

相 變 总 論

北京鋼鐵學院

金屬物理教研組

1961.5

132721-22



448.2

北京钢铁学院
目录编号：21
定 价：0.22元
本院学生：0.10元
校对者：田中卓、张守真
印刷者：北京钢铁学院印刷厂



目 录

§ 1 特征及分类	1
§ 1.1 特征及问题	1
§ 1.2 分类	2
§ 2 均匀形核	5
§ 2.1 起伏	5
§ 2.2 形核功及核心的临界尺寸	8
§ 2.3 汽液凝聚—VWIBD理论	9
(1) 胚芽数目	9
(2) 形核速度	12
(3) 实验验证	12
§ 2.4 凝聚态中的形核	13
§ 3 非均匀形核	15
§ 4 金属及合金中液固相变	17
(1) 单晶制备	17
(2) 区域熔化	17
(3) 凝固潜热及“成分”过冷	20
参考文献	21

相变总论

金属物理教研组 萧纪美

§ 1 特征及分类

§ 1.1 特征及问题

从母相到新相的过程叫作相变。这是极为普遍的自然现象，因而其实际重要性也是很明显的。例如，人造雨便是在大气中撒下干冰或AgI等促使的气液转变结果；制造半导体、培养红宝石、氟化锂等晶体，常常是利用液固的相变；在冶金工业中的铸造工艺及合金热处理，应用了液固相变以及固态中的相变。

相律联系了相数 (ϕ)、组元数 (C) 及自由度 (F) 之间的关系；相图提供了在平衡条件下各相存在的范围 (成分、温度及压力)；而相变的任务在于探讨相的形成和转变的过程。系统中成分相同及热力学性质相同的部分叫作相，这是相的宏观定义。从组成相的粒子 (包括原子、离子、电子等) 的类型和数目 (这便是成分)、运动类型和排列方式 (这便是结构) 可以计算性质。这就是说，相的性质为其成分及结构所决定，而成分及结构便规定了相的微观状态。在经典热力学中，我们是用性质来描述和规定状态；在统计物理中，我们却可以依据正确的状态去计算性质。规定状态的性质叫作状态函数，这种性质 (例如内能 U 、熵 S 、焓 H 、吉氏自由能 G 等) 只取决于状态，与达到这种状态的途径无关。

从上述的相的含义，可以认为从一种状态 (母相) 到另一种状态 (新相) 的过程叫作相变。这是物理与化学中关于相变的含义。这种含义规定了从一种相到另一种相，即：

$$\alpha_1 \rightarrow \alpha_2 \quad (1.1)$$

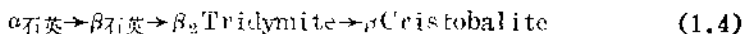
这隐含着成分不变 (由于质量守恒)，例如单元系的蒸发、熔化、凝固等。在这里应该注意到“单元”中组元的含义，相律指出：

$$F = C + 2 - \phi \quad (1.2)$$

式中组元数 C 的广泛定义为：

$$C = C' - R - Z \quad (1.3)$$

式中 C' 才是一般体会的元素的数目， R 为限制成分的方程式数目， Z 为独立的化学反应数目。以 SiO_2 为例，在它不分解的温度及压力范围内，由于 Si 及 O 的原子百分数始终保持 1:2，这是一个限制成分的方程，故 $R=1$ ；由于 $C'=2$ (硅及氧二元素)， $Z=0$ (无化学反应)；故根据 (1.3) 式， $C=1$ ，在所规定的条件下为单元系。因此，如纯组元 (例如 Fe 、 Ti 等) 一样， SiO_2 在固态有一系列的多形性转变：



转变点分别为 575、870 及 1470°C。合金的有序-无序过程也是一样，例如 AB 型的 CuZn 相，在进行有序化时 ($\beta \rightarrow \beta'$)，由于铜与锌的成分不变，故 $C=2-1-0=1$ ，故为单元系。

注：这份资料适用于金属物理专业及金属物理化学专业的金属物理课程。

在金属学及金属物理领域中，扩大了相变的含义。相在相图中有一定的稳定范围（成分、温度及压力），即单相区、复相区等。以二元合金为例，当给定成分的合金在恒压下改变温度时，便会跨过相界线从一个相区进入另一相区；如以脚註 1 代表母相（或旧相），脚註 2 代表新相， α, β 及 γ 为成分不同的各相， α_1 及 α_2 的成分相同，而结构不同，则可能有如下的一些相的变化：

$$\alpha_1 \longrightarrow \alpha_2 \quad (1.1)$$

$$\alpha_1 \longrightarrow \beta_2 + \gamma_2 \quad (1.5)$$

$$\alpha_1 + \beta_1 \longrightarrow \gamma_2 \quad (1.6)$$

例如 CuZn 合金的有序—无序转变（原子排列的晶体结构发生改变）、Fe 基固溶体的铁磁—顺磁转变（电子运动有关的电子结构发生改变）等便是属于 (1.1) 型；珠光体转变、合金的脱溶、共晶转变等便是属于 (1.5) 型；包晶转变、珠光体转变为奥氏体等便是属于 (1.6) 型。因此，在这些相变中，不仅有由一个母相转变为一个新相；也有由一个母相分解为两个新相；或者由两个旧相拼成一个新相。后面两类相变也可以看作是化学变化，可以利用化学平衡及化学动力学来处理问题。

此外，金属及合金的相变便包括了亚稳相的形成。对于石墨及纯铁来说， Fe_3C 是亚稳相。在钢铁的相变中，常常遇到 Fe_3C 的形成问题；而惯用的 Fe—C 相图，实质上是 Fe— Fe_3C 的相图。还有许多亚稳相在一般的相图中也没有示出，例如马氏体、淬火钢回火初期析出的 ϵ -碳化铁、Al—Cu 合金在自然时效过程所析出的 GP 区等。

为什么会发生相变？相变是如何进行的？相变产物的结构有什么特征？这分别是相变热力学、动力学及结构学要解决的问题；热力学从能量观点分析相变进行的可能性以及可能的途径及可能的结构变化；动力学从时间观点讨论相变是如何进行的；而结构学则从组成单元的排列角度分析相变产物及其与母相之间的关系，若只讨论原子排列的晶体结构，则叫作晶体学，而结构学不仅包括晶体结构，还包括电子结构以及金相组织。

