

## 第二章 脱溶相变

### § 2-1 固态相变概论

### § 2-2 从过饱和固溶体中的脱溶（时效）

### § 2-3 脱溶的调幅分解理论

### § 2-4 颗粒粗化

### § 2-5 不连续沉淀

P549 ch11

### § 2-1 固态相变概论

#### 一、相变

• **定义：**在温度、压力以及系统中各组元的量发生变化时，系统中发生了相的改变，称之为**相变**。若这一变化发生在**固态下**（无液相参与），则这种相变称为**固态相变**。

• **内涵：**固态相变包括（至少含有以下一个或几个方面的变化）

• 1、**晶体结构的变化。**

• 例如同素异构转变，固溶体的多型性转变，共析转变等。

• 2、**化学成分的变化。**

• 如单相固溶体的调幅分解。

• 3、**有序程度的变化，以及与电子结构变化相关的转变。**

• 如磁性转变、超导、超结构等

• **材料的性能取决于材料的相结构与相组成以及分布形态。**

在缺陷处形核，可降低部分界面能，并提供一定数量的缺陷自由能。

新相的形状，取决于  $\left\{ \begin{array}{l} \text{应变能：片状} < \text{针状} < \text{球状} \\ \text{界面能：片状} > \text{针状} > \text{球状} \end{array} \right.$

另外，为了降低界面能，力求得到共格或半共格界面。而为了保持这种关系，新相和母相间就形成特定的位向关系。

- 3、**非均匀形核，而且新相往往具有特定的形状和位向关系**

相变时，

$$\left(\frac{\partial G_1}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial G_2}{\partial T}\right)_P \quad \text{但:} \quad \left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial T^2}\right)_P \neq \left(\frac{\partial^2 G_2}{\partial T^2}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial G_1}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial G_2}{\partial P}\right)_T \quad \left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial P^2}\right)_T \neq \left(\frac{\partial^2 G_2}{\partial P^2}\right)_T$$

$$G_1 = G_2, \mu_1 = \mu_2 \quad \left(\frac{\partial^2 G_1}{\partial T \partial P}\right) \neq \left(\frac{\partial^2 G_2}{\partial T \partial P}\right)$$

$$\text{而} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S; \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\frac{C_P}{T}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V; \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{V}{V} = -V \cdot \beta$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot \frac{V}{V} = V \cdot \alpha$$

$$\text{这里,} \quad \beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \text{称为材料的压缩系数}$$

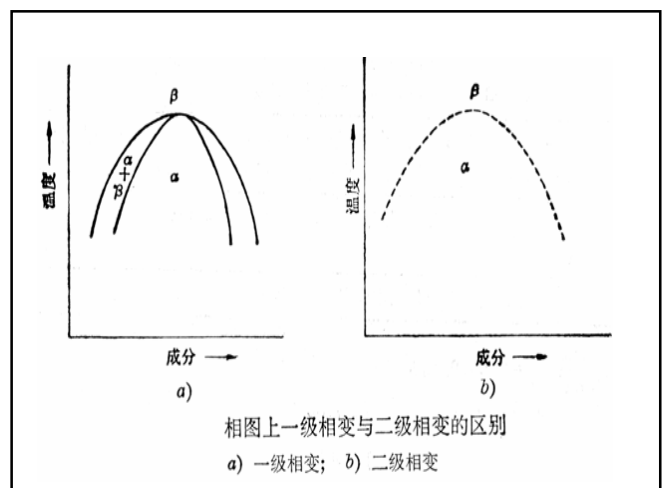
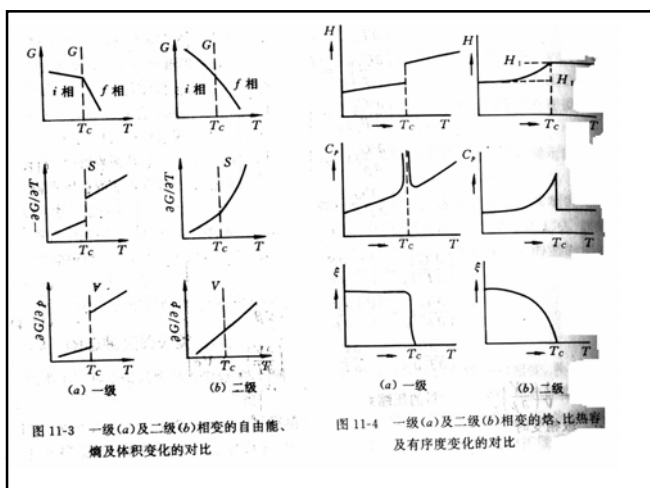
$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \text{称为材料的膨胀系数}$$

