



西安交通大学

研究生创新教育系列教材

金属凝固原理

高义民 编著



西安交通大学出版社
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY PRESS



研究生创新教育系列教材

金属凝固原理

高义民 编著

 西安交通大学出版社
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY PRESS

· 西 安 ·

内容简介

本书运用凝固过程传热及传质的基本原理,重点阐述了凝固过程中溶质元素的分布及凝固组织的形成规律,并尽可能地结合图解与数学推导给予定性或定量的描述。在此基础上,介绍了几种典型的凝固技术及其凝固组织的控制原理、方法和思路。全书共分11章:第1章简要介绍了凝固成形的基本问题与发展概况;第2~6章主要阐述了凝固过程的基本原理,包括凝固热力学与动力学、凝固过程的溶质再分配、固-液界面理论与晶体生长规律以及凝固过程中液态金属的流动等;第7章介绍了凝固组织与偏析的形成及其控制原理和方法;第8~11章重点介绍了几种典型凝固技术,包括定向凝固技术、快速凝固技术、连续铸造以及复合材料制备中的凝固问题。各章均附有习题,全书末附有参考文献。

图书在版编目(CIP)数据

金属凝固原理/高义民编著. —西安:西安交通大学出版社,2010.9
(西安交通大学研究生创新教育系列教材)
ISBN 978-7-5605-3511-1

I. ①金… II. ①高… III. ①熔融金属-凝固理论-研究生-教材 IV. ①TG111.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 070149 号

书 名 金属凝固原理
编 著 高义民
责任编辑 屈晓燕

出版发行 西安交通大学出版社
(西安市兴庆南路10号 邮政编码710049)
网 址 <http://www.xjtupress.com>
电 话 (029)82668357 82667874(发行中心)
(029)82668315 82669096(总编办)
传 真 (029)82668280
印 刷 陕西元盛印务有限公司

开 本 727mm×960mm 1/16 印张 19.5 字数 362千字
版次印次 2010年9月第1版 2010年9月第1次印刷
书 号 ISBN 978-7-5605-3511-1/TG·31
定 价 38.00元

读者购书、书店添货如发现印装质量问题,请与本社发行中心联系、调换。
订购热线:(029)82665248 (029)82665249
投稿热线:(029)82664954
读者信箱:jdjgy@yahoo.cn

版权所有 侵权必究

总 序

创新是一个民族的灵魂,也是高层次人才水平的集中体现。因此,创新能力的培养应贯穿于研究生培养的各个环节,包括课程学习、文献阅读、课题研究等。文献阅读与课题研究无疑是培养研究生创新能力的重要手段,同样,课程学习也是培养研究生创新能力的重要环节。通过课程学习,使研究生在教师指导下,获取知识的同时理解知识创新过程与创新方法,对培养研究生创新能力具有极其重要的意义。

西安交通大学研究生院围绕研究生创新意识与创新能力改革研究生课程体系的同时,开设了一批研究型课程,支持编写了一批研究型课程的教材,目的是为了推动在课程教学环节加强研究生创新意识与创新能力的培养,进一步提高研究生培养质量。

研究型课程是指以激发研究生批判性思维、创新意识为主要目标,由具有高学术水平的教授作为任课教师参与指导,以本学科领域最新研究和前沿知识为内容,以探索式的教学方式为主导,适合于师生互动,使学生有更大的思维空间的课程。研究型教材应使学生在学习过程中可以掌握最新的科学知识,了解最新的前沿动态,激发研究生科学研究的兴趣,掌握基本的科学方法,把教师为中心的教学模式转变为以学生为中心、教师为主导的教学模式,把学生被动接受知识转变为在探索研究与自主学习中掌握知识和培养能力。

出版研究型课程系列教材,是一项探索性的工作,十分艰苦。虽然已出版的教材凝聚了作者的大量心血,但还有必要在实践中不断完善。我们深信,通过研究型系列教材的出版与完善,必定能够促进研究生创新能力的培养。

西安交通大学研究生院

前 言

液态金属向固态转变的过程,是自然界常见的一种现象,在材料制备和液态成形中起着重要的作用。自 20 世纪 50 年代以来,在现代科学技术研究发展的基础上,已形成了一个理论体系,即凝固原理。近年来,随着科学技术的不断发展,金属凝固的理论与实践已远远超出单纯铸造学科的范畴,例如在粉末冶金及复合材料制备、金属单晶的制取、超高速冷却金属玻璃的获得以及功能材料的制备等等,均涉及到凝固问题。可以说金属凝固已成为材料学科共同关心的问题,并影响着这些学科的发展。

