

第 8 章

单组元相图及纯晶体的凝固

由一种元素或化合物构成的晶体称为单组元晶体或纯晶体,该体系称为单元系。对于晶体材料而言,随着温度和压力的变化,材料的相组成会发生变化。从一种相到另一种相的转变称为相变,由液相至固相的转变称为凝固。如果凝固后的固体是晶体,则又可称为结晶。而不同固相之间的转变称为固态相变,由气相到固相的转变称为气-固相变,这些相变规律可借助相图直观简明地表示出来。单元系相图表示在热力学平衡条件下存在的相与温度和压力之间的对应关系,理解这些关系将有助于预测材料的性能。通过对结晶相变的研究,可以揭示相变进行所必需的条件、相变规律,以及相变后组织与相变条件之间的对应关系,对材料的制备、加工和性能调控都具有重要的理论指导意义。本章将从相平衡的热力学条件出发,首先通过单元系相图来理解其中的相平衡规律。在此基础上,以金属为例进一步讨论纯晶体的凝固热力学和动力学问题,以及内外在因素对晶体生长形态的影响。

8.1 单元系相变的热力学及相平衡

8.1.1 相律

组成一个体系的基本单元(如单质(元素)和稳定化合物)称为组元。体系中具有相同物理化学性质且与其他部分以界面分开的均匀部分称为相。通常把具有 n 个组元的体系称为 n 元系,组元数为 1 的体系称为单元系。

从相平衡条件可知,处于平衡状态的多元系中可能存在的相数将有一定的限制。这种限制可用吉布斯相律表示^[1]:

$$f = C - P + 2 \quad (8.1)$$

式中, f 为体系的自由度,指不影响体系平衡状态的独立可变参数(如温度、压力等)的数目; C 为体系的组元数; P 为相数。

对于不含气相的凝聚体系,压力在通常范围的变化对平衡的影响极小,一般可认为是常量。因此相律可写成下列形式^[2]:

$$f = C - P + 1 \quad (8.2)$$

相律给出了平衡状态下体系中存在的相数与组元数及温度、压力之间的关系,对分析和研究相图有重要的指导作用。

8.1.2 单元系相图

单元系相图通过几何图形描述：由单一组元构成的体系在不同温度和压力条件下可能存在的相及多相的平衡。现以 H_2O 为例，说明相图的表示和测定方法。

H_2O 可以以气态(水汽)、液态(水)和固态(冰)的形式存在。绘制 H_2O 的相图，首先需要不同的温度和压力条件下，测出水-气、冰-气和冰-水两相平衡时相应的温度和压力，然后以温度为横坐标，压力为纵坐标作图，把每一个数据都在图上标出一个点，再将这些点连接起来，得到如图 8.1(a)所示的 H_2O 单元系($C=1$)相图。根据相律：

