

10 固态转变

研究的意义：

相变种类繁多；以前专业的划分；
相变的特殊性；影响性能；

相变的分类：

(1) 按热力学分类

一级相变：
相变时

$$\mu_{\alpha} = \mu_{\beta}$$

$$\begin{aligned} (d\mu_{\alpha}/dT)_{P} &\neq (d\mu_{\beta}/dT)_{P} = -S \\ d\mu_{\alpha}/dP)_{T} &\neq (d\mu_{\beta}/dP)_{T} = V \end{aligned}$$

高级相变：
相变时

$$\mu_{\alpha} = \mu_{\beta}$$

$$\begin{aligned} (d\mu_{\alpha}/dT)_{P} &= (d\mu_{\beta}/dT)_{P} = -S \\ d\mu_{\alpha}/dP)_{T} &= (d\mu_{\beta}/dP)_{T} = V \end{aligned}$$

二级相变

$$\begin{aligned} (d^2\mu_{\alpha}/dT^2)_{P} &\neq (d^2\mu_{\beta}/dT^2)_{P} = -C_p/T \\ d^2\mu_{\alpha}/dP^2)_{T} &\neq (d^2\mu_{\beta}/dP^2)_{T} = -V\beta \\ d^2\mu_{\alpha}/dTdP)_{T} &\neq (d^2\mu_{\beta}/dTdP)_{T} = V\alpha \end{aligned}$$

(2) 按相变方式分类

形核长大型：小范围原子发生强烈重排的涨落。

连续型：大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；

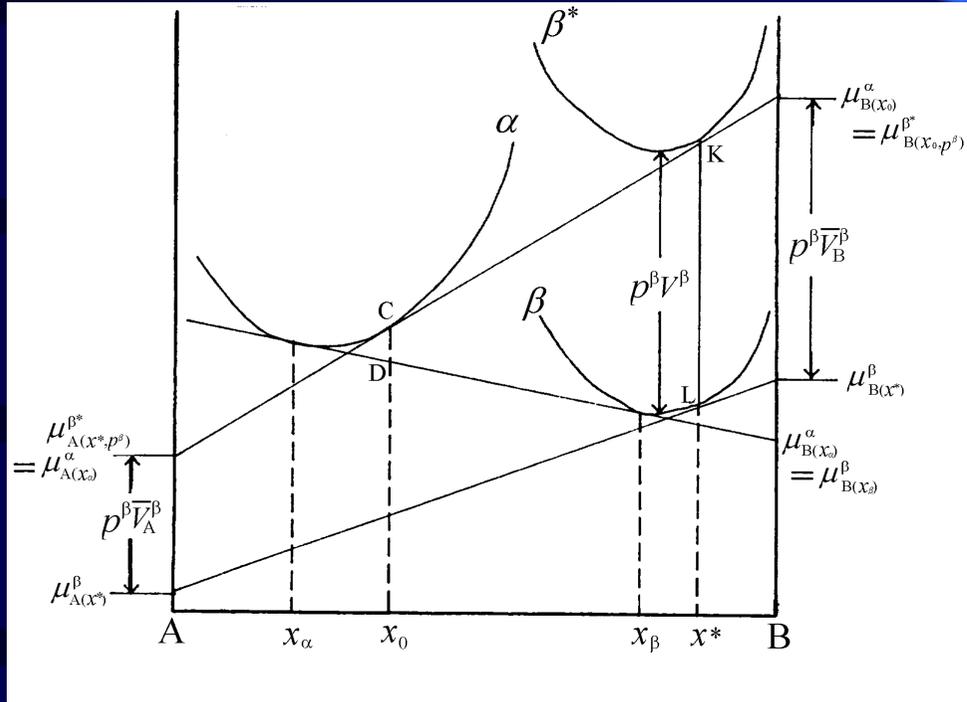
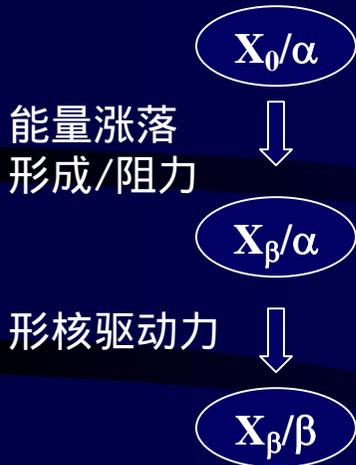
无扩散型相变：无原子扩散，或虽存在扩散，但不是相变所必需的或不是主要过程。

10.2 相变的形核

*不同于相变总驱动力。

10.2.1 形核的驱动力和核心成分

成分为 x_β 的少量物质由 α 相移至 β 相的自由能变化



$$\Delta G_I = (1-x_\beta)\mu_{A(x_\alpha)}^\alpha + x_\beta\mu_{B(x_\alpha)}^\alpha - [(1-x_\beta)\mu_{A(x_0)}^\alpha + x_\beta\mu_{B(x_0)}^\alpha]$$

$$= RT \left[(1-x_\beta) \ln \frac{a_{A(x_\alpha)}^\alpha}{a_{A(x_0)}^\alpha} + x_\beta \ln \frac{a_{B(x_\alpha)}^\alpha}{a_{B(x_0)}^\alpha} \right]$$

最大形核
驱动力

$$\left[\frac{\partial \mathcal{G}^\alpha}{\partial x} \right]_{x_0} = \left[\frac{\partial \mathcal{G}^\beta}{\partial x} \right]_{x_m} \iff \mu_{B(x_m)}^\beta - \mu_{B(x_0)}^\alpha = \mu_{A(x_m)}^\beta - \mu_{A(x_0)}^\alpha$$

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

10.2.2 亚稳平衡过渡相的形成

亚稳相析出的驱动力更大。

10.2.3 形核理论

最重要的是应变能项。

形成晶胚的自由能变化：

$$\Delta G = V_{\beta} \Delta G_1^v + A_{\beta} \gamma + V_{\beta} \Delta G_E^v$$

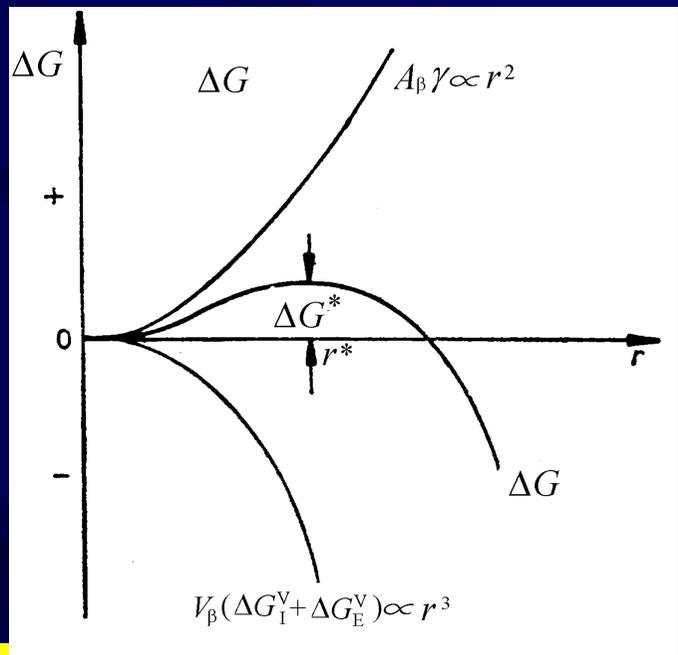
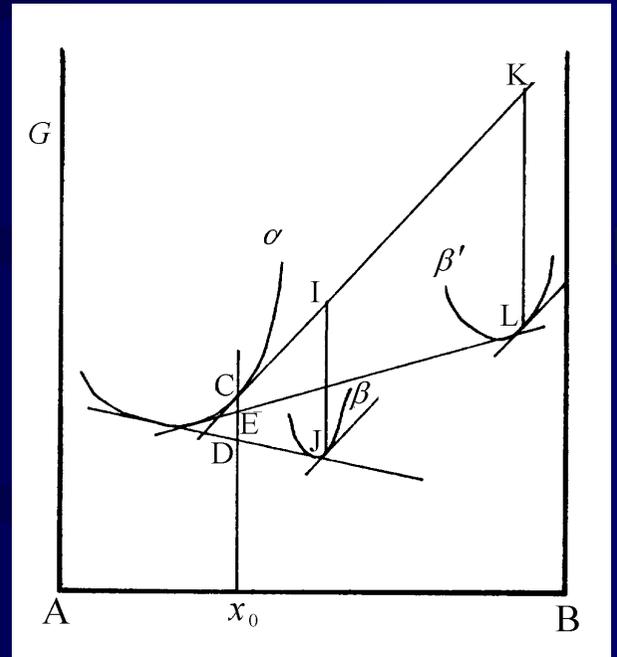
$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_1^v + \Delta G_E^v}$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(\Delta G_1^v + \Delta G_E^v)^2}$$

