

# 第十章

# 固态转变

## 研究的意义：

- 固态转变在金属学中的重要位置；因大多数工业合金在铸造成形后的冷却过程都会发生固态转变；
- 很多工业合金通常要经过特定的热处理，在热处理过程中通过固态转变改变了它的组织和性能。
- 固态转变包括再结晶及各种相变，这里仅讨论固态相变。

### 本章讨论顺序：

基本概念（热力学 / 动力学 / 微观形貌 / 形核 / 长大）；  
几种类型的固态相变（脱溶、共析、调幅分解等）；

# 相变的分类:

(1) 按相变时热力学参数变化的特征分类。

分为一级和高级相变。

一级相变:  
相变时

$$m_a = m_b$$

$$\begin{aligned} (dm_a/dT)_P \neq (dm_b/dT)_P &= -S \\ (dm_a/dP)_T \neq (dm_b/dP)_T &= V \end{aligned}$$

高级相变:  
相变时

$$m_a = m_b$$

$$\begin{aligned} (dm_a/dT)_P &= (dm_b/dT)_P = -S \\ (dm_a/dP)_T &= (dm_b/dP)_T = V \end{aligned}$$

二级相变

$$\begin{aligned} (d^2m_a/dT^2)_P \neq (d^2m_b/dT^2)_P &= -C_p/T \\ (d^2m_a/dP^2)_T \neq (d^2m_b/dP^2)_T &= -Vb \\ (d^2m_a/dTdP)_T \neq (d^2m_b/dTdP)_T &= Va \end{aligned}$$

b压缩系数; a膨胀系数.

## (2)按相变方式分类

**形核长大型**：在很小范围(很小体积)中原子发生相当强烈重排的涨落；形成新相核心，然后向周围长大。核心和母相间有界面存在，因而引入了不连续区域，就这个意义看，相变是非均匀的、不连续的（也称为非均匀或不连续相变）。

**连续型**：大体积范围原子发生轻微重排的涨落。

## (3)按原子迁移特征分类

**扩散型相变**：依靠原子扩散进行；

**无扩散型相变**：无原子扩散，或虽存在扩散，但不是相变所必需的或不是主要过程。

相变过程还可更细致地分类。

## 10.1 相变驱动力

定义为在恒温恒压条件下，摩尔吉布斯自由能的净降低量（与再结晶驱动力比较）。

### • 纯组元多形性相变的驱动力

$$\Delta G_m^{a \rightarrow b} = \Delta H_m^{a \rightarrow b} - T \Delta S_m^{a \rightarrow b}$$

摩尔转变熵

摩尔转变焓

若过冷度不大， $\Delta H_m^{a \rightarrow b}$  和  $\Delta S_m^{a \rightarrow b}$  可近似看作常数。

这时

$$\Delta G_m^{a \rightarrow b} = \Delta H_m^{a \rightarrow b} \frac{\Delta T}{T_0}$$

# •脱溶转变的驱动力



相变时自由能变化

$$\Delta G_m^{a \rightarrow a+b} = G_m^{a+b} - G_m^a$$

按热力学关系式  $G_m = \sum x_i m_i$ ,

有

$$G_m^a = (1-x_0)m_{A(x_0)}^a + x_0 m_{B(x_0)}^a$$

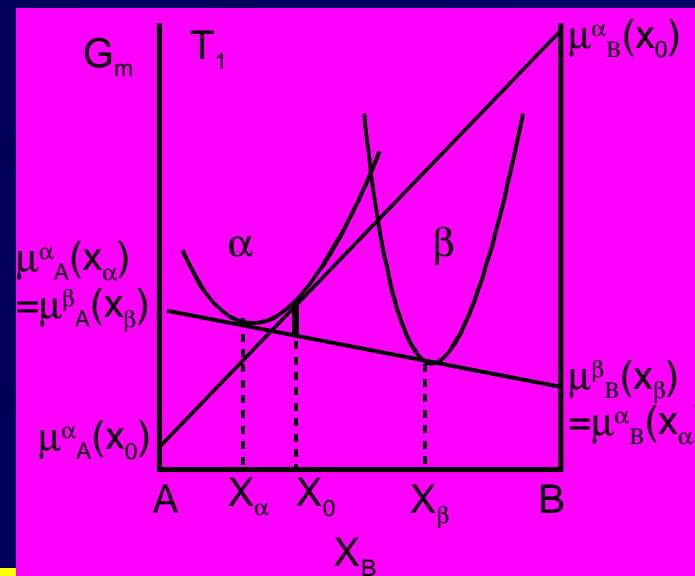
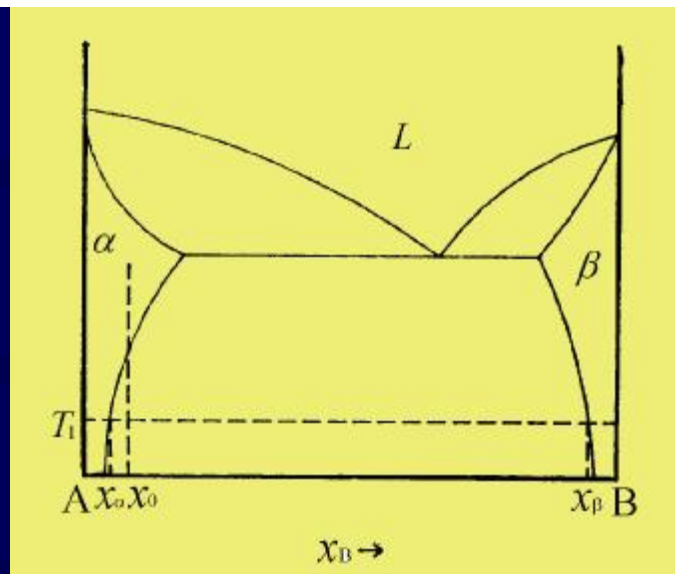
$$G_m^{a+b} = (1-x_0)m_{A(x_a)}^a + x_0 m_{B(x_a)}^a$$

按定义

$$m_i^F = G_{mi}^F + RT \ln a_i^F$$

得到

$$\Delta G_m^{a \rightarrow a+b} = RT \left[ (1-x_0) \ln \frac{a_{A(x_a)}^a}{a_{A(x_0)}^a} + x_0 \ln \frac{a_{B(x_a)}^a}{a_{B(x_0)}^a} \right]$$



若 a 相是理想溶体，活度和成分相等 6

## 10.2 相变的形核

固态相变形核过程的多样性：

可是扩散的或无扩散的；可同时完成晶体结构和成分的变化，也可使成分不变仅使晶体结构改变（如块形相变）或使结构不变仅成分改变。

**注意点：形核驱动力不同于相变总驱动力。**

### 10.2.1 形核的驱动力和核心成分

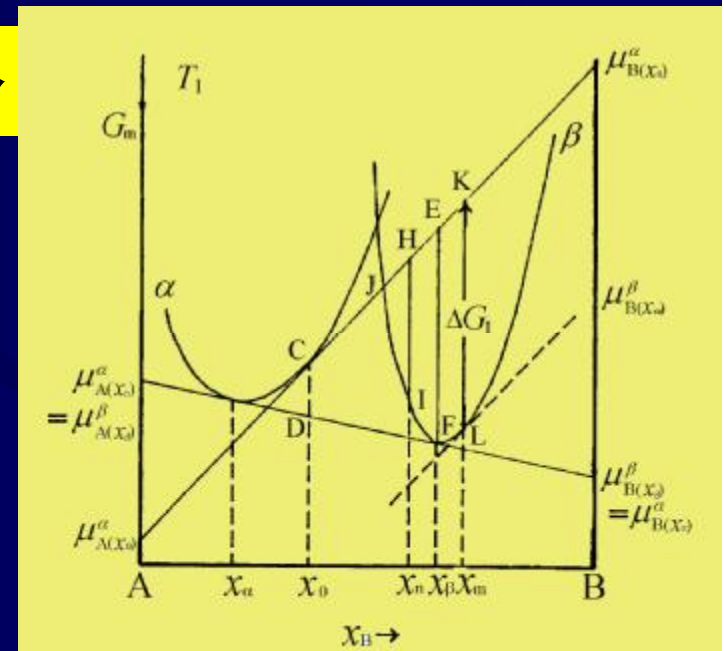
驱动力

考察：成分为  $x_\beta$  的少量物质由  $a$  相移至  $b$  相的自由能变化



能量涨落

形成/阻力 形核驱动力



当从大量的浓度为  $X_\alpha$  的  $a$  相中析出很少量浓度为  $X_\beta$  的  $b$  相时，即把成分为  $X_\beta$  的少量物质由  $a$  相移至  $b$  相，这时自由能的变化为

$$\Delta G_I = (1-x_b)m_{A(x_a)}^a + x_b m_{B(x_a)}^a - [(1-x_b)m_{A(x_0)}^a + x_b m_{B(x_0)}^a]$$

$$= RT \left[ (1-x_b) \ln \frac{a_{A(x_a)}^a}{a_{A(x_0)}^a} + x_b \ln \frac{a_{B(x_a)}^a}{a_{B(x_0)}^a} \right]$$

最大形核  
驱动力

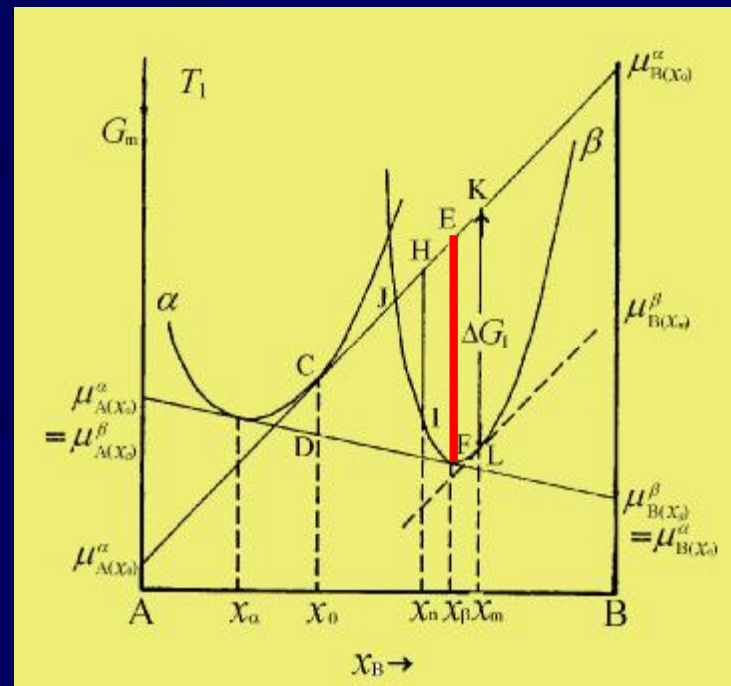
$$\left[ \frac{\mathcal{J}G^a}{\mathcal{J}x} \right]_{x_0} = \left[ \frac{\mathcal{J}G^b}{\mathcal{J}x} \right]_{x_m}$$

$$m_{B(x_m)}^b - m_{B(x_0)}^a = m_{A(x_m)}^b - m_{A(x_0)}^a$$

$$\Delta G_I = m_{A(x_m)}^b - m_{A(x_0)}^a = \Delta^0 G_A^{a \rightarrow b} + RT \ln \frac{a_{A(x_m)}^b}{a_{A(x_0)}^a}$$

理想溶液  
以B组元表示

$$\Delta G_I = \Delta^0 G_A^{a \rightarrow b} + RT \ln \frac{1-x_m}{1-x_0}$$





## 核心成分

按最大形核驱动力的条件:

$$m_{B(x_m)}^b - m_{B(x_0)}^a = m_{A(x_m)}^b - m_{A(x_0)}^a$$

$$\Delta^0 G_B^{a \rightarrow b} - \Delta^0 G_A^{a \rightarrow b} + RT \ln \frac{x_0}{1-x_0} = RT \ln \frac{x_m}{1-x_m}$$

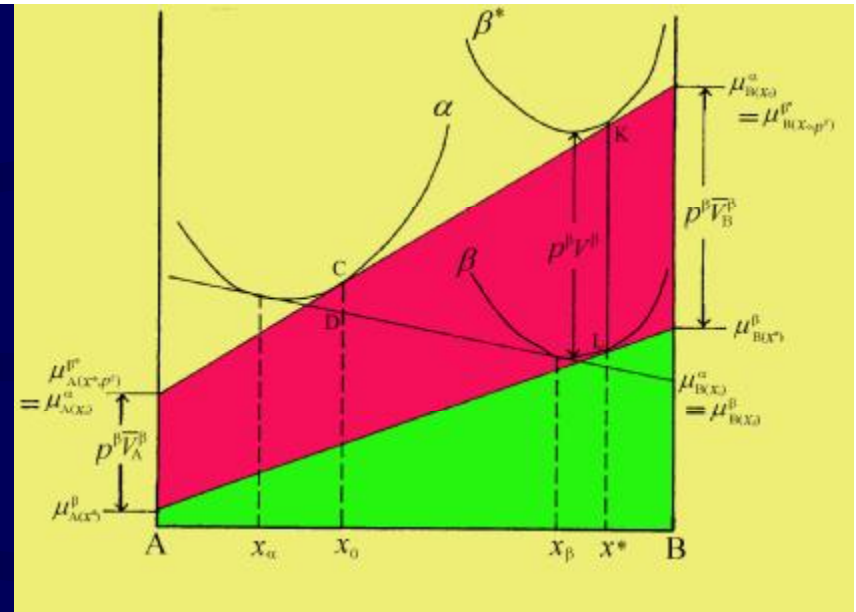
当已知纯组元相变的热焓  $\Delta H_i^{a \rightarrow b}$  变化和熵  $\Delta S_i^{a \rightarrow b}$  变化时, 可用试探解法求核心成分  $x_m$ 。

**问题:** 因界面能的存在, 使  $a$  相和  $b$  相的自由能都会改变, 这会 引起核心的成分改变。

## 界面能影响时的核心成分

假设表面效应仅集中在析出相**b**中，这时**b**相的自由能成分曲线会升高（但不能超过与**G<sub>a</sub>**的公切线）。

定量：曲率半径为**r**的**b**相，其自由能曲线升高： $P_\beta V_\beta = 2\gamma V_\beta / r$ 。



已知最大形核驱动力用公切线相等的条件求出，只有  $\bar{V}_A^b = \bar{V}_B^b$  时，用上述的平行切线法求核心成分及形核驱动力才是正确的。

当  $\bar{V}_A^b \neq \bar{V}_B^b$  时，

$$\text{有 } \frac{m_{B(x_0)}^a - m_{B(x^*)}^b}{m_{A(x_0)}^a - m_{A(x^*)}^b} = \frac{\bar{V}_B^b}{\bar{V}_A^b}$$

$$\Delta^0 G_B^{a \rightarrow b} + RT \ln \frac{a_{B(x^*)}^b}{a_{B(x_0)}^a} = \frac{\bar{V}_B^b}{\bar{V}_A^b} \left( \Delta^0 G_A^{a \rightarrow b} + RT \ln \frac{a_{A(x^*)}^b}{a_{A(x_0)}^a} \right)$$

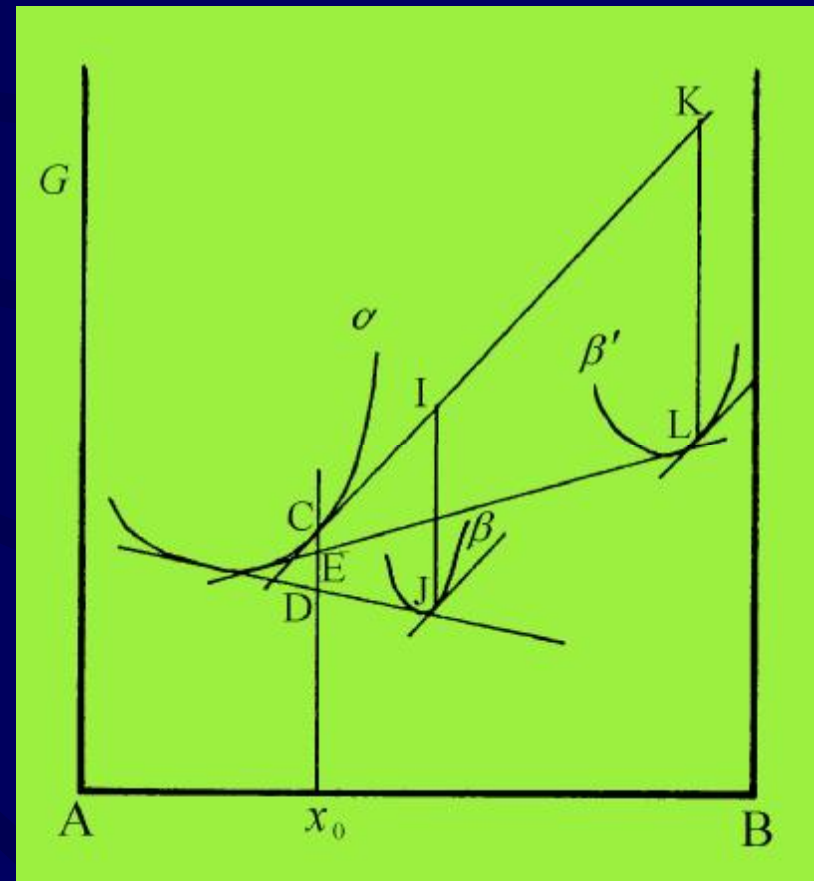
当知道活度和偏摩尔体积，或者按给定的溶体模型就可以求出**b**相的核心成分**x\***。

## 10.2.2 亚稳平衡过渡相的形成

从相变的总体看，相变应以转变成最稳定相告终，这是因为这个过程的总吉布斯自由能降低是最多的。

右图却说明亚稳相析出的形核驱动力可能更大。

在转变为平衡相之前的一种过渡性产物称为**过渡亚稳相**。这种过渡亚稳相能够存在多久，还要看相变的动力学条件。铁-碳合金中的 $\text{Fe}_3\text{C}$ 相是亚稳定相的典型例子，石墨是稳定相，但由于它形成十分缓慢，以至我们常看到的是亚稳定的 $\text{Fe}_3\text{C}$ 相而不是石墨。



### 10.2.3 形核理论

经典形核理论是由Volmer和Weber以及Becker和Doring对汽-液和汽-固相变提出的，并且由Becker首先将其应用于固态相变。

固态相变形核时最重要的是应变能项。

形成一晶胚的自由能变化：

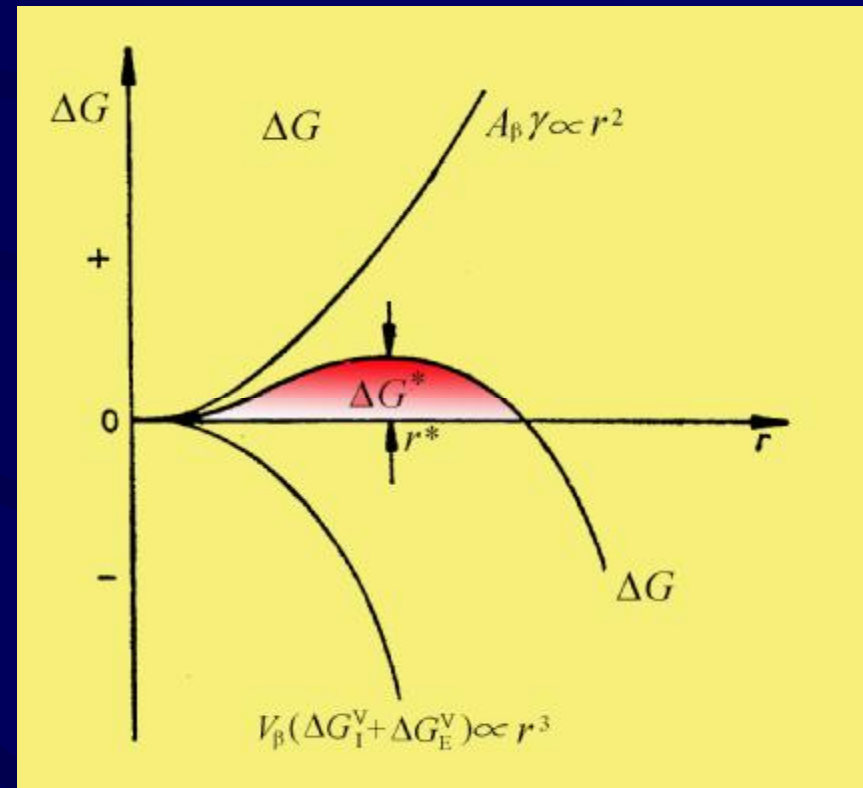
$$\Delta G = V_b \Delta G_1^v + A_b g + V_b \Delta G_E^v$$

