

中国工程技术专著丛书

材 料 能 量 学
——能量的关系、计算和应用

肖纪美 朱逢吾 著



A0936592

上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书用能量的观点,分析了材料的过程、结构和性能,包括能量的关系、计算和应用。全书共分九章,内容包括:简易材料论;热力学、统计物理、固体物理、弹塑性力学及表面科学的必要知识与应用;相图的分析、合成与热力学函数;非平衡态热力学与耗散结构基础;并论述了八类能量分析方法。

本书可供材料物理、材料科学与工程及材料学等专业的师生和有关科技人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

材料能量学:能量的关系、计算和应用/肖纪美,朱逢吾著. —上海:上海科学技术出版社,1999. 12
(中国工程技术专著丛书)
ISBN 7-5323-5061-4

I. 材... II. ①肖... ②朱... III. 工程材料-能-研究 IV. TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 49233 号

上海科学技术出版社出版发行

(上海瑞金二路 450 号 邮政编码 200020)

上海市印刷十一厂印刷 新华书店上海发行所经销

1999 年 12 月第 1 版 1999 年 12 月第 1 次印刷

开本 850×1168 1/32 印张 20.75 插页 4 字数 510 000

印数 1—2 200 定价 49.00 元

本书如有缺页、错装或坏损等严重质量问题,

请向本社出版科联系调换

第一章 简易材料论

易一名而含三义：易简一也；变易二也；不易三也。……易则易知，简则易从。

《周易正义》：《十三经注疏》

孔子周游列国不得志，五十岁归鲁学《易》，著《易传》，注释并发扬《易经》。这本流传久远的《周易》，英译名为《The Book of Changes》。它讲述“变易的”(of changes)道理；它认为这些道理是“不易的”(not changed)；并以“简易的”(concise)方式陈述。本书尝试以上述的“三易”要求，先“简易材料论”^[1]，期望引读者易于进入“材料能量学”的领域，并能有所收获。

本章分四节，按照形式逻辑中“概念的内涵与外延的反比规律”，各节的内涵依下序而递增：材料→材料问题→材料学→材料能量学。

1-1 材 料

1-1.1 定 义

材料能量学所讨论的材料是物质材料，其定义可采用“属+种差”的方法：

“材料是人类社会所能接受地、可经济地制造有用器件(或物品)的物质。” (D1-1)

用上述定义中的定语表示材料这“种”物质与其他“种”物质之间的“差”异，即“种差”；一般用“器件”，若使用“物品”，则含义更广，可包含缓蚀剂、催化剂、含能材料(炸药等)、涂料等。从“种差”可导出材料的三个判据：

(1) 资源、能源、环保反映了“人类社会所能接受地”这个状语。

(2) 经济这个判据反映了“可经济地”这个状语。

(3) 质量这个判据反映了“制造有用器件(或物品)的”这个定语,也就是广义的性能,其中“制造”及“有用”分别指“工艺性能”及“使用性能”。

在战时,上述的资源 and 能源有供应问题;在和平年代,环保有伦理道德含义。对于文明国家,资源、能源、环保作为战略性判据,通过法律都可转化为经济判据。因此,材料的三个判据便可简化为“价廉物美”,分别满足“经济”及“质量”判据。

1-1.2 划 分

依据人们的要求,可以采用不同的标准,将材料划分为若干类。例如,我们依据材料的来源将材料分为天然材料和人造材料两类。天然材料有石料、木材、橡胶等。为了保护环境或获取更高性能,已由许多人造材料代替了天然材料。例如,铁道上的枕木已逐渐为钢筋水泥的轨枕代替,人造橡胶代替天然橡胶,化学纤维代替棉纤维。

我们也可以按照逻辑上的“有无”、“是非”将材料作如图 1-1 所示的划分。对于金属材料还可进一步划分为“钢铁材料”及“非钢铁材料”,对于它们,还可以选择其他标准,再进一步划分。

除了用逻辑的划分规则划分外,也可依据实用的重要性“破类”划分。例如图 1-1 中的小类可以提升与有机材料并列划分,即将材料划分为三类:

(1) 金属材料。

(2) 非金属材料。

(3) 有机材料。

实质上,这种划分可以认为是按结合键标准,因为这三种材料的主要结合键分别是金属键、离子键及共价键。这种具有实质性的划分,可以较好地 from 本质上理解这几类材料性能的差别。

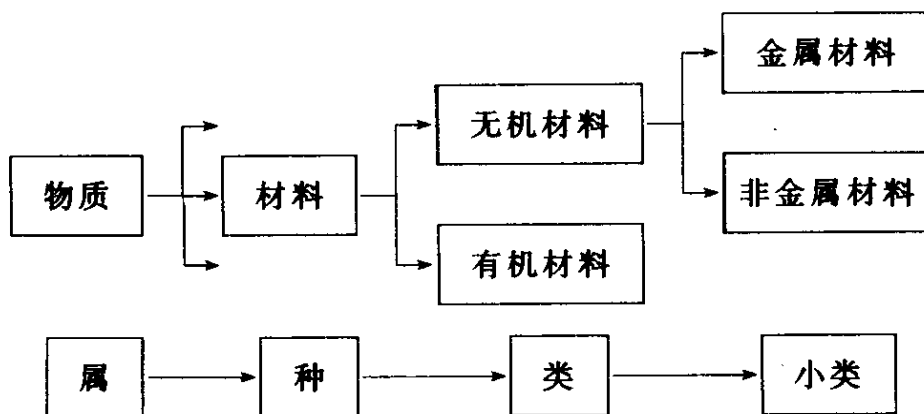


图 1-1 材料的划分

此外,也可以依据材料应用时的性能要求,将材料划分为:

(1) 结构材料。

(2) 功能材料。

它们的主要要求分别是力学性能及其他物理性能。

1-1.3 发展材料的途径

依据生产及使用情况,也可将材料划分为:

传统材料——多年来已大量生产,并已积累了丰富的应用经验的材料,如钢铁、铜、铝、水泥、玻璃、塑料、硅等。

先进材料——具有优异性能、正在开发或试生产的新材料,如金属间化合物、非晶态合金、高温超导材料、纳米材料等。

对于这两大类材料,都需要发展,但途径有异。下列 28 字七言诗简述了发展途径:

传统材料——五个判据并存,在尊重知识产权的前提下,使用、批评、改变、创新;诗中前 21 字概括了这些想法。

先进材料——只能以我为主,迎头赶上;后 7 字表述这个意见。

发展材料途径

资源能耗环保令,物美价廉拼生存。

用批改创短捷路,自力赶超辟新径。 (P1-1)

1-2 材料问题

1-2.1 宏观问题

从宏观考虑,材料问题有五个环节。在市场经济的开放系统中,“市场”便是材料“系统”的环境(见图 1-2);通过市场中销售和“应用”产品而引导材料的生产;在另一方面,市场又提供先进的“设备”而改进生产“工艺”,从而优化“产品”,提高“性能”,扩大“应用”。这两条思路分别如图 1-2 中实线和虚线所示。对于这类问题,从宏观调控考虑,应该是:“面向市场,抓两头,带中间”,即抓住产品“应用”及“设备”改进这两头环节,带动“性能”、“产品”、“工艺”三个中间环节。

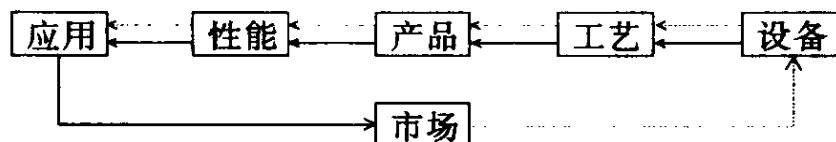


图 1-2 材料宏观五个问题及市场之间的关系

在材料科学中,也会出现“中央开花”的局面,即发现奇异的“产品”,例如非晶态金属、纳米晶体、低维物质等,然后向左测定“性能”,寻求“应用”;向右稳定“工艺”及建立“设备”。只有“物美价廉”,在市场有利润销售,才能由物质转化为材料。

1-2.2 微观问题

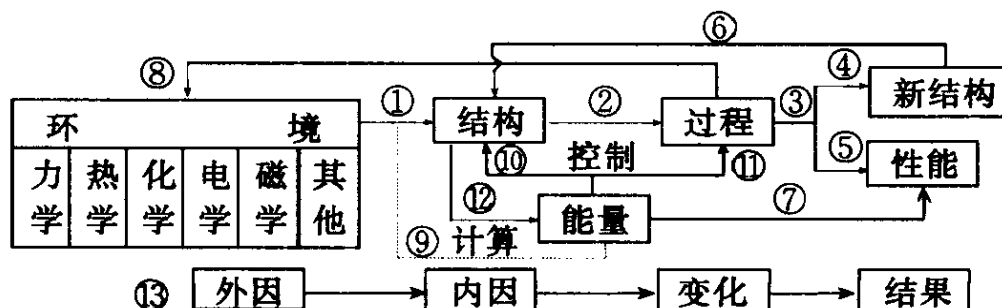


图 1-3 材料的性能、结构、环境、过程、能量之间的关系

图 1-3 示出材料五个微观问题——性能、结构、环境、过程、能量之间的关系：

(1) 各种环境(力学的、热学的、化学的等)作用于结构①,发生过程②,导致结果③,或产生新结构④,或表现为性能⑤;新结构又返回到原结构⑥;某些性能如韧性、铁损等又是能量参量⑦;过程的结果也会影响环境⑧;环境与结构之间又可交换能量⑨。

(2) 能量控制结构的稳定性⑩和过程的进行⑪,运用各类基础科学,可从结构计算能量⑫。

(3) 从哲学角度来看⑬:过程是变化;环境是变化的外因,是变化的条件;结构是变化的内因,是变化的根据;外因通过内因而起作用;新结构或性能都是变化的结果。

(4) ⑥及⑧的反馈以及⑨的交换,指出过程的复杂性。

在下面的 1-2.2.1 至 1-2.2.5 中,将分别简论性能、结构、环境、过程和能量。

1-2.2.1 性能——一个符号

“材料的性能是一种参量,用于表征材料在给定外界条件下的行为。” (D1-2)

这个定义陈述了材料性能的内涵,参考图 1-4,可用参量 P_{ij} 表达,还可用于划分性能。当 i 及 j 为 1,2,3,4,5,6 及 7 时,分别对应于力学、声学、热学、光学、电学、磁学及化学信息; i 为输入, j 为输出,即反射、吸收、传导、转换。

当 $i=j$,则有反射、吸收、传导共 $3 \times 7 = 21$ 种性能。

当 $i \neq j$,则有 $7 \times 6 = 42$ 类转换性能,如 P_{35} 为热电性, P_{45} 为光电性等。

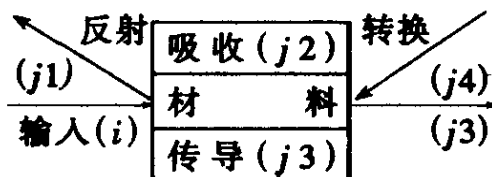


图 1-4 信息的输入和输出

若用 I 及 J 分别表示输入量及输出量, S 为材料的结构, e 及 t 分别为环境及时间, 则性能分析方法可用下列方程表示 ($P = P_{ij}, i = j$):

黑箱法:

$$J = P \cdot I \quad (1-2-1)$$

相关法:

$$P = fe(S) \quad (1-2-2)$$

过程法:

$$P = F(e, s) \quad (1-2-3)$$

环境法:

$$P = \Phi(e, t) \quad (1-2-4)$$

人的才能和事物的功能可类比于材料的性能进行分析。

1-2.2.2 结构——一个方程

“系统的结构是它的组元及组元间关系的总和。” (D1-3)

若组元的集合、关系的集合及系统的结构分别用 E (element)、 R (relationship) 及 S (structure) 表示, 则:

$$S = \{E, R\} \quad (1-2-5)$$

材料结构的定义:

“材料的结构是它的组元及其排列和运动方式。” (D1-4)

“组元”依层次不同而分别有基本粒子、质子、中子、电子、原子、几何学组元(空位、位错、晶界、相界、表面等)、分子、相、裂纹、缺口等;“关系”则包括排列方式及运动方式, 后者包括原子振动所导致的声子, 电子平移运动引起的布里渊区、费米球、禁区等以及电子自旋导致的磁子等。

结构的测定实质上是采用(1-2-1)式的黑箱法。例如, 输入的 X 射线波长为 λ , 输出的衍射角为 θ , 则依据布拉格方程:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1-2-6)$$

可以计算未知的结构参量 d 。

结构是一个用途很广的概念,除物以外,还用于人、财、事:

(1) 人——人体结构、细胞结构、阶级结构等。

(2) 财——金融结构、投资结构、成本结构等。

(3) 事——社会结构、政府组织、学校组织、教育结构、科研结构、知识结构、诗词结构等。

1-2.2.3 环境——五个对待

时势造英雄? 英雄造时势? 争论难休。时势便是环境,可以采取五方面措施,正确地对待环境。

(1) 适应——经济是基础,当经济体制改变了,为了适应这个大环境,上层建筑必须随着改变;生物进化以及大自然选择生物品种,遵循着“生存竞争,适者生存”的生物学原理;入境随俗,也是为了适应环境等等。

(2) 改变——水溶液中加入缓蚀剂及排除氧气,金属表面覆盖防蚀涂层,都是为了降低腐蚀而改变化学环境;为了加速和增加化学反应而加入的催化剂,也是改变化学环境;材料表面引入残余压应力,从而改变力学环境;电磁波屏蔽、热阻挡层及声吸收层分别是改变电磁、热学及声学环境;孟母三迁其居,为的是改变学习环境,使孟轲能勤学;人才分流的目的之一,便是改变人才的使用环境,使人能尽其才等等。

(3) 利用——化学环境可以腐蚀金属材料,在另一方面,我们又可以利用腐蚀,例如,金相试样的浸蚀,电解抛光,电化学加工,利用奥氏体不锈钢的晶间腐蚀制备粉末,电化学保护的牺牲阳极等,都是在利用化学环境;氢脆、氢致开裂使人们认识到氢这个环境的有害作用,但材料工业中,将氢作为合金元素或有用元素来应用的事例也是不少的;利用耗散结构理论来增进材料的性能,也是利用材料与环境的交互作用;社会生活中利用环境的事例也是不少的,国与国之间的间谍、不法商人等,都在利用金钱的腐蚀作用,改变工作环境而获暴利。

(4) 学习——观察环境,向环境学习,可以受到启示。例如,向环境中的生物功能学习,出现了仿生学及仿生材料;人们旅游埃及,看到木乃伊及金字塔,应分别在防腐技术及工程建筑方面有所借鉴。1980年春,作者自重庆沿长江东下,从长江轮的航行,佐证了他提出的自然过程三原理(见1-2.2.4)。

(5) 保护——有时,人类对自然环境的破坏,导致大地千疮百孔,蓝天昏暗,必将遭到无情的报复。为了人类群体和子孙万代,我们必须重视环境的保护。材料的三个判据中,资源、能源和环保便是涉及到环境的战略性判据。从积极方面考虑,“三废”的妥善处理,化害为利,已形成为巨大的产业。

以诗一首,总结本节五观点。

正确对待环境

英雄时势谁主造? 千年纷争从未停。

诸法因缘起,系统临环境:

适应求生存,改变更长命;

学习获启示,利用争优胜!

掠夺无厌显兽性,环境人类互依存。

天地厚人类,回报何无情?

千孔又百疮,蓝天已昏沉;

人类有后代,环保减报应! (P1-2)

1-2.2.4 过程——三条原理

“自然过程总是朝着能量降低的方向、遵循阻力最小的路线进行的,其结果是适者生存。” (D1-5)

应用演绎法、归纳法及类比法可以分别证明这三条过程原理。

(1) 方向——能量下降。从热力学第二定律可以导出不同限制条件下的不同能量判据(U 为内能, H 为焓, F 为自由能, G 为自由焓):

绝热恒容:

$$(dU)_{S,V} < 0 \quad (1-2-7)$$

绝热恒压:

$$(dH)_{S,p} < 0 \quad (1-2-8)$$

恒温恒容:

$$(dF)_{T,V} < 0 \quad (1-2-9)$$

恒温恒压:

$$(dG)_{T,p} < 0 \quad (1-2-10)$$

而:

$$H \equiv U + pV, F \equiv U - TS, G \equiv H - TS \quad (1-2-11)$$

(2) 路线——阻力最小。从物理及化学中的大量变化,如水流、电流、热流、光程最短时间原理、力学中最小作用原理、塑性变形的最小阻力原理、化学反应及相变选择最小激活能途径,我们可以归纳出过程的第二原理:自然过程有着尽量快地降低能量的倾向,简述为自然过程的路线是阻力最小。

(3) 结果——类比生物进化的规律:生存竞争,适者生存,即相互竞争的各种自然过程的结果是适者生存。“适”是指适应所存在的环境,对于无生物的材料来说,只是第二原理的补充。

1980年,作者乘长江轮自重庆东下,在欣赏沿途文物风光中成长诗一首,最后三句分别佐证上述的自然过程三原理:

自然过程三原理——长江轮东行

我欲降势能,东行方向明;

今有航标在,前进路线清;

回顾艰坎路,方悟适者存。 (P1-3)

1-2.2.5 能量——八个分析

运用能量的观点,可以分析大量的材料结构、过程和性能问题(见图1-3)。

(1) 平衡结构——求能量极小值所对应的结构。设结构及能

量参量分别为 X 及 Y , 由:

$$Y = f(X, T, p) \quad (1-2-12)$$

$$\text{解: } f' = \frac{dY}{dX} = 0 \quad \text{求 } X_e \quad (1-2-13)$$

$$\text{验证: } f'' = \frac{d^2Y}{dX^2} (X = X_e) > 0 \quad (1-2-14)$$

(2) 过程失稳——求能量极大值所对应的结构。同(1-2-12)式及(1-2-13)式, 仅(1-2-14)式的验证条件改为:

$$f'' < 0 \quad (1-2-15)$$

以形核理论及断裂力学的裂纹扩展为例, 则 X_e 分别是临界晶核尺寸及临界裂纹长度。

(3) 过程方向—— $\Delta Y < 0$ (过程第一原理)。

(4) 过程选择—— $|\Delta Y|$ 最大 (过程第三原理)。

(5) 过程速度——从过程激活能计算化学反应速度 v 及扩散系数 D :

$$v = v_0 \exp(-Q_c/RT) \quad (1-2-16)$$

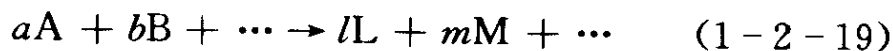
$$D = D_0 \exp(-Q_D/RT) \quad (1-2-17)$$

(6) 过程类型——从 Q_D 可以判断扩散的类型; 从 Q_c 可判断化学反应的类型。

(7) 过程进度——从化学反应的标准自由焓变化 ΔG_T° 可计算平衡常数 K :

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K \quad (1-2-18)$$

对于化学反应:



K 定义为:

$$K \equiv \left(\frac{a_L^l a_M^m \cdots}{a_A^a a_B^b \cdots} \right)_{\text{平衡}} \quad (1-2-20)$$

从所计算的 K 值及反应物的活度 (a_A, a_B, \cdots) 可计算反应产物的活度 (a_L, a_M, \cdots), 从而可知道(1-2-19)式所表示的化学反应过

程进行的程度。

(8) 性能参量——材料的韧性是材料的强度和塑性的综合表现;表面光滑、缺口及裂纹试样所测定的韧性,都可换算为能量参量。磁性材料的磁回曲线,由矫顽力 H_c 及剩余磁感 B_r 所界定,它所包含的面积——磁能,是一种性能。软磁材料要求这个面积小而瘦长,则铁损小而磁感高;硬磁材料则要求这个面积肥大,则贮能大。

1-3 材 料 学

将“问题”的研究结果系统化,可以构成“学”。材料学便是这样出现的。

70年代出现了“材料科学与工程”(material science and engineering, 简称为 MSE),近年来,又出现了“材料科学与技术”(material science and technology, 简称为 MST),它们都是研究材料的学问。工程与技术既要分析经济问题,又应考虑社会因素。依据逻辑学中概念内涵及外延的反变关系的规律,则:

“研究材料的学科,叫作材料学。” (D1-6)

仿照生物学(biology)、地质学(geology)、生态学(ecology)等,可将材料学叫作 materialogy。

自然科学中有“微观”和“宏观”的概念,在60年代到70年代,移用这种概念到经济学,因而出现微观经济学及宏观经济学,前者分析单个经济单位如厂、商、消费者等及单个市场的经济现象,而后者则着眼于整个国民经济活动的分析,例如就业、国民收入均衡、经济增长、经济周期、通货膨胀、财政金融等。这两门经济学在美国经济学界很流行,当前已成为各大学经济专业的基础课。

将微观经济学及宏观经济学的概念又移回到属于自然科学的材料科学,可将含义较 MSE 及 MST 为广的材料学分为微观材料学(micro-materialogy)及宏观材料学(macro-materialogy)两类,

医学、农学、史学等也有这种倾向^[2]。

1-3.1 宏观材料学

“宏观材料学着眼于从整体上分析材料问题。即以材料的整体作为研究对象——系统,考虑它与环境(自然的及社会的)之间的交互作用;分析在环境的作用下,材料内部宏观组元的自组织问题。” (D1-7)

“微观材料学着眼于材料(单个的或集体的)在自然环境(力、热、电、磁、光、化学的等)作用下所表现出来的各种行为,即性能,以及这些行为与材料内部结构之间的关系。” (D1-8)

图 1-5 示出宏观材料学各部分的关系,以下简介主要部分的内容。

(1) 材料学的方法论——方法论(methodology)是由原理、程序和应用构成的一种系统,可适用于知识的任一分支;材料学的方法论便是讨论材料学这一分支知识的共性原理、程序以及它们的应用^[3]。作者于 1983 年提出如图 1-6 所示的体系,在国内进行了较为广泛的学术交流。

在图 1-6 所示的体系中,引出方法论的问题之后,综论了材料的定义和划分、材料的五个判据、五个共同的科技问题(见图 1-3)、工作人员、教学与科研、工业标准等问题;介绍了逻辑分析和系统分析两种方法及其应用;然后分论性能、结构、过程、能量的共性问题,提出若干新的分析方法;讨论材料应用时发生失效的分析方法;最后提出若干论点作为结束语。

(2) 材料系统——贝塔朗菲对系统给出了定义:

“系统是由相互联系的组元的、与环境发生关系的总体。”

(D1-9)

定义中,“相互联系的组元”便是材料工作者所熟悉的“结构”;而“与环境发生关系的”这个内涵,包括了材料中的隔绝、关闭和开

放系统。材料是一种系统,它们之间是特殊与一般的关系,材料系统这一部分介绍能量法、信息法、模型化、优化、决策论等技术在材料学中的应用(见[9-4])。

(3) 材料史——虽然所有的动物都是由物质组成的,并且都需要食物来维持生命,但是:

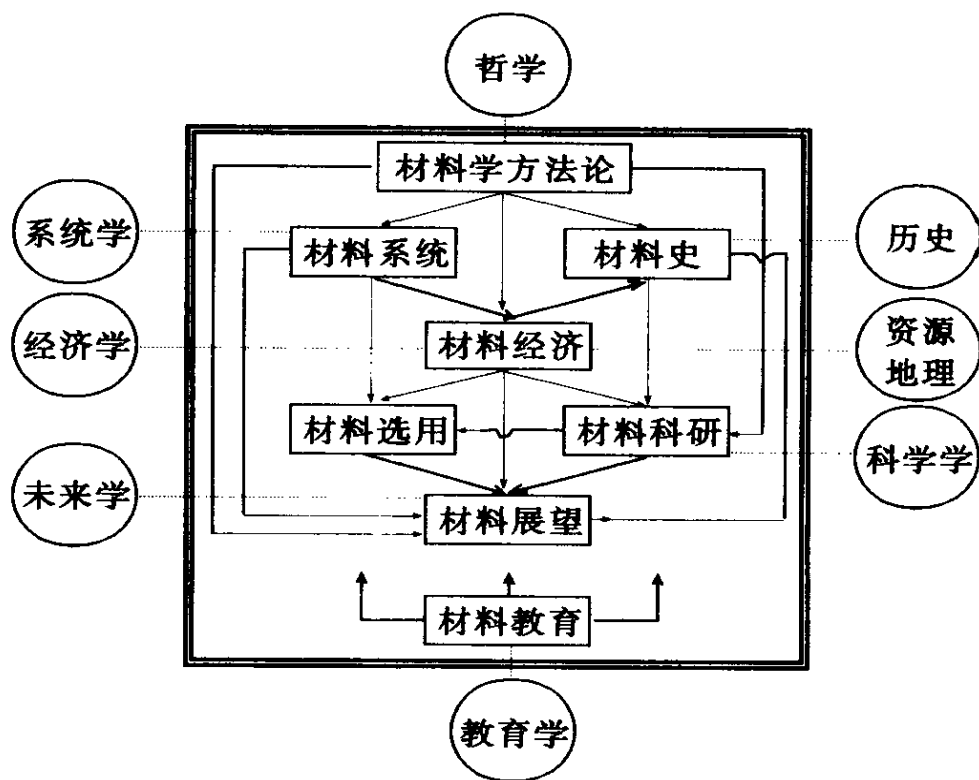
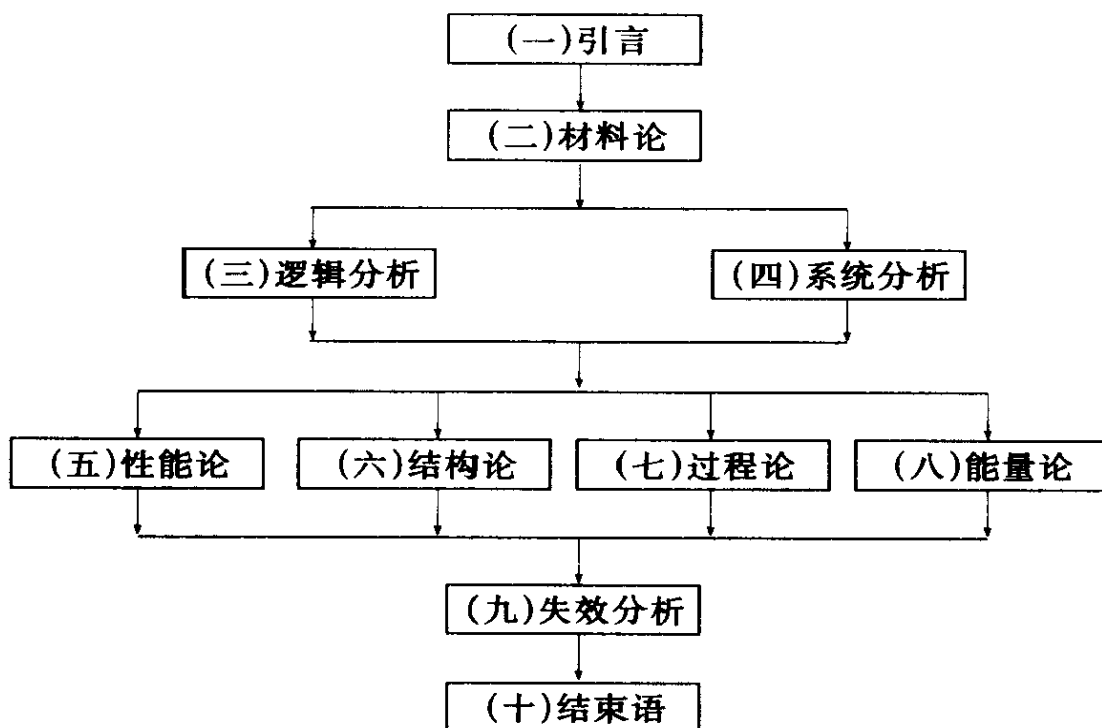
“人是能够制造和使用生产工具的动物。” (D1-10)

人“属”于动物,人与其他动物的差异——“种差”,便是上述语句中的定语。制造生产工具时,需要材料;历史学家曾用“材料”来划分时代,例如石器时代、陶器时代、铜器时代、铁器时代等。人类超越其他动物的其他区别是能源和信息的利用,能源的开发、转换、运输、贮存,以及信息的传播、接受、处理、贮存,都离不开材料。在人类历史的进程中,材料本身也经历了巨大的变化:从天然材料发展到简单的人造材料;从被动地满足人类的需要到主动地刺激和创造人类的需要。总结各类材料的发展史,对我们展望未来是有积极意义的。

(4) 材料经济——材料经济学是一门材料学与经济学的交叉科学。具体说来,对材料的生产、消费、交换、分配、科研、发展、规划等活动进行经济效益的分析和评价的学科。它是技术经济学在材料工业中的应用。材料经济学也可仿照经济学分为宏观和微观两部分。

从图 1-5 可以看出,宏观材料学是以经济为中心,渗透到各种材料宏观现象的研究,这是因为材料的定义及判据中有经济因素(见[6-4])。

(5) 材料选用——选用包括选择和使用。生产材料的目的是使用。材料消费者的需求,是材料循环的推动力。因此,从宏观材料学考虑,材料生产者的任务是在自然和社会条件的约束下,既要满足材料消费者的要求,又要激发材料消费者的新需求。

图 1-5 宏观材料学的系统分析图^[4]图 1-6 材料学的方法论体系^[3]

材料的选用已不能停留在简单地查阅材料手册,而是一个多目标的决策问题,这些目标包括成本和各种性能(见[7-4])。

(6) 材料科研——包括类型、选题、方法、评价(见[8-4])。

(7) 材料展望——包括预测方法、未来材料、传统材料的改进、新材料的研制等(见[10-4])。

1-3.2 微观材料学

微观材料学便是流行的材料科学与工程(MSE),它所处理的五个具有共性的科技问题——性能、结构、环境、过程和能量之间的关系如图1-2所示:过程是理解和控制性能与结构的重要环节;结构是深入理解性能和计算能量的中心环节;能量则控制结构的形成和过程的进行;性能则是人类社会所最需要的;环境是材料变化的外因。

传统的MSE,金属学等强调性能与结构之间的关系,这确是核心的问题。在这里,并列了另外三个因素,构成如图1-3所示的模型,有益于系统分析:

(1) 环境——是材料变化(物理、化学、力学、工艺、性能表现等)的外因。认识外因如何通过内因(结构)而起作用,可以深入理解,从而更好地控制材料的变化。

(2) 过程——事物的秘密只有从它们的形成过程去深入理解。

(3) 能量——从1-2.2.5可以初步看出,能量涉及结构、过程和性能的八类问题。这是本书专论的问题。

1-3.3 两种材料学之间的区分与联系

从定义(D1-7)与(D1-8)可理出三点主要区别:

(1) 环境——微观材料学分析自然环境的作用,而宏观材料学则侧重考虑社会环境的作用,对自然环境则考虑资源、能源、环

境污染等宏观问题。

(2) 结构——宏观材料学考虑材料的“宏观结构”，这种结构是以材料的“种”、“类”、“小类”等宏观组元而构成材料这个“属”；微观材料学则考虑材料的“微观结构”，这种结构包括“相”所构成的显微组织以及更微细到原子电子的层次。

(3) 输出——微观材料学研究材料的“性能”这种自然现象，而宏观材料学则研究材料对人类社会的“功能”这种社会现象。如图 1-7 所示，材料的性能和功能都是材料的输出。

这两门材料学之间又是相互联系而依存的：

(1) 总量由分量组成，通过各类材料的各种性能而反映材料整体对社会的功能。因此，微观材料学是宏观材料学的基础。

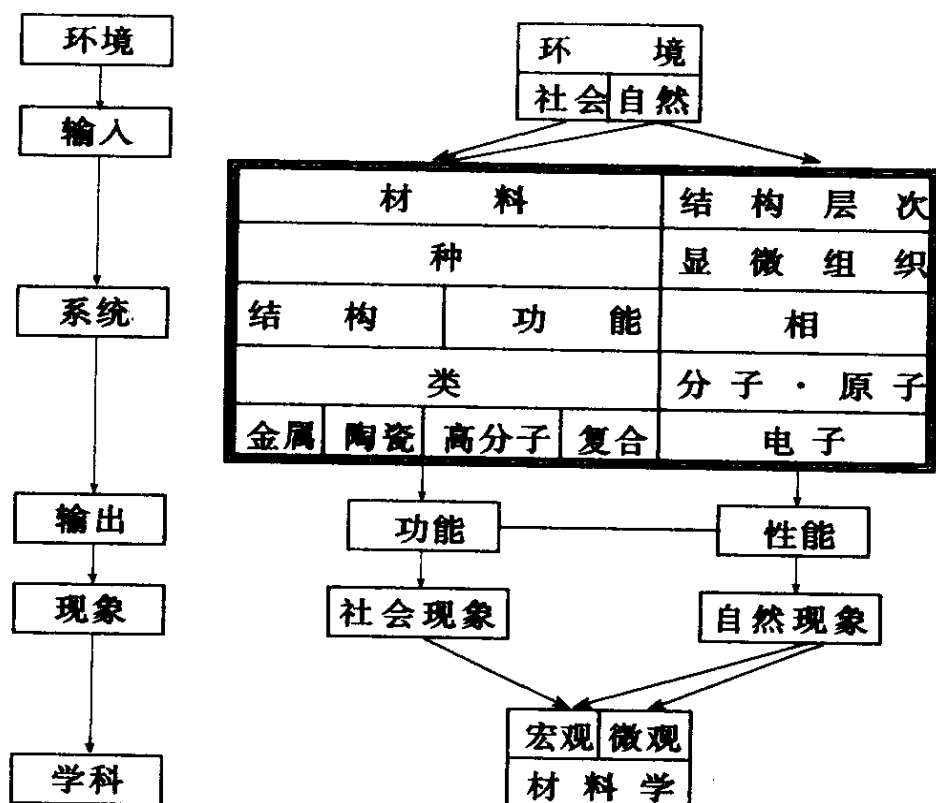


图 1-7 材料学的系统分析图

(2) 个体难于离开总体而发展,学科的发展依赖于社会的需要,通过材料的性能而开发、满足、刺激和创造材料对社会的功能,是发展微观材料学的主要动力。因此,微观材料学依赖宏观材料科学而发展。

从图 1-7 所示的系统分析,可以看出这两门材料学的区分与联系。

1-4 材料的能量和稳定性

1-4.1 能 量

物质与能量是自然科学中的主要命题;支撑现代人类文明大厦的四大支柱的科学技术——材料、能源、信息、生物(或生命)都离不开这两个命题。正如(D1-1)所指出那样,只有某些物质,才是材料;同样:

“自然界中的能量,可为人类社会接受地、可经济地利用的,叫作能源。” (D1-11)

信息的传播、接受、处理、贮存等都离不开材料和能源;生物是有生命的物质,它们从生到死的全部活动都离不开物质与能量。

能量的概念是在力学中提出的,沿着 1N 力的方向移动 1m 所做的功,即所耗的能,为 1 焦(J)。电学中能量单位,有时用电子伏(eV),即将一个电子的电位升高 1V 所做的功, $1\text{eV}=1.60\times 10^{-19}\text{J}$ 。讨论材料的能量时,经常用千焦/摩(kJ/mol)作单位,对材料来说,两者是一致的,都是通用的。

材料中各种结构的形成以及各种过程的变化,都涉及能量的变化。表 1-1 列出这些能量的变化,以供参考。表中 U 、 H 及 G 分别是内能、焓及自由焓,它们的意义将在第二章内讨论。

表 1-1 合金结构以及过程变化的能量比较

结构或过程	条 件	能量(kJ/mol)
Al ₂ O ₃	298K, ΔH /Al 原子	8.37×10^2
Fe ₂ O ₃	298K, ΔH /Fe 原子	4.12×10^2
AlN	298K, ΔH /Al 原子	2.51×10^2
MnS	298K, ΔH /Mn 原子	2.05×10^2
TiC	298K, ΔH /Ti 原子	1.84×10^2
FeAl	298K, ΔH /Al 原子	5.11×10^1
AuCu	298K, ΔH , 有序化	1.52×10^1
热能($3RT/2$)	1 000K	1.26×10^1
蒸 发	Fe 沸点 3 343K, ΔH	3.40×10^2
熔 化	Fe 熔点 1 812K, ΔH	1.52×10^1
多形性转变	γ -Fe \rightarrow α -Fe, 1 183K, ΔH	0.90×10^0
脱 溶 沉 淀	最大值 $C=0.5$, 1 000K, ΔG	5.78×10^0
恢复及再结晶	Cu, $\epsilon=0.1$, ΔH	1.05×10^{-2}
	Cu, $\epsilon=1.2$, ΔH	5.06×10^{-2}
沉淀相长大	典型值, ΔG	2.00×10^{-2}
空 位	Fe, $N_V=10^{-6}$, $\Delta H \approx \Delta G$	6.85×10^{-4}
位 错	Fe, $\rho=10^9/\text{cm}^2$, ΔU	2.60×10^{-4}
晶 界	Fe, 五号晶粒度, ΔU	1.12×10^{-4}

1-4.2 稳 定 性

从图 1-8 我们可以从能量观点理解合金结构(或状态)的稳定性。图中状态①及④都能稳定存在,不过④的位能低于①,一般将④叫作稳定态,而①叫作亚稳态;图中状态②及③的位能高于①,不能稳定存在,叫作不稳定态。外力使状态①变到状态②或③:若外力较小,则变到状态②,移去外力,则重力的力矩使状态②回到始态①;若外力足够大,使状态③的重心位于支点的右方,则重力的力矩使状态③转到稳定态④。因此,从亚稳态转到稳定态不是自发的,需要借助于某种激活过程。

在这里,是外力使体系的位能升高,其临界值便对应于使力臂 x 为 0 时的转动角 θ^* ,当 $\theta > \theta^*$,便自发转变为稳定态。

在化学界,一个重要问题便是化学反应过程的速度和途径。化学反应速度与绝对温度之间,有如下的阿伦尼乌斯经验关系

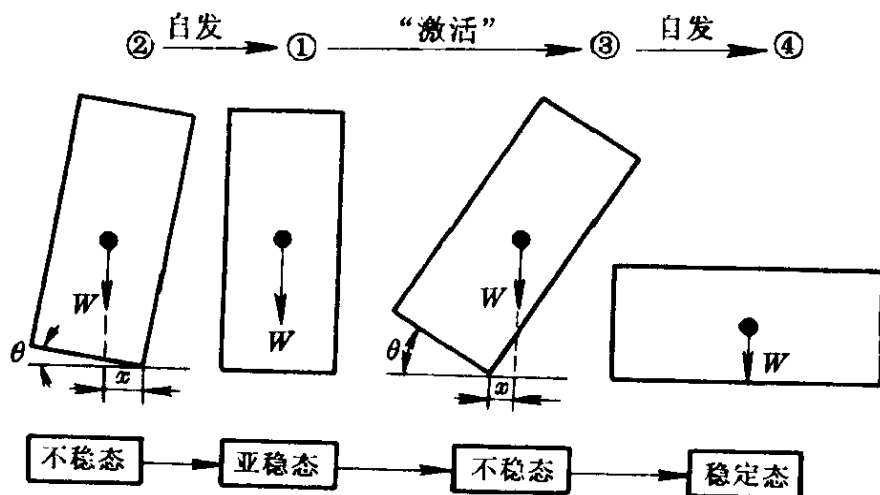
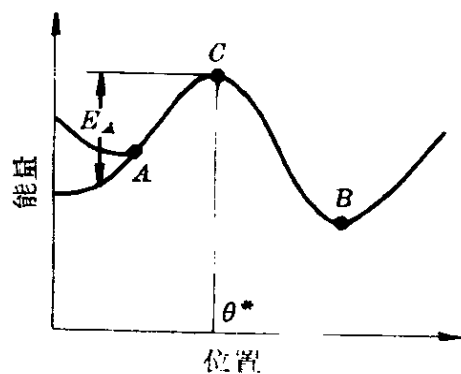


图 1-8 状态稳定性

①—亚稳态；②、③—不稳定态；④—稳定态

图 1-9 激活能 E_A

(Arrhenius 方程):

$$v = A \exp(-E_A/RT)$$

式中, E_A 叫作活化能(即激活能),如图 1-9 所示,为激活态能量与正常态能量之差。图中 A 与 B 便是图 1-8 中的亚稳态与稳定态;横坐标便是 θ , C 点则对应于上面提到的 θ^* 。

1-4.3 学 科

材料能量学是研究物质材料热的现象和规律的一门科学,它的研究对象是材料,它的基础是热物理。热学的实验技术有测温 and

量热两种,而热力学的理论则有热力学和统计物理学两类。

热力学是现象理论,它所依据的是从无数经验总结出的三个定律,然后由此演绎出许多描述物质平衡性质的关系式。热力学的优点是它的高度可靠性和应用的普遍性。它不考虑物质的结构,不能给出物质的具体知识,它只是一种宏观的现象理论。

统计物理学正好弥补了热力学的这个缺点,它从体系的具体结构,去计算热力学函数。

因此,材料热力学应用了热力学的两方面理论——热力学和统计物理学,若进一步依据理论物理、表面物理、弹性力学、电化学等的成就,通过计算和测量有关能量,去处理材料的问题——结构、过程和性能,便构成本书论述的材料能量学。

学科的边缘从来是模糊的,学科领域也是在变化的。例如,合金热力学又叫固体热力学或材料热力学,即将研究的对象推广到固体或材料。合金热力学又叫冶金热力学,则将它推广到广泛的冶金现象;实质上,合金的问题必然会涉及广泛的冶金现象。为了跳出经典热力学的范围,材料热力学可扩展为材料能量学(energetics of material),强调用能量的观点和方法处理材料的问题。

与“材料能量学”相关的还有“能源材料学”,则是从事能源的开发、转换、运输、贮存所需的材料的研究。

参 考 文 献

- [1] 肖纪美. 简易材料观. 世界科技研究与发展, 1998, 20(5): 84~88
- [2] 肖纪美. 应用学科的宏观问题和分支. 世界科技研究与发展, 1997, 19(5): 44
- [3] 肖纪美. 材料学的方法论. 北京: 冶金工业出版社, 1994
- [4] 肖纪美. 材料的应用与发展. 北京: 宇航出版社, 1988

第二章 热 力 学

理论的推理前提愈简单,它所联系的不同事物愈多,它的应用范围愈广泛,则这个理论给人的印象就愈深刻。因此,经典热力学……是具有普遍内容的唯一的物理理论。在它的基本概念适用的范围内,它绝不会被推翻。

爱因斯坦,1949

热力学是热学的一部分,而热学所研究的热现象,则是组成物质的大量粒子(可以是原子、分子、电子等)集体运动的表现,因此,热力学所研究的对象是由大量粒子组成的宏观客体。例如,1mol的气体或金属,便分别含有 6.023×10^{23} 个分子或原子。

热是能量的一种形式。本章将在热力学定律的基础上,从能量的观点,示例地讨论材料的各种现象。

2-1 温度和压力

2-1.1 温度和热平衡

物体冷热的程度叫作温度。人体有一定的温度,我们可以用手去粗略地测量水的冷热,但这毕竟是粗略的方法,只能知道冷、温、热。为了精确地测量和表示温度,我们需要解决三个问题:

- (1) 如何确定温度的数值。
- (2) 测量温度的理论根据。
- (3) 温度计的原理。

温度数值的表示方法叫作温标。近代通用的温标是摄氏温标,用 $^{\circ}\text{C}$ 来表示。规定水的冰点是 0°C ,汽点是 100°C ;进一步规定冰点

是纯冰与纯水在 0.1MPa 下达到平衡的温度,而纯水中有空气溶解在内,并且达到饱和;汽点是纯水与水蒸气在蒸汽压等于 0.1MPa 时达到平衡的温度。

无数事实证明,冷热不同的两个物体相接触,它们的温度逐渐接近,最后达到相同。这时,我们说两个物体达到了热平衡。这个经验规律很重要,有时叫作热力学第零定律:一切互为热平衡的物体,具有相同的温度。这个定律便是测量温度的理论根据,违背了它,便测不准温度。例如,测体温时,只有当体温与人体接触足够长的时间,达到了热平衡,体温表指示的温度才是人体的温度。此外,在达到热平衡的过程中,相接触物体的温度都必须发生变化,才能达到热平衡。当被测量物体的质量 m_1 远大于温度计的质量 m_2 时,例如人体和体温表,则人体的温度变化极小,可以忽略不计;反之,就必须考虑这种影响。

温度计的原理是建立在物质的性能随温度有显著变化的基础上,常用的有水银温度计,利用冷热使水银的体积收缩或膨胀来测温。气体温度计也是一样,利用定量气体热膨胀和冷收缩的量来测温。在 19 世纪就有人准确地测量了 O_2 、 H_2 、 CO_2 、空气等气体热胀冷缩的体积变化,并发现了一个重要现象:从 0°C 开始每升高摄氏 1 度,体积增加 $1/273$ (近年来更精确地测定是 $1/273.16$),即:

$$V_t = V_0 + V_0 \frac{t}{273.16} = V_0 \left(1 + \frac{t}{273.16} \right) \quad (2-1-1)$$

式中, V_t 及 V_0 分别是 t 及 0°C 时气体的体积。这个经验公式既适用于升温膨胀,也适用于降温收缩,只不过冷缩时, t 项为负而已。但若继续降温,当 $t = -273.16^\circ\text{C}$ 时,则 $V_t = 0$,这是不可能的。因此, -273.16°C 是不可能达到的低温,我们将这个达不到的温度叫作绝对零度。拿这个绝对零度作为温标的起点,而每一度的温度区间又同摄氏温标一样,这种温标叫作绝对温度,用 K 表示,因此:

$$T = t + 273.16 \quad (2-1-2)$$

恒压下气体的体积与温度的关系[(2-1-1)式]叫作盖·吕萨克(Gay-Lussac)定律;恒压下,任何气体温度升高 1°C 所引起的体积膨胀量都等于它们 0°C 时体积的变化分数。这是 1802 年发表的定律,由于 1787 年查尔斯(Charles)获得相同但未发表的结果,因此,这个定律又叫作查尔斯定律。

2-1.2 压力和气体状态方程

2-1.2.1 气体状态方程

长期以来,人们从实验上确定了气体的温度 T 、压强 p 及体积 V 之间的关系。例如,恒压时,当 $t_0 = 0^{\circ}\text{C}$,则 $T_0 = 273.16\text{K}$,代入(2-1-1)式得到:

$$\frac{V_t}{V_0} = \frac{t + 273.16}{273.16} = \frac{T}{T_0} \quad (2-1-3)$$

或:

$$\frac{V_t}{T} = \frac{V_0}{T_0} = \frac{V}{T} = A(\text{常数}) \quad (2-1-4)$$

玻意耳(Boyle, 1662)-马略特(Mariott, 1676)定律指出,恒温下气体的体积与压强成反比,即压强愈大,体积愈小:

$$V \propto \frac{1}{p}$$

或:

$$pV = B(\text{常数}) \quad (2-1-5)$$

现在,设法将 p 、 V 和 T 合并。从(2-1-4)式及(2-1-5)式分别得:

$$V = AT \quad (2-1-6)$$

$$V = \frac{B}{p} \quad (2-1-7)$$

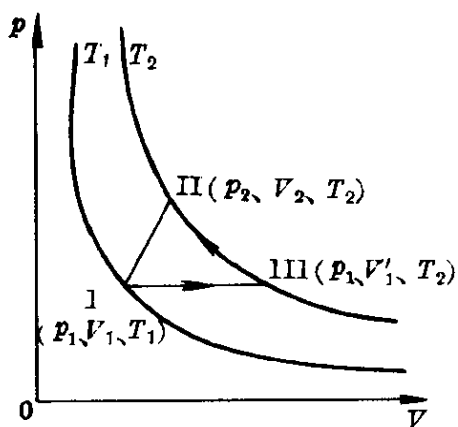


图 2-1 状态的变化过程

如图 2-1 所示, V 的变化可以分两步进行: 第一步 (III \rightarrow II) 是求恒温下 V 随 p 的变化, 从 (2-1-7) 式得:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = - \frac{B}{p^2} = - \frac{V}{p} \quad (2-1-8)$$

第二步 (I \rightarrow III) 是求恒压下 V 随 T 的变化, 从 (2-1-6) 式得:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = A = \frac{V}{T} \quad (2-1-9)$$

而全微分 dV 便是这两步变化的和, 即:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT \quad (2-1-10)$$

将 (2-1-8) 式及 (2-1-9) 式代入 (2-1-10) 式得到:

$$dV = - \frac{V}{p} dp + \frac{V}{T} dT$$

或:

$$\frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = \frac{dT}{T}$$

积分:

$$\ln V + \ln p = \ln T + I$$

式中, I 是积分常数。简化上式:

$$pV = Te^I \quad (2-1-11)$$

对这个重要关系式, 应作如下几点说明:

(1) 推导这些关系式时, 气体的质量都是一定的。很明显, 即使温度和压强不变, 气体的体积也是与气体的质量成正比, 即气体的质量愈多, 则所含的气体分子愈多, 体积愈大。在 1mol 气体的情况下, (2-1-11) 式中 e^I 用 R 来表示, 即:

$$pV = RT \quad (2-1-12)$$

若体积内含有 n mol 气体, 则:

$$pV = nRT \quad (2-1-13)$$

(2) 上列两式,对于任何气体都是适用的,它们描述了气体状态参量 p 、 V 、 T 之间的定量关系,所以叫作气体状态方程。应用这个方程,在 p 、 V 、 T 三者之间,任何两个都可以确定气体的状态。

(3) R 是一个重要的普遍常数,叫作气体常数。由于标准状态时的摩尔体积为 22.414L,这时, $p=101.3\text{kPa}$, $T=273.16\text{K}$, $n=1$;代入(2-1-13)式得:

$$R = \frac{101.3 \times 10^3 \times 22.414 \times 10^{-3}}{273.16} = 8.314 \text{ (J/(mol} \cdot \text{K))}$$

(4) 从 R 的量纲可以看出, R 是使 1mol 气体的温度变化 1K 所需的能量。在下一小节,从气体的特点或气体的“结构”,可以进一步理解 R 的物理意义。

(5) 当压强很大时,气体的体积相应地减为很小,气体分子之间的作用不能忽视。(2-1-12)式和(2-1-13)式忽略了气体分子之间的作用,所以又叫作理想气体方程。当压强较大时,恒温下的 pV 乘积不再是常数,而是 p 的函数:

$$pV = A + Bp + Cp^2 + Dp^3 \quad (2-1-14)$$

式中, A 、 B 、 C 及 D 都是随温度及气体而异的系数。很明显,只有当 $p \rightarrow 0$ 时,气体才能严格地遵守波意耳定律:

$$\lim_{p \rightarrow 0} pV = A \quad (2-1-15)$$

因此,我们可以将遵守波意耳定律的气体叫作理想气体。

真实气体的 A 值远大于 B 、 C 、 D 。但是,在解决实际问题时,我们都将实际气体作为理想气体来处理,广泛地应用(2-1-13)式。

2-1.2.2 气体的压强方程和能量

我们可以从结构计算能量。气体的“结构”有什么特点?

根据物质的分子运动模型^[1,2],物质结构有两个特点或假设:

(1) 物质是由一些极小的粒子(分子和原子)组成,同一化学性质的物质粒子的大小、形状、质量和作用是一样的。

(2) 物质的微粒在不停地运动,其方向则是杂乱的,在各个方向运动的机会是均等的。

依据这种结构模型,对于物质的三态可以作如下的理解。固体可保持它的体积和形状,我们可以推论固体中的原子或分子占据一定的平衡位置,并围绕它作杂乱的振动。液体只能保持体积不变,而形状则随容器而变,我们可以推论液体中的原子或分子的结合仍很紧,但没有长久固定的位置,只是在一段时间内每一原子和分子在一定的平衡位置附近振动,而振动位置却时时改变。至于气体,则体积及形状都随容器而变,因此,气体分子间相互作用较小,运动很自由,没有固定的平衡位置。

气体分子运动论对于理想气体的结构模型作了如下三个进一步的假设:

(3) 理想气体的分子是完全弹性的小球,在彼此碰撞时,动量及能量均守恒。

(4) 理想气体的分子体积很小,与其所占空间比较,可以忽略不计。实际上,气体在标准状态下的密度只是液体的一千分之一至一千五百分之一。

(5) 理想气体的分子间距很大,它们之间的引力或斥力可忽略。

可以设想,众多的微小气体分子(每摩尔体积含有 6.023×10^{23} 个),在广阔的空间内高速地杂乱运动(最轻的氢分子在 0°C 时的速度可达 1839m/s),使容器的器壁受到一个经常的、连续的、均匀的压强,正如密集的雨点打到雨伞上,使撑伞的人感到均匀的压强一样。

上述的关于气体结构(见[(1-2-5)式])的特点和假设,都有一定的实验依据,从它们出发导出的气体性质,也是符合理想气体的。

从长方体容器及任意形状容器,均可导出容器内的压强 p 及

1mol 气体的总动能 U_k :

$$p = \frac{2}{3}n \left(\frac{1}{2}m\bar{v}^2 \right) = \frac{1}{3}(nm\bar{v}^2) \quad (2-1-16)$$

$$U_k = \frac{3}{2}RT = \frac{1}{2}M\bar{v}^2 \quad (2-1-17)$$

式中, n 为单位体积内的分子数; m 为每一分子的质量; \bar{v} 为分子的平均速度; M 为气体的摩尔量 ($=N_A m$, N_A 为阿佛伽德罗常数)。

顺便指出, 气体结构模型的第(4)及第(5)点假设只是近似的。当压力很大时, 气体所占的体积大为减小, 气体分子本身的体积不再能忽略不计, 气体分子之间的交互作用力也不能忽视。范德瓦尔斯(van der Waals)于 1880 年考虑了这两种效应, 引入了随气体而异的系数 a 及 b , 提出了 1mol 实际气体的状态方程为:

$$(p + a/V^2)(V - b) = RT \quad (2-1-18)$$

本节示例地说明了从物质的结构来计算能量 pV 及 RT , 并讨论了热力学中重要参量温度 T 及压强 p 的物理意义, 以及常数 R 的计算方法。

2-2 热力学第一定律——能量关系

我们先讨论力学中位能和动能的问题。若将质量为 m 的物体举高 h , 则举物体的人对这个物体做了 mgh 的功 (g 为重力加速度)。测量距离和高度都需要一个起始点。如图 2-2 所示, 我们以地面为起始点, 将质量为 m 的物体, 从 i 点举至 f 点, 高度从 h_i 变至 h_f , 则对物体所做的功为 $mg(h_f - h_i)$ 。反之, 我们研究这个静止物体从 f 点自由地降落至 i 点, 地球对这个物体所做的功变为

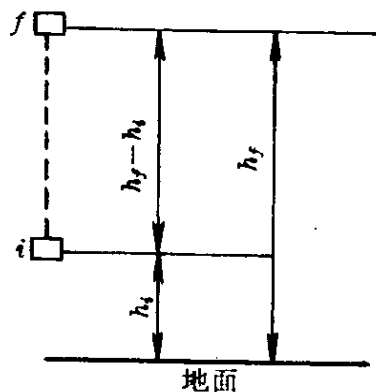


图 2-2 物体的升降

动能,若忽略空气阻力,则:

$$mgh_f - mgh_i = \frac{1}{2}mv^2 \quad (2-2-1)$$

式中, v 为物体位于 i 时的速度; $\frac{1}{2}mv^2$ 为物体的动能; mgh 为物体的位能(或势能),即由于位置不同所具备的能量。若这个物体位于 f 及 i 处的速度分别为 v_f 及 v_i ,则上式扩展为:

$$mgh_f - mgh_i + \frac{1}{2}mv_f^2 = \frac{1}{2}mv_i^2 \quad (2-2-2)$$

移项:

$$mgh_f + \frac{1}{2}mv_f^2 = mgh_i + \frac{1}{2}mv_i^2 \quad (2-2-3)$$

这便是能量守恒和转化定律的一种表达式。所谓“守恒”,是指状态(f 及 i)改变时,能量的总量是恒定的;所谓“转化”,是指状态改变时,能量的形式可以转化。

这个简单的问题,提出了一些需要明确规定的概念。

(1) 体系和环境——所研究的物体本身,叫作体系,或叫系统;其余的部分叫作环境或外界。上面这个问题,体系与环境之间没有任何物质或能量的交换,这个体系叫作隔绝体系或孤立体系。若体系与环境之间,只有能量交换而无物质交换,这种体系叫作关闭(或封闭)体系;若体系与环境之间既有能量交换,又有物质交换,则这种体系叫作敞开(或开放)体系。例如,我们研究炼钢炉内的钢水,则钢水是体系,炉渣、炉气、炉体等都是环境,由于钢水与炉渣、炉气、炉体等环境,既有热的交换,又有化学反应引起的物质交换,所以这种钢水是敞开体系。又例如,我们研究冷轧过程的硅钢片,在过程中没有与环境(例如轧辊、空气、冷却水等)的物质交换但有与环境的能量交换,所以这种硅钢片是关闭体系。所谓“关闭”与“敞开”只是对于物质交换而言。

(2) 状态和过程——上面所研究的那个物体,当它位于 f

时,我们用这个物体(即体系)的质量 m 、位置 h_f 及速度 v_f 来描述这个体系的状态 f ; 同样,我们用 m 、 h_i 及 v_i 来描述这个体系的状态 i 。

因此,体系的性质确定了状态;反之,状态确定了,体系的性质也随着确定。体系的性质只决定于它所处的状态,而与如何达到这种状态的过程无关。为了强调起见,我们用状态性质来表示这种性质。因此,体系的势能是状态性质,因为它取决于 m 和 h ,而与如何得到 m 和 h 的过程无关。

经常遇到的过程有恒温、恒压或恒容过程,在这些过程中,温度、压强或体积分别保持不变。此外,还有体系与环境之间没有热交换的绝热过程。

若一体系经历了一系列过程又回到原始的状态,则这一系列过程总称为循环。

需要多少性质来确定状态,这随体系而异。例如图 2-2 所示的体系,需要 m 、 h 和 v 。而对于理想气体的体系,由于存在状态方程

$$pV = RT \quad (2-2-4)$$

则在 p 、 V 、 T 中,任何两个就足够确定状态。

(3) 强度性质和广度性质——有两类状态性质:一类与体系的总量无关,例如温度、压强、磁场强度、比表面能等,这类性质叫作强度性质;另一类则与体系的总量成比例,例如体积、面积、质量等,这类性质叫作广度性质,又叫作容量性质。

图 2-2 所讨论的是一种隔绝体系,只涉及到两种能量:一种是体系具有速度 v 的动能;另一种是体系在地球重力场中位置不同引起的位能或势能。在图 2-3 我们将讨论关闭体系,涉及到能、功、热之间的

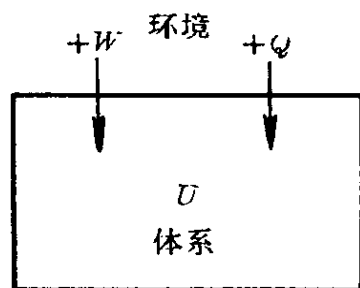


图 2-3 热力学第一定律的示例

关系。我们首先规定功 W 和热 Q 的符号,我们采用以体系为主来规定这些符号*:体系得到 Q 或 W ,则它们为正,反之为负。即体系吸热, Q 为正;环境对体系做功, W 为正。反之,体系放热, Q 为负;体系对环境做功, W 为负。由于整个体系没有整体运动,处于相对静止的状态,故整个体系的动能和势能没有改变,整个体系得失的功和热必然使体系的内部能量(简称为内能,用 U 表示)发生变化,依据能量守恒和转化定律,则内能的变化为:

$$\Delta U = Q + W \quad (2-2-5)$$

上式便是热力学第一定律的表达式。这个定律只涉及到内能和热、功之间的相互转化的关系。从形式上来看,它只是普遍的能量守恒和转化定律的特例;但从发展来看,内能的转化被发现以后,能量守恒和转化定律才建立起来。

设过程是无限小的,可用微分式表示热力学第一定律:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (2-2-6)$$

在这里,我们需要说明和证明如下三个问题:

(1) 为什么 U 可以写成全微分?(也就是为什么 U 是状态性质?)

(2) 为什么 Q 与 W 不能写成全微分、而只能写为无限小的增量 δQ 和 δW ? (也就是为什么 Q 和 W 不是状态性质?为什么 Q 与 W 是随过程而变?)

(3) U 、 Q 和 W 的物理意义又是什么?

在下而三小节,我们便将分别讨论功、热和内能这三个问题。

2-2.1 功

现在来分析图 2-4 所示的情况:理想气体在恒温下极为缓慢膨胀做膨胀功,并且假定膨胀时,没有摩擦阻力。将体系置于恒温

* 各种教科书或专著,由于采用不同规定,在符号上会出现差异。

槽内,保持恒温 T 。控制环境压强(即外压强 $p_{\text{外}}$),使其值总是比体系本身的压强 p 小一个无限小的量 dp ,这就可以使体系的体积极为缓慢地增加,这样的过程叫作似静过程或准静过程。改变 dp 的符号,可以改变过程的方向,使之回到原来的状态,并且不引起体系和环境的任何变化,即将 dp 的符号由正变为负,则体系由膨胀改为压缩,并且回到原始的状态,这样的过程叫作可逆过程。因此,在没有摩擦力的情况下,似静过程也是可逆过程。

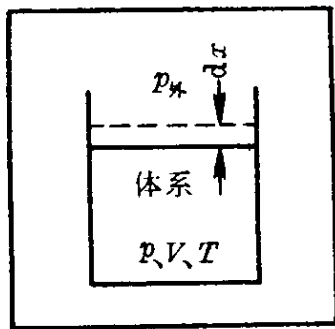


图 2-4 气体膨胀功

由于是恒温,则体系膨胀时,体系的压强下降;由于是理想气体,则体系的压强、体积和温度遵循气体状态方程(2-2-4)式。正如以前所讨论的,举物所做的功是克服重力 mg 所做的功,同样,体系膨胀所做的功是克服环境压强 $p_{\text{外}}$ 所做的功,并且注意到是体系对环境做功,则功为负:

$$-\delta W = F_{\text{外}} dx = p_{\text{外}} A dx = p_{\text{外}} dV \quad (2-2-7)$$

式中, A 为体系的截面积。在似静过程中:

$$p_{\text{外}} = p - dp \quad (2-2-8)$$

合并上列两式:

$$-\delta W = (p - dp)dV = p dV \quad (2-2-9)$$

上式略去了二阶微分量 $dp dV$ 。气体由状态 i 到状态 f 所做的膨胀功 W 为:

$$-W = \int_{V_i}^{V_f} p dV \quad (2-2-10)$$

由于没有摩擦力,所以上式也是可逆过程的功。

如果,上述气体采取不同的途径进行恒温膨胀,则体系对环境所做的功也不会一样。正如我们从颐和园出发,步行到天安门,若走的途径不一样,则所耗的功也不会相同。现在示例地说明功与途

径的关系。

【例一】 1mol 理想气体, 在 300K 下, 自 0.4MPa 膨胀到 0.1MPa, 计算不同途径的膨胀功、热效应和内能的变化。

由于是理想气体, 气体分子之间没有交互作用, 在膨胀过程中势能没有变化; 由于气体分子的动能等于 $3RT/2$, 因此, 在恒温过程中, 理想气体的动能也没有变化。由于势能和动能都没有变化, 所以不管采取什么途径, 理想气体恒温膨胀时的内能都没有变化, 即 $\Delta U = 0$ 。

(1) 可逆过程:

将 $pV = RT$ [(2-2-4) 式] 代入 (2-2-10) 式:

$$-W = \int_{V_i}^{V_f} p dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{RT}{V} dV = RT \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (2-2-11)$$

将 $p_f V_f = p_i V_i$ (波意耳定律) 代入:

$$-W = RT \ln \frac{p_i}{p_f} = 8.312 \times 300 \times 2.303 \lg \frac{0.4}{0.1} = 3.45 \text{ (kJ)}$$

由于 $\Delta U = 0$, 代入热力学第一定律 [(2-2-5) 式]:

$$Q = 3.45 \text{ (kJ)}$$

即体系从环境吸热, 才能做功。

(2) 向真空自由膨胀过程:

此时, 外压 $p_{\text{外}}$ 为零, 代入 (2-2-9) 式:

$$-W = p_{\text{外}} \Delta V = 0$$

而: $\Delta U = 0$

故: $Q = 0$

(3) 恒压过程:

若外压 $p_{\text{外}}$ 始终是 0.1MPa, 是一个恒压过程, 则:

$$-W = \int_{V_i}^{V_f} p_{\text{外}} dV = p_{\text{外}} \int_{V_i}^{V_f} dV = p_{\text{外}} (V_f - V_i)$$

因为: $pV = RT$

故: $-W = 1 \left(\frac{300R}{0.1} - \frac{300R}{0.4} \right) = 1.87 \text{ (kJ)}$

而: $\Delta U = 0$

故: $Q = 1.87 \text{ (kJ)}$

(4) 两步恒压过程:

开始时外压 $p_{\text{外}}$ 是 0.2MPa, 待膨胀停止时, 外压减到 0.1MPa, 再膨胀一次, 因此:

$$\begin{aligned} -W &= -W_1 - W_2 = p_{\text{外}} RT \left(\frac{1}{0.2} - \frac{1}{p_i} \right) \\ &\quad + p_{\text{外}} RT \left(\frac{1}{p_f} - \frac{1}{0.2} \right) \\ &= 0.2 \times 8.312 \times 300 \left(\frac{1}{0.2} - \frac{1}{0.4} \right) \\ &\quad + 0.1 \times 8.312 \times 300 \left(\frac{1}{0.1} - \frac{1}{0.2} \right) = 2.50 \text{ (kJ)} \end{aligned}$$

而: $\Delta U = 0$

故: $Q = 2.50 \text{ (kJ)}$

比较上面四个过程可以看出: 虽然这四个过程的始态和终态都是一样, 但从始态到达终态的途径不一样, 体系膨胀对环境所做的功也不相同。自由膨胀时, $p_{\text{外}} = 0$, 环境没有抵抗力, 所以体系没有做功。 $p_{\text{外}}$ 保持 0.1MPa 的恒压膨胀, 阻力始终保持为 0.1MPa, 则体系对环境做了 1.87kJ 的功; 若阻力逐渐减小, 例如两步恒压膨胀过程, 则能对环境做较大的功 (2.50kJ)。只有在可逆过程, 阻力尽可能保持最大, $p_{\text{外}}$ 每一步从 0.4MPa 只减少 dp , 一直到 0.1MPa, 这样就能对环境做最大的功 (3.45kJ)。

上面的计算和讨论证明了两个问题:

(1) 始态和终态相同时, 功随途径而变。

(2) 始态和终态相同时, 可逆过程的功最大。既然 W 不仅取

决于始态和终态,也随途径而变,因此 W 不是状态性质,不能用全微分 dW 来表示功的微量变化。我们同时也证明了 Q 不仅取决于始态和终态,而且还随途径而变,因此 Q 也不是状态性质,不能用全微分 dQ 来表示热的微量变化。

在上面我们只讨论了气体膨胀功,在物理学和化学的各个领域中,我们还可以导出其他功的公式,表 2-1 列出一些结果。这些功的表达式有一个共性,即功是强度性质与广度性质的乘积,与力学中功等于力与距离的乘积对比,有时将强度性质及广度性质分别叫作广义的力及广义的位移。表 2-1 还列出了这些体系的热力学第一定律的表达式,对于复杂的体系,可从这些表达式导出。例如,有气体逸出的可逆电池,第一定律表达式为:

$$dU = \delta Q + p dV - \epsilon dZ \quad (2-2-12)$$

若用 Y_k 及 X_k 分别表示广义的力及广义的位移,则:

$$\delta W = \sum Y_k dX_k \quad (2-2-13)$$

故:

$$dU = \delta Q + \sum Y_k dX_k \quad (2-2-14)$$

表 2-1 各种类型的功及各种体系的第一定律

体系(过程)	强度性质	广度性质	功(W)	第一定律表达式
化学(膨胀)	压强 $p(\text{Pa})$	体积 $V(\text{m}^3)$	$-\int p dV(\text{J})$	$\delta Q = dU - p dV$
金属丝(拉长)	拉力 $F(\text{N})$	位移 $l(\text{m})$	$\int F dl(\text{J})$	$\delta Q = dU + F dl$
表面膜 (扩大面积)	表面张力 $\gamma(\text{N/m})$	面积 $A(\text{m}^2)$	$\int \gamma dA(\text{J})$	$\delta Q = dU + \gamma dA$
可逆电池(供电)	电位差 $\epsilon(\text{V})$	电量 $Z(\text{C})$	$\int \epsilon dZ(\text{J})$	$\delta Q = dU + \epsilon dZ$
磁性物质(磁化)	磁场强度 $H(\text{A/m})$	磁化强度 J (磁极 m)	$\int H dJ(\text{J})$	$\delta Q = dU + H dJ$

2-2.2 热

在(2-1-1)式及(2-1-2)式我们讨论热平衡时,已经认为

热是由于温度差所引起的一种传递的能量。在能量守恒和转化定律还没有建立以前,人们曾错误地把热量当作一种没有质量的物质,这便是热质理论:热质存在于一切物体之中,可以从高温流向低温,正如水由高处流往低处一样。直到热功当量的证明,才宣判了热质理论的死刑。焦耳(Joule)最早(1849年)发表的热功当量实验是按照图2-5的示意图进行的^[3]。

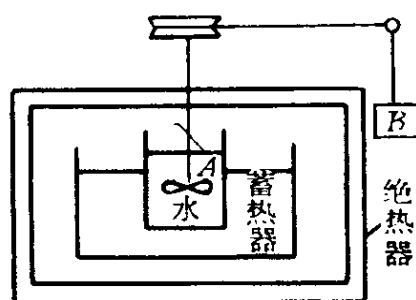


图 2-5 热功当量实验示意图

大量的热功当量的实验结果,虽然宣判了热质理论的死刑,但是热质理论的遗迹仍然存在。例如,有时我们说物体含热量多少、物体积蓄热量多少等,这些说法虽也承认热是能量的一种形式,但却隐含着热同质量一样的性质。假如说“功是物体的性质”,这很明显是错误的;而说“热是物体的性质”,这也是错误的。因为功是通过“做功”这个过程进出体系的,而热则是由“传递”这个过程进出体系的,功和热的数值都是与过程有关的。

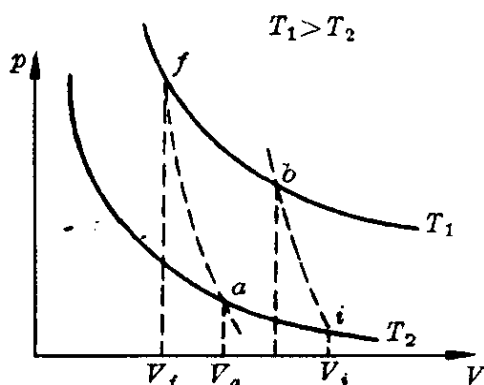


图 2-6 Q 及 W 随途径的变化

仍以理想气体为例来说明热是与过程有关的。 p 、 V 和 T 都是气体的状态性质,由于有着 $pV = RT$ 的气体状态方程,在 p 、 V 和 T 中,只需要选择其中任何两个,就足够确定气体所处的状态,一般是选择 p 和 V 。由于 pV 的乘积是一个常数,并且随温度而变 $[(2-2-4)$ 式],因而图2-6中两根实线,表示不同温度($T_1 > T_2$)下恒温过程所遵循的途径;此外,还绘制了两根表示绝热过程的虚线。现在来分析从始态 i 到终态 f 两条途径的做功和传热的情况。

第一条途径是 iaf : 由于是压缩过程,故环境对体系做功 W_1 ,

第二条途径是 $ibfb$: 由于是膨胀过程,故体系对环境做功 W_2 ,

W_1 等于面积 $iafV_fV_aV_i$; 从 i 到 a 是恒温压缩过程, 必须从体系放热 Q_1 到环境, 才能保持恒温; 从 a 到 f 是绝热压缩过程, 体系和环境之间没有热的传递, 环境对体系所作的功, 使体系的温度从 T_2 上升至 T_1 。

第二条途径是 ibf : 环境对体系作功 W_2 , W_2 等于面积 $ibfV_fV_aV_i$; 体系放热 Q_2 到环境, 才能保持从 b 到 f 的恒温压缩过程。

依据热力学第一定律, 从 i 到 f 的内能变化 ΔU 为:

途径 iaf :

$$\Delta U = \text{面积 } iafV_fV_aV_i - Q_1 \quad (2-2-15)$$

途径 ibf :

$$\Delta U = \text{面积 } ibfV_fV_aV_i - Q_2 \quad (2-2-16)$$

从图 2-6 可以看出: 面积 $iafV_fV_aV_i < \text{面积 } ibfV_fV_aV_i$, 即

$$W_1 < W_2$$

而 U 是状态函数, 上面两式的 ΔU 相等, 故 $Q_1 < Q_2$ 。因此, Q 与 W 一样, 都不是状态性质, 不能用全微分 dQ 表示微量变化, 只有明确规定了过程的途径, 才能计算 Q 。

现在来计算恒压过程和恒容过程的热传递。传递的热量与始态 T_i 及终态 T_f 的温差成正比:

$$Q = \bar{C}(T_f - T_i) \quad (2-2-17)$$

式中, 比例系数 \bar{C} 表示热容, 是随物质而异的。由于热容也随温度而变, 式中 \bar{C} 为从 T_f 到 T_i 范围内的平均热容, 因此, 我们可以定义热容 C 为:

$$C = \lim_{T_f \rightarrow T_i} \frac{Q}{T_f - T_i} \quad (2-2-18)$$

或:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (2-2-19)$$

单位质量的热容叫作比热容 c , 如体系的质量为 mg , 则:

$$c = \frac{C}{m} = \frac{1}{m} \left(\frac{\delta Q}{dT} \right) \quad (2-2-20)$$

代入(2-2-19)式:

$$Q = mc(T_f - T_i) \quad (2-2-21)$$

既然 Q 是随过程途径而异, 热容 C 和比热容 c 也应随过程途径而异。我们用 C_p 及 C_v 分别表示恒压及恒容过程的热容:

$$C_p \equiv \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p \quad (2-2-22)$$

$$C_v \equiv \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v \quad (2-2-23)$$

若只有似静过程的膨胀功, 则合并(2-2-6)式及(2-2-9)式得到热力学第一定律的另一表达式:

$$\delta Q = dU + p dV \quad (2-2-24)$$

$$C_v = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (2-2-25)$$

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left[\frac{\partial}{\partial T} (U + pV) \right]_p \quad (2-2-26)$$

因为体系膨胀系数 α 为:

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2-2-27)$$

代入(2-2-26)式:

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + pV\alpha \quad (2-2-28)$$

在 2-2.3, 利用内能 U 是状态性质的特征, 可以证明理想气体的这两种热容差为:

$$C_p - C_v = nR \quad (2-2-29)$$

式中, n 为摩尔数。这说明了热容因过程途径不同而改变, 因此, Q 值也随着改变。

在体系与环境之间没有做功的情况下,只有始态和终态的温度有差异,才会有热的传递,这种温差愈大,则热的传递愈快。热传递的三种方式便是遵循这个规律。

(1) 热传导:

$$\frac{\delta Q}{dt} = -kA \frac{dT}{dx} \quad (2-2-30)$$

式中, t 为时间; A 为导热面积; dT/dx 为沿 x 方向的温度梯度; k 为热导率。

(2) 热对流:

$$\frac{\delta Q}{dt} = hA\Delta T \quad (2-2-31)$$

式中, ΔT 为温度差; h 为对流系数。

(3) 热辐照:

$$\frac{\delta Q}{dt} = Ae\sigma(T_1^4 - T_2^4) \quad (2-2-32)$$

式中, e 为辐射体的黑度; T_1 及 T_2 分别是环境和体系的温度; σ 为辐射系数,也是一个普遍常数,等于 $5.669 \times 10^{-8} \text{J}/(\text{s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$ 。

最后我们再次强调:用 δQ 和 δW 分别表示热和功的微量变化,这是由于从始态到终态有无数的途径可走,每一个途径的积分值也不一样,所以它们不是状态性质,不能用全微分表示。但是,当途径指定了,则 Q 和 W 也只由始态和终态决定。有时我们也使用全微分符号,例如 dQ_p 表示恒压过程的热效应, $dW_{\text{绝热}}$ 表示绝热过程的功。

2-2.3 内 能

顾名思义,体系的内能是体系内部的能量,是体系内部各种组成粒子的动能和位能的总和,例如分子运动(平移和旋转)的动能、分子间交互作用的位能、原子和分子振动的动能、原子间交互作用的位能、电子运动的动能、电子与原子核之间作用的位能……。内

能是广度性质,对于成分相同的体系来说,这些微观粒子愈多,则内能愈大;也就是体系的质量或体积愈大,则内能的量也愈多。

内能中的位能项同图 2-2 中所示的体系在重力场中的位能相似,需要一个起点。因此,讨论内能时,不考虑它的绝对值,只考虑它的变化。当然,也可如图 2-2 所示的那样,选择任一起点,得到一个位能的数值。例如图 2-7 示出两个原子

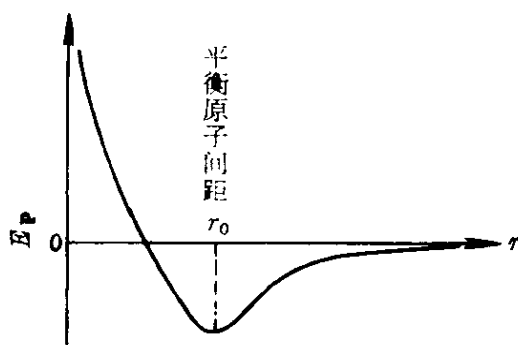


图 2-7 位能 E_p 与原子间距 r 之间的关系

之间相互作用的位能 E_p 与原子间距 r 的关系,在这里,我们选择的起始点为:两个原子相距无限远时的交互作用的位能。分析宏观体系时,我们不去研究组成这个体系粒子的动能和位能,只是应用热力学第一定律去分析体系与环境之间由于做功和热传递所引起的内能变化。

我们可打个比喻,将体系比作一个水池,前者含有一定量的内能,后者则含有一定量的水。下雨或蒸发可以使水进入或跑出水池,使水池中水量增加或减少;做功和热传递,也可使能量进出体系,使体系的内能发生变化。前面两小节讨论过,功和热都是能量的一种形式,通过做功和热传递过程进出体系。

内能是体系的状态性质,只取决于体系的状态,而与达到这种状态的过程无关。因此,内能 U 可以用全微分 dU 来表示微量变化,并且应用全微分的数学公式我们可以导出许多有意义的结果。

我们还是以理想气体为例,利用全微分的数学公式来推导 $C_p - C_v$ 。

因为:

$$U = U(T, V) \quad (2-2-33)$$

则:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (2-2-34)$$

$$\delta Q = dU + p dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV \quad (2-2-35)$$

将 C_p 及 C_V 的定义(2-2-22)式、(2-2-23)式、(2-2-26)式代入:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2-2-36)$$

故:

$$C_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2-2-37)$$

上面两式使我们对热容的物理意义有了进一步的理解。从(2-2-37)式可以看出, C_p 包括三项, 第一项是 C_V 的贡献。第三项 $p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 是体系对抗外界压强做膨胀功时的贡献, 为了维持恒压力, 体积必须增加; 这种膨胀功来源于体系受热的膨胀, 因此膨胀系数 α [(2-2-27)式] 愈大的体系, 这一项的贡献也愈大。第二项是 $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$, 其中 $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ 代表恒温下内能随体积的变化, 而 $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 与恒压下热膨胀系数 α 有关。气体分子之间有吸引力, 膨胀时必须对抗这种引力而做功, 也就是对抗内聚力所做的膨胀功, 因此 $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$ 又叫作内压力。

从下面即将讨论的气体自由膨胀实验结果可以得到如下的结论: 理想气体的 U 只是 T 的函数, 与体积 V 无关, 即 $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$, 代入(2-2-37)式:

$$C_p - C_v = p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

由于: $pV = nRT$

则: $p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = nR$

故: $C_p - C_v = nR$

这便是前面需要证明的(2-2-29)式。

现在来说明气体自由膨胀试验。用一个活塞将盛气筒分为两部分,一部分盛满气体,另一部分抽为真空。将这—个盛气筒放在水中,拧开活塞,气体自由地流入抽空部分,未发现水温有变化。这个过程便是2-2.1例—的第二种情况,这种膨胀由于 $p_{\text{外}}=0$,对环境没有做功, $W=0$;由于是绝热过程, $\delta Q=0$;代入热力学第一定律,得到 $dU=0$,代入(2-2-34)式,由于 $dT=0$,故:

$$0 = 0 + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

由于 $dV \neq 0$,故:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (2-2-38)$$

C_v 只是温度的函数,为了简便,设 C_v 是常数,则从 C_v 的定义[(2-2-25)式]得到:

$$U = C_v T + I \quad (2-2-39)$$

式中, I 为积分常数。因此:

(1) 从(2-2-38)式得到,恒温下 U 不随 V 而变。

(2) 从(2-2-39)式得到, U 只是温度的函数。

随后的精确实验结果指出,一般气体的 $(\partial U / \partial V)_T \neq 0$,不过气体的压强愈低,则气体愈趋近于理想气体, $(\partial U / \partial V)_T$ 愈趋近于零。因此,(2-2-38)式对于理想气体是严格正确的。在2-2.1例一中,我们曾从气体分子的动能和位能两方面说明了这个问题。

2-2.4 焓

(2-2-26)式导出了恒压热容的关系式:

$$C_p = \left[\frac{\partial}{\partial T} (U + pV) \right]_p$$

因为 U 、 p 、 V 都是状态性质, 所以 $U + pV$ 也是状态性质, 这个性质叫作焓, 用 H 表示:

$$H \equiv U + pV \quad (2-2-40)$$

焓有时叫作热焓, 热焓这个名词容易引起误会, 因为以前证明过, 热是随过程而异的, 而焓是状态性质, 不随过程而变, 没有必要将它们纠缠在一起。

本节讨论焓的一些特征, 下节说明它的应用。

(1) H 与 Q 的关系——从(2-2-40)式 H 的定义得到:

$$\Delta H = \Delta(U + pV) = \Delta U + p\Delta V + V\Delta p \quad (2-2-41)$$

而: $\Delta U = Q + W$

对比上列两式, 得到:

$$\Delta H = Q + W + p\Delta V + V\Delta p$$

这是 H 与 Q 的一般关系式。若体系只做可逆膨胀功, 并且在恒压下, 则 $\Delta p = 0$:

$$W = - \int p dV = - p\Delta V$$

故:

$$\Delta H = Q_p \quad (2-2-42)$$

式中, Q_p 表示恒压过程的热效应, 而这个热效应可以用状态性质

H 的变化来表示。

(2) H 和 C_p 的关系——合并(2-2-25)式及(2-2-40)式:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2-2-43)$$

或:

$$dH = C_p dT \quad (2-2-44)$$

恒压下的热容 C_p 易于测定,一般具有如下形式:

$$C_p = a + bT - cT^{-2} \quad (2-2-45)$$

各物质的 a, b, c 等系数收集在一些专著和手册中,因此可以查阅这些数据,并应用(2-2-44)式求出升温过程(例如从 T_i 到 T_f)的焓变 ΔH ,而这个焓变便是所吸收的热 Q_p :

$$\begin{aligned} \int dH &= \int (a + bT - cT^{-2}) dT \\ \Delta H &= \left[aT + \frac{b}{2}T^2 + \frac{c}{T} \right]_{T_i}^{T_f} \end{aligned} \quad (2-2-46)$$

(3) 绝热过程的焓变——(2-2-41)式也可以写为:

$$dH = dU + p dV - V dp$$

而: $dU = \delta Q - p dV$

则:

$$dH = \delta Q + V dp \quad (2-2-47)$$

绝热过程的 $\delta Q=0$,故:

$$\Delta H = H_f - H_i = \int_{p_i}^{p_f} V dp \quad (2-2-48)$$

(4) H 和 U 的比较—— H 和 U 都是状态性质,它们分别与 C_p 和 C_v 有关,表 2-2 总结了以前推论过的关系式,便于比较。

表 2-2 U 和 H 的比较 ($H \equiv U + pV$)

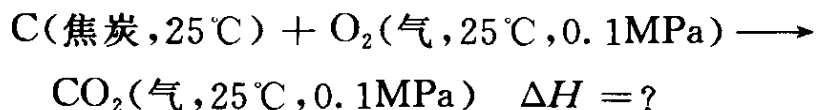
	U	H
一般公式	$dU = \delta Q - p dV$	$dH = \delta Q + V dp$
热容	$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$	$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$
绝热过程	$U_f - U_i = - \int_i^f p dV$	$H_f - H_i = \int_i^f V dp$
恒容或恒压过程	恒容: $\Delta U = Q_V$ $\Delta U = \int_i^f C_V dT$	恒压: $\Delta H = Q_p$ $\Delta H = \int_i^f C_p dT$

注: 对理想气体, $C_p - C_V = nR$ 。

2-2.5 热效应和热化学

生产实际和自然界发生的各式各样过程, 改变了体系的状态, 这不仅使状态性质 p 、 T 、 U 、 H 等改变, 也有可能使 Q 发生变化。 Q 的变化叫作热效应, 表示热效应与化学反应的方程式叫作热化学方程。

我们常遇到的是恒温过程。所以我们可以用 ΔH 来表示热效应 [(2-2-42) 式]。我们采取以体系为主来规定符号: ΔH 为正, 焓值增加, 为吸热反应; ΔH 为负, 焓值减少, 为放热反应。热化学方程不仅要注明 ΔH , 还要注明过程始态 (化学反应式左边物质或反应物) 及过程终态 (化学反应式右边物质或生成物), 如反应物及生成物的成分、形态、温度、压强等, 例如:



由于恒压过程的参量易于在实验室测定, 因此有关参考书汇编的数据绝大部分都是恒压过程的数据如 ΔH 、 C_p 等。这些参考书中都罗列了各种化合物的标准生成热 ΔH_f° 。这是恒压过程的热效应; 下标 f 表示“形成”, 有时也略去; 上标 $^\circ$ 表示标准状态, 广泛

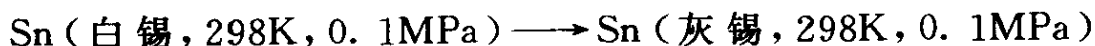
采用的标准状态如下：

固体——纯物质的最稳定的形态, 0.1MPa;

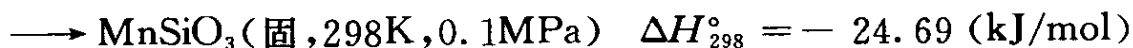
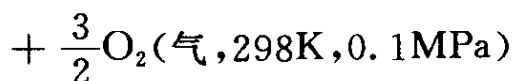
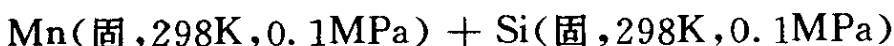
液体——纯物质的最稳定的形态, 0.1MPa;

气体——0.1MPa。

还必须注明温度, 一般采用 25°C, 即 298K。例如：



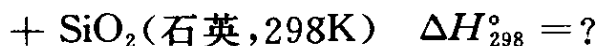
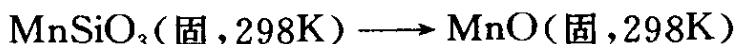
$\Delta H_{298}^{\circ} = -2.09 \text{ kJ/mol}$, 这表明灰锡在 298K 时的标准生成热为 -2.09 kJ/mol 。又例如：



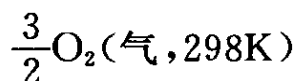
有时为了简便, 将括号内“0.1MPa”略去; 虽然略去, 但这个条件仍然存在。有时用 s、l 及 g 分别代替固、液及气态。

现在举例说明如何应用 ΔH_{298}° 及 C_p 的数据以及 H 是状态性质的特点来计算热效应。

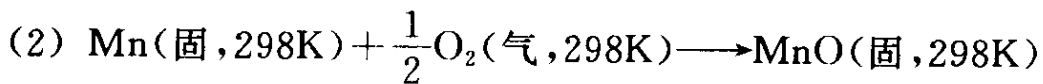
【例二】 计算 298K 及 0.1MPa 时下述化学反应的反应热：



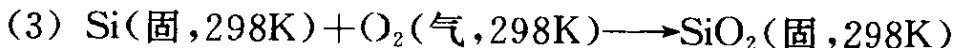
【解】 上面反应可分三个过程来达到, 即 MnSiO_3 先分解为 Mn、Si 及 $\frac{3}{2}\text{O}_2$, 然后 Mn 及 Si 分别与 O_2 化合成 MnO 及 SiO_2 。由于 H 是状态性质, 只要始态和终态一样, ΔH 不随过程而变, 因此, 这三个反应的 ΔH 的和便是所求的 ΔH 。



$$(\Delta H_{298}^{\circ})_{(1)} = 24.69 \text{ (kJ/mol)}$$



$$(\Delta H_{298}^\circ)_{(2)} = -384.93 \text{ (kJ/mol)}$$



$$(\Delta H_{298}^\circ)_{(3)} = -878.64 \text{ (kJ/mol)}$$

式中, $(\Delta H_{298}^\circ)_{(2)}$ 及 $(\Delta H_{298}^\circ)_{(3)}$ 分别是 MnO 及 SiO₂ 的标准生成热, 而 $(\Delta H_{298}^\circ)_{(1)}$ 是 MnSiO₃ 的标准分解热。由于 H 是状态性质, 所以生成热与分解热大小相等, 符号相反。(1)+(2)+(3), 便会得到所求的 ΔH_{298}° :

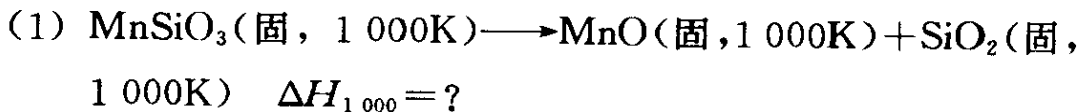
$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^\circ &= (\Delta H_{298}^\circ)_{(1)} + (\Delta H_{298}^\circ)_{(2)} + (\Delta H_{298}^\circ)_{(3)} \\ &= 24.69 - 384.93 - 878.64 = -1240 \text{ (kJ/mol)} \end{aligned}$$

从这个例子可以看出, 求反应热时, 可以选择适当的热化学方程式, 对于这些方程式进行加减, 便可得到所求的化学方程式的热效应。正如代数方程式一样, 进行加减时, 不仅相同物质可以加减, 热效应(即 ΔH)也可进行加减。因此(1)+(2)+(3), 相同的物质在箭头(相当于等号)两边可以消去。这样, 不仅可得到所求的化学方程式, 也可得到这个化学反应的热效应。

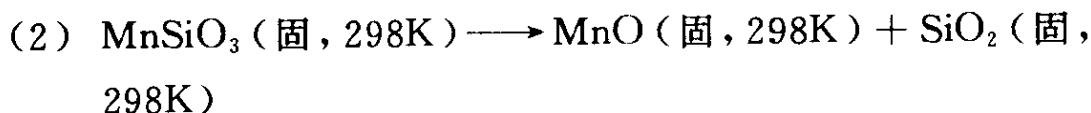
上述的计算方法是与普通化学提到的赫斯(Hess)定律符合的。早在 1840 年, 赫斯从实验数据得出这样的看法: 不管是一步或分几步完成化学反应, 反应的热效应, 都是相同的。只是由于这些反应是恒压进行的, 而(2-2-42)式指出 $Q_p = \Delta H$, H 又是状态性质, 所以 Q_p 与途径无关。

应用 C_p 随温度变化的实验数据, 还可求在其他温度时的反应热。

【例三】 计算 1000K 及 0.1MPa 时下述化学反应的反应热:

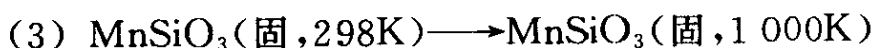


【解】 在例一,我们已经求得:

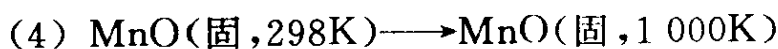


$$\Delta H_{298}^\circ = -1\,240 \text{ (kJ/mol)}$$

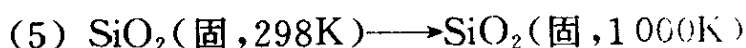
为了计算(1)式的 $\Delta H_{1\,000}$,需要计算反应产物 MnSiO_3 以及生成物 MnO 和 SiO_2 从 298K 升至 1 000K 所需热量:



$$\Delta H_{(3)} = \int_{298}^{1\,000} (C_p)_{(3)} dT$$



$$\Delta H_{(4)} = \int_{298}^{1\,000} (C_p)_{(4)} dT$$



$$\Delta H_{(5)} = \int_{298}^{1\,000} (C_p)_{(5)} dT$$

(2) - (3) + (4) + (5), 并将 $\text{MnSiO}_3(\text{固}, 1\,000\text{K})$ 移项, 移至箭头左边, 便得到(1)式的化学方程式, 而热效应为:

$$\begin{aligned} \Delta H_{1\,000} &= \Delta H_{298}^\circ - \Delta H_{(3)} + \Delta H_{(4)} + \Delta H_{(5)} \\ &= -1\,240 + \int_{298}^{1\,000} [(C_p)_{(4)} + (C_p)_{(5)} - (C_p)_{(3)}] dT \end{aligned}$$

由于 C_p 与 T 的关系如(2-2-43)式所示, 代入上式:

$$\begin{aligned} \Delta H_{1\,000} &= -1\,240 + \Delta a \int_{298}^{1\,000} dT + \Delta b \int_{298}^{1\,000} T dT \\ &\quad + \Delta c \int_{298}^{1\,000} T^{-2} dT \\ &= -1\,240 + \Delta a(1\,000 - 298) \\ &\quad + \frac{\Delta b}{2} [(1\,000)^2 - (298)^2] - \Delta c \left[\frac{1}{1\,000} - \frac{1}{298} \right] \end{aligned}$$

从参考书中查出 MnO 、 SiO_2 及 MnSiO_3 的 C_p 分别为:

$$(C_p)_{\text{MnO}} = (C_p)_{(4)}$$

$$= 11.11 + 1.94 \times 10^{-3}T - 0.88 \times 10^5 \frac{1}{T^2}$$

$$(C_p)_{\text{SiO}_2} = (C_p)_{(5)}$$

$$= 11.22 + 8.20 \times 10^{-3}T - 2.70 \times 10^5 \frac{1}{T^2}$$

$$(C_p)_{\text{MnSiO}_3} = (C_p)_{(3)}$$

$$= 26.42 + 3.88 \times 10^{-3}T - 6.16 \times 10^5 \frac{1}{T^2}$$

因此: $\Delta a = 11.11 + 11.22 - 26.42 = -4.09$

$$\Delta b = (1.94 + 8.20 - 3.88) \times 10^{-3} = 6.26 \times 10^{-3}$$

$$\Delta c = (-0.88 - 2.70 + 6.16) \times 10^5 = 2.58 \times 10^5$$

$$\Delta H_{1000} = -1240 + 2.6 = -1237.4 \text{ (kJ/mol)}$$

设 $298 = T_i, 1000 = T_f$, 从这个例题得到:

$$\Delta H_f = \Delta H_i + \int_{T_i}^{T_f} (\Delta C_p) dT \quad (2-2-49)$$

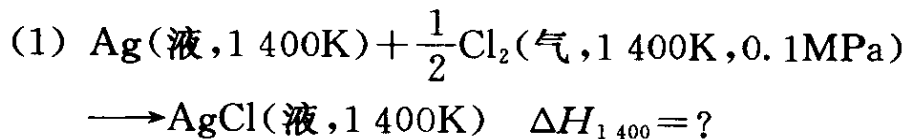
或:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = \Delta C_p \quad (2-2-50)$$

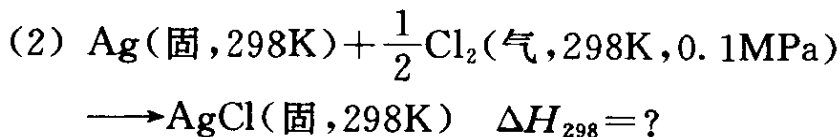
事实上, 上式可从 H 的定义[(2-2-42)式]直接导出。

计算上题时, 我们忽略了在 575°C 时 $\alpha\text{-SiO}_2$ 转变为 $\beta\text{-SiO}_2$ 的相变热。下题便考虑这种影响。

【例四】 计算 1400K 时下列化学反应的反应热:



【解】 从参考书中查出 AgCl 的形成热(ΔH_{298}):

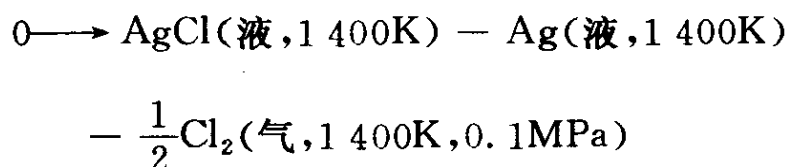


同上例一样,我们需要计算反应物及生成物从 298K 升到 1 400K 的热效应。由于银的熔点为 960.5°C ($\approx 1\,234\text{K}$),氯化银的熔点为 455°C ($=728\text{K}$),计算它们的热效应时,需要考虑熔化潜热以及固态和液态热容的差异。

$$\left\{ \begin{array}{l} (3) \text{ AgCl(固, 298K)} \longrightarrow \text{AgCl(固, 728K)} \\ \quad \Delta H_{(3)} = \int_{298}^{728} [(C_p)_{\text{AgCl, 固}}] dT \\ (4) \text{ AgCl(固, 728K)} \longrightarrow \text{AgCl(液, 728K)} \\ \quad \Delta H_{(4)} = \text{AgCl 的熔化热} \\ (5) \text{ AgCl(液, 728K)} \longrightarrow \text{AgCl(液, 1 400K)} \\ \quad \Delta H_{(5)} = \int_{728}^{1\,400} [(C_p)_{\text{AgCl, 液}}] dT \\ (6) \text{ Ag(固, 298K)} \longrightarrow \text{Ag(固, 1 234K)} \\ \quad \Delta H_{(6)} = \int_{298}^{1\,234} [(C_p)_{\text{Ag, 固}}] dT \\ (7) \text{ Ag(固, 1 234K)} \longrightarrow \text{Ag(液, 1 234K)} \\ \quad \Delta H_{(7)} = \text{Ag 的熔化热} \\ (8) \text{ Ag(液, 1 234K)} \longrightarrow \text{Ag(液, 1 400K)} \\ \quad \Delta H_{(8)} = \int_{1\,234}^{1\,400} [(C_p)_{\text{Ag, 液}}] dT \\ (9) \text{ Cl}_2(\text{气, 298K, 0.1MPa}) \longrightarrow \text{Cl}_2(\text{气, 1 400K, 0.1MPa}) \end{array} \right.$$

$$\Delta H_{(9)} = \int_{298}^{1\,400} [(C_p)_{\text{Cl}_2, \text{气}}] dT$$

(2) + (3) + (4) + (5) - (6) - (7) - (8) - (9):



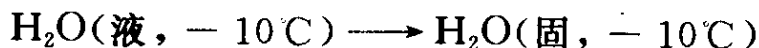
移项,便得到(1)式,而热效应为:

$$\begin{aligned}\Delta H_{1400} = & \Delta H_{298} + \Delta H_{(3)} + \Delta H_{(4)} + \Delta H_{(5)} \\ & - \Delta H_{(6)} - \Delta H_{(7)} - \Delta H_{(8)} - \Delta H_{(9)}\end{aligned}$$

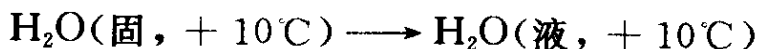
2-3 热力学第二定律——过程方向

热力学第一定律解决了过程发生之后,体系与环境之间做功、热传递和体系内能变化之间的关系;但是,过程能否发生,过程朝哪个方向进行,对于这一类问题,热力学第一定律是无能为力的。

单根据体系在过程中的 ΔU 和 ΔH 的符号,都难以正确地判断过程的方向。从表面看,体系的内能减少,即 ΔU 为负,则体系趋于稳定;体系应该沿着 $\Delta U < 0$ 的方向发生变化。事实并非都是如此。例如,固态物质熔化,使内能升高;液态物质凝固,使内能下降;在适当条件下,这两个过程都可以发生。又例如:



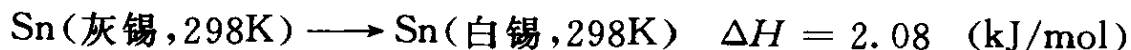
$$\Delta U = -5.44 \text{ (kJ/mol)}$$



$$\Delta U = +6.28 \text{ (kJ/mol)}$$

这两个过程的 ΔU 虽然分别是负值或正值,但都能自发地向右进行。因此, ΔU 不能作为过程方向的判据。

一般认为放热反应($\Delta H < 0$)能够自发地进行,因而用 ΔH 的符号作为过程方向的判据,但这也只是近似的判据。因为,也有一些过程能够自发地进行,但却伴随着 $\Delta H > 0$,例如:



热学工作者总结了大量生产实践知识以及大量的自然现象,得到如下的经验规律:

“热不能从低温流入高温而不引起其他变化。”这相当于热传导的不可逆性,因为大家都知道,热不能从低温传递至高温,只有在外力的帮助下(例如冷冻机用电),才会使热从低温传递到高温,

这种帮助是“引起其他变化”。这个经验规律便是热力学第二定律的一种表述(克劳修斯表述)。

看起来,第二定律很简单,也无需证明,它只从反面指出某些热过程不可能自发进行。但是应用这条定律,特别是引入熵的概念之后,并将这条定律定量地用数学公式表述,可以分析和解决不少的生产实际问题,特别是过程的方向和过程进行的可能程度的问题。

2-3.1 过程方向和过程限度

研究过程就是研究一个状态到另一个状态的问题。过程向何处进行,进行到什么程度,这便是过程的方向和限度问题。从大量的宏观现象,可以总结出如下的自然规律:

“任何体系,若不受外界影响,总是单向地趋向平衡状态。”

什么是“平衡状态”?“单向地”的含义又是什么?

平衡状态是体系的一种特殊状态。在没有外界影响的条件下,如体系的各部分在长时间内不发生变化,则这种状态叫作平衡状态,或简称为平衡态。因此,平衡态是过程的限度。

若体系各部分的温度不均匀,则热能总是从高温区单向地流入低温区,一直到各部分的温度均匀为止(这便是2-1的热力学第零定律)。这时,体系处于热平衡状态。因为没有环境吸热或供热的外界影响,这种状态在长时间内不会变化。

若体系各部分的压强不均匀,则在不受外界影响的条件下,体系各部分的压强由于物质的单向流动而趋于相等,达到力学平衡状态。压强只是力的一种,对于表2-1所列的广义的力也是一样。

若体系中含有不同的物质,则这些物质也会单向地发生变化,使体系各部分中每一种物质的化学位(见2-5.1)趋于相等,达到化学平衡状态。

当体系达到了上述三种平衡,则这种体系便达到了热力学平衡状态。若我们只讨论一种物质的体系,则这种体系达到热力学平

衡的条件是：体系各部分的温度和压强都相等。讨论合金体系的热力学平衡时，还要考虑各组元的化学位相等的化学平衡问题。

应该强调指出，热力学处理的问题是宏观现象，这里所说的平衡只是宏观上的相对静止。从微观来看，组成体系的每个粒子（分子、原子、电子等）都在不停地运动，只是运动的某一些统计平均量不随时间而变，而且顺向和逆向的过程速度相等，因此是一种动态平衡。

自然界这种单向地趋向平衡的过程叫作自然过程或自发过程，也叫作不可逆过程。所谓“不可逆”，是指若无外界影响（或者说不借助外力），逆向过程是不能进行的。什么叫作可逆过程？在2-2.1，我们曾指出没有摩擦损耗的似静过程便是可逆过程。在这里，我们进一步说明它的物理意义和重要性。

在体系和环境都没有任何变化的情况下，有可能使体系回复到始态的过程，叫作可逆过程。我们用图2-8a所示的情况来说明过程的可逆性。将带有活塞和完全导热而盛有气体的气缸，放在恒温槽内。缸内气体压强为放在活塞上若干个具有相同质量的物体所平衡。依次一个一个地取去这些物体，每取下一个物体，则压强急骤下降，使气体产生膨胀；当气体的体积达到新压强对应的体积时，体系又达到平衡。这个过程可用图2-8b中下降的线段来表示；图中曲线的台阶相当于从活塞上取去物体的次数。然后，再将取下的物体一个又一个地放回去，则体系又通过压缩回到始态，这可用图2-8b中上升的线段来表示。膨胀时，体系对环境做的功为 $\sum p_{\text{外}} \Delta V_i$ （ $p_{\text{外}}$ 为外压力），在数值上并不等于压缩时环境对体系所做的功，后者大于前者。因此，回复到始态，环境必须对体系做附加的功，因而环境发生了变化，这是不可逆过程。

代之以较小的物体，进行上述的同样的膨胀和压缩过程，顺过程和逆过程的功值相差虽然较小（图2-8c），但仍然是不可逆过程。

只有在极限的情况下，即活塞上的物体是无限的小，而个数又

是无限的多,体系才能连续地而不是间断地进行顺向膨胀或逆向压缩过程。这时,从始态到终态的膨胀功,在数值上等于从终态到始态的压缩功 $\left(= \left| \int_{V_1}^{V_2} p dV \right| \right)$,回复到始态,体系和环境都没有改变,这种过程叫做可逆过程(图 2-8d)。

比较图 2-8b、c、及 d 可以看出,体系对环境所做的可逆膨胀功最大;而环境对体系所做的可逆压缩功最小。

从上例可以看出:可逆过程必须进行得非常缓慢,并且每一步的环境强度参量(在这里是 $p_{\text{外}}$)和体系的强度参量(在这里是气体压强 p)相差很小(在这里是 dp);过程的每一步,体系都与平衡态极为接近,也就是说,只有这样才能用 p 代 $p_{\text{外}}$ [(2-2-7)式],这

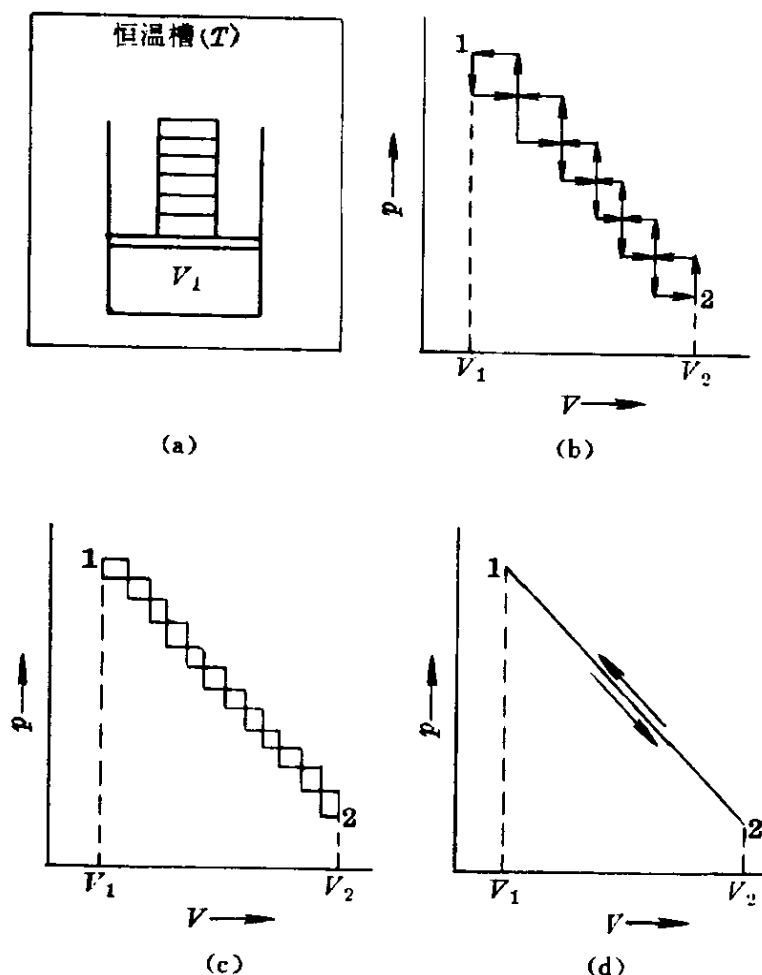


图 2-8 可逆过程和不可逆过程

便是似静过程。每一步都可以改变 dp 的符号,使体系和环境在不发生变化的条件下回复到始态。此外,可逆过程的进行还必须没有摩擦力,因此可逆过程也是无摩擦力的似静过程。

严格地说,可逆过程的条件永远不能满足。因为外界的摩擦作用(例如流体的粘度、固体间的摩擦、导体的电阻等)虽然可以尽量减少,但却不能消除;而过程的进行可以尽量地慢,但却不能无限地慢。因此,可逆过程只是一种极限的过程,我们可以使实际进行的过程尽量趋近于可逆过程,因而就可能近似地应用可逆过程的结果。这正如理想气体是不存在的。但当压强很低时,实际气体与理想气体很接近,我们就可以近似地应用理想气体的规律来解决实际气体的问题,获得足够精确的结果。

既然可逆过程是一种极限过程,而实际过程可以或多或少地趋近于这个极限,也就是说,实际过程的不可逆程度不一样,因此就需要用一个参量来衡量过程的不可逆程度,这便是下一节将要讨论的熵。

2-3.2 熵——热力学定义

现在我们来讨论表征过程方向和过程限度的参量——熵,看一看它是如何引入的,有什么特征,又是如何计算的。

考虑如图 2-9 所表示的隔绝体系,这个体系含有①和②两个

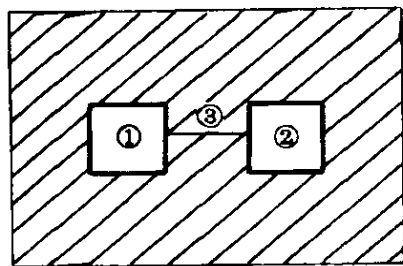


图 2-9 隔绝体系

金属块,并用细的金属丝③将它们连接起来,①、②和③构成体系。由于是隔绝体系,它与环境之间既无能量交换,也没有物质交换。始态时,金属块①和金属块②的温度分别为 T_1 和 T_2 。若它们的温度有差异,设 $T_1 > T_2$,则热将从①

传导至②。由于是隔绝体系,则①所损失的热($-Q_1$)在数值上等于②所获的热($+Q_2$),设这个数为 Q ,即:

$$|-Q_1| = |+Q_2| = Q$$

因此,这种自发的热传导过程具有如下特征:

$$\frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} = Q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = Q\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right) > 0 \quad (2-3-1)$$

若开始时, $T_1 = T_2$, 即达到热平衡, 则:

$$\frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} = Q\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right) = 0 \quad (2-3-2)$$

从上面的两种情况可以看出, Q/T 的商值对决定过程的方向起了很大的作用。若金属丝③很细, 导热很慢, 则这是一个似静过程; 由于③很细, 它的影响可以忽略不计, 因此, 这又是一个可逆过程。设这种可逆过程的热效应为 Q_r , 我们定义:

$$\Delta S \equiv \frac{Q_r}{T} \quad (2-3-3)$$

式中, S 叫作熵, 它是热学性质, 故有“火”字旁, 它是 Q/T 的“商”, 因此叫作熵。 ΔS 是熵的变化, 等于可逆过程的热变化除以温度。熵的单位是 J/K。在导热情况下, 体系(①+②)的 ΔS 为:

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T_2} - \frac{Q_r}{T_1} = Q\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right) > 0 \quad (2-3-4)$$

热平衡时, $T_1 = T_2$, 则体系的 ΔS 为:

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T_2} - \frac{Q_r}{T_1} = Q\left(\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right) = 0 \quad (2-3-5)$$

这种热从高温传递到低温的自发过程(或自然过程)的特点是: $\Delta S > 0$ 。若 $\Delta S < 0$, 则热从低温传递至高温, 这是违背第二定律的, 也是违背事实的。因此, 第二定律的另一表述方法是:

“隔绝体系的熵值, 在平衡时为最大。”

在继续讨论“熵”之前, 我们要回答一个问题, 即为什么不直接了当地用 Q/T 来定义熵, 而采用(2-3-3)式用熵变来定义熵。这是因为 Q 是随过程而异的量, 指明了是可逆过程, 才能确定 Q 值,

这便是 Q_r ; 而 Q 是过程中才能体现出来, 故用过程引起的变化来定义熵的变化。

若是微量的 Q_r , 可用 δQ_r 表示, 则 (2-3-3) 式变作:

$$dS \equiv \frac{\delta Q_r}{T} \quad (2-3-6)$$

若能证明 S 能用全微分表示, 则熵便是状态性质, 只取决于状态, 而与到达这个状态的过程无关。现在先以理想气体在可逆过程作膨胀功的特例来证明 S 能用全微分表示。在这种情况下热力学第一定律的表达式是:

$$\delta Q_r = dU - \delta W = dU + p dV \quad (2-3-7)$$

应用 $pV = RT$ [(2-1-12) 式] 及 $dU = C_v dT$ (见表 2-2), 则上式变为:

$$\delta Q_r = C_v dT + \frac{RT}{V} dV$$

各项除以 T :

$$\frac{\delta Q_r}{T} = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \quad (2-3-8)$$

现在要证明 $\delta Q_r/T$ 能用全微分表示。在数学中讨论全微分和偏微分的关系时, 有如下一些结果:

若: $Z = f(X, Y)$

则: $dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y dX + \left(\frac{\partial Z}{\partial Y} \right)_X dY = M dX + N dY$

只有: $\left(\frac{\partial M}{\partial Y} \right)_X = \left(\frac{\partial N}{\partial X} \right)_Y$

或: $\frac{\partial^2 Z}{\partial X \partial Y} = \frac{\partial^2 Z}{\partial Y \partial X}$

dZ 才是全微分。在 (2-3-8) 式中:

$$M = \frac{C_v}{T}, \quad N = \frac{R}{V}$$

$$\text{令: } \left(\frac{\partial M}{\partial Y} \right)_X = \left[\frac{\partial (C_V/T)}{\partial V} \right]_T = 0$$

$$\left(\frac{\partial N}{\partial X} \right)_Y = \left[\frac{\partial (R/T)}{\partial T} \right]_V = 0$$

故(2-3-8)式中的 $\delta Q_r/T$ 是全微分,可用 dS 表示;

而(2-3-7)式变为:

$$TdS = dU + pdV \quad (2-3-9)$$

上而用特例证明了熵是状态性质,熵能用全微分 dS 表示;现在来证明热力学体系的平衡态存在着状态性质——熵,证明时,需要引用克劳修斯等式及卡诺循环。

1824年卡诺为了提高热机效率,提出了如图2-10所示的卡诺循环。这种准静态的卡诺循环是由两条恒温曲线和两条绝热曲线构成的。

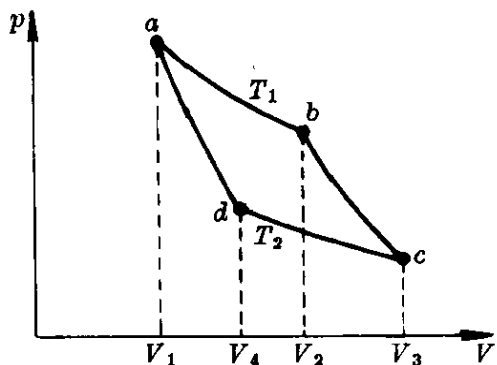


图 2-10 卡诺循环

对于由理想气体为工作介质的准静态卡诺循环,其热效率分四步计算如下:

(1) 第一步是温度为 T_1 的恒温膨胀($a \rightarrow b$):汽缸内的理想气体从高温热源获得热量 Q_1 ,使体积恒温 T_1 地从 V_1 膨胀到 V_2 :

$$Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(2) 第二步是绝热膨胀($b \rightarrow c$):体积从 V_2 膨胀到 V_3 。

(3) 第三步是温度为 T_2 的恒温压缩($c \rightarrow d$):汽缸内的理想气体向低温热源放出热量 Q_2 ,使体积恒温 T_2 地从 V_3 压缩到 V_4 ,而 V_4 与始态 V_1 在一条绝热曲线上:

$$Q_2 = -nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

(4) 第四步是绝热压缩($d \rightarrow a$):体积从 V_4 压缩到 V_1 ,回到始态 a ,完成一个循环。

经过一个循环,理想气体的内能没有变化,即 $\Delta U=0$,热效应为 Q_1-Q_2 ,即对环境所做的功,故卡诺循环的热效率为:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2 \ln(V_3/V_4)}{T_1 \ln(V_2/V_1)} \quad (2-3-10)$$

从绝热方程:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} \quad (2-3-11)$$

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \quad (2-3-12)$$

则:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (2-3-13)$$

代入(2-3-10)式:

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (2-3-14)$$

则:

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (2-3-15)$$

若 Q_1 及 Q_2 也包括吸热及放热的符号,则上式可写作:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \quad (2-3-16)$$

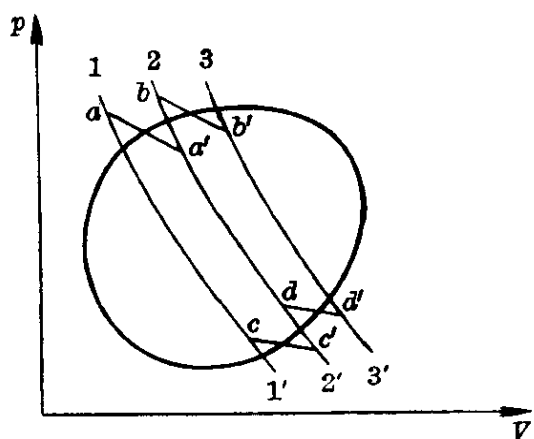


图 2-11 任意可逆循环

这便是克劳修斯等式。对于任意的可逆循环,可用图 2-11 的封闭曲线表示。我们可以画出许多很靠近的可逆绝热曲线 $11'$, $22'$, $33'$, \dots , 以及许多很靠近的可逆恒温曲线 aa' , bb' , cc' , \dots 若这些恒温曲线选择得适当,则体系在恒温线上吸收及放出的热量 ΔQ_1 及 ΔQ_2 就等于体系在原来循环

上相邻两绝热线之间的过程中的热效应,则这些恒温线与绝热线组成了许多可逆卡诺循环,如 $aa'c'ca, bb'd'db, \dots$, 对于每一个可逆卡诺循环,均有相应的(2-3-16)式,即:

$$\frac{\Delta Q_i}{T_i} + \frac{\Delta Q_k}{T_k} = 0 \quad (2-3-17)$$

对一切可逆卡诺循环求和,得到:

$$\sum_i \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0 \quad (2-3-18)$$

若可逆卡诺循环数趋于无穷,则用积分代替积和:

$$\oint \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (2-3-19)$$

这便是一般的克劳修斯等式。

现在来分析从平衡态 a 到平衡态 b 的任意两条可逆路线 l_1 及 l_2 (图 2-12), 从(2-3-19)式得到:

$$\int_{a(l_1)}^b \frac{\delta Q}{T} + \int_{b(l_2)}^a \frac{\delta Q}{T} = 0 \quad (2-3-20)$$

在路线 l_2 上取温度为 T 的一小段 cd , 由 c 到 d 所吸收的热量与由 d 到 c 所吸收的热量,数量相等,符号相反:

$$\frac{\delta Q_{cd}}{T} = - \frac{\delta Q_{dc}}{T} \quad (2-3-21)$$

因此,当积分上下限互换时,利用上式得到:

$$\int_{b(l_2)}^a \frac{\delta Q}{T} = - \int_{a(l_2)}^b \frac{\delta Q}{T} \quad (2-3-22)$$

将上式代入(2-3-20)式,得到:

$$\int_{a(l_1)}^b \frac{\delta Q}{T} = \int_{a(l_2)}^b \frac{\delta Q}{T} \quad (2-3-23)$$

由于 l_1 及 l_2 是任意的可逆路线, δQ 写作 δQ_r , $\delta Q_r/T$ 与积分途径

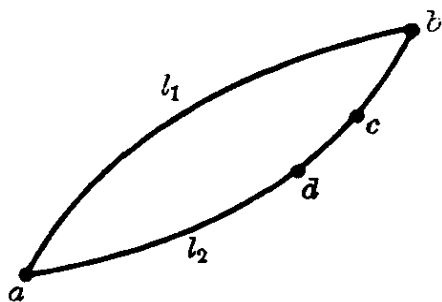


图 2-12 任意可逆路线

无关,只取决于始态及终态,即:

$$S_b - S_a = \Delta S = \int_a^b \frac{\delta Q_r}{T} \quad (2-3-24)$$

或:

$$dS = \frac{\delta Q_r}{T} \quad (2-3-25)$$

这便是我们需要证明的(2-3-6)式。

2-3.3 熵变的计算及熵的特点

现在示例地说明熵变的计算,从计算结果可以看出,熵是状态性质,不随达到状态的途径而变。

【例五】 1mol 的 O_2 , 从 25°C 、体积 10L, 膨胀到 100°C 、体积 50L。试用三种不同的过程计算 Q 、 W 、 ΔU 及 ΔS 。

【解】 图 2-13 示出的 $p-V$ 图中, 25°C 及 100°C 的恒温曲线是两根双曲线, 从始态 i (25°C 、10L) 到终态 f (100°C 、50L) 有三条途径:

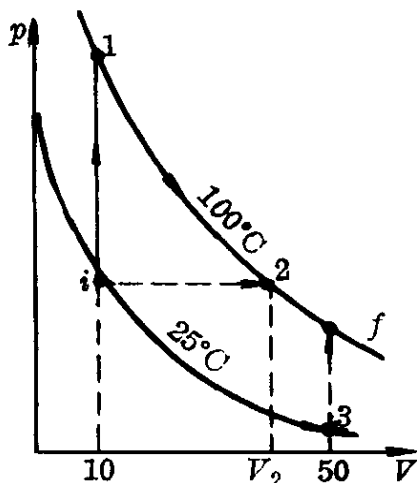


图 2-13 三途径示意图

- (1) $i1f$ ——恒容($i1$) + 恒温($1f$)。
- (2) $i2f$ ——恒压($i2$) + 恒温($2f$)。
- (3) $i3f$ ——恒温($i3$) + 恒容($3f$)。

现在分别计算这三条途径的 Q 、 W 、 ΔU 及 ΔS 。

第一途径: 10L 由 25°C 恒容加热到 100°C ($i1$), 然后在 100°C 由 10L 恒温膨胀到 50L ($1f$)。

① 恒容加热: $Q_1 = C_V(T_2 - T_1)$

由于 $C_p - C_V = R$ [(2-2-28)式], 而 $C_p = 27.3 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$

故: $Q_1 = (27.3 - 8.312) \times (373 - 298) = 1416 \text{ (J)}$

而：
$$W_1 = \int p dV = 0$$

则：
$$\Delta U_1 = Q_1 + W_1 = 1\,416 \text{ (J)}$$

应用(2-3-6)式及(2-3-8)式：

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} C_V \frac{dT}{T} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (2-3-26)$$

故：
$$\Delta S_1 = (27.3 - 8.312) \ln \frac{373}{298} = 4.23 \text{ (J/K)}$$

② 恒温膨胀：

$$\begin{aligned} W_2 &= - \int_{V_i}^{V_f} p dV = - \int_{V_i}^{V_f} \frac{RT}{V} dV = - RT \ln \frac{V_f}{V_i} \\ &= - 19.215 \times 373 \times \lg \frac{50}{10} = - 4\,991 \text{ (J)} \end{aligned} \quad (2-3-27)$$

由于理想气体的内能只随温度而变[(2-2-39)式]，故：

$$\begin{aligned} \Delta U_2 &= 0 \\ Q_2 &= \Delta U_2 - W_2 = 4\,991 \text{ (J)} \\ \Delta S_2 &= \frac{Q_2}{T_2} = \frac{4\,991}{373} = 13.38 \text{ (J/K)} \end{aligned} \quad (2-3-28)$$

③ 总共： $Q = 1\,416 + 4\,991 = 6\,407 \text{ (J)}$

$$W = 0 - 4\,991 = -4\,991 \text{ (J)}$$

$$\Delta U = 1\,416 + 0 = 1\,416 \text{ (J)}$$

$$\Delta S = 4.23 + 13.38 = 17.61 \text{ (J/K)}$$

第二途径：10L 由 25℃ 恒压加热到 100℃ (i2)，然后在 100℃ 恒温膨胀到 50L (2f)。

① 恒压膨胀：由于恒压下 V 正比于 T ：

$$V_2 = \frac{T_f}{T_i} V_i = \frac{373}{298} \times 10 = 12.5 \text{ (L)}$$

$$\begin{aligned}
 W_1 &= - \int p dV = - p(V_2 - V_1) \\
 &= - \frac{RT_i}{V_i}(V_2 - V_1) = - \frac{8.314 \times 298}{10}(12.5 - 10) \\
 &= - 623.4 \text{ (J)}
 \end{aligned}$$

$$Q_1 = C_p(T_f - T_i) = 27.3 \times (373 - 298) = 2039.7 \text{ (J)}$$

$$\Delta U_1 = 2039.7 - 623.4 = 1416.3 \text{ (J)}$$

应用(2-2-22)式:

$$\begin{aligned}
 \Delta S_1 &= \int_{T_i}^{T_f} C_p \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_f}{T_i} \\
 &= 27.3 \times 2.303 \times \lg \frac{373}{298} = 6.11 \text{ (J/K)}
 \end{aligned}$$

(2-3-29)

② 恒温膨胀:

(2-3-27)式:

$$W_2 = - 8.312 \times 373 \times \ln \frac{50}{12.5} = - 4294.5 \text{ (J)}$$

(2-2-39)式:

$$\Delta U_2 = 0$$

$$Q_2 = \Delta U_2 - W_2 = 4294.5 \text{ (J)}$$

(2-3-28)式:

$$\Delta S_2 = \frac{4294.5}{373} = 11.51 \text{ (J/K)}$$

③ 总共: $Q = 2039.7 + 4294.5 = 6334.2 \text{ (J)}$

$$W = - 623.4 - 4294.5 = - 4917.9 \text{ (J)}$$

$$\Delta U = 1416.3 + 0 = 1416.3 \text{ (J)}$$

$$\Delta S = 6.11 + 11.51 = 17.62 \text{ (J/K)}$$

第三途径: 10L 在 25℃ 恒温膨胀至 50L (3), 然后由 25℃ 恒容加热至 100℃ (3f)。

① 恒温膨胀:

(2-3-27)式:

$$W_1 = -8.314 \times 298 \times \ln \frac{50}{10} = -3987 \text{ (J)}$$

(2-2-39)式:

$$\Delta U_1 = 0$$

$$Q_1 = 3987 \text{ (J)}$$

(2-3-28)式:

$$\Delta S_1 = \frac{3987}{298} = 13.38 \text{ (J/K)}$$

② 恒容加热:

$$Q_2 = (27.3 - 8.312) \times (373 - 298) = 1416 \text{ (J)}$$

$$W_2 = 0$$

$$\Delta U_2 = 1416 \text{ (J)}$$

(2-3-26)式:

$$\Delta S_2 = (27.3 - 8.312) \times \ln \frac{373}{298} = 4.23 \text{ (J/K)}$$

③ 总共:

$$Q = 3987 + 1416 = 5403 \text{ (J)}$$

$$W = -3987 + 0 = -3987 \text{ (J)}$$

$$\Delta U = 0 + 1416 = 1416 \text{ (J)}$$

$$\Delta S = 13.38 + 4.23 = 17.61 \text{ (J/K)}$$

三种不同途径的结果列于表 2-3 中。

表 2-3 不同途径的热力学函数计算结果

途 径	过 程	Q(J)	W(J)	ΔU (J)	ΔS (J/K)
(一) $i1f$	恒容+恒温	6407	-4991	1416	17.61
(二) $i2f$	恒压+恒温	6334	-4918	1416	17.62
(三) $i3f$	恒温+恒容	5403	-3987	1416	17.61

这个例题不仅计算了这个具体问题的 Q 、 W 、 ΔU 和 ΔS 值,也列出在恒容[(2-3-26)式]、恒温[(2-3-28)式]及恒压[(2-3-29)式]过程计算理想气体熵变的公式,还说明了一个重要现象: Q 及 W 随途径而异;而 S 同 U 一样,不随途径而异,只取决于途径的始态和终态。

上面这个例题也可以从熵的定义和第一定律直接求出熵的变化。

由于: $dH = \delta Q_r + Vdp$

则: $\delta Q_r = C_p dT - Vdp$

除以 T :

$$\frac{\delta Q_r}{T} = C_p \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dp \quad (2-3-30)$$

由于: $pV = nRT$

则: $\frac{V}{T} = \frac{nR}{p}$

代入(2-3-30)式:

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dp}{p} \quad (2-3-31)$$

积分:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_{T_i}^{T_f} C_p \frac{dT}{T} - nR \int_{p_i}^{p_f} \frac{dp}{p} \quad (2-3-32)$$

式中, i 及 f 分别代表始态和终态。上式也可写为:

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} C_p \frac{dT}{T} - \frac{p_i V_i}{T_i} \int_{p_i}^{p_f} \frac{dp}{p} \quad (2-3-33)$$

上面例题中,已知 $V_i=10\text{L}$, $T_i=298\text{K}$, $V_f=50\text{L}$, $T_f=373\text{K}$,应用标准状态时(273K, 0.1MPa)摩尔体积 22.4L,可以求出 p_i 、 p_f 及 n ,代入(2-3-32)式或(2-3-33)式,均可求出 ΔS (2-3-29)式的恒压过程,是(2-3-32)式中 $dp=0$ 的特例。

我们也可应用 C_V 和 dS 的关系式。由于

$$\delta Q_r = dU + p dV$$

除以 T :

$$\frac{\delta Q_r}{T} = C_V \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV$$

将 $\frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$ 代入:

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad (2-3-34)$$

故:

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_{T_i}^{T_f} C_V \frac{dT}{T} + nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} \quad (2-3-35)$$

(2-3-35)式的恒容过程,是上式中 $dV=0$ 的特例。

因为熵是状态性质,熵的变化只取决于始态和终态,故可以应用可逆过程的关系来计算不可逆过程的熵变。下例说明这种计算。

【例六】 求 1mol 理想气体从 1L 自由膨胀至 2L 的熵变。

【解】 例一已经求出这个过程:

$$-W = 0, \Delta U = 0, Q = 0$$

注意: Q 不是 Q_r , 因此不能说这个过程的 $\Delta S=0$ 。现在首先需要证明这是一个恒温过程。由于:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (2-3-36)$$

以前(2-2.3)只是从实验得到 $dT=0$; 现在从气体状态方程来证明 $dT=0$ 。由于:

$$dU = T dS - p dV \quad (2-3-37)$$

则:

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV$$

将(2-3-36)式代入:

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV$$

应用全微分性质:

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \right] \right\}_T = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{(\partial U / \partial V)_T + p}{T} \right] \right\}_v$$

化简:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} &= \frac{1}{T} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right] - \frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \\ 0 &= \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \end{aligned}$$

故:

$$p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad (2-3-38)$$

上式适用于任何体系,自然也适用于理想气体,由于:

$$pV = nRT$$

$$\text{则:} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{nR}{V} = \frac{p}{T}$$

代入(2-3-38)式:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

这是从气体状态方程严格地证明了上式。将它代入(2-3-36)式:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v dT$$

现在 $dU=0$, 而 $(\partial U / \partial T)_v = C_v \neq 0$, 故 $dT=0$ 。这个问题始态 $(T, 1L)$ 到终态 $(T, 2L)$ 的熵变可以应用(2-3-35)式得到:

$$\Delta S = nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = 1 \times 8.314 \times \ln \frac{2}{1} = 5.77 \text{ (J/K)}$$

从上面的讨论和两个例题的计算,我们可以总结出熵的一些特点:

(1) 熵是体系的状态性质,它的值与达到状态的过程无关,熵的微量变化可用全微分 dS 表示。

(2) 熵的定义是: $dS \equiv \delta Q_r / T$, 因此计算不可逆过程的熵变

时,必须用与这个过程_r的始态和终态相同的可逆过程的热效应 δQ_r 进行计算。

(3) TdS 的量纲是能量,而 T 是强度性质,故 S 是广度性质,因此计算时,必须考虑体系的质量。

(4) 熵的常用单位是 J/K。

(5) 同体系状态性质 U 和 H 一样,一般我们只计算熵的变化 ΔS 。

(6) 隔绝体系的熵值,在平衡时为最大。这是热力学第二定律的一种表述方法。用数学式表述这种体系的过程:

$$dS \geq 0 \quad (2-3-39)$$

“ $>$ ”表示自发过程;“ $=$ ”表示达到平衡态。

值得指出的是:以前我们所讨论的热效应,所计算的熵变都是体系的熵变。在关闭体系,体系与环境之间有能量的交换,现在我们来分析一下环境的情况。体系的热效应与环境的热效应,数值相等,符号相反。若体系吸热 δQ ,则环境的热效应为 $-\delta Q$ (对于环境来说,是放热 δQ)。对于可逆过程:

$$\begin{aligned} dS_{\text{体}} &= \frac{\delta Q_{\text{体}}}{T} = \frac{\delta Q}{T} \\ dS_{\text{环}} &= \frac{\delta Q_{\text{环}}}{T} = -\frac{\delta Q}{T} \\ dS_{\text{总}} &= dS_{\text{体}} + dS_{\text{环}} = 0 \end{aligned} \quad (2-3-40)$$

对于不可逆过程:

$$\begin{aligned} dS_{\text{体}} &> \frac{\delta Q}{T} \\ dS_{\text{环}} &= -\frac{\delta Q}{T} \\ dS_{\text{总}} &> 0 \end{aligned} \quad (2-3-41)$$

合并(2-3-41)式及(2-3-40)式得到热力学第二定律的另一数学表达式,这个数学表达式也叫作熵增原理:

$$dS_{\text{总}} \geq 0 \quad (2-3-42)$$

式中,“=”表示可逆过程;“>”表示不可逆过程。 $dS_{\text{总}}$ 愈接近于零,则过程愈接近于可逆过程。所以我们说,热力学第二定律通过 $dS_{\text{总}}$ 可以衡量过程的不可逆程度。此外,自发过程是不可逆过程,它的方向使 $dS_{\text{总}} > 0$,所以我们说,热力学第二定律通过 $dS_{\text{总}}$ 可以判断过程的方向。

2-3.4 熵——统计意义

上面我们用温度除可逆过程的热效应来定义熵的变化[(2-3-3)式及(2-3-6)式],在这里我们用“结构”的观点进一步阐明熵的物理意义。

我们选用“结构”最简单的理想气体来示例地说明熵的统计意义。理想气体的分子在容纳它们的体积 V 内任意高速地运动,它们之间没有交互作用,这便是理想气体的“结构”特点。依据这种特点,从气体分子动力论我们在 2-1.2.2 导出玻尔兹曼常数 k 、气体常数 R 和阿伏伽德罗常数 N_A 之间的关系,以及理想气体的动能 U_k 、压强 p 、每一个气体分子的质量 m 、温度 T 以及气体分子平均速度 u 之间的各种关系:

$$R = N_A k \quad (2-3-43)$$

$$U_k = \frac{1}{2} N_A m u^2 \quad (2-3-44)$$

$$U_k = \frac{3}{2} RT = \frac{3}{2} N_A k T \quad (2-3-45)$$

$$p = \frac{1}{3} N_A m u^2 \quad (2-3-46)$$

$$pV = \frac{2}{3} U_k = N_A k T = RT \quad (2-3-47)$$

现在我们应用这些结果来示例地说明熵的统计意义。从(2-2-40)式,我们得到:

$$dS = \frac{dU + p dV}{T} \quad (2-3-48)$$

由于理想气体分子之间没有交互作用,我们不去考虑每个分子的位能,因此内能[(2-1-20)式]为:

$$U = U_k = \frac{1}{2} N_A m u^2 = \frac{3}{2} pV$$

则:
$$dU = \frac{3}{2} (p dV + V dp)$$

而:
$$\frac{1}{T} = \frac{N_A k}{pV}$$

$$\frac{p}{T} = \frac{N_A k}{V}$$

将上列三式代入(2-3-48)式:

$$\begin{aligned} S &= \int \left(\frac{3}{2} N_A k \frac{dV}{V} + \frac{3}{2} N_A k \frac{dp}{p} + N_A k \frac{dV}{V} \right) \\ &= \int \left(\frac{5}{2} N_A k \frac{dV}{V} + \frac{3}{2} N_A k \frac{dp}{p} \right) \end{aligned} \quad (2-3-49)$$

积分:

$$S = \frac{5}{2} N_A k \ln V + \frac{3}{2} N_A k \ln p + I \quad (2-3-50)$$

式中, I 为积分常数。将 $p = N_A k T / V$ 代入上式:

$$\begin{aligned} S &= \frac{5}{2} N_A k \ln V + \frac{3}{2} N_A k \ln (N_A k T) - \frac{3}{2} N_A k \ln V + I \\ &= N_A k \ln V + \frac{3}{2} N_A k \ln (N_A k T) + I \end{aligned}$$

在恒温条件下,上式第二项为常数,故:

$$S = k \ln V^{N_A} + \text{常数} \quad (2-3-51)$$

体积 V 愈大,则气体分子存在的状态愈多,气体分子的概率(或然率)愈大。我们将 V 分为 V 个小体积,则每一个气体分子有 V 个概率,由于这些 V 个小体积仍然很大,它们可以容纳所有的 N_A 个分

子而仍然保持理想气体的特性,因此, N_A 个分子占据 V 个小体积的概率 W 为:

$$W = V \times V \times V \times V \cdots = V^{N_A} \quad (2-3-52)$$

将上式代入(2-3-51)式:

$$S = k \ln W + \text{常数}$$

由于一般只计算熵的变化,上式的常数也可去掉:

$$S = k \ln W \quad (2-3-53)$$

式中, W 叫作热力学概率,对于具体的体系,我们可以依据问题的性质,计算组成体系的粒子的分布、能量的分布等的热力学概率,从而计算熵。这是一个重要公式,通过这个公式,我们可以将从热力学实验数据计算的熵值,与从组织结构计算的热力学概率联系起来。

这个公式便是统计物理学中有名的玻尔兹曼关系式。采用普朗克理论,可以简便地得到这个关系式。

孤立体系达到平衡的条件,在热力学中是熵趋于最大(见 2-4.1),而在统计物理学中则是热力学概率趋于最大。据此,普朗克提出一个基本假设,即熵是热力学概率的函数:

$$S = f(W) \quad (2-3-54)$$

考虑两个独立的子系组成一个体系,则总的熵是两者熵的和:

$$S = S_1 + S_2$$

而总的概率却是两者的积:

$$W = W_1 W_2$$

而: $S_1 = f(W_1), S_2 = f(W_2), S = f(W)$

故:

$$f(W_1 W_2) = f(W_1) + f(W_2) \quad (2-3-55)$$

现在可以证明,只有对数函数才能满足上式。将上式对 W_1 求微商,得到:

$$W_2 f'(W_1 W_2) = f'(W_1)$$

再对 W_2 求微商：

$$W_1 W_2 f''(W_1 W_2) + f'(W_1 W_2) = 0$$

将 $W_1 W_2 = W$ 代入，并积分得到：

$$f'(W) = \frac{k}{W}$$

式中， k 为积分常数。再积分一次：

$$f(W) = k \ln W + C$$

式中， C 为另一积分常数。把上式代入(2-3-54)式，求得 $C=0$ ，因此：

$$S = f(W) = k \ln W$$

2-4 封闭体系的能量和过程

我们在 2-1、2-2 及 2-3 中分别讨论热力学第零、第一及第二定律时，介绍了温度、内能及熵这三个状态性质；在 2-1，还从气体分子运动论引入压强，它也是状态性质。这些状态性质又叫作状态函数，它们只随状态而变，而与达到这些状态的过程无关。

在原则上，上述的那些状态性质—— p 、 V 、 T 、 S 、 U 就足够以解决热力学问题。但是，引入几个辅助函数，就可增加许多方便。例如，在 2-2.4，我们引入了焓($H \equiv U + pV$)，用它来处理我们常遇到的恒压过程的热效应问题就很方便；因此 2-2.5 讨论热化学问题，我们应用焓是状态性质的特征进行各种计算。

本节将引入自由能和自由焓这两个新的状态性质或状态函数，将会看到，由于它们的引入，我们能更方便地分析和解决问题。

2-4.1 自由能和自由焓

在处理热力学的实际问题时，我们经常遇到这样的问题，即过程应该朝哪个方向进行以及体系能做多少功。

自然界自发进行的过程都是不可逆过程,依据熵增原理[(2-3-41)式],我们可以判断自发进行的过程的方向是使体系和环境的总熵增加。这个判据不仅要计算体系的熵变,也要计算环境的熵变。这些计算不仅繁琐,也易引起错误。因此需要找出较简便的判据。

热力学第一定律和第二定律分别指出:

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$\delta Q \leq TdS$$

合并:

$$dU - TdS \leq \delta W \quad (2-4-1)$$

恒温时:

$$d(U - TS) \leq \delta W \quad (2-4-2)$$

定义:

$$F \equiv U - TS \quad (2-4-3)$$

则:

$$dF \leq \delta W \quad (2-4-4)$$

式中, F 叫作自由能。由于 U 、 T 和 S 都是体系的状态性质,所以 F 也是体系的状态性质。若体系对环境做功,则 δW 为负值,即:

$$-\delta W \leq -dF \quad (2-4-5)$$

或:

$$-W \leq -\Delta F \quad (2-4-6)$$

这个式子的含义是:在恒温过程中,一个关闭体系对环境所做的最大功,等于体系自由能的减少;若过程是不可逆的,则所做的功小于体系自由能的减少。

若体系的体积保持不变,则 $\delta W=0$,故:

$$d(U - TS)_{T,v} \leq 0 \quad (2-4-7)$$

或:

$$dF \leq 0 \quad (2-4-8)$$

式中,“ \leq ”表示不可逆过程,即恒温恒容的不可逆过程的方向是体系自由能的减少。

为什么 F 叫作自由能呢? 顾名思义, F 是内能 U 中能够自由做功的部分, 与此相对应, 则 TS 也叫作“束缚能”。这是符合(2-4-6)式的, 因为体系对环境所做的最大功等于体系 F 的减少。此外, F 又叫作“恒温等容位”, 或简称为“等容位”, 因为从(2-4-7)式可以看出, F 表示恒温等容过程中体系的“位”或“势”, 正如水从高位自然地流向低位而做功相似, 体系也趋向于等容位的减少。有些书将 F 叫作“功函数”或“功含量”, 这是不够确切的, 因为功不是状态性质, 用这些名词容易引起误解。

恒温恒压过程较恒温恒容过程易控制, 现在我们来分析恒温恒压过程。在恒压过程中, 总会有膨胀功 $-pdV$, 现在我们将第一定律的 δW 分为膨胀功及非膨胀功 $\delta W'$ 两部分, 则:

$$dU = \delta Q + \delta W' - pdV \quad (2-4-9)$$

由于: $\delta Q \leq TdS$

则:

$$dU - TdS + pdV \leq \delta W' \quad (2-4-10)$$

恒温恒压时:

$$d(U - TS + pV)_{T,p} \leq \delta W' \quad (2-4-11)$$

定义:

$$G \equiv U - TS + pV \equiv H - TS \equiv F + pV \quad (2-4-12)$$

则:

$$dG \leq \delta W' \quad (2-4-13)$$

式中, G 叫作自由焓; 由于 H 、 T 和 S 都是体系的状态性质, 所以 G 也是体系的状态性质。若体系对环境做非膨胀功, 则:

$$-\delta W' \leq -dG \quad (2-4-14)$$

或:

$$-W' \leq -\Delta G \quad (2-4-15)$$

这个式子的含义是：在恒温恒压过程中，一个关闭体系对环境所做的最大非膨胀功等于体系自由焓的减少；若过程是不可逆的，则所做的非膨胀功小于体系自由焓的减小。最大非膨胀功有时又叫作“最大有用功”，这个名词不确切，容易引起误解，因为它意味着膨胀功是无用的，事实上有些情况例如爆炸，则膨胀功是唯一的有用功。

若体系不做非膨胀功，也没有非膨胀功作用于体系，则 $\delta W' = 0$ ，故：

$$d(U - TS + pV)_{T,p} \leq 0 \quad (2-4-16)$$

或：

$$(dG)_{T,p} \leq 0 \quad (2-4-17)$$

式中，“ $<$ ”表示不可逆过程，即恒温恒压的不可逆过程的方向是体系自由焓的减少。

为什么 G 叫作自由焓呢？这与 F 叫自由能相似， G 是焓中能够自由做功的部分。与 F 叫作等容位相对应， G 也叫作等压位。

在热力学的发展历程中，各国的科技工作者对于自由能和自由焓曾取过不同的名称，如表 2-4 所示。

表 2-4 自由能和自由焓的不同名称

自由能(F)	等容位	亥氏函数	亥氏自由能	自由能	功函数(A)
自由焓(G)	等压位	吉氏函数	吉氏自由能	热力学位	自由能(F)

上面的讨论，回答了本节开始时提出的两个疑问，即过程应该朝哪个方向进行，体系能作多少功。我们依据(2-4-8)式及(2-4-17)式中“ $=$ ”的关系式，进一步讨论平衡的条件。

① 从(2-4-8)式得到：若 T 、 V 是常数，则 F 为最小。

② 从(2-4-17)式得到：若 T 、 p 是常数，则 G 为最小。

由于从表 2-2 得到：

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

因此:

③ 若 S, V 是常数, 则 U 为最小。

④ 若 S, p 是常数, 则 H 为最小。

综合本节的讨论, 可以得到表示封闭体系过程的方向和平衡条件的四个关系式:

$$\left\{ \begin{array}{ll} (dU)_{S,V} \leq 0 & (2-4-18) \\ (dH)_{S,p} \leq 0 & (2-4-19) \\ (dF)_{T,V} \leq 0 & (2-4-20) \\ (dG)_{T,p} \leq 0 & (2-4-21) \end{array} \right.$$

而在隔绝体系中:

$$(dS)_{U,V} \geq 0$$

式中, “ $<$ ”或“ $>$ ”表示过程的方向; “ $=$ ”表示平衡条件。因此, U 、 H 、 F 、 G 、 S 这五个状态性质都可用来作为过程方向和平衡条件的判据; 不同的是, 它们所适用的条件有所不同。人们经常用能量趋于最小作为过程和平衡的判据, 但往往并不自觉地明确能量的含义和适用的条件。

2-4.2 热力学关系式

到现在, 我们依据热力学第零、第一、第二定律以及关于焓、熵、自由能、自由焓的定义, 已经得到热力学体系中八个状态函数 p 、 V 、 T 、 S 、 U 、 H 、 F 、 G 之间的基本关系式, 以及这些状态函数和体系与环境之间做功 W 及热效应 Q 的关系。这些关系式总结如下, 为了简便, 只列出平衡关系:

第一定律:

$$\Delta U = Q + W$$

$$dU = \delta Q + \delta W$$

第二定律:

$$\delta Q_r = TdS$$

三定义:

$$H \equiv U + pV$$

$$F \equiv U - TS$$

$$G \equiv H - TS$$

H 、 U 、 F 和 G 的关系如图 2-14 所示,从上面六个基本关系

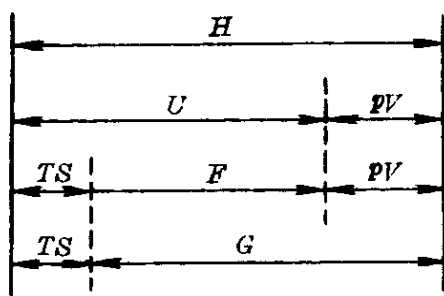


图 2-14 H 、 U 、 F 和 G 关系图

式,利用状态性质是全微分的特征,可以导出许多关系式。例如,合并第一定律和第二定律可以得到:

$$dU = TdS - pdV \quad (2-4-22)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (2-4-23)$$

$$dF = -SdT - pdV \quad (2-4-24)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (2-4-25)$$

利用全微分的基本关系式:

$$Z = f(X, Y) \quad (2-4-26)$$

$$dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial X} \right)_Y dX + \left(\frac{\partial Z}{\partial Y} \right)_X dY = MdX + NdY \quad (2-4-27)$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial Y} \right)_X = \left(\frac{\partial N}{\partial X} \right)_Y \quad (2-4-28)$$

例如,将(2-4-28)式应用于(2-4-22)式到(2-4-25)式,可以分别得到:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (2-4-29)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad (2-4-30)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (2-4-31)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (2-4-32)$$

这四个式子表明了 p 、 V 、 T 、 S 之间关系,在资料中也叫作麦克斯韦(Maxwell)关系式。又例如,利用偏微分 $(\partial Z/\partial X)_Y$ 的含义,即 Y 值恒定时, X 增加一单位时 Z 增加的数值,也可导出不少热力学关系式。对于(2-4-22)式,若 V 保持不变(即 $dV=0$),两边除以 dS ,则:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$$

同理,若 S 保持不变($dS=0$,这是绝热过程), (2-4-22)式两边除以 dV ,则:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

若 U 保持不变, (2-4-22)式两边除以 dV ,则:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T}$$

这样推导下去,对于(2-4-22)式就可得到六个上述那样的关系式。同理,对于(2-4-23)式至(2-4-25)式,每一个都可得到六个热力学关系式。若 p 保持不变,对(2-4-23)式两边除以 dT ,便得到恒压热容 C_p 的公式:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial(TdS)}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial(\delta Q)}{\partial T}\right)_p = C_p$$

此外,还有几个最常用的数学转变公式:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y = -\left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z \quad (2-4-33)$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y = 1 / \left(\frac{\partial X}{\partial Z}\right)_Y \quad (2-4-34)$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y = \left(\frac{\partial Z}{\partial U}\right)_Y \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_Y \quad (2-4-35)$$

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y = -1 \quad (2-4-36)$$

若 $U=g(X,Y)$, 则:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_U = \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y + \left(\frac{\partial Z}{\partial Y}\right)_X \left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_U \quad (2-4-37)$$

利用这些数学公式,又可导出大量的热力学关系式。例如,从 p 、 V 、 T 、 S 、 U 、 H 、 F 、 G 八个参量中任取三个所组成的偏导数共有 $C_8^3=336$ 个,而从这 336 个偏导数中,任取四个所组成的热力学关系式共有 $C_{336}^4=521\,631\,180$ 个,达 5 亿多!

从实用角度考虑,热力学关系式必须表述客观规律,并且可以用实验来验证。因此,第一定律[(2-2-6)式]和第二定律[(2-3-6)式]是最基本的关系式,它们是大量事实的总结;焓、自由能和自由焓的定义以及合并第一及第二定律得到的(2-4-22)式至(2-4-25)式四个关系式,应用很广,是基本的关系式;其他的关系式应该考虑如下的两个因素:

(1) 有许多过程在实验上是难于控制的,一般只分析恒压、恒容、恒温及绝热四个过程,在这四个过程中, dp 、 dV 、 dT 及 dS 分别等于零,因此偏微分量括号外右下角只限于 p 、 V 、 T 、 S 这四个量。

(2) 有许多偏微分量在实验上是难于测定的,在实验室易于测定的偏微分量有:

恒压体膨胀系数:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2-4-38)$$

恒温体压缩系数:

$$\beta = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (2-4-39)$$

恒压热容:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (2-4-40)$$

因此,具有实际意义的偏微分量是恒压、恒容、恒温或绝热过程的偏微分量;利用数学这个工具[(2-4-26)式至(2-4-28)式,(2-4-33)式至(2-4-37)式],将这些偏导数用 α 、 β 及 C_p 或有关的偏导数 $(\partial V/\partial T)_p$ 、 $(\partial V/\partial p)_T$ 及 $(\partial H/\partial T)_p$ 来表示。这样的关系式,才是具有实际意义而又能用实验测定的热力学关系式。

基于上述考虑,表2-5列出24个常用的热力学关系式,其中包括恒压、恒容、恒温及绝热四个过程各六个关系式,并且都是以 T 或 p 作自变数。例如,我们需要知道在恒压下内能随温度变化,即 $(\partial U/\partial T)_p$,这时, $Z=U$, $X=T$, $Y=p$,从表中第三列得到:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_p - \alpha p V$$

表2-5 常用的热力学关系式

过程	Y	X	Z	$(\partial Z/\partial X)_Y$	过程	Y	X	Z	$(\partial Z/\partial X)_Y$
恒压	p	T	V	αV	恒容	V	T	p	α/β
	p	T	S	C_p/T		V	T	S	$C_p/T - \alpha^2 V/\beta$
	p	T	U	$C_p - \alpha p V$		V	T	U	$C_p - \alpha^2 V T/\beta$
	p	T	H	C_p		V	T	H	$C_p - \alpha^2 V T/\beta + \alpha V/\beta$
	p	T	F	$-\alpha p V - S$		V	T	F	$-S$
	p	T	G	$-S$		V	T	G	$\alpha V/\beta - S$
恒温	T	p	V	$-\beta V$	绝热	S	T	p	$C_p/\alpha V T$
	T	p	S	$-\alpha V$		S	T	V	$-\beta C_p/\alpha T + \alpha V$
	T	p	U	$\beta p V - \alpha V T$		S	T	U	$\beta P C_p/\alpha T - \alpha p V$
	T	p	H	$V - \alpha V T$		S	T	H	$C_p/\alpha T$
	T	p	F	$\beta p V$		S	T	F	$\beta P C_p/\alpha T - \alpha p V - S$
	T	p	G	V		S	T	G	$C_p/\alpha T - S$

注: $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$; $\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$; $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ 。

又例如,我们需要知道恒温条件下自由能随压力的变化,即 $(\partial F/\partial p)_T$,这时, $Z=F$, $X=p$, $Y=T$,从表中第十列得到:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_T = \beta p V$$

顺便指出,表 2-5 中热力学关系式 $(\partial Z/\partial X)_Y$ 中, Y 代表过程,自变数 X 是强度性质 T 及 p ,而函数 Z 中,除个别有 p 外,都是广度性质 V, S, U, H, F 及 G 。

在下面两小节,举例说明热力学关系式的推导和应用。

2-4.2.1 热弹效应

所谓热弹效应,是求弹性应力引起的液体或固体温度变化的效应,即求 $(\partial T/\partial \sigma)$ 。由于这种过程的热效应不易传递(例如空气不易传热),所以将它作为绝热过程来处理,即求:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \sigma} \right)_s = ?$$

由于压强和应力 σ 有关,我们先求 $(\partial T/\partial p)_s$ 。

从表 2-5,我们查出:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_s = \frac{C_p}{\alpha VT} \quad (2-4-41)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = \frac{\alpha VT}{C_p} \quad (2-4-42)$$

由于上式等号右边各项均为正值,因此,在绝热条件下,外压强使体系的温度升高。在单向拉伸应力作用下,由于拉伸应力的方向与压强的方向相反,而线膨胀系数 α_l 只有体膨胀系数的 1/3,故:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \sigma} \right)_s = - \frac{VT\alpha}{3C_p} = - \frac{VT\alpha_l}{C_p}$$

这便是我们要计算的热弹效应。

在下面,示例地说明如何从基本关系式直接导出上式。应用 (2-4-36) 式及 (2-4-34) 式数学转换式得到:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \sigma} \right)_s = - \left(\frac{\partial S}{\partial \sigma} \right)_T / \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_\sigma \quad (2-4-43)$$

应用麦克斯韦第四关系式[(2-4-32)式],并注意到 σ 与 p 符号相反:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \sigma} \right)_T = A_0 \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_\sigma \quad (A_0 \text{ 为试样的横截面积})$$

α_l 的定义:
$$\alpha_l \equiv \frac{1}{l_0} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_\sigma$$

则:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \sigma} \right)_T = \alpha_l l_0 A_0 \quad (2-4-44)$$

若拉伸试样的横截面积为 A_0 , 密度为 ρ , 比热容为 c_σ , 则热效应为:

$$\delta Q = A_0 l_0 \rho c_\sigma dT$$

则:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_\sigma = \frac{1}{T} A_0 l_0 \rho c_\sigma \quad (2-4-45)$$

将(2-4-45)式及(2-4-44)式代入(2-4-43)式:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \sigma} \right)_S = - \frac{T \alpha_l}{\rho c_\sigma} \quad (2-4-46)$$

式中, ρc_σ 是单位体积的热容, 而恒应力下热容与恒压强下热容相同, 故 $\rho c_\sigma = C_p/V$, 因此(2-4-46)式与(2-4-42)式是一致的。

应该指出, 热弹效应只适用于拉伸应力在弹性范围内: 拉伸的弹性应力使体系的温度下降, 应力愈大、温度愈高, 则温度下降愈多。关于纯铁和纯镍的实验结果^[4]证明了(2-4-46)式, 降温在 $0.1 \sim 0.3^\circ\text{C}$ 范围内。

当拉伸试验进入塑性范围, 则试样发生了不可逆过程变化。此时, 试样变热。这是由于拉伸机(环境)对试样(体系)做了大量的功, 这种功使试样的内能增加, 温度升高。塑性变形后的试样, 温度较环境为高, 又将缓慢地散热到环境, 但试样内部发生了不可逆的组织结构变化, 虽然温度回到始态, 但内能却升高了。

(2-4-42)式也可用于计算压强导致温度的升高:

$$\Delta T = \frac{\alpha V T}{C_p} \Delta p \quad (2-4-47)$$

例如, 求绝热过程中, 作用于 0°C 的 1mol 水银的压强从 0.1MPa 增至 100MPa 时的温度变化, 将数值代入, $\alpha = 1.78 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$,

$V = 14.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $T = 273 \text{ K}$, $C_p = 28.0 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, $\Delta P = (100 - 0.1) \text{ MPa}$, 得到 $\Delta T = 2.58^\circ \text{C}$ 。

2-4.2.2 两个 TdS 方程

因为:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

都乘以 T :

$$TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp$$

$$= C_p dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp$$

$$TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

$$= C_V dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dV$$

将麦克斯韦关系式[(2-4-32)式及(2-4-31)式]分别代入上两式:

$$TdS = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \quad (2-4-48)$$

$$TdS = C_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV \quad (2-4-49)$$

这两个 TdS 方程为我们研究热效应问题提供了极为方便的热力学关系式, 因为等式的左边便是可逆过程的热效应 ($TdS = \delta Q_r$), 而等式的右边又包含最常用的自变量 dT 及 dV 或 dT 及 dp , 并又有含有热容 C_V 或 C_p , 在恒压、恒容、恒温或绝热过程中, 都有一项为零, 简化了关系。在这里我们考虑化学体系的膨胀功得到这两个 TdS 方程, 在其他体系当有其他功时, 我们用强度性质 X 及广度性质分别代替 $-p$ 及 V , 可以得到类似的 TdS 方程。在下面, 示例地说明这些 TdS 方程的应用。

首先,应用这两个 TdS 方程式求 $C_p - C_v$ 。

上两式相减,并考虑恒容过程:

$$(C_p - C_v)dT = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

除以 dT :

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \\ &= - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 / \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{\alpha^2 VT}{\beta} \end{aligned} \quad (2-4-50)$$

上式适用于任何物质的体系,对于理想气体,利用状态方程 $pV = nRT$,则:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 &= \left| \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{nRT}{p} \right) \right|_p^2 = \frac{n^2 R^2}{p^2} \\ \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T &= \left| \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{nRT}{p} \right) \right|_T = - \frac{nRT}{p^2} \end{aligned}$$

故:

$$C_p - C_v = (-T) \left(\frac{n^2 R^2}{p^2} \right) \left(- \frac{p^2}{nRT} \right) = nR \quad (2-4-51)$$

在 2-4.3.1 热磁效应及 2-4.3.2 电化热效应中,还要应用这种 TdS 关系式。

2-4.3 广义的焓和自由焓

在以前的关系中,功项 dW 只考虑 $p dV$ 。若考虑表 2-1 所示的各种类型的功,我们可以得到广义的焓和自由焓。以可变形及可磁化的磁性固体为例,当压强 p 、拉伸力 F 及磁场强度 H 同时作用于体积为 V 、长度为 l 及磁矩为 J 的固体时,则功项为:

$$\delta W = - p dV + F dl + H dJ$$

应用第一定律和第二定律,得到

$$dU - TdS - (-pdV + Fdl + HdJ) \leq 0$$

若 T 、 p 、 F 及 H 恒定,则:

$$d(U - TS + pV - Fl - HJ) \leq 0$$

式中,“ $<$ ”表示不可逆过程,“ $=$ ”表示可逆过程。同样,我们可以定义 G 及 H 为:

$$G \equiv U - TS + pV - Fl - HJ \quad (2-4-52)$$

$$H \equiv G + TS \equiv U + pV - Fl - HJ \quad (2-4-53)$$

故广义的 G 及 H 可以分别定义为:

$$G \equiv U - TS - \sum XY \quad (2-4-54)$$

$$H \equiv U - \sum XY \quad (2-4-55)$$

式中, Y 及 X 分别为强度性质和广度性质(见表 2-4), Y 为 $-p$ 、 F 、 H 、 ϵ 及 γ ,而 X 为 V 、 l 、 J 、 Z 及 A 。

应用 2-4.2 所讨论的方法和数学公式,我们同样可以得到许多热力学关系式。例如:

$$U = f(p, T, F, H) \quad (2-4-56)$$

则:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right) dp + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) dT + \left(\frac{\partial U}{\partial F} \right) dF + \left(\frac{\partial U}{\partial H} \right) dH \quad (2-4-57)$$

为了简便,上式中各个偏导数括号外右下角小字母均省去,实际上, $(\partial U / \partial p)$ 隐含着除 p 以外的自变数均保持不变的意义的意义。应用第一定律:

$$\delta Q = dU + pdV - Fdl - HdJ \quad (2-4-58)$$

则恒压、恒拉伸力、恒磁场下热容为:

$$\begin{aligned} C_{p,F,H} &= \left(\frac{\delta Q}{\delta T} \right)_{p,F,H} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) \\ &\quad - F \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right) - H \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right) \end{aligned} \quad (2-4-59)$$

将(2-4-53)式代入:

$$C_{p,F,H} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{p,F,H} \quad (2-4-60)$$

2-4.3.1 热磁效应

正如对于化学体系我们考虑 p 及 V 一样,对于磁性物体我们考虑 H 及 J ,我们用 H 代 $-p$,用 J 代 V ,类似(2-4-48)式及(2-4-49)式同样也可以得到两个 TdS 方程:

$$TdS = C_J dT - T \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_J dJ \quad (2-4-61)$$

$$TdS = C_H dT + T \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_H dH \quad (2-4-62)$$

利用第二个 TdS 方程,我们可以计算恒温过程中磁场变化引起的热效应。由于是恒温,则 $dT=0$, (2-4-62)式简化为:

$$TdS = T \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_H dH$$

故:

$$Q = T \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_H dH \quad (2-4-63)$$

由于磁矩 J 随温度的升高而下降,则 $(\partial J / \partial T)_H$ 为负,故磁场强度增加时(即 $H_f > H_i$),体系放热;反之,则体系吸热。

利用第二个 TdS 方程,也可以计算绝热过程中磁场变化引起的温度变化。由于是绝热过程,则 $TdS=0$, (2-4-62)式简化为:

$$0 = C_H dT + T \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_H dH$$

若温度变化不大,而 C_H 又不随 H 变化,则:

$$\Delta T = - \frac{T}{C_H} \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_H dH \quad (2-4-64)$$

由于 $(\partial J / \partial T)_H$ 为负,故绝热退磁时($H_f < H_i$)体系的温度下降,这是产生超低温的一种方法。利用液氮的绝热迅速蒸发,可使顺磁物

质的温度冷至约 10K, 然后借助于这种热磁效应, 可使温度进一步下降至约 0.01K。

应用(2-4-64)式也可测定 C_H : 在实验室可以分别测定 ΔT 及 $(\partial J/\partial T)_H$, 然后代入(2-4-64)式求 C_H 。实验结果指出, $C_H \approx C_p$ 。

2-4.3.2 可逆电池——电化热效应

用电量 Z 代 V 、电位差 ϵ 代 $-p$, 类似(2-4-49)式我们得到如下的可逆电池的第二 TdS 方程:

$$TdS = C_Z dT - T \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial T} \right)_Z dZ \quad (2-4-65)$$

对于可逆电池, ϵ 只是温度的函数, 故:

$$TdS = C_Z dT - T \left(\frac{d\epsilon}{dT} \right) dZ$$

恒温下:
$$Q = -T \frac{d\epsilon}{dT} (Z_f - Z_i)$$

若 ϵ 不随 Z 变化, 则体系所做的功 W (见表 2-2) 为:

$$W = \epsilon(Z_f - Z_i)$$

若 jF 从正极迁移到负极, 则:

$$Z_f - Z_i = -jF$$

式中, F 为法拉第常数 = 96 500C; j 为原子价。因此:

$$Q = jFT \frac{d\epsilon}{dT}$$

$$W = -jF\epsilon \quad (2-4-66)$$

代入第一定律得到:

$$\Delta U = U_f - U_i = -jF \left(\epsilon - T \frac{d\epsilon}{dT} \right) \quad (2-4-67)$$

由于:
$$H \equiv U + pV$$

则：
$$dH = dU + p dV + V dp$$

在恒压下，若忽略体积变化，则 $dH = dU$ ，代入(2-4-67)式：

$$\Delta H = H_f - H_i = -jF \left(\epsilon - T \frac{d\epsilon}{dT} \right) \quad (2-4-68)$$

上式是电化学方法测定化学反应热的根据，这个方法用温度计及电位计分别测定 T 及 ϵ ，精度较其他方法(例如量热法)为高。表 2-6 示出一些结果。

表 2-6 电化学法及量热法测定化学反应热的比较

化 学 反 应	T	j	ϵ	$d\epsilon/dT$ (V/K)	ΔH (J/mol)	
					电化学法	量热法
$\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \longrightarrow \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$	273	2	1.093 4	-0.000 453 3	-234 782	-231 056
$\text{Zn} + 2\text{AgCl} \longrightarrow 2\text{Ag} + \text{ZnCl}_2$	273	2	1.017 1	-0.000 210 3	-207 365	-205 439
$\text{Cd} + 2\text{AgCl} \longrightarrow 2\text{Ag} + \text{CdCl}_2$	298	2	0.675 3	-0.000 65	-167 750	-165 465
$\text{Pb} + 2\text{AgI} \longrightarrow 2\text{Ag} + \text{PbI}_2$	298	2	0.213 5	-0.000 173	-51 192	-51 067
$\text{Ag} + \frac{1}{2}\text{Hg}_2\text{Cl}_2 \longrightarrow \text{Hg} + \text{AgCl}$	298	1	0.045 5	+0.000 338	+5 442	+3 767
$\text{Pb} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 \longrightarrow 2\text{Hg} + \text{PbCl}_2$	298	2	0.535 6	+0.000 145	-95 855	-97 948
$\text{Pb} + 2\text{AgCl} \longrightarrow 2\text{Ag} + \text{PbCl}_2$	298	2	0.490 0	-0.000 186	-105 064	-104 226

注：1. 本表引自文献[5]p265。

2. 表中化学反应热数据由所引文献中的数据(单位：cal/mol)按 1cal = 4.185 8J 换算而得。

应该指出，(2-4-66)式的非膨胀功在可逆过程条件下等于 ΔG ，这是测定 ΔG 的一种方法：

$$\Delta G = -jF\epsilon \quad (2-4-69)$$

2-5 体系的稳定性

图 1-8 形象地示出在重力场的作用下,力学体系有稳定平衡、亚稳定平衡和不稳定态;在热力学体系中,也有类似情况。

先分析粒子数固定的单组元绝热体系, V 及 S 恒定,采用 (2-4-18) 式的平衡判据:

$$(dU)_{V,S}=0$$

$$(d^2U)_{V,S}>0$$

体系偏离平衡态时,其内能的变化 ΔU 可以展开:

$$\begin{aligned}\Delta U &= U - U_0 = \delta U + \delta^2 U + \dots \\ &= \frac{\partial U}{\partial S} \delta S + \frac{\partial U}{\partial V} \delta V + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (\delta S)^2 + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} (\delta V)^2 \right. \\ &\quad \left. + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} (\delta S)(\delta V) + \dots \right] \quad (2-5-1)\end{aligned}$$

式中, δU 和 $\delta^2 U$ 分别为 ΔU 中关于 δS 和 δV 的一级项和二级项。由:

$$\delta U = \frac{\partial U}{\partial S} \delta S + \frac{\partial U}{\partial V} \delta V = 0$$

可以导出平衡条件:

$$(T - T_0) \delta S - (p - p_0) \delta V = 0 \quad (2-5-2)$$

这表示体系与环境处于热平衡和力平衡。体系偏离稳定的平衡态时,均使内能升高,由 (2-5-1) 式

$$\delta^2 U = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} (\delta S)^2 + \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} (\delta V)^2 + 2 \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} (\delta S)(\delta V) \right] > 0 \quad (2-5-3)$$

δS 用起来不方便,利用下述变换,用 δT 和 δV 表示 δS :

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = U_S(S, V) \quad (2-5-4)$$

上式为了书写简便,令 $U_S = \frac{\partial U}{\partial S}$; 以后类推,采用:

$$U_V = \frac{\partial U}{\partial V}, \quad U_{SS} = \frac{\partial^2 U}{\partial S^2}, \quad U_{SV} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \text{ 等}$$

对(5-2-4)式求微分:

$$\delta T = U_{SS} \delta S + U_{SV} \delta V$$

故:
$$\delta S = \frac{1}{U_{SS}} (\delta T - U_{SV} \delta V)$$

代入(5-2-3)式,得:

$$\delta^2 U = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{U_{SS}} (\delta T)^2 + \left(U_{VV} - \frac{U_{SV}^2}{U_{SS}} \right) (\delta V)^2 \right] > 0 \quad (2-5-5)$$

式中:
$$U_{SS} = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = \frac{T}{c_V} \quad (2-5-6)$$

利用热力学关系式,可以证明:

$$\left(U_{VV} - \frac{U_{SV}^2}{U_{SS}} \right) = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T = F_{VV} \quad (2-5-7)$$

根据等温压缩系数 β 的定义(见表 2-5 注):

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (2-5-8)$$

故
$$F_{VV} = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{V\beta} \quad (2-5-9)$$

把(2-5-6)式、(2-5-7)式及(2-5-9)式代入(2-5-5)式:

$$\delta^2 U = \frac{1}{2} \left[\frac{c_V}{T} (\delta T)^2 + \frac{1}{V\beta} (\delta V)^2 \right] > 0 \quad (2-5-10)$$

上式的 δT 及 δV 为相互独立的变量,由于 $(\delta T)^2$ 、 $(\delta V)^2$ 、 T 和 V 均恒为正,上式成立的条件为:

$$c_V > 0 \text{ 和 } \beta > 0 \quad (2-5-11)$$

式中,等容比热容 $c_V > 0$,叫作热稳定条件;这表明,对一个均匀的稳定体系,受热后应该升温,以达到和环境的热平衡。反之,如果 $c_V < 0$,则体系受热反而降温,与体系的温差越来越大,这样就违背

了热力学第零定律(见 2-1), 这种状态不能稳定存在。上式的 $\beta > 0$, 叫作力稳定条件。从(5-2-8)式可知, 如 $\beta > 0$, 则应有 $(\partial V / \partial p)_T < 0$, 即稳定体系在恒温时增压, 体积应当减小。反之, 如 $\beta < 0$, 即 $(\partial V / \partial p)_T > 0$; 当某种涨落使环境压强略低于体系压强, 则体系的压强增加($\delta p > 0$), 体系的体积膨胀($\delta V > 0$), 这种不断膨胀, 将至远离平衡, 体系是不稳定的。

可见, (2-5-11)式中任何一个条件不满足时, 体系的热力学稳定性将被破坏, 相应的状态不能存在。体系必须改变自身的结构, 从均匀的结构变为非均匀结构。体系分为若干部分, 每一部分均满足(2-5-11)式的条件。如每一这种分离的部分叫作“相”, 这种分离叫作“相变”。

例如, 1mol 的范德瓦尔斯气体的状态方程[(2-1-18)式]是:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (2-5-12)$$

在 $p-V$ 平面上, 上式的等温线如图 2-15 所示。当 $T > T_c$ (T_c 为临界温度), 曲线 1 类似于理想气体的等温双曲线; 这时, $(\partial V / \partial p)_T < 0$, 满足 $\beta > 0$ 的条件, 状态是稳定的。当 $T < T_c$, 例如曲线 2, 则出现一极小值 M' 和一极大值 N' , 在 M' 点与 N' 点之间, $(\partial V / \partial p)_T > 0$, 不满足 $\beta > 0$ 的稳定性条件, 状态是不稳定的。温度升高, 则极小值点与极大值点逐渐靠近; 这两点合并时(图 2-15 中的 c 点)的温度便是 T_c 。展开(2-5-12)式, 它是 V^3 型方程式, V 有三个根; 当 p 及 T 适当时, V 有三个实根, 如图 2-15 中曲线 3 所示, V_1 、 V_2 及 V_3 。关于自由焓 G 的计算结果表明, 温度低于 T_c 时, 降低 p :

- (1) 对应于 V_1 的 G 值最小, 液相稳定。
- (2) 随后, V_1 及 V_3 的 G 值相等, 液、气相并存。
- (3) p 再降低, 则对应于 V_3 的 G 值最小, 气相稳定。

(4) 在所有情况下, V_2 的 G 值都大于 V_1 或 V_3 的 G 值, 它是不稳定的, 因为它的 $\beta < 0$ 。

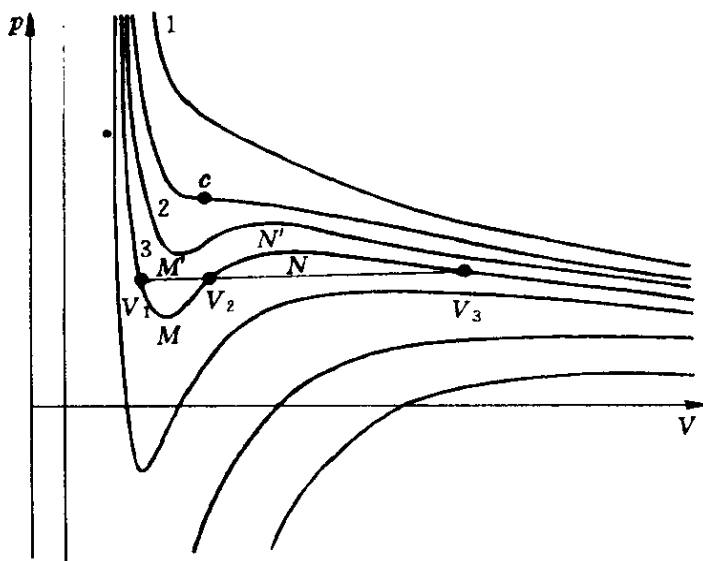


图 2-15 范德瓦尔斯等温曲线 [6]p184

当体系含有多种组元时, 内能函数引入新的变量, 即各组元的浓度:

$$U = U(S, V, x_i) \quad (2-5-13)$$

式中, x_i 为 i 组元的摩尔分数 ($i = 1, 2, \dots, k$)。这时, 可以证明, (2-5-10) 转变为:

$$\begin{aligned} \delta^2 U &= \frac{1}{2} \left[\frac{c_V}{T} (\delta T)^2 + \frac{1}{V\beta} (\delta V)^2 + \sum_{i,j} \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\partial U}{\partial x_i} \right) \delta x_i \delta x_j \right] \\ &= \frac{1}{2} \left[\frac{c_V}{T} (\delta T)^2 + \frac{1}{V\beta} (\delta V)^2 + \sum_{i,j} \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \delta x_i \delta x_j \right] > 0 \end{aligned} \quad (2-5-14)$$

式中, μ_i 为 i 组元的化学位, 见 2-6.1 中 (2-6-9) 式。这时, 体系是否稳定, 多了一个约束条件:

$$\sum_{i,j} \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \delta x_i \delta x_j > 0 \quad (2-5-15)$$

对于二元系, $i = 1, 2, \delta x_1 = -\delta x_2$, 上式变为:

$$\sum_{i,j}^2 \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} \delta x_i \delta x_j = 2 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} - \frac{\partial \mu_2}{\partial x_1} \right) (\delta x_1)^2 = 2 \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x_1^2} \right) (\delta x_1)^2 > 0 \quad (2-5-16)$$

即要求 $(\partial^2 G / \partial x_1^2) > 0$, [关于自由焓 G 与化学位 μ_i 的关系, 见 2-6.1 中 (2-6-9) 式] 如果二元合金不满足这个稳定性条件, 例如某些二元合金从高温的单相区淬火到化学自发分解区 ($\alpha_1 + \alpha_2$), 区内 $(d^2 G / d^2 x) < 0$, 体系对成分涨落是不稳定的, 自发分解 (spinodal decomposition) 为 $\alpha_1 + \alpha_2$ 。

2-6 化学热力学

化学热力学是讨论体系的化学性质改变时的热力学问题。体系的化学性质的改变是由于体系发生了化学变化, 因此化学热力学也是研究体系化学变化过程的热力学问题。

研究材料的结构, 不仅涉及到材料的物理变化, 也涉及到材料的化学变化。例如, 材料结构的形成和转变以及有关的工艺过程 (冶炼、热处理等), 便涉及到一系列的物理和化学变化。

分析化学热力学问题时, 将会遇到两个新的概念, 一个是成分, 另一个是相。

表示化学体系的成分的方法很多, 在化学热力学中, 最常用的是摩尔数及摩尔分数。若体系含有 k 个组元, 我们将这个体系叫作 k 元系; 若这些组元的摩尔数分别是 $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots, n_k$, 而体系的总摩尔数为 N , 则:

$$N = n_1 + n_2 + \dots + n_i + \dots + n_k = \sum_{i=1}^k n_i \quad (2-6-1)$$

摩尔分数用 x 表示, 第 i 个组元的摩尔分数 x_i 为:

$$x_i = \frac{n_i}{N} = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (2-6-2)$$

合并上列公式：

$$x_1 + x_2 + \cdots + x_i + \cdots + x_k = \sum_{i=1}^k x_i = 1 \quad (2-6-3)$$

对于单元系($k=1$, 即纯物质), 由于体系的总摩尔数 N 是已知的, 因而没有增加新的变数; 对于三元系($k=3$), 虽然需要知道 n_1, n_2 及 n_3 (或 x_1, x_2 及 x_3) 三个新的变数, 但是由于存在(2-6-1)式或(2-6-3)式, 只增加了两个新的独立变数; 同理, 对于 k 元系, 体系只增加了($k-1$)个新的独立变数。

很明显, n_i (或 x_i) 是表示组元的量, 它同体积一样, 是广度性质, 从表 2-1 可以看出, 广度性质(例如 V, l, A, Z, J)和对应的强度性质(例如 $p, F, \gamma, \epsilon, H$)的乘积的量纲是能量, 因而广度性质 n_i 和一个对应的强度性质相乘, 也会得到量纲为能量的乘积, 这个强度性质便是 2-6.1 即将讨论的化学位 μ_i 。

上面讨论的只是单相系, 即体系只含一个相。相是体系的一部分, 在宏观尺度内, 它的成分是均匀的, 并且与其他部分之间, 具有分界面。例如, 饱和氯化钠水溶液(A 相)与固态氯化钠晶体(B 相)组成的体系含有 A 相和 B 相。又如含有 0.4% C 的钢, 在退火状态, 有含碳的铁基固溶体和 Fe_3C 两个相。每一个相都有它的成分 n_i^s , 这个成分也有化学位 μ_i^s , 在 2-6.2 将讨论多相平衡问题。

2-6.1 化 学 位

人们惯于用“位”或“势”的概念来描述能量或物质的流动。例如, 在力学现象中, 水从高处向低处流, 这是前者的位置较高, 可以说这两个状态具有不同的“重力位”或“重力势”; 在电学现象中, 电从高“电位”处向低“电位”处流动; 在热学现象中, 热从高温处向低温处流动, 因而温度表述了“热势”的高低; 在热力学现象中, 我们曾证明过(2-4.1), 恒温恒容及恒温恒压的自发过程分别是等容位 F 及等压位 G 的下降。

讨论物质迁移的热力学体系时,人们引入了化学位或化学势的概念。这种迁移包括敞开体系中体系与环境之间的物质迁移,也包括隔绝体系及关闭体系内部的物质迁移。在人们接触到的自然现象中,物质“经常”是(但并不“都”是)从高浓度向低浓度处流动,因而讨论物质迁移的扩散现象时,一般用浓度梯度来描述扩散的方向和速度。具有普遍意义的热力学处理,则从能量观点引入化学位;用化学位的差异,不仅能说明正常扩散现象,还能说明物质从低浓度向高浓度处流动的“上坡扩散”现象。

以自由焓 G 为例来说明化学位的含义。 G 为广度性质,其值与体系的总量有关,而总量又是各组分的量的总和[(2-6-1)式]。此外,当体系的总量固定时, G 为恒温等压位;当 T 及 p 改变时, G 也会随着变化。基于这方面考虑,若所研究的是一个含 k 个组元、单相的均匀体系,则:

$$G = f(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k) \quad (2-6-4)$$

因此:

$$\begin{aligned} dG = & \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \Sigma n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \Sigma n_i} dp \\ & + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, \Sigma n_j} dn_i \end{aligned} \quad (2-6-5)$$

式中,等式右边前两项括号外右下角的 Σn_i , 表示所有组元摩尔数不变的情况;而第三项括号外右下角的 Σn_j 表示除第 i 组元外,其他各组元的摩尔数都不变的情况。当组元成分和体系总量都保持不变时,可以引用(2-4-25)式得到:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \Sigma n_i} = -S \quad (2-6-6)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \Sigma n_i} = V \quad (2-6-7)$$

(2-6-5)式中 $\left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, \Sigma n_j}$ 表示恒温恒压下,在除 i 组元外其他

组元的摩尔数都不变的情况下, 增加微量 i 组元 dn_i 所引起的 G 变化 dG , 按照导数的定义:

$$\frac{dG}{dn_i} = \lim_{\Delta n_i \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta G}{\Delta n_i} \right), \quad n_i + \Delta n_i \approx n_i$$

因此, 加入 Δn_i 后, 体系的成分几乎没有改变。此外, 这个偏导数 (也叫作 i 组元的偏摩尔焓, 用 G_i 表示) 只随成分而变, 与体系的总量无关, 故是强度性质, 我们将它叫作 i 组元的化学位 μ_i , 因为它是化学成分的改变所引起的恒温等压位的变化:

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, \Sigma n_j} \quad (2-6-8)$$

由于 U 、 H 、 F 同 G 一样, 都是表示体系能量的广度性质, 类似上面的推导, 可以得到:

$$\begin{aligned} \mu_i &\equiv \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, \Sigma n_j} \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, \Sigma n_j} \\ &\equiv \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, \Sigma n_j} \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, \Sigma n_j} \end{aligned} \quad (2-6-9)$$

将(2-6-6)式至(2-6-8)式代入(2-6-5)式得到:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (2-6-10)$$

同理:

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i \quad (2-6-11)$$

$$dH = TdS - Vdp + \sum \mu_i dn_i \quad (2-6-12)$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i \quad (2-6-13)$$

现在我们来求这些热力学性质的积分关系式。先考虑(2-6-11)式, 在恒温、恒压及化学位恒定的条件下, 对于(2-6-11)式积分得到:

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V + \sum \mu_i \Delta n_i$$

设原来的内能、熵、体积及摩尔数分别为 U 、 S 、 V 及 n_i , 由于它们都是广度性质, 则体系扩大 λ 倍后, 它们分别是 λU 、 λS 、 λV 及 λn_i , 因此: $\Delta U = (\lambda - 1)U$, $\Delta S = (\lambda - 1)S$, $\Delta V = (\lambda - 1)V$, $\Delta n_i = (\lambda - 1)n_i$,

代入上式,并消去 $(\lambda-1)$,得到:

$$U=TS-pV+\sum\mu_in_i \quad (2-6-14)$$

应用 H 、 F 及 G 的定义及上式:

$$H=TS+\sum\mu_in_i \quad (2-6-15)$$

$$F=-pV+\sum\mu_in_i \quad (2-6-16)$$

$$G=\sum\mu_in_i \quad (2-6-17)$$

上面四个式子便是热力学性质的积分关系式。

现在以(2-6-17)式及(2-6-10)式为例,说明这些关系式的一些应用。

(1) 化学位的意义:

对于单元系来说,(2-6-17)式为 $\mu_i=G/n_i$,即纯组元的化学位为 1mol 这个物质的自由焓,是 1mol 物质的恒温等压位,只随温度及压力而变。这便是有时将 G 叫作热力学势的原因。

对于多元系来说,则从(2-6-17)式可以看出,每个组元的化学位与其摩尔数相乘,则乘积的和便是体系的自由焓。因此,体系的自由焓 G 不仅随温度和压力而变,也随体系的成分而变。

(2) 强度性质之间的关系:

