

表 13.1 BaTiO₃ (或 KNbO₃) 中四方相及正交相中的畴界类型与取向

点群		四方 $4mm$		
自发极化矢量	P_{r1}	[001]		
	P_{r2}	[00 $\bar{1}$]	[010]	[100]
不带电畴界		平行于 P_r	(011)	(101)
带电畴界		不平行于 P_r	(01 $\bar{1}$)	(10 $\bar{1}$)
畴界类型		180°	90°	90°

点群		正交 $mm2$			
自发极化矢量	P_{r1}	[101]			
	P_{r2}	[10 $\bar{1}$]	[10 $\bar{1}$] [101]	[011] [0 $\bar{1}\bar{1}$] [110] [1 $\bar{1}$ 0]	[01 $\bar{1}$] [0 $\bar{1}$ 1] [1 $\bar{1}$ 0] [110]
不带电畴界		平行于 P_r	(100) (001)	($h\bar{h}k$) ($h\bar{h}\bar{k}$) (hkk) ($h\bar{k}\bar{k}$)	(1 $\bar{1}$ 0) (110) (0 $\bar{1}$ 1) (011)
带电畴界		不平行于 P_r	(001) (100)	(110) (1 $\bar{1}$ 0) (0 $\bar{1}$ 1) (011)	($h\bar{h}k$) ($h\bar{h}\bar{k}$) (hkk) ($h\bar{k}\bar{k}$)
畴界类型		180°	90°	60°	120°

在文献中已有不少论述。

BaTiO₃ 及 KNbO₃ 的高温原型相均为立方钙钛矿结构。通过立方 ($m3m$) \rightarrow 四方 ($4mm$)，四方 ($4mm$) \rightarrow 正交 ($mm2$) 相变，形成了四方相及正交相，正交相的点群 $mm2$ ，虽然不是 $4mm$ 的子群，却是 $m3m$ 的子群。因而正交相中的取向畴仍可应用群论来分析。在这种情形下， p, q 分别为 48 及 4，因而 $n' = 12$ 。在正交相中，自发极化矢量 $P_r \parallel \langle 101 \rangle$ ，这样，取向畴就对应于 $\langle 101 \rangle$ 的 12 种可能的取向。如果按畴界两侧 P_r 的夹角来定义畴界的类

型,那么畴界只有四种类型,即 180° , 90° , 60° 及 120° . 畴界又可分为不带电和带电两类,要看畴界两侧 P_r 的法向分量是平行的,还是反平行的.

福塞克 (J.Fousek) 根据弹性相容性条件列出了 BaTiO_3 (或 KNbO_3) 铁电相中可能存在的畴界(表 16.1)^[75]. 图 13.23 示出了 KNbO_3 中畴结构的侵蚀图像,观测结果全面证实了理论的设想^[76]. 至于平移-取向畴的类型和观测(则以 $\beta\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ 为典型)已进行深入研究^[77].

(b) 畴界的结构及其能量 根据金兹堡-朗道理论,均匀相的自由能密度可以表示为

$$\varphi = \varphi_0 + a(T - T_c)\eta^2 + B\eta^4 + K \left(\frac{\partial \eta}{\partial x} \right)^2 \quad (13.86)$$

在 § 16.2 中已经求出均匀低对称相的解 (可令上式中的梯度项为零,求 $\partial\varphi/\partial\eta = 0$) 为 $\eta_0 = \pm[a(T_0 - T)/2B]^{\frac{1}{2}}$, η_0 的正负对应于能量相等的两种单畴晶体. 如果晶体系由正、负畴区中间隔以畴界,那么序参量的梯度项将起重要作用,应对总自由能求极小值

$$\frac{\partial}{\partial \eta} \left(\int \varphi dV \right) = 0, \quad (13.87)$$

这样,可以求出 η 随空间变化的解(孤子解)

$$\eta = |\eta_0| \tanh \left(\frac{x}{\delta} \right) \quad (13.88a)$$

这样解在

$$x = \pm\infty \text{ 处, } \eta = \pm|\eta_0|,$$

在 $x = 0$, $\eta = 0$ 为畴界中心. 畴界的宽度为

$$\delta = \frac{2}{\left(\frac{4B}{K} \right)^{\frac{1}{2}} |\eta_0|} = \frac{1}{[a(T_c - T)/2K]^{\frac{1}{2}}}. \quad (13.88b)$$

由于畴界的产生而使系统的自由能密度的变化为

$$\Delta\varphi = a(T - T_c)\eta(x)^2 + B\eta(x)^4$$

$$+ K \left[\frac{d\eta(x)}{dx} \right]^2 - [a(T - T_c)\eta_0^2 + B\eta_0^4]. \quad (13.89)$$

畴界能就等于

$$\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} \Delta\varphi dx. \quad (13.90)$$

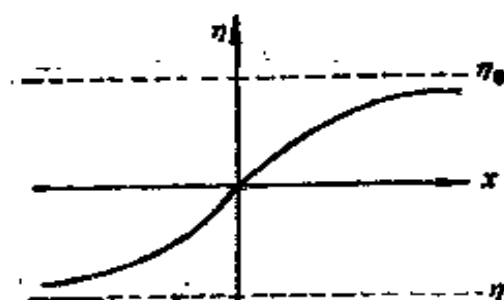


图 13.24 畴界的结构(示意图)。

§ 13.13 无公度相及其相变^[78]

在无公度相中, 调制波的波长与原型中晶体结构的周期是无公度的, 即它们之比为一无理数(见图 13.25)。涉及的调制波可以是结构上的调制, 或成分上的调制, 乃至磁结构上的调制。

考虑从高温的原型相开始的降温过程, 在 T_i 发生原型相到无公度相的相变 所对应的几率密度的变化为

$$\delta\rho_k(r) = \sum_i Q_i^* \phi_i^*(r). \quad (13.91)$$

然后调制波矢 k , 使之随温度改变而变化, 一直降到 T_L , $k=k_c$, k_c 为低温公度相的波矢(它所对应的波长为原型相晶格周期的整倍数)。在 T_L 发生的相变被称为锁定(lock-in)。无公度相就存在于 T_i 与 T_L 之间温度范围之内, 即在高对称相与低对称相(这些都是晶态相)之间出现了严格说来是准周期结构的无公度相。已经发现了 100 多种材料存在着无公度相, 例如 NaNO_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$, BaMnF_4 , KSeO_4 , Rb_2ZnCl_4 , $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$, 石英等。无公度相存在的温区窄的不过 1, 2 度, 宽的可达数十度。

无公度相在空间上是不均匀的, 因而其自由能密度的展开式

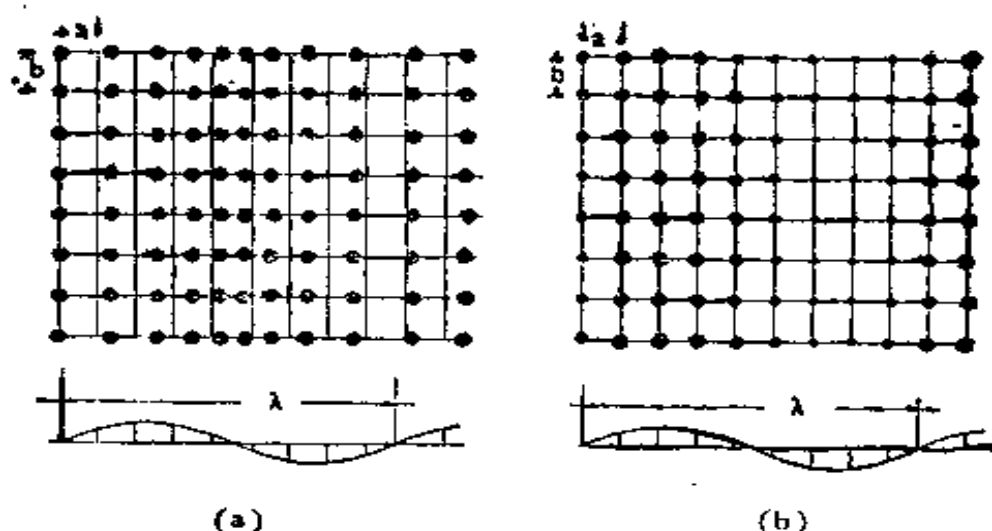


图 13.25 无公度调制结构。(a) 位移调制；(b) 成分调制。

中必然存在序参量的梯度项，即栗夫雪兹不变式与金兹堡项。序参量至少有两个分量，即以 η_1 与 η_2 来表示，并设晶体的对称性容许有两个独立的四次项， $(\eta_1^2 + \eta_2^2)^2$ 及 $\eta_1^2 \eta_2^2$ 。这样，自由能密度的展开式为

$$\varphi = \varphi_1(\eta_i) + \varphi_2 \left(\eta_i, \frac{\partial \eta_i}{\partial x} \right), \quad (13.92a)$$

$$\left. \begin{aligned} \varphi_1 &= \varphi_0 + A(\eta_1^2 + \eta_2^2) + B_1(\eta_1 + \eta_2)^2 + B_2\eta_1^2\eta_2^2, \\ \varphi_2 &= \delta \left[\eta_1 \frac{\partial \eta_2}{\partial x} - \eta_2 \frac{\partial \eta_1}{\partial x} \right] + K \left[\left(\frac{\partial \eta_1}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \eta_2}{\partial x} \right)^2 \right]. \end{aligned} \right\} \quad (13.92b)$$

引入变换 $\eta_1 = \rho \cos \theta$, $\eta_2 = \rho \sin \theta$ ，令 $\alpha = 2A$, $\beta_1 = 4[B_1 + (B_2/8)]$, $\beta_2 = B_2/8$ ，即得

$$\left. \begin{aligned} \varphi_1 &= \varphi_0 + \frac{\alpha}{2} \rho^2 + \frac{\beta_1}{4} \rho^4 - \frac{\beta_2}{4} \rho^4 \cos 4\theta, \\ \varphi_2 &= -\delta \rho^2 \frac{\partial \theta}{\partial x} + K \left[\left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \right)^2 + \rho^2 \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} \right)^2 \right]. \end{aligned} \right\} \quad (13.93)$$

这样，总自由能等于

$$\Phi = \int_V (\varphi_1 + \varphi_2) dx \quad (13.94)$$

根据 $\partial \Phi / \partial \rho = 0$ 及 $\partial \Phi / \partial \theta = 0$ ，可以导出（考虑到全微商

积分后对决定自由能极小值不产生影响,我们可以求 $\partial\varphi/\partial\rho = 0$, $\partial\varphi/\partial\theta = 0$, 再剔除全微商项)下面的 ρ 与 θ 耦合的方程:

$$\alpha\rho + \beta_1\rho^3 - \beta_2\rho^3\cos 4\theta - 2\delta\rho \frac{\partial\theta}{\partial x} - K \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} = 0 \quad (13.95a)$$

$$-K\rho \frac{\partial\rho}{\partial x} \left(\frac{\partial\theta}{\partial x} - \frac{\delta}{K} \right) + \beta_2\rho^4\sin 4\theta - K\rho^2 \frac{\partial^2\theta}{\partial x^2} = 0, \quad (13.95b)$$

这是一组非线性方程,一般情形下只能得到数值解。下面考虑几种极限的情形。

(1) 严格的晶态相 要求 $\partial\rho/\partial x = 0$, $\partial\theta/\partial x = 0$, 这样,式(13.95)可以简化为

$$\left. \begin{aligned} \rho(\alpha + \beta_1\rho^2) - \beta_2\rho^3\cos 4\theta &= 0, \\ \beta_2\rho^4\sin 4\theta &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (13.96)$$

显然,它有两种解

(i) $\rho = 0$, $\theta =$ 任意值,这对应于高温原型相。 (13.97)

(ii) $\rho \neq 0$, $\sin 4\theta = 0$, 确定了八个 θ 值,其中四个为极小值,取决于 β_2 值的正负,即

$$\left. \begin{aligned} \theta &= (2m+1)\frac{\pi}{4}, \text{ 当 } \beta_2 < 0, \\ \theta &= \frac{2m\pi}{4}, \beta_2 > 0, \\ m &= 0, 1, 2, \dots, \\ \rho^3 &= -\frac{\alpha}{\beta_1 - \beta_2}. \end{aligned} \right\} \quad (13.98)$$

令 $\alpha = \alpha_0(T - T_L)$, 当 $T < T_L$, $\rho^2 > 0$, 这对应于低温公度相(锁定相)。这样,我们可以看出 ρ - θ 平面上,代表低温相的点是一些孤立点,与原点距离为 ρ_c ,而幅角为 θ_c (参看图 13.25)。

(2) 无公度相 在 T_I 附近, $\rho \simeq 0$, 因而可以将 ρ 视为与 x 无关的小量,解具有平面波的形式 $\eta = \rho \exp(-ik_L x)$, 即 $\theta = k_L x$. 代入式(13.95b),只保留 ρ 的最低幂次项,得到

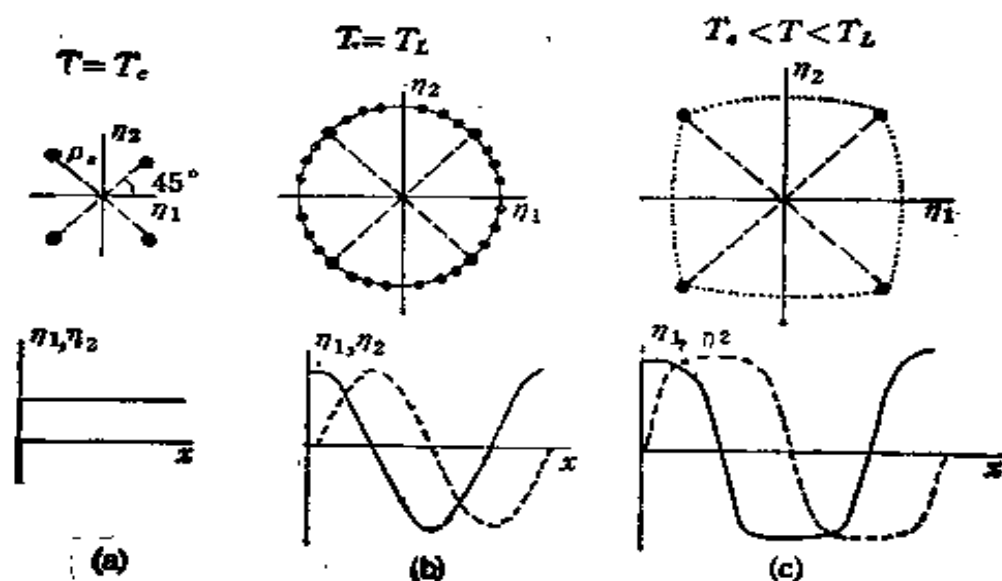


图 13.26 序参量空间中热力学势的稳定解 ($\beta_1 > 0$).

$$2K\rho \frac{\partial \rho}{\partial x} \left(\frac{\partial \theta}{\partial x} - \frac{\delta}{K} \right) = 0, \quad (13.99)$$

这样,

$$k_I = \frac{\delta}{K}.$$

设 $\beta_1 \gg \beta_2$, 忽略掉各向异性项, 可得

$$\alpha_0 \left(T - T_L - \frac{\delta^2}{\alpha_0 K} \right) + \beta_1 \rho^2 = 0, \quad (13.100)$$

即可求得 ρ

$$\rho_I^2 = - \frac{\alpha_0 (T - T_L)}{\beta_1} > 0, \quad (\text{当 } T > T_I), \quad (13.101a)$$

$$T_I = T_L + \frac{\delta^2}{\alpha_0 K}. \quad (13.101b)$$

T_I 为公度-无公度相变温度. 当 $T \rightarrow T_I$, $\rho_I^2 \rightarrow 0$, 是连续相变, 但 $T_I > T_L$, 可以看出, 栗夫雪兹项的效应使 $T_I - T_L$ 增大, 而金兹堡项正好相反. 在 T_I 附近, 晶格受到一个简单平面波的调制, 其调制波长为 $1/k_I \sim K/\delta$. 在序参量平面 (ρ - θ) 上. 局域稳定点位于以 ρ_I 为半径的圆上, 以 k_I 的圆频率转动 (见图 13.26



图 13.27 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_3\text{O}_{13}$ 中的公度错。

(b)). 随着温度继续降低,各向异性能增加, $\rho-\theta$ 平面上代表点在圆上的分布不再是均匀的,而是密集在低温公度相的代表点附近。式(13.95)的数值解表明在 T_0 附近,无公度相中的调制波变为方波,相当于由许多公度畴所构成,畴区内具有公度相结构,畴壁为非公度区,被称为公度错 (discommensuration)^[79]。温度继续下降,畴区合并,最后在 T_L 点,转变为低温公度相。图 13.27 示出了 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_3\text{O}_{13}$ 中观测到公度畴分布的电子衍射像^[80]。

§ 13.14 马氏体型相变

(a) 对称性关系的讨论 马氏体型相变和 § 13.8 所述的铁弹相变有相似之处,即自发应变在其中扮演了主角。但马氏体型相变引起的晶格畸变更强烈,通常是强一级相变,往往不能满足朗道

理论所要求的群与子群的关系。这就使得朗道理论(或其变型)的应用遇到了困难。

对待其对称性的变化,存在有两种不同的处理方法:一是虽则母相 G_1 与子相 G_2 之间并不存在群与子群的关系,但是 G_1 及 G_2 均为某一原型相(实在的或虚拟的) G_0 的子群。显然,朗道理论仍可应用这一情形。 BaTiO_3 的四方-正交相变即为一例。它们的空间群均为原型相(立方)的子群。另一种办法是不仅考虑晶体本身的对称性,还要计及环境对于对称性的影响,如在马氏体型相变中自发应变会对终相的对称性产生影响。具体讨论纯铁中面心立方-体心立方的相变,这一相变涉及了 § 12.6 中所述的贝茵应变及原子的挪动。贝茵应变的对称性为 ∞/mmm , 它的轴与面心立方结构中某一四次轴重合。由于贝茵应变的对称性只容许保留一个四次轴,其他两个四次轴均下降为 $2/m$ 。因而在一般情况下,终相的对称性下降为 $4/mmm$ (体心四方)。但是体心四方相轴比 c/a 又受到生长过程中晶核所受附加应变的影响。在特定的应变条件下,可使 $c/a = 1$, 这样,就得到了体心立方结构。

另一种情况是,如果相变涉及部分邻近键的被破坏,也不存在包含 G_1 及 G_2 为子群的原型相。但由于 G_2 是由 G_1 经过连续形变而形成的,因而两个相中有一部分晶格坐位是等同的,这样, G_1 与 G_2 将具有非平庸的共同子群 G_i , 即

$$G_i = G_1 \cap G_2. \quad (13.102)$$

可以设想存在二组相变, $G_1 \rightarrow G_i$, $G_2 \rightarrow G_i$, 每一组相变有它的序参量和不可约表示。而实际的相变 $G \rightarrow G_2$ 对应于 $G_1 \rightarrow G_i$, $G_i \rightarrow G_2$ 的相继进行。在 ZnS 与 CdS 中, $G = Fm3m$, $G_2 \rightarrow F6_3mmc$, 而 $G_i = R3m$ 。从 $Fm3m \rightarrow F6_3mmc$ 的对称性变化,可以通过一系列的中间相来实现。而假想的 $Fm3m \rightarrow R3m$ 及 $F6_3mmc \rightarrow R3m$ 可以分别用 $Fm3m$ 空间群的三个不可约表示和 $F6_3mmc$ 的一个不可约表示来表征。而 $Fm3m \rightarrow F6_3mmc$ 这一类型的相变可以在一系列的元素及合金中出现。它们之间并无群与子群的关系,但存在有明确的取向关系,而且两相的结构大部分

是相同的,例如,在钴的 676K 相变,面心立方相的(111)和六角相(0001)面,差别仅在于堆垛顺序上;又如镉,体心立方相的(110)面和六角相(0001)面对应。

(b) 朗道-德冯谢亚理论的应用 马氏体型相变的特征之一为具有形状记忆效应,不同温度下的应力-应变曲线略如图 13.28 所示。在高温,呈现线性弹性关系,在低温则表现出典型的铁弹性,而在中间的温度范围内,则呈现赝弹性 (pseudoelastic)。典型的形状记忆合金有 NiTi , CuZn , CuSn , AuCuZn , AuCd , AgCd 。高温相为有序的体心立方结构(称为奥氏体或 β 相)。在经历一级马氏体型相变之后,形成了马氏体(见图 13.29)。这类相变的体积变化甚小($<0.5\%$)。基本上是沿母相 $\{110\}$ 面 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向的切变,切变的值约为 10%。由于对称性关系,这样的切变可以从单一的奥氏体相中产生 24 种取向不同的马氏体。法尔克 (F.Falk) 提出一种简化一维模型来处理这一问题^[82],他采用朗道-德冯谢亚理论,

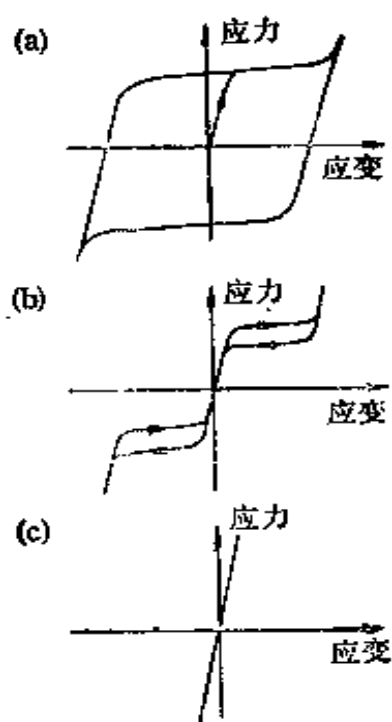


图 13.28 不同温区内形状记忆合金的应力-应变曲线。
(a) 低温区; (b) 中温区; (c) 高温区。

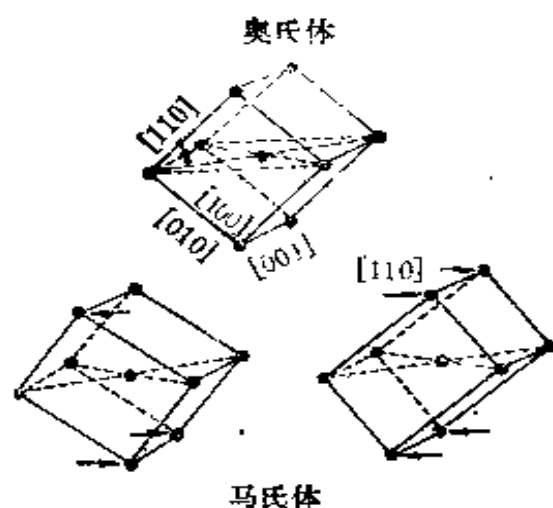


图 13.29 形状记忆合金的奥氏体相与马氏体相的结构。

令切应变 ε 为序参量, 自由能展开式为

$$\varphi(\varepsilon, T) = F_0(T) + \alpha(T - T_1)\varepsilon^2 - \beta\varepsilon^4 + \gamma\varepsilon^6. \quad (13.103a)$$

为了简化讨论, 引入无量纲量

$$f = \frac{\gamma^2}{\beta} \varphi, \quad e = \sqrt{\frac{\gamma}{\beta}} \varepsilon, \quad t = \frac{\alpha\gamma}{\beta^2} (T - T_1) - \frac{1}{4}, \quad (13.103b)$$

这样, 我们就得到

$$f = f_0(t) + \left(t + \frac{1}{4}\right)e^2 - e^4 + e^6, \quad (13.103c)$$

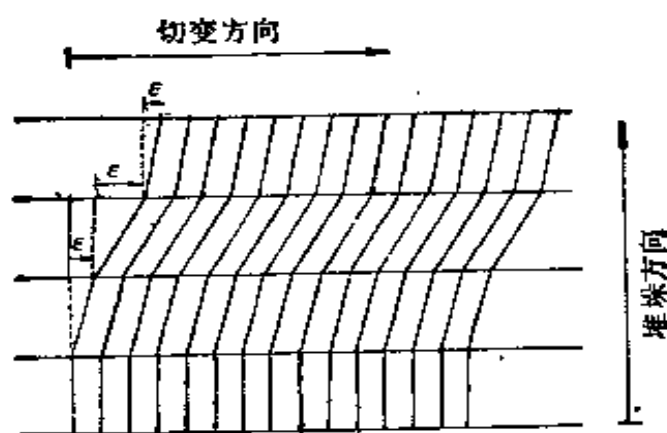


图 13.30 马氏体形变的一维模型(晶体层平行于(110)面堆垛, 堆垛方向[110], 切变方向[1 $\bar{1}$ 0]).

这一模型中包含 4 个和具体材料有关的参量 $\alpha, \beta, \gamma, T_1$, 但通过式(13.103)重新标度后, 自由能表示式就与具体材料的参量无关, 类似于讨论气液相变时由范德瓦耳斯方程导出的对应态定理。不同温区中的弹性行为基本上可以从 § 13.4 中朗道-德冯谢亚理论中得到了解释。至于形状记忆效应, 可以图 13.31 来解释: 这里 $t_{II} > t_I$, 分处相变点两侧。设原始未形变 ($e = 0$) 的奥氏体(A 点)在低温 ($t = t_I$) 下加载荷转变为马氏体 M^+ , 载荷撤去后, 将保持其自发应变, 加热到 t_{II} (沿图中箭号 2), 曲线只有一个极小值, 马氏体变得不稳定了, 应变重归于 $e = 0$, 即晶体恢复原来的形状。当然, 要获得形状记忆效应, 变化的温区应有限制, 即起始温度 t_I 应处于 $-1/4 < t_I < 1/12$, 而加热不能超过 $t = 1/12$ 。

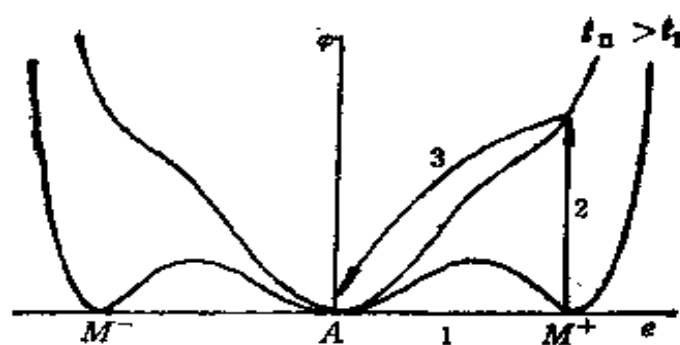


图 13.31. 马氏体型相变点两侧的自由能-应变曲线,用以说明形状记忆效应.

(c) 金兹堡-朗道理论的应用 法尔克也将金兹堡-朗道理论用于马氏体型相变^[83]. 在自由能密度的表示式中增加一应变梯度的二次项

$$\begin{aligned} \varphi(x, T) = \varphi_L + K \left(\frac{d\varepsilon}{dx} \right)^2 = \varphi_0(T) + \alpha(T - T_1)\varepsilon(x)^2 \\ + K \left(\frac{d\varepsilon}{dx} \right)^2 - \beta\varepsilon(x)^4 + \gamma\varepsilon(x)^6, \end{aligned} \quad (13.104a)$$

利用式 (13.103b) 进行重新标度, 并令

$$\xi = \sqrt{\frac{\beta^2}{\gamma K}} x, \quad e' = \frac{de}{d\xi}, \quad (13.104b)$$

得到

$$\begin{aligned} f(x, t) = f_L(x, t) + e'(\xi) = f_0(t) \\ + \left(t + \frac{1}{4} \right) e(\xi)^2 + e'(\xi)^2 - e(\xi)^4 + e(\xi)^6. \end{aligned} \quad (13.104c)$$

这一体系对于应变有双重响应, 首先为对应变的响应应力

$$\sigma = \frac{\partial f}{\partial e} = 2 \left(t + \frac{1}{4} \right) e - 4e^3 + 6e^5, \quad (13.105)$$

其次为对晶格弯曲响应的偶应力 L

$$L = \frac{\partial f}{\partial e'} = 2e', \quad (13.106)$$

偶应力只与弯曲成线性关系,与应变和温度无关。

总自由能为 f 沿堆垛方向的积分

$$F(\epsilon) = \int_{\xi_1}^{\xi_2} f(\xi, \epsilon) d\xi, \quad (13.107)$$

ξ_1 与 ξ_2 为体系的边界。

在不受外力作用条件下,平衡态取决于自由能的极小,经过计算可得

$$\left. \begin{aligned} \sigma - L' &= 0, \text{ (体内),} \\ L &= 0, \text{ (表面上).} \end{aligned} \right\} \quad (13.108)$$

将式(13.105)及式(13.106)代入平衡方程(13.108)

$$\left. \begin{aligned} 2 \left(\epsilon + \frac{1}{4} \right) e - 2e'' - 4e^3 + 6e^5 &= 0, \text{ (体内),} \\ e' &= 0, \text{ (表面上),} \end{aligned} \right\} \quad (13.109)$$

这样场方程有平庸的解,即 $e = e_0 = \text{常数}$ 。均匀应变导致应力消失,这样我们有不受应力的奥氏体和 $e = e_0$ 的马氏体,对应于朗道自由能的极小。如果 $\epsilon < (1/12)$, 朗道自由能不止一个极小值,场方程将有解对应于为畴界所隔开的两个共存相。

为了求得这种解,我们对场方程式积分一次

$$e' = \sqrt{f_L(e) - f_{L_0}}, \quad (13.110)$$

根据表面条件要求晶格弯曲 e' 在表面为零。而积分常数 f_{L_0} 的物理意义为表面上的朗道自由能密度。如果要求 e' 为实数,体内的朗道自由能密度将不小于表面的数值。我们可以根据式(13.110)得出畴界的形态,畴界的结构正如朗道自由能是和温度有关的。

对于 $\epsilon < -(1/4)$, f_2 只有对应于马氏体的极小值,畴界即为马氏体相的孪晶界(图 13.32(a))。应变比较陡峭地从一个畴区过渡到另一个畴区。至于 $(-1/4) < \epsilon < 0$, 自由能曲线有对应于奥氏体相的极小值出现,但比马氏体的要浅些,应变的变化就不那么直截了当,在奥氏体极小值处应稍有延缓。这表明在两个马氏体畴区之间夹住一小片奥氏体相(图 13.32(b))。如果 $\epsilon = 0$, 所有极小值都相等。在这种情况下,不仅有马氏体间的畴界,也有马氏

体与奥氏体的相界(图 13.32(c)). 至于 $t > 0$, 将不存在两相共存的情形, 畴界也消失。

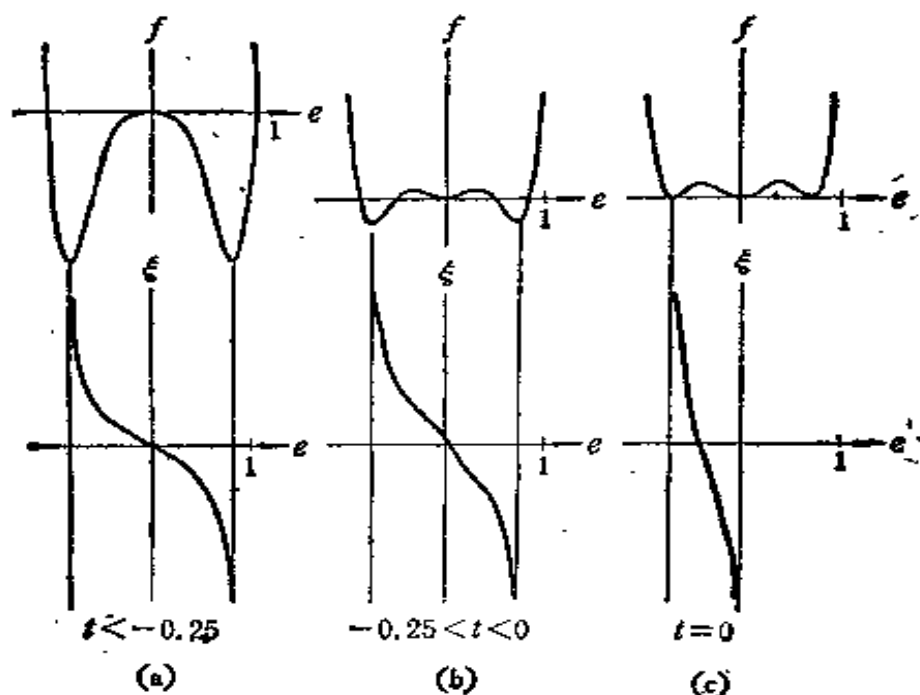


图 13.32 不同温度下的自由能曲线和相应的畴结构。
(a) $t < -0.25$; (b) $-0.25 < t < 0$; (c) $t = 0$ 。

上述的理论是基于简化的一维模型。更加现实的三维模型有巴什 (G.R. Barsch) 与克鲁姆汉什尔 (J. A. Krumhansl) 的工作^[84]。

§ 13.15 液固相变

(a) 液固相变为一级相变的论证 首先来考虑液态的凝固是否可能是连续相变这一问题。在液态中, 密度的分布是均匀, 而且各向同性的, $\rho_0 = \text{常数}$, 凝固后 $\rho_0 \rightarrow \rho_0 + \delta\rho = \rho$, $\delta\rho$ (或 ρ) 将具有晶体的对称性, 因而可作傅里叶展开

$$\delta\rho = \sum_{\mathbf{g}} \rho_{\mathbf{g}} \exp i(\mathbf{g} \cdot \mathbf{r}), \quad (13.111)$$

这里的 \mathbf{g} 为晶体倒点阵矢量, 由于 ρ 为实数, 所以

$$\rho_{\mathbf{g}} = \rho_{-\mathbf{g}}^*, \quad (13.112)$$

这里的符号*表示共轭复量。在相变点附近, 热力学势 Φ 可按 $\rho_{\mathbf{g}}$

的幂次展开。展开式可以表示为

$$\Phi = \Phi_0 + \Phi_1 + \Phi_2 + \Phi_3 + \Phi_4 + \Phi_5 + \cdots \quad (13.113)$$

