

## 第 10 章 固态转变题解

1. 由内耗法测出  $\text{Fe}_3\text{C}$  在  $\alpha\text{-Fe}$  中的平衡溶解度为

$$C = 0.736 \exp\left(\frac{-4850}{T}\right)$$

其中  $T(\text{K})$  为温度。求在 627  $\text{Fe}_3\text{C}$  的颗粒半径为 10nm、100nm 以及 1000nm 时它在  $\alpha\text{-Fe}$  中的溶解度。问颗粒的曲率半径多大才对溶解度有实质性的影响。 $\alpha/\text{Fe}_3\text{C}$  的界面能为  $0.71\text{J/m}^2$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$  的摩尔体积为  $23.4\text{cm}^3/\text{mol}$ 。

解：根据吉布斯方程

$$\ln \frac{C_r}{C_\infty} = \frac{2M\gamma}{RT\rho r} \quad \text{即} \quad \ln C_r = \frac{2M\gamma}{RT\rho r} + \ln C_\infty$$

式中  $C_r$  和  $C_\infty$  分别是颗粒曲率半径为  $r$  和  $\infty$  时的平衡浓度、 $M$  是摩尔量,  $\rho$  是密度, 即  $M/\rho$  等于摩尔体积、 $\gamma$  是界面能、 $R=8.314\text{J/mol}\cdot\text{K}$  是气体常数。根据给出的平衡溶解度为公式求出 627 (即 900K) 下  $\text{Fe}_3\text{C}$  在  $\alpha\text{-Fe}$  中的平衡溶解度

$$C_\infty = 0.736 \exp\left(\frac{-4850}{T}\right) = 0.736 \exp\left(\frac{-4850}{900}\right) = 3.36 \times 10^{-3}$$

当  $\text{Fe}_3\text{C}$  的颗粒半径为 10nm 时在  $\alpha\text{-Fe}$  中的溶解度为

$$\ln \frac{C_r}{3.36 \times 10^{-3}} = C_r = \frac{2 \times 24.4 \times 10^{-6} \times 0.71}{8.314 \times 900 \times 10 \times 10^{-9}} = 0.463$$

$$C_r = 0.00534$$

当  $\text{Fe}_3\text{C}$  的颗粒半径为 100nm 时在  $\alpha\text{-Fe}$  中的溶解度为

$$\ln \frac{C_r}{3.36 \times 10^{-3}} = C_r = \frac{2 \times 24.4 \times 10^{-6} \times 0.71}{8.314 \times 900 \times 100 \times 10^{-9}} = 0.0463$$

$$C_r = 0.00352$$

当  $\text{Fe}_3\text{C}$  的颗粒半径为 1000nm 时在  $\alpha\text{-Fe}$  中的溶解度为

$$\ln \frac{C_r}{3.36 \times 10^{-3}} = C_r = \frac{2 \times 24.4 \times 10^{-6} \times 0.71}{8.314 \times 900 \times 1000 \times 10^{-9}} = 0.00463$$

$$C_r = 0.00338$$

可见, 当颗粒比较大时, 曲率半径对溶解度的影响很快减低。

2. 纯金属多形性转变  $\alpha \rightarrow \beta$  在某一过冷度下两相体积吉布斯自由能差为  $7 \times 10^5 \text{kJ/m}^3$ ,  $\alpha/\beta$  界面能为  $0.6\text{J/m}^2$ 。若忽略形核的应变能, 求形成球状、立方体以及直径( $D$ )和厚度( $t$ )比( $D/t$ )为 20 的圆盘状核心的临界核心尺寸和临界核心形成功。

解：如果忽略形核的应变能, 临界核心形成功  $\Delta G^* = \gamma A^*/3$ , 式中  $A^*$  临界核心的界面积。

对于球状核心, 临界核心半径  $r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_v}$ ,  $A^* = 4\pi(r^*)^2$ , 故

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_v} = \frac{2 \times 0.6}{7 \times 10^8} \text{m} = 1.71 \times 10^{-9} \text{m}$$

$$\Delta G^* = \gamma A^*/3 = 0.6 \times 4\pi \times (1.71 \times 10^{-9})^2 / 3 \text{J} = 7.35 \times 10^{-18} \text{J}$$

对于立方体状核心，设  $a$  为边长，形核时的自由能变化  $\Delta G$  为

$$\Delta G = a^3 \Delta G_v + 6a^2 \gamma$$

上式对  $a$  的导数等于 0 时，求出临界核心的边长  $a^*$ ，

$$\frac{d\Delta G}{da} = 3a^2 \Delta G_v + 12a\gamma = 0$$

得 
$$a^* = -\frac{4\gamma}{\Delta G_v} = \frac{4 \times 0.6}{7 \times 10^8} \text{ m} = 1.43 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$\Delta G^* = \frac{1}{3} \gamma a^* = \frac{1}{3} 6(a^*)^2 \gamma = 2 \times (3.43 \times 10^{-9})^2 \times 0.6 \text{ J} = 1.41 \times 10^{-17} \text{ J}$$

对于直径( $D$ )和厚度( $t$ )比( $D/t$ )为 20 的圆盘状核心，形核时的自由能变化  $\Delta G$  为

$$\begin{aligned} \Delta G &= \pi(D/2)^2 \times (D/20) \Delta G_v + [2\pi(D/2)^2 + 2\pi(D/2) \times (D/20)]\gamma \\ &= \frac{\pi}{80} D^3 \Delta G_v + \frac{11}{20} D^2 \gamma \end{aligned}$$

上式对  $D$  的导数等于 0 时，求出临界核心圆盘直径  $D^*$

$$\frac{d\Delta G}{dD} = \frac{3\pi}{80} D^2 \Delta G_v + \frac{11\pi}{10} D\gamma = 0$$

得 
$$D^* = -\frac{88}{3} \frac{\gamma}{\Delta G_v} = \frac{88 \times 0.6}{3 \times 7 \times 10^{-8}} \text{ m} = 2.51 \times 10^{-8} \text{ m}$$

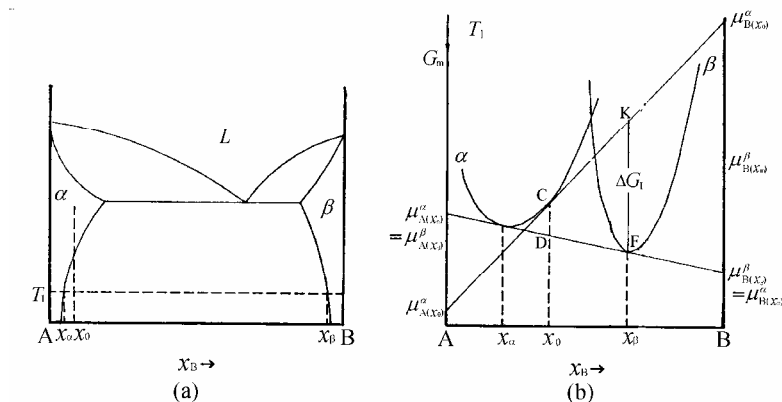
$$\begin{aligned} \Delta G^* &= \frac{\pi}{80} (D^*)^3 \Delta G_v + \frac{11}{20} (D^*)^2 \pi \gamma \\ &= \left[ -\frac{\pi}{80} \times (2.51 \times 10^{-8})^3 \times 7 \times 10^8 + \frac{11\pi}{20} \times (2.51 \times 10^{-8})^2 \times 0.6 \right] \text{ J} \\ &= (-4.35 \times 10^{-16} + 6.50 \times 10^{-16}) \text{ J} = 2.15 \times 10^{-16} \text{ J} \end{aligned}$$