本教材是西安交通大学研究生创新教育系列教材之一,其主要任务是使学生掌握凝固过程的基本理论、凝固组织的形成与控制原理以及现代凝固技术的发展趋势。全书共分 11 章,第 1 章简要介绍了凝固成形的基本问题与发展概况;第 2~6 章主要阐述了凝固过程的基本原理,包括凝固热力学与动力学、凝固过程的溶质再分配、固-液界面理论与晶体生长规律以及凝固过程中液态金属的流动等;第 7 章介绍了凝固组织与偏析的形成及其控制原理和方法;第 8~11 章重点介绍了几种典型凝固技术,包括定向凝固技术、快速凝固技术、连续铸造以及复合材料制备中的凝固问题。各章均附有习题,以便于学生对基本概念的理解与提高运用凝固理论解决实际问题的能力。全书末附有参考文献。

参加本教材编写工作的有西安交通大学高义民教授(第 1~5 章)、邢建东教授(第 8~11 章)和李梅娥副教授(第 6、7 章)。

本教材由西北工业大学沈军教授主审。沈军教授提出了很多宝贵意见,在此表示衷心地感谢。

本教材主要作为我校材料学科研究生的学位课程《金属凝固学》使用,亦可作为国内普通高校材料学科研究生的参考教材以及其他相关学科研究生的参考教材。

由于编者水平有限,书中定有许多缺点和不足之处,恳请读者批评指正。

编 者

于西安交通大学,2009年10月

目 录

前言

第 1 章 凝固成形的基本问题与发展概况	(1)
1.1 基本问题	(1)
1.2 发展概况	(2)
第 2 章 凝固的热力学基础	(6)
2.1 材料凝固概述	(6)
2.2 纯金属的凝固热力学	(11)
2.3 二元合金的稳定相平衡	(15)
2.4 溶质平衡分配系数及界面溶质分配系数	(22)
习题	(29)
第 3 章 凝固动力学	(30)
3.1 自发形核	(30)
3.2 非自发形核	(39)
3.3 固-液界面结构	(45)
3.4 晶体生长方式	(51)
习题	(59)
第 4 章 单相合金的凝固	(60)
4.1 凝固过程的溶质再分配	(60)
4.2 金属凝固过程中的“成分过冷”	(72)
4.3 界面稳定性与晶体形态	(73)
4.4 胞晶组织与树枝晶	(79)
习题	(99)
第 5 章 多相合金的凝固	(101)
5.1 共晶合金的凝固	(101)
5.2 偏晶合金的凝固	(122)
5.3 包晶合金的凝固	(125)
习题	(128)

第 6 章	凝固过程中的传热、传质与液体流动	(130)
6.1	传输现象的数学描述	(130)
6.2	凝固过程中的传热	(134)
6.3	凝固过程中的传质	(140)
6.4	凝固过程中的液体流动	(144)
	习题	(153)
第 7 章	铸件凝固组织控制	(156)
7.1	铸件凝固组织的形成	(156)
7.2	等轴晶的晶粒细化	(160)
7.3	凝固组织中的偏析及其控制	(166)
7.4	凝固收缩及其控制	(174)
7.5	半固态金属的特性及半固态铸造	(178)
	习题	(184)
第 8 章	定向凝固与单晶生长	(185)
8.1	定向凝固的理论基础	(185)
8.2	非平衡凝固	(188)
8.3	定向凝固工艺	(198)
8.4	激光快速定向凝固	(207)
	习题	(219)
第 9 章	快速凝固	(221)
9.1	快速凝固条件及其特征	(221)
9.2	快速凝固过程的动力学与热力学	(224)
9.3	材料的快速凝固制备技术	(235)
	习题	(244)
第 10 章	连续铸造	(245)
10.1	钢锭的连铸技术	(247)
10.2	铝合金的连铸技术	(264)
10.3	热型连铸技术	(270)
	习题	(278)
第 11 章	复合材料制备中的凝固问题	(279)
11.1	颗粒增强复合材料	(281)
11.2	纤维增强复合材料	(294)
	习题	(300)
	参考文献	(302)