上式右侧 Φ_n 项表示 ρ_g 的 n 次项(即包含 $\rho_{g_1}\rho_{g_2}\cdots\rho_{g_n}$ 的乘积)。

下面将证明,只有当

$$g_1 + g_2 + \cdots + g_n = 0 \quad (13.114)$$

时, Φ_n 的项才不为零。由于 Φ_n 应当于任何平移 R 保持不变,作坐标变换 $r \rightarrow r + R$,对应地

$$\rho_g \rightarrow \rho_g \exp i(g \cdot R),$$

这样,就要求

$$\rho_{g_1}\rho_{g_2}\cdots\rho_{g_n} = \rho_{g_1}\rho_{g_2}\cdots\rho_{g_n} \exp [i(g_1 + g_2 + \cdots + g_n) \cdot R], \quad (13.115)$$

这一等式成立的条件即为 $g_1 + g_2 + \cdots + g_n = 0$ 。根据这一条件,一次项要求 $g = 0$,因而自由能表示式中不可能有一次项。二次项只包括 ρ_g 与 ρ_{-g} 的乘积,即 $|\rho_g|^2$,所以

$$\Phi_2 = \sum_g A_g |\rho_g|^2. \quad (13.116)$$

在各向同性的体系中, A_g 只与 g 的大小有关,与其方向无关。在相变点附近,对于特定的波矢 G , Φ_2 也只与 ρ_G^2 有关。因此,在相变点, $A_G = 0$ 。这样,在相变中 $\delta\rho$ 对应于特定波长的平面波, G 值决定了该平面波的波长。而其他的 ρ_g 均等于零,所以

$$\Phi_2 = A \sum_G |\rho_G|^2. \quad (13.117)$$

叠加式只对于不同取向的 G 来进行,至于三次项

$$\Phi_3 = \sum_{g_1, g_2, g_3} C_{g_1, g_2, g_3} \rho_{g_1} \rho_{g_2} \rho_{g_3}, \quad (13.118)$$

这里的 $g_1 + g_2 + g_3 = 0$ 。而上面已经讲过在相变点附近密度波将具有相同的周期,所以三次项中的 g_1, g_2, g_3 也应是取向不同,绝对值相等。而 $g_1 + g_2 + g_3 = 0$ 的条件又要求 g_1, g_2, g_3 应形成一个等边三角形。由于液相是各向同性的,多数 C_{g_1, g_2, g_3} 应只与等边三角形的大小有关,而和其取向无关。这样,就保证了所有三次项的系数 C_{g_1, g_2, g_3} 应相同,可用 C 来代替,这样,

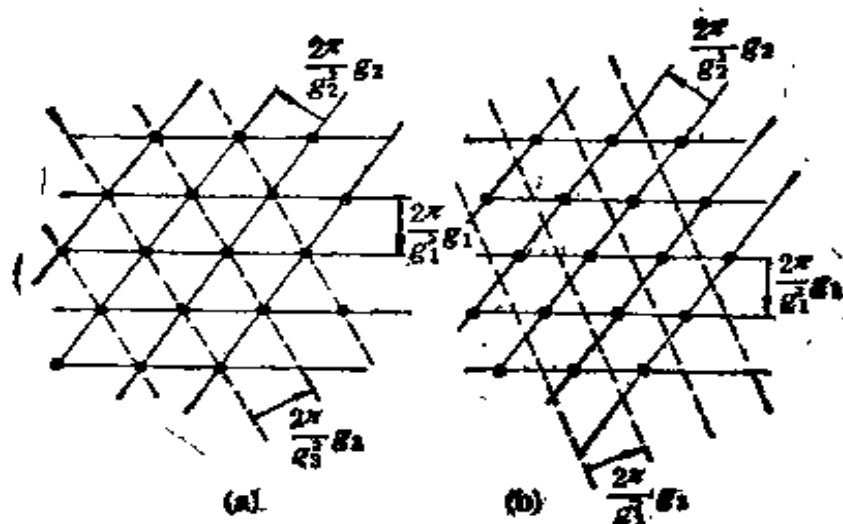


图 13.33 形成二维晶格的密度波的示意图。

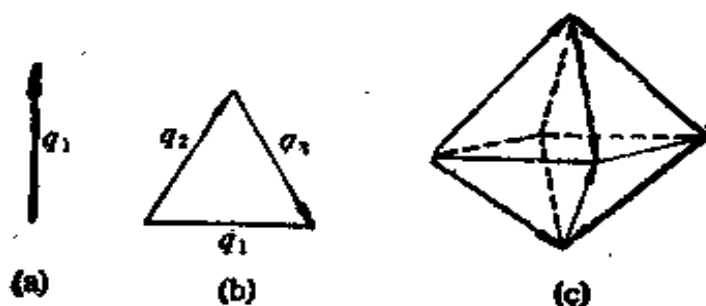


图 13.34 几种周期结构的密度波的波矢。

(a) 一维；(b) 二维；(c) 体心立方晶体。

$$\begin{aligned}
 \Phi = \Phi_0 &+ A(P, T) \sum_{\mathbf{G}} |\rho_{\mathbf{G}}|^2 + C(P, T) \sum_{|\mathbf{g}_i|=G} \rho_{\mathbf{g}_1} \rho_{\mathbf{g}_2} \rho_{\mathbf{g}_3} \\
 &+ B(P, T) \sum_{|\mathbf{g}_i|=G} \rho_{\mathbf{g}_1} \rho_{\mathbf{g}_2} \rho_{\mathbf{g}_3} \rho_{\mathbf{g}_4} \\
 &+ E(P, T) \sum_{|\mathbf{g}_i|=G} \rho_{\mathbf{g}_1} \rho_{\mathbf{g}_2} \rho_{\mathbf{g}_3} \rho_{\mathbf{g}_4} \rho_{\mathbf{g}_5}. \quad (13.119)
 \end{aligned}$$

由于自由能展开式出现三次项，破坏了连续相变的朗道判据，所以液相的凝固只可能以一级相变形式出现。

(b) 结晶的密度波理论 从以上的讨论可以看出，在液固相变中，三次项起相当重要的作用。为什么三次项这么重要？这也等于问，为什么不同取向的密度波的相对相位会在结晶中起重要作用呢？我们考虑构成二维晶格的三个密度波(图 13.33)，图中画出诸密度波的极大值。第 i 个密度波的方向由 \mathbf{g}_i 给出，而其波长等于 $\lambda_i = 2\pi/g_i$ 。如果两个密度波的相对相位业已确定，那么

第三个密度波的相就不能是任意的，它的极大值将处于两个极大值的交点上，或处于两个极大值交点之间(图 13.33(a)与(b))。这样就可以形成二维晶格。由于在各向同性的介质中，空间的取向可以任选，因而可以形成三维晶格，取决于式(13.119)中的系数，能导致多种稳定的结构。例如单一的密度波 $\rho = A \exp(i\mathbf{g} \cdot \mathbf{r})$ 导致近晶液晶相，其平移对称性只有一个方向遭受破坏，三个构成等边三角形的波矢，构成了二维的三角晶格或蜂窝晶体(图 13.34(b))，取决于波矢间的相位关系(图 13.33)。二维晶格的实例为衬底上吸附的气体原子，如石墨上吸附的氦。在三维空间中，这类三重 \mathbf{g} 结构表现为溶致液晶相，其中分子呈杆状，垂直于分子方向呈现二维周期性结构。

亚历山大 (S. Alexander) 与麦克塔格 (J. P. McTague) 指出，可由六对 $\pm \mathbf{g}_i$ 矢量形成一八面体，而使自由能降低(图 13.34(c))。这样，倒晶格就是面心立方，其正晶格为体心立方。

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\text{八面体}} \frac{\rho}{\sqrt{6}} \cos(\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{r} + \theta_i) + \dots \quad (13.120)$$

八面体具有四对三角形的面，因而单从三次项考虑体心立方结构显然要比二维晶格在能量上有利，当然不是所有 $\mathbf{g}_i \sim \{110\}$ 矢量都是相互独立的，它们构成一组三重 \mathbf{g}_i 结构，外加高次谐波项，代入式(13.118)，可得

$$\Phi_3 = \sum \frac{C}{6\sqrt{6}} \rho^3 \cos(\theta_i + \theta_j + \theta_k). \quad (13.121)$$

如果令 $\theta_i + \theta_j + \theta_k = 2\pi p$ ， p 为整数，将可使自由能为极小值。四个约束条件中只有三个是线性独立的，因而使自由能保持不变的只有三个自由度。它们对应晶体沿了三个正交轴向作刚体式平移，如果令这三个平移为 ϕ_1, ϕ_2 及 ϕ_3 ，而 ϕ 与 θ 间满足关系式： $\theta_1 = \phi_1 + \phi_2$ ， $\theta_2 = -\phi_2 + \phi_3$ ， $\theta_3 = -\phi_1 - \phi_3$ 等。由于液相的对称性， Φ_3 应与诸 ϕ 无关，而式(13.120)应对平移 $\theta_i \rightarrow \theta_i + 2\pi p_i$ (p_i 为整数)保持不变。所以体心立方晶体的平移对称性既可以表示为三维的 ϕ 空间的平移，其中包括非本征平移 $\phi_i \rightarrow \phi_i +$

$\Delta\phi_i$ (其中 $\Delta\phi_i \equiv 2\pi p_i$); 例如平移 $\phi_1 = \phi_1 + \pi$, $\phi_2 = \phi_2 + \pi$, $\phi_3 \rightarrow \phi_3 + \pi$ 将使体心立方结构保持不变。也可以应用另一方式来表达其平移对称性,即用六维 θ 空间来定义平移矢量 θ_i 。亚历山大与麦克塔格用上述考虑来说明为什么绝大多数金属元素在熔点下的高温相为体心立方结构^[85]。

(c) 准晶的密度波理论 1984年在快速冷却合金中准晶的发现(参阅第一卷 §4.12)为液固相变提出了新课题,准晶究竟是稳定相还是亚稳相? 不同作者在朗道理论的范畴中处理了这个问题,这里简略介绍柏克(P. Bak)的理论处理^[86]。他首先考虑密度波的5个波矢 \mathbf{k}_i 构成一个闭合的正五边形。在这种情形下,有

$$\rho_i = (1/2\sqrt{5})\rho \exp(i\theta_i), \quad i = 1, 2, \dots, 5, \quad (13.122)$$

这样,密度可以表示为

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^5 \frac{\rho}{\sqrt{5}} \cos(\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{r} + \theta_i), \quad (13.123)$$

而自由能的五次项可以表示为

$$\Phi_5 = \frac{E}{25\sqrt{5}} \rho^5 \cos(\theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \theta_4 + \theta_5), \quad (13.124)$$

对称操作 $\theta_i \rightarrow \theta_i + 2\pi p_i$ 将使 $\rho(r)$ 保持不变。但和两维的三角晶格和三维的体心立方晶格不同,这些操作不能用两维($d=2$)的平移来表示。这是由于5个 \mathbf{g}_i 不可能由2个矢量的线性组合来表示。这一组矢量中的4个是线性独立的。结果是对于 $\theta_i = 0$, $\rho(r)$ 具有五重对称性,但不能构成充满空间的布喇菲点阵。这相当于彭罗斯拼砌的推广,因而被称为广义彭罗斯结构。对于 $\theta_i = 0$, 这种结构具有十重对称性,因为 $\theta_i \rightarrow \theta_i + \pi$ 将使它保持不变。图 13.35 将式(13.123)所表示结构具体化了,图中的诸直线用以单个密度波的极大,在中心 $r=0$ 处,各个波的极大都重合在这一点。对于 $\theta_i = \pi/2$, 有

$$\rho(r) = \sum_i \frac{\rho}{\sqrt{5}} \sin(\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{r}), \quad (13.125)$$

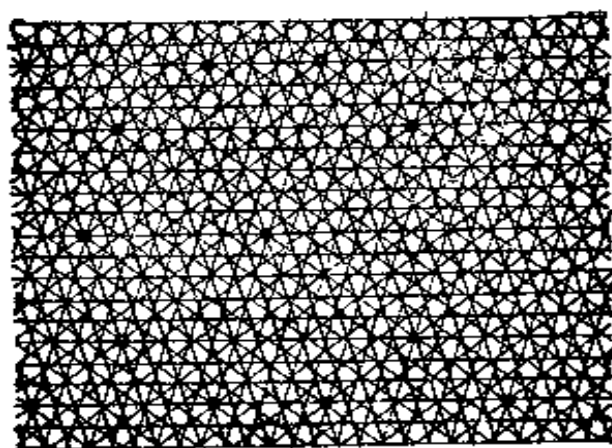


图 13.35 两维的广义彭罗斯结构和相应的密度波.

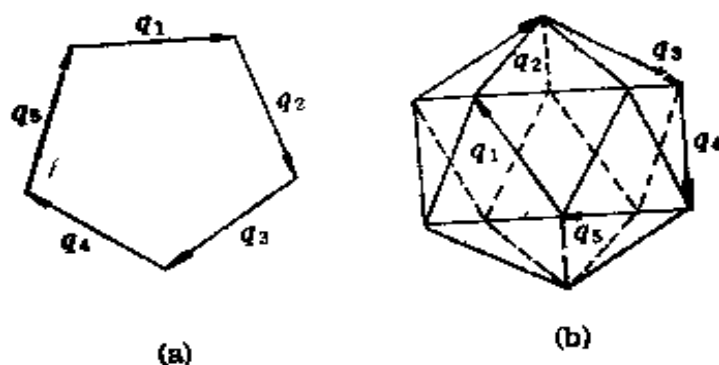


图 13.36 准周期结构的密度波矢.

(a) 两维彭罗斯结构; (b) 二十面体相.

这样的结构具有五重对称性, 和原先的彭罗斯拼砌类似. 这样的结构, 虽则没有周期性, 但其序参量 $\rho_i = (\rho/\sqrt{5})\exp(i\theta_i)$ 却是通体均匀的, 符合长程序的严格含义.

在三维空间中, 五次项加上三次项, 可能使密度波矢构成正二十面体或十二面体的复杂结构在能量上有利. 一个二十面体有二十个正三角形面, 十二个顶点, 三十个棱边. 这种结构可以用 15 对棱边矢量 $\pm \mathbf{g}_i$ 来确定

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \frac{\rho}{\sqrt{15}} \cos(\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{r}_i + \theta_i), \quad (13.126)$$

而锁定相位的三次项及五次项变为

$$\left. \begin{aligned} \Phi_3 &= \frac{\rho^3 C}{15\sqrt{15}} \sum_{10\text{三角形}} \cos(\theta_i + \theta_j + \theta_k), \\ \Phi_5 &= \frac{\rho^5 E}{225\sqrt{15}} \sum_{6\text{五边形}} \cos(\theta_i + \theta_j + \theta_k + \theta_l + \theta_m). \end{aligned} \right\} (13.127)$$

五次项是由这些 g_i 中可以挑五个来组成平面正五边形, 如图 13.36 中的 g_1, \dots, g_5 . 假定 C 与 E 符号一致, 这样 Φ_3 与 Φ_5 均可由 $\theta_i = 0$ 或 $\theta_i = \pi$ 来确定其极小值. 结果为

$$(\Phi_3 + \Phi_5)_{\min} = -\frac{2\rho^3 C}{75\sqrt{15}} - \frac{2\rho^5 D}{3\sqrt{15}}. \quad (13.128)$$

如果 C/E 很小, 其自由能将可和体心立方的

$$\Phi_3 = -\frac{2\rho^3 C}{3\sqrt{6}}$$

相竞争. 当然, 也可以使五个二十面体的棱边矢量加起来为零, 但不一定形成正五边形. 例如其中三个构成正三角形, 另外两个为 $\pm g_i$. 这些项将使二十面体结构在能量上更加有利. 对式(13.127)求极小值导致对相位 θ_i 有 9 个线性独立的约束, 这样, 将存在有 6 个(正如体心立方结构有 3 个, 彭罗斯结构有 4 个)自由度使结构保持不变. 这是由于每一棱边矢量 g_i 可以表示为两个矢量的叠加

$$g_i = T_\alpha + T_\beta, \quad (13.129)$$

这里的 T_α 及 T_β 分别表示从中心到 g_i 矢量的两端顶点的矢量. 这样, 密度波 $\rho_i(\mathbf{r})$ 可以表示为波矢为到 6 个顶点的矢量的密度波, 即

$$\begin{aligned} \rho_i(\mathbf{r}) &= \frac{\rho}{\sqrt{15}} \exp[i(\mathbf{g}_i \cdot \mathbf{r} + \theta_i)] \\ &= \frac{\rho}{\sqrt{15}} \exp\{i[(\mathbf{T}_\alpha + \mathbf{T}_\beta) \cdot \mathbf{r} + \phi_\alpha + \phi_\beta]\}. \end{aligned} \quad (13.130)$$

15 个相位 θ_i 将和 6 个 ϕ 值相关; $\theta_i = \phi_1 + \phi_2, \dots$ 和前面讨论体心立方结构相似. 式(13.130)既对于平移 $\theta_i \rightarrow 2\pi p_i$ (p_i 为整

数)是保持不变的,也对于平移 $\phi_a \rightarrow \phi_a + 2\pi p_a$ 保持不变,而自由能是和相位无关的。因而准晶的结构对 ϕ 空间中一组平移保持不变性,而 ϕ 空间是六维空间,所以准晶也可以视为六维空间的周期结构,而在现实的三维空间具有准周期结构(quasiperiodic structure)。当然,准晶的密度波理论有多种不同的表述方式,这里不一一介绍。可以根据准晶理论的综述来查阅有关文献^[37]。

(d) 液固相变的准普适性行为 连续相变的特征为相变中的行为具有明显的普适性。前面叙述的朗道理论就是有高度普适性的,而随后发展起来的临界现象理论,亦是如此(参阅 §18.5-7)。而一级相变就迥然不同,随着体系与结构上的差异,微观细节上的出入,相变参量(如潜热、体积变化等)亦因之而异,很难期望能够获得具有普适性的规律。但固液相变的行为,却有特殊之处。某些经验或半经验的规律似乎蕴含着一定程度的准普适性^[38]。

有关固体熔化或凝固唯象的经验规律,早已经有所总结^[39]。例如:单原子固体的熔点温度 T_m 大体上与其切变弹性模量成正比的;金属的空位形成能与 T_m 之比几乎为一常数;而在碱卤化合物中,熔化引起的体积变化则和其正负离子半径比有系统的对应关系。

更深入一层,如林德曼方程(Lindemann equation)所蕴含的熔化判据,意味着当固体中原子的热振动振幅超过某一临界值时就会引起熔化,此临界值可以表示为 $L = (\overline{u_0^2})^{1/2}/a$,即热振动振幅的方均根值与晶体中原子间距的比值。根据熔化的计算机模拟或实验结果的间接推测, L 值几乎是接近于 0.1。有迹象表明,两种立方结构的 L 值略有差异,较开放的体心要大些(~ 0.12),而密集的面心则小些(~ 0.09)。

液固相变的序参量的平均值 $\bar{\rho}_g$ 则可以通过熔点附近穆斯堡尔谱线的德拜-瓦勒因子的测量来求出。求出的 $\bar{\rho}_g$ 的值约为 0.8,而 $\bar{\rho}_g$ 对于 g 的依赖关系为高斯型的。值得注意的是,两种立方结构的 $\bar{\rho}_g$ 值也略有差异, $\bar{\rho}_g \sim 0.75$ (体心), $\bar{\rho}_g \sim 0.9$ (面心)。

更有启发性的结果是,由对于简单液体的凝固所进行的大量

的计算机模拟研究所取得的。维莱脱(L. Verlet)发现简单液体凝固时的结构因子的峰值 $S(k_m)$ 约等于 2.85。不同的简单液体,如 Ar 与 Na,乃至一些模型体系,如硬球液体,莱纳德-琼斯液体和单一组元的等离子体,尽管其它方面差异甚大,但都在 $S(k_m) = 2.9 \pm 0.1$ 的凝固。而液相的结构因子 $S(k)$ 为两体相关函数 $c(r)$ 的傅里叶变换。要激发波矢为 k , 而振幅为 $|A_k|^2$ 的密度涨落所需要的能量约为 $|A_k|^2 [k_B T / S(k)]$, 因而 k_m 的模式是最容易激发的。因而凝固后固体的最短的倒格矢应该接近于 k_m , 这和实验事实相符。维莱脱判据意味着在简单液体的凝固中序参量在凝固点的跃变值几乎相同(在 3% 范围内)。对于二维液体的凝固,势函数设为 r^{-n} , $n = 16, 6, 3, 1$, 都得出 $S(k_m) \simeq 5.25$ 的结果。

熔化引起的体积变化是随着压缩率的不同而有差异的,但压缩率是随着压强的增大而减小的。所以根据不同压强下测量熔化熵可以求出纯粹由结构变化引起的熔化熵 ΔS 。对于 Ar, Na 分别求出约为 $0.9k_B/\text{晶胞}$ 、 $0.77k_B/\text{晶胞}$; 对于多种液态金属, ΔS 为在 $0.8-1.0k_B/\text{晶胞}$ 。

上述的一些结果表明,简单液体的凝固行为基本上是相似的,有一些几近普适性的规律,为发展液固相变的理论提供了依据。拉马克里什南(T. V. Ramakrishnan)等采用密度波的理论取得了一些有意义的结果^[90]。但这一工作已越出了唯象理论的范畴,实质上是考虑粒子间相互作用的平均场理论,也有人用以处理准晶方面的问题^[87],这里就不予赘述了。

第 六 编 参 考 文 献

- [1] van der Waals, J. D., Over de continuïteit van gas-en vloeistoestand, A. W. Sijthoff, Leiden (1873); English translation, North Holland, Amsterdam (1988).
- [2] Gibbs, J. W., On the Equilibrium of Heterogeneous Substances, The Scientific Papers, vol. 1, Dover, 325(1961).
- [3] Tammann, G., Lehrbuch der Metallographie, Leopold Voss, Leipzig (1914).
- [4] Volmer, M., Kinetik der Phasenbildung, Steinkopf, Dresden (1939).
- [5] Becker, R. and Döring, W., *Ann. Phys.*, 19, 719(1935).
- [6] Frenkel, J., *J. Chem. Phys.*, 1, 200; 538(1939); *Kinetic Theory of Liquids*,

- [7] Burton, W. K., Cabrera, N. and Frank, F. C., *Phil. Trans Roy Soc A* **243**, 299(1950—1951).
- [8] Mehl, R. F., *Hardenability of Alloys Steels*, ASM(1930); Johnson, W. A. and Mehl, R. F., *Trans. Met. Soc. AIME*, **135**, 416(1939).
- [9] Колмогоров, А. Н., *Изв. АН СССР*, № 3, 355(1937).
- [10] Zener, C., *Trans. Met. Soc. AIME*, **167**, 550(1946).
- [11] Hillert, M., *Acta Met.* **9**, 525(1961).
- [12] Cahn, J. W., *Acta Met.*, **9**, 795(1961); **10**, 179(1962).
- [13] Tiller, W. A., Jackson, K. A., Rutter, J. W. and Chalmers, B., *Acta Met.*, **1**, 428(1953).
- [14] Mullins, W. W. and Sekerka, R. F., *J. Appl. Phys.*, **34**, 323(1963); **35**, 444 (1964).
- [15] Curie, P., *Ann. Chim. Phys.*, **5**, 289(1895).
- [16] Weiss, P. J., *J. de Phys.*, **6**, 667(1907).
- [17] Landau, L. D., *Phys. Z. Sowj. Un.*, **11**, 26; 545(1937); *Collected Papers of L. D. Landau* (ed. Ter Haar, D.), Pergamon, 193(1965).
- [18] Bain, E. C., *Trans. Met. Soc. AIME*, **70**, 25(1924).
- [19] Kurdjumov, G. and Sachs, G., *Z. Phys.*, **64**, 325(1930).
- [20] Wayman, C. M., *Introduction to the Crystallography of Martensitic Transformation*, MacMillan, New York (1964).
- [21] Raman, C. V. and Nedungadi, T. M. K., *Nature*, **145**, 147(1940).
- [22] Cochran, P. W., *Phys. Rev. Lett.*, **3**, 412(1959); *Adv. Phys.*, **9**, 387(1960)
- [23] Anderson, P. W., *Fizika Dielektrikov* (ed. Skanavi, G. I.), Akad. Nauk SSSR, Moskow (1959).
- [24] Scott, J. F., *Rev. Mod. Phys.*, **46**, 83(1974).
- [25] Widom, B., *J. Chem. Phys.*, **43**, 3898(1965).
- [26] Kadanoff, L. P., *Physics*, **2**, 263(1966).
- [27] Wilson, K. G., *Phys. Rev. Lett.*, **26**, 584(1972); Wilson K. G. and Kogut, J., *Phys. Repts.*, **12C**, 77(1974).
- [28] Rao, C. N. R. and Rao, K. J., *Phase Transitions in Solids*, MacGraw-Hill, New York (1978).
- [29] Christian, J. W., *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, Pergamon, Oxford (1965); 2nd ed., vol. 1(1975).
- [30] Fine, M. E., *Introduction to Phase Transformations in Condensed System*, Macmillan, New York (1964).
- [31] Khachaturyan, A. G., *The Theory of Structural Phase Transformations in Solids*, New York, Wiley (1983).
- [32] Bruce, A. D. and Cowley, R. A., *Structural Phase Transitions*, Taylor and Francis, London (1981); *Adv. Phys.*, **29**, 1; 111; 219(1980).
- [33] Blinc, R. and Zeks, B., *Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics*, North Holland, Amsterdam (1974).
- [34] Wadhawan, V. K., *Ferroelastic Phase Transitions*, *Phase Trans.*, **3**, 3(1982).
- [35] Stanley, H. E., *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*,

- Clarendon Press (1971).
- [36] Ma, S. K. (马庚), *Modern Theory of Critical Phenomena*, Benjamin (1976).
 - [37] 于渌、郝柏林, 相变与临界现象, 科学出版社, 北京, (1984).
 - [38] Christian, J. W., in "Phase Transformations, York Conference Proceedings", Institute of Metallurgists, London, 1(1979).
 - [39] Roy, R., in "Phase Transitions and Their Applications in Material Science", Pergamon 13(1973).
 - [40] Ehrenfest, P., *Proc. Amsterdam Acad.*, **36**, 153(1933).
 - [41] Pippard, A. B., *Elements of Classical Thermodynamics*, Cambridge Univ. Press, Cambridge (1966).
 - [42] Hughes, A. J. and Lawson, A. W., *J. Chem. Phys.*, **3**, 2098(1962).
 - [43] Buerger, M. J., in "Phase Transformations in Solids" (eds. Smoluchowski, R., Meyer, J. E. and Weyl, W. A.), Wiley, New York, 183(1951).
 - [44] Megaw, H. D., *Crystal Structures; A Working Approach*, Saunders, Philadelphia (1973).
 - [45] Unoki, H. and Sakudo, T., *J. Phys. Soc. Japan*, **23**, 546(1967).
 - [46] Williams, J. C., de Fontaine, D. and Paton, N. E., *Met. Trans.*, **4**, 2701(1973).
 - [47] Sikka, S. K., Vohra, Y. K. and Chidambaram, R., *Progr. Mater. Sci.*, **27**, 245 (1982).
 - [48] 徐祖耀, 马氏体相变与马氏体, 科学出版社, 北京, (1980).
 - [49] de Fontaine, D., *Configuration Thermodynamics of Solid Solutions*, *Solid State Phys.* (eds. Ehrenreich, H., Seitz, F. and Turnbull, D.), vol. 34, Academic Press, 73(1979).
 - [50] Parsonage, N. G. and Stavely, L. A. X., *Disorder in Crystals*, Clarendon Press (1978).
 - [51] de Fontaine, D., in "Phase Transitions and Their Applications to Material Science", Pergamon, 169(1975).
 - [52] Roitburd, A. L., *Martensitic Transformation*, *Solid State Phys.* (eds. Ehrenreich, H., Seitz, F. and Turnbull, D.), vol. 33, Academic Press, 317(1978).
 - [53] Susuki, T. and Wuttig, M., *Acta Met.*, **23**, 1069(1975).
 - [54] Ko, T. (柯俊) and Cottrell, S. A., *J. Iron Steel Inst.* (London), **172**, 307(1952).
 - [55] Cook, H. E., *Mater. Sci. Eng.*, **25**, 127(1976).
 - [56] Landau, L. D. and Lifshitz, E. M., *Statistical Physics*, 3rd ed., part 1, Pergamon, Oxford (1980).
 - [57] Anderson, P. W., *Basic Notions of Condensed Matter Physics*, Benjamin Menlo Park (1984).
 - [58] Néel, L., *Ann de Phys.*, **17**, 5(1932); *J. de Phys. Radium*, **3**, 160(1932).
 - [59] Devonshire, A. F., *Phil. Mag.*, **40**, 1040(1949); **42**, 1065(1951); *Adv. Phys.*, **3**, 85(1954).
 - [60] Falk, F., *J. de Phys.*, **43**, C4-3(1982).
 - [61] de Gennes, P. G., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **12**, 193(1971).
 - [62] Sheng, P. (沈平) and Priestley, E. B., *The Landau-de Gennes Theory of Liquid Crystal Phase Transitions*, in "Introduction to Liquid Crystals (Priestley, E. B.,

- Wojtowicz, P. J. and Sheng, P), Plenum (1975).
- [63] 谢希德, 蒋平, 陆奋, 群论及其在物理学中的应用, 科学出版社, 北京, (1986).
- [64] Лифшиц, Е. М., Ж. Э. Т. Ф., **11**, 255; 269(1941).
- [65] Kocinski, J., Theory of Symmetry Changes at Continuous Phase Transitions, Elsevier, PWN (1983).
- [66] Ландау Л. Д., Гинзбург, Б. Л., Ж. Е. Т. Ф., **20**, 1064(1950); Collected Papers of L. D. Landau (ed. Ter Haar, D.), Pergamon, Oxford 546 (1965).
- [67] Ornstein, L. S. and Zernicke, K., Proc. K. Ned. Akad. Wet., **17**, 793(1914).
- [68] Nye, J. F., Physical Properties of Crystals, Clarendon Press, Oxford (1957).
- [69] Aizu, K., J. Phys. Soc. Japan, **34**, 121(1973).
- [70] Классен-неклюдова, М. В., Механическое двойникование кристаллов изд. Акад. наук СССР, (1960).
- [71] Khachaturyan, A. G., Phys. Stat. Sol., **60**, 9(1973).
- [72] Allen, S. M. and Cahn, J. W., Acta Met., **23**, 425(1976).
- [73] Toledano, P., Applicability of the Landau Theory to Structural, Incommensurate and Magnetic Phase Transitions, in "Spontaneous Symmetry Breakdown and Related Subjects" (eds. Michel, L., Mozrzymas, J. and Pekalski, A.), World Scientific, Singapore (1985).
- [74] 陶瑞宝, 第二类相变的对称理论, 物理学进展, **3**, 189(1983).
- [75] Fousek, J., Czech. J. Phys., **B21**, 955(1971).
- [76] Chen, J. (陈峻), Wang, W. S. (王文山), Li, Q. (李齐) and Feng, D. (冯端), Cryst. Res. Tech., **23**, 747(1988).
- [77] Dvorak, V. Janovec V., Japan. J. Appl. Phys., **4**, 400(1965).
- [78] 顾本源, 公度-无公度相变与朗道的相变唯象理论, 物理学进展, **8**, 125(1988).
- [79] MacMillan, W. L., Phys. Rev., **B14**, 1496(1976).
- [80] Pan, X. Q. (潘晓晴), Hu, M. S. (胡梅生), Yao, M. H. (姚明辉) and Feng, D. (冯端), Phys. Stat. Sol., **91**, 57(1985).
- [81] Wadhawan, V. G., Mater. Sci. Forum, **3**, 91(1985).
- [82] Falk, F., Acta Met., **28**, 1773(1980).
- [83] Falk, F., Zeit. Phys., **B51**, 177(1983); **B54**, 159(1984).
- [84] Barsch, G. R. and Krumhansl, J. A., Phys. Rev. Lett., **53**, 1069(1984).
- [85] Alexander, S. and McTague, Phys. Rev. Lett., **41**, 702(1978).
- [86] Bak, P., Phys. Rev., **B32**, 5764(1985).
- [87] Henley, C. L., 准晶序, 其起源及其后果: 对于流行模型的综述, 物理学进展, **7**, 375(1987).
- [88] Ramakrishnan, T. V., Liquid to Solid Transition, Mater. Sci. Forum, **3**, 57 (1985).
- [89] Ubbelohde, A., Melting and Crystal Structure, Clarendon Press, Oxford (1965).
- [90] Ramakrishnan, I. V. and Yussouf, M., Solid State Comm., **21**, 309(1977); Phys. Rev., **B19**, 2775(1979).