因此，二级相变时，

两相的自由能、体积和熵（及焓）均无突变。

但比热容、压缩系数、膨胀系数有突变。

即  $\Delta C_P \neq 0, \Delta \alpha \neq 0, \Delta \beta \neq 0$



相图上一级相变与二级相变的区别

a) 一级相变; b) 二级相变

## 2、按动力学分类

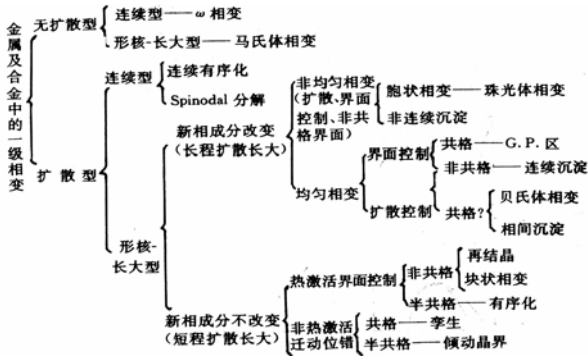


图 11-6 金属及合金中一级相变的分类

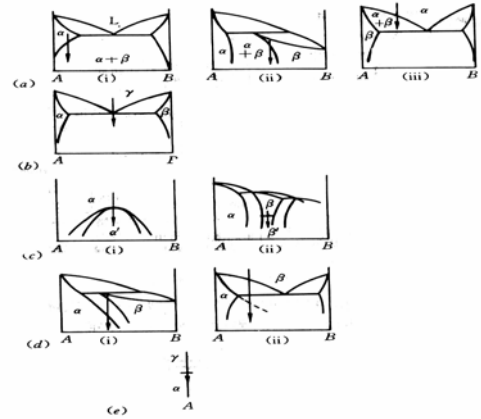


图 11-5 扩散型固态相变所涉及的各种相图

(a) 溶解 (b) 共析 (c) 有序化 (d) 块状转变 (e) 同素异构转变

表 固态相变的类型和特征

固态相变的分类	相变特征
纯金属的同素异构转变	温度或压力改变时，由一种晶体结构转变为另一种晶体结构，是重新形核和生长的过程，如 $\alpha\text{-Fe} \rightleftharpoons \gamma\text{-Fe}$ , $\alpha\text{-Co} \rightleftharpoons \beta\text{-Co}$
固溶体中多形性转变	类似于同素异构转变，如 Fe-Ni 合金中 $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ , Ti-Zr 合金中 $\beta \rightleftharpoons \alpha$
脱溶转变	过饱和固溶体的脱溶分解，析出亚稳定或稳定的第二相
共析转变	一相经过共析分解成结构不同的二相，如 Fe-C 合金中 $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ ，共析组织呈层片状
包析转变	不同结构的两相，经包析转变成为另一相，如 Ag-Al 合金中 $\alpha + \gamma \rightarrow \beta$ ，转变一般不能进行到底，组织中有 $\alpha$ 相残余
马氏体转变	相变时，新、旧相成分不发生变化，原子只作有规则的重排（切变）而不进行扩散，新、旧相之间保持严格的位向关系，并呈共格，在抛光表面上可看到浮突效应
块状转变	金属或合金发生晶体结构改变时，新、旧相的成分不改变，相变具有形核和生长特点，只进行少量扩散，其生长速度很快，借非共格界面的迁移而生成不规则的块状产物。如纯铁、低碳钢、Cu-Al 合金、Cu-Ga 合金等有这种转变
贝氏体转变	发生于钢及许多有色合金中，兼具马氏体转变及扩散型转变的特点，产物成分改变，钢中贝氏体转变通常认为借铁原子的共格切变和碳原子的扩散而进行，转变速度缓慢
调幅分解	为非形核分解过程，固溶体分解成晶体结构相同但成分不同（在一定范围内连续变化）的两相
有序化转变	合金元素原子从无序排列到有规则排列，但结构不发生变化

## 四、固态相变的形核与长大理论

$$\Delta G = V \cdot \Delta G_V + A \cdot \Delta G_S + V \cdot \Delta G_e$$

$\Delta G_S$  —— 单位面积界面能；

$\Delta G_e$  —— 单位体积应变能。

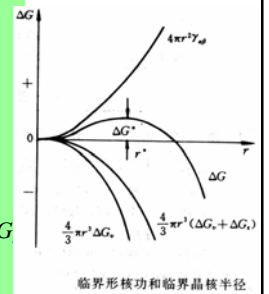
在等温等压条件下，发生固态相变的必要条件是  $\Delta G < 0$ 。

以球形晶核为例，有

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \Delta G_V + 4\pi r^2 \cdot \Delta G_S + \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \Delta G_e$$

$$= \frac{4}{3}\pi r^3 \cdot (\Delta G_V + \Delta G_e) + 4\pi r^2 \cdot \Delta G_S$$

$$r^*, V^*, \Delta G^* \text{ 均由 } \frac{d\Delta G}{dr} = 0 \text{ 确定}$$



临界形核功和临界晶核半径

- 这里，相变的驱动力为  $\Delta G_V$ ，阻力是界面能和应变能的增加。
- 在形式上与液体中均匀形核的表达式相同。
- $\Delta G_V$  与  $\Delta T$  成正比，