§ 1.2 分类

可以从不同角度对于相变进行分类，在分类时也可阐明相变的各种特征。

对于单元系，可从热力学将相变分为一级相变、二级相变、三级相变等。相平衡时，两相的吉氏自由能相等。在一般熟悉的相变，例如熔化、蒸发、升华，在恒温及恒压下既有潜热的释放或吸收（即熵有变化），也有体积变化。由于这类相变在相变点的吉氏自由能一阶导数有不连续变化：

$$-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (1.7)$$

故这类相变叫作一级相变。Clapeyron 方程表述了这类相变平衡温度 (T) 及平衡压力 (P) 之间的关系：

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l}{T(V_r - V_l)} = \frac{S_r - S_l}{V_r - V_l} \quad (1.8)$$

式中 l 为相变潜热，脚註 r 及 l 分别表示新相及母相。

有些相变在相变点的恒温及恒压下并无熵及体积的变化，但其吉氏自由能二阶导数却有不连续变化：

$$-\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = \frac{\partial}{\partial T} \left[- \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \right]_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_p}{T} \quad (1.9)$$

$$-\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} = - \frac{\partial}{\partial P} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \right]_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = KV \quad (1.10)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P} = \frac{\partial}{\partial T} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \right]_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \beta V \quad (1.11)$$

式中K及 β 分别为压缩系数及热膨胀系数。表述相变平衡温度(T)及压力(P)的关系式叫作Ehrenfest方程:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{C_p^{(r)} - C_p^{(l)}}{TV(\beta_r - \beta_l)} \quad (1.12)$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\beta_r - \beta_l}{K_r - K_l} \quad (1.13)$$

已发现的二级相变有:

- (1) 在居礼点的铁磁—顺磁转变。
- (2) 在固定转变温度的导体—超导体转变。
- (3) 在临界点的某些合金的有序—无序转变。
- (4) 在不同温度及压力下的液He I—液He II转变。
- (5) 在固定转变温度下NH₄Cl晶体中NH₄⁺的转动。

这类相变的比热(见1.9式)在转变点具有不连续变化,比热与T的关系具有 Δ 形式,因而这类相变的转变点(例如居礼点)也叫作Lambda点。对于液He I \rightleftharpoons He II转变,已有实验数据指出,既无潜热,又无密度变化,而将下列实验数据*:

$$T = 2.19^\circ K, V = 6.84 \text{ 厘米}^3/\text{克}, C_p^{(I)} = 1.2 \text{ 卡/克一度},$$

$$C_p^{(II)} = 2.9 \text{ 卡/克一度}, \beta^{(I)} = 0.02/^\circ C, \beta^{(II)} = -0.04/^\circ C,$$

代入(1.12)式:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{(1.2 - 2.9)(4.19 \times 10^7)}{(2.19)(6.84)(0.02 + 0.04)(1.01 \times 10^6)} = -78 \text{ 大气压}/^\circ C$$

实验结果为-81大气压/ $^\circ C$,符合地较好,故为二级相变。

这种从热力学来分类相变,可以获得平衡时的热力学关系式;但只适用于单元系,因而对于合金中许多相变是不适用的。

也可以从动力学来分类相变。绝大多数相变都是通过形核—长大方式进行的,若令 \dot{N} 为单位体积中单位时间内所形成的晶核数,即形核率($\frac{dN}{dt}$),G为长大速度($= \frac{dr}{dt}$,r为晶核的线尺度)从表象处理可以获得在任何时刻t内的转变量 $V(t) = f(N, G)$ 的一般解。

令 $r(t, \tau)$ 为从 τ 时间开始长大至t时的相变产物的线尺寸,则:

$$r(t, \tau) = \int_{\tau}^t G(t) dt \quad (1.14)$$

每一个相变产物在t时的体积为 $v(t, \tau)$:

$$v(t, \tau) = \omega [r(t, \tau)]^3 \quad (1.15)$$

* 文献[1], P301。

式中, ω 为形状因子 (球形的 $\omega = \frac{4\pi}{3}$), $\lambda = 1, 2$ 或 3 , 分别为一维, 二维及三维的情况。相变产物的总体积 $V(t)$ 为:

$$V(t) = \int_0^t v(t, \tau) \left[\frac{dN}{dt} \right]_{t=\tau} d\tau \quad (1.16)$$

将 (1.15) 及 (1.14) 式代入 (1.16) 式:

$$V(t) = \int_0^t \omega \left[\int_{\tau}^t G(t) dt \right]^{\lambda} \left[\frac{dN}{dt} \right]_{t=\tau} d\tau \quad (1.17)$$

若母相的原始体积为 V_0 , 一般用分数 α 来表示转变量, 则 $\alpha(t) = V(t)/V_0$ 。在原则上, 知道了 $G(t)$ 及 \dot{N} 的函数, 从 (1.17) 式便可计算 $\alpha(t)$ 。

我们可以参考对于单相分解的化学反应的分类 (文献 [8], P184), 假定 \dot{N} 为常数、随时间有指数关系 ($\dot{N} \propto \exp(-k_1 t)$) 或幂数关系 ($\dot{N} \propto t^m$) 等以及 $G(t)$ 函数和 λ 的数值, 获得动力学不同的各种相变。

相变的恒温动力学曲线大多具有如图 1.1 所示的两种形式, 这种表象的分类并不能将相变分得很细, 达不到分类的目的。尽管如此, 这种动力学处理可以从给定的模型出发, 导出 $\alpha(t)$ 的表达式, 进一步与实验结果比较, 验证所假定的模型是否正确。这是处理动力学问题的常用方法。

为了突出原子及分子运动方式的不同, 也可将相变分为有扩散及无扩散的两类。前者是通过分子及原子的长程运动进行的, 可以运用扩散理论进行分析; 而后者是通过切变方式进行的, 可以应用形变理论分析这类相变。基于这种考虑, 马氏体型相变的命名只是由于历史的原因; 也可以将这类以切变方式进行的相变叫作切变相变 [4][6]。也有介于二者之间的相变, 例如贝茵体相变, 奥氏体以切变相变方式分解为贝茵体, 但其长大却是受碳扩散的控制, 因而为扩散控制的切变相变。