形核率 I

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

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

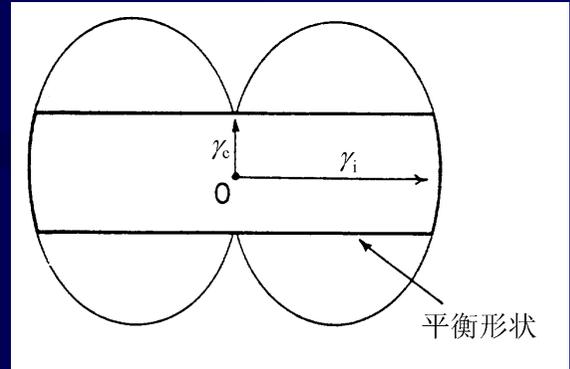


10.2.4 界面能的作用

特点：两相是晶体，界面能与取向相关；
界面能随界面处原子排列匹配程度的加大而减小。

两相结构不同时，调整取向关系造成共格界面，一般为片状。

界面能是各向同性时，新相为球形。



析出相界面的 γ 图

10.2.5 应变能的作用

抵消形核驱动力。

分两类：

- 共格界面引起；
- 体积不同引起或扩散速度不同引起；

影响应变能的因素：
新相形状；弹性性质；

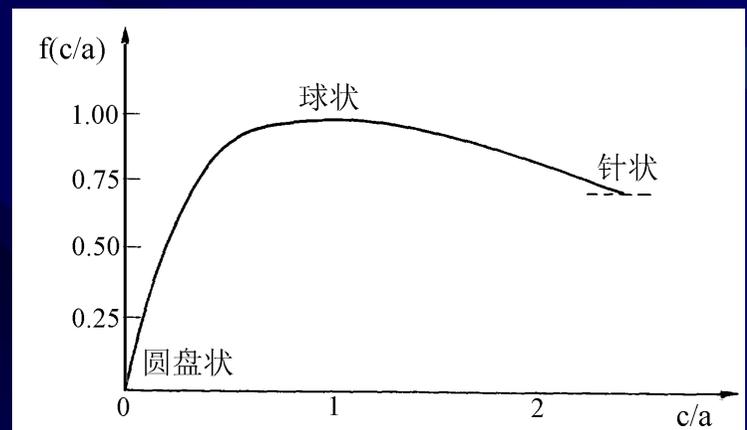
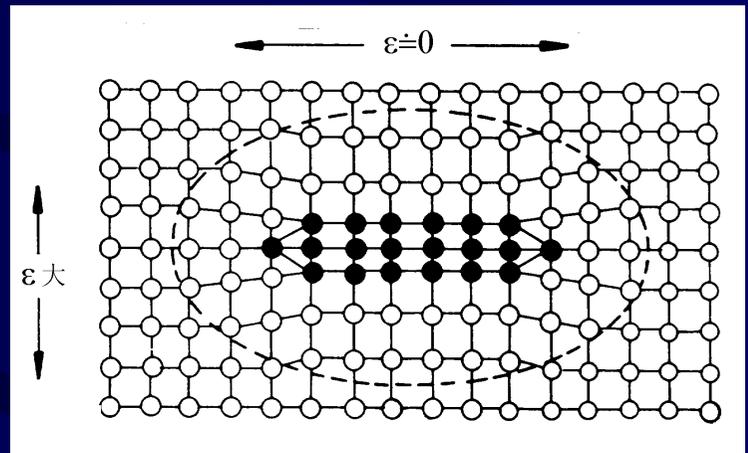
共格时：

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

$$\delta = [a_{\text{新相}} - a_{\text{母相}}] / a_{\text{母相}}$$

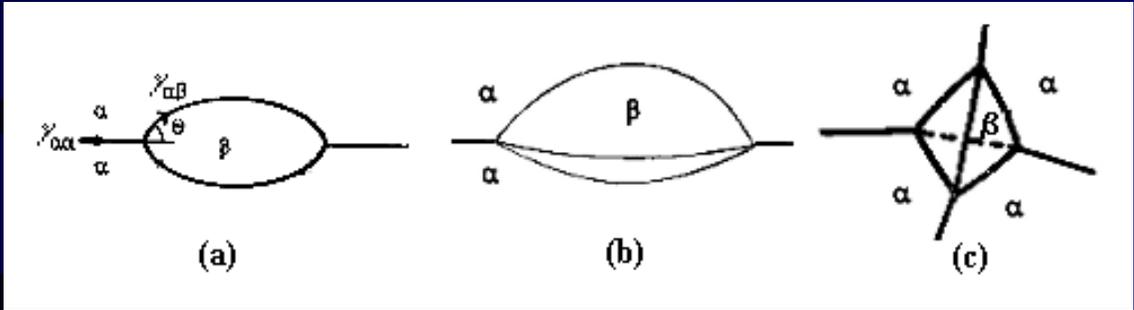
非共格时：

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



$f(c/a)$ 随 c/a 的变化 5

10.2.6 非均匀形核



•界面上形核

$$\Delta G_b = V_\beta \Delta G_1^v + A_{\alpha\beta} \gamma_{\alpha\beta} + A_{\alpha\alpha} \gamma_{\alpha\alpha}$$

$$r^* = \frac{2\gamma_{\alpha\beta}}{\Delta G_1^v}$$

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

定义形核功之比：

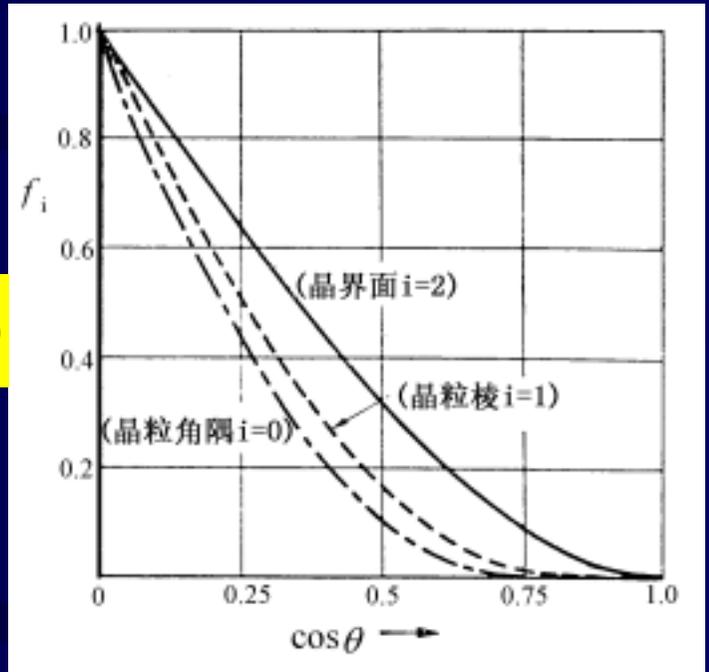
$$f_i = \frac{\Delta G_i^*}{\Delta G_3^*}$$