从(2-6-17)式得到:

$$dG=\sum n_id\mu_i+\sum\mu_idn_i$$

而(2-6-10)式为:

$$dG=-SdT+Vdp+\sum\mu_idn_i$$

对比上列公式:

$$\sum n_id\mu_i+SdT-Vdp=0 \quad (2-6-18)$$

上式表明了强度性质(p 、 T 及 μ_i)之间的关系,在有些文献中也叫作吉布斯-杜亥姆(Gibbs-Duhem)公式。在 k 元系中,除 T 及 p 之外,还有 k 个化学位,共有 $k+2$ 个强度性质;由于上式的存在,在这些 $k+2$ 个强度变数中,只有 $k+1$ 个是独立的。这正如由于(2-5-1)式的存在,使 k 元系中独立的成分变数中只有 $k-1$ 个是独立变数一样。

(3) 求化学位的方法:

现在以二元系为例,说明从自由焓-成分曲线求化学位的方法。若是二元混合物,则这种混合物的各种广度性质(包括 G)应该是简单的加和,即:

$$G = n_1 G_1 + n_2 G_2$$

式中, G_1 及 G_2 分别为1mol纯组元1及纯组元2的自由焓。若体系共有1mol,则上式是:

$$G = x_1 G_1 + x_2 G_2$$

这个关系便是图2-16中虚线 KN 。若组元之间有交互作用,则这种二元体系的 G 如图中实线 KAN 所示。从(2-6-17)式得到:

$$G = x_1 \mu_1 + x_2 \mu_2 = x_1 \bar{G}_1 + x_2 \bar{G}_2 \quad (2-6-19)$$

式中, \bar{G}_i 是 i 组元的偏摩尔自由焓,即化学位。由于体系共有1mol,故用 x_i 代 n_i ,以下同。

微分:

$$dG = x_1 d\bar{G}_1 + \bar{G}_1 dx_1 + x_2 d\bar{G}_2 + \bar{G}_2 dx_2 \quad (2-6-20)$$

在恒温恒压条件下,则(2-6-18)式简化为:

$$\sum n_i d\mu_i = x_1 d\bar{G}_1 + x_2 d\bar{G}_2 = 0 \quad (2-6-21)$$

合并上列公式:

$$dG = \bar{G}_1 dx_1 + \bar{G}_2 dx_2$$

乘以 x_1/dx_2 ,并利用 $dx_1 = -dx_2$ (因为 $x_1 + x_2 = 1$),得到:

$$x_1 \frac{dG}{dx_2} = -\bar{G}_1 x_1 + \bar{G}_2 x_1$$

而:

$$G = \bar{G}_1 x_1 + \bar{G}_2 x_2$$

两式相加:

$$\bar{G}_2 = G + x_1 \frac{dG}{dx_2} = G + (1 - x_2) \frac{dG}{dx_2} \quad (2-6-22)$$

同理:

$$\bar{G}_1 = G + (1 - x_1) \frac{dG}{dx_1}$$

对于多元系,我们同样可以获得:

$$\bar{G}_1 = G + (1 - x_1) \left(\frac{\partial G}{\partial x_1} \right)_{x_2, x_3, \dots} \quad (2-6-23)$$

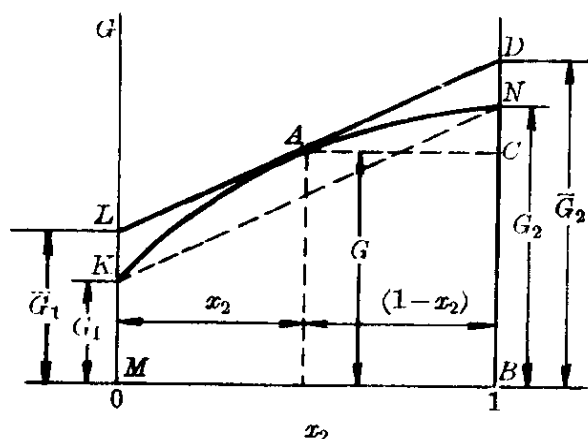


图 2-16 切线法求化学位 ($\mu = \bar{G}$)

因此,只要知道 $G-x$ 曲线 (例如如图 2-16 中 KAN), 我们可以求出任何成分 x_2 的 dG/dx_2 , 代入 (2-6-22) 式, 便可计算出对应于这个成分的 \bar{G}_2 。由于曲线上各点的斜率不一样, 所以 \bar{G}_2 值也不相同; 只有组元之间没有交互作用, $G-x$ 曲线如图中虚线

KN 所示时, 各种成分的 \bar{G}_2 值才都等于纯组元的 G_2 值。

用图解法更为简便, 如图 2-16 所示:

$$\bar{G}_2 = G + (1 - x_2) \frac{dG}{dx_2} = BC + CD = BD$$

即从曲线上 A 点 (成分为 x_2) 作切线, 则这根切线与 $x_2=1$ 的截距 BD 便是 \bar{G}_2 ; 同理, 这根切线与 $x_2=0$ 的截距 LM 便是 \bar{G}_1 。

2-6.2 反应方向 and 平衡条件

在 2-4.1 的 (2-4-18) 式至 (2-4-21) 式, 我们得到各种过程的方向和平衡条件, 即:

$$(dU)_{s,v} \leq 0; \quad (dH)_{s,p} \leq 0; \quad (dF)_{T,v} \leq 0; \quad (dG)_{T,p} \leq 0$$

这些条件应用于化学反应和化学平衡时, 只不过是 dU 、 dH 、 dF 及 dG 各项的方程式中都增加了 $\sum \mu_i dn_i$ 一项 [(2-6-10) 式至 (2-6-13) 式], 因此, 对绝热恒容过程 (用 dU 来衡量)、绝热恒压过程 (用 dH 来衡量)、恒温恒容过程 (用 dF 来衡量)、恒温恒压过程 (用 dG 来衡量), 分别合并 (2-4-18) 式及 (2-6-11) 式 (dU); (2-4-19) 式及 (2-6-12) 式 (dH); (2-4-20) 式及 (2-6-13) 式

(dF)、(2-4-21)式及(2-6-10)式(dG),都得到:

$$\sum \mu_i dn_i \leq 0 \quad (2-6-24)$$

式中,“<”表示化学反应的方向;“=”表示化学平衡条件。现在举例说明这个重要关系式的应用。

2-6.2.1 相平衡

首先,分析恒温恒压下 α 相与 β 相平衡的条件。这种两相平衡的实际情况是很多的,例如复相黄铜中 α 黄铜和 β 黄铜的平衡,碳钢中含碳的铁基固溶体和 Fe_3C 的平衡。由于温度及压强是恒定的,因而处于热平衡及力平衡。若 dn_i 摩尔的 i 组元从 α 相迁入 β 相,则 α 相中 i 组元减少 dn_i ,而 β 相中 i 组元增加 dn_i ,代入(2-6-24)式:

$$-\mu_i^\alpha dn_i + \mu_i^\beta dn_i \leq 0$$

即:

$$\mu_i^\alpha \geq \mu_i^\beta$$

若 α 相与 β 相处于化学平衡状态,则:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (2-6-25)$$

若上述的物质迁移能够自发地进行,则:

$$\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta \quad (2-6-26)$$

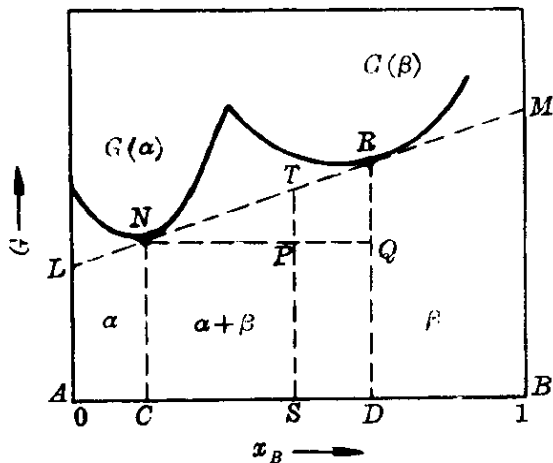
即物质从化学位高的 α 相自发地迁入化学位低的 β 相,这与水从高处自发地向低处流动的现象相似。

上而的 i 代表体系中任一组元,化学平衡(在这里是相平衡,是化学平衡的一种)时,每一组元在共存的各相中的化学位都必须相等,即在 k 元系含有 p 个相的体系中,恒温恒压的化学平衡条件是:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \dots = \mu_1^{(p)} \\ \mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \dots = \mu_2^{(p)} \\ \dots\dots\dots \\ \mu_k^{(1)} = \mu_k^{(2)} = \dots = \mu_k^{(p)} \end{array} \right. \quad (2-6-27)$$

现在我们来分析二元(A和B)系,含有两个相(α 和 β)的恒温

恒压时的相平衡的图解法。如图 2-17 所示, $G(\alpha)$ 及 $G(\beta)$ 分别是恒温恒压下 α 相及 β 相的 G 随成分变化的曲线, 只有这两根曲线的公切线 $LNRM$ 才能满足 (2-6-27) 式的相平衡条件, 因为在用图 2-16 所示的切线作图法求化学位 ($\mu_i = \bar{G}_i$) 时就指出:



$$\mu_A^a = \bar{G}_A^\alpha = AL = \bar{G}_A^\beta = \mu_A^\beta$$

$$\mu_B^\alpha = \bar{G}_B^\alpha = BM = \bar{G}_B^\beta = \mu_B^\beta$$

对应于切点 N 及 R 的成分, 分别是相平衡时 α 相及 β 相的成分。

在复相区 CD 内, 可以证明体系的自由焓沿公切线 NR 变化。成分为 S 的合金, 依据杠杆法则, α 相及 β 相的量分别是

PQ/NQ 及 NP/NQ , 故体系的自由焓为:

$$\begin{aligned}\frac{PQ}{NQ}CN + \frac{NP}{NQ}DR &= \frac{PQ}{NQ}CN + \frac{NP}{NQ}(CN + QR) \\ &= CN + PT = ST\end{aligned}$$

$$= CN + PT = ST$$

为了满足上式, T 点必须位于公切线 NR 上。

2-6.2.2 相律

现在,我们来证明表示相平衡时组元数 k 、相数 p 和自由度 δ 关系的相律。在含有 p 个相的 k 元系中,共有多少个变量?联系这些变量又有多少个平衡方程?若变量的数目为 X ,平衡方程式的数目为 Y ,这便是 Y 个独立方程式来解 X 个变量的数学问题。若 $X=Y$,例如三个联立方程式($Y=3$)求三个变量($X=3$),则变量值为方程组所决定,变量不能自由变化,我们说自由度 δ 等于 0。若 $X>Y$,例如两个联立方程式($Y=2$)求三个变量($X=3$),则是不定方程组,变量可以相对自由地变化,我们定义自由度 δ 为:

$$\delta \equiv X - Y \quad (2-6-28)$$

例如:

$$2x + 3y = 9$$

变量有 x 和 y 两个 ($X=2$), 只有一个方程式 ($Y=1$), 则

$$\delta = 2 - 1 = 1$$

即自由度为 1, 只有一个变量能自由变动, 其他一个便受方程式约束了。在上面方程式中, 若 x 自由地变动为 0, 1, 2, ..., 则 y 受方程式的约束, 必须对应地为 3, 7/3, 5/3, ...。也可以自由变化 y , 但这时 x 却不能自由变化了。总之, 在自由度为 1 时, 只有一个变数可以自由变动; $\delta=2$, 则有两个变数可以自由变动。

在含有 p 个相的 k 元系中, 每一个相有 k 个成分变量 (x_1, x_2, \dots, x_k), p 个相共有 pk 个成分变量, 再加上温度和压力这两个变量, 故:

$$X = pk + 2 \quad (2-6-29)$$

共有两大类方程式将这些变量联系起来: 一类是 $\sum x_i = 1$ [(2-5-3) 式], 每一个相有一个, 共有 p 个; 另一类是平衡方程 [(2-5-27) 式], 每一个组元有 $(p-1)$ 个 ($\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)}, \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(3)}, \dots, \mu_1^{(1)} = \mu_1^{(p)}$), k 个组元共有 $k(p-1)$ 个; 因此:

$$Y = k(p-1) + p \quad (2-6-30)$$

将 (2-5-29) 式及 (2-5-30) 式代入 (2-5-28) 式:

$$\delta = (pk + 2) - [k(p-1) + p]$$

化简:

$$\delta = k - p + 2 \quad (2-6-31)$$

上式便是相律, 它表述了相平衡时组元数 k 、相数 p 和自由度 δ 之间的关系。

现在示例地说明相律的应用。在 Fe-C 二元相图中, 由于压强固定为 0.1MPa, 它是不变的, 因而 (2-6-29) 式中 $X = pk + 1$, 故相律为:

$$\delta = k - p + 1 \quad (2-6-32)$$

这是我们最常用的、压强固定不变的相律。Fe-C 系中共析点有三个相 ($\gamma, \alpha, \text{Fe}_3\text{C}$) 平衡, $p=3, k=2$, 故:

$$\delta = 2 - 3 + 1 = 0$$

自由度为零,即成分和温度都不能变动(0.8%C, 732°C)。在单相奥氏体区, $p=1$, 则:

$$\delta = 2 - 1 + 1 = 2$$

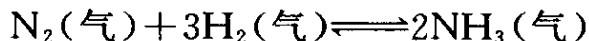
故区内的成分和温度均可自由变动。在复相的液相 $l+\delta$ 区内, $p=2$, 则:

$$\delta = 2 - 2 + 1 = 1$$

故区内只有一个变量可自由变动,若温度自由变动,则成分却随之固定;若成分自由变动,则温度随之固定。这种自由也不是无限的,而是在区内的温度和成分区间变化。

2-6.2.3 化学反应平衡

现在,我们分析一下恒温恒压下化学反应的平衡条件。例如:



若这个化学平衡反应发生微量变化,则这种微量变化必须满足上式的要求。例如,消耗了 dN mol 的 N_2 , 必须同时消耗 $3dN$ mol 的 H_2 , 并产生 $2dN$ mol 的 NH_3 。代入(2-6-24)式的化学平衡条件:

$$(-\mu_{\text{N}_2} - 3\mu_{\text{H}_2} + 2\mu_{\text{NH}_3})dN = 0$$

因为 $dN \neq 0$, 所以得到化学平衡方程:

$$\sum \nu_i \mu_i = 0 \quad (2-6-33)$$

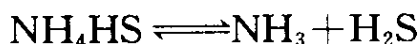
式中, ν_i 为化学反应式中第 i 组元的计量系数,并规定反应物及生成物的 ν_i 值分别为负的及正的,因而这个化学反应式中 ν_{N_2} 、 ν_{H_2} 及 ν_{NH_3} 分别为 -1 , -3 及 $+2$ 。若反应自发地向右进行,则:

$$\sum \nu_i \mu_i < 0 \quad (2-6-34)$$

即: $(2\mu_{\text{NH}_3} - \mu_{\text{N}_2} - 3\mu_{\text{H}_2}) < 0$

或: $(\mu_{\text{N}_2} + 3\mu_{\text{H}_2}) > 2\mu_{\text{NH}_3}$

在化学平衡中,也有类似相平衡的相律。这时(2-6-30)式的方程式数目多了一个(2-6-33)式,若有 r 个独立的化学反应,则多了 r 个限制方程。此外,还有第四类限制方程,例如:



其中: $X_{\text{NH}_3} = X_{\text{H}_2\text{S}}$

多了一个限制方程。又例如, 电离时, 有保持电中性的限制方程。设这类方程有 z 个, 而变数的数目不变, 故化学反应平衡时相律是:

$$\delta = [pk + 2] - [k(p-1) + p + r + z]$$

或: $\delta = (k - r - z) - p + 2$ (2-6-35)

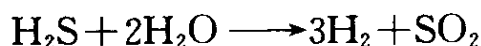
2-6.3 反应进度与反应亲合势

本节讨论化学反应的速率与推动力, 从而引入反应进度 ϵ 及反应亲合势 A , 它们分别是 degree of reaction 及 affinity 的译名。

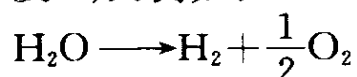
考虑常见的化学反应式:



箭头左面的物质 A 与 B 叫作反应物; 右面的物质叫作反应产物。那些 ν 叫作计量数, 例如:



它的 ν 值依次为 1, 2, 3 及 1; 又例如:



它的 ν 值依次为 1, 0, 1 及 1/2; 2-6.2.3 中化学反应式的 ν 值依次为 1, 3, 2 及 0。设反应开始时, 这四种物质的摩尔数分别是 n_{OA} , n_{OB} , n_{OC} 及 n_{OD} ; 反应进行时, 前两者继续减少, 后两者继续增加, 减少与增加不是任意的, 需用计量数来计算, 设反应完毕时,

$$n_{\text{Af}} = 0$$

则:

$$\left. \begin{aligned} n_{\text{Bf}} &= n_{\text{OB}} - \frac{\nu_{\text{B}}}{\nu_{\text{A}}} n_{\text{OA}} \\ n_{\text{Cf}} &= n_{\text{OC}} + \frac{\nu_{\text{C}}}{\nu_{\text{A}}} n_{\text{OA}} \\ n_{\text{Df}} &= n_{\text{OD}} + \frac{\nu_{\text{D}}}{\nu_{\text{A}}} n_{\text{OA}} \end{aligned} \right\} \quad (2-6-37)$$

上式中第一式为设定的(反应完成的状态),其他三式是限制方程,限制 n_B 、 n_C 及 n_D 的变化。令时间为 t 时 A 的摩尔数为 n_{tA} , ϵ 的定义为:

$$\epsilon \equiv \frac{n_{A(\max)} - n_{tA}}{n_{A(\max)} - n_{A(\min)}} \equiv \frac{n_{OA} - n_{tA}}{n_{OA}} \quad (2-6-38)$$

很明显,开始时, $n_{tA} = n_{OA}$, 故 $\epsilon = 0$; 完毕时, $n_{tA} = n_{Af} = 0$, 故 $\epsilon = 1$ 。反应过程中,时间为 t 时的各物质的摩尔数分别为:

$$n_{tA} = (1 - \epsilon)n_{OA} \quad (2-6-39)$$

$$n_{tB} = n_{OB} - \frac{\nu_B}{\nu_A}(\epsilon n_{OA}) \quad (2-6-40)$$

$$n_{tC} = n_{OC} + \frac{\nu_C}{\nu_A}(\epsilon n_{OA}) \quad (2-6-41)$$

$$n_{tD} = n_{OD} + \frac{\nu_D}{\nu_A}(\epsilon n_{OA}) \quad (2-6-42)$$

对(2-6-38)式至(2-6-42)式求微分,得到各组元的摩尔数变化为:

$$dn_i = \pm \gamma_i d\epsilon$$

$$\frac{dn_i}{dt} = \pm \gamma_i \frac{d\epsilon}{dt} \quad (2-6-43)$$

式中, $i = A, B, C, D$; 反应物 A, B 取负号,因为在反应进行时,它们的摩尔数减少,反应产物 C, D 则取正号; ϵ 在 0 至 +1 之间变化[(2-6-38)式]。 dn_i/dt 用来表征化学反应速率; ϵ 叫作反应进度,化学反应进行的程度,它对时间的导数,在数值上等于反应速率[(2-6-43)式]。

根据(2-6-10)式及(2-6-43)式,对恒温恒压体系,可以由 m 种组元参加的化学反应引起的自由焓变化,考虑各组元的摩尔数变化不是独立的,参考(2-6-33)式,得到

$$dG = \sum_i^m \mu_i dn_i = \sum_i^m \nu_i \mu_i d\epsilon_i$$

定义:
$$\left(\frac{\partial G}{\partial \epsilon} \right)_{T,p} \equiv \sum \mu_i \nu_i \equiv -A \quad (2-6-44)$$

A 称为化学亲和势。平衡时, $(\partial G / \partial \epsilon)_{T,p} = 0$, 因而 $A = 0$ 。当体系偏离平衡态时, 在恒温恒压条件下, 反应过程使自由焓下降, 即:

$$dG = -A d\epsilon < 0 \quad (2-6-45)$$

反应向右进行时, 反应进度 ϵ [(2-6-39)式] 加快, 即 $d\epsilon > 0$, 依据上式, 则必须 $A > 0$ 。反之, 若 $A < 0$, 则 (2-6-36) 式的化学反应向左进行。可见 A 的符号决定了化学反应的方向, 类似于浓度梯度的符号决定了组元扩散的方向, 因而 A 可看作化学反应的推动力。

关于 A 与平衡常数的关系, 将在 2-6.5 讨论。

2-6.4 逸度和活度

现在来分析体系中组元的逸出程度和活泼程度的问题, 即组元的逸度和活度问题。这对于我们分析体系中各种粒子 (例如分子和原子) 的行为是很重要的。

我们先从单元系开始, 讨论非理想状态的逸度和活度, 然后讨论多元系。

2-6.4.1 单元系

从 (2-6-17) 式可以得到单元系的化学位为:

$$\mu = \frac{G}{n} \quad (2-6-46)$$

而 G 的定义为:

$$G \equiv H - TS$$

先计算在 T 及 p 时 n 摩尔理想气体的 H 及 S , 然后代入上列二式, 便可计算理想气体的 μ 。

由于:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \quad (2-6-47)$$

从 C_p 的定义:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T}$$

利用麦克斯韦关系式[(2-4-32)式]及气体方程 $pV = nRT$, 得到:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \frac{nR}{p}$$

将上列两式代入(2-6-37)式, 并积分:

$$S = n \int \frac{C_p dT}{T} - nR \ln p + n\Phi \quad (2-6-48)$$

积分时, 压强的下限为 0.1MPa, 而 Φ 为与温度有关的积分常数。

利用 C_p 的定义, 并积分:

$$H = n \int C_p dT + n\theta \quad (2-6-49)$$

式中, θ 也是一个与温度有关的积分常数。将 S [(2-6-48)式]及 H [(2-6-49)式]代入(2-6-46)式:

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{G}{n} \\ &= \left[\int C_p dT + \theta - T \int \frac{C_p dT}{T} - T\Phi \right] + RT \ln p \end{aligned} \quad (2-6-50)$$

或:

$$\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln p \quad (2-6-51)$$

式中, μ° 叫作标准化学位, 代表(2-6-50)式方括号中的量, 是 $p = 0.1\text{MPa}$ 及 T 时, 1mol 理想气体的自由焓, 因其只与 T 有关, 故用 $\mu^\circ(T)$ 表示。

但是, 一般气体都不是理想的, 并不严格地遵循 $pV = nRT$ 定律, 其状态方程为:

$$pV = nRT[1 + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots] \quad (2-6-52)$$

式中, B 、 C 及 D 都是随气体而异的系数, 是对理想气体状态方程的校正, 这些系数都很小, 当 p 不大时, 一般都不考虑。若应用(2-6-52)式来代替 $pV=nRT$, 则(2-6-51)式为:

$$\mu = \mu^\circ(T) + RT \left(\ln p + Bp + \frac{C}{2}p^2 + \frac{D}{3}p^3 + \cdots \right) \quad (2-6-53)$$

上式应用起来不方便, 可以引入逸度 f 来代替 p :

$$\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln f \quad (2-6-54)$$

而:

$$\ln f = \ln p + Bp + \frac{C}{2}p^2 + \frac{D}{3}p^3 + \cdots \quad (2-6-55)$$

当 p 很小时, 任何气体都很接近于理想气体, 其逸度 f 趋于压强 p , 即:

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{f}{p} = 1 \quad (2-6-56)$$

对于真实气体, 可引入逸度系数 γ :

$$\frac{f}{p} \equiv \gamma \quad (2-6-57)$$

逸度是气体逸出的程度或逸出的趋势, 用来表示气体的化学位; 很明显, 气体的逸出趋势愈大, 则其化学位愈高。理想气体由于其分子之间没有交互作用, 故其逸度等于它的压强, 真实气体的逸度则等于校正后的压强或有效压强, 逸度系数便是校正系数。

现在进一步说明逸度、化学位与自由焓变的关系。考虑 1mol 气体的可逆恒温膨胀过程, 从(2-4-25)式:

$$dG = Vdp$$

若是理想气体, 则 $V = RT/p$, 代入并积分:

$$dG = RT d \ln p \quad (2-6-58)$$

$$\Delta G = RT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (2-6-59)$$

若是真实气体,用逸度代替压强,得到:

$$dG = RT d \ln f \quad (2-6-60)$$

$$\Delta G = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \quad (2-6-61)$$

上式也可从(2-6-54)式直接获得:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \mu_2 - \mu_1 = RT \ln \frac{f_2}{f_1}$$

2-6.4.2 混合气体

理想混合气体中,各组元气体在混合前的压强等于它在混合后的压强。因此,混合气体的总压强等于各气体分压强之和,而任一组元的分压强则等于其单独占有总体积时所产生的压强,分压强与组元的摩尔分数成正比。这便是分压定律:

$$p = \sum p_i = \sum \frac{n_i}{N} p = \sum x_i p \quad (2-6-62)$$

式中, p_i 为 i 组元气体的分压; n_i 为 i 组元的摩尔数; x_i 为 i 组元的摩尔分数; N 为混合气体的总摩尔数。 i 组元的化学位 μ_i 为:

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i \quad (2-6-63)$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln x_i + RT \ln p$$

或:

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T, p) + RT \ln x_i \quad (2-6-64)$$

上式表明了化学位与成分之间的关系。

对于真实混合气体,计算化学位时也需要用各组元的逸度 f_i 来代替分压 p_i ,因而对应于(2-6-57)式、(2-6-63)式、(2-6-64)式、(2-6-60)式及(2-6-61)式,分别得到:

$$f_i \equiv \gamma_i p_i \quad (2-6-65)$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln f_i \quad (2-6-66)$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T, p) + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \quad (2-6-67)$$

$$d\bar{G}_i = RT d \ln f_i \quad (2-6-68)$$

$$\Delta \bar{G}_i = RT \ln \frac{(f_i)_2}{(f_i)_1} \quad (2-6-69)$$

式中, γ_i 为 i 组元的逸度系数, 也叫作 i 组元的活度系数。对比(2-6-67)式及(2-6-64)式可以看出, 在真实混合气体时, 用 $\gamma_i x_i$ 代替了理想混合气体的 x_i , 因此 γ_i 越小, 则 μ_i 越小, i 组元越不活泼, 也越不容易逸出, 因而逸度 $f_i (= \gamma_i p_i)$ 也越小。

2-6.4.3 溶液和固溶体

讨论溶液问题时, 也是从理想溶液开始。不少溶液的实验结果符合如下的经验规律:

$$p_i = p_i^\circ x_i \quad (2-6-70)$$

式中, p_i 为 i 组元的蒸气压; x_i 为 i 组元在溶液中的摩尔分数, p_i° 为纯组元的蒸气压。这个经验规律也叫作拉乌尔(Raoult)定律。凡是符合拉乌尔定律的溶液, 便叫作理想溶液。其物理意义是: 理想溶液中, 组元之间交互作用很小, 可以忽略不计; 因而其蒸气压与理想混合气体中组元的分压相似。

当溶液与其蒸气平衡时, 从(2-6-25)式得到:

$$\mu_i(\text{气}) = \mu_i(\text{液})$$

若 f_i 为 i 组元在气相中逸度, 则从(2-6-66)式得到:

$$\mu_i(\text{气}) = \mu_i^\circ(\text{气}, T) + RT \ln f_i$$

令在同温度下 i 的纯液体的逸度为 f_i° , 其化学位为 μ_i° , 依据气相来计算这个 $\mu_i^\circ(\text{液})$:

$$\mu_i^\circ(\text{液}) = \mu_i^\circ(\text{气}, T) + RT \ln f_i^\circ$$

合并上列三式:

$$\begin{aligned} \mu_i(\text{液}) &= \mu_i(\text{气}) = \mu_i^\circ(\text{气}, T) + RT \ln f_i \\ &= \mu_i^\circ - RT \ln f_i^\circ + RT \ln f_i \\ &= \mu_i^\circ + RT \ln \frac{f_i}{f_i^\circ} \end{aligned}$$

由于 $f_i/f_i^\circ = p_i/p_i^\circ = x_i$, 代入上式:

$$\mu_i(\text{液}) = \mu_i^\circ(\text{液}) + RT \ln x_i \quad (2-6-71)$$

真实溶液一般并不严格遵守拉乌尔定律, 正如真实气体并不严格遵守理想气体状态方程一样, 因而其逸度比(f_i/f_i°)并不等于 x_i , 而是:

$$\frac{f_i}{f_i^\circ} \equiv \gamma_i x_i \quad (2-6-72)$$

代入(2-6-71)式, 并用 μ_i 代替 $\mu_i(\text{液})$:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \gamma_i x_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad (2-6-73)$$

式中:

$$a_i \equiv \gamma_i x_i \quad (2-6-74)$$

a_i 叫作 i 组元在溶液中的活度, γ_i 叫作 i 组元的活度系数, μ_i° 叫作标准化学位, 即 $a_i=1$ 时 $1\text{mol } i$ 组元的自由焓。活度是组元的活泼程度, 组元的活度愈大, 则组元愈活泼, 因而其化学位愈高, 愈易发生化学变化。从(2-6-74)式可以看出, 活度是浓度与活度系数的乘积, 因而活度也是有效浓度, 而活度系数则表示这种有效程度, 是反映组元间交互作用的参量。合并(2-6-72)式及(2-6-74)式, 得到:

$$a_i \equiv \frac{f_i}{f_i^\circ} \quad (2-6-75)$$

因此, 活度也是相对逸度。既然是相对逸度, 必须指明相对于什么状态。这个状态叫作标准状态。在这里, 我们选用了纯组元的逸度 f_i° 作为比较, 即以纯组元作为标准态。由于标准态的活度为 1, 从(2-6-58)式及(2-6-59)式分别得到:

$$d\bar{G}_i = RT d \ln a_i \quad (2-6-76)$$

$$\Delta\bar{G}_i = RT \ln a_i \quad (2-6-77)$$

钢水、熔融的炉渣同样是液态溶液, 为了有别于水溶液, 我们将它们叫作溶体; 对于溶体, 我们同样可以应用活度的概念来分析问题。合金固溶体是以固态金属为溶剂的“溶液”, 我们同样可用活

度概念来分析合金元素的在固溶剂中的行为。因此,活度是讨论“溶体”(包括水溶液、熔体、固溶体)中组元活泼程度的参量,可以用实验方法测定这些参量,然后依据这些参量来探索组元之间的交互作用;也可依据已知的组元之间的交互作用来理解活度系数的变化。在下一小节(2-6.4.4),我们将讨论这类问题。

最后应该指出:逸度是校正后的压强或者有效压强,其单位与压强相同;而活度是相对逸度,是无量纲的数。在一般的冶金过程和机械制造过程中,压强通常在零点几兆帕范围内,这种情况下的气体一般均遵循理想气体方程,因而不需要引用逸度。而在固态合金中,组元之间交互作用一般较大,因而经常需要引用活度来进行热力学计算;标准状态也可以不用纯组元,而选用其他更便于比较的状态。

归纳地说,材料只包括基体和第二相,基体便是固溶体或溶液或熔体,可以并称为溶体。在下面两小节(2-6.4.4及2-6.4.5),讨论溶体的几个基本而常用的概念,即偏摩尔函数和溶体的类型。

2-6.4.4 偏摩尔函数

组元混合而成溶体时,热力学函数将会发生变化。以体积为例,若组元1及2的摩尔体积分别为 V_1 及 V_2 ,组成二元溶体时组元1及2的摩尔分数分别为 x_1 及 x_2 ,则溶体的摩尔体积 V 有三种可能的关系(图2-18):

$$V \leq x_1 V_1 + x_2 V_2 \quad (2-6-78)$$

若组元间没有交互作用,则上式取“=”,图中取直线1;若异类原子的结合力大于同类原子的平均结合力,则上式取“<”,图中取曲线3,溶体的体积收缩,并伴有放热效应;反之,则上式取“>”,图中取曲线2,溶体的体积膨胀,一般伴有吸热效应。人们有时要问,

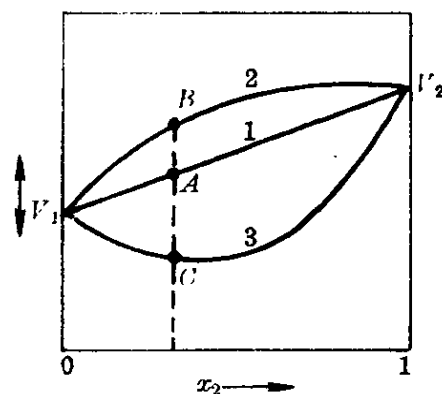


图 2-18 溶体的体积

这种体积收缩或膨胀量(图 2-18 中 AC 或 AB)中有多少是由于组元 1 引起的?对于体积 V 以外的广度热力学函数如 U 、 H 、 F 、 G 、 S 等,也会提出类似的问题。

人们总是为了需要,才引入一个新的参量,让这个“量”来参与讨论问题。人们还不能直接回答上面的问题,只是引入一个新的参量——偏摩尔量,回避这个问题,而从另一角度来处理很类似的问题。仍以体积 V 为例:

$$\bar{V}_1 \equiv \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T, p, \sum n_j} \quad (2-6-79)$$

式中, \bar{V}_1 叫作偏摩尔体积; V 是溶体的体积; $\sum n_j$ 表示除 i 组元外的其他所有组元。因此, \bar{V}_1 是恒温恒压下加入 1mol 组元 1 到很大的溶体中所引起的溶体体积的变化,只有很大的溶体才能在加入 1mol 组元 1 后保持 $\sum n_j$ 不变。

2-6.1 中(2-6-8)式及(2-6-9)式中也已经分别定义了不同条件下的偏摩尔量 \bar{G}_1 、 \bar{U}_1 、 \bar{H}_1 和 \bar{F}_1 ;图 2-16 已经给出求 \bar{G}_1 及 \bar{G}_2 的图解法,这种方法同样适用于其他的偏摩尔量。

若令 Y 为任意的广度热力学函数(V, S, U, H, G 或 F),则从(2-6-19)式得到:

$$Y = \sum_{i=1}^k x_i \bar{Y}_i \quad (2-6-80)$$

而:

$$dY = \sum_{i=1}^k x_i d\bar{Y}_i + \sum_{i=1}^k \bar{Y}_i dx_i \quad (2-6-81)$$

又:

$$\begin{aligned} dY = & \left(\frac{\partial Y}{\partial x_1} \right)_{x_2, x_3, \dots} dx_1 + \left(\frac{\partial Y}{\partial x_2} \right)_{x_1, x_3, \dots} dx_2 \\ & + \left(\frac{\partial Y}{\partial x_3} \right)_{x_1, x_2, \dots} dx_3 + \dots \end{aligned}$$

$$= \bar{Y}_1 dx_1 + \bar{Y}_2 dx_2 + \bar{Y}_3 dx_3 + \cdots = \sum_{i=1}^k \bar{Y}_i dx_i \quad (2-6-82)$$

上列两式相减得到:

$$\sum_{i=1}^k x_i d\bar{Y}_i = x_1 d\bar{Y}_1 + x_2 d\bar{Y}_2 + \cdots + x_k d\bar{Y}_k = 0 \quad (2-6-83)$$

在二元系($k=2$)中,若 Y 为 G ,则:

$$x_1 d\bar{G}_1 + x_2 d\bar{G}_2 = 0 \quad (2-6-84)$$

这便是有名的吉布斯-杜亥姆方程[(2-6-18)式],后文将介绍它的广泛应用。

偏摩尔函数之间有下列关系。由于:

$$G = H - TS$$

$$\text{则:} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, p, \Sigma n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_1} \right)_{T, p, \Sigma n_j} - T \left(\frac{\partial S}{\partial n_1} \right)_{T, p, \Sigma n_j}$$

故:

$$\bar{G}_1 = \bar{H}_1 - T \bar{S}_1 \quad (2-6-85)$$

同理,可以导出热力学函数之间的关系,同样适用于对应的偏摩尔函数之间关系,例如:

$$\begin{aligned} dG &= V dp - S dT \\ \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \Sigma n_i} &= V \end{aligned} \quad (2-6-86)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \Sigma n_i} = -S \quad (2-6-87)$$

对(2-6-86)式进行偏微分:

$$\left[\frac{\partial}{\partial n_1} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \Sigma n_i} \right]_{T, p, \Sigma n_j} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{T, p, \Sigma n_j} = \bar{V}_1$$

二阶导数的偏微分顺序可以改变:

$$\left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, p, \Sigma n_j} \right]_{T, \Sigma n_i} = \left(\frac{\partial \bar{G}_1}{\partial p} \right)_{T, \Sigma n_i} = \bar{V}_1 \quad (2-6-88)$$

同理,从(2-6-87)式得到:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_1}{\partial T}\right)_{p, \Sigma n_i} = -\bar{S}_1 \quad (2-6-89)$$

由于 \bar{G}_1 是状态函数,当成分不变时,它是温度和压力的函数,因而全微分 $d\bar{G}_1$ 可以表述为:

$$d\bar{G}_1 = \left(\frac{\partial \bar{G}_1}{\partial p}\right)_{T, \Sigma n_i} dp + \left(\frac{\partial \bar{G}_1}{\partial T}\right)_{p, \Sigma n_i} dT$$

将(2-6-88)式及(2-6-89)式代入上式,得到:

$$d\bar{G}_1 = \bar{V}_1 dp - \bar{S}_1 dT \quad (2-6-90)$$

它与(2-4-25)式在形式上没有什么区别。从(2-6-85)式:

$$\bar{G}_1 = \bar{U}_1 + p \bar{V}_1 - T \bar{S}_1$$

微分: $d\bar{G}_1 = d\bar{U}_1 + p d\bar{V}_1 + \bar{V}_1 dp - T d\bar{S}_1 - \bar{S}_1 dT$

将(2-6-90)式代入上式:

$$d\bar{U}_1 = T d\bar{S}_1 - p d\bar{V}_1 \quad (2-6-91)$$

它与(2-4-22)式在形式上完全一样。值得指出,(2-4-22)式是合并热力学第一定律及第二定律得到的,而其他的热力学关系式都是从它以及 H 、 F 、 G 的定义导出的。既然(2-6-91)式及(2-4-22)式在形式上完全一样,而(2-6-85)式又与 G 的定义在形式上是一致的,类似(2-6-85)式也可导出:

$$\bar{F}_1 = \bar{U}_1 - T \bar{S}_1 \quad (2-6-92)$$

$$\bar{H}_1 = \bar{U}_1 + p \bar{V}_1 \quad (2-6-93)$$

因此,成分固定时每一摩尔量热力学函数之间的关系式,都适用于溶体中每一组元的偏摩尔函数,例如(2-6-85)式至(2-6-93)式。

2-6.4.5 溶体的类型

(一)理想溶体

在2-6.4.3提到,凡是符合拉乌尔定律[(2-6-70)式]的溶体,便叫作理想溶体。现在来计算形成理想溶体时的 ΔV 、 ΔH 、 ΔS

及 ΔG 。

因为：

$$G = H - TS$$

则：

$$S = \frac{H - G}{T}$$

恒压时：

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$$

故：

$$dG = \left(\frac{G - H}{T} \right) dT$$

或：

$$T dG - G dT = -H dT$$

等式两边各除以 T^2 , 则左边为 $d(G/T)$, 故：

$$d(G/T) = H d(1/T)$$

恒压时：

$$[\partial(G/T)/\partial(1/T)]_p = H \quad (2-6-94)$$

偏摩尔焓有类似的关系：

$$[\partial(\bar{G}_i/T)/\partial(1/T)]_p = \bar{H}_i \quad (2-6-95)$$

设纯组元为标准态, 用摩尔分数 x_i 表示成分：

$$\{\partial[(\bar{G}_i - G_i^\circ)/T]/\partial(1/T)\}_{p, \Sigma x_i} = \bar{H}_i - H_i^\circ \quad (2-6-96)$$

从(2-6-76)式得到：

$$\bar{G}_i - G_i^\circ = RT \ln a_i \quad (2-6-97)$$

合并上列两式：

$$R \left[\frac{\partial \ln a_i}{\partial(1/T)} \right]_{p, \Sigma x_i} = \bar{H}_i - H_i^\circ \quad (2-6-98)$$

对于理想溶体, 由于遵循拉乌尔定律：

$$p_i = p_i^\circ x_i$$

若其蒸气是理想气体, 则：

$$x_i = p_i/p_i^\circ = f_i/f_i^\circ \quad (2-6-99)$$

从上列两式及活度的定义[(2-6-75)式], 得到：

$$a_i = x_i \quad (2-6-100)$$

这是拉乌尔定律的又一表述形式。正是活度等于浓度, 因而浓度不

变时, 活度也不会变化, 从而(2-6-98)式的左边为零, 故:

$$\bar{H}_i = H_i^\circ \quad (2-6-101)$$

1mol 溶体的焓为:

$$H^{\text{id}} = x_1 \bar{H}_1 + x_2 \bar{H}_2 + \cdots \quad (2-6-102)$$

从上列两式可以看出, (2-6-102)式右边正是未形成溶体时各组元焓的和, 即 $\sum x_i H_i^\circ$, 故理想溶体的混合焓或混合热 $\Delta H^{M, \text{id}}$ 为:

$$\Delta H^{M, \text{id}} = \sum x_i \bar{H}_i - \sum x_i H_i^\circ = 0 \quad (2-6-103)$$

同样, 从(2-6-88)式得到:

$$[\partial(\bar{G}_i - G_i^\circ)/\partial P]_{T, \Sigma x_i} = \bar{V}_i - V_i^\circ \quad (2-6-104)$$

将(2-6-97)式代入:

$$RT(\partial \ln a_i / \partial p)_{T, \Sigma x_i} = \bar{V}_i - V_i^\circ \quad (2-6-105)$$

由于是理想溶体, 浓度不变时, 活度是一常数, 则上式左边为零, 故:

$$\bar{V}_i = V_i^\circ \quad (2-6-106)$$

形成理想溶体时的体积变化为:

$$\Delta V^{\text{id}} = \sum x_i \bar{V}_i - \sum x_i V_i^\circ = 0 \quad (2-6-107)$$

(2-6-97)式乘以 x_i , 则:

$$x_i \bar{G}_i - x_i G_i^\circ = x_i RT \ln a_i \quad (2-6-108)$$

将溶体中所有的组元的上式积和, 则:

$$\sum (x_i \bar{G}_i) - \sum (x_i G_i^\circ) = \sum (x_i RT \ln a_i) \quad (2-6-109)$$

上式左边第一项为溶体的自由焓, 第二项为未形成溶体时各组元的自由焓的和, 故上式左边正是形成理想溶体($x_i = a_i$)时的自由焓变化:

$$\Delta G^{M, \text{id}} = RT \sum (x_i \ln x_i) \quad (2-6-110)$$

从(2-6-89)式得到混合熵为:

$$\Delta S^{M, \text{id}} = -R \sum (x_i \ln x_i) \quad (2-6-111)$$

合并上列两式及(2-6-103)式, 仍然满足下式:

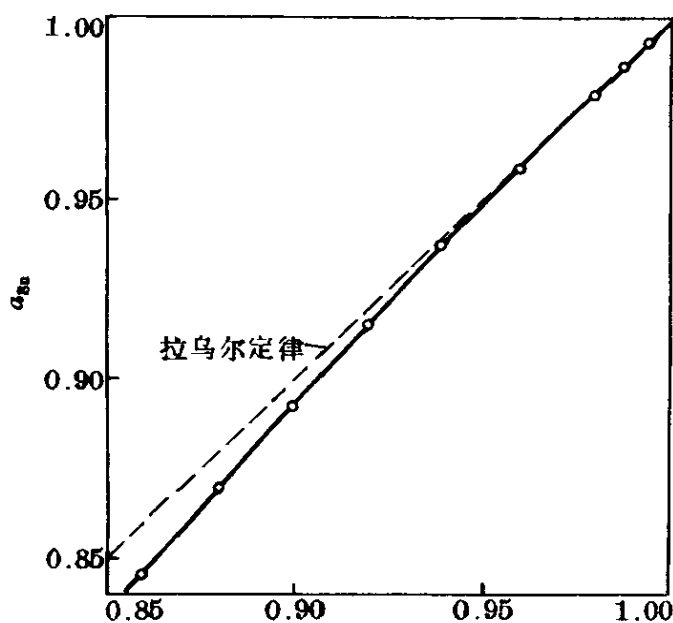


图 2-19 Sn-Sb 二元系 412°C 时 Sn 的活度与浓度之间关系^{[1]p245}

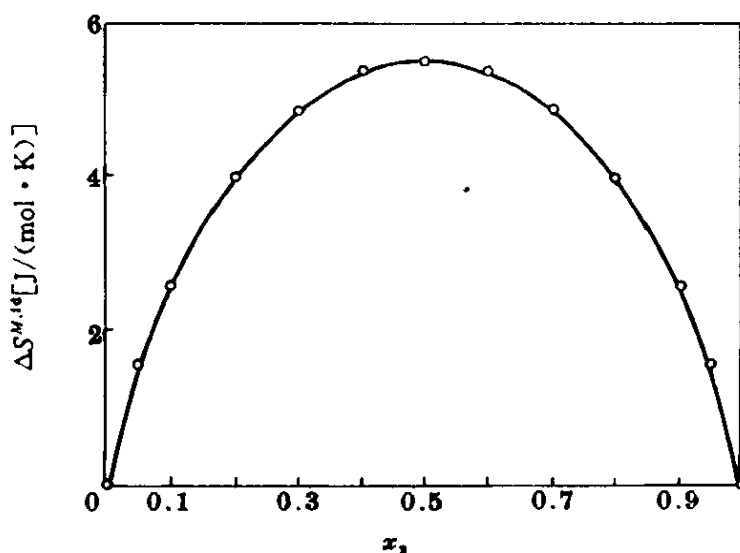


图 2-20 理想溶体的混合熵

$$\Delta G^{M,id} = \Delta H^{M,id} - T\Delta S^{M,id} \quad (2-6-112)$$

图 2-19 示出 Sn-Sb 二元熔体中, Sn 的活度 a_{Sn} 与其浓度 x_{Sn} 之间关系; 一般说来, 对于稀溶体, 溶剂遵循拉乌尔定律。图 2-20 示出 $\Delta S^{M,id}$ 与浓度之间的关系, 在二元系情况下, $x_1 = 1 - x_2$, 则从 (2-6-111) 式得到:

$$\frac{d\Delta S^{M,id}}{dx_1} = -R[1 + \ln x_1 - 1 - \ln(1 - x_1)] \quad (2-6-113)$$

当 $x_1 = 0.5$ 时, $\Delta S^{M,id}$ 为最大, 等于 5.80 J/K , 当 $x = 0$ 及 $x = 1$ 时, $\Delta S^{M,id}$ 的曲线很陡, 其斜率趋于 $|\infty|$ 。

(二) 稀溶液

亨利(Henry)定律指出, 恒温时二元稀溶液中溶质的分压正比于其摩尔分数, 即:

$$p_2 = k' x_2 \quad (2-6-114)$$

式中, k' 是比例系数。很明显, 若这个稀溶液是理想溶液, 则对比上式及(2-6-60)式, $k' = p_i^\circ$ 。分压一般不高, 溶质蒸气是理想气体, 则 $p_2 = f_2$:

$$f_2 = k' x_2 \quad (2-6-115)$$

令纯组元 2 的逸度为 f_2° , 则:

$$a_2 = \frac{f_2}{f_2^\circ} = \frac{k'}{f_2^\circ} x_2 = k x_2 \quad (2-6-116)$$

这是亨利定律的另一表达式。

一个有趣而有意义的现象是: 溶液中若溶质遵循亨利定律, 则溶剂必遵循拉乌尔定律, 证明如下。对(2-5-116)式两边取对数:

$$\ln a_2 = \ln k + \ln x_2 \quad (2-6-117)$$

微分:

$$d \ln a_2 = d \ln x_2 \quad (2-6-118)$$

应用吉布斯-杜亥姆方程[(2-6-84)式]及:

$$d\bar{G}_i = RT d \ln a_i \quad (2-6-119)$$

得到:

$$x_1 d \ln a_1 + x_2 d \ln a_2 = 0 \quad (2-6-120)$$

将(2-6-118)式代入:

$$x_1 d \ln a_1 + x_2 d \ln x_2 = 0 \quad (2-6-121)$$

或：
$$d \ln a_1 = -\frac{x_2}{x_1} d \ln x_2$$

应用 $d \ln x_2 = dx_2/x_2$ 及 $dx_2 = -dx_1$, 则上式为：

$$d \ln a_1 = d \ln x_1 \quad (2-6-122)$$

积分：
$$a_1 = I x_1$$

式中, I 为积分常数。依据活度的定义, 当 $x_1 = 1$ 时, $a_1 = 1$, 故 $I = 1$, 即：

$$a_1 = x_1$$

这正是拉乌尔定律[(2-6-100)式]。因此, 通过吉布斯-杜亥姆方程, 拉乌尔定律可从亨利定律导出。

若实际溶体与亨利定律有所偏离, 即：

$$a_2 = k x_2 (1 + b x_2 + \cdots) \quad (2-6-123)$$

则类似上面的推导, 得到：

$$a_1 = x_1 (1 - b x_2^2 + \cdots) \quad (2-6-124)$$

因此, 若在稀溶体 ($x_2 \ll 1$) 中, 实际溶体与亨利定律有小的偏离 $b x_2$, 则与拉乌尔定律只有更小的偏离 $-b x_2^2$ 。从物理图象来看, 这种现象是容易理解的。在稀溶体中, 溶剂原子数远多于溶质原子数, 因而众多的溶剂原子对于稀少溶质原子的影响较大。

(三) 规则溶体

希尔德布兰德(Hildebrand)于1929年引入规则溶体(regular solution)模型^[8], 这个溶体的形成熵以及偏摩尔熵与理想溶体相同。为了便于处理, 可将规则溶体的热力学函数分为“理想”(ideal)及“过剩”(excess)两部分, 例如：

$$G = G^{\text{id}} + G^{\text{ex}} \quad (2-6-125)$$

式中, G 为实际溶体或规则溶体的自由焓; G^{id} 为理想溶体的自由焓; G^{ex} 叫作过剩自由焓, 是前二者之差。

在下面, 我们示例地求规则溶体的热力学函数。从(2-6-125)式两边都减去纯组元的自由焓的和, 即：

$$x_1 G_1^\circ + x_2 G_2^\circ + \cdots = \sum x_i G_i^\circ,$$

得到:

$$\Delta G^M = \Delta G^{M, \text{id}} + G^{\text{ex}} \quad (2-6-126)$$

可以证明,成分不变时,适用于热力学函数的关系式同样适用于过剩的热力学函数。例如,有:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = -\Delta S \quad (2-6-127)$$

则有:

$$\left(\frac{\partial G^{\text{ex}}}{\partial T} \right)_p = -S^{\text{ex}} \quad (2-6-128)$$

证明如下。(2-6-126)式对 T 求偏导数得到:

$$\left(\frac{\partial \Delta G^M}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \Delta G^{M, \text{id}}}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial G^{\text{ex}}}{\partial T} \right)_p \quad (2-6-129)$$

而:

$$\left(\frac{\partial \Delta G^M}{\partial T} \right)_p = -\Delta S^M = -\Delta S^{M, \text{id}} - S^{\text{ex}} \quad (2-6-130)$$

将(2-6-111)式的 $\Delta S^{M, \text{id}}$ 代入上式:

$$\left(\frac{\partial \Delta G^M}{\partial T} \right)_p = R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \cdots) - S^{\text{ex}} \quad (2-6-131)$$

将(2-5-110)式的 $\Delta G^{M, \text{id}}$ 代入(2-6-129)式的右边:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial \Delta G^{M, \text{id}}}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial G^{\text{ex}}}{\partial T} \right)_p \\ &= R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \cdots) + \left(\frac{\partial G^{\text{ex}}}{\partial T} \right)_p \end{aligned} \quad (2-6-132)$$

对比(2-6-129)式、(2-6-131)式及(2-6-132)式,便证明了(2-6-128)式。对于规则溶体, $S^{\text{ex}} = 0$, 故 $(\partial G^{\text{ex}} / \partial T)_p = -S^{\text{ex}} = 0$ 。

现在来求 G^{ex} 及 ΔH^M 。将(2-6-109)式及(2-6-110)式代入

(2-6-126)式:

$$\begin{aligned} G^{\text{ex}} &= \Delta G^M - \Delta G^{M,\text{id}} = \sum (x_i RT \ln a_i) - \sum (x_i RT \ln x_i) \\ &= RT \sum x_i \ln \gamma_i \end{aligned} \quad (2-6-133)$$

在下节(2-6.3.6)将要证明,二元系中:

$$\begin{cases} \ln \gamma_1 = \alpha x_2^2 \\ \ln \gamma_2 = \alpha x_1^2 \end{cases} \quad (2-6-134)$$

代入(2-6-133)式得到:

$$G^{\text{ex}} = RT \alpha x_1 x_2 (x_2 + x_1) = RT \alpha x_1 x_2 \quad (2-6-135)$$

由于 $\Delta H^{M,\text{id}} = 0$ [(2-6-103)式], 则依据定义得到恒温条件下的关系式:

$$\begin{aligned} \Delta G^M &= \Delta H^M - T \Delta S^M \\ \Delta G^{M,\text{id}} &= 0 - T \Delta S^{M,\text{id}} \end{aligned}$$

代入(2-6-133)式:

$$G^{\text{ex}} = \Delta H^M - T(\Delta S^M - \Delta S^{M,\text{id}}) \quad (2-6-136)$$

由于规则溶体的定义是 $\Delta S^M = \Delta S^{M,\text{id}}$, 故从(2-6-136)及(2-6-135)式得到:

$$\Delta H^M = G^{\text{ex}} = RT \alpha x_1 x_2 \quad (2-6-137)$$

类似(2-6-125)式, 可以定义过剩偏摩尔函数, 例如:

$$\bar{G}_i^{\text{ex}} = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{\text{id}} \quad (2-6-138)$$

$$= RT \ln a_i - RT \ln x_i = RT \ln \gamma_i \quad (2-6-139)$$

同理, 定义过剩偏摩尔熵为:

$$\bar{S}_i^{\text{ex}} = \bar{S}_i - \bar{S}_i^{\text{id}} \quad (2-6-140)$$

由于 $\Delta H^{M,\text{id}} = 0$, 则 \bar{H}_i^{id} 与纯组元的焓值 H_i° 相等。过剩偏摩尔焓一般叫作相对偏摩尔焓或相对偏摩尔热, “相对”是与恒温恒压下的标准态比较。这个量一般用 \bar{L} 表示:

$$\bar{L}_i = \bar{H}_i - H_i^\circ \quad (2-6-141)$$

任何偏摩尔函数之间的关系, 既适用于理想溶体, 也适用于它

们之间的差值,即过剩偏摩尔函数。故:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i^{\text{ex}}}{\partial T}\right)_p = -\bar{S}_i^{\text{ex}} \quad (2-6-142)$$

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_i^{\text{ex}}}{\partial p}\right)_T = \bar{V}_i^{\text{ex}} \quad (2-6-143)$$

$$\left[\partial\left(\frac{\bar{G}_i^{\text{ex}}}{T}\right)/\partial\left(\frac{1}{T}\right)\right]_p = \bar{L}_i \quad (2-6-144)$$

2-6.4.6 二元系中的活度

二元溶剂中,若组元 1 的活度系数已知,如何求组元 2 的活度系数?

解决这个问题,需要应用 2-6.4.4 所证明的吉布斯-杜亥姆方程:

$$x_1 d\bar{G}_1 + x_2 d\bar{G}_2 = 0$$

上式的另一表达式为:

$$x_1 d \ln a_1 + x_2 d \ln a_2 = 0$$

若与溶剂平衡的蒸气为理想气体,则 $a_i = p_i$,故:

$$x_1 d \ln p_1 + x_2 d \ln p_2 = 0 \quad (2-6-145)$$

对 x_1 求偏导数:

$$x_1 \left(\frac{\partial \ln p_1}{\partial x_1}\right)_{T,p} + x_2 \left(\frac{\partial \ln p_2}{\partial x_1}\right)_{T,p} = 0 \quad (2-6-146)$$

由于 $x_1 + x_2 = 1$,则:

$$dx_1 + dx_2 = 0$$

$$x_1 \frac{dx_1}{x_1} + x_2 \frac{dx_2}{x_2} = 0$$

$$\text{即:} \quad x_1 d \ln x_1 + x_2 d \ln x_2 = 0$$

(2-6-120)式减上式得到:

$$x_1 d \ln \gamma_1 + x_2 d \ln \gamma_2 = 0 \quad (2-6-147)$$

上列五式,分别用偏摩尔自由焓 \bar{G}_i [(2-6-84)式]、活度 a_i [(2-6-120)式]、分压 p_i [(2-6-145)式及(2-6-146)式]、活度系数 γ_i

[(2-6-147)式]表示,都是吉布斯-杜亥姆方程。当然,这些方程也适用于多元溶体[从(2-6-83)式推导]。选择上列五式之一积分,可以解答本节提出的问题。

例如,对(2-6-120)式积分,得到:

$$\ln a_1 = \int_{x_1=1}^{x_1=x_1} - \frac{x_2}{x_1} d \ln a_2 \quad (2-6-148)$$

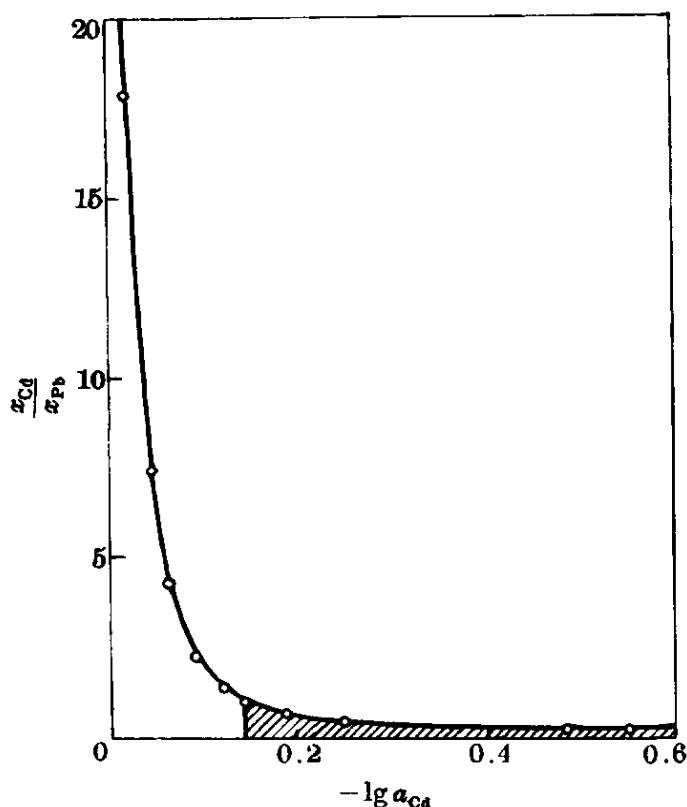


图 2-21 从 Cd-Pb 二元系中 500℃ 时的 a_{Cd} 数据求 a_{Pb} [7]p262

从原理来看,将实验数据绘制在 (x_2/x_1) 及 $(-\ln a_2)$ 的坐标系中(见图 2-21),则可能从 a_2 直接求 a_1 。但从图中可以看出:当 $x_1 (=x_{Pb}) \rightarrow 0$, 曲线在纵轴方向趋于无穷大;当 $x_1 (=x_{Pb}) \rightarrow 1$, 则曲线在横轴方向趋于无穷大,均无法图解求积分值。图 2-21 的影线区示出 $x_{Cd}=x_{Pb}=0.5$ 的情况,这个影线区需向右延伸到无穷远处(即 $x_1=x_{Pb}=1, x_{Cd}/x_{Pb}=0$),无法图解求积分。

其次,对(2-6-147)式积分,得到:

$$\ln \gamma_1 = - \int_{x_1=1}^{x_1=x_1} \frac{x_2}{x_1} d \ln \gamma_2 \quad (2-6-149)$$

图 2-22 示出实验结果, 由于 $x_1(x_{\text{Pb}}) \rightarrow 1$, 即 $x_{\text{Cd}}/x_{\text{Pb}} \rightarrow 0$ 时, $\lg \gamma_{\text{Cd}}$ 为定值, 故积分没有困难。图中影线区示出 $x_{\text{Cd}} = x_{\text{Pb}} = 0.5$ 的情况, 即 $x_{\text{Cd}}/x_{\text{Pb}} = 1$ 的情况, 积分也没有困难。但是对于 $x_1 (=x_{\text{Pb}})$ 低的情况, 由于曲线迅速上升, 则图解积分的精度差。

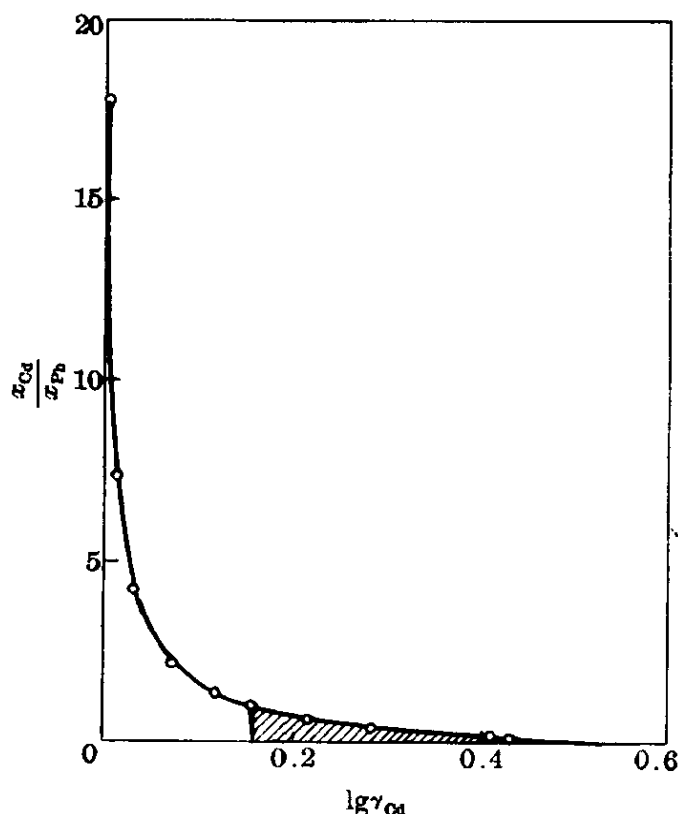


图 2-22 从 Cd-Pb 二元系中 500℃ 时的 γ_{Cd} 数据求 γ_{Pb} [7]p263

第三, 引入一个新的函数 α_i , 使 (2-6-149) 式易于图解计算:

$$\alpha_i \equiv \frac{\ln \gamma_i}{(1-x_i)^2} \quad (2-6-150)$$

若 i 为溶剂, 则当 $x_i \rightarrow 1$ 的接近纯溶剂的情况, 虽然上式的分母趋近于零, 但这种情况遵循拉乌尔定律, $\gamma_i \rightarrow 1$, 分子也趋近于零, 这个不定值 $\frac{0}{0}$ 或 $0/0$ 不一定趋近于无穷大, 而是一个定数。

对于二元系, 则上式简化为:

$$\begin{cases} \alpha_2 = \frac{\ln \gamma_2}{x_1^2} & (2-6-151) \\ \alpha_1 = \frac{\ln \gamma_1}{x_2^2} & (2-6-152) \end{cases}$$

或:

$$\begin{cases} \ln \gamma_2 = \alpha_2 x_1^2 & (2-6-153) \\ \ln \gamma_1 = \alpha_1 x_2^2 & (2-6-154) \end{cases}$$

对(2-6-153)式微分:

$$d \ln \gamma_2 = 2\alpha_2 x_1 dx_1 + x_1^2 d\alpha_2 \quad (2-6-155)$$

将上式代入(2-6-149)式:

$$\ln \gamma_1 = - \int_{x_1=1}^{x_1=x_1} 2\alpha_2 x_2 dx_2 - \int_{x_1=1}^{x_1=x_1} x_2 x_1 d\alpha_2 \quad (2-6-156)$$

对上式右边第二项进行分部积分,则:

$$\int_{x_1=1}^{x_1=x_1} x_2 x_1 d\alpha_2 = \alpha_2 x_1 x_2 - \int_{x_1=1}^{x_1=x_1} \alpha_2 d(x_1 x_2) \quad (2-6-157)$$

而:

$$\begin{aligned} - \int_{x_1=1}^{x_1=x_1} \alpha_2 d(x_1 x_2) &= \left[\int_{x_1=1}^{x_1=x_1} \alpha_2 x_1 dx_1 \right] - \int_{x_1=1}^{x_1=x_1} \alpha_2 x_2 dx_1 \\ &= \left[\int_{x_1=1}^{x_1=x_1} \alpha_2 dx_1 - \int_{x_1=1}^{x_1=x_1} \alpha_2 x_2 dx_1 \right] - \int_{x_1=1}^{x_1=x_1} \alpha_2 x_2 dx_1 \end{aligned} \quad (2-6-158)$$

合并上列三式得到:

$$\ln \gamma_1 = - \alpha_2 x_1 x_2 - \int_{x_1=1}^{x_1=x_1} \alpha_2 dx_1 \quad (2-6-159)$$

从 γ_2 的实验数据,绘制 α_2 随 x_1 的变化曲线(见图 2-23),用图解法积分,便可求得 γ_1 。图 2-23 中影线区便是 $x_{Pb} = x_{Cd} = 0.5$ 时的(2-6-159)式中的积分项。

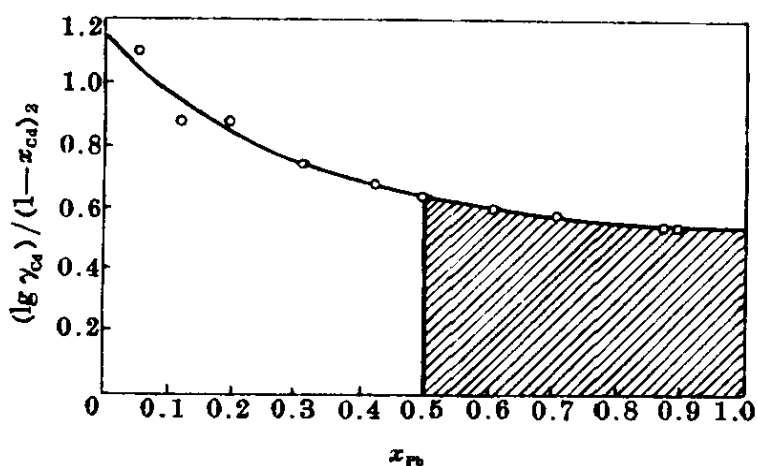


图 2-23 从 Cd-Pb 二元系中 500°C 时的 γ_{Cd} 数据求 γ_{Pb} [7]p265

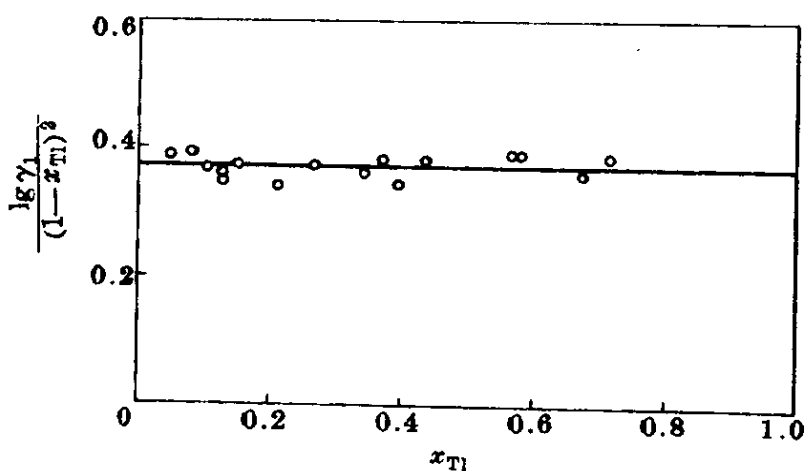


图 2-24 Tl-Sn 二元系中 414°C 时的 α_2 值为一常数 [7]p266

从(2-6-159)式可以看出,组元 1 的浓度很低而趋近于零时的活度系数 γ_1° 为:

$$\ln \gamma_1^\circ = \int_0^1 \alpha_2 dx_1 \quad (2-6-160)$$

因此, $\ln \gamma_1^\circ$ 是整个成分范围内 α_2 的平均值。

一般说来, α 是随成分而变的,但变化不大(图 2-23 及图 2-24)。有些研究者曾从统计物理导出 α 是一常数,当然这些推导作了一些假定。若 α_2 是一常数,则从(2-6-159)式可以得到:

$$\ln \gamma_1 = -\alpha_2 x_1 x_2 - \alpha_2 (x_1 - 1) = -\alpha_2 x_1 x_2 + \alpha_2 x_2 = \alpha_2 x_2 (1 - x_1)$$

或:

$$\ln \gamma_1 = \alpha_2 x_2^2 \quad (2-6-161)$$

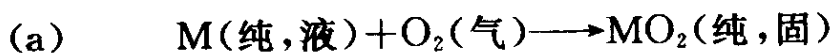
对比上式及(2-5-144)式得到:

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha \quad (2-6-162)$$

这正是 2-6.4.5 需要证明的(2-6-134)式。

2-6.4.7 标准状态的转换

在 2-2.5 我们讨论热效应时提到焓的变化 ΔH , 相对于标准状态时的 ΔH 记为 ΔH° 。同理, 分析化学反应时, 在恒温恒压下用 ΔG 作为判据[(2-4-21)式], 相对于标准状态时的 ΔG 记为 ΔG° 。对于凝聚态, 一般选择纯物质的最稳定形态作为标准状态。例如:



$$\Delta G_{(a)}^\circ = \Delta H_{(a)}^\circ - T \Delta S_{(a)}^\circ \quad (2-6-163)$$

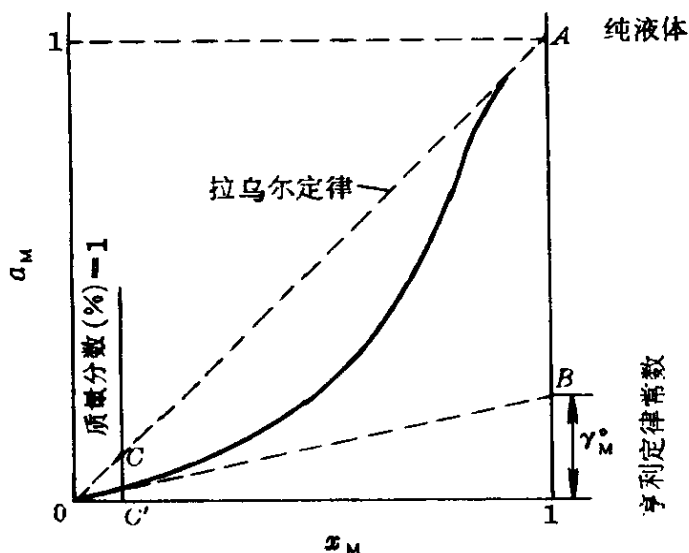


图 2-25 溶体中三种标准状态

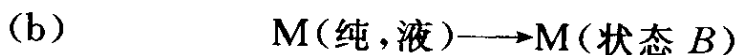
对于溶体, 选择其他标准状态来计算 ΔG° 以及有关的活度, 有时还更方便。例如考虑稀溶体中溶质 M 的氧化, 可以有如图 2-25 所示的三种标准状态:

A——纯 M, 液态;

B——遵循亨利定律的直线与 $x_M = 1$ 的交点;

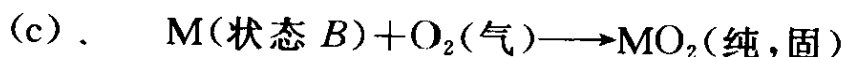
C——1%(溶质质量分数, %)

很明显,标准状态不同,则 ΔG° 也会有差异。计算这种差异时,涉及到将溶质 M 从一种标准状态迁移到另一种标准状态所导致的自由焓变化。例如,在恒温恒压条件下,将 M 从状态 A 迁移到状态 B:



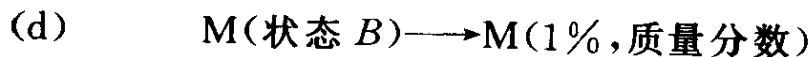
$$\Delta G_{(b)}^\circ = RT \ln \frac{a_{M(B)}}{a_{M(A)}} = RT \ln \gamma_M^\circ \quad (2-6-164)$$

这是由于两种状态的 x_M 均为 1, 而 $\gamma_{M(A)} = 1, \gamma_{M(B)} = \gamma_M^\circ$ 。(a) - (b) 得到:



$$\Delta G_{(c)}^\circ = \Delta G_{(a)}^\circ - RT \ln \gamma_M^\circ \quad (2-6-165)$$

若采用这种标准状态,由于稀溶体遵循亨利定律,则 M 的活度便是它的原子分数。对于稀溶体,通常采用状态 C 为标准状态, C 为 OB 与 1%(质量分数)垂直线的交点,即令 C 不在 $a_M - x_M$ 曲线上,它与 C' 的偏离也很小,可以忽略不计。在恒温恒压下,将 M 从状态 B 迁移到状态 C:



$$\Delta G_{(d)}^\circ = RT \ln \frac{a_{M(C)}}{a_{M(B)}} \quad (2-6-166)$$

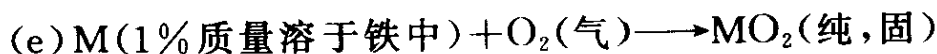
从图 2-25 可以看出,上式的活度比便是对应于 1%(质量分数)的原子分数。以铁基溶体为例,1%(质量分数)溶质的原子分数 $x_{1\%}$ 为:

$$\frac{a_{M(C)}}{a_{M(B)}} = x_{1\%} = \frac{\frac{0.01}{A_M}}{\frac{0.01}{A_M} + \frac{0.99}{55.85}} \approx \frac{0.5585}{A_M}$$

式中, A_M 为溶质 M 的相对原子质量。合并上列两式得到:

$$\Delta G_{(d)}^\circ = RT \ln \frac{0.5585}{A_M}$$

(c) - (d) 得到:

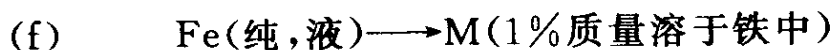


$$\Delta G_{(e)}^\circ = \Delta G_{(a)}^\circ - RT \ln \gamma_M^\circ - RT \ln \frac{0.5585}{A_M} \quad (2-6-167)$$

从手册中汇集的 $\Delta G_{(a)}^\circ$ 数据、实验所确定的 γ_M° 以及溶剂和溶质的相对原子质量 (Fe-M 系分别为 55.85 及 A_M), 便可计算 $\Delta G_{(e)}^\circ$ 。由于采用了这种标准状态, 在计算平衡常数 (见 2-6.4) 时, 其他成分溶体中溶质的活度便等于它的浓度 (质量百分数)。

上述的方法也适用于其他溶体的平衡。当溶剂改变时, 则 0.5585 用这个溶剂原子量的 1% 代替。

例如, 考虑铁基溶体, 则 (b) + (d) 得到:



$$\Delta G_{(f)}^\circ = \Delta G_{(b)}^\circ + \Delta G_{(d)}^\circ = RT \ln \left(\gamma_M^\circ \frac{0.5585}{A_M} \right) \quad (2-6-168)$$

这便是由标准状态 A 转换为标准状态 C 时的自由焓的变化, 1600°C 时石墨溶于铁液的 γ_C° 为 0.53, 则:

$$\begin{aligned} \Delta G_{(f)}^\circ &= 8.314 \times 1873.16 \times \ln \frac{0.53 \times 0.5585}{12} \\ &= -57657 \text{ (J/mol)} \end{aligned}$$

2-6.3.8 多元系中的活度

设合金元素为 M, 则在 Fe-M-C 三元系中, 不管是液态的钢水或固态的钢块, M 的存在, 会影响 C 的活度。在 Fe-M-N 三元系的钢水中, M 的存在会影响 N 的逸度或活度。形象地说, 那些与 C 或 N 结合力较强的合金元素, 即那些在钢中能形成稳定碳化物或氮化物的材料元素, 将会拉住 C 或 N, 降低它们的活度。若用 x_C 及 a_C 分别表示碳的浓度及活度, 则:

$$a_C \equiv f_C x_C \quad (2-6-169)$$

式中, f_c 是 C 的活度系数。在 x_0 不变的情况下, 合金元素若使 a_c 下降, 则 f_c 应小于 1; a_c 下降愈多, 则 f_c 愈小。

瓦格纳(Wagner)^[9]处理了在多元系中如何计算组元的活度系数这个问题。在溶剂 1(例如 Fe)中, 有 2, 3, 4, ... 等溶质, 它们中间任何一个组元 2(例如 C 或 N)的活度系数 f_2 , 可用每一个其他溶质组元 3、4、... (例如 Si、Mn、...) 对 f_2 影响的因素 ($f_2^{(3)}$ 、 $f_2^{(4)}$ 、...) 的乘积来表示, 即:

$$f_2 = f_2^{(2)} f_2^{(3)} f_2^{(4)} \dots \quad (2-6-170)$$

式中, $f_2^{(2)}$ 为组元 2 在二元合金中的活度系数。实质上, 上式是由展开泰勒级数并略去高次项获得的, 也就是由略去高次相互影响的近似处理法获得的。这可由下述推导看出:

$$\begin{aligned} \ln f_2(x_2, x_3, x_4, \dots) &= \ln f_2^\circ + \left[x_2 \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2} \right) + x_3 \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial x_3} \right) \right. \\ &\quad \left. + x_4 \left(\frac{\partial \ln f_2}{\partial x_4} \right) + \dots \right] \\ &\quad + \left[\frac{1}{2} x_2^2 \left(\frac{\partial^2 \ln f_2}{\partial x_2^2} \right) + x_2 x_3 \left(\frac{\partial^2 \ln f_2}{\partial x_2 \partial x_3} \right) + \dots \right] + \dots \end{aligned} \quad (2-6-171)$$

式中, x_2, x_3, x_4, \dots 分别为组元 2、3、4、... 的原子分数; f_2° 为无限稀溶液中组元 2 的活度系数, 应等于 1。略去上式中高次项, 并引入系数:

$$\begin{aligned} \epsilon_2^{(2)} &= \frac{\partial \ln f_2}{\partial x_2} \\ \epsilon_2^{(3)} &= \frac{\partial \ln f_2}{\partial x_3} \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \quad (2-6-172)$$

因而得到:

$$\ln f_2(x_2, x_3, x_4, \dots) = x_2 \epsilon_2^{(2)} + x_3 \epsilon_2^{(3)} + x_4 \epsilon_2^{(4)} + \dots \quad (2-6-173)$$

合并上列三式得到:

$$\ln f_2(x_2, x_3, x_4, \dots) = \ln f_2^{(2)} + \ln f_2^{(3)} + \ln f_2^{(4)} + \dots \quad (2-6-174)$$

用 $f_2^{(2)}$ 、 $f_2^{(3)}$ 、 $f_2^{(4)}$ 、 \dots 代替 f_2 , 是由于(2-6-172)的偏导数。可以看出, 上式与(2-6-170)式是完全一样的。有时改用常用对数, 并用质量分数(C)代替原子分数(x), 则(2-6-173)式变为:

$$\lg f_2(C_2, C_3, C_4, \dots) = C_2 e_2^{(2)} + C_3 e_2^{(3)} + C_4 e_2^{(4)} + \dots \quad (2-6-175)$$

式中, $e_2^{(3)} = \partial \lg f_2 / \partial C_3$, 余类推。同样得到:

$$\lg f_2(C_2, C_3, C_4, \dots) = \lg f_2^{(2)} + \lg f_2^{(3)} + \lg f_2^{(4)} + \dots \quad (2-6-176)$$

很明显, 上式与(2-6-170)式也是完全一致的。

用这种近似法, 依据实验数据(见表 2-7)便可求出多元系中第二组元的活度系数, 从而计算溶解度。

表 2-7 Fe-N-M 系中 $e_N^{(j)}$ 值(1 600℃)

元素	C	N	O	Al	Si	S	Ti	V	Cr
$e_N^{(j)}$	+0.13	0.00	+0.05	+0.002 5	+0.047	+0.013	-0.63	-0.10	-0.045
元素	Mn	Co	Ni	Cu	Nb	Mo	Su	Sb	W
$e_N^{(j)}$	-0.02	+0.011	+0.010	+0.009	-0.067	-0.011	+0.007	+0.009	-0.002

表 2-8 示出 1 600℃时三种不锈钢中氮气的溶解度。计算步骤如下^[10]:

(1) 依据钢的化学成分及表 2-7 中各元素的 $e_N^{(j)}$ 值, 计算每一元素的 $\lg f_N^{(j)}$ 。

(2) 代入(2-6-176)式, 求 $\lg f_N$, 然后计算 f_N 。

(3) 1 600℃时 0.1MPa 氮气在铁水中的溶解度为 0.045%, 代入(2-6-169)式, 求得氮气在不锈钢中的溶解度。

(4) 由于溶解度与双原子气体的压强平方根成正比, 故(3)的

结果乘上 $\sqrt{0.8}$, 便获得 0.1MPa 空气(氮气的分压大约为 0.08MPa)时的氮溶解度。

表 2-8 0.1MPa 空气在 1600℃ 不锈钢水中氮的溶解度

不 锈 钢	Cr-Ni	Cr-Ni-Mn	Cr-Mn
$\lg f_N$	0.05C \sim +0.007	0.05C \sim +0.007	0.05C \sim +0.007
$\lg f_N^{\text{Cr}}$	18Cr \sim -0.810	18Cr \sim -0.810	18Cr \sim -0.810
$\lg f_N^{\text{Ni}}$	8Ni \sim +0.080	5Ni \sim +0.050	0Ni \sim 0.000
$\lg f_N^{\text{Mn}}$	1Mn \sim -0.020	8Mn \sim -0.160	15Mn \sim -0.300
$\lg f_N$	-0.743	-0.913	-1.103
f_N	0.181	0.122	0.078 9
0.1MPa N ₂ 时[N] % ¹	0.249	0.369	0.570
0.08MPa N ₂ 时[N] % ²	0.223	0.330	0.510

注: 1. 1600℃ 时 N₂ 的溶解度为 0.045%; 0.045/0.181=0.249。

2. 溶解度与压强平方根成正比: 0.249 $\times\sqrt{0.8}$ =0.223。

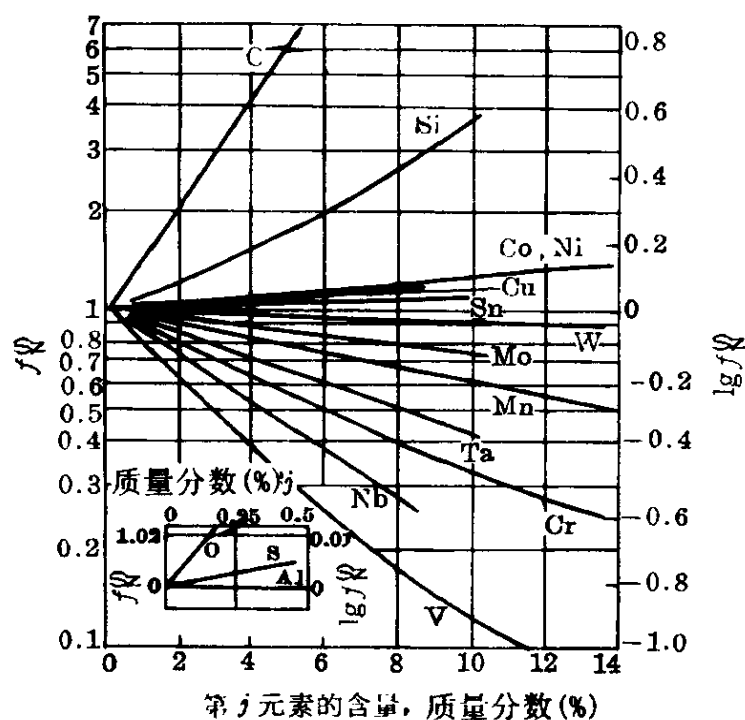


图 2-26 合金元素 j 对 Fe-N- j 合金中 N 的活度系数 f_N^j 的影响^[11]

图 2-26 汇集了铁中 f_N^j 的数据, 图 2-27 则示出 $\epsilon_N^{(j)}$ 与元素 j 在周期表中位置的关系。看来, 那些与氮形成稳定氮化物的元

素, $f_N^{(j)}$ 值较小, 或 $\epsilon_N^{(j)}$ 及 $e_N^{(j)}$ 的负值较大。表 2-9 示出 Fe-M-C 三元系有着类似的趋势:

(1) 在钢中不形成碳化物的元素, 如 Co、Ni、Cu、Al、Si 等, 它们的 $e_C^{(j)}$ 值为正, 使碳的活度增加。

(2) 在钢中形成碳化物的元素, 它们的 $e_C^{(j)}$ 值为负, 使碳的活度减少。

(3) 碳化物愈稳定, 即图 2-28 中 $\Delta G_{1000^\circ\text{C}}$ 愈负, 则 $e_C^{(j)}$ 值愈负; 从图 2-28 中直线, 可以预测尚未测定的 Zr、Ta、Nb 等的 $e_C^{(j)}$ 值。

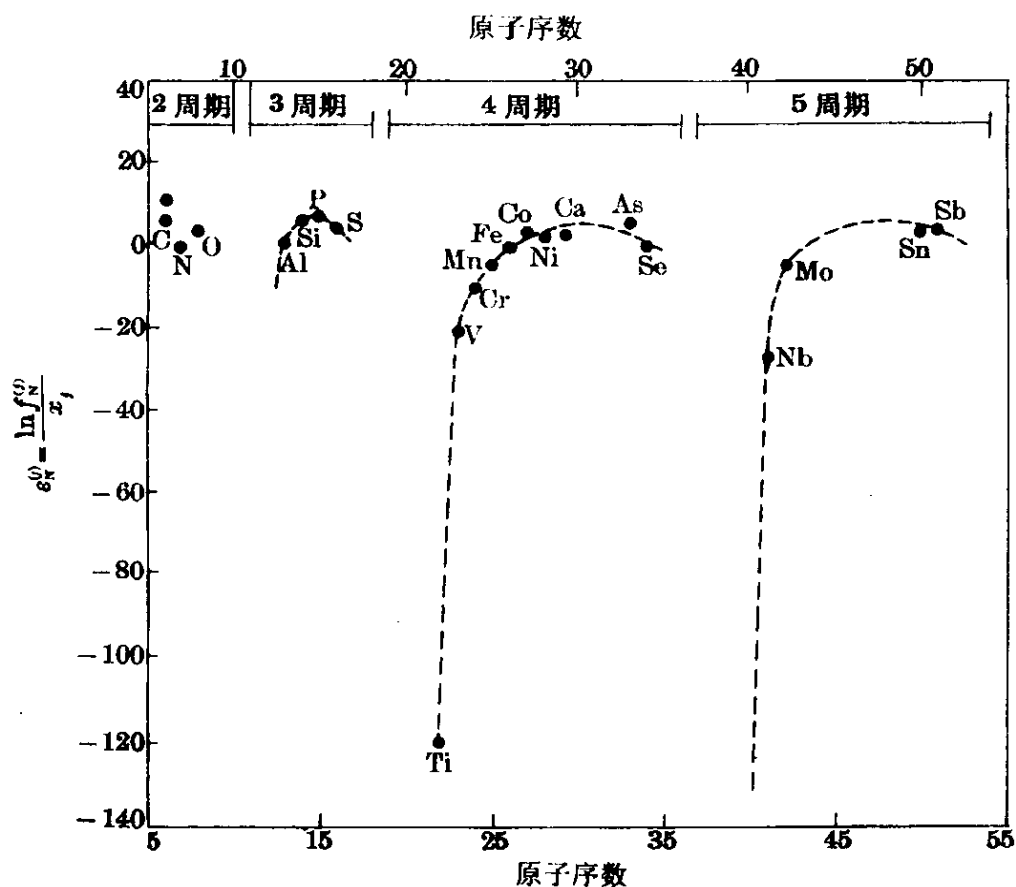
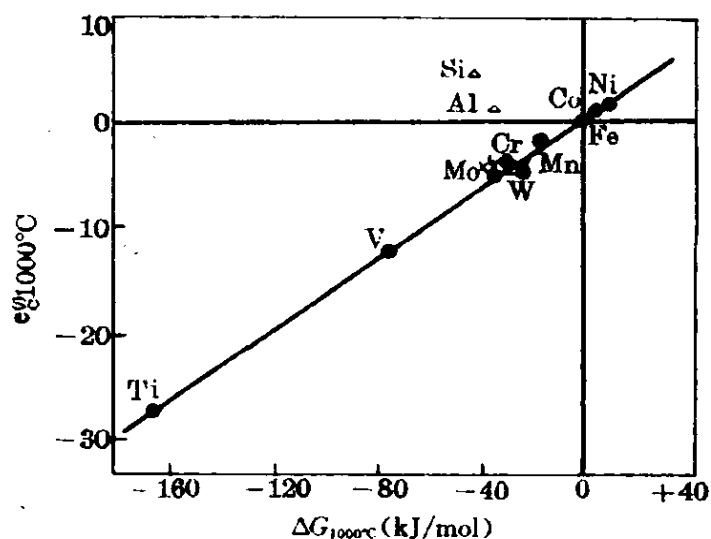


图 2-27 $e_N^{(j)}$ 与 j 组元原子序数之间的关系^[11]

(4) Si 和 Al 的 $\Delta G_{1000^\circ\text{C}}$ 值虽然为负, 但是, 它们与 Fe 的交互作用强, 所以 $e_C^{(j)}$ 为正值, 这与 Si 及 Al 在钢中不形成碳化物的事实符合。这同样可以说明 Fe-M-N 系中, Al 及 Si 的 $e_N^{(j)}$ 值为正的事实。

图 2-28 $e_C^{(\gamma)}$ 与碳化物稳定性的关系表 2-9 合金元素的 $e_C^{(\gamma)}$

元 素 (M)	钢 水 ($\approx 1600^\circ\text{C}$)	奥 氏 体 (1000°C)	铁 素 体
Ti	—	-27.0	—
V	-3.5	-13.0	—
Cr	-2.0	-4.3	-28.6
Mn	-0.2	-1.7	-40.0
Co	+1.3	+0.9	+8.0
Ni	+1.4	+1.7	—
Cu	—	+1.0	—
Zr	—	-27.3 ¹	—
Nb	-10.0	-22.6 ¹	—
Mo	-1.5	-3.5	—
Ta	—	-25.0 ¹	—
W	-1.0	-3.3	—
Al	—	+0.1	—
Si	+3.6	+4.2	+5.0

注：从图 2-28 外推得到^[11]。

合金元素对于钢中碳活度的影响,既可以用碳化物的稳定性和 Fe-M-C 三元素之间交互作用来理解,也可用来说明一些实

际问题。在下面示例地举出脱碳、石墨化和上坡扩散三个问题。

(1) 脱碳——含硅的合金结构钢及弹簧钢,脱碳的趋势较大,这是因为硅增加了碳的活度,使碳较易逸出。

(2) 石墨化——灰口铁含有约 3% 和 2% 的 Si,其组织为石墨及铁素体,其断口为灰色,故叫灰口铁。由于 Si 不能形成碳化物,且能增加碳的活度,因而促使石墨形成。促进石墨化的元素,除 Si 外,还有 Al、Ni、Co、Cu。在高碳工具钢(例如含 1% C 的碳素工具钢)中,为了保证硬度的均匀性,不希望形成石墨,炼钢脱氧时,若终脱氧插入铝量过多,残余铝可使石墨易于出现。若含有少量($\approx 0.2\%$)的铬,则由于铬固溶在 Fe_3C 中,增加 Fe_3C 的稳定性,可抑制石墨的形成。石墨钢是含有石墨的高碳工具钢,它既有高碳工具的高度耐磨性,又有石墨的润滑作用,退火态又较易切削加工,可用于制作模具或其他耐磨零件。在这类石墨中,碳含量约为 1.5%,另外加入 Si、Al 或 Ni、Cu 等石墨化元素。

(3) 上坡扩散——物质一般是从高浓度向低浓度扩散,这是正常的扩散现象。但是,由于合金元素影响了碳的活度,当合金元素含量不同时,便会出现如图 2-29 所示的异常扩散现象:碳从低浓度(富 Si 端)向高浓度(富 Mn 端)流动。这种异常的扩散现象,叫作上坡扩散。这种现象的发生,是由于硅增加了碳的活度,而锰则减少了碳的活度,使得碳从高活度区向低活度区扩散。在 2-

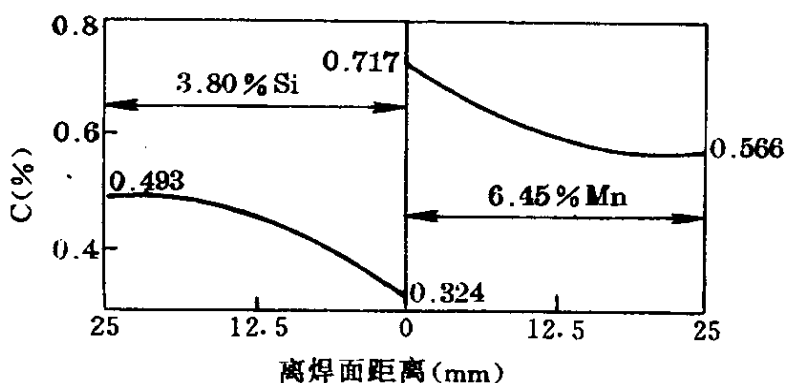


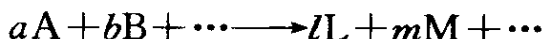
图 2-29 1 050℃ 扩散 10 天后碳的分布^[12]

6.4.3, 我们曾证明过, 组元 i 的化学位正比于 $RT \ln a_i$; 因此, 活度 a_i 高, 则其化学位高, 上坡扩散也是组元从高化学位处向低化学位处流动, 这是一种使体系的自由焓下降的自然过程。

2-6.5 平衡常数

本节讨论化学反应达到化学平衡时反应物和生成物浓度之间的定量关系。

考虑恒温恒压时的下述反应:



式中, A, B, \cdots 是反应物, L, M, \cdots 是生成物; a, b, \cdots 及 l, m, \cdots 分别是 A, B, \cdots 及 L, M, \cdots 的物质的量。这个化学反应的自由焓变化为:

$$\Delta G = l \bar{G}_L + m \bar{G}_M + \cdots - a \bar{G}_A - b \bar{G}_B - \cdots$$

若所有的反应物和反应产物都处于标准状态, 则这个化学反应的自由焓变化 ΔG° 为:

$$\Delta G^\circ = l G_L^\circ + m G_M^\circ + \cdots - a G_A^\circ - b G_B^\circ - \cdots$$

$$\begin{aligned} \text{两式相减, } \Delta G^\circ - \Delta G = & l(G_L^\circ - \bar{G}_L) + m(G_M^\circ - \bar{G}_M) + \cdots \\ & - a(G_A^\circ - \bar{G}_A) - b(G_B^\circ - \bar{G}_B) - \cdots \end{aligned}$$

将(2-6-77)式代入:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ - \Delta G = & -lRT \ln a_L - mRT \ln a_M - \cdots \\ & + aRT \ln a_A + bRT \ln a_B + \cdots \end{aligned}$$

合并:

$$\Delta G^\circ - \Delta G = -RT \ln \frac{a_L^l a_M^m \cdots}{a_A^a a_B^b \cdots} \quad (2-6-177)$$

定义:

$$K \equiv \left(\frac{a_L^l a_M^m \cdots}{a_A^a a_B^b \cdots} \right)_{\text{平衡}} \quad (2-6-178)$$

K 叫作平衡常数, 化学平衡时, $\Delta G = 0$, 故:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (2-6-179)$$

合并(2-6-177)式及(2-6-179)式:

$$\begin{aligned} \Delta G &= -RT \ln K + RT \ln \frac{a_L^l a_M^m \cdots}{a_A^a a_B^b \cdots} \\ &= -RT \ln K + RT \ln J \end{aligned} \quad (2-6-180)$$

若 $a_L = a_M = \cdots = a_A = a_B = \cdots = 1$, 则 $\ln J = 0$, 代入上式得到:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

上式与(2-6-179)式完全一样。因此, ΔG° 是反应物和生成物都处于标准状态(即 $a_i = 1$)时的自由焓变化, 叫作标准自由焓变化。

由于 ΔG° 只是温度的函数, 因而 K 也只是温度的函数, 为了获得 K 与 T 的关系, 可以先求 ΔG° 与 T 的关系。求热力学性质 G 随温度的变化可以引用吉布斯-赫尔姆霍兹(Gibbs-Helmholts)关系式, 现在首先说明这个关系式。

将表 2-5 中 $(\partial G / \partial T)_p = -S$ 代入 G 的定义:

$$G = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (2-6-181)$$

除以 T^2 , 并重新排列得到:

$$\left[\frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{H}{T^2} \quad (2-6-182)$$

对于恒温的过程(物理的或化学的)。若始态及终态分别用 i 及 f 表示, 则:

$$G_f = H_f - TS_f$$

$$G_i = H_i - TS_i$$

相减: $G_f - G_i = (H_f - H_i) - T(S_f - S_i)$

即: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

而:
$$\begin{aligned} \Delta S &= - \left(\frac{\partial G_f}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial G_i}{\partial T} \right)_p \\ &= - \left[\frac{\partial (G_f - G_i)}{\partial T} \right]_p = \left[\frac{\partial (\Delta G)}{\partial T} \right]_p \end{aligned}$$

故：

$$\Delta G = \Delta H + T \left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right)_p \quad (2-6-183)$$

除以 T^2 , 并重新排列得到：

$$\left[\frac{\partial(\Delta G/T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad (2-6-184)$$

上述(2-6-181)式至(2-6-184)式都是吉布斯-赫尔姆霍兹关系式。

(2-6-184)式也适用于标准态，

$$\left[\frac{\partial(\Delta G^\circ/T)}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2} \quad (2-6-185)$$

对(2-6-179)式求偏导数：

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{R} \left[\frac{\partial(\Delta G^\circ/T)}{\partial T} \right]_p$$

对比上列两式，而 K 与 p 无关，则：

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (2-6-186)$$

或：

$$\frac{d \ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \quad (2-6-187)$$

上列两式都叫作范特霍夫(van't Hoff)关系式。由于 $(\partial \Delta H^\circ / \partial T)_p = \Delta C_p^\circ$, 恒压条件下, $d(\Delta H^\circ) = (\Delta C_p^\circ) dT$, ΔC_p° 与 T 的关系可用经验关系式(2-2-45)式表示, 故可求 ΔH° , 代入(2-6-186)式可得到 K 与 T 的关系式。从实验求出 K 与 T 关系的数据, 将这些数据绘制在 $\ln K - 1/T$ 坐标图中, 即可依据数据曲线(或直线)的斜率求 ΔH° 。若 ΔH° 不随 T 而变, 或变化很小可以忽略不计, 则对(2-6-187)式积分得到：

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + C \quad (2-6-188)$$

在 T_1 到 T_2 范围内积分, 而 K_1 及 K_2 分别是 T_1 及 T_2 时的平衡常

数,则可得到:

$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (2-6-189)$$

从上式可以看出,若 $T_2 > T_1$, 则:

$$\Delta H^\circ > 0 (\text{吸热反应}), K_2 > K_1$$

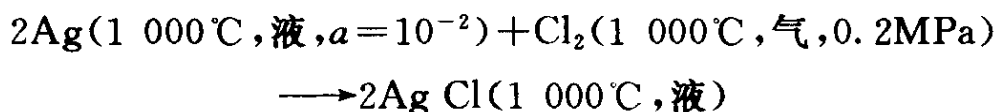
$$\Delta H^\circ < 0 (\text{放热反应}), K_2 < K_1$$

即升温使吸热反应易于进行,而降温则使放热反应易于进行。这是反应方向原理或勒夏忒列(Le Chatelier)原理的一个特例。这个原理指出:“处于平衡状态的化学体系,若条件改变后这个体系仍处于平衡状态,则体系变化的方向与条件的变化方向相反。”上述的温度变化是这样,压力的变化也是如此,即升压使体系朝着体积减小的方向改变而达到新的平衡,降压使体系朝着体积增加的方向改变而达到新的平衡,增加生成物的量则使化学变化更多地向左进行(即朝着反应产物减少的方向进行)而达到新的平衡。

这个原理是总结大量的生产实践和科学实验结果得来的,自然也可用具有更普遍意义的热力学第一定律和第二定律加以证明,在这里不再证明。这个原理很重要,利用它可以控制化学反应和物理过程的方向。

应用平衡常数与自由焓变化的关系可以判断化学反应能否进行,还可计算反应进行的程度。在下面示例地说明这些应用。

【例七】 问下述反应能否向右进行:



【解】 从手册中查出标准态为纯银(液)、0.1MPa 氯气及纯氯化银(液)时的 $\Delta G^\circ = -146\ 503\text{J}$, 代入(2-6-177)式得到:

$$\begin{aligned} \Delta G_{1\ 000^\circ\text{C}} &= -146\ 503 + RT \ln \frac{1}{(10^{-2})^2 \times 2} \\ &= -146\ 503 + 8.314 \times 1\ 273 \ln \frac{1}{2 \times 10^{-4}} \end{aligned}$$

$$= -56\,359(\text{J})$$

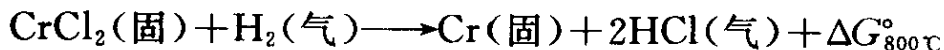
由于 $\Delta G_{1000^\circ\text{C}} < 0$, 故反应可以向右进行。反应进行后, 液态合金中 Ag 逐渐减少。要知道 Ag 的浓度减少到什么程度便会达到动态平衡, 在这里是求 $\Delta G_{1000^\circ\text{C}} = 0$ 时的 C_{Ag} 。由于在低浓度范围内, $C_{\text{Ag}} = a_{\text{Ag}}$, 代入 (2-6-177) 式得到:

$$0 = -146\,503 - 8.314 \times 1\,273 \times \ln 2 - 8.314 \times 1\,273 \times 2 \times \ln C_{\text{Ag}}$$

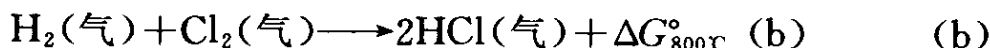
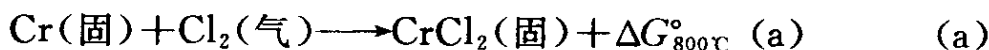
故:
$$C_{\text{Ag}} = 6.98 \times 10^{-4}$$

自由焓 G 和焓 H 都是状态性质, 即过程的 ΔG 与所经历的中间过程无关, 只由体系的始态和终态所决定。在处理冶金热力学问题时 (包括冶炼、腐蚀、化学热处理、相变等), 经常遇到氧化物、硫化物、氯化物、碳化物、氮化物、氢化物等, 一般将这些化合物的 ΔG° 与温度的关系给予 $\Delta G^\circ - T$ 坐标中, 以便于查阅引用; 然后应用这些数据来计算所研究的化学反应的 ΔG_T° 。

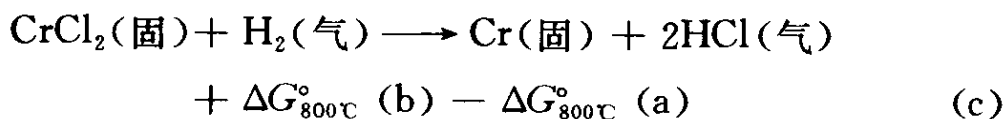
【例八】 计算下列反应的 $\Delta G_{800^\circ\text{C}}^\circ$, 并计算达到动态平衡时 H_2 和 HCl 的分压:



【解】 从氯化物的 ΔG° 与温度的关系的图中查出:



(b) - (a) :



故:
$$\begin{aligned} \Delta G_{800^\circ\text{C}}^\circ &= \Delta G_{800^\circ\text{C}}^\circ (\text{b}) - \Delta G_{800^\circ\text{C}}^\circ (\text{a}) \\ &= -202\,383 + 264\,333 = +61\,950 (\text{J}) \end{aligned}$$

因此反应不能向右进行。只有调整反应物及反应产物的活度才能使 (c) 式反应向右进行, 即调整活度使 $\Delta G_{800^\circ\text{C}}^\circ \leq 0$, 取极限情况 $\Delta G_{800^\circ\text{C}}^\circ = 0$, 则:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln \frac{a_{\text{HCl}}^2 a_{\text{Cr}}}{a_{\text{H}_2} a_{\text{CrCl}_2}}$$

由于 $a_{\text{Cr}}(\text{固}) = a_{\text{CrCl}_2}(\text{固}) = 1$, 用 HCl 及 H_2 的分压 p_{HCl} 及 p_{H_2} 表示活度, 将有关值代入上式:

$$61\,950 = -RT \ln \frac{p_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{H}_2}} = -8.314 \times 1073 \times \ln \frac{p_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{H}_2}}$$

化简:

$$\ln \frac{p_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{H}_2}} = -6.9443 \quad (\text{d})$$

而:

$$p_{\text{HCl}} + p_{\text{H}_2} = 1 \quad (\text{e})$$

联解(d)及(e)式得到:

$$\begin{cases} p_{\text{HCl}} = 0.031 \\ p_{\text{H}_2} = 0.969 \end{cases}$$

因此, 只要 HCl 保持在 3.1% 以下, 则(c)式反应可以继续向右进行。

根据反应原理可以判断, 减少 HCl 及增加 H_2 都可使反应(c)易于向右进行; 而根据上述计算可提出氯化铬为氢还原的定量条件。

【例九】 计算 18%Cr - 8%Ni 不锈钢中 Cr 在 500°C 为 HCl 气体腐蚀的条件。

【解】 腐蚀与还原恰好是相反的过程:



由于 Cr、Fe 及 Ni 的原子量相差不大, 因而 Cr 的原子分数 $x_{\text{Cr}} \approx 0.18$, 并且不锈钢中 Cr 与 Fe 之间有一定的结合力, 可使 Cr 的活度下降, 故设 $a_{\text{Cr}} = 0.1$, 而从手册中查出例八中(a)式及(b)式的 $\Delta G_{500^\circ\text{C}}^{\circ}$ 分别为 -298 406J 及 -197 988J, 故:

$$\ln \frac{0.1 p_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{H}_2}} = - \frac{-197\,988 + 298\,406}{8.314 \times 773} = -15.625\,1$$

化简:

$$0.1 p_{\text{HCl}}^2 / p_{\text{H}_2} = 1.637 \times 10^{-7} \quad (\text{g})$$

联解(e)及(g)式得到:

$$\begin{cases} p_{\text{HCl}} = 0.001\,28 = 0.128\% \\ p_{\text{H}_2} = 0.998\,12 = 99.812\% \end{cases}$$

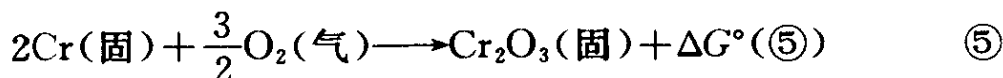
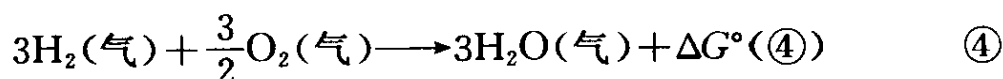
因此,当 $a_{\text{Cr}} = 0.1$,则在 500°C ,只要 HCl 保持在 0.128% 以上,不锈钢中铬就会被氯化而发生腐蚀。

【例十】 计算例九中不锈钢处于钝态时的腐蚀条件。

【解】 由于不锈钢处于钝态时,其表面层主要含 Cr_2O_3 ,因而氯化的化学反应式为:



式中, $\Delta G_{500^\circ\text{C}}^\circ$ 可从氯化物及氧化物的 $\Delta G_T^\circ - T$ 曲线及下列五个化学反应式获得:



①+②+④-③-⑤,便可得到(h)式,故:

$$\begin{aligned} \Delta G_{500^\circ\text{C}}^\circ &= \Delta G^\circ(1) + \Delta G^\circ(2) + \Delta G^\circ(4) - \Delta G^\circ(3) - \Delta G^\circ(5) \\ &= -141\,773 - 596\,811 - 596\,477 + 593\,965 + 919\,830 \\ &= +178\,734 \quad (\text{J}) \end{aligned}$$

平衡时, $\Delta G_{500^\circ\text{C}} = 0$,而 $a_{\text{CrCl}_2(\text{固})} = a_{\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{固})} = 1$,代入,

$$178\,734 = -8.314 \times 773 \times \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^3}{p_{\text{HCl}}^6}$$

则: $\ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{HCl}}^2} = -9.270\,4$

或: $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{HCl}}^2 = 9.417 \times 10^{-5}$

而: $p_{\text{HCl}} + p_{\text{H}_2\text{O}} = 1$

联解上列两式得到:

$$\begin{cases} p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.009\,4\% \\ p_{\text{HCl}} = 99.990\,6\% \end{cases}$$

因此,只要体系中有微量的 H_2O (0.009 4%),便可阻止钝态不锈钢受 HCl 的气体腐蚀。

比较例十及例九的计算结果可以看出:活态 18/8 型不锈钢在 HCl 气体中极易腐蚀;而钝态 18/8 不锈钢在 HCl 气体中则极为稳定。

现在,讨论平衡常数 K 与化学反应亲合势之间的关系。对理想溶液:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$$

代入(2-6-44)式:

$$A = - \sum_i \mu_i^\circ \nu_i - \sum_i \nu_i RT \ln x_i \quad (2-6-190)$$

依据(2-6-179)式得到:

$$\Delta G^\circ = - \sum \mu_i^\circ \nu_i = RT \ln K$$

代入(2-6-190)式,得到(2-6-36)式化学反应式的 A 值:

$$A = RT \ln K + RT \ln \frac{x_A^{\nu_A} x_B^{\nu_B}}{x_C^{\nu_C} x_D^{\nu_D}} \quad (2-6-191)$$

式中, x_i ($i = A, B, C, D$) 代表 i 组元的摩尔分数,而

$$K = \frac{x_{\text{Co}}^{\nu_{\text{Co}}} x_{\text{Bo}}^{\nu_{\text{Bo}}}}{x_{\text{Ao}}^{\nu_{\text{Ao}}} x_{\text{Bo}}^{\nu_{\text{Bo}}}} \quad (2-6-192)$$

式中, x_{i0} 代表 i 组元在化学平衡时的摩尔分数。

从上两式可以看到: 达到平衡时, $A=0$; 如逐渐改变体系中某一组元的浓度, 则体系会偏离平衡态。从(2-6-191)式可知, 某组元的浓度改变值越大, 则 $|A|$ 越大。因此, 可用 $|A|$ 来度量体系实际状态和化学平衡态之间的距离(进一步讨论, 见文献[5]p326)。

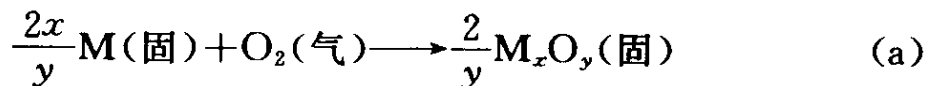
2-6.6 化学稳定性和稳定性图

材料的结构是各种工艺过程(冶金和机械制造)及使用过程所涉及的各种物理和化学变化产生的。在分析结构的稳定性时, 便是分析这些有关过程或变化的方向、限度和平衡的条件。合金结构的化学稳定性, 是针对有关化学变化的。例如, 冶炼涉及到有关矿石或化合物在给定还原环境下的化学稳定性, 而腐蚀则涉及到金属或合金在给定氧化环境下的化学稳定性。液态合金凝固, 既涉及到液固结晶过程, 也可能有过饱和熔体析出气体及其他第二相的过程, 这就涉及液相合金的稳定性问题。固态合金的热处理, 则可以涉及到有关的相变过程, 需要分析固相合金的稳定性。

在经常遇到的恒温恒压条件下, 需要用自由焓 G 作为过程方向和平衡条件的判据[(2-4-21)式]。本节示例地讨论化学稳定性, 并介绍各种稳定性图, 这些方法和资料同样适用于合金结构的其他稳定性。

2-6.6.1 化学反应的标准自由焓变化图

以金属的氧化为例:



借助于以前导出的关系式:

$$\Delta G_{(a)}^\circ = -RT \ln K_{(a)}$$

$$K_{(a)} = \frac{(a_{\text{M}_x\text{O}_y})^{2/y}}{(a_{\text{M}})^{2x/y} p_{\text{O}_2}} = \frac{1}{p_{\text{O}_2}}$$

以及 ΔG° 与 T 的实验关系^[13]:

$$\Delta G^\circ = a + bT \lg T + cT \quad (2-6-193)$$

可以绘制 ΔG° 随 T 或 p_{O_2} 随 T 变化的图(见图 2-30)。由于上式等号右边的第二项一般较小,故 ΔG° 与 T 有近似线性的关系。例如(a)式中 M 若为 Si,则:



$$\Delta G_{(b)}^\circ = -881\,529 - 12.56T \lg T + 218.58T$$

若 $T = 1\,000\text{K}$,则:

$$\Delta G_{(b)1\,000\text{K}}^\circ = -881\,529 - 37\,672 + 218\,580 \text{ (J)}$$

可以看出上式等号右边的第二项较小。

合并(2-6-178)式及(2-6-179)式,得到:

$$\Delta G_{(a)}^\circ = RT \ln p_{O_2} \quad (2-6-194)$$

从图 2-30 可以看出, ΔG° , T 及 p_{O_2} 之间有着简单的几何关系,原点 O 的坐标为 $T=0$ 及 $\Delta G^\circ=0$ (或 $p_{O_2}=0.1\text{MPa}$, $\ln p_{O_2}=0$), XZ 为平行于 ΔG° 坐标轴的直线,从 O 点作任何直线,与反应(1)的 $\Delta G^\circ-T$ 线交于点 1,与反应(m)的 $\Delta G^\circ-T$ 线交于点 2,与 XZ 线交于 Y 点。需要证明:温度为 T_1 时,反应(1)的 $\Delta G_{(1)}^\circ$ 为 $\Delta G_{(1)}^\circ$; 温度为 T_2 时,反应(m)的 $\Delta G_{(m)}^\circ$ 为 $\Delta G_{(2)}^\circ$,这两个反应具有相同的平衡氧压 p_{O_2} 。

从(2-6-194)式得到:

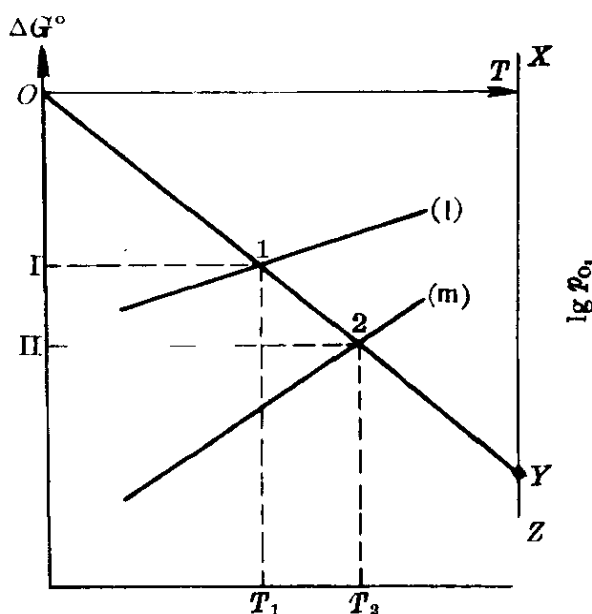


图 2-30 氧化物的标准自由焓图
(ΔG° , T 及 p_{O_2} 之间关系)

$$\ln p_{O_2(l)} = \frac{\Delta G_{(1)}^\circ}{RT_1} \quad (2-6-195)$$

$$\ln p_{O_2(m)} = \frac{\Delta G_{(2)}^\circ}{RT_2} \quad (2-6-196)$$

由于:

$$\Delta O I 1 \sim \Delta O I 2$$

则:

$$\frac{I 1}{O I} = \frac{I 2}{O I}$$

即:

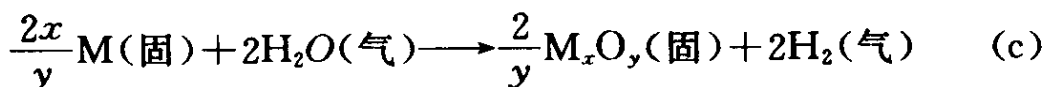
$$\frac{\Delta G_{(1)}^\circ}{T_1} = \frac{\Delta G_{(2)}^\circ}{T_2} \quad (2-6-197)$$

合并(2-6-195)式到(2-6-197)三式得到:

$$\ln p_{O_2(l)} = \ln p_{O_2(m)}$$

这便是需要证明的关系式。因此,对于任何(a)式化学反应,都可用这种方法求出 ΔG° 、 T 及 p_{O_2} 之间的关系。

金属被 H_2O 氧化的反应如下:



则:

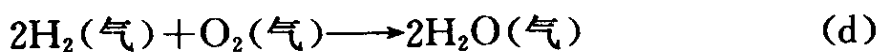
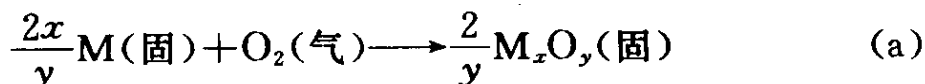
$$K_{(c)} = \left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} \right)^2$$

$$\Delta G_{(c)}^\circ = -RT \ln K_{(c)} = -2RT \ln \left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} \right)$$

故:

$$\ln \left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}} \right) = \frac{\Delta G_{(c)}^\circ}{-2RT} \quad (2-6-198)$$

现在依据上式来求 (p_{H_2}/p_{H_2O}) 、 $\Delta G_{(c)}^\circ$ 及 T 之间关系的图解法。由于:



则:

$$(c) = (a) - (d)$$

$$\Delta G_{(c)}^{\circ} = \Delta G_{(a)}^{\circ} - \Delta G_{(d)}^{\circ} \quad (2-6-199)$$

合并(2-6-198)式及(2-6-199)式得到:

$$\ln\left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}}\right) = \frac{\Delta G_{(a)}^{\circ} - \Delta G_{(d)}^{\circ}}{-2RT} \quad (2-6-200)$$

图 2-31 与图 2-30 相似,只是将(d)反应的 $\Delta G_{(d)}^{\circ}-T$ 线延长,与 $T=0$ 的 ΔG° 轴交于 H 点。由于:

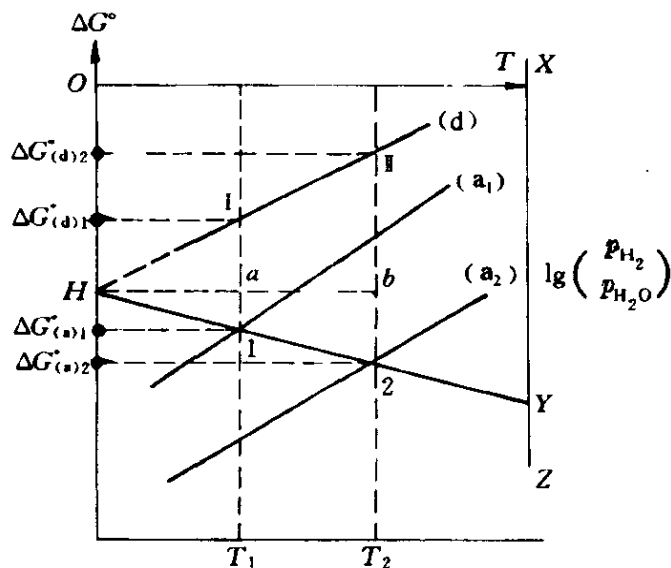


图 2-31 氧化物的标准自由焓图

($\Delta G^{\circ}, T$ 及 p_{H_2}/p_{H_2O} 之间关系)

$$\triangle H \text{ I } 1 \sim \triangle H \text{ I } 2$$

则三角形底长之比等于其高之比:

$$\frac{\text{I } 2}{\text{I } 1} = \frac{Hb}{Ha} \text{ 或 } \frac{\text{I } 1}{Ha} = \frac{\text{I } 2}{Hb}$$

即:

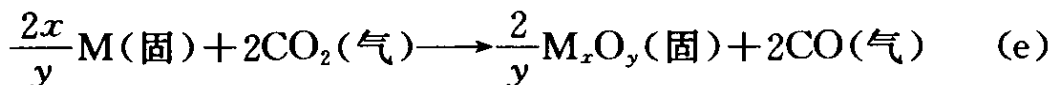
$$\frac{\Delta G_{(a)1}^{\circ} - \Delta G_{(d)1}^{\circ}}{T_1} = \frac{\Delta G_{(a)2}^{\circ} - \Delta G_{(d)2}^{\circ}}{T_2}$$

从上式及(2-6-200)式可以看出:

$$\ln\left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}}\right)_1 = \ln\left(\frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}}\right)_2$$

这便是图 2-31 中的 Y 点。

同理,金属为 CO_2 氧化时:



在图 2-32 中 C 点为 CO 氧化为 CO_2 的 ΔG° -T 直线与 ΔG° 轴的交点,它与任何氧化物形成时自由焐变化曲线上任何点的连线交于 XYZ 线,其交点便是对应的平衡 ($p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$) 值。

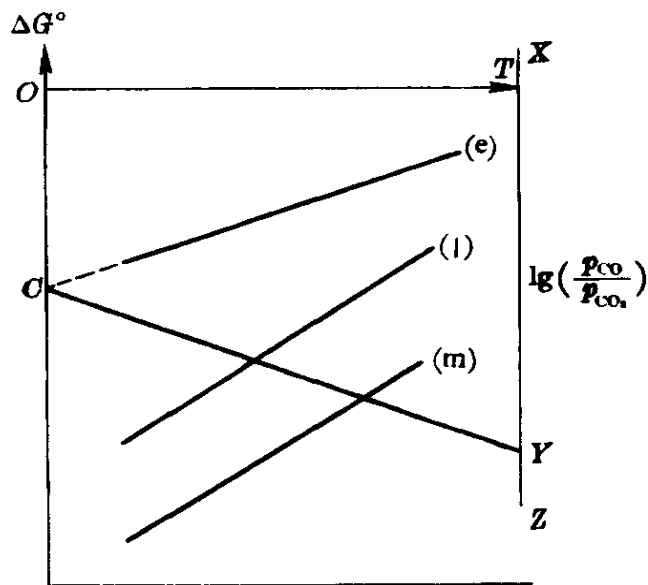


图 2-32 氧化物的标准自由焐图
(ΔG° , T 及 $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$) 之间关系

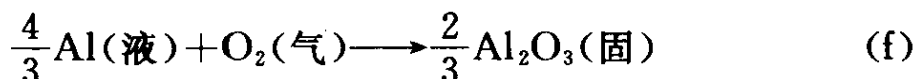
对图 2-33 可作如下几点说明:

(1) 在金属或氧化物的相变温度,例如熔点,由于液相与固相平衡,它们的 ΔG° 相等,因而在这个温度, ΔG° 没有不连续变化。但是,在这种温度(例如熔点),相变时有热效应,这种相变的 $\Delta H^\circ \neq 0$,而 $\Delta H^\circ = \Delta G^\circ - T\Delta S^\circ = 0$,故 $\Delta S^\circ \neq 0$ 。而 $d\Delta G^\circ/dT =$

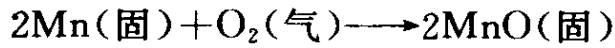
$-\Delta S^\circ$,故在相变点,图中曲线的斜率有不连续变化。

(2) 图中的曲线愈低,则它表示的氧化物愈稳定,或它表示的金属愈活泼,愈易被氧化。

(3) 恒温时,图中两根曲线间的垂直距离,便是用金属作还原剂时化学反应的 ΔG° ,例如 1200°C 时:



$$\Delta G_{1200^\circ\text{C}(\text{f})}^\circ = -806 \text{ (kJ)}$$



$$\Delta G_{1200^\circ\text{C}}^\circ(\text{g}) = -559 \text{ (kJ)}$$

(f) - (g) 得到:

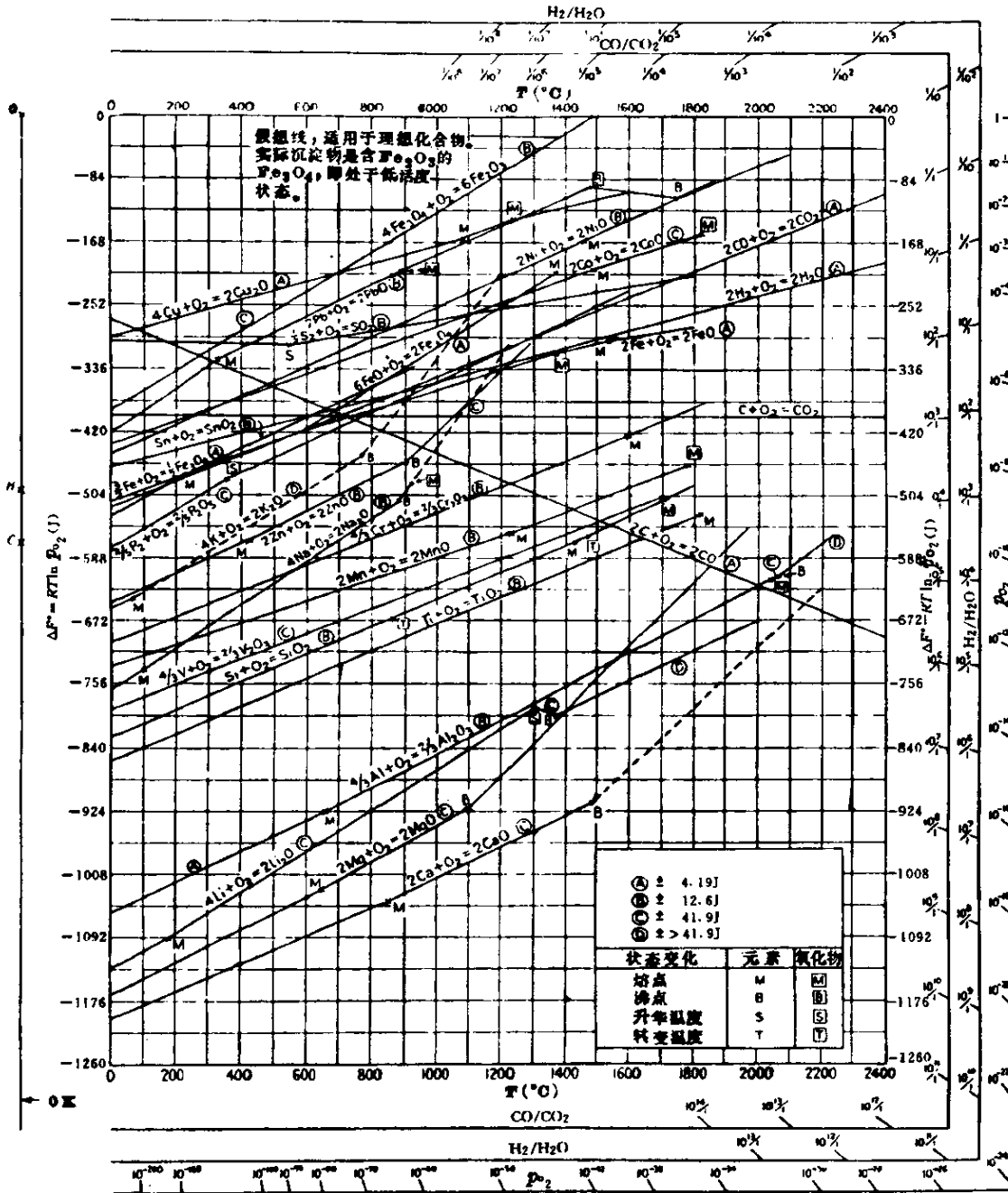
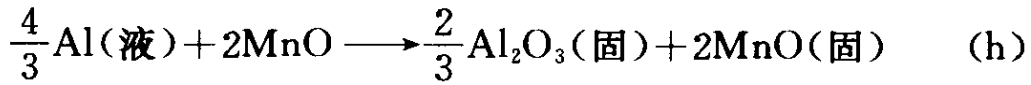


图 2-33 氧化物的标准自由焐图^[7,14]

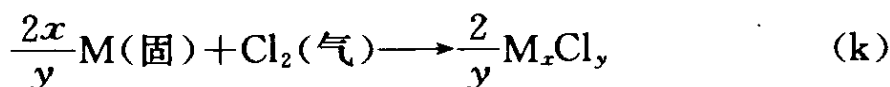
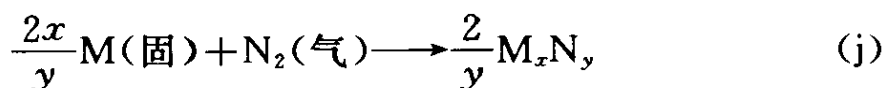
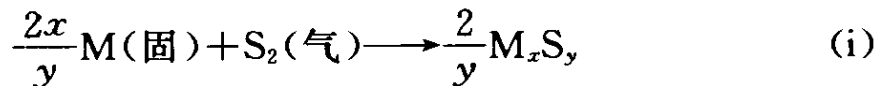
$$\Delta G_{1200^{\circ}\text{C}(\text{h})}^{\circ} = (-806) - (-559) = -247 \text{ (kJ)}$$

(4) 恒温时,图中曲线愈低,则与金属平衡的氧压(p_{O_2})愈低, $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ 愈高, $p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$ 愈高。例如,800℃时,对应于(a)、(c)及(e)式的 Ti 及 Cr 的平衡气压值如下(见图 2-33):

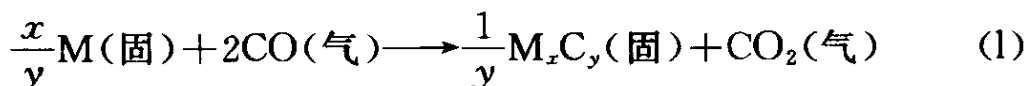
	p_{O_2} (MPa)	$p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$	$p_{\text{CO}}/p_{\text{CO}_2}$
Ti	10^{-34}	2×10^8	1×10^8
Cr	10^{-26}	5×10^4	3×10^4

(5) 从图 2-33 可以看出,除 CO 外,其他元素的氧化物的 ΔG° 都随温度的升高而增加。因此,高温时碳有很强的还原能力。

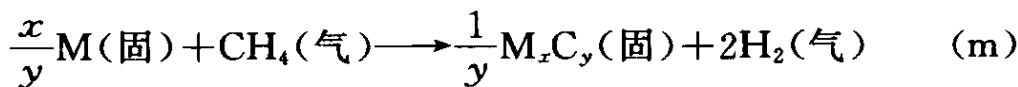
与氧化物相似,我们也可以依据下列化学反应式,分别绘制类似图 2-33 的硫化物、氮化物及氯化物的标准自由焓图:



对于碳化物,由于石墨是固体,一般采用气相平衡进行研究,例如:



或:



则对应的平衡常数 K 及标准自由焓变化分别为:

$$K_{(\text{l})} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}, \quad \Delta G_{(\text{l})}^{\circ} = -RT \ln \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \quad (2-6-201)$$

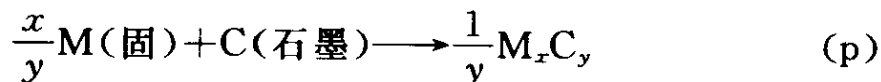
或:

$$K_{(\text{m})} = \frac{p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{CH}_4}}, \quad \Delta G_{(\text{m})}^{\circ} = -RT \ln \frac{p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{CH}_4}} \quad (2-6-202)$$

将下列两式:



分别与(l)及(m)式相加,都获得:



因此:

$$K_{(\text{p})} = \frac{1}{a_{\text{C}}} = K_{(\text{l})}K_{(\text{n})}, \quad \Delta G_{(\text{p})}^{\circ} = \Delta G_{(\text{l})}^{\circ} + \Delta G_{(\text{n})}^{\circ} = RT \ln a_{\text{C}} \quad (2-6-203)$$

$$K_{(\text{p})} = \frac{1}{a_{\text{C}}} = K_{(\text{m})}K_{(\text{o})}, \quad \Delta G_{(\text{p})}^{\circ} = \Delta G_{(\text{m})}^{\circ} + \Delta G_{(\text{o})}^{\circ} = RT \ln a_{\text{C}} \quad (2-6-204)$$

从而可以绘制 $\Delta G^{\circ}-T$ 或 $\lg a_{\text{C}}-1/T$ 图。

2-6.6.2 溶体的稳定性——气体和夹杂

合金的结构,也应包括气体和夹杂。它们的存在,对合金的性能有着重要的影响;它们的控制,是一个重要的实际问题。

金属中的气体,在绝大多数情况下并不是以气态(气孔、气泡)而是以溶液、固溶体或化合物的形态存在于金属中,或者吸附在金属表面形成薄层。液态金属中的气体,在液态金属冷却及结晶过程中析出并逸入大气中,或者残存在金属锭中;而金属锭中的气体,在金属锭冷却过程中或在随后的加热过程中也可以析出。

除了硫化物外,金属中非金属夹杂物(简称为夹杂)如氧化物、硅酸盐、氮化物、氢化物等,都可认为是金属中气体存在的特殊形式——化合物。因此金属中的气体与夹杂的关系很密切,常常是难以分开的问题。

在冶炼过程中,进入金属中的气体的来源主要有以下几方面:

(1) 炉内的气体介质——氧、氮、水蒸气、一氧化碳、二氧化硫等。

(2) 炉料——湿料中的水分、碳酸盐中的二氧化碳、铁合金中的氢及氮等。

(3) 氧化剂及还原剂——转炉中的空气、氧气炼钢中吹入的氧、湿法冶金中的酸及水溶液。

(4) 炉渣、炉壁、炉底的氧化物及硅酸盐等。

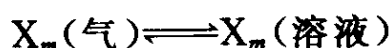
在一般情况下,气体与夹杂对金属材料的性能是有害的,只在个别情况下,它们才是有用的。例如:奥氏体不锈钢耐热钢中的氮是合金元素,可以代替一部分镍;易削钢的硫化锰可以有效地改善切削性能;硅钢片中的硫化锰可以控制织构。不管是去除还是保留这些气体和夹杂,我们都需要知道它们在液态及固态合金中行为的规律。

本节将从溶体的稳定性角度,讨论气体和夹杂问题。

(一) 气体溶解度和白点

气体在金属中溶解或从金属中析出,取决于气体与金属中各个组元的结合力的大小。金属中的气体可能以离子状态存在,形成溶液或固溶体,也可能以牢固的原子集团或离子集团的形式存在,形成气体(例如 CO_2, H_2)或固体夹杂(例如 $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{TiN}$)。

从热力学考虑,影响气体溶解度的因素,有气体与金属之间亲和力及温度、压力等外界条件。在纯溶解而无化学反应的情况下



平衡条件为:

$$dG_x = d\bar{G}_x \quad (2-6-205)$$

式中:

$$dG_x = RT d \ln f_x \quad (2-6-206)$$

$$\begin{aligned} d\bar{G}_x &= \left(\frac{\partial \bar{G}_x}{\partial P} \right)_{T, N_x} dP + \left(\frac{\partial \bar{G}_x}{\partial T} \right)_{P, N_x} dT + \left(\frac{\partial \bar{G}_x}{\partial N_x} \right)_{T, P} dN_x \\ &= \bar{V}_x dP - \bar{S}_x dT + RT d \ln a_x \end{aligned} \quad (2-6-207)$$

N_x, a_x 及 f_x 分别是气体的浓度(摩尔数)、活度及逸度; \bar{G}_x, \bar{V}_x 及

\bar{S}_x 分别为气体在溶液中的偏摩尔自由焓、偏摩尔体积及偏摩尔熵。

在恒温条件下, $dT=0$; 在稀溶液中, 可以认为 $a_x=N_x$, 则合并上列三式并简化后得到:

$$RT d \ln f_x = \bar{V}_x dp + \frac{RT}{N_x} dN_x \quad (2-6-208)$$

积分:

$$\ln f_x = \frac{\bar{V}_x p}{RT} + \ln N_x + C \quad (2-6-209)$$

式中, C 为积分常数。由于 \bar{V}_x 很小, 在 p 不大的情况下, 可以略去上式第一项, 近似地用气体分压代替逸度, 得到:

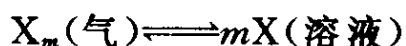
$$\ln \frac{p_x}{N_x} = C$$

或:

$$N_x = K p_x \quad (2-6-210)$$

即恒温下, 气体的溶解度正比于气体的压力, 或溶质的分压正比于其摩尔分数。

气体以单原子(或离子)状态溶于金属, 则反应式为:



同样可以获得类似(2-5-210)式的关系式:

$$N_x = K_1 \sqrt[m]{p_x} \quad (2-6-211)$$

对于 O_2 、 N_2 、 H_2 等双原子气体, $m=2$, 故:

$$N_x = K_1 \sqrt{p_x} \quad (2-6-212)$$

即恒温下, 气体压力增至四倍, 溶解度才增至两倍。

在恒压条件下, $dp=0$, 仍考虑稀溶液, 则合并(2-6-205)式到(2-6-207)式得到:

$$\bar{S}_x dT = RT \frac{dN_x}{N_x}$$

$\overline{S}_x T$ 便是溶解热 ΔH , 因此

$$\frac{(\Delta H)dT}{RT^2} = \frac{dN_x}{N_x}$$

积分:
$$-\frac{\Delta H}{RT} = \ln N_x + K_2$$

式中, K_2 为积分常数。转换上式得到溶解度 N_x 与温度的关系式:

$$N_x = A \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (2-6-213)$$

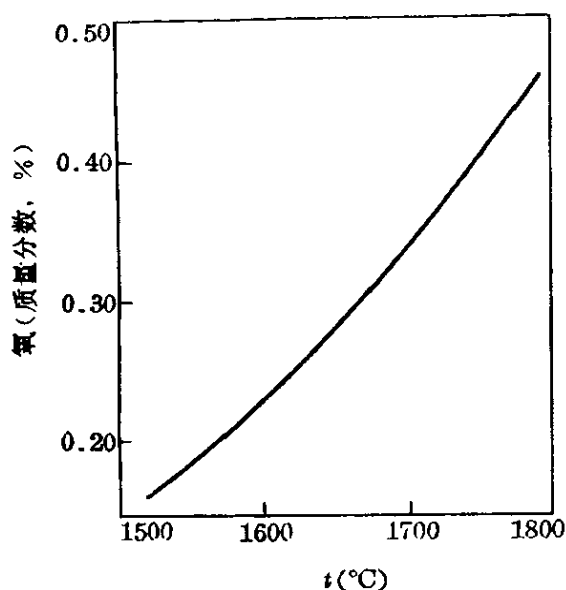


图 2-34 氧在铁中的溶解度

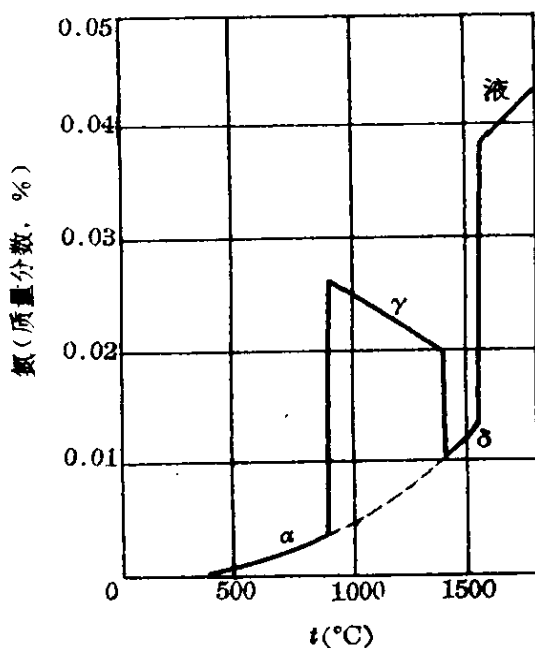


图 2-35 氮在铁中的溶解度

在放热情况下, $\Delta H < 0$, 则溶解度随温度的升高而降低; 在吸热情况下, $\Delta H > 0$, 则溶解度随温度的升高而升高。图 2-34、图 2-35 及 2-36 分别示出氧、氮和氢在铁(液态和固态)中的溶解度。从图中数据可以看出, 由于液态金属的结构较为疏松, 气体在液态金属中的溶解度都较大, 因而熔化或凝固时溶解度都有突变现象, 这是由量变到质变的过程。此外, 图中还示出溶解时吸热(例如氮气在 α -Fe、 δ -Fe 及液态 Fe 中)及放热(例如氮气在 γ -Fe)两种情况。

当温度和压力都变化时, 则可合并(2-6-213)式及(2-6-

211)式。例如,关于氢气在 α -Fe 中溶解度的实验数据,证实了这种合并的正确:

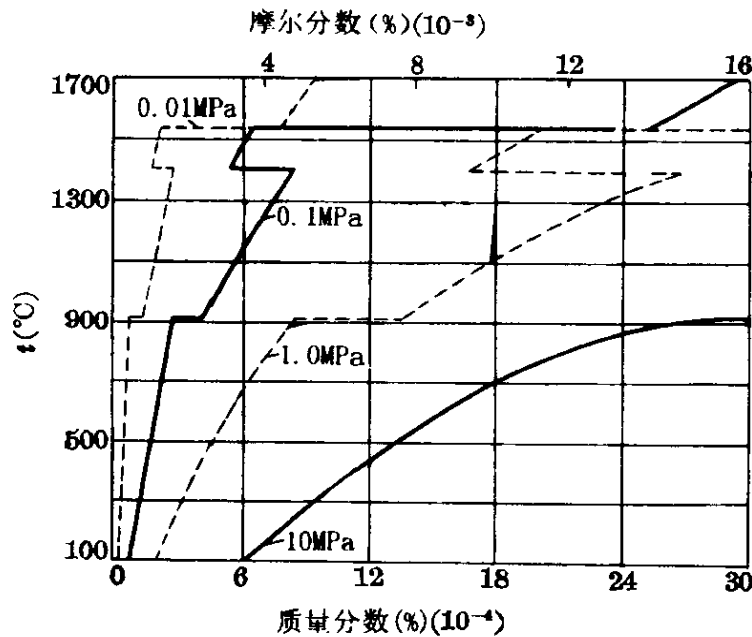


图 2-36 氢在铁中的溶解度

$$\lg \frac{C_H}{\sqrt{p}} = -\frac{1454}{T} + 1.946 \quad (2-6-214)$$

式中, C_H 为氢的溶解度, 用 10^{-6} 为单位; p 用 Pa 为单位。从图 2-36 还可看出温度及压力对于氢在各种形态铁中溶解度的影响。

材料是影响气体溶解度的内因。图 2-37 示出恒压下几种钢铁中氢的溶解度和温度的关系。28% Ni 钢是面心立方的奥氏体钢, 其八面体间隙较大, 氢的溶解度也较大, 从原子尺寸因素及畸变能角度, 这是可以理解的。18% Cr-8% Ni 钢也是奥氏体钢, 氢的溶解度更大, 对此需要从氢与钢中合金元素之间的交互作用(电子因素)来分析。定性地说, 过渡族元素的内层(d 及 f 层)有孔洞, 氢的 $1s$ 电子可以填充这些孔洞, 形成更稳定的状态。铬的 d 层孔洞较镍多, 故铬与氢的结合较镍与氢的结合强, 降低氢的活度较多, 故氢的溶解度较大。

氢、氮、氧等组元在液态或固态合金中的溶解度取决于它们的

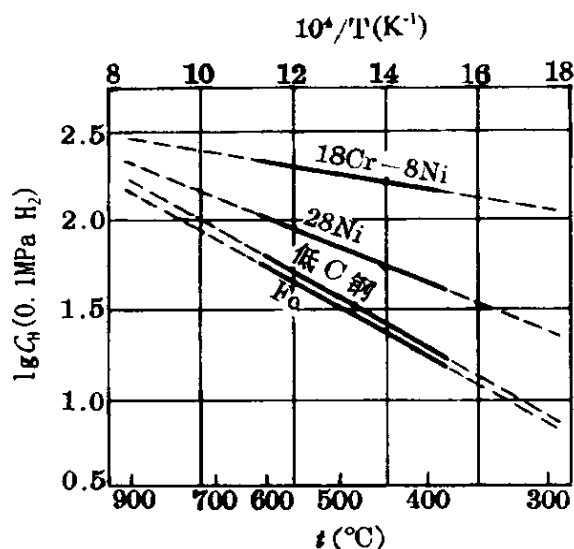


图 2-37 钢铁成分对氢溶解度的影响

逸度或活度,它们逸出的趋势(逸度)或活泼的程度(活度)愈大,则溶解度愈小。2-6.3.8 所讨论的多元系中活度的计算方法不仅适用于氮、碳,也适用于氢、氧以及其他元素。

钢水中气体含量过多时,会在固态析出,产生各种钢材缺陷。“白点”便是由于氢的析出所引起的缺陷。白点是钢的内裂,在浸蚀后的低倍试片上

可以看到。白点在拉伸断口上为银白色斑点,这种斑点便是内裂的侧壁。

钢的氢含量愈高,则白点敏感性愈大;当氢含量超过某种限度时,例如 25CrNiMo 钢中含氢超过 $9.2 \times 10^{-4}\%$ 时,则钢的拉伸塑性接近于零。大件钢坯中,氢不易扩散至表面逸出,白点敏感性大。酸性平炉钢或钢液经过真空处理的钢,其氢含量较低,白点敏感性较小。铸钢的组织疏松,所析出的氢气有地方聚集而不致产生过大的内压力,因此白点难以形成。高合金结构钢(例如 18CrNi3)的成分偏析较大,合金元素富集的奥氏体,聚集了较多的氢,而这种奥氏体的 M_s 点又低,当奥氏体转变为马氏体时,氢气析出,更易产生白点。因此,在高合金结构钢中,避免白点这种组织缺陷的措施为:

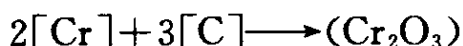
(1) 炼钢时,使用干料,保证适当的沸腾期和精炼期,或在浇注时进行真空处理,使钢水中氢的含量尽量降低。

(2) 锻后在 200℃ 以上的温度保温缓冷,一方面使奥氏体分解,另一方面使氢缓慢逸出。这种措施,既降低氢含量,又可减少相变应力。

(二) 夹杂物的形成

按化学成分来说,钢中最常见的夹杂物有氧化物、硫化物、氮化物。按结构来分类,氧化物有游离氧化物(例如 Al_2O_3)、尖晶石 $\text{MO} \cdot \text{M}_2\text{O}_3$ (例如 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) 及硅酸盐(例如 CaSiO_3) 三类。钢中最主要的夹杂物是氧化物类型,这一方面是由于炼钢过程都涉及到氧化和氧化物的还原反应,另一方面也是由于炼钢炉及盛钢桶等所用的耐火材料都是氧化物类型。因此,夹杂物的来源有两方面:第一是冶炼过程的产物;第二是容器与钢水接触所混入的。有时候,分别将这两类夹杂物叫做内在的夹杂物和外来的夹杂物;实质上,这两类夹杂物都是炼钢的全过程中产生的。在分析和解决与夹杂物有关的实际问题时,必须考虑这两类夹杂物。

钢水是一种以铁为溶剂的溶液,它含有许多溶质,如 C、Si、Mn、S、P、Cr、O 等。这些组元(例如 Cr)生成夹杂物(例如氧化物)时,发生如下的化学反应:



[] 及 () 分别表示液态和固态,以后并用 { } 表示气态。恒温恒压(例如 1600°C , 0.1MPa) 下,这个反应的平衡常数 K 为:

$$K = \frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}}{(a_{\text{Cr}})^2 (a_{\text{O}})^3} \quad (2-6-215)$$

固态物质的活度为一常数,一般令它为 1。在稀溶液中,活度近似地等于浓度,为了简便,我们也用 $[\text{Cr}]$ 及 $[\text{O}]$ 分别表示溶液中铬及氧的浓度,因此:

$$[\text{Cr}]^2 [\text{O}]^3 = \text{常数} = K_s \quad (2-6-216)$$

这个常数叫做溶解度积,一般用 K_s 表示。这个概念不仅用于钢水,也适用于其他溶液和固溶体。例如, CaCO_3 在 25°C 水中的溶解度积为 8.7×10^{-9} ; AlN 在 $\gamma\text{-Fe}$ 中溶解度积 K_s 随温度 T 的变化如下:

$$\lg K_s = \lg [\% \text{Al}] [\% \text{N}] = -\frac{7400}{T} + 1.95 \quad (2-6-217)$$

又例如, (2-6-216) 式中 K_s 随温度的变化如下:

$$\lg K_s = \lg [\% \text{Cr}]^2 [\% \text{O}]^3 = -\frac{78970}{T} + 39.21 \quad (2-6-218)$$

当溶液中溶质的实际浓度的乘积大于溶解度积时, 便会发生沉淀, 在钢水中便形成了夹杂物。从 (2-6-216) 式可以看出: 在恒温恒压条件下, 若 $[\text{Cr}]$ 固定, 则增加 $[\text{O}]$ 可以形成 Cr_2O_3 夹杂; 若 $[\text{O}]$ 固定, 则增加 $[\text{Cr}]$ 也可形成 Cr_2O_3 夹杂。很明显, K_s 愈小, 则夹杂物愈稳定, 也就是溶解度愈小。

我们需要各种元素的氧化物、硫化物、氮化物等的 K_s 数据, 来判断这些夹杂物的溶解度和稳定性; 有了这些数据, 我们也可以定量地知道合金元素的脱氧、脱硫、脱氮等的的能力。在下面, 仍然以氧化物为例, 来说明元素的脱氧能力和氧化物的稳定性。

(三) 选择性氧化

碳是钢铁中不可少的元素, 先看一看碳的脱氧反应:

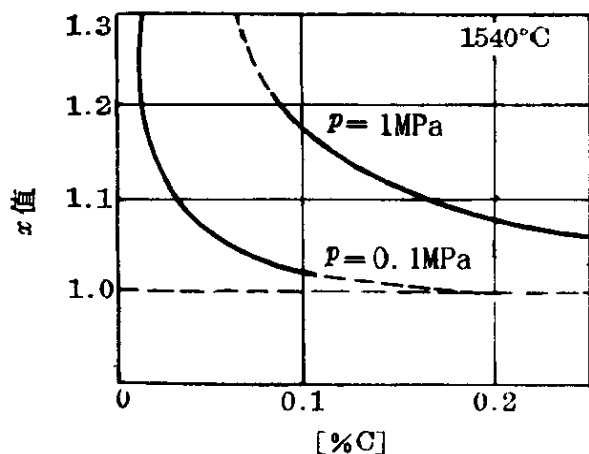
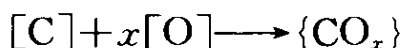


图 2-38 CO_x 的 x 值 ($p = p_{\text{CO}_2}$)^[15]

式中, x 在 1 到 2 的范围内变动。例如 $\text{CO}_{1.1}$ 是表示形成了 90% CO 和 10% CO_2 , 而并非形成虚构的 $\text{CO}_{1.1}$ 的气体。图 2-38 示出 1540°C 时, x 随 $[\% \text{C}]$ 的变化, 一般近似地认为 $x=1$ 。在有气相存在的情况下, 式中的平衡常数中反应产物的活度不能略去, 因此 $[\text{C}]$

氧化的平衡常数为：

$$K = \frac{p_{\text{CO}_x}}{[\% \text{C}][\% \text{O}]^x} \quad (2-6-219)$$

实验确定：

$$\begin{aligned} \lg K &= \lg p_{\text{CO}_x} - \lg [\% \text{C}][\% \text{O}]^x \\ &= -\frac{1660}{T} + 1.65 \end{aligned} \quad (2-6-220)$$

从上面两式可以看出：

(1) 恒温时，降压使 $[\% \text{C}][\% \text{O}]^x$ 下降，因而能进一步脱氧和脱碳，这是真空脱氧的理论基础。

(2) 恒压时，升温也可使 $[\% \text{C}][\% \text{O}]^x$ 下降。

(3) 恒温恒压时， $[\% \text{C}][\% \text{O}]^x$ 为一常数，这与炼钢的实际经验是符合的：低碳钢水的氧含量较高。当含碳量在 $0.1\% \sim 1.0\%$ 范围内，钢水中氧和碳的含量有着如下的经验关系：

$$[\% \text{O}] = \frac{0.0028}{[\% \text{C}]} + 0.011 \quad (2-6-221)$$

绘制如图 2-39 所示的各个元素与氧的平衡关系图，便可以比较各个元素的相对脱氧能力：当元素的浓度相同时，与较低的氧浓度平衡的元素，便是脱氧能力较强的元素。例如，若元素的含量都是 0.2% ，则脱氧能力将按如下顺序而增加：



因此，在炼钢时常常用 Al 及 Si 为脱氧剂，在钢中经常观察到 Al_2O_3 及含 Si 的硅酸盐夹杂。

对于钢水中各个元素的含量并不相同的情况，例如用返回料炼不锈钢(Cr 含量大约超过 12%)，当钢水中碳量低到 0.02% 时，从图 2-39 可以看出，与这个碳量平衡的氧含量为 0.04% ，这个氧含量使含量高于 4.5% 的铬也会受到氧化。因此，在不锈钢中可以观察到 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ 类型的夹杂。

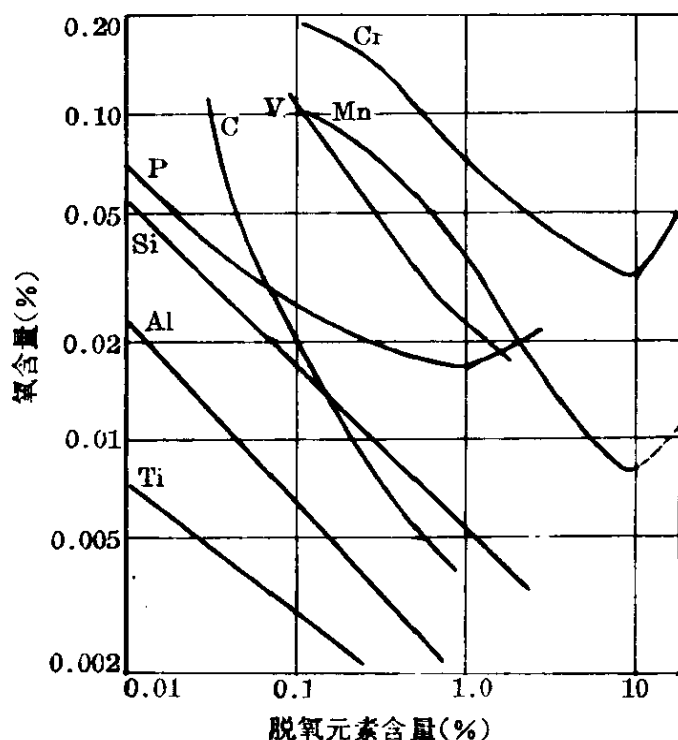


图 2-39 1600°C 时各元素的脱氧能力^[15]

不锈钢中的碳量一般较低,超低碳不锈钢的成品含碳量在 0.03% 以下,因此冶炼这类不锈钢,既要使碳降低到 0.03% 以下,又要保持铬不被氧化(增加铬的回收和减少夹杂)。为了达到这一目的,在这里我们可以顺便运用上述原理进行分析,从分析结果提出措施。

冶炼超低碳不锈钢要求降碳保铬,这是一个碳和铬的选择氧化问题:



若 CO 的压强为 p_{CO} , 则这个反应的平衡常数是温度的函数 $K(T)$:

$$K(T) = \frac{a_{[\text{Cr}]}^2 p_{\text{CO}}^3}{a_{[\text{C}]}^3 a_{(\text{Cr}_2\text{O}_3)}} = \frac{a_{[\text{Cr}]}^2 p_{\text{CO}}^3}{a_{[\text{C}]}^3} \quad (2-6-222)$$

为了使反应向右进行,则:

$$a_{[\text{C}]} \geq \sqrt[3]{\frac{1}{K(T)} a_{[\text{Cr}]}^2 p_{\text{CO}}} \quad (2-6-223)$$

式中,“=”表示平衡态。当 $a_{[\text{Cr}]}$ 一定时,即钢水中铬含量固定时,要使 $a_{[\text{C}]}$ 降低,即钢水中碳量降低,只有两个办法:

(1) 改变温度——升温使 $K(T)$ 上升,可使 $a_{[\text{C}]}$ 下降,但由于是 $\sqrt[3]{1/K(T)}$ 关系,效果较小,并且影响炉龄。

(2) 改变压力——使 p_{CO} 下降,是降低 $a_{[\text{C}]}$ 的有效措施,因为 $a_{[\text{C}]}$ 与 p_{CO} 成线性关系。近年来冶炼超低碳($<0.03\%$)不锈钢的新工艺便是降低 p_{CO} ,例如,氩氧脱碳法(AOD法)便是用氩来稀释,从而降低 p_{CO} ,而真空脱碳法(VOD法)便是用真空来降低 p_{CO} 。

值得指出,图 2-39 所示的各元素在 1600℃ 钢水中的脱氧能力顺序,反映了钢水中这些元素与氧之间的结合能的大小,它与图 2-33 所示的氧化物形成时的标准自由焓变化的顺序只能是大致一致的(按 $\Delta G_{1600^\circ\text{C}}^\circ$ 的负值增加排列):



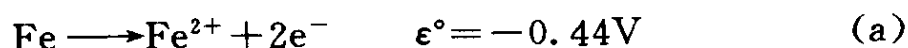
这是由于这个顺序是按等量氧来比较 $\Delta G_{1600^\circ\text{C}}^\circ$ 的,而在讨论图 2-39 的脱氧能力顺序时,是按等质量百分数(例如 0.2%)的合金元素来排列的。此外,后者还有第三组元 Fe 在起作用。

2-6.6.3 腐蚀产物稳定性图

从矿石或化合物提炼金属,是还原过程;而腐蚀又将金属氧化为矿石或化合物,是冶炼的逆过程。本节将介绍金属腐蚀的基本概念以及腐蚀产物稳定性图。

(一)金属腐蚀的基本概念

在液态或固态电解质中的金属腐蚀过程是电化学过程,是一种涉及到电子迁移的化学过程。图 2-40 示出干腐蚀(高温氧化)及湿腐蚀(电解液腐蚀)的对比。因此,腐蚀能否进行,取决于金属能否离子化;而金属离子化的趋势,可以用金属的标准电极位 ϵ° 来表示:



式中, ϵ° 是 Fe 及 Fe^{2+} 的活度都是 1 时的电极电位。从下式得到:

$$\Delta G = -jF\varepsilon$$

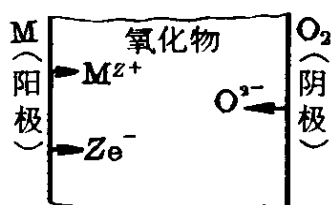
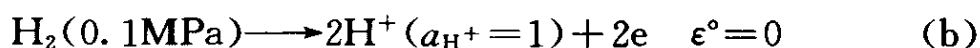
而从(2-6-177)式及(2-6-179)式得到纳斯特(Nernst)方程:

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ + \frac{RT}{jF} \ln a_M^{j+} \quad (2-6-224)$$

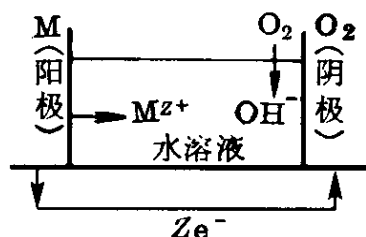
对(a)式来说, $j=2$, 则上式在 25°C 时为:

$$\varepsilon = -0.44 + 0.0296 \lg a_{\text{Fe}^{2+}} \quad (2-6-225)$$

这是由于 $(2.303 \times 8.315 \times 298.1) / (2 \times 96500) = 0.0296\text{V}$ 。应该指出, 电位是相对的, 一般采用标准氢电极的电位来比较:

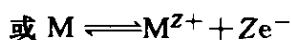
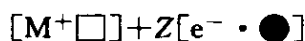


(a)

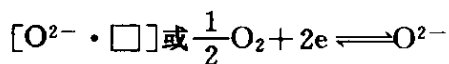


(b)

阳极: $(\text{M}^{Z+} + \text{Ze}^-)_{\text{固}} \rightleftharpoons$

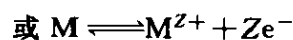
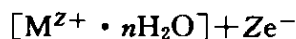


阴极: $\left(\frac{1}{2}\text{O}_2\right)_{\text{气}} + 2[\text{e}^- \cdot \bullet] \rightleftharpoons$

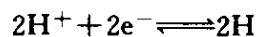


电子在氧化物中传导

阳极: $(\text{M}^{Z+} + \text{Ze}^-)_{\text{固}} \rightleftharpoons$



阴极: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$



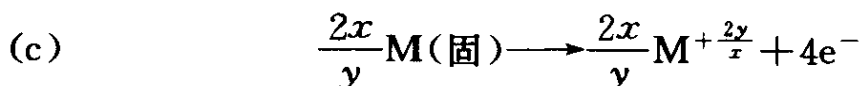
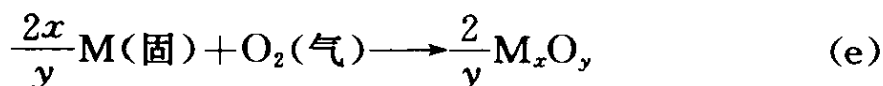
电子在电解液外导体中传导

图 2-40 气体腐蚀和水溶液腐蚀过程的对比^[19]

(a) 干腐蚀——气体腐蚀; (b) 湿腐蚀——水溶液腐蚀

如图 2-40 所示, 气体腐蚀的总化学反应为:

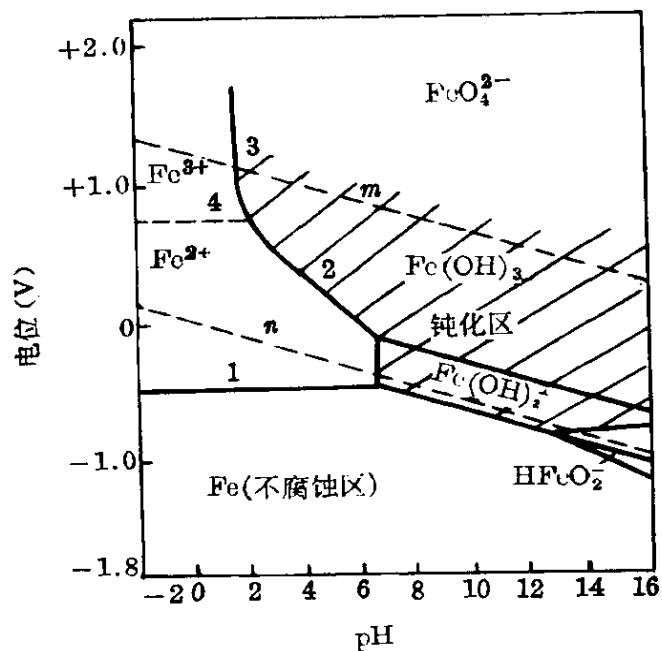
(c)+(d)得到:



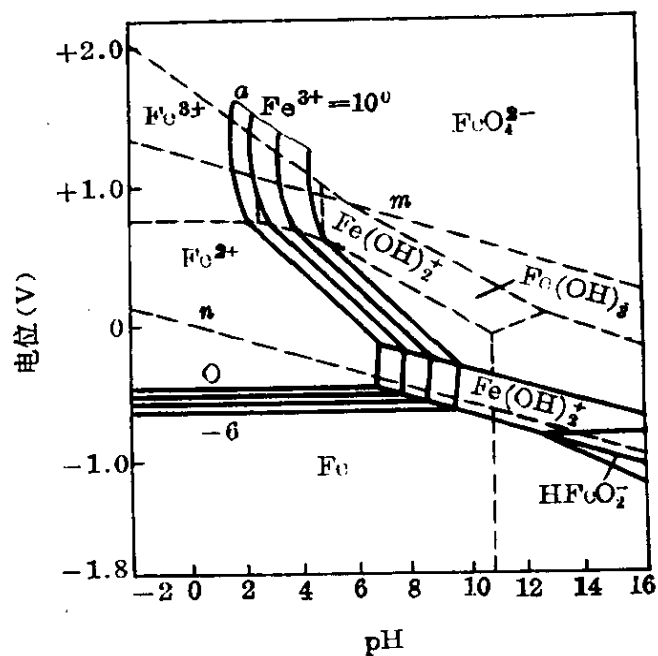
(e)式与 2-6.5.1 中(a)式完全一样,因而可用 ΔG_T° 来表示金属的氧化趋势(见图 2-33)。

(二) 电位—pH 图

既然金属在水溶液中的腐蚀与电位 ε 及溶液的 pH 值有关,



(a)



(b)

图 2-41 Fe 的 ε -pH 图 (25°C)^[16]

因而对于每一种金属,都可以用 ϵ -pH 坐标系表示各种涉及到 M、O、H 的反应和产物的热力学平衡数据,这便是电位-pH 图。这是玻柏(Pourbaix)首先提出的,因而又叫作玻柏图^[16]。

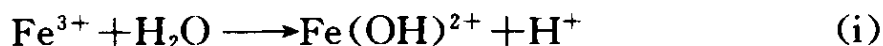
图 2-41 示出铁的 ϵ -pH 图,由各种曲线将图分为“不腐蚀”、“腐蚀”及“钝化”三区,并标明了腐蚀产物(如 Fe^{2+} 、 HFeO_2^-)以及导致钝化的腐蚀产物[如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$]。这种曲线有水平线(如 1)、垂直线(如 3)及斜线(如 2)三种。

图 a 中 1 线是一条与 pH 无关的水平线,它表示反应(a),其电位为 -0.44V 。这个电位与 $a_{\text{Fe}^{2+}}$ 的关系如(2-6-225)式所示。图 b 标明了 $a_{\text{Fe}^{2+}}$ 分别为 10^0 、 10^{-2} 、 10^{-4} 及 10^{-6} 的水平线。当 $a_{\text{Fe}^{2+}}$ 从 10^0 降到 10^{-6} ,则电位 ϵ 下移了:

$$0.029 \ 6 \times 6 = 0.178 \text{ V}$$

很明显,在这些水平线之下,铁不会腐蚀。

图 a 中 3 线是一条与电位无关的垂直线,它表示 Fe^{3+} 的水解:



pH 一定,则上列反应的电位范围也一定。当 Fe^{3+} 的浓度(或活度)下降,则对应的 a_{H^+} 也下降,即 pH 升高;反之,当 pH 改变时,这种垂直线也作相应的移动,图 b 示出 $a_{\text{Fe}^{2+}}$ 为 10^0 、 10^{-2} 、 10^{-4} 及 10^{-6} 时的几根垂直线。

图 a 中 2 线表示如下反应:



它与电位及 pH 都有关系,故为斜线。图 b 还示出 $a_{\text{Fe}^{2+}}$ 分别为 10^0 、 10^{-2} 、 10^{-4} 及 10^{-6} 的情况。

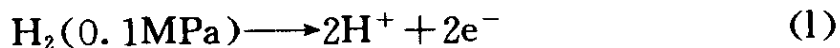
图 a 中 4 线也是一条与 pH 无关的水平线,它表示如下反应的电位:



$$\epsilon = 0.771 + 0.059 \, 2 \lg \left(\frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}} \right) \quad (2-6-226)$$

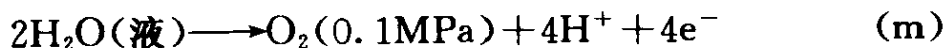
图 a 只示出 $a_{\text{Fe}^{2+}} = a_{\text{Fe}^{2+}}$ 的情况。

图中还有 n 及 m 两条斜线。 n 表示 $p_{\text{H}_2} = 0.1 \text{ MPa}$ 时的下述反应, 是反应(h)的逆反应:



$$\begin{aligned} \epsilon &= 0.000 - 0.059 \, 2 \text{pH} + 0.029 \, 6 \lg p_{\text{H}_2} \\ &= -0.059 \, 2 \text{pH} \end{aligned} \quad (2-6-227)$$

它是一根随 pH 的增加而下降的直线, 低于它, 才会发生放氢反应。 m 表示 $p_{\text{O}_2} = 0.1 \text{ MPa}$ 时的下述反应:



$$\begin{aligned} \epsilon &= 1.228 - 0.059 \, 2 \text{pH} + 0.014 \, 8 \lg p_{\text{O}_2} \\ &= 1.228 - 0.059 \, 2 \text{pH} \end{aligned} \quad (2-6-228)$$

它也是一根随 pH 的增加而下降的直线, 高于它, 才会发生放氧的阳极反应。

图中 n 及 m 线划分了吸收电子的阴极反应: 低于 n 为放氢; 在 n 及 m 之间为吸氧。

值得指出, 在 pH 很高的强碱性区, 铁可被腐蚀成 HFeO_2^- 。

总之, ϵ -pH 图综合地表述了大量的平衡态的热力学数据, 并且在 ϵ -pH 坐标系内将金属的腐蚀行为分为腐蚀、钝化、不腐蚀三个区域。这与金属的平衡相图很相似, 平衡相图也综合地表述了大量的热力学数据, 在温度 T -成分 C 的坐标系中, 分成若干相区。

应用 ϵ -pH 图时, 应注意几点:

(1) 它只适用于平衡状态, 没有考虑过程中的亚稳态, 正如合金相图没有包含亚稳相一样。

(2) 它只表示给定温度(例如 25°C)的情况, 不过温度的变化并不改变各区的相对位置, 只是区的界限有所移动。

(3) 它未包含其他离子(如 Cl^- , NO_3^- 等)的影响。

(三)混合氧化图

采用氧化的广义定义,即金属失去电子的过程都是氧化过程,则金属在 O_2 及 S_2 的气氛中,便有混合氧化的问题。

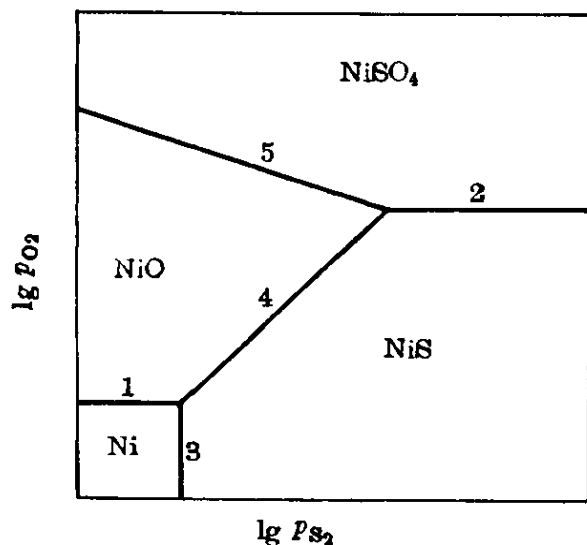


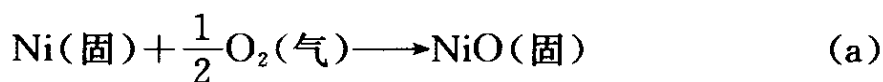
图 2-42 镍的氧化-硫化图

图 2-42 示例地说明镍在各种氧分压 p_{O_2} 及硫分压 p_{S_2} 气氛下,各相存在的范围,这便是混合氧化图。

这种图也有各种相界线:水平线 1 及 2,垂直线 3,斜线 4 及 5。

水平线表示与 p_{S_2} 无关的

化学反应。例如线 1 表示如下反应:



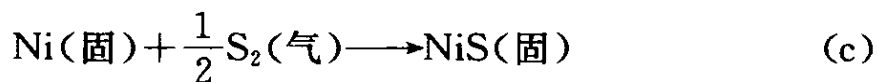
$$K_{(a)} = \frac{a_{NiO}}{a_{Ni} p_{O_2}^{1/2}} = p_{O_2}^{-1/2} = 10^{-\Delta G^\circ / RT} \quad (2-6-229)$$

温度恒定时,从图 2-33 可以获得 ΔG° ,故 p_{O_2} 是固定。同理,水平线 2 表示如下反应:



p_{O_2} 也是一个常数。

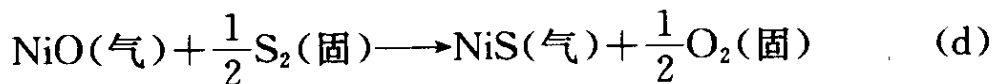
垂直线表示与 p_{O_2} 无关的化学反应。例如线 3 表示如下反应:



$$K_{(c)} = \frac{a_{NiS}}{a_{Ni} p_{S_2}^{1/2}} = p_{S_2}^{-1/2} = 10^{-\Delta G^\circ / RT} \quad (2-6-230)$$

温度恒定时, p_{S_2} 也是固定的。

斜线 4 表示如下化学反应:



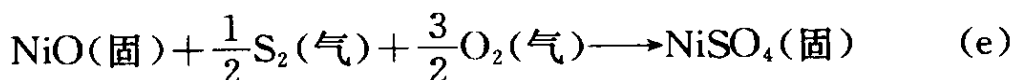
$$K_{(\text{d})} = (p_{\text{O}_2}/p_{\text{S}_2})^{\frac{1}{2}} = 10^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \quad (2-6-231)$$

温度恒定时:

$$p_{\text{O}_2} = (\text{常数}) p_{\text{S}_2} \quad (2-6-232)$$

故在图 2-42 的 $\lg p_{\text{O}_2} - \lg p_{\text{S}_2}$ 坐标系中, 这是斜率为 45° 的直线。

同理, 斜线 5 表示如下化学反应:



$$K_{(\text{e})} = p_{\text{S}_2}^{-1/2} p_{\text{O}_2}^{-3/2} = 10^{-\Delta G^\circ/RT} \quad (2-6-233)$$

$$\frac{1}{2} \lg p_{\text{S}_2} + \frac{3}{2} \lg p_{\text{O}_2} = \text{常数} \quad (2-6-234)$$

故恒温时也是一根直线, 其斜率为 $-\frac{1}{3}$ 。

2-7 热力学第三定律——熵值计算

低温现象的研究, 得到热力学第三定律。我们首先分析一下为什么需要这个定律。第二定律引入了熵的概念, 但只能计算熵的变化, 假如我们能计算熵的数值, 同样可以简化热力学问题。例如:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

ΔH 可以用量热法测定, 若再能测定 ΔS , 便可计算 ΔG 。从表 2-5 得知:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T}$$

故:

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT + S_0 \quad (2-7-1)$$

若能知道 S_0 , 即绝对零度时的熵值, S 的计算才能解决。第三定律便是解决 S_0 的计算问题。

又例如,为了计算下列变化的熵变 ΔS :

$$A(T_1) = B(T_1)$$

我们可以将这个变化分为三步进行:

$$A(0K) = B(0K) \quad \Delta S_1$$

$$B(0K) = B(T_1) \quad \Delta S_2$$

$$A(T_1) = A(0K) \quad \Delta S_3$$

因而:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

从(2-7-1)式:

$$\Delta S_2 = \int_0^{T_1} \frac{(C_p)_B}{T} dT$$

$$\Delta S_3 = \int_{T_1}^0 \frac{(C_p)_A}{T} dT$$

我们仍然需要计算 $\Delta S_1 = (S_B)_0 - (S_A)_0$, 才能解决计算 ΔS 的问题。在这里,也是要求计算 S_0 。

1902 年理查兹(Richards)研究了不少的低温化学反应,从实

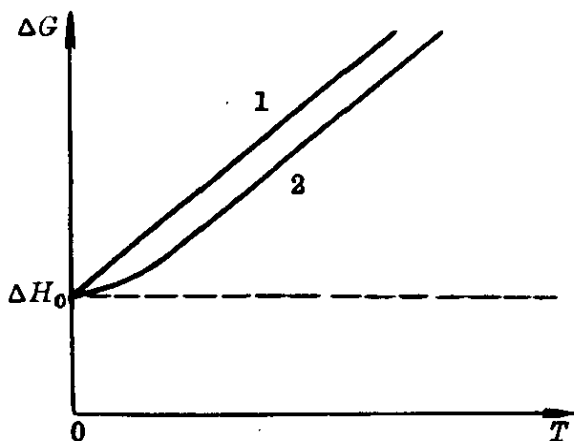


图 2-43 当 $T \rightarrow 0K$ 时, $\Delta G_0 \rightarrow \Delta H_0$ 的两种可能性

验结果发现,温度愈低,则 ΔG 与 ΔH 愈接近。由于:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

则这种发现有如图 2-43 所示的两种可能性:

第一种可能性如图中曲线 1 所示, $\Delta S \neq 0$, 只是由于 $T \rightarrow 0K$, 故 $\Delta G_0 \rightarrow \Delta H_0$ 。

第二种可能性如图中曲线 2 所示, 由于:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = 0 \quad (2-7-2)$$

故 $\Delta G_0 \rightarrow \Delta H_0$ 。

1906 年纳斯特(Nernst)根据这些研究结果提出如(2-7-2)式的假定,并将这个假定限于凝聚系。有时将这个假定叫作纳斯特热定律,实质上这是第三定律的一种表达式。

由于 $(\partial G/\partial T)_p = -S$,因而承认(2-7-2)式便需要承认:

$$\lim_{T \rightarrow 0} [\Delta S_{(c)}] = 0 \quad (2-7-3)$$

式中,(c)表示凝聚系。这是第三定律的另一表达式,其意义是:当温度接近于 0K 时,任何凝聚系在任何压强下任何熵的变化都趋近于零。

由于(2-7-1)式的存在,因此承认(2-7-3)式便需要承认:当 $T \rightarrow 0K$ 时,任何纯凝聚系的熵都是同一熵值 S_0 ,即:

$$\lim_{T \rightarrow 0} [S_{(c)}] = S_0 \quad (2-7-4)$$

这是第三定律的第三种表达式,这是 1911 年普朗克(Plank)对于纳斯特热定律提出的补充。既然 S_0 是一个普遍常数,则作为比较之用,我们可选择任一数值,普朗克选择了一个最自然而又最方便的数值:

$$S_{0(c)} = 0 \quad (2-7-5)$$

随后的实验工作的数据的积累以及量子力学的发展,将第三定律表达为:

“当系统趋近于 0K 时,其熵值趋近于一个恒定的 S_0 值;当系统达到完全的内部平衡时, S_0 可以是零。”

自然科学的定律都是建立在无数的经验和实验的基础上。热力学第零、第一及第二定律是从无数的生活和生产经验中总结出来的,并且得到大量的实验的验证。

第三定律难于从经验获得,因为趋于 0K 的经验是极少的;第三定律也难于从实验直接验证,这是由于 $T \rightarrow 0$ 时,过程的速度很慢,难于达到平衡态,因而要直接测定 ΔS 是很困难的。因此,只能借助于第二定律已证明的 S 是状态性质以及其他实验结果来验

证第三定律。

关于从过程循环和热学实验数据、统计力学处理和光谱学实验数据、化学平衡计算这三方面来验证第三定律,以及这个定律在 α, β, C_p 在 0K 的极值; S, G 及 H 的计算这两方面的应用。

2-8 小 结

本章介绍了热力学的基本概念、定律和方法,并示例地讨论了它们在分析材料问题时的应用。

热力学有四个定律,它们都是根据经验归纳得到的自然界的基本规律。热力学是热学的一部分,它研究了热、能、功之间的关系,因而热是热力学中重要而特有的概念。为了表示物体冷热的程度,我们引入了温度 T , 并且依据第零定律,我们才能准确地测量温度,这是 2-1.1 的内容。第一定律是能量守恒和转换定律的一种表达式,它提出了体系内能 U 这个性质,表明了体系内能变化 ΔU 与体系和环境之间热传递 Q 及做功 W 的关系,这是 2-2 的内容。第二定律提出了熵 S 这个性质,表明了体系的熵变 dS 和温度 T 以及体系和环境之间热传递 δQ 之间的关系,这是 2-3 的内容。第三定律总结了低温热力学性质的规律,提出了温度趋近于 0K 时熵值 ΔS_0 及 S_0 的计算方法,这是 2-7 的内容。总之,热力学的四个定律都是总结与热现象有关的自然规律:温度、内能及熵分别是由第零、第一及第二定律提出的热力学基本性质。

为了分析问题的方便,我们在 2-2 及 2-4 分别引进了焓 H 、自由焓 G 及自由能 F 。然后,应用第一定律和第二定律以及数学公式可以导出四个热力学三个基本性质—— T, U, S , 力学中两个常用的性质—— p, V , 以及热力学中三个常遇到性质—— H, F, G 之间的大量关系式。在 2-4, 讨论了这种关系式的推导方法, 并且指出哪些是具有实际意义而又能用实验测定的关系式以及它们在物理及化学现象

中的应用。在 2-2, 还讨论了 H 在热化学中的应用。

在 2-5, 讨论了化学过程的热力学问题。为了分析化学反应能否进行以及进行的可能程度这两个问题, 我们引入了化学位、偏摩尔函数、逸度和活度、平衡常数、反应进度、反应亲合势等概念, 并示例地说明它们的应用。

2-4 所讨论的是封闭体系的能量和过程; 2-5 则讨论体系的稳定性; 2-6 的化学热力学涉及到开放体系。

在热力学四个定律中, 第零定律是最显而易见的, 所以叫作第零定律, 有些书中没有将它列为定律。第三定律的应用较窄, 实质上它只是一个表述 $T \rightarrow 0$ 的极限定律。热力学中常用的极限定律还有三个: 理想气体定律(严格说, 只适用于 $p \rightarrow 0$)、亨利定律及拉乌尔定律(严格说, 只适用 $X_i \rightarrow 0$)。因此, 热力学四个定律中, 应用最广的是第一定律和第二定律。

热力学定律是无数经验和实验结果的总结, 具有高度的可靠性和普遍性, 这是它的优点。在推导这些定律时, 并未涉及物质的结构和过程的机制, 因而不能对特殊物质的性质和特殊过程的机构作出推论, 这是热力学的一个局限性。我们可以借助于物理学和化学中的其他定律来克服这种局限性, 例如在 2-1.2 借助于气体分子运动论, 可以导出气体的压强 p 方程和气体状态方程, 而借助于这些定律, 我们才能应用热力学定律去推导气体的许多性质。在以后的第三章至第六章, 我们将在具体结构的基础上计算熵及各项能量。

热力学理论只是一种宏观现象的表象理论, 把物质作为连续体看待, 把物质的性质用连续函数表达。实际上, 物质是由有限数目的粒子所组成, 物质的性质是微观性质的统计平均值, 宏观性质也会有涨落现象。热力学理论却无法说明这种涨落现象, 这是热力学理论的另一个局限性。这个局限性只有用热学理论的另一个分支——统计物理来解决。

热力学定律是 19 世纪中期到 20 世纪初期建立起来的,那时,物质转变为能量($\Delta E = \Delta mc^2$)的核反应还没有总结到第一定律。在没有核反应时,这种质量和能量间的转换是可以不考虑的。

在热力学中,应用最广的还是第一及第二定律:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (2-8-1)$$

$$\delta Q_r = TdS \quad (2-8-2)$$

三个定义:

$$H \equiv U + pV \quad (2-8-3)$$

$$F \equiv U - TS \quad (2-8-4)$$

$$G \equiv H - TS \quad (2-8-5)$$

以及合并第一定律和第二定律得到的关系式:

$$dU = TdS - pdV \quad (2-8-6)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (2-8-7)$$

$$dF = -SdT - pdV \quad (2-8-8)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (2-8-9)$$

和麦克斯韦关系式:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (2-8-10)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad (2-8-11)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (2-8-12)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2-8-13)$$

在化学热力学中,(2-8-6)式至(2-8-9)式的等号右边,还需加上 $\sum \mu_i dn_i$ 项。除 pdV 的膨胀功外,若体系还涉及其他功,则 δW 项还将包括 $\sum YdX$ (表 2-1),而广义的自由焓还将包括 $\sum XY$ 。不同条件下的平衡条件和过程方向的判据是:

$$(dU)_{S,V} \leq 0 \quad (2-8-14)$$

$$(dH)_{S,p} \leq 0 \quad (2-8-15)$$

$$(dF)_{T,v} \leq 0 \quad (2-8-16)$$

$$(dG)_{T,p} \leq 0 \quad (2-8-17)$$

$$(dS)_{U,v} \geq 0 \quad (2-8-18)$$

平衡常数 K 与标准自由焓变化 ΔG° 及 T 的关系是:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (2-8-19)$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (2-8-20)$$

本节总结了本章的观点和方法,以及 20 个常用公式,便于查阅。在以后各章,我们主要是应用这些关系式去分析材料的结构和过程,并在结构的基础上,计算热力学中的各项能量,讨论各种现象的过程。