比较三种形状核心的临界形核功可知，在忽略应变能时，球状核心的形核功最小。

3. 导出二元合金中母相  $\alpha$  和析出相  $\beta$  均为理想溶体以及规则溶体的相变总驱动力和形核驱动力 (以 J/mol 表示)。设原始成分为  $x_0$ ，在脱溶温度  $\alpha$  相平衡成分为  $x_\alpha$ ，脱溶物核心成分和  $\beta$  相平衡成分近似相等为  $x_\beta$ ，交互作用系数为  $\Omega_2$ 。

解：(1) 设 A-B 二元合金 (如下图 a 所示)， $x_0$  成分的  $\alpha$  相在  $T_1$  下脱溶，相变总驱动力为下图 b 中的 DC 段。从图看出，C 点的自由能  $G_{x_0}^\alpha$  为

$$G_{x_0}^\alpha = (1-x_0)\mu_{A(x_0)}^\alpha + x_0\mu_{B(x_0)}^\alpha$$



D 点的自由能  $G_{x_0}^{\alpha'+\beta}$  为

$$G_{x_0}^{\alpha'+\beta} = (1-x_0)\mu_{A(x_\alpha)}^\alpha + x_0\mu_{B(x_\alpha)}^\alpha$$

所以溶体的相变总驱动力  $\Delta G_{x_0}^{\alpha \rightarrow \alpha'+\beta}$  为

$$\begin{aligned}\Delta G_{x_0}^{\alpha \rightarrow \alpha'+\beta} &= G_{x_0}^{\alpha'+\beta} - G_{x_0}^\alpha = (1-x_0)\mu_{A(x_\alpha)}^\alpha + x_0\mu_{B(x_\alpha)}^\alpha - (1-x_0)\mu_{A(x_0)}^\alpha - x_0\mu_{B(x_0)}^\alpha \\ &= (1-x_0)(\mu_{A(x_\alpha)}^\alpha - \mu_{A(x_0)}^\alpha) + x_0(\mu_{B(x_\alpha)}^\alpha - \mu_{B(x_0)}^\alpha)\end{aligned}$$

因  $\mu_i^\phi = G_i^\phi + RT \ln a_i^\phi$  , 其中  $a_i^\phi$  是 i 组元在  $\phi$  相中的活度, 代入上式, 得

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

如果  $\alpha$  相和  $\beta$  相是理想溶体, 活度和成分相等, 则相变总驱动力  $\Delta G_{x_0}^{\alpha \rightarrow \alpha'+\beta}$  为

$$\Delta G_m^{\alpha \rightarrow \alpha'+\beta} = RT \left[ (1-x_0) \ln \frac{1-x_\alpha}{1-x_0} + x_0 \ln \frac{x_\alpha}{x_0} \right]$$

如果  $\alpha$  相和  $\beta$  相是规则溶液, 则  $\mu_i^\phi = G_i^\phi + RT \ln x_i^\phi + \Omega(1-x_i^\phi)^2$  , 其中  $\Omega$  是交互作用参数。

代入  $\Delta G_{x_0}^{\alpha \rightarrow \alpha'+\beta} = (1-x_0)(\mu_{A(x_\alpha)}^\alpha - \mu_{A(x_0)}^\alpha) + x_0(\mu_{B(x_\alpha)}^\alpha - \mu_{B(x_0)}^\alpha)$  , 得

$$\begin{aligned}\Delta G_m^{\alpha \rightarrow \alpha'+\beta} &= RT \left[ (1-x_0) \ln \frac{1-x_\alpha}{1-x_0} + x_0 \ln \frac{x_\alpha}{x_0} \right] + \Omega \{ (1-x_0)(x_\alpha^2 - x_0^2) + x_0(1-x_\alpha)^2 - x_0(1-x_0)^2 \} \\ &= RT \left[ (1-x_0) \ln \frac{1-x_\alpha}{1-x_0} + x_0 \ln \frac{x_\alpha}{x_0} \right] + \Omega(x_\alpha - x_0)^2\end{aligned}$$

(2) 若脱溶物核心成分和  $\beta$  相平衡成分近似相等为  $x_\beta$  则形核驱动力  $\Delta G_I$  为图(b)中的 FK 段。

K 点的自由能  $G_{x_\beta}^\alpha$  为

$$G_{x_\beta}^\alpha = (1-x_\beta)\mu_{A(x_0)}^\alpha + x_\beta\mu_{B(x_0)}^\alpha$$

F 点的自由能  $G_{x_\beta}^\beta$  为

$$G_{x_\beta}^\beta = (1-x_\beta)\mu_{A(x_\alpha)}^\alpha + x_\beta\mu_{B(x_\alpha)}^\alpha$$

所以溶体形成成份为  $x_\beta$  核心的形核驱动力  $\Delta G_I$  为

$$\begin{aligned}\Delta G_I &= G_{x_\beta}^\beta - G_{x_\beta}^\alpha = (1-x_\beta)\mu_{A(x_\alpha)}^\alpha + x_\beta\mu_{B(x_\alpha)}^\alpha - (1-x_\beta)\mu_{A(x_0)}^\alpha - x_\beta\mu_{B(x_0)}^\alpha \\ &= (1-x_\beta)(\mu_{A(x_\alpha)}^\alpha - \mu_{A(x_0)}^\alpha) + x_\beta(\mu_{B(x_\alpha)}^\alpha - \mu_{B(x_0)}^\alpha)\end{aligned}$$

因  $\mu_i^\phi = G_i^\phi + RT \ln a_i^\phi$  , 故

$$\begin{aligned}\Delta G_1 &= (1-x_\beta)\mu_{A(x_\alpha)}^\alpha + x_\beta\mu_{B(x_\alpha)}^\alpha - [(1-x_\beta)\mu_{A(x_0)}^\alpha + x_\beta\mu_{B(x_0)}^\alpha] \\ &= RT \left[ (1-x_\beta) \ln \frac{a_{A(x_\alpha)}^\alpha}{a_{A(x_0)}^\alpha} + x_\beta \ln \frac{a_{B(x_\alpha)}^\alpha}{a_{B(x_0)}^\alpha} \right]\end{aligned}$$

如果 $\alpha$ 相和 $\beta$ 相是理想溶体，活度和成分相等，形成成份为 $x_\beta$ 核心的形核驱动力 $\Delta G_1$ 为

$$\Delta G_1 = RT \left[ (1-x_\beta) \ln \frac{1-x_\alpha}{1-x_0} + x_\beta \ln \frac{x_\alpha}{x_0} \right]$$

如果 $\alpha$ 相和 $\beta$ 相是规则溶液， $\mu_i^\phi = G_i^\phi + RT \ln x_i^\phi + \Omega(1-x_i^\phi)^2$ ，代入

