

12-6 有序-无序相变驱动力的计算

以 β Cu 合金 (Cu-Zn, Cu-Al 和 Cu-Zn-Al) 中 $\beta \rightarrow \beta'$ (B2, DO₃ 和 L2₁) 有序化为例, 阐述有序化驱动力 $\Delta G^{\beta \rightarrow \beta'}$ 的计算。

将 β 相的体心立方点阵分 a, b, c, d 四个亚点阵, 见图 12-35。设 j 亚点阵中找到 i 原子的概率为 P_{ij} , 则可列出有序相最近邻(1)及次近邻(2)各键键数 $A_{ii'}$ 分别为

$$A_{ii'}^{(1)} = mN_0(P_{ia}P_{i'c} + P_{ia}P_{i'd} + P_{ib}P_{i'c} + P_{ib}P_{i'd} + P_{ic}P_{i'a} + P_{ic}P_{i'd} + P_{id}P_{i'a} + P_{id}P_{i'c})$$

(12-123)

$$A_{ii'}^{(2)} = 1.5mN_0(P_{ia}P_{i'b} + P_{ia}P_{i'd} + P_{ib}P_{i'a} + P_{ib}P_{i'd} + P_{ic}P_{i'a} + P_{ic}P_{i'd} + P_{id}P_{i'a} + P_{id}P_{i'c})$$

(12-124)



图 12-35 β 相体心立方点阵中 a, b, c, d 四个亚点阵
●—— a ; ○—— b ; ●—— c ;
○—— d

其中, $i=i'$ 时, $m=0.5$; $i \neq i'$ 时, $m=1$ 。假定有序相变的内能变化近似为键能变化, 且仅考虑最近邻及次近邻原子的交互作用, 应有

$$\Delta U^{\beta \rightarrow \beta'} = \sum_{i,i'} (\Delta A_{ii'}^{(1)} e_{ii'}^{(1)} + \Delta A_{ii'}^{(2)} e_{ii'}^{(2)}) \quad (12-125)$$

其中, $e_{ii'}$ 为 $i-i'$ 间键能。Cu-Zn 合金中 β' 为 B2 有序结构, $P_{Cu a} = P_{Cu b} \neq P_{Cu c} = P_{Cu d}$, 而无序 β 相中 $P_{Cu a} = P_{Cu b} = P_{Cu c} = P_{Cu d} = X_{Cu}$ 。

对 A-B 二元素, 以 W_{AB} 表示 $\Delta A_{AB} e_{AB}$, 并根据 $\Delta G = \Delta U - T\Delta S$, Inden 等引用原子交换能的概念及 BWG 模型的处理方法, 导出了有序固溶体的自由能^{(1),(2)}。将 Inden 公式整理化简后可得

$$\begin{aligned} \Delta G^{\beta \rightarrow \beta'} = N_0 & (3W_{AB}^{(2)} - 4W_{AB}^{(1)})\eta^2 - \frac{RT}{2x} [2X_A \ln X_A + 2X_B \ln X_B \\ & - (\eta + X_A) \ln (\eta + X_A) - (X_B - \eta) \ln (X_B - \eta) \\ & - (\eta + X_B) \ln (\eta + X_B) - (X_A - \eta) \ln (X_A - \eta)] \end{aligned} \quad (12-126)$$

这里, $\eta = P_{Cu a} - X_{Cu}$ ($P_{Cu a}$ 为 a 亚点阵中找到 Cu 原子的概率) 代表有序度, $N_0(3W_{AB}^{(2)} - 4W_{AB}^{(1)}) = \Delta U^{\beta \rightarrow \beta'}$ 。由于 BWG 模型只考虑了原子间的长程有序, 而忽略了短程有序作用, 为此, 在上式中引入了短程有序修正因子 x 。Inden 采用了 CVM (cluster variation method) 进行了计算, 并与 BWG 模型的结果进行了比较, 发现在 Cu-Zn 合金中, $x = 0.67^{(1)}$, 令 $\partial^2 \Delta G^{\beta \rightarrow \beta'} / \partial \eta^2|_{\eta=0} = 0$, 求得有序化温度为

$$T_c = 2968.1 X_{Cu} X_{Zn} \quad (12-127)$$

由 (12-127) 式计算的结果示于图 12-36, 可见与相图^{(2),(3)}符合较好^{(4),(5)}。

1) G. Inden, Z. Metallk., 66(1975), 577; 648.

2) M. Hansen, K. Anderko, Constitution of Binary Alloys, 2nd Edition, McGraw-Hill, New York, 1958, p. 649.

3) Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, The Amer. Soc. Metals, Metals Park, Ohio, 1973, p. 812

4) X. W. Zhou, T. Y. Hsu (徐祖耀), Acta Metall., 37(1989), 3085.

5) 周晓望, 徐祖耀, 金属学报, 24(1988), SB33.

一定温度下热力学平衡有序度按 $\partial \Delta G^{\beta \rightarrow \beta'} / \partial \eta = 0$ 求得。图 12-37 列出了各成分合金有序度的计算结果。

由图 12-37 可见,有序度随温度下降迅速增大。当 $T = \frac{1}{2}T_c$ 时, η 就很接近该成分合金所能达到的最大有序度。但是当以合金理论上所能达到的最大有序度进行相图运算时,结果与相图并不符合。这可能是合金并没有达到配比条件所能允许的最大有序度。理论最大有序度越大,越难以实现。须对最大有序度进行修正,使实际 η_{\max} 随 X_{Zn} 的关系变得平坦。 $X_{Zn} = 0.35 \sim 0.65$ 的合金,取最大有序度 η_{\max} 近似与成分无关。为了便于计算,根据图

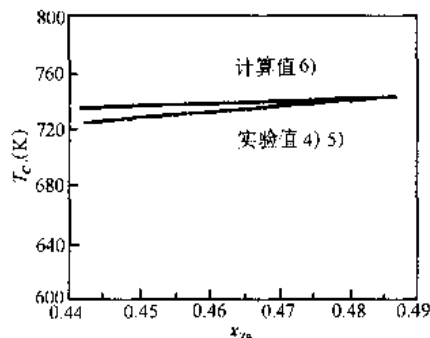


图 12-36 Cu-Zn 合金有序化温度 T_c

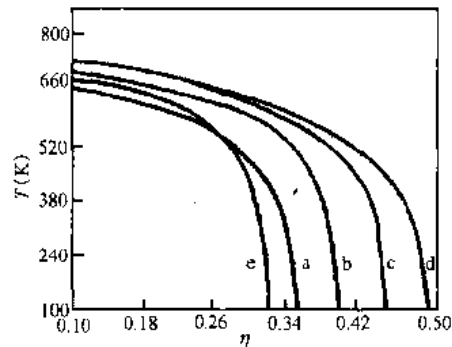


图 12-37 Cu-Zn 不同成分合金有序度与温度的关系 a: $X_{Zn} = 0.35$; b: $X_{Zn} = 0.40$; c: $X_{Zn} = 0.45$; d: $X_{Zn} = 0.50$; e: $X_{Zn} = 0.35 \sim 0.65$ 的近似方程

12-37 得出了有序度随温度变化的近似表达式为

$$\left(\frac{\eta}{\eta_{\max}} \right)^2 + \left(\frac{T}{700} \right)^5 = 1 \quad (12-128)$$

其中,取 $\eta_{\max} = 0.32$,其它与温度的关系列于图 12-37 中 e 线。由此计算 $(\alpha + \beta')$ 两相区的相界平衡浓度 $X_{Zn}^{\alpha/\alpha+\beta'}$ 及 $X_{Zn}^{\beta'/\alpha+\beta'}$ 与 Hansen 和 Anderko 的 Cu-Zn 相图的数据极为吻合^[1,2]。

以 $\eta_{\max} = 0.32$,由(12-128)式及(12-126)式即可求得 β Cu-Zn 中 $\beta \rightarrow \beta'$ ($B2$)有序化的相变驱动力。

在 Cu-Al 合金中,母相 β' 为有序 DO_3 结构,即 $p_{Cu\alpha} = p_{Cu\beta} = p_{Cu\gamma} > p_{Cu\delta}$ 。取 $\eta_{\max} = 0.16$,即为 Cu-Zn 中 $B2$ 的一半^[3~5];按 Cu-Al 相图^[6],并按(12-128)式,取 $x = 0.78$,将有序化温度 T_c 回归为成分的函数: $T_c(\text{Cu-Al}) = 128 + 3841X_{Al} = 5188X_{Al}^2 (\text{K})$ 。利用上述数据由(12-126)式即可求得 Cu-Al 中 $\beta \rightarrow \beta'$ (DO_3)有序化的驱动力。

在 Cu-Zn-Al 中, β' 有序结构为 $B2$, DO_3 及 $L2_1$ (一般条件下, $L2_1$ 最为常见),无序 β 及各类有序态分别由下列式定义:

- 1) M. Hansen, K. Anderko, Constitution of Binary Alloys, 2nd Edition, McGraw-Hill, New York, 1958, 649.
- 2) Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, The Amer Soc Metals, Metals Park, Ohio, 1973, 812.
- 3) X. W. Zhou, T. Y. Hsu (徐祖耀), Acta Metall. Mater., 39(1991), 1041.
- 4) 徐祖耀,周晓望,金属学报, 27(1991), A162.
- 5) 周晓望,徐祖耀,材料科学进展, 5(1991), 205.
- 6) P. R. Swan, H. Warlimont, Acta Metall., 17(1969), 511.

$$\text{无序}\beta: P_{\text{Cu}a} = P_{\text{Cu}b} = P_{\text{Cu}c} = P_{\text{Cu}d} = X_{\text{Cu}} \quad (12-129)$$

$$\text{B2}: P_{\text{Cu}a} = P_{\text{Cu}b} > P_{\text{Cu}c} = P_{\text{Cu}d} \quad (12-130)$$

$$\text{DO}_3: P_{\text{Cu}a} = P_{\text{Cu}b} = P_{\text{Cu}c} > P_{\text{Cu}d} \quad (12-131)$$

$$\text{L2}_1: P_{\text{Cu}a} = P_{\text{Cu}b} > P_{\text{Cu}c} > P_{\text{Cu}d} \quad (12-132)$$

Cu-*i-j* 三元系中 $\beta \rightarrow \beta'$ 有序化时的内能变化 ΔU 及熵的变化 ΔS 分别如(12-133)至(12-135)式和(12-139)至(12-141)式所列^{1),2)}。

B2 β' 结构:

$$\begin{aligned} \Delta U^{\beta \rightarrow \beta'} = 0.5N_0\eta^2 & \left[\frac{X_i}{1 - X_{\text{Cu}}} (Z_2 W_{\text{Cu}i}^{(2)} - Z_1 X_{\text{Cu}i}^{(1)}) \right. \\ & + \frac{X_j}{1 - X_{\text{Cu}}} (Z_2 W_{\text{Cu}j}^{(2)} - Z_1 X_{\text{Cu}j}^{(1)}) \\ & \left. - \frac{X_i X_j}{(1 - X_{\text{Cu}})^2} (Z_2 W_{ij}^{(2)} - Z_1 X_{ij}^{(1)}) \right] \end{aligned} \quad (12-133)$$

DO₃ β' 结构:

$$\begin{aligned} \Delta U^{\beta \rightarrow \beta'} = -0.5N_0\eta^2 & \left[\frac{X_i}{1 - X_{\text{Cu}}} (Z_2 W_{\text{Cu}i}^{(2)} + Z_1 W_{\text{Cu}i}^{(1)}) \right. \\ & + \frac{X_j}{1 - X_{\text{Cu}}} (Z_2 W_{\text{Cu}j}^{(2)} + Z_1 W_{\text{Cu}j}^{(1)}) \\ & \left. - \frac{X_i X_j}{(1 - X_{\text{Cu}})^2} (Z_2 W_{ij}^{(2)} + Z_1 W_{ij}^{(1)}) \right] \end{aligned} \quad (12-134)$$

及 L2₁ β' 结构:

$$\begin{aligned} \Delta U^{\beta \rightarrow \beta'} = 0.25N_0 & \left\{ \frac{X_i}{1 - X_{\text{Cu}}} [(\eta_1^2 - 2\eta_1\eta_2 - \eta_2^2)Z_2 W_{\text{Cu}i}^{(2)} - 2\eta_1^2 Z_1 W_{\text{Cu}i}^{(1)}] \right. \\ & + \frac{X_j}{1 - X_{\text{Cu}}} [(\eta_1^2 - 2\eta_1\eta_2 - \eta_2^2)Z_2 W_{\text{Cu}j}^{(2)} - 2\eta_1^2 Z_1 W_{\text{Cu}j}^{(1)}] \\ & \left. - \frac{X_i X_j}{(1 - X_{\text{Cu}})^2} [(\eta_1^2 - 2\eta_1\eta_2 - \eta_2^2)Z_2 W_{ij}^{(2)} - 2\eta_1^2 Z_1 W_{ij}^{(1)}] \right\} \end{aligned} \quad (12-135)$$

其中, N_0 为 Avogadro 常数, Z_1 表示最近邻数, Z_2 表示次近邻数, $W_{ij} = e_{ii} + e_{jj} + 2e_{ij}$ 。有序度定义为 $\eta = \eta_1 = P_{\text{Cu}a} - X_{\text{Cu}}$ 及 $\eta_2 = P_{\text{Cu}c} - X_{\text{Cu}}$, L2₁ 结构中 $P_{\text{Cu}c} \neq P_{\text{Cu}d}$, 因此有两个有序参数 η_1 和 η_2 。 η , η_1 和 η_2 的限制条件为

$$\text{B2}: \begin{cases} 0 \leq \eta \leq X_{\text{Cu}} & X_{\text{Cu}} \leq 0.5 \\ 0 < \eta \leq 1 - X_{\text{Cu}} & X_{\text{Cu}} > 0.5 \end{cases} \quad (12-136)$$

$$\text{DO}_3: \begin{cases} 0 \leq \eta \leq X_{\text{Cu}}/3 & X_{\text{Cu}} \leq 0.75 \\ 0 < \eta \leq 1 - X_{\text{Cu}} & X_{\text{Cu}} > 0.75 \end{cases} \quad (12-137)$$

$$\text{L2}_1: \begin{cases} \begin{cases} 0 < \eta_1 \leq X_{\text{Cu}} \\ -\eta_1 < \eta_2 \leq \min(\eta_1, X_{\text{Cu}} - 2\eta_1) \end{cases} & X_{\text{Cu}} \leq 0.5 \\ \begin{cases} 0 < \eta_1 \leq 1 - X_{\text{Cu}} \\ -\eta_1 < \eta_2 \leq \min(\eta_1, X_{\text{Cu}} - 2\eta_1) \end{cases} & X_{\text{Cu}} > 0.5 \end{cases} \quad (12-138)$$

有序相变时配置熵(组态熵)的变化分别为

1) X. W. Zhou, T. Y. Hsu(徐祖耀), Acta Metall. Mater., 39(1991), 1645.

2) 周晓望, 徐祖耀, 材料科学进展, 5(1991), 294.