第七编 相变动力学

刘 治 国

引 言

相变动力学的任务在于具体地描述相变的微观机制,转变途径,转变速率及一些物理学参量对它们的影响。由于在相变的进程中,系统要经历一系列非平衡态,所以这个问题无法在平衡态热力学的理论框架内解决,必须主要依靠物理动力学的理论和方法。

从理论上考虑,存在两条可能解决这个问题的途径。一个办法是从非平衡态热力学的一般理论出发来解决问题。实践表明,由于相变过程牵涉的因素很多,这方面的尝试尚未取得重要进展。第二个办法是针对不同相变系统的具体情况,对其原子过程作具体分析,对相变的各个不同阶段分别找出适当的物理模型,然后借助于统计物理和热力学的一些基本概念,对这些模型进行半唯象的理论处理。这后一种办法已被证明是比较有效的。本编的讨论即以此为基础。

在前一编的讨论中已经指出,相变按其动力学规律可以分为非匀相转变与匀相转变两类。早在上世纪末吉布斯就以高度的洞察力对这两类转变的基本特征进行了初步的论述。本世纪二十年代以来,随着实验技术的进步,人们对非匀相转变的动力学规律逐步取得了比较完整的认识。伏尔默在对过饱和蒸汽中液滴形成过程的研究中首先创立了经典成核理论^[1]。在此之后,贝克和杜林(W. Döring)^[2]以及坦布尔(D. Turnbull)和非舍尔(J. C. Fisher)^[3]对这一理论进行了发展,并将其推广应用于固态相变。四

十年代末曾讷^[4]等人发展了新相长大的动力学理论。六十年代初栗夫雪兹 (I. M. Lifshitz) 和斯里沃佐夫 (V. V. Slyozov)^[5]以及瓦格纳 (C. Wagner)^[6]发展了沉淀相粗化的完整动力学理论。至此, 非匀相转变各阶段的动力学理论框架已初步具备。在匀相转变动力学的研究方面直到五十年代末才出现了理论上的重要突破, 卡恩^[7-8]在希拉特初步工作的基础上将浓度波和梯度能的概念引入非均匀界质系统, 并在此基础上成功地解释了失稳分解产生的组分调制结构的成因。卡恩等人关于失稳分解的理论最终证实了吉布斯关于两类转变机制的预见的正确性。它标志着相变理论研究方面的一项重大进展。

近年来, 随着实验技术的进步, 一些高分辨率, 高精确度的成像和分析手段例如透射电子显微术, 高分辨率电子显微术, 原子探针与场离子显微术, 中子衍射, X 射线衍射等被越来越多地应用于相变(特别是相变早期的动力学与相交机制)的研究。这些实验工作已提供了大批更为准确和可靠的资料, 为相变动力学理论由半定量向定量的发展提供了条件。

在相变动力学的初步理论框架已经建立之后, 近年来该领域内有如下三个值得注意的发展动向:

(1) 用更接近于真实的非线性扩散方程代替作为粗略近似的线性扩散方程, 使相应的动力学理论也可适用于系统中原子浓度梯度较大的情况, 从而扩大建立在扩散方程基础上的相变动力学理论的适用范围并大大改善其精确性。

(2) 用离散格点模型代替原有的非均匀连续介质模型, 从而将对非均匀系统的描述置于微观的基础上。这一模型在处理有序化转变问题中有特别重要的意义。

(3) 相变动力学过程的计算机模拟。它的优点在于可以避免使用那些在种种物理模型中必须采用的近似和假设, 而这些近似或假设往往是多少值得怀疑的。计算机模拟还使得从量子力学的基本原理出发“从头算起”, 描述相变过程已有了可能性。计算机模拟的主要困难在于找出更为准确可靠的原子间相互作用势函

数。随着这一问题的逐步解决,可以预期,计算机模拟在相变动力学理论研究中将发挥越来越重要的作用。

本编分为两章,分别讨论非匀相转变和匀相转变动力学,着重介绍与金属和合金中相变有关的问题,特别是重构型相变的动力学问题。

有关本编的内容,读者可参阅克里斯青^[9],法因^[10],哈恰图良^[11]等人的专著以及阿朗森 (H. I. Aaronson)^[12] 主编的文集和卡恩 (R. W. Cahn),哈森 (P. Haasen)^[13] 二人主编的两卷本“物理金属学”。

第十四章 非匀相转变动力学

I 成 核

当外界条件(例如温度, 压力等)的变化使系统中某一相处于亚稳态, 它便出现了转变为一个或几个较为稳定的新相的倾向, 只要相变的驱动力足够大, 这种转变就将借助于吉布斯的第一类涨落, 亦即小范围内程度甚大的涨落而开始。这种小范围的区域即为新相的胚芽。由于胚芽与母相结构不同, 它们之间一定存在界面。对于尺寸很小的胚芽, 它的出现带来的体自由能下降不足以补偿界面能的增加, 它经短暂的存在之后必将复归于消失。但是由于热涨落的作用, 新相的胚芽将不断地出现。偶尔地, 由于一连串有利的涨落, 某一胚芽的尺寸增大到如此之大, 以致于它可以稳定地存在并继续长大。这种尺寸大于某一临界值的胚芽被称为新相的核心或晶核。核心的出现标志着相变的开端。核心很小, 理论的估算和实验观测都表明, 它的尺寸在 1 至 5 纳米之间。本节的任务便是在对核心形成的原子过程进行分析的基础上讨论核心的尺寸, 形态, 形成势垒和生成速率, 同时分析一些重要物理量及缺陷对它们的影响。

§ 14.1 相变驱动力

在定温定压条件下, 系统的吉布斯自由能 G 应趋于最小值。但是, 在大气压强下, 吉布斯自由能 G 与亥姆霍兹自由能(简称自由能) F 的差别可以忽略不计, 因此我们不妨认为在下面要讨论的相变过程中, 系统的自由能 F 趋于最小值, 系统中自由能的下降是相变的驱动力。

如果单位体积的新相 β 相由母相 α 相生成, 不考虑相界面和

弹性畸变的出现,系统自由能的改变为

$$\Delta F_{\alpha\beta}^V = \Delta U_{\alpha\beta}^V - T\Delta S_{\alpha\beta}^V, \quad (14.1)$$

式中 $\Delta U_{\alpha\beta}^V$, $\Delta S_{\alpha\beta}^V$ 分别为单位体积 β 相生成引起的系统内能和熵的变化, T 为相变发生时的绝对温度. 注意到在两相平衡温度 T_c 时有 $\Delta F_{\alpha\beta}^V = 0$, 在过冷度 $\Delta T = T_c - T$ 不大的情况下容易推出以下关系:

$$\Delta F_{\alpha\beta}^V \approx \Delta H_{\alpha\beta}^V \cdot \frac{\Delta T}{T_c}, \quad (14.2)$$

其中 $\Delta H_{\alpha\beta}^V$ 为单位体积的相变潜热, $\Delta F_{\alpha\beta}^V$ 表征相变中“化学的”自由能的改变, 又常被称为“体自由能的改变”. 它便是相变的驱动力.

对于由 AB 两种原子组成的过饱和固溶体中的沉淀反应, 系统在相变过程中体自由能的改变可由两相的自由能-成分关系曲线求出. 考虑 B 组元浓度为 c_0 的过饱和 α 相分解为平衡的 α 相和 β 相, 如图 14.1 所示. 由合金热力学的知识可知, 每摩尔过饱和母相分解导致的体自由能下降为图中 IJ 所示, J 点位于两条自由能-成分曲线的公切线上. 每摩尔 β 相产生导致的体自由能下降为 KL . 每摩尔 B 组元由母相中脱溶沉淀导致的体自由能改变为 MN , 它相当于 B 组元处于浓度为 c_0 和 c_α 的 α 相中时其化学势的差值.

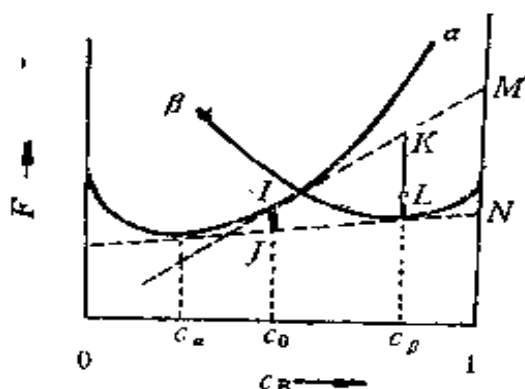


图 14.1 两元固溶体中 α 相和 β 相的自由能-成分曲线的示意, 图中标明了成分为 c_0 的过饱和固溶体分解为 α 相和 β 相时自由能的改变.

如果 c_0 和 c_α 都很小, 利用规则固溶体模型和亨利定律可以求出 $MN = RT \ln(c_0/c_\alpha)$. 如果母相过饱和度不大, 即 $(c_0 - c_\alpha) \ll c_\alpha$ 则近似有

$$KL = \frac{c_\beta - c_\alpha}{1 - c_\alpha} \cdot MN = \frac{c_\beta - c_\alpha}{1 - c_\alpha} \cdot RT \ln(c_0/c_\alpha).$$

显然, 单位体积 β 相产生导致的体自由能改变为

$$\Delta F_{\alpha\beta}^V = -\frac{1}{V_{\beta}^*} \cdot KL = -\frac{1}{V_{\beta}^*} \cdot \frac{c_{\beta} - c_{\alpha}}{1 - c_{\alpha}} \cdot RT \ln \left(\frac{c_0}{c_{\alpha}} \right), \quad (14.3)$$

其中 V_{β}^* 为 β 相的克分子体积, c_0 , c_{α} , c_{β} 分别为过饱和母相, 平衡 α 相, 平衡 β 相中 B 组元的浓度, R 为气体常数, T 为相变发生的绝对温度。

§ 14.2 均匀成核^[1-3]

考虑一小块稳定的新相 β 相在亚稳的母相 α 相中生成。由于 β 相更为稳定, 这将导致系统体自由能的下降。同时, 由于 β 相和 α 相在结构上有明显差异, 二者之间必定存在界面, 界面能使系统的自由能上升。如果两相都是固相, 那么一般说来, β 相的出现还会导致弹性畸变。作为近似可以认为畸变能与 β 相区的体积成正比。这样我们立即可以写出系统总自由能的改变为

$$\Delta F = V_{\beta}(\Delta F_{\alpha\beta}^V + E) + A_{\alpha\beta} \cdot \sigma, \quad (14.4)$$

其中 V_{β} 为 β 相区的体积, $A_{\alpha\beta}$ 为两相界面的面积, E 为单位体积 β 相产生所引起的弹性畸变能, σ 为单位面积相界面的能量。为简单计, 我们假定 σ 为各向同性的, 这意味着 β 相区为球形, 因为体积一定时球形的表面积最小。设 β 相区半径为 r , 共由 i 个原子构成, 每个原子的体积为 v , 于是式(14.4)可记为

$$\Delta F(r) = \frac{4}{3} \pi r^3 (\Delta F_{\alpha\beta}^V + E) + 4\pi r^2 \sigma \quad (14.5)$$

或

$$\Delta F(i) = i v (\Delta F_{\alpha\beta}^V + E) + (36\pi)^{1/3} i^{2/3} v^{2/3} \sigma. \quad (14.6)$$

显然, 只有当 $\Delta F_{\alpha\beta}^V + E < 0$ 时, α 相向 β 相的转变才可能发生。式(14.5)右边的第一项常称为体积项, 第二项常称为界面项。 ΔF 及其体积项, 界面项与 r 的关系见图 14.2。 ΔF 存在一个极大值。由 $d\Delta F/dr = 0$ 可以求出相应的半径 r^* 及 ΔF 的极大值 ΔF^* 分别为

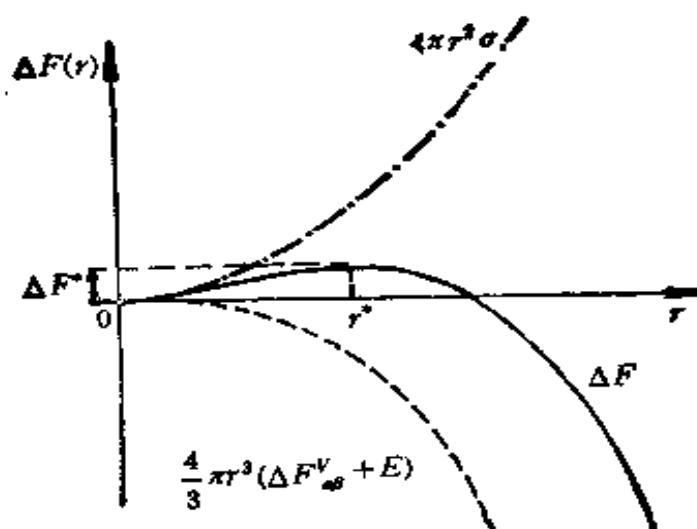


图 14.2 半径为 r 的球形 β 相在母相中生成时引起的 ΔF 及其体积项和界面项随 r 变化的情况。

$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta F_{\alpha\beta}^v + E}, \quad (14.7)$$

$$\Delta F^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta F_{\alpha\beta}^v + E)^2} = \frac{4}{3}\pi r^{*2}\sigma, \quad (14.8)$$

这时 β 相区的大小亦可用它所包含的原子数来表示

$$i^* = -\frac{32\pi}{3\nu} \cdot \left(\frac{\sigma}{\Delta F_{\alpha\beta}^v + E} \right)^3. \quad (14.9)$$

显然，半径小于 r^* 的 β 相区（或者称为 β 相的胚芽）是不稳定的，而半径大于 r^* 的 β 相区（或者称为 β 相核心）是稳定的，可以继续长大。 r^* 被称为临界核心半径， ΔF^* 为形成一个临界核心所必须越过的势垒，它又称为成核功。

在平衡条件下，根据玻耳兹曼统计，母相中临界核心的密度为

$$n^* = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{k_B T}\right), \quad (14.10)$$

其中 n_0 为母相中可供成核的位置的密度，对于均匀成核过程，它即为母相单位体积中原子或分子的数目， k_B 为玻耳兹曼常数， T 为绝对温度。

应当强调指出，临界核心的平衡密度 n^* 并不就是系统中可以

长大的核心的密度,这是因为以下两个原因:

(1) 临界核心与母相处于不稳定平衡状态,它长大与消失的可能性相同。为了使它进入稳定态,并开始长大,至少需要一个原子由母相转入临界核心。因而开始长大的核心产生的速率应表为临界核心密度与一个频率因子 β 的乘积。 β 表示一个临界核心附近母相中的原子闯入临界核心的频率,其表式为

$$\beta = S \cdot \nu_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta F_a}{k_B T}\right), \quad (14.11)$$

其中 S 为与临界核心为邻的 α 相原子数,其数值在 10^7 量级; ν_0 为这些原子的振动频率,其数值在 10^{13} /秒的量级; ΔF_a 为这些原子进入临界核心所必须越过的势垒的高度,其数值在 $k_B T$ 的量级, k_B 为玻尔兹曼常数。

(2) 系统中核心的形成和长大为一动态过程。在此过程中,一批又一批临界核心因长大而离开了临界核心的队伍,同时热涨落又不断产生新的临界核心来进行补充。成核开始后一段时间之内系统中临界核心的密度将达到动态平衡,亦即出现稳定态。显然,在稳定态下临界核心的密度将低于平衡态下的密度。塞尔多维奇 (J. B. Zeldovich)^[14] 从理论上分析了处于稳定态下系统中临界核心的密度与平衡态下密度的关系。同时考虑到大于临界尺寸的核心还存在重新分解而消失的可能,他建议这些因素导致的成核率的下降可以用乘以一个因子 Z 来表征, Z 称为塞尔多维奇因子,其近似表达式为

$$Z = \frac{-1}{2\pi k_B T} \left(\frac{\partial^2 \Delta F(i)}{\partial i^2} \Big|_{i=i^*} \right)^{1/2}, \quad (14.12)$$

式中 $\Delta F(i)$ 为 i 个原子形成的球形胚芽引起的总自由能变即式(14.6), i^* 为临界核心中包含的原子数即式(14.9)。在典型情况下, Z 的数值在 0.05 左右,一般说来它的变化不大。

考虑上述两方面的影响,在稳定状态下系统中的成核率为

$$J_s = Z \cdot \beta \cdot n^* = Z \cdot S \cdot \nu_0 \cdot n_0 \exp\left(-\frac{\Delta F_a}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta F_s}{k_B T}\right), \quad (14.13)$$

其中各符号的含意与以前各有关式中相同。

实验证明,在非匀相转变中,在相变的条件具备的瞬间并不能立即成核,而要经历一段“孕育时间”。它反映了最初一批核心形成所需要的时间并受扩散的控制。考虑了“孕育时间” τ 的影响,罗素 (K. C. Russell) 建议,系统在 t 时刻的成核率可以表示为

$$J(t) = J_s \cdot \exp(-\tau/t), \quad (14.14)$$

式中 J_s 为稳定成核率, τ 为孕育时间。

显然,稳定的成核不能无限期地继续下去。在多形性转变中随着时间的推移系统中母相的量将下降。在沉淀反应中随着新相的成核和长大母相中溶质原子的过饱和度将要下降,从而导致相变驱动力的下降和成核势垒的升高。最终使成核过程趋于停顿。非匀相转变过程中新相粒子数随时间变化的示意图 14.3。

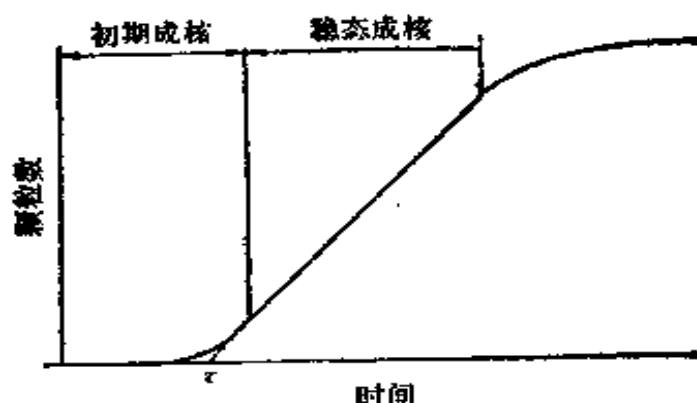


图 14.3 新相粒子数与时间关系的示意,它显示出孕育时间 τ 及存在一个稳态成核的阶段。

§ 14.3 关于成核理论的讨论

下面让我们从式(14.7), (14.8)及(14.13)出发,对影响成核的各主要因素进行一些更具体的讨论,并在此基础上对涉及成核现象的一些主要实验规律给予定性的解释。

在上节中我们曾假定相界面能 σ 为各向同性的。对于过饱和

蒸汽的凝结这是很好的近似，但在固态相变中情况却有很大的不同。一般说来，固态相界面两侧的晶体具有不同的结构，随着二者结构与取向差异的变化，界面可能有如下三种不同的情况(参看第一卷 § 9.11—§ 9.13)：

(i) 非共格界面 此时界面两侧晶体结构差异甚大，无一定的取向配合关系，有些类似于大角度晶界的结构。界面原子失配严重，界面能较高。

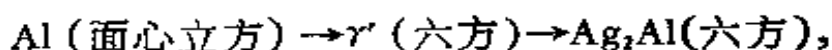
(ii) 共格界面 此时界面两侧原子排布的方式类似，失配度很小，只需有少量弹性畸变二者便可完全匹配，相应的界面能较低。

(iii) 半共格界面 此为介乎于以上两种界面之间的情况，其结构类似于小角度晶界，可以近似认为是由一段段共格界面加上一列等间距排布其间的失配位错构成。对于这个问题，范德默夫(J. H. Van der Merwe)^[15]曾作过很好的论述。

由式(14.8)可知，成核势垒 ΔF^* 对 σ 的变化非常敏感。那些匹配较好，能量较低的相界面可以使成核势垒下降，因而它们出现的机会特别大。这对晶核的取向，形态甚至结构都会产生很大的影响。

实验表明，如果晶核与母相具有不同的结构，那么它们之间往往存在某些确定的取向关系，这种关系通常使晶核的某晶面与母相中和它配合良好的一个晶面平行，从而造成一片能量较低的界面。一般说来，晶核就是由若干这种低能量界面包围而成的。因此，只要知道了新相和母相的界面能与界面取向的关系亦即界面的 σ 图，那么晶核的平衡形态便可借助于乌耳夫作图法而被确定。关于乌耳夫作图法的细节可参阅第一卷 § 8.1。

这种界面能各向异性决定晶核取向和形态的一个典型例子是六方结构的 Ag_2Al 沉淀在面心立方的 Al 基体中成核的过程。这个沉淀反应的顺序是



它们的晶格结构示意图 14.4(a)，由图可见， γ 相的 (0001) 面

与Al的(111)面原子排列方式和点阵参数都相同, Ag_2Al 的(0001)面与Al的(111)面原子排列方式相同, 而点阵参数差别很小, 它们之间的匹配可以产生能量很低的相界面. 实际观察表明, γ' 相及 Ag_2Al 相都是片状的, 而且以面心立方的(111)面亦即六方结构的(0001)面为惯态面. 由于在片状 γ' 或 Ag_2Al 沉淀的窄面上, 其原子排列方式与面心立方母相差别很大, 所以窄面的界面能高得多. 图 14.4(d) 为相应的 σ -取向关系图的示意. 由此利用乌耳夫作图法可以定出片状沉淀的纵横比为 σ_2/σ_1 , 其中 σ_1, σ_2 分别为沉淀的宽面和窄面的界面能. 阿朗森^[16]从理论上算出在 Al- Ag_2Al 沉淀系统中 $\sigma_2/\sigma_1 = 2.7$. 弗兰特 (M. Ferrante)^[17] 计算出在 Al- γ' 沉

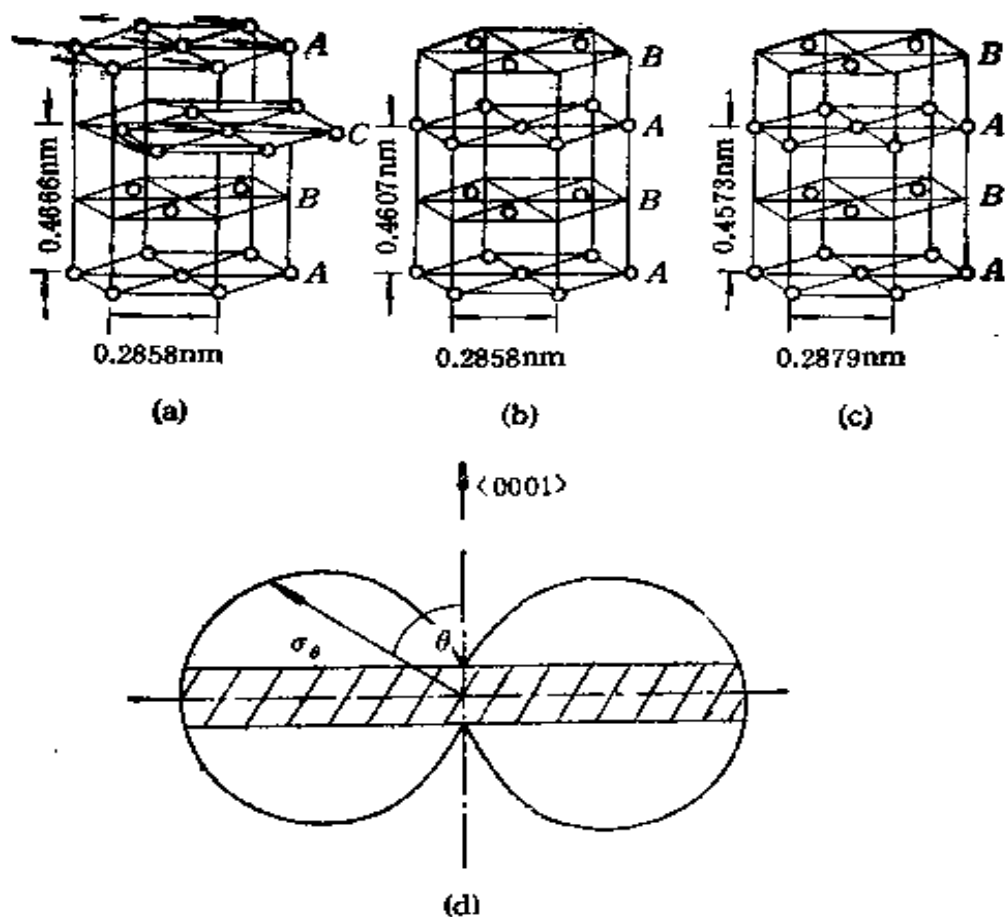


图 14.4 Al- Ag_2Al 系统中三个相的结构及其界面能的示意图. (a) 面心立方基体; (b) γ' 中间相; (c) 平衡相 Ag_2Al ; (d) Al- Ag_2Al 相界面的 σ -取向关系图, 图中打斜线的区域为用乌耳夫作图法求出的晶核的形态.

淀系统中 $\sigma_2/\sigma_1 = 10$, 这些理论计算与实际测量得到的沉淀相的纵横比大体符合。

界面结构决定新相晶核形态的另一个例子是 Ni-12at%Be 固溶体中的 β 沉淀相。利用场离子显微镜和原子探针进行的观察和分析表明, 在面心立方的 α -Ni 基体与 CsCl 结构的 β 沉淀相之间存在匹配良好的惯态面(001)面。 β 沉淀也是片状的, 其纵横比为 $10^{[18]}$ 。

在固态相变中, 由于不同相的比容和结构不同, 晶核的出现一般将使晶核及其附近母相的晶格发生畸变从而使系统中出现弹性畸变能。由式(14.8)可以看出, 弹性能 E 越大, 则成核的势垒越高。换言之, 在其它条件相同的情况下, 产生弹性能较少的晶核将优先形成。这样, 弹性能也成为影响晶核形态的一个因素。关于这方面的理论和实验工作, 李 (J. K. Lee)^[19,20] 等人做过详细的总结。

纳巴罗 (F. R. N. Nabarro)^[21,22] 讨论了与基体非共格的回转变形沉淀产生的弹性能。他假定: 沉淀为一绕 b 轴旋转而成的椭球体; 沉淀与基体晶格常数的相对差异为 $\delta = (a_\beta - a_\alpha)/a_\alpha$, 其中 a_β , a_α 分别为沉淀和基体的晶格常数; 沉淀较基体硬得多, 因而基体承担全部应变; 基体是弹性各向同性的。这样他求出该沉淀产生的总弹性能与其体积的比值为

$$E = \frac{\epsilon_\alpha \delta^2}{1 - \nu} \cdot \phi \left(\frac{b}{a} \right), \quad (14.15)$$

其中 ϵ_α 为基体的各向同性弹性模量, ν 为泊松比, $\phi(b/a)$ 与 b/a 的关系见图 14.5。纳巴罗的结果表明, 仅考虑弹性能的影响, 那么片状的沉淀最为有利, 其次为针状, 球状的沉淀最为不利。而从界面能考虑, 如果界面能为各向同性的, 则是球形的沉淀最为有利。因此共格沉淀相晶核的形态将取决于界面能项与弹性能项的竞争与调和。

共格沉淀相为了降低弹性能而呈现薄片状的最典型例子是 Al-Cu, Cu-Be 等固溶体在较低的温度下时效时析出的片状沉

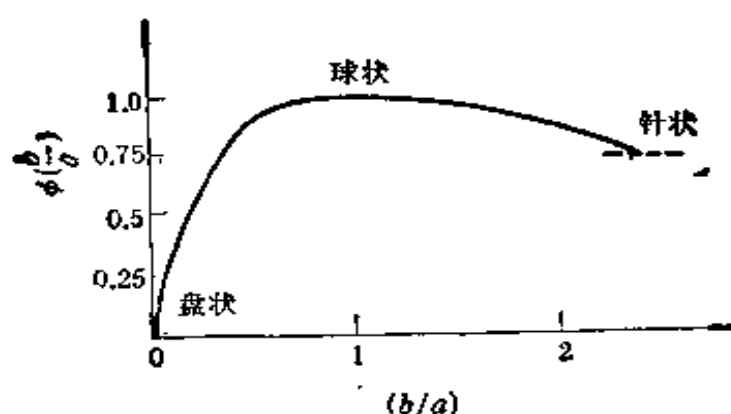


图 14.5 纳巴罗计算的 $\phi(b/a)$ 与 b/a 的关系。
沉淀的形状为绕 b 轴回转而成的椭球。注意 $b/a \ll 1$ 椭球呈盘状， $b/a \gg 1$ 椭球呈针状。

淀。它们通常被称为纪尼埃 (A. Guinier)-普赖斯顿 (G. D. Preston) 区, 简称 G. P. 区。以含铜量在 2at% 左右的 Al-Cu 合金为例, 铜原子的离子半径比铝小 12%。按平衡相图, 此系统中与 α -Al 平衡的沉淀相是 Θ 相 (CuAl_2)。它具有四方结构, 与 α -Al 完全不共格, 因而界面能很高 ($\sigma > 1$ 焦耳/米²)。这就允许出现一系列亚稳相。这些亚稳相也富含铜, 但与 α -Al 结构更为接近。它们依次被称为 GPI, GPII 和 Θ' 相。图 14.6 是 GPI 区右半边的示意图 (左半边与此对称)。这是由格罗尔德 (V. Gerold) 提出

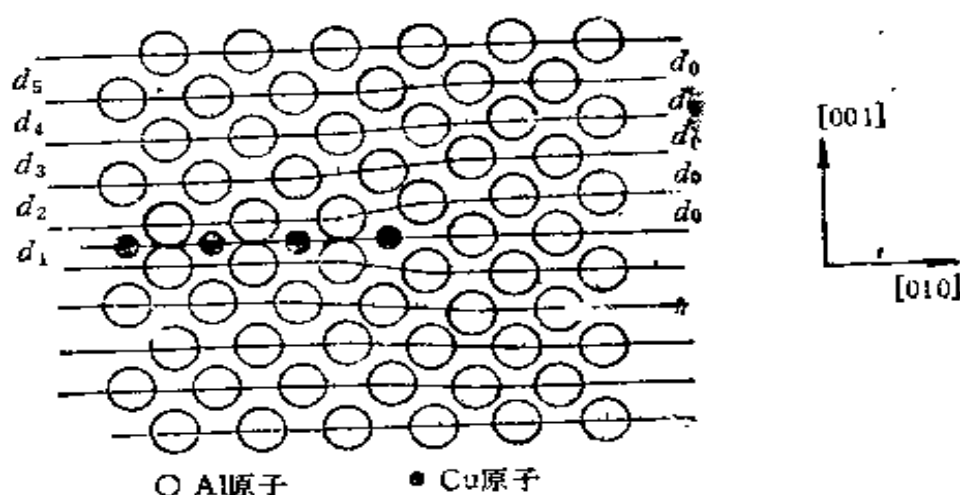


图 14.6 格罗尔德的 GPI 区模型。图中显示一个位于 (001) 面上的 GPI 区的右半部分的剖面, 其左半部分与右半部分对称。

并广为接受的模型^[23]。GPI 区由一层集中在(001)面上的铜原子组成。由于铜原子尺寸较小，附近的晶格要发生畸变。两边邻近的铝原子层沿〈001〉方向向内收缩。离铜原子层越远收缩越少。GPII 区则是由相距很近平行排列的两个或更多 GPI 区构成的。近年来，利用高分辨率电子显微镜已可以直接观察 GP 区的晶格像^[24]，证实了 GPI 区是由一层铜原子构成的，也观察到了 GP 区附近晶格畸变的情况。图 14.7 为 Al-3.97wt%Cu 中 GP 区的高分辨率电镜照片。

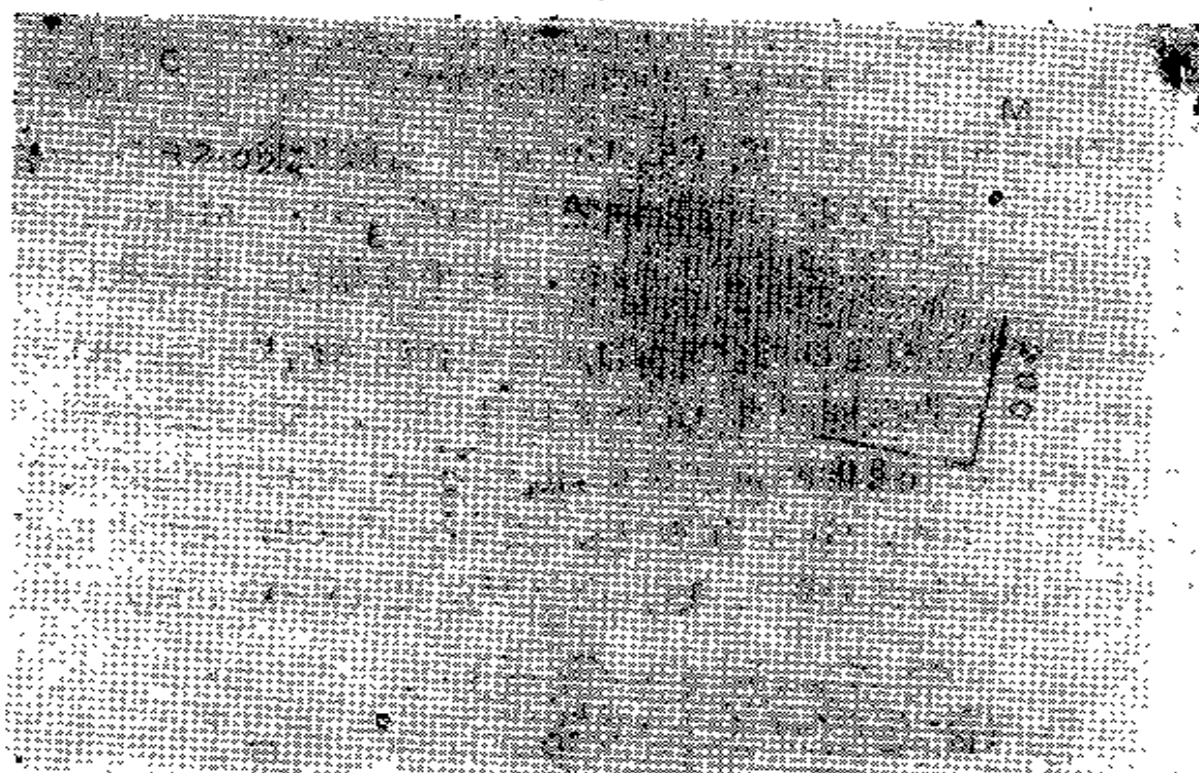


图 14.7 Al-3.97wt%Cu 样品中 GP 区的高分辨率电子显微照片。样品于 140℃时效 180 分钟，然后在室温下保存了 26 天，图中 A, C, D, E 为 GPI, B, M, N 为 GPII。

将含有少量钴(通常在 5% 以下)的过饱和 Cu-Co 固溶体在 600℃左右时效，其中便发生 α -Co 相的沉淀反应。Cu-Co 的相图见图 14.8。由于这个系统中母相为稀薄固溶体，沉淀相中含钴量几乎达到 100%，沉淀颗粒又很接近于球形，它成了被研究得最多的均匀成核系统。钴在较低温度下具有六方结构，但这个系统