$$f = C - P + 2 = 3 - P \quad (8.3)$$

由于 $f \geq 0$ ，所以 $P \leq 3$ ，故在温度和压力这两个外界条件变化下，单元系中最多只能有三相平衡。

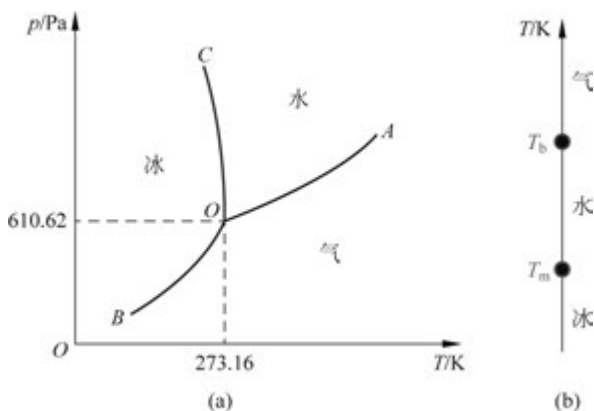


图 8.1 H_2O 单元系相图

(a) 温度和压力均可变化的情况；(b) 只有温度能变动的情况

图 8.1(a)中包含三条曲线、三个区域和一个点，其中右下方的区域温度较高而压力相对较低，是气相的单相区(水汽)；右上方区域温度和压力均较高，是液相的单相区(水)；而左方温度较低的区域为固相区(冰)。进一步考虑图中的曲线，OA 线代表液相和气相的两相共存区，对应的反应平衡式为 $\text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g)$ ，这里 l 表示液相，g 表示气相；OB 线为固相和气相的两相共存区，对应的反应平衡式为 $\text{H}_2\text{O}(s) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g)$ ，这里 s 表示固相；OC 线为固相和液相的两相共存区，对应的反应平衡式为 $\text{H}_2\text{O}(l) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(s)$ 。最后 O 点是固-液-气的三相点，代表三相平衡，温度为 273.16 K，压力是 610.62 Pa。如果保持压力不变，那么此时相图就变为了一个温度轴，由下向上分别为冰、水和气的单相区，在冰和水的分界处为熔点 T_m ，也是冰和水的两相区，水和气的两相区是沸点 T_b ，如图 8.1(b)所示。

在该相图中还存在一个不稳定的临界区和一条介稳平衡线，分别为水的超临界区(A 点右上方区域)以及过冷水与水蒸气的介稳平衡线(OA 线的左侧延长线)。

除水以外，很多物质都具有超临界现象，能够形成超临界流体。当把处于气液平衡的物质升温升压时，热膨胀引起液体的密度下降，压力升高使气液两相的界面消失，从而使体系成为均相。由于超临界流体处于临界温度和压力以上，是热力学不稳定状态，对温度和压力的变化十分敏感，具有很多独特的物理性质，如黏度低、密度大、流动性好、传质传热和

溶解性能优异等,已被广泛应用于节能、萃取、聚合反应、超微粉体制备、催化和超临界色谱等领域^[3]。超临界流体的微观结构较为复杂,传统的基于分子团簇的描述方法未能建立热力学条件与其微观结构间的对应关系。近年来的研究表明,在超过临界压力的流体中,分子通过依赖于局部能量的过程组装成各种大小的团簇,而这些团簇能够通过复杂的分子间相互作用组成网络,每个分子代表一个连接到其他几个分子的节点。这个复杂网络可以用若干参数预测其行为^[4]。除传统的超临界流体,近期研究还表明,氢同样具有超临界流体的特性,有研究者利用机器学习模拟氢在液态条件下的连续分子-原子转变,发现在熔点以上没有一阶相变的存在,显示出明显的绝缘性和金属性的平稳过渡,即呈现出超临界行为的特点^[5]。

由此可见,单元系相图中的单相区是一个区域,双相区为一条曲线,而三相共存区为一个点,不同区域的不同形态与相律有着直接的关系。在单相区,组元数、相数均为 1,因而 $f=2$,意味着温度和压力可以在一定范围内任意改变而不引起相的变化,反映在二维平面图形上面就是平面区域。对于两相平衡线(两相区)而言,其 $P=2$,组元数仍为 1,因此 $f=1$,表明温度和压力只有一个可以改变,一个参数改变另一个参数就会随之出现确定的值,在相图中表示为一条曲线。对于三相点,其自由度为零,说明温度和压力都是确定值,无法变化,因此在相图上就表示为一个点。当压力确定后,相图变为一个温度轴时,利用相律同样可以解释其中的线和点。

除了 H_2O 这种发生相态转变的物质,在单元系相图中,还有许多种能够发生固相同素异构转变的物质,例如 Fe。图 8.2(a)为纯 Fe 的单元系相图,它与水的相图有着许多不同之处,最明显的就是固相区三条接近垂直的直线。该相图中右下角的高温低压区为气相单相区;右上方为液相单相区;而左侧的固相区则被划分为 3 个部分,最左侧的称为 α -Fe,中间为 γ -Fe,右侧为 δ -Fe。从温度可知, δ -Fe 为高温相, γ -Fe 为中温相, α -Fe 为低温相,它们之间的垂线称为同素异构转变线,也是两侧相邻单相区的相所构成的两相区。金属的凝固一般不涉及气相,因此当压力不变时,相图变为单轴形态,如图 8.2(b)所示。图中具有四个常见的相变点,其中 A_2 点为磁性转变点,高于此温度时 Fe 单质由铁磁性变为顺磁性, A_3 和 A_4 点分别对应于 $\alpha\text{-Fe} \xrightarrow{\Delta} \gamma\text{-Fe}$ 和 $\gamma\text{-Fe} \xrightarrow{\Delta} \delta\text{-Fe}$ 的转变温度, T_m 为熔点。