$$r^* \propto \frac{1}{\Delta T}$$

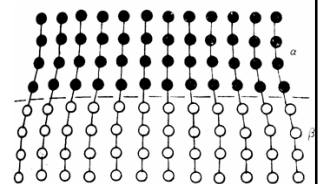
温度越低， $r^*$ 、 $\Delta G^*$  越小，析出相越细小。

注意：固态相变，原子扩散往往成为相变进程的限制因素，因此温度过低，有时反而会导致相变停止。

## 相界面能

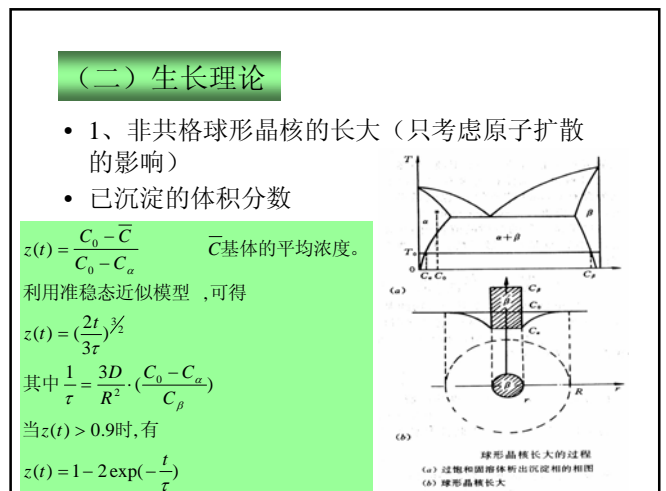
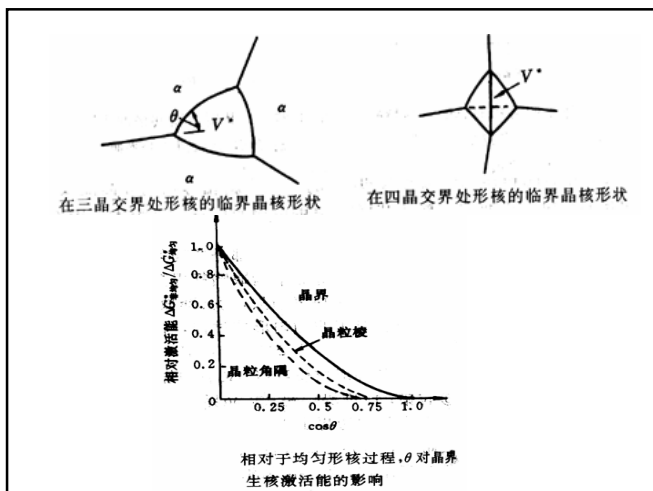
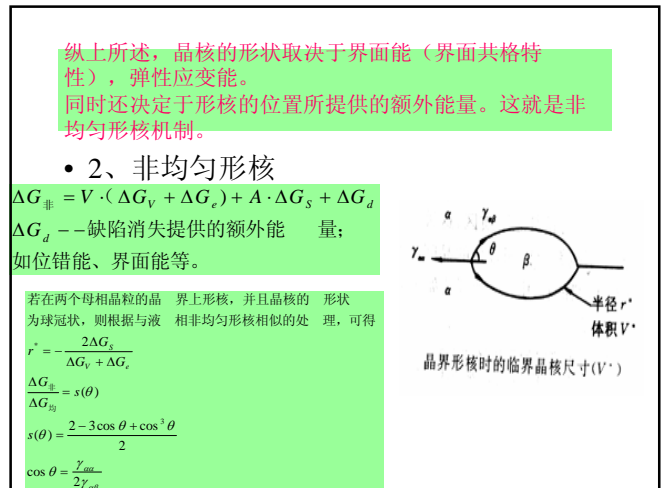
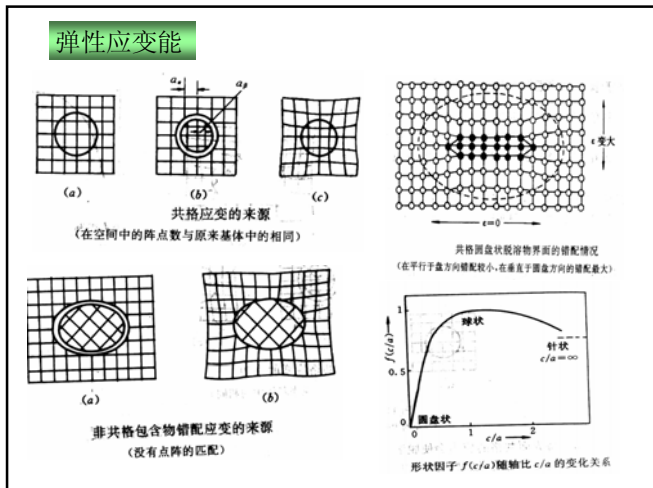
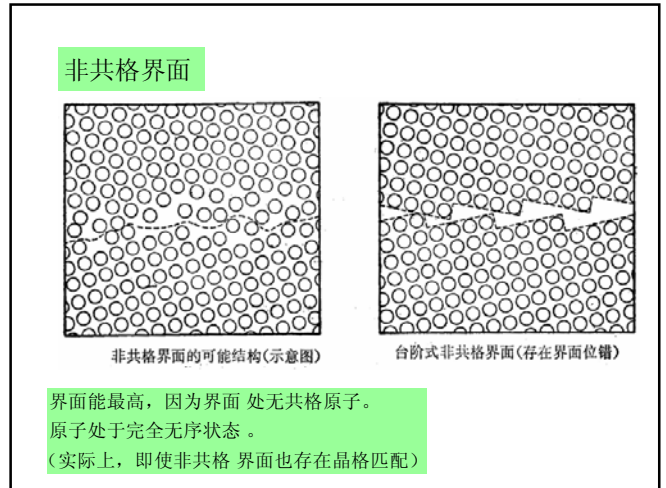
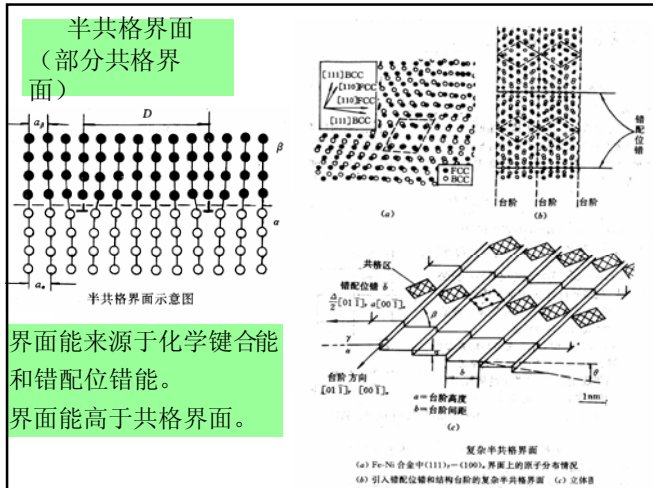
- 随着新相的出现，相界面就形成，从而带来界面能的增加。根据固相界面原子排列和匹配程度不同，相界面可分为共格、半共格、非共格相界面。

