

## 2. 一般情况

由

$$G' = G'(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

$$dG' = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (8-5)$$

由

$$G' = U + pV - TS$$

$$dG' = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

和(8-5)式比较,也可得

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$TdS = dU + pdV - \sum_i \mu_i dn_i$$

假定一个多元系含有  $k$  个组元,  $\phi$  个相, 每一个相都有其状态函数。将第  $i$  个组元标在状态函数的右下角, 将第  $\sigma$  相标在状态函数的右上角。

在恒温恒压的条件下, 体系中各个组元的分子(原子)仍可由一相转至另一相, 即  $n_i^\sigma$  仍是可变的。现由(8-5)式来表述多元系的复相平衡。对每一个相, 其吉布斯自由能的微分由(8-5)式表为

$$dG'^\sigma = -S^\sigma dT + V^\sigma dp + \sum_i \mu_i^\sigma dn_i^\sigma$$

$$(\sigma = 1, 2, 3, \dots, \phi) \quad (8-6)$$

由于吉布斯自由能为外延量, 整个体系的吉布斯自由能为各相吉布斯自由能的总和, 故有

$$G' = \sum_\sigma G^\sigma \quad (8-7)$$

$$dG' = \sum_\sigma dG^\sigma = \sum_\sigma (-S^\sigma dT + V^\sigma dp + \sum_i \mu_i^\sigma dn_i^\sigma)$$

$$= -SdT + Vdp + \sum_\sigma \sum_i \mu_i^\sigma dn_i^\sigma$$

则在等压过程中复相平衡的条件为

$$dG' = 0$$

即

$$\sum_\sigma \sum_i \mu_i^\sigma dn_i^\sigma = 0 \quad (8-8)$$

对于整个体系, 每组元在各相中摩尔数的总和是不变的, 即

$$\sum_\sigma n_i^\sigma = \text{常数} \quad (i = 1, 2, 3, \dots, k) \quad (8-9)$$

因此,

$$\sum_\sigma dn_i^\sigma = 0 \quad (i = 1, 2, 3, \dots, k) \quad (8-10)$$

这表示(8-8)式中各个  $dn_i^\sigma$  不是独立的, 而有  $k$  个依赖关系, 应用拉格朗日乘子法, 将

(8-10)式中第 $i$ 个式子相应地乘以 $-\lambda_i$ ,再和(8-8)式相加,则得

$$\sum_i \sum_{\sigma} (\mu_i^{\sigma} - \lambda_i) dn_i^{\sigma} = 0 \quad (8-11)$$

根据拉格朗日乘子的性质, (8-11)式成立时, 每个  $dz_i^0$  前面的系数都应等于零, 即

$$\mu_i^2 - \lambda_i = 0 \quad \begin{cases} i = 1, 2, 3, \dots, k \\ \sigma = 1, 2, 3, \dots, \varphi \end{cases} \quad (8-12)$$

(8-12)式可分别写成

$$\left. \begin{aligned} \mu_1^1 &= \mu_1^2 = \dots \mu_1^{l_1} = \dots \mu_1^{l_1} = \lambda_1 \\ \mu_2^1 &= \mu_2^2 = \dots \mu_2^{l_2} = \dots \mu_2^{l_2} = \lambda_2 \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_k^1 &= \mu_k^2 = \dots \mu_k^{l_k} = \dots \mu_k^{l_k} = \lambda_k \end{aligned} \right\} \quad (8-13)$$

(8-13)式为多元系复相平衡的普遍条件。(8-13)式指出,在一定温度和压强下,多元系各相达到平衡时,其中每个组元在各相的化学势都应相等。

二元系中两相平衡的条件为

$$\mu_1^1 = \mu_1^2 \quad \mu_2^1 = \mu_2^2$$

二元系中三相平衡的条件为

$$\mu_1^1 = \mu_1^2 = \mu_1^3 \qquad \mu_2^1 = \mu_2^2 = \mu_2^3$$

### 8-3 相律的推导

对包含  $c$  个组元分布在  $p$  个相中的体系, 每个相的成分可由  $(c-1)$  项浓度来完全确定, 因为当体系中除了一个组元以外, 其他组元的浓度已经确定时, 则最后组元的浓度即为所余留的浓度。因此为了完全确定  $p$  个相的成分就必须有  $p(c-1)$  项浓度, 或者所有浓度的可变数等于  $p(c-1)$ 。前已述及, 体系的所有平衡相, 其温度和压强均相同, 因此除浓度项外, 还要考虑这两个变数。当不存在其他外参变数时, 在平衡时所有总变数为  $p(c-1)+2$ 。

相平衡的条件为体系中每个组元在各相的化学势相等,则在总变数中有一些已经确定,其他变数就称为自由度数。

由(8-13)式对包含  $p$  个相和  $c$  个组元的体系,相平衡的条件为

$$\left. \begin{aligned} \mu_1^1 &= \mu_1^2 = \mu_1^3 = \mu_1^4 = \dots \mu_1^p \\ \mu_2^1 &= \mu_2^2 = \mu_2^3 = \mu_2^4 = \dots \mu_2^p \\ &\dots\dots\dots \\ \mu_c^1 &= \mu_c^2 = \mu_c^3 = \mu_c^4 = \dots \mu_c^p \end{aligned} \right\} \quad (8-14)$$

平衡条件一共有  $c(p-1)$  个独立的方程[上列式行数为  $c$ , 每行共  $(p-1)$  个方程]。因此在  $p(c-1)+2$  的总变数中,  $c(p-1)$  个变数必需固定, 只剩下

$$p(c-1)+2-c(p-1)=c-p+2$$

个变数作为自由度数  $F$ , 即

$$F = c - p + 2 \quad (8-15)$$

这就是吉布斯相律。

在恒压时,表示相律的(8-15)式改为

$$F = c - p + 1$$

显然,当压强为变量,并外加一个其它可变参数,如磁场时,则(8-15)式应写成

$$F = c - p + 3$$

以此类推。

在作热力学分析时,常需沿用相律对系统作分析。例如:在体系中仅有一个组元,并只存在一相时,则自由度数  $F = 1 - 1 + 2 = 2$ ,说明在该体系中温度和压力可任意变动。如在体系存在固、液二相时,  $F = 1 - 2 + 2 = 1$ ,则温度和压力只有一项可以任意变动。也即对应于任一压力,只有唯一的一个熔点。当该体系中存在三相平衡时,  $F = 1 - 3 + 2 = 0$ ,此时温度和压力不可变动,它们即对应了体系中的三相点。

在二元系中,当固定了压力后,  $F = 3 - p$ 。因而也就有更多的三相平衡。这些三相平衡出现在某一温度如共晶温度,偏晶温度等。平衡时温度不可变动,因此时自由度数零。

## 8-4 二元系中的两相平衡及三相平衡

### 1. 一相分解为两相平衡

对组元间交互作用参数  $\alpha$  较大的合金,在一定温度( $T < T_c$ )时,液体溶液或固溶体的自由能曲线由凹形变为中间部分上翘,出现两个最低点,如图 8-3 中  $m$  和  $q$  点;一个最高点,如图 8-3 中  $o$  点。图 8-3 中所示  $n$  和  $p$  点为曲率拐点,此处  $\frac{\partial^2 G}{\partial X^2} = 0$ ,在  $n-p$  之间自由能曲线呈凸状,即  $\frac{\partial^2 G}{\partial X^2} < 0$ 。如为规则溶液,  $o$  点的浓度相当于  $x_B = 0.5$ ,  $m$  和  $q$  具有相同的  $\Delta G^M$ 。

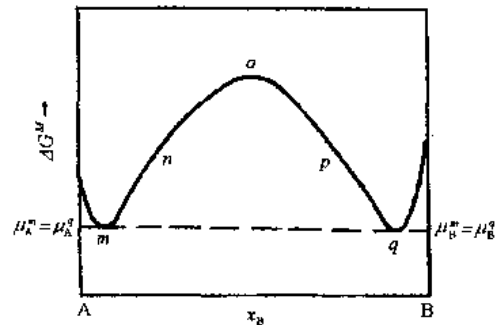


图 8-3 一相分解为两相平衡的自由能曲线

$x_B$  小于  $m$  的合金和  $x_B$  大于  $q$  的合金在此温度下仍为单相。 $x_B$  在  $m-q$  之间的合金在此温度下将分解为  $m$  和  $q$  两相,形成两相平衡[浓度在  $n$  和  $p$  之间合金的分解称为增幅(Spinodal)分解]。此时,

$$\mu_A^M = \mu_A^q \quad \mu_B^M = \mu_B^q$$

对  $m$  点所作切线即为对  $q$  点所作的切线<sup>1)</sup>。由于\*

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

两相共存的准则也可列为

$$a_A^M = a_A^q \quad a_B^M = a_B^q$$

当  $\Delta H^M$  正值很大、呈非规则溶液时,一相分解为两相平衡的自由能曲线(一定的  $p$ ,  $T$  时)如图 8-4 所示。此时由  $E$  点作切线和  $F$  点所作切线所得的组元化学势相同。

\*1) 实际上公切线应表示  $\frac{dG^M}{dx} = \frac{dG^q}{dx}$ ; 徐祖耀, 金属学原理, 1964, 1965, 178~179。

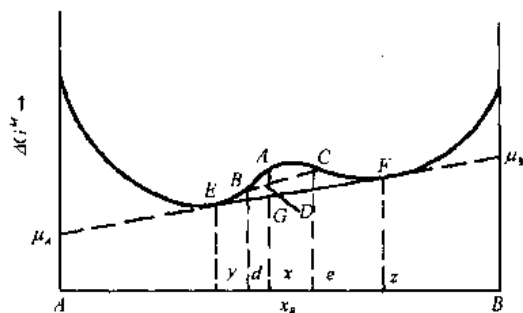


图 8-4  $\Delta H^M$  正值很大的非规则溶液的自由能曲线

因此成分在  $E, F$  之间 ( $y, z$  之间) 的合金在这温度下势必由一相分解为浓度分别为  $E$  和  $F$  的两个相, 这时  $E$  和  $F$  不一定为自由能曲线的最低点。

图 8-4 中成分为  $x$  的合金, 原始的自由能值为  $A$ , 如在此温度下分解为  $B$  (成分为  $d$ ) 和  $C$  (成分为  $e$ ) 两相, 这时  $B$  相的相对量按杠杆原理为  $(e-x)/(e-d)$ ,  $C$  相的相对量为  $(x-d)/(e-d)$ , 整个体系的自由能  $\Delta G^M$  为

$$\Delta G^M = B(e-x)/(e-d) + C(x-d)/(e-d) = D$$

如  $x$  合金在此温度下分解为  $E$  (成分为  $y$ ) 和  $F$  (成分为  $z$ ) 两相, 则整个体系的自由能值为  $G$ 。显然,  $A > D > G$ 。分解为  $E$  和  $F$  相后的自由能最低, 并且  $E$  和  $F$  两相共存符合两相平衡的条件 ( $\mu_A^E = \mu_A^F, \mu_B^E = \mu_B^F$ )。

这种在一定温度以下由一相分解为两相呈两相平衡的情况对应于相图上出现溶解度限区 (两相区), 如图 8-5 所示, 液相  $L$  分解为  $L_1$  及  $L_2$ ; 图 8-6 为固溶体  $\alpha$  分解为  $\alpha'$  及  $\alpha''$ , 这时  $\alpha, \alpha'$  及  $\alpha''$  往往具有相同的点阵结构。

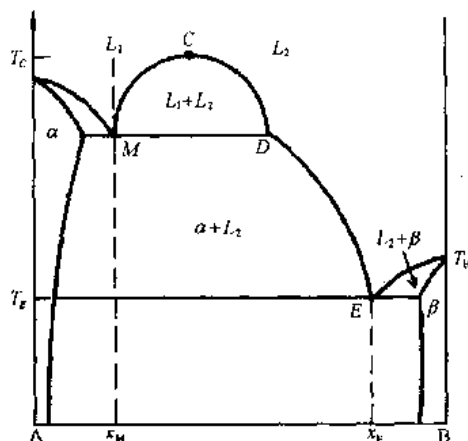


图 8-5 液相呈溶解度限区的相图

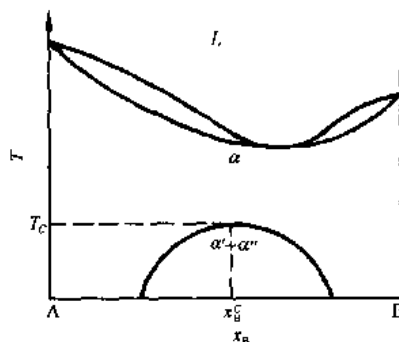


图 8-6 固溶体  $\alpha$  分解为  $\alpha'$  及  $\alpha''$  的相图

## 2. 两相平衡<sup>1)</sup>

图 8-7 为  $\alpha$  和  $\beta$  两相的自由能曲线 (在一定  $P, T$  条件下)。其中  $G_A^{\alpha}$  及  $G_B^{\alpha}$  分别表示纯组元  $A$  呈  $\alpha$  和  $\beta$  相时的自由能;  $G_B^{\alpha}$  及  $G_B^{\beta}$  分别表示纯组元  $B$  呈  $\alpha$  和  $\beta$  相时的自由能。作  $\alpha$  和  $\beta$  相自由能曲线的公切线, 得到

$$\frac{dG^{\alpha}}{dx} = \frac{dG^{\beta}}{dx}$$

即<sup>1)</sup>

1) 徐祖耀, 金属学原理, 1964, 1965, 178~179。

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta \quad \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$$

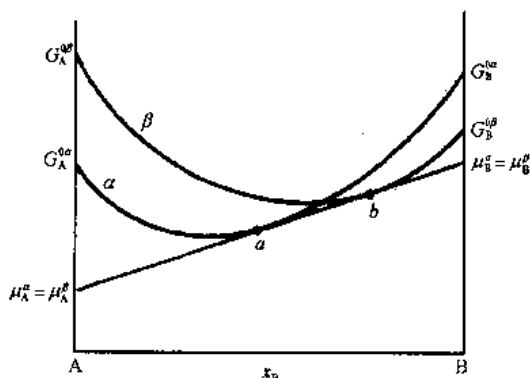


图 8-7 两相平衡时的自由能曲线

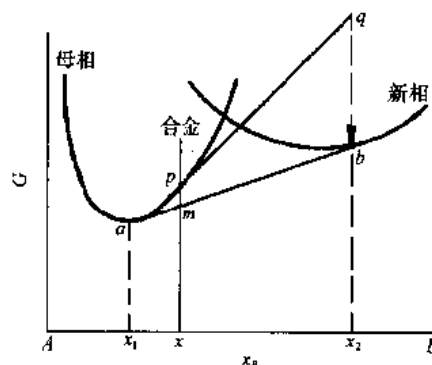


图 8-8 由母相析出新相呈两相平衡时的自由能曲线

公切线切在  $\alpha$  曲线上的切点为  $a$ , 切在  $\beta$  曲线上的切点为  $b$ 。可见成分在  $a-b$  之间的合金在这温度时呈两相平衡——成分为  $a$  的  $\alpha$  和成分为  $b$  的  $\beta$  共存; 当呈单相  $\alpha$  或单相  $\beta$  时其自由能均高于两相平衡时的自由能。当合金成分为  $X_B < a$  及  $x_B > b$  时, 在这温度时合金分别呈单相  $\alpha$  和  $\beta$ 。

如图 8-8, 成分为  $x$  的合金, 在这温度下将由原来单个母相变为两相平衡——由母相中析出新相。作母相和新相自由能曲线的公切线, 分别得切点为  $a$  和  $b$ , 因此形成成分为  $x_1$  的母相和成分为  $x_2$  的新相平衡共存。由图可见,  $x$  合金呈母相时的自由能值为  $p$ , 呈两相平衡时自由能为  $m$

$$m = a(x_2 - x)/(x_2 - x_1) + b(x - x_1)/(x_2 - x_1)$$

这时由母相析出的新相, 其自由能值为  $b$ , 虽然看来新相的自由能值高于原始母相的自由能值, 即  $b > p$ , 但呈两相平衡时体系总的自由能降低, 即  $m < p$ , 因此两相平衡态为稳定态。

当成分为  $x$  的母相中, 出现很微量的成分为  $x_2$  的核胚或起伏时, 则如图 8-8, 在  $p$  点作曲线  $pq$ , 成分为  $x_2$  核胚的自由能高度为  $q$ , 成分为  $x_2$  新相的自由能为  $b$ , 则  $qb$  即为形成新相(成分为  $x_2$ )核心的驱动力。

图 8-9 表示在一定压强和温度下  $\alpha$  和  $\beta$  和  $L$  相的自由能曲线, 显然此时在一定成分范围内( $x_1 - x_2$ ), 由成分为  $x_1$  的  $\alpha$  和成分为  $x_2$  的  $L$  形成两相平衡; 在另一成分范围内( $x_3 - x_4$ ), 由成分为  $x_4$  的  $\beta$  和成分为  $x_3$  的  $L$  形成两相平衡。

综上所述, 在一定温度下, 两相平衡时, 平衡相的成分是一定的(公切线的切点)。不同成分的合金只是含两个平衡相的相对量有所不同。

### 3. 化合物形成平衡

当  $|\mu_{AB}|$  值很大, A-B 间亲和力较大时组成化合物相。化合物具有固定的成分, 如  $A_xB_y$ , 只具一定的摩尔自由能。图 8-10 表示  $\alpha$  相和化合物  $\beta$  相形成两相平衡, 按平衡条

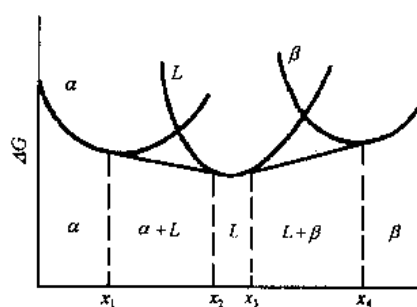


图 8-9  $\alpha$ -L 及  $\beta$ -L 分别呈两相平衡时的自由能曲线

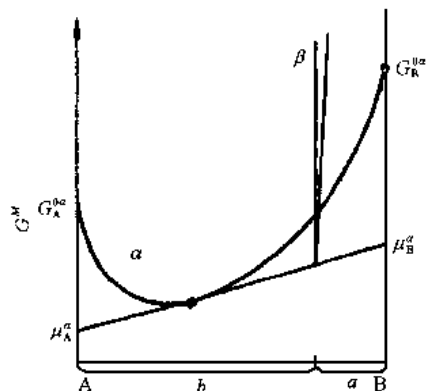


图 8-10 α相与化合物形成平衡时的自由能曲线

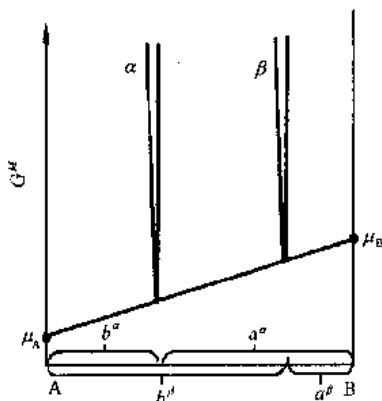


图 8-11 两个化合物呈两相平衡时的自由能曲线

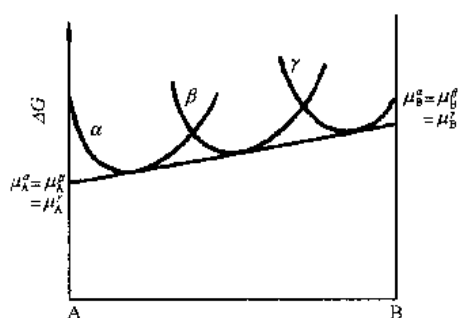


图 8-12 二元系中三相平衡时的自由能曲线

件

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta \quad \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$$

则 β 相的摩尔自由能值  $\Delta G^{0\beta}$  为

$$G^{0\beta} = \sum x_i \mu_i^\beta = \sum x_i \mu_i^\alpha \quad (8-16)$$

对图 8-10, 可列出

$$G^{0\beta} = a\mu_A^\alpha + b\mu_B^\alpha$$

当两个化合物相形成平衡时, 如图 8-11 中 α 和 β 相形成平衡时, 按(8-16)式, 则有

$$G^{0\alpha} = a^\alpha \mu_A + b^\alpha \mu_B$$

$$G^{0\beta} = a^\beta \mu_A + b^\beta \mu_B$$

并可得

$$\mu_A = \frac{G^{0\alpha}/a^\alpha - G^{0\beta}/a^\beta}{b^\alpha/a^\alpha - b^\beta/a^\beta} \quad (8-17)$$

在一定压强和温度下, 只有当二元系中三个相的自由能曲线能连成一公切线时才形成三相平衡, 其三个切点分别表示平衡相的成分, 如图 8-12 所示, 此时

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta = \mu_A^\gamma$$

$$\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta = \mu_B^\gamma$$

在恒压时, 二元系中只在一定温度下才出现三相平衡, 平衡相的成分分别是固定不变的。

## 8-5 三元系中的相平衡

三元系(组元设为  $k, i, j$ )中设 α 和 β 相形成两相平衡时, 则

$$\begin{cases} \mu_k^\alpha = \mu_k^\beta \\ \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \\ \mu_j^\alpha = \mu_j^\beta \end{cases} \quad (8-18)$$

作 α 相的自由能曲面和 β 相的自由能曲面的公切面, 公切面分别切在 α 和 β 自由能曲面上的线, 即为二相区的边界; α 和 β 切线上相对应的点即两相的平衡浓度, 组成等温

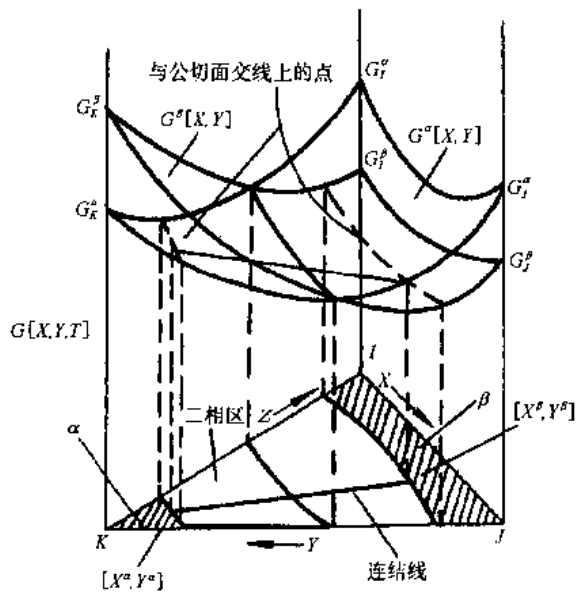


图 8-13 三元系中两相平衡时的自由能曲面

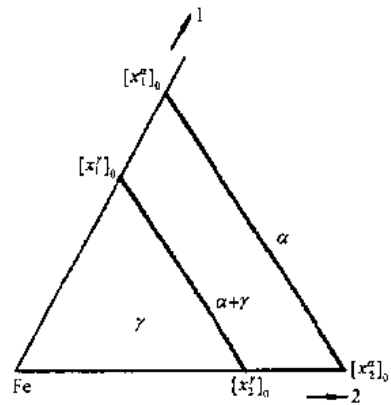


图 8-14 稀溶液铁基合金两相平衡时的等温截面(二组元均为稳定铁素体元素)

截面上两相区的连结线,如图 8-13 所示。

当合金原始含量较少、溶剂组元在两相中的含量可分别近似地作为常数,则等温截面上两相区的边界均为直线。如铁基合金中,当两个合金元素在  $\alpha$  相和  $\gamma$  相之间的分配系数大于 1 ( $k_1^{\alpha/\gamma} = x_1^\alpha/x_1^\gamma > 1$ ),即当加入的两个组元都为稳定铁素体的元素时,其两相平衡的等温截面如图 8-14 所示;当两个合金元素中一个在  $\alpha$  相和  $\gamma$  相之间的分配系数大于 1,另一个小于 1 ( $k_1^{\alpha/\gamma} = x_1^\alpha/x_1^\gamma > 1, k_2^{\alpha/\gamma} = x_2^\alpha/x_2^\gamma < 1$ ) 时,则两相平衡的等温截面如图 8-15 所示。

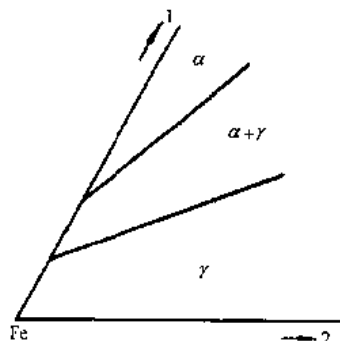


图 8-15 稀溶液铁基合金两相平衡时的等温截面  
(组元 1 为稳定铁素体元素,组元 2 为稳定奥氏体元素)

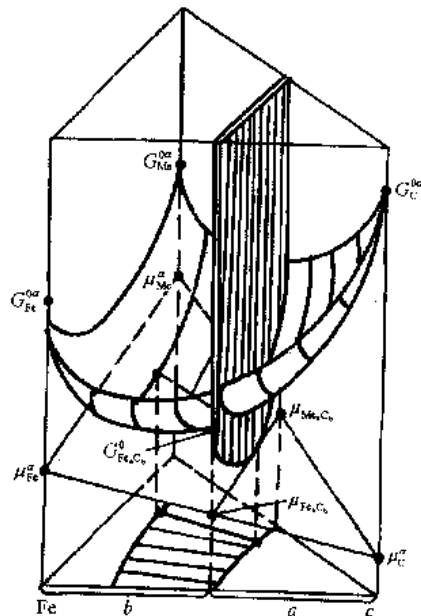


图 8-16 Fe-Me-C 系中  $\alpha$  相和  
(Fe, Me)<sub>a</sub>C<sub>b</sub> 形成平衡时的自由能

当三元系中形成一个三元化合物,其中一个组元的含量保持不变时,如在 Fe-Me-C 系中形成一个碳化物  $(\text{Fe}, \text{Me})_a\text{C}_b$  时,则不需确定三个组元的化学势,只需确定两个简单化合物,如  $\text{Fe}_a\text{C}_b$  及  $\text{Me}_a\text{C}_b$  的化学势。当  $\text{Fe}_a\text{C}_b$  与  $\alpha$  相形成平衡时,其平衡条件可列为

$$a\mu_{\text{Fe}}^{\alpha} + b\mu_{\text{C}}^{\alpha} = \mu_{\text{Fe}_a\text{C}_b} \quad (8-19)$$

图 8-16 表示  $\alpha$  相和  $(\text{Fe}, \text{Me})_a\text{C}_b$  相在一定温度下呈平衡时的自由能。图中所示的切面为  $\alpha$  相自由能曲面和  $(\text{Fe}, \text{Me})_a\text{C}_b$  (由  $\text{Fe}_a\text{C}_b$  和  $\text{Me}_a\text{C}_b$  组成) 自由能曲面的公切面。和二元系公切线的原理相同,它公切交于 Fe 的纵轴上得  $\mu_{\text{Fe}}^{\alpha}$ 。交于 C 的纵轴上得  $\mu_{\text{C}}^{\alpha}$ , 交于 Me 的纵轴上得  $\mu_{\text{Me}}^{\alpha}$ , 交于  $\text{Fe}_a\text{C}_b$  的纵轴上得  $\mu_{\text{Fe}_a\text{C}_b}$ , 交于  $\text{Me}_a\text{C}_b$  的纵轴上得  $\mu_{\text{Me}_a\text{C}_b}$ 。  $\text{Fe}_a\text{C}_b$  和  $\text{Me}_a\text{C}_b$  组成含一定碳量、不同 Fe 和 Me 量的  $(\text{Fe}, \text{Me})_a\text{C}_b$ 。一定成分的  $(\text{Fe}, \text{Me})_a\text{C}_b$  与一定成分的  $\alpha$  形成平衡,组成等温截面上两相区的连线,如图中所示。

## 8-6 二级相变时的相平衡

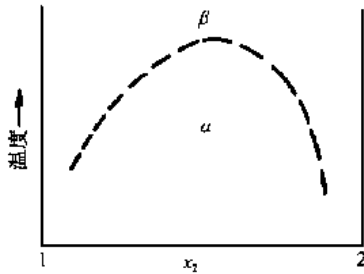


图 8-17 具有二级相变的相图(部分)

当合金具有二级相变时,如图 8-17 所示,  $\beta$  相和  $\alpha$  相只被单线所分隔,在任一平衡浓度下,两平衡相的成分相同,兹证明如下。

设平衡相为  $\alpha$  和  $\beta$ , 组元为 1 和 2。在恒压下,平衡的条件为

$$\mu_1^{\alpha} = \mu_1^{\beta}$$

$$\mu_2^{\alpha} = \mu_2^{\beta}$$

由于化学势是温度和浓度的函数,以微分的形式表示为

$$d\mu_1^{\alpha} = \left( \frac{\partial \mu_1^{\alpha}}{\partial T} \right) dT + \left( \frac{\partial \mu_1^{\alpha}}{\partial x^{\alpha}} \right) dx^{\alpha}$$

$$d\mu_1^{\beta} = \left( \frac{\partial \mu_1^{\beta}}{\partial T} \right) dT + \left( \frac{\partial \mu_1^{\beta}}{\partial x^{\beta}} \right) dx^{\beta}$$

$$d\mu_2^{\alpha} = \left( \frac{\partial \mu_2^{\alpha}}{\partial T} \right) dT + \left( \frac{\partial \mu_2^{\alpha}}{\partial x^{\alpha}} \right) dx^{\alpha}$$

$$d\mu_2^{\beta} = \left( \frac{\partial \mu_2^{\beta}}{\partial T} \right) dT + \left( \frac{\partial \mu_2^{\beta}}{\partial x^{\beta}} \right) dx^{\beta}$$

则当  $\alpha$  和  $\beta$  相平衡时,有

$$-\bar{S}_1^{\alpha}dT + \left( \frac{\partial \mu_1^{\alpha}}{\partial x^{\alpha}} \right) dx^{\alpha} = -\bar{S}_1^{\beta}dT + \left( \frac{\partial \mu_1^{\beta}}{\partial x^{\beta}} \right) dx^{\beta} \quad (8-20)$$

$$-\bar{S}_2^{\alpha}dT + \left( \frac{\partial \mu_2^{\alpha}}{\partial x^{\alpha}} \right) dx^{\alpha} = -\bar{S}_2^{\beta}dT + \left( \frac{\partial \mu_2^{\beta}}{\partial x^{\beta}} \right) dx^{\beta} \quad (8-21)$$

式中,  $\bar{S}$  表示偏摩尔熵;  $x^{\alpha}$  表示组元 1 在  $\alpha$  内的原子浓度,  $x^{\beta}$  表示组元 1 在  $\beta$  相内的原子浓度。根据 Gibbs-Duhem 方程

$$xd\mu_1 + (1-x)d\mu_2 = 0$$

则

$$x^{\alpha}d\mu_1 = -(1-x^{\alpha})d\mu_2 \quad (8-22)$$



$$x^\beta d\mu_1 = -(1 - x^\beta) d\mu_2 \quad (8-23)$$

以(8-21)式除以(8-20)式并将(8-22)式和(8-23)式代入, 消去  $dx^\beta$ , 即得

$$\left[ \frac{x^\beta}{1 - x^\beta} (\bar{S}_1^\alpha - \bar{S}_1^\beta) + \bar{S}_2^\alpha - \bar{S}_2^\beta \right] dT - \left( \frac{x^\beta}{1 - x^\beta} - \frac{x^\alpha}{1 - x^\alpha} \right) \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x^\alpha} \right) dx^\alpha = 0 \quad (8-24)$$

在二级相变的情况下,  $\bar{S}^\alpha = \bar{S}^\beta$ , 故在(8-24)式  $dT$  项的系数为零,  $dx^\alpha$  项的系数必须为零, 因此在平衡时,  $x^\alpha = x^\beta$ 。

## 8-7 例 题

1. 如图 8-18 所示, 组元 2 在  $\alpha$  相中成分为  $x_2^\alpha$ , 在  $\beta$  相中成分为  $x_2^\beta$ , 组元 2 在多相体系中的总成分为  $x_2$ , 求  $\alpha$  相在多相体系中的摩尔分数  $x$ 。

【解】由图 8-18 可写出

$$x_2 = n_2/n = n_2^\alpha/n + n_2^\beta/n = n_2^\alpha n^\alpha / (n^\alpha n) + n_2^\beta n^\beta / (n^\beta n) = x_2^\alpha x + x_2^\beta (1 - x)$$

也即

$$x_2 = (x_2^\alpha - x_2^\beta)x + x_2^\beta$$

由图 8-18, 还可看出

$$x = (x_2^\beta - x_2) / (x_2^\beta - x_2^\alpha) = MQ/PQ$$

即二元系中各相比符合杠杆定律。

2. 以二元素的自由能-浓度曲线证明: 组成中间化合物时, 组元间的亲和力愈大, 与化

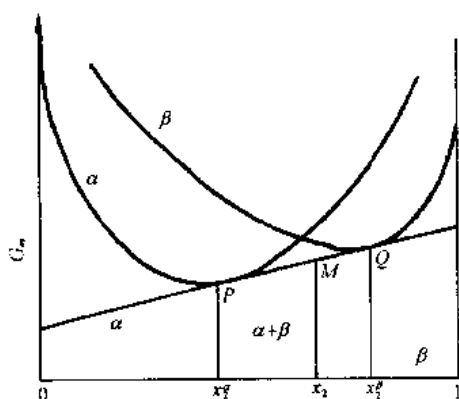


图 8-18  $\alpha$  和  $\beta$  二相平衡时的成分和自由能曲线

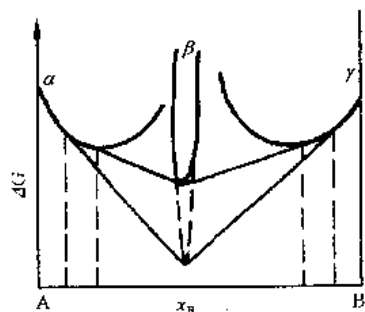


图 8-19 化合物  $\beta$  与  $\alpha$  和  $\gamma$  相形成平衡时的自由能曲线

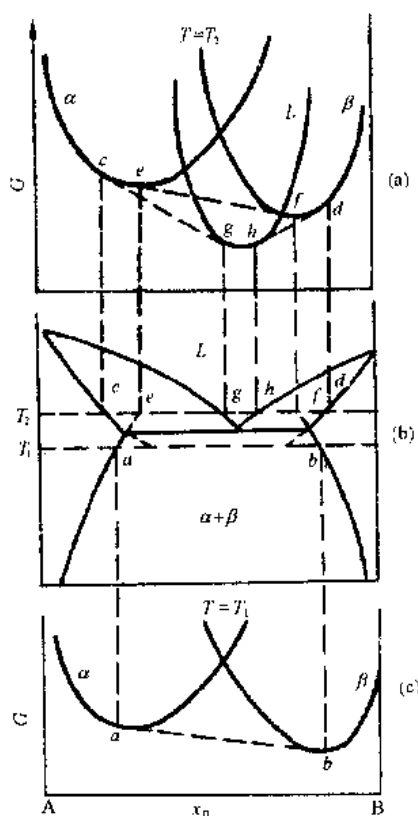


图 8-20 两相稳定平衡(c)和亚稳平衡(a)的自由能及相图上的浓度(b)

合物相邻的端际固溶体的溶解度愈小。

【解】 当组成化合物时组元间的亲和力愈大,化合物愈稳定,其自由能值愈低。如图 8-19,化合物  $\beta$  与端际固溶体  $\alpha$  和  $\gamma$  分别形成平衡。当化合物  $\beta$  相的自由能曲线愈下垂时,与它形成平衡相的  $\alpha$  或  $\gamma$  相的自由能曲线连成公切线的斜率愈大,使  $\alpha$  和  $\gamma$  相区愈窄,即溶解度愈小。

3. 由二元系的自由能曲线证明:如图 8-20 所示  $\alpha$ - $\beta$  的溶解度曲线的延伸线应分别进入  $(L+\alpha)$  及  $(L+\beta)$  两相区内。

【解】  $\alpha$ - $\beta$  的溶解度曲线的延伸线表示  $\alpha$ - $\beta$  的亚稳平衡的浓度。在  $T_1$  时  $\alpha$  和  $\beta$  相的自由能曲线如图 8-20(c),  $\alpha$  和  $\beta$  平衡相的浓度分别为  $a$  和  $b$ 。在  $T_2$  时,由于液相  $(L)$  的自由能降低较多,形成如图 8-20(a) 的情况。在稳定平衡时这二元系应有  $\alpha$  相区 ( $X_B < c$ ),  $(L+\alpha)$  两相区 ( $c < X_B < g$ ),  $L$  相区 ( $g < X_B < h$ ),  $(L+\beta)$  两相区 ( $h < X_B < d$ ) 和  $\beta$  相区 ( $X_B > d$ )。此时如图 8-20(a) 所示,  $\alpha$ - $\beta$  亚稳平衡的公切线  $e-f$  在  $\alpha$ - $l$  平衡浓度  $c-g$  和  $\beta$ - $l$  平衡浓度  $h-d$  之上,  $\alpha$  和  $\beta$  的溶解度延伸至这温度时亚稳平衡的浓度分别为  $e$  和  $f$  点,只要液相的自由能曲线低于  $e-f$ , 则  $e$  点必位于  $c-g$  之间,而  $f$  点必位于  $h-d$  之间。因此  $(\alpha+\beta)$  两相区的区界线 ( $\alpha$ - $\beta$  的溶解度曲线) 必须延伸至  $(L+\alpha)$  及  $(L+\beta)$  两相区内。

## 第九章 统计热力学

### 9-1 概 述

统计热力学是关于热现象的平衡态微观理论。研究的对象为大量分子和原子所组成的体系。统计热力学从微观量的统计平均值作为宏观性质,根据分子和原子的运动来解释观测所得物质的宏观性质。依据力学运动定律和统计方法能导出热力学的三个基本定律。统计热力学是统计物理的一个方面。

在微观范围,原子或分子的数目既涨落不定,其所具有的能量也是起伏无常的。但在宏观上一定体积、温度和压强下,在一定时间内表现有一定原子或分子的数目,具有恒定的能量。当求微观量的统计平均值时所选的体积从微观方面看必须足够大,从宏观上看则要足够小;所考虑的时间从微观方面看必须足够长,从宏观上则要足够短,才能得到稳定的统计平均值。因为在宏观看来小的体积、短的时间内,宏观性质无显著变化,但在微观看来体积已足够大,时间已足够长,而足以发生性质的急剧变化。统计物理所要解释的宏观性质应是在一定宏观条件下大量观测数值的平均结果,所要求的平均值是在一定宏观条件下对一切可能的微观运动状态的平均值。如微观量为 $x$ ,其相应的宏观量为 $\bar{x}$ ,对一定宏观条件下所有可能微观运动状态的平均值 $\bar{x}$ 。

包括所有力学体系运动状态的空间称为相空间(相宇)。设相空间的一个体积元为 $d\Omega$ ,在 $t$ 时刻内在 $d\Omega$ 内出现微观状态的次数为 $\rho d\Omega$ 其中 $\rho$ 称为分布函数, $\int \rho d\Omega$ 即为在 $t$ 时刻所讨论的体系各不同微观状态的总和,由此, $\bar{x}$ 可表示为

$$\bar{x} = \int x \rho d\Omega / \int \rho d\Omega \quad (9-1)$$

当把各个微观态看成一个体系时,这些微观态的总和就叫做系综。系综是由大量性质完全相同、各处在不同运动状态的力学体系所组成。

在任何时刻,分布函数 $\rho$ 确定在相空间中的系综分布。统计热力学讨论三类系综和相应的分布。当求一个孤立体系在平衡态的宏观量时,系综的分布数 $\rho$ 假定在全部能量曲面上为常数,即考虑在两个邻近的能量曲面 $\mu$ 和 $\mu + \Delta\mu$ 之间的区域中 $\rho$ 为常数,最后令 $\Delta\mu \rightarrow 0$ ,这样的系综称为微正则系综,其在相空间中的分布称为微正则分布。当所讨论的体系在宏观条件上不是孤立的,而与一大热源相接触而达到平衡,这种体系属于正则系综。正则系综的 $\rho$ 由下式表示:

$$\rho = e^{-\Psi - \beta\mu}$$

其中, $\Psi$ 和 $\beta$ 为常数 $[\beta = 1/(KT)]$ , $\mu$ 为能量。显然,可将体系与热源一起作为一个大的孤立体系,因此正则系综可由微正则系综导出。由数目众多分子或原子所组成的正则系综就接近微正则系综。在化学反应过程中,分子数改变,如同时与大的热源接触,则所用的统计系综称为巨正则系综,巨正则系综的分布函数为

$$\rho = \frac{e^{-\xi - \sum_i N_i \alpha_i - \beta \mu}}{\prod_i N_i!}$$

其中,  $\xi$  为  $\beta$  及  $\alpha_i$  等的函数,  $\alpha_i = -\mu_i/(KT)$ ,  $\beta = 1/(KT)$ 。

本章不拟对这三类系综及其分布函数进行系统的介绍。本章目的也不在于由巨正则系综推导出热力学关系式并证明  $S = k \ln \omega$ , 主要任务却是: 由微正则系综的基本概念导出玻尔兹曼分布律, 应用这个分布律可得出原子处于某一能量级的几率; 由正则系综引述平均值的偏差, 阐述能量起伏的概念以及由巨正则系综平均分子数引出浓度起伏的概念。

Ising 模型远不够成熟, 但却是统计热力学具体应用的典范。由此就可以对有序-无序转变的统计理论作简单的引述。浓度起伏对固溶体的稳定性关系密切, 虽然毋须引用起伏理论, 但也不失为浓度起伏具体应用的一个适例。

## 9-2 微正则系综、正则系综和巨正则系综

### 1. 几率

设某事件出现  $A_1$  的次数为  $N_1$ , 出现  $A_2$  的次数为  $N_2, \dots$ , 而  $N = N_1 + N_2 + \dots$ , 则出现  $A_1$  的几率  $\omega_{A_1}$  为

$$\omega_{A_1} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_1}{N}$$

或某事件出现  $A_1$  的时间为  $t_1$ , 出现  $A_2$  的时间为  $t_2$ , 而  $t = t_1 + t_2 + \dots$ , 则出现  $A_1$  的几率  $\omega_{A_1}$  为

$$\omega_{A_1} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{t_1}{t}$$

设实现某一事件的几率为  $\omega_1$ , 实现另一事件的几率为  $\omega_2$ , 若这两事件互不排斥, 则同时实现这两事件的几率为它们几率之乘积, 即

$$\omega_{1,2} = \omega_1 \cdot \omega_2,$$

若这两事件并不独立, 实现这一事件时就不出现另一事件, 则出现某一事件或另一事件的几率为两种几率之和, 即

$$\omega = \omega_1 + \omega_2,$$

若有  $i$  个事件, 几率分别为  $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_i$ , 则

$$\omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_i = \sum \omega_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_1}{N} + \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_2}{N} + \dots = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_1 + N_2 + \dots}{N} = 1$$

所以

$$\sum \omega_i = 1$$

即在众多  $i$  几率中必然出现其中一个情况, 则  $\omega_i$  为归一化几率。

如在  $x \rightarrow x + dx$  之间出现的几率为  $d\omega_x$ , 则

$$d\omega_x = f(x)dx \quad (9-2)$$

当  $f(x)dx$  几率未归一化时,

$$\int f(x)dx \neq 1$$

使

$$\int C f(x) dx = 1$$

$$C = 1 / \int f(x) dx \quad (9-3)$$

$C$  称为归一化常数,  $C f(x) dx$  则为归一化几率。

设出现  $a_1$  的次数为  $N_1$ , 出现  $a_2$  的次数为  $N_2$ , 求平均值  $\bar{a}$ , 则

$$\bar{a} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_1 a_1 + N_2 a_2 + \dots}{N} = \sum a_i \omega_i$$

在  $a \rightarrow a + da$  之间,  $\bar{a}$  为

$$\bar{a} = \int a f(a) da / \int f(a) da$$

设  $f(a) da$  为归一化几率, 则

$$\bar{a} = \int a f(a) da \quad (9-4)$$

对(9-1)式中使  $\int \rho d\Omega = 1$  满足归一化条件, 则(9-1)式成为

$$\bar{x} = \int x \rho d\Omega \quad (9-5)$$

例如,  $N$  个理想气体分子处于体积  $V$  中, 求  $n$  个分子处于  $v$  中的几率 ( $v \leq V$ )。

(1) 求任一个分子处于  $v$  中的几率, 即

$$\omega_1 = v/V$$

处在  $v$  以外的几率  $\omega_2$  时应用加法, 即

$$\omega_2 = 1 - \omega_1 = 1 - v/V$$

(2) 求  $n$  个一定分子处在  $v$  中的几率, 应用乘法, 为  $\left(\frac{v}{V}\right)^n$ ,  $(N-n)$  个处在  $v$  以外的几率应为  $\left(1 - \frac{v}{V}\right)^{N-n}$ , 则

$$\omega_3 = \left(\frac{v}{V}\right)^n \left(1 - \frac{v}{V}\right)^{N-n}$$

(3) 求  $N$  个分子中取任意  $n$  个分子处于  $v$ ,  $(N-n)$  个处于  $v$  以外的几率  $\omega_n^N$ 。

按(2-18)式,  $N$  个分子中挑选任意  $n$  个分子处于  $v$ ,  $(N-n)$  个处于  $v$  以外的排列花样为  $\frac{N!}{(N-n)! n!}$ , 则

$$\omega_n^N = \frac{N!}{(N-n)! n!} \left(\frac{v}{V}\right)^n \left(1 - \frac{v}{V}\right)^{N-n}$$

(4) 求最可几分布

令  $\frac{\delta \ln \omega}{\delta n} = 0$ , 得

$$\ln \left( \frac{N-n}{N} \right) - \ln \left( \frac{V-v}{V} \right) = 0$$

$$\frac{N}{n} = \frac{V}{v}$$

$$n = \frac{N}{V} v = N \frac{V}{v}$$

它表示均匀分布为最可几的分布。

## 2. 拉格朗日未定乘数法和 Stirling 公式

设有一个多变数的函数

$$f = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

其中,  $x_1, x_2, \dots, x_n$  为独立变数。当  $\delta f = 0$ , 且变数满足附加条件  $g(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$  时, 则

$$\delta f = \sum_{i=1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} \delta x_i = 0 \quad (9-6)$$

$$\delta g = \sum_{i=1}^n \frac{\partial g}{\partial x_i} \delta x_i = 0 \quad (9-7)$$

通过乘数  $\alpha$ , 做出函数  $(f + \alpha g)$ , 则这函数产生相应的微变当为

$$\delta(f + \alpha g) = \delta f + \alpha \delta g = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} + \alpha \frac{\partial g}{\partial x_i} \right) \delta x_i = \delta f \quad (9-8)$$

这指出, 只要满足方程

$$\left( \frac{\partial f}{\partial x_i} + \alpha \frac{\partial g}{\partial x_i} \right) = 0 \quad (9-9)$$

就能满足  $\delta f = 0$  和  $g = 0$ 。这就是拉格朗日乘子的性质。应用拉格朗日乘子法可以对(9-6)和(9-7)式求解。

Stirling 公式指出

$$n! = \sqrt{2\pi n} \left( \frac{n}{e} \right)^n e^{f(n)}$$

其中

$$\frac{1}{12 \left( n + \frac{1}{2} \right)} < f(n) < \frac{1}{12n}$$

当  $n$  为不太小的整数时,

$$\ln n! = \ln \left[ \sqrt{2\pi n} \left( \frac{n}{e} \right)^n \right] = n \ln n - n + \frac{1}{2} \ln(2\pi n)$$