$\Delta G_1 = (1-x_\beta)(\mu_{A(x_\alpha)}^\alpha - \mu_{A(x_0)}^\alpha) + x_\beta(\mu_{B(x_\alpha)}^\alpha - \mu_{B(x_0)}^\alpha)$ ，得

$$\begin{aligned}\Delta G_1 &= RT \left[ (1-x_\beta) \ln \frac{1-x_\alpha}{1-x_0} + x_\beta \ln \frac{x_\alpha}{x_0} \right] + \Omega \{ (1-x_\beta)(x_\alpha^2 - x_0^2) + x_\beta(1-x_\alpha)^2 - x_\beta(1-x_0)^2 \} \\ &= RT \left[ (1-x_\beta) \ln \frac{1-x_\alpha}{1-x_0} + x_\beta \ln \frac{x_\alpha}{x_0} \right] + \Omega [x_\alpha^2 + 2x_\beta(x_0 - x_\alpha) - x_0^2]\end{aligned}$$

4. 本题讨论符号和上题相同，现讨论 $\alpha$ 和 $\beta$ 均为理想溶体的情况。在 600K， $x_0=0.1$ ， $x_\alpha=0.02$ ， $x_\beta=0.95$ ， $\alpha/\beta$ 界面能为  $0.5\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ ，两相偏摩尔体积同为  $10^{-3}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(1)求相变总驱动力和形核驱动力（以单位体积的吉布斯自由能表示）

(2)求均匀形核的临界核心尺寸（球状）。

(3)脱溶后，脱溶粒子间距为 50nm，问粒子平均半径为临界核心半径  $r^*$  的多少倍？

(4)转变前后总吉布斯自由能降低多少？还有多少以界面能形式保留下来？

解：(1)若 $\alpha$ 和 $\beta$ 均为理想溶体，在 600K 相变总驱动力 $\Delta G_m$ 为

$$\begin{aligned}\Delta G_m &= RT \left[ (1-x_0) \ln \frac{1-x_\alpha}{1-x_0} + x_0 \ln \frac{x_\alpha}{x_0} \right] \\ &= 8.314 \times 600 \left[ (1-0.1) \ln \frac{1-0.02}{1-0.1} + 0.1 \ln \frac{0.02}{0.1} \right] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -420.33 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

以体积自由能 $\Delta G_v$ 表示相变总驱动力

$$\Delta G_v = \frac{\Delta G_m}{V_m} = -\frac{420.33}{10^{-5}} \text{J} \cdot \text{m}^{-3} = -420.33 \times 10^5 \text{J} \cdot \text{m}^{-3}$$

形核驱动力 $\Delta G_{lm}$ 为

$$\begin{aligned}\Delta G_{lm} &= RT \left[ (1-x_\beta) \ln \frac{1-x_\alpha}{1-x_0} + x_\beta \ln \frac{x_\alpha}{x_0} \right] \\ &= 8.31 \times 600 \left[ (1-0.95) \ln \frac{1-0.02}{1-0.1} + 0.95 \ln \frac{0.02}{0.1} \right] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -7.6 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

以体积自由能  $\Delta G_l^v$  表示形核驱动力

$$\Delta G_1^V = \frac{\Delta G_{1m}}{V_m} = -\frac{7.6 \times 10^3}{10^{-5}} \text{J} \cdot \text{m}^3 = 7.6 \times 10^8 \text{J} \cdot \text{m}^{-3}$$

(2)若核心为球状，均匀形核的临界核心尺寸  $r^*$  为

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_1^V} = \frac{2 \times 0.5}{7.6 \times 10^8} \text{m} = 1.31 \times 10^{-9} \text{m}$$

(3)脱溶后， $\alpha$ 和 $\beta$ 相的成份近似为平衡成份，则 $\beta$ 相的相对量  $f_\beta$  为

$$f_\beta = \frac{x_0 - x_\alpha}{x_\beta - x_\alpha} = \frac{0.1 - 0.02}{0.95 - 0.02} = 0.086$$

因为两相的摩尔体积相同，所以上述的相对量以为体积相对量。设例子分布是简单立方阵列排列，粒子间距为 50nm，即每  $(50\text{nm})^3$  体积中有一个粒子，每  $\text{m}^3$  中的粒子数  $n$  为

$$n = \frac{1}{(50 \times 10^{-9})^3} \text{m}^{-3} = 8 \times 10^{21} \text{m}^{-3}$$

设脱溶后粒子半径为  $r$ ，粒子体积为  $V_r$ ，则  $nV_r$  应等于体积分数  $f_\beta$ ，即  $4\pi r^3 n/3 = f_\beta$ ，故

$$r = \left( \frac{3f_\beta}{4\pi} \right)^{1/3} = \left( \frac{3 \times 0.086}{4\pi \times 8 \times 10^{21}} \right)^{1/3} \text{m} = 1.37 \times 10^{-8} \text{m}$$

设脱溶后粒子半径  $r$  与临界核心半径  $r^*$  的关系是

$$r = \frac{1.37 \times 10^{-8}}{1.31 \times 10^{-9}} r^* = 10.45 r^*$$

(4)转变前后总吉布斯自由能降低量  $\Delta G$  为

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta G_V f_\beta + nA\gamma = [-420.33 \times 10^5 + 8 \times 10^{21} \times 4\pi (1.37 \times 10^{-8})^2 \times 0.5] \text{J} \cdot \text{m}^{-3} \\ &= -3.26 \times 10^7 \text{J} \cdot \text{m}^{-3} \end{aligned}$$

其中有  $nA\gamma = 8 \times 10^{21} \times 4\pi (1.37 \times 10^{-8})^2 \times 0.5 \text{J} \cdot \text{m}^{-3} = 9.43 \times 10^6 \text{J} \cdot \text{m}^{-3}$  以界面能的形式保留下来。

5. Al-Mg 置换固溶体，估计溶质原子 Mg 产生的错配应变能，以  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $\text{eV}/\text{原子}$  表达。说明你估算时所用的假设。Al 的原子半径为 0.143nm、切变模量  $G = 2.5 \times 10^{10} \text{Pa}$ ，Mg 的  $a$  轴长 0.32nm。

解：假设 基体是各向同性的连续介质，单个原子相距很远，认为每个原子的应力场不重叠。可以用如下式子估计溶质原子 Mg 产生的错配应变能：

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

其中  $\delta$  点阵错配度为

$$\delta = \frac{a_{\text{Mg}} - a_{\text{Al}}}{a_{\text{Al}}} = \frac{0.16 - 0.143}{0.143} = 0.1189$$

$V$  是 Al 的原子体积：

$$V = \frac{4}{3} \pi r_{\text{Al}}^3 = \frac{4}{3} \pi (0.143 \times 10^{-9})^3 = 1.225 \times 10^{-29} \text{m}^3$$

故  $\Delta G_{st} = 4G\delta^2 V = 4 \times 2.5 \times 10^{10} \times (0.1189)^2 \times 1.225 \times 10^{-29} \text{ J/at} = 1.73 \times 10^{-20} \text{ J/at}$