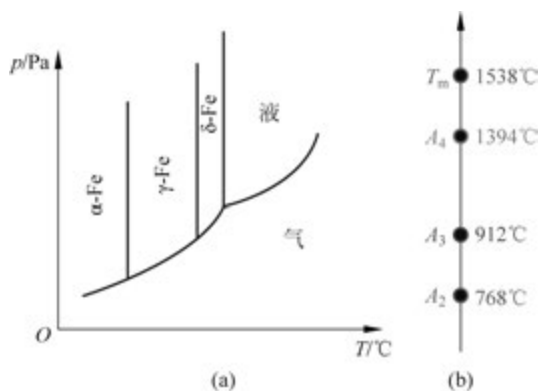


图 8.2 纯 Fe 的单元系相图

(a) 温度和压力均可变化的情况; (b) 只有温度能变动的情况

除了纯金属,单元系相图还可用于解释纯化合物的相与温度和压力之间的关系,如 SiO_2 的相图(图 8.3)。从图中可以看出, SiO_2 包含一系列的同素异构转变,在不同的温度和压力下可存在 4 种相结构: α -石英、 β -石英、 β_2 -鳞石英、 β -方石英。化合物较为复杂的晶体结构是其更容易出现同素异构转变的原因。

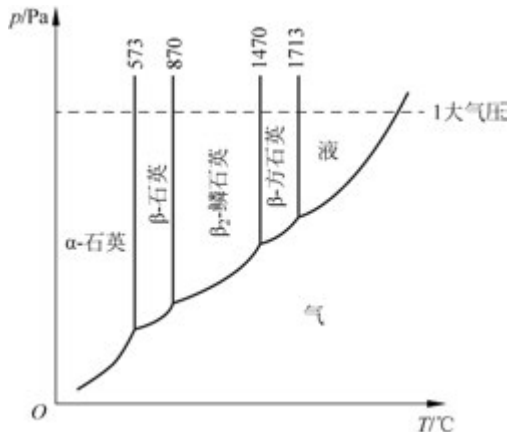


图 8.3 SiO_2 的单元系相图

单元系相图中温度和压力之间存在定量关系,可通过克拉珀龙(Clapeyron)方程描述^[1,6]:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m} \quad (8.4)$$

式中, $\Delta H_m = T(S_m^\alpha - S_m^\beta)$ 为 1 mol 物质由 α 相转变到 β 相时所吸收的相变潜热; $\Delta V_m = V_m^\beta - V_m^\alpha$ 为摩尔体积变化; S_m 和 V_m 分别是摩尔熵和摩尔体积; T 为两相平衡时的温度。由此可知,克拉珀龙方程描述的是相图中各曲线的斜率。在大多数情况下,液-固转变(凝固)过程会放热且体积收缩,因此 $\Delta H_m < 0$, $\Delta V_m < 0$,所以 $dp/dT > 0$,意味着曲线的斜率为正。但少数的晶体凝固时, $\Delta H_m < 0$, $\Delta V_m > 0$,使得 $dp/dT < 0$,曲线斜率为负,如 H_2O 相图中的 OC 线。对于固相的同素异构转变过程,体积的变化很小,因此斜率很大,使得相图中代表两相区的曲线几乎是垂直的^[7]。

8.2 纯晶体的凝固

8.2.1 液态金属的结构特点

凝固是指物质由液态转变为固态的过程,为了深入了解凝固的具体过程,需要首先掌握液态金属的结构特征。第一,与固态相比,在质量相同的情况下,液体的体积比固体稍大,一般情况下,液态的原子间距只比固态大了 1%~1.5%,体积膨胀 3%~5%。第二,液体中原子的排列状态比固态混乱,即熵值比较大。第三,由于原子间距的差异并不大,因而固体和液体的键合性质非常相似,区别就在于原子排列松散而导致的配位数(通常为 8~11)降低。表 8.1 示出了由 X 射线衍射分析得到的液体和固体的结构数据^[7],从中可以清楚地看到原子间距和配位数的变化规律。第四,由于原子排列混乱,能量高,因此在扩散时,扩

散系数比固态大。最后,金属处于液态时,原子的振动能量大,频率高。除了上述区别,液态结构的最重要特征是长时间来看液体中的原子排列整体是杂乱无规则的,称为长程无序。但从局部、短时间来看,原子的排列又是规则的,称为短程有序。同时,还应当考虑时间因素,即长程无序不仅范围大,而且持续的时间也更长;反之亦然。