当  $n$  很大时,  $\ln n \ll n$ , 上式右首的最后一项可以略去, 得

$$\ln n! = n \ln n - n \quad (9-10)$$

## 3. 微正则系综和玻尔兹曼分布

设体系由  $N$  个同样的分子(原子)组成, 分子之间没有互相作用, 则体系的总能量  $\mu$  为各分子能量  $\epsilon_i$  之和

$$\mu = \sum_{i=1}^N \epsilon_i$$

事实上各分子之间仅有微弱的作用, 各分子之间交换能量使体系在足够长的时间内达到平衡态。  $N$  个分子在同一时刻出现  $N$  个微观状态, 相当于相空间(子空间)中的  $N$  个点。把  $N$  个点出现的区域分为  $k$  个微小的区域  $\Delta\omega_l (l=1, 2, \dots, k)$ 。设某一运动状态下,  $N$  个点的分布为:  $a_l$  个点位于  $\Delta\omega_l$  内。由于分子的总数等于  $N$ , 分子的总能量等于  $\mu$ , 由此  $a_l$

须满足下列两条件:

$$\sum_i a_i = N \quad (9-11)$$

$$\sum_i a_i \varepsilon_i = N \quad (9-12)$$

现在的任务是求出一组数值  $a_i$  (即  $a_1, a_2, \dots, a_k$ ) 位于  $\Delta\omega_i$  内的分布几率, 并求出最可几分布——几率最大的分布。根据微正则系综求平均值的公式, 在能量曲面  $\mu$  和  $\mu + \Delta\mu$  之间的相等的体积具有相等的几率, 因此需求出  $a_i$  的分布在相空间中的相应体积。

令  $\Delta\Omega$  为在相空间中微小的体积,  $a_i$  分布表示有  $a_i$  个分子的体积元相等, 故

$$\Delta\Omega = \prod_i (\Delta\omega_i)^{a_i} \quad (9-13)$$

$N$  个分子出现总的微观状态数 (总的排列数) 为  $N!$ , 在总的排列数中应除去在同一  $\Delta\omega_i$  内的排列数  $a_i!$ , 才得到不同的组合。按 (2-18) 式,  $N$  个分子出现不同的可能微观态数即组合数  $\omega$  为

$$\omega = \frac{N!}{a_1! a_2! \dots a_k!}$$

在相空间内可能的微观状态将占有  $\omega\Delta\Omega$  区域

$$\omega\Delta\Omega = \frac{N!}{\prod_i a_i!} \prod_i (\Delta\omega_i)^{a_i} \quad (9-14)$$

(9-14) 式对所有可能的分布数  $a_i$  求和即为全部位于能量曲面  $\mu$  和  $\mu + \Delta\mu$  之间的区域

$$\int d\Omega = \sum \frac{N!}{\prod_i a_i!} \prod_i (\Delta\omega_i)^{a_i} \quad (9-15)$$

(9-15) 式中所有可能的  $a_i$  必须满足 (9-11) 和 (9-12) 式。由于相空间中相等的体积有相等的几率, 因此  $a_i$  分布的几率与  $\omega\Delta\Omega$  成正比, 简单地说与  $\omega$  成正比,  $a_i$  的最可几分布就是使  $\omega\Delta\Omega$  为极大的分布。

应用 Stirling 公式于  $\omega$ ,  $\omega$  为大数, 因此

$$\ln\omega = N\ln N - N - \sum_i (a_i \ln a_i - a_i)$$

考虑到 (9-11) 式, 则有

$$\ln\omega = N\ln N - \sum_i a_i \ln a_i$$

当  $a_i$  改变为  $\delta a_i$  时将使  $\ln\omega$  改变  $\delta\ln\omega$ 。要使  $a_i$  相当于极大的  $\omega\Delta\Omega$ , 即使  $\frac{\partial F}{\partial n_i} = 0$  或  $\delta\ln(\omega\Delta\Omega) = 0$ , 即

$$\delta\ln(\omega\Delta\Omega) = - \sum_i \ln(a_i/\Delta\omega_i) \delta a_i = 0$$

这些  $\delta a_i$  不是任意的, 它们必须满足 (9-11) 和 (9-12) 式的条件, 即

$$\delta N = \sum_i \delta a_i = 0$$

$$\delta E = \sum_i \delta a_i \varepsilon_i = 0$$

用拉格朗日未定乘子  $\alpha$  和  $\beta$  分别乘上两式并从  $\delta\ln(\omega\Delta\Omega)$  中减去, 得

$$\frac{\partial F}{\partial n_i} - \alpha \delta N - \beta \delta E = 0$$

或

$$\delta \ln(\omega \Delta \Omega) - \alpha \delta N - \beta \delta E = - \sum_i \left( \ln \frac{a_i}{\Delta \omega_i} + \alpha + \beta \epsilon_i \right) \delta a_i = 0$$

根据拉格朗日乘子的性质,为满足最可几分布同时满足(9-11)和(9-12)式条件,则

$$\ln \frac{a_i}{\Delta \omega_i} + \alpha + \beta \epsilon_i = 0$$

或

$$a_i = e^{-\alpha - \beta \epsilon_i} \Delta \omega_i \quad (9-16)$$

这即为所求的最可几分布称为麦克斯韦-玻尔兹曼分布律,简称玻尔兹曼分布律。将(9-16)式代入(9-11)和(9-12)式

$$N = \sum_i e^{-\alpha - \beta \epsilon_i} \Delta \omega_i \quad (9-17)$$

$$\mu = \sum_i \epsilon_i e^{-\alpha - \beta \epsilon_i} \Delta \omega_i \quad (9-18)$$

由上两式可以确定  $\alpha$  和  $\beta$  两个常数。令

$$Z = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i} \Delta \omega_i \quad (9-19)$$

$Z$  称为配分函数,它是  $\beta$  的函数。由(9-17)式得  $\alpha$  与  $Z$  的关系式为

$$\alpha = \ln \left( \frac{Z}{N} \right) \quad (9-20)$$

由(9-17)及(9-18)式中消去  $\alpha$ ,得

$$\mu = - N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \quad (9-21)$$

当  $\Delta \omega_i \rightarrow 0$  时(9-19)式变为积分式

$$Z = \int e^{-\beta \epsilon_i} d\omega \quad (9-22)$$

由正则系综证明<sup>1)</sup>:

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

其中  $k$  为玻尔兹曼常量,  $k = 1.3804 \times 10^{-16} \text{ erg/K}$ 。

设体系中有  $N$  个相同原子,原子的能量级有  $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots, \epsilon_k$ ,平衡态时体系整个的内能为  $\mu$ ,求占据能量级为  $\epsilon_i$  的原子数  $a_i$ ,求原子处于  $\epsilon_i$  能量级的几率。

根据玻尔兹曼分布律(9-16)式

$$a_i = e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i} \Delta \omega_i$$

$a_i$  即为处于能量为  $\epsilon_i$  某一微观状态的原子(分子)数,相空间条件  $\Delta \omega_i$  不影响几率分布,大的  $\Delta \omega_i$  内其原子数就多,但几率仍相同,因此可将  $\Delta \omega_i$  略去。设几率分布为  $p_i$ ,  $p_i$  即为原子处于  $\epsilon_i$  能量级的几率

$$p_i = a_i / N \quad (9-23)$$

1) 也可由热力学  $S = k \ln \omega$  得到证明。



由于

$$\sum a_i = N$$

故

$$\sum_i e^{-\alpha - \beta \epsilon_i} = N \quad (9-24)$$

将(9-16)及(9-24)式代入(9-23)式,得

$$p_i = e^{-\alpha} e^{-\beta \epsilon_i} / \sum_i e^{-\alpha - \beta \epsilon_i}$$

对能量级  $\epsilon_i$  取和, 不对  $e^{-\alpha}$  取和, 则

$$p_i = e^{-\beta \epsilon_i} / \sum_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad (9-25)$$

两边取和,  $\sum_i p_i = 1$ , 已满足归一化条件。

由于  $\Delta\omega_i$  不影响几率分布, 可以略去, 故

$$Z = \sum_i e^{-\beta \epsilon_i} \quad (9-26)$$

可见配分函数  $Z$  为诸微观状态的总和。将(9-26)式代入(9-25)式, 得

$$p_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta \epsilon_i} \quad (9-27)$$

(9-27)式具有广泛的应用。

#### 4. 正则系综

当力学体系与一大热源相接触而达到平衡时, 这个体系(子系)的平衡性质由正则系综求平均得到。把所讨论的体系与一大热源合起来作为一个大的体系, 把所讨论的体系作为其中的一个子系, 设子系的能量为  $\mu_1$ , 热源的能量为  $\mu_2$ , 大体系的总能量为  $\mu$  ( $\mu = \mu_1 + \mu_2$ ); 并设子系的相空间的体积元为  $\delta\Omega_1$ 。

由(9-16)式得近独立子系的最可几分布。当  $N$  个分子处于  $\Delta\omega_1$  内的分子数为  $a_i$  最可几的数值为

$$a_i = e^{-\alpha - \beta \epsilon_i} \Delta\omega_i$$

就一个分子而言, 它在  $\Delta\omega_i$  内的几率应为  $a_i/N$ , 即

$$a_i/N = \frac{1}{N} e^{-\alpha - \beta \epsilon_i} \Delta\omega_i = \frac{1}{Z} e^{-\beta \epsilon_i} \Delta\omega_i$$

把一个分子当作一个复杂的子系, 把  $\mu_1$  代替  $\epsilon_i$ , 以  $d\Omega_1$  代替  $\Delta\omega_i$ , 把  $a_i/N$  改作  $\rho_1 d\Omega_1$ , 以配分函数  $p$  代替  $Z$ , 得

$$\rho_1 d\Omega_1 = \frac{1}{p} e^{-\beta \mu_1} d\Omega_1 \quad (9-28)$$

$$\rho_1 = e^{-\Psi - \beta \mu_1}$$

或

$$\rho = e^{-\Psi - \beta \mu} \quad (9-29)$$

其中,  $\Psi$  和  $\beta$  都是常数, 而  $\Psi$  由归一化条件来定

$$\int \rho_1 d\Omega_1 = \int e^{-\Psi - \beta \mu_1} d\Omega_1 = 1$$

$$\Psi = \ln p$$

$$e^{\Psi} = \int e^{-\beta\mu_1} d\Omega_1$$

$$p = \int e^{-\beta\mu_1} d\Omega_1$$

或

$$p = \int e^{-\beta\mu_1} d\Omega, e^{\Psi} = \int e^{-\beta\mu_1} d\Omega \quad (9-30)$$

(9-28)式表示正则系综公式, (9-29)式为正则系综的分布函数。

正则系综的两个常数  $\Psi$  和  $\beta$ , 可证明和热力学函数有关

$$F = -kT\Psi$$

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

由正则系综的平均值可导出热力学的基本微分方程为

$$TdS = d\mu - \sum_i Y_i dy_i$$

其中,  $Y_i$  为外界对物体的作用力,  $y_i$  为描述物体的位形的几何变数, 由正则系综还可导出熵与热力学几率之间的简单关系为

$$S = k \ln \omega$$

这和热力学中最可几分布所得的关系相同。

本章引述由正则系综所求得的平均值的偏差, 即起伏的概念。

设热力学任何一种微观状态函数  $x$  的平均值为  $\bar{x}$ ,  $x$  与平均值的偏差  $\Delta x = x - \bar{x}$ , 平方偏差  $(\Delta x)^2 = (x - \bar{x})^2$ 。平均平方偏差(均方起伏)  $\overline{(\Delta x)^2} = \overline{(x - \bar{x})^2}$ 。一般, 平均起伏  $\equiv \sqrt{\overline{(\Delta x)^2}}$ , 相对起伏  $\equiv \frac{\sqrt{\overline{(\Delta x)^2}}}{\bar{x}}$ , 也有把相对起伏表为  $\frac{\overline{(\Delta x)^2}}{\bar{x}^2}$ 。按(9-1)式, 平均值的普遍公式为

$$\bar{x} = \int x \rho d\Omega$$

则平均平方偏差(均方起伏)为

$$\begin{aligned} \overline{(\Delta x)^2} &= \overline{(x - \bar{x})^2} = \int (x - \bar{x})^2 \rho d\Omega = \int [x^2 - 2x\bar{x} + (\bar{x})^2] \rho d\Omega \\ &= \bar{x}^2 - 2\bar{x}\bar{x} + (\bar{x})^2 = \bar{x}^2 - (\bar{x})^2 \end{aligned} \quad (9-31)$$

由(9-29)及(9-30)式

$$\rho = e^{-\Psi - \beta\mu}$$

$$e^{\Psi} = \int e^{-\beta\mu} d\Omega$$

根据求统计平均值的(9-1)式,

$$\bar{\mu} = \int \mu \rho d\Omega = \int \mu e^{-\Psi - \beta\mu} d\Omega = e^{-\Psi} \left( -\frac{\partial}{\partial \beta} \int e^{-\beta\mu} d\Omega \right) = e^{-\Psi} \left( -\frac{\partial}{\partial \beta} e^{\Psi} \right)$$

得

$$\bar{\mu} = -\frac{\partial \Psi}{\partial \beta} \quad (9-32)$$

则

$$\begin{aligned}\overline{\mu^2} &= \int \mu^2 e^{-\Psi - \beta\mu} d\Omega = e^{-\Psi} \left( \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} \int e^{-\beta\mu} d\Omega \right) = e^{-\Psi} \frac{\partial^2}{\partial \beta^2} e^{\Psi} = e^{-\Psi} \frac{\partial}{\partial \beta} \left( e^{\Psi} \frac{\partial \Psi}{\partial \beta} \right) \\ &= \left( \frac{\partial \Psi}{\partial \beta} \right)^2 + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \beta^2}\end{aligned}$$

得

$$\overline{\mu^2} - (\overline{\mu})^2 = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \beta^2}$$

按(9-31)式,能量的均方起伏为

$$\overline{(\Delta\mu)^2} = \overline{(\mu - \overline{\mu})^2} = \overline{\mu^2} - (\overline{\mu})^2 = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \beta^2} = -\frac{\partial \overline{\mu}}{\partial \beta} \quad (9-32a)$$

由(9-32a)式可求出能量的平均起伏和相对起伏,如

$$\overline{(\mu - \overline{\mu^2})} / \overline{\mu^2} = -\frac{1}{(\overline{\mu})^2} \frac{\partial \overline{\mu}}{\partial \beta} = \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{1}{\overline{\mu}} \quad (9-33)$$

对理想气体可求出

$$\Psi = N \ln Z, \quad Z = V \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{3/2}$$

代入(9-32)式,得

$$\overline{\mu} = 3N/2\beta$$

代入(9-33)式,得能量的相对起伏为

$$(\mu - \overline{\mu^2}) / \overline{\mu^2} = 2/(3N) \quad (9-34)$$

由(9-34)式可见,当分子数  $N$  很大时,能量起伏很小。

## 5. 巨正则系统

分子数可以变化的体系,相当与大热源接触的系综称为巨正则系统。巨正则系综的分布函数由下式表达:

$$\rho = \frac{e^{-\xi} - \sum N_i \alpha_i - \beta \mu}{\prod_i N_i!} \quad (9-35)$$

或

$$e^{\xi} = \sum_{N_i=0}^{\infty} \frac{e^{-\sum N_i \alpha_i}}{\prod_i N_i!} \int e^{-\beta \mu} d\Omega$$

其中,  $\alpha_i$  相当于化学势的函数:  $\alpha_i = -\mu_i/kT$ 。在统计物理中,两相平衡的条件列为:  $\alpha_1^I = \alpha_1^II$ ,  $\xi$  为  $\beta, \alpha_i$  和  $y_i$  的函数,而

$$\overline{N}_i = -\frac{\partial \xi}{\partial \alpha_i}$$

由(9-35)式

$$\begin{aligned}\sum_{N_i} \frac{e^{-\xi - \sum N_i \alpha_i - \beta \mu}}{\prod_i N_i!} &= 1 \\ \overline{x} &= \sum_{N_i} \frac{e^{-\xi - \sum N_i \alpha_i}}{\prod_i N_i!} \int x e^{-\beta \mu} d\Omega\end{aligned} \quad (9-36)$$

(14-36)式为巨正则系综的普遍公式,由此可求得浓度起伏

$$\overline{N_i^2} = e^{-\xi} \frac{\partial^2}{\partial \alpha_i^2} e^{\xi} = \left( \frac{\partial \xi}{\partial \alpha_i} \right)^2 + \frac{\partial^2 \xi}{\partial \alpha_i^2} \quad (9-37)$$

则

$$(\overline{N_i - \overline{N_i}})^2 = \overline{N_i^2} - (\overline{N_i})^2 = \frac{\partial^2 \xi}{\partial \alpha_i^2} = - \frac{\partial \overline{N_i}}{\partial \alpha_i} \quad (9-38)$$

$$\frac{(\overline{N_i - \overline{N_i}})^2}{(\overline{N_i})^2} = \frac{\partial}{\partial \alpha_i} \frac{1}{\overline{N_i}} \quad (9-39)$$

对理想气体,相对浓度起伏等于  $\frac{1}{\overline{N_i}}$ ,可见相对起伏很小。

### 9-3 点阵统计理论和 Ising 模型

E. Ising 提出的固溶体统计模型和 10-1 节中所述准化学近似相仿,它把固溶体内原子之间的互相作用能表示为各原子对之间互相作用能的综合,如式所列。但 Ising 模型中把 A-B 对数列为  $zp_{AB}$ 。设 A, B 两组元组成替代式固溶体,总原子数为  $N$ ,组元 B 的原子分数为  $x$ ,则组元 B 的原子数为  $Nx$ ,组元 A 的原子数为  $N(1-x)$ 。近邻对的互相作用能仍分别为  $\mu_{AB}, \mu_{AA}$  和  $\mu_{BB}$ ;配位数为  $z$ ,则 A-A 对数为  $\frac{1}{2}z[N(1-x) - p_{AB}]$ ; B-B 对数为  $\frac{1}{2}z(Nx - p_{AB})$ 。忽略晶体的表面效应,固溶体的组态能量可表为

$$\begin{aligned} \mu_c &= zp_{AB}\mu_{AB} + \frac{1}{2}z(Nx - p_{AB})\mu_{BB} + \frac{1}{2}z[N(1-x) - p_{AB}]\mu_{AA} \\ &= \frac{1}{2}(Nx\mu_{BB} + N(1-x)\mu_{AA}) + zp_{AB}[\mu_{AB} - \frac{1}{2}(\mu_{AA} + \mu_{BB})] \end{aligned} \quad (9-40)$$

其中,  $\frac{1}{2}(Nx\mu_{BB} + N(1-x)\mu_{AA})$  为溶解度的组态能,故混合能为

$$\Delta\mu^M = zp_{AB}[\mu_{AB} - \frac{1}{2}(\mu_{AA} + \mu_{BB})] \quad (9-41)$$

(9-41)式和(10-5)式比较,把  $zp_{AB}$  代替了  $p_{AB}$ 。设

$$\mu = \mu_{AB} - \frac{1}{2}(\mu_{AA} + \mu_{BB})$$

则  $2\mu = 2\mu_{AB} - (\mu_{AA} + \mu_{BB})$ ,就是说,当近邻原子对 AA 中的 A 原子和近邻对 BB 中的 B 原子交换位置的过程——一个 AA 对和一个 BB 对转化为两个 AB 对的过程,其能量变化为  $2\mu$ 。和 10-1 节所述的相同,  $\mu < 0$  时易形成异类原子对,当  $\mu > 0$  时易形成同类原子对。

在一般情况下,固溶体的能量包括:原子动能的总和  $\mu_k$ ,原子偏离平衡位置引起的畸变能  $\mu_i$ ——包括原子作弹性振动的势能和由于原子大小不同而引起的静畸变能,和由于原子分布组态所决定的相互作用能——组态能  $\mu_c$ ,即

$$\mu = U_k + U_i + U_c$$

固溶体的配分函数一般表示为

$$Z = \sum e^{-\mu_c/KT} \iint e^{-(\mu_k + \mu_i)/KT} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N$$

其中,  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N$  分别表示各原子的位置矢量,设  $\mu_i$  和原子排列的组态无关,则可将组态

配分函数独立出来

$$Z_C = \sum e^{-\mu_i/RT} \quad (9-42)$$

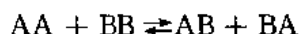
或将  $Z_C$  表示为  $p_{AB}$  的函数

$$Z_C = \sum \Omega(p_{AB}) e^{-\mu_c(p_{AB})/RT} \quad (9-43)$$

(9-43)式中  $\Omega(p_{AB})$  表示:当  $p_{AB}$  为一定值时原子在点阵上不同排列的可能组态数。上式包括一切可能的  $p_{AB}$ 。

根据上述的 Ising 模型作准化学近似方法处理固溶体在平衡态时的  $\mu$  和  $p_{AB}^*$  之间的关系。

假定各原子对相互独立,将原子分布态的改变作为原子对之间的化学反应:一个 AA 对和一个 BB 对交换原子,形成两个 AB 对,即



在平衡时,

$$K = \frac{[AB][BA]}{[AA][BB]}$$

反应的平衡常数  $K$  与自由能变化有如下关系:

$$\Delta G_T = -RT \ln K$$

而  $\Delta G_T = 2\mu$ , 因此,对单个原子来说,

$$K = e^{-2\mu/RT} \quad (9-44)$$

在平衡态时的  $p_{AB}$  标为  $p_{AB}^*$ , 则

$$[AA] = \frac{1}{2} z [N(1-x) - p_{AB}^*]$$

$$[BB] = \frac{1}{2} z [Nx - p_{AB}^*]$$

$$[AB] = [BA] = \frac{1}{2} z p_{AB}^*$$

$$\text{则 } \frac{1}{2} z [N(1-x) - p_{AB}^*] \cdot \frac{1}{2} z [Nx - p_{AB}^*] e^{-2\mu/RT} = \left( \frac{1}{2} z p_{AB}^* \right)^2$$

或

$$p_{AB}^{*2} e^{2\mu/RT} = [N(1-x) - p_{AB}^*][Nx - p_{AB}^*] \quad (9-45)$$

当  $\mu=0$  时, (9-45) 式成为

$$p_{AB}^* = Nx(1-x) \quad (9-46)$$

设短程有序度为  $a = 1 - \frac{p_{AB}}{Nx(1-x)}$ , 则当  $\mu=0$  时,  $a=0$ , 即固溶体内原子统计地分布在阵点上, 呈完全无序态, 这就是理想溶液的组态分布。

对非理想溶液,  $\mu \neq 0$ , 由 (9-45) 式得  $p_{AB}^*$  的解为

$$p_{AB}^* = \frac{-N \pm N[1 + 4x(1-x)(e^{2\mu/RT} - 1)]^{1/2}}{2(e^{2\mu/RT} - 1)}$$

取  $p_{AB}^*$  的正值解, 并令

$$\beta = [1 + 4x(1-x)(e^{2\mu/RT} - 1)]^{1/2}$$

则得

$$p_{AB}^* = 2Nx(1-x)/(\beta + 1) \quad (9-47)$$

由(9-47)式,当  $\mu > 0$ , 则  $\beta > 1$ ,  $p_{AB} < Nx(1-x)$ ,  $a > 0$ , 同类原子对的数目多于异类原子对的数目, 形成原子的偏聚现象; 当  $\mu < 0$ , 则  $\beta < 1$ ,  $p_{AB} > Nx(1-x)$ ,  $a < 0$ , 异类原子对的数目多于同类原子对的数目, 形成短程有序态。

利用 Ising 模型对固溶体的准化学近似处理只能是近似的, Ising 模型本身也有待改善。

## 9-4 有序-无序转变

由(9-47)式,当  $\mu < 0$  时, 则固溶体在一定温度下将可能产生无序  $\rightarrow$  有序的转变。无序固溶体和有序固溶体中原子的分布可作如下的描述, 仍设由 A, B 二组元所组成的固溶体。把阵点与原子的位置分为两组。一组为 A 原子所占据的位置, 标作  $a$ ; 另一组为 B 原子所占据的位置, 标为  $b$ 。当完全有序时,  $a, b$  阵势分明; 如分布为部分有序, 则  $a$  位置上并不全部为 A 原子所占据。设  $a$  位置由 A 原子所占据的几率为  $r$ , 则  $a$  位置上 A 原子的总数为  $\frac{1}{2}Nr$ , 在  $b$  位置上 A 原子数等于  $\frac{1}{2}N(1-r)$ , 在  $a$  位置上 B 原子数等于  $\frac{1}{2}N(1-r)$ ; 在  $b$  位置上 B 原子数等于  $\frac{1}{2}Nr$ 。

当参数  $r=1$ , 为完全有序态; 当  $r=\frac{1}{2}$ , 即为完全无序态; 部分有序(无序)态时,  $\frac{1}{2} \leq r \leq 1$ 。

为表明原子的近邻对, 引入参数  $\xi$ , 令晶体中 A( $a$ )-A( $b$ ) 对的总数为  $zN\xi/2$ 。由于  $a$  位置上 A 原子数为  $\frac{1}{2}Nr$ , 则 AA 及 AB 邻近对的总数为  $zNr/2$ , 从 AA 邻近对总数  $zNr/2$  中减去 A( $a$ )-A( $b$ ) 对数  $zN\xi/2$ , 即为 A( $a$ )-A( $b$ ) 对的数目  $zN(r-\xi)/2$ 。同样, B( $b$ )-B( $a$ ) 对的数目为  $zN\xi/2$ , A( $b$ )-B( $a$ ) 对的数目为  $zN(1-r-\xi)/2$ 。设  $\mu' = -\mu$ , 有

$$\mu' = \frac{1}{2}(\mu_{AA} + \mu_{BB}) - \mu_{AB}$$

对 CuZn(或 CuAu)型有序固溶体,

$$N_A = N_B = N/2$$

则晶体的组态能为

$$\begin{aligned} \mu_C &= \frac{zN}{2}\xi\mu_{AA} + \frac{zN}{2}\xi\mu_{BB} + \frac{zN}{2}(r-\xi)\mu_{AB} + \frac{zN}{2}(1-r-\xi)\mu_{AB} \\ &= \frac{1}{2}Nz\mu_{AB} + Nz\xi\mu' \end{aligned} \quad (9-48)$$

组态的配分函数可表为

$$Z_C = \sum_r \sum_{\xi} G(N, r, \xi) \exp[-(Nz\mu_{AB}/2 + Nz\xi\mu')/kT] \quad (9-49)$$

组态的自由能

$$F_C = -kT \ln Z_C \quad (9-50)$$

因此由(9-49)及(9-50)式, 不同的  $r$  值对应不同的组态自由能, 当组态自由能为最低值时的  $r$  值即为平衡态时  $a$  位置占有 A 原子的几率-组态的有序分布程度。要得到  $F_C$  还需进行数学处理。

把  $r$  值相同的各项集中,并令

$$Z_{Cr} = \sum_{\xi} G(N, r, \xi) \exp[-(Nz\mu_{AB}/2 + Nz\xi\mu')/kT]$$

则

$$Z_C = \sum_r Z_{Cr}$$

将  $G(N, r)$  近似地等于  $\sum_{\xi} (N, r, \xi)$ ,  $G(N, r)$  相当于  $N, r$  为一定值(不考虑 AA 对的数目)时的组态数目,即相当于  $N/2$  个阵点位置上分布有  $\frac{1}{2}Nr$  个占“对”位的原子和  $\frac{1}{2}N(1-r)$  个占“错”位原子的总可能组态数。按不同组合,  $G(N, r)$  可有下列式所列的可能总数:

$$G(N, r) = \left[ \frac{(N/2)!}{\left(\frac{1}{2}Nr\right)! \left[\frac{1}{2}N(1-r)\right]!} \right]^2 \quad (9-51)$$

利用 Stirling 近似,得

$$\ln G(N, r) \approx -N[r \ln r + (1-r) \ln(1-r)] \quad (9-52)$$

以下定义  $\xi$  的平均值  $\bar{\xi}$ :

$$\begin{aligned} Z_{Cr} &= \sum_{\xi} G(N, r, \xi) \exp[-(Nz\mu_{AB}/2 + Nz\xi\mu')/kT] \\ &= G(N, r) \exp[-(Nz\mu_{AB}/2 + Nz\bar{\xi}\mu')/kT] \end{aligned} \quad (9-53)$$

则组态作用能  $F_c$  为

$$F_c = -KT \ln G(N, r) + Nz\mu_{AB}/2 + Nz\bar{\xi}\mu' \quad (9-54)$$

由(9-54)式计算组态的内能为

$$\mu_c = F_c - T \frac{\partial F_c}{\partial T} = Nz\mu_{AB}/2 + Nz \left( \bar{\xi} - T \frac{\partial \bar{\xi}}{\partial T} \right) \mu' \quad (9-55)$$

令平衡态的  $\xi$  为  $\xi^*$ , 按(9-48)式又得组态的内能为

$$\mu_c = \frac{1}{2} Nz\mu_{AB} + Nz\xi^* \mu' \quad (9-56)$$

比较(9-55)和(9-56)式,得

$$\xi^* = \bar{\xi} - T \frac{\partial \bar{\xi}}{\partial T} \quad (9-57)$$

此方程的解为

$$\bar{\xi} = T \int_0^1 \xi^* d\left(\frac{1}{T}\right) \quad (9-58)$$

积分限  $\frac{1}{T} \rightarrow 0$  时,  $\bar{\xi}$  趋于完全无序态的情况。

假定  $r$  为一定值时,原子 A, B 在  $a, b$  位置上的分布是任意的,对(9-54)式求解,为零级近似的计算。对一定  $r$  值, A-A 对在平衡态时的总数为  $\frac{1}{2}Nzr(1-r)$ , 则平衡态的  $\xi^*$  和温度无关。因此

$$\bar{\xi} = \xi^* = r(1-r)$$

代入(9-54)式,得

$$F_c = \frac{1}{2} Nz\mu_{AB} + Nzr(1-r)\mu' + NkT[r \ln r + (1-r) \ln(1-r)] \quad (9-59)$$

令

$$\frac{\partial F_c}{\partial r} = 0$$

得

$$\frac{1}{2r-1} \ln \frac{r}{1-r} = \frac{z\mu'}{kT} \quad (9-60)$$

并使

$$\frac{\partial^2 F_c}{\partial r^2} = 0$$

以求得在临界温度  $T_c$  时  $r$  的唯一解, 在  $T_c$  以上,  $r = \frac{1}{2}$  呈完全无序态, 在  $T_c$  以下,  $\frac{1}{2} < r \leq 1$ , 呈有序态。在  $T_c$  时进行无序  $\rightarrow$  有序转变, 得

$$T_c = \frac{z\mu'}{2k}$$

长程有序度以  $s$  标示

$$s = \frac{r - x_A}{1 - x_A}$$

在  $X_A = \frac{1}{2}$  情况下:

$$s = 2r - 1 \quad (9-61)$$

$s=1$  表示完全有序,  $s=0$  表示完全无序态, 将(9-61)式代入(9-60)式, 即可求得  $s$  与温度的关系

$$T_c/T = \frac{1}{2(2r-1)} \ln \frac{r}{1-r} = \frac{1}{2s} \ln \frac{1+s}{1-s}$$

$$T_c/T = \tanh^{-1} s/s$$

但  $\xi^* = r(1-r) = \frac{1-s^2}{4}$

代入(9-56)式求得内能  $\mu_c$

$$\mu_c = \frac{1}{2} Nz \mu_{AB} + \frac{1}{4} Nz(1-s^2)\mu'$$

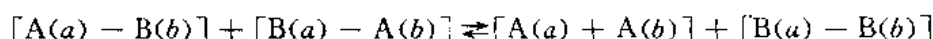
或

$$\frac{\mu_c(T) - \mu_c(0)}{\mu_c(\infty) - \mu_c(0)} = 1 - [s(T)]^2 \quad (9-62)$$

由(9-62)可见, 内能随温度连续变化, 由  $\partial \mu_c / \partial T$  求出热容量  $C_v$ , 在临界温度时呈突变, 表示具有二级相变的特征。

考虑到当  $r$  为一定值时, 在  $a, b$  位置上 A, B 原子的分布并不是任意的, 对(9-54)式的  $F_c$  作一级近似解。

将原子位置互换视为近邻对的反应, 可列出准化学方程



则  $\xi^*$  应满足

$$\frac{\xi^{*2}}{(1-r-\xi^*)(r-\xi^*)} = e^{-2\mu'/kT} \quad (9-63)$$

由此求得  $\xi^*$  的解, 代入(9-58)式及(9-54)式, 求出  $F_c$ , 以  $\partial F_c / \partial s = 0$  为条件, 可求出平衡态时  $s$  与温度的关系为



$$\ln \frac{\gamma + s}{\gamma - s} = \frac{z-2}{z} \ln \frac{1+s}{1-s}$$

其中,  $\gamma = [1 + (1-s^2)(e^{-2\mu/kT} - 1)]^{1/2}$ 。根据  $\frac{\partial^2 F_c}{\partial s^2} = 0$  为条件, 可求出临界温度  $T_c$  为

$$T_c = \frac{\mu'}{kT} \ln \frac{z}{z-2} \quad (9-64)$$

组态的内能  $\mu_c$  为

$$\frac{\mu_c(T) - \mu_c(0)}{\mu_c(\gamma) - \mu_c(0)} = \frac{1-s^2}{1+\gamma} \quad (9-65)$$

据此, 也可得出相变具二级特征。在  $T_c$  温度以上长程有序消失, 但仍保留短程有序, 当  $T \rightarrow \infty$  时, 短程有序才完全消失, 以  $\beta$  黄铜为例, 一级近似解比零级近似更为接近, 实验的结果, 使两者定性地获得一致, 但还存在定量上的差异。Ising 模型中配分函数的计算以及准化学近似方法均有待改进。

## 9-5 浓度起伏与固溶体分解

设固溶体的平均成分为  $C_0$ , 又设固溶体中不包含缺陷且摩尔体积和成分及压强无关, 其自由能  $F$  为

$$F = \int_V [f'(c) + X(\nabla c)^2] dV \quad (9-66)$$

其中,  $f'(c)$  为单位体积成分为  $c$  的均匀材料的自由能(等容)。 $X(\nabla c)^2$  表示形成成分梯度时自由能的增值, 包括形成浓度起伏(起伏很小但广及整体)时的表面能。以平均成分  $C_0$  对  $f'(c)$  展开:

$$f'(c) = f'(c_0) + (c - c_0) \left( \frac{\partial f'}{\partial c} \right)_{c=c_0} + \frac{1}{2} (c - c_0)^2 \left( \frac{\partial^2 f'}{\partial c^2} \right)_{c=c_0}$$

原始均匀固溶体与晶体成分为  $(c - c_0)$  固溶体之间的单位体积自由能差为  $\Delta F$ , 当浓度呈正弦起伏, 浓度波动(波幅)为  $A$ , 起伏距(波长)为  $\beta$ , 则  $c - c_0 = A \cos \beta x$  时,

$$\frac{\Delta F}{V} = \frac{A^4}{4} \left( \frac{\partial^2 f'}{\partial c^2} + 2X\beta^2 \right) \quad (9-67)$$

$X$  包括表面张力, 应为正值。(9-67)式中当  $\Delta F < 0$  时固溶体呈不稳定, 将进行分解, 由于含  $A$  的两项  $A$  都为平方, 固溶体的稳定性和  $A$  无关, 只决定于  $\frac{\partial^2 f'}{\partial c^2}$  值。当  $\frac{\partial^2 f'}{\partial c^2} > 0$  时, 在所有波长的极小浓度起伏下, 固溶体都是稳定的。只有很大的浓度起伏使  $\Delta F < 0$  时才会进行脱溶分解。当  $\frac{\partial^2 f'}{\partial c^2} < 0$  时即使无限小的正弦起伏, 其波长大于  $2\pi/\beta_c$ , 固溶体就呈不稳定, 进行增幅分解, 其中  $2\pi/\beta_c$  值为

$$2\pi/\beta_c = \left[ -8\pi^2 X / \frac{\partial^2 f'}{\partial c^2} \right]^{1/2} \quad (9-68)$$

因此, 当趋向增幅线时临界波长趋近于无穷大<sup>1)</sup>。

Cahn<sup>1)</sup>考虑到浓度起伏引起应变的弹性能, 设  $\eta$  为单位成分改变的线膨胀量,  $E$  为杨

1) M. Hillert, Acta Met., 9(1961), 525.

氏模量,  $\nu$  为泊松比, 则对一个任意浓度起伏的弹性能, 由傅里叶分析得到为

$$\frac{\eta^2 E}{1 - \nu} \int_V (c - c_0)^2 dV$$

这样(9-66)式需改为

$$F = \int_V \left[ f'(c) + \frac{\eta^2 E}{1 - \nu} (c - c_0)^2 + X(\nabla c)^2 \right] dV \quad (9-69)$$

(9-67)式需改为

$$\frac{\Delta F}{V} = \frac{A^2}{4} \left[ \left( \frac{\partial^2 f'}{\partial c^2} \right) + 2 \frac{\eta^2 E}{1 - \nu} + 2X\beta^2 \right] \quad (9-70)$$

同样, 对波长为  $2\pi/\beta$  的正弦起伏,  $\Delta F < 0$  时固溶体将呈不稳定。含  $A$  项  $A$  都为平方项, 因此固溶体的稳定性仍和  $A$  无关。对在增幅线内无限小的起伏, 当

$$\frac{\partial^2 f'}{\partial c^2} < -2 \frac{\eta^2 E}{1 - \nu}$$

固溶体呈不稳定, 因此稳定限可列为

$$\frac{\partial^2 f'}{\partial c^2} + 2 \frac{\eta^2 E}{1 - \nu} = 0 \quad (9-71)$$

显然, 由(9-71)式, 当  $\eta=0$  时, 无限小的浓度起伏能否使固溶体呈现不稳定性的界限仍为  $\frac{\partial^2 f'}{\partial c^2} = 0$ 。对  $\eta$  较大的合金, 无限小的浓度起伏使临界浓度固溶体分解的临界温度需低于增幅线, 即由浓度起伏所引起的共格能需由过冷度来补偿, 可近似地列出

$$\left( \frac{\partial^2 f'}{\partial c^2} \right) = 4K(T - T_c)N_v$$

$$\Delta T = T_c - T = \frac{\eta^2 E}{2(1 - \nu)KN_v} \quad (9-72)$$

其中,  $N_v$  为单位体积的原子数,  $K$  为能量梯度系数。在  $T=T_c$  时为增幅线, 当达到  $\Delta T$  时固溶体将分解。Au-Ni 的  $\eta$  值较大(0.15),  $\Delta T$  达 2000°C, Al-Zn 的  $\eta$  值很小(0.0257),  $\Delta T$  仅 40°C。

## 9-6 材料的电导、磁性和比热

### 1. 电导

考虑包含大量自由移动的带电粒子的体系, 如果在某一特定方向(如  $E$  方向)加上微小的均匀电场  $E$ , 非平衡情况将导致在  $Z$  方向上建立起电流密度  $i_z$ 。如果电场  $E$  足够小, 实验证实存在下列线性关系式

$$i_z = \sigma_e E \quad (9-73)$$

其中,  $\sigma_e$  为体系的电导率。

当沿  $Z$  方向加一电场  $E$  的时候, 它使带电粒子有一个平均的  $Z$  分量速度  $\bar{v}_z$ , 如果  $n$  为单位体积内平均带电粒子数, 则在单位时间内穿越垂直于  $Z$  方向的单位面积的平均粒

1) J. W. Cahn, Acta Met., 9(1961), 795.

子数为  $n\bar{V}_z$ , 因为每个粒子带电荷  $q$ , 所以有

$$i_z = nq\bar{V}_z \quad (9-74)$$

若从粒子前一次碰撞后的瞬间  $t=0$  开始计量时间, 每二次碰撞间粒子的运动方程为

$$m \frac{dV_z}{dt} = qE$$

其中,  $m$  为粒子的质量, 对上式积分后有

$$V_z = \frac{qE}{m}t + V_z(o) \quad (9-75)$$

其中,  $V_z(o)$  为碰撞后的瞬间速度, 假定每次碰撞都充分有效, 使得粒子立刻恢复到热平衡, 则碰撞后的瞬时速度  $V_z(o)$  方向是无规的, 也即不管粒子碰撞前的经历如何, 其平均值都有  $\bar{V}_z(o)=0$ 。

若定义粒子在下一次碰撞前经过的时间的平均值为平均自由时间  $\tau$ , 则粒子的平均  $z$  分量速度  $\bar{V}_z$  为

$$\bar{V}_z = \frac{qE}{m}\tau \quad (9-76)$$

电流密度的表达式可写成

$$i_z = nq\bar{V}_z = \frac{nq^2E}{m}\tau = \sigma_e E \quad (9-77)$$

其中

$$\sigma_e = \frac{nq^2}{m}\tau \quad (9-78)$$

由(9-77)可见, 以经典统计导出的结果与实验符合。(9-78)式给出了普遍有效的结果, 对金属中的电子当然也适用。

## 2. 顺磁性

设单位体积物质内包含  $N_0$  个磁原子, 并被置于外磁场  $B$  中, 为简单计, 设每个磁原子的自旋量子数为  $\frac{1}{2}$ , 带有磁矩为  $\mu_0$ 。对于顺磁场物质而言, 其磁性是由各个原子磁矩的取向而决定的。

假设每个磁原子只是极微弱地与其它原子作用, 邻近磁原子产生的磁场可以忽略, 则可将单个磁原子作为考察的体系, 而将其它磁原子一齐作为一个绝对温度为  $T$  的热库, 就可以用正则分布来讨论物质的顺磁性。

每个原子可处于两个可能的状态: 态(+), 表示原子磁矩平行于磁场; 态(-), 表示磁矩反平行于外场。

在态(+)中,  $\mu = \mu_0$ , 原子磁能是  $\epsilon_+ = -\mu_0 B$ , 由正则分布可给出在这个态中找到原子的几率  $P_+$  是

$$P_+ = Ce^{-\beta\epsilon_+} = Ce^{\beta\mu_0 B} \quad (9-79)$$

在态(-)中,  $\mu = -\mu_0$ , 原子磁能是  $\epsilon_- = +\mu_0 B$ , 在这个态中找到原子的几率  $P_-$  是

$$P_- = Ce^{-\beta\epsilon_-} = Ce^{-\beta\mu_0 B} \quad (9-80)$$

常数  $C$  可由量子力学的归一化条件确定, 即在两个态的任意态中找到原子的几率为 1, 就有

$$P_+ + P_- = C(e^{\beta\mu_0 B} + Ce^{-\beta\mu_0 B}) = 1$$

$$C = 1/(e^{\beta\mu_0 B} + e^{-\beta\mu_0 B}) \quad (9-81)$$

由于磁矩平行于外场原子较低能态,原子倾向处于此态,平均磁矩  $\bar{\mu}$  必定指向外场方向。根据(9-79)及(9-80)式,表征磁矩取向的重要参量是

$$\omega = \beta\mu_0 B = \frac{\mu_0 B}{kT} \quad (9-82)$$

$$\bar{\mu} = P_+(\mu_0) + P_-(-\mu_0) = \mu_0 \frac{\exp(\beta\mu_0 B) - \exp(-\beta\mu_0 B)}{\exp(\beta\mu_0 B) + \exp(-\beta\mu_0 B)} \quad (9-83)$$

或

$$\bar{\mu} = \mu_0 \cdot \tanh\left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right) \quad (9-84)$$

如果单位体积有  $N_0$  个磁原子,那么它的磁矩的值为

$$\bar{M}_0 = N_0 \bar{\mu} \quad (9-85)$$

当  $\omega \ll 1$ , 即  $\mu_0 B \ll kT$  时,

$$\tanh(\omega) = \tanh\left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right) = \omega$$

$$\bar{\mu} = \mu_0 \cdot \omega = \mu_0 \cdot \tanh\left(\frac{\mu_0 B}{kT}\right)$$

$$\bar{M}_0 = (N_0 \mu_0^2 B)/kT = XB \quad (9-86)$$

其中,  $X$  是与  $B$  无关的比例常数,称为物质的磁化率。

当  $\omega \gg 1$ , 即  $\mu_0 B \gg kT$  时,

$$\tanh(\omega) \approx 1$$

$$\bar{\mu} = \mu_0 \cdot \omega = \mu_0$$

$$\bar{M}_0 = N_0 \mu_0 \quad (9-87)$$

此时,磁矩的值或磁化强度为其最大许可值,并因而与  $B$  和  $T$  无关。

### 3. 固体的比热

以经典统计理论可估算固体的比热。

设构成固体的各个原子在它们的平衡位置作微小的简谐振动,各原子的振动互相独立。一个含有  $N$  个原子的固体具有  $3N$  个自由度,由能量均分原理,整个固体的能量可表示为

$$U = U_0 + \sum_{i=1}^{3N} \epsilon_i \quad (9-88)$$

其中,  $E_0$  是固体原子处在平衡位置时的能量,也即结合能。 $\epsilon_i$  是第  $i$  个振动自由度的能量,可记为

$$\epsilon = \frac{1}{2m} P^2 + \frac{1}{2} m \omega^2 q^2 \quad (9-89)$$

其中,  $q$  是原子相对于平衡位置的坐标,  $P$  是与  $q$  共轭的动量,  $m$  是原子质量,  $\omega$  是圆频率。每个振动自由度的平均能量为  $KT$ 。由(9-88)式,固体的总能量的平均值为

$$\bar{U} = 3NKT + U_0 \quad (9-90)$$

由此得

$$C_V = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V = 3NK \quad (9-91)$$

由于  $C_V$  值较难测得,由(4-26)式

$$C_P - C_V = VT\alpha^2/\beta$$

其中,  $\alpha$  为膨胀系数,  $\beta$  为压缩系数,  $C_P$  较易测得,可测出  $C_P$  后再求  $C_V$ 。

也有采用经验公式

$$C_P - C_V = ATC_P^2 \quad (9-92)$$

其中,  $A$  为常数,当体积为 1 摩尔时,

$$A = \frac{0.0214}{T_s}$$

其中,  $T_s$  为固体熔点。

由经典统计导出的固体比热(9-91)式,在室温及较高温度时可与实验值(4-26)式及(9-92式)较好吻合,但在低温时实验得到的比热值较小,温度越低,误差越大,须采用量子统计才能正确解释低温时固体比热。

#### 4. 量子统计概念

量子统计与经典统计的区别在于,量子统计认为相同质点的交换不引起新的量子态,这使得在量子统计力学中所用的权重不同于经典统计力学。可由下面讨论说明。

考虑  $N$  个同样质点组成的体系,忽略它们之间的相互作用而把它们作为近独立子系。设每个质点的能级为  $\epsilon_i (i=0,1,2\cdots)$ ,并假设能级  $\epsilon_i$  上有  $\omega_i$  个量子态。考虑一组整数  $\{a_i\}$  所代表的能量分布,其中  $a_i$  是具有能量  $\epsilon_i$  的质点数,则可写出

$$N = \sum_i a_i \quad (9-93)$$

$$\mu = \sum_i a_i \epsilon_i \quad (9-94)$$

其中,  $N$  为总质点数,  $\mu$  为总能量。设  $W$  为分布  $\{a_i\}$  的总量子态数,依经典统计,即质点交换引起不同量子态,可有

$$W = \frac{N!}{\prod_i a_i!} \prod_i \omega_i^{a_i} \quad (9-95)$$

若考虑质点交换不引起新的量子态,又可分为二种不同的情形:一种是质点必须服从泡利不相容原理,在每一个质点的量子态中最多被一个质点所填充(也可以没有一个质点具有这个量子态);另一种情形是质点不服从泡利不相容原理。每个量子态的质点数不受限制,容许两个或两个以上的质点具有同一量子态。由于这一差别,使这两种情形下系统的微观态的表述不一样。服从泡利不相容原理依照的统计规律称为费米-狄拉克分布、不服从泡利原理的统计规律称为玻色-爱因斯坦分布。在自然界所发现的质点只有两种,一种遵守费米-狄拉克分布称为费密子,另一种遵守玻色-爱因斯坦分布,称为玻色子。费密子的例子是阴电子、阳电子、质子、中子,玻色子的例子是光子和介子。泡利指明,凡是具有整数的自旋的质点组成的系统,其波函数是对称的,不受泡利原理的约束。该系统服从玻色-爱因斯坦统计。凡是具有半整数自旋的粒子组成的系统,其波函数是反对称的,遵守泡利原理,服从费米-狄拉克统计。