既然相变是结构发生了变化, 因而从结构学观点来分类相变是值得尝试的。从结构考虑, 可以分为电子运动状态 (电子结构) 及原子 (和分子) 运动和排列状态改变的两大类相变:

(I) 电子结构发生改变的相变:

由于温度和压力发生了改变, 电子运动状态所导致的电子结构也可能发生变化。例如温度改变时所发生的铁磁转变、反铁磁转变、超导转变等便是属于这类相变。又例如在高压下铈的 $4f$ 层电子数会发生变化, 因而在 12000 大气压下铈的面心立方结构点阵常数从常压的 5.14\AA 缩小为 4.84\AA 。

(II) 分子和原子的运动状态和排列方式发生改变的相变

气体分子运动论描述了气体中分子的运动状态; 固体物理提供了固体中原子和分子的排列方式和运动状态的图象; 气态结构比较复杂, 液态分子运动论可以较好地描述温度较高时的运动规律, 而准晶体理论可以近似地描述接近凝固温度时液态的结构。这些运动状态和排列方式的改变自然会引起相变, 因而可以据此来分类相变; 此外, 相与相间有界面存在, 因而气体的混合、固态中原子振动频率的改变等现象不能认为是相变。在多元系中相变时可以有相间成分的变化, 而固态中相变还会有畸变能。基于这些考虑, 可以根据结构、成分及畸变三方面将相变分为如下的四类 [5],

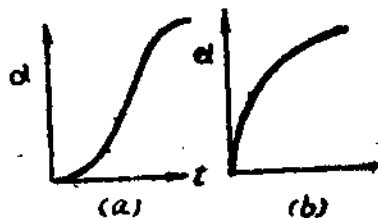


图 1.1 恒温转变的两种典型 $\alpha-t$ 曲线

(1) 只有结构变化的相变——例如纯组元的气 \rightleftharpoons 液、气 \rightleftharpoons 固、液 \rightleftharpoons 固转变，尺寸因素很小的 AB 型合金的有序 \rightleftharpoons 无序转变等。

(2) 结构及成分变化的相变——例如混合气体的冷凝、溶液中结晶、溶液中气泡的形成、尺寸因素很小的固溶体的脱溶等。

(3) 结构变化并有畸变的相变——例如马氏体型相变、多形性转变、尺寸因素较大系统的有序—无序转变等。

(4) 结构及成分变化并有畸变的相变——例如固溶体的脱溶、共析转变等。

这种分类突出了相变的几个主要特征，便于进一步分析。第一，结构之间有相界面，因而必须考虑相变过程中的界面能作用。第二，如相变时有成分变化，则需要考虑扩散及成分变化所导致化学自由能变化。第三，即使是相变时没有成分的变化，除开少数通过切变方式进行的相变外，也要考虑新相形成及长大时分子及原子的长距离移动问题。第四，如相变时伴随着畸变，则必需考虑畸变能在相变中的作用。

显然，按结构学分类时，虽然突出了电子运动或原子排列方式的作用；实质上，它们之间也是互相影响的。

按任何角度进行分类都是有局限性的，因为相变进行时，都有热力学、动力学及结构学所要考虑的问题，并且它们之间又是相互影响的。但是，在分类过程中确是突出了相变的特征，指出了在研究相变时应该考虑的问题。总的看来，相变进行的条件是系统自由能的降低；在新相形成和长大时，必须考虑界面能；由于系统的不同，还必须考虑畸变能，扩散及切变等问题。

新相形成的过程叫作形核过程，这是各类相变的共同问题。§ 2 及 § 3 分别讨论均匀形核及非均匀形核；§ 4 讨论金属及合金中一些重要的液固相变现象；固态中相变的形核及长大问题，则在以下各章讨论。

§ 2. 均 匀 形 核

§ 2.1 起伏

相变及化学变化大多是通过形核过程进行的。若这种核心在系统中出现的几率相同，这种形核过程叫做均匀形核；若系统中已有其他不均匀性存在，例如灰尘、器壁、晶体缺陷等，在这些部位易于形核，这种形核过程叫作非均匀形核。

在均匀系统中产生核心的基本原因是起伏。在系统中各部分，围绕着系统统计平均物理量的周围都有起伏。讨论相变时，可以有密度的起伏、成分的起伏、能量的起伏、组态的起伏[4]。例如在温度—成分平衡相图中表示单相状态可以用一个点；实质上这一个点只具统计平均的含义，从起伏来看，应该是围绕这个点的区域，为 $C \pm \Delta C$ 及 $T \pm \Delta T$ 所包围。在气体及液体中有密度的起伏；在固体中有组态的起伏。气体及液体中高密度起伏区可以分别在冷凝及凝固时形成相变核心；固态间相变时，适当的组态起伏区可以构成新相的核心，例如无序固溶体中短程序区域可以在冷却时构成有序固溶体的核心。

现在以固溶体为例说明各项因素对于成分起伏的影响。

首先将 A—B 二元固溶体作为类似互无作用的等径的黑球白球混合物来处理。在稀固溶体情况下，根据近似的 Poisson 公式可以获得在单元体积内含有 n 个溶质原子 B 的几率为：

$$P_{n_0}^n = \frac{e^{-n_0} \cdot n_0^n}{n!} \quad (2.1)$$

式中 n_0 为许多这种单元体积内B原子在这种单元体积内的平均数目， e 为自然对数的底数。上式指出：当 $n-n_0=0$ 时，几率最大； $n>n_0$ 或 $n<n_0$ 时，几率都会迅速下降。

若 N 为系统中原子总数，而 C 为溶质的平均浓度（用原子分数表示），则 $n_0=NC$ 。均方根起伏为 $\sqrt{\overline{(n-n_0)^2}}$ ，在稀固体情况下：

$$\overline{(n-n_0)^2} = n_0 \quad (2.2)$$

若用浓度 C 表示：

$$\overline{(\Delta C)^2} = \frac{C}{N} \quad (2.3)$$

这指出系统愈大，则成分起伏愈小。 (2.4)

Fink及Smith应用(2.1)式计算了Al-2%(原子)Cu固体中的浓度起伏的分佈。取单元体积内含有48个原子，计算了每 1mm^3 合金内含有不同铜原子数的这种单元体积的数目。结果(表2.1)指出：与 CuAl_2 (θ 相)成分相同(即单元体积内含有16个铜原子及32个铝原子)的这种小单元数为22500，还有较大量的这种小单元，其铜原子数为15、14等。因此，即使是任意分佈的均匀固体中，从纯统计观点考虑，已有许多成分与 CuAl_2 相似的小区域，有可能构成核心。

表2.1 每立方毫米Al-2%(原子)Cu合金中含有不同铜原子数[*]的可能单元体积数目(单元体积内原子数=48)

单元体积内铜原子数	0	1	2	4	8	12	16
单元体积数目	46×10^{16}	46×10^{16}	23×10^{16}	19.1×10^{15}	11.3×10^{15}	96.2×10^7	22.5×10^3

* W.L.Fink, D.W.Smith, Trans, AIME, 137 (1940), 95.

显然，上面的处理是最简化的，忽略了原子间交互作用对于统计分佈的影响。在固体中，混合能 $V (=U_{AB} - \frac{1}{2}(U_{AA} + U_{BB}))$ 自然会影响到这种分佈；而温度的改变会改变固体的自由能和稳定性，也会影响起伏的大小。在下面讨论 V 与 T 的影响。

现在来计算二元固体中与平均成分 C 有小量起伏 ΔC 时的自由能变化①。如单元体积内有 $+\Delta C$ 的起伏，则另一个单元体积内有 $-\Delta C$ 的起伏，当 ΔC 较小时，可以利用泰勒级数展开获得这种起伏所引起的自由能变化为：

$$\Delta F = \frac{1}{2} [F(C+\Delta C) + F(C-\Delta C)] - F(C) = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial C^2} (\Delta C)^2 \quad (2.5)$$

这种起伏所引起的自由能变化平均为 $\Delta F = \frac{1}{2} kT$ ②，故：

$$\overline{(\Delta C)^2} = kT / \left(\frac{\partial^2 F}{\partial C^2} \right) \quad (2.6)$$

若系统内含有 N 个原子，则 $F = Nf$ ， f 为平均每个原子的自由能；在对称情况下，准化学的固体理论指出：

① 文献[4], P.151; 文献[6], 第一版(1948), P.231.

② R.C.Tolman, "Statistical Mechanics With Application to Physics and Chemistry", (1927), 321.

$$\frac{\partial^2 f}{\partial C^2} = -2ZV + \frac{kT}{C(1-C)} \quad (2.7)$$

将这些关系式代入 (2.6) 式:

$$\overline{(\Delta C)^2} = \frac{1}{N} \left[\frac{1}{C(1-C)} - \frac{2ZV}{kT} \right] = \frac{1}{N} \left[\frac{kT}{\frac{\partial^2 f}{\partial C^2}} \right] \quad (2.8)$$

从上式可以看出 N 、 C 、 V 、 T 及 $\frac{\partial^2 f}{\partial C^2}$ 的影响:

(1) 理想无序固溶体的 $V=0$, 若 C 很小, 则:

$$\overline{(\Delta C)^2} = \frac{C}{N} \quad (2.9)$$

这与 (2.4) 式一样, 即均方根起伏 ($=\sqrt{\text{散差}} = \sqrt{\overline{(\Delta C)^2}}$) 反比于 \sqrt{N} , 而正比于 \sqrt{C} 。

(2) 比较恒温下的给定浓度的不同合金系: 当 $V > 0$ 时, 即同类原子易于偏聚, 则 $\overline{(\Delta C)^2}$ 较大, 起伏也较大; 反之, $V < 0$, 则起伏较小。

(3) 当 N 、 C 、 V 不变时, 则 T 愈高, 起伏愈小, 愈趋于均匀化。

(4) 在亚稳固溶体区域, 如 $\frac{\partial^2 f}{\partial C^2} = 0$, 则起伏最大。显然, 这种趋于无穷大的起伏时, 不再能用 (2.5) 式的近似关系; 这里只是近似地指出, $\left| \frac{\partial^2 f}{\partial C^2} \right|$ 愈小, 则起伏愈大。

从 (2.5) 式还可以看出:

(5) 当 $\frac{\partial^2 f}{\partial C^2} > 0$ 时, 成分的少量起伏将导致自由能的升高; 当 $\frac{\partial^2 f}{\partial C^2} < 0$ 时, 成分的少量起伏将导致自由能的降低。

从表面看来, 起伏可以使系统的自由能升高是与热力学第二定律矛盾的。但是值得指出, 第二定律是具有统计意义的宏观规律, 即转变至高几率状态 (也就是熵值较大的状态) 较逆向转变更易进行; 对于宏观现象来说, 由于转变几率是这样地大, 可以用必然性近似地代替极大的可能性。在起伏的微观区域仍然可以存在熵值降低及自由能升高的现象, 因此应该用几率 (不管是多大或多少) 来代替必然性和不可能性。

Boltzmann 关系式表述了热力学几率 w 与熵 S 的关系: $S = k \ln w$ 。令 w_0 及 S_0 分别为平衡态的几率和熵, 而 w 及 S 分别为起伏态的几率和熵, 则:

$$\frac{w}{w_0} = \exp\left(\frac{S - S_0}{k}\right) \quad (2.10)$$

在孤立系中, $\Delta U = 0$; 恒温时, $\Delta F = \Delta U - T \Delta S$, 故:

$$\frac{w}{w_0} = \exp\left(-\frac{\Delta F}{kT}\right) \quad (2.11)$$

我们所要知道的是自由能较平衡态高 ΔF 的起伏态能存在的相对时间, 因而只要知道 w/w_0 的比值; 也就是说, w/w_0 可以表示在起伏态及平衡态停留时间的比值。故起伏态出现的几率 P 正比于 w/w_0 :

$$P = A \exp\left(-\frac{\Delta F}{kT}\right) \quad (2.12)$$

若 $\Delta F < 0$, 则 P 值较大, 起伏态易于出现; 若 $\Delta F > 0$, 则 P 值较小, 难于出现。从数量级来看, 在 $\Delta F > 0$ 时: 若 $\Delta F < kT$, 则几率仍大; 而 $\Delta F > kT$, 则几率很小, 因而一般只考虑

$\Delta F \sim kT$ 的情况。

前面指出，起伏所引起的自由能变化平均为 $\frac{1}{2}kT$ ，与系统的整个能量比较，这是一个很小的数值。例如含有 N 个单原子固体在温度为 T 时的热能为 $3NkT$ ，故平均的 ΔF 只有这个数值的 $1/6N$ ；由于 N 很大，故这个比值很小。但在系统中微观区域内， $\frac{1}{2}kT$ 却是一个不小的数值。

母相中的密度起伏区、成分起伏区或组态起伏区如与新相的密度、成分或组态近似，可以形成胚芽（如新相为固相，则叫作晶胚），为形核过程作了准备。

§ 2.2 形核功及核心的临界尺寸

设胚芽（或晶胚）是半径为 r 的球， ΔG_v 及 ϵ 分别是形成单位体积胚芽时的化学自由能变化及畸变能， σ 为胚芽与基体之间的比界面能，则形成胚芽所引起的系统的自由能变化为：

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3(\Delta G_v + \epsilon) + 4\pi r^2\sigma \quad (2.13)$$

假定 ΔG_v 、 ϵ 及 σ 不随 r 而变，则对 r 微分获得：

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 4\pi r^2(\Delta G_v + \epsilon) + 8\pi r\sigma \quad (2.14)$$

求极值时令 $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$ ，则临界 r_* 值为：

$$r_* = -\frac{2\sigma}{(\Delta G_v + \epsilon)} \quad (2.15)$$

由于 $\Delta G_v < 0$ ， $\sigma > 0$ ， $\epsilon > 0$ ，必须 $(\Delta G_v + \epsilon) < 0$ 才会使 $r_* > 0$ 。由于：

$$\frac{d^2\Delta G}{dr^2} = 8\pi r_*(\Delta G_v + \epsilon) + 8\pi\sigma = -8\pi\sigma < 0$$

故对应于 r_* 的 ΔG 为极大值 (ΔG_*)。从 (2.14) 式可知，当 $r=0$ 时， $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$ ，故得到如图 3.1 所示的关系。当胚芽尺寸小于 r_* 时，胚芽缩小使系统的自由能降低，因而这种胚芽趋于消失；当胚芽尺寸大于 r_* 时则不然，胚芽的长大使系统的自由能降低，因而这种胚芽能够形成核心而稳定地发展。 r_* 叫作核心的临界尺寸， ΔG_* 叫作形核功。大于 r_* 的胚芽叫作核心，大于 r_* 的晶胚则叫作晶核。将 (2.15) 式代入 (2.13) 式得到：

$$\Delta G_* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_v + \epsilon)^2} \quad (2.16)$$

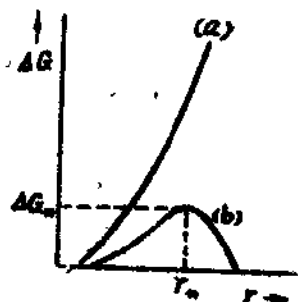
或 $\Delta G_* = \frac{1}{3}(4\pi r_*^2)\sigma = \frac{1}{3}$ (临界核心界面能) (2.17) 图 2.1 形核时的自由能变化

若胚芽是边长为 $2r$ 的立方体，可以导出：

$$r_* = -\frac{2\sigma}{(\Delta G_v + \epsilon)} \quad (2.18)$$

$$\Delta G_* = \frac{32\sigma^3}{(\Delta G_v + \epsilon)^2} \quad (2.19)$$

有时令 ΔG_v 及 ϵ 分别表示形成一克分子胚芽时的化学自由能变化及畸变能，而 M 及 ρ 分别为胚芽的分子量及密度，则 (2.15) 及 (2.18) 式应乘上 M/ρ ，而 (2.16) 及 (2.19) 式应乘上 M^3/ρ^2 。



(a) $(\Delta G_v + \epsilon) > 0$
(b) $(\Delta G_v + \epsilon) < 0$

若比界面能具有各向异性, 则 (2.17) 式为:

$$\Delta G_* = \frac{1}{3} \sum \sigma_i A_i \tag{2.20}$$

式中 A_i 为对应于 σ_i 的界面面积。

有时用原子 (或分子) 数目 i 来描述胚芽或晶胚的大小, 若 V 为每个原子的体积, 则形成含有 i 个原子胚芽的自由能变化 ΔG_i 为:

$$\Delta G_i = (\Delta G_v + \epsilon) iV + i^{2/3} \sum a_j \sigma_j \tag{2.21}$$

式中 a_j 为形状因子。由于 ΔG_v 、 ϵ 、 V 及 $\sum a_j \sigma_j$ 为胚芽中原子数目 i 、形状参数 ω 及畸变参数 e 的函数, 故形核功 ΔG_* 为 [5]:

$$\Delta G_* = f(i_*, \omega_*, e_*) \tag{2.21}$$

这些临界参数 i_* 、 ω_* 及 e_* 满足如下的条件:

$$\left\{ \begin{aligned} & \left(\frac{\partial \Delta G_i}{\partial i} \right)_{e, \omega=0} \end{aligned} \right. \tag{2.21a}$$

$$\left\{ \begin{aligned} & \left(\frac{\partial \Delta G_i}{\partial e} \right)_{i, \omega=0} \end{aligned} \right. \tag{2.21b}$$

$$\left\{ \begin{aligned} & \left(\frac{\partial \Delta G_i}{\partial \omega} \right)_{i, e=0} \end{aligned} \right. \tag{2.21c}$$

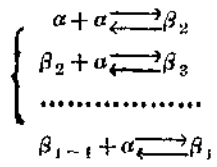
§ 2.3 汽液凝聚—VWBD理论

汽液凝聚是最简单的相变。Volmer及Weber在1925年对于这种相变的形核速度进行了计算 [9], 随后 Becker及Döring于1935年发展了VW理论 [10], 现在将这种理论叫做VWBD理论。

(1) 胚芽数目

Volmer及Weber从如下的模型及假定出发, 计算了胚芽数目:

(一) 胚芽的生长及拆散是单分子过程。若 α 为汽相分子, β_2 、 β_3 、…… β_i 分别为含有 2、3、…… i 个分子的液态胚芽, 则:



(二) 过饱和蒸汽处于准平衡态, 各种尺寸的胚芽数基本上不随时间改变, 即上述各反应处于平衡。当核心的形成速度不大时, 这种假定是合理的。

(三) 各种大小的胚芽的混合是理想的, 故根据理想混合物可以计算组态熵。

(四) 化学自由能变化 ΔG_i 及比界面能 σ 不随胚芽的尺寸而变。

形成一个 β_i 的自由能变化为:

$$\Delta G_i = (f_2 - f_1) i + u i^{\frac{2}{3}} \tag{2.22}$$

式中, f_2 及 f_1 分别表示新相 (液相) 胚芽及母相 (汽相) 中每一个分子的平均自由能, $u = a\sigma$, a 为形状因子。若系统中含有 n_2 个 β_2 和 n_1 个 α , 则系统中独立的质点数 N 为:

$$N = n_1 + \sum_{i \geq 2} n_i \quad (2.23)$$

将系统看作是理想混合物，则系统的自由能G为：

$$G = n_1 f_1 + \sum_{i \geq 2} n_i (f_2 i + u i^{\frac{2}{3}}) + kT [n_1 / n \frac{n_1}{N} + \sum_{i \geq 2} n_i / n \frac{n_i}{N}] \quad (2.24)$$

式中第一项为汽相的自由能，第二项为所有液相胚芽的自由能及界面能，第三项为混合熵的贡献。现在考虑如下反应的自由能变化：



胚芽 β_i 的形成是在 β_{i-1} 上加上一个气相分子 α ，因而形成一个 β_i 的同时，系统中少掉一个 β_{i-1} 胚芽，也少了一个 α 气相分子，故：

$$\delta n_1 = 1, \delta n_{i-1} = -1, \delta n_i = -1, \delta N = -1 \quad (2.26)$$

假定 f_1 、 f_2 及 u 在 (2.25a) 的反应中不变，则从 (2.24) 式可以获得变量 δG_i ：

$$\begin{aligned} \delta G_i = & f_1 \delta n_1 + (f_2 + u i^{\frac{2}{3}}) \delta n_i + [f_2(i-1) + u(i-1)^{\frac{2}{3}}] \delta n_{i-1} \\ & + kT [\delta n_1 + \delta n_i / n_{i-1} - \delta n_{i-1} / n_{i-1} - \frac{n_1}{N} \delta N + \delta n_i / n_{i-1} + \delta n_{i-1} - \delta n_1 / n_{i-1} - \frac{n_1}{N} \delta N \\ & + \delta n_{i-1} / n_{i-1} + \delta n_{i-1} - \delta n_{i-1} / n_{i-1} - \frac{n_{i-1}}{N} \delta N - \delta N \frac{2}{N} \\ & \left(\sum_{i=1}^{i-1} n_i \right) \end{aligned} \quad (2.27)$$

将 (2.26) 式代入上式后简併：

$$\delta G_i = (f_2 - f_1) + u i^{\frac{2}{3}} - u(i-1)^{\frac{2}{3}} + kT \left[- \ln \frac{n_1}{N} + \ln \frac{n_i}{n_{i-1}} \right] \quad (2.28)$$

平衡时， $\delta G_i = 0$ ，得到：

$$\frac{n_i}{n_{i-1}} = \frac{n_1}{N} \exp \left\{ \frac{-[(f_2 - f_1) + u i^{\frac{2}{3}} - u(i-1)^{\frac{2}{3}}]}{kT} \right\} \quad (2.29)$$

再考虑 β_{i-1} 的形式：

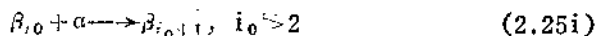


$$\delta n_{i-1} = 1, \delta n_{i-2} = -1, \delta n_i = -1, \delta N = -1 \quad (2.30)$$

参照 (2.27) 式可求出 ΔG_{i-1} ，平衡时 $\delta G_{i-1} = 0$ ，得到：

$$\frac{n_{i-1}}{n_{i-2}} = \frac{n_1}{N} \exp \left\{ \frac{-[(f_2 - f_1) + u(i-1)^{\frac{2}{3}} - u(i-2)^{\frac{2}{3}}]}{kT} \right\} \quad (2.31)$$

依次类推直到：



可以得到：

$$\frac{n_{i_0+1}}{n_{i_0}} = \frac{n_1}{N} \exp \left\{ \frac{-[(f_2 - f_1) + u(i_0+1)^{\frac{2}{3}} - u i_0^{\frac{2}{3}}]}{kT} \right\} \quad (2.32)$$

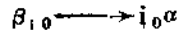
将 (2.25a)，(2.25b)，…… (2.25i) 各反应迭加：

$$\beta_{i_0} + (i - i_0)\alpha \rightarrow \beta_i \quad (2.25j)$$

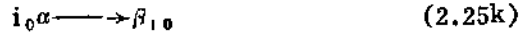
若 β_{i_0} 再拆散，将散成 i_0 个 α ，故 $i_0 \geq 2$ 。在极限情况下，令 $i_0 = 2$ ，则 (2.32) 式为：

$$\frac{n_3}{n_2} = \frac{n_1}{N} \exp\left\{-\frac{[(f_2 - f_1) + u(3)^{\frac{2}{3}} - u(2)^{\frac{2}{3}}]}{kT}\right\} \quad (2.33)$$

β_{i_0} 再拆散，则：



形成 β_{i_0} 的反应为：



$$\delta n_{i_0} = 1, \delta n_i = -i, \delta N = 1 - i_0 \quad (2.34)$$

$$\delta G_{i_0} = i_0 f_2 - i_0 f_1 + u i_0^{\frac{2}{3}} - kT \left[i_0 \ln \frac{n_1}{N} - \ln \frac{n_{i_0}}{N} \right] \quad (2.35)$$

令 $\Delta G_{i_0} = 0$ ，得到：

$$n_{i_0} = N \left(\frac{n_1}{N} \right)^{i_0} \exp\left\{-\frac{(f_2 - f_1)i_0 + u i_0^{\frac{2}{3}}}{kT}\right\} \quad (2.36)$$

将 (2.25a), (2.25b), ……(2.25i) 各反应式的平衡条件 (2.29), (2.31), ……(2.32) 式相乘，得到：

$$\frac{n_i}{n_{i_0}} = \left(\frac{n_1}{N} \right)^{i - i_0} \exp\left\{-\frac{[(f_2 - f_1)(i - i_0) + u(i^{\frac{2}{3}} - i_0^{\frac{2}{3}})]}{kT}\right\} \quad (2.37)$$

将 (2.36) 式代入 (2.35) 式：

$$n_i = N \left(\frac{n_1}{N} \right)^i \exp\left\{-\frac{[i(f_2 - f_1) + u i^{\frac{2}{3}}]}{kT}\right\} \quad (2.38)$$

由于气相中分子数 n_1 远大于胚芽总数，因而：

$$N = n_1 + \sum n_i \approx n_1 \quad (2.39)$$

将 (2.39) 及 (2.22) 式代入 (2.38) 式：

$$n_i = N \exp\left(-\frac{\Delta G_i}{kT}\right) \quad (2.40)$$

形成临界核心时， $\Delta G_i = \Delta G_*$ ，故临界核心数 n_* 为：

$$n_* = N \exp\left(-\frac{\Delta G_*}{kT}\right) \quad (2.41)$$

从上式可以看出，形核功 ΔG_* 愈大，则临界核心数 n_* 愈少。在汽液凝聚时，没有畸变能；若核心为球形，则将 (2.16) 式代入 (2.41) 式，得到：

$$n_* = N \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_v)^2}\right) \quad (2.42)$$

故 σ 愈大及 $|\Delta G_v|$ 愈小，则 n_* 愈少。

由于 ΔG_i 与 i 具备类似图 2.1 所示的 ΔG_r 与 r 的关系，而当 $i = i_*$ 时， ΔG_i 具有最大值 ΔG_* 。因此，根据 (2.40) 式，当 $i = i_*$ 时，由于 ΔG_* 为最大，故 n_* 为最小 (图 2.2 中 VW

曲线)。

Volmer 及 Weber 只考虑胚芽的形成过程, 导出了 (2.40) 式; Becker 及 Döring 进一步还考虑了胚芽的分解过程, 获得:

$$n_i = N \left(\frac{-b \Delta G_v}{2\pi i kT} \right)^{\frac{1}{2}} e \times p \left(-\frac{\Delta G_i}{kT} \right) \quad (2.43)$$

式中 b 为常数。由于上式右边第二项中 i 位于分母, 故 $i = i_*$ 时, n_i 并非最小 (图 2.2 中 BD 曲线)。

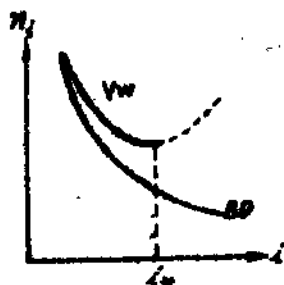


图 2.2 胚芽数 (n_i) 与胚芽中分子数 (i) 的关系 (2.44)

(2) 形核速度:

形核速度 I 应该是:

$$I = n_* A_* \gamma \alpha_0$$

式中: n_* —— 为单位体积内临界核心数;

A_* —— 为每一个临界核心的表面积;

γ —— 为单位时间内落到临界核心单位面积上的分子数;

I —— 为单位体积中单位时间内核心所增加的分子总数;

α_0 —— 为供应系数 (Accommodation Coefficient), 为分子实际凝聚速度与分子到达凝聚面速度的比值, 一般假定为 1。

从气体分子动力学可以计算 γ :

$$\gamma = \frac{p}{\sqrt{2\pi M kT}} \quad (2.45)$$

式中 M 为气体分子的分子量。若为球形胚芽, 而临界核心半径为 r_* , 则:

$$A_* = 4\pi r_*^2 \quad (2.46)$$

以 (2.15)、(2.42)、(2.45) 及 (2.46) 式代入 (2.44) 式:

$$I = \frac{16\pi\sigma^2 N p \alpha_0}{(\Delta G_v)^2 \sqrt{2\pi M kT}} e \times p \left[-\frac{16\pi\sigma^3}{3kT(\Delta G_v)^2} \right] \quad (2.47)$$

或:
$$I = K e \times p \left(-\frac{\Delta G_*}{kT} \right) \quad (2.48)$$

从实际蒸汽压 p 及该温度下饱和蒸汽压 p_e 可以计算 ΔG_v :

$$\Delta G_v = -\left(\frac{kT}{V} \right) \ln \frac{p}{p_e} \quad (2.49)$$

式中 V 为每个液态分子的体积。因此根据 (2.49) 及 (2.47) 式可以计算 I 。

采用 BD 理论时, 只是以 (2.43) 式的 n_i 代入 (2.44) 式, 便可获得类似 (2.47) 式 I 的结果。

(3) 实验验证:

一般是采取 Wilson [7] 绝热膨胀法验证 VWBD 理论。便便和蒸汽在惰性气体中绝热膨胀, 便定产生可觉察液滴所需的膨胀比, 从而可计算产生这种液滴的蒸汽压。实验前, 加得电坊移走气体离子, 得免它们的触媒作用; 并反复膨胀几次, 使蒸汽中灰尘去掉。测定 p 后, 假定 $\alpha_0 = 1$, $I = 1/\text{秒} \cdot \text{厘米}^3$, 代入 VW 或 BD 公式, 可以计算 σ , 再与宏观测定的 σ 值比较。一些实验结果示于表 2.1 中, 比较 $\sigma_{核}$ 与 $\sigma_{宏}$ 可以看出, 符合还是很好的。所计算的 $\sigma_{核}$ 对于供应系数 α_0 及形核速度 I 的选择是不敏感的, 因为从 (2.47) 式可知:

$$\frac{\sigma^3}{2ln\sigma} = K'ln \frac{I}{\alpha_0} \quad (2.50)$$

而 $ln\sigma \ll \sigma^3 \quad (2.51)$

故所选择的 I/α_0 与实际的 I/α_0 差两个数量级, 对所计算的 $\sigma_{核}$ 值影响也不会大。 $\sigma_{核}$ 与 $\sigma_{宏}$ 差别的一部分原因是由于核心很小时, σ 随核心半径的减小而有所降低[11]。

表2.1 根据形核试验所计算的 $\sigma_{核}$ 与宏观 $\sigma_{宏}$ 的比较[7]

物 质	环 境	温 度(°C)	$\sigma_{核}$ (尔格/厘米 ²)	$\sigma_{宏}$ (尔格/厘米 ²)
水	空气	264	76.0	76.9
水	氩	266	86.6	76.6
苯	氩	250	31.2	34.7