表 8.1 由 X 射线衍射分析得到的液体和固体的结构数据^[7]

金属	液体		固体	
	原子间距/nm	配位数	原子间距/nm	配位数
Al	0.296	10~11	0.286	12
Zn	0.294	11	0.265	6
			0.294	6
Cd	0.306	8	0.297	6
			0.330	6
Au	0.286	11	0.288	12

根据上述讨论,可将液态金属的结构特点总结如下。

(1) 液态金属中,原子的热运动与固体相比更为剧烈,原子之间的能量差异大(有的活动能力强,有的弱),而且原子的活动能力还在不断变化中,即某一个时刻某个原子活动能力较弱,在下一个时刻它可能会获得足够的能量,使其活动能力增强。人们将液态金属中原子之间的能量分布非常不均匀这种特点称为能量起伏。

(2) 液态金属中大量游动的原子团处于时聚时散、时大时小、此起彼伏的状态,这种现象称为结构起伏,这也是液态金属区别于晶体长程有序稳定结构的重要特征。

由于液体的不稳定性和变化性,在利用数学方法进行定量描述时遇到了很多困难。到目前为止,已有很多模型用于描述液体结构,总体来看,有以下两种不同的认识:一种是微晶无序模型(准晶模型),认为液体属于晶体,只不过存在着大量的、不断变化的缺陷;另一种是随机密堆模型,其出发点是认为液体是一种无序的状态,类似于随机堆放的刚球,即该理论建立的前提是认为液态金属的原子排列完全无序。

8.2.2 金属结晶的基本规律

1. 微观过程

晶体的形成过程可以人为地分为两个阶段:形核和长大。在结晶的初期,液态金属中首先形成一些小颗粒,然后这些小颗粒不断长大,消耗液体,直至液体全部消耗完,最终整体变为固态,如图 8.4 所示。各晶核长大至相互接触后形成的外形不规则的小晶体称为晶粒,晶粒之间的界面称为晶界。

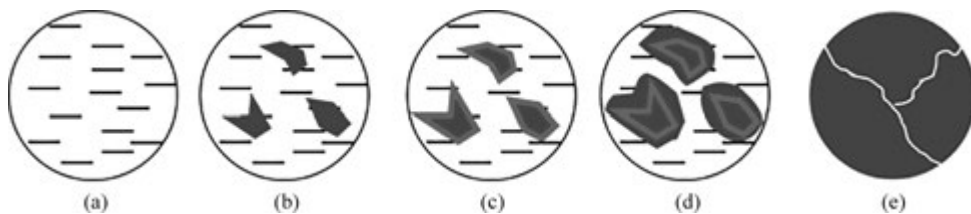


图 8.4 金属结晶的微观过程示意图

(a) 液态; (b) 晶核出现; (c) 晶核开始长大; (d) 晶核继续长大; (e) 结晶完成

2. 宏观过程

1) 冷却曲线与结晶温度

图 8.5 为典型纯金属结晶过程的冷却曲线,横坐标为时间,纵坐标为温度,整体的结晶

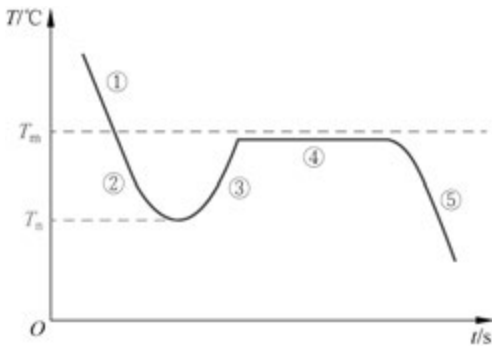


图 8.5 纯金属结晶过程的冷却曲线

过程可以分为 5 个阶段。在结晶的最初阶段,液体首先逐渐降温,当温度降低于某温度(熔点 T_m)时,液体并未立刻开始变成固体,此时无论等待多长时间体系中均不会有晶核出现(阶段①)。若要使结晶过程发生,必须继续降温,当温度降低至 T_n 时,体系中出现了一些小固体(阶段②)。随着温度继续下降,小固体不断长大,而温度则开始缓慢回升至接近熔点(阶段③),对应于结晶潜热的释放。在结晶的进行过程中,结晶潜热的释放速度