当讨论给定分布  $\{a_i\}$  下的量子统计法的总量子态数  $W$  时,若取玻色-爱因斯坦统计法,由于每个量子态的质点不受限制,则把  $a_i$  个质点安排在  $w_i$  个量子态的组合数为

$$C_{w_i+a_i-1}^{a_i} = \frac{(w_i + a_i - 1)!}{a_i! (w_i - 1)!} \quad (9-96)$$

由于有  $i$  个能级,总的量子态数应是各能级的量子态的乘积,即

$$W = \prod_i C_{w_i+a_i-1}^{a_i} = \prod_i \frac{(w_i + a_i - 1)!}{a_i! (w_i - 1)!} \quad (9-97)$$

若取费米-狄拉克统计法,由于每个量子态最多只能有 1 个质点,所以质点数不能大于量子态数  $w_i$ ,容易看出,此种情况下的组合数相当于在  $w_i$  个样本中每次取  $a_i$  个的组合数,即

$$C_{w_i}^{a_i} = \frac{w_i!}{a_i! (w_i - a_i)!} \quad (9-98)$$

总的量子态数亦为各个  $i$  数值结果的乘积,即

$$W = \prod_i C_{w_i}^{a_i} = \prod_i \frac{w_i!}{a_i! (w_i - a_i)!} \quad (9-99)$$

现讨论量子统计的平衡分布,以求最可几分布的方法,求使得  $W$  为极大时的分布  $\{a_i\}$ 。

设  $a_i \gg 1, w_i \gg 1$ , 则  $w_i + 1 = w_i$ , 对 (9-97) 式应用 Stirling 近似,得

$$\begin{aligned} \ln W &\approx \sum_i \{ \ln(w_i + a_i)! - \ln a_i! - \ln w_i! \} \\ &\approx \sum_i \{ (w_i + a_i) \ln(w_i + a_i) - a_i \ln a_i - w_i \ln w_i \} \end{aligned}$$

容易看出

$$\delta \ln W = \sum_i \{ \ln(w_i + a_i) - \ln a_i \} \delta a_i = 0$$

由 (9-93), (9-94) 式还可得出的约束统计为

$$\delta N = \sum_i \delta a_i = 0, \delta \mu = \sum_i \epsilon_i \delta a_i = 0$$

用拉格朗日乘子  $\alpha$  和  $\beta$  分别乘上述二式子,并从  $\delta \ln W$  中减去,可得

$$\sum_i \{ \ln(w_i + a_i) - \ln a_i - \alpha - \beta \epsilon_i \} \delta a_i = 0$$

可得

$$\ln(w_i + a_i) - \ln a_i - \alpha - \beta \epsilon_i = 0$$

即

$$a_i = \frac{w_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} - 1} \quad (9-100)$$

(9-100) 式即为玻色子-爱因斯坦统计法的平衡分布。

将同样方法应用到 (9-99) 式,可得到费米-狄拉克统计的各个公式为

$$\begin{aligned} \ln W &\approx \sum_i \{ w_i \ln w_i - a_i \ln a_i - (w_i - a_i) \ln (w_i - a_i) \} \\ a_i &= \frac{w_i}{e^{\alpha + \beta \epsilon_i} + 1} \end{aligned} \quad (9-101)$$

(9-101) 式即为费米-狄拉克分布。

将同样方法应用到(9-95)式,可得到经典统计的各个公式

$$\ln W \approx N \ln N - \sum_i a_i (\ln a_i - \ln w_i)$$

$$a_i = w_i e^{-\epsilon_i} \quad (9-102)$$

可见,当  $\alpha \gg 1$  时,量子统计法的分布(9-100)及(9-101)均简化为经典的分布(9-102)。

## 9-7 分子合金的热力学

在本世纪初叶就进行了关于聚合物的讨论,经数十年工作发现,虽然这种所谓分子合金与通常金属合金在许多方面有较大区别,但仍可将处理金属的方法沿用到分子合金上。

若要计算物质 A 和物质 B 生成一个晶体的可能性,首先须考虑二个孤立分子 A 和 B 的几何相似性。可将此参数记为  $\epsilon_K$ 。若将二分子重叠在一起,则叠合的部分为  $T$ ,而不叠合的部分为  $\Delta$ ,  $\epsilon_K$  为

$$\epsilon_K = 1 - \Delta/T \quad (9-103)$$

二分子的大小和形状越接近,  $\epsilon_K$  的值越接近于 1。然而上述处理并未考虑分子间的排列,也即分子的真实结构。Haget<sup>1)</sup>等为更好地逼近实际情况,引入另一参数  $\epsilon_m$  来表示晶胞的相似性。该参数不仅仅考虑分子的大小和形状,尚计入了分子间的交互作用,位向效应及无序化影响。同型性参数  $\epsilon_m$  记为

$$\epsilon_m = 1 - \Delta_m/T_m \quad (9-104)$$

其中,  $T_m$  为 A, B 二种分子组成的单胞的最大叠合部分,而  $\Delta_m$  为未叠合部分。

上述比较只有在 A, B 二分子同型时才可作出。Haget<sup>1)</sup>等给出了计算有机化合物  $\epsilon_m$  和  $\epsilon_K$  的方法和例子。在奈系中,还通过  $\epsilon_m$  的计算给出了对不同溶解度的估算。

近年来 Haget 及其合作者将同型性参数  $\epsilon_m$  与热力学的相图分析法结合在一起,导出了固、液相的多余自由能差,如式(9-105)所示:

$$\Delta G_{(T,X)}^E = \Omega(T)X(1-X)[1+B(1-2x)] \quad (9-105)$$

其中,  $\Omega$  为体系交互作用依赖参数,  $B$  为  $X = \frac{1}{2}$  时多余自由能的非对称性量度。在对二氯代奈族中,结合了相图分析得出的多余自由能差值为

$$\Delta G_{(T,X)}^E = A(1-T/H)X(1-X)[1+B(1-2x)] \quad (9-106)$$

其中,  $H$  是特征温度,在上述系中,  $H = 500\text{K}$ ,  $B = 0.2$ ,  $A$  为与同型性参数  $\epsilon_m$  有关的常数,且  $A = -62(1 - \epsilon_m)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在 Oonk 等设计的程序 prophase 中,先依照 Haget 方法求出  $\epsilon_m$  后,在程度中输入点阵稳定参数,转变时比热差值及多余自由能差值等,即可算出分子合金的相图(见第十一章)。

1) Y. Haget, L. Bonpunt, F. Michaud, Ph. Negrier, M. Cuevas-Diarte, H. A. J. Oonk, J. Appl. Cryst., 23(1990), 492.

## 第十章 溶液的统计热力学

### 10-1 溶液的准化学模型

在非理想溶液的混合自由能中必须考虑混合热  $\Delta H^M$ , 这决定于原子大小效应、电子结构效应及化学键效应。溶液准化学模型只考虑原子间的键能, 并只考虑最近邻原子之间的键能, 因此只是对  $\Delta H^M$  的近似处理, 对非规则溶液尤其有差距。

设 1 摩尔 ( $n_A + n_B = N_0$ ) 晶体中含  $n_A$  个原子 A [摩尔分数  $x_A = n_A / (n_A + n_B)$ ] 及  $n_B$  个原子 B (摩尔分数  $x_B = n_B / (n_A + n_B)$ ); 其中每对 A-A 原子间的键能为  $u_{AA}$ , B-B 原子间的键能为  $u_{BB}$ , A-B 原子间的键能为  $u_{AB}$ ; 并设原子相隔无限远时其键能为零, 则  $u_{AA}$ ,  $u_{BB}$  及  $u_{AB}$  均为负值。设晶体中原子的配位数 (最近邻原子数) 为  $z$ , 如溶液中存在  $P_{AA}$  对 A-A 键,  $P_{BB}$  对 B-B 键及  $P_{AB}$  对 A-B 键, 则溶液的能量的线性综合为

$$u = P_{AA}u_{AA} + P_{BB}u_{BB} + P_{AB}u_{AB} \quad (10-1)$$

必须对  $P_{AA}$ ,  $P_{BB}$  及  $P_{AB}$  进行计算。

溶液中 A 原子数目  $\times$  每个原子的键数 = A-B 键的数目 + A-A 键的数目  $\times 2$  (每对 A-A 键含 2 个原子)

因此,

$$n_A z = P_{AB} + 2P_{AA}$$

或

$$P_{AA} = n_A z / 2 - P_{AB} / 2 \quad (10-2)$$

对于 B 原子, 同样有

$$n_B z = P_{AB} + 2P_{BB}$$

或

$$P_{BB} = n_B z / 2 - P_{AB} / 2 \quad (10-3)$$

将 (10-2) 及 (10-3) 式代入 (10-1) 式, 得

$$\begin{aligned} u &= (n_A z / 2 - P_{AB} / 2) u_{AA} + (n_B z / 2 - P_{AB} / 2) u_{BB} + P_{AB} u_{AB} \\ &= \frac{1}{2} z n_A u_{AA} + \frac{1}{2} z n_B u_{BB} + P_{AB} \left[ u_{AB} - \frac{1}{2} (u_{AA} + u_{BB}) \right] \end{aligned} \quad (10-4)$$

在组元未混合前,  $n_A$  个 A 原子为纯 A 态, 此时

A-A 键数  $\times 2 =$  A 原子数  $\times$  键数/原子

即

$$P_{AA} = \frac{1}{2} n_A z$$

同样, 对  $n_B$  个纯 B 原子, 有

$$P_{BB} = \frac{1}{2} n_B z$$

组成溶液时能量的改变  $\Delta u^M$  为

$$\Delta u^M = (\text{溶液的能量}) - (\text{组元未混合前的能量})$$



$$\begin{aligned}
&= u - [P_{AA}u_{AA} + P_{BB}u_{BB}] \\
&= u - \left[ \frac{1}{2}n_A z u_{AA} + \frac{1}{2}n_B z u_{BB} \right]
\end{aligned}$$

对照(10-4)式,得

$$\Delta u^M = P_{AB}[u_{AB} - 1/2(u_{AA} + u_{BB})]$$

由  $H = u + pV$ ,  $dH = TdS + Vdp$ , 则在组成溶液的混合过程时,有

$$\Delta H^M = \Delta u^M + p\Delta V^M$$

设  $\Delta V^M = 0$ , 则

$$\Delta H^M = \Delta u^M = P_{AB}[u_{AB} - 1/2(u_{AA} + u_{BB})] \quad (10-5)$$

(10-5)表示当  $u_{AA}$ ,  $u_{BB}$  及  $u_{AB}$  为一定值时,  $\Delta H^M$  决定于  $P_{AB}$ 。

对理想溶液,  $\Delta V^M = 0$ ,  $\Delta H^M = 0$ , 则由(10-5)式

$$u_{AB} = (u_{AA} + u_{BB})/2 \quad (10-6)$$

(10-6)式为理想溶液的充分条件。理想溶液的组成条件为 A-A 原子之间和 B-B, A-B 之间须具有同样的交互作用, 在定量上来说应指(10-6)式。

当  $|u_{AB}| > |(u_{AA} + u_{BB})/2|$  时(注意  $u$  为负值), 则由(10-5)式得  $\Delta H^M < 0$ , 相当于对 Raoult 定律呈负偏差的溶液; 当  $|u_{AB}| < |(u_{AA} + u_{BB})/2|$  时, 则  $\Delta H^M > 0$ , 相当于对 Raoult 定律呈正偏差的溶液。当  $\Delta H^M = 0$ ,  $n_A$  个原子数的 A 原子和  $n_B$  个原子数的 B 原子漫乱混合,  $\Delta S^M = \Delta S^{\text{理想混合}} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$ 。

当  $|\Delta H^M|$  不太大时,  $|\Delta H^M| \leq RT$ , 这溶液偏离理想性不太远,  $\Delta S^M = \Delta S^{\text{理想混合}}$ , 这种规则溶液的  $P_{AB}$  可由下述途径计算。

设 1 摩尔 A-B 晶体中两个相邻阵点位置为 1 和 2, 则位置 1 被 A 原子占领的几率为  
晶体中 A 原子数 / 晶体中阵点位置数  $= n_A / N_0 = x_A$

同样, 位置 2 被 B 原子占领的几率为  $x_B$ 。位置 1 被 A 原子占领, 同时位置 2 被 B 原子占领的几率就为  $x_A x_B$ 。位置 1 被 B 原子占领, 同时位置 2 被 A 原子占领的几率也为  $x_A x_B$ 。因此相邻一对位置出现 A-B 对的几率为  $2x_A x_B$ 。同样可推得相邻位置出现 A-A 对的几率为  $x_A^2$ , 而出现 B-B 对的几率为  $x_B^2$ 。由于 1 摩尔晶体中包含  $\frac{1}{2}zN_0$  对的相邻阵点位置, 因此 A-B 对的数目 = 相邻位置对的数目  $\times$  出现 A-B 对的几率, 即

$$P_{AB} = \frac{1}{2}zN_0 \times 2x_A x_B = zN_0 x_A x_B$$

同样,

$$\begin{aligned}
P_{AA} &= \frac{1}{2}zN_0 \times x_A^2 = \frac{1}{2}zN_0 x_A^2 \\
P_{BB} &= \frac{1}{2}zN_0 \times x_B^2 = \frac{1}{2}zN_0 x_B^2
\end{aligned} \quad (10-7)$$

将(10-7)式代入(10-5)式,得

$$\Delta H^M = zN_0 x_A x_B [u_{AB} - 1/2(u_{AA} + u_{BB})] \quad (10-8)$$

设  $\alpha' = zN_0 \left[ u_{AB} - \frac{1}{2}(u_{AA} + u_{BB}) \right]$ , 则

$$\Delta H^M = \alpha' x_A x_B$$

此即为规则溶液的(7-25)式,可见准化学模型与规则溶液模型相对应, $\alpha'$ 决定于组元之间的键能,上式表示 $\Delta H^M$ 为成分的抛物线函数,因此对 $\Delta H^M \neq 0, \Delta S^M = \Delta S^{\text{理想混合}}$ 的规则溶液

$$\Delta H^M = G^{\text{多余}} = \alpha' x_A x_B = RT \alpha x_A x_B$$

而

$$\alpha = \alpha' / RT$$

应用(7-4)及(7-5)式

$$\Delta u_A^M = \Delta G^M + x_B \frac{d\Delta G^M}{dx_A}$$

$$\Delta u_B^M = \Delta G^M + x_A \frac{d\Delta G^M}{dx_B}$$

于混合热,得

$$\Delta \bar{H}_A^M = \Delta H^M + x_B \frac{d\Delta H^M}{dx_A}$$

而由(7-25)式 $\Delta H^M = \alpha' x_A x_B$ ,将 $\Delta H^M$ 对 $x_A$ 微分(以 $x_B = 1 - x_A$ ),得

$$\frac{\partial \Delta H^M}{\partial x_A} = \alpha' (1 - 2x_A) = \alpha' (x_B - x_A)$$

因此

$$\Delta \bar{H}_A^M = \alpha' x_A x_B + x_B \alpha' (x_B - x_A) = \alpha' x_B^2 \quad (10-9a)$$

同样,

$$\Delta \bar{H}_B^M = \alpha' x_A^2 \quad (10-9b)$$

而

$$\Delta u_i^M = \Delta \bar{H}_i^M - T \Delta S_i^M$$

由于

$$\Delta S = \Delta S^{\text{理想混合}}$$

$$\Delta S_A^M = -R \ln x_A$$

$$\Delta S_B^M = -R \ln x_B$$

因此

$$\Delta u_A^M = \Delta \bar{H}_A^M - T \Delta S_A^M = \alpha' x_B^2 + RT \ln x_A \quad (10-10)$$

$$\Delta u_A^M = RT \ln a_A \quad (10-11)$$

比较(10-10)式和(10-11)式,得

$$\ln \gamma_A = \alpha' x_B^2 / (RT) = \alpha x_B^2 \quad (10-12)$$

可见 $\gamma$ 决定于 $\alpha'$ ,也就是决定于键能 $u_{AA}, u_{BB}$ 和 $u_{AB}$ 。如 $\alpha' < 0$ ,则 $\gamma_A < 1$ ;如 $\alpha' > 0$ ,则 $\gamma_A > 1$ 。(10-12)式指出,在一定温度下当 $x_B \rightarrow 1$ 时, $\ln \gamma_A$ 趋近于常数值,即 $\ln \gamma_A \rightarrow \ln \gamma_A^0 = \alpha' / RT = \alpha$ ,符合亨利定律。

准化学模型的应用是在假定 $\Delta S = \Delta S^{\text{理想混合}}$ 的基础上,因此准化学模型的应用程度随 $\alpha'$ 的增大而减小,即当 $u_{AB} \gg (u_{AA} + u_{BB})/2$ 或 $u_{AB} \ll (u_{AA} + u_{BB})/2$ 时, $\Delta S \neq \Delta S^{\text{理想混合}}$ ,准化学模型的使用受到限制,可能只是定性地符合实际情况。

对非规则溶液,在固溶体中由于原子大小不同所引起的应变显著地影响 $\Delta H^M$ 值,准化学模型较难应用,只在液体溶液中还能应用。

对非规则溶液, Guggenheim 等人导出

$$P_{AB} = x_A x_B z N_0 \{1 - x_A x_B [\exp(-2\alpha'/zRT) - 1]\} \quad (10-13)$$

将(10-13)式中对数指数项展开, 并消去高次项, 得

$$\Delta H^M \approx x_A x_B \alpha' (1 + x_A x_B 2\alpha'/zRT) \quad (10-14)$$

$$\Delta S_{\text{混合, 多余}} \approx x_A^2 x_B^2 \alpha'^2 / zRT \quad (10-15)$$

$$\Delta G_{\text{混合, 多余}} \approx x_A x_B \alpha' (1 + x_A x_B \alpha'/zRT) \quad (10-16)$$

## 10-2 溶液的中心原子模型

### 1. 概述

前已述及准化学模型在处理溶液混合热时, 未涉及原子大小效应、电子结构效应及化学键效应对混合的影响。在中心原子模型里, 上述一些问题得到较好的处理。

中心原子模型不再仅计及每一原子对的作用而是把原子及其最近邻壳层作为一个集团来考虑。溶液的配分函数将以最近邻壳层中不同的组态的几率以及这些组态对作用于中心原子的场的扰动来描述。计算时将每一个原子均作为中心原子处理后再求和, 这就是中心原子模型名称的来源。

中心原子模型的一个重要假设就是溶液中原子呈球对称分布。这一假设甚至被沿用至固体状态。假设的核心是: 最近邻壳层的组态特性是由其组成所确定而不是由其实际的原子排布方式所决定。例如, 图 10-1(a) 中二个紧邻的 B 原子施加于中心原子 A 的能量场与(b)中二个径向对称的 B 原子所施加的场相等。B 原子的这二种不同排布所造成能量差, 将在依次计算以 B 原子为中心原子时得到反映。

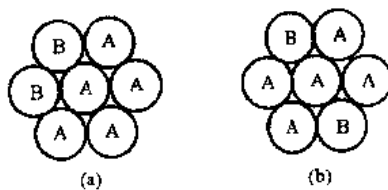


图 10-1(a), (b) 最近邻壳层中完全不同的二种组态, 对中心原子施以同等的能量场

由统计力学、配分函数可记为

$$Q = \sum g \exp(-E/kT) \quad (10-17)$$

其中,  $E$  是含  $N_A$  个 A 原子与  $N_B$  个 B 原子系综的能量,  $g = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!}$ 。由于化学能可与其它能量如振动能、直线运动能等分开, 而后者可从指数形式中分离出来, 所以有

$$Q = \sum g q_A^{N_A} q_B^{N_B} e^{-E/kT} \quad (10-18)$$

其中,  $E$  为系综的化学能而  $q_A$  和  $q_B$  为 A 原子和 B 原子的平均配分函数(不包括化学能)。如  $A_1, A_2, \dots, A_N$  来标记 A 原子, 则  $q_A^{N_A}$  即为各 A 原子配分函数的乘积  $q_{A_1} q_{A_2} \dots q_{A_N}$ , 在对规则溶液和准化学溶液模型做统计力学处理时, 个别原子的配分函数未进入计算, 因它们未予考虑个别原子的作用。

### 2. 配分函数

假设一个原子可在其最近邻原子构成的格子内自由运动, 假如原子不受任何力作用, 由经典统计力学可导出配分函数  $q$

$$q = (2\pi mkT/h^2)^{3/2} V \quad (10-19)$$

其中,  $m$  为原子质量,  $h$  为普朗克常量, 由于原子和近邻间的交互作用势  $\Psi$  是其在格子中位置  $r$  的函数, 在一个给定大小的体积元中发现中心原子的几率并不一致, 因而以一有效体积  $V_f$  来替代(10-19)式中的  $V$

$$V_f = \int_{\text{cell}} \exp\{-[\varphi(r) - \varphi(0)]/kT\} 4\pi r^2 dr \quad (10-20)$$

其中, 起点  $r=0$  对应了势函数  $\Psi$  的极小值。为简单计, 假定势函数是抛物线型的, 可有

$$V_f = [(\partial^2 \Psi / \partial r^2) / 2\pi kT]^{-3/2} \quad (10-21)$$

上述结果亦可从爱因斯坦的晶体模型导出。在该模型中, 原子是三维各向同性的具有频率  $\nu$  的谐振子

$$\nu = (\partial^2 \Psi / \partial r^2)^{1/2} / 2\pi m^{1/2} \quad (10-22)$$

特征温度  $\theta$  为

$$\theta = h\nu/k$$

当温度远高于特征温度时, 配分函数可用  $kT/h\nu$  来近似。这样, 对于三个独立坐标轴  $X, Y, Z$ , 可有

$$q = \left(\frac{kT}{h\nu}\right)^3 = \left(\frac{2\pi m^{1/2} kT}{h}\right)^3 \left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2}\right)^{-3/2} \quad (10-23)$$

### 3. 不同组态时的几率和热力学函数

在一无规溶液中, 发现一个被其最近邻壳层中  $i$  个 B 原子和  $Z-i$  个 A 原子所包围的中心原子 A 的几率  $p_{iB}^{*A}$  为

$$p_{iB}^{*A} = C_Z X_A^{Z-i} X_B^i \quad (10-24)$$

其中,  $C_Z = Z! / (Z-i)! i!$ , 上述式子可由排列组合法容易地导出。在一非无规的溶液中, 几率的表达式须加以修正, 可记为

$$p_{iB}^A = p_{iB}^{*A} f_{iB}^A / p_A = C_Z X_A^{Z-i} X_B^i f_{iB}^A / p_A \quad (10-25)$$

其中,  $p_{iB}^A$  是在非无规溶液中以上述方法发现中心原子 A 的几率。  $f_{iB}^A$  是校正因子,  $p_A$  是正规化因子, 为

$$p_A = \sum_{i=0}^Z C_Z X_A^{Z-i} X_B^i f_{iB}^A \quad (10-26)$$

由此可见,  $\sum_{i=0}^Z p_{iB}^A = 1$ ,  $p_{iB}^B$  有一相近表达式

$$p_{iB}^B = p_{iB}^{*B} f_{iB}^B / p_B = C_Z X_A^{Z-i} X_B^i f_{iB}^B / p_B \quad (10-27)$$

及

$$p_B = \sum_{i=0}^Z C_Z X_A^{Z-i} X_B^i f_{iB}^B \quad (10-28)$$

由统计力学可证明, 在配分函数表达式(10-17)式, 其和式可由其最大项所替代, 于是就有

$$Q = \bar{g} \bar{q}_A^{N_A} \bar{q}_B^{N_B} e^{-E/kT} \quad (10-29)$$

且

$$G \approx \bar{E} - kT(\ln \bar{g} + \ln \bar{q}_A^{N_A} \bar{q}_B^{N_B}) \quad (10-30)$$

各物理量上横线表示最大项。

每一个被  $i$  个 B 原子和  $Z-i$  个 A 原子所包围的 A 原子(或 B 原子)均具有势能  $U_{iB}^A$  (或  $U_{iB}^B$ ),  $E$  即可表示为以每个原子依次作为中心原子后所贡献的能量和

$$E = \frac{1}{2} x_A \sum_{i=0}^Z p_{iB}^A U_{iB}^A + \frac{1}{2} x_B \sum_{i=0}^Z p_{iB}^B U_{iB}^B \quad (10-31)$$

$p_{iB}^A$  和  $p_{iB}^B$  为对应产生配分函数最大项的分布的几率。因子  $\frac{1}{2}$  是用以避免重复计算。对凝聚态, 可略去  $pV$  项, 多余熵可表示为

$$H_{\text{Chem}}^E = E - x_A E_A - x_B E_B = E - \frac{1}{2} x_A U_{0B}^A - \frac{1}{2} x_B U_{0B}^B \quad (10-32)$$

结合(10-31)和(10-32)两式, 有

$$H_{\text{Chem}}^E = \frac{1}{2} x_A \sum_{i=0}^Z (p_{iB}^A U_{iB}^A - U_{0B}^A) + \frac{1}{2} x_B \sum_{i=0}^Z (p_{iB}^B U_{iB}^B - U_{0B}^B) \quad (10-33)$$

即

$$H_{\text{Chem}}^E = \frac{1}{2} x_A \sum_{i=0}^Z p_{iB}^A \delta U_{iB}^A + \frac{1}{2} x_B \sum_{i=0}^Z p_{iB}^B \delta U_{iB}^B - \frac{1}{2} x_B \delta U_{0B}^B \quad (10-34)$$

其中,

$$\delta U_{iB}^A = U_{iB}^A - U_{0B}^A, \delta U_{iB}^B = U_{iB}^B - U_{0B}^B$$

$\delta U_{iB}^A$  及  $\delta U_{iB}^B$  给出了当 B 原子取代了最近邻壳层中  $Z$  个 A 原子中的  $i$  个时对中心原子势能带来的微扰。

(10-30)式亦可写成

$$G = H_{\text{Chem}} - TS_{\text{conf}} - TS_{\text{nonconf}} \quad (10-35)$$

而

$$G^M = H_{\text{Chem}}^E - TS_{\text{conf}}^E - TS_{\text{nonconf}}^E \quad (10-36)$$

其中,  $S_{\text{conf}}^E = R \ln g$ , 为多余组态熵。

由于

$$S_{\text{nonconf}} = R \left( \sum_{i=0}^Z P_{iB}^A X_A \ln q_{iB}^A + \sum_{i=0}^Z P_{iB}^B X_B \ln q_{iB}^B \right) \quad (10-37)$$

对上式采用如对焓的处理以得到多余非组态熵, 并将各多余部分叠加起来, 有

$$G^M = -RT \ln g + x_A \sum_{i=0}^Z P_{iB}^A \left( \frac{1}{2} \delta U_{iB}^A - RT \delta \ln q_{iB}^A \right) + x_B \sum_{i=0}^Z P_{iB}^B \left( \frac{1}{2} \delta U_{iB}^B - RT \delta \ln q_{iB}^B \right) + x_B \left( \frac{1}{2} \delta U_{0B}^B - RT \delta \ln q_{0B}^B \right) \quad (10-38)$$

其中,  $\delta \ln q_{iB}^A = \ln q_{iB}^A - \ln q_{0B}^A$ ,  $\delta \ln q_{iB}^B = \ln q_{iB}^B - \ln q_{0B}^B$ 。

(10-38)式由于有太多的系数( $\delta U_{iB}^A$ ,  $\delta U_{iB}^B$ ,  $\delta \ln q_{iB}^A$ ,  $\delta \ln q_{iB}^B$ )而不便于应用, 计算时须根据实际体系而加以简化。Miedema<sup>1)</sup>基于电负性和电子密度的变化, 合理地探讨了中心原子能量的变化, 其方法可供参考。

1) A. R. Miedema, Z. Metallk., 69(1978), 183

## 10-3 二元间隙溶液的中心原子模型

### 1. 模型

在替代点阵中,空位的作用由于太小而常被略去。在间隙点阵中,必须要考虑空位的作用且常将其作为一种溶质  $V$  来处理。在每一点阵中,一般有二种位置。在本章中,以  $Z$  和  $z$  分别表示当替代位置为中心位置时其最近邻壳层中替代位置数和间隙位置数,而  $Z'$  和  $z'$  表示当间隙位置为中心位置时最近邻壳层中替代位置数和间隙位置数,以  $r$  代表间隙位置数与替代位置数的比值,亦  $z$  和  $Z'$  之比,如

$$r = \frac{N_I}{N_S} = \frac{z}{Z'} \quad (10-39)$$

对面心立方点阵,容易得到

$$Z = z' = 12, Z' = z = 6, r = 1 \quad (10-40)$$

为计算方便,尚可再引入二个成分变量。其一是间隙原子  $C$  的数目,或空位数与整个间隙位置数目之比,即

$$Y_C = N_C/N_I, Y_V = N_V/N_I \quad (10-41)$$

其二为

$$y_C = N_C/N_V \quad (10-42)$$

这些成分变量可以下列方式与  $C$  的摩尔分数  $X_C$  相联系:

$$Y_C = X_C/[r(1 - X_C)] \quad (10-43)$$

$$Y_C = \frac{1}{r} \frac{X_C}{1 - X_C \left(1 + \frac{1}{r}\right)} \quad (10-44)$$

以  $p_{iC}^A(p_{iC}^C)$  代表发现一个被  $i$  个  $C$  原子和  $Z-i$  个空位所包围的中心原子  $A(C)$  的几率,若指定了在最近邻壳层的  $C$  原子和空位位置,则以  $a_{iC}^A$  来表示几率,因而有  $C_z^i$  个这样的分布

$$p_{iC}^A = C_z^i a_{iC}^A = \frac{Z!}{i!(Z-i)!} a_{iC}^A \quad (10-45)$$

当无规分布时,配分函数中  $g$  为  $\frac{N_I!}{N_C! N_D!}$ 。点阵能量为

$$E = \frac{1}{2} \left( \sum_{i=0}^z p_{iC}^A N_A U_{iC}^A + \sum_{i=0}^{z'} p_{iC}^C N_C U_{iC}^C \right) \quad (10-46)$$

其中,  $U_{iC}^A$  和  $U_{iC}^C$  为被  $i$  个间隙原子  $C$  所包围的  $A$  原子和  $C$  原子的能量。具有

$$\ln q_A = \sum_{i=0}^z p_{iC}^A N_A \ln q_{iC}^A \quad (10-47)$$

$$\ln q_C = \sum_{i=0}^{z'} p_{iC}^C N_C \ln q_{iC}^C \quad (10-48)$$

其中,  $q_A$  和  $q_C$  为  $A$  原子和  $C$  原子的配分函数。由统计力学,可写出体系的配分函数  $Q = \sum g q_A^{N_A} q_C^{N_C} e^{-E/KT}$ , 并代入相应值,经优化后可得到下列两个平衡式:

$$N_A \sum_{i=0}^z i p_{ic}^A - Z' N_C = 0 \quad (10-49)$$

$$N_C \sum_{i=0}^z i p_{ic}^C + N_V \sum_{i=0}^z i p_{ic}^V - Z' N_C = 0 \quad (10-50)$$

为计算方便引入以下参数:

$$\phi_{ic}^A = \frac{1}{2} (U_{ic}^A / KT) - \ln q_{ic}^A \quad (10-51)$$

$$\phi_{ic}^C = \frac{1}{2} (U_{ic}^C / KT) - \ln q_{ic}^C \quad (10-52)$$

应用拉格朗日乘子法,得到

$$p_{ic}^A = C_i Y_i Y_V^{-i} \exp(i\Lambda' - \phi_{ic}^A) / \left( \sum_{i=0}^z C_i Y_i Y_V^{-i} \exp(i\Lambda' - \phi_{ic}^A) \right) \quad (10-53)$$

$$p_{ic}^C = C_i Y_i Y_V^{-i} \exp(i\Lambda - \phi_{ic}^C) / \left( \sum_{i=0}^z C_i Y_i Y_V^{-i} \exp(i\Lambda - \phi_{ic}^C) \right) \quad (10-54)$$

其中,  $\Lambda$  和  $\Lambda'$  是拉格朗日乘子。

## 2. 中心原子势能的简单算法

上述模型中引入了  $z+z'$  个  $\phi$  参数(在面心立方点阵中,此数目为 18),为简单计必须引入一些假设, Foo 等<sup>1)</sup>设定下列线性关系:

$$\delta\phi_{ic}^A = i\delta\phi_{ic}^C, \quad \delta\phi_{ic}^C = i\delta\phi_{ic}^C \quad (10-55)$$

即证明  $i$  个 C 原子的作用等价于  $i$  倍一个 C 原子的作用。由此,拉格朗日乘子为

$$\Lambda = -\ln \frac{1}{2} \{ [(1 - y_c)^2 + 4y_c \exp(-\delta\phi_{ic}^C)]^{1/2} + (1 - y_c) \} \quad (10-56)$$

$$\Lambda' = \delta\phi_{ic}^A \quad (10-57)$$

$$P_{ic}^A = c_i y_i / [(1 + y_c)^z] \quad (10-58)$$

$$P_{ic}^C = c_i y_i \exp[i(\Lambda - \delta\phi_{ic}^C)] / (1 + y_c \exp(\Lambda - \delta\phi_{ic}^C))^z \quad (10-59)$$

进一步的推算可得到 A 和 C 的活度

$$\ln a_A = -r \ln(1 + y_c) - rz' \ln[(1 + y_c e^\Lambda) / (1 + y_c)] \quad (10-60)$$

$$\ln a_C = \ln y_c + \ln(r\gamma_c^\infty) + 2z' \Lambda \quad (10-61)$$

而

$$\ln(r\gamma_c^\infty) = Z' \delta\phi_{ic}^A + \phi_{ic}^C - \phi_{ic}^C$$

其中,  $\phi_{ic}^C$  为 C 原子的纯物质标准态。

Foo 等以上述模型计算了 fcc 铁中的碳的活度。由(10-56)及(10-61)式可得出

$$\ln(a_C / y_C) = \ln \gamma_c^\infty - 24 \ln \frac{1}{2} \{ [(1 - y_c)^2 + 4y_c \exp(-\delta\phi_{ic}^C)]^{1/2} + (1 - y_c) \} \quad (10-62)$$

其中,  $\ln \gamma_c^\infty = -2.1 + (5300/T)$ ,  $\delta\phi_{ic}^C = 0.10 + (290/T)$ , 由 Foo 等采用统计方法处理得到, 计算值与实验值示于图 10-2 中, 可见吻合得很好。

1) E. H. Foo and C. H. P. Lupis, Suppl. Trans. Iron Steel Inst. Japan, 11(1971), 404.

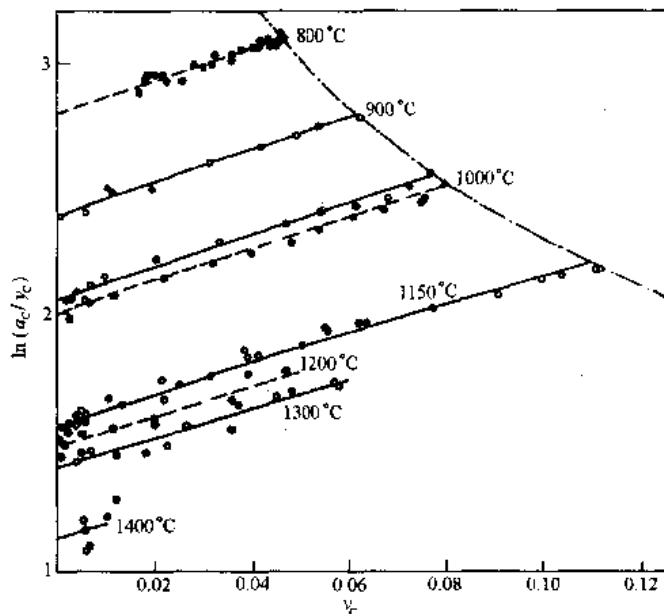


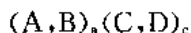
图 10-2 以中心原子模型计算的奥氏体中碳的活度。

○和·表示实验值；—表示计算值；- - -表示碳饱和溶解线

## 10-4 亚点阵模型

### 1. 概述

亚点阵模型最初被应用于离子熔体及化学计量比相。当处理化学计量比相时, Hillert 等<sup>1)</sup>曾设定其由 2 个亚点阵所组成, 每个亚点阵各容纳化学计量比相的某一种元素。当每个亚点阵均容纳一个以上的元素时, 其最简单的情况可写成



其中 A, B 表示处于一个亚点阵的二种元素, C, D 表示处于另一亚点阵的另二元素, a 和 c 分别表示各亚点阵的位置数, 为简单计, 常设  $a+c=1$ 。

每种类型元素的摩尔数(如 A 元素的摩尔数  $n_A$ )由下列关系予以联结:

$$n_c = n_A/a + n_B/a = n_C/c + n_D/c \quad (10-63)$$

其中,  $n_c$  表示了体系的大小。

在离子熔体中, 为保持电中性, 有

$$n_c = n_A/a + n_B/b = n_C/c + n_D/d \quad (10-64)$$

在离子熔体中, 常分别定义正离子和负离子的摩尔分数

$$Y_A = \frac{n_A}{n_A + n_B}; Y_A + Y_B = 1 \quad (10-65)$$

$$Y_C = \frac{n_C}{n_C + n_D}; Y_C + Y_D = 1 \quad (10-66)$$

为方便计算, 常计入离子的电荷数以获下列分数:

1) M. Hillert and L. I. Staffansson, Acta Chemica Scandinavica, 24(1970), 3618.



$$Z_A = \frac{n_A/a}{n_A/a + n_B/b} = \frac{n_A}{an_c}; Z_A + Z_B = 1 \quad (10-67)$$

$$Z_C = \frac{n_C/c}{n_C/c + n_D/d} = \frac{n_C}{cn_c}; Z_C + Z_D = 1 \quad (10-68)$$

在化学计量比相中,由于  $a=b$  及  $c=d$ ,引入元素的摩尔分数  $x$ ,有

$$Z_A = Y_A = X_A \frac{a+c}{a}; Z_B = Y_B = X_B \frac{a+c}{a} \quad (10-69)$$

$$Z_C = Y_C = X_C \frac{a+c}{c}; Z_D = Y_D = X_D \frac{a+c}{c} \quad (10-70)$$

## 2. 单位结构式的摩尔自由能

设定正离子和负离子各自在其亚点阵内随机混合,则在离子熔体中的混合熵可记为

$$-S/R = n_A \ln Y_A + n_B \ln Y_B + n_C \ln Y_C + n_D \ln Y_D \quad (10-71)$$

若除以  $n_c$  以得到单位结构式的摩尔混合熵,有

$$-S_m/R = aZ_A \ln Y_A + bZ_B \ln Y_B + cZ_C \ln Y_C + dZ_D \ln Y_D \quad (10-72)$$

若为原子在各自亚点阵内随机混合,就有  $a=b, c=d$  的条件,则

$$-S_m/R = aY_A \ln Y_A + bY_B \ln Y_B + cY_C \ln Y_C + dY_D \ln Y_D \quad (10-73)$$

单位结构式的摩尔自由能一般可以表述为

$$G_m = \sum_i X_i {}^0G_i - TS_m + {}^E G_m \quad (10-74)$$

其中,  ${}^0G_i$  为纯  $i$  元素的自由能。(10-74)式的第一项表示了体系的标准自由能,但当体系组元数大于 3 时,一般难以找到一个标准态平面,使其可通过所有组元,故以下列各项和来表示标准态面:

$$G_m = Z_A Z_C {}^0G_{A_3C_3} + Z_A Z_D {}^0G_{A_3D_3} + Z_B Z_C {}^0G_{B_3C_3} + Z_B Z_D {}^0G_{B_3D_3} \quad (10-75)$$

其中,  $A_3C_3$  等结构式可是实际存在的,也可是虚拟的。

依规则溶液模型,多余自由能可写成

$${}^E G_m = Z_A Z_B K_{AB} + Z_C Z_D K_{CD} \quad (10-76)$$

其中,  $K_{AB}$  及  $K_{CD}$  为同一亚点阵内元素之间的交互作用参数。若计及不同亚点阵内元素的作用,有

$${}^E G_m = Z_A Z_B Z_C L_{AB}^C + Z_A Z_B Z_D L_{AB}^D + Z_C Z_D Z_A L_{CD}^A + Z_C Z_D Z_B L_{CD}^B \quad (10-77)$$

其中,  $L_{AB}^C$  为当另一亚点阵中充满了 C 元素时,在同一亚点阵中 A 与 B 间的交互作用。 $L_{AB}^D, L_{CD}^A$  和  $L_{CD}^B$  表示了相似的物理意义。

## 3. 偏吉布斯自由能

以求偏吉布斯自由能的标准方法(见第六章),并注意到自变量变换:

$(n_A/a, n_B/b, n_C/c, n_D/d) \rightarrow (n_c, Z_A, Z_C)$  可导出

$$\bar{G}_{A_3C_3} = G_m + (1 - Z_A) \frac{\partial G_m}{\partial z_A} + (1 - Z_C) \frac{\partial G_m}{\partial z_C} \quad (10-78)$$

其中,  $G_m = G_m - TS_m + {}^E G_m$ , 可得

$$\bar{G}_{A_3C_3} = {}^0G_{A_3C_3} + Z_B Z_D \Delta G + RTa \ln Y_A + RTc \ln Y_C + {}^E G_{A_3C_3} \quad (10-79)$$

$$\bar{G}_{A,D_d} = {}^0G_{A,D_d} - Z_B Z_C \Delta G + RT \ln Y_A + RT \ln Y_D + {}^E G_{A,D_d} \quad (10-80)$$

$$\bar{G}_{B,C_c} = {}^0G_{B,C_c} - Z_A Z_D \Delta G + RT \ln Y_B + RT \ln Y_C + {}^E G_{B,C_c} \quad (10-81)$$

$$\bar{G}_{B,D_d} = {}^0G_{B,D_d} + Z_A Z_C \Delta G + RT \ln Y_B + RT \ln Y_D + {}^E G_{B,D_d} \quad (10-82)$$

其中

$$\Delta G = {}^0G_{A,D_d} + {}^0G_{B,C_c} - {}^0G_{A,C_c} - {}^0G_{B,D_d} \quad (10-83)$$

#### 4. 亚点阵模型在间隙溶液中的应用

间隙溶液可看作由二个亚点阵组成,一个由基体元素及另一替代元素充满,而另一个仅部分地为一间隙元素占据,但可将空位作间隙元素处理,这样整个体系可被考虑作为一个化学计量比相,其形式为 $(A,B)_a(C,V)_c$ ,其中A,B分别为基体元素及替代元素,C为间隙元素,V为空位,且 $a+c=1$ 。

在该体系中,存在如下关系式:

$$Z_A = Y_A = X_A / (1 - X_C) \quad (10-84)$$

$$Z_B = Y_B = X_B / (1 - X_C) \quad (10-85)$$

$$Z_C = Y_C = (a/c) X_C / (1 - X_C) \quad (10-86)$$

$$Z_V = Y_V = 1 - (a/c) X_A / (1 - X_C) \quad (10-87)$$

考虑到 ${}^0G_{A,V_c}/a$ 实际就是 ${}^0G_A$ , ${}^0G_{B,V_c}/a$ 就是 ${}^0G_B$ [因为若“化合物” $A_aV_c(B_bV_c)$ 的间隙点阵中仅为空位的话,则“化合物”即为纯A(纯B)]。但对于间隙元素C,则不可沿用上述处理,因依照亚点阵模型,它不可以纯态方式存在而仅溶解在间隙亚点阵中。由此分析并结合(10-79)~(10-83)式以V取代其中的D,可列出各元素的化学势:

$$\bar{G}_A = \frac{1}{a} \bar{G}_{A,V_c} = {}^0G_A + RT \ln Y_A + RT \frac{c}{a} \ln(1 - Y_C) + {}^E G_A \quad (10-88)$$

$$\bar{G}_B = \frac{1}{a} \bar{G}_{B,V_c} = {}^0G_B + RT \ln Y_B + RT \frac{c}{a} \ln(1 - Y_C) + {}^E G_B \quad (10-89)$$

$$\bar{G}_C = (\bar{G}_{A,V_c} - \bar{G}_{B,V_c})/c = {}^0G_C + RT \ln[Y_C / (1 - Y_C)] + {}^E G_C \quad (10-90)$$

其中,

$$a {}^E G_A = -Y_B Y_C \Delta G + Y_B^2 L_{AB} + Y_C^2 L_{CV} \quad (10-91)$$

$$a {}^E G_B = Y_A Y_C \Delta G + Y_A^2 L_{AB} + Y_C^2 L_{CV} \quad (10-92)$$

$$c {}^E G_C = Y_B \Delta G - Y_C^2 L_{CV} \quad (10-93)$$

$$c {}^0G_C = {}^0G_{A,C_c} - {}^0G_{A,V_c} + L_{CV} \quad (10-94)$$

在(10-91)~(10-94)各式中,仅考虑元素在同一亚点阵内的交互作用,各式中的 $\Delta G$ 即为(10-83)式。

#### 5. 亚点阵模型的扩展

在Hillert和Staffansson的亚点阵模型发表后一年,Harvig在同一期刊上登出了对该

1) B. Sundman et al., J. Phys. Chem. Solids, 42(1981), 297.