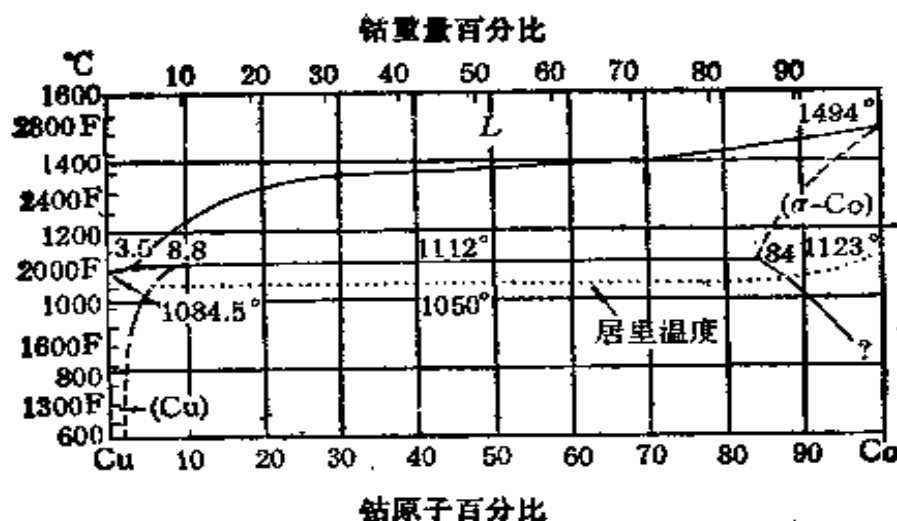


图 14.8 铜-钴平衡相图。

中的钴沉淀颗粒在尺寸较小时(小于几十纳米)却具有面心立方结构,并且和母相共格,二者之间的失配度较小,约为 -1.5% 。只是在长大之后才转变成六方结构。这个现象是不难理解的,因为和母相具有相同的结构,并共格可以降低界面能从而大大降低成核势垒。Cu-2.7at%Co 合金中早期 α -Co 沉淀相的场离子显微照片见于图 14.9^[25]。样品于 550°C 时效 5 分钟,Co 沉淀的平均直径为 1.7 纳米,大体相当于临界核心的尺寸。

在关于 Cu-Co 系统成核的研究中,莱戈斯(F. K. Le Goues)和阿朗森^[26-28]的工作最为精确。他们利用透射电镜系统地研究了含钴量分别为 0.5wt%, 0.8wt% 和 1wt% 的铜-钴合金在 470°C 至 620°C 温度范围内时效时钴沉淀的成核动力学。图 14.10 为 Cu-1wt%Co 合金在 600°C 时效时样品中沉淀颗粒密度随时间变化的情况,据此可以求出相应的稳定成核率为 $4.22 \times 10^{13}/\text{厘米}^3\text{秒}$ 。孕育时间为 100 秒。他们还用不同的物理模型对成核率和孕育时间进行了理论计算。计算结果与实际测量结果基本符合。

由式 (14.2), (14.8), (14.13) 可知,成核率对 ΔF_{ap}^V 或者说得更具体一些,对过冷度 ΔT 的变化极为敏感。相比之下,式 (14.13) 中的对数前因子显得不太重要。对于固态相变中的均匀成核,将式 (14.13) 中各参量赋以适当的数值后近似有

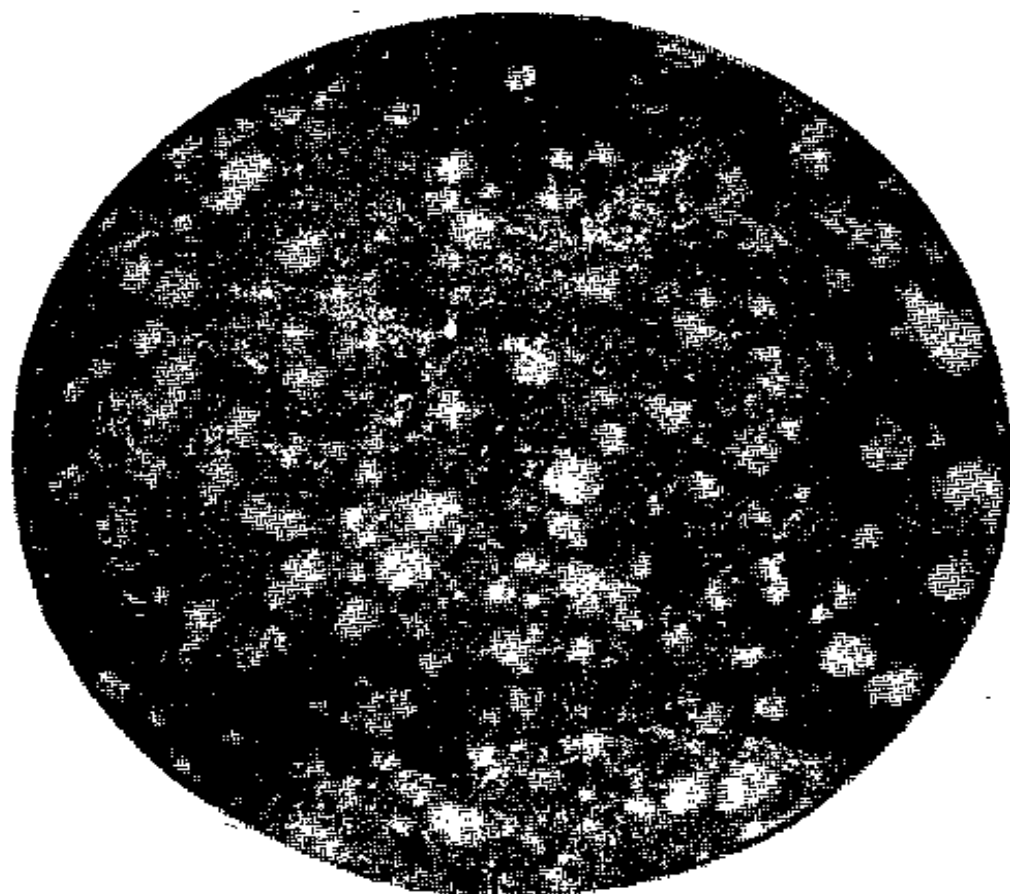


图 14.9 在 550°C 经 5 分钟时效的 Cu-2.7at%Co 合金的场离子显微照片,其中亮的斑点为球形 Co 沉淀。沉淀颗粒的平均直径为 1.7 纳米,基体中沉淀颗粒的密度为 $7 \cdot 10^{18}/\text{厘米}^3$ 。

$$J_s \approx 10^{30} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{k_B T}\right) / \text{厘米}^3 \cdot \text{秒}。 \quad (14.16)$$

克里斯青作了一个估计,若某一系统在过冷度为 50°C 时, ΔF^* 为 $70k_B T$, 这时按式(14.16)可算出,成核率为每立方厘米每秒一个晶核。在过冷度增大到 55°C 时, ΔF^* 下降为 $55k_B T$, 相应的成核率可激增至每立方厘米每秒一百万个晶核。大量的实验事实表明,这种成核率随过冷度快速变化的现象是所有成核过程的特征。当然,成核率随过冷度的增加并不是无限的。随着温度的下降,式(14.13)中的 $\exp(-\Delta F_a/k_B T)$ 项会成为新的制约因素,实质是成核率受到原子扩散过程的限制。

由式(14.2),(14.7)还可以看出,临界核心的半径随过冷度的增大而变小。这种变化产生了如下的可能性:某些新相的胚芽在

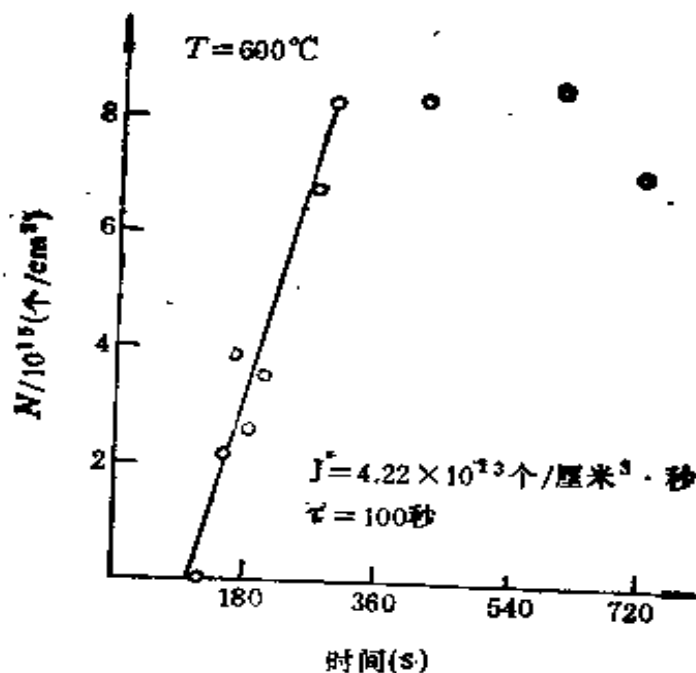


图 14.10 在 600°C 时效的 Cu-1wt%Co 样品中沉淀颗粒密度与时间的关系。据此求出的成核率与孕育时间已标在图中。

过冷度较小时小于当时的临界半径，但随着过冷度的增大临界核心的半径变小，还是那些胚芽在较大过冷度下其半径却超过了临界核心的半径而变成稳定的核心。这种成核过程称为变温成核，在连续冷却导致相变的过程中有重要意义。

实际上，在大部分非匀相转变中成核发生所需要的过冷度明显低于均匀成核理论所预期的过冷度。这时成核不是在系统中“均匀”地发生，而是发生在系统的各种缺陷附近，缺陷的存在显著降低了成核势垒，对此将在下节中进行详细地讨论。

利用成核理论定量地解释有关实验事实还存在不少困难。究其原因，大约有以下几点：

(1) 缺少界面能 σ 的可靠资料。考虑到晶核中只含有几十或上百个原子，用大块界面的能量数据来表征如此小的颗粒的表面能显然不太合适，更何况对于大块界面的界面能，由于其各向异性，人们了解的也还不十分清楚。而且，成核势垒和成核率对 σ 的变化非常敏感。

(2) 类似的困难存在于人们对弹性畸变能 E 的估算。

(3) 对于脱溶沉淀过程,第一批晶核出现之后便开始长大,粗化的进程也随之开始,这将引起系统中过饱和度及由此而定的相变驱动力的下降,对于这些,尚无十分可靠的方法进行计算。

(4) 现存的有关成核的实验数据精确度大都不高,为理论分析带来不少困难。

尽管如此,经典成核理论取得了很大的成功.它可以定性或半定量地解释有关成核的各种现象,同时使人们对于成核这样一个变化迅速,过去是难以捉摸的现象的物理本质有了深入的了解,把它和一些可以测量和计算的宏观物理量联系了起来,为对成核过程进行人为的控制奠定了基础。

§ 14.4 非均匀成核

在前面的讨论中我们曾假定,相变系统中各个位置上成核的可能性相同。在实际系统中往往不是如此。蒸汽中悬浮着尘埃,液体中有杂质,固体中存在着界面,位错等缺陷。成核在这些特殊区域更容易发生。在这种情况下,核心在系统中将不是均匀分布的,相应的成核现象被称为非均匀成核。在自然界中存在许多非均匀成核的生动例子。如煮水时溶在水中的空气常先在器壁上形成气泡。碘化银和冰表面原子排列方式相似,失配度只有 1.4%,二者之间界面能很低,因而在云中播撒碘化银粉末可使水滴包复在碘化银粉末上形成而施行人工降雨。另一方面,如果人为地将非均匀成核赖以形成的特殊区域减少或消除,例如把液体分散成细微的液滴,那么总可以使大多数液滴中没有上述特殊区域。这样,使液滴凝固所需的过冷度就可随液滴的减小而增大。例如,直径为 1—10 微米的锡液滴可以在 105℃ 的过冷度下还不凝固,而大量的液态锡很难过冷到 30℃。

非均匀成核之所以容易发生,主要有以下原因:依附在界面上形成的核心可以借用部分界面能来充当核心的表面能,从而使核心形成需越过的势垒下降。新相在伴有弹性畸变的缺陷附近成

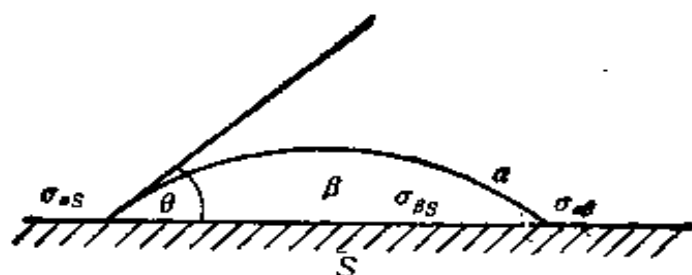


图 14.11 β 相核心在 α 相与杂质 S 的界面上形成的示意。

核可以使部分弹性畸变消弛,从而降低成核势垒。另外,有些缺陷附近存在某些溶质原子的富集,这些区域因此有利于富含这种溶质原子的新相成核。

首先让我们看一个最简单的情况。设过饱和母相中存在一个杂质 S , 新相 β 相的核心依托着杂质的平表面形成,其示意见图 14.11。设 α - β 相界面能 $\sigma_{\alpha\beta}$ 为各向同性的,那么 β 相核心的形状为一曲率半径为 r 的球缺。设 α - S , β - S 界面能分别为 $\sigma_{\alpha S}$, $\sigma_{\beta S}$ 。考虑沿 S 面切向力平衡,接触角 θ 与各界面能(等于相应表面张力的)大小)之间应满足以下关系:

$$\sigma_{\alpha\beta} \cos \theta + \sigma_{\beta S} = \sigma_{\alpha S},$$

亦即

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\alpha S} - \sigma_{\beta S}}{\sigma_{\alpha\beta}}. \quad (14.17)$$

不难求出, β 核心与 α 相及 S 的界面面积分别为

$$\begin{aligned} A_{\alpha\beta} &= 2\pi r^2(1 - \cos \theta), \\ A_{\beta S} &= \pi r^2 \sin^2 \theta. \end{aligned} \quad (14.18)$$

β 核心的体积为

$$V_{\beta} = \frac{\pi}{3} r^3 (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta), \quad (14.19)$$

这个 β 核心的出现导致系统自由能的变化为

$$\begin{aligned} \Delta F_S(r) &= \sigma_{\alpha\beta} \cdot A_{\alpha\beta} + (\sigma_{\beta S} - \sigma_{\alpha S}) A_{\beta S} + V_{\beta}(\Delta F_{\alpha\beta}^V + E) \\ &= \Delta F(r) \cdot f(\theta), \end{aligned} \quad (14.20)$$

其中 $\Delta F(r)$ 为半径为 r 的球形 β 核心在 α 相中出现导致的系统自由能的变化, 见式 (14.5).

$$f(\theta) = \frac{1}{4} (2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2. \quad (14.21)$$

由式 (14.20) 立即可求出临界核心的半径 r_s^* 及成核势垒 ΔF_s^* 分别为

$$r_s^* = r^*, \quad (14.22)$$

$$\Delta F_s^* = \Delta F^* \cdot f(\theta), \quad (14.23)$$

其中 $r^*, \Delta F^*$ 的表式分别见式 (14.7), (14.8). 容易看出, $f(\theta) \leq 1$, 所以 β 相依托杂质表面成核总可以降低成核势垒, 除非 $\sigma_{\alpha s} + \sigma_{\alpha\beta} \leq \sigma_{\beta s}$.

在固态相变中更常见的情况是新相在母相的晶界面上成核. 这种成核机制的示意见于图 14.12. 设 $\sigma_{\alpha\beta}$ 为各向同性的, 这样处于受力平衡的 β 相核心为球面凸透镜形. 设其曲率半径为 r , 半夹角为 θ . 界面能 $\sigma_{\alpha\alpha}, \sigma_{\alpha\beta}$ 与 θ 之间显然应满足以下力平衡关系:

$$\sigma_{\alpha\alpha} = 2\sigma_{\alpha\beta} \cdot \cos \theta. \quad (14.24)$$

在 $2\sigma_{\alpha\beta} > \sigma_{\alpha\alpha}$ 的情况下, 可以求出此时成核势垒 ΔF_b^* 为

$$\Delta F_b^* = \Delta F^* \cdot g(\theta), \quad (14.25)$$

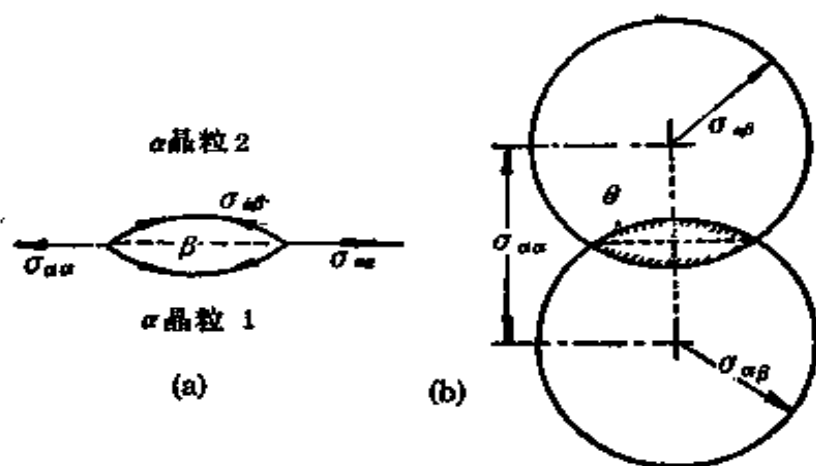


图 14.12 β 相核心在 α 相晶界面上形成的示意, 其中右图表明 $\sigma_{\alpha\alpha}, \sigma_{\alpha\beta}$ 与半夹角 θ 的关系.

其中

$$g(\theta) = (1 - \cos \theta)^2(2 + \cos \theta)/2, \quad (14.26)$$

ΔF^* 为 β 相在 α 相中均匀成核的势垒。容易看出, 晶界成核的势垒总是比均匀成核的势垒低。当 $\sigma_{\alpha\alpha} \geq 2\sigma_{\alpha\beta}$ 时, 晶界成核势垒完全消失, 这时 β 相将沿着 α 相的晶界做浸润式的扩展。若 β 为液相, 这种现象将在工程材料(例如高温结构材料)应用中产生灾难性的后果, 必须予以防止。

非均匀成核也常在晶粒的棱边(三个晶粒的交线)或角隅(四个晶粒的交点)上发生。计算表明, 这时相应的成核势垒下降更多。在 $\sigma_{\alpha\alpha}/\sigma_{\alpha\beta}$ 取不同数值时, 界面、棱边、角隅成核势垒与均匀成核势垒的比值见于图 14.13。但是同时应当看到, 实际材料中的均匀成核位置, 界面成核位置, 晶棱成核位置和角隅成核位置依次递减, 与材料的晶粒度有关。后三者与前者的比值依次近似为 (δ/L) , $(\delta/L)^2$, $(\delta/L)^3$, 其中 δ 为晶界的“有效厚度”, L 为晶粒尺寸。显然, 当成核地点的维数下降时, 成核势垒下降, 但同时可以提供的成核位置数也下降。这两种倾向竞争的结果可以概括在

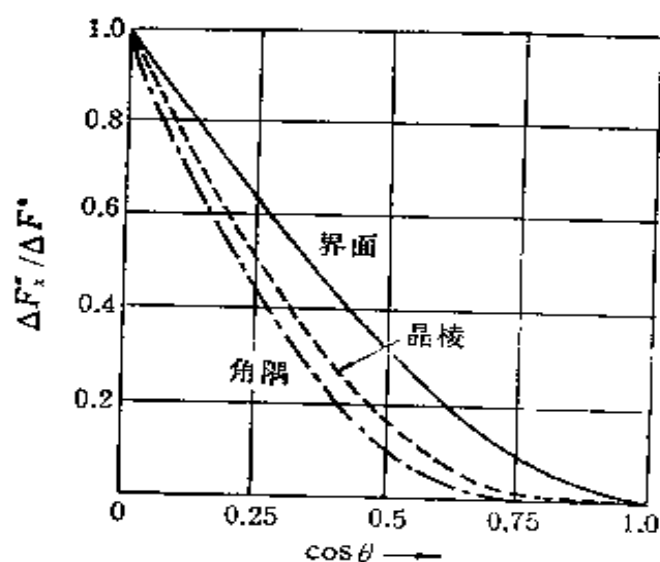


图 14.13 界面、晶棱、角隅成核势垒与均匀成核势垒的比值和 $\cos \theta = \sigma_{\alpha\alpha}/2\sigma_{\alpha\beta}$ 的关系。

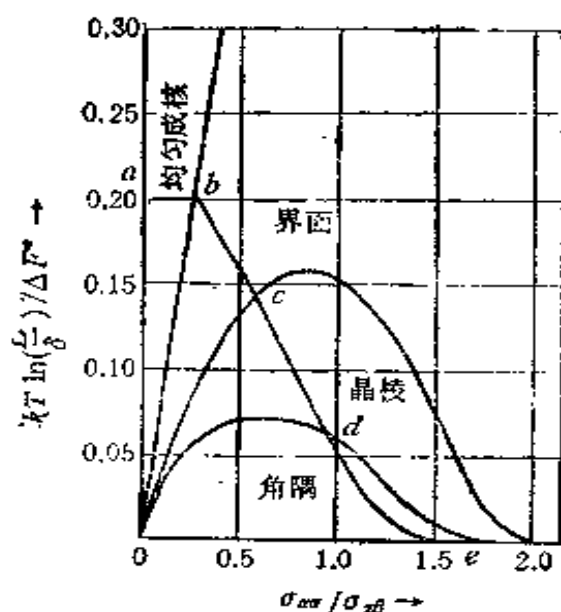


图 14.14 卡恩的成核机制图, 图中标明在不同条件下何种成核机制贡献最大。曲线 $abcde$ 表示能够被探知的最小成核率发生的界限, 在它的左下侧成核率太小, 以致于无法探测到。

卡恩^[29]总结出的“成核机制图中”，图 14.14 即为这种以 $k_B T \ln(L/\delta)/\Delta F^*$ 为纵坐标，以 σ_{aa}/σ_{ab} 为横坐标的图。其中不同的区域分别标明哪一种机制对成核率的贡献最大。总的说来，大的相变驱动力（即小的 ΔF^* ），大的晶粒度，小的 σ_{aa} 有利于均匀成核。反之，则有利于角隅成核。这种倾向和实验结果完全一致。

由于固态相界面能是各向异性的，一般说来，新相晶核与其两侧晶粒之间的界面能并不相等。这时新相晶核将偏向并逐步长入与它匹配较好因而界面能较低的那个晶粒，而不是对称地夹在两个晶粒之间。

卡恩^[30]还提出了新相在母相的位错线上成核的模型。他假定一个如图 14.15 所示的纺锤型 β 晶核以母相中的一根位错线为轴线生成，这个晶核的出现使它内部位错线的弹性能完全消弛。考虑晶核的一段，它相当于一个半径为 r 的扁圆柱体。由于它的出现，自由能的改变与其厚度 dl 的比值为

$$\Delta F_d = -A \ln r + 2\pi\sigma r + \pi r^2 \Delta F_{\alpha\beta}^V, \quad (14.27)$$

其中 A 为位错弹性能表式中的对数前因子，即

$$A = \begin{cases} \mu b^2/4\pi(1-\nu), & \text{对于刃位错;} \\ \mu b^2/4\pi, & \text{对于螺位错。} \end{cases}$$

令 $\partial\Delta F_d/\partial r = 0$ 可以求出晶核的临界半径 r_d^* 为

$$r_d^* = \frac{\sigma}{2\Delta F_{\alpha\beta}^V} \left[1 - \sqrt{1 - \alpha_d} \right], \quad (14.28)$$

其中

$$\alpha_d = 2A\Delta F_{\alpha\beta}^V/\pi\sigma^2, \quad (14.29)$$

ΔF_d 与 r 的依赖关系见图 14.16。在 $\alpha_d < 1$ 时， ΔF_d 有一极大

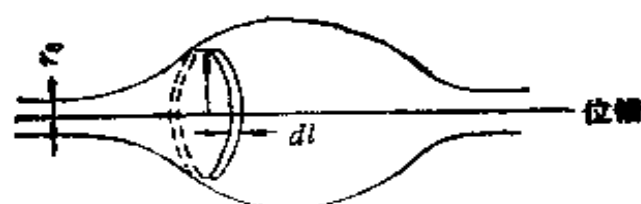


图 14.15 新相晶核包复在位错线上形成的示意。

和一极小值,存在成核势垒 ΔF_d^* 。在 $\alpha_d > 1$ 时, ΔF_d 随 r 的增大而单调下降,成核势垒消失。卡恩指出,在一般情况下, $\alpha_d < 1$ 。这时位错成核势垒和均匀成核势垒的比值与 α_d 的关系见于图 14.17。定量的估计表明,位错成核势垒与晶界成核势垒处于大致相同的水平。由于晶体中位错的密度往往很大,位错对成核的贡献是不容忽视的。位错线上新相成核已为电子显微镜观察反复证实^[34]。

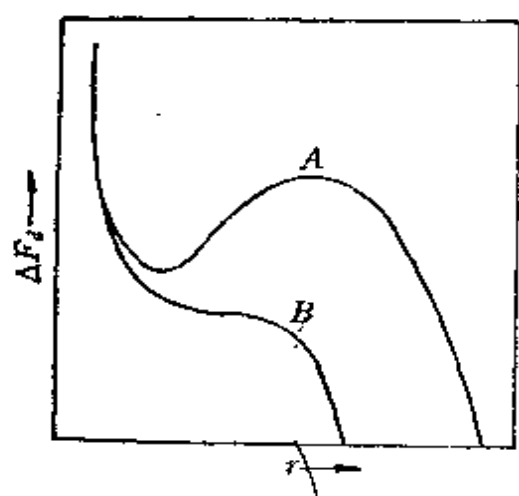


图 14.16 位错线上成核时自由能变化与核的半径 r 的关系。
A: $\alpha_d < 1$; B: $\alpha_d > 1$ 。

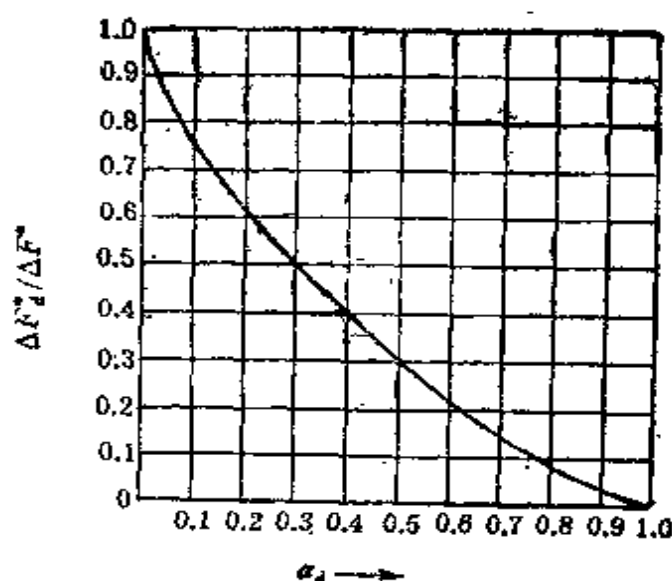


图 14.17 位错线上成核势垒与均匀成核势垒的比值和参数 α_d 的关系。

母相中的过饱和点缺陷,特别是空位,对成核过程也会产生影响。其作用主要表现在两方面:第一,如果新相的比容与母相不同,晶核的出现将造成弹性畸变,这种效应使成核势垒升高。弹性畸变区正好可以成为点缺陷的尾闾,点缺陷在畸变区消失可有效地松弛弹性畸变,从而使成核势垒下降。第二,过饱和的点缺陷使系统中各组元的扩散系数增大,它可以加速脱溶沉淀相变的成核过程。

近年来合金材料在强辐照下的稳定性问题引起了人们的很大兴趣。材料在强辐照下达到稳态时,其中点缺陷的浓度远高于其

热平衡浓度.这不仅使扩散系数增大很多,导致一些原来因受扩散控制无法进行的相变可以发生,而且大量的过饱和点缺陷甚至可能改变系统中各相的相对稳定性,使一些按平衡相图为稳定的相变为亚稳或失稳,而出现一些平衡相图上不存在的新相.这些问题对核工程材料的稳定性至关重要.最近罗素^[32]对此做了全面的总结.

描述均匀成核的稳态成核率的式(14.13)原则上也可用于非均匀成核.当然,要代之以非均匀成核的相应成核势垒.还有一个重要的差别,就是式(14.13)中的 n_0 ,此时应理解为可能发生非均匀成核的位置的密度.实际上,我们在本节中讨论界面,晶棱,角隅成核时已经这样作了.

§ 14.5 马氏体型相变成核问题

马氏体型相变是一种非匀相转变.在大多数情况下,马氏体的生长是爆发式的切变,速度接近于声速.因而马氏体型相变实际上完全受马氏体成核过程的控制.但是马氏体成核问题十分复杂,可因系统而异,不存在一个统一的模式.没有一种理论可以解释各种马氏体成核的全部实验事实.

克里斯青^[33]指出:马氏体型相变的成核可以用三种过程来讨论,它们是

- (1) 热涨落形成的均匀成核或非均匀成核.
- (2) 变温成核.
- (3) 母相中某些缺陷的重排或相互作用形成了马氏体的晶核.

下面我们即以此为线索来进行一些讨论.