和体系向外散热的速度达到平衡,此时温度保持不变,固体不断增加,液体不断减少(阶段④)。随着最后一滴液体的消失,温度继续降低,直至室温(阶段⑤)。由此可知,在整个结晶过程中,体系温度是不断变化的,即温度到达熔点时不发生结晶,结晶温度低于熔点,而一旦开始结晶,温度又会回升至接近熔点。在小晶体的长大过程中,温度又恒定在低于熔点的某个温度保持不变。直至所有的液体都消耗完,温度才会继续降低。

2) 过冷现象与过冷度

根据上述分析,结晶的实际温度总是低于其理论结晶温度(T_m),即在等于或高于 T_m 时,结晶过程不会进行,这种现象称为过冷。过冷的程度称为过冷度,即熔点与实际结晶温度之差($T_m - T_n$)。在整个结晶的冷却曲线中,结晶过程开始进行时的最低温度与熔点之间的差值对应于形核过程中的过冷度,称为形核过冷度;而阶段④的平台温度与熔点之间的差值对应于晶体长大时的过冷度,称为动态过冷度。

8.2.3 金属结晶的基本条件

8.2.2 节重点讨论了结晶的微观现象和宏观表现,即微观上为形核和长大过程,宏观上是结晶必须要有过冷度。本节将继续详细讨论金属在什么样的情况下可以发生结晶,即金属结晶的基本条件。

1. 热力学条件

金属的结晶过程一般在常压下进行,根据相律可知,纯金属的结晶过程中,固液两相共存,自由度为零,因此温度保持不变。根据热力学第二定律,在等温等压条件下,任何一个热力学过程能够自发进行的方向是体系自由能降低的方向,吉布斯自由能 G 可用下式表示:

$$G = H - TS \quad (8.5)$$

式中, H 为焓; T 为热力学温度; S 为熵。对式(8.5)进行全微分有

$$dG = dH - SdT - TdS \quad (8.6)$$

根据焓的定义: $H=U+pV$, 对其进行全微分可得: $dH=dU+p dV+V dp$ 。

再将热力学基本方程: $dU=T dS-p dV$, 代入上式可得

$$dH = T dS + V dp \quad (8.7)$$

将式(8.7)代入式(8.6), 可得

$$dG = V dp - S dT \quad (8.8)$$

在等压条件下, $dp=0$, 因此式(8.8)可以简化为

$$\left(\frac{dG}{dT}\right)_p = -S \quad (8.9)$$

由于熵 S 恒为正值, 因此吉布斯自由能随着温度的升高而降低。

图 8.6 是纯晶液体、固两相吉布斯自由能随温度的变化曲线。晶体的熔化破坏了晶态原子的周期性结构, 使原子空间几何配置的混乱程度增大, 因而组态熵增加。同时, 原子振动的振幅也随之增加, 导致振动熵也增大。这表明液态金属的熵值 S_L 大于固态金属的熵值 S_S , 反映在吉布斯自由能-温度曲线上即液相吉布斯自由能 G_L 随温度变化曲线的斜率较固相吉布斯自由能 G_S 随温度变化曲线的斜率大。这必然导致两条曲线相交于一点, 该点处两相的吉布斯自由能相等, 对应于固液两相平衡共存。此时的温度即该晶体的熔点 T_m 。在交点左侧, 液相的吉布斯自由能高于固相的吉布斯自由能; 而在交点右侧, 液相的吉布斯自由能低于固相的吉布斯自由能。由此可知, 当温度低于熔点时, 固相的吉布斯自由能较小, 且低于熔点越多, 差值就越大, 这个差值就是过冷度。因此, 体系要能够自发结晶, 其温度必须低于 T_m , 即必须存在过冷度。