模型的扩展,使每个亚点阵内可容纳任意多个组元,随后 Hillert 和 Waldenström 又引入与成分相关的交互作用参数(非规则溶液)。Sundman 等<sup>1)</sup>在规则溶液基础上又推广出含有任意多个亚点阵与任意多个组元的亚点阵模型,Sundman 和 Agren 设定体系中有  $l$  个亚点阵,各亚点阵中有  $C$  个组元,单位结构式的摩尔自由能为

$$G_m = G_m^r - TS_m + {}^E G_m \quad (10-95)$$

而

$$-S_m = R \sum_s a^s \sum_i y_i^s \ln y_i^s \quad (10-96)$$

其中,  $a^s$  为  $S$  亚点阵中的位置数,  $y_i^s$  为组元  $i$  在  $S$  亚点阵的摩尔分数。

而

$${}^E G_m = \frac{1}{2} \sum_s \sum_i \sum_j \sum_k y_i^s y_j^s y_k^t I_{ijk}^{st} \quad (10-97)$$

其中,  $S$  表示同一亚点阵而  $t$  表示另一亚点阵,  $I_{ijk}^{st}$  表示  $i, j$  组元占据了  $S$  亚点阵而  $k$  组元占据了  $t$  亚点阵时  $i, j$  之间的交互作用参数。

$$G_m^r = \sum_i \sum_j {}^0 y_i^s y_j^t G_{ij}^{st} \quad (10-98)$$

其中,  ${}^0 G_{ij}^{st}$  表示当  $s$  亚点阵的  $i$  组元与  $t$  亚点阵的  $j$  组元构成“化合物”时, 1 摩尔结构式单位的“化合物”的自由能。

由 Sundman 等推广了的亚点阵模型被广泛地应用于相变及相图热力学的探讨上, 尤其适用于计算机计算中, 详见第十一章内容。

# 第十一章 相图热力学

## 11-1 概 述

如果得到不同温度下体系各相的自由能曲线,那么根据相平衡的概念(公切线原理),得到各一定温度下平衡相的成分,就可绘得体系的相图(在常压下)。图 11-1 示出由  $T_0, T_1, T_2, T_3, T_4$  及  $T_5$  温度下  $L$  相和  $\alpha$  相的自由能曲线,得到 A-B 互相完全溶解合金的相图。图 11-2 示出由  $T_1, T_2, T_3, T_4, T_5$  及  $T_6$  温度下  $L, \alpha$  和  $\beta$  相的自由能曲线,得到 A-B 共晶系的相图。

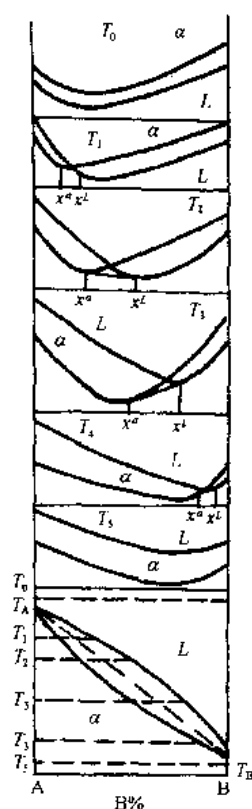


图 11-1 由自由能曲线测定 A-B 互相完全溶解合金系的相图

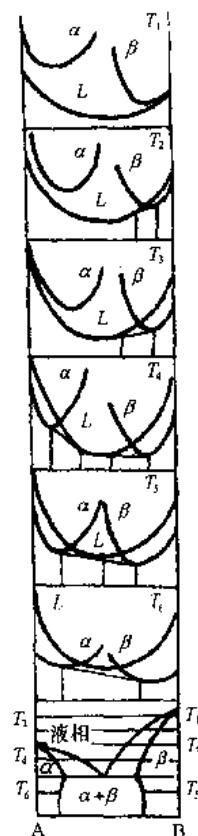


图 11-2 由自由能曲线测定 A-B 共晶系的相图

实际上在测制相图时,不需求得各温度下各相的自由能曲线,而只需测得不同温度下某一组元在各相的活度值,根据  $a_i^s = a_i^l$ ,确定平衡相的温度和成分,直接绘得相图。以往测制相图时,往往由电池的电动势实验测得活度值。例如,为求得 Sn-Zn 系相图,以液态纯锌为标准态,分别测出不同温度下锌在固体锌的活度( $a'_{Zn}$ )和锌在不同成分液体合金中的活度( $a_{Zn}$ ),由平衡条件

$$\mu_{Zn}^s = \mu_{Zn}^l$$

即

$$a_{Zn}^s = a_{Zn}^l$$

求得锌在两相中活度相等的温度,如图 11-3 中两条活度值线相交的温度,即可得不同成分液相与锌形成平衡的液相线的温度。同样,以液态纯锡为标准态,测出不同温度下锡在固体锡的活度( $a'_{Sn}$ )和锡在不同成分液体合金中的活度( $a_{Sn}$ ),即可求得锡在两相中活度相等的温度,见图 11-4,由此可得不同成分液相和锡形成平衡的液相线温度。这样就能分别连成液相线,得 Sn-Zn 相图如图 11-5 所示。当  $x_{Zn} < 0.5$  时由活度所得的液相线和实验测定的符合得很好<sup>1)</sup>。

目前由于已积累有较丰富的热力学数据库,包括很多经实验测得的二元和三元相图,可通过热力学计算测制相图,特别是电子计算机存储量提高和检索方便以及能迅速运算,已有可能直接由热力学计算测制较为复杂的相图。所得结果比测定活度来绘制相图更为准确、迅速有效,正取得很大的进展。

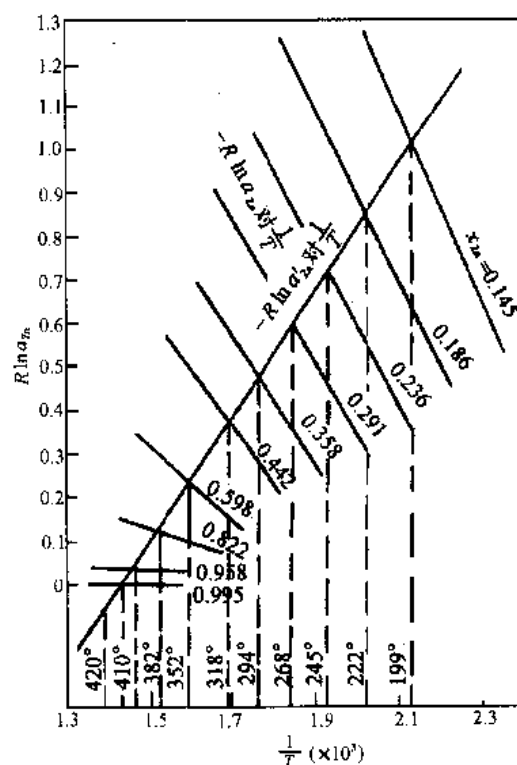


图 11-3 Zn-Sn 系中锌的活度和温度的关系

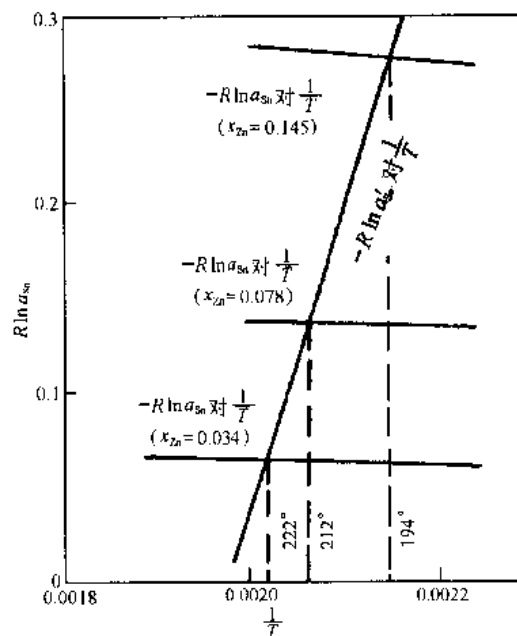


图 11-4 Zn-Sn 系中锡的活度和温度的关系

1) F. J. Dunkerley, G. J. Mills, Thermodynamics in Physical Metallurgy, ASM, 1950, 55.

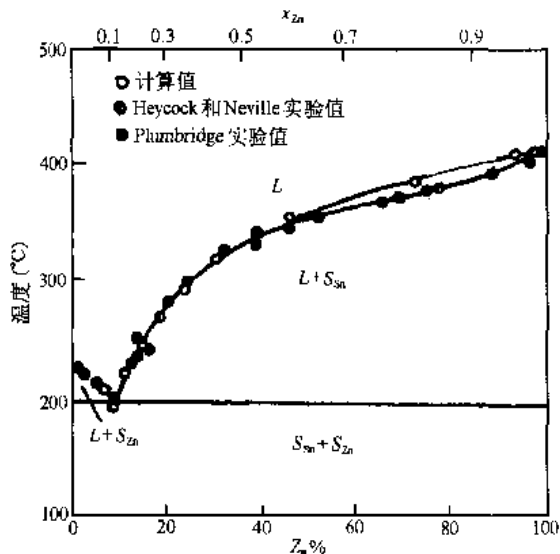


图 11-5 Sn-Zn 合金相图

本章主要讨论恒压下平衡相浓度的热力学计算。至于高压下的相平衡,以及在不同压强下两相的平衡(包括由弯曲界面张力所引起的情况),对每组元的平衡条件需加上压强项

$$\mu_A^a(\text{在 } p=0) + p^a \bar{V}_A^a = \mu_A^b(\text{在 } p=0) + p^b \bar{V}_A^b$$

本章不作详述。

## 11-2 平衡相浓度的计算原理

合金系的整体摩尔自由能  $G$ , 应为各组元摩尔自由能之和加上混合自由能  $\Delta G^M$ , 即

$$G = \sum (x_i \cdot G_i^0) + \Delta G^M \quad (11-1)$$

(11-1) 式中  $G^0$  为组元在标准态时的摩尔自由能, 对规则溶液, 按 (7-22) 式  $\Delta G^M$  为

$$\Delta G^M = -T\Delta S^{\text{理想混合}} + G^{\text{多余}}$$

代入 (11-1) 式得

$$G = \sum (x_i \cdot G_i^0) - T\Delta S^{\text{理想混合}} + G^{\text{多余}} \quad (11-2)$$

而由 (7-3) 式可导出

$$S^{\text{理想混合}} = -R \sum x_i \ln x_i \quad (11-3)$$

由 (7-25) 式, 对二元系

$$G^{\text{多余}} = \alpha' x_A x_B$$

此外, 还有人以不同途径求得  $G^{\text{多余}}$ 。如对富 A 的二元系,  $G^{\text{多余}}$  列为

$$G^{\text{多余}} = x_A x_B (A_0 + A_1 x_B + A_2 x_B^2 + A_3 x_B^3 + \dots) \quad (11-4)$$

还有下述各途径, 以所需准确程度及计算方便加以选择, 如 (11-5) ~ (11-9) 式所列

$$G^{\text{多余}} = x_A x_B [A_0 + A_1 (x_A - x_B) + A_2 (x_A - x_B)^2 + A_3 (x_A - x_B)^3 + \dots] \quad (11-5)$$

$$G^{\text{多余}} = x_A x_B A \quad (11-6)$$

$$G^{\text{多余}} = x_A x_B (A_2 + A_3 x_B) \quad (11-7)$$

$$G^{\text{多余}} = x_A x_B (A_1 x_A^2 + A_2 x_A x_B + A_3 x_B^2) \quad (11-8)$$

$$G^{\text{多余}} = x_A x_B (A_1 x_A^3 + A_2 x_A^2 x_B + A_3 x_A x_B^2 + A_4 x_B^3) \quad (11-9)$$

(11-4)式至(11-9)式中  $A_0, A_1, A_2, A_3, A_4$  及  $A$  均表示组元间交互作用参数。它们亦可为温度的函数,近年来常以下式来表示交互作用参数:

$$A_i = a + bT + cT \ln T + dT^2 + e/T + fT^3 \quad (11-10)$$

已如前述,相平衡的条件为

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (11-11)$$

在二元系中由公切线法则

$$\mu_i = G_m + (1 - x_i) \frac{\partial G_m}{\partial x_i} \quad (11-12)$$

在多元系中,由

$$\mu_i = G_m + \sum_{j=2}^r (\delta_{ij} - x_j) \frac{\partial G_m}{\partial x_i} \quad (11-13)$$

可求得组元  $i$  的化学势。由于

$$\mu_i = G_i^0 - T\bar{S}_i - G^{\text{多余}}_i \quad (11-14)$$

由(11-3)式

$$\bar{S}_i = -R \ln x_i \quad (11-15)$$

对  $\alpha, \beta$  两相平衡,通过(11-11)及(11-14)式,得

$$K_i^{\alpha/\beta} = x_i^\alpha / x_i^\beta = \exp \{ [G_i^{0\beta} - G_i^{0\alpha} + G_i^{\text{多余},\beta} - G_i^{\text{多余},\alpha}] / RT \} \quad (11-16)$$

(11-16)式中  $K_i^{\alpha/\beta}$  表示  $i$  组元在  $\alpha$  和  $\beta$  相中浓度之比,称为组元的分配系数。求得组元的分配系数后,在一定情况下也可求得  $\alpha$  和  $\beta$  相的平衡浓度。

在相图计算中,关键问题为对组元交互作用参数的求解。

### 11-3 端际固溶体的溶解度

#### 1. 端际固溶体与纯组元形成平衡时的浓度(即溶解度)

当端际固溶体  $\alpha$  与纯组元 B(或固定成分的  $A_x B_y$ ) 形成平衡时,其相图如图 11-6 所示,现求  $T_1$  温度时组元 B 溶于  $\alpha$  内的饱和溶解度  $x_B^a$ 。

以纯组元 B 为标准态,则  $a_B^0 = 1$ ,当  $T_1$  温度、 $\alpha$  与纯 B 呈平衡时

$$a_B^0 = a_B^a = 1$$

而

$$a_B^a = \gamma_B^a x_B^a = 1$$

如  $\alpha$  为稀溶液,  $\gamma_B^a$  即为亨利定律常数  $\gamma_B^0$ ,由上两式得

$$\gamma_B^a = \gamma_B^0 = \frac{1}{x_B^a} \quad (11-17)$$

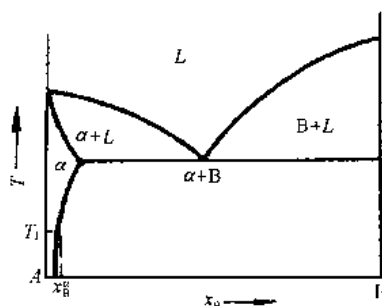


图 11-6 A-B 系中 B 有限溶于 A, 而 A 不溶于 B 的相图

设含有  $x_B=0.01$  的  $\alpha$  与纯 B 形成平衡, 则

$$\Delta G_1 = \mu_B^a - \mu_B^0 = RT \ln \frac{a_B^a}{a_B^0}$$

$$a_B^0 = 1, a_B^a = \gamma_B^a \cdot 0.01 = \frac{0.01}{x_B^a}$$

$$\mu_B^a - \mu_B^0 = RT \ln(0.01) = RT \ln x_B^a \quad (11-18a)$$

我们求  $T_1$  温度时的饱和溶解度  $x_B^a$ , 并与纯 B 相比较。由 (7-12) 式, 有

$$\frac{\partial[(u_i - u_i^0)/T]}{\partial(1/T)} = \Delta \bar{H}_i^M$$

因此

$$\Delta \bar{H}_B = -R \left[ \frac{\partial \ln x_B^a}{\partial(1/T)} \right] \quad (11-18b)$$

或

$$x_B^a = A \exp(-\Delta \bar{H}_B/RT) \quad (11-19)$$

由实验测得  $\ln x_B^a$  对  $\frac{1}{T}$  的关系很接近线性关系, 如图 11-7 所示。

由于稀溶液中溶质服从亨利定律, 因此  $\Delta \bar{H}_B$  不因成分不同而异, 在大多数固态转变中  $\Delta \bar{H}_B$  也与温度无关。在图 11-7 中  $\ln x_B^a$  对  $\frac{1}{T}$  的直线关系, 其斜率即为  $\Delta \bar{H}_B/R$ , 正如 (11-19) 式所列, 由

$$\Delta \mu^M = \mu_B - \mu_B^0 = \Delta \bar{H}_B^M - T \Delta \bar{S}_B^M$$

其中,  $\Delta \bar{S}_B^M$  应包括偏摩尔配置熵 ( $-R \ln x_B$ ) 和振动熵 ( $\Delta \bar{S}_v$ ), 则

$$\Delta \mu^M = \Delta \bar{H}_B^M + RT \ln x_B - T \Delta \bar{S}_v$$

从而

$$x_B^a = \exp(\Delta \bar{S}_v/R) \exp(-\Delta \bar{H}_B/RT) \quad (11-20)$$

(11-20) 式对照 (11-19) 式, 可见  $A = \exp(\Delta \bar{S}_v/R)$ 。

对单个原子的化学势变化, (11-20) 式列成

$$x_B^a = \exp(\Delta \bar{S}_v/k) \exp(-\Delta \bar{H}_B/kT) \quad (11-21)$$

或

$$\ln x_B^a = \Delta \bar{S}_v/k - \Delta \bar{H}_B/kT$$

一般  $\Delta \bar{H}_B$  值较高时,  $\Delta \bar{S}_v$  值也较大, 这是由于原子大小不同引起的应变能使  $\Delta \bar{H}_B$  值增大, 同时使振动频率降低, 从而使  $\Delta \bar{S}_v$  增大。

Ni, Cr, Mn 等合金元素与 Al 组成端际固溶体 (与化合物  $A_2B_3$  呈平衡) 的溶解度如图 11-8 所示, 由此可求得  $\Delta \bar{H}_B$  及  $\Delta \bar{S}_v$ 。

但一般共晶合金系中与纯组元 B 呈平衡的  $\alpha$ , 其溶解度超过 1a/o, 不能作为亨利溶液



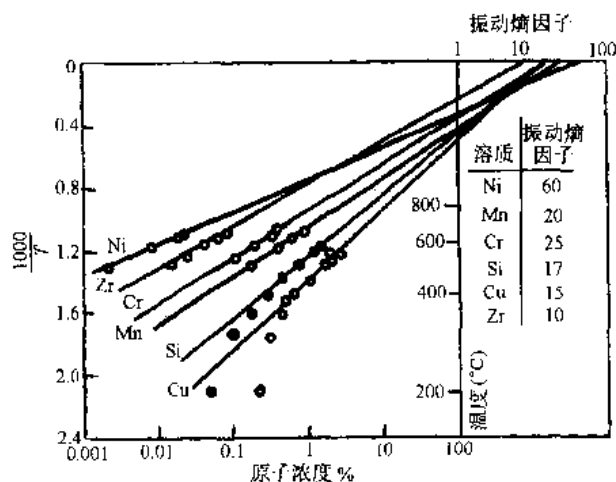


图 11-8 合金元素溶于铝中的溶解度(Zener)

处理。Freedman 和 Nowick<sup>1)</sup>改变(11-21)式,将  $\overline{\Delta H_B}$  和  $\overline{\Delta S_V}$  以泰勒级数展开,并取二次项,则  $\overline{\Delta H_B}$  和  $\overline{\Delta S_V}$  不但与  $x_B$  有关,并与  $x_B^2$  有关,得到\*

$$\frac{\ln x_B^0}{1 - 2x_B^0} = -\frac{\overline{\Delta H_B}/kT}{1} + \frac{\overline{\Delta S_V}/k}{1}$$

并将一些共晶系的  $\overline{\Delta S_V}/k$  及  $\overline{\Delta H_B}/k$  列表如 11-1,其中  $\overline{\Delta S_V}$ (除一个例外)及  $\overline{\Delta H_B}$  都为正值,且  $\overline{\Delta H_B}$  正值较大。

表 11-1 一些简单共晶系中的偏摩尔焓和振动熵

溶剂	溶质	$\overline{\Delta S_V}/k$	$\overline{\Delta H_B}/k$	溶剂	溶质	$\overline{\Delta S_V}/k$	$\overline{\Delta H_B}/k$
Cu	Ag	1.4	4790	En	Co	0.64	5110
Ag	Cu	1.4	3960	Cu	Fe	3.0	8520
Ag	Pb	2.5	4320	Ag	Ni	-1.1	4530
Al	Si	1.7	5120	Pb	Ni	1.8	5480
Au	Co	2.5	5900	Pb	Cd	0.81	2160
Pb	Sb	0.77	2170				

## 2. 退化固态溶解度

有很多因素影响温度与固溶体溶解度的关系。在多数情况下,同一合金固溶体的溶解度随温度的升高而增大。当温度升高时,  $TS$  值增大,因此固溶体的自由能降低,同时无序固溶体随温度升高,它的混合熵增大,使  $TS$  值更加增大,因此在高温下,固溶体将是稳定的。但在一些合金中,也有固溶体的溶解度随温度的升高而降低的现象。这可由自由能曲线来定性加以说明。如图 11-9 中,假如  $\beta$  相的熵值较大而  $\alpha$  相的熵值较小,则由  $\frac{dG}{dT} = -S$  可知,当温度升高时,  $\beta$  相的自由能曲线比  $\alpha$  相的自由能曲线下垂得更多些,因此使  $PQ$  线的坡度更陡,使  $P$  点移向  $A$  轴,也就是说,溶解度减小了。一般当  $\alpha$  相是无序相且具

\*1) J. F. Freedman, A. S. Nowick, Acta Met., 6(1958), 176.

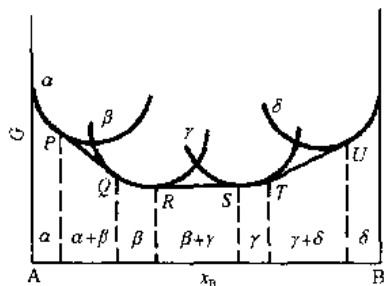


图 11-9 中间相的自由能曲线对  $\alpha$  溶解度的影响

有更大的混合熵时才发生上述情况。在 Cu-Zn 相图中,  $\alpha$  固液体在 450℃ 以上, 随温度升高,  $\alpha$  固溶体的溶解度减小, 在 450℃ 以下溶解度的变化很小, 这是由于在 450℃ 以上  $\beta$  为无序相, 而在 450℃ 以下  $\beta$  为有序相。在 450℃ 以上, 随温度升高,  $\beta$  相的熵值增加很大, 使  $\alpha$  的溶解度减小。按 (11-19) 式, 在 450℃ 以上,  $\overline{\Delta H_B}$  变为  $< 0$ 。

可见固态溶解度随温度的变化, 不但决定于本身能量的改变情况, 也决定于邻相的本质和它的固态转变情况。

## 11-4 有限溶解度固相线的计算

二元系中形成有限溶解度固溶体的固相线如图 11-10 所示, 其中 (a) 为一般情况, (b) 为退化固相线。

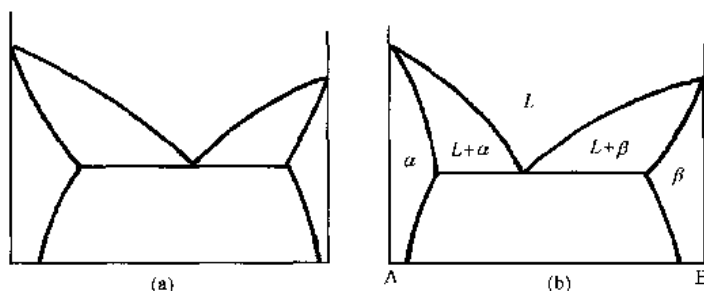


图 11-10 一般固相线(a)和退化固相线(b)

在一些共晶系如 Ge-Sb, Ge-Cu 和 Cu-Si 等, 在溶剂的熔点和共晶温度之间的一个温度, 固相线显示最大的溶解度, 即  $dx/dT=0$  的称之为退化固相线。

假定液体溶体为理想溶液, 固溶体为稀规则溶液, 对稀固体溶液, 溶质 B 服从亨利定律, 溶剂 A 服从 Raoult 定律, 则有

$$\mu_B' = G_B^{0s} + RT \ln \gamma_B^{0s} x_B^i \quad (11-22)$$

对  $\alpha$  规则溶液, 由 (10-9a) 及 (10-12) 式得

$$\overline{\Delta H_B^M} = RT \ln \gamma_B = \alpha' x_A^2$$

而  $\gamma_B = \gamma_B^{0s}$ , 故

$$\overline{\Delta H_B^{sM}} = RT \ln \gamma_B^{0s} \quad (11-23)$$

以 (11-23) 式代入 (11-22) 式, 得

$$\mu_B' = G_B^{0s} + RT \ln x_B^i + \overline{\Delta H_B^{sM}} \quad (11-24)$$

而

$$\mu_A' = G_A^{0s} + RT \ln a_A'$$

对液体溶液, 由于设其具有理想性, 因此

$$\mu_B' = G_B^{0l} + RT \ln x_B^l \quad (11-25)$$

由于平衡时,  $\mu_B^s = \mu_B^l$ , 令(11-24)和(11-25)式相等,

$$\begin{aligned} G_B^{0l} + RT \ln x_B^l + \Delta \bar{H}_B^{sM} &= G_B^{0s} + RT \ln x_B^s \\ \ln x_B^s - \ln x_B^l &= \{[G_B^{0l} - G_B^{0s}] - \Delta \bar{H}_B^{sM}\} / RT \end{aligned} \quad (11-26)$$

应用熔化自由能( $T$ )的近似式,

$$\Delta G_{mB} = \Delta H_{mB}(1 - T/T_B)$$

其中,  $\Delta H_{mB}$  为纯 B 的熔化热,  $T_B$  为纯 B 的熔点。以  $\Delta G_{mB} = [G_B^{0l} - G_B^{0s}]$  代入(11-26)式, 得

$$\ln x_B^s - \ln x_B^l = \Delta H_{mB}[(1 - T/T_B)/RT] - \Delta \bar{H}_B^{sM}/RT \quad (11-27)$$

为求得  $x_B^s$ , 须消去(11-27)式中  $x_B^l$  项, 考虑平衡时 A 组元的偏摩尔自由能应相等

$$\mu_A^s = \mu_A^l \quad (11-28)$$

由于 A 在固溶体中服从 Raoult 定律, 因此

$$\mu_A^s = G_A^{0s} + RT \ln x_A^s \quad (11-29)$$

已设液体溶液为理想溶液, 故

$$\mu_A^l = G_A^{0l} + RT \ln x_A^l \quad (11-30)$$

代入(11-28)式, 得

$$-\ln x_A^l + \ln x_A^s = [G_A^{0l} - G_A^{0s}]/RT \quad (11-31)$$

应用熔化自由能( $T$ )的近似式

$$\Delta G_{mA} = G_A^{0l} - G_A^{0s} = \Delta H_{mA}(1 - T/T_A)$$

其中,  $\Delta H_{mA}$  为纯 A 的熔化热,  $T_A$  为纯 A 的熔点, 代入(11-31)式得

$$-\ln x_A^l + \ln x_A^s = \Delta H_{mA}(1 - T/T_A)/RT \quad (11-32)$$

在稀溶液中  $x_A^s$  接近于 1,  $\ln x_A^s \approx 0$ , 因此(11-32)式可简化为

$$-\ln x_A^l = -(1 - \ln x_B^l) = \Delta H_{mA}(1 - T/T_A)/RT \quad (11-33)$$

由(11-33)式及(11-27)式即可求得不同温度时的  $x_B^s$  值。

如以 Ge 作为 A 组元, 已知  $\Delta H_{mA} = 8100$  卡/摩尔,  $T_A = 1210K$ , 当已知  $\Delta \bar{H}_B^{sM} = (a' x_A^s)$  时, 即可求得不同温度下的  $x_B^s$ —固相线的浓度。为计算方便, 假定 B 组元的  $\Delta H_{mB} = 3500$  卡/摩尔,  $T_B = 1160K$ , 则由(11-33)式即可求得液相线上不同温度时的  $x_B^l$ 。取  $\Delta \bar{H}_B^{sM} = 5500, 11000, 16500$  及  $22000 \text{ cal/mol}$ , 应用(11-33)式和(11-27)式可求得不同的固相线如图 11-11 所示。

由图 11-11 可见, 曲线(d)由于  $\Delta \bar{H}_B^{sM}$  较低, 因此不出现退化固相线, 较大的  $\Delta \bar{H}_B^{sM}$  值对形成退化固相线具有较大的倾向, 一般合金系的  $\Delta \bar{H}_B^{sM}$  值较低, 因此都未见退化固溶度。

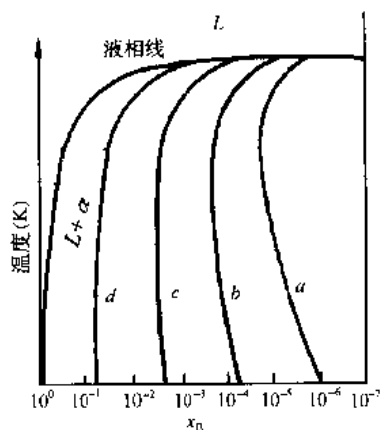


图 11-11 Ge-B 系的液相线(假定 B 组元的熔化热为  $3500 \text{ cal/mol}$ , B 组元的熔点为  $1160K$ )及固相线[假定  $\Delta \bar{H}_B^{sM} = 22000(a)$ ,  $16500(b)$ ,  $11000(c)$  及  $5500(d) \text{ cal/mol}$ ]  
(C. D. Thurmond, J. D. Struttiers, J. Phys. Chem., 57(1953), 832)

## 11-5 亚稳相的溶解度

### 1. 亚稳相的亚稳平衡浓度

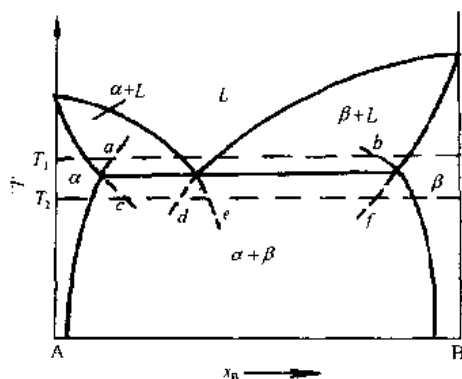


图 11-12 A-B 系相图中的亚稳相的亚稳平衡

以 B 溶于  $\alpha$  相作为稀溶液时具亨利特性, 而 B 在  $\beta$  相作为溶剂服从 Raoult 定律, 即  $\bar{H}_B^{\alpha} = H_B^{\alpha}$ , 则

$$\frac{\partial \ln x_B^{\alpha}}{\partial (1/T)} - \frac{\partial \ln x_B^{\beta}}{\partial (1/T)} = -\Delta \bar{H}_B^{\alpha} / R \quad (11-34)$$

在共晶温度以上或以下,  $\Delta \bar{H}_B^{\alpha}$  值一般保持不变, 因此上式在共晶温度以上  $T_1$  时保持不变, 已知平衡温度时  $\alpha$  和  $\beta$  相的成分, 即可求得  $T_1$  时亚稳  $\alpha$  相和亚稳  $\beta$  相的成分分别为  $a$  和  $b$ ; 同样可求得在共晶温度下  $T_2$  时亚稳  $\alpha$  相和亚稳  $\beta$  相的成分分别为  $f$  和  $c$ 。由图 11-12 可见, 在平衡温度以上或以下时, 亚稳相的成分在相图的延伸线上, 而且亚稳相含溶质的浓度 (如亚稳  $\alpha$  中的  $x_B^{\alpha}$ ) 高于平衡时的浓度 ( $\beta$  相内的  $x_B^{\beta}$  也高于平衡时的浓度)。由于在  $T_1$  时  $\alpha$  和  $\beta$  相共存是亚稳定的,  $\beta$  在过热  $\alpha$  相中的化学势较高, 以 B 在  $\alpha$  相中作为服从亨利定律的稀溶液, 可有:  $\mu_B^{\alpha} = \mu_B^{\alpha} + RT \ln x_B^{\alpha} + RT \ln \gamma_B^{\alpha}$ , 可知较高的  $\mu_B^{\alpha}$  应具有较高的  $x_B^{\alpha}$ 。

因此, 作为稀溶液, 以溶质服从亨利定律为基础, 可导出相图上的溶解度曲线能延伸作为亚稳相的溶解度, 即

$$\ln x = K_1 + K_2/T$$

或

$$RT \ln x = RK_2 + RK_1 T$$

其中,  $RK_2$  和  $-RK_1$  分别表示合金元素溶于基体金属形成溶液时的  $\Delta H$  和  $\Delta S$ 。将  $\Delta H$  和  $\Delta S$  视为恒值时, 则 (3-37) 式简易近似求  $\Delta G$  值成立, 即

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H(T_c - T)/T_c$$

由上式, 在一定过冷度下过饱和固溶体沉淀时的驱动力即可近似求得。

众所周知, 由 Fe-C 相图作溶解度曲线的延伸 (见图

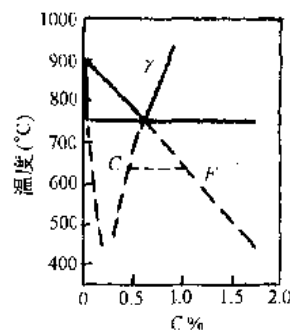


图 11-13 Fe-C 相图中共析温度下溶解度曲线的延伸

11-13)可分别求得亚稳  $\alpha$  的成分以及亚稳  $\gamma/\gamma+\alpha, \gamma/\text{Fe}_3\text{C}+\gamma$  的成分,后两者之间的浓度差控制珠光体的长大速率。

另一方面,从已知相图中溶解度曲线上两个不同温度下的浓度  $x_0(T_0)$  和  $x_1(T_1)$  由亨利定律即可求得

$$\Delta G = RT_1 \ln(x_0/x_1)$$

## 2. 固溶体粒子大小对溶解度的影响

相图上所示的固态溶解度系指固溶体粒子半径为 $\infty$ 的溶解度。当粒子很小时,溶解度将大为增加。由(3-61)式

$$\ln \frac{p_1}{p} = \frac{2\sigma M}{r_1 RT \rho}$$

其中,  $p_1$  系半径为  $r_1$  粒子的蒸气压,  $p$  为具有平面界面( $r=\infty$ )大晶体的蒸气压。将(3-61)式应用于  $r=\infty$  的  $\alpha$  及  $r=r$  的  $\alpha$  固溶体,则可列出

$$\mu_r - \mu_\infty = RT \ln(a_r/a_\infty) = \frac{2\sigma M}{r\rho} \quad (11-35)$$

以  $r=\infty$  作为标准态,  $\mu_\infty = \mu^0$ , 则  $a_\infty = 1$ 。设  $\alpha$  固溶体中溶质  $B$  服从亨利定律,  $\gamma_B^0$  为亨利定律常数, 则

$$a_\infty = 1 = \gamma_B^0 x_B^a$$

$$a_r = \gamma_B^0 (x_B^a)_r$$

因此得

$$\ln \frac{(x_B^a)_r}{x_B^a} = \frac{2\sigma M}{r RT \rho} \quad (11-36)$$

(11-36)式称为 Thomson-Freundlich 方程,它指出在一定温度下溶质  $B$  在  $\alpha$  中的溶解度与粒子半径的指数有关。粒子的半径愈小,其化学势愈大,溶解度愈大。以一般材料的原子量  $M=50$ , 密度  $\rho=10\text{g/cm}^3$ , 在  $500\text{K}$  时  $\sigma=500\text{erg/cm}^2$ , 代入(11-36)式可得到  $\frac{(x_B^a)_r}{x_B^a}$  和粒子半径之间的定量关系,见图 11-14。由图可见,粒子大小在  $50\text{\AA}$  以下才对溶解度具有显著的影响。

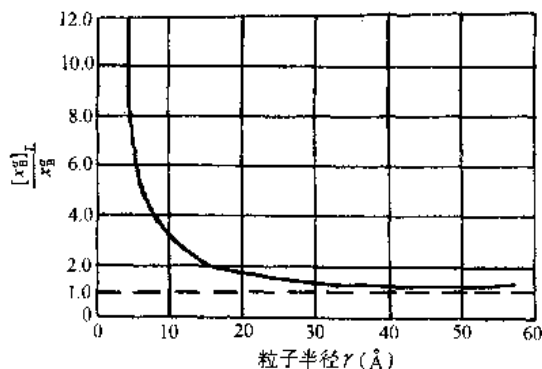


图 11-14 粒子半径和  $B$  在  $\alpha$  中溶解度之间的关系

## 11-6 二元系组元完全互溶的相图

设 A 和 B 组元组成液相及固相均为理想溶液。在  $T$  温度时成分为  $x_B^s$  的固溶体  $\alpha$  与成分为  $x_B^l$  的液体溶液形成平衡, 求出不同温度下的  $x_B^s$  及  $x_B^l$ , 即可制得这类二元系相图。

在平衡时,

$$\mu_A = \mu_A^l \quad (11-37)$$

$$\mu_B = \mu_B^l \quad (11-38)$$

而在一定温度时,

$$\mu_A^l = G_A^l + RT \ln a_A^l \quad (11-39)$$

$$\mu_A^s = G_A^s + RT \ln a_A^s \quad (11-40)$$

其中,  $G_A^l$  和  $G_A^s$  分别为纯液体 A 及纯固态 A 的摩尔自由能,  $a_A^l$  及  $a_A^s$  分别为 A 在液体及固溶体中的活度。以(11-39)及(11-40)式代入(11-37)式, 得

$$G_A^l - G_A^s = RT \ln(a_A^l/a_A^s) \quad (11-41)$$

(11-41)式中的左首应等于 A 在  $T$  时的熔化自由能。当 TK 时纯 A 的固相与纯 A 的液相形成平衡  $A(s) = A(l)$ , 则

$$\Delta G_{mA} = \Delta H_{mA} - T \Delta S_{mA} \quad (11-42)$$

其中,  $\Delta G_{mA}$ ,  $\Delta H_{mA}$  及  $\Delta S_{mA}$  分别表示 TK 时的熔化自由能、熔化焓及熔化熵。在 A 的熔点  $T_A$  时, 熔化自由能为零, 由(11-42)式得

$$\Delta S_{mA} = \Delta H_{mA}/T_A$$

设  $C_P$  的改变小, 对  $\Delta H_{mA}$  及  $\Delta S_{mA}$  的影响可忽略不计, 则在 TK 时熔化自由能按简易求法(3-37)式为

$$\Delta G_{mA} = \Delta H_{mA}(1 - T/T_A) \quad (11-43)$$

而

$$\Delta G_{mA} = G_A^l(T) - G_A^s(T)$$

由(11-41)及(11-43)式, 得

$$RT(a_A^s/a_A^l) = \Delta H_{mA}(1 - T/T_A)$$

或

$$\log(a_A^s/a_A^l) = \Delta H_{mA} \frac{1/T - 1/T_A}{4.575} \quad (11-44)$$

对理想溶液,  $a_i^s = x_i^s$ ,  $a_i^l = x_i^l$ , 因此

$$\log(x_A^s/x_A^l) = \Delta H_{mA} \frac{1/T - 1/T_A}{4.575} \quad (11-45)$$

同样由(11-38)式可导得

$$\log(x_B^s/x_B^l) = \Delta H_{mB} \frac{1/T - 1/T_B}{4.575} \quad (11-46)$$

由(11-45)和(11-46)式解得不同温度下的平衡相浓度  $x_B^s$  ( $x_A^s = 1 - x_B^s$ ) 和  $x_B^l$  ( $x_A^l = 1 - x_B^l$ ), 得到如图 11-15 类型的相图。

Thurmond<sup>1)</sup>应用这种处理求得 Ge-Si 相图与实验测得的甚为接近,如图 11-16 所示。

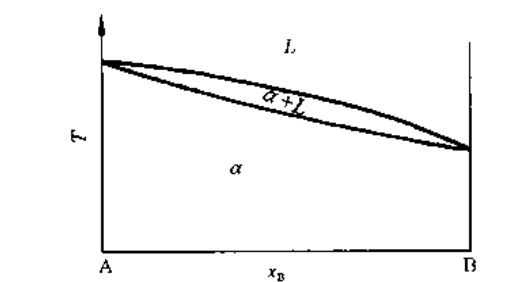


图 11-15 A, B 形成理想溶液在固相完全互溶的二元系相图

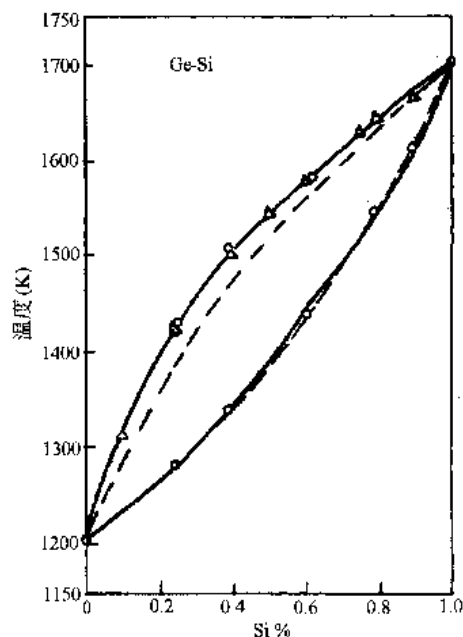


图 11-16 Ge-Si 相图(实线为实验值, 虚线为计算值)

## 11-7 由电子计算机测制相图

相平衡的电子计算机计算有两种主要的方法

### (1) 等化学位法

由于相平衡时, 有关系式

$$\mu_i^s = \mu_i^l \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (11-47)$$

当固定了压力后, 上式为

$$\mu_i^s(x_1 \dots x_n, T) = \mu_i^l(x_1 \dots x_n, T) \quad (11-48)$$

若以  $T$  为参变量, 就可列出含有  $n$  个等式的联立方程组, 解此方程组就可求出各平衡相的组元成分( $x_1 \dots, x_n$ )。

### (2) 求解体系自由能

体系自由能一般可记为

$$G/RT = \sum_i n_i (\mu_i^0/RT + \ln P + \ln x_i) + \sum_j n_j (\mu_j^0/RT + \ln a_j) \quad (11-49)$$

其中,  $n_i, n_j$  分别表示气相和凝聚相的摩尔数,  $\mu_i^0$  和  $\mu_j^0$  分别表示气相和凝聚相的标准态化学势。由于相平衡时, 体系自由能须达最低值, 故以优化方法求出体系自由能的极小值, 并以极小值时的各相成分作为平衡相成分。

1) C. D. Thurmond, J. Phys. Chem., 57(1953), 837.

随着实验相图以及测得的热力学数据的增多,常见有关于一个体系的众多的实验结果,为取得最优的值,发展了一种以高斯最小二乘法为中心的计算程序,可同时优化实验相图及热力学函数,限于篇幅,不再介绍。详情可见文献<sup>1)</sup>及 Lukas 程序说明书。

### 1. 以牛顿-拉夫森法求解等化学位的联立方程组

Kaufman 和 Bernstein<sup>2)</sup>用(1)法——等化学位法计算了耐热合金的相图。对于三元系,他们采用规则溶液模型,列出  $\phi$  相的摩尔自由能为

$$G_m^{\phi}(X_A, X_B, T) = X_A^0 G_A^{\phi} + X_B^0 G_B^{\phi} + X_C^0 G_C^{\phi} + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B + X_C \ln X_C) \\ + X_A X_C E_{A,C}^{\phi} + X_A X_B E_{A,B}^{\phi} + X_B X_C E_{B,C}^{\phi} \quad (11-50)$$

由熟知的求化学势式子

$$\mu_i = G_m + \sum_{j=2}^r (\delta_{ij} - X_j) \partial G_m / \partial X_j$$

得出组元 A, B, C 在  $\phi$  相中的化学势为

$$\mu_A^{\phi} = G_m^{\phi} + (1 - X_A) \partial G_m^{\phi} / \partial X_A - X_B \partial G_m^{\phi} / \partial X_B \\ = {}^0 G_A^{\phi} + RT \ln X_A + (1 - X_A)^2 E_{A,C}^{\phi} + X_B^2 E_{B,C}^{\phi} - X_B (1 - X_A) \Delta E^{\phi} \quad (11-51)$$

$$\mu_B^{\phi} = G_m^{\phi} - X_A \partial G_m^{\phi} / \partial X_A - (1 - X_B) \partial G_m^{\phi} / \partial X_B \\ = {}^0 G_B^{\phi} + RT \ln X_B + X_A^2 E_{A,C}^{\phi} + (1 - X_B)^2 E_{B,C}^{\phi} - X_A (1 - X_B) \Delta E^{\phi} \quad (11-52)$$

$$\mu_C^{\phi} = G_m^{\phi} - X_A \partial G_m^{\phi} / \partial X_A - X_B \partial G_m^{\phi} / \partial X_B \\ = {}^0 G_C^{\phi} + RT \ln X_C + X_A^2 E_{A,C}^{\phi} + X_B^2 E_{B,C}^{\phi} + X_A X_B \Delta E^{\phi} \quad (11-53)$$

$$\Delta E = E_{A,C}^{\phi} + E_{B,C}^{\phi} - E_{A,B}^{\phi}$$

在上述式子中以  $\alpha$  或  $\beta$  取代  $\phi$  后可得到组元在  $\alpha$  相或  $\beta$  相中的化学势,再由(11-48)式,可得

$$\mu_i^{\alpha}(A, B, C, T) = \mu_i^{\beta}(A, B, C, T) \quad (i = A, B, C)$$

移项后就有

$$f(1) = \Delta G_C^{\alpha-\beta} + RT \ln(X_C^{\beta}/X_C^{\alpha}) + (E_{A,C}^{\beta}(X_A^{\beta})^2 - E_{A,C}^{\alpha}(X_A^{\alpha})^2) + (E_{B,C}^{\beta}(X_B^{\beta})^2 \\ - E_{B,C}^{\alpha}(X_B^{\alpha})^2) + (\Delta E^{\beta} X_A^{\beta} X_B^{\beta} - \Delta E^{\alpha} X_A^{\alpha} X_B^{\alpha}) = 0 \quad (11-54)$$

$$f(2) = \Delta G_A^{\alpha-\beta} + RT \ln(X_A^{\beta}/X_A^{\alpha}) + (E_{A,C}^{\beta}(1 - X_A^{\beta})^2 - E_{A,C}^{\alpha}(1 - X_A^{\alpha})^2) + (E_{B,C}^{\beta}(X_B^{\beta})^2 \\ - E_{B,C}^{\alpha}(X_B^{\alpha})^2) - (\Delta E^{\beta}(1 - X_A^{\beta})X_B^{\beta} - \Delta E^{\alpha}(1 - X_A^{\alpha})X_B^{\alpha}) = 0 \quad (11-55)$$

$$f(3) = \Delta G_B^{\alpha-\beta} + RT \ln(X_B^{\beta}/X_B^{\alpha}) + (E_{A,C}^{\beta}(X_A^{\beta})^2 - E_{A,C}^{\alpha}(X_A^{\alpha})^2) + (E_{B,C}^{\beta}(1 - X_B^{\beta})^2 \\ - E_{B,C}^{\alpha}(1 - X_B^{\alpha})^2) + (\Delta E^{\beta} X_A^{\beta}(1 - X_B^{\beta}) - \Delta E^{\alpha} X_A^{\alpha}(1 - X_B^{\alpha})) = 0 \quad (11-56)$$

上式中共有六个成分变量,即  $x_A^{\alpha}, x_B^{\alpha}, x_C^{\alpha}, x_A^{\beta}, x_B^{\beta}, x_C^{\beta}$ 。由于要有  $\sum X_i^{\phi} = 1$ , 故共有四个独立成分变量。若设定其中之一,如  $x_A^{\alpha}$ , 并固定温度参变量, 则方程组共有三个变量, 就可利用牛顿-拉夫森方法求解。

考察下列矩阵(11-57)~(11-60), 并对(11-54)~(11-56)式求偏导以得出矩阵中各元素的值, 代入矩阵后以计算机算出(11-57)~(11-60)式, 并以(11-60)式除(11-57)~

1) H. L. Lukas, E. Th. Henig, B. Zimmerman, CALPHAD, 1(1977), 225.

2) L. Kaufman and H. Bernstein, Computer Calculation of Phase Diagrams, Academic Press, 1970.



