第五次作业-凝固与结晶部分

张锦程 2028012082 材84

作业说明

课本 9-1，9-3，9-5，9-6，9-7，9-8，9-12

9-1 证明临界晶核的形核功与临界晶核体积的关系为：$\Delta G = V^* \cdot \frac{\Delta G_V}{2}$，并证明非均匀形核有同样的关系

证明：(1)均匀形核：$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma_{SL}$，　　γ_{SL} 为固液界面能量，

而$\Delta G_V = \Delta G_V^L - \Delta G_V^S = \frac{\Delta H_m \Delta T}{T_m}, \Delta T = T_m - T$　　ΔH_m 为融化热，

当$\frac{d\Delta G}{dr} = 0$时，得到临界形核半径：

$$r^* = \frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_V}$$

所以：

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^{*3} \Delta G_V + 4\pi r^{*2} \gamma_{SL}$$

$$= -V^* \Delta G_V + V^* .3. \frac{\Delta G_V}{2\gamma_{SL}} \gamma_{SL}$$

$$= -V^* \Delta G_V + V^* .3. \frac{\Delta G_V}{2\gamma_{SL}} \gamma_{SL}$$

$$= \frac{1}{2} V^* \Delta G_V$$

(2)非均匀形核：有$\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^* f(\theta)$　$f(\theta)$ 为常量，故变量代换得：

$$\Delta G = \frac{f(\theta)}{2} V^* \Delta G_V$$

9-3 设想液体在凝固时形成的临界核心是边长为 a 的立方体

（1）导出均匀形核时临界晶核边长和临界形核功。

（2）证明在同样过冷度下均匀形核时，球形晶核较立方晶核更易形成。

(1) $\Delta G = -a^3 \Delta G_V + 6a^2 \gamma_{SL}$

当$\frac{d\Delta G}{dr} = 0$时，得到临界形核边长：$a^* = \frac{4\gamma_{SL}}{\Delta G_V}$

所以：

$$\Delta G_{cub} = -a^{*3}\Delta G_V + 6a^{*2}\gamma_{SL}$$
$$= \frac{32\gamma_{SL}^3}{\Delta G_V^2}$$

(2) 由 9-1 可得： $\Delta G_{sph} = \frac{1}{2}V^*\Delta G_V = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3}{3\Delta G_V^2}$

所以： $\Delta G_{sph} < \Delta G_{cub}$ ，故在同样过冷度下均匀形核时，球形晶核较立方晶核更易形成

9-4 假设ΔH、ΔS 与温度无关，试证明金属在熔点以上不可能发生凝固。

证明： 取凝固过程分析，有：

$$\Delta H = H_S - H_L; \Delta S = S_S - S_L; \Delta G = G_S - G_L;$$

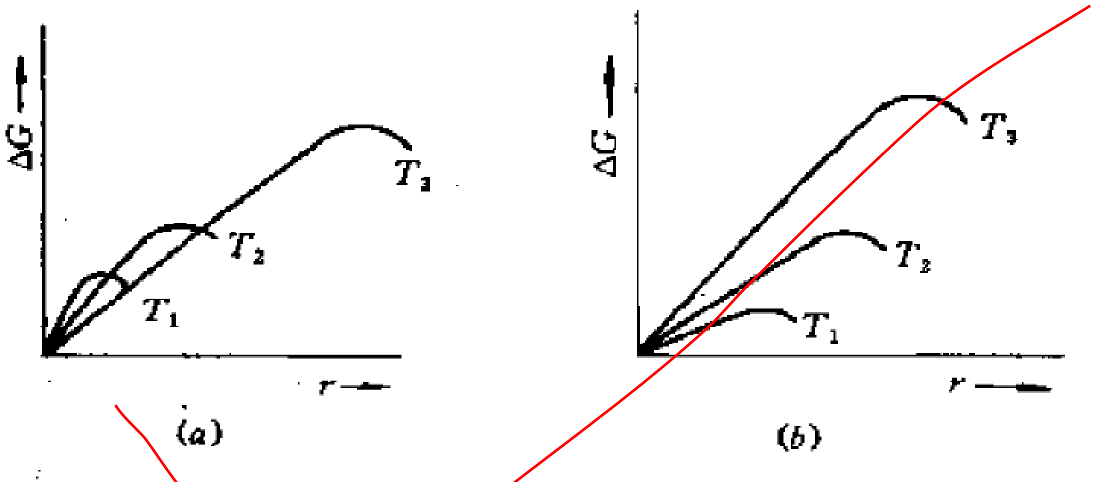
当温度为凝固点T_m时：$\Delta G = \Delta H - T_m\,\Delta\,S = 0\ \Rightarrow\ \ \Delta S = \frac{\Delta H_m}{T_m}$

所以：

$$\Delta G = \Delta H_m - T\,\Delta\,S = \Delta H_m(1 - \frac{T}{T_m})$$

当温度 T 高于熔点 T_m时，$\Delta G > 0$，故金属在熔点以上不可能发生凝固

9-5 分析下面两图，哪个正确，图中 $T_3 > T_2 > T_1$，根据结晶理论说明原因，见下图。



吉布斯自由能变化与晶胚尺寸 r 的关系

(b) 图正确，证明如下：

由 9-1 可得： $\Delta G_V = \Delta G_V^L - \Delta G_V^S = \frac{\Delta H_m \Delta T}{T_m}$ ， $\Delta T = T_m - T$