$$f_0 < f_1 < f_2 < f_3$$

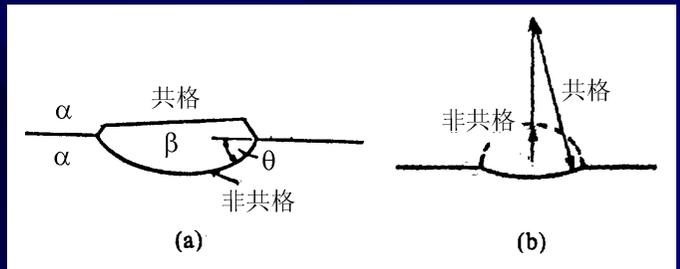
条件：

核心与母相各晶粒的界面能相等。

一侧共格时



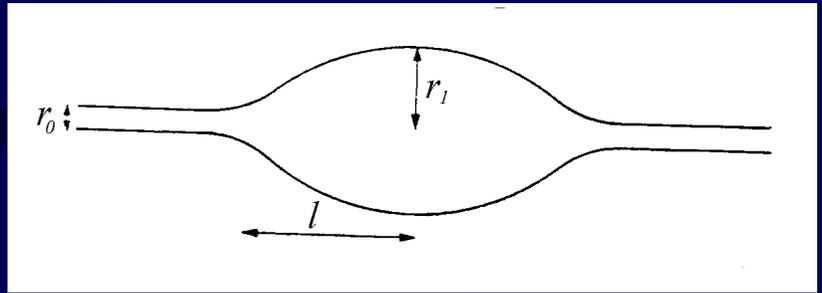
函数fi 随cosθ的变化关系



•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；



形核时自由能变化
(单位长度)

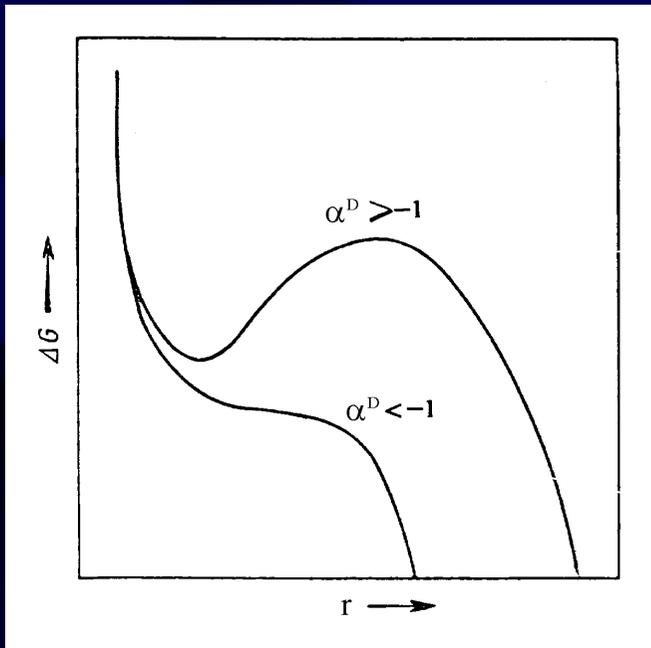
$$\Delta G = \pi r^2 \Delta G_1^v + 2\pi r \gamma - A \ln \frac{r}{r_0}$$

解出

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

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

α^D



两种情况：

有位垒；

无位垒；

位错形核时形核自由能 ΔG 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；

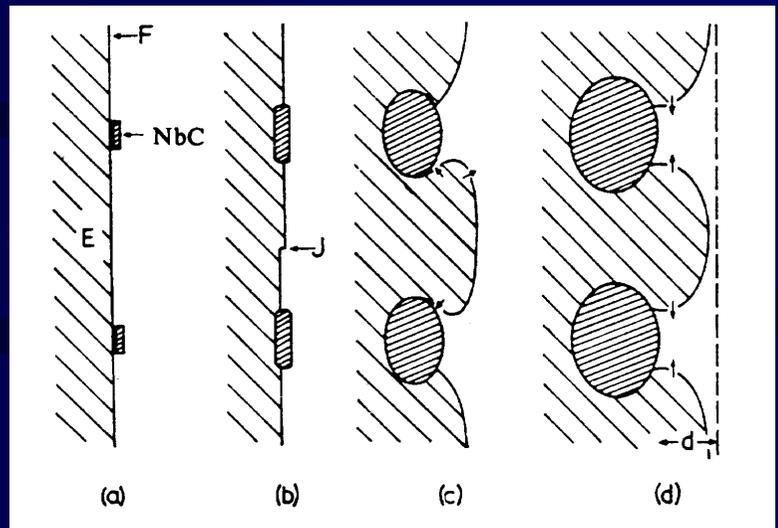
铃木气团
可能的取向关系

(111) 母相 (0001) 新相

$[1\bar{1}0]$ 母相 $[11\bar{2}0]$ 新相

- 例：
1) Al-Ag系 α 中 γ' 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

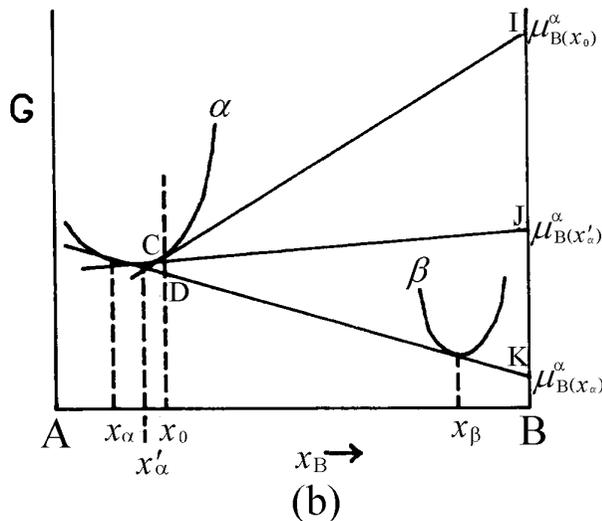
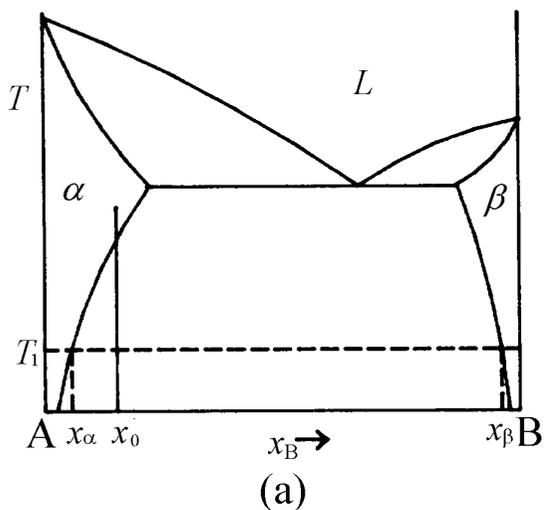
原因：
相变受扩散控制。

表达式：
$$I(t) = I \exp\left(\frac{-\tau}{t}\right)$$

10.3 长大过程

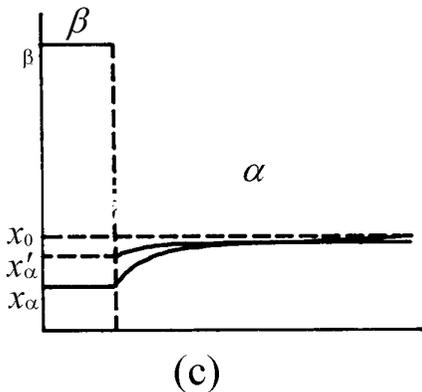
本质： 长大是新相界面向母相的迁动过程。
 驱动力： 新相和母相的自由能差 $\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}$ 。
 分类： 界面过程控制；长程扩散控制；