参 考 文 献

- [1] Jeans J. An Introduction to the Kinetic Theory of Gases. Cambridge: Cambridge University Press, 1946
- [2] 陈仁烈. 统计物理引论. 北京:人民教育出版社,1965
- [3] Worthing A G, Halliday D. Heat. New York: John Wiley, 1948, 95
- [4] Rocca R, Bever M B. Trans AIME, 1950, 188: 327
- [5] Zemansky M W. Heat and Thermodynamics. New York: McGraw-Hill, 1943
- [6] Slater J C. Introduction to Chemical Physics. New York: McGraw-Hill, 1939
- [7] Darken L S, Gurry R W. Physical Chemistry of Metals. New York: McGraw-Hill, 1953
- [8] Hildebrand J H. J. Am Chem Soc, 1929, 51: 66
- [9] Wagner C. Thermodynamics of Alloys. Cambridge Mass: Addison-Wesley, 1952
- [10] 肖纪美. 不锈钢中金属学问题. 北京:冶金出版社,1983

- [11] Olette M. Stickstoff in Metallen. Berlin: Springer, 1965
- [12] Darken L S. Trans AIME, 1949, 180: 430
- [13] Kubaschewski O, Evans E L. Metallurgical Thermochemistry. New York: John Wiley, 1955
- [14] Richardson F D, Jeffes J H E. JISI, 1948, 160: 261
- [15] 邹元壤. 钢脱氧的物理化学基础. 北京: 科学出版社, 1958
- [16] Pourbaix M. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. Cebelcor: NACE, 1966

第三章 熵 与 结 构

统计力学来源于热力学,但它的原理简单而优美……

假如我们希望在推理力学中找到热力学原理存在的基础,则必须寻求温度和熵的力学定义。

吉布斯

只可从概率的考虑来建立能量与温度之间的普遍联系。

普朗克

3-1 熵的物理意义

第二章热力学分析指出,对于孤立系,平衡条件和过程方向是:

$$(dS)_{U,V} \geq 0$$

因而熵对于结构的稳定性,起了决定性的作用。对于其他体系,在经常遇到的恒温恒容或恒温恒压条件下,平衡条件和过程方向是:

$$(dF)_{T,V} \leq 0$$

$$(dG)_{T,p} \leq 0$$

而 F 及 G 中均含有 TS 项,温度愈高,则熵对于结构稳定性所起的作用愈大。

在另一方面,我们又可能通过结构去计算熵或熵的变化,并且有两条途径可以达到这个目的。第一,利用热力学关系式,例如 2-4.2.2 的两个 TdS 方程,在恒压及恒容条件下分别得到:

$$\int dS = \int C_p \frac{dT}{T} \quad (3-1-1)$$

$$\int dS = \int C_v \frac{dT}{T} \quad (3-1-2)$$

通过热容的结构理论,也可计算熵。第二,利用统计物理学关系式,例如 2-3.3 介绍了:

$$S = k \ln W \quad (3-1-3)$$

从结构可以计算热力学概率,从而可以计算熵。应该指出,上式的普遍表达式是:

$$S = -k \sum_i f_i \ln f_i \quad (3-1-4)$$

式中, f_i 是第 i 个状态所占的分数:

$$\sum_i f_i = 1 \quad (3-1-5)$$

若采用等概率原理,即所有状态的概率相等,如热力学概率为 W ,即共有 W 个状态,则每个 i 状态的 f_i 都是 $1/W$, (3-1-4) 式转变为:

$$S = -kW \left(\frac{1}{W} \ln \frac{1}{W} \right) = k \ln W$$

这就是 (3-1-3) 式。

在统计物理学中,也经常用配分函数 Z 来计算熵(见 3-3.1 的推导):

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_v = \left[\frac{\partial}{\partial T} (kT \ln Z) \right]_v \quad (3-1-6)$$

或:

$$S = k \ln Z + \frac{kT}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_v \quad (3-1-7)$$

$$\text{而: } U = F + TS = (-kT \ln Z) + T \left[k \ln Z + \frac{kT}{Z} \left(\frac{dZ}{dT} \right)_v \right]$$

或:

$$U = \frac{kT^2}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_v = \left[\frac{\partial \ln Z}{\partial (-1/kT)} \right]_v \quad (3-1-8)$$

将(3-1-8)式代入(3-1-7)式,得到:

$$S = k \ln Z + \frac{U}{T} \quad (3-1-9)$$

设每一个分子(或原子、声子、电子等)构成体系的一个子系,它们之间没有交互作用;若共有 N 个分子,其中具有能量 $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_i$ 的分子数分别为 n_1, n_2, \dots, n_i , 则:

$$\sum n_i = N$$

若忽略分子之间交互作用,则:

$$\sum n_i \epsilon_i = U$$

$$f_i = \frac{n_i}{N}$$

可以证明(见 3-3.1)热力学概率 W 为最大的平衡条件是:

$$f_i = \frac{n_i}{N} = \frac{\exp(-\epsilon_i/kT)}{\sum_i \exp(-\epsilon_i/kT)} = \frac{\exp(-\epsilon_i/kT)}{Z} \quad (3-1-10)$$

$$Z = \sum_i \exp(-\epsilon_i/kT) \quad (3-1-11)$$

只有对结构有所了解,才能计算配分函数和熵。

一方面,熵对结构的稳定性起着重要的作用;另一方面,知道了结构,又可以计算熵,这便是熵与结构之间的关系。在以下几节,便示例地说明这种关系。在 3-2,我们将讨论原子占据空间位置的组态熵;在 3-3,我们将分析各种微观粒子(原子、电子)和能量单元(声子、光子、磁子)分布所导致的运动熵。

3-2 组态熵

组态熵又叫作混合熵 S_m , 是合金结构中经常遇到的问题。例如 AB 二元固溶体、AB 空位固溶体、有序固溶体等,都是由组元组

合方式引起的组态熵。

3-2.1 置换固溶体及空位固溶体

计算热力学概率,实际上是一个计算组合的问题。先以二元置换固溶体为例进行演算。晶格中共有 N 个阵点,由 A 及 B 两类原子去完全占据,一个阵点上只能容纳一个原子,令这两类原子的数目分别为 N_A 及 N_B ,则:

$$N = N_A + N_B \quad (3-2-1)$$

现在需要计算这两类原子填充到阵点的组态数目。这是从 N 个阵点上每次接受 N_A 个 A 原子的组合数,记为 $C_N^{N_A}$ 。因为 A 原子填充后,余下的 $N - N_A = N_B$ 个阵点,由不可区分的同类的 N_B 个 B 原子填充,只有一种组合方式,所以:

$$W = C_N^{N_A} = \frac{N!}{N_A! N_B!} \quad (3-2-2)$$

一般 N 很大,例如 1mol 原子的晶体中, N 就是阿伏伽德罗常数 6.0225×10^{23} ,计算阶乘时,采用斯特林(Stirling)公式:

$$N! = N^N e^{-N} \sqrt{2\pi N} \quad (3-2-3)$$

$$\ln N! = N(\ln N - 1) + \frac{1}{2} \ln(2\pi N) \quad (3-2-4)$$

当 N 很大时, $\ln N \ll N$,可略去第二项而采用:

$$\ln N! = N \ln N - N \quad (3-2-5)$$

故组态熵 S_m 为:

$$\begin{aligned} S_m &= k \ln W = k \ln \frac{N!}{N_A! N_B!} = k \ln \frac{N!}{(N - N_B)! N_B!} \\ &= Nk \left(\frac{N_B}{N} \ln \frac{N}{N_B} + \frac{N - N_B}{N} \ln \frac{N}{N - N_B} \right) \end{aligned}$$

一般用原子分数表示成分,即:

$$C_B = \frac{N_B}{N}$$

$$C_A = \frac{N_A}{N} = 1 - C_B$$

若 $N = N_A$ = 阿伏伽德罗常数, 则上式简化为:

$$S_m = -R[C_B \ln C_B + (1 - C_B) \ln (1 - C_B)] \quad (3-2-6)$$

值得指出, 上式与 2-6.3.5 中理想溶体的混合熵[(2-6-111)式]是完全一样的。由于纯金属 A 和 B 都只有一个组合方式, 即 W 为 1, S 为 0, 故从纯金属形成固溶体的熵变化 ΔS_m 也是上式。

由于 C_B 及 $(1 - C_B)$ 都是小于 1 的正数, 则它们的对数都是负值, 故上式的 S_m 为正值。图 3-1 示出 S_m 随合金成分 C_B 的变化曲线, 这根曲线有如下三个特征:

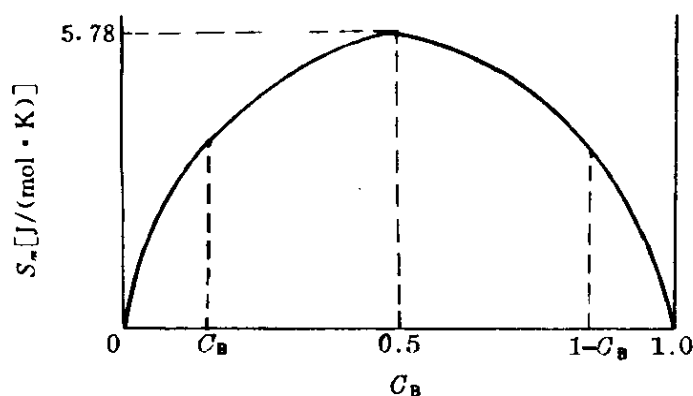


图 3-1 组态熵随浓度的变化

(1) 对称于直线 $C_B = 0.5$, 因为以 $(1 - C_B)$ 代替 C_B 值, 熵值不变:

$$\begin{aligned} S_m &= -R[(1 - C_B) \ln (1 - C_B) + (1 - 1 + C_B) \ln (1 - 1 + C_B)] \\ &= -R[(1 - C_B) \ln (1 - C_B) + C_B \ln C_B] \end{aligned}$$

(2) 当 $C_B = 0.5$, 则 S_m 为最大:

$$\frac{dS_m}{dC_B} = -R \left(\ln \frac{C_B}{1 - C_B} \right) = 0 \quad (3-2-7)$$

则:

$$C_B = 0.5$$

$$\text{而: } \left. \frac{d^2 S_m}{dC_B^2} \right|_{C_B=0.5} = -R \left(\frac{1}{C_B} + \frac{1}{1-C_B} \right) = -4R < 0$$

故 $C_B=0.5$ 时, S_m 为最大:

$$\begin{aligned} S_{m(\max)} &= -R \left(\frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{1}{2} \right) \\ &= 5.78 \text{ (J/(mol} \cdot \text{K))} \end{aligned} \quad (3-2-8)$$

若 $T=1000\text{K}$, 则 $-TS_{m(\max)}$ 引起的自由焓为 5.78kJ/mol (见表 1-1)。

(3) 从(3-2-7)式可以看出, 当 $C_B \rightarrow 0$ 或 $C_B \rightarrow 1$ 时, dS_m/dC_B 均趋向于 $|\infty|$, 这说明纯组元中加入极微量的杂质, 熵值会发生极大变化, 因而高度提纯是很困难的。

对于其他固溶体, 可进行类似的计算。纯金属中含有空位, 是空位固溶体。这时, 用几何学组元 \square 代替了化学组元 B, 可以认为是一种二元的置换型固溶体。关于热力学概率和组态熵的计算方法和结果, 同上面完全一样。

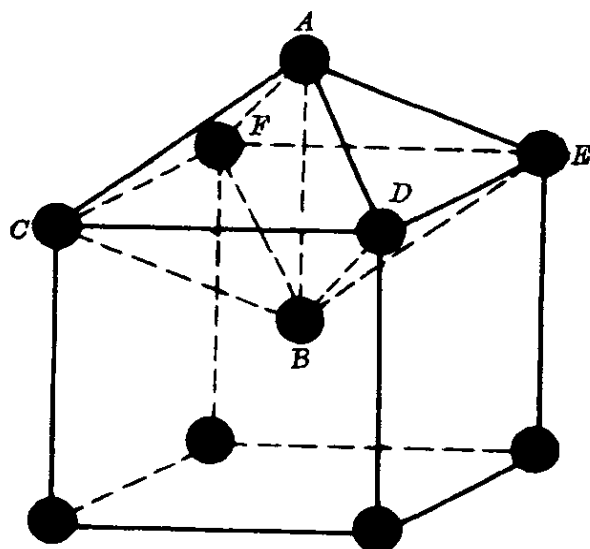
3-2.2 间隙固溶体—— $\alpha\text{Fe}-\text{C}$ 系

可以采用图 3-2 所示的模型计算。1mol 原子铁共有 N_0 个阵点, 沿 X、Y 及 Z 方向, 碳的浓度分别是 C_x 、 C_y 及 C_z ; 在 X 方向, 有 $C_x N_0$ 个间隙位置为碳原子占据, 余下的 $(1-C_x)N_0$ 个间隙位置未被占据, 因此, $C_x N_0$ 个碳原子在 N_0 个可能位置的占据态的总数为:

$$\frac{N_0!}{(C_x N_0)! [(1-C_x)N_0]!} \quad (3-2-9)$$

同样考虑也适用于 Y 方向及 Z 方向的间隙位置, 因而碳原子在 $\alpha\text{-Fe}$ 晶体中间隙位置的占据态总数为:

$$\begin{aligned} W &= \frac{N_0!}{(C_x N_0)! [(1-C_x)N_0]!} \cdot \frac{N_0!}{(C_y N_0)! [(1-C_y)N_0]!} \\ &\quad \cdot \frac{N_0!}{(C_z N_0)! [(1-C_z)N_0]!} \end{aligned} \quad (3-2-10)$$

图 3-2 $\alpha\text{Fe}-\text{C}$ 固溶体

用上面同样的方法,考虑单位体积(1cm^3)的 Fe,得:

$$S_m = -\frac{kN_0}{V} [C_x \ln C_x + C_y \ln C_y + C_z \ln C_z \\ + (1-C_x) \ln (1-C_x) + (1-C_y) \ln (1-C_y) \\ + (1-C_z) \ln (1-C_z)] \quad (3-2-11)$$

式中, V 是铁的摩尔原子体积。在没有外应力作用时, $C_x = C_y = C_z = C_0$, 则上式记为 S_m° :

$$S_m^\circ = -\frac{3R}{V} [C_0 \ln C_0 + (1-C_0) \ln (1-C_0)] \quad (3-2-12)$$

若在 Z 方向施加拉伸应力 σ , 则碳原子将重新组合, 使 Z 向碳原子增加, 即 $C_z = C_0 + c$, 面对应的 X 向及 Y 向碳原子减少, 即 $C_x = C_y = C_0 - c/2$, 代入(3-2-11)式, 得到:

$$S_m = -\frac{R}{V} \left[2 \left(C_0 - \frac{c}{2} \right) \ln \left(C_0 - \frac{c}{2} \right) + (C_0 + c) \ln (C_0 + c) \right. \\ \left. + 2 \left(1 - C_0 + \frac{c}{2} \right) \ln \left(1 - C_0 + \frac{c}{2} \right) \right. \\ \left. + (1 - C_0 - c) \ln (1 - C_0 - c) \right] \quad (3-2-13)$$

$$\begin{cases} \ln\left(C_0 - \frac{c}{2}\right) \approx \ln C_0 - \frac{c}{2C_0} - \frac{c^2}{8C_0^2} \\ \ln(C_0 + c) \approx \ln C_0 + \frac{c}{C_0} - \frac{c^2}{2C_0^2} \\ \left(1 - C_0 + \frac{c}{2}\right) \approx (1 - C_0) \approx (1 - C_0 - c) \end{cases} \quad (3-2-14)$$

代入(3-2-13)式,并应用(3-2-12)式,得到:

$$S_m = S_m^\circ - \frac{3Rc^2}{4VC_0} \quad (3-2-15)$$

或:

$$\Delta S_m = S_m - S_m^\circ = -\frac{3Rc^2}{4VC_0} \quad (3-2-16)$$

利用平衡条件,可求出上式的平衡 c 值,即 c_e 。在恒温及恒应力(σ 与 p 反向)条件下,用 G 作判据(采用 1cm^3 的体系):

$$G = U - TS - \sigma\epsilon \quad (3-2-17)$$

式中, ϵ 为沿 σ 方向的应变。若 σ 沿 Z 的方向,正如以前指出那样, Z 方向所增加的碳原子 c 来自 X 方向及 Y 方向各 $c/2$,总量未变:

$$C_x + C_y + C_z = 3C_0 \quad (3-2-18)$$

对(3-2-17)式微分:

$$dG = dU - TdS - SdT - \sigma d\epsilon - \epsilon d\sigma \quad (3-2-19)$$

而:

$$dU = TdS + \sigma d\epsilon \quad (\text{第一定律}) \quad (3-2-20)$$

合并:

$$dG = -SdT - \epsilon d\sigma \quad (3-2-21)$$

从而:

$$\epsilon = -\left(\frac{\partial G}{\partial \sigma}\right)_{T,c} \quad (3-2-22)$$

ϵ 包括弹性部分 ϵ_1 及滞弹性部分 ϵ_2 :

$$\epsilon_1 = \frac{\sigma}{E} \quad (3-2-23)$$

$$\epsilon_2 = \beta c \quad (3-2-24)$$

式中, E 为 $\langle 100 \rangle$ 方向的弹性模量; β 为常数, 从实验确定。合并上列三式:

$$-\left(\frac{\partial G}{\partial \sigma}\right)_{T,c} = \frac{\sigma}{E} + \beta c \quad (3-2-25)$$

积分:

$$G = G_0 - \frac{\sigma^2}{2E} - \beta \sigma c \quad (3-2-26)$$

可将积分常数 G_0 分为两部分: 随 c 而变的部分, 即 $-T\Delta S_m$; 与 c 无关的部分 G'_0 :

$$G = G'_0 - \frac{\sigma^2}{2E} = \beta \sigma c - T\Delta S_m \quad (3-2-27)$$

将(3-2-16)式代入上式后, 利用平衡条件:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial c}\right)_{\sigma,T} = 0 \quad (3-2-28)$$

得到:

$$c_\epsilon = \frac{2\beta V \sigma C_0}{3RT} \quad (3-2-29)$$

现在从实验数据来求 β 。碳原子从 X 方向及 Y 方向迁移到 Z 方向的位置, 可分两步进行。第一步是碳原子离开 X 及 Y 方向的位置, 这使 Z 向应变增加, 它对 β 的贡献为:

$$\beta_1 = -\frac{\epsilon_x}{2C_z} - \frac{\epsilon_y}{2C_z} = -\frac{\epsilon_x}{C_z}$$

第二步是碳原子进入 Z 方向的位置, 使 Z 向应变进一步增加, 对 β 的贡献为:

$$\beta_2 = \frac{\epsilon_z}{C_z}$$

故:

$$\beta = \frac{\epsilon_z - \epsilon_x}{C_z} \quad (3-2-30)$$

当钢中碳含量为 0.6% 时, 可计算得 $C_z = 0.028$, 从图 3-3 中关于马氏体点阵常数的数据得到, $\epsilon_z - \epsilon_x = 0.080/2.86 = 0.028$ 。代入上式得到 $\beta = 1.00$ 。

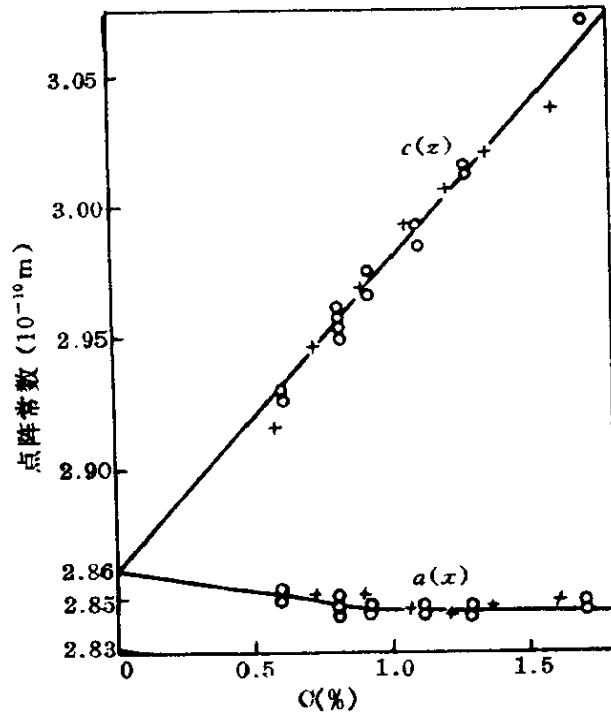


图 3-3 钢中马氏体点阵常数随钢中碳量的变化^{[1]p120}

合并(3-2-29)式、(3-2-30)式及(3-2-24)式得到:

$$\epsilon_{ze} = \frac{2\beta^2 V \sigma C_0}{3RT} \quad (3-2-31)$$

而滞弹性的弛豫强度 Δ_r 为:

$$\Delta_r = \frac{\epsilon_{ze}}{\epsilon_1} = \epsilon_{ze} \frac{E}{\sigma} \quad (3-2-32)$$

合并上列三式得到:

$$\Delta_r = \frac{2VC_0 E}{3RT} \left(\frac{\epsilon_z - \epsilon_x}{C_z} \right)^2 \quad (3-2-33)$$

实验结果证实了上式, 并且证实 Δ_r 正比于铁中碳浓度 $3C_0$ 而反比于温度 T 。

3-2.3 有序固溶体

如图 3-4 所示：无序固溶体 a 的阵点上可以任意地为 Cu 或 Zn 原子占据；而有序固溶体 b 中，Cu 原子只占据一种亚点阵的阵点（例如体心），Zn 原子只占据另一种亚阵点（例如八角）。这两种亚点阵都是简单立方。

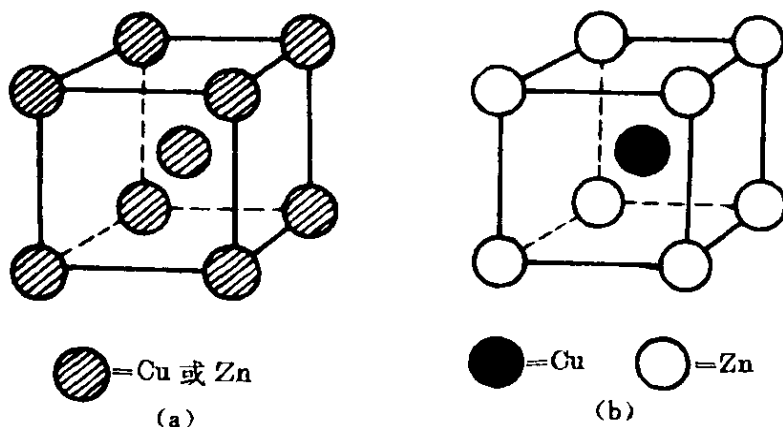


图 3-4 β 黄铜 (CuZn, 50%Cu 原子 + 50%Zn 原子) 的单位晶胞

(a) 无序固溶体；(b) 有序固溶体

考虑到整个晶体或长距离范围内的晶体，可定义长程有序度为：

$$\omega \equiv \frac{p_A^a - C_A}{1 - C_A} \equiv \frac{p_B^b - C_B}{1 - C_B} \equiv \frac{p - C}{1 - C} \quad (3-2-34)$$

式中， C_A 及 C_B 分别是 AB 二元合金中 A 及 B 的原子分数； p_A^a 是 α 点阵为 A 原子占据的分数， p_B^b 是 β 点阵为 B 原子占据的分数，都是原子占“对”了位置的原子分数，用 f 表示；原子占“错”了位置分数为 $1-f$ ，对于 AB 型合金， $C_A = C_B = \frac{1}{2}$ ，故：

$$\omega = 2p_A^a - 1 = 2p_B^b - 1 = 2f - 1 \quad (3-2-35)$$

对于 A_3B 型合金， $C_A = \frac{3}{4}$ ， $C_B = \frac{1}{4}$ ，故：

$$\omega = 4p_A^a - 3 = \frac{1}{3}(4p_B^b - 1) \quad (3-2-36)$$

现在我们来分析简单的 AB 型合金。设原子总数为 N , 则 A 及 B 的原子总数都是 $N/2$ (在这里, 假定没有晶体缺陷)。它们占“对”了位置的原子总数都是 $fN/2$, 而占“错”了位置的原子总数都是 $(1-f)N/2$ 。计算热力学概率时, 先考虑一种原子, 例如 A, A 原子占好后余下的位置由不可区分的 B 原子全部占据, 既有对与错位置的问题, 也有相同的独立组合, 参照 (3-2-2) 式得:

$$W = \left[C \frac{f \frac{N}{2}}{\frac{N}{2}} \right]^2 = \left[\frac{\left(\frac{N}{2} \right)!}{\left(\frac{Nf}{2} \right)! \left[(1-f) \frac{N}{2} \right]!} \right]^2 \quad (3-2-37)$$

因此, 相对于完全有序状态 ($W=1$), 则:

$$\begin{aligned} \Delta S_m &= k \ln W - k \ln 1 \\ &= -Nk [f \ln f + (1-f) \ln (1-f)] \end{aligned} \quad (3-2-38)$$

上式与 (3-2-6) 式在形式上完全一样。顺便指出: 完全无序时, $f = \frac{1}{2}$, 从 (3-3-35) 式得 $\omega = 0$; 而完全有序时, $f = 1$, 则 $\omega = 1$ 。

3-3 运 动 熵

上一节, 我们从原子占据空间点阵位置的组态, 计算了热力学概率和组态熵。我们讨论了四类固溶体 (置换、空位、间隙及有序固溶体) 组态熵的计算方法, 并示例地分析了外加拉伸应力对于间隙固溶体组态熵的影响, 以及从平衡条件 $(\partial G / \partial c)_{s, T} = 0$ 求间隙原子在外力作用下跳跃到外力方向的浓度。若能求出置换、空位及有序固溶体的内能分别与溶质浓度 C 、空位浓度 N_v 及有序度 ω 或 f 的关系, 利用平衡条件 $(\partial F / \partial X)_{T, v} = 0$ ($X = C, N_v, \omega$ 或 f), 便可求出平衡条件下 C 、 N_v 或 ω 与 T 的关系 (见 4-3.1.2, 4-3.1.3)。

组态熵的计算方法,可以引伸到运动态的组合,从而计算运动熵。运动状态的分布,由于有不同的统计分布规律,因而有不同的统计,计算热力学概率或状态数 W 的方法也不一样。统计分布规律可分为经典统计和量子统计两类:前者对于能量未加任何限制,后者认为能量是不连续的,能量的单位是 $h\nu$ 。在 3-3.1,我们首先介绍能量分配律及配分函数,所采用的是经典的麦-玻(Maxwell-Boltsman)统计。在 3-3.2,我们采用能量的量子化条件,推导晶格振动(声子)的爱因斯坦理论,并推导德拜理论和讨论振动熵。

微观粒子应服从量子力学中测不准原理,因而位置-动量多维空间的体积(相格)不能小于 h^3 :

$$\Delta x_i \Delta y_i \Delta z_i \Delta p_{xi} \Delta p_{yi} \Delta p_{zi} \geq h^3$$

从这个前提出发,出现了量子统计。在这类统计中,又有玻-爱(Bose-Einstein)统计和费-狄(Fermi-Dirac)统计:前者对于粒子的分布没有任何限制;后者适用于遵循泡利不相容原理的微观粒子,例如电子,这种粒子不能占据同一相格,即每一相格只容许至多一个粒子。在 3-3.3 计算单原子气体的平移运动熵时,将介绍玻-爱统计。在 3-3.4 计算金属中自由电子比热容时,将介绍费-狄统计。在 3-3.5,我们进一步用玻-爱统计,讨论光子的分布及黑体辐照的能量。在 3-3.6 及 3-3.7,我们讨论磁子的问题,即铁磁体的磁熵及顺磁体的磁化率。

3-3.1 麦-玻能量分配律及配分函数

设体系中共有 N 个粒子,每个粒子的能量为 $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_i, \dots$, 具有这些能量的粒子数分别为 $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots$, 所谓能量分配律,便是要说明这些能量是如何分配的,也就是求 n_i 与 ϵ_i 关系的表达式。

体系中 N 个粒子的总能量为 U , 则:

$$N = \sum n_i \quad (3-3-1)$$

忽略粒子之间的交互作用,则:

$$U = \sum n_i \epsilon_i \quad (3-3-2)$$

将 N 个粒子分配为 $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots$ 的组态数,即热力学概率 W 为:

$$W = \frac{N!}{n_1! n_2! \cdots n_i! \cdots} = \frac{N!}{\prod (n_i!)} \quad (3-3-3)$$

达到平衡时,从质量守恒定律及(3-3-1)式得到:

$$\delta N = \sum \delta n_i = 0 \quad (3-3-4)$$

从能量守恒定律及(3-3-2)式得到:

$$\delta U = \sum \epsilon_i \delta n_i = 0 \quad (3-3-5)$$

从热力学第二定律及(3-3-3)式得到:

$$\begin{aligned} \delta S &= \delta(k \ln W) = k \delta(N \ln N - \sum n_i \ln n_i) \\ &= -k \sum (\delta n_i + \ln n_i \delta n_i) = 0 \end{aligned} \quad (3-3-6)$$

将(3-3-4)式代入上式,得到:

$$\sum \delta n_i \ln n_i = 0 \quad (3-3-7)$$

运用拉格朗日(Lagrange)未定系数法,即:

$$\begin{aligned} &(3-3-7) \text{式} + \alpha \times (3-3-4) \text{式} + \beta \times (3-3-5) \text{式} \\ &\sum (\ln n_i + \alpha + \beta \epsilon_i) \delta n_i = 0 \end{aligned}$$

故:

$$\ln n_i + \alpha + \beta \epsilon_i = 0 \quad (3-3-8)$$

$$n_i = e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i} = A e^{-\beta \epsilon_i} \quad (3-3-9)$$

现在分两步,分别求出待定系数 A 及 β :

第一步求 A 。利用(3-3-1)式求 A :

$$N = \sum n_i = \sum A e^{-\beta \epsilon_i} = A \sum e^{-\beta \epsilon_i}$$

故:

$$A = \frac{N}{\sum e^{-\beta \epsilon_i}} \quad (3-3-10)$$

再代入(3-3-9)式:

$$n_i = \frac{N}{\sum e^{-\beta \epsilon_i}} e^{-\beta \epsilon_i} = \frac{N}{Z} e^{-\beta \epsilon_i} \quad (3-3-11)$$

$$Z = \sum e^{-\beta \epsilon_i} \quad (3-3-12)$$

Z 叫作配分函数(英文为 partition function, 德文为 zustandsumme, 原意为状态的总和, 习惯上用 Z 表示)。

将(3-3-11)式代入(3-3-3)式, 并求 $\ln W$:

$$\begin{aligned} \ln W &= N \ln N - \sum n_i (\ln N - \ln Z - \beta \epsilon_i) \\ &= N \ln Z + \beta U \end{aligned} \quad (3-3-13)$$

上式还应用了(3-3-2)式 $U = \sum n_i \epsilon_i$ 。

第二步求 β 。从(3-3-13)式得到:

$$S = k N \ln Z + k \beta U \quad (3-3-14)$$

从热力学关系式[(2-7-6)式]:

$$dU = T dS - p dV$$

得到:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_v = T \quad \text{或} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_v = \frac{1}{T} \quad (3-3-15)$$

现在从(3-3-14)式的 S 来求 $(\partial S / \partial U)$, 不过应注意 β 与 U 之间有函数关系:

$$U = \sum n_i \epsilon_i = \sum \frac{N}{Z} e^{-\beta \epsilon_i} \epsilon_i \quad (3-3-16)$$

因而:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_v = \left(\frac{dS}{d\beta} \right) \left(\frac{\partial \beta}{\partial U} \right)_v = \left(\frac{dS}{d\beta} \right) / \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_v \quad (3-3-17)$$

从(3-3-14)式得到:

$$\frac{dS}{d\beta} = kN \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} + kU + k\beta \frac{\partial U}{\partial \beta} \quad (3-3-18)$$

从(3-3-12)式得到:

$$\begin{aligned} \frac{\partial Z}{\partial \beta} &= -\sum \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i} = -\frac{Z}{N} \sum N \epsilon_i \frac{e^{-\beta \epsilon_i}}{Z} \\ &= -\frac{Z}{N} \sum \epsilon_i n_i = -\frac{Z}{N} U \end{aligned} \quad (3-3-19)$$

代入(3-3-18)式得到:

$$\begin{aligned} \frac{dS}{d\beta} &= kN \frac{1}{Z} \left(-\frac{Z}{N} U \right) + kU + k\beta \frac{\partial U}{\partial \beta} \\ &= k\beta \frac{\partial U}{\partial \beta} \end{aligned} \quad (3-3-20)$$

合并上式及(3-3-15)式、(3-3-17)式:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_v = \left(\frac{dS}{d\beta} \right) / \left(\frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_v = k\beta$$

故:

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (3-3-21)$$

代入(3-3-11)式及(3-3-12)式分别得到:

$$n_i = \frac{N}{Z} e^{-\epsilon_i/kT} \quad (3-3-22)$$

$$Z = \sum e^{-\epsilon_i/kT} \quad (3-3-23)$$

或:

$$n_i = \frac{N e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum e^{-\epsilon_i/kT}} \quad (3-3-24)$$

上式便是麦克斯韦-玻尔兹曼的能量分配定律,或简称为麦-玻分配律; $\exp\left(\frac{-\epsilon_i}{kT}\right)$ 叫作玻尔兹曼统计因子; k 便是玻尔兹曼常数。这个规律表明了 n_i 与 ϵ_i 及 T 的关系; 当温度相同时, ϵ_i 愈高, n_i 将会愈少。若考虑气体分子在恒温下的能量均等, 即 $\epsilon_i = U/N$, 设将体系的体积均分为 μ 个, 则:

$$n_i = \frac{N \exp\left(-\frac{U}{NkT}\right)}{\mu \exp\left(-\frac{U}{NkT}\right)} = \frac{N}{\mu} = \text{常数} \quad (3-3-25)$$

即各个小体积中的分子数目相等,也即分子均匀分布。

麦-玻分配律有很多应用,现在以激活能为例来阐明它的应用。首先,将(3-3-24)式转变为(3-1-10)式的形式:

$$f_i = \frac{n_i}{N} = \frac{\exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right)}{\sum \exp\left(-\frac{\epsilon_i}{kT}\right)} \quad (3-3-26)$$

固体中的能级很密,可用连续曲线表示它们的变化,配分函数的积和可用积分代替:

$$Z = \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) dU = -kT \left[\exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \right]_0^{\infty}$$

故:

$$Z = kT \quad (3-3-27)$$

凡是能量大于 U_2 的原子,都可越过图 3-5 中的位垒,具有这种能量的原子的分数为:

$$\begin{aligned} f(U \geq U_2) &= \int_{U_2}^{\infty} f(U) dU \\ &= \frac{\int_{U_2}^{\infty} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) dU}{Z} \end{aligned} \quad (3-3-28)$$

即:

$$f(U \geq U_2) = \exp\left(-\frac{U_2}{kT}\right) \quad (3-3-29)$$

而比基态能量高 ($U \geq U_1$) 的原子的分数为:

$$f(U \geq U_1) = \int_{U_1}^{\infty} f(U) dU = \frac{\int_{U_1}^{\infty} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) dU}{Z} \quad (3-3-30)$$

即：

$$f(U \geq U_1) = \exp\left(-\frac{U_1}{kT}\right) \quad (3-3-31)$$

因此，位于激活态的原子分数 f^* 将是 (3-3-29) 式与 (3-3-31) 式的比值：

$$f^* = \exp\left(-\frac{U_2 - U_1}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta U}{kT}\right) \quad (3-3-32)$$

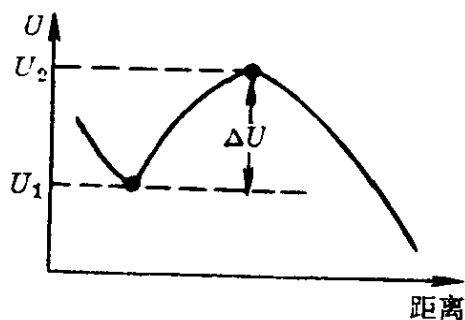


图 3-5 过程激活能示意图

ΔU 便是过程的激活能。这个方程说明了物理及化学过程的温度效应：过程速度随温度的升高而以指数关系增大，这是由于能够反应的粒子与温度有着这样的关系。此外，反应温度相同时，激活能愈高，即过程需要克服的位垒愈高，则反应速度愈小。

用配分函数 Z 来表示热力学函数，则其应用将更广泛。

从 (3-3-13) 式及 (3-3-21) 式导出：

$$S = Nk \ln Z + \frac{U}{T}$$

而 $F = U - TS$ ，故代入上式得到：

$$F = -NkT \ln Z$$

由于 F 、 U 及 S 都是广度性质，则每个粒子的自由能将是上式除以 N ，仍用 F 表示：

$$F = -kT \ln Z \quad (3-3-33)$$

这便是 (3-1-6) 式。利用 $S = -(\partial F / \partial T)_v$ ，得到：

$$S = k \ln Z + \frac{kT}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_v$$

这便是 (3-1-7) 式。再利用 $U \equiv F + TS$ ，得到：

$$U = \frac{kT^2}{Z} \left(\frac{\partial Z}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial (-1/kT)} \right)_v$$

这便是(3-1-8)式。上面三式中,应用最多的是(3-3-33)式,因为在恒温 and 恒容条件下,可用自由能作为平衡条件和过程方向的判据。

3-3.2 固体的振动熵

依据 2-4.2 给出的 TdS 方程:

$$TdS = C_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV$$

在恒容条件下,则可从下式获得熵:

$$S = \int \frac{C_v dT}{T}$$

若 C_v 是由于晶格振动引起的,则这个熵便是振动熵 S_v 。我们可以通过固体的结构模型计算 C_v ,从而可以计算 S_v 。

3-3.2.1 爱因斯坦模型

现在以爱因斯坦模型(1906年)为例,说明 C_v 的简便计算方法。爱因斯坦模型假设了晶体中所有原子都以相同的频率振动。在图 3-6 所示的一维

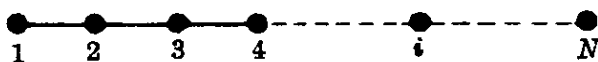


图 3-6 一维晶格

晶格中,共有 N 个原子振动,它们之间有 $(N-1)$ 个间隙。晶格振动的能量是量子化的,设共有 q 个振动量子的能量:

$$U = qh\nu \quad (3-3-34)$$

式中, h 是普朗克常数; ν 是振动频率。这 N 个原子随机地分配在 $(N-1)$ 个位置,所以热力学概率或微观状态数便是在 $(q+N-1)$ 个位置安排 q 个量子的问題,由于量子之间是不可区分的,而原子之间也是不可区分的,因此:

$$W = \frac{(q+N-1)!}{N! (q-1)!} \quad (3-3-35)$$

固体中原子,每一个都有三个振动自由度,可以认为这种固体是含

有 $3N$ 个线性振子, 而 $N \gg 1$, 所以爱因斯坦固体的热力学概率为:

$$W = \frac{(q+3N)!}{q! (3N)!} \quad (3-3-36)$$

则:

$$S = k \ln W = k[(q+3N) \ln(q+3N) - q \ln q - 3N \ln 3N] \quad (3-3-37)$$

运用 $F \equiv U - TS$ 及 (3-3-37) 式、(3-3-34) 式:

$$F(q) = qh\nu - kT[(q+3N) \ln(q+3N) - q \ln q - 3N \ln 3N] \quad (3-3-38)$$

采用恒温恒容条件下的平衡条件:

$$\left[\frac{\partial F(q)}{\partial q} \right]_{T,v} = 0$$

得到:

$$h\nu - kT \ln \frac{q+3N}{q} = 0$$

故:

$$q = \frac{3N}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (3-3-39)$$

采用恒容热容的定义(见第二章表 2-2):

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{d}{dT} (qh\nu) \quad (3-3-40)$$

将 (3-3-39) 式代入上式, 得到:

$$C_v = 3kN \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} \quad (3-3-41)$$

若 $kT \gg h\nu$, 则:

$$e^{h\nu/kT} \approx 1 + \frac{h\nu}{kT} \quad (3-3-42)$$

故:

$$C_v \approx 3kN$$

这与杜隆-珀替 (Dulong-Petit) 的经验规律符合: 温度不低时, 固

体元素的热容为 $26.9 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

利用(3-1-2)式 $TdS = C_v dT$, 若 $kT \gg h\nu$, 则:

$$dS = \frac{3kN}{T} dT = 3kN \left(\frac{h\nu}{kT} \right) \left(\frac{k}{h\nu} \right) dT = 3kN d \left(\ln \frac{kT}{h\nu} \right) \quad (3-3-43)$$

故:

$$S_v = 3Nk \ln \frac{kT}{h\nu} \quad (3-3-44)$$

上式的 S 记为 S_v , 因为它是振 动 熵。

从配分函数同样可计算 S_v 。根据量子理论, 频率为 ν 的振动能
为:

$$\epsilon_q = \left(q + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad (3-3-45)$$

式中, q 为整数, 式中 $\frac{1}{2}$ 经常略去。首先求配分函数[(3-3-23)式]:

$$Z = \sum_{q=0}^{\infty} \exp \left[- \left(q + \frac{1}{2} \right) h\nu/kT \right] \quad (3-3-46)$$

展开:

$$Z = \exp \left(\frac{-h\nu}{2kT} \right) \left[1 + \exp \left(\frac{-h\nu}{kT} \right) + \exp \left(-\frac{2h\nu}{kT} \right) + \dots \right]$$

上式[]内各项可以写成:

$$\left[1 + \exp \left(-\frac{h\nu}{kT} \right) + \left\{ \exp \left(-\frac{h\nu}{kT} \right) \right\}^2 + \dots \right]$$

与 $1 + X + X^2 + \dots$ 一样, 积和为 $1/(1-X)$, 故:

$$Z = \frac{\exp(-h\nu/2kT)}{1 - \exp(-h\nu/kT)} \quad (3-3-47)$$

从(3-1-8)式可求 U , 然后从 $(\partial U/\partial T)_v$ 求得 C_v 为:

$$C_v = k \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{\exp(h\nu/kT)}{[\exp(h\nu/kT) - 1]^2} \quad (3-3-48)$$

这是每个振子的贡献, 乘上 $3N$, 使得 (3-3-41) 式。

当 $h\nu/kT \ll 1$ 时, 则 (3-3-47) 式的展开式为:

$$Z = \frac{1 - \frac{h\nu}{2kT} + \frac{1}{2} \left(\frac{h\nu}{2kT} \right)^2 + \dots}{\left(\frac{h\nu}{kT} \right) - \frac{1}{2} \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 + \dots} \approx \frac{kT}{h\nu} \quad (3-3-49)$$

从 (3-1-7) 式及上式, 可求得 N 个原子的振动熵为:

$$S_v = 3Nk \left(\ln \frac{kT}{h\nu} + 1 \right) \quad (3-3-50)$$

由于 $kT/h\nu \gg 1$, 故上式与 (3-3-44) 式完全一样。

通常用爱因斯坦温度 Θ_E 来代替频率 ν :

$$h\nu = k\Theta_E \quad (3-3-51)$$

代入 (3-3-41) 式, 得到:

$$C_v = 3kN \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{(\Theta_E/T)}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2} = 3kNf(\Theta_E) \quad (3-3-52)$$

$f\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)$ 叫作爱因斯坦热容函数。

Θ_E 是按照下列方法确定的: 选择适当的 Θ_E 值, 使上式的理论曲线与实验点最好地符合。图 3-7 示出金刚石的 C_v 实验点及 $\Theta_E = 1320\text{K}$ 时的理论曲线 [(3-3-52) 式]。

当温度很低时, 即 $h\nu/kT \gg 1$, 则 (3-3-41) 式简化为:

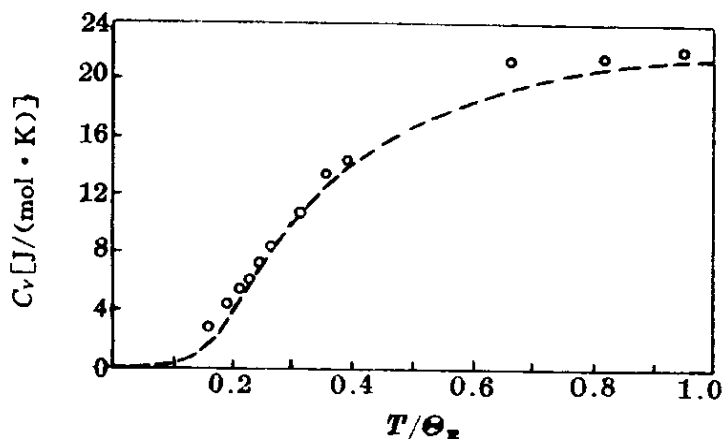


图 3-7 金刚石 C_v 的实验点及理论曲线 ($\Theta_E = 1320\text{K}$) [2]p124

$$C_V \approx 3kN \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \exp \left(-\frac{h\nu}{kT} \right) \quad (3-3-53)$$

但极低温的实验结果指出, C_V 与 T^3 成正比, 而上式却较 T^3 关系更快地趋于零。因此, 对于极低温现象, 需要采用较为精确的德拜模型。

3-3.2.2 德拜模型

爱因斯坦简化处理时, 把晶体中每个原子作为一个三维的独立的振子, 具有相同的振动频率, 忽略了每个原子和它邻近原子之间存在着联系, 而这种联系的影响, 在极低温更为显著。德拜(1912年)为了改进爱因斯坦模型, 把晶格看作是各向同性的连续介质, 晶格振动波是弹性波, 并且假定纵波及横波的波速相等, 都是 c_0 。波数 n 是波长 λ 的倒数, $n=1/\lambda$, 而 $\nu\lambda=c_0$, 则:

$$\nu = \frac{c_0}{\lambda} = nc_0 \quad (3-3-54)$$

$$d\nu = c_0 dn \quad (3-3-55)$$

若晶体的体积为 V , 则在 n 到 $n+dn$ 的范围内的波数为: $V4\pi n^2 dn$; 将上列两式代入, 则在 ν 及 $\nu+d\nu$ 范围内的波数为:

$$V4\pi n^2 dn = 4\pi V \left(\frac{\nu}{c_0} \right)^2 \left(\frac{d\nu}{c_0} \right) = \frac{4\pi V}{c_0^3} \nu^2 d\nu$$

设 $\rho(\nu)$ 是波数的分布函数, 则 $\rho(\nu)d\nu$ 是在 ν 及 $\nu+d\nu$ 范围的波数, 考虑到晶格有三种弹性波数(一种纵波, 两种横波), 则:

$$\rho(\nu)d\nu = \frac{12\pi V}{c_0^3} \nu^2 d\nu \quad (3-3-56)$$

现在需要求温度为 T 、频率为 ν 时的振动的平均能量:

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu e^{-\frac{nh\nu}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nh\nu}{kT}}} = h\nu \frac{\sum ne^{-nx}}{\sum e^{-nx}} \quad (3-3-57)$$

式中, $x=h\nu/kT$ 。由于:

$$\begin{aligned}\frac{\sum n e^{-nx}}{\sum e^{-nx}} &= -\frac{d}{dx} (\ln \sum e^{-nx}) \\ &= -\frac{d}{dx} \left(\ln \frac{1}{1-e^{-x}} \right) = \frac{1}{e^x - 1}\end{aligned}$$

故：

$$\bar{\epsilon}(\nu) = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \quad (3-3-58)$$

若晶体中有 N 个原子，则晶体共有 $3N$ 个频率，故平均能量应考虑所有频率：

$$\bar{\epsilon} = \sum_{i=1}^{3N} \bar{\epsilon}(\nu_i) = \sum_{i=1}^{3N} \frac{h\nu_i}{e^{h\nu_i/kT} - 1} \quad (3-3-59)$$

若 ν_m 是最高的振动频率，则对(3-3-56)式积分得到：

$$\int_0^{\nu_m} \rho(\nu) d\nu = 3N \quad (3-3-60)$$

将(3-3-59)式的积和用(3-3-60)式的积分代替：

$$\bar{\epsilon} = \int_0^{\nu_m} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1} \rho(\nu) d\nu \quad (3-3-61)$$

故：

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial T} \right)_V = \int_0^{\nu_m} k \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^2} \rho(\nu) d\nu \quad (3-3-62)$$

将(3-3-56)式代入上列两式，分别得到：

$$\bar{\epsilon} = \frac{12\pi V}{c_0^3} \int_0^{\nu_m} \frac{h\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu \quad (3-3-63)$$

$$C_V = \frac{12\pi V}{c_0^3} \int_0^{\nu_m} k \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1 \right)^2} \nu^3 d\nu \quad (3-3-64)$$

现在从(3-3-60)式及(3-3-56)式，先求积分的上限 ν_m ：

$$\int_0^{\nu_m} \frac{12\pi V}{c_0^3} \nu^2 d\nu = \frac{4\pi V}{c_0^3} \nu_m^2 = 3N$$

故:

$$\nu_m = \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{\frac{1}{3}} c_0 \quad (3-3-65)$$

令 $h\nu/kT = x$, $h\nu_m/kT = x_m$, 代入(3-3-63)式及(3-3-67)式:

$$\bar{\epsilon} = 3kT \frac{4\pi V k^3 T^3}{c_0^3 h^3} \int_0^{x_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (3-3-66)$$

$$C_V = 3k \frac{4\pi V k^3 T^3}{c_0^3 h^3} \int_0^{x_m} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2} \quad (3-3-67)$$

将(3-3-65)式代入 x_m :

$$x_m = \frac{h\nu_m}{kT} = \frac{hc_0}{kT} \left(\frac{3N}{4\pi V} \right)^{\frac{1}{3}} = \frac{\Theta_D}{T} \quad (3-3-68)$$

Θ_D 叫作德拜温度。将上式代入(3-3-66)式及(3-3-64)式:

$$\bar{\epsilon} = 9NkT \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (3-3-69)$$

$$C_V = 9Nk \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2} = 3Nk f \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \quad (3-3-70)$$

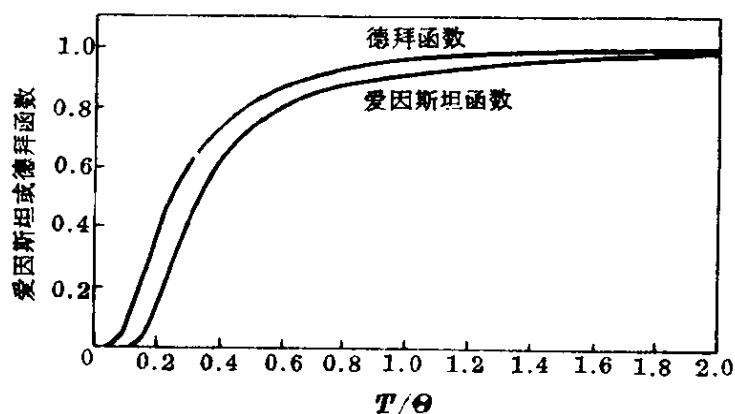
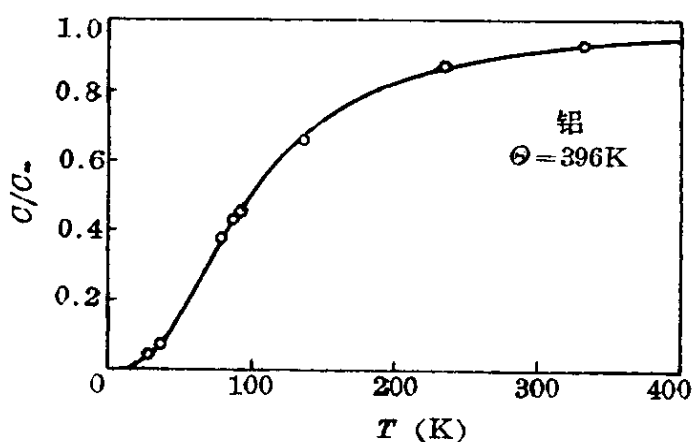
式中:
$$f \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) = 3 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{e^x x^4 dx}{(e^x - 1)^2} \quad (3-3-71)$$

$f \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)$ 叫作德拜热容函数。图 3-8 示出 $f \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)$ 与 $f \left(\frac{\Theta_E}{T} \right)$ 的比较。图 3-9 示出铝的热容的理论数据和实验数据的比较。

当 $T \gg \Theta_D$ 时, 热容趋于经典值 $3k$ 。这时 $\Theta_D/T \ll 1$, 由于 $e^x = 1 + x + \dots$, 略去高次项, 则(3-3-69)式积分为:

$$\int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} x^2 dx = \frac{1}{3} \left(\frac{\Theta_D}{T} \right)^3$$

代入(3-3-69)式, 并利用 $C_V = (\partial \bar{\epsilon} / \partial T)_V$, 得到:

图 3-8 德拜热容函数与爱因斯坦热容函数的比较^{[3]p148}图 3-9 铝的热容实验数据和德拜模型计算曲线的比较^{[2]p130}

$$C_V = 3Nk = 3R$$

当 $T \ll \Theta_D$, 即极低温时, 则用 ∞ 代替积分上限, 则:

$$\int_0^{\infty} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = 6\xi(\psi) = 6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{15}$$

式中, ξ 是里曼的 Zeta 函数, 代入 (3-3-69) 式:

$$\bar{\epsilon} = \frac{3\pi^4 NkT^4}{5\Theta_D^3} \quad (3-3-72)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{\epsilon}}{\partial T} \right)_V = \frac{12\pi^4 Nk}{5} \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \quad (3-3-73)$$

在极低温下, C_V 与 T^3 成正比, 叫作德拜定律。

有两种方法可以确定 Θ_D : 一是从 C_V 的数据及 (3-3-73) 式,

一是从弹性系数求弹性波的波速 c_0 及(3-3-68)式。这两种方法求得的结果(见表 3-1)相差不大。若德拜模型适用于各种温度范围,则 Θ_D 应是与温度无关的常数。但是,关于 NaCl 晶体的实验结果(见图 3-10)却指出:

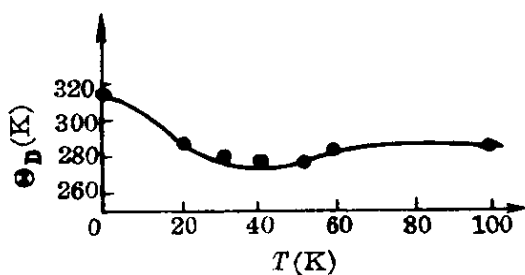


图 3-10 NaCl 的 Θ_D 随温度的变化^[4]

Θ_D 曲线在温度为 40K 有极小值,在较高温度趋于常数 281K,而 $T \rightarrow 0K$ 的极限值为 313K。这说明了德拜模型仍是不够精确的。

表 3-1 几种晶体的 Θ_D 计算值

晶 体	T(K)	$\Theta_D(K)$	
		热 容 法	弹 性 法
NaCl	10	308	320
KCl	3	230	246
Ag	4	225	216
Zn	4	308	305

3-3.2.3 应用

由于 $S = \int C_v dT/T$, 从图 3-8 可以看出,特征温度 Θ_E 或 Θ_D 的结构,曲线较快地达到经典饱和值,则 S 值大,这种结构在高温较稳定。

物质结构可以影响振动频率 ν ,从而影响振动熵 S_v ;反之,也正是 S_v 的大小又影响了结构的稳定性。现在举例说明这个概念在合金结构中的应用。

锡有如下的多形性转变:

灰锡(金刚石立方结构) \rightarrow 白锡(四方结构)

相变温度是 292K,灰锡是低温稳定相,白锡是高温稳定相。图 3-11 示出这两种锡的 C_p 随温度的变化,灰锡的 C_p 总是大于白

锡, ΔC_p 也示于图中。相变熵的变化为:

$$\Delta S = \int_0^T \Delta C_p d \ln T \quad (3-3-74)$$

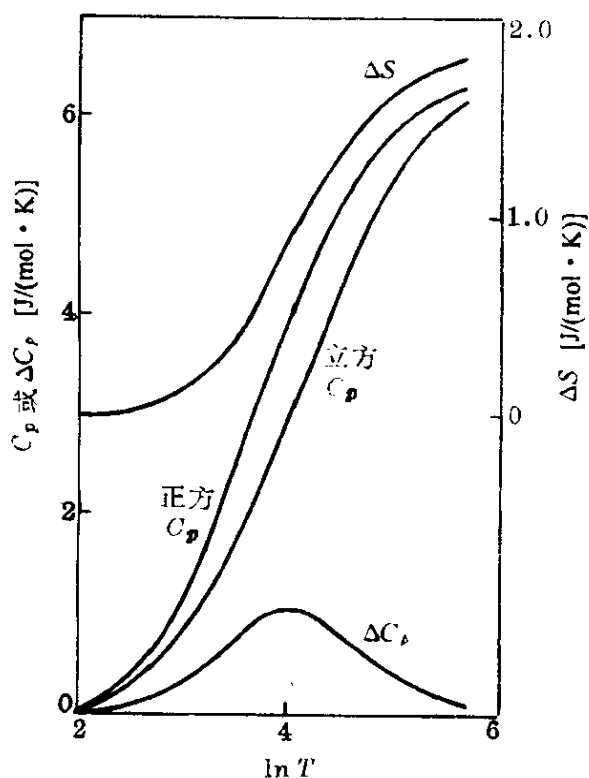


图 3-11 白锡及灰锡的热容
以及灰锡→白锡的熵变^{[5]p93}

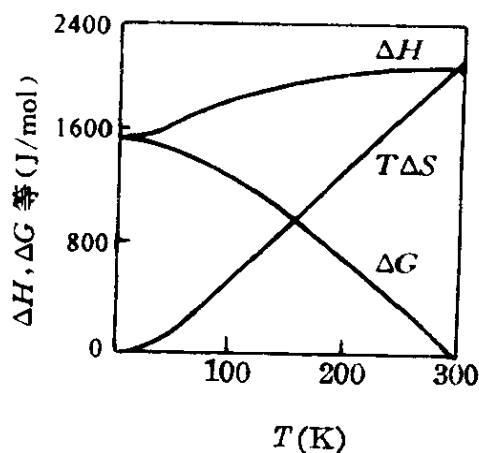


图 3-12 灰锡→白锡的
能量变化^{[5]p94}

也就是图中 ΔC_p 曲线下的面积。图 3-12 示出 $T\Delta S$ 随温度的变化, 实验测定了:

$$\Delta H_{292} = 2182 \text{ (J/mol)}$$

ΔH 随温度的变化可从 ΔC_p 计算, 结果示于图 3-12; 它始终是正值, 并随温度的升高而增加, 即灰锡转变为白锡, 都是吸热反应, 温度愈高, 吸热愈多。这种吸热反应之所以能发生是因为恒温恒压条件下的反应判据是 ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

只有在高温, 才会使 $\Delta G \leq 0$, 这种转变才可能发生。

灰锡与白锡的 H 及 S 有图 3-12 及图 3-11 所示的区别。这

是因为灰锡属于共价键的金刚石结构,而白锡属于金属键的四方结构,前者的结合强,即 U 较低,故由灰锡转变为白锡时, $\Delta U > 0$ 是可以理解的。恒压时:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (3-3-75)$$

即使白锡在冬天转变为灰锡发生“锡灾”时体积有高达 25% 的变化,在 $1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时, $p\Delta V$ 项也很小。将灰锡的摩尔原子体积 16.26 cm^3 代入,采用 25% 体积变化,则 $p\Delta V$ 项为:

$$\begin{aligned} p\Delta V &= 1.01325 \times 10^5 \times 16.26 \times 10^{-6} \times 0.25 \\ &= 0.42 \text{ (J/mol)} \end{aligned}$$

这是偏高的数值,对于钢的马氏体转变来说,Fe 的摩尔原子体积为 7.10 cm^3 ,而 ΔV 约为 4%,则 $p\Delta V$ 约为 0.029J。因此, $\Delta H \approx \Delta U$, $\Delta U > 0$,也使 $\Delta H > 0$ 。顺便指出,正是由于固态在常压下 $p\Delta V$ 项很小,因而 $\Delta G \approx \Delta F$,在恒温恒压下,也可用自由能 F 代替自由焓 G 作为过程的判据。

灰锡的结合强,则使振动的原子恢复到平衡位置的力也大,因而振动频率高,故从(3-3-50)式可以看出,振动熵 S_v 值低,转变为白锡时的 ΔS 为正。

晶体中点缺陷(例如空位、置换型原子等)周围,由于较为疏松,振动频率较低,因而振动熵较高。液态中原子间排列更为疏松,因而熔化时需要吸热, ΔH 及 ΔU 为正,故熔化熵 ΔS_f 为正。

在一般情况下,合金中一相在另一相中的溶解度是随温度的升高而增大的。但 Cu-Zn 系中 β 在 α 中的溶解度却是一个例外。用第二章图 2-17 的公共切线作图法,则这种例外情况的自由能曲线应如图 3-13 所示:只有升温使 β 的自由能曲线的下降较 α 相为多,才会使高温时公切线在浓度较低时与 α 相自由能曲线相切。由于 $dF/dT = -S$,因而要求 β 的熵值大。曾纳(Zener)认为,这是由于 β 的弹性常数 $(C_{11} - C_{12})/2$ 很小及温度系数为正引起的。当 α 与液相平衡时,液相在 α 相中溶解度与 β 在 α 中相似(图

3-14), 显然这是液相的振动熵大于 α 相引起的。

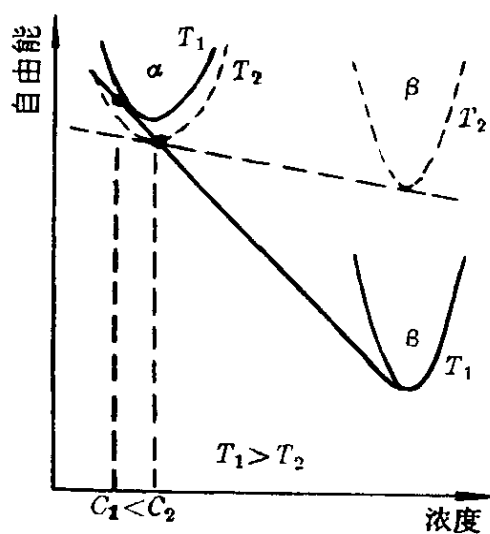


图 3-13 固溶度随温度上升而下降的自由能曲线示意图 ($T_1 > T_2$)

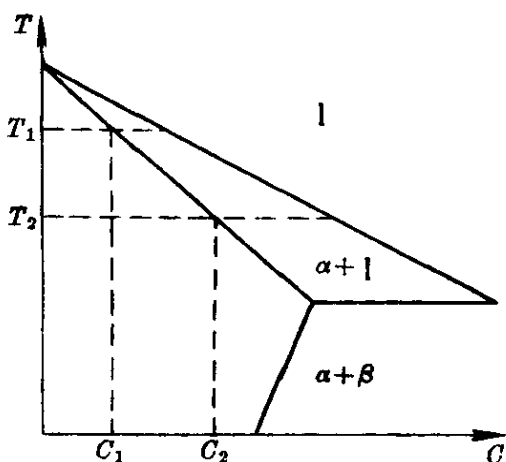


图 3-14 与液相平衡的溶解度 ($T_1 > T_2$)

3-3.3 单原子气体的平移运动熵

上一小节,我们计算了固体的振动熵,这个熵来源于原子(或离子)围绕着一一定的平衡位置(例如晶格中的阵点)作杂乱的振动。一般认为气体是没有“结构”的物体,它的形状和体积随容器而异,但它却有运动特点。在常压下,一般采用理想气体模型,并作了三点假设(见 2-1.2.1):

(1) 分子是完全弹性的小球,在彼此碰撞中动量及能量均守恒。

(2) 分子很小,假定为几何点,不占体积。

(3) 分子间距离大,不考虑它们之间的引力或斥力。

3-3.3.1 相空间

每个分子的状态可用 x, y, z 坐标及 p_x, p_y, p_z 动量坐标数值来确定,这些坐标构成了多维的相空间。这些分子的平均能量为 ϵ :

$$\epsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{p^2}{2m} = \frac{3}{2}kT \quad (3-3-76)$$

式中 m 为一个分子的质量。

从上式得到：

$$p = \sqrt{3mkT} \quad (3-3-77)$$

相空间小体积不能取任意的微小值,而是受量子力学中测不准原理的限制,即 $\Delta q \Delta p \geq h$,因而分子相空间小体积应等于:

$$\begin{aligned} \Delta \tau_i &= \Delta x_i \Delta y_i \Delta z_i \Delta p_{xi} \Delta p_{yi} \Delta p_{zi} \\ &= h^3 \end{aligned} \quad (3-3-78)$$

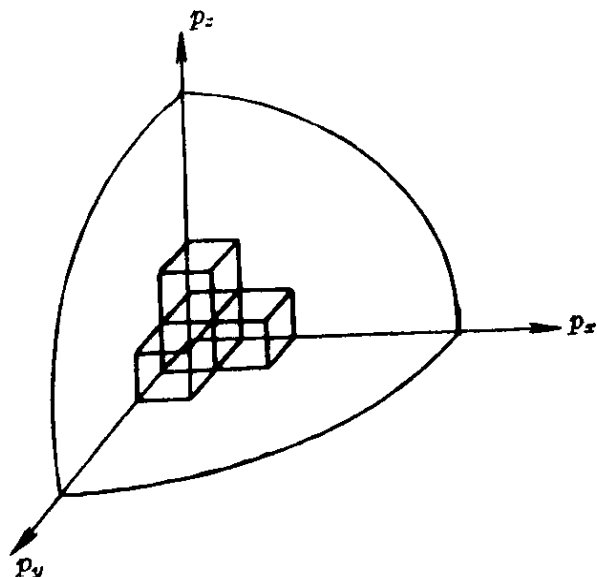


图 3-15 动量空间

这种小体积叫作相格 (cell), 现在来计算一下相格数目 C 与气体分子数目 N 。

设 1000cm^3 体积 V 的氦气在 300K 时的平均动量为 p , 则在动量空间内的体积 (图 3-15) 是以 p 为半径的球, 运用 (3-3-77) 式得到:

$$C = \frac{4\pi p^3 V}{3h^3} = \frac{4\pi (3mkT)^{3/2} V}{3h^3} \quad (3-3-79)$$

将 He 的有关数据及普遍常数代入:

$$\begin{aligned} C &= \frac{4\pi \times 10^3 \times \left(3 \times \frac{4.0026}{6.0225} \times 10^{-28} \times 1.3805 \times 10^{-16} \times 300 \right)^{3/2}}{3 \times (6.6256 \times 10^{-27})^3} \\ &= 1.080 \times 10^{28} \end{aligned}$$

$$\text{而: } N = \frac{6.0225 \times 10^{23}}{22.4136} = 2.687 \times 10^{22}$$

从上面的具体计算可以看出, 相格数 (或量子状态数) C 与分子数 N 的比约为 $4.02 \times 10^5 : 1$, 因而绝大部分的相格是空着的,

只有个别相格为一个分子占据。因此,不能像固体那样去分析单个能级 ϵ_i 上的粒子数 n_i ,而应考虑在 ϵ_i 到 $\epsilon_i + \delta\epsilon_i$ 的能量范围内的相格数 c_i ;若 $\delta\epsilon_i$ 是足够的小,则认为所有的 c_i 个相格具有相同的能量 ϵ_i 。在这个能量范围内的动量空间是一个球壳,内半径为对应于 ϵ_i 的 p_i ,而外半径为对应于 $\epsilon_i + \delta\epsilon_i$ 的 $p_i + \delta p_i$,它的体积是:

$$4\pi p_i^2 \delta p_i = 4\pi 2m\epsilon_i \frac{\sqrt{2m}}{2} \frac{\delta\epsilon_i}{\sqrt{\epsilon_i}} = 4\pi \sqrt{2m^3\epsilon_i} \delta\epsilon_i \quad (3-3-80)$$

对应的相格数 c_i 是:

$$c_i = \frac{4\pi V}{h^3} \sqrt{2m^3\epsilon_i} \delta\epsilon_i \quad (3-3-81)$$

3-3.3.2 玻-爱统计法

现在来计算 N 个粒子分布到各种能级的概率,首先,将 N 分到各个“球壳”中去,对应于 $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_i, \dots$, 分别分配 $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots$ 个;其次,将 n_i 又分配到对应的 c_i 个相格中。分配到相格的方法有两种:

(1) 玻-爱(Bose-Einstein)统计法——对于每一相格所容许的粒子数没有限制。玻色(Bose)于1924年曾用这种方法计算辐射中光子的分配,随后爱因斯坦(Einsten)也是在1924年,对这种方法加以整理补充,并应用于气体分子,所以这种方法叫作玻-爱统计法。

(2) 费-狄(Fermi-Dirac)统计法——每一相格只容许至多一个粒子,即微观粒子遵循泡利的不相容原理。这是费米(Fermi)及狄拉克(Dirac)分别于1926年提出的统计方法,处理金属中自由电子气体运动很成功(见3-3.4),所以这种方法叫作费-狄统计法。

现在,我们用玻-爱统计法来计算单原子气体的平移熵 S_{tr} 。

将 n_i 个完全相同的气体分子分配到 c_i 个相格中去,而每一个相格不限制容纳的气体分子数目,则共有可能的分配数目,即热力学概率 W_i 为:

$$W_i = \frac{(n_i + c_i - 1)!}{(c_i - 1)! (n_i)!} \quad (3-3-82)$$

这个数值的计算与(3-3-35)式相似,可以十个分子放进六个相格为例来说明如下,图3-16代表任意两种分配方法:

×	×××		×	×	×××
×	×	×	×	×	×
1	2	3	4	5	6

图 3-16 气体分子在相格中的分配示例

计算分配时,可设想十个分子($n_i=10$)被五个隔壁分成六部分($c_i=6$),然后将分子和隔壁当作十五个物体(n_i+c_i-1)排成一列,则排列数为 $(n_i+c_i-1)!$,但分子完全相同,不能区分,隔壁也完全相同,不能区分,互换分子或互换隔壁都不能产生新的排列,故应除以 $n_i!$ 及 $(c_i-1)!$,这便是(3-3-82)式。

将 N 个分子分配到 $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_i, \dots$ 能量小范围内的分子数分别为 $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots$,而对应的能量范围内的相格数分别为 $c_1, c_2, \dots, c_i, \dots$,则总的分配数 W 为:

$$\begin{aligned} W &= \frac{(n_1 + c_1 - 1)!}{(c_1 - 1)! n_1!} \cdot \frac{(n_2 + c_2 - 1)!}{(c_2 - 1)! n_2!} \dots \\ &= \prod_i \frac{(n_i + c_i - 1)!}{(c_i - 1)! n_i!} \end{aligned} \quad (3-3-83)$$

由于 $c_i \gg 1$,故以下运算时,将 $c_i - 1$ 写成 c_i 。

按照3-3.1的方法,平衡状态时 $\delta \ln W = 0$,并利用质量守恒及能量守恒两个条件,导出 n_i 的表达式。

$$\begin{aligned} \text{由于: } \ln W &= \sum [\ln(n_i + c_i)! - \ln c_i! - \ln n_i!] \\ &= \sum [(n_i + c_i) \ln(n_i + c_i) - c_i \ln c_i - n_i \ln n_i] \quad (3-3-84) \\ \delta \ln W &= \sum \delta n_i [\ln(n_i + c_i) + 1 - \ln n_i - 1] = 0 \end{aligned}$$

即:

$$\sum \delta n_i \left(\ln \frac{n_i + c_i}{n_i} \right) = 0 \quad (3-3-85)$$

从 $N = \sum n_i$ 得到:

$$\sum \delta n_i = 0 \quad (3-3-86)$$

从 $U = \sum n_i \epsilon_i$ 得到:

$$\sum \epsilon_i \delta n_i = 0 \quad (3-3-87)$$

用拉格朗日未定系数法,即:

(3-3-85)式 + $(-a) \times$ (3-3-86)式 + $(-\beta) \times$ (3-3-87)式
得到:

$$\sum \delta n_i \left(\ln \frac{n_i + c_i}{n_i} - a - \beta \epsilon_i \right) = 0$$

故:
$$\ln \frac{n_i + c_i}{n_i} - a - \beta \epsilon_i = 0$$

$$n_i = \frac{c_i}{e^a e^{\beta \epsilon_i} - 1} \quad (3-3-88)$$

采用 3-3.1 的方法,利用 $(\partial S / \partial U)_V = 1/T$ [(3-3-15)式], 可以
求出 $\beta = 1/kT$ 。代入上式,并令 $e^a = A$, 得到:

$$n_i = \frac{c_i}{A e^{\epsilon_i/kT} - 1} \quad (3-3-89)$$

在一般情况下, $n_i/c_i \ll 1$, 则上式分母中 1 可略去, 利用 $N = \sum n'_i$ 条件*, 则:

$$N = \sum n'_i = \sum \frac{n_i}{c_i} = \frac{1}{A} \sum e^{-\epsilon_i/kT} = \frac{Z}{A}$$

故:

$$A = \frac{Z}{N} \quad (3-3-90)$$

* $N = \sum n'_i$ 是对所有量子状态的积和, $n'_i = n_i/c_i$, 若以具有能量 ϵ_i 的量子状态群来积和, 则 $N = \sum n_i$ 。

代入(3-3-89)式,并重新排列:

$$\frac{n_i + c_i}{n_i} = \frac{Z}{N} e^{\epsilon_i/kT} \quad (3-3-91)$$

将上式代入(3-3-84)式,得到平衡条件的 W , 即最大值 W_{\max} :

$$\begin{aligned} \ln W_{\max} &= \sum n_i \ln \left(\frac{n_i + c_i}{n_i} \right) + \sum c_i \ln \left(\frac{n_i + c_i}{c_i} \right) \\ &= \sum n_i \left(\ln \frac{Z}{N} + \frac{\epsilon_i}{kT} \right) + \sum c_i \ln \left(1 + \frac{n_i}{c_i} \right) \end{aligned} \quad (3-3-92)$$

由于 $n_i/c_i \ll 1$, 因而 $\ln(1 + n_i/c_i) \approx n_i/c_i$, 上式第二项为 N , 所以:

$$\ln W_{\max} = N \left(\ln \frac{Z}{N} + 1 \right) + \frac{U}{kT} \quad (3-3-93)$$

$$S = k \ln W_{\max} = kN \left(\ln \frac{Z}{N} + 1 \right) + \frac{U}{T} \quad (3-3-94)$$

若考虑 1mol 气体, 则 N 为阿伏伽德罗常数, 上式转变为:

$$S = R \ln \frac{Z}{N_A} + R + \frac{U}{T} \quad (3-3-95)$$

而:

$$F = U - TS = -RT \left(\ln \frac{Z}{N_A} + 1 \right) \quad (3-3-96)$$

$$-\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_v = S = R \left[\ln \frac{Z}{N_A} + T \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v + 1 \right] \quad (3-3-97)$$

从(3-3-97)式及(3-3-96)式得到:

$$U = RT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v \quad (3-3-98)$$

$$\begin{aligned} C_v &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \\ &= 2RT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v + RT^2 \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_v \right]_v \end{aligned} \quad (3-3-99)$$

因此,知道了配分函数 Z ,便可计算各种热力学函数 S 、 F 、 U 及 C_V 。

3-3.3.3 能量表达式

计算 Z ,首先需要知道 ϵ_i 的表达式。对于微观粒子,需要用量子力学来研究它们的运动。质量为 m 的粒子稳态运动,可用下列形式的薛定谔方程来表述:

$$\frac{h^2}{8\pi^2m} \left(\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} \right) + (\epsilon - E)\psi = 0 \quad (3-3-100)$$

或:

$$\frac{h^2}{8\pi^2m} \nabla^2 \psi + (\epsilon - E)\psi = 0 \quad (3-3-101)$$

式中, ψ 是波函数; E 是势能; ϵ 是粒子的总能量。 $|\psi|^2 d\tau$ 是在坐标点 (x, y, z) 周围体积 $d\tau$ 内找到粒子的概率,归一化条件是:

$$\int |\psi|^2 d\tau = 1 \quad (3-3-102)$$

即粒子必然存在于积分的范围内,概率为 1。

考虑边长为 a 的立方体箱内气体分子的运动,设气体分子在箱内自由运动, $E=0$; 箱壁不能渗透,箱外的 $E=\infty$ 。先考虑 x 方向的一维运动,这时的薛定谔方程是:

$$\frac{h^2}{8\pi^2m} \frac{d^2 \psi}{dx^2} + \epsilon \psi = 0 \quad (3-3-103)$$

其解为:

$$\psi = A \sin 2\pi(2m\epsilon)^{\frac{1}{2}} \frac{x}{h} + B \cos 2\pi(2m\epsilon)^{\frac{1}{2}} \frac{x}{h} \quad (3-3-104)$$

由于箱外的 $\psi=0$,为了保持 ψ 的连续性,则:

(1) 当 $x=0$ 时, $\psi=0$ 。

(2) 当 $x=a$ 时, $\psi=0$ 。

这便是边界条件。为了满足第 1 个条件, B 必须为 0, 因而得到:

$$\psi = A \sin 2\pi(2m\epsilon)^{\frac{1}{2}} \frac{x}{h} \quad (3-3-105)$$

从第 2 个边界条件得到:

$$2\pi(2m\epsilon)^{\frac{1}{2}} \frac{a}{h} = n\pi \quad (3-3-106)$$

故:

$$\epsilon_n = \frac{h^2}{8ma^2} n^2 \quad (3-3-107)$$

式中, n 为量子数, 等于 1, 2, 3, ...。

将(3-3-106)式代入(3-3-105)式, 得到:

$$\psi_n = A \sin \frac{n\pi x}{a} \quad (3-3-108)$$

每一个 ψ_n 描述气体分子往返器壁间的运动。我们所分析的情况, ϵ 是纯动能($=p_x^2/2m$)。从(3-3-107)式得到:

$$|p_x| = \frac{h}{2a} n \quad (3-3-109)$$

我们可以电子“气”来估算一下 ϵ_n 。电子的质量 $m = 9.1 \times 10^{-31} \text{kg}$, 设 $a = 10^{-2} \text{m}$, 代入(3-3-107)式:

$$\begin{aligned} \epsilon_n &= \frac{(6.62 \times 10^{-34})^2}{8 \times 9.1 \times 10^{-31} \times (10^{-2})^2} n^2 = 6.0 \times 10^{-34} n^2 \quad (\text{J}) \\ &= 3.7 \times 10^{-15} n^2 \quad (\text{eV}) \end{aligned}$$

除非 n 很大, 否则能级间能量差是很小的。为了满足(3-3-102)式的归一化条件, 即使是绝对温度为零时, n 也绝不会为零。 $n=1$ 的能量, 叫作零点能。

通过归一化条件(3-3-102)式, 可求得 $A = (2/a)^{\frac{1}{2}}$ 。图 3-17 示出不同量子数时的 ψ 及 $|\psi|^2$ 。可以看出, n 越大, 则 $|\psi|^2$ 的最大值越接近; 只有 n 很大时, 才会趋近于各点有等概率的经典概念。

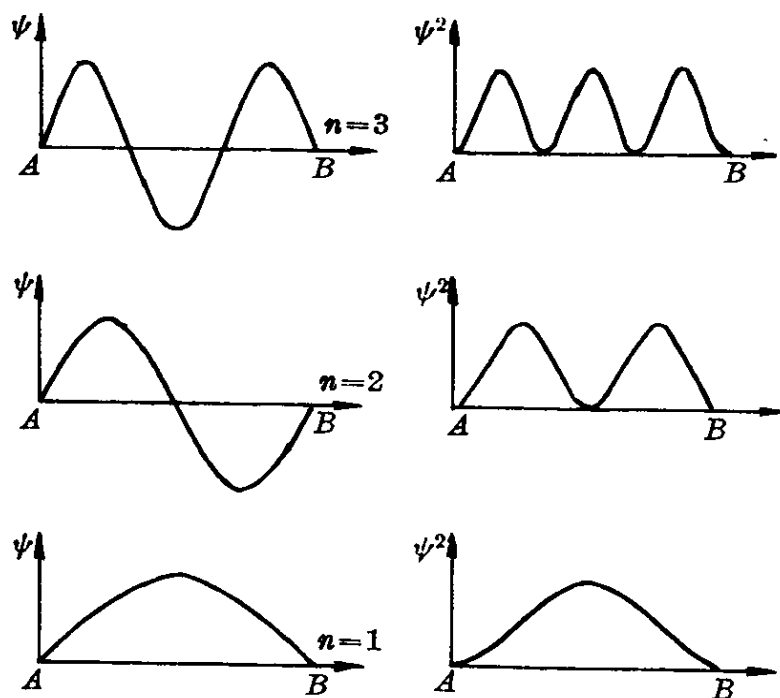


图 3-17 一维“箱”中一个粒子的波函数 ψ
及 $|\psi|^2$ ——最低的三个能级

现在我们将一维的结果推广到三维,薛定谔方程是:

$$\frac{h^2}{8\pi^2m} \nabla^2 \psi + \epsilon \psi = 0 \quad (3-3-110)$$

边界条件是:

当 $x=0, y=0$, 或 $z=0$, 则 $\psi=0$;

当 $x=a, y=a$, 或 $z=a$, 则 $\psi=0$ 。

类似(3-3-104)式,其解为:

$$\psi = A \sin 2\pi \frac{|p_x|}{h} x \sin 2\pi \frac{|p_y|}{h} y \sin 2\pi \frac{|p_z|}{h} z \quad (3-3-111)$$

而:

$$\frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \epsilon \quad (3-3-112)$$

由于运用了第一个边界条件, \cos 项已去掉, 运用第二个边界条件

得到:

$$\left. \begin{aligned} 2\pi \frac{|p_x|}{h} a &= n_x \pi & \text{或} & & |p_x| &= \frac{h}{2a} n_x \\ 2\pi \frac{|p_y|}{h} a &= n_y \pi & \text{或} & & |p_y| &= \frac{h}{2a} n_y \\ 2\pi \frac{|p_z|}{h} a &= n_z \pi & \text{或} & & |p_z| &= \frac{h}{2a} n_z \end{aligned} \right\} \quad (3-3-113)$$

$n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$; 上式是(3-3-109)式的引伸。合并上列公式得到:

$$\epsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (3-3-114)$$

将(3-3-113)式代入(3-3-111)式,得:

$$\psi_{n_x, n_y, n_z} = A \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{a} \sin \frac{n_z \pi z}{a} \quad (3-3-115)$$

应该指出,三维的 ϵ_{n_x, n_y, n_z} 与一维的 ϵ_x 有所不同: 后者是随 n^2 而递增的(1, 4, 9, 16, 25, \dots), 能级间的能量差为 3, 5, 7, 9, \dots ; 而三维的情况则不然, 只要 $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ 相同, 便具有相同的能量。例如, 令 $n^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$, $\{n_x, n_y, n_z\}$ 表示一族 n_x, n_y, n_z , $\{2, 2, 1\} = (2, 2, 1) + (2, 1, 2) + (1, 2, 2)$, 则:

n^2	3	6	9	
$\{n_x, n_y, n_z\}$	$\{1, 1, 1\}$	$\{2, 1, 1\}$	$\{2, 2, 1\}$	
11	12	14	17	18
$\{1, 1, 3\}$	$\{2, 2, 2\}$	$\{1, 2, 3\}$	$\{2, 2, 3\}$	$\{1, 1, 4\}$

能级间的能量差并不是随着 n 的增大而增大的。

3-3.3.4 平移运动熵

用气体的体积 V 来代替(3-3-114)式中 a :

$$\epsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (3-3-116)$$

则气体分子平移运动的配分函数为:

$$Z_{tr} = \sum_{n_x, n_y, n_z} \exp(-\epsilon_{n_x, n_y, n_z}/kT) \quad (3-3-117)$$

合并上列两式:

$$Z_{tr} = \sum_{n_x, n_y, n_z} \exp[-\lambda(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)] \quad (3-3-118)$$

式中:

$$\lambda = \frac{h^2}{8mV^{2/3}kT} \quad (3-3-119)$$

(3-3-118)式可以写作三个独立积和的乘积:

$$Z_{tr} = \sum_{n_x} e^{-\lambda n_x^2} \sum_{n_y} e^{-\lambda n_y^2} \sum_{n_z} e^{-\lambda n_z^2} = \left(\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\lambda n^2} \right)^3 \quad (3-3-120)$$

将积和转化为积分:

$$Z_{tr} = \left(\int_0^{\infty} e^{-\lambda n^2} dn \right)^3 = \left(\frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\lambda} \right)^{\frac{1}{2}} \right)^3 \quad (3-3-121)$$

将(3-3-119)式代入上式:

$$Z_{tr} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (3-3-122)$$

代入(3-3-90)式:

$$A = \frac{V}{Nh^3} (2\pi mkT)^{3/2} \quad (3-3-123)$$

以 He 为例, 计算 300K 及 1 000cm³ 时的 Z_{tr} 为:

$$Z_{tr} = \left[\frac{2\pi \times 6.646 \times 10^{-24} \times 1.3805 \times 10^{-16} \times 300}{(6.6256 \times 10^{-27})^2} \right]^{3/2} \\ \times 10^3 = 7.819 \times 10^{27}$$

$$A = \frac{Z}{N_A} = 1.30 \times 10^4$$

与 $N = 2.687 \times 10^{22}$ 比较, Z_{tr} 接近于相格子数 C , 而远远超过原子数 N 。

将(3-3-122)式代入(3-3-97)式, 便可求得平移运动熵

S_{tr} :

$$S_{tr} = R \left[\ln \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N_A} + T \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \ln \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} V \right\}_V + 1 \right]$$

化简:

$$S_{tr} = R \ln \left[\frac{V e^{5/2}}{N_A h^3} (2\pi m k T)^{3/2} \right] \quad (3-3-124)$$

展开:

$$S_{tr} = \frac{3}{2} R \ln M + \frac{3}{2} R \ln T + R \ln V + \frac{5}{2} R + R \ln \frac{(2\pi k)^{3/2}}{h^3 N_A^{5/2}} \quad (3-3-125)$$

式中, M 为摩尔量; $m = M/N_A$ 。

本节采用了量子统计法,采用了每一相格中所容许的粒子数没有限制的玻-爱统计法,导出了熵与配分函数 Z 之间的关系;然后从量子力学导出容许 ϵ_{n_x, n_y, n_z} 的表达式,计算了 Z ;最后得到单原子气体的平移运动熵。

下一节将讨论电子运动的比热容,采用每一相格只容许至多一个粒子的费-狄统计法。

3-3.4 金属中自由电子比热容

3-3.4.1 自由电子气

金属中离子位于晶格的阵点上,形成了周期性的势场,导电子则在这种势场中运动,不再属于某一个离子而是为整个晶体所有。对于这些电子,德鲁德(Drude)于1900年曾设想是自由电子气体,它们的运动基本上是自由的,正如气体分子一样,在给定的温度下,具有一定的平均速度和动量。用这个模型可以满意地说明欧姆定律和威德曼-弗朗兹(Wiedemann-Franz)定律,后者指出,在

一定的温度下热导率与电导率的比值是一个常数。随后,罗伦兹(Lorentz)于1904年考虑了电子速度的统计分布,则电子的平均平移动能同气体分子一样,也是 $3kT/2$ 。若1mol原子的金属含有 N_A 个原子和 N_A 个自由电子,则摩尔原子热容应该是 $3N_A k + 3N_A k/2 = (9/2)R$,与杜隆-珀替定律的 $25.2\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 相差很远。

此外,我们用气体分子动力论所导出的(3-3-79)式估算一下钠中电子相格子数 C ,也发现了问题。Na的摩尔原子体积为 24cm^3 ,自由电子占据70%体积,则 $V = 24 \times 0.70 = 16.8\text{cm}^3$;电子的质量为 $9.1 \times 10^{-28}\text{g}$,设 $T = 300\text{K}$,代入(3-3-79)式得到:

$$C = \frac{4\pi \times 16.8 \times (3 \times 9.1 \times 10^{-28} \times 1.38 \times 10^{-16} \times 300)^{3/2}}{3 \times (6.63 \times 10^{-27})^3} \\ = 2.90 \times 10^{20} \quad (3-3-126)$$

而电子数 $= N_A = 6.02 \times 10^{23}$,因而只有很少的一部分电子能有相格可供占据,这显然是不合理的。问题在于推导(3-3-79)式时,采用了(3-3-76)式的 $\epsilon = 3kT/2$,对于自由电子,显然是太大了。

萨默菲尔德(Sommerfeld)于1928年采用了量子力学去处理自由电子。由于泡利不相容原理的限制,必须采用费-狄统计,并采用3-3.3.3中具有无限深度势阱的三维势箱去分析电子的运动。

在下面,先介绍费-狄统计法,然后讨论电子比热容。

3-3.4.2 费-狄统计法

由于泡利不相容原理的限制,每一相格只容许至多一个粒子。也就是每一相格或者容纳一个粒子,或者空着。这与空位固溶体有某些相似,阵点上或者有原子,或者是空位。因此, n_i 个粒子分配到 c_i 个相格去的分配数目,即热力学概率为:

$$W_i = \frac{c_i!}{n_i! (c_i - n_i)!} \quad (3-3-127)$$

将 N 个粒子分配到 $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_i, \dots$ 能量小范围内的粒子数

分别为 $n_1, n_2, \dots, n_i, \dots$, 而对应的能量范围内的相格数分别为 $c_1, c_2, \dots, c_i, \dots$, 则总的分配数 W 为:

$$W = \prod_i \frac{c_i!}{n_i!(c_i - n_i)!} \quad (3-3-128)$$

则:

$$\begin{aligned} \ln W &= \sum [\ln c_i! - \ln n_i! - \ln (c_i - n_i)!] \\ &= \sum [c_i \ln c_i - n_i \ln n_i - (c_i - n_i) \ln (c_i - n_i)] \end{aligned} \quad (3-3-129)$$

利用平衡时三条件, 即:

$$\delta N = \sum \delta n_i = 0$$

$$\delta U = \sum \epsilon_i \delta n_i = 0$$

$$\delta \ln W = \sum \delta n_i \left(\ln \frac{c_i - n_i}{n_i} \right) = 0 \quad (3-3-130)$$

并采用拉格朗日未定系数法得到:

$$\sum \delta n_i \left(\ln \frac{c_i - n_i}{n_i} - \alpha - \beta \epsilon_i \right) = 0$$

故: $\ln \frac{c_i - n_i}{n_i} - \alpha - \beta \epsilon_i = 0$

即:

$$n_i = \frac{c_i}{e^{\alpha} e^{\beta \epsilon_i} + 1} \quad (3-3-131)$$

采用 3-3.2 的方法, 利用 $(\partial S / \partial U)_V = 1/T$, $N = \sum n_i$ 及 $U = \sum n_i \epsilon_i$ 可以得到 $\beta = 1/kT$, 并令 $e^{\alpha} = A = e^{-\epsilon_m/kT}$, 得到:

$$n_i = \frac{c_i}{A e^{\epsilon_i/kT} + 1} = \frac{c_i}{e^{-\epsilon_m/kT} e^{\epsilon_i/kT} + 1} \quad (3-3-132)$$

将 (3-3-81) 式的 c_i 代入上式, 这时在 ϵ_i 到 $\epsilon_i + \delta \epsilon_i$ 能量范围内的 n_i , 应记为 δn_i :

$$\delta n_i = \frac{8\pi V}{h^3} \frac{\sqrt{2m^3 \epsilon_i} \delta \epsilon_i}{A e^{\epsilon_i/kT} + 1} \quad (3-3-133)$$

在这里,考虑了半整数的自旋粒子,有两个自旋取向,(3-3-81)式中的相格数应加倍,故分子有系数 2。

现在,分两种情况来分别确定 A 。

第一种情况是当 $A \gg 1$ 时,即 $n_i/c_i \ll 1$ 时,(3-3-132)式与(3-3-89)式相似:

$$\frac{n_i}{c_i} = A^{-1} e^{-\epsilon_i/kT} = \frac{N}{Z} e^{-\epsilon_i/kT} \quad (3-3-134)$$

与(3-3-22)式的经典麦-玻分配律一样。这时的 A 值用量子力学导出了(3-3-123)式(由于电子自旋有两个方向,故下式分子多了 2):

$$A = \frac{2V}{Nh^3} (2\pi mkT)^{3/2} \quad (3-3-135)$$

第二种情况是当 $A \ll 1$ 时,(3-3-132)式中分母几乎等于 1,从(3-3-133)式得到:

$$N = \int dn = \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} \int_0^\infty \sqrt{\epsilon} d\epsilon$$

既然 A 很小,而 $e^{-\epsilon_m/kT} = A$,则 ϵ_m 很大。积分上限用 ϵ_m 代替,则:

$$N = \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} \left(\frac{2}{3} \epsilon_m^{3/2} \right) \quad (3-3-136)$$

从而:

$$\epsilon_m = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3} \quad (3-3-137)$$

故:

$$\ln A = -\frac{h^2}{2mkT} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3} \quad (3-3-138)$$

将上式代入(3-3-133)式便得到一个重要公式:

$$\delta n_i = \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} \frac{\sqrt{\epsilon_i} \delta \epsilon_i}{\exp \left[\frac{\epsilon_i - \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3}}{kT} \right] + 1} \quad (3-3-139)$$

现在具体计算一下室温($T=300\text{K}$)下金属中自由电子的 A 值,金属中 $N/V \approx 6 \times 10^{22}$,代入(3-3-138)式:

$$\ln A = - \frac{(6.63 \times 10^{-27})^2}{2 \times 9.1 \times 10^{-28} \times 1.38 \times 10^{-16} \times 300} \left(\frac{3 \times 6 \times 10^{22}}{8\pi} \right)^{2/3}$$

$$= -216.774$$

则: $A \approx 10^{-94}$

故自由电子必须用费-狄统计法。由(3-3-135)式及(3-3-138)式均可看出: A 值是随着 m 及 T 的增加而增加的,并随 N/V 的增加而减小的。例如钠原子的质量($22.99/6.023 \times 10^{23} = 3.817 \times 10^{-23}\text{g}$)远大于电子的质量,代入(3-3-135)式:

$$A = \frac{2 \times 24.0}{6.023 \times 10^{23} \times (6.626 \times 10^{-27})^3} (2\pi \times 3.817 \times 10^{-23} \times 1.381 \times 10^{-16} \times 300) = 2.72 \times 10^{21} \gg 1$$

故可用经典的麦-玻分配律[(3-3-134)式]。又例如,半导体中自由电子数目很少, $N/V \approx 10^{12} \sim 10^{18}$,虽然电子的 m 小,代入(3-3-135)式:

$$A = 1.63 \times (10^{32} \sim 10^{26}) \gg 1$$

因此,可用经典的麦-玻分配律处理半导体中自由电子的运动。

一般用费米分布函数 $f_i = n_i/c_i$ 来表示 ϵ_i 的本征态被一个电子占据的概率,则从(3-3-132)式得到:

$$f_i = \frac{n_i}{c_i} = \frac{1}{e^{\frac{(\epsilon_i - \epsilon_m)}{kT}} + 1} \quad (3-3-140)$$

当 $T=0\text{K}$ 时:若 $\epsilon_i > \epsilon_m$,则 $f_i \rightarrow 0$;若 $\epsilon_i < \epsilon_m$,则 $f_i \rightarrow 1$ 。此时的 ϵ_m 记为 ϵ_m^0 , f_i 随 ϵ_i 的变化如图 3-18a 所示。当 $T=0\text{K}$ 时,若 $\epsilon_i < \epsilon_m^0$,则 $\exp\left(\frac{\epsilon_i - \epsilon_m^0}{kT}\right) \rightarrow 0$,故从(3-3-139)式得到能态密度 $N(\epsilon)$ 为:

$$N(\epsilon) = \frac{\delta n_i}{\delta \epsilon_i} = \frac{8\pi V \sqrt{2m^3}}{h^3} \sqrt{\epsilon_i} \quad (3-3-141)$$

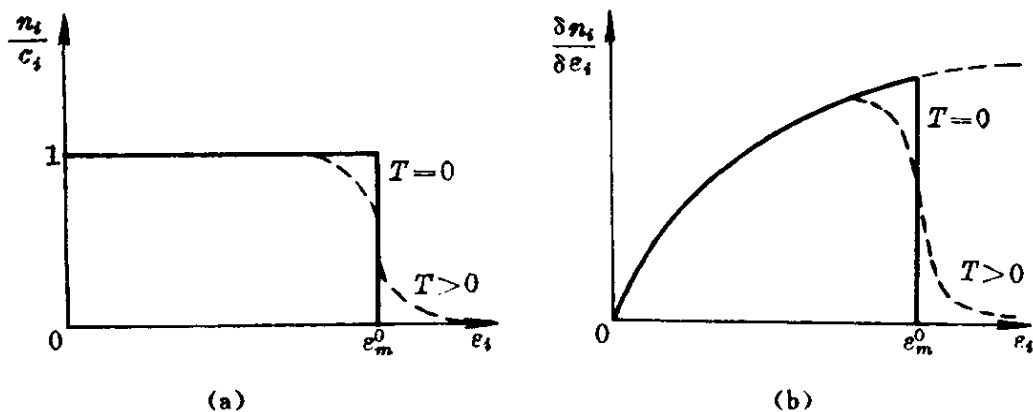


图 3-18 费米分布函数与能态密度曲线

(a) 费米分布函数; (b) 能态密度曲线

因而 $N(\epsilon)$ 与 ϵ_i 具有抛物线的关系(图 3-18b)。从(3-3-137)式得到 0K 时的 ϵ_m^0 为:

$$\epsilon_m^0 = \frac{h^2}{2m} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3} \quad (3-3-142)$$

ϵ_m^0 叫作 0K 时的费米能。将电子的有关数据代入,采用 $N/V=6 \times 10^{22}$:

$$\begin{aligned} \epsilon_m^0 &= \frac{(6.63 \times 10^{-27})^2}{2 \times 9.1 \times 10^{-28}} \left(\frac{3 \times 6 \times 10^{22}}{8\pi} \right)^{2/3} \\ &= 8.974 \times 10^{-19} \text{ J} = 5.60 \text{ (eV)} \end{aligned}$$

利用 $\epsilon_m^0 = \frac{1}{2}mv^2$, 则:

$$v = \left(\frac{2 \times 8.974 \times 10^{-19}}{9.1 \times 10^{-28}} \right)^{1/2} = 1.40 \times 10^8 \text{ (cm/s)}$$

这与经典理论有很大的区别:经典理论的电子具有动能 $\approx kT$,而量子理论得到,即使 $T \rightarrow 0\text{K}$,电子也有强烈的运动,其速度为 10^6m/s 的数量级。

3-3.4.3 电子比热容

为了计算电子比热容,需要先计算在接近 0K 时电子气体能量随温度的变化。

先定性地讨论。根据泡利的不相容原理,电子的最低能级只能容纳正反自旋的电子各一,由最低能级往上逐级填充。当 $T=0\text{K}$ 时,到 ϵ_m^0 ,则填充完满,如图 3-19a 所示。当 $T>0\text{K}$ 时, ϵ_m^0 附近的电子受到热扰动,可能向较高的能级跳跃,而较低的全部能级中的电子几乎没有机会受到扰动,填充情况如图 3-19b 所示。温度升高时,只是在 ϵ_m^0 附近的填充情况发生变化。由于当 $T=10\text{K}$ 时, kT 仅有 $1.38\times 10^{-22}\text{J}$,远小于上节计算的 $\epsilon_m^0=8.97\times 10^{-19}\text{J}$,因而图 3-19b 为了使图象清晰,夸大了实际效应,一般定义曲线下降到一半处的 ϵ_i 为 ϵ_m ,即:

$$f_{(\epsilon_i=\epsilon_m)}=\frac{1}{2}$$

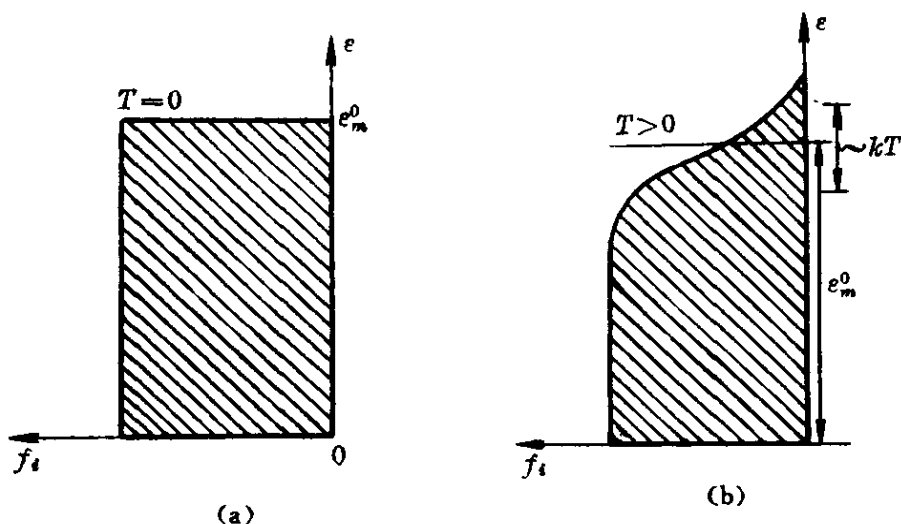


图 3-19 电子填充能级的情况

温度愈高,则 ϵ_m 与 ϵ_m^0 相差愈远;但在低温时,它们之间相差极少,可以忽略不计。

从图 3-19 的填充面积估算,受到扰动的电子数与电子总数的比值约为 $\frac{3}{2}kT/\epsilon_m^0$, 因而 1mol 原子单价金属中受到扰动的电子数约为 $\frac{3}{2}N_A kT/\epsilon_m^0$ 。每一电子受到扰动时,增加的能量约为 $\frac{3}{2}kT$, 故 1mol 原子单价金属中电子获得的扰动总能量为:

$$U \approx \frac{3}{2} N_A \frac{kT}{\epsilon_m^0} \frac{3}{2} kT \quad (3-3-143)$$

故金属中自由电子热容约为:

$$C_V \approx \frac{9}{2} R \frac{kT}{\epsilon_m^0} \quad (3-3-144)$$

经过数学的推导(见[2-2]p219~223)求出电子的总能量 U 与温度的关系,然后求得 C_V 为:

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} Nk \frac{kT}{\epsilon_m^0} = \frac{\pi^2}{2} R \frac{kT}{\epsilon_m^0} \quad (3-3-145)$$

比较上列公式可以看出,定性估算的(3-3-144)式与定量推导的(3-3-145)式符合很好。

在低温下, $kT \ll \epsilon_m^0$, 因此自由电子的比热容远小于 R 。即使在室温的 300K, C_V 也远小于 R :

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} \frac{1.38 \times 10^{-16} \times 300}{8.97 \times 10^{-12}} R = 2.28 \times 10^{-2} R$$

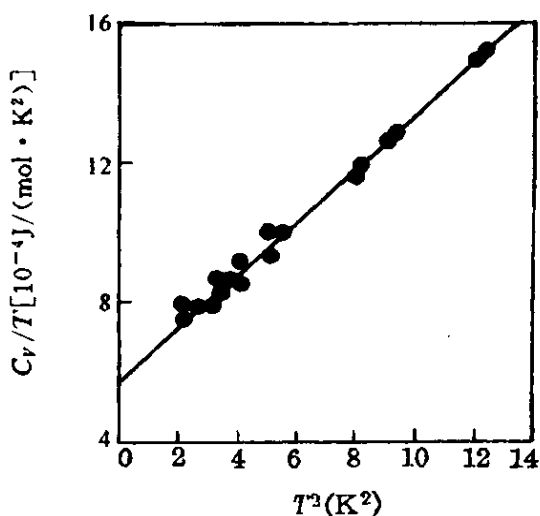


图 3-20 锌的低温比热容^{[4]p220}

而不是经典理论的 $3R/2$, 这与杜隆-珀替经验规律不符合。

可以引入费米温度 $T_m = \epsilon_m^0/k$, 则上式为:

$$C_V = \frac{\pi^2}{2} R \frac{T}{T_m} = \gamma T \quad (3-3-146)$$

$$\gamma = \frac{\pi^2}{2} \frac{R}{T_m} \quad (3-3-147)$$

在极低的温度下, 金属的晶格热振动的比热容, 遵循德拜的 T^3 定律[(3-3-73)式], 因此:

$$C_V = \alpha T^3 + \gamma T \quad (3-3-148)$$

这两项分别是晶格热振动及电子运动的贡献, 用 $C_V/T - T^2$ 为坐

标作图,从斜率及截距可分别求出 α 及 γ (图 3-20)。

3-3.5 黑体辐照的能量

黑体内有极多的声子,频率由零到无穷大,它们发射或吸收辐照能量,而能量变化不是连续的,而是粒子性的,每一变化是一个单元的倍数,这个单元叫作光子,它的能量是:

$$\epsilon_i = h\nu_i \quad (3-3-149)$$

将光子的能量分为 $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_i, \dots$ 等小范围,即将频率分为 $\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_i, \dots$ 等小范围,在 $\delta\nu_i$ 小范围内的 n_i 个光子分到 c_i 个相格;由于每个相格不限制容纳的光子数目,所以能够采用玻-爱统计法。同 3-3.3.4 中(3-3-82)式到(3-3-85)式一样,得到平衡时 $\delta \ln W = 0$, 则:

$$\sum \delta n_i \left(\ln \frac{n_i + c_i}{n_i} \right) = 0 \quad (3-3-150)$$

体系的总能量 U 不变,但光子的能量可大可小,取决于频率,光子的总数不定,因此只有一个条件可以利用:

$$\delta U = \delta \sum n_i \epsilon_i = \sum h\nu_i \delta n_i \quad (3-3-151)$$

用拉格朗日未定系数法,但只有一个系数 β ,类似(3-3-89)式,得到,

$$n_i = \frac{c_i}{e^{h\nu_i/kT} - 1} \quad (3-3-152)$$

现在从平衡条件来求 c_i 。如果在单位时间内物体从环境吸收辐射能所得到的能量等于由于自己辐射而减少的能量,则辐射过程达到平衡。这时,辐射物体有一个确定的温度 T ,从一个几乎封闭的小孔辐射,其性质与黑体的辐射相似。当辐射达到平衡时,不仅容器的壁和其内部的物质达到一个确定的温度,而且容器中单位体积内的能态密度呈一稳态分布,不再随时间改变。这种稳态分布,便是容器内各种频率的电磁驻波的集合。因此,求 c_i 便是求驻

波数,也就是求 ν 与 $\nu+d\nu$ (或 λ 与 $\lambda+d\lambda$) 之间的驻波数 dn_i 。

如图 3-21a 所示的一维情况,波长 λ 、边长 l_1 及驻波数 n_1 的关系如下:

$$\frac{l_1}{\lambda/2} = \frac{2l_1}{\lambda} = n_1 = \text{整数} \quad (3-3-153)$$

如图 3-21b 所示的二维情况,上述关系如下:

$$\frac{l_1}{(\lambda/2)\cos\alpha} = \frac{2l_1\cos\alpha}{\lambda} = n_1, \quad \lambda = \frac{2l_1\cos\alpha}{n_1} \quad (3-3-154)$$

$$\frac{l_2}{(\lambda/2)\cos\beta} = \frac{2l_2\cos\beta}{\lambda} = n_2, \quad \lambda = \frac{2l_2\sin\alpha}{n_2} \quad (3-3-155)$$

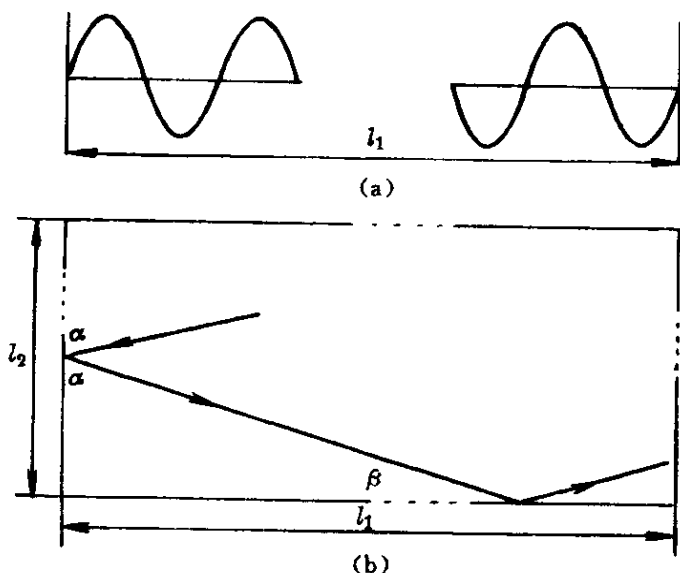


图 3-21 求驻波数

以上两式平方后相加,得到:

$$\frac{n_1^2\lambda^2}{4l_1^2} + \frac{n_2^2\lambda^2}{4l_2^2} = \cos^2\alpha + \sin^2\alpha = 1 \quad (3-3-156)$$

即:

$$\frac{n_1^2}{l_1^2} + \frac{n_2^2}{l_2^2} = \frac{4}{\lambda^2} \quad (3-3-157)$$

类推到三维的情况：考虑三边长分别为 l_1 、 l_2 及 l_3 的长方形空箱，当驻波形成时， l_1 、 l_2 及 l_3 都应分成整数的半波长，例如 $\cos\alpha$ 、 $\cos\beta$ 及 $\cos\gamma$ 是光波传播方向的方向余弦（图 3-22），则对应于 l_1 、 l_2 及 l_3 的正整数 n_1 、 n_2 及 n_3 分别是 [见 (3-3-154) 式及 (3-3-155) 式]：

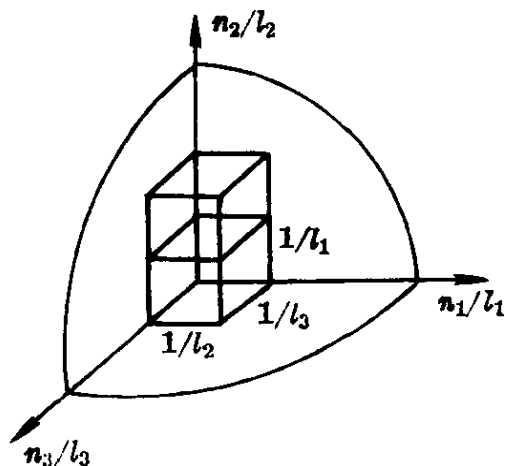


图 3-22 求驻波数

$$n_1 = \frac{l_1}{\frac{\lambda}{2} \cos\alpha},$$

$$n_2 = \frac{l_2}{\frac{\lambda}{2} \cos\beta} \quad n_3 = \frac{l_3}{\frac{\lambda}{2} \cos\gamma} \quad (3-3-158)$$

而：

$$\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1$$

故：

$$\frac{n_1^2}{l_1^2} + \frac{n_2^2}{l_2^2} + \frac{n_3^2}{l_3^2} = \frac{4}{\lambda^2} = \left(\frac{2}{\lambda}\right)^2 = R^2 \quad (3-3-159)$$

上式是椭球公式。现以 n_1, n_2, n_3 为坐标作图（图 3-22），求驻波的可能数；由于 n_1, n_2, n_3 均为正整数，因而也就是求八分之一椭球体积内可能的小点（不同的 n_1, n_2, n_3 ）数。因此，可能振动的方式总数为：

$$\frac{1}{8} \frac{4\pi}{3} l_1 l_2 l_3 \left(\frac{2}{\lambda}\right)^3 = \frac{4\pi}{3} \frac{1}{\lambda^3} l_1 l_2 l_3$$

则单位体积内的可能振动总数 n_λ 为：

$$n_\lambda = \frac{4\pi}{3} \frac{1}{\lambda^3} \quad (3-3-160)$$

在 λ 与 $\lambda + d\lambda$ 之间的可能振动方式数目 dn_λ 为：

$$dn_\lambda = 4\pi \frac{d\lambda}{\lambda^4} \quad (3-3-161)$$

由于 $\nu\lambda=c_0$ (光速), 则 $\lambda^4=c_0^4/\nu^4$, $-d\lambda=c_0d\nu/\nu^2$, 故在 ν 与 $\nu+d\nu$ 之间的可能振动方式数目 dn_ν 为:

$$dn_\nu = \frac{4\pi\nu^2}{c_0^3} d\nu \quad (3-3-162)$$

由于黑体辐照为电磁波, 只有横波, 而横波有两种独立的偏振方式, 因而上两式的可能振动方式数目分别为 [与 (3-3-56) 式对比]:

$$dn_\lambda = 8\pi \frac{d\lambda}{\lambda^4} \quad \text{或} \quad dn_\nu = 8\pi \frac{\nu^2}{c_0^3} d\nu \quad (3-3-163)$$

dn_ν 便是 (3-3-152) 式的 c_i , 代入得到:

$$\delta n_i = \frac{8\pi\nu_i^2 \delta\nu_i}{c_0^3} \frac{1}{e^{h\nu_i/kT} - 1} \quad (3-3-164)$$

或:

$$\delta n_i = \frac{8\pi\delta\lambda}{\lambda^4} \frac{1}{e^{hc_0/\lambda kT} - 1} \quad (3-3-165)$$

在 $\delta\nu_i$ 范围内, 每一光子的能量为 $h\nu_i$, 因此, 单位体积内的辐照能量为:

$$\psi_\nu d\nu = \frac{8\pi h\nu_i^3 d\nu}{c_0^3} \frac{1}{e^{h\nu_i/kT} - 1} \quad (3-3-166)$$

或:

$$\psi_\lambda d\lambda = \frac{8\pi hc_0 d\lambda}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc_0/\lambda kT} - 1} \quad (3-3-167)$$

这便是爱因斯坦于 1907 年用量子统计法导出的, 普朗克于 1901 年提出的黑体辐照密度公式。这个公式与实验结果符合的程度, 在各种波长, 都较其他公式好 (图 3-22)。

在特殊情况下, 普朗克公式 [(3-3-166) 式] 可以过渡到其他公式。当 $h\nu \ll kT$, 则展开 $\exp(h\nu/kT)$ 并略去高次项便得到:

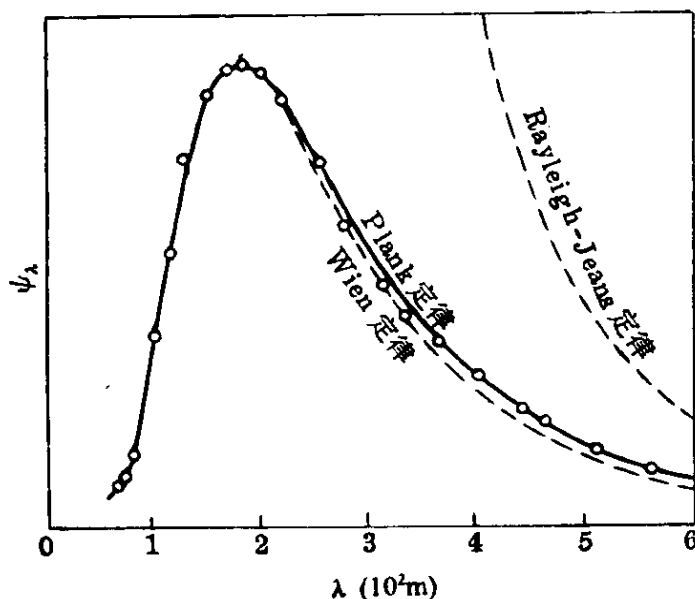


图 3-23 1600K 辐照结果与不同公式的比较^{[5]p180}

$$\psi_\nu d\nu = \frac{8\pi}{c_0^3} kT \nu^2 d\nu \quad (3-3-168)$$

这便是瑞利-金斯(Rayleigh-Jeans)公式,是由(3-3-163)式乘上经典的麦-玻统计的简谐振子的平均能量 $\bar{\epsilon} = kT$ 得到的。当 $h\nu \gg kT$, 则(3-3-166)式中 $\exp(h\nu/kT) \gg 1$, 因而得到维恩(Wien)公式:

$$\psi_\nu d\nu = \frac{8\pi}{c_0^3} h\nu^3 \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) d\nu \quad (3-3-169)$$

应该指出,由于(3-3-160)式是单位体积内的振动数,因此(3-3-166)式到(3-3-169)式都是单位体积内的能量。

从普朗克公式也可导出斯特凡-玻尔兹曼(Stefan-Boltzman)定律[见(2-2-32)式]:

首先证明:

$$\phi = aT^4 \quad (3-3-170)$$

对(3-3-167)式积分得到:

$$\Psi = \int_0^\infty \psi_\lambda d\lambda = 8\pi c_0 h \int_0^\infty \frac{d\lambda}{\lambda^5} \frac{1}{e^{c_0 h / \lambda T} - 1} \quad (\text{J/cm}^3)$$

转换变数:

$$x = \frac{c_0 h}{\lambda k T}; \lambda = \frac{c_0 h}{x k T}; d\lambda = -\frac{c_0 h dx}{x^2 k T}$$

代入:

$$\Psi = \frac{8\pi k^4 T^4}{c_0^3 h^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (3-3-171)$$

由于:

$$(e^x - 1)^{-1} = e^{-x}(1 - e^{-x})^{-1} = e^{-x} + e^{-2x} + e^{-3x} + \dots$$

而:
$$\int_0^\infty x^3 e^{-nx} dx = \frac{6}{n^4}$$

代入:
$$\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = 6 \left(1 + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \dots \right) = \frac{\pi^4}{15}$$

故:

$$\Psi = \frac{8\pi^5}{15} \frac{k^4}{c_0^3 h^3} T^4 = a T^4 \quad (\text{J/m}^3) \quad (3-3-172)$$

$$a = \frac{8\pi^5}{15} \frac{k^4}{c_0^3 h^3} = 7.564 \times 10^{-16} \quad (\text{J}/(\text{m}^3 \cdot \text{K}^4))$$

(3-3-173)

a 与斯特凡常数 σ 有着如下关系:

$$\sigma = \frac{1}{4} a c_0 = 5.669 \times 10^{-8} \quad (\text{J}/(\text{s} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{K}^4))$$

(3-3-174)

普朗克在 1901 年是这样导出 h 及 k 的: 图 3-22 中曲线最大值所对应的 λ_m 值满足下列条件[(3-3-166)式]:

$$\begin{aligned} \frac{d\psi_\lambda}{d\lambda} = & -\frac{40\pi c_0 h}{\lambda^6 (e^{hc_0/\lambda k T} - 1)} \\ & + \frac{8\pi c_0 h}{\lambda^5} \frac{c_0 h}{\lambda^2 k T} \frac{e^{hc_0/\lambda k T}}{(e^{hc_0/\lambda k T} - 1)^2} = 0 \end{aligned} \quad (3-3-175)$$

化简:
$$\left(1 - \frac{c_0 h}{5\lambda k T} \right) e^{c_0 h/\lambda k T} = 1$$

重排:
$$\left(1 - \frac{x}{5} \right) e^x = 1; \quad x = \frac{c_0 h}{\lambda k T}$$

解出:

$$x = 4.965$$

故:

$$\lambda_m T = \frac{c_0 h}{4.965 k} \quad (3-3-176)$$

上式的 $\lambda_m T$ 及 (3-3-172) 式的 a 均可从实验确定, 然后联解这两个方程式, 便可求出 h 及 k 。1901 年普朗克使用了下列实验值:

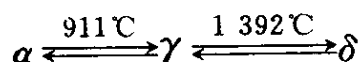
$$a = 7.061 \times 10^{-16} \text{ J}/(\text{m}^3 \cdot \text{K}^4); \lambda_m T = 2.94 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$$

求出: $h = 6.55 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}; k = 1.346 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

与近代值 $h = (6.6256 \pm 0.005) \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 及 $k = (1.38054 \pm 0.00018) \times 10^{-23} \text{ J/K}$ 相差仅 1.2%~2.6%。

3-3.6 磁 熵

纯铁在常压下, 当温度变动时, 可以发生多形性转变:



在 768°C 时, α 从铁磁态转变为顺磁态, 是二级相变。 α 及 δ 都是 bcc 结构, 而 γ 是 fcc 结构, 为什么从 bcc 的 α 转变的 fcc 的 γ 在高温又回转为 bcc 的 δ 呢? 赛茨 (Seitz) 及史莫罗切斯基 (Smoluchowski) 曾认为这与电子比热容有关, 直到曾纳 (Zener) 才指出, 这与磁熵有关。

图 3-24 示出 α 及 γ 的 C_V 随温度的变化曲线。低温 ($< 600^\circ\text{C}$) 部分 γ -Fe 的 C_V 高于 α -Fe, 这是由于 γ -Fe 的德拜温度 Θ_D 低于 α -Fe, 而 C_V 又正比于 $(T/\theta)^3$ 。此外, 低于 80K, γ -Fe 是逆磁的, 破坏这种逆磁有序, 也需附加的 C_V 。

图 3-25 示出 $\Delta F(\gamma \rightarrow \alpha) = F^\alpha - F^\gamma$ 随温度的变化。在恒温恒容条件下, 采用自由能 F 为结构稳定性的判据。因此, $T < 1184\text{K}$, 由于 α -Fe 的铁磁结构使内能 U 低, 即令 $C_V^\alpha < C_V^\gamma$, 也使 $F^\alpha < F^\gamma$, 即 $F^\alpha - F^\gamma < 0$, α -Fe 是稳定相。由于:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \int \frac{C_V}{T} dT \quad (3-3-177)$$

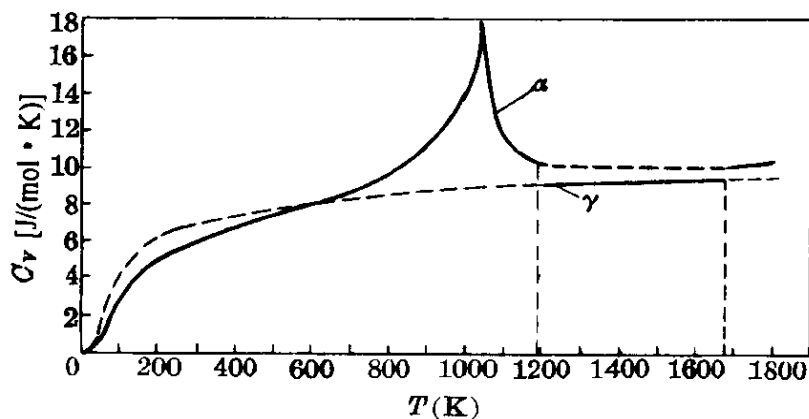


图 3-24 α -Fe 及 γ -Fe 的 C_V 随温度的变化^[3]

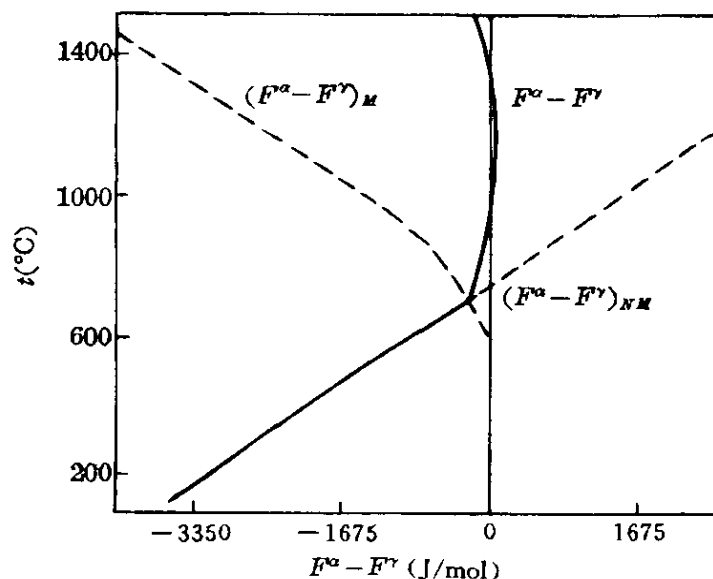


图 3-25 α -Fe 及 γ -Fe 的自由能差异
分解为非铁磁性及铁磁性两部分^{[6]p259}

正是由于 $C_V^\gamma > C_V^\alpha$, 所以当温度升高时, 低温稳定的 α -Fe 将会转变为 γ -Fe。这种效应为非铁磁性部分对于自由能的贡献, 即图 3-25 所示的 ΔF_{NM} 直线:

$$\Delta F_{NM}^{\alpha\gamma} = 5.90(t - 740) \quad (3-3-178)$$

式中, t 以 $^\circ\text{C}$ 计。当 $t = 740^\circ\text{C}$, 则 $\Delta F_{NM}^{\alpha\gamma} = 0$, 即 $\alpha \rightarrow \gamma$ 。但是, 从图 3-24 可以看出, 在 600K 以上, $C_V^\alpha > C_V^\gamma$, 这是由于电子自旋的无序化引起的, 在居里温度 1040°C 时 C_V^α 为最大。因此, 曾纳 (Zener) 建

议 ΔF 分为非铁磁性部分 ΔF_{NM} 及铁磁性部分 ΔF_{FM} :

$$\Delta F^{\alpha\gamma} = F^{\alpha} - F^{\gamma} = \Delta F_{NM}^{\alpha\gamma} + \Delta F_{FM}^{\alpha\gamma} \quad (3-3-179)$$

若没有 $\Delta F_{FM}^{\alpha\gamma}$, 则如(3-3-178)式所示, 740°C 时 α -Fe 转变为 γ -Fe; 但实际上有 $\Delta F_{FM}^{\alpha\gamma}$ 的存在, 才使 $\Delta F^{\alpha\gamma}$ 曲线从直线向左弯曲, 到 911°C 才使 $\Delta F^{\alpha\gamma} = 0$, 即使 α -Fe 转变为 γ -Fe 的温度由 740°C 推迟到 911°C, 也正是由于 $\Delta F_{FM}^{\alpha\gamma}$ 的贡献, 使 $\Delta F^{\alpha\gamma}$ 曲线继续向左弯曲, 才使它第二次与温度的坐标轴相交, 即在 1392°C 使 γ -Fe 转回到 bcc 的 δ -Fe。这便是磁熵对于铁的多形性转变的影响。

铁的原子磁矩为两个玻尔磁子, 是电子自旋方向未成对引起的。在完全无序时, 它有三种可能的状态, 因而 1mol 原子铁的磁熵为:

$$\begin{aligned} S &= N_A k \ln W = R \ln 3 \\ &= 9.2 \quad (\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})) \end{aligned} \quad (3-3-180)$$

在数值上, 它比(3-3-178)式中振动熵差 1.41 为大; 但这种铁磁的无序熵, 在大约 600°C 以上才开始起作用, 只在居里温度 768°C 以上才完全起作用。因此, 如图 3-25 所示, 只在 600°C 以上, $\Delta F^{\alpha\gamma}$ 才形始向左弯曲, 由于磁熵(9.2)大于振动熵差(5.90), 因而 $\Delta F^{\alpha\gamma}$ 不断向左弯曲。

3-3.7 顺磁体的电子自旋

现在来分析电子自旋矩引起的顺磁性随温度的变化。电子只有两种自旋运动, 图 3-26a 示出没有磁场时两种自旋的电子的能量分布, 横坐标为 $\frac{1}{2}N(\epsilon)$, 因为能态密度 $N(\epsilon)$ 原来就同时计入了两种自旋。图中阴影部分表示费米能 ϵ_F 以下完全被电子填充, 阴影部分面积正好表示电子的数目。没有磁场时, 自旋相反的电子总数相等, 总磁矩为 0。施加外磁场 H 时, 由于自旋相反的电子

的磁矩分别为 $+\mu_B$ 及 $-\mu_B$, 其能量相应地变为 $E_F - \mu_B H$ 及 $E_F + \mu_B H$, 如图 3-26b 所示, 其费米能相差了 $2\mu_B H$ 。显然, 这是一种不平衡状态, 因为电子趋向于先填满低能级, 即使体系的能量下降, 因而有一部分电子的磁矩由 $-\mu_B$ 变为与磁场平行的 $+\mu_B$, 最后使两边的费米能相等(图 3-26c)。

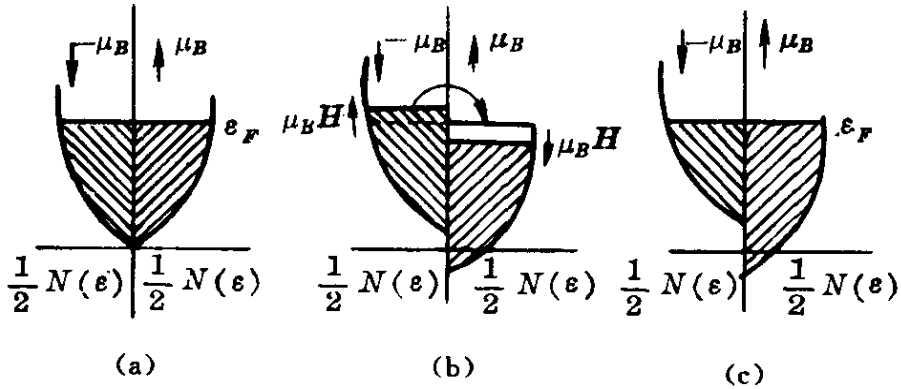


图 3-26 磁场对电子占有能量状态的影响^{[7]p243}

(a) $H=0$; (b) $H \neq 0$, 未平衡; (c) $H \neq 0$, 达到平衡

设体系共有 N 个电子, 没有磁场时, 自旋相反的电子数相等, 各为 $N/2$ 。有磁场 H 时, 使这两种状态的电子数相差 n , 则与磁场平行的自旋电子数为 $(N+n)/2$, 而与磁场反平行的自旋电子数为 $(N-n)/2$ 。现在我们来求电子状态的这种改变对于熵 H 及熵的影响。由于电子自旋状态的改变, 沿磁场方向的磁矩为 $n\mu_B$, μ_B 为玻尔磁子, 参考 2-4.3 的广义熵, 得到:

$$H = U - HJ = U - Hn\mu_B \quad (3-3-181)$$

而熵则包含与自旋取向有关的部分 S_m 及无关的部分 S_0 :

$$S = S_m + S_0 \quad (3-3-182)$$

求 S_m 时, 与上节讨论的组态熵相似, 是求 $\frac{1}{2}(N+n)$ 个自旋方向与磁场平行的电子及 $\frac{1}{2}(N-n)$ 个自旋方向相反的电子在 N 个状态的分布问题, 即求组合数 $C_{\frac{1}{2}(N+n)}^N$ 或 $C_{\frac{1}{2}(N-n)}^N$ 。因此:

$$S_m = k \ln W = k \ln \frac{N!}{\left[\frac{1}{2}(N+n)\right]! \left[\frac{1}{2}(N-n)\right]!} \quad (3-3-183)$$

而:

$$G = U - Hn\mu_B - T(S_m + S_0) \quad (3-3-184)$$

其中与 n 无关的部分有 $U - TS_0$, 而与 n 有关的部分为:

$$G(n) = -Hn\mu_B - TS_m \quad (3-3-185)$$

将(3-3-182)式代入上式, 并采用斯特林(Stirling)近似式, 得:

$$G(n) = kT \left[\frac{N+n}{2} \ln \frac{N+n}{2N} + \frac{N-n}{2} \ln \frac{N-n}{2N} \right] - Hn\mu_B \quad (3-3-186)$$

利用平衡条件 $dG(n)/dn = 0$, 化简得到:

$$\frac{kT}{2} \ln \frac{N+n}{N-n} = H\mu_B \quad (3-3-187)$$

$$\frac{n}{N} = \frac{e^{\mu_B H/kT} - e^{-\mu_B H/kT}}{e^{\mu_B H/kT} + e^{-\mu_B H/kT}} = \tanh(\mu_B H/kT) \quad (3-3-188)$$

上面的推导, 强调了焓与熵的竞争作用: 若仅从焓考虑, 则 n 愈大, H 愈低; 当 $n=N$ 时, H 为最小。若仅从熵考虑, 则均匀分配时, 即 $n=0$ 时, S_m 为最大。综合这两个因素, 采用 $dG(n)/dn = 0$ 的平衡条件, 求得上式。

若采用统计物理学的公式[(3-1-10)式, 见 3-3.1], 可以很简便地得到(3-3-188)式。对于两种状态的电子数分别为:

$$\frac{1}{2}(N+n) = \frac{Ne^{\mu_e H/kT}}{e^{\mu_e H/kT} + e^{-\mu_e H/kT}} \quad (3-3-189)$$

$$\frac{1}{2}(N-n) = \frac{Ne^{-\mu_e H/kT}}{e^{\mu_e H/kT} + e^{-\mu_e H/kT}} \quad (3-3-190)$$

在这里, 配分函数 Z 的计算很简单, 因为它只是两项的积和。上两

式相减,便得到(3-3-188)式。从此式,可以写出体系的磁矩 $n\mu_B$ 为:

$$n\mu_B = N\mu_B \tanh(\mu_B H/kT) \quad (3-3-191)$$

由于玻尔磁子 $\mu_B = 9.27 \times 10^{-24} \text{J/T}$,即使对于 1T 的强磁场, $\mu_B H$ 也只约有 10^{-23}J 。所以在一般情况下, $(\mu_B H/kT) \ll 1$,因而 $\tanh(\mu_B H/kT) \approx \mu_B H/kT$ 。若 N' 为单位体积内的电子数,则单位体积的磁化强度为:

$$I = N' \mu_B \tanh\left(\frac{\mu_B H}{kT}\right) \approx \frac{N' \mu_B^2}{kT} H \quad (3-3-192)$$

因此,磁化率 χ 是:

$$\chi = \frac{I}{H} = \frac{N' \mu_B^2}{kT} = \frac{C}{T} \quad (3-3-193)$$

这便是磁化率与温度成反比的居里经验定律。

3-4 小 结

本章介绍了统计物理学在熵的计算时的应用,以及这些计算结果与合金结构之间的关系。

最基本的公式便是 3-1 提到的玻尔兹曼关系式(在 2-3.3 已证明):

$$S = k \ln W \quad (3-4-1)$$

统计物理学从物质是由大量粒子(分子、原子、电子等)组成的这一事实出发,从具体物质的结构和运动状态,计算热力学概率 W 。然后采用热力学的平衡判据:

$$(dS)_{v,u} = 0 \quad (3-4-2)$$

得到:

$$\delta \ln W = 0 \quad (3-4-3)$$

并寻求体系的特征方程,例如内能恒定:

$$\delta U = \delta \sum n_i \epsilon_i = 0 \quad (3-4-4)$$

又例如, 粒子数目不变:

$$\delta N = \delta \sum n_i = 0 \quad (3-4-5)$$

采用拉格朗日未定系数法, 联解(3-4-3)式到(3-4-5)式, 可以得到 n_i 的表达式。最后, 从热力学关系式 $(\partial U / \partial S)_V = T$ 以及(3-4-4)式的 U 、(3-4-5)式的 N , 确定待定系数。

在 3-3.1、3-3.3.2 及 3-3.4.2, 我们分别介绍了上述方法的应用, 这分别是麦-玻统计法(Maxwell-Boltzman)、玻-爱统计法(Bose-Einstein)及费-狄统计法(Fermi-Dirac)。麦-玻法对能量没有限制; 而后两种统计则接受了量子力学中的测不准原理, 即相空间体积 $\Delta \tau_i$ 为:

$$\Delta \tau_i = \Delta x_i \Delta y_i \Delta z_i \Delta p_{xi} \Delta p_{yi} \Delta p_{zi} = h^3 \quad (3-4-6)$$

这两种方法叫作量子统计法, 与此对应, 则麦-玻法便是经典统计法。玻-爱法对于每一相格中所容许的粒子数没有限制; 而费-狄法采用了泡利不相容原理, 每一相格中容许至多一个粒子。从(3-3-26)式、(3-3-89)式及(3-3-132)式分别得到三种统计法的结果:

$$\text{麦-玻法: } \frac{n_i}{N} = \frac{1}{A_1 \exp(\epsilon_i / kT)} \quad (3-4-7)$$

$$\text{玻-爱法: } \frac{n_i}{c_i} = \frac{1}{A_2 \exp(\epsilon_i / kT) - 1} \quad (3-4-8)$$

$$\text{费-狄法: } \frac{n_i}{c_i} = \frac{1}{A_3 \exp(\epsilon_i / kT) + 1} \quad (3-4-9)$$

它们在形式上很相似, 若 A_2 及 A_3 很大, 则分母中的 1 可略而不计, 即都统一到经典的麦-玻法。在(3-3-11)式所得到的 A_1 就是配分函数 Z :

$$A_1 = Z = \sum \exp\left(\frac{-\epsilon_i}{kT}\right) \quad (3-4-10)$$

从(3-3-90)式得到(3-4-8)式中分母 1 略去情况下的 A_2 :

$$A_2 = \frac{Z}{N} \quad (3-4-11)$$

从(3-3-134)式得到(3-4-9)式中分母 1 略去情况下的 A_3 :

$$A_3 = \frac{Z}{N} \quad (3-4-12)$$

(3-3-135)式从量子力学得到:

$$A_3 = \frac{2V}{Nh^3} (2\pi mkT)^{3/2} \quad (3-4-13)$$

当 A_3 很小时,从(3-3-138)式得到:

$$\ln A_3 = -\frac{h^2}{2mkT} \left(\frac{3N}{8\pi V} \right)^{2/3} \quad (3-4-14)$$

在 3-3, 我们除了介绍上述方法外, 还依据体系的物理特征, 讨论了各种微观粒子(原子和电子)运动和能量单元(声子、光子、磁子)分布所导致的熵和能量, 以及它们的应用:

- ① 原子平移运动——3-3.3。
- ② 原子振动的声子分布——3-3.2。
- ③ 原子跳动的激活能——3-3.1。
- ④ 电子平移运动——3-3.4。
- ⑤ 电子自旋运动——3-3.6 及 3-3.7。
- ⑥ 光子的辐照——3-3.5。

在 3-2, 我们计算和讨论了各种固溶体中原子填空的组态熵, 并在 3-2.2 分析了外力引起的间隙原子跳动的组态熵和滞弹性。

这两节的典型例子说明, 熵分析在物理学的各个分支(力、热、声、光、电、磁)以及金属物理学中有着广泛的应用。

参 考 文 献

- [1] Fast J D. Entropy. Eindhoven Holland: Phillips Tech Library, 1962

- [2] Kittel C. Introduction to Solid State Physics. New York: John Wiley, 1956
- [3] Seitz F. The Modern Theory of Solids. New York: McGraw-Hill, 1940
- [4] 谢希德, 方俊鑫. 固体物理学. 上海: 上海科学技术出版社, 1961
- [5] Richtmyer F K, Kennard E H. Introduction to Modern Physics. New York: McGraw-Hill, 1947
- [6] ASM, Theory of Alloy Phases. Cleveland: ASM, 1957
- [7] 黄昆. 固体物理学. 北京: 人民教育出版社, 1961

第四章 焓 与 结 构

“焓”译自“Enthalphy”。原意为系统内(En-)的热(thalpein);从所创汉字,可理解为所“含”之“热”,符合原意。热力学中,定义它(H)是一个热力学函数: $H \equiv U + pV$ 。

4-1 广 义 的 焓

在 2-2.3,我们从热力学第一定律:

$$\delta Q = dU + p dV$$

得到恒压过程的热容 C_p 为:

$$\begin{aligned} C_p &= \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial T} (U + pV) \right]_p \end{aligned}$$

既然 U 、 p 、 V 都是体系的状态性质,那么 $U + pV$ 也是状态性质。因此,在 2-2.4,为了方便,我们定义了一个新的状态函数——焓,用 H 表示:

$$H \equiv U + pV$$

因此,焓是一种复合的能量状态函数,它包括体系的内能 U 及功项 pV 。

在 2-4.3,我们引入了广义的焓:

$$H \equiv U - \sum XY$$

式中, Y 是强度性质,例如压力 $-p$ 、磁场强度 H 、电位差 ϵ 及表面张力 γ ;而 X 是对应的广度性质,例如体积 V 、位移 l 、磁化强度 J

及面积 A (见表 2-1)。因此, 广义的焓也是包括内能和功项 XY 。当强度性质 Y 恒定时, 则:

$$dH = dU - \sum Y dX = dU - \delta W$$

因此, dH 便是这种条件下的热效应[与(2-2-24)式对比]。

在 2-4.2.1、2-4.3.1 及 2-4.3.2, 我们分别讨论了热弹效应、热磁效应及热电化效应, 分别分析了功效应 Fdl 、 HdJ 及 ϵdZ 的作用, 导出了有用的关系式。

由于功与能的转变关系, 不可逆过程的功将使体系的内能发生变化。例如, 不可逆的塑性变形使金属中的位错数目增多, 则金属的内能(畸变能)增大, 这种内能在随后加热过程的降低, 便是恢复及再结晶过程的驱动力。又例如, 合金中的晶界及相界面, 这种内界面的界面功 γA 便是内能的一部分; 晶界能的下降是晶粒长大过程的驱动力, 而相界面能的大小又将影响这种相的溶解和沉淀过程。

在 2-4.1, 我们曾证明在绝热恒容及绝热恒压条件下, 可以分别用 $dU_{s,v}$ 及 $dH_{s,p}$ 作平衡条件和过程方向的判据[(2-4-18)式及(2-4-19)式]; 在恒温恒容及恒温恒压条件下, 则分别用 $dF_{T,v}$ 及 $dG_{T,p}$ 作平衡条件和过程方向的判据[(2-4-20)式及(2-4-21)式]。应用自由能 F 及自由焓的定义:

$$F \equiv U - TS$$

$$G \equiv H - TS$$

则 U 或 H 与 S 共同决定这些条件下的平衡条件和过程方向, 这是焓及内能对结构稳定性所起的重要作用。在另一方面, 知道了结构, 又可以计算内能和功项, 这便是焓与结构之间的关系。

本章以下二节首先讨论结合能(4-2), 阐明原子结构和晶体结构, 并推导离子键晶体的内能; 其次讨论合金的能量(4-3), 分别从化学亲合力、原子尺寸及电子浓度三因素介绍准化学理论、弹性力学及金属自由电子论计算有关能量的方法, 以及计算结果在

合金问题中的应用。关于缺陷晶体的能量,例如位错及晶界,将分别在第五章及第六章讨论,而材料的点缺陷(原子型及电子型)的能量,将在 4-4 讨论。

4-2 结 合 能

4-2.1 自由原子的电子结构

电子结构(electronic structure)不是指电子本身的结构,而是指电子在核外运动所采取的排列方式或状态。

晶体是由原子组成的。原子是由原子核和核外运动的电子组成的。原子核很小,约为 10^{-14}m 的数量级,约为原子尺寸(10^{-10}m)的万分之一。核外电子的运动状态和能级,由四个量子数 n, l, m_l 及 m_s 来决定:

(1) 主量子数 n 将电子分为几个主要壳层。 $n=1, 2, 3, \dots, 7$, 分别用 K, L, M, \dots, Q 表示; n 愈小,则离原子核愈近,与原子核的结合愈牢,将它拿出来所需能量愈大,这种能量(内能)反比于 n^2 :

$$U = -\frac{2\pi^2 m e^4 Z^2}{h^2 n^2}$$

式中, m 及 e 分别是电子的质量及电荷; Z 是原子序数。

(2) 第二个量子数 l 表示电子的角动量, l 等于 0 到 $(n-1)$: $n=1$, 则 $l=0$; $n=2$, 则 $l=0, 1$; $n=3$, 则 $l=0, 1, 2, \dots$, 从而将主壳层分为许多亚层。 $l=0, 1, 2$ 及 3 时, 这些亚层分别叫作 s, p, d, f 层。为了表示这些亚层所属的主层, 在这些字母之前注以主层数字, 例如 $1s$ 表示 $n=1, l=0$; $3d$ 表示 $n=3, l=2$; $4f$ 表示 $n=4, l=3; \dots$ 。

(3) 第三个量子数 m_l 表示电子在不同方向的角动量的分量, m_l 的取值从 $-l$ 到 $+l$, 并包括 0。因此: $l=0$ 时, $m_l=0$; $l=1$ 时, m_l

$=1, 0, 1; l=2$ 时, $m_l = -2, -1, 0, +1, +2; \dots$ 。

(4) 第四个量子数 m_s 表示电子自旋方向, 只有两个取值, 为 $\pm \frac{1}{2}$ 。

这四个量子数决定了电子状态, 由于泡利不相容原理的限制, 每一个电子状态只容许一个电子占据。

根据上述规律我们便可以理解周期表与原子的电子结构之间的关系。

元素的化学性质和物理性质都与它的电子结构有关。我们不仅在化学中用周期表总结和预测元素的化学行为, 而且在合金结构学中也将应用周期表来总结和预测元素的合金化行为。此外, 元素的物理性能也取决于它的电子结构, 也就是它在周期表中的位置。因此, 元素的电子结构是元素所参加的物理变化及化学变化的内因。

应该指出, 上述的元素的电子结构是自由原子的电子结构; 所谓自由原子, 是原子之间相距较远, 原子之间的影响可以忽略不计。一般是利用光谱法测定气体单原子的电子结构。

4-2.2 结合键和晶体类型

当自由原子凝聚而成固体时, 邻近原子之间将会发生化学交互作用, 外层电子将会发生变化: 有些原子易于失去电子而形成阳离子, 另一些原子易于得到电子而形成阴离子; 还有一些原子之间可以共有电子; 还有一些原子给出电子为集体公有等。这些变化的内因是元素的电子结构, 外因是邻近原子的类型、温度、压力、磁场、电场等。元素的电子结构发生这种变化, 可使邻近原子之间的结合力类型发生相应的改变。这个结合力类型, 简称为结合键。依据结合键的不同, 可以将晶体分为离子键晶体、共价键晶体、金属键晶体和分子键晶体四类, 现在分述如下。

4-2.2.1 离子键晶体

NaCl 晶体是典型的离子键晶体,这是由于碱金属钠易于失去外层一个电子形成 Na^+ ,而卤族元素氯却易接受钠原子所失去的电子形成 Cl^- ,在这种正负离子之间的静电吸引作用下,便形成如图 4-1 所示的晶体结构。离子键晶体的晶体结构是由如下三个因素确定的:

(1) 阳离子和阴离子的含量必须满足定比定律,以保持电荷的中性。因此,在 NaCl 晶体中,这个比值为 1 : 1;而 CaF_2 晶体中, $\text{Ca}^{2+} : \text{F}^- = 1 : 2$ 。

(2) 每一类离子的周围有尽可能多的异类离子,这样可使结合键数尽可能多(即 U 尽可能低),从而使晶体更稳定。

(3) 同一类离子球不能相切,这种相切导致的斥力会使晶体不稳定。

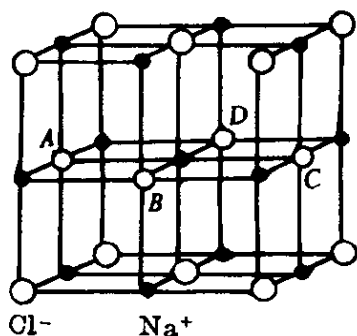


图 4-1 NaCl 的晶体结构

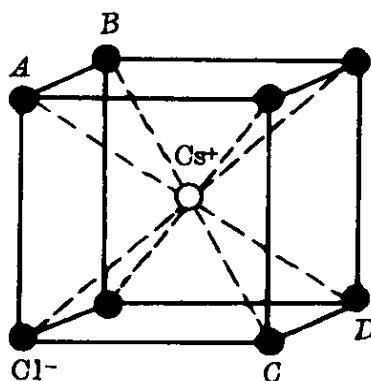


图 4-2 CsCl 的晶体结构

图 4-2 示出 CsCl 的晶体结构,在这种结构中,配位数(即距一粒子等距离的、最近邻的粒子数)为 8,而图 4-1 所示的 NaCl 晶体的配位数为 6。为什么 NaCl 不采取图 4-2 所示的配位数高的晶体结构? 根据实验测定, Na^+ 、 Cs^+ 及 Cl^- 的离子半径分别为 $0.98 \times 10^{-10} \text{m}$ 、 $1.67 \times 10^{-10} \text{m}$ 及 $1.81 \times 10^{-10} \text{m}$, 因而 $r_{\text{Na}^+}/r_{\text{Cl}^-} = 0.541$, $r_{\text{Cs}^+}/r_{\text{Cl}^-} = 0.925$; 而图 4-2 中若阴离子球相切, 则 $r_{\text{M}^+}/r_{\text{Cl}^-} = 0.732$ (图 4-3), 因此, NaCl 若形成如图 4-2 所示的晶体结构, 则

由于 Na^+ 太小将会发生 Cl^- 球相切的情况, 这是违背上述第(3)个规律的。从图 4-4 可以看出, 若图 4-1 中阴离子球相切, 则 $r_{\text{M}^+}/r_{\text{Cl}^-} = 0.414$, 而 $r_{\text{Na}^+}/r_{\text{Cl}^-} = 0.541$, 因此, Na^+ 已足够的大, 图中的晶体结构不会发生 Cl^- 球相切的情况。

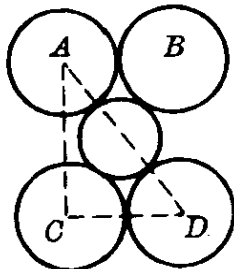


图 4-3 CsCl 晶体中的间隙

大圆的半径为 r_{Cl^-} , 小圆的半径为 r_{M^+} ,

因为 $AC = \sqrt{2} CD = \sqrt{2} (2r_{\text{Cl}^-})$,

而 $AD = \sqrt{3} CD = \sqrt{3} (2r_{\text{Cl}^-})$,

即 $2r_{\text{Cl}^-} + 2r_{\text{M}^+} = \sqrt{3} (2r_{\text{Cl}^-})$,

故 $r_{\text{M}^+}/r_{\text{Cl}^-} = \sqrt{3} - 1 = 0.732$ 。

图中 $A \sim D$, 对应于图 4-2 中 $A \sim D$ 。

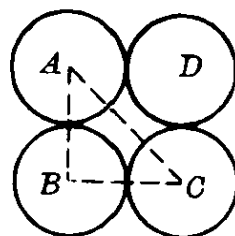


图 4-4 NaCl 晶体中的间隙

大圆的半径为 r_{Cl^-} , 小圆的半径为 r_{M^+} ,

则 $2r_{\text{Cl}^-} + 2r_{\text{M}^+} = \sqrt{2} (2r_{\text{Cl}^-})$,

故 $r_{\text{M}^+}/r_{\text{Cl}^-} = \sqrt{2} - 1 = 0.414$ 。

图中 $A \sim D$, 对应于图 4-1 中 $A \sim D$ 。

Na^+ 及 Cl^- 也不能过于接近, 因为当它们的电子云发生显著重叠时, 就会发生强烈的排斥作用。这种排斥作用是电子动能引起的。因为从 3-3.5.2 中(3-3-142)式我们知道, 电子的动能是与电子密度或电子云密度 $(N/V)^{2/3}$ 成正比的, 离子愈接近, 则 V 愈小, 动能愈大, 表现的排斥作用也愈大。因此, 静电的吸引作用及电子动能的排斥作用将会有有一个平衡的 V_0 , 也就是有一个平衡的离子间距, 使内能为最小, 或结合能为最大。4-2.3 及 4-2.4 将定量地计算这种能量。

离子键晶体的结合较强, 由元素形成这些晶体是放热反应, ΔH 是负值(2-2.5), 并是很大的负值(见表 1-1 的 Al_2O_3), 因此离子键晶体的熔点、硬度、强度都高, 热膨胀系数小。此外, 离子键晶体外层电子都参加结合键, 没有参加导电的电子, 因此是绝缘体; 但在熔化后却可通过离子导电, 有些(例如 NaCl)在水溶液中

也可以电离而导电。

在钢中,不少的非金属夹杂物如氧化铝、硅酸盐、硫化钙等是离子键晶体,它们也是较为稳定而难分解的。我们正是利用这个特点,选择铝、硅、钙等作为脱氧剂和脱硫剂(见图 2-30)。

4-2.2.2 共价键晶体

前面提到,惰性气体壳是稳定的电子结构;原子接近时,也可通过共有电子对形成共价键的方式获得这种 $(ns+np)$ 全填满的稳定结构。典型的共价键是氢分子 H_2 的共价键。如图 4-5 所示,每一个氢原子贡献出一个价电子,它们围绕着两个氢核运动,形成所谓电子云。电子云在两个氢核之间的密度最大,因而可以简单地认为两个价电子集中在两个原子核之间,为两个原子核所共有,形成一个共价键,即:

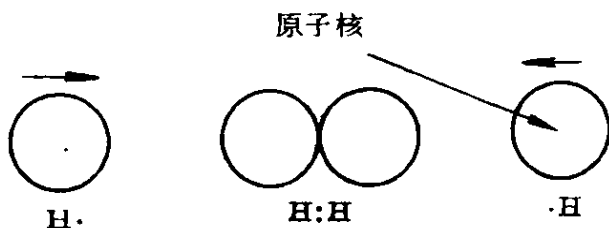
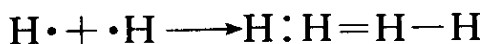
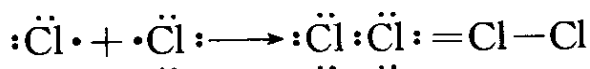


图 4-5 氢分子的形成

定结构。典型的共价键是氢分子 H_2 的共价键。如图 4-5 所示,每一个氢原子贡献出一个价电子,它们围绕着两个氢核运动,形成所谓电子云。电子云在两个氢核之间的密度最大,因而可以简单地认为两个价电子集中在两个原子核之间,为两个原子核所共有,形成一个共价键,即:



H_2 的电子结构相当于 $He(1s^2)$ 的电子结构。同理, Cl_2 的电子结构是通过下列反应形成的,它的电子结构相当于 $Ar(3s^2, 3p^6)$ 的电子结构:



从运动的空间来看, s 电子的运动是绕原子核成球形对称的,三对 p 电子则是互相垂直的。因此共价键若含有 p 电子,就具有方向性。

基于共价键的考虑,IVB 至 VIB 族元素形成晶体时,遵循 $(8-N)$ 规律;在这里, N 是族序。这个规律指出,元素最近邻的原子数等于 $(8-N)$ 。氯的族序为 7,故最近邻的原子数为 1;碳、硅、锗的族序为 4,故最近邻的原子数为 4,形成如图 4-6 所示的金

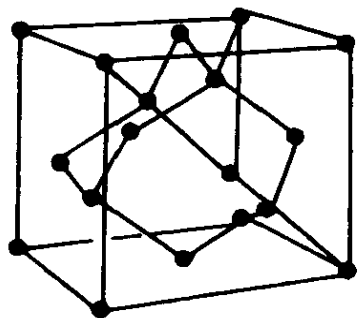


图 4-6 金刚石晶体结构

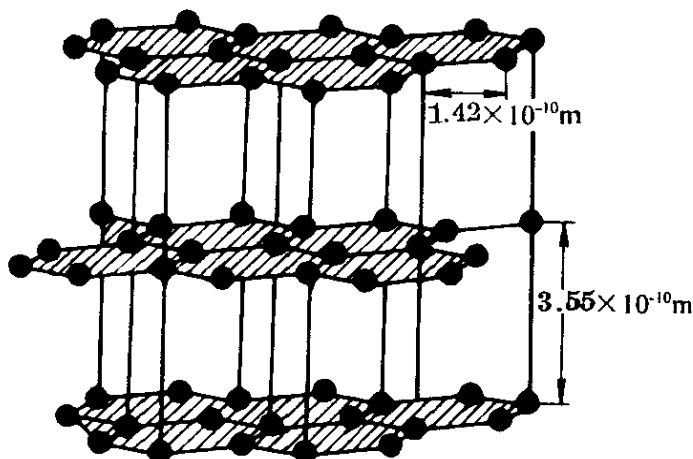


图 4-7 石墨的晶体结构

石结构。应该指出, $(8-N)$ 规律只是指出最近邻的、最多的原子数。石墨是碳的另一种结晶形式(图 4-7): 每一层的原子都构成六角网, 每一个碳原子的最近邻有三个原子, 原子间距为 $1.42 \times 10^{-10} \text{m}$; 层间距离较大, 为 $3.55 \times 10^{-10} \text{m}$ 。由于层内是共价键结合, 原子间距较小, 结合较强; 而层间为 4-2.2.4 所讨论的分子键结合, 原子间距较大, 结合较弱。因此, 在自然界或钢铁中, 我们常常观察到石墨为片状, 这便是由于这种电子结构引起的。由石墨制造金刚石, 需要高温高压来改变电子结构。铸铁中石墨的球化需要加入孕育剂, 其目的是为了降低界面能。

从上面的讨论可以看出, 共价键有如下两个特点:

(1) 能够形成的键数有一最大值, 这个最大值由 $(8-N)$ 规律确定。

(2) 结合键有方向性, 这种方向性是 p 电子云的方向性和晶体结构确定的。

金刚石晶体结构中共价键数最多, 结合最强, 因而熔点、强度和硬度都很高。与离子键晶体相似, 其外层电子均用于结合键, 因而也是绝缘体(电阻率 $\approx 10^{12} \sim 10^{20} \Omega \cdot \text{m}$)。这种共价键晶体若经过加热、或者含有 IIIB 族或 VB 族杂质, 可有一定的导电能力, 形成半导体(电阻率 $\approx 10^{-4} \sim 10^7 \Omega \cdot \text{m}$)。而石墨中的碳, 只有三个电

子用于形成共价键,余下的一个电子游离在层间,参加导电,是一种导体,并且是沿层间进行导电的。

IIIB 族元素与 VB 族元素之间的化合物,例如 InSb、GaAs 等, IIB 族元素与 VIB 族元素之间的化合物,例如 CdS、ZnTe 等,也形成共价键的半导体,这便是合金半导体。

形成共价键时,发生“轨道杂化”,可以降低晶体的内能。以碳为例,它的电子结构是 $(1s^2)$ 、 $(2s^2, 2p^2)$, 其中 $1s$ 和 $2s$ 电子的自旋已配对,只有 $2p$ 的两个电子未配对。要形成共有四个电子的金刚石结构,要求由下列 $2s$ 及 $2p$ 波函数组成新的电子状态:

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \frac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2px} + \psi_{2py} + \psi_{2pz}) \\ \psi_2 &= \frac{1}{2}(\psi_{2s} + \psi_{2px} - \psi_{2py} - \psi_{2pz}) \\ \psi_3 &= \frac{1}{2}(\psi_{2s} - \psi_{2px} + \psi_{2py} - \psi_{2pz}) \\ \psi_4 &= \frac{1}{2}(\psi_{2s} - \psi_{2px} - \psi_{2py} + \psi_{2pz}) \end{aligned} \right\} \quad (4-2-1)$$

原来在 $2s$ 及 $2p$ 轨道上的电子,分别放在上列的 ψ_1 、 ψ_2 、 ψ_3 、 ψ_4 杂化轨道上,使电子云分别集中在四面体的四个顶角方向,形成图 4-6 的金刚石结构。

将电子从基态的 $(2s^2, 2p^2)$ 改变到杂化轨道,内能比基态提高,即轨道杂化需要一定能量;但是,形成更多的共价键,内能的下降足以抵消杂化时内能的升高。

4-2.2.3 金属键晶体

元素周期表中,金属大约占了三分之二。当金属原子凝聚而形成晶体时,外层的价电子脱离原来的原子,失去价电子的原子形成离子。离子占据晶体的阵点,并不停地振动;而脱离原子的价电子为整个晶体所公有,在离子之间运动,形成电子云。

这种公有化的电子能够导电,说明了金属是良导体(电阻率 \approx

$10^{-5}\Omega \cdot \text{cm}$);金属键的结合是由于公有化电子与离子之间的静电引力。正是由于电子公有化这一特点,结合键便没有方向性;为了增加晶体的稳定性,即降低体系的内能 U ,都是选择密堆程度高、对称性高、配位数高的晶体结构。实际上,除锰及铀的某些同素异形体外,绝大多数金属都是选择满足上述三个要求的晶体结构——面心立方、体心立方和密排六方。为什么大多数金属都是在这三种晶体结构选取一种或两种?为什么锰和铀的某些同素异形体选择其他的复杂和对称性低的结构?这两个问题表明,上述的简化而统一的图象没有包括其他的一些因素,例如:

(1) 价电子是否完全地为集体公有? 电子云是否均匀地分布在离子之间? 也就是以金属键为主的结合是否还杂有其他结合键的作用?

(2) 当温度升高时,铁的磁结构和晶体结构发生了一系列变化。体心立方具有铁磁性的 α -Fe,在居里点 768°C 转变为顺磁性的体心立方晶体(早期曾命名为 β -Fe);在 911°C 时转变为面心立方晶体的 γ -Fe;在 1392°C 时又转变为体心立方晶体的 δ -Fe。图 4-8 示出,在高压下还会有密排六方晶体的 ϵ -Fe 出现。因此,外界条件改变了,Fe 可以具备三种晶体结构。那末,外因如何通过内因而起作用? 用什么来衡量晶体结构的稳定性?