B2 β' 结构:

$$\begin{aligned}\Delta S^{\beta \rightarrow \beta'} = 0.5R/x[& 2X_{Cu}\ln X_{Cu} + 2(1 - X_{Cu})\ln(1 - X_{Cu}) \\ & - (\eta + X_{Cu})\ln(\eta + X_{Cu}) - (1 - X_{Cu} - \eta)\ln(1 - X_{Cu} - \eta) \\ & - (\eta + 1 - X_{Cu})\ln(\eta + 1 - X_{Cu}) - (X_{Cu} - \eta)\ln(X_{Cu} - \eta)] \quad (12-139)\end{aligned}$$

DO₃ β' 结构:

$$\begin{aligned}\Delta S^{\beta \rightarrow \beta'} = 0.25R/x[& 4X_{Cu}\ln X_{Cu} + 4(1 - X_{Cu})\ln(1 - X_{Cu}) \\ & - 3(\eta + X_{Cu})\ln(\eta + X_{Cu}) - 3(1 - X_{Cu} - \eta)\ln(1 - X_{Cu} - \eta) \\ & - (X_{Cu} - 3\eta)\ln(X_{Cu} - 3\eta)] \\ & - (1 - X_{Cu} + 3\eta)\ln(1 - X_{Cu} + 3\eta)] \quad (12-140)\end{aligned}$$

L2₁ β' 结构:

$$\begin{aligned}\Delta S^{\beta \rightarrow \beta'} = 0.25R/x[& 4X_{Cu}\ln X_{Cu} + 4(1 - X_{Cu})\ln(1 - X_{Cu}) \\ & - 2(\eta_1 + X_{Cu})\ln(\eta_1 + X_{Cu}) - 2(1 - X_{Cu} - \eta_1)\ln(1 - X_{Cu} - \eta_1) \\ & - (\eta_2 + X_{Cu})\ln(\eta_2 + X_{Cu}) - (1 - X_{Cu} - \eta_2)\ln(1 - X_{Cu} - \eta_2) \\ & - (X_{Cu} - 2\eta_1 - \eta_2)\ln(X_{Cu} - 2\eta_1 - \eta_2) \\ & - (1 - X_{Cu} + 2\eta_1 + \eta_2)\ln(1 - X_{Cu} + 2\eta_1 + \eta_2)] \quad (12-141)\end{aligned}$$

其中, x 仍为短程有序度的校正因子, 对 Cu-Zn-Al, x 取二元的权重, 如

$$x = \frac{0.67X_{Zn} + 0.75X_{Al}}{1 - X_{Cu}} \quad (12-142)$$

由(12-133)~(12-135)式求得 ΔU , 由(12-141)及(12-142)式求得 ΔS , 即可求得各类有序化的驱动力 $\Delta G^{\beta \rightarrow \beta'}$ 。

12-7 马氏体相变热力学

1. 综述

材料进行马氏体相变时的自由能变化可如下式表述:

$$\Delta G^{P \rightarrow M} = \Delta G_c + \Delta G_{nc} \quad (12-143)$$

其中, ΔG_c 表示化学自由能的改变(化学驱动力); ΔG_{nc} 表示非化学自由能项(需克服的相变阻力), 包括马氏体形成时所需供给的表面能和需克服的应变能。由于马氏体相变为无扩散相变(低碳 Fe-C 基合金中碳原子扩散除外), 母相 P 与马氏体 M 的浓度相等。

对 Fe-C 基合金铁 fcc(γ) \rightarrow bcc(或 bct)(α') 的马氏体相变, $\Delta G^{\gamma \rightarrow M}$ 可表述为

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow M} = \Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} + \Delta G^{\alpha \rightarrow M} \quad (12-144)$$

其中, γ 和 bcc(bct) 的浓度相等。 T_0 温度定义为

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} = 0 \quad (12-145)$$

的温度, M_s 定义为

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow M} = 0 \quad (12-146)$$

的温度。(12-144)式中, $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 可由不同热力学模型求得; $\Delta G^{\alpha \rightarrow M}$ 表示非化学自由能项, 主要为弹性能项。在 M_s 时,

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} = \Delta G^{\alpha \rightarrow M} \quad (12-147)$$

因此 $\Delta G^{\gamma \rightarrow M}|_{M_s}$ 一般称为相变所需的临界相变驱动力。根据徐祖耀估算^{1),2)},对 Fe-C 及 Fe-X-C(X 含量不太大)合金, $\Delta G^{\gamma \rightarrow M}|_{M_s}$ 为

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow M}|_{M_s} = 2.1\sigma + 900 \text{ (J/mol)} \quad (12-148)$$

其中, σ 表示奥氏体在 M_s 时的屈服强度, 900 (J/mol) 为 bcc α 切变成马氏体所需的能量(包括马氏体内的储存能)。由实验所得的 M_s , 并应用 Fisher-徐模型(见下节)所得 Fe-C 的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$, 求得 Fe-C 马氏体相变的临界驱动力和(12-148)式所估算的值符合得很好, 如图 12-38^{3),4)}所示。

应用不同模型(Fisher-徐, KRC, LFG 及中心原子等模型)求出 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}(T)$, 可求得 T_0 温度; 由 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}(T)$ 值及(12-148)式(经测得奥氏体在 M_s 时的屈服强度 σ), 通过(12-147)式即可求得不同成分 Fe-C, Fe-X 及 Fe-X-C 合金的 M_s , 与实测的颇为符合, 见下节。

β -Cu 基合金如 Cu-Zn, Cu-Al, 及 Cu-Zn-Al 等均具有典型的 $\beta' \rightarrow M$ 的热弹性马氏体相变。由于母相 β' 为有序的 bcc 相, 因而它们在马氏体相变时的自由能变化应表示为

$$\begin{aligned} \Delta G^{\beta' \rightarrow M} &= \Delta G^{\beta' \rightarrow \beta} + \Delta G^{\beta \rightarrow \alpha} + \Delta G^{\alpha \rightarrow \alpha'} + \Delta G^{\alpha' \rightarrow M} \\ &= \Delta U^{\beta' \rightarrow \beta} + \Delta G^{\beta \rightarrow \alpha} + \Delta U^{\alpha \rightarrow \alpha'} + \Delta G^{\alpha' \rightarrow M} \end{aligned} \quad (12-149)$$

其中, β 和 α (fcc)均为无序相, α (α')和 β (β')的成分相同, $\Delta G^{\alpha' \rightarrow M}$ 表示 α' 切变成马氏体需克服的阻力, 由于马氏体相变中, 原子的相对位置不发生变化, 马氏体继承了母相的有序度, 因此组态熵变 $\Delta S^{\beta' \rightarrow \beta} = \Delta S^{\alpha \rightarrow \alpha'}$, 而相变的 ΔV 很小, 故有近似关系 $\Delta G^{\beta' \rightarrow \beta} + \Delta G^{\alpha \rightarrow \alpha'} = \Delta U^{\beta' \rightarrow \beta} + \Delta U^{\alpha \rightarrow \alpha'}$ 。(12-151)式中, $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha}$ 可按无序 α 及 β 为规则溶液, 由实验活度数据或交互作用

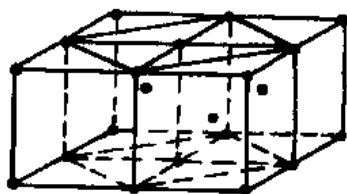


图 12-39 β' 与 α' 相之间的 Bain 关系

$$\begin{aligned} A_{ii'} &= mN_0(p_{ia}p_{i'b} + p_{ia}p_{i'c} + p_{ia}p_{i'd} + p_{ib}p_{i'a} + p_{ib}p_{i'c} \\ &\quad + p_{ib}p_{i'd} + p_{ic}p_{i'a} + p_{ic}p_{i'b} + p_{ic}p_{i'd} \\ &\quad + p_{id}p_{i'a} + p_{id}p_{i'b} + p_{id}p_{i'c}) \end{aligned} \quad (12-150)$$

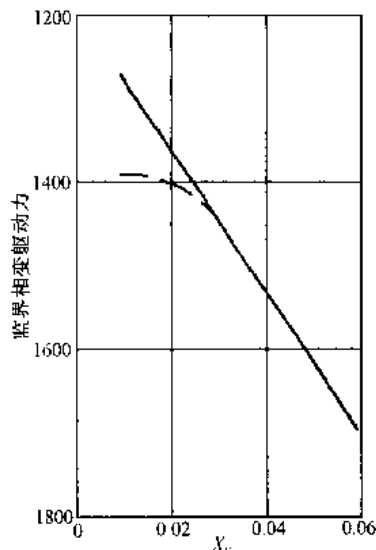


图 12-38 Fe-C 合金马氏体相变的临界驱动力

---: 利用实验 M_s 值及 Fisher-徐模型求得

—: 由(12-150)式求得

1) 徐祖耀, 金属学报, 15(1979), 329。

2) T. Y. Hsu(徐祖耀), J. Mater. Sci., 20(1985), 23。

3) 徐祖耀, 张鸿冰, 罗守福, 金属学报, 20(1984), A151。

4) T. Y. Hsu(徐祖耀), H. B. Chang, Acta Metall., 32(1984), 343。

5) J. Van, Humbeeck, J. Janssen, Mwamba, Ngoie, L. Delaey, Scr. Metall., 18(1984), 893。

于是根据(12-125)式推得 $\Delta U^{a \rightarrow d} = -6N_0 W_{\text{CuZn}}^a \eta^2$ 。

(12-149)式中的 $\Delta G^{a \rightarrow M}$ 可由量热法测得; ΔH 近似地求得 ($T_0 \approx (M_s + A_s)/2$), 也可由切变模量测定求得, 对 Cu-26.29Zn-4.025Al (wt%), $\Delta G^{a \rightarrow M} = 10.4 \text{ J/mol}^{[1], [2]}$ 。这样由 $\Delta G^{a \rightarrow a} = 0$ 定义 T_0 , 由 $\Delta G^{a \rightarrow M}|_{M_s} = 0$ 求出不同成分的 M_s ; 对 Cu-Zn, Cu-Al 和 Cu-Zn-Al, 热力学计算所得的 M_s 与实验值很好符合, 并可获得在 Cu-Zn-Al 中实验无法测得的无序 β 及 β' (B2) 的理论 M_s 值^{[3], [4]~[9]}。

对含 ZrO_2 陶瓷中正方(四角) $t \rightarrow$ 单斜 m 马氏体相变, 可列出

$$\Delta G^{t \rightarrow M} = \Delta G_c^{t \rightarrow M} + \Delta G_{\text{sur}} + \Delta G_{\text{str}} + \Delta G_{\text{mic}} \quad (12-151)$$

其中, ΔG_c 指化学自由能差, ΔG_{sur} 为表面能项, ΔG_{str} 为应变能, ΔG_{mic} 为微裂纹形成能, ΔG_{sur} , ΔG_{str} 和 ΔG_{mic} 均为非化学自由能项。经由相图求得 ΔG_c , 并经估算非化学自由能项后, 即可求得不同成分合金的 T_0 和 M_s 。对 CeO_2 - ZrO_2 所求得的 M_s 与实验值吻合。

对 fcc(β 或 γ) \rightarrow hcp(ϵ) 马氏体相变, 可列出

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon} = \Delta G_c^{\gamma \rightarrow \epsilon} + E_{s,f} \cdot A + B \quad (12-152)$$

其中, ΔG_c 表示化学自由能差, $E_{s,f}$ 为层错能, A 为材料系数, B 相当于应变能。对 Co 及其合金和 Fe-Mn-Si 合金所求得的 M_s ($\Delta G^{\gamma \rightarrow \epsilon} = 0$ 的温度) 也与实验值符合。

M_s 值的热力学预测, 为材料设计提供了有效数据。

2. Fe-C 及 Fe-X-C

Fe-C 系的 $\Delta G^{a \rightarrow s}$ 计算主要有 Fisher-徐模型, KRC 模型和 LFG 模型; Fe-X-C 系的 $\Delta G^{a \rightarrow s}$ 的计算主要有三元规则溶液模型和中心原子模型, 求得 $\Delta G^{a \rightarrow s}$, 连同(12-50)式代入(12-46)式, 由(12-48)式求出 M_s 。

(1) Fisher-徐模型

Fe-C 合金, 按热力学可列出

$$G^a = (1 - x_C^a) \bar{G}_{\text{Fe}}^a + x_C^a \bar{G}_C^a \quad (12-153)$$

$$G^s = (1 - x_C^s) \bar{G}_{\text{Fe}}^s + x_C^s \bar{G}_C^s \quad (12-154)$$

在马氏体相变时, $x_C^a = x_C^s = x_C$, $x_{\text{Fe}}^a = x_{\text{Fe}}^s = x_{\text{Fe}} = 1 - x_C$ 。

因此

$$\Delta G^{a \rightarrow s} = (1 - x_C) [\bar{G}_{\text{Fe}}^a - \bar{G}_{\text{Fe}}^s] + x_C [\bar{G}_C^a - \bar{G}_C^s] \quad (12-155)$$

而

$$\bar{G}_{\text{Fe}}^a = {}^0G_{\text{Fe}}^a + RT \ln a_{\text{Fe}}^a = {}^0G_{\text{Fe}}^a + RT \ln \gamma_{\text{Fe}}^a + RT \ln x_{\text{Fe}}^a \quad (12-156)$$

1) T. Y. Hsu (徐祖耀), X. W. Zhou, J. V. Humbeeck, L. Delaey, Scr. Metall. Mater., 25(1991), 165.

2) 徐祖耀, 周晓望, J. V. Humbeeck, L. Delaey, 材料科学进展, 5(1991), 482.

3) 徐祖耀, 周晓望, 金属学报, 27(1991), A173.

4) 徐祖耀, 周晓望, 材料科学进展, 3(1989), 385.

5) 周晓望, 徐祖耀, 材料科学进展, 5(1991), 205.

6) 周晓望, 徐祖耀, 材料科学进展, 5(1991), 294.

7) T. Y. Hsu (徐祖耀), X. W. Zhou, Acta Metall., 37(1989), 3091.

8) T. Y. Hsu (徐祖耀), Mater. Sci. Forum, 56(1990), 145.

9) X. W. Zhou, T. Y. Hsu (徐祖耀), Acta Metall. Mater., 39(1991), 1041, 1045.

$$\bar{G}_{\text{Fe}}^{\gamma} = {}^{\circ}G_{\text{Fe}}^{\gamma} + RT \ln a_{\text{Fe}}^{\gamma} = {}^{\circ}G_{\text{Fe}}^{\gamma} + RT \ln \gamma_{\text{Fe}}^{\gamma} + RT \ln x_{\text{Fe}}^{\gamma} \quad (12-157)$$

其中, ${}^{\circ}G_{\text{Fe}}^{\gamma}$ 表示纯 Fe 在 i 相 ($i = \alpha, \gamma$) 态的自由能, γ 为活度系数

$$\bar{G}_{\text{C}}^{\alpha} = G_{\text{C}}^{\alpha} + RT \ln a_{\text{C}}^{\alpha} = {}^{\circ}G_{\text{C}} + RT \ln \gamma_{\text{C}}^{\alpha} + RT \ln x_{\text{C}}^{\alpha} \quad (12-158)$$

$$\bar{G}_{\text{C}}^{\gamma} = G_{\text{C}}^{\gamma} + RT \ln a_{\text{C}}^{\gamma} = {}^{\circ}G_{\text{C}} + RT \ln \gamma_{\text{C}}^{\gamma} + RT \ln x_{\text{C}}^{\gamma} \quad (12-159)$$

其中, ${}^{\circ}G_{\text{C}}$ 表示纯石墨的自由能。由以上诸式可得

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} = (1 - x_{\text{C}}) \Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha} + (1 - x_{\text{C}}) RT \ln \frac{\gamma_{\text{Fe}}^{\alpha}}{\gamma_{\text{Fe}}^{\gamma}} + x_{\text{C}} RT \ln \frac{\gamma_{\text{C}}^{\alpha}}{\gamma_{\text{C}}^{\gamma}} \quad (12-160)$$

其中, $\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 为纯 Fe 的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 。

1949 年 Fisher 的工作假定石墨在固溶体内的溶解热与碳浓度及温度无关, 巧妙地应用 Gibbs-Helmholtz 方程¹⁾

$$\frac{d \ln \gamma_{\text{C}}}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = \Delta H_{\text{C}} / R \quad (12-161)$$

将(12-161)式积分, 得

$$\ln \gamma_{\text{C}}^{\alpha} = \Delta H_{\text{C}}^{\alpha} / RT + I_1$$

$$\ln \gamma_{\text{C}}^{\gamma} = \Delta H_{\text{C}}^{\gamma} / RT + I_2$$

I_1 和 I_2 均为积分常数, 则

$$RT \ln \frac{\gamma_{\text{C}}^{\alpha}}{\gamma_{\text{C}}^{\gamma}} = \Delta H_{\text{C}}^{\alpha} - \Delta H_{\text{C}}^{\gamma} + RT \Delta I \quad (12-162)$$

设 Fe-C 相图中铁素体和奥氏体平衡时的浓度分别为 $x_{\text{C}}^{\alpha/\alpha+\gamma}$ 和 $x_{\text{C}}^{\gamma/\gamma+\alpha}$, 假定活度系数 $\gamma_{\text{C}}^{\alpha}$ 和 $\gamma_{\text{C}}^{\gamma}$ 对浓度变化的性质相似, 则 $\frac{\gamma_{\text{C}}^{\alpha}}{\gamma_{\text{C}}^{\gamma}}$ 与 x_{C} 无关, 在 γ - α 平衡时, 有

$$\mu_{\text{C}}^{\alpha} = \mu_{\text{C}}^{\gamma} \text{ 或 } \bar{G}_{\text{C}}^{\alpha} = \bar{G}_{\text{C}}^{\gamma}$$

则

$$RT \ln \gamma_{\text{C}}^{\gamma} x_{\text{C}}^{\gamma} = RT \ln \gamma_{\text{C}}^{\alpha} x_{\text{C}}^{\alpha}$$

或

$$\frac{\gamma_{\text{C}}^{\alpha}}{\gamma_{\text{C}}^{\gamma}} = \frac{x_{\text{C}}^{\gamma/\gamma+\alpha}}{x_{\text{C}}^{\alpha/\alpha+\gamma}}$$

取由 Fe-C 相图中一定温度下的 $x_{\text{C}}^{\gamma/\gamma+\alpha}$ 和 $x_{\text{C}}^{\alpha/\alpha+\gamma}$ 值, 也能求得一定温度下的 $RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{C}}^{\alpha}}{\gamma_{\text{C}}^{\gamma}} \right)$ 。应用 $\Delta H_{\text{C}}^{\alpha}$ 和 $\Delta H_{\text{C}}^{\gamma}$ 数据, 由(12-162)式得 $R \Delta I$, 徐祖耀等采用较新数据求得

$$RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{C}}^{\alpha}}{\gamma_{\text{C}}^{\gamma}} \right) = 67446 - 36.74T \quad (12-163)$$

并考虑 KRC 几何模型的 $RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{Fe}}^{\alpha}}{\gamma_{\text{Fe}}^{\gamma}} \right)$ 式, 即(12-74)式, 取 $Z=5$, 对铁素体 $n=3$, 对奥氏体 $n=1$, 得

$$RT \ln \left(\frac{\gamma_{\text{Fe}}^{\alpha}}{\gamma_{\text{Fe}}^{\gamma}} \right) = \frac{RT}{5} \left[3 \ln \frac{3 - 8x_{\text{C}}}{3(1 - x_{\text{C}})} - \ln \frac{1 - 6x_{\text{C}}}{1 - x_{\text{C}}} \right] \quad (12-164)$$

将原始 Fisher 模型¹⁾修正成为 Fisher-徐模型²⁾, 表述为

1) J. C. Fisher, Trans. AIME, 185(1949), 688.

