

第二十三讲 晶体生长过程动力学

主讲：张骞

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

晶体生长过程 动力学

下图表示析晶时液—固界面的能垒图。

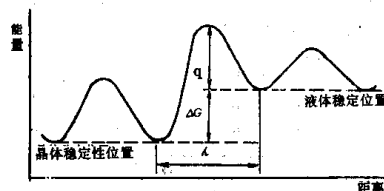


图 8-12 液—固相界面能垒示意图

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

- 从固相到液相的迁移率应为：

$$\frac{dn_{s \rightarrow l}}{dt} = f S v_0 \exp\left[-\frac{\Delta G_a - V \Delta G_v}{kT}\right]$$

- 质点由液相向固相迁移的速率：

$$\frac{dn_{l \rightarrow s}}{dt} = f S v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right)$$

- 粒子从液相到固相的净速率为：

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dn_{l \rightarrow s}}{dt} - \frac{dn_{s \rightarrow l}}{dt} = f S v_0 \left[\exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) - \exp\left(-\frac{\Delta G_v}{kT}\right) \right]$$

$$\frac{dn}{dt} = f S v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{V \Delta G_v}{kT}\right) \right]$$

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

式中 f 是附加因子，是指当晶体界面的所有位置不能都有效地附上质点时，能够附上质点的位置所占的分数。

f 值的大小随生长机构的不同而异。

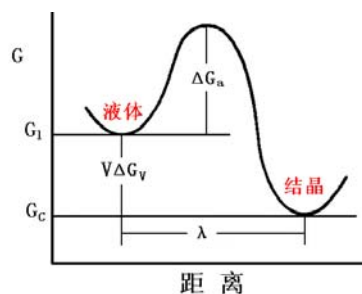
- 1、当 f 过冷度很大时，热力学推动力大，二维空间晶核的临界尺寸很小，晶体表面的任何位置都能生长， f 因子之值近于1；
- 2、当 f 很小时， f 是 T 的函数，并随着生长的机构而变， f 因子和温度的关系，可用螺旋位错生长的机构来解释。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

晶体线性生长速率 u 等于单位时间迁移的原子数目除以界面原子数 S ，再乘以原子间距 λ ，得($V \Delta G_v = G$)

$$u = f \left(\frac{\lambda}{S} \right) S v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{V \Delta G_v}{kT}\right) \right]$$

$$u = f \lambda v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{V \Delta G_v}{kT}\right) \right]$$

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

原子通过液-固界面跃迁的自由焓变化

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

讨论：

当过冷程度很小时， $V\Delta G_v \ll kT$ ，生长速率简化为

$$u = -f\lambda v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \frac{\Delta S\Delta T}{kT}$$

可知，由熔点或液相线温度开始降温时，随温度降低，晶体生长速率增加。

当过冷度很大时， $V\Delta G_v \gg kT$ ，生长速率简化为

$$u = f\lambda v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) = \frac{fD}{\lambda}$$

可知，晶体生长速率受原子通过界面扩散速率所控制，温度降低时，晶体生长速率下降。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

结论：

生长速率 u 与扩散有关。

1) 温度越低，扩散系数越小，生长速率也就越小，并趋于零。所以当过冷度大，温度远低于平衡温度 T_m 时，生长速率是扩散控制的，温度升高，生长速率增加；

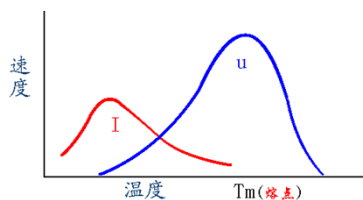
2) 当温度接近于 T_m 时，扩散系数变大，这时， u 值主要决定于两相的自由焓差 G ，温度升高，生长速率降低；

3) 当 $T=T_m$ 时， $G=0$ ， $u=0$ 。

因此，生长速率在低于 T_m 的某个温度，会出现极大值。

不过，这个温度总是高于具有最大成核速率的温度。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering



成核速度 I 与生长速度 u 随温度的变化

图7 成核速率 I 与生长速度 u 随温度的变化 (T_m 为熔点)

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

开始时它随着过冷度增加而增加，并成直线关系增至最大值后，生长速率下降。这与下图的晶核形成速率与过冷度的关系相似，只是其最大值较晶核形成速率的最大值对应的过冷度更小而已。