过程
分析



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。分两类。

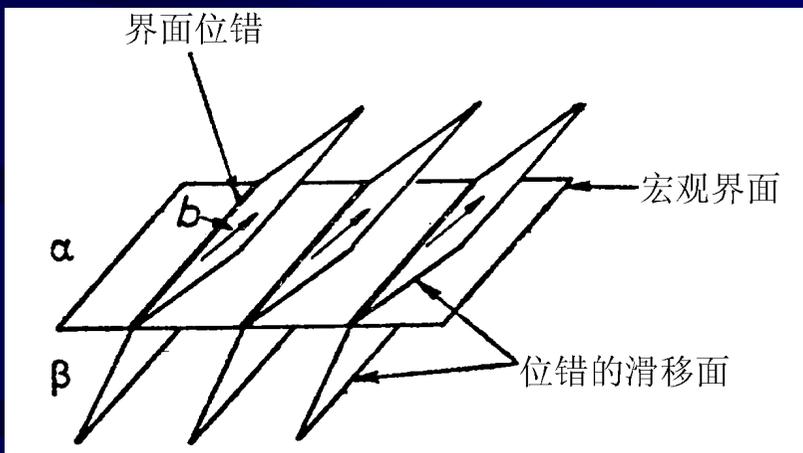
•非热激活长大

相变造成！

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。

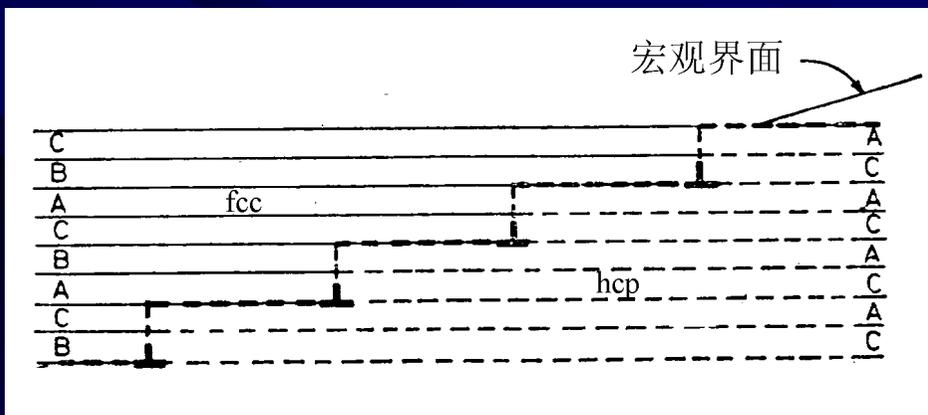
示意图



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结构间的一个可滑动的半共格界面



(111)母相 (0001)新相

[]母相 []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

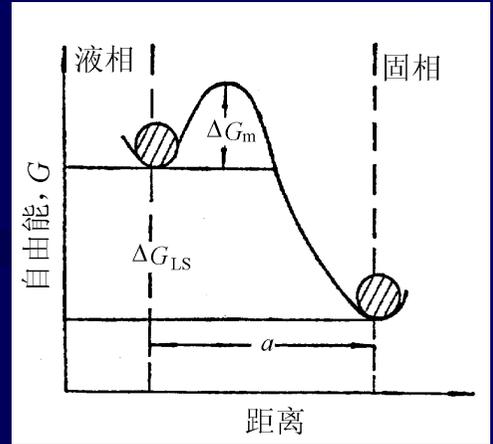
$$v = B \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_{\alpha/\beta}}{kT}\right)\right]$$

小过冷度下

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

大过冷度下 ($\exp(\Delta G_{\alpha/\beta}/kT) \rightarrow 0$)

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



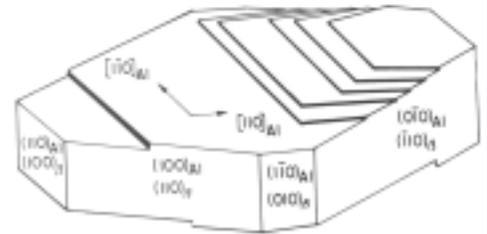
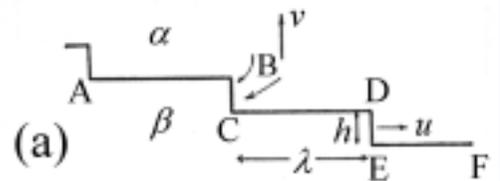
另一模式

“台阶”长大机制

Al-Mg₂Si



(b)



(c)

10.3.2 长程扩散控制的长大

基本含义

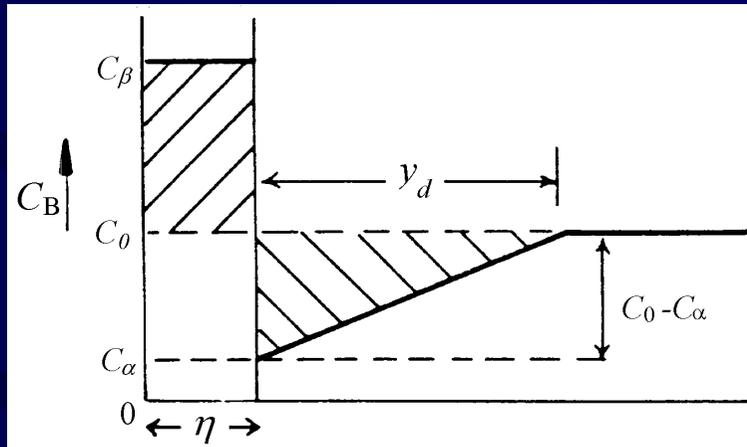
- 简单形状新相粒子长大 (平界面)

物质守恒

$$\delta t \cdot D \frac{\partial C}{\partial r} = dr(C_\beta - C_\alpha)$$

$$v = \left. \frac{dr}{dt} \right|_{r=\eta} = \frac{D}{(C_\beta - C_\alpha)} \left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=\eta}$$

$$= \frac{\Delta C}{(C_\beta - C_\alpha)} \frac{D}{y_d}$$

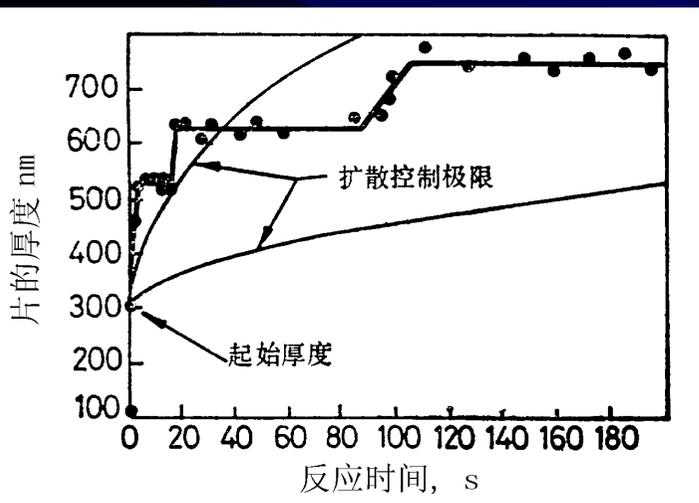


代入 $\eta=vt$ ，解出

$$v = \frac{C_0 - C_\alpha}{2(C_\beta - C_\alpha)^{1/2} (C_\beta - C_0)^{1/2}} \sqrt{\frac{D}{t}} = \frac{\alpha_1^*}{2} \sqrt{\frac{D}{t}}$$