2) T. Y. Hsu(徐祖耀), H. B. Chang, S. F. Luo, J. Mater. Sci., 18(1983), 3206.

$$\begin{aligned}
\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} &= (1 - x_C) \Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha} + x_C RT \ln \left(\frac{\gamma_C^\alpha}{\gamma_C^\gamma} \right) + (1 - x_C) RT \ln \left(\frac{\gamma_{Fe}^\alpha}{\gamma_{Fe}^\gamma} \right) \\
&= (1 - x_C) \Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha} + 67446 - 36.74T \\
&\quad + (1 - x_C) \frac{RT}{5} \left[3 \ln \frac{3 - 8x_C}{3(1 - x_C)} - \ln \frac{1 - 6x_C}{1 - x_C} \right] \quad (12-165)
\end{aligned}$$

对不同碳浓度合金的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$, 可表为

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} = \begin{cases} 674.46 - 0.36589T & (x_C = 0.01) \\ 1348.92 - 0.72476T & (x_C = 0.02) \\ 2023.38 - 1.08717T & (x_C = 0.03) \\ 2697.84 - 1.44179T & (x_C = 0.04) \\ 3372.30 - 1.78945T & (x_C = 0.05) \\ 4046.76 - 2.13070T & (x_C = 0.06) \end{cases} \quad (12-166)$$

由 Fisher-徐模型, 使用不同作者的 $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 值所求得 Fe-C 的 T_0 和 M_s 温度如图 12-40 所示, 其中, ●, ○和●为 M_s 的实测值, 可见, M_s 计算值与实测值符合, 尤其是应用 Kaufman 的 $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 值结果与实测完全吻合。

(2) KRC 模型

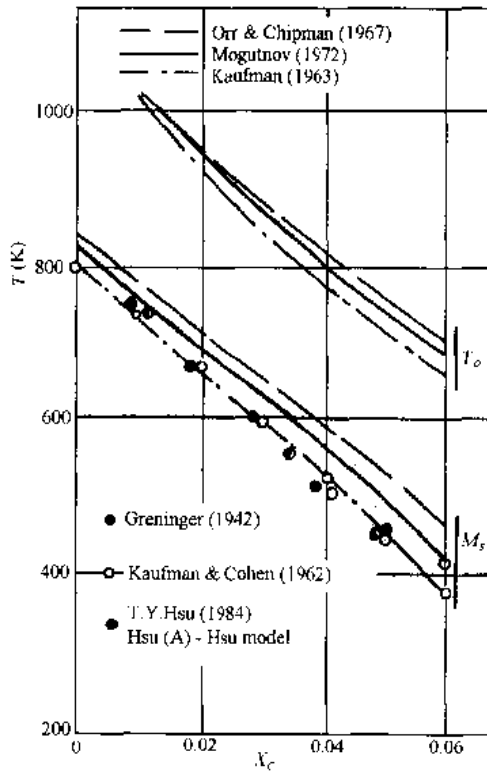


图 12-40 由 Fisher-Hsu 模型计算所得 Fe-C 的 T_0 及 M_s

由(12-94)式的 a_C^γ , (12-95)式的 a_C^α , (12-99)式的 a_{Fe}^γ 和 (12-101)式的 a_{Fe}^α , 得 $x_\alpha = x_\gamma$ 时 KRC 模型对 $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 的表述式^{1), 2)}

$$\begin{aligned}
\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} &= \frac{RT}{(Z_\alpha - 3)(Z_\gamma - 1)} [(Z_\gamma - 1) \\
&\quad (3 - Z_\alpha x_\gamma) \ln(3 - Z_\alpha x_\gamma) - (Z_\alpha - 3) \\
&\quad (1 - Z_\gamma x_\gamma) \ln(1 - Z_\gamma x_\gamma) + (Z_\alpha - 3Z_\gamma) \\
&\quad (1 - x_\gamma) \ln(1 - x_\gamma) - 3(Z_\gamma - 1) \\
&\quad (1 - x_\gamma) \ln 3] + x_\gamma [\Delta \bar{H}_C^\alpha - \Delta \bar{H}_C^\gamma \\
&\quad - (\Delta \bar{S}_C^{\alpha \rightarrow \gamma} - \Delta \bar{S}_C^{\gamma \rightarrow \alpha}) T] \\
&\quad + (1 - x_\gamma) \Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha} \quad (12-167)
\end{aligned}$$

其中, $Z_\gamma = 14 - 12 \exp(-w_\gamma/RT)$ 及 $Z_\alpha = 14 - 8 \exp(-w_\alpha/RT)$ 。采用 SBA 得到的 w_γ 的平均值 8054 J/mol, $\Delta \bar{H}_C^\gamma = 38573$ J/mol 和 $\bar{S}^{\alpha, \gamma} = 13.48$ J/(mol · K); 按 Lobor 和 Geiger³⁾ 和 $\Delta \bar{H}_C^\alpha = 112.2$ K J/mol, $\Delta \bar{S}^{\alpha \rightarrow \gamma} = 51.46$ J/(mol · K); 参照 SBA, 采用 $w_\alpha = -8373$ J/mol 并应用 Kaufman 等给出的 $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$, 由(12-167)式所求得 KRC 的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 如图 12-41 所示。由(12-167)式的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 连

1) T. Y. Hsu(徐祖耀), Y. W. Mou, Acta Metall., 32(1984), A1469.

2) 徐祖耀, 牟翊文, 金属学报, 21(1985), A107.

3) J. A. Lobo, G. H. Geiger, Metall. Trans., 7A(1976), 1347, 1359.

同(12-50)和(12-46)式,由(12-48)式求得不同浓度 Fe-C 合金的 M_i 如图 12-42 所示。图 12-42 中采用 Orr-Chipman 的 ΔG_{Fe}^{Fe-C} 与实测 M_i 完全吻合。

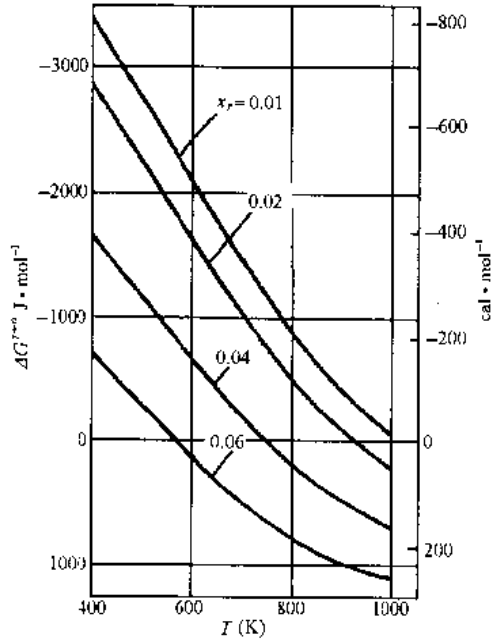


图 12-41 以 KRC 模型和 Kaufman 等 ΔG_{Fe}^{Fe-C} 值计算所得的 ΔG_F^{Fe-C}

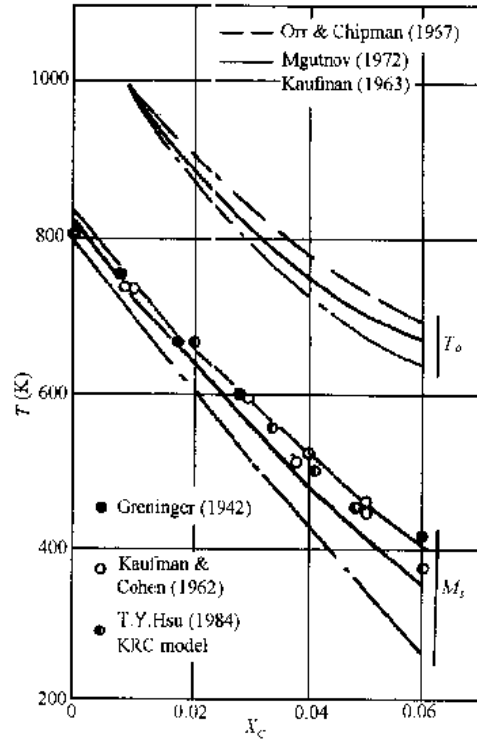


图 12-42 由 KRC 模型计算 Fe-C 所得的 M_i

(3) LFG 模型

利用(12-102)式的 a_C^C 、(12-103)式的 a_C^a 、(12-109)式的 a_{Fe}^a 和(12-117)式的 a_{Fe}^C 得 LFG 模型对 ΔG_{Fe}^{Fe-C} 的表述式¹⁾

$$\begin{aligned} \Delta G_F^{Fe-C} = & RT[2x_F \ln x_F + 4(1 - x_F) \ln(1 - x_F) + 5(1 - 2x_F) \ln(1 - 2x_F) \\ & - 3(3 - 4x_F) \ln(3 - 4x_F) + 9(1 - x_F) \ln 3 + 4x_F \ln \frac{\delta_a - 3 + 5x_F}{\delta_a + 3 - 5x_F} \\ & + 12(1 - x_F) \ln \frac{3(1 - 2J_a) + (8J_a - 3)x_F - \delta_a}{2J_a(4x_F - 3)} \\ & - 6x_F \ln \frac{\delta_F - 1 + 3x_F}{\delta_F + 1 - 3x_F} - 6(1 - x_F) \ln \frac{1 - 2J_F + (4J_F - 1)x_F - \delta_F}{2J_F(2x_F - 1)}] \\ & + (1 - x_F) \Delta G_{Fe}^{Fe-C} + x_F [\Delta \bar{H}_C^a - \Delta \bar{H}_C^C - (\Delta \bar{S}^{Fe-C} - \Delta \bar{S}^{Fe-C})T \\ & + 4w_a - 6w_F] \end{aligned} \quad (12-168)$$

采用牟翊文和徐祖耀所求得的 LFG 模型 C-C 交互作用能 w 、 $\Delta \bar{H}$ 和 $\Delta \bar{S}^{Fe-C}$ ²⁾,并应用 Kaufman 等和 Mogutnov 等的 ΔG_{Fe}^{Fe-C} 值,以(12-168)式求出 LFG 的 ΔG_F^{Fe-C} ,如图 12-43 所示。与图 12-41 比较,可见由 KRC 和 LFG 模型所得的 ΔG_F^{Fe-C} 相差不大,由 LFG 的 ΔG_F^{Fe-C} ,配合

1) 徐祖耀,牟翊文,金属学报,23(1987),A33.

2) Y. W. Mo, T. Y. Hsu(徐祖耀),Acta Metall., 34(1986),325.

$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$, 求得 Fe-C 的 M_s , 见图 12-44。计算所得的 M_s 与实测值符合, 以 Mogutnov 等的 $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 配合 LFG 模型更为合适。

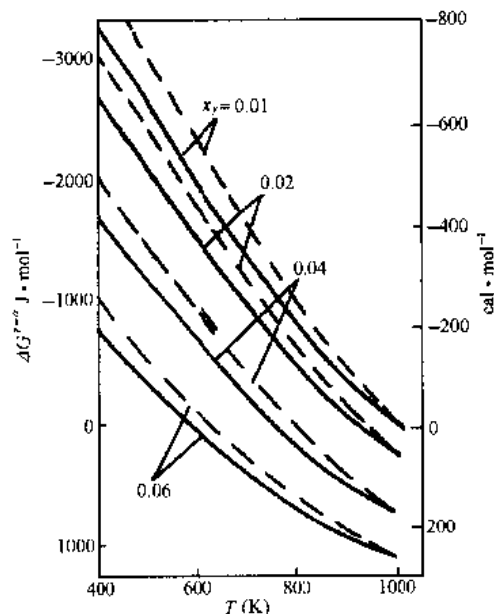


图 12-43 LFG 模型和 Kaufman 等及 Mogutnov 的 $\Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 计算所得的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$

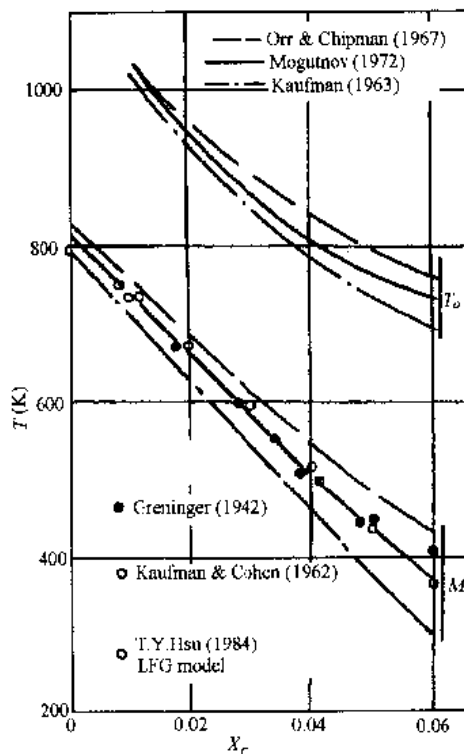


图 12-44 由 LFG 模型计算所得的 Fe-C 的 M_s

(4) 三元规则溶液模型

徐祖耀将 Fe-X-C 作为规则溶液, 建议由下式求得铁基三元合金 Fe-X-C 马氏体相变时的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha^{(1),(2)}}$:

$$\begin{aligned} \Delta G_{Fe-X-C}^{\gamma \rightarrow \alpha} = & X_{Fe} \Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha} + x_C RT \cdot \ln \left(\frac{\gamma_C^\alpha}{\gamma_C^\gamma} \right) \\ & + x_i \Delta G_i^{\gamma \rightarrow \alpha} + x_i (1 - x_i) (B - A) \end{aligned} \quad (12-169)$$

其中, γ_C 表示碳在三元固溶体中的活度系数, i 表示合金元素。B 和 A 分别为 Fe 和 X(i) 在 γ 及 α 相中的交互作用系数, $x_i (1 - x_i) (B - A) = \Delta \Omega^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 。分别(12-169)式对 Fisher 的三元系粗略表示式作了精化, 并改进了 Rao 等原始的表达式³⁾, (12-169)式中忽略了 $x_i x_C \cdot (D - C)$, 其中 D 和 C 分别为碳和合金元素在奥氏体及铁素体的交互作用系数(x_i 和 x_C 的乘积很小, D 和 C 值相差不大)。

对 Fe-Ni-C 和 Fe-Cr-C 系, 采用 Wada 等的 γ_C^γ 值^{4), 5)}, Lobo 和 Geigen 的 Fe-C 中 γ_C^α 值¹⁾, A, B 采用 Fe-X 值²⁾, 经估算奥氏体在 M_s 时的屈服强度, 计算了它们的 M_s 值, 如图

1) H. Chang, T. Y. Hsu, Acta Metall., 34(1986), 333.

2) 徐祖耀, 金属学报, 16(1980), 426.

3) M. M. Rao, R. J. Russell, P. G. Winchell, Trans AIME, 239(1967), 634.

4) T. Wada, H. Wada, J. F. Elliott, J. Chipman, Metall Trans, 2(1971), 2199.

5) T. Wada, H. Wada, J. F. Elliott, J. Chipman, Metall Trans, 3(1972), 2865.