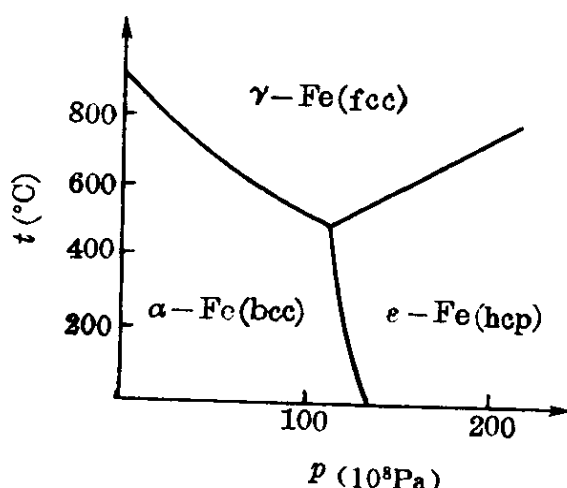


图 4-8 Fe 的多形性转变

3-3.7 已讨论了第(2)个问题,现在来分析第(1)个问题。

诚然,采用集体化电子公有的图象,应用金属电子论对于简单的碱金属进行理论计算,结合能和点阵常数的计算值与实验值符合较好(表 4-1),不过,对于同样是单价的 IB 族金属 Cu、Ag、Au,

表 4-1 碱金属在 0K 时的结合能和点阵常数^{[3-6]p212}

金 属	结合能(kJ/mol)		点阵常数(10^{-10}m)	
	计算值	实验值	计算值	实验值
Li	150.9	152.6	3.45	3.43
Na	116.2	114.5	4.25	4.22
K	101.6	102.0	5.19	5.23
Rb	91.1	86.1	5.57	5.56
Cs	88.2	86.1	5.90	5.92

由于这些元素的原子间距较小(例如 $D_{\text{Na}} = 3.76 \times 10^{-10}\text{m}$, $D_{\text{Cu}} = 2.56 \times 10^{-10}\text{m}$), 而离子直径与碱金属离子直径相差不多(例如 $d_{\text{Na}^+} = 1.94 \times 10^{-10}\text{m}$, $d_{\text{Cu}^+} = 1.92 \times 10^{-10}\text{m}$), 因而情况有些不同。例如在铜的晶体中, 公有化电子运动的空间已经较小, 必须考虑最近邻铜离子壳的排斥作用, 才能获得与实验值符合的计算值。

当离子球之间的空间较小时, 能否将共价键的概念应用到金属键? 回答是: 这并不是一种不合理的处理, 所不同的是, 在共价键晶体中, 共有的一对电子的键力集中在两个原子之间, 而在金属键晶体中, 这种键力要分布在所有的近邻原子, 特别是对应于配位数所表示的那些最近邻原子之间。虽然, 电子在晶体中不停地运动, 从时间的统计平均来看, 仍然可以计算最近邻原子之间的平均键力。这种方法成功地计算了有机化合物的结合键和原子间距的问题, 并正被推广到金属键晶体。结合愈强, 则原子间距愈小, 依据实验数据, 有着如下的经验关系^[1]:

$$R_1 - R_n = 0.30 \lg n \quad (4-2-2)$$

式中, R_1 为单价键的原子半径(或原子间距的一半); n 为键数; R_n 为键数是 n 的原子半径(或原子间距的一半)。现在我们举例说明这个概念的应用。已知体心立方晶体的锆($\beta\text{-Zr}$)的点阵常数为 $3.61 \times 10^{-10}\text{m}$, 试求密排六方晶体的锆($\alpha\text{-Zr}$)的原子直径。

如图 4-9 所示,原子 A 有八个最近邻原子(如 B),六个次近邻原子(如 C)。从简单的几何关系得到:

$$AB = \frac{\sqrt{3}}{2} \times 3.61 = 3.126 \times 10^{-10}(\text{m})$$

$$AC = 3.61 \times 10^{-10}(\text{m})$$

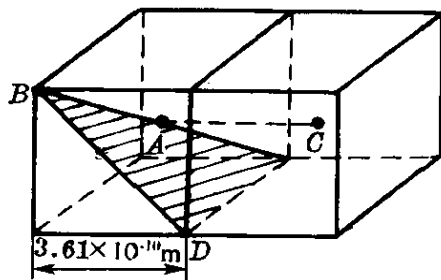


图 4-9 体心立方
晶体结构

Zr 有四个价电子,若其中 x 个用于与最近邻 8 个原子形成结合键,余下的 $(4-x)$ 个用于与次近邻 6 个原子形成结合键,则最近邻原子间的键数 n 为 $x/8$,而次近邻原子之间的键数为 $(4-x)/6$,分别代入 $(4-2-2)$ 式得到:

$$R_1 - R_{(x/8)} = 0.30 \lg \left(\frac{x}{8} \right) \quad (4-2-3)$$

$$R_1 - R_{(4-x)/6} = 0.30 \lg \left(\frac{4-x}{6} \right) \quad (4-2-4)$$

而:

$$R_{(x/8)} = \frac{AB}{2} = 1.563$$

$$R_{(4-x)/6} = \frac{AC}{2} = 1.805$$

分别代入 $(4-2-3)$ 式和 $(4-2-4)$ 式得到:

$$R_1 - 1.563 = 0.30 \lg \left(\frac{x}{8} \right)$$

$$R_1 - 1.805 = 0.30 \lg \left(\frac{4-x}{6} \right)$$

上列两式相减得到:

$$0.242 = 0.30 \lg \frac{6x}{8(4-x)}$$

故:

$$x = 3.58$$

平均来说,3.58 个键用于最近邻,而只有 0.42 个键用于次近邻。将 x 值代入 $(4-2-3)$ 式,求得 $R_1 = 1.458 \times 10^{-10} \text{m}$,在密排六方

晶体中,4个价电子平均分配在12个最近邻的原子(次近邻原子相距较远,忽略不计),则 $n=4/12=1/3$,代入(4-2-2)式:

$$1.458 - R_{(1/3)} = 0.30 \lg \left(\frac{1}{3} \right)$$

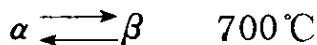
解方程式得到:

$$R_{(1/3)} = 1.601 \times 10^{-10} (\text{m})$$

与实验值 $1.597 \times 10^{-10} \text{m}$ 符合较好。

上面例题的计算结果说明了原子间力的近程性,也指出了部分的共价键概念可以说明金属键晶体的结合和原子间距。

现在用电子结构来说明锰的晶体结构问题。在熔点以下,锰有如下三个多形性转变:



δ -Mn 及 γ -Mn 具备典型的金属键的晶体结构,分别为体心立方及面心立方晶体;但是 β -Mn 和 α -Mn 却具备复杂的晶体结构,单位晶胞内分别含有20个和58个原子。对此,我们以 β -Mn 为例,说明电子结构所起的作用。

晶体结构的测定工作结果(表4-2)指出, β -Mn 的晶体中有两类不同的锰原子,即 Mn I 和 Mn II,它们各有不同的近邻原子和原子间距;采用锰的单价键原子间距的一半值 $R_1 = 1.168 \times 10^{-10} \text{m}$,并令 Mn I 与近邻原子结合的平均电子数分别为 x, y 和 z ;代入(4-2-2)式得到:

$$\begin{cases} 1.168 - 2.36/2 = 0.30 \lg \left(\frac{x}{3} \right) \\ 1.168 - 2.53/2 = 0.30 \lg \left(\frac{y}{3} \right) \\ 1.168 - 2.67/2 = 0.30 \lg \left(\frac{z}{6} \right) \end{cases}$$

表 4-2 β -Mn 的晶体结构和结合键

晶 体 结 构 的 实 验 结 果				结合键的计算结果	
原子类型	近 邻 原 子			参加结合的电子数	
	类 型	数 目	距离(10^{-10}m)	共 计	每对原子之间
Mn I	Mn I	3	2.36	2.736	0.912 0
	Mn II	3	2.53	1.425	0.475 1
	Mn II	6	2.67	1.665	0.277 5
总 计		12	—	5.826	—
Mn II	Mn I	2	2.53	0.950	0.475 1
	Mn II	2	2.60	0.726	0.363 1
	Mn II	4	2.66	1.154	0.288 4
	Mn I	4	2.67	1.110	0.277 5
	Mn II	2	3.24	0.062	0.031 1
总 计		14	—	4.002	—

解方程式,得到 $x=2.736$, $y=1.425$, $z=1.665$,这便是表 4-2 中所列的数值。同理,可以计算 Mn II 与近邻原子结合的平均电子数。

再次强调指出,电子只能是整个地参加合金化的,因此电子的数目应该是整数。表 4-2 中电子数目的小数只是表示统计平均值。从物理图象来看整个的电子在晶体中不停地运动,但是它们的运动不是任意的,而是在空间中遵循一定的规律,因此它们在各处的时间是不一样的。从时间的统计平均来分析各个原子对之间的电子数,便得到分数值的电子数目。

自由锰原子的外层电子结构为 $(3d^5, 4s^2)$,当自由锰原子凝聚形成固态金属锰,或者作为合金元素参加其他金属晶体结构时,这种外层电子结构将会发生变化;这种变化的内因是自由原子的外层电子结构,外因之一便是近邻原子的类型。含锰的磁性合金(例如 Cu_2MnAl 、 Cu_2MnIn)的饱和磁矩数据指出,锰的外层电子结构为 $(3d^6)$,即锰离化为 Mn^+ ;而合金相图(例如 Ni-Mn 和 Ni-Zn

相图)的一些实验结果指出,锰离化为 Mn^{2+} , 外层电子结构为较为稳定的 $3d$ 层半填满的离子壳, 即 $(3d^5)$ 。既然 Mn 在合金中能有两种离化状态, 那么在纯锰中, 由于有两种不同的离化状态 (Mn I 及 Mn II), 形成密排的 β -Mn 结构 (配位数为 $12\sim 14$), 也不是奇怪的事。此外, 锰的化合物中有二价 (MnO)、三价 (Mn_2O_3)、四价 (MnO_2)、六价 (MnO_3)、七价 (KMnO_4), 也是熟知的事实。

在固体中, Mn 外层电子结构的多变性给我们研究含 Mn 的合金 (当然包括含 Mn 的合金钢) 带来一定的困难, 因而我们现在对于它们的认识还停留在很低的水平上。但是, 正是由于这种多变性的客观存在, 为人们发现和发展性能异常的合金提供了可能性, 前面提到的硬磁合金 Cu_2MnAl 、 Cu_2MnIn 就是一个例子。此外, Bi-Mn 合金 ($81.1\%\text{Bi} - 19.9\%\text{Mn}$) 具有高的矫顽力 ($H_c = 2.7 \times 10^5 \text{ A/m}$, $B_r = 0.43 \text{ T}$), 锰铜 ($84\%\text{Cu} - 12\%\text{Mn} - 4\%\text{Ni}$) 具有很小的电阻温度系数。

总的说来, 金属键晶体中, 金属离子占据晶体的阵点并不停地振动, 而价电子则在离子之间运动, 形成电子云。这些价电子为整个晶体所公有, 但是这种公有程度则与离子球间的空间大小有关, 这种空间愈大 (例如碱金属), 则公有的程度愈高。至于金属向整个晶体贡献的电子数, 即价电子数则随具体条件而有所变化, 对于具体的合金, 应该进行具体的分析。在前面举出的 Zr 和 β -Mn 的晶体结构与电子结构的关系, 示例地说明了一种分析方法。

4-2.2.4 分子键晶体

惰性气体 He、Ne、Ar、Kr、Xe、Rn, 在自由原子状态已形成稳定的电子壳 ($ns + np$ 已填满), 它们凝聚而形成晶体时, 不会再给出电子或接受电子, 这便是它们惰性的根源。那么, 它们在晶体中, 是靠什么力结合的? 图 4-10 示出一种最简单的情况。处于图 4-10a 所示的瞬时状态, 原子之间有一引力; 而处于图 4-10b 所示的瞬时状态, 原子之间有一斥力; 当然, 还有许多其他的瞬时状

态。按照统计规律,在极低温度(惰性气体形成晶体的温度)进行计算,结果指出,处于相互吸引状态的概率远大于处于相互排斥状态的概率,因此两原子之间有一净余的引力,这个力有时叫作范德瓦耳斯(van der Waals)力。

分子键晶体的结构与外层电子的对称性有关。如果外层电子是球形对称,则采取密堆结构,例如已知 Ne、Ar、Kr、Xe 的晶体结构都

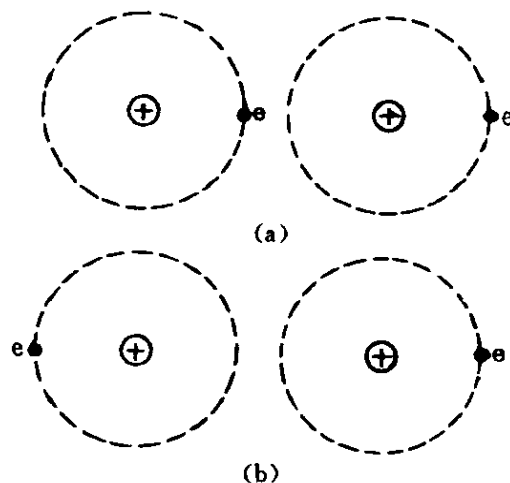


图 4-10 瞬时的电子状态

是面心立方。如果外层电子是其他对称,则采取与之相适应的晶体结构,例如石墨由于共价键面形成层状,而层间则是靠这种范德瓦耳斯力(或分子键力)进行微弱的结合。

顺便指出,许多有机化合物分子也可以依靠这种分子键力形成分子键晶体。

4-2.2.5 晶体结构

在上而,我们从电子结构分析了四类晶体结构形成的原因,晶体结构便是自由原子(同类的或异类的)在凝聚过程发生变化的结果。有些原子的外层电子结构没有变化,例如惰性气体,因而形成分子键晶体;另一些原子的外层电子结构却发生了变化,一些原子给出了电子,一些原子又接受了电子,这些电子由于被占有的方式不一样而形成三种不同的结合键晶体:

- (1) 为整个晶体所公有,形成金属键晶体。
- (2) 与近邻原子所共有,形成共价键晶体。
- (3) 为其他原子所独占,形成离子键晶体。

只有少数晶体结构具有上述的典型结构:

- (1) 金属键晶体——单价金属,特别是碱金属。
- (2) 共价键晶体——金刚石、硅、锗等。

(3) 离子键晶体——碱金属与卤族元素形成的 NaCl、LiF 等。

(4) 分子键晶体——惰性气体。

而大多数晶体的结合力则是属于综合性的,即晶体的结合既有某一种结合方式的特点,也有另一种或另两种结合方式的特点。有时,以某种结合为主,而杂有其他结合方式;有时却很难确定是以哪种方式为主。

基于这些考虑,我们便可以理解周期表(表 4-9)中元素晶体结构的规律性。根据元素的晶体结构特征,可以将元素分为如下的四类:

第 IV 类元素——惰性气体元素,形成典型的分子键晶体。

第 III 类元素——IVB 到 VIB 族元素。其中 IVB 族的金刚石、Si、Ge 及灰 Sn 形成典型的共价键晶体;石墨是共价键为主、分子键为辅的晶体。VIIB 族及 VIB 族元素的配位数分别为 1 及 2,分别以共价键形成链状(例如 I)及环状(例如 Se),然后渗以分子键构成晶体。VB 族的 Bi、Sb、As,配位数为 3,以共价键构成层状,层间的结合力还不清楚。这一类元素的配位数用 $(8-N)$ 规律确定。

第 I 类元素——IA 到 IB 族元素,以金属键为主的晶体,价电子公有化程度随元素而异:其中 IA 族的碱金属是典型的金属键晶体;有些金属,例如 IVA 族的 Zr 具有部分的共价键;而另一些金属的某些同素异形体,例如 β -Mn,具有离化程度不同的离子,并具有共价键的特点。

第 II 类元素——IIB、IIIB 及 IVB 的白 Sn 及 Pb,介于 III 类和 I 类之间。Zn 及 Cd 为六方结构,但 c/a 比值分别为 1.856 及 1.886,与密排六方的 1.633 相差较远,配位数为 6,而不是密排的 12。Hg 为正交晶体结构,可以看作畸变的简单立方晶体,配位数也是 6。看来,IIB 族三个元素,配位数也遵循 $(8-N)$ 规律。不过,它们是二价金属,而不是共价键晶体。Ga 具有复杂的斜方晶体结

构,而 In、Tl 及 Pb 却具备金属键晶体的结构: In 为面心四方, c/a 轴比为 1.08,接近于 1; Tl 具备密排六方和体心立方结构; Pb 为面心立方结构。这三个元素低价的化合物较稳定,原子直径在周期关系中也显得异常地大,这表明它们在合金化时离化不完全的特点。白 Sn 的晶体结构可以看作是畸变很大的金刚石结构。上述的这八个元素虽具金属特性,但又有一些共价键晶体特性,并且熔点都较低,故列为第 II 类元素。

异类元素形成化合物或合金相时,也与这些元素在周期表中的位置有关。价电子能否脱离原子,与价电子受离子壳束缚的强弱有关。一个电子脱离原子所需要的能量,叫作电离能。价电子的电离能随着外层电子数而显著地增大。因此一般说来,周期表左端的元素容易失去价电子,而形成阳离子;右端的元素容易接受电子,而形成阴离子;而居中的 IVB 族元素或 IIIB 族和 VB 族元素之间则易共有电子。周期表中左端元素与右端元素化合时,易于形成离子键晶体;一般说来,元素相距愈远,则离子键特性愈强。

晶体结合的强度由结合能表示,把晶体分解为单个原子(或分子)所需做的功,或单个原子(或分子)凝聚形成晶体所释放出来的能量,叫作结合能。结合能通常用 kJ/mol 来表示。共价键晶体和离子键晶体大约是几百 kJ/mol ,金属键晶体的结合能大约是几十 kJ/mol ,分子键晶体的结合能大约是几个 kJ/mol 。因此,共价键晶体和离子键晶体结合最强,金属键晶体次之,分子键晶体最弱。结合能可以用实验方法测定,也可用理论来计算,下两节(4-2.3及 4-2.4)将分别讨论结合能的定量概念和计算方法。

从表面上看,晶体结构很多,但实际上都是在一定外界条件(主要是温度和压力)下,元素外层电子结构变化的结果。元素的外层电子结构是这种变化以及其他许多变化的根据,而元素周期表简练而系统地表述了自由原子的电子结构,对我们分析和总结合金结构问题是很有帮助的。

应该指出,上一节(4-2.1)所讨论的自由原子的电子结构(或原子结构)以及本节所讨论的晶体结构都是客观存在的,它们所采取的结构都是遵循体系能量趋于最小的原理,即 $dU_{S,V}=0$ 。这就是结构依赖于能量(焓的一部分——内能)。

4-2.3 结合力与结合能

如图4-11所示,来源于异性电荷的库仑吸引作用的吸引能(曲线1),与来源于泡利原理的电子动能作用以及同性电荷的排斥作用的排斥能(曲线2)的综合结果,便是系统的内能随原子间距 r 的变化曲线3。绝热恒容条件下的平衡判据是:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)_{S,V}=0 \quad (4-2-5)$$

从原子间位能 U 可以求出原子间作用力:

$$f=-\frac{dU}{dr} \quad (4-2-6)$$

合并上列两式可以看出,平衡时吸力及斥力互相抵消;在平衡时的原子间距离 r_0 ,作用力为零,位能 U 为最小。

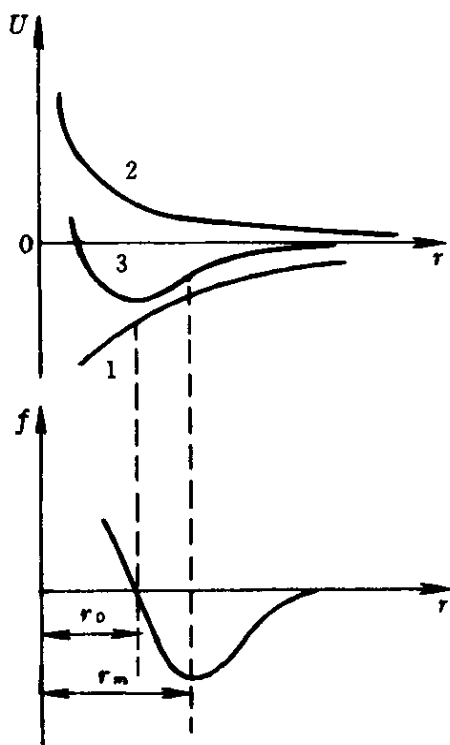
我们还可以求原子间作用力最大

图4-11 原子间交互作用 时的 r_m :

$$\left.\frac{df}{dr}\right|_{r_m}=-\left.\frac{d^2U}{dr^2}\right|_{r_m}=0 \quad (4-2-7)$$

这正是势能 U 曲线3的拐点处。

原子间作用能叫作结合能,平衡时 U_0 值最负。因此,结合能愈大,则 U_0 值愈负,或 U_0 值愈小。原子间作用力叫作结合力。平衡时,虽然结合能最大,但结合力为零,因此,原子在晶格阵点上只



要少量的热能,也会不停地振动。图 4-11 中 r_m 与 r_0 相距不远,但要振动而离开阵点,却要克服图 4-11b 中的大吸引力。因此,结合能与结合力是相关而不等同的概念。

从结合能和结合力的概念,可以导出与结构和性能有关的一个重要参量:

第一,点阵常数——从(4-2-5)式求出的图 4-11 中的 r_0 ,便是原子间的最近距离。也可利用平衡条件求出每个原子的体积,或叫作原胞体积。设体积 V 内共有 N 个原子,其总的位能为 U ,若每个原子的体积及平均位能分别为 v 及 u ,则:

$$U = Nu \quad (4-2-8)$$

$$V = Nv \quad (4-2-9)$$

恒压下,则:

$$p\Delta V = -\Delta U \quad (4-2-10)$$

自然平衡时,外力为 0,即 $p=0$,故:

$$\frac{\partial U}{\partial V} = 0 \quad \text{或} \quad \frac{\partial u}{\partial v} = 0 \quad (4-2-11)$$

利用这个条件,可求 v 。

第二,理论抗拉强度——要将材料拉断,必须克服原子间的最大结合力。这便是利用(4-2-7)式求出的图 4-11 中的 f_m 。这是完整晶体的理论抗拉强度。

原子分开时的应力-应变曲线(图 4-12)可近似地用正弦函数表示:

$$\sigma = \sigma_{\max} \sin\left(2\pi \frac{x}{\lambda}\right) \quad (4-2-12)$$

式中, σ_{\max} 对应着图 4-11 的 f_m 。

图 4-12 曲线下的面积便是断裂时单位立方晶体所需的应变能:

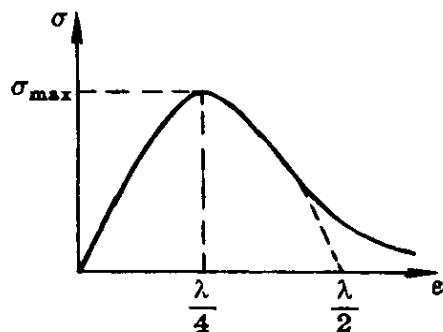


图 4-12 原子分开时的应力-应变曲线

$$U = \int_0^{\lambda/2} a_0^2 \sigma_{\max} \sin \frac{2\pi x}{\lambda} dx = \frac{\lambda}{\pi} a_0^2 \sigma_{\max} \quad (4-2-13)$$

式中, a_0 为立方晶体的边长。断裂时, 形成两个断裂面, 其面积为 a_0^2 , 比表面能为 γ , 则断裂的判据是:

$$\frac{\lambda}{\pi} a_0^2 \sigma_{\max} = 2\gamma a_0^2 \quad (4-2-14)$$

故:

$$\sigma_{\max} = \frac{2\pi\gamma}{\lambda} \quad (4-2-15)$$

现在利用曲线形始部分遵循虎克定律来求 λ :

$$\sigma = E \frac{x}{a_0} \quad (4-2-16)$$

式中, E 为弹性模量, 求导数得到:

$$\frac{d\sigma}{dx} = \frac{E}{a_0} \quad (4-2-17)$$

对(4-2-12)式求导数:

$$\frac{d\sigma}{dx} = \sigma_{\max} \frac{2\pi}{\lambda} \cos \frac{2\pi x}{\lambda} \quad (4-2-18)$$

曲线形始部分的 x 很小, 则 $\cos(2\pi x/\lambda) \rightarrow 1$, 故:

$$\frac{d\sigma}{dx} = \sigma_{\max} \frac{2\pi}{\lambda} \quad (4-2-19)$$

合并上列二式及(4-2-17)式, 可求出 λ :

$$\lambda = \frac{2\pi a_0 \sigma_{\max}}{E} \quad (4-2-20)$$

代入(4-2-15)式:

$$\sigma_{\max} = \left(\frac{E\gamma}{a_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4-2-21)$$

作为数量级估计:

$$\gamma \approx 0.01 E a_0 \quad (4-2-22)$$

故:

$$\sigma_{\max} \approx 0.1 E \quad (4-2-23)$$

铁、铜及铝的 E 分别为 $21\,400\text{kg/mm}^2$ 、 $12\,100\text{kg/mm}^2$ 及 $7\,200\text{kg/mm}^2$, 那么它们的理论断裂强度分别为 $1\,240\text{kg/mm}^2$ 、 $1\,210\text{kg/mm}^2$ 、 $1\,210\text{kg/mm}^2$ 。

mm^2 及 $720\text{kg}/\text{mm}^2$, 比实际值高几个数量级。正是这种巨大差异, 促使人们认识到晶体是有缺陷的, 从而提出位错理论。

第三, 体积弹性模量 κ ——2-4.2 中(2-4-39)式给出了体积压缩系数 β 为:

$$\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

而:

$$\kappa = \frac{1}{\beta} = -V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \quad (4-2-24)$$

在绝热条件下:

$$p = \frac{-dU}{dV} \quad (4-2-25)$$

代人(4-2-24)式:

$$\kappa = \left[V \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S \right]_T \quad (4-2-26)$$

从内能函数可以导出平衡时晶格的点阵常数、理论抗拉强度及体积弹性模量等重要参量, 在下一节(4-2.4)以简单的离子键晶体为例, 从结构计算内能函数。

4-2.4 离子键晶体的内能

在离子键晶体中, 正离子及负离子的电子结构与惰性气体原子相同, 它们的外层电子是填满了的壳层。当正、负离子接近时, 电子波函数的变动较少, 可将离子作为点电荷来处理。考虑图4-11的图象, 玻恩(Born)建议两离子间的作用力 $f(r)$ 具有如下形式:

$$f(r) = \frac{a_2}{r^2} + \frac{a_s}{r^s} \quad (4-2-27)$$

第二项是排斥引起的, s 及 a_s 是待定的系数; 第一项是静电库仑吸引力引起的:

$$f(r) = -\frac{\eta_1 \eta_2 e^2}{r^2} \quad (4-2-28)$$

$$u(r) = -\frac{\eta_1 \eta_2 e^2}{r} \quad (4-2-29)$$

式中, $u(r)$ 是两离子间的互作用的内能; e 是单价离子的电荷; η_1 及 η_2 是离子的价数。对比 (4-2-28) 式及 (4-2-29) 式得到:

$$a_2 = -\eta_1 \eta_2 e^2 \quad (4-2-30)$$

如图 4-11 所示, 当 $r=r_0$ 时, $f(r)=0$, 代入 (4-2-27) 式:

$$r_0 = \sqrt[s-2]{-\frac{a_s}{a_2}} \quad (4-2-31)$$

从 (4-2-27) 式可以写出:

$$u(r) = \frac{a_2}{r} + \frac{a_s}{(s-1)r^{s-1}} \quad (4-2-32)$$

设:

$$s-1=n, \quad \frac{a_s}{s-1}=b \quad (4-2-33)$$

则:

$$u(r) = \frac{a_2}{r} + \frac{b}{r^n} \quad (4-2-34)$$

上式也叫作玻恩能量。

以上没有考虑离子的热振动, 只是考虑两离子间互作用的内能, 只是 $T=0\text{K}$ 时的内能。由于晶体表面的离子数目远少于整个晶体, 故可忽略不计表面离子与内部离子的差异, 认为它们是一样的。

离子晶体的相互作用内能 U , 表现在离子对之间。设晶体中共有 N 个离子, u_k 代表某一离子 k 和所有其他离子间的相互作用内能, 则:

$$\begin{aligned} U &= \frac{1}{2} N u_k = \frac{1}{2} N u_1 \\ &= \frac{N}{2} \sum_i' u(r_{1i}) \quad (i \neq 1, i = 2, 3, \dots, N) \end{aligned} \quad (4-2-35)$$

为了方便,离子 1 便是作参考的离子 k ; 式中 $1/2$ 是离子对间作用只能数一次。将(4-2-34)式及(4-2-30)式代入上式,得到:

$$U = -\frac{N}{2} \sum_i' \left[\pm \frac{\eta_1 \eta_2 e^2}{r_{1i}} - \frac{b(\eta_i)}{r_{1i}^n} \right] \quad (4-2-36)$$

式中, $b(\eta_i)$ 随离子的电荷数而异; 括号内第一项的正负号由离子的电荷符号而定, 若参考离子是负的, 则加号代表其他正离子, 而减号代表其他负离子。

设 R 代表离子间的最短距离, 用 R 表示 r_{1i} :

$$r_{1i} = a_i R \quad (4-2-37)$$

代入(4-2-36)式:

$$U = -\frac{N}{2} \left[\frac{\eta_1 e^2}{R} \sum_i' \left(\pm \frac{\eta_i}{a_i} \right) - \frac{1}{R^n} \sum_i' \frac{b(\eta_i)}{a_i^n} \right] \quad (4-2-38)$$

设:

$$\sum \frac{b(\eta_i)}{a_i^n} = B \quad (4-2-39)$$

若只考虑两种离子, 并设:

$$\eta_1 \sum_i' \left(\pm \frac{\eta_i}{a_i} \right) = \alpha \eta_1 \eta_2 \quad (4-2-40)$$

即:

$$\alpha = \sum \left(\pm \frac{1}{a_i} \right) \quad (4-2-41)$$

合并上列四式:

$$U = -\frac{N}{2} \left(\frac{\alpha \eta_1 \eta_2 e^2}{R} - \frac{B}{R^n} \right) \quad (4-2-42)$$

现在要利用热力学关系式求 α, B 及 n 。

首先, 平衡时, $R = R_0$, 并且:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial R} \right)_{R_0} = -\frac{N}{2} \left(-\frac{\alpha \eta_1 \eta_2 e^2}{R^2} + \frac{nB}{R^{n+1}} \right)_{R_0} = 0 \quad (4-2-43)$$

故:

$$B = \frac{\alpha\eta_1\eta_2e^2}{n}R_0^{n-1} \quad (4-2-44)$$

其次,利用平衡条件下的(4-2-26)式:

$$\kappa = V_0 \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{V_0} = v_0 \left(\frac{\partial^2 u}{\partial v^2} \right)_{v_0} \quad (4-2-45)$$

式中, $u=U/N$; $v=V/N$ 。对于 NaCl 晶体:

$$V = Nv = NR^3, \quad dV = 3NR^2dR \quad (4-2-46)$$

将(4-2-45)式转换参量,即利用上式将 V 改为 R :

$$\begin{aligned} \kappa &= \frac{R_0}{9N} \left[\frac{\partial}{\partial R} \left(\frac{1}{R^2} \frac{\partial U}{\partial R} \right) \right]_{R_0} \\ &= \frac{R_0}{9N} \left[\frac{1}{R^2} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2} \right) + \left(\frac{\partial U}{\partial R} \right) \frac{\partial}{\partial R} \left(\frac{1}{R^2} \right) \right]_{R_0} \end{aligned}$$

平衡时, $(\partial U / \partial R)_{R_0} = 0$, 故上式简化为:

$$\kappa = \frac{1}{9NR_0} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2} \right)_{R_0} = \frac{R_0^2}{9V_0} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2} \right)_{R_0} \quad (4-2-47)$$

而从(4-2-43)式得到:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2} \right)_{R_0} = -\frac{N}{2} \left[\frac{2\alpha\eta_1\eta_2e^2}{R^3} - \frac{n(n+1)B}{R^{n+2}} \right]_{R_0} \quad (4-2-48)$$

将(4-2-44)式的 B 值代入上式得到:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial R^2} \right)_{R_0} = \frac{N}{2} \frac{\alpha\eta_1\eta_2e^2}{R_0^3} (n-1) \quad (4-2-49)$$

将上式代入(4-2-47)式:

$$\kappa = \frac{\alpha\eta_1\eta_2e^2}{18R_0^3} (n-1) \quad (4-2-50)$$

故:

$$n = 1 + \frac{18R_0^4}{\alpha\eta_1\eta_2e^2} \kappa \quad (4-2-51)$$

对于其他结构,则(4-2-46)式修改为:

$$V = Nv = \beta NR_0^3 \quad (4-2-52)$$

式中, β 是和结构有关的系数。对一般的两种离子构成的离子键晶体, 则(4-2-51)式为:

$$n = 1 + \frac{18R_0^4}{\alpha\eta_1\eta_2\beta e^2\kappa} \quad (4-2-53)$$

式中, R_0 及 β 可由 X 射线实验获得; 给定了离子键晶体, 则 η_1 及 η_2 是已知的; κ 也可由实验求出; e 为常数; 只要知道 α , 便可计算 n 。表 4-3 列出几种离子晶体的 κ 和 n 值。

将(4-2-44)式的 B 值代入(4-2-42)式:

$$U_0 = -\frac{N}{2} \frac{\alpha\eta_1\eta_2 e^2}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \quad (4-2-54)$$

表 4-3 几种离子键晶体的 κ 和 n 值

晶 体	NaCl	NaBr	NaI	KCl	ZnS
$\kappa (\times 10^{-12} \text{N/m}^2)$	2.41	1.96	1.45	2.0	7.76
n	7.90	8.41	8.33	9.62	5.4

从表 4-3 可以看出, n 的值在 5.4~9.6 之间。一般常假设 $n=9$; 从上式可看出, 若 $n=9$, 则第二项的排斥能量只占 1/10 左右。

最后, 需要计算 α , α 叫作马德隆(Madelung)常数。先考虑如图 4-13 所示的两种单价离子组成的一维晶格, 并以负离子 O 为参考离子。令 r_i 为第 i 个离子到参考离子 O 的距离, 则(4-2-37)式中 $r_{1i} = r_i = a_i R_0$, 代入(4-2-41)式得到:

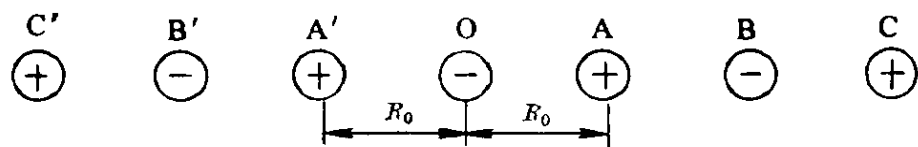


图 4-13 两种单价离子组成的一维晶格

$$\alpha = \sum \left(\pm \frac{1}{a_i} \right) = 2 \left(1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \right) \quad (4-2-55)$$

式中系数 2, 考虑了参考离子 O 左右两边的情况。因为:

$$\ln(x+1) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$$

$$\ln 2 = 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots$$

故：

$$\alpha = 2\ln 2 \quad (4-2-56)$$

再来分析 NaCl 的三维晶格的情况。仍以某一负离子 Cl^- 或某一正离子 Na^+ 为参考离子, R_0 为离子间的最短距离, 则参考离子的坐标为原点时, 其他离子的坐标为 n_1R_0, n_2R_0, n_3R_0 。 n_1, n_2 及 n_3 均为整数, 由原点到该离子的距离 R 为:

$$R = R_0 \sqrt{n_1^2 + n_2^2 + n_3^2} \quad (4-2-57)$$

由近到远, 考虑各种可能 α_i 上的离子数目和类型, 便可计算 α 。第一层是 6 个异类离子, $\alpha_1 = 1 (= \sqrt{1^2 + 0^2 + 0^2})$; 第二层是 12 个同类离子, $\alpha_2 = \sqrt{2} (= \sqrt{1^2 + 1^2 + 0^2})$; 第三层是 8 个异离子, $\alpha_3 = \sqrt{3} (= \sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2})$; 第四层是 6 个同类离子, $\alpha_4 = \sqrt{4} (= \sqrt{2^2 + 0^2 + 0^2})$;。因此:

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{6}{1} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \dots \\ &= 6.000 - 8.485 + 4.620 - 3.000 + \dots \end{aligned}$$

级数收敛太慢, 难于获得 α 值。埃佛琴(Evjin)等人于 1932 年提出如下的简便方法。

考虑图 4-1 所示的 NaCl 晶体中的 27 个离子:

- ① 体心的 1 个正离子, 全部属于晶体。
- ② 面心的 6 个负离子, $\frac{1}{2}$ 属于这个晶体。
- ③ 角上的 8 个负离子, $\frac{1}{8}$ 属于这个晶体。
- ④ 边上的 12 个正离子, $\frac{1}{4}$ 属于这个晶体。

这个立方晶体的电荷为：

$$\left(e + 12 \times \frac{e}{4}\right) - \left(6 \times \frac{e}{2} + 8 \times \frac{e}{8}\right) = 0$$

这些离子和在体心的参考离子的相互作用内能为：

$$-\frac{6e^2}{2R_0} + \frac{12}{4} \frac{e^2}{\sqrt{2}R_0} - \frac{8}{8} \frac{e^2}{\sqrt{3}R_0} = -\frac{1.457e^2}{R_0} \quad (4-2-58)$$

若将这个立方体扩大到八倍(边长为 $4R_0$)，则 100, 110, 111, … 位于体内；200, 210, 211, … 位于面心；220, 221, … 位于边上；222, … 位于角上。累积这些离子的作用，得到它们和原点上参考离子的相互作用内能为：

$$\begin{aligned} \frac{e^2}{R_0} & \left[\left(-\frac{6}{\sqrt{1}} + \frac{12}{\sqrt{2}} - \frac{8}{\sqrt{3}} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{6}{\sqrt{4}} - \frac{24}{\sqrt{5}} + \frac{24}{\sqrt{6}} \right) \right. \\ & \left. + \frac{1}{4} \left(\frac{12}{\sqrt{8}} - \frac{24}{\sqrt{9}} \right) + \frac{1}{8} \left(\frac{8}{\sqrt{12}} \right) \right] = -1.75 \frac{e^2}{R_0} \quad (4-2-59) \end{aligned}$$

故 $\alpha = 1.75$ ，更精确的计算得到 $\alpha = 1.747\,558$ 。表 4-4 列出几个晶体的马德隆常数 α 值。

表 4-4 几种晶体的马德隆常数

晶 体 结 构	NaCl	CsCl	ZnS(立方)	ZnS(六方)
α	1.747 558	1.762 69	1.638 1	1.641

将 NaCl 晶体的有关数值代入(4-2-54)式， $\eta_1 = \eta_2 = 1$ ， $R_0 = 2.815 \times 10^{-10} \text{m}$ ，1molNaCl 共有的离子总数为 $2 \times 6.022\,5 \times 10^{23}$ ，得到：

$$\begin{aligned} U_0 &= \frac{-2 \times 6.022\,5 \times 10^{23} \times 1.747\,558}{2 \times 2.815 \times 10^{-8}} \\ &\quad \times (4.802\,98 \times 10^{-10})^2 \left(1 - \frac{1}{7.90} \right) \\ &= -753.31 \text{ (kJ/mol)} \end{aligned}$$

此值与实验值 -764.10kJ/mol 符合较好。

4-3 材料的能量

从原则上来看,运用解合金系的薛定谔方程,便可确定元素间的交互作用能,但事实上这是很困难的。因此,人们惯于采用近似的经验方法来处理合金的问题。一般认为,原子是球形,因而用原子半径等尺寸因素来表征它的大小。非等径的异类原子构成合金时,将会引起弹性应变能。原子提供一定数目的价电子给整个合金,这是价电子因素,它影响了费米能(4-3.3)的大小以及库仑结合能(4-2.4)的高低。原子间的亲合力可用一个叫作电负性(electronegativity)的参量来表述,这便是化学亲合力因素。所谓准化学处理,即认为原子间有结合键,形成合金时,便涉及到这些键的破坏和重新形成;它只考虑能量的化学贡献,一般只处理最近邻原子间的作用。这个处理方法较简便,对了解不少合金现象是很有用的;当然,它不能处理原子尺寸差异所引起的应变能问题,因为这种能量具有长程性,这种应变涉及到许多原子间距。

在下面三小节,将分别讨论上述三个因素所涉及的能量,以及有关的处理方法。

4-3.1 元素的电负性及准化学处理

4-3.1.1 电负性

化学工作者惯于从大量的实验事实进行归纳和分析,从而提出有用的概念。波林(Pauling)提出和建立电负性,主要依据如下两类实验事实。

(1) 先从简单的共价键来分析异类原子结合时的结合能。表4-5示出同类原子之间的结合能(U_{AA} 及 U_{BB})及异类原子之间的结合能(U_{AB})的实验数据,假如异类原子之间与同类原子之间一

样,则 U_{AB} 应该等于 U_{AA} 和 U_{BB} 的平均值:

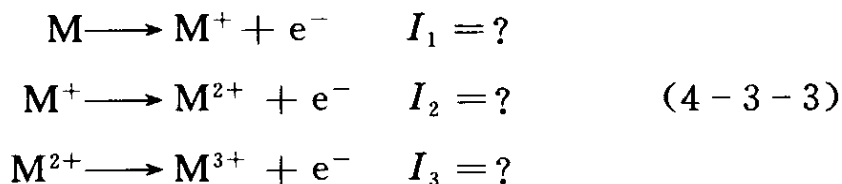
$$U_{AB} = \frac{1}{2}(U_{AA} + U_{BB}) \quad (4-3-1)$$

但实验结果指出,上式并不成立,而是遵循下式:

$$\Delta = U_{AB} - \frac{1}{2}(U_{AA} + U_{BB}) \quad (4-3-2)$$

这表明异类原子之间亲合力与同类原子之间有差异,粗略地说, Δ 愈大,则异类原子之间亲合力愈大。事实上, U_{AB} 的实验值与 Δ 之间确实存在着这种关系。

(2) 从表 4-5 的数据已经可以看出, Δ 与元素在周期中的位置有关,也就是与元素的离子结构有关。从光谱的实验结果,我们可以获得原子离化所需的能量 I ,这个能量叫作离化能:



式中, I_1 、 I_2 及 I_3 分别叫作第一、第二及第三离化能。离化能一般用电子伏特(eV)表示,即电子脱离原子或离子所需的电压,它是一个能量单位。

表 4-6 列出硼、碳和氮原子的各种离化能的实验数据。从这些数据可以看出,要将较多的电子离化而离开原有的离子是要耗费很大的能量,也是比较困难的。

下面示出周期表中第一长周期各元素的第一离化能(eV)的变化:

K(4.32)	Ca(6.09)	Sc(6.7)	Ti(6.81)
V(6.71)	Cr(6.74)	Mn(7.41)	Fe(7.83)
Co(7.81)	Ni(7.61)	Cu(7.68)	Zn(9.36)
Ga(5.97)	Ge(8.09)	As(10.5)	Se(9.70)
Br(11.80)	Kr(13.93)		

表 4-5 原子之间的结合能
(用分解每摩尔所需的热来表示结合能) (kJ)

同类原子之间 结合能 U_{AA} 或 U_{BB}	F—F 265.4 H—H 432.2	Cl—Cl 241.6 Li—Li 113.7	Br—Br 192.7 Na—Na 76.9	I—I 151.3 K—K 52.7
分子式 U_{AB} $\frac{1}{2}(U_{AA}+U_{BB})$ Δ	H—F 616.6 349.0 267.5	H—Cl 429.3 336.9 92.4	H—Br 364.9 312.7 52.3	H—I 298.5 291.8 6.7
分子式 U_{AB} $\frac{1}{2}(U_{AA}+U_{BB})$ Δ	Li—F 611.5 189.8 421.8	Li—Cl 405.0 177.7 227.4	Li—Br 348.6 153.4 196.0	Li—I 270.9 132.5 138.4
分子式 U_{AB} $\frac{1}{2}(U_{AA}+U_{BB})$ Δ	Na—F 570.2 171.4 398.8	Na—Cl 412.6 159.3 253.3	Na—Br 361.2 135.9 224.5	Na—I 289.3 114.1 175.1
分子式 U_{AB} $\frac{1}{2}(U_{AA}+U_{BB})$ Δ	K—F 562.2 159.3 403.0	K—Cl 435.6 147.1 288.4	K—Br 391.7 122.9 268.8	K—I 327.3 102.0 225.3

注： U_{AA} , U_{BB} 及 U_{AB} 均为实验值。

表 4-6 硼、碳和氮的离化能^[2]

元 素	化 学 反 应	反应产物的电子结构	离化能(eV)
B	$B \rightarrow B^+ + e^-$	$(1s^2)(2s^2)$	8.28
	$B^+ \rightarrow B^{2+} + e^-$	$(1s^2)(2s^1)$	25.0
	$B^{2+} \rightarrow B^{3+} + e^-$	$(1s^2)$	37.75
C	$C \rightarrow C^+ + e^-$	$(1s^2)(2s^2)(2p^1)$	11.22
	$C^+ \rightarrow C^{2+} + e^-$	$(1s^2)(2s^2)$	24.27
	$C^{2+} \rightarrow C^{3+} + e^-$	$(1s^2)(2s^1)$	47.65
	$C^{3+} \rightarrow C^{4+} + e^-$	$(1s^2)$	64.22
	$C^{4+} \rightarrow C^{5+} + e^-$	$(1s^1)$	389.9
N	$N \rightarrow N^+ + e^-$	$(1s^2)(2s^2)(2p^2)$	14.48
	$N^+ \rightarrow N^{2+} + e^-$	$(1s^2)(2s^2)(2p^2)$	29.47
	$N^{2+} \rightarrow N^{3+} + e^-$	$(1s^2)(2s^2)$	47.40

我们知道,惰性气体是稳定的,最难离化;而卤族元素(例如Br)易于吸收电子,难于离化;硫族元素在钢中易于形成非金属夹杂物,这些原子也是吸收电子而变为阴离子。可见有可能用元素离化的难易来表示元素的亲合力。

基于上述两大类实验数据,我们便可能抽象出表示原子亲合力的参量——电负性 x 。令元素A、B、C、…的电负性分别为 x_A 、 x_B 、 x_C 、…,从第(1)类实验数据得出如下的经验关系式:

$$\sqrt{\frac{\Delta_{AB}}{96.52}} = (x_A - x_B) \quad (4-3-4)$$

或:

$$\Delta_{AB} = 96.52(x_A - x_B)^2 \quad (4-3-5)$$

从许多化合物的实验数据得到 x_A 、 x_B 、 x_C 、…是一种常数,这是个重要的概括工作。由于第(2)类数据的引入,电负性具有一定的物理意义,它的单位是 \sqrt{eV} 。

依据第(2)方面的实验结果,哥尔德(Gordy)^[3]引用经典物理的概念,可以得到电负性的明确物理意义:电负性表示单价离子对于一个价电子的相对吸引能力,这种能力可用位能来表示。

设元素的原子序为 Z ,价电子数为 p ;则单价离子中还有 $(p-1)$ 个价电子。如图4-14所示,单价离子对离子壳外一个电子的作用力受三部分粒子的影响:

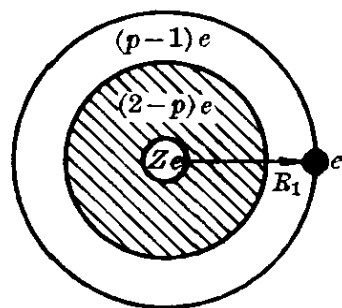


图 4-14 电负性的计算

(1) 正电荷为 Ze 的原子核的吸引作用。

(2) 数目为 $(Z-p)$ 个的内层电子的屏蔽作用。

(3) 数目为 $(p-1)$ 个的价电子的屏蔽作用。假如内层电子起了完全的屏蔽作用,其屏蔽系数为1,即原子核的有效正电荷降为 $[Z - (Z-p)]e$;再假定价电子的屏蔽系数为0.5,则原子核的有效正电荷 Z' 再降为:

$$\begin{aligned} Z' &= \{[Z - (Z - p)] - 0.5(p - 1)\}e \\ &= \{[p - 0.5(p - 1)]\}e = 0.5(p + 1)e \end{aligned}$$

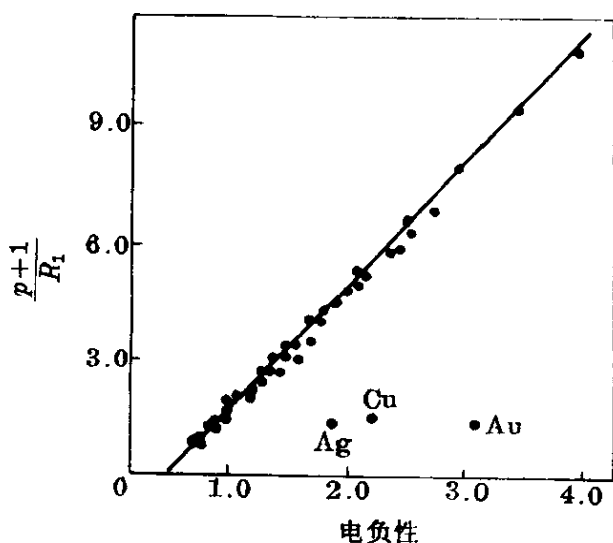
因此,表示电负性的位能为:

$$x = \frac{Z'e}{R_1} = 0.5(p + 1) \frac{e}{R_1} \quad (4-3-6)$$

式中, R_1 便是(4-2-2)式中的单价键半径。上式简化为:

$$x = C \left(\frac{p + 1}{R_1} \right) \quad (4-3-7)$$

采用 p 值为惰性气体壳外的电子数: IA 至 VIIIA 为 $(s + d)$ 电子; IB 及 IIB 为 s 电子; IIIB 至 VIIB 为 $(s + p)$ 电子, 计算了 41 个元素的 $(p + 1)/R_1$ 值。其中除 Cu、Ag、Au 外, 其余的 38 个元素的 $(p + 1)/R_1$ 值与从 Δ 确定的 x 值成线性关系(图 4-15), 这个直线的方程式为:



$x = 0.31 \left(\frac{p + 1}{R_1} \right) + 0.50 \quad (4-3-8)$

由于 x 只具相对的含义, 上式与(4-3-7)式是一致的。

若 Cu、Ag、Au 的 p 值不是 1, 则这种差异将会缩小,

这也说明了 d 层刚填满的 Cu、Ag、Au, 从结合键考虑, d 层电子仍在起作用。若将 Cu、Ag、Au 的 x 值代入(4-3-8)式, 则可求出它们的 p 值分别为 5.1, 5.9 及 8.2; 这说明除 1 个 s 电子外, 还有不同数目的 d 电子参加结合键。

从元素之间的电负性的差异, 不仅可估计金属化合物的形成热, 也可判别固溶体中异类原子之间的亲和力。 $|x_A - x_B|$ 愈大, 则 A 原子与 B 原子之间的亲和力愈强。

穆里肯(Mulliken)^[4]采用两种用来度量原子束缚电子能力的量来表示电负性。第一个是(4-3-3)式的第一离化能 I_1 , 第二个是中性原子获得一个电子成为负离子而引起的能量变化——亲和能 A_1 :



$$x = 0.18(I_1 + A_1) \quad (4-3-10)$$

式中, 0.18 只是一个比例系数, 使 Li 的 x 值为 1.0, 与已有的电负性的数列符合。

看来, 电负性的这三种引入方法, 意义最明确的还是(4-3-7)式, 这也是常用的公式, 用来表明形成一个 AB 键的能量变化[(4-3-5)式]。由于固相中 $p\Delta V$ 项较小, 一般认为 $\Delta H \approx \Delta U$, 故(4-3-5)式一般写为:

$$-\Delta H_f = 96.52Z(x_A - x_B)^2/n \quad (4-3-11)$$

式中, ΔH_f 为形成热; Z 为配位数; n 为原子数。例如 Li_3Sb 中, $Z=3$, $n=4$, ΔH_f 的单位为 kJ/mol。

4-3.1.2 准化学处理——二元置换固溶体的固溶度

设在没有晶体缺陷的二元置换固溶体中, 共含有 N 个原子位置, 其中 N_A 个位置为组元 A 所占据, 余下的 $N - N_A = N_B$ 个位置为组元 B 所占据。令 x 代表组元 A 的浓度, 用原子分数 $x = N_A/N$ 表示, 则组元 B 的原子分数为 $(1-x) = (N - N_A)/N$ 。

(一) 内能 U 随成分的变化

令 N_{AA} 、 N_{BB} 及 N_{AB} 分别表示这些原子对为 AA、BB 及 AB 的数目, 再令 U_{AA} 、 U_{BB} 及 U_{AB} 分别表示这些原子对的内能, 则 0K 时, 体系的内能 U_0 为:

$$U_0 = N_{AA}U_{AA} + N_{BB}U_{BB} + N_{AB}U_{AB} \quad (4-3-12)$$

令 Z 为配位数, 则平均来说:

$$N_{AA} = \frac{1}{2}NxZx = \frac{1}{2}ZNx^2 \quad (4-3-13)$$

$$N_{BB} = \frac{1}{2}N(1-x)Z(1-x) = \frac{1}{2}ZN(1-x)^2 \quad (4-3-14)$$

$$N_{AB} = NxZ(1-x) = ZNx(1-x) \quad (4-3-15)$$

$$\begin{aligned} U_0 &= \frac{ZN}{2} [x^2 U_{AA} + (1-x)^2 U_{BB} + 2x(1-x)U_{AB}] \\ &= \frac{ZN}{2} [xU_{AA} + (1-x)U_{BB} \\ &\quad + x(1-x)(2U_{AB} - U_{AA} - U_{BB})] \end{aligned} \quad (4-3-16)$$

式中,等号右边头两项为纯组元 A 及 B 在形成固溶体之前的内能,而第三项则表示形成固溶体后内能的变化 ΔU_0 。令混合能参量 V 为:

$$V = U_{AB} - \frac{1}{2}(U_{AA} + U_{BB}) \quad (4-3-17)$$

则:

$$\Delta U_0 = ZNVx(1-x) = N_{AB}V \quad (4-3-18)$$

由于 x 及 $(1-x)$ 均为正值,故决定上式中 ΔU_0 的符号的是 V 。当 $T=0K$,则 $\Delta F = \Delta U_0$,因此:

若 $2U_{AB} < (U_{AA} + U_{BB})$,即 $V < 0$,则固溶体的自由能较混合物的为低。

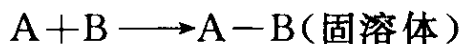
若 $2U_{AB} > (U_{AA} + U_{BB})$,即 $V > 0$,则固溶体的自由能较混合物的为高。

若 $2U_{AB} = (U_{AA} + U_{BB})$,即 $V = 0$,则固溶体的自由能与原子的分布无关。

(4-3-18)式中 $x(1-x)$ 为一抛物线型的函数,当 $x=0.5$ 时,具有最大值。由于 $U_{AA} \neq U_{BB}$,故 U_0 的最大值或最小值(取决于 V 的符号)不在 $x=0.5$ 处,而 U_0 曲线对于 x 轴有所倾斜(图 4-16)。

(二)组态熵 S 随成分的变化

3-2.1 中(3-2-6)式已导出组态熵的公式,即:



$$S_m = -Nk[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (4-3-19)$$

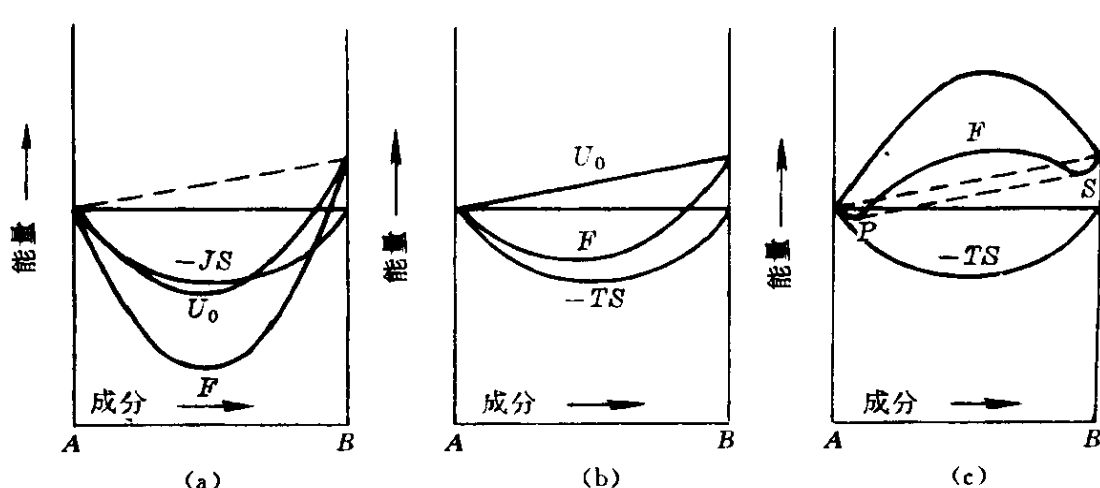


图 4-16 固溶体的自由能与成分的关系

(a) $2U_{AB} < U_{AA} + U_{BB}$; (b) $2U_{AB} = U_{AA} + U_{BB}$;(c) $2U_{AB} > U_{AA} + U_{BB}$ (三) 自由能 F 随成分的变化

现在来计算 TK 时固溶体的自由能 F 。很明显, 温度从 $0K$ 升高到 T 时, 内能 U 及熵 S 分别会按照下式增加:

内能:
$$U = U_0 + \int_0^T C_p dT$$

组态熵:
$$S_m = -Nk[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)]$$

加热熵:
$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

因而:

$$F = U_0 + NkT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] + K(x, T) \quad (4-3-20)$$

式中:

$$K(x, T) = \int_0^T C_p dT - T \int_0^T \frac{C_p}{T} dT \quad (4-3-21)$$

可以用图解法来解(4-3-20)式: 如图 4-16 所示, U_0 及 S_m 均可作图, 而 $K(x, T)$ 为未知, 作为一级近似, 可以认为 $K(x, T)$ 与成分具有直线型的变化关系, 因此只要适当调整图中 F 曲线从 A 到 B 的坡度即可, 这并不会影响以后的讨论。

(四) 固溶度方程

现在用相平衡原理来讨论如图 4-16 所示的三种情况。若 $2U_{AB} \leq (U_{AA} + U_{BB})$, 即 $V \leq 0$, 则单相固溶体自 0K 到 TK 均为稳定相, 因而可以形成连续固溶体。若 $U_{AB} > (U_{AA} + U_{BB})$, 即 $V > 0$, 虽然 U_0 始终为正, 但是由于 $(-TS)$ 项为负, 故温度为 TK 时, 依据公切线求相平衡的方法 (见图 2-18) 得到两个固溶体平衡的情况, 其成分分别如切点 P 及 S 所示。在这种 $V > 0$ 的条件下, 温度为 0K 时, 固溶度为 0; 温度愈高, 则 TS 项的贡献愈大, 即 P 及 S 点向图的中部移动, 因而固溶度也愈大。

现在来计算图 4-16 所示的情况下固溶度与温度的定量关系。为了简化数学处理, 我们仅考虑对称的情况作为处理方法的示例。所谓对称情况, 是令 $U_{AA} = U_{BB} = V_0$ 。基于这些简化的假定, 则 (4-3-1) 式及 (4-3-20) 式分别简化为:

$$U_0 = \frac{1}{2}ZN V_0 + ZN x(1-x)V$$

$$F = \frac{1}{2}ZN V_0 + ZN x(1-x)V + K(x, T) + NkT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (4-3-22)$$

在建立固溶度与温度关系时, 只需要知道自由能曲线的相对位置, 因而可以不考虑常数项 $\frac{1}{2}ZN V_0$; 若 $K(x, T)$ 随成分的变化不大, 也可略去不予考虑。因此, 如果用 $f = F/N$ 表示每一原子的平均自由能, 则 (4-3-22) 式可简化为:

$$f = ZVx(1-x) - kT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (4-3-23)$$

式中, x 和 Z 为量纲一的量, 则 ZV/k 的量纲为温度, 一般用量纲一的参量 kT/ZV 来表示温度的高低。图 4-17 示出不同温度下的自由能曲线。

当 $T=0$, 组态熵项等于零, 因而:

$$f = ZVx(1-x) \quad (4-3-24)$$

在 $x=0.5$ 处有最大值。温度升高, 组态熵项逐渐重要, 自由能曲线整个下降, 并且有两个最小值; 例如, $kT/ZV=0.4$ 时, 这两个最小值分别为 x_1 及 x_2 。温度够高时, 这两个最小值合并为一, 具有如图所示的简单 U 形曲线形状 ($kT/ZV=0.5$); 这表示在这个温度以上, 单相固溶体较固溶体的混合物稳定 (图 4-18a)。实际上, 在达到这个温度之前, 可能会有如图 4-18b 所示的常见的合金相图。

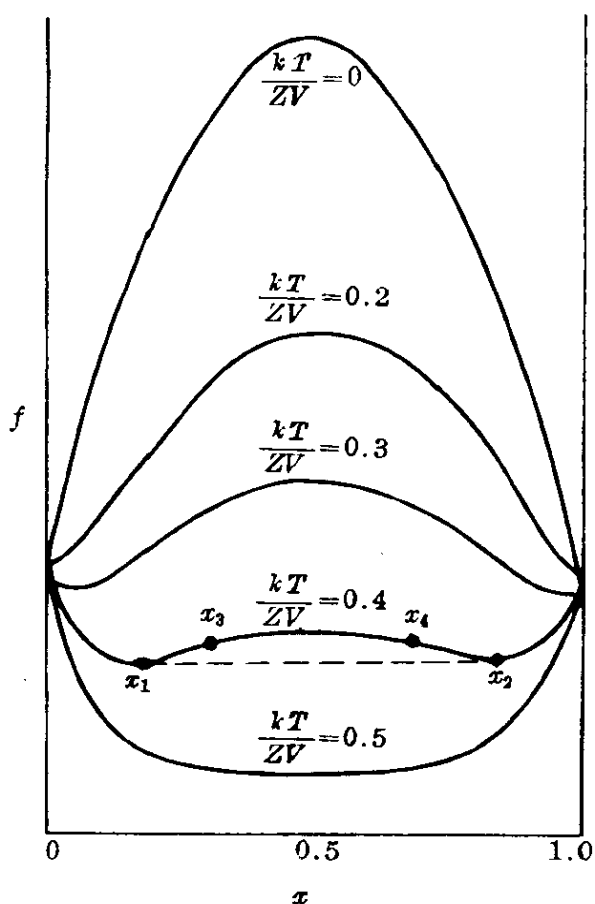


图 4-17 不同温度下的自由能曲线

现在来推导固溶度曲线的解析式。固溶度的成分为图 4-17 中最小值, 因而 df/dx

$=0, d^2f/dx^2 > 0$ 。对 (4-3-23) 式求导数:

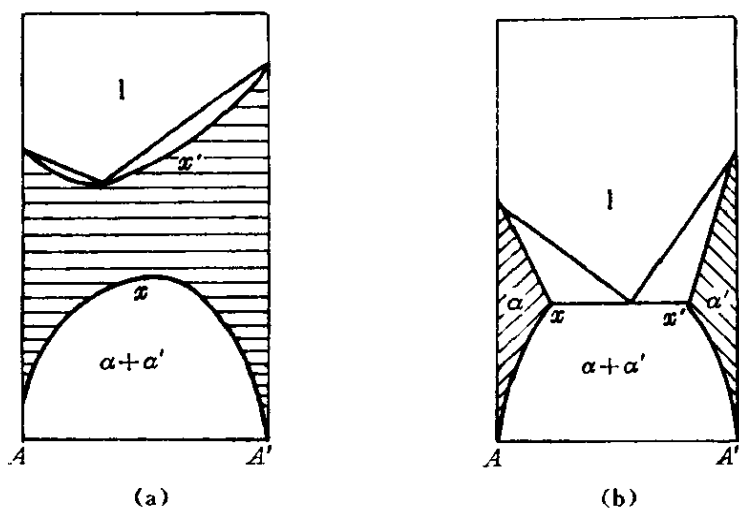


图 4-18 两种典型的二元相图

$$\frac{df}{dx}=0=ZV(1-2x)+kT[\ln x-\ln(1-x)] \quad (4-3-25)$$

故：

$$\tau=\frac{kT}{ZV}=\frac{1-2x}{\ln\left(\frac{1-x}{x}\right)} \quad (4-3-26)$$

这便是固溶度方程。固溶线示于图 4-19。 τ 与直线 $x=0.5$ 对称，

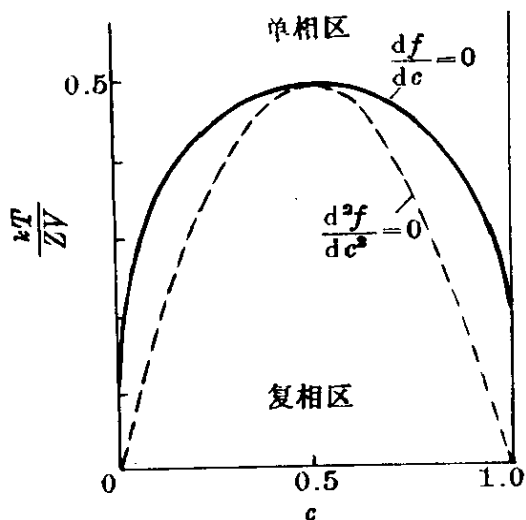


图 4-19 固溶度曲线
及自发分解曲线

其最大值也对应于这个成分，因而以 $x=0.5$ 代入上式，可以获得 τ 及 T 的最大值：

$$\frac{kT}{ZV}=\frac{0}{0}$$

为了揭示这个不定性，求出分子和分母的一阶导数比：

$$\lim_{x \rightarrow 0.5} \tau = \lim_{x \rightarrow 0.5} \frac{-2}{\frac{1}{1-x} - \frac{1}{x}} = \frac{1}{2}$$

这时的 T 叫作临界温度，用 T_c 表示：

$$T_c = \frac{\tau ZV}{k} = \frac{ZV}{2k} \quad (4-3-27)$$

现在来分析固溶度曲线的第二个条件， $d^2f/dx^2 > 0$ 。图 4-17 中存在着 $d^2f/dx^2 = 0$ 的拐点，例如 $kT/ZV = 0.4$ 时的 x_3 及 x_4 点；对 (4-3-25) 式微分一次，可求得这些点的位置：

$$\frac{d^2f}{dx^2}=0=-2ZV+kT\left(\frac{1}{x}+\frac{1}{1-x}\right)$$

故：

$$\tau=\frac{kT}{ZV}=2x(1-x) \quad (4-3-28)$$

这根曲线叫作自发分解 (spinodal) 曲线, 在讨论合金的脱溶沉淀时需要用它。这根曲线也与直线 $x=0.5$ 对称, 如图 4-19 中虚线所示。固溶度曲线 ($df/dc=0$) 在自发分解曲线之外, 满足 $d^2f/dx^2 > 0$ 的条件。

少数合金的相图, 例如 Ni-Au、Au-Pt 等的固溶度曲线与图 4-19 所示的相似, 当固溶度很小时, 则 $(1-x)$ 及 $(1-2x)$ 均接近于 1, 重新排列 (4-3-26) 式得到:

$$x \approx \exp\left(-\frac{ZV}{kT}\right) \quad (4-3-29)$$

4-3.1.3 准化学处理——其他应用

(一) 溶体类型

有时为了方便, 将 (4-3-17) 式中混合能参量 V 用 Ω 来表述:

$$\Omega \equiv ZN_A V \equiv ZN_A \left[U_{AB} - \frac{1}{2}(U_{AA} + U_{BB}) \right] \quad (4-3-30)$$

式中, N_A 为阿伏伽德罗常数, 则从 (4-3-18) 式得到每摩尔原子的混合热为:

$$\Delta H_m \approx \Delta U_m = x(1-x)\Omega = x_A x_B \Omega \quad (4-3-31)$$

根据 V 、 Ω 或 ΔH_m 以及 ΔS_m 的特点, 溶体可分为三类:

(1) 理想溶体—— $\Delta H_m = 0$, 即 $U_{AB} = \frac{1}{2}(U_{AA} + U_{BB})$ 。

(2) 规则溶体—— $\Delta H_m \neq 0$, 但 ΔS_m 与理想溶体一样, 可以用 (4-3-19) 式计算。这种溶体的混合熵就是组态熵, 没有振动熵的改变。上节所讨论的固溶度方程, 已将固溶体作为规则溶体来处理。采用 2-6.3.4 及 2-6.1 中图 2-16 的方法, 可以求规则溶体的偏摩尔分子热力学函数:

$$\bar{H}_A - H_A = \Delta \bar{H}_A = (1-x_A)^2 \Omega \quad (4-3-32)$$

$$\bar{H}_B - H_B = \Delta \bar{H}_B = (1-x_B)^2 \Omega \quad (4-3-33)$$

同样：

$$\bar{S}_B - S_B = \Delta \bar{S}_A = -R \ln x_A \quad (4-3-34)$$

$$S_B - S_B = \Delta \bar{S}_B = -R \ln x_B \quad (4-3-35)$$

因此：

$$\Delta \bar{G}_A = (1 - x_A)^2 \Omega + RT \ln x_A \quad (4-3-36)$$

$$\Delta \bar{G}_B = (1 - x_B)^2 \Omega + RT \ln x_B \quad (4-3-37)$$

由于：

$$\Delta G_i = RT \ln a_i = RT \ln \gamma_i + RT \ln x_i \quad (4-3-38)$$

对比上列三式得到：

$$\ln \gamma_A = (1 - x_A)^2 \Omega / RT \quad (4-3-39)$$

$$\ln \gamma_B = (1 - x_B)^2 \Omega / RT \quad (4-3-40)$$

因此，交互作用参量 Ω 影响活度系数 γ 。若异类原子易于吸引，则 Ω 为负， $\ln \gamma_i$ 为负， $\gamma_i < 1$ ；反之，若异类原子易于排斥，则 Ω 为正， $\ln \gamma_i$ 为正， $\gamma_i > 1$ 。图 4-20 及 4-21 分别示出 Ω 值对 ΔG_m 及活度 a_A 的影响。

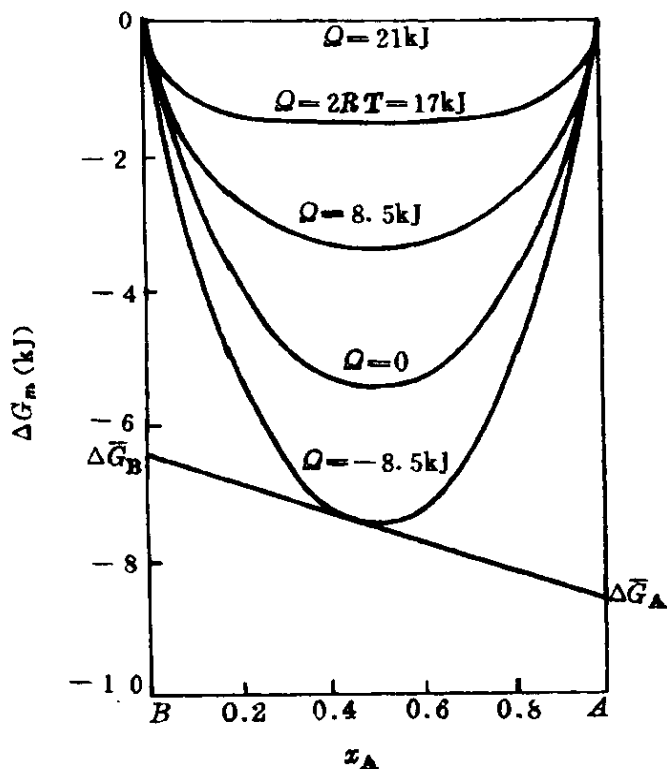


图 4-20 交互作用参量 Ω 对正则溶液 ΔG_m 的影响^[5]

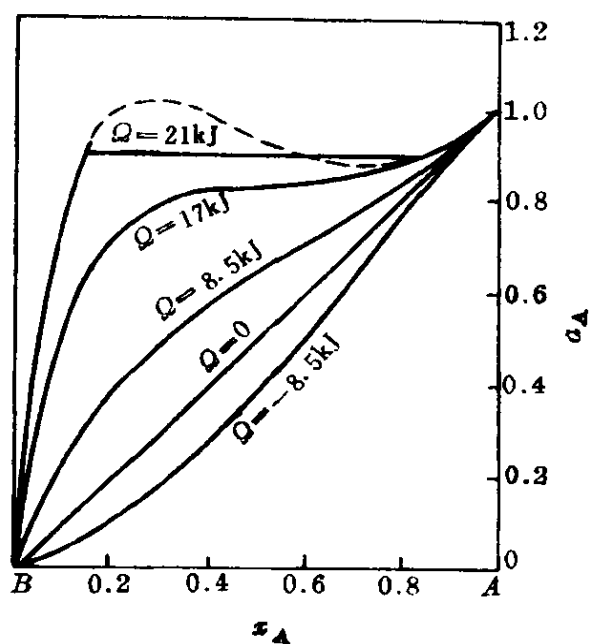


图 4-21 交互作用参量 Ω 对规则
溶剂组元活度的影响^[5]

(3) 真实溶体—— $\Delta H_m \neq 0$, 而 ΔS_m 也与理想溶液不一样, 超过的部分叫作过剩熵 ΔS_m^{ex} , 超过规则溶液 ΔG_m 的部分叫作过剩自由焓 ΔE_m^{ex} (见 2-6.3.5(三))。古根海姆(Guggenheim)^[6]导出:

$$N_{AB} = x_A x_B Z N_0 \{1 - x_A x_B [\exp(-2\Omega/ZRT) - 1]\} \quad (4-3-41)$$

展开上式的指数项, 略去高次项, 得到:

$$\Delta H_m = x_A x_B \Omega (1 + x_A x_B 2\Omega/ZRT) \quad (4-3-42)$$

$$\Delta S_m^{\text{ex}} = (x_A^2 x_B^2 \Omega^2)/ZRT^2 \quad (4-3-43)$$

$$\Delta G_m^{\text{ex}} = x_A x_B \Omega (1 + x_A x_B \Omega/ZRT) \quad (4-3-44)$$

很明显, 当 $\Omega = 0$ 时, 上列四式便是理想溶体的情况。

(二) 长程有序——AB 型合金^[7]

设原子总数为 N , 阵点占“对”的原子总数(包括 A 原子在 α 位置及 B 原子在 β 位置)为 R , 阵点占“错”的原子总数(包括 A 在 β , B 在 α)为 W , 若无晶体缺陷, 则:

$$N = R + W \quad (4-3-45)$$

原子占对了概率为 $p = R/N$, 长程有序度的定义(见 3-2.3)为:

$$\omega = 2p - 1 = \frac{R - W}{N} \quad (4-3-46)$$

组态熵用斯特令近似公式简化为:

$$\begin{aligned} S &= k \ln \frac{N!}{R!W!} \\ &= k(N \ln N - R \ln R - W \ln W) \end{aligned} \quad (4-3-47)$$

将 α 中 A 与 β 中 B 对换一次, 则错的原子增加了两个, $\Delta W = +2$; 对的原子减少了两个, $\Delta R = -2$; 而原子总数不变, $\Delta N = 0$ 。因此:

$$\begin{aligned} \Delta S &= -k(\Delta R + \Delta R \ln R + \Delta W + \Delta W \ln W) \\ &= 2k \ln \frac{R}{W} \end{aligned} \quad (4-3-48)$$

计算这个过程所引起的内能变化:

- ① 从 α 中取出一个 A, 内能变化为 $U_{\alpha A}$ 。
- ② 从 β 中取出一个 B, 内能变化为 $U_{\beta B}$ 。
- ③ 将取出的 B 放入空出的 α , 内能变化为 $U_{\alpha B}$ 。
- ④ 将取出的 A 放入空出的 β , 内能变化为 $U_{\beta A}$ 。

设每个原子的最近邻为异类及同类原子的概率分别为 R/N 及 W/N , 则:

$$\begin{aligned} \Delta U &= U_{\alpha B} + U_{\beta A} - U_{\alpha A} - U_{\beta B} \\ &= Z \left(\frac{R}{N} U_{BB} + \frac{W}{N} U_{AB} \right) + Z \left(\frac{R}{N} U_{AA} + \frac{W}{N} U_{AB} \right) \\ &\quad - Z \left(\frac{R}{N} U_{AB} + \frac{W}{N} U_{AA} \right) - Z \left(\frac{R}{N} U_{AB} + \frac{W}{N} U_{BB} \right) \\ &= \frac{-Z}{N} (R - W) (2U_{AB} - U_{AA} - U_{BB}) \\ &= -2ZV\omega \end{aligned} \quad (4-3-49)$$

合并上列两式, 利用 $\Delta F = \Delta U - T\Delta S = 0$,

$$\frac{ZV}{kT} = -\frac{1}{\omega} \ln \frac{R}{W} = -\frac{1}{\omega} \ln \frac{1+\omega}{1-\omega} \quad (4-3-50)$$

令 $\theta = -ZV/kT$, 则上式变为:

$$\frac{1+\omega}{1-\omega} = e^{\omega\theta} \quad (4-3-51)$$

上式左右两边分别加 1 及减 1, 得到:

$$\begin{cases} \frac{1+\omega}{1-\omega} - 1 = \frac{2\omega}{1-\omega} = e^{\omega\theta} - 1 \end{cases} \quad (4-3-52)$$

$$\begin{cases} \frac{1+\omega}{1-\omega} + 1 = \frac{2}{1-\omega} = e^{\omega\theta} + 1 \end{cases} \quad (4-3-53)$$

上两式相除:

$$\omega = \frac{e^{\omega\theta} - 1}{e^{\omega\theta} + 1} \quad (4-3-54)$$

分子及分母各乘以 $e^{-\omega\theta/2}$:

$$\omega = \tanh\left(\frac{\omega\theta}{2}\right) = \tanh\left(\frac{-ZV}{2kT}\omega\right) \quad (4-3-55)$$

这便是所求的解, 一般用图解法求 ω 与 T 的关系。令:

$$x = \frac{\omega\theta}{2} \quad (4-3-56)$$

则:

$$\omega = \left(\frac{2}{\theta}\right)x = \left(-\frac{2kT}{ZV}\right)x \quad (4-3-57)$$

$$\omega = \tanh x = \tanh\left(-\frac{ZV}{2kT}\omega\right) \quad (4-3-58)$$

在图 4-22 的 $\omega-x$ 坐标系中:

(4-3-57) 式为一系列直线,

其斜率为 $(-2kT/ZV)$;

(4-3-58) 式为双曲线正切函数,

直线和曲线的交点便是不同温度下的有序度, 这个结果

示于图 4-23。当 $x=0$ 时, $d\tanh x/dx=1$, 要使 ω 有异于零的解,

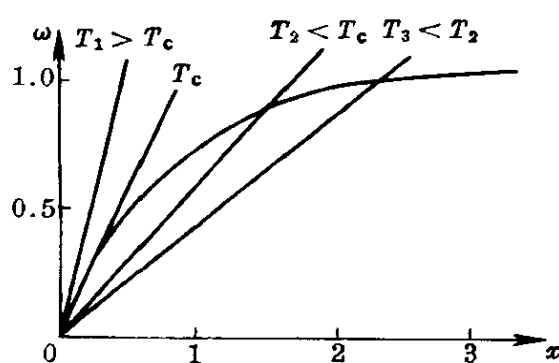


图 4-22 确定长程有序度 ω 的方法

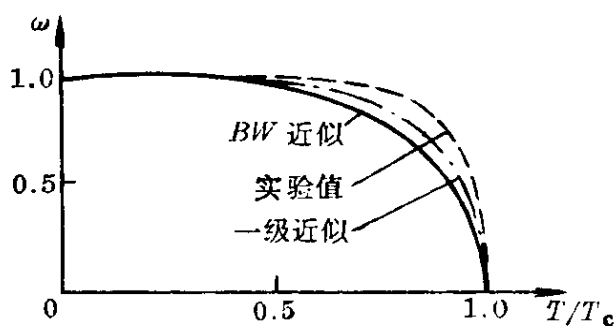


图 4-23 长程有序度 ω 与温度 T 的关系

则直线的斜率应小于 1, 即温度超过某一临界温度 T_c , 则 ω 都是零, 故:

$$T_c = -\frac{ZV}{2k} \quad (4-3-59)$$

由于 V 为负值, 故 T_c 为正值; V 的绝对值愈大, 则有序

固溶体愈稳定, 需要较高的温度使它完全无序化, 故 T_c 愈高。

以上的推导, 作了如下五点近似的假定:

- (1) 计算内能时, 只考虑最近邻原子间作用。
- (2) U_{AA} 、 U_{BB} 及 U_{AB} 不随温度及局部成分而变。
- (3) ω 一定时, 原子在阵点上分布是任意的。
- (4) 忽略无序化时晶胞大小及对称性改变的影响。
- (5) 忽略无序化时晶格振动发生改变的影响。

正是由于有这些近似, 图 4-23 中理论值与实验值有差异, 而较为繁琐的一级近似, 有所改进。

从(4-3-49)式可以看出, 无序化时, ΔU 正比于有序度 ω 。完全有序固溶体升温时, 开始时无序化要克服的内能最大, 而温度又不高, $T\Delta S$ 不大, 故 ω 的下降很缓慢; 随着温度升高所引起的 ω 的下降, 不仅 ΔU 下降, 而且 $T\Delta S$ 也增大, 故 ω 的下降逐渐加快。这种现象叫作合作化现象, 铁磁 \longleftrightarrow 顺磁转变, 也有类似的情况。

有序度的测定可以检验这个理论, 也可用导出的热力学函数与实验值来比较。

(1) 组态熵——第三章中(3-2-8)式指出, 完全无序时的组态熵为 $5.78\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, 而完全有序时的组态熵为 0, 故熵变为 $5.78\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。从测定的比热数据, 导出长程有序度完全消失所引起的熵变为 $4.22\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})^{[8]}$ 。这种差异的主要原因是由于

理论值假定长程有序度完全消失时,合金处于完全无序状态,实际上,温度高于 T_c 时仍有短程序存在,故实测值应低于理论值。此外,忽略振动熵的改变,也会引起差异。

(2) 组态能——(4-3-49)式指出交换一对原子(α 中 A 与 β 中 B)所引起的内能变化,这种无序化所引起的长程有序度变化为:

$$\Delta\omega = \Delta\left(\frac{R-W}{N}\right) = \frac{-4}{N} \quad (4-3-60)$$

故内能随 ω 变化的速度为:

$$\frac{\Delta U}{\Delta\omega} = \frac{dU}{d\omega} = (-2ZV\omega)\left(-\frac{N}{4}\right) = 4NV\omega \quad (4-3-61)$$

对于 CuZn 合金, $Z=8$ 。当 ω 从 1 变为 0 时的内能总变化为:

$$(\Delta U)_{\text{总}} = \int_1^0 4NV\omega d\omega = -2NV \quad (4-3-62)$$

将(4-3-59)式中 V 值代入上式:

$$(\Delta U)_{\text{总}} = (-2N)\left(\frac{-kT_c}{4}\right) = \frac{1}{2}RT_c \quad (4-3-63)$$

上式假定 N 等于阿伏伽德罗常数,即考虑 1mol 体系。从 Cu-Zn 相图得到 $T_c=743\text{K}$,代入上式,得到内能变化的理论值为 $3093\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。从比热容随温度的变化实验数据得到内能变化的实验值为 $2633\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})^{[8]}$ 。差异的原因与组态熵差异的原因一样。

(3) 比热容——无序化过程所测定的比热容,除振动比热容外,还包括组态能改变引起的附加比热容,CuZn 合金的这种附加比热容随温度的变化如图 4-24 曲线 1 所示。这种附加比热容可以计算。引用(4-3-61)式至(4-3-63)式得到:

$$\begin{aligned} c_v &= \frac{dU}{dT} = \left(\frac{dU}{d\omega}\right)\left(\frac{d\omega}{dT}\right) = 4NV\omega\left(\frac{d\omega}{dT}\right) \\ &= -Nk\omega \frac{d\omega}{d\left(\frac{T}{T_c}\right)} \end{aligned} \quad (4-3-64)$$

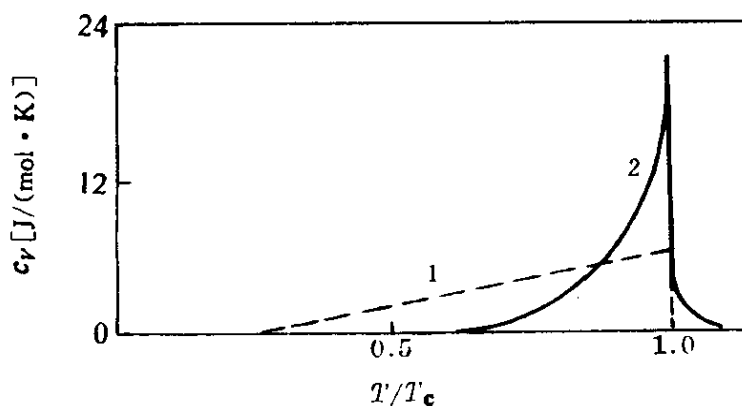


图 4-24 CuZn 合金附加比热容随温度的变化^[8]

1—理论曲线(BW 近似); 2—实验曲线

从图 4-23 中每一个 T/T_c 值, 读出对应的 ω 及 $d\omega/d(T/T_c)$, 代入上式, 便得到 c_v 的理论值(图 4-24 曲线 1)。对比图 4-24 中两根曲线可以看出: 在一般形式上是相似的, 即上升到一峰值后急剧下降; 但绝对值的差异却较大, 并且实验曲线在高于 T_c 后并未下降为零, 这进一步证实了高于 T_c 仍有短程序存在。绝对值相差较大的原因可以从两方面考虑:

(1) c_v 正比于 $d\omega/d(T/T_c)$, 因此图 4-23 中 $\omega - T/T_c$ 曲线的形式对 c_v 的影响很大。

(2) 理论值是指平衡态, 而在低温时测定比热容, 难于达到平衡, 因此, 图 4-24 中实验曲线在低温时低于理论曲线可能就是由于这个原因。

(三) 铁磁-顺磁转变

从表 4-7 可以看出, 有序 \longleftrightarrow 无序及铁磁 \longleftrightarrow 顺磁这两种转变, 是极为相似的合作化现象, 所不同的只是前者考虑原子占据阵点的问题, 而后者考虑近邻原子中电子自旋方向的问题。

若合金在升降温过程中同时有这两种现象, 它们之间将交互影响。无序固溶体冷却时, 若混合能参量 $V < 0$, 则发生有序化, 使异类原子为最近邻; 与此同时, 最近邻原子间的电子自旋交换能也会起作用。在 AB 二元合金中, 需要三种交换能, J_{AA} 、 J_{BB} 及 J_{AB} 分

表 4-7 (无序→有序)及(顺磁→铁磁)比较

转 变		纯金属(顺磁→铁磁)	固溶体(无序→有序)
排列方式	“对”的	电子自旋平行	异类原子为最近邻
	“错”的	电子自旋反平行	同类原子为最近邻
	对的概率	p	p
	有序度	$M(T)/M(0)=2p-1$	$\omega=2p-1$
过程推动力		$J>0$	$V<0$
临界温度		$\theta_c=\frac{2J}{k}$	$T_c=\frac{ZV}{2k}$
温度影响		$\frac{M(T)}{M(0)}=\text{th}\left(\frac{ZJ}{kT}\frac{M(T)}{M(0)}\right)$	$\omega=\text{th}\left(\frac{-ZV}{2kT}\omega\right)$

注：AB 型合金：

$$V=U_{AB}-\frac{1}{2}(U_{AA}+U_{BB}); \quad J=2J_{AB}-(J_{AA}+J_{BB}).$$

别表示 AA、BB 及 AB 原子对间电子自旋的交换能,若:

$$J=2J_{AB}-J_{AA}-J_{BB}>0$$

则有序化及铁磁化将相互帮助;反之,若 $J<0$, 则这两种现象相互阻碍。实验结果指出,有序化使 Pt_3Co 、 Fe_3Al 及 CoPt 等合金的居里点降低;而使 Ni_3Fe 及 Ni_3Mn 等合金的居里点升高。文献 [9] 总结了这方面实验结果,并介绍了处理这两种合作化现象的方法。

有序化可使能带分裂,并改变 d 层孔洞,从而改变合金的饱和磁矩。例如,已测定 Ni_3Mn 合金的性能如下:

(1) 无序时为顺磁性,有序时为铁磁性,其饱和磁矩大于纯镍,因此有序化增加 d 层孔洞。

(2) 无序态及有序态电子比热容系数 γ 分别为 $9.36 \times 10^{-3} \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}^2)$ 及 $4.89 \times 10^{-3} \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K}^2)$, 由于 γ 正比于能态密度 $N(\epsilon)$ (见 3-3.4.3), 故无序态在费米面的 $N(\epsilon)$ 较大。

(3) 无序态及有序态的霍尔系数分别为正值及负值,故前者

主要是孔洞导电,而后者主要是电子导电。

依据上面三点实验事实,可以推论 Ni_3Mn 合金无序态及有序

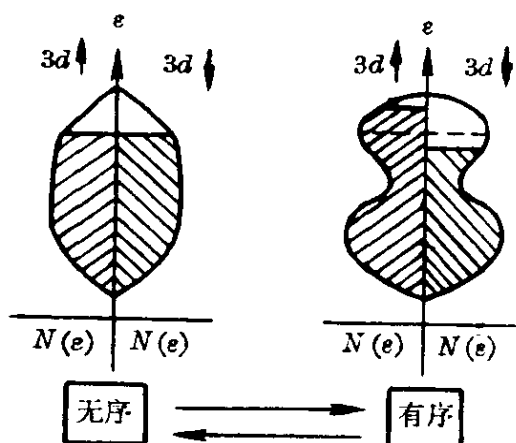


图 4-25 有序化对 Ni_3Mn 合金电子结构及磁性的影响^[10]

态的电子结构如图 4-25 所示。

(四)短程有序

在多数合金中,短程有序较为常见,因为它对合金的成分没有限制,也不需要区别晶格中 α 及 β 位置。一般定义短程有序度 σ 为:

$$\sigma \equiv \frac{N_{AB} - (N_{AB})_{\text{完全无序}}}{(N_{AB})_{\text{max}} - (N_{AB})_{\text{完全无序}}} \quad (4-3-65)$$

式中, N_{AB} 是合金中实际存在的 AB 对数; $(N_{AB})_{\text{完全无序}}$ 为完全无序时 AB 对数; $(N_{AB})_{\text{max}}$ 为完全有序时的 AB 对数; σ 在 0 到 1 之间变化。

考虑 1mol 原子的 AB 型合金, (4-3-15) 式指出:

$$(N_{AB})_{\text{完全无序}} = x_A x_B Z N_A = 2 N_A \quad (4-3-66)$$

上式适用于体心立方的 AB 型合金, $x_A = x_B = 1/2$, $Z = 8$ 。

完全有序时:

$$(N_{AB})_{\text{max}} = \frac{Z N_A}{2} = 4 N_A \quad (4-3-67)$$

合并上面三式:

$$\sigma = \frac{N_{AB}/N_A - 2}{2} \quad (4-3-68)$$

故:

$$N_{AB} = 2 N_A (\sigma + 1) \quad (4-3-69)$$

原子对(也就是结合键)总数为 $Z N_A / 2$, 故异类原子对的分数为:

$$f_{AB} = \frac{N_{AB}}{\frac{1}{2} Z N_A} = \frac{1}{2} (\sigma + 1) \quad (4-3-70)$$

而同类原子对的分数为：

$$1 - f_{AB} = \frac{1}{2}(1 - \sigma) \quad (4-3-71)$$

有序化的条件是：

$$V = U_{AB} - \frac{1}{2}(U_{AA} + U_{BB}) < 0 \quad (4-3-72)$$

如图 4-26 所示的情况,按照玻尔兹曼统计(见 3-3.1),则占据高能态概率与占据低能态概率之比为：

$$\frac{p_{\text{高能态}}}{p_{\text{低能态}}} = \exp\left(-\frac{\Delta U}{RT}\right) = \exp\left(\frac{V}{RT}\right) \quad (4-3-73)$$

将(4-3-70)式及(4-3-71)式分别代入上式等号左边的分母及分子,得到：

$$\frac{1 - \sigma}{1 + \sigma} = \exp\left(\frac{V}{RT}\right) \quad (4-3-74)$$

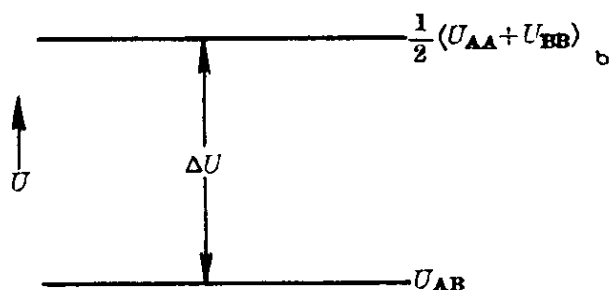


图 4-26 同类原子对及异类原子时的能量差

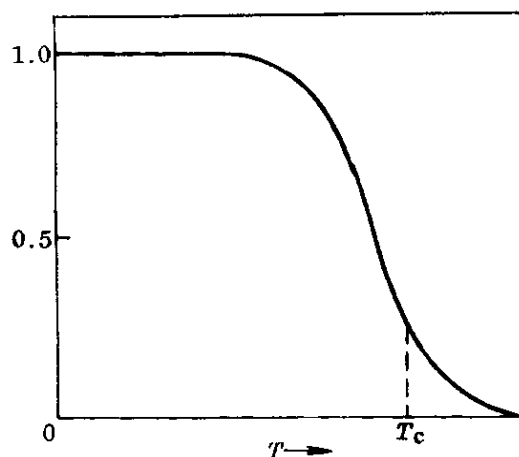


图 4-27 AB 型合金短程序度 σ 与温度 T 的关系

这便是 σ 与 T 的关系。图 4-27 示出 $V < 0$ 的情况,这时 $\sigma > 0$,存在短程序;若 $V > 0$,则 $\sigma < 0$,同类原子易于聚集。图 4-27 示出,在长程序 T_c 以上, σ 仍大于 0,表明短程序仍存在。

应该指出,只要 $V < 0$,就会有短程序,它不受有无长程序的限制,也没有合金成分的限制。这时,引入短程序参量 α_1 ：

$$\alpha_1 \equiv 1 - \frac{p_1}{x_A} \quad (4-3-75)$$

式中, p_1 是 B 原子的最近邻为 A 原子的概率。若为完全无序, 则这种概率为 A 原子的原子分数 x_A , 因而 $\alpha_1 = 0$; 若有短程序, 则 $p_1 > x_A$, $\alpha_1 < 0$; 若同类原子易于聚集, 则 $p_1 < x_A$, $\alpha_1 > 0$ 。重新排列 (4-3-75) 式得到:

$$p_1 = x_A(1 - \alpha_1) \quad (4-3-76)$$

配位数为 Z , 则每一个 B 原子周围有 $p_1 Z$ 个 A 原子, 每摩尔原子固溶体共有 $N_A x_B$ 个 B 原子, 故 AB 原子对总数为:

$$N_{AB} = Z N_A x_A x_B (1 - \alpha_1) \quad (4-3-77)$$

因而从 α_1 可计算 N_{AB} , 然后代入 (4-3-41) 式便可求 Ω 。

(1) Al-Zn 系:

图 4-28 示出 X 射线的测定结果^[11]: $\alpha_1 > 0$, 同类原子聚集; Zn 量愈高, 则 α_1 愈大。利用 (4-3-76) 式、(4-3-77) 式、(4-3-41) 式及 (4-3-42) 式, 依次从 α_1 求得 p_1 、 N_{AB} 、 Ω 及 ΔH_m 。图 4-29 示出这种计算结果与电化学测量结果^[11]的比较, 符合是较好的; 并且指出 $\alpha_1 > 0$ 使混合热 ΔH_m 为正值, 同类原子易于聚

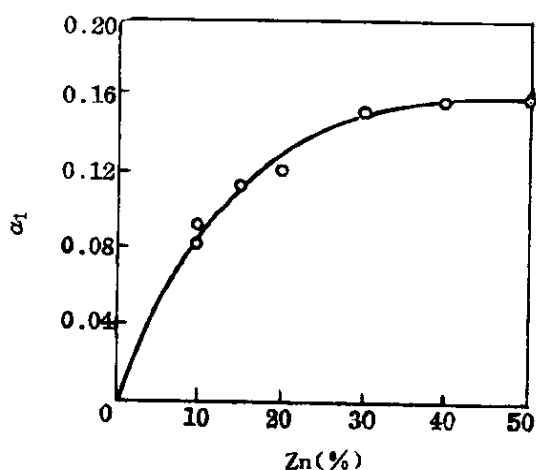


图 4-28 400°C 时 Al-Zn 合金短程序参量 α_1 随 Zn 量的变化^[11]

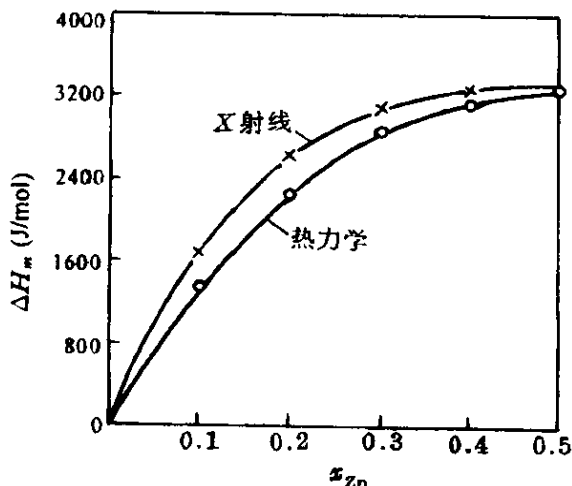


图 4-29 Al-Zn 合金的混合热——两种实验方法的比较^[11]

集。因此,准化学处理 Al-Zn 系相当成功。

(2) Au-Ni 系:

图 4-30 示出 Au-Ni 二元相图, 低于 870℃ 有两相区($\alpha_1 + \alpha_2$), 因而同类原子易于聚集, α_1 应大于零。但是, X 射线测定结果(图 4-31)表明 α_1 却是较小的负值(-0.02 到 -0.04), 即异类原子易于为最近邻, 形成短程序。

图 4-32 示出 ΔH_m 及 ΔG_m 的实验结果, ΔH_m 确是大的正值, 符合相图结果, 而与 X 射线结果矛盾。

为什么准化学理论对 Al-Zn 系适用而对 Au-Ni

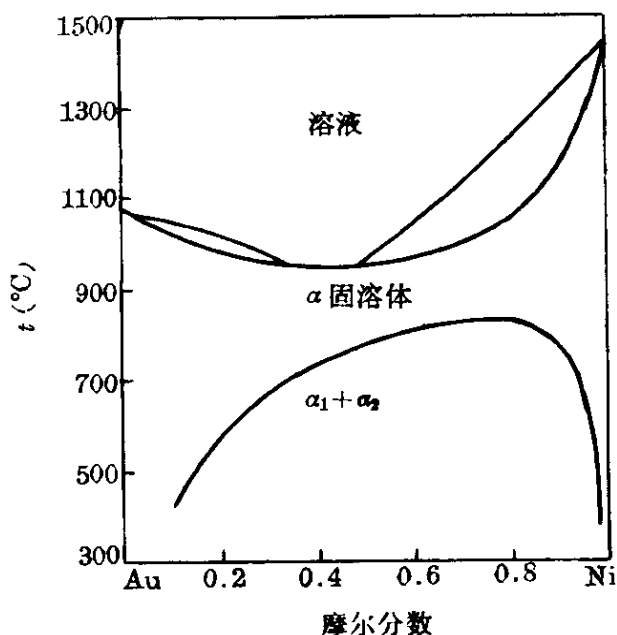


图 4-30 Au-Ni 相图

系不适用呢? 这主要是准化学理论只考虑原子对间的化学交互作用, 没有考虑由于原子大小不同所引起的应变能。

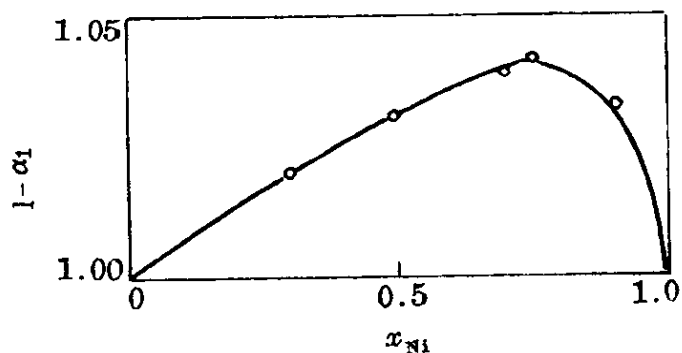


图 4-31 900℃ 时 Au-Ni 合金短程序参量^[1]

而 Al、Zn、Au 及 Ni 的原子直径分别为 $2.83 \times 10^{-10} \text{m}$ 、 $2.74 \times 10^{-10} \text{m}$ 、 $2.88 \times 10^{-10} \text{m}$ 及 $2.48 \times 10^{-10} \text{m}$, Al-Zn 系中原子直径相差仅 3.2%, Au-Ni 系中原子直径相差达 13.9%, 应变能总是正值。因此, Au-Ni 系中 ΔH_m 全是应变能的贡献, 也可能还抵消了 α_1 为负值的贡献; Al-Zn 系则不然, 应变能贡献小、 ΔH_m 几乎全是化学项引起的, 因而准化学处理很成功。

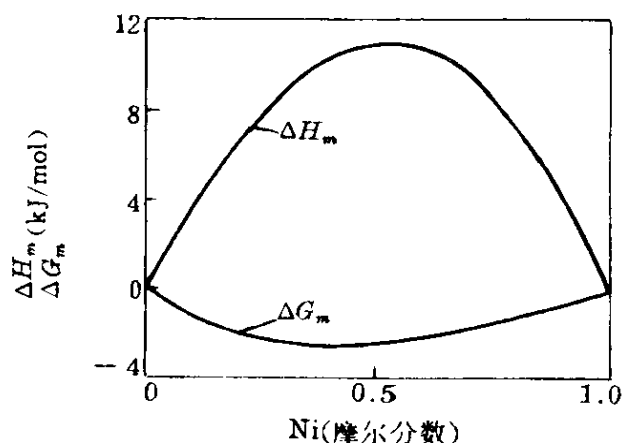


图 4-32 Au - Ni 合金的 ΔH_m 及 ΔG_m

在下一节,我们将讨论表征原子大小的原子尺寸因素,以及应变能的计算问题。

4-3.2 原子尺寸因素及应变能

原子以什么状态、形状和大小存在于金属及合金中? 在 4-2.2.3 讨论金属键晶体时,我们分析了这类晶体的物理图象。金属原子形成金属键晶体时,外层的价电子脱离原来的原子,失去价电子的原子形成离子。离子占据晶体的阵点,并不停地振动;而脱离原子的价电子则为整个晶体所公有,在离子之间运动,形成电子云。原子的第二、第三、……离化能都很高(表 4-6),一般都不会将许多价电子供给整个晶体而形成高价离子;而在整个晶体中运动的价电子所形成的电子云,从时间的统计平均来看,也有部分共价键的特性,结合键力平均分布在近邻原子之间,特别是集中在对应于配位数的最近邻原子之间。基于这些考虑,可以从硬球的堆积来分析金属及合金的晶体结构;这种分析用硬球来表示原子,并不意味着晶体是用原子球堆起来的。这种处理方法,承认了离子间通过电子云的作用力是近程性的,近似地将离子及其周围的电子云作为一个整体即原子球来分析晶体结构。上一节的准化学处理正是建立在这种物理图象的基础上的。

原子硬球的假定毕竟是一种粗略的近似,更为接近真实的图象是硬球之外有一层弹性壳。这层弹性壳是惰性气体电子壳层以外的价电子组成的,它是较易变化的;而硬球便是惰性气体电子壳,它是较难变化的;这种变化的难易正是由外层电子结构的变化来决定。无论如何,晶体中含有离子和电子,它们必须占据一定大小的空间,并在这种空间内运动。所谓原子尺寸因素便是描述这些空间的参量。在下面,先讨论表征原子大小的尺寸因素,其次讨论可变性的一些规律,最后介绍应变能的计算方法。

4-3.2.1 原子尺寸因素

表示原子中离子和电子空间特性的参量叫作原子尺寸因素,因为由原子参加的问题很多,所以便有各式各样的原子尺寸因素。

最常用的原子尺寸因素便是原子直径。应用这个概念便承认原子是硬球的概念;从X射线测定的晶体点阵常数,根据简单的几何关系,认为原子球相切便可计算出原子直径。我们也可从另一个角度去理解原子直径:从晶体点阵常数可以求出最近邻原子之间的距离(见表2-1),这个距离叫作原子直径。若用 D_A 及 D_B 分别表示A原子及B原子的原子直径, D_{AA} 及 D_{BB} 分别表示纯A晶体及纯B晶体中最近邻原子之间的距离,则:

$$D_A = D_{AA} \quad (4-3-78)$$

$$D_B = D_{BB} \quad (4-3-79)$$

这样去理解,便可避免承认原子是硬球的近似假定,而不过形象地用“直径”来表示距离。对于简单密堆的金属键晶体,例如面心立方、体心立方、密排六方,这个概念的应用并不会发生困难。但是,对于非密排的晶体(例如 c/a 值不等于 $\sqrt{8/3}$ 的六方晶体)和复杂的晶体(例如表4-2所示的 β -Mn),由于有一种以上的原子间距,因而便会有一种以上的原子直径。这种异常现象,使我们能进一步分析原子间结合和原子排列问题。

虽然在金属晶体中,离子之间没有明显的界限,但是在一定的

体积之外,遇到属于这个离子的电子的概率很小,我们将相应于这个体积的半径叫作离子半径。确定这个尺度的最直接方法是应用X射线关于电子密度的测定结果,但是到目前为止,这方面数据还很少,主要是应用离子晶体分析的结果。

摩尔体积 V_A 一般是指每摩尔原子晶体所占的体积。它包括原子球的体积 $\left(\frac{4\pi}{3}R^3\right)$ 及这些球排列成晶体时的球间空隙体积 V_v 。因此,用阿伏伽德罗常数 N_A 除 V_A 获得的每个原子平均体积 v_A 与 V_A 的关系如下:

$$v_A = \frac{V_A}{N_A} = \frac{4\pi}{3}R^3 + \frac{V_v}{N_A} \quad (4-3-80)$$

有两方面实验工作可以测定摩尔体积 V_A :

(1) 密度——依据精确的密度 $\rho(\text{g/cm}^3)$ 数据,可以计算 V_A 及 v_A :

$$v_A = \frac{V_A}{N_A} = \frac{W}{\rho N_A} \quad (4-3-81)$$

式中, W 为元素的摩尔质量。

(2) 点阵常数——依据精确的点阵常数数据的也可以计算 V_A 及 v_A 。例如对于面心立方晶体,单位晶胞含有四个原子,所以:

$$v_A = \frac{a^3}{4} \quad (4-3-82)$$

采用摩尔体积这个尺寸参量有如下两个优点:

(1) 测定和计算方法简便而直接。密度测定是容易进行的,而点阵常数法只要测定晶胞的原子数和点阵常数,对于复杂的晶体结构尤为方便。例如X射线测定了 $\beta\text{-Mn}$ 是复杂立方晶体结构,点阵常数为 $6.289 \times 10^{-10}\text{m}$,晶胞含有20个原子,因此, $\beta\text{-Mn}$ 的原子体积为:

$$v_A = \frac{(6.289 \times 10^{-10})^3}{20} = 1.24 \times 10^{-29} (\text{m}^3)$$

(2) 计算 v_A 时,并不需要知道原子间距,从而可避免原子球

相切的假定。理论和实验都证明了原子在结合键特性不改变的情况下,都有保持自己体积的倾向。这一点将在 4-3.2.2 再作进一步说明。

基于上述的两方面考虑,原子体积只是表示每个原子的平均体积,对原子的形状和特性没有作任何值得商榷的假定,因而与原子直径 D_A 比较,它是更基本的参量。表 4-8 列出金属元素的原子体积,供查阅参考。

表 4-8 金属元素在 300K 时的原子体积^[5]

(单位: 10^{-30}m^3)

Li 21.2	Be 8.11														
Na 39.5	Mg 23.2											Al 16.6	Si 15.5		
K 76.1	Ca 43.5	Sc 25.0	Ti 17.8	V 13.9	Cr 12.0	Mn 12.2	Fe 11.8	Co 11.1	Ni 10.9	Cu 11.8	Zn 15.2	Ga 19.6	Ge 18.0		
Rb 92.6	Sr 56.3	Y 33.3	Zr 23.3	Nb 18.0	Mo 15.6	Te 14.3	Ru 13.6	Rh 13.8	Pd 14.7	Ag 17.1	Cd 21.6	In 26.2	Sn 27.6		
Cs 116.0	Ba 63.4	▲ ▲	Hf 22.4	Ta 18.1	W 15.9	Re 14.7	Os 14.0	Ir 14.2	Pt 15.1	Au 17.1	Hg 18.1	Tl 28.8	Pb 30.3		
▲	La 27.3	Ce 34.4	Pr 34.5	Nd 34.2	Pm —	Sm 33.1	Eu 48.0	Gd 33.0	Tb 32.0	Dy 31.6	Ho 31.1	Er 30.7	Tm 30.2	Yb 41.2	Lu 29.5

注: 1. Hg 为 234K 数据。

2. Si 及 Ge 已由金刚石结构换算为金属结构, 体积分别减少 22.7% 及 20.7%。

3. 精度 $\pm 1\%$ 。

4-3.2.2 可变性

原子所包含的各种粒子必须在一定的空间内运动, 并占据一定的体积, 这种体积只能在一定的范围内变动, 因此, 纯元素的自由原子的电子结构, 或纯元素在固态时的电子结构, 便是原子直径、原子体积等原子尺寸因素变化的内因。由于元素的电子层结构

表 4-9 元素的晶体结构、电负性(x)配位数为 12 的原子直径 D^* 及升华热 ΔH_s

族 周期	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA		IB	IIB	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIIIJ			
1	H? 2.1 —	晶体结构: ① 体心立方 ② 密排六方 ③ 面心立方 ④ 金刚石 ⑤ 三键结构 ⑥ 双键结构 ⑦ 单键结构 ⑧ 复杂结构 ⑨ 简单立方 * 畸变 ** 复杂立方 ? 未知															He? — —			
2	Li① 1.0 161 3.13	Be② 1.5 75.2 2.25	B⑧ 2.0 567 1.90	晶体结构 电负性 升华热 (10 ³ J/mol) 原子直径 (10 ⁻¹⁰ m)		Ce② 1.1 407 3.66	Pr② → 336 3.64	Nd② → 323 3.64	Pm? → — —	Sm②* → 210 —	Eu① → 176 4.04	Gd② → 353 3.58	C④ 2.5 718 1.72	N 3.0 479 1.60	O 3.5 254 —	F⑦ 4.0 82.7 —	Ne③ — 2.1 3.20			
3	Na① 0.9 109 3.83	Mg② 1.2 150 3.20	Al③ 1.5 326 2.83			Tb② → 336 3.54	Dy② → 260 3.54	Ho② → 294 3.52	Er② → 277 3.50	Tm② → 244 3.48	Yb③ → 168 3.86	Lu② 1.2 399 3.48	Si④ 1.8 454 2.68	P⑤ 2.1 335 2.6	S⑥ 2.5 227 —	Cl⑦ 3.0 135 —	Ar③ — 7.73 3.82			
4	K① 0.8 90.3 4.76	Ca③ 1.0 177 3.93	Sc③ 1.3 370 3.20	Ti② 1.5 475 2.93	V① 1.6 517 2.72	Cr① 1.6 399 2.55	Mn** 1.5 280 2.62	Fe① 1.8 418 2.54	Co② 1.8 428 2.52	Ni③ 1.8 433 2.48	Cu③ 1.9 341 2.55	Zn② 1.6 131 2.75	Ga⑧ 1.6 290 2.8	Ge④ 1.8 378 2.78	As⑤ 2.0 290 2.96	Se⑥ 2.4 207 3.2	Br⑦ 2.8 118 —	Kr③ — 10.7 3.95		
5	Rb① 0.8 81.9 5.02	Sr③ 1.0 164 4.30	Y② 1.2 412 3.63	Zr② 1.4 613 3.20	Nb① 1.6 727 2.94	Mo① 1.8 164 2.80	Tc② 1.9 — 2.72	Ru② 2.2 651 2.68	Rh③ 2.2 559 2.68	Pd③ 2.2 382 2.74	Ag③ 1.9 287 2.88	Cd② 1.7 108 3.04	In③* 1.7 224 3.15	Sn④ 1.8 302 3.16	Sb⑤ 1.9 260 3.22	Te⑥ 2.1 193 3.4	I⑦ 2.5 107 —	Xe③ — 15.0 4.40		
6	Cs① 0.7 78.5 5.40	Ba① 0.9 179 4.48	La② 1.1 428 3.74	Hf② 1.3 672 3.17	Ta① 1.5 785 2.92	W① 1.7 840 2.82	Re② 1.9 785 2.74	Os② 2.2 785 2.68	Ir③ 2.2 651 2.70	Pt③ 2.2 567 2.75	Au③ 2.4 367 2.88	Hg⑨* 1.9 64.3 3.10	Tl② 1.8 181 3.42	Pb③ 1.8 197 3.50	Bi⑤ 1.9 208 3.64	Po⑨ 2.0 145 3.6	At? 2.2 — —	Rn? — — —		
																	I	II	III	IV

与原子序有周期关系,因而原子体积与原子序之间也有周期关系,表4-8及表4-9分别示出原子体积及原子直径的周期关系。

原子直径、原子体积等原子尺寸因素变化的外因可以概括为相邻原子的种类(纯金属或合金)、数目(配位数)、键型、系统的外界条件(温度、压力、磁场等)四类。

虽然元素的尺寸因素有可变性,但是变化是有一定范围的。在我们所研究的问题范畴内,由于元素的内层电子(即惰性气体电子壳内的电子)不参加变化,仍然可以将原子看作是一个有薄而可变壳层的刚球。因此,用固态原子的电子结构以及纯元素的原子直径作为原子尺寸因素的变化依据,作为讨论问题的近似参量;进一步分析问题时,应该考虑近邻原子的种类、数目、键型以及系统外界条件的影响,对于具体问题进行分析。

最常用的原子尺寸因素参量是配位数相同的原子直径及单价原子半径。分析力学问题时,常常将原子作为刚球来处理,这种球的直径是配位数相同的原子直径,有时连配位数校正也可忽略;分析化学问题时,则常常选用单价原子半径。由于原子参加的问题性质不一样,因而就需要用不同的参量来分析问题,这是可以理解的。

4-3.2.3 应变能

准化学处理不考虑原子大小不同所引起的效应。当混合热出现大的正值时,一般认为是原子尺寸差异导致的弹性应变能(有时叫畸变能)引起的。所有的计算模型都认为:半径为 r_A 的溶剂原子首先空出来,留下一个孔洞;将半径为 r_B 的溶质原子放进这个孔洞,以保持连续性界面而焊接;由于 $r_B \neq r_A$,因而整个合金处于受力状态。这个过程引起合金的能量变化,在恒温恒容条件下是 ΔF ,只有在绝热恒容条件下才是 ΔU 。

这种应变能是长程性质,分布在整个晶体。计算时,需要应用弹性力学知识,这将在5-6.1再讨论。所有计算结果都表明,应变

能 W 都正比于溶剂的弹性模量 G 及尺寸因素 δ 的平方:

$$W \propto G\delta^2 \quad (4-3-83)$$

式中:

$$\delta = \frac{R_{\text{溶质}} - R_{\text{溶剂}}}{R_{\text{溶剂}}}$$

4-3.3 电子浓度因素及费米能

应用元胞法计算的碱金属的结合能和点阵常数,与实验结果符合较好(表 4-1)。对于铜的计算^[12],由于公有化电子的运动空间较小,必须考虑最近邻铜离子壳间的排斥作用;正是由于体心立方结构的这项排斥能较面心立方为高,所以纯铜是面心立方结构。计算内能时,考虑了三项能量:

$$U = \epsilon_0 + \epsilon_F + \epsilon_R \quad (4-3-84)$$

式中, ϵ_0 为电子态的最低能量; ϵ_F 为费米能; ϵ_R 为排斥能。两种晶体结构的能量差为:

$$\begin{cases} \epsilon_0^B - \epsilon_0^F \approx -10^{-3} \\ \epsilon_F^B - \epsilon_F^F \approx -10^{-3} \\ \epsilon_R^B - \epsilon_R^F \approx 10^{-1} \end{cases} \quad (4-3-85)$$

式中,能量项右上角的 B 及 F 分别表示体心立方及面心立方结构。

对于合金的结构和性能,人们有时只考虑费米能一项来定性或半定量地说明问题。下面示例地举出三个问题,并证明费米能就是电子的化学位。

4-3.3.1 电子浓度因素

休谟-罗瑟里(Hume - Rothery)经验规律指出:当原子尺寸因素有利时,B族元素在铜或银中的最大固溶度相当于 1.40 的电子浓度。

随后不久,琼斯(Jones)(1934 年)及科诺别耶夫斯基(Конобеевский)(1936 年)分别指出,这与费米球面和布里渊区的

{111}面相切有关。在3-3.4.2,我们引入了费米能的概念;所谓费米球,是指对应于费米能的以动量为半径的动量空间球。有时,我们用“ k 空间”来代替“动量空间”,从而确定布里渊区。由于电子具有粒子性及波动性,若 m 是电子质量, v 是电子速度, $p(=mv)$ 是电子动量, λ 是电子波长, $1/\lambda$ 叫作波数,则德布洛依(de Broglie)关系式为:

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{mv}{h} = \frac{p}{h} \quad (4-3-86)$$

或:

$$p\lambda = h \quad (4-3-87)$$

在理论物理中,惯于将波数乘上 2π ,定义 k 为:

$$k \equiv \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{h} p = \frac{2\pi mv}{h} \quad (4-3-88)$$

因此,“ k 空间”与“动量空间”成正比,只差一个比例系数 $2\pi/h$ 。

自由电子的动能正比于 k^2 :

$$\epsilon = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{h^2}{8\pi^2m}k^2 \quad (4-3-89)$$

ϵ 与 k 的关系如图4-33a所示。由于电子的波动性,当它的波长满足布拉格(Bragg)关系式:

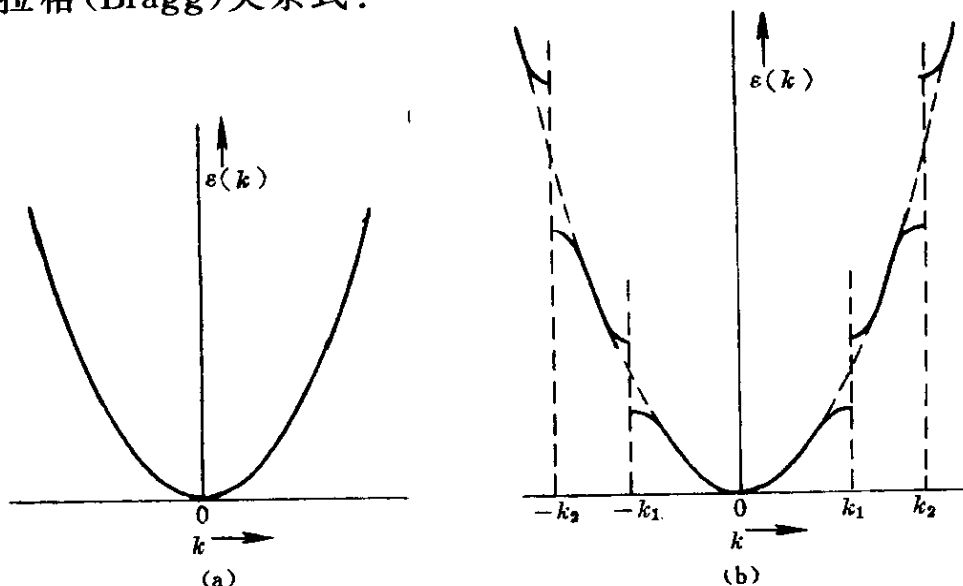


图 4-33 $\epsilon-k$ 关系图

(a) 自由电子; (b) 周期势场微扰

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4-3-90)$$

时,电子在晶格中不能自由运动,则在对应的 k 值,出现能量的跳跃,图 4-33b 所示的跳跃能量间隔,叫作“禁带”。第一禁带下,构成一维的第一布里渊区。

在三维情况下,第一布里渊是一个体积,它的形状取决于晶体结构,其界面由低指数的衍射面组成。例如,体心立方结构的第一布里渊区是由 12 个 $\{011\}$ 面组成;面心立方结构则为 14 面体,由 8 个 $\{111\}$ 及 6 个 $\{200\}$ 面组成。费米球则是对应于费米能的以 k 为半径的 k 空间球。

3-3.4.2 已证明,自由电子的能态密度 $N(\epsilon)$ 正比于 $\sqrt{\epsilon}$ [(3-3-141)式],由于晶体中微扰势场的影响,当电子较多,即 ϵ 较高时,将会偏离抛物线,如图 4-33b 所示。琼斯(Jones)及科诺别耶夫斯基(Конобеевский)认为,若两种晶体结构的能量相等或相差很小的话,则具有较小的费米能(内能中的动能)的结构将较稳定。若电子数目一定,则需要一定的能级数目,即图 4-34 中 $\int N(\epsilon)d\epsilon$ 的面积一定;为了满足这个条件,由于图中 $A_2 = A_1 + A_3$, $\epsilon_{II} < \epsilon_I$, 故从点 A 到点 B 这段电子浓度范围,结构 I

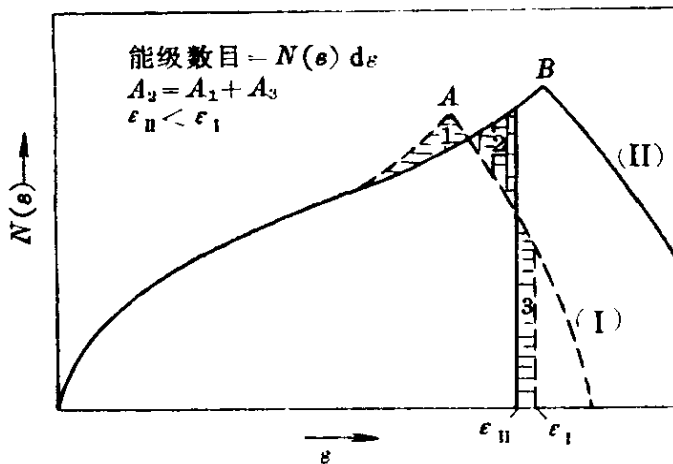


图 4-34 能态密度示意图

将转变为较稳定的结构 II。图中 A 点及 B 点对应于费米球与这两种结构的布里渊区相切。现在以黄铜型合金为例,计算 A 点及 B 点所对应的电子浓度。这时,结构 I 是面心立方的 α 黄铜。

设晶体的体积为 V , 含有 N 个原子,平均每个原子的价电子数 Z ,即 $e/a = Z$,若最大动

量为 p , 则从测不准原理得到单位体积内的能级总数为:

$$\frac{1}{h^3} \left(\frac{4}{3} \pi p^3 \right) = \frac{ZN}{2V} \quad (4-3-91)$$

式中右边分母的 2, 是来源于泡利不相容原理, 每个能级容纳两个自旋方向相反的电子。将 (4-3-89) 式的德布洛依关系代入:

$$\lambda = \left(\frac{8\pi V}{3ZN} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4-3-92)$$

在布里渊区界面的电子波必须满足 (4-3-90) 的布拉格关系式, 考虑 {111} 界面, 则 $d_{\{111\}} = a/\sqrt{3}$, 而 $n=1$ 相切时, $\theta=90^\circ$, 故代入 (4-3-90) 式得到:

$$\lambda = \frac{2a}{\sqrt{3}} \quad (4-3-93)$$

面心立方晶体的单位晶体体积为 a^3 , 含有 4 个原子, 故:

$$\frac{N}{V} = \frac{4}{a^3} \quad (4-3-94)$$

或:

$$a = \left(\frac{4V}{N} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4-3-95)$$

将上式代入 (4-3-93) 式:

$$\lambda = \frac{2}{\sqrt{3}} \left(\frac{4V}{N} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4-3-96)$$

对比上式及 (4-3-92) 式:

$$Z = \frac{\sqrt{3}\pi}{4} = 1.36 \quad (4-3-97)$$

用同样的方法, 可求出体心立方晶体的费米球与布里渊区相切的电子浓度 Z 。这时, $d_{\{110\}} = a/\sqrt{2}$, 单位晶体 a^3 内含 2 个原子, 故 λ 的表达式为:

$$\frac{2}{\sqrt{2}} \left(\frac{2V}{N} \right)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{8\pi V}{3ZN} \right)^{\frac{1}{3}}$$

化简：

$$Z = \frac{\sqrt{2}\pi}{3} = 1.48 \quad (4-3-98)$$

上面计算的 Z 值 1.48 及 1.36, 分别对应于图 4-34 中曲线上 B 点及 A 点, 这就说明了 B 点及 A 点 (e/a) 等于 1.40 的经验规律。

随后, 仲斯于 1937 年定量地计算得到 $N(\epsilon)$ 曲线, 形状如图 4-34 所示; 当 $e/a=0.95$ 时, 两种晶体结构的 $N(\epsilon)$ 曲线重合, 超过这个电子浓度后, 面心立方的 $N(\epsilon)$ 曲线迅速上升至峰值 A 。依据:

$$U_e = \int_0^{\epsilon_F} \epsilon N(\epsilon) d\epsilon \quad (4-3-99)$$

求出电子总的动能 U_e (图 4-34) 以及和它对应的 e/a 的关系:

$$e/a = \int_0^{\epsilon_F} N(\epsilon) d\epsilon \quad (4-3-100)$$

由于 e/a 正比于合金的成分 x , 因而我们得到 U_e^α 及 U_e^β 随 x 变化的曲线。在绝热恒容条件下, 采用内能作平衡的判据; 利用公切线作图法:

$$\frac{dU_e^\alpha}{dx_\alpha} = \frac{dU_e^\beta}{dx_\beta} \quad \text{或} \quad \frac{dU_e^\alpha}{d(e/a)_\alpha} = \frac{dU_e^\beta}{d(e/a)_\beta} \quad (4-3-101)$$

求出公切点为 $(e/a)_\alpha = 1.409$ 及 $(e/a)_\beta = 1.447$ 。即 β 相在 α 相的最大固溶度为 1.409 的 e/a , 面 α 相在 β 相的最大溶度为 1.447 e/a ; 当 e/a 在 1.409~1.447 之间, 则为 $\alpha+\beta$ 的复相区。

最后应该指出, 不管是仲斯 1937 年的计算, 还是随后关于铜族金属费米面形状的测定结果 (图 4-35) 都指出, 纯金属 ($e/a=1$) 的费米面已不是球形; 而后者还指出, 纯金属的费米球已与布里渊区 $\{111\}$ 有少量接触, 因而早期关于最大固溶度的 e/a 与 $N(\epsilon)$ 曲线峰值大致符合的看法必须修改。

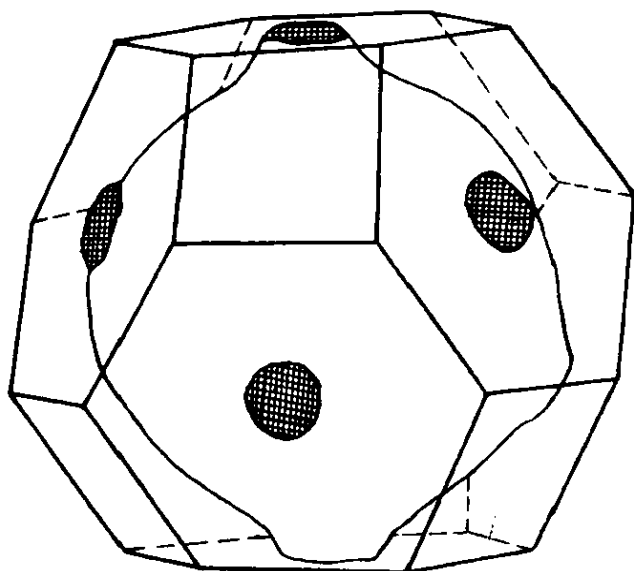


图 4-35 铜族金属的费米面形状

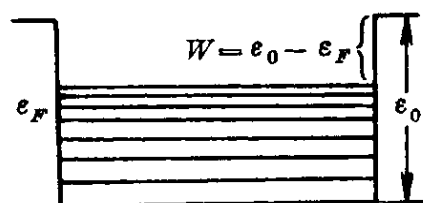


图 4-36 电子逸出功

4-3.3.2 电子逸出功

金属中的自由电子是在深度为 ϵ_0 (图 4-36) 的势阱内运动的。若金属中电子费米能为 ϵ_F , 则使电子离开金属的最低能量为:

$$\epsilon_0 - \epsilon_F = W \quad (4-3-102)$$

式中, W 叫作电子逸出功。设 x 代表垂直于金属表面的方向, 现在来计算金属单位表面面积在单位时间内逸出的电子数与逸出功之间的关系。

势场只是 x 的函数, 在 y, z 方向电子都不受任何力的作用, 故电子的动量 p_y, p_z 在离开金属前后都是常数。因此:

$$d\epsilon = \frac{\partial \epsilon}{\partial p_x} dp_x + \frac{\partial \epsilon}{\partial p_y} dp_y + \frac{\partial \epsilon}{\partial p_z} dp_z = \frac{\partial \epsilon}{\partial p_x} dp_x \quad (4-3-103)$$

式中, ϵ 为电子的动能:

$$\epsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} \quad (4-3-104)$$

设动量矢量为 \mathbf{p} , 则相空间单位体积内的电子数目 $n(\mathbf{p})$ 为:

$$n(\mathbf{p}) = \frac{2}{h^3} f \quad (4-3-105)$$

式中, f 是费狄分布函数[见 3-3.4.2 中(3-3-140)式]:

$$f = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon - \epsilon_F}{kT}} + 1} \quad (4-3-106)$$

因此,单位时间内从金属内部 p 到 $p+dp$ 范围内射到表面上单位面积的电子数为:

$$\begin{aligned} dn &= v_x n(p) dp = \frac{\partial \epsilon}{\partial p_x} n(p) dp \\ &= n(p) d\epsilon dp_y dp_z \end{aligned} \quad (4-3-107)$$

上式利用了(4-3-104)式及(4-3-103)式。将(4-3-105)式及(4-3-106)式代入上式,并设电子的电荷为 e ,则发射的电流密度为:

$$j = e \int dn = \frac{2e}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{W+\epsilon_F}^{\infty} \frac{dp_y dp_z d\epsilon}{e^{(\epsilon - \epsilon_F)/kT} + 1} \quad (4-3-108)$$

只有当 $\epsilon \geq (\epsilon_F + W)$ 时,电子才能逸出,故第三个积分的下限为 $(\epsilon_F + W)$ 。上式转变为:

$$j = \frac{2kTe}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \ln[1 + e^{-\theta}] dp_y dp_z \quad (4-3-109)$$

而:

$$\theta = \frac{1}{kT} [W + (p_y^2 + p_z^2)/2m] \quad (4-3-110)$$

在一般情况下, $W \gg kT$, 故:

$$\begin{aligned} \left(W + \frac{p_y^2 + p_z^2}{2m} \right) &\gg kT \\ e^{-\theta} &\ll 1 \end{aligned}$$

面:
$$\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} + \dots$$

当 x 很小时,只留第一项,故(4-3-109)式转化为:

$$j = \frac{2kTe}{h^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\theta} dp_y dp_z$$

$$= \frac{2kTe}{h^3} e^{-\frac{W}{kT}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(p_y^2 + p_z^2)} dp_y dp_z$$

上式重积分可简写为：

$$\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(y^2 + z^2)/B} dy dz$$

转化为极坐标： $y = R \sin \phi, z = R \cos \phi, dy dz = R dR d\phi$, 则这个重积分转化为：

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} e^{-R^2/B} R dR d\phi = \int_0^{2\pi} -\frac{B}{2} d\phi = \pi B = 2\pi mkT$$

故：

$$j = 4\pi me (kT)^2 h^{-3} e^{-W/kT} \quad (4-3-111)$$

这便是理查森-杜斯曼 (Richardson - Dushman) 公式。有时将这种热电子发射电流密度写为：

$$j = AT^2 \exp\left(\frac{-W}{kT}\right) \quad (4-3-112)$$

$$A = \frac{4\pi me k^2}{h^3} = 120 \text{ (A/(cm}^2 \cdot \text{K}^2)) \quad (4-3-113)$$

表 4-10 列出各种金属的 A 值和 W 值, 由于这些值对表面状态很敏感, 所以实验的 A 值与 (4-3-113) 式的理论值只能大致符合。

表 4-10 一些金属的 A 及 W 实验值

金 属	Cs	Ag	Ta	Cr	W	Ni	Pt
$A[\text{A}/(\text{cm}^2 \cdot \text{K}^2)]$	160	—	55	48	~75	30	32
$W(\text{eV})$	1.8	4.8	4.2	4.6	4.5	4.6	5.3

逸出功 W 的大小, 也反映了费米能 ϵ_F 的高低。 ϵ_F 是一种内能, 在绝热恒容条件下, 内能的高低反映了电子化学位的高低[见 2-6.1 中 (2-6-9) 式]。因此, 当 W 不同的两种金属直接接触时, 就会发生电子流动, 从图 4-37 费米能高的金属 A 流向费米能低

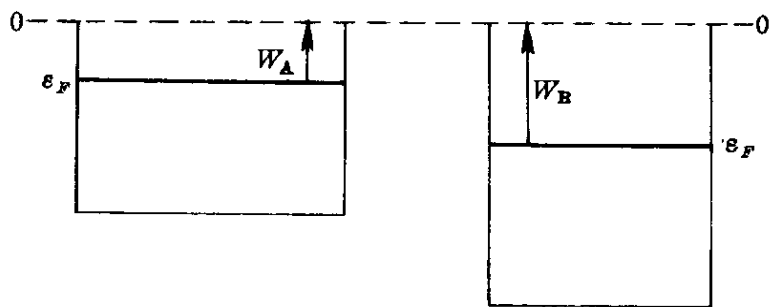


图 4-37 金属间电子逸出功的差异

的金属 B, 从而使 A 表面缺电子而带正电, B 表面剩电子而带负电, 则电压分别为:

$$V_A > 0, V_B < 0 \quad (4-3-114)$$

金属中电子将产生附加的静电位能:

$$-eV_A < 0 \quad -eV_B > 0 \quad (4-3-115)$$

这种电子流动使这两种金属的电子化学位相等, 即 ϵ_F 相等而达到平衡(图 4-38), 从而可以得到接触电位差和电子逸出功之间的关系为:

$$-eV_B - (-eV_A) = W_B - W_A$$

故:

$$V_A - V_B = \frac{1}{e} (W_B - W_A) \quad (4-3-116)$$

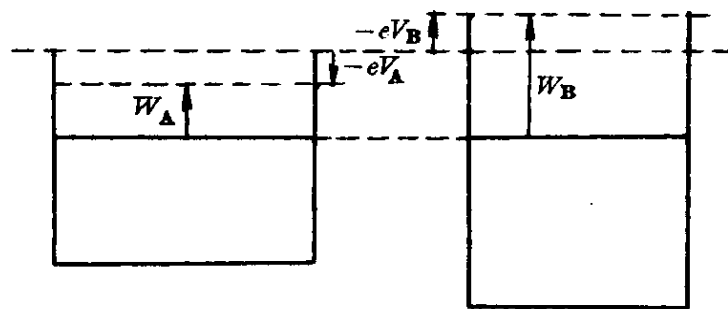
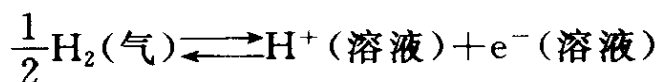


图 4-38 接触电位与电子逸出功

4-3.3.3 三元合金中氢的溶解度

瓦格纳(Wagner)曾用电子浓度说明合金元素对氢溶解度的影响^[13]。氢在金属中以 H^+ 离子形式存在, 简化的溶解反应是:



可以写出这个反应的平衡常数[2-6.4中(2-6-178)式]:

$$K = \frac{C_{\text{H}^+} C_{\text{e}^-}}{(p_{\text{H}_2})^{\frac{1}{2}}} \quad (4-3-117)$$

式中, C_{e^-} 便是电子浓度。从上式或反应方向原理都可以看出, 当 C_{e^-} 增加时, 反应易于向左进行, 降低 C_{H^+} , 即降低氢的溶解度。

在铜中加入高价的合金元素, 例如锌、铝、锡等, 增加了电子浓度, 故 H^+ 的浓度 C_{H^+} 下降, 图 4-39 示出这种效应; 反之, 在铜中加入能吸收自由电子的金属(例如具有 d 层空位的镍、铂等)降低了 C_{e^-} , 故增加了 C_{H^+} 。

这个模型也可用于说明氢在 IVA 族元素(钛、锆、铪)及 VA 族元素(钒、铌、钽)中溶解度较大的事实, 这是由于这些元素的 d 层空位多, 易于吸收电子, 从而降低了电子的有效浓度, 即降低了电子的活度。

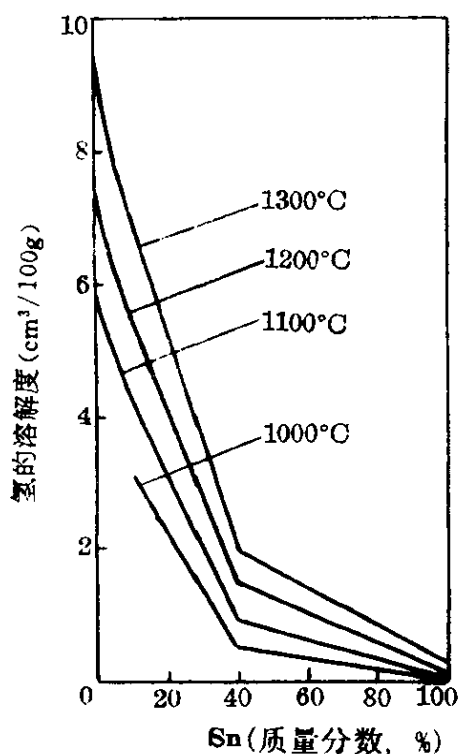


图 4-39 氢(0.1 MPa)在 Cu-Sn 合金中的溶解度^[14]

瓦格纳引伸了上而的推理, 去解释三元合金中溶解度及活度的变化。不少研究者都在实验中发现, 锌在黄铜中的活度随着浓度而以类似指数的关系增大, 这可用电子的能量来说明, 锌加入铜后, 电子浓度 C_{e^-} 增高, 若忽略离子间交互作用差异的影响, 则进一步溶解锌的趋势将会降低, 比在理想情况下降低更多, 因而其活度将异常地增加。这种看法也得到表 4-11 中的蒸气压数据支持。

表 4-11 锌的饱和蒸气压^[13]

Cu(%)	Zn(%)	Al(%)	Ni(%)	p_{Zn} (Pa)
90	10	—	—	133.3
85.5	10	4.5	—	266.6
85	15	—	—	239.9
67	15	—	18	133.3

从表 4-11 的数据可以看到,在 Cu-Zn 合金中加入 4.5% Al,锌的饱和蒸气压升高;这相当于在相等的锌蒸气压下,锌在铜合金中的溶解度降低。这可以解释为铝原子供应三个价电子,使合金的 C_e -增高,即费米能增高。同样,当 Cu-Zn 合金中加入 18% Ni,锌的饱和蒸气压降低;这相当于在相等的锌蒸气压下,锌在铜合金中的溶解度增大。这同样可以解释为镍的加入,使合金的电子浓度 C_e -降低,即费米能下降。

瓦格纳进一步提出如下的假说:在溶剂金属 1 中,加入两种溶质金属 2 及 3,若它们的加入使合金的电子浓度向相同方向变化,则金属 2 在金属 1 中的活度将会由于金属 3 的存在而增大;若它们的加入使合金的电子浓度向相反的方向变化,则金属 3 的加入将会降低金属 2 在金属 1 中的活度。显然,这个假说是上述现象和观点的总结,适用于单价金属为溶剂的合金。

很明显,本节利用电子理论概念解释溶解度和活度时,应用了公共能带的概念,并且只考虑电子浓度引起的费米能变化。这种近似处理,只适用于电子浓度因素起主导作用的合金系。

4-3.3.4 电子化学位及费米能

电子浓度影响氢在合金中的溶解度[(4-3-117)式],当氢气压力一定时,电子浓度或活度愈大,氢的溶解度愈小(见 4-3.3.3)。逸出功 W 的大小反映了费米能 ϵ_F 的高低,费米能高,则电子易于逸出,逸出功小,因此, ϵ_F 也反映了电子的活度。

在下面,应用费-狄统计的结果(3-3.4.2)以及热力学关系式

(2-4.2 及 2-6.1), 可以证明一个有意义的关系式, 即费米能等于电子化学位:

$$\epsilon_F = \mu_i \quad (4-3-118)$$

化学位的定义[(2-6-9)式]为:

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial u}{\partial n_i} \right)_{S, V, \Sigma n_i} \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, \Sigma n_i} \equiv \dots$$

而费米分布函数 f 为:

$$f_i = \frac{n_i}{c_i} = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{kT}} + 1}$$

电子数改变引起的熵变为:

$$\frac{dS}{dn_i} = k \left(\frac{d \ln W_i}{dn_i} \right)$$

而:

$$W_i = \frac{c_i!}{n_i! (c_i - n_i)!}$$

$$\frac{d \ln x!}{dx} = \frac{d}{dx} (x \ln x - x) = \ln x + 1 - 1 = \ln x$$

故:

$$\frac{dS}{dn_i} = k \ln \left(\frac{c_i - n_i}{n_i} \right) \quad (4-3-119)$$

将(3-3-140)式转换:

$$e^{\frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{kT}} = \frac{1 - f_i}{f_i} = \frac{c_i - n_i}{n_i}$$

代入(4-3-119)式:

$$\frac{dS}{dn_i} = \frac{\epsilon_i - \epsilon_m}{T} \quad (4-3-120)$$

考虑引入一个电子的变化: 使能量增加 ϵ_i , 则每一个电子引起的熵变为:

$$dS = \frac{\epsilon_i}{T} - \frac{\epsilon_m}{T} \quad (4-3-121)$$

从全微分定义得到:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{\epsilon, V} dn_i + \left(\frac{\partial S}{\partial \epsilon_i} \right)_{n_i, V} d\epsilon_i \quad (4-3-122)$$

由于:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \epsilon} \right)_{n_i, V} = \frac{1}{T} \quad (4-3-123)$$

合并上列三式得到:

$$\frac{dS}{dn_i} = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{\epsilon, V} + \frac{1}{T} \frac{d\epsilon_i}{dn_i} = -\frac{\epsilon_m}{T} + \frac{\epsilon_i}{T}$$

故:
$$\left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{\epsilon, V} = -\frac{\epsilon_m}{T}$$

即:

$$\epsilon_m = -T \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{\epsilon, V} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p} = \mu_{\epsilon} \quad (4-3-124)$$

上式演算利用了:

$$(\Delta G)_{T, p} = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S = (-T\Delta S)_{U, V} \quad (4-3-125)$$

由于 ϵ_m 就是 ϵ_F , 故 (4-3-124) 式与 (4-3-118) 式是一致的, 费米能等于电子的化学位得到证明。

4-4 缺陷晶体的能量

晶体中的缺陷也是晶体结构中的组元, 它们本身以及它们所组成的各种广义的相, 对晶体的行为有着重要的影响, 因而晶体缺陷理论是材料科学的重要组成部分。

晶体缺陷可分为原子型和电子型两大类。原子型缺陷大多是晶体结构中的几何学组元——由原子排列所引起的组元, 例如空位、位错和晶界, 为了书写化学反应和讨论问题的方便, 可分别用符号 \square 、 \perp 及 \wedge 表示。这类缺陷从几何学角度, 可分为点、线、面、体四小类, 如表 4-12 所示, 这四小类基本原子型缺陷在元素为基

表 4-12 元素为基体的晶体中的原子型缺陷

	化 学 组 元	几 何 学 组 元
点	置换型原子, 间隙型原子	\square
线	—	\perp
面	—	人, 层错, 孪晶界, 相界, 表面
体	第二相	孔 洞

体的晶体中, 既有几何学组元, 也有化学组元。

上述基本缺陷组元之间还可组成新的缺陷, 例如: 双空位 \square_2 ; n 个空位群 \square_n , 若 n 较大, 便是孔洞的体缺陷; 柯垂耳气团 $\perp X$; 晶界吸附区 $\text{人} X$ 等。

在定比化合物 M_aX_b 为基体的晶体中, M 及 X 分别构成亚点阵, 可以有五种点缺陷(图 4-40):

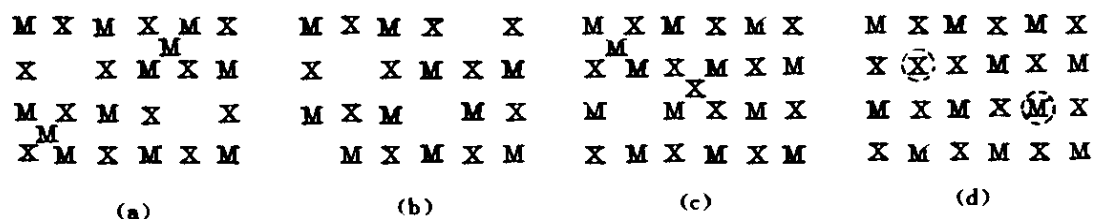


图 4-40 化合物 MX 中的点缺陷类型

(1) 在 X 亚点阵中, 有相同数目的空位及 X 间隙原子, 而 M 亚点阵没有受到扰乱。

(2) 在 M 亚点阵中, 有相同数目的空位及 M 间隙原子, 而 X 亚点阵没有受到扰乱(a)。

(3) 在 X 及 M 亚点阵中, 有相同数目的空位(b)。

(4) 只有 M 及 X 间隙原子(c)。

(5) 无序置换, 即 M 原子占据 X 亚点阵的阵点, X 原子占据 M 亚点阵的阵点(d)。

形成上述五种点缺陷时, 都要满足一个条件, 即整个晶体必须保持电荷中性。具有正电荷的缺陷的正电荷总量必须为有相同负

电荷总量的缺陷所平衡。上列(1)及(2)又叫作弗兰克尔(Frenkel)缺陷,(3)叫作肖特基(Schottky)缺陷。

基本的电子型缺陷有如图 4-41 所示的两种: 导带(conduc-

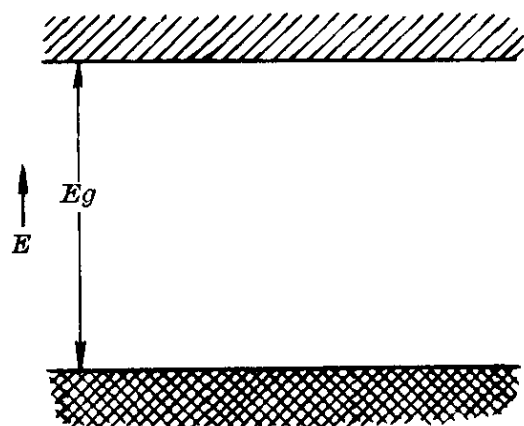


图 4-41 绝缘体或
半导体中的能带

tion band)中多余电子(e^- 或 \ominus)及价带(valence band)或满带中的孔穴(e^+ 或 \oplus),这两个能带为一禁区(forbidden region)分开,禁带宽度为 E_g 。在 0K 时,纯的完整半导体或绝缘体的价带全填满,导带则全空。升温,则有电子从满带跃入导带,因而产生 \ominus 及 \oplus 。若有杂质或其他原子型缺陷(如空位、位错、间隙原子等),则电子可为之束缚,被束缚的电子也有确定的能级,位于禁带中。图 4-42 示出两种杂质态:

于禁带中。图 4-42 示出两种杂质态:

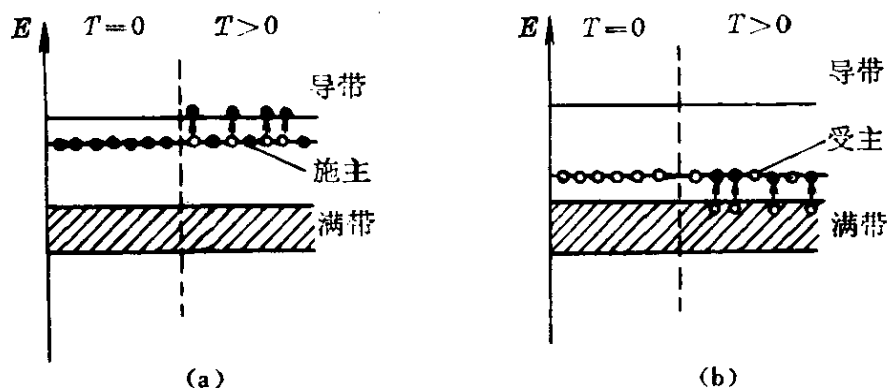


图 4-42 含杂质的半导体能带

(1) 施主: 如图 4-42a 所示,杂质提供带有电子的能级,电子由施主能级激发到导带远比由满带激发容易。这种主要依靠电子导电的半导体叫作 n 型半导体。

(2) 受主: 如图 4-42b 所示,杂质提供禁带中空能级,电子由满带激发到受主能级远比激发到导带容易得多。这种主要依靠满带中空穴导电的半导体,叫作 p 型半导体。

原子型晶体缺陷对合金的结构及过程(例如扩散、相变、形变、化学变化)有着重要影响,因而对合金的性能起了极为重要的作用。绝缘体及半导体中导电子数目极少,因而电子型晶体缺陷对它们的结构、过程和性能起了决定性作用;而原子型晶体缺陷通过提供如图 4-42 所示的束缚能级而影响它们的电子型晶体缺陷。值得指出,广义氧化(包括氧化、硫化等)的产物多是半导体,因而研究合金的氧化,必须深入到电子型晶体缺陷。在下面两小节,分别讨论含有这两类缺陷的晶体的能量(H 、 G 、 F 、 U)问题。

4-4.1 原子型晶体缺陷

表 4-12 所列的各种缺陷中:第二相由于其比容与基体有差异,因而有应变能,还有它与基体之间的相界能;孔洞内若为真空,则只有表面能,若有高压气体,还有附加的应变能;位错的能量包括中心区域的能量及长程的应变能。应变能及界面能将分别在第五章及第六章集中讨论。余下的点缺陷中,在 3-2,已讨论了各类固溶体的组态熵,在 4-3.1.2,已用准化学处理了置换固溶体的各种能量。本节只示例地讨论金属及合金中空位所引起的各种能量变化,先讨论纯金属中空位,再讨论合金中空位与合金元素(或杂质)的结合问题。

4-4.1.1 纯金属中的空位

设完整的纯金属晶体中含有 N 个原子,其自由焓为 G^* ,熵为 S^* ,热力学概率为 W^* ,若有 n 个原子恒温恒压下从内部迁移到表面,则在晶体内部形成 n 个空位。这是形成 $(N+n)$ 个阵点的空位固溶体的过程,现在来计算这种过程的能量变化:

$$\Delta G_f = \Delta H_f - T \Delta S_f \quad (4-4-1)$$

设空位固溶体的焓、熵、热力学概率及自由焓分别为 H 、 S 、 W 及 G ,而 $W^* = 1$,则组态熵变化为:

$$\Delta S_c = k \ln \frac{W}{W^*} = k \ln W = k \ln \frac{(N+n)!}{N! n!} \quad (4-4-2)$$

类似 3-2 中的演算得到:

$$\Delta S_c = -k \left[N \ln \frac{N}{N+n} + n \ln \frac{n}{N+n} \right] \quad (4-4-3)$$

设每一个空位引起的振动熵变化为 ΔS_v [见 3-3.2.1(3-3-44)式], 而:

$$\Delta S_f = \Delta S_c + \Delta S_v \quad (4-4-4)$$

合并(4-4-1)式、(4-4-3)式及(4-4-4)式得到:

$$\begin{aligned} \Delta G_f &= G - G^* \\ &= n\Delta H_v + kT \left(N \ln \frac{N}{N+n} + n \ln \frac{n}{N+n} \right) - nT\Delta S_v \end{aligned} \quad (4-4-5)$$

式中, ΔH_v 是每个空位引起的焓变。平衡时, $\partial G / \partial n = 0$; 利用上式得到:

$$\frac{\partial G}{\partial n} = \Delta H_v - T\Delta S_v + kT \ln \frac{n}{N+n} = 0$$

化简, 并令 C_v 为空位原子分数, 则:

$$\begin{aligned} C_v &= \frac{n}{N+n} = \exp\left(\frac{\Delta S_v}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_v}{kT}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{\Delta G_v}{kT}\right) \end{aligned} \quad (4-4-6)$$

现在从理论上来讨论 ΔS_v 及 ΔH_v 的符号, 由此便可确定 C_v 与 T 的关系。3-3.2.1 已导出:

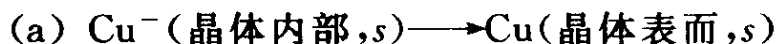
$$S_v = 3k \ln \frac{kT}{h\nu}$$

形成空位后, 近邻原子得到松弛, 使振动的原子恢复到平衡位置的力减小, 从而 ν 减少, 因而 S_v 增大, 故 ΔS_v 为正。

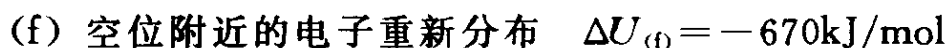
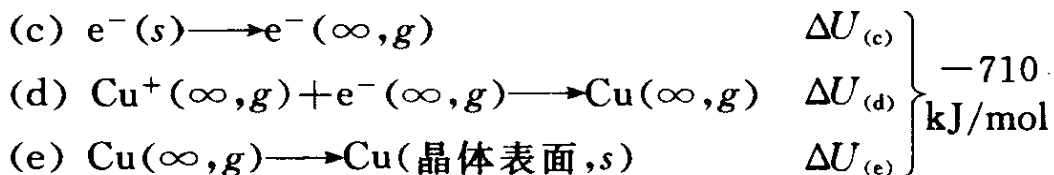
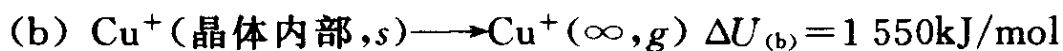
恒压条件下:

$$\Delta H_v = \Delta U_v + p\Delta V_v$$

$p\Delta V_v$ 为正,但它远小于 ΔU_v ,因而需要计算下列反应的 ΔU_v 。亨廷顿(Huntington)^[15]对此作了计算:



ΔU_v 这个反应可分解为六步:



上列六式相加,便得到(a)式, $\Delta U_v = +125 \text{kJ/mol}$ 。上列(c)式的一 $\Delta U_{(c)}$ 是电子逸出功, (d)式的 $\Delta U_{(d)}$ 为离化能, (e)式的一 $\Delta U_{(e)}$ 是升华热。亨廷顿从理论上计算了 $\Delta U_{(b)}$, $\Delta U_{(f)}$ 及 $\Delta U_{(g)}$ 。

由于 ΔH_v 及 ΔS_v 均为正值,故从(4-4-6)式可以看出,温度升高,则空位的平衡浓度 C_v 增加。

利用某些物理性质与 C_v 的关系,可从实验上测定 ΔH_v 及 ΔS_v 。例如,电阻率 ρ 与 C_v 有线性关系:

$$\rho = \rho_0 + aC_v \quad (4-4-7)$$

则:

$$\Delta\rho = \rho - \rho_0 = aC_v$$

由实验结果作 $\lg(\Delta\rho) - 1/T$ 图,得到一根直线,其斜率也可从(4-4-6)式获得:

$$\frac{\partial \lg(\Delta\rho)}{\partial (1/T)} = \frac{\partial \lg(aC_v)}{\partial (1/T)} = -\frac{\Delta H_v}{k} \quad (4-4-8)$$

表4-13列出一些典型的实验结果,可供参考。

4-4.1.2 空位相

空位之间可以形成空位群,其中双空位是通过下列化学反应形成的:

表 4-13 纯金属中空位形成的 ΔH_v 及 ΔS_v

金 属	$\Delta H_v(\text{eV})$	$\Delta S_v(k^1)$
Cu	1.17	1.5
Ag	1.09	1.5
Au	0.94	1.0
Al	0.77 0.76	1.5 2.4
Pb	0.49	0.7
Mo	1.43 2.24 1.79 1.86	3.0 5.7 4.1 3.9
W	3.15	6.5
Nb	2.04	4.2

注：1. k 为玻尔兹曼常数，量纲为能量/度。

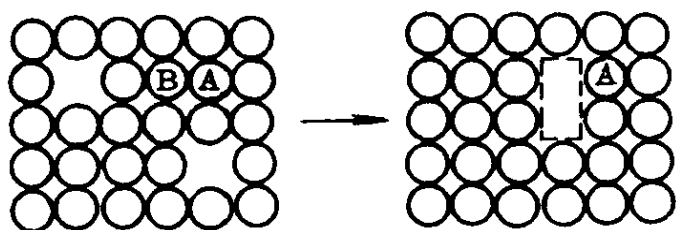
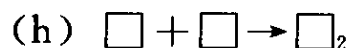
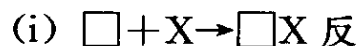


图 4-43 双空位的形成



同样，金属中杂质 X 也可与 \square 反应：



反应 (h) 可以形象地由图

4-43 表示，空位与溶质原子相似，在其周围有应变场，从而有应变能；两个畸变中心邻近时 (\square_2 或 $\square X$) 则可彼此松弛一部分应变能，因而体系的总能量 (ΔU 及 ΔH) 下降，即反应 (h) 及 (i) 都是放热反应。

现在用 2-5.4 平衡常数的方法来分析反应 (h)：

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

而：

$$K = \frac{a_{v_2}}{a_v^2} = \frac{C_{v_2}}{C_v^2} \left(\frac{\gamma_{v_2}}{\gamma_v^2} \right) = (\text{常数}) \frac{C_{v_2}}{C_v^2} \quad (4-4-9)$$

式中, γ 为活度系数, 合并上列两式:

$$\begin{aligned}\frac{C_{V_2}}{C_V^2} &= AK = A \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) \\ &= A \exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H^\circ}{RT}\right) \quad (4-4-10)\end{aligned}$$

由于 ΔH° 为负, 故升温使 C_{V_2} 下降, 即双空位在低温的浓度较高。理论计算结果表明, 铜内双空位形成的 ΔU° 在 $-0.4 \sim -0.1 \text{ eV}$ 范围内^[16]。

对于反应(i), 同样可获得:

$$\begin{aligned}\frac{C_{VX}}{C_V} &= B \exp\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right) \\ &= B \exp\left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\circ}{RT}\right) \quad (4-4-11)\end{aligned}$$

由于 ΔH° 为负, 故 C_{VX} 在低温时较高。实验结果表明, 在 $\text{Al} - 0.045\% \sim 0.20\%$ (原子) Zn 合金中, ΔU° 为 $-0.15 \sim -0.12 \text{ eV}$, $\Delta S = -2.5 \sim -1.2 k$ ^[16]。

凡是 ΔH° 为负的反应, 都会出现温度升高而使反应产物浓度降低的现象。这不仅适用于 \square_2 及 $\square X$ 的形成, 也适用于柯垂尔气团 (Cottrell atmosphere) 及晶界吸附区, 即 $\perp X$ 及 $\wedge X$ 的形成。在碳钢中, $\perp C$ 的 ΔU° 确定为 -0.5 eV 。在第六章将进一步讨论 $\wedge X$ 的问题。

4-4.2 电子型晶体缺陷

同 4-4.1 一样, 我们以半导体为例, 先讨论元素半导体, 再讨论化合物半导体的电子型晶体缺陷。

4-4.2.1 元素半导体

元素半导体 C 及 Si 属于 IVB 族, 依据 4-2.2.5 的讨论, 它们属于第 III 类元素, 其配位数遵循 $(8-N)$ 规律, 形成配位数为 4 的共价键金刚石晶体结构。为了简化, 可以用图 4-44a 示意地表示,

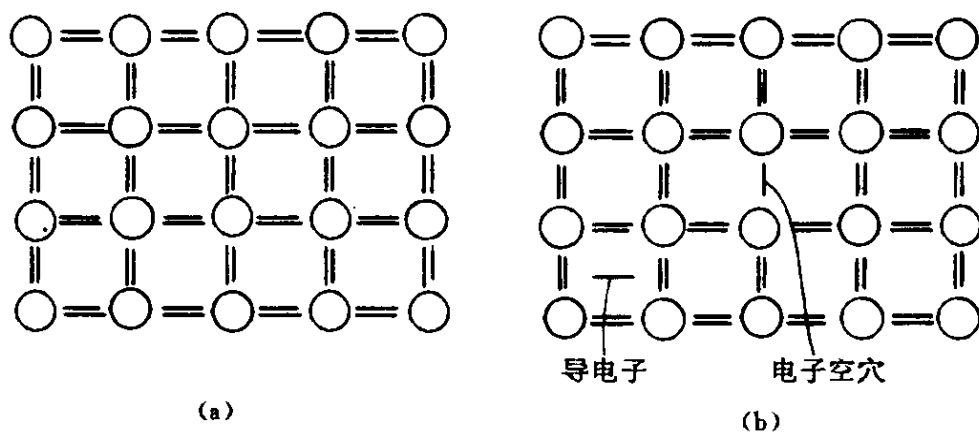
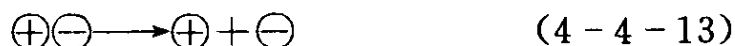


图 4-44 元素半导体共价键平面示意图

每一个原子为 4 对共价键与最近邻原子键合,每一键代表一个电子。这时,如图 4-41 所示,价带(或满带)填满,而导带全空,是绝缘体。若含有 n 型杂质或原子型晶体缺陷或升温,使结合键的电子减少一个,即满带中形成一个电子空穴 \oplus ,则为了保持电荷中性,在导带中必须增加一个电子 \ominus 。从化学平衡观点考虑,这种从满带中有一个电子跃迁到导带中过程的速度,必须等于其逆过程的速度。这种逆过程是 $\oplus\ominus$ 对的化合过程:



而其正过程则是 $\oplus\ominus$ 对的分解过程:



为了简化,令 p 、 n 及 pn 分别表示 \oplus 、 \ominus 及 $\oplus\ominus$ 的浓度。由于 p 及 n 均很小,它们的少量变化对于 pn 的影响极微,可以认 pn 是常数;也正是由于 p 及 n 都很小,它们也遵循亨利定律,即活度正比于浓度[2-6.3.5中(2-6-116)式]。考虑到恒容条件,则上式的平衡常数 K 表述为:

$$pn = AK = A \exp(-\Delta F^\circ/kT) \quad (4-4-14)$$

式中, A 为常数,等于 $pn/\gamma_{\oplus}\gamma_{\ominus}$ 。对于本征半导体,没有杂质原子吸收或放出电子,而为了保持电荷中性, p_i 必须等于 n_i (i 表示本征半导体),故:

$$n_i^2 = A \exp(\Delta S^\circ/k) \exp(-\Delta U^\circ/kT) \quad (4-4-15)$$

图 4-45 示出 n_i 与 T 关系的实验结果, 从这些直线的斜率可以求出上式的 ΔU° , 它正是这个反应[(4-4-13)式的电子跃迁反应]的内能变化, 也就是图 4-41 中的禁带宽度 E_g (在能带论中, 惯于用 E 来表示内能 U)。表 4-14 列出各种元素半导体及化合物半导体的 E_g 值, 可供参考。

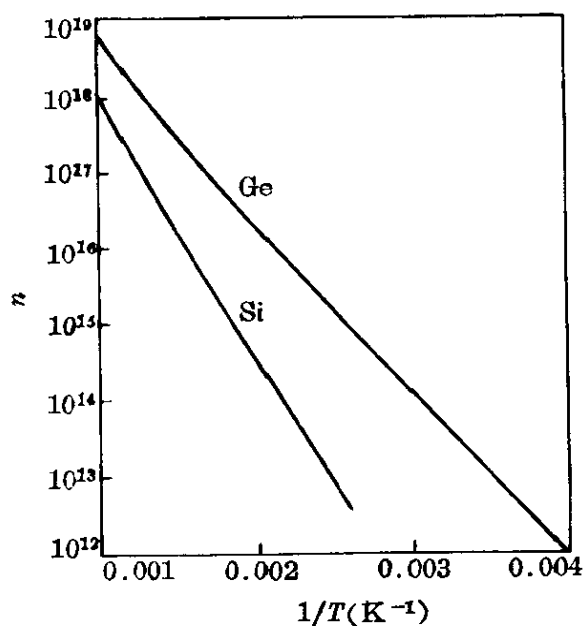


图 4-45 导带中电子浓度 n 与温度 T 的关系^[5]

如图 4-42 所示, 不少原子型晶体缺陷的束缚能级可以在禁区中, 起到受主或者施主的作用。例如 Ge 晶体中空位, 起到受主作用, 它的能级仅比满带高 0.03eV (见图 4-41b), 因而极易接受电子, 从而增加满带中空穴 \oplus 的浓度。IIIB 族元素与空位一样, 都是受主, 是 p 型杂质; 而 VB 族元素则是施主, 是 n 型杂

表 4-14 各种半导体室温时 E_g ^{[3-2]p351} (eV)

晶 体	E_g	晶 体	E_g	晶 体	E_g
金刚石	6	GaP	2.25	CdS	2.42
Si	1.10	α -Mg ₃ Sb ₂	0.82	CdSe	1.74
Ge	0.70	Ca ₂ Si	0.9	CdTe	1.45
Sn(灰)	0.08	Ca ₂ Sn	0.9	ZnSe	2.60
InSb	0.18	Ca ₂ Pb	0.46	AgI	2.8
InAs	0.33	ZnSb	0.56	Ag ₂ Te	0.17
InP	1.25	GaSb	0.78	Cu ₂ O	2.1
GaAs	1.4	PbS	0.36	Mg ₂ Si	0.7
AlSb	1.65	PbSe	0.27	Mg ₂ Ge	0.7
InSe	(1)	PbTe	0.30	Mg ₂ Sn	0.3

质。表 4-15 列出各种原子型晶体缺陷的能级与导带底部或满带顶部能量之差。从表 4-15 中数据可以看出, 这些能差与室温时的 kT ($=0.026\text{eV}$) 接近, 因此这些原子型晶体缺陷对室温时 Ge 及 Si 的电导率有重要影响。

与金属一样, 半导体中的电子也受量子化条件及泡利不相容原理的限制, 因而必须采用费-狄统计:

表 4-15 Si 及 Ge 中杂质及空位的能级^{[3-2]p357} (eV)

晶体	施主(能级低于导带底部)			受主(能级高于满带顶部)				
	P	As	Sb	B	Al	Ga	In	空位
Si	0.045	0.049/0.056	0.039	0.045	0.057/0.067	0.065/0.071	0.16	—
Ge	0.0120	0.127	0.009 6	0.010 4	0.010 2	0.010 8	0.011 2	0.03

$$f_i = \frac{n_i}{c_i} = \frac{1}{\exp[(\epsilon_i - \epsilon_F)/kT] + 1}$$

如图 4-46 所示, 费米能 ϵ_F 对应于 $f_i = 1/2$, 落于禁区中。由于导带中电子的 $\epsilon_i \gg \epsilon_F$, 则 $(\epsilon_i - \epsilon_F) \gg kT$, 故上式简化为:

$$f_i = \frac{n_i}{c_i} = \exp\left[-\frac{(\epsilon_i - \epsilon_F)}{kT}\right] \quad (4-4-16)$$

这与麦-玻统计的结果[(3-4-7)式]一样。正是由于室温的 $kT \approx$

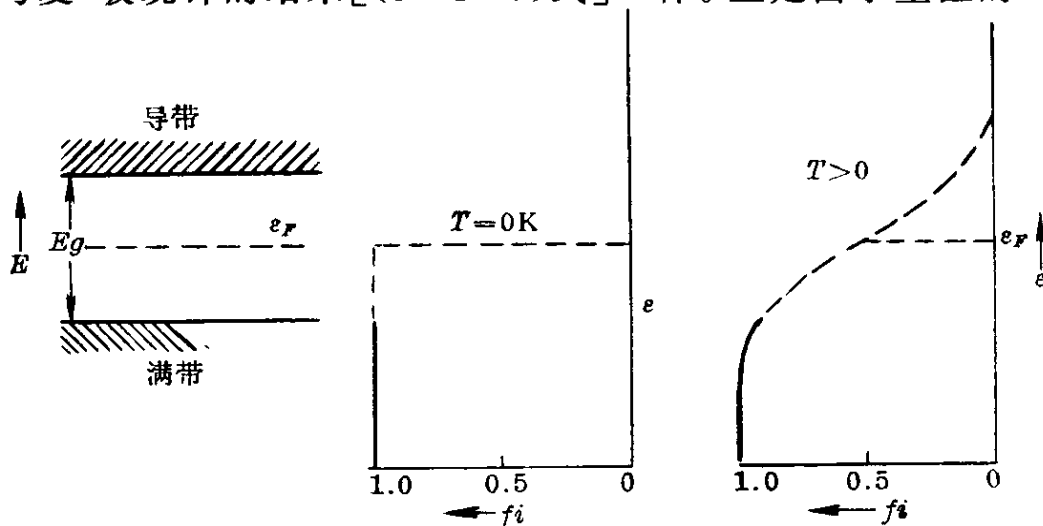


图 4-46 半导体中 ϵ_F 及 f_i

0.026eV, 而 $(\epsilon_i - \epsilon_F) \gg kT$, 故导带中电子的 $f_i \ll 1$, 因而导带是很空的。

对于 Ge 中含有空位的情况, 若 N_V 为空位数, n_i 为电子位于空位能级的电子数, 则:

$$f_i = \frac{n_i}{N_V} = \frac{1}{1 + \frac{1}{2} \exp[(\epsilon_i - \epsilon_F)/kT]} \quad (4-4-17)$$

式中, $1/2$ 来源于每个能态可容两个电子。实验确定 ϵ_i 及 ϵ_F 分别比满带顶部高 0.03eV 及 0.3eV, 而 $kT \approx 0.026\text{eV}$, 故 $f_i \approx 1$, 即 $n_i \approx N_V$ 。表 4-16 列出计算半导体空位浓度所需 ΔH_f 及 ΔS_f 数据, 可供参考。

表 4-16 半导体中空位形成的 ΔH_f 及 ΔS_f ^{[2-6]p256}

半 导 体	$\Delta H_f(\text{eV})$	$\Delta S_f(\text{eV/K})$
Ge	2.07	4.4
Si	2.32	4.4
金刚石	4.16	4.4

4-4.2.2 化合物半导体

现以金属的氧化为例, 说明氧化物的电子型缺陷对于氧化过程的能量与速度之间的关系。

(一) 氧化膜的结构及扩散机理

氧化膜是一种离子晶体, 它与金属晶体一样存在着各种缺陷。因而在 M_xO_y 中 x 与 y 成简单整数的定比定律只是一种例外, 更普遍的情况是氧化膜中金属的含量略小于或略大于简单整数的比值。图 4-47 示出这两种情况:

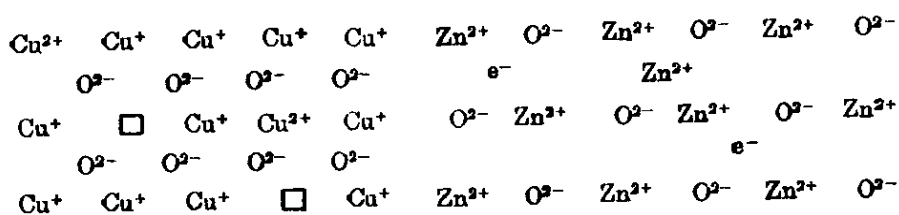
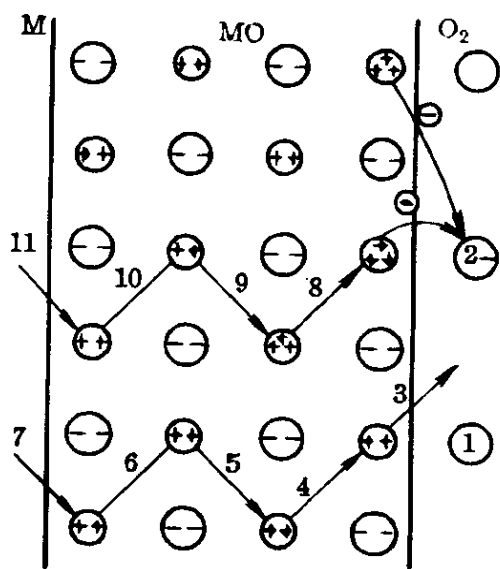


图 4-47 离子晶体的缺陷

(1) 在 Cu_2O 晶体点阵中的具有铜的空位 $\text{Cu}\square$ 。为了保持晶体中电荷的中性,应该形成电子孔洞 \oplus ,由于 \oplus 的存在,在晶体中含有 Cu^{2+} 。属于这种类型的离子晶体有 NiO 、 CoO 、 FeO 、 Cr_2O_3 、 Bi_2O_3 、 SnS 、 CuI 等。

(2) 在 ZnO 晶体点阵中,具有多余的 Zn^{2+} 。这些多余的 Zn^{2+} 位于点阵的间隙;为了保持晶体中电荷的中性,还有相应数目的自由电子 \ominus 。属于这种类型的离子晶体有 CdO 、 TiO_2 、 Ta_2O_5 等。

第一类离子晶体中,金属离子 Cu^+ 通过缺位向膜的外表面

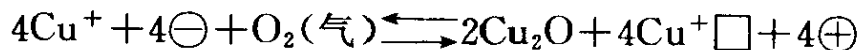


- \oplus 两价的金属离子
- \ominus 氧离子
- \bigcirc 氧原子
- \oplus 三价的金属离子
- \ominus 电子

图 4-48 CuO 及 FeO 型的膜成长时扩散的示意图^[17]

扩散,在那里与所吸附或溶解的氧化合而形成更多的 Cu_2O 。氧变成离子所需要的电子是从金属离子夺取来的,而这些电子则从金属表面通过金属离子迁移至膜的外表面;与此同时,形成了新的缺位及电子孔洞。这种迁移过程如图 4-48 所示。

在这种氧化物中,若氧气的压力愈高,则氧离子愈过剩,金属离子愈不足,点阵中的缺位愈多,因而导电性及扩散系数就会愈大。定量地说,每一个被吸附或溶解的氧分子将会形成四个电子孔洞 \oplus 及四个铜离子缺位 $\text{Cu}^+\square$,即:



由于 Cu^+ 及 \ominus 的浓度几乎为一常数,应用质量作用定律得到:

$$\frac{p_{\text{O}_2}}{C_{\text{Cu}^+\square}^4 C_{\oplus}^4} = K_0 \quad (4-4-18)$$

由于 $C_{\text{Cu}^+ \square} = C_{\oplus}$, 故

$$C_{\text{Cu}^+ \square} = C_{\oplus} = \frac{1}{K_0} p_{\text{O}_2}^{1/8} \quad (4-4-19)$$

而电导率 κ 正比于 C_{\oplus} , 故:

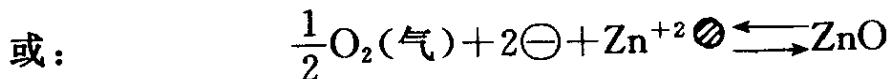
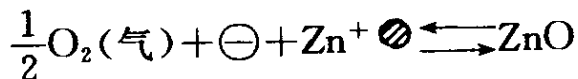
$$\kappa = \text{常数} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/8} \quad (4-4-20)$$

实验结果指出 $\kappa \propto p_{\text{O}_2}^{1/7}$, 与上式推论大致符合。这种导电率随氧气压力的增大而提高的关系是有一定限度的, 当膜的外层氧达到饱和时, 再增大氧的压力也不能再提高氧化物的导电率。这些关系同样适用于氧化物中的扩散速度。

实验结果指出, 当 $p_{\text{O}_2} = 400 \text{ Pa}$ 时, 在 1000°C 温度下 Cu_2O 中过剩的氧为 0.11% 原子数。

第二类离子晶体中, 多余的金属离子 Zn^{2+} 及自由电子通过间隙扩散的方式自金属表面向外扩散(图 4-49)。在氧化膜的最里层, 这种过剩的金属离子浓度最大; 而在氧化膜的表面, 这种浓度接近于零。

根据类似的推论, 可以得出类似的化学反应式如下:



式中, $\text{Zn}^+ \text{⊗}$ 及 $\text{Zn}^{+2} \text{⊗}$ 分别表示位于间隙位置的 Zn^+ 及 Zn^{2+} 离子。应用质量作用定律得到:

$$p_{\text{O}_2}^{1/2} C_{\ominus} C_{\text{Zn}^+ \text{⊗}} = K_2 \quad (4-4-21)$$

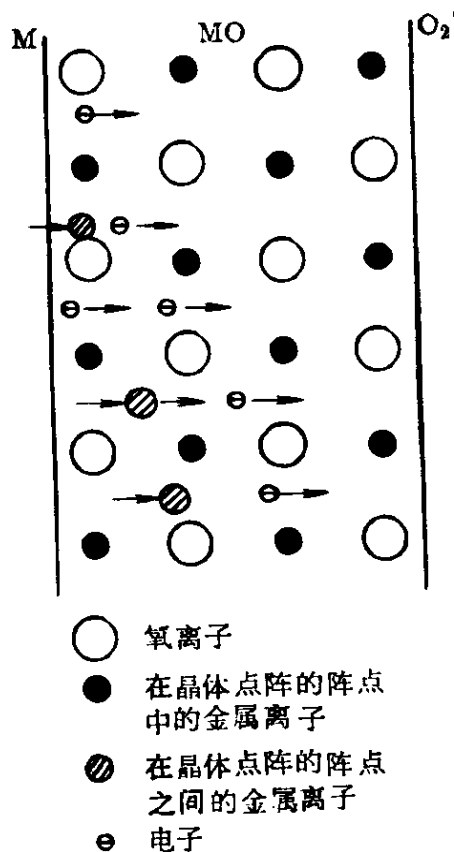


图 4-49 ZnO 型的膜成长时扩散的示意图^[17]

或:

$$p_{O_2}^{1/2} C_{\ominus}^2 C_{Zn^{2+} \oplus} = K_3 \quad (4-4-22)$$

由于 $C_{Zn^{+} \oplus} = C_{\ominus}$, $C_{Zn^{2+} \oplus} = \frac{1}{2} C_{\ominus}$, 而导电率 κ 正比于 C_{\ominus} , 故:

$$\kappa \propto p_{O_2}^{-1/4} \quad (4-4-23)$$

或:

$$\kappa \propto p_{O_2}^{-1/6} \quad (4-4-24)$$

实验结果指出, 600°C 时 ZnO 的电导率确是随着氧气分压的降低而提高, 并且 $\kappa \propto p_{O_2}^{-1/4}$ 至 $p_{O_2}^{-1/5}$, 与理论上的估计符合。

这两类离子晶体分别以空位及电子导电, 可以认为是 p 型及 n 型半导体; 而前者 (Cu_2O 型) 在氧化性气体下加热, 导电性可以增大, 因而叫作氧化性半导体; 后者 (ZnO 型) 在还原性气体下加热, 导电性可以增大, 因而叫作还原性半导体。

(二) 氧化的半导体理论

根据上面讨论过的氧化膜结构及在氧化膜中扩散及导电机理, 可以从理论上导出恒温氧化曲线中的常数。

首先, 瓦格纳 (C. Wagner) 考虑了横过氧化膜的电场梯度及浓度梯度, 进行了一般的推导^[18]; 随后, 霍尔 (T. P. Hoar) 及普赖斯 (L. E. Price) 从电化学角度进行了简化的推导^[19], 得到类似的结果。下面只介绍后者的推导。

氧化膜的加厚过程与原电池的工作相似, 在这里, 氧气的离子化是阴极过程, 金属的离子化是阳极过程, 而氧化膜则是电解质。电动势 E 是金属变为氧化物的电动势, 可以直接测定, 或者从生成氧化物时自由能的变化直接计算。在原电池中, 外电阻及内电阻分别存在于导线及电解液中; 而氧化时, 氧化膜既能传导电子, 又能输运离子。

在氧化膜加厚过程中, 具有两个串联的电阻: 离子电阻 R_i 及电子电阻 R_e , 即对于离子及电子迁移的阻碍。因而系统的总电阻

为:

$$R = R_i + R_e \quad (4-4-25)$$

取边长为 1cm 的立方体氧化膜,若自相对两面上加的电压为 1V,则所通过的电流为氧化膜的比电导 κ 。在一般情况下,电子、阳离子及阴离子均参加导电,导电量与其相应的迁移数 n_e 、 n_a 及 n_c 成正比,这里:

$$n_e + n_a + n_c = 1 \quad (4-4-26)$$

因而电子及离子部分的比电导分别为 $n_e \kappa$ 及 $(n_a + n_c) \kappa$,若氧化膜的厚度为 y ,面积为 A ,则系统的总电阻:

$$R = R_i + R_e = \frac{y}{A\kappa} \left(\frac{1}{n_c + n_a} + \frac{1}{n_e} \right) = \frac{y}{A\kappa n_e (n_c + n_a)} \quad (4-4-27)$$

根据法拉第定律,得到:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{JI}{FA\rho} \quad (4-4-28)$$

式中, I 为电流; J 为 1mol 氧化物的质量; ρ 为氧化物的密度; F 为法拉第常数,即 1mol 电子的电量。根据欧姆定律得到:

$$I = \frac{E}{R_e + R_i} = E A \kappa n_e (n_c + n_a) \frac{1}{y} \quad (4-4-29)$$

合并上列两式,得:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{E J \kappa n_e (n_c + n_a)}{\rho F} \frac{1}{y} \quad (4-4-30)$$

这便是氧化的抛物线规律,而氧化常数:

$$K_2 = \frac{E J \kappa n_e (n_c + n_a)}{F \rho} \quad (4-4-31)$$

式中右边各项的数值均可用实验方法测定,因而可以计算 K_2 。表 4-17 列出一些计算结果与实验数据的比较,它们之间的符合是很好,从而表明了这种理论的正确性。

这种理论除了指出如图 4-48 所示的模型外,还作了如下几

表 4-17 膜的加厚速度常数 $K^{[20]p160}$

金 属	非 金 属	膜	温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	$K[\text{J}/(\text{m} \cdot \text{s})]$	
				计算值	实验值
Cu	$\text{O}_2; \text{P}_{\text{O}_2} = 8.4 \times 10^3 \text{Pa}$	Cu_2O	1000	6.6×10^{-11}	6.2×10^{-11}
	$= 1.6 \times 10^3 \text{Pa}$	Cu_2O	1000	4.8×10^{-11}	4.5×10^{-11}
	$= 2.3 \times 10^2 \text{Pa}$	Cu_2O	1000	3.4×10^{-11}	3.1×10^{-11}
	$= 3.0 \times 10 \text{Pa}$	Cu_2O	1000	2.1×10^{-11}	2.2×10^{-11}
	$\text{I}_2(\text{气体})$	CuI	195	3.8×10^{-12}	3.4×10^{-12}
Ag	$\text{Br}_2(\text{气体})$	AgBr	200	2.7×10^{-13}	3.8×10^{-13}
	$\text{S}(\text{液体})$	Ag_2S	200	$2 \sim 4 \times 10^{-8}$	1.6×10^{-8}

个重要假定：

(1) 忽略了氧化初期的作用以及氧与氧化膜、氧化膜与金属之间的其他作用。也就是说，电子与离子在氧化膜中的迁移是膜加厚的控制过程。

(2) 氧化膜能够完整地覆盖在金属的表面，并没有由于膜的内应力或其他原因所导致的膜的开裂、剥落或膜内形成空泡等破坏现象。

(3) 电子与离子的迁移速度与电场的大小无关，也就是说，在膜的加厚过程中， n_e 、 n_a 及 n_c 没有发生变化。

很明显，当这些假定不成立时，(4-4-31)式便会有所改变。当这些假定成立时，根据(4-4-31)式可以得到以下几点推论：

(1) 生成氧化物的自由焓值(ΔG°)下降愈多，则 E 值愈大，从而 K_2 愈大。若金属对于氧没有亲和力，即 $E=0$ ，则氧化便不可能进行。

(2) 氧化膜的比电导 κ 愈大，氧化速度常数 K_2 也会愈大。若氧化膜为完全绝缘体，则氧化就不能再进行。

(3) 由于 $n_e + n_a + n_c = 1$ ，当 $n_e = n_a + n_c$ 时， $n_e(n_a + n_c)$ 的值最

大,因而 K_2 也为最大值。

总之,氧化物的稳定性 ΔG° 及氧化物的结构(电子型缺陷)决定氧化过程的进行以及抗氧化性能的好坏,这正是本书 1-1 所提出的四个材料概念——性能、结构、过程、能量,以及它们之间的关系(见图 1-3)。

参 考 文 献

- [1] Flinn P A, Averbach B L, Cohen M. Acta Met, 1953, 1: 664
- [2] Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. Ithaca: Cornell University Press, 1960
- [3] Gordy W. Phys Rev, 1946, 69: 604;
Cordy W. J Chem Phys, 1956, 24: 31
- [4] Mulliken R S. J Chem Phys, 1934, 2: 782; 1935, 3: 573
- [5] Rudman P S. Trans AIME, 1965, 233: 864
- [6] Hume-Rothery W, Raynor G V. The Structure of Metals and Alloys. London: The Inst of Metals, 1956
- [7] Bragg W L, Williams E J. Proc Roy Soc, 1934, A145: 699
- [8] Sykes C, Wilkinson H. J Inst Metals, 1937, 61: 223
- [9] Muto T, Takagi Y. The Theory of Order Disorder Transition in Alloys. Solid State Phys, 1959, 1: 194
- [10] Goldman J E. Rev Mod Phys, 1953, 25: 108
- [11] Rudman P S, Averbach B L. Acta Met, 1954, 2: 576
- [12] Fuchs K. Proc Roy Soc, 1935, 151: 585; 1936, 153: 622、444
- [13] Wagner C. Thermodynamics of Alloys. Cambridge Mass: Addison-Wesley, 1952
- [14] Darken L S, Gurry R W. Physical Chemistry of Metals. New York: McGraw-Hill, 1953
- [15] Huntington H B. Phys Rev, 1942, 61: 325; 1953, 91: 1092
- [16] Cahn R W ed. Physical Metallurgy. London: North Holland Pub Co, 1970

- [17] 托马晓夫. 金属腐蚀理论. 余柏年等译. 北京: 科学出版社, 1962
- [18] Wagner C. *Z Phys Chem*, 1933, B21: 25
- [19] Hoar T P, Price L E. *Trans Faraday Soc*, 1938, 24: 867
- [20] Wagner C. *Atomic Movements*. Cleveland: ASM, 1951, 153

第五章 应变能与结构

系统的结构 S 广义是指组元的集合 E 和组元间关系的集合 R 的总和: $S = \{E, R\}$ 。一般认为,理想气体是“无结构的”;但是,从气体分子的运动特征 R 和气体分子动力论,可以导出理想气体的若干性质。同理,从连续介质的特性,并应用弹性力学和塑性力学,可以导出固体的能量和若干性能;至于固体有缺口、裂纹等,更是有结构了。

5-1 材料的力学问题

材料的大量工艺问题都涉及到应力、应变和应变能。例如:冷拔钢丝时,钢丝的发热是由于拔力对钢丝作了功,这个功转变为应变能,这个能的一部分又转变为热;高速锻造时,有时会发现锻件的温度在锻造过程反而升高的异常现象,热锻时锻件将热传递到环境,一般情况下应该是锻件的温度逐渐下降,但是高速锻造时锻造应变能所导致锻件增加的热量大于锻件向外散发的热量,则锻件温度的升高是合理的。合金的铸造、焊接、热处理的淬火等工艺,由于热应力及相变应力,可以导致开裂。合金的化学热处理和表面处理,可以在表层产生压应力,从而提高合金抗疲劳断裂性能。

材料的性能,特别是力学性能,自然是涉及到力学过程,而这些过程必然受到应力、应变和应变能的影响。例如,韧性是强度和塑性的综合表现,它表征了材料变形和断裂过程吸收应变能的能

力。合金的磁致伸缩现象,也涉及到应变能。

材料的结构及其转变过程,有时也涉及到应变能。例如:材料中组元的原子尺寸因素所导致的应变能影响了固溶度(见 4-3.1.2 及 4-3.2.3)及溶解热(见第四章图 4-29 及图 4-32);位错的能量与位错的结构有关;晶界成分偏析的主要推动力是降低材料的应变能,恢复及再结晶过程的主要推动力也是应变能的释放;涉及到固态的相变形核功,亦受到应变能的影响。

应变能使材料中原子离开能量最低的平衡位置,使材料的内能升高。依据焓的定义,内能是焓的一部分,并且是固态材料焓中容易变化的主要部分;而应变能则是内能的一部分。应变能的存在,使材料的 $\Delta U > 0$ 。

本章将扼要地介绍必要的弹性力学和塑性力学的基础知识,论述其在分析材料性能、结构及过程问题时的应用。

5-2 应 力

5-2.1 应 力 分 量

现在研究在外力作用下处于力学平衡的物体。外力有两种:一种是表面力,它作用在物体的表面,例如与此物体相接触的气体、液体或固体的压力,对此物体施加的拉力等;另一种是体积力,它作用在物体的所有单元上,例如重力、离心力等。可以用作用在单位面积上的负荷的大小和方向来表示表面力,这时的表面力叫做表面应力;也可以用作用在单位体积上的负荷的大小和方向来表示体积力,这时的体积力叫做体积应力。

如图 5-1 所示,可将所研究的物体剖开为 A 与 B 两部分,若我们研究 B,则在截面 S 上,将 A 对于 B 的作用力叫作内力。在一般情况下,内力在截面上的分布是不均匀的。若在 dA 截面积上的

作用力为 dF , 则我们定义应力矢量 σ_n 为:

$$\sigma_n \equiv \frac{dF}{dA} \quad (5-2-1)$$

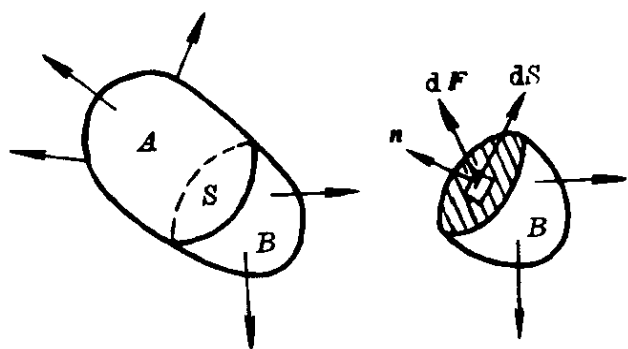


图 5-1 内力

式中, 脚注 n 表示应力的方向, 即沿着面积 dS 的外向法线方向 n 。

现在我们用图 5-2 所示的长杆拉伸来说明应力的

大小与截面的方向有关。在离开杆端足够远的截面上, 可以认为内应力是均匀的。在与杆轴垂直的截面上(图 5-2a)的应力为:

$$\sigma_y = \frac{dF}{dA} = \frac{F}{A_0} \quad (5-2-2)$$

而在与杆轴成一夹角 α 的截面上(图 5-2b)的应力为:

$$\sigma_n = \frac{F \sin \alpha}{A_0} \quad (5-2-3)$$

上列二式的脚注 y 及 n 都是表示应力的方向。

力和应力向量都可以分解, 分量作用的总和等于合力的作用。最常用的是在直角坐标内分解为与坐标轴平行的分量, 图 5-3a、b 分别示出二维及三维情况下应力的分解。

弹性体内无穷小单元的各个平面上的应力也可分解为沿 x 、 y 及 z 三个方向的应力分量 σ_{ij} , 第一位脚注 i 标

明作用面的法线方向, 而第二位脚注 j 则表示应力的方向。 σ_{xx} 、 σ_{yy} 和 σ_{zz} 是正应力, 因为它们垂直于相应的作用面, 有时简写为 σ_x 、 σ_y

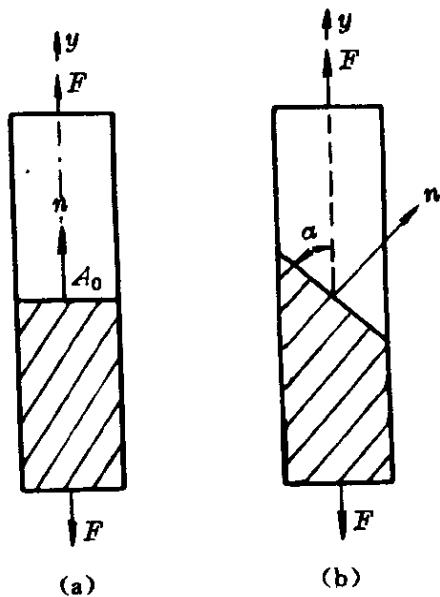


图 5-2 截面取向
与应力大小

和 σ_z 。 $i \neq j$ 时, 为切应力, 为了区别于正应力, 有时写为 τ_{ij} 。

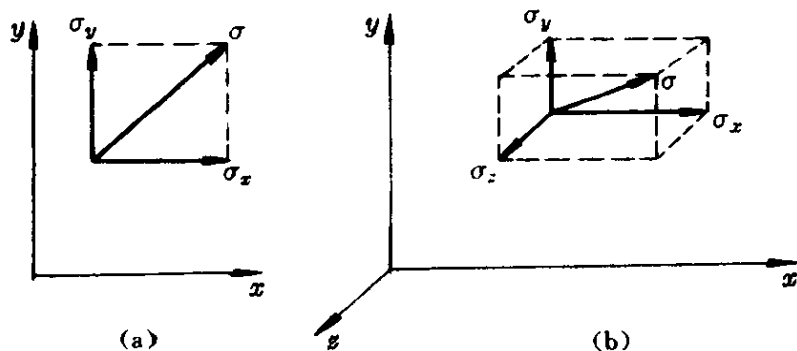


图 5-3 力的分解

用图 5-4 所示的平行六面体, 可以说明连续体内定点的应力状态可用六个独立的应力分量来确定。如图 5-4 所示的平行六面体, 三对平面分别与 xy 、 yz 及 zx 面平行, 为了清晰, 图中只示出

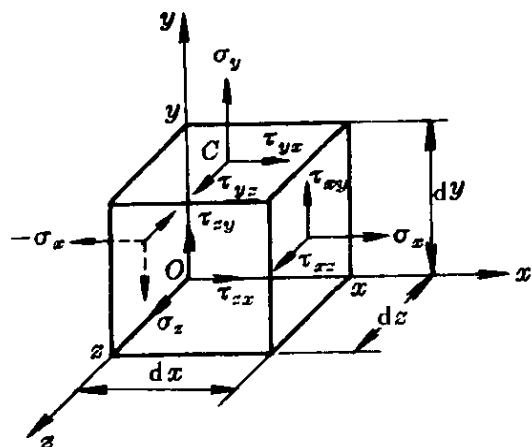


图 5-4 平行六面体的应力分量

四个平面上的应力分量。体积力的分量为 $K_x dV$ 、 $K_y dV$ 及 $K_z dV$, 面 $dV = dx dy dz$, 故体积力属于三阶微量, 可以忽略不计。由于对称关系, 18 个应力分量中只有九个是不同的, 这些力都是通过各个面的重心的。

选用通过 C 点、并与 y 轴平行的直线为轴求力矩平衡方程,

这时, 18 个应力分量中, 除通过这根轴及与它平行的应力分量外, 只余下 τ_{xz} 、 $-\tau_{xz}$ 、 τ_{zx} 、 $-\tau_{zx}$ 四个分量, 因此由力矩平衡的条件:

$$\tau_{xz}(dz dy) dx = \tau_{zx}(dx dy) dz$$

可以得到下列方程组中的第一个方程, 并可以类似推出其他两个方程:

$$\begin{cases} \tau_{xz} = \tau_{zx} \\ \tau_{xy} = \tau_{yx} \\ \tau_{yz} = \tau_{zy} \end{cases} \quad (5-2-4)$$

这与(5-1-8)式完全相同,是切应力的互易定律。

因为这个平行六面体是一个三阶无穷小的体积,所以连续体内定点的应力状态可以用六个应力分量 σ_x 、 σ_y 、 σ_z 、 τ_{xy} 、 τ_{yx} 和 τ_{zx} 来确定。

在通过给定点所作的任意方向的单元面积上,在一般情况下,既有垂直应力,又有剪切应力。是否存在只有垂直应力的特定取向的截面? 假如有,则可使问题的分析大为简化。这三个互相垂直的截面叫作主平面,垂直主平面的法线叫作主轴,主平面上的垂直应力叫作主应力。

5-2.2 平衡方程

现在来研究静力学平衡时应力张量分量之间的关系。图 5-5 示出作用在平行六面体一对面上的应力在 x 轴方向的分量。平衡时,所有这些应力分量的代数和为 0,即:

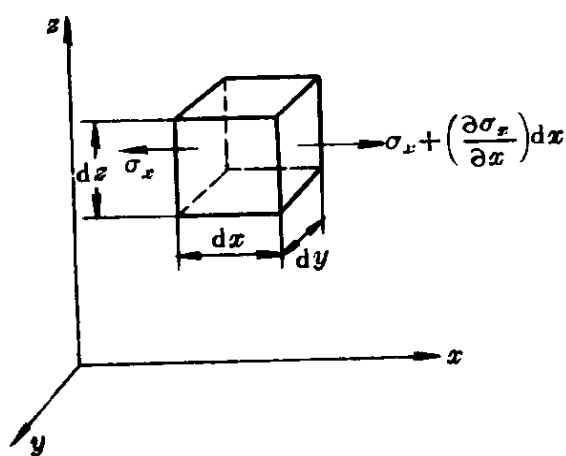


图 5-5 作用在平行六面体的一对面上的应力在 x 轴方向的分量

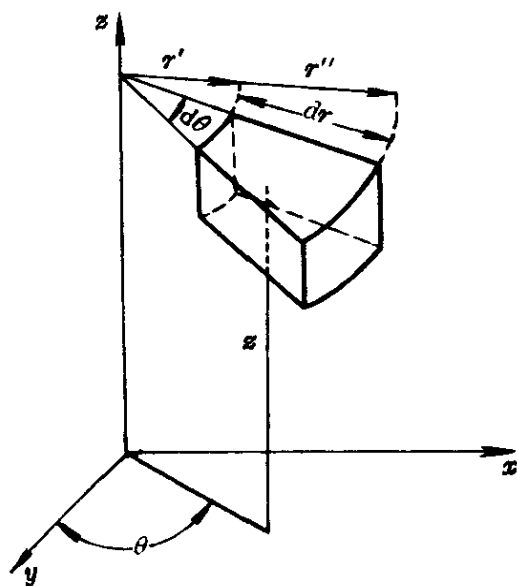


图 5-6 圆柱坐标

$$\begin{aligned}
 & \left(\sigma_x + \frac{\partial \sigma_x}{\partial x} dx \right) dy dz - \sigma_x dy dz + \left(\tau_{yx} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} dy \right) dz dx \\
 & - \tau_{yx} dz dx + \left(\tau_{zx} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} dz \right) dx dy - \tau_{zx} dx dy \\
 & + K_x dx dy dz = 0
 \end{aligned} \tag{5-2-5}$$

化简便得到下列方程组的第一方程,依此类推,考虑 y 轴与 z 轴方向的应力分量,得到下列方程组的其他两个方程:

$$\begin{cases} \frac{\partial \sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} + K_x = 0 \\ \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_y}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z} + K_y = 0 \\ \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_z}{\partial z} + K_z = 0 \end{cases} \quad (5-2-6)$$

平衡时,同样应当满足三个力矩平衡方程,这便是切应力分量的互易定律(5-2-4)式:

$$\tau_{ij} = \tau_{ji} \quad (5-2-7)$$

(5-2-6)式便是平衡方程,利用(5-2-7)式使平衡方程的参量减少。

有时,应用圆柱坐标分析问题较为简便,在圆柱坐标 (r, θ, z) (图 5-6)中的平衡方程组:

$$\frac{\partial \sigma_r}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \tau_{r\theta}}{\partial \theta} + \frac{\partial \tau_{rz}}{\partial z} + \frac{\sigma_r - \sigma_\theta}{r} + K_r = 0 \quad (5-2-8)$$

$$\frac{\partial \tau_{r\theta}}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial \tau_{\theta z}}{\partial z} + \frac{2\tau_{r\theta}}{r} + K_\theta = 0 \quad (5-2-9)$$

$$\frac{\partial \tau_{rz}}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \tau_{\theta z}}{\partial \theta} + \frac{\partial \sigma_z}{\partial z} + \frac{\tau_{rz}}{r} + K_z = 0 \quad (5-2-10)$$

平衡时,同样应当满足三个力矩方程,这可以得到切应力分量的互易定律:

$$\begin{cases} \tau_{z\theta} = \tau_{\theta z} \\ \tau_{\theta r} = \tau_{r\theta} \\ \tau_{zr} = \tau_{rz} \end{cases} \quad (5-2-11)$$

5-3 应 变

在单向拉伸(图 5-7a)及纯切变(图 5-7b)的简单情况下,我

们定义平均的线型应变 ϵ' 为:

$$\epsilon' \equiv \frac{\delta}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (5-3-1)$$

若用瞬时长度 L 代替原始长度 L_0 , 则我们得到真实应变 ϵ 的定义为:

$$\epsilon \equiv \int_{L_0}^{L_f} \frac{dL}{L} = \ln \frac{L_f}{L_0} \quad (5-3-2)$$

因此, 拉伸(或压缩)应变是相对形变量, 用瞬时长度除伸长(或缩短)量, 得到的是一个量纲一的量。

剪切应变 γ 定义为:

$$\gamma \equiv \frac{a}{h} = \tan \theta = \theta \quad (5-3-3)$$

因此, γ 也是一个量纲一的量, 是切变量 a 除以剪切面间距 h ; 当 θ 很小时, γ 可以用 θ 表示。本节将讨论三维的一般情况。

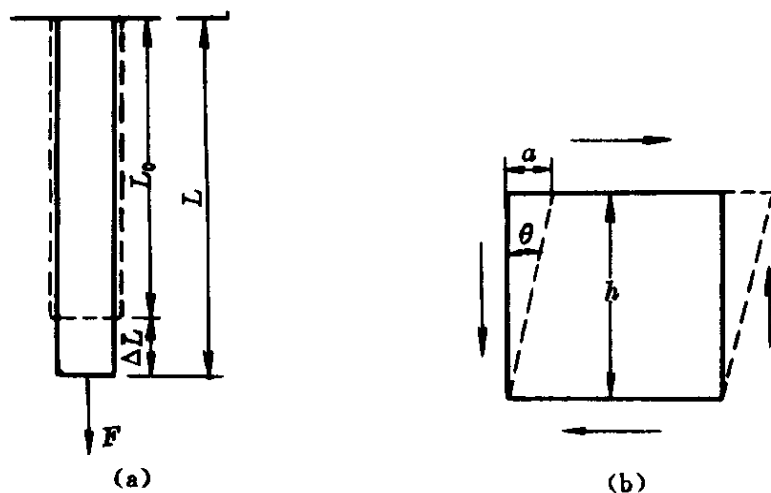


图 5-7 拉伸及剪切应变

(a) 拉伸; (b) 剪切

5-3.1 应变分量

若 x 、 y 及 z 方向的位移为 u 、 v 及 w , 则可导出拉伸应变 ϵ 及剪切应变 γ 与位移分量之间的关系:

$$\begin{cases} \epsilon_x = \frac{\partial u}{\partial x}, \gamma_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \\ \epsilon_y = \frac{\partial v}{\partial y}, \gamma_{yz} = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \\ \epsilon_z = \frac{\partial w}{\partial z}, \gamma_{zx} = \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \end{cases} \quad (5-3-4)$$

有时,应用圆柱坐标分析问题较为简便,可以导出圆柱坐标中的各项关系:

$$\begin{cases} \epsilon_r = \frac{\partial u}{\partial r}, & \gamma_{r\theta} = \frac{1}{r} \frac{\partial u}{\partial \theta} + \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{v}{r} \\ \epsilon_\theta = \frac{1}{r} \frac{\partial v}{\partial \theta} + \frac{u}{r}, & \gamma_{\theta z} = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial w}{\partial \theta} \\ \epsilon_z = \frac{\partial w}{\partial z}, & \gamma_{rz} = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial r} \end{cases} \quad (5-3-5)$$

上列二式叫作位移方程。

5-3.2 连续条件方程

我们可以将连续体分成无限个无穷小的平行六面体(图

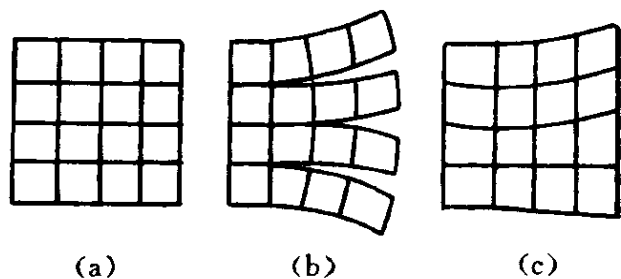


图 5-8 无穷小平行六面体

(a) 形变前; (b) 破坏连续性; (c) 保持连续性

5-8), 每一个这种六面体有六个面, 每一个面上有三个应力分量, 共 18 个应力分量。在平衡条件下, 由于力矩平衡, 我们得到切应力互易定律[(5-2-11)式]; 由于力的平衡, 我们得到包含六个应力分量 $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \tau_{xy}, \tau_{yz}$ 及 τ_{zx} 或 $\sigma_r, \sigma_\theta, \sigma_z, \tau_{r\theta},$

$\tau_{\theta z}, \tau_{zr}$ 的三个平衡方程(5-2-5)式和(5-2-6)式。

这些无穷小的平行六面体在应力作用下, 将会发生形变, 如前

所述,共有六个应变分量 $\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z, \gamma_{xy}, \gamma_{yz}$ 及 γ_{zx} , 它们与位移分量 u, v 及 w 的关系已表明在(5-3-4)式中。这种应变分量在圆柱坐标中为 $\epsilon_r, \epsilon_\theta, \epsilon_z, \gamma_{r\theta}, \gamma_{\theta z}$ 及 γ_{rz} , 它们与 u, v 及 w 的关系已表明在(5-3-5)式中。为了保持连续体的连续性,这六个应变分量不是独立的,必须满足某些条件才会获得如图 5-8c 所示的情况,否则便会出现如图 5-8b 所示的破坏连续性的空隙。

什么是连续条件? 应变分量是位移分量的结果,为了保持连续,应变分量之间必须有一定的联系,这种联系不随 u, v 及 w 而变;因此消去 u, v 及 w , 并应用各阶偏导数所需要的连续条件,便会找到满足连续性的联系关系式,这便是连续条件方程:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 \epsilon_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \epsilon_y}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \gamma_{xy}}{\partial x \partial y} \\ \frac{\partial^2 \epsilon_y}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \epsilon_z}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 \gamma_{yz}}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 \epsilon_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \epsilon_x}{\partial z^2} = \frac{\partial^2 \gamma_{zx}}{\partial z \partial x} \\ \frac{2\partial^2 \epsilon_x}{\partial y \partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left(-\frac{\partial \gamma_{yz}}{\partial x} + \frac{\partial \gamma_{zx}}{\partial y} + \frac{\partial \gamma_{xy}}{\partial z} \right) \\ \frac{2\partial^2 \epsilon_y}{\partial z \partial x} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial \gamma_{yz}}{\partial x} - \frac{\partial \gamma_{zx}}{\partial y} + \frac{\partial \gamma_{xy}}{\partial z} \right) \\ \frac{2\partial^2 \epsilon_z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial \gamma_{yz}}{\partial x} + \frac{\partial \gamma_{zx}}{\partial y} - \frac{\partial \gamma_{xy}}{\partial z} \right) \end{array} \right. \quad (5-3-6)$$

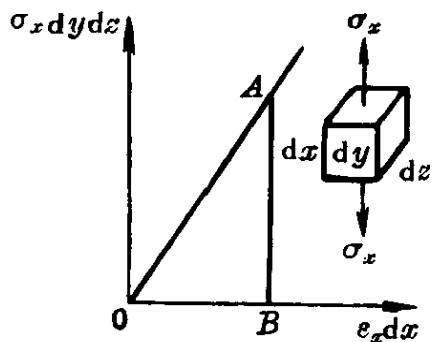
(5-3-6)式的六个方程叫作连续条件方程,也叫作相容方程,应变的关系必须满足这些方程。