- 具有台阶界面的新相长大

有效扩散距离 $y_d = kh$ ， k 是常数， h 是台阶高度，得台阶宽面的宽度为 λ ，则界面推移速度 v



$$u = \frac{D\Delta C}{(C_\beta - C_\alpha)hk}$$

$$v = \frac{D\Delta C}{k(C_\beta - C_\alpha)\lambda}$$

10.4 相变动力学

与再结晶动力学相似。

表达式 $f = 1 - \exp(-Bt^n)$

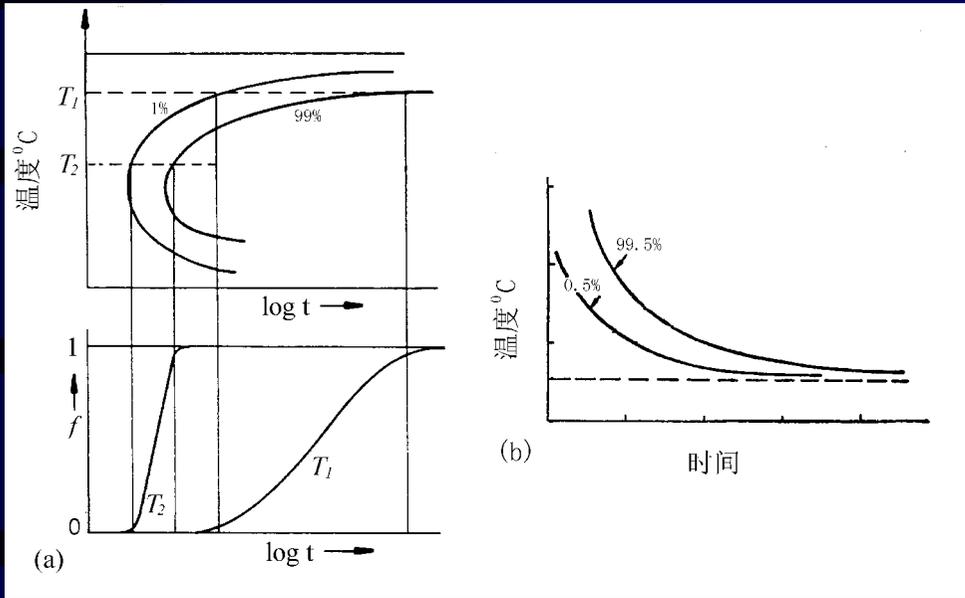


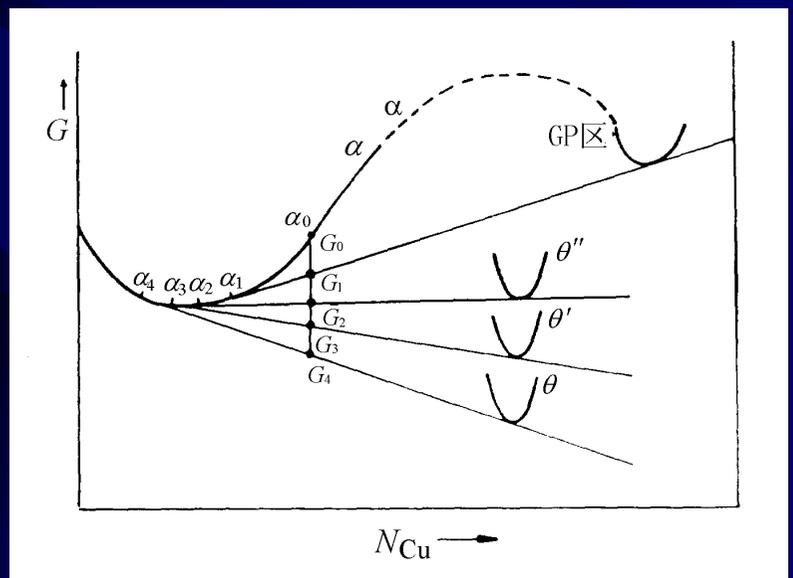
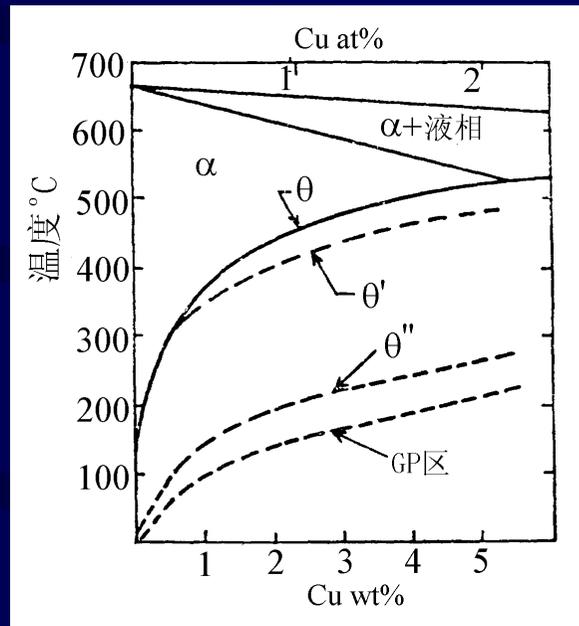
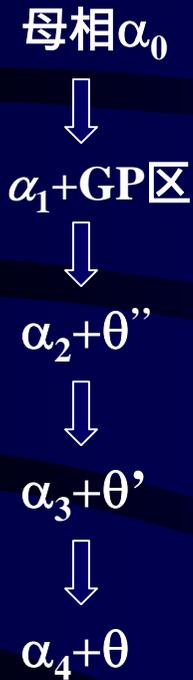
表 10-1 动力学方程 $f=1-\exp(-Bt^n)$ 中的 n 值

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	3/2~5/2
新相由小尺寸长大, 零形核率	3/2
新相具有相当尺寸长大	1~3/2
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)	~1/2

10.5 合金脱溶

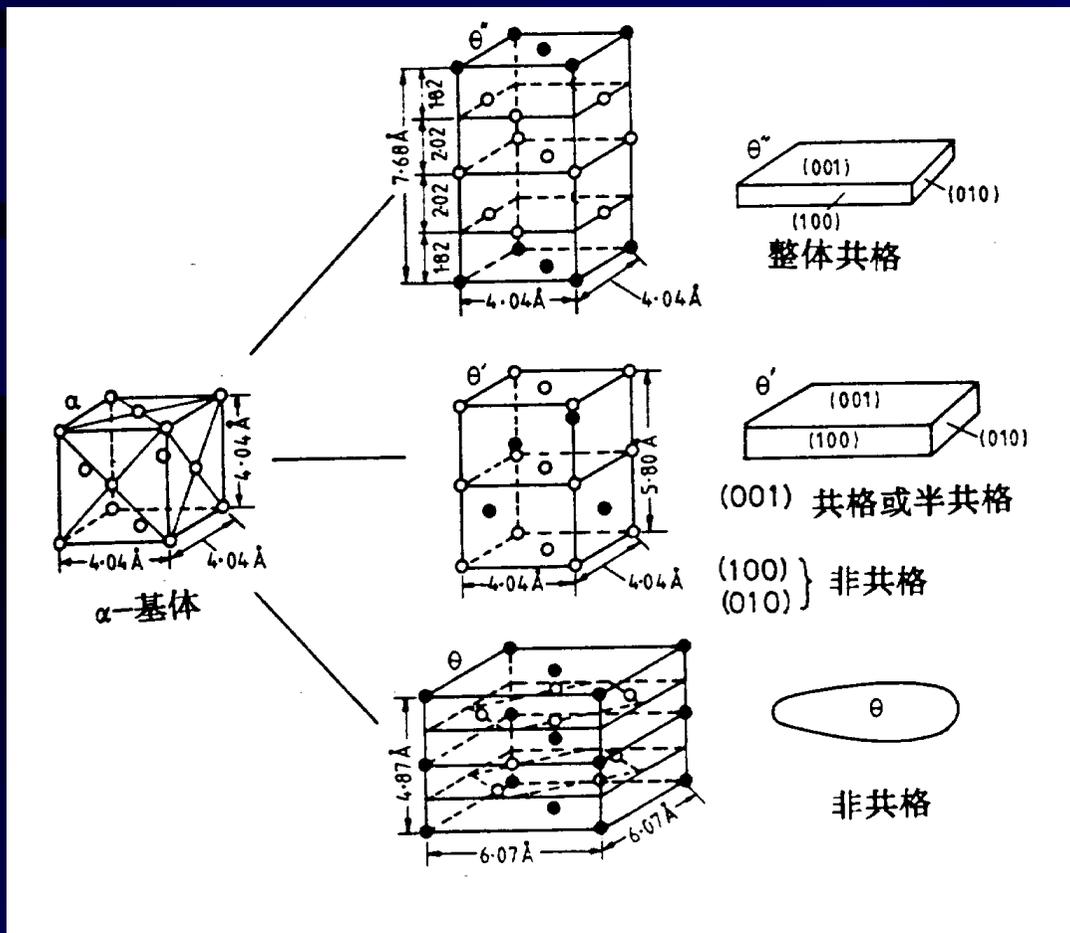
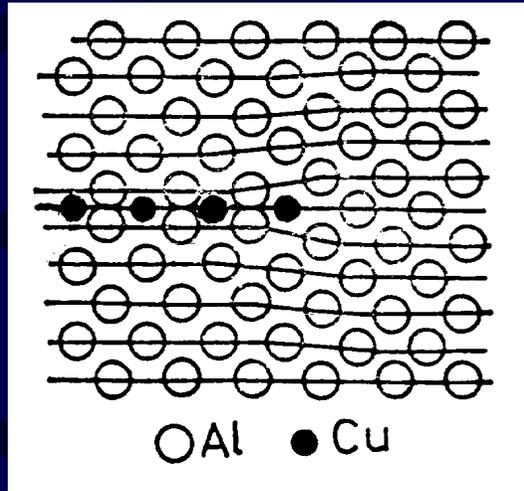
研究意义：合金强化的有效途径。
典型合金：4%的Al-Cu合金。