12-45 所示。其中一些○,×和△均表示实测 M_s 温度,可见计算值和实测值很好符合,且较 Rao 等的计算值³⁾(图 12-45 中的---线)略胜一筹。

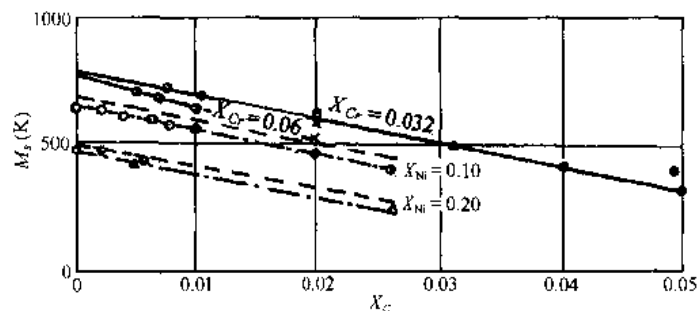


图 12-45 Fe-Ni-C 系和 Fe-Cr-C 系的 M_s 温度 —— 2); - - - 2); --- 2,3)

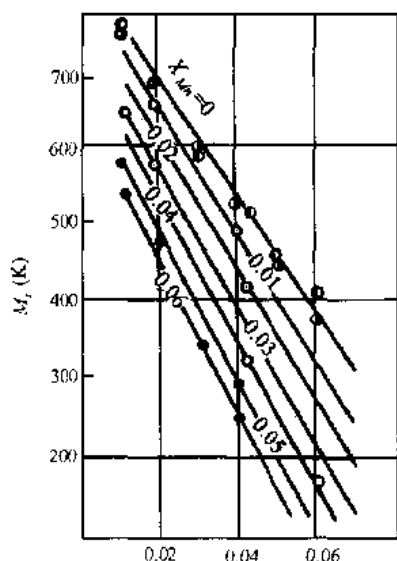


图 12-46 通过三元规则模型,采用 Chipman 的 ΔG_{Fe}^{Fe-C} 所得的 M_s 值实验值 ● — Andrews(A); ○ — Andrews(B); ● — Grenings; ● — Kaufman-Cohen

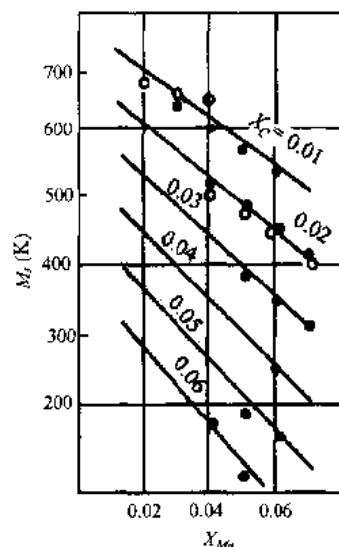


图 12-47 通过三元规则模型,采用 Chipman 的 ΔG_{Fe}^{Fe-C} 所得的 M_s 值实验值 ● — Andrews(A); ○ — Andrews(B)

对 Fe-Mn-C,应用三元规则模型求得的 M_s 与实验值也很好符合,如图 12-46 和图 12-47^{4),5)}所示。

(5) Zener 对合金元素影响的处理

早年 Zener 提出,Fe-C 基合金中,合金元素 i 对 ΔG_{Fe}^{Fe-C} 的影响有磁性项 ΔT_{mag} 和非磁性项 ΔT_{nm} ,导致纯铁 T_0 的改变⁶⁾。ADP 在 LFG 模型的 ΔG^{Fe-C} 式中列入 $(1-x_C)[141 \sum_i x_i$

1) J. A. Lobo, G. H. Geigen, Metall. Trans., 7A(1976), 1347.

2) 徐祖耀,金属学报,16(1980),420.

3) M. M. Rao, R. J. Russell, P. G. Winchell, Trans. AIME, 239(1967), 634.

4) H. Chang, T. Y. Hsu(徐祖耀), Acta Metall., 34(1986)333.

5) 张鸿冰,倪乐民,徐祖耀,金属学报,23(1987),A42.

6) C. Zener, Trans. AIME, 203(1955), 619.

• $(\Delta T_{\text{mag}}^i + \Delta T_{\text{nm}}^i)] + \Delta G_{\text{Fe}}^{\text{Fe}}\{T_1\}$ 。其中 $T_1 = T - 100 \sum_i x_i \Delta T_{\text{mag}}^i$ ，以此结合 LFG 模型、Fisher-徐模型和三元规则模型处理 Fe-Mn-C 和 Fe-Ni-C¹⁾，分别求得 M_i ，均获满意的结果。

(6) 中心原子模型(Central Atoms Model, 简称 CAM)

中心原子模型(CAM)由 Mathieu 等²⁾和 Lupis 与 Elliot³⁾提出。用以解决富集溶液和稀固溶体问题。这个模型考虑由一个中心原子及其最邻近的原子所组成的一个结构,用经典假设(即自由度的分离,液体状态的准晶体结构,以及无长程交互作用等)描述固溶体的组态,热力学偏微分函数根据 Bragg-William 或 Guggenheim 的经典统计处理推导。对剩余熵,模型中考虑了振动的自由度的影响,用 Einstein 振子描述。假设中心原子自由能与最邻近原子成分呈线性关系,就可得到规则模型和准化学模型。

Foo 和 Lupis⁴⁾及 Enomoto 和 Aaronson⁵⁾将 CAM 应用于 Fe-C 系,总结出 Fe-C 合金固溶体中 Fe 和 C 活度的表达式为

$$\begin{cases} \ln a_{\text{Fe}} = \ln Y_{\text{Fe}} - S - A \\ \ln a_{\text{C}} = \ln y_{\text{C}} + 2Z' \ln \omega_{\text{C}} + \ln [\Gamma \gamma_{\text{C}}^{\text{C}}] \end{cases} \quad (12-170)$$

式中, $S = (Z + \Gamma Z') \ln Y_{\text{Fe}} + \{(z + \Gamma z') - \Gamma\} \ln Y_{\text{V}}$; $A = z \ln(1 + y_{\text{C}}) + z' \Gamma \ln(1 + y_{\text{C}} \omega_{\text{C}})$; $\omega_{\text{C}} = 1 + \lambda_{\text{CC}} y_{\text{C}} + \lambda_{\text{CC}} (2\lambda_{\text{CC}} - 1) y_{\text{C}}^2$; Y_{Fe} , Y_{C} 和 Y_{V} 分别为亚点阵中 Fe, C 原子及其所属的

结点之比,与摩尔分数的关系是: $Y_{\text{Fe}} = \frac{x_{\text{Fe}}}{x_{\text{Fe}} + x_{\text{C}}}$; $Y_{\text{C}} = \frac{x_{\text{C}}}{\Gamma(1 - x_{\text{C}})}$; $Y_{\text{V}} = \frac{\Gamma - (1 + \Gamma)x_{\text{C}}}{\Gamma(1 - x_{\text{C}})}$ 。这里 Γ 是间隙位置数目与置换位置数目之比,数值见表12-2。 y_{Fe} , y_{C} 和 y_{V} 分别为 Fe, C 原子和

空位与所有溶剂原子(Fe 或 V)之比: $y_{\text{Fe}} = 1$; $y_{\text{C}} = \frac{x_{\text{C}}}{\Gamma - (1 + \Gamma)x_{\text{C}}}$; $y_{\text{V}} = 1$ 。 Z 和 z 分别是一个

置换位置的置换配位数和间隙配位数。 Z' 和 z' 分别是一个间隙位置相应的配位数, bcc 和 fcc 中 Z , z , Z' 和 z' 的数值列在表12-2。 λ_{CC} 是碳-碳交互作用系数, $\ln \gamma_{\text{C}}^{\text{C}}$ 是无限稀固溶体中碳的活度系数。

根据 Lobo 和 Geiger 的活度数据,利用下式:

$$\ln \gamma_{\text{C}}^{\text{C}} = \lim_{x_{\text{C}} \rightarrow 0} \left[\frac{a_{\text{C}}}{x_{\text{C}}} \right] \quad (12-171)$$

计算无限稀铁素体和奥氏体中碳的活度系数,结果列在表12-3中。

根据(12-170)式和已求得的 $\ln \gamma_{\text{C}}^{\text{C}}$, 并采用 Lobo 和 Geiger 的活度数据,求出铁素体和奥氏体中碳-碳交互作用系数 λ_{CC} , 结果列在表12-4中。结果表明,铁素体中碳-碳之间存在着不可忽略的相互吸引作用。

用 CAM 计算所得 Fe-C 的 M_i 与 Fisher-徐模型计算所得的一致⁶⁾。CAM 比以前的各种模型更为优越,不用假设随机混合,最可能的原子组态可在体系自由能最小的条件下求

- 1) 李箭,徐祖耀,金属学报,23(1987),A321。
- 2) J. C. Mathieu, D. Durand, E. Bonnier, J. Chem. Phys. 11-12(1965), 1289。
- 3) C. H. P. Lupis, J. F. Elliot, Acta Metall., 15(1967), 255。
- 4) E. H. Foo, C. H. P. Lupis, Acta Metall., 21(1973), 1409。
- 5) M. Enomoto, H. I. Aaronson, CALPHAD, 9(1985)43。
- 6) 潘牧,徐祖耀,材料科学进展,2(1988)(5), 32。

表12-3 无限稀铁素体和奥氏体中碳的活度系数 $\ln\gamma_c^0$

铁素体	奥氏体	文献
$-5.19+12431/T$	$-2.1+5390/T$	2)
$(109690-39.90T)/RT$	$(38500-10.67T)/RT$	4)
$(109680-39.90T)/RT$	$(38460-10.65T)/RT$	4)
$(107590-37.82T)/RT$	$(38520-10.81T)/RT$	4)
$-5.634+12895/T$	$0.87+4173/T$	3)

表12-4 铁素体和奥氏体中碳-碳交互作用系数 λ_{cc}

铁素体	奥氏体	文献
	$1-\exp\left[\frac{-0.12590}{T}\right]$	2)
$1-\exp[25410/RT]$	$1-\exp[-1250/RT]$	4)
$1-\exp[25310/RT]$	$1-\exp[-1380/RT]$	4)
$1-\exp[26880/RT]$	$1-\exp[-1670/RT]$	4)
$1-\exp\left[\frac{5.467-2020}{T}\right]$	$1-\exp\left[\frac{-075-917}{T}\right]$	3)

得,在求自由能最小时,邻近结点上原子的所有组态都加以考虑。通过这些,可以考虑中心原子对一定数目的固溶原子的不同组态会引起能量的不同,这是 LFG, KRC 模型未能完成的。并且, CAM 考虑了振动熵的贡献。

中心原子模型(CAM)是计算 Fe-X-C 系热力学比较完善的模型,由此可以直接导出各元素的活度方程式,从而计算 ΔG^0 。Fe-X-C 三元系合金固溶体中各元素的活度方程可表示为^{1),2)}

$$\begin{aligned}\ln a_1 &= \ln Y_1 - S - A \\ \ln a_2 &= \ln Y_2 + 2Z \ln \omega_2 + 2z \ln \omega'_2 - S - A + \ln \gamma_2^0 \\ \ln a_3 &= \ln y_C + 2Z' \ln \omega_C + 2z \ln \omega'_C + \ln(\Gamma \gamma_C^0)\end{aligned}\quad (12-172)$$

其中

$$\begin{cases} A = Z \ln(1 + y_2 \omega_2) + z \ln(1 + y_C \omega_C) + Z' \Gamma \ln(1 + y_2 \omega'_2) + z' \Gamma \ln(1 + y_C \omega'_C) \\ S = (Z + \Gamma Z') \ln Y_1 + \{(z + \Gamma z') - \Gamma\} \ln Y_V \end{cases}$$

这里1和2分别表示 Fe 和合金元素 i , C 表示碳, V 表示间隙位置的空位, Y 是亚点阵中的原子百分数,与摩尔分数的关系为

$$\begin{aligned}Y_1 &= \frac{x_1}{1 - x_C}; & Y_2 &= \frac{x_C}{1 - x_C} \\ Y_C &= \frac{x_C}{\Gamma(1 - x_C)}; & Y_V &= \frac{\Gamma - (1 + \Gamma)x_C}{\Gamma(1 - x_C)}\end{aligned}\quad (12-173)$$

这里 Γ 是间隙位置数目与置换位置数目之比, y_i 是 i 原子与所有溶剂原子(Fe 或 V)之比:

$$\begin{aligned}y_1 &= 1; & y_2 &= x_2/x_1 \\ y_C &= \frac{x_C}{\Gamma - (1 + \Gamma)x_C}; & y_V &= 1\end{aligned}\quad (12-174)$$

	Z	z	Z'	z'	$\Gamma (= z/Z')$
$\alpha(\text{bcc})$	8	6	2	4	3
$\gamma(\text{fcc})$	12	6	6	12	1

设 Z 和 z 分别是一个置换位置的置换配位数和间隙配位数, Z' 和 z' 分别是一个间隙位置的置换配位数和间隙配位数,在 bcc 和 fcc 中它们的数值为

对于合金量不超过 0.15at% 的固溶体, (12-172) 式中, ω_i 和 ω'_i 可用下式表示:

$$\omega_i \text{ 或 } \omega'_i = 1 + a_2 y_2 + a_C y_C + b_{22} y_2^2 + b_{2C} y_2 y_C + b_{CC} y_C^2 \quad (12-175)$$

λ_{ij} 是固溶原子 i 和 j 的交互作用系数, ω 函数的系数为:

1) E. H. Foo, C. H. P. Lupis, Acta Metall., 21(1973), 1409
2) M. Enomoto, H. L. Aaronson, CALPHAD, 9(1985)43.

(12-172)式中, $\ln\gamma_2^0$ 和 $\ln\gamma_C^0$ 分别是合金元素2和C在无稀限固溶体中的活度系数。根据已知的活度方程,即可求出奥氏体转变到相同成分的铁素体时自由能的变化,如下式:

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha} = x_{Fe} \Delta G_{Fe}^{\gamma \rightarrow \alpha} + x_2 \Delta G_2^{\gamma \rightarrow \alpha} + x_{Fe} RT \ln \frac{a_{Fe}^{\alpha}}{a_{Fe}^{\gamma}} + x_2 RT \ln \frac{a_2^{\alpha}}{a_2^{\gamma}} + x_C RT \ln \frac{a_C^{\alpha}}{a_C^{\gamma}} \quad (12-176)$$

ω_1, ω_2	a_2	a_C	b_{22}	b_{2C}	b_{CC}
ω_2	λ_{22}	0	$\lambda_{22}(2\lambda_{22}-1)$	0	0
ω_C	λ_{2C}	0	$\lambda_{2C}(2\lambda_{2C}-1)$	0	0
ω_2	0	λ_{2C}	0	λ_{2C}^2	$\lambda_{2C}(2\lambda_{2C}-1)$
ω_C	0	λ_{CC}	0	λ_{2C}^2	$\lambda_{CC}(2\lambda_{CC}-1)$

对Fe-Mn-C,利用测得不同成分的 M_i 及在 M_i 时奥氏体的屈服强度数据¹⁾,选用上述Fe-C的 $\ln\gamma_2^0$ 和 λ_{CC} ²⁾;采用Fe-Mn-C中碳在奥氏体内的活度数据³⁾,计算了Mn-C交互作用系数,并假定铁素体中Mn-C交互作用系数为零⁴⁾, $\ln\gamma_2^0$ 和 λ_{22} 值由剩余自由能 G^r 按下式计算求得:

$$\ln\gamma_2^0 = \frac{1}{RT} [\bar{G}_2^r]_{x_2=0}$$

$$\lambda_{22} = \left[\frac{\partial \bar{G}_2^r}{\partial x_2} \right]_{x_2=0} / 2Z \quad (12-177)$$

\bar{G}^r 选用 Kirchner 等的数据⁵⁾,其中考虑了磁性的影响,纯铁的自由能选自 Orr 和 Chipman,纯Mn的自由能值选自文献⁶⁾;活度系数和交互作用系数如表12-5所示。

表12-5 Fe-Mn-C 中碳和合金元素在铁素体 $\alpha(\text{bcc})$ 和奥氏体 $\gamma(\text{fcc})$ 内的活度系数和交互作用系数

	$\alpha(\text{bcc})$	$\gamma(\text{fcc})$	文献
$\ln\gamma_C^0$	$-5.634 + 12895/T$	$-0.87 + 4173/T$	1)
λ_{CC}	$1 - \exp[5.467 - 2020/T]$	$1 - \exp[0.75 - 917/T]$	3)
$\ln\gamma_2^0$	$(-805 + 3.928T + 1500S_{\text{mag}})/RT$	$(-5210 + 4.56T)/RT$	5)
λ_{2C}	0	$0.1725 - 435.5/RT$	6)
λ_{22}	$-(-805 + 3.928T + 1500S_{\text{mag}})/8RT$	$-(5210 + 4.56T)/8RT$	7)

以CAM计算Fe-Mn-C的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}(T)$ 曲线如图12-48所示。将 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 值连同(12-148)式所得的 $\Delta G^{\alpha \rightarrow M}$ 求得Fe-Mn-C的 M_i 与实验值很好符合,见图12-49,其中列出经修正的LFG(M-LFG)和经修正的三元规则溶液模型(M-Hsu)以作比较,可见以CAM所得的结果更为准确⁷⁾。

- 1) 潘牧,徐祖耀,金属学报,25(1989),A389.
- 2) 潘牧,徐祖耀,材料科学进展,2(1988),32.
- 3) T. Wada, H. Wada, J. F. Elliott, J. Chipman Metall. Trans., 3(1972), 1657.
- 4) M. Fuomoto, H. I. Aaronson, CALPHAD, 9(1985), 43.
- 5) G. Kirchner, T. Nishizawa, B. Uhrenius, Metall. Trans., 4(1973), 167.
- 6) J. F. Breedis, L. Kaufman, Metall. Trans., 2(1971), 2359.
- 7) 徐祖耀,潘牧,金属学报,25(1989),A250.