每一个 eV 等于  $1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ ，所以

$$\Delta G_{st} = 1.73 \times 10^{-20} / 1.602 \times 10^{-19} \text{ eV/at} = 0.108 \text{ eV/at}$$

把以 J/at 表达的数值乘以亚佛加德罗常数 N 得以 J/mol 表达的值

$$\Delta G_{st} = 1.73 \times 10^{-20} \times 6.025 \times 10^{23} \text{ J/mol} = 10.4 \times 10^3 \text{ J/mol}$$

6. 设母相和析出相的切变模量  $G$  相同，母相是各向同性连续介质。若形成共格的核心，导出球状和圆盘状核心长大丧失共格时的尺寸的表达式。

解：球状时，共格破坏前的错配应变能及界面能之和等于

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \times 4G\delta^2 + 4\pi r^2 \gamma_{co}$$

丧失共格后没有错配应变能，界面由共格变为非共格，故能量为  $4\pi r^2(\gamma_{in} - \gamma_{co})$ ，前二者相等求得的尺寸就是丧失共格的尺寸  $r^*$ ，即

$$\frac{4}{3}\pi (r^*)^3 \times 4G\delta^2 + 4\pi (r^*)^2 \gamma_{co} = 4\pi (r^*)^2 (\gamma_{in} - \gamma_{co})$$

即 
$$r^* = \frac{3(\gamma_{in} - \gamma_{co})}{4G\delta^2}$$

圆盘状时，设半径为  $r$ 、厚度为  $t$ 。圆盘体积等于  $\pi r^2 t$ ，圆盘面面积等于  $2\pi r^2$ ，圆盘侧面面积等于  $2\pi r t$ 。共格破坏前的错配应变能及界面能之和等于

$$\pi r^2 t \times 4G\delta^2 + 2\pi r^2 \gamma_{co} + 2\pi r t \gamma_{in}$$

丧失共格后没有错配应变能，圆盘面界面由共格变为非共格，故能量为

$$2\pi r^2 (\gamma_{in} - \gamma_{co}) + 2\pi r t \gamma_{in}$$

前二者相等求得的尺寸就是丧失共格的尺寸  $t^*$ ，即

$$\pi r^2 t^* \times 4G\delta^2 + 2\pi r^2 \gamma_{co} + 2\pi r t^* \gamma_{in} = 2\pi r^2 (\gamma_{in} - \gamma_{co}) + 2\pi r t^* \gamma_{in}$$

即 
$$\pi r^2 t^* \times 4G\delta^2 = 2\pi r^2 (\gamma_{in} - \gamma_{co})$$

结果 
$$t^* = \frac{(\gamma_{in} - \gamma_{co})}{2G\delta^2}$$

7. Al-Ag 和 Al-Cu 合金中，从以 Al 为基的固溶体中分别析出富 Ag 和富 Cu 的析出物。Al、Ag 和 Cu 的原子半径为 1.43nm、1.44nm 和 1.28nm。若简单地由原子半径估计错配度  $\delta$ ，并简单地认为析出物的非共格界面能为  $0.5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ ，共格界面能为  $0.05 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。Al 的切变模量  $G = 2.6 \times 10^{10} \text{ Pa}$ ，又设析出物的切变模量和 Al 的相同，估计这两种析出物丧失共格的尺寸。

解：对于 Al-Ag 合金，错配度  $\delta = \frac{r_{Ag} - r_{Al}}{r_{Al}} = \frac{1.44 - 1.43}{1.43} = 0.007$ 。因析出物的错配度  $\delta < 0.05$ ，

它是球状，按上题的式子，丧失共格的尺寸  $r^*$  为

$$r^* = \frac{3(\gamma_{in} - \gamma_{co})}{4G\delta^2} = \frac{3(0.5 - 0.05)}{4 \times 2.6 \times 10^{10} \times (0.007)^2} \text{m} = 2.65 \times 10^{-7} \text{m}$$

对于 Al-Cu 合金，错配度  $\delta = \frac{r_{Cu} - r_{Al}}{r_{Al}} = \frac{1.28 - 1.43}{1.43} = -0.105$ ，因析出物的错配度  $\delta > 0.05$ ，

它是圆片状，按上题的式子，丧失共格的尺寸  $t^*$  为

$$t^* = \frac{(\gamma_{in} - \gamma_{co})}{2G\delta^2} = \frac{(0.5 - 0.05)}{2 \times 2.6 \times 10^{10} \times (0.105)^2} \text{m} = 7.85 \times 10^{-10} \text{m}$$

8.  $\alpha$  为母相， $\beta$  为析出相， $\alpha/\beta$  界面能为  $0.5 \text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ ， $\alpha/\alpha$  界面能为  $0.6 \text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

(1) 求  $\beta$  相在  $\alpha$  相界面上形核（双球冠状）的接触角  $\theta$  以及在界面上形核的  $f(\theta)$  因子。

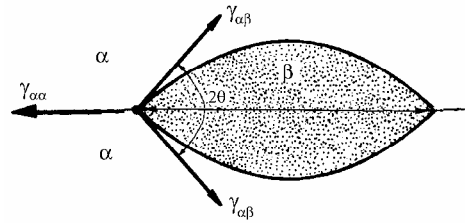
(2) 利用第 4 题中数据的结果，设  $\alpha$  相界面厚度  $\delta$  和晶粒直径  $D$  之比  $\delta/D = 10^{-5}$ ，求  $\ln(I_2/I_3)$ 。

（ $I_2$  和  $I_3$  分别为在界面和在晶粒内形核的形核率）

解：(1)  $\beta$  相在  $\alpha$  相界面上形核（双球冠状）的

接触角  $\theta$  为

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{\alpha/\alpha}}{2\gamma_{\alpha/\beta}} = \frac{0.6}{2 \times 0.5} = 0.6$$



故  $\theta = \arccos 0.6 = 53.13^\circ$

在界面上形核的  $f(\theta)$  因子为

$$f(\theta) = \frac{1}{2}[2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta] = \frac{1}{2}[2 - 3 \times 0.6 + (0.6)^3] = 0.208$$

(2) 根据第 4 题得出的形核驱动力  $\Delta G_1^v = 7.6 \times 10^8 \text{J} \cdot \text{m}^{-3}$ ，若忽略形核的弹性畸变能，均匀形

核的形核功  $\Delta G^*$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{(\Delta G_1^v)^2} = \frac{16\pi}{3} \frac{0.5^3}{(7.6 \times 10^8)^2} \text{J} = 3.63 \times 10^{-18} \text{J}$$

在  $i$  和  $j$  位置形核比值的的关系为

$$\frac{I_i}{I_j} = \left(\frac{d}{L}\right)^{j-i} \exp\left\{-\frac{(f_i - f_j)\Delta G^*}{kT}\right\}$$

$I_2$  和  $I_3$  位置形核的形核率比为

$$\begin{aligned} \frac{I_2}{I_3} &= \left(\frac{d}{L}\right)^{3-2} \exp\left\{-\frac{(f_2 - f_3)\Delta G^*}{kT}\right\} = 10^{-5} \times \exp\left(-\frac{(0.208 - 1) \times 3.63 \times 10^{-18}}{1.38 \times 10^{-23} \times 600}\right) \\ &= 10^{-5} \times \exp(347.22) \end{aligned}$$