第 1 章 凝固成形的基本问题与发展概况

1.1 基本问题

凝固成形属于液态金属质量不变的过程,它是将满足化学成分要求的液态金属或合金在重力场或其他力作用下引入到预制的铸型中,经冷却使其结晶成为具有铸型型腔形状和相应尺寸的固体制品的方法。可见,凝固成形包含充填铸型和冷却凝固两个基本过程。充填(亦称浇注)主要是一种机械过程,而凝固则为传热过程。

凝固过程中的热量传递方式有传导、对流和辐射。材料所具有的热量通过这三种方式传递给铸型或环境,使其自身冷却。在此过程中,一方面使材料的几何形状固定下来,另一方面赋予材料所希望的性能信息。从微观来看,凝固就是金属原子由“近程有序”向“远程有序”的过渡,成为按规则排列的晶体或无序排列的非晶体;从宏观来看,就是把液体金属所具有的热量传递给环境,从而凝固成一定形状和性能的固体(铸件)。

尽管凝固成形包含充填和凝固两个基本过程,但在多数情况下,凝固过程显得更为重要。这是由于材料从液态一旦凝固成固体后,在后续的其他加工中几乎无法使其品质有本质上的改变。但这并不等于忽视充填过程对铸件质量的影响,特别是对于某些形状的铸件或易氧化合金的成形,充填是否充分、平稳对最终质量仍有重要作用。

凝固成形的方法种类繁多,但其最终目的都是为了获得健全的、满足各种使用要求的铸件。故此,下面的一些基本问题或关键问题应予以考虑。

(1) 凝固组织的形成与控制

凝固组织包括晶粒的大小、方向和形态等,它们对铸件的物理性能和力学性能有着重要的影响。控制铸件的凝固组织是凝固成形中的一个基本问题,能随心所欲地获得所希望的组织,历来是人们所追求的目标之一。但由于铸件组织的表现形式受诸多因素的影响和制约,欲控制凝固组织,就必须对其形成机理、形成过程和影响因素等有全面的了解。通过对控制原理的深入研究,目前已建立了许多控制组织的方法,如孕育、动态结晶、定向凝固等。

(2) 铸造缺陷的防止与控制

铸造缺陷对铸件质量是一个严重的威胁,是导致铸造废品的主要原因。存在于铸件中的缺陷五花八门,有内在缺陷和外观缺陷之分。由于凝固成形时条件的差异,缺陷的种类、存在形态和表现部位不尽相同。液态金属的结晶收缩可形成缩孔、缩松;结晶期间元素在固相和液相中的再分配会造成偏析缺陷;冷却过程中热应力的集中可能会造成铸件裂纹。这些缺陷的成因对所有的铸造合金都相同,关键是在实际凝固成形中如何加以控制,以使铸件缺陷被消除或降至最低程度。此外,还有许多缺陷,如夹杂物、气孔、冷隔等,出现在充填过程中,它们不仅与合金种类有关,而且还与具体成形工艺有关。总之,在各种凝固成形方法中,如何控制缺陷仍是一个重要的基本问题。

(3) 铸件尺寸精度和表面粗糙度控制

在现代制造的许多领域,对铸件尺寸精度和外观质量的要求愈来愈高。也正是这种要求促使了近净成形铸造技术的迅猛发展,它改变了铸造只能提供毛坯的传统观念。然而,铸件尺寸精度和表面粗糙度由于受到诸多因素(如铸型尺寸精度及型腔表面粗糙度、液体金属与铸型表面的反应、凝固热应力、凝固收缩等)的影响和制约,控制难度很大。在一种成形方法中很奏效的措施,可能在另一种成形方法中就毫无效果。故此,开展这方面的深入研究,以促进近净成形铸造技术的发展,也是凝固成形中的一个重要问题。

1.2 发展概况

凝固成形技术的发展,不仅推动着传统行业的技术进步,也为高科技产业的发展奠定了基础。从几千年前的铸造技术演变到今天的现代铸造技术或凝固成形技术,这不仅归功于金属凝固理论的发展、凝固技术的提高和计算机的应用,而且还与化学工业、机械制造业、现代控制方法和技术等的发展密切相关。