## 共格界面



共格界面示意图

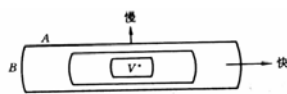
界面能主要来源于两相原子的结合键能差别（浓度不同）



## 2、半共格片状沉淀物的伸长及增厚

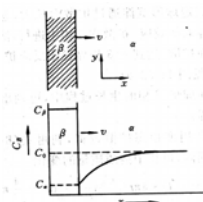
$$x = \frac{X_0 - X_\alpha}{(X_\beta - X_\alpha)} \cdot \sqrt{Dt} \propto \sqrt{Dt} \propto X_0 - X_\alpha$$

$$v = \frac{X_0 - X_\alpha}{2(X_\beta - X_\alpha)} \cdot \sqrt{\frac{D}{t}} \propto \sqrt{D/t}$$

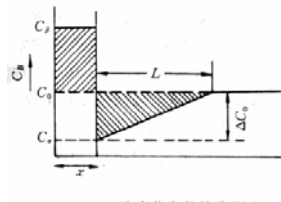


界面类型对一个生长着的析出物形态的影响

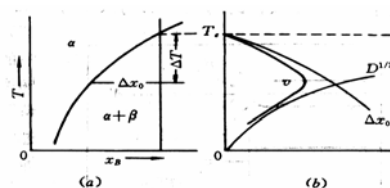
A——低迁移率的半共格界面；  
B——高迁移率的非共格界面



片状析出物的扩散控制增厚过程



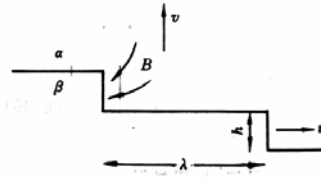
浓度分布的简化形式



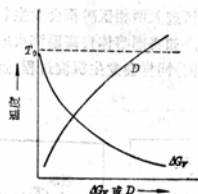
温度和成分对长大速度 v 的影响

• 增厚速度:

$$v = \frac{D(X_0 - X_\alpha)}{K(X_\beta - X_\alpha)\lambda}$$



片状析出物以突台机制增厚



$\Delta G_f$  和  $D$  与转变温度的关系

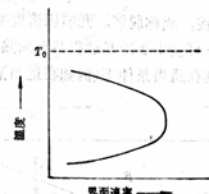
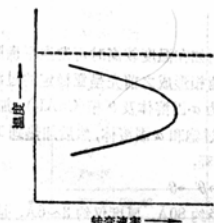
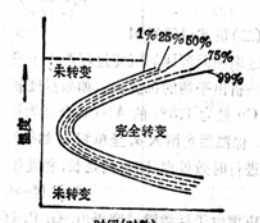