5-4 应力与应变的关系

通过应变能和弹性模量,都可建立应力与应变之间的关系。在最简单的单向拉伸的情况下,胡克定律指出,应力正比于应变,即:

$$\sigma_x = E\epsilon_x \quad (5-4-1)$$

通过弹性模量 E 将正应力 σ_x 及对应的应变 ϵ_x 联系起来。从图 5-9 可以得到微体积 $dx dy dz$ 的应变能为：



$$dW = \frac{1}{2}(\sigma_x dy dz)(\epsilon_x dx) \quad (5-4-2)$$

则单位体积内的应变能(或叫应变能密度) W_0 为：

$$W_0 = \frac{1}{2}\sigma_x\epsilon_x \quad (5-4-3)$$

通过应变能也可将 σ_x 及 ϵ_x 联系起来。在三维情况下,依据能量迭加原理,可以写出：

$$W_0 = \frac{1}{2}(\sigma_x\epsilon_x + \sigma_y\epsilon_y + \sigma_z\epsilon_z + \tau_{xy}\gamma_{xy} + \tau_{yz}\gamma_{yz} + \tau_{zx}\gamma_{zx}) \quad (5-4-4)$$

本节将进一步分析(5-4-1)式及(5-4-2)式的一般情况,并导出(5-4-4)式。

5-4.1 应变能

现在来研究如图 5-10 所示的无穷小平行六面体,考虑两个无限接近的状态:第一个状态的位移是 u, v, w , 对应的应变为 $\epsilon_x, \dots, \gamma_{zx}$; 第二个状态的位移为 $u+du, v+dv, w+dw$, 对应的应变为 $\epsilon_x+\delta\epsilon_x, \dots, \gamma_{zx}+\delta\gamma_{zx}$ 。现在来计算由第一个状态到第二个状态所消耗的功。设 u, v, w 和 $\sigma_x, \dots, \tau_{zx}$ 分别是坐标为 (x, y, z) 的平行六面体重心的位移和应力值, 则重心前面的面上这些值为：

$$u + \frac{\partial u}{\partial x} \frac{dx}{2}, \quad v + \frac{\partial v}{\partial x} \frac{dx}{2},$$

$$w + \frac{\partial w}{\partial x} \frac{dx}{2}, \sigma_x + \frac{\partial \sigma_x}{\partial x} \frac{dx}{2}, \dots$$

而重心后面的面上这些值为:

$$u - \frac{\partial u}{\partial x} \frac{dx}{2},$$

$$v - \frac{\partial v}{\partial x} \frac{dx}{2},$$

$$w - \frac{\partial w}{\partial x} \frac{dx}{2},$$

$$\sigma_x - \frac{\partial \sigma_x}{\partial x} \frac{dx}{2}, \dots$$

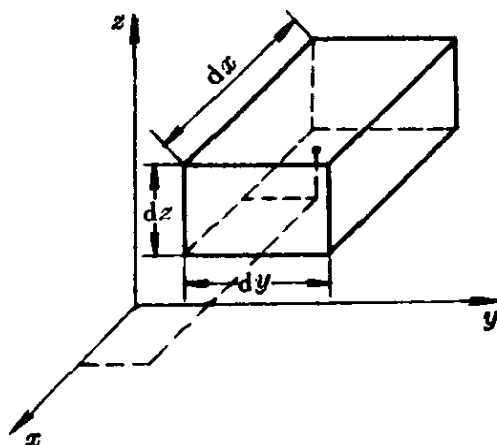


图 5-10 无穷小平行六面体

计算这个六面体重心前、后两面上

作用的力所做的功,化简后,并用 w_0 表示单位体积的应变能,则:

$$\begin{aligned} \delta w_0 = & \sigma_x \delta \epsilon_x + \sigma_y \delta \epsilon_y + \sigma_z \delta \epsilon_z + \tau_{xy} \delta \gamma_{xy} \\ & + \tau_{yz} \delta \gamma_{yz} + \tau_{zx} \delta \gamma_{zx} \end{aligned} \quad (5-4-5)$$

而 w_0 值决定于所研究的微小体积的应变状态,即决定于 $\epsilon_x, \dots, \gamma_{zx}$,故:

$$\begin{aligned} \delta w_0 = & \frac{\partial w_0}{\partial \epsilon_x} \delta \epsilon_x + \frac{\partial w_0}{\partial \epsilon_y} \delta \epsilon_y \\ & + \frac{\partial w_0}{\partial \epsilon_z} \delta \epsilon_z + \frac{\partial w_0}{\partial \gamma_{xy}} \delta \gamma_{xy} \\ & + \frac{\partial w_0}{\partial \gamma_{yz}} \delta \gamma_{yz} + \frac{\partial w_0}{\partial \gamma_{zx}} \delta \gamma_{zx} \end{aligned} \quad (5-4-6)$$

对比上列公式得到:

$$\begin{cases} \sigma_x = \frac{\partial w_0}{\partial \epsilon_x}, \sigma_y = \frac{\partial w_0}{\partial \epsilon_y}, \sigma_z = \frac{\partial w_0}{\partial \epsilon_z}, \\ \tau_{xy} = \frac{\partial w_0}{\partial \gamma_{xy}}, \tau_{yz} = \frac{\partial w_0}{\partial \gamma_{yz}}, \tau_{zx} = \frac{\partial w_0}{\partial \gamma_{zx}}, \end{cases} \quad (5-4-7)$$

因此,应力等于单位体积的应变能对相应的应变的偏导数。这就是应力与应变之间的关系,通过应变能将它们联系起来。

5-4.2 广义胡克定律

在应力低于弹性极限时,应变张量分量是应力张量分量的线性函数,即应变张量分量正比于应力张量分量,这便是广义胡克定律。在前面所讨论的一些基本方程,例如(5-2-6)式的平衡方程式、(5-3-4)式的位移和应变的关系,也是线性方程,因此遵循胡克定律的物体具有如下的重要性质:若全部负荷增加,则应力和应变成比例地增加。应用这个性质来推导应力和应变之间的关系。

首先,证明(5-4-4)式的能量迭加原理。

研究表面力 F_{nx} 、 F_{ny} 、 F_{nz} 和体积力 K_x 、 K_y 、 K_z 所引起的物体应力状态和应变状态。应力状态用 σ_x 、 \dots 、 τ_{zx} 表示;应变状态用 ϵ_x 、 \dots 、 γ_{zx} 表示。根据上述的遵循胡克定律的物体的重要性质,若表面力和体积力都增加 λ 倍,则应力及应变分量也增加 λ 倍。若 λ 再增加 $d\lambda$,则根据(5-4-5)式得到:

$$\begin{aligned}\delta w_0 &= [\lambda \sigma_x \delta(\lambda \epsilon_x) + \dots + \lambda \tau_{zx} \delta(\lambda \gamma_{zx})] \\ &= (\sigma_x \epsilon_x + \dots + \tau_{zx} \gamma_{zx}) \lambda \delta \lambda\end{aligned}\quad (5-4-8)$$

λ 从 0 到 1 积分上式得到:

$$\begin{aligned}w_0 &= \frac{1}{2} (\sigma_x \epsilon_x + \sigma_y \epsilon_y + \sigma_z \epsilon_z \\ &\quad + \tau_{xy} \gamma_{xy} + \tau_{yz} \gamma_{yz} + \tau_{zx} \gamma_{zx})\end{aligned}\quad (5-4-9)$$

这便是需要证明的能量迭加原理[(5-4-4)式]。

其次,可以证明遵循广义胡克定律的物体,其应变等于单位体积应变能对相应的应力的偏导数[(5-4-7)式]。

第三,写出应力与应变之间的广义关系式。

遵循胡克定律的物体,应变分量是应力分量的线性齐次函数;由(5-4-9)式知道, w_0 是应力分量的二次齐次函数。这种二次齐次函数的普遍形式共包括 6×6 项,其中有 15 对相同的项,例如 $\sigma_x \sigma_y$ 、 $\sigma_x \tau_{xy}$ 、 $\tau_{xy} \tau_{yz}$ 等;共有 $6+15=21$ 个不同的项。合并,并用 S_{ij} 表

示比例系数,得到:

$$\begin{aligned}
 w_0 = & \frac{1}{2} (S_{11}\sigma_x^2 + S_{22}\sigma_y^2 + S_{33}\sigma_z^2 + S_{44}\tau_{xy}^2 + S_{55}\tau_{yz}^2 \\
 & + S_{66}\tau_{zx}^2 + 2S_{12}\sigma_x\sigma_y + 2S_{13}\sigma_x\sigma_z + 2S_{14}\sigma_x\tau_{xy} \\
 & + 2S_{15}\sigma_x\tau_{yz} + 2S_{16}\sigma_x\tau_{zx} + 2S_{23}\sigma_y\sigma_z + 2S_{24}\sigma_y\tau_{xy} \\
 & + 2S_{25}\sigma_y\tau_{yz} + 2S_{26}\sigma_y\tau_{zx} + 2S_{34}\sigma_z\tau_{xy} + 2S_{35}\sigma_z\tau_{yz} \\
 & + 2S_{36}\sigma_z\tau_{zx} + 2S_{45}\tau_{xy}\tau_{yz} + 2S_{46}\tau_{xy}\tau_{zx} + 2S_{56}\tau_{yz}\tau_{zx})
 \end{aligned}
 \tag{5-4-10}$$

实际上,上式是由下列方程组代入(5-4-9)式得到的:

[illegible]

式中 21 个 S_{ij} 叫作弹性常数或柔性系数，完全反映了物体的弹性性质。若物体是均质的，则 S_{ij} 为常数；对于非均质物体，则 S_{ij} 是坐标的函数。

我们也可以用应变 $\epsilon_i \gamma_{ij}$ 来表示 w_0 , 因而 w_0 是应变的二次齐次函数, 则类似 (5-4-11) 式有:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_x = C_{11}\epsilon_x + C_{12}\epsilon_y + C_{13}\epsilon_z + C_{14}\gamma_{xy} + C_{15}\gamma_{yz} + C_{16}\gamma_{zx} \\ \dots\dots\dots (5-4-12) \\ \tau_{xx} = C_{16}\epsilon_x + C_{26}\epsilon_y + C_{36}\epsilon_z + C_{46}\gamma_{xy} + C_{56}\gamma_{yz} + C_{66}\gamma_{zx} \end{array} \right.$$

共有 21 个 C_{ij} , C_{ij} 叫作弹性模量或坚韧系数。

从物理意义来看,若应力相同,坚韧系数 C_{ij} 愈大,则应变愈小[(5-4-12)式];柔性系数 S_{ij} 愈大,则应变愈大[(5-4-11)式]。从量纲来看, C_{ij} 与应力相同,而 S_{ij} 是应力量纲的倒数,因而 C_{ij} 与 S_{ij} 在量纲上互为倒数。然而从数值上看, C_{ij} 与 S_{ij} 是否互为倒数则因情况而异。

5-4.3 实际物体的柔性系数和坚韧系数

完全各向异性的物体共有 21 个柔性系数 S_{ij} 或 21 个坚韧系

数 C_{ij} , 但实际物体由于各种原因, 这些系数的数目大为减少。首先是晶体的对称性, 可使有些系数相同, 另一些系数等于零; 而在完全各向同性的物体, 则只有两个这样的系数。现在分别讨论这两种情况。

5-4.3.1 晶体的柔性系数和坚韧系数

对称性最高的是立方晶体。设坐标轴与立方晶体的三个互相垂直的棱重合, 这三个轴上原子的排列是完全一样的, 因而这三个轴可以互换, 故:

$$\begin{cases} C_{11} = C_{22} = C_{33} \\ C_{44} = C_{55} = C_{66} \\ C_{12} = C_{13} = C_{23} \end{cases} \quad (5-4-13)$$

此外, 立方晶体存在着垂直于坐标轴的镜面对称, 逆转任一坐标的方向不会改变应力, 因而:

$$\begin{cases} C_{14} = C_{15} = C_{16} = C_{24} = C_{25} = C_{26} = 0 \\ C_{34} = C_{35} = C_{36} = C_{45} = C_{46} = C_{56} = 0 \end{cases} \quad (5-4-14)$$

因此, 立方晶体只有三个 C_{ij} 或 S_{ij} , 即 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{44} 或 S_{11} 、 S_{12} 及 S_{44} 。可以导出:

$$C_{44} = \frac{1}{S_{44}} \quad (5-4-15)$$

$$S_{11} + 2S_{12} = \frac{1}{C_{11} + 2C_{12}} \quad (5-4-16)$$

$$\begin{cases} S_{12} = \frac{-C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \\ S_{11} = \frac{C_{11} + C_{12}}{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})} \\ C_{12} = \frac{-S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})} \\ C_{11} = \frac{S_{11} + S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})} \end{cases} \quad (5-4-17)$$

从(5-4-17)式可以看出, C_{ij} 和 S_{ij} 在量纲上可以互为倒数, 但在数值上却并不一定互为倒数; 只在特殊情况下, 例如立方晶系的 C_{44} 和 S_{44} , 才是互为倒数[(5-4-15)式]。

5-4.3.2 各向同性体工程弹性模量之间关系

工程上使用的大部分材料, 或者是非晶性(例如塑料、玻璃等)的, 或者是由排列紊乱的细小晶粒组成(例如金属), 在各个方向都具有相同的弹性性质, 这些物体叫作各向同性体。这种各向同性体的柔性系数和坚韧系数就更少了。很明显, $C_{11} = C_{22} = C_{33}$ 应当成立。从数学上可以证明, 各向同性体只要两个弹性性质就足够表述它的弹性形变行为。在工程界, 常用弹性模量 E 和切变模量 G 来表述应力分量和应变分量之间的关系:

$$\begin{cases} \epsilon_x = \frac{1}{E}[\sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z)], & \gamma_{xy} = \frac{1}{G}\tau_{xy} \\ \epsilon_y = \frac{1}{E}[\sigma_y - \nu(\sigma_z + \sigma_x)], & \gamma_{yz} = \frac{1}{G}\tau_{yz} \\ \epsilon_z = \frac{1}{E}[\sigma_z - \nu(\sigma_x + \sigma_y)], & \gamma_{zx} = \frac{1}{G}\tau_{zx} \end{cases} \quad (5-4-18)$$

式中, ν 叫作横向收缩系数, 或泊松比, 也是材料的一种性能指标。

实验结果表明, 沿着拉伸轴的伸长还会伴随着与拉伸轴垂直方向的收缩(实质上这个实验结果也是保持物体连续性的必然结果), 定义横向(与拉伸轴垂直的方向)应变与拉伸轴向应变的比值为泊松比 ν , 因此:

$$\epsilon_y \equiv \epsilon_z \equiv -\nu\epsilon_x = -\frac{\nu\sigma_x}{E} \quad (5-4-19)$$

大多数金属的 ν 约为 0.33。

由于 ν 、 E 和 G 之间存在如下关系:

$$E = 2G(1 + \nu) \quad (5-4-20)$$

因此, 在 E 、 G 及 ν 之间只有两个是独立的, 在各向同性体中, 仍然只有两个表示弹性的量; (5-4-18)式是应用很广的关系式。

应用(5-4-18)式,我们可以推导用应变来表示应力的关系式。将(5-4-18)式中前三式相加,得到:

$$\begin{aligned}\vartheta &= \epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z \\ &= \frac{1-2\nu}{E}(\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z)\end{aligned}\quad (5-4-21)$$

(5-4-18)式第一式可以改写为:

$$\begin{aligned}\epsilon_x &= \frac{1}{E}[\sigma_x(1+\nu) - \nu(\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z)] \\ &= \frac{\sigma_x(1+\nu)}{E} - \frac{\nu}{1-2\nu}\vartheta\end{aligned}\quad (5-4-22)$$

或:

$$\epsilon_x = \frac{\sigma_x}{2G} - \frac{\nu}{1-2\nu}\vartheta \quad (5-4-23)$$

因此,可以得到用应变表示 σ_x 的关系式;同理可求 σ_y 及 σ_z ;而则可从(5-4-18)式中第四至第六式直接得到。故所求的关系式为:

$$\begin{cases} \sigma_x = 2G\left(\epsilon_x + \frac{\nu}{1-2\nu}\vartheta\right), \tau_{xy} = G\gamma_{xy} \\ \sigma_y = 2G\left(\epsilon_y + \frac{\nu}{1-2\nu}\vartheta\right), \tau_{yz} = G\gamma_{yz} \\ \sigma_z = 2G\left(\epsilon_z + \frac{\nu}{1-2\nu}\vartheta\right), \tau_{zx} = G\gamma_{zx} \end{cases} \quad (5-4-24)$$

有时,用 E 表示 σ_x 较为方便,从(5-4-23)式得到:

$$\sigma_x = \frac{E}{1+\nu}\epsilon_x + \frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)}\vartheta \quad (5-4-25)$$

定义拉梅(Lamé)常数 λ 为:

$$\lambda \equiv \frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \equiv \frac{2G\nu}{1-2\nu} \quad (5-4-26)$$

将上式及(5-4-20)式代入(5-4-25)式,得到表达最简短的关系式(σ_y 及 σ_z 可类推得到)——拉梅方程:

$$\begin{cases} \sigma_x = 2G\epsilon_x + \lambda\vartheta, \tau_{xy} = G\gamma_{xy} \\ \sigma_y = 2G\epsilon_y + \lambda\vartheta, \tau_{yz} = G\gamma_{yz} \\ \sigma_z = 2G\epsilon_z + \lambda\vartheta, \tau_{zx} = G\gamma_{zx} \end{cases} \quad (5-4-27)$$

顺便指出,大多数金属的 $\nu = \frac{1}{3}$, 则 $\lambda = \frac{3}{4}E$ 。

此外,将(5-4-18)式的 σ_x 、 σ_y 及 σ_z 相加,利用(5-4-21)式的定义,并令:

$$S \equiv \sigma_x + \sigma_y + \sigma_z \equiv 3\sigma_m \quad (5-4-28)$$

得到:

$$\begin{aligned} \vartheta &\equiv \epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z = \frac{1-2\nu}{E}S \\ &= \frac{3(1-2\nu)}{E}\sigma_m \end{aligned} \quad (5-4-29)$$

式中, σ_m 为三个正应力的平均值。引入体积弹性模量(volumetric modulus of elasticity 或 bulk modulus) κ :

$$\kappa \equiv \frac{\sigma_m}{\vartheta} = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (5-4-30)$$

水静压时, $\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z = -p$, 代入上式得到:

$$\vartheta = -\frac{3(1-2\nu)}{E}p = -\frac{p}{\kappa} \quad (5-4-31)$$

5-4.3.3 晶体弹性模量与工程弹性模量的关系

现在讨论各向异性体的弹性模量 C_{ij} 与各向同性体的弹性模量 E 、 G 之间关系。它们之间是有区别的,即令是各向异性低的立方晶体也有三个 C_{ij} , 即 C_{11} 、 C_{12} 及 C_{44} , 只有满足:

$$C_{11} - C_{12} - 2C_{44} = 0 \quad (5-4-32)$$

即在各向异性系数:

$$A \equiv \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (5-4-33)$$

等于 1 的条件下,立方晶体才是各向同性体。

若立方晶体是各向同性体,则相同的应力作用下,代入立方晶

体的公式[(5-4-16)式]及各向同性体的公式[(5-4-24)式], 会得到相同的应变:

立方晶体:

$$\begin{cases} \sigma_x = C_{11}\epsilon_x + C_{12}(\epsilon_y + \epsilon_z) \\ \tau_{xy} = C_{44}\gamma_{xy} \end{cases} \quad \begin{matrix} (5-4-34) \\ (5-4-35) \end{matrix}$$

各向同性体:

$$\begin{cases} \sigma_x = 2G\left(1 + \frac{\nu}{1-2\nu}\right)\epsilon_x \\ \quad + 2G\left(\frac{\nu}{1-2\nu}\right)(\epsilon_y + \epsilon_z) \\ \tau_{xy} = G\gamma_{xy} \end{cases} \quad \begin{matrix} (5-4-36) \\ (5-4-37) \end{matrix}$$

对比上列两式得到:

$$\begin{cases} C_{11} = 2G\left(\frac{1-\nu}{1-2\nu}\right) \\ C_{12} = 2G\left(\frac{\nu}{1-2\nu}\right) \\ C_{44} = G \end{cases} \quad (5-4-38)$$

$$\begin{aligned} C_{11} - C_{12} &= 2G\left(\frac{1-\nu}{1-2\nu} - \frac{\nu}{1-2\nu}\right) \\ &= 2G = 2C_{44} \end{aligned} \quad (5-4-39)$$

(5-4-39)式正是立方晶体为各向同性体的条件[(5-4-32)式]。

若用弹性模量 E 表示 C_{ij} , 将(5-4-20)式代入(5-4-38)式:

$$\begin{cases} C_{11} = E \frac{1-\nu}{(1-2\nu)(1+\nu)} \\ C_{12} = E \frac{\nu}{(1-2\nu)(1+\nu)} \\ C_{44} = E \frac{1}{2(1+\nu)} \end{cases} \quad (5-4-40)$$

并采用拉梅常数 λ , 则将 (5-4-26) 式代入上式, 有:

$$\begin{cases} C_{11} = \lambda \frac{1-\nu}{\nu} \\ C_{12} = \lambda \\ C_{44} = \lambda \frac{1-2\nu}{2\nu} \end{cases} \quad (5-4-41)$$

大多数金属的 $\nu \approx 1/3$, 代入上列两式得到:

$$\begin{cases} C_{11} = \frac{3}{2}E = 2\lambda; \\ C_{12} = \frac{3}{4}E = \lambda; \\ C_{44} = \frac{3}{8}E = \frac{1}{2}\lambda \end{cases} \quad (5-4-42)$$

或:

$$C_{11} : C_{12} : C_{44} = 4 : 2 : 1 \quad (5-4-43)$$

C_{ij} 反映了原子间结合力, 可用固体的微观理论进行计算; C_{ij} 是晶体理论的重要性质, 它与晶体的熔化、膨胀、振动等现象有关。通过 C_{ij} 与弹性模量 E 的关系可将微观理论和宏观理论联系起来。

5-5 弹性问题的解

以前三节导出了弹性理论的基本方程, 共三组 15 个方程, 如表 5-1 所示。

表 5-1 弹性问题的方程式组

方 程 式				节
名 称	特 征	数	号	
平衡方程	应力分量的代数和为零	3	5-2-6	5-2.2
胡克方程	应力与应变之间的关系	6	5-4-18	5-4.3.2
位移方程	应变与位移之间的关系	6	5-3-4	5-3.1

这 15 个方程含有 15 个未知量:

三个位移分量: u, v, w

六个应变分量: $\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z, \gamma_{xy}, \gamma_{yz}, \gamma_{zx}$

六个应力分量: $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \tau_{xy}, \tau_{yz}, \tau_{zx}$

(5-2-6) 式中体积力的分量是已知的, 例如在重力的作用下, 若 y 轴指向地心, 则 $k_x = k_z = 0, k_y = \rho_0 g$; ρ_0 为密度, g 为重力加速度常数。

弹性力学问题需要从 15 个方程解 15 个未知数。对于具体问题, 还需要满足边界条件, 这些边界条件包括边界的位移或力, 应变或应力。

应该指出, 基本方程组都是在弹性范围内推导的, 由于变形量小, 我们采用了位移与应变之间的线性关系, 因此这 15 个方程组成的基本方程组属于线性弹性力学范围。

下面示例地讨论两个典型问题: 工程部件的变形问题和应力应变函数问题。

5-5.1 位 移 问 题

在土建、机械工程中, 常常需要知道工程材料的变形问题, 因而需要求 u, v 和 w 。在材料问题中, 也不时地要计算应变能。这可从位移求应变, 再从应变能的应变表达式求得答案。这时, 我们需要用应变分量来表达 w 。将拉梅方程(5-4-27)式代入广义胡克定律的能量叠加原理(5-4-9)式, 便得到:

$$w_0 = \frac{1}{2} \lambda \vartheta^2 + G[(\epsilon_x^2 + \epsilon_y^2 + \epsilon_z^2) + 2(\gamma_{xy}^2 + \gamma_{yz}^2 + \gamma_{zx}^2)] \quad (5-5-1)$$

将(5-4-27)式的拉梅方程代入(5-2-6)式平衡方程组中第一式, 并应用(5-3-4)式的应变分量表达式, 得到:

$$2G \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\nu}{1-2\nu} \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right) + G \left(\frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} \right)$$

$$+ G \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 w}{\partial z \partial x} \right) + K_x = 0 \quad (5-5-2)$$

因为：

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 w}{\partial z \partial x} \quad (5-5-3)$$

而拉普拉斯算符 ∇^2 为：

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (5-5-4)$$

则：

$$\nabla^2 u = \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \quad (5-5-5)$$

将(5-5-3)式及(5-5-5)式代入(5-5-2)式，化简便得到下列位移微分方程的第一式，类推得到其他两式：

$$\begin{cases} \frac{G}{1-2\nu} \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + G \nabla^2 u + K_x = 0 \\ \frac{G}{1-2\nu} \frac{\partial \vartheta}{\partial y} + G \nabla^2 v + K_y = 0 \\ \frac{G}{1-2\nu} \frac{\partial \vartheta}{\partial z} + G \nabla^2 w + K_z = 0 \end{cases} \quad (5-5-6)$$

边界条件或给出边界位移或边界力。若为后者，则还需要将(5-4-24)式代入表述边界力 F_n 各分量的表达式：

$$\begin{cases} F_{nx} = \sigma_x \cos(n, x) + \tau_{yx} \cos(n, y) + \tau_{zx} \cos(n, z) \\ F_{ny} = \tau_{xy} \cos(n, x) + \sigma_y \cos(n, y) + \tau_{zy} \cos(n, z) \\ F_{nz} = \tau_{xz} \cos(n, x) + \tau_{yz} \cos(n, y) + \sigma_z \cos(n, z) \end{cases} \quad (5-5-7)$$

式中， σ_{nx} 、 σ_{ny} 及 σ_{nz} 就分别等于单位面积表面上外加负荷的分量 F_{nx} 、 F_{ny} 及 F_{nz} ， n 是表面的外向法线。通过这种代入，可以得到位移和已知量 F_n 之间的关系：

$$\left\{ \begin{array}{l} G \left[2 \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\nu}{1-2\nu} \vartheta \right) \cos(n, x) + \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) \right. \\ \quad \times \cos(n, y) + \left. \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right) \cos(n, z) \right] = F_{nx} \\ G \left[\left(\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \right) \cos(n, x) + 2 \left(\frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\nu}{1-2\nu} \vartheta \right) \right. \\ \quad \times \cos(n, y) + \left. \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right) \cos(n, z) \right] = F_{ny} \\ G \left[\left(\frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right) \cos(n, x) + \left(\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right) \cos(n, y) \right. \\ \quad \left. + \left(\frac{\partial w}{\partial z} + \frac{\nu}{1-2\nu} \vartheta \right) \cos(n, z) \right] = F_{nz} \end{array} \right. \quad (5-5-8)$$

现在的问题是求(5-5-6)式的解。在数学上得到这个方程组的普遍解为：

$$\left\{ \begin{array}{l} u = \Phi_1 - \frac{1}{4(1-\nu)} \frac{\partial}{\partial x} (\Phi_0 + x\Phi_1 + y\Phi_2 + z\Phi_3) \\ v = \Phi_2 - \frac{1}{4(1-\nu)} \frac{\partial}{\partial y} (\Phi_0 + x\Phi_1 + y\Phi_2 + z\Phi_3) \\ w = \Phi_3 - \frac{1}{4(1-\nu)} \frac{\partial}{\partial z} (\Phi_0 + x\Phi_1 + y\Phi_2 + z\Phi_3) \end{array} \right. \quad (5-5-9)$$

式中, Φ_0 、 Φ_1 、 Φ_2 及 Φ_3 是坐标 x 、 y 、 z 的函数, 这些函数满足下列的调和方程(或叫拉普拉斯方程):

$$\nabla^2 \Phi = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} = 0 \quad (5-5-10)$$

因而叫做调和函数。

现在研究体积力与坐标无关或没有体积力的情况。对 x 微分(5-5-6)式的第一个方程, 对 y 微分第二个, 对 z 微分第三个, 并把它加起来, 得到:

$$\begin{aligned} & \frac{G}{1-2\nu} \left(\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z^2} \right) \\ & + G \left(\frac{\partial \nabla^2 u}{\partial x} + \frac{\partial \nabla^2 v}{\partial y} + \frac{\partial \nabla^2 w}{\partial z} \right) = 0 \end{aligned} \quad (5-5-11)$$

而：

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \nabla^2 u}{\partial x} + \frac{\partial \nabla^2 v}{\partial y} + \frac{\partial \nabla^2 w}{\partial z} \\ & = \nabla^2 \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right) = \nabla^2 \vartheta \end{aligned}$$

代入(5-5-11)式：

$$\frac{G}{1-2\nu} \nabla^2 \vartheta + G \nabla^2 \vartheta = 0$$

故：

$$\nabla^2 \vartheta = 0 \quad (5-5-12)$$

即体积力为常数时, 体积膨胀率 ϑ 是坐标的调和函数。

其次, 将(5-5-6)式第一个方程对 x, y, z 各微分两次(K_x 是常数), 将它们加起来得到:

$$\frac{G}{1-2\nu} \nabla^2 \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + G \nabla^2 \nabla^2 u = 0 \quad (5-5-13)$$

而：

$$\nabla^2 \frac{\partial \vartheta}{\partial x} = \frac{\partial \nabla^2 \vartheta}{\partial x} = 0$$

故由(5-5-5)式得到下列方程组第一式, 类推得到其余两式:

$$\nabla^2 \nabla^2 u = 0, \quad \nabla^2 \nabla^2 v = 0, \quad \nabla^2 \nabla^2 w = 0 \quad (5-5-14)$$

类似:

$$\begin{aligned} \nabla^2 \nabla^2 \Psi &= \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \\ &\times \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) = 0 \end{aligned} \quad (5-5-15)$$

的方程叫作双调和方程, 而满足它的函数 Ψ 叫作双调和函数。因此, 从(5-5-14)式得出: 在体积力为常数的情况下, 弹性体的位

移 u, v, w 是坐标的双调和函数。所谓“解”，就是求满足边界条件的双调和函数。

顺便指出，知道了调和函数也就可以找到双调和函数。例如， $\psi_0, \psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ 是调和函数，则下列的 Ψ 是双调和函数：

$$\Psi = \psi_0 + x\psi_1 + y\psi_2 + z\psi_3 + (x^2 + y^2 + z^2)\psi_4 \quad (5-5-16)$$

这可以对 Ψ 微分，证明 Ψ 满足 (5-5-11) 式。

知道了位移函数，应用 (5-3-4) 式便可求出应变分量 $\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z, \gamma_{xy}, \gamma_{yz}$ 及 γ_{zx} 。

5-5.2 应力函数问题

在研究固体的力学性能时，常常需要知道应力的分布，因而要求从应力函数求应力分量 $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \tau_{xy}, \tau_{yz}$ 及 τ_{zx} 。

首先，平衡时应该满足平衡方程 (5-2-6) 式，我们有了含有所有的六个应力分量的三个方程。我们还需要包含它们的其他方程。

其次，我们必须消去 (5-3-4) 式中 u, v 及 w 。这种消去工作，在 5-2.4 求连续条件时已进行过，并且得到如下的表示连续条件的相容方程 (5-3-6) 式。

把用应力表示应变的公式 (5-4-18) 式代入上式，便可得到只含应力分量的方程。代入时，采用下列形式较为方便：

$$\left\{ \begin{aligned} \epsilon_x &= \frac{1}{E}[(\sigma_x - \nu)(\sigma_y + \sigma_z)] \\ &= \frac{1}{2G(1 + \nu)}[(1 + \nu)\sigma_x - \nu(\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z)] \\ &= \frac{1}{2G}\left(\sigma_x - \frac{\nu}{1 + \nu}s\right) \\ \gamma_{xy} &= \frac{1}{G}\tau_{xy} \end{aligned} \right.$$

(5-5-17)

式中:

$$s = \sigma_x + \sigma_y + \sigma_z \quad (5-5-18)$$

完成代入和化简工作,便可得到用应力表示连续条件的相容方程(为了简便,只写出第一和第六方程):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 \sigma_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \sigma_y}{\partial x^2} - \frac{\nu}{1+\nu} \left(\frac{\partial^2 s}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 s}{\partial y^2} \right) = 2 \frac{\partial^2 \tau_{xy}}{\partial x \partial y} \\ \dots\dots\dots (5-5-19) \\ \frac{\partial^2 \sigma_z}{\partial x \partial y} - \frac{\nu}{1+\nu} \frac{\partial^2 s}{\partial x \partial y} \\ = \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial \tau_{yz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial y} - \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial z} \right) \end{array} \right.$$

第三,将上式与平衡方程(5-2-6)式合并,可以得到更适宜的形式。将(5-5-19)式中第一与第三式相加,并将(5-2-6)式第一式代入,得到:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial^2 \sigma_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \sigma_x}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 (\sigma_y + \sigma_z)}{\partial x^2} \\ & - \frac{\nu}{1+\nu} \left(2 \frac{\partial^2 s}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 s}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 s}{\partial z^2} \right) \\ & = 2 \left(\frac{\partial^2 \tau_{xy}}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 \tau_{xz}}{\partial z \partial x} \right) \\ & = 2 \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial z} \right) \\ & = -2 \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial \sigma_x}{\partial x} + K_x \right) \end{aligned}$$

各项重新组合,化简后得到:

$$\begin{aligned} & \nabla^2 \sigma_x + \frac{1}{1+\nu} \frac{\partial^2 s}{\partial x^2} - \frac{\nu}{1+\nu} \nabla^2 s \\ & = -2 \frac{\partial K_x}{\partial x} \end{aligned} \quad (5-5-20)$$

将上式中 x 改为 y 和 z , 分别得到:

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla^2 \sigma_y + \frac{1}{1+\nu} \frac{\partial^2 s}{\partial y^2} - \frac{\nu}{1+\nu} \nabla^2 s \\ \quad = -2 \frac{\partial K_y}{\partial y} \\ \nabla^2 \sigma_z + \frac{1}{1+\nu} \frac{\partial^2 s}{\partial z^2} - \frac{\nu}{1+\nu} \nabla^2 s \\ \quad = -2 \frac{\partial K_z}{\partial z} \end{array} \right. \quad (5-5-21)$$

(5-5-20)式+(5-5-21)式:

$$\begin{aligned} & \frac{2(1-\nu)}{1+\nu} \nabla^2 s \\ & = -2 \left(\frac{\partial K_x}{\partial x} + \frac{\partial K_y}{\partial y} + \frac{\partial K_z}{\partial z} \right) \end{aligned} \quad (5-5-22)$$

将(5-5-22)式中 $\nabla^2 s$ 代入(5-5-20)式,得到:

$$\begin{aligned} \nabla^2 \sigma_x + \frac{\nu}{1+\nu} \frac{\partial^2 s}{\partial x^2} &= -2 \frac{\partial K_x}{\partial x} - \frac{\nu}{1-\nu} \\ &\times \left(\frac{\partial K_x}{\partial x} + \frac{\partial K_y}{\partial y} + \frac{\partial K_z}{\partial z} \right) \end{aligned}$$

类推,可以得到包含 $\nabla^2 \sigma_y$ 及 $\nabla^2 \sigma_z$ 的式子;将(5-5-19)式第四式改变形式,并将(5-2-6)式代入:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial^2 \sigma_x}{\partial y \partial z} - \frac{\nu}{1+\nu} \frac{\partial^2 s}{\partial y \partial z} \\ &= \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} \right) - \frac{\partial^2 \tau_{yz}}{\partial x^2} \\ &= \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_z}{\partial z} + K_z \right) \\ &\quad - \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial \sigma_y}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial z} + K_y \right) - \frac{\partial^2 \tau_{yz}}{\partial x^2} \\ &= -\nabla^2 \tau_{yz} - \frac{\partial^2 (\sigma_y + \sigma_z)}{\partial y \partial z} - \frac{\partial K_z}{\partial y} \\ &= \frac{\partial K_y}{\partial z} \end{aligned}$$

各项重新组合,化简后得到:

$$\nabla^2 \tau_{yz} + \frac{1}{1+\nu} \frac{\partial^2 s}{\partial y \partial z} = -\frac{\partial K_y}{\partial z} - \frac{\partial K_z}{\partial y}$$

类推,可以得到包含 $\nabla^2 \tau_{xy}$ 及 $\nabla^2 \tau_{zx}$ 的式子;因而用应力表示连续条件的相容方程组的另一形式为:

$$\left\{ \begin{array}{l} \nabla^2 \sigma_x + \frac{1}{1+\nu} \frac{\partial^2 s}{\partial x^2} = -2 \frac{\partial K_x}{\partial x} \\ \quad - \frac{\nu}{1-\nu} \left(\frac{\partial K_x}{\partial x} + \frac{\partial K_y}{\partial y} + \frac{\partial K_z}{\partial z} \right) \\ \nabla^2 \sigma_y + \frac{1}{1+\nu} \frac{\partial^2 s}{\partial y^2} = -2 \frac{\partial K_y}{\partial y} \\ \quad - \frac{\nu}{1-\nu} \left(\frac{\partial K_x}{\partial x} + \frac{\partial K_y}{\partial y} + \frac{\partial K_z}{\partial z} \right) \\ \nabla^2 \sigma_z + \frac{1}{1+\nu} \frac{\partial^2 s}{\partial z^2} = -2 \frac{\partial K_z}{\partial z} \\ \quad - \frac{\nu}{1-\nu} \left(\frac{\partial K_x}{\partial x} + \frac{\partial K_y}{\partial y} + \frac{\partial K_z}{\partial z} \right) \\ \nabla^2 \tau_{xy} + \frac{1}{1+\nu} \frac{\partial^2 s}{\partial x \partial y} = -\frac{\partial K_x}{\partial y} - \frac{\partial K_y}{\partial x} \\ \nabla^2 \tau_{yz} + \frac{1}{1+\nu} \frac{\partial^2 s}{\partial y \partial z} = -\frac{\partial K_y}{\partial z} - \frac{\partial K_z}{\partial y} \\ \nabla^2 \tau_{zx} + \frac{1}{1+\nu} \frac{\partial^2 s}{\partial z \partial x} = -\frac{\partial K_z}{\partial x} - \frac{\partial K_x}{\partial z} \end{array} \right. \quad (5-5-23)$$

若体积力不存在,或者与坐标无关,上式等式右边为零,则上式就非常简单了。在这种情况下,从(5-5-22)式可以看出, $s(=\sigma_x+\sigma_y+\sigma_z)$ 是调和函数。很容易证明,全部应力分量都是坐标的双调和函数,这些双调和函数不是独立的,还需要满足平衡微分方程(5-2-6)式。

因此,这类问题的解便是寻求满足边界条件、平衡条件[(5-2-6)式]及连续条件[(5-5-23)式]的应力函数。在体积力为零或

不随坐标而变的情况下,这些应力函数是双调和函数。

从原则上看,这些解是可求出的;实际上,求解的运算是很繁琐的。

5-5.3 平面问题的弹性解

有许多材料力学问题属于平面问题,例如位错、裂纹、缺口周围的应力或变应的分布,薄板的深冲等。平面问题中,有不少应力

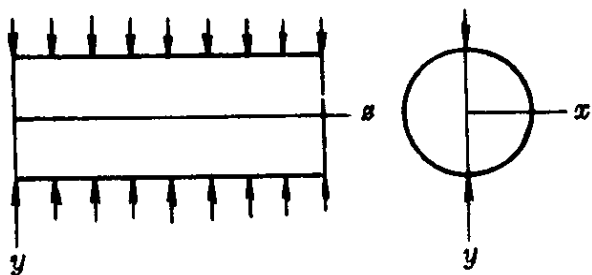


图 5-11 平面应变

分量和应变分量等于零,因而使弹性解较为简单。在下面,讨论平面应变、平面应力和反平面应变三种情况。

5-5.3.1 平面应变

当物体在一个方向(例如 z)的尺寸很大时,例如图 5-11 所示的受压的圆柱滚筒、发电设备的主轴、轧辊等,若在两端没有轴向位移,则 $w=0$ 。由于对称关系,中间截面也没有轴向位移;这时, $w=0, u \neq 0, v \neq 0$ 。在这种情况下,则弹性体处于平面应变状态。由于 $w=0$,而 u 和 v 又与 z 无关,则从 5-3.1 的(5-3-4)式得知:

$$\epsilon_z = \gamma_{yz} = \gamma_{zx} = 0 \quad (5-5-24)$$

因此,(5-3-4)式的应变与位移的关系为:

$$\begin{cases} \epsilon_x = \frac{\partial u}{\partial x} \\ \epsilon_y = \frac{\partial v}{\partial y} \\ \gamma_{xy} = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \end{cases} \quad (5-5-25)$$

将(5-5-24)式代入(5-4-18)式:

$$\sigma_z = \nu(\sigma_x + \sigma_y) \quad (5-5-26)$$

$$\tau_{yz} = \tau_{zx} = 0 \quad (5-5-27)$$

因此,在平面应变条件下,虽然 $w=0$,但一般情况下, $\sigma_z \neq 0$,只是在 $\sigma_x = -\sigma_y$ 的特殊情况下, σ_z 才等于零。只要 σ_x 及 σ_y 已知,则 σ_z 可从(5-5-26)式算出,因此 σ_z 不是独立的变数。将(5-5-26)式代入(5-4-18)式中第一式:

$$\begin{aligned}\epsilon_x &= \frac{1}{E} \{ \sigma_x - \nu [\sigma_y + \nu(\sigma_x + \sigma_y)] \} \\ &= \frac{1+\nu}{E} [(1-\nu)\sigma_x - \nu\sigma_y] \\ &= \frac{1}{2G} [(1-\nu)\sigma_x - \nu\sigma_y]\end{aligned}\quad (5-5-28)$$

令:

$$\nu' \equiv \frac{\nu}{1-\nu} \quad (5-5-29)$$

则:

$$\nu \equiv \frac{\nu'}{1+\nu'} \quad (5-5-30)$$

将(5-5-30)式代入(5-5-28)式:

$$\begin{aligned}\epsilon_x &= \frac{1}{2G} \left(\frac{1}{1+\nu'} \sigma_x - \frac{\nu'}{1+\nu'} \sigma_y \right) \\ &= \frac{1}{2G(1+\nu')} (\sigma_x - \nu' \sigma_y)\end{aligned}$$

同样可得到 ϵ_y , 因此应力与应变之间的关系为:

$$\left\{ \begin{aligned}\epsilon_x &= \frac{1}{2G} [(1-\nu)\sigma_x - \nu\sigma_y] \\ &= \frac{1}{2G(1+\nu')} (\sigma_x - \nu' \sigma_y) \\ \epsilon_y &= \frac{1}{2G} [(1-\nu)\sigma_y - \nu\sigma_x] \\ &= \frac{1}{2G(1+\nu')} (\sigma_y - \nu' \sigma_x) \\ \gamma_{xy} &= \frac{\tau_{xy}}{G}\end{aligned}\right. \quad (5-5-31)$$

忽略体积力,从(5-2-6)得到如下两个平衡方程:

$$\begin{cases} \frac{\partial \sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} = 0 \\ \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_y}{\partial y} = 0 \end{cases} \quad (5-5-32)$$

因此,平面应变问题简化为包含(5-5-32)式、(5-5-31)式、(5-5-25)式共三式八个方程,含有八个未知数, σ_x 、 σ_y 、 τ_{xy} 、 ϵ_x 、 ϵ_y 、 γ_{xy} 、 u 及 v 。

消去 u 及 v ,得到(5-3-2)式表示连续条件的相容方程[这个消去过程应用了(5-5-25)式]:

$$\frac{\partial^2 \epsilon_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \epsilon_y}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \gamma_{xy}}{\partial x \partial y} \quad (5-5-33)$$

(5-5-31)式中 ϵ_x 对 y 取两次导数, ϵ_y 对 x 取两次导数, γ_{xy} 对 x 及 y 各取一次导数,代入(5-5-33)式得到用应力表示的相容方程:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \sigma_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \sigma_y}{\partial x^2} - \nu \frac{\partial^2 \sigma_x}{\partial x^2} - \nu \frac{\partial^2 \sigma_y}{\partial y^2} \\ = 2(1 + \nu) \frac{\partial^2 \tau_{xy}}{\partial x \partial y} \end{aligned} \quad (5-5-34)$$

值得指出,(5-5-34)式是从(5-5-25)式及(5-5-31)式消去 u 、 v 、 ϵ_x 、 ϵ_y 及 γ_{xy} 五个未知数得到的,因而我们余下了含三个未知数 σ_x 、 σ_y 及 τ_{xy} 的三个方程[(5-5-32)式及(5-5-34)式]。问题便在于寻求满足这三个方程(平衡方程及相容方程)及边界条件的应力函数。

进一步解题时,需要应用全微分的基本性质。若 z 是 x 和 y 的函数,则 z 的全微分是:

$$\begin{aligned} dz &= \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \\ &= p(x, y) dx + q(x, y) dy \end{aligned} \quad (5-5-35)$$

上式的必要和充分条件是:

$$\left[\frac{\partial p(x, y)}{\partial y} \right]_x = \left[\frac{\partial q(x, y)}{\partial x} \right]_y \quad (5-5-36)$$

因此, (5-5-32)式的第一个方程指出, 若 $\sigma_y dy - \tau_{xy} dx$ 是某函数 $A(x, y)$ 的全微分, 则:

$$\sigma_x = \frac{\partial A}{\partial y}, \quad \tau_{xy} = - \frac{\partial A}{\partial x} \quad (5-5-37)$$

同理, (5-5-32)式的第二个方程指出, 若 $\sigma_x dx - \tau_{xy} dy$ 是某函数 $B(x, y)$ 的全微分, 则:

$$\tau_{xy} = - \frac{\partial B}{\partial y}, \quad \sigma_y = \frac{\partial B}{\partial x} \quad (5-5-38)$$

比较(5-5-37)式及(5-5-38)式中 τ_{xy} , 得到:

$$\frac{\partial A}{\partial x} = \frac{\partial B}{\partial y} \quad (5-5-39)$$

在数学上, 上式与(5-5-36)式完全一致, 因此, $Bdx + A dy$ 是某函数 $\Phi(x, y)$ 的全微分, 并且:

$$B = \frac{\partial \Phi}{\partial x}, \quad A = \frac{\partial \Phi}{\partial y} \quad (5-5-40)$$

故全部应力分量都可以用一个函数 $\Phi(x, y)$ 来表示:

$$\begin{cases} \sigma_x = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} \\ \sigma_y = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} \\ \tau_{xy} = - \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial y} \end{cases} \quad (5-5-41)$$

函数 Φ 叫做艾里(Airy)应力函数, 或简称为应力函数。很明显, 上式满足了平衡条件(5-5-32)式。 Φ 还必须满足相容方程(5-5-34)式, 将(5-5-41)式代入(5-5-34)式, 化简后得到:

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^4} + 2 \frac{\partial^4 \Phi}{\partial x^2 \partial y^2} + \frac{\partial^4 \Phi}{\partial y^4} = 0 \quad (5-5-42)$$

由于:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \quad (5-5-43)$$

代入(5-5-42)式:

$$\nabla^2(\nabla^2\Phi) = 0 \quad (5-5-44)$$

因此,需要寻求满足边界条件的双调和函数 Φ ,然后从(5-5-41)式求各应力分量。

应该强调指出,在平面应变状态下,虽然 $w=0, \epsilon_z=0$,但在一般情况下, $\sigma_z \neq 0$,故平面应变处于三向应力状态。

顺便指出,(5-5-29)式引入 ν' ,一方面是为了简化运算,另一方面也是为了得到(5-5-32)式,以便于和下面将要讨论的平面应力状态对比。

若作用在物体表面的外力为 F_{nx} 及 F_{ny} ,则根据(5-5-7)式及(5-5-41)式,边界条件为:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} \cos(n, x) - \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y \partial x} \cos(n, y) \\ \quad = F_{n,x} \\ - \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial y} \cos(n, x) + \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} \cos(n, y) \\ \quad = F_{n,y} \end{array} \right. \quad (5-5-45)$$

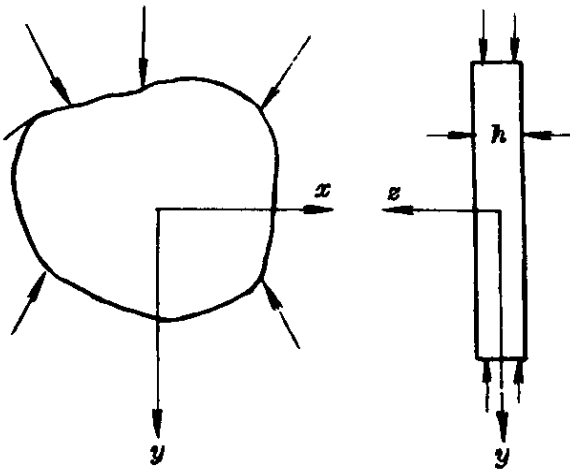


图 5-12 平面应力

5-5.3.2 平面应力

考虑如图 5-12 所示的厚度为 h 的薄板的应力状态:外力平行于板面;板面上厚度方向(z 向)的应力分量为零。

即 $z = \pm \frac{h}{2}$ 时:

$$\sigma_z = \tau_{yz} = \tau_{xz} = 0$$

(5-5-46)

这是发生在 $z = \pm \frac{h}{2}$ 的平面上任意 (x, y) 处,因此:

$$\left(\frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} \right)_{z=\pm \frac{h}{2}} = \left(\frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} \right)_{z=\pm \frac{h}{2}} = 0 \quad (5-5-47)$$

在忽略体积力($K_z=0$)的情况下,第三个平衡方程(5-2-6)式为:

$$\frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \sigma_z}{\partial z} = 0$$

将(5-5-47)式代入上式得到:

$$\left(\frac{\partial \sigma_z}{\partial z} \right)_{z=\pm \frac{h}{2}} = 0 \quad (5-5-48)$$

现在我们用泰勒级数来求 $\sigma_z(z)$:

$$\begin{aligned} \sigma_z(z) = & \sigma_z\left(\pm \frac{h}{2}\right) + \left(\frac{\partial \sigma_z}{\partial z} \right)_{z=\pm \frac{h}{2}} \left(z \mp \frac{h}{2} \right) \\ & + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \sigma_z}{\partial z^2} \right)_{z=\pm \frac{h}{2}} \left(z \mp \frac{h}{2} \right)^2 + \dots \quad (5-5-49) \end{aligned}$$

将(5-5-46)式及(5-5-48)式代入上式得到:

$$\sigma_z(z) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \sigma_z}{\partial z^2} \right)_{z=\pm \frac{h}{2}} \left(z \mp \frac{h}{2} \right)^2 + \dots \quad (5-5-50)$$

在薄板情况下, h 比其他两个方向的尺寸小得多, 则 $(z \mp h/2)^2 \approx 0$, 故可以认为, 在厚度方向的各点:

$$\sigma_z(z) = 0 \quad (5-5-51)$$

这种近似不会产生很大的误差。

在忽略体积力的情况下($K_x=K_y=0$), 用 $(dz)/h$ 乘平衡方程(5-2-6)式的第一式及第二式, 并在 $z=-\frac{h}{2}$ 到 $z=+\frac{h}{2}$ 范围内积分, 得到:

$$\left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{h} \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} \frac{\partial \sigma_x}{\partial x} dz + \frac{1}{h} \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} dz \\ & + \frac{1}{h} \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial z} dz = 0 \end{aligned} \right.$$

$$\left\{ \begin{aligned} & \frac{1}{h} \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} dz + \frac{1}{h} \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} \frac{\partial \sigma_y}{\partial y} dz \\ & + \frac{1}{h} \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial z} dz = 0 \end{aligned} \right. \quad (5-5-52)$$

借助于(5-5-46)式,可以证明上式中第三项为零,如:

$$\int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z} dz = [\tau_{zx}]_{z=-\frac{h}{2}}^{z=\frac{h}{2}} = 0 \quad (5-5-53)$$

其余各项可以按下列方式改换一下:

$$\begin{aligned} \frac{1}{h} \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} \frac{\partial \sigma_x}{\partial x} dz &= \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{1}{h} \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} \sigma_x dz \right] \\ &= \frac{\partial \sigma_x^*}{\partial x} \end{aligned} \quad (5-5-54)$$

式中:

$$\sigma_x^* = \frac{1}{h} \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} \sigma_x dz \quad (5-5-55)$$

类推:

$$\sigma_y^* = \frac{1}{h} \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} \sigma_y dz \quad (5-5-56)$$

$$\tau_{xy}^* = \frac{1}{h} \int_{-\frac{h}{2}}^{\frac{h}{2}} \tau_{xy} dz \quad (5-5-57)$$

以上式中, σ_x^* 、 σ_y^* 及 τ_{xy}^* 是应力分量沿厚度方向的平均值。因此, (5-5-52)式的平衡方程为:

$$\left\{ \begin{aligned} & \frac{\partial \sigma_x^*}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}^*}{\partial y} = 0 \\ & \frac{\partial \tau_{xy}^*}{\partial x} + \frac{\partial \sigma_y^*}{\partial y} = 0 \end{aligned} \right. \quad (5-5-58)$$

从应力与应变之间的关系式(5-4-18)式中,由于近似关系 $\sigma_z=0$ [(5-5-51)式],并取各项沿板厚的平均值,得到:

$$\begin{cases} \epsilon_x^* = \frac{1}{E}(\sigma_x^* - \nu\sigma_y^*) = \frac{1}{2G(1+\nu)}(\sigma_x^* - \nu\sigma_y^*) \\ \epsilon_y^* = \frac{1}{E}(\sigma_y^* - \nu\sigma_x^*) = \frac{1}{2G(1+\nu)}(\sigma_y^* - \nu\sigma_x^*) \\ \gamma_{xy}^* = \frac{1}{G}\tau_{xy}^* \end{cases} \quad (5-5-59)$$

在这里,我们采用了 ϵ_z^* 、 γ_{yz}^* 及 γ_{zx}^* 都等于零的近似。(5-5-51)式证明了 $\sigma_z=0$ 的近似,因此 $\epsilon_z^*=0$;用类似(5-5-49)式的级数展开,由于 $z=\pm h/2$ 时, $\tau_{yz}=\tau_{zx}=0$,在 h 远较其他两个尺寸为小的情况下,可以近似地认为 $\tau_{yz}^*=\tau_{zx}^*=0$ 。代入(5-4-18)式第五式及第六式,则 $\gamma_{yz}^*=\gamma_{zx}^*=0$ 。

取沿厚度方向的位移平均值,从(5-5-4)式得到应变与位移之间的关系:

$$\begin{cases} \epsilon_x^* = \frac{\partial u^*}{\partial x} \\ \epsilon_y^* = \frac{\partial v^*}{\partial y} \\ \gamma_{xy}^* = \frac{\partial u^*}{\partial y} + \frac{\partial v^*}{\partial x} \end{cases} \quad (5-5-60)$$

从(5-5-58)式、(5-5-59)式及(5-5-60)式可以看出,解平面应力问题简化为解含八个未知数的八个方程。这八个方程与平面应变时的八个方程完全相似,因而可以用相同的解法得到相似的解。

首先,从(5-5-60)式消去 u^* 及 v^* ,得到类似(5-5-33)式的表示连续条件的相容方程:

$$\frac{\partial^2 \epsilon_x^*}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \epsilon_y^*}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \gamma_{xy}^*}{\partial x \partial y} \quad (5-5-61)$$

其次,将(5-5-59)式代入上式,得到类似(5-5-34)式的用应力表示的相容方程:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \sigma_x^*}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \sigma_y^*}{\partial x^2} - \nu \frac{\partial^2 \sigma_x^*}{\partial x^2} - \nu \frac{\partial^2 \sigma_y^*}{\partial y^2} \\ = 2(1 - \nu) \frac{\partial^2 \tau_{xy}^*}{\partial x \partial y} \end{aligned} \quad (5-5-62)$$

现在,只剩下了含 σ_x^* 、 σ_y^* 、 τ_{xy}^* 三个变量的三个方程[(5-5-58)式及(5-5-62)式]。

第三步,类似(5-5-41)式,我们从(5-5-58)式得到用应力函数 Φ^* 表示应力的关系式:

$$\begin{cases} \sigma_x^* = \frac{\partial^2 \Phi^*}{\partial y^2} \\ \sigma_y^* = \frac{\partial^2 \Phi^*}{\partial x^2} \\ \tau_{xy}^* = - \frac{\partial^2 \Phi^*}{\partial x \partial y} \end{cases} \quad (5-5-63)$$

第四步,类似(5-5-42)式,从 Φ^* 必须满足(5-5-62)式的相容条件,将上式代入(5-5-62)式,化简后得到:

$$\frac{\partial^4 \Phi^*}{\partial x^4} + 2 \frac{\partial^4 \Phi^*}{\partial x^2 \partial y^2} + \frac{\partial^4 \Phi^*}{\partial y^4} = 0 \quad (5-5-64)$$

或:

$$\nabla^2(\nabla^2 \Phi^*) = 0 \quad (5-5-65)$$

第五步,类似(5-5-45)式,得到表面外力为 F_{nx} 及 F_{ny} 的边界条件为:

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \Phi^*}{\partial y^2} \cos(n, x) - \frac{\partial^2 \Phi^*}{\partial x^2} \cos(n, y) = F_{nx}^* \\ - \frac{\partial^2 \Phi^*}{\partial x \partial y} \cos(n, x) + \frac{\partial^2 \Phi^*}{\partial y^2} \cos(n, y) = F_{ny}^* \end{cases} \quad (5-5-66)$$

比较平面应力状态和平面应变状态的方程我们可以看到,它们有完全相同的结构,但有如下几点区别:

(1) 在平面应变公式中,应力、应变、位移和表面力代表点的

状态;而在平面应力公式中,却是这些量沿板厚的平均值。

(2) 在平面应力公式中用泊松比 ν , 对应的平面应变公式则用数值稍大的 $\nu' = \nu/(1-\nu)$ [(5-5-23)式]。

(3) 平面应力公式是建立在 $\sigma_z = \tau_{yz} = \tau_{xz} = 0$ 的近似关系的基础上, 只在薄板或厚度远小于其他两个尺度时才是准确的; 而平面应变公式却没有这种假定, 因而解是准确的。

应该指出, 在所讨论的连续体的平面应变和平面应力问题中, 应力函数的微分方程 [(5-5-42)式及(5-5-64)式] 及已知表面力的边界条件 [(5-5-45)式和(5-5-66)式] 都与材料的弹性性质 G 、 γ 或 γ' 无关; 而应力 σ_x 、 σ_y 及 τ_{xy} 也与这些性质无关。

在平面应力问题中, 为了简便, 可将“*”略去, 但是, 这种写法上的省略, 并不能抹杀其沿厚度方向平均值的含义。

5-5.3.3 反平面应变

在应力的作用下, 裂纹的扩展有如图 5-13 所示的三种情况:

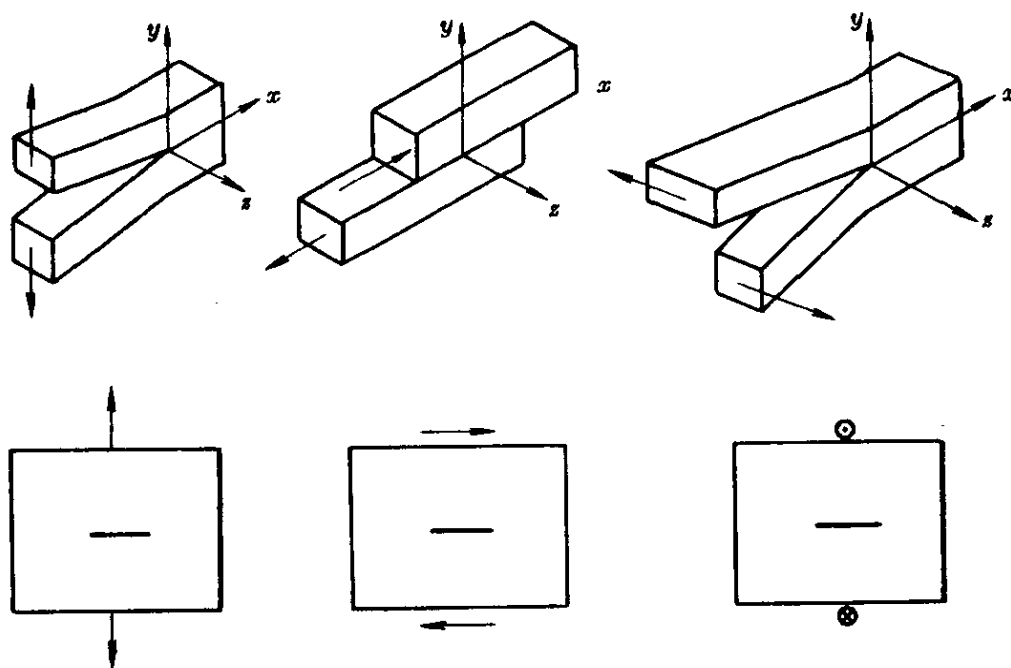


图 5-13 三类裂纹

I 型——张开型(左图);

II 型——滑开型(中图);

III 型——撕开型(右图)。

I 型和 II 型在 xy 面上有位移, $u \neq 0, v \neq 0$, 而 $w = 0$, 是平面应变问题。而 III 型却相反, 是一个纯剪切问题, $u = v = 0, w \neq 0$, 这类问题叫作反平面应变问题。由于是纯剪切, w 也不随 z 而变, 因而 $\partial w / \partial z = 0$ 。在这些条件下, 从(5-3-4)式得知, 六个应力分量中, 只余下两个不等于零的应力分量 γ_{yz} 及 γ_{zx} , 而 $\vartheta = \epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z = 0$; 若忽略体积力, 则从位移问题的解得到:

$$\nabla^2 w = 0 \quad (5-5-67)$$

在 5-7.1.2 将介绍这类问题的具体解。

5-5.4 小 结

顾名思义, 弹性力学是处理弹性范围内的力学问题的。这门学科尽管体系是严密的, 但对客观物体作了一些近似假定; 自觉地理解这些近似性, 对应用弹性力学的基本方程和重要结果是必要的。

首先, 假定物体是连续介质, 然后在这种连续介质中每一点, 确定了 15 个独立变数:

六个应力: $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \tau_{xy}, \tau_{yz}, \tau_{zx}$

六个应变: $\epsilon_x, \epsilon_y, \epsilon_z, \gamma_{xy}, \gamma_{yz}, \gamma_{zx}$

三个位移: u, v, w

因而需要 15 个独立方程才能得到这 15 个变数的一般解, 然后依据具体情况的边界条件来求这种具体情况特殊解。

为什么只有 15 个变数? 如何求这 15 个独立的联立方程? 空间的位移可以分解为平行于 x, y 及 z 轴的三个位移分量 u, v 及 w , 这是显而易见的(见图 5-3 中力的分解)。

在 5-2.1, 我们讨论了应力分量。依据图 5-4, 连续介质中每一点, 共有 18 个应力分量。考虑了 x, y 及 z 轴三个方向的力的平衡, 则只有九个不同的应力分量; 再考虑力矩的平衡, 得到切应力的互易定律:

$$\tau_{ij} = \tau_{ji}$$

因此,连续介质中每一点只有六个独立的应力分量。

在 5-3.1,我们讨论了应变分量。导出了六个应变分量,可完全表明变形状态,并获得六个位移方程[(5-3-4)式],示出应变分量与位移分量之间的关系。

除六个位移方程之外,还需要九个独立的方程才能求 15 个变量的确定解,在 5-2.2 中,我们从 x 、 y 及 z 轴三个方向的力的平衡,分别求出三个平衡方程[(5-2-6)式];从 5-4.2 的广义胡克定律,在 5-4.3.2 我们得到了表明应力分量及应变分量关系的六个胡克方程[(5-4-18)式]或简便的六个拉梅方程[(5-4-27)式]。

在原则上,有了 15 个独立方程组就可以联解求出应力、应变和位移共 15 个独立变数。很明显,要联解这 15 个偏微分方程组是比较繁琐的,原则上有两种基本解法。

(1) 位移问题的解(5-5.1)——在土建、机电工程中,常常需要知道工程构件的变形问题,因而要求计算 u 、 v 和 w 这种位移问题的解法,先解出位移分量;其次由位移方程[(5-3-4)式]求应变分量;最后,由胡克定律[(5-4-18)式]计算应力分量。在固体物理中,求螺型位错应力场时,也采用这种解法。

这种解法的基本思路是:将胡克定律[(5-4-18)式]代入平衡方程[(5-2-6)式],并应用位移方程[(5-3-4)式],可以得到只含位移分量的方程组[忽略了体积力的(5-5-6)式]:

$$\begin{cases} (\lambda + G) \frac{\partial \vartheta}{\partial x} + G \nabla^2 \vartheta = 0 \\ (\lambda + G) \frac{\partial \vartheta}{\partial y} + G \nabla^2 \vartheta = 0 \\ (\lambda + G) \frac{\partial \vartheta}{\partial z} + G \nabla^2 \vartheta = 0 \end{cases} \quad (5-5-68)$$

式中, λ 叫作拉梅系数[见(5-4-26)式]; $\vartheta = \epsilon_x + \epsilon_y + \epsilon_z$,叫作体积

膨胀系数[见(5-4-21)式]。然后联解这个方程组,并使之满足边界条件,便得到具体问题的解。

(2) 应力问题的解(5-5.2)——在研究材料的力学性能时,常常需要知道应力的分布。解这类问题,应先求应力分量,然后依次代入胡克定律及位移方程,分别地计算应变分量及位移分量。

这种解法的基本思路是求应力函数,如图 5-14 所示。

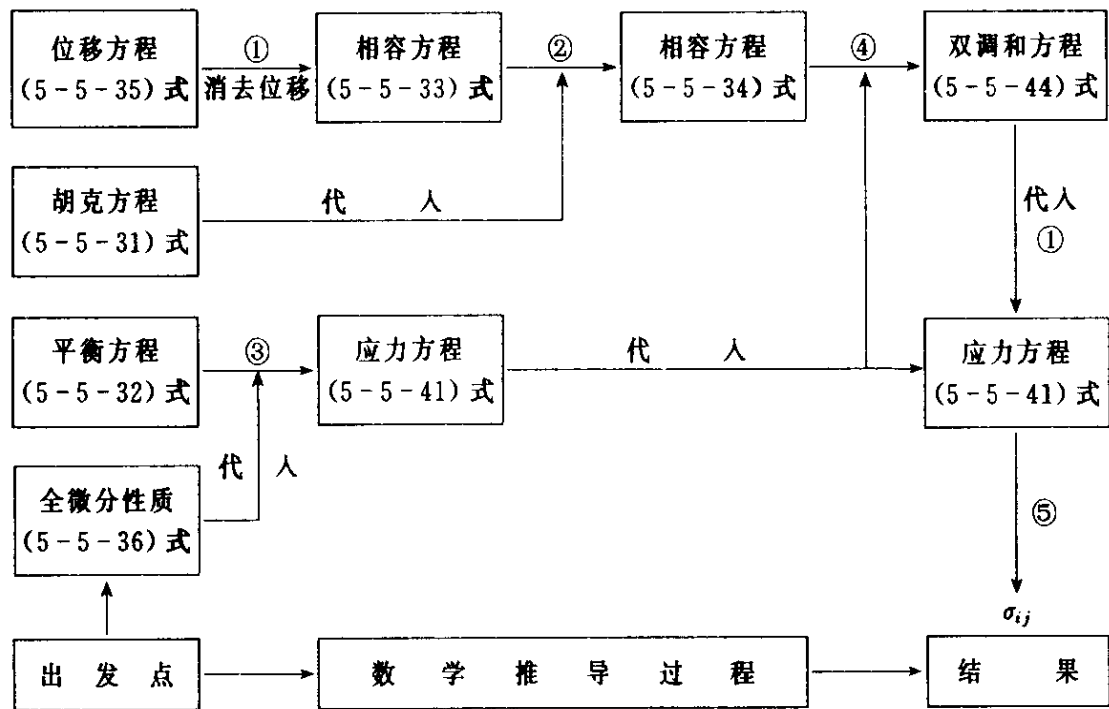


图 5-14 应力问题解法的框图

现以平面应变问题为例,说明解题步骤。首先,应用连续介质的连续条件(5-3.2),从位移方程[(5-5-25)]式消去位移分量,得到连续条件方程(或叫相容方程)[(5-5-33)]式。第二步,用应力应变关系的胡克定律[(5-5-31)]式代入,得到用应力分量表达的相容方程[(5-5-34)]式。第三步,从全微分的性质[(5-5-36)式]及平衡方程[(5-5-32)式],得到应力方程[(5-5-41)]式。第四步,从应力方程及相容方程获得双调和方程[(5-5-44)式]: $\nabla^2(\nabla^2\Phi) = 0$ 。求出满足边界条件的双调和函数 Φ ,便可由[(5-5-41)]式求应力分量(第五步),然后依次求应变分量及位移分量。

在上面,我们回顾了弹性力学的主要内容。应该指出,在推导弹性力学 15 个基本方程组(六个位移方程,三个平衡方程及六个胡克方程)时,曾经作了如下假定:

(1) 材料是连续介质——应力是连续变化的,因而得到平衡方程;位移是连续变化的,因而得到位移方程;介质是连续的,从而得到受这个关系限制的、表示连续性的相容方程。

(2) 变化是线性的——表示应力和应变关系的胡克定律是线性关系;应力和位移作泰勒级数展开时,只取线性项。

(3) 材料是各向同性的——胡克定律表述应力和应变关系时,共有六个关系式及 36 个弹性常数 S_{ij} 和坚韧系数 C_{ij} 。只有各向同性的材料,才能只用 E 、 G 、 ν 及 λ 中任意两个来表明应力和应变之间的关系。

由于上述三个近似假定,所以以前所介绍的弹性力学是各向同性的、连续介质的弹性力学。

弹性变形过程是可逆过程,所以弹性应变能只随应力及应变状态而变,与达到这个状态的途径无关。

在 5-3,我们推导了单位体积内应变能的各种表达式[(5-4-4)式、(5-4-5)式、(5-4-9)式和(5-4-10)式];讨论了各向同性材料的工程弹性模量 E 、 G 、 ν 、 λ 以及晶体的弹性常数 S_{ij} 和坚韧系数 C_{ij} 。

5-6 塑性力学基础

若外加负荷超过弹性极限(或叫作比例极限 σ_p),则将发生塑性变形。正如 1-2.2.1 我们对于“性能”的分析那样,塑性是一种力学性能,它的大小取决于内因和外因。现在,我们先来分析如图 5-15 所示的单向拉伸的情况。典型的塑性金属的真实应力-真实应变曲线如图所示,严格地说,当应力小于 σ_p ,金属处于弹性变形

范围,遵循胡克定律。由于 σ_p 难于测定,在工程上,定义材料开始屈服的应力为屈服点 σ_s ,低于 σ_s ,发生弹性变形,高于 σ_s 则发生塑性变形。大多数金属在大多数情况下,在塑性范围内发生应变硬化;材料屈服后,需要更高的外加应力才能继续塑性变形。

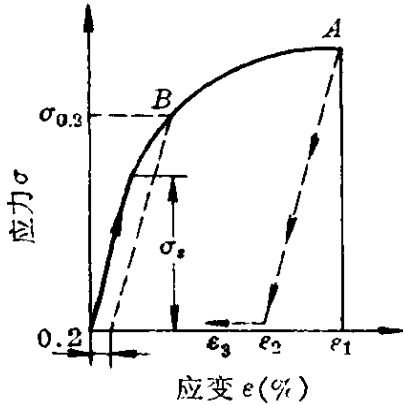


图 5-15 塑性金属的典型真实应力-真实应变曲线

塑性变形与弹性变形有如下三点主要区别:

(1) 可逆性——弹性变形具有可逆性,在弹性范围内,卸荷到零回到原始状态,没有残留的永久变形。而塑性变形则不然。如图 5-15 所示,加荷到 A 点后卸荷到零,则有残余应变 ϵ_2 ,而不是可逆地回到零。 $\epsilon_1 - \epsilon_2$ 是可逆的弹性应变,等于 σ/E 。有些金属的屈服点不明显,我们可以选择给定的 $\epsilon_1 - \epsilon_2$ (例如 0.2%、0.1%、0.05% 等),用图 5-15 所示的方法,求出对应的屈服强度 ($\sigma_{0.2}$ 、 $\sigma_{0.1}$ 、 $\sigma_{0.05}$ 等)。

(2) 滞弹性——上面提到的卸荷到零的 ϵ_2 不是永久应变,由于金属内部在不同温度下发生某些变化,应变随着时间从 ϵ_2 减小到 ϵ_3 ,这种现象叫作滞弹性。由于 $\epsilon_2 - \epsilon_3$ 较小,在塑性力学中,一般忽略了这种效应。

(3) 应力和应变关系——弹性变形遵循胡克定律;而塑性变形却没有这种简单规律,只是用下式来表达实验结果:

$$\sigma = k\epsilon^n \quad (5-6-1)$$

与单向拉伸时的胡克定律比较,不仅数学上较为麻烦,并且材料常数由一个 (E) 增加到两个 (k 及 n)。(5-6-1) 式所描述的曲线也叫作塑性流动曲线,简称为流动曲线;应该指出,(5-6-1) 式只适用于塑性流动开始到发生缩颈的最大负荷的范围。

为了数学处理的简便,一般近似地将流动曲线简化为如图

5-16所示的三种理想情况：

(1) 全塑性刚体——这种材料(图 5-16a)没有弹性变形, 应力达到 σ_s , 材料发生屈服而无应变硬化。高度冷加工后的塑性金属接近于这种情况, 既无应变硬化, 而弹性变形又可忽略不计。

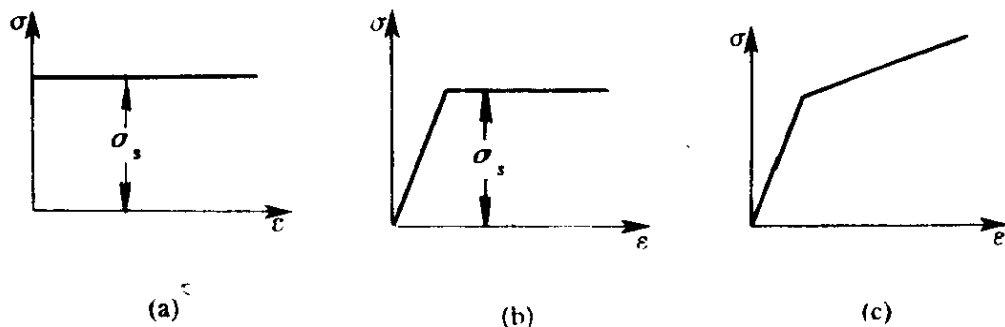


图 5-16 简化的塑性流动曲线

(a) 全塑性刚体; (b) 弹性-全塑性体; (c) 应变硬化体

(2) 弹性-全塑性体——这是弹性变形不能忽略的全塑性材料(图 5-16b)。低碳钢接近于这种情况, 这种钢具有显著的屈服延伸。

(3) 应变硬化体——这是更接近于实际而数学处理却较麻烦的情况(图 5-16c); 既有弹性变形又有应变硬化, 仍然用两根直线来近似表示流动曲线。

下面两小节, 分别讨论塑性力学中两个重要问题: 屈服判据与塑性问题的解。

5-6.1 屈服判据和强度理论

单向拉伸时, 外加应力达到材料的屈服强度, 材料便开始塑性屈服。这是塑性屈服的定义, 也是塑性屈服的判据。

多向应力状态下, 什么条件才产生塑性屈服(简称为屈服), 即什么条件使工程构件由弹性变形转变为塑性变形? 这个条件便是屈服判据, 也叫作弹性失稳判据。若工程构件设计时不容许屈服, 那么依照屈服判据便可计算许用应力, 从而可以得到对材料强度

的要求,这便是强度理论。

目前,有两个广泛接受的屈服判据,最大切应力判据和应变能判据,分别介绍如下。

5-6.1.1 最大切应力判据

金属材料的塑性变形是通过滑移的方式进行的,只有剪切应力才会导致滑移。因此,这个判据提出:当多向应力状态下的最大剪切应力 τ_{\max} 达到单向拉压试验时材料的剪切屈服点 τ_s 时,材料发生屈服, τ_s 为单向拉压时材料发生屈服时的最大剪切应力。若主应力 $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$, 则:

$$\tau_{\max} = \frac{\sigma_1 - \sigma_3}{2} \quad (5-6-2)$$

单向拉伸屈服时, $\sigma_1 = \sigma_s, \sigma_2 = \sigma_3 = 0$, 代入上式:

$$\tau_s = \tau_{\max} = \frac{\sigma_s}{2} \quad (5-6-3)$$

故最大切应力判据为:

$$\frac{\sigma_1 - \sigma_3}{2} = \frac{\sigma_s}{2}$$

$$\text{即:} \quad \sigma_1 - \sigma_3 = \sigma_s \quad (5-6-4)$$

若 $[\sigma]$ 为许用应力, 则上式变为设计用的强度条件:

$$[\sigma] \leq (\sigma_1 - \sigma_3) \quad (5-6-5)$$

上式叫作第三强度理论; (5-6-4) 式的判据在文献上又叫作特雷斯卡 (Tresca) 判据。

5-6.1.2 应变能判据

这个判据认为, 当多向应力状态下的弹性应变能达到单向拉伸屈服时的弹性应变能时, 材料发生屈服。这是一个能量判据, 可以变换为应力判据, 这个能量判据只考虑形状改变引起的弹性应变能 w_{01} 。可将 (5-4-9) 式展开:

$$\begin{cases} w_0 = w_{01} + w_{02} \\ w_{01} = \frac{1+\nu}{6E} [(\sigma_x - \sigma_y)^2 + (\sigma_y - \sigma_z)^2 \\ \quad + (\sigma_z - \sigma_x)^2 + 6(\tau_{xy}^2 + \tau_{yz}^2 + \tau_{zx}^2)] \\ w_{02} = \frac{1-2\nu}{6E} (\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z)^2 \end{cases} \quad (5-6-6)$$

在各向均匀拉伸或压缩下 ($\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z, \tau_{xy} = \tau_{yz} = \tau_{zx} = 0$), $w_{01} = 0$; 在体积不改变的情况下 [$\vartheta = 0$, 代入 (5-4-21) 式, 则 $\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z = 0$], $w_{02} = 0$; 因而可以认为:

(1) w_{01} 是形状改变引起的单位体积应变能。

(2) w_{02} 是体积改变引起的单位体积应变能。

单向拉伸屈服时, $\sigma_1 = \sigma_s$, 其他应力分量均为零, 代入 (5-6-6) 式得到:

$$w_{01} = \frac{1+\nu}{6E} (2\sigma_s^2) = \frac{1+\nu}{6E} [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2]$$

故:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{2}} [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 \\ & \quad + (\sigma_3 - \sigma_1)^2]^{\frac{1}{2}} = \sigma_s \end{aligned} \quad (5-6-7)$$

这个判据在文献上又叫作冯米泽斯 (Von Mises) 判据。若 $[\sigma]$ 为许用应力, 则上式变为设计用的强度条件:

$$\begin{aligned} [\sigma] \leq & \frac{1}{\sqrt{2}} [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 \\ & + (\sigma_3 - \sigma_1)^2]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (5-6-8)$$

上式又叫作第四强度理论。

应变能判据与八面体切应力的判据是一致的; 上述两种判据在不同情况 (扭转时纯剪, 薄壁管的轴向拉伸和扭转, 平面应力状

态,平面应变状态)时的应用应有所区分。

5-6.1.3 其他两种强度理论

5-6.1.1 及 5-6.1.2 介绍的最大切应力屈服判据和应变能屈服判据分别叫作第三及第四强度理论,它们适用于塑性金属材料,应用它们可以计算开始屈服的条件,从而可以计算材料所需具备的屈服强度。

对于脆性材料,还有第一和第二强度理论,它们分别用 σ_b 及 δ 作判据:

(1) 第一强度理论——这个理论认为,脆断是最大正应力引起的,当最大正应力达到单向拉伸的抗拉强度 σ_b 时,材料便会脆断。这个理论不考虑其他应力分量的影响,当有压应力存在时,这个理论不如第二强度理论精确。

(2) 第二强度理论——这个理论认为,当多向应力状态下的最大应变 ϵ_f 达到单向拉伸断裂时的应变 s_1 或 δ ,材料便会断裂,即:

$$\epsilon_1 = \frac{1}{E} [\sigma_1 - \nu(\sigma_2 + \sigma_3)] \quad (5-6-9)$$

$$\epsilon_f \approx \frac{\sigma_f}{E} \quad (5-6-10)$$

让 $\epsilon_1 = \epsilon_f$, 则判据为:

$$\sigma_1 - \nu(\sigma_2 + \sigma_3) = \sigma_f \quad (5-6-11)$$

若 $[\sigma]$ 是许用应力,则上式变为设计用强度条件:

$$[\sigma] \leq [\sigma_1 - \nu(\sigma_2 + \sigma_3)] \quad (5-6-12)$$

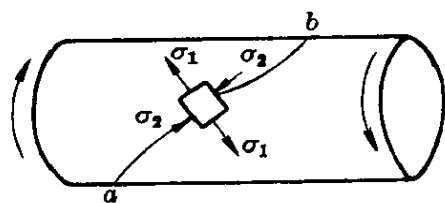


图 5-17 受扭的转
铸铁构件

这个理论应用于脆性材料处于拉压应力状态,得到实验证实。图 5-17 示出受扭转的铸铁构件,由应力分析知道,在构件表面的 45° 斜面上有拉的主应力 $\sigma_1 = \tau$ 和压的主应力 $\sigma_2 = -\tau$ 。构件沿 ab 线裂开,并且符合第二强度理论的沿 σ_1 方

向的最大伸长判据。将主应力代入(5-6-11)式,得到:

$$\tau - \nu(-\tau + 0) = \sigma_f$$

故:

$$\tau = \frac{\sigma_f}{1 + \nu} \quad (5-6-13)$$

实验结果证实,扭转剪切应力达到上式数值,构件确是沿 ab 裂开。

5-6.2 塑性问题的解

上节所讨论的四个判据,只是分别指出塑性材料开始屈服及脆性材料断裂的条件,本节将简略地介绍塑性问题的解法和这种解的一种形式——滑移线场(或简称为滑移场)。

5-6.2.1 应力和应变关系

塑性问题的解,在于求出应力与应变之间的关系。塑性变形与弹性变形的重要区别是可逆性:弹性变形是可逆的,因而只取决于应力的始态和终态;塑性变形是不可逆的,因而不仅取决于应力的始态和终态,还与从始态到终态的途径有关。

在处理塑性问题时,可以将每一个应力分量再分解为两个分量,即球形应力分量 σ'_i (也叫作平均应力 σ_m)及应力偏量 σ''_i :

$$\sigma'' = \frac{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3}{3} = \sigma'_1 = \sigma'_2 = \sigma'_3 = \sigma_m \quad (5-6-14)$$

而:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma'_1 = \sigma_1 - \sigma'_1 = \frac{2\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3}{3} \\ \sigma'_2 = \sigma_2 - \sigma'_2 = \frac{2\sigma_2 - \sigma_1 - \sigma_3}{3} \\ \sigma'_3 = \sigma_3 - \sigma'_3 = \frac{2\sigma_3 - \sigma_1 - \sigma_2}{3} \end{array} \right. \quad (5-6-15)$$

从下面的推演,可以看出这种分解有些优点。

合并(5-6-15)式得到:

$$\sigma'_1 + \sigma'_2 + \sigma'_3 = 0 \quad (5-6-16)$$

在塑性问题中,只有形状改变而无体积改变,因而:

$$\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 = 0 \quad (5-6-17)$$

既然体积不变,则球形应力分量对塑性变形没有影响,因而 σ'_i 又叫作水静压分量。导致塑性变形的只是应力偏量分量 σ'_i 。

对于应力分量,有应变分量:

$$\epsilon'' = \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3}{3} \quad (5-6-18)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \epsilon'_1 = \epsilon_1 - \epsilon'' = \frac{2\epsilon_1 - \epsilon_2 - \epsilon_3}{3} \\ \epsilon'_2 = \epsilon_2 - \epsilon'' = \frac{2\epsilon_2 - \epsilon_1 - \epsilon_3}{3} \\ \epsilon'_3 = \epsilon_3 - \epsilon'' = \frac{2\epsilon_3 - \epsilon_1 - \epsilon_2}{3} \end{array} \right. \quad (5-6-19)$$

合并(5-6-19)式,得到:

$$\epsilon'_1 + \epsilon'_2 + \epsilon'_3 = 0 \quad (5-6-20)$$

合并(5-6-17)式及(5-6-18)式,得到:

$$\epsilon'' = 0 \quad (5-6-21)$$

将体积不变的假定(5-6-17)式代入泊松比 ν 的定义:

$$\epsilon_y = \epsilon_z = -\nu\epsilon_x \quad (5-6-22)$$

得到:

$$\nu = -\frac{\epsilon_y}{\epsilon_x} = -\frac{-\frac{1}{2}\epsilon_x}{\epsilon_x} = 0.50 \quad (5-6-23)$$

从上面推演可以看出,这种处理只是弹性问题的外延,共作了如下的三个假定:

- (1) 物体是连续介质。
- (2) 塑性变形时,应力和应变主轴始终是重合的。

(3) 塑性变形时, 体积保持不变。

从第(3)个假定导出 $\nu=0.50$; 实验结果指出, 在塑性范围内, ν 逐渐增到这个极限值; 因而在全部塑性范围内认为 $\nu=0.50$ 只是近似处理。

描述塑性变形现象的理论可以归纳为两类, 即流动理论和变形理论:

(1) 流动理论——应力用应变速度 ($d\epsilon/dt=\dot{\epsilon}$) 来表示, 将塑性变形作为类似粘滞流动的现象来处理, 所以叫作流动理论。

(2) 变形理论——应力用应变来表示。在整个塑性变形过程, 采用平均的方法将终态应力用总的应变来表示, 考虑的是总的变形, 所以叫作变形理论。

流动理论考虑了瞬时的应变, 较为合适, 但要沿途径进行积分, 必须知道塑性变形的途径, 一般采取“比例负荷”的假定:

$$\frac{d\sigma_1}{\sigma_1} = \frac{d\sigma_2}{\sigma_2} = \frac{d\sigma_3}{\sigma_3} \quad (5-6-24)$$

沿着这个负荷途径便于积分。变形理论对整个塑性变形过程取平均值, 不必考虑途径, 但只适用于小的塑性变形, 所以又叫作小塑性变形理论。

对于这两类塑性理论, 分别简略介绍如下。

(一) 塑性流动理论

这个理论又叫作圣维南(Saint-Venant)理论。全塑性刚体, 既遵循(5-6-17)式所示的体积守恒, 又在应力偏量分量与应变速度之间有如下的线性关系:

$$\begin{cases} \sigma'_1 = 2\lambda\dot{\epsilon}_1 \\ \sigma'_2 = 2\lambda\dot{\epsilon}_2 \\ \sigma'_3 = 2\lambda\dot{\epsilon}_3 \end{cases} \quad (5-6-25)$$

式中, 比例系数 λ 是应力和应变的函数。将上式代入八面体剪切应力 τ_8 及应变 γ_8 :

$$\tau_8 = \frac{1}{3} [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2]^{\frac{1}{2}} = \frac{\sqrt{2}}{3} \sigma_s \quad (5-6-26)$$

$$\gamma_8 = \frac{2}{3} [(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2 + (\epsilon_2 - \epsilon_3)^2 + (\epsilon_3 - \epsilon_1)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (5-6-27)$$

可以得到:

$$\tau_8 = \lambda \dot{\gamma}_8 \quad (5-6-28)$$

因此, λ 也是八面体剪切应力 τ_8 和八面体剪切应变速度 $\dot{\gamma}$ 之间的比例系数。将应力偏量的定义(5-6-15)式代入(5-6-7)式, 得到用应力偏量表述的应变能判据(或八面体切应力判据)为:

$$(\sigma'_1)^2 + (\sigma'_2)^2 + (\sigma'_3)^2 = \frac{2\sigma_s^2}{3} \quad (5-6-29)$$

将(5-6-25)式代入上式, 得到:

$$\lambda^2 (\dot{\epsilon}_1^2 + \dot{\epsilon}_2^2 + \dot{\epsilon}_3^2) = \frac{\sigma_s^2}{6} \quad (5-6-30)$$

则:

$$\lambda = \frac{\sigma_s}{[6(\dot{\epsilon}_1^2 + \dot{\epsilon}_2^2 + \dot{\epsilon}_3^2)]^{1/2}} \quad (5-6-31)$$

将上式代入(5-6-25)式:

$$\sigma'_1 = \frac{\sqrt{2} \sigma_s \dot{\epsilon}_1}{[3(\dot{\epsilon}_1^2 + \dot{\epsilon}_2^2 + \dot{\epsilon}_3^2)]^{1/2}} \quad (5-6-32)$$

同样可以得到 σ'_2 及 σ'_3 。这样, 我们便消去了 λ 。

我们还可以同时消去 λ 和时间 t 。利用应力偏量的定义[(5-6-15)式]及 $\sigma' - \dot{\epsilon}$ 关系[(5-6-25)式], 得到:

$$\begin{cases} 2\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 = \frac{6\lambda}{dt} ds_1 \\ 2\sigma_2 - \sigma_1 - \sigma_3 = \frac{6\lambda}{dt} ds_2 \\ 2\sigma_3 - \sigma_1 - \sigma_2 = \frac{6\lambda}{dt} ds_3 \end{cases} \quad (5-6-33)$$

从上式消去 $6\lambda/dt$, 得到:

$$\begin{cases} \frac{2\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3}{2\sigma_2 - \sigma_1 - \sigma_3} = \frac{d\epsilon_1}{d\epsilon_2} \\ \frac{2\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3}{2\sigma_3 - \sigma_1 - \sigma_2} = \frac{d\epsilon_1}{d\epsilon_3} \end{cases} \quad (5-6-34)$$

利用(5-6-17)式的体积守恒, 得到:

$$d\epsilon_1 + d\epsilon_2 + d\epsilon_3 = 0 \quad (5-6-35)$$

上式及(5-6-34)式便是这个理论的基础微分方程, 沿给定应力途径积分即可对具体问题求解。利用(5-6-31)式, 还可计算比例系数 λ 。

例如, 对于平面应变问题, $\epsilon_3=0$, 则 $d\epsilon_3=0$, 代入(5-6-34)式得到:

$$2\sigma_3 - \sigma_1 - \sigma_2 = 0$$

故:

$$\sigma_3 = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} \quad (5-6-36)$$

对于弹性-全塑性体, 则总应变包括弹性应变 ϵ^e 及塑性应变 ϵ^p 两部分, 可以分别用弹性理论及本节的塑性流动理论处理:

$$\begin{cases} \epsilon_1^e = \frac{\sigma_1}{E} \\ \epsilon_1^p = \frac{\sigma_1'}{2\lambda} \end{cases} \quad (5-6-37)$$

同样可以得到数学解。

(二) 小塑性变形理论

这个理论在文献上又叫作亨基(Hencky)理论在塑性变形量较小的情况下, 应力偏量和应变偏量之间具有如下的线性近似关系:

$$\sigma' = 2G_p \epsilon' \quad (5-6-38)$$

式中, G_p 是一个变量, 不像弹性关系中 G 是一个材料常数, 但仍仿照弹性关系中的叫法, 将 G_p 叫作“塑性剪切模量”。同塑性流动理

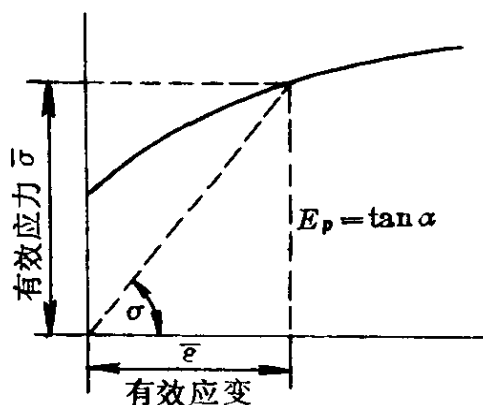
论一样,也采用体积守恒的假定,即 $\epsilon''=0$ [(5-6-21)式],故 $\epsilon' = \epsilon$,代入(5-6-38)式:

$$\sigma' = 2G_p \epsilon \quad (5-6-39)$$

将上式与(5-6-15)式合并,得到:

$$\left\{ \begin{aligned} \epsilon_1 &= \frac{2\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3}{6G_p} = \frac{1}{3G_p} \left[\sigma_1 - \frac{1}{2}(\sigma_2 + \sigma_3) \right] \\ &= \frac{1}{E_p} \left[\sigma_1 - \frac{1}{2}(\sigma_2 + \sigma_3) \right] \\ \epsilon_2 &= \frac{2\sigma_2 - \sigma_1 - \sigma_3}{6G_p} = \frac{1}{3G_p} \left[\sigma_2 - \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_3) \right] \\ &= \frac{1}{E_p} \left[\sigma_2 - \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_3) \right] \\ \epsilon_3 &= \frac{2\sigma_3 - \sigma_1 - \sigma_2}{6G_p} = \frac{1}{3G_p} \left[\sigma_3 - \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2) \right] \\ &= \frac{1}{E_p} \left[\sigma_3 - \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2) \right] \end{aligned} \right. \quad (5-6-40)$$

与弹性胡克定律[(5-4-18)式]对比,泊松比 ν 为 $1/2$,因而 E_p 叫作“塑性模量”,它与(5-4-18)式中的弹性模量 E 相似;不过, E 是一个常数,而 E_p 却随应力及应变而变。从(5-5-40)式可以定义 E_p ,并表示在图 5-18 中:



$$E_p = \frac{\bar{\sigma}}{\bar{\epsilon}} = \tan \alpha$$

图 5-18 E_p 的定义

(5-6-41)

式中, $\bar{\sigma}$ 及 $\bar{\epsilon}$ 分别叫作有效应力和有效应变:

$$\begin{aligned} \bar{\sigma} &= \frac{\sqrt{2}}{2} [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 \\ &\quad + (\sigma_3 - \sigma_1)^2]^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (5-6-42)$$

$$\bar{\epsilon} = \frac{\sqrt{2}}{3} [(\epsilon_1 - \epsilon_2)^2 + (\epsilon_2 - \epsilon_3)^2 + (\epsilon_3 - \epsilon_1)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (5-6-43)$$

对比上列两式和(5-6-26)式及(5-6-27)式,可以得到:

$$\tau_8 = \frac{\sqrt{2}}{3} \bar{\sigma} \quad (5-6-44)$$

$$\gamma_8 = \sqrt{2} \bar{\epsilon} \quad (5-6-45)$$

5-6.2.2 塑性应变能

应用应变能屈服判据和塑性流动理论,可以计算单位体积的塑性应变能 W_{op} 。若瞬时应力状态的主应力为 σ_1 、 σ_2 及 σ_3 ,对应的主应变的无穷小增量为 $d\epsilon_1$ 、 $d\epsilon_2$ 及 $d\epsilon_3$,则所产生的 dW_{op} 为:

$$dW_{op} = \sigma_1 d\epsilon_1 + \sigma_2 d\epsilon_2 + \sigma_3 d\epsilon_3 \quad (5-6-46)$$

应用体积不变的假定[(5-6-17)式]得到:

$$d\epsilon_3 = -d\epsilon_1 - d\epsilon_2 \quad (5-6-47)$$

合并上列两式得到:

$$dW_{op} = (\sigma_1 - \sigma_3)d\epsilon_1 + (\sigma_2 - \sigma_3)d\epsilon_2 \quad (5-6-48)$$

从塑性流动理论的(5-6-34)式得到:

$$d\epsilon_2 = \frac{2\sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_1}{2\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3} d\epsilon_1 \quad (5-6-49)$$

将(5-6-49)式代入(5-6-48)式,整理得到:

$$dW_{op} = \frac{(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2}{2\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3} d\epsilon_1 \quad (5-6-50)$$

将应变能判据(5-6-7)式及塑性流动理论的(5-6-33)式代入上式:

$$dW_{op} = \frac{\sigma_s^2}{3\lambda} dt \quad (5-6-51)$$

从(5-6-28)式及(5-6-26)式可以计算 λ :

$$\lambda = \frac{\tau_8}{\dot{\gamma}_8} = \frac{\sqrt{2}\sigma_s}{3\dot{\gamma}_8} \quad (5-6-52)$$

合并上列两式得到:

$$dW_{op} = \frac{\sqrt{2}}{2}\sigma_s d\gamma_8 \quad (5-6-53)$$

将(5-6-45)式代入上式得到:

$$dW_{op} = \sigma_s d\bar{\epsilon} \quad (5-6-54)$$

在大变形的情况下,必须引用真实应变。

5-6.2.3 滑移场理论

在工程上常遇到的平面问题的塑性变形,可以采用滑移场理论求解,现在简要介绍这个理论。

塑性变形是通过滑移方式进行的。由于滑移面上存在的剪切应力达到材料的剪切强度,滑移才会产生,因此确定了给定应力状态下最大剪切应力出现的平面,便可确定塑性变形的行为。

从弹性力学知道,对于图 5-19a 所示的平面 xy 应变条件下体积单元的应力分量,可以找出只含主应力 σ_1 及 σ_2 而无剪切应力的主平面,它们分别垂直于 σ_1 及 σ_2 (图 5-19b);而且,最大剪切应力 τ_{max} 所在的平面,其法线 α 及 β 与主轴的夹角为 45° (图 5-19c)。为了简便,用 k 表示 τ_{max} ,从(5-6-2)式得知:

$$2k = \sigma_1 - \sigma_2 \quad (5-6-55)$$

可以证明,在最大剪切应力的平面上,还存在没有应变的球形应力分量 σ'' [(5-6-14)式]; σ'' 不产生线应变,是体积不变的假定所导致的。归纳起来,得到这样的物理图象:若塑性变形时材料的体积保持不变,则在平面应变条件下,材料中任意一点上总有 α 和 β 两个方向,它们各二等分主轴的夹角,并且互相垂直;单元体在这两个方向上的线应变等于零,而在与这两个方向垂直的平面上的剪应变,是所有平面中最大的。在 xy 平面内,与各点的 α 和 β 方

向相切的连线,构成两族正交的曲线,叫作“滑移线”。这种滑移线是最大切应力线,与它们相切的方向上的线应变为零,而与它们垂直的平面上的剪切应变为最大。

现在我们应用(5-6-55)式,有关 σ'' 定义的(5-6-14)式以及(5-6-36)式,推导 σ'' 、 k 和 σ_1 之间的关系:

$$\sigma'' + k = \frac{\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3}{3} + \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2} = \frac{\sigma_1 + \sigma_2}{2} + \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{2}$$

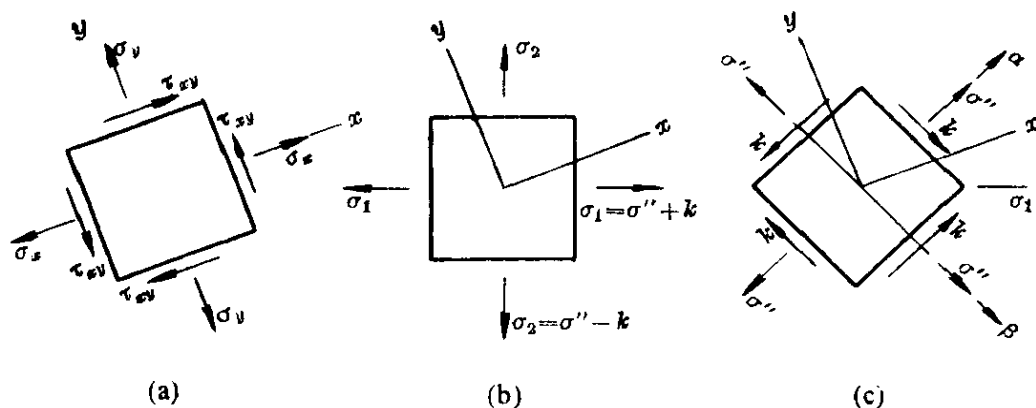


图 5-19 平面应变条件下的各种应力分量

即:

$$\sigma'' + k = \sigma_1 \quad (5-6-56)$$

同理:

$$\sigma'' - k = \sigma_2 \quad (5-6-57)$$

产生滑移时, k 必须达到材料的剪切强度 τ_s ,因而 k 为常数;若区域内的 σ'' 保持不变,则 σ_1 及 σ_2 也不变,在这个区域的滑移线为直线。

在图 5-20 所示的表面情况下,滑移线与表面成 45° ,将 $\sigma_1=0$ 代入(5-6-56)式,得到 $\sigma''=-k$,再代入(5-6-57)式,得到 $\sigma_2=-2k$ 。

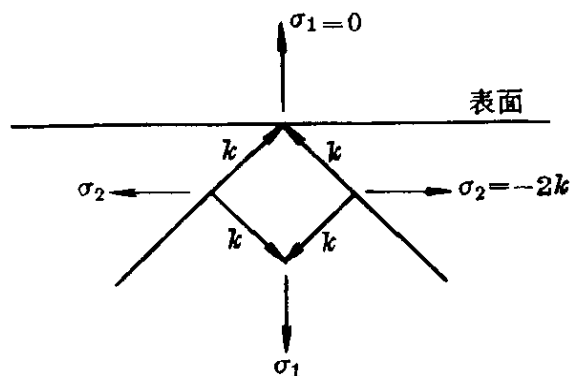


图 5-20 表面下的滑移线

现在以图 5-21 所示的平压头压下为例, 说明滑移场理论的应用。若忽略接触面的

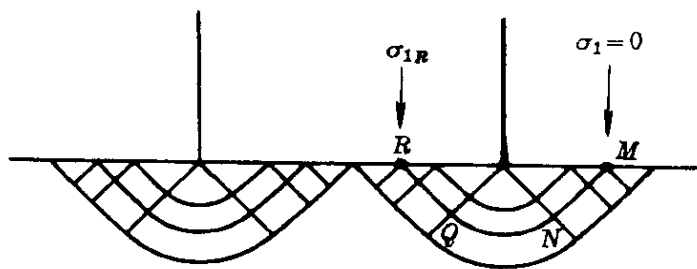


图 5-21 平压头压下时的滑移场^[1]

摩擦力, 则在表面下, 有与表面成 45° 的滑移线。分析滑移线 $MNQR$: MN 为直线, QR 也是直线, 它

们之间由曲线 NQ 连接, NQ 上每一点的切线与 MN 有一夹角 ϕ 。滑移场理论指出, α 及 β 族滑移线可以分别用下列方程式表示:

$$\begin{cases} \alpha \text{ 族: } \sigma'' + 2k\phi = \text{常数} \\ \beta \text{ 族: } \sigma'' - 2k\phi = \text{常数} \end{cases} \quad (5-6-58)$$

在 M 点, 由于 $\sigma_1 = 0$, 与图 5-21 所示的拉伸情况相似, 但应力方向相反, 因而 $\sigma'' = k$; 而 M 点的 $\phi = 0$, 故上式的常数应为 k , 即:

$$\sigma'' + 2k\phi = k \quad (5-6-59)$$

从 M 到 N 以及从 Q 到 R , ϕ 没有变化; 但从 N 到 Q , 滑移线的转动角 $\phi = -\pi/2$; 因而 Q 点的关系式为:

$$\sigma'' - 2k\left(\frac{\pi}{2}\right) = k$$

即:

$$\sigma'' = k(1 + \pi) \quad (5-6-60)$$

从 Q 到 R , ϕ 不再变化, 则将上式代入 (5-6-57) 式得到 R 点的应力 σ_{1R} 及 σ_{2R} 为:

$$\begin{aligned} \sigma_{1R} &= \sigma'' + k = 2k\left(1 + \frac{\pi}{2}\right) \\ \sigma_{2R} &= \sigma'' - k = 2k\left(\frac{\pi}{2}\right) \end{aligned} \quad (5-6-61)$$

其他滑移线也有相同的情况, 因而压头下的应力是均匀的, 即:

$$\sigma_1 = 2k\left(1 + \frac{\pi}{2}\right) \quad (5-6-62)$$

以扭转时的应变能屈服判据 $\sigma_s = \sqrt{3} \tau_s = \sqrt{3} k$ 代入上式, 得到导致整体屈服所需的最大压强为:

$$\begin{aligned}\sigma_1 = \sigma_{\max} &= \frac{2\sigma_s}{\sqrt{3}} \left(1 + \frac{\pi}{2} \right) \\ &= 2.97\sigma_s \approx 3\sigma_s,\end{aligned}\quad (5-6-63)$$

即压强为拉伸点的 3 倍时, 出现压痕。这与应变硬化可以忽略不计时的经验规律符合^[2]:

$$\sigma_{\max} \approx 2.8\sigma_s \quad (5-6-64)$$

5-7 应 用

处理应力、应变和应变能的弹性力学和塑性力学在材料研究中有广泛的应用, 现分能量、性能、结构和过程四个方面, 扼要地讨论这种力学过程的参量和能量在分析材料问题时的应用。

5-7.1 能 量

本节示例地计算置换型固溶体及位错的弹性应变能。

5-7.1.1 置换型固溶体的弹性应变能

计算方法可分为两类:

(1) 溶质原子为刚体球, 溶剂为连续弹性介质——距离溶质原子中心 r_0 以外的区域有胡克型弹性应变, 依据应力分量及应变分量计算的弹性应变能, 还需要加上“中心能”(core energy), 这种方法与位错理论中的计算方法相似。由于弹性应变能反比于距离的立方, 因而计算结果对于 r_0 的选择很敏感。

(2) 溶质和溶剂都是弹性介质——溶质进入孔洞后, 孔洞的半径变为 r^* , 计算溶剂及溶质的弹性应变能分别为 W_A 及 W_B , 它们都是 r^* 的函数。然后从能量为最小的条件:

$$\frac{\partial}{\partial r}(W_A + W_B) = 0 \quad (5-7-1)$$

求 r^* , 最后从 r^* 计算 $W_A + W_B$ 。这种方法看来较为合理, 但是要选择畸变很大的溶质原子的弹性常数是有困难的。

在下面, 示例地讨论上述两类计算方法, 并介绍其他计算方法。

(一) 刚性溶质模型

弗兰克(Frenkel)考虑了将溶剂的变形作为位移问题(5-5.1)求解^[3]。在没有外力作用下, (5-5-6)式可简写为:

$$\frac{G}{1-2\nu} \nabla \vartheta + G \nabla^2 \mathbf{u} = 0 \quad (5-7-2)$$

式中, G 是溶剂的剪切模量; ν 是泊松比; \mathbf{u} 是位移矢量; ϑ 是主应变的和, $\vartheta = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 = \text{div} \mathbf{u}$, 也就是体积的相对增加。将原点放在刚性溶质原子球的中心, 由于位移是球形对称, 可令:

$$\mathbf{u} = - \nabla \phi \quad (5-7-3)$$

式中, ϕ 只是离原点的距离函数。将上式代入(5-7-2)式:

$$\frac{G}{1-2\nu} \nabla \vartheta - G \nabla^2 \nabla \phi = 0 \quad (5-7-4)$$

而:

$$\begin{aligned} \vartheta &= \text{div} \mathbf{u} = - \text{div} \nabla \phi = - \nabla \cdot (\nabla \phi) \\ &= - \nabla \cdot \left(\frac{d\phi}{dx} \mathbf{i} + \frac{d\phi}{dy} \mathbf{j} + \frac{d\phi}{dz} \mathbf{k} \right) = - \nabla^2 \phi \end{aligned}$$

代入(5-7-4)式:

$$\frac{G}{1-2\nu} \nabla \nabla^2 \phi + G \nabla \nabla^2 \phi = 0$$

故:

$$\nabla \nabla^2 \phi = 0 \quad (5-7-5)$$

由于在无穷远处的体积相对变化 ϑ 为零, 故:

$$\nabla^2 \phi = 0 \quad (5-7-6)$$

在这种条件下, 则:

$$\phi = \frac{\alpha}{r} \quad (5-7-7)$$

式中, α 为常数。因此, 位移场矢量 \mathbf{u} 与点电荷的电场强度相似:

$$\begin{aligned} u_x &= u = \frac{\alpha x}{r^3}, \\ u_y &= v = \frac{\alpha y}{r^3}, \\ u_z &= w = \frac{\alpha z}{r^3} \end{aligned} \quad (5-7-8)$$

即与距离的立方成反比, 见(5-3-4)式, 应变分量为:

$$\epsilon_x = \frac{\partial u}{\partial x}, \quad \gamma_{xy} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right), \quad \dots$$

求偏微商时, 注意 $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$, 故:

$$\left\{ \begin{aligned} \epsilon_x &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\alpha x}{r^3} \right) \\ &= \frac{\alpha}{r^3} - \alpha x \left(\frac{3}{2} \right) (x^2 + y^2 + z^2)^{-5/2} (2x) \\ &= \frac{\alpha}{r^3} \left(1 - \frac{3x^2}{r^2} \right) \\ \gamma_{xy} &= \frac{1}{2} \left(-\alpha x \frac{6y}{2r^5} - \alpha y \frac{6x}{2r^5} \right) = -\frac{3\alpha xy}{r^5} \end{aligned} \right. \quad (5-7-9)$$

从(5-5-1)式可以计算应变能密度:

$$\begin{aligned} W_0 &= \frac{1}{2} \lambda \vartheta^2 + G(\epsilon_x^2 + \dots + 2\gamma_{xy}^2 + \dots) \\ &= 0 + G \left[\frac{\alpha^2}{r^6} \left(1 - \frac{3x^2}{r^2} \right)^2 + \frac{\alpha^2}{r^6} \left(1 - \frac{3y^2}{r^2} \right)^2 \right. \\ &\quad \left. + \frac{\alpha^2}{r^6} \left(1 - \frac{3z^2}{r^2} \right)^2 + \frac{18\alpha^2 x^2 y^2}{r^{10}} \right. \\ &\quad \left. + \frac{18\alpha^2 y^2 z^2}{r^{10}} + \frac{18\alpha^2 z^2 x^2}{r^{10}} \right] \\ &= G \left(\frac{3\alpha^2}{r^6} - \frac{6\alpha^2}{r^6} + \frac{9\alpha^2}{r^6} \right) = G \left(\frac{6\alpha^2}{r^6} \right) \quad (5-7-10) \end{aligned}$$

则体系的总能量为：

$$W = \int_{r_A}^{\infty} G \left(\frac{6\alpha^2}{r^6} \right) (4\pi r^2) dr = 8\pi G \alpha^2 r_A^{-3} \quad (5-7-11)$$

注意, 由于 $W \propto 1/r^3$, 积分上限选取了 ∞ , 影响不大; 而积分下限选取了溶剂的原子半径, 即孔洞的半径, 这种选择是有一定的任意性的, 对计算结果的影响较大。

利用下列条件确定系数 α ：

$$\text{当 } x=r_A \text{ 时, } u = \frac{\alpha}{r_A^2} = r_A - r_B$$

即：

$$\alpha = r_A^2 (r_B - r_A) \quad (5-7-12)$$

故：

$$W = 8\pi G r_A (r_B - r_A)^2 = 8\pi G r_A^3 \delta^2 \quad (5-7-13)$$

而：

$$\delta = \frac{r_B - r_A}{r_A} \quad (5-7-14)$$

这种应变能是固溶体中尺寸因素 δ 引起的, 它也使合金元素降低固溶体的弹性模量。曾纳(Zener)^[4]采用(5-7-13)式导出的切变模量随溶质的原子浓度 c 下降的关系式：

$$\frac{dG}{dc} \frac{1}{G} = 4 \left(\frac{r_B - r_A}{r_A} \right)^2 \left(\frac{1}{Nk} \right) \left(\frac{dG}{dT} \right) \quad (5-7-15)$$

计算结果指出, 尺寸因素 δ 愈大, 则下降愈多, 计算结果与实验结果大致符合。

(二) 溶质和溶剂都是弹性介质

假定溶剂为各向同性的连续介质, 其原子半径及体积分别为 r_A 及 v_A , 每拿走一个溶剂原子便留下一个半径为 r_A 的球形孔洞。将半径及体积分别为 r_B 及 v_B 的溶质原子引入这种孔洞, 则溶质原子及其周围的溶剂晶格均将发生弹性变形。达到平衡时, 溶质原子与溶剂的接触而是半径为 r^* 的球面, 一般情况下, $r^* \neq r_A \neq r_B$ 。

弗里德尔(Friedel)依据弹性理论及上述的物理图象,给出溶质原子及溶剂晶格的总应变能分别为 W_B 及 $W_A^{[5]}$:

$$W_A = \frac{12\pi(1-2\nu)}{(1+\nu)} \frac{r_A(r^* - r_A)^2}{\chi_A} \quad (5-7-16)$$

$$W_B = \frac{6\pi r_B(r^* - r_B)^2}{\chi_B} \quad (5-7-17)$$

式中, χ_A 及 χ_B 分别是溶剂及溶质的体积压缩系数,是体积弹性模量 κ [5-4.3.2(5-4-30)式]的倒数。(5-7-16)式涉及较多的演算;而(5-7-17)式则从(5-6-34)式的体积改变的应变能直接获得:

$$\begin{aligned} W_B &= \frac{1-2\nu}{6E} (\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z)^2 \frac{4}{3} \pi r_B^3 \\ &= \frac{\sigma_m^2}{2\chi_B} \frac{4}{3} \pi r_B^3 = \frac{9}{2\chi_B} \epsilon_m^2 \frac{4}{3} \pi r_B^3 \\ &= \frac{9}{2\chi_B} \left(\frac{r^* - r_B}{r_B} \right)^2 \frac{4}{3} \pi r_B^3 \\ &= \frac{6\pi r_B(r^* - r_B)^2}{\chi_B} \end{aligned} \quad (5-7-18)$$

式中, σ_m 是三个正应力的平均值; ϵ_m 是对应的应变。应用(5-7-1)式的平衡条件:

$$\begin{aligned} \frac{dW_A}{dr} + \frac{dW_B}{dr} \\ = \frac{12\pi(1-2\nu)}{1+\nu} \frac{2r_A(r - r_A)}{\chi_A} + \frac{12\pi r_B(r - r_B)}{\chi_B} = 0 \end{aligned}$$

这时的 r 为 r^* , 上式化简得到:

$$\alpha = \frac{r^* - r_A}{r_B - r^*} = \frac{(1+\nu)\chi_A r_B}{2(1-2\nu)\chi_B r_A} = \frac{W_A}{W_B} \quad (5-7-19)$$

而体系的总应变能为:

$$W = W_A + W_B = \frac{6\pi\Delta^2 r_B}{(1+\alpha)\chi_B} \quad (5-7-20)$$

$$\Delta = r_B - r_A \quad (5-7-21)$$

计算时,一般采用纯溶质及纯溶剂的体积压缩系数。对于溶质,这显然是不适合的,因为它的变形较大,而电子状态也与纯组元不同。只有当应变能的大部分贮在溶剂,溶质部分的计算误差才不会受到较大的影响。从 α 的定义[(5-7-19)式]可以看出,若 $\nu = 1/3$, $\chi_A \approx \chi_B$, $r_A \approx r_B$, 则:

$$\alpha = \frac{W_A}{W_B} \approx 2 \quad (5-7-22)$$

表 5-2 示出几个合金系的实际计算结果。

表 5-2 几种固溶体的应变能 W 及 ΔF ^[5]

材 料	Mg - Ca	Mg - Zn	Zn - Mg	Zn - Cd	Zn - Hg	Cd - Zn	Hg - Zn
$T(K)$	790	615	615	540	300	540	300
$2\delta/(R_0 + R_1)$	0.20	0.14	0.14	0.125	0.14	0.125	0.14
α	1.0	1.9	1.05	1.2	0.7	0.9	3.1
$W(eV)$	0.25	0.13	0.13	0.13	0.17	0.11	0.13
$\Delta F(eV)$	0.32	0.30	0.31	0.32	>0.15	0.17	>0.11

注: 第一组元为溶剂, 第二组元为溶质。

上面所讨论的是极稀的固溶体, 弗里德尔将它延伸, 计算浓固溶体的应变能 W , 并认为应变能是形成热 ΔH :

$$W = \Delta H = \frac{6\pi\bar{r}\Delta^2}{(1 + \alpha)\bar{\chi}} c(1 - c) \quad (5-7-23)$$

式中, $\bar{\alpha}$ 、 $\bar{\chi}$ 及 \bar{r} 均为室温时的平均值。对 Ni - Au 系的计算结果与实验结果符合很好。他进一步估算了休姆-罗瑟里(Hume - Rothery)经验规律的临界尺寸因素。考虑了固溶体的组态熵项, 则从上式得到固溶体的自由能为:

$$F \approx \frac{6\pi\bar{r}\Delta^2}{(1 + \alpha)\bar{\chi}} c(1 - c) + kT[c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)] \quad (5-7-24)$$

上式与(4-3-23)式相似, 所不同的只是用较复杂的项代替了

ZV。依据(4-3-27)式的条件,完全互溶的临界温度 $T_c = ZV/2k$, 采用(5-7-22)式 $\alpha \approx 2$ 的近似式,则可得到:

$$T_c = \frac{6\pi\bar{r}\Delta^2}{(1+\alpha)\bar{\chi}} \cdot \frac{1}{2k} = \frac{\pi\bar{r}\Delta^2}{k\bar{\chi}} \quad (5-7-25)$$

若 T_c 低于固相线温度 T_s , 则形成连续固溶体的条件为:

$$\frac{\pi\bar{r}\Delta^2}{k\bar{\chi}} < T_s$$

或:

$$\frac{|\Delta|}{\bar{r}} < \left(\frac{k\bar{\chi}T_s}{\pi\bar{r}^3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5-7-26)$$

金属的 $\bar{\chi}T_s\bar{r}^{-3}$ 的数量级为 $(10^{-12}) \times (10^3) \times (10^{23}) = 10^{14}$ cgs 单位 $= 10^9$ MKS 单位 $= 10^9$ SI 单位, 而 $k = 1.38 \times 10^{-16}$, 代入上式得到 $|\Delta|/\bar{r} < 0.15$ 。

现在介绍克里斯琴^[6](Christian)的推导,在推导过程中可以看到近似的假定。模型及符号同前,不过引入:

$$r_B^0 = (1 + \delta)r_A^0 \quad (5-7-27)$$

即:

$$\delta = \frac{r_B^0 - r_A^0}{r_A^0} \quad (5-7-28)$$

尺寸因素 δ 与(4-3-94)式一致, r_A^0 及 r_B^0 分别是纯组元 A(溶剂)及纯组元 B(溶质)的原子半径。溶质原子置入溶剂中球形孔洞后,其体积由 v_B^0 变为 v_B , 其有效半径为:

$$r_B = (1 + C_6\delta)r_A^0 \quad (5-7-29)$$

式中, C_6 是一个待定的系数。

采用以溶质原子中心为原点的球坐标,位移矢量 u 都是径向 $|u|$ 只是半径矢量的函数。应变分量为:

$$\epsilon_{rr} = \frac{\partial u}{\partial r}, \quad \epsilon_{\theta\theta} = \epsilon_{\varphi\varphi} = \frac{u}{r} \quad (5-7-30)$$

$$\vartheta = \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{2u}{r} \quad (5-7-31)$$

没有外力作用时的平衡方程是：

$$(\lambda + 2G) \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial u}{\partial r} - \frac{2u}{r^2} \right) = 0 \quad (5-7-32)$$

这类方程的普遍解是：

$$u = A_1 r + \frac{A_2}{r^2} \quad (5-7-33)$$

式中, A_1 及 A_2 为待定系数。问题的边界条件是：

$$u(\infty) = u(0) = 0 \quad (5-7-34)$$

$$u(r_A^0) = C_6 \delta r_A^0 \quad (5-7-35)$$

第二个边界条件来自(5-7-29)式。若始态是引入已受压(或受拉)的 B 原子到半径为 r_A^0 的孔洞, 则：

$$\begin{cases} u'_B = C_6 \delta r & (\text{当 } r < r_A^0, \text{ 即 B 球内}) \\ u_A = C_6 \delta (r_A^0)^3 / r^2 & (r > r_A^0, \text{ 即溶剂晶体}) \end{cases} \quad (5-7-36)$$

若相对于未受力的 B 原子, 则位移为：

$$u_B = \delta(C_6 - 1)r \quad (5-7-37)$$

而相对于未受力态, 则 A 晶体的位移矢量是：

$$u_A = C_6 \delta [(r_A^0)^3 / r^3] r \quad (5-7-38)$$

现在来计算溶质球的应变：

$$\epsilon_{rr} = \epsilon_{\theta\theta} = \epsilon_{\varphi\varphi} = \frac{\vartheta_B}{3} = (C_6 - 1)\delta \quad (5-7-39)$$

其应力状态相当于水静压(或拉), 其压强为：

$$p = \kappa_B \vartheta = 3\kappa_B (C_6 - 1)\delta \quad (5-7-40)$$

式中, κ_B 为溶质原子的有效体积弹性模量, 一般粗略地用纯组元 B 的体积弹性模量。这是很粗略的近似, 因为溶质原子已有大量变形, 其电子结构已显著改变。

现在来计算常数 C_6 。由于 B 原子引入孔洞, 整个体系处于自

应力状态。溶剂的体积膨胀系数 $\vartheta_A = 0$, 只有切应变, 用溶剂的剪切弹性模量 G_A 来表达应力分量[应用(5-7-38)式]:

$$\begin{cases} \sigma_{rr} = 2G_A \left(\frac{\partial u}{\partial r} \right) = -4G_A C_6 \delta (r_A^0)^3 / r^3 \\ \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{\varphi\varphi} = \frac{2G_A u}{r} = 2G_A C_6 \delta (r_A^0)^3 / r^3 \end{cases} \quad (5-7-41)$$

由于溶剂与插入的溶质球达到平衡, 则 σ_{rr} 必须等于等效的水静压, 应用上式第一式及(5-7-40)式, 并近似地认为:

$$r = r_B \approx r_A^0 \quad (5-7-42)$$

得到: $3\kappa_B(C_6 - 1)\delta = -4G_A C_6 \delta$

故:

$$C_6 = \frac{3\kappa_B}{3\kappa_B + 4G_A} \quad (5-7-43)$$

若溶质原子是不能压缩的刚性球, 则 $\kappa_B = \infty$, $C_6 = 1$ 。

先求溶质原子球的应变能 W_B 。单位体积的应变能为 $p\vartheta_B/2$, 将(5-7-39)式及(5-7-40)式代入得到:

$$W_B = \frac{1}{2} [3\kappa_B(C_6 - 1)\delta] [3(C_6 - 1)\delta] v_B$$

化简:

$$W_B = \frac{9}{2} v_B \kappa_B (C_6 - 1)^2 \delta^2 \quad (5-7-44)$$

若为刚性溶质球, 则 $C_6 = 1$, 故 $W_B = 0$ 。

其次, 求溶剂晶体的应变能 W_A 。在无限体内任一点的应变能密度为:

$$(W_A)_0 = \frac{1}{2} \sigma_{rr} \epsilon_{rr} + \sigma_{\theta\theta} \epsilon_{\theta\theta} \quad (5-7-45)$$

将(5-7-41)式、(5-7-38)式及(5-7-30)式代入得到:

$$(W_A)_0 = \frac{1}{2} \left[4G_A C_6 \delta \left(\frac{r_A^0}{r} \right)^3 \right] \left[2C_6 \delta \left(\frac{r_A^0}{r} \right)^3 \right]$$

$$\begin{aligned}
& + \left[2G_A C_6 \delta \left(\frac{r_A^0}{r} \right)^3 \right] \left[C_6 \delta \left(\frac{r_A^0}{r} \right)^3 \right] \\
& = 6G_A C_6^2 \delta^2 \left(\frac{r_A^0}{r} \right)^6
\end{aligned}$$

故：

$$\begin{aligned}
W_A & = 6G_A C_6^2 \delta^2 (r_A^0)^6 \int_{r_B}^{\infty} \left(\frac{1}{r^6} \right) (4\pi r^2) dr \\
& = 6G_A C_6^2 \delta^2 (r_A^0)^6 \left(\frac{4}{3} \pi r_B^{-3} \right) \quad (5-7-46)
\end{aligned}$$

若令 $r_A^0 \approx r_B$ ，则：

$$W_A = 6G_A C_6^2 \delta^2 v_A^0 \quad (5-7-47)$$

或：

$$W_A = 6G_A C_6^2 \delta^2 v_B \quad (5-7-48)$$

体系的总应变能为：

$$\begin{aligned}
W & = W_A + W_B \\
& = \delta^2 v_B \left[\frac{9}{2} \kappa_B (C_6 - 1)^2 + 6G_A C_6^2 \right] \quad (5-7-49)
\end{aligned}$$

这种计算考虑了溶质原子体积弹性模量 κ_B 及溶剂晶体剪切模量 G_A 的影响。但是，如何选择 κ_B 及积分下限 (r_B 或 r_A^0) 仍是个待解决的问题。

皮聂土 (Лйнес)^[7] 得到类似的结果：

$$W = \frac{24\pi\kappa_B G_A \delta^2 r^3}{3\kappa_B + 4G_A} = C_6 (8\pi G_A r^3 \delta^2) \quad (5-7-50)$$

式中, r 是填充了孔洞的半径。麦克莱恩 (McLean)^[8] 认为 r 选用固溶体中溶质的有效半径, 可以获得较满意的结果。与刚性溶质球模型的 (5-7-13) 式比较, $C_6 = 1, r = r_A$, 则两者是一致的。若 $r = r_A$, 则 (5-7-50) 式较之 (5-7-13) 式多了一个校正因子 C_6 , 即考虑了 κ_B 的影响。

(三) 溶质原子的静压功

艾弗巴赫(Averbach)等人^[9]认为,应变能主要是将溶质原子置入溶剂孔洞所作的静压功,并引入溶质原子的有效体积弹性模量 κ_a 。从(5-7-18)式得到单位体积的应变能为:

$$(W_B)_0 = \frac{9}{2} \kappa_a \epsilon_m^2 = \frac{9}{2} \kappa_a \left(\frac{r_B - r_B^0}{r_B^0} \right)^2 \quad (5-7-51)$$

式中, r_B 及 r_B^0 分别是溶质原子在固溶体及纯组元中的原子半径。

反映对静压力的阻力的 κ 来源于两个方面:一是费米电子气,二是离子壳。当压力使体积减小时,费米能增加,离子壳间排斥能增加;但前者对整个晶体都有所贡献,而后者则反映离子壳间的近程作用,据此,艾弗巴赫等人将 κ 的实验值分为两部分:

$$\kappa = \kappa_f + \kappa_a \quad (5-7-52)$$

式中, κ_f 及 κ_a 分别是费米能及离子壳斥能的贡献,而 κ_a 便是有效的体积弹性模量。依据富克斯(Fuchs)关于铜晶体的计算^[10]得到:

$$\kappa_f = \frac{1}{\chi_f} = 2.843 \frac{8\pi^2 m}{h^2} r_0^5 n \quad (5-7-53)$$

式中, χ_f 是体积压缩系数; n 是单位体积内的电子数; m 是电子质量; h 是普朗克常数。关于Au、Ni及Cu的计算结果指出,它们的 κ_f 分别是 $2.6 \times 10^{10} \text{Pa}$ 、 $2.1 \times 10^{10} \text{Pa}$ 及 $1.9 \times 10^{10} \text{Pa}$,它们的 κ 测定值分别是 $1.79 \times 10^{11} \text{Pa}$ 、 $1.87 \times 10^{11} \text{Pa}$ 及 $1.49 \times 10^{11} \text{Pa}$,故它们的 κ_a 分别是 $1.53 \times 10^{11} \text{Pa}$ 、 $1.66 \times 10^{11} \text{Pa}$ 及 $1.30 \times 10^{11} \text{Pa}$ 。然后计算这种应变能随Au-Ni合金成分的变化,计算结果与 ΔH_m 的实验值最多差20%(见图4-32)。

下面对上述三种方法作一简单讨论。这三种计算应变能的方法,已考虑了所有的三种可能性:

- (1) 溶质是刚性球,溶剂晶体是弹性介质。
- (2) 溶质球和溶剂晶体全是弹性介质。
- (3) 溶质是弹性球,忽略溶剂晶体的应变能。

第(1)种方法是最简单的近似,困难在于积分下限的选择

[(5-7-11)式], 而应变能 W 随 $1/r^3$ 而变化, r 的少量相对误差 (例如 10%) 将导致 W 的较大相对误差 (例如 30%)。第(2)种方法看来比较合理, 并且指出溶质原子及溶剂原子半径变化与其体积压缩系数有关[(5-7-19)式]; 但是溶质原子球的应变能贡献 W_B 与溶剂晶体的应变能贡献 W_A 比较, 不是一个小数, 表 5-2 中 $W_B/W_A = 1/\alpha$ 在 $1/3.1 \sim 1/0.7$ 之间变化, 因而困难的问题在于选用变形很大的溶质原子球的体积压缩系数。第(3)种方法提出的有效的体积弹性模量 κ_a , 便是试图解决这个问题, 但又忽略了溶剂晶体的贡献。相对而言, 采用第二种方法选择 κ_a 及固溶体中有效原子半径来计算, 是较为合理的。

尽管上述三种计算方法和结果有差异, 但是计算结果都指出, $W \propto \delta^2$, 并且 W 正比于弹性模量 G 和 κ 。

5-7.1.2 位错的弹性应变能

(一) 螺型位错

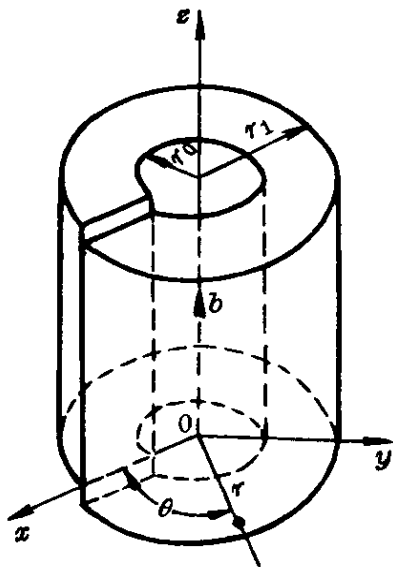


图 5-22 螺型位错的连续介质模型

如图 5-22 所示的右螺型位错, 可以设想是通过下述操作形成的: 沿 xz 面剖开, 沿 z 向发生相对位移 b ; 然后胶合起来。在这种情况下, x 及 y 方向的位移分量 u 及 v 均等于零, 而 z 方向的位移分量 $w = b \neq 0$, 并且是纯剪切。这正是 5-5.3.3 所讨论的反平而应变情况, 这种位移问题的解是:

$$\nabla^2 w = 0$$

边界条件为:

$$w_{\theta=2\pi} - w_{\theta=0} = b \quad (5-7-54)$$

满足这两个条件的最简单的解是:

$$w = \frac{b}{2\pi} \theta = \frac{b}{2\pi} \arctan \frac{y}{x} \quad (5-7-55)$$

在这种情况下,只有两个应变分量 γ_{zx} 及 γ_{yz} , 利用位移方程(5-3-4)式:

$$\begin{cases} \gamma_{zx} = \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} = \frac{\partial w}{\partial x} \\ \gamma_{yz} = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} = \frac{\partial w}{\partial y} \end{cases} \quad (5-7-56)$$

再利用胡克方程(5-4-27)式,得到应力分量:

$$\begin{cases} \tau_{zx} = G\gamma_{zx} = G \frac{\partial w}{\partial x} \\ \tau_{yz} = G\gamma_{yz} = G \frac{\partial w}{\partial y} \end{cases} \quad (5-7-57)$$

将(5-7-55)式代入上式,得到:

$$\begin{cases} \tau_{zx} = \frac{Gb}{2\pi} \frac{y}{r^2} \\ \tau_{yz} = \frac{Gb}{2\pi} \frac{x}{r^2} \end{cases} \quad (5-7-58)$$

若用圆柱坐标,得到:

$$\tau_{\theta z} = \tau_{z\theta} = G \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial w}{\partial \theta} \right) = \frac{Gb}{2\pi r} \quad (5-7-59)$$

知道了位错线周围的应力场及应变场的分布,就可以利用应变能密度的积分[(5-4-7)式],计算所贮藏的总应变能。一般计算形成位错所做的功,这样可能更简便一些。

图 5-22 所示的截面的两边,一边保持不动,而另一边自 0 到 b 作位移,求这个过程所做的功。在这种位错过程中,考虑已位移了 ab (a 为一分数, $0 \leq a \leq 1$), 并考虑单位长度的位错,则强度为 ab 的位错在面积单元 dr 上的切力为:

$$F = \frac{Gab}{2\pi r} dr$$

在 F 的作用下,位移 $d(ab)$ 所做的功为:

$$dW = \int_{r_0}^{r_1} \frac{Gab}{2\pi r} dr d(ab) \quad (5-7-60)$$

位移从 0 到 b , 即 α 从 0 到 1 全过程所做的功, 也即所贮藏的总应变能为:

$$\begin{aligned} W &= \int_{r_0}^{r_1} \int_0^1 \frac{Gb^2}{2\pi} \alpha d\alpha \frac{dr}{r} \\ &= \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{r_1}{r_0} \end{aligned} \quad (5-7-61)$$

(二) 刃型位错

对于刃型位错, 可采用类似的连续介质模型(图 5-23)处理。

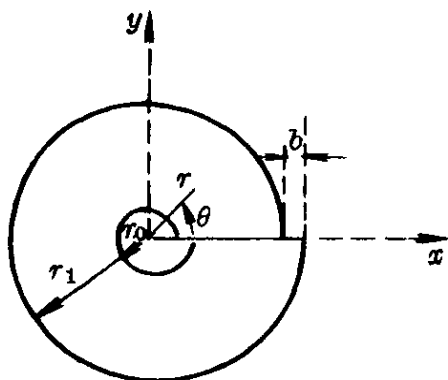


图 5-23 刃型位错的连续介质模型

这时 z 向的位移 $w=0$, 并且其他两个位移分量 u 及 v 不随 z 而变, 即:

$$\frac{\partial u}{\partial z} = \frac{\partial v}{\partial z} = 0$$

因而是一个平面应变问题, 一般用应力函数法求解:

$$\nabla^2(\nabla^2\Phi) = 0$$

可用分离变量法求出 Φ 的通解:

$$\Phi = rR\Theta \quad (5-7-62)$$

式中, R 及 Θ 分别是只含 r 及 θ 的函数。通过较为复杂的运算获得^[11,12]:

$$\Phi = Dr \ln r \sin \theta \quad (5-7-63)$$

$$D = - \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \quad (5-7-64)$$

将 Φ 代入(5-5-41)式, 可求出应力分量:

$$\begin{cases} \sigma_x = \frac{Dy}{r^2} \left(1 + \frac{2x^2}{r^2} \right) \\ \sigma_y = \frac{Dy}{r^2} \left(1 - \frac{2x^2}{r^2} \right) \\ \tau_{xy} = - \frac{Dx}{r^2} \left(1 - \frac{2y^2}{r^2} \right) \end{cases} \quad (5-7-65)$$

若用圆柱坐标, 则得到简便结果:

$$\begin{cases} \sigma_r = \frac{D}{r} \sin \theta \\ \sigma_\theta = \frac{D}{r} \sin \theta \\ \tau_{r\theta} = -\frac{D}{r} \cos \theta \end{cases} \quad (5-7-66)$$

利用胡克方程及位移方程,可求出应变分量及位移分量:

$$\begin{cases} u = -\frac{D}{G} \left[(1-\nu)\theta + \frac{\sin 2\theta}{4} \right] \\ v = \frac{D}{G} \left(\frac{1-2\nu}{2} \ln r + \frac{\cos 2\theta}{4} \right) \end{cases} \quad (5-7-67)$$

在刃型位错情况下,用功能转换原理求单位长度的位错应变能可使计算大为简化。当 $\theta=0$, 即 $\cos\theta=1$ 及 $\sin\theta=0$ 的情况,则应用(5-7-64)式及(5-7-66)式,并参考(5-7-61)式,得到:

$$\begin{aligned} W &= \int_{r_0}^{r_1} \int_0^{2\pi} \frac{Gb^2 a da dr}{2\pi(1-\nu)r} = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \int_{r_0}^{r_1} \frac{dr}{r} \\ &= \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{r_1}{r_0} \end{aligned} \quad (5-7-68)$$

(三)混合位错

在混合型位错的情况下,若位错线与柏氏矢量之间的夹角为 ψ ,它相当于柏氏矢量为 $b\cos\psi$ 的螺型位错与柏氏矢量为 $b\sin\psi$ 的刃型位错的迭加。由于这两个位错没有公共的应力分量项,则用迭加原理,得到位错线的能量一般表达式为:

$$W = \frac{Gb^2}{4\pi k} \ln \frac{r_1}{r_0} \quad (5-7-69)$$

$$\frac{1}{k} = \cos^2\psi + \frac{\sin^2\psi}{1-\nu} \quad (5-7-70)$$

k 处于 1 和 $1-\nu$ 之间。

从数学上看,若 r_1 为无限大,或 r_0 为零,则 W 将等于无限大。

但实际上,在位错中心区连续介质模型已不能适用。从派纳模型得知, $r_0 \approx b$, 而 r_1 不会超过亚晶, 则 $r_1 \approx 10^{-6} \text{m}$, 故单位长度位错的应变能约为:

$$W = \frac{Gb^2}{4\pi k} \ln 10^6 \approx Gb^2 \quad (5-7-71)$$

若 $G = 4 \times 10^{10} \text{Pa}$, $b = 2.5 \times 10^{-10} \text{m}$, 则 W 约为 $2.5 \times 10^{-3} \text{J}$, 或 4eV/原子面 。因此,位错具有很大的应变能。

5-7.2 性 能

结构材料是用量最大和用途最广的材料,它们所具备的性能,即强度、塑性和韧性,分别是某种临界条件下的应力、应变和应变能。常见的这三类力学性能有强度 σ_s 、 σ_b ; 塑性 δ 、 ψ ; 韧性 α_k 、 K_{IC} 。

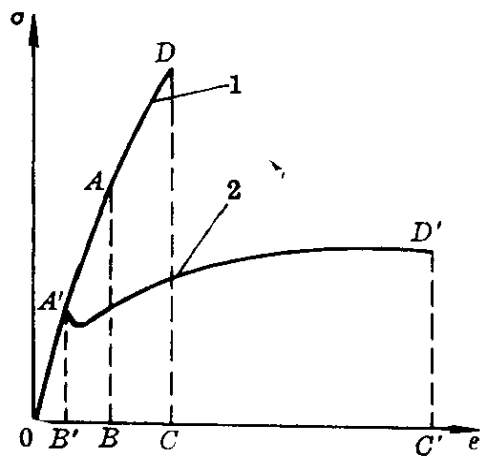


图 5-24 两种钢的真实应力应变曲线

1—高碳弹簧钢; 2—低碳结构钢

韧性则是应变能指标,它是材料塑性变形和断裂全过程吸收应变能的能力,是强度和塑性的综合表现。因此,可以用图 5-24 中应力-应变曲线下从塑性变形到断裂的面积 ($ABCD$ 或 $A'B'C'D'$) 来比较韧性。与此相对应,我们可以用材料在弹性变形过程吸收能量的大小来表示弹性的高低。

图 5-24 所示的两种钢,虽然它们的弹性模量相同,但高碳弹簧钢的 σ_p 及对应的 ϵ_p 较大,故弹性大;在弹性范围内,能够贮存的弹性应变能也较多,有较大的回弹力。高碳弹簧钢的抗拉强度 σ_b 虽然高于低碳结构钢,但其 ϵ_f 却远小于低碳结构钢,综合 σ_b 及 ϵ_f 的效应,高碳弹簧钢的韧性低于低碳结构钢。

韧性的基本量纲是能量。图 5-24 中曲线下的面积是单位体

积所吸收的应变能。缺口冲击韧度 α_k 是冲断缺口下单位面积所消耗的能量,单位是 $\text{N} \cdot \text{m}/\text{m}^2$;夏氏 V 形缺口冲击韧度 α_{kv} 是冲断缺口下固定面积所消耗的能量,单位是 J。裂纹断裂韧度 G_{IC} 是裂纹扩展单位长度所需的力 (N/mm) 或裂纹扩展单位面积所需的能量; K_{IC} 的量纲有点特别,它是 $\text{N} \cdot \text{mm}^{-\frac{3}{2}}$,来源于:

$$K_{IC} = \alpha \sqrt{\pi a_c \sigma_f} \quad (5-7-72)$$

式中, α 为量纲一的系数; a_c 为裂纹的临界长度 (mm); σ_f 为断裂应力 (N/mm^2)。但是,通过下列关系式,可以转变为 G_{IC} 的能量单位:

$$G_{IC} = \frac{1 - \nu^2}{E} K_{IC}^2 \quad (5-7-73)$$

关于金属的韧性和韧化,可参考文献[13]。

各类材料都具有成形性的工艺性能,这种压力加工过程的工艺性能,也涉及到金属材料的形变和断裂的力学性能。

5-7.3 结构和过程

在 4-3.2.3 中我们指出,准化学处理没有考虑原子尺寸差异所导致的弹性应变能,这种应变能可以有效地降低固溶度。异类原子在有序固溶体中成层状排列,可以降低应变能;例如 CuAu 的四方超点阵,便是这种结构,其 c/a 值由立方的 1.000 降为 0.935。

在 6-3.2 我们讨论晶界吸附时还将指出,形成 α M 这种广义的相——晶界区时,其推动的能量是体系总应变能的下降;面形成 \perp C 类型的柯氏气团,也是由于类似的原因。

在另一方面,我们也可依据结构计算能量,例如,从小角晶界的位错间距离计算小角晶界能(6-3.1.3),从原子大小的差异计算体系的应变能(5-7.1.1)。

应变能在某些结构的转变方面起着重要的作用。这种作用可

从三方面考虑。

(一)过程的推动力

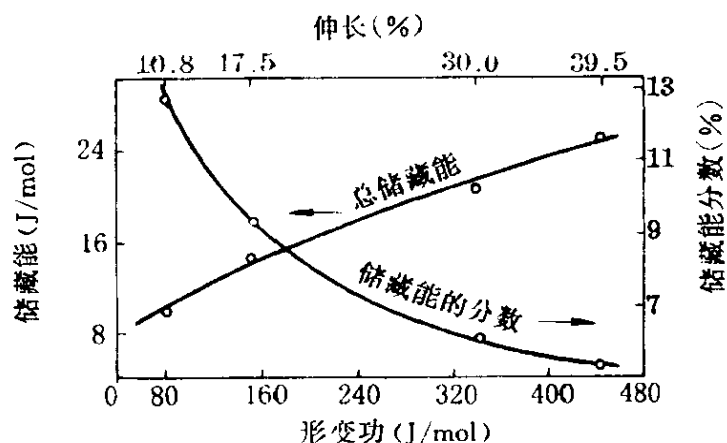


图 5-25 铜在形变时贮藏的能量^[14]

合金的应变能,使合金的内能升高,在恒容绝热条件下,它的松弛便是过程的推动力。冷加工金属的回复和再结晶、柯氏气团的凝聚、晶界吸附区的形成、裂纹的失稳扩展等,其过程推动力的产生都是由于体系应变能的下降。

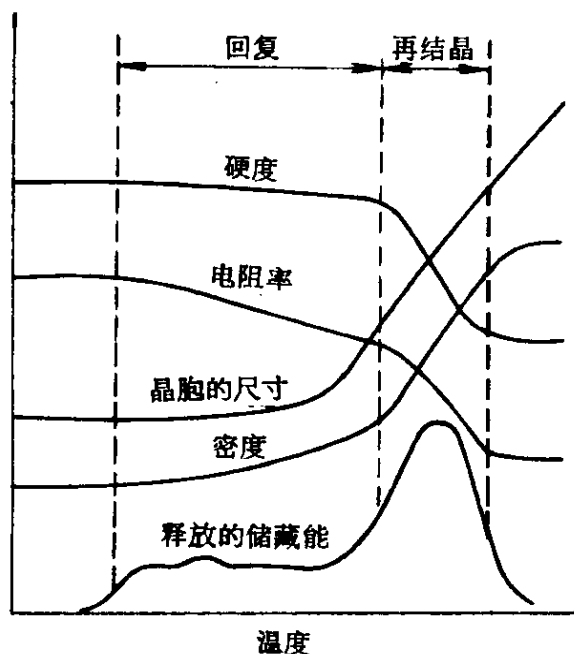


图 5-26 回复及再结晶过程的能量和性能变化

例如,图 5-25 示出,铜在形变时,形变功的大部分转化为热,小部分以应变能的形式保存在金属中,使金属的位错密度显著增高。而图 5-26 示意地表明,伴随着回复及再结晶过程的进行,有贮藏能的释放及性能的变化。

又例如,含氢的金属形成间隙固溶体,可使体系的应变能升高,若在缺口或裂纹前沿有三向拉伸应力区,则氢原子向这个区域富集,使体系的应变能下

降。

降;氢原子的这种不均匀分布,在热力学上是稳定的。在浓度梯度 ∇C 及势场梯度 ∇U 下的扩散第一定律是^[15]:

$$J = -D \left(\nabla C + \frac{C}{RT} \nabla U \right) \quad (5-7-74)$$

若有水静压力 $\sigma_h = (\sigma_x + \sigma_y + \sigma_z)/3$ [即(5-6-35)式中 σ_m], 则势能项 U 为:

$$U = -\bar{V}_H \sigma_h \quad (5-7-75)$$

式中, \bar{V}_H 为氢的偏摩尔体积。合并上列二式, 并利用平衡时 $J=0$ 的条件, 得到:

$$\nabla C = \frac{C\bar{V}_H}{RT} \nabla \sigma_h$$

即:
$$\frac{dC}{C} = \frac{\bar{V}_H}{RT} d\sigma_h$$

故:
$$\ln \frac{C_r}{C_0} = \frac{\bar{V}_H \sigma_h}{RT}$$

即:

$$C_r = C_0 \exp \left(\frac{\bar{V}_H \sigma_h}{RT} \right) \quad (5-7-76)$$

式中, C_0 为氢的平均浓度; C_r 为 r 处水静压力为 σ_h 时的浓度。从上式可以看出, $\bar{V}_H \sigma_h$ 愈大, 则富集系数 C_r/C_0 愈大。

(二) 过程的阻力

液固结晶时, 液态由于结构疏松, 可以松弛由于液固比容差异引起的应变能。但是, 对于过饱和固溶体脱溶沉淀, 沉淀相在固态母相中形核时, 形核过程的推动力是化学自由焓的下降, 而阻力则包括应变能及界面能两项。设在 α 母相中形成半径为 r 的球形 β 晶核, 若 ΔG_v 为单位体积 β 相形成时的化学自由焓变化, 而 ϵ 为对应的应变能, γ 为比界面能, 则:

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 (\Delta G_v + \epsilon) + 4 \pi r^2 \gamma \quad (5-7-77)$$

令 $d\Delta G/dr=0$, 可求得形核功为:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v + \epsilon)^2} \quad (5-7-78)$$

式中, $\Delta G_v < 0$, 故 ϵ 愈大, 则抵消 ΔG_v 的部分愈多, 分母愈小, 故 ΔG^* 愈大。

(三) 过程的结果

依据 1-2.2.4 所给出的自然过程的第三原理, 过程的结果是适者生存, 所谓“适”, 是适应过程的环境, 使能量为最小。例如, 原子尺寸相差较大的 Al-Cu 系, 为了降低应变能, 易于析出片状的 GP 区; 共格沉淀相的长大, 使其应变能增加, 直至丧失共格而松弛畸变能。

参 考 文 献

- [1] Dieter G E Jr. Mechanical Metallurgy. New York: McGraw-Hill, 1961
- [2] Tabor D. The Hardness of Metals. Oxford: Oxford University Press, 1951
- [3] Frenkel J. Kinetic Theory of Liquids. Cambridge: Cambridge University Press, 1946, 10
- [4] Zener C. Acta Crystallographica, 1949, 2: 163
- [5] Friedel J. Adv in Phys, 1954, 3:149
- [6] Christian J W. The Theory of Transformations in Metals and Alloys. Oxford: Pergamon Press, 1965
- [7] Лйнес В Я. Физический Журнал, 1940, 3:309
- [8] Machlin E S. Trans AIME, 1954, 6:592
- [9] Averbach B L. Acta Met, 1954, 2:92
- [10] Fuchs F. Proc Roy Soc, 1935, 151:585, 1936, 153:622; 1938, 157:444
- [11] 冯端等. 金属物理(上册). 北京:科学出版社, 1964

- [12] Amelinckx S, Strumane R. Acta Met, 1960, 8:312
- [13] 肖纪美. 金属的韧性与韧化. 上海:上海科学技术出版社, 1980
- [14] Rorder P. Trans AIME, 1955, 203:1043
- [15] Shewmon P. Diffusion in Solids. New York: McGraw-Hill, 1963: 24
~25

第六章 界面能与结构

界面区内的原子位置、原子间结合键性质和数目发生了变化；这些结构的改变，导致了界面能。这种能量影响了材料的各种过程和性能。

6-1 界面的分类

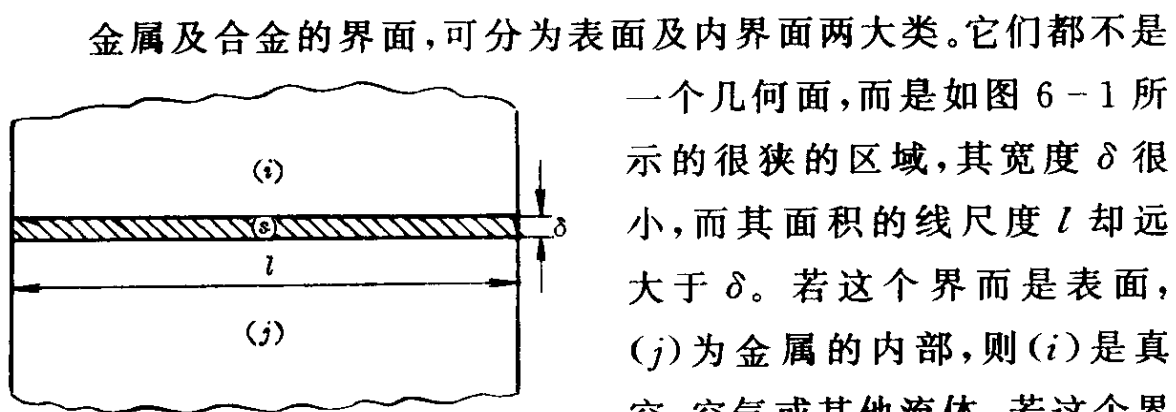


图 6-1 界面

金属及合金的界面，可分为表面及内界面两大类。它们都不是一个几何面，而是如图 6-1 所示的很狭的区域，其宽度 δ 很小，而其面积的线尺度 l 却远大于 δ 。若这个界面是表面，(j) 为金属的内部，则 (i) 是真空、空气或其他流体。若这个界面是内界面，则由于 (i) 及 (j) 两部分有晶面堆垛顺序、晶体取向、晶体结构、电子结构及化学成分的差异，分别有表 6-1 所示的各种内界面。

表 6-1 金属及合金的各种内界面

(i) 及 (j) 的区别	内 界 面
晶面堆垛顺序	层错, 孪晶
晶体取向	晶界, 亚晶界
晶体结构	奥氏体/马氏体
电子结构	磁畴界
成分及晶体结构	α/β 的相界

各种界面由于结构不同,引入的界面能也不同。这些结构及能量,对于金属及合金的性能及过程,有着极为广泛的重要影响。例如,表面对于材料的腐蚀和氧化、摩擦和磨损、催化和烧结以及集成线路的制作和功能等都有着重要的影响,而内界面对于形变和断裂、形核和相变等都有重要的作用。因此,表面科学对材料科学和工程技术的发展,起着重要的推动作用。

以下三节,将讨论各种界面的结构和能量,并示例地分析它们对材料过程及性能的作用。

6-2 表 面

本节将先讨论界面热力学,再分析表面结构和表面能,并示例地指出它们在材料问题中的应用。

6-2.1 界面热力学

1876年,吉布斯(Gibbs)已处理了这个问题,他的处理今天仍是界面热力学的基础。在下面,分别推导平面和曲面的热力学关系式,并示例地讨论它们在分析材料问题时的应用。

6-2.1.1 平面

如图6-1所示,我们用 (i) 及 (j) 表示为极薄的表面相 (s) 所分开的两相,并用“上标”表示这些相的热力学函数。在没有电磁场并且重力场可忽略不计的情况下,合并热力学第一定律及第二定律得到:

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i + \gamma dA \quad (6-2-1)$$

$$dU^{(i)} = TdS^{(i)} - pdV^{(i)} + \sum \mu_i dn_i^{(i)} \quad (6-2-2)$$

$$dU^{(j)} = TdS^{(j)} - pdV^{(j)} + \sum \mu_i dn_i^{(j)} \quad (6-2-3)$$

$$dU^{(s)} = TdS^{(s)} + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i^{(s)} \quad (6-2-4)$$

式中, γ 为比表面能,即单位表面积的表面能。面:

$$U^{(s)} = U - U^{(i)} - U^{(j)} \quad (6-2-5)$$

.....

利用 $F \equiv U - TS$, 从 (6-2-1) 式及 (6-2-4) 式得到:

$$dF = -SdT - pdV + \sum \mu_i dn_i + \gamma dA \quad (6-2-6)$$

$$dF^{(s)} = -S^{(s)}dT + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i^{(s)} \quad (6-2-7)$$

同理, 利用 $G \equiv U - TS + pV$, 得到:

$$dG = Vdp - SdT + \sum \mu_i dn_i + \gamma dA \quad (6-2-8)$$

$$dG^{(s)} = -S^{(s)}dT + \gamma dA + \sum \mu_i dn_i^{(s)} \quad (6-2-9)$$

从上述关系式, 得到:

$$\begin{aligned} \gamma &= \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S, V, \sum n_i} = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V, \sum n_i} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{p, T, \sum n_i} \\ &= \left(\frac{\partial U^{(s)}}{\partial A} \right)_{S^{(s)}, \sum n_i^{(s)}} = \left(\frac{\partial F^{(s)}}{\partial A} \right)_{T, \sum n_i^{(s)}} = \left(\frac{\partial G^{(s)}}{\partial A} \right)_{T, \sum n_i^{(s)}} \end{aligned} \quad (6-2-10)$$

(6-2-1) 式至 (6-2-4) 式中强度性质为常数, 只有广度性质为变数, 因而可以逐项积分; 对所得到的积分取全微分, 然后减去原有的微分, 便得到吉布斯-杜亥姆类型的方程 (见 2-6.3.4)。例如, 从 (6-2-4) 式得到:

$$0 = S(s)dT + Ad\gamma + \sum n_i(s)d\mu_i \quad (6-2-11)$$

将单位表面积 of 的广度性质记为表面过剩量 $U_{(s)}$ 等:

$$U_{(s)} = U_{(s)}/A, \dots, \Gamma_i = n_i(s)/A \quad (6-2-12)$$

从 (6-2-11) 式及 (6-2-12) 式得到吉布斯吸附方程:

$$d\gamma = -S(s)dT - \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (6-2-13)$$

对 (6-2-4) 式积分, 并将 (6-2-12) 式代入:

$$\gamma = F_{(s)} - \sum \mu_i \Gamma_i = G_{(s)} - \sum \mu_i \Gamma_i \quad (6-2-14)$$

(6-2-10) 式、(6-2-13) 式及 (6-2-14) 式便是确定表面能的基本关系式。在下而, 示例地说明它们的应用。

(一) 纯组元比表面能的测定

考虑恒温恒压下的单元系, 则从(6-2-10)式或(6-2-8)式得到:

$$dG = \gamma dA$$

若 γ 不随 A 而变, 则积分得到:

$$\gamma = \frac{\Delta G}{\Delta A} = \frac{G}{A} \quad (6-2-15)$$

因此, 在恒温恒压条件下, 解理晶体所需的可逆功 $\int \gamma dA$, 可用来测量该晶体解理面的 $\gamma^{[1]}$ 。

测定 γ 绝对值的最可靠而广泛使用的实验方法, 还是零蠕变法^[2,3]。若单晶细丝自由地在高温下悬挂, 则 γ 使其收缩; 若附加载荷, 则蠕变伸长将抵消这种收缩。当蠕变量为零时, 即这两种力达到平衡时, 可从附加载荷计算 γ 。

一般是采用如图 6-2 所示的多晶试样, 长为 l , 半径为 r , 共含有 $(n+1)$ 个晶粒, 共有 n 个水平的晶界。这时, 除表面能 γ 外, 还有晶界能 γ_b , 因而使试样收缩的界面能 γ_T 为:

$$\gamma_T = 2\pi r l \gamma + n\pi r^2 \gamma_b$$

使试样收缩的力为:

$$\frac{\partial \gamma_T}{\partial l} = 2\pi r \gamma + 2\pi l \gamma \frac{\partial r}{\partial l} + 2n\pi \gamma_b r \frac{\partial r}{\partial l}$$

由于体积 $V = \pi r^2 l$ 不变, 则:

$$\frac{\partial V}{\partial l} = 0 = \pi r^2 + 2\pi r l \frac{\partial r}{\partial l}$$

故:

$$\frac{\partial r}{\partial l} = -\frac{r}{2l}$$

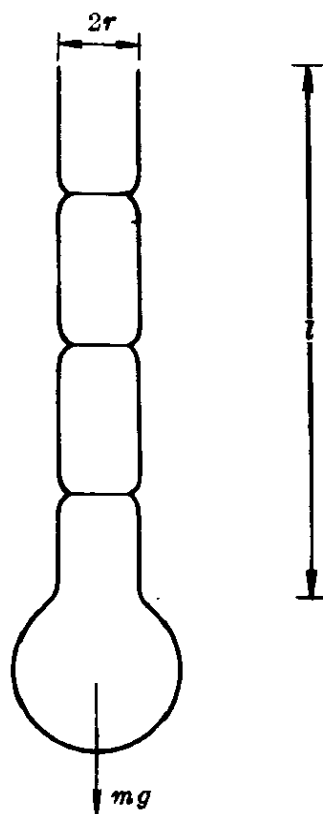


图 6-2 零蠕变法测表面能

$$\frac{\partial \gamma_T}{\partial l} = \pi r \gamma - \frac{\pi r^2 n \gamma_b}{l}$$

这个收缩力为重力 mg 平衡时, 蠕变变为零:

$$mg = \pi r \gamma - \frac{\pi r^2 n \gamma_b}{l} \quad (6-2-16)$$

制备一系列如图 6-2 所示的丝状试样, 每一试样下附以不同的重力 mg , 在高温长时(有时长达数天)保持后, 测量伸长量。以伸长量为零的 mg 代入上式, 为了计算 γ , 需要另测晶界能 γ_b 。

(二) 二元系的表面吸附

考虑恒温时的二元系, 则(6-2-13)式简化为:

$$d\gamma = -\Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 \quad (6-2-17)$$

对于(i)相, 同样可获得如(6-2-11)式所示的吉布斯-杜亥姆方程:

$$0 = S^{(i)} dT - V^{(i)} dp + n_1^{(i)} d\mu_1 + n_2^{(i)} d\mu_2 \quad (6-2-18)$$

恒温恒压时, 则:

$$n_1^{(i)} d\mu_1 + n_2^{(i)} d\mu_2 = 0 \quad (6-2-19)$$

(6-2-17)式对 μ_2 取导数, 并将上式代入:

$$(\partial\gamma/\partial\mu_2)_{T,p} = -\Gamma_2 + (n_2^{(i)}/n_1^{(i)})\Gamma_1 \quad (6-2-20)$$

利用上式, 可研究表面吸附现象。为了方便, 可选择分界面, 使其 $\Gamma_1 = 0$, 则上式简化为:

$$(\partial\gamma/\partial\mu_2)_{T,p} = -\Gamma_2 \quad (6-2-21)$$

巴特纳(Buttner)等^[4]应用了上式, 研究了 $\text{Ag}-\text{O}_2$ 系。由于氧压 p_{O_2} 低, 压强可代逸度, 故:

$$\mu_{\text{O}_2} = \mu_{\text{O}_2}^\circ + kT \ln p_{\text{O}_2} \quad (6-2-22)$$

合并上列两式得到:

$$-\Gamma_{\text{O}_2} = (1/kT) (\partial\gamma/\partial \ln p_{\text{O}_2}) \quad (6-2-23)$$

γ 随 $\lg p_{\text{O}_2}$ 变化的实验结果示于图 6-3, 从直线的斜率求出 Γ_{O_2} 为 1.0×10^{15} 个原子/ cm^2 , 这相当于单层吸着。银和氧的密度分布曲

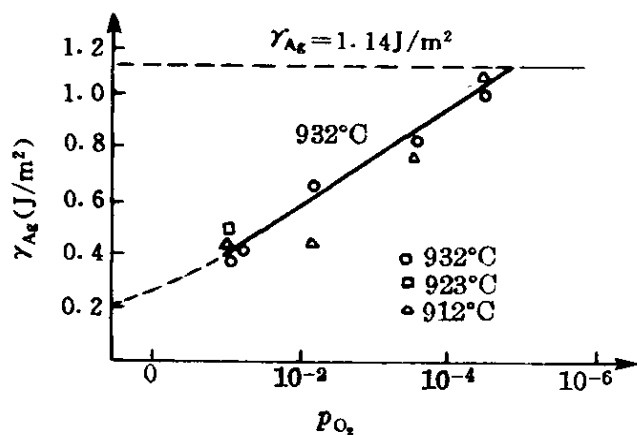


图 6-3 银的比表面能随氧分压的变化^[5]

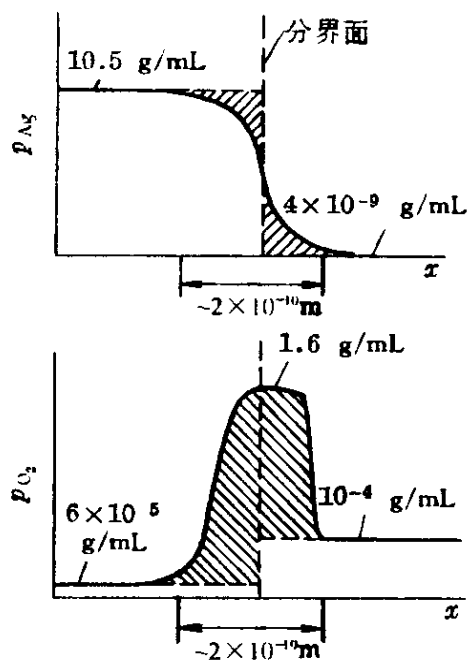


图 6-4 银-氧界面附近的密度分布^[5]

线示于图 6-4。

应该指出,分界面的选择会影响 Γ_2 及 Γ_1 的绝对值。一般选择性质有急剧变化的物理面作为分界面,在图 6-4 所示的情况,银密度的变化在分界面附近($\pm 1 \times 10^{-10}$ m)变化很陡,因此,这种分界面与物理面是重合的。

若(6-2-22)式用活度 a 表示:

$$\mu_2 = \mu_2^\circ + RT \ln a_2 \quad (6-2-24)$$

恒温时:

$$d\mu_2 = RT d \ln a_2 \quad (6-2-25)$$

则合并(6-2-21)式及上式,得到:

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln a_2} = -\frac{a_2}{RT} \frac{d\gamma}{da_2} \quad (6-2-26)$$

这便是吉布斯的二元系的恒温吸附方程,而 Γ_2 的意义已由(6-2-12)式给出,即单位表面上组元 2 的原子数。对表面活性元素,若组元 2 使 γ 下降愈多,即 $d\gamma/da_2$ 愈负,则 Γ_2 愈大,这种组元愈易

富集在表面。

顺便指出,本节的热力学分析对体系未作任何规定,因而其结果不仅适用于表面,也适用于内界面如晶界、层错等。例如,希利亚德(Hilliard)等用类似的方法,研究了 Au - Cu 合金的晶界偏析问题^[6]。

6-2.1.2 曲面

上一小节讨论如图 6-5b 所示平面的界面情况,本节将分析如图 6-5a 所示的情况,即曲界面对于平衡条件的影响。

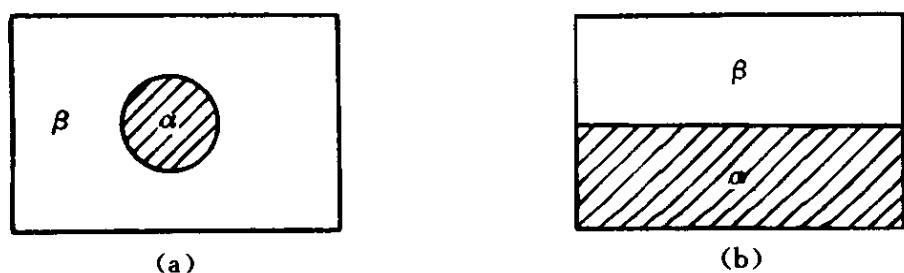


图 6-5 两种平衡体系

(a) 曲界面; (b) 平界面

从(6-2-8)式得到恒温恒压时二元(A-B)合金的条件, $dG=0$,即:

$$\gamma dA + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B = 0 \quad (6-2-27)$$

考虑 $dn_A \text{ mol}$ 的 A 从 β 迁移到 α , 这种过程只改变 n_A , 故 $dn_B=0$, 而 α 相增加了 dn_A , β 相减少了 dn_A , 从上式得到:

$$\gamma dA + \mu_A^\alpha dn_A - \mu_A^\beta dn_A = 0$$

即:

$$\mu_A^\beta = \mu_A^\alpha + \gamma \frac{dA}{dn_A} \quad (6-2-28)$$

对于平的界面(图 6-5b), $dA/dn_A=0$, 则 $\mu_A^\beta = \mu_A^\alpha$; 但对曲的界面(图 6-5a), 由于 $dA/dn_A > 0$, 故 $\mu_A^\beta \neq \mu_A^\alpha$ 。现在, 来求球形 α 相的半径 r 的影响。

令 $\Omega = dV/dn$, V 为球形 α 相的体积, n 为物质的量, 则 Ω 为摩

尔体积。对于球形相：

$$\begin{aligned} V &= \frac{4}{3}\pi r^3, \quad dV = 4\pi r^2 dr \\ A &= 4\pi r^2, \quad dA = 8\pi r dr \\ \frac{dA}{dV} &= \frac{2}{r} \end{aligned} \quad (6-2-29)$$

代入(6-2-28)式：

$$\gamma \frac{dA}{dn_A} = \gamma \frac{dA}{dV} \frac{dV}{dn_A} = \frac{2\Omega_A \gamma}{\gamma} = \mu_A^\beta - \mu_A^\alpha \quad (6-2-30)$$

因此，化学位随界面形状而改变：

$$\text{当 } r = \infty (\text{平界面}) \text{ 时, } \mu_A^\beta(\infty) = \mu_A^\alpha$$

$$\text{当 } r = r (\text{曲界面}) \text{ 时, } \mu_A^\beta(r) = \mu_A^\alpha + \frac{2\Omega_A \gamma}{r}$$

两式相减：

$$\mu_A^\beta(r) - \mu_A^\beta(\infty) = \frac{2\Omega_A \gamma}{r} \quad (6-2-31)$$

将 $\mu = \mu^\circ + RT \ln p$ 的关系式代入：

$$\mu_A^\beta(r) - \mu_A^\beta(\infty) = RT \ln \frac{p(r)}{p(\infty)} = \frac{2\Omega_A \gamma}{r} \quad (6-2-32)$$

设 $\Delta p = p(r) - p(\infty)$ ，当 Δp 较小时， $\ln[p(r)/p(\infty)] \approx \Delta p/p(\infty)$ ，代入上式：

$$RT \frac{\Delta p}{p(\infty)} = \frac{2\gamma}{r} \Omega = \frac{2\gamma}{r} \frac{dV}{dn}$$

对于理想气体， $pV = nRT$ ；恒温恒压时， $p dV = RT dn$ ，故：

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \quad (6-2-33)$$

这个关系式叫作开尔文(Kelvin)关系式，而(6-2-32)式则叫作吉布斯-汤普森(Gibbs-Thompson)关系式。

若图 6-5 中 α 及 β 都是固相,用活度 a 或浓度 C 代替(6-2-32)式中的压力,则得到 α 相的半径 r 对于 β 相平衡浓度(即固溶度)的影响汤姆逊-弗罗德里西(Thomson - Freudlich)公式:

$$\ln \frac{C_r}{C_\infty} = \frac{2M\gamma}{RT\rho r} \quad (6-2-34)$$

式中, M 为摩尔质量; ρ 为密度; $\Omega = M/\rho$ 。

在下面,示例地说明(6-2-32)式至(6-2-34)式的应用。

(一)液滴的蒸汽压及固粒的溶解度

从(6-2-32)式得到:

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{2M\gamma}{RT\rho r} \quad (6-2-35)$$

以水滴为例, $T=300\text{K}$ 时 $\gamma=7.15\times 10^{-2}\text{J/m}^2$, $M=18\text{g}/10^{-3}\text{mol}$, $\rho=1\text{g/cm}^3$, $R=8.3\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$,代入上式:

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{1.03\times 10^{-7}}{r} \quad (6-2-36)$$

因此,只有液滴很小时,才会有显著的影响。例如,当水滴的半径为 10^{-5}cm 时,其蒸汽压比水平面时蒸汽压高 1.03%。

从(6-2-32)式也可得到:

$$\ln \frac{p(r)}{p(\infty)} = \frac{2M\gamma}{RT\rho r} \quad (6-2-37)$$

已知过饱和蒸汽压 $p(r)/p(\infty)$,则代入上式,可求出凝聚时的小滴的临界尺寸 r^* 。以水银为例,若过饱和度为 10%,即 $p(r)/p(\infty)=1.10$,将有关数值代入上式得到:

$$\begin{aligned} r^* &= \frac{2 \times 200.6 \times 470}{8.3 \times 10^7 \times 300 \times 13.6 \times \ln 1.1} \\ &= 5.84 \times 10^{-8} \text{ (m)} \end{aligned}$$

从(6-2-34)式可以看出,粒子的颗粒越小,则溶解度 C 越大;图 6-6 示意地指出这种影响。以石膏在 273K 水中的溶解度

为例,这时, $\rho = 2.33\text{g/cm}^3$, $\gamma = 1.050\text{J/m}^2$, $M = 136\text{g}/10^{-3}\text{mol}$ 。计算时,假定解离度为常数。若用 i 来表示溶质电离时质点数目的相对增加,则(6-2-34)式可写为:

$$i \ln \frac{C_r}{C_\infty} = \frac{2MY}{RT\rho r} \quad (6-2-38)$$

对于 273K 时石膏的饱和溶液, $i = 1.65$; 代入上式:

$$\ln \frac{C_r}{C_\infty} = \frac{3.3}{10^6 r}$$

大晶粒石膏在 273K 时的溶解度 $C_\infty = 12.93 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ 。表 6-2 列出计算结果:只有当 $r < 10\mu\text{m}$ 时,才对溶解度有显著影响。

表 6-2 不同尺度的石膏晶粒在 273K 水中的溶解度^{[7]p206}

$r(\mu\text{m})$	$\ln(C_r/C_\infty)$	C_r/C_∞	$C_r(\times 10^{-3}\text{mol/L})$
∞	0	1	12.93
10	0.0033	1.0033	12.97
1	0.033	1.034	13.37
0.1	0.33	1.39	18.0
0.03	1	2.72	35.2

(二)沉淀相粒子的长大

若固态合金中,含有大小不同的沉淀相粒子,在高温退火时,将会出现小粒子溶解、大粒子长大的现象。为了说明这种现象的物理实质,假定始态只有如图 6-7a 所示的两种尺寸的第二相粒子。由于恒温下,小粒子的固溶度较大(图 6-6),因而在 α 相内,从小粒子到大粒子之间,有一个从高到低的溶质浓度梯度(图 6-7a),小粒子周围的溶质有向大粒子周围扩散的趋势。这种扩散发生后,破坏了亚稳平衡,使小粒子周围的溶质浓度 C'_2 小于亚稳平衡时的

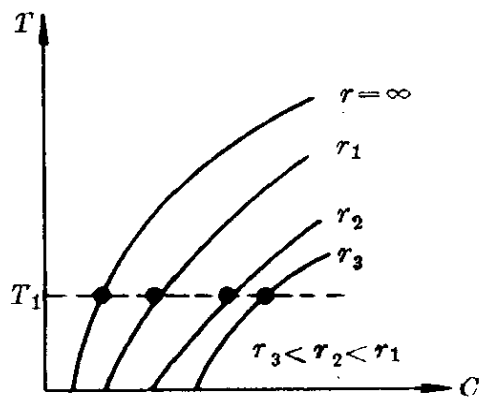


图 6-6 颗粒大小对溶解度的影响

溶质浓度 C_{r2} (图 6-7b), 因而小粒子溶解从而变得更小 (图 6-7c); 而大粒子周围的溶质浓度 C_{r1} 又大于亚稳平衡时的溶质浓度 C_{r1} (图 6-7b), 因而发生沉淀, 使大粒子长大 (图 6-7c)。因此, 不均匀尺寸的固相粒子长大, 是通过小粒子继续溶解、以及大粒子继续长大而进行的。应用 (6-2-34) 式, 并考虑径向扩散, 可以导出粒子长大的关系式。

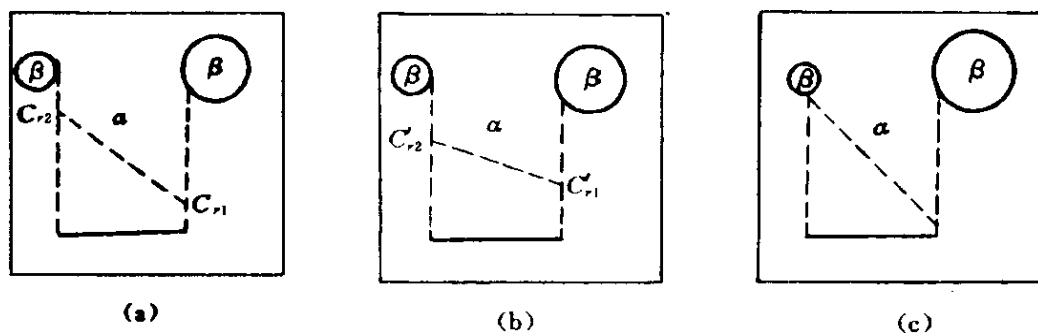


图 6-7 球形粒子长大示意图

如图 6-8 所示, 材料中含有各种不同尺寸的沉淀相粒子, 我们考虑半径为 r 的球状粒子: 在界面上, β 相的溶质浓度为 $C_{\beta}(r)$, α 相的溶质浓度为 $C_{\alpha}(r)$ [由 (6-2-34) 式确定]。通过径向的晶格扩散是粒子长大的控制过程。现在来分析半径为 $R(\gg r)$ 的球形区。依据扩散方程, 扩散通量 J 为:

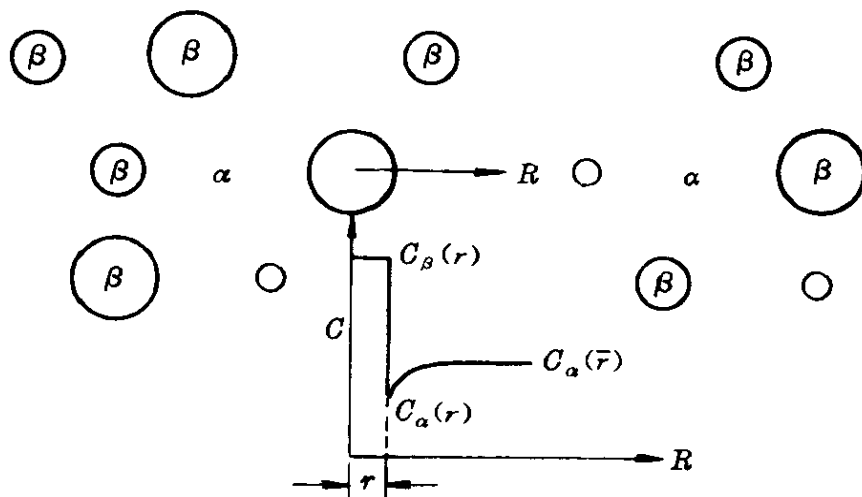


图 6-8 通过扩散的粒子长大模型

$$J = (\text{面积})(\text{扩散系数})(\text{浓度梯度})$$

$$= -4\pi R^2 D \frac{\partial C'}{\partial R}$$

这里 C' 的单位为 mol/m^3 , J 的单位为 mol/s 。若 C 为溶质的物质的量(mol), 而令摩尔体积为 $\Omega (=M/\rho)$, 则:

$$C' = \frac{C}{\Omega}$$

$$J = -4 \frac{\pi R^2 D}{\Omega} \frac{\partial C}{\partial R} \quad (6-2-39)$$

这种溶质的扩散通量, 提供了沉淀相长大所需的溶质。现在来计算提供沉淀相长大所需的溶质的速度, 即 $\partial n / \partial t$, 每秒的摩尔数。由于沉淀相的体积 V 为:

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3$$

所含的溶质摩尔数 n 为:

$$n = \frac{V}{\Omega} = \frac{4\pi r^3}{3\Omega}$$

则:

$$\frac{dn}{dr} = \frac{4\pi r^2}{\Omega}$$

而:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{dn}{dr} \frac{\partial r}{\partial t} = \frac{4\pi r^2}{\Omega} \frac{\partial r}{\partial t} \quad (6-2-40)$$

(6-2-40)式应该等于(6-2-39)式, 化简得到:

$$-\frac{\partial R}{R^2} = \frac{D}{r^2 (\partial r / \partial t)} \quad (6-2-41)$$

积分:
$$\int_r^\infty -\frac{\partial R}{R^2} = \int_{C_\alpha(r)}^{C_\alpha(\bar{r})} \frac{D}{r^2 (\partial r / \partial t)} \partial C$$

在 $R = \infty$ 时, C 为 α 相中溶质的平均含量 $C_\alpha(\bar{r})$, 与沉淀相 β 的平均尺寸 \bar{r} 相对应。近似地认为瞬时长大速度 $\partial r / \partial t$ 为常数, 则上式积分结果为:

$$\frac{1}{r} = \frac{D}{r^2(\partial r/\partial t)} [C_a(\bar{r}) - C_a(r)] \quad (6-2-42)$$

将(6-2-34)式代入得到:

$$\frac{\partial r}{\partial t} = \frac{2DM\gamma C_a(\infty)}{RT\rho r} \left(\frac{1}{\bar{r}} - \frac{1}{r} \right) \quad (6-2-43)$$

从上式可以看出以下几点:

- (1) 当 $r=\bar{r}$ 时, $\partial r/\partial t$ 为零。
- (2) 当 $r<\bar{r}$ 时, $\partial r/\partial t<0$, 小粒子溶解。
- (3) 当 $r>\bar{r}$ 时, $\partial r/\partial t>0$, 大粒子长大。
- (4) 当 $r=2\bar{r}$ 时, $\partial r/\partial t$ 为最大, 长大最快。

(5) 在长大过程中, 由于小粒子溶解, 大粒子长大, 则粒子总数减少, \bar{r} 增加, 故 $\partial r/\partial t$ 减小。

(6) 降低 $\partial r/\partial t$ 的措施是降低扩散系数 D 、比界面能 γ 及沉淀相的平衡溶解度 $C_a(\infty)$, 这是发展高温合金已采用的有效措施。

(7) T 位于等号右边的分母项中, 升温使 $\partial r/\partial t$ 下降; 分子项中 $D=D_0\exp(-Q/RT)$, 升温也使 D 以指数关系增加; 但总的效果是, 升温使 $\partial r/\partial t$ 增加。

为了获得 \bar{r} 与 t 的关系, 可以近似地假定 $d\bar{r}/dt$ 等于 dr/dt 的最大速度, 即 $r=2\bar{r}$, 则:

$$\frac{d\bar{r}}{dt} \approx \left(\frac{dr}{dt} \right)_{\max} = \frac{DM\gamma C_a(\infty)}{2RT\rho\bar{r}^2} \quad (6-2-44)$$

积分:

$$\bar{r}_1^3 - \bar{r}_0^3 = \frac{3}{2} \frac{DM\gamma C_a(\infty)t}{RT\rho} \quad (6-2-45)$$

上述的推导是格林伍德 (Greenwood) 的近似处理^[8], 与瓦格纳 (Wagner)^[9] 及利夫西茨-斯莱奥佐 (Lifshitz - Slyozov)^[10] 早期的严密处理结果相似, 只是系数有些差异, 后者的结果是:

$$\bar{r}_1^3 - \bar{r}_0^3 = \frac{8}{9} \frac{DM\gamma C_a(\infty)t}{RT\rho} \quad (6-2-46)$$

6-2.2 结构和能量

最简单而直观的金属表面结构模型认为,金属表面原子的排列方式没有改变,只是由于表面的存在,减少了与之结合的原子数目,因而结合能下降,内能升高,所升高的内能 ΔU 便是表面能的来源。应用热力学关系式,在恒温恒压下:

$$\Delta G^{sv} = \Delta H^{sv} - T\Delta S^{sv} = \Delta U^{sv} + p\Delta V - T\Delta S^{sv} \approx \Delta U^{sv} - T\Delta S^s$$

上式中上标 sv 表明固相-蒸气相界面,由于凝聚态的 $p\Delta V$ 项可以忽略不计,故 $\Delta H^{sv} \approx \Delta U^{sv}$ 。

由于金属原子间的作用,特别是密排的晶体结构(fcc 及 hcp)是近程性的,我们可以采用 4-3.1 所讨论的准化学处理方法估算表面能。在 6-2.2.1 及 6-2.2.2,我们介绍两种方法。

很显然,金属的表面层也不是完整无缺的,面表面的电子云密度也会发生变化。在 6-2.2.3 及 6-2.2.4 便分别简要地讨论表面的台阶模型(TLK 模型)及双电层(double layer)概念。最后,在 6-2.2.5 讨论影响表面能的各项因素。

6-2.2.1 准化学方法估算表面能——结合键

考虑配位数为 Z 、含有 N_A 个原子的晶体共有 $\frac{1}{2}ZN_A$ 个结合键,令每个结合键的结合能为 ϵ_{AA} ,而升华热 ΔH_s 便是破坏所有键所需的能量:

$$\Delta H_s = \frac{1}{2}ZN_A\epsilon_{AA} \quad (6-2-47)$$

面心立方晶体(111)面上每一个原子最近邻的 12 个原子中,有六个在同一面上,另三个在上面的(111)面中,另三个在下面的(111)面中(图 6-9b)。若表面是(111)面,则形成表面便丧失三个结合键,这三个结合键属于两个表面;若无其他变化,则:

$$\Delta U^{sv} = \Delta H^{sv} = \frac{3}{2} \epsilon_{AA} N_s \quad (6-2-48)$$

式中, N_s 为单位(111)面上的原子数。合并上列两式:

$$\Delta H^{sv} = \frac{N_s \Delta H_s}{4 N_A} \quad (6-2-49)$$

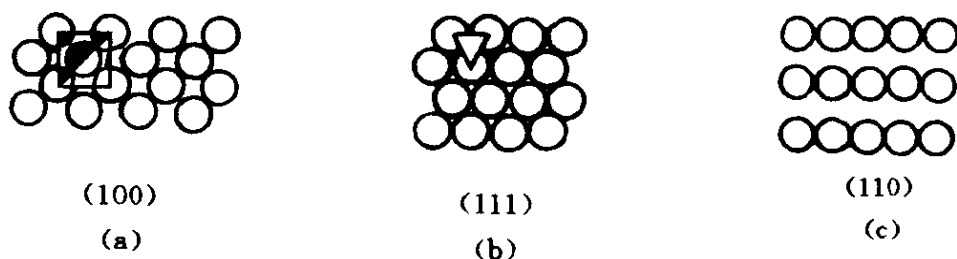


图 6-9 fcc 晶体(100)及(111)、(110)面的原子密度

如图 6-9a 所示,面心立方晶体在(100)面形成表面,会丧失 4 个结合键。类似上式的推理,得到(100)面的表面能为:

$$\Delta H^{sv} = \frac{N_s \Delta H_s}{3 N_A} \quad (6-2-50)$$

用图 6-9 中影线区可以计算这两个晶面的 N_s :

(111)面:

$$\frac{1}{2 \times \frac{1}{2} (2r) (\sqrt{3} r)} = \frac{1}{2 \sqrt{3} r^2} \quad (6-2-51)$$

(100)面:

$$\frac{1}{\frac{1}{2} \times [(2r)^2 + (2r)^2]} = \frac{1}{4r^2} \quad (6-2-52)$$

因此,这两个晶面形成表面时表面能的比为:

$$\frac{\Delta H^{sv}(111)}{\Delta H^{sv}(100)} = \frac{4r^2 \times 3}{2 \sqrt{3} r^2 \times 4} = 0.866 \quad (6-2-53)$$

表 6-3 列出对 Cu、Ag 及 Au 的计算结果与实验结果的比较,符

合程度是较好的。

表 6-3a 铜、银、金表面能的计算值

金属	r (10^{-10}m)	$\Delta H_s(\text{mol})$	(111)		(100)		ΔH^{sv} 平均值 (J/m^2)
		$\text{J}(10^5)$	$N_s(10^{15})$	ΔH^{sv} (J/m^2)	$N_s(10^{15})$	ΔH^{sv} (J/m^2)	
Cu	1.28	3.394	1.762	2.482	1.526	2.866	2.674
Ag	1.44	2.863	1.392	1.654	1.206	1.910	1.782
Au	1.44	3.654	1.392	2.111	1.206	2.439	2.275