临界半径

$$r^* = \frac{2g}{\Delta G_1^v + \Delta G_E^v}$$

形核功

$$\Delta G^* = \frac{1}{3} \frac{g^3}{(\Delta G_1^v + \Delta G_E^v)^2}$$



思考液相凝固形核容易还是固相形核容易？

## 形核率 I (每单位体积的形核速率)

临界尺寸的晶核的平衡浓度 (个/单位体积) 为

$$n^* = n_v \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right)$$

$n_v$  单位体积中能成为核心的原子位置数

表面能接受原子的原子位置数

原子迁动激活能

形核率为:

$$I = n_v A^* u \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right)$$

核心表面附近的原子能跳到核心上去的频率

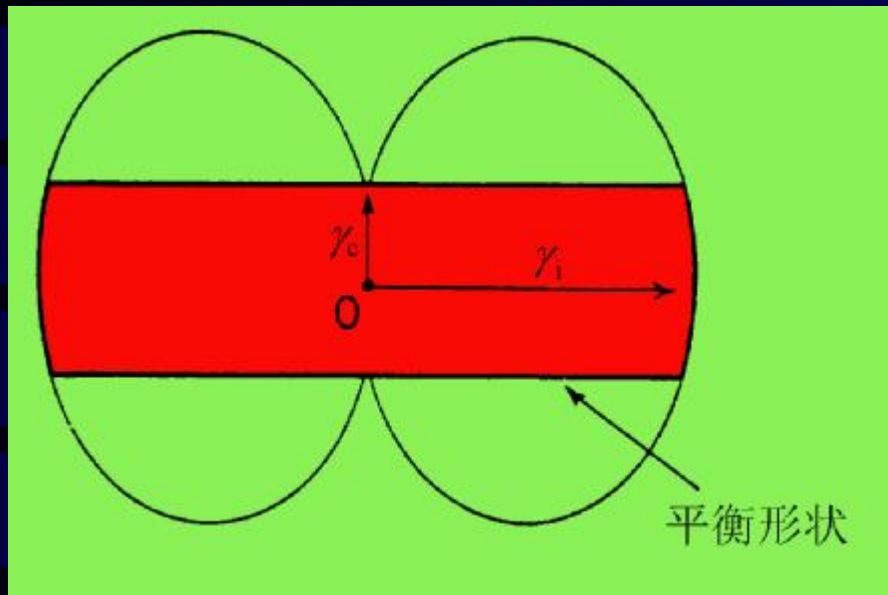
注: 此式与凝固一章的对应式是一致的。

$$I = n_s^* e n_L n \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$$

## 10.2.4 界面能的作用

- 界面能是形核的阻力。
- 固态相变中，新相和母相均是晶体，因此新/母相界面可能共格、半共格或非共格。
- 两相间界面能随界面两侧原子排列匹配程度加大而减小。
- 形核时总希望有最低的总表面能。非共格界面能很高，若调整核心和母相的取向关系，使核心出现尽量多的共格或半共格界面，就会减小形核功，形核过程便易于进行。
- 若母相和稳定的新相的晶体结构差异很大，以至于不管新/母相如何调整取向关系也不可能形成共格的低能界面，则有可能形成与母相呈共格界面关系的另一种亚稳定相。
- 对共格界面，界面两侧原子排列的间距差异是由两相的弹性应变能承担的。当新相长大后，弹性应变能加大，将会在界面上引入位错网络来降低弹性应变能，变成半共格界面。新相长大到更大尺寸时，共格关系使总界面能的减少不足以补偿维持共格所引起的弹性能或结构能，新相和母相间就失去共格关系。

例如：新相有共格和非共格界面部分时，按照Wulff法则可知新相的平衡形状是圆盘状。圆盘的直径和厚度的比值等于非共格界面能 $\gamma_i$ 和共格（半共格）界面能 $\gamma_c$ 的比值（ $\gamma_i/\gamma_c$ ）。



析出相界面的 $g$ 图

界面能是各向同性时，新相为球形。

**惯习面（Habit Plane）和取向关系的概念。**

新相总在母相的某一特定晶面上析出。

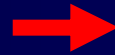
这时两相会有一定的取向关系。如：Al-Cu合金中的Al（母相，fcc结构）- $\eta$ （析出相，tet结构），它们间的取向关系是 $(001)_{fcc} // (001)_{tet}$ ； $\langle 100 \rangle_{fcc} // \langle 100 \rangle_{tet}$ ，惯习面是 $(100)_{fcc}$ 。

## 10.2.5 应变能的作用

抵消形核驱动力（是阻力）。

分两类：

- 共格界面引起；
- 体积不同引起或扩散速度不同引起；



多数情况是核心中原子数目和形成核心前原来这个区域中母相的原子数目相同，但新相和母相的每一个原子所占据的体积不同。另一种途径是由于母相中各组元的扩散速度有显著差别，使得形成的核心中包含的原子数和形成核心前这个区域的母相的原子数目不相同。如Cu-Zn合金中从**b**相中析出富锌的**g**相（锌扩散速度快）。

影响应变能的**因素**和应变能大小**数量级**：

新相形状；弹性性质；

应变能随应变的平方增加。如铝的E为70GPa，1%的应变就会引起 $3.5\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ 的应变能，若5%应变则引起 $25 \times 3.5\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ 的应变能。

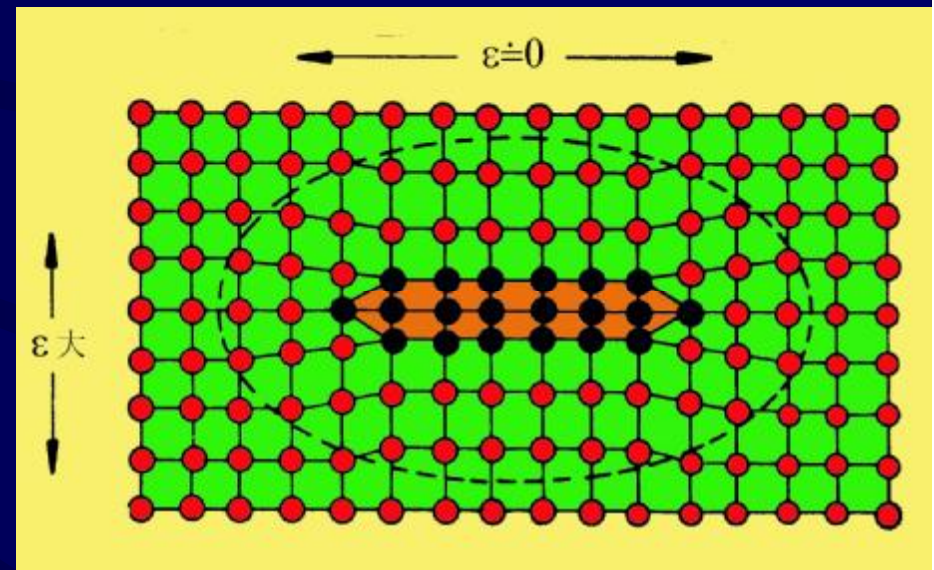


共格时：应变能是由共格应变引起的。若母相是各向同性、且母/新相的弹性模量相等，则总应变能和析出物形状无关，可表达为：

$$\Delta G_{st} = 4Gd^2V$$

三个影响因素

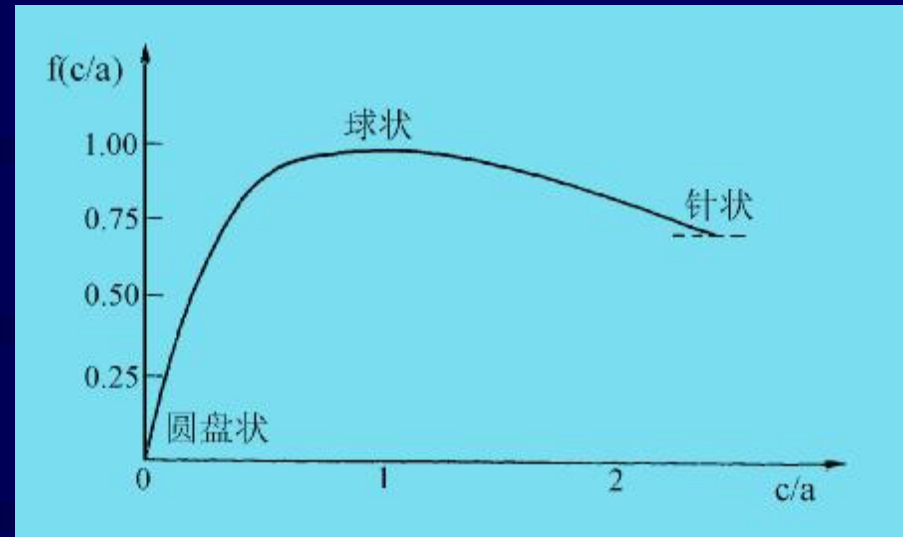
当新相弹性模量不同于母相时，则应变能与形状有关。新相弹性模量大时，呈球状时应变能最小；若新相弹性模量小时，呈圆片状时应变能最小。一般母相都不是各向同性的，析出的新相往往以它引起最大应变的方向和母相低弹性模量方向平行以使总的应变能最低。当析出新相是圆片状时，在片面方向的错配度较小，在垂直于片方向的错配比较大。



## 非共格时，应变能：

$$\Delta G_{st} = \frac{2}{3} G \frac{(\Delta V)^2}{V} f(c/a)$$

受体积变化和新相形状影响。



$f(c/a)$  随  $c/a$  的变化

核心总是倾向于以使其总的表面能和应变能最小的方式形成，对于共格的析出物，从总界面能看，一般以球状的最低，但从应变能看，一般以片状最低。当错配度比较低时 ( $d < 5\%$ )，应变能的影响不如界面能重要，析出物以球状存在可达最小的自由能；当错配度比较高时 ( $d > 5\%$ )，析出物呈圆盘状，因为虽然这会引入总界面能增加，但可以被共格应变能降低所补偿。对于非共格的析出物，当  $\Delta V/V$  很小时，界面能起主要作用，新相大略呈球状；若  $\Delta V/V$  较大，则新相可能是针状或圆盘状。

## 10.2.6 非均匀形核

固态相变中**非均匀形核**起很大作用，如晶粒界、晶粒棱边及角隅、位错、堆垛层错等。这时可**降低**形核功，所以在这些地方是有利于形核。

### •界面上形核

设核心界面是非共格的、核心表面能与取向和自身曲率无关，并忽略应变能，那么在晶界上形成核心是球冠状。这时在晶界上形成晶胚的能量变化 $\Delta G_b$ 为

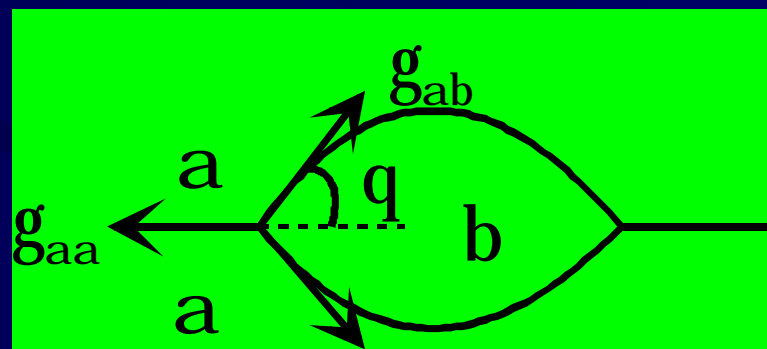
$$\Delta G_b = V_b \Delta G_1^v + A_{ab} g_{ab} + A_{aa} g_{aa}$$

临界半径

$$r^* = \frac{2g_{ab}}{\Delta G_1^v}$$

临界核心形成功

$$\Delta G_b^* = \Delta G^* \frac{1}{2} (1 - \cos q)^2 (2 + \cos q)$$



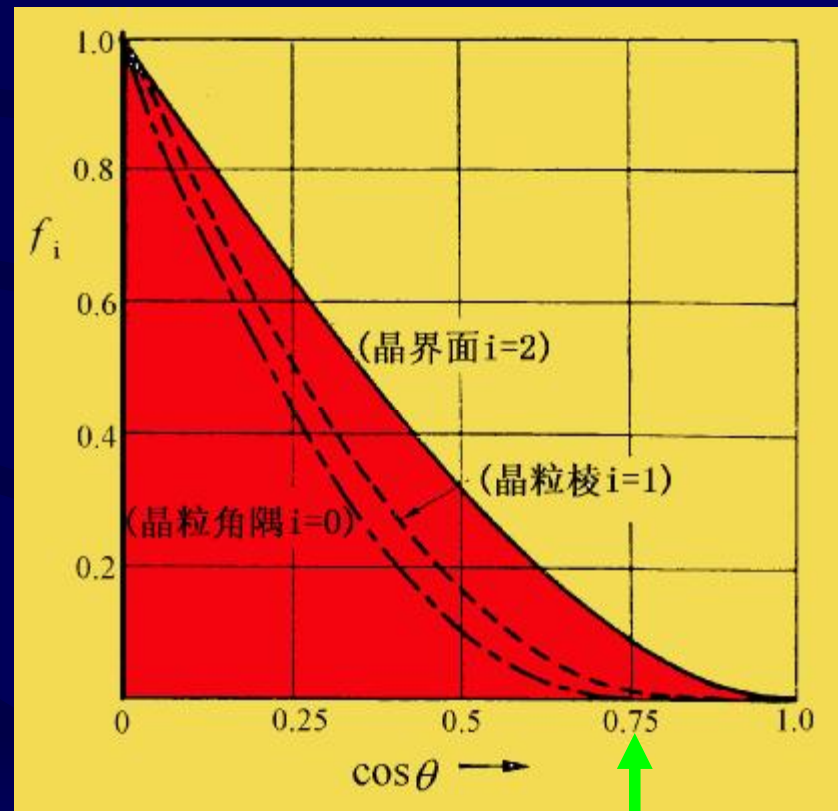
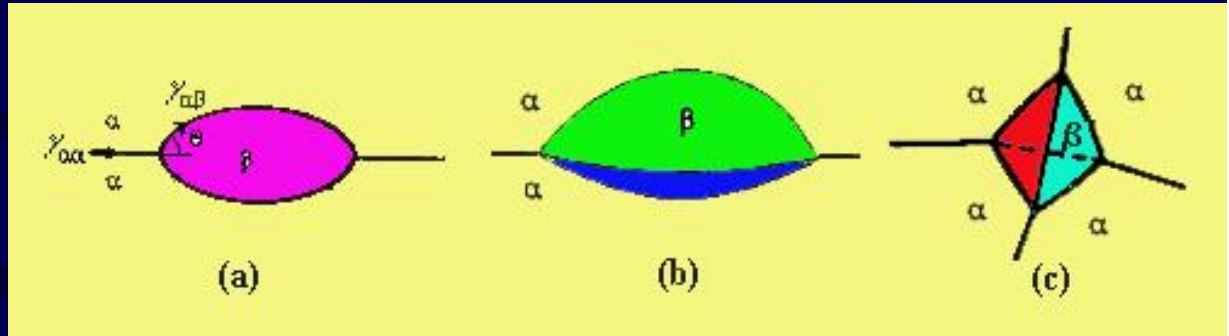
在晶粒**棱边**和**角隅**上的形核功**更低**。其形核功的形式和晶界表达式相似，都是 $\cos q$ 的函数。把在晶界面，晶粒棱边和角隅的临界核心的形成功和均匀形核的临界核心形成功的比值统一写成：