图 9-12 界面迁移速率与温度的关系



转变速率



转变速率

## § 2-2 从过饱和固溶体中的脱溶（时效）

• 一、时效硬化现象及特点

• 1、脱溶（沉淀）

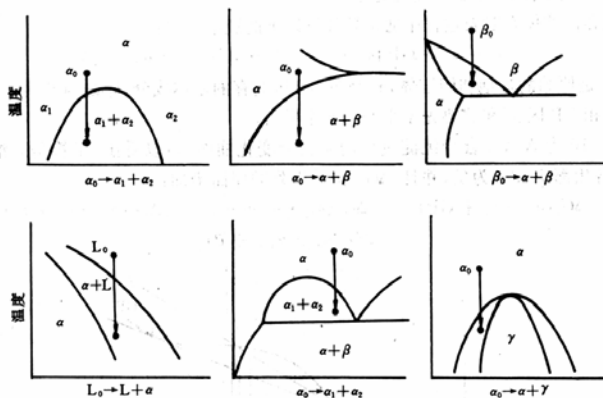
• 定义：从过饱和固溶体分离出一个新相的过程，通常这个过程是由温度变化引起的。

• 发生脱溶的前提条件：

• 相图上有溶解度的变化。

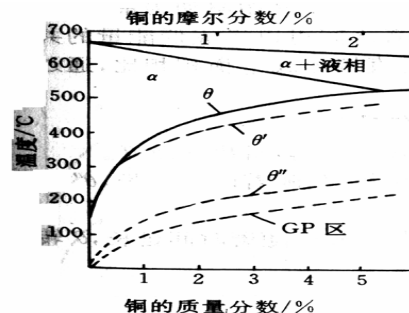
• 固溶处理 → 时效处理 → 时效硬化 →

• 过时效现象



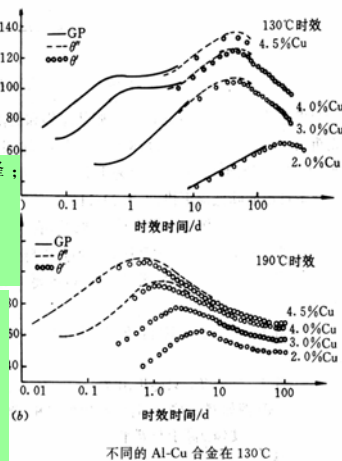
能够发生脱溶反应的相图

## 2、Al-Cu合金的时效



Al-Cu 合金相图一部分

- 1、固溶处理后，硬度较低；  
 $Cu\% \uparrow \Rightarrow HV \uparrow$  (维氏硬度, MPa)
- 2、不同温度时效处理，时间延长，  
 $HV \uparrow$ ；超过一定时间后， $HV \downarrow$ ，  
即形成时效峰。(存在时效峰)
- 3、在130C时效时，有两个时效峰；  
190C时效，只有一个时效峰。
- 4、 $Cu \uparrow \Rightarrow HV \uparrow \Rightarrow$ 时效峰 $\uparrow$ ；  
达到时效峰的时间 $t \downarrow$ 。
- 5、在130C时效，第一个时效峰  
附近，金相观察未发现任何组织  
变化，经X-ray和TEM分析  
发现存在GP区（GPI区）。  
第二个峰值（或190C峰值）
- 6、低温时效峰高于高温时效峰。



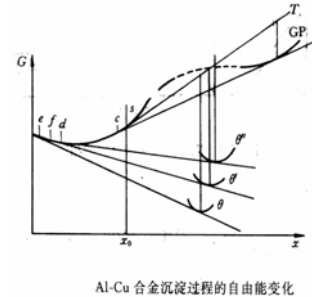
## 二、脱溶过程

Al - Cu 合金的脱溶过程:

$\alpha_0 \rightarrow \alpha_1 + GP \text{ 区} \rightarrow \alpha_2 + \theta'' \rightarrow \alpha_3 + \theta' \rightarrow \alpha_{\text{平衡}} + \theta$   
 $\alpha_{\text{平衡}}$ 、 $\theta$  为平衡相； GP 区、 $\theta''$ 、 $\theta'$  为亚稳相。

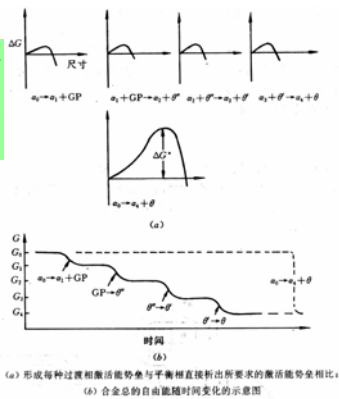
- 1、Al-Cu合金沉淀过程的自由能变化
- 如右图所示。

$$\Delta G_V < 0$$



## 2、形核能垒与合金自由能变化曲线

$\Delta G = V \cdot \Delta G_V + A \cdot \Delta G_S + \Delta G_e$   
 $\Delta G_S$  ——是否共格界面；  
 $\Delta G_e$  ——是否共格界面，  
 有无缺陷。