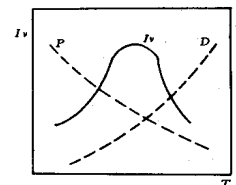


图 8-10 成核速度与温度关系图

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

三、总的结晶速率

- 总的结晶速度常用结晶过程中已经结晶出晶体体积占原来液体体积的分数和结晶时间的关系来表示。

- 假如将一物相 α 快速冷却到与它平衡的新相 β 的稳定区，并将维持一定的时间 t ，则生成新相的体积为 V_β ，原始相余下的体积为 V_α

	α 相	β 相
$t=0$	V	0
$t=\tau$	$V_\alpha = V - V_\beta$	V_β

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

在 dt 时间内形成新相的粒子数 N_τ ，为：

$$N_\tau = I_v V_\alpha dt$$

在 dt 时间内，新相 β 形成的体积 dV_β 等于在 dt 内形成新相 β 的颗粒数 N_τ 与一个新相 β 颗粒体积 V_β 的乘积，即：

$$dV_\beta = V_\beta \cdot N_\tau$$

经过 t 时间： $V_\beta = 4/3\pi r^3 = 4/3\pi (ut)^3$ 则

$$dV_\beta = V_\beta \cdot N_\tau = 4/3\pi u^3 t^3 I_v V_\alpha dt$$

相变初期 $V_\alpha \approx V$ $dV_\beta \approx 4/3\pi V I_v u^3 t^3 dt$

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

- 在 t 时间内产生新相的体积分数为：

$$V_{\beta}/V=4/3\pi\int_0^t I_0 u^3 dt$$

- 相变初期：

$$V_{\beta}/V=4/3\pi I_0 u^3 \int_0^t t^3 dt=1/3\pi I_0 u^3 t^4$$

- 阿弗拉米(M. Avrami)校正得：

$$V_{\beta}/V=1-\exp(-1/3\pi u^3 t^4 I_0)$$

- 克拉斯汀(1. W. Christion)进一步修正得：

$$V_{\beta}/V=1-\exp(-Kt^n)$$

其中， K 是包括新相形成速率及新相的生长速度的系数， n 通常称为阿弗拉米指数

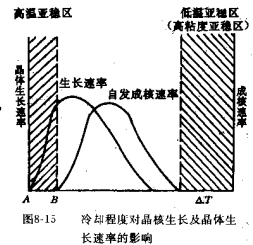
13

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

- 析晶过程是由晶核形成过程和晶粒长大过程所共同构成的。这两个过程都各自需要有适当的过冷却程度。

从图中可以看出：

- 1、过冷度过大或过小对成核与生长速率均不利，只有在一定过冷度下才能有最大成核和生长速率。
 - 2、两侧阴影区是亚稳区。高温亚稳区，无晶核；低温亚稳区，晶体生长停止。
 - 3、成核速率与晶体生长速率两曲线的重叠区通常称为“析晶区”。
- 若 ΔT 大，控制在成核率较大处析晶，易得晶粒多而尺寸小的细晶；
若 ΔT 小，控制在生长速率较大处析晶，则容易获得晶粒少而尺寸大的粗晶；



14

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

如果成核与生长两曲线完全分开而不重叠，则无析晶区，该熔体易形成玻璃而不易析晶；若要使其在一定过冷度下析晶，一般采用移动成核曲线的位置，使它向生长曲线靠拢。可以用加入适当的核化剂，使成核位垒降低，用非均匀成核代替均匀成核。使两曲线重叠而容易析晶。

要使自发析晶能力大的熔体形成玻璃，采取增加冷却速度以迅速越过析晶区的方法，使熔体来不及析晶而玻璃化。

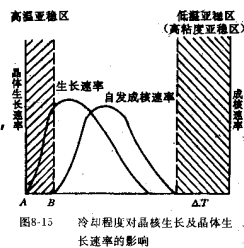


图8-15 冷却程度对晶核生长及晶体生长速率的影响

15

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

五、影响析晶能力的因素

- 1、熔体组成

相界线、低共熔点附近，不易析晶。

16

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

2. 熔体的结构

- (1) 熔体结构网络的断裂程度。网络断裂愈多，熔体愈易析晶。能修补网络的降低析晶趋势。见下表。
- (3) 添加中间体熔体析晶能力减弱。
- (2) 电场强度较大的网络变性体离子，容易积聚析晶。