即  $\ln \frac{I_2}{I_3} = \ln 10^{-5} + 347.22 = 335.7$

在晶界上形核是主要的，晶粒内形核可以忽略。

9.  $\gamma$  相晶粒直径为  $1 \text{mm}$ ，晶界厚度为  $1 \text{nm}$ ，在  $1000 \text{K}$  析出  $\alpha$  相， $\gamma/\alpha$  非共格界面能为  $0.5 \text{J/m}^2$ ，

共格界面能  $0.05\text{J/m}^2$ ， $\alpha$ 相在 $\gamma$ 晶界上接触角为  $60^\circ$ ，形核驱动力  $\Delta G_1^v = 5 \times 10^8 \text{J/m}^3$ ， $\alpha$ 和 $\gamma$ 相

的摩尔体积约为  $10^{-5} \text{m}^3$ 。问若在晶内以共格圆盘状（直径  $D$  和厚度  $t$  之比  $D/t=10$ ）均匀形核以及在晶界上非均匀形核（双球冠状，界面都是非共格），哪一种情况的形核率大？

解：根据题意，圆盘半径  $r$  和厚度  $t$  的关系是： $t=r/5$ ，则圆盘体积等于  $\pi r^2 t = \pi r^3/5$ ，圆盘面面积等于  $2\pi r^2$ ，圆盘侧面面积等于  $2\pi r t = 2\pi r^2/5$ 。

晶内形核时，形成尺寸为  $r$  圆盘晶体所需能量  $\Delta G$  为

$$\Delta G = \frac{\pi r^3}{5} \Delta G_1^v + 2\pi r^2 \gamma_{co} + \frac{2\pi r^2}{5} \gamma_{in}$$

求  $r$  的极值

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = \frac{3\pi r^2}{5} \Delta G_1^v + 4\pi r \gamma_{co} + \frac{4\pi r}{5} \gamma_{in} = 0$$

得 
$$r^* = \frac{4 \times 5 \gamma_{co} + 4 \gamma_{in}}{3 \Delta G_1^v} = \frac{4 \times 5 \times 0.05 + 4 \times 0.5}{3 \times 5 \times 10^8} \text{m} = 2 \times 10^{-9} \text{m}$$

把  $r^*$  代回  $\Delta G$  式子，求得临界核心形成功  $\Delta G^*$

$$\begin{aligned} \Delta G^* &= \frac{\pi (r^*)^3}{5} \Delta G_1^v + 2\pi (r^*)^2 \gamma_{co} + \frac{2\pi (r^*)^2}{5} \gamma_{in} \\ &= \left[ -\frac{\pi (2 \times 10^{-9})^3}{5} \times 5 \times 10^8 + 2\pi \times (2 \times 10^{-9})^2 \times 0.05 + \frac{2\pi (2 \times 10^{-9})^2}{5} \times 0.5 \right] \text{J} \\ &= 1.26 \times 10^{-18} \text{J} \end{aligned}$$

晶界形核时，因 $\alpha$ 相在 $\gamma$ 晶界上接触角为  $60^\circ$ ，故  $f(\theta)$  为

$$f(\theta) = \frac{1}{2} (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) = 0.5 \times (2 - 3\cos 60^\circ + \cos^3 60^\circ) = 0.3125$$

若在晶内以非共格界面均匀形核(球状)，临界核心半径  $r_{in}^*$  为

$$r_{in}^* = \frac{2\gamma_{in}}{\Delta G_1^v} = \frac{2 \times 0.5}{5 \times 10^8} \text{m} = 2 \times 10^{-7} \text{m}$$

所需的临界核心形成功  $\Delta G_{in}^*$  为

$$\Delta G_{in}^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma_{in}^3}{\Delta G_1^v} = \frac{16\pi}{3} \frac{(0.5)^3}{(5 \times 10^8)^2} = 8.37 \times 10^{-18} \text{J}$$

在晶界上非均匀形核方式形成双球冠状核心的临界核心形成功  $\Delta G_b^*$  为

$$\Delta G_b^* = f(\theta) \Delta G_{in}^* = 8.37 \times 10^{-18} \times 0.3125 \text{J} = 2.615 \times 10^{-18} \text{J}$$

在晶界上非均匀形核(双球冠状)的形核率  $I_2$  与在晶粒内共格均匀形核(圆盘状)的形核率  $I_3$  的比值为

$$\frac{I_2}{I_3} = \left( \frac{d}{L} \right) \exp \left\{ -\frac{\Delta G_b^* - \Delta G^*}{kT} \right\} = \frac{10^{-9}}{10^{-3}} \exp \left( -\frac{2.615 \times 10^{-18} - 1.26 \times 10^{-18}}{1.38 \times 10^{-23} \times 1000} \right) = 1.8 \times 10^{-2}$$

在晶内共格形核的形核率比在晶界非共格形核率高。



10.利用第 4 题的结果,设母相(fcc 结构)的  $G=5 \times 10^{10}\text{Pa}$ ,  $\nu=0.3$ ,最近邻原子间距  $0.14\text{nm}$ 。

若在刃位错上形核,如果简单地假设核心是圆柱状,长度为直径的两倍,又设位错密度为  $10^6\text{cm}^{-2}$ (简单地认为都是刃位错),位错线上每原子面包含 10 个原子,大约估计  $\ln(I_{\text{位错}}/I_{\text{均匀}})$ ,求核心临界直径。

解:在位错上形核(圆柱状)的临界半径  $r^*$  为

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

其中  $A=Gb^2/4\pi(1-\nu)$ 。利用第 4 题的数据,  $\gamma=0.5\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ ,形核驱动力  $\Delta G_1^v = 7.6 \times 10^8 \text{J}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

临界半径  $r^*$  为

$$\begin{aligned} r^* &= \frac{\gamma}{2\Delta G_1^v} \left[ 1 \pm \left\{ 1 + \frac{Gb^2\Delta G_1^v}{2\pi^2\gamma^2(1-\nu)} \right\}^{\frac{1}{2}} \right] \\ &= \frac{0.5}{2 \times 7.6 \times 10^8} \left[ 1 \pm \left\{ 1 - \frac{5 \times 10^{10} (0.14 \times 10^{-9})^2 \times 7.6 \times 10^8}{2\pi^2 \times (0.5)^2 (1-0.3)} \right\}^{1/2} \right] \text{m} \end{aligned}$$

上式得  $r^*=6.2 \times 10^{-10}\text{m}$ ,  $3.75 \times 10^{-11}\text{m}$ 。 $r^*=6.2 \times 10^{-10}\text{m}$  是临界半径,  $3.75 \times 10^{-11}\text{m}$  大小相当位错的  $r_0$ 。临界形核功为

$$\begin{aligned} \Delta G^* &= [\pi(r^*)^2 \Delta G_1^v + 2\pi r^* \gamma - \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln(\frac{r^*}{r_0})] 4r^* \\ &= [-4\pi(6.2 \times 10^{-10})^3 \times 7.6 \times 10^8 + 8\pi(6.2 \times 10^{-10})^2 \times 0.5 - \frac{5 \times 10^{10} (0.14 \times 10^{-9})^2 \times 6.2 \times 10^{-10}}{4\pi(1-0.3)} \ln \frac{6.2}{3.75}] \text{J} \\ &= 2.36 \times 10^{-18} \text{J} \end{aligned}$$