$$f_i = \frac{\Delta G_i^*}{\Delta G_3^*}$$

下标  $i$  表示形核地点的维数。

条件是各晶粒的界面能相同。相对关系见右图。

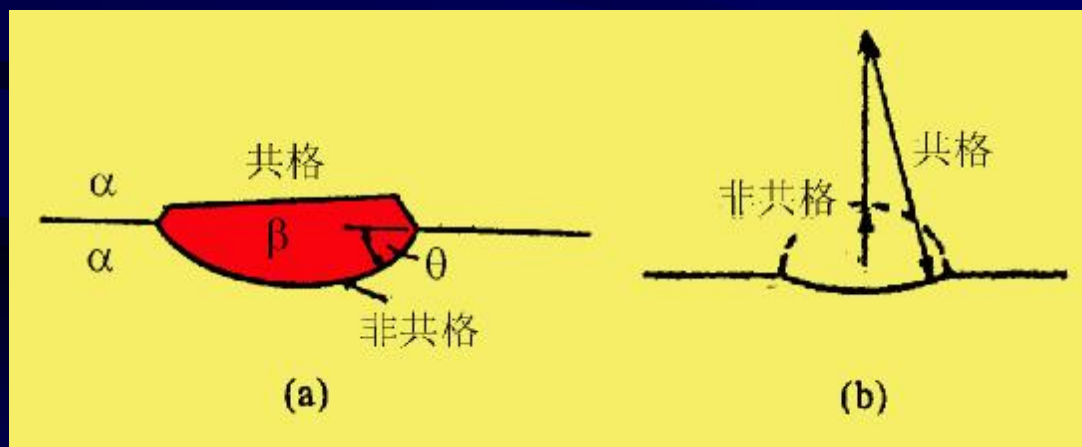
由图可见： $f_0 < f_1 < f_2 < f_3$ 。



函数  $f_i$  随  $\cos\theta$  的变化关系 <sup>20</sup>

若核心和相邻母相晶粒之一点阵匹配良好，会出现新相的不对称形状。

- 仅存在一种特定取向关系/共格界面时，如图(a)。
- 当核心和母相都是立方结构，在单侧点阵匹配良好时，双球冠状不对称，如图(b)。

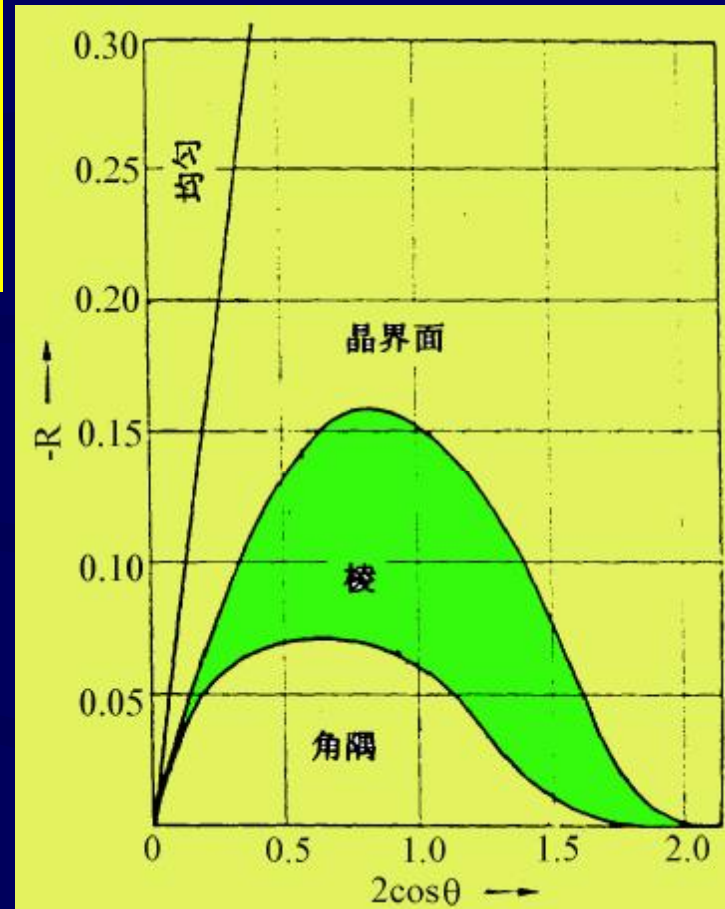


虽然非均匀形核的形核功比较小，但并不意味着非均匀形核的形核率一定高，因形核率除和形核功有关外还和单位体积中形核位置数有关。

在晶界不同位置形核获得最大形核率的 $R$ 和 $2\cos\theta$ 范围的示意图。

$$R=(kT/\Delta G^*)\ln(d/L)$$

规律：小的 $\cos\theta$ 值，大的晶粒以及大的形核驱动力（小的 $\Delta G^*$ ）有利于均匀形核；相反则有利于在角隅处形核。



**降温转变时**，随驱动力增加（过冷度加大），开始时主要在角隅处形核，然后依次是晶粒棱边、晶界面，最后是均匀形核。

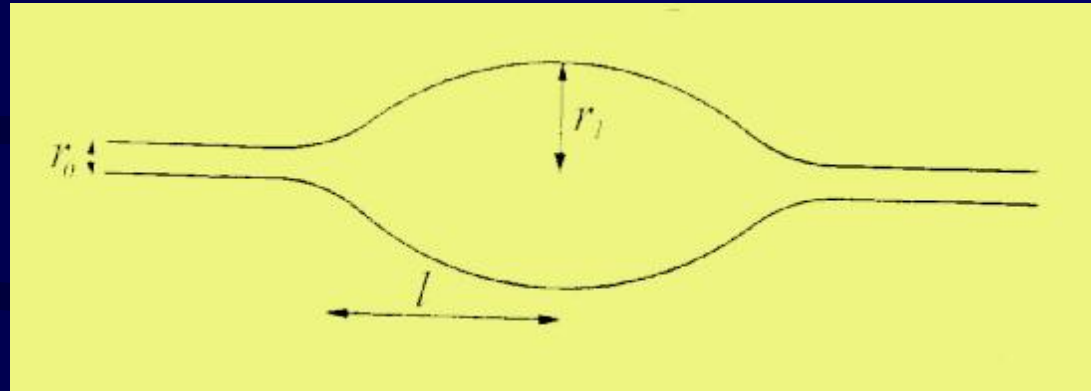
**等温相变时**，可能整个相变过程只在一种形核地点（最大形核率的形核地点）上形核，也可能在相变早期阶段，居支配地位的形核地点已被相变产生的新相全部占据，出现**形核地点饱和**。

## •位错上形核

优先形核原因

- 松弛畸变能;
- 富集溶质;
- 快速扩散通道;

核的形状



形核时自由能变化  
(单位长度)

$$\Delta G = pr^2 \Delta G_1^v + 2prg - A \ln \frac{r}{r_0}$$

$$A = Gb^2 / 4\pi K$$

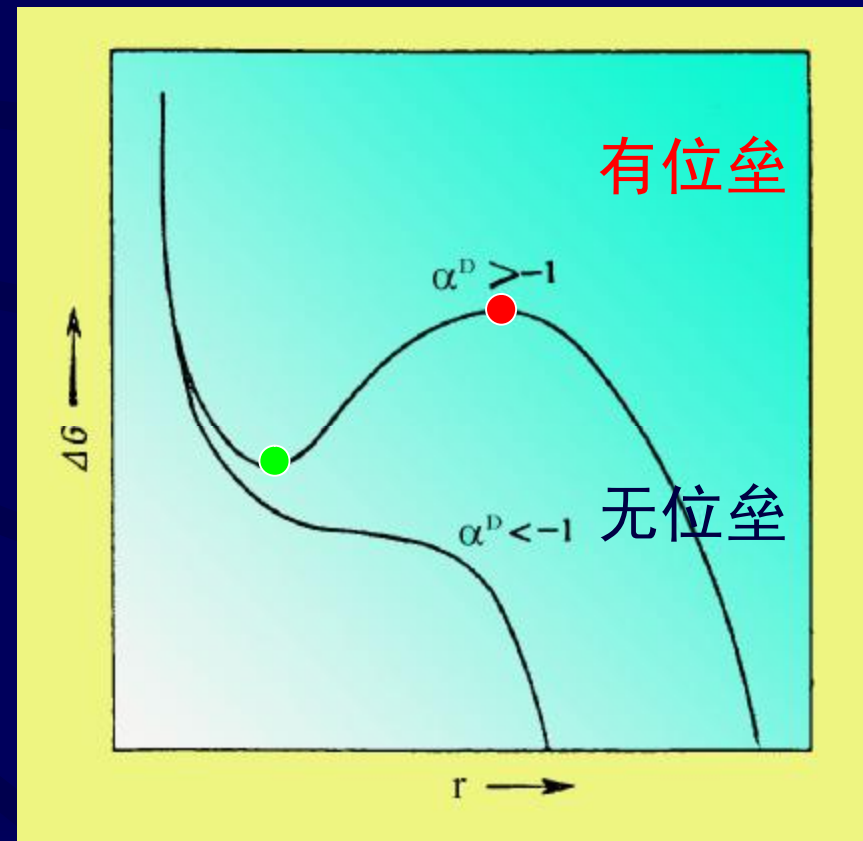
解出

$$r^* = \frac{g}{2\Delta G_1^v} \left[ 1 \pm \left\{ 1 + \frac{2A\Delta G_1^v}{pg^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \right]$$

当  $a^D < -1$  即形核驱动力比较大（过冷度或过饱和度比较大）时，在  $\Delta G-r$  曲线上没有极点，即在位错上形核不需要形核功。如果扩散过程允许的话，相变过程会自动地进行。但当  $a^D \geq -1$  即形核驱动力不很大（过冷度或过饱和度不很大）时，在  $\Delta G-r$  曲线上出现两个极点，在  $r=r'$  处出现  $\Delta G$  的最低值，这时可粗略地看作和位错自发形成的溶质气团相类似。在  $r=r$  处出现  $\Delta G$  的最高值，它相当于形核功。但是，比起均匀形核来说，形核功是小的。当  $a^D \geq 0.4 \sim 0.7$  时，在位错上的形核就比较明显。

$$r^* = \frac{g}{2\Delta G_1^v} \left[ 1 \pm \left\{ 1 + \frac{2A\Delta G_1^v}{pg^2} \right\}^{\frac{1}{2}} \right]$$

曲线变化规律  $\alpha^D$



位错形核时形核自由能与核半径的关系



## •层错上形核

促进形核原因：高能区+富集溶质；

如果从fcc母相中析出hcp新相，则层错已准备了结构条件，只需成分涨落来形核。但是，如果层错中有铃木气团，层错也可能为形核准备了成分条件，所以层错是潜在的形核位置。

铃木气团

可能的取向关系

$(111)_{\text{母相}} // (0001)_{\text{新相}}$

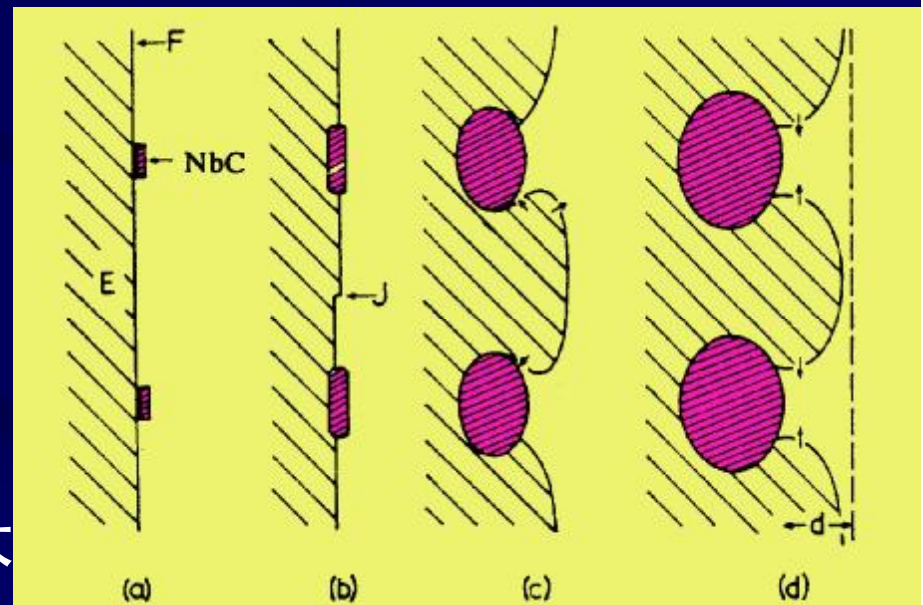
$[1\bar{1}0]_{\text{母相}} // [11\bar{2}0]_{\text{新相}}$

例：

- 1) Al-Ag系 $\alpha$ 中 $g'$ 的析出；
- 2) 钢中NbC的析出；

注：依靠位错的帮助。

NbC在Frank部分位错上形核和长大



## 10.2.7 随时间变化的形核速率

形成临界核心要经历原子扩散，需要时间，所以形核有孕育期。固相中原子扩散慢，需要秒的数量级。这样，形核速率需要经过一段过渡时间才增加到稳态值。在达到稳态值以前的形核率  $I(t)$  同于稳态形核率  $I$ ，可近似表示为

$$I(t) = I \exp\left(\frac{-t}{t_0}\right)$$

$t_0$ : 孕育期;  $t$ : 等温时间。当保温时间  $t$  比孕育期大的多时， $I(t) \rightarrow I$ 。形核功增大时，孕育期长，形核过渡期间很重要。

当相变产物是复相时，也可能导致形核率与时间有关。若第一种相在母相的晶界形核，第二种相在第一种相晶界以恒定的速度形核，则总的形核率随时间变化关系就和第一种相表面积随时间变化的关系相同。第一种相表面积的增长和第一种相的形核率以及第一种相长大速度有关，因而在不同系统中形核率对时间依赖的关系会很不相同。

## 10.3 长大过程

**本质：** 长大是新相界面向母相的迁动过程。

**驱动力：** 新相和母相的自由能差 $DG^{a\text{®}b}$ 。但新相界面耗费部分能量，使长大驱动力减小。随新相长大，分摊在每摩尔新相上的界面能又减小，因而实际长大驱动力随长大过程又逐渐增加。

因成分、结构变化的不同方式会出现**不同的长大过程**；

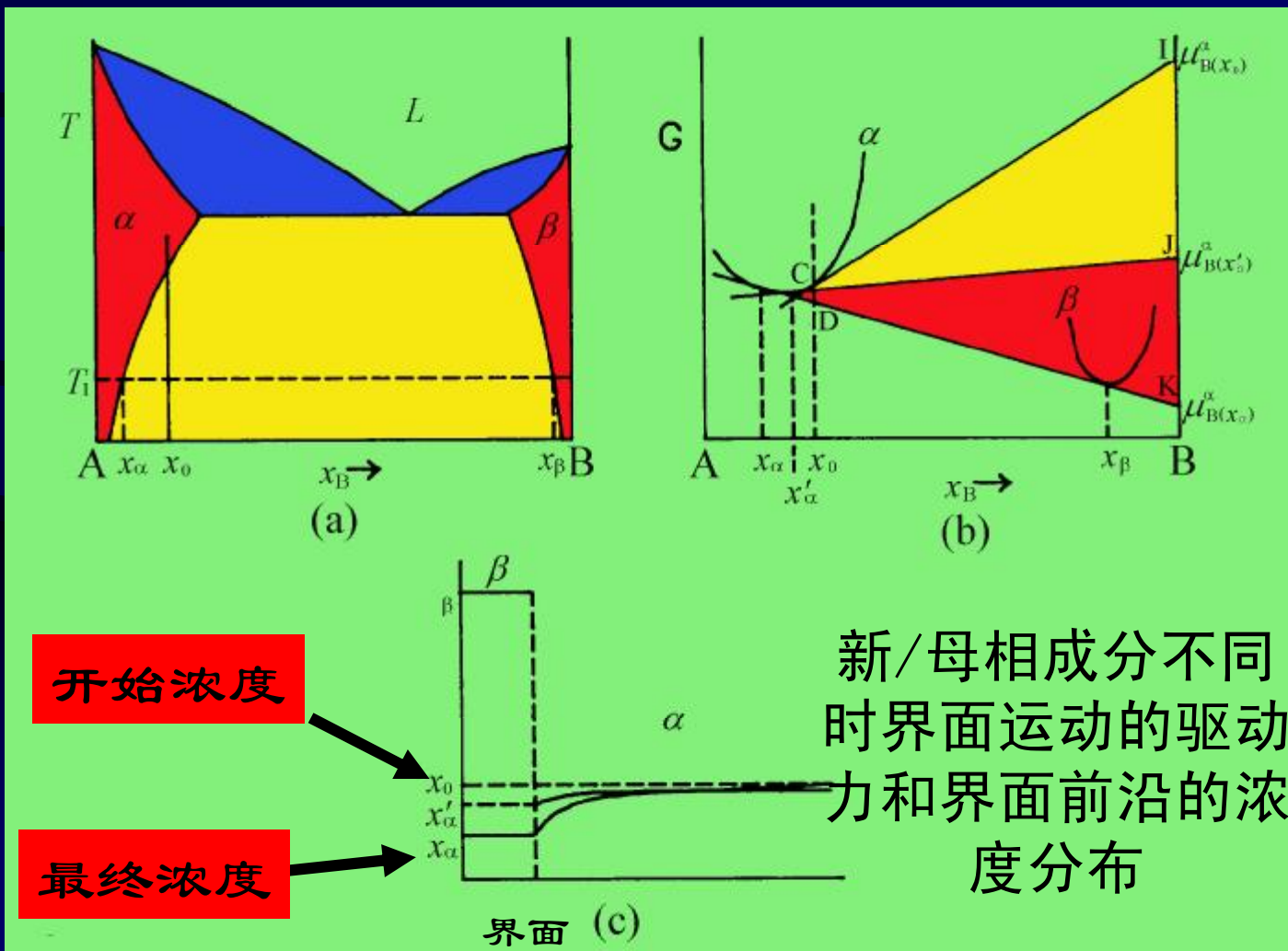
当新/母相成分相同时，长大只涉及界面的最近邻的原子过程，称为**界面过程控制**长大。

当新/母相成分不同时，新相界面的推移除了需要上述的界面最邻近的原子过程外，还可能要涉及原子的长程扩散过程。因而长大过程可能受界面过程控制或受**扩散过程控制**，也可能同时受界面过程和扩散过程控制。