非休^[34]等人首先提出了马氏体相变的经典成核说.设马氏体核心为半径为 r ,中心厚度为 $2c$ 的凸透镜形,如图14.18所示.它的出现导致系统的总自由能变化为

$$\Delta F \approx 2\pi r^2 \sigma + \pi r^2 c \Delta F_{\alpha\beta}^v + \pi r c^2 A, \quad (14.30)$$

式中右边第一项为界面能的贡献,第二项为体自由能的变化,第三

项为弹性畸变能。第三项是这样求出的；设马氏体核心的出现使以核心的中心为中心，半径为 r 的球形范围内产生剪应变，剪应变的大小为 c/r 。于是可以求出总弹性畸变能为

$$\frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{c}{r}\right)^2 A \approx \pi r c^2 A, \quad (14.31)$$

式中 A 为剪切弹性模量。由 $\partial \Delta F / \partial r = \partial \Delta F / \partial c = 0$ 可以求出临界马氏体核心的半径 r^* 和半厚度 c^* 及其成核势垒，它们分别为

$$c^* = - \frac{8\sigma}{3\Delta F_{\alpha\beta}^V}, \quad (14.32)$$

$$r^* = - \frac{2Ac^*}{\Delta F_{\alpha\beta}^V}, \quad (14.33)$$

$$\Delta F_m^* = \frac{512\pi A^2 \sigma^3}{27(\Delta F_{\alpha\beta}^V)^4}. \quad (14.34)$$

曾经用上述均匀成核的模型解释了在某些置换型铁合金中观察到的等温马氏体转变特性。

但在对变温马氏体型转变成核的解释方面，该模型存在很大的困难。柯亨(M. Cohen)^[35] 等人对此问题进行的也许是更为精确的计算表明，在钢的马氏体相变中，成核势垒将高达 $10^3 k_B T$ 。这样高的势垒显然意味着均匀成核根本无法进行。

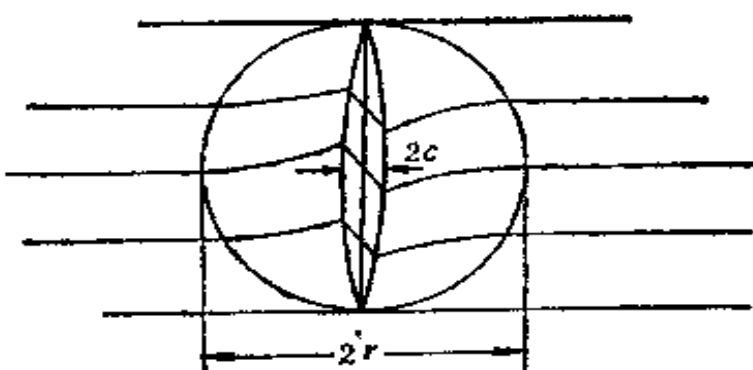


图 14.18 马氏体均匀成核及其造成的畸变区的示意。

豪洛蒙(J. H. Hollomon)和坦布尔^[36]指出，

母相中的成分涨落可能是稀薄固溶体中马氏体成核的中心。例如，在铁碳合金奥氏体中存在着具有不同尺寸的“无碳区域”。在材料被迅速冷却时，它们可以被冻结下来。这些无碳区域发生马氏

体转变的化学驱动力较大,因而可能成为马氏体成核的有利中心。他们认为,随着温度逐步下降,系统中马氏体成核势垒逐渐下降,马氏体临界核心的尺寸逐渐变小。当系统被冷却至某一温度 T_m 以下,前面所介绍的那些无“碳区域”依次由大到小超过了当时的临界马氏体核心的尺寸而成了稳定的马氏体核心,并开始长大。考虑到这些“无碳区域”可能存在于某些特定的缺陷或内应力源附近,它们还可能受到弹性畸变能的帮助,因而成为马氏体核心的可能性就更大。

马氏体成核的位错机制近年来受到越来越多的重视。一个最简单的例子是钴及其某些合金中的面心立方-六方结构转变。众所周知,面心立方结构中的 $(a/2)\langle 110 \rangle$ 型位错可以分解为两个肖克莱位错夹一片堆垛层错,从而在层错面范围内形成两个原子层厚的六方结构(见第一卷第七章)。如果具有同样伯格矢量的肖克莱位错被允许在面心立方点阵的每隔一个(111)面上运动,那么在它们共同扫过的范围内就发生了一种特殊的面心立方-六方结构转变。这种转变机制在钴被冷却至 420°C 以下时可以被观察到。奥尔森(G. B. Olson)和柯亨^[37]对铁-铬-镍合金(这种材料的层错能是已知的)的面心立方-六方的马氏体型相变的位错成核机制进行了研究和计算。他们在对与成核有关的界面能,弹性能,化学能等进行定量分析的基础上得出结论:面心立方铁-铬-镍合金中由排列在每隔一层(111)面上的四至五个 $(a/2)\langle 110 \rangle$ 型位错构成的一小段晶界在马氏体转变温度时可以成为一个马氏体稳定核心。对于面心立方-体心立方的马氏体相变奥尔森和柯亨^[38]也提出了一个类似的位错分解和滑移形成马氏体核心的模型,但还有待进一步的完善。

总的说来,马氏体成核是一个十分重要又相当困难的问题。目前的一些模型多为对个别情况的描述,未能形成完整的理论。

§ 14.6 经典成核理论的修正

从前几节的讨论不难体会到,成核势垒 ΔF^* 的计算在成核理

论中占有重要地位。但是,由于核心尺寸甚小,性能与大块材料不同。人们对它的一些重要参量如相界面能 σ , 体自由能的下降 $\Delta F_{\alpha\beta}^V$ 等了解得很不清楚。用大块材料的相应参量作为近似显然有较大误差,而且对于直径只有几个纳米,内中只有数百个原子的核心将其能量分为“体积项”与“界面项”本身带有一定的人为性。为了改进成核理论的精确度必须从对 ΔF^* 的计算入手对原有的模型进行修正。目前这方面的工作大体集中在三个方面^[39]。

(1) 非均匀连续界质模型 在经典成核理论中,新相和母相都被当作均匀连续界质,它们被敏锐的相界面隔开,成分与结构的过渡是不连续的。实际上许多相界面在原子尺度上是弥散的,两相之间存在一个过渡区。这个过渡区的厚度完全可以和核心的尺寸相比拟。这时想把自由能分为体积项和界面项显然是困难的。

卡恩和希利阿德 (J. E. Hilliard)^[40,41] 将各向同性界质中的弥散相界面当作非均匀的连续界质来处理。考虑一个二元系统,其自由能-成分关系如图 14.19 所示。如果系统中成分沿 x 方向由 α 相逐步连续过渡到 β 相,那么其自由能表式为

$$F = \int_{-\infty}^{\infty} \left[f(c) + K \left(\frac{dc}{dx} \right)^2 \right] dx, \quad (14.35)$$

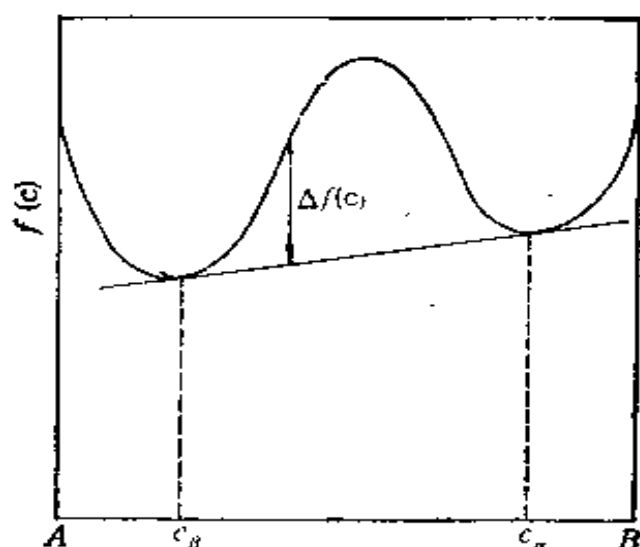


图 14.19 具有混溶间隙的二元系的自由能-成分关系曲线。

式中 c 为 B 组元的浓度, $f(c)$ 为浓度为 c 的单位体积均匀界质的自由能, 式中右边第二项为由于系统中存在浓度梯度而引入的“梯度能项”, K 为梯度能系数, 关于这一项的详细讨论可参阅第十五章。由于这一弥散界面的存在, 系统自由能的变化可以求出为

$$\Delta F = \int_{-\infty}^{\infty} \left[\Delta f(c) + K \left(\frac{dc}{dx} \right)^2 \right] dx, \quad (14.36)$$

式中 $\Delta f(c)$ 已表在图 14.19 中。显然, 由于浓度的连续过渡, 界面两侧溶质原子的浓度与平衡的 α 相或 β 相相比出现了差异, $\Delta f(c)$ 即为这种差异导致的体自由能的改变。右边第二项为梯度能项, 注意使用式(14.36)的条件是 $\frac{dc}{dx}$ 不能太大, 否则应考虑高阶

导数的贡献。对于实际的相界面, 其两侧的溶质原子浓度分布应使 ΔF 为最小值。注意这一条件及溶质原子数守恒, 利用欧拉-拉格朗日条件(详见第十五章)可以求出实际界面两侧溶质原子浓度分布曲线 $c(x)$ 及与此相应的 ΔF 的最小值, 这个最小值就是弥散型界面的界面能 σ 。

庞德 (G. M. Pound)^[39] 注意到许多核心的界面是弥散型的。例如, 当液滴在过饱和蒸汽中成核时核心中心部位的密度也比大块液体的密度小, 其密度分布示意于图 14.20。这时核心可被当作一个具有弥散表面的球体。利用前面介绍的卡恩和希利阿德关于弥散界面的模型, 庞德求出图 14.20 所示核心出现所引起的

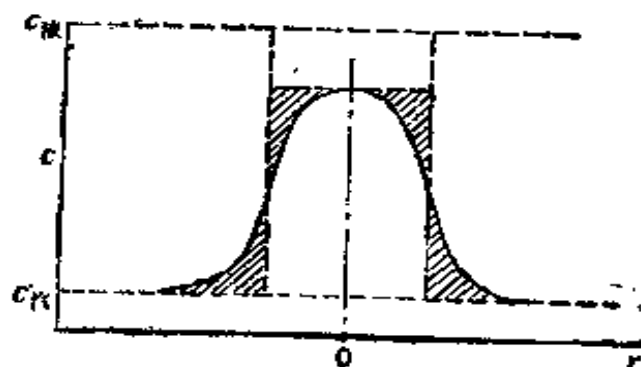


图 14.20 过饱和蒸汽凝结时核心中液体密度的示意。

自由能改变为

$$\Delta F = 4\pi \int_0^\infty \left[\Delta f + K \left(\frac{dc}{dr} \right)^2 \right] r^2 dr, \quad (14.37)$$

其中

$$\Delta f = f(c) - f(c_0) - (c - c_0) \left(\frac{df}{dc} \right)_{c=c_0},$$

式中 c 为 r 的函数, 表示核心各处的密度, c_0 为平衡汽相的密度, $f(c)$ 为密度为 c 处的自由能密度. 类似地, 利用欧拉-拉格朗日条件可以求出与临界核心相应的 $c(r)$ 表式及成核势垒. 由于一般说来 $f(c)$ 的表式不一定清楚, 这一方法在使用时有时会遇到困难.

(2) 离散格点模型 库克(H. E. Cook)等人^[42]为了处理失稳有序化问题发展了描写共格非均匀固体的离散格点模型. 这个模型我们将在第十五章中作详细介绍. 现在先用一下有关结果. 莱戈斯等人^[26]利用由该模型导出的无共格畸变的共格非均匀固体的自由能表式(15.33)建立了面心立方结构中共格沉淀相成核的三维离散格点模型. 莱戈斯等人的模型的要点是: 考虑一个很大的溶质原子浓度为 c_0 的过饱和均匀无序 α 相固溶体中出现了一个共格的 β 相胚芽. 于是在胚芽中及其附近格点上溶质原子的浓度便发生了变化. 设 p 格点上溶质原子的“浓度”为 $c(p)$. 实际上对于一个格点来谈浓度显然是不合适的, 我们不妨将 $c(p)$ 理解为 p 格点被溶质原子占据的几率. 这样便可以利用式(14.33)来求系统由于此胚芽的出现而导致的自由能变化 ΔF . 莱戈斯等进一步假定系统为规则固溶体, 得出式(15.33)中 $f(p)$ 的表式为

$$\begin{aligned} f(p) = f(c(p)) = & k_B T [c(p) \ln [c(p)] \\ & + [1 - c(p)] \ln (1 - c(p))] \\ & + 2k_B T_c c(p) \ln [1 - c(p)]. \end{aligned} \quad (14.38)$$

梯度能系数 K 的表式为

$$K = \frac{k_B T_c a^2}{6}. \quad (14.39)$$

上两式中 T_c 为两相平衡温度, a 为晶格常数. k_B 为玻耳兹曼常

数, T 为绝对温度. 于是由式(15.33)可以求出

$$\begin{aligned} \Delta F = \frac{1}{N_r} \sum_p \left\{ k_B T \left[c(p) \ln \frac{c(p)}{c_0} + (1 - c(p)) \ln \frac{1 - c(p)}{1 - c_0} \right] \right. \\ \left. - 2k_B T_c [c(p) - c_0]^2 + \frac{k_B T_c}{a^2 Z} \cdot \sum_r [c(p+r) - c(p)]^2 \right\}, \end{aligned} \quad (14.40)$$

式中 Z 为 p 格点的第一近邻数, 对于面心立方点阵 $Z = 12$. 其中对 p 求和涉及胚芽及其附近的格点, 远离胚芽处因 $c(p) = c_0$ 故对 ΔF 没有贡献. 对 r 求和涉及 p 格点的全部第一近邻格点. 显然, 对于临界核心应满足

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial c(p)} = 0, \quad (\text{对所有的 } p),$$

亦即:

$$\begin{aligned} k_B T \left\{ \ln \frac{c(p)(1 - c_0)}{c_0[1 - c(p)]} \right\} - 4k_B T_c [c(p) - c_0] + \frac{2k_B T_c}{a^2 Z} \\ \cdot [c(p+r) - 2c(p) + c(p-r)] = 0, \end{aligned} \quad (\text{对所有的 } p), \quad (14.41)$$

显然, 由此得出的方程数与胚芽所波及的格点数相同, 数目十分可观. 但考虑晶体的对称性之后方程的数目可以大大减少. 莱戈斯等人的结果表明, 此时方程的数目少于 200 个, 可以用计算机求出数值解. 将求出的一套 $c(p)$ 值代入式(14-40)则可以求出成核势垒 ΔF^* .

库克等人还通过在式(15.33)中增加一个表征共格畸变能的项, 而将离散格点模型推广到有共格畸变的情况. 莱戈斯等人将此模型用于成核的离散格点模型求出 Cu-1at%Co 中 Co 沉淀的成核率和温度的关系并和他们的实验结果进行对比^[28]. 二者的符合据信是很令人满意的.

与非均匀连续界质模型相比较, 成核的离散格点模型的优越之处在于: 它可以考虑晶体各向异性的影响, 从而给出有关晶核

形态的信息。它允许界质中存在比较陡的浓度梯度，因而可以适用的范围更广。当然，离散格点模型的计算量较大。

(3) 成核的计算机模拟 为了避免经典成核理论及前述两个模型所包含的各种多少有些令人怀疑的假设，特别是为了避免使用各种宏观热力学参量来描述成核这一微观过程，近年来计算机模拟被成功地应用于成核过程研究。计算机模拟的关键在于确定原子间相互作用势函数的具体形式。由于势函数的形式无法从理论上求出，常采用一些经验或半经验的势函数，其中的常数用实际测量得出的弹性模量及其它数据来凑合而定出。常用的势函数有如下几种(参阅第一卷 §2.1)：

莱纳德-琼斯势：

$$V(r) = \frac{A_n}{r^n} - \frac{A_m}{r^m}, \quad (14.42)$$

玻恩-梅耶势：

$$V(r) = A \exp[-\rho(r - r_0)/r_0], \quad (14.43)$$

莫斯势：

$$V(r) = A \exp[-2\rho(r - r_0)] - 2A \exp[-\rho(r - r_0)]. \quad (14.44)$$

主要的模拟方法有传统的分子动力学模拟方法和蒙特卡洛方法两种。

分子动力学模拟方法的基本想法是：把系统当作一个微正则系综，它具有一定的能量、体积和原子数。其中每个原子的运动可由该原子与其它各原子的相互作用由牛顿运动方程逐步求出。显然，系统中各原子的运动最后将使系统趋于平衡态。因此，这种模拟方法不仅可以描绘出最终的平衡态，而且可以给出系统由初态趋向平衡态的过程中经历的相轨道。对于成核过程这种模拟方法可以给出晶核形成的原子过程的生动描绘。

蒙特卡洛方法则是将系统当作一个正则系综，具有一定的温度、体积和原子数。这种模拟方法不能给出系统中状态变化的真实动力学历程，而是提供系统中出现各种状态的马尔可夫链。由此

可以求出系统的自由能和其它物理量的平均值。由于自由能变化是成核的中心问题，这种方法在成核研究中可望得到重要的应用。

阿布拉汉 (F. F. Abraham) 和庞德等人^[43-45]用蒙特卡洛方法模拟了过饱和氩蒸汽凝结的成核过程。他们用莱纳德-琼斯势来表征氩原子之间的相互作用势。模拟的具体作法是：设想 N 个氩原子置于温度为 T ，体积为 V 的球形容器内，任意选定一个初态，计算出这个状态下， N 个原子的总势能 U_N^0 。然后设想某一随机选取的原子在容器内作一任意位移，这样就形成了一种新的状态，可以计算出新状态下 N 个原子的总势能 U_N^1 以及新、老状态总势能的差 $\Delta U = U_N^1 - U_N^0$ 。如果 $\Delta U \leq 0$ ，新状态便被接受。如果 $\Delta U > 0$ 则有两种可能性，即新状态有 $\exp(-\Delta U/k_B T)$ 的几率被接受，有 $1 - \exp(-\Delta U/k_B T)$ 的几率不被接受，于是系统回到原来的状态。在这样的基础上又一个随机选取的原子被移动，下一轮的模拟计算开始，如此反复。他们先作了五十万步模拟，使系统逐步趋近于平衡态，接着再作五十万步求出平衡态下各物理量的

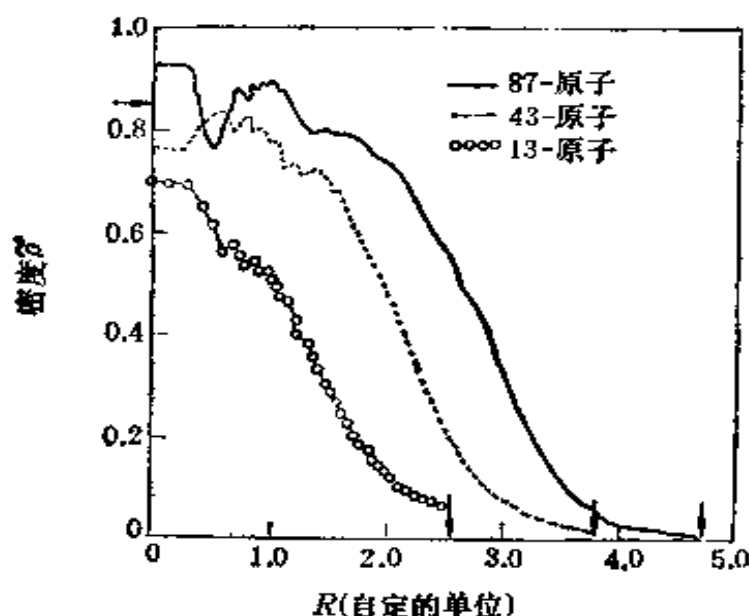


图 14.21 在 80K 时，由 13，43 和 87 个氩原子组成的原子团密度的径向分布。箭头标出了标准约束半径和大块液态氩的密度。图中密度和半径的单位为约化单位，和莱纳德-琼斯势中的一个常数 σ 有关。

平均值。图 14.21 是他们模拟计算出的在温度为 80K 时分别由 13 个, 43 个和 87 个氦原子结成的原子团的密度的径向分布。由图中可以看出, 原子团的表面是弥散的, 由 13 个原子和由 43 个原子组成的原子团中心的密度低于大块液态氦的密度。图 14.22 则给出了模拟得出的在不同温度下由 100 个原子构成的原子团达到平衡态后的典型形态。氦的三相点为 84K。由图可以看出, 在较低温度下原子团的结构较接近于有序态, 而在较高温度下原子团看上去更像是液态。

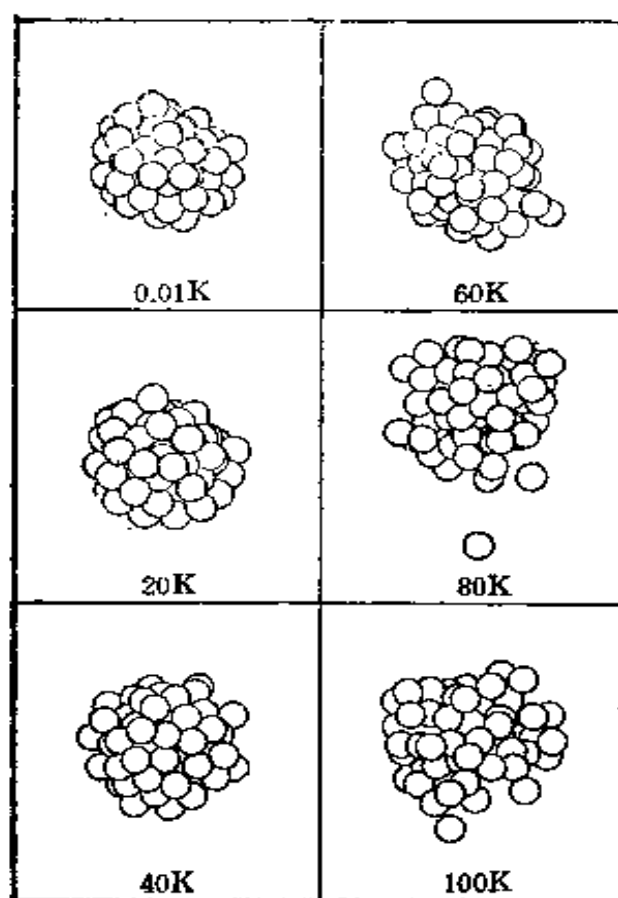


图 14.22 由蒙特卡洛模拟得出的在不同温度下由 100 个氦原子构成的原子团趋于稳定态后的典型结构。氦的三相点为 84K。

计算机模拟成败的关键在于势函数的选取, 目前的主要困难在于, 对于大多数实际系统尚没有准确可靠的势函数可供利用, 但这种情况正在逐渐改善。可以想像, 随着势函数资料的积累和改

进, 计算机模拟特别是蒙特卡洛模拟方法将在相变动力学研究中发挥越来越重要的作用。

II 生 长

新相的核心一旦形成, 随之便通过相界面的移动逐步消耗母相而长大。一般说来, 生长的速度取决于相变的驱动力 ΔF_v 和热激活的原子迁移过程, 后者又和相界面的形态有密切的关系。如果新相和母相具有相同的化学成分, 那么新相生长的速度受原子由母相穿过界面到达新相这一热激活的短程扩散过程控制。如果母相和新相化学成分不同, 例如过饱和固溶体的脱溶分解, 则新相生长不仅需要原子穿越相界面这一环节, 还需要依赖母相中不同组分原子的长程扩散。这时新相生长的速度则受以上两个过程中的较慢者控制。在大多数情况下受控于长程扩散。在本节中我们将讨论新相等温生长的各种机制。受散热条件影响的生长及相应的界面稳定性问题将在第八篇中讨论。

§ 14.7 界面控制型生长

本节中我们讨论受原子穿越相界面这一短程扩散所控制的生长过程。为了叙述的方便, 我们假定新相和母相成分相同。对于新相与母相的成分虽有差异, 但生长速率受控于界面附近原子过程的新相生长, 本节分析也是完全适用的。

首先我们来考虑晶体在汽相中长大的过程。吉布斯早就设想了两种不同类型的界面结构及相应的两种不同的生长模式。第一种界面是微观上粗糙的, 晶体表面外部每一个空的原子坐位都可以作为填补原子的场所。因为这种任意的填补并不会改变晶体表面粗糙的形态, 所以这种界面的移动是完全连续的过程。在界面的各部位均可同时进行。一个原子穿过粗糙界面占据晶态一个格点位置过程中, 自由能变化的示意见于图 14.23。由于这时晶体表面上有足够可供占据的空位, 无论有多少原子越过汽-固界面势垒到

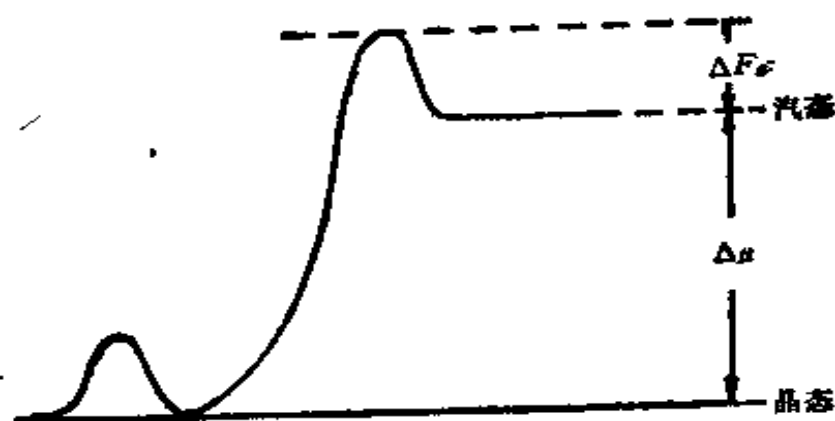


图 14.25 原子在汽相和晶态的自由能及穿越相界面的激活能的示意。

达晶体表面它们都可以被接受。晶体生长的速率可按以下方式求出：单位时间内由汽相到达单位面积晶体表面的原子数 n_{vc} 和单位时间内由单位面积晶体表面跳到汽相的原子数 n_{cv} 分别为

$$\begin{aligned} n_{vc} &= n_0 \nu \cdot \exp\left(-\frac{\Delta F_a}{k_B T}\right) \\ n_{cv} &= n_0 \nu \cdot \exp\left(-\frac{\Delta F_a + \Delta \mu}{k_B T}\right), \end{aligned} \quad (14.45)$$

其中 n_0 为单位面积晶体表面的坐位数。 ν 为界面附近原子振动的频率， ΔF_a 为汽相原子到达晶体表面所需越过的势垒的高度即激活能， $\Delta \mu$ 为汽、固相原子化学势的差。由式(14.45)立即可求出晶面向前推进的速度为

$$\begin{aligned} V &= \frac{n_{vc} - n_{cv}}{n_0} \cdot a \\ &= a \nu \cdot \exp\left(-\frac{\Delta F_a}{k_B T}\right) \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta \mu}{k_B T}\right)\right], \end{aligned} \quad (14.46)$$

式中 a 为晶体表面的原子层间距。如果 $\Delta \mu \ll k_B T$ 上式可简化为

$$V = a \nu \cdot \frac{\Delta \mu}{k_B T} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta F_a}{k_B T}\right) = M \cdot \Delta \mu, \quad (14.47)$$

M 称为迁移率， $M = \frac{a \nu}{k_B T} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta F_a}{k_B T}\right)$ 。这就是威尔逊-夫伦克

耳(Wilson-Frenkel) 公式, 它代表可能的最大晶面生长速率, 为晶面生长的一种极限情况。

第二种界面在微观上是光滑的。光滑界面晶体生长是汽相原子在晶面上一层层逐次填补的过程。图 14.24(a)是光滑界面的示意图。由简单键合模型的考虑便可知道, 汽相原子到达晶面后填补到晶面平台中部, 台阶中部或台阶的扭折处其能量变化是不同的。填补到台阶的扭折处能量下降最多, 因而实现的几率最大。这样准光滑界面就和粗糙界面不同, 后者表面上每一座位都可作为填补原子的场所, 而前者生长场所仅限于台阶的扭折处。由此不难想象, 准光滑界面的生长应包括台阶与扭折的形成及汽相原子填补到扭折处这样两个环节。

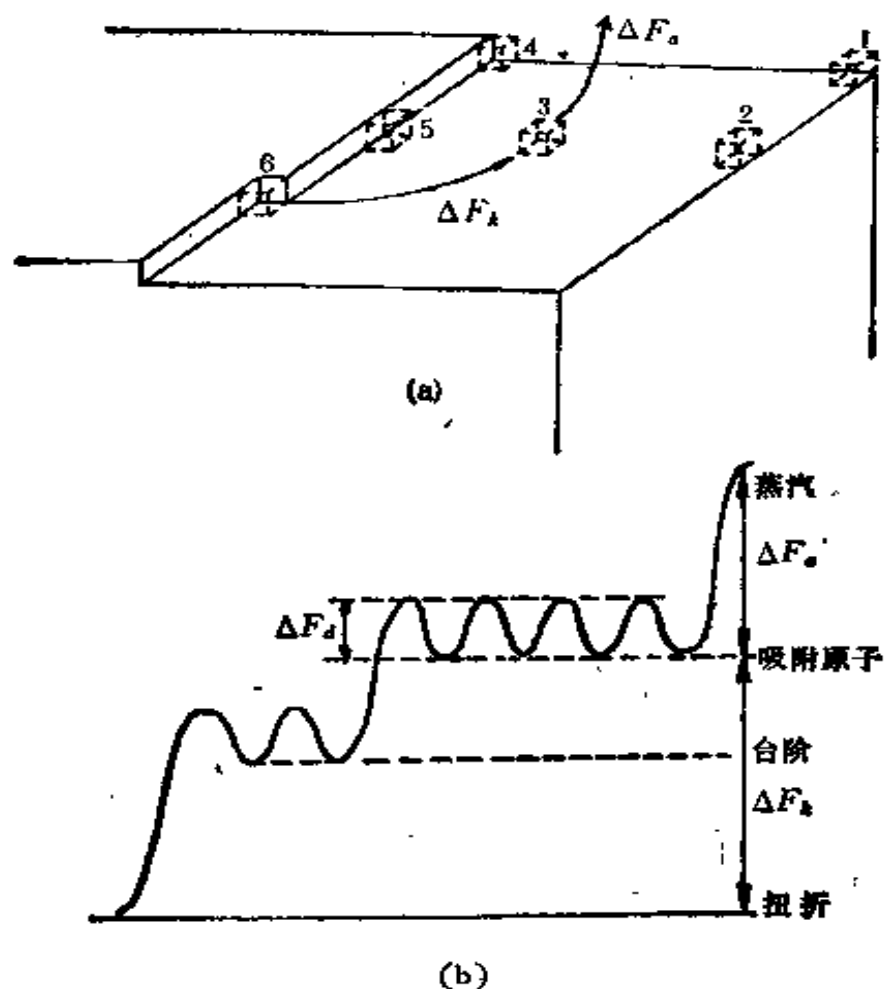


图 14.24 准光滑界面的生长。(a)准光滑界面形态的示意;(b)准光滑界面晶体生长势垒的示意。

我们先来分析在界面上已具备台阶和扭折的情况下汽相原子

占据扭折处座位的原子过程。图 14.24(b) 示出一个原子由汽相到达扭折处所经历的自由能的变化。 $\Delta F_s = \Delta F_a + \Delta F_k$ 为一个原子的升华能, ΔF_a 为汽相原子被吸附在平台中部时自由能的下降, ΔF_k 为一个原子由平台中部到达扭折处时自由能的下降, ΔF_d 为原子在平台上作表面扩散的势垒。原子由平台中部到达扭折处的过程中, 一般说来还应包括到达台阶中部, 再沿台阶扩散到达扭折处的过程。但是, 定量的计算表明, 由于扭折的形成能很低, 在不太低的温度下, 台阶上总有足够多的扭折, 因而我们不妨认为原子到达台阶上的同时便到了扭折上。这样晶面生长的基元过程可简化为两步, 即: 平台上原子的吸附和吸附原子通过表面扩散到达扭折处。

平台上吸附座位被占据的几率 p 为

$$p = \exp\left(-\frac{\Delta F_k}{k_B T}\right). \quad (14.48)$$

吸附原子并不稳定, 它在表面上作表面扩散的同时也有重新蒸发的倾向, 其表面扩散系数 D 和平均寿命 τ 分别由以下二式给出:

$$D = a^2 \nu \cdot \exp\left(-\frac{\Delta F_d}{k_B T}\right), \quad (14.49)$$

$$1/\tau = \nu \cdot \exp\left(-\frac{\Delta F_s}{k_B T}\right), \quad (14.50)$$

式中 a 为晶格参数, ν 为表面吸附原子的振动频率。由此可以求出吸附原子在重新蒸发之前的均方根位移为

$$x = a \exp\left(\frac{\Delta F_s - \Delta F_d}{2k_B T}\right). \quad (14.51)$$

由于 $\Delta F_s - \Delta F_d \gg k_B T$, 故 $x \gg a$, 可以设 x 远大于台阶上扭折间距。如果蒸汽与晶面处于平衡态, 则单位时间从蒸汽进入给定吸附座位的原子数应和从吸附座位重新蒸发的原子数相同, 即为 p/τ 。对于过饱和度为 α 的蒸汽, 单位时间内进入给定吸附座位的净原子数为 $\alpha p/\tau$ 。平均来说, 距离台阶小于 x 的吸附座位的原子可于重新蒸发之前到达台阶上的扭折处。考虑到原子可以从

两侧来趋近台阶，单位时间内到达单位长度台阶的净原子数就等于 $2x\alpha p/a^2\tau$ ，于是可以求出台阶移动的速度为

$$u = 2x\alpha p/\tau = 2x\alpha v \cdot \exp\left(-\frac{\Delta F_s}{k_B T}\right), \quad (14.52)$$

式中 ΔF_s 为升华能。对于间隔为 λ 的平行台阶列，由于各台阶竞争俘获吸附原子，上式还应引入修正因子^[46] $\tanh\left(\frac{\lambda}{2x}\right)$ ，于是有

$$u = 2x\alpha v \cdot \exp\left(-\frac{\Delta F_s}{k_B T}\right) \cdot \tanh\left(\frac{\lambda}{2x}\right) \quad (14.53)$$

那些与低指数的晶面成一不大的角度 θ 的表面即邻位面可以用图 14.25 所示的台阶模型来表示。利用式(14.53)，可以求出表面向前推进的速度为

$$R = 2x\alpha v \cdot \exp\left(-\frac{\Delta F_s}{k_B T}\right) \tanh\left(\frac{h}{2x \lg \theta}\right) \cdot \lg \theta, \quad (14.54)$$

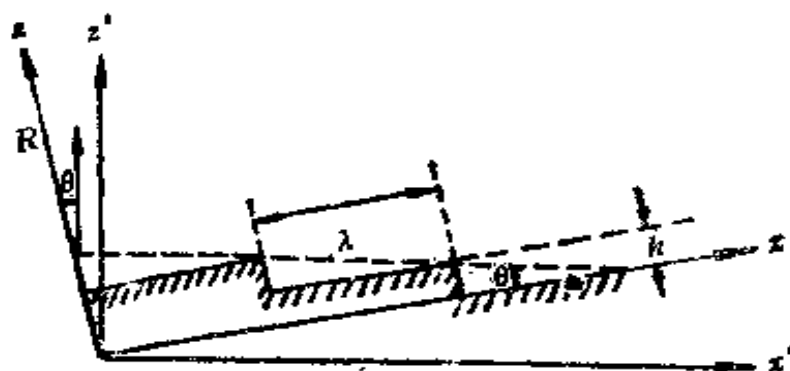


图 14.25 邻位面生长的示意图。

式中 h 为台阶的高度。 R 有强烈的各向异性。随着晶体的长大，高指数的邻位面必然逐渐消失，只剩下低指数的奇异面，这时准光滑界面生长的另一重要环节，即台阶和扭折的形成便成为控制生长速度的因素。一般说来，奇异面的生长需要经历二维成核。设想在一完全光滑的晶面上形成一个正方形的二维晶核如图 14.26 所示。则其形成后的自由能的变化为

$$\Delta F = 4l\gamma' - l^2\Delta\mu/\Omega, \quad (14.55)$$

其中 γ' 为单位长度晶棱的自由能， $\Delta\mu$ 为两相化学势的差， Ω 为

一个原子所占的面积。与三维均匀成核理论类似，可以求出二维核心的临界尺寸 l^* 和成核势垒 ΔF^* 分别为

$$l^* = \frac{2\gamma'Q}{\Delta\mu}, \quad (14.56)$$

$$\Delta F^* = 2l^* \cdot \gamma'. \quad (14.57)$$

对于晶体汽相生长， $\Delta\mu = k_B T \ln(1 + \alpha)$ ， α 为汽相的过饱和度。具体的计算和实际测量都表明，只有当系统的过饱和度足够大 (20—50%) 时，二维成核的发生才可导致可测量的晶体生长速度。由于这时过饱和度很大，二维核心可以快速长大，因而可以认为晶体生长的速度完全受二维成核速率的控制。亦即每当二维成核一次，晶面立即向前推进一个晶面间距 h ，可以求出生长速度为

$$R = hS n_0 \cdot \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{k_B T}\right), \quad (14.58)$$

式中 S 为生长晶面的面积， n_0 为单位面积晶面上的原子座位数。

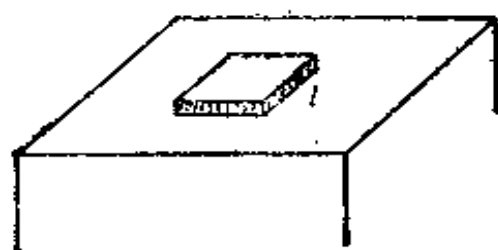


图 14.26 二维成核的示意。

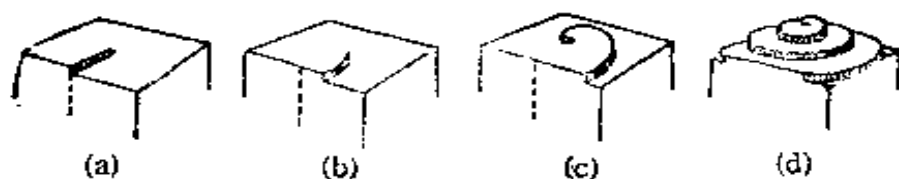


图 14.27 螺位错露头处生长线及生长丘的形成。

实验表明，在较低的过饱和度下，光滑界面也可以生长。1949 年夫兰克 (F. C. Frank) 提出了螺位错在表面上形成永远填不满的台阶，促进奇异面生长的机制。图 14.27 示出螺位错形成的表面上的台阶及其以恒速向前推进必然导致的生长螺线和中间隆起

的生长丘。这已在实际观测中多次被证实，成为螺位错的存在及螺位错生长机制的有力佐证。事实上，一般说来，只要有位错线在晶体表面露头，并且位错线的伯格斯矢量与晶面不平行，那么晶面上便可能出现永远填不满的台阶。由于通常晶体中位错的密度很大，它们对光滑晶面的生长会做出很大的贡献。

最后还要说明，光滑界面与粗糙界面之间并无一条明确的界限，随着系统各热力学参量的变化，它们有时还可以互相转化，对此可参阅有关的专著^[47]。

本节的讨论虽然是针对晶体的气相生长的，但基本的分析方法也适用于其它界面控制型生长。在固态相变中，如果新相和母相完全不共格，则其生长机制类似于前面介绍的粗糙界面。如果两相结构不同，但两相的某些晶面之间匹配良好，如同 § 14.3 介绍的那种情况，那么这些共格的界面的生长就会出现类似于光滑界面生长的情况，需要借助于台阶的机制。

§ 14.8 吉布斯-汤姆逊定理

本节我们来介绍一下吉布斯-汤姆逊定理，这个定理将界面的曲率半径和界面附近溶质原子的平衡浓度联系起来，在处理长程扩散控制型生长和粗化问题中有重要的应用。

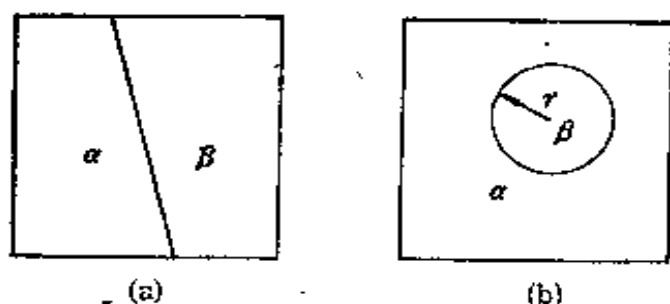


图 14.28 母相溶质原子平衡浓度与沉淀相曲率半径关系的示意。(a) 平界面；(b) 球形界面。

考虑一个二元二相系统，母相 α 相为 β 组元在 A 组之中的稀薄固溶体，浓度为 $c_\alpha \ll 1$ 。 β 相为纯 B 组元构成。若 α, β 两相隔着平界面处于平衡态，如图 14.28(a) 所示，则 B 组元在两相中化学势相等，同时注意到 α 为稀薄固溶体，于是有

$$\mu_B^B(\infty) = \mu_B^B(\infty) = \mu_0 + k_B T \ln a_B^B(\infty), \quad (14.59)$$

式中“ ∞ ”表示平界面, μ_B^B , μ_B^B 分别为 B 组元在 β , α 相中的化学势, μ_0 为常数. a_B^B 为 B 在 α 相中的活度.