10.5.1 脱溶贯序



脱溶热力学

各（过渡）相的结构



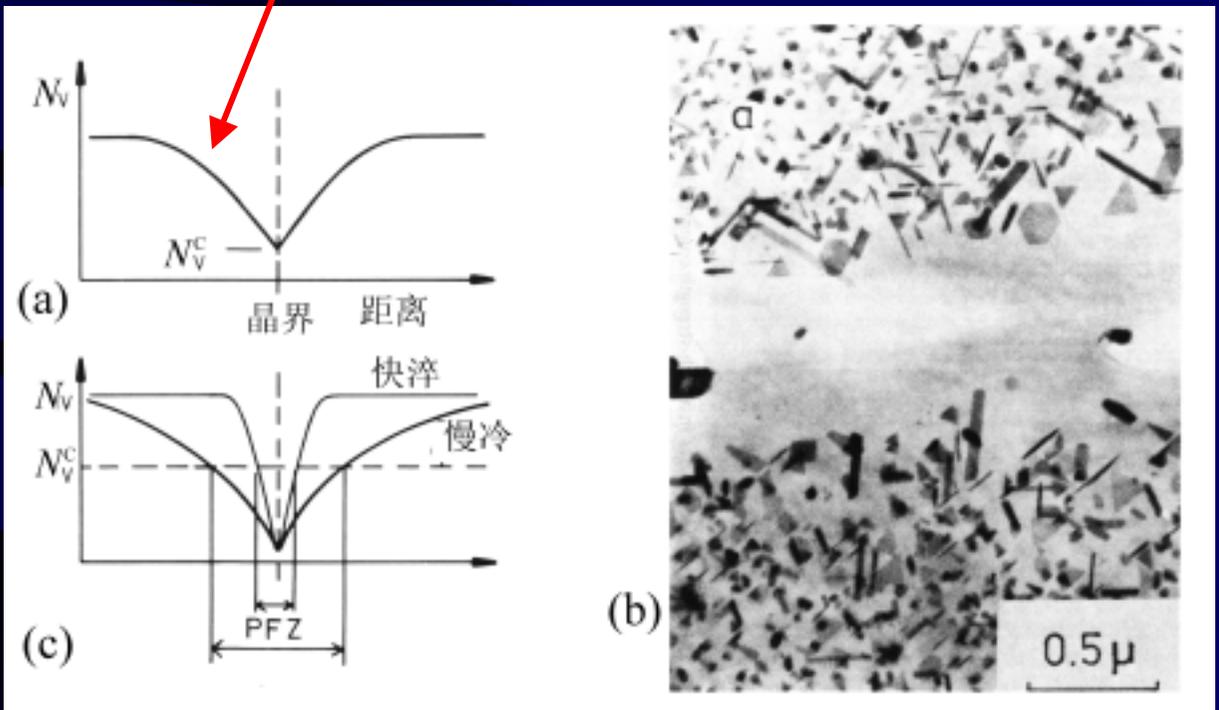
10.5.2 空位在脱溶过程中的作用

产生晶界无脱溶物区PFZ。

两种可能的原因：

- 空位被位错或晶界吸收，低空位区。
- 晶界脱溶吸收周围溶质。

空位浓度分布



(c)PFZ与临界空位浓度的关系 (b)Al -Ge合金在晶界的PFZ

快冷时因空位向晶界散逸形成PFZ

10.5.3 颗粒粗化-Ostwald 熟化

过程驱动力---减小弥散颗粒造成的高界面能。

方式：小颗粒溶解，大颗粒长大。

定量描述：

$$vr_I^2(C_\beta - C_r) = r^2 D \frac{dC}{dr}$$

$$\frac{dr}{r^2} = \frac{DdC}{r_I^2 v (C_\beta - C_r)}$$

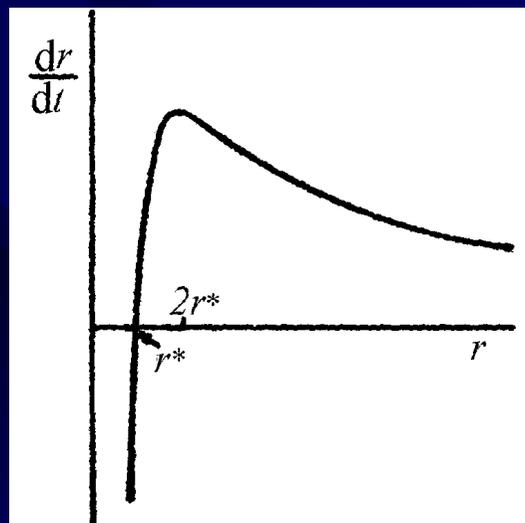
$$v = \frac{D(C_{\bar{r}} - C_r)}{r_I(C_\beta - C_r)}$$

$$C_r = C_\alpha \left(1 + \frac{2\gamma W_m}{RT r}\right)$$

$$v = \frac{2D\gamma W_m C_\infty}{(C_\beta - C_\infty)RT} \frac{1}{r_I} \left(\frac{1}{\bar{r}_I} - \frac{1}{r_I} \right)$$

$$\bar{r}_I^3 = \bar{r}_0^3 + \frac{3}{2} \frac{\gamma DC_\alpha V_m t}{RT(C_\beta - C_\infty)}$$