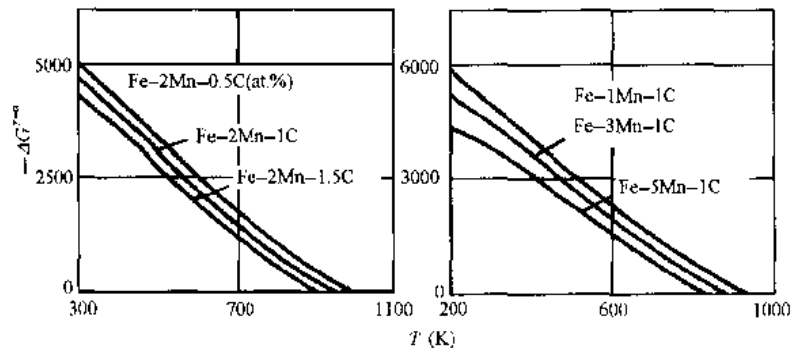


图12-48 Fe-Mn-C 合金的 $\Delta G^{T \rightarrow 0}$

对 Fe-Ni-C, 采用实测的奥氏体屈服强度和 M_s , 选用文献¹⁾的纯 Ni 自由能值, 表12-5 中 Fe-C 的 γ_C^0 和 λ_{CC} , Ni 的活度系数及其交互作用系数选自表12-6中的数据。

表12-6中, $(S_{Fe})_{mag}$ 为纯铁的磁性熵, 采用 Weiss 和 Tauer 的数据²⁾; $E-4T$ 表示 $10^{-4}T$, $E-7T^2$ 表示 $10^{-7}T^2$, 余类推。

表12-6 Fe-Ni-C 中碳和合金元素在铁素体 α (bcc) 和奥氏体 γ (fcc) 内的活度系数和交互作用系数

	α (bcc)	文献	γ (fcc)	文献
$\ln \gamma_C^0$	$1.596E-4T - 1.909E-7T^2 + 161/T$ $+ 400(S_{Fe})_{mag}/1.98/T$	2)	$-4.608E-4T + 1.965E-7T^2 + 251.6T$	3)
λ_{22}	$7.88E-3T^2 + 3.93752E-9T^2 - 4559/T$ $+ 400(S_{Fe})_{mag}/1.98/T$	2)	$7.716E-3 - 3.288E-6T^2 - 9397/T$	3)
λ_{2C}	0	3)	$-2.2 - 7600/T$	3)

图12-49中列出由 CAM, M-LFG 和 M-Hsu 模型求得 Fe-Ni-C 的 M_s 与实验值的比较, 可见两者很好符合。

3. 含 ZrO_2 陶瓷

徐祖耀等由优化 ZrO_2 - CeO_2 相图, 求得 8mol%, 10mol% 和 12mol% CeO_2 - ZrO_2 中 t 相和 m 相的吉布斯自由能值并由此得到它们的 T_0 温度, 分别为 999, 838 和 691K^{3), 4)}。由非化学自由能的估算, 可求得 M_s 温度。对 8mol% CeO_2 - ZrO_2 的 M_s 可如下述求得^{5), 6)}。

将(12-151)式改写成

$$\Delta G^{T \rightarrow M} = V(\Delta G_{ch} + \Delta G_{st}) + S\Delta G_{sur}$$

1) R. J. Weiss, K. J. Tauer, Phys. Rev., 102(1956), 1490.

2) 徐祖耀、潘牧, 金属学报, 25(1989), A250.

3) J. S. Kirkaldy, B. A. Thomson, E. A. Baganis, in Hardenability Concepts with Applications to Steels, Doane, AIME, 1978.

4) L. Kaufman, H. Nesor, Z. Metallk., 64(1973), 249.

5) T. Y. Hsu(徐祖耀), L. Li, B. Jiang, Mater. Trans. JIM, 37(1996), 1281.

6) L. Li, Zuyao Xu(Hsu T. Y.), Q. Ao, J Mater Sci. Technol., 12(1996), 159.

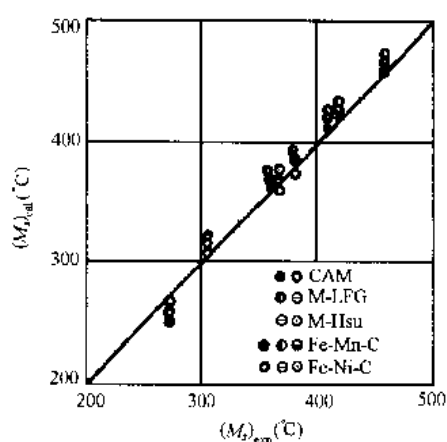


图12-49 M_s 温度计算值与实验值的比较

对8mol%CeO₂-ZrO₂的 M_s 温度 ($\sim 320^\circ\text{C}$), 得 $\sigma_y (M_s) = 910\text{MPa}$ 。设诱发 $t \rightarrow m$ 相变所需的临界切应力为 τ_c , 相变应变为 γ_T , 设 Schmid 因子为1/2, 参考 Hannink 等工作, 取 $\gamma_T = 0.157$, 则得

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{shr}} &= (1/2)\tau_c\gamma_T = (1/2)[(910\text{MPa}/2) \times 0.157] \\ &= 35.72 \times 10^6\text{J/m}^3 = 774.5\text{J/mol}\end{aligned}\quad (12-179)$$

对8mol%CeO₂-ZrO₂, 计算得摩尔量为127.1328g/mol, 经测得其密度为5.864g/cm³, 因此得量纲转换为1J/m³ = 21.68 × 10⁻⁶J/mol。

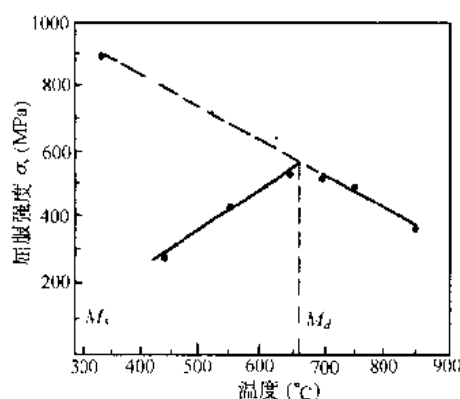


图12-50 8mol%CeO₂-ZrO₂中压力屈服强度与温度的关系

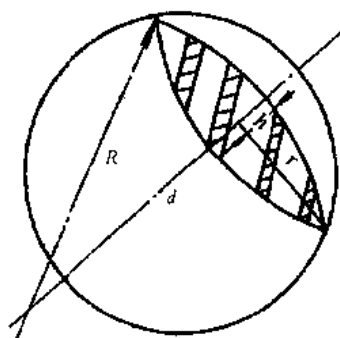


图12-51 在 t 相中形成透镜状马氏体示意图

膨胀应变能决定于材料的杨氏弹性模量 E , 泊松比 ν 和相变时体积改变 $\Delta V/V$, 即

$$\Delta G_{\text{di}} = [E/9(1 - \nu)](\Delta V/V)^2 \quad (12-180)$$

参考纯 ZrO₂ 在293~1633K 的模量值为168.68~94.15MPa, 经膨胀仪测定8Ce-ZrO₂ 的 $\Delta V/V = 0.050$, 取 $\gamma = 0.25$, 则 $\Delta G_{\text{di}} = 56.30 \times 10^6\text{J/m}^3 = 1220.58\text{J/mol}$ 。设马氏体呈透镜状, 如图12-51, 其盘半径为 r , 厚度为 $2h$, 弧度(圆半径)为 R , 在直径为 d 的 t 相中形成; 则经相变的透镜状体积 $V = (1/6)\pi h(3r^2 + h^2) \times 2$ 。经相变部分的表面积 $S = 2\pi R h \times 2$ 。测得 $d = 1.38\mu\text{m}$, 并取 $R = d, r = d/3$, 及 $h = d/10$ 。

ΔG_{sur} 可表示为

$$\Delta G_{\text{sur}} = (S/V)[\Delta\sigma_a + \Delta\sigma_{tw}] \quad (12-181)$$

其中, $\Delta\sigma_a$ 为单位面积的自由能改变, 取 $\sigma_a = 0.36\text{J/m}^2$, 根据 Evans 等对孪晶界能量的估算:

$$\Delta\sigma_{tw} = [(n-1)(n+1)/6n] \times \Gamma_{tw} \quad (12-182)$$

其中, n 为孪晶数, 估计为 8, Γ_{tw} 为孪晶界能量, 取 $\Gamma_{tw} = 0.43\text{J/m}^2$, 则 $\Delta\sigma_{tw} = 0.564\text{J/m}^2$ 。因此, 得

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{sur}} &= (S/V)[\Delta\sigma_a + \Delta\sigma_{tw}] = 23.40 \times 10^6\text{J/m}^3 \\ &= 507.31\text{J/m} \end{aligned} \quad (12-183)$$

令(12-178)式为零, 并将有关数据代入, 则得 8Ce-TZP 中形成一片马氏体所需的化学驱动力(临界值)为

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{ch}}^{t \rightarrow m} |_{M_s} &= \Delta G_{\text{shr}} + \Delta G_{\text{dil}} + (S/V)[\Delta\sigma_a + \Delta\sigma_{tw}] \\ &= (774.54 + 1220.58 + 507.31)\text{J/mol} = 2502.40\text{J/mol} \end{aligned} \quad (12-184)$$

对照 8mol% CeO₂-ZrO₂ 中 t 相和 m 相自由能值, 可得其 M_s 为 595.34K, 与实测值 593K 甚为接近¹⁾。

4. fcc(β 或 γ) \rightarrow hcp(ϵ)马氏体相变

(1) 钴及其合金

按 ΔG 的近似式有

$$\Delta G^{\beta \rightarrow \epsilon}(T) = \Delta H^{\beta \rightarrow \epsilon}(T_0) \cdot \frac{T_0 - T}{T}$$

由相应的 ΔH 值求得纯钴、Co-14Ni 和 Co-3.5Cu 的 $\Delta G^{\beta \rightarrow \epsilon}(T)$ 值^{2), 3)}, 如图 12-52。徐祖耀和陆明炯提出钴及其合金中 fcc \rightarrow hcp 的相变临界驱动力与层错能有关^{2), 4)}。设层错能为 E_{sf} , 孪晶界面能为 σ_{tw} , 晶界能为 $\sigma_{1,2}$, 则 $E_{sf} = 2\sigma_{tw}$, 得

$$\Delta G_{\text{C}}^{\beta \rightarrow \epsilon} = 420(E_{sf}/\sigma_{1,2}) + 1.38 \text{ J/mol}$$

其中, 1.38J/mol 相当于相变应变能, (12-152)式为上式的普遍式。

(2) Fe-Mn-Si 合金

Fe-Mn-Si 合金作为形状记忆材料问世后, 低层错能合金的 fcc(γ) \rightarrow hcp(ϵ)马氏体相变备受关注, 其热力学研究也相应地获得重视。Forsberg 和 Agren⁵⁾利用现有二元相图

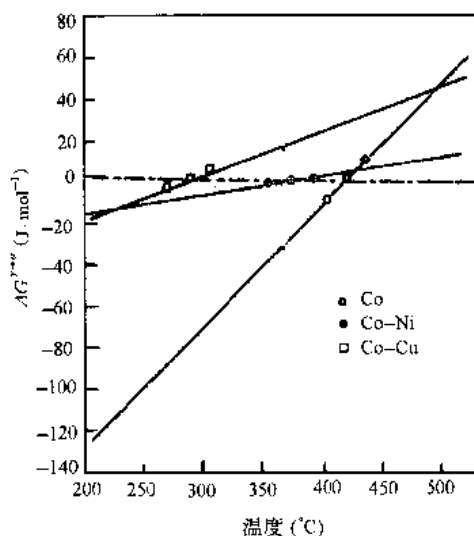


图12-52 Co, Co-14Ni 及 Co-3.5Cu 合金的 $\Delta G^{\beta \rightarrow \epsilon}(T)$ 值

1) B. Jiang, L. Li, T. Y. Hsu (徐祖耀), Mater Trans., JIM, 37(1996), 1284.

2) 徐祖耀, 陆明炯, 上海交通大学科研资料, 1966, No. 80218.

3) 陆明炯, 上海交通大学研究生毕业论文, 1965.

4) 徐祖耀, 金属学报, 16(1980), 430.

5) A. Forsberg, J. Agren, J. Phase Equilibria, 14(1993), 354.

及不完全的三元相图截面和热力学性质,假定 $\gamma \rightarrow \epsilon$ 的临界相变驱动力为恒值—— -50J/mol , 计算了 Fe-Mn-Si 的 T_0 和 M_s 温度。在他们的工作中未列出 γ 相和 ϵ 相的 Gibbs 自由能, M_s 的计算值与一些以往工作的实验值尚符合,但含高 Mn 合金较差。李麟和徐祖耀¹⁾由二元系热力学参数获得三元系中 γ 相和 ϵ 相的 Gibbs 自由能值。经测得一定成分合金的层错能或层错几率,利用(12-152)式求得的临界驱动力,对照化学驱动力,即可较准确地计算出合金的 M_s 温度,与实测的相近²⁾。

12-8 贝氏体相变热力学

徐祖耀等曾以热力学判断贝氏体相变的机制^{3),4),5)},宏观的热力学判据虽不能概括材料的微观结构变化,但不失为一种探讨的途径,以过程发生的可能性作出机制的判据。

1. Fe-C 及 Fe-X-C 基合金

Fe-C 合金中的贝氏体相变具有下列三种可能机制:(1) 由奥氏体 γ 先析出先共析铁素体 α ,其过程可表为 $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_1$;(2) 奥氏体分解为平衡浓度的铁素体和渗碳体,即 $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ 和(3) 奥氏体以马氏体方式转变为同成分的铁素体,然后由完全过饱和的铁素体析出渗碳体,变成过饱和度较低的铁素体,即 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 及 $\alpha' \rightarrow \alpha'' + \text{Fe}_3\text{C}$ 。其焦点在于贝氏体由先共析铁素体形成,即(1)过程形成,还是由马氏体相变方式,即(3)过程形成;前者属扩散型机制,后者为切变型机制。

$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_1}$ 的计算 由(12-22)式可将奥氏体析出先共析铁素体的自由能变化表为

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_1} = RT \left[x_\gamma \ln \frac{a_{\text{C}}^{\gamma/a}}{a_{\text{C}}^{\gamma}} + (1 - x_\gamma) \ln \frac{a_{\text{Fe}}^{\gamma/a}}{a_{\text{Fe}}^{\gamma}} \right] \quad (12-185)$$

其中, $a_{\text{C}}^{\gamma/a}$ 和 $a_{\text{Fe}}^{\gamma/a}$ 分别表示 C 和 Fe 在奥氏体/铁素体界面奥氏体中的活度。以相应的活度表达式代入(12-185)式,即可求得不同模型的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_1}$ 值。

利用活度式(12-94)和(12-99),ADP 求得 KRC 模型的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_1}$ 为

$$\begin{aligned} \Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_1} = RT \left\{ x_\gamma \ln \left[\frac{(1 - e^\varphi)(1 - Z_\gamma x_\gamma)}{(Z_\gamma - 1)(x_\gamma e^\varphi)} \right] \right. \\ \left. + \frac{(1 - x_\gamma)}{(Z_\gamma - 1)} \ln \left[\frac{(1 - x_\gamma)e^\varphi}{(1 - Z_\gamma x_\gamma)} \right] \right\} \quad (12-186) \end{aligned}$$

其中, $\varphi = \frac{(Z_\gamma - 1)\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha}}{RT}$, 由(12-186)式代入相应数据,应用 Kaufman 等的 $\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 值,求得奥氏体析出先共析铁素体的相变驱动力如图12-53所示。

利用活度式(12-102)和(12-117)式,ADP-SBA 求得 LFG 模型的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_1}$ 为

$$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_1} = RT \left\{ x_\gamma \left[5 \ln \frac{(1 - 2x_\gamma^{\gamma/a})x_\gamma}{(1 - 2x_\gamma)x_\gamma^{\gamma/a}} \right] \right.$$

1) L. Li, T. Y. Hsu(徐祖耀), CALPHAD, 21(1997), 443.