- 亚稳相转变，
- 虽然体积自由
- 能变化小，但
- 相变的临界形
- 核功亦小。

## 3、时效温度对沉淀相析出动力学的影响

$T < T_3$ 时， $t \uparrow$ ，析出顺序：

$GP \rightarrow \theta'' \rightarrow \theta' \rightarrow \theta$

$T_3 < T < T_2$ 时， $t \uparrow$ ，析出顺序：

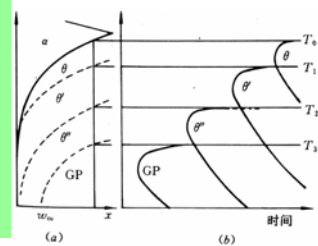
$\theta'' \rightarrow \theta' \rightarrow \theta$

$T_2 < T < T_1$ 时， $t \uparrow$ 析出顺序：

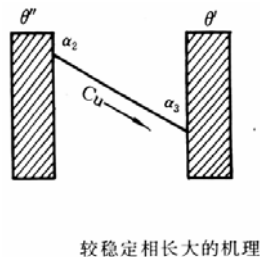
$\theta' \rightarrow \theta$

$T_1 < T < T_0$ 时， $\alpha \rightarrow \alpha + \theta$

- 高温形成相，在低温能够稳定存在（继续时效除外）。
- 而在低温形成的相，到高温时要继续转化，如GP区， $\theta''$ 相的溶解，这种现象称为回归。



- 产生回归的原因是由于不同结构的脱溶产物稳定存在的温度区间不同。
- 利用回归现象，可以对合金进行双时效，以使析出相更加细小、弥散分布，同时又可缩短时效时间。
- 例如，对于Al-Cu合金：130C+190C时效。



实验结果，验证了上述的时效温度和时效时间对于沉淀相的影响，并指出了铜含量的作用以及这些沉淀相对于合金硬度的影响。

① 130°C时效: GP区的形成使合金的硬度增加;长时间时效, GP区溶解,  $\theta''$ 的形成仍使硬度继续增加;当 $\theta''$ 溶解而全部转变为 $\theta'$ , 则硬度开始下降。

② 190°C时效: 没有GP区; 4.0%及4.5% Cu的合金由于 $\theta''$ 而硬化, 当 $\theta''$ 溶解而全部转变为 $\theta'$ , 则硬度开始下降; 2.0%及3.0% Cu的合金则由于细小的 $\theta'$ 而使硬度上升, 达到极值后, 由于 $\theta'$ 粗化而使硬度下降。



表 11-1 Al-4.5% Cu 合金的脱溶产物及特性						
母相及脱溶产物	母相	GP 区	过渡相	平衡相		
结构及性能	$\alpha_0$	GP I	$\theta''$ (GP I)	$\theta'$	$\theta$	$\theta$ 长大
形成	加热到 550°C 形成 Cu 溶于 Al 的固溶体	室温	130°C—165°C	190°C	220°C	
成分	Al-4.5%Cu	90% Cu	接近 CuAl <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> Al <sub>3</sub>	CuAl <sub>2</sub>	CuAl <sub>2</sub>
结构 (参看图 11-14)	无序固溶体 FCC $a=0.404\text{nm}$	有序区 Cu 原子在 (001) 面上富集而形成, 无明界面, 无晶格保持共格	有序区 亚稳的半共格沉淀 正点阵 $a=b=0.404\text{nm}$ $c=0.768\text{nm}$	有序区 亚稳的半共格沉淀 正点阵 $a=b=0.404\text{nm}$ $c=0.580\text{nm}$	平衡沉淀相 复杂体心立方结构 非共格 $a=b=0.507\text{nm}$ $c=0.487\text{nm}$	平衡相 粗化
析出物形貌		圆盘状 直径 8nm 厚度 0.3—0.6nm 密度为 $10^{12}/\text{cm}^3$	圆盘状 片状脱溶物非均匀形核, 在位错线上或亚晶界上析出	在 (100) <sub>1</sub> 上形成片状脱溶物非均匀形核, 在位错线上或亚晶界上析出	光学显微镜下可见暗度分布的逐渐粗化的脱溶物	脱溶物继续粗化
取向关系	取向关系	偏聚区沿 (100) <sub>1</sub> 晶面形成	(001) <sub>2</sub> //(001) <sub>1</sub> [100] <sub>2</sub> //[100] <sub>1</sub> (100) <sub>2</sub> //(100) <sub>1</sub> 共格	宽面共格 片的边缘非共格, 成半共格	无确定的取向关系	无确定的取向关系
对宏观性能的影响	低硬度	硬度第一峰值	硬度第二峰值	硬度逐渐下降		
对宏观性能影响的原因	单相固溶体	由于原子偏聚或形成有序化区域, 产生共格变形的晶格畸变, 位错线切过析出物, 会增加界面能, 反相畴界面能, 再加上位错线与高密度析出物的长程相互作用, 使材料强度增加。	位错线与析出物的长程相互作用, 位错线切过析出物, 从而使材料强化, 随着析出物粗化, 这种强化作用逐渐减弱。			