17

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

Na₂O-SiO₂系统熔体的析晶能力

玻璃成分	SiO ₂	Na ₂ O•2SiO ₂	Na ₂ O•SiO ₂	2Na ₂ O•SiO ₂
R=O/Si	2	2.5	3	4
相应晶体结构状态	骨架	层状	链状	岛状
结晶能力	难	易析晶，保温1h表面结晶	极易结晶，保温1h全析晶	不成玻璃

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

• 3 . 界面情况

存在两相界面如分相、气泡等，析晶容易。

• 4 . 外加剂

19

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

液—液相变过程

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

液相的不混溶现象(玻璃的分相)

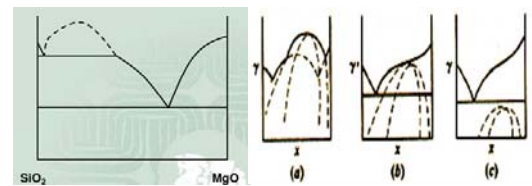
很长一段时间，人们都认为玻璃是均匀的单相物质，随着分析技术的进步，人们逐渐发现，在某些情况下，玻璃内部存在着不均匀性，玻璃存在分相现象。首先是在硼硅酸盐玻璃中发现的，组成为75%SiO₂, 20%B₂O₃, 5%Na₂O玻璃，在500° C、600° C范围内进行热处理，使一个均匀相的玻璃分成了两个截然不同的玻璃相，一相几乎是纯的SiO₂，另一相是富含B₂O₃和Na₂O的玻璃相，这种玻璃经酸处理后，可得到含有4-15nm微孔的纯SiO₂玻璃。

一个均匀的玻璃相在一定的温度和组成范围内有可能分成两个互不溶解或部分溶解的玻璃相(或液相)，并相互共存的现象称为玻璃的分相(或称液相不混溶现象)。

21

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

在硅酸盐和硼酸盐玻璃及熔体中，发现存在两类液相不混溶现象，下面以二元相图来介绍这种不混溶现象。



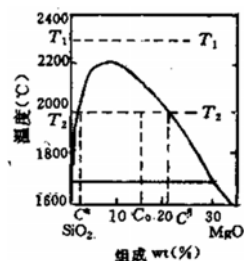
稳定分相：分相线和液相线相交（或分相区在液相线上），分相后两相均为热力学稳定相。

亚稳分相：分相线在液相线以下，分相后两相均为热力学亚稳相。（液相线呈倒“S”形）

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

• 1、稳定不混溶区

液相线以上出现的相分离现象，不能形成玻璃。见右图。



组成 wt(%)
MgO-SiO₂系统相图中，富SiO₂部分的不混溶区

23

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

2 介稳不混溶区

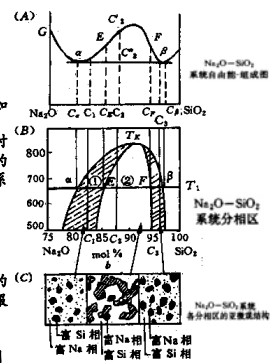
• 在S形液相线以下。该区又分为两部分。

(1) 亚稳定区(成核—生长区)。如图中有剖面线的区域①区。

(2) 不混溶区(旋节分解区, Spinodale)。如图中②区。

分相形态为斗状或孤立液滴状。

分相形态为斗状或孤立液滴状。两种不混溶区的浓度剖面示意图所示。



材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

相图的热力学推导

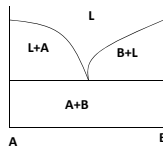
推导步骤:

- 1、任取一温度, 假定体系可能以多种方式存在;
- 2、计算每一种方式的自由能—组成曲线;
- 3、比较它们的自由能, 其自由能最小的存在方式就是相图中实际存在的情况;
- 4、在所有温度下重复上述工作。

(一) 自由焓组成曲线

二元系统可能存在的状态

- a、液相
- b、固相(包括两固相共存)
- c、连续固溶体
- d、部分固溶体
- e、液相和纯固相共存
- f、液相和固溶体共存



材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

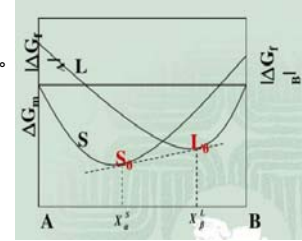
25

分相的自由能

由自由能—组成曲线建立相图必须遵守两条基本原理。

(1) 在温度、压力和组成不变的条件下, 具有最小自由能的状态是最稳定的状态

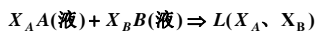
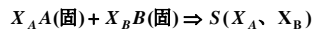
(2) 当两相平衡时, 两相的自由能组成曲线上具有公切线, 切点分别表示两相平衡时的成分。