2) 张曦华, 金学军, 徐祖耀, 中国科学, E, 待发表.

3) T. Y. Hsu(徐祖耀), Metall. Trans., 21A(1990), 811.

4) T. Y. Hsu(徐祖耀), X. W. Zhou, Metall. Mater. Trans., 25A(1994), 2555.

5) 徐祖耀, 材料科学进展, 2(1988)(3), 1.

$$\begin{aligned}
& + 6 \ln \frac{(\delta_{\gamma}^{y/a} - 1 + 3x_{\gamma}^{y/a})(\delta_{\gamma} + 1 - 3x_{\gamma})}{(\delta_{\gamma}^{y/a} + 1 - 3x_{\gamma}^{y/a})(\delta_{\gamma} - 1 + 3x_{\gamma})} \Big] \\
& + (1 - x_{\gamma}) \Big[5 \ln \frac{(1 - x_{\gamma}^{y/a})(1 - 2x_{\gamma})}{(1 - x_{\gamma})(1 - 2x_{\gamma}^{y/a})} \\
& + 6 \ln \frac{(1 - 2J_{\gamma} + (4J_{\gamma} - 1)x_{\gamma}^{y/a} - \delta_{\gamma}^{y/a})(2x_{\gamma} - 1)}{(1 - 2J_{\gamma} + (4J_{\gamma} - 1)x_{\gamma} - \delta_{\gamma})(2x_{\gamma}^{y/a} - 1)} \Big] \Big\} \quad (12-187)
\end{aligned}$$

以相应数据代入(12-187)式所求得的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_1}$ 如图12-54及12-55所示。

$\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}}$ 的计算在贝氏体相变温度下, 铁素体的含碳量很低。若近似地用纯 $\alpha\text{-Fe}$ 的自由能 G_{Fe}^{α} 代替平衡铁素体自由能, 则奥氏体分解为平衡铁素体和渗碳体的相变驱动力可表示为

$$\begin{aligned}
\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}} &= (1 - x_{\gamma})G_{\text{Fe}}^{\alpha} + x_{\gamma}G_{\text{C}}^{\text{C}} \\
&+ x_{\gamma}\Delta G^{\text{Fe}_3\text{C}} - G^{\gamma} \quad (12-188)
\end{aligned}$$

其中, $\Delta G^{\text{Fe}_3\text{C}}$ 是渗碳体的生成自由能变化, 即

$$\Delta G^{\text{Fe}_3\text{C}} = G^{\text{Fe}_3\text{C}} - 3G_{\text{Fe}}^{\alpha} - G_{\text{C}}^{\text{C}}$$

$G^{\text{Fe}_3\text{C}}$, G_{Fe}^{α} , G_{C}^{C} 和 G^{γ} 分别为渗碳体、纯 $\alpha\text{-Fe}$ 、石墨和奥氏体的自由能。用 KRC 模型(12-94)和(12-99)式表示 G^{γ} 再将其代入(12-188)式, 即可求得

$$\begin{aligned}
\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}} &= (1 - x_{\gamma})\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha} + x_{\gamma}(\Delta G^{\text{Fe}_3\text{C}} - \Delta \bar{H}_{\gamma} + \Delta \bar{S}_{\gamma}^{\circ} T) \\
&- \frac{RT}{(Z_{\gamma} - 1)} [(1 - Z_{\gamma}x_{\gamma}) \ln(1 - Z_{\gamma}x_{\gamma})
\end{aligned}$$

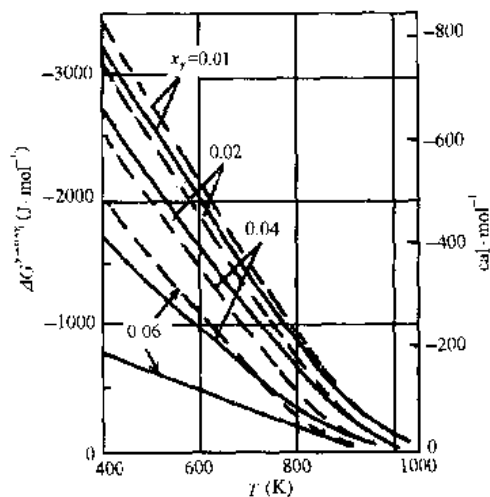


图12-53 以 KRC 模型和 Kaufman 等 $\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 值计算所得的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_1}$

$\omega_{\gamma} = 8054$ (—) 和 1569 (---) J/mol

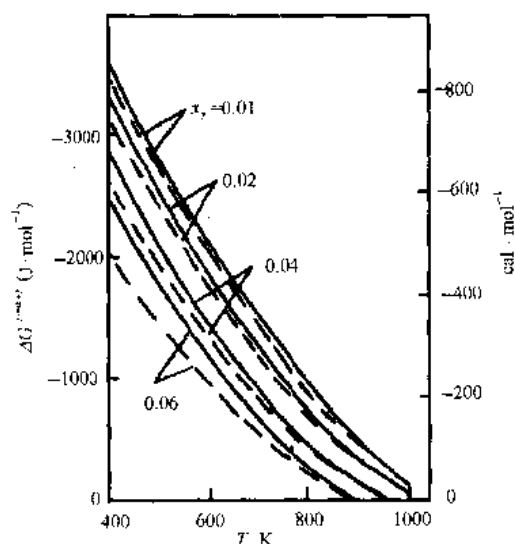


图12-54 LFG 模型和 Kaufman 等的 $\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 计算所得的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_1}$ $\omega_{\gamma} = 1250 \text{ J/mol}$ (—); 8054 J/mol (---)

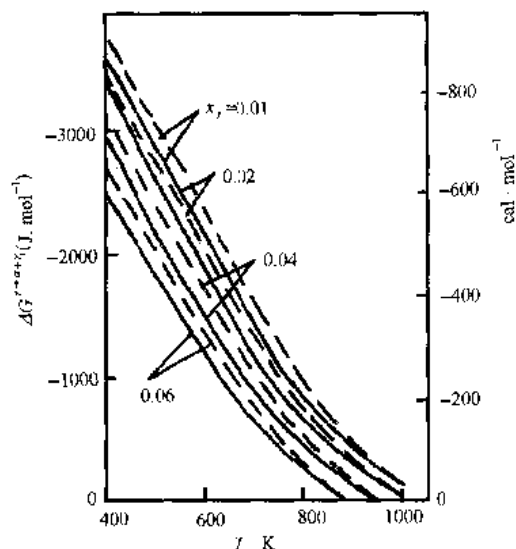


图12-55 LFG 模型和 Kaufman 等及 Mogutnov $\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 计算所得的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_1}$ Kaufman 等 (—); Mogutnov 等 (---)

$$- (1 - x_\gamma) \ln(1 - x_\gamma) + x_\gamma (Z_\gamma - 1) \ln x_\gamma] \quad (12-189)$$

图12-56表示 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}}$ 计算的结果, $\Delta G^{\text{Fe}_3\text{C}}$ 采用 KRC 的数据。在 $x_\gamma = 0.01 \sim 0.06$ 范围内, $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}}$ 值变化不大, 图中只画出 $x_\gamma = 0.02$ 和 0.06 的两条曲线。采用 KRC 的数据, 将 (12-102) 和 (12-117) 式代入 (12-188) 式得 LFG 模型的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}}$ 为

$$\begin{aligned} \Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}} = & (1 - x_\gamma) \Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha} + x_\gamma (\Delta G^{\text{Fe}_3\text{C}} - 6w_\gamma - \Delta \bar{H}_\gamma + \Delta \bar{S}_\gamma^* T) \\ & - 5RT[(1 - x_\gamma) \ln(1 - x_\gamma) - (1 - 2x_\gamma) \ln(1 - 2x_\gamma) - x_\gamma \ln x_\gamma] \\ & - 6RT \left[x_\gamma \ln \frac{\delta_\gamma - 1 + 3x_\gamma}{\delta_\gamma + 1 - 3x_\gamma} + (1 - x_\gamma) \right. \\ & \left. \ln \frac{1 - 2J_\gamma + (4J_\gamma - 1)x_\gamma - \delta_\gamma}{2J_\gamma(2x_\gamma - 1)} \right] \end{aligned} \quad (12-190)$$

代入相应的数据于 (12-190) 式, 得 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}}$ 如图 12-57 所示, $x_\gamma = 0.01 \sim 0.06$ 范围内, $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}}$ 值变化不大, 图中只画出 $x_\gamma = 0.02$ 和 0.06 。

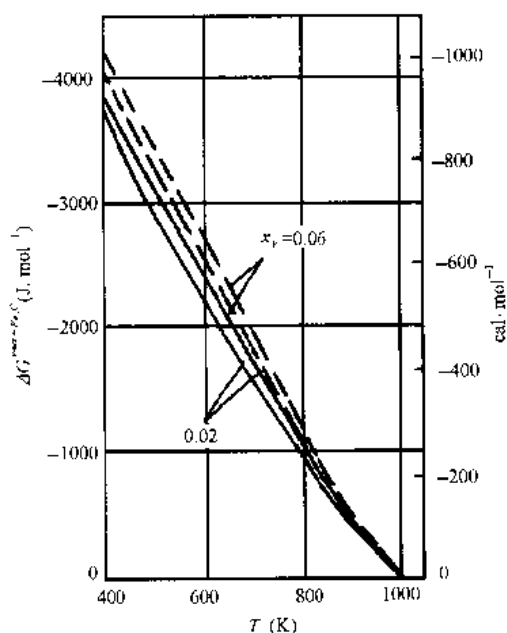


图12-56 以 KRC 模型和 Kaufman 等及 Mogutnov $\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 值, 计算所得的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}}$

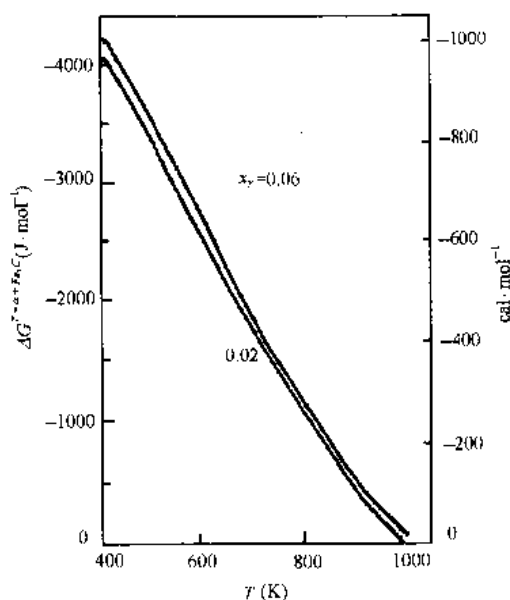


图12-57 LFG 模型和 Mogutnov 的 $\Delta G_{\text{Fe}}^{\gamma \rightarrow \alpha}$, 计算所得的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}}$

KRC 的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'}$ 如同 (12-167) 式, 结果见图 12-41。LFG 的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'}$ 如同 (12-168) 式, 结果见图 12-43。

过饱和铁素体脱溶的驱动力:

(a) 过饱和铁素体脱溶转变为平衡铁素体和渗碳体 ($\alpha' \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$)。

与 (12-188) 式相似, 用纯 α -Fe 自由能近似地代替含平衡碳量铁素体的自由能, 得到

$$\Delta G^{\alpha' \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}} = (1 - x_{\alpha'}) \Delta G_{\text{Fe}}^{\alpha' \rightarrow \alpha} + x_{\alpha'} G_{\text{C}}^{\alpha'} + x_{\alpha'} \Delta G^{\text{Fe}_3\text{C}} - G^{\alpha'} \quad (12-191)$$

其中, $x_{\alpha'}$ 是碳在过饱和铁素体 α' 中的摩尔分数, $G^{\alpha'}$ 是 α' 的自由能。对完全过饱和的情况, $x_{\alpha'} = x_\gamma$, 从 (12-191) 式中减去 (12-188) 式得到

$$\Delta G^{\alpha' \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}} = \Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}} - \Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha'} \quad (12-192)$$

(b) 过饱和铁素体转变为较低过饱和度的铁素体 (α'') 和渗碳体 ($\alpha' \rightarrow \alpha'' + \text{Fe}_3\text{C}$)。

渗碳体从过饱和铁素体中脱溶的自由能变化可表示为

$$\Delta G^{\alpha \rightarrow \alpha'' + \text{Fe}_3\text{C}} = RT \left[x_\alpha \ln \frac{a_{\text{C}}^{\alpha''}}{a_{\text{C}}^{\alpha}} + (1 - x_\alpha) + \ln \frac{a_{\text{Fe}_3\text{C}}^{\alpha''}}{a_{\text{Fe}_3\text{C}}^{\alpha}} \right] \quad (12-193)$$

将(12-95)和(12-101)式代入(12-193)式,得到

$$\begin{aligned} \Delta G^{\alpha \rightarrow \alpha'' + \text{Fe}_3\text{C}} = & RT \left[x_\alpha \ln \frac{(3 - Z_\alpha x_{\alpha'}) x_{\alpha'}}{(3 - Z_{\alpha'} x_\alpha) x_\alpha} \right. \\ & \left. + \frac{3(1 - x_{\alpha'})}{Z_\alpha - 3} \ln \frac{(3 - Z_\alpha x_{\alpha'})(1 - x_{\alpha'})}{(3 - Z_{\alpha'} x_\alpha)(1 - x_{\alpha'})} \right] \end{aligned} \quad (12-194)$$

比较由 KRC 所得 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$ (图 12-41)、 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_1}$ (图 12-53) 和 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}}$ (图 12-56) 可见过程驱动力(绝对值)大小的顺序为 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}}$ 、 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_1}$ 和 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 。由 LFG 模型所得上述三种过程的驱动力(图 12-43、12-54、12-55 和 12-57),以碳在 γ 相的浓度 $x_\gamma = 0.04$ 的合金表示,如图 12-58 (图中列出由原始 KRC 所得的结果)。其绝对值顺序与由 KRC 模型所得的相同。 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}}$ 的绝对值最大,表示 γ 分解为较稳定的 α 及 Fe_3C 这一过程倾向最大; γ 及 γ_1 最终都将分解。对相变机制的判别上, $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 驱动力远较 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_1}$ 的为小,说明由奥氏体转变为同成分 α' 的过程较难实现。柯俊和 Cottrell^[1] 曾提出,碳化物析出将使相变驱动力增加。取 0.8wt% C 钢 ($x_\gamma = 0.036$) 上贝氏体形成的上限温度约 823K; 参照文献^[2-3], 取上贝氏体铁素体的含碳量为 $x = 0.0014$, 代入 (12-190) 式, 得脱溶 ($\alpha' \rightarrow \alpha'' + \text{Fe}_3\text{C}$) 驱动力为 -527J/mol ; 由 (12-170) 式求得 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 的自由能变化为 137J/mol ; 因此 ($\gamma \rightarrow \alpha'$) 加 ($\alpha' \rightarrow \alpha'' + \text{Fe}_3\text{C}$) 的总驱动力仅 -390J/mol 左右。Fe-C 系中进行马氏体型切变所需的临界驱动力约 1000J/mol ^[4,5], 贝氏体相变开始温度 (B_s) 较高, 其切变所需驱动力应较 1000J/mol 为低, 但上列 -390J/mol 当难以克服 Fe-C 系的切变相变应变。

亚共析钢在 B_s 以下附近, 经常形成无碳化物贝氏体。对 $x_\gamma = 0.01 \sim 0.02$ (能得到较大的驱动力), 在 B_s 温度 (约 550°C) 时 LFG 的 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_1}$ 为 $-196 \sim -237\text{J/mol}$ (用 Kaufman 等的 $\Delta G_{\text{Fe}_3\text{C}}$, 仅为在 M_s 时切变所需驱动力的 $1/4$)。

对 $x_\gamma = 0.035$ 的 Fe-C 合金, 取 $x_{\alpha'} = 0.001$ (下限), 在 B_s 时得 LFG 的 $\Delta G^{\alpha' \rightarrow \alpha'' + \text{Fe}_3\text{C}}$ 为 -266J/mol , 而 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha}$ 为 85J/mol , 两者之和为 -181J/mol 。即使在 B_s 时所需驱动力下降 (由

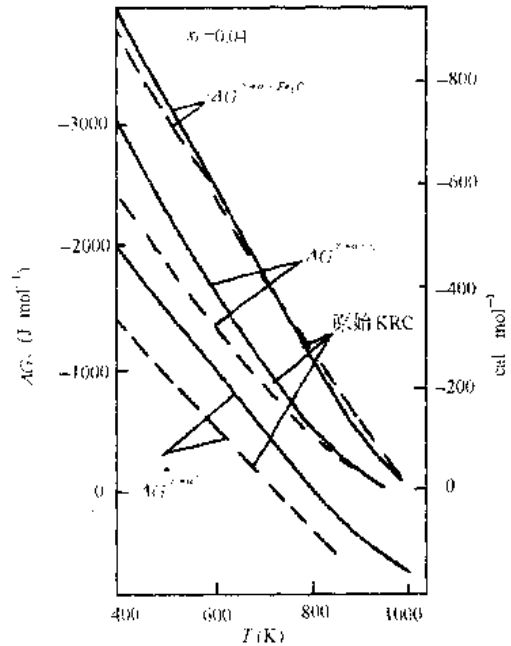


图 12-58 LFG 模型和 Megunov 的 $\Delta G_{\text{Fe}_3\text{C}}$ 计算所得的 ΔG 的比较

1) T. Kato, S. A. Cottrell, J. Iron Steel Inst., London, 172 (1952), 367.