(11-59)式,可得每次叠代后的  $x_A^\beta, x_B^\beta$  及  $x_B^\alpha$ 。

$$D(1) = A(X)\Delta X_B^\alpha = \begin{vmatrix} \partial f(1)/\partial x_A^\beta & -f(1) & \partial f(1)/\partial x_B^\beta \\ \partial f(2)/\partial x_A^\beta & -f(2) & \partial f(2)/\partial x_B^\beta \\ \partial f(3)/\partial x_A^\beta & -f(3) & \partial f(3)/\partial x_B^\beta \end{vmatrix} \quad (11-57)$$

$$D(2) = A(X)\Delta X_A^\beta = \begin{vmatrix} -f(1) & \partial f(1)/\partial x_A^\alpha & \partial f(1)/\partial x_B^\beta \\ -f(2) & \partial f(2)/\partial x_A^\alpha & \partial f(2)/\partial x_B^\beta \\ -f(3) & \partial f(3)/\partial x_A^\alpha & \partial f(3)/\partial x_B^\beta \end{vmatrix} \quad (11-58)$$

$$D(3) = A(X)\Delta X_B^\beta = \begin{vmatrix} \partial f(1)/\partial x_A^\beta & \partial f(1)/\partial x_B^\alpha & -f(1) \\ \partial f(2)/\partial x_A^\beta & \partial f(2)/\partial x_B^\alpha & -f(2) \\ \partial f(3)/\partial x_A^\beta & \partial f(3)/\partial x_B^\alpha & -f(3) \end{vmatrix} \quad (11-59)$$

$$A(x) = \begin{vmatrix} \partial f(1)/\partial x_A^\beta & \partial f(1)/\partial x_B^\alpha & \partial f(1)/\partial x_B^\beta \\ \partial f(2)/\partial x_A^\beta & \partial f(2)/\partial x_B^\alpha & \partial f(2)/\partial x_B^\beta \\ \partial f(3)/\partial x_A^\beta & \partial f(3)/\partial x_B^\alpha & \partial f(3)/\partial x_B^\beta \end{vmatrix} \quad (11-60)$$

注意到

$$X_A^{\beta(k+1)} = X_A^{\beta(k)} + \Delta X_A^{\beta(k)}, X_B^{\alpha(k+1)} = X_B^{\alpha(k)} + \Delta X_B^{\alpha(k)}, X_B^{\beta(k+1)} = X_B^{\beta(k)} + \Delta X_B^{\beta(k)} \quad (11-61)$$

其中,  $x_i^{\beta(k+1)}$  为第  $k+1$  次叠代后得到的  $x_i^\beta$  值。  $x_i^{\alpha(k)}$  为第  $k$  次叠代后得到的  $x_i^\alpha$  值。  $\Delta x_i^{\beta(k)}$  为二次叠代后得到的  $x_i^\beta$  的差值。可预先设定一小量  $\epsilon$  (如 0.0001) 以作为收敛的判据, 若

$$\Delta X_A^{\beta(k)} < \epsilon X_A^{\beta(k)}, \Delta X_B^{\alpha(k)} < \epsilon X_B^{\alpha(k)}, \Delta X_B^{\beta(k)} < \epsilon X_B^{\beta(k)}$$

则所得  $x_A^\beta, x_B^\beta$  及  $x_B^\alpha$  即为平衡相成分。因  $x_A^\alpha$  已预先设定, 由  $x_C^\alpha = 1 - x_A^\alpha - x_B^\alpha, x_C^\beta = 1 - x_A^\beta - x_B^\beta$ , 可得到二平衡相的所有成分值。

以牛顿-拉夫森法求平衡相成分时, 因须求出(11-57)~(11-60)式中各偏导数, 编程工作量大(若由计算机求偏导, 则未必收敛), 但若用已有程序计算, 可避免繁冗编程, 且所得解可证明为平衡相成分。

## 2. 以优化方法求解体系自由能极小时各相成分值

由于以牛顿-拉夫森方法计算相图时编程工作量大, 目前通用的计算程序中, 多数以非线性系统的优化方法编程——因该法只需算出(11-49)式中的自由能即可。以下以单纯形法简要说明计算过程:

(1) 给出估计的平衡相成分初值及各项热力学参数。

(2) 计算机依给出的初值计算自由能函数值。

$$S_i = f(x_i) \quad (i = 0, 1, \dots, n)$$

并比较诸函数值大小, 选出最好的点  $X_L$  及最差的点  $X_H$ , 即

$$S_L = f(x_L) = \min_i S_i \quad (i = 0, 1, \dots, n)$$

$$S_H = f(x_H) = \max_i S_i \quad (i = 0, 1, \dots, n)$$

以及除  $S_H$  之外  $n$  个函数中最差点  $X_G$ , 即

$$S_G = f(x_G) = \max_i S_i \quad (i = 0, 1, \dots, n, i \neq H)$$

(3) 求出反射点  $X_R$ , 一般取最差点的对称点为反射点, 即

$$X_R = \frac{2}{n} \left( \sum_{i=0}^n X_i - X_H \right) - X_H$$

(4) 若  $S_R = f(x_R) \geq S_G$ , 则进行步长的压缩, 令

$$X_E = (1 - \lambda)X_H + \lambda X_R \quad (0 < \lambda < 1)$$

转向步骤(6)。

(5) 若  $S_R < S_G$ , 则加大步长, 令

$$X_E = (1 - u)X_H + uX_R \quad (u > 1)$$

若  $S_E < S_R$ , 则令  $S_S = S_E, X_S = X_E$

否则令  $S_S = S_R, X_S = X_R$ , 返回步骤(2)

(6) 若  $S_S < S_G$ , 则将  $X_H$  舍去, 以  $X_S$  和其它  $n$  个点构成新的单纯形。否则, 转向步骤(7)。

(7) 进行单纯形收缩, 令

$$X_i = (X_i + X_L)/2 \quad (i = 0, 1, \dots, n)$$

然后以  $X_i$  为新的单纯形重新开始。

(8) 继续上述过程直至

$$\left| \frac{f(X_H) - f(X_L)}{f(X_L)} \right| < \epsilon$$

$\epsilon$  为预先给定的充分小的正数。

计算结束时给出的成分值为体系自由能极小时的成分值, 即将其作为平衡相的成分。

以优化方法编制的程序往往可容纳极多的模型, 计算时只要依照程序规定的方法输入初值和参数即可得到计算的相图。举例将一些热力学参数的表示法介绍如下:

(1) 一般将溶液相( $\phi$ )吉布斯自由能表示为(以稳定元素为标准态):

$$G^\phi(T) = \sum_{i=1}^n H_i^{\text{SER}} = {}^{\text{ref}}G + {}^{\text{id}}G^\phi + {}^E G^\phi \quad (11-62a)$$

其中, SER 为 Stable Element Reference, 对二元系:

标准自由能为

$${}^{\text{ref}}G = \sum_{i=1}^2 x_i (G_i^\phi(T) - H_i^{\text{SER}});$$

采用替代溶液模型的理想混合自由能为

$${}^{\text{id}}G^\phi = RT [x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2];$$

如用 Redlich-Kister 多项式, 多余自由能为

$${}^E G^\phi = x_1 x_2 \sum_{i=0}^n k_{i+3} (x_1 - x_2)^i$$

如用 Legendre 多项式, 多余自由能为

$${}^E G^\phi = x_1 x_2 \sum_{i=0}^n k_{i+3} P_i(x_1 - x_2)$$

Redlich-Kister 多项式与 Legendre 多项式可交互转换, 而系数  $K_i$  为

$$K_i = A_i + B_i T + C_i T \ln(T) + D_i T^2 + E_i/T + F_i T^3 \quad (11-62b)$$

(2) 对化学计量比相的自由能, 可表示为

$$G^f(T) - H^{\text{SER}} = {}^{\text{ref}}G + \Delta^f G^f$$

其中,  $\Delta^f G^f$  为生成自由能,  ${}^{\text{ref}}G$  可取 SER 标准态, 也可作零处理。

(3) 对  $A_p B_q (A, B)_r$  化合物, 可设定其由三个亚点阵构成, 一个亚点阵仅含有 A, 一个仅含有 B, 而第三个可同时含有 A 和 B。依程序说明可算出位置分数  $y$

$$y = (x(p + q + r) - q)/r$$

其中,  $x$  为真实溶液中 B 的摩尔分数, 自由能中各项为

$${}^{\text{id}}G^f = \frac{r}{p + q + r} RT [y \ln y + (1 - y) \ln(1 - y)]$$

$$\Delta^f G^f = (1 - y) \Delta^f G^f_{A_{p+1}, B_q} + y \Delta^f G^f_{A_p B_{q+r}},$$

$${}^E G = y(1 - y) \sum_{i=0}^n k_{i+5} (1 - 2y)^i$$

计算时只要输入化合物类型、化合物系数、位置分数、多余自由能多项式类型及计算途径等即可进行相平衡计算。以优化技术编制的程序的缺点是: 若不经复杂处理(对实际系统很难进行这种处理), 优化计算的结果, 只能得到极小(大)值而不能得到最小(大)值。但相平衡的充要条件是体系自由能达到最小值, 故优化计算给出的平衡相成分有可能为亚稳平衡或者甚至是错误的解。计算时应加以注意。

### 3. 其它计算方法

一些根据不同思路设计的程序和方法, 亦简要例举少许如下:

(1) Duijneveldt 和 Oonk 设计了“prophase”程序, 以公切线法求解二元系的相平衡。

对溶液相的摩尔吉布斯自由能, 他们列出

$$G^o(X, T) = (1 - x) {}^o G_1^o(T) + x {}^o G_2^o(T) + RT \sum x \ln x + {}^E G^o(x, T) \quad (11-63)$$

当设定一“高温相”, 即在高温下的稳定相  $\mu$ , 其自由能为

$${}^o G^\mu = RT \sum x \ln x + {}^E G^\mu(x, T) \quad (11-64)$$

对所有平衡相( $\mu$  除外)均叠加一线性部分

$$\Delta G = - (1 - x) {}^o G_1^{\mu'}(T) - x {}^o G_2^{\mu'}(T),$$

其中,  ${}^o G_1^{\mu'}$  和  ${}^o G_2^{\mu'}$  是组元 1 和 2 在高温相的摩尔自由能, 可得  $\alpha'$  相的自由能( $\alpha' = \alpha$ ):

$$G^{\alpha'} = G^o + \Delta G = (1 - x) {}^o G_1^{\mu'-\alpha} - x {}^o G_2^{\mu'-\alpha} + RT \sum x \ln x + {}^E G^{\alpha'} \quad (11-65)$$

由于

$${}^o G_i^{\mu'-\alpha}(T) = {}^o H_i^{\mu'-\alpha}(T) - T {}^o S_i^{\mu'-\alpha}(T) \quad (11-66)$$

而

$${}^o H_i^{\mu'-\alpha}(T) = {}^o H_i^{\mu'-\alpha}(T_0) + \int_{T_0}^T C_{P_i}^{\mu'-\alpha}(T) dT \quad (11-67)$$

$${}^o S_i^{\mu'-\alpha}(T) = {}^o S_i^{\mu'-\alpha}(T_0) + \int_{T_0}^T (C_{P_i}^{\mu'-\alpha}(T)/T) dT \quad (11-68)$$

其中,  $T_0$  为相平衡温度。

计算时只需输入相平衡温度  $T_0$ 、转变熵  ${}^o S_i^{\mu'-\alpha}$  及转变时比热差值  $C_{P_i}^{\mu'-\alpha}$ , 程序即画出各平衡相在不同温度下的自由能曲线, 绘出其公切线, 并将切点连接起来后即构成二元相

图。

(2) Klingbeil 和 Schmid-Fetzer<sup>1)</sup>设计了“Terquat”程序,以计算三元及四元系中的化学计量比相。

设想在一三元系 A-B-C 中有 AC, BC 及 AB 三个化学计量比相。

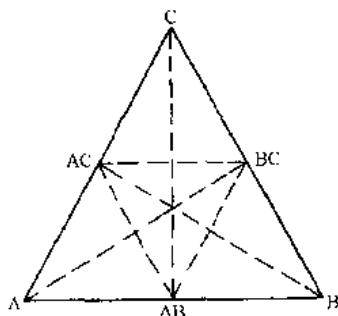
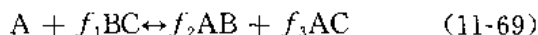


图 11-17 A-B-C 三元系中可能存在的共轭线

体系中任意二个相均可能以共轭线联结起来(如图 11-17 中虚线所示),但需经计算才能证实这种可能性。

若二条共轭线交截,则必有如下的反应:



在已知各相的生成自由能条件下,可写出反应自由能

$\Delta_R G$

$$\Delta_R G = f_2 \cdot \Delta^f G_{AB}^0 + f_3 \cdot \Delta^f G_{AC}^0 - 1 \cdot \Delta^f G_A^0 - f_1 \cdot \Delta^f G_{BC}^0 \quad (11-70)$$

其中,  $\Delta^f G_i^0$  为组元  $i$  的生成自由能,系数  $f$  可由质量平衡方程算出,在上述情况下各  $f$  值可由下列矩阵求出:

$$\begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \\ f_3 \end{bmatrix} \quad (11-71)$$

易见(11-71)出自于(11-69),从(11-71)可解出  $f_1 = f_2 = f_3 = 0.5$ 。

假设  $\Delta^f G_{AB}^0 = -10 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta^f G_{BC}^0 = -22 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta^f G_{AC}^0 = -30 \text{ kJ/mol}$ , 则

$$\Delta_R G = 0.5(-10) + 0.5(-30) - 0.5(-22) = -9 \text{ kJ/mol}$$

这说明式(11-69)中反应会向右进行,生成稳定 AB 与 AC 化学计量比相。

上述计算方法可适用于任一对共轭线的计算,该三元系的计算结果示于图 11-18 中。实线表示实际存在的共轭线。

上述方法亦适用于四元系,计算时仅须输入每化学计量比相的生成自由能便可得到各固相之间的相关系。

(3) 亚点阵模型可成功应用于离子熔体和化学计量比相(见 10-4 节),但数学处理较为复杂。一般的溶液模型在处理有序化液体,如硅酸盐炉渣时,其以多项式表示的多余自由能[见(11-62b)式]又难以正确描述溶液中的分子结构。为探求一种半经验的既能正确计算有序溶液又不致太复杂方法, Pelton 及 Blander<sup>2)</sup>提出一种修正了的准化学模型。

对于二元系,他们设定有两种替代粒子“1”和“2”,在混合后具有配位数  $Z$ ; 在溶液中三种最近邻对子为 1-1, 2-2 及 1-2, 其键能为  $\epsilon_{11}$ ,  $\epsilon_{22}$  及  $\epsilon_{12}$ 。由此定义摩尔焓变  $\omega$  为

$$\omega = \frac{N^0 Z}{2} (2\epsilon_{12} - \epsilon_{11} - \epsilon_{22}) \quad (11-72)$$

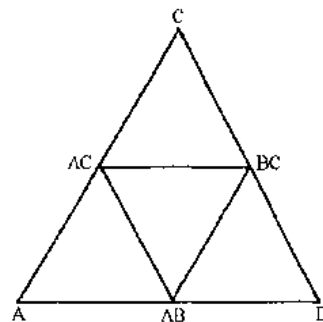


图 11-18 以 Terquat 程序算得的 A-B-C 三元系

1) J. Klingbeil and R. Schmid-Fetzer, J. Phase Equilibria, 13(1992), 522.

2) A. D. Pelton and M. Blander, Met. Trans., 17B(1986), 805.

其中,  $N^0$  为阿伏伽得罗常量。

同理, 摩尔非组态熵变  $\eta$  为

$$\eta = \frac{N^0 Z}{2} (2\sigma_{12} - \sigma_{11} - \sigma_{22}) \quad (11-73)$$

其中,  $\sigma_{ij}$  为最近邻对子的非组态熵。

设  $n_{11}$ ,  $n_{22}$  及  $n_{12}$  为溶液中每种对子的摩尔数, 则对子的摩尔分数为

$$X_{ij} = n_{ij} / (n_{11} + n_{22} + n_{12}) \quad (11-74)$$

由于 1-2 对的形成消耗 1-1 及 2-2 对子, 溶液的混合焓为

$$\Delta H = (x_{12}/2)\omega \quad (11-75)$$

非组态熵亦为

$$\Delta S^{NC} = (x_{12}/2)\eta \quad (11-76)$$

粒子对在三维空间的组态熵在经典统计范围内尚未能精确计算, 作为近似, 设其完全混乱排列并加以校对因子后可写成

$$\begin{aligned} \Delta S^C = & -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) - \frac{1}{2} RZ \{ x_{11} \ln(x_{11}/x_1^2) \\ & + x_{22} \ln(x_{22}/x_2^2) + x_{12} \ln[x_{12}/2(x_1 x_2)] \} \end{aligned} \quad (11-77)$$

则多余熵应记作(去除理想部分)

$$^E S = \frac{1}{2} RZ \{ x_{11} \ln(x_{11}/x_1^2) + x_{22} \ln(x_{22}/x_2^2) + x_{12} \ln[x_{12}/(2x_1 x_2)] \} \quad (11-78)$$

由于以准化学模型计算时, 总以  $x_1 = x_2 = \frac{1}{2}$  处为最大有序度, 为使该模型可处理实际问题, 应使计算得最大有序度的成分与实际情况一致。

为此特引入等量分数  $Y_1$  与  $Y_2$  来替代摩尔分数, 如

$$Y_1 = \frac{b_1 x_1}{b_1 x_1 + b_2 x_2}, Y_2 = \frac{b_2 x_2}{b_1 x_1 + b_2 x_2} \quad (11-79)$$

$b_1, b_2$  的作用是: 当代入(11-79)式后, 可使  $Y_1 = Y_2 = \frac{1}{2}$  并对应最大有序度处。例如在 MO-SiO<sub>2</sub> 系中当 MO 为金属氧化物, 若选  $\frac{b_1}{b_1 + b_2} = \frac{1}{3}$ ,  $x_1 = \frac{2}{3}$ ,  $x_2 = \frac{1}{3}$ , 将得到  $Y_1 = Y_2 = \frac{1}{2}$ , 此处正对应了最大有序度, 容易看出, 为维持上述结论, 须固定  $b_1/b_2$  比。例如取  $b_1 = 2$ ,  $b_2 = 4$ ; 或取  $b_1 = 1$ ,  $b_2 = 2$ , 当  $x_1 = \frac{2}{3}$ ,  $x_2 = \frac{1}{3}$  时均得到  $Y_1 = Y_2 = \frac{1}{2}$ 。

将等量分数  $Y$  代替摩尔分数  $X$  后, 溶液的摩尔混合焓应为

$$\Delta H = (b_1 x_1 + b_2 x_2)(x_{11}/2)\omega \quad (11-80)$$

溶液的摩尔多余熵为

$$\begin{aligned} ^E S = & \frac{1}{2} RZ (b_1 x_1 + b_2 x_2) \{ x_{11} \ln(x_{11}/Y_1^2) + x_{22} \ln(x_{22}/Y_2^2) + x_{12} \ln[x_{12}/(2Y_1 Y_2)] \} \\ & + (b_1 x_1 + b_2 x_2)(x_{11}/2)\eta \end{aligned} \quad (11-81)$$

Pelton 等曾以修正了的准化学模型计算 SiO<sub>2</sub>-MO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MO 系溶液, 多数与实验吻合得很好。

(4) 前已述及, 以牛顿-拉夫森法计算相图时, 编程工作量大, 但收敛快, 并可稳定

解,以优化方法计算相图时,编程虽简单,但收敛较慢,且由于相平衡时的热力学条件与优化计算所能达到的目标并不一致,若处理不当,计算结果中会引入错误的解。为此李麟和 Delaey<sup>1)</sup>等提出一种新的计算方法,该法既具有编程简单的优点,亦可得相平衡稳定解。

设体系中有  $n$  个组元,当存在  $\gamma$  个平衡相时,有

$$\begin{cases} \mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \cdots = \mu_1^\gamma \\ \cdots \cdots \cdots \\ \mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \cdots = \mu_i^\gamma \\ \cdots \cdots \cdots \\ \mu_n^\alpha = \mu_n^\beta = \cdots = \mu_n^\gamma \end{cases} \quad (11-82)$$

当对  $\alpha$  和  $\beta$  相不作限制时,(11-82)式的变通表达式可写成

$$\begin{cases} \mu_1^\alpha - \mu_1^\beta = 0 \\ \cdots \cdots \cdots \\ \mu_i^\alpha - \mu_i^\beta = 0 \\ \cdots \cdots \cdots \\ \mu_n^\alpha - \mu_n^\beta = 0 \end{cases} \quad (11-83)$$

若定义一函数  $F$ ,

$$F(x_1 \cdots x_n, T) = \sum f_i^2(x_1 \cdots x_n, T) \quad (11-84)$$

其中,

$$\begin{cases} f_1(x_1 \cdots x_n, T) = \mu_1^\alpha - \mu_1^\beta = 0 \\ \cdots \cdots \cdots \\ f_i(x_1 \cdots x_n, T) = \mu_i^\alpha - \mu_i^\beta = 0 \\ \cdots \cdots \cdots \\ f_n(x_1 \cdots x_n, T) = \mu_n^\alpha - \mu_n^\beta = 0 \end{cases} \quad (11-85)$$

且

$$F = \sum f_i^2(x_1 \cdots x_n, T) = \sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta)^2 = 0 \quad (11-86)$$

当温度固定时,(11-85)式可以牛顿-拉夫森方法求解,只要满足:

若  $X_k$ (成分矩阵的第  $k$  次叠代值)是解  $X$  的一个好的近似,略去高价小量后,有

$$f_i(X) = f_i(X_k) + \sum_{j=1}^n (x_j - x_{j,k}) (\partial f_i / \partial x_j)_{X=X_k} \quad (11-87)$$

则  $X_{k+1}$  是比  $X_k$  更好的近似,其可满足下列条件:

$$\sum_{j=1}^n (x_{j,k+1} - x_{j,k}) (\partial f_i / \partial x_j)_{X=X_k} = -f_i(X_k) \quad (i = 1, 2, \cdots, n) \quad (11-88)$$

当温度固定时,(11-86)式亦可由优化方法求解。当对(11-86)式中自变量不加以限制条件时,由数值分析技术可证:(11-85)的解存在并存在于  $F$  函数的极小值(零处)。若以(11-86)式中  $F$  为目标函数,并在优化程序中加一附加条件  $F < \epsilon$  ( $\epsilon$  为正的小量,如 0.0001),则搜索到的极小值(组元在二相中化学势差的平方)因小于  $\epsilon$ ,实际上已达到整

1) Li Lin, L. Delaey, O. V. D. Biest, P. Wollants, CALPHAD, 18(1994), 89.

体极小,也即体系最小值。这样,热力学与数学的要求可达统一,所得解正确。

#### 4. 三元系溶液温度的预测

目前在各系中均有大量二元相图,而相比之下,三元相图要少得多,四元系相图则更为凤毛麟角。为探索用二元系各性质来表达多元系的途径,不少人在理论上和经验公式上都做了工作。本节主要介绍后者方面的工作。

经验公式可分对称型和不对称型。对称型的模型主要有 Kohler 模型,Colinet 模型及 Muggianu 模型,而不对称型的有 Toop 模型。当上述模型被应用于亚规则溶液时(亚规则二元溶液的多余自由能不等式为  $\Delta G^E = x_1 x_2 [{}^0A_{12} + {}^1A_{12}(x_1 - x_2)]$ ),可列出为

$$\text{Kohler}; \Delta G^E = \sum x_1 x_2 \left[ {}^0A_{12} \left( x_1 - x_2 + \frac{x_1 - x_2}{x_1 + x_2} x_3 \right) \right] \quad (11-89)$$

$$\text{Colinet}; \Delta G^E = \sum x_1 x_2 [{}^0A_{12} + {}^1A_{12}(x_1 - x_2)] \quad (11-90)$$

$$\text{Muggianu}; \Delta G^E = \sum x_1 x_2 [{}^0A_{12} + {}^1A_{12}(x_1 - x_2)] \quad (11-91)$$

以上各式的求和须对每一个二元系进行。

$$\begin{aligned} \text{Toop}; \Delta G^E = & x_1 x_2 [{}^0A_{12} + {}^1A_{12}(x_1 - x_2 - x_3)] + x_1 x_3 [{}^0A_{13} + {}^1A_{13}(x_1 - x_3 - x_2)] \\ & + x_2 x_3 [{}^0A_{23} + {}^1A_{23} \left( x_2 - x_3 + \frac{x_2 - x_3}{x_2 + x_3} x_1 \right)] \end{aligned} \quad (11-92)$$

在计算前选择模型时,应先分析被研究体系的对称性,以正确选定模型。

王之昌<sup>1)</sup>提出一种通用模型,即将 Muggianu,左侧 Colinet,右侧 Colinet 及 Kohler 四种模型依不同权重叠加起来,依此即可变化出各种溶液模型(左侧 Colinet 及右侧 Colinet 即依 Colinet 模型不同分支积分结果)。周国治<sup>2)</sup>也提出一种溶液的通用模型,认为由二元系外推须考虑二元系自身的情况,提出  $\eta$  系数以表示各二元系偏差值

$$\eta_i = \int_0^1 (\Delta G_{12}^E - \Delta G_{13}^E)^2 dX_1 \quad (11-93)$$

$$\eta_{\text{I}} = \int_0^1 (\Delta G_{21}^E - \Delta G_{23}^E)^2 dX_2 \quad (11-94)$$

$$\eta_{\text{II}} = \int_0^1 (\Delta G_{31}^E - \Delta G_{32}^E)^2 dX_3 \quad (11-95)$$

其中,各  $\Delta G_{ij}^E$  表示了二元系的多余自由能,  $X_1$  表示组元 1 在“12”或“31”二元系中的摩尔分数。

他又提出  $\xi$  系数来表示相似性

$$\xi_{12} = \frac{\eta_{\text{I}}}{\eta_{\text{I}} + \eta_{\text{II}}}, \xi_{31} = \frac{\eta_{\text{I}}}{\eta_{\text{I}} + \eta_{\text{II}}}, \xi_{23} = \frac{\eta_{\text{II}}}{\eta_{\text{II}} + \eta_{\text{I}}} \quad (11-96)$$

并以下式来表示组元在二元系中成分与三元系中成分的关系:

$$X_{1(12)} = x_1 + x_3 \xi_{12}, X_{3(31)} = x_3 + x_2 \xi_{31}, X_{2(23)} = x_2 + x_1 \xi_{23} \quad (11-97)$$

其中,  $X_{i(j)}$  表示组元  $i$  在  $ij$  二元系中摩尔分数,  $x_i$  表示组元  $i$  在二元系中的摩尔分数。

他建议以下式计算三元系多余自由能:

1) Z.-C. Wang, CALPHAD, 14(1990), 217.

2) Kuo-Chih Chou, CALPHAD, 19(1995), 315.

$$\begin{aligned}\Delta G^E = & \frac{x_1 x_2}{(x_1 + \xi_{12} x_3)(x_2 + (1 - \xi_{12}) x_3)} \Delta G_{12}^E \\ & + \frac{x_1 x_3}{(x_3 + \xi_{31} x_2)(x_1 + (1 - \xi_{31}) x_2)} \Delta G_{31}^E \\ & + \frac{x_3 x_2}{(x_2 + \xi_{23} x_1)(x_3 + (1 - \xi_{23}) x_1)} \Delta G_{23}^E\end{aligned}\quad (11-98)$$

## 11-8 例 题

在 Ni-Nb 二元系中,有二个金属间化合物  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  及  $\text{Ni}_6\text{Nb}_7$ ,且各有一定的均匀成分区间(见图 11-19),Zeng Kejun 和 Jin Zhan Peng<sup>1)</sup>以亚点阵模型处理了其自由能函数,并计算了该系相图。

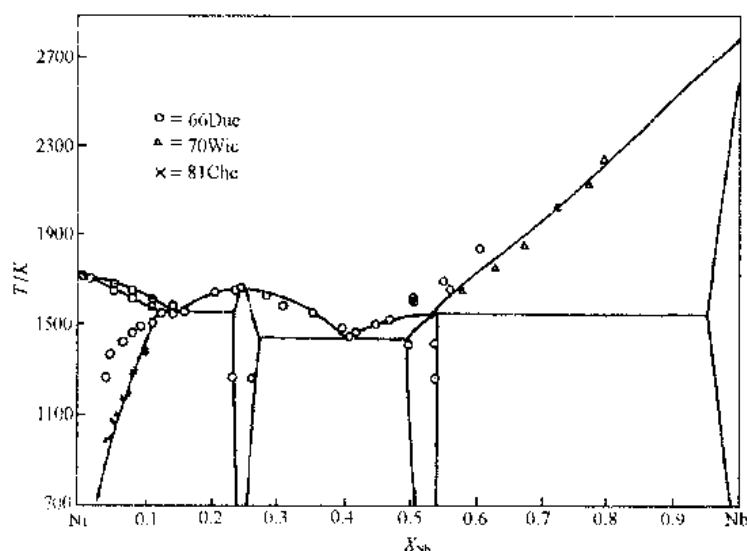


图 11-19 Ni-Nb 二元相图。图中○、△、×表示实验结果,实线为计算结果<sup>1)</sup>

(1) 因  $\text{Ni}_6\text{Nb}_7$  具有  $\text{W}_6\text{Fe}_7$  型晶体结构,该晶型单胞内有 13 个原子,共分配在 5 个亚点阵 CN12,12,14,15 和 16 中,每个亚点阵分别含原子为 1,6,2,2,2。由于缺乏  $\text{Ni}_6\text{Nb}_7$  有序化的实验数据,故设二种原子可同时溶解在 CN16 及仅含一个阵点位置的 CN12 中,且为简单计,将具有相同阵点数的 CN14 及 CN15 合并为一个亚点阵,由此得到适应  $\text{Ni}_6\text{Nb}_7$  的四个亚点阵

$$(\text{Ni}, \text{Nb})_2(\text{Ni}, \text{Nb})_1(\text{Ni})_4(\text{Nb})_6 \quad (11-99)$$

其中第一个亚点阵为 CN16,第二个为 CN12,第三个为合并的 CN14 和 CN15,第四个为 CN12。这样 Nb 的成分将在 46%~69%(摩尔分数)之间变化,包括了相图中  $\text{Ni}_6\text{Nb}_7$  的成分范围。

依 Sundman 等处理(10-95)式,体系自由能可写成

$$G_m = G_m^x - TS_m + {}^E G_m$$

1) Zeng Kejun and Jin Zhanpeng, Scripta Met. Mat., 26(1992), 417.



其中,  $G_m^w$  依(10-98)式可写成

$$G_m^w = {}^1Y_{Ni} {}^2Y_{Ni} {}^0G_{Ni_3Nb_7Ni_1Nb} + {}^1Y_{Ni} {}^2Y_{Nb} {}^0G_{Ni_3Nb_7Ni_1Nb} \\ + {}^1Y_{Nb} {}^2Y_{Ni} {}^0G_{Nb_3Ni_7Nb_1Ni} + {}^1Y_{Nb} {}^2Y_{Nb} {}^0G_{Nb_3Nb_7Ni_1Nb} \quad (11-100)$$

其中,  ${}^0G_{Ni_3Nb_7Ni_1Nb}$  中各冒号分隔开在不同亚点阵中的原子, 由(11-99)式可见, 其代表了化学计量比相  $Ni_6Nb_7$  的吉布斯生成自由能, 而  ${}^0G_{Ni_3Nb_7Ni_1Nb}$ ,  ${}^0G_{Nb_3Ni_7Nb_1Ni}$  及  ${}^0G_{Nb_3Nb_7Ni_1Nb}$  则分别代表假想的化合物  $Ni_7Nb_6$ ,  $Ni_4Nb_9$  及  $Ni_5Nb_8$  的生成自由能, 这些化合物与  $Ni_6Nb_7$  具有相同晶体结构。式中  ${}^1Y_i$ ,  ${}^2Y_i$  分别代表组元  $i$  在第一及第二亚点阵中的位置分数。

$-TS_m$  项依(10-96)式可写成

$$-TS_m = RT[2({}^1Y_{Ni} \ln {}^1Y_{Ni} + {}^1Y_{Nb} \ln {}^1Y_{Nb}) + RT[2({}^2Y_{Ni} \ln {}^2Y_{Ni} + {}^2Y_{Nb} \ln {}^2Y_{Nb}) \\ = 2RT({}^1Y_{Ni} \ln {}^1Y_{Ni} + {}^1Y_{Nb} \ln {}^1Y_{Nb}) + RT(2Y_{Ni} \ln {}^2Y_{Ni} + 2Y_{Nb} \ln {}^2Y_{Nb}) \quad (11-101)$$

由于相图中均匀成分的范围与化学计量比相差不多, 且由于缺乏有关实验数据, 未定义原子间的交互作用, 故所有交互作用均被略去。计算时, 这部分能量将被包括在生成自由能中。

由上可见,  $Ni_6Nb_7$  的自由能为

$$G_m = G_m^w - TS_m$$

(2)  $Ni_3Nb$  具有  $bCu_3Ti$  结构, 鉴于  $bCu_3Ti$  单位晶胞内原子位置的实验数据, 设定  $Ni_3Nb$  中有二个亚点阵,  $Ni$  和  $Nb$  均可溶解于各个亚点阵中, 即

$$(Ni, Nb)_3(Ni, Nb)_1 \quad (11-102)$$

同  $Ni_6Nb_7$  处理, 所有交互作用均被设定为零, 则有

$$G_m^w = {}^1Y_{Ni} {}^2Y_{Ni} {}^0G_{Ni_3Ni} + {}^1Y_{Ni} {}^2Y_{Nb} {}^0G_{Ni_3Nb} + {}^1Y_{Nb} {}^2Y_{Ni} {}^0G_{Nb_3Ni} + {}^1Y_{Nb} {}^2Y_{Nb} {}^0G_{Nb_3Nb} \quad (11-103)$$

其中,  ${}^0G_{Ni_3Nb}$  为化学计量比相  $Ni_3Nb$  的吉布斯生成自由能,  ${}^0G_{Nb_3Ni}$  为假想化合物  $Nb_3Ni$  的生成自由能,  ${}^0G_{Nb_3Nb}$  和  ${}^0G_{Ni_3Ni}$  表示将 4mol 的  $Nb$  及  $Ni$  转变为  $Ni_3Nb$  结构的相变自由能

$$-TS_m = 3RT({}^1Y_{Ni} \ln {}^1Y_{Ni} + {}^1Y_{Nb} \ln {}^1Y_{Nb}) + RT(2Y_{Ni} \ln {}^2Y_{Ni} + 2Y_{Nb} \ln {}^2Y_{Nb}) \quad (11-104)$$

将(11-103)与(11-104)式合并起来, 即可得金属间化合物  $Ni_3Nb$  的  $G_m$ 。

(3) 若计及多余自由能, 化合物  $Ni_6Nb_7$  的  ${}^E G$  由(10-97)式可写成

$${}^E G = {}^2Y_{Ni} {}^2Y_{Nb} ({}^1Y_{Ni} L_{Ni_3Ni, Nb_3Ni, Ni_3Nb} + {}^1Y_{Nb} L_{Nb_3Nb, Ni_3Ni, Ni_3Nb}) + \\ {}^1Y_{Ni} {}^1Y_{Nb} ({}^2Y_{Ni} L_{Ni_3Nb, Nb_3Ni, Ni_3Nb} + {}^2Y_{Nb} L_{Ni_3Ni, Nb_3Nb, Ni_3Nb}) + {}^1Y_{Ni} {}^1Y_{Nb} {}^2Y_{Ni} {}^2Y_{Nb} L_{Ni_3Nb, Nb_3Ni, Nb_3Ni, Ni_3Nb} \quad (11-105)$$

其中, 逗号将同一点阵内原子分开,  $L$  为交互作用系数, 可以由类似于(11-62b)式中的  $K_i$  多项式表示。

由上述方式得到的  $Ni_6Nb_7$  和  $Ni_3Nb$  的自由能表达式, 结合了图 11-19 中相图数据, 以 Lukas 程序优化计算后得到确定的数值, 再将此数据值代回 Lukas 程序后算得的相图与实际较好吻合(见图 11-19)。

## 11-9 $CeO_2$ - $ZrO_2$ 系四方 $\rightleftharpoons$ 单斜转变温度的计算

含  $CeO_2$  的  $ZrO_2$  材料在低温下会发生应力诱发马氏体转变而使材料增韧, 在马氏体

点( $M_s$ ), 转变驱动力  $\Delta G^{*m}$  可记为

$$\Delta G^{*m} = \Delta G_{ch} + \Delta G_{str} + \Delta G_{sur} + \Delta G_s + \Delta G_{mic} \quad (11-106)$$

其中,  $\Delta G_{ch}$  为由四方结构( $t$ )的母相转变为单斜结构( $m$ )的新相时的化学自由能差,  $\Delta G_{str}$  为相变应变能(包括切变及膨胀能),  $\Delta G_{sur}$  为相变的表面能贡献,  $\Delta G_s$  和  $\Delta G_{mic}$  分别为贮存能及形成微裂纹的能量。  $\Delta G_{ch}$  可由相图计算得出, 其余各项为马氏体相变的非化学自由能, 亦可由实验与计算得到。 徐祖耀等<sup>1)</sup>作了上述估算, 本节中仅介绍化学自由能的计算。

虽有众多作者对  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  相图进行了测定, 但各作者的结果并不吻合, 尤其在 1400 °C 以下离散度更大。 Tani 等<sup>2)</sup>认为由于该体系中阳离子的扩散要比氧离子慢的多, 用通常的热处理方法已不可能获得稳定平衡态。 他们采用低温下水热式方法来加速反应速度并获得该系的相图。 故徐祖耀等仅采用了 Tani 的相图, 并采用 Lukas 程序进行了优化计算, 采用替代溶液模型的溶液  $B$  的摩尔自由能为

$$G_m^B(x, T) = \sum_{i=1}^2 x_i^0 G_i^B(T) + RT \sum_{i=1}^2 x_i \ln x_i + x_1 x_2 \sum_{j=0}^x k_{j+3} (x_1 - x_2)^j \quad (11-107)$$

表 11-2  $\text{ZrO}_2$  和  $\text{CeO}_2$  的点阵稳定参数  
(单位: J/mol 阳离子, 温度: K)

$G^{\gamma\text{-ZrO}_2} = 0.00$
$G^{\gamma\text{-ZrO}_2} = -87986.6 + 29.496T$
$G^{\alpha\text{-ZrO}_2} = -93954.8 + 31.955T$
$G^{\gamma\text{-ZrO}_2} = -99978.5 + 35.898T$
$G^{\gamma\text{-CeO}_2} = 0.00$
$G^{\gamma\text{-CeO}_2} = -195800.00 + 70.018T$
$G^{\gamma\text{-CeO}_2} = -87917.500 + 39.783T$
$G^{\gamma\text{-CeO}_2} = -11697.50 + 288.915T$

其中,  $G_i^B$  为组元  $i$  ( $\text{CeO}_2$  或  $\text{ZrO}_2$ ) 在  $B$  结构下的标准自由能, 右面第三项为采用 Redlich-Kister 多项式的多余自由能。

引用了 Du 等<sup>3)</sup>的  $\text{ZrO}_2$  点阵稳定参数并在计算过程中保持恒定不变, 将液体  $\text{CeO}_2$  的点阵稳定参数规定为零, 依资料查得的纯  $\text{CeO}_2$  的各相变点及相变焓以前述方法的待定点阵稳定参数, 使多余自由能的  $K$  系数变动以适合 Tani 实验得到的相界线, 在优化过程中, 注意使  $t-m$  相区的计量结果与实验结果吻合。 优化计算的结果示于图 11-20<sup>4)</sup>。

得到的点阵稳定参数与溶液系数分别列于表 11-2 与表 11-3 中(其中  $\text{ZrO}_2$  点阵稳定参数引自 Du 的工作)<sup>3)</sup>。

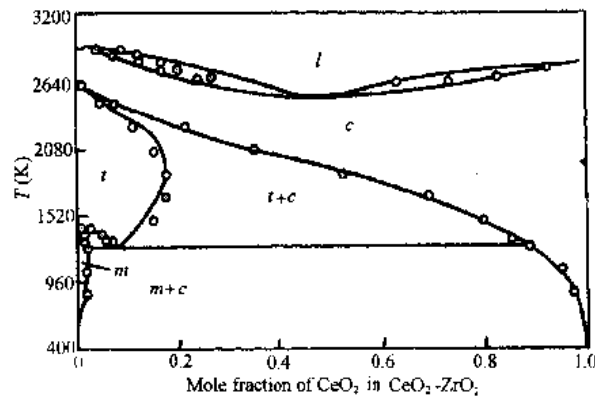


图 11-20  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  系相图, 其中圆圈为 Tani 实验结果, 实线为李等计算结果

- 1) T. Y. Hsu(徐祖耀), Lin Li and Bohong Jiang, Materials Transactions, JIM, 37(1996), 6, 1281-1286.
- 2) E. Tani, M. Yoshimura and S. Sorniya, J. Am. Ceram. Soc., 66(1983), 506.
- 3) Y. Du, J. P. Jin and P. Huang, J. Am. Ceram. Soc., 74(1991), 1569.
- 4) Lin Li, Zuyao Xu and Qing Ao, J. Mat. Sci. & Tec., 12(1996), 159.

表 11-3 CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 系溶液系数(单位:J/mol 阳离子,温度:K)

相	$K_3$	$K_4$
液体	$-243651.45 + 58.96182T$	$123981.04 - 47.84299T$
立体( $c$ )	$108583.50 - 54.62258T$	$60175.77 - 24.91597T$
四方( $t$ )	$-54284.36$	
单斜( $m$ )	$-146064.78 - 238.20385T$	

依表 2,3 中热力学数据,用 Lukas 程度可直接计算出 CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 材料中四方相与单斜相自由能相等的温度,即  $G^t = G^m$  温度,对含 CeO<sub>2</sub> 分别为 0.08,0.10,0.12 摩尔分数的 CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>,其相平衡温度分别为 999K,838K 及 697K,若再计算非化学自由能对相变的贡献,可直接得出该材料的  $M_s$  点。

### 11-10 Fe-Mn-Si 系面心立方(fcc)⇌六方(hcp)相平衡温度 $T_0$ 点的计算

Fe-Mn-Si 三元系 fcc⇌hcp 马氏体相变及逆相变具有完全的记忆行为。为求得二相化学自由能相等的温度( $T_0$ ),从而求出马氏体相变转变点  $M_s$ ,李麟等列出三元替代溶液  $\Phi$  相的摩尔自由能<sup>1)</sup>

$$G^\Phi = X_{Fe}G_{Fe}^\Phi + X_{Mn}G_{Mn}^\Phi + X_{Si}G_{Si}^\Phi + RT(X_{Fe}\ln X_{Fe} + X_{Mn}\ln X_{Mn} + X_{Si}\ln X_{Si}) + {}^E G^\Phi + {}^{M\kappa} G^\Phi \quad (11-108)$$

其中, ${}^0G_i^\Phi$ 为组元取  $\Phi$  结构时的标准自由能, ${}^E G^\Phi$ 为多余自由能, ${}^{M\kappa} G^\Phi$ 为磁性能。磁性能依 Hillert 和 Jarl(见 3-6 节),须考虑与磁性熵相关的参数  $B$  及磁性转变温度  $T_c$ (Curie 或 Neel 温度),它们可分别依下式计算:

$$B^\Phi = X_{Fe}{}^0B_{Fe}^\Phi + X_{Mn}{}^0B_{Mn}^\Phi + X_{Fe}X_{Mn}B_{FeMn}^\Phi + X_{Fe}X_{Si}B_{FeSi}^\Phi + X_{Mn}X_{Si}B_{MnSi}^\Phi \quad (11-109)$$

$$T_c^\Phi = X_{Fe}{}^0T_{c,Fe}^\Phi + X_{Mn}{}^0T_{c,Mn}^\Phi + X_{Fe}X_{Mn}T_{c,FeMn}^\Phi + X_{Fe}X_{Si}T_{c,FeSi}^\Phi + X_{Mn}X_{Si}T_{c,MnSi}^\Phi \quad (11-110)$$

由 Huang<sup>2)</sup>处得到 fcc 和 hcp 相的  $B$  及  $T$  参数,代入(11-109)及(11-110)式并应用式(3-93)~(3-96),可得各相的磁性能数值。

为求得三元系的多余自由能 ${}^E G^\Phi$ ,一般的处理方法是列出各二元系的多余自由能并叠加了三元系参数,后者可通过实验校正得到,也可采用经验公式由二元外推至三元(见 11-7 节)。李麟等采用周国治方法,推算出由式(11-93)至(11-96)式中各解析式,并求出各相中的相似系数  $\xi$  及偏差  $\eta$

$$\eta_1^{fcc} = 4.690 \times 10^8 + 46.25T^2 - 2.599 \times 10^5T \quad (11-111)$$

$$\eta_1^{hcp} = 2.179 \times 10^8 + 0.02852T^2 + 4.9822 \times 10^3T \quad (11-112)$$

$$\eta_2^{fcc} = 1.133 \times 10^8 + 48.58T^2 - 6.070 \times 10^4T \quad (11-113)$$

$$\xi_{FeMn}^{fcc} = (4.690 \times 10^8 + 46.25T^2 - 2.599 \times 10^5T)$$

1) Liu Li and T. Y. Hsu(徐祖耀),CALPHAD,21(1997),443.

2) W. Huang,CALPHAD,13(1989),243.

$$/(6.869 \times 10^8 + 46.2785T^2 - 2.549 \times 10^5T) \quad (11-114)$$

$$\xi_{\text{MnSi}}^{\text{fcc}} = (2.179 \times 10^8 + 0.02852T^2 + 4.9822 \times 10^3T) / (3.312 \times 10^8 + 48.6085T^2 - 55717.8T) \quad (11-115)$$

$$\xi_{\text{FeSi}}^{\text{fcc}} = (1.133 \times 10^8 + 48.58T^2 - 6.070 \times 10^4T) / (5.823 \times 10^8 + 94.83T^2 - 320600T) \quad (11-116)$$

$$\eta_{\text{I}}^{\text{hcp}} = 4.724 \times 10^8 + 46.25T^2 - 2.609 \times 10^5T \quad (11-117)$$

$$\eta_{\text{I}}^{\text{hcp}} = 2.200 \times 10^8 + 0.02852T^2 + 5.0062 \times 10^3T \quad (11-118)$$

$$\eta_{\text{I}}^{\text{hcp}} = 1.133 \times 10^8 + 48.55T^2 - 6.070 \times 10^4T \quad (11-119)$$

$$\xi_{\text{FeMn}}^{\text{hcp}} = (4.724 \times 10^8 + 46.25T^2 - 2.609 \times 10^5T) / (6.924 \times 10^8 + 46.2785T^2 - 2.598931 \times 10^5T) \quad (11-120)$$

$$\xi_{\text{FeMn}}^{\text{hcp}} = (2.200 \times 10^8 + 0.02852T^2 + 5.0069 \times 10^3T) / (3.333 \times 10^8 + 48.6085T^2 - 55693.1T) \quad (11-121)$$

$$\xi_{\text{FeSi}}^{\text{hcp}} = (1.133 \times 10^8 + 48.58T^2 - 6.070 \times 10^4T) / (5.857 \times 10^8 + 94.83T^2 - 321600T) \quad (11-122)$$

将上述各值并各二元系多元自由能<sup>[1),(2)]</sup>代入(11-98)式以求出 Fe-Mn-Si 系的多余自由能,加上前述的磁性能数值,并从 SGTE 数据库中查得点阵稳定参数,一齐代入(11-108)式可分别求出 fcc 相及 hcp 相自由能数值,编程后计算得到的相平衡温度  $T_0$  及实验值列于表 11-4 中,可见实验值与计算值吻合较好。Forsberg 等以不同方法计算的结果也列于该表中。

表 11-4 不同成分 Fe-Mn-Si 合金  $T_0$  温度的计算值与实验值

序 号	成 分		计算值		实验值	
	$X_{\text{Mn}}$	$X_{\text{Si}}$	李麟等	Forsberg 等	$(M_s + A_s)/2$	来 源
1	0.2103	0.0841	424		432	Donner
2	0.2549	0.0506	378		388	Donner
3	0.2602	0.1118	388	400	396	Murakami
4	0.2633	0.0690	377	400	383	Ghosh
5	0.2735	0.0623	379		406	Sade
6	0.2812	0.0765	378		399	Sade
7	0.2866	0.1117	376		355	Murakami
8	0.2866	0.1120	375		362	徐祖耀等
9	0.2899	0.0936	374		369	Donner
10	0.3088	0.1117	376		341	Otsuka
11	0.3231	0.0573	365	350	350	Sade

1) A. Forsberg and J. Ågren, J. Phase Equilibria, 14(1993), 354

2) J. Lacaze and B. Sundman, Metall. Trans. A, 22(1991), 2211.