材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

26

1、二元系统自由焓的计算



由物化知识可得

$$\begin{aligned} \Delta G_m &= RT(X_A \ln \alpha_A + X_B \ln \alpha_B) \\ &= RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) + RT(X_A \ln \gamma_A + X_B \ln \gamma_B) \\ &= \Delta G_m^I + \Delta G_m^E \end{aligned}$$

理想混合自由能

混合过剩自由能

讨论: 在一定温度下

若 $\gamma_i > 1$, 则 $\Delta G_m^E > 0$, 表示体系相对理想状态出现正偏差;

若 $\gamma_i < 1$, $\Delta G_m^E < 0$, 表示体系相对理想状态出现负偏差

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

27

2、二元溶液自由焓组成曲线性态

$$\begin{aligned} \Delta G_m &= RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) + RT(X_A \ln \gamma_A + X_B \ln \gamma_B) \\ &= RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) + RT(X_A \ln \gamma_A + X_B \ln \gamma_B) \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial X_A^2} \right)_{T,P} = \frac{RT}{X_A X_B} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln X_A} \right)$$

讨论:

(1) 两组分端点区域

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial X_A} \right)_{T,P} \Big|_{X_A \rightarrow 0} &\rightarrow -\infty \\ \left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial X_A} \right)_{T,P} \Big|_{X_A \rightarrow 1} &\rightarrow +\infty \end{aligned}$$

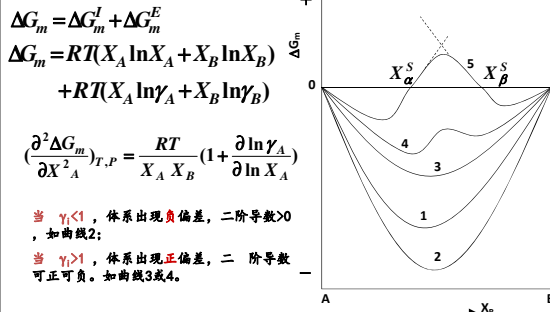
此时自由焓曲线总是下凹。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

28

(2) 非端点区域

此时曲线随体系过剩自由焓正负和大小不同而不同。



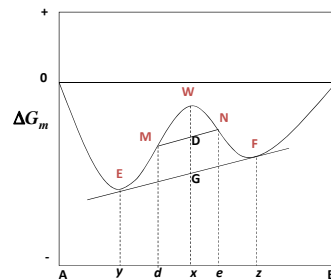
当 $\gamma_i < 1$, 体系出现负偏差, 二阶导数 > 0 , 如曲线2;

当 $\gamma_i > 1$, 体系出现正偏差, 二阶导数可正可负, 如曲线3或4。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

29

分析曲线4



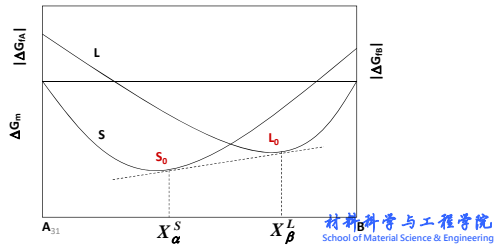
结论: 在自由焓组成曲线上有驼峰形状存在, 说明有亚稳相存在。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

30

(二) 自由焓-组成曲线相互关系的确定

- 1、计算任一温度下系统中可能出现各相自由焓组成曲线，
- 2、确定在**同一自由焓-组成坐标**中的位置关系；
- 3、根据系统**自由焓最低原理**与**相平衡化学位相等**原则，确定各相间的平衡关系。



(三) 从自由焓组成曲线推导相图举例

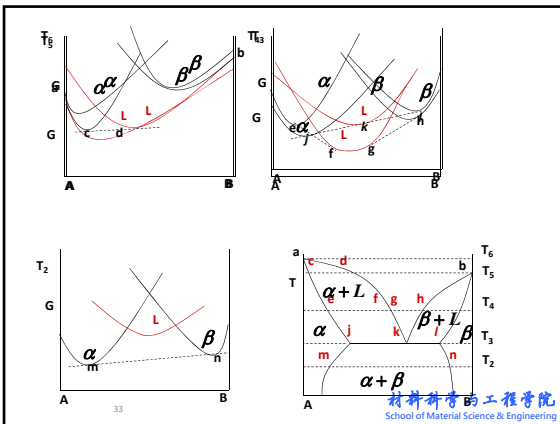
A: (固态部分互溶相图)