2) R. F. Hehemann, in Phase Transformations, ASM, Metals Park, Ohio, 1970, 397.

3) H. K. D. H. Bhadeshia, D. V. Edmonds, Acta Metall., 28 (1980), 1265.

4) T. Y. Hsu (徐祖耀), J. Mater. Sci., 20 (1985), 23.

5) T. Y. Hsu (徐祖耀), H. B. Chang, Acta Metall., 32 (1984), 343.

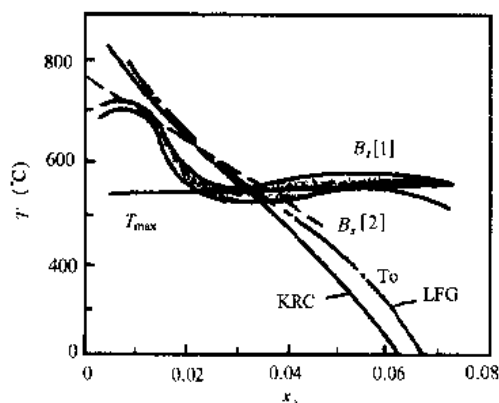


图12-59 T_{\max} 和 T_0 与 B_s 的比较

(537°C),这几乎与碳量无关,以此温度作为 T_{\max} 。 $B_s^{(1)}$ 为显微组织 B_s 温度。 $B_s^{(2)}$ 为Steven和Haynes所测定0.1~0.55wt% C合金钢的 B_s 温度(并取共析合金~0.77wt% C的 B_s 为823K或550°C)。由图12-59可见, x_C 大于0.035合金的实验 B_s 温度均在 $\gamma \rightarrow \alpha'$ 的温度以上; x_C 小于0.035合金的 B_s 实验温度均高于 T_{\max} 温度(对 $x_C=0.01$ 合金,甚至高达150°C)。这些再次说明,在较高温度,贝氏体相变难以切变进行^{3)~6)}。

对Fe-X-C系,应用Zener提出的合金元素对 ΔG 的影响,对多元低合金钢以超元素方法处理⁷⁾,对一些低合金钢,以Steven和Haynes方程²⁾求得的 B_s ,将Fe-C的KRC和LFG模型扩展用于合金钢,求出 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_1}$,其中, γ_1 取Fe-C相图上 $\gamma/\gamma + \alpha$ 的浓度,以得最大的相变驱动力,并与切变应变能 W_s 作比较。 W_s 由Eshelby公式⁷⁾求得

$$W_s = \frac{E(\epsilon_{11}^T)^2}{1 + \nu} \cdot \frac{\pi(2 - \nu)V}{4(1 - \nu)} \cdot \frac{c}{b} \quad (12-195)$$

其中, E 为杨氏模量, ϵ 为切应变,取 $\epsilon_{11}^T=0.18$, ν 为泊松比, V 为摩尔体积, c/b 为新相厚度与长度的比率,取 $c/b=0.02$ 。图12-60示低碳Ni-Cr钢(0.12C, 1.02Cr, 2.27Ni)取(12-195)式计算所得的切变应变能 W_s 和由LFG模型计算所得 $\Delta G^{\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_1}$ (最大驱动力)的比较。可见,如贝氏体按切变形成,其最大驱动力远不及所需克服的切变应变能⁸⁾。

2. β -Cu基合金

β -Cu-合金中 α_1 相(贝氏体)的形成机制应归属扩散型还是切变型,两学派各持一说,另一说则持切变形核、扩散长大。按热力学考虑,宜考察并比较切变过程 $\beta' \rightarrow \alpha_1$ (α_1 与 β' 的成份相同)的驱动力和扩散过程 $\beta' \rightarrow \alpha_1 + \beta_1$ (α_1 成分和 β' 不同, β' 析出 α_1 后成分改变为 β_1)

1) H. I. Aaronson, H. A. Domain, G. M. Pound, Trans. Metall. Soc. AIME, 236(1966), 753.

2) W. Steven, A. G. Haynes, J. Iron Steel Inst., 183(1956), 349.

3) T. Y. Hsu(徐祖耀), Y. W. Mou, in Proc. Phase Transformations in Ferrous Alloys, Eds. A. R. Marder, J. I. Goldstein, TMS-AIME, 1984, p327.

4) T. Y. Hsu(徐祖耀), Y. W. Mou, Acta Metall., 32(1984), 1468.

5) 徐祖耀, 牟翊文, 金属学报, 21(1985), A107.

6) 徐祖耀, 牟翊文, 金属学报, 23(1987), A33.

7) J. D. Eshelby, Proc. Roy. Soc. A, 241(1957), 376.

8) Y. W. Mou, T. Y. Hsu(徐祖耀), Metall. Trans., 19A(1988), 1695.

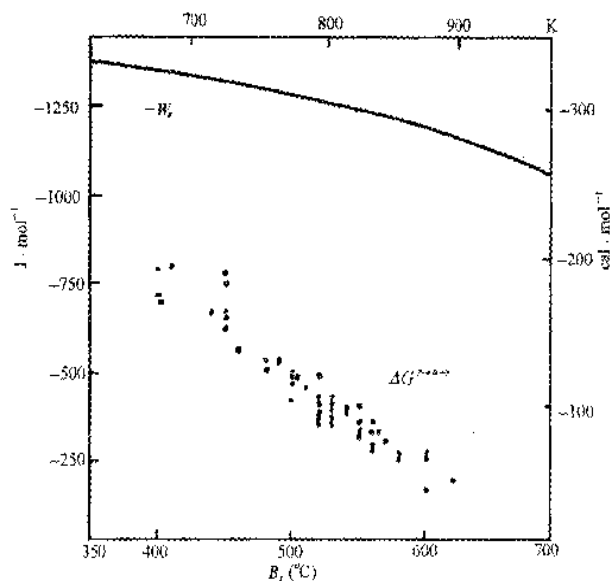


图12-60 0.12C-1.02Cr-2.27Ni 钢中贝氏体形成的最大相变驱动力和所需切应变能的比较

的驱动力。对切变过程来说,无序 α_1 形成后还可能经有序化成为 α_1' , 因此也对 $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha_1'}$ 作计算。以下分别介述 Cu-Zn^{1),2)}, Cu-Al³⁾ 及 Cu-Zn-Al^{4),5)} 合金的贝氏体相变(α_1 相形成)的热力学。

(1) Cu-Zn

根据热力学,可将一些过程及一些相的自由能列如下诸式:

$$\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha} = X_{\text{Cu}} \Delta G_{\text{Cu}}^{\beta \rightarrow \alpha} + X_{\text{Zn}} \Delta G_{\text{Zn}}^{\beta \rightarrow \alpha} + (E^{\alpha} - E^{\beta}) X_{\text{Cu}} X_{\text{Zn}} \quad (12-196)$$

$$\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha'} = \Delta G^{\beta \rightarrow \beta_1} + \Delta G^{\beta_1 \rightarrow \alpha} + \Delta G^{\alpha \rightarrow \alpha'} \quad (12-197)$$

$$\Delta G^{\beta \rightarrow \beta_1} = G^{\alpha} + \frac{X_{\text{Zn}}^{\beta} - X_{\text{Zn}}^{\alpha}}{X_{\text{Zn}}^{\beta} - X_{\text{Zn}}^{\alpha}} (G^{\beta_1} - G^{\alpha}) - G^{\beta} \quad (12-198)$$

$$\Delta G^{\beta \rightarrow \beta_1'} = G^{\alpha} + \frac{X_{\text{Zn}}^{\beta} - X_{\text{Zn}}^{\alpha}}{X_{\text{Zn}}^{\beta} - X_{\text{Zn}}^{\alpha}} (G^{\beta_1'} - G^{\alpha}) - G^{\beta} \quad (12-199)$$

$$G^{\phi} (\phi = \alpha, \beta, \beta_1) = X_{\text{Cu}}^{\phi} G_{\text{Cu}}^{\phi} + X_{\text{Zn}}^{\phi} G_{\text{Zn}}^{\phi} + E^{\phi} X_{\text{Cu}}^{\phi} X_{\text{Zn}}^{\phi} + RT (X_{\text{Cu}}^{\phi} \ln X_{\text{Cu}}^{\phi} + X_{\text{Zn}}^{\phi} \ln X_{\text{Zn}}^{\phi}) \quad (12-200)$$

$$G^{\alpha'} = G^{\beta} + \Delta G^{\beta \rightarrow \alpha'} \quad (12-201)$$

$$G^{\beta_1'} = G^{\beta_1} + \Delta G^{\beta_1 \rightarrow \beta_1'} \quad (12-202)$$

其中, α 即贝氏体相 α_1 。选用符号 α 是为了与相图符号一致。由于考虑到有序母相不能作为规则溶液处理, 这里没有采用熟知的沉淀相变驱动力的公式, 而是采用了更普遍的

- 1) T. Y. Hsu(徐祖耀), X. W. Zhou, Acta Metall., 37(1989), 3095.
- 2) 徐祖耀, 周晓翌, 材料科学进展, 3(1989), 391.
- 3) 徐祖耀, 周晓翌, 金属学报, 28(1992), A262.
- 4) T. Y. Hsu(徐祖耀), X. W. Zhou, Acta Metall. Mater., 39(1991), 2615.
- 5) 徐祖耀, 第三届全国贝氏体相变讨论会论文集, 中国金属学会材料科学学会, 1990, 23.

(12-199), (12-200)两式[熟知的沉淀相变驱动力公式为(12-199)式的特例]。

无序的 α 和 β 相均可视作规则溶液。根据规则溶液的基本公式 $RT\ln\gamma_{\text{Cu}}^{\alpha}=E^{\alpha}(1-X_{\text{Cu}}^{\alpha})^2$ 及实验活度数据¹⁾,求得组元在 α 相的交互作用系数 $E^{\alpha}=-29.074\text{kJ/mol}$ 。由于 β -Cu的实验活度数据的标准状态是纯 α -Cu,需将其转化为 β -Cu,经 $\Delta G_{\text{Cu}}^{\beta\rightarrow\alpha}+RT\ln a_{\text{Cu}}^{\beta}=RT\ln x_{\text{Cu}}^{\beta}+E^{\beta}(1-x_{\text{Cu}}^{\beta})^2$ 联立,求得组元在 β 相的交互作用系数 $E^{\beta}=-43.014\text{kJ/mol}$ 。取Inden²⁾计算所得的 β 相中最近邻及次近邻原子交换能 $W_{\text{CuZn}}^{(1)}=955k$ 和 $W_{\text{CuZn}}^{(2)}=535k$ ($k=13.8\times 10^{-24}\text{J}$),于是, $E^{\beta}=-N_0(4W_{\text{CuZn}}^{(1)}+3W_{\text{CuZn}}^{(2)})=-45.091\text{kJ/mol}$,与上述的 -43.014kJ/mol 较为一致,说明 E^{β} 的计算结果可靠。当 α 和 β 相平衡时,组元在各相的化学势相等,就有

$$\Delta G_{\text{Cu}}^{\beta\rightarrow\alpha}=-RT\ln\left[\frac{x_{\text{Cu}}^{\alpha/a+\beta}}{x_{\text{Cu}}^{\beta/\beta+\alpha}}\right]-E^{\alpha}(x_{\text{Zn}}^{\alpha/a+\beta})^2+E^{\beta}(x_{\text{Zn}}^{\beta/\beta+\alpha})^2 \quad (12-203)$$

$$\Delta G_{\text{Zn}}^{\beta\rightarrow\alpha}=-RT\ln\left[\frac{x_{\text{Zn}}^{\alpha/a+\beta}}{x_{\text{Zn}}^{\beta/\beta+\alpha}}\right]-E^{\alpha}(x_{\text{Zn}}^{\alpha/a+\beta})^2+E^{\beta}(x_{\text{Zn}}^{\beta/\beta+\alpha})^2 \quad (12-204)$$

上两式中 E^{α} 及 E^{β} 均分别表示 E_{CuZn}^{α} 及 E_{CuZn}^{β} 。

由Cu-Zn相图上的 $x_{\text{Zn}}^{\alpha/a+\beta}$ 和 $x_{\text{Zn}}^{\beta/\beta+\alpha}$ 回归成温度的线性函数代入上两式,得^{3),4)}

$$\Delta G_{\text{Cu}}^{\beta\rightarrow\alpha}=-7232.40+3.14348T \quad (12-205)$$

$$\Delta G_{\text{Zn}}^{\beta\rightarrow\alpha}=-325.08-0.79713T-8.1704\times 10^{-4}T^2 \quad (12-206)$$

以BWG-CVM模型(见12-6节)处理有序化相变,以 $\eta_{\text{max}}=0.32$,由(12-128)及(12-126)式,得

$$\begin{aligned} \Delta G^{\beta\rightarrow\beta}=-\Delta G^{\beta\rightarrow\beta} &= -18415.5\eta^2 - \frac{RT}{1.34}[2x_{\text{Cu}}\ln x_{\text{Cu}} \\ &+ 2x_{\text{Zn}}\ln x_{\text{Zn}} - (\eta+x_{\text{Cu}})\ln(\eta+x_{\text{Cu}}) - (x_{\text{Zn}}-\eta)\ln(x_{\text{Zn}}-\eta) \\ &- (\eta+x_{\text{Zn}})\ln(\eta+x_{\text{Zn}}) - (x_{\text{Cu}}-\eta)\ln(x_{\text{Cu}}-\eta)] \end{aligned} \quad (12-207)$$

及

$$\Delta G^{\beta\rightarrow\beta} + \Delta G^{\alpha\rightarrow\alpha} = 8738\eta^2 \quad (12-208)$$

其中, η 代表有序度。还求出了组元在 α 及 β 相中的交互作用系数 $E^{\alpha}=-29.074\text{kJ/mol}$ 及 $E^{\beta}=-43.014\text{kJ/mol}$ 。

取合金成分 $x_{\text{Zn}}=0.40$,便可按(12-196)~(12-207)式计算各相变驱动力,在计算扩散型相变驱动力 $\Delta G^{\beta\rightarrow\beta_1+\alpha}$ 及 $\Delta G^{\beta\rightarrow\beta_1+\alpha}$ 时,根据Lorimer等的实验结果⁵⁾,取 $X_{\text{Zn}}^{\alpha}=0.338$, $X_{\text{Zn}}^{\beta}=X_{\text{Zn}}^{\beta_1}=0.401$,而合金原始成分 $X_{\text{Zn}}^{\beta}=X_{\text{Zn}}^{\alpha}=0.40$ 。将各参数代入以上各式,在贝氏体相变温度范围200~400°C,利用计算机回归化简可得相变驱动力与温度间关系

$$\Delta G^{\beta\rightarrow\alpha} = -1117.4 + 1.5672T - 3.27\times 10^{-4}T^2 \quad (12-209)$$

$$\Delta G^{\beta\rightarrow\alpha} = -222.6 + 1.5672T - 3.27\times 10^{-4}T^2 - 5.324\times 10^{-12}T^5 \quad (12-210)$$

$$\Delta G^{\beta\rightarrow\beta_1+\alpha} = -25.5 + 0.0288T - 4.4\times 10^{-6}T^2 \quad (12-211)$$

1) Hultgren, et al., Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys, ASM, Metals Park, Ohio, 1973, 842.