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma_{SL}$$

所以当晶核半径 r 一定时，$T\uparrow\ \Rightarrow\ \ \Delta G_V\downarrow\ \Rightarrow\ \ \Delta G\uparrow \Rightarrow$ (b) 图正确

9-6 假定镍的最大结晶过冷度为 319℃，求在这个温度均匀形核的临界半径和形核功，已知：

$$T_m = 1453℃\,, L_m = -18079J/mol, \gamma = 2.25 \times 10 - 5J/cm2, \text{摩尔体积为} 6.6cm^3$$

由 9-1 得：　$\Delta G_V = \Delta G_V^L - \Delta G_V^S = \frac{\Delta H_m \Delta T}{T_m}$，　$\Delta T = T_m - T$

$$\therefore \Delta G_V = -\frac{H_m . \Delta T}{V_n T_m} = -\frac{-18079 \times 319}{6.6 \times (1453 + 273.15)} J/cm^3 = 506.11 J/cm^3$$

均匀形核临界半径：

$$r^* = \frac{2\gamma_{SL}}{\Delta G_V} = 8.89 \times 10^{-8} cm$$

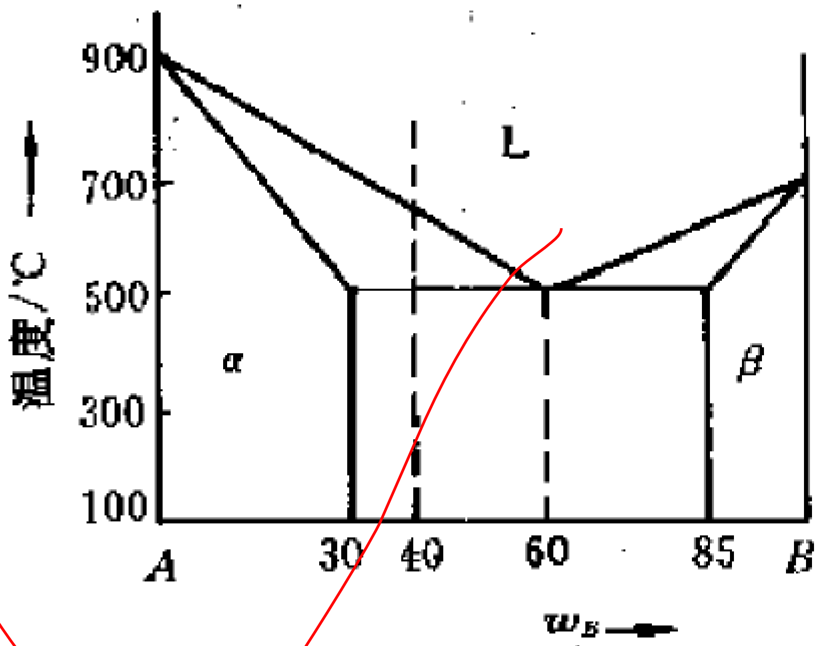
均匀形核临界形核功：

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma_{SL}^3}{3\Delta G_V^2} = 7.45 \times 10^{-19} J$$

9-7如下图所示，40%B 的合金在细长的熔舟中进行定向凝固，固液相界面保持平直，液相中可以充分混合，凝固中始终保持均匀成分，固相中的扩散可以忽略。试求：

(1）合金的 K_0 值及本实验条件下的 K_e 值，　(2）凝固后金属棒中共晶体所占比例，

(3）合金“平衡”凝固后共晶体所占比例，　(4）若共晶含 5%B，解（2）（3）小题。



(1)由图可知：$K_0 = \frac{C_S}{C_L} = \frac{30}{60} = 0.5$，液相充分混合，保持成分均匀，所以$K_0 = K_e = 0.5$

(2)共晶时，$C_L = C_0 f_L^{K_0 - 1} \Rightarrow f_L = \frac{4}{9}$，所以共晶占比$\frac{4}{9}$

(3)由杠杆原理可知：$(60-40)X = (40-30)(1-X) \Rightarrow X = \frac{1}{3}$

(4)②$C_L = C_0 f_L^{K_0 - 1} \Rightarrow f_L = \frac{1}{144}$，所以共晶占比$\frac{1}{144}$

③此时相线不经过共晶反应线，故无共晶(0%)

9-8 上图中含 20%的合金在细长的熔舟中进行定向凝固，若凝固速率为 $1cm/h$，$D=2\times10^{-5}cm^2/s$，若要使固液界面保持平直，求液相中的温度梯度。

凝固相线和液相线的交点为：$(20\%,\frac{2300}{3})$，对应固相线上$(10\%,\frac{2300}{3})$点

$K_0=\frac{C_S}{C_L}=\frac{10}{20}=0.5$

固液面保持平直，即不能出现成分过冷，所以：

$$G\geq R\times\frac{mC_0}{D}\frac{1-K_0}{K_0}=1\times\frac{900-500}{0.6-0}\times\frac{0.2}{2\times10^{-5}\times3600}\times1=\frac{5}{27}K/cm$$

9-12说明控制铸件组织晶粒大小的方法和原理

① 增大过冷度和冷却速度：增大了形核率，使得单位体积内的晶粒数目增加

② 加入形核剂：形核剂可以充当晶核，或者和基体形成共晶，使得单位体积内的晶粒数目增加

③ 模具导热能力好，液体量少时的过热：促进液态金属的过冷 ——晶粒细化

④ 使液态对流：支晶生长过程中，二次晶枝由于重熔而断脱，形成新的晶核，晶粒数目增加