1. 凝固理论的发展

凝固是铸件形成过程的核心,它决定着铸件的组织和缺陷的形成,因而也决定了铸件的性能和质量。近30年来,借助于物理化学、金属学、非平衡热力学与动力学、高等数学和计算数学,从传热、传质和固液界面三个方面进行研究,使金属凝固理论有了很大的发展。这不仅使人们对许多条件下的凝固现象和组织特征有了深入的认识,而且促使了许多凝固技术和铸件凝固成形方法的提出、发展和生产应用。例如,凝固理论已建立了铸件冷却速度与晶粒度以及晶粒度与力学性能之间的一些函数关系,从而为控制铸造工艺参数和铸件力学性能创造了条件。

2. 凝固技术的发展

控制凝固过程已成为开发新型材料和提高铸件质量的重要途径。关于凝固技术的发展,典型的代表就是定向凝固技术、快速凝固技术和复合材料的获得。此外,还有半固态金属铸造成形技术等。

(1) 定向凝固技术

定向凝固技术是使液态金属的热量沿着一定的方向排出,或通过对液态金属施行深过冷,从而使晶粒的生长(凝固)向着一定的方向进行,最终获得具有单方向晶粒组织或单晶组织的铸件的一种工艺方法。它经历了从功率降低法—快速凝固法—液态金属冷却法的发展过程。由于冷却及控制技术的不断进步,使热量排出的强度及方向性不断提高,从而使固液界面前沿液相中的温度梯度提高,这不仅使晶粒生长的方向性提高,而且组织更细长、挺直,并延长了定向区。定向凝固技术已广泛应用于铸造高温合金燃气轮机叶片的生产中,由于沿定向生长的方向上的力学性能优异,使叶片工作温度大幅度提高,从而使航空发动机性能上了一个台阶。定向凝固技术的最新发展是制取单晶体铸件,其突出的代表是单晶涡轮叶片,它比一般定向凝固柱状晶叶片具有更高的工作温度、抗热疲劳强度、抗蠕变强度和抗腐蚀性。这种高温合金的单晶叶片已用于新型航空发动机中,有效地增加了航空发动机的推力和效率,使航空发动机性能又上了一个档次。

(2) 快速凝固技术

快速凝固技术是在比常规工艺条件的冷却速度($10^{-4} \sim 10$ K/s)快得多的冷却条件($10^3 \sim 10^9$ K/s)下,使液态合金转变为固态的工艺方法。利用这种凝固技术可使合金材料具有优异的组织 and 性能,如很细的晶粒(通常 $<0.1 \sim 0.01 \mu\text{m}$ 级、甚至纳米级的晶粒),无偏析缺陷和高分散度的超细析出相,高强度、高韧性等。快速凝固技术可使液态金属脱开通常的结晶过程(形核和生长),直接形成非晶结构的固体,即所谓金属玻璃。此类非晶合金为远程无序结构,具有特殊的电学性能、磁学性能、电化学性能和力学性能,目前已得到广泛的应用,如用作变压器铁芯材料、计算机磁头及外围设备中零件的材料、钎焊材料等。总之,快速凝固是一种倍受人们青睐的技术。

(3) 复合材料的制备

凝固技术的另一发展是复合材料的制备。所谓复合材料,就是在非金属或金属基体中引入增强相,通过控制凝固,使增强相按所希望的方式分布或排列的一种具有特殊性能的材料。由于复合材料的基体具有较高的断裂韧性,加上增强相的存在,故能表现出与普通单相组织材料不同的性能,如高强度、良好的高温性能和抗疲劳性能。目前已发展了多种制取复合材料的方法,如结合定向凝固技术制取定向复合材料。复合材料是一种很有发展前途的先进材料,也是目前的研究热点

之一。

(4) 半固态金属铸造

半固态金属铸造成形技术经过近 30 多年的研究及发展,目前已进入工业应用阶段。半固态铸造成形的原理是在液态金属的凝固过程中进行强烈搅拌(可以采用机械、电磁或其他方式),使普通铸造中易于形成的树枝晶网络骨架被打碎,而保留分散的颗粒状组织形态。这样的显微组织(颗粒状、非枝晶状)在固液相区仍具有很好的流动性,从而可利用常规的成形技术如压铸、挤压、模锻等实现半固态金属的成形。与传统金属液态成形技术相比,它具有以下优点:①在工艺方面,成形温度低(对于铝合金,至少可降低 120°C),可延长模具寿命(由于热冲击小),改善生产条件和环境;②在产品方面,铸件质量提高(减少气孔和凝固收缩),铸件精度提高,增加压铸合金的范围,并可发展金属基复合材料。