表 6-3b 铜、银、金表面能的实验值

金属	试 样		气 氛	温度 (K)	ΔG^{sv} (J/m^2)	ΔH^{sv} (J/m^2)	ΔS^{sv} ($10^{-3}\text{J}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$)
	形状	晶体取向					
Cu	丝	多晶	真空 (0.00133Pa)	1220~1320	1.650	2.350	-0.55
	片	单晶(100)面	$\text{O}_2(10^{-13}\text{Pa})$	1200	0.970	—	—
Ag	丝	多晶	$\text{He}(10^5\text{Pa})$	1148~1205	1.140	1.678	-0.47
Au	丝	多晶	$\text{He}(10^5\text{Pa})$	1290~1315	1.400	2.006	-0.43

注：零蠕变法。

6-2.2.2 从结合力及结合能曲线估算表面能

在 4-2.3, 我们依据原子间斥力及吸力, 讨论了原子间结合力和结合能曲线 (见图 4-11), 利用这些曲线, 用图解法或解析法, 可以估算表面能。

(一) 图解法

图 4-12 曲线下的面积, 便是断裂时所需的单位体积应变能, 也是形成两个表面的能量, 因此得到:

$$\frac{\lambda}{\pi} \sigma_{\max} = 2\gamma$$

将 σ_{\max} 的关系式 (4-2-15) 式代入:

$$\sigma_{\max} = \frac{E\lambda}{2\pi a_0}$$

得到:

$$\gamma = \frac{E\lambda^2}{4\pi^2 a_0} \quad (6-2-54)$$

令 $\lambda \approx a_0$, 则:

$$\gamma = \frac{Ea_0}{4\pi^2} \quad (6-2-55)$$

由于 $\gamma = \Delta U^{sv}$, 忽略 $p\Delta V$ 项, 则 $\gamma = \Delta U^{sv} \approx \Delta H^{sv}$, 当温度较低时, 则 $\Delta H^{sv} \approx \Delta G^{sv}$, 故上式计算的 $\gamma \approx \Delta G^{sv}$ 。表 6-4 列出 ΔG^{sv} 计算值与实验值的比较, 它们之间的符合也是较好的。

表 6-4 各种固体的表面能^[1]

晶 体	$\Delta G^{sv} (\text{J/m}^2)$	
	实 验 值	计 算 值
NaCl	0.300	0.310
LiF ₁	0.340	0.370
MgO	1.200	1.300
CaF ₂	0.450	0.540
BaF ₂	0.280	0.350
CaCO ₃	0.230	0.380
Si	1.240	0.890
Zn	0.105	0.185
Fe(3%Si)	(1.360)	1.400

(二) 莫尔斯(Morse)函数法

莫尔斯(Morse)用下列方程来表述原子间交互作用能 U 及交互作用力 f :

$$f_{ij} = 2\alpha D \{ \exp[-2\alpha(r_{ij} - r_0)] - \exp[-\alpha(r_{ij} - r_0)] \} \quad (6-2-56)$$

$$U_{ij} = D \{ \exp[-2\alpha(r_{ij} - r_0)] - 2\exp[-\alpha(r_{ij} - r_0)] \} \quad (6-2-57)$$

式中, r_0 为原子间平衡距离; r_{ij} 为 i 与 j 原子对之间距离, $i \neq j$; D

为能谷,即升华热,将原子从平衡位置拉开到无穷远处所需的能量; α 为材料常数,反映曲线曲率,可从材料的压缩系数计算。式中{ }内第一项为正,代表排斥项;第二项为负,代表吸引项;第一项指数项多一个系数2,故随 r_{ij} 的增加下降较快($r_{ij} > r_0$)。这种函数叫作莫尔斯函数,这种 U 及 f 曲线叫莫尔斯曲线。这种曲线较好地表示了实验事实,函数内的系数 D 、 r_0 及 α 分别从升华热、点阵常数及压缩系数获得,而指数函数在数学上运算也较方便。

U_{ij} 属于 i 与 j 两个原子,若考虑 i 原子以及它近邻所有的 j 原子,则:

$$U_i = \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^n U_{ij} \quad (6-2-58)$$

吉里法尔科-韦泽(Girifalco - Weizer)对8 000个铜原子晶体,采用上述方法计算了 U_i 。计算结果表明,表层下第五层以下(即层数 $l > 5$), U_i 已与内部的原子能量 U_b 没有差别,因此表面能是表层各层原子的 $(U_i - U_b)$ 之和:

$$\gamma(hkl) = N_s(hkl) \sum_i^5 (U_i - U_b)_l \quad (6-2-59)$$

$\gamma(111)$ 及 $\gamma(100)$ 分别为 4.360J/m^2 及 4.240J/m^2 。这个计算结果表明,表面能不仅涉及到表面下第一层原子,而且涉及到表面下好几层原子,特别是表面两层原子。

6-2.2.3 表面晶体缺陷

上面两小节,认为表面是完整的晶面或晶面层,由此得到的只是最简略的结构模型,分别指出表面能与结合能参量和结构参量有关,例如 ΔH_s 、 N_s 及 Z [(6-2-49)式]; E 及 a_0 [(6-2-55)式]; ΔH_s 、 a_0 ,压缩系数及 N_s [(6-2-59)式]。但是,由于原子的热运动,可以出现如图6-10所示的TLK模型。这个模型是由文献^[11]提出的,即在表面形成低晶面指数的平台(terrace)、单分子或原子高度的突壁(ledge)以及单分子或原子尺度的扭折(kink)。此外,

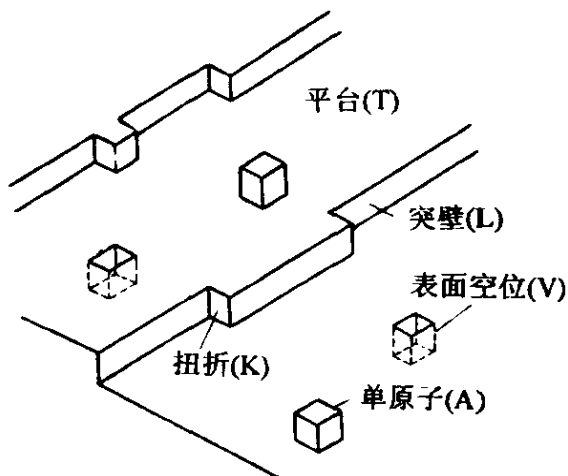


图 6-10 表面的 TLK 模型

还有表面吸附的单原子(A)以及表面空位(V)。

这些表面缺陷,不仅影响表面的物理及化学过程,它们之间也可发生转变。例如,晶面的原子可以迁移而附于扭折,从面形成表面空位。这种过程的能量变化只涉及到空位形成的自由能变化,因为对于扭折来说,只是平移延伸一段,边、角能量没有变化,所增加的表面,正是附着原子的原始表面。

又例如,晶面的原子跃出而形成吸附原子 A,并在原处形成空位。若在较低温度, A 原子及所形成空位的数目都少,仍是孤立地存在,则可用 3-2.1 的方法,计算附着原子 A 的数目 n_A 。若有 N_s 个位置可供附着原子占据,则组态熵 S 为:

$$S = k \ln W = k \ln \frac{N_s!}{n_A! (N_s - n_A)!}$$

由于结合键数的区别以及振动熵的差异,形成这种附着原子及空位的自由能变化为 $n_A \Delta F_f$, 则系统的自由能总变化为:

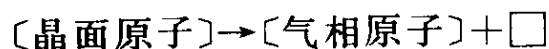
$$F = n_A \Delta F_f + kT [-N_s \ln N_s + n_A \ln n_A + (N_s - n_A) \ln (N_s - n_A)]$$

利用 $\partial F / \partial n_A$ 的平衡条件,得到:

$$n_A = (N_s - n_A) \exp(-\Delta F_f / kT) \quad (6-2-60)$$

因此,空位是一种平衡缺陷。

空位也可由于晶面上一个原子进入气相而形成,这个过程可以表述为下列反应式:



参考 2-5.4, 可以写出这个反应的平衡常数:

$$K = n_v n_g = \exp(-\Delta G_f / RT) \quad (6-2-61)$$

式中, n_v 及 n_g 分别是空位及气相的浓度, 用摩尔数表示; ΔG_f 为形成空位的自由焓变化。由于气相浓度不高, 压力不大, 可用理想气体方程, 则:

$$pV = n_g RT \quad (6-2-62)$$

合并上列两式得到:

$$n_v (pV / RT) = \exp(-\Delta G_f / RT) \quad (6-2-63)$$

上式既适用于平面, 也适用于曲面。设与平面平衡的蒸气压为 p_e , 与曲率半径为 r 的曲面平衡的蒸气压为 p , 对应的空位浓度分别为 n_{v_e} 及 n_v , 代入上式后, 并应用 (6-2-37) 式得到:

$$\frac{n_v}{(n_v)_e} = \frac{p_e}{p} = \exp\left(-\frac{2M\gamma}{RT\rho r}\right) \quad (6-2-64)$$

因此, 若 γ 不随 r 而变, r 越小, 则 p 越大, n_v 将会越小。

晶体生长时, 既可形成单分子或单原子高度的突壁 (ledge) (图 6-11 中 1 及 3), 也可由于位错露头, 形成螺旋形长大的、高度变化的突壁 (图 2-11 中 2 及 4)。达到局部平衡时, 这些突壁上原子或分子的化学位或蒸气压自然会影响晶体生长速度, 在下面, 推导这种化学位的区别^[5]。

考虑边长为 a 的晶体, 共有 6 个面, 12 个棱及 8 个角 (图 6-12a), 设这些面、棱及角的比表面能分别为 γ 、 ϵ 及 η , 则

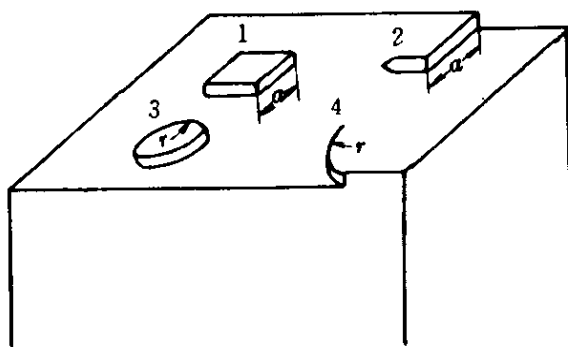


图 6-11 表面上不同高度的突壁

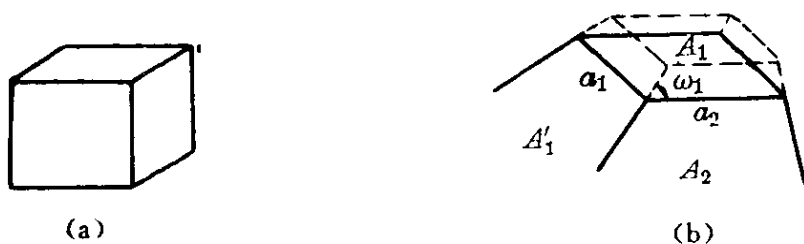


图 6-12 立方晶体及表面小平台的长大

(a) 边长为 a 的立方晶体; (b) 表面小平台的长大

总的表面能 ΔU_s 为:

$$\Delta U_s = 6a^2\gamma + 12a\epsilon + 8\eta \quad (6-2-65)$$

这种能量为气相凝聚时的化学自由能降低所抵消:

$$\Delta F_c = -a^3 \frac{RT}{\Omega} \ln\left(\frac{p}{p_e}\right) \quad (6-2-66)$$

这个过程的总的能量变化是上述两项能量之和:

$$F = (6a^2\gamma + 12a\epsilon + 8\eta) - a^3 \frac{RT}{\Omega} \ln \frac{p}{p_e} \quad (6-2-67)$$

应用平衡条件 $\partial F / \partial a = 0$, 得到:

$$\frac{p}{p_e} = \exp\left(\frac{4a\gamma + 4\epsilon}{a^2RT} \Omega\right) \quad (6-2-68)$$

从如图 6-12b 所示的长大过程可获得类似上式的关系。考虑具有表面能 γ 的 A_1 面外延 dy 的过程, 其相邻晶面 A_i 的表面能为 γ'_i , 与 A 面相交的棱为 a_i 。这种外延过程使 A_i 面积增加 $a_i dy \csc \omega_i$, A_1 面积减小 $a_i dy \cot \omega_i$ 因而表面能的变化为:

$$dU_s = \sum_i a_i (\gamma'_i \csc \omega_i - \gamma \cot \omega_i) dy \quad (6-2-69)$$

面化学自由能的变化为:

$$dF_c = - (A_1 dy) \frac{RT}{\Omega} \ln\left(\frac{p}{p_e}\right) \quad (6-2-70)$$

平衡时, $dF = dU_s + dF_c = 0$, 合并上列两式得到:

$$\frac{p}{p_e} = \exp \left[\left(\frac{\Omega}{RTA_1} \right) \sum_i a_i (\gamma' \csc \omega_i - \gamma \cot \omega_i) \right] \quad (6-2-71)$$

若所有的 ω_i 均等于 $\pi/2$, 则所有的 a_i 相等, 令其等于 a , 则:

$$\frac{p}{p_e} = \exp \left[\frac{\Omega}{RTA_1} (4a\gamma') \right] = \exp \left(\frac{4\Omega\gamma'}{aRT} \right) \quad (6-2-72)$$

推导(6-2-69)式时未考虑棱长的变化, 除此以外(6-2-71)式与(6-2-68)式是完全一样的($\gamma = \gamma'$)。

(6-2-71)式同样适用于图6-11中平突壁的长大, 而曲突壁的情况, 则可引用(6-2-37)式:

$$\frac{p}{p_e} = \exp \left(\frac{2\Omega\gamma}{rRT} \right) \quad (6-2-73)$$

r 越小, 则过饱和度越大。

6-2.2.4 表面电子结构

图6-13形象地示出表面对于电子云密度的影响。图中大黑点示出原子中心的位置, 六边形为每个原子的元胞, 自由电子的时间平均密度则用小黑点的密度表示。若无表面的影响, 则电子云的密度是均匀的(图6-13a)。表面的存在, 使邻近表面的金属内的电子云密度有所降低, 而邻近表面的金属外有稀疏的电子云(图6-13b)。图b的

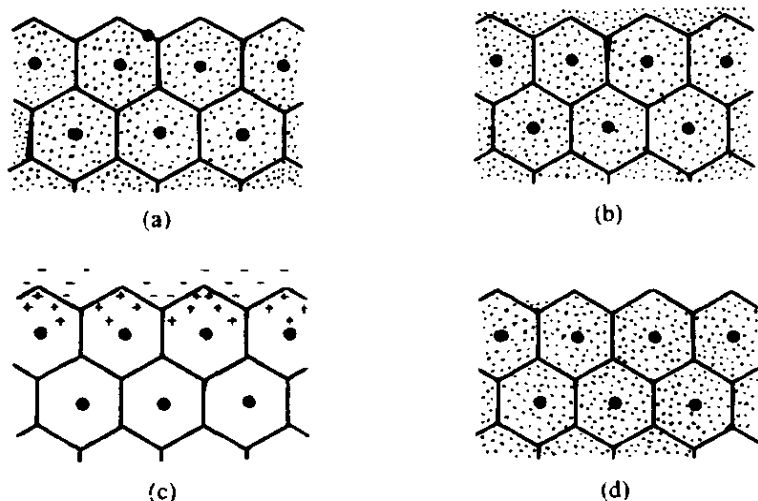


图 6-13 表面双电层结构

电子云密度减去图 a 的电子云密度便是表面引起的变化,即形成了图 c 所示的双电层,其负电荷在金属的表面外,而正电荷则在金属的表面内。因此,表面的存在使表面有了一双电层,这便是表面的电子结构。图 d 只是示出电子云不弥散分布的情况。

图 6-14 进一步用电子云密度分布曲线来说明表面双电层的形成。XX 线垂直于表面,而表面位于图的右方。作为近似,每一个原子提供的自由电子的运动和能量不受其他电子的影响。每一个原子的自由电子云的密度分布如图中钟形点线所示,而虚线便是这些点线叠加的结果,它与实线所示的实际的电子云分布曲线很接近。从图中可以看出,金属内部的电子云密度比较均匀;而表面原子的元胞内的电子云密度,由于表面外有自由电子,因而很不均匀,在原子中心的右方缺少电子,这就形成了表面双电层结构。

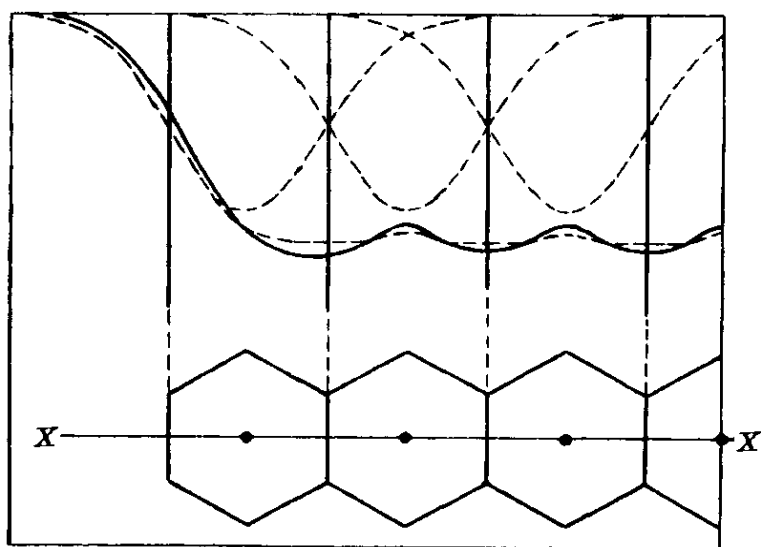


图 6-14 金属表面附近的电子云密度曲线

由于表面双电层的存在,电子逸出功受到如图 6-15 所示的影响:

$$\phi = \epsilon_F - D = \epsilon_F - 4\pi M \quad (6-2-74)$$

式中, D 是表面双电层的影响; M 是单位面积的双极子电矩。

从金属电子论可以计算电子逸出功 ϕ , 计算结果与实验结果

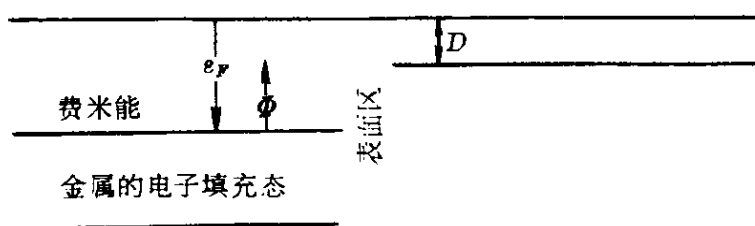


图 6-15 双电层对电子逸出功的影响

符合较好(表 6-5)。顺便指出,第四章图 4-37 的简化处理忽略了表面双电层的影响。

表 6-5 电子逸出功的计算值和实验值^{[5]p116}

金 属	晶体结构	元胞半径 ¹ (B. U.) ²	φ 计算值(eV)			φ 实验值 (eV) (多晶)
			(111)	(110)	(100)	
Li	bcc	3.78	3.55	3.30	3.25	3.10
Na	bcc	3.99	3.10	2.75	2.65	2.7
K	bcc	4.96	2.75	2.40	2.35	3.29
Rb	bcc	5.23	2.65	2.35	2.30	2.21
Cs	bcc	5.63	2.60	2.30	2.20	2.14
Ag	fcc	3.02	3.35	3.55	3.70	4.00
Cu	fcc	2.67	3.55	3.80	3.90	4.65
Pb	fcc	2.30	3.80	4.50	4.15	4.01
Al	fcc	2.07	3.65	4.20	4.05	4.19
Mg	hcp	2.30	4.05—(0001)面			3.66
Zn	hcp	2.65	4.15—(0001)面			4.33

注: 1. 元胞半径 r_s 为 W-S 元胞法中一个原子所占球形体积的半径, 例如:

bcc 晶体: $4\pi r_s^3/3 = a_0^3/2$, 故 $r_s = (3/8\pi)^{1/3}a_0 = 0.4924a_0$;

fcc 晶体: $4\pi r_s^3/3 = a_0^3/4$, 故 $r_s = (3/16\pi)^{1/3}a_0 = 0.3908a_0$ 。

2. B. U. 是玻尔长度单位, 为玻尔氢原子模型中第一轨道的半径, 等于 $5.292 \times 10^{-11}\text{m}$ 。

6-2.2.5 影响表面能的因素

在上面四小节, 我们讨论了表面结构, 并从这些结构估算了有

关能量。本小节则讨论影响表面能的各项因素,以及这些因素对于表面结构的影响。

(1) 晶体类型:

从 6-2.2.1 的(6-2-49)式及 6-2.2.2 的(6-2-55)式可以看出,表面能分别正比于 $N_s \Delta H_s$ 及 $a_0 E$,它与晶体的结合能参量 ΔH_s 和 E 以及结构参量 N_s 和 a_0 有关。这些关系的物理意义也是清楚的:在单位面积上,升华热 ΔH_s 越大、原子数越多,则表面能越大;晶体的弹性模量越大、点阵常数越小,则表面能越大。

(2) 晶体取向:

从(6-2-15)式可以看出,若 γ 不随晶面而变,则在恒温恒压条件下,平衡条件是 $dG=0$;为了使 G 为最小,在体积恒定的限制下, A 为最小,故应保持为球形。液态的水银和油,经常形成球形,便是熟悉的例子。

晶体则不然,即令开始是球形的晶体,例如锺,在高温加热足够长的时间,也出现晶面^[12]。在自然界,从熔岩缓慢形成的矿物,其表面也是由许多晶面所组成。这些现象是由于 γ 具有各向异性所引起。

吉布斯于 1878 年便提出这样的问题:对于给定质量的单晶体,什么样的几何外形能使总的表面能 $\oint \gamma dA$ 为最小? 伍尔夫(Wulff)于 1901 年提供了这个问题的解答,提供了 γ 随晶面取向角 θ 而变的极坐标曲线——伍尔夫曲线,可用于确定表面的平衡形状。在下面,介绍这种吉布斯-伍尔夫理论的基本思路 and 重要结果。

首先,推导伍尔夫曲线。考虑如图 6-16a 所示的二维晶格的 $\{01\}$ “面”,设表“面” S 与 $\{01\}$ “面”的夹角为 θ ,则形成一系列平台和台阶,破坏了一系列结合键。由于水平长度为 1,则 S 上的长度为 $1/\cos\theta$;形成 S 所破坏的水平线上及垂直线上的键数分别为

$1/a$ 及 $\tan\theta/a$ 。参考(6-2-48)式的推导,则表面能 γ 等于单位长度 S 上所破坏的键数乘以 ϵ_{AA} , 即:

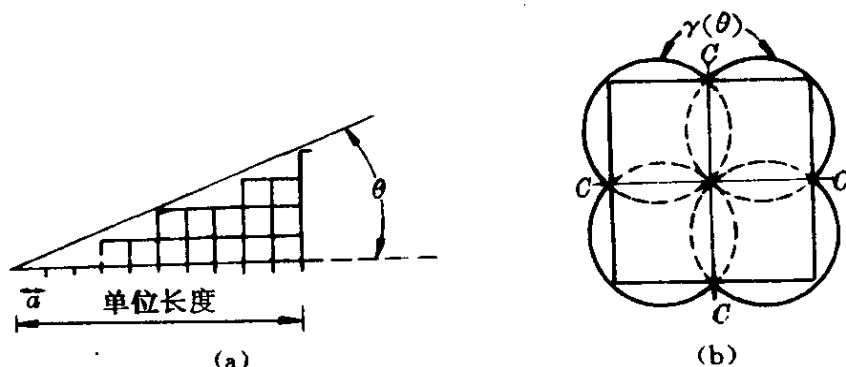


图 6-16 γ 的各向异性——伍尔夫曲线

$$\gamma = \left(\frac{1}{a} + \frac{\tan\theta}{a} \right) \epsilon_{AA} / \frac{2}{\cos\theta} = \frac{\epsilon_{AA}}{2a} (\cos\theta + \sin\theta)$$

式中系数 2 是由于有两个表“面”。化简:

$$\gamma = \frac{\epsilon_{AA}}{a\sqrt{2}} \cos\left(\theta - \frac{\pi}{4}\right) \quad (6-2-75)$$

上式 γ 与 θ 的关系是图 6-16b 右上角所示的圆: $\theta=0, \gamma=\epsilon_{AA}/2a$; $\theta=3\pi/4, \gamma=0$; $\theta=\pi/4, \gamma=\epsilon_{AA}/\sqrt{2}a$, 为 γ 的极大值, 即圆的直径。

由于对称关系, 其他三个 $\{01\}$ 也遵循(6-2-75)式, 因而获得如图 6-16b 所示的四个圆, 图中实线便是 $\gamma-\theta$ 曲线, 即伍尔夫曲线。这种曲线具有不连续性的尖点 C(cusp)。

类似的计算可以推广到三维的简单立方晶体, 这时的 γ 分布是由八个球面组成, 这些球均通过原点, 其球心位于八根 $\langle 111 \rangle$ 方向线上, 在 $\langle 100 \rangle$ 方向有六个尖点。类似的计算当然也可以推广到 fcc 及 bcc 晶体^[13,14], 并可考虑次近邻原子的作用。

其次, 推导伍尔夫面。考虑边长为 x, y 及 z 的长方体, 设 γ_x, γ_y 及 γ_z 分别为 yz, zx 及 xy 面的比表面能, 这些面的法线方向分别为 x, y 及 z , 则总的表面能 γ 为:

$$\gamma = 2\gamma_x yz + 2\gamma_y zx + 2\gamma_z xy \quad (6-2-76)$$

γ 为最小值的条件为:

$$\begin{aligned}\delta\gamma = 0 = & 2\gamma_x(y\delta z + z\delta y) + 2\gamma_y(z\delta x + x\delta z) \\ & + 2\gamma_z(x\delta y + y\delta x)\end{aligned}\quad (6-2-77)$$

$V = xyz$ 守恒的条件为 $\delta V = 0$, 乘以朗格拉日未定系数 λ , 得到:

$$\lambda\delta V = 0 = \lambda x y \delta z + \lambda z x \delta y + \lambda y z \delta x \quad (6-2-78)$$

上两式相加, 并重新归项, 得到:

$$\begin{aligned}(2\gamma_x y + 2\gamma_y x + \lambda x y)\delta z + (2\gamma_x z + 2\gamma_z x + \lambda x z)\delta y \\ + (2\gamma_z y + 2\gamma_y z + \lambda y z)\delta x = 0\end{aligned}$$

上式中每一()项必须等于零, 对每一项求 λ :

$$\frac{\gamma_x}{x/2} + \frac{\gamma_y}{y/2} = \frac{\gamma_x}{x/2} + \frac{\gamma_z}{z/2} = \frac{\gamma_z}{z/2} + \frac{\gamma_y}{y/2} = -\lambda \quad (6-2-79)$$

上式中三个等式相加:

$$2\left(\frac{\gamma_x}{x/2} + \frac{\gamma_y}{y/2} + \frac{\gamma_z}{z/2}\right) = -3\lambda \quad (6-2-80)$$

上两式相减得到:

$$\frac{\gamma_x}{x/2} = \frac{\gamma_y}{y/2} = \frac{\gamma_z}{z/2} = -\frac{\lambda}{2} \quad (6-2-81)$$

由于:

$$\frac{\gamma}{V} = \frac{2\gamma_x y z + 2\gamma_y z x + 2\gamma_z x y}{x y z} = \frac{2\gamma_x}{x} + \frac{2\gamma_y}{y} + \frac{2\gamma_z}{z}$$

将由 γ 为最小的条件所导出的(6-2-81)式代入上式:

$$\frac{\gamma_{\min}}{V} = -\frac{3\lambda}{2} \quad (6-2-82)$$

合并(6-2-82)式及(6-2-81)式得到:

$$\frac{\gamma_x}{x/2} = \frac{\gamma_y}{y/2} = \frac{\gamma_z}{z/2} = -\frac{\lambda}{2} = \frac{\gamma_{\min}}{3V} = \text{常数} \quad (6-2-83)$$

因此, γ_i 正比于 i 面与原点的垂直距离。

从图 6-17 所示的伍尔夫曲线上任一点 B , 作 OB 的垂直线 MBL , 这种作图法所获得的面,

叫作伍尔夫面。由于尖点处的 γ 较低, 由尖点的伍尔夫面构成总的 γ 最低的面, 这便是平衡时的晶体表面。图 6-16 的平衡晶“面”便是由四个尖点的伍尔夫面所构成的方形, 而简单立方晶体的平衡晶面便是由六个 $\langle 100 \rangle$ 尖点的 $\{100\}$ 伍尔夫面所构成的立方体。fcc 及 bcc 晶体分别在 $\langle 111 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$ 及 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 100 \rangle$ 有尖

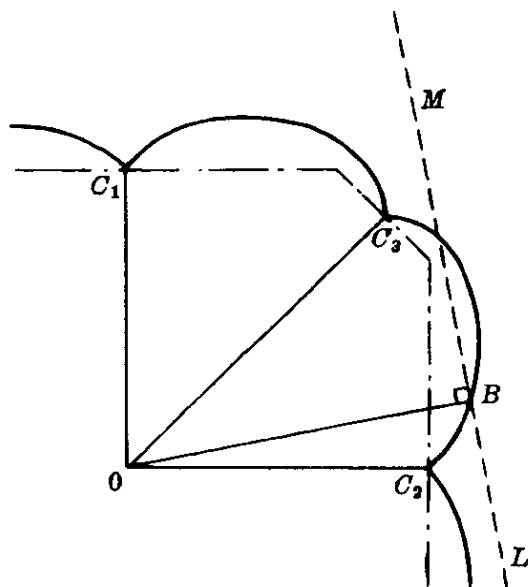


图 6-17 伍尔夫面及平衡晶面

点, 因而其平衡晶面分别是 $\{111\}$ 、 $\{100\}$ 及 $\{110\}$ 、 $\{100\}$, 这种预测为文献[14]的实验所证实。

(3) 杂质影响:

正如 6-2.1.1(二)所指出的那样, 表面活性杂质可以降低表面能。图 6-3 及表 6-3b 的实验数据分别指出, 杂质氧分别降低了银及铜的表面能。

(4) 温度影响:

对于单元系, 从(6-2-13)式得到:

$$(\partial\gamma/\partial T)_p = -S_{(s)} \quad (6-2-84)$$

若表面熵为正, 则 γ 随温度的升高而下降。从表面结构考虑, $S_{(s)}$ 为正值: 表面原子的结合能下降, 使原子振动频率减少, 从而振动熵增加(见 3-3.2); 表面含有空位及吸着原子(图 6-10), 故组态熵也增加(见 3-2)。

对于多元系, 则情况较为复杂, 从(6-2-13)式得到:

$$(\partial\gamma/\partial T)_p = -S_{(s)} - \sum \Gamma_i \bar{S}_i \quad (6-2-85)$$

式中, \bar{S}_i 为 i 组元的偏摩尔熵。因此, γ 的温度系数不仅取决于 S_i 的符号, 也取决于 $\sum \Gamma_i \bar{S}_i$ 的符号。绝对清洁的表面很难获得, 杂质的存在使“单”元系变化了二元系。表 6-4 的实验结果指出“单”元系的温度系数为正, 而不是由推论得出的负值。

6-3 晶 界

绝大多数结构材料都是多晶体, 晶界的存在, 对于这些材料的行为, 如形变、相变、化学变化以及有关的各项性能等, 起了极为重要的影响。因此, 晶界的研究一直是材料科学与工程技術研究中甚为活跃的领域。

本节将先讨论晶界的结构与能量, 再分析晶界化学, 并示例地指出它们在材料问题中的应用。

6-3.1 结构与能量

6-3.1.1 晶界面的几何关系

完全确定晶界面共需要八个几何参量。如图 6-18a 所示的三维晶体, 先沿 xz 平面切开, 然后右半部分绕 x 轴旋转 ω_x 角, 形成了 6-18b 所示的晶界。一般可以绕 x 、 y 及 z 三个轴中任一个旋转 ω_x 或 ω_y 或 ω_z 角, 因此, 要确定一个晶粒相对于相邻晶粒的位向,

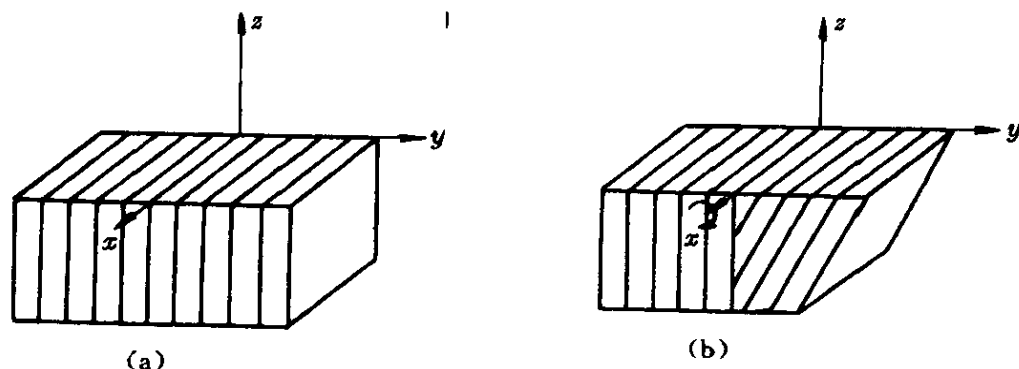


图 6-18 三维晶体的晶界

有三个自由度 ω_x 、 ω_y 及 ω_z 。

再考虑如图 6-19 所示的二维点阵, 该点阵需要两个几何参量, 才能完全确定晶界:

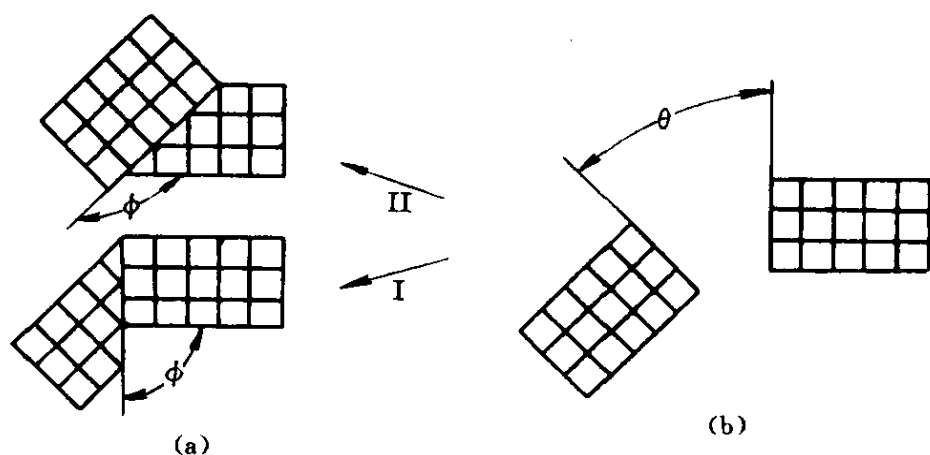


图 6-19 二维平面点阵的晶界

(1) 一个点阵相对于另一点阵的位向 θ 。

(2) 晶界相对于一个点阵的位向 ϕ 。

当 θ 相同时(图 6-19a), 可以有不同的 ϕ 。

当上述五个参量确定以后, 一个点阵中的原子相对于另一点阵中的原子, 还可以有 x 、 y 及 z 方向的平移量 δ_x 、 δ_y 及 δ_z 。因此, 共有八个几何参量或自由度: ω_x 、 ω_y 、 ω_z 、 θ 、 ϕ 、 δ_x 、 δ_y 、 δ_z 。

6-3.1.2 结构模型

同表面相似, 晶界也不是上节所简化处理的几何面, 而是如图 6-1 所示的很狭的区域, 这时, (i) 及 (j) 是结构相同、取向不同的晶粒。

从原理来看, 晶界区的原子位置依据能量为最小的过程原理是可以计算的, 而且现在还可以利用计算机进行计算^[15]。但是, 由于物理模型还有待发展, 因而这方面工作只是开始。

下面介绍一些简化模型, 可用来估算晶界能及说明合金中晶界现象的基础。

如图 6-20a 所示, 当倾斜角 θ 较小时, 简单倾斜晶界是由一

系列同号的位错所组成。当 θ 较大时(如 θ 约大于 15°),位错间距较小,单个位错已不能独立存在,形成了几个位错组合的凝聚位错群,如图 6-20b 所示的影线区。这种凝聚的位错群或高度畸变区随着 θ 的增加而增大(图 6-20c),它们之间仍为畸变较小的区域隔开。当 θ 约大于 35° 时,这种高度畸变区已联结成一连续的薄膜,类似过冷的液体(图 6-20d);对于大角晶界,经常采用这种过冷液体的结构模型。

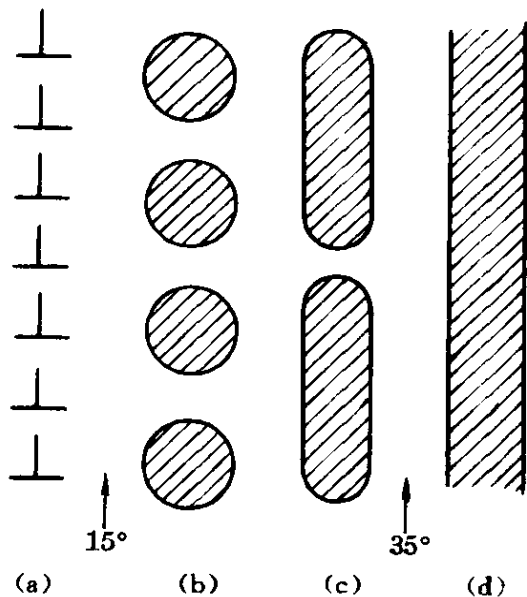


图 6-20 晶界结构与倾斜角(θ)之间关系^[16]

近期的实验结果^[16]接近于图 6-21 所示的模型:晶界区含有同时属于两个晶体的原子,也含有不属于任一晶体的原子;晶界区既含有受压缩的区域 B ,也有疏松的区域 C ,当然,还有晶格基本不变的区域 D 。麦克林(McLean)曾依据这个模型,粗略地认为晶界区中压缩的、膨胀的及未畸变的阵点数各占 $1/3$,由此推导晶界偏析的公式。

随着倾斜角 θ 的改变,则图 6-21 中重合的阵点 D 数也会随着改变。这种重合阵点数越多,则晶界区结构的失配度就越小,而晶界能越低。这种晶界区中有重合阵点的结构模型,叫作重合阵点的点阵模型(coincidence site lattice model),简称为 CSL 模型。对于对称性高的立方晶体,较易形成重合阵点;对于 fcc 晶体的 $\{100\}$ 面,若简单倾斜约 28° ,则这些阵点可组成完整的

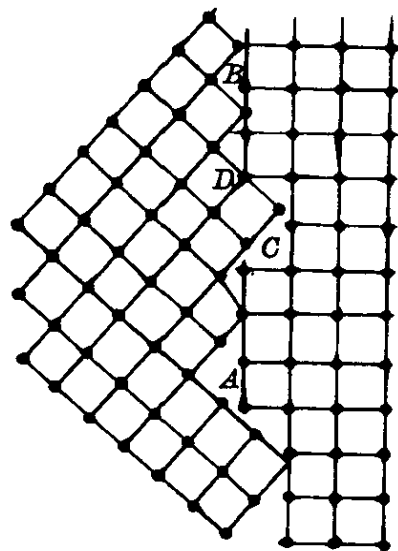


图 6-21 接近于实验结果的结构模型

点阵^[5]。

6-3.1.3 小角晶界的能量

小角晶界的结构(图 6-20a)几何关系,近一步示于图 6-22:

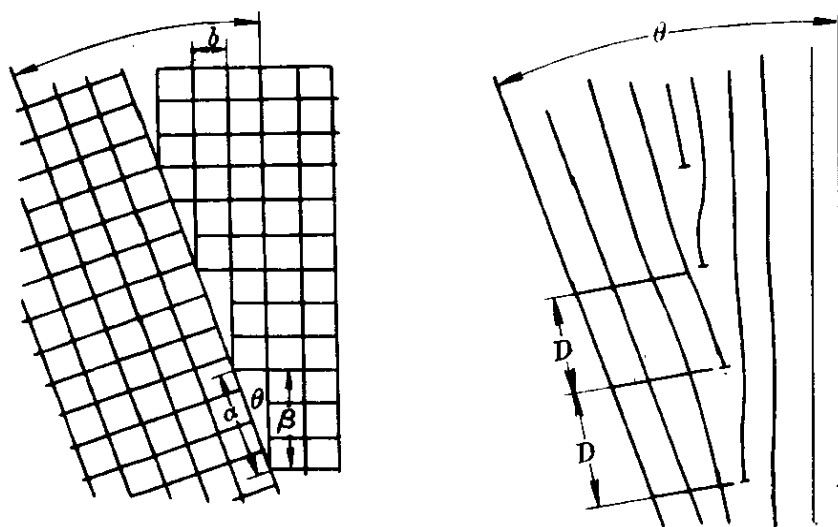


图 6-22 小角倾斜晶界

$$\sin\theta = b/\alpha, \tan\theta = b/\beta \quad (6-3-1)$$

当 θ 很小时, $\alpha = \beta = D$, 故:

$$\theta = \sin\theta = \tan\theta = b/D \quad (6-3-2)$$

这个关系式已由实验证实。

从 5-7.1.2 中的(5-7-58)式,可以写出单位长度刃型位错的能量为:

$$U_{\perp} = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\gamma)} \ln \frac{D}{b} + U_c \quad (6-3-3)$$

式中, U_c 为位错中心的内能; D 为图 6-22 中位错间距。同号刃型位错之间,在滑移矢量的方向上不存在交互作用力;而每个位错的上方存在压应力,下方存在拉应力,在这些晶界存在的交替的压缩和拉伸区域,这些应力将趋于互相抵消。在半径为 D 的圆周以外,位错的应力场实际上彼此抵消^[17],因此(6-3-3)式中取位错应力场的极限距离为 D 。

沿晶界的单位长度上位错数为 $1/D$,因此单位晶界面积的晶

界能 γ_{gb} 为:

$$\gamma_{gb} = \frac{Gb\theta}{4\pi(1-\gamma)} \ln\left(\frac{1}{\theta}\right) + \frac{U_c\theta}{b} \quad (6-3-4)$$

或:

$$\frac{\gamma_{gb}}{\theta} = U_0(A - \ln\theta) \quad (6-3-5)$$

式中:

$$U_0 = \frac{Gb}{4\pi(1-\gamma)} \quad (6-3-6)$$

$$A = \frac{4\pi(1-\gamma)U_c}{Gb^2} = \frac{U_c}{U_0b} \quad (6-3-7)$$

式中, U_0 及 A 均为待定系数。将实验绘制在 $\gamma_{gb}/\theta - \ln\theta$ 坐标中(图 6-23a), 从直线的斜率可求出一 U_0 , 但 A 仍含有待定系数 U_c 。

将实验数据绘制在 $\gamma_{gb} - \theta$ 坐标中(图 6-23b), 由于曲线的斜率为:

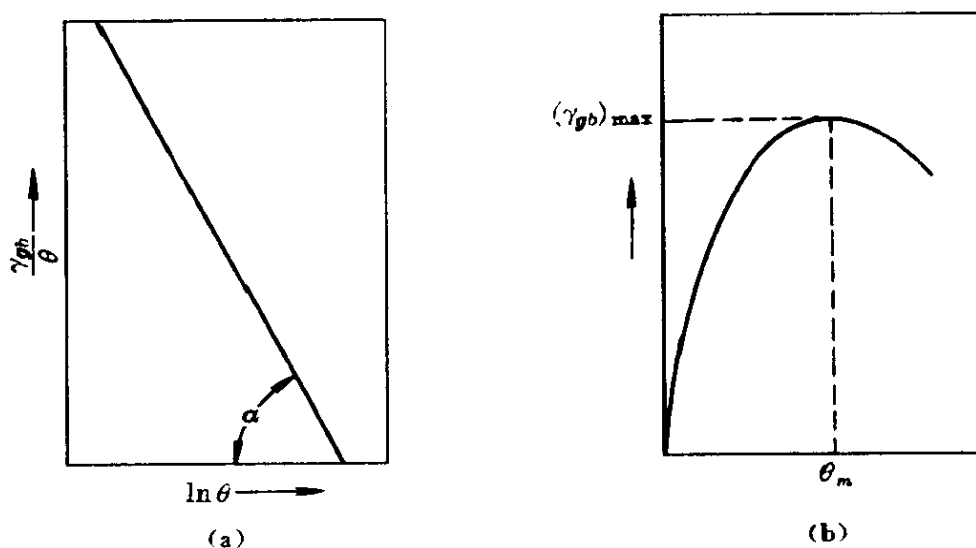


图 6-23 晶界能随倾斜角的变化

$$\frac{d\gamma_{gb}}{d\theta} = U_0(A - 1 - \ln\theta) \quad (6-3-8)$$

当 $\theta=0$, 由于 $\theta \ln \theta \rightarrow 0$, 故从(6-3-5)式得到 $\gamma_{gb}=0$; 而从上述式得到斜率为无穷大, 斜率随着 θ 的增加而减小, γ_{gb} 的最大值所对应的

θ_m 为:

$$\theta_m = \exp(A-1) \quad (6-3-9)$$

代入(6-3-5)式,得到:

$$(\gamma_{gb})_{\max} = [\exp(A-1)]U_0[A-(A-1)] = \theta_m U_0 \quad (6-3-10)$$

典型值如下: $(\gamma_{gb})_{\max} \approx 0.6 \text{ J/m}^2$, $\theta_m \approx 0.5 \text{ rad}$, $U_0 \approx 1.2 \text{ J/m}^2$, $A \approx 0.3$ 。

每一种金属有各自的 θ_m 及 $(\gamma_{gb})_{\max}$ 。有时将(6-3-5)式转变为下式,以便比较,转变时,应用了(6-3-9)式:

$$\frac{\gamma_{gb}}{(\gamma_{gb})_{\max}} = \frac{\theta}{\theta_m} \left(1 - \ln \frac{\theta}{\theta_m} \right) \quad (6-3-11)$$

早期的实验得出下列实验值:

$$\text{Sn: } \theta_m = 122^\circ, A = -0.55$$

$$\text{Pb: } \theta_m = 25.7^\circ, A = 0.20$$

$$\text{Fe-Si}\langle 110 \rangle: \theta_m = 26.6^\circ, A = 0.234$$

$$\text{Fe-Si}\langle 100 \rangle: \theta_m = 29.8^\circ, A = 0.35$$

实验点均落在根据(6-3-11)式绘制的理论曲线的附近(图6-24)。

当 θ 高达 $15^\circ \sim 50^\circ$, 实验结果还能符合理论曲线显然是巧合的, 因为这时小角的假定已不成立, $\theta \neq \sin \theta$, D 只有几个 b 。产生这种情况是由于早期实验的小角范围内的数据少, 而从小角范围的数据所确定的 θ_m 及 A 值与从大角范围的数据所确定的 θ_m 及 A 值也不一样。随后的研究^[18]对 $\theta \leq 5^\circ$ 的小角范围进行了较多的工作, 其结果(图6-25)指出:

(1) 用小角范围内的数据确定的 θ_m 及 A 从而计算的理论曲线(虚线1), 与大角范围的数据有很大的差异。

(2) 用大角范围内的数据确定的 θ_m 及 A 从而计算的理论曲线(实线2), 与小角范围内的数据有较大的偏离。

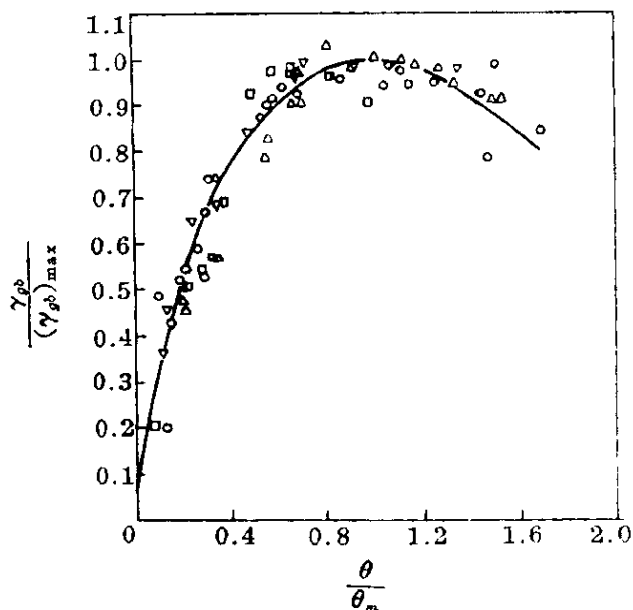
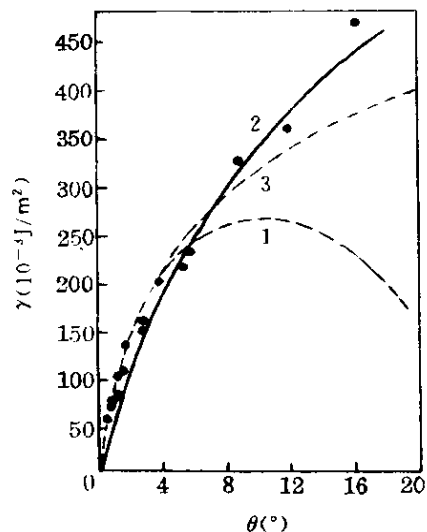


图 6-24 晶界能随倾斜角的变化

图 6-25 铜的(100)倾斜晶界的能量随倾斜角 \$\theta\$ 的变化^[18]

(3) 文献[19]用派纳模型计算的结果(虚线 3),与大角范围的数据符合较好。

6-3.1.4 大角晶界的能量

(一) 测定

依据 6-2.1.1 中(6-2-16)式,用零蠕变法测定多晶体的表面能 \$\gamma\$ 时,需要知道晶界能 \$\gamma_b\$。我们可以用下面将要介绍的热蚀法,获得另一个 \$\gamma\$ 与 \$\gamma_b\$ 之间的关系式,利用它和(6-2-16)式,便可联解求得 \$\gamma\$ 及 \$\gamma_b\$。

首先需要说明界面能 \$\gamma\$ 与界面张力 \$f\$ 之间的关系。在恒温恒压条件下,若界面的面积改变微量 \$\delta A\$,则抵抗 \$f\$ 所做的功为 \$f\delta A\$,从(6-2-15)式,获得自由焓的相应变化为 \$\delta G = \delta(\gamma A)\$,因此:

$$f\delta A = \gamma\delta A + A\delta\gamma \quad (6-3-12)$$

或:

$$f = \gamma + A \frac{\partial \gamma}{\partial A} \quad (6-3-13)$$

在液态情况下,原子的堆积较固态疏松,原子易于流动,可以松弛调整,因而 $\partial \gamma / \partial A = 0$,故:

$$f = \gamma \quad (6-3-14)$$

固态则不然,需要足够高的温度使原子扩散足够地快,在界面面积增加时仍能保持界面上原有的原子排列和密度不变,只有这种松弛作用,才能使 $\partial \gamma / \partial A = 0$ 。在一般情况下,由于 $\partial \gamma / \partial A \neq 0$,因而有表面应力的存在。

大角晶界的结构接近于液态(图 6-20d)或高度无序的疏松区,因而可以认为 $f = \gamma$ 。

我们也可从力学来推导 $f = \gamma$ 的条件。对于如图 6-26 所示的单位长度的立方体,进行从始态到终态的两种操作,先只考虑 f 的 f_{xx} 分量(垂直于 x 轴的线上沿 x 向的分量):

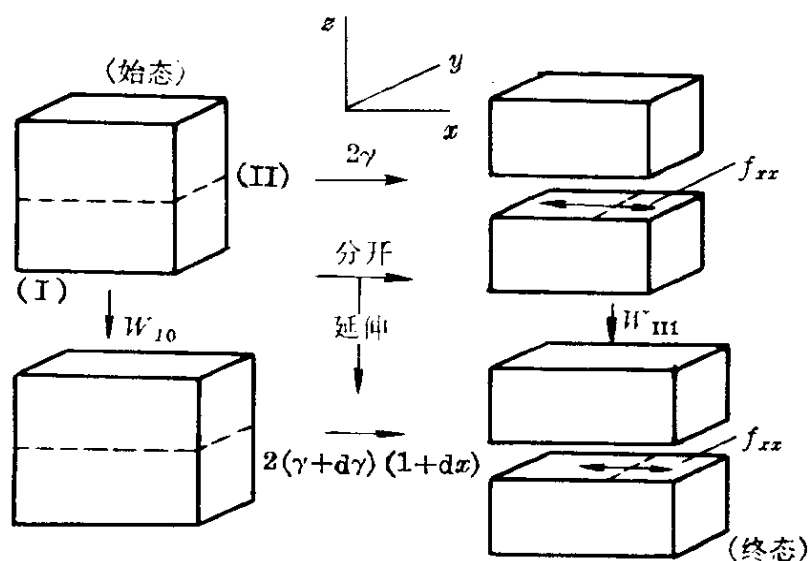


图 6-26 推导表面张力 f 与表面能关系的操作

(1) 沿 x 向可逆地单轴延伸 dx , 并保持 y 向的长度不变, 所耗的功为 W_{I0} ; 然后, 保持这种状态将试样分为两半而达到终态, 这一步所耗的功为 W_{II} 。

(2) 先将试样分为两半, 所耗功 W_{II0} 为 2γ ; 然后沿 x 向可逆

地单轴延伸 dx , 并保持 y 向的长度不变, 所耗的功为 W_{II} 。

W_{II} 及 W_{I0} 的区别是 f_{xx} 的存在, 依据功的定义, 并考虑有两个表面, 得到:

$$f_{xx} = \frac{W_{II} - W_{I0}}{2dx} = \frac{W_{II} - W_{I0}}{2\epsilon_{xx}} \quad (6-3-15)$$

由于 x 方向试样的长度为 1, 故 $\epsilon_{xx} = dx/1$ 。

途径 1 的操作所耗的总功为:

$$\begin{aligned} W_I &= W_{I0} + W_{II} = W_{I0} + 2(1 + \epsilon_{xx})(\gamma + \Delta\gamma) \\ &\approx W_{I0} + 2\gamma + 2\Delta\gamma + 2\gamma\epsilon_{xx} \end{aligned} \quad (6-3-16)$$

式中, $\Delta\gamma$ 是延伸 ϵ_{xx} 所引起的 γ 的变化, $\epsilon_{xx} = dx$, 故略去二阶微量 $\epsilon_{xx}\Delta\gamma$ 。

途径 2 的操作所耗的总功为:

$$W_{II} = W_{II0} + W_{III} = 2\gamma + W_{III} \quad (6-3-17)$$

由于 $W_I = W_{II}$, 并利用 (6-3-15) 式, 得到:

$$f_{xx} = \gamma + \frac{d\gamma}{d\epsilon_{xx}} \quad (6-3-18)$$

式中, 我们令 $\Delta\gamma/\epsilon_{xx} = d\gamma/d\epsilon_{xx}$ 。

同样的推导可以获得:

$$f_{yy} = \gamma + \frac{d\gamma}{d\epsilon_{yy}} \quad (6-3-19)$$

对于剪切应变 ϵ_{xy} , 由于 xy 面上面积不变, 因面对应于 (6-3-16) 式及 (6-3-17) 式分别得到:

$$W_I = W'_{I0} + 2\gamma + 2\Delta\gamma \quad (6-3-20)$$

$$W_{II} = 2\gamma + W'_{III} \quad (6-3-21)$$

由于 $W_I = W_{II}$, 并利用 (6-3-15) 式, 得到:

$$f_{xy} = \frac{d\gamma}{d\epsilon_{xy}} \quad (6-3-22)$$

式中, 我们令 $\Delta\gamma/\epsilon_{xy} = d\gamma/d\epsilon_{xy}$ 。

(6-3-15) 式, (6-3-19) 式及 (6-3-22) 式可写作表面应力

的一般关系式:

$$f_{ij} = \delta_{ij}\gamma + \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \epsilon_{ij}} \right) \quad (i, j = 1, 2) \quad (6-3-23)$$

式中:

$$\left. \begin{array}{l} \text{若 } i = j, \text{ 则 } \delta_{ij} = 1 \\ \text{若 } i \neq j, \text{ 则 } \delta_{ij} = 0 \end{array} \right\} \quad (6-3-24)$$

从(6-3-23)式可以看出, 只当 $\partial \gamma / \partial \epsilon_{ij} = 0$ 时 [相当于(6-3-13)式中 $\partial \gamma / \partial A = 0$], 才能使 $f = \gamma$ 。

如图 6-27a 所示的表面, 若在高温真空 (或惰性气体) 中长期加热, 达到如图 6-27b 所示的平衡状态, 则从力的平衡关系得到:

$$\gamma_b - 2\gamma \cos \frac{\theta}{2} = 0 \quad (6-3-25)$$

或:

$$\gamma_b / \gamma = 2 \cos \frac{\theta}{2} \quad (6-3-26)$$

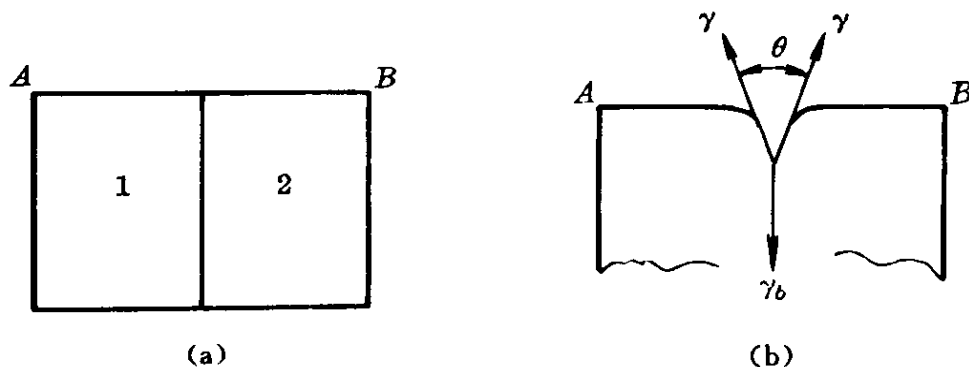


图 6-27 热蚀法测定晶界能

式中, θ 叫作二面角(dihedral angle), 可用干涉显微镜测定^[20]。

表 6-6 列出一些纯金属的 γ 及 γ_b 数据。从 6-2.2.1 我们知道, γ 与结合键 [ϵ_{AA} 或 ΔH_s , (6-2-49) 式] 有关, 而 γ_b 的主要来源也是由于结合键数的减少, 因此 γ_b 与 γ 或 ΔH_s 具有半定量关系, 即升华热 ΔH_s 越高, 则 γ_b 越大。

表 6-6 纯金属的表面能及晶界能

晶 体 结 构	金 属	γ_b (Pa)	γ (Pa)	ΔH_s (kJ/mol)	γ_b/γ
fcc	Cu	53	165 ± 10	76.0	0.32
	Ag	40	114 ± 10	287.3	0.35
	Au	40	140 ± 10	366.6	0.29
	Pt	78	210 ± 30	567.0	0.37
	Al	60	110 ± 60	325.5	0.54
	γ -Fe	79	220 ± 30	417.9	0.38
bcc	α -Fe	80	210 ± 30	417.9	0.38
	W	107	280 ± 40	840.0	0.38

注：Al 的 γ_b 是量热法测定的，是 ΔH^{sv} 值，若减去 $T\Delta S^{sv}$ ，则 $\gamma_b \leq 600$ ；若不考虑 Al 的数据， γ_b/γ 的平均值为 0.35 ± 0.03 。

(二) 计算

从 (6-3-1) 式可以看出，当邻近晶粒的倾斜角 θ 增大时，位错间距 D 随着减小：

θ	60°	45°	35°	15°	10°	5°	1°	0.5°
D/b	1.15	1.4	1.7	3.9	5.8	11.5	57.3	114.6

因此正如图 6-20 所指出的那样，当 θ 约大于 15° 之后，单个位错已不能独立存在，无法用图 6-22 所示晶界模型按 (6-3-5) 式计算晶界能。

近 30 年来，已有不少工作尝试从不同的大角晶界的结构模型计算晶界能，归纳起来可以分为如下四类：

(1) 位错模型——文献 [20] (1950 年) 用派纳模型计算位错中心的能量以及长程的弹性应变能；李振民 (1961 年) 采用类似图 6-20 的结构模型，对这项能量进行了计算。

(2) 空位及自由体积模型——如图 6-21 所示，晶界区有较

疏松的区域,形成了空位或自由体积。瑞德(Read)(1953年~1954年)认为,在压力下形成这种自由体积需要能量,这种能量便是晶界能。吉弗金斯(Gifkins)(1967年)将图6-20所示的模型分为晶界有“好区”及“坏区”两部分:坏区便是高度畸变区,可从空位形成能估算其能量;对于好区,还考虑了应变对结合键的影响。弗里德尔(Friedel)(1953年)也从空位角度估算了晶界能。自由体积的定义为:

$$V_F = (\partial V / \partial A)_{T, p, \Sigma N_i} \quad (6-3-27)$$

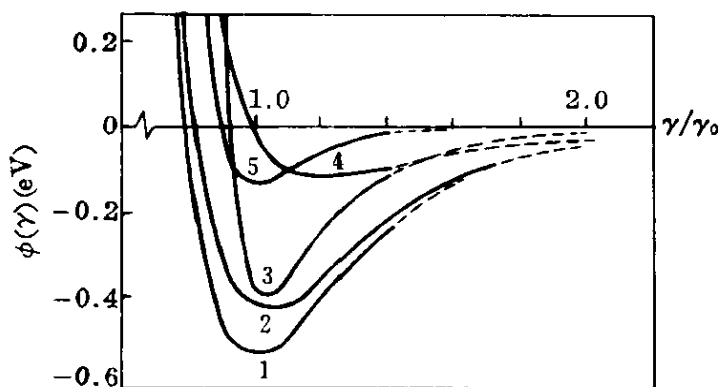


图6-28 计算铝晶界能所用的势能曲线^[15]

1,2,5—莫尔斯函数;3—LJ6-12函数;4—LJ4-7函数

是单位晶界面积所引起的多晶体的体积变化,文献[15]评述了这个概念在晶界结构及性能方面的应用。

(3) 金属电子论——西格尔-肖特基(Seeger - Schottky)(1959年)应用金属电子论计算了晶界能。在晶界区,原子间平均距离大于晶内的原子间距;由于这种效应,离子壳发生位移,导电子云将重新分布,所引起的能量增加便是晶界能。

(4) 原子间交互作用能——从表6-6的实验结果可以看出, $\gamma_b = 0.35\gamma$,而 γ 又与原子对间作用能有关。因此,应用这种准化学处理的方法,采用适当的势能函数和边界条件,对大量原子的交互作用采用计算机模拟,可计算大角晶界的结构和能量^[15]。这种方法关键之一,是势能函数的选择。通常选用的有6-2.2.2所介绍

的莫尔斯函数[(6-2-57)式]及下列的 LJ 势能函数:

$$U_{rj} = A/\gamma^m - B/\gamma^n \quad (6-3-28)$$

第一项及第二项分别表示排斥能及吸引能, $m > n$ 。经常采用的有 $m=12, n=6$, 叫作 LJ6-12 势能; $m=7, n=4$, 叫作 LJ4-7 势能。图 6-28 示出用于计算铝的晶界能的几种势能曲线, 用不同的势能曲线所计算的结果(表 6-7)有很大的差异。

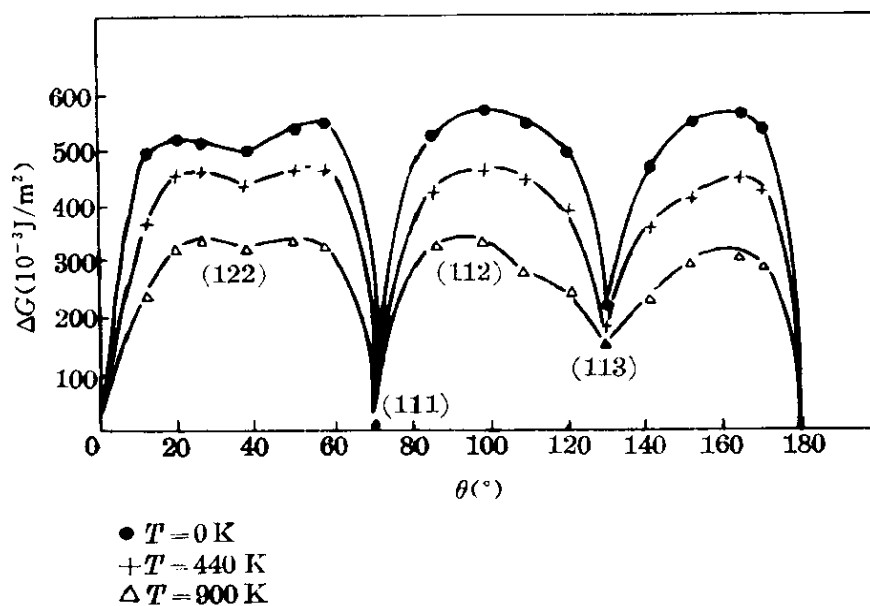
表 6-7 0K 时金属的(100)晶界能的计算值^{[15]p74}

金 属	势 能 函 数				θ (°)	γ_b (J/m ²)
	类 型	能量基础	截止距离	图 6-28 曲线		
Au	Morse	空位形成	最近邻原子	5	36.8	0.950
	Morse	空位形成	最近邻原子	5	28.1	1.050
	Morse	空位形成	最近邻原子	5	22.6	0.850
	Morse	升 华	最近邻原子	1	22.6	1.500
Al	Morse	空位形成	最近邻原子	5	22.6	0.750
	Morse	升 华	最近邻原子	1	22.6	0.750
	Morse	升 华	最近邻原子	1	36.8	1.500
	Morse	升 华	次近邻原子	2	36.8	2.700
	LJ6-12	升 华	最近邻原子	3	36.8	13.400
	LJ4-7	升 华	最近邻原子	4	36.8	0.040

这方面的计算结果(图 6-29)还指出:对应于孪晶界($\langle 111 \rangle$, $\langle 113 \rangle$), 有能量曲线的尖点(cusps); 这种尖点的出现, 是由于晶界区的重合阵点数的增加, 并会影响一系列晶界现象, 如晶界迁移、偏析、腐蚀、扩散、沉淀、力学性能等^[15]。

6-3.1.5 晶粒形状

体系在恒温恒压下趋于平衡时, 自由焓 G 下降。从(6-2-15)式知道, 当 γ 不随 A 而变且为常数时, G 要下降, A 必须减小。因此, 晶界的存在在热力学上是不稳定的。下面我们应用亚稳平衡的概念, 从界面能或界面张力来讨论晶粒的形状。

图 6-29 倾斜角对铝的晶界能的影响^[15]

考虑如图 6-30 所示的情况：当三晶粒交点从 O 点微量移动到 P 点，则体系的 $G = \gamma A$ 发生变化， $\delta G = 0$ 便是亚稳平衡的热力学条件。若取垂直于纸面的尺度为单位长度，则交点为 O 时的总晶界能为：

$$(\gamma A)_0 = \gamma_{23} O\alpha + \gamma_{31} O\beta + \gamma_{12} O\delta \quad (6-3-29)$$

交点为 P 时的总晶界能为：

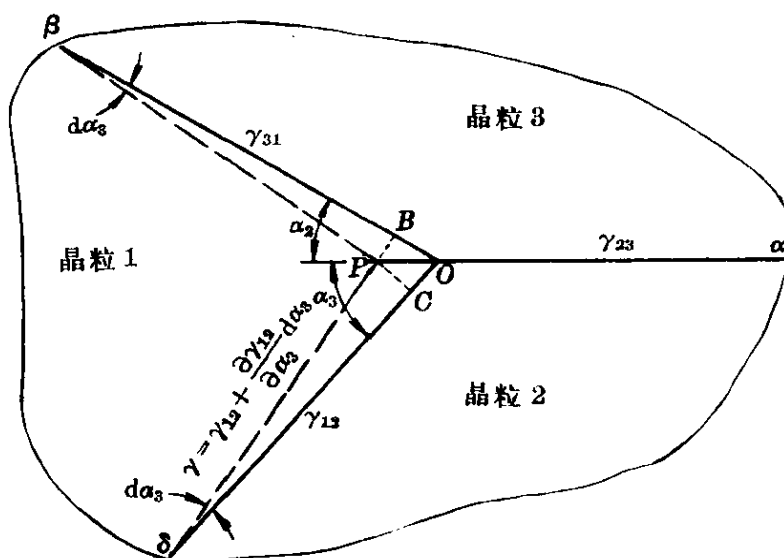


图 6-30 三晶粒交点的移动

$$\begin{aligned}
 (\gamma A)_p = & \gamma_{23}P\alpha + \left(\gamma_{31} + \frac{\partial \gamma_{31}}{\partial \alpha_2} d\alpha_2 \right) P\beta \\
 & + \left(\gamma_{12} + \frac{\partial \gamma_{12}}{\partial \alpha_1} d\alpha_3 \right) P\delta
 \end{aligned}
 \quad (6-3-30)$$

(6-3-30)式及(6-3-29)式,得到 γA 的变化:

$$\begin{aligned}
 \Delta(\gamma A) = & \gamma_{23}OP + \gamma_{31}(P\beta - O\beta) + P\beta \frac{\partial \gamma_{31}}{\partial \alpha_2} d\alpha_2 \\
 & + \gamma_{12}(P\delta - O\delta) + P\delta \frac{\partial \gamma_{12}}{\partial \alpha_3} d\alpha_3
 \end{aligned}
 \quad (6-3-31)$$

当位移 OP 很小时,则:

$$\begin{cases}
 P\beta - O\beta = -OB = -OP\cos\alpha_2 \\
 P\delta - O\delta = -OC = -OP\cos\alpha_3 \\
 PB = P\beta d\alpha_2 = OP\sin\alpha_2 \\
 PC = P\delta d\alpha_3 = OP\sin\alpha_3
 \end{cases}
 \quad (6-3-32)$$

将(6-3-32)式代入(6-3-31)式,并令 $\Delta(\gamma A)=0$ 便得到热力学平衡关系:

$$\begin{aligned}
 \gamma_{23} - \gamma_{31}\cos\alpha_2 - \gamma_{12}\cos\alpha_3 + \frac{\partial \gamma_{31}}{\partial \alpha_2} \sin\alpha_2 \\
 + \frac{\partial \gamma_{12}}{\partial \alpha_3} \sin\alpha_3 = 0
 \end{aligned}
 \quad (6-3-33)$$

式中, $(\partial \gamma_{ij}/\partial \alpha_i)\sin\alpha_i$ 项叫作转矩项,它们取决于 γ 随晶界位向的变化,当 γ 为各向同性时,例如液态,则这些项为零,上式简化:

$$\gamma_{23} - \gamma_{31}\cos\alpha_2 - \gamma_{12}\cos\alpha_3 = 0
 \quad (6-3-34)$$

将 γ 看作晶界单位长度上的力,则上式即表示图 6-31a 所示的水平方向的力的平衡。考虑如图 6-31b 所示的符号,由于 $\alpha_2 = \pi - \theta_{12}$, $\alpha_3 = \pi - \theta_{31}$, $\alpha_1 = \pi - \theta_{23}$, 在力的平衡三角形 OBC 中,有下列重要的关系:

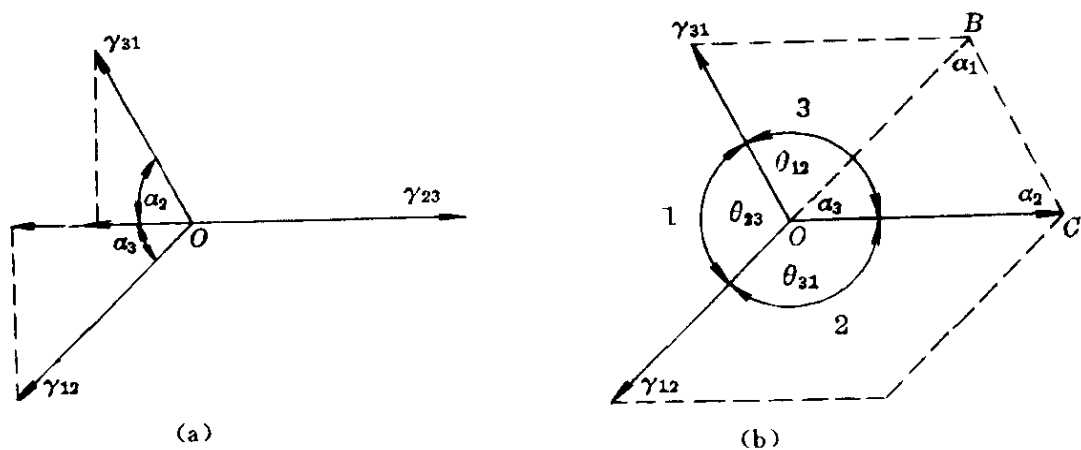


图 6-31 三晶粒的界面张力平衡图

$$\frac{\gamma_{12}}{\sin\theta_{12}} = \frac{\gamma_{23}}{\sin\theta_{23}} = \frac{\gamma_{31}}{\sin\theta_{31}} \quad (6-3-35)$$

若 $\gamma_{12} = \gamma_{23} = \gamma_{31}$, 则 $\theta_{12} = \theta_{23} = \theta_{31} = 120^\circ$; 为了保持这种关系, 则出现如图 6-32 所示的晶界曲率随晶粒边数的变化。六边形的晶粒是稳定的。边数少的晶粒, 其曲率是内凹的; 而边数多的晶粒, 其曲率则是外凸的。由于化学位随界面而变化的吉布斯-汤普森 (Gibbs - Thompson) 关系 [6-2.1.2 中 (6-2-32) 式], 原子移向凸侧, 从而晶界移向凹侧, 这就使边数少于 6 的小晶粒变得更小, 而边数多于 6 的大晶粒变得更大。这种现象叫作曲率诱致长大, 已为实验验证。

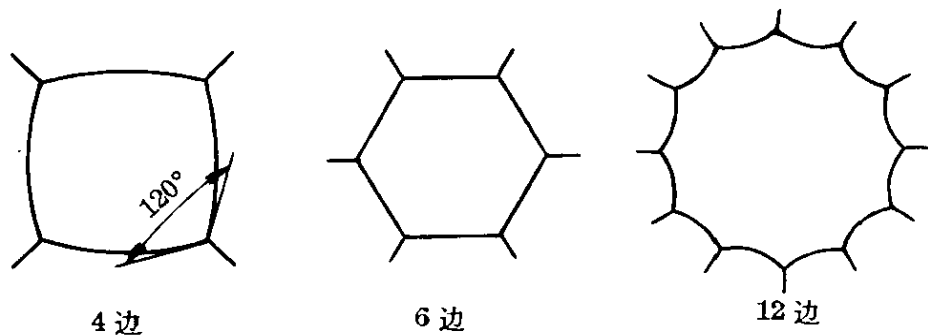


图 6-32 晶界曲率随晶粒边数的变化

在上面, 已证明了二维空间的晶粒平衡形状是六边形, 而在三维空间, 晶粒的形状必须满足两个条件:

(1) 首先,晶粒必须充满空间,不留空隙。

(2) 其次,满足上面条件下, γA 必须为最小。

球形晶粒虽然可满足条件(2)中 A 为最小,但是球形晶粒堆积,必然会留有空隙。因此,晶粒必然是某种多面体。史密斯(Smith)从理论上及实验上导出了一个有趣的关系式。

设体系中共有 B 个晶粒, F 个晶面, E 个晶棱, C 个晶角。拓扑学中欧拉(Euler)定理指出:

$$C - E + F - B = 1 \quad (6-3-36)$$

由于界面张力的控制,三个晶面相交形成一根晶棱,则:

$$E = \frac{1}{3} \sum n F_n \quad (6-3-37)$$

式中, F_n 为具有 n 边的晶面数。每四根晶棱相交而形成一个晶角,每一根晶棱与两个晶角相联,故 $E = 2C$,将(6-3-37)式代入:

$$C = \frac{1}{6} \sum n F_n \quad (6-3-38)$$

将上两式代入(6-3-36)式,得到:

$$\frac{\sum n F_n}{6} - \frac{\sum n F_n}{3} + E = B + 1 \quad (6-3-39)$$

$$\text{即:} \quad -\sum n F_n + 6F = 6(B+1)$$

若设 \bar{n} 为每一个晶面的平均边数,则:

$$(6-\bar{n})F = 6(B+1) \quad (6-3-40)$$

合并上式及(6-3-38)式得到:

$$C = \frac{\bar{n}F}{6} = \frac{6\bar{n}(B+1)}{6(6-\bar{n})}$$

若 B 很大,则上式简化为:

$$\frac{C}{B} = \frac{\bar{n}}{6-\bar{n}} \quad (6-3-41)$$

为了使晶界面积尽可能小,则要求面数 F 尽可能多,以便接近于球面。这时,晶棱数 E 及晶角数 C 也将尽可能多, C/B 的最大实验

值为 6, 代入上式得到:

$$\bar{n} = 36/7 = 5.143 \quad (6-3-42)$$

实验结果(表 6-8)证实了这种推论。

表 6-8 各种物质晶面的平均边数

物 质	β 黄铜	泡 沫	泡 沫	青菜细胞	Al-Sn 合金
\bar{n}	5.12	5.14	5.11	5.12	5.02

史密斯(Smith)进一步指出, 八角体切去六角尖角所形成的 $\alpha-14$ 面体, 可以堆积起来完全充满空间而满足三维晶粒形状的首要条件。

6-3.2 晶 界 化 学

在 6-3.1, 我们从几何学角度, 讨论了原子排列引起的晶界结构与能量, 并示例地讨论了一些晶界现象。在合金中, 在基体金属之外, 最少增加了一个化学组元; 晶界区的化学成分与晶内的化学成分会有较大的差异。

本节只讨论两个问题: 晶界偏析和实际问题。

6-3.2.1 晶界偏析

(一) 晶界偏析方程

6-2.2.1(二)从热力学导出了界面吸附的关系式, 指出组元若使界面能下降, 则这个组元将富集在界面, 导致界面吸附或界面偏析。这个吉布斯恒温吸附方程同样适用于晶界偏析。

应用统计物理, 可导出晶界偏析与温度之间的关系。

从物理图象来看, 原子的大小不一样, 溶质原子置换晶格中的溶剂原子, 产生畸变能, 使体系的内能升高; 若溶质原子迁入疏松的晶界区, 可以松弛这种畸变能, 使体系的内能下降。因此, 若用 u_l 及 u_g 分别表示每一个原子位于晶格及晶界时的平均内能, 则:

$$\Delta u = u_l - u_g \quad (6-3-43)$$

是溶质原子向晶界区富集的推动力。

过程的进行,必须有推动力,但也必然会遇到阻力。晶格内的位置数 N 远大于晶界区的位置数 n ,从组态熵(见 3-2)考虑,则溶质原子又趋向于停留在晶格,这便是过程的阻力。设位于晶格内及晶界区的溶质原子数分别为 P 及 p ,则 P 个溶质原子占据 N 个位置和 p 个溶质原子占据 n 个位置的组态熵为:

$$S = k \ln W = k \ln \frac{N!}{P! (N-P)!} \frac{n!}{p! (n-p)!} \quad (6-3-44)$$

这种情况下合金的自由能为:

$$\begin{aligned} F = U - TS = & (Pu_l + pu_g) - kT[N \ln N + n \ln n \\ & - P \ln P - (N-P) \ln (N-P) - p \ln p \\ & - (n-p) \ln (n-p)] \end{aligned}$$

上式展开时,应用了斯特令近似公式。平衡条件为 $\partial F / \partial p = 0$,并注意到晶界区增加的溶质原子数等于晶格内减少的溶质原子数,即 $dp = -dP$,简化后得到平衡关系式:

$$u_g - u_l = kT \ln \left[\left(\frac{n-p}{p} \right) \left(\frac{P}{N-P} \right) \right]$$

因此:

$$\frac{p}{n-p} = \frac{P}{N-P} \exp \left(\frac{u_l - u_g}{kT} \right) \quad (6-3-45)$$

如用 C_l 及 C_g 分别表示晶格内及晶界区的溶质浓度(或分别简称为晶内固溶度及晶界固溶度),则:

$$C_l = \frac{P}{N} \quad (6-3-46)$$

$$C_g = \frac{p}{n} \quad (6-3-47)$$

令 ΔU 表示 1mol 原子溶质位于晶内及晶界的内能差:

$$\Delta U = N_A \Delta u = N_A (u_l - u_g) \quad (6-3-48)$$

则:

$$\frac{u_l - u_g}{kT} = \frac{\Delta U}{RT} \quad (6-3-49)$$

将(6-3-46)式、(6-3-47)式及(6-3-49)式代入(6-3-45)式,得到:

$$C_g = \frac{C_l \exp(\Delta U/RT)}{1 - C_l + C_l \exp(\Delta U/RT)} \quad (6-3-50)$$

在稀固溶体中, $C_l \ll 1$, 因此:

$$C_g = \frac{C_l \exp(\Delta U/RT)}{1 + C_l \exp(\Delta U/RT)} \quad (6-3-51)$$

既然 $C_l \ll 1$, 那么上式还可以进一步近似为:

$$C_g = C_l \exp(\Delta U/RT) \quad (6-3-52)$$

溶质进入晶界区后, 晶界区较为致密, 因而原子振动引起的振动熵(见3-3.2)将会发生改变, 可以引入 $\exp(S_v/R) = A$ 项, 从而(6-3-51)式及(6-3-52)式分别为:

$$C_g = \frac{AC_l \exp(\Delta U/RT)}{1 + AC_l \exp(\Delta U/RT)} \quad (6-3-53)$$

$$C_g = AC_l \exp(\Delta U/RT) \quad (6-3-54)$$

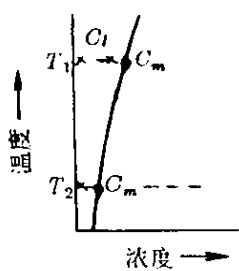
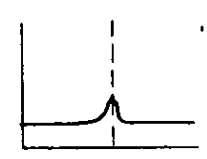
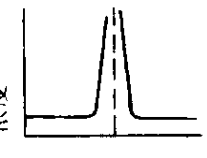

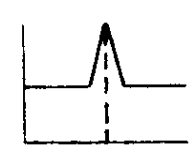


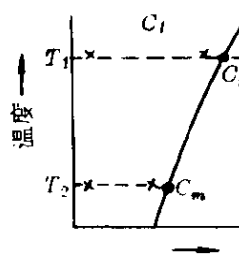
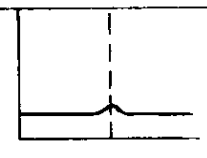
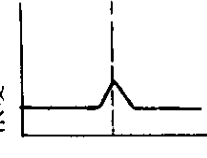
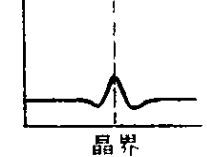
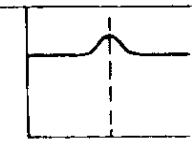
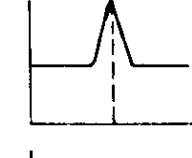

(二) 影响因素

现在, 我们依据近似的(6-3-54)式, 定性地讨论影响 C_g 的几个因素:

(1) 温度——由于 ΔU 为正[(6-3-48)式], 故升温使 C_g 下降。这是因为温度越高, 则 TS 项对自由能的影响越大, 而晶内的点阵位置多, 故组态熵大, 晶界吸附的趋势下降, 从而 C_g 减少。但也应该指出, 晶界吸附时, 原子需要从晶内扩散到晶界, 若温度过低, 虽然平衡时的 C_g 应较高, 但由于扩散的限制, 达不到这种较高的平衡 C_g 值。

(2) 晶内溶液含量 C_l ——因为晶界区是与晶内区平衡的, 因而可以预料, C_l 应对 C_g 有所影响。(6-3-54)式指出, C_l 越大, 则 C_g 也越大。

表 6-9 影响晶界偏析的因素

固溶度曲线	晶 界 区 溶 质 分 布		扩 散	温 度	C_m	
	$C_l \ll C_m$	$C_l \approx C_m$				
<div>C_m 小</div> <div></div>	<div></div> <div><div>↑ 浓度</div><div></div><div></div></div>	<div></div> <div></div> <div></div>	快	T_1	小	
			快	T_2		
			慢			
<div>C_m 大</div> <div></div>	<div></div> <div><div>↑ 浓度</div><div></div><div></div><div>晶 界</div></div>	<div></div> <div></div> <div></div> <div>晶 界</div>	快	T_1	大	
			快	T_2		
			慢			

统计力学进行了计算,所获结果可供进一步定量的实验工作验证。我们认为,晶界区内原子间距的偏差遵循一定的概率分布,而且只有偏离到一定程度之后才能容纳溶质原子;若原子间距在晶界区与规则点阵中的偏差为 Δa ,则从统计力学可以证明,出现偏差 Δa 的概率 $P_{\Delta a}$ 遵循高斯分布:

$$P_{\Delta a} = \frac{1}{\sqrt{2\pi (\Delta a)^2}} \exp\left[-\frac{(\Delta a)^2}{2 (\Delta a)^2}\right] \quad (6-3-56)$$

式中, $\overline{(\Delta a)^2}$ 为偏差 Δa 的均方值。

设晶界区具有过冷液体的结构模型(图 6-20), 因此晶界区原子间距的偏差是基体金属在熔点时由于原子振动所造成的偏差被“冻结”下来的结果。

(6-3-56)式的计算结果如图 6-34 所示: 只有当晶界区原子间距足够大时, 较大的溶质原子才能溶入(图 6-33 中影线区)。而麦克林却简化地认为, 晶界区 33.3% 的位置可以容纳任何大或小的溶质原子。

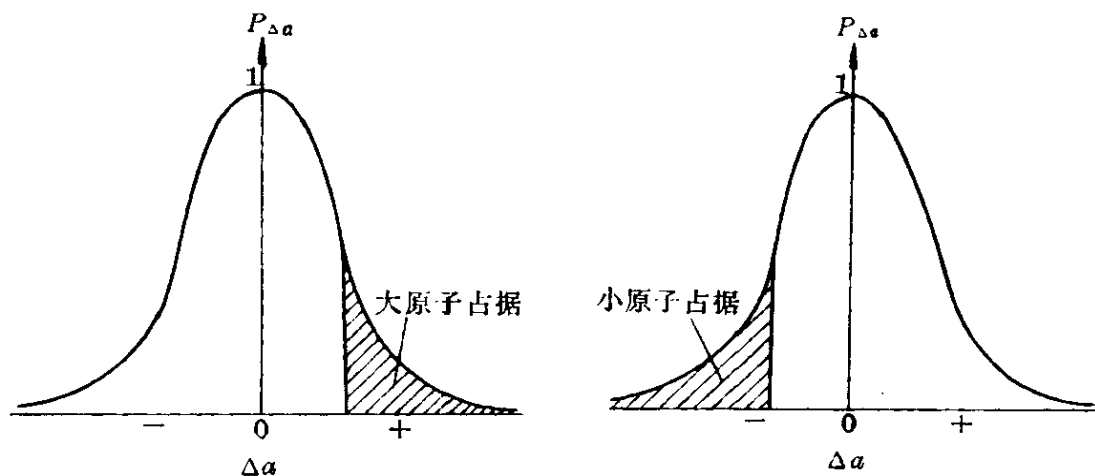


图 6-34 原子间距偏差概率分布

麦克林认为 ΔU 是一个常数, 这是一种简化假定。杭德洛斯 (Hondros) 等^[22]则认为有强、弱两种吸附位置, 依据 Fe-Sn 合金晶界偏析数据, 得到强吸附位置占 10%, 其余为弱吸附位置; 他们提出晶界区有两种不同的 Q , 这是一种发展。怀特 (White) 等^[23]计算了刃型位错墙与溶质原子的结合能谱, 由此推算出的吸附量与实验数据符合。上面提出的晶界结构的统计模型, 可为进一步计算大角晶界的结合能谱提供基础。

(四) 研究方法

溶质原子在晶界偏析所导致的各种性能及过程的变化, 都可以用来研究晶界吸附现象。这些研究方法中, 有些可以“直接”观

察,或者解释起来比较直接;另一些则需要依据已有的理论进行推论。前者叫作直接法,后者叫作间接法。它们的原理简述如下,细节可参考有关的综合评述及原始文献,例如文献[15]、[24]等。

(1) 俄歇能谱法——

对晶界所发射的俄歇电子的能谱,直接定性或定量地确定晶界的成分,并可通过惰性离子轰击,研究晶界区的成分变化。这种方法自1968年开始应用以来,已成为研究晶界成分最有力的工具,图6-35示出典型结果,晶界偏析区仅有几个原子层厚。

(2) 场离子显微镜法

——对高熔点金属,可直接观察晶界上偏析的溶质原子。

(3) 电子探针法——由于分辨率的限制,目前只限于研究沿晶断面的化学成分。

(4) 示踪原子法——用自射线可以研究放射性原子在晶界区的存在和浓度,但分辨率很低。

(5) 中子活化法——采用中子辐照,研究能够活化而放出射线的原子在晶界区的分布。例如,研究硼在铁晶界的分布可应用下列反应:

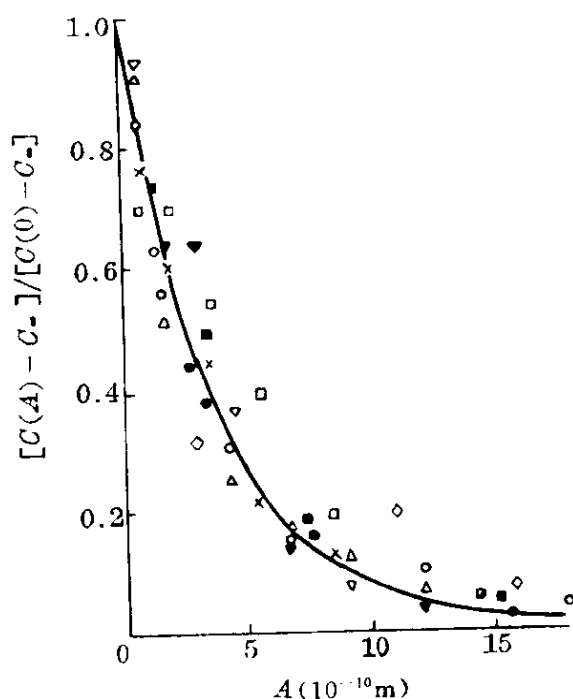
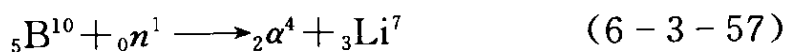


图6-35 各种合金的晶界偏析区^[13]

- ×—SS—AISI5140
- SS—AISI5140, Fe—0.6Sb
- PS—AISI5140
- ◇—SbS—AISI5140, AISI3340
- △—SbS—AISI5140, Fe—2.2Sb
- ▽—SbS—AISI5140, Fe—0.6Sb
- PS—AISI5140, Fe—Ni—Cr—C—P
- SnS—AISI5140, Fe—Ni—Cr—C—Sn

(6) 高分辨率透射电镜法——利用电子穿透试样的非弹性散射效应的能量损失,可以研究元素的分布,但分辨率目前只能达到

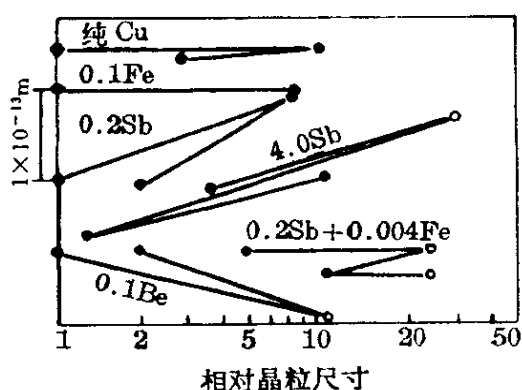


图 6-36 Cu 合金点阵常数
与晶粒度关系 [15]p275

$1 \times 10^{-8} \text{m}$ 。

(7) 荧光法——应用荧光效应,可研究 KBr 晶体中的 Sn 分布以及 NaCl 晶体中 Ag 的分布。

(8) X 射线显微镜法——利用合金中组元(例如 Al - Ag 系)对 X 射线吸收能力的显著差异,可以研究元素的分布;但分辨率低,约为 $5 \times 10^{-8} \text{m}$ 。

(9) 光学金相法——晶界偏析区的成分与晶内不同,经过化学浸蚀,在抛光面上出现峰谷现象。

(10) 点阵常数法——溶质偏析在晶界,则晶内点阵常数发生变化,可以预料,细晶的变化较大(图 6-36)。

(11) 化学分析法——对于沿晶断裂的断口,用微滴化学分析,检查元素的晶界偏析。

(12) 电极电位法——测定沿晶断裂的断面电极电位,并借助于标定曲线,可研究晶界偏析。

(13) 内耗——依据晶内的溶质或晶界内耗峰的变化,可以推论晶界偏析现象。

(14) 表面能法——用干涉显微镜测量合金的热蚀二面角,可以求出恒温下界面能随浓度的变化 $(\partial \gamma_b / \partial C)_T$,代入(6-2-26)式的吉布斯吸附方程,可以求出晶界偏析量 Γ 。

(15) 电阻法——根据电阻率随晶粒度的变化,推论晶界偏析现象。

(16) 显微硬度法——晶界偏析导致固溶强化,这在显微硬度上将有所反映。

(17) 超声波法——晶粒平均尺寸等于超声波半波长时,会产生共振,导致反常吸收。产生共振的原因是超声波在金属样品中传播时,有一部分会被晶界反射,而晶界反射能力又与晶界的成分有关。

6-3.2.2 实际问题

即使是最简单的二元系的单相合金,晶界偏析区的存在,相当于引入了一个新的“晶界相”,这种亚稳相的存在,自然会影响合金的性能和过程。晶界区若溶质含量超过溶解度,便会发生晶界沉淀。若是三元系的单相合金,第二溶质的存在,必然会影响第一溶质在溶剂晶界的偏析。此外,还有非平衡的晶界偏析问题。在下面,只能示例地讨论与合金实际问题有关的几个重要概念。

(一)沿晶界偏析区内的断裂

经过几十年的研究已确定,结构钢的高温回火脆性是由于P、Sb、As、Sn等原子在晶界偏析引起的,Sb、Bi等在Cu的晶界偏析、O在W的晶界偏析,都极易引起沿晶断裂。

进行能量分析时我们可以理解,沿晶断裂破坏了晶界,松弛了晶界能 γ_b ,但产生了两个等面积的表面,增加了 2γ 的表面能,因此沿晶断裂所需做的功为:

$$W_b = 2\gamma - \gamma_b \quad (6-3-58)$$

从吉布斯吸附方程[(6-2-26)式]知道,界面活性的溶质原子既可富集在表面,也可偏析在晶界,并使有关的界面能 γ 及 γ_b 都降低,例如,Sb使Cu的 γ 及 γ_b 都下降(图6-37)。问题是这种下降对于上式中的 W 有什么影响。用上标“*”标明有晶界偏析的 γ_b^* 及 W^* ,以及有表面吸附的 γ^* ,代入(6-3-58)式,得到:

$$\frac{W_b^*}{W_b} = \frac{2\gamma^* - \gamma_b^*}{2\gamma - \gamma_b} \quad (6-3-59)$$

由于从实验得知, $\gamma^* \approx 0.5\gamma$, $\gamma_b^* \approx 0.5\gamma_b$,而 $\gamma_b \approx \gamma/3$,代入上式得到:

$$\frac{W_b^*}{W_b} = 0.5 \quad (6-3-60)$$

故晶界偏析使沿晶断裂。若与晶内解理断裂所需的功 W_c 比较，

则：

$$\begin{aligned} \frac{W_b^*}{W_c} &= \frac{2\gamma^* - \gamma_b^*}{2\gamma} \\ &= \frac{2.5\gamma_b}{6\gamma_b} \\ &\approx 0.4 \end{aligned} \quad (6-3-61)$$

式中假定，无晶界偏析时沿晶断裂及解理断裂的表面能相等。

最近，采用准化学处理，我们计算了纯金属及二元合金中晶界区浓度为 C_b 时的晶界结合能分别为

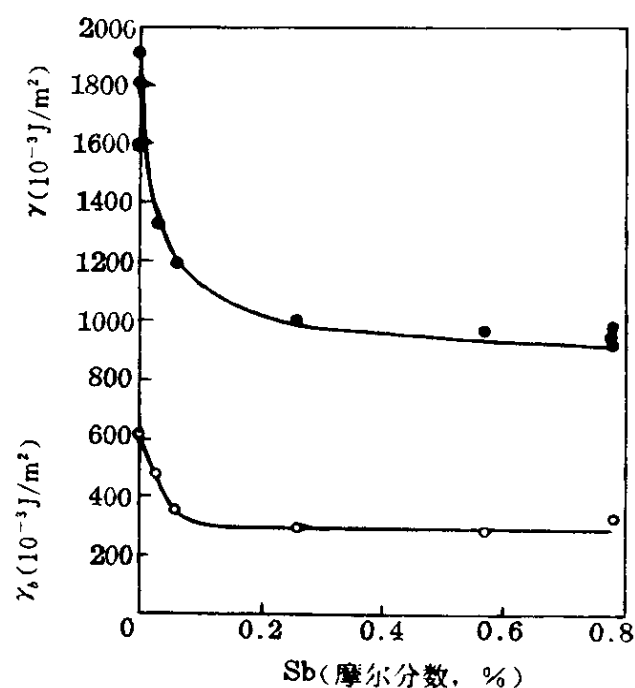


图 6-37 Sb 对 Cu 的 γ 及 γ_b 的影响^[15]

$W(0)$ 及 $W(C_b)$ ，则沿晶的断裂功的差异为^[25]：

$$W(0) - W(C_b) = -Z_g C_b (\alpha_{AB} \epsilon_{AB} - \epsilon_{BB}) / a_B^2 \quad (6-3-62)$$

式中， Z_g 为晶界区配位数； ϵ_{AB} 及 ϵ_{BB} 分别是 A-B 及 B-B 原子对的结合能； α_{AB} 是晶界区 AB 之间配位数的校正系数； a_B 是一个基体 B 原子的平均面积。设 N_A 为阿佛伽德罗常数，并令 P 为沿晶断裂参数：

$$P = N_A (\alpha_{AB} \epsilon_{AB} - \epsilon_{BB}) \quad (6-3-63)$$

合并上列二式：

$$W(0) - W(C_b) = PC_b \frac{Z_g}{N_A a_B^2} = PC_b K \quad (6-3-64)$$

$$K = \frac{Z_g}{N_A a_B^2} \quad (6-3-65)$$

基体确定了,则可计算 K 。 C_b 可从(6-3-55)式计算; $W(0) - W(C_b)$ 的符号取决于 P :

(1) $P > 0$, 则合金元素 A 为脆化晶界元素。

(2) $P < 0$, 则 A 为韧化晶界的合金元素。

表 6-10 列出铁基二元合金的计算结果,它与已有的实验事实符合。

(二)非平衡的晶界偏析

在 6-3.2.1 我们所讨论的是平衡的晶界偏析,由于溶质原子与晶界的结合能较大,推动溶质原子向晶界偏析,而组态熵的影响又阻止这种偏析,从而导致了晶界偏析的亚稳平衡浓度[(6-3-50)式]。

此外,还有其他的推动力促使溶质原子向晶界迁移而造成晶界偏析。这种附加的推动力有溶质的浓度梯度或溶质原子与空位的交互作用等,这种偏析叫作非平衡晶界偏析。

例如含有 14.3%~14.9%Al 的铜合金,淬火态的点阵常数小于退火态,淬火态的显微硬度(420MPa)大于退火态(290MPa),淬火使内耗晶界峰移向低温,这一切现象均指出铝于淬火态偏析。这种高温使晶界偏析增加的现象,与平衡的晶界偏析方程[见 6-3.2.1(一)]的预测刚好相反。这种现象是由于高温淬火使空位浓度增加引起的:空位的结合能大于 kT ,因而它们结对地向晶界扩散,邻近晶界时,空位消失在晶界,而留下铝原子在晶界附近,导致非平衡的晶界偏析。

对晶界偏析区的宽度学术界是有争论的,有从几个原子层宽(图 6-35)到几十个微米宽等不同看法,这可能是由于非平衡的晶界偏析引起的。

(三)第三化学组元的影响

表 6-10 二元铁基合金的沿晶断裂参量 $P^{[27]}$

	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A	8B	8C	1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B
1	H 175.4																
2	Li -23.7	Be -19.0											B -29.3	C -122.5	N -120.3	O 132.7	F 151.2
3	Na -14.3	Mg 26.9											Al -6.1	Si 139.5	P 147.6	S 159.2	Cl 170.2
4	K -24.5	Ca -22.5	Sc -48.8	Ti -38.6	V -70.4	Cr -20.3	Mn 22.4	Fe —	Co -8.9	Ni -5.1	Cu 15.5	Zn 65.8	Ga 33.5	Ge 142.0	As 157.9	Se 160.4	Br 176.3
5	Rb -22.9	Sr -25.7	Y -71.4	Zr -95.1	Nb -146.1	Mo -124.0	Tc -66.5	Ru -79.2	Rh -80.0	Pb -8.2	Ag 29.5	Cd 72.0	In 42.3	Sn 144.8	Sb 126.0	Tc 173.4	I 182.8
6	Cs -25.3	Ba -39.8	La -73.9	Hf -161.6	Ta -187.0	W -206.1	Re -97.5	Os -93.5	Ir 85.5	Pt -57.5	Au -40.1	Hg 83.7	Tl 53.9	Pb 144.6	Bi 163.9		

注： $P < 0$ ，初化元素； $P > 0$ ，脆化元素。

在上面讨论的 Cu - Al 二元系中已指出第三组元——空位的影响,不过空位是几何学组元,这里讨论化学的第三组元的影响,例如在 Fe - P 二元系中,第三组元 Ni、Cr 或 Mo 等对 P 的偏析的影响。

表 6-11 列出一些早期的实验结果,导致此结果的原因可能有五个方面^[28]:

- (1) 各溶质在溶剂晶界的偏析是相互竞争的。
- (2) 影响偏析的溶质在晶内的溶解度与其影响有关。
- (3) 与偏析原子结合而形成原子团。
- (4) 影响偏析动力学。

(5) 溶质之间在溶剂晶界的偏析是相互补充的,例如大的溶质原子及小的溶质原子同时在晶界偏析。

表 6-11 第三组元对晶界偏析的影响^[26]

溶 剂	偏析的溶质	第 三 组 元	影 响
Cu	Sn	P	促进
Cu	Sb	Fe	抑制
Fe	O	C	抑制
Fe	P	Mo	抑制
Fe	P, Sn	Cr	促进
Fe	S	C	抑制
Fe - Al	C	Zr	抑制
Al	Fe	各种元素	不同
Al - Mg	O	Au, Zn, Al, Cu, Si, La, Ce	不同

格特曼(Guttman)^[27]考虑了原子对的交互作用,用准化学处理方法(见 4-3.1)及规则溶体模型(见 2-5.3.3),处理了多元系中溶质在晶界的偏析问题,得到类似麦克莱恩(McLean)恒温晶界偏析方程[(6-3-54)式]的公式,不过分母多了一个校正项:

$$x_i^\Phi = \frac{x_i^B \exp(\Delta G_i/RT)}{1 + \sum_{j=1}^{j=n-1} x_j^B [\exp(\Delta G_j/RT) - 1]} \quad (6-3-66)$$

式中,考虑了 n 个溶质的体系,处理了 $j(=n-1)$ 个溶质对 i 溶质在溶剂晶界偏析的影响;上角标 Φ 及 B 分别标明晶界及晶内; ΔG_i 及 ΔG_j 分别为 i 及 j 组元在溶剂晶界偏析的自由焓变化,并考虑了其他组元的影响。为了简化,我们考虑 Fe-P-Cr 三元系,这时 $i=P, j=Cr$,因而:

$$\Delta G_P = \Delta G_P^\circ + 2\alpha_{FeP}(x_P^B - x_P^\Phi) + \alpha'_{CrP}(x_{Cr}^\Phi - x_{Cr}^B) \quad (6-3-67)$$

$$\Delta G_{Cr} = \Delta G_{Cr}^\circ + 2\alpha_{FeCr}(x_{Cr}^B - x_{Cr}^\Phi) + \alpha'_{CrP}(x_P^\Phi - x_P^B) \quad (6-3-68)$$

式中, ΔG_P° 及 ΔG_{Cr}° 分别是二元系中 Fe-P 及 Fe-Cr 的 P 及 Cr 在 Fe 晶界偏析的自由焓变化;系数 α 表示原子间的交互作用,例如, α_{FeP} 正比于用 Fe-P 键代替 Fe-Fe 键及 P-P 键所引起的能量变化, α'_{CrP} 正比于用 Cr-P 键代替 Cr-Cr 键及 P-P 键所引起的能量变化。表 6-12 列出一些元素的 α'_{jP} 及 α'_{jSb} 值,可供分析这些元素对合金结构钢回火脆性的影响。

表 6-12 交互作用系数 α'_{ji} [28]

Fe-j-P 系								
j	Ni	Mn	Cr	V	W	Mo	Ti	Zr
α'	30.1	66.9	100.3	143.8	170.7	184.0	221.0	256.4
Fe-j-Sb 系								
j	Cr	Ni	Ni+Cr					
α'	33.6	56.9	56.8					

文献[29]最近对于钢的回火脆性作了总结性评述,引用了麦克马洪 (McMahon) 等人不少的关于第三组元作用的工作。依据

Fe-j-P 三元素中 j 与 P 的交互作用系数 α' 的实验数据, 可将合金元素分为三类:

(1) 中等 α' 元素 Ni、Cr、Mn——它们对于引起回火脆性的杂质 P、Sn、Sb 及 As, 有中等强度的吸引, 它们可以共同偏析在晶界 (图 6-38) 而促进回火脆性。

(2) 高 α' 的 V、W 及 Mo——它们可使杂质在晶内沉淀: 从而抑制回火脆性。但是, 当 Mo 含量大于 0.7%, 由于碳化钼的沉淀, 将使碳化铬溶解, 而固溶的铬又可促进杂质的晶界偏析, 结果反而增加回火脆性。

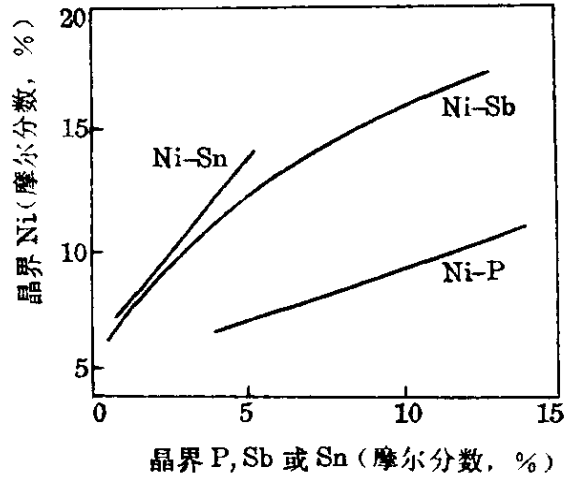


图 6-38 NiCr 结构钢中 Ni 与杂质在晶界区的共析^[30]

(3) α' 甚高的 Ti 及 Zr——它们可更有效地促使杂质在晶内沉淀, 但 TiC 的沉淀可促进解理脆断, 值得重视。

(四) 晶界沉淀

高温时的单相合金, 晶界偏析引起的溶质富集为随后低温时效的晶界沉淀创造了条件。例如 0.1C-18Cr-9Ni 型的奥氏体不锈钢的固溶态, 已由示踪原子法证明晶界有富碳区^[31], 随后的短时敏化处理, 使这种高碳区与邻近的

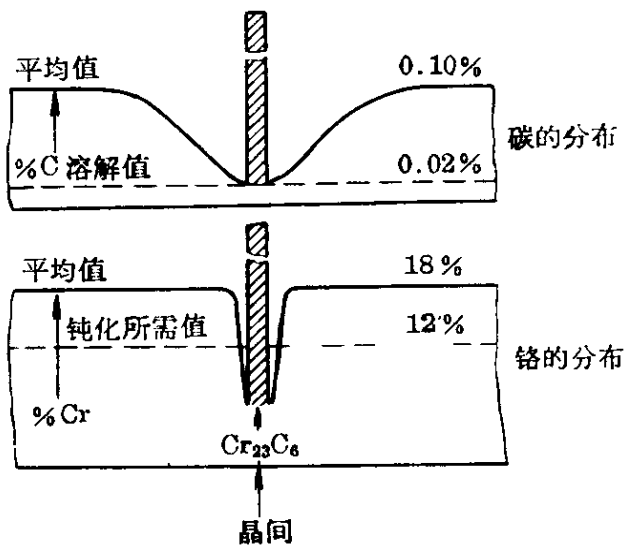


图 6-39 18-8 型奥氏体不锈钢的晶界贫铬区

铬化合而沉淀 Cr_{23}C_6 , 而铬的扩散又较慢, 因而邻近区域形成贫铬区 (图 6-39)。

值得指出,邻近晶界沉淀相的区域,可以有三类情况^[32]:

(1) 晶内析出 GP 区,晶界析出平衡的沉淀相。例如, $Al-Ag$ 合金在 $160^{\circ}C$ 时效 5 天后,由于析出球形 GP 区,不需要也不放出空位,只在晶界的大块平衡的沉淀相两侧有宽约 $3 \times 10^{-8}m$ 的贫银区。

(2) 晶内析出比容较基体为大的共格相,晶界析出平衡的沉淀相。例如, $Al-Mg$ 合金及 $Al-Zn-Mg$ 合金分别析出的 β' 及 η' 相时,需要空位,而晶界易于吸收空位,因而晶界邻近的宽约 $3 \times 10^{-7}m$ 的无沉淀区是缺乏空位的区域。

(3) 晶内析出比容较基体为小的共格相,晶界析出平衡的沉淀相。例如 $Al-Cu$ 合金析出 θ' 相时,需要释放空位,而晶界又易于吸收空位,因而在邻近晶界的区域, θ' 相易于析出。

掌握由沉淀引起的晶界及其邻近区域的特性变化,对了解这些区域的化学及力学现象是重要的。

(五) 晶间腐蚀及晶界区强度

不锈钢的不锈性在于其表面形成了富铬的钝化膜。敏化处理引起的晶界贫铬区与晶内的富铬区(图 6-39),形成了电化学微电池,晶界富铬区是小阳极,而晶内富铬区是大阴极,这种条件使腐蚀沿晶界贫铬区选择地进行,这是不锈钢晶间腐蚀的原因。

但是,在强烈的氧化性介质如沸腾硝酸加 $Cr_2O_7^{2-}$ 的溶液中,奥氏体不锈钢刚好得到相反的结果: $1050 \sim 1300^{\circ}C$ 的固溶处理后,晶间腐蚀反而较敏化处理严重。这是由于在这种强氧化性介质中,晶界贫铬区也可钝化,故没有晶间腐蚀;而固溶处理引起 P 、 S 、 Si 、 N 等的晶界偏析,反而导致晶间腐蚀。

高强度的 $Al-Zn-Mg-Cu$ 系合金的晶界无沉淀区的强度较低,而这种无沉淀区又是阳极,因而易于引起沿晶的应力腐蚀断

裂。为了克服这个缺点,可以在短时间时效后冷加工,使晶界空位贫乏区由于变形而产生缺陷,然后再时效,便会使这种贫乏区有第二相析出。又例如,镍基耐热合金是靠 γ' 相 $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Ti})$ 强化的, Nimonic80A 的镍基合金,由于晶界析出 Cr_{23}C_6 , 附近也有如图 6-39 所示的贫铬区, 铬的贫乏使贫铬区中的 γ' 相溶解度增大, 因而产生邻近晶界附近 γ' 较少的现象; 而 Nimonic115 镍基合金的晶界析出 M_6C (是含有 Cr 及 Ti 的 $\text{Ni}_3\text{Mo}_3\text{C}$), 邻近区域铬的贫乏并不严重, 因而少 γ' 相的区域也较狭。

6-4 相 界

考虑材料中的固相 α , 与其相邻的相可以是气(v)、液(l)或固(β)相, 因而就会有三类界面 α/v 、 α/l 和 α/β , 以及所对应的三类界面能。在 6-1 我们讨论表面及表面能, 处理 α/v (或写作固-气, 即 sv) 问题; 本节将处理 α/l (或写作 sl) 及 α/β 两类界面, 即凝聚相之间的界面。

6-4.1 液-固相界面

液相(l)与固相(s)的成分可以完全一样, 也可以有很大的差异, 在下而, 分别讨论这两种情况。

6-4.1.1 纯物质的液/固相界面

液态凝固时在液态中形成固体, 从而产生了液-固相界面。液-固相界面能 γ_{sl} 对形核过程起着重要影响。从形核的实验结果, 可以测定 γ_{sl} 。

从均匀形核理论可以导出形核速度 I 为:

$$I = \frac{nkT}{h} \exp\left(\frac{G_A}{kT}\right) \exp\left[-\frac{16\pi\gamma_{\text{sl}}^3 T_m^2}{3\Delta H_f^2 (\Delta T)^2 kT}\right] \quad (6-4-1)$$

式中, n 为原子总数; h 为普朗克常数; G_A 为原子从液态迁移到晶体的过程激活焓; T_m 为熔点; ΔH_f 为熔化潜热; ΔT 为形核开始时的过冷温度。特恩布尔(Turnbull)等^[33,34]应用了这个公式, 从所测定的 ΔT 计算了各种纯金属的 γ_{sl} (表 6-13)。若假定 γ_{sl} 集中在一个原子层厚, 由于单位面积上的原子数 N_s 为:

$$N_s = \left(\frac{N_A}{V_0} \right)^{2/3} \quad (6-4-2)$$

表 6-13 纯金属的液/固相界面能

金 属	ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	液/固相界面能		$\sigma_g/\Delta H_f$
		$\gamma_{sl}(\text{Pa})$	$\sigma_g(\text{kJ/mol})$	
Hg	77	2.81	1.24	0.53
Ga	76	5.60	2.44	0.44
Sn	118	5.90	3.02	0.42
Bi	90	5.44	3.47	0.33
Pb	80	3.33	2.01	0.39
Sb	135	10.1	6.01	0.30
Al	130	9.30	3.66	0.35
Al*	195	12.5	5.08	0.48
Ge	227	18.1	8.90	0.35
Ag	227	12.6	5.21	0.46
Au	230	13.2	5.54	0.44
Cu	236	17.7	5.71	0.44
Mn	308	20.6	6.97	0.48
Ni	319	25.5	7.81	0.44
Co	330	23.4	7.90	0.49
Fe	295	20.4	6.64	0.45
Pd	332	20.9	7.77	0.45
Pt	370	24.0	8.99	0.45

注: 冷却速度很大, 数据较可靠^{[34]p356, [35]p73}。

式中, N_A 为阿伏伽德罗常数; V_0 为摩尔原子体积。并假定 1mol 原子物质展开为一个原子层, 则这层原子的面积为 $N_A/N_s = N_A^{1/3}V_0^{2/3}$, 若 γ_{sl} 的单位为 J/m^2 , 并设用 kJ/mol 单位表述的 γ_{sl} 为 σ_g , 则:

$$\sigma_g = N_A^{1/3} V_0^{2/3} \gamma_{sl} / \times 10 \quad (6-4-3)$$

表 6-13 也列出了 σ_g 的数据。

将表 6-13 中的数据绘制在图 6-40 后发现, 典型金属的数据均落在斜率为 0.46 的直线上, 即:

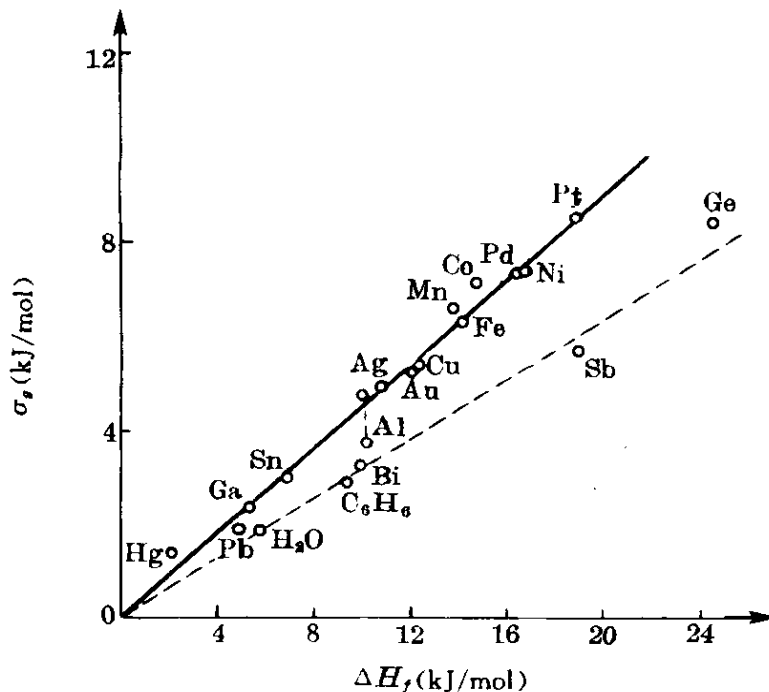


图 6-40 纯物质的液/固相界面能 σ_g

与熔化潜热 ΔH_f 的关系 [34]p356

$$\sigma_g = 0.46 \Delta H_f \quad (6-4-4)$$

而 Ge、Sb、Bi、 C_6H_6 及 H_2O 的数据则落在斜率为 0.32 的直线上。

上式的经验关系 $\sigma_g \approx 0.5 \Delta H_f$, 可以这样理解: 晶体完全转变为液体所需的能量为 ΔH_f ; 液/固相界面的一边为液相, 另一边为晶体, 因而形成这种界面所需能量应为 ΔH_f 的一半。从原理来看, 可采用准化学处理的方法计算 σ_g 或 γ_{sl} [36]。

6-4.1.2 润湿性

水在清洁的钢板表面上可以展开而成为水膜, 而在油污或打蜡的钢板表面上则凝聚而形成水珠; 前者叫做完全润湿, 而后者则

是不完全润湿。这种润湿性影响了液相的形状,在材料方面有时也利用这一点,例如液态金属沿固态合金晶界的腐蚀,粉末冶金液相烧结,金属的钎焊,低锰钢由于 FeS 熔化在晶界所引起的热脆等。

这种润湿性取决于各种界面能的相对大小。

(一) 二面角——液相形状

从图 6-41a 的界面张力的平衡关系,得到二面角 θ 、晶界能 γ_b 和液-固相界面能 γ_{sl} 之间的关系:

$$\gamma_b = 2\gamma_{sl}\cos\frac{\theta}{2} \quad (6-4-5)$$

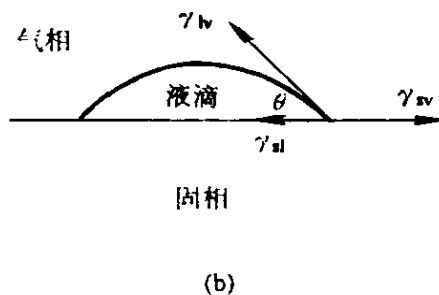
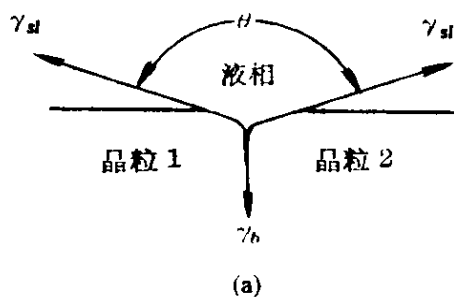


图 6-41 二面角、接触角和界面能之间的关系

这与图 6-27 所示的热蚀情况相似。图 6-42 示出 θ 与 γ_{sl}/γ_b 之间的关系:

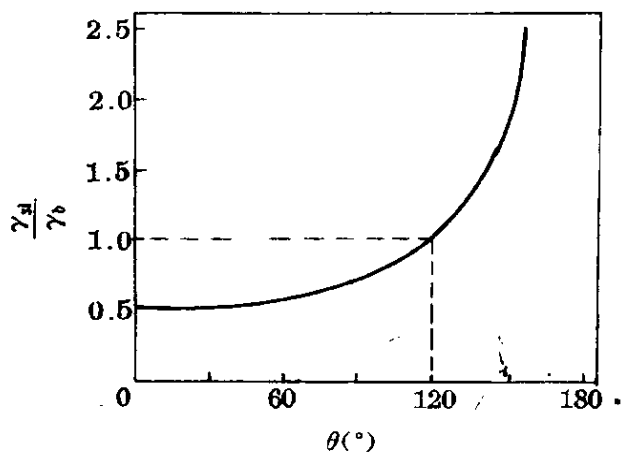


图 6-42 二面角与界面张力

- ① 若 $\gamma_{sl} = \gamma_b$, 则 $\theta = 120^\circ$ 。
- ② 若 $\gamma_{sl} > \gamma_b$, 则 $\theta > 120^\circ$ 。
- ③ 若 $\gamma_{sl} < \gamma_b$, 则 $\theta < 120^\circ$ 。

考虑两种极端情况：

- ④ 若 $\gamma_{sl} \gg \gamma_b$, 则 $\theta \rightarrow 180^\circ$, 不润湿。
- ⑤ 若 $\gamma_{sl} \ll \gamma_b$, 则 $\theta \rightarrow 0^\circ$, 完全润湿。

图 6-43 示出少量液相在固相合金内部时, 其形状与二面角 θ 之间的关系。

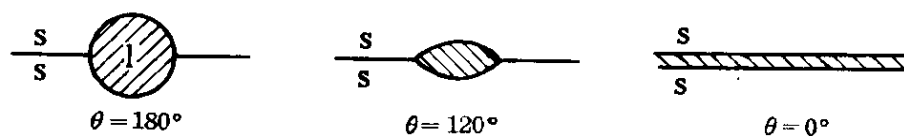


图 6-43 液相在晶界上的形状与二面角 θ 之间的关系

(二) 接触角——润湿性

图 6-41b 示出固、液、气三相的界面张力的情况。平衡时, 水平分量具有下列关系:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad (6-4-6)$$

至于 γ_{lv} 的垂直分量 $\gamma_{lv} \sin \theta$, 则为液滴与固相之间结合力所平衡。下式中 θ 叫作接触角, 当 θ 变化时:

(1) $\theta = 0^\circ$, 完全润湿, 则:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \quad (6-4-7)$$

(2) $\theta = 180^\circ$, 完全不润湿, 则:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} - \gamma_{lv}$$

$$(3) \quad \cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} = \beta \quad (6-4-8)$$

这些关系式对于改进金属陶瓷 (cermet) 烧结工艺, 是十分重要的^[37], 因为烧结时有液相金属 (例如 Ni) 和固相陶瓷 (例如 Al_2O_3), 与图 6-42b 的体系一样, 为了更好地粘结, 我们需要尽可能低的 θ , 或尽可能高的润湿性。从 (6-4-6) 式和 (6-4-8) 式可以看出 γ_{sv} 、 γ_{sl} 及 γ_{lv} 的变化对于 θ 的影响 (表 6-14)。

表 6-14 界面能的变化对接触角的影响
(只变化一种界面能,其他两种界面能保持不变)

界面能的变化	接 触 角 θ 的 变 化	
	起始 $\theta < 90^\circ$	起始 $\theta > 90^\circ$
γ_{lv} 下降	减小	增大
γ_{sv} 下降	增大	增大
γ_{sl} 下降	减小	减小

从表 6-14 可以看出,减小 θ 的措施如下:

(1) 提高 γ_{sv} ——例如,1455℃时 TiC 及 Al_2O_3 的 γ_{sl} 分别为 $1.930J/m^2$ 及 $0.935J/m^2$,因而 M-TiC 系较 M- Al_2O_3 系易于润湿。固体表面吸着氧,可以降 γ_{sv} ,从而使 θ 增大。图 6-44 示出 He 气氛中 θ 较 H_2 气氛中大,这是受氧吸着在 TiC 表面的影响。

(2) 降低 γ_{sl} ——有三方面措施可以降低 γ_{sl} 。

① 改变液相成分——例如,固相是 Al_2O_3 ,在 1475℃时与液态 Ni 接触, γ_{sl} 的变化如表 6-15 所示:

表 6-15 液相成分与 γ_{sl} 变化关系

材料成分(%)	Cr			Ti		
	0.027	3.61	8.72	0.004	0.05	0.87
$\gamma_{sl}(J/m^2)$	2.171	1.746	1.485	2.205	1.450	0.930

② 表面吸附——例如,1100℃时纯铜与 ZrC 的 θ 为 135,在铜中加入 0.25%Ni, θ 下降到 54°。

③ 扩散——若固相(例如石墨)与液相(例如 Fe、Co 或 Ni)之间有一定的溶解度,则在 s/l 界面附近有浓度梯度,可降低 γ_{sl} 。

(三)接触角——非均匀形核

在液相中均匀形核时,若是半径为 r 的球形核,则这个形核过程的自由焓变化为:

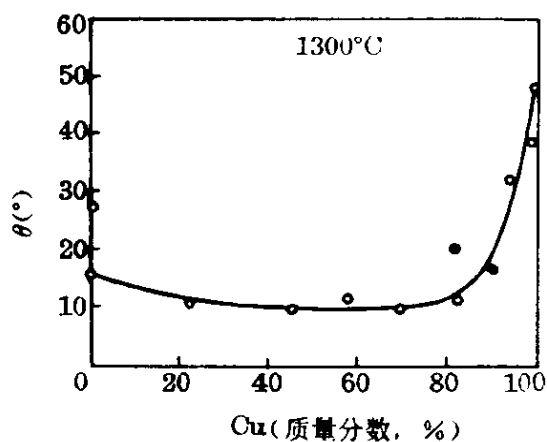


图 6-44 气氛及合金成分对
TiC-Ni-Cu 合金系 θ 的影响^[37]

○—H₂(133~667Pa)

●—He(133~667Pa)

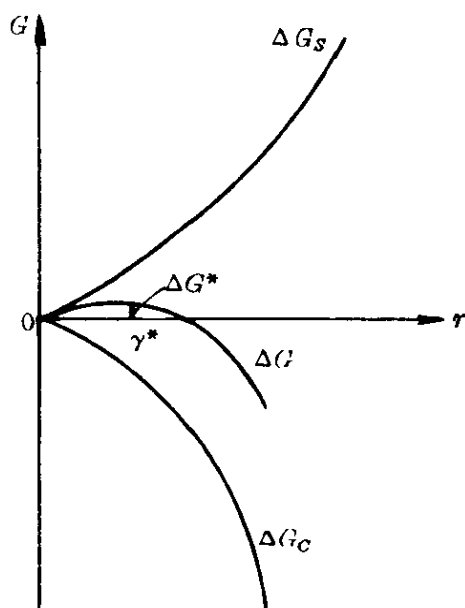


图 6-45 形核对自由焓
的变化

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma_{sl} = \Delta G_c + \Delta G_s$$

(6-4-9)

式中, ΔG_v 为形成单位体积晶核时的化学自由焓变化, 为负值。利用失稳条件(图 6-45):

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial r} &= 0 \\ \frac{\partial^2 G}{\partial r^2} &< 0 \end{aligned} \right\} \quad (6-4-10)$$

可以求出形核功 ΔG^* 及临界晶核尺寸 r^* :

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 4\pi r^2 \Delta G_v + 8\pi r \gamma_{sl} = 0 \quad (6-4-11)$$

故:

$$r^* = -\frac{2\gamma_{sl}}{\Delta G_v} \quad (6-4-12)$$

代入(6-2-9)式得到:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_{sl}^3}{\Delta G_v^2} \quad (6-4-13)$$

在下面将要证明,在如图 6-46a 所示的锭模壁上非均匀形核,可显著地降低形核功 ΔG^* 。

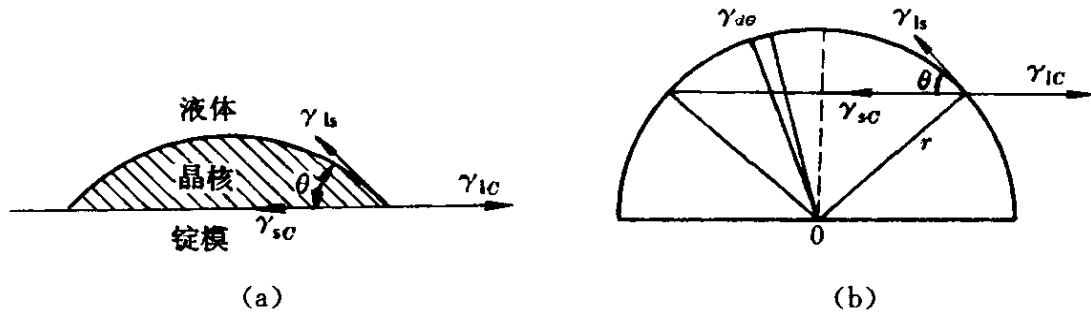


图 6-46 在锭模壁上非均匀形核

为了计算(6-4-9)式的 ΔG ,首先需要计算图 6-46b 所示的球形帽状晶核的体积 V 及表面积 A ,其中 A 可分为 A_1 与 A_2 两部分, A_1 为晶核与界面 C 的接触面积,而 A_2 为晶核与液相的接触面积:

$$A_1 = \pi(r \sin \theta)^2 = \pi r^2 \sin^2 \theta \quad (6-4-14)$$

$$A_2 = \int_0^\theta (2\pi r \sin \theta)(r d\theta) = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) \quad (6-4-15)$$

上式是用圆周长 $2\pi r \sin \theta$ 乘圆宽 $r d\theta$ 获得微分面积,然后积分。求 V 时,用圆面积 $\pi(r \sin \theta)^2$ 乘厚度 $d(r \cos \theta)$ 获得微分体积,然后积分:

$$\begin{aligned} V &= \int_\theta^0 [\pi(r \sin \theta)^2] d(r \cos \theta) = \pi r^3 \left(\cos \theta - \frac{1}{3} \cos^3 \theta \right) \Big|_\theta^0 \\ &= \pi r^3 \left(\frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{3} \right) \end{aligned} \quad (6-4-16)$$

其次,求形核时的界面能变化 ΔG_s 。形核前,液相已与界面 C 接触,其界面能为:

$$A_1 \gamma_{lc} = \pi r^2 \sin^2 \theta \gamma_{lc} \quad (6-4-17)$$

晶核形成后的界面能为:

$$A_1\gamma_{sc} + A_2\gamma_{sl} = 2\pi r^2(1 - \cos\theta)\gamma_{sl} + \pi r^3 \sin^2\theta \gamma_{sc} \quad (6-4-18)$$

上两式相减,得到形核时的界面能变化为:

$$\Delta G_S = 2\pi r^2(1 - \cos\theta)\gamma_{sl} + \pi r^3 \sin^2\theta (\gamma_{sc} - \gamma_{lc}) \quad (6-4-19)$$

对比图 6-41b 及图 6-46a,则前者的 γ_{sv} 、 γ_{lv} 及 γ_{sl} 分别对应于后者的 γ_{lc} 、 γ_{sl} 及 γ_{sc} ,对应于(6-4-6)式得到:

$$\gamma_{lc} = \gamma_{sc} + \gamma_{sl}\cos\theta \quad (6-4-20)$$

将上式代入(6-4-19)式:

$$\begin{aligned} \Delta G_S &= 2\pi r^2(1 - \cos\theta)\gamma_{sl} - \pi r^3 \sin\theta (\gamma_{sl}\cos\theta) \\ &= \pi r^2(2 - 3\cos^3\theta + \cos^3\theta) \end{aligned} \quad (6-4-21)$$

形核前后的化学自由焓变化为:

$$\Delta G_{\#} = \left[\left(\frac{4\pi r^3}{3} \right) \Delta G_V + (4\pi r^2)\gamma_{sl} \right] \left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right) \quad (6-4-22)$$

类似(6-4-12)式及(6-4-13)式得到:

$$r^* = - \frac{2\gamma_{sl}}{\Delta G_V} \quad (6-4-23)$$

$$\Delta G_{\#}^* = \left(\frac{16\pi\gamma_{sl}^3}{3\Delta G_V^2} \right) \times \left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right) \quad (6-4-24)$$

对比上式及(6-4-13)式得到:

$$\frac{\Delta G_{\#}^*}{\Delta G_{\#}^*} = \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} = \beta \quad (6-4-25)$$

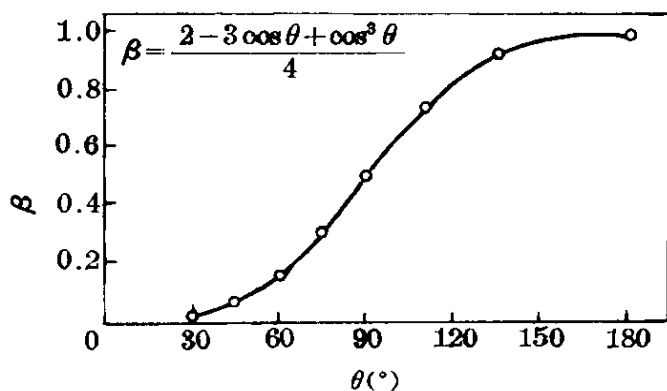
上式图示于图 6-47 中:

当 $\theta=0^\circ$, 则 $\beta=0$

当 $\theta=90^\circ$, 则 $\beta=0.5$

当 $\theta=180^\circ$, 则 $\beta=1$

因此, θ 的大小影响形核的难易,只有在完全不润湿的情况

图 6-47 θ 对形核功的影响

下,非均匀形核功才与均匀形核功相等,这时所需的过冷度很大(表 6-13)。 θ 越小,则非均匀形核功越小,所需过冷度也越小。

6-4.2 固相之间的界面

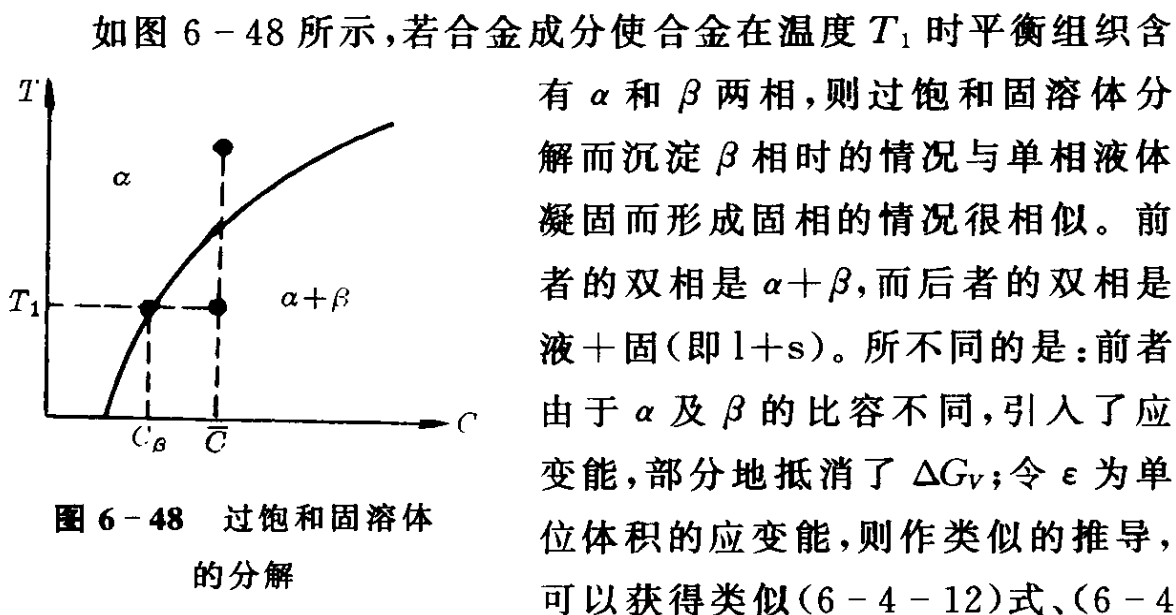


图 6-48 过饱和固溶体的分解

如图 6-48 所示,若合金成分使合金在温度 T_1 时平衡组织含有 α 和 β 两相,则过饱和固溶体分解而沉淀 β 相时的情况与单相液体凝固而形成固相的情况很相似。前者的双相是 $\alpha+\beta$,而后者的双相是液+固(即 $l+s$)。所不同的是:前者由于 α 及 β 的比容不同,引入了应变能,部分地抵消了 ΔG_V ;令 ϵ 为单位体积的应变能,则作类似的推导,可以获得类似(6-4-12)式、(6-4-13)式、(6-4-23)式及(6-4-24)式的公式,只是用 $(\Delta G_V + \epsilon)$ 代替这些式中的 ΔG_V 。

6-4.1.2 所讨论的润湿性问题,同样存在于 $\alpha+\beta$ 的固态合金。前而分析所得的结论,例如 β 相的形状,各种界面能对于接触角的影响、非均匀形核等,同样适用于 $\alpha+\beta$ 的固态合金,应用这些

结论时,应选用适当的界面能。例如,采用图 6-46 分析 β 相在 α 相晶界面形核时,则图中的 γ_{sc} 、 γ_{sl} 及 γ_{lc} 需要改为 $\gamma_{\beta b}$ 、 $\gamma_{\beta a}$ 及 γ_b , 其中 b 为晶界。

在下面两小节,将分别讨论 $\gamma_{\alpha\beta}$ 的测定和计算问题。

6-4.2.1 相界面能 $\gamma_{\alpha\beta}$ 的测定

6-4.1.1 用凝固的均匀形核理论,从过冷度(ΔT)的实验数据获得 γ_{sl} [(6-4-1)式及表 6-13]。同理,用沉淀的均匀形核理论也可以测定 $\gamma_{\alpha\beta}$ 。

到目前为止,各研究者都是选择同一个合金系——Cu-Co 二元系来测定 $\gamma_{\alpha\beta}$ ^[38],并借此检验均匀形核理论。选择含 1%~3%Co 的铜基合金的理由如下:

(1) 基体和晶核都是 fcc 的晶体结构,有可能形成共格沉淀,并可用准化学方法贝科(Becker 模型)计算 $\gamma_{\alpha\beta}$ 。

(2) 这两种晶格的欠配度小,可以忽略应变能的贡献和影响。

(3) 均匀形核的速度很高,因而非均匀形核的影响可以忽略不计。

(4) 孕育期短,可以很快地达到稳态。

(5) 晶核基本上是球形,可采用球形晶核公式。

在 6-4.1.1 讨论凝固时,我们采用了:

$$\Delta G_V = \Delta T \Delta H_f / T_m \quad (6-4-26)$$

对于稀溶体的沉淀,则:

$$\Delta G_V = \frac{kT}{V_0} \ln \left(\frac{\bar{C}}{C_\beta} \right) \quad (6-4-27)$$

式中, V_0 为 Co 的摩尔体积; \bar{C} 及 C_β 分别是图 6-48 所示的合金中 Co 含量 C 及溶解度的 Co 含量 C_β 。用电阻法并辅以透射电镜法可获得形核速度 I , 它等于沉淀相粒子数 N_p 除以有效形核时间 \bar{t} , 将(6-4-1)式中有关的原子迁移项用扩散系数 D_c 的平方表示,

则(6-4-1)式转变为:

$$\lg\left(\frac{N_p}{tD_c^2}\right) = \frac{16\pi V_0^2 \gamma_{\alpha\beta}^3}{3(2.303)(kT^3)[\lg(\bar{C}/C_\beta)]^2} \quad (6-4-28)$$

将实验数据绘制在如图 6-49 所示的坐标系中,它们都落在一直线上,从直线的斜率及其他的已知数据,计算出 $\gamma_{\alpha\beta} = 0.2\text{J/m}^2$ 。这个测定值与下一小节用准化学方法的计算结果 0.23J/m^2 ,符合程度较好。

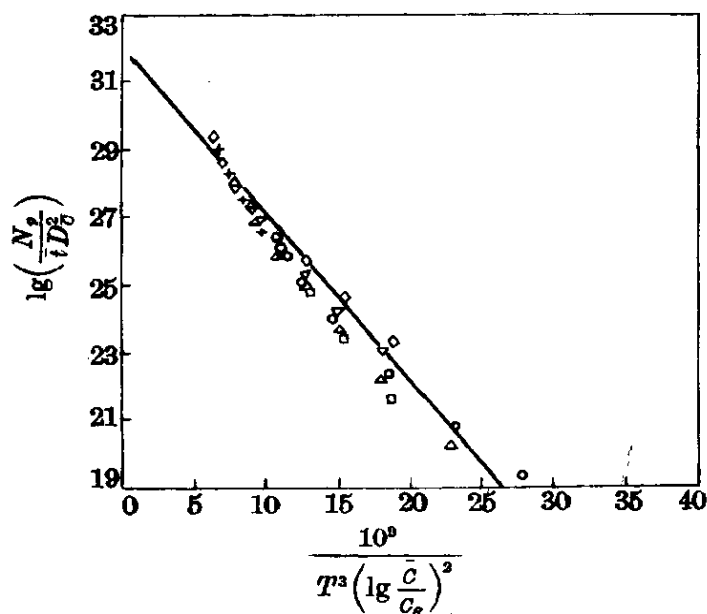


图 6-49 Cu-Co 合金的形核

速度与温度的关系^[38]

+—1.00%Co ◇—1.11%Co
 ▽—1.33%Co □—1.48%Co
 △—2.05%Co ○—2.69%Co

一般是采用图 6-41a 所示的二面角的方法获得 $\gamma_{\alpha\beta}/\gamma_b$ 的比值,然后从晶界能 γ_b 去计算 $\gamma_{\alpha\beta}$ 。表 6-16 列出一些结果,史密斯(Smith)根据大量的计算结果,总结出一条经验规律^[39]:异相所构成的界面的界面能,总是低于构成这个界面的任一相的晶界能,即 $\gamma_{\alpha\beta} < \gamma_{\alpha\alpha}$ 及 $\gamma_{\alpha\beta} < \gamma_{\beta\beta}$ 。对于这条经验规律,史密斯曾作了一些理论解释,并讨论了它在合金中的应用(见 6-4.1.2)。

表 6-16 固相之间的界面能

合金系	温度(°C)	A-B 相间的界面		晶界面 C	$\gamma_{\alpha\beta}/\gamma_c$
		A 相	B 相		
Cu-Zn	700	$\alpha(\text{fcc})$	$\beta(\text{bcc})$	α/α	0.78
		$\alpha(\text{fcc})$	$\beta(\text{bcc})$	β/β	1.00
Cu-Al	600	$\alpha(\text{fcc})$	$\beta(\text{bcc})$	α/α	0.71
		$\beta(\text{bcc})$	$\gamma(\text{cc})$	γ/γ	0.78
Cu-Sn	750	$\alpha(\text{fcc})$	$\beta(\text{bcc})$	α/α	0.76
		$\alpha(\text{fcc})$	$\beta(\text{bcc})$	β/β	0.93
Cu-Sb	600	$\alpha(\text{fcc})$	$\beta(\text{bcc})$	α/α	0.71
Cu-Ag	750	$\alpha\text{Cu}(\text{fcc})$	$\beta\text{Ag}(\text{fcc})$	α/α	0.65
		$\alpha\text{Cu}(\text{fcc})$	$\beta\text{Ag}(\text{fcc})$	β/β	0.74
Fe-C	690	$\alpha(\text{fcc})$	$\text{Fe}_3\text{C}(\text{Or})$	α/α	0.93
	750	$\alpha(\text{bcc})$	$\gamma(\text{fcc})$	α/α	0.71
	950	$\alpha(\text{bcc})$	$\gamma(\text{fcc})$	γ/γ	0.74
Fe-Cu	825	$\alpha(\text{bcc})$	$\text{Cu}(\text{fcc})$	α/α	0.74
		$\alpha(\text{bcc})$	$\text{Cu}(\text{fcc})$	Cu/Cu	0.86
	1 000	$\alpha(\text{bcc})$	$\text{Cu}(\text{fcc})$	γ/γ	0.61
		$\alpha(\text{bcc})$	$\text{Cu}(\text{fcc})$	Cu/Cu	0.87

注：cc—复杂立方；Or—正交。

6-4.2.2 相界面能的计算

形成相界面时,由于界面双边的相的化学成分不一样,化学键发生了变化,而非共格界面上还会产生位错。相界面能的这两项分别叫作化学项 γ_c 及结构项 γ_s ^[40],即:

$$\gamma_{\alpha\beta} = \gamma_c + \gamma_s \quad (6-4-29)$$

从准化学模型及位错模型可以分别计算 γ_c 及 γ_s 。

(一) 化学项 γ_c

首先计算 γ_c 。我们按照贝科(Becker)所采用的准化学模型^[40],作了较详细的推导^[41]。如图 6-50 所示的 α 及 β 相,均为 A

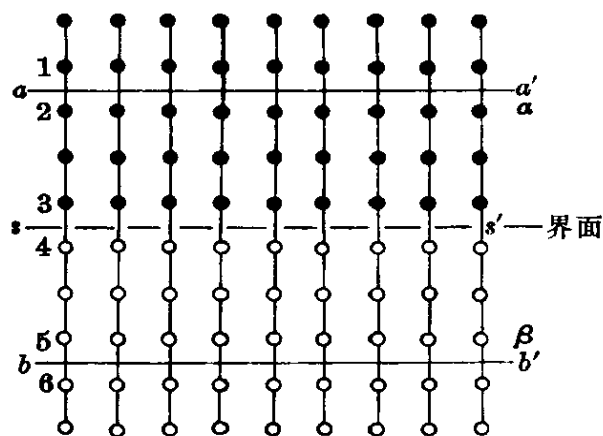


图 6-50 计算 α/β 相
界面能的化学项 γ_c

- B 二元固溶体, 其中 B 原子浓度分别为 C_α 及 C_β 。设 α 及 β 的晶体结构及点阵常数均相同, 则形成界面时, 只有化学键改变。令 N_s 及 Z_s 分别为界面的原子密度及面配位数, 则在 α 相中 aa' 面上 B 原子及 A 原子数分别为 $N_s C_\alpha$ 及 $N_s (1 - C_\alpha)$, 若为无序固溶体, 则

面 1 上 A 原子与面 2 上 B 原子所形成的 AB 键数为:

$$(Q_{AB})_{a1} = N_s (1 - C_\alpha) Z_s C_\alpha \quad (6-4-30)$$

面 1 上 B 原子与面 2 上 A 原子所形成的 AB 键数为:

$$(Q_{AB})_{a2} = N_s C_\alpha Z_s (1 - C_\alpha) \quad (6-4-31)$$

故总的 AB 键数为:

$$(Q_{AB})_\alpha = 2N_s Z_s C_\alpha (1 - C_\alpha) \quad (6-4-32)$$

同理, 在 β 相中 bb' 面上总的 AB 键数为:

$$(Q_{AB})_\beta = 2N_s Z_s C_\beta (1 - C_\beta) \quad (6-4-33)$$

形成 α/β 相界面 ss' 时, AB 键数 $(Q_{AB})_s$ 计算如下: 面 3 上 A 原子与面 4 上 B 原子所形成的 AB 键数为:

$$(Q_{AB})_{s1} = N_s (1 - C_\alpha) Z_s C_\beta \quad (6-4-34)$$

面 3 上 B 原子与面 4 上 A 原子所形成的 AB 键数为:

$$(Q_{AB})_{s2} = N_s C_\alpha Z_s (1 - C_\beta) \quad (6-4-35)$$

故界面上总的 AB 键数为:

$$(Q_{AB})_s = N_s Z_s [C_\alpha (1 - C_\beta) + C_\beta (1 - C_\alpha)] \quad (6-4-36)$$

从 (6-4-32) 式、(6-4-33) 式及 (6-4-36) 式得到, 形成 α/β 界面所导致的 AB 键数的变化 ΔQ_{AB} 为:

$$\Delta Q_{AB} = (Q_{AB})_s - \frac{1}{2} [(Q_{AB})_\alpha + (Q_{AB})_\beta]$$

$$= N_s Z_s (C_\alpha - C_\beta)^2 \quad (6-4-37)$$

在下面证明, 增加一个 AB 键, 将伴随着 $\frac{1}{2}$ 个 AA 键及 $\frac{1}{2}$ 个 BB 键的减少。由于:

aa' 面上:

$$(Q_{AA})_\alpha = N_s Z_s (1 - C_\alpha)^2 \quad (6-4-38)$$

$$(Q_{BB})_\alpha = N_s Z_s C_\alpha^2 \quad (6-4-39)$$

bb' 面上:

$$(Q_{AA})_\beta = N_s Z_s (1 - C_\beta)^2 \quad (6-4-40)$$

$$(Q_{BB})_\beta = N_s Z_s C_\beta^2 \quad (6-4-41)$$

ss' 面上:

$$(Q_{AA})_s = N_s Z_s (1 - C_\alpha)(1 - C_\beta) \quad (6-4-42)$$

$$(Q_{BB})_s = N_s Z_s C_\alpha C_\beta \quad (6-4-43)$$

因而:

$$\begin{aligned} \Delta Q_{AA} &= N_s Z_s \left[(1 - C_\alpha)(1 - C_\beta) \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{2}(1 - C_\alpha)^2 - \frac{1}{2}(1 - C_\beta)^2 \right] \\ &= N_s Z_s \left(C_\alpha C_\beta - \frac{1}{2}C_\alpha^2 - \frac{1}{2}C_\beta^2 \right) \end{aligned} \quad (6-4-44)$$

$$\begin{aligned} \Delta Q_{BB} &= N_s Z_s \left(C_\alpha C_\beta - \frac{1}{2}C_\alpha^2 - \frac{1}{2}C_\beta^2 \right) \\ &\quad (6-4-45) \end{aligned}$$

比较(6-4-37)式、(6-4-44)式及(6-4-45)式得到:

$$\Delta Q_{AB} = -(\Delta Q_{AA} + \Delta Q_{BB}) = 2\Delta Q_{AA} = -2\Delta Q_{BB}$$

故:

$$\Delta Q_{AA} = \Delta Q_{BB} = -\frac{1}{2}\Delta Q_{AB} \quad (6-4-46)$$

依据准化学模型, 相界面能的化学项 γ_c 是由于原子对间结合

能的改变引起的,即:

$$\gamma_c = \Delta Q_{AB} U_{AB} + \Delta Q_{AA} U_{AA} + \Delta Q_{BB} U_{BB} \quad (6-4-47)$$

将(6-4-46)式代入上式:

$$\gamma_c = \Delta Q_{AB} \left(U_{AB} - \frac{1}{2} U_{AA} - \frac{1}{2} U_{BB} \right) \quad (6-4-48)$$

令混合能参量 V 为(见 4-3.1.2):

$$V = U_{AB} - \frac{1}{2} U_{AA} - \frac{1}{2} U_{BB} \quad (6-4-49)$$

而

$$\Delta H = N_A Z V \quad (6-4-50)$$

式中, ΔH 为溶解热; N_A 为阿伏伽德罗常数; Z 为配位数。将(6-4-37)式、(6-4-49)式及(6-4-50)式代入(6-4-48)式:

$$\gamma_c = N_s Z_s (C_\alpha - C_\beta)^2 V \quad (6-4-51)$$

$$\gamma_c = \frac{N_s Z_s \Delta H}{N_A Z} (C_\alpha - C_\beta)^2 \quad (6-4-52)$$

这与文献[38]中的结果完全一样;对于极稀的溶体,即 $(C_\alpha - C_\beta)^2 \rightarrow 1$,则有:

$$\gamma_c = \frac{N_s Z_s \Delta H}{N_A Z} \quad (6-4-53)$$

这便是贝科(Becker)的结果^[40]。以 Cu - Ag 系为例,从二元相图获得 $\Delta H = 3.56 \times 10^4 \text{ J/mol}$ (见第七章), (111) 面上 N_s 的平均值为 $[(1.762 + 1.392) \times 10^{15} / 2] = 1.577 \times 10^{11} / \text{m}^2$ (见表 6-3a), $Z_s = 3$, $Z = 12$, $N_A = 6.023 \times 10^{23}$, 代入上式:

$$\gamma_c = 0.23 \text{ J/m}^2 \quad (6-4-54)$$

文献[38]用(6-4-52)式计算出 Cu - Co 系的 $\gamma = 0.23 \text{ J/m}^2$ 。

(二) 结构项 γ_s

对于 Cu - Ag 二元系,虽然富铜相和富银相都是面心立方晶体,但其点阵常数不同,因而形成共格界面时,将会导致畸变,引入

应变能；若形成非共格界面，则在界面上将形成位错。

考虑如图 6-51 所示的刃型位错。由于 $D_\alpha < D_\beta$ ，则每 N 个 β 晶面可与 $(N+1)$ 个 α 晶面完全吻合，并含有一根位错，即：

$$ND_\beta = (N+1)D_\alpha \quad (6-4-55)$$

则：

$$N = \frac{D_\alpha}{D_\beta - D_\alpha} = \frac{1}{\delta} \quad (6-4-56)$$

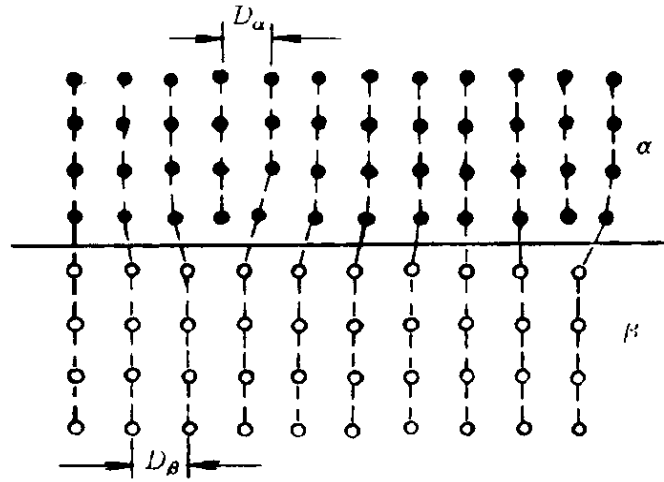


图 6-51 相界面的刃型位错

式中， δ 为不吻合度，即

原子尺寸因素(见 4-3.2.1)。从 N 可求出位错密度 ρ ：

$$\rho = \frac{1}{ND_\alpha} = \frac{\delta}{D_\alpha} \quad (6-4-57)$$

在 6-3.1.3 讨论小角晶界能量时，我们知道小角晶界的能量与位错间距或 ρ 有关；若认为在相界面的情况下，当 ρ 与小角晶界的 ρ 相同时，也有相同的能量，则只要从(6-4-57)式求出位错间距 ND_α 及倾斜角 θ ，就可估算 γ_s 项。从图 6-22 得到：

$$\tan\theta \approx \frac{D_\alpha}{ND_\alpha} = \frac{1}{N} = \delta \quad (6-4-58)$$

Cu-Ag 系的 $\delta=0.12$ ，则 $\theta=6.84^\circ$ 。参考图 6-24，令 $\theta_m=21^\circ$ ，则 $\theta/\theta_m \approx 0.3$ ， $\gamma_{gb}/(\gamma_{gb})_{\max} \approx 2/3$ ，铜及银的大角晶界能约为 $0.45 \sim 0.6 \text{ J/cm}^2$ ，故：

$$\gamma_s = 0.35 \text{ (J/m}^2\text{)} \quad (6-4-59)$$

因而从上式及(6-4-54)式得到 Cu-Ag 系中 $\gamma_{a\beta}$ 为：

$$\gamma_{a\beta} = \gamma_c + \gamma_s = 0.23 + 0.35 = 0.58 \text{ (J/m}^2\text{)} \quad (6-4-60)$$

Cu-Co 系中, $\delta = (2.56 - 2.52) / 2.52 = 0.0159$, 代入(6-4-58)式, 则 $\theta = 0.91^\circ$, γ_c 约为 0.05 J/m^2 , 对 $\gamma_{\alpha\beta}$ 的贡献不大。

6-5 其他界面

在上面三节, 分别较为详细地讨论了表面、晶界及相界。为了指出界面现象的广泛性, 本节将简单地介绍特征有很大差异的三种界面——层错、磁畴壁、金属-电解液界面。

6-5.1 层错及孪晶

电子公有化的金属键, 决定了金属键晶体结构的特征: 由于结合键没有方向性, 因而每个原子的周围有尽可能多的邻居, 即配位数高; 由于结合键没有方向性, 因而邻居原子的对称性高; 这两个特点也就导致了密堆程度高的结果。密堆度高, 则结合能低, 结构稳定。

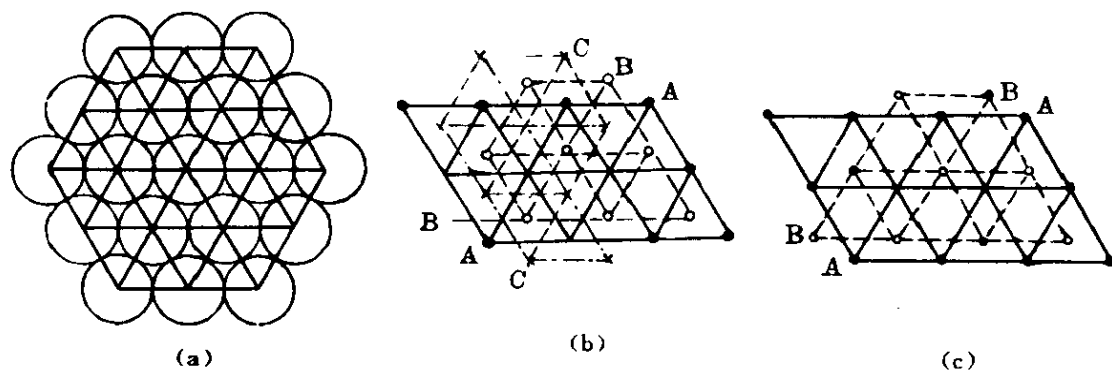


图 6-52 等径原子球的密排及密堆

(a) 平面密排; (b) 面心立方; (c) 密排六方

如图 6-52a 所示, 等径原子球在一直线上唯一的密排方式是彼此相切; 而这些等径球在平面上唯一的密排方式, 是每一个球的周围有六个互切的球, 球间凹槽或空隙有如图 6-52b 所示的 B 和

C 两种类型。继续向空间堆积,则最密堆方式是第二层原子球中心位于 B 或 C,这两种方式是一样的。若第二层原子球中心都位于 B,形成密排层,则第三层继续密堆有两种选择:位于 C 处或位于 A 处。这样密堆下去,并且为了保持高度对称性,一般出现如下的两种堆积(或堆垛)顺序,分别形成面心立方(fcc)及密排六方(hcp)两种晶体:

(1) ABCABCABCABC……fcc。

(2) ABABABABABAB……hcp。

上述的密堆顺序,也会出现一些错误:

(3) ABCA \overbrace{BC}^{\quad} : $\overbrace{BCABCABC}^{\quad}$ ……内层错。

(4) ABCABC $\overbrace{(B)ABCABCABC}^{\quad}$ ……外层错。

(5) ABCA $\overbrace{BC(A)CBACBA}^{\quad}$ ……孪生层错。

第(3)种密排,少了一层 A,叫作内层错(intrinsic fault);第(4)种密排,多了一层 B,叫作外层错(extrinsic fault);第(5)种密排,是从 A 层以后,改变了密排顺序,在 A 层的两边都是完整的 fcc 晶体,它们有孪晶的关系,这种层错叫作孪生层错(twin fault)。这三种层错都是堆积时堆层错误引起的,它们分别形成了 BCBC、BAB、CAC 薄层的 hcp 晶体。若 fcc 是稳定的结构,在其内部形成薄层的、不稳定的 hcp 结构,则体系的能量升高,这便是层错能的来源。层错很薄,只有几个原子层厚,是一种面缺陷,也是一种界面。这种界面的最近邻的原子数目(即配位数)不变,只是次近邻的原子发生了一些变化,因此这种界面能是较低的。也正是由于这种界面能较低,才易于出现层错及孪晶。

层错的存在,使 X 射线的衍射线条峰值移动并不对称地展宽^[42],使位错结构发生变化。例如,偏位错之间的斥力使层错加宽,而加宽又增加了层错的总能量;达到亚稳平衡时,偏位错之间宽度 η 为:

$$\eta = G(b_1 b_2) / 2\pi \gamma_{SF} \quad (6-5-1)$$

式中, G 为剪切模量; b_1 及 b_2 为偏位错的柏氏矢量; γ_{SF} 为层错能。测量 η , 可以计算 γ_{SF} 。当 γ_{SF} 低时, 也易于出现孪晶, 可用定量金相法测量孪晶界的数目来相对地比较 γ_{SF} 。表 6-17 的层错数据, 可以说明金属出现孪生的趋势, γ_{SF} 低的 Ag、Pb、Au、Cu 易于出现退火及形变孪晶, 而 γ_{SF} 高的 Ni 及 Al 则难于观察到这些孪晶。

表 6-17 各种纯金属的层错能 $\gamma_{SF}^{[42]}$ ($\times 10^{-3} \text{J/m}^2$)

金属	Ag	Pb	Au	Cu	Pt	Pd	Al	Ni	Rh
γ_{sf}	21.6	30	50	55	75	130	200	250	330

合金化可以改变 γ_{SF} 。例如, Cu、Ag 或 Au 基合金的 γ_{SF} , 都随其电子浓度 (e/a , 见 4-3.3) 的增加而下降。图 6-53 指出, Cu-Ga

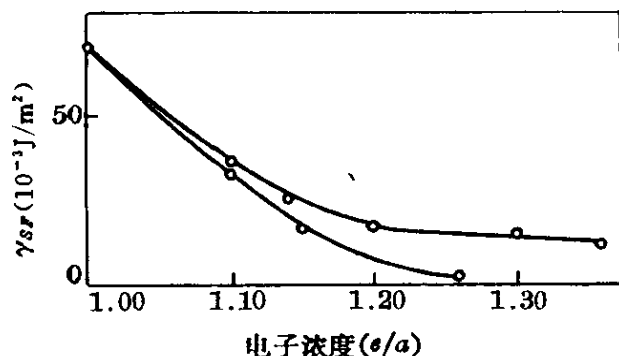


图 6-53 铜基合金的 γ_{SF} 与电子浓度 (e/a) 的关系^[43]

及 Cu-Zn 合金的 γ_{SF} 随 e/a 的增加而下降; Cu-Ga 合金 γ_{SF} 为零时的 e/a , 对应于出现 hcp 结构 ζ 相的成分; Cu-Zn 的 γ_{SF} 未下降到零, 因为当 e/a 增加, 其邻近的相是 bcc 结构的 β 相。不过, Cu-Zn 合金的

bcc 结构与 hcp 结构的能量差也很小, β 黄铜在低温通过马氏型相变而转变为 hcp 相。

层错能的高低不仅影响孪生是否容易出现, 也影响滑移的方式^[42], γ_{SF} 低的合金易于同面滑移, 而 γ_{SF} 高的合金则多采取交叉滑移。 γ_{SF} 不仅影响形变, 也影响相变。例如, 奥氏体不锈钢是一种亚稳定的 fcc 晶体结构, 通过深冷或冷加工, 可以转变为 bcc 的 ϵ' 或 hcp 的 ϵ 马氏体。 γ_{SF} 低的 Cr-Mn 系奥氏体不锈钢, 较易形成 ϵ 马氏体; γ_{SF} 高的高 Ni 的 Cr-Ni 系奥氏体不锈钢, 则极难形成 ϵ 马

氏体。

γ_{SF} 由于能影响合金的形变和相变, 因而必然会影响合金的性能, 它是材料科学中的一个重要参量。关于 γ_{SF} 对于不锈钢性能的影响, 可参阅文献[44]。

6-5.2 磁 畴 壁

铁磁性物质, 例如铁, 可以有非磁化状态, 而外加磁场, 可使这种物质产生饱和磁化。为了说明这些事实, 韦斯(Weiss)于 1907 年提出如下假设:

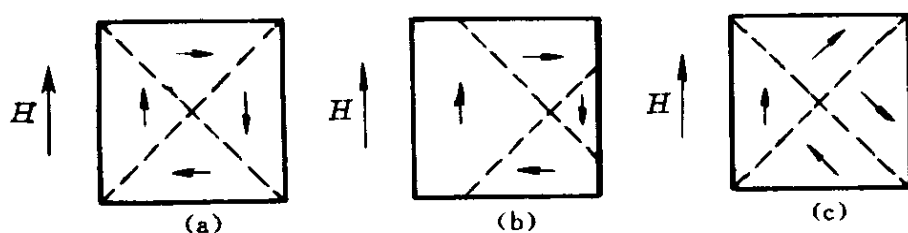


图 6-54 磁畴的结构

(1) 铁磁物质内包含许多宏观的小区域, 它们能够自发磁化, 这些小区域自发磁化强度的矢量和, 便是整个试样的磁化强度, 这些小区域便叫作畴(domain)或磁畴。

(2) 磁畴内的自发磁化是由于晶体中存在很强的内场, 它而使磁矩趋于互相平行的作用。

磁畴的存在, 已为磁性金相法的实验结果所证实。人们用图 6-54 所示的技术磁化(即外磁磁场下的磁化)示意图, 来说明图 6-55 所示的技术磁化曲线。

技术磁化是通过畴壁移动和转运的两种方式进行的。如图 6-54a 所示, 未加外磁场时, 四个磁化方向

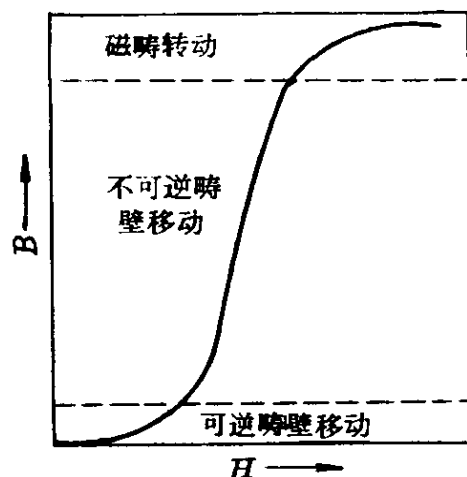


图 6-55 技术磁化过程

不同的磁畴的总磁矩为零。施加外磁场 H , 可以发生磁壁移动, 使磁化方向与外场一致的畴扩大, 与外场方向相反的畴缩小(图 6-54b); 也可以发生畴转动, 偏离原来的易磁化方向, 转向外磁场方向(图 6-54c)。

磁畴存在的物理原因是: 降低体系的能量, 使之趋于稳定。由于铁磁体系在居里点以下是高度有序的, 我们可以忽略熵项(TS)的贡献, 只考虑内能对结构稳定性的影响。图 6-56 示出几个铁磁体的单晶, 由于磁畴的划分不同, 而有不同的磁力线分布:

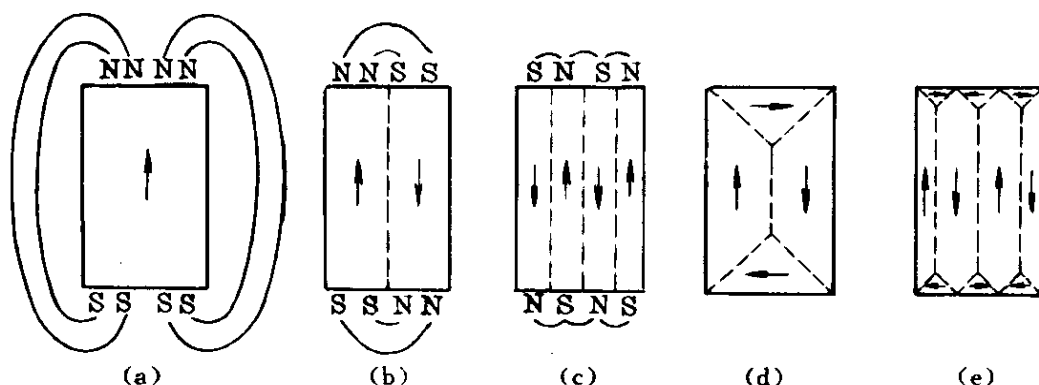


图 6-56 单晶的各种磁畴划分及磁力线分布

(a) 只有一个磁畴, 体外的磁场最强, 依据磁能的公式:

$$U_1 = \int \frac{H^2 dv}{8\pi} \quad (6-5-2)$$

由于磁场强度 H 最大, 故 U_1 最高。

(b) 含有两个磁畴, 由于体外的磁力线减少, 也就是磁场减弱, 磁能减小。

(c) 含有四个磁畴, 磁能进一步减小。

(d) 及 (e) 磁力线封闭, 在单晶的表面完全没有自由的磁极, 从而体外的 $H=0$, 磁能最小。

使磁能为零的磁畴结构可以是各式各样的, 上述的 (d) 及 (e) 只是可能的两种。在下面, 我们只分析畴壁厚度的这个界面问题。

布洛赫(Bloch)于 1932 年提出这样一个看法: 当一个磁畴过

渡到另一个磁畴时,电子自旋的方向并不是突转的,而是经过如图 6-57 所示的逐渐过渡的区域。这个区域叫作布洛赫壁,也就是畴壁。现在就来计算畴壁厚度和能量。

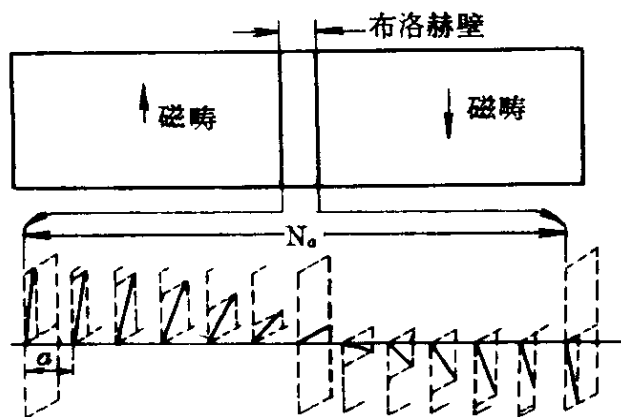


图 6-57 畴壁结构示意图

铁磁物质有自发磁化强度,这说明相邻原子的电子自旋有相互平行的趋势。从结构稳定考虑,这种趋势

必须是能量下降,也就是说电子自旋相互平行,相当于较低的能量状态。从量子力学可以导出邻近原子的电子交互作用能——即交换能的关系式:

$$U_{\text{ex}} = -2 \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j}{h^2 / 4\pi^2} A_{ij} \quad (6-5-3)$$

式中, \mathbf{S}_i 及 \mathbf{S}_j 分别是 i 原子及 j 原子的电子自旋角动量; h 是普朗克常数; A_{ij} 是交换积分,对于铁磁性物质, $A_{ij} > 0$ 。若只考虑最近邻之间的交换能,并假设这些最近邻的交换积分都相等,即 $A_{ij} = A$, 则上式改写为:

$$U_{\text{ex}} = -2A \sum_j \frac{\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j}{h^2} 4\pi^2 \quad (6-5-4)$$

式中, j 是对所有的最近邻电子求和。若只考虑两个自旋平行的电子,则 $\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j = S^2$, 故:

$$(U_{\text{ex}})_0 = -2 \frac{4\pi^2 S^2}{h^2} A \quad (6-5-5)$$

若两个自旋方向的夹角为 θ , 则 $\mathbf{S}_i \mathbf{S}_j = S^2 \cos \theta$, 故:

$$\begin{aligned} (U_{\text{ex}})_\theta &= -2A \frac{4\pi^2 S^2 \cos \theta}{h^2} \\ &\approx -\frac{8\pi^2 A S^2}{h^2} \left(1 - \frac{\theta^2}{2} \right) \end{aligned} \quad (6-5-6)$$

近似等式适用于 θ 很小的情况。(6-5-6)式和(6-5-5)式,便是相邻电子的自旋由平行改为有 θ 夹角,所引起的交换能增加为:

$$(\Delta U_{\text{ex}})_1 = \frac{A4\pi^2 S^2 \theta^2}{h^2} \quad (6-5-7)$$

设两个邻近磁畴的磁化强度成 θ_0 角,在畴壁内共有 $(N+1)$ 个自旋,则相邻两个自旋的夹角为 $\theta = \theta_0/N$,总的交换能增加为:

$$\Delta U_{\text{ex}} = (\Delta U_{\text{ex}})_1 N = \frac{1}{N} \left(\frac{AS^2 \theta_0^2}{h^2/4\pi^2} \right) \quad (6-5-8)$$

因此, N 越大,则 ΔU_{ex} 越小,对过程就越有利。

但是,磁畴内的磁化方向是容易磁化的方向,例如 Fe 的 $[100]$ 、Ni 的 $[111]$ (图 6-58),而畴壁内的自旋方向可能是沿着其他难于磁化的方向,从而会增加各向异性能,而这种增加又正比于畴壁的厚度:

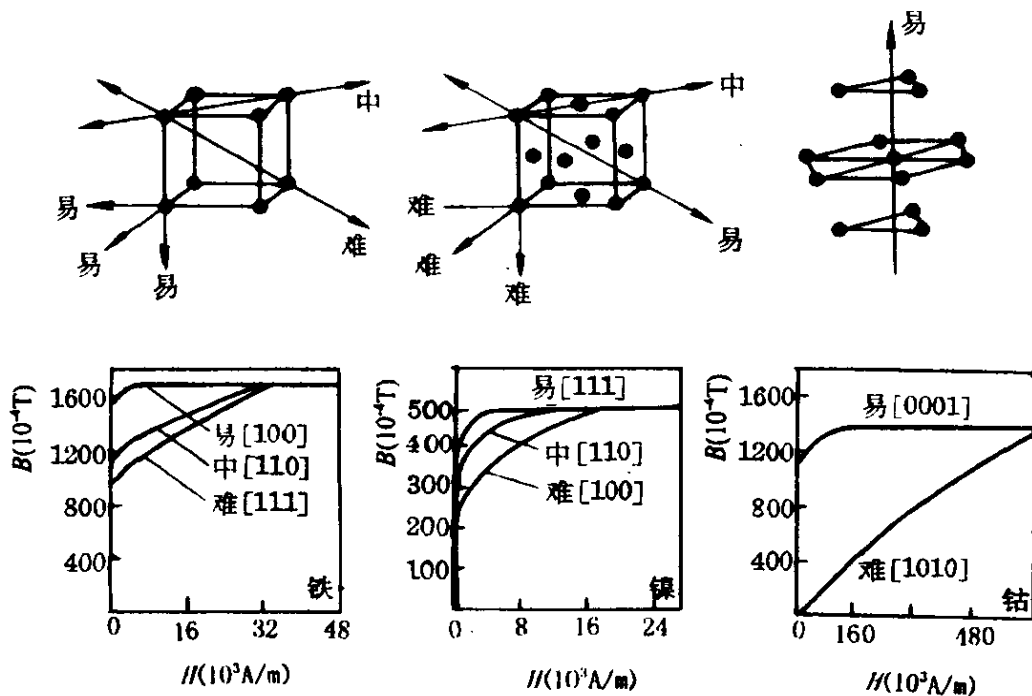


图 6-58 铁、镍、钴的不同晶向磁化曲线

$$\Delta U_k = K N a_0 \quad (\text{畴壁面积}) \quad (6-5-9)$$

式中, K 为各向异性性能常数; $N a_0$ 为畴壁厚度。

若畴壁的面积 S 为 1cm^2 , 晶格点阵常数为 a_0 , 则畴壁单位面积

上自旋数为 $1/a_0$, 这时的交换能变化为:

$$\gamma_{\text{ex}} = \frac{1}{a_0^2} \frac{1}{N} \left(\frac{AS^2\theta_0^2}{h^2/4\pi^2} \right) \quad (6-5-10)$$

而各向异性能的变化为:

$$\gamma_k = KNa_0 \quad (6-5-11)$$

总的能量变化(或总的能量)为:

$$\gamma_{MD} = \gamma_{\text{ex}} + \gamma_k \quad (6-5-12)$$

为使 γ_{MD} 有最小值, 必须使 $d\gamma_{MD}/dN=0$, 即:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\gamma_{MD}}{dN} &= -\frac{1}{N^2} \left(\frac{AS^2\theta_0^2}{a_0^2 h^2/4\pi^2} \right) + Ka_0 \\ &= 0 \end{aligned} \quad (6-5-13)$$

$d^2\gamma_{MD}/dN^2 > 0$, 满足最小值条件; 从上式得到:

$$N = \left(\frac{4\pi^2 AS^2\theta_0^2}{Kh^2 a_0^3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6-5-14)$$

对于铁, 令 $\theta_0 = \pi$, 而 $S = h/4\pi$, $A \approx kT_0/3$, $K \approx 10^2 \text{ J/m}^2$, $T_c = 1093 \text{ K}$, $k = 1.380 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, $a_0 = 2.861 \times 10^{-10} \text{ m}$, 代入上式得到 $N = 230$, 壁厚 $Na_0 = 6.58 \times 10^{-8} \text{ m}$ 。将 (6-5-14) 式代入 (6-5-12) 式, 并应用 (6-5-10) 式及 (6-5-11) 式得到:

$$\gamma_{MD} = \frac{4\pi S\theta_0}{h} \left(\frac{AK}{a_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6-5-15)$$

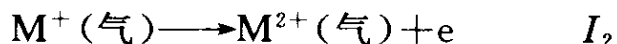
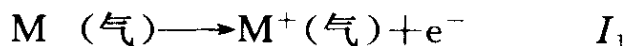
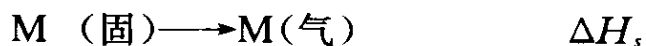
将有关的数值代入上式, 得到 $\gamma_{MD} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ 。

6-5.3 金属-电解液界面

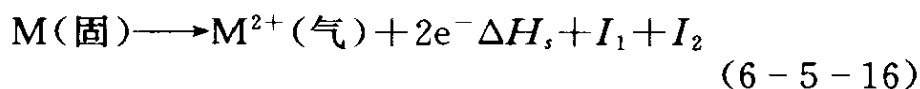
将金属放进电解液中, 它们之间的界面将会发生什么变化? 这是金属腐蚀和电镀中的一个重要问题。本节从能量及结构角度, 对这一问题的基本概念作一个简单的分析。

6-5.3.1 能量分析

在真空中, 金属 M 气化及离子化将涉及如下的一系列反应:



+



式中, ΔH_s 是升华热; I_1 及 I_2 分别叫作第一及第二离化能。以铁为例, $\Delta H_s = 417.9 \text{ kJ/mol}$, $I_1 = 7.83 \text{ eV}$, $I_2 = 16.16 \text{ eV}$, 因而总的能量变化为:

$$\begin{aligned} & 417.9 + 96.85(7.83 + 16.16) \\ & = 2741.3 \text{ (kJ/mol)} \end{aligned}$$

对于铜来说, 这个能量变化为:

$$340.6 + 96.85(7.63 + 20.34) = 3049.6 \text{ (kJ/mol)}$$

因此, (6-5-16) 式的反应所需能量是很大的。

但是, 将金属放进极性的溶剂中, 例如水、液态 NH_3 等, 情况

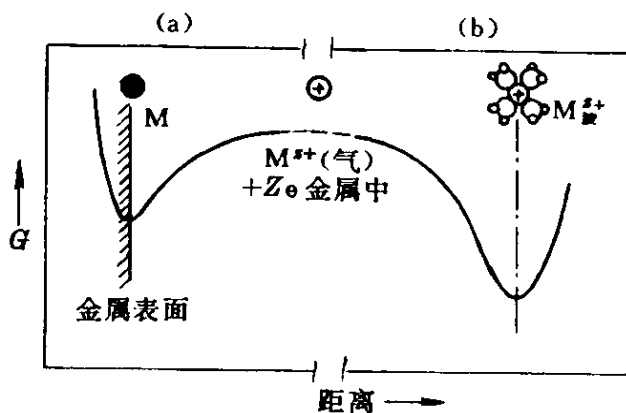


图 6-59 金属离子化的能量变化^[45]

(a) 真空中离子化; (b) 随后进入水中

便不一样了。如图 6-59b 所示, 极性分子, 例如 H_2O , 与金属离子 M^+ 形成很稳定的复合物 $\text{M}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (可写作 $\text{M}_{\text{aq}}^{2+}$), 其中 n 为 4 或 6。这种周围有“水套”的金属离子是很稳定的, 极性水分子屏蔽了金属离子的强电场, 并且流动性

大, 趋向于带负电荷的表面, 其能量变化的曲线如图 6-60 所示。

从图 6-60 可以看出, 金属离子化, 便是从 M 转到 $\text{M}_{\text{aq}}^{2+}$, 从状态 A 到状态 B , 自由焓变化为 $-\Delta G_M$, 从 2-4.3.2 可知:

$$\Delta G_M = -nF\epsilon \quad (6-5-17)$$

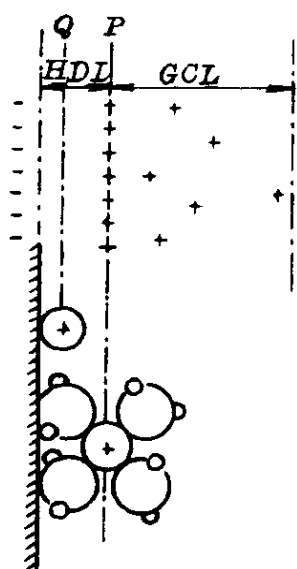


图 6-61 双电层结构

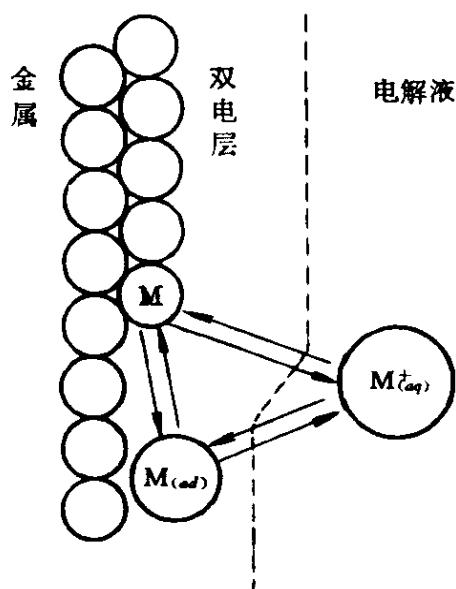


图 6-62 金属的溶解和沉积

溶液中其他离子及搅动情况,金属表面的结构(见图 6-10)等。金属的溶解和沉积,都是需要通过这种双电层进行的(图 6-62),因此双电层结构的特性会影响这些过程的进行。

双电层的存在,使金属的界面张力会随外加电位而发生变化。将(6-2-13)式推广到包含这种影响^[46],便会得到:

$$\gamma = -S_{(s)}dT - \sum \Gamma_i d\mu_i + qd(\psi^\beta - \psi^\alpha) \quad (6-5-19)$$

式中, q 为电量, ψ^α 及 ψ^β 分别是双电层两边 α 相及 β 相的电位。在恒温及化学位不变的条件下,便得到界面张力 γ 随外加电位 ψ 的变化:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \psi} \right)_{T, \mu} = -q \quad (6-5-20)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial \psi^2} \right)_{T, \mu} = C \quad (6-5-21)$$

式中, C 为微分电容。(6-5-20)式便是有名的李普曼(Lippmann)方程,理普曼于 1873 年采用上式用图 6-63 所示的装置研究了外加电位对汞的 γ 的影响。图中盛有汞的长管 A,其尖

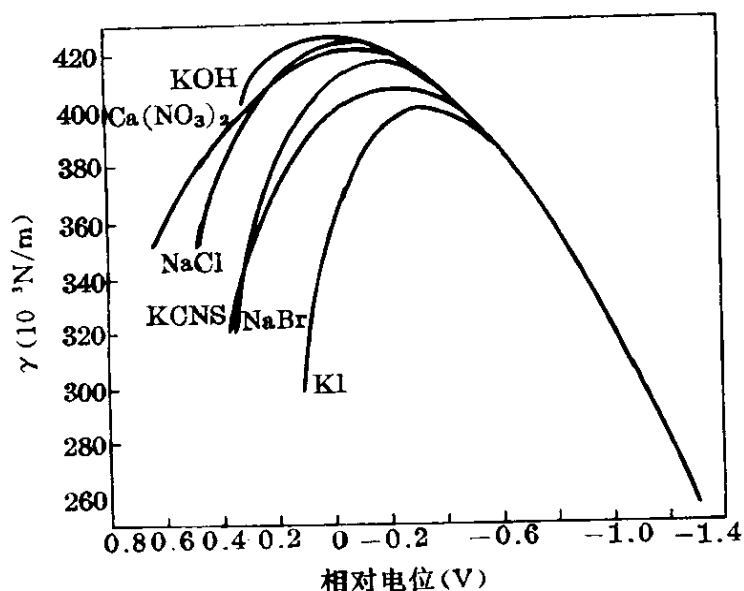
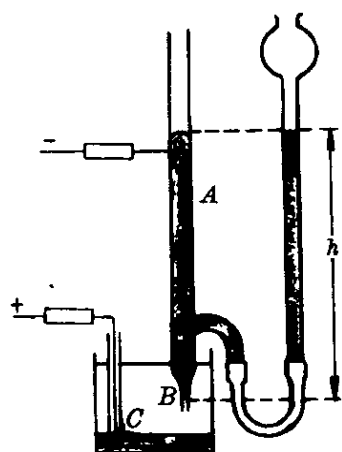