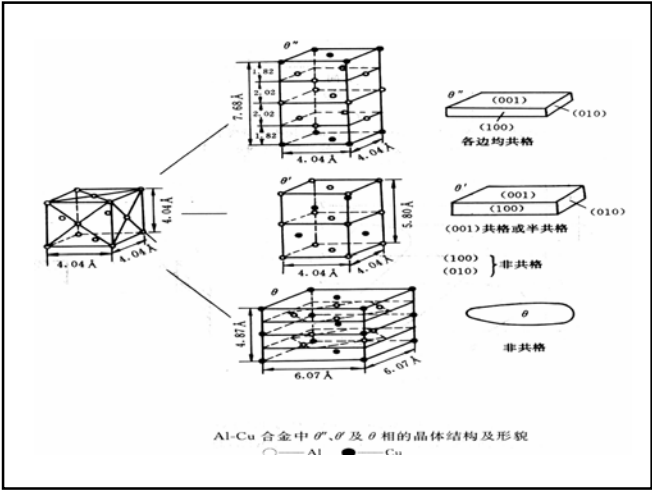
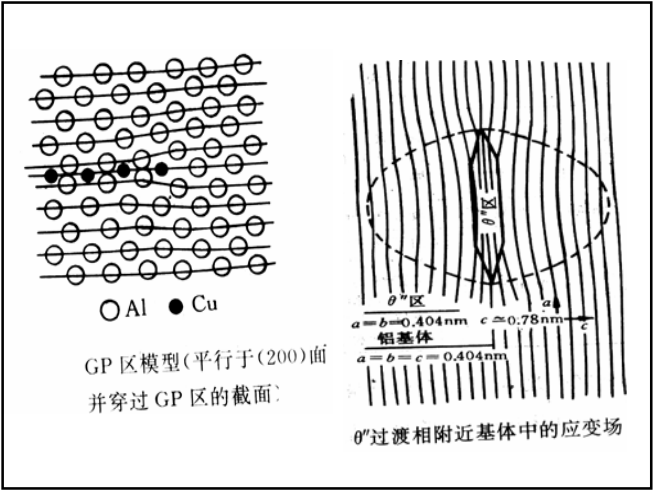


表 11-2 一些脱溶硬化的顺序						
基体金属	合金	脱溶顺序				
铝	Al-Ag	GP 区(球状)→ $\gamma'$ (片状)→ $\gamma$ (Ag <sub>2</sub> Al)				
	Al-Cu	GP 区(盘状)→ $\theta''$ (盘状)→ $\theta'$ (片状)→ $\theta$ (CuAl <sub>2</sub> )				
	Al-Cu-Mg	GP 区(棒状)→ $S'$ (条状)→ $S$ (CuMgAl <sub>2</sub> ) (条状)				
	Al-Zn-Mg	GP 区(球状)→ $g'$ (片状)→ $g$ (MgZn <sub>2</sub> ) (片或条状)				
	Al-Mg-Si	GP 区(棒状)→ $\beta'$ (棒状)→ $\beta$ (Mg <sub>2</sub> Si) (片状)				
铜	Cu-Be	GP 区(盘状)→ $\gamma'$ → $\gamma$ (CuBe)				
	Cu-Co	GP 区(球状)→ $\beta'$ (Co) (片状)				
铁	Fe-C	$\epsilon$ -碳化物(盘状)→ $\text{Fe}_3\text{C}$ (片状)				
	Fe-N	$\alpha'$ (盘状)→ $\text{Fe}_4\text{N}$				
镍	Ni-Cr-Ti-Al	$\gamma'$ (立方或球状)				

表 11-3 一些工业用脱溶硬化合金的力学性能						
基体金属	合金	成分, 质量分数/%	脱溶物	$\sigma_s$ /MPa <sup>①</sup>	$\sigma_b$ /MPa <sup>②</sup>	$\delta$ % <sup>②</sup>
铝	2024	Cu(4.5)Mg(1.5)Mn(0.6)	$S'$ (Al <sub>2</sub> CuMg)	390	500	13
	6061	Mg(1.0)Si(0.6)Cu(0.25)Cr(0.2)	$\beta$ (Mg <sub>2</sub> Si)	280	315	12
	7075	Zn(5.6)Mg(2.5)Cu(1.6)Mn(0.2)	$\eta$ (MgZn <sub>2</sub> )	500	570	11
		Cr(0.3)				
铜	Cu-Be	Be(1.9)Co(0.5)	$\gamma'$ (Ni <sub>3</sub> TiAl)	770	1160	5
	镍基合金 105	Co(20)Cr(15)Mo(5)Al(4.5)Ti(1.0)C(0.15)	$\sigma$ (FeMo)+Ni <sub>3</sub> Ti	750 <sup>②</sup>	1100 <sup>②</sup>	25 <sup>②</sup>
铁	马氏体时效钢	Ni(18)Co(9)Mo(5)Ti(0.7)Al(0.1)	$\sigma$ (FeMo)+Ni <sub>3</sub> Ti	1000	1900	4