3. 计算机的应用及发展

计算机的应用正从各个方面推动着铸造业的发展和变革,它不仅可提高生产效率,降低生产成本,而且使过去许多不可能的事情变成了现实,同时又促使新技术和新工艺不断出现。从计算机辅助工艺设计到计算机辅助制造(凝固过程的数值模拟和快速样件制造技术),直至目前广泛研究的计算机组织和性能模拟等,都极大地推动着铸造业的发展。概括起来,计算机技术将在以下三个方面发挥着无可替代的作用。

(1) 凝固过程数值模拟技术

所谓凝固过程数值模拟技术就是用数值计算方法求解凝固成形的物理过程所对应的数学离散方程,并用计算机显示其计算结果的技术。这项技术诞生于 40 年前,近 20 年来获得了很大的发展,在许多方面已达到实用化程度,是公认的可提高铸造业竞争能力的关键技术之一。它不仅可形象地显示液态金属在铸型型腔中的冷却凝固进程,并可预测可能产生的缺陷,目前还用于模拟液态金属充填型腔的过程和铸件热应力发展的过程,用于预测因充填不当造成的缺陷和铸件中的裂纹。利用这些技术,人们可在现场实施铸造计划前,以获得优质铸件为目标,综合评价各种工艺方案和参数,优化工艺方案,取代或减少现场试制。这对于大型复杂形状或贵重材料的凝固成形铸件的生产,其优越性和经济效益显得尤为突出。由于凝固过程的数值模拟可以揭示许多物理本质和过程,所以也促进了凝固理论的发展,特别是近几年来研究和发展的微观组织模拟,可用于预测晶粒大小和力学性能,并可望在不久的将来用于实际生产。

(2) 快速样件制造技术

它是近几年来发展起来的一项高新技术,又称快速成形技术。简单地说,就是将 CAD 设计数据变成实物的过程,它集成了 CAD/CAM 技术、现代数控技术、激

光技术和新型材料技术,无需图纸,无需进行传统的模具设计和加工,极大地提高了生产效率。目前,该技术已进入铸造业,在砂型铸造、熔模铸造和实型铸造中可以快速制出形状复杂的模样。应用最成功的是在熔模铸造中,可直接制出精细复杂的熔模,以取代压制熔模过程;也可制出熔模压型,甚至用激光束直接将覆膜砂制成铸型,以供浇注铸件。

(3) 过程和设备运行的计算机控制

计算机作为生产过程和凝固成形的一种控制手段已得到了广泛应用。对于铸造这样一个工序繁多、劳动条件相对恶劣、影响因素复杂的行业来说,用计算机控制生产过程可带来诸多的好处。目前新一代的造型生产线已基本上采用计算机控制,以计算机为基础的自控系统已用于其他铸造工序和设备中,如熔化、浇注、砂处理、质量检验等工序和压铸件、定向凝固设备等。所有这些,对提高生产效率和获得质量均一性良好的铸件均具有重大的作用。

第2章 凝固的热力学基础

2.1 材料凝固概述

凝固是材料成形加工过程中一种非常重要的物理化学现象。它是将固体材料加热到液态,然后使其按人们预定的尺寸、形状及组织形态,再次冷却至固态的过程。材料在凝固过程中,既涉及到物理和物理化学变化,还涉及到化学变化过程,因此对材料凝固现象的研究,渗透了多学科的知识,并处于当代材料研究领域的前沿。半导体工业中大规模集成电路的规模与效率,与凝固有关;复合材料制备时的界面问题,与凝固有关;高能束表面材料及梯度材料的获得,也与凝固有关。

在材料的成形加工中,铸造、焊接与粉末冶金过程,都与凝固过程须臾不可分离。其中金属的熔化、浇注和凝固构成了整个生产过程的主线,而凝固则是铸件成形过程的核心,它决定着铸件组织和铸造缺陷的形成,因而决定了产品最终的性能与质量。

1. 凝固过程中材料物理性质与晶体结构的变化

凝固过程是材料由液相向固相转化的过程。在这种液固转化过程中,材料的物理性质及晶体结构均发生了改变。概括地说,下列的几种改变是我们在讨论与研究凝固问题时需要引起重视的。