2) G. Inden, Z. Metallk., 66(1975), 577, 648.

3) X. W. Zhou, T. Y. Hsu(徐祖耀), Acta Metall., 37(1989), 3085.

4) 周晓望, 徐祖耀, 金属学报, 24(1988), 5B-33(增刊II).

5) G. W. Lorimer, G. Cliff, H. I. Aaronson, K. R. Kinsman, Scr. Metall., 9(1975), 271.

$$\Delta G^{\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha} = -9.8 + 8.17 \times 10^{-2}T - 2.603 \times 10^{-4}T^2 + 2.141 \times 10^{-7}T^3 \quad (12-212)$$

对 Cu-40at%Zn 合金由(12-208)~(12-211)式的计算结果如图12-61及图12-62所示,其中, $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha}$, $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha'}$ 为非扩散型相变驱动力, $\Delta G^{\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha}$, $\Delta G^{\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha'}$ 为扩散型相变初期非平衡析出相变的驱动力。

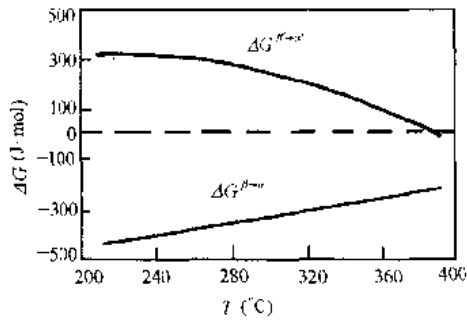


图12-61 Cu-40at%Zn 合金中 $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha}$ 和 $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha'}$ 与相变温度 T 间关系

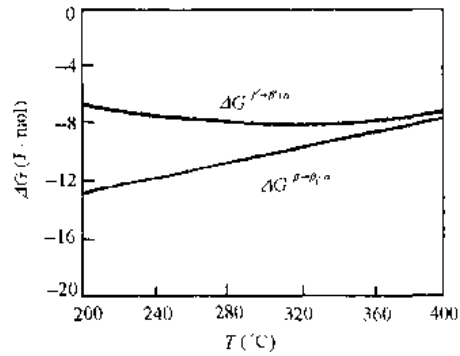


图12-62 Cu-40at%Zn 合金中 $\Delta G^{\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha}$ 和 $\Delta G^{\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha'}$ 与相变温度 T 间关系

随着等温时间延长,贝氏体相变产物 α 和 β_1 渐趋平衡浓度^{1),2)}。从 β' 析出平衡浓度 α 和 β_1 相的相变驱动力 ($\Delta G_{\min}^{\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha}$) 应取(12-199)式求极小值。由计算机回归得

$$\Delta G_{\min}^{\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha} = -3969.4 + 21.921T - 4.07661 \times 10^{-2}T^2 + 2.45495 \times 10^{-5}T^3 \quad (12-213)$$

(12-124)式的计算结果见图12-63。以 $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha'} = 0$ 时的温度,即 β' 相和 α' 相的平衡温度,定义为 T_0 。图12-64列出了 Cu-Zn 合金中 T_0 和贝氏体相变开始温度 B_s 的实验值^{3),4)}。

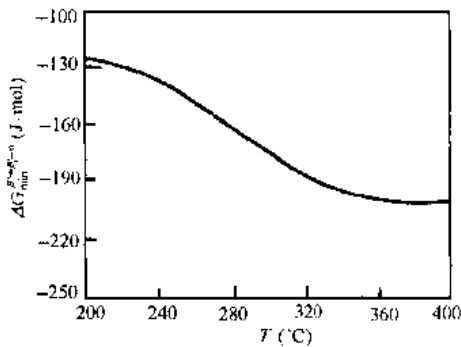


图12-63 Cu-40at%Zn 合金中 $\Delta G^{\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha}$ 与相变温度 T 间的关系

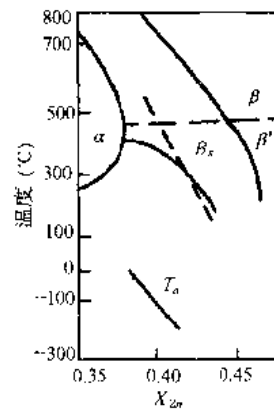


图12-64 Cu-Zn 合金中 α' 和 β' 的 T_0 温度和合金的 B_s 温度

- 1) G. W. Lorimer, G. Cliff G. H. I. Aaronson, K. P. Kinsman, Scr. Metall., 9(1975), 271.
- 2) I. Cornelis, C. M. Wayman, Scr. Metall., 7(1973), 579.
- 3) I. Cornelis, C. M. Wayman, Acta Metall., 22(1974), 301.
- 4) P. E. J. Flewitt, J. M. Towner, J. Inst. Metals, 95(1967), 273.

由图12-61和图12-62可见,在200~400℃温区内,相变驱动力 $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha}$ 及 $\Delta G^{\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha}$ 随温度下降反而增高,且 $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha}$ 为正值,而 $\Delta G^{\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha}$ 为负值。图12-63示析出平衡相的驱动力 $\Delta G_{\text{析}}^{\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha}$ 仍为负值,其绝对值仍随温度下降而减少,数值较非平衡的 $\Delta G^{\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha}$ 大得多。这说明在贝氏体相变中,由母相 β 形成同成分的 α' 在热力学上是不可能的,而只能按 $\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha$ 扩散型机制进行。

由图12-64可见,一系列成分 Cu-Zn 合金中 β' 与 α' 的平衡温度 T_0 均比贝氏体开始形成温度 B_s 的实验值低得多,而切变需在 T_0 以下进行,这进一步证明 Cu-Zn 的贝氏体相变只能按扩散机制进行。

(2) Cu-Al

$X_{\text{Al}}=0.24$ 的 Cu-Al 合金在 $T \approx 750\text{K}$ 时 β 将有序化成为 β' (DO_{19})。 $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha}$ 及 $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha + \beta_1}$ 的计算方法同 Cu-Zn, 但 $\eta_{\text{max}}=0.16$, 短程有序化校正因子 $x=0.78$ (见12-6节), 求出 $E_{\text{CuAl}}^{\text{e}} = -72.781\text{kJ/mol}$ 和 $E_{\text{CuAl}}^{\beta} = -65.306\text{kJ/mol}$, 得到300~750K 之间的 $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha}$, 经回归, 得^{1) 2)}

$$\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha} = -333.2 - 0.3692T + 1.3264 \times 10^{-3}T^2 \quad (12-214)$$

在750~800K 间母相为无序 ($\eta=0$), 有

$$\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha} = -365.1 + 0.6824T \quad (12-215)$$

由(12-214)和(12-215)式所得的相变驱动力见图12-65, 导得 Cu-Al 的 $\Delta G^{\beta \rightarrow \beta'}$ 为

$$\begin{aligned} \Delta G^{\beta \rightarrow \beta'} &= \Delta U^{\beta \rightarrow \beta'} - \frac{RT}{3.12} [4x_{\text{Cu}} \ln x_{\text{Cu}} + 4x_{\text{Al}} \ln x_{\text{Al}} \\ &\quad - 3(x_{\text{Cu}} + \eta) \ln(x_{\text{Cu}} + \eta) - 3(x_{\text{Al}} + \eta) \ln(x_{\text{Al}} + \eta) \\ &\quad - (x_{\text{Cu}} - 3\eta) \ln(x_{\text{Cu}} - 3\eta) - (x_{\text{Al}} - 3\eta) \ln(x_{\text{Al}} - 3\eta)] \end{aligned} \quad (12-216)$$

和(12-199)式类似, 可列出 Cu-Al 中的 $\Delta G^{\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha}$ 式:

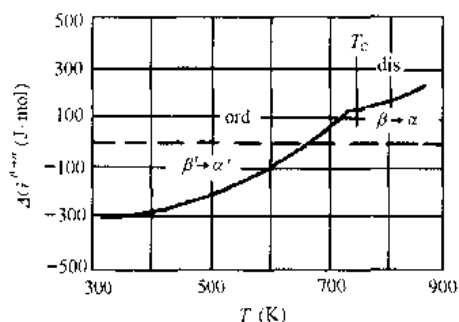


图12-65 Cu-24at.%Al 合金中相变驱动力

$\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha}$ 及 $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha}$

假设贝氏体相变初期生成5%的 α 相, 则运用杠杆定理和有关各式, 就能求得一定温度下析出不同成分的 α 相的相变驱动力值。对700K 及750K 两个温度下的计算结果如图12-66所示。图12-67给出了按以上各式计算的各温度下所能达到的 $\Delta G^{\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha}$ 的极值。

从图12-65可见, 在 $T_c \approx 750\text{K}$ 以上, 母相 β 尚未有序化, 相变驱动力 $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha} > 0$, 且随温度下降, $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha}$ 减小。在 T_c 温度以下, 由于 β 的有序化, 使 $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha}$ 随温度下降而减小的速率加快, 但在 $T_c \approx 660\text{K}$ 以上, 仍有 $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha} > 0$, 故在贝氏体相变温度范围660K 以上, 贝氏体相变不可能按切变方式进行。当 $T \approx 660\text{K}$ 时, $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha} = 0$, 在660K 以下, $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha} < 0$, 这时有可能发生 $\beta \rightarrow \alpha'$ 切变型相变, 这时合金已趋向于发生马氏体相变 (Cu-24at.%Al 合金的 M_s 约为640K³⁾)。

1) 徐祖耀, 周晓望, 金属学报, 27(1991), A173。

2) T. Y. Hsu (徐祖耀), X. W. Zhou, Acta Metall., 37(1989), 3085。

3) P. R. Swann, H. Warlimont, Acta Metall., 11(1963), 511。

由图12-66可见,在700K时,析出的 α 相成分至少在 $x_{\text{Al}}=0.2074$ 以下方使 $\Delta G^{\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha} < 0$;在750K时,析出的 α 相成分至少在 $x_{\text{Al}}=0.2097$ 以下才有 $\Delta G^{\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha} < 0$;这说明在700~750K范围,贝氏体相变一开始, α 成分就发生突变,贝氏体相变须按扩散型 $\beta' \rightarrow \beta_1 + \alpha$ 机制进行;且温度不同,所需扩散量就不同。图12-67显示在680~750K之间, $\Delta G^{\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha} < 0$,进一步说明在680~750K之间,发生 $\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha$ 相变是可能的。

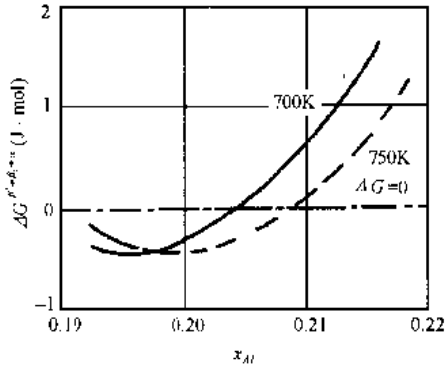


图12-66 Cu-24at.%Al合金在750K及700K时析出不同成分的 α 相时的 $\Delta G^{\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha}$

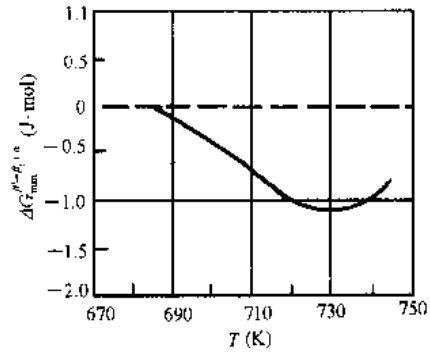


图12-67 Cu-24at.%Al合金不同温度下的 $\Delta G^{\beta \rightarrow \beta_1 + \alpha}$ 极值

(3) Cu-Zn-Al

Cu-Zn-Al中母相 β 具三种有序态: β' (B2), β' (DO₃),和 β' (L2₁),它们的 $\Delta U^{\beta \rightarrow \beta'}$ 和 $\Delta S^{\beta \rightarrow \beta'}$ 分别如(12-133),(12-134),(12-135),(12-139),(12-140)和(12-141)等式所列,以 $\beta' \rightarrow \alpha'$ 作为切变过程。 β' 和 α' 间具Bain机制联系,见图12-39,且 $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha'} = \Delta G^{\beta \rightarrow \beta'} + \Delta G^{\beta' \rightarrow \alpha'} = \Delta G^{\beta \rightarrow \beta'} + \Delta G^{\alpha \rightarrow \alpha'}$, $\Delta G^{\beta \rightarrow \beta'} + \Delta G^{\alpha \rightarrow \alpha'} = -\Delta G^{\beta \rightarrow \beta'} + \Delta G^{\alpha \rightarrow \alpha'} = -\Delta U^{\beta \rightarrow \beta'} + \Delta U^{\alpha \rightarrow \alpha'}$;相应地列出 $\Delta U^{\alpha \rightarrow \alpha'}$ 为

$$\Delta U^{\alpha \rightarrow \alpha'} = -2N_0\eta_1^2 \left[-\frac{x_{\text{Zn}}}{x_{\text{Zn}} + x_{\text{Al}}} W_{\text{CuZn}}^{\alpha} - \frac{x_{\text{Al}}}{x_{\text{Zn}} + x_{\text{Al}}} W_{\text{CuAl}}^{\alpha} + \frac{x_{\text{Zn}}x_{\text{Al}}}{(x_{\text{Zn}} + x_{\text{Al}})^2} W_{\text{CuAl}}^{\alpha} \right] \quad (12-217)$$

在计算 $\beta \rightarrow \beta'$ (B2)的 $\Delta U^{\beta \rightarrow \beta'}$ 中,取 β 相中相邻原子数 $Z_1=8, Z_2=6$; η_1 均为 $\eta_1 = P_{\text{Cu}} - x_{\text{Cu}}$,按 α 和 β 为规则溶液,将 $\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha}$ 列为

$$\begin{aligned} \Delta G^{\beta \rightarrow \alpha} &= x_{\text{Cu}} \Delta G_{\text{Cu}}^{\beta \rightarrow \alpha} + x_{\text{Zn}} \Delta G_{\text{Zn}}^{\beta \rightarrow \alpha} + x_{\text{Al}} \Delta G_{\text{Al}}^{\beta \rightarrow \alpha} \\ &+ (E_{\text{CuZn}}^{\alpha} - E_{\text{CuZn}}^{\beta}) x_{\text{Cu}} x_{\text{Zn}} + (E_{\text{CuAl}}^{\alpha} - E_{\text{CuAl}}^{\beta}) x_{\text{Cu}} x_{\text{Al}} \\ &+ (E_{\text{ZnAl}}^{\alpha} - E_{\text{ZnAl}}^{\beta}) x_{\text{Zn}} x_{\text{Al}} \end{aligned} \quad (12-218)$$

取

$$\begin{aligned} W_{\text{CuZn}}^{(1)} &= 955k, W_{\text{CuZn}}^{(2)} = 535k, W_{\text{CuAl}}^{(1)} = 1345k, W_{\text{CuAl}}^{(2)} = 825k, \\ W_{\text{ZnAl}}^{(1)} &= -50k, W_{\text{ZnAl}}^{(2)} = 200k, W_{\text{CuZn}}^{\alpha} = 582k, W_{\text{CuAl}}^{\alpha} = 1459k, W_{\text{ZnAl}}^{\alpha} = 0, \\ k &= 13.8 \times 10^{-24} \text{J}; E_{\text{CuZn}}^{\alpha} = -29.047 \text{kJ/mol}, E_{\text{CuZn}}^{\beta} = -43.014 \text{kJ/mol}, \\ E_{\text{CuAl}}^{\alpha} &= -72.781 \text{kJ/mol}, E_{\text{CuAl}}^{\beta} = -65.306 \text{kJ/mol}, \\ E_{\text{ZnAl}}^{\alpha} &= 0, E_{\text{ZnAl}}^{\beta} = -N_0(4W_{\text{ZnAl}}^{(1)} + 3W_{\text{ZnAl}}^{(2)}) = -3.326 \text{kJ/mol}. \end{aligned}$$

由二元相图分别获得

$$\Delta G_{\text{Cu(1)}}^{\beta \rightarrow \alpha} = 7232.40 + 3.14348T \text{ J/mol}$$