六原则:

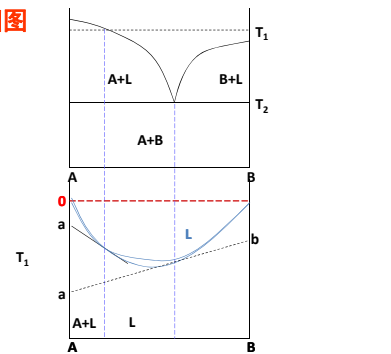
- 1、体系每一相都有一条自由能曲线，每条曲线曲线有一对应方程，此相有一定位置，在一定温度、压力下，会根据其自由焓大小，判断是否存在，**若其自由焓最低，表示为最稳定相**；
- 2、两条自由焓组成曲线不相交，表示在某温度下只有单相存在
- 3、若曲线**相交**，必然存在一条**公切线**，两个切点组成表示在此温度下平衡相的组成点；
- 4、若曲线相交，则在交点处，表示同组成的两相的相平衡；
- 5、三条自由焓组成曲线**依次相交**，存在**两条公切线**，有两对平衡线，切点对应组成分别表示其平衡相组成；
- 6、三条自由焓组成曲线，**只有一条公切线**，三个切点对应组成表示三个平衡相组成。

32

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

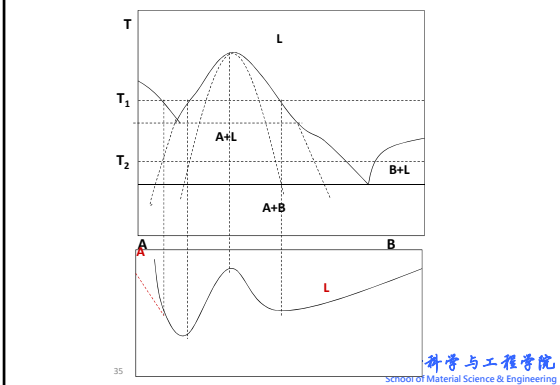


B: 低共熔型相图