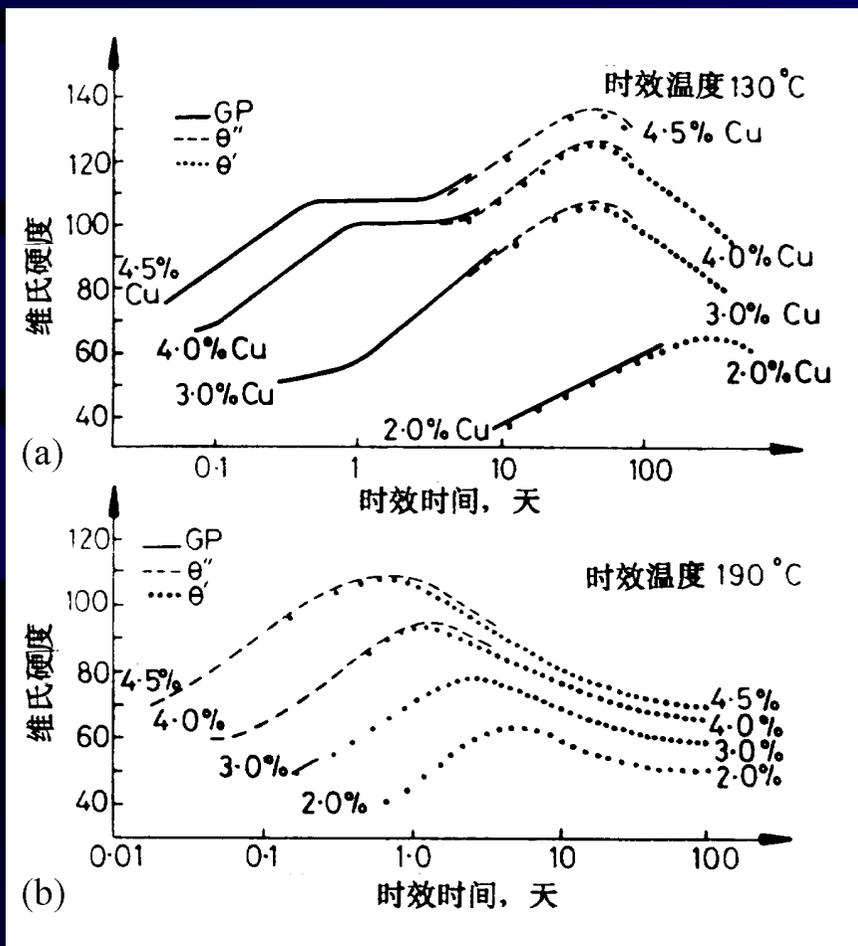
粒子长大速度和
粒子半径的关系



10.5.4 时效硬化

工艺，组织，性能的关系。

过时效现象；



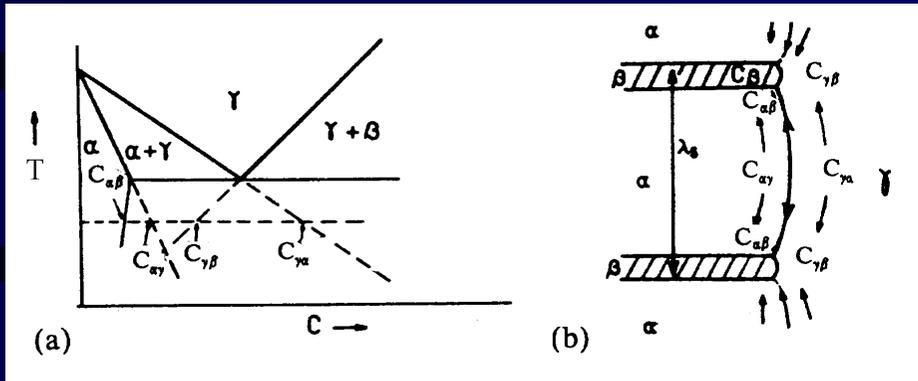
成分的影响？

温度的影响？

时效曲线

10.6 不连续反应 (在移动界面上的反应)

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

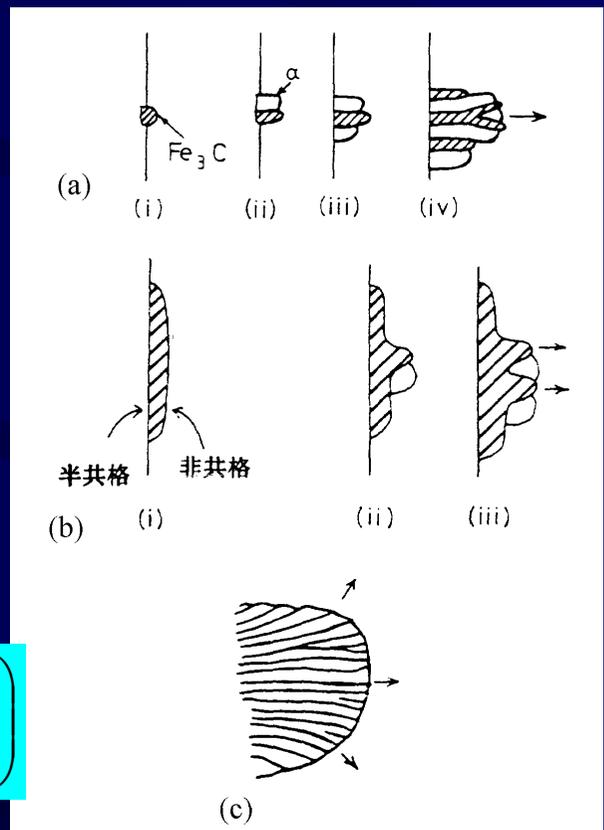
定量描述

根据反应扩散的溶质质量守恒获得长大速度 v

$$v = \frac{2D\Delta C_\gamma}{f_\alpha f_\beta} \frac{1}{C_\beta - C_\alpha} \frac{1}{\lambda}$$

$$v = \frac{2D\Delta C_\gamma}{f_\alpha f_\beta (C_\beta - C_\alpha)} \frac{1}{\lambda_s} \left(1 - \frac{\lambda_{sc}}{\lambda_s} \right)$$

条件：体扩散控制



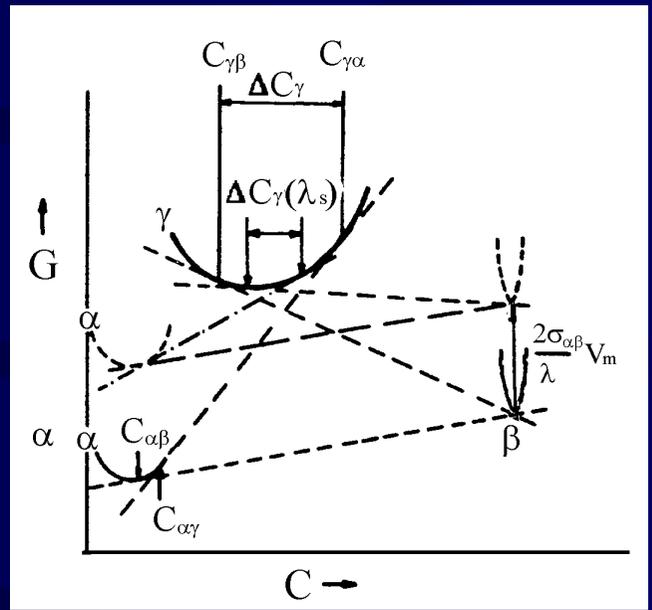
γ -Fe共析分解的形核和长大

当界面过程控制时

$$v = \frac{8D_b K_\gamma \Delta C_\gamma \delta_b}{f_\alpha f_\beta (C_\beta - C_\alpha) \lambda_s^2} \frac{1}{\lambda_s} \left(1 - \frac{\lambda_{sc}}{\lambda_s} \right)$$

$$\lambda_{sc} = \frac{2\gamma T_E V_m}{\Delta H \Delta T}$$

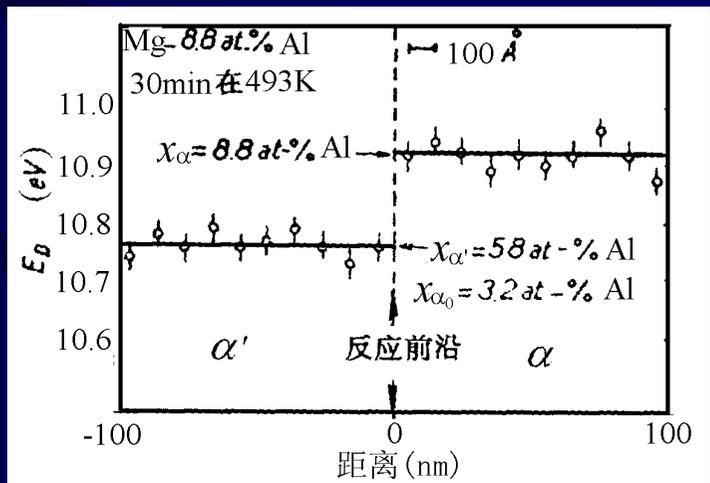
说明： $V \propto D (\Delta T)^3$
而前者 $V \propto D (\Delta T)^2$