## 第十二章 相变热力学

相变热力学的基本内容为计算相变驱动力,以相变驱动力大小决定相变的倾向,有时还能判定相变机制,在能够估算临界相变驱动力(在临界温度时所需的相变驱动力)的条件下,还可求得相变的临界温度。本章在阐述新相形成的热力学概念后,分别介绍材料中一些常见相变的热力学。

### 12-1 新相的形成

热力学指明某一新相的形成是否属于可能。材料发生相变时,在形成新相前往往出现浓度起伏,形成核胚再成为核心、长大。在相变过程中,所出现的核胚,不论是稳定相或亚稳相,只要符合热力学条件,都可能成核长大,因此相变中可能会出现一系列亚稳定的新相。

例如材料凝固时往往出现亚稳相,甚至得到非晶态。根据热力学,虽然自由能最低的相最为稳定,但只要在一个相的熔点(理论熔点)以下,这个相虽然对稳定相来说,具有较高的自由能,只要亚稳相的形成会使体系的自由能降低,材料的凝固就是可能的。如图 12-1 所示液相  $L$ 、稳定相  $\alpha$ 、亚稳定相  $\beta$ 、 $\gamma$  和  $\delta$  单元系的自由能曲线。如过冷至  $T_m^\gamma$  以下( $T_m^\alpha, T_m^\beta$  以下),由液相凝固为  $\alpha, \beta$  和  $\gamma$  都是可能的,都引起自由能的下降,当然  $\delta$  相是不可能存在的。

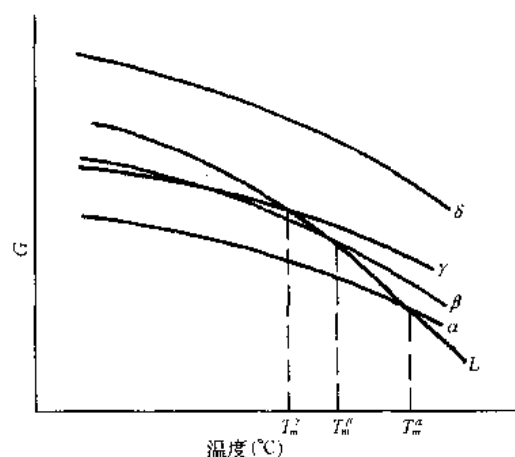


图 12-1 具有几个亚稳相单元系的自由能

在合金中,成分为  $x_a$  的  $\alpha$  合金,具有自由能位为  $G(x_a)$ ,其  $\mu_a^a$  及  $\mu_b^a$  可由切线原则求得。在大量成分为  $x_a$  的  $\alpha$  中如加入极微量(例如 1 摩尔)成分为  $x$  的材料,则这部分的自由能将为  $G_m(x, x_a)$ ,如图 12-2 所示。由于  $G_m(x, x_a) > G_m(x_a)$ ,这部分起伏或核胚将显而复灭,不能持续存在。

又如图 12-3,此时合金的稳定相为  $\alpha$  和  $\beta$ ,其平衡相浓度可由公切线求得(稳定  $\beta$  相的浓度为  $x_\beta$ )。当成分为  $x_a$  的相  $\alpha$  内先出现微量的、浓度为  $x_\gamma$  的起伏时,我们可将它看作由大量的  $\alpha$  转移少量成分为  $x_\gamma$  的 B 组元至成分为  $x_\beta$  的  $\beta$  相。此时自由能的变化值  $\Delta G$  为

$$\Delta G = (1 - x_\gamma)(\mu_a^\beta - \mu_a^\alpha) + x_\gamma(\mu_b^\beta - \mu_b^\alpha)$$

由图 12-3 可见,此时  $\Delta G < 0$ ,因此成分为  $x_\gamma$  的起伏或核胚将能持续存在、长大成为稳定新相。

当转移组元的成分与一个稳定相的成分相同时,如图 12-4 所示,此时  $x_\gamma = x_\beta$ ,则自由能变化  $\Delta G$  为自  $\alpha$  的切线至成分为  $x_\beta$  的  $\beta$  相自由能曲线上的截距。显然此时  $\Delta G < 0$ ,成分

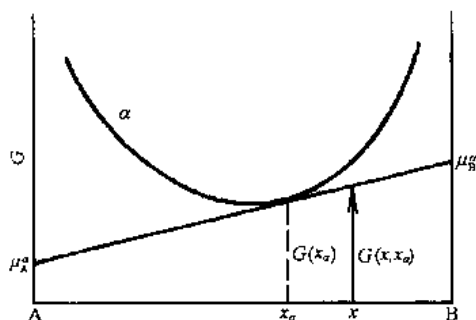


图 12-2 将一摩尔成分为  $x$  的材料加至大量的  $\alpha$  (成分为  $x_0$ ) 时自由能的变化

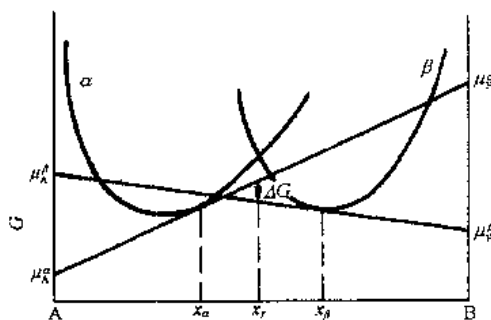


图 12-3 由成分为  $x_0$  的  $\alpha$  相转移  $x_\gamma$  成分的 B 组元至成分为  $x_\beta$  的  $\beta$  相时自由能的变化

为  $x_\gamma(x_\beta)$  的核胚将长大形成新相。  $\Delta G$  就成为由起伏或核胚形成新相核心的驱动力。

由图 12-3 及 12-4 可得出,当一定温度下  $\alpha$  和  $\beta$  为稳定平衡相时(平衡相的成分为  $x_\beta$ ),只要形成的起伏或核胚使  $\Delta G < 0$ ,就能形成新相。这样,当母相  $\alpha$  中如出现很大的过饱和度(浓度很高)的另一种核胚时,其摩尔驱动力  $\Delta G^{\alpha \rightarrow \gamma}$  比形成稳定  $\beta$  相的驱动力  $\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}$  更大,见图 12-5,那就可以出现  $\gamma$  和成分为  $x_0$  的  $\alpha$  形成亚稳平衡,使合金中形成亚稳  $\gamma$  相。

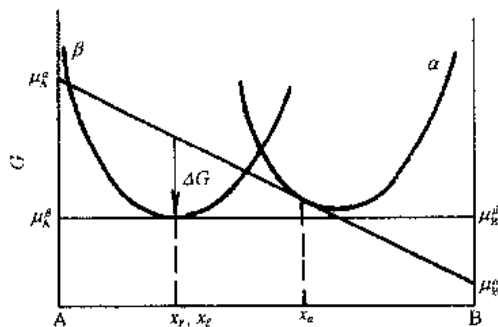


图 12-4 自  $\alpha$  相转移的成分与  $\beta$  相的成分相同 ( $x_\gamma = x_\beta$ ) 时自由能的变化

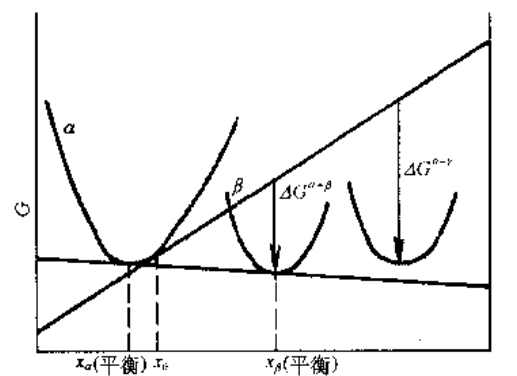


图 12-5 具有很高饱和度时形成亚稳相的驱动力  $\Delta G^{\alpha \rightarrow \gamma}$  大于形成稳定性的驱动力  $\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}$  的情况

如按平衡图应由两个稳定相形成平衡,但当相变时已存在有一个亚稳定相时,如图 12-6 中先存在成分为  $x_0$  的  $\gamma$  相时,稳定的  $\beta$  相因其自由能位较高在这时就不能形成,即使产生也将溶于  $\gamma$  相,直至驱动力较大的  $\alpha$  相形成后,稳定相  $\beta$  才得形成。

如图 12-7,在这温度下平衡相应为  $\alpha$  和  $\beta$ ,由成分为  $x_0$  的  $\gamma$  相自由能曲线的切线可见,  $\gamma \rightarrow \alpha$  的驱动力  $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$  很大,  $\alpha$  可作为稳定相而形成,但如由  $\gamma$  中先形成成分为  $x_0$  的  $\delta$  相时,作  $\delta$  相的自由能曲线的切线可见,此时形成  $\beta$  相的驱动力  $\Delta G^{\delta \rightarrow \beta}$  很大,  $\beta$  作为稳定相而形成,因此在新相形成顺序较复杂时,稳定相是可变的。

上述规律在凝固中出现,也会在固态相变中出现。

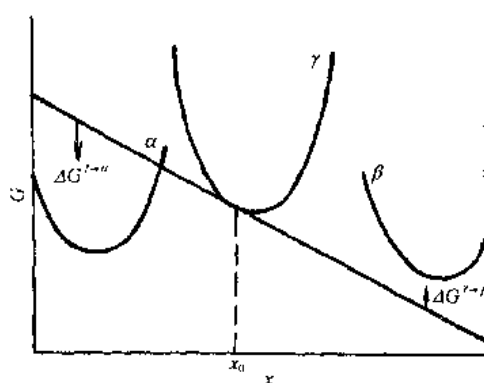


图 12-6 当先存在亚稳相  $\gamma$  时,在  $\alpha$  未形成前,稳定相  $\beta$  不能形成

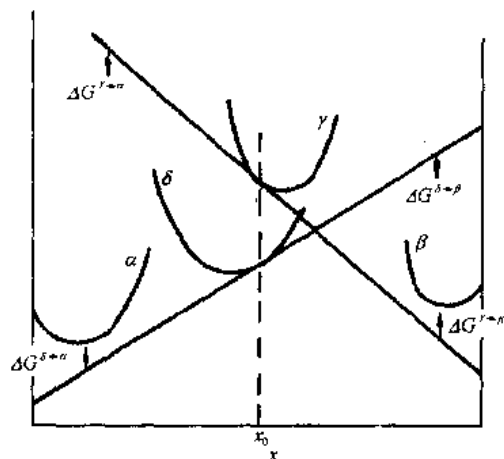


图 12-7  $\alpha$  相和  $\beta$  相的稳定性随形成  $\gamma$  或  $\delta$  而变化的示意图

## 12-2 凝固热力学

### 1. 固相表面曲率对熔点的影响

先讨论单组元纯材料的情况。设  $r_1$  和  $r_2$  分别为界面曲率的两个主要半径,  $\kappa$  为平均表面曲率, 则

$$\kappa = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

已知曲率较大的小粒子, 其蒸汽压较大, 具有较高的自由能, 可由 (3-63) 式写成

$$\Delta G = 2\sigma V \kappa \quad (12-1)$$

其中,  $V$  为摩尔体积, 这部分较高的自由能作为熔点降低 ( $\Delta T = T_m - T$ ) 时自由能的变化,  $\Delta T$  较小时, 接近似公式 (3-37) 有

$$\Delta G = \frac{\Delta H \Delta T}{T_m} \quad (12-2)$$

使 (12-1) 和 (12-2) 式相等, 得

$$\Delta T = \frac{2\sigma V \kappa T_m}{\Delta H} \quad (12-3)$$

由 (12-3) 式可见, 当曲率  $\kappa$  为正值时, 如在树枝晶的尖端, 则  $\Delta T$  为正的,  $\Delta T$  即为由于固相曲率而引起的熔点的降低。在凝固过程中, 树枝晶易被熔化、断开, 使小晶体漂移他处, 作为结晶核心。

对合金, 由于固相表面存在曲率使固相的化学热增加, 可表示为

$$\Delta \mu_i^s = 2\bar{V}_i^s \sigma \kappa \quad (12-4)$$

$$\mu_i^s = \mu_i^{0s} + RT \ln x_i^s + 2\bar{V}_i^s \sigma \kappa$$

$$\mu_i^l = \mu_i^{0l} + RT \ln x_i^l$$

当液相和固相平衡时,  $\mu_i^l = \mu_i^s$ , 则

$$RT \ln \frac{x_i^l}{x_i^s} = \Delta \mu_i^{0s-l} - 2\bar{V}_i^s \sigma \kappa \quad (12-5)$$

设平衡时分配系数  $K = x_i^s / x_i^l$ , 对具有曲率的固相, 分配系数设为  $K'$ , 则

$$\ln \frac{x_i^s}{x_i^l} = \ln K' = \frac{\Delta \mu_i^{ss-l}}{RT} - \frac{2\bar{V}_i \sigma \kappa}{RT}$$

$$K' = \exp \frac{1}{RT} [\Delta \mu_i^{ss-l} - 2\bar{V}_i \sigma \kappa]$$

$$K = \exp \frac{\Delta \mu_i^{ss-l}}{RT}$$

$$\frac{K'}{K} = \exp(-2\bar{V}_i \sigma \kappa / RT)$$

对稀溶液,  $K'/K$  值小, 可近似地列为

$$\frac{K'}{K} = 1 - \frac{2\bar{V}_i \sigma \kappa}{RT} \quad (12-6)$$

以典型数据代入(12-6)式可得: 只是当曲率半径小于  $10^{-6}\text{cm}$  时  $K'$  与  $K$  才显示偏差, 而一般凝固所得固相的曲率半径为  $10^{-4}\text{cm}$  或更大, 因此分配系数的比率和曲率无关。故由(12-4)式, 当  $\Delta T$  不大时, 可近似地由(12-3)式表述。所以当合金凝固时出现固相的曲率将引起液相线和固相线均匀地按  $\Delta T$  下移, 如图 12-8 所示。

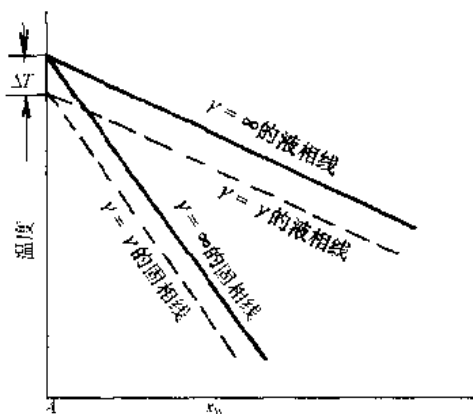


图 12-8 固相的曲率对液相线和固相线的影响示意图

## 2. 压力对凝固的影响

按 Clausius-Clapeyron 方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T_m \Delta V}$$

对液体金属, 压力对熔点的影响很小, 约在  $10^{-2} \text{C}/\text{大气压}$  的数量级。但当液体中形成气泡, 当它消失时将产生很大的压力, 可使熔点升高达几十度。

压力升高使固相的化学势引起变化, 可写成

$$\Delta \mu_i^s = \bar{V}_i \Delta p \quad (12-7)$$

如(12-6)式, 可将因压力引起分配系数(偏离平衡时的数值  $K$ )设为  $K''$ , 则由(12-7)式, 也可近似地写成

$$\frac{K''}{K} = 1 - \frac{\Delta \bar{V}_i \Delta p}{RT} \quad (12-8)$$

(12-8)式中  $\Delta \bar{V}_i$  为溶质  $i$  在稀溶液中偏摩尔体积的改变。将金属的典型数据代入(12-8)式, 得到只有当压力超过  $10^2$  大气压时,  $K''$  与  $K$  才有明显偏离。一般情况下, 分配系数可视为不变。

这样, 当形成气泡使产生压力、升高合金的液相线和固相线温度, 如图 12-9 所示。

## 3. 第二相的平衡形状

当合金第一相已凝固, 而遗留第二相的液滴时, 两相之间界面能量平衡的简单情况如



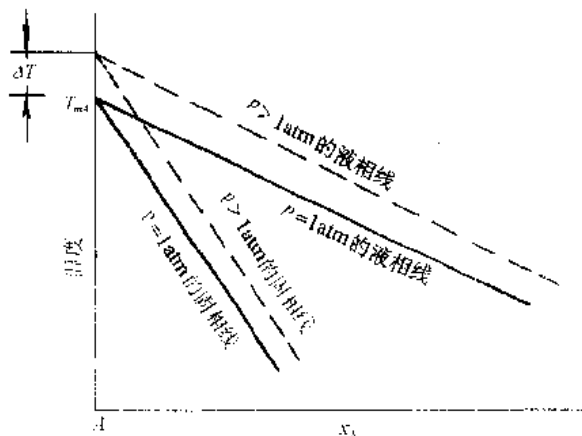


图 12-9 压力对液相线和固相线的影响示意图

图 12-10 所示。其中,1 相晶粒之间的界面能为  $\sigma_{1,1}$ ,1 相和 2 相之间的界面能为  $\sigma_{1,2}$ ,在平衡时则有

$$\cos \frac{\theta}{2} = \frac{\sigma_{1,1}}{2\sigma_{1,2}} \quad (12-9)$$

当  $\sigma_{1,2} \geq 0.5\sigma_{1,1}$  时,(12-9)式可求解。这时  $\theta$  称为二面角,随着界面能量之比的增高,由  $0 \rightarrow 180^\circ$ ,如图 12-11 所示。可见大的二面角使第二相接近球状。

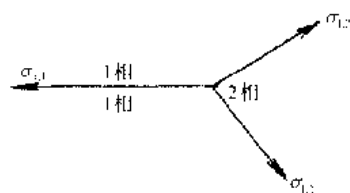


图 12-10 相界面能量的平衡

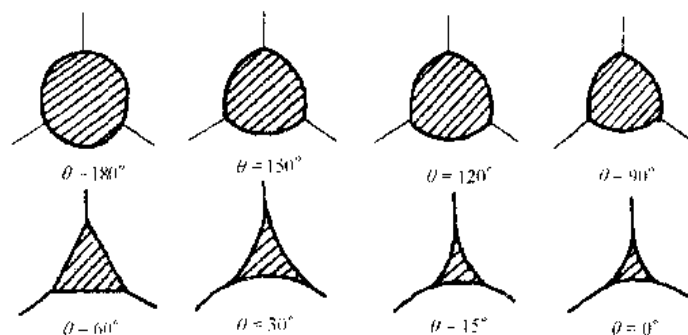


图 12-11 二面角影响第二相的形状

改变界面能从而改变二面角可用来控制凝固后的平衡组织。例如 Cu-Pb 及 Cu-Zn-Pb 中经偏晶反应后所形成铅滴和富铜相之间的二面角很大,使铅滴呈球状,凝固后铝相也呈球状。钢内的氧、硫化物也是如此。在 Al-Sn 中,增加铝使  $\sigma_{1,2}/\sigma_{1,1}$  降低;增加锡量使  $\sigma_{1,2}/\sigma_{1,1}$  上升。合金中加入少量降低表面能的组元往往使混合物表面能显著减少,而加入少量提高表面能的组元对混合物表面能影响较小。

## 12-3 脱溶分解

### 1. 脱溶时沉淀相的起伏和形核

固溶体  $\alpha$  在一定温度下脱溶析出  $\beta$  固溶体,其自由能曲线如图 12-12 所示。原始亚稳  $\alpha$  固溶体的浓度为  $x$ ,相应的自由能值为  $G$ 。当均匀亚稳固溶体中出现较大的浓度起伏时,

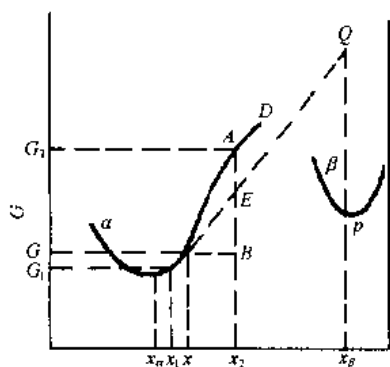


图 12-12  $\alpha$  固溶体脱溶分解为  $\beta$  相时的自由能变化

起伏可作为新相的核胚。如在浓度为  $x$  的  $\alpha$  中出现由  $n_1$  摩尔组成的、浓度为  $x_1$  的原子集团,其自由能值为  $G_1$ ;以及由  $n_2$  摩尔组成的、浓度为  $x_2$  的原子集团,其自由能值为  $G_2$ 。当不考虑相间的界面能时,出现浓度起伏时对体系自由能量的增量应为

$$\Delta G = n_1(G_1 - G) + n_2(G_2 - G) \quad (12-10)$$

根据质量平衡规则,由图 12-12 可知

$$n_1(x - x_1) = n_2(x_2 - x) \quad (12-11)$$

因此,

$$\Delta G = n_2 \left\{ (G_2 - G) + \left[ \frac{(G_1 - G)(x_2 - x)}{x - x_1} \right] \right\} \quad (12-12)$$

以  $n_2$  代表核胚的摩尔数,设  $x_1$  很近于  $x$ ,核胚只占整个体系中很小的部分,即  $n_1 \gg n_2$ ,则可近似写成

$$\frac{G_1 - G}{x - x_1} = - \left( \frac{dG}{dx} \right)_x \quad (12-13)$$

其中,  $(dG/dx)_x$  代表浓度为  $x$  处的自由能曲线的斜率。这样将(12-13)式代入(12-12)式,把(12-12)式化为

$$\Delta G = n_2 \left[ (G_2 - G) - (x_2 - x) \left( \frac{dG}{dx} \right)_x \right] \quad (12-14)$$

对照图 12-12 中的几何关系,得

$$G_2 = Ax_2 \quad G = Bx_2$$

而

$$(x_2 - x) \left( \frac{dG}{dx} \right)_x = BE$$

代入(12-14)式得

$$\Delta G = n_2 [(Ax_2 - Bx_2) - BE] = n_2 [AB - BE] = n_2 (AE) \quad (12-14')$$

可见,浓度起伏的自由能值落在由原合金成分的自由能曲线所作的切线上,但偏离  $x$  较小(如形成  $x_2$  的起伏)时,由(12-14')式得,体系的自由能将增高  $n_2(AE)$ 。但当浓度起伏很强,即偏离  $x$  很大,新相的自由能又较低时,则  $\Delta G$  将变为负值。如出现浓度为  $x_\beta$  的核胚(见图 12-12),其  $\Delta G/n_2 = -PQ$ ,当表面能量不很大时,以浓度为  $x_\beta$  的核胚就能以  $PQ$  为驱动力发展成为  $\beta$  相的临界核心,进行脱溶(沉淀)。

## 2. 脱溶驱动力计算

设由  $\alpha$  相沉淀出  $\beta$  相,母相  $\alpha$  的浓度改变成为  $\alpha_1$ ,则脱溶(沉淀)相变可列为  $\alpha \rightarrow \beta + \alpha_1$ ,其相变驱动力  $\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta + \alpha_1}$  的具体计算如下。

设  $\alpha_1$  在  $T$  温度时的平衡浓度为  $x_\alpha^{\alpha/\beta}$ ,沉淀相  $\beta$  的平衡浓度为  $x_\beta^{\alpha/\beta}$ ,此时自由能-浓度曲线( $G-x$  曲线)如图 12-13 所示,其中  $G$  表示偏摩尔自由能( $\mu$ )。

$\alpha \rightarrow \beta + \alpha_1$  相变的总驱动力(一般称相变驱动力)为自  $x_\alpha$  沿  $\alpha$  自由能曲线所作的切线和  $\alpha, \beta$  自由能曲线公切线之间的距离,如图中箭头所示的垂直间距。按热力学关系式  $G = \sum x_i \bar{G}_i$ ,在  $x_\alpha$  处相变前  $\alpha$  相的自由能为

$$G^o = (1 - x_a)\bar{G}_{A_a} + x_a\bar{G}_{B_a} \quad (12-15)$$

(12-15)式也可由图解方法求得。根据图12-14(a)中两个相似三角形性质,有

$$\frac{\overline{CD}}{\overline{ED}} = \frac{\overline{HJ}}{\overline{EJ}}$$

分别代入相应的数值: $\overline{CD} = G^o(x_a) - \bar{G}_{A_a}$ ,  
 $\overline{ED} = x_a$ ,  $\overline{HJ} = \bar{G}_{B_a} - \bar{G}_{A_a}$ , 及  $\overline{EJ} = 1$ ,  
 得

$$\frac{G^o(x_a) - \bar{G}_{A_a}}{x_a} = \frac{\bar{G}_{B_a} - \bar{G}_{A_a}}{1}$$

或

$$G^o(x_a) - \bar{G}_{A_a} = x_a(\bar{G}_{B_a} - \bar{G}_{A_a})$$

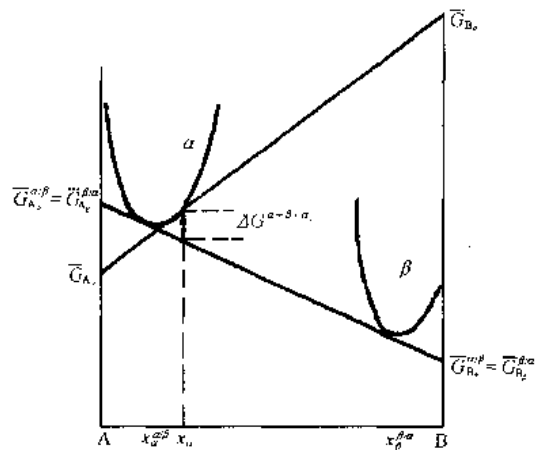


图 12-13 由浓度为  $x_a$  的  $\alpha$  相沉淀  $\beta$  相时的相变驱动力示意图

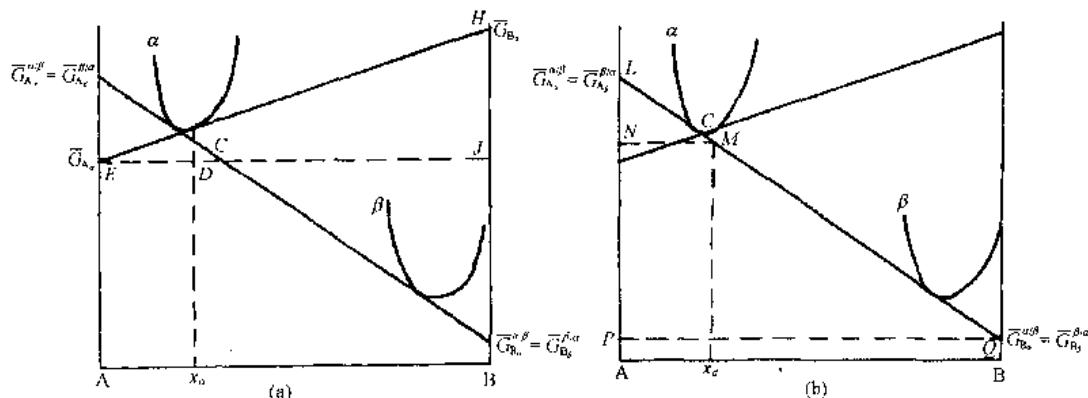


图 12-14 图解求证(12-15)式(a)及(12-16)式(b)的示意图

即得(12-15)式

$$G^o(x_a) = \bar{G}_{A_a} + x_a\bar{G}_{A_a} + x_a\bar{G}_{B_a} = (1 - x_a)\bar{G}_{A_a} + x_a\bar{G}_{B_a}$$

同样可列出混合相( $\beta + \alpha_1$ )的自由能  $G^{\beta + \alpha_1}$

$$G^{\beta + \alpha_1} = (1 - x_a)\bar{G}_{A_a}^{a/\beta} + x_a\bar{G}_{B_a}^{a/\beta} \quad (12-16)$$

(12-16)式可由图12-14(b)中两个相似三角形的性质求得

$$\frac{\overline{LN}}{\overline{MN}} = \frac{\overline{LP}}{\overline{PQ}}$$

则有

$$\frac{\bar{G}_{A_a}^{a/\beta} - G^{\beta + \alpha_1}(x_a)}{x_a} = \frac{\bar{G}_{A_a}^{a/\beta} - \bar{G}_{B_a}^{a/\beta}}{1}$$

$$\bar{G}_{A_a}^{a/\beta} - G^{\beta + \alpha_1}(x_a) = x_a(\bar{G}_{A_a}^{a/\beta} - \bar{G}_{B_a}^{a/\beta})$$

即得(12-16)式

$$G^{\beta + \alpha_1}(x_a) = \bar{G}_{A_a}^{a/\beta} - x_a\bar{G}_{A_a}^{a/\beta} + x_a\bar{G}_{B_a}^{a/\beta} = (1 - x_a)\bar{G}_{A_a}^{a/\beta} + x_a\bar{G}_{B_a}^{a/\beta}$$

以(12-16)式减去(12-15)式,并以  $\bar{G}_i = G_i + RT \ln a_i$ , 其中  $G_i$  为纯组元  $i$  在一定晶体中的自由能,  $a_i$  为  $i$  组元在 A B 固溶体(与  $i$  具相同晶体结构)中的活度, 求  $\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta + \alpha_1}$ , 得

$$\begin{aligned}
\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta + a_1} &= (1 - x_a)(\bar{G}_{A_a}^{\alpha/\beta} - \bar{G}_{A_a}) + x_a(\bar{G}_{B_a}^{\alpha/\beta} - \bar{G}_{B_a}) \\
&= (1 - x_a)(G_{A_a} + RT \ln a_{A_a}^{\alpha/\beta} - G_{A_a} - RT \ln a_{A_a}) \\
&\quad + x_a(G_{B_a} + RT \ln a_{B_a}^{\alpha/\beta} - G_{B_a} - RT \ln a_{B_a}) \\
&= RT \left[ (1 - x_a) \ln \frac{a_{A_a}^{\alpha/\beta}}{a_{A_a}} + x_a \ln \frac{a_{B_a}^{\alpha/\beta}}{a_{B_a}} \right] \quad (12-17)
\end{aligned}$$

其中,  $a_{A_a}^{\alpha/\beta}$  为  $\alpha/(\alpha+\beta)$  相界上组元  $A$  在  $\alpha$  (浓度为  $x_a^{\alpha/\beta}$ ) 中的活度,  $a_{A_a}$  为组元  $A$  在浓度为  $x_a$  的  $\alpha$  中的活度。

(12-16) 式也可写成组元  $A, B$  在  $\beta$  相中的偏摩尔量

$$G^{\beta+a_1} = (1 - x_a)\bar{G}_{A_\beta}^{\beta/a} + x_a\bar{G}_{B_\beta}^{\beta/a} \quad (12-18)$$

(12-17) 式相应地可写成

$$\begin{aligned}
\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta + a_1} &= (1 - x_a)(\bar{G}_{A_\beta}^{\beta/a} - \bar{G}_{A_a}) + x_a(\bar{G}_{B_\beta}^{\beta/a} - \bar{G}_{B_a}) \\
&= (1 - x_a)(G_{A_\beta} + RT \ln a_{A_\beta}^{\beta/a} - G_{A_a} - RT \ln a_{A_a}) \\
&\quad + x_a(G_{B_\beta} + RT \ln a_{B_\beta}^{\beta/a} - G_{B_a} - RT \ln a_{B_a}) \\
&= (1 - x_a) \left[ \Delta G_A^{\alpha \rightarrow \beta} + RT \ln \frac{a_{A_\beta}^{\beta/a}}{a_{A_a}} \right] + x_a \left[ \Delta G_B^{\alpha \rightarrow \beta} + RT \ln \frac{a_{B_\beta}^{\beta/a}}{a_{B_a}} \right] \quad (12-19)
\end{aligned}$$

当有活度数据时可按(12-17)式作准确运算求  $\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta + a_1}$ , 否则需按不同  $G^M$  模型进行估算。如  $\alpha$  为理想溶液, 则(12-17)式成为

$$\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta + a_1} = RT \left[ (1 - x_a) \ln \frac{1 - x_a^{\alpha/\beta}}{1 - x_a} + x_a \ln \frac{x_a^{\alpha/\beta}}{x_a} \right] \quad (12-20)$$

如  $\alpha$  相为规则溶液, 则

$$\begin{aligned}
\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta + a_1} &= (1 - x_a) \left\{ RT \ln \left( \frac{1 - x_a^{\alpha/\beta}}{1 - x_a} \right) + B[(x_a^{\alpha/\beta})^2 - x_a^2] \right\} \\
&\quad + x_a \left\{ RT \ln \frac{x_a^{\alpha/\beta}}{x_a} + B[(1 - x_a^{\alpha/\beta})^2 - (1 - x_a)^2] \right\} \\
&= RT \left[ (1 - x_a) \ln \left( \frac{1 - x_a^{\alpha/\beta}}{1 - x_a} \right) + x_a \ln \frac{x_a^{\alpha/\beta}}{x_a} \right] + B(x_a^{\alpha/\beta} - x_a)^2 \quad (12-21)
\end{aligned}$$

当  $B=0$ , 即为理想溶液, (12-21) 式成为(12-20)式。

当在大量浓度为  $x_a$  的  $\alpha$  中析出很少量浓度为  $x_a^{\beta/a}$  的  $\beta$  相时, 如图12-15所示。其驱动力

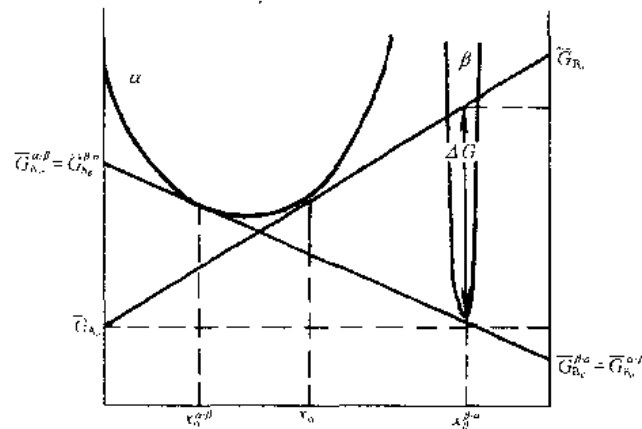


图 12-15 在大量浓度为  $x_a$  的  $\alpha$  中析出很少量浓度为  $x_a^{\beta/a}$  的  $\beta$  相的驱动力

$\Delta G$ , 对  $x_{\beta}^{\beta/\alpha}$  作计算, 与(12-17)式相仿, 得

$$\begin{aligned}\Delta G &= (1 - x_{\beta}^{\beta/\alpha})(\bar{G}_{A_a}^{a/\beta} - \bar{G}_{A_a}) + x_{\beta}^{\beta/\alpha}(\bar{G}_{B_a}^{a/\beta} - \bar{G}_{B_a}) \\ &= RT \left[ (1 - x_{\beta}^{\beta/\alpha}) \ln \frac{a_{A_a}^{a/\beta}}{a_{A_a}} + x_{\beta}^{\beta/\alpha} \ln \frac{a_{B_a}^{a/\beta}}{a_{B_a}} \right] \quad (12-22)\end{aligned}$$

母相中少量起伏进行扩散形核时的驱动力、以及包括界面迁动和扩散的长大驱动力也按上式计算。

### 3. 沉淀相长大的驱动力

#### (1) 表面自由能与扩散驱动自由能

当  $\alpha$  相基体沉淀出  $\beta$  相时, 产生富溶质的  $\beta$  相和贫化的  $\alpha(\alpha_1)$ , 当沉淀相  $\beta$  的尺寸(维数 = 1, 2, 3)很小时, 部分的自由能被留作表面能, 因此用于扩散的驱动力就较小。凡因表面能效应使自由能改变的部分, 称为表面作用。图 12-13 的自由能曲线并不考虑表面作用的情况。当考虑表面现象时应作修正, 由于表面能作用, 使  $\beta$  相的自由能较高, 如图 12-16 所示, 其中下脚  $r$  表示(半径为  $r$ )具有表面作用的影响。当用浓度为  $x_a$  的母相进行计算时,  $G^{\alpha}-x$  与  $G^{\beta}-x$  的公切线和  $G^{\alpha}-x$  与  $G^{\beta_r}-x$  公切线之间的距离, 即为储在表面上的自由能  $\Delta G_{\text{cap}}$ 。在总的相变驱动力中, 除  $\Delta G_{\text{cap}}$  外, 就是用于驱动扩散的自由能部分, 标作  $\Delta G_{\text{diff}}$ 。在上述例子中  $\beta$  较  $\alpha$  相浓度更高, 则  $x_{a_r}^{\alpha/\beta}$  必须大于  $x_a^{\alpha/\beta}$ 。可将  $\alpha \rightarrow \beta_r + \alpha_1$  的  $\Delta G_{\text{diff}}$  写成

$$\Delta G_{\text{diff}}^{\alpha \rightarrow \beta_r + \alpha_1} = (1 - x_a)(\bar{G}_{A_{a_r}}^{a/\beta} - \bar{G}_{A_a}) + x_a(\bar{G}_{B_{a_r}}^{a/\beta} - \bar{G}_{B_a}) \quad (12-23)$$

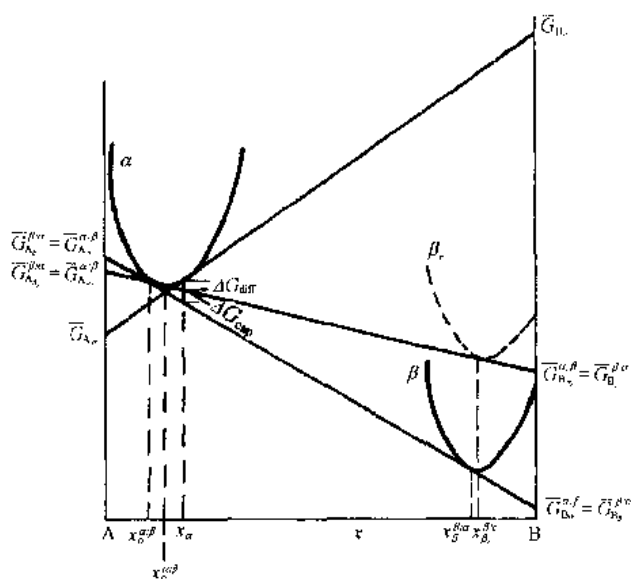


图 12-16 表面作用对自由能曲线的影响

其中,  $\beta_r$  和  $\alpha_1$  表示两亚稳平衡相, 它们由于表面作用而改变了浓度, 因表面作用引起自由能的改变为

$$\Delta G_{\text{cap}}^{\beta_r + \alpha_1 \rightarrow \beta + \alpha} = (1 - x_a)(\bar{G}_{A_{a_r}}^{a/\beta} - \bar{G}_{A_a}^{a/\beta}) + x_a(\bar{G}_{B_{a_r}}^{a/\beta} - \bar{G}_{B_a}^{a/\beta}) \quad (12-24)$$

(12-23)和(12-24)式相加应得到(12-17)式的首行。

已知理想溶液的偏摩尔自由能为

$$\bar{G}_A^s = G_A^s + RT \ln a_A = G_A^s + RT \ln(1-x)$$

$$\bar{G}_B^s = G_B^s + RT \ln a_B = G_B^s + RT \ln x$$

作为理想溶液, (12-24) 式简化为

$$\Delta G_{\text{cap}}^{\beta \rightarrow \alpha, \beta, \alpha, \beta} = RT \left[ (1-x_\alpha) \ln \frac{(1-x_\alpha)^{\alpha/\beta}}{(1-x_\alpha^{\alpha/\beta})} + x_\alpha \ln \frac{x_\alpha^{\alpha/\beta}}{x_\alpha^{\alpha/\beta}} \right] \quad (12-25)$$

由图 12-16 可得表面作用使固溶线  $\alpha(\alpha+\beta)$  界移向浓度更高的  $x_\alpha/(\alpha+\beta)$ , 如图 12-17 所示。

## (2) 表面作用对溶解度的影响

由于表面作用使一个相的自由能升高, 相当于压强的增高。压强的增高值  $\Delta p$  和基体-沉淀相间的表面能(相界能量)的关系可表示为

$$\Delta p = p^\beta - p^\alpha = \sigma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (12-26)$$

图 12-17 表面作用对固溶线的改变

其中,  $p^\alpha$  和  $p^\beta$  为  $\alpha$  和  $\beta$  相的压强,  $\sigma$  为比表面自由能(表面能),  $r_1$  和  $r_2$  为主曲率半径, 对薄板的边,

$r_2 = \infty$ , 对圆球体,  $r_1 = r_2 = r$ 。为简化讨论, 设新相为球体。

当  $\alpha$  及  $\beta$  中存在压强时, 其自由能将增加  $pV$ , 其中  $V$  为  $i$  相的摩尔体积。图 12-18 表明了  $G-x$  曲线因表面作用而改变(对  $\alpha$  相升高了  $p^\alpha V^\alpha$ , 对  $\beta$  相升高了  $p^\beta V^\beta$ ), 一般  $p^\alpha V^\alpha$  和  $p^\beta V^\beta$  并不相等。 $G-x$  曲线的改变也影响了偏摩尔自由能值。下面的图(b)清晰地示出公切线、有关成分的自由能高度和一些偏摩尔自由能值以及浓度间隔; 其中表示出两个相似三角形, 它们的顶角分别以  $\odot$  及  $\bullet$  表示, 它们的高与底之比应相等, 即

$$\frac{\Delta \bar{G}_{B_r} - p^\beta V^\beta}{1 - x_\beta^{\alpha/\beta}} = \frac{\Delta \bar{G}_{B_r} - p^\alpha V^\alpha}{1 - x_\alpha^{\alpha/\beta}} \quad (12-27)$$

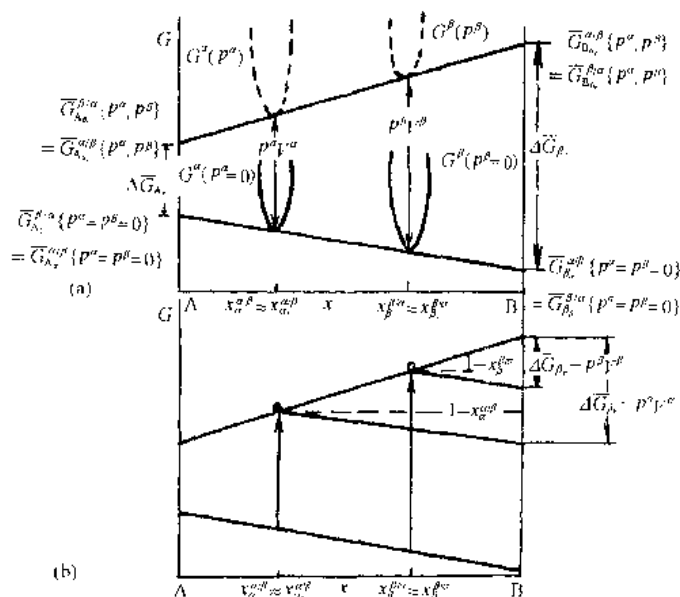


图 12-18 具有曲率半径为  $r$  时的自由能及偏摩尔量

经整理后得

$$\Delta \bar{G}_{B_r} = \frac{(1 - x_a^{a/\beta}) p^\beta V^\beta - (1 - x_a^{b/a}) p^a V^a}{x_\beta^{b/a} - x_a^{a/\beta}} \quad (12-28)$$

重要的是  $\Delta P$  项。为简化起见,只取沉淀相的压强,即令  $p^a = 0$ ,则  $\Delta p = p^\beta = 2\sigma/r$  (形状为球体),代入(12-28)式,并将图 12-18(a)右首的  $\bar{G}_{B_r}$  以  $\bar{G}_{B_r}^{a/\beta}$  和  $\bar{G}_{B_r}^{a/\beta}$  之差表示,则

$$\Delta \bar{G}_{B_r} = \bar{G}_{B_r}^{a/\beta} - \bar{G}_{B_r}^{a/\beta} = \frac{2\sigma V^\beta (1 - x_a^{a/\beta})}{r(x_\beta^{b/a} - x_a^{a/\beta})}$$

当压强对浓度的改变影响很小时,可以理想溶液进行处理。

$$RT \ln \frac{x_a^{a/\beta}}{x_a^{a/\beta}} = \frac{2\sigma V^\beta (1 - x_a^{a/\beta})}{r(x_\beta^{b/a} - x_a^{a/\beta})} \quad (12-29)$$

整理后得

$$x_{a_r}^{a/\beta} = x_a^{a/\beta} \exp \left[ \frac{2\sigma V^\beta (1 - x_a^{a/\beta})}{RT r (x_\beta^{b/a} - x_a^{a/\beta})} \right]$$

由于当  $Y \ll 1$  时,  $e^Y = 1 + \frac{Y}{1!} + \frac{Y^2}{2!} + \dots \cong 1 + Y$ , 则上式成为

$$x_{a_r}^{a/\beta} = x_a^{a/\beta} \left[ 1 + \frac{2\sigma V^\beta (1 - x_a^{a/\beta})}{RT r (x_\beta^{b/a} - x_a^{a/\beta})} \right] \quad (12-30)$$

此式适用于  $\alpha$  在有限浓度间隔存在,且  $\alpha$  和  $\beta$  两相都为稀溶液。

(12-30)式一般常以下列简单式

$$x_{a_r}^{a/\beta} = x_a^{a/\beta} \left( 1 + \frac{2\sigma \bar{V}_B^a}{RT r} \right) \quad (12-31)$$

表示,其中  $\bar{V}_B^a$  为溶质在  $\alpha$  基体中的偏摩尔体积,这对固态相变不够正确。

### (3) 新相长大(扩展及均匀界面反应)的驱动力

沉淀相的长大速率常低于体积扩散控制动力学。有人认为这是通过相界面上扩散困难(不能连续、均匀地通过),有人认为均匀界面反应的能垒使基体相的平衡浓度  $x_a^{a/\beta}$  改变为  $x_a^I$  ( $I$  指均匀界面反应),因此可将总的自由能改变分解为用于相界面反应(迁动)的和

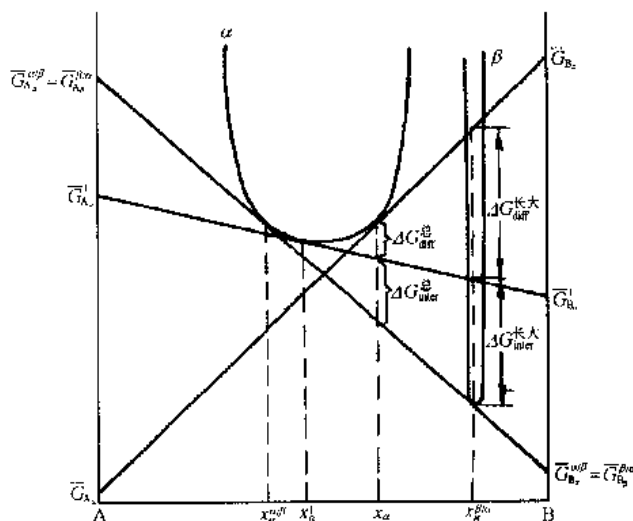


图 12-19 长大驱动力

用于扩散的部分。

图 12-19 表示出总的驱动力( $\Delta G_{\text{diff}}^{\beta} + \Delta G_{\text{int}}^{\beta}$ , int 表示界面反应)及少量  $\beta$  析出的驱动力(长大或形核的驱动力)。对总的驱动力部分

$$\Delta G_{\text{diff}, \beta}^{\alpha \rightarrow \beta + \alpha_I} = (1 - x_\alpha)(\bar{G}_{A_\alpha}^I - \bar{G}_{A_\alpha}) + x_\alpha(\bar{G}_{B_\alpha}^I - \bar{G}_{B_\alpha}) \quad (12-32)$$

$$\Delta G_{\text{int}, \beta}^{\beta + \alpha_I \rightarrow \beta_I + \alpha_I} = (1 - x_\alpha)(\bar{G}_{A_\alpha}^{\alpha/\beta} - \bar{G}_{A_\alpha}^I) + x_\alpha(\bar{G}_{B_\alpha}^{\alpha/\beta} - \bar{G}_{B_\alpha}^I) \quad (12-33)$$

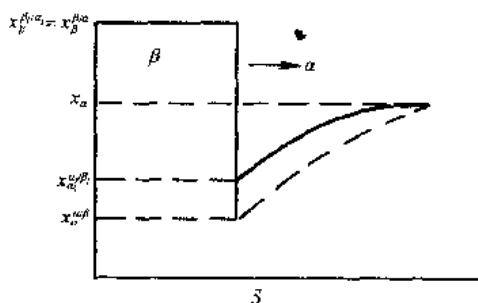


图 12-20 沿均匀界面  $\alpha_I-\beta_I$  的浓度分布

其中,  $\beta_I$  和  $\alpha_I$  分别表示  $\beta$  和  $\alpha$  相经相变后进行均匀相界反应(迁动)的均匀成分。 $\bar{G}_\alpha^I$  为长大时或长大停止后,非稳定相成分达到均匀时,在  $\alpha_I-\beta_I$  界面上 A 或 B 在  $\alpha$  相内的偏摩尔自由能。通过  $\alpha_I-\beta_I$  界面的浓度分布(距离为  $s$ ),如图 12-20 示意。实线表示均匀界面浓度  $\alpha_I, \beta_I$ , 虚线表示相应的  $\alpha$  和  $\beta$  相浓度(图中  $x_{\beta_I}^{\alpha/\beta}$  和  $x_\alpha^{\alpha/\beta}$  相等)。

(12-32)和(12-33)式中以  $x_{\beta_I}^{\alpha/\beta}$  代替  $x_\alpha$  时就成为少量沉淀相  $\beta$  析出时的相应方程。

## 12-4 Spinodal 分解<sup>1,2)</sup>

Spinodal 分解是扩散型连续相变之一,相变时不需要形核,直接由起伏长大成为新相,本节仅涉及 Spinodal 分解的热力学条件<sup>3),4)</sup>。

### 1. 二元系 Spinodal 分解的热力学条件

图 12-21(a)表示合金具有不互溶区间(溶解度区间)的相图部分,(b)表示在  $T=T_1$  时相应的自由能-浓度( $G-C$ )曲线。当合金由单相  $\alpha$ (液体溶液或固溶体)自  $T_2$  温度以上被过冷至  $T_1$  温度时,将进行脱溶分解。



$\alpha'$  和  $\alpha''$  的平衡浓度分别为  $C_1$  和  $C_2$ 。

Spinodal 一词应来源于 Spinode,即拉丁文 Spina(刺)加 node(节),含有回旋的意思,因此中国科学院物理学名词(1970 科学版)中将 Spinodal 分解译作“旋节分解”,但这似乎望词而难揣其意。二元系温度-浓度图中 Spinodal 线上的每个点,相当于自由能-浓度曲线上  $d^2G/dx^2=0$  的拐点,因此国内有的书刊上曾将 Spinodal 分解译成“拐点分解”,这又未能直接表达相变的特征。将晶体中浓度起伏看作正弦分布的波,起伏程度以波幅表示,鉴于 Spinodal 分解时,波幅改变(调幅),而且分解后往往形成特征的调幅组织,因此译成“调幅分解”。但调幅组织可由 Spinodal 分解形成,也可经其他相变获得,译作“调幅分解”似乎容易混淆。由于 Spinodal 分解时母相形成任意起伏即成亚稳态,王竹溪教授建议将此分解译为亚稳分解<sup>3)</sup>。在合金相变中,母相在临界温度以下,都呈亚稳态,似乎不宜以亚稳分解专指 Spinodal 分解。Spinodal 分解时,起伏波不断增幅,由母相析出一个新相,其含溶质浓度逐步增高,母相形成另一相,含溶剂浓度逐渐增高,波幅聚集,直至达到极值。因此将 Spinodal 分解译成“增幅分解”似较合宜<sup>4)</sup>,妥否待议。在译名未取得统一以前,暂用“Spinodal”原名。

1) J. W. Cahn, Acta Metall., 9(1961), 795.