图 6-64 汞的表面张力随

外加电位的变化

图 6-63 李普曼装置

端为毛细管 B , 玻璃杯 C 中盛有水溶液电解质。变化外加电位时, 由于双电层的结构改变, 从而 γ 也改变了, 用图中 h 的高低来测量 γ 的大小。近期的一些实验结果示于图 6-64。

在恒温及没有外加电位的情况下, 从(6-5-19)式得到:

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i} \right)_T = - \Gamma_i \quad (6-5-22)$$

博克里斯-巴克(Bockris - Buck)讨论了上式及(6-5-21)式的应用^{[5]p359}。

参 考 文 献

- [1] Gilman JJ. J Appl Phys, 1960, 31:2208
- [2] Udin H, Shaltor A J, Wuff J. Trans AIME, 1949, 185:186
- [3] Bunshaw R. Techniques in Metal Research. New York: Interscience, 1968
- [4] Buttnor F H, Funk E R, Udin H. J Phys Chem, 1952, 56:657
- [5] Shimodaisa, et al eds. Honda Memorial Series on Material Science(No

- 1): Structure and Properties of Metal Surfaces. Tokyo: Maruzen Co, 1971
- [6] Hilliard J E, Cohen M, Averbach B L. Acta Met, 1960, 8:26
- [7] 乌曼斯基等. 金属学物理基础. 中国科学院金属研究所译. 北京: 科学出版社, 1958
- [8] Greenwood G W. The Mechanism of Phase Transformation in Crystalline Solids. London: Inst of Metals, 1969, 103
- [9] Wagner C. Z Elektrochem, 1961, 65:581
- [10] Lifshitz L M, Styozov V V. J Phys Chem Solids, 1961, 19:35
- [11] Stranski L N. Z Phys Chem, 1928, 136:259
- [12] Batterman B W. J Apply Phys, 1957, 28:1236
- [13] Mackenzie J K, et al. J Phys Chem Solids, 1962, 29:185
- [14] Sundquist A. Acta Met, 1964, 12:67
- [15] Chadwick G A, Smith D A eds. Grain Boundary, Structure and Properties. Cleveland: ASM, 1976
- [16] Smoluchawski R. Phys Rev, 1952, 87:482
- [17] Weertman J, Weertman J R. Elementary Dislocation Theory. New York: Macmillan, 1964
- [18] Gjostein N A, Rhines F N. Acta Met, 1959, 7:319
- [19] Van der Merwe J H. Proc Phys Soc, 1950, A63:616
- [20] Martin J W, Doherty R D. Stability of Microstructure in Metallic Systems. Cambridge: Cambridge University Press, 1976
- [21] 张璠等. 中国科学, 1992, A23(6):665~672
- [22] Hondros E D, et al. Met Trans, 1977, A8:1363
- [23] White C L, et al. Met Trans, 1977, A8:1403
- [24] 肖纪美, 周政谦, 周永忻. 亚稳固溶度及亚稳相. 北京: 北京钢铁学院, 1964
- [25] 梁成广等. 中国科学, 1993, A23(1):217~218
- [26] Westbrook J H. Met Rev, 1964, 9:415
- [27] Guttman M. Surface Science, 1975, 53:213
- [28] Guttman M, McLean D. Interfacial Segregation. Cleveland: ASM, 1979, 251

- [29] Lee D Y, Marcus H L. Metallurgical Treatises. Beijing: Chinese Soc of Metals, 1981,571
- [30] McMahon C J. Mat Sci Eng, 1976, 25:233
- [31] Lacombe P. Internet Congress on Metallic Corrosion. Cebelcor: NACE, 1961,12
- [32] Kelley A, Nicholson R B. Prog in Material Sci, Vol. 10. New York: Pergamon Press, 1963,244
- [33] Turnbull D. J Appl Phys, 1950,21:1022
- [34] Hollomon J H, Turnbull D. Prog in Metal Phys, Vol. 4. New York: Pergamon Press, 1953,333
- [35] Chalmers B. Principles of Solidification. New York: John Wiley, 1964
- [36] Hughel T J, Bolling F eds. Solidification. Cleveland: ASM, 1971
- [37] Tinkepaugh J R, Crandall W B ed. Cermets. New York: Reinhold Pub Corp, 1960
- [38] Servi L S, Turnbull D. Acta Met, 1966,14:161
- [39] Smith C S. Imperfections in Nearly Perfect Crystals. New York: John Wiley, 1952,377
- [40] Turnbull D. Impurities and Imperfections. Cleveland: ASM, 1955, 121
- [41] 肖纪美. 合金的脱落沉淀. 北京:北京钢铁学院, 1964
- [42] Symposium on Measurement of Stacking Fault Energy. Met Trans, 1970,1:2367~2486
- [43] Stringer J. Phase Stability in Metals and Alloys. New York: McGraw-Hill, 1967,177
- [44] 肖纪美. 不锈钢的金属学问题. 北京:冶金出版社, 1983
- [45] West J M. Electrodeposition and Corrosion Processes. New York: John Wiley, 1971
- [46] Grahame D C. Theory of Electrocapillarity. Chem Rev, 1947,41:441

第七章 相图与热力学函数

在温度、压强、物质的成分这种多维空间内,标明各相存在的范围,便是相图。从相图中的相界限,可导出热力学函数;反之,从热力学函数又可计算相图;这分别叫作相图的分析与合成。对于三维以上的变量,人类已无能为力再用几何图形来表述相图,只得使用代数方程;为了简便,代数方程也可用来表示相界限。

7-1 相图与热力学函数的关系

合金的平衡相图是合金体系的热力学图示:相域(或相区)标明各相存在的范围;相界限必须满足相平衡的条件[2-6.2中(2-6-24)式]:

$$\sum \mu_i dn_i = 0 \quad (7-1-1)$$

相律规定了组元数 k 、相数 $p_{\text{相}}$ 和自由度 δ 之间的关系[2-6.2.2中(2-6-31)式]:

$$\delta = k - p_{\text{相}} + 2 \quad (7-1-2)$$

杠杆定律是质量守恒定律在相图中的应用。

通过相图的分析,可以从中获得热力学数据,也可从热力学角度检验相图的合理性。在另一方面,所谓相图的合成,便是从有关的热力学数据计算合金的相图。通过这种“分析”和“合成”的过程,可以加深我们对于相图及热力学函数之间关系的理解。在下面三节,我们分别讨论单元、二元及多元系,重点讨论二元系。

固态合金是难于达到整体稳定平衡的,常常可以长期地、局部地处

于亚稳状态,因而我们需要处理亚稳平衡及局部平衡的问题。固态合金中又有各式各样的晶体缺陷,这些缺陷破坏了相的均匀性。在7-5中,我们尝试从相的形成过程的观点及结构不均匀的概念,去理解亚稳平衡的广义合金相,从动力学及结构学综合处理实际的亚稳平衡的热力学问题。

7-2 单元系

单元系的组元数 $k=1$,应用相平衡时的相律[(7-1-2)式],当自由度 δ 为零时,相的数目 $p_{\text{相}}=k+2-\delta=3$ 。而 $p_{\text{相}}\geq 1$,故最多的自由度 $\delta=k-p_{\text{相}}+2=2$,即单相区的自由度为温度 T 及压力 p 。两相平衡时, $p_{\text{相}}=2$,则 $\delta=1$,即 T 或 p 只能变动一个,这便是图7-1中的曲线 DC (气-固 I)、 CA (气-固 II)、 AB (气-液)、 AE (液-固 II)及 CF (固 II-固 I)。

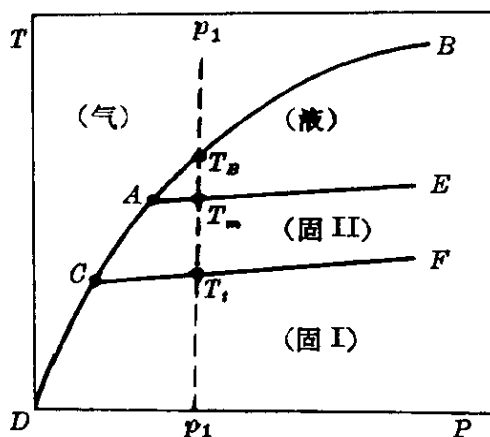


图 7-1 单元系的相图

若压力固定为 p_1 ,例如 0.1MPa,则图7-1中直线 p_1p_1 与 CF 、 AE 及 AB 的交点 T_i 、 T_m 及 T_B ,便分别是多形性转变温度(例如 $\alpha\text{-Fe}\rightarrow\gamma\text{-Fe}$ 的 910°C)、熔化温度及沸腾温度。

在下面几小节,先讨论各类相平衡时热力学参量之间的定量关系,也就是图7-1中各类相界线的数学表达式,这就是相图与热力学函数之间关系;然后讨论热力学函数之间的关系。

7-2.1 相图的分析与合成

7-2.1.1 恒压条件

当压力恒定时,(7-1-2)式的相律变为:

$$\delta = k - p_{\text{相}} + 1 \quad (7-2-1)$$

由于 $k=1$, 故:

当 $p_{\text{相}}=1$ 时, $\delta=1$

当 $p_{\text{相}}=2$ 时, $\delta=0$

相图只是一根线, 如图 7-1 中的 $p_1 p_1$, 这是经常遇到的情况。

只要有相转变温度的实验数据, 便可合成而得到这种相图; 反之, 这种相图也只给出这种资料。

通过简单的热力学分析, 可以获得有意义的关系。作为一般处理, 考虑从 i 相转变为 j 相的过程, 令 $T_{i \rightarrow j}$ (简称为 T_{ij}) 为转变温度; $\Delta G_{i \rightarrow j}$ (简称为 ΔG_{ij}) 为对应的 ΔG ; 其他类推。由于:

$$\begin{aligned}\Delta G_{ij} &= G_j - G_i = (H_j - TS_j) - (H_i - TS_i) \\ &= \Delta H_{ij} - T \Delta S_{ij}\end{aligned}$$

而在转变温度 T_{ij} 时, 上式为零, 故:

$$\Delta S_{ij} = \Delta H_{ij} / T_{ij} \quad (7-2-2)$$

考虑其他温度 T 的亚稳态转变, 并将上式代入:

$$\Delta G_{ij} = \Delta H_{ij} - T \Delta S_{ij} = \Delta H_{ij} - T \frac{\Delta H_{ij}}{T_{ij}} = \frac{(T_{ij} - T) \Delta H_{ij}}{T_{ij}}$$

上式近似地假定了 ΔH_{ij} 不随温度而变, 即 T 与 T_{ij} 时的 ΔH_{ij} 一样; 可简写为:

$$\Delta G_{ij} = \Delta T \Delta H_{ij} / T_{ij} \quad (7-2-3)$$

处理单元系相变时, ΔG_{ij} 叫作化学自由焓或化学自由能 (吉布斯自由能) 变化。例如纯组元凝固时, j 相为固相, i 相为液相; T_{ij} 为凝固点或熔点, 记为 T_m ; ΔH_{ij} 为凝固潜热, 记为 ΔH_f , 为负值; 而在过冷的情况下, ΔT 为正值, 故这种 ΔG (记为 ΔG_0) 为负值:

$$\Delta G_0 = \Delta T \Delta H_f / T_m \quad (7-2-4)$$

在 6-4.1.1 中 (6-4-1) 式, 我们应用了这个近似关系式 [(6-4-26) 式]。

又例如, 马氏体转变时, 成分没有发生变化, 可以认为是单元系; 同样可应用 (7-2-4) 式, 因而过冷度愈大, 则 ΔG_0 愈负, 即过

程的推动力愈大。在第九章,我们将应用这个关系式去推导马氏体量与转变温度之间的关系。

7-2.1.2 $T-p$ 曲线

当温度及压力均可变动时,则从(7-1-2)式知道:

当 $p_{\text{相}}=1$ 时, $\delta=2$

当 $p_{\text{相}}=2$ 时, $\delta=1$

当 $p_{\text{相}}=3$ 时, $\delta=0$

因而在 $T-p$ 坐标系中,由不同的 $T-p$ 曲线将相图(图 7-1)分为各个“相区”,区内各相存在的温度及压力都可自由地变动,自由度为 2。这些 $T-p$ 曲线便是“相界限”:在线上,两相共存;在 T 及 p 的两个参量中,只有一个能自由地变动,自由度为 1。这些相图中,还有三相共存的“三相点”,这些点的温度和压力都不能自由地变动,自由度为 0。

这些相图提供了几根由实验数据得到的 $T-p$ 曲线,从这些曲线获得有关热力学函数是相图的分析,从实验或理论方法获得热力学函数来计算这些曲线是相图的合成。

曲线的特征是由曲线的斜率决定的。在下面,我们先从热力学严格地导出 dp/dT 的表达式,然后讨论相图的分析 and 合成的问题。

考虑 $T-p$ 曲线上 i 相与 j 相的平衡问题。由于在转变点(或相变点), $G_i=G_j$, $dG_i=dG_j$, 则:

$$V_i dp - S_i dT = V_j dp - S_j dT$$

故:

$$dT/dp = V_{ij}/S_{ij} = \Delta V/\Delta S = T_{ij}\Delta V/\Delta H_{ij} \quad (7-2-5)$$

这便是克拉皮龙(Clapeyron)方程或克劳修斯-克拉皮龙(Clausius-Clapeyron)方程的普遍形式。单元系的相图由于提供了 dT/dp 数据,从而也提供了 $\Delta V/\Delta S$ 数据;反之,从后者又可计算相图。

在 2-4.2 我们讨论关闭体系的热力学关系式时曾提到,我们

应尽可能将热力学函数表述为易测量参数 α 、 β 及 C_p 的关系式 [(2-4-38)式到(2-4-40)式], 即:

恒压热容:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (7-2-6)$$

热膨胀系数:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (7-2-7)$$

压缩系数:

$$\beta = - \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (7-2-8)$$

由于(7-2-5)式中含有 ΔH_{ij} 及 ΔV_{ij} , 不便测量, 因而在下分别推导用 C_p 、 α 或 β 的表达式。为了简便, 暂时略去下标 ij 。

利用全微分关系式:

$$d(\Delta H) = \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p dT \quad (7-2-9)$$

将表 2-3 的结果代入上式:

$$d(\Delta H) = (\Delta V - \Delta V \alpha T) dp + \Delta C_p dT \quad (7-2-10)$$

将(7-2-7)式代入, 代入时注意(7-2-7)式中 V 是上式的 ΔV :

$$d(\Delta H) = \left[\Delta V - T \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_p \right] dp + \Delta C_p dT \quad (7-2-11)$$

故:

$$\frac{dp}{dT} = \left[\frac{d(\Delta H)}{dT} - \Delta C_p \right] / \left[\Delta V - T \left(\frac{\partial \Delta V}{\partial T} \right)_p \right] \quad (7-2-12)$$

这便是 dp/dT 与其他热力学函数之间的关系式。将(7-2-5)式代入(7-2-11)式, 可得到 ΔH 随 T 变化的关系式:

$$\frac{d(\Delta H)}{dT} = \left[1 - T \left(\frac{\partial \ln \Delta V}{\partial T} \right)_p \right] \Delta S + \Delta C_p \quad (7-2-13)$$

上述的(7-2-5)式以及(7-2-11)式至(7-2-13)式都是严格的关系式。实际计算时经常作一些近似的假定,例如,假定 ΔV 及 ΔS 不随温度而变,则从(7-2-5)式可以看出, $T-p$ 曲线的斜率为一常数,故近似地为直线。实际上,有些 $T-p$ 曲线确是直线,这个假定是对的,而另一些却不是直线,因而还是需要计算 ΔV 及 ΔS 才能确定 dT/dp 。

计算 $\Delta V(=V_{ij}=V_j-V_i)$ 时,也是利用全微分性质:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT \quad (7-2-14)$$

将(7-2-8)式及(7-2-7)式代入:

$$dV = -\beta V dp + \alpha V dT$$

或:

$$dV/V = -\beta dp + \alpha dT \quad (7-2-15)$$

对于每一相(i 及 j)积分求 V ,积分时从参考的始态($T=T_0, p=0$)到终态($T=T_1, p=p_1$)分两步进行: $p=0$ 的恒压过程,从 T_0 到 T_1 ; $T=T_1$ 的恒温过程,从 $p=0$ 到 $p=p_1$ 。设始态的体积为 V_0 ,则终态的体积 V_1 为:

$$V_1 = V_0 \exp \left(\int_{T_0}^{T_1} \alpha_{0,T} dT \right) \exp \left(- \int_{T_0}^{p_1} \beta_{p,T_1} dp \right) \quad (7-2-16)$$

然后,得到 $\Delta V_1 = V_{1j} - V_{1i}$ 。

不少物质的不同相的热力学函数在 $p=0$ 时随温度的变化,都可在手册中查到,因而采用上述办法可计算各种热力学函数,如 ΔV 、 ΔS 、 ΔH 、 ΔG 等。例如

$$dG = V dp - S dT$$

通过类似的分段积分得到每一相的 $G_1(p=p_1, T=T_1)$ 值:

$$G_1 = G_{T_1,0} + \int_0^{p_1} V_{T_1,p} dp \quad (7-2-17)$$

$$G_{T_1,0} = G_{T_0,0} + (H_{T_1,0} - H_{T_0,0}) - (T_1 S_{T_1,0} - T_0 S_{T_0,0}) \quad (7-2-18)$$

然后,得到 $\Delta G_1 = G_{1j} - G_{1i}$ 。

7-2.2 气-液及气-固平衡

先考虑图 7-1 中气-液平衡线 AB 。有两种处理方法,一是从热力学定律直接导出 $p-T$ 关系式,二是从平衡常数 K 导出这种关系式。

首先,应用(7-2-5)式。这时, i 及 j 分别为液相及气相, $\Delta H_{ij} = \Delta H_v$,为蒸发过程的焓变,即蒸发热; T_{ij} 为沸点 T_v ,故(7-2-5)式可写作:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T_v \Delta V_v} \quad (7-2-19)$$

式中, ΔV_v 为蒸发时体积的变化,即 $\Delta V_v = V_g - V_l$,由于液相的体积 V_l 远小于气相的体积 V_g ,则 $\Delta V_v = V_g$,若压力不大,蒸气仍是理想气体,则 $V_g = RT/p$,代入上式得到:

$$\frac{d \ln p}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H_v}{R} \quad (7-2-20)$$

液 \rightleftharpoons 气反应的平衡常数 $K = a_g/a_l$ 。标准态采用 0.1MPa 的蒸气及 0.1MPa 的液态。若蒸气是理想气体,则 a_g 等于其蒸气压 p ;在单元系, p 与体系的总压 p_{Σ} 相等,即 $a_g = p_{\Sigma} = p$;除非压力很大,否则 a_l 很少受压力影响,即 $a_l = 1$,故 $K = p$ 。依据 K 与 T 的关系 [2-6.4 中(2-6-18)式]得到:

$$\frac{d \ln p}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H_v^\circ}{R} \quad (7-2-21)$$

式中, ΔH_v° 是从标准液态到标准气态的焓变,它与摩尔蒸发热 ΔH_v 几乎完全等同。它们之间的微量差异在于计算 ΔH_v° 所采用的 ΔC_p 未考虑 p 的影响,而 ΔH_v 从含义上未排除 p 的影响。此外,由不同方法获得的(7-2-21)及(7-2-20)式是完全一致的。

现在我们从 ΔC_p° 的实验数据来计算 ΔH_v° 。为了获得较高的精

度, C_p° 与 T 的经验关系一般用 2-2.4 中(2-2-45)式表达:

$$C_p^\circ = a + bT - cT^{-2}$$

因而:

$$\begin{aligned} d(\Delta H_v^\circ) &= (\Delta C_p^\circ) dT \\ &= \Delta a dT + \Delta b T dT - \Delta c T^{-2} dT \end{aligned}$$

积分:

$$\Delta H_v^\circ = \Delta a T + \frac{\Delta b}{2} T^2 + \frac{\Delta c}{T} + I_1 \quad (7-2-22)$$

式中, I_1 是积分常数, 可从平衡常数 K 及 C_p° 的实验数据获得。

因为:

$$\left[\frac{\partial(\Delta G_v^\circ/T)}{\partial T} \right]_p = - \frac{\Delta H_v^\circ}{T^2}$$

而 $d(1/T) = -dT/T^2$, 则:

$$\begin{aligned} d\left(\frac{\Delta G_v^\circ}{T}\right) &= \Delta H_v^\circ d\left(\frac{1}{T}\right) = -\Delta a \frac{dT}{T} \\ &\quad - \frac{\Delta b}{2} dT - \Delta c \frac{dT}{T^3} + I_1 d\left(\frac{1}{T}\right) \end{aligned}$$

$$\text{积分: } \frac{\Delta G_v^\circ}{T} = -\Delta a \ln T - \frac{\Delta b}{2} T + \frac{\Delta c}{2T^2} + \frac{I_1}{T} + I_2$$

式中, I_2 是另一个积分常数。利用 $\Delta G_v^\circ = -RT \ln K$, 则:

$$-R \ln K + \Delta a \ln T + \frac{\Delta b}{2} T - \frac{\Delta c}{2T^2} = \frac{I_1}{T} + I_2 \quad (7-2-23)$$

令等式左边为 Σ (有时叫 Σ 函数):

$$\Sigma \equiv -R \ln K + \Delta a \ln T + \frac{\Delta b}{2} T - \frac{\Delta c}{2T^2} \quad (7-2-24)$$

合并上列两式:

$$\Sigma = \frac{I_1}{T} - I_2 \quad (7-2-25)$$

因此, 从 K 及 C_p° 的实验数据计算 Σ , 在 $\Sigma-1/T$ 坐标系中绘制出

一条直线,从直线的斜率便可求得 I_1 ,代回(7-2-22)式,便可获得 ΔH_v° 。

同样,可以导出固→气平衡的升华曲线 AC 及 CD(图 7-1)的关系式:

$$\frac{d \ln p}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H_s}{R} \quad (7-2-26)$$

式中, p 为固态的蒸气压; ΔH_s 为摩尔升华热。

简化处理时,可以认为 ΔH_v 及 ΔH_s 为常数,则(7-2-20)及(7-2-26)式的积分式分别是:

$$\ln p_1 = - \frac{\Delta H_v}{RT} + I_3 \quad (7-2-27)$$

$$\ln p_2 = - \frac{\Delta H_s}{RT} + I_4 \quad (7-2-28)$$

式中, I_3 及 I_4 是积分常数。因此,凝聚态的蒸气压的实验数据用下式表达:

$$\ln p = - \frac{A}{T} + B \quad (7-2-29)$$

从实验数据 A 可以计算 ΔH_v 或 ΔH_s 。 p 与 T 具有如图 7-1 中 DC、CA 及 AB 所示的指数关系:

$$p = e^B e^{-A/T} \quad (7-2-30)$$

从统计力学可以依据凝聚态在单位面积上单位时间内的失重 W 来计算蒸气压 p :

$$W = \alpha R \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \quad (7-2-31)$$

式中, M 是摩尔量; α 是凝聚系数,对于粗糙表面的高 M 的物质, α 接近于 1。一般是在真空下测定 W 的。

前面的分析,所考虑的是凝聚态及气态只含一种物质 A 的体系,这种体系叫作“正压系”(orthobaric system)。这个体系的所有相的压强相同,平衡时这个压强便是凝聚态的真正蒸气压 p_s 。若

在气相中引入惰性气体 B , 它既不与气相及凝聚相 A 起作用, 也不能溶解于凝聚相, 并且令凝聚相受 p_1 的压强, 而这时的蒸气压 p_2 是气相中的分压, 那么很明显, 只有移走惰性气体, 才有 $p_2 = p_1 = p_s$ 的关系。

设恒温 T 时, 凝聚相压强为 p_1 时的 G 为 G_c , 而蒸气 A 的压强为 p_2 时的 G 为 G_g 。恒温平衡时, 组元 A 的化学位相等:

$$\bar{G}_c = \bar{G}_g$$

若温度从 T 变到 $T + dT$, 总压强从 p_1 变到 $p_1 + dp_1$, 蒸气压从 p_2 变到 $p_2 + dp_2$, 仍保持平衡时:

$$\bar{G}_c + d\bar{G}_c = \bar{G}_g + d\bar{G}_g$$

故:
$$d\bar{G}_c = d\bar{G}_g$$

或:
$$\bar{V}_c dp_1 - \bar{S}_c dT = \bar{V}_g dp_2 - \bar{S}_g dT$$

由于是恒温过程, 故:

$$dp_2 = \frac{\bar{V}_c}{\bar{V}_g} dp_1 \quad (7-2-32)$$

由于 $\bar{V}_g \gg \bar{V}_c$, 故 p_1 的极大增加, 只会导致 p_2 的微量增加。

现在示例地估算外压 p_1 对于蒸气压 p_2 的影响。假定 \bar{V}_c 是一个常数, 并且蒸气是理想气体, 并考虑 1mol 气体, 则 (7-2-32) 式转变为:

$$\frac{dp_2}{p_2} = \frac{\bar{V}_c}{RT} dp_1 \quad (7-2-33)$$

积分, 并注意到当 $p_1 = p_s$, 则 $p_2 = p_s$, 故:

$$\ln\left(\frac{p_2}{p_s}\right) = \frac{\bar{V}_c}{RT}(p_1 - p_s) \quad (7-2-34)$$

或:

$$\ln\left(\frac{p_2}{p'_2}\right) = \frac{\bar{V}_c}{RT}(p_1 - p'_1) \quad (7-2-35)$$

式中, 当外压为 p_1 及 p'_1 时, 对应的蒸气压分别为 p_2 及 p'_2 。设 $\bar{V}_c =$

10cm^3 , 在 $T=1\,000\text{K}$ 及 $p_1=1.33\text{Pa}$ 时的蒸气压 p_2 由 (7-2-31) 式测定为 0.133Pa , 则 $p_1=101\,324.72\text{Pa}$ 时的蒸气压:

$$\begin{aligned}\ln\left(\frac{p_2}{0.133}\right) &= \frac{10 \times 10^{-6}}{8.31 \times 1\,000} (101\,324.72 - 1.33) \\ &= 1.219 \times 10^{-4} \\ p_2 &= (0.133)(1.000\,121\,9)\end{aligned}$$

即当外压从 1.33Pa 增到 $101\,324.72\text{Pa}$ 时, $1\,000\text{K}$ 的蒸气压仅增加 0.012% , 这是很小的, 可忽略不计。

7-2.3 液-固及固-固平衡

液-固平衡时, 相线便是图 7-1 中 AE 线。从 (7-2-5) 式可以写出熔化过程的熔点 T 与压强 p 之间关系 [(7-2-1) 式]:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_f}{T_f \Delta V_f} \quad (7-2-36)$$

式中, ΔH_f 是熔化时 1mol 原子的焓变, 即摩尔原子熔化热; ΔV_f 为熔化时 1mol 原子的体积变化。假定 ΔH_f 及 ΔV_f 为常数, 当熔点 T_f 少量变化时,

$$\Delta T_f = \left(\frac{T_f \Delta V_f}{\Delta H_f} \right) \Delta p \quad (7-2-37)$$

除 Bi 、 Ga 、水等少数物质外, 相同质量的液相体积大于固相体积, 故熔化时 $\Delta V_f > 0$; $\Delta H_f > 0$, 故增压使熔点升高。由于 ΔV_f 远较蒸发时 (7-2-19) 式中 ΔV_v 为小, 故熔点随压强的增大而升高 (图 7-1 中曲线 AE), 但升高速度远较沸点随压强增大而升高时 (图 7-1 中曲线 AB) 缓慢。

同样可以导出固相多形性转变时 (图 7-1 中曲线 CF) 转变温度 T_r 与压强之间的关系:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_r}{T \Delta V_r} \quad (7-2-38)$$

式中, ΔH_r 及 ΔV_r 分别是多形性转变时 1mol 原子的焓变 (转变

热)及体积变化。若假定 ΔH_{tr} 及 ΔV_{tr} 为常数,则当转变温度 T_{tr} 少量变化时:

$$\Delta T_{tr} = \left(\frac{T_{tr} \Delta V_{tr}}{\Delta H_{tr}} \right) \Delta p \quad (7-2-39)$$

ΔH_{tr} 随温度的变化较大,精确的计算需要考虑这种效应。由于 H 是状态函数,如图 7-2 所示,从 A 到 B 的 ΔH_{tr} 可以分为恒压 ($A \rightarrow C$) 及恒温 ($C \rightarrow B$) 两步进行。先计算 ΔG , 由于 ABD 是相线,在它上面任一点的 ΔG_{tr} 都等于零,采用:

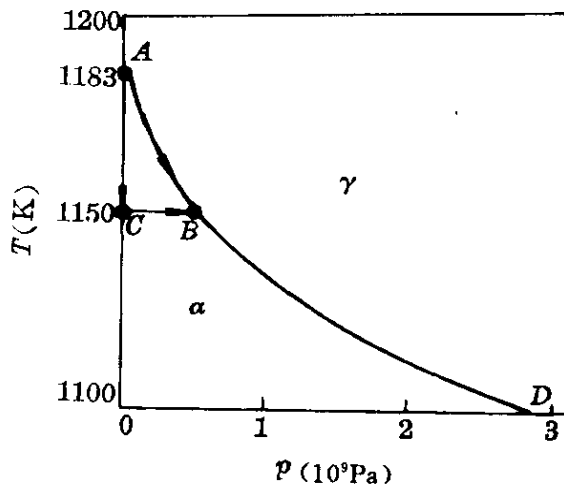


图 7-2 α -Fe/ γ -Fe 平衡^{[1]p307}

$$-\Delta G_{tr(A)} + \Delta G_{tr(B)} = 0 \quad (7-2-40)$$

上式等号左边两项分别加及减 $\Delta G_{tr(C)}$:

$$(\Delta G_{tr(C)} - \Delta G_{tr(A)}) + (\Delta G_{tr(B)} - \Delta G_{tr(C)}) = 0 \quad (7-2-41)$$

第一项是从 A 到 C 的恒压过程;第二项是从 C 到 B 的恒温过程的

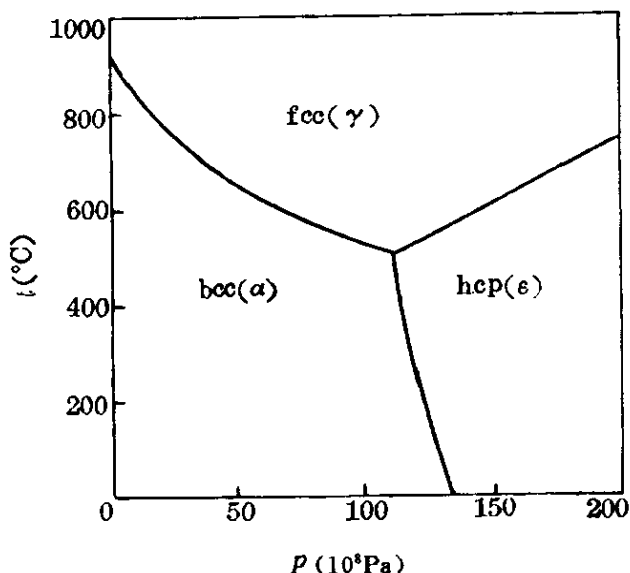


图 7-3 Fe 的 T - p 图^{[2]V. 1, p261}

的变化 $\int \Delta V_{tr} dp$ 。当温度较低时,简单的估算会出现较大的误差,这是由于图 7-2 中 ABD 曲线的斜率随着 p 的增加而减小的缘故。

从图 7-3 可以看出,压力增加,密排的 γ 相可存在于更低的温度,即增加了 γ 相的稳定性。碳、氮等间隙原子,形成间隙固溶体,其应变

能可以看作是水静压,也增加了 γ 相的稳定性。若将图 7-2 的横坐标改为碳的浓度, α/γ 相界线的形式是一致的。

在室温以上施加高压, α -Fe 可转变为另一种密排结构(密排六方)的 ϵ -Fe,图 7-3 示出 Fe 的 $T-p$ 图。图 7-4 示出碳的 $p-T$ 图。采用上述的方法,可以估算这些相界线。

表 7-1 示出一些纯物质的 dT/dp 、 ΔV 及 ΔS 的数据。

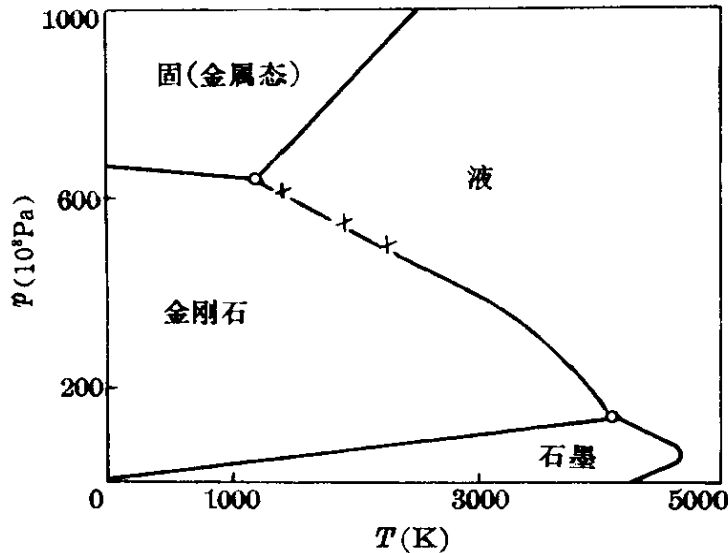


图 7-4 碳的 $p-T$ 图^{[2]V.1,p170}

表 7-1 纯物质相变点的热力学数据^{[2]V.1,p260}

物 质	Ge(300K)		Si	Ge	Sn	Fe(三相点)		
平衡的相	bcc/l	fcc/bcc	DC/l	DC/l	DC/l	γ/α	α/ϵ	ϵ/γ
$dT/dp(K/10^3Pa)$	-4.7	-1.4	-4.3	-3.4	-18.3	-22	2.8	-2.3
$\Delta V(cm^3/mol)$	-0.228	-0.037	-1.16	-4.3	-7.1	0.140	-0.275	0.135
$\Delta S(J/K)$	4.87	2.94	27.3	28.1	21.3	—	—	—

在热力学参量之间,有一些建立在大量实验数据基础上的经验规律可供估算时使用。

7-3 二 元 系

7-3.1 几何热力学

从 2-6.2.1 的图 2-17 我们知道,用公切线作图法可以求出

相平衡时各相的化学位以及平衡相的成分。所谓的“几何热力学”，便是用几何作图法从各相在各个温度的自由焓随成分变化的曲线来确定相图。

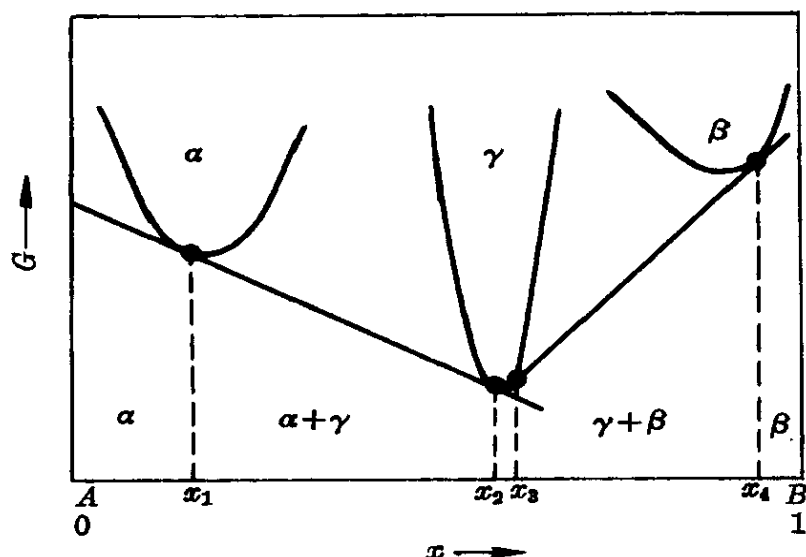


图 7-5 具有金属化合物的二元相图

温度改变了,图 7-5 中各相的 G 值或 G 曲线都会发生相对移动;若是已知二元相图,则总可绘制能满足平衡条件的各相的 G 曲线。这种绘制,在概念上是正确的,并且是有用的;但曲线的选择,具有一定的任意性。因此,我们需要知道相图中各相的 $G(x, T)$ 的表达式,然后利用化学位的定义[2-6.1 中(2-6-8)式及(2-6-19)式],从:

$$\bar{G}_i = \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, \Sigma n_j} \quad (7-3-1)$$

及(7-1-1)式的平衡条件计算相图。

7-3.2 相图的分析

7-3.2.1 一般分析

当压强恒定时,则(7-1-2)式的相律变为:

$$\delta = k - p_{\text{相}} - 1$$

由于 $k=2$, 故:

当 $p_{\text{相}}=1$ 时, $\delta=2$

当 $p_{\text{相}}=2$ 时, $\delta=1$

当 $p_{\text{相}}=3$ 时, $\delta=0$

因而在温度-成分坐标系中, 由不同“相界限”将二元相图分为各个“相区”, 有单相区及双相区, 区内的自由度分别为 2 及 1。在单相 (α) 区与双相 ($\alpha+\beta$) 区之间的相界限上, α 相与 β 相达到平衡, 其中各组元的化学位相等 (见 7-6.2.1), 即:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (7-3-2)$$

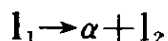
这些相界线可以分为三类 (l 为液相, α 是固相, X 及 Y 可以是液或固相):

(1) 液相线—— $l/(l+\alpha)$ 平衡。

(2) 固相线—— $\alpha/(l+\alpha)$ 平衡。

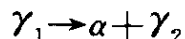
(3) 溶解度线—— $X/(X+Y)$ 平衡。

它们都是单相与双相之间的界限。在液相线以上是稳定的。温度降低, 液相冷却通过液相线, 开始发生凝固反应:



l_1 与 l_2 的成分不一样。达到固相线, 则反应完毕。在固相线以下, 固相 α 是稳定的。对于给定成分的合金, 液相线与固相线间的距离, 便是凝固的温度范围 ΔT_{is} 。若 l 与 α 的稳定性相差不大, 则 ΔT_{is} 小; 反之, 则 ΔT_{is} 大。

有多形性转变的金属为基的合金, 例如 Fe-C 合金, 还有类似液相线的“ γ 相线”, 合金冷却时, 发生 α 相的析出反应:



γ_1 与 γ_2 的成分不一样。同样, 达到“ α 相线”, 则反应完毕。在 α 相线以下, α 是稳定的。因此, α 相线类似固相线。

依此类推, 在 Fe-C 相图中, 在 $\delta/(\delta+\gamma)/\gamma$ 三区之间有“ δ 相线”及“ γ 相线”。

因此,“液相型线”指的是“高温相线”,包括液相线、 γ 相线等;
“固相型线”指的是对应的“低温相线”,例如固相线, α 相线等。

三相($\alpha+\beta+l$)达到平衡时,这三相“区”退化为三相点,其自由度为零。这种相界线是水平线,在恒温发生,要求三相的 $G-x$ 曲线为如图 7-6 所示的一根公切线相切,其切点便是三相的成分。这种水平的相界线有下列六类(l 为液相,其他为固相):

- (1) 共晶线(eutectic line): $l \rightarrow \alpha + \beta$ 。
- (2) 共析线(eutectoid line): $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$ 。
- (3) 包晶线(peritectic line): $l_1 + \alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 。
- (4) 包析线(peritectoid line): $\beta + \alpha_1 \rightarrow \alpha_2$ 。
- (5) 偏晶线(monotectic line): $l_1 \rightarrow l_2 + \alpha$ 。
- (6) 偏析线(monotectoid line): $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2 + \beta$ 。

实质上,这些以及其他的三相反应可以归并为两种基本类型,即一分为二的共晶型及合二为一的包晶型:

(1) 共晶型(eutectic type): $\alpha_1 \rightarrow \alpha_2 + \alpha_3$ 。

(2) 包晶型(peritectic type): $\alpha_1 + \alpha_2 \rightarrow \alpha_3$ 。

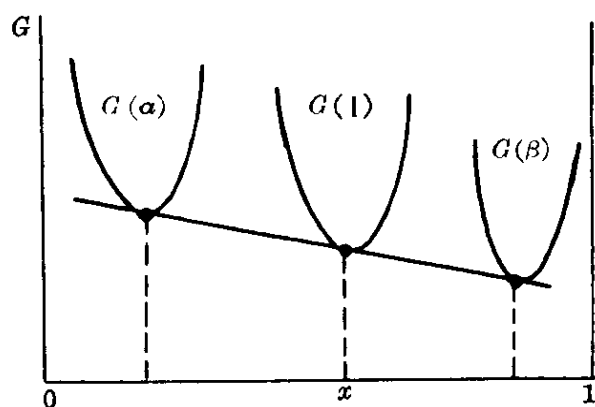


图 7-6 三相平衡的热力学条件

其中, α_1 、 α_2 及 α_3 可以是固相,也可以是液相。

正确的二元相图必须满足下述三条原则^[3]:

(1) 邻区原则——含有 $p_{\text{相}}$ 个相的相区的邻区,只能含有 $p_{\text{相}} \pm 1$ 个相。违背了这条原则,便无法满足相律的要求。

(2) 溶解度原则——相互平衡的各相之间,都有互溶度,只是互溶度有大有小而已。这是因为绝对纯的相是不存在的。

(3) 相界线相交时的曲率原则——在三相点附近的相界线的曲率,必须使其延长线所表示的亚稳平衡线位于其他两根平衡相

界线之间(图 7-7a),而不能是任意的(图 7-7b)。这条原则将在 7-5 证明。

在分析及合成二元相图时,应该注意是否符合上述三条原则。

在下面几小节,将示例地说明如何从二元相图获得热力学函数,并简要地指出二元相图中相区及相界线特征在材料科学及工程中的应用。

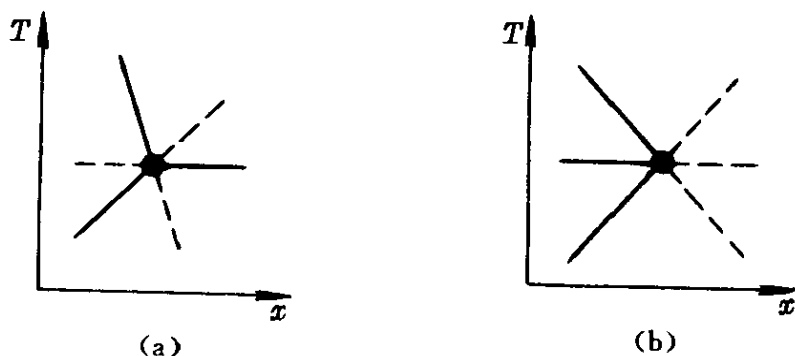


图 7-7 三相点周围相界线的可能取向

(a) 可能的取向; (b) 不可能的取向

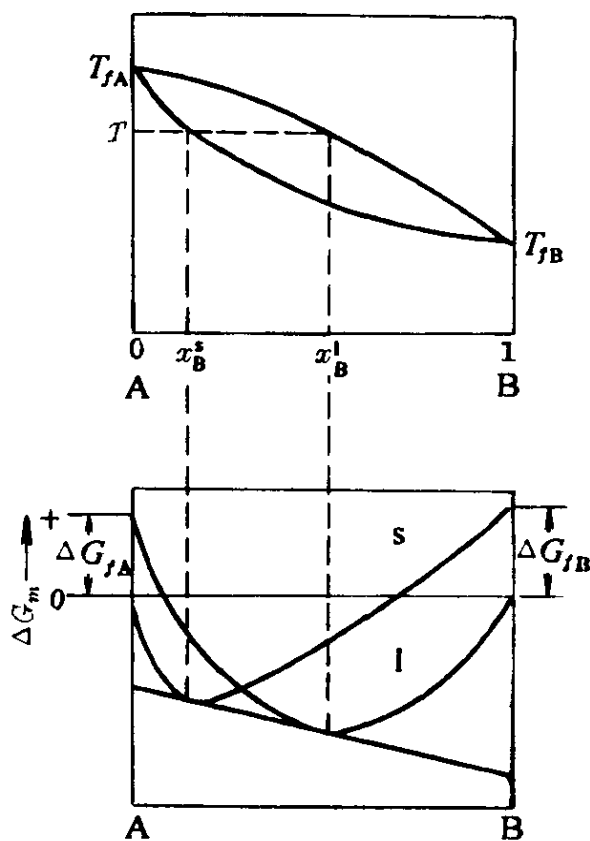


图 7-8 完全互溶的二元系

7-3.2.2 液相型线及固相型线

现在先较细地分析液相线,然后应用所获得的一般关系式讨论其他同类型的相界限。

(一) 液相线的热力学关系式

液相线给出了纯组元 A 的熔点 T_{fA} 以及各个温度下的 dT_f/dx_B , x_B 为溶质 B 的浓度,用摩尔原子分数表示。

先考虑如图 7-8 所示的组元 A 与组元 B 在液态及固

态都完全互溶的情况。若温度为 T , 则平衡时 l 相及 s 相的成分分别为 x_B^l 及 x_B^s 。利用第二章(2-6-25)式关于相平衡的热力学判据以及 2-6.3.4 关于偏摩尔函数的概念:

$$\bar{G}_A(l, x_A^l) = \bar{G}_A(s, x_A^s) \quad (7-3-3)$$

$$\bar{G}_B(l, x_B^l) = \bar{G}_B(s, x_B^s) \quad (7-3-4)$$

而:

$$\bar{G}_A(l) = G_A^\circ(l) + RT \ln a_A(l) \quad (7-3-5)$$

$$\bar{G}_A(s) = G_A^\circ(s) + RT \ln a_A(s) \quad (7-3-6)$$

式中, $G_A^\circ(l)$ 及 $G_A^\circ(s)$ 分别是纯 A 液相及固相的自由焓。将(7-3-5)式及(7-3-6)式代入(7-3-3)式得到:

$$G_A^\circ(s) - G_A^\circ(l) = RT \ln [a_A(l)/a_A(s)] \quad (7-3-7)$$

式中等号左边便是 A 凝固时的自由焓变化 ΔG_{ls} , 利用(7-2-4)式的近似关系:

$$\Delta G_{ls} = \Delta H_{ls}(1 - T/T_{fA}) \quad (7-3-8)$$

代入(7-3-7)式, 得到:

$$RT \ln [a_A(l)/a_A(s)] = \Delta H_{ls}(1 - T/T_{fA}) \quad (7-3-9)$$

设溶体均为理想溶体, 则可用浓度 x 代替活度 a , 并为了统一符号, 用 ΔH_{fA} 代替 ΔH_{ls} , 得到:

$$\ln \left(\frac{x_A^l}{x_A^s} \right) = \frac{\Delta H_{fA}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{fA}} \right) \quad (7-3-10)$$

同理, 从(7-3-4)式出发, 可以获得:

$$\ln \left(\frac{x_B^l}{x_B^s} \right) = \frac{\Delta H_{fB}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{fB}} \right) \quad (7-3-11)$$

二元相图给出了 x_A^l 、 x_A^s 、 T 、 x_B^l 及 x_B^s 实验数据, 从上列两式便可分别计算 ΔH_{fA} 及 ΔH_{fB} ; 反之, 从已知的 ΔH_{fA} 、 T_{fA} 、 ΔH_{fB} 及 T_{fB} , 便可计算不同温度下理想溶体平衡时的 x_A^l 、 x_A^s 、 x_B^l 及 x_B^s , 解这个四元联立方程, 还需要下列两个联络方程:

$$x_A^l + x_B^l = 1 \quad (7-3-12)$$

$$x_A^s + x_B^s = 1 \quad (7-3-13)$$

应用上面推导的关系,我们讨论下述几个问题。

(1) 凝固潜热(ΔH_f)——从二元相图所给出的 T_{fB} 以及给定 T 时的 x_B^l 及 x_B^s 数据,便可从(7-3-11)式计算 ΔH_{fB} 。在图 7-8 所示的情况下,由于 $T > T_{fB}$ 则(7-3-11)式等号右边的()项为负;而 $x_B^l > x_B^s$, 则等号左边为正;故 $\Delta H_{fB} < 0$, 即凝固为放热反应。

考虑接近于 T_{fA} 的过冷情况,则(7-3-10)式简化为:

$$\ln\left(\frac{x_A^l}{x_A^s}\right) = \frac{\Delta H_{fA}}{R} \left(\frac{-\Delta T}{T_{fA}^2} \right) \quad (7-3-14)$$

式中, $\Delta T = T - T_{fA}$, $T \approx T_{fA}$ 。由于 $x_A^s \rightarrow 1$, 而 $x_A^l = 1 - x_B^l$; 当 x_B^l 也很小时, $\ln(1 - x_B^l) = -x_B^l$; 故上式简化为:

$$-x_B^l = \frac{\Delta H_{fA}}{R} \left(\frac{-\Delta T}{T_{fA}^2} \right)$$

即:

$$\Delta H_{fA} = \frac{x_B^l R T_{fA}^2}{\Delta T} \quad (7-3-15)$$

应该指出,推导(7-3-10)式时,并未引用完全互溶的条件,因此它也适用于其他二元相图。实际上,从稀溶体是理想溶体的前提,可以直接而简便地导出(7-3-14)式及(7-3-15)式。从 2-6.3.3 关于理想稀溶体的规律得到:

$$\bar{G}_A - G_A^\circ = RT \ln a_A = RT \ln x_A = RT \ln(1 - x_B), x_B \ll 1 \quad (7-3-16)$$

则应用(7-3-3)式的平衡条件,得到与(7-3-7)式一样的关系式。然后类推,并引用(7-3-16)式,便得到(7-3-15)式。

例如, Bi - Cd 二元相图中 $T_{f-Bi} = 271.4^\circ\text{C} = 544.5\text{K}$, 当 $x_{Cd} = 0.1$ 时, $\Delta T = -22.8\text{K}$, 则代入(7-3-15)式得到:

$$\Delta H_{f-Bi} = \frac{0.1 \times 8.31 \times 544.5^2}{-22.8} = -10\,806 (\text{J/mol})$$

与 ΔH_{f-Bi} 的实验值 $-(10\,920 \pm 210) \text{J/mol}$ 很接近。

(2) 活度——对于最简单的共晶型二元相图,即固相线为垂直线的相图,在凝固时的每一个温度,液相线上每一个成分都与纯溶剂达到热力学平衡。若纯溶剂熔化时的 ΔG° 随温度的变化是已知的,则可计算溶剂在液态合金中的活度。

例如,启普曼(Chipman)对 Fe-S 系进行了计算^[4],从熔化潜热及热容数据,获得纯铁熔化时的 ΔG° 为:

$$\text{Fe}(\delta) \rightarrow \text{Fe}(l) \quad \Delta G^\circ = 3130 - 0.3T \ln T + 0.518T \quad (7-3-17)$$

而 $\Delta G^\circ = -RT \ln a_\delta$, 其标准态为纯的液态铁,则液态合金中 a_δ 为:

$$-4.575 \lg a_\delta = (3130/T) - 0.3 \ln T + 0.518 \quad (7-3-18)$$

从 Fe-S 合金相图获得液相线的温度,便可代入上式计算 a_δ , 计算结果列于表 7-2。

表 7-2 Fe-S 系中 δ -Fe 的活度 a_δ ^[4]

T(K)	1 183	1 300	1 400	1 500	1 600	1 700	1 808
$-\lg a_\delta$	0.223	0.166	0.125	0.088	0.056	0.028	0.000
a_δ	0.890	0.921	0.942	0.960	0.975	0.938	1.000

对于固相线有溶解度的 Fe-Cu 系,启普曼作了类似的计算,并利用吉布斯-杜亥姆(Gibbs-Duhem)关系式,计算了 Cu 的活度。

(二) 固相线及凝固范围

在推导液相线热力学关系式时,我们已用到固相线。将 x_B^s 及 x_B^l 很小时的近似式:

$$\ln x_A^s = \ln(1 - x_B^s) = -x_B^s$$

$$\ln x_A^l = \ln(1 - x_B^l) = -x_B^l$$

代入(7-3-14)式,得到:

$$-x_B^l + x_B^s = \frac{\Delta H_{fA}}{R} \left(\frac{-\Delta T}{T_{fA}^2} \right) \quad (7-3-19)$$

由于 $x_B^l/\Delta T$ 及 $x_B^s/\Delta T$ 分别是 x_B^l 及 x_B^s 很小时液相线的斜率 dx_B^l/dT

dT 及固相线的斜率 dx_B^s/dT , 则上式改写为:

$$\frac{dx_B^s}{dT} - \frac{dx_B^l}{dT} = - \frac{\Delta H_{fA}}{RT_{fA}^2} \quad (7-3-20)$$

因此, 在理想的稀溶体的条件下, 这两根相线斜率之差为一常数。或者定性地讲, 液相线下降愈陡的合金系, 其固相线的下降也愈陡。图 7-9 及图 7-10 分别示出休姆-罗瑟里(Hume-Rothery)所总结的铜族金属的液相线及固相线, 这些相线符合这种推论。

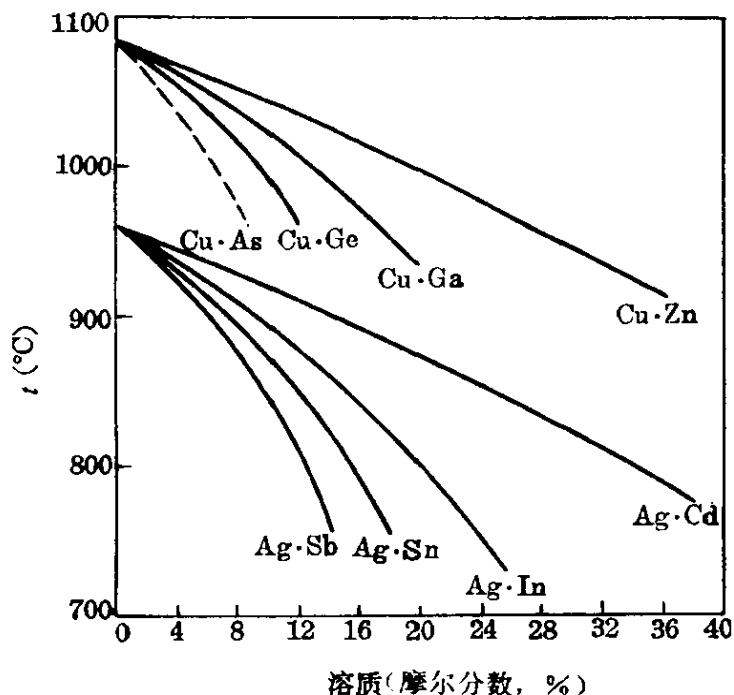


图 7-9 铜族金属合金的液相线^[5]

固相线的下端是固溶线, 从图 7-10 可以看出, 最大固溶度愈小的合金系, 其固相线的下降也愈陡, 即铜合金固相线的下降, 随着下列顺序而愈来愈陡:

$$(\text{Cu}-\text{Zn}) < (\text{Cu}-\text{Ga}) < (\text{Cu}-\text{Ge}) < (\text{Cu}-\text{As})$$

最大固溶度趋近于零的合金, 其固相线是趋近于与温度坐标重合的垂直线。

固溶线、固相线及液相线之间的关系, 可从如下的物理图象理解。先看单元系, 固相愈稳定, 则熔点愈高。再考虑二元系, 在有限

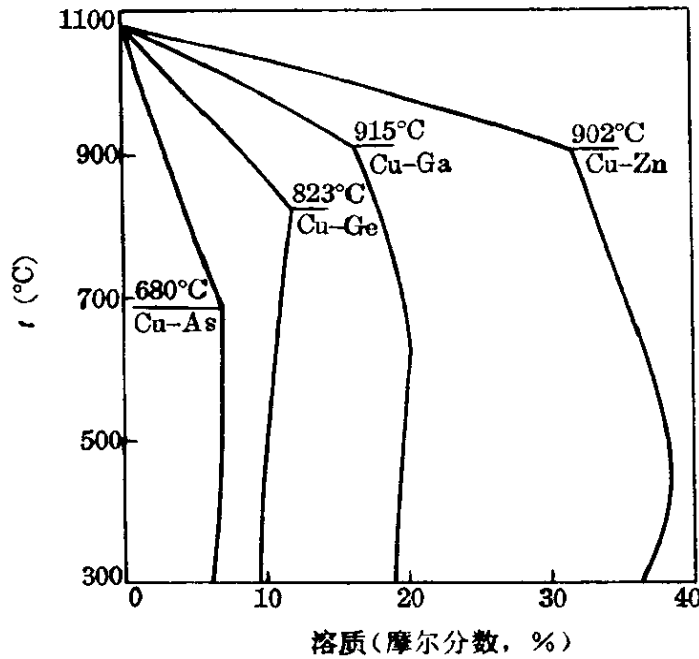


图 7-10 铜合金的固相线及固溶线^[5]

固溶的情况下,混合能参量 V 为正(见 4-3.1.2),使固溶体不稳定,只是由于混合熵(即组态熵)项的作用,固溶度才大于零。 V 愈大,则固溶度愈小,固溶度曲线也愈陡,并使固溶体在较低温度进入液相,因而固相线的下降也愈陡。正是由于固溶体在 V 大时的相对不稳定性,因而液相存在的温度范围较大,在较低的温度才进入固相,因此液相线的下降也较陡。依据这种推论,我们得到一些有实际意义的概念。

(1) 半导体器件引线的选择——这种引线必须是导电性高的金属丝,它与半导体材料形成尽可能低的共晶点,以利点焊。Au-Si 系的固溶度小,固相线及液相线都很陡,共晶点为 370°C [31% (原子)的 Si],比 Au 的熔点(1 063°C)及 Si 的熔点(1 412°C)分别低了 693°C 及 1 042°C。此外,金在大气中不腐蚀。因此,金丝广泛地被用作半导体器件的引线。

(2) 非晶态合金体系的选择——非晶态合金是过冷的液态合金,因此这类合金的成分都接近于共晶点,使液态能在尽可能低的

温度保持稳定。多元合金可使其共晶点进一步降低,因此为了满足液态高度稳定性的基本要求以及其他的性能要求,非晶态合金属于 $M-X$ 的体系, M 是过渡族金属 Ni 、 Co 、 Pd 、 Pt 等,而 X 是似金属 P 、 B 、 Si 、 C 等。

凝固范围是指液相及固相共存的温度范围,也就是液相线及固相线之间的垂直距离。从铸造工程考虑,这个范围愈广,则铸件的成分偏析也愈大;反之,则其结晶行为愈接近于纯金属,柱状晶也愈发达。虽然(7-3-20)式的理论分析结果指出,在接近于纯溶剂时,由于液相线及固相线的斜率差为一常数,其凝固范围在给定溶剂的条件下是一常数;但是,当溶质含量增加时,熔化潜热 ΔH_f 及熔点 T_f 都在变化,因而凝固范围也会随着变化。

(三)液相线及固相线组合的类型

含有液相的二元相图可以有如图 7-11 所示的三种类型。顺便指出,溶质的加入也可使合金的熔点升高(图 7-11a 的左端),即(7-3-19)式中 $\Delta T > 0$,为了满足这个热力学关系式, $(x_B^l - x_B^s) < 0$,即液相中溶质含量 x_B^l 小于固相中溶质含量 x_B^s ,这正是图 7-11a 所示的情况。

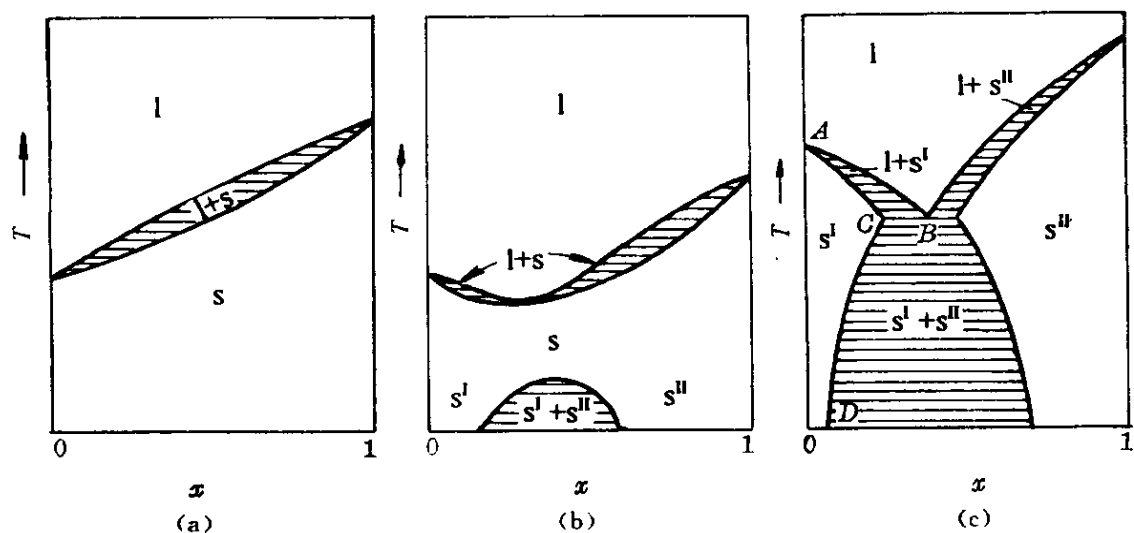


图 7-11 含有液相的三种相图

当溶液及固溶体都是理想溶体,或与理想溶体有相似的偏离时,出现图 7-11a 的情况。当这种偏离增加时,液相线及固相线向上或向下有更多的转动;而经常出现的是由于固溶体与理想溶体有较大的偏离,固相线及液相线都向下转动,从而出现图 7-11b 的情况。若溶液及固溶体与理想溶体有更大的偏离,则会出现如图 7-11c 所示的共晶型相图。

现在来分析图 b 中极值的热力学条件。A-B 二元合金中 l 及 s 两相在恒压下的平衡条件[(2-5-10)式]是:

$$dG^l = -S^l dT + x_A^l d\mu_A + x_B^l d\mu_B = 0$$

$$dG^s = -S^s dT + x_A^s d\mu_A + x_B^s d\mu_B = 0$$

上两式除以 dx_B 之后,然后相减:

$$(S^l - S^s) \frac{dT}{dx_B} = (x_A^l - x_A^s) \frac{d\mu_A}{dx_B} + (x_B^l - x_B^s) \frac{d\mu_B}{dx_B} \quad (7-3-21)$$

由于 $-(S^l - S^s) = \Delta S_{ls}$, 为凝固熵变,而 $\Delta S_{ls} = \Delta H_f / T_f$, ΔH_f 为凝固潜热, T_f 为凝固温度,故上式转变为:

$$-\frac{\Delta H_f}{T_f} \frac{dT}{dx_B} = (x_A^l - x_A^s) \frac{d\mu_A}{dx_B} + (x_B^l - x_B^s) \frac{d\mu_B}{dx_B} \quad (7-3-22)$$

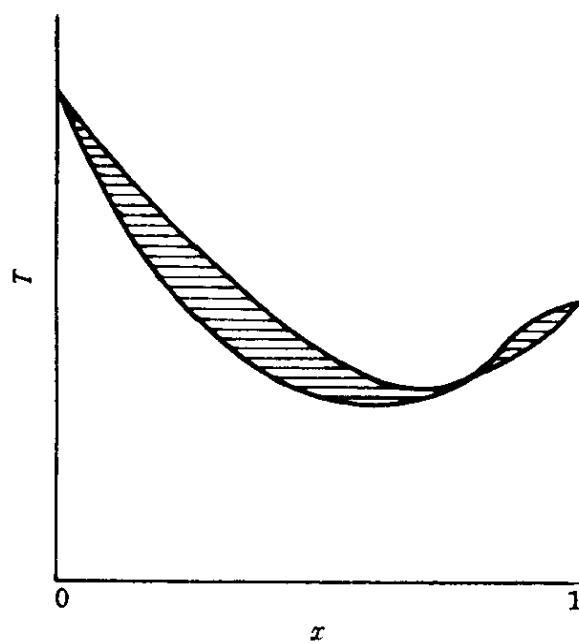
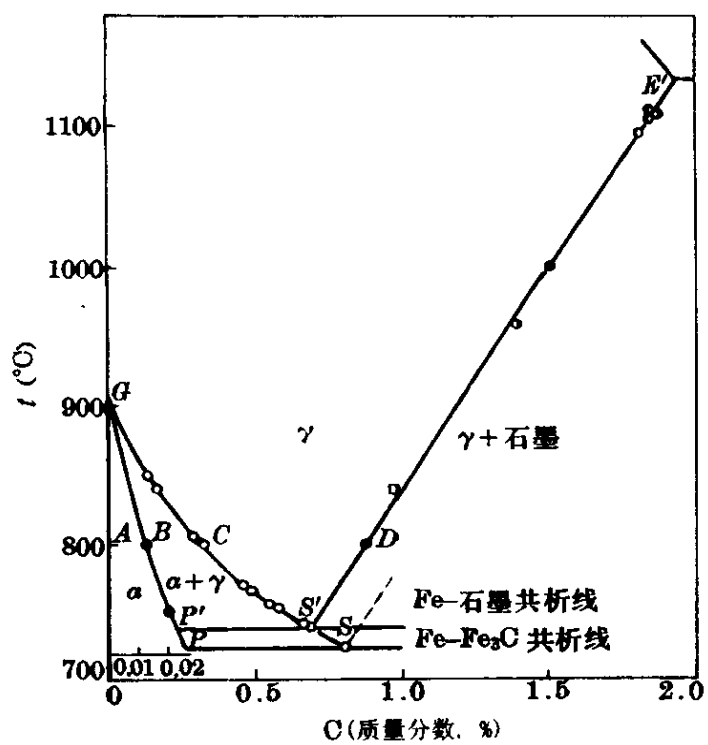
在极值时,两相的成分相同,即 $x_A^l = x_A^s$, $x_B^l = x_B^s$, 而 $(\Delta H_f / T_f) \neq 0$, 除非 $d\mu_A / dx_B \rightarrow \infty$ 或 $d\mu_B / dx_B \rightarrow \infty$, 则:

$$dT / dx_B = 0 \quad (7-3-23)$$

因此,图 7-12 的相图是错误的,而图 7-11b 是正确的。

(四) 铁基合金的 γ 相线及 α 相线

对比图 7-13 的部分 Fe-C 相图及图 7-11c 可以看出它们之间的相似性:若用 γ 代替 l, α 代替 s, 则 γ 相线便是液相线, α 相线便是固相线。因此,前面关于液相线及固相线的热力学关系式,同样可以分别适用于 γ 相线及 α 相线。

图 7-12 错误的二元相图^[6]图 7-13 Fe-C 相图的 γ 相线及 α 相线^{[6]p414}

例如,将(7-3-10)式应用于 $\gamma \rightarrow \alpha$ 转变,则有:

$$\ln \left(\frac{a_{\text{Fe}}^{\gamma}}{a_{\text{Fe}}^{\alpha}} \right) \approx \ln \left(\frac{x_{\text{Fe}}^{\gamma}}{x_{\text{Fe}}^{\alpha}} \right) = \frac{\Delta H^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c} \right) \quad (7-3-24)$$

式中, ΔH° 是纯铁 $\gamma \rightarrow \alpha$ 的相变潜热; T_c 为 $\gamma \rightarrow \alpha$ 的相变温度。上述近似式中假定活度系数为1,即溶剂Fe遵循了拉乌尔定律。从相图中 x_{Fe}^{γ} 及 x_{Fe}^{α} 的数据,便可计算 ΔH° ,结果示于表7-3。

表7-3中 $-\Delta H^{\circ}$ 随着转变温度的下降而显著地增加,这可以说明一个有趣味的“复辉”(recalescence)现象:当细的钢丝用电(或其他能源)加热到高温进入到奥氏体区,断电后钢丝开始逐渐变暗,但变暗到一定程度,又在短期内重新发亮——复辉。这是由于冷却较快,而相变所释放的潜热又随冷却而迅速增加的缘故。

表7-3 纯铁的 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变潜随温度的变化 $\Delta H^{\circ[6]}$ (J/mol)

$t(^{\circ}\text{C})$	910	850	800	850	723
$-\Delta H^{\circ}$	903	1 386	2 079	3 465	4 200

我们可以用平衡常数:

$$K = \frac{a_{\text{Fe}}^{\gamma}}{a_{\text{Fe}}^{\alpha}} \quad (7-3-25)$$

代入(7-3-24)式,得到:

$$\ln K = \frac{\Delta H^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c} \right) \quad (7-3-26)$$

若用 T_c 作为变化的起点,便可获得2-6.4所讨论的 K 与 T 的关系式:

$$\frac{d \lg K}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H^{\circ}}{R} \quad (7-3-27)$$

这便是有名的范特霍夫(Van't Hoff)方程。

总之,本小节推导了不同温度下 dT/dx 与相变潜热 ΔH 之间

的关系,这种平衡关系可以采用平衡常数[(7-3-27)式]、活度[(7-3-24)式]及浓度[(7-3-10)式]表示,并示例地讨论了它们的应用。

7-3.2.3 溶解度线

相图中溶解度线表述了溶解度与温度之间的关系。严格地说,溶解度应该是一个相在另一个相的溶解度,而不是一个组元在另一个组元中的溶解度,也不是一个组元在一个相中的溶解度。举例来说:

- (1) 渗碳体在奥氏体中的溶解度。
- (2) 石墨在铁素体中的溶解度。
- (3) 碳在奥氏体中的溶解度。
- (4) 碳在铁中的溶解度。

其中(1)和(2)的叙述是确切的,而(3)和(4)是一种习惯说法,是较为含糊的。诚然,溶解度的数值是用组元的浓度来表示的,但这并不能说明(3)和(4)的叙述是确切的。实质上,溶解度隐含着与某一相 α 平衡时另一相 β 的浓度,这才是相图中溶解度的热力学含义。例如,叙述(1)是指与渗碳体平衡时,奥氏体中的碳的含量;叙述(2)是指与石墨平衡时,铁素体中的碳的含量。

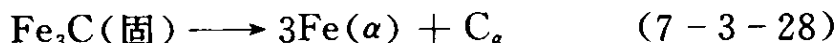
从上述的溶解度的热力学含义我们可以预料,渗碳体在奥氏体中的溶解度与石墨在奥氏体中的溶解度是不同的,这正是图7-13所示的情况。关于为什么会有区别以及这种区别又有什么共性将在7-5.1中讨论。

在7-3.2.1中提到,液相线、固相线及溶解度线都是单相 α 与双相($\alpha+\beta$)之间的界线,在热力学分析方面没有本质上的区别。因此我们可以认为,液相线是固相在液相中的溶解度线,固相线是液相在固相中的溶解度线, γ 相线是 α 相在 γ 相中的溶解度线, α 相线是 γ 相在 α 相中的溶解度线。并且7-3.2.2中关于液相型线及固相型线的热力学分析的方法和结果,同样适用于分析溶解度线。

在下面,先应用 7-3.2.2 的分析方法和结果,然后,应用 4-3.1.2(四)的溶解度方程讨论溶解热和溶解熵。

(一)热力学分析——固溶度

考虑如下的溶解反应:



式中, C_a 是固溶碳, α -Fe 中的碳浓度用 C_a 表示。Fe 的活度及 Fe_3C 的活度均为 1, 因而:

$$K = \frac{a_{\text{Fe}}^3 a_{\text{C}_a}}{a_{\text{Fe}_3\text{C}}} = a_{\text{C}_a} \quad (7-3-29)$$

而:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K = -RT \ln a_{\text{C}_a} \quad (7-3-30)$$

采用碳的活度等于其浓度的质量百分数的标准态, 若先假设溶解热及溶解熵不随温度面变, 则:

$$\ln [\% \text{C}]_a = - \frac{\Delta H^\circ}{8.31T} + \frac{\Delta S^\circ}{8.31} \quad (7-3-31)$$

将二元相图中 Fe_3C 在 α -Fe 中溶液度数据, 绘制在 $\lg [\% \text{C}]_a -$

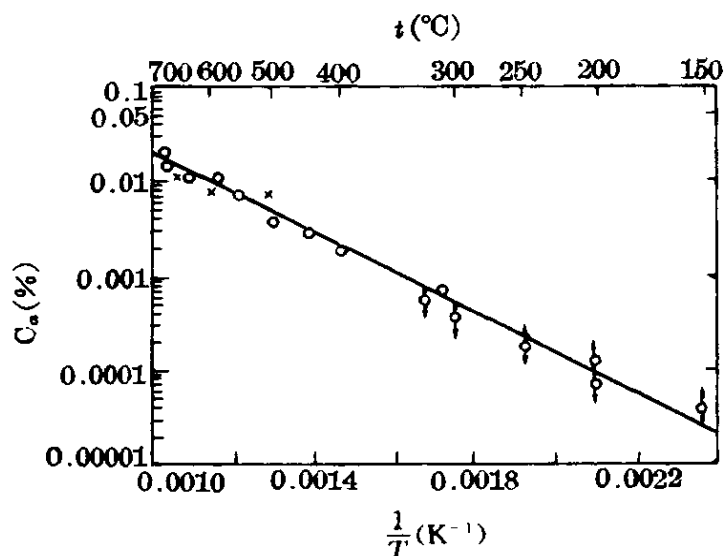


图 7-14 Fe_3C 在 α -Fe 中的溶解度^[6]

1/T 的坐标系中,获得如图 7-14 所示的结果,并可用如下的方程表述:

$$\lg[\%C]_a = -\frac{40\,740}{R'T} + 0.41 \quad (7-3-32)$$

故 Fe_3C 的溶解热为 40 740J/mol。

现在来估算一下 ΔH° 为一常数的假定是否合理。对于(7-3-28)式的反应,其恒压热容的变化为:

$$\Delta C_p = 3C_{p(\alpha-\text{Fe})} + C_{p(C_a)} - C_{p(\text{Fe}_3\text{C})} \quad (7-3-33)$$

例如 800K 时 $C_{p(\alpha-\text{Fe})} = 38.64\text{J/K}$, $C_{p(\text{Fe}_3\text{C})} = 120.96\text{J/K}$, $\alpha\text{-Fe}$ 中碳的偏摩尔热容可假定与石墨的热容 21J/K 相等,则 $\Delta C_p = 15.96\text{J/K}$ 。整个温度范围约为 $700 - 200 = 500^\circ\text{C}$,故上下变化约为 250°C , ΔH° 的波动约为 $250 \times 15.96 \approx 4\,000\text{J}$,远小于(7-3-32)式中的 40 740J,可忽略不计。

(7-3-30)式可以改写为:

$$\frac{\Delta H^\circ}{T} - \Delta S^\circ = -R \ln a C_a = -R \ln[\%C]_a$$

只有 ΔH° 及 ΔS° 不随 T 而变,或变化甚小可以忽略不计的情况下,才能得到:

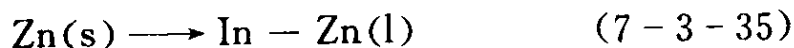
$$\frac{\partial(\ln[\%C])}{\partial(1/T)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \quad (7-3-34)$$

(二)热力学分析——固相在液相中的溶解度

考虑熔点相差很大而固溶度又很小的二元系。例如 Cu-Pb 系中,Cu 及 Pb 的熔点分别为 1084.5°C 及 327.5°C ,固态铜相在固态铅相的最大固溶度只有 0.06%(质量分数);Zn-In 系中,Zn 及 In 的熔点分别为 419.6°C 及 156.6°C ,固态锌相在固态锡相的最大固溶度也小于 1%。因此,液相与固相可在很广的范围内存在,而固相又很接近于纯金属,我们可以应用液相线——固相在液相的溶解度线,进行较为简化的热力学分析。

先示例地分析液相线温度范围内 Zn 固相溶于液相 In-Zn 合

金的反应:



平衡时,溶质的偏摩尔自由焓的变化为零:

$$\Delta \bar{G}_{\text{Zn}} = \Delta \bar{H}_{\text{Zn}} - T \Delta \bar{S}_{\text{Zn}} = 0$$

或:

$$\Delta \bar{H}_{\text{Zn}} = T \Delta \bar{S}_{\text{Zn}} \quad (7-3-36)$$

式中, $\Delta \bar{H}_{\text{Zn}}$ 及 $\Delta \bar{S}_{\text{Zn}}$ 都可分为两部分,即熔化部分和溶解部分,也即 Zn 先从固态熔化为液态,然后溶解于 In 的液相,因此:

$$\Delta \bar{H}_{\text{Zn}} = \Delta H_f + H_{\text{Zn}}^M \quad (7-3-37)$$

$$\Delta \bar{S}_{\text{Zn}} = \Delta S_f + S_{\text{Zn}}^M \quad (7-3-38)$$

式中, ΔH_f 及 ΔS_f 分别是 Zn 熔化时的潜热及熵变; H_{Zn}^M 及 S_{Zn}^M 分别是溶解(或混合)时锌的偏摩尔焓及熵。 S_{Zn}^M 又可分为两部分:理想溶液引起的一 $R \ln x_{\text{Zn}}$ 以及过剩部分 $S_{\text{Zn}}^{\text{ex}}$, 因此:

$$S_{\text{Zn}}^M = -R \ln x_{\text{Zn}} + S_{\text{Zn}}^{\text{ex}} \quad (7-3-39)$$

将(7-3-39)式、(7-3-38)式代入(7-3-36)式,得到:

$$\ln x_{\text{Zn}} = -(\Delta \bar{H}_{\text{Zn}}/RT) + (\Delta S_f + S_{\text{Zn}}^{\text{ex}})/R \quad (7-3-40)$$

从 In-Zn 合金相图的液相线获得 T 及对应的 x_{Zn} 数据,绘制在图 7-15 的坐标系中,从直线的斜率及截距($1/T=0$),并参考上式,便可得到;

$$\Delta \bar{H}_{\text{Zn}} = 18\,480 \text{ (J/mol)} \quad (7-3-41)$$

$$(\Delta S_f + S_{\text{Zn}}^{\text{ex}})/2.30R = 0.98 \quad (7-3-42)$$

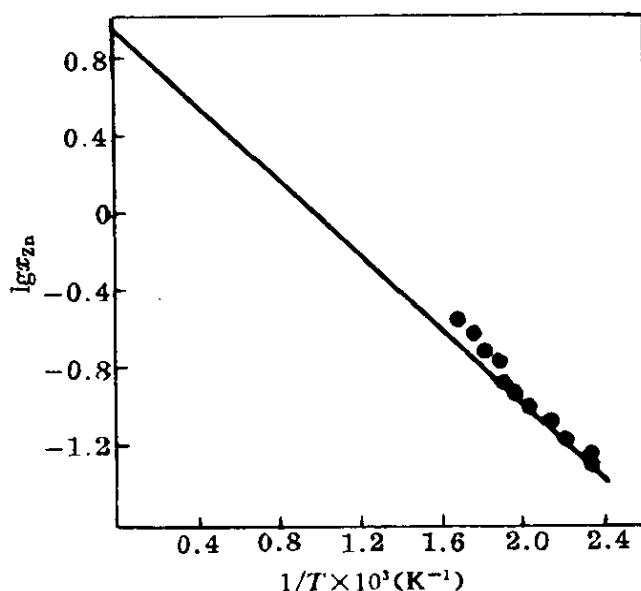


图 7-15 Zn(s)在 In-Zn(l)中的溶解度^[2]

692.7K 时 Zn 的熔化潜热为 7 413J/mol, 代入(7-3-37)式:

$$H_{\text{Zn}}^M = 18\,480 - 7\,413 = 11\,067 \text{ (J/mol)} \quad (7-3-43)$$

依据 2-6.3.4 所讨论的相对偏摩尔热 \bar{L}_{Zn} , 当 $x_{\text{Zn}} \rightarrow 0$ 时, H_{Zn}^M 便是 \bar{L}_{Zn} 。浓溶体的混合热为:

$$H^M = x_{\text{Zn}} x_{\text{In}} \bar{L}_{\text{Zn}} \quad (7-3-44)$$

而偏摩尔混合焓为:

$$H_{\text{Zn}}^M = x_{\text{In}}^2 \bar{L}_{\text{Zn}} \quad (7-3-45)$$

$$H_{\text{Zn}}^M = x_{\text{Zn}}^2 \bar{L}_{\text{Zn}} \quad (7-3-46)$$

设 $x_{\text{Zn}} = x_{\text{In}} = 0.5$, 代入(7-3-44)式得到 $H^M = 2\,814\text{J/mol}$, 与实验值 2 940J/mol 的符合是较好的。

由于 $\Delta S_f = 10.70\text{J/K}$, 代入(7-3-42)式:

$$S_{\text{Zn}}^{\text{ex}} = 2.30R \times 0.98 - 10.70 = 8.15 \text{ (J/K)} \quad (7-3-47)$$

利用液相线所给出的溶解度数据, 并借助于其他热力学数据, 可以计算液态 In-Zn 合金中 Zn 的活度。选择液态纯锌为标准态, 从锌的熔化潜热以及热容随温度变化的数据, 可以计算锌熔化时的自由焓变化 ΔG_f , 从而可计算固态锌的活度 $a_{\text{Zn(s)}}$:

$$\begin{aligned} \lg a_{\text{Zn(s)}} = & - \frac{\Delta G_f}{4.575T} = - \frac{107}{T} + 1.178 \lg T \\ & - 0.235 \times 10^{-3}T - 3.027 \end{aligned} \quad (7-3-48)$$

在液相线上的每一个温度 T , 固态纯锌与成分为 x_{Zn} 的 In-Zn 液态合金平衡, Zn 在这两个平衡的相中的活度应该相等, 上式的 $a_{\text{Zn(s)}}$ 也就是液态合金中 Zn 的活度。对于液相线上每一个温度, 可以获得对应的 x_{Zn} , 并代入上式, 可得到活度值 a_{Zn} 。而 a_{Zn} 随温度的变化, 用(7-3-27)式的范特霍夫(Van't Hoff)方程得到:

$$\frac{Rd(\ln a_{\text{Zn}})}{d(1/T)} = H_{\text{Zn}}^M = x_{\text{In}}^2 \bar{L}_{\text{Zn}} \quad (7-3-49)$$

利用上式可以计算不同成分($x_{\text{In}} = 1 - x_{\text{Zn}}$)的液态合金在 700K 时的 a_{Zn} , 计算值(图 7-16 中黑点)与实验结果(图 7-16 中曲线)符

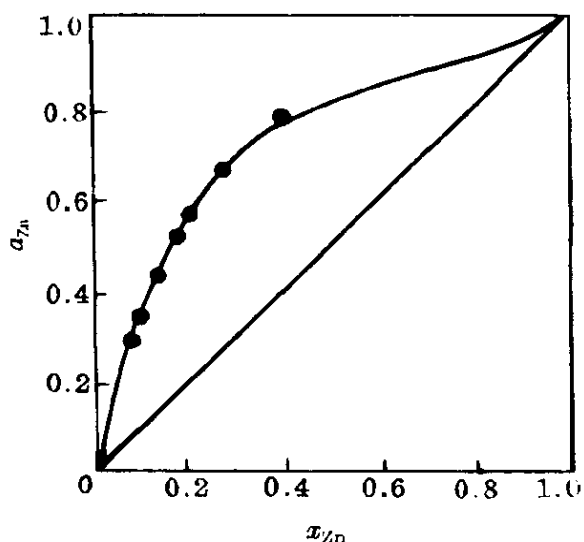


图 7-16 700K 时 In-Zn 液态合金中 Zn 的活度^[2]

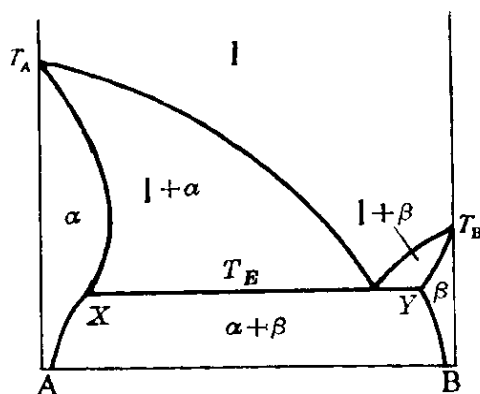


图 7-17 共晶型的二元相图

合较好。

(三) 热力学分析——液相在固相中的溶解度

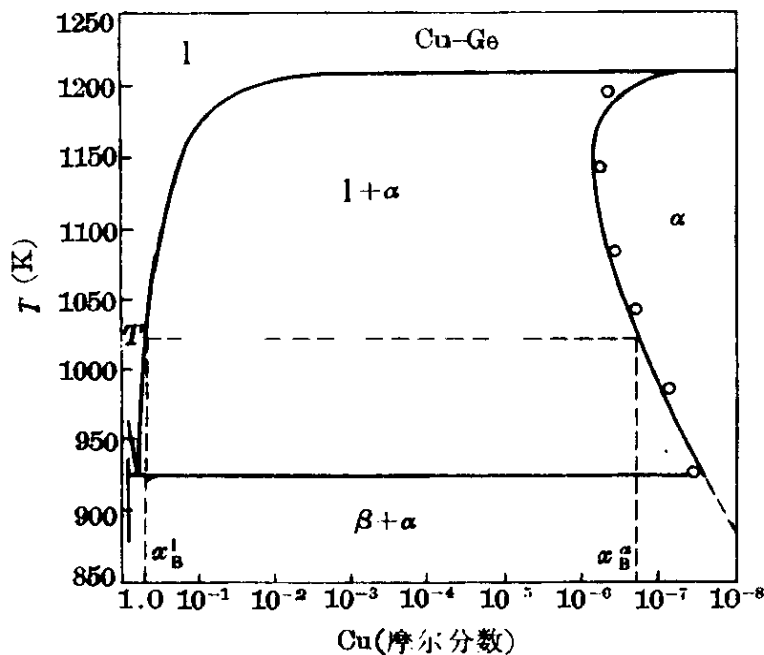
固相线就是液相在固相中的溶解度线。在如图 7-17 所示的简单共晶的二元相图中,经常出现的是如 $T_B Y$ 所示的情况,即这种溶解度是随温度的下降而增加的,到共晶温度 T_E 达到最大值。但也会出现如 $T_A X$ 所示的情况,即最大溶解度的温度“退化”到较高的温度;这种相界线叫作“退化固相线”(retrograde solidus)或“退化溶解度线”(retrograde solvus)。50 年代以来,由于半导体工业的兴起,在以 Si 或 Ge 为基的半导体材料中普遍地出现这种溶解度“退化”的现象(例如图 7-18),因而这种现象引起了人们的重视。在下面,从热力学来分析这种现象出现的原因^[7]。

分析图 7-18 中温度为 T 的情况, Cu 为组元 B, Si 为组元 A。达到平衡时, B 在 α 相中的化学位 μ_B^α (或偏摩尔自由焓 $\bar{G}_{B(\alpha)}$) 应该等于 B 在 l 相中的化学位 μ_B^l (或偏摩尔自由焓 $\bar{G}_{B(l)}$), 即:

$$\mu_B^\alpha = \mu_B^l \quad (7-3-50)$$

$$\bar{G}_{B(\alpha)} = \bar{G}_{B(l)} \quad (7-3-51)$$

在下面,便分别计算 μ_B^α 及 μ_B^l 。为了计算的简便,合理地假定

图 7-18 Cu-Ge 相图^[7]

液相是理想溶液, α 相是规则固溶体。设 $G_{B(\alpha)}^\circ$ 是纯 B 固相的摩尔自由焓, $\gamma_{B(\alpha)}^\circ$ 是稀 α 中 B 的活度系数, 则:

$$\bar{G}_{B(\alpha)} = G_{B(s)}^\circ + RT \ln \gamma_{B(\alpha)}^\circ + RT \ln x_{B(\alpha)} \quad (7-3-52)$$

而:

$$\Delta \bar{G}_{B(\alpha)} = \bar{G}_{B(\alpha)} - G_{B(s)}^\circ = \Delta \bar{H}_{B(\alpha)} - T \Delta \bar{S}_{B(\alpha)} \quad (7-3-53)$$

则:

$$RT \ln (\gamma_{B(\alpha)}^\circ x_{B(\alpha)}) = \Delta \bar{H}_{B(\alpha)} - T \Delta \bar{S}_{B(\alpha)} \quad (7-3-54)$$

在规则溶体中:

$$\Delta \bar{S}_{B(\alpha)} = -R \ln x_{B(\alpha)} \quad (7-3-55)$$

合并上列两式得到:

$$\Delta \bar{H}_{B(\alpha)} = RT \ln \gamma_{B(\alpha)}^\circ \quad (7-3-56)$$

式中, $\Delta \bar{H}_{B(\alpha)}$ 是偏摩尔焓在形成 α 相的变化, 也就是 (7-3-45) 式中的偏摩尔混合焓 H_B^M , 当 $x_{B(\alpha)}$ 趋近于零时, 也就是相对偏摩尔热 L_B° [从 (7-3-45) 式看到, 当 $x_{B(\alpha)} \rightarrow 0, x_{A(\alpha)} \rightarrow 1, H_B^M = \bar{L}_B$, 记为 L_B°]. 将这些关系以及 (7-3-56) 式代入 (7-3-52) 式:

$$\bar{G}_{B(a)} = G_{B(s)}^{\circ} + RT \ln x_{B(a)} + L_B^{\circ} \quad (7-3-57)$$

由于液相 1 是理想溶液, 则类似(7-3-52)式得到:

$$\bar{G}_{B(l)} = G_{B(l)}^{\circ} + RT \ln \alpha_{B(l)} = G_{B(l)}^{\circ} + RT \ln x_{B(l)} \quad (7-3-58)$$

合并上式、(7-3-57)式及(7-3-51)式得到:

$$\ln x_{B(a)} - \ln x_{B(l)} = (G_{B(l)}^{\circ} - G_{B(s)}^{\circ})/RT - L_B^{\circ}/RT \quad (7-3-59)$$

对于组元 B, 引用熔化时(s→l)的近似式[(7-2-3)式]:

$$\Delta G_{fB} = G_{B(l)}^{\circ} - G_{B(s)}^{\circ} = \Delta H_{fB}(1 - T/T_{fB}) \quad (7-3-60)$$

式中, T_{fB} 为纯 B 的熔点, ΔG_{fB} 为纯 B 的熔化潜热。合并上列两式得到:

$$\ln \left(\frac{x_{B(a)}}{x_{B(l)}} \right) = \Delta H_{fB} \frac{(1 - T/T_{fB})}{RT} - \frac{L_B^{\circ}}{RT} \quad (7-3-61)$$

为了计算 $x_{B(a)}$ 随 T 变化的固相线, 需要设法消去 $x_{B(l)}$, 或利用其它含有 $x_{B(l)}$ 的关系式。从(7-3-10)式, 并考虑熔化和凝固的区别, 得到:

$$-\ln x_{A(l)} + \ln x_{A(a)} = \Delta H_{fA}(1 - T/T_{fA})/RT \quad (7-3-62)$$

由于 α 是极稀溶体, $x_{A(a)} \rightarrow 1$, 则上式简化为:

$$-\ln x_{A(l)} = -\ln(1 - x_{B(l)}) = \Delta H_{fA}(1 - T/T_{fA})/RT \quad (7-3-63)$$

联解(7-3-61)式及(7-3-63)式便可计算固相线。例如, 文献[7]对 Ge 系(组元 A 为 Ge)进行了计算: 这时 $T_A = 1210\text{K}$, $\Delta H_{fA} = 34020\text{J/mol}$; 选择任一组元 B, 令其 $T_{fB} = 1160\text{K}$, $\Delta H_{fB} = 14700\text{J/mol}$ 。从(7-3-63)式可计算不同温度下的 $x_{B(l)}$, 即液相线(图 7-19 中曲线 5)。然后利用这些数据, 并设不同的 L_B° 值, 便

可从(7-3-61)式计算 $x_{B(\alpha)}$ 随温度的变化,即固相线。设 $L_B^\circ = 23.1\text{kJ/mol}$ 、 46.2kJ/mol 、 69.3kJ/mol 及 92.4kJ/mol ,便分别得到图 7-19 中曲线 4、3、2 及 1。因此,只有当 L_B° 值较大时,才会出现固相线的“退化”现象。 L_B° 较大,则溶解度较小。因此,以金属为基的体系中,由于 L_B° 一般不够大,不会出现退化现象;以 Ge 或 Si 为基的半导体材料中,由于 $x_{B(\alpha)}$ 小, L_B° 大,可以观察到退化现象。

重新排列(7-3-61)式得到:

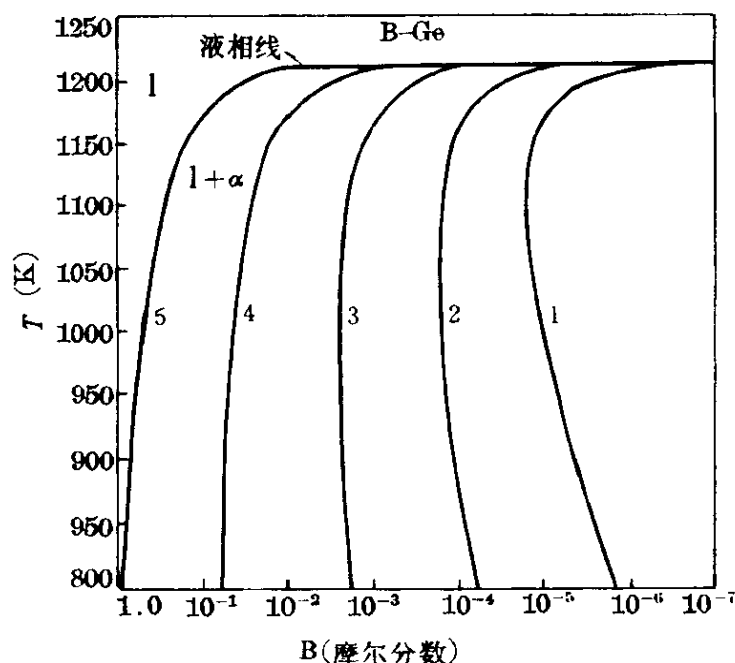


图 7-19 计算得到的液相线及固相线^[7]

$$\ln\left(\frac{x_{B(\alpha)}}{x_{B(l)}}\right) = \frac{\Delta H_{fB} - L_B^\circ}{RT} - \frac{\Delta S_{fB}}{R} \quad (7-3-64)$$

上式利用了 $\Delta H_{fB} = T_{fB} \Delta S_{fB}$ 。或

$$\ln\left(\frac{x_{B(\alpha)}}{x_{B(l)}}\right) = -\frac{L_B^\circ}{RT} + \frac{1}{RT} \left[\frac{(T_{fB} - T) \Delta H_{fB}}{T_{fB}} \right] \quad (7-3-65)$$

从(7-3-65)式可以看出,若溶质的熔点 T_{fB} 低到使 $T > T_{fB}$,则等号右边第二项也为负,以致较小的 L_B° 也会出现退化。从(7-3-64)式可以看出,熔化时或其他相变时,若 ΔS_{fB} 或其他的相变熵有

较大的增加,则也会在较低 L_B° 值出现退化。例如 3-3.3 讨论 Cu-Zn 合金时指出,由于 β 相的振动熵大,虽然在 450°C 以下, β' 在 α 中的固溶度随温度的升高而增加,但当温度超过 450°C, β 在 α 中的固溶度却随温度的升高而反常地减小,这是退化固溶线的实例。

从二元相图中固相线,可以获得不同温度下的 $x_{B(\alpha)}$ 及 $x_{B(l)}$,参考 (7-3-64) 式,将这些数据绘制在 $\lg(x_{B(\alpha)}/x_{B(l)})-1/T$ 的坐标系中,从所得到的直线的斜率及截距,可以计算 L_B° 及 ΔS_{fB} 。

(四) 固溶度方程

在 4-3.1.2,我们用准化学处理导出了固溶度方程,忽略 pV 项,得到:

$$(\Delta H/RT)(1-2x) = \ln[(1-x)/x] \quad (7-3-66)$$

这个方程又叫作希尔德布兰德(Hildebrand)方程。当 x 很小时,

$$x = \exp(-\Delta H/RT) \quad (7-3-67)$$

若引入振动熵 ΔS_v ,则:

$$x = \exp(\Delta S_v/R)\exp(-\Delta H/RT) \quad (7-3-68)$$

稀固溶体中固溶度 x 与 T 有如下的实验关系:

$$x = A\exp(-B/T) \quad (7-3-69)$$

在 $\lg x - 1/T$ 坐标系中,这是线性关系,从直线的斜率及截距可以分别获得 B 及 A ,从而可计算 (7-3-68) 式中的 ΔH 及 ΔS_v 。

图 7-20 绘制了铝基二元固溶体的实验结果,从直线的斜率及截距可计算 ΔH 及 ΔS_v 。(7-3-68) 式改写为:

$$\ln x = \frac{\Delta S_v}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (7-3-70)$$

$$\Delta H = -R[d\ln x/d(1/T)] \quad (7-3-71)$$

$$\text{当 } 1/T = 0, \text{ 则 } \Delta S_v = R\lg x \quad (7-3-72)$$

(7-3-72) 式中 x , 也叫作振动熵因子。表 7-4 列出计算结果。

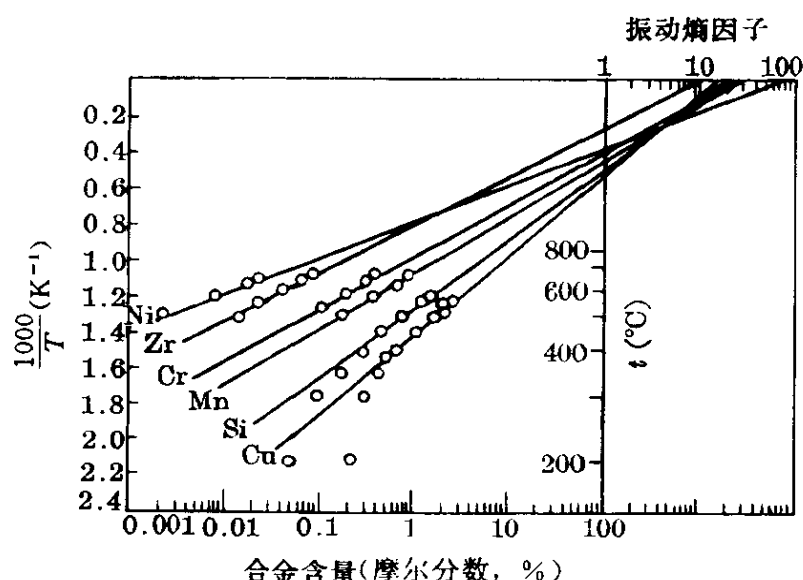
图 7-20 铝基二元合金的固溶度^{[8]p20}

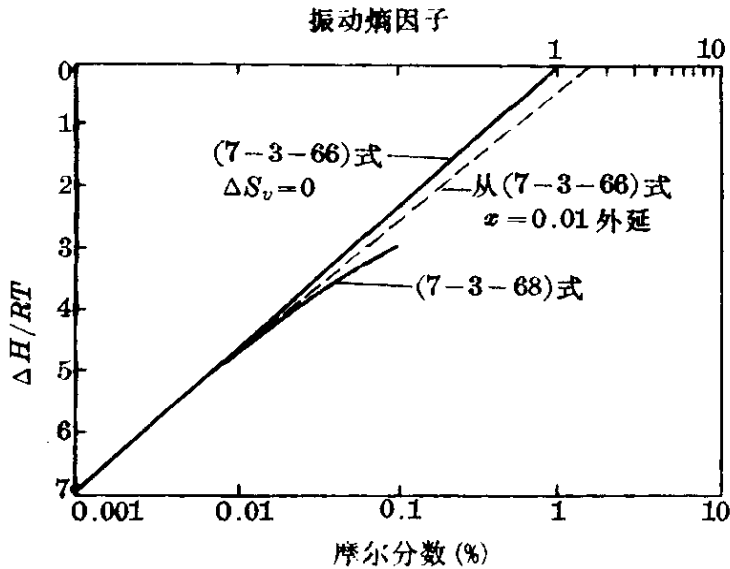
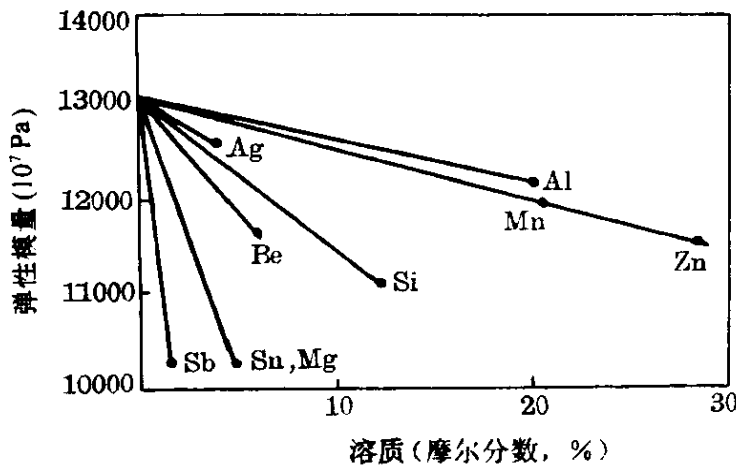
表 7-4 铝基二元固溶体的热力学数据

溶质原子	Ni	Cr	Mn	Si	Zr	Cu
振动熵因子	60	25	20	17	10	15
$\Delta S_v(\text{J/K})$	34.2	26.9	25.0	23.6	19.2	22.6
$\Delta H(\text{kJ/mol})$	93.7	65.9	58.4	50.0	71.8	42.0

曾纳(Zener)对于图 7-20 及表 7-4 的实验结果,进行了两点讨论:第一,振动熵因子是否由于采用近似式引起的;第二,为什么有 ΔS_v 随着 ΔH 的增大而增加的一般趋势。

如图 7-21 所示,当 $x < 0.03$ [即 3% (摩尔分数)], 则 (7-3-66) 式外延到 $1/T = 0$ 的振动熵因子为 1.5, 远小于表 7-4 的实验数据,因而不是由于采用近似式引起的。

表 7-4 的结果表明,除 Zr 外, ΔS_v 有随着 ΔH 的增大而增加的一般趋势。 ΔH 的主要来源是弹性应变能,而残余的弹性应变可降低弹性模量^[9],这种降低使原子的振幅加大,从而使振动熵增加(见 2-3.3)。因此, ΔH 愈大,则 ΔS_v 愈大。溶质原子降低固溶体的弹性模量已为铜基合金的实验结果(图 7-22)所证实,而降低

图 7-21 不同固溶度方程的比较^{[8]p21}图 7-22 铜基二元固溶体的弹性模量^{[8]p21}

的程度也大致随原子尺寸因素(即应变能)的增大而增加。

应该指出,上述的讨论只是突出了原子尺寸因素的影响,当然无法说明全部的实验事实。正如 4-3 所指出的那样,确定合金能量和结构的基本参量,除原子尺寸因素之外,还有包括电子浓度及电负性在内的电子因素。

7-3.3 相图的合成

在不考虑压力变化的二元系中,所谓相图的合成,便是从已有

的实验或理论数据,确定各相的成分 x_i^a 与温度 T 之间的关系,即确定在平衡条件下:

$$f(x_i^a, x_i^b, T) = 0 \quad (7-3-73)$$

相图的合成与分析,只是一个事物的两个方面。只有在这个事物的物理本质的基础上(在这里是在二元合金的物理模型基础上)导出上式,才能分析和合成相图。所谓“分析”,是将已有的二元相图的实验数据代入上式,获得热力学函数;所谓“合成”,则相反,即将必要的数据代入并确定上式。

在 7-3.2,我们逐一地分析了各个相界线,也就是在不同的物理模型基础上导出了(7-3-73)式,这是本节的基础。为了继续讨论相图的合成,有必要抽象出上节讨论现象的共性:

(1) 相平衡条件——(7-1-1)式、(7-3-1)式、(7-3-50)式及(7-3-51)式。

(2) 物理模型——理想溶体、稀溶体或规则溶体。

(3) 相界限—— $\alpha/(\alpha+\beta)$ 可以认为是广义的溶解度线(7-3.2.3); β 的出现可以是液 \rightleftharpoons 固,固 \rightleftharpoons 固或脱溶沉淀,是广义的相变。

(4) 双相区——恒温下平衡相 α 及 β 的成分,由恒温的水平线与对应的相界限的交点确定; α 及 β 的含量由杠杆定律确定。

(5) 相图的溶解度原则——溶体是普遍存在的,只是溶解度有大有小而已(见 7-3.2.1)。

因此,总的说来,我们是在溶体物理模型的基础上导出有关相的 G 或 \bar{G} 的数学表达式;其次,应用相平衡的条件获得(7-3-73)式;最后,将有关的热力学参量代入,便得到不同温度下有关相界线的成分 x_i^a 及 x_i^b 。

在下而,我们从两个方面示例地讨论相图的合成:一是从实验上讨论,测定什么热力学参量才能合成相图;一是从理论上分析,需要什么热力学参量才能计算相图。

7-3.3.1 相图的测定

我们可以应用各种物理方法直接测定二元相图中的相界限，例如，用热分析法确定液相线或固相线，用 X 射线点阵常数法、电阻法、金相法确定固溶线，用磁性法确定 γ 相线及 α 相线等。在这里，只讨论从有关的 G 的测定结果来计算相图；这些测定包括 H 及 S 、活度、平衡常数、电动势等，现示例地讨论如下。

(一) 熔点和凝固潜热

从理想溶体的(7-3-10)式至(7-3-13)式消去 x_A^l 及 x_A^s ，得到只含 x_B^l 及 x_B^s 的两个方程式：

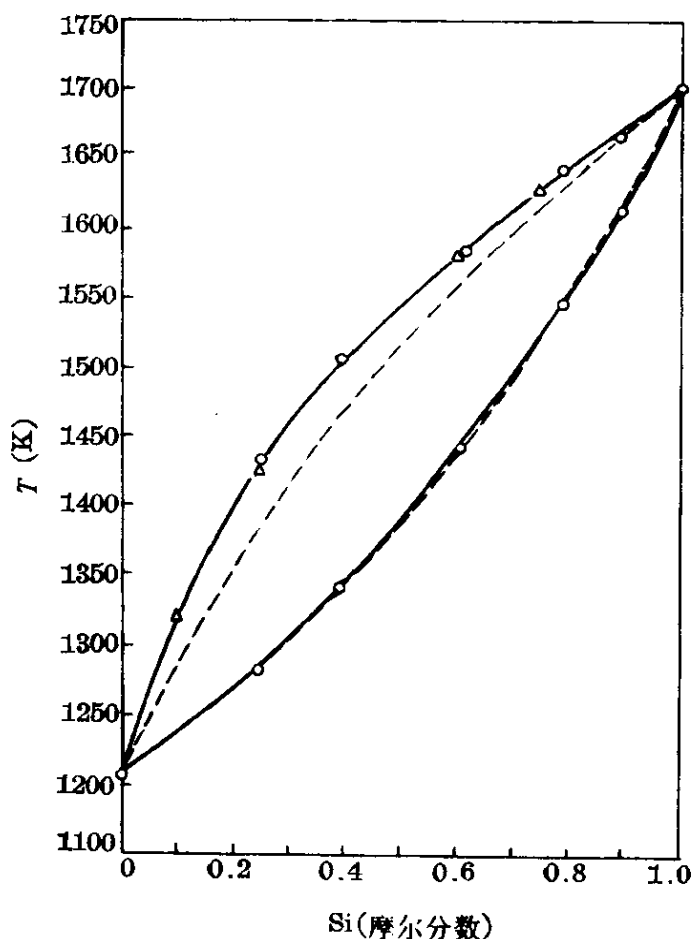


图 7-23 Ge-Si 二元相图^[10]

实线——实验值；虚线——计算值

$$\ln\left(\frac{1-x_B^l}{1-x_B^s}\right) = \frac{\Delta H_{fA}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{fA}}\right) \quad (7-3-74)$$

$$\ln\left(\frac{x_B^l}{x_B^s}\right) = \frac{\Delta H_{fB}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{fB}}\right) \quad (7-3-75)$$

若测定出 T_{fA} 、 T_{fB} 、 ΔH_{fA} 及 ΔH_{fB} , 便可计算不同温度下的 x_B^l 及 x_B^s , 即液相线和固相线。文献[10]采用了这种方式, 对 Si-Ge 二元系进行了计算, 计算结果(图 7-23 中虚线)与实验结果(图 7-23 中实线)符合较好。

对于固溶度可以忽略不计的简单共晶系, 例如 Cd-Bi (即 A-B) 二元系, 在 Cd 端, $x_B^s=0$, 则(7-3-74)式变为:

$$\ln(1-x_B^l) = \frac{\Delta H_{fA}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{fA}}\right) \quad (7-3-76)$$

在 Bi 端, $x_B^s=1$, 则(7-3-75)式变为:

$$\ln x_B^l = \frac{\Delta H_{fB}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{fB}}\right) \quad (7-3-77)$$

将已知的热力学数据(A=Cd, B=Bi):

$$T_{fA}=594\text{K}, \Delta H_{fA}=-6\,132\text{ (J/mol)} (\text{凝固潜热})$$

$$T_{fB}=545\text{K}, \Delta H_{fB}=-10\,920\text{ (J/mol)} (\text{凝固潜热})$$

代入上列两式, 便可分别获得 Cd 端及 Bi 端的液相线。例如, 当 $T=500\text{K}$, 代入(7-3-76)式得到:

$$\ln(1-x_{\text{Bi}}^l) = \frac{-6\,132}{8.31}\left(\frac{1}{500} - \frac{1}{594}\right)$$

故: $x_{\text{Bi}}^l=0.208$

代入(7-3-77)式得到:

$$\ln x_{\text{Bi}}^l = \frac{-10\,920}{8.31}\left(\frac{1}{500} - \frac{1}{545}\right)$$

故: $x_{\text{Bi}}^l=0.806$

当温度进一步降低, 则 Cd 端液相线的 x_{Bi}^l 及 Bi 端液相线的 x_{Bi}^l 将进一步接近; 达到共晶温度 T_E 时, 这两根液相线相交, 交点便是

共晶成分 x_E (图 7-24)。因此, 令 (7-3-76) 式及 (7-3-77) 式中 $T=T_E$, $x_B^I=x_E$, 并将 Cd 及 Bi 的热力学参量代入, 得到:

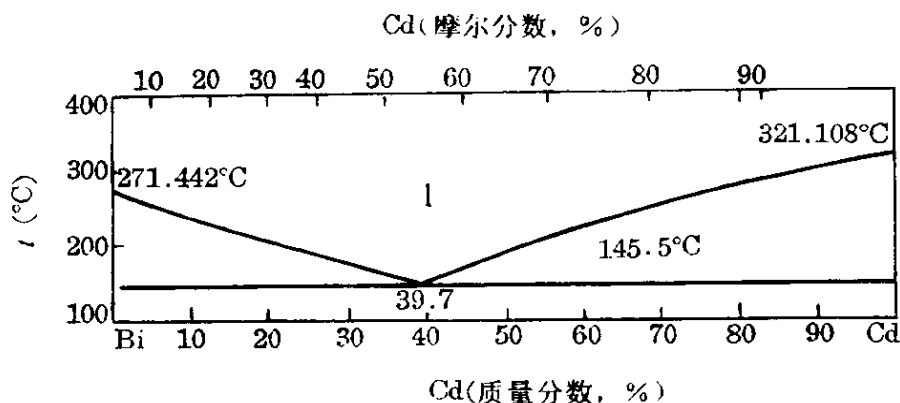


图 7-24 Cd-Bi 相图

$$\begin{cases} \ln(1-x_E) = -\frac{6132}{8.31} \left(\frac{1}{T_E} - \frac{1}{594} \right) \\ \ln x_E = -\frac{10920}{8.31} \left(\frac{1}{T_E} - \frac{1}{545} \right) \end{cases}$$

联解, 得到 $x_E=0.4=x_{Bi}^I$, $T_E=406K$, 与实验结果的 $x_{Bi}^I=0.45$ 及 $T_E=419K$ 符合较好。

较为一般的情况, 是如图 7-17 所示的二元相图。这时, 我们可假定 l 相是理想溶体, 而 α 及 β 相是稀的规则溶体, 进行类似的计算。

在 7-3.2.3(三), 我们已导出这种物理模型的热力学关系式。若 ΔH_f 仍为凝固潜热, 则当 l 与 α 平衡时, 参考 (7-3-56) 式、(7-3-61) 式及 (7-3-62) 式得到;

$$\ln \left(\frac{x_{B(\alpha)}}{x_{B(l)}} \right) = -\Delta H_{fB} \frac{(1-T/T_{fB})}{RT} - \frac{\Delta \bar{H}_{B(\alpha)}}{RT} \quad (7-3-78)$$

$$\ln \left(\frac{1-x_{B(\alpha)}}{1-x_{B(l)}} \right) = -\Delta H_{fA} \frac{(1-T/T_{fA})}{RT} \quad (7-3-79)$$

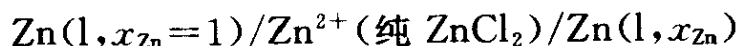
因此, 除 ΔH_{fB} 、 ΔH_{fA} 、 T_B 及 T_A 之外, 还需要知道形成 α 相时 B 组元的偏摩尔焓的变化 $\Delta \bar{H}_{B(\alpha)}$, 然后才能计算液相线及固相线, 而

$\Delta \bar{H}_{B(a)}$ 可以通过活度系数 $\gamma_{B(a)}^\circ$ 的测定或计算来确定 [(7-3-56) 式]。由于 $\gamma_{B(a)}^\circ$ 反映了组元之间的交互作用, 因而在一定的物理模型的基础上是可以计算的。在下面, 讨论用电动势方法测定活度及活度系数以及计算相图的方法。

(二) 电动势法测定活度及相图计算

这种方法适用于低熔点组元所构成的二元系。现以简单共晶的 Zn-Sn 系为例, 说明计算方法的步骤:

(1) 选用如下的熔盐电池:



若以液态纯 Zn(A) 为标准态, 则参考 2-4.3.2 得到:

$$\Delta G = -nF\epsilon = RT \ln a_A \quad (7-3-80)$$

$$T \left(\frac{d\epsilon}{dT} \right) = \epsilon + \frac{\Delta H}{nF} = \epsilon + \frac{\bar{L}_A}{nF} \quad (7-3-81)$$

$$\Delta H = \bar{H}_A - H_A^\circ = H_A^M = \bar{L}_A = \Delta \bar{H}_A \quad (7-3-82)$$

式中, \bar{H}_A 是 A 的偏摩尔焓; H_A° 为纯 A 的偏摩尔焓; H_A^M 是 A 的偏摩尔混合焓, 也记作 $\Delta \bar{H}_A$, 也叫作相对偏摩尔热 \bar{L}_A , 这些符号在文献上是混用的。确定了 a_A 及 \bar{L}_A 之后, 通过图解法可以确定 a_B 及 \bar{L}_B (吉布斯-杜亥姆关系式):

$$\int d \ln \frac{a_B}{x_B} = - \int \frac{x_A}{x_B} d \ln \frac{a_A}{x_A} \quad (7-3-83)$$

$$\int d \bar{L}_B = - \int \frac{x_A}{x_B} d \bar{L}_A \quad (7-3-84)$$

若假定成分固定的合金在有限的温度范围内 \bar{L} 为一常数, 则

$$R \ln a = \bar{L}/T + \text{常数} \quad (7-3-85)$$

上列的 (7-3-80) 式至 (7-3-85) 式, 便是这种方法的理论基础。

测定不同温度下的 ϵ 值, 代入 (7-3-80) 式计算 a_{Zn} ; 测定 ds/dT , 代入 (7-3-81) 式计算 \bar{L}_{Zn} ; 然后应用 (7-3-83) 式及 (7-3-84) 式分别用图解法获得 a_{Sn} 及 \bar{L}_{Sn} 。表 7-5 列出这些实验结果。

(2) 若用 a 及 a' 分别表示液态及固态合金的活度, 则平衡时:

$$a_{\text{Zn}} = a'_{\text{Zn}} \quad (7-3-86)$$

$$a_{\text{Sn}} = a'_{\text{Sn}} \quad (7-3-87)$$

若以液态纯 Zn 为标准态, 则 $\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn(l)}$ 的 $\Delta G_{\text{Zn}}^\circ$ 为:

$$\Delta G_{\text{Zn}}^\circ = -RT \ln a'_{\text{Zn}} \quad (7-3-88)$$

表 7-5 431°C 液态 Zn-Sn 合金的热力学数据^{[8]p53}

x_{Zn}	a_{Zn}	a_{Sn}	\bar{L}_{Zn}	\bar{L}_{Sn}
0.0	0.000	1.000	2 490	0
0.1	0.204	0.904	2 226	20
0.2	0.380	0.815	1 940	70
0.3	0.530	0.730	1 650	160
0.4	0.655	0.655	1 370	310
0.5	0.750	0.585	1 110	530
0.6	0.821	0.524	840	850
0.7	0.875	0.465	600	1 340
0.8	0.914	0.405	350	2 170
0.9	0.950	0.320	140	3 340
1.0	1.000	0.000	0	4 500

应用熔点、熔化潜热、热容数据, 可以获得 $\Delta G_{\text{Zn}}^\circ$, 然后代入上式得到:

$$\lg a'_{\text{Zn}} = -107/T + 1.178 \lg T - 0.235 \times 10^{-8}T - 3.027 \quad (7-3-89)$$

类此, 可以得到:

$$\lg a'_{\text{Sn}} = -338.5/T + 0.780 \lg T - 0.524 \times 10^{-8}T - 1.173 \quad (7-3-90)$$

上列两式表明了 $\lg a'_{\text{Sn}}$ 及 $\lg a'_{\text{Zn}}$ 与 T 的关系, 由于等号右边第一项起了主要作用, 因而图 7-25 中的 $R \ln a_{\text{Zn}} - 1/T$ 或 $\Delta G_{\text{Zn}}^\circ/T - 1/T$ 为一直线。对于不同成分的液态 Zn-Sn 合金, 其 $R \ln a_{\text{Zn}} - 1/T$ 关系, 也是如图 7-25 所示的一系列直线, 这表明 (7-3-85) 式是正确的。依据 (7-3-86) 式, 则图中一系列交点便是 Zn 端液相线上的

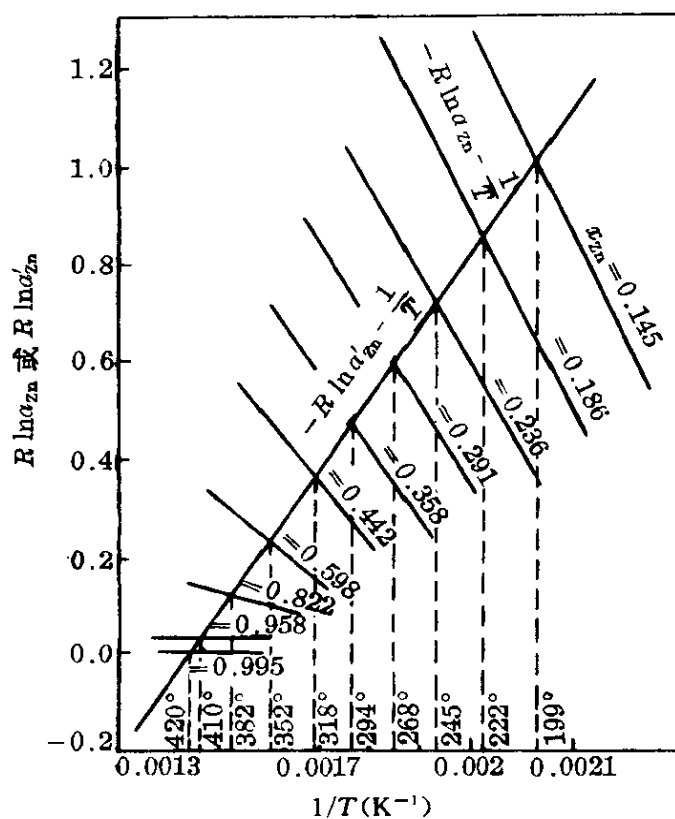


图 7-25 固态纯锌的活度 a'_{Zn} 及液态合金中锌的活度 a_{Zn} 随温度的变化^{[8]p55}

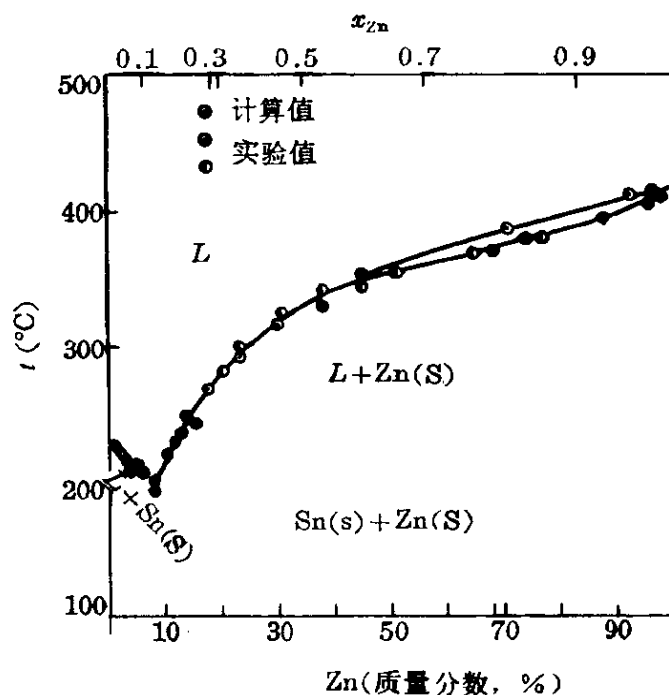


图 7-26 Zn-Sn 相图(计算值与实验值的比较)^{[8]p57}

温度和成分。类推,绘制 Sn 端的类似图 7-25 的一系列直线,并依据(7-3-87)式,便可获得 Sn 端的液相线。图 7-26 表明,计算结果与实验结果符合较好。

7-3.3.2 相图的计算

在 7-3.3.1,为了阐明计算的原理,我们示例地讨论了相图计算的一个方面,即为了计算相图,需要测定哪些热力学参量,如何从这些参量合成相图。本小节将讨论相图计算的一般方法,由于采用的溶体物理模型更接近于实际,数学表达式更为复杂,因而需要借助于电子计算机进行演算。在下面,扼要地介绍基本思路。

(一)物理模型及数学解

考虑二元合金($i-j$)中双相($\alpha+\beta$)在恒温恒压下的平衡条件,得到:

$$\mu_i^{\alpha}(x_i^{\alpha}) = \mu_i^{\beta}(x_i^{\beta}) \quad (7-3-91)$$

$$\mu_j^{\alpha}(x_j^{\alpha}) = \mu_j^{\beta}(x_j^{\beta}) \quad (7-3-92)$$

我们有两个联络方程:

$$x_i^{\alpha} + x_j^{\alpha} = 1 \quad (7-3-93)$$

$$x_i^{\beta} + x_j^{\beta} = 1 \quad (7-3-94)$$

四个独立方程联解四个变数 x_i^{α} 、 x_j^{α} 、 x_i^{β} 、 x_j^{β} 是可能的。以后为了书写的方便,我们采用 $x_j=x$, 则 $x_i=1-x$ 。这样,我们只有两个独立的方程:

$$\mu_i^{\alpha}(1-x^{\alpha}) = \mu_i^{\beta}(1-x^{\beta}) \quad (7-3-95)$$

$$\mu_j^{\alpha}(x^{\alpha}) = \mu_j^{\beta}(x^{\beta}) \quad (7-3-96)$$

从中求两个变数 x^{α} 及 x^{β} , 即 α 及 β 相的成分。

从化学位与活度 a 、活度系数 γ 、浓度 x 之间的关系,得到:

$$RT \ln \frac{(1-x^{\alpha})\gamma_i^{\alpha}}{(1-x^{\beta})\gamma_i^{\beta}} - (\mu_i^{0\beta} - \mu_i^{0\alpha}) = 0 \quad (7-3-97)$$

$$RT \ln \frac{x^a \gamma_j^a}{x^\beta \gamma_j^\beta} - (\mu_j^{0\beta} - \mu_j^{0a}) = 0 \quad (7-3-98)$$

式中,上标“0”代表纯组元,由于引入了四个活度系数,若它们都是浓度 x^a 及 x^β 的函数,则联解上式是十分困难的。例如,卢皮斯(Lupis)等^[14]将活度系数的影响分解为组元 i 和 j 在 α 、 β 相中焓及熵的交互作用参数 α 及 β ,并列为多项式:

$$\ln \gamma_i^a = \sum_{n=0}^N \left(\frac{\alpha_n^{ia}}{RT} - \frac{\beta_n^{ia}}{R} \right) x^{(a)n} \quad (7-3-99)$$

若 $n=2$,则上式为:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i^a = & \left(\frac{\alpha_0^{ia}}{RT} - \frac{\beta_0^{ia}}{R} \right) + \left(\frac{\alpha_1^{ia}}{RT} - \frac{\beta_1^{ia}}{R} \right) x^{(a)} \\ & + \left(\frac{\alpha_2^{ia}}{RT} - \frac{\beta_2^{ia}}{R} \right) x^{(a)2} \end{aligned} \quad (7-3-100)$$

类推,可以写 $\ln \gamma_i^\beta$, $\ln \gamma_j^a$ 及 $\ln \gamma_j^\beta$,将这些关系式代入(7-3-97)式及(7-3-98)式求解,但是,要解这种联立方程式,只能借助于电子计算机。

由于化学位等于偏摩尔自由焓 \bar{G}_i ,则(7-3-95)式及(7-3-96)式的平衡关系式为:

$$\bar{G}_i^a = \bar{G}_i^\beta, \quad \bar{G}_j^a = \bar{G}_j^\beta \quad (7-3-101)$$

若合金的自由焓为 G_M ,则依据偏摩尔自由焓的定义,得到:

$$\mu_i \equiv \bar{G}_i \equiv \left(\frac{\partial G_M}{\partial x_i} \right)_{T, p, \Sigma N_j} \quad (7-3-102)$$

G_M 是各组元摩尔自由焓之和加上混合时引起的自由焓变化 ΔG_M ,即:

$$G_M = \sum (x_i G_i^\circ) + \Delta G_M \quad (7-3-103)$$

若采用规则溶体的物理模型,其混合熵与理想熵 S^{id} 一样,则另加上一项修正项 G^{ex} 来反映组元之间的交互作用, G^{ex} 叫作剩余自由焓,因此:

$$G_M = \sum (x_i G_i^\circ) - TS^{\text{id}} + G^{\text{ex}} \quad (7-3-104)$$

合并上列三式得到:

$$\mu_i = \bar{G}_i = G_i^\circ - \bar{S}_i^{\text{id}} + \bar{G}_i^{\text{ex}} \quad (7-3-105)$$

而

$$\bar{S}_i^{\text{id}} = -R \ln x_i \quad (7-3-106)$$

代入(7-3-105)式得到:

$$\mu_i = \bar{G}_i = G_i^\circ + RT \ln x_i - \bar{G}_i^{\text{ex}} \quad (7-3-107)$$

将上式应用到(7-3-101)式中 $\bar{G}_i^a, \bar{G}_i^\beta, \bar{G}_j^a$ 及 \bar{G}_j^β , 则:

$$\ln \frac{x_i^a}{x_i^\beta} = \frac{1}{RT} (G_i^{\circ\beta} - G_i^{\circ a} + \bar{G}_i^{\text{ex}(\beta)} - \bar{G}_i^{\text{ex}(a)}) \quad (7-3-108)$$

$$\ln \frac{x_j^a}{x_j^\beta} = \frac{1}{RT} (G_j^{\circ\beta} - G_j^{\circ a} + \bar{G}_j^{\text{ex}(\beta)} - \bar{G}_j^{\text{ex}(a)}) \quad (7-3-109)$$

顺便指出,若为理想溶体,则上两式中所有的 G^{ex} 均为 0,可分别简化为(7-3-10)式及(7-3-11)式。

文献中曾选用了不同的 G^{ex} 表达式。从希尔德布兰德(Hildebrand)于 1929 年所提出的规则溶体导出:

$$G^{\text{ex}} = aRT x_i x_j = A x_i x_j \quad (7-3-110)$$

文献[1]还罗列了其他多参量的 G^{ex} 表达式:

$$G^{\text{ex}} = x_i x_j (A_1 x_i + A_2 x_j) \quad (7-3-111)$$

$$G^{\text{ex}} = x_i x_j (A_1 x_i^2 + A_2 x_i x_j + A_3 x_j^2) \quad (7-3-112)$$

$$G^{\text{ex}} = x_i x_j (A_1 x_i^3 + A_2 x_i^2 x_j + A_3 x_i x_j^2 + A_4 x_j^3) \quad (7-3-113)$$

$$G^{\text{ex}} = x_i x_j [A_0 + A_1 (x_i - x_j) + A_2 (x_i - x_j)^2 + A_3 (x_i - x_j)^3 \cdots] \quad (7-3-114)$$

$$G^{\text{ex}} = x_i x_j (A_0 + A_1 x_j + A_2 x_j^2 + A_3 x_j^3 + \cdots) \quad (7-3-115)$$

可以看出, G^{ex} 的表达式愈复杂,待定的系数将会愈多,物理意义也愈不明确,计算量也愈大。在下面,示例地用规则溶体模型说明计

算方法。

(二) Fe - Mn 相图的 γ 相线及 α 相线

令 $i = \text{Mn}$, $j = \text{Fe}$, $\alpha = \alpha$, $\beta = \gamma$, $\bar{G}_{\text{Mn}}^{\text{ex}} = A_{\text{Mn}}$, $\bar{G}_{\text{Fe}}^{\text{ex}} = A_{\text{Fe}}$, 则 (7-3-108) 式及 (7-3-109) 式为:

$$\ln K_{\text{Mn}}^{\gamma\alpha} = \ln \frac{x_{\text{Mn}}^{\alpha}}{x_{\text{Mn}}^{\gamma}} = \frac{1}{RT} (G_{\text{Mn}}^{\circ\gamma} - G_{\text{Mn}}^{\circ\alpha} + A_{\text{Mn}}^{\gamma} - A_{\text{Mn}}^{\alpha}) \quad (7-3-116)$$

$$\ln K_{\text{Fe}}^{\gamma\alpha} = \ln \frac{x_{\text{Fe}}^{\alpha}}{x_{\text{Fe}}^{\gamma}} = \frac{1}{RT} (G_{\text{Fe}}^{\circ\gamma} - G_{\text{Fe}}^{\circ\alpha})$$

或:

$$\ln K_{\text{Fe}}^{\gamma\alpha} = \ln \frac{1 - x_{\text{Mn}}^{\alpha}}{1 - x_{\text{Mn}}^{\gamma}} = \frac{1}{RT} (G_{\text{Fe}}^{\circ\gamma} - G_{\text{Fe}}^{\circ\alpha}) \quad (7-3-117)$$

由于 Fe 的浓度大, 假定 $\bar{G}_{\text{Fe}}^{\text{ex}} = x_{\text{Mn}}^2 A = 0$ 。 $K^{\gamma\alpha}$ 叫作平衡常数或分配系数。曾纳 (Zener)^[11] 假定 (7-3-117) 式中 () 内项不

随温度而变, 则从 600°C 的 x_{Mn}^{α} 的实验值及 $(G_{\text{Fe}}^{\circ\gamma} - G_{\text{Fe}}^{\circ\alpha})$ 数据, 获得如图 7-27 所示的结果: 除 600°C 以外, 温度高于它及低于它, 实验值(点)及计算曲线之间较大的差异。随后曾纳 (Zener)^[12] 指出, 这种差异

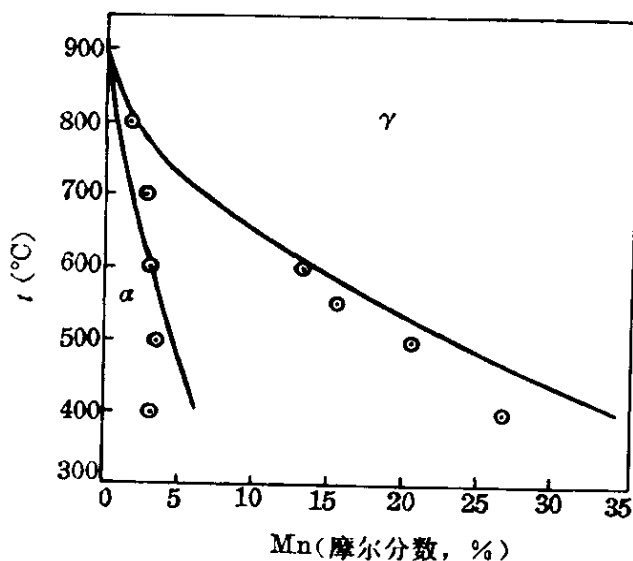


图 7-27 Fe - Mn 相图^[11]

是由于合金元素对于铁的居里温度的影响。希莱尔特 (Hillert) 等估算了这种效应, 获得如图 7-28 所示的结果, (7-3-116) 式中 () 项随温度有很大的变化^[17]。应用这些结果所计算的 Fe - Mn 相图 (图 7-29 中曲线), 与实验值符合较好 (图 7-29 中的点)。

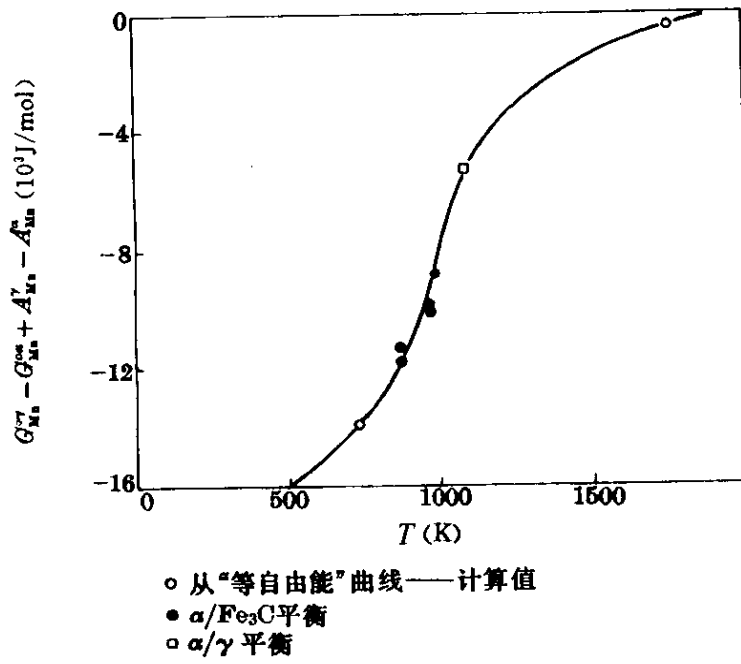


图 7-28 α -Fe 及 γ -Fe 中 Mn 的热力学数据^[13]

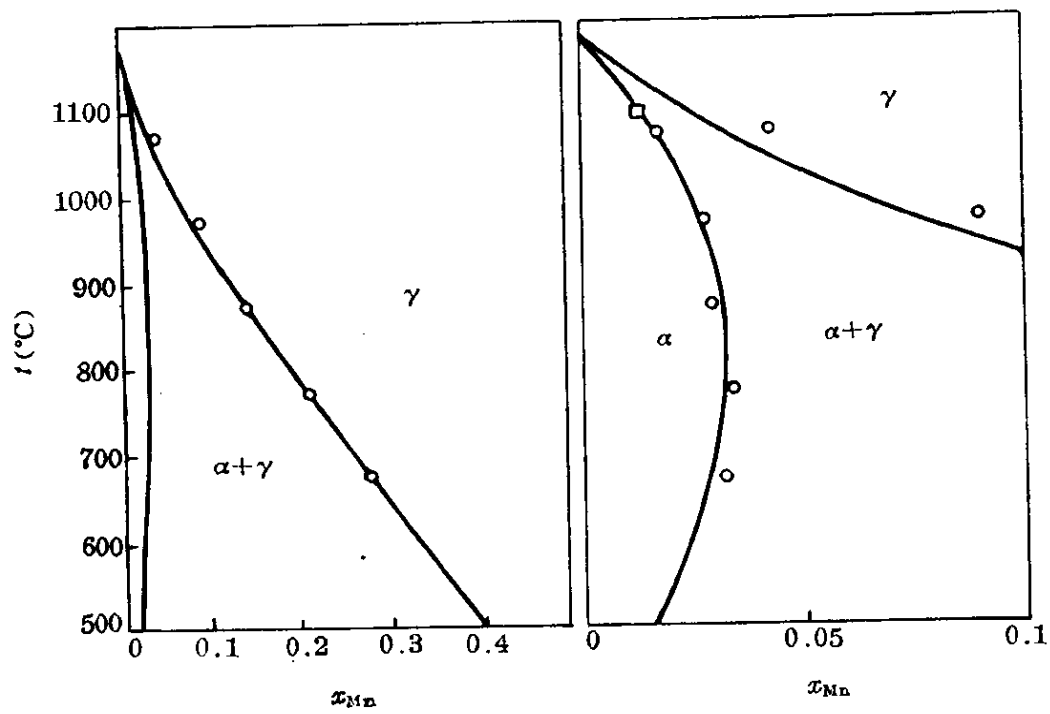


图 7-29 Fe-Mn 相图^[13]

(三)难熔金属间的二元相图

柯夫曼-伯恩斯坦(Kaufman - Bernstein)对于难熔金属之间所形成的 48 个二元相图,采用热力学数据库的数据及电子计算机进行了计算。他们采用的两条原则如下:

(1) 竞争原则——难熔金属可能有液相(l)及三种固相,即 bcc 晶体结构的 β 相, fcc 的 α 相, hcp 的 ϵ 相。正如 1-2.2.4 所阐明的过程第三原理那样,生存竞争,适者生存。这些相是互相竞争的,在给定温度下,只有自由焓-成分曲线的公共切线(共 $C_4^2=6$ 根)最低所对应的两相是热力学稳定的。对于每一个给定温度,都需要四根 $G-x$ 曲线。

(2) 规则溶体模型——对于这四种相,都采用近似的规则溶体模型;对于非稳定相,需要采用合理的物理模型,估算组元间交互作用参量。

(四)计算机计算相图

上面列举的柯夫曼-伯恩斯坦工作,需要联解一些方程式,他们排出计算机程序 TRSE 及 XOTO,它们可以用于计算相界限(例如 $1/(1+\alpha)/\alpha, \alpha/(\alpha+\beta)/\beta$ 等)及各相稳定性的极限(T_0 及 x_0)。

计算程序是在给定的物理模型所导出的数学方程的基础上进行的。物理模型愈接近于实际情况,则计算结果的预测性愈佳。麦黑林(Machlin)^[14]评述了近期的各种模型以及热力学数据库的情况,可供参考。由于近十余年这方面的进展较大,已有专门期刊 CALPHAD(calculation of Phase Diagram),从 1977 年开始发行第一卷,刊登这方面的研究结果。

7-4 多元系

7-4.1 一般分析

多元系是指三元及三元以上的合金系。与二元系相似,分析

与合成三元及多元相图, 首先必须确定热力学函数之间的关系。

对于 i, j, k 三元系, 设其原子分数分别为 x_i, x_j 及 x_k , 为了简化书写, 分别记为 x, y 及 z , 则:

$$x + y + z = 1 \quad (7-4-1)$$

引用压强恒定时的相律, 在三元系情况下, 由于组元数 k 为 3, 则相数 $p_{\text{相}}$ 与自由度 δ 为:

$$\text{若 } p_{\text{相}} = 1, 2, 3, 4$$

$$\text{则 } \delta = 3, 2, 1, 0$$

若为双相区, 则自由度为 2, 即两个独立的成分变数及温度只能任意变动两个。单相 α 区与双相 $\alpha + \beta$ 区之间的界面上, α 与 β 达到平衡, 其中各组元的化学位相等, 即:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta (i = i, j \text{ 或 } k) \quad (7-4-2)$$

恒温下, 与之对应的 $(\alpha + \beta)/\beta$ 界面上也有类似的三个平衡方程, 因而共有包含 $x_i^\Phi (i = i, j \text{ 或 } k; \Phi = \alpha \text{ 或 } \beta)$ 六个变数的六个平衡方程。在数学上, 这是可能求解的。由于已有两个适用于 α 及 β 的联络方程, 独立变数减为四个, 需要四个平衡方程。

若仍采用规则溶体模型, 则类似(7-3-104)式得到:

$$G_M = xG_i^\circ + yG_j^\circ + zG_k^\circ - TS^M + G^{\text{ex}} \quad (7-4-3)$$

若采用类似(7-3-110)式的单参数的 G^{ex} 表达式, 则:

$$G^{\text{ex}} = xyE_{ij} + yzE_{jk} + xzE_{ik} \quad (7-4-4)$$

对于 ij 二元系, 则 $z=0$, 上式退化为(7-3-119)式; 对于 jk 及 ki 二元系, 都有同样结果。从(7-4-3)式及(7-4-4)式求各组元(i, j, k)在两相(α, β)中的偏摩尔自由焓 \bar{G}_i^Φ (即化学位 μ_i^Φ), 代入(7-4-2)式得到:

$$\bar{G}_i^\alpha = \bar{G}_i^\beta, \bar{G}_j^\alpha = \bar{G}_j^\beta, \bar{G}_k^\alpha = \bar{G}_k^\beta \quad (7-4-5)$$

这三个方程相当于对图 7-30 中两个 G 曲面作公共切面, 可求出恒温截面中的 $\alpha/(\alpha + \beta)$ 的相界线。

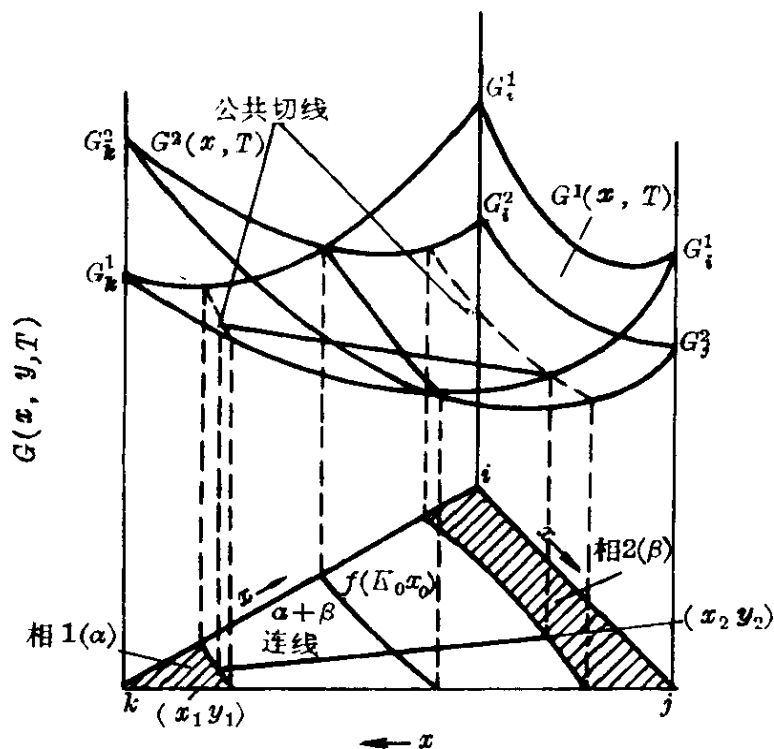


图 7-30 三元合金的恒温曲面

可以看出,分析和合成三元相图的计算工作是十分繁重的,因而需要借助于电子计算机。并且,需要更为接近于实际的物理模型。

在下面,先讨论两个有广泛实际意义的问题:Fe-M-C 相图的富铁区及溶解度积。然后,简述三元以上的实用相图。

7-4.2 Fe-M-C 相图的富铁区

低合金钢,若合金元素为 M,在忽略其他杂质的情况下,可认为是 Fe-M-C 三元系。由于碳的原子分数 x_C 及合金元素的原子分数 x_M 都较小,我们只需要分析 Fe-M-C 相图中的富铁区。由于:

$$x_{Fe} = 1 - x_C - x_M \quad (7-4-6)$$

采用(7-3-104)式的规则溶体模型,则从(7-3-108)式及(7-3-109)式或(7-3-116)式及(7-3-117)式得到:

$$\ln K_{\text{Fe}}^{\gamma\alpha} = \ln \frac{1 - x_{\text{C}}^{\alpha} - x_{\text{M}}^{\alpha}}{1 - x_{\text{C}}^{\gamma} - x_{\text{M}}^{\gamma}} = \frac{1}{RT} (G_{\text{Fe}}^{\circ\gamma} - G_{\text{Fe}}^{\circ\alpha}) \quad (7-4-7)$$

$$\ln K_{\text{C}}^{\gamma\alpha} = \ln \frac{x_{\text{C}}^{\alpha}}{x_{\text{C}}^{\gamma}} = \frac{1}{RT} (G_{\text{C}}^{\circ\gamma} - G_{\text{C}}^{\circ\alpha} + A_{\text{C}}^{\gamma} - A_{\text{C}}^{\alpha}) \quad (7-4-8)$$

$$\ln K_{\text{M}}^{\gamma\alpha} = \ln \frac{x_{\text{M}}^{\alpha}}{x_{\text{M}}^{\gamma}} = \frac{1}{RT} (G_{\text{M}}^{\circ\gamma} - G_{\text{M}}^{\circ\alpha} + A_{\text{M}}^{\gamma} - B_{\text{M}}^{\alpha}) \quad (7-4-9)$$

当 $x_{\text{C}} + x_{\text{M}}$ 较小时, $\ln[1 - (x_{\text{C}} + x_{\text{M}})] \approx -(x_{\text{C}} + x_{\text{M}})$, 故 (7-4-7) 式可简化为:

$$x_{\text{C}}^{\gamma} + x_{\text{M}}^{\gamma} - x_{\text{C}}^{\alpha} - x_{\text{M}}^{\alpha} \approx \frac{1}{RT} (G_{\text{Fe}}^{\circ\gamma} - G_{\text{Fe}}^{\circ\alpha}) \quad (7-4-10)$$

将 (7-4-8) 式及 (7-4-9) 式代入上式:

$$x_{\text{C}}^{\gamma}(1 - K_{\text{C}}^{\gamma\alpha}) + x_{\text{M}}^{\gamma}(1 - K_{\text{M}}^{\gamma\alpha}) = \frac{1}{RT} (G_{\text{Fe}}^{\circ\gamma} - G_{\text{Fe}}^{\circ\alpha}) \quad (7-4-11)$$

因此, 在三元相图的恒温截面上, γ 相线 $(x_{\text{C}}^{\gamma}, x_{\text{M}}^{\gamma})$ 近似为一根直线。类推, 得到 α 相线 $(x_{\text{C}}^{\alpha}, x_{\text{M}}^{\alpha})$:

$$x_{\text{C}}^{\alpha}(1 - 1/K_{\text{C}}^{\gamma\alpha}) + x_{\text{M}}^{\alpha}(1 - 1/K_{\text{M}}^{\gamma\alpha}) = -\frac{1}{RT} (G_{\text{Fe}}^{\circ\gamma} - G_{\text{Fe}}^{\circ\alpha}) \quad (7-4-12)$$

也近似地为一根直线。

上面的推导中, 碳也可用另一合金元素 N 代替。从物理意义来看, 缩小 γ 区的元素, 其 $K^{\gamma\alpha} = x^{\alpha}/x^{\gamma} > 1$, 若 M 及 N 都是这类元素, 则有图 7-31a 所示的情况; 若 M 是缩小 γ 区的元素, 其 $K_{\text{M}}^{\gamma\alpha} = x^{\alpha}/x^{\gamma} > 1$, N (例如碳) 是扩大 γ 区的元素, 其 $K_{\text{N}}^{\gamma\alpha} = x^{\alpha}/x^{\gamma} < 1$, 则出现图 7-31b 所示的情况。对于这两种情况, 文献[15]进行了计算, 可供参考。

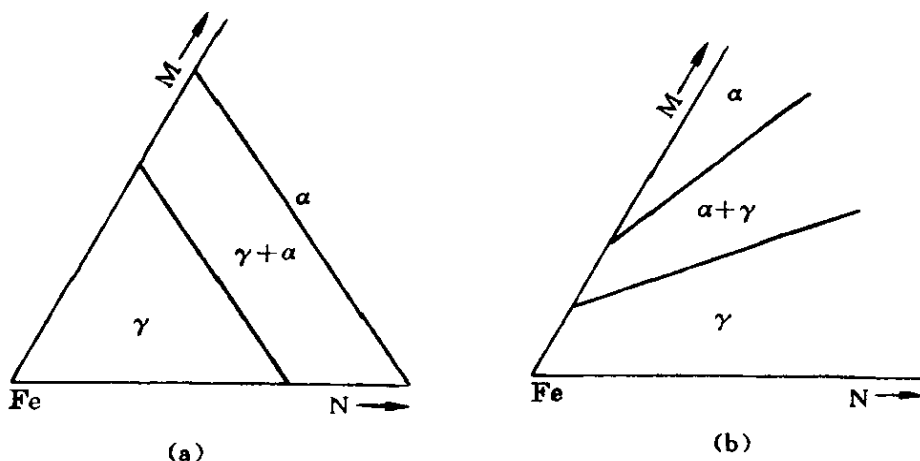


图 7-31 Fe-M-N 三元相图富铁区的恒温截面图

(a) 组元 M 及组元 N 均为缩小 γ 区的元素；(b) M 为缩小、N 为扩大 γ 区的元素

在低合金钢中,还经常遇到 Fe-M-C 三元系中 α 或 γ 与碳化物 (β 相,化学式为 $\text{Fe}_x\text{M}_y\text{C}$) 平衡的情况,这时我们需要知道溶解度线,即 β 在 α 或 γ 中的溶解度曲线。

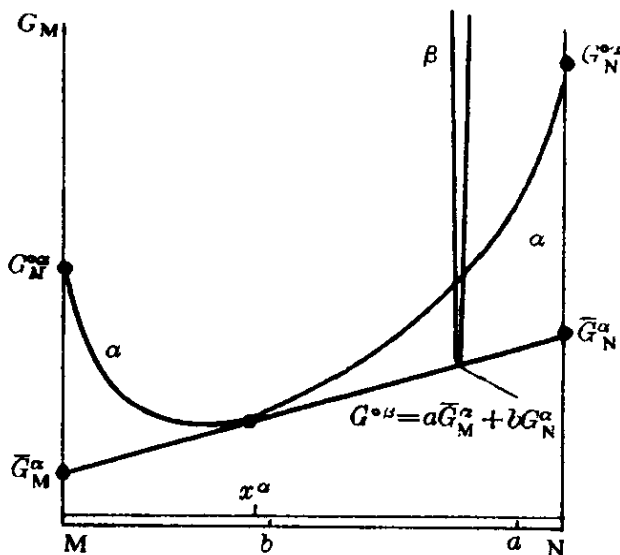


图 7-32 固溶体 α 与定比化合物在恒温下的平衡条件

我们分析碳化物的成分不变的简单情况。设碳化物中组元的原子分数为 $x_{\text{Fe}}^\beta = a$, $x_{\text{M}}^\beta = b$ 及 $x_{\text{C}}^\beta = c$, 它们满足 $a+b+c=1$ 的条件。假定 α (或 γ) 是稀固溶体, $x_{\text{Fe}}^\alpha + x_{\text{M}}^\alpha + x_{\text{C}}^\alpha = 1$ 中, x_{M}^α 及 x_{C}^α 都很小。

如图 7-32 所示的恒温平衡情况,由于 $\bar{G}_i^\alpha = \bar{G}_i^\beta$, 则:

$$G^\alpha = a\bar{G}_M^\alpha + b\bar{G}_N^\alpha = \sum x_i^\alpha \bar{G}_i^\alpha = G^\beta = a\bar{G}_M^\beta + b\bar{G}_N^\beta = \sum x_i^\beta \bar{G}_i^\beta$$

推广到三元系中恒成分的化合物 β 相,并采用 α 相为规则溶体,则:

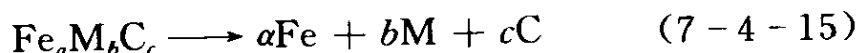
$$G^\beta = \sum x_i^\alpha (G^\alpha + RT \ln x_i^\alpha + G_i^{\text{ex}(\alpha)}) = \sum x_i^\alpha \bar{G}_i^\alpha$$

(7-4-13)

引入从 α 形成 β 的自由焓变化:

$$\Delta G^{a\beta} = G^\beta - \sum x_i^a G_i^a \quad (7-4-14)$$

这是沉淀时的自由焓变化。写出溶解反应：



其平衡常数 K_s 为：

$$\begin{aligned} K_s &= \frac{(a_{\text{Fe}}^a)^a (a_{\text{M}}^a)^b (a_{\text{C}}^a)^c}{a_{\text{Fe}_a\text{M}_b\text{C}_c}} \\ &= (x_{\text{Fe}}^a)^a (x_{\text{M}}^a)^b (x_{\text{C}}^a)^c \approx (x_{\text{M}}^a)^b (x_{\text{C}}^a)^c \end{aligned} \quad (7-4-16)$$

式中, 纯 $\text{Fe}_a\text{M}_b\text{C}_c$ 的活度为 1; 在稀的 α 固溶体中, $a_{\text{Fe}}^a \approx 1$, $a_{\text{M}}^a \approx x_{\text{M}}^a$, $a_{\text{C}}^a \approx x_{\text{C}}^a$ 。利用 K 与 ΔG 的关系：

$$(x_{\text{M}}^a)^b (x_{\text{C}}^a)^c = \exp \left[\frac{1}{RT} (\Delta G^{a\alpha} - aG_{\text{Fe}}^{\text{ex}(a)} - bG_{\text{M}}^{\text{ex}(a)} - cG_{\text{C}}^{\text{ex}(a)}) \right] \quad (7-4-17)$$

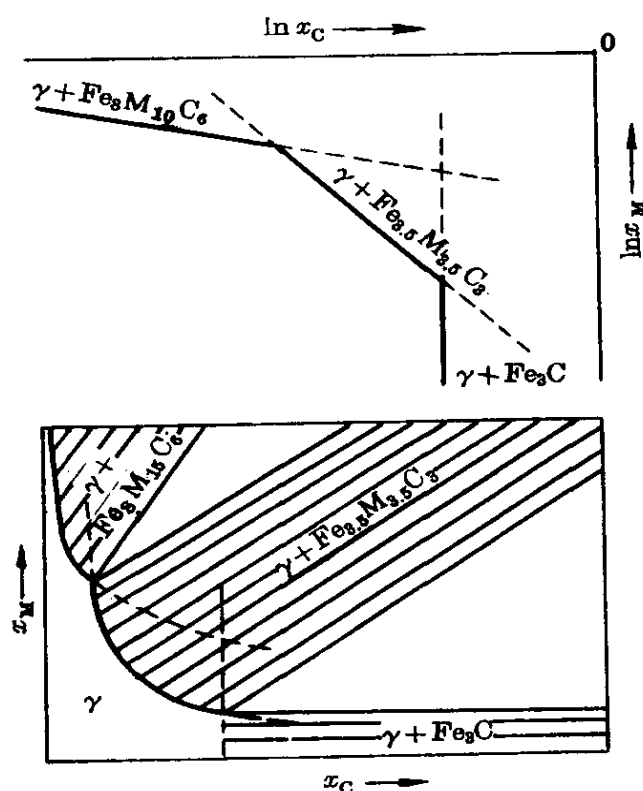


图 7-33 碳化物在 Fe-M-C 系 γ 相中的溶解度曲线 (M 与 Cr 相似)^{[1]p205}

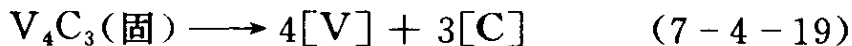
或：

$$(x_M^a)^b (x_C^a)^c = \exp \left[\frac{1}{RT} (\Delta G^\circ a - bE_{Fe-M} - cE_{M-C}) \right] \quad (7-4-18)$$

上式应用了(7-4-4)式中的交互作用参量 E_{ij} 及 E_{ik} 。在恒温条件下,上式右边为一常数,因而在 $\ln x_M - \ln x_C$ 坐标系内为一直线。这种关系示于图 7-33,它与 Fe-Cr-C 系的情况很相似,只是假定了碳化物的成分不变。

7-4.3 溶解度积

若 V_4C_3 溶于 γ -Fe 中,其反应可写作:



式中, $[V]$ 及 $[C]$ 分别表示奥氏体(γ -Fe)中钒及碳的浓度,因而平衡常数 K_s 为:

$$K_s = \frac{(a_V)^4 (a_C)^3}{a_{V_4C_3}} = [V]^4 [C]^3 \quad (7-4-20)$$

式中, V_4C_3 的活度为 1;稀固溶体中,可以近似地认为活度等于浓度。上式与(7-4-16)式是一致的。(7-4-18)式还指出, K_s 与 T 有着指数关系,这与实验结果的规律是一致的[见 2-6.5.2(二)中的(2-6-217)式]:

$$\ln K_s = - \frac{\Delta H_s}{RT} + B \quad (7-4-21)$$

式中, ΔH_s 是溶解热,反映了(7-4-18)式中等号右边的()项,包括了组元间的交互作用,而 B 则包含简化处理所忽略的因素。

在 2-6.6.2(二),我们讨论了 K_s 在控制钢中夹杂物形成过程所引起的作用。表 7-6 列出合金碳化物在奥氏体中的溶解度积的数据,它们对于合金钢成分的设计以及奥氏体化温度的选择,是有积极的参考意义的。例如,应用(7-4-23)式,我们可以估算碳

浓度为 0.5% 的钢在不同温度下的溶解钒量如下：

温度(°C) 1 000 1 100 1 200 1 240 1 280

钒量(质量分数,%) 0.30 0.81 1.93 2.65 3.57

由于合金结构钢的淬火温度一般都在 1000°C 以下,为了使 V_4C_3 能够完全固溶,钒量一般在 0.25% 以下。高速钢的淬火温度可达 1 280°C,因而高速钢的钒量一般在 1%~4% 的范围。

表 7-6 碳化物在奥氏体中的溶解度积^[16]

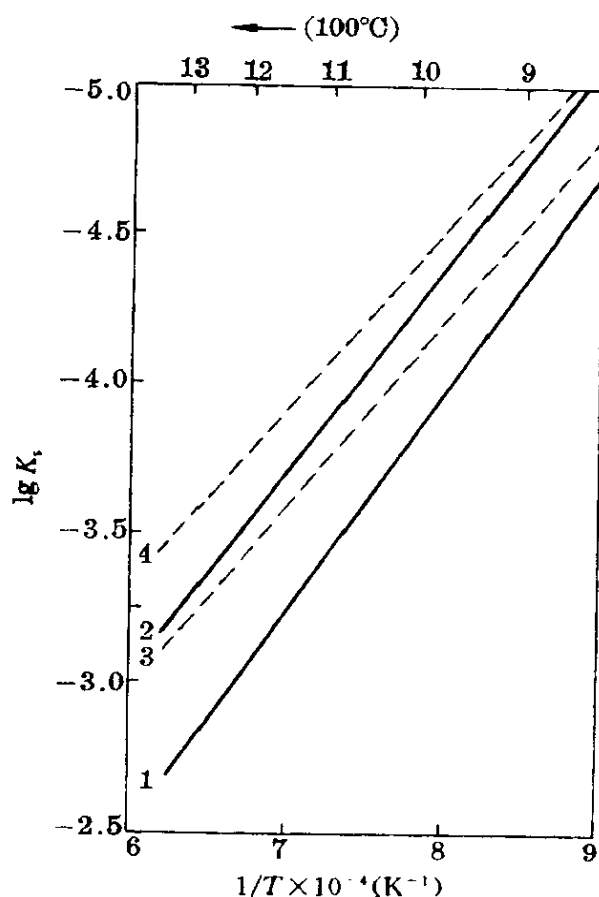
$$\ln K_s = -A/T + B$$

(7-4-22)

碳化物	K_s	A	B	式	备 注
V_4C_3	$[V]^4[C]^3$	30 400	20.88	(7-4-23)	~0.5%C
V_4C_3	$[V]^4[C]^3$	30 400	21.58	(7-4-24)	~0.3%C
V_4C_3	$[V]^4[C]^3$	30 400	23.02	(7-4-25)	~0.1%C
NbC	$[Nb][C]$	7 900	3.42	(7-4-26)	~0.1%C
$NbC_{0.87}$	$[Nb][C]^{0.87}$	7 700	3.18	(7-4-27)	~0.1%C
TaC	$[Ta][C]$	7 000	2.90	(7-4-28)	~0.1%C
TiC	$[Ti][C]$	10 475	5.33	(7-4-29)	~0.1%C

Fe_3C 在 $\alpha-Fe$ 中的最大固溶度仅为 0.02%,合金碳化物在 $\alpha-Fe$ 中的固溶度更小。奥氏体化固溶的合金碳化物,淬火时仍然保存在马氏体中,回火温度足够高时,这些合金碳化物几乎全部沉淀出来。我们正是利用合金碳化物的固溶和沉淀来控制合金钢的结构和性能。

钢中 AlN 的溶解和沉淀,对于钢的结构和性能也起着重要作用,例如奥氏体的晶粒度、深冲低碳钢板的结构和性能、合金结构

图 7-34 AlN 的 K_s 与温度的关系

易溶的氮化物将降低 AlN 的 K_s 。这可从分析化学中“共同离子效应”来说明。

表 7-7 AlN 在奥氏体中的溶解度积

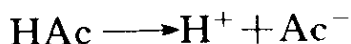
成 分	图 7-34 中 直线号	(7-4-22)式中常数		1 000℃当 N 为 0.008%时的[Al]%
		A	B	
纯铁	1	7 400	1.95	0.017 15
0.08%C	2	6 770	1.033	0.006 49
0.2%C-0.5%Mn	3	6 180	0.725	0.009 28
10Ni4Cr1	4	6 015	0.305	0.004 85

溶解度积的概念在分析化学中是非常重要的。分析时为了分离,经常需要利用沉淀,并利用共同离子效应:加入含有共同离子强电解质的溶液,将降低难溶化合物的溶解度。

钢的脆性等。表 7-7 及图 7-34 示出不同研究者对不同钢种的研究结果。比较相同作者的直线 3 及 4 可以看出合金元素的作用,大量的镍铬含量使 1 000℃时的奥氏体中固溶的铝,从直线 3 的 0.009 28% 降到直线 4 的 0.004 85% (图 7-34 及表 7-7);若这两种钢中的铝含量超过其平衡溶解度而又相同时,则高镍铬的结构钢中 AlN 的沉淀量将会较多。

关于合金元素对 AlN 的 K_s 的影响,还需要做更多的工作。定性地说,那些较 AlN

例如,在 $0.1\text{MCH}_3\text{COOH}$ 溶液中加入固体 CH_3COONa , 将 CH_3COO^- 记为 Ac^- , 则:



25℃时电离常数 K_i 为 1.8×10^{-5} , 即:

$$K_i = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{[C_a][C_a]}{C[1-\alpha]} = \frac{C\alpha^2}{1-\alpha} \quad (7-4-23)$$

式中, C 表示浓度; α 表示电离度。将 $C=0.1$ 代入, 并由于 α 较小, 可认为 $1-\alpha \approx 1$, 则:

$$\alpha = \sqrt{K_i/C} = 1.34 \times 10^{-2} \quad (7-4-24)$$

故: $[\text{H}^+] = [\text{Ac}^-] = \alpha C = 1.34 \times 10^{-3} \text{mol/L}$

设加入 NaAc 后溶液体积不变, 而 NaAc 是强电解质, 可以认为完全电离, 即 $\alpha=1$ 。设这种情况下已电离的 HAc 的浓度为 $x \text{mol/L}$, 则未电离的 HAc 的浓度为 $(0.1-x) \text{mol/L}$ 。故:

$$[\text{H}^+] = x$$

$$[\text{Ac}^-] = 1 + x$$

$$[\text{HAc}] = 0.1 - x$$

代入:
$$K_i = \frac{x(1+x)}{0.1-x} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$x = 1.8 \times 10^{-6} (\text{mol/L})$$

加入 1M 的 NaAc 比较, $[\text{H}^+]$ 从 1.34×10^{-3} 降到 1.8×10^{-6} , 降到原有值的 $1/750$ 。

与合金钢中 AlN 对比, 若有 NiN_x 等易溶的化合物存在, 则共同的原子是 N , Ni 的存在使奥氏体中 Al 含量下降, 即 AlN 的固溶度下降。

7-4.4 三元以上的实用相图

实用的合金钢, 经常是三元以上的合金, 平面的相图已无能为力

力,只得借助于解析式或实用相图了。

例如,奥氏体不锈钢的基体是 Fe - Cr - Ni 三元合金,它的主要合金元素是 Cr 和 Ni,它们分别能缩小和扩大奥氏体(γ)区,其他的合金元素对于 γ 区的影响,可并于这两类,因而获得“铬当量”及“镍当量”的概念;它们的计算分别如图 7-35 的“横坐标”及“纵坐标”所示。将实验结果表明在这个坐标系中,便获得焊接后冷却的九元实用相图。

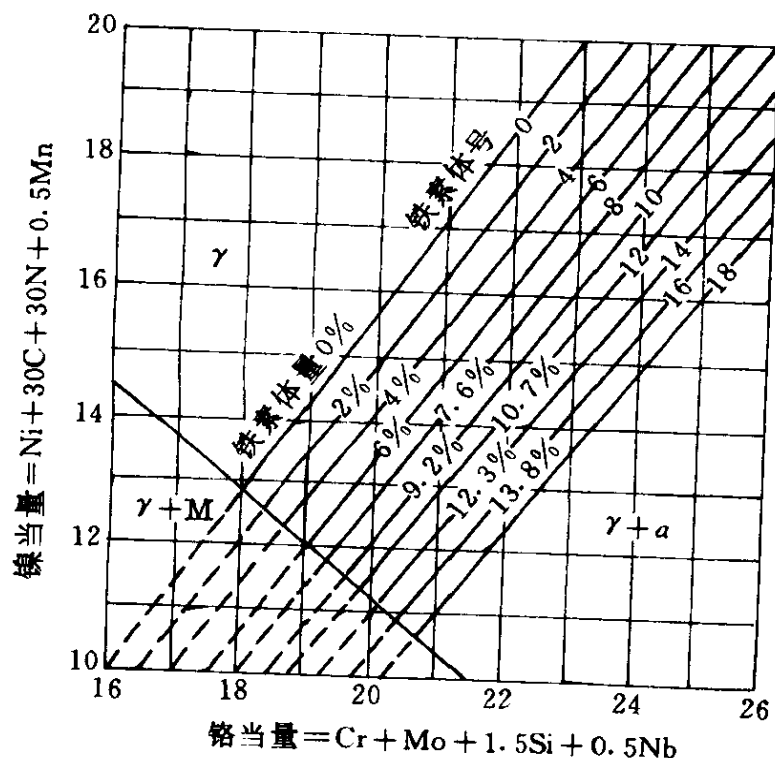


图 7-35 Cr - Ni 不锈钢相图(焊接后冷却)^{[17]p59}

开发无镍的不锈钢耐热的奥氏体钢时,还加入少量($<5\%$)的 V、Nb、Mo、W,相图工作确定^{[1]p61},1150℃固溶后不含铁素体的 C + N 量为:

$$C + N = 0.078(Cr + 2.5V + 2.8Nb + 1.4Mo + 0.63W - 12.5) \quad (7-4-25)$$

式中,元素的化学符号为该元素在钢中的质量百分比。

又例如,镍基高温合金如出现 σ 相,则其蠕变断裂强度下降;

设计这类合金时,要避免 σ 相的出现,实质上,是寻求 $\gamma/\gamma+\sigma$ 界限。依据数百种这类合金的相分析数据,得出平均电子缺位数 $N_v < 2.52$ 的合金不出现 σ 相的结论。 N_v 按下式计算:

$$\begin{aligned} N_v = & 0.66\text{Ni} + 1.71\text{Co} + 2.66\text{Fe} \\ & + 3.66\text{Mn} + 4.66(\text{Cr} + \text{Mo} + \text{W}) \\ & + 5.66(\text{V} + \text{Nb} + \text{Ta}) \\ & + 6.66(\text{Ti} + \text{Si}) + 7.66\text{Al} \end{aligned} \quad (7-4-26)$$

式中,元素的化学符号为该元素固溶在合金的原子分数,式中系数除Ni、Co及Fe来自铁磁性数据外,其他则纯简单外推。若Co的系数从1.71改为1.66,则各元素的 $(N_v)_i$ 值为:

$$(N_v)_i = 10.66 - (N_{dsp})_i \quad (7-4-27)$$

式中, $(N_{dsp})_i$ 为组元*i*的*d*+*s*或*s*+*p*电子总数,即惰性气体壳外电子数。将上式代入(7-4-27)式得到:

$$\begin{aligned} \sum[(N_v)_i x_i] &= \sum\{[10.66 - (N_{dsp})_i]x_i\} \\ &= 10.66 - \sum[(N_{dsp})_i x_i] \leq 2.52 \end{aligned}$$

故:
$$\sum(N_{dsp})_i \geq 8.14 \quad (7-4-28)$$

这个判据的概念较为简明^{[17]p92~95}。

7-5 亚 稳 相

在合金中,亚稳相是普遍存在的。对于固态合金,由于合金相形成过程必须遵循过程三原理,这就使亚稳相由于动力学及结构学的原因而广泛地存在。例如,多晶体内有晶界,晶界能使体系的能量升高,但结晶过程和再结晶过程促使多处形核,形成了我们所面临的多晶合金。我们所惯用的Fe-C相图,实质上是Fe-Fe₃C系的亚稳平衡相图,因为相对于石墨,Fe₃C是亚稳相,即有下列反应:



$$\Delta G_{298}^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ$$

$\Delta G_{298}^{\circ} = 19\,992\text{J/mol}$, $\Delta H_{298}^{\circ} = 25\,116\text{J/mol}$, $\Delta S_{298}^{\circ} = 17.22\text{J/mol}$ 。
Al-Cu 合金自然时效过程的沉淀相是 GP 区,而不是稳定的 CuAl_2 的平衡相。钢中残余奥氏体在室温是一种亚稳相,它能长期存在。亚稳相的实例是很多的,在这里不再列举。

达尔肯(Darken)^[18]曾讨论过各种亚稳平衡,我们曾以合金的脱溶沉淀及晶界吸附为例,分析了合金中亚稳相及亚稳平衡问题,提出从动力学观点及结构不均匀概念去理解合金相图^[6-26],这些见解可供参考。

在下面,我们以合金的脱溶沉淀为例,扼要地讨论两个重要概念:亚稳相的形成和亚稳相的溶解度。

7-5.1 亚稳相的形成

亚稳相形成这种自然过程,也必然要遵循 1-1.3 所提出的过程三原理:能量下降,阻力最小,适者生存。

过饱和固溶体 α 中析出第二相 β ,与过冷液相中固相结晶相似,只是(6-4-13)式中形核功 ΔG^* 中增加了单位体积引起的应变能 ϵ ,即:

$$\Delta G^* = \alpha \frac{\gamma_{\alpha\beta}^3}{(\Delta G_V + \epsilon)^2} \quad (7-5-1)$$

式中, α 为形状因子,球形晶核时为 $16\pi/3$,立方体晶核为 32,若 $(\Delta G_V + \epsilon)$ 用每摩尔 β 相的能量为单位,则 α 还应乘上 M^2/ρ^2 ; M 是摩尔量; ρ 为密度(g/cm^3)。因而类似(6-4-1)式,得到形核速度或脱溶初期速度 I 为:

$$I = A \exp\left(-\frac{\Delta G^* + Q}{RT}\right) \quad (7-5-2)$$

式中, A 为常数; Q 为扩散激活能。在下面,依据上式,讨论各种亚稳相。

7-5.1.1 亚稳相的成分

先分析脱溶开始时体系自由焓的变化。如图 7-36 所示,成分

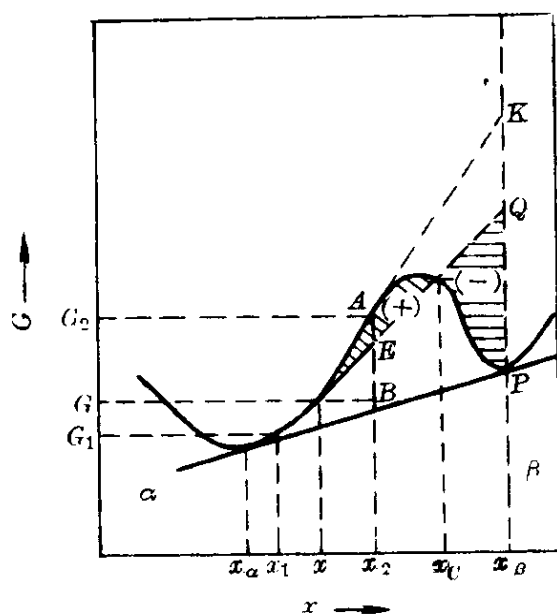


图 7-36 脱溶开始时自由焓的变化

为 x 的过饱和固溶体, 其摩尔自由焓为 G 。由于成分的起伏, 可以分解为成分分别为 x_1 及 x_2 的两相, 后者为沉淀相的晶胚, 前者为贫乏的基体。这两种相的自由焓分别为 G_1 及 G_2 , 而含量则由杠杆定律所确定。这种分解过程所导致的自由焓变化 ΔG_c 为:

$$\Delta G_c = G_1 \left(\frac{x_2 - x}{x_2 - x_1} \right) + G_2 \left(\frac{x - x_1}{x_2 - x_1} \right) - G \quad (7-5-3)$$

而溶质的总量不变:

$$x = \left(\frac{x_2 - x}{x_2 - x_1} \right) x_1 + \left(\frac{x - x_1}{x_2 - x_1} \right) x_2 \quad (7-5-4)$$

上列两式改写为:

$$\Delta G_c = \left(\frac{x_2 - x}{x_2 - x_1} \right) (G_1 - G) + \left(\frac{x - x_1}{x_2 - x_1} \right) (G_2 - G) \quad (7-5-5)$$

$$\left(\frac{x_2 - x}{x_2 - x_1} \right) (x - x_1) = \left(\frac{x - x_1}{x_2 - x_1} \right) (x_2 - x) \quad (7-5-6)$$

或:

$$\frac{x_2 - x}{x_2 - x_1} = \left(\frac{x - x_1}{x_2 - x_1} \right) \left(\frac{x_2 - x}{x - x_1} \right) \quad (7-5-7)$$

将(7-5-7)式代入(7-5-5)式:

$$\Delta G_c = \left(\frac{x - x_1}{x_2 - x_1} \right) \left[\left(\frac{x_2 - x}{x - x_1} \right) (G_1 - G) + (G_2 - G) \right] \quad (7-5-8)$$

由于晶胚只占系统的一小部,故 $x_1 \approx x$, 因而成分为 x 处自由焓曲线的斜率为:

$$\left(\frac{dG}{dx} \right)_x = - \frac{G_1 - G}{x - x_1} \quad (7-5-9)$$

代入(7-5-8)式,并注意到 ΔG^* 的表达式(7-5-1)式中 ΔG_v 是指 1mol、成分为 x_2 时的自由焓变化,故:

$$\Delta G_v = \Delta G_c / \left(\frac{x - x_1}{x_2 - x_1} \right) = (G_2 - G) - (x_2 - x) \left(\frac{dG}{dx} \right)_x \quad (7-5-10)$$

从图 7-36 的几何关系可以看出: $G_2 = Ax_2$, $G = Bx_2$, $G_2 - G = AB$, $(x_2 - x)(dG/dx)_x = BE$, 代入上式:

$$\Delta G_v = AE \quad (7-5-11)$$

如图 7-36 所示,当晶胚的成分 x_2 变动时, ΔG_v 也会随着变动:当 $x_2 < x_c$ 时, ΔG_v 为正值;当 $x_2 = x_\beta$, 则 ΔG_v 的负值为最大,即 $\Delta G_v = -|PQ|$;若(7-5-1)式中除 ΔG_v 以外的其他各项不变,则仅从 ΔG_v 考虑, x_2 应接近或等于 x_β 。

但是,若考虑到 $\gamma_{a\beta}$ 的化学项[(6-4-52)式],则 x_2 愈靠近 x_β , $\gamma_{a\beta}$ 将会愈大,这又不利于形核。因此,势必有一个适中的 x_2 值,使 ΔG^* 为最小, I 为最大;开始析出相的成分 x_2 应该小于 x_β 。

若扩散是控制的因素,则会出现两种情况,例如 Al-Cu 合金自然时效时,只能形成微小的铜原子富集的 GP 区,含铜量大于平衡相 CuAl_2 ;若在高温时效,则扩散足够地快,沉淀相的成分可以接近于平衡相。亚稳相(例如钢中马氏体)的成分与母相(例如奥氏体)相同,远小于较稳定的脱溶产物 Fe_3C 。

7-5.1.2 亚稳相的形状和取向

若 ΔG_V 一定而原子的扩散又足够快,则 ϵ 及 $\gamma_{\alpha\beta}$ 通过过程遵循阻力(或激活)最小的途径的规律,决定了亚稳相的形状和取向。

若 ϵ 可以忽略不计,而 $\gamma_{\alpha\beta}$ 又是各向同性,则析出相应该是球形,因为球形的形状因子 $\alpha[(7-5-1)式]$ 最小。但是晶体中 $\gamma_{\alpha\beta}$ 是各向异性的,可以将 $\gamma_{\alpha\beta}$ 分为化学项 γ_c 及结构项 $\gamma_s[(6-4-29)式]$ 。为了降低由于非共格所引起的 γ_s ,若亚稳相与基体有相似的晶面[例如 Al-Ag 合金中 γ' 相的(0001)面及基体的(111)面],一般以共格的板状相析出;若亚稳相与基体的晶体结构相同而点阵常数又很接近[例如镍基合金中 $Ni_3(Al, Ti)$ 相],则形成立方形的共格相。

即使亚稳相与基体之间无法保持共格关系,则形成板状第二相时, ϵ 总是最低,故会沿着 $\gamma_{\alpha\beta}$ 较小的 α 晶面,以板状形貌析出,形成魏氏组织。

当板状亚稳相长大时,由于板状的 ϵ 较小,而板面周围的固溶体中溶质又较贫乏,故会保持板状而继续长大。但另一方面,为了减小相界面的面积 A ,使 $A\gamma_{\alpha\beta}$ 降低,又有球化趋势。亚稳相是否会球化,取决于球化时 ϵ 的增加,低 $\gamma_{\alpha\beta}$ 面转动时 $\gamma_{\alpha\beta}$ 的增加以及 A 的减小三项因素。

钢中珠光体形成时,由于 ΔG_V 较小,故只在晶界开始形核,而长大的动力学条件决定了它的片状组织。由于 $A\gamma_{\alpha\beta}$ 项的作用,片状 Fe_3C 是不稳定的,长期保温将会球化。

冷加工后再时效,析出时易于趋向球形,这是由于冷加工破坏了基体与析出相之间的可能取向关系。

7-5.1.3 亚稳相的结构

共格亚稳相在相界面附近的晶体结构,由于与平衡相的晶体结构或点阵常数不相同,故 ϵ 较大,是一种亚稳相。当这种共格相长大时, ϵV 随着增加;若 $\epsilon V \geq \gamma_s A$,则会丧失共格而形成平衡相。

有些合金脱溶时,还会形成与平衡相不同的晶体结构。例如,

Cu-Fe 合金在 375℃ 时效时, 可以首先形成容易与基体共格的面心立方的 γ -Fe 相。

在其他条件下形成新相时, 也会出现类似的亚稳相结构。例如: 钴在室温下的稳定结构为 hcp 结构, 但在铜阴极上电沉积时却形成与铜共格的 fcc 结构(高温稳定的 β -Co); 锰镀在铜的电极上, 也出现高温稳定的 γ -Mn(面心立方); 电沉积在银上的铜膜, 其点阵常数等于银的点阵常数($4.078 \times 10^{-10} \text{m}$)。气相沉积也有类似现象。例如, 铝蒸气沉积在铂晶体的(100)面上结晶时, 在接触面上铝的点阵常数与铂的相同($3.91 \times 10^{-10} \text{m}$), 面在垂直于这个平面的方向上, 由于有些畸变, 其点阵常数为 $4.02 \times 10^{-10} \text{m}$, 略小于正常的 $4.04 \times 10^{-10} \text{m}$ 。

在薄膜金属的情况下, 介质的极化能力也会影响金属的结构和性能。例如: $2 \times 10^{-6} \text{m}$ 厚的铂箔, 在真空、氮、氩及氧中电导率的相对值分别为 1.000、1.001、1.004 及 1.004; 薄于 $400 \times 10^{-10} \text{m}$ 的镍膜, 电阻的温度系数为负, 具有半导体特征, 欧姆定律也不能完全适用。铁磁性金属及合金在磁场下形成薄膜时, 其易磁化方向也与磁场方向有关。

7-5.1.4 亚稳相的尺寸

在第二相的含量相同的条件下, 小粒子所导致的相界面的面积较大, 在比界面能不变的情况下, 其界面能($=A\gamma_{\alpha\beta}$)较大。因此, 相对于大粒子来说, 小粒子是亚稳相。

对于金属材料, 我们经常需要均匀分布的、细小弥散的第二相, 并希望在使用过程中, 特别是耐热合金在高温下的使用过程中, 第二相不易长大。

在 6-2.1.2(二), 我们推导了沉淀相长大速度 $d\bar{r}/dt$ 的公式 [(6-2-44)式]:

$$\frac{d\bar{r}}{dt} = \frac{DM\gamma_{\alpha\beta}C(\infty)}{2RT\bar{\rho}r^2} \quad (7-5-12)$$

这种长大过程的物理图象是：亚稳的小粒子邻近基体的溶质浓度较高，当这些溶质扩散走了以后，破坏了亚稳平衡，促使小粒子溶解；而溶质原子扩散到大粒子周围，超过它的溶解度，促使大粒子长大。

运用我们对于粒子长大过程的理解，对了解及发展耐热合金是有积极的参考和启发意义的^[19]：

(1) 选用 D 、 $\gamma_{\alpha\beta}$ 及 $C(\infty)$ 低的合金系，可使粒子长大速度降低。

(2) 为了获得第二相粒子较为均匀的组织，热处理时可迅速加热到时效温度，防止在加热过程中第二相粒子形核和长大。

(3) 含钒的铁素体耐热钢中，若 V/C 比超过 4，则 V_4C_3 粒子迅速长大。这可能是多余的固溶钒，改变了 $\alpha-Fe$ 的点阵常数，使 $\alpha-Fe$ 与 V_4C_3 之间的吻合度下降，增加了 $\gamma_{\alpha\beta}$ 中的结构项 γ_s ，故 V_4C_3 粒子的长大速度迅速加快。在这种 $Fe-V-C$ 系中加入 Mo ，由于 Mo 能溶于 $\alpha-Fe$ 及 V_4C_3 ，可以改善吻合度，从而降低粒子长大速度。

(4) 镍基耐热合金中 $Ni_3(Al, Ti)$ 相与基体的晶体结构相同（面心立方），而点阵常数又相差不大^[20]：

合金	Nimonic 80A	Nimonic 90	Nimonic 105
基体(γ 相)	3.566	3.569	3.585
$Ni_3(Al, Ti)$ (γ' 相)	3.585	3.588	3.590

这可说明镍基耐热合金中 γ' 相粒子不易长大的现象。

7-5.2 亚稳相的溶解度定律

上节我们从相形成的动力学过程，讨论了亚稳相的成分、形状和取向、结构、尺寸四方面问题。本节将从热力学的亚稳平衡，证明一条重要定律 V ——亚稳相的溶解度定律，即“亚稳相在一次或端极固溶体中的溶解度，总是大于稳定相在此固溶体中的溶解度”。

7-5.2.1 证明

证明这条定律,要依赖于如下四个可以证明的前提:

(1) 固溶体的自由焓(或自由能)-成分曲线是 U 形。固溶体是普遍存在的,由于内能 U 及熵 S 的共同作用,存在一个可使 G 为最小的合金成分 x_0 ; 偏离该成分, G 都连续地升高,故 $G-x$ 曲线在 x_0 附近总是呈 U 形。

(2) 公切线作图法可确定热力学平衡时各相的浓度(见 7-3.1)。

(3) 依据亚稳相的定义,其自由焓-成分曲线必须高于稳定相的 $G-x$ 曲线。因此,图 7-37 中 β' 是亚稳相, β 是稳定相。

(4) 依据亚稳平衡的定义,其体系的自由焓必须高于稳定平衡时体系的自由焓。图 7-37 中成分为 x_0 的合金,稳定平衡时含有 α 和 β 两相,其含量由杠杆定律确定,这种复相合金的 G 为:

$$\begin{aligned} G &= \left(\frac{EQ}{x_\alpha x_\beta} \right) Cx_\alpha + \left(\frac{QC}{x_\alpha x_\beta} \right) Dx_\beta \\ &= \frac{EQ}{CE} Cx_\alpha + \frac{QC}{CE} (Cx_\alpha + DE) \\ &= Cx_\alpha + QR = x_0Q + QR = x_0R \quad (7-5-13) \end{aligned}$$