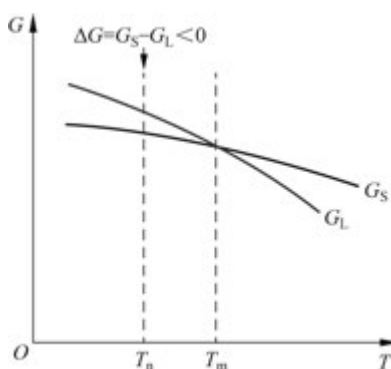


图 8.6 纯晶液体、固两相吉布斯自由能随温度的变化曲线

这里下标 L 和 S 分别代表液相和固相。

在一定的温度下, 从一相向另一相转变时, 吉布斯自由能的变化可以写为

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (8.10)$$

结晶过程中, 由液相至固相转变的单位体积吉布斯自由能变化为

$$\Delta G_v = G_s - G_L = (H_s - H_L) - T(S_s - S_L) \quad (8.11)$$

式中, G_s 和 G_L 分别代表固相和液相的单位体积吉布斯自由能, 在恒压条件下

$$\Delta H_p = H_s - H_L = -L_m \quad (8.12)$$

因此, 在熔点 T_m 即 $\Delta G_v = 0$ 时有

$$\Delta S_m = S_s - S_L = -\frac{L_m}{T_m} \quad (8.13)$$

式中, L_m 代表熔化热, 其意义为固相转变为液相时体系向环境吸收的热量, 恒为正值; ΔS_m 为固体的熔化熵, 反映固相转变为液相时组态熵的增加量, 可通过熔化热与熔点的比值求得。

将式(8.12)和式(8.13)代入式(8.11), 整理可得

$$\Delta G_v = -L_m \left(1 - \frac{T}{T_m}\right) = -L_m \frac{T_m - T}{T_m} = -L_m \frac{\Delta T}{T_m} \quad (8.14)$$

式中, ΔT 代表过冷度, 为熔点和实际结晶温度之间的差值。从式(8.14)中可以看出, 当 $\Delta T > 0$ 时, $\Delta G_v < 0$, 此时结晶才能够自发进行。反之, 要使结晶过程能够自发进行, 则必须有 $\Delta G_v < 0$, 即 $\Delta T > 0$ 。对于给定的体系, 结晶潜热和熔点均为定值, 此时 ΔT 越大, ΔG_v 越小, 这与图 8.6 中的结果是完全一致的。

2. 结构条件

金属结晶的结构条件所表达的是从液体变化到固体时形成晶核的问题。液体是长程无序的结构, 而固体是长程有序的结构, 两者之间的转变是突变, 突变点就对应于熔点。对于整个体系而言, 这种结构的突变可能是通过以下两种方式完成的: ①整体突变, 即在某一个时刻所有原子同时重新排列, 这种情况发生的难度很大, 因为具有不同能量的原子很难在同一个时刻同时从无序排列变为有序排列; ②局部突变, 首先部分能量较低的原子重排, 形成固体胚芽, 然后以此为基础逐渐长大。第②种方式比整体突变容易得多, 对应于 8.2.2 节中提到的晶体形核和长大的微观机理, 而实际情况也多属于这种方式。液态金属本身就存在着大量微小的晶胚, 这种晶胚的本质就是时聚时散、此起彼伏的原子团, 对应于液态金属中的结构起伏。换句话说, 并非结晶需要结构起伏, 而是液态金属本身就存在结构起伏, 而结晶过程恰好利用了上述特征, 使得在某一时刻形成了稳定的晶核。

3. 能量条件

金属结晶的第三个条件是能量条件, 在液态金属中, 形成不同结构、不同尺寸的原子团时需要不同的能量, 而这种能量来源于液态金属自身不断的能量变化和再分配, 即需要提供形核功来促进大尺寸晶胚的形成。与结构起伏类似, 液态金属中本身就存在能量大小不同的原子团, 即本身就存在能量起伏, 在某一个时刻恰好能够利用它形成尺寸较大的晶胚。

8.2.4 晶核的形成

晶体的凝固过程是通过形核和长大两个过程进行的, 即固相核心的形成和晶核的长大直至液相耗尽。根据形核方式的不同, 可将其分为两类: 均匀形核和非均匀形核。均匀形核是在过冷液体中依靠其自身的结构变化产生驱动力实现的。这种形核过程不依靠其他任何条件, 在过冷液体中就可均一地形成。非均匀形核是指在过冷液体中, 晶体的小胚芽依附在容器壁或其他物体的表面进行形核。无论通过哪种方式, 最终形成的小胚芽都是可以逐渐长大成为晶体的, 这种能够自发长大的晶胚称为晶核。