若 β 相为半径为 r 的球形, α , β 两相处于平衡, 如图 14.28(b) 所示, 考虑 B 组元在两相中化学势相等并注意表面张力使球形 β 相中 B 组元的化学势升高了 $\sigma \cdot \frac{dA}{dn}$, 于是有

$$\mu_B^B(r) = \mu_B^B(\infty) + \sigma \frac{dA}{dn} = \mu_B^B(r) = \mu_0 + k_B T \ln a_B^B(r), \quad (14.60)$$

式中“ r ”表示半径为 r 的球形界面. A 为界面面积, n 为球形 β 相中的原子数. 由式(14.59), (14.60)立即可以求出

$$k_B T \ln \frac{a_B^B(r)}{a_B^B(\infty)} = \sigma \frac{dA}{dn}. \quad (14.61)$$

由于 α 相为稀溶液, 依据亨利定律^[48]有

$$\frac{a_B^B(r)}{a_B^B(\infty)} = \frac{c_B^B(r)}{c_B^B(\infty)}. \quad (14.62)$$

对于球形沉淀相 $A = 4\pi r^2$, $n = 4\pi r^3/3v_B$, 其中 v_B 为 B 原子体积, 可以求出

$$\frac{dA}{dn} = \frac{2v_B}{r}, \quad (\text{对球形}). \quad (14.63)$$

对于无限长圆柱状沉淀, 类似地可以求出

$$\frac{dA}{dn} = \frac{v_B}{r}, \quad (\text{对柱形}). \quad (14.64)$$

于是有:

$$\ln \frac{c_B^B(r)}{c_B^B(\infty)} = \frac{\alpha}{r}, \quad \begin{cases} \alpha = \frac{2\sigma v_B}{k_B T}, & (\text{球形沉淀}), \\ \alpha = \frac{\sigma v_B}{k_B T}, & (\text{柱形沉淀}). \end{cases} \quad (14.65)$$

式(14.65)又称为吉布斯-汤姆逊方程. 它的物理意义是: 沉淀越

小, 其中每个原子分摊到的界面能越多, 因而其化学势越高。相应地, 与它处于平衡态的母相中的溶质原子浓度也越高。如果 $[c_\alpha^B(r) - c_\alpha^B(\infty)]/c_\alpha^B(\infty) \ll 1$, 则近似有

$$c_\alpha^B(r) = c_\alpha^B(\infty) \left(1 + \frac{\alpha}{r}\right). \quad (14.66)$$

§ 14.9 原子长程扩散控制型生长

在许多相变中, 新相与母相的成分不同, 例如沉淀相在过饱和固溶体中生成就是如此。这时随着新相稳定核心的形成和长大, 新相附近母相中出现了溶质原子贫化区域, 从而使母相中出现了浓度梯度, 在这一梯度作用下, 远处的溶质原子向着新相区作长程扩散。正是这种溶质原子的扩散流为新相的不断长大提供了材料。长程扩散于是成为新相生长的重要环节。在多数情况下, 它是控制新相生长速率的因素。

曾讷^[4]、沃特(C. Wert)^[49]和哈姆(F. S. Ham)^[50,51]发展了受长程扩散控制的生长过程理论。先让我们来考虑如下三种生长方式:

- (1) 无穷大片状沉淀的增厚(一维);
- (2) 无限长柱状沉淀的增粗(二维);
- (3) 球形沉淀的长大(三维)。

在这三种情况下, 新相都是被封闭在溶质原子贫化区内, 因而又被称为封闭式生长。沉淀相 β 中的溶质原子浓度 c_β 可以低于或高于母相中溶质原子的浓度, 这两种情况下, 溶质原子浓度在空间分布的示意图于图 14.29(a), (b)。其中空间坐标 R 从沉淀的中心算起。

为了叙述的方便, 我们假定 $c_\beta > c_\alpha$, 同时我们还假定扩散系数 D 为与浓度无关的常数。在相界面为曲面的情况下, 靠近相界面的母相中溶质原子的平衡浓度应与相界面的曲率有关。为了使问题简化, 我们暂时忽略吉布斯-汤姆逊效应, 而取 $c_\alpha(r) = c_\alpha(\infty)$, 并记为 c_∞ 。在沉淀半径 r 不太小的情况下, 这样作不会有

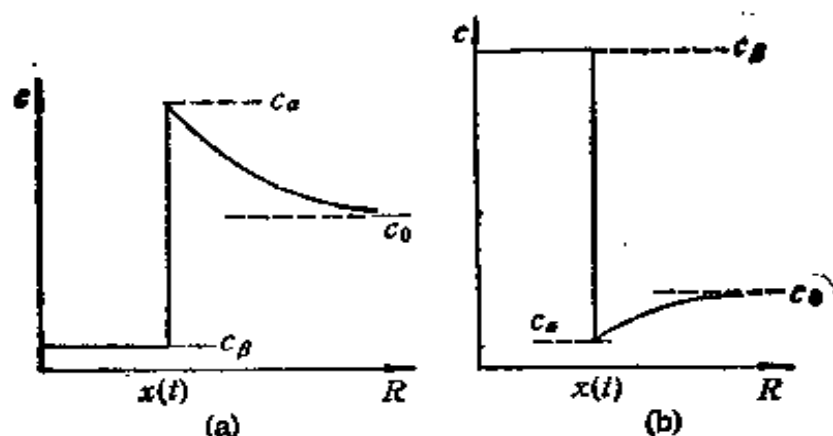


图 14.29 新相成长过程中系统内部溶质原子浓度的分布。
(a)新相溶质浓度低于母相；(b)新相溶质浓度高于母相。

太大误差。

对于一维生长,由连续性方程立即可写出

$$(c_\beta - c_\alpha)dx = D \left(\frac{\partial c}{\partial R} \right) \Big|_{R=x} dt, \quad (14.67)$$

于是可以求出生长速度 v 的表式

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{D}{(c_\beta - c_\alpha)} \cdot \frac{\partial c}{\partial R} \Big|_{R=x}. \quad (14.68)$$

曾纳假设一维生长中沉淀附近母相中溶质原子浓度作线性分布,如图 14.30 所示。显然,溶质原子守恒要求图中两块打斜线的区域面积相等,由此可以求出溶质原子贫化区的厚度 y_D 为

$$y_D = 2 \frac{(c_\beta - c_0)}{(c_0 - c_\alpha)} \cdot x, \quad (14.69)$$

此时有

$$\frac{\partial c}{\partial R} \Big|_{R=x} = \frac{c_0 - c_\alpha}{y_D}, \quad (14.70)$$

代入式(14.68),并且积分有

$$x^2 - x_0^2 = \frac{(c_0 - c_\alpha)^2}{(c_\beta - c_\alpha)(c_\beta - c_0)} \cdot Dt. \quad (14.71)$$

若 $x \gg x_0$,可以求出生长速度为

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{(c_0 - c_a)}{2(c_\beta - c_a)^{1/2}(c_\beta - c_0)^{1/2}} \cdot \left(\frac{D}{t}\right)^{1/2}. \quad (14.72)$$

它表明，随着沉淀的加厚，其外侧的溶质原子贫化区的厚度也增大。继续长大所需的溶质原子需从更远的地方扩散而来，因而沉淀加厚的速度将逐步下降。

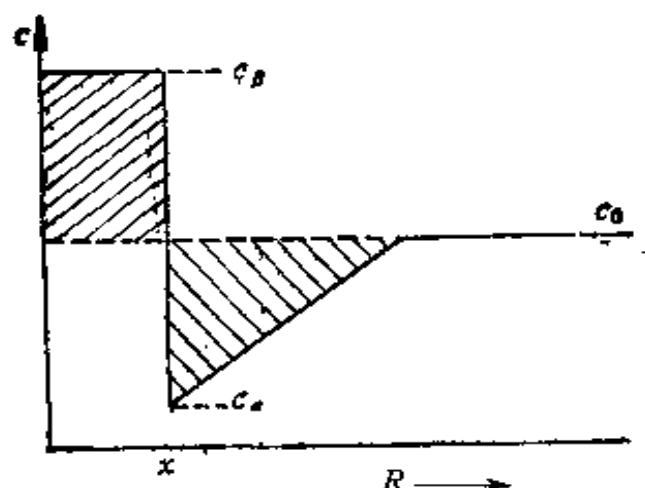


图 14.30 曾讷关于一维生长中溶质原子分布的近似。图中两块打斜线的区域面积相等。

对于球形沉淀的长大亦即三维生长，同样可以列出连续性方程

$$4\pi r^2(c_\beta - c_a)dr = 4\pi r^2 D \left(\frac{dc}{dR} \right)_{R=r} \cdot dt. \quad (14.73)$$

在母相相对过饱和度 $Q = (c_0 - c_a)/(c_\beta - c_a)$ 很小的条件下，球形沉淀周围溶质原子贫化区的尺寸要比沉淀的尺寸大得多。这时可近似认为 r 为常数，由菲克方程求出满足边界条件的稳定态解为

$$c(R) = c_0 - (c_0 - c_a) \frac{r}{R}, \quad (14.74)$$

以此代入式(14.73)，并积分有

$$r^2 - r_0^2 = \frac{2(c_0 - c_a)}{(c_\beta - c_a)} \cdot Dt. \quad (14.75)$$

对于 $r \gg r_0$ ，有

$$v = \frac{dr}{dt} = \frac{(c_0 - c_\infty)^{1/2}}{2^{1/2} \cdot (c_\beta - c_\alpha)^{1/2}} \cdot \left(\frac{D}{t}\right)^{1/2}. \quad (14.76)$$

对于二维生长也可得出 $r \sim (Dt)^{1/2}$ 的结果。

事实上,由对量纲的考虑,可以预期对于一,二,三维生长均应有

$$v = \alpha_1 \cdot \left(\frac{D}{t}\right)^{1/2}, \quad (14.77)$$

α_1 是一个与生长维数、几何形状及母相过饱和度有关的常数。以此为线索曾讷求出了一,二,三维生长的严格解^[4]。其数学颇为繁复,解的形式与前面介绍的近似解极其相似,只是分别在式(14.72)或式(14.76)前乘一个与 1 差别不太大的、与母相过饱和度有关的常数。因此,一般说来,前面介绍的近似解已足够精确。

哈姆^[51]对更普遍的椭球形沉淀相的长大过程求出了精确解。他在假定沉淀附近母相中组分浓度是均匀的,而且溶质原子到达沉淀相后便保持在它们最初到达的地方这样两个前提下得出了一个很重要的结论:各种形状的椭球形沉淀在生长过程中形状保持不变,而其线度正比于 $(Dt)^{1/2}$ 。显然哈姆的假定并非无可非议,因为界面能的各向异性及各种干扰的作用,生长界面很难保持如此高度的稳定。

单个的圆盘状沉淀在厚度保持不变的情况下沿径向长大和单个杆状沉淀沿在粗细不变的情况下伸长则属于另外一类情况。这时生长前沿只占界面的一小部分。随着沉淀相向前伸展,生长前沿可不断进入新的母相区域。因而这又被称为开放型的长大机制。这时在稳定的情况下包围生长前沿的溶质原子贫化区,并不因沉淀的长大而变大。因而可以预期,这时生长速度可以保持恒定。下面我们介绍曾讷和希拉特对厚度为 $2r$ 的单个圆盘状沉淀沿径向长大速率的近似计算方法。

考虑到圆盘的直径远大于其厚度,他们假定盘的直径为无限大,其边缘部分的剖面如图 14.31 所示。曾讷认为方程式(14.68)和(14.70)仍然可以适用,但要进行两项修正^[52],一是由于盘很薄,

边缘近似为曲率半径为 r 的柱面, 其附近母相中溶质原子浓度的表式中要考虑吉布斯-汤姆逊效应, 即式(14.66), 用 $c_a(r) = c_a \times [1 + (a/r)]$ 代替式(14.70)中的 c_a , 二是假设扩散距离 $y_D = cr$, c 为常数。经过这样的修正后盘的边缘向前伸展的速度表式为

$$v = \frac{D}{Cr} \frac{(c_0 - c_a)}{(c_\beta - c_a)} \left(1 - \frac{r_c}{r}\right), \quad (14.78)$$

其中常数 r_c 具有长度的量纲, 称为截止半厚度。它反映了吉布斯-汤姆逊效应的影响, 只有 $r > r_c$ 的盘才可以长大, 而 r 很大亦即很厚的盘生长速度也会减慢, 因为它们生长耗用的溶质原子较多。

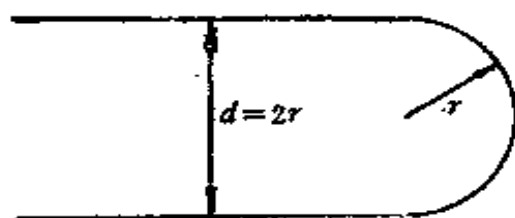


图 14.31 曾纳关于圆盘状沉淀沿径向长大模型的示意。

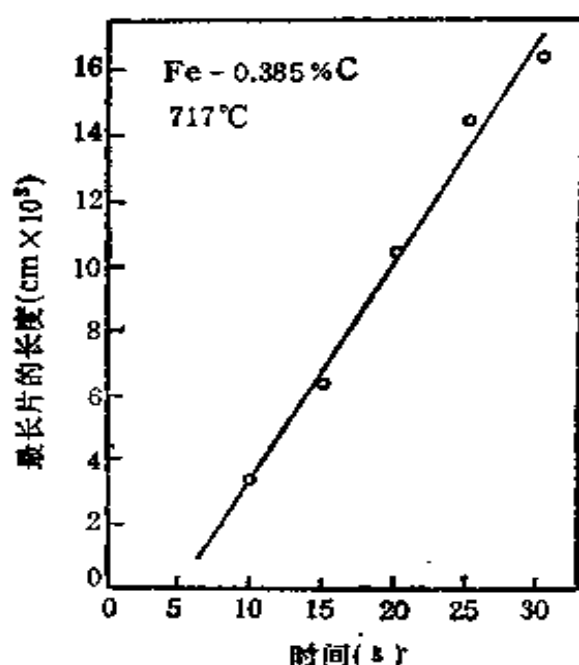


图 14.32 Fe-0.385%C 合金在 717°C 时效时前共析铁素体薄片的长大。

曾纳进一步假定: 薄片长大的过程中片的厚度趋于使生长速度为最大值。于是由 $\partial v / \partial r = 0$ 可求出相应的 $r = 2r_c$, 此时生长速度为

$$v = \frac{D}{2Cr} \left(\frac{c_0 - c_a}{c_\beta - c_a} \right). \quad (14.79)$$

由于这一模型是定性的, 很难给出 C 值的估计值。但这一模型确

认生长速度与时间无关，这点与实验观测是一致的。希拉特^[55]对这个问题进行了更详尽的计算，如果式(14.79)中 C 值取为2就和希拉特的结果一致。因此式(14.79)通常被称为曾讷-希拉特方程，它给出了单个薄片长大速度与时间无关这一重要结果，已被作为经典方程而广泛应用。近年来特里弗第(R. Trivedi)^[56]对这个问题进行了严格的计算，数学十分繁复，也求出了不随时间变化的生长速率。阿朗森等人实际测量了Fe-0.385% C合金中前共析铁素体薄片在717℃时效时加长的速率，其结果见图14.32。薄片加长的速度确实与时间无关^[57]。

§ 14.10 长程扩散控制的台阶机制生长

在§ 14.3 曾经介绍过，在固态相变中既使新相与母相有不同结构，因为某些匹配良好的界面能量较低，也常会出现共格或半共格的相界面。阿朗森^[56]指出，某些这类共格或半共格的界面可能不允许原子迅速迁移穿过这些界面，因为局部的穿越将使匹配良好的界面受到破坏。和晶体汽相生长中的光滑界面类似，这必将导致这类界面的移动要通过台阶机制。如果两相成分不同，台阶的横向移动速度要受到原子长程扩散的控制。这便是本节要讨论的主要问题。

让我们仍旧以六方 Ag_3Al 在面心立方的 Al 中沉淀为例来说明这种情况下相界面移动的问题，相界面结构的示意图 14.33^[57]。

由图 14.33(a) 可以看出，原始的相界面是完全共格的。如果下面的六方相要通过单个原子的迁移而长大，例如通过如图 14.33(b) 所示的一个原子由 C 位移动到 B 位，这将产生一个包围这个 B 位原子的不全位错环（如果不全位错环的概念也能适用于单个原子的话），并且要造成一个 B 位原子处在另一个 B 位原子上方这样一种极不稳定的情况。如果在这一 B 位原子上方的那个原子也转入六方相，那么情况并未改善，具体情况参见图 14.33(c) 图。情况继续发展，在图 14.33(d) 所示的状态下进入面心立方相的六方相

原子列的顶部情况有些改善。而到如图 14.33(e) 所示的状态时顶部的配合已经令人满意，但许多不全位错环无法消除。如果再考虑到这种相变不仅涉及原子位置的移动即结构改变，而且还伴有化学成分的变化，那么显然，新相通过这种机制长入母相是极其困难的。然而，如果界面上存在台阶，情况则顿时改观。新相可通过这些台阶的横向移动而长大。拜罗 (G. Baro) 和格赖特 (H. Gleiter)^[18] 在 α/β 黄铜 (面心立方/体心立方) 中就曾观察到迁移性台阶的例子。

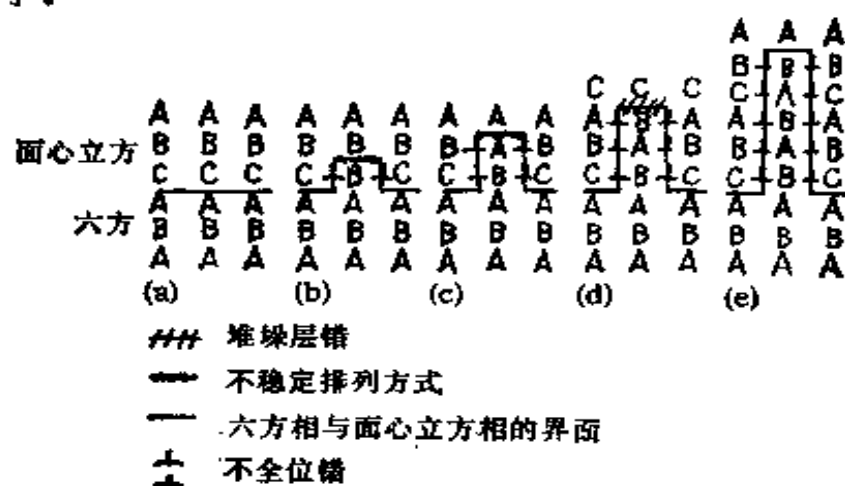


图 14.33 六方相穿过共格界面长入面心立方相区域时出现困难的示意图。

与光滑界面晶体汽相生长的邻位面机制类似，如果一组高度为 h ，间距为 λ 的平行台阶各以速度 v_s 移动，那么相界面向前推进的速度为

$$v = \frac{h v_s}{\lambda} \quad (14.80)$$

为了估计 v_s 的数值，最简单的方法是近似认为每个移动的台阶是一个受母相中溶质原子扩散控制而向前伸展的薄片。唯有的不同是：这时扩散原子流仅来自母相一侧，薄片端部的曲率半径为 h ，其示意图 14.34。

由式(14.80)和式(14.79)不难求出

$$v_s = \frac{D}{4h} \Omega_0 \quad (14.81)$$



图 14.34 台阶受溶质原子扩散控制向前伸展的示意。

其中 $Q_0 = (c_0 - c_\alpha)/(c_\beta - c_\alpha)$ 为母相的相对过饱和度。

$$v = \frac{h}{\lambda} v_i = \frac{D}{4\lambda} \cdot Q_0, \quad (14.82)$$

这时界面推进的速度正比于扩散系数、过饱和度及台阶密度，但不依赖于时间。

琼斯 (G. J. Jones) 和特里弗第^[59,60]求出了这个问题的严格解，其结果可表为

$$v = \frac{h \cdot v_i}{\lambda} = \frac{2D}{\lambda} \cdot p, \quad (14.83)$$

其中 p 是一个与相对过饱和度 Q_0 有关的数，其典型数值为： $Q_0 = 0.01$ ， $p = 0.03$ ； $Q_0 = 0.2$ ， $p = 0.08$ ； $Q_0 = 0.4$ ， $p = 0.24$ 。这些结果与按曾讷-希拉特方程求出的式(14.82)差别并不大。琼斯等还求出了匀速向前延伸的台阶附近溶质原子的浓度分布，结果见图 14.35。

根据他们的结果，台阶附近溶质原子贫化区的范围是很有限的。它随母相过饱和度 Q_0 及扩散系数的增大而减小。因此，只要台阶的密度不太大，各台阶的扩散场并不重叠。它们的移动是互相独立的。

台阶机制的生长速度还取决于 λ ，亦即取决于台阶的密度。像光滑界面晶体汽相生长一样，台阶的来源是一个重要问题。对于沉淀相的溶解，其边缘可以提供足够的台阶，因而台阶来源不成问题。对于沉淀相的长大，人们设想了螺位错机制，二维成核机制等。一般说来，这些设想只能定性地解释实验事实。

阿朗森等^[46]利用透射电镜研究了 Al-4%Cu 中片状 θ' 相即

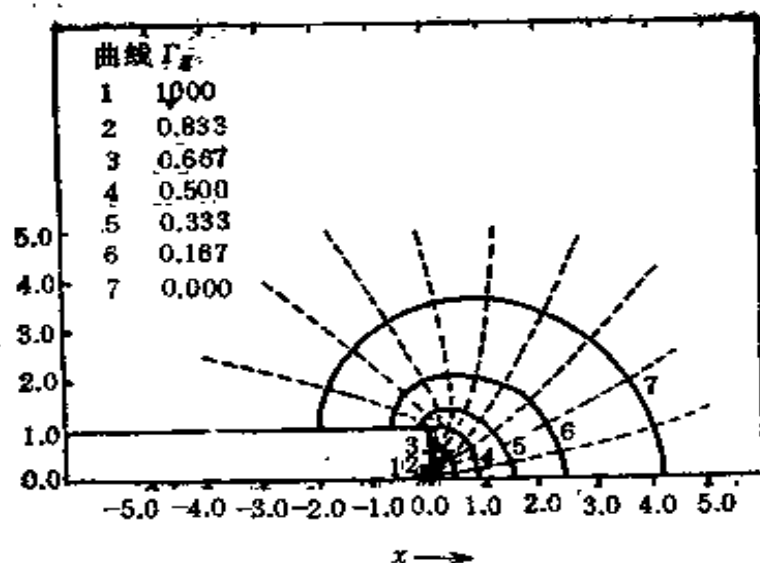


图 14.35 以匀速向前伸展的生长台阶附近溶质原子分布图，图上标出了与七条等浓度曲线相应的 Γ_s 值，其中 $\Gamma_s = 1 - (Q/Q_0)$ ，而 $Q_0 = (c_0 - c_a)/(c_\beta - c_a)$ 为远离台阶处母相的相对过饱和度， $Q = (c - c_a)/(c_\beta - c_a)$ 为相对过饱和度。

Al-Cu 在 275°C 时效时增厚的过程，其结果如图 14.36 所示。结果表明片的厚度与时效时间成线性关系，而且生长速度明显低于由扩散控制机制即式(14.71)所决定的速度。后者用一条虚线标在图中。他们认为，这表明 θ' 片的加厚是按扩散控制的台阶机制进行的。

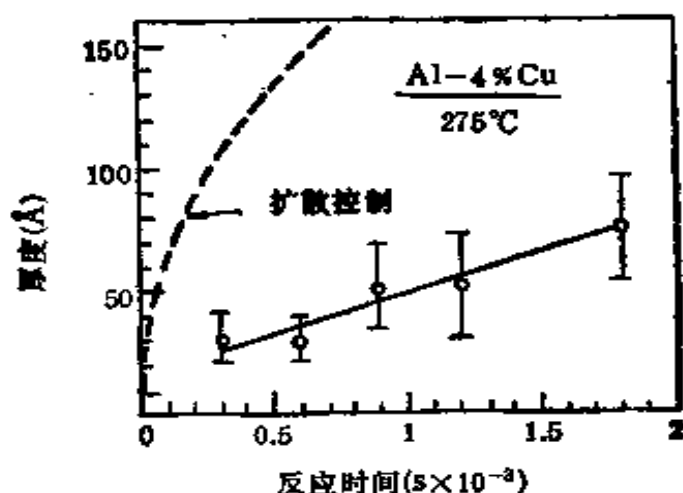


图 14.36 Al-4%Cu 在 275°C 时效时析出的 θ' 相 Al-Cu 厚度随时效时间的变化。虚线为长程扩散机制即式(14.71)的计算结果。

应当强调指出,本节介绍的由长程扩散控制的台阶机制生长只会发生在成分,结构都不相同的两相之间的共格或半共格界面上。如果两相结构相同,而仅仅成分有差异,或者两相结构不同,但不可能发生共格或半共格相界面,那么图 14.33 所示的问题就不会发生,因而也不会出现台阶机制。

§ 14.11 胞区分解中新相的长大

某些过饱和固溶体的分解发生在向着母相推进的反应前沿上,而产物是由两种平衡相组成的胞区结构,它们可以呈片状,条状或胞状。这种相变称为胞区分解,金属学文献中常称之为“不连续转变”,容易引起混淆(参见 §12.11)。它包括三类转变,即:共晶凝固,共析分解和胞区沉淀。前者将在第八篇中讨论。共析分解和胞区沉淀的机制很相似。其差别主要在于:共析分解产物中的两相都和母相结构不同,而胞区沉淀产物的两相中有一相和母相结构不同,另一相和母相结构相同,但具有平衡相的成分,一般说来它和母相也不共格。胞区分解之初,新相多以非均匀成核的方式在母相的晶界上出现,但是成核的具体细节则可能因系统而异。对于胞区沉淀反应 $\alpha' \rightarrow \beta + \alpha$ 的成核过程,史密斯 (S. Smith)^[61]作了这样的描述:最初一个 β 相核心在过饱和母相 α' 中晶粒 1 与晶粒 2 之间的界面上靠近晶粒 1 的一侧生成。从成核势垒来考虑,此核心一定与晶粒 1 有较好的取向匹配关系。若 β 相中溶质原子浓度高于母相,那么 β 核心附近便出现了溶质原子贫化区,这便是平衡 α 相出现的条件。 β 核心连带着旁边的平衡 α 相有两种选择,要么长入晶粒 1,要么长入晶粒 2。相比之下,长入晶粒 2 更为有利,因为晶界提供了一个很好的扩散通道,而且晶界随着新相的长大而推移,构成了永不消失的反应前沿。这一过程的示意见于图 14.37。它可以解释为什么胞区沉淀相总是长入界面一侧的晶粒,而且是长入与新相匹配较差的晶粒。

胞区分解是受溶质原子的长程扩散控制的。产物的分散度,例如片状组织的片间距则取决于扩散路径的长度与总界面面积的

大小这两个因素的竞争与协调。大的片间距可使总界面能下降，但维持转变所需的原子扩散路程要相应地增大。小的片间距可以使扩散路程缩短，但总界面能却要增大。

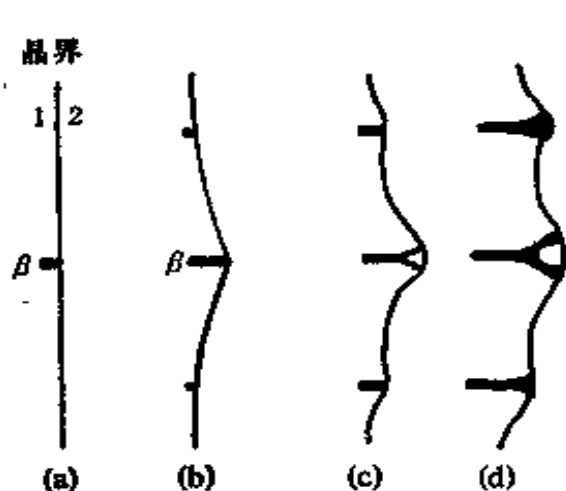


图 14.37 胞区沉淀在母相晶界上成核并随界面推移而长大的示意。

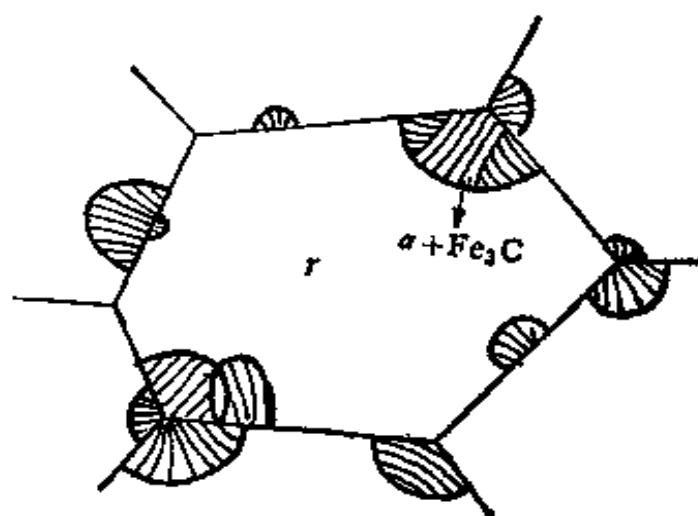


图 14.38 球团状的珠光体在晶界上成核和长大。

铁-碳系在 723°C 发生的珠光体反应： $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ 是共析分解最典型，也是实际意义最大的例子。球团状的珠光体最初在奥氏体(γ)的晶界上成核，珠光体中的片状 Fe_3C 和片状 α -铁是半共格的，它们一经形成便向晶界的一侧长大，通常是长入与其不共格的晶粒中，珠光体球团的形态见图 14.38。下面我们便以珠光体的形成为例，介绍曾讷关于共析分解的理论^[52]。坦布尔^[62]对胞区沉淀动力学的理论处理与此十分相似。为了弄清珠光体转变的动力学，必须从分析反应前沿附近各区域内碳原子的分布状况入手。图 14.39 为珠光体反应前沿的示意图。图 14.40 为铁碳平衡相图有关部分的示意，我们尝试由相图找出有关反应前沿附近各区域内碳原子浓度的信息。严格说来，平衡相图不能用来描述处于过冷态的亚稳体系。但作为一种粗略的近似，在过冷度 ΔT 不大时可通过将平衡相图各相区界线外推而得出在过冷态下的“亚稳相图”，用以估计过冷各相中碳原子的浓度。在图 14.40 中 c_0 为共析奥氏体中碳的体积百分比， c_1 为与 Fe_3C 平衡的 α 相中碳的体积百分比， c_2 为与过冷的亚稳 γ 相平衡的 α 相中的碳体积百分

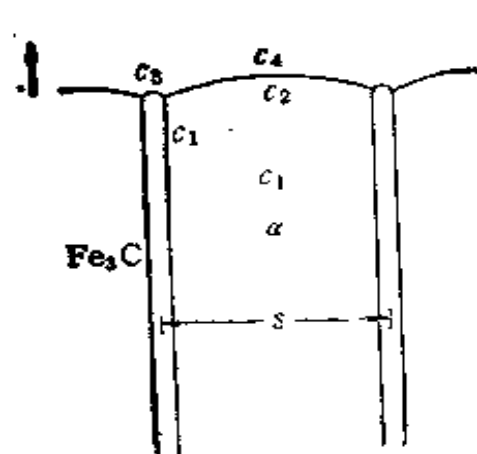


图 14.39 珠光体反应前沿的示意图, 箭头表示生长方向. 图中标出了各区域碳浓度的代号, 可参看图 14.40.