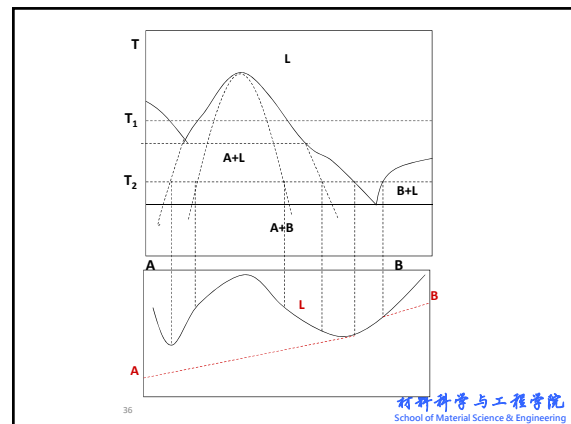


34

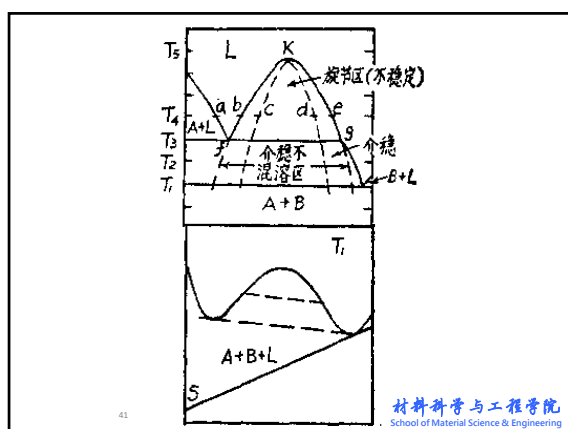
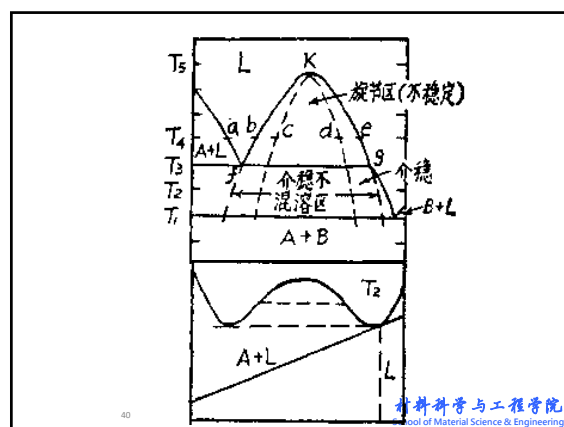
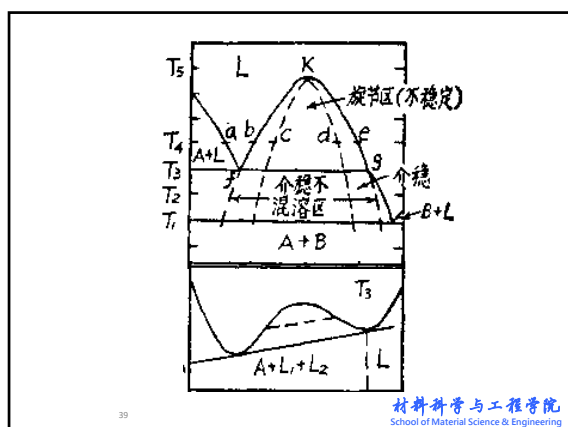
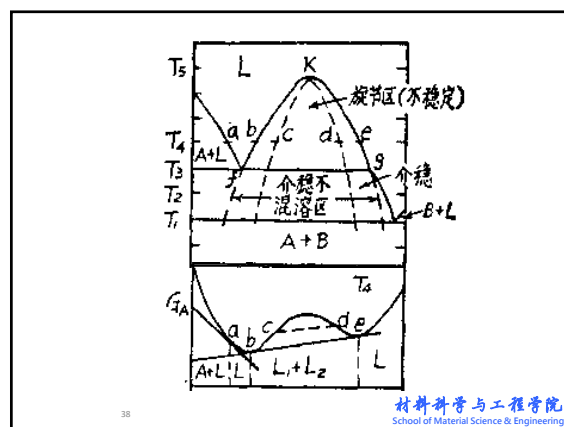
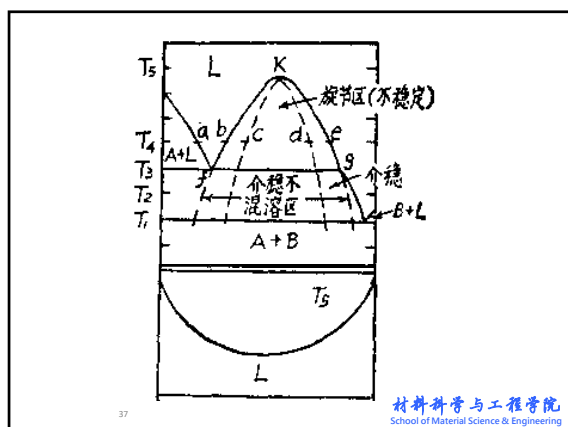
补充: 下图是具有玻璃分相的相图, 请给出 T_1 、 T_2 温度下的自由能-组成曲线的大致形状。



35



36



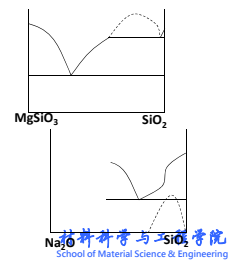
二、分相现象

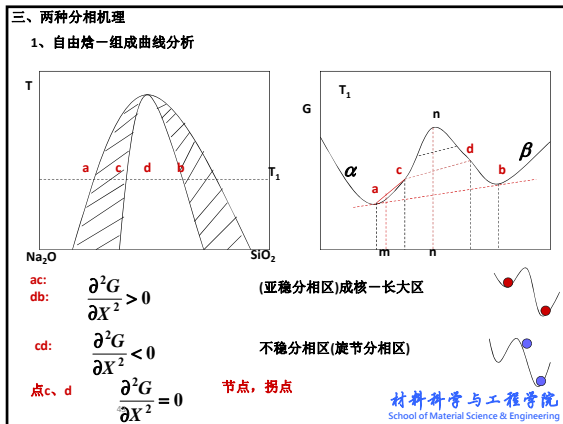
玻璃的分相定义: 在高温时是均匀的玻璃态物质, 冷却至一定温度范围内, 有可能分解成两种或更多种互不溶解(或部分溶解)的液相(或玻璃相)的现象。