即 $x=x_0$ 的垂直线与公切线的交点确定了体系的自由焓。

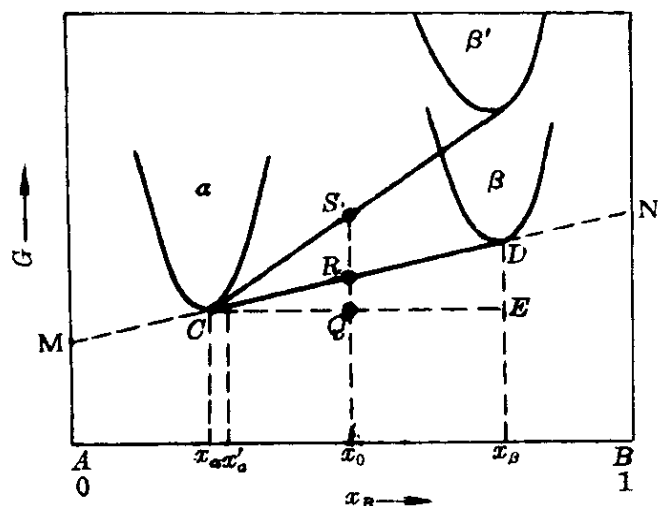


图 7-37 相平衡时体系的自由焓

同理,亚稳平衡时,含有 α 和 β' 两相,体系的自由焓为 x_0S 。依据亚稳平衡的定义, x_0S 必须大于 x_0R , 故亚稳相(例如 β')与某相(α)平衡时,其 $G-x$ 曲线的公切线必须高于稳定相(例如 β)与 α 平衡时的 $G-x$ 曲线的公切线。

只要满足上述四个前提,在任何情况下,都可证明亚稳相的溶解度定律,即证明图 7-37 中 $Ax'_a > Ax_a$ 。反之,不满足上述四个前提,特别是第四个前提,就不能用于否定这个定律。

我们按自由焓曲线的相对高低,用下列四种情况来包括所有的符合上述四个前提的情况(图 7-38a~d,即以 $(G_a)_{\min}$ 作为比较的基准):

$$(a) \quad (G_a)_{\min} = (G_\beta)_{\min} < (G_\gamma)_{\min}$$

$$(b) \quad (G_a)_{\min} = (G_\gamma)_{\min} > (G_\beta)_{\min}$$

$$(c) \quad (G_a)_{\min} < (G_\beta)_{\min} < (G_\gamma)_{\min}$$

$$(d) \quad (G_a)_{\min} > (G_\gamma)_{\min} > (G_\beta)_{\min}$$

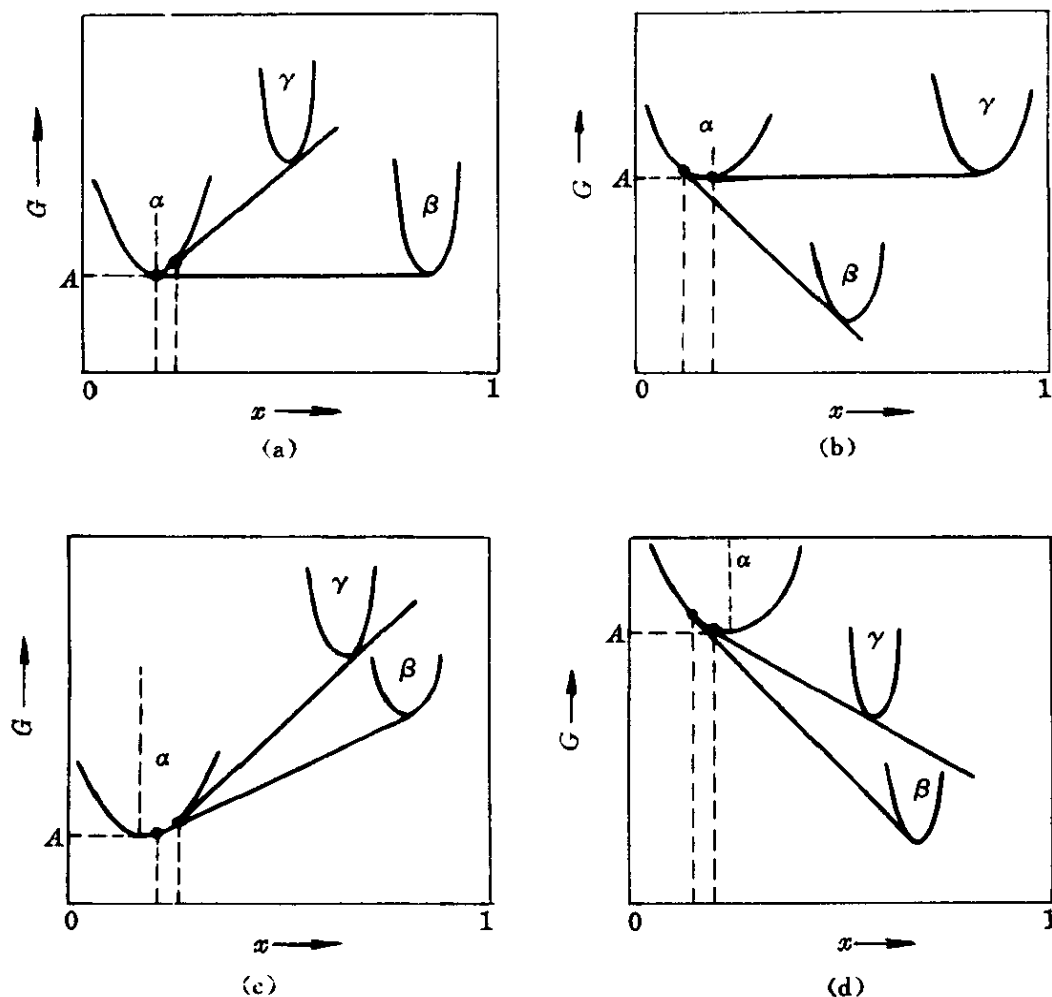


图 7-38 亚稳相溶解度定律的证明

其中, γ 是亚稳相, β 是稳定相, α 是与 β (或 γ) 平衡的相。图 7-38 的作图法满足了上述四个条件。为了数学讨论的方便, 可以采用抛物线来表示自由焓曲线:

$$2P_{\alpha}(G - A) = (x - \alpha)^2 \quad (7-5-14)$$

式中, P_{α} 、 A 及 α 是待定的正系数。若将 $G-x$ 坐标的原点移至 (α, A) , 则为标准的抛物线方程, 因而 A 及 α 便分别是曲线最低点所对应的自由焓 $(G_{\alpha})_{\min}$ 及成分。从 (7-5-14) 式得到:

$$x - \alpha = \pm \sqrt{2P_{\alpha}(G - A)} \quad (7-5-15)$$

对于相同的 G , x 有两个值, 上式中 $(+)$ 及 $(-)$ 分别为曲线右支及左支上的点。

令 x_{α}^{β} 及 x_{α}^{γ} 分别表示 β 及 γ 在 α 中的溶解度, $G_{\alpha\beta}$ 及 $G_{\alpha\gamma}$ 分别为对应的 G 值, 现在分别由图 7-38 的四种情况来证明 $x_{\alpha}^{\gamma} > x_{\alpha}^{\beta}$ 。

(a) G_{α} 及 G_{β} 的公切线为水平线, 因而 $x_{\alpha}^{\beta} = \alpha$, $G_{\alpha\beta} = A$; G_{α} 及 G_{γ} 的公共切线与 G_{α} 曲线相切于此曲线的右支, 代入 (7-5-15) 式:

$$x_{\alpha}^{\gamma} - \alpha = + \sqrt{2P_{\alpha}(G_{\alpha\gamma} - A)}$$

由于 $G_{\alpha\gamma} > A$, 故 $x_{\alpha}^{\gamma} > \alpha$, 即 $x_{\alpha}^{\gamma} > x_{\alpha}^{\beta}$ 。

(b) G_{α} 及 G_{γ} 的公共切线为水平线, 因而 $x_{\alpha}^{\gamma} = \alpha$, $G_{\alpha\gamma} = A$; G_{α} 及 G_{β} 的公切线与 G_{α} 曲线相切于此曲线的左支, 代入 (7-5-15) 式:

$$x_{\alpha}^{\beta} - \alpha = - \sqrt{2P_{\alpha}(G_{\alpha\beta} - A)}$$

由于 $G_{\alpha\beta} > A$, 故 $x_{\alpha}^{\beta} - \alpha < 0$, 即 $x_{\alpha}^{\gamma} > x_{\alpha}^{\beta}$ 。

(c) 切点均在 G_{α} 曲线的右支, 则:

$$x_{\alpha}^{\beta} - \alpha = + \sqrt{2P_{\alpha}(G_{\alpha\beta} - A)}$$

$$x_{\alpha}^{\gamma} - \alpha = + \sqrt{2P_{\alpha}(G_{\alpha\gamma} - A)}$$

两式相减:

$$x_{\alpha}^{\beta} - x_{\alpha}^{\gamma} = \sqrt{2P_{\alpha}}(\sqrt{G_{\alpha\beta} - A} - \sqrt{G_{\alpha\gamma} - A})$$

由于 $G_{\alpha\gamma} > G_{\alpha\beta}$, 故 $x_a^\gamma > x_a^\beta$ 。

(d) 切点均在 G_α 曲线的左支, 则:

$$x_a^\beta - \alpha = -\sqrt{2P_\alpha(G_{\alpha\beta} - A)}$$

$$x_a^\gamma - \alpha = -\sqrt{2P_\alpha(G_{\alpha\gamma} - A)}$$

两式相减:

$$x_a^\beta - x_a^\gamma = \sqrt{2P_\alpha}(\sqrt{G_{\alpha\gamma} - A} - \sqrt{G_{\alpha\beta} - A})$$

由于 $G_{\alpha\beta} > G_{\alpha\gamma}$, 故 $x_a^\gamma > x_a^\beta$ 。

从图 7-38 可以看出, 亚稳相溶解度定律对于与 α 相平衡的稳定相 β 及亚稳相 γ 的成分没有任何限制。若对应于 $(G_\beta)_{\min}$ 及 $(G_\gamma)_{\min}$ 的成分分别为 x_β 及 x_γ , 则 $x_\beta > = < x_\gamma$, 均可应用这个定律。

7-5.2.2 应用

常用的 Fe-C 相图, 固态部分是 Fe-Fe₃C 的亚稳平衡相图。相对于石墨来说, Fe₃C 是亚稳相; 可以推论, Fe₃C 在 α -Fe 或 γ -Fe 中的溶解度都大于石墨在 α -Fe 或 γ -Fe 中的溶解度, 这与实验结果符合(图 7-13)^[30]。Fe-N 系也是一样, 在共析温度 (590℃), 1.013×10^5 Pa 的 N₂ 在 γ -Fe 中的溶解度只有 0.026%, 而 Fe₄N 在 γ -Fe 中的溶解度却高达 2.35%。

Al-Cu 系也有图 7-39 所示的结果: 稳定性高的相, 其溶解度较小^[21]。Al-Ag 系也有类似的结果, 不过其球形 GP 区, 由于没有畸变能, 较为稳定, 可以稳定到 450℃才溶解^[21], 而 Al-Cu 系 GP 区的最高稳定温度约为 200℃。

典型的二元共晶型相图示于图 7-40。若加热到 T_1 , 平衡组织是 $\alpha + l$, 则 l 相在 α 相的溶解度为 x_1 ; 若加热太快, 来不及形成液相, 仍然保持 $\alpha + \beta$ 的亚稳平衡, 则由 DW 及 CY 的延长线来确定亚稳平衡时的相成分和含量, 此时 β 在 α 的溶解度为 x_2 。 $x_2 > x_1$,

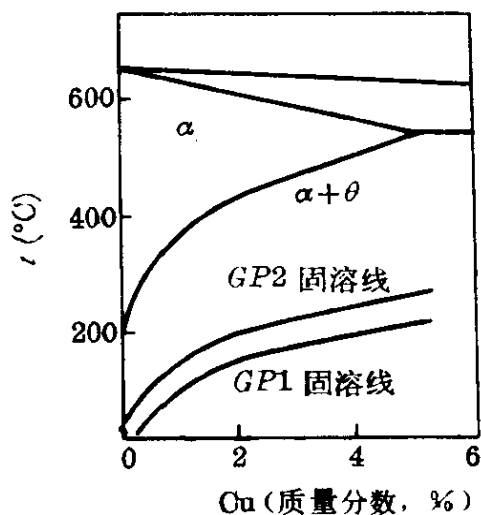
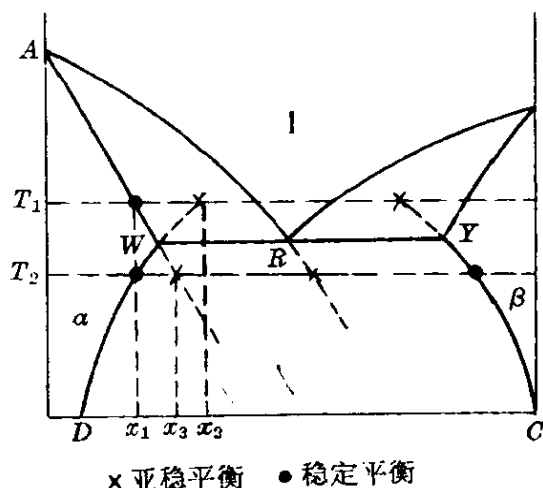
图 7-39 Al-Cu 合金的溶解度曲线^[21]

图 7-40 二元共晶相图

满足亚稳相溶解度定律。冷却时也是一样,冷却到 T_2 的平衡组织是 $\alpha + \beta$, β 在 α 的溶解度为 x_1 ; 若冷却太快,液相来不及转变,仍然保持 $\alpha + l$ 的亚稳平衡,则由 AW 及 AR 的延长线来确定亚稳平衡时的相成分和含量,此时 l 在 α 的溶解度为 x_3 。 $x_3 > x_1$, 也满足亚稳相溶解度定律。正是由于需要满足这个定律,因而才有 7-3.2.1 中的相线交点原则。

上面的分析,当然也适用于二元共析型相图。例如在 Fe-C

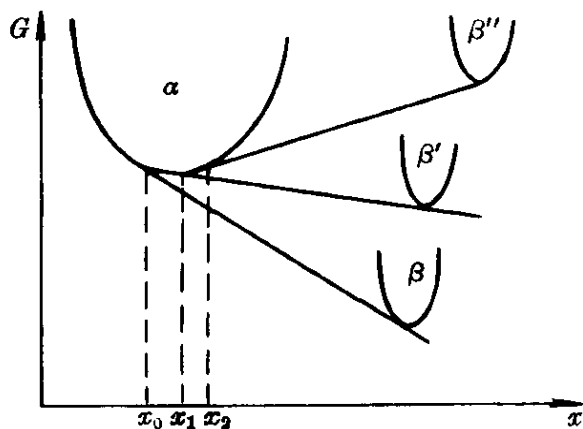


图 7-41 合金成分对析出相数的影响

系,可用 γ -Fe 代替图 7-40 中 l , α -Fe 及 Fe_3C 分别代替图 7-40 中 α 及 β 。

对于粒子尺寸引起的亚稳相,由汤姆逊-弗罗伊德里西 (Thomson - Freudlich) 公式[(6-2-34)式]可以获得粒

子尺寸对溶解度的影响(图 6-6)。粒子小时,界面积大,界面积乘上比表面能 σ 的界面能高,体系相对地不稳定,故溶解度大。

图 7-41 示出:第二相愈稳定,则其溶解度愈低。合金成分在

$[x_0, x_1]$ 范围,只能直接析出稳定的 β 相;合金成分在 $[x_1, x_2]$ 范围,可能析出亚稳相 β' ;只有合金成分高于 x_2 ,才可能析出亚稳相 β'' 及 β' 。溶解度定律又说明了一个普遍现象:亚稳相数目及中间反应阶段数目随着饱和度的增大而增多。

亚稳相溶解度定律是合金相图中的一个重要定律,在材料科学中有着广泛的应用,这是由于在处理材料工程中的实际问题时,我们经常遇到的是亚稳相。

参 考 文 献

- [1] Hillert M. Phase Transformation. Cleveland: ASM, 1970, 181
- [2] Alper A M ed. Phase Diagrams. New York: Academic, 1970~1978
- [3] Gordon P. Principles of Phase Diagrams in Materials. New York: John Wiley, 1968
- [4] Chipman J. Discussion Faraday Soc, 1948, 4:23
- [5] Hume-Rothery W, Raynor G V. The Structure of Metals and Alloys. London: Inst of Metals, 1962
- [6] Darken L S, Gurry R W. Physical Chemistry of Metals. New York: McGraw-Hill, 1953
- [7] Thurmond C D, Struthers J D. J Phys Chem. , 1953, 57:831
- [8] ASM. Thermodynamics in Physical Metallurgy. Cleveland: ASM, 1950
- [9] Zener C. Acta Crystallographica, 1949, 2:163
- [10] Thurmond C D. J Phys Chem. , 1953, 57:827
- [11] Zener C. Trans AIME, 1946, 167:513
- [12] Zener C. J Metals, 1955, 7:619
- [13] Hillert M, et al. JISI, 1967, 205:539
- [14] Machlin E S. Prediction of Alloy Phase Stability. in: Metallurgical Treatises. USA-China Bilateral Conf. 1982: 409
- [15] Andrews K W. JISI, 1956, 184:414

- [16] 日本学术振兴会制钢第 19 委员会. 钢铁和合金元素(下册). 东京:日本学术振兴会制钢第 19 委员会, 1966
- [17] 肖纪美. 不锈钢的金属学问题. 北京:冶金工业出版社, 1983
- [18] Darken L S. Trans AIME, 1961, 221:654
- [19] Nutting J, Arrowsmith J M. Structure Processes in Creep. London: Iron and Steel Inst, 1961, i54
- [20] Fell E A, et al. Structure Processes in Creep. London: Iron and Steel Inst, 1961, 236
- [21] Kelley A, Nicholson R B. Prog in Material Sci, Vol. 10. New York: Pergamon Press, 1963, 288

第八章 非平衡态热力学与耗散结构基础

许许多多塑造着自然之形的基本过程本来是不可逆和随机的,那些描述基本相互作用的决定性和可逆性的定律不可能告诉人们自然界的全部真情。

尼科里斯(G. Nicolis),普里高津(I. Prigogine)

前面七章用平衡态的热力学方法讨论了材料中的能量关系、能量计算和相图理论。对于不可逆过程只是着重于研究初态和终态这两个平衡态之间的关系,很少涉及过程的本身。前面得到的一些热力学关系能用来判断过程进行的方向,但无法对过程给出定量的结果。但是自然界存在大量不可逆现象,如热传导、化学变化、天体演化以及生物体中发生的各种物理化学过程。在材料科学中的扩散、相变、位错的产生和运动以及材料的形变和断裂过程也都涉及各种非平衡态。近二三十年来,材料科学与技术取得了惊人的进展。借助于新工艺,如激光处理、粒子辐照、离子注入、快速凝固、薄膜技术和喷雾成形等,制备出各种各样具有独特性能的材料。这些材料都是远离平衡态的,其微结构无法从相图获得。为了深入研究这些材料中微结构的演化及其稳定性,就需要有关非平衡现象、非平衡态热力学、非线性动力学以及分叉理论等概念。

为了把平衡态热力学的结论和方法延伸到非平衡态,我们先在 8-1 中讨论非平衡态热力学基础。非平衡态按其离开平衡态的程度或“距离”可分为近平衡态的线性区和远离平衡态的非线性区。研究线性区特征的热力学称线性非平衡态热力学,已有比较成熟的理论^[1],将在 8-2 中作简要介绍。研究非线性区的热力学称

非线性非平衡态热力学,目前尚无成熟的理论,但自 60 年代后期以来,该领域取得很大进展,提出了自组织或耗散结构的概念^[2,3,4,5,6],其基本概念将在 8-3 中讨论。最后在 8-4 我们介绍了材料科学中自组织的两个例子,希望引起读者们对此领域的兴趣。

8-1 非平衡态热力学基础

平衡态热力学的优点在于其唯象性,仅仅依靠三个定律和少量假设就可以按严格的逻辑推理导出有关平衡态体系的大量的各种可观察量之间的关系。应用经典热力学方法已经在许多学科分支取得丰硕成果。因此,研究非平衡态的一种最自然的方法是通过某些新的假设来继承和延伸经典热力学的概念和方法,使之可用于描述并处理非平衡体系。

8-1.1 局域平衡假设

首先遇到的问题是如何描述非平衡体系的热力学状态。诸如体积、质量和内能这些状态性质,可直接用来描述非平衡态;但另一类状态性质如温度、压强和熵等原本就是通过平衡态来定义的。在非平衡体系中,内部出现如温度、压强和化学势等的不均匀性,不可能再定义整个体系的压强、温度或熵。

为了描述非平衡状态,人们提出了局域平衡假设。把体系划分为许多适当尺寸的小体积元,使其满足以下几个条件:

(1) 它们在宏观上足够小,因而可认为每个体积元内物性是均匀的,但每个体积元在微观上又足够大,包含足够多的粒子,可以看作是一个热力学体系。

(2) 每个体积元的弛豫时间,即从非平衡态过渡到平衡态所需的时间 dt 很短,远小于整个体系宏观变化的时间标度,因而体积元内 t 时刻的热力学状态可用 $t+dt$ 时刻达到平衡时的热力学

量来近似描述。

(3) 这样近似定义的热力学变量之间仍满足平衡态热力学所得到的各种关系。

(4) 每个小体积元只通过表面与周围发生作用, 表面效应足够小, 使整个系统的广延量如内能和熵等等于各体积元的相应量的总和。

以上几点合起来称局域平衡假设, 它是平衡态热力学以外的假设。

对于非平衡体系, 利用局域平衡假设后不但可定义各体积元的热力学变量, 而且可以简化热力学变量的函数关系。例如当温度和压强恒定时, 处于热力学平衡的多元系其状态函数 Φ 只取决于体系中各组元的浓度 $\{n_i\}$ ($i=1, 2, \dots$), 即 $\Phi = \Phi(n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$, 但对非平衡体系, $\{n_i\}$ 随空间和时间变化。因而状态函数不仅仅依赖于 $\{n_i\}$, 而且是 $\{n_i\}$ 的空间梯度和它们随时间变化的泛函。例如体系的熵可写为:

$$S(t) = \int_V s[n_1(\mathbf{r}, t), \dots, n_i(\mathbf{r}, t); \{\nabla n_i(\mathbf{r}, t)\}; \{\nabla^2 n_i(\mathbf{r}, t)\} \dots; \left\{ \frac{\partial n_i(\mathbf{r}, t)}{\partial t} \right\}, \mathbf{r}, t] dV \quad (8-1-1)$$

式中, s 为 t 时刻位于 \mathbf{r} 处单位体积中的熵, $\{\nabla n_i\}$, $\{\nabla^2 n_i\}$ 分别表示各组元浓度对空间的一阶和二阶导数。(8-1-1)式太复杂, 难于实际应用, 但引进局域平衡假设后, 在体积元 dV 中可用 $t+dt$ 时刻达到平衡时的热力学量来近似描述 t 时刻的状态, 因而 $\{\nabla n_i\}$, $\{\nabla^2 n_i\}$, \dots , $\left\{ \frac{\partial n_i}{\partial t} \right\}$ 等量均为零。(8-1-1)式可简化为:

$$S(t) = \int_V s[n_1(\mathbf{r}, t), \dots, n_i(\mathbf{r}, t), \dots] dV \quad (8-1-2)$$

按照局域平衡假设, 类似(8-1-2)式这样定义的热力学变量之间仍满足平衡态热力学所得到的各种关系。

局域平衡假设的适用性是有条件的。非平衡态统计力学的理论分析表明^[7],从宏观上讲要求体系中各热力学态变量的空间梯度不很大。例如对于稀薄气体,为保证局域平衡条件成立,要求在分子平均自由程 l 的范围内热力学变量的变化远小于该变量在 l 范围内的平均值。对于温度,要求:

$$\frac{\Delta T}{T} \approx \frac{l|\nabla T|}{T} \ll 1 \quad (8-1-3)$$

式中, ∇T 为温度梯度。对其他热力学变量也有类似的要求。

从微观上看,上述要求意味着:体系内粒子动量和相对位置的分布函数是局域地(在小体积元内)接近平衡的麦克斯韦-玻尔兹曼(麦-玻)分布。这表明,主要是来自粒子之间频繁的弹性碰撞过程对粒子的分布函数起支配作用,此函数仅受到加于边界上的宏观约束的轻微扰动。对于化学反应,如果活化能或激活能不很低,也能满足局域平衡假设。化学反应是由反应物分子之间碰撞引起的,但只有那些能量超过活化能的碰撞(活性碰撞)才引起化学反应。如果活化能较大,则相对于不发生反应的弹性碰撞来说,活性碰撞的概率很小。两次活性碰撞之间会发生大量的弹性碰撞事件,使小体积元中分子的统计状态接近于麦-玻分布,因而在小体积元中局域平衡假设成立。

对不少非平衡系统,局域平衡假设成立。但诸如活化能很小的快速反应,稀薄体系中的反应,弹性碰撞不一定占支配地位,局域平衡假设不再适用。

8-1.2 守恒方程

对非平衡体系,态变量不但随时间变,而且常常随地点而变,只能采取局域描述。因而必须导出各种局域热力学量之间的定量关系。我们利用各种守恒定律和连续性方程做到这一点。

为避免数学上的复杂性,突出物理本质,本节中我们只讨论

较简单的体系。假定体系是等温的并且体系不受外场作用，内部没有粘滞性对流运动，只讨论体系中存在扩散和化学反应两种过程。

8-1.2.1 一般连续性方程

设 X 为某广延量，如内能、熵或质量等。对非平衡态， $X = X(\mathbf{r}, t)$ 。如果 $X(\mathbf{r}, t)$ 在体系中连续，则可将体系当作连续媒质处理。设 X 的密度为 ρ_X (即单位体积的 X ，如能量密度、熵密度等)，则根据场论，有一般性连续方程：

$$\frac{\partial \rho_X(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = - \nabla \cdot \mathbf{j}_X(\mathbf{r}, t) \quad (8-1-4)$$

上式表明，单位体积中的 X (即 ρ_X) 随时间的变化率应该等于通过该体积表面流出和流入 X 量 (即 \mathbf{j}_X) 之差，也即 \mathbf{j}_X 的散度。如果 X 代表质量，则上式为质量守恒定律的必然结果。(8-1-4) 式右方的负号是因为定义面积元的法向矢量向外为正。

8-1.2.2 质量守恒方程

如果体系中只存在扩散和化学反应两种过程，则单位体积中各组元物质质量的摩尔数 $n_i (i=1, \dots, l)$ 的变化可以通过两种方式，一是通过与体积元以外的环境交换，记为 $\frac{d_e n_i}{dt}$ ，另一种是通过体积元内部的化学反应，记为 $\frac{d_i n_i}{dt}$ ，即：

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{d_e n_i}{dt} + \frac{d_i n_i}{dt} \quad (8-1-5)$$

由 (8-1-4) 式可知，对交换过程：

$$\frac{d_e n_i}{dt} = - \nabla \cdot \mathbf{j}_i(\mathbf{r}, t) \quad (8-1-6)$$

其中 $\mathbf{j}_i(\mathbf{r}, t)$ 为 t 时刻 \mathbf{r} 处第 i 种组元的物质流密度，即单位时间通过单位面积的 i 组元物质的量。我们已假定不存在对流，仅存在扩散过程， $\mathbf{j}_i(\mathbf{r}, t)$ 即为 i 组元的扩散流密度。

假设体系中组元 i 参与 r 个化学反应, 会使 n_i 发生变化, 其中第 ρ 个反应的速率为 $v_\rho = \frac{d\eta_\rho}{dt}$, 根据 (2-6-43) 式, 第 ρ 个反应引起 n_i 的变化 dn_i 应为 $\nu_{i\rho}v_\rho$ 。因此由 r 个化学反应引起的 i 组元的总变化为:

$$\frac{dn_i}{dt} = \sum_{\rho=1}^r \nu_{i\rho} v_\rho \quad (8-1-7)$$

把 (8-1-6) 式和 (8-1-7) 式代入 (8-1-5) 式, 当位置固定时得到:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i + \sum_{\rho=1}^r \nu_{i\rho} v_\rho \quad (i = 1, \dots, l) \quad (8-1-8)$$

如果用质量密度 ρ_i 代替摩尔浓度 n_i , 由于 $n_i M_i = \rho_i$, 这里 M_i 为第 i 种组元的相对分子质量, 则上式变为:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}_i^M + \sum_{\rho=1}^r \nu_{i\rho} M_i v_\rho \quad (i = 1, \dots, l) \quad (8-1-9)$$

式中, \mathbf{j}_i^M 为单位时间通过单位面积的 i 组元的质量。一般说, v_ρ 是 $\{\rho_i\}$ 的非线性函数, 因此 (8-1-9) 式为非线性偏微分方程组, 即使在比较简单的情况下, 求 (8-1-9) 式的解析解也是很困难的。有关问题我们将分别在 8-3 和 8-4 中进行讨论。

8-1.2.3 熵平衡方程

体系的总熵可由熵密度 s 给出:

$$S = \int_V s dV \quad (8-1-10)$$

式中, V 为体系的体积。根据局域平衡假设, 熵密度 s 仅是组元浓度 n_i 的函数即:

$$S = s[n_1(\mathbf{r}, t), \dots, n_l(\mathbf{r}, t)] \quad (8-1-11)$$

上式对时间求偏导:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \sum_{i=1}^l \frac{\partial s}{\partial n_i} \frac{\partial n_i}{\partial t} \quad (8-1-12)$$

对每个体积元说,它是开放系,根据(2-6-11)

$$\frac{\partial s}{\partial n_i} = - \frac{\mu_i}{T} \quad (8-1-13)$$

将(8-1-13)式和(8-1-8)式代入(8-1-12)式:

$$\begin{aligned} \frac{\partial s}{\partial t} &= - \sum_i \frac{\mu_i}{T} (-\nabla \cdot \mathbf{j}_i + \sum_{\rho} \nu_{i\rho} v_{\rho}) \\ &= \sum_i \frac{\mu_i}{T} \nabla \cdot \mathbf{j}_i + \frac{1}{T} \sum_{\rho} \sum_i (-\mu_i \nu_{i\rho}) \end{aligned} \quad (8-1-14)$$

利用场论公式:

$$\nabla u \mathbf{j} = u \nabla \cdot \mathbf{j} + \mathbf{j} \cdot \nabla u \quad (8-1-15)$$

(8-1-14)式右方第一项可写成两项之差。另外有化学亲合势 A_{ρ}

$= - \sum_i \mu_i \nu_{i\rho}$, (8-1-14) 式演变为:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \nabla \cdot \sum_i \frac{\mu_i}{T} \mathbf{j}_i - \sum_i \mathbf{j}_i \cdot \nabla \frac{\mu_i}{T} + \sum_{\rho} \frac{1}{T} A_{\rho} v_{\rho} \quad (8-1-16)$$

当存在外力场以及体系内部存在粘滞性流动时,数学上要复杂一些,结果是在(8-1-16)式右方再附加上相应各项。

8-1.3 熵流和熵产生

为理解(8-1-16)式各项的物理意义,应考察体系的总熵随时间的变化。由于熵不是守恒量,在 dt 时间内体系总熵的变化由两部分组成:

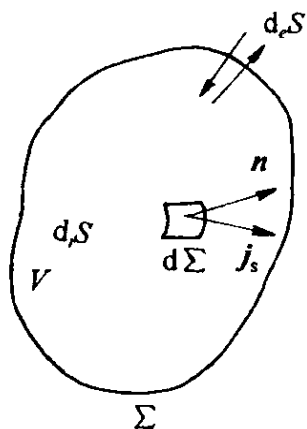
$$dS = d_e S + d_i S \quad (8-1-17)$$

式中, $d_e S$ 是由于与外界交换能量或物质在 dt 时间内引起的熵变化,称熵流项。 $d_i S$ 是由于体系内部不可逆程(例如扩散、热传导和化学反应等)在 dt 时间内引起的体系熵的增加,称熵产生项(见图 8-1)。

另一方面,体系总熵随时间的变化形式上可写为:

$$\begin{aligned}\frac{\partial S}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} \int_V s dV = \int_V \frac{\partial s}{\partial t} dV \\ &= - \int_{\Sigma} \mathbf{n} \cdot \mathbf{j}_s d\Sigma + \int_V \sigma dV\end{aligned}\quad (8-1-18)$$

式中, \mathbf{n} 为面积元 $d\Sigma$ 的单位法向矢量, \mathbf{j}_s 为单位时间通过单位面积的熵的流量。(8-1-18)式右方第一项相当于 $\frac{\partial_e S}{\partial t}$, 第二项



中的 σ 代表单位时间单位体积中不可逆过程产生的熵, 称熵产生。利用高斯定律把熵流项的面积分化为体积分:

$$\int_{\Sigma} \mathbf{n} \cdot \mathbf{j}_s \cdot d\Sigma = \int_V \nabla \cdot \mathbf{j}_s dV \quad (8-1-19)$$

从(8-1-18)式可得:

$$\frac{\partial s}{\partial t} = - \nabla \cdot \mathbf{j}_s + \sigma \quad (8-1-20)$$

图 8-1 开放系
中熵流和熵产生

比较(8-1-16)式和(8-1-20)两式可知, 在只考虑扩散和化学反应的情况下有:

$$\mathbf{j}_s \equiv - \sum_i \frac{\mu_i}{T} \mathbf{j}_i \quad (8-1-21)$$

$$\sigma \equiv \sum_p \frac{1}{T} A_p v_p - \sum_i \mathbf{j}_i \cdot \nabla \frac{\mu_i}{T} \quad (8-1-22)$$

此时的熵流 \mathbf{j}_s 仅由各组元的扩散流 \mathbf{j}_i 造成。熵产生 σ 则由两项组成, 它们分别对应于化学反应和扩散过程。如果还存在外力场, 体系内温度不均匀(有热传导)以及存在粘滞性流动时, 则在熵流和熵产生中还要增加相应的量, 即:

$$\mathbf{j}_s = - \sum_i \frac{\mu_i}{T} \mathbf{j}_i + \frac{\mathbf{j}_q}{T} + \mathbf{s} \mathbf{u} \quad (8-1-23)$$

式中, 右方第二项为热传导造成的熵流, \mathbf{j}_q 为热流; 右方第三项为

对流过程引起的熵流, $u(r, t)$ 为 t 时刻位于 r 处单位体积流体的质心的速度。

$$\sigma = \sum_{\rho} \frac{1}{T} A_{\rho} v_{\rho} + \sum_i j_i \left(-\nabla \frac{\mu_i}{T} + \frac{M_i F_i}{T} \right) + j_q \cdot \nabla \frac{1}{T} - \frac{1}{T} \Pi \cdot \nabla u \quad (8-1-24)$$

式中, 右方第二项与扩散过程有关, 除了化学势梯度 $-\nabla \mu_i$ 造成的扩散外, 还包括外力场 F_i 作用造成的扩散。 $M_i F_i$ 为作用在 i 组元上的外力, 这里 M_i 为 i 组元的相对分子质量。第三项与热传导有关。第四项和粘滞性流动有关, 其中 Π 为粘性应力张量。有关 (8-1-23) 式和 (8-1-24) 式的导出可参阅有关文献[1]。

进一步分析 (8-1-24) 式右方各项可以看出, 每一项由两个因子相乘, 其中一个因子与各种不可逆过程的流 J_k 或速率有关, 如扩散流 j_i 、热流 j_q 、动量流 (或粘滞应力张量 $\frac{\Pi}{T}$) 和化学反应速率 v_{ρ} , 统称为各种不可逆过程的热力学流。另一个因子与引起这些流的推动力有关, 如化学反应的推动力 $\frac{A_{\rho}}{T}$, 产生扩散的化学势梯度 $-\nabla \frac{\mu_i}{T}$ 、引起热流的温度梯度 $\nabla \frac{1}{T}$ 和外力 $\frac{M_i F_i}{T}$, 它们称为不可逆过程的热力学力。因此熵产生可写为:

$$\sigma = \sum_k J_k \cdot X_k \quad (8-1-25)$$

式中, J_k 和 X_k 分别代表第 k 个过程的广义流和广义力。

以后我们将看到, 在线性非平衡态热力学中熵产生的概念起十分关键的作用。

8-1.4 热力学发展的三个阶段

根据热力学力和热力学流之间的关系, 把热力学研究的领域划分为三个部分, 这相当于热力学研究发展过程中的三个阶段。

热力学流是由热力学力产生的。实验表明,非平衡过程的一种流,不仅取决于这种流的推动力,而且还受到其他非平衡过程的影响。例如温度梯度不但引起热流,也可以引起物质流,即所谓热扩散现象。这说明各种流之间存在耦合作用。因此当体系中存在多个不可逆过程时,一种流 J_k 应是体系各种力 $\{X_l\}$ ($l=1,2,\dots$) 的函数:

$$J_k = J_k(\{X_l\}) \quad (8-1-26)$$

将上述多元函数在 $\{X_l\}=0$ (即平衡态) 附近作级数展开,忽略高次项,得到:

$$J_k(\{X_l\}) = J_k(0) + \sum_l \left(\frac{\partial J_k}{\partial X_l} \right)_0 X_l + \frac{1}{2} \sum_{l,m} \left(\frac{\partial^2 J_k}{\partial X_l \partial X_m} \right)_0 X_l X_m + \dots \quad (8-1-27)$$

当体系中力和流均为零时,即为平衡态热力学,或称可逆过程热力学或经典热力学,已有成熟的理论,是热力学发展的第一个阶段。前面几章讨论的内容即属于此范畴。由于此时体系中的力和流均为零,有人建议,应该将平衡态热力学(thermodynamics)重新命名为热静力学(thermostatistics),非平衡态热力学中才涉及力和流,才是名符其实的热力学。

如果边界条件迫使体系离开平衡态,体系中发生不可逆过程,热力学力和流都不为零。若体系保持在平衡态附近,即热力学力很小时,可忽略(8-1-27)式中的 $X_l X_m$ 二次项,另外在平衡态时 $J_k(0)=0$ 。这样流 J_k 与力 X_l 呈线性关系:

$$J_k = \sum_l \left(\frac{\partial J_k}{\partial X_l} \right)_0 X_l = \sum_l L_{kl} X_l \quad (8-1-28)$$

式中, $L_{kl} = \left(\frac{\partial J_k}{\partial X_l} \right)_0$, 称唯象系数。它由体系内部特性所决定,与外加体系上的约束无关,但可能与温度和压强有关。实验上可观察到这种线性关系。例如扩散流正比于化学势梯度和温度梯度的线性

组合。满足上述线性关系的非平衡态叫非平衡态的线性区。研究线性区特征的热力学称线性非平衡态热力学,已有比较成熟的理论,是热力学发展的第二个阶段。

当体系远离平衡态时,热力学力比较强,(8-1-27)式中包含力的二次幂的那些项的贡献不能忽略,热力学流是力的非线性函数,这种非平衡态称非平衡态的非线性区。研究非线性区特征的非平衡态热力学称非线性非平衡态热力学,或非线性不可逆过程热力学,是热力学发展的第三个阶段。这个阶段目前尚无成熟的理论,但在近三十年取得了重要进展,特别在远离平衡体系的稳定性理论方面取得重大进展,并在许多领域得到广泛应用。

8-2 线性非平衡态热力学

如前所述,当体系偏离平衡态不远时,即热力学力比较弱时,流与力成线性关系,见(8-1-28)式。统计力学的理论分析表明,只要体系中热力学态变量在分子平均自由程范围内的空间梯度变化不很大,满足类似(8-1-3)式,则所有输运现象都可满意地用(8-1-28)式描述^[8]。上述条件与8-1.1中的局域平衡假设一致。

(8-1-28)式中定义了唯象系数 $L_{kl} = \left(\frac{\partial J_k}{\partial X_l} \right)_0$ 。显然 L_{kk} 表示热力学力 X_k 及其对应共轭流 J_k 之间的耦合关系。而 L_{kl} ($k \neq l$ 时) 则反映了不同不可逆过程间的交叉耦合效应。

(8-1-28)式是经典热力学以外的假设,但是从热力学第二定律和空间、时间对称原理可以得到一些有关唯象系数 L_{kl} 的性质,利用 L_{kl} 的这些性质往往使具体问题得到简化。

8-2.1 热力学第二定律对唯象系数的限制

先考虑简单的情况。设体系中只有热传导和扩散两种不可逆

过程, (8-1-28)式变为:

$$J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2 \quad (8-2-1)$$

$$J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2 \quad (8-2-2)$$

式中, J_1 表示热流; J_2 表示扩散流; X_1 、 X_2 分别表示温度梯度和化学势梯度。有关系数 L_{12} 和 L_{21} 反映了热传导和扩散这两个过程间的耦合程度, 它们表征了热扩散现象。

图 8-2 为盛有氢气和硫化氢气体混合物的两个容器, 中间联通。如果两个容器的温度相同且达到平衡时, 两种气体混合得很均匀。但如果让两个容器温度不同, 使其偏离平衡态。设 $T_2 > T_1$, 经过一段时间后达到新的稳态(注意不是平衡态!), 较热一侧富有较轻的氢气, 较冷的一侧则富质量较大的 H_2S 分子。这表明在初始均匀的混合物中如果使其产生温度梯度, 此温度梯度会诱发物质流, 导致浓度梯度, 达到新的稳态。

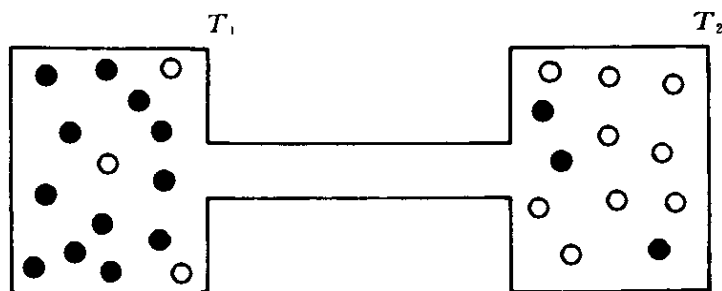


图 8-2 热扩散装置

$T_2 > T_1$ 时, T_2 侧有更多的 H_2 分子(\circ),
较冷的 T_1 侧有更多的 H_2S 分子(\bullet)。

把(8-2-1)式和(8-2-2)式代入(8-1-24)式, 上述例子的熵产生为:

$$\begin{aligned} \sigma &= J_1X_1 + J_2X_2 \\ &= L_{11}X_1^2 + (L_{12} + L_{21})X_1X_2 + L_{22}X_2^2 \geq 0 \quad (8-2-3) \end{aligned}$$

最后一个不等式是根据热力学第二定律, 对不可逆过程, 体系的熵产生总是正的。达到平衡时, $X_1 = X_2 = 0$, (8-2-3)式最后的等式才成立, 即 $\sigma = 0$ 。

对一般情况,如体系中有 n 个不可逆过程根据熵产生的定义和热力学第二定律:

$$\sigma = \sum_{k=1}^n J_k X_k = \sum_{k,l}^n L_{kl} X_k X_l \geq 0 \quad (8-2-4)$$

此不等式定义了一个关于热力学力的正定二次式。该式对系数 L_{kl} 加上了限制条件: L_{kl} 不能取任意值,由 L_{kl} 组成的矩阵必须是正定的。在下面,可以看到,昂色格已经证明 $L_{kl} = L_{lk}$ (见 8-2.3),因此由 L_{kl} 组成的矩阵为对称矩阵。根据线性代数中的定理,对称二次式为正定的充分必要条件是由系数组成的对称矩阵是正定的,这要求矩阵的各阶主子式都为正,即:

$$L_{11} > 0 \quad \begin{bmatrix} L_{11} & L_{12} \\ L_{21} & L_{22} \end{bmatrix} > 0 \quad \dots \quad \begin{bmatrix} L_{11} & \dots & L_{1n} \\ \vdots & & \vdots \\ L_{n1} & \dots & L_{nn} \end{bmatrix} > 0 \quad (8-2-5)$$

这定理意味着对角元素 $L_{kk} > 0$,而非对称元素 $L_{kl} (l \neq k)$ 必须满足 $(L_{kl} + L_{lk})^2 / 4 \leq L_{kl} L_{lk}$ 的条件。对只有扩散与热传导的情况,应有:

$$L_{11} > 0, L_{22} > 0 \text{ 和 } (L_{12} + L_{21})^2 \leq 4L_{12}L_{21}$$

(8-2-5)式是热力学第二定律对 L_{kl} 的限制。

8-2.2 唯象系数的对称性质

在不可逆过程的线性区,我们引进了大量唯象系数,它们的数值在宏观理论的范围内是不能得到的,不过应用对称性原理可以大大减少唯象系数的数目。下面依次研究空间对称性和时间对称性对唯象系数的限制。

8-2.2.1 空间对称性

(8-2-4)式中已应用了线性唯象关系式,并认为体系中所有不可逆过程间都存在线性耦合。如果仔细考察各种不可逆过程的力和流,可以看到它们的空间特性可能完全不同。表 8-1 列出了

我们已遇到的力和流。

化学反应的流(反应速率)和力(反应亲和势)都是标量,扩散流和热流及其相应的力都是矢量。(8-1-24)式中与粘滞性流动有关的流与力则为二阶张量。如果矢量现象(如扩散)和标量现象(如化学反应)之间能发生耦合,那么即使在体系不存在初始浓度梯度的情况下,化学反应也能够自发地产生定向的扩散流。直观地看很显然,在各向同性介质中不存在这种现象,这样的耦合应该排除。更一般地,可以从居里对称原理得到答案。

表 8-1 不可逆过程的流和力及其空间特征

不可逆过程	流 J_k	力 X_k	空间特性
化 学 反 应	v_p	A_p/T	标 量
扩 散	J_i	$-\nabla \frac{\mu_i}{T}$	矢 量
热 传 导	J_q	$\nabla \frac{1}{T}$	矢 量
粘滞性流动	Π/T	$-\nabla u$	二阶张量

居里对晶体物理的某些问题(如压电问题)研究过空间对称性对耦合的影响。按照居里对称性原理^[3],在各向同性介质中,宏观原因不能比其所产生的效应具有更多的对称元素。后来普里高津(1947年)把此原理推广应用于非平衡系统。在非平衡系统中,热力学力是不可逆过程的宏观原因,而热力学流是此原因产生的效应。按照推广了的居里原理,或称居里-普里高津原理,力不能比与之耦合的流有更多的对称元素。例如,在各向同性介质中,化学反应的力 $\frac{A}{T}$ 是标量,它不能产生像扩散或热传导这样具有较少空间对称特性的矢量流,即标量现象和矢量现象间不存在耦合,或者说它们间的耦合系数为零。同样矢量现象(一阶张量)与张量现象间也不存在耦合。更普遍地说,不同对称特性的流和力之间不存在耦合。

应该强调的是,上述结论仅适用于各向同性介质。只要平衡态本身是各向同性的,则由线性定律所描述的系统总是各向同性的。

相反在非线性范围,如出现宏观的空间有序,此时各向同性的性质丧失了,居里原理不再适用,可以允许不同对称特性的力和流之间的耦合。

由于空间对称性的限制,在热力学的线性范围,如果只考虑化学反应和扩散,熵产生可分解为完全独立的两部分:

$$\sigma = \sigma_{\text{化学}} + \sigma_{\text{扩散}} \quad (8-2-6)$$

并且分别有正的贡献,如果体系中有 n 种组元并发生 r 个化学反应,则:

$$\sigma_{\text{化学}} = \sum_{\rho=1}^r v_{\rho} \frac{A_{\rho}}{T} \geq 0 \quad (8-2-7)$$

$$\sigma_{\text{扩散}} = \sum_{k=1}^n j_k \cdot \nabla \frac{\mu_k}{T} \geq 0 \quad (8-2-8)$$

由于空间对称性的限制,使 $(n+r)^2$ 个唯象系数减少为 (n^2+r^2) 个,另外 $2nr$ 个唯象系数均为零。

8-2.2.2 时间对称性,昂色格倒易关系

唯象系数除受热力学第二定律和居里对称原理的限制外,还受到微观可逆性原理的约束。1931年昂色格证明,在不可逆过程的线性区,唯象系数的矩阵是对称的,即:

$$L_{kl} = L_{lk} \quad (8-2-9)$$

它表明第 k 个不可逆过程的流 J_k 受到第 l 个过程的力 X_l 的影响时,那么第 l 个过程的流 J_l 也会受到第 k 个过程的力 X_k 的影响,而且表征这两种相互影响的耦合系数相等,上述关系称昂色格倒易关系。

(8-2-9)式是一个宏观唯象关系,但不能从经典热力学理论导出,其起源是微观的。昂色格倒易关系的推导需要统计力学的理论把宏观与微观结合起来。其主要依据是爱因斯坦的涨落理论和微观可逆性原理,根据后者,单个粒子的一切力学方程对 $t \rightarrow (-t)$ 的变换是不变的。有关昂色格倒易关系的证明比较繁琐,可以在一

些教科书中找到^[1,3],这里由于篇幅限制不再介绍。

昂色格倒易关系是线性非平衡热力学中最重要的关系式,已得到许多实验事实的支持。它的普适性表明,线性非平衡态热力学和平衡态热力学一样可以得到与特定的微观模型无关的一般性结果。从实际应用来看,倒易关系大大减少了唯象系数的数目,也使为确定这些唯象系数所需的实验工作大为简化。

8-2.3 最小熵产生原理和定态的稳定性

经典热力学研究的是平衡态,即体系中各部分的温度、压强和化学势处处相等。其中不再有任何诸如热传导、扩散和化学反应等宏观过程。对于非平衡态,体系内部的各种状态变量不再是均匀的,一般情况下,它们还随时间在不断地变化,其中所谓定态具有特殊意义。根据定义,如果体系各部分的状态变量 X_i (如温度、浓度等) 不随时间变化,即 $\frac{\partial X_i}{\partial t} = 0$, 则体系处于定态(或稳态)。人们对定态感兴趣的原因有两个方面,一是在定态时体系物理性能稳定,便于研究和利用,另一方面对定态的数学处理显然比对与时间有关的态的数学处理要简单得多。

对于孤立系,体系不受任何外部约束,不管体系初始处于什么状态,经足够长时间的自由发展后,体系中的力和流总是趋于零,达到平衡态,或者说熵取极大值。如果外界对体系强加一些条件,例如图 8-2 的热扩散装置,体系两端维持一定的温度差,如前面所讨论的,该温度差又引起浓度差。外界强加给体系的温度差是固定的,能自由变化的是扩散力和扩散流。经充分长时间后,体系最终达到一个不随时间而变化的定态(不是平衡态!)。这个定态有什么特征?

在平衡态热力学中,体系发展的方向总可以从熵(或自由能、自由焓等)的极值行为来判断。在非平衡态的线性区,我们是否也

能找到类似的热力学函数来预言状态发展的趋势? 普里高津在1945年确定的最小熵产生原理(有时称最小熵产生定理)解决了这个问题。按照该原理,在接近平衡的条件下,和外界强加的限制(控制条件)相适应的非平衡定态的熵产生具有极小值。我们以图8-2的例子说明该原理的含义,对只有热传导和扩散过程的非平衡态,根据(8-2-3)式,熵产生可写为:

$$\begin{aligned}\sigma &= J_1 X_1 + J_2 X_2 \\ &= L_{11} X_1^2 + 2L_{12} X_1 X_2 + L_{22} X_2^2\end{aligned}\quad (8-2-10)$$

其中我们已经利用了倒易关系 $L_{12}=L_{21}$ 。由于热导力 X_1 恒定,我们考察扩散力 X_2 自由变化时熵产生如何变化。即在 X_1 不变时, σ 对 X_2 求偏导数。

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial X_2} \right)_{X_1} = 2(L_{12} + L_{22})X_2 = 2J_2 \quad (8-2-11)$$

如果发展的结果 $J_2=0$, 则 σ 取极值。由于 $\frac{\partial^2 \sigma}{\partial X_2^2} = 2L_{22}$, 根据热力学第二定律对 $L_{\mu\mu}$ 的限制[(8-2-5)式], $L_{22}>0$, 故熵产生取的是极小值。换言之,根据最小熵产生原理,上述热扩散系统发展到定态时,应有 $J_2=0$, 此时 J_1 不为零。由于(8-2-2)式, $J_2=L_{21}X_1+L_{22}X_2$, $J_2=0$ 时, 扩散力 X_2 并不为零。

熵产生是流和力的函数,流和力又是位置、时间等的函数,所以熵产生是泛函。在一定的外界控制条件下熵产生为最小,相当于在一定条件下泛函求极值的问题。利用变分原理可以证明和一定限制相适应的定态的熵产生具有极小值^[1]。

我们也可以从非平衡定态的稳定性来理解最小熵产生原理。首先分析在定态附近熵产生的时间行为。体系总的熵产生 P 可写为:

$$P = \int_V \sigma dV \quad (8-2-12)$$

我们对体系发展到定态的行为感兴趣,为此计算 $\frac{dP}{dt}$ 。设 L_{kl} 为常数,即它们的值仅依赖于平衡参数。这个假设比线性规律(8-1-28)式成立的条件更严。由(8-2-12)式和(8-2-4)式:

$$\begin{aligned}\frac{dP}{dt} &= \int_V \frac{\partial \sigma}{\partial t} dV = \int_V dV \sum_{kl} L_{kl} \left(X_l \frac{\partial X_k}{\partial t} + X_k \frac{\partial X_l}{\partial t} \right) \\ &= \int_V dV \left(\sum_k J_k \frac{\partial X_k}{\partial t} + \sum_l J_l \frac{\partial X_l}{\partial t} \right) \\ &= 2 \int_V dV \sum_k J_k \frac{\partial X_k}{\partial t}\end{aligned}\quad (8-2-13)$$

以上推导过程中曾应用了倒易关系 $L_{kl}=L_{lk}$ 。

如8-1.2开始所述,为了数学上的简化,只考虑力学平衡下的等温体系。体系中含有 m 种组元,经历 α 种化学反应,存在扩散过程。如体系中还有其他过程,只是数学推导更复杂一些,结论是一样的。把化学反应和扩散的力和流[参见(8-1-22)式],代入(8-2-13)式:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{2}{T} \int_V dV \left(\sum_{\rho=1}^a v_{\rho} \frac{\partial A_{\rho}}{\partial t} - \sum_{i=1}^m \mathbf{J}_i \cdot \nabla \frac{\partial \mu_i}{\partial t} \right) \quad (8-2-14)$$

利用场论公式(8-1-15)式,上式右方第二项变为:

$$\begin{aligned}- \int_V dV \sum_i \mathbf{j}_i \cdot \nabla \frac{\partial \mu_i}{\partial t} &= - \int_V dV \left(\nabla \cdot \sum_i \mathbf{j}_i \frac{\partial \mu_i}{\partial t} \right) \\ &\quad + \int_V dV \left(\sum_i \frac{\partial \mu_i}{\partial t} \nabla \cdot \mathbf{j}_i \right) \\ &= - \int_{\Sigma} d\Sigma \left(\sum_i \mathbf{j}_i \cdot \frac{\partial \mu_i}{\partial t} \right) \cdot \mathbf{n} \\ &\quad + \int_V dV \left(\sum_i \frac{\partial \mu_i}{\partial t} \nabla \cdot \mathbf{j}_i \right) \quad (8-2-15)\end{aligned}$$

以上推导过程中,根据高斯定理把第一项的体积分变成面积分。 \mathbf{n}

为边界面上面积元的单位法向矢量(参见图 8-1)。对恒定的边界条件,边界面 Σ 上一切量不随时间变化,因而 $\frac{\partial \mu_i}{\partial t}=0$ 。(8-2-15)式右方第一项面积分为零。将(8-2-15)式代入(8-2-14)式,注

意到 $A_\rho = -\sum_i \mu_i \nu_{i\rho}$,再利用连续性方程(8-1-8)式:

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dt} &= \frac{2}{T} \int_V dV \sum_i \left(\nabla \cdot \mathbf{j}_i - \sum_\rho \nu_\rho \nu_{i\rho} \right) \frac{\partial \mu_i}{\partial t} \\ &= -\frac{2}{T} \int_V dV \sum_i \frac{\partial n_i}{\partial t} \frac{\partial \mu_i}{\partial t} \\ &= -\frac{2}{T} \int_V dV \sum_{ij} \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \frac{\partial n_j}{\partial t} \frac{\partial n_i}{\partial t} \end{aligned} \quad (8-2-16)$$

上式的最后一步是因为:

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial t} = \sum_j \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \frac{\partial n_j}{\partial t} \quad (8-2-17)$$

现在研究(8-2-16)式被积函数的符号。根据平衡态的稳定性条件[参见(2-5-14)式],有:

$$\sum_{ij} \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \delta n_i \delta n_j > 0 \quad (8-2-18)$$

如果局域平衡假设成立,则在每个体积元 dV 中上式成立。另外成分变化 δn_i 是任意的, δn_i 也可看作是单位时间变化过程中 n_i 的改变量。因此:

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dt} &< 0 \quad (\text{偏离定态}) \\ \frac{dP}{dt} &= 0 \quad (\text{定态}) \end{aligned} \quad (8-2-19)$$

另外由于热力学第二定律的限制,熵产生 $P > 0$ 。图 8-3 表示 P 随时间变化的示意图。这再次表明在所加的限制条件下,熵产生随时间不断变小,到定态时达到最小值。

从最小熵产生原理可以得到一个重要结论,在线性区非平衡

定态是稳定的。物理体系总不可避免地要受到各种扰动,使体系连续地偏离定态。这些扰动可能是环境条件的随机变化或有规则变化所引起的外部激发,也可能是体系内部粒子的随机涨落。

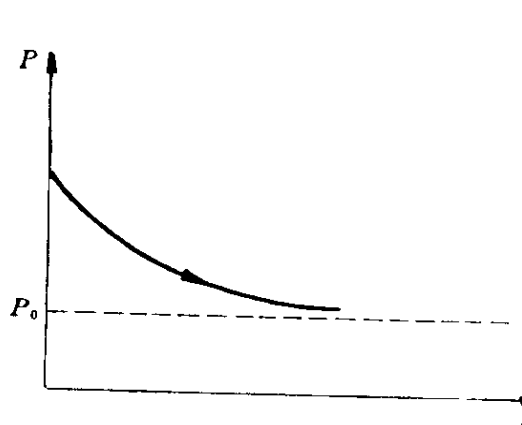


图 8-3 线性范围内熵产生随时间变化示意图

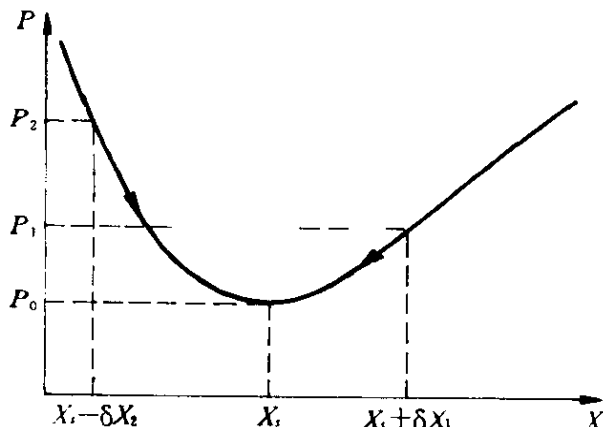


图 8-4 最小熵产生原理及稳定性示意图

设体系已处于某一定态 X_s (图 8-4), 其熵产生为 P_0 , 由于扰动, 体系随时间变化可能偏离到状态 $(X_s + \delta X_1)$ 。根据最小熵产生原理, $(X_s + \delta X_1)$ 状态的熵产生 P_1 大于定态值 P_0 。按照 (8-2-19) 式的不等式, 体系的熵产生将随时间不断减小, 直到返回定态 X_s 。这种行为与围绕平衡态的涨落行为一样, 总是随时间而衰减。按照 8-3 中的有关定义, 此定态是渐近稳定的。因此最小熵产生原理保证了线性区非平衡定态的稳定性。

由以上的讨论可以看到, 在非平衡定态的线性区, 熵产生所起的作用与平衡态理论中热力学势的作用相似。不过应该指出, 在证明最小熵产生定理的过程中, 除了局限平衡假设外还利用了条件:

- (1) 流与力间的线性关系。
- (2) 昂色格倒易关系。
- (3) 唯象系数是常数。

这些都是相当严格的限制条件。因此, 最小熵产生原理并不像热力学第二定律那样普遍适用。如果唯象系数不是常数, 即使在非平衡态的线性区, 也不能肯定定态总是稳定的。

8-2.4 扩 散

线性非平衡态热力学已成功地应用于扩散、热传导、热扩散、热电效应以及扩散与化学反应的定态耦合等方面^[1]。本节仅以扩散为例说明其应用。

扩散是合金中一个重要的基本过程,合金中的扩散型相变和元素偏聚等都与之有密切关系。

设合金未受外力场作用,内部各处的温度和压强均相等,且不发生任何化学反应。若体系含有 α 种组元,则熵产生:

$$\sigma = - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{\alpha} \mathbf{J}_i \cdot (\nabla \mu_i)_{p,T} \quad (8-2-20)$$

等式右边的负号是因为组元 i 总是从化学势 μ_i 高处流向低处。考虑到力学平衡要求(p 处处相等),在各处 α 种扩散流不是完全互相独立的,它们应满足:

$$\sum_{i=1}^{\alpha} M_i \mathbf{J}_i = 0 \quad (8-2-21)$$

式中, M_i 为 i 组元的相对分子质量; \mathbf{J}_i 是单位时间通过单位面积的 i 组元物质的量。 $M_i \mathbf{J}_i$ 的单位是 $\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 。上述限制条件使 α 个流中只有 $(\alpha-1)$ 个流是独立的。根据(8-2-21)式,第 α 个流 \mathbf{J}_α 可表达为:

$$\mathbf{J}_\alpha = - \sum_{i=1}^{\alpha-1} \frac{M_i}{M_\alpha} \mathbf{J}_i \quad (8-2-22)$$

另外,在温度和压强不变时,在局域平衡条件下,各组元的化学势必须满足吉布斯-杜亥姆(Gibbs-Duhem)关系:

$$\sum_{i=1}^{\alpha} n_i (\delta \mu_i)_{T,p} = 0 \quad (8-2-23)$$

因而有

$$\sum_{i=1}^{\alpha} n_i (\nabla \mu_i)_{T,p} = 0 \quad (8-2-24)$$

这表明 α 个力也不是独立的,它们要受到上式的约束。根据上式,第 α 个力为:

$$\nabla \mu_a = - \sum_{k=1}^{a-1} \frac{n_k}{n_a} \nabla \mu_k \quad (8-2-25)$$

将(8-2-22)式和(8-2-25)式代入到(8-2-20)式:

$$\begin{aligned} \sigma &= - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{a-1} J_i \cdot \nabla \mu_i - \frac{1}{T} \sum_{i,k} \frac{M_i}{M_a} \frac{n_k}{n_a} J_i \cdot \nabla \mu_k \\ &= - \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{a-1} J_i \cdot \left[\sum_{k=1}^{a-1} \left(\delta_{ik} + \frac{M_i n_k}{M_a n_a} \right) \nabla \mu_k \right] \end{aligned} \quad (8-2-26)$$

上式中使用了克朗涅哥符号 δ_{ik} 。当 $i=k$ 时 $\delta_{ik}=1$; $i \neq k$ 时, $\delta_{ik}=0$ 。如果设:

$$X_i = - \frac{1}{T} \left[\sum_{k=1}^{a-1} \left(\delta_{ik} + \frac{M_i n_k}{M_a n_a} \right) \nabla \mu_k \right] \quad (8-2-27)$$

则可以用 $(\alpha-1)$ 个独立的流和力来表示熵产生:

$$\sigma = \sum_{i=1}^{a-1} J_i \cdot X_i \quad (8-2-28)$$

独立变量的减少使流与力之间线性关系中的唯象系数大大减少,有利于简化理论分析。

对于最简单的情况,体系只有两个组元,即 $\alpha=2, i=k=1$ 。此时由(8-2-27)式得:

$$\begin{aligned} X_1 &= - \frac{1}{T} \left(1 + \frac{M_1 n_1}{M_2 n_2} \right) \nabla \mu_1 \\ &= - \frac{1}{C_2 T} \nabla \mu_1 \end{aligned} \quad (8-2-29)$$

式中, C_2 是组元 2 的质量分数,为:

$$C_2 = \frac{M_2 n_2}{M_1 n_1 + M_2 n_2} \quad (8-2-30)$$

在各向同性介质中化学势梯度可转换为常用的浓度梯度。如果用 x_1 表示组元的摩尔分数,则:

$$(\nabla \mu_1)_{T,p} = \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \nabla x_1 \quad (8-2-31)$$

根据唯象关系:

$$J_1 = -L_{11} \frac{1}{C_2 T} \nabla \mu_1 = - \left[\frac{L_{11}}{C_2 T} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T,p} \right] \nabla x_1 \quad (8-2-32)$$

与菲克(Fick)第一定律 $J_1 = -D_1 \nabla x_1$ 比较,可得到扩散系数 D_1 和唯象系数 L_{11} 的关系:

$$D_1 = \frac{L_{11}}{C_2 T} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T,p} \quad (8-2-33)$$

在一定温度与压强下,组元 1 的扩散系数是唯象系数 L_{11} 和热力学因子 $\left(\frac{1}{C_2 T} \frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)$ 的乘积。根据 8-2.1 有关热力学第二定律对唯象系数的限制,应有 $L_{11} > 0$ 。因此二元系中,组元 1 的扩散系数 D_1 的符号取决于 $\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}$ 。对理想溶液:

$$\mu_1 = \mu_0 + RT \ln x_1$$

于是:

$$D_1 = \frac{R}{C_2 x_1} L_{11} > 0 \quad (8-2-34)$$

即组元 1 从浓度高处向低处流,使体系均匀化。对于以组元 2 为溶剂的稀溶液 $C_2 \approx 1$,则:

$$D_1 \approx \frac{R}{x_1} L_{11}$$

但对非理想溶液或非理想固溶体, $\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1} \right)_{T,p}$ 的符号由实际情况决定,可能是正,也可能为负。实际上在 Fe-Cr, Fe-Co, Al-Zn 和 Au-Ni 等二元合金的自发分解 (spinodal) 区内, $\frac{\partial \mu_1}{\partial x_1}$ 均为负值。根据 (8-2-33) 式,此时溶质原子的扩散系数为负值。于是原始成分均匀的合金对微小的成分涨落是不稳定的,溶质原子由浓度低

处向高处扩散,发生所谓“上坡扩散”,不断增加成分涨落的振幅,最后达到平衡析出相的浓度。这种相分离过程与一般形核长大型相变中溶质原子从浓度高处向低处扩散的情况不同,称自发分解。

8-3 非线性非平衡态热力学

大量事实表明,不少情况下能应用线性非平衡态热力学成功地处理各种输运过程。但当体系中温度梯度或浓度梯度较大时,唯象系数一般就不是常数。扩散系数可以是组元浓度的函数,热导系数常常与温度有关,因而相关的扩散方程或热传导方程就不是线性的了。

对于化学反应,线性非平衡态热力学的应用范围更窄。考虑如下单分子反应:



反应速率(流)与化学反应亲合势(力)分别为:

$$v = k_1 X_A - k_2 X_B \quad (8-3-2)$$

$$A = RT \ln \frac{k_1 X_A}{k_2 X_B} \quad (8-3-3)$$

式中, X_A 和 X_B 分别表示组元 A 和 B 的浓度。把(8-3-3)式代入(8-3-2)式,可得:

$$v = k_1 X_A \left(1 - \frac{k_2 X_B}{k_1 X_A} \right) = k_1 X_A \left[1 - \exp \left(- \frac{A}{RT} \right) \right] \quad (8-3-4)$$

如果:

$$A \ll RT \quad (8-3-5)$$

则可展开(8-3-4)式右方的指数项,忽略 (A/RT) 的高次项,得到流与力间的线性关系:

$$v = \frac{k_1 X_A}{RT} A \quad (8-3-6)$$

这表明,只有在十分邻近化学平衡的区域或以极低的活化能进行反应时,线性关系才成立。一般来说,对实际的化学反应,总的反应亲合势 A 都较大,(8-3-5)式并不成立。因此对于绝大多数的化学反应,要求将热力学理论推广到非线性范围:

$$A \gtrsim RT \quad (8-3-7)$$

在这种情况下,只要引起化学反应的活性碰撞和弹性碰撞相比是一种稀有事件,那么在活性碰撞后发生大量的弹性碰撞会使体系在局域小范围内粒子的速率分布恢复到麦-玻分布。因此,(8-3-7)式并不与局域平衡假设矛盾。

人们一直力求把线性区的最小熵产生原理推广到非线性区,但最后发现这是做不到的。虽然远离平衡态的体系仍可发展到某个不随时间变化的定态,但该定态的熵产生不一定取最小值。到目前为止人们还没有找到像熵或熵产生那样适当的热力学函数来表征远离平衡的定态,因而便不再能在宏观上判断过程发展的普适规律。体系发展到何种极限状态将取决于动力学的详细行为。但从下面的论述可以看到,从热力学的讨论仍可得到一些关于过程发展的一般趋向的知识,但并不像平衡态热力学那样完备。

对平衡态可以从熵(或自由能等)的极值行为以及它们的时间发展行为(如对孤立系用 $\frac{dS}{dt} \geq 0$)确定体系的稳定性。对非平衡态的线性区,在 8-2 中我们从 $P \geq 0$ 和 $\frac{dP}{dt} \leq 0$ 确定了定态的稳定性。同样我们也关心非线性区定态的稳定性。如果还想从热力学角度寻找适当的热力学函数来判断非线性区定态的稳定性,那么在寻找这个函数时首先遇到的数学问题是,究竟什么样的函数能满足这种要求。李雅普诺夫(Ляпунов)的关于微分方程的解的稳定性理论有助于解决这个问题。

8-3.1 李雅普诺夫(Ляпунов)稳定性理论^[9]

8-3.1.1 关于稳定性的定义

如本章 8-1 所述,考虑包括 n 个组元,并经历 α 个化学反应的体系,其瞬时宏观状态由组元浓度变量 $\{n_i\}$ 来描述。 n_i 遵守局域平衡方程(8-1-8)式:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -\nabla J_i + \sum_{\rho=1}^{\alpha} \nu_{i\rho} v_{\rho} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (8-3-8)$$

在非平衡态的非线性区, J_i 和 v_{ρ} 可能变为包含 n_i 的复杂的非线性表达式。对更复杂的情况,一般地我们用状态变量 X_i 代替 n_i , 对于固定的地点 r , 描述体系演化的动力学方程组可写为:

$$\frac{dX_i}{dt} = f_i(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (i = 1, \dots, n) \quad (8-3-9)$$

式中, $f_i(X_1, \dots, X_n)$ 是 X_i 的非线性函数。通过某种机制,例如恒定的边界条件,可能使体系发展到不随时间而变化的某种定态 X_s 。物理体系总不可避免地要受到扰动,使其偏离定态。扰动可能来自环境的变化,也可能来自体系内部状态变量的涨落。

设由于扰动,体系的局域瞬时状态由 X_s 变为 $X(t) = X_s + x(t)$, 这里 $x(t)$ 是对定态的偏离量。人们有兴趣的是定态对偏离量 $x(t)$ 的稳定性问题,也即一旦偏离 X_s , 是否还会回到 X_s 。这涉及到微分方程组(8-3-9)式的定态解的稳定性问题。为此,先给出关于微分方程组解的稳定性的数学定义。

设初始条件为 $X_i(t_0) = X_i^0$ 时,方程组(8-3-9)式的解为 $X_i(t)$ 。当初始条件发生微小变动,成为 $X_i^0 + \eta_i$ 时,方程组的新解为 $X_i(t, \{\eta_i\})$ 。

定义 如果对任意给定的 $\epsilon > 0$, 存在 $\delta > 0$ (δ 和 ϵ, t_0 有关), 使得当 $|\eta_i| \leq \delta$ 时, 对一切 $t \geq t_0$ 时均有:

$$|X_i(t, \{\eta_i\}) - X_i(t)| < \epsilon \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (8-3-10)$$

则称方程组(8-3-9)式的解 $X_i(t)$ 是稳定的(李雅普诺夫稳定), 否则是不稳定的。如果 $X_i(t)$ 是稳定的, 并且有:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} |X_i(t, \{\eta_i\}) - X_i(t)| = 0 \quad (i = 1, \dots, n) \quad (8-3-11)$$

则称 $X_i(t)$ 是渐近稳定的。

上述严格的数学定义可以较简单地叙述为: 如果初始条件的扰动足够小 ($|\eta_i| < \delta$), 微分方程组的解的相应变化 ΔX_i 可以小于任意给定的小数 ϵ , 则称解是稳定的。如果解是稳定的, 而且当时间无限增加时, 解最终又回到 $X_i(t)$, 则称 $X_i(t)$ 是渐近稳定的。显然, 对渐近稳定性比对一般稳定性的要求更高。

对两个变量的动力学方程组, (8-3-9)式变为:

$$\begin{aligned} \frac{dX_1}{dt} &= f_1(X_1, X_2) \\ \frac{dX_2}{dt} &= f_2(X_1, X_2) \end{aligned} \quad (8-3-12)$$

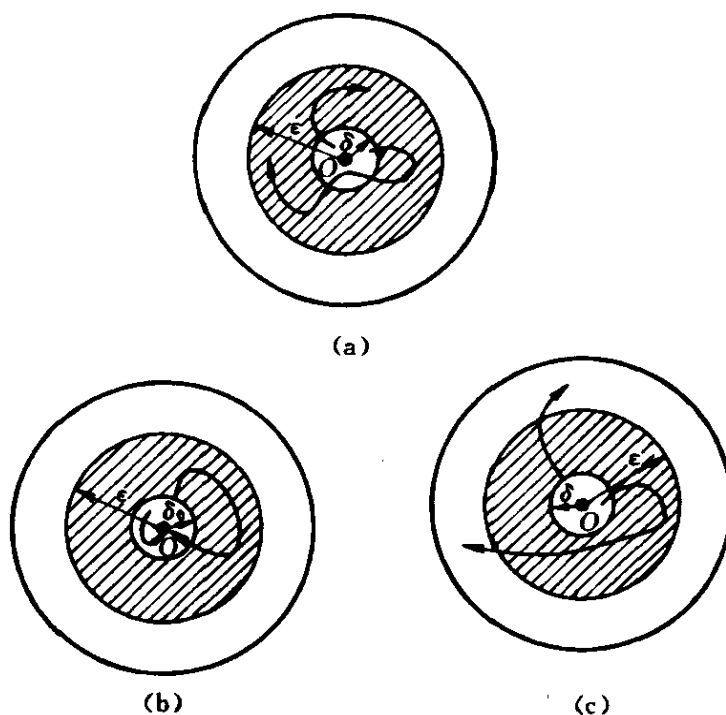


图 8-5 相平面上定态稳定性定义的示意图

(a) 稳定; (b) 渐近稳定; (c) 不稳定

对定态, $\frac{dX_1}{dt} = \frac{dX_2}{dt} = 0$ 。代入上式, 由两个方程可解出定态解 (X_{1s}, X_{2s}) , 下标 s 表示定态。在由 X_1 和 X_2 构成的平面(称相平面)上, 定态解 (X_{1s}, X_{2s}) 为一个点, 称定态点。如果把时间当参数, 则与时间有关的特解, 在相平面上为一条曲线, 称轨线。

我们可以在相平面上直观地图示方程组(8-3-12)式的解的稳定性定义。图 8-5a、b、c 中各有两个圆, 它们的半径分别为 δ (小圆)和 ϵ (大圆)。圆心 O 则为定态点 (X_{1s}, X_{2s}) 。如果在 t_0 时从 δ 小圆中出发的一切轨线在以后的时间中永远不离开 ϵ 大圆, 则称定态点是稳定的(图 8-5a)。不满足此条件, 定态点是不稳定的(图 8-5c)。如果在 t_0 时从 δ 出发的一切轨线不但永不离开 ϵ 大圆, 而且最终回到定态点, 则称定态点是渐近稳定的(图 8-5b)。

大多数非线性微分方程组是不可能或很难求出其解的具体表达式的, 因此希望最好能在不具体解出方程组的情况下判断方程组的解的稳定性。为此我们介绍李雅普诺夫建立的关于非线性微分方程组的解的稳定性定理。

8-3.1.2 李雅普诺夫稳定性定理

定义 设 $V(X_1, X_2, \dots, X_n)$ 为定义在包括坐标原点 $(X_1 = X_2 = \dots = X_n = 0)$ 的某个领域 H 内的实连续函数, 且在坐标原点 $V(0, 0, \dots, 0) = 0$ 。如果在域 H 内恒有 $V \geq 0$, 则称函数 V 是常正的。如果在域 H 内除坐标原点外都有 $V > 0$, 则称 V 为正定的。如果函数 $(-V)$ 是正定(或常正)的, 则称 V 为负定(或常负)的。

进一步假设函数 $V(\{X_i\})$ 关于所有变量 $\{X_i\}$ 的偏导数存在且连续。 V 对时间 t 求导, 并以(8-3-9)式代入:

$$\frac{dV}{dt} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial V}{\partial X_i} \frac{dX_i}{dt} = \sum_{i=1}^n \frac{\partial V}{\partial X_i} f_i \quad (8-3-13)$$

式中, $\frac{dV}{dt}$ 称为函数 V 通过方程组 $\frac{dX_i}{dt} = f_i(\{X_i\})$ 的全导数。

定理 如果对微分方程组(8-3-9)式可以找到一个正定函

数 $V(\{X_i\})$, 其通过(8-3-9)式的全导数 $\frac{dV}{dt}$ 为常负的或恒等于零, 则方程组(8-3-9)式的零解 ($X_i=0, i=1, 2, \dots, n$) 是稳定的; 如果 $\frac{dV}{dt}$ 是负定的, 则零解是渐近稳定的; 如果除原点以外的某个领域内恒有 $V \frac{dV}{dt} > 0$, 则零解是不稳定的。

李雅普诺夫稳定性理论的主要思想是利用函数 V 及其全导数 $\frac{dV}{dt}$ 的性质确定方程组(8-3-9)式的解的稳定性。具有这种特性的函数 V 称李雅普诺夫函数。

如果方程组(8-3-9)式具有非零的定态解, 总可以通过坐标变换把该定态点转换到新坐标系的原点。这样方程组(8-3-9)式的非零定态解变为新坐标系中方程组的零解。因此上述稳定性理论也适用于讨论非零定态解的稳定性。

8-3.2 普适发展判据

根据热力学第二定律, 对不可逆过程总有 $P > 0$ 。在非平衡态的线性区, 熵产生的全导数是负定的, 即 $\frac{dP}{dt} < 0$, 因此熵产生可以看作是体系在线性区的李雅普诺夫函数, 它决定了体系在线性区内的发展方向和稳定性。

在非线性区, 人们感兴趣的同样是体系发展到定态的方式及定态的稳定性。人们试图把最小熵产生原理推广到非线性区。不幸的是, 一旦线性规律和昂色格倒易关系不再成立时, $\frac{dP}{dt}$ 不再具有任何特定的性质。不过熵产生的时间变化率 $\frac{dP}{dt}$ 可以分解为两部分:

$$\frac{dP}{dt} = \int dV \sum_k J_k \frac{dX_k}{dt} + \int dV \sum_k X_k \frac{dJ_k}{dt}$$

$$\equiv \frac{d_x P}{dt} + \frac{d_j P}{dt} \quad (8-3-14)$$

式中, $\frac{d_x P}{dt}$ 和 $\frac{d_j P}{dt}$ 分别表示力和流的时间变化率对熵产生的时间变化率的贡献。在线性区这两部的贡献完全相同。下面为了书写简化, 用微分 $d_x P$ 和 $d_j P$ 等代替导数 $\frac{d_x P}{dt}$ 和 $\frac{d_j P}{dt}$ 等。

$$\begin{aligned} d_x P &= \int dV \sum_k J_k dX_k = \int dV \sum_{k,l} L_{kl} X_l dX_k \\ &= \int dV \sum_l X_l d\left(\sum_k L_{lk} X_k\right) \\ &= \int dV \sum_l X_l dJ_l = d_j P \end{aligned} \quad (8-3-15)$$

以上推导过程中, 利用了线性唯象关系 $J_k = \sum_l L_{kl} X_l$, 昂色格倒易关系 $L_{kl} = L_{lk}$ 及 L_{kl} 为常数等条件。根据最小熵产生原理:

$$d_x P = d_j P = \frac{1}{2} dP \leq 0 \quad (8-3-16)$$

在非线性区 $\frac{dP}{dt}$ 的符号不确定, 但可以证明, 如果边界条件与时间无关, 则力的时间变化部分对熵产生变化的贡献总为负或零, 即:

$$\frac{d_x P}{dt} \leq 0 \quad (8-3-17)$$

这是最小熵产生原理的部分推广。上式的一般证明太繁琐, 以下假设等温体系中已达到机械(或力学)平衡, 只有化学反应和扩散过程。这样力的时间变化部分的贡献为:

$$\frac{d_x P}{dt} = \frac{1}{T} \int dV \left(- \sum_i j_i \cdot \nabla \frac{\partial \mu_i}{\partial t} + \sum_\rho v_\rho \frac{\partial A_\rho}{\partial t} \right) \quad (8-3-18)$$

与(8-2-15)式相似, 上式右方第一项分解为两项。对与时间无关

的边界条件或边界处通量为零的边界条件, (8-2-15)式右方最后一个等式的第一项面积分为零, 这是因为在边界面上或者 $\frac{\partial \mu_i}{\partial t} = 0$, 或者 $\mathbf{j}_i \cdot \mathbf{n} = 0$ 。另外把(8-2-17)式以及:

$$\frac{\partial A_\rho}{\partial t} = - \sum_{i,j} \nu_{i\rho} \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \frac{\partial n_j}{\partial t} \quad (8-3-19)$$

代入(8-3-18)式, 并利用连续性方程(8-1-8)式:

$$\begin{aligned} \frac{d_x P}{dt} &= - \frac{1}{T} \int dV \left[\sum_{i,j} \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \frac{\partial n_j}{\partial t} (-\nabla \cdot \mathbf{j}_i + \sum_\rho \nu_{i\rho} v_\rho) \right] \\ &= - \frac{1}{T} \int dV \left(\sum_{i,j} \frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \frac{\partial n_j}{\partial t} \frac{\partial n_i}{\partial t} \right) \end{aligned} \quad (8-3-20)$$

基于局域平衡假设与(8-2-18)式, 得到:

$$\frac{d_x P}{dt} \leq 0 \quad (8-3-21)$$

对定态, 上式取等号。只要边界条件与时间无关, 以上不等式与局域平衡假设一样普遍。在线性范围上式等价于(8-3-16)式, 即为最小熵产生原理。这是迄今为止非平衡态热力学得到的最一般的结果, 布鲁塞尔学派称之为普适发展判据^[10] (the general evolution criterion)。下面我们从该判据来分析非平衡定态的性质。

令 $\{v_\rho^0\}$ 、 $\{j_i^0\}$ 、 $\{A_\rho^0\}$ 、 $\{\mu_i^0\}$ 和 $\{n_i^0\}$ 分别表示体系处于非平衡定态时的反应速率、扩散流、反应亲合势、化学势和组元浓度, 即附加上标“0”表示定态的物理量。对定态 $\frac{\partial n_i^0}{\partial t} = 0$ 。根据(8-1-8)式的连续性方程有:

$$-\nabla \cdot \mathbf{j}_i^0 + \sum_\rho \nu_{i\rho} v_\rho^0 = 0 \quad (8-3-22)$$

选定态为参考态, 并设在时刻 t 体系的状态对定态只有很小的偏离, 则:

$$\begin{cases} n_i(t) = n_i^0 + \delta n_i \\ v_\rho(t) = v_\rho^0 + \delta v_\rho \end{cases}$$

$$\begin{cases} j_i(t) = j_i^0 + \delta j_i \\ A(t) = A^0 + \delta A_p \\ \mu_i(t) = \mu_i^0 + \delta \mu_i \end{cases} \quad (8-3-23)$$

而且偏离值与定态值相比是很小的,即:

$$\left| \frac{\delta n_i}{n_i} \right| \ll 1 \quad \left| \frac{\delta v_\rho}{v_\rho^0} \right| \ll 1 \dots \quad (8-3-24)$$

将(8-3-23)式代入(8-3-18)式,并注意到定态值不随时间变化,即 $\frac{\partial \mu_i^0}{\partial t} = \frac{\partial A_p^0}{\partial t} = \dots = 0$, 我们得到:

$$\begin{aligned} \frac{d_x P}{dt} = & \frac{1}{T} \int_V dV \left[- \sum_i \mathbf{J}_i^0 \cdot \nabla \left(\frac{\partial \delta \mu_i}{\partial t} \right) + \sum_\rho v_\rho^0 \frac{\partial \delta A_p}{\partial t} \right] \\ & + \frac{1}{T} \int_V dV \left[- \sum_i \delta \mathbf{J}_i \cdot \nabla \frac{\partial \delta \mu_i}{\partial t} + \sum_\rho \delta v_\rho \frac{\partial \delta A_p}{\partial t} \right] \end{aligned} \quad (8-3-25)$$

上式右方共有四项。对第一项作分部积分,类似于对(8-2-15)式的处理,再和第二项合并,考虑到连续性条件(8-1-8)式和 $\frac{\partial n_i^0}{\partial t} = 0$, 得到:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{T} \int_V dV \left[\sum \frac{\partial \delta \mu_i}{\partial t} (\nabla \cdot \mathbf{j}_i^0 - \sum \nu_{i\rho} v_\rho^0) \right] \\ & = \frac{1}{T} \int_V dV \left(\sum_i \frac{\partial \delta \mu_i}{\partial t} \frac{\partial n_i^0}{\partial t} \right) = 0 \end{aligned} \quad (8-3-26)$$

于是(8-3-25)式右方只剩下最后两项:

$$\frac{d_x P}{dt} = \frac{1}{T} \int dV \left(- \sum_i \delta \mathbf{j}_i \cdot \nabla \frac{\partial \delta \mu_i}{\partial t} + \sum_\rho \delta v_\rho \frac{\partial \delta A_p}{\partial t} \right) \quad (8-3-27)$$

如果用 J_k 和 X_k 分别表示第 k 个过程的流和力,则上式可写成普遍形式:

$$d_x P = \int dV \sum_k \delta J_k d\delta X_k \quad (8-3-28)$$

式中, δJ_k 和 δX_k 为对定态的偏离值, 称超量流和超量力。 $d\delta X_k$ 则为超量力随时间的变化。在(8-3-24)式成立的条件下, 即体系的状态对定态的偏离很小时, 在忽略 δX_k 的二级小量的情况下, 有:

$$\begin{aligned}\delta J_k &= J_k(\{X_{k'}\}) - J_k^0(\{X_k^0\}) \\ &= \sum_{k'} \frac{\partial J_k}{\partial X_{k'}} \delta X_{k'} = \sum_{k'} l_{kk'} \delta X_{k'}\end{aligned}\quad (8-3-29)$$

其中:

$$l_{kk'} = \left(\frac{\partial J_k}{\partial X_{k'}} \right)_{\text{定态}} \quad (8-3-30)$$

将(8-3-29)式代入(8-3-28)式:

$$d_X P = \int dV \left(\sum_{kk'} l_{kk'} \delta X_{k'} d\delta X_k \right) \quad (8-3-31)$$

这里的 $l_{kk'}$ 与线性区的唯象系数 L_{kl} 不同, 后者是以平衡态为参考点展开得到的系数, 参见(8-1-27)式。一般情况下, $l_{kk'}$ 不一定是对称的, 并不满足昂色格倒易关系。但总可以把它分解为对称($l_{kk'}^i$)和反对称($l_{kk'}^a$)两部分, 即:

$$\begin{aligned}l_{kk'} &= \frac{l_{kk'} + l_{k'k}}{2} + \frac{l_{kk'} - l_{k'k}}{2} \\ &= l_{kk'}^i + l_{kk'}^a\end{aligned}\quad (8-3-32)$$

所谓对称是指 $l_{kk'}^i = l_{k'k}^i$, 而反对称满足 $l_{kk'}^a = -l_{k'k}^a$ 。设系数 $l_{kk'}$ 与时间无关, 则:

$$\begin{aligned}d_X P &= \int dV \sum l_{kk'}^i \delta X_{k'} d\delta X_k + \int dV \sum l_{kk'}^a \delta X_{k'} d\delta X_k \\ &= \frac{1}{2} d \int dV \sum_{kk'} l_{kk'}^i \delta X_k \delta X_{k'} + \int dV \sum_{kk'} l_{kk'}^a \delta X_{k'} d\delta X_k\end{aligned}\quad (8-3-33)$$

由于 $l_{kk'}^a = -l_{k'k}^a$, 所以:

$$\int dV \sum_{k,k'} l_{kk'}^a \delta X_k \delta X_{k'} = 0 \quad (8-3-34)$$

(8-3-33)式右方第一项微分号后的量可变换为:

$$\int dV \sum_{k,k'} l_{kk'}^i \delta X_k \delta X_{k'} = \int dV \sum_{k,k'} l_{kk'}^i \delta X_k \delta X_{k'} = \int dV \sum_k \delta J_k \delta X_k \quad (8-3-35)$$

将(8-3-35)式代入(8-3-33)式,得:

$$d_X P = \frac{1}{2} d \int dV \sum_k \delta J_k \delta X_k + \int dV \sum_{k,k'} l_{kk'}^i \delta X_{k'} d \delta X_k \quad (8-3-36)$$

引入下列量:

$$\begin{aligned} \delta_X P &\equiv \int dV \sum_k J_k \delta X_k \\ &= \int dV \sum_k J_k^0 \delta X_k + \int dV \sum_k \delta J_k \delta X_k \end{aligned} \quad (8-3-37)$$

对于只考虑扩散和化学反应的情况,上式右方第一项可变为:

$$\int dV \sum_k J_k^0 \delta X_k = \frac{1}{T} \int dV \left(- \sum_i J_i^0 \cdot \nabla \delta \mu_i - \sum_\rho v_\rho^0 \nu_{i\rho} \delta \mu_i \right) \quad (8-3-38)$$

与对(8-2-15)式的处理相似,对上式右方第一项分部积分后得到两项。对于恒定边界条件,面积分项变为零。把剩下的一项与上式右方第二项合并得到:

$$\begin{aligned} &\frac{1}{T} \int dV \sum_i \delta \mu_i \left(\nabla \cdot J_i^0 - \sum_\rho \nu_{i\rho} v_\rho^0 \right) \\ &= \frac{1}{T} \int dV \sum_i \delta \mu_i \delta n_i^0 = 0 \end{aligned}$$

因为 δn_i^0 是表示 n_i^0 随时间的变化量,即 $\frac{\partial n_i^0}{\partial t} = 0$ 。因此(8-3-37)式变为:

$$\delta_X P = \int dV \sum_k \delta J_k \delta X_k \quad (8-3-39)$$

式中, $\delta_x P$ 为各个不可逆过程的超量流和超量力乘积求和, 称超量熵产生 (excess entropy production)。将上式代入 (8-3-36) 式, 并注意到 (8-3-21) 式:

$$d_x P = d\left(\frac{1}{2}\delta_x P\right) + \int dV \sum_{k,k'} l_{kk'}^a \delta X_k d\delta X_{k'} \leq 0 \quad (8-3-40)$$

如果 $l_{kk'}$ 的反对称部分 $l_{kk'}^a = 0$, 则

$$\frac{d}{dt}\delta_x P \leq 0 \quad (8-3-41)$$

如果再有 $\delta_x P \geq 0$, 则 $\delta_x P$ 与线性范围中熵产生 P 的地位相似, 可看作是体系的李雅普诺夫函数, 满足以上条件的非平衡定态是渐近稳定的。然而在一般情况下, 由 (8-3-39) 式给出的 $\delta_x P$ 并不总为正, 而且反对称部分 $l_{kk'}^a$ 也不一定为零。这时不等式 (8-3-40) 式并不能保证非线性非平衡态的稳定性。应该指出, 以上得到的结果适用于参考态是定态的情况。

8-3.3 非线性非平衡态的稳定性

如上所述, 在一定条件下超量熵产生 $\delta_x P$ 在发展判据中起重要作用。这使人想起可以在超量熵平衡方程的基础上开展对非平衡态的稳定性研究。为此, 考虑围绕定态熵的变化量和熵产生的变化量:

$$\Delta S = S(\{n_i\}) - S^0(\{n_i^0\}) \quad (8-3-42)$$

$$\begin{aligned} \Delta P &= \int dV \sum_k J_k X_k - \int dV \sum_k J_k^0 X_k^0 \\ &= \int dV \sum (J_k^0 + \delta J_k)(X_k^0 + \delta X_k) \\ &\quad - \int dV \sum_k J_k^0 X_k^0 \end{aligned} \quad (8-3-43)$$

8-2.3 中曾指出, 偏离定态的变化可能起因于环境条件的变

化(外部扰动),也可能受到体系中随机的内部涨落的影响,这些扰动或涨落导致态变量例如 $\{n_i\}$ 对其定态值 $\{n_i^0\}$ 的偏差。如果体系对定态的偏离很小,可以将 ΔS 和 ΔP 展开:

$$\begin{aligned}\Delta S &= \delta S + \frac{1}{2} \delta^2 S + \dots \\ \Delta P &= \delta P + \frac{1}{2} \delta^2 P + \dots\end{aligned}\quad (8-3-44)$$

式中,右方第一、二项分别代表对定态偏离的一级项和二级项的贡献。为数学上简化和前面一样,设体系处于等温等压下,只考虑其中的化学反应和扩散过程。如果对定态的偏离可以用浓度差 $\{\delta n_i\}$ 来定义,则:

$$\delta S = \int dV \sum_i \left(\frac{\partial s}{\partial n_i} \right)_0 \delta n_i = - \frac{1}{T} \int dV \sum_i \mu_i^0 \delta n_i \quad (8-3-45)$$

$$\delta^2 S = - \frac{1}{T} \int dV \sum_{i,j} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_0 \delta n_i \delta n_j \quad (8-3-46)$$

由(8-3-43)可知:

$$\delta P = \int dV \sum_k (J_k^0 \delta X_k + X_k^0 \delta J_k) = \int dV \sum_k X_k^0 \delta J_k \quad (8-3-47)$$

上式第二个等式已利用了 $\int dV \sum_k J_k^0 \delta X_k = 0$ [见(8-3-38)式及以下的推导]。同样由(8-3-43)知:

$$\frac{1}{2} \delta^2 P = \int dV \sum_k \delta J_k \delta X_k = \delta_X P = \text{超量熵产生} \quad (8-3-48)$$

在局域平衡假设成立的条件下,根据平衡态的稳定性条件(8-2-18)式和(8-3-46)式中的 $\delta^2 S$ 负定,即:

$$\delta^2 S = - \frac{1}{T} \int dV \sum_{i,j} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_0 \delta n_i \delta n_j < 0 \quad (8-3-49)$$

$\delta^2 S$ 是否可以作为判断体系稳定性的李雅普诺夫函数, 还要计算超量熵 $\delta^2 S$ 的时间导数:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \delta^2 S \right) = - \frac{1}{T} \int dV \sum_{i,j} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right) \delta n_j \frac{\partial \delta n_i}{\partial t} \quad (8-3-50)$$

把(8-3-23)式中的 $n_i = n_i^0 + \delta n_i$ 代入(8-1-8)式, 得到超量平衡方程:

$$\frac{\partial \delta n_i}{\partial t} = - \nabla \cdot \delta \mathbf{j}_i + \sum_{\rho} \nu_{i\rho} \delta v_{\rho} \quad (8-3-51)$$

代入(8-3-50)式, 得到:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \delta^2 S \right) = & - \frac{1}{T} \int dV \sum_{i,j} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_0 \times \\ & \delta n_j \left(- \nabla \cdot \delta \mathbf{j}_i + \sum_{\rho} \nu_{i\rho} \delta v_{\rho} \right) \end{aligned} \quad (8-3-52)$$

对上式右方第一项进行分部积分:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{T} \int dV \sum_{i,j} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_0 \delta n_j \nabla \cdot \delta \mathbf{j}_i \\ &= \frac{1}{T} \int_{\Sigma} d\Sigma \mathbf{n} \cdot \sum_{i,j} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_0 \delta n_j \delta \mathbf{j}_i \\ & \quad - \frac{1}{T} \int dV \sum_{i,j} \left[\delta \mathbf{j}_i \cdot \nabla \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_0 \delta n_j \right] \end{aligned} \quad (8-3-53)$$

对固定边界条件或恒流边界条件, 面积分项为零, 因此:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \delta^2 S \right) = & - \frac{1}{T} \int dV \left[\sum_{i,j} \delta \mathbf{j}_i \cdot \nabla \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_0 \delta n_j \right. \\ & \left. + \sum_{ij \cdot \rho} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial n_j} \right)_0 \delta n_j \nu_{i\rho} \delta v_{\rho} \right] \\ = & \int dV \left[- \sum_i \delta \mathbf{j}_i \cdot \delta \left(\nabla \frac{\mu_i}{T} \right) + \sum_{\rho} \delta v_{\rho} \delta \left(\frac{A_{\rho}}{T} \right) \right] \\ = & \int dV \sum_k \delta J_k \delta X_k \end{aligned}$$

$$=\delta_x P \quad (8-3-54)$$

可见 $\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{2}\delta^2 S\right)$ 正好等于超量熵产生 $\delta_x P$ 。如 8-3.2 所指出的那样, 和 $\delta_x P$ 一样, $\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{2}\delta^2 S\right)$ 的正负号也不定。注意到 $\delta^2 S \leq 0$, 要根据体系的具体动力学过程计算 $\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{2}\delta^2 S\right)$ 的符号, 从而判别参考定态的稳定性。应用 8-3.1.2 的李雅普诺夫稳定性定理, 这里的 $(-\delta^2 S)$ 是正定的, 相当于那里的 $V(\{X_i\})$ 。对于 $t \geq t_0$:

$$(1) \quad \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{2}\delta^2 S\right) > 0, \quad (8-3-55a)$$

参考态渐近稳定。

$$(2) \quad \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{2}\delta^2 S\right) < 0, \quad (8-3-55b)$$

参考态不稳定。

$$(3) \quad \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{2}\delta^2 S\right) = 0, \quad (8-3-55c)$$

参考态临界稳定。

各种可能情况见图 8-6。

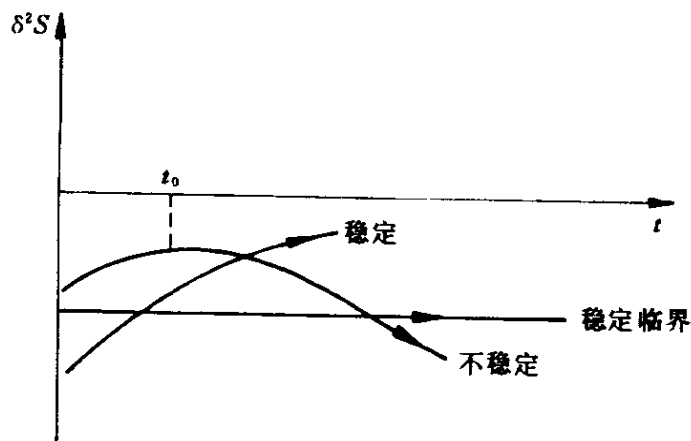


图 8-6 $\delta^2 S$ 随时间的变化的三种可能情况

显然上述一般性的结论也应适用于以平衡态为参考态的情况。在平衡态, $J_k^0 = X_k^0 = 0$, 因此偏离平衡态时有 $\delta J = J_k, \delta X_k = X_k$ 。于是:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \delta^2 S \right) = \delta_x P = \int dV \sum_k J_k X_k = \int \sigma dV = P \geq 0$$

因此在平衡态附近, $\delta^2 S$ 可以看作是体系的李雅普诺夫函数。这保证平衡态相对于小扰动是渐近稳定的。

布鲁塞尔学派把(8-3-55)式称为普适热力学稳定性判据。 $\delta^2 S$ 可看作是一个李雅普诺夫函数^[11,12]。不过有些学者提出了不同的看法。他们认为, $\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \delta^2 S \right)$ 的计算必须沿着扰动的路径进行, 也即必须利用一组特定的动力学方程[例如(8-3-51)式]来计算超量熵产生, 这已经引进了动力学。因此上述稳定性判据并不是纯粹热力学的, 只能称为“准热力学”稳定性判据^[13]。此外, (8-3-49)式的 $\delta^2 S < 0$ 的导出是基于局域平衡假设, 其正确性并未被很好地证明过。实际上, 在有些情况下, 例如当合金体系处于自发分解线范围内时, $\delta^2 S$ 可能是正的。因此不能认为(8-3-55)式的稳定性判据是“普适”的。由于布鲁塞尔学派声称的看上去比实际成立的多, 因而引起不少火药味很浓的争论。

尽管上述非平衡态热力学稳定性理论还有不足之处, 有待发展和完善, 但它第一次用热力学量给出了不稳定现象的热力学含义, 指出了偏离热力学平衡的“距离”($\delta^2 S$)对体系稳定特性的重要作用。稳定性判据第一次给导致不稳定现象的动力学过程作了自然的分类。

现在应用(8-3-55)式讨论某些化学反应对体系稳定性的影响。设体系中发生一系列的化学反应步骤, 组成一个反应链。考虑反应链中有一个单分子反应:



设 C_X 和 C_A 分别表示 X 和 A 的浓度, 根据(8-3-2)式和(8-3-3)式, 该反应的热力学流和力分别为:

$$v = k_1 C_X - k_2 C_A$$

$$\frac{A}{T} = R \ln \frac{k_1 C_X}{k_2 C_A}$$

在浓度 C_A 和温度 T 保持恒定的条件下(可由环境控制),达到定态时, X 的浓度为 $C_{X,s}$ 。由偏离定态浓度 $C_{X,s}$ 的扰动 δC_X 所引起的热力学流和力的变化可由对上式求微分得到:

$$\begin{aligned} \delta v &= k_1 \delta C_X \\ \delta \left(\frac{A}{T} \right) &= R \frac{\delta C_X}{C_{X,s}} \end{aligned}$$

因此由(8-3-54)式,得到:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} \delta^2 S \right) &= \delta_x P = \int dV \left(\delta v \delta \frac{A}{T} \right) \\ &= k_1 R \int dV \frac{(\delta C_X)^2}{C_{X,s}} > 0 \end{aligned}$$

根据稳定性判据(8-3-55a)式,在 C_A 和 T 恒定时,单分子反应对体系起着稳定化的作用,即在整个反应链中,由于单分子反应前面或后面的反应使 $C_{X,s}$ 发生变化时,反应(8-3-56)式使扰动 δC_X 逐渐变小。

如果在体系的反应链中有一个自动催化反应:



由于反应产物 X 参与生成它自身的反应,产物越多,生成它的反应速率越快。该反应有正反馈作用,称自动催化反应。该反应相应的流和力为:

$$\begin{aligned} v &= k_1 C_A C_X - k_2 C_X^2 \\ \frac{A}{T} &= R \ln \frac{k_1 C_A}{k_2 C_X} \end{aligned}$$

在 C_A 和 T 为常数时,

$$\begin{aligned} \delta v &= (k_1 C_A - 2k_2 C_{X,s}) \delta C_X \\ \delta \left(\frac{A}{T} \right) &= -R \frac{\delta C_X}{C_{X,s}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{2}\delta^2 S\right) &= \delta_x P \\ &= - \int dV \frac{R}{C_{X,s}} (k_1 C_A - 2k_2 C_{X,s}) (\delta C_X)^2\end{aligned}\quad (8-3-58)$$

这时超量熵产生没有确定的正负号。 $\delta_x P$ 的符号取决于体系的各种控制参数(例如 C_A)和动力学参数(例如 k_1, k_2)的值。在一定条件下, $\delta_x P$ 可以取负值。可见, 自动催化反应步骤, 或更一般的非线性动力学步骤有可能使体系失稳。

8-3.4 耗散结构

在从热力学的角度小结之前, 我们先举一些例子说明耗散结构(或自组织)的概念。

8-3.4.1 物理学中的自组织现象

我们以流体力学中观察到的对流有序现象为例。该现象最初是由贝纳德(Benard)在1900年观察到的。假设一层液体(例如水)被两块尺寸远大于液层厚度的水平玻璃板隔开, 经足够长时间后, 该系统与环境达到平衡, 各点温度相同。如果在玻璃板底部均匀加热, 使 $T_2 > T_1$ (图8-7), 施加外界控制后, 体系不再平衡, 这里的外界控制指输入能量流。控制较弱时, 即 $\Delta T = T_2 - T_1$ 较小时, 体系仍是简单的状态, 热量从下隔板经过水输送到上隔板, 再从上隔板传到外界。达到定态时, T_2 和 T_1 不变。这是一般的热传导过程。在这种新状态下, 体系已经与外界控制相适应, 体系具有抗各种干扰的稳定性。

如果不断增加 ΔT , 体系离开平衡态越来越远。实验发现, 当 ΔT 达到某个临界值 ΔT_c 时, 液层突然作整体运动。这一运动不是无序的, 液体呈现一串胞状结构。随工作条件的不同, 胞状结构可以呈六角形、正方形或卷形。这种结构称贝纳德

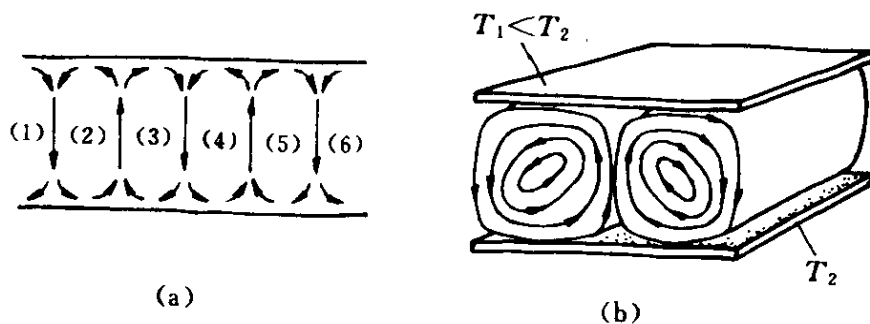


图 8-7 贝纳德水花
相邻水花的旋转方向相反

(Benard) 水花, 其空间特征线度约为 1mm , 相邻水花旋转方向相反 (图 8-7)。仔细分析一下, 贝纳德水花确实有一些新意。首先, 在 $\Delta T = \Delta T_c$ 时出现了所谓对称破缺。在 $\Delta T < \Delta T_c$ 时, 液体在水平方向是均匀的, 水平面内任意一个平移矢量都是其对称操作。但当出现水花后, 只有一定长度和一定方向的平移矢量 (例如长度等于水花直径一倍的平移矢量) 才是其平移操作, 出现平移对称破缺。其次, $\Delta T = \Delta T_c$ 时每个水花小体积内的液体分子在协调自身的动作, 存在长程关联。在通常实验条件下, 水花的直径约为 1mm , 而分子间作用力的空间标尺约为 0.1nm 。换句话说, 一个水花包含约 $(1\text{mm}/0.1\text{nm})^3 = 10^{21}$ 个分子。尽管每个分子都具有的无规则运动是产生复杂性的一个基本性质, 但在一定条件下, 这样巨大数量的粒子在 $\Delta T = \Delta T_c$ 时以相干的方式行动, 形成宏观的对流运动。这种现象称自组织现象。第三是多重选择。一方面只要 $\Delta T = \Delta T_c$ 时即出现热对流结构, 由左旋和右旋的水花交替组成。一旦旋转方向确定就将保持不变, 实验可以重复, 严格属于决定论支配范畴; 另一方面, 刚过临界阈值 ΔT_c 时可能出现两种不同的情况。图 8-7a 中水花 1 为右旋 (顺时针方向), 水花 2 为左旋 (逆时针方向), 3 又是右旋……。但也可能出现水花 1 是左旋, 水花 2 是右旋, 其他水花也发生相应的变化。这意味着对一定地点水花的旋转方向有两种选择。具体是哪一种方向却是不可预知和不可控制的,

只有偶然性（表现为实验中在一瞬间发生的扰动）将决定某个水花究竟是右旋还是左旋。体系可通过两种不同的途径与环境协调。在数学上，这相当于非线性微分方程组可能有几个解，由偶然性决定哪个解会被实现。

如果 ΔT 在超过 ΔT_c 后继续增加，在一定范围内水花大体保持不变。当超过另一个临界值 ΔT_c 时，突然地结构变得模糊不清。各变量（温度、密度）不规则地随时间变化，出现湍流。一般地说，体系更远离平衡态时可能出现混沌（chaos）。湍流是在一定条件下演变为混沌的一种方式。

60 年代出现的激光是一种时间有序现象。当外界向激光器中输入能量的功率低于某个临界值时，激光器中每个原子独立地无规则地发射光子，激光器像一个普通灯泡。当输入功率超过某个阈值时，激光器会发出单色的相干光，不同原子发出的光的频率和位相十分有序。

8-3.4.2 化学中的自组织现象

最引起人们兴趣的是前苏联化学家贝洛索夫（Belousov）和扎博廷斯基（Zhabotinsky）先后报道的化学振荡现象。这类反应以后称 B-Z 反应。1958 年贝洛索夫（Belousov）发表的化学振荡反应中含有柠檬酸、溴酸钾、硫酸和一种铈离子催化剂，研究在金属铈离子作催化剂的情况下进行柠檬酸的溴酸氧化反应。实验中充分搅拌使溶液混合，体系在空间内保持均匀。贝洛索夫（Belousov）发现，溶液在无色和淡黄色两种状态（相当于 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 两种不同形式）随时间作周期变化。1964 年扎博廷斯基（Zhabotinsky）对该反应作了一些修改，发现另外一些有机酸（如丙二酸）的溴酸氧化反应也能出现颜色的周期变化。他用含铁的显色剂替代铈离子，使溶液颜色更鲜明地从蓝变为红，周期约为 1min。这种离子浓度的振荡现象我们称为时间对称破缺，因为现在在时间轴上只有等于周期长度整倍数的平移才是对称

操作。这种振荡过程还意味着体系各部分保持着它们之间明确的相位关系而协调一致地行动,存在长程关联。

如果上述反应在不加搅拌的情况下进行,允许出现空间不均匀性,这时可观察到呈扩散波状的有规律的瞬时空间构形,如同心圆形、旋涡形或多支涡形,产生空间对称破缺。有关 B-Z 反应较详细的介绍请参阅文献[14]。

与许多重要科学发现的不幸遭遇相似,贝洛索夫 1951 年首先报道这个反应的文章被拒绝,审稿人认为他“所谓的发现”是绝对不可能的。当时大多数化学家不相信会发生两种颜色交替变化的化学振荡现象,因为根据热力学第二定律,化学反应应该单向地不可逆地趋于平衡态。从经典化学动力学看,化学反应是由反应物分子之间的碰撞引起的。由于分子热运动的结果,反应物分子的碰撞总是随机的,在空间上每一点反应概率应该相同。在时间上,每个瞬间反应事件应该是彼此独立的和等概率的,因此 B-Z 反应是不可能的。B-Z 反应说明,反应分子在宏观的空间距离上和宏观的时间间隔上,呈现出长程相关,体系的分子好像受到统一的命令自己组织起来,形成宏观的空间和时间上的有序。这种自组织现象与贝纳德水花现象极为相似。

8-3.4.3 生物中的自组织现象

生物体在各级结构水平上(分子、细胞、组织、个体和群体等)都可呈现有序现象。在空间上有许多树叶、花朵和动物皮毛的规则花样。在时间特性上,有生物振荡现象,如新陈代谢过程中,在葡萄糖转化为乳酸的过程中,许多中间化合物和酶的浓度随时间规则振荡,周期约为几分钟。在生物个体水平上如人体心脏的规律跳动。在生物群体水平上,生物学家发现,某些地区的动物和植物的数量不是单调地变化,而是周期变化。例如加拿大山猫总数在 1820—1930 年期间有显著的涨落,每九或十年达到高峰,随后是迅速下降。生物中的自组织现象不胜枚举。

8-3.4.4 耗散结构(dissipative structure)

上述自组织现象与热力学第二定律并不矛盾。根据热力学第二定律,对于孤立系,自发过程总是使体系不可逆地趋于熵取极大值的平衡态,不可逆过程总是起耗散能量和破坏有序结构的作用。实际上这个结论只是从孤立系以及在偏离平衡态不远的条件下总结出来的。对大量自组织现象,体系处于开放和远离平衡条件下。此时体系与环境进行物质和能量交换。按照(8-1-17)式,只要这种交换能够维持足够低的负熵流($d_i S < 0$),体系就有可能维持在某种比平衡态的熵还低的某种有序态。

此外布鲁塞尔学派的长期研究也表明,体系内部的不可逆过程在建立有序方面也能起积极作用,图8-2所示的热扩散即为一例。两端温度不同时,原来均匀分布的 H_2S 和 H_2 分子会分别在容器两端富集,即温度分布的不平衡造成一定程度上浓度分布的有序化。在更远离平衡态时,非平衡的均匀的定态有可能失去其稳定性而形成宏观的有序结构。

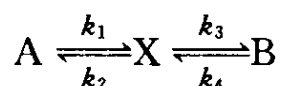
不过远离平衡态只是产生宏观有序结构的一个必要条件,大多数体系在远离平衡时并不形成有序结构。各种分析表明,产生自组织现象的另一个必要条件是,描述体系动力学行为的动力学方程(常微分方程或偏微分方程)中必须包括适当的非线性项。普里高津(Prigogine)在1967年首次提出耗散结构的概念:在开放和远离平衡条件下,在与环境交换物质与能量的过程中,通过能量耗散过程和内部的非线性动力学机制形成和维持的宏观时空有序结构。

8-3.4.5 体系稳定性及其离开平衡态“距离”的关系

本节从热力学角度小结一下稳定性和体系离开平衡态的“距离”之间的关系,以及失稳后体系可能的行为。

设开放体系受外界控制的程度用某个控制参量 λ 来表征, λ 的值反映了体系的实际状态离开热力学平衡态的距离。下面举例

说明 λ 的上述意义。设体系中发生如下反应：



如果外界把 A 和 B 的浓度 C_A 和 C_B 控制在确定的值, 此时体系的状态由 X 的浓度 C_X 的值表征。体系状态的变化由以下动力学方程描述。

$$\frac{dC_X}{dt} = (k_1 C_A + k_4 C_B) - (k_2 + k_3) C_X \quad (8-3-59)$$

作变换：

$$\tau = (k_1 C_A + k_4 C_B) t$$

则(8-3-59)式变为：

$$\frac{dC_X}{d\tau} = 1 - \lambda C_X \quad (8-3-60)$$

式中：

$$\lambda = \frac{k_2 + k_3}{k_1 C_A + k_4 C_B} \quad (8-3-61)$$

当反应过程和温度一定时, 速率常数 k_1 、 k_2 、 k_3 和 k_4 均为常数。显然外界通过调节 C_A 和 C_B 的值来控制 λ 的值, λ 称为控制参数。反应达到平衡时, 应有 $k_1 C_A^0 = k_2 C_X^0$ 以及 $k_4 C_B^0 = k_3 C_X^0$ 。两式相除, 得到：

$$C_B^0 = \frac{k_1 k_3}{k_2 k_4} C_A^0 \quad (8-3-62)$$

把上式代入(8-3-61)式, 得到反应达到平衡时的 λ_0 值：

$$\lambda_0 = \frac{k_2}{k_1 C_A^0}$$

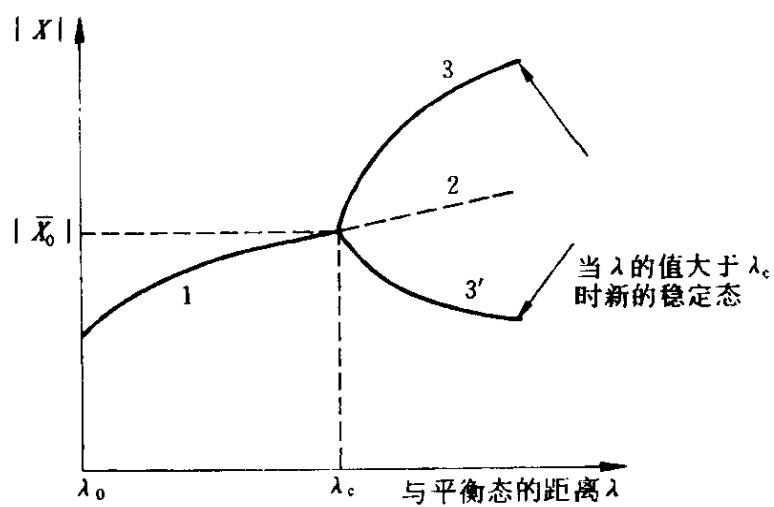
控制参数 λ 的值偏离 λ_0 时, 体系将偏离平衡态。 λ 偏离 λ_0 的值越大, 体系离平衡态的距离越远。一般情况下, 如果用 X_1, X_2, \dots, X_n 描述体系的宏观变量, 则它们随时间的变化可写成：

$$\frac{\partial X_i}{\partial t} = F_i(\{X_i\}, \lambda)$$

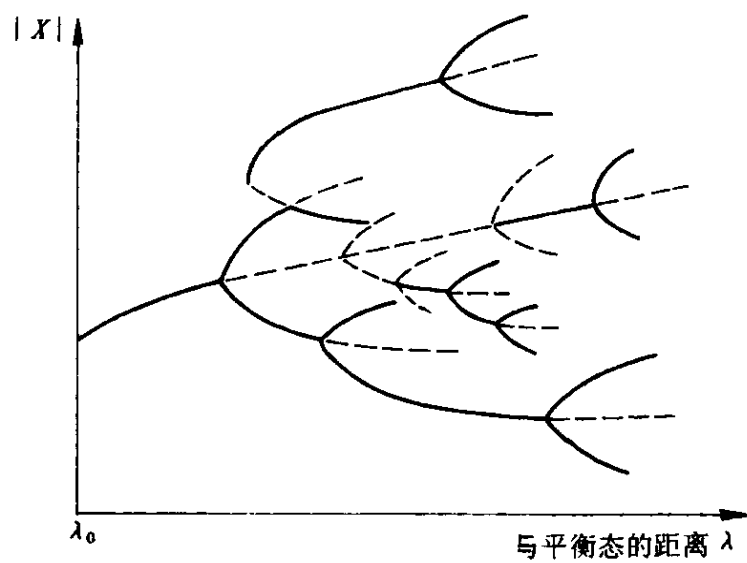
式中, λ 代表一个(或一组)控制参数, 外界通过 λ 对体系进行控制。 λ 在 λ_0 附近, 即体系在平衡态附近时, 最小熵产生原理保证非平衡定态的稳定性。在空间均匀和不随时间变化的边界条件下, 这样的非平衡定态通常有和平衡态相似的定性行为, 体系保持空间均匀性以及抗各种扰动的稳定性。

当体系远离热力学平衡态时, 即在非平衡态的非线性区, 控制参数 λ 的值超过某个临界值 λ_c 时, 如贝纳德水花例中 $\Delta T > \Delta T_c$ 时, 非平衡定态有可能失去稳定性。对该定态的一个很小的扰动, 可使体系失稳, 发展到一个新状态, 它具有某种时空有序结构。

如果用成分的浓度来描述体系的状态, 当体系均匀且不随时间变化时, $\{X_i\}$ 为平均浓度, 当体系不均匀或随时间变化时, $\{X_i\}$ 取 X_i 的最高浓度。显然 $\{X_i\}$ 随控制参数 λ 的值而变化。图 8-8 的纵坐标为 $|X|$, 即在多维空间中矢量 $\{X_1, X_2, \dots, X_n\}$ 的模。横坐标为 λ , 取横坐标的原点为 λ_0 , 则横坐标的大小表示体系离开平衡态的距离。在 $\lambda = \lambda_0$ 时, 体系处于平衡态, $|X| = |X_0|$ 。 λ 逐渐偏离 λ_0 时, 体系的定态浓度也偏离 $|X_0|$ 。在 λ 未达到 λ_c 时, $|X| - \lambda$ 曲线单调变化, 是连续和光滑的, 对应于图 8-8a 中的线段 1。1 上每一点所对应的状态的行为类似于平衡态, 例如保持空间和时间的平移对称性, 可看作是热力学平衡态的自然延伸。因此曲线段 1 称热力学分支。当 $\lambda > \lambda_c$ 时, 1 的延续 2 分支变得不稳定(图 8-8a 中以虚线表示), 此时只要一个很小的扰动就可以使体系离开热力学分支 2, 跳跃到另外一个稳定的分支 3 或 3', 它们上的每一点可能对应于某种时空有序状态, 称耗散结构。这种有序状态破坏了平衡态附近体系在空间或时间上的对称性, 产生对称破缺。只有在不可逆的耗散过程足够强烈的情况下, 即 λ 比 λ_0 大很多时, 才有可能出现这种情况。它们是以突变的方式产生的, 其行为与热力学平衡态有本质的区别。3 和 3' 称耗散结构分支。 $\lambda = \lambda_c$ 附近的分叉, 称分叉现象, λ_c 称分叉点。



(a)



(b)

图 8-8 远离平衡时体系的分支图

(a) 最初的分支图; (b) 整个分支图

1—热力学分支; 2—热力学分支的不稳定部分; 3, 3'—耗散结构分支

在 $\lambda > \lambda_c$ 时可以存在一个以上稳定的分支解,它们可以具有不同的时空特征。至于体系实际上选择哪个分支,这一方面取决于这些分支的相对稳定性,体系选择较稳定分支的可能性较大;另一方面当分支的稳定性相同时,则决定于内部涨落或外界的干扰。仅由宏观动力学分析不能预测体系进入哪个分支,一旦体系已选择了某个稳定分支,则体系对有限大小的涨落(扰动)保持其稳定性,只有足够大的扰动才能使其跳跃到另一个分支上。

体系进一步远离平衡态时,各分支又会改变其稳定性面导致二级分支和更高级分支(图 8-8b)。一级分支现象只能解释某些简单的时空有序的出现。通过高级分支现象,由于多个不同的不稳定分量间的相互作用,体系可以呈现出复杂的时空行为。只有用高级分支才能解释生物体系中的复杂行为。

体系离平衡态越来越远时,随着众多高级分支的发生,体系中可能的稳定状态的数目急剧增加,最后这些状态几乎连在一起,在分支图上将出现所谓混沌区,在那里体系的行为完全是随机的,体系的瞬时状态不可预测,例如处于流体力学中的湍流状态的情况。此时决定性的概念将不再适用。

8-4 材料科学中的自组织现象

在 8-3.4.4 中我们指出了产生自组织现象的两个必要条件:体系远离平衡态和体系内部存在的某种非线性动力学机制。可以把我们所研究的材料看作是一个体系。在材料的制备和加工过程中,材料经常远离平衡态。人们发现在材料经历的某些过程中,例如合金的凝固过程、材料受各种载能粒子的辐照过程、材料承受交变应力作用(疲劳)的过程、多层薄膜经受加热的过程以及其他过程,常常存在某种非线性动力学机制,因而形成空间有序结构。近十多年来有关自组织的理论对材料科学产生了相当大的影响^[15]。

人们应用非线性动力学方法处理了不少材料问题,例如合金在凝固过程中形成的树枝状结晶、金属和合金受辐照后沿 $\{001\}$ 面排列的缺陷墙或空洞的规则排列、金属和合金疲劳变形中形成的驻留滑移带等,并取得了相当大的进展,有关研究工作还在不断深入。

在具体讨论材料中的自组织现象前我们先介绍化学中的反应-扩散方程,因为材料科学中不少描述体系的动力学方程与它类似。

8-4.1 反应-扩散方程

前面介绍的热力学分析的重要性,在于在原则上指出了非平衡体系中出现不稳定现象的可能性,以及由此面导致的自组织现象的可能性。为了能定量地说明各种自组织过程以及显示在不稳定以后出现的时空有序结构,还需要仔细分析具体体系内部的动力学过程。

我们仍以只有化学反应和扩散过程的体系为例。在数学上主要涉及一类非线性的反应-扩散方程。用摩尔分数 X_i 来定义反应速率和扩散流,则由局域质量守恒(8-1-8)式得到:

$$\frac{\partial X_i}{\partial t} = \sum_{\rho} \nu_{i\rho} v_{\rho} - \nabla \cdot j_i \quad (i = 1, 2, \dots) \quad (8-4-1)$$

式中,右方第一项表示体积元中由于 α 种化学反应造成的 i 组元浓度的变化,包括 i 组元的产生和消灭过程(生-灭过程)。对于化学反应,通常假定质量作用定律成立,即反应速率 v_{ρ} 与反应物浓度的适当次幂成正比,因此该项是浓度 $\{X_i\}$ 的非线性函数。(8-4-1)式右方第二项表示通过浓度梯度扩散单位时间流出或流进单位体积元的 i 组元。把(8-4-1)式写成更一般的形式:

$$\frac{\partial X_i}{\partial t} = f_i(\{X_j\}, \lambda) - \nabla \cdot j_i \quad (i, j = 1, 2, \dots) \quad (8-4-2)$$

(8-4-1)式和(8-4-2)式都称反应-扩散方程。 f_i 是体系中各组元的函数,同时 f_i 还取决于体系的动力学条件,例如各种速率常数,外场或某些由外界控制的组元浓度。这些条件在(8-4-2)式中用一个控制参数 λ 来表征。实际上 f_i 代表的不限于化学反应的效应,它还能代表物理中的核反应过程,能量的吸收和释放过程和生物现象中的繁殖和死亡等一切并非由输运过程引起的生-灭过程,而所有的输运过程都可以用适当的流 j_k (其他如热流、电流和位错通量等)来描述。对于扩散,根据菲克第一定律 $j_i = -D_i \nabla X_i$,目前大部分文献中假设第 i 个组元的扩散系数 D_i 与浓度无关,因而与位置无关,并且忽略各组元扩散流之间的耦合作用。这样(8-4-2)式可写为:

$$\frac{\partial X_i}{\partial t} = f_i(\{X_j\}, \lambda) + D_i \nabla^2 X_i \quad (8-4-3)$$

实际上,某些情况下 D_i 与浓度有关。例如合金的浓度比较高时,扩散系数常常与浓度有关,上式第二项只能写成 $\nabla D_i \nabla X_i$ 。如果再考虑不同组元的扩散流间的耦合,(8-4-3)式右方第二项也是组元浓度的非线性函数。因此,反应-扩散方程一般为非线性的偏微分方程组。分析表明,扩散过程(即使是线性的)和非线性的生-灭反应在局域的竞争导致了各种不稳定态和自组织现象。B-Z反应是一个典型的例子。

为了求解方程组(8-4-3),必须给出适当的边界条件,表明外界环境对体系的约束。边界条件可以是多种多样的。多数实际应用中主要涉及两类边界条件。一类是边界而 Σ 上各组元浓度保持恒定,称固定边界条件或狄列希莱(Dirichlet)条件,即:

$$(X_1, X_2, \dots, X_n)_{\Sigma} = \text{常数} \quad (8-4-4a)$$

另一类是通过边界面的流保持恒定,称恒流边界条件或诺依曼(Neumann)条件:

$$(n \cdot \nabla X_1, n \cdot \nabla X_2, \dots, n \cdot \nabla X_n)_{\Sigma} = \text{常数} \quad (8-4-4b)$$

式中, n 代表边界面上的单位法向矢量。当通过边界面的流为零时称零流边界条件, 此时体系和环境没有物质交换。有时是这两种边界条件的组合。

即使在比较简单的情况下, 在给定的边界条件下严格求解 (8-4-3) 式也是很困难的。目前对这类非线性偏微分方程组还没有普遍的数学理论, 主要通过一些近似方法来研究一些特解的定性和半定量行为。近似方法的理论依据有分支理论、突变理论和稳定性理论。其中基于稳定性理论的分析相对比较简单, 得到的信息也不少。8-3.1 中介绍的李雅普诺夫稳定性理论即为稳定性分析的一种方法。如果能找到一个与定态相关的李雅普诺夫函数, 则可确定该定态对有限大小的扰动的稳定性。不过对大多数实际遇到的反应-扩散方程来说, 要找到一个李雅普诺夫函数并不容易。因此在分析反应-扩散方程时, 人们常常采用另一种切实可行而极为有效的简便方法, 称为线性稳定性分析。不过这种方法只是讨论定态解抗无限小 (不是有限大小) 的扰动的稳定性。有关这种方法的较详细介绍可参阅文献[4]。

8-4.2 驻留滑移带的位错反应-扩散模型

在循环变形的金属疲劳过程中, 应变积累到一定程度, 循环滑移开始集中在某些滑移带进行。这些在实验上非常容易观察到的剪切带称驻留滑移带^[16] (persistent slip band, 简称 PSB)。所以有这个名称是因为当磨去试样表面上的高低不平之后, 再进行疲劳试验, 滑移带还发生在原来相同的位置。PSB 是循环变形所特有的, 它不同于单调拉伸在试样表面产生的台阶状滑移痕迹。PSB 在试样表面的露头由“峰”和“谷”构成, 分别称为“挤出”和“挤入”, 高度约为 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 。

姆格拉比 (Mughrabi) 等^[17] 用透射电镜观察了铜单晶试样经疲劳后的位错结构。在出现 PSB 以前试样的微结构由高位错密度

区域,称脉络(vein)和几乎为无位错的区域,称通道(channel)交替组成。脉络呈条状,其长度方向平行于刃型位错线方向。在垂直于位错线的截面中,脉络呈等轴状,其周围为无位错的通道。通道的尺寸与脉络相近。在铜中这些横截面直径的特征长度约为 $1.5\mu\text{m}$ 。脉络主要由初次刃型位错组成。脉络中所有位错的平均柏氏矢量几乎为零,因为在电镜中观察不到相邻通道间的点阵旋转。在脉络中位错密度高达 10^{15}m^{-2} ,也即平均位错间距约为 30nm ,这是这种结构的另一个特征长度。通道中的位错密度约为 10^{12}m^{-2} ,比脉络中小三个数量级。通道中的平均位错间距约为通道的线度,即第一特征长度,可见此时通道几乎为无位错区。

当循环应变积累到一定程度出现 PSB 时,基体微结构中不规则排列的脉络区被 PSB 结构中非常规则间隔的高密度位错墙代替。在穿过这种位错墙结构的 $\{112\}$ 截面上,PSB 看起来像一个梯子,因而称梯形结构。位错墙厚度约为 $0.1\mu\text{m}$,被宽度约 $1.3\mu\text{m}$ 的通道分隔(图8-9)。位错墙中的初次和二次位错密度比原来的脉络区中高一倍,PSB 通道中位错密度约为基体通道中的10倍。

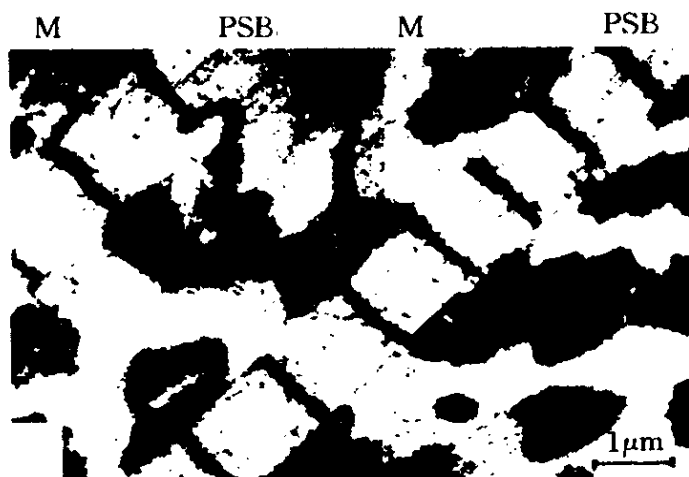


图8-9 铜单晶经疲劳实验后的透射电镜照片
基体(M)由脉络(黑色)和通道(白色)组成
其中出现 PSB 的梯形结构^[17]

PSB 的局域应变使材料形成粗糙的表面。在随后的疲劳过程中容易在表面凹陷处萌生裂纹,最终导致材料失效。因此人们对产生 PSB 的机理有极大的兴趣。虽然关于疲劳后的位错结构和 PSB 中的变形已有大量的文献资料,但迄今人们并未完全了解驻留滑移带的真正形成机理。

沃尔格雷夫 (Walgraef) 和艾范蒂斯 (Aifantis) 等认为^[18,19] PSB 是在介观尺度上金属塑性变形发生失稳面造成的一种自组织现象。因而可以应用现代非线性物理的方法进行处理。他们给出了描述疲劳过程中所有位错的集体行为的非线性微分方程组。这种动力学模型正确地预言了 PSB 带中梯形结构的波长。此外在分叉点,平移和旋转对称破缺自然导致滑移和缺陷的发展,这些都与实验观察一致。下面简要介绍他们提出的模型的物理基础。

考虑能沿某个方向发生单滑移的单晶试样承受循环载荷。经过一段时间后,试样发生硬化,这表明其中不动的林位错已充分发展。我们把试样中的位错分为两类,一类是“被捕获的”或近乎不动的位错,它们以刃位错偶极子或偶极子团簇的形式存在,其密度为 ρ_i ; 另一类是“自由的”或在初始滑移面上滑动的可动位错,其密度为 ρ_m 。此时位错密度已足够高,达 $(10^{13} \sim 10^{14})/\text{m}^2$, 因此在大于数个点阵间距的空间尺度上可用连续浓度场来表示。对一维情况,这两类位错的动力学方程分别为:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 \rho_i}{\partial X^2} + f(\rho_i) - b\rho_i + \sum_n C_n \rho_i^n \rho_m \quad (8-4-5a)$$

$$\frac{\partial \rho_m}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 \rho_m}{\partial X^2} + b(\rho_i) - \sum_n C_n \rho_i^n \rho_m \quad (8-4-5b)$$

这两个方程在形式上与扩散-反应方程(8-4-2)式很相似,它们表示位错密度随时间的变化率是由两部分的贡献造成的。第一部分是应力作用下位错流量 J 的散度,在一维情况下为 $\frac{d}{dX}J$, 具体

表达式可变为(8-4-5)式右方第一项。实际上在时间尺度大于疲劳的周期以及空间尺度大于位错障碍物之间的平均距离时,描述可动位错的有效运动具有扩散的特征,因为在疲劳载荷作用下可动位错作往、返运动,其有效运动又受到大量钉扎团的障碍。对于几乎不动的位错,在滑移面或交叉滑移面上的运动也是扩散型的,其可动性大部分由于热效应,也可能由于与空位或其他缺陷的耦合。根据沃尔格雷夫(Walgraef)等^[18], $\frac{d}{dX}J$ 可表达为 $D_i \frac{\partial^2 \rho_i}{\partial X^2}$ 或 $D_m \frac{\partial^2 \rho_m}{\partial X^2}$ 的形式。

等式(8-4-5)式右方其他各项对应于位错的产生和湮没。在应力作用下位错不断产生,这可用内部的位错源来描述。对于形成PSB的情况,晶体中已存在大量的位错团簇。因此,大部分新产生的位错几乎立即被近于不动的林位错所钉扎,不动位错不断增加。这种机理相当于在不动位错的动力学方程(8-4-5a)式中出现不动位错产生项 $f(\rho_i)$ 。当所加应力达到某个阈值时,热激活(加上内应力或二次位错诱导激活)可能使部分不动位错克服局域能量势垒变为可动位错,并在滑移面上快速运动,其速度与应力有关。这种由不动位错变为自由位错导致在描述可动位错的动力学方程中增加一项线性的位错产生项 $b\rho_i$,而在描述不动位错的方程中增加相应的湮没项 $-b\rho_i$ 。参量 b 描述不动位错变为自由位错的速率,在低于应力阈值时几乎为零,而在超过应力阈值时突然变为一个有限值。参量 b 可以作为体系的分叉参量,其值可能取决于应变速率、温度以及其他力学的、晶体学的和内部结构的参量。不动的位错偶极子或多极子对可动位错的钉扎过程相当于在描述可动位错的动力学方程中出现一个湮没项,而在描述不动位错的方程中出现相应的产生项。该项一般为非线性的,取决于两类位错之间的基本相互作用,其形式为 $\sum_{n>1} C_n \rho_i^n \rho_m$, 其中 n 为参加钉扎过程中位错

团簇的级别。例如两个可动位错形成位错偶极子相应于它们间的二次方耦合($n=2$),这在形变初期阶段是主要方式。

虽然对(8-4-5)式中生-灭项的形式还有一些不同的看法,但这个模型还是抓住了面心立方晶体在疲劳过程中位错组态变化的本质。模型中所有的值大体上都可以确定。由此可以计算出单晶表面 PSB 的周期结构和 PSB 在晶体内的梯形结构的特征参数。计算出来的位错墙和通道的宽度是非常合理的。空间周期约为 $1\mu\text{m}$ 数量级。在位错墙中位错密度约为 10^{15}m^{-2} ,这些都和实验结果符合。

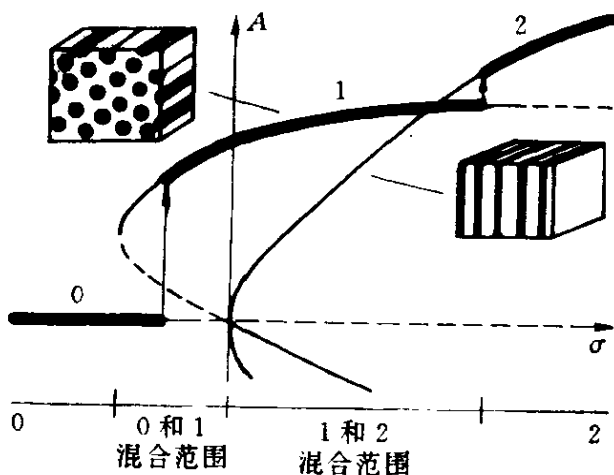


图 8-10 疲劳过程中位错组态的分叉图

粗线表示体系倾向的稳定态^[19]

对于二维和三维情况,由上述模型可得到疲劳位错组态的分叉图(图 8-10)。纵坐标 A 对应于位错密度,横坐标是作为控制参数的疲劳载荷每周最大应力的绝对值。在低应力时,均匀的解是稳定的,如图 8-10 中的热力学 0 分支。应力超过某临界值时,体系失稳,到达耗散结构分支 1,出现类似图 8-9 中的基体结构(M),即由脉络和通道组成的多角杆形结构,并逐渐充满整个材料。再远离平衡态时,体系再次失稳,变到耗散结构分支 2,出现 PSB 的层状梯形结构。

8-4.3 受辐照材料中微结构的自组织

受载能粒子,如电子、中子、质子或重离子辐照的金属与合金是开放体系。辐照产生的最简单的非平衡缺陷是弗兰克(Frank)缺陷,它由一个自间隙原子和一个空位组成。如果金属中的一个点阵原子从入射粒子获得足够高的能量而离开其点阵位置,位移到间隙位置形成自间隙原子,同时留下一个空位,即形成弗兰克(Frank)缺陷。在许多金属中自间隙原子只有在极低温下($< 20\text{K}$)才是不动的,温度超过 100K 时许多金属与合金中的自间隙原子会发生迁移,在室温附近,空位是可动的。由于弗兰克(Frank)缺陷在热力学上是不稳定的,当某一种点缺陷变得可动时,就要在晶体中迁移,直到与相反的点缺陷或同类的原子团簇或者缺陷尾闾(sink)发生反应而湮没。点缺陷尾闾包括位错、晶界、表面和空洞。

如果初始被击出原子的能量足够大,它可以击出另一个点阵原子,最终可能引起涉及很多原子的碰撞级联。在直径为 10nm 的体积范围内,级联缺陷中可包含几百个间隙原子和空位。计算机模拟表明,级联缺陷中心部分的空位浓度很高,称贫原子区,其周围被间隙原子包围。级联形成时晶体的温度较高,空位与间隙原子均可动。这样,一个级联中的空位和间隙原子可能相互湮没或同类缺陷形成团簇,凝聚在某晶面上形成位错环或自由迁移与其他已存在的缺陷发生反应。

从 60 年代到 80 年代,已在不少合金中观察到辐照诱发的周期排列的微结构。例如辐照后合金的分解产物在空间上的周期微结构,空位环浓度的周期起伏以及空洞点阵的形成。图 8-11a,b 为两个典型的例子。它们反映了辐照诱发微结构自组织的后期阶段。人们广泛地研究了在不同辐照参数(温度、粒子流密度、辐照总剂量和损伤类型等)和材料参量(微结构、晶体结构等)时周期结构的稳定性。有关实验

结果和理论模型可参阅克利桑(Krishan)^[22]和拉塞尔(Russell)^[23]的评述。不过在相当长的一段时间内,解释形成有序微结构的各种理论模型缺乏统一的框架。80年代初克利桑(Krishan)^[24]等用非线性动力学方法分析了金属与合金的辐照过程。结果表明,这种有序结构可以用开放和耗散体系中的自组织过程来解释。下面简要介绍他们考虑问题的出发点和基本动力学方程。

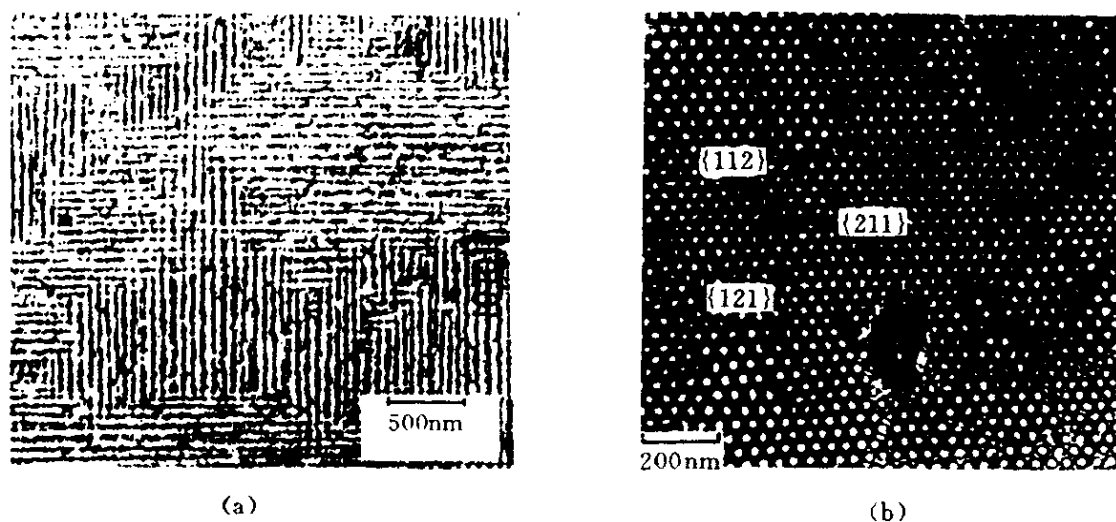


图 8-11 辐照诱发微结构自组织的后期阶段

(a) $\{100\}$ 平面位错墙的周期排列,

试样为 Cu, 在 100°C 左右受 3MeV 能量的质子辐照, 辐照剂量为 $2\text{dpa}^{[20]}$;

(b) 在 800°C 时经 7.5MeV Ta 辐照后 Nb 中形成的空洞点阵

辐照剂量为 $300\text{dpa}^{[21]}$

在辐照过程中点缺陷不断地产生和扩散,它们之间的反应可以分为以下三类:

(1) 同一种点缺陷之间的相互作用,如空位形成空位团簇或间隙原子形成间隙原子团簇。一种点缺陷与其团簇发生反应,导致微结构参量的长大,例如空位环捕获空位后,直径长大。

(2) 不同类型点缺陷之间的反应或点缺陷与另一类型的点缺陷团簇间的反应,造成点缺陷的湮没,使微结构参量缩小,例如间隙原子在空位环湮没后,空位环缩小。

(3) 点缺陷与晶体中已经存在的缺陷尾间间的相互作用。点

缺陷湮没后,这些缺陷尾间并不发生变化,例如点缺陷在表面的湮没。

下面将看到,微结构的自组织主要取决于符号相反的反应(1)和反应(2)。对受辐照体系,目前采用化学反应速率方程来描述。用化学这个词,指的是在空间上均匀的反应。假设反应速率只与反应物的浓度 C_i 有关(质量作用定律)而与其局域分布 $C_i(r)$ 无关。在晶体中空位与间隙原子发生反应,决定其反应速率的步骤是迁移过程,至少是一种缺陷向另一种缺陷的迁移过程。对于受扩散控制的反应,只要缺陷 a 和缺陷 b 之间的平均距离超过至少几倍的反应半径(缺陷之间发生反应的距离),则反应速率正比于 $C_a C_b$, C_a 和 C_b 分别为缺陷 a 和缺陷 b 的浓度。对于受辐照的金属,空位和间隙原子局域浓度 C_V 和 C_A 随时间的变化可用以下包含点缺陷的产生、湮没和扩散的速率方程表示:

$$\frac{\partial C_V}{\partial t} = K_V - RC_A C_V - k_V^2 D_V C_V + \nabla D_V \nabla C_V \quad (8-4-6a)$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = K_A - RC_A C_V - k_A^2 D_A C_A + \nabla D_A \nabla C_A \quad (8-4-6b)$$

式中,下标V和A分别代表空位和间隙原子。 K_V 和 K_A 分别为单位时间单位体积中产生的空位和间隙原子,包括由辐照所产生的缺陷 K^{irr} 和从空洞或位错环热发射的点缺陷 K^{therm} ,即:

$$K_\alpha = K_\alpha^{\text{irr}} + K_\alpha^{\text{therm}} \quad (\alpha = V, A) \quad (8-4-7)$$

在重离子和中子辐照的情况下,空位的产生速率不等于间隙原子的产生速率,即 $K_A^{\text{irr}} \neq K_V^{\text{irr}}$ 。这是因为通过级联产生缺陷时,点缺陷的分布是高度不均匀的。在级联中心部分空位远多于间隙原子,而在级联的边缘部分相应的间隙原子更多。空位聚集成不可动的空位团簇。实验上未探测到相应的间隙原子团簇。因此从级联区逃

逸的单个间隙原子要多于空位。

(8-4-6)式右方第二项 $RC_A C_V$ 描述了空位和间隙原子的直接复合, R 为复合系数:

$$R = q_R^2 (D_i + D_V) \quad (8-4-8)$$

式中, $q_R^2 = 4\pi r_V / \Omega$ 是复合强度; r_V 是复合半径; Ω 为原子体积; D_i 和 D_V 分别为间隙原子和空位的扩散系数。

(8-4-6)式右方第三项反映空位和间隙原子在尾间处的湮没。总的尾间强度 $k_\alpha^2 (\alpha = A, V)$ 原则上由两类尾间造成的, 一类称不变尾间, 它们在点缺陷湮没时不发生变化 ($z_w k_\nu^2$), 另一类称可变尾间, 它们在点缺陷湮没时长大或缩小 ($z_{a\mu} \sigma_\mu^2$):

$$k_\alpha^2 = \sum_\nu z_w k_\nu^2 + \sum_\mu z_{a\mu} \sigma_\mu^2 \quad (\alpha = A, V) \quad (8-4-9)$$

式中, ν 和 μ 分别表示各种不变尾间和可变尾间; z_w 和 $z_{a\mu}$ 为比例因子。除复合项 $RC_A C_V$ 外, 第三项也在体系中引入非线性, 它通过可变尾间强度 σ_μ^2 描述了点缺陷与微结构的耦合。 σ_μ^2 与不可动缺陷团簇的浓度 C_μ 和尺寸 r_μ 有关。(8-4-6)式到(8-4-9)式中的复合半径、尾间强度 k_ν^2 和 k_μ^2 , 对于空位和间隙原子、空洞、位错网络、空位环和间隙原子环的比例因子 z_w 和 $z_{a\mu}$ 等的表达式均可在有关文献中查到。

(8-4-6)式中最后一项为缺陷流的散度, 表示点缺陷的流出和流进对局域浓度随时间变化的影响。这与化学反应-扩散方程中的扩散项类似。这一项使本来为非线性的常微分方程组变为缺陷浓度与空间有关的偏微分方程组。

对含合金元素较高的合金, 必须再加上另一项非线性反应^[25]。

为描述辐照诱发的微结构演化, 要引入微结构参量 μ 。原则上这种参量应该描述实验上可观察的形貌, 能够显示微结构在空间的变化。缺陷反应和缺陷流这两个过程决定了 μ 的演化, 因此 μ

随时间的变化可写为:

$$\frac{\partial \mu(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \mu(x, t)_{\text{反应}} + \frac{\partial}{\partial t} \mu(x, t)_{\text{扩散}} \quad (8-4-10)$$

为了描述微结构的自组织,必须知道各种缺陷反应,这些反应决定于点缺陷浓度的平均值和所有的微结构参量。按理说,只有求解包括所有类型团簇和微结构的完备的动力学反应方程组,才能得到有关自组织的信息。但在某些特殊情况下,微结构随时间的变化主要只决定于某一种微结构变量,而所有其他微结构变量变化得很缓慢时,问题就简化得多,只用一个变量就可以进行处理。

原则上,只要给出边界条件和初始条件,求解方程(8-4-6)式和(8-4-10)式,并对解进行讨论就可得到辐照条件下,各种自组织有序结构产生的条件。但如8-4.1中所述,一般情况下求解非线性偏微分方程组是相当困难的。目前常用的方法是应用线性稳定性分析来研究这种微分方程组对于某个物理量小的空间起伏的稳定性。

为了解释由辐照产生的有序结构,文献中提出了不同的理论模型,其动力学方程大体与(8-4-6)式相似,只是考虑体系中点缺陷消失的尾间的数目不同。对于图8-11所示的位错墙自组织和空洞的规则排列,不同作者提出的模型中考虑了不同数目的湮没反应,我们汇总在表8-2中。表中 σ_i^2 表示*i*种尾间的强度(*i*=表面、空洞、位错网络和位错环等); z_A 和 z_V 分别为间隙原子和空位与尾间作用强度的比例因子[参见(8-4-8)式]。 $z_A = z_V$ 时表示尾间是中性的,即尾间对间隙原子和空位的作用强度相等。 $z_A \neq z_V$ 时,说明该尾间对空位和间隙原子的作用强度不同。例如由空位聚集形成的位错环,对间隙原子的强度比对空位的大。原因是间隙原子造成较大的弹性畸变,弛豫体积较大,它们与位错环的弹性作用也更强,即 $z_A > z_V$ 。这类尾间称偏尾间(biased sink)。

表 8-2 不同模型中所考虑的点缺陷湮没反应

湮 没 反 应		文献[24,26]	文献[27,28]	文献[29]
复合	$RC_A C_V$	○	○	—
线性中性尾间	表面, σ_N^2 $z_A = z_V$	—	—	—
非线性中性尾间	空洞, 气泡 $z_A = z_V \sigma_N^2$	—	○	—
线性偏尾间	位错网络 σ_V^2 $z_A \neq z_V$	○	○	—
非线性偏尾间	位错环 σ_{VL}^2 $z_A \neq z_V$	○	○	○
尾间产生的热缺陷	空洞或位错环 发射的点缺陷	○	○	—

注：“○”表示文献中考虑了前面所列的湮没反应；“—”表示文献中没有考虑前面所列的湮没反应。

克利桑(Krishan)给出的反应方程最全面。对于空洞点阵的形成,他给出了全面的线性稳定性分析,包括位错环密度的涨落和空洞半径分布的涨落。他的分析表明,对于空洞点阵的形成,最主要的原因是像空位环这样的偏尾间的存在。因此,即使在动力学方程中忽略了所有非线性的中性反应,只要考虑了非线性的偏尾间的存在,就能导致均匀体系结构失稳,从而形成空洞的有序排列。

总之,在 80 年代受辐照系统中有关微结构的自组织理论已有很大发展。为了得到辐照条件下微结构随时间变化的解析表达式,人们应用了绝热近似。这种近似的合理性是因为点缺陷有很高的迁移率,因而点缺陷浓度的调整很快。相对地,微结构的变化需要每个点缺陷跳跃多次才能完成,因而十分缓慢,即:

$$\frac{\partial \mu}{\partial t} \ll \frac{\partial C_V}{\partial t} \text{ 或 } \frac{\partial C_A}{\partial t}。$$

线性稳定性分析揭示了本来是热力学上稳定的材料受辐照后失稳的条件和起因。总的来说,导致自组织的有两种可能机制:

(1) 在偏尾间存在的情况下,受扩散控制的空位和间隙原子

的湮没反应的速率不同,造成微结构的失稳。

(2) 只存在中性复合反应的情况下,空位和间隙原子通过倒柯肯德尔(Kirkendall)效应与合金原子发生适当的耦合是造成浓合金受辐照后失稳的原因。

8-4.4 材料耗散结构的其他实例

普里高津等^[5]已将耗散结构泛指为:“从环境输入能量或(和)物质,使系统转变为新型的有序形态,叫作耗散结构。”这种结构依靠不断地耗散能量或(和)物质来维持,所以叫耗散结构;不仅开放系统可有这种结构,封闭系统与环境有能量交换也可有这种结构。

耗散结构理论将环境与系统看作是一个整体,强调系统的开放性或非孤立性,提供了一种新方法分析自然现象和社会现象。

材料在制造及使用过程都不是一种孤立系统,应用耗散结构这个概念,可以解释许多已知现象并启示新的思路。

表 8-3 列出一些物质或材料中可能存在耗散结构的实例^[30]:

(1) 高碳高锰钢(1.3%C,13%Mn)由于在使用过程形成马氏体及大量层错,因而具有很好的耐磨性(表 8-3 例 1)。

(2) 不锈钢只在氧化性介质中,由于环境提供氧而在不锈钢表面形成钝化膜而保持不锈性(表 8-3 例 2)。

(3) 相变诱发塑性钢(TRIP 钢)由于环境提供机械能,在裂纹尖端形成马氏体,可以显著地提高钢的韧性(表 8-3 例 3);同样的原理用于提高陶瓷材料 ZrO_2 的韧性(表 8-3 例 4)。

(4) 发汗材料利用环境的热能使某些组元气化,从而提高材料的耐热性(表 8-3 例 5)。

(5) 消振材料利用环境的机械能引起不同内界面的大量移动而减少振动(表 8-3 例 6)。

(6) 钢铁在水介质中的阴极保护是由于从环境提供电能,在

钢铁表面形成富集电子从而阻止阳极溶解的结构(表 8-3 例 7)。

在过去,人们不自觉地运用耗散结构概念,取得有意义的结果;今后,如能自觉地运用这种概念,将会启示思路,提高材料的环境适应性,创制“智能材料”^[31]。

表 8-3 材料的耗散结构实例^[30,31]

例	材 料	环 境	耗 散 结 构
1	高锰钢	力的摩擦	加工硬化及相变
2	不锈钢	含氧的化学介质	钝化膜
3	相变诱发塑性钢	外力	相变结构
4	ZrO ₂	外力	相变结构
5	发汗材料	热	蒸发气
6	消振材料	声	消振结构
7	钢铁	水介质及外加电流	阴极保护结构

材料失效的应力-强度模型(图 8-12)指出:若应力和强度的分布是正态分布,开始时虽有足够的安全余量,但随着时间的延长,由于环境的敌对破坏,使强度降低,则可以使两个正态曲线相交,失效发生在图中所示的交叠区。其他的失效方式,也会有类似情况。若能善于利用环境与材料之间交互作用以及耗散结构的概

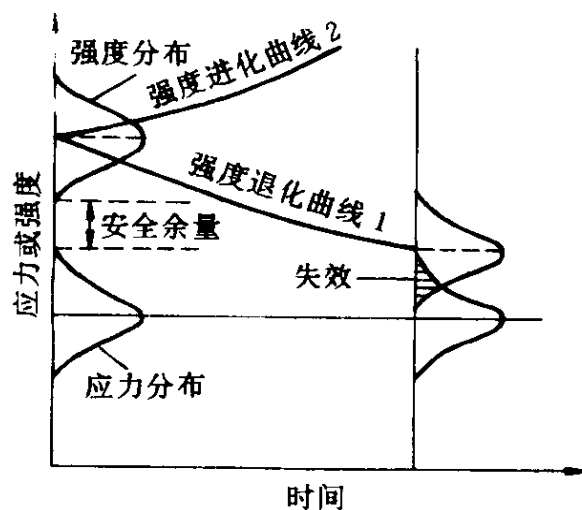


图 8-12 材料失效的应力-强度模型

念,从环境中消耗能量或(和)物质,使材料的性能由于形成耗散结构而上升(见图 8-12 曲线 2)。

参 考 文 献

- [1] De Groot S R, Mazur P. 非平衡态热力学. 陆全康译. 上海:上海科学技术出版社,1981
- [2] Glansdorff P, Prigogine I. Thermodynamics Theory of Structure, Stability and Fluctuations. New York: Wiley-Interscience, 1971
- [3] Prigogine I. Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes (3rd ed.). New York: Interscience Publication, 1967
- [4] Nicolis G, Prigogine I. 非平衡系统的自组织. 徐锡申等译. 北京:科学出版社,1986
- [5] 尼科里斯,普里高津. 探索复杂性. 罗久里,陈套宁译. 成都:四川教育出版社,1986
- [6] 李如生. 非平衡态热力学与耗散结构. 北京:清华大学出版社,1986
- [7] Kreuzer H J. Nonequilibrium Thermodynamics and its Statistical Foundations. Oxford: Clarendon Press, 1981
- [8] Prigogine I. Physica, 1949, 15:272
- [9] 王高雄,周之铭,朱思铭等. 常微分方程(第二版). 北京:高等教育出版社,1986,240
- [10] Glansdorff P, Prigogine I. Physica, 1964, 30:351
- [11] Glansdorff P, Prigogine I, et al. Proc Natl Acad Sci USA, 1974, 71: 197
- [12] Nicolis G, Prigogine I. Proc Natl Acad Sci USA, 1979, 76:6060
- [13] Lavenda B H. Thermodynamics of Irreversible Processes. London: Macmillan Press, 1978
- [14] Winfree A T. Sci Amer, 1974, 82(No. 6):230
- [15] Walgraef D, Ghoniem N M. Patterns, Defects and Materials Instabilities. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1990
- [16] Thompson N, Wadsworth N J. Adv Phys, 1958, 7:72

- [17] Mughrabi H, Ackermann F, Herz K. in: Fatigue Mechanism. Proc ASTM-NBS-NSF Symp. Kansas City Missouri, May 22~24, 1978. Philadelphia: ASTM Spec Tech Publ, 1979, 675:69
- [18] Walgraef D, Aifantis E C. J Appl Phys, 1985, 58: 688
- [19] Walgraef D, Aifantis E C. Res Mechanica, 1988, 23:161
- [20] Jäger W, Ehrhard P, Schilling W, et al. Mater Sci Forum, 1987, 15~18: 881
- [21] Kulcinski G L, Brimhall J L. in: Effects on Radiation on Substructures and Mechanical Properties in Metals and Alloys. Philadelphia: ASTM STP, 1973, 529:258
- [22] Krishan K. Radiat Eff, 1982, 66:121
- [23] Russell K C. Prog Mater Sci, 1984, 28:229
- [24] Krishan K. Nature, 1980, 287:420
- [25] Martin G. Phys Rev B, 1980, 21:2122
- [26] Krishan K. Philos Mag A, 1982, 45:401
- [27] Murphy S M. Europhys. Lett, 1987, 3:1267
- [28] Walgraef D, Ghoniem N M. Phys Rev B, 1989, 39:8867
- [29] Abromeit C, Wollenberger H. J Mater Res, 1988, 3:640
- [30] 肖纪美, 朱逢吾. 材料的失效分析、性能预测和结构设计. 新材料研究, 1988, 1~10
- [31] 肖纪美. 智能材料的来龙去脉. 世界科技研究与发展, 1996, 18(3): 22~27

第九章 能量分析方法

宇宙的最明显的属性就是它的不稳定性。它所表现的面貌与其说是永恒的实体,不如说是变化的过程,在这过程中,除了能量的流动和渗透于宇宙的合理秩序之外,没有什么持续不变的。

赫胥黎,《进化论与伦理学》,中译本,1973

Way,既是道路,又是方法。能量分析为我们提供一条简化的思路和容易的方法,用以简易地处理大量的材料问题。

第一章的简易材料论由概念内涵的递增,依次处理了四个命题:材料,材料问题,材料学,材料能量学。第二章至第八章应用了自然科学的有关分支,处理了材料能量的关系、计算和应用;作为本书结论的第九章,分结构、过程、性能、材料与环境共四个方面总结能量分析方法。

9-1 平衡结构

在关闭体系中,在恒温恒压、恒温恒容、恒压绝热以及恒容绝热的条件下,我们分别采用 G 、 F 、 H 及 U 作为平衡的判据[见 2-4.1 中(2-4-18)式至(2-4-21)式]。令这些能量为 Y ,所要研究的结构(包含成分)参量为 X ,则求解平衡(稳定,亚稳定或局部稳定)^[1]的结构问题的步骤如下:

首先,列出 Y 与 X 、 T 、 p 之间关系的方程式:

$$Y = f(X, T, p) \quad (9-1-1)$$

其次,利用平衡条件,即 Y 为最小的条件:

$$dY/dX = f'(X, T, p) = 0 \quad (9-1-2)$$

求出平衡时结构参量 X_e 与 T 及 p 的关系。第三, 还需要验证: (9-1-2) 式是否表明 Y 为最小, 即:

$$d^2Y/dX^2 = f''(X_e, T, p) > 0 \quad (9-1-3)$$

对于凝聚态, 一般不考虑 p 的影响, pV 项的贡献一般比较小而可以忽略不计, 因而 $F=G$; 并且即使是恒温恒压下, 也可采用自由能 F 作为判据。

在以前各章, 我们处理了不少这类问题, 表 9-1 列出了这些问题, 可供查阅。

表 9-1 合金的平衡结构问题

序号	问 题	X	Y	节
1	置换固溶体的溶解度 ¹	溶质浓度 x	F	4-3.1.2
2	空位浓度 ²	空位数 N	F	4-4.1.1
3	有序固溶体的有序度	有序度 ω	F	4-3.1.3
4	铁磁/顺磁结构	有序度 ω	F	4-3.1.3
5	晶体中原子间距	原子间距 r	U	4-2.3
6	合金的应变能	原子间距 r	U	5-3.2.3
7	晶界区浓度	C_g	F	6-3.2.1
8	磁畴壁厚	N_a	U	6-5.2

注: 1. 只适用于对称的特殊情况, 在一般情况下, 需用相平衡条件来处理。

2. 组态熵与置换固溶体一样(3-2.1), 内能变化为空位形成能。

相平衡时, 则采用每一组元(例如 i, j, \dots)在各相(α, β, \dots)中化学位相等的条件(2-6.2.1):

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots$$

而化学位又与 U, H, F 及 G 有关:

$$\begin{aligned} \mu_i &= \left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, \Sigma n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, \Sigma n_j} \\ &= \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, \Sigma n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, \Sigma n_j} \end{aligned}$$

第七章应用了这些关系式, 分析和合成了相图中各个相界限。

9-2 过程问题

9-2.1 过程方向

自然过程总是朝着能量降低的方向进行的,不同的外界条件,选用不同的能量作判据:

恒容绝热: $(dU)_{S,V} < 0$

等压绝热: $(dH)_{S,p} < 0$

恒容等温: $(dF)_{T,V} < 0$

等压等温: $(dG)_{T,p} < 0$

这些能量, U (内能)、 H (焓)、 F (自由能)和 G (自由焓)之间关系如下:

$$H \equiv U + pV$$

$$F \equiv U - TS$$

$$G \equiv H - TS$$

9-2.2 过程失稳

恒温恒压条件下,过程进行的必要条件是 $\Delta G < 0$ 。如图 9-1 所示的液固结晶过程,只有当晶核达到临界尺寸 r^* ,再进一步长大,才会使 $\Delta G < 0$,对应于 r^* 的 G 值,一般记为 ΔG^* ,叫作形核功。过饱和固溶体中析出第二相时,也有类似的形核功[(7-5-1)式]。对应于 r^* 有 G 的最大值 G^* ,必须满足:

$$dG/dr = 0 \quad (9-2-1)$$

$$d^2G/dr^2 < 0 \quad (9-2-2)$$

恒容绝热条件下,过程进行的必要条件是 $\Delta U < 0$ 。如图 9-2 所示的情况:单位厚度的薄板,具有长度为 $2a$ 的中心穿透裂纹,当拉伸应力为 σ 时,贮存的弹性应变能 U_e 的释放是推动裂纹伸展的能量:

$$U_e = - \frac{\pi \sigma^2 a^2}{E} \quad (9-2-3)$$

式中, E 为弹性模量。而表面能 U_s 为:

$$U_s = 4a\gamma \quad (9-2-4)$$

式中, γ 为比表面能。 U_e 及 U_s 分别示于图 9-2; 它们的和的曲线, 有一个极大值, 必须满足:

$$dU/da = 0 \quad (9-2-5)$$

$$d^2U/da^2 < 0 \quad (9-2-6)$$

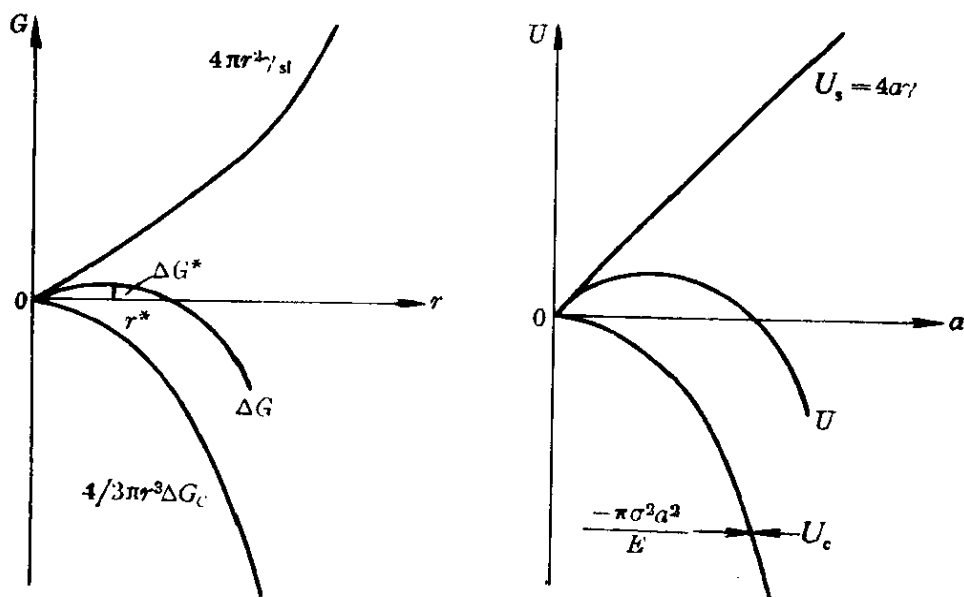


图 9-1 液固结晶的能量变化 图 9-2 裂纹伸展的能量变化

合并(9-2-3)式及(9-2-4)式, 并采用(9-2-5)式的判据:

$$\frac{dU}{da} = \frac{2\pi\sigma^2 a}{E} + 4\gamma = 0$$

故:

$$a_\sigma = \frac{2E\gamma}{\pi\sigma^2} \quad (9-2-7)$$

对应于临界条件, a 记为 a_c , σ 记为 σ_t ; 满足上式, 裂纹便会失稳伸展。而:

$$\frac{d^2U}{da^2} = - \frac{2\pi\sigma^2}{E} < 0$$

满足了(9-2-6)式的条件,顺便指出,(9-2-7)可转变为:

$$\sigma_i \sqrt{\pi a_c} = \sqrt{2E\gamma} = \text{常数} \quad (9-2-8)$$

格里菲恩(Griffith)于1921年导出的上式,与近代的断裂力学的结果是一致的:

$$\sigma_i \sqrt{\pi a_c} = K_c = \text{材料常数} \quad (9-2-9)$$

这类问题的共性,是用结构参量 X 表示能量参量,即 $Y = f(X)$,然后用极值条件:

$$dY/dX = f'(X) = 0 \quad (9-2-10)$$

求临界的 X 值。利用下式可验证 Y 是否是最大值:

$$d^2Y/d^2X = f''(X) < 0$$

9-2.3 过程进度

能量分析不仅可判断过程能否进行,还可计算过程进行的程度。例如,应用平衡常数 K 及化学反应中反应物及生成物的计算系数,从产物的浓度可以计算反应物的浓度(2-6.4)。而 K 又与化学反应的标准自由焓变化 ΔG° 有关:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

对于溶解度较小的相,在第7-4.3,我们依据溶解度积 K_s 计算了平衡时的沉淀程度或溶解程度(见表7-6及表7-7)。

我们也可用能量分析方法计算不同温度下马氏体的量或残余奥氏体的量。奥氏体在 M_s 温度开始转变为马氏体,淬火介质的温度 T_q 越低,则形成马氏体的推动力越大,即 $\Delta G^{\gamma \rightarrow M}$ 越负,所形成的马氏体的体积分数(f)越大,残余奥氏体的体积分数($1-f$)越小。设奥氏体的单位体积内形成新马氏体片的数目 dN 正比于推动力的增加,即:

$$dN = -\Phi d(\Delta G^{\gamma \rightarrow M}) \quad (9-2-11)$$

式中, Φ 为比例系数。令 \bar{V} 为新形成马氏体片的平均体积, dN_r 为当时奥氏体(体积分数为 $1-f$)内所增加的马氏体片数, 则马氏体的体积分数变化为:

$$df = \bar{V}dN_r = \bar{V}[(1-f)dN] \quad (9-2-12)$$

合并上列两式:

$$df = -\bar{V}(1-f)\Phi\left(\frac{d\Delta G^{\gamma \rightarrow M}}{dT}\right)dT \quad (9-2-13)$$

对上式积分, 并设 $(d\Delta G^{\gamma \rightarrow M}/dT) = -\Delta S^{\gamma \rightarrow M}$ 不随温度而变, 则:

$$\ln(1-f) = \bar{V}\Phi\left(\frac{d\Delta G^{\gamma \rightarrow M}}{dT}\right)(M_s - T_q)$$

或:

$$1-f = \exp\left[\bar{V}\Phi\left(\frac{d\Delta G^{\gamma \rightarrow M}}{dT}\right)(M_s - T_q)\right] \quad (9-2-14)$$

其形式与图 9-3 的实验结果一致^[2]:

$$1-f = \exp[-0.011(M_s - T_q)] \quad (9-2-15)$$

应该指出, 这个经验公式适用于碳含量为 0.37%~1.10% 钢。对于合金钢, 由于(9-2-14)式中 $[\bar{V}\Phi(d\Delta G^{\gamma \rightarrow M}/dT)]$ 的改变, 则指数项的系数不一定是 -0.011。文献[3]指出, 这个系数在 -0.013 至 -0.008 范围变化, 随合金钢成分而异。

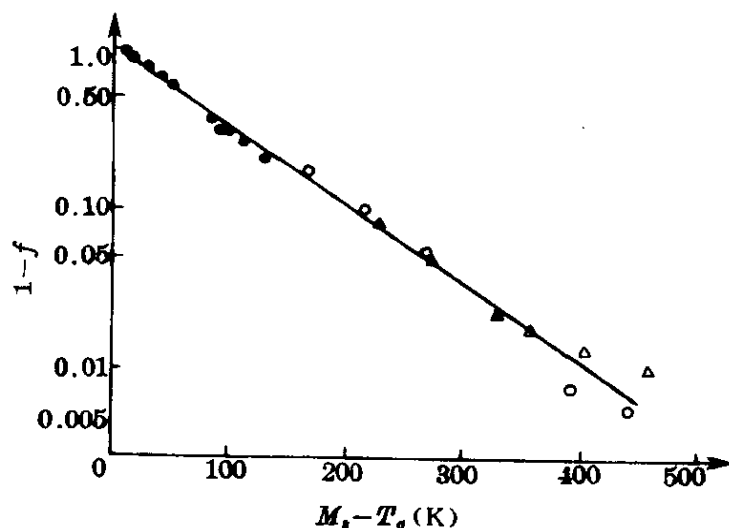


图 9-3 残余奥氏体的体积分数 $(1-f)$ 随淬火介质温度 T_q 的变化^[2]

9-2.4 过程速度

扩散系数 D 与绝对温度 T 之间有着如下的指数关系:

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (9-2-16)$$

一切扩散控制的合金过程(如化学反应、脱溶沉淀、蠕变断裂等)的速度 V , 也有类似的关系:

$$V = V_0 \exp(-Q_A/RT) \quad (9-2-17)$$

式中, Q 叫作扩散激活能, Q_A 叫做过程激活能。

人们依据由实验测定或理论计算得到的 V_0 或 D_0 及 Q_A 或 Q 值, 可计算过程的速度 V 或 D 。由于指数项起着主要的作用, 人们经常依据实验测定的 Q_A 来推论过程的机制。例如对于扩散, 依据 Q 的大小, 可以判断扩散是间隙型还是空位型, 是体扩散、晶界扩散还是表面扩散。当然, 这种判断是在理论分析结果的指导下进行的。又例如, 应力腐蚀断裂是由一系列复杂的串联过程组成的, 依据所测定的 Q_A 及理论分析结果, 可以推论起控制作用的过程。

Q_A 来源于 3-3.2 所讨论的玻尔兹曼因子 $[\exp(-\epsilon_i/kT)]$, 在热激活的条件下, 只有那些具备足够高的能量的原子才能越过它所面临的位垒, 参加合金的过程。

作粗略分析时, 一般假定指数项前的系数 V_0 或 D_0 不随温度而变; 作精确分析时, 应该考虑它的物理本质以及温度的影响。

经常出现 D_0 随 Q 的增加而增加的事实, 例如碳在铁素体中的扩散系数 D_C^{α} 及碳在奥氏体中的扩散系数 D_C^{γ} 分别为:

$$D_C^{\alpha} = 0.020 \exp(-20100/RT) \quad (9-2-18)$$

$$D_C^{\gamma} = 0.12 \exp(-32000/RT) \quad (9-2-19)$$

又例如, 瓦什(Wach)总结了大量的有关氢在金属中扩散的数据, 获得 $\lg D_0$ 随 Q 的增加而增加的经验规律^[4]:

$$D = D_0 \exp(Q/R\theta) = 2 \times 10^{-8} \exp(Q/710R) \quad (9-2-20)$$

式中, D_0 的单位为 m^2/s 。若接受曾纳(Zener)的 D_0 理论^[5], 则:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) = \left(\gamma a_0^2 \nu \exp \frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \quad (9-2-21)$$

式中, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$; γ 为几何系数; ν 为原子振动频率; a_0 为点阵常数。这些分析只是指出, 不仅 ΔH 而且 ΔS 都会影响过程的速度。

9-2.5 过程选择

从一个状态到另一个状态的自然过程能否发生?若能发生,在几个并联的可能的途径中,过程又是选择哪一个途径进行?这些问题可由过程三原理来解答。现用能量分析方法,示例地阐明它们的应用。

过程必须沿着能量降低方向发生。例如从 5-7.1.2 我们知道,位错引起的弹性应变能正比于柏格斯矢量的平方 b^2 ,而通过位错反应可以改变位错的组态:

$$\begin{aligned} \text{若 } b_1^2 > (b_2^2 + b_3^2), \quad \text{则 } b_1 &\rightarrow b_2 + b_3 \\ \text{若 } (b_4^2 + b_5^2) > (b_6^2 + b_7^2), \quad \text{则 } b_4 + b_5 &\rightarrow b_6 + b_7 \end{aligned} \quad (9-2-22)$$

在体心立方晶体中,最短的柏格斯矢量是 $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$, $b = \sqrt{3}a_0/2$; 其次是 $\langle 100 \rangle$, $b = a_0$, 其中 a_0 是点阵常数。下列反应不会发生:

$$[100] \rightarrow \frac{1}{2}[111] + \frac{1}{2}[\bar{1}\bar{1}\bar{1}] \quad (9-2-23)$$

因为这个反应使内能增加: $(3a_0^2/4 + 3a_0^2/4) > a_0^2$ 。而下列反应却可以发生:

$$[100] + [010] \rightarrow \frac{1}{2}[111] + \frac{1}{2}[\bar{1}\bar{1}\bar{1}] \quad (9-2-24)$$

因为这个反应使内能下降: $(3a_0^2/4 + 3a_0^2/4) < (a_0^2 + a_0^2)$ 。

又例如, 2-6.4.8 图 2-29 所示的上坡扩散, 碳从低浓度区向高浓度区扩散, 从表面上看这是不合理的; 但是, 由于硅及锰对于碳的活度有不同的影响, 这种扩散使碳的活度下降, 从而体系的自由焓下降, 这正符合过程的第一原理。

在 7-5.1, 我们讨论了亚稳相形成时各种相互竞争的自然过程, 由于化学自由焓 ΔG_V 、界面能 $\gamma_{\alpha\beta}A$ 及应变能 ϵV 的综合影响, 在合金中出现了与平衡相的成分、结构、形状等不同的各式各样的亚稳相。

例如, 高铜的 Al-Cu 合金, 固溶处理后的过饱和固溶体, 如图 7-39 及图 7-41 所示, 可以有各种沉淀相。在室温时效时, 虽然析出 GP 区时的 $|\Delta G_V|$ 由于过饱和度较低而较小, 但由于淬火空位的协助, 却易于形成。高温时效时, 非共格的 θ 相, 借助于晶界可降低形核功, 因而择优地在晶界沉淀; 而共格的 θ' 相, 则借助于共格而在晶内普遍沉淀。

高碳钢(例如 1.0%C)在高温(例如 600~700°C)退火时, Fe_3C 既有球化而降低界面能的过程, 也有分解为稳定的石墨的过程。一方面, 石墨化这种相变在温度-时间坐标系中, 有 C 形的转变动力学曲线, 应该避免在“鼻尖”温度退火, 借以减少石墨化; 另一方面, Fe_3C 中溶有少量 Mn、Cr 等, 可以增加它的稳定性, 而 $\alpha\text{-Fe}$ 中少含增加碳活度的元素, 如 Al、Si 等, 都可抑制石墨化。

低碳或超低碳(例如碳含量小于 0.10% 或 0.03%)钢, 由于过饱和度很小, 只能在晶界沉淀 Fe_3C 。高硅钢, 有可能在晶界发现石墨。

又例如, 合金均匀化退火时, 既有化学成分宏观均匀化的过程, 又有晶界形成吸附区的微观的非均匀化的过程, 这些过程都使体系的能量下降。

9-2.6 过程类型

在 9-2.3, 我们提到, 依据实验测定的扩散激活能 Q 的数值, 可以判断扩散过程的类型。对于一系列串联的子过程组成的复杂过程, 对比这些子过程的激活能与实验所测定的总过程激活能, 可以判断起控制作用的子过程, 即通称的“瓶颈”过程。

例如, 蒋柏林等^[6]研究氢气氛下生长的硅单晶(过饱和 H 的 Si) 在加热的缺陷形成过程, 用 X 射线拓扑照相法测定这种缺陷的尺寸 D , 从恒温下 D 的线性长大, 获得长大速度 \dot{D} , 从不同温度 T 下的 \dot{D} , 绘制 $\ln \dot{D} - 1/T$, 从所获直线的斜率得到缺陷的形成激活能为 231.6 kJ/mol。已查明, 这种缺陷是氢引起的; 氢原子、间隙硅原子、空位及双空位在硅晶体中的扩散激活能分别为 46.3 kJ/mol、49.2 kJ/mol、31.8 kJ/mol 及 124.5 kJ/mol, 因此, 扩散不是控制过程。红外吸收光谱证明, 以 Si—H 键形成的过饱和固溶体加热时, 出现 Si—H 键的断开; 这种键合能与 236.1 kJ/mol 接近; 因而判断这种缺陷的形成, 是由 Si—H 键的断开控制的。

* * * * *

上面关于过程的六小节, 依次分别论述了过程的方向、失稳、进度、速度以及并联和串联过程的控制(选择和类型)。

9-3 性 能

5-7.2 指出: 材料的韧性是应变能指标, 它是材料塑性变形和断裂全过程吸收能量的能力; 光滑、缺口或预裂纹的试样的力学试验结果, 均可换算成量纲为能量的韧性。对于预裂纹试样, 可以写出推动裂纹扩展和阻止裂纹扩展的能量平衡方程^{[7]p240~244}:

$$U_e + U_c = U_s + U_p + U_k + U_t \quad (9-3-1)$$

式中, U_e 、 U_c 、 U_s 、 U_p 、 U_k 及 U_t 分别是裂纹尖端的弹性应变能、电化

学反应的阳极过程所释放的化学能、形成新裂纹的表面能、裂纹尖端的塑性变形功、裂纹快速扩展的动能及裂纹尖端的相变功(例如从奥氏体到马氏体的转变)。它们的表达式有:

平面应力时:

$$U_c = - \frac{\pi \sigma^2 a^2}{4E} \quad (9-3-2)$$

在中心穿透裂纹条件下, $2a$ 为裂纹长度, σ 为垂直于裂纹的拉伸应力, E 为弹性模量。

$$U_c = \frac{2F\rho\delta\eta}{M} \quad (9-3-3)$$

式中, Z 及 M 分别是腐蚀时阳离子的电荷数及原子量; ρ 为阳离子的密度; η 为阳极超电压; F 为法拉第常数; δ 为裂纹的高度。

$$U_s = 4\gamma \quad (9-3-4)$$

式中, γ 为比表面能, $2a$ 为裂纹长度。

$$U_k = \frac{V_c^2 U_e}{C_0^2 \beta} \quad (9-3-5)$$

式中, V_c 为应变速度; C_0 为弹性波速度; U_e 为弹性应变能; β 为系数。

对于消声材料(或叫阻尼材料)要求耗损外部能量的 Q^{-1} 值大。对于铁磁材料, 则对 BH 坐标系中的磁滞回线包含的面积——磁能有所要求: 软磁材料要求这个面积小而瘦长, 则铁损小而磁感高; 硬磁材料则要求这个面积肥而大, 则贮能大。对于铁电体, 在极化强度-外电场的坐标系中, 也有类似的电滞回线。

9-4 材料与环境

看来, 我们面临的是有缺陷(如晶界、位错等)的材料, 而这些材料在形成过程中, 由于各种相互竞争过程的结果, 留给我们的又是适于生存的各种亚稳相。因此我们应该从结构不均匀概念和动

力学观点,用以能量为控制因素的过程三原理,去理解和控制材料的现象。

材料在使用时,是一个开放体系;由于环境(力学的、化学的、热学的等)的影响,一般会如图 8-12 曲线 1 所示,性能随着时间而下降,终至达到寿命。若能善于应用 8-3.3 所讨论的耗散结构概念,从环境中消耗能量和/或物质,使材料的性能由于形成耗能结构而上升(见图 8-12 曲线 2),这是发展材料的一种途径。

最后应该指出,工业生产的材料的性能,遵循如图 8-12 所示的统计分布规律;性能的中值高而分散度大的材料要慎重对待。

9-5 小 结

物质与能量,是自然科学的两个基础命题。在一般情况下,它们分别是守恒的;在核能利用的情况下,物质可以转换为能量:

$$\Delta E = c^2 \Delta m \quad (9-5-1)$$

式中, c 为光速。那么,它们的和是守恒的。

材料属于物质(D1-1),能源属于能量(D1-11)。材料科学技术与能量科学技术、生物科学技术、信息科学技术已并列为支撑现代人类文明大厦的四大支柱。生物是有生命的物质,在生命过程中,都是物质和能量在扮演主角;信息的产生、处理和传递,离不开物质和能量。

在人类社会,我们面临的材料是有缺陷的;它们在形成过程中由于各种过程相互竞争的结果,留给我们的是适于生存的各种亚稳定相。因此,我们应该从结构亚稳定和不均匀概念,用以能量为控制因素的过程三原理——方向、路线和结果,去理解和控制材料的现象。

材料能量学只是为我们提供一条简易的思路和一种高效的方法来分析材料问题;而对于材料结构与性能的过程深入分析,则是

材料学领域内其他分支的任务;它们之间的密切配合和相互渗透,可以较好地解决图 1-3 所示的关系,提高我们认识、开发和控制材料的能力。

参 考 文 献

- [1] Darken L S. Role of Chemistry in Metallurgical Research. Trans AIME, 1961, 221:654~671
- [2] Koistinen D P, Marburger R E. Acta Met, 1959, 7: 59
- [3] Brook R, et al. JISI, 1960, 195:292
- [4] Shewmon P G. Diffusion in Solids. New York: McGraw-Hill, 1963, 61
- [5] Wach S. Diffusion of Hydrogen in Solids and Liquids. Hydrogen in Metals, 1978, H2(1A1)
- [6] 蒋柏林,盛世雄,肖治纲. 物理学报, 1980, 29:1283~1292
- [7] 肖纪美. 金属的韧性与韧化. 上海:上海科学技术出版社, 1980, 240~244