1. 均匀形核

1) 晶核形成时的能量变化和临界晶核

当均匀的液相金属中出现晶胚时, 整个体系的吉布斯自由能变化一部分来自形成晶核后液相和固相自由能的差异, 即形核的驱动力, 另一部分来自晶核形成时体系中新出现的固-液界面能, 即形核的阻力。此外, 在液-固相变过程中, 晶胚形成时的体积应变能可在液相中完全释放, 故在凝固过程中不考虑这部分阻力。当过冷液体中出现一个晶胚时, 体系的总能量变化可以表示为

$$\Delta G_{V_{\text{总}}} + \Delta G_S \quad (8.15)$$

式中, $\Delta G_{V_{\text{总}}}$ 代表液固两相的总体积自由能差, 是形核的驱动力; ΔG_S 为新增表面能, 是形核的阻力。若假定晶胚为球形, 半径为 r , 则式(8.15)可写为

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma \quad (8.16)$$

式中, ΔG_V 为单位体积自由能差; σ 为比表面能。在一定的温度下, ΔG_V 和 σ 为定值, 因此 ΔG 是 r 的函数。 ΔG 随 r 的变化曲线如图 8.7 所示。根据式(8.16), 驱动力项是关于 r^3 的函数, 其值恒为负值, 随着 r 的增加而不断减小(蓝色虚线)。阻力项代表新增表面能, 与 r 成平方正比关系(绿色虚线)。将两式相加, 即可得到总的自由能随 r 的变化曲线(红色实线)。该曲线存在一个峰值, 对应的晶胚半径为 r_k 。在初始阶段, 随着晶胚半径的增大, 体系的自由能为正且不断增大, 当到达极值后, 随着晶胚半径的增大, 体系的自由能才不断降低, 最后达到负值。当 $0 < r < r_k$ 时, 一旦形成晶胚,

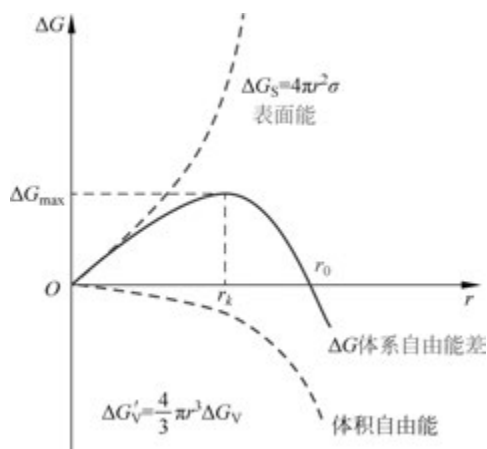


图 8.7 ΔG 随 r 的变化曲线

体系的能量就会升高, 这种晶胚如果要长大就会使体系的能量进一步升高, 即只有其不断缩小时才能降低体系的能量。当晶胚半径正好等于 r_k 时, 该晶胚的出现会引起体系能量的增加, 且增加幅度最大。此时体系处于临界状态, 无论下一时刻原子不断地脱离晶胚又或是有原子附着在晶胚上, 体系的能量都会降低, 即这种晶胚可能自发长大也可能消失。对于 $r_k < r < r_0$ 的晶胚, 其半径增大会使体系能量降低, 因而可以自发长大。当其尺寸超过 r_0 时, 体系的自由能差就变为负值, 此时驱动力更大, 晶体长大速度就会更快。因此, 半径 r_k 是晶胚能否稳定存在并长大的分界线, 可以将 $r > r_k$ 的晶胚称为晶核, 将 r_k 称为临界晶核半径。

临界晶核半径 r_k 的大小可通过求极值得到, 即无论是极大值还是极小值, 在极值处曲线的斜率皆为零。对式(8.16)求偏导, 可得

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 4\pi r^2 \cdot \Delta G_V + 8\pi r \cdot \sigma \quad (8.17)$$

令 $d(\Delta G)/dr = 0$, 可得

$$r_k = -\frac{2\sigma}{\Delta G_V} \quad (8.18)$$

从式(8.18)中可以看出, r_k 的大小与 ΔG_V 有关, 也和 σ 有关。 ΔG_V 越小, r_k 越大; 反之, ΔG_V 越大, r_k 越小。即液固两相的自由能差越大, r_k 越小; 表面能越大, r_k 越大。

将式(8.14)代入式(8.18), 可得

$$r_k = \frac{2T_m \sigma}{L_m} \cdot \frac{1}{\Delta T} \quad (8.19)$$

对于给定的材料体系, 结晶潜热、熔点和单位面积的表面能都是定值, 此时 ΔT 越大, r_k

越小,即过冷度越大,结晶所需的结构起伏越小,形成晶核的概率越大,晶核的数目也越多。当 $T = T_m$ 时, $\Delta T = 0$, 此时 $r_k = \infty$, 即任何晶胚都不能成为晶核, 结晶过程不能发生。