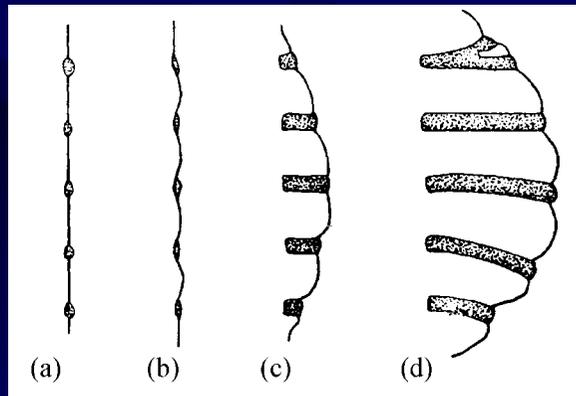
10.6.2 不连续脱溶 (胞状脱溶)

与共析转变的区别：

不连续的含义：
界面处成分/点阵常数
不连续。



“胞状”的来历



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。

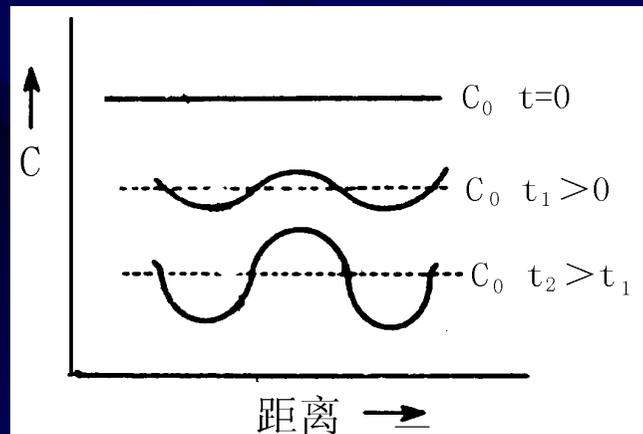
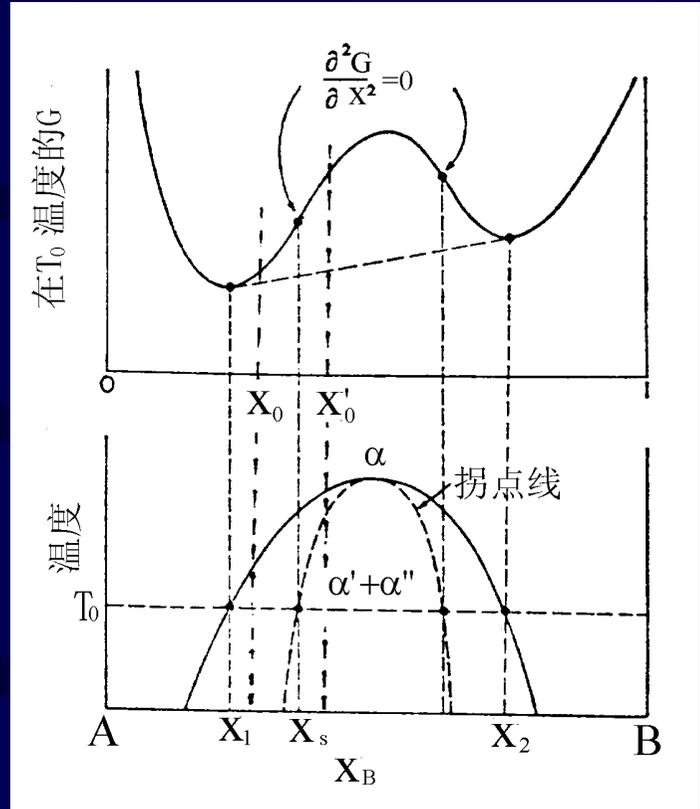
例：调幅分解；有序/无序转变；

10.8.1 调幅分解

热力学分析

为何不需形核功？

注意与经典形核时成分变化的差异



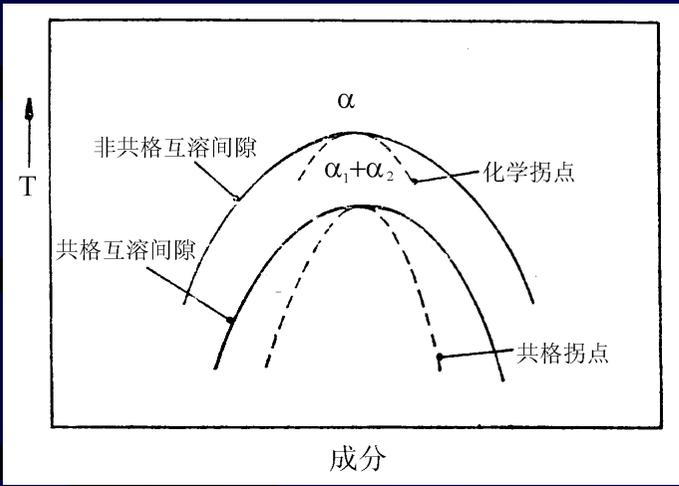
影响扩散系数的因素： $J = -M_D \left(\frac{d^2 G}{dx_B^2} - 2K\nabla^2 + 2\eta^2 \frac{E}{1-\nu} \right) \nabla C$

定量描述分解的条件： $\frac{dC}{dt} = -\nabla \cdot J = -M_D \left[\left(\frac{d^2 G}{dx_B^2} + 2\eta^2 \frac{E}{1-\nu} \right) \nabla^2 C - 2K\nabla^4 C \right]$

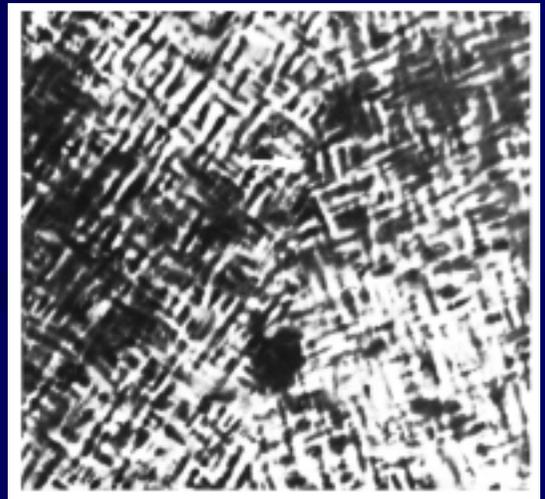
共格拐点线

$$-\left(\frac{d^2 G}{dx_B^2} + 2\eta^2 \frac{E}{1-\nu} \right) > \frac{8\pi^2 K}{\lambda^2}$$

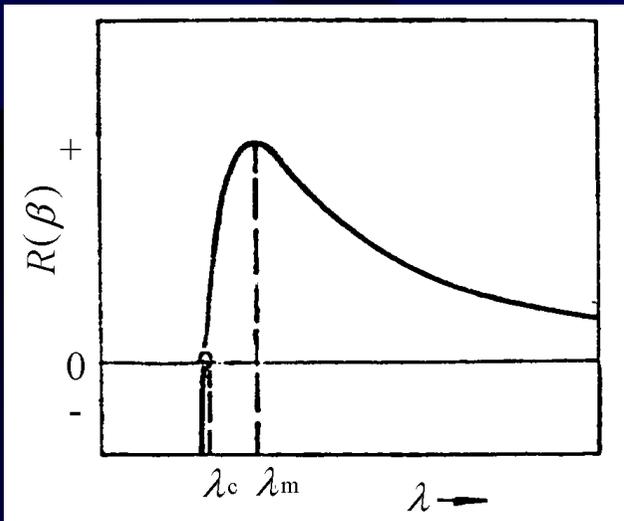
$$\frac{d^2 G}{dx_B^2} = -2\eta^2 \frac{E}{1-\nu}$$



化学拐点和共格拐点



Cu-Ni -Cr-Mn-Zr-Ti 合金
从950°C慢冷获得的
调幅分解组织



$R(\beta)$ 随 λ 的变化
(在共格拐点以下)

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

•连续式相变：调幅分解(未讲)