# 过程分析

界面成分为  $x_a$  时，界面处自由能差为0，长大主要靠a相自由能差驱动，称**扩散控制**；

界面成分为  $x_0$  时，a相自由能差为0，主要靠界面处自由能差控制，称**界面控制**；



开始浓度

最终浓度

新/母相成分不同时界面运动的驱动力和界面前沿的浓度分布

## 10.3.1 界面过程控制的长大

界面过程的具体机制以及难易程度取决于界面的结构。  
有不同类型。

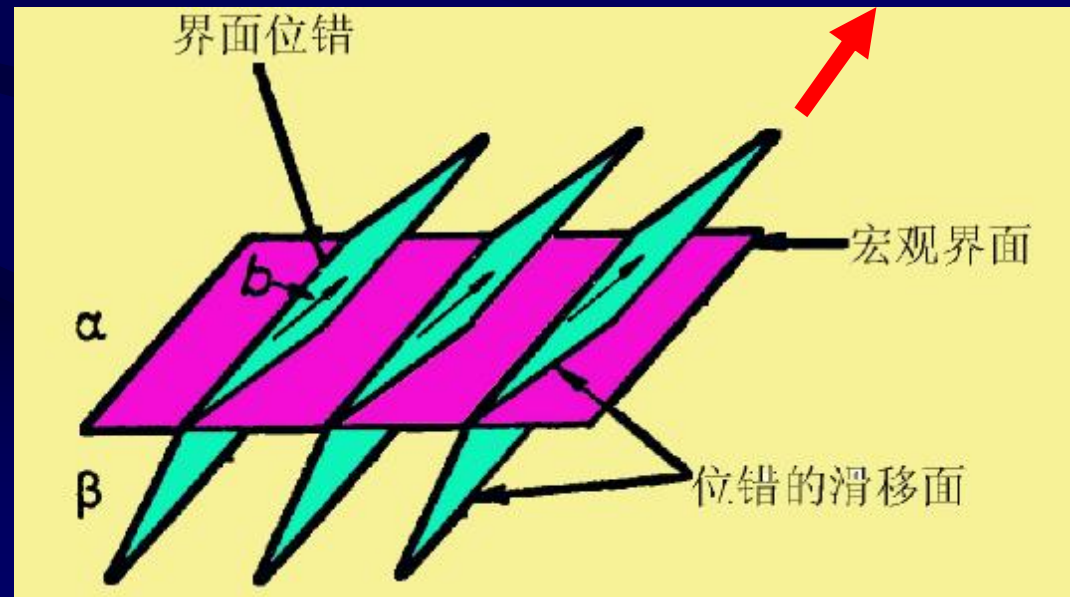
### •非热激活长大

特点：

界面上的位错滑动引起界面向母相迁动，以切变方式；  
过程对温度不敏感，不需热激活。 相变造成！

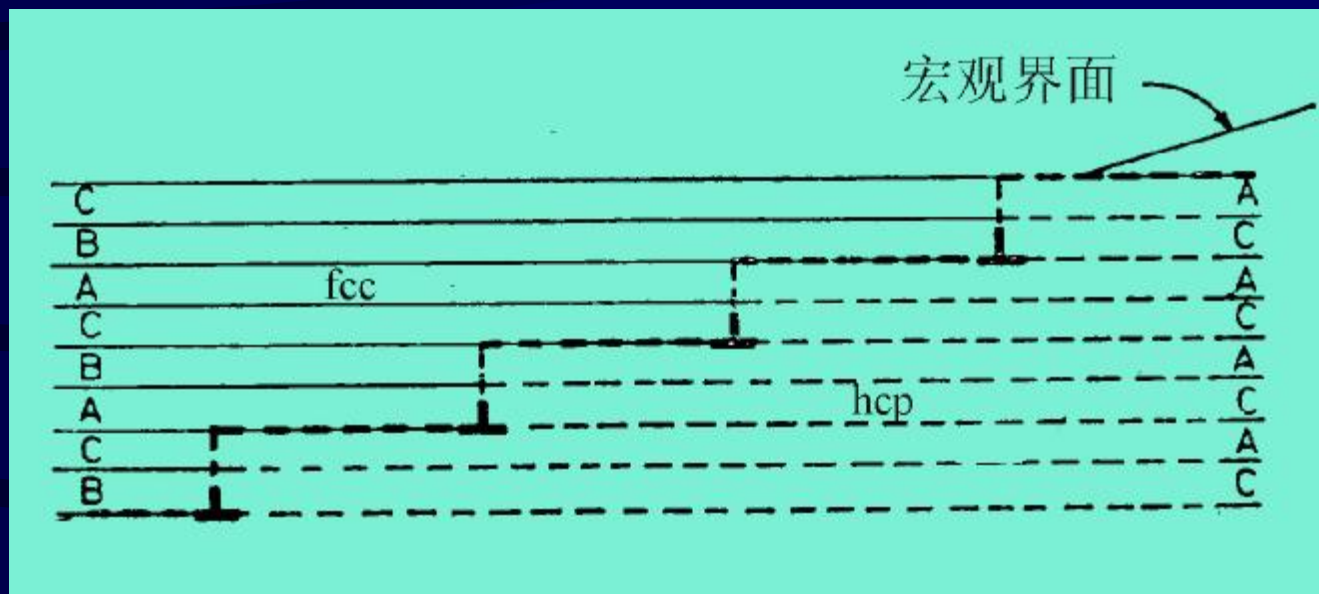
示意图

界面的非热  
激活滑动



# 例

一组肖克莱部分位错构成fcc结构与hcp结构之间的一个可滑动的半共格界面



## 取向关系

$(111)_{\text{母相}} // (0001)_{\text{新相}}$

$[1\bar{1}0]_{\text{母相}} // [11\bar{2}0]_{\text{新相}}$

## •热激活长大

界面推移靠单个原子随机地独立地跳越界面而进行。需要克服一位垒。界面迁动速度对温度非常敏感。

### 定量计算

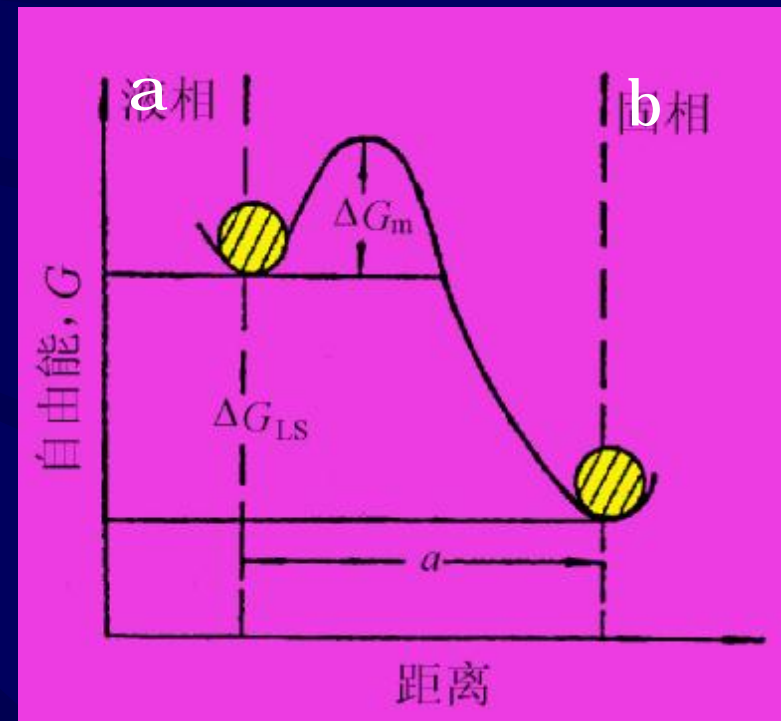
$$v = B \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_{a/b}}{kT}\right)\right]$$

### 小过冷度下

$$v = B \frac{\Delta G_{a/b}}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \approx \frac{D_b}{kT} \frac{\Delta G_{a/b}}{d}$$

### 大过冷度下 ( $\exp(\Delta G_{a/b}/kT) \rightarrow 0$ )

$$v = B \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \approx \frac{D_b}{d}$$

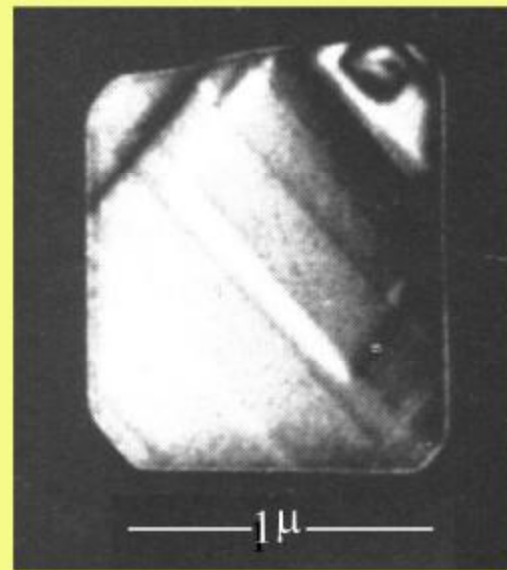


## 另一模式

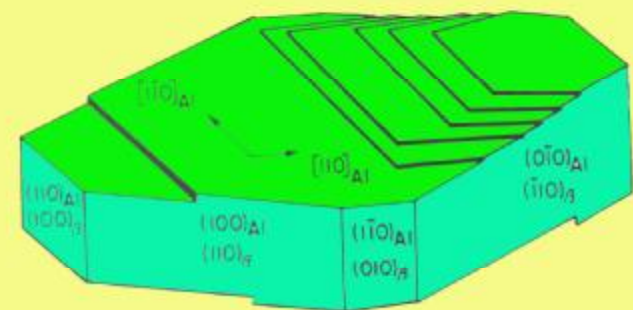
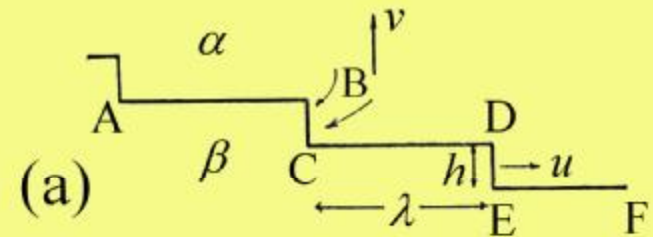
## “台阶”长大机制

AB、CD和EF是不易迁移的共格界面，BC、DE面是非共格的长大台阶，台阶面上接纳原子比共格宽面上容易。原子加入台阶使台阶侧向移动。界面覆盖后，沿法线方向推移了1个台阶厚度。继续长大需要出现新的台阶。新台阶靠在宽面上以非均匀形核方式形成。台阶机制长大由共格宽面上形核产生新台阶的过程所控制。

例：Al-Mg<sub>2</sub>Si



(b)



(c)



## 不同类型界面过程控制的关系

一般来说，在驱动力足够高的情况下，所有类型的界面均可以连续生长，驱动力小于某个临界值时需要以台阶机制生长。

对于结构非常漫散的界面（例如大角度界面），这个临界驱动力很低，以致几乎在所有条件下都是连续生长；而对于结构非常陡的界面（例如共格界面），临界驱动力太高，以致几乎都是台阶式生长。

## 10.3.2 长程扩散控制的长大

基本关系（右图）

- 简单形状新相粒子长大  
（平界面）

物质守恒关系

$$dt \cdot D \frac{\partial C}{\partial r} = dr(C_b - C_a)$$

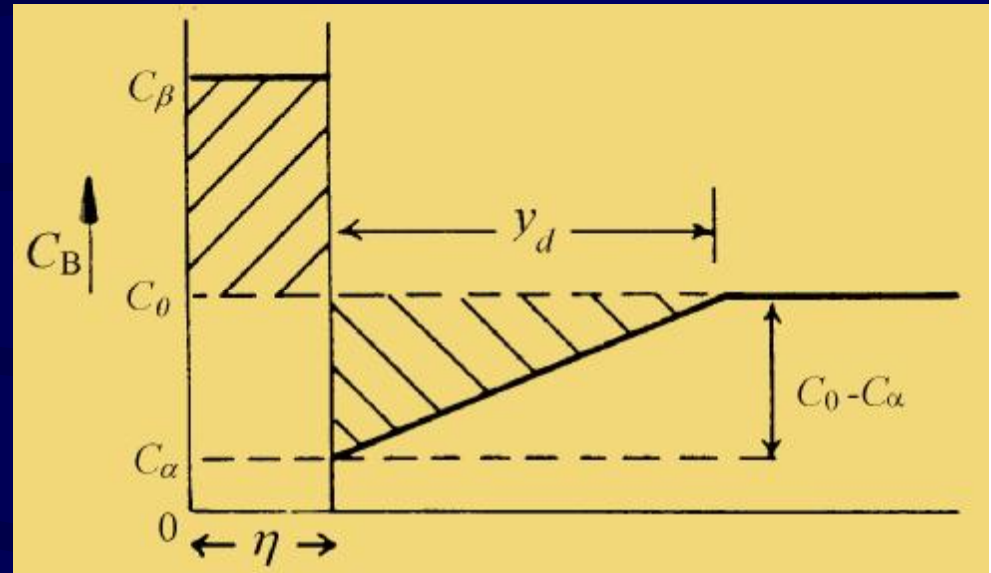
母相扩散

新相吸收

利用影线面积相等，  
即  $y_d = 2h(C_\beta - C_0) / (C_0 - C_\alpha)$

代入  $\eta = vt$ ，解出

$$v = \frac{C_0 - C_a}{2(C_b - C_a)^{1/2} (C_b - C_0)^{1/2}} \sqrt{\frac{D}{t}} = \frac{a_1^*}{2} \sqrt{\frac{D}{t}}$$



$$v = \frac{dr}{dt} \Big|_{r=h} = \frac{D}{(C_b - C_a)} \frac{\partial C}{\partial r} \Big|_{r=h}$$

$$= \frac{\Delta C}{(C_b - C_a)} \frac{D}{y_d}$$

•具有台阶界面的新相长大

已知

$$v = \left. \frac{dr}{dt} \right|_{r=h} = \frac{D}{(C_b - C_a)} \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=h}$$

$$= \frac{\Delta C}{(C_b - C_a)} \frac{D}{y_d}$$

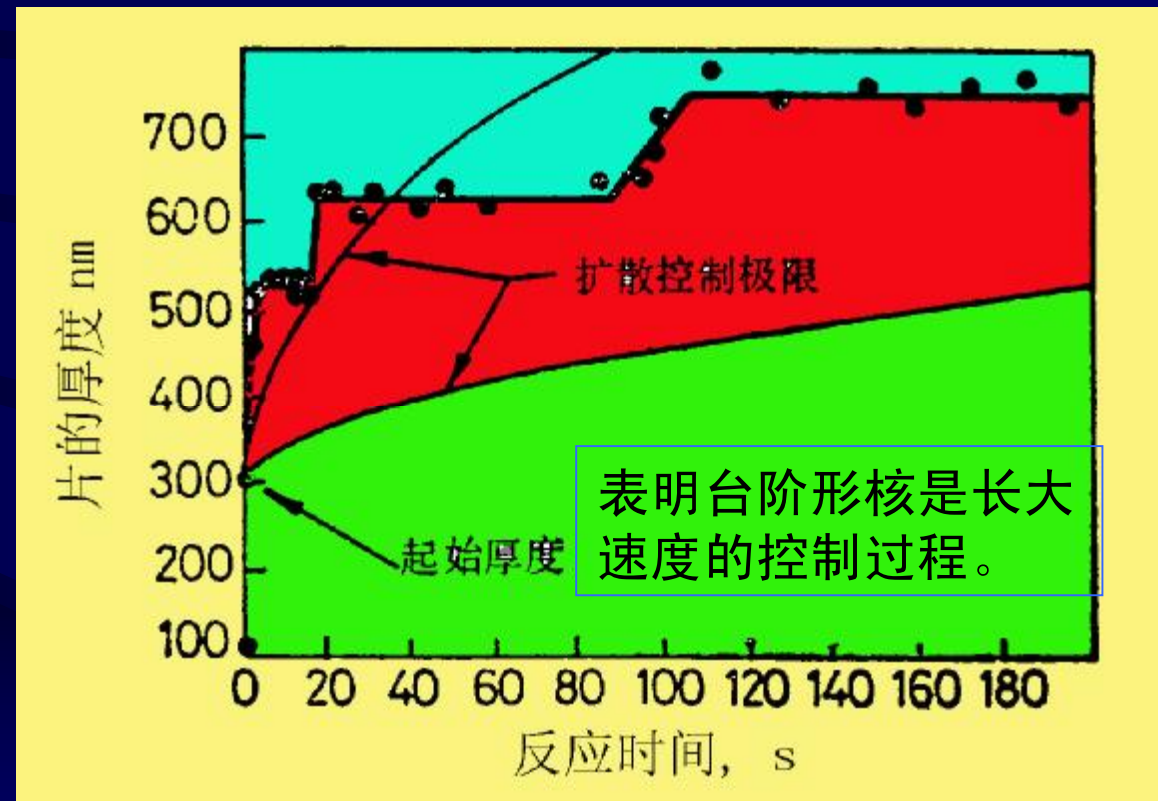
有效扩散距离  $y_d = kh$ ,  $k$ 是常数,  $h$ 是台阶高度, 台阶宽面宽度为  $l$ , 则

侧向长大速度

$$u = \frac{D\Delta C}{(C_b - C_a)hk}$$

因  $v/u = h/\lambda$ , 故界面推移速度

$$v = \frac{D\Delta C}{k(C_b - C_a)l}$$



Al-1.5%Ag合金400°C时g相片层厚度随时间的变化

## 10.4 相变动力学

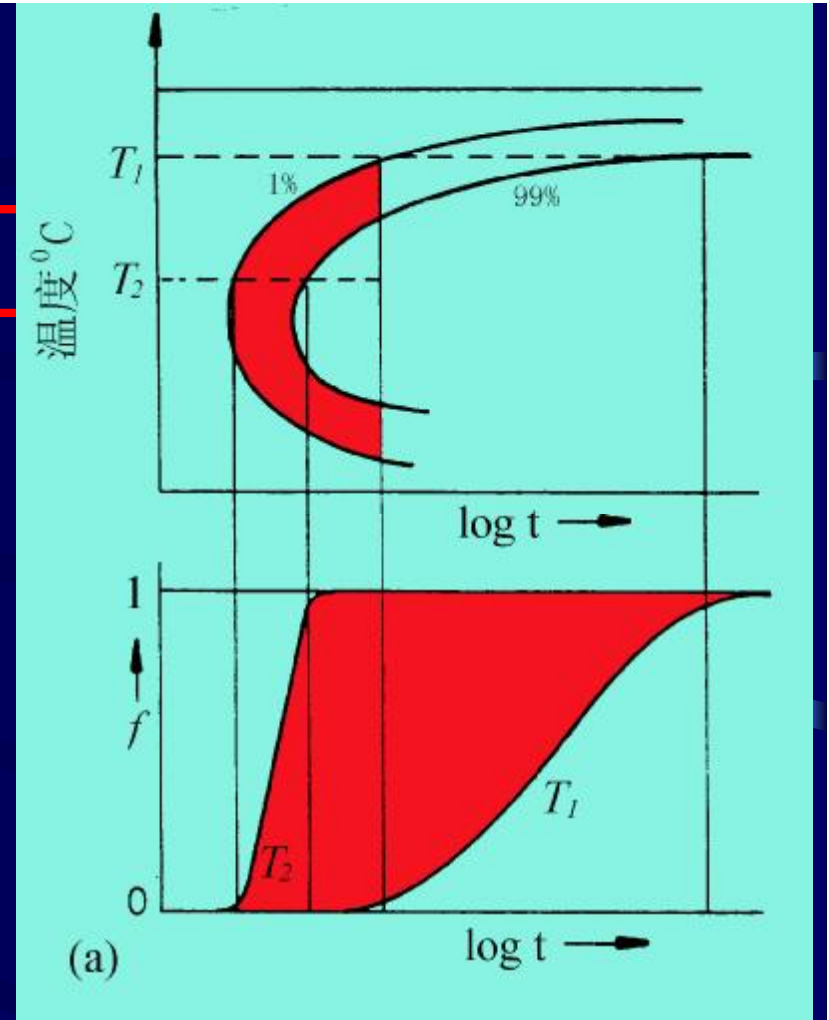
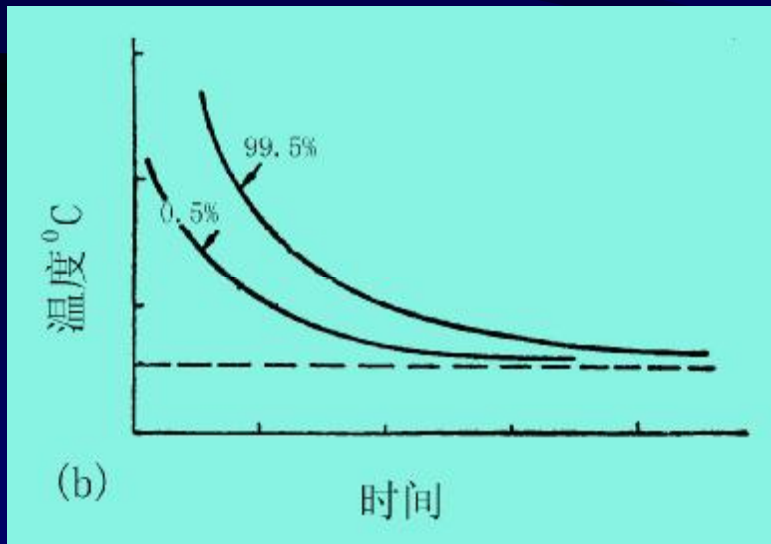
与再结晶动力学（J-M-A方程）相似。

表达式

$$f = 1 - \exp(-Bt^n)$$

温度对转变的影响（TTT曲线）

C曲线的成因：相变驱动力与扩散能力与过冷度的关系不同（一增一减）。



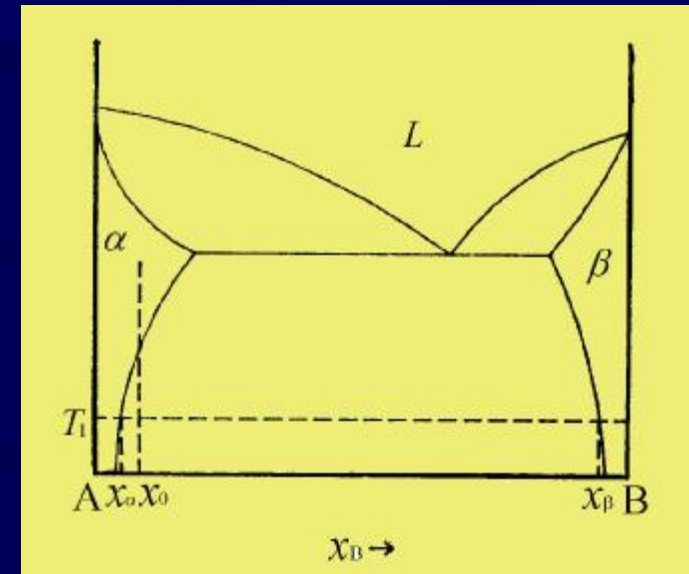
加热转变与冷却转变对应的曲线不同。  
相变驱动力与扩散能力都随过热度增加。

表 10-1 动力学方程  $f=1-\exp(-Bt^n)$  中的  $n$  值

情 况		$n$ 值
(a)	多形性相变, 非连续沉淀, 共析分解, 界面控制长大等	
	形核率增加	$>4$
	形核率为恒值	4
	形核率减小	3~4
	零形核率	3
	晶界面形核 (饱和后)	1
	晶界边形核 (饱和后)	2
(b)	扩散控制长大	
	新相由小尺寸长大, 形核率增加	$>5/2$
	新相由小尺寸长大, 形核率为恒值	$5/2$
	新相由小尺寸长大, 形核率减小	$3/2 \sim 5/2$
	新相由小尺寸长大, 零形核率	$3/2$
	新相具有相当尺寸长大	$1 \sim 3/2$
	针状、片状新相具有有限长度	
	两相远离	1
	长柱体(针)的加厚 (端际完全相遇)	1
	很大片状新相的加厚 (边际完全相遇)	$1/2$
	薄膜	1
	丝	2
	位错上沉淀 (很早期)	$\sim 1/2$

## 10.5 合金脱溶

脱溶现象：当一个合金在高温时是单相，冷却到低温时变成不稳定的过饱和固溶体，它将会脱溶分解。



研究意义：

脱溶会以不同方式；连续式的可强化合金，不连续时使性能变坏。

在合金实际脱溶过程中，由于析出的平衡相的结构通常和基体有较大差异，所以往往并不是一开始就析出平衡相，而是先析出一些形核位垒比较低的过渡相，最后才析出平衡相。

## 10.5.1 脱溶贯序

合金脱溶时遵循一定的脱溶贯序。脱溶合金析出的早期产物及过渡相往往与母相是共格和半共格的，通常利用这些弥散析出物使合金硬化，发展成所谓时效硬化合金。

典型合金：4%的Al-Cu合金。

脱溶贯序

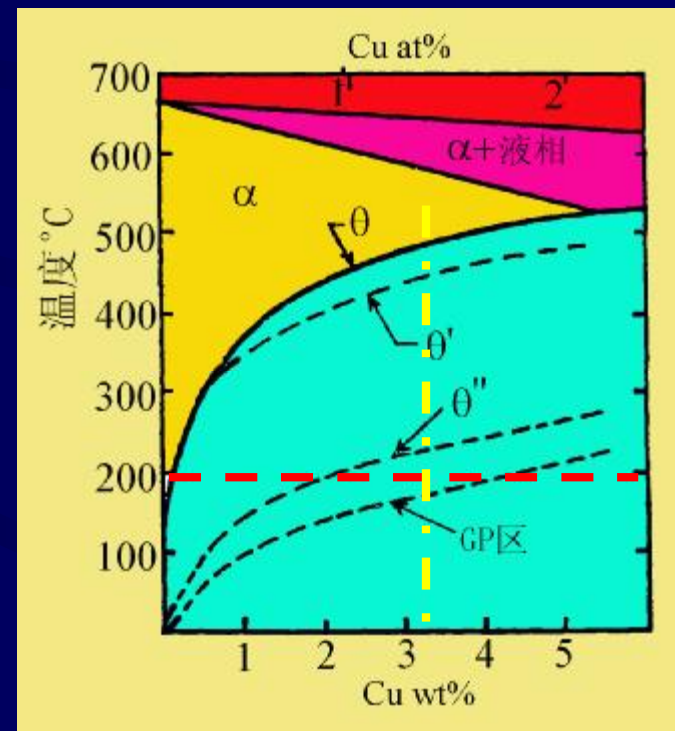
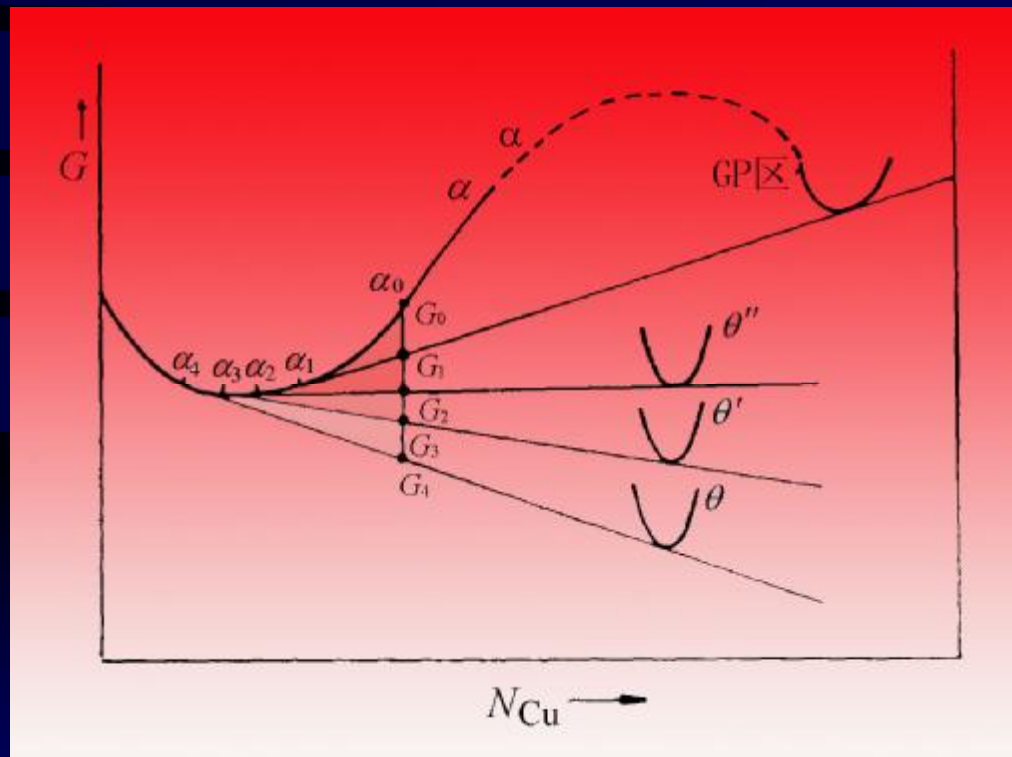
母相 $a_0$   $\Rightarrow$   $a_1$ +GP区  $\Rightarrow$   $a_2$ +q''  $\Rightarrow$   $a_3$ +q'  $\Rightarrow$   $a_4$ +q

这些产物无法在金相显微镜下观察到，在1938年由Guinier和Preston分别独立地借助于X射线衍射条纹检测到的，所以称这类产物为GP区。

# 脱溶的热力学分析

热力学驱动力与动力学的关系；

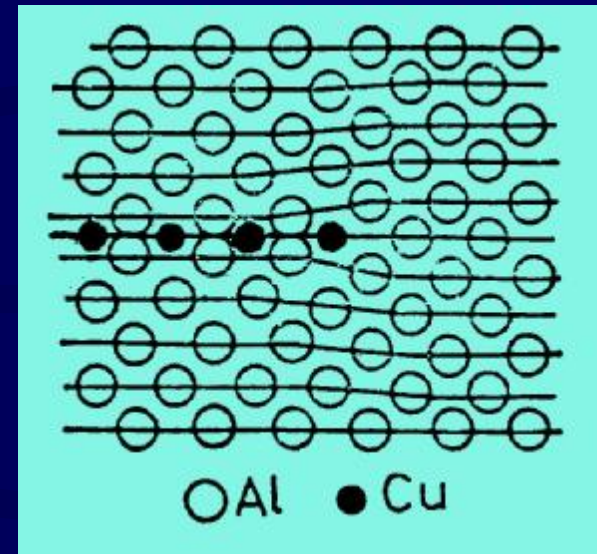
温度 / 原始成分的影响；





## 各（过渡）相的结构

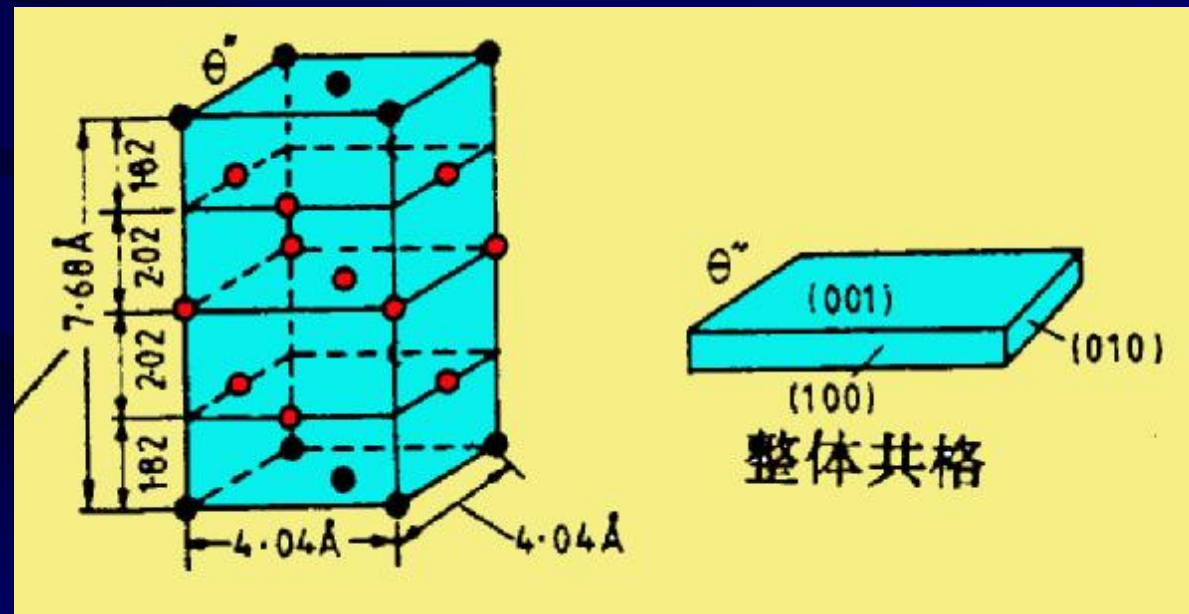
和母相完全共格的富Cu区，呈盘状，盘面垂直于基体低弹性模量方向，即 $\langle 100 \rangle$ 方向。盘状产物大约有2个原子层厚，直径为10nm，它们相互间约距离10nm。



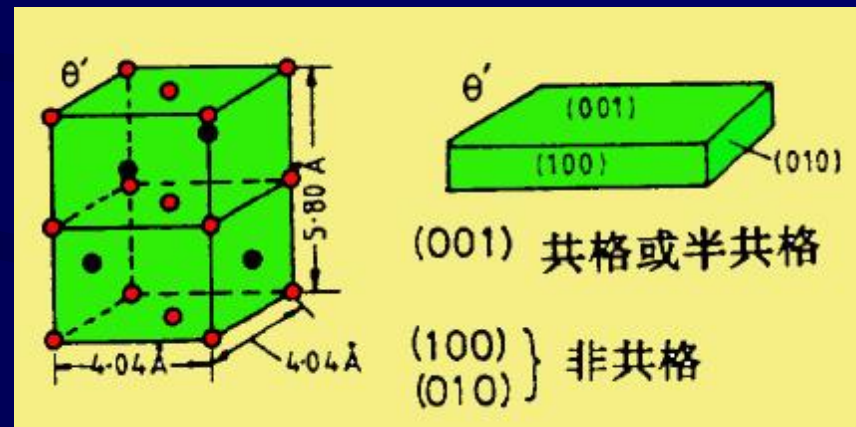
$\theta$  “具有正方结构，是一个畸变了fcc结构，铜和铝原子分别各排列在(001)面上。有取向关系：

$$(001)_{\theta''} // (001)_a$$

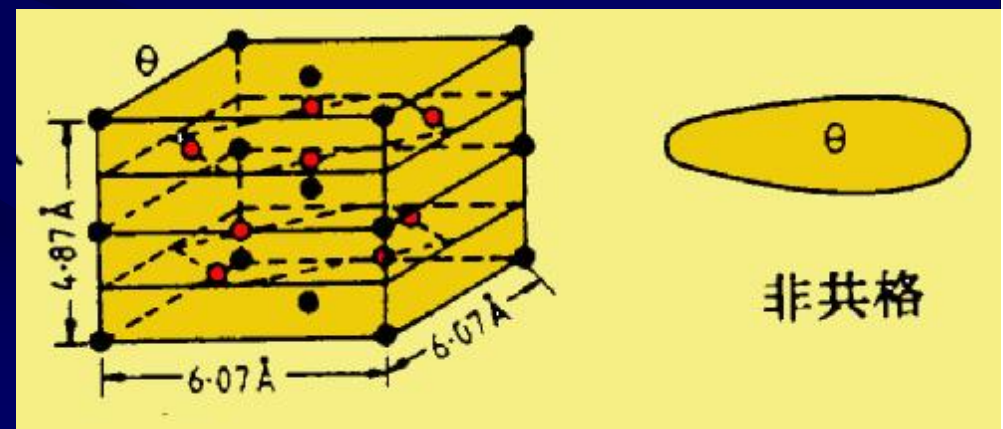
$$[001]_{\theta''} // [001]_{\alpha}$$



$\theta'$ 相是正方结构，成分近似于 $\text{CuAl}_2$ 。它的(001)面原子排列和原子间距也和基体的一样，但(010)面和(100)面的排列和基体的不同，在[001]方向的错配较大，因此 $q'$ 的惯析面以及和基体的取向关系和 $\theta''$ 的一样。 $\theta'$ 片的宽面开始时是完全共格的，随着长大而丧失共格。片的侧面是非共格或是复杂的半共格结构。



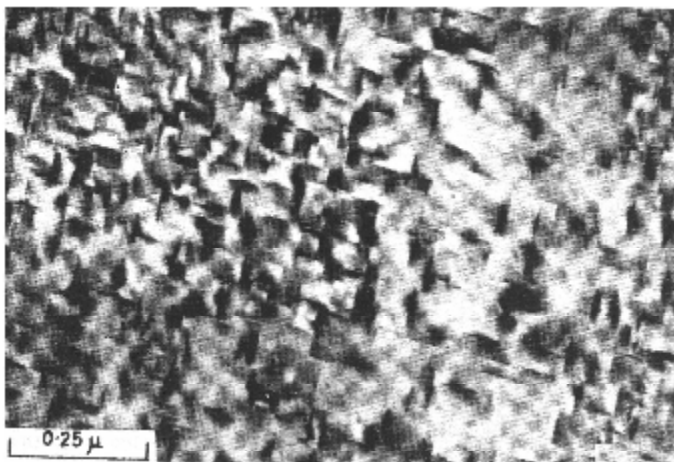
平衡相 $q$ 的成分接近 $\text{CuAl}_2$ ，具有复杂体心正方结构，它没有一个面能和基体良好匹配。 $q$ 和基体只能形成非共格或复杂的半共格界面。



q''

q

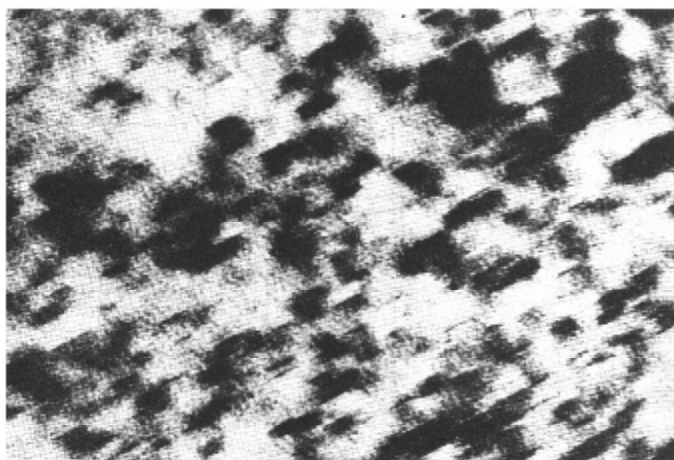
各析出相形貌



(b)



(d)



(a)



(c)

GP区

q'

## 10.5.4 时效硬化

本节涉及工艺，组织，性能之间的关系。

时效的概念：一切有关性能随时间变化过程统称为时效过程。  
脱溶合金随着脱溶过程硬度升高的现象称时效硬化。

时效曲线

温度的影响？

成分的影响？

**过时效现象：**时效过程超过获得峰值硬度时，称为过时效。

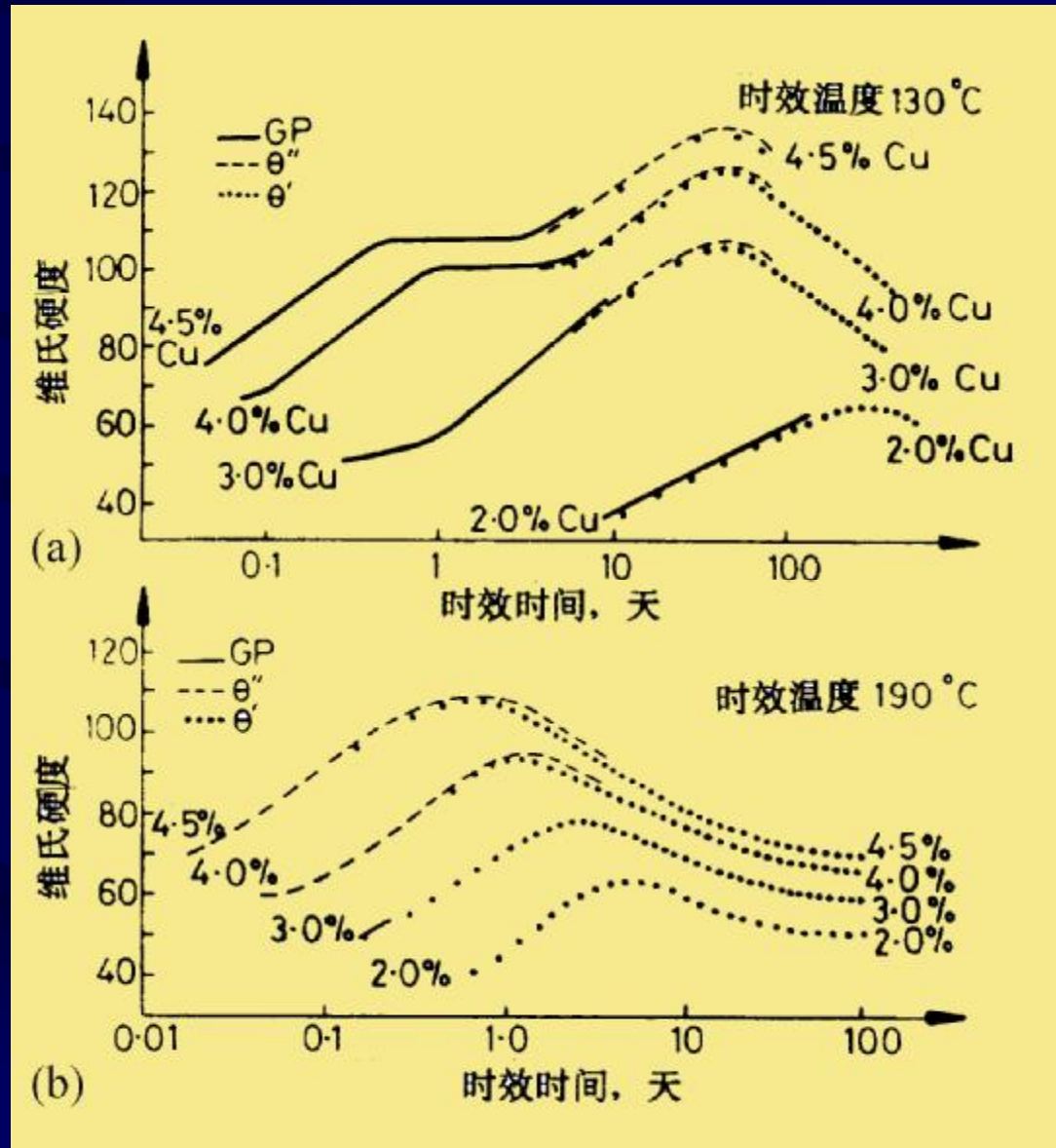


表10-2 一些脱溶型合金脱溶时的析出贯序



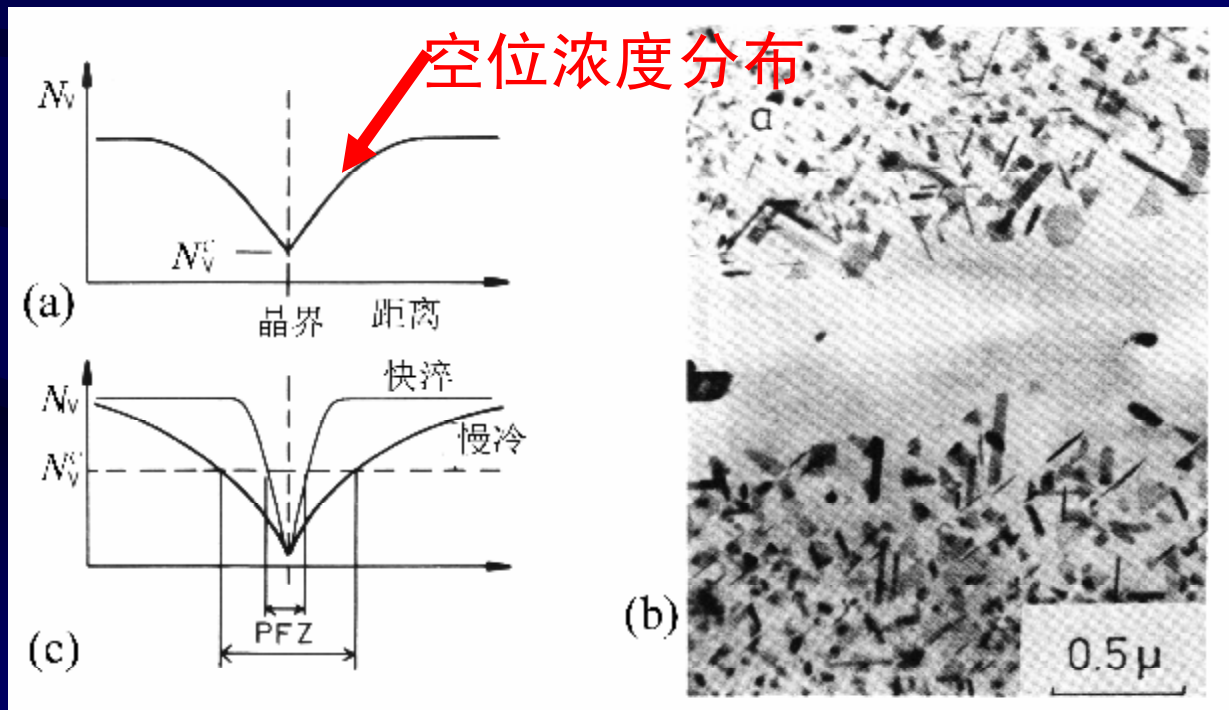
基体金属	合金	脱溶贯序
铝	Al-Ag	GP区(球状)→ $\gamma'$ (片状)→ $\gamma(\text{Ag}_2\text{Al})$
	Al-Cu	GP区(盘状)→ $\theta''$ (盘状)→ $\theta'$ (片状)→ $\theta(\text{CuAl}_2)$
	Al-Cu-Mg	GP区(棒状)→ $S'$ (条状)→ $S(\text{CuMgAl}_2)$ (条状)
	Al-Zn-Mg	GP区(球状)→ $\eta'$ (片状)→ $\eta(\text{MgZn}_2)$ (片或条状)
	Al-Mg-Si	GP区(棒状)→ $\beta'$ (棒状)→ $\beta(\text{Mg}_2\text{Si})$ (片状)
铜	Cu-Be	GP区(盘状)→ $\gamma'$ → $\gamma(\text{CuBe})$
	Cu-Co	GP区(球状)→ $\beta(\text{Co})$ (片状)
铁	Fe-C	$\epsilon$ 碳化物(盘状)→ $\text{Fe}_3\text{C}$ (片状)
	Fe-N	$a''$ (盘状)→ $\text{Fe}_4\text{N}$
镍	Ni-Cr-Ti-Al	$\gamma$ (立方或球状)

## 10.5.2 空位在脱溶过程中的作用

在获得过饱和固溶体（高温快冷到室温）的同时会获得过饱和浓度的空位。空位加快了原子扩散，从而加速形核过程。

界面是超额空位的阱，因空位扩散快，在淬火形成过饱和固溶体时晶界附近的空位会逸散到晶界上，使晶界附近有一个低空位浓度区，与此同时在晶界附近出现一个无脱溶物区域PFZ。

两种可能的原因：  
•空位被晶界吸收，低空位区。  
•晶界脱溶吸收周围溶质。

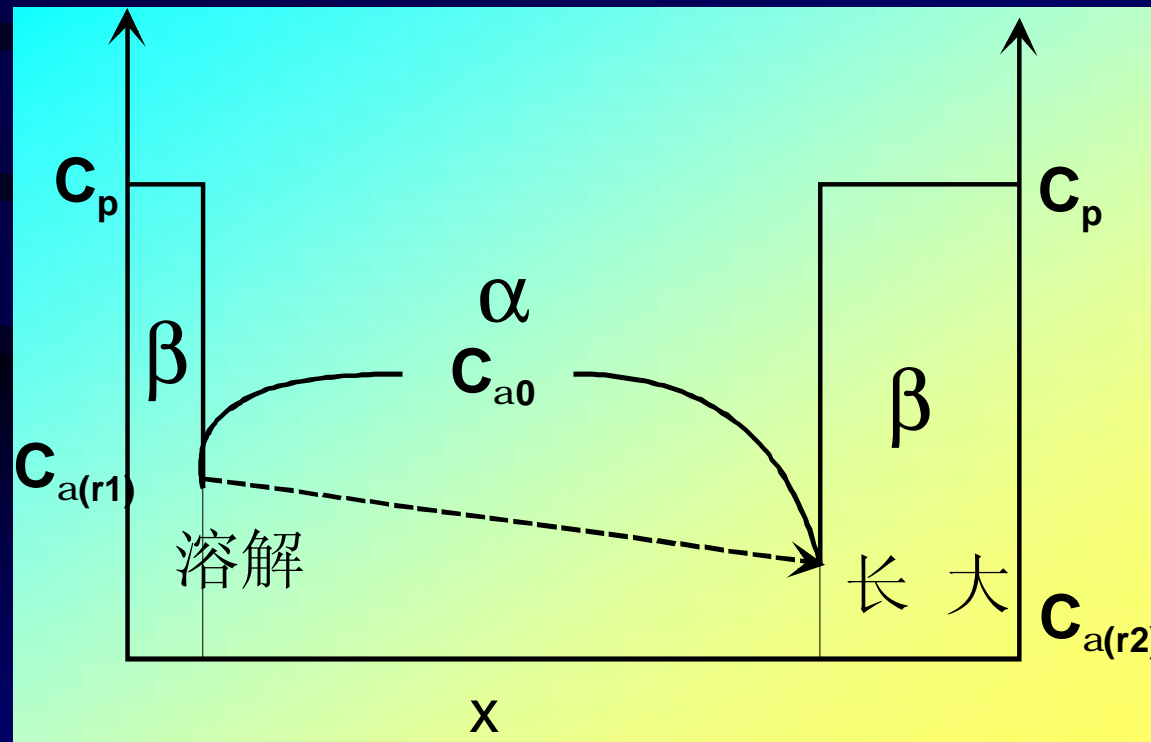


(c) PFZ与临界空位浓度的关系 (b) Al-Ge合金

### 10.5.3 颗粒粗化—Ostwald熟化

脱溶量接近平衡后，系统因大量界面而不稳定。为减小总界面能，脱溶颗粒将以大颗粒长大，小颗粒溶解的方式粗化。称作Ostwald熟化。

粗化过程和吉布斯-汤姆逊效应有密切关系。



粒子长大时  
单位时间吸  
收的溶质量

定量描述:

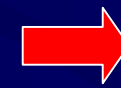
$$4\pi v r_1^2 (C_b - C_r) = r^2 D \frac{dC}{dr} 4\pi$$

流向粒子的  
扩散通量



$$\frac{dr}{r^2} = \frac{D dC}{r_1^2 v (C_b - C_r)}$$

左端 $r$ 从 $r_1$ 到 $\infty$ 积分, 相应右边 $C$ 从 $C=C_r$ 到 $C=C_{\bar{r}}$ 积分, 这里假设在离粒子远处, 基体浓度相当于粒子系统平均粒子半径所对应的溶解度。



$$v = \frac{D(C_{\bar{r}} - C_r)}{r_1(C_b - C_r)}$$



对稀的端际固溶体，根据吉布斯-汤姆逊方程，不同半径粒子的溶解度 $C_r$ 为：

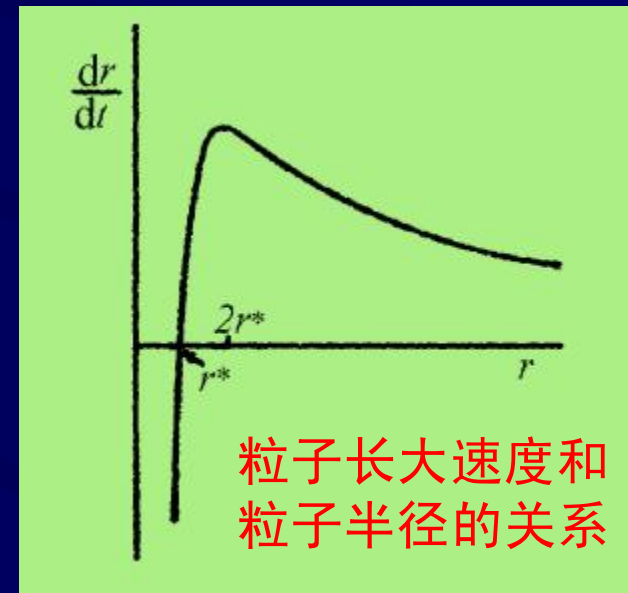
$$C_r = C_a \left(1 + \frac{2gV_m}{RT r}\right)$$

并且认为 $C_\beta - C_r \approx C_\beta - C_\alpha$ ，得

$$v = \frac{2 D g V_m C_\infty}{(C_b - C_\infty) RT} \frac{1}{r_I} \left( \frac{1}{\bar{r}_I} - \frac{1}{r_I} \right)$$

由上式可知，当 $r_I = 2\bar{r}_I$ 时长大速度最大。假设粒子以最大速度长大，即在 $t$ 时刻平均粒子半径为

$$r_I = r_0 + \frac{3gDC_a V_m t}{2RT}$$



实际过程中，可能存在共格应变能、界面能各向异性，粒子形状非球状等都会使问题复杂化。



## 10.6 不连续反应（在移动界面上的反应）

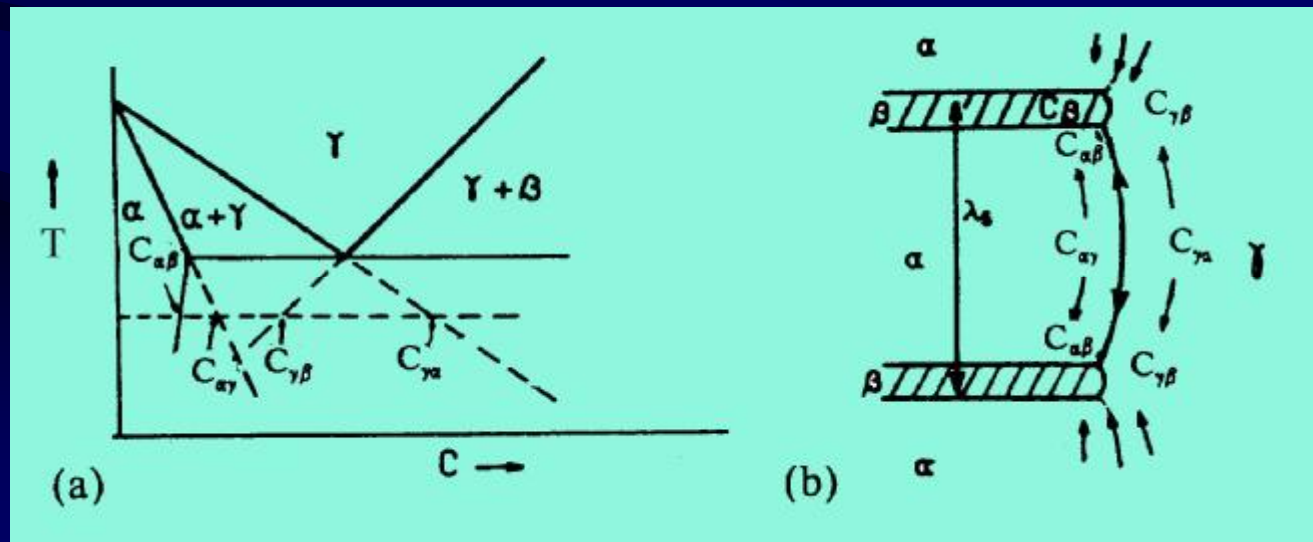
本节讨论发生在移动界面得到两相产物的反应。移动界面可能是相界也可能是晶界，前者是共析反应，后者是不连续脱溶。这里的“不连续”仅有它的狭义意义，而不是指相变分类中的“不连续”。

### 10.6.1 在移动晶界上的反应—共析转变

转变过程分析（类似共晶）



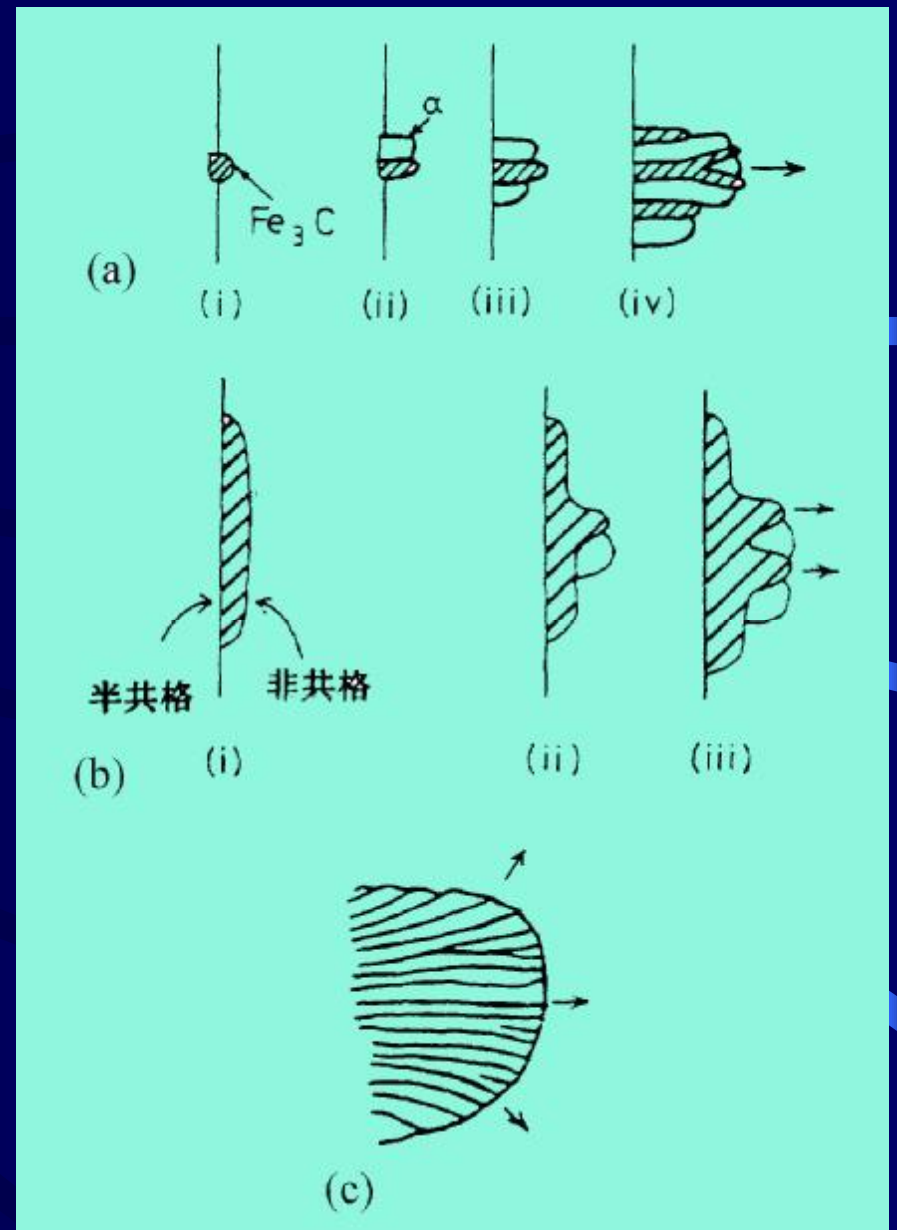
两相生长机制



实际共析长大的复杂性。

图(a)是在“干净的”的 $g$ 晶界上形核：其中(i)  $Fe_3C$ 在晶界上形核，与界面一侧的 $g$ 成共格，并有取向关系，与另一侧 $g$ 之间是非共格界面；(ii)  $a$ 相在 $Fe_3C$ 旁形核，它与 $g$ 也有一定的取向关系（也构成 $a$ 和 $Fe_3C$ 间的取向关系）；(iii) 形核过程向侧面重复；(iv) 以分叉机制形成新的片层。

图(b)是当晶界已存在先共析 $Fe_3C$ 相时，共析体将在非共格的一边形核和长大。此时会形成 $Fe_3C$ 和 $a-Fe$ 间不同的取向关系。



$g$ -Fe共析分解的形核和长大

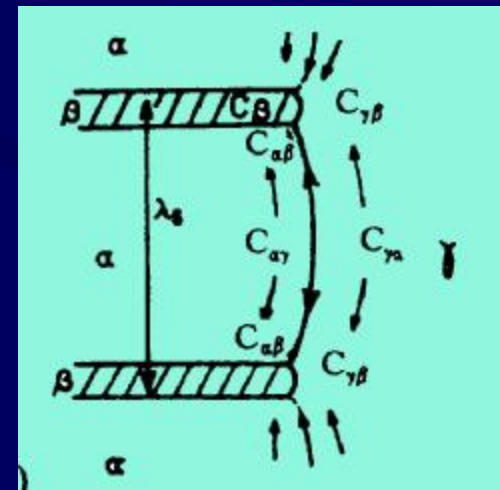
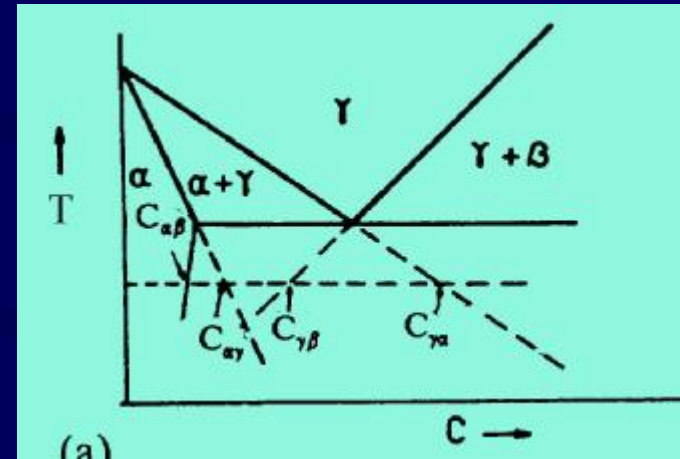
## 定量描述

条件：体扩散控制

在共析温度以下某一过冷度 $\Delta T$ 下，在共析前沿的 $g$ 相的浓度梯度近似为 $2\Delta C_g/l_s$ 。假设溶质扩散发生在距相界面厚度为 $l_s/2$ 的层内，并假设两相的摩尔体积相同，根据反应扩散的溶质质量守恒获得长大速度 $v$

$$v = \frac{2D\Delta C_g}{f_a f_b} \frac{1}{C_b - C_a} \frac{1}{l}$$

形成片层组织会使一部分驱动力消耗在形成片层结构的界面能上。单位体积共析组织中的总界面能是 $2g_{ab}/l_s$ 。消耗的驱动力相当于实际过冷度减小或相当于 $g$ 相中的浓度差减小（ $\Delta C_\gamma$ 降低为 $\Delta C_{\gamma\lambda_s}$ ）。

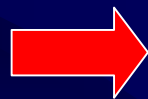


当  $l_s = l_{sc}$  时,  $\Delta C_{\gamma\lambda_s} = 0$ , 即全部相变驱动力转化为  $a+b$  的界面能, 这是  $a+b$  两相可能得到最小片层间距的情况。可简单地把  $\Delta C_{\gamma\lambda_s}$  表达为

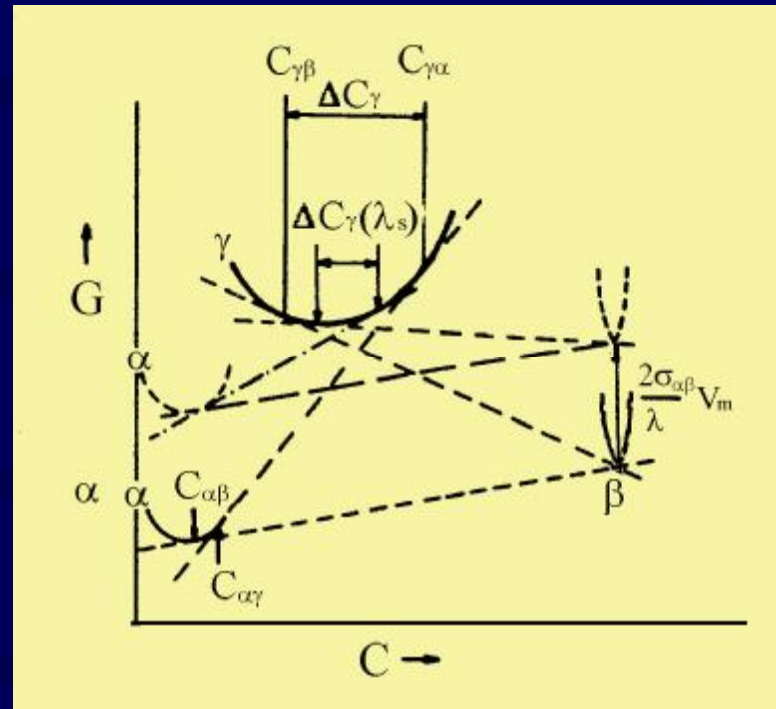
$$\Delta C_{gl_s} = \Delta C_g \left( 1 - \frac{l_{sc}}{l_s} \right)$$

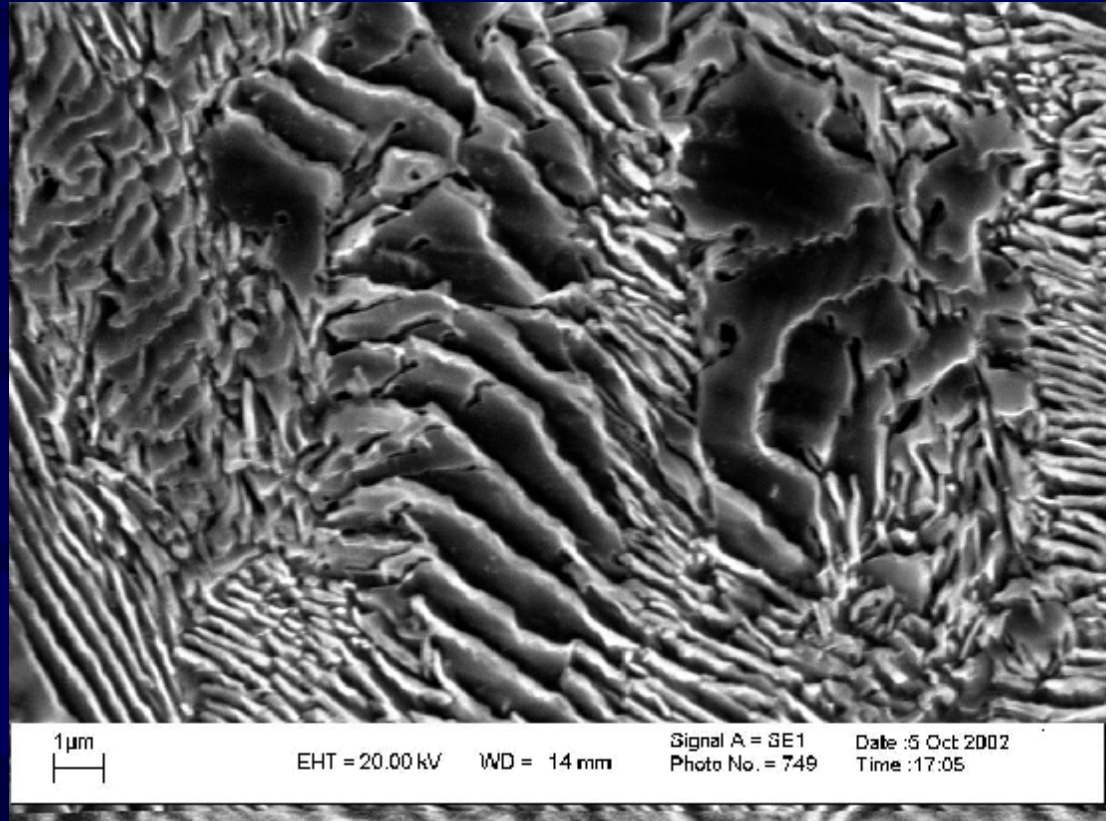
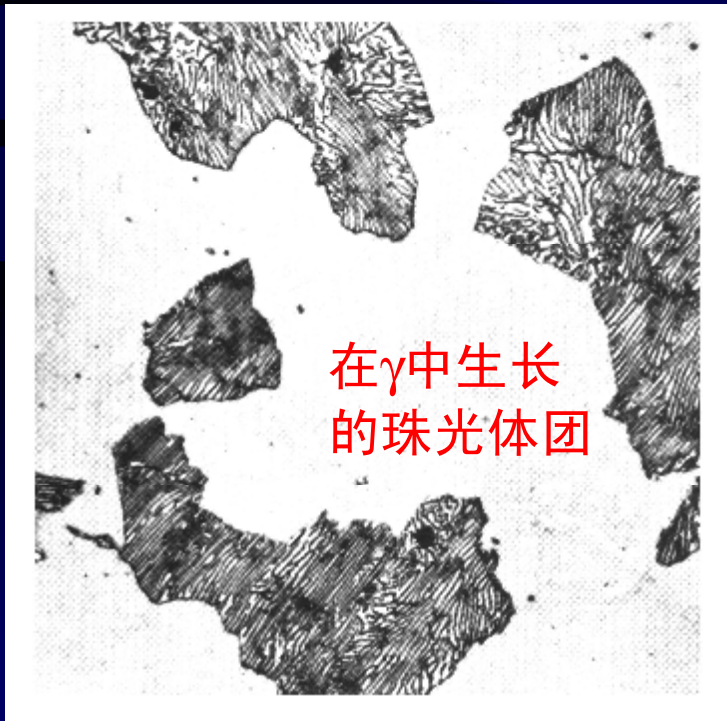
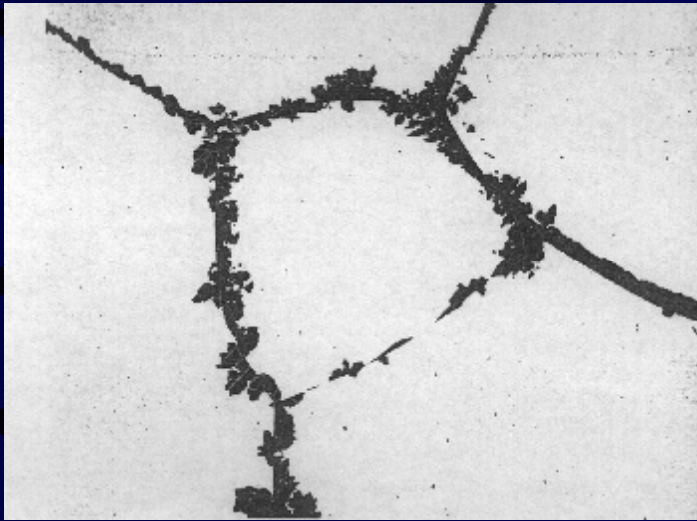
这时

$$v = \frac{2D\Delta C_g}{f_a f_b} \frac{1}{C_b - C_a} \frac{1}{l}$$



$$v = \frac{2D\Delta C_g}{f_a f_b (C_b - C_a) l_s} \left( 1 - \frac{l_{sc}}{l_s} \right)$$





## 当界面过程控制时

由于界面是快速扩散的通道，共析体可能通过界面扩散长大。这时上式中的扩散厚度应从 $l_s/2$ 减为晶界厚度 $d_b$ ，这时

溶质在晶界及 $\gamma$ 相的分配系数

$$v = \frac{8D_b K_g \Delta C_g d_b}{f_a f_b (C_b - C_a) l_s^2} \left( 1 - \frac{l_{sc}}{l_s} \right)$$

$$l_{sc} = \frac{2 g T_E V_m}{\Delta H \Delta T}$$

比较两种模式生长的定量关系可知：  
扩散过程控制时： $v \propto D_b (DT)^2$   
界面过程控制时： $v \propto D_b (DT)^3$

## 10.6.2 不连续脱溶（胞状脱溶）

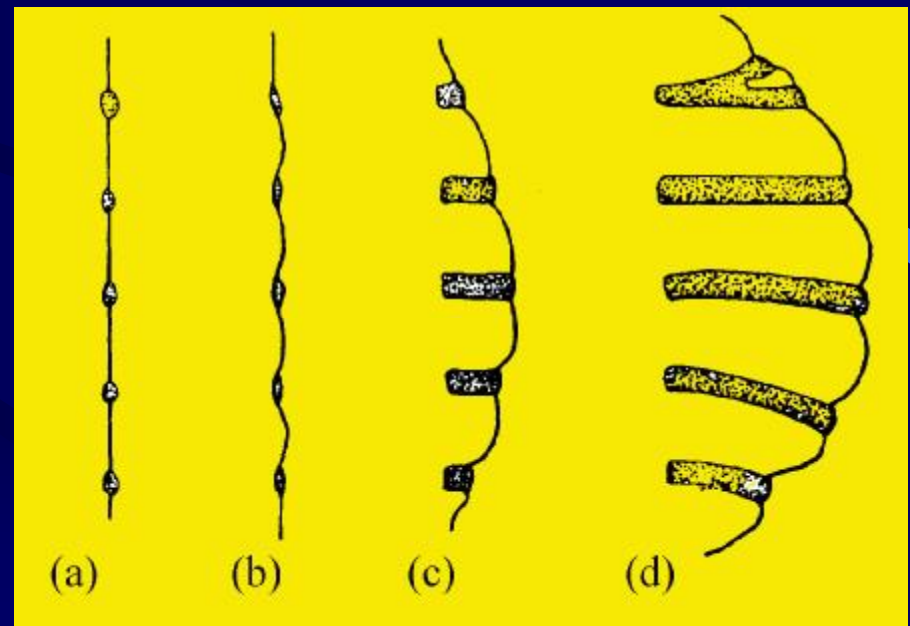
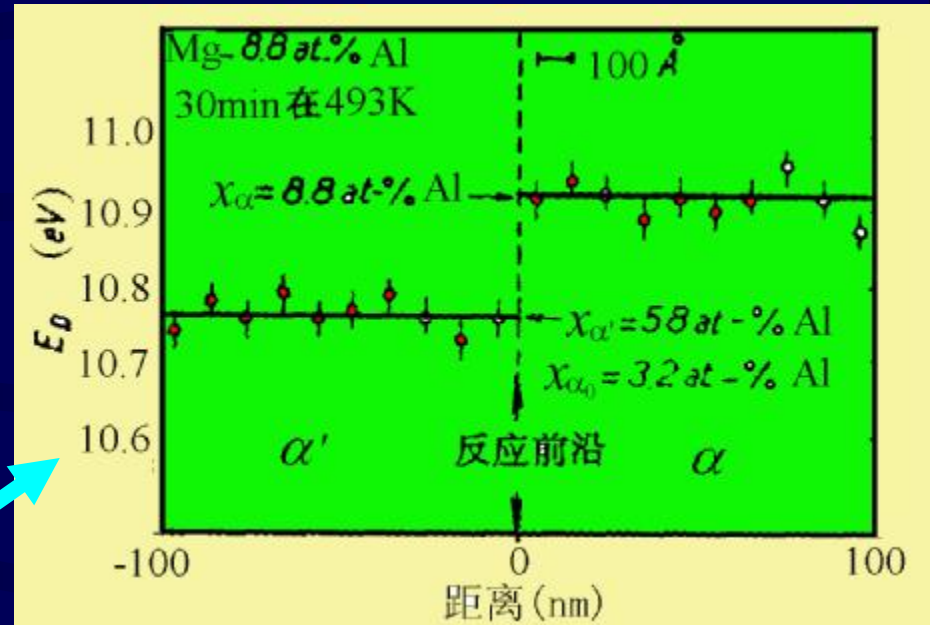
若脱溶产物在晶界形核，且在脱溶温度下界面扩散速度远大于体积扩散速度，这时会出现两相式脱溶  $a \rightarrow a + b$

与共析转变的区别：  
一相结构相同。

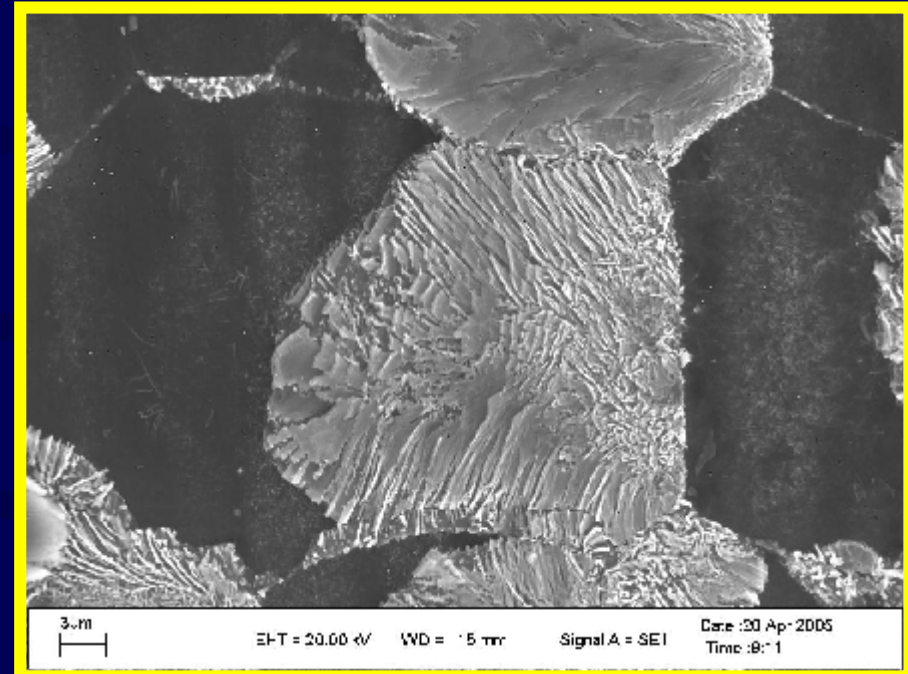
不连续的含义：  
界面处成分/点阵常数不连续。

“胞状”的来历

不连续脱溶获得粗大的平衡相，并且随着胞状产物推进把原来过渡脱溶产物溶解掉，使机械性能变坏。



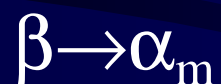




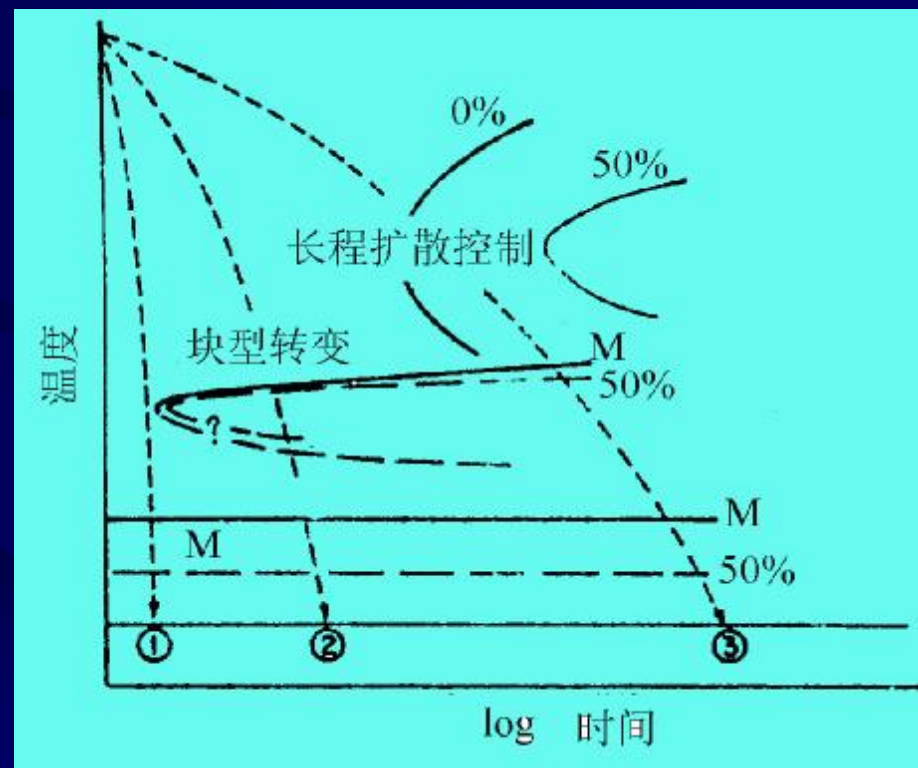
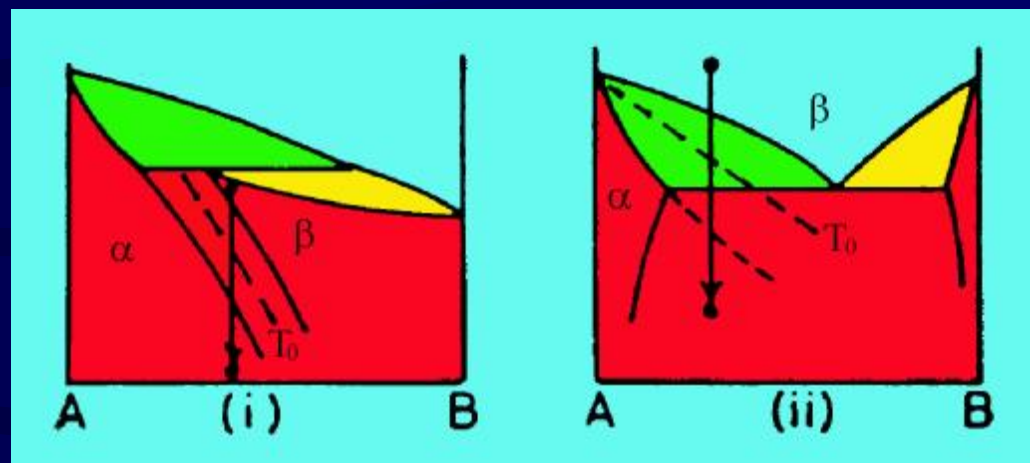
**胞状脱溶过程说明, Mg-8%Al(AZ80)镁合金**  
**(a)胞状脱溶前期, 170°C, 时效15小时**  
**(b) 170°C, 时效21小时**