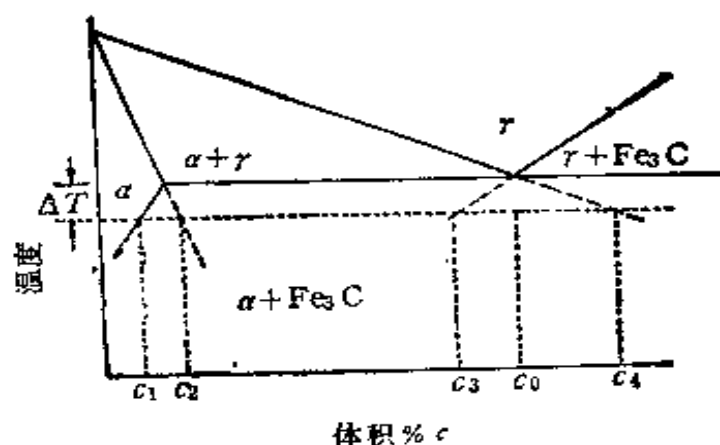


图 14.40 铁碳平衡相图有关部分的示意, 其中标出了在过冷度 ΔT 下各相中碳的“亚稳平衡浓度”。

比, c_3 为与 Fe_3C 平衡的亚稳 γ 相中碳的体积百分比, c_4 为与 α 相平衡的亚稳 γ 相中碳的体积百分比. 这些成分在反应前沿附近的分布已标明在图 14.39 中. 曾讷假定相变的速率受碳原子长程扩散到达 Fe_3C 的进程控制. 这样, 考虑到珠光体中 Fe_3C 的量远小于 α 铁的量, 为了形成单位体积珠光体必须通过扩散被移走的碳的总体积近似为 $(c_0 - c_1)$. 这些碳必须在反应前沿附近以扩散流的形式转移. 考虑单位面积反应前沿, 立即可得出以下关系:

$$v(c_0 - c_1) = A j \quad (14.84)$$

其中 v 为珠光体生长的速度, j 为碳的扩散流密度, A 为相对扩散截面, 它等于扩散场在反应前沿法线方向的有效厚度与珠光体片间距 s 的比. 扩散流 j 可由下式估计:

$$j = D \cdot \frac{\Delta c}{L}, \quad (14.85)$$

其中 D 为扩散系数, Δc 为扩散场两端碳原子的浓度差, L 为扩散路径的平均长度, 曾讷将其估计为片间距 s 的一半即: $L = s/2$, 于是有

$$v = AD \left(\frac{\frac{2\Delta c}{s}}{c_0 - c_1} \right). \quad (14.86)$$

为了求出珠光体生长速度 v , A 与 Δc 还必须被确定下来, 而它们与扩散的具体路径有关. 对此, 曾讷提出了如下三条可能的扩散途径:

(i) 碳原子主要通过奥氏体扩散, 此时有 $\Delta c = c_4 - c_1$, $A \approx 1$ 亦即认为扩散流的厚度与片间距 s 相当, 这时生长速度为

$$v = \left(\frac{c_4 - c_1}{c_0 - c_1} \right) \cdot \frac{2D_\gamma}{s} \quad (14.87)$$

(ii) 碳原子主要通过铁素体扩散, 此时 $\Delta c = c_2 - c_1$, $A \approx 1$, 生长速度为

$$v = \left(\frac{c_2 - c_1}{c_0 - c_1} \right) \frac{2D_\alpha}{s} \quad (14.88)$$

(iii) 碳原子主要通过奥氏体和铁素体的相界面扩散, 此时 $\Delta c = c_4 - c_1$, $A = \lambda/s$, 其中 λ 为界面的有效厚度, D_B 为碳原子在界面中的扩散系数, 生长速度为

$$v = \left(\frac{c_4 - c_1}{c_0 - c_1} \right) \frac{2D_B \lambda}{s^2} \quad (14.89)$$

对于不同系统中的胞区分解相变, 扩散的途径也各异. 在珠光体反应中, 由于 $D_\alpha > D_\gamma$, 较多的人主张 α 相中的碳扩散起主要作用. 也有人观察到界面扩散起主要作用的证具, 尤其是在较低的温度下, 因为晶界扩散的激活能较小.

为求出生长速度 v , 片间距 s , 界面能 σ 和过冷度 ΔT 之间的关系, 曾讷作了以下进一步的分析: 考虑单位体积奥氏体转变为珠光体, 其自由能的变化为

$$\Delta F = \Delta F_{\alpha\beta}^v + \frac{2\sigma}{s} = \Delta S^v \cdot \Delta T + \frac{2\sigma}{s}, \quad (14.90)$$

式中 $\Delta F_{\alpha\beta}^v$ 为相变的体自由能下降, σ 为铁素体- Fe_3C 界面能, s 为珠光体片间距, ΔS^v 为相变时单位体积中熵的变化, ΔT 为过冷度. 容易看出, 对于一定的过冷度 ΔT 存在一个临界面间距 s_m , 使 $\Delta F = 0$. s_m 的值由下式给定:

$$s_m = \frac{2\sigma}{|\Delta S^v \cdot \Delta T|} \quad (14.91)$$

$s < s_m$ 的珠光体将无法形成。将式(14.91)代入式(14.90), 有

$$\Delta F = 2\sigma \left(\frac{1}{s} - \frac{1}{s_m} \right). \quad (14.92)$$

曾讷进一步假定: 珠光体转变速度是受碳原子体扩散控制的, 它应当满足以下关系:

$$v = \Gamma \cdot \frac{|\Delta F| \cdot D}{s} = \frac{2\Gamma D \sigma}{s^2 s_m} (s - s_m), \quad (14.93)$$

其中 Γ 为比例常数。曾讷更进一步假定: 实际出现的 s 的数值 s_p 应使相变速度 v 为最大。由 $\partial v / \partial s = 0$ 立即可以求出, 此时有

$$s_p = 2s_m = \frac{4\sigma}{|\Delta S^v \cdot \Delta T|}. \quad (14.94)$$

实际生长速度为

$$v = \frac{\Gamma D |\Delta S^v| \cdot (\Delta T)^2}{4\sigma} = \Gamma' \cdot \frac{(\Delta T)^2}{\sigma} \cdot \exp\left(-\frac{Q_s}{k_B T}\right), \quad (14.95)$$

式中 Γ' 为各种常数合并而成的一个新常数, Q_s 为碳原子在铁素体中扩散的激活能。这样, 曾讷的理论给出了珠光体生长速度与过

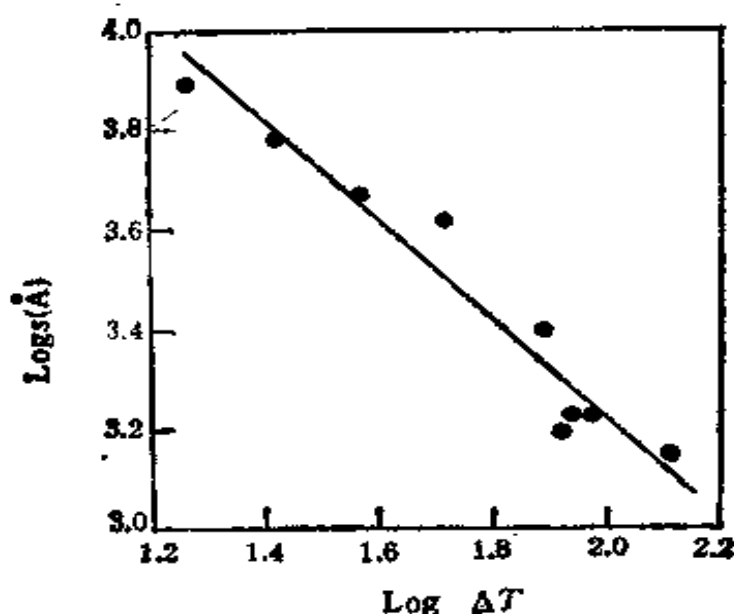


图 14.41 珠光体片间距与珠光体形成时的过冷度的关系。由此数据利用式(14.94)求出 $\sigma = 2800$ 尔格/厘米², 显然太高。

冷度，界面能和扩散系数的关系，相应的片间距可由式 (14.94) 求出。这些结论均和实验结果定性地符合。图 14.41 是实际测量的珠光体片间距 s 与过冷度 ΔT 的关系。可以看出， s 正比于 $1/\Delta T$ ，和式(14.94)一致。但由此求出的界面能 σ 却太高，表明曾讷的模型只是定性的。

希拉特对曾讷的早期理论进行了发展。通过解扩散方程他得出结论，胞区分解产物中还存在相当的过饱和度而并非平衡相。另外，反应前沿处界面的移动也需要一定的驱动力。详情可参阅他的总结文章^[63,64]

卡恩提出了另一种控制胞区分解相变速度的机制。他认为反应前沿的移动速度是由自身的动力学因素而不是完全由碳的扩散决定的。他还认为面间距 s 的确定应使 $v \cdot \Delta F$ 为最大值，而不是曾讷提出的 v 为最大值^[65]。看来，这些提法都缺乏充分的物理依据，在第八篇中将从界面稳定性的观点作一讨论。关于胞区分解方面进一步的工作可参阅古斯特 (W. Gust)^[66] 的总结。

III 粗 化

在转变的后期，系统中新相的总量将逐步趋近于平衡相图所给定的数量，但这并不意味着转变的进程已经完结。大量核心的形成和长大使相变产物中不可避免地存在大量界面。还有相当数量的自由能以界面能的形式贮存在系统中。按照粗略的估计，如果某合金中析出物的体积比为 5%，沉淀颗粒间距平均为 30 纳米，那么每立方米合金中总界面面积和总界面能分别达 10^7 平方米和 2×10^6 焦耳。这些能量可占最初的相变驱动力的 3% 左右。如果沉淀颗粒粗化使其平均间距达到 300 纳米，则系统中的总界面能可以下降 100 倍。由此可见，析出物粗化的驱动力还是相当可观的。

单相系统组织的粗化是通过大的晶粒吞并相邻的小晶粒来实现的，其速度受界面处原子穿越晶界的短程扩散控制。脱溶沉淀

产生的组织的粗化可分为两种情况：如果新相为弥散的颗粒，粗化是通过小颗粒的溶解和大颗粒的长大来实现的。如果新相为胞区分解产物，那么粗化还可能以晶界为反应前沿，采取类似于胞区分解的方式，消耗原有的细的组织来长出新的粗的组织。在含有成分不同的两相的系统中，组织粗化的速度在绝大多数情况下是由溶质原子的长程扩散控制的。

近年的研究表明，粗化不只发生在转变的后期，在新相生长甚至在成核阶段粗化的倾向也是存在的。

§ 14.12 弥散沉淀相的粗化(奥斯瓦尔德熟化)

考虑一个沉淀系统，其中母相 α 相为 B 组元在 A 组元中的稀薄固溶体，沉淀相 β 相几乎为纯的 B 组元构成。沉淀为球形，它们在系统中所占的体积分数甚小于 1，这意味着沉淀颗粒之间的平均距离远大于颗粒的平均直径。首先让我们来分析相距不远，半径分别为 r_1, r_2 的两个沉淀颗粒之间母相中溶质原子的浓度分布，其示意图 14.42。

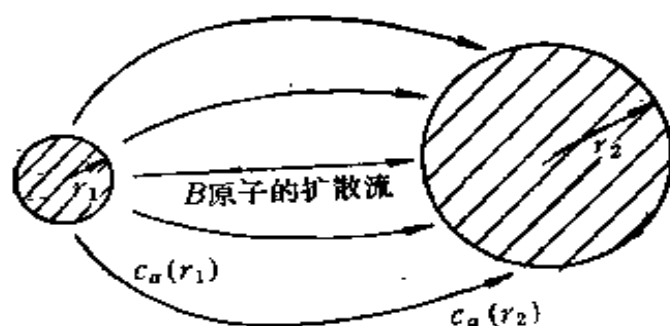


图 14.42 α 基体中两个半径不同的 β 相沉淀颗粒附近 B 原子扩散场的示意。

按吉布斯-汤姆逊定理，由于 $r_2 > r_1$ ，所以 $c_\alpha(r_1) > c_\alpha(r_2)$ 。这里 $c_\alpha(r_1), c_\alpha(r_2)$ 分别为半径为 r_1, r_2 的球形沉淀表面外侧 α 相中 B 原子的平衡浓度。于是在两球之间便出现了浓度梯度， B 原子将从小球附近向大球附近扩散。这种扩散一旦开始，小球附近的 B 原子浓度将低于平衡浓度 $c_\alpha(r_1)$ ，而大球附近 B 原子浓度将高于平衡浓度 $c_\alpha(r_2)$ 。于是两球与其表面外侧的母相都不再能保持平

衡。小球中 B 原子的化学势高于其附近母相中 B 原子的化学势，因而它们将在这个化学势差的驱动下跑向母相，结果是小球逐渐溶解。相反，大球将吸收其附近母相中的 B 原子而逐渐长大。

对于沉淀颗粒的这种兼并过程，格林伍德 (G. W. Greenwood)^[67] 提出了一个简单明了的物理模型。设想系统中存在许多球形沉淀，沉淀间距远大于沉淀半径，沉淀的平均半径为 \bar{r} 。这时母相中 B 原子的平均浓度为 $c_a^B(\bar{r})$ ，它与 \bar{r} 的关系近似由吉布斯-汤姆逊定理亦即式 (14.66) 给出。考虑图 14.43 中半径为 r 的一个球形沉淀，以其中心为原点建立球坐标系。该球表面外侧 α 相中

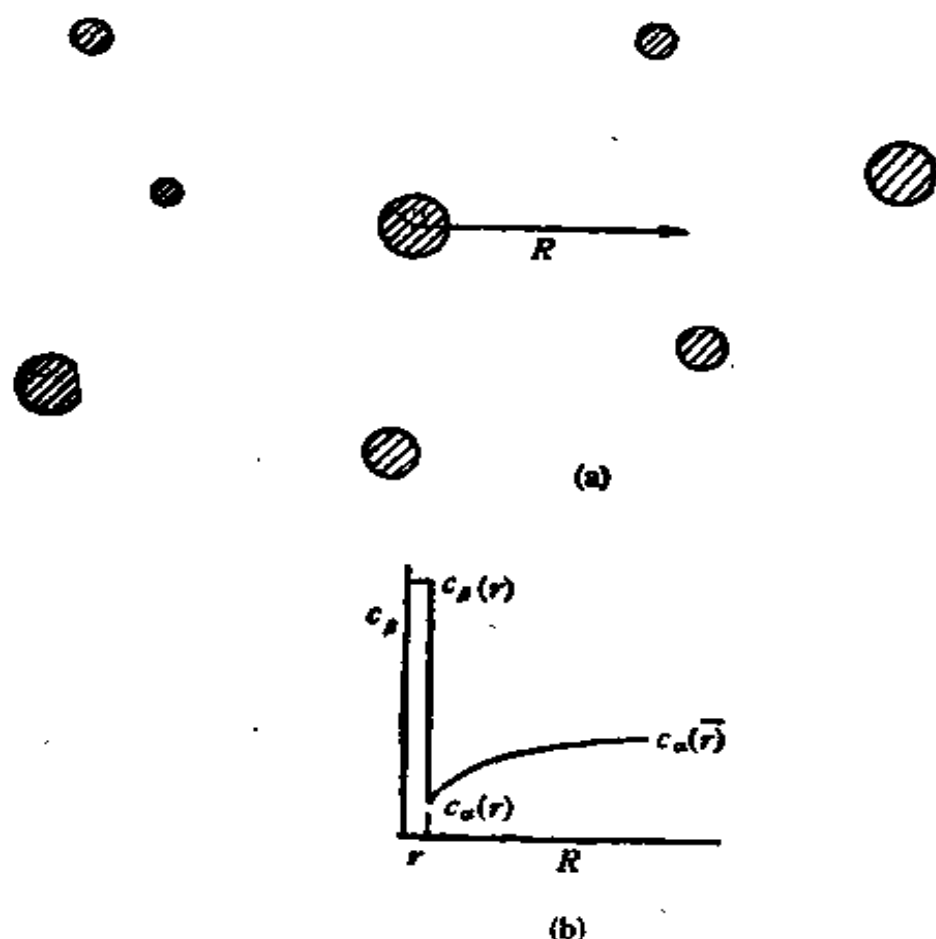


图 14.43 (a) 半径为 r 的球形沉淀及其环境的示意；(b) 该沉淀中及其附近溶质原子浓度分布的示意图。

溶质原子的浓度 $c_a^B(r)$ 由式 (14.66) 给出。在远离此球形沉淀的地方一般说来应有 $c = c_a^B(\bar{r})$ 。平均说来，如果 $r > \bar{r}$ ，此球将会长大；如果 $r < \bar{r}$ ，此球将逐渐缩小。在以此球为中心，半径为 R

的球面上,基体中溶质原子扩散的总流量为

$$J = -4\pi R^2 \frac{dc}{dR} \cdot D \quad (14.96)$$

因为基体中溶质原子浓度很小,它的变化也很小,可以近似认为此球面上流入的原子被全部用于使其中心处的球形沉淀长大,于是有

$$4\pi r^2 \frac{dr}{dt} = -4\pi R^2 \cdot D \cdot \frac{dc}{dR}, \quad (14.97)$$

亦即

$$-\frac{dR}{R^2} = \frac{D}{r^2 \left(\frac{dr}{dt} \right)} dc. \quad (14.98)$$

取边界条件 $R = r$ 处 $c = c_a^B(r)$; $R \rightarrow \infty$, $c = c_a^B(\bar{r})$, 将上式积分有

$$\frac{1}{r} = \frac{D}{r^2 \left(\frac{dr}{dt} \right)} [c_a^B(\bar{r}) - c_a^B(r)]. \quad (14.99)$$

利用式(14.66),有

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2D\sigma v_B c_a^B(\infty)}{k_B T r} \left(\frac{1}{\bar{r}} - \frac{1}{r} \right). \quad (14.100)$$

由此式可画出 $\frac{dr}{dt}$ 与 r 的关系如图 14.44 所示。它们的关系与 \bar{r}

有关。由式(14.100)及图 14.44 可以看出以下四点:

(i) 半径小于 \bar{r} 的沉淀颗粒都将收缩,收缩的速度随 r 变小而加大,这些颗粒最终必然消失。

(ii) 半径大于 \bar{r} 的沉淀颗粒都可长大, $r = 2\bar{r}$ 的颗粒长大的速度最大。

(iii) 显然,随着粗化的进程 \bar{r} 将变大。由于 \bar{r} 的增大,那些在粗化进程的早期也曾长大过,但终因尺寸较小,因而长大速度也小的颗粒将被 \bar{r} 赶上和超过。于是这些“相形见拙”的颗粒便成了

被淘汰的对象，它们将转而收缩，最终归于消失。这样，粗化是一个比较和淘汰的过程。只有那些最大的颗粒可以在竞争中吞食较小的颗粒而长大和存在到最后。

(iv) 随着 \bar{r} 的增大，沉淀颗粒长大的平均速度逐步下降。

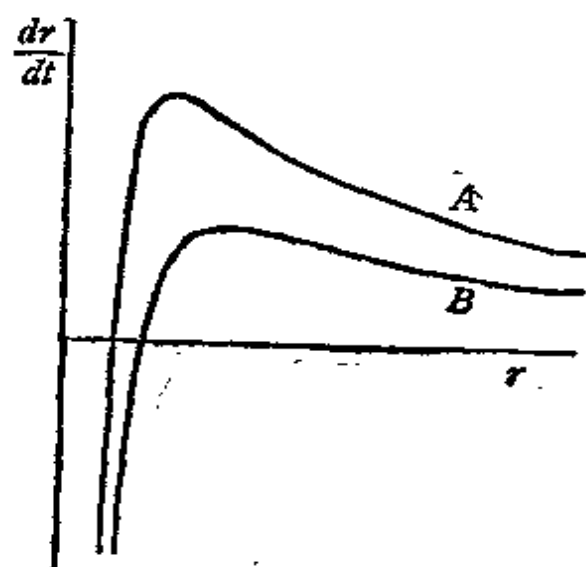


图 14.44 球形沉淀粗化时长大速度与球的半径的关系。与 B 曲线相应的 \bar{r} 较 A 曲线的 \bar{r} 大 50%。

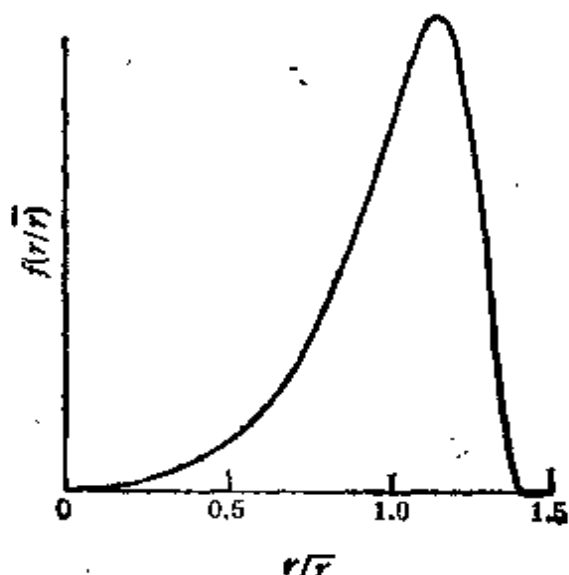


图 14.45 约化半径为 r/\bar{r} 的颗粒出现的频度 $f(r/\bar{r})$ 与约化半径 r/\bar{r} 的关系。按栗夫雪兹等人的计算结果。

为了求出 \bar{r} 随时间变化的情况，格林伍德假定 $d\bar{r}/dt$ 应取生长最快的颗粒的生长速度，即

$$\frac{d\bar{r}}{dt} = \left(\frac{dr}{dt} \right)_{\max} = \frac{D\sigma v_{BC}^B(\infty)}{2k_B T \bar{r}^2}, \quad (14.101)$$

积分有

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = \frac{3}{2} \cdot \frac{D\sigma v_{BC}^B(\infty)}{k_B T} \cdot t. \quad (14.102)$$

格林伍德在计算中作了不少近似处理，也无法给出粗化过程中系统里沉淀颗粒的尺寸分布。但他的模型描绘出了粗化过程清晰的物理图像。而且式(14.102)和下面介绍的严格解的形式只差一个常数。这个模型是很成功的。

栗夫雪兹与斯里沃佐夫^[5]以及瓦格纳^[6]对沉淀颗粒粗化的问

题进行了更为严密的理论计算。他们除了沿用格林伍德的前提条件外还假定沉淀颗粒的初始尺寸分布为狭窄的高斯分布。根据他们的结果,如果定义颗粒的约化半径为 r/\bar{r} , 那么系统中各种约化半径颗粒出现的频度 $f(r/\bar{r})$ 按约化半径的分布将逐步达到如图 14.45 所示的稳定态。由图可以看出, $f(r/\bar{r})$ 在 $r = 1.5\bar{r}$ 处下降为 0, 因而预期不会出现 $r > 1.5\bar{r}$ 的沉淀颗粒。他们求出的颗粒平均半径 \bar{r} , 单位体积中颗粒的数目 N_v 及系统基体中残余过饱和度 Δc 随时间变化的关系分别为

$$\bar{r}^3 - \bar{r}_0^3 = \frac{8}{9} \cdot \frac{D\sigma v_B c_a^B(\infty)}{k_B T} \cdot t, \quad (14.103)$$

$$N_v = \frac{k_B T}{4\sigma D v_B c_a^B(\infty)} \cdot t^{-1}, \quad (14.104)$$

$$\Delta c = \left[\frac{D k_B^2 T^2}{9\sigma^2 (c_a^B(\infty))^2 v_B^2} \right]^{-1/3} \cdot t^{-1/3}. \quad (14.105)$$

注意式(14.103)与式(14.102)仅在常数上有差异。以上三式的正确性已为大量实验所证实。图 14.46 为阿德尔(A. J. Adell)等^[68]测定的 Ni-Al 合金中 Ni_3Al (γ' 相)沉淀平均半径在不同时效温度

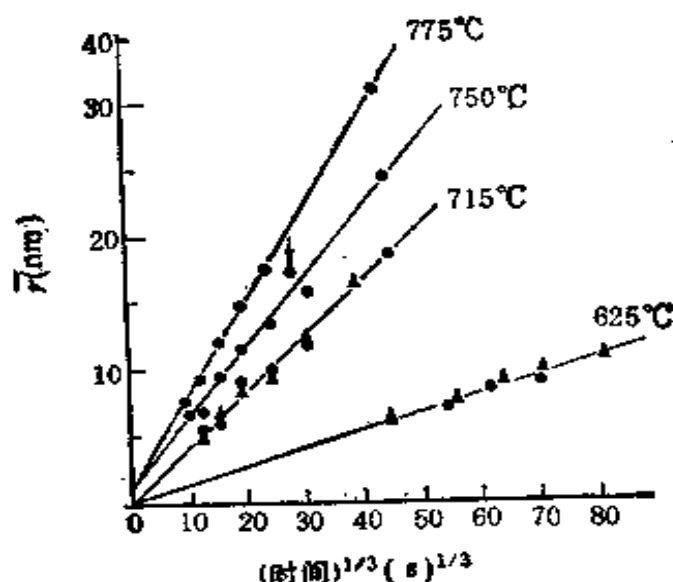


图 14.46 两种 Ni-Al 合金中 Ni_3Al (γ' 相) 沉淀的半径与时效时间的立方根的关系, 时效温度见图。

图中▲: Ni-6.35wt%Al; ●: Ni-6.71wt%Al.

下随时效时间变化的情况。

但是大部分实验结果表明，系统中沉淀颗粒尺寸分布比图 14.46 所预期的为宽。图 14.47 为将 Ni-Cu-Al 合金在 580℃ 时效不同时间后其中 γ' 相球形沉淀的尺寸分布^[69]。

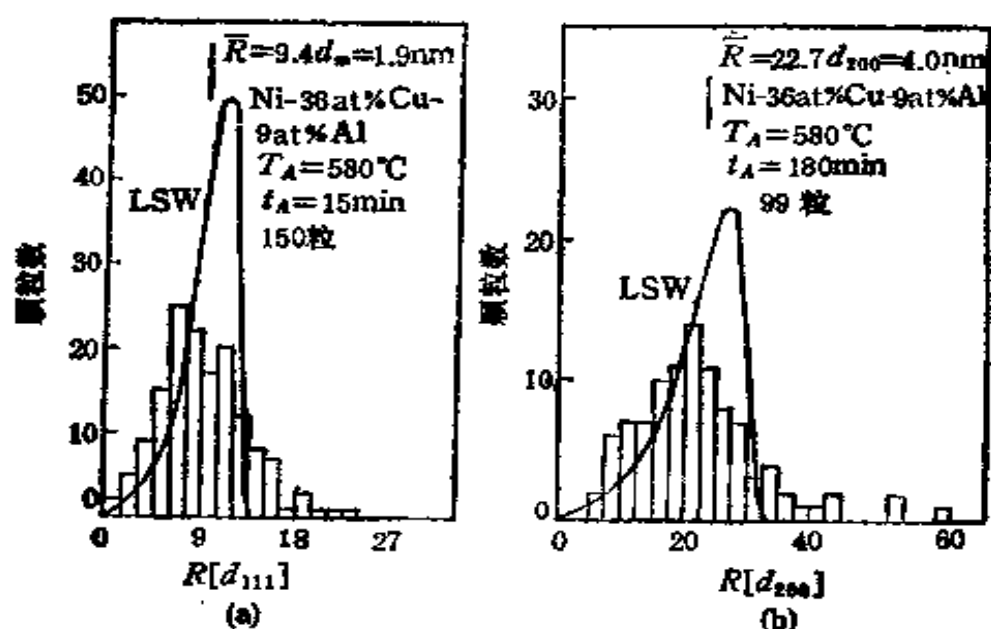


图 14.47 Ni-36at%Cu-9at%Al 合金在 580℃ 时效后沉淀颗粒半径的分布,半径的单位为原子面间距。

值得注意的是，栗夫雪兹等人在计算中假设沉淀相所占体积比很小，而大部分实验中沉淀相所占的体积比不太小。阿德尔^[70]的计算表明，沉淀相所占体积分数的增大将导致沉淀颗粒尺寸分布的加宽和粗化进程的加快。阿德尔计算出的在沉淀相占有不同体积分数 f_v 时尺寸分布与约化半径的关系见于图 14.48。在体积分数 $f_v \rightarrow 0$ 时阿德尔的结果便回到了栗夫雪兹等人的结果，即图 14.45。

§ 14.13 片状和纤维状组织的粗化

胞区分解产生的片状,纤维状或胞状组织也会发生粗化,因为粗化可以显著地降低系统中的总界面能。

片状组织(例如珠光体)的相界面为平面。由于界面形态与平面的任何小的偏离都会导致界面面积的增大,所以片状组织是相

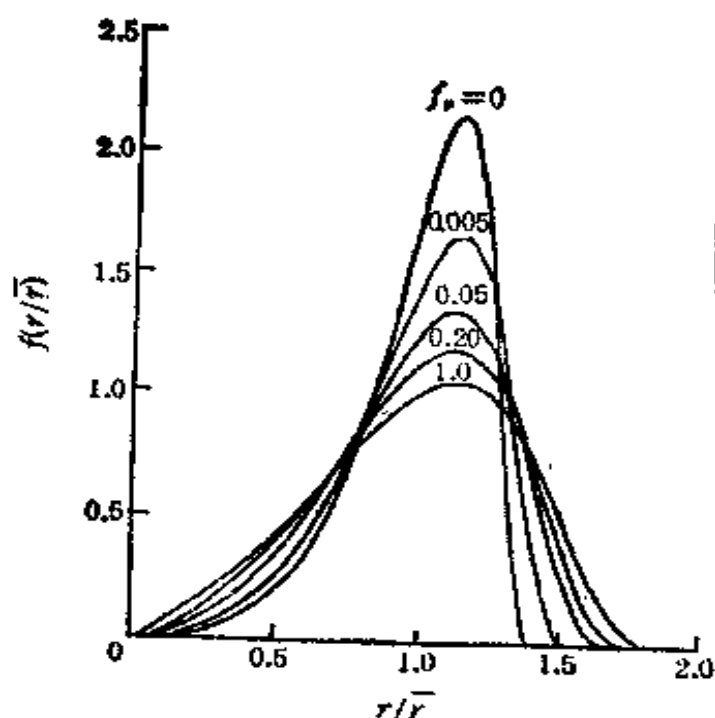


图 14.48 阿德尔求出的沉淀相体积分
数 f_v 为不同值时沉淀颗粒尺寸分布。

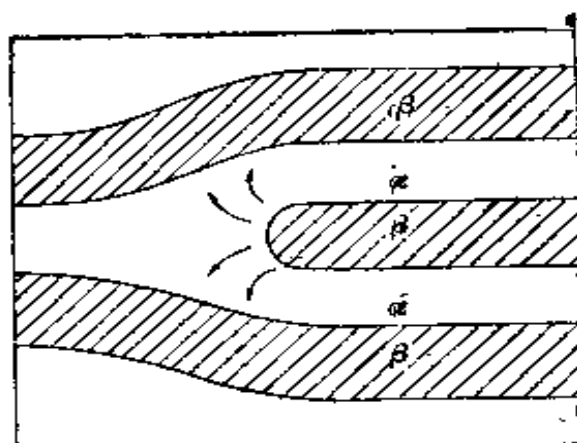


图 14.49 一个 β 相片层终止在片状
组织内部的示意，图中箭头表示溶质
原子流动的方向。

当稳定的。但是片状组织的排列中难免存在缺陷，系统中也会存在晶界，它们往往成为片状组织粗化发端的场所。图 14.49 为一个 β 相片层终止在周期排列的片状组织中间形成一个缺陷的示意图。片层终止处有一条棱边。棱边的曲率半径应和片的厚度在同一量级。按照吉布斯-汤姆逊定理，在棱边附近 α 相中的 B 原子浓度高于其它区域。这种浓度梯度将导致如图中箭头所示的 B 原子扩散流。结果将使中断的片层缩短，而附近的两个 β 相片层将加厚。在通常的胞区分解反应的产物中，例如图 14.38 所示的球团状奥氏体中并不乏如图 14.49 所示的这种缺陷，因而它们对粗化的作用是不容忽视的。

利文斯顿 (J. D. Livingston) 和卡恩^[7]发现了片状组织粗化的另一种重要的机制。他们观察到，若将钴-硅，铜-钢，镍-钢等系统的多晶片状共析组织(或胞区沉淀组织)在接近共析温度(或沉淀平衡温度)时效，粗的片状组织可以在晶界上形成，并以晶界为移动的反应前沿消耗原有的细的片状组织而长大。其机制与共析

分解(或胞区沉淀)十分类似。这种粗化机制通常被称为胞区粗化或不连续粗化。利文斯顿等依据总界面能的下降为相变驱动力及晶界为主要扩散途径这两个前提条件对这种粗化过程进行了理论分析。结果求出反应前沿的推进速度为

$$v = \frac{8c_b^B D_b \lambda}{f_a^2 \cdot f_b^2 (c_\beta^B - c_\alpha^B)} \cdot \frac{\sigma_{\alpha\beta}}{s_2 s_1 RT} \left(1 - \frac{s_1}{s_2}\right) \quad (14.106)$$