稳定分相: 分相线和液相线相交(或分相区在液相线上), 分相后两相均为热力学的稳定相。

例如: MgO-SiO_2

亚稳分相: 分相线在液相线以下, 分相后两相均为热力学介稳相。
(液相线常呈倒“S”形)



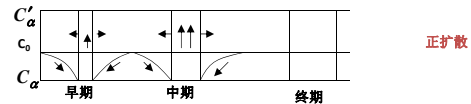


名词解释:

稳定分相
介(亚)稳分相
亚稳分相区
旋节分相区
成核—长大分相机理

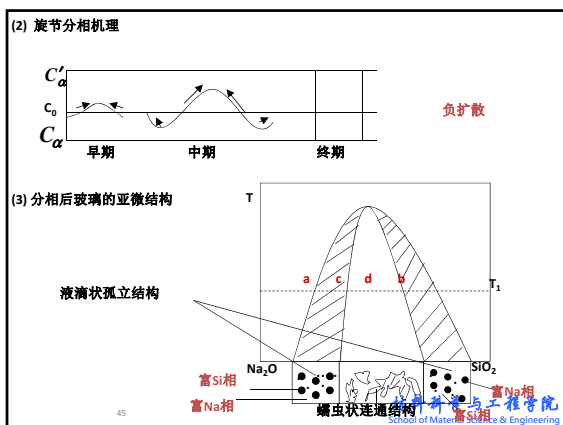
2、分相时质点的运动方式

(1) 成核—长大机理



44

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering



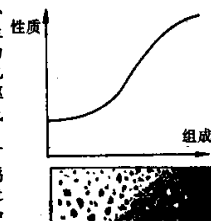
亚稳和不稳的比较

	亚稳	不稳
热力学	$(\partial^2 Q / \partial C^2)_{T, p} > 0$	$(\partial^2 Q / \partial C^2)_{T, p} < 0$
成分	第二组组成不随时间变化	第二组组成随时间变化而连续向两个极端组成变化, 直至达到平衡
形貌	第二相分离成孤立的球形颗粒	第二相分离成有高度连续性的非球形颗粒
有序	颗粒尺寸和位置在母液中是无序	第二组分布在尺寸上和间距上均有规则
界面	在分相开始界面有变化	分相开始界面是弥散的逐渐明显
能量	分相需要位垒	不存在位垒
扩散	正扩散	负扩散
时间	分相所需时间长, 动力学障碍大	分相所需时间极短, 动力学障碍小

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

分相对玻璃性质的影响

玻璃分相及其形貌几乎对玻璃的所有性质都会发生或大或小的影响。图8—19表示出玻璃性质随分相形貌的变化。玻璃态的分相过程总是发生在核化和晶化之前, 分相为析晶成核提供了驱动力; 分相产生的界面为晶相成核提供了有利的成核位。总之, 玻璃分相是一个广泛而又十分有意义的研究课题, 它对充实玻璃结构理论、改进生产工艺、制造激光、光敏、滤色、微晶玻璃和玻璃层析等方面都具有重要意义。



材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

47

二、分相的结晶化学观点

- 其它金属离子Rⁿ⁺与Si⁴⁺争夺氧离子, 形成富硅相和富R相(用离子电势Z/r表示)。
- Z/r > 1.4, 产生稳定不混溶区, 如Mg²⁺、Ca²⁺等;
- Z/r = 1-1.4, 亚稳分相, 液相线趋于水平或呈倒S形, 如Na⁺、Ba²⁺等;
- Z/r < 1.0, 不发生分相, 如K⁺、Cs⁺等。
- 见表8—4。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

48

离子电势和液相曲线的类型

阳离子	Z	Z/r	曲线类型
Ca ⁺	1	0.61	近似值
Rb ⁺	1	0.67	
K ⁺	1	0.75	
Na ⁺	1	1.02	S形线
Li ⁺	1	1.28	
Ba ²⁺	2	1.40	
Sr ²⁺	2	1.57	不混溶
Ca ²⁺	2	1.89	
Mg ²⁺	2	2.56	

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering