

第三章 金属凝固热力学与动力学

1. 试述等压时物质自由能 G 随温度上升而下降以及液相自由能 G_L 随温度上升而下降的斜率大于固相 G_S 的斜率的理由。并结合图 3-1 及式 (3-6) 说明过冷度 ΔT 是影响凝固相变驱动力 ΔG 的决定因素。

答: (1) 等压时物质自由能 G 随温度上升而下降的理由如下:

由麦克斯韦尔关系式: $dG = -SdT + VdP$ (1)

并根据数学上的全微分关系: $dF(x, y) = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy$

得: $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP$ (2)

比较 (1) 式和 (2) 式得: $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$

等压时 $dP=0$, 此时 $dG = -SdT = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT$ (3)

由于熵恒为正值, 故物质自由能 G 随温度上升而下降。

(2) 液相自由能 G_L 随温度上升而下降的斜率大于固相 G_S 的斜率的理由如下:

因为液态熵大于固态熵, 即: $S_L > S_S$

所以:

$$\left|\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P\right|_L > \left|\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P\right|_S$$

即液相自由能 G_L 随温度上升而下降的斜率大于固相 G_S 的斜率。

(3) 过冷度 ΔT 是影响凝固相变驱动力 ΔG 的决定因素的理由如下:

右图即为图 3-1

其中: ΔG_V 表示液-固体积自由能之差

T_m 表示液-固平衡凝固点

从图中可以看出:

$T > T_m$ 时, $\Delta G = G_S - G_L > 0$, 此时 固相 \rightarrow 液相

$T = T_m$ 时, $\Delta G = G_S - G_L = 0$, 此时 液固平衡

$T < T_m$ 时, $\Delta G = G_S - G_L < 0$, 此时 液相 \rightarrow 固相

所以 ΔG 即为相变驱动力。

再结合 (3-6) 式来看, $\Delta G_V = -\frac{\Delta H_m \cdot \Delta T}{T_m}$

(其中: ΔH_m — 熔化潜热, $\Delta T (= T_m - T)$ — 过冷度)

由于对某一特定金属或合金而言， T_m 及 ΔH_m 均为定值，所以过冷度 ΔT 是影响凝固相变驱动力 ΔG 的决定因素。

2. 怎样理解溶质平衡分配系数 K_0 的物理意义及热力学意义？

答：（1） K_0 的物理意义如下：

溶质平衡分配系数 K_0 定义为：特定温度 T^* 下固

相合金成分浓度 C_S^* 与液相合金成分浓度 C_L^*

达到平衡时的比值：

$$K_0 = \frac{C_S^*}{C_L^*}$$

$K_0 < 1$ 时，固相线、液相线构成的张角朝下， K_0 越小，固相线、液相线张开程度越大，开始结晶时与终了结晶时的固相成分差别越大，最终凝固组织的成分偏析越严重。

$K_0 > 1$ 时，固相线、液相线构成的张角朝上， K_0 越大，固相线、液相线张开程度越大，开始结晶时与终了结晶时的固相成分差别越大，最终凝固组织的成分偏析越严重。

（2） K_0 的热力学意义如下：

根据相平衡热力学条件，平衡时溶质在固相及液相中化学位相等

$$\mu_i^L(T) = \mu_i^S(T)$$

经推导
$$K_0 = \frac{C_S^*}{C_L^*} = \frac{f_i^L}{f_i^S} \exp\left[\frac{\mu_{oi}^L(T) - \mu_{oi}^S(T)}{RT}\right] \quad (1)$$

稀溶液时， $f_i^L = f_i^S = 1$ ，于是有：
$$K_0 = \frac{C_S^*}{C_L^*} = \exp\left[\frac{\mu_{oi}^L(T) - \mu_{oi}^S(T)}{RT}\right] \quad (2)$$

由（1）及（2）式可知溶质平衡分配系数主要取决于溶质在液、固两相中的标准化学位，对于实际合金，还受溶质在液、固两相中的活度系数 f 影响。

平衡时溶质在固相和液相中化学位相等，即

$$\mu_i^L(T) = \mu_i^S(T)$$

欲达到新平衡，只有通过溶质扩散改变液固两相溶质组元

活度，从而建立新的平衡，使 $\mu_i^L(T) = \mu_i^S(T)$ 。

3. 结合图 3-3 及图 3-4 解释临界晶核半径 r^* 和形核功 ΔG^* 的意义，以及为什么形核要有一定过冷度。

答：（1）临界晶核半径 r^* 的意义如下：

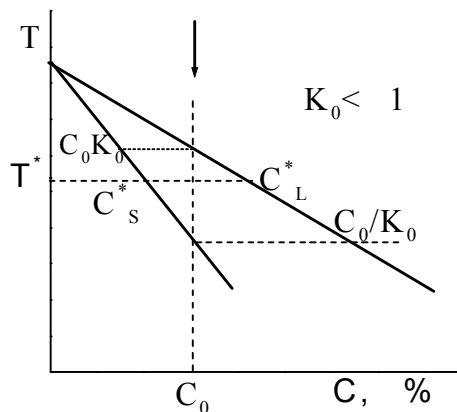
$r < r^*$ 时，产生的晶核极不稳定，随即消散；

$r = r^*$ 时，产生的晶核处于介稳状态，既可消散也可生长；

$r > r^*$ 时，不稳定的晶胚转化为稳定晶核，开始大量形核。

故 r^* 表示原先不稳定的晶胚转变为稳定晶核的临界尺寸。

临界形核功 ΔG^* 的意义如下：



平衡分配系数 K_0 的物理意义

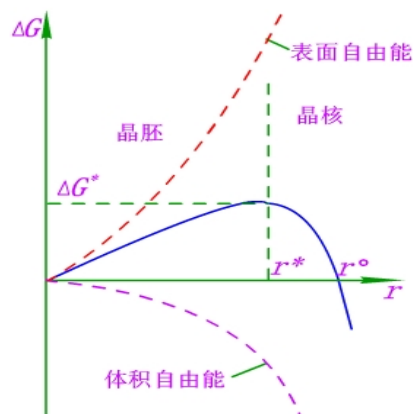


图 3-3 液相中形成球形晶胚时自由能变化

表示形核过程系统需克服的能量障碍，即形核“能垒”。只有当 $\Delta G \geq \Delta G^*$ 时，液相才开始形核。

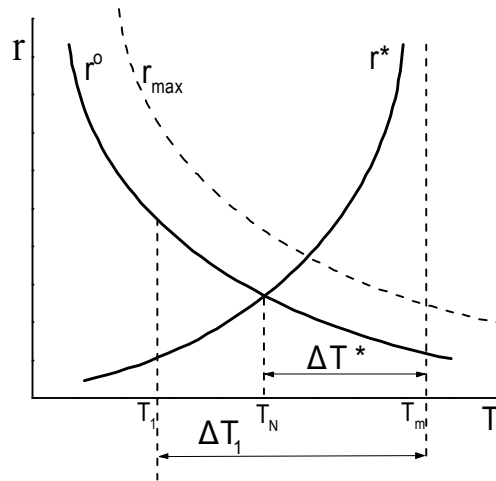


图 3-4 液态金属 r^o 、 r^* 与 T 的关系及临界过冷度 ΔT^*

(2) 形核必须要有一定过冷度的原因如下：

由形核功的公式：

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \cdot \sigma_{SL}^3 \left(\frac{V_S T_m}{\Delta H_m \Delta T} \right)^2 \quad (\text{均质形核})$$

$$\Delta G_{he}^* = \frac{16\pi\sigma_{LS}^3}{3} \left(\frac{T_m \cdot V_S}{\Delta T \cdot \Delta H_m} \right)^2 \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \quad (\text{非均质形核})$$

对某种晶体而言， V_S 、 σ_{SL} 、 ΔH_m 、 T_m

均为定值， $\Delta G^* \propto \Delta T^{-2}$ ，过冷度 ΔT 越小，形核功 ΔG^* 越大， $\Delta T \rightarrow 0$ 时， $\Delta G^* \rightarrow \infty$ ，这表明过冷度很小时难以形核，所以物质凝固形核必须要有一定过冷度。

4. 比较式 (3-14) 与式 (3-18)、式 (3-15) 与式 (3-19)，说明为什么异质形核比均质形核容易，以及影响异质形核的基本因素和其它条件。

答：

$$r_{ho}^* = -\frac{2\sigma_{SL}V_S}{\Delta G_V} = \frac{2\sigma_{SL} \cdot V_S \cdot T_m}{\Delta H_m \cdot \Delta T} \quad (3-14)$$

$$r_{he}^* = -\frac{2\sigma_{SL}V_S}{\Delta G_V} = \frac{2\sigma_{SL}V_S T_m}{\Delta H_m \Delta T} \quad (3-18)$$

$$\Delta G_{ho}^* = \frac{16\pi}{3} \cdot \sigma_{SL}^3 \left(\frac{V_S T_m}{\Delta H_m \Delta T} \right)^2 \quad (3-15)$$

$$\Delta G_{he}^* = \frac{16\pi\sigma_{LS}^3}{3} \left(\frac{T_m \cdot V_S}{\Delta T \cdot \Delta H_m} \right)^2 \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \quad (3-19)$$

(1) 异质形核比均质形核容易的原因如下：

首先，从 (3-14) 式和 (3-18) 式可以看出：

非均质形核时的球缺的临界曲率半径与均质形核时的相同，但新生固相的球缺实际体积却比均质形核时的晶核体积小得多，所以，从本质上说，液体中晶胚附在适当的基底界面上形核，体积比均质临界晶核体积小得多时便可达到临界晶核半径。

再从 (3-15) 式和 (3-19) 式可以看出：

$$\Delta G_{he}^* = \frac{1}{4}(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \cdot \Delta G_{ho}^*$$

令 $f(\theta) = \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4}$ ，其数值在 0~1 之间变化

则 $\Delta G_{he}^* = f(\theta) \cdot \Delta G_{ho}^*$

显然接触角 θ 大小 (晶体与杂质基底相互润湿程度) 影响非均质形核的难易程度。

由于通常情况下，接触角 θ 远小于 180° ，所以，非均质形核功 ΔG_{he}^* 远小于均质形核功 ΔG_{ho}^* ，非均质形核过冷度 ΔT^* 比均质形核的要小得多。

综合上述几方面原因，所以异质形核比均质形核容易得多。

(2) 影响异质形核的基本因素如下：

首先，非均质形核必须满足在液相中分布有一些杂质颗粒或铸型表面来提供形核基底。其次，接触角 $\theta \neq 180^\circ$ ，因为当 $\theta = 180^\circ$ 时， $\Delta G_{he}^* = \Delta G_{ho}^*$ ，此时非均质形核不起作用。

影响异质形核的其它条件：

a. 基底晶体与结晶相的晶格错配度的影响。

$$\delta = \frac{a_c - a_N}{a_N} \times 100\% \quad (a_N \text{ — 结晶相点阵间隔, } a_c \text{ — 杂质点阵间隔})$$

错配度 δ 越小，共格情况越好，界面张力 σ_{sc} 越小，越容易进行非均质形核。

b. 过冷度的影响。

过冷度越大，能促使非均匀形核的外来质点的种类和数量越多，非均匀形核能力越强。

5. 讨论两类固-液界面结构（粗糙面和光滑面）形成的本质及其判据。

答：(1) a. 固-液界面结构主要取决于晶体生长时的热力学条件及晶面取向。

设晶体内部原子配位数为 v ，界面上（某一晶面）的配位数为 η ，晶体表面上有 N 个原子位置只有 N_A 个固相原子 ($x = \frac{N_A}{N}$)，则在熔点 T_m 时，单个原子由液相向固-液界面的固相上

$$\begin{aligned} \text{沉积的相对自由能变化为: } \frac{\Delta F_S}{NkT_m} &= \frac{\Delta \tilde{H}_m}{kT_m} \left(\frac{\eta}{v} \right) x(1-x) + x \ln x + (1-x) \ln(1-x) \\ &= \alpha x(1-x) + x \ln x + (1-x) \ln(1-x) \end{aligned} \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{\Delta \tilde{H}_m}{kT_m} \left(\frac{\eta}{v} \right) \quad (2)$$

k 为玻尔兹曼常数， $\Delta \tilde{H}_m / T_m = \Delta \tilde{S}_f$ 为单个原子的熔融熵， α 被称为 Jackson 因子。

通过分析比较不同 α 值时相对自由能与界面原子占据率可以看出：

$\alpha \leq 2$ 时, ΔF_s 在 $x=0.5$ (晶体表面有一半空缺位置) 时有一个极小值, 即自由能最低;
 $2 < \alpha < 5$ 时, ΔF_s 在偏离 x 中心位置的两旁 (但仍离 $x=0$ 或 $x=1$ 处有一定距离) 有两个极小值。此时, 晶体表面尚有一小部分位置空缺或大部分位置空缺;
 $\alpha > 5$ 时, ΔF_s 在接近 $x=0$ 或 $x=1$ 处有两个极小值。此时, 晶体表面位置几乎全被占满或仅有极少数位置被占据。 α 非常大时, ΔF_s 的两个最小值出现在 $x \rightarrow 0$, $x \rightarrow 1$ 的地方 (晶体表面位置已被占满)。

若将 $\alpha=2$, $\frac{\eta}{v}=0.5$ 同时代入(2)式, 单个原子的熔融熵为: $\Delta \tilde{S}_f = \frac{\Delta \tilde{H}_m}{T_m} = \alpha k / \frac{\eta}{v} = 2k \times \frac{1}{0.5} = 4k$,