2) J. E. Hilliard, In: Aaronson H I ed. Phase Transformations, Metals Park, Ohio, ASM, 1970, 497.

3) 王竹溪,金属材料研究,3(1975),533.

4) 徐祖耀,金属热处理学报,1(1980),1.



图 12-21 (a) 中的虚线表示 Spinodal 线, 相当于  $d^2G/dc^2=0$ , 即图 12-21 (b) 中  $r$  和  $r'$  点。在  $r-r'$  之内,  $d^2G/dc^2<0$ , 而在  $r-r'$  之外则  $d^2G/dc^2>0$ 。成分在  $C_1-C_r$  或  $C_r'-C_2$  之间的合金, 在  $T_1$  时脱溶, 将按经典形核-长大过程进行, 其相变驱动力可由切线原理求得。如成分为  $C_m$  的合金中出现成分为  $C_n$  的新相核心, 其分解驱动力为图 12-21 (b) 中的  $PQ$ 。成分为  $C_r-C_r'$  之间的合金在  $T_1$  时进行 Spinodal 分解, 例如成分为  $C$  的合金, 在  $T_1$  时的分解驱动力为  $RG$ 。相变驱动力可按下述方法计算。

设浓度为  $C_0$  的溶液中形成浓度为  $C'$  的起伏,  $\delta C=C'-C_0$ , 其自由能的改变对 B 组元为  $[\mu_B(C')-\mu_B(C_0)]C'$ , 对 A 组元则为  $[\mu_A(C')-\mu_A(C_0)](1-C')$ ; 因此体系总的自由能变化  $\Delta G$  为

$$\Delta G = [\mu_B(C') - \mu_B(C_0)]C' + [\mu_A(C') - \mu_A(C_0)](1 - C')$$

或

$$\begin{aligned} \Delta G &= C\mu_B(C') + (1 - C')\mu_A(C') - C_0\mu_B(C_0) \\ &\quad - (1 - C_0)\mu_A(C_0) + (C_0 - C')[\mu_B(C_0) - \mu_A(C_0)] \\ \Delta G &= G(C') - G(C_0) - (C' - C_0)\left(\frac{dG}{dC}\right)_{C_0} \end{aligned} \quad (12-34)$$

$G$  以  $C_0$  作泰勒级数展开, 得

$$G(C') = G(C_0) + \delta C G'(C_0) + \frac{1}{2} (\delta C)^2 G''(C_0) + \dots \quad (12-35)$$

(12-35) 式中,  $G'$  表示对  $C$  的一阶导数,  $G''$  为二阶导数。将 (12-35) 式代入 (12-34) 式, 就有

$$\Delta G = \frac{1}{2} (\delta C)^2 G''(C_0) + \dots \quad (12-36)$$

由 (12-36) 式, 不计高次项, 可见: 对 Spinodal 线以外的合金, 由于  $G''=(d^2G/dc^2)>0$ , 形成极小起伏 ( $\delta c$ ) 将使  $\Delta G>0$ , 因此小的起伏将现而复灭, 不能引起母相的失稳; 而对 Spinodal 线以内的合金, 由于  $G''=(d^2G/dc^2)<0$ , 任何小的起伏的形成, 均使  $\Delta G<0$ 。这类一定波长的小的起伏借上坡扩散, 使浓度波幅连续增高, 形成新相, 由于此时  $(d^2G/dc^2)<0$ , 因此, 符合上坡扩散的条件。

由图 12-22 可见, 在 Spinodal 线以内的合金, 例如成分为  $C_0$  合金中, 出现任何小的起伏, 使  $\Delta G$  下降; 而在 Spinodal 线以外的合金, 例如  $C_0$ , 如出现  $C_n$  的起伏使  $\Delta G$  上升, 只有当起伏浓度超过  $C_n$  时, 才提

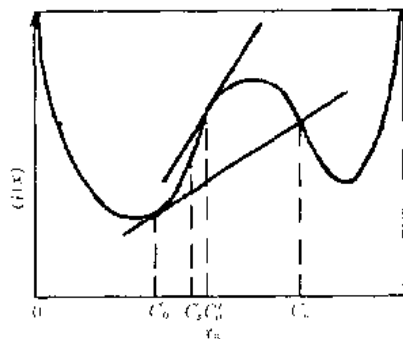


图 12-22 起伏形成对  $\Delta G$  的影响

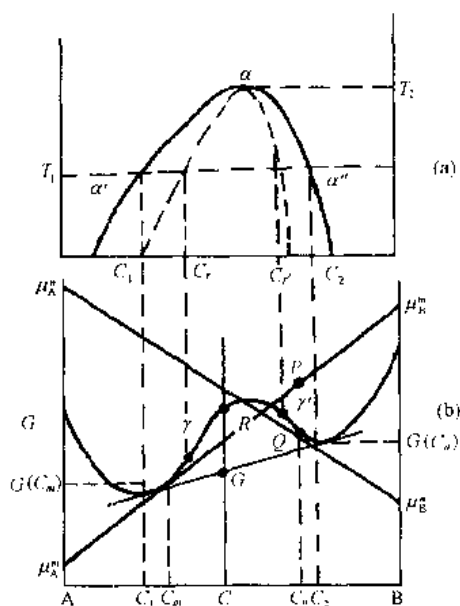


图 12-21 (a) 具有不溶区合金的相图;  
(b) 在  $T_1$  时的自由能-浓度曲线

供形核的驱动力,进行脱溶分解。Spinodal 分解时,起伏浓度应随时间而连续地改变。波幅呈正弦分布的一定波长的起伏,只有当波长使  $|G''|$  大于一定值时,波幅才随时间增长而加大。

Cahn 利用非均匀体系的自由能可由多变量泰勒展开来进行处理

$$f(y, z, \dots) = y(\partial f / \partial y) + z(\partial f / \partial z) + \dots \\ + (1/2)[y^2(\partial^2 f / \partial y^2) + z^2(\partial^2 f / \partial z^2) + 2yz(\partial^2 f / \partial y \partial z) + \dots] + \dots$$

其中,  $y, z$  等变量为空间成分导数;  $dC/dx, d^2C/dx^2$ , 等等。对一维成分变化及小体积元的自由能, 可将三次项以上忽略不计, 则

$$f = f(C) + L(dC/dx) + K_1(d^2C/dx^2) + K_2(dC/dx)^2 \quad (12-37)$$

其中,

$$L = \partial f / \partial (dC/dx) \\ K_1 = \partial f / \partial (d^2C/dx^2) \\ K_2 = (X_2) \partial^2 f / \partial (dC/dx)^2$$

$f(C)$  表示成分为  $C$  的均匀体积元的自由能。对以中心对称的晶体, 当轴的方向(符号)改变时自由能并无变化, 因此(12-37)式中  $L=0$ 。对截面积为  $A$  的体系, 总的表面自由能  $G_T$  为

$$G_T = A \int [f(C) + K_1(d^2C/dx^2) + K_2(dC/dx)^2] dx \quad (12-38)$$

将第二项积分

$$\int K_1(d^2C/dx^2) dx [K_1(dC/dx)]_0 - \int (dK_1/dC)(dC/dx)^2 dx$$

假定体系在表面为均匀态, 则上式右首第一项为零(对宏观体系, 即使  $dC/dx$  不为零, 这项也可忽略)。这样(12-38)式成为

$$G_T = A \int [f(C) + K(dC/dx)^2] dx \quad (12-39)$$

其中,

$$K = K_2 - (dK_1/dC)$$

$K$  称为梯度能量系数。

当考虑共格应变能时, (12-39)式中应包括弹性应变能项  $\eta^2 Y(C - C_0)^2$ 。设固溶体的点阵常数为  $a$ ,  $\eta = (1/a)(da/dC)$ , 如固溶体为各向异性, 则  $Y = E/(1 - \nu)$ , 其中  $E$  为弹性模量,  $\nu$  为泊松比,  $C_0$  为无应变时的平均成分。(12-39)式成为

$$G_T = A \int [f(C) + \eta^2 Y(C - C_0)^2 + K(dC/dx)^2] dx \quad (12-40)$$

已知

$$J = -M(d/dx)(dG/dC)$$

其中,  $M$  为原子的迁移率。由

$$\frac{\partial C}{\partial t} = (M/N_V) G''(\partial^2 C / \partial x^2) \quad (12-41)$$

与 Fick 第二定律比较, 得  $M = \tilde{D} N_V / G''$ , 其中,  $N_V$  为单位体积中的原子数,  $M/N_V$  恒为正值。将(12-40)式代入(12-41)式, 得

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \tilde{D} \{ [1 + (2\eta^2 Y/G'')] (d^2 C/dx^2) - (2K/G'') (d^4 C/dx^4) \} \quad (12-42)$$

(12-42)式为广义的 Fick 扩散方程。此方程的解即为 Spinodal 分解形成的成分分布线。(12-42)式的通解形式为

$$C - C_0 = e^{R(\lambda)t} \cos \frac{2\pi}{\lambda} x \quad (12-43)$$

其中,  $\lambda$  为调幅波波长,  $R(\lambda) = -M \frac{4\pi^2}{\lambda^2} \left( G'' + 2\eta^2 Y + \frac{8\pi^2 K}{\lambda^2} \right)$ 。由(12-43)式可见, 只有当  $R(\lambda) > 0$  时, 波幅才随时间的增长而加大。 $2\eta^2 Y$  和  $\frac{8\pi^2 K}{\lambda^2}$  均为正值, 因此, 只有当

$$|G''| > \left( 2\eta^2 Y + \frac{8\pi^2 K}{\lambda^2} \right)$$

时,  $R(\lambda)$  才出现正值, 此时才发生 Spinodal 分解。因此将  $G''=0$  的轨迹线称为化学 Spinodal 线, 而以  $G''(C) + 2\eta^2 Y = 0$  的轨线称为共格 Spinodal 线。当两相共格、具有应变能时, 需在共格 Spinodal 线温度以下进行 Spinodal 分解, 波幅随时间的延长而增加, 直至达到平衡浓度。

## 2. 三元系 Spinodal 分解的热力学条件

De Fontaine<sup>1)</sup>以自由能对成分的旋度小于零( $\det \Psi < 0$ )作为多元系发生不稳定分解的热力学条件。Lupis 和 Gaye<sup>2)</sup>以及 Lupis<sup>3)</sup>提出: 含  $m$  组元的单相固溶体处于稳定的主要条件为各组元的自由能二阶偏微分  $G_{ij}$  为元的  $m-1$  阶矩阵行列式大于或等于零; 对三元系, 即  $G_{22} > 0$  和  $G_{22}G_{33} - G_{23}^2 \geq 0$  为不发生自发分解的条件。Morral<sup>4)</sup>讨论了各类交互作用对不稳定区域的影响。江伯鸿和徐祖耀等<sup>5)</sup>提出三元系 Spinodal 分解的热力学判据为  $G_{xx}(\delta_x)^2 + 2G_{xy}\delta_x\delta_y + G_{yy}(\delta_y)^2 < 0$ , 其中,  $G_{xx}$  及  $G_{yy}$  均表示自由能的二阶偏导; 当  $G_{xx} < 0$ ,  $G_{xy}^2 - G_{xx}G_{yy} < 0$  时, 为不受成分起伏方向约束的 Spinodal 分解, 即任意方向的成分起伏均可发生自发分解; 当  $G_{xx} < 0$ ,  $G_{xy}^2 - G_{xx}G_{yy} > 0$  和  $G_{xx} > 0$ ,  $G_{xy}^2 - G_{xx}G_{yy} > 0$  以及  $G_{xx} = 0$  时, 为受成分起伏方向约束的 Spinodal 分解,  $\delta_x/\delta_y$  限制在一定范围之内; 以下对此作较详的阐述。

设三元系 A-B-C 中组元 A, B 和 C 的摩尔浓度分别为  $x, y$  和  $(1-x-y)$ 。并设体系在分解前为单一的均匀固溶体, 其成分为  $x_0$  和  $y_0$ 。当存在无限小量的成分起伏  $\delta_x = x - x_0$  和  $\delta_y = y - y_0$  时, 引起的自由能变化可以各组元的化学势  $\mu_i$  表示

$$\begin{aligned} \Delta G = & [\mu_A(x, y) - \mu_A(x_0, y_0)]x + [\mu_B(x, y) - \mu_B(x_0, y_0)]y \\ & + [\mu_C(x, y) - \mu_C(x_0, y_0)](1 - x - y) \end{aligned} \quad (12-44)$$

其中,

1) D. de Fontaine, J Phys Chem Solids, 33(1972), 297.

2) C. H. P. Lupis, H. Gaye, in: Kubaschewski O ed., Metallurgical Chemistry, Proceedings of a Symposium held at Brunel University and the National Physical Laboratory on the 14, 15 and 16 July 1971. London, Her Majesty's Stationery Office, 1972, 469.

3) C. H. P. Lupis, in: Chemical Thermodynamics of Materials, New York, Elsevier Science, 1983, 304.

4) J. E. Morral, Acta Metall, 20(1972), 1069.

5) 江伯鸿, 张美华, 魏庆, 徐祖耀, 金属学报, 26(1990), B303.

$$\left. \begin{aligned} \mu_A(x, y) &= G(x, y) + (1-x) \frac{\partial G}{\partial x} - y \frac{\partial G}{\partial y} \\ \mu_B(x, y) &= G(x, y) - x \frac{\partial G}{\partial x} + (1-y) \frac{\partial G}{\partial y} \\ \mu_C(x, y) &= G(x, y) - x \frac{\partial G}{\partial x} - y \frac{\partial G}{\partial y} \end{aligned} \right\} \quad (12-45)$$

将(12-45)式代入(12-44)式得

$$\Delta G = G(x, y) - G(x_0, y_0) - G_x(x_0, y_0)\delta_x - G_y(x_0, y_0)\delta_y \quad (12-46)$$

其中,  $G_x(x_0, y_0)$  和  $G_y(x_0, y_0)$  是自由能在  $(x_0, y_0)$  处的一阶偏导。将自由能  $G(x, y)$  在  $(x_0, y_0)$  处作 Taylor 展开, 并忽略三次以上项得

$$\begin{aligned} G(x, y) &= G(x_0, y_0) + G_x(x_0, y_0)\delta_x + G_y(x_0, y_0)\delta_y \\ &+ \frac{1}{2}[G_{xx}(x_0, y_0)(\delta_x)^2 + 2G_{xy}(x_0, y_0)\delta_x\delta_y + G_{yy}(x_0, y_0)(\delta_y)^2] \end{aligned} \quad (12-47)$$

其中,  $G_{xx}(x_0, y_0)$ ,  $G_{yy}(x_0, y_0)$  和  $G_{xy}(x_0, y_0)$ , 为自由能在  $(x_0, y_0)$  处的二阶偏导, 将(12-47)式代入(12-46)式, 得

$$\Delta G = \frac{1}{2}[G_{xx}(\delta_x)^2 + 2G_{xy}\delta_x\delta_y + G_{yy}(\delta_y)^2] \quad (12-48)$$

当  $\Delta G < 0$  时, 表示由无限小的成分起伏引起自由能下降, 使体系失稳而发生自发分解, 因此

$$G_{xx}(\delta_x)^2 + 2G_{xy}\delta_x\delta_y + G_{yy}(\delta_y)^2 < 0 \quad (12-49)$$

(12-49)式即为三元系 Spinodal 分解的热力学判据。

进一步求解不等式(12-49), 可以有以下几种情况:

$$\begin{aligned} 1) \text{ 当 } G_{xx} < 0, \text{ 由(12-49)式 } \left(\frac{\delta_x}{\delta_y}\right)^2 + \frac{2G_{xy}}{G_{xx}} \cdot \frac{\delta_x}{\delta_y} > -\frac{G_{yy}}{G_{xx}}, \text{ 即} \\ \left(\frac{\delta_x}{\delta_y} + \frac{G_{xy}}{G_{xx}}\right)^2 > \left(\frac{G_{yy}^2 - G_{xx}G_{yy}}{G_{xx}^2}\right) \end{aligned} \quad (12-50)$$

若  $G_{xx}^2 - G_{xx}G_{yy} < 0$ , 则(12-50)式恒成立, 表示  $\delta_x$  和  $\delta_y$  不管沿什么方向起伏, 都使  $\Delta G < 0$ , 没有限制条件, 特称为不受成分起伏方向约束的 Spinodal 分解。

2) 当  $G_{xx} < 0$ , 若  $G_{xx}^2 - G_{xx}G_{yy} > 0$ , 欲使(12-50)式成立, 需

$$\begin{cases} \frac{\delta_x}{\delta_y} > -\frac{(G_{xx}^2 - G_{xx}G_{yy})^{\frac{1}{2}}}{G_{xx}} - \frac{G_{xy}}{G_{xx}} \\ \frac{\delta_x}{\delta_y} < -\frac{(G_{xx}^2 - G_{xx}G_{yy})^{\frac{1}{2}}}{G_{xx}} - \frac{G_{xy}}{G_{xx}} \end{cases} \quad (12-51)$$

才使  $\Delta G < 0$ 。

$$\begin{aligned} 3) \text{ 当 } G_{xx} > 0, \text{ 由(12-49)式 } \left(\frac{\delta_x}{\delta_y}\right)^2 + \frac{2G_{xy}}{G_{xx}} \cdot \frac{\delta_x}{\delta_y} < -\frac{G_{yy}}{G_{xx}}, \text{ 即} \\ \left(\frac{\delta_x}{\delta_y} + \frac{G_{xy}}{G_{xx}}\right)^2 < \left(\frac{G_{yy}^2 - G_{xx}G_{yy}}{G_{xx}^2}\right) \end{aligned} \quad (12-52)$$

若  $G_{xx}^2 - G_{xx}G_{yy} > 0$ , 则

$$-\frac{(G_{xx}^2 - G_{xx}G_{yy})^{\frac{1}{2}}}{G_{xx}} - \frac{G_{xy}}{G_{xx}} < \frac{\delta_x}{\delta_y} < \frac{(G_{xx}^2 - G_{xx}G_{yy})^{\frac{1}{2}}}{G_{xx}} - \frac{G_{xy}}{G_{xx}} \quad (12-53)$$

也能满足  $\Delta G < 0$ 。

4) 当  $G_{xx} = 0$ , 直接由 (12-49) 式得

$$\frac{\delta_x}{\delta_y} < -\frac{G_{yy}}{G_{xy}} \quad (12-54)$$

也使  $\Delta G < 0$ 。

以上 (2), (3) 和 (4) 三种情况都要求成分起伏  $\frac{\delta_x}{\delta_y}$  满足一定范围方能使  $\Delta G < 0$ , 称之为受成分起伏方向约束的 Spinodal 分解。图 12-23 示意成分起伏方向  $mn$  与浓度三角形二组元边的夹角  $\theta$  之间的关系。设  $O$  点成分为  $(x, y)$ , 沿  $x$  和  $y$  方向分别发生  $\delta_x$  和  $\delta_y$  的微小起伏, 则

$$\frac{\delta_x}{\delta_y} = \frac{\sin(60^\circ - \theta)}{\sin \theta} \quad (12-55)$$

$$\theta = \cot^{-1} \left[ \frac{\delta_x}{\delta_y} + \frac{1}{2} \right] \frac{2}{\sqrt{3}} \quad (12-56)$$

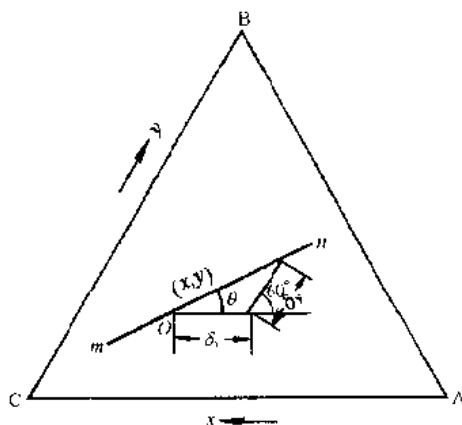


图 12-23 成分起伏方向示意图

以往提出的相稳定性判据<sup>[1,2]</sup>属于所讨论的第 2 种情况, 未能包括其它三种情况, 更未考虑到成分起伏方向  $\frac{\delta_x}{\delta_y}$  的概念。上述提出的判据实际上扩大了三元系 Spinodal 分解的条件, 只要  $\frac{\delta_x}{\delta_y}$  在一定的制约范围内, 即使  $G_{xx} > 0$ , 也能发生不稳定分解。

从三元自由能曲面可进一步定性地理解 Spinodal 分解是否受成分起伏方向的约束等不同情况, 设 A, B, C 三组元构成规则溶液, 两两组元间的交互作用系数为  $I_{AB}$ ,  $I_{BC}$  和  $I_{AC}$ , 则

$$\begin{aligned} G(x, y) = & xG_A^\circ + yG_B^\circ + (1 - x - y)G_C^\circ \\ & + RT[x \ln x + y \ln y + (1 - x - y) \ln(1 - x - y)] \\ & + xyI_{AB} + y(1 - x - y)I_{BC} + x(1 - x - y)I_{AC} \end{aligned} \quad (12-57)$$

其中,  $G_A^\circ$ ,  $G_B^\circ$  和  $G_C^\circ$  分别为三组元的标准自由能。假设  $I_{ij}$  ( $i, j = x, y, z$ ) 与温度和成分无关, 由 (12-57) 式可求得自由能的二阶偏导

$$G_{xx} = RT \left[ \frac{1}{x} + \frac{1}{1 - x - y} \right] - 2I_{AC} \quad (12-58)$$

$$G_{yy} = RT \left[ \frac{1}{y} + \frac{1}{1 - x - y} \right] - 2I_{BC} \quad (12-59)$$

$$G_{xy} = RT \left[ -\frac{1}{1 - x - y} \right] - I_{AB} - I_{BC} - I_{AC} \quad (12-60)$$

令  $G_{xx} = 0$ , 由 (12-58) 式可求得拐点在浓度三角形中的轨迹

$$y = -\frac{Mx^2 - Mx + 1}{Mx - 1} \quad \left( M = \frac{2I_{AC}}{RT} \right) \quad (12-61)$$

示意表示在图 12-24(a) 中, 即  $m'v'$  和  $n'u'$ , 这两条曲线之间的区域  $G_{xx} < 0$ , 同理  $s'u'$  和  $t'v'$  之间  $G_{yy} < 0$ ,  $s'm'$  和  $t'n'$  之间  $G_{xx} < 0$ 。显然在这三对曲线重叠的区域 def 以内, 可能存在一个自由能曲面呈凸顶的区域, 满足  $G_{xx} < 0$  和  $G_{xx}G_{yy} < 0$ , 无论沿哪个成分方向发生起伏, 都发生自发分解, 相当于上述的第 1 种情况。又如在  $m'v't's'$  区内, 尽管  $G_{xx} > 0$ , 但只要

$G_{xy}^2 - G_{xx}G_{yy} > 0$ ,  $\frac{\partial^2}{\partial y^2}$  满足(12-56)式仍可能发生 Spinodal 分解, 相当于上述第 3 种情况。

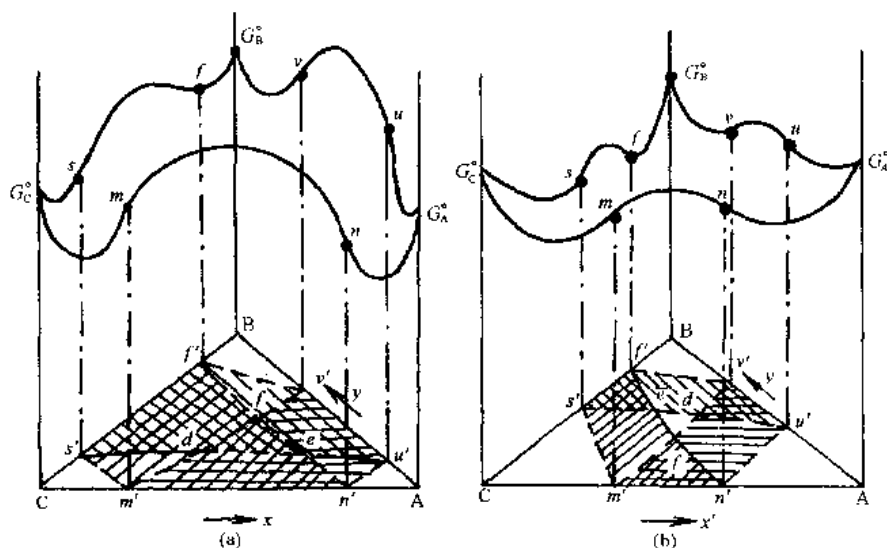


图 12-24 三元规则溶液 Spinodal 分解区域示意图 ( $I_{ij} > 0$ )

(a) 自由能曲面呈凸顶; (b) 自由能曲面呈凹坑稳定区域

封闭凸顶区和受成分方向约束的 Spinodal 分解区的大小及形状, 完全取决于三元元之间交互作用能的大小和自由能曲面的形状。当  $I_{ij}$  均为正, 三对拐点投影线间距离比较靠拢时, 便出现图 12-24(b)所示的情况, 在  $G_{xx} < 0, G_{yy} < 0$  和  $G_{zz} < 0$  的  $def$  区域内存在二阶偏导都大于零的稳定区, 不发生自发分解, 相当于自由能曲面上存在凹坑(空洞)。如果有一对组元间的交互作用参数(如  $I_{AC}$ )较小, 则在某温度下自由能曲面有可能出现如图 12-25 的情况, 即  $AC$  间自由能曲线为全凹型,  $G_{xx} > 0$ , 而  $AB$  和  $BC$  间自由能曲线存在拐

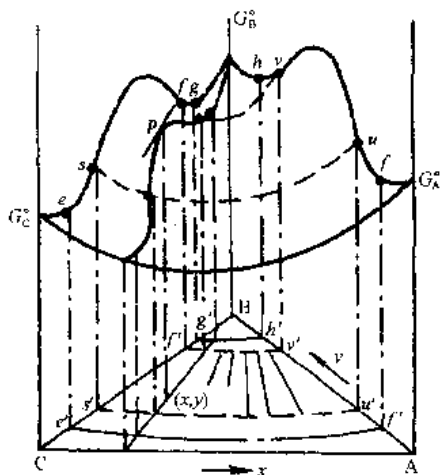


图 12-25 一对组元交互作用系数较小时在  $T_1$  温度下的自由能曲面和 Spinodal 分解区

$G_{xx} > 0, G_{yy}$  及  $G_{zz} < 0$

$e'f'g'h'$  —— 固溶面

$s'u'v't'$  ---- Spinodal 区域

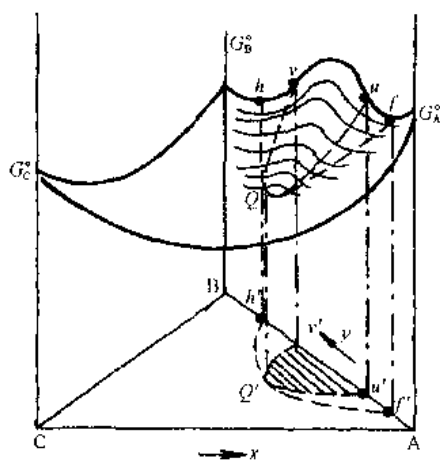


图 12-26 在  $T_1$  温度下, 具有一对组元间具有较大的交互作用系数时的 Spinodal 分解区

$G_{xx} > 0, G_{zz} > 0, G_{yy} < 0$

$f'Q'h'$  ---- 固溶面

$u'Q'v'$  ---- Spinodal 区域

点,则由  $s'u'$  和  $t'v'$  所包围的区域为 Spinodal 分解区。显然,分解时成分起伏方向不是任意的,而是在一定范围内,但分解的两相最终成分必沿通过原始成分点的共轭线。如果只有一对组元间有较大的交互作用系数(如  $I_{AB}$ ),拐点内  $G_{yy} < 0$ ,其余  $G_{xx}$  和  $G_{zz}$  均大于零,则自由能曲面形状和 Spinodal 分解区如图 12-26 所示,也属有约束条件的 Spinodal 分解。因此,除了封闭凸顶区为不受成分起伏方向约束的 Spinodal 分解,在其他不稳定区发生分解时,成分起伏  $\delta_x$  和  $\delta_y$  均限定在一定范围内。在分解初期,可能沿该范围内某一成分方向——可能是原子迁移阻力最小的方向——发生扩散偏聚,但最终分解的成分应该是两相平衡所要求的

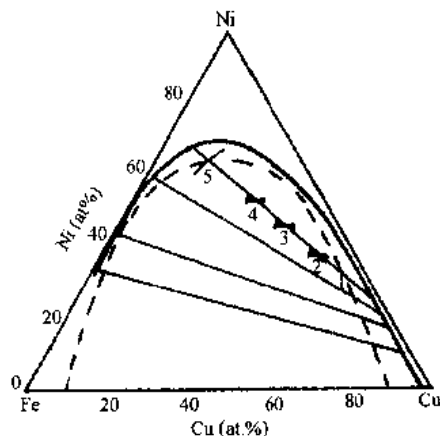


图 12-27 Cu-Ni-Fe 三元系在 600℃ 的等温截面  
--- Spinodal 线计算值, — 固相线<sup>1)</sup>

成分,即应沿通过原始成分点的共轭线方向。因此随着分解的进行,两相成分将以原始成分为中心发生转动,向共轭线靠拢。这就从热力学观点解释了 Hoyt 等<sup>1)</sup>在 Al-Zn-Ag 合金中所发现的成分转动现象。

因此对任一个三元系,只要求得组元间的交互作用参数  $I_{ij}$ ,便可估计不稳定分解区域的范围,应用计算机搜找满足(12-49)式的所有可能的成分范围,作出给定温度下的 Spinodal 分解区,从而判断具体合金是否可能发生 Spinodal 分解。

例如,对 Cu-Ni-Fe,由 Cu-Ni 系热力学数据,Ni-Fe 和 Cu-Fe 相图分别求得组元间交互作用系数,发现只有 Cu-Fe 交互作用系数较大,预测其 Spinodal 分解区应如图 12-26 的情况。应用(12-58)~(12-60)式并以计算和搜索寻找满足(12-49)式( $\Delta G < 0$ )的所有成分范围,作于浓度三角形中,对在 600℃ 时的截面示如图 12-27;其中虚线为计算所得的 Spinodal 分解限,粗实线为 Dahlgren<sup>2)</sup>给出的固溶度极限线,2,3 和 4 的点为 Butler 和 Thomas<sup>3)</sup>研究过具有 Spinodal 分解的合金成分,可见计算值较为可靠。

## 12-5 共析分解热力学

以含间隙原子的二元系 Fe-C 的共析分解(珠光体相变)为例,阐述共析分解驱动力的计算;也附带地对先共析铁素体析出的驱动力及 Fe-C 相图中的  $\alpha/\gamma + \alpha$  相界浓度的计算加以引介。

由奥氏体(fcc 固溶体,能溶解碳约 9at%)分解出先共析铁素体(bcc 固溶体,仅溶解碳低于 0.1at%)及富碳奥氏体——先共析铁素体的析出,以及奥氏体分解为铁素体及渗碳体——共析分解是 Fe-C 中最基本的相变,也是在传统工业应用上最重要的相变。

1) J. J. Hoyt, M. Sluiter, B. Clark, M. Kraitchman, D. de Fontaine, Acta Metall., 35(1987), 2315.

2) S. D. Dahlgren, Metall. Trans., 8A(1977), 347.

3) E. P. Butler, G. Thomas, Acta Metall., 18(1970), 347.

## 1. Fe-C 合金热力学的原始 KRC 模型

### (1) 间隙固溶体的自由能和配置熵

设溶剂原子为 A 和间隙原子为 C 形成的固溶体为  $\beta$ , 则  $\beta$  的自由能  $G^\beta$  可表为

$$G^\beta = \left[1 - \frac{n+1}{n}x\right]G_A^\beta + \left[\frac{n+1}{n}x\right]xG_{AC_n}^\beta + G_E^\beta - TS_P^\beta \quad (12-62)$$

其中,  $G_A^\beta$  为纯 A 在晶体结构中的自由能,  $n$  为每替代位置邻近的间隙位置数目 (对 bcc,  $n=3$ , 对 fcc,  $n=1$ ),  $x$  为碳原子的原子分数, 当所有间隙位置都被充填时  $x=n/(n+1)$ , 这相当于  $AC_n^\beta$ 。当  $x=n/(n+1)$ ,  $AC_n^\beta$  的摩尔分数=1; 当  $x$  小于  $n/(n+1)$  时,  $AC_n^\beta$  的摩尔分数为  $x/(n/(n+1)) = ((n+1)/n)x$ , 而 A 的摩尔分数为  $1 - [(n+1)/n]x$ 。  $G_{AC_n}^\beta$  为纯  $AC_n$  在  $\beta$  晶体结构中的自由能,  $G_E^\beta$  为除配置熵之外的所有混合自由能,  $S_P^\beta$  为间隙原子的配置熵。

令  $N_0$  为每摩尔的 (A+C) 所有原子数,  $xN_0$  为间隙原子 C 的原子数/摩尔,  $(1-x)N_0$  为替代原子 A 的原子数/摩尔,  $n(1-x)N_0$  为间隙位置数目/摩尔, 则  $\beta$  固溶体的  $S_P^\beta$  为

$$\begin{aligned} S_P^\beta &= k \ln \omega = k \ln (\text{所有间隙位置数目})! / (\text{充填位置数})! (\text{空的位置数})! \\ &= k \ln \frac{[n(1-x)N_0]!}{(xN_0)! [n(1-x)N_0 - xN_0]!} \end{aligned}$$

应用 Stirling 近似后可得理想配置熵

$$\begin{aligned} S_P^{\beta, \text{ideal}} &= -R \left\{ x \ln \left( \frac{x}{n} \right) - n(1-x) \ln (1-x) \right. \\ &\quad \left. + n \times \left[ 1 - \frac{x(n+1)}{n} \right] \times \ln \left[ 1 - \frac{x(n+1)}{n} \right] \right\} \quad (12-63) \end{aligned}$$

(12-63) 式显然和二元无序替代固溶体的理想配置熵  $-R[x \ln x + (1-x) \ln (1-x)]$  迥异。(12-63) 式不能应用于 Fe-C 及 Fe-N, 因为无论 C 或 N 在奥氏体或铁素体中均不呈理想性质。当只考虑间隙最近邻原子互斥的情况时, 每个间隙原子平均有  $S_c$  个位置不能再被充填, 每间隙原子共有  $Z=1+S_c$  个位置, 这样化合物  $AC_n$  对应于  $x=n/(n+Z)$  [而不是上述的  $x=n/(n+1)$ ], 化合物的摩尔分数为  $x/(n/(n+Z))$ 。因此自由能方程为

$$G^\beta = \left[1 - \left[\frac{n+Z}{n}\right]x\right]G_A^\beta + \left[\frac{n+Z}{n}x\right]xG_{AC_{n/Z}}^\beta + G_E^\beta - TS_P^\beta \quad (12-64)$$

对  $AC_n$  相, 其中所有间隙位置都经充填, 而对  $AC_{n/Z}$  相, 其中能充填的位置被充填, 两者是不同的。设  $Z$  与温度无关, 配置熵改为

$$\begin{aligned} S_P^\beta &= k \ln (\text{能允许充填的所有间隙位置数目})! / (\text{在 } Z \text{ 位置中可能排列的途径})! / \\ &\quad (\text{充填的间隙位置数目})! (\text{能允许充填的空位置数目})! \\ &= k \ln \frac{\left[\frac{n(1-x)N_0}{Z}\right]! Z^{xN_0}}{(xN_0)! \left[\frac{n(1-x)N_0}{Z} - xN_0\right]!} \quad (12-65) \end{aligned}$$

其中,  $Z^{xN_0}$  项可由下述求得。每个 C 原子可充填  $Z$  位置中的任一位置, 即每个 C 原子实际上占有  $1+S_c$  个其他位置。彼此独立的两个 C 原子可排列成  $Z^2$  种不同途径, 依此类推。利用 Stirling 近似, 并注意到  $R=kN_0$ , 则



$$S_P^g = k \left\{ xN_0 \ln Z + \frac{n(1-x)N_0}{Z} \ln \left[ \frac{n(1-x)N_0}{Z} \right] \right. \\
- \frac{n(1-x)N_0}{Z} - xN_0 \ln(xN_0) + xN_0 \\
\left. - \left[ \frac{n(1-x)N_0}{Z} - xN_0 \right] \ln \left[ \frac{n(1-x)N_0}{Z} - xN_0 \right] + \frac{n(1-x)N_0}{Z} - xN_0 \right\}$$

令  $R = kN_0$ , 则

$$S_P^g = \frac{R}{Z} \left\{ xZ \ln Z + n(1-x) \ln \left[ \frac{n(1-x)N_0}{Z} \right] \right. \\
- xZ \ln xN_0 - [n(1-x) - xZ] \ln \left[ \frac{n(1-x)N_0}{Z} - xN_0 \right] \Big\} \\
= \frac{R}{Z} \left\{ xZ \ln Z + n(1-x) \ln [n(1-x)N_0] \right. \\
- n(1-x) \ln Z \\
- xZ \ln(xN_0) - n(1-x) \ln \left[ \frac{n(1-x)N_0}{Z} - xN_0 \right] \\
+ xZ \ln \left[ \frac{n(1-x)N_0}{Z} - xN_0 \right] \Big\} \\
= \frac{R}{Z} \left\{ xZ \ln \left[ \frac{n(1-x)N_0 - xN_0Z}{xN_0} \right] + n(1-x) \right. \\
\times \ln \left[ \frac{n(1-x)N_0}{Z} \times \frac{Z}{n(1-x)N_0 - xZN_0} \right] \Big\} \\
= \frac{R}{Z} \{ xZ \ln [n(1-x) - xZ] - xZ \ln x \\
- n(1-x) \ln \left[ \frac{n(1-x) - xZ}{n(1-x)} \right] \Big\} \\
= \frac{R}{Z} \{ (xZ - n + nx) \ln(n - nx - xZ) \\
- xZ \ln x + n(1-x) \ln [n(1-x)] \Big\} \\
= \frac{R}{Z} \{ [-n + x(n+Z)] \ln [n - x(n+Z)] \\
- xZ \ln x + n(1-x) \ln n + n(1-x) \ln(1-x) \Big\} \\
= \frac{R}{Z} \{ [-n + x(n+Z)] \ln [n - x(n+Z)] \\
+ n(1-x) \ln(1-x) - xZ \ln x + n \ln n - nx \ln n \Big\} \\
= -\frac{R}{Z} \left\{ n \left[ 1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right] \ln \left[ n \left( 1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right) \right] \right. \\
- n(1-x) \ln(1-x) + xZ \ln x - n \ln n + nx \ln n \Big\} \\
= -\frac{R}{Z} \left\{ n \left[ 1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right] \ln \left[ 1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right] \right. \\
- n(1-x) \ln(1-x) + n \left[ 1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right] \ln n \\
+ xZ \ln x - n \ln n + nx \ln n \Big\}$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{R}{Z} \left\{ n \left[ 1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right] \right. \\
&\quad \times \ln \left[ 1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right] - n(1-x) \ln(1-x) \\
&\quad + n \ln n - x(n+Z) \ln n + xZ \ln x \\
&\quad \left. - n \ln n + nx \ln n \right\} \\
&= -\frac{R}{Z} \left\{ n \left[ 1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right] \ln \left[ 1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right] \right. \\
&\quad - n(1-x) \ln(1-x) - nx \ln n - xZ \ln n \\
&\quad \left. + xZ \ln x + nx \ln n \right\} \\
&= -\frac{R}{Z} \left\{ n \left[ 1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right] \ln \left[ 1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right] \right. \\
&\quad \left. - n(1-x) \ln(1-x) + xZ \ln \left( \frac{x}{n} \right) \right\} \quad (12-66)
\end{aligned}$$

而 A-B 系的偏摩尔自由能为

$$\bar{G}_A^\beta = G^\beta - x(\partial G^\beta / \partial x) \quad (12-67)$$

$$\bar{G}_B^\beta = G^\beta + (1-x)(\partial G^\beta / \partial x) \quad (12-68)$$

将(12-66)式代入(12-64)式并应用(12-67)式,得

$$\begin{aligned}
\bar{G}_A^\beta &= \left[ 1 - \left( \frac{x+Z}{n} \right) x \right] G_A^\beta + \left( \frac{n+Z}{n} \right) x G_{AC_{n/Z}}^\beta + G_E^\beta \\
&\quad + \frac{RT}{Z} \left[ n \left( 1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right) \ln \left( 1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right) \right. \\
&\quad \left. - n(1-x) \ln(1-x) + xZ \ln \left( \frac{x}{Z} \right) \right] \\
&\quad - x \left\{ - \left( \frac{n+Z}{n} \right) G_A^\beta + \left( \frac{n+Z}{n} \right) G_{AC_{n/Z}}^\beta + \frac{\partial G_E^\beta}{\partial x} \right. \\
&\quad + \frac{RT}{Z} \left[ n \ln \left( 1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right) - \frac{(n+Z)}{n} \right. \\
&\quad \left. + n \left( 1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right) \frac{1}{\left( 1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right)} \times \left( - \frac{n+Z}{n} \right) \right. \\
&\quad \left. + n(1-x) \frac{1}{1-x} + n \ln(1-x) + xZ \times \frac{n}{x} \cdot \frac{1}{n} + Z \ln \left( \frac{x}{n} \right) \right] \Big\} \\
&= G_A^\beta + G_E^\beta - x \frac{\partial G_E^\beta}{\partial x} + \frac{RT}{Z} \left\{ n \ln \left( 1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right) \right. \\
&\quad - x(n+Z) \ln \left( 1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right) - n \ln(1-x) \\
&\quad \left. + nx \ln(1-x) + x(n+Z) \ln \left( 1 - \frac{x(n+Z)}{n} \right) - nx \ln(1-x) \right\} \\
&= G_A^\beta + G_E^\beta - x \frac{\partial G_E^\beta}{\partial x} + \frac{RT}{Z} n \ln \left[ \frac{n - x(n+Z)}{n(1-x)} \right] \quad (12-69)
\end{aligned}$$

同样可得

$$\bar{G}_C^\beta = \left( \frac{n+Z}{n} \right) G_{AC_{n/Z}}^\beta - \frac{Z}{n} G_A^\beta + RT \ln \left[ \frac{x}{n - (n+Z)x} \right] + G_E^\beta + (1-x) \frac{\partial G_E^\beta}{\partial x} \quad (12-70)$$

由于  $G_{AC_{n/Z}}^\beta$  及  $G_A^\beta$  为温度的函数, 但不是  $x$  的函数, 将上式改写为

$$\bar{G}_C^\beta = \Phi(T) + RT \ln \left[ \frac{x}{n - (n+Z)x} \right] + G_E^\beta + (1-x) \frac{\partial G_E^\beta}{\partial x} \quad (12-71)$$

由于多余混合自由能  $G_{XS}^M = H^M - T(S - S^{\text{ideal}})$ ,

$$\begin{aligned} G_{XS}^M &= x(1-x)[(E_0 + E_{01}T + E_{02}T^2) + \cdots] \\ &\quad + x(E_1 + E_{11}T + E_{12}T^2 + \cdots) \\ &\quad + x^2(E_2 + E_{21}T + E_{22}T^2 + \cdots) \end{aligned}$$