式中 c_β^B , c_α^B , c_b^B 分别为 β 相, α 相及界面中 B 原子的浓度; D_b 为 B 原子在界面中的扩散系数; λ 为界面有效厚度; f_α , f_β 分别为 α , β 相所占的体积分数; s_1 , s_2 分别为粗化前后组织的片间距; $\sigma_{\alpha\beta}$ 为相界面能, R 为气体常数; T 为绝对温度。

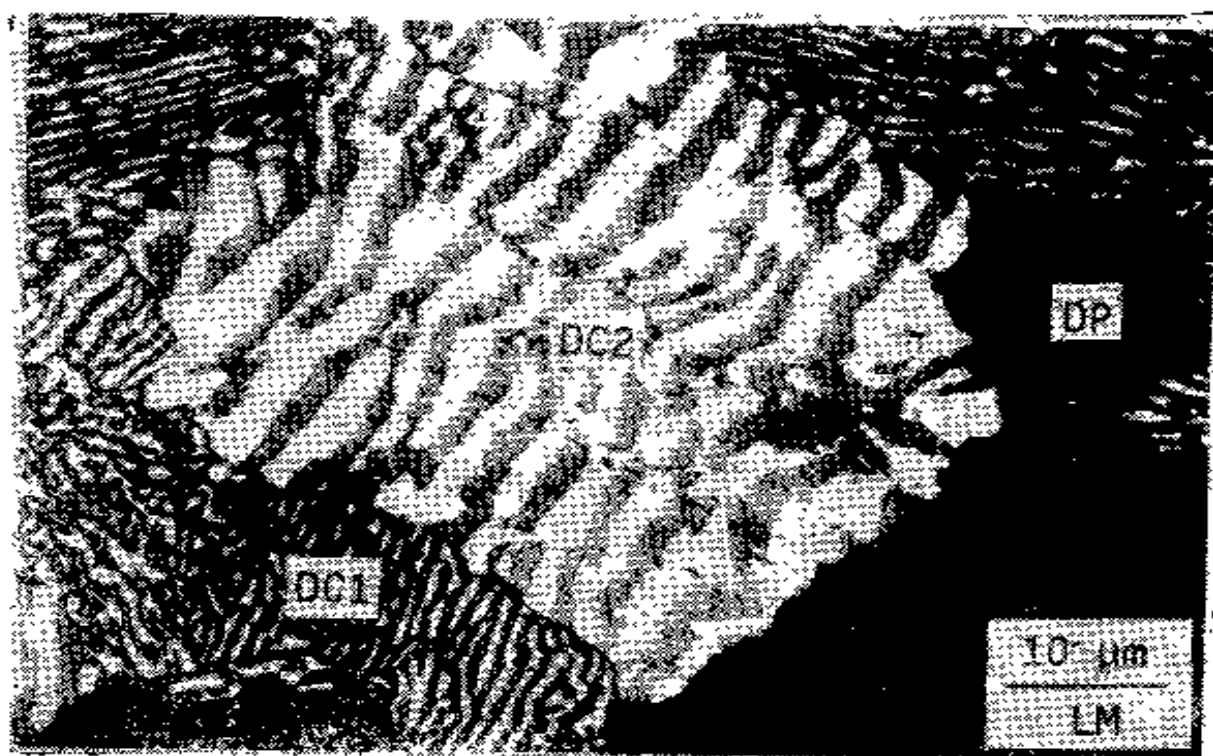


图 14.50 Ni-10at%In 于 924K 时效 4 小时后的金相照片。图中黑色区域 DP 为最初的胞区沉淀产生的细片状组织。因片很细,在照片上已无法分辨。 DC_1 , DC_2 分别为向 DP 推进的粗化组织。

图 14.50 为镍-铟系统中胞区粗化反应前沿的金相照片^[61]。现有的关于胞区粗化的实验结果与式(14.106)定性地符合。但是实际观测得到的粗化前后片间距的比值 s_2/s_1 对于铜-铟, 钴-硅系统为 5—7, 对于镍-铟系统为 10—20。这明显地高于由式 (14.106)

按照曾讷关于反应速度为最大的假设或卡恩的 $v \cdot \Delta F$ 为最大的假设求出的数值。这个问题涉及到各种假设的可靠性，从理论上尚未解决。

纤维状组织原则上也可以按前面介绍的两种方式粗化，但是纤维组织的相界面为柱面，柱状界面远不及平界面稳定，因而纤维组织还较多地表现为按下面介绍的两种方式粗化。

一是按二维奥斯瓦尔德熟化的方式粗化，亦即粗的纤维中溶质原子化学势较细的纤维中的溶质原子低，因而可凭借这种优势逐步兼并细的纤维。其数学处理也是建立在吉布斯-汤姆逊方程和溶质原子长程扩散控制的基础上，与上节介绍的三维奥斯瓦尔德熟化很相似。关于这方面理论与实验工作的详情可参阅克莱因 (H. Cline)^[72] 与阿德尔^[73] 的文章。由于胞区分解产生的纤维状组织粗细比较均匀，在粗化开始时及尺寸分布比球形沉淀的尺寸分布更为狭窄，因而纤维粗化达到稳定尺寸分布所需要的时间要长得多。

另外，一根粗细均匀的圆柱形纤维对于局部区段上直径的某些微小涨落是不稳定的。例如对于沿轴向分布的波长大于 $2\pi R_0$ (R_0 为纤维半径) 的正弦形直径尺寸涨落就是不稳定的，因为这种涨落可以在保持纤维体积不变的条件下使界面面积减小，其示意图 14.51。这种现象又称为瑞利 (Rayleigh) 失稳现象。它因瑞利在上世纪研究了在空中喷射的液体细圆柱会自发破碎成一连串的球形液滴这一著名现象而得名。

克莱因^[72] 和尼古尔斯 (F. A. Nichols)^[74] 从理论上研究了直径为 d ，长度为 l 的单根纤维失稳时形态的演变。其结果综合在图 14.52 中。

一根无限长的纤维，由于瑞利失稳最终将变成一系列圆球，球的直径和间距取决于界面能和扩散系数。如果纤维很短， $l/d < 7.2$ ，那么它将逐步收缩为一个圆球。对于 $l/d > 7.2$ 的有限长纤维，失稳演变的最快途径将是一个个圆球依次在杆的端部形成，并与纤维脱开，如果纤维中存在晶界，或者在包围纤维的基体中存在与

纤维相交的一组平行晶界,那么由于界面扩散的帮助,纤维则倾向于沿这些界面逐步断开,并逐段聚缩成球。纤维组织在经过上述演变过程后将继续按弥散球形沉淀粗化的方式继续粗化的进程。对于某些合金系统如钨-钠,铝-铅和非金属系统的实验研究结果似乎是支持上述理论预言的。

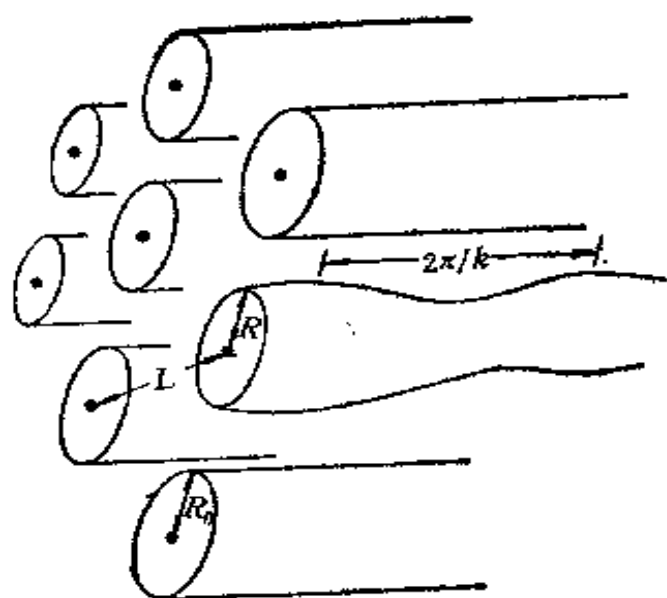


图 14.51 一组平行排列的纤维中有一根纤维的直径沿轴向的分布发生了正弦形的扰动,其波长 $\lambda = 2\pi/k$ 。

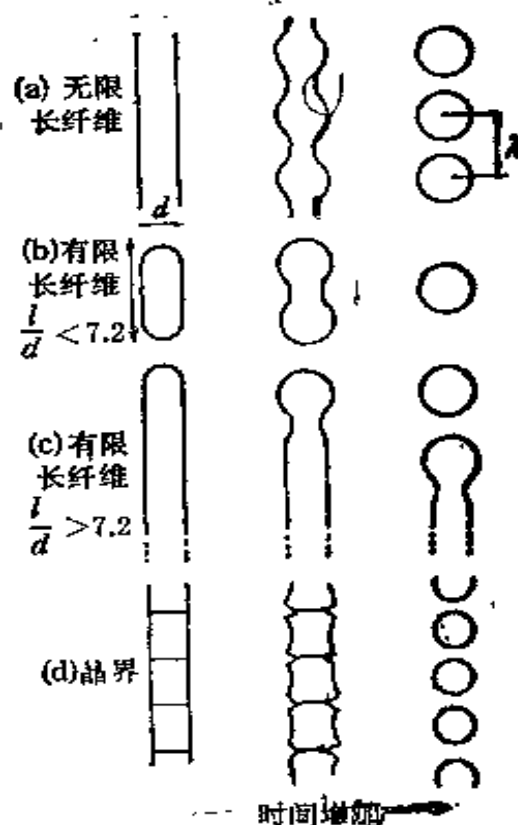


图 14.52 纤维状沉淀失稳变成一系列球形沉淀的各种不同的机制,其中 d 为纤维直径, l 为纤维长度^[75]。

片状和纤维状组织往往具有某些优良的性能,因而在工程上有重要的应用。组织的粗化可能破坏材料的稳定性,因而必须防止。某些合金元素的加入可产生富集在相界或晶界中的杂质原子气团,界面移动时必须拖着它们前进。这样它们便成了界面移动的累赘,从而大大减慢或抑制组织粗化的进程,于是可以改进材料组织的稳定性。

§ 14.14 晶粒的粗化

如果相变的产物是单相的，那么在系统向新相的转变完成之后，系统中仍可能存在大量的晶界或畴壁。据粗略的估计，在晶粒度为 50 微米时，系统中的晶界能量可达 10^4 焦耳/米³，这些界面能就是晶粒粗化的驱动力。

一般说来，晶界能是各向异性的，但是从各向异性的界面能出发来分析晶粒粗化问题过于复杂，迄今尚无成功的尝试，因此我们姑且假设晶界能是各向同性的。一种最简单的情况是薄片样品中晶粒的粗化。若薄片的厚度小于样品中的晶粒度，可以近似认为所有晶界面都和薄片表面垂直，而将其当作二维问题来处理。二维系统中晶粒可以有一种稳定的平衡分布，即所有的晶粒成同样大小的正六边形，并互相密排在一起。但是由于相变的复杂经历，这种理想的状态一般不会发生。一种典型的实际晶粒分布形态见于图 14.53^[76]。这时各晶粒无法处于平衡，于是出现了晶粒粗化的可能。从图中可以看出，一般说来，较小的晶粒边数较少，内角也较小。在三个尺寸不同的晶粒的交点如 A 点处，为了保持结点处界面张力的平衡，晶界面将凸向大晶粒一方。按吉布斯-汤姆逊定理，这将导致大晶粒中原子的化学势低于小晶粒中原子的化学势，从而使小晶粒中的原子越过界面向大晶粒中迁移。

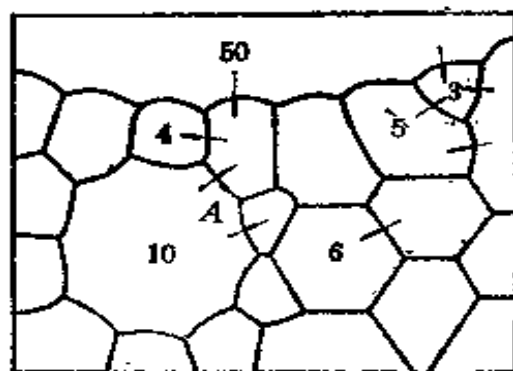


图 14.53 二维晶粒分布形态的示意，图中数字为晶粒的边数，箭头表示预期的晶界移动方向。

为了对此进行定量处理，必须大刀阔斧地取近似。根据式：

(14.64), 当一个原子进入曲率半径为 r 的圆柱状晶粒后, 其化学势的升高为

$$\Delta\mu = \frac{\sigma v}{r}, \quad (14.107)$$

其中 σ 为界面能, v 为原子的体积. 我们近似将一个二维晶粒界面的平均曲率半径记为 $r = \beta D$, 其中 D 为晶粒的尺寸, β 为与晶粒形态有关的常数. 这样, 多晶系统中由于界面的存在原子化学势的平均升高近似为

$$\Delta\bar{\mu} = \frac{\sigma v}{\beta D}. \quad (14.108)$$

和成分不变的相变类似, 晶粒的粗化是受原子穿过界面的短程扩散控制的, 由式(14.47)并考虑系统中各种晶粒的平均效果近似有

$$\frac{d\bar{D}}{dt} = M \cdot \Delta\bar{\mu} = \frac{M\sigma v}{\beta \bar{D}}. \quad (14.109)$$

积分有

$$\bar{D}^2 - \bar{D}_0^2 = \frac{2M\sigma v}{\beta} \cdot t, \quad (14.110)$$

式中 \bar{D}_0 为粗化开始时系统的平均晶粒度, t 为粗化进行的时间, M 为晶界上原子的迁移率, 其表式见式(14.47).

希拉特^[77]从另一种角度研究了二维晶粒粗化的问题. 他指出, 在大量六角形晶粒构成的二维晶粒系统中, 如果存在两个特殊的晶粒, 一个为五边形, 另一为七边形, 如图 14.54(a) 所示, 那么这种组态即为一种拓扑缺陷. 由于本节前面所讲的原因, 五边形晶粒将逐步缩小, 同时边数也逐步减少, 直至消失. 随着这个五边晶粒边数减少和消失该拓扑缺陷的形态将变化, 但却永远不会消失. 例如, 在图 14.54 中可以看出, 随着原有的一个五边形晶粒的消失, 两个新的特殊晶粒, 一个有五个边, 另一个有七个边又产生了, 于是开始了下一循环. 基于这一原理, 希拉特断言, 在不存在这类拓扑缺陷的区域即使晶粒尺寸有变化所有六边形晶粒也都不会消失, 因而平均晶粒尺寸不会变大. 按希拉特的这一观点, 二维晶粒

粗化的速度不仅取决于扩散而且依赖于这类拓扑缺陷的浓度，而后者是由系统中晶粒形成的历史决定的。在上述分析的基础上，希拉特也导出了类似于式(14.110)的二维晶粒粗化的表式。

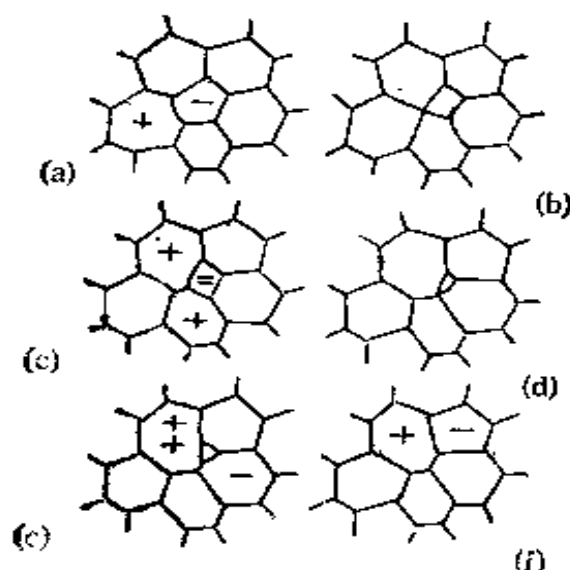


图 14.54 由六边形晶粒组成的二维晶粒系统中的一个拓扑缺陷，晶粒边数与6的差分别用“+”和“-”表示。(a)~(f)表示一个五边形晶粒消失后，该拓扑缺陷依然存在。

大块材料中的晶粒是三维排列的，众所周知，并不存在某种形状的三维图形，在把它在空间重复排列时能填满空间，同时又能稳定平衡界面的张力。因而三维系统中晶粒粗化的倾向总是存在的^[78]。对于三维晶粒系统，为得到式(14.110)所作的全部讨论仍然有效。唯一不同的是：此时一个晶粒的界面为三维空间的封闭曲面而不是柱面，应近似当作球面来处理，按吉布斯-汤姆逊定理式(14.60)和(14.63)，应在式(14.110)的右边乘以2，于是有

$$\bar{D}^2 - \bar{D}_0^2 = \frac{4M\sigma v}{\beta} \cdot t \quad (14.111)$$

莫拉尔 (J. E. Morral) 和阿什比 (M. F. Ashby)^[79] 把希拉特关于二维晶粒粗化的拓扑缺陷理论推广到三维晶粒系统。他们提出，在三维晶粒粗化中拓扑缺陷也起关键作用。拓扑缺陷的“滑移”将导致晶界滑移，而拓扑缺陷的“攀移”将导致晶粒的粗化。

式(14.111)中 $\bar{D} \sim t^{1/2}$ 的关系在一些实验中得到证实，但也经常发现 $\bar{D} \sim t^n$ ，其中 n 在 0.3 左右，造成粗化减慢的一个重要原

因是许多材料中存在杂质，杂质在晶界中偏聚使界面的移动变得困难，这方面的实验工作和相应的理论解释可参阅马丁 (J. W. Martin) 和多尔蒂 (R. D. Doherty) 的有关专著^[57]。

IV 非匀相转变动力学形式理论

前已介绍，非匀相转变从动力学机制方面可以分为成核、生长、粗化三个阶段，它们各有其明确的物理模型。然而在实际相变过程中，这三个阶段却不能截然分开。实际上，从第一批核心出现时生长就已经开始，而一旦系统中出现了不同尺寸的新相区，粗化的条件就已经具备。因此，仅给出三阶段单独的动力学描述虽然从物理上考虑是十分重要的，但从实际考虑还是不够完整的。人们已作了许多尝试，在三阶段理论的基础上以更为明确的方式给出新相的转化率和新相的组织形态与反应时间的关系。本节将简略地介绍与此有关的问题。

§ 14.15 约翰逊-迈尔-阿弗拉密 (JMA) 方程

约翰逊 (W. A. Johnson)，迈尔 (R. F. Mehl)^[80]和阿弗拉密 (M. Avrami)^[81]发展了由成核率及新相生长速度求在等温转变中新相的体积分数和时间的关系的理论。这通常被称为相变的形式理论。先考虑一种比较简单的情况，设新相的生长速率 v 不随时间改变，前面介绍过的界面控制型生长和胞区分解都是如此。另外我们还假设成核率不随时间变化。设某一新相区在时刻 τ 成核并开始长大，在 t 时刻它的体积为

$$V = fu_xu_yu_z(t - \tau)^3, \quad (14.112)$$

式中 u_x, u_y, u_z 分别为新相沿 x, y, z 方向的生长速率， f 为一几何因子，与新相区的形状有关，对椭球形有 $f = \frac{4}{3}\pi$ ，对方形有

$f = 1$ 。为叙述简便，设系统的体积为 1 单位，在 τ 时刻共有体积 W 转变为新相。此系统在 $\tau \rightarrow (\tau + d\tau)$ 时间间隔内出现的新核

心数为

$$dn = I(1 - W)d\tau, \quad (14.113)$$

式中 I 为成核率, 此处为常数。由此可推知

$$Id\tau = dn + IWd\tau, \quad (14.114)$$

式中 $Id\tau$ 为未扣除已经发生相变的部分而求出的在 $\tau \rightarrow (\tau + d\tau)$ 时间间隔内单位体积中的成核数, 它当中包括真正的成核数 dn 和未能出现的核心数 $IWd\tau$ 两部分。 $IWd\tau$ 被称为“幻想核”数。在未扣除“幻想核”, 也不考虑新相因为生长将互相碰挤的情况下可以计算出在 t 时刻新相的总体积 W_{ex} 为

$$\begin{aligned} W_{ex} &= \int_0^t V \cdot I d\tau = \int_0^t I f u_x u_y u_z (t - \tau)^3 d\tau \\ &= \frac{f}{4} u_x u_y u_z \cdot I \cdot t^4, \end{aligned} \quad (14.115)$$

W_{ex} 称为“扩张体积”。按其定义, 它当中曾重复计算了一些区域的体积。这个情况可以用图 14.55 来说明。图中空白的部分表示未转变成新相的区域, 有斜线的部分表示已转变为新相的部分。若图中被斜线覆盖一次的区域体积为 W_1 , 覆盖两次的区域体积为 W_2 , 覆盖 i 次的区域体积为 W_i , 显然

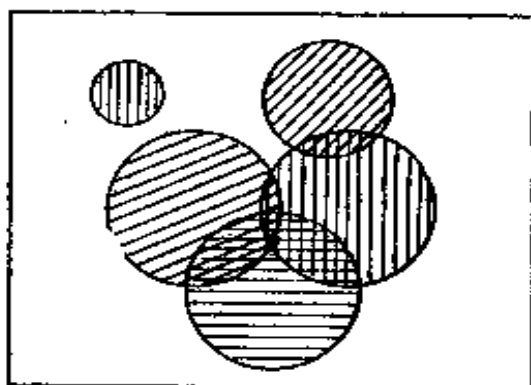


图 14.55 系统中已发生相变的部分及它们之间互相重叠的图示。

$$\begin{aligned} W_{ex} &= \sum_i iW_i, \\ W &= \sum_i W_i. \end{aligned} \quad (14.116)$$

在相变进程中若 W 增大至 $W + dW$, 同时相应的 W_{ex} 增大至 $W_{ex} + dW_{ex}$, 由统计的考虑它们之间应满足以下关系:

$$\frac{dW}{dW_{ex}} = 1 - W. \quad (14.117)$$

于是可以求出

$$W = 1 - \exp(-W_{\infty}) = 1 - \exp\left(-\frac{If}{4} u_x u_y u_z t^4\right). \quad (14.118)$$

如果新相区为球形,并且 $u_x = u_y = u_z = u$, 则有

$$W = 1 - \exp\left(-\frac{\pi I}{3} u^3 t^4\right). \quad (14.119)$$

由 $\frac{d^2W}{dt^2} = 0$ 可求出在 $t = \left(\frac{9}{4\pi u^3 I}\right)^{1/4}$ 时新相体积转变速率为最大。

可以这样来理解转变速率的变化: 相变初期, 新相区小而且少, 线性生长所引起的体积增加不大。随着时间增加, 老的核心体积长大, 同样的线性生长速度可导致体积的更快增长, 同时, 新的核心也不断产生, 更加快了转变的速度。而到了相变的后期, 由于许多新相区都已长得很大, 他们不可避免地互相碰挤, 在碰挤处生长随之停止。于是新相体积转变速率又趋于下降。

约翰逊等将式(14.119)写成更一般的形式, 即

$$W = 1 - \exp(-Kt^n). \quad (14.120)$$

式(14.120)称为约翰逊-迈尔-阿弗拉密方程, 亦即 JMA 方程, 已得到广泛应用。由式(14.119)的推导过程容易看出, 在线性生长的条件下, 若成核率随时间增加, 则有 $n > 4$; 若成核率随时间下降, 则有 $4 > n > 3$; 若在最初的成核之后成核率即下降为 0, 则有 $n=3$ 。

卡恩^[82]讨论了在晶界面成核和晶棱成核条件下 JMA 方程的形式。根据他的计算结果, 在晶粒不太小的情况下, 晶界面或晶棱上的核心很快便会呈现饱和状态, 这时新的核心已不能再形成, 因而新相的生长只能采取附在晶界面上的新相向晶粒内平行推进或包附在晶棱上的新相沿径向加粗这样的方式进行。这时可以求出, 相应的 JMA 方程中的 n 分别为 1 和 2。

克里斯青^[83]等测量了 β 镁在不同温度下等温转变为 α 镁过程中 α 镁量随时间变化的情况, 结果见图 14.56。该结果与式(14.119)中表明的 W 和 t 的关系是很一致的。

在受原子长程扩散控制的沉淀反应中, 根据式(14.77), 一个

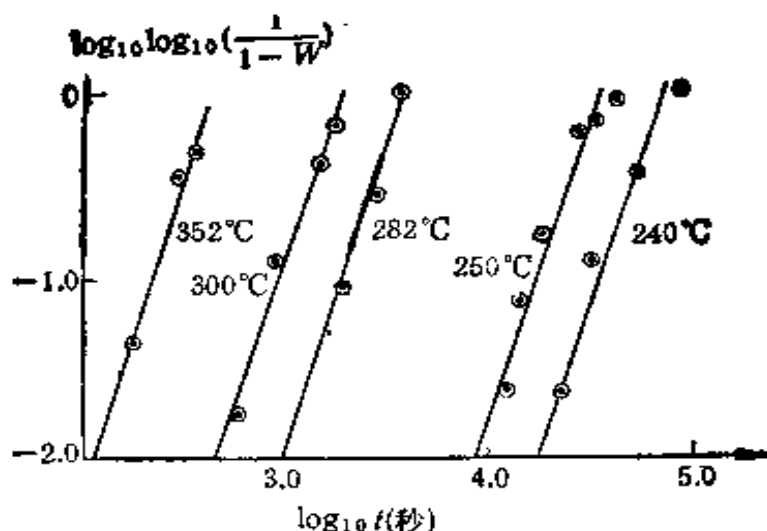


图 14.56 在不同温度下， β 镁转变为 α 镁过程中转变分数与时间的关系。

在 τ 时刻成核的球形沉淀在 t 时刻的体积为

$$V(\tau) = \frac{4}{3} \pi \alpha_3^3 D^{3/2} (t - \tau)^{3/2}. \quad (14.121)$$

考虑到沉淀反应完成之后，系统中 β 相的平衡体积分数为 $(c_0 - c_\alpha)/(c_\beta - c_\alpha)$ ，其中 c_0 、 c_α 、 c_β 分别为原始母相， α 相， β 相中溶质原子的浓度，在成核率 I 为常数的情况下，可以求出

$$W = \left(\frac{c_0 - c_\alpha}{c_\beta - c_\alpha} \right) \cdot [1 - \exp(-Kt^{3/2})], \quad (14.122)$$

其中 K 为常数。应当看到，随着新相的出现和长大，母相中的过饱和度要下降，所以新相成核率和生长速度都要下降。这样式 (14.122) 只能用来估计沉淀反应初期新相的体积比，在反应的中期和后期用此式求出的结果将会偏大。克里斯青用式 (14.120) 描述各种相变的进程时相应的 n 值综合成下表，它对估计具有不同机制的相变速率是很有帮助的。

§ 14.16 时间-温度-转变图

前面介绍的相转变的历程可以形象地反映在时间-温度-转变图(又称作 TTT 图)中。与平衡相图完全不同，TTT 图是描写

表 14.1 JMA 方程在各种转变机制中的 n 值

(a) 多型性转变与其它界面控制型生长, 胞区分解	
条 件	n 值
成核率随时间增加	>4
成核率不随时间改变	4
成核率随时间下降	3—4
最初成核之后成核率即下降为 0	3
晶核成核饱和之后	2
晶界面成核饱和之后	1
(b) 长程扩散控制型生长(初期阶段)	
条 件	n 值
从小尺寸开始的各种形状的生长, 成核率随时间增加	$>5/2$
从小尺寸开始的各种形状的生长, 成核率不随时间改变	$5/2$
从小尺寸开始的各种形状的生长, 成核率随时间下降	$3/2—5/2$
从小尺寸开始的各种形状的生长, 最初成核之后成核率即下降为 0	$3/2$
初始体积较大的颗粒的生长	$1—3/2$
有限长度的针状或片状沉淀的生长, 沉淀物间距甚大于沉淀物的尺寸	1
长圆柱状沉淀物的加粗(由于端部互相碰挤, 轴向生长已不能进行)	1
大片状沉淀的增厚(由于边缘互相碰挤, 边缘部分已不能向前延伸)	$1/2$
位错线上沉淀(早期)	$2/3$

某一成分的材料在不同温度、不同的反应时间相变产物的结构及其数量的图。它是一种动力学相图。其纵坐标为温度，横坐标为反应时间或反应时间的对数。与各种组织反应开始及反应完成相应的温度和时间以曲线的形式标在图上。由于这些曲线多具有字母“c”的形状，故又常称为 c 曲线。TTT 图是通过将样品在不同温度下作一系列等温转变实验而测定出来的。图 14.57 为共析碳钢的 TTT 图。图中珠光体形成开始及完成的曲线都具有“c”的形状。从式(14.95)完全可以预期这一结果。在较高的转变温度，

虽然扩散系数较大，但是过冷度 ΔT 太小，故转变速度较慢。在

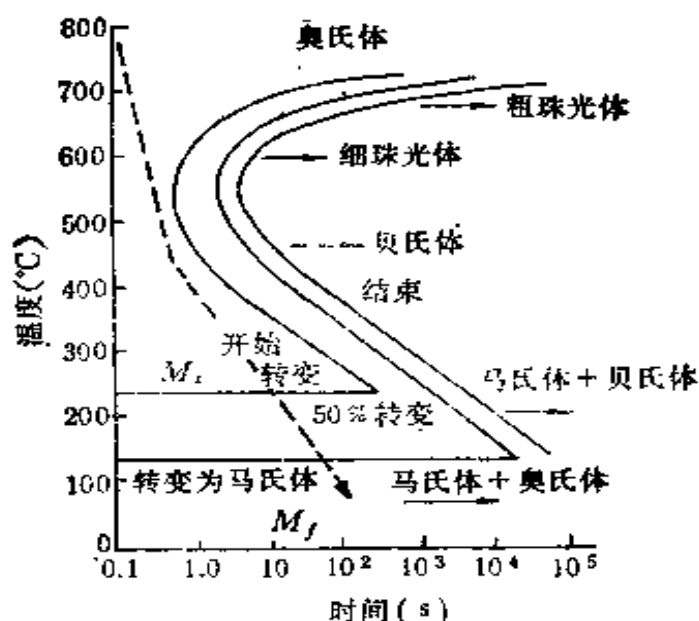


图 14.57 共析碳钢的时间-温度-转变图。图中标明了几种等转变量曲线 $W(t, T) = c$ (实线) 和一条连续冷却曲线 $T(t)$ 。

较低的转变温度，虽 ΔT 较大，但扩散系数又太小，转变速度也较慢。在 550°C 时，综合相变驱动力与扩散两个因素的作用转变速度达到最大值。这个原理对于各种受扩散控制的反应都是适用的。作为位移型相变的马氏体相变则另当别论，它的转变曲线为一水平直线。

通常，人们假定通过恒温转变测定的 TTT 图对于变温反应也是近似适用的(虽然无法从理论上证明，但实际使用表明，一般说来问题不大)。这样，反映系统连续变温(冷却)过程的曲线 $T(t)$ 与图中等转变量曲线 $W(t, T) = c$ 的交点便是该连续冷却过程可望获得的组织。反过来，利用 TTT 图，人们可以编制出一定的冷却程序以期获得特定的组织。由图还可以看出，若要获得马氏体组织，则必须对材料进行迅速冷却，即“淬火”，以保证 $T(t)$ 曲线不与表示珠光体转变开始的那一根等转变量曲线相交，如图中虚线所示。迅速冷却会在材料中产生很大的内应力，这是实际应用中所不希望发生的。在碳钢中加入某些置换型的合金元素，则可将珠光体反应显著推迟。这将可以大大改善钢的热处理性能。显

然，TTT 图是钢铁和其它金属材料热处理的重要基础，具有重大的实际意义。关于 TTT 图的进一步的讨论可参阅有关文献^[64]。

近年来非晶态金属(金属玻璃)的形成与稳定性问题引起了人们的注意。非晶态金属的形成与结晶动力学有着密切的关系。正如坦布尔^[65]所指出的，非晶态的形成问题主要不在于讨论物质从熔态冷却时能否形成非晶态，而在于判明为了使熔体冷却后不出现可被觉察的晶态区域需要什么样的冷却速度。

伍尔曼 (D. R. Uhlmann)^[66] 根据相变的成核生长理论及相变动力学的形式理论发展了可以半定量地判断熔体形成非晶态所需的最小冷却速度的方法，并指明了影响物质形成非晶态的各主要因素。为此他首先分析了两个问题：非晶态材料中含有多少晶态时这些晶态才能被察觉和如何将这一比率与晶态成核生长动力学联系起来。对于前一个问题，伍尔曼把 10^{-6} 取为在非晶态材料中包含晶态的上限。对第二个问题，他则采用了 § 14.15 介绍的 JMA 方程，即式(14.119)。在 W 很小时，式(14.119)可近似表为

$$W = \frac{\pi I}{3} u^3 t^4, \quad (14.123)$$

这样，形成 10^{-6} 比率晶态所需的时间立即可以按下式求出：

$$\frac{\pi I}{3} u^3 t^4 = 10^{-6}. \quad (14.124)$$

知道了材料在不同温度下的成核率 I 和晶态生长速度 u ，就可以作出关于非晶形成的 TTT 图。图 14.58^[67] 给出了几种金属与合金形成非晶态的 TTT 图。由图可以看出，为了获得非晶态金属，熔体冷却的速度必须大于某一临界速度 U_c 。 U_c 的数值可以按下式定出：

$$U_c = \frac{T_m - T_n}{t_n}, \quad (14.125)$$

其中 T_m 、 T_n 分别为材料的熔点和 TTT 图中 c 曲线“鼻尖”相应的温度， t_n 为与“鼻尖”相应的时间。

对于绝大多数金属与合金，为了获得非晶态，需要熔体冷却的