单位长度位错所占的体积  $V_d=10\Omega$ ,  $\Omega$  为原子体积。现在是 fcc 结构,点阵常数  $a=\sqrt{2}b$ ,

一个晶胞含有 4 个原子,原子体积  $\Omega$  是

$$\Omega = a^3/4 = (\sqrt{2}b)^3/4 = (\sqrt{2} \times 0.14 \times 10^{-9})^3/4 = 1.94 \times 10^{-30} \text{m}^3$$

故单位长度位错所占的体积  $V=10\Omega=1.94 \times 10^{-29}\text{m}^3$ 。单位体积中位错所占的体积  $V_d$  为

$$V_d = V\rho = 1.94 \times 10^{-29} \times 10^{10} = 1.94 \times 10^{-18}$$

按第 4 题数据,温度为 600K,在晶内形成非共格核心所需的形核功  $\Delta G_m^*$  为  $8.37 \times 10^{-18}\text{J}$ ,

故在位错上形核率  $I_1$  与在晶内形核率  $I_3$  之比

$$\begin{aligned} \ln \frac{I_1}{I_3} &= \ln(V_d)^2 - \frac{\Delta G_d^* - \Delta G^*}{kT} = \ln(1.94 \times 10^{-18})^2 - \frac{2.36 \times 10^{-18} - 8.37 \times 10^{-18}}{1.38 \times 10^{-23} \times 600} \\ &= -81.57 + 725.84 = 644.27 \end{aligned}$$

说明主要在位错上形核,在晶内均匀形核可以忽略。

11. 纯铁发生 $\gamma \rightarrow \alpha$ 多形性转变，界面是非共格的，估计在 1150K 以及 900K 时 $\alpha$ -Fe 界面迁移速度。晶界扩散激活能近似为 120kJ/mol，原子间距 $\approx 0.248\text{nm}$ 。

$$\Delta G^{\alpha \rightarrow \gamma} = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \quad (\text{J/mol})$$

其中系数:

温度范围/K	A	B	C	D	E
740 < T 860	-269693	1294.373	-2.288242	$1.7794 \times 10^{-3}$	$-5.156663 \times 10^{-7}$
860 < T 940	5442896	-24104.31	40.02958	$-2.953537 \times 10^{-2}$	$8.167968 \times 10^{-6}$
940 < T 1080	243631.7	-932.2832	1.350039	$-8.736977 \times 10^{-4}$	$2.126265 \times 10^{-7}$
1080 < T 1240	587297	-1967.562	2.473726	$-1.382798 \times 10^{-3}$	$2.898708 \times 10^{-7}$

解：根据商标的数据，1150K 的  $RT=8.314 \times 1150\text{J/mol}=9561.1\text{J/mol}$ ； $\Delta G^{\alpha \rightarrow \gamma}$  为

$$\begin{aligned} \Delta G^{\alpha \rightarrow \gamma} &= [587297 - 1967.562 \times 1150 + 2.473726(1150)^2 - \\ &\quad - 1.382798 \times 10^{-3}(1150)^3 + 2.898708 \times 10^{-7}(1150)^4] \text{J/mol} \\ &= 26.23 \text{J/mol} \end{aligned}$$

900K 的  $RT=8.314 \times 900\text{J/mol}=7482.6\text{J/mol}$ ； $\Delta G^{\alpha \rightarrow \gamma}$  为

$$\begin{aligned} \Delta G^{\alpha \rightarrow \gamma} &= [5442896 - 24104.31(900) + 40.02958(900)^2 - \\ &\quad - 2.953537 \times 10^{-2} \times (900)^3 + 8.167968 \times 10^{-6} \times (900)^4] \text{J/mol} \\ &= 695.87 \text{J/mol} \end{aligned}$$

因为在这两个温度下  $\Delta G^{\alpha \rightarrow \gamma} < RT$ ，多形性转变界面迁移速度为

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

晶界扩散系数  $D_b \approx b^2 \nu \exp(-\Delta G_m/RT)$ ，简单假设晶界厚度  $d \approx b$ ，则在 1150K 温度下界面迁移速度为

$$\begin{aligned} v &\approx b \nu \frac{\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) = 0.248 \times 10^{-9} \times 10^{13} \frac{26.23}{8.314 \times 1150} \exp\left(-\frac{120 \times 10^3}{8.314 \times 1150}\right) \text{m/s} \\ &= 2.41 \times 10^{-5} \text{m/s} \end{aligned}$$

在 900K 温度下界面迁移速度为

$$\begin{aligned} v &\approx b \nu \frac{\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) = 0.248 \times 10^{-9} \times 10^{13} \frac{695.87}{8.314 \times 900} \exp\left(-\frac{120 \times 10^3}{8.314 \times 900}\right) \text{m/s} \\ &= 2.5 \times 10^{-5} \text{m/s} \end{aligned}$$

12.  $w(\text{C})=0.25\%$  的 Fe-C 合金， $\gamma$ 相在  $800^\circ\text{C}$  保温析出 $\alpha$ 相， $\alpha$ 相只在 $\gamma$ 相的晶界形核，很快形核位置饱和，即 $\alpha$ 铺满了所有 $\gamma$ 相的晶界，再增厚长大。 $\alpha/\gamma$ 界面是非共格界面， $\gamma$ 相的晶粒直径为  $0.04\text{mm}$ ，平衡成分为  $C(\gamma)=0.32\%$ ； $C(\alpha)=0.02\%$ 。在  $800^\circ\text{C}$  时，碳在 $\gamma$ -Fe 中的扩散系数为  $1.34 \times 10^{-8} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ， $\alpha$ 长大时以 $\gamma$ 相中浓度梯度为线性近似，求平衡时 $\alpha$ 相的厚度以及达到平衡时的时间（忽略形核饱和的时间）。

解： $\alpha$ 相在 $\gamma$ 相的晶界形核并且位置饱和后， $\alpha$ 相在两侧增厚长大，这是平面一维长大的情况。若近似把界面前浓度梯度看作线性，如右图所示。 $\alpha$ 相厚度 $\eta$ 与长大时间 $t$ 的关系为

$$\eta = \alpha_1 \sqrt{Dt}$$

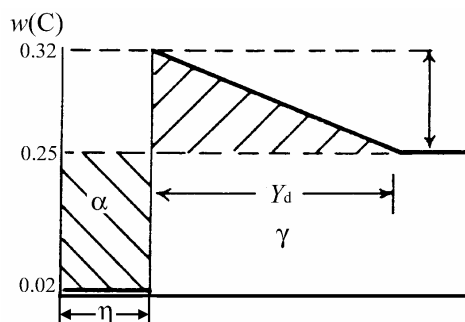
其中  $\alpha_1$  为长大系数，

$$\alpha_1 = \frac{C_\gamma - C_0}{(C_0 - C_\alpha)^{1/2} (C_\gamma - C_\alpha)^{1/2}}$$