例 8.1 已知 Cu 的熔点为 1083°C , 熔化潜热 $L_m = 1.88 \times 10^3 \text{ J/cm}^3$, 比表面能 $\sigma = 1.44 \times 10^{-5} \text{ J/cm}^2$ 。假设所形成的临界晶核为球形, 试计算:

(1) Cu 在 853°C 均匀形核时的临界晶核半径;

(2) 已知 Cu 的相对原子质量为 63.5, 密度为 8.9 g/cm^3 , 求临界晶核中的原子数。

解: (1) 根据临界晶核半径与过冷度的关系式:

$$r_k = \frac{2T_m\sigma}{L_m} \cdot \frac{1}{\Delta T} = \frac{2 \times 1356 \times 1.44 \times 10^{-5}}{1.88 \times 10^3 \times (1083 - 853)} \text{ cm} = 9.03 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

(2) 设临界晶核中的原子数为 n , 则

$$n = n_0 \frac{\rho V}{A} = \frac{6.02 \times 10^{23} \times 8.9 \times \frac{4}{3} \pi \times (9.03 \times 10^{-8})^3}{63.5} \approx 260$$

进一步考虑晶核形成过程中的能量变化, 由图 8.7 可知, 只有当晶胚尺寸 $r > r_k$ 时, 才能稳定存在并自发长大。特别地, 当 $r > r_0$ 时, 这种晶胚在体系中出现就能够使得总自由能降低, 从而加快结晶过程的进行。但在实际材料的结晶过程中, 体系中直接出现 $r > r_0$ 的晶胚是非常困难的, 一般情况下能够获得的都是 $r = r_k$ 或 $r_k < r < r_0$ 的晶胚, 而这类晶胚在液相中的生成会导致体系自由能升高, 这个过程必然为非自发过程, 即外界必须对其做功, 所做的功称为形核功。形核功的存在抵消了由晶胚的出现而造成的体系能量升高。当 $r = r_k$ 时, 体系能量的升高达到最大值, 此时对应的形核功称为临界形核功, 记为 ΔG^* 。

将式(8.18)代入式(8.16), 可得

$$\Delta G^* = \Delta G_{\max} = -\frac{8}{3} \pi r_k^2 \sigma + 4\pi r_k^2 \sigma = \frac{4}{3} \pi r_k^2 \sigma = \frac{1}{3} (4\pi r_k^2 \sigma) = \frac{1}{3} \Delta G_S \quad (8.20)$$

由此可知, 当 $r = r_k$ 时, 晶胚的形成所造成的体系单位体积自由能降低量是表面能增加所导致的体系总自由能升高量的 $2/3$, 剩余的 $1/3$ 需要外界对其做功进行补偿(形核功)。新增表面能与 r_k 密切相关, 而 r_k 又与过冷度有直接的关系, 因而可以进一步获得形核功与过冷度之间的关系。将式(8.19)代入式(8.20), 可得

$$\Delta G^* = \frac{16}{3} \cdot \frac{\pi \sigma^3 T_m^2}{L_m^2} \cdot \frac{1}{\Delta T^2} \quad (8.21)$$

对于给定的体系, 结晶潜热、单位面积表面能和熔点都是常数, 因此过冷度越大, 临界形核功越小, 且两者呈二次方反比关系。

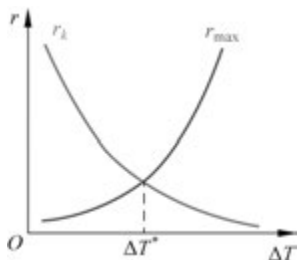


图 8.8 临界过冷度与临界晶核半径、最大晶核半径之间的关系

2) 晶核形成的充分条件

通过前面的分析我们得到了 r_k 和 ΔT 之间的关系, 即随着过冷度的增大, r_k 逐渐减小。另外, 过冷度的增加使形核驱动力增大, 意味着液体中的原子更容易形成尺寸更大的原子团。当某个时刻, 体系中所形成的最大原子团半径与临界晶核半径相等时, 意味着此时能够获得满足临界晶核半径的晶胚, 对应的过冷度称为临界过冷度, 如图 8.8 所示。当过冷度小于临界过冷度时, 液态金属中能够形成的最大尺寸晶胚也无法满