(1) 体积改变

大多数材料在经历液-固转变时,其体积将缩小 $3\% \sim 5\%$,即原子的平均间距减小 $1\% \sim 1.7\%$ 。这种看似简单的体积缩小,却会导致凝固过程产生一系列凝固缺陷,如凝固时产生的缩孔、缩松,凝固应力引起的变形、裂纹等,使得凝固过程的控制成为一个非常复杂的系统工程问题。当然,并非所有的材料在经历液-固转变时体积都会缩小,比如水结冰时,体积反而增加;含有石墨的铸铁凝固时,由于析出石墨,体积也会有所增加,这就是我们常说的“石墨化膨胀”。

(2) 外形改变

确切地说,材料处于液态时,其外形是不固定的,它可随容器的形状改变而改变。而当材料发生液-固转变后,其外形将保持转变前容器的形状。这就为人类采用凝固成形——铸造,这一古老又年轻的工艺手段为人类服务创造了基本条件。

(3) 凝固潜热的产生

采用温度传感元件——热电偶,测定液态金属凝固过程的冷却曲线(见图2-1),可以发现,在发生液-固转变期、温度-时间曲线反映出了一定的温度“回升”,这是因凝固潜热的产生而引起的。从物理意义上讲,凝固潜热来自于材料内部部分原子间结合链的建立,表2-1为一些金属的凝固潜热与冷凝潜热的对比数据。如果说材料由气态直接冷凝至固态,原子间结合键的建立为100%的话,凝固时结合键的建立仅占百分之几。因此,可认为液态和固态的结构是极为相近的。

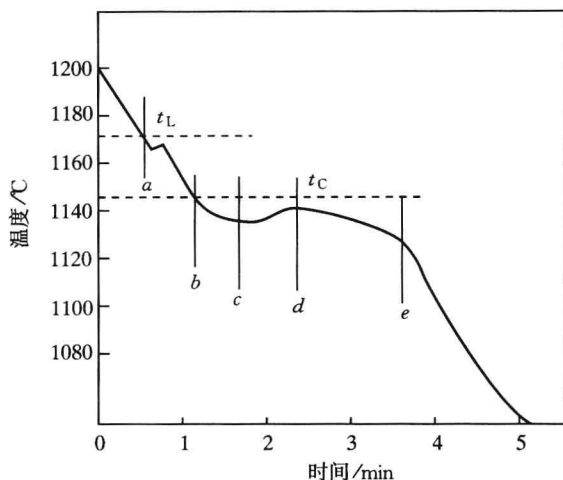


图 2-1 亚共晶灰铸铁冷却曲线

表 2-1 几种金属凝固潜热与冷凝潜热的比较

金属	Zn	Fe	Cr	Mn	Al	Cu
$Q_{\text{凝}}/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	6 657	14 905	16 955	14 445	10 467	13 028
$Q_{\text{冷}}/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	121 515	393 578	368 456	309 838	211 443	347 521
$\frac{Q_{\text{凝}}}{Q_{\text{冷}}}/\%$	5.5	3.8	4.5	4.7	5.0	3.7

(4) 熵值改变

熵在热力学上是表征一个孤立体系混乱程度的量度,熵值越大,表示体系越混乱。当材料发生液-固转变时,其熵值将减小,说明固体比液体的结构更“整齐”。

(5) 结构改变

从表2-1中的数据可以初步推断出,金属的液态结构与固态结构应该非常相

似。通过对液态金属进行 X 射线衍射分析,已证实液态金属中原子的排列在近程几个原子范围内,与固态的排列方式基本一致。只不过由于原子间距增大、空穴增多,使原子的配位数有一定的改变。因此,人们这样来描述液态金属的结构:液态金属由许多近程有序的“原子集团”组成,“原子集团”内部的原子规则排列,其结构与原固体相似;有大的能量起伏、激烈的热运动和大量的空穴;所有原子集团和空穴时聚时散,时大时小,始终处于瞬息万变的状态。