① 室温时在硬度峰值处测得;  
② 在 600°C 时测得。

## § 2-3 脱溶的调幅分解理论

### 一、定义:

调幅分解 (Spinodal decomposition) 是新相的形成不经形核长大, 而是通过自发的成分涨落, 浓度的振幅不断增加, 固溶体最终自发地分解成结构相同而成分不同的两相固溶体的过程。

### 二、调幅分解的形成条件—成分与温度范围

根据合金的成分—自由能曲线, 发生调幅分解的条件是, 合金的成分必须位于成分—自由能曲线的两个拐点之间。由于自由能曲线是随温度而变化的, 因此合金的成分也要随温度而变化。

具体的解释就是相变前后, 体系总的自由能的变化必须小于零, 即  $\Delta G < 0$ 。

在拐点内, 合金中任何一个微小的成分起伏, 均使系统的自由能变化小于 0, 即  $\Delta G < 0$ ;

而在拐点外, 小的成分起伏, 将使系统的  $\Delta G > 0$ , 只有通过形核和长大, 形成较高浓度 ( $X_c$ ) 的  $\alpha_2$  相后, 才能使系统的  $\Delta G < 0$ 。



拐点内, 有  $\frac{d^2G}{dX^2} < 0$ , 所以发生

调幅分解的条件就是:  $\frac{d^2G}{dX^2} < 0$ 。

- 1、**调幅分解不经历形核阶段**，不出现另一种晶体结构，也不存在明显的相界面。如果忽略界面能和畸变能的话，调幅分解不存在形核功，不需要克服热力学能垒，其生长是通过**扩散**，并使浓度起伏不断增加，直至分解成两个成分不同的相为止。
- 2、在调幅分解中原子的扩散是**上坡扩散**。由于成分不同的交替相间的微区尺寸很小，约5~10nm，只要扩散条件充分( $D>10^{-14}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )，调幅分解的速度是很快的。
- **上坡扩散扩散系数为负值**，即  $D<0, (d^2G/dC^2<0)$ ; 正常扩散（下坡扩散）， $D>0, (d^2G/dC^2>0)$ 。
- 3、**调幅分解的产物是由不同浓度溶质原子原子组成的共格的贫、富区域**，故可以提高材料的强度和矫顽力。

- 虽然调幅分解的阻力与形核长大方式相比极小，但在相变过程中仍然存在相变阻力。
- 在调幅结构中存在溶质原子的富区和贫区，由此产生的浓度梯度会明显改变在原子作用距离内糖类和异类原子的数目，由此增加的能量为梯度能。或者说，富区和贫区之间的成分变化相当于存在着一个成分逐渐变化的过渡区或内界面，这种漫散界面具有正的界面能。
- 另外对于大多数固溶体来说，其点阵常数总是随成分而改变的，如果这种固溶体发生调幅分解时，点阵保持其格关系，必须使点阵发生弹性畸变而引起应变能。
- 调幅分解的驱动力是化学自由能，其阻力是梯度能（界面能）和应变能。

脱溶类型	调幅分解	形核长大
自由能—成分曲线特点	凸	凹
条件	自发涨落	过冷度、临界形核功
形核特点	非形核	形核
新相成分结构特点	仅成分变化、结构不变	成分、结构均改变
界面特点	宽泛	明晰
扩散方式	上坡	下坡
转变速度	高	低
颗粒大小	数量多、颗粒小	数量少、颗粒大

- 一、定义
- 颗粒粗化（Ostwald ripening）是一个纯粹的某相颗粒尺寸的变化（聚集、长大），而该相在整个系统中的体积分数保持基本不变的过程。实际上，它不是一个相变过程，它是相变结束后，第二相颗粒形态的改变。
- 二、颗粒粗化的特征
- 1、从析出过程来看，析出新相的数量已经符合平衡相图杠杆定律的要求，新相的总量已不再变化；
- 2、从驱动力来讲，由于新相的总量不再变化，因此化学驱动力已等于零，若近似认为弹性应变能正比于新相体积，则弹性应变能也不再改变。所能改变的只是新相与母相间的界面能，由于颗粒的粗化，两相界面的面积不断缩小，因此，总的界面能不断降低；
- 3、从变化过程来看，整个粗化过程是在新相总量不变的前提下，大颗粒不断长大，小颗粒不断缩小直至消失。但这一过程都要通过母相，并通过原子的不断扩散来实现。
- 三、平均颗粒尺寸

- 交大考研考博资料网络直銷  
 QQ: 175561338  
 shop60644206.taobao.com  
 求时尚友情提供 更多資料請关注