即：

$$\eta = \frac{C_\gamma - C_0}{(C_0 - C_\alpha)^{1/2} (C_\gamma - C_\alpha)^{1/2}} \sqrt{Dt} = \frac{0.32 - 0.25}{(0.25 - 0.02)^{1/2} (0.32 - 0.02)^{1/2}} \sqrt{1.34 \times 10^{-8}} \sqrt{t} \text{ cm}/\sqrt{s}$$

$$= 3.08 \times 10^{-4} \sqrt{t} \text{ cm}/\sqrt{s}$$



为了计算  $\alpha$  相最终的厚度，要知道平衡时  $\alpha$  相的体积分数(约等于重量分数)  $f^\alpha$

$$f^\alpha = \frac{0.32 - 0.25}{0.32 - 0.02} = 23.33\%$$

设奥氏体晶粒为立方体，边长为  $d$ ，厚度为  $h$ ，则体积分数  $f^\alpha$  与  $d$  和  $h$  的关系为

$$f^\alpha = \frac{3d^2h}{d^3} = \frac{3h}{d}$$

故  $h = \frac{1}{3} f^\alpha d = \frac{1}{3} \times 0.1333 \times 0.04 \text{ mm} = 3.11 \times 10^{-6} \text{ m}$

当  $\eta = h$  时达到平衡，所需时间  $t$  为

$$t = \left( \frac{\eta}{3.08 \times 10^{-4}} \right)^2 = \left( \frac{3.11 \times 10^{-6}}{3.08 \times 10^{-4}} \right)^2 \text{ s} = 1 \times 10^{-2} \text{ s}$$

13. 锰在  $282^\circ\text{C}$  时  $\beta \rightarrow \alpha$  等温转变的转变量摩尔分数  $x$  和转变时间的关系如下所列

$x$	0.04	0.18	0.49	0.89
$t/\text{s}$	1260	2000	2820	3900

假设转变动力学服从 Avrami 关系，求出其中指数  $n$ ，并推断可能的形核及长大的方式。

解：Avrami 关系是  $X = 1 - \exp(-Bt^n)$ 。设  $\beta$  和  $\alpha$  相的摩尔体积相等，则摩尔分数  $x$  和体积分

分数  $X$  相等。对 Avrami 关系左右两端去对数，得  $kt^n = -\ln(1 - X)$ ，再取对数得

$$\ln k + n \ln t = \ln[-\ln(1 - X)]$$

把数据换成  $\ln t$  及  $\ln[-\ln(1 - X)]$ ，得下表

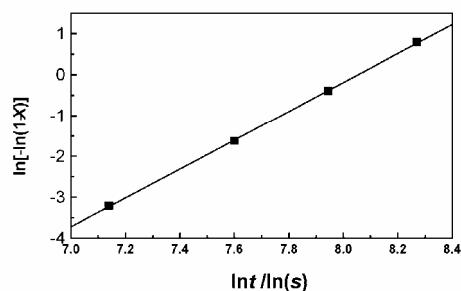
$\ln[-\ln(1 - X)]$	-3.199	-1.617	-0.395	0.792
$\ln t / \ln s$	7.139	7.601	7.945	8.269

对上列数据画图(右图)，并进行线性回归，

得

$$\ln[-\ln(1 - X)] = -28.406 + 3.53 \ln t$$

锰的  $\beta \rightarrow \alpha$  等转变是多形性转变，因为  $n$  在 3~4 之间，可以推断转变过程是形核率随时间减小。



14. 当转变时间很短时，Avrami 方程可作怎样的简化？

(1) 若形核都是在晶粒角上，并且假设晶核都是在转变开始瞬间形成，形核位置饱和，核心以恒速长大，以简单的模型，利用 Avrami 简化式子，证明指数  $n=3$ 。

(2) 若在晶界形核，并且假设晶核都是在转变开始瞬间形成，形核位置饱和，核心以恒速长大，以简单的模型，利用 Avrami 简化式子，证明指数  $n=1$ 。

解：Avrami 关系是  $X = 1 - \exp(-Bt^n)$ ，当时间很短时， $\exp(-kt^n) \approx kt^n$ ，即  $X = kt^n$ 。

(1) 形核都是在晶粒角上，瞬间形核位置饱和的情况。设核心是球状，核心界面推移速度是  $v$ ，则在  $t$  时刻新相粒子的体积  $V = 4\pi(vt)^3/3$ 。又设晶粒是立方体，边长为  $d$ ，每个角隅上都形核，即每  $d^3$  含一个新相粒子，故新相的体积分数  $X$  应为

$$X = \frac{4\pi v^3}{3d^3} t^3$$

即  $n=3$ 。

(2) 形核都在晶界，瞬间形核位置饱和的情况。因晶界形核饱和，即新相片状向两侧长大。核心界面推移速度是  $v$ ，则在  $t$  时刻每新相片单位面积增加的体积  $V = (vt)$ 。又设晶粒是立方体，边长为  $d$ ，新相片的面积为  $3d^2$ ，故新相的体积分数  $X$  应为

$$X = \frac{3d^2 v}{d^3} t = \frac{3v}{d} t$$

即  $n=1$ 。

15. A-B 二元系相图如图下所示，在 500K 发生  $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$  共析转变。设共析长大是由体积扩散控制的，求共析片层间距及共析体的长大速度。共析转变的熵变  $\Delta S = 10^5 \text{ J/m}^3$ ， $\alpha/\beta$  界面能  $0.5 \text{ J}\cdot\text{m}^{-2}$ ，扩散系数  $D = 5 \times 10^{-13} \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 。

解：从右图知共析转变的过冷度为 200K，在这个温度共析最小片层间距  $\lambda_{sc}$  为

$$\begin{aligned} \lambda_{sc} &= \frac{2\gamma T_E V_m}{\Delta H \Delta T} = \frac{2\gamma}{\Delta S_V \Delta T} \\ &= \frac{2 \times 0.5}{10^5 \times 200} \text{ m} = 5 \times 10^{-8} \text{ m} \end{aligned}$$

对于体积扩散机制实际的片层间距  $\lambda_s = 3\lambda_{sc} = 1.5 \times 10^{-7} \text{ m}$ 。

共析体的长大速度  $v$  为

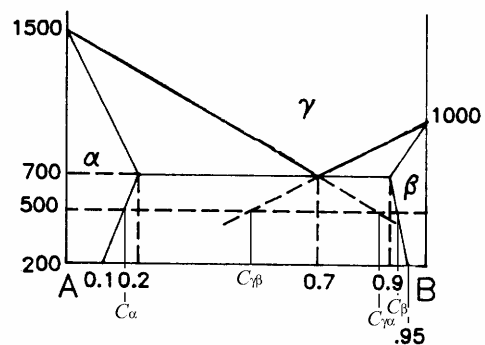
$$v = \frac{2D\Delta C_\gamma}{f_\alpha f_\beta (C_\beta - C_\alpha) \lambda_s} \left( 1 - \frac{\lambda_{sc}}{\lambda_s} \right)$$