对于一摩尔, 熔融熵 $\Delta S_f = 4kN_A = 4R$ (其中: N_A 为阿伏加德罗常数, R 为气体常数)。由 (2) 式可知, 熔融熵 ΔS_f 上升, 则 α 增大, 所以 $\Delta S_f \leq 4R$ 时, 界面以粗糙面为最稳定, 此时晶体表面容易接纳液相中的原子而生长。熔融熵越小, 越容易成为粗糙界面。因此, 液-固微观界面结构究竟是粗糙面还是光滑面主要取决于物质的热力学性质。

另一方面, 对于热力学性质一定的同种物质, η/v 值取决于界面是哪个晶面族。对于密排晶面, η/v 值是高的, 对于非密排晶面, η/v 值是低的, 根据式 (2), η/v 值越低, α 值越小。这说明非密排晶面作为晶体表面 (固-液界面) 时, 微观界面结构容易成为粗糙界面。

b. 晶体生长界面结构还会受到动力学因素的影响, 如凝固过冷度及结晶物质在液体中的浓度等。过冷度大时, 生长速度快, 界面的原子层数较多, 容易形成粗糙面结构, 而过冷度小时界面的原子层数较少, 粗糙度减小, 容易形成光滑界面。浓度小的物质结晶时, 界面生长易按台阶的侧面扩展方式进行 (固-液界面原子层厚度小), 从而即使 $\alpha < 2$ 时, 其固-液界面也可能有光滑界面结构特征。

(2) 可用 Jackson 因子 α 作为两类固-液界面结构的判据:

$\alpha \leq 2$ 时, 晶体表面有一半空缺位置时自由能最低, 此时的固-液界面 (晶体表面) 为粗糙界面;

$\alpha > 5$ 时, 此时的固-液界面 (晶体表面) 为光滑界面;

$\alpha = 2 \sim 5$ 时, 此时的固-液界面 (晶体表面) 常为多种方式的混合, Bi、Si、Sb 等属于此类。

6. 固-液界面结构如何影响晶体生长方式和生长速度? 同为光滑固-液界面, 螺旋位错生长机制与二维晶核生长机制的生长速度对过冷度的关系有何不同?

答: (1) 固-液界面结构通过以下机理影响晶体生长方式:

粗糙面的界面结构, 有许多位置可供原子着落, 液相扩散来的原子很容易被接纳并与晶体连接起来。由热力学因素可知生长过程中仍可维持粗糙面的界面结构。只要原子沉积供应不成问题, 可以不断地进行“连续生长”, 其生长方向为界面的法线方向。

对于光滑面, 由于光滑界面在原子尺度界面是光滑的, 单个原子与晶面的结合较弱, 容易跑走, 因此, 只有依靠在界面上出现台阶, 然后从液相扩散来的原子沉积在台阶边缘, 依靠台阶向侧面生长 (“侧面生长”)。台阶形成的方式有三种机制: 二维晶核机制, 螺旋位错机制, 孪晶面机制。

固-液界面结构通过以下机理晶体影响生长速度:

对粗糙界面而言, 其生长方式为连续生长, 生长速度 R_l 与实际过冷度 ΔT 成线性关系。

$$R_l = \frac{D\Delta H_m \cdot \Delta T}{R \cdot T_m^2} = \mu_l \Delta T \quad (D \text{ 为原子的扩散系数, } R \text{ 为气体常数, } \mu_l \text{ 为常数})$$

对光滑界面而言:

二维晶核台阶生长的速度为 $R_2 = \mu_2 \exp\left(\frac{-b}{\Delta T}\right)$ (μ_2 、 b 为常数)

螺旋位错台阶生长速度为 $R_3 = \mu_3 \cdot \Delta T^2$ (μ_3 为常数)

(2) 螺旋位错生长机制与二维晶核生长机制的生长速度对过冷度的关系不同点如下:

对二维晶核生长机制而言, 在 ΔT 不大时生长速度 R_2 几乎为零, 当达到一定 ΔT 时 R 突然增加很快, 其生长曲线 $R \sim \Delta T$ 与连续生长曲线相遇, 继续增大 ΔT , 完全按连续方式进行。

对螺旋位错生长机制而言, 在过冷度不太大时, 速度与 ΔT 的平方成正比。在过冷度相当大时, 其生长速度与连续生长方式相重合。由于其台阶在生长过程中不会消失, 生长速度比二维台阶生长要快。此外, 与二维晶核台阶生长相比较, 二维晶核在 ΔT 小时生长速度几乎为零, 而螺旋位错生长方式在小 ΔT 时却已具有一定的生长速度。