取上式最小可能部分, 则

$$H_E^\beta = xH^\beta \quad (12-72)$$

$$S_E^\beta = xS^\beta \quad (12-73)$$

其中,  $H^\beta$  和  $S^\beta$  为常数, 和  $T$  及  $x$  均无关。利用这些关系及偏摩尔自由能与活度之间的关系, (12-69)式可改写为

$$\begin{aligned} \bar{G}_A^\beta - G_A^\beta &= RT \ln a_A^\beta = \frac{RTn}{Z} \ln \left[ \frac{n - x(n+Z)}{n(1-x)} \right] \\ &\quad + xH^\beta - TxS^\beta - xH^\beta + xTS^\beta \\ &= \frac{RTn}{Z} \ln \left[ \frac{n - x(n+Z)}{n(1-x)} \right] \end{aligned} \quad (12-74)$$

同样, 当将(12-71)式中  $\Phi(T)$  等于  $G_C^\beta$  ( $G_C^\beta$  为纯 C 在晶体结构  $\beta$  中的自由能), 则

$$\begin{aligned} \bar{G}_C^\beta - G_C^\beta &= RT \ln a_C^\beta = RT \ln \left[ \frac{x}{n - (n+Z)x} \right] + xH^\beta \\ &\quad - TxS^\beta + H^\beta - TS^\beta - xH^\beta + TxS^\beta \\ &= RT \ln \left[ \frac{x}{n - (n+Z)x} \right] + H^\beta - TS^\beta \end{aligned} \quad (12-75)$$

可见  $x$  通过配置熵影响活度。

(12-74)和(12-75)式用于奥氏体,  $n=1$ , 由(12-75)式, 在一定温度下以实验值  $a_C^\beta$  作为  $x$  的函数, 作  $a_C^\beta$  和  $\ln \frac{x_\gamma}{1 - (1+Z)x_\gamma}$  图, 由计算机可求得最小二乘斜率为 1 的  $Z$  值, 以  $Z=5$  即  $S_c=4$  符合 Smith 和 Scheil 的准确实验  $a_C^\beta$  值。因此, 对给定碳原子, 平均有 4/12 的最近邻间隙位置不允许被填充。继续试凑, 可得到  $(\bar{G}_C^\beta - G_C^\beta)$  作为温度的函数 ( $G_C^\beta$  为纯碳作为石墨态的自由能):

$$\begin{aligned} (\bar{G}_C^\beta - G_C^\beta) &= RT \ln a_C^\beta \\ &= RT \ln \frac{x_\gamma}{1 - 6x_\gamma} + 10580 - 4.01T \quad (\text{cal/mol}) \end{aligned} \quad (12-76)$$

对(12-75)式另两个常数  $H^\beta$  和  $S^\beta$ , 可由下式求得, 应用

$$\frac{\partial \ln a_C^\beta}{\partial (1/T)} = \frac{\Delta \bar{H}_C^\beta}{R} = \frac{\bar{H}_C^\beta - H_C^\beta}{R} \quad (12-77)$$

其中,  $\bar{H}_C^\beta$  为碳溶在奥氏体内的偏摩尔溶解热或焓,  $H_C^\beta$  为碳在奥氏体晶体中的焓(标准态),  $\Delta \bar{H}_C^\beta$  为碳在奥氏体内相对偏摩尔溶解热。对(12-76)式除以  $RT$ , 并应用(12-77)式,

可得  $\overline{\Delta H}_C^{\gamma} = 44220 \text{ J/mol} (10580 \text{ cal/mol})$ 。由

$$\frac{\partial \overline{G}_C^{\gamma}}{\partial T} = -\overline{S}_C^{\gamma} \quad (12-78)$$

应用(12-76)式,得

$$\overline{S}_C^{\gamma} = 4.01 - R \ln \frac{x_{\gamma}}{1 - 6x_{\gamma}} [\text{cal}/(\text{deg} \cdot \text{mol})] \quad (12-79)$$

其中,  $\overline{S}_C^{\gamma}$  为碳在奥氏体内的偏摩尔熵。多余偏摩尔熵为

$$\overline{S}_{C_E}^{\gamma} = \overline{S}_C^{\gamma} - \overline{S}_{C_{\text{ideal}}}^{\gamma} \quad (12-80)$$

将(12-78)式应用于(12-80)式,并假定为理想溶液,即  $G_E^{\beta} = 0$  及  $Z = 1$ , 则得

$$\overline{S}_{C_{\text{ideal}}}^{\gamma} = -R \ln \frac{x_{\gamma}}{1 - 2x_{\gamma}} \quad (12-81)$$

将上式代入(12-80)式

$$\overline{S}_{C_E}^{\gamma} = 4.01 + R \ln \left( \frac{1 - 6x_{\gamma}}{1 - 2x_{\gamma}} \right) \quad (12-82)$$

对共析成分——0.80wt% C 或  $x = 0.0361$ , 多余配置熵仅  $1.42 \text{ J}/(\text{deg} \cdot \text{mol}) [-0.34 \text{ cal}/(\text{deg} \cdot \text{mol})]$ 。

对铁素体, Kaufman-Redcliffe-Cohen (KRC)<sup>1)</sup> 认为活度数据不充足, 因此不能应用上述方法。  $G_C$  将由间接方法求得。由于  $n^{\alpha} = 3$ , 在铁素体区  $n^{\alpha} \gg (n^{\alpha} + Z^{\alpha})x_{\alpha}$  ( $x < 0.001$ ), 因此(12-75)式可简化成

$$\overline{G}_C^{\alpha} - G_C^{\alpha} = RT(x_{\alpha}/3) + A + BT \quad (12-83)$$

其中,  $G_C^{\alpha} = \Phi(T)$ ,  $A = H^{\alpha}$  及  $B = -S^{\alpha}$ 。由于  $\alpha$  和  $\gamma$  两相平衡时, 在  $\alpha/(\alpha + \gamma)$  相界面上碳在铁素体中的偏摩尔自由能应等于  $\gamma/(\gamma + \alpha)$  相界面上碳在奥氏体中的偏摩尔自由能, 因此(12-83)式和(12-76)式相等

$$RT \ln \frac{x_{\alpha}^{\alpha/\gamma}}{3} + A + BT = RT \ln \frac{x_{\gamma}^{\gamma/\alpha}}{1 - 6x_{\gamma}^{\gamma/\alpha}} + 10580 - 4.01T (\text{cal/mol}) \quad (12-84)$$

其中,  $x_{\alpha}^{\alpha/\gamma}$ 、 $x_{\gamma}^{\gamma/\alpha}$  为碳分别在铁素体及奥氏体相界上的原子分数。以 Fe-C 相图上两个温度的  $x_{\alpha}^{\alpha/\gamma}$  及  $x_{\gamma}^{\gamma/\alpha}$  值代入, KRC 由下式估计 A 及 B:

$$\overline{G}_C^{\alpha} - G_C^{\alpha} = RT \ln \frac{x_{\alpha}^{\alpha/\gamma}}{3} + 26160 - 9.75T (\text{cal/mol}) \quad (12-85)$$

对  $\overline{G}_{Fe}^{\alpha}$ , 在(12-74)式中对数前存在 Z 项, 因此很难对此方程作近似估算, 此式不宜应用。而对  $\overline{G}_{Fe}^{\gamma}$  可由(12-74)式直接求得

$$\overline{G}_{Fe}^{\gamma} - G_{Fe}^{\gamma} = \frac{RT}{5} \ln \frac{1 - 6x_{\gamma}}{1 - x_{\gamma}} \quad (12-86)$$

## (2) 计算 Fe-C 图中 $\gamma/(\gamma + \alpha)$ 或 $A_{C_3}$ 相界

在  $\gamma/\alpha$  相界上, 铁在奥氏体的偏摩尔自由能应等于铁在铁素体的偏摩尔自由能, 由

1) L. Kaufman, S. V. Radcliffe, M. Cohen, in: Decomposition of Austenite by Diffusional Processes, ed. V. F. Zackay, H. I. Aaronson, Interscience, New York, 1962, p. 313.

(12-86)式,写出

$$\bar{G}_{\text{Fe}}^{\alpha} + RT \ln a_{\text{Fe}_\alpha}^{\alpha/\gamma} = G_{\text{Fe}}^{\gamma} + \frac{RT}{5} \ln \frac{1 - 6x_{\gamma}^{\gamma/\alpha}}{1 - x_{\gamma}^{\gamma/\alpha}} \quad (12-87)$$

其中,  $a_{\text{Fe}_\alpha}^{\alpha/\gamma}$  为  $\alpha/(\alpha+\gamma)$  界面上铁在铁素体内的活度,  $x_{\gamma}^{\gamma/\alpha}$  为  $\gamma/(\gamma+\alpha)$  界面上碳在奥氏体中的原子分数。由  $a_{\text{Fe}_\alpha}^{\alpha/\gamma}$  接近于 1, 因此

$$\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha} = \frac{RT}{5} \ln \frac{1 - 6x_{\gamma}^{\gamma/\alpha}}{1 - x_{\gamma}^{\gamma/\alpha}} \quad (12-88)$$

$$x_{\gamma}^{\gamma/\alpha} = \frac{\exp\left(\frac{5\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha}}{RT}\right) - 1}{\exp\left(\frac{5\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha}}{RT}\right) - 6} \quad (12-89)$$

$\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha}$  为一复杂函数, 各家测定不一致, 已综合如图 12-28 所示, 图中数据采自文献<sup>1~3)</sup>。

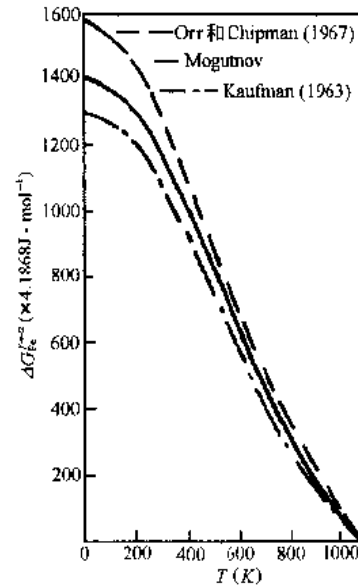


图 12-28 各作者所测定的  $\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha}$  值  
( $1 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} = 4.1868 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

### (3) Fe-C 中块状转变的驱动力

块状转变的驱动力  $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha_m}$  可列为

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha_m} = (1 - x)(\bar{G}_{\text{Fe}}^{\alpha} - \bar{G}_{\text{Fe}}^{\gamma}) + x(\bar{G}_{\text{C}}^{\alpha} - \bar{G}_{\text{C}}^{\gamma})$$

其中,  $\alpha_m$  指块状转变的产物。以(12-74), (12-76), (12-85)及(12-86)式的偏摩尔自由能代入, 得

$$\begin{aligned} \Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha_m} = & (1 - x)G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha} + x(15580 - 5.7T) - RT \\ & \times \left\{ x \ln \left[ \frac{3 - x(3 + Z_a)}{1 - 6x} \right] + \frac{1 - x}{5} \ln \frac{1 - 6x}{1 - x} \right. \\ & \left. + \frac{-3(1 - x)}{Z_a} \ln \left[ \frac{3 - x(3 + Z_a)}{3(1 - x)} \right] \right\} \quad (12-90) \end{aligned}$$

其中,  $Z_a$  为  $\alpha$  的未知  $Z$  值。KRC 估计  $\alpha = 1 \sim 10$ , 此值对整个式子影响不大, 一般取平均值。

### (4) 先共析铁素体析出的驱动力

和上述脱溶驱动力相对应, 可将先共析铁素体析出的驱动力列为

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha - \gamma} = (1 - x_{\gamma})(\bar{G}_{\text{Fe}_\gamma}^{\gamma/\alpha} - \bar{G}_{\text{Fe}_\gamma}^{\gamma}) + x_{\gamma}(\bar{G}_{\text{C}_\gamma}^{\gamma/\alpha} - \bar{G}_{\text{C}_\gamma}^{\gamma}) \quad (12-91)$$

其中  $\bar{G}_{\text{Fe}_\gamma}^{\gamma/\alpha}$  指在  $\gamma/(\gamma+\alpha)$  界面上 C 或 Fe 在奥氏体内的偏摩尔自由能;  $\bar{G}_{\text{Fe}_\gamma}$  指未转变前母相基体中 C 或 Fe 的偏摩尔自由能。代入(12-85)及(12-86)式, 得 KRC 的  $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha - \gamma}$

1) R. L. Orr, J. Chipman, Trans. Met. Soc. AIME, 239(1967), 630.  
2) B. M. Mogutnov, I. A. Tomilin, H. A. Shartsman, Thermodynamics of Fe-C Alloys, Metallurgy Press, Moscow, 1972, 109.  
3) L. Kaufman, et al., Acta Metall., 11(1963), 323.

$$\begin{aligned}\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma} &= (1 - 6x_{\gamma})\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha} + x_{\gamma}RT \ln \left( \frac{x_{\gamma}^{\gamma/\alpha}}{1 - x_{\gamma}^{\gamma/\alpha}} \right) \\ &\quad - RT \left[ \frac{1 - x_{\gamma}}{5} \ln \left( \frac{1 - 6x_{\gamma}}{1 - x_{\gamma}} \right) + x_{\gamma} \ln \left( \frac{x_{\gamma}}{1 - 6x_{\gamma}} \right) \right] \quad (12-92)\end{aligned}$$

(5) 奥氏体分解为铁素体及渗碳体的驱动力

奥氏体分解为平衡浓度的铁素体及渗碳体时,铁素体含碳量很小,近似地可设铁素体的自由能和纯铁的自由能  $G_{\text{Fe}}^{\alpha}$  相等,则自由能的变化  $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}}$  为

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}} = (1 - x)G_{\text{Fe}}^{\alpha} + xG_{\text{C}}^{\text{C}} + x(G^{\text{cm}} - 3G_{\text{Fe}}^{\alpha} - G_{\text{C}}^{\text{C}}) - G^{\gamma}(x)$$

其中,  $G^{\gamma}(x)$  为奥氏体的自由能,可表示为

$$G^{\gamma} = (1 - x)\bar{G}_{\text{Fe}}^{\gamma} + x\bar{G}_{\text{C}}^{\gamma}$$

由(12-76)及(12-86)式,得

$$\begin{aligned}G^{\gamma} &= (1 - x) \left[ G_{\text{Fe}}^{\gamma} + \frac{RT}{5} \ln \frac{1 - 6x}{1 - x} \right] \\ &\quad + x \left[ G_{\text{C}}^{\gamma} + RT \ln \frac{x}{1 - 6x} + 10580 + 4.01T \right]\end{aligned}$$

因此,

$$\begin{aligned}\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}} &= (1 - x)\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha} + x(\Delta G^{\text{cm}} + 4.01T - 10580) \\ &\quad - RT \left[ \frac{1 - x}{5} \ln \left( \frac{1 - 6x}{1 - x} \right) + x \ln \left( \frac{x}{1 - 6x} \right) \right] \quad (12-93)\end{aligned}$$

其中,  $\Delta G^{\text{cm}} = G^{\text{cm}} - 3G_{\text{Fe}}^{\alpha} - G_{\text{C}}^{\text{C}}$ 。  $\Delta G^{\text{cm}}$  可由 Darken 和 Gurry 数据<sup>1)</sup>得如表 12-1 所列。

以  $x = 0.02$  及  $0.08$  合金,利用(12-93)式及表 12-1 数据求得不同温度下的  $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}}$ ,如图 12-29 所示。

**表 12-1 不同温度下的  $\Delta G^{\text{cm}}$  值(J/mol)**

温度(K)	$\Delta G^{\text{cm}}$ (J/mol)	温度(K)	$\Delta G^{\text{cm}}$ (J/mol)
1200	-1799.1	700	+9137.9
1100	-966.5	600	+12200.5
1000	+1142.2	500	+15217.2
900	+3464.4	400	+17832.2
800	+6184.0		

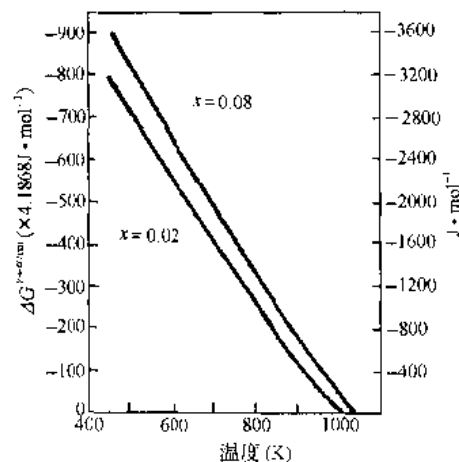


图 12-29  $x = 0.02$  及  $x = 0.08$  两合金的  $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}}$

1) L. S. Darken, R. W. Gurry, Physical Chemistry of Metals, Mc Graw Hill, New York, 1953, 397, 401.

## 2. 经修正的 KRC 和 LFG<sup>1),2)</sup>方法及其对奥氏体分解驱动力的应用

Darken 和 Smith 认为不被允许的充填位置  $Z$  应因温度而改变,他们修正了 KRC 方法,将  $a_C^{\gamma}$  表示为

$$\ln a_C^{\gamma} = \ln \frac{x_{\gamma}}{1 - Z_{\gamma}x_{\gamma}} + \frac{\overline{\Delta H}_C^{\gamma} - \overline{\Delta S}^{\gamma}T}{RT} \quad (12-94)$$

其中,  $Z_{\gamma} = 14 - 12\exp(-w_{\gamma}/RT)$ ,  $w_{\gamma}$  为碳原子在  $\gamma$  相内的 C-C 交互作用能,<sup>3)</sup> SBA<sup>4)</sup>得到  $w_{\gamma}$  的平均值为 1905 cal/mol (8054 J/mol),  $\overline{\Delta H}_C^{\gamma} = 9213$  cal/mol (38573 J/mol),  $\overline{\Delta S}^{\gamma} = 3.22$  cal/(mol · K) [13.48 J/(mol · K)]。

将  $a_C^{\alpha}$  表示为

$$\ln a_C^{\alpha} = \ln \frac{x_{\alpha}}{3 - Z_{\alpha}x_{\alpha}} + \frac{\overline{\Delta H}_C^{\alpha} - \overline{\Delta S}^{\alpha}T}{RT} \quad (12-95)$$

其中,  $Z_{\alpha} = 12 - 8\exp(-w_{\alpha}/RT)$ 。

SBA 为避免使用  $w_{\alpha}$ , 将 (12-95) 式简化为

$$\ln a_C^{\alpha} = \ln x_{\alpha} + \frac{\overline{\Delta H}_C^{\alpha} - \overline{\Delta S}^{\alpha}T}{RT} \quad (12-96)$$

其中, 取  $\overline{\Delta H}_C^{\alpha} = 26800$  cal/mol (112206 J/mol) 及  $\overline{\Delta S}^{\alpha} = 12.29$  cal/(mol · K) (51.46 J/mol · K), 按 (12-95) 式, 则可将  $a_C^{\alpha}$  写成

$$\ln a_C^{\alpha} = \ln \frac{x_{\alpha}}{3 - x_{\alpha}(12 - 8\exp(-w_{\alpha}/RT))} + \frac{\overline{\Delta H}_C^{\alpha} - \overline{\Delta S}^{\alpha}T}{RT} \quad (12-97)$$

应用 Gibbs-Duhem 方程于 (12-94), (12-95), (12-96) 及 (12-97) 式, 得

$$\ln a_{Fe}^{\gamma} = - \int_0^{x_{\gamma}} \frac{x_{\gamma}}{1 - x_{\gamma}} d(\ln a_C^{\gamma}) = \frac{1}{Z_{\gamma} - 1} \ln \left[ \frac{1 - Z_{\gamma}x_{\gamma}}{1 - x_{\gamma}} \right] \quad (12-98)$$

以  $Z_{\gamma} = 14 - 12e^{-w_{\gamma}/RT}$  代入, 得

$$\ln a_{Fe}^{\gamma} = \frac{1}{13 - 12e^{-w_{\gamma}/RT}} \ln \frac{1 - (14 - 12e^{-w_{\gamma}/RT})x_{\gamma}}{1 - x_{\gamma}} \quad (12-99)$$

$$\ln a_{Fe}^{\alpha} = - \int_0^{x_{\alpha}} \frac{x_{\alpha}}{1 - x_{\alpha}} d(\ln a_C^{\alpha}) = \frac{3}{Z_{\alpha} - 3} \ln \frac{3 - Z_{\alpha}x_{\alpha}}{3(1 - x_{\alpha})} \quad (12-100)$$

以  $Z_{\alpha} = 12 - 8e^{-w_{\alpha}/RT}$  代入, 得

$$\ln a_{Fe}^{\alpha} = \frac{3}{9 - 8e^{-w_{\alpha}/RT}} \ln \frac{3 - (12 - 8e^{-w_{\alpha}/RT})x_{\alpha}}{3(1 - x_{\alpha})} \quad (12-101)$$

ADP<sup>5)</sup> 采用 LFG 对  $a_C^{\gamma}$  的表示式

1) I. R. Lacher, Proc. Cambridge Phil. Soc., 33(1937), 518.

2) R. H. Fowler, E. A. Guggenheim, Statistical Thermodynamics, Cambridge University Press, New York, 1939.

3) 当考虑到碳原子之间的交互作用时, 将  $Z$  定义为  $1 + Se$ , 其中  $Se$  为: 一个特定间隙原子的平均最近邻间隙位置数目, 当这个特定间隙原子充填后, 其他  $Se$  个间隙原子就被排斥。参考: 徐祖耀, 相变原理, 科学出版社, 1988~1991, 82; Mou Yiwon, Hsu T Y (徐祖耀), Acta Metall., 34(1986), 325.

4) G. J. Shiflet, J. R. Bradley, H. I. Aaronson, Metall. Trans., 9A(1978), 999.

5) H. I. Aaronson, H. A. Domain, G. M. Pound, Trans. Met. Soc. AIME, 1966; 236; 753.

$$\begin{aligned} \ln a_{\text{C}}^{\gamma} = & 5 \ln \left( \frac{1 - 2x_{\gamma}}{x_{\gamma}} \right) + \frac{6w_{\gamma}}{RT} \\ & + 6 \ln \left\{ \frac{[1 - 2(1 + 2J_{\gamma})x_{\gamma} + (1 + 8J_{\gamma})x_{\gamma}^2]^{1/2} - 1 + 3x_{\gamma}}{[1 - 2(1 + 2J_{\gamma})x_{\gamma} + (1 + 8J_{\gamma})x_{\gamma}^2]^{1/2} + 1 - 3x_{\gamma}} \right\} \\ & + \frac{\Delta \bar{H}_{\text{C}}^{\gamma} - \Delta \bar{S}_{\text{C}}^{\gamma} \cdot T}{RT} \end{aligned} \quad (12-102)$$

其中,  $J_{\gamma} = 1 - \exp(-w_{\gamma}/RT)$ 。

对  $a_{\text{C}}^{\alpha}$ , 表示为

$$\begin{aligned} \ln a_{\text{C}}^{\alpha} = & 3 \ln \frac{3 - 4x_{\alpha}}{x_{\alpha}} + \frac{4w_{\alpha}}{RT} + 4 \ln \\ & \times \{ [9 - 6x_{\alpha}(3 + 2J_{\alpha}) + (9 + 16J_{\alpha})x_{\alpha}^2]^{1/2} - 3 \\ & + 5x_{\alpha} \} / \{ [9 - 6x_{\alpha}(3 + 2J_{\alpha}) + (9 + 16J_{\alpha})x_{\alpha}^2]^{1/2} \\ & + 3 - 5x_{\alpha} \} + \frac{\Delta \bar{H}_{\text{C}}^{\alpha} - \Delta \bar{S}_{\text{C}}^{\alpha} \cdot T}{RT} \end{aligned} \quad (12-103)$$

其中,  $J_{\alpha} = 1 - e^{-w_{\alpha}/RT}$ ,  $w_{\alpha}$  为  $\alpha$  中 C-C 的交互作用能。

(12-102) 式中  $a_{\text{C}}^{\gamma}$  并未考虑到碳原子周围最近邻的间隙位置不能完全被充填。McLellan 和 Dunn<sup>1)</sup> 对此作了纠正, 应用准化学处理改善了 LFG 模型, 提出 fcc 中取  $Z_{\gamma} = 12$ , 得

$$\begin{aligned} \ln a_{\text{C}}^{\gamma} = & 11 \ln \left( \frac{1 - 2x_{\gamma}}{x_{\gamma}} \right) + \frac{6w_{\gamma}}{RT} \\ & + 6 \ln \left\{ \frac{[1 - 2(1 + 2J_{\gamma})x_{\gamma} + (1 + 8J_{\gamma})x_{\gamma}^2]^{1/2} - 1}{(1 + 2J_{\gamma})x_{\gamma}} \right\} \\ & + \frac{\Delta \bar{H}_{\text{C}}^{\gamma} - \Delta \bar{S}_{\text{C}}^{\gamma} \cdot T}{RT} \end{aligned} \quad (12-104)$$

MD 以  $Z_{\alpha} = 8$ , 将  $a_{\text{C}}^{\alpha}$  表示为

$$\begin{aligned} \ln a_{\text{C}}^{\alpha} = & 7 \ln \frac{3 - 4x_{\alpha}}{x_{\alpha}} + \frac{4w_{\alpha}}{RT} \\ & + 4 \ln \left\{ \frac{[9 - 6x_{\alpha}(3 + 2J_{\alpha})x_{\alpha}^2(9 + 16J_{\alpha})]^{1/2} - 3}{x_{\alpha}(3 + 2J_{\alpha})} \right\} \\ & + \frac{\Delta \bar{H}_{\text{C}}^{\alpha} - \Delta \bar{S}_{\text{C}}^{\alpha} \cdot T}{RT} \end{aligned} \quad (12-105)$$

其中,  $J_{\alpha} = 1 - e^{-w_{\alpha}/RT}$ 。

应用 Gibbs-Duhem 方程于 (12-102) 式所得  $\ln a_{\text{Fe}}^{\gamma}$  和由 (12-104) 式导出的 MD 的  $a_{\text{Fe}}^{\gamma}$  结果相同。应用 Gibbs-Duhem 方程于 (12-103) 式, 并以  $\delta_{\alpha} = [9 - 6(2J_{\alpha} + 3) + (9 + 16J_{\alpha})x_{\alpha}^2]^{1/2}$ , 得

$$\ln a_{\text{Fe}}^{\alpha} = - \int_0^{x_{\alpha}} \frac{x_{\alpha}}{1 - x_{\alpha}} \left[ - \frac{12}{3 - 4x_{\alpha}} - \frac{3}{x_{\alpha}} + \frac{36(1 - x_{\alpha})}{\delta_{\alpha} x_{\alpha} (3 - 4x_{\alpha})} \right] dx_{\alpha} \quad (12-106)$$

(12-106) 式中积分可分两部分积出<sup>2)</sup>。

1) R. B. McLellan, W. W. Dunn, J. Phys. Chem. Solids, 30(1969), 2631.

2) T. Y. Hsu (徐祖耀), Y. W. Mou, Acta Metall., 32(1984), 1469.



$$\begin{aligned}
 I_1 &= - \int_0^{x_a} \frac{x_a}{1-x_a} \left[ -\frac{12}{3-4x_a} - \frac{3}{x_a} \right] dx_a \\
 &= 9 \ln \frac{3(1-x_a)}{3-4x_a}
 \end{aligned} \tag{12-107}$$

$$\begin{aligned}
 I_2 &= - \int \frac{36}{\delta_a(3-4x_a)} dx_a \\
 &= \int \frac{36 dx_a}{(4x_a-3) \sqrt{9-6(2J_a+3)x_a+(9+16J_a)x_a^2}}
 \end{aligned}$$

令  $y=4x_a-3$ , 上式成为

$$I_2 = \int \frac{9 dy}{y \sqrt{\frac{9}{16} + \left(3J_a - \frac{9}{8}\right)y + \left(J_a + \frac{9}{16}\right)y^2}}$$

利用积分式

$$\int \frac{dx}{x \sqrt{a+bx+cx^2}} = -\frac{1}{\sqrt{a}} \ln \left( \frac{\sqrt{a+bx+cx^2} + \sqrt{a}}{x} + \frac{b}{2\sqrt{a}} \right) + c(a>0)$$

$I_2$  积出

$$\begin{aligned}
 I_2 &= 12 \ln \left\{ \left[ \sqrt{9-6(2J_a+3)x_a+(9+16J_a)x_a^2} + (8J_a-3)x_a \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. + 3(1-2J_a) \right] / [4x_a-3] \right\} + c
 \end{aligned}$$

代入积分限得

$$\begin{aligned}
 I_2 &= 12 \ln \{ 3(1-2J_a) + (8J_a-3)x_a \\
 &\quad - [9-6(2J_a+3)x_a+(9+16J_a)x_a^2]^{1/2} \} / \{ 2J_a(4x_a-3) \} \tag{12-108}
 \end{aligned}$$

将(12-107)及(12-108)式相加, 得到 LFG 的  $a_{Fe}^a$  表达式为

$$\begin{aligned}
 \ln a_{Fe}^a &= 9 \ln \frac{3(1-x_a)}{3-4x_a} \\
 &\quad + 12 \ln \left[ \frac{3(1-2J_a) + (8J_a-3)x_a - \delta_a}{2J_a(4x_a-3)} \right]
 \end{aligned} \tag{12-109}$$

由上列活度计算值, 可由一般式  $\mu_C^{a/a} = \mu_C^{a/\gamma}$  求得  $\gamma$ - $\alpha$  相界浓度, 由  $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma} = RT \left[ x_\gamma \ln \frac{a_C^{\gamma/a}}{a_C^\gamma} + (1-x_\gamma) \ln \frac{a_{Fe}^{\gamma/a}}{a_{Fe}^\gamma} \right]$ , 求得  $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma}$  及由不同模型的  $G^\gamma$ , 再求得  $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma} \text{Fe}_3\text{C}$ 。

(1)  $\gamma/(\gamma+\alpha)$  和  $\alpha/(\alpha+\gamma)$  的相界浓度

ADP 导得  $\gamma/(\gamma+\alpha)$  相界浓度为

$$x_{\gamma/a}^{\gamma/a} = \frac{1-e^\varphi}{Z_\gamma - e^\varphi} \tag{12-110}$$

其中,  $\varphi = \frac{(Z_\gamma-1)\Delta G_{Fe}^{\gamma/a}}{RT}$ , 此为 KRC 的  $x_{\gamma/a}^{\gamma/a}$  求法。由 KRC 的(12-95)式可求得  $\alpha/(\alpha+\gamma)$  的相界浓度。取纯石墨为标准态, 由  $\mu_C^{\gamma/a} = \mu_C^{a/\gamma}$  得

$$\ln a_C^{\gamma/a} = \ln a_C^{a/\gamma} \tag{12-111}$$

将 KRC 的(12-94)式所表达的  $\ln a_C^a$  和(12-95)式的  $\ln a_C^a$  代入(12-111)式, 并以相界碳浓度  $x_\gamma^{\gamma/a}$  和  $x_a^{a/\gamma}$  表示, 则

$$\ln \frac{x_\gamma^{1/a}}{1 - Z_\gamma x_\gamma^{1/a}} + \frac{\Delta \bar{H}_\gamma - \Delta \bar{S}_\gamma^* T}{RT} = \ln \frac{x_a^{a/\gamma}}{3 - Z_a x_a^{a/\gamma}} + \frac{\Delta \bar{H}_a - \Delta \bar{S}_a^* T}{RT} \quad (12-112)$$

注意到  $x_a^{a/\gamma}$  极小, 并利用(12-110)式, 则(12-112)式成为

$$x_a^{a/\gamma} = \frac{3\tau}{1 + Z_a \tau}$$

其中,

$$\tau = \frac{1 - e^p}{e^p(Z_\gamma - 1)} \exp \left[ \frac{(\Delta \bar{H}_\gamma - \Delta \bar{H}_a) - (\Delta \bar{S}_\gamma^* - \Delta \bar{S}_a^*) T}{RT} \right] \quad (12-113)$$

(12-113)式为 KRC 的  $x_a^{a/\gamma}$  表达式。

将 LFG 的(12-102)式所表述的  $a_c^\gamma$  和(12-103)式的  $a_c^a$  代入(12-111)式; 同样以  $x_\gamma^{1/a}$  和  $x_a^{a/\gamma}$  表示相界浓度, 得

$$\begin{aligned} & 3 \ln \frac{3 - 4x_a^{a/\gamma}}{x_a^{a/\gamma}} + 4 \ln \left( \frac{\delta_a^{a/\gamma} - 3 + 5x_a^{a/\gamma}}{\delta_a^{a/\gamma} + 3 - 5x_a^{a/\gamma}} \right) \\ &= 5 \ln \frac{1 - 2x_\gamma^{1/a}}{x_\gamma^{1/a}} + 6 \ln \left( \frac{\delta_\gamma^{1/a} - 1 + 3x_\gamma^{1/a}}{\delta_\gamma^{1/a} + 1 - 3x_\gamma^{1/a}} \right) \\ &+ \frac{(\Delta \bar{H}_\gamma - \Delta \bar{H}_a) - (\Delta \bar{S}_\gamma^* - \Delta \bar{S}_a^*) T + 6w_\gamma - 4w_a}{RT} \end{aligned} \quad (12-114)$$

其中,  $\delta_a^{a/\gamma}$  仍为  $[9 - 6(2J_a + 3)x_a^{a/\gamma} + (9 + 16J_a)(x_a^{a/\gamma})^2]^{1/2}$ 。ADP 得到

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{Fc}}^{\gamma \rightarrow a} = RT \left\{ 5 \ln \left( \frac{1 - x_\gamma^{1/a}}{1 - 2x_\gamma^{1/a}} \right) \right. \\ \left. + 6 \ln \left[ \frac{1 - 2J_\gamma + (4J_a - 1)x_\gamma^{1/a} - \delta_\gamma^{1/a}}{2J_\gamma(2x_\gamma^{1/a} - 1)} \right] \right\} \end{aligned} \quad (12-115)$$

其中,  $\delta_\gamma^{1/a} = [1 - 2(1 + 2J_\gamma)x_\gamma^{1/a} + (1 + 8J_\gamma)(x_\gamma^{1/a})^2]^{1/2}$ 。  $x_\gamma^{1/a}$  可用试探法由(12-115)式求解, 将(12-115)式的  $x_\gamma^{1/a}$  代入(12-114)式,  $x_a^{a/\gamma}$  可由试探法求解。

(2) 先共析铁素体析出  $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_a$  时的  $\Delta G$

原始的 KRC 所得的  $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma}$  已如(12-92)式所列。ADP 利用(12-94)及(12-98)式求得 KRC 的  $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma}$  为

$$\begin{aligned} \Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma} = RT \left[ x_\gamma \ln \frac{a_c^\gamma}{a_c^\gamma} + (1 - x_\gamma) \ln \frac{a_{\text{Fc}}^\gamma}{a_{\text{Fc}}^\gamma} \right] \\ \Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma} = RT \left\{ x_\gamma \ln \left[ \frac{(1 - e^p)(1 - Z_\gamma x_\gamma)}{(Z_\gamma - 1)(x_\gamma e^p)} \right] + \frac{(1 - x_\gamma)}{(Z_\gamma - 1)} \ln \left[ \frac{(1 - x_\gamma)e^p}{(1 - Z_\gamma x_\gamma)} \right] \right\} \end{aligned} \quad (12-116)$$

利用 LFG 对  $a_c^\gamma$  的表述式——(12-102)式及 ADP 和 SBA 对  $a_{\text{Fc}}^\gamma$  的表述式

$$\begin{aligned} \ln a_{\text{Fc}}^\gamma = 5 \ln \left( \frac{1 - x_\gamma}{1 - 2x_\gamma} \right) + 6 \ln \{ (1 - 2J_\gamma + (4J_\gamma - 1)x_\gamma \\ - [1 - 2(1 + 2J_\gamma)x_\gamma + (1 + 8J_\gamma)x_\gamma^2]^{1/2}) / (2J_\gamma(2x_\gamma - 1)) \} \end{aligned} \quad (12-117)$$

求得 LFG 的  $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma}$

$$\begin{aligned} \Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma} = RT \left\{ x_\gamma \left\{ 5 \ln \left[ \frac{(1 - 2x_\gamma^{1/a})x_\gamma}{(1 - 2x_\gamma)x_\gamma^{1/a}} \right] \right. \right. \\ \left. \left. + 6 \ln \left[ \frac{(\delta_\gamma^{1/a} - 1 + 3x_\gamma^{1/a})(\delta_\gamma - 1 - 3x_\gamma)}{(\delta_\gamma^{1/a} + 1 - 3x_\gamma^{1/a})(\delta_\gamma - 1 + 3x_\gamma)} \right] \right\} \right\} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + (1 - x_\gamma) \left\{ \left[ 5 \ln \frac{(1 - x_\gamma^{2/a})(1 - 2x_\gamma)}{(1 - x_\gamma)(1 - 2x_\gamma^{2/a})} \right] \right. \\
& \left. + 6 \ln \left[ \frac{(1 - 2J_\gamma + (4J_\gamma - 1)x_\gamma^{2/a} - \delta_\gamma^{2/a})(2x_\gamma - 1)}{(1 - 2J_\gamma + (4J_\gamma - 1)x_\gamma - \delta_\gamma)(2x_\gamma^{2/a} - 1)} \right] \right\} \quad (12-118)
\end{aligned}$$

由(12-116)和(12-118)式,应用 Kaufman 等和 Mogutnov 的  $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$  值,求得先共析铁素体析出的驱动力如图 12-30, 12-31 和 12-32 所示。

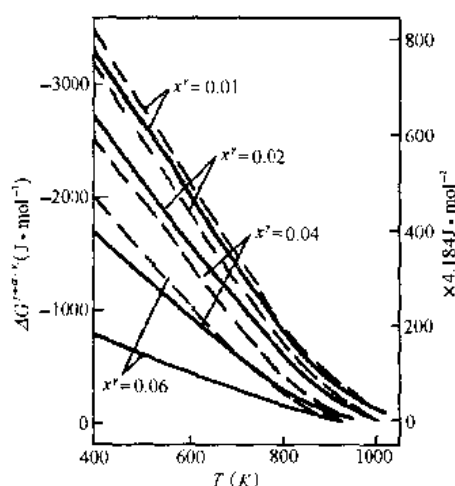


图 12-30 由 KRC 模型和 Kaufman 等的  $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$  值计算所得的  $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha - \gamma}$ 。——表示  $w_\gamma = 8054 \text{ J/mol}$ ;  
---表示  $w_\gamma = 1569 \text{ J/mol}$

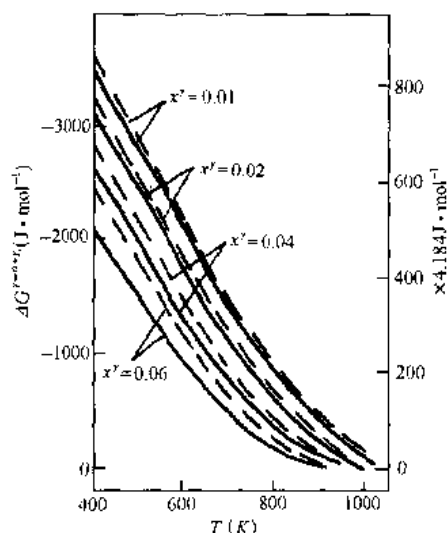


图 12-31 由 LFG 模型和 Kaufman 等的  $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$  值计算所得的  $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha - \gamma}$ 。——表示  $w_\gamma = 8054 \text{ J/mol}$ ;  
---表示  $w_\gamma = 1569 \text{ J/mol}$

### (3) 奥氏体分解为铁素体及渗碳体的驱动力

由原始 KRC 方法计算奥氏体分解为铁素体及渗碳体的驱动力  $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}}$ , 已如(12-93)式所列, 计算结果如图 12-29 所示。由 SBA 修正的 KRC 模型,  $G^\gamma$  为

$$\begin{aligned}
G^\gamma = & \frac{RT}{Z_\gamma - 1} [(1 - Z_\gamma x_\gamma) \ln(1 - Z_\gamma x_\gamma) \\
& - (1 - x_\gamma) \times \ln(1 - x_\gamma) + x_\gamma(Z_\gamma - 1) \\
& \ln x_\gamma] + x_\gamma [\Delta \bar{H}_\gamma - \Delta \bar{S}^{\gamma \rightarrow \gamma'} T \\
& + G_\gamma^C] + (1 - x_\gamma) G_{Fe}^\gamma \quad (12-119)
\end{aligned}$$

经 SBA 修正的 LFG 模型的  $G^\gamma$  为

$$\begin{aligned}
G^\gamma = & 5RT [(1 - x_\gamma) \ln(1 - x_\gamma) \\
& - (1 - 2x_\gamma) \ln(1 - 2x_\gamma) - x_\gamma \ln x_\gamma] \\
& + 6RT \left[ x_\gamma \ln \left( \frac{\delta_\gamma - 1 + 3x_\gamma}{\delta_\gamma + 1 - 3x_\gamma} \right) \right]
\end{aligned}$$

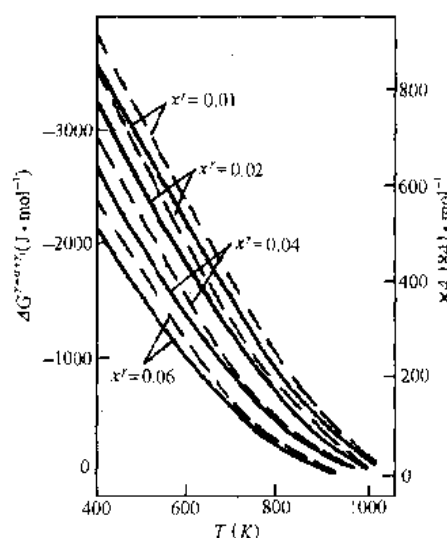


图 12-32 由 LFG 模型, 应用 Kaufman 等 (——) 和 Mogutnov (---) 的  $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$  计算所得的  $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha - \gamma}$

$$\begin{aligned}
& + (1 - x_\gamma) \ln \left( \frac{1 + 2J_\gamma + (4J_\gamma - 1)x_\gamma - \delta_\gamma}{2J_\gamma(2x_\gamma - 1)} \right) \Big] + x_\gamma [\Delta \bar{H}_\gamma - \Delta \bar{S}^{\gamma\gamma} T \\
& + 6w_\gamma + G_\gamma^G] + (1 - x_\gamma) G_{\text{Fe}}^\gamma
\end{aligned} \quad (12-120)$$

仍按

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow a + \text{Fe}_3\text{C}} = (1 - x_\gamma) G_{\text{Fe}}^a + x_\gamma G_{\text{C}}^{\text{C}} + x_\gamma \Delta G^{\gamma\text{cm}} - G^\gamma$$

计算  $\Delta G^{\gamma \rightarrow a + \text{Fe}_3\text{C}}$ , 得 KRC 的  $\Delta G^{\gamma \rightarrow a + \text{Fe}_3\text{C}}$  式为

$$\begin{aligned}
\Delta G^{\gamma \rightarrow a + \text{Fe}_3\text{C}} &= (1 - x_\gamma) \Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow a} + x_\gamma (\Delta G^{\gamma\text{cm}} - \Delta \bar{H}_\gamma + \Delta \bar{S}^{\gamma\gamma} T) \\
&\quad - \frac{RT}{Z_\gamma - 1} [(1 - Z_\gamma x_\gamma) \ln(1 - Z_\gamma x_\gamma) \\
&\quad - (1 - x_\gamma) \ln(1 - x_\gamma) + x_\gamma (Z_\gamma - 1) \ln x_\gamma]
\end{aligned} \quad (12-121)$$

得 LFG 的  $\Delta G^{\gamma \rightarrow a + \text{Fe}_3\text{C}}$  式为

$$\begin{aligned}
\Delta G^{\gamma \rightarrow a + \text{Fe}_3\text{C}} &= (1 - x_\gamma) \Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow a} + x_\gamma (\Delta G^{\gamma\text{cm}} - 6w_\gamma - \Delta \bar{H}_\gamma + \Delta \bar{S}^{\gamma\gamma} T) \\
&\quad - 5RT [(1 - x_\gamma) \ln(1 - x_\gamma) - (1 - 2x_\gamma) \ln(1 - 2x_\gamma) - x_\gamma \ln x_\gamma] \\
&\quad - 6RT \left[ x_\gamma \ln \left( \frac{\delta_\gamma - 1 + 3x_\gamma}{\delta_\gamma + 1 - 3x_\gamma} \right) \right. \\
&\quad \left. + (1 - x_\gamma) \ln \left( \frac{1 - 2J_\gamma + (4J_\gamma - 1)x_\gamma - \delta_\gamma}{2J_\gamma(2x_\gamma - 1)} \right) \right]
\end{aligned} \quad (12-122)$$

由修正过的 KRC 和 LFG 模型经徐祖耀等计算所得的  $\Delta G^{\gamma \rightarrow a + \text{Fe}_3\text{C}}$ , 分别如图 12-33 及 12-34 所示<sup>1)</sup>。由于  $x_\gamma$  在 0.01~0.06 范围内  $\Delta G^{\gamma \rightarrow a + \text{Fe}_3\text{C}}$  值变化不大, 图中仅列出  $x_\gamma = 0.02$  及  $x_\gamma = 0.06$  两条曲线。与图 12-29 比较, 计算结果略有差别。

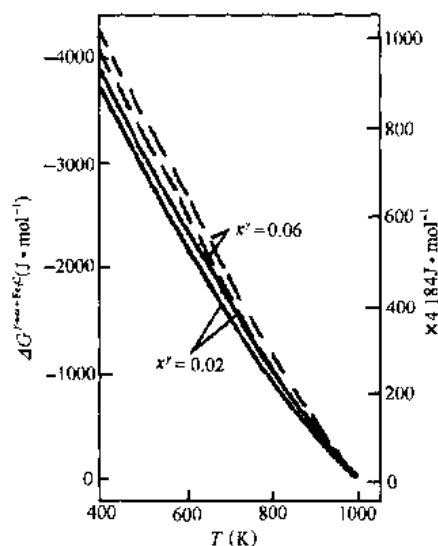


图 12-33 由修正过的 KRC 模型, 应用 Kaufman 等(—)和 Mogutnov(---)的  $\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow a}$  计算所得的  $\Delta G^{\gamma \rightarrow a + \text{Fe}_3\text{C}}$

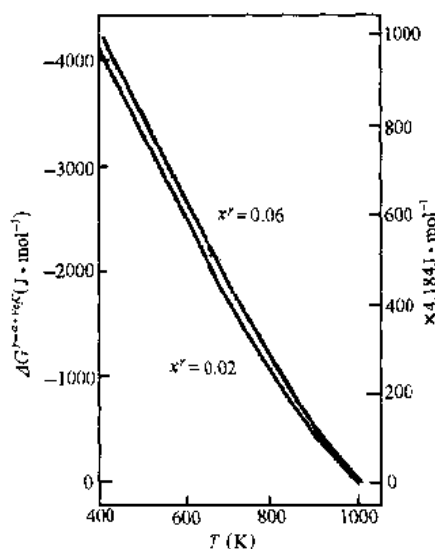


图 12-34 由 LFG 模型, 应用 Mogutnov 的  $\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow a}$  计算所得的  $\Delta G^{\gamma \rightarrow a + \text{Fe}_3\text{C}}$

1) T. Y. Hsu, Y. W. Mou, Acta Metall., 32(1984), 1469.