根据相图，求出在 500K 下的  $C_\alpha$ 、 $C_\beta$ 、 $C_{\gamma\alpha}$  和  $C_{\gamma\beta}$ 。因各相线都是直线，故

$$C_\alpha = \frac{0.2 - 0.1}{500} \times 300 + 0.1 = 0.14 \quad C_\beta = \frac{0.95 - 0.9}{500} \times 300 + 0.9 = 0.93$$

$$C_{\alpha\gamma} = \frac{0.7}{800} \times 1000 = 0.875 \quad C_{\beta\gamma} = 1 - \frac{1 - 0.7}{300} \times 500 = 0.5$$

在共析体  $\alpha$  相  $\beta$  相前沿  $\gamma$  的浓度差  $\Delta C_\gamma = C_{\alpha\gamma} - C_{\beta\gamma} = 0.875 - 0.5 = 0.375$ 。两相平衡时的相对量为



$$f_{\alpha} = \frac{0.93-0.7}{0.93-0.14} = 0.291 \quad f_{\beta} = 1 - f_{\alpha} = 1 - 0.291 = 0.709$$

把这些数据代入速度式子，得

$$\begin{aligned} v &= \frac{2D\Delta C_{\gamma}}{f_{\alpha}f_{\beta}(C_{\beta}-C_{\alpha})} \frac{1}{\lambda_s} \left(1 - \frac{\lambda_{sc}}{\lambda_s}\right) = \frac{2 \times 5 \times 10^{-17} \times 0.375}{0.291 \times 0.709 \times (0.93 - 0.14)} \frac{1}{1.5 \times 10^{-7}} \left(1 - \frac{1}{3}\right) \text{m/s} \\ &= 1.02 \times 10^{-9} \text{m/s} \end{aligned}$$

16. A-B 二元系，富 B 的  $\beta$  相颗粒分布在  $\alpha$  相中，颗粒尺寸不均匀，平均半径为  $0.1\mu\text{m}$ 。 $\alpha/\beta$  界面能为  $0.5\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$ ，在  $1000\text{K}$ ，在  $\alpha$  相中扩散系数为  $10^{-11}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ，两相的摩尔体积近似为  $2 \times 10^{-7}\text{m}^3$ ，在  $1000\text{K}$ ， $\alpha$  相和  $\beta$  相的平衡浓度分别为 2% 和 90%。

(1) 在此时，半径为  $0.05\mu\text{m}$  及  $1.5\mu\text{m}$  的颗粒的界面移动速度是多大？

(2) 求平均半径从  $0.1\mu\text{m}$  长大到  $0.3\mu\text{m}$  所需要的时间？

解：(1) 根据题目给出的数据，代入颗粒界面移动速度  $v$  式子

$$v = \frac{2D\gamma V_m C_{\infty}}{(C_{\beta} - C_{\infty})RT} \frac{1}{r_1} \left( \frac{1}{\bar{r}_1} - \frac{1}{r_1} \right)$$

当半径为  $0.05\mu\text{m}$  时，颗粒界面移动速度  $v$  为

$$\begin{aligned} v &= \frac{2 \times 10^{-11} \times 0.5 \times 2 \times 10^{-7} \times 0.02}{8.314 \times 1000 (0.9 - 0.02)} \frac{1}{0.05 \times 10^{-6}} \left[ \frac{1}{0.1 \times 10^{-6}} - \frac{1}{0.05 \times 10^{-6}} \right] \text{m/s} \\ &= -1.09 \times 10^{-9} \text{m/s} \end{aligned}$$

当半径为  $1.5\mu\text{m}$  时，颗粒界面移动速度  $v$  为

$$\begin{aligned} v &= \frac{2 \times 10^{-11} \times 0.5 \times 2 \times 10^{-7} \times 0.02}{8.314 \times 1000 (0.9 - 0.02)} \frac{1}{1.5 \times 10^{-6}} \left[ \frac{1}{0.1 \times 10^{-6}} - \frac{1}{1.5 \times 10^{-6}} \right] \text{m/s} \\ &= 3.40 \times 10^{-11} \text{m/s} \end{aligned}$$

说明半径为  $0.05\mu\text{m}$  的粒子溶解，半径为  $1.5\mu\text{m}$  的粒子长大。

(2) 在  $t$  时刻平均粒子半径  $\bar{r}_1$  为

$$\bar{r}_1^3 = \bar{r}_0^3 + \frac{3}{2} \frac{\gamma D C_{\infty} V_m t}{RT(C_{\beta} - C_{\infty})}$$

即

$$\begin{aligned} t &= (\bar{r}_1^3 - \bar{r}_0^3) \frac{2RT(C_{\beta} - C_{\infty})}{3\gamma D C_{\infty} V_m} = [(0.3 \times 10^{-6})^3 - (0.1 \times 10^{-6})^3] \frac{2}{3} \times \frac{8.314(0.9 - 0.02) \times 1000}{0.5 \times 10^{-11} \times 0.02 \times 10^{-7}} \text{s} \\ &= 1.27 \times 10^4 \text{s} \end{aligned}$$

17. A-B 二元系固态完全互溶 ( $\alpha$  相)，并存在溶解度间隙，间隙的  $T_c=800\text{K}$ 。在  $550\text{K}$  的

摩尔分数  $x_B=0.4$  时，自由能-成分曲线  $d^2G/dx^2 = -95.32\text{J}$ ，测得在该成分下

$D_{A^*}^{AB}=9\times 10^{-12}\text{cm}^2/\text{s}$  ,  $D_{B^*}^{AB}=2\times 10^{-12}\text{cm}^2/\text{s}$ 。若调幅分解的 $\lambda_m=100\text{nm}$  , 问以多大的冷却速度

从高温 850K 冷却下来才可以避免在 550K 发生调幅分解？

解：因为调幅分解的 $\lambda_m=100\text{nm}$  , 调幅分解所需的扩散距离就是  $100\text{nm}/2=50\text{nm}$  , 根据估

计扩散这段距离  $x$  和所需的时间  $t$  的关系  $x \approx \sqrt{6\tilde{D}t}$  , 其中  $\tilde{D}$  是互扩散系数 , 它是

$$\begin{aligned}\tilde{D} &= (x_A D_{B^*}^{AB} + x_B D_{A^*}^{AB}) \frac{x_A x_B}{RT} \frac{d^2 G}{dx_B^2} \\ &= -(0.6 \times 2 \times 10^{-16} + 0.4 \times 9 \times 10^{-16}) \frac{0.6 \times 0.4}{8.314 \times 550} \times 95.32 \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} = -2.4 \times 10^{-18} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\end{aligned}$$

扩散距离为 50nm 所需时间  $t$  为

$$t = \frac{(\lambda_m/2)^2}{6D} = \frac{(50 \times 10^{-9})^2}{6 \times 2.4 \times 10^{-18}} \text{s} = 173.6 \text{s}$$

若从 800K 冷却到 550K 的时间小于 173.6s 就没有足够的时间发生调幅分解 , 故冷却速度  $v$  应大于

$$v > \frac{800-550}{173.6} \text{K} \cdot \text{s}^{-1} = 1.44 \text{K} \cdot \text{s}^{-1}$$

上面的分析是过低估计 , 因为采用的是 550K 的扩散系数 , 而冷却是从 800K 到 550K , 整个过程的扩散都比 550K 时的快。