## 10.7 块型转变

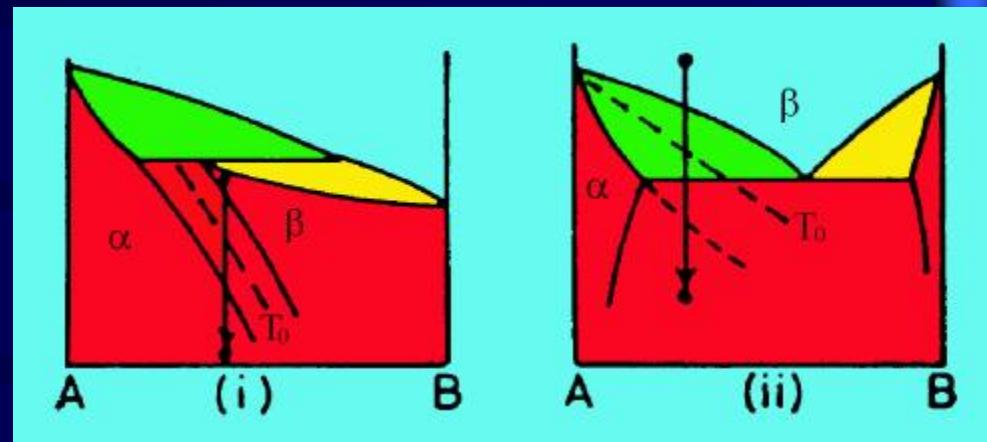
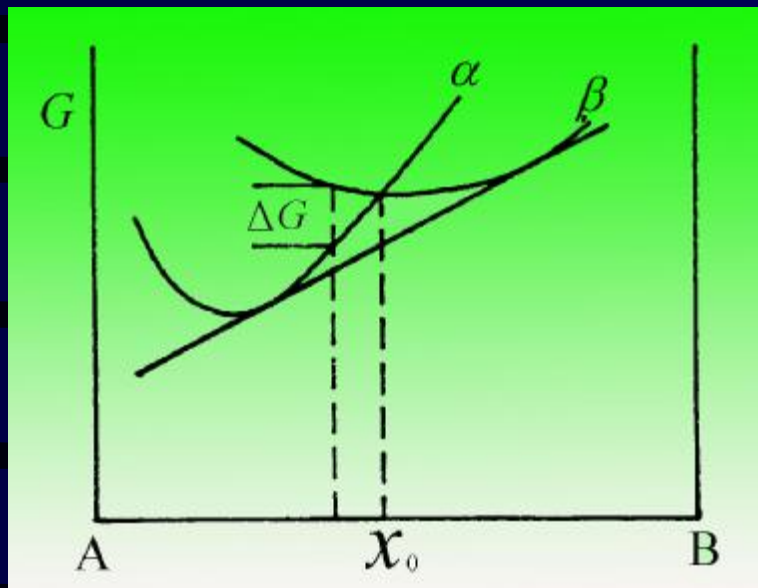
在合适的冷速下，形成的新相核心的成分可以和母相的相同，非共格的新相界面依靠短程扩散以非协同方式快速向母相推进，这种相变称之为块型转变。



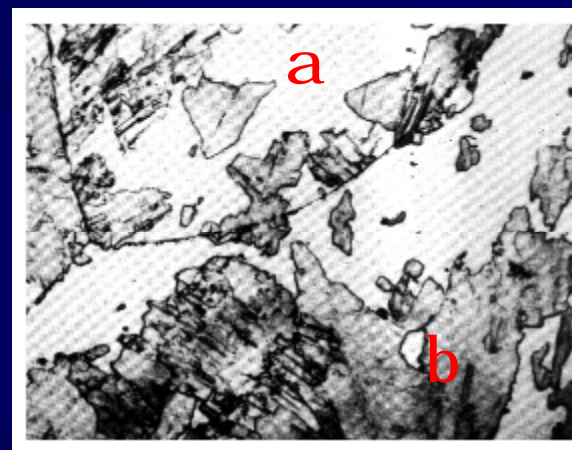
块型转变在动力学上介于平衡反应和马氏体相变之间。



从热力学条件看，块型转变产物的摩尔吉布斯自由能必须比母相的低。把各温度的这一交点画在相图上，记为 $T_0$ 线。块型转变的必要条件是快冷到 $T_0$ 温度以下才行。



块型转变通常在晶界形核，然后很快长入周围母相中。新相的生长可以和母相具有取向关系，也可以没有取向关系。



黄铜  
/850°  
C水淬

## 10.8 连续型转变

发生在转变前后**晶体结构都相同**的系统中。

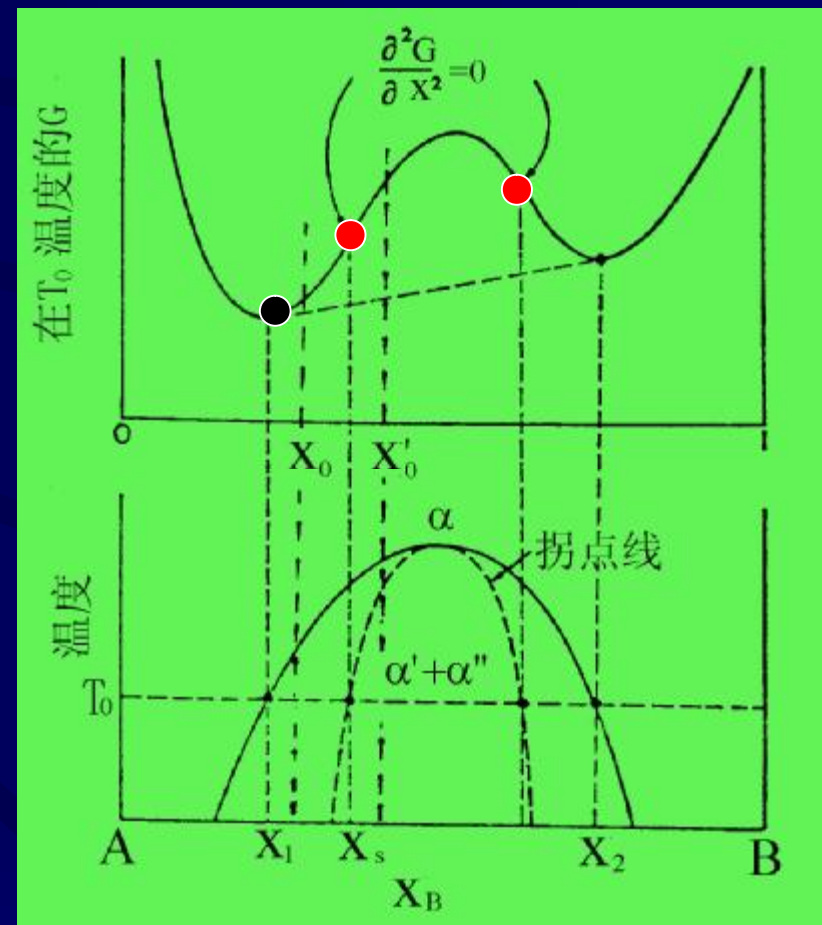
特点：发生区域大；扩散型转变；无形核位垒；上坡扩散。

例：调幅分解；有序/无序转变；

### 10.8.1 调幅分解

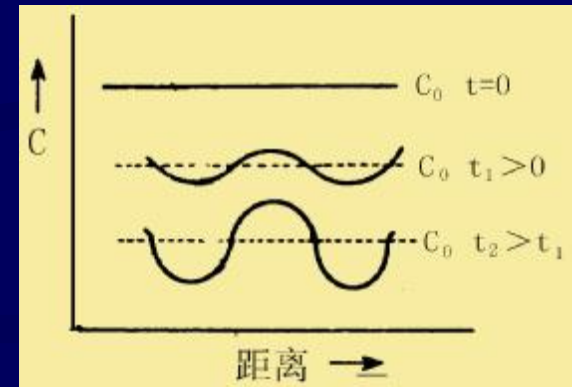
#### 热力学分析

成分在溶解度间隙平衡成分和拐点线之间，母相的任何成分涨落都导致系统吉布斯自由能的升高，转变需要**克服形核位垒**，这时导致脱溶分解，获得成分为 $x_1$ 和 $x_2$ 的 $\alpha$ 平衡相。如成分在拐点线之间，母相的任何涨落都导致系统自由能减小，系统**自动分解**成富A和富B两部分，通过**上坡扩散**两部分的成分连续地变化，直至达到平衡成分 $x_1$ 和 $x_2$ 为止。这类转变称为调幅分解。



注意与经典形核时成分变化的差异

分析该过程的扩散系数特点



在扩散一章学到，二元系中互扩散系数为

$$\tilde{D} = (x_A D_{B^*} + x_B D_{A^*}) \mathbf{j} = (x_A D_{B^*} + x_B D_{A^*}) \frac{x_A x_B}{RT} \frac{d^2 G}{dx_B^2} = M_D \frac{d^2 G}{dx_B^2}$$

$M_D$ 称为扩散迁移率

由于在拐点以内成分的 $a$ 相的  $d^2 G/dx_B^2$  是负值，即扩散系数是负值，结果，只要有微小的成分涨落就导致原来**均匀的固溶体不稳定**，通过上坡扩散使振幅不断增加。

按扩散方程解，涨落的波长 $l$ 越小，转变速度越高，如果是这样，则应该分解成**A和B相间的有序固溶体**。但因受到界面能和共格应变能的作用， $l$ 有一个最小值，低于这个值，调幅分解不可能出现。

## 考察调幅分解（扩散）时的驱动力和阻力：

**驱动力：**脱溶引起的自由能变化，从扩散角度是： $d^2G/dx_B^2$

**‘界面能’阻力：**成分连续变化引起能量的增加，该能量大小与成分梯度有关，称为“梯度能”。在有偏聚倾向的固溶体中，同类原子对的能量比异类原子对的能量低。为了减小这一能量，促使溶质分布均匀化的**下坡扩散**。根据非均匀固溶体热力学，梯度能使扩散系数增加 $-2M_D K \nabla^2 C$ ，其中K是梯度能系数，它与同类和异类原子对的键合能的差异以及原子作用距离有关。

**‘应变能’阻力：**成分差异会引起共格应变能。为减小这一能量，也会促使溶质分布均匀化的**下坡扩散**。共格应变能使扩散系数增加 $2M_D \eta^2 E / (1-\nu)$ 。其中h是每单位成分差异引起点阵常数a的相对变化，即  $h = \frac{1}{a} \frac{da}{dx}$ 。

总扩散流量为：

$$J = -M_D \left( \frac{d^2G}{dx_B^2} - 2K \nabla^2 + 2h^2 \frac{E}{1-\nu} \right) \nabla C$$

按扩散第二定律，并忽略  $d^2G/dx_B^2$ ， $K$ 、 $h$ 、 $E$ 等对成分的变化，得成分随时间的变化关系

$$\frac{dC}{dt} = -\nabla \cdot J = -M_D \left[ \left( \frac{d^2G}{dx_B^2} + 2h^2 \frac{E}{1-u} \right) \nabla^2 C - 2K \nabla^4 C \right]$$

这一微分方程的解是

$$C = C_0 + A \exp[R(b)t] \cos(br)$$

$C_0$ : 原始均匀时的成分;  $b$ : 波数  $2\pi/l$ ;  $l$ : 特殊涨落波长;  $r$ : 距离,  $A$ : 常数;  $R(b)$ : 振幅因子, 它为

$$R(b) = -M_D b^2 \left( \frac{d^2G}{dx_B^2} + 2Kb^2 + 2h^2 \frac{E}{1-u} \right)$$

只有  $R(b)$  为正值时, 振幅才会随时间增加。因梯度能项及应变能项一定为正值, 所以  $d^2G/dx_B^2$  只能为负值, 并且负值大到足以抵消梯度能和应变能项时才有可能发生调幅分解。故发生调幅分解的条件是:

$$-\left( \frac{d^2G}{dx_B^2} + 2h^2 \frac{E}{1-u} \right) > \frac{8p^2 K}{l^2}$$

从式

$$-\left(\frac{d^2G}{dx_B^2} + 2h^2 \frac{E}{1-u}\right) > \frac{8p^2K}{l^2}$$

看出，涨落波长  $\lambda$  决定能否发生调幅分解。因应变能项和波长无关，所以，即使  $\lambda \rightarrow \infty$ ，也至少需要才能发生调幅分解。

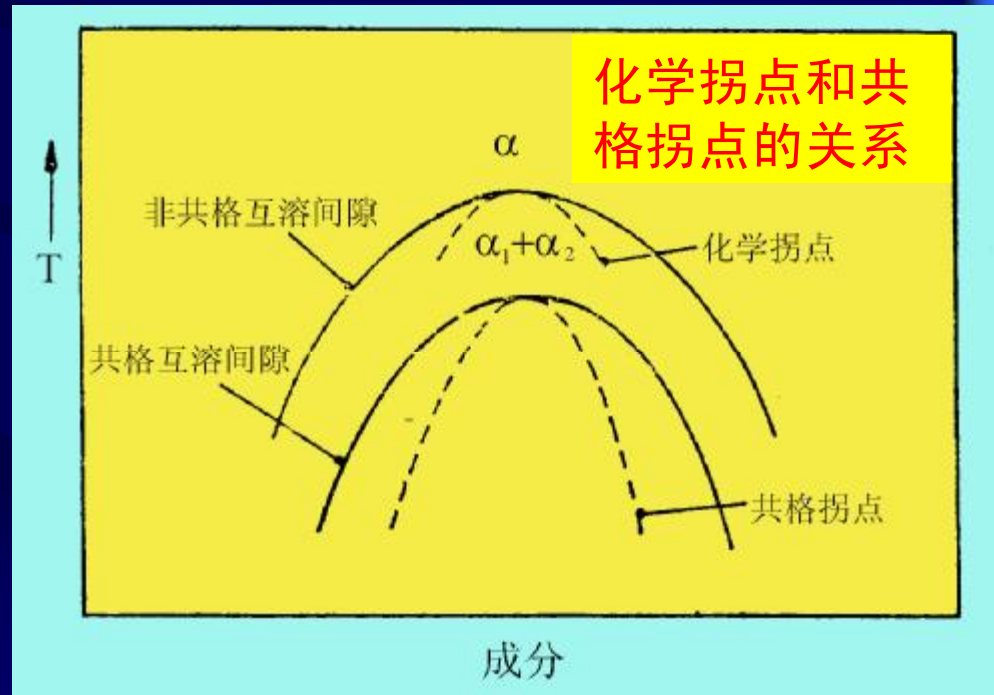
$$\frac{d^2G}{dx_B^2} + 2h^2 \frac{E}{1-u} < 0$$

即：能发生调幅分解的温度与成分的极限是

$$\frac{d^2G}{dx_B^2} = -2h^2 \frac{E}{1-u}$$

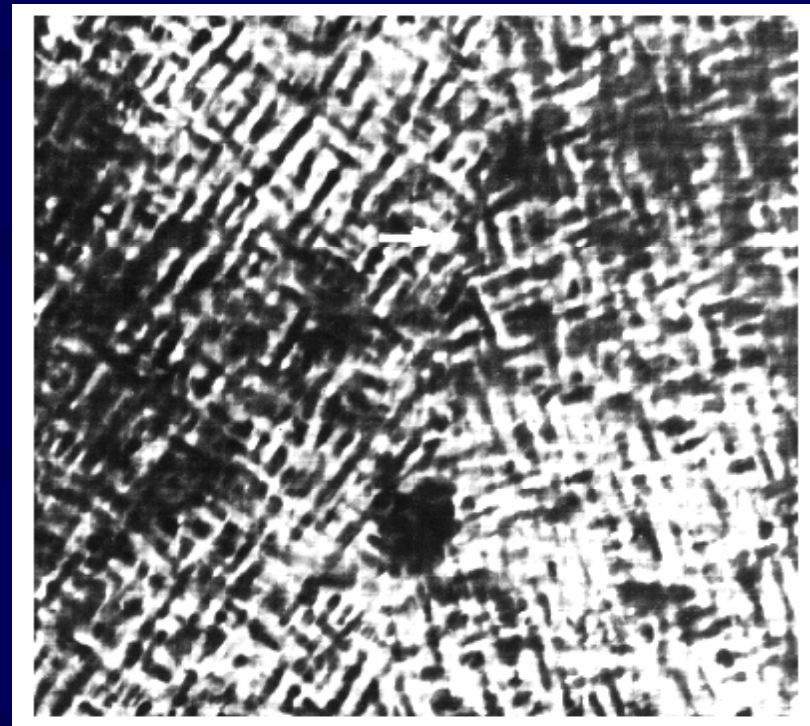
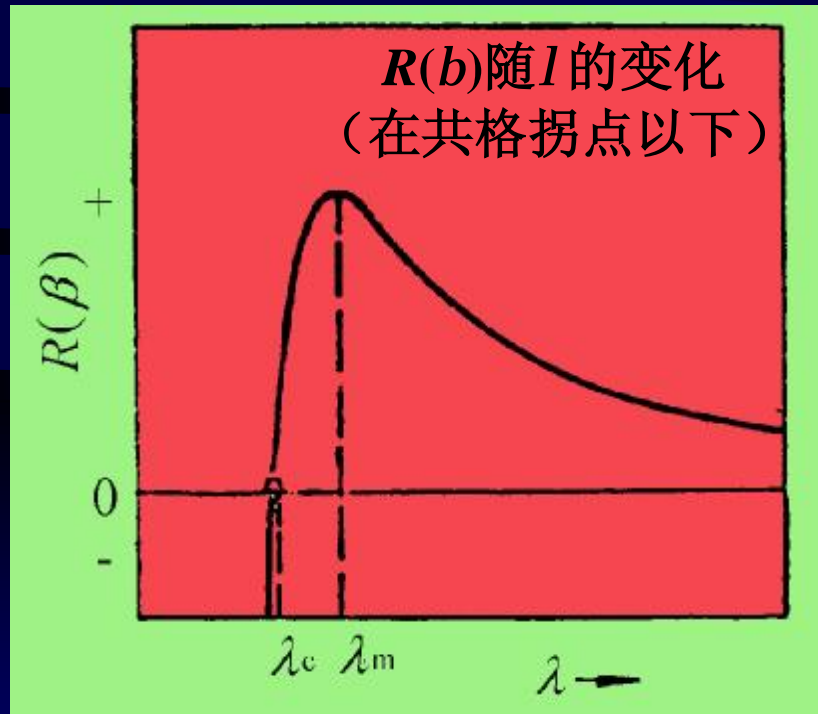
上式定义的线在相图中称为**共格拐点线**，它全部在**化学拐点线** ( $d^2G/dx_B^2 = 0$ ) 之内。

说明：  
GP区可能以调幅机制形成。





当 $l$ 很小时，共格拐点关系一定不能满足。把式子两端取相等获得一个临界波长 $l_c$ 。原则上，大于 $l_c$ 的任何波长都有可能发展成调幅分解。但是，由于各种波长所对应的振幅因子 $R(b)$ 是不相同的，调幅分解是那些具有最大振幅因子的波长发展起来的。



Cu-Ni-Cr-Mn-Zr-Ti合金从 $950^{\circ}\text{C}$ 慢慢冷获得的调幅分解组织，X31000

# 本章小结

•研究的意义：多样性，改变性能；分类

•一般规律 → 热力学：相变/形核驱动力  
形核：高应变能，界面能，非均匀形核；  
长大：界面/控散控制；  
动力学  
(晶体学)

•脱溶 → 连续 → 时效强化 → 成分设计  
不连续/胞状 工艺  
组织(脱溶惯序)/粗化  
机理  
性能

•共析 → 成分变化  
机制：界面/扩散控制  
组织/控制  
长大速度  
性能

•块状转变：特征？

•连续式相变：调幅分解<sup>66</sup>