而金属凝固成固态后,其晶体结构则被称为“远程有序”,与液态结构相比各种不确定的因素大为减少,使人们精确地研究晶体结构成为可能。

2. 状态函数与自发过程

材料凝固过程可以用热力学原理来描述。热力学可以用于判断一个凝固过程是否可能发生,以及发生的程度如何。而对于凝固过程的判断,同样也是使用热力学状态函数来进行的,其中主要涉及状态函数的概念、状态函数之间的关系以及自发过程的判据。为后面介绍凝固的形核与生长,奠定必要的基础。

描述材料凝固过程,可以采用热力学函数。但某些热力学函数,在描述过程变化的状态时,与过程所经历的“历程”有关。比如功,在纯做体积功时,某容器内的气体由状态 1,即该状态下的压力及体积分别为 p_1, V_1 , 经过不同的路径变到状态 2, 即压力为 p_2 , 体积为 V_2 的状态。当路径改变时(见图 2-2), 虽然始态与终态相同, 压力所做的体积功

$$\delta W = p dV \quad (2-1)$$

或

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p(V) dV \quad (2-2)$$

必然不同。

式中, W —功函数;

δ —与路径相关的热力学函数的微分。

还有一类热力学函数,与过程经历的“历程”无关,只与研究体系所处的状态有关,我们把这类热力学函数称为状态函数。讨论凝固过程常用的几个状态函数有以下几种。

(1) 内能

物质体系内部所有质点的动能和势能之和,用 U 来表示。

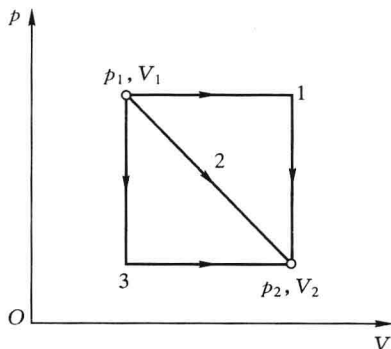


图 2-2 容器内气体压力做体积功的示意图

(2) 焓

体系等压过程中热量的变化,用 H 来表示。

(3) 熵

体系热量和温度的商值,用 S 来表示,熵是体系混乱程度的量度,即组成体系的粒子愈混乱,其熵值愈大。

除上述三个基本状态函数外,还有另外两个常用的状态函数,可用于判断体系过程进行的方向与限度:

(1) 吉布斯(Gibbs)自由能。用 G 来表示。

(2) 亥姆霍兹(Helmholtz)自由能。用 F 来表示。

我们知道,当两种不同的气体相遇时,将自发地混合,直至形成完全均匀的混合气体;当不同温度的两个物体接触时,热将由高温的物体流向低温的物体,直到两个物体的温度相等,达到平衡态。因此,从不平衡态自发地移向平衡态的过程称为自发过程。在没有外界影响下,这个过程不可逆转,故自发过程又叫不可逆过程。

为判别系统的自发过程能否进行,有两个判据可供利用:

(1) 自由能最低原理: $\Delta F_{T,V} \leq 0$

用文字来表述,即等温等容条件下体系的自由能永不增大;自发过程的方向力图降低体系的自由能,平衡的标志是体系的自由能为极小。

(2) 自由焓判据: $\Delta G_{T,p} \leq 0$

通常我们把吉布斯自由能也叫自由焓。用文字表述,即等温等压条件下,一个只做体积功的体系,其自由焓永不增大;自发过程的方向是使体系自由焓降低,当自由焓降到极小值时,体系到达平衡态。

运用自发过程判据,可判别一个凝固过程能否自发地进行形核与生长得以开展的热力学条件。

3. 界面张力

研究凝固过程,既涉及液-固、固-固界面,也可能涉及到气-液、液-液界面。物体与物体接触时都会形成分界面,若物体分界面的原子受力不平衡,合力则指向物体内部,使接触面产生自动缩小的趋势。图 2-3 示意性地描绘了气-液界面层某原子受力的情况,因气相中原子作用力远小于液相,故合力作用的方向指向液相内部。可以这样来理解界面张力:不同物体的接触界面如同一张具有弹性的膜,该膜总是力图使界面的面积减小。假如在宽度 b 的框架内制备这样一块均匀的薄膜,并且将框架的右侧设计成可以自由、无摩擦滑动的边,如图 2-4 所示。为了保持薄膜的面积不减小,外部必须作用在框架右侧边上一个绷紧力 F ,此力将与薄膜的弹性张力 $\sigma(\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$ 相平衡,即

$$F - \sigma b = 0 \quad (2-3)$$