§ 2.4 凝聚态中的形核

可以将 VWBD 理论推广到凝聚态(液态或固态)中的形核问题。所不同的是: 晶胚的长大和减小需要通过扩散。因此需要用下式代替(2.45)式:

$$I = K_1 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (2.52)$$

式中 Q 为扩散激活能。故形核速度 I 为:

$$I = K_2 \exp\left(-\frac{\Delta G_* + Q}{kT}\right) \quad (2.53)$$

Turnbull [6][12]进行了微液滴试验, 测定均匀形核所需的过冷度。液滴中不可避免地会有杂质, 为了避免这种杂质所引起的非均匀形核作用, 将液滴尽可能破裂, 并散佈在支架板或包以其他介质, 使这些微滴不致聚合。如液滴够小(例如10~50微米), 使微滴数大于杂质粒子数, 则总会有些微滴不含杂质, 满足均匀形核条件。对这些微滴反复凝固及融化, 可以获得有重滴性的、过冷度“谱”图(图2.3)。由于每一个液滴都有它的凝固点, 故在反复凝固及熔化的循环过程中, 图2.3有重演性。例如在铅中, 由于有两大类杂质, 因而在接近于平衡温度($\theta \rightarrow 0$)及 $\theta \simeq \frac{1}{2}$ 处有两大类液滴凝固(图2.3中X及Y), 这两类杂质表面与铅晶体表面的适应程度不同, 因而比表面能 σ 有异, 故需要不同的过冷度。多数的液滴则在均匀形核所要求的过冷度 θ 凝固, 将所测定的 θ 代入下面要讨论的、从形核理论所导出的公式(2.55)计算 σ 。



图2.3 液滴凝固数与过冷度的关系

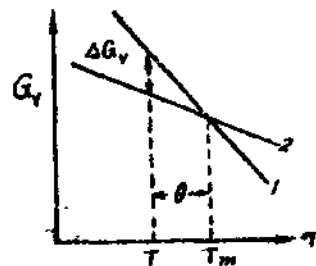


图2.4 液相(1)及固相(2)化学自由能与温度的关系

定性地说, θ 愈大, 则 ΔG_v 愈大, 因而形核功愈小, 愈易形核。如图2.4所示, 若1及2

分别表示母相及新相，在这里分别为液相及固相，则：

$$\begin{aligned} \Delta G_v(T) &= G_2(T) - G_1(T) = G_2(T_m - \theta) - G_1(T_m - \theta) \\ &= \left[G_2(T_m) + \frac{\partial G_2}{\partial T}(-\theta) + \dots \right] - \left[G_1(T_m) + \frac{\partial G_1}{\partial T}(-\theta) + \dots \right] \end{aligned}$$

若 θ 不大，可略去高次项，则：

$$\begin{aligned} \Delta G_v &= [G_2(T_m) - G_1(T_m)] + \left[\frac{\partial G_2}{\partial T} - \frac{\partial G_1}{\partial T} \right](-\theta) \\ &= (-S_2 + S_1)(-\theta) = -\frac{\lambda}{T_m} \theta = -\left(\frac{\theta Q_m}{VT_m} \right) \quad (3.54) \end{aligned}$$

式中， λ 及 Q_m 分别为单位体积及克分子熔化潜热， V 为克分子体积。将上式代入 (2.16) 式：

$$\Delta G_* = \alpha \sigma^3 \left(\frac{VT_m}{\theta Q_m} \right)^3 \quad (2.55)$$

式中 α 为形状因子，球形及立方形时 α 分别为 $16\pi/3$ 及 32。根据 (2.41) 式可以估计 ΔG_* 。凝固开始时，在液体中必须至少含有一个晶核；即 $n_* = 1$ 时，形核功 ΔG_* 不会大于 $kT \ln N$ 。取 $N \approx 10^{23}$ ，则

$$\Delta G_* \approx kT \ln N \approx 50kT \quad (2.56)$$

合併 (2.55) 及 (2.56) 式：

$$\alpha \sigma^3 \left(\frac{VT_m}{\theta Q_m} \right)^3 = 50kT \quad (2.57)$$

将 θ 的实验值代入上式，可以计算 σ ；由于上式中 σ 为三次方，因而估计 50 的误差不会带来很大的误差。表 2.2 列出 Turnbull 的实验结果。

表 2.2 从过冷度试验导出的纯金属的液固相界面能 [6][12]

金 属	Hg	Cd	Sn	Bi	Pb	Sb	Ge	Ag	Au	Cu	Mn	Ni	Co	Fe	Pd	Pt
θ (°C)	58	76	105	90	80	135	227	227	230	236	308	319	330	295	332	370
σ (尔格/厘米 ²)	24.4	56	54.5	54	33	101	181	126	132	177	206	255	234	204	209	240
θ/T_m	0.25	0.25	0.21	0.17	0.13	0.15	0.18	0.17	0.17	0.17	0.20	0.18	0.19	0.16	0.18	0.18
σ_s/Q_m^*	0.53	0.41	0.42	0.33	0.39	0.30	0.35	0.46	0.44	0.44	0.48	0.44	0.40	0.45	0.45	0.46

* σ_s 叫作克原子界面能， $\sigma_s = N_0^{-1} V^{2/3} \sigma$ ， N_0 为亚佛加德罗常数， V 为克原子体积。

从表 2.2 的数据可以看出： $\sigma_s/Q_m \approx 0.4 \sim 0.5$ ； $\theta/T_m \approx 0.2$ 。利用这种经验关系，可以根据 Q_m 或 T_m 估计 σ 。例如 $\theta = 0.2T_m$ ，则 $T = 0.8T_m$ ，代入 (2.57) 式：

$$\alpha \sigma^3 \left(\frac{5V}{Q_m} \right)^3 = 40kT_m \quad (2.58)$$

取典型金属的 $T_m = 1000 \sim 2000^\circ K$ ， $Q_m/V \approx 1.5 \times 10^{10}$ 尔格/厘米³， $kT_m \approx 2.5 \times 10^{-13}$ 尔格，代入上式获得 $\sigma \approx 150 \sim 200$ 尔格/厘米²。若大角的晶界粗略地认为是两个液固相界面（具有同一“液”膜），则晶界能应约为 300 ~ 400 尔格/厘米，这与实验数值大致符合，因而在一定程度上支持了大角晶界的过冷液态模型。