

第十章 固态转变

一、学习的意义，基本线路及要求

绝大多数工业合金铸造后冷却时会发生固态相变，如 Fe, Al, Cu, Ti 等合金（纯铝，纯铜没有固态相变），固态相变会改变组织，性能，造成软化或硬化、强化，其许多行为是液相结晶时所没有的。因此，应学习并加以掌握。因固态转变涉及内容非常宽，不可能每一类型都详细介绍，只能有所侧重，脱溶、块型转变、调幅分解是本章有特色的地方，它们是后续课程中，如热处理、合金钢、材料学、有色合金，重要的基本内容。

本章介绍顺序：1) 研究的意义：多样性、改变性能、分类；2) 一般规律：相变热力学：相变/形核驱动力；形核：高应变能，界面能，非均匀形核；长大：界面/扩散控制；相变动力学（晶体学）；3) 脱溶：连续式及不连续式（胞状）；时效强化原理：成分设计/工艺/组织(脱溶惯序)/粗化/机理/性能；4) 共析：成分变化/机制：界面/扩散控制；组织/控制；长大速度/性能；5) 块状转变：条件及特征；6) 连续式相变：调幅分解。

要求：1) 相变的分类法；2) 相变基本原理，相变热力学、动力学，形核长大的基本原理；3) 脱溶原理，组织变化，性能影响；4) 连续型转变特点。

二、主要内容

相变的分类方法有多种。按相变时热力学参数变化的特征，可把相变分为一级相变和高级相变。在相变时两相的化学势相等，但化学势的一阶偏微商不相等（如体积、熵、焓），这类相变称一级相变。当相变时，两相的化学势相同，化学势的一阶偏微商也相等，但化学势的二阶偏微商不相等（可能是材料的压缩系数、膨胀系数及比热容），这类相变称二级相变。按相变方式分类。一类是在很小范围中原子发生强烈重排的涨落；另一类则是在很大范围中原子发生轻微重排的涨落。前一种称为形核-长大型相变，后一种称为连续型相变。按相变时原子迁移特征，可把相变分为扩散型的和无扩散型的。无扩散型相变是相变过程没有原子扩散，或虽存在扩散，但不是相变所必需的或不是主要过程。

若一个恒温转变过程是降低自由能的，这个转变过程就自发进行，即转变后与转变前的自由能差 ΔG 为负时转变才可以发生。一般把 ΔG 称为转变驱动力，这是转变的热力学条件。

转变一般包括形核和长大两个过程。形核是转变的开始，只有一定尺寸的核心（临界核心）才可以稳定长大，临界核心尺寸随离开平衡温度加大而减小。形核时，核心引起的弹性应变能抵消部分驱动力，剩余的驱动力还要补偿核心与母相间的界面能。但是，驱动力只能补偿临界核心界面能的 $2/3$ ，所以形成一个稳定的核心还需要额外的能量（形核势垒），这部分能量称临界核心形成功，它随离开平衡温度的加大而减小。

核心形成可以是均匀的（即核心不依赖靠背在材料内部各处形成）、也可以是非均匀的（即核心以诸如晶界面、晶棱、角隅、层错和位错作为靠背形成），非均匀形核可以降低形核势垒，导致在不大的过冷度下就能够迅速形核。固态转变经常是非均匀形核，只在某些特殊情况下才是均匀形核。由于固态的母体（晶体）的各向异性，为了减小形核势垒，形成的核心形状呈多样化。形核速度取决于过冷度（或过饱和度）和原子的迁移率，温度对二者的影响的相反的，因此形核速率在某个过冷度下出现最大值。

核心的长大方式取决于核心与母相之间的界面结构以及长大时的热输运和物质输运。核心界面推移有两个过程组成：其一是界面过程，即界面一侧的原子摆脱母相跨越界面依附到新相中的过程；另一是扩散过程，即原子的长程扩散。由界面过程控制的长大可以是非热激活和热激活的，取决于界面的结构。当核心成分不同于母相时，长程扩散是必须的。核心界面的推移速度可能由这两个过程之一或两个过程同时控制。和形核一样，冷却转变的核心长大速度会在某一个过冷度下出现最大

值。

转变动力学指转变过程中转变量与时间的关系。恒温转变的动力学方程形式是 Avrami 方程形式 $X = 1 - \exp(-Bt^n)$ ，方程中的指数 n 的值因核心形状以及形核率随时间变化的情况而定。把每个温度下的恒温转变的起始时间连接以及终了时间连接得到恒温转变动力学曲线，因为在某个过冷度下转变的速度最快，所以动力学曲线是 C 形状的。

转变形成的新相有时不是稳定相而是亚稳相，这是因为有时形成亚稳相的形核驱动力比形成稳定相的形核驱动力还大，形核的动力学条件更优越。亚稳相最终会转变为平衡相，亚稳相能够存在多久，由相变的动力学条件决定。

一个分散的第二相粒子系统，由于分散的第二相粒子使系统具有很高的总界面能，此时系统仍不是稳定的，由小颗粒溶解、大颗粒长大的方式粗化以降低系统的自由能，这过程称作 Ostwald 熟化。

脱溶分解最早在铝合金中得到深入的研究以及广泛的应用。脱溶分解一般都有一定的脱溶贯序，在足够的过饱和下，脱溶过程有完全的贯序：先析出一系列亚稳相然后再析出稳定相。过渡析出物有很强的强化效果，析出强化的过程称时效。合金强化效果的大小受材料的过饱和度（即包括成分、时效温度）及时效时间的影响，时效时间过长过渡析出物消失，出现平衡相，甚至平衡相颗粒聚集长大，强化效果逐渐减弱，这称过时效。在特定条件下，脱溶相以不连续方式析出，即所谓两相式脱溶。不连续脱溶产物在形貌上与共析转变产物相似，但脱溶只产生一个不同于母相的相，另一个相的结构仍和母相相同，只是成分不同。不连续脱溶强化效果有限，是不希望发生的过程。

珠光体转变是一种共析转变，与共晶转变相似。因为相间的片层状的两个相共同生长，片层间距的大小对转变起着两个相反的影响，片层间距越薄，驱动能量消耗在界面能上越多，不利于转变；但薄的片层间距使扩散距离变短，有利于转变。因而，在一定过冷度下有一个最优化的片层间距，同时，片层间距随过冷度增加而减小。

块状转变是一种中温转变产物，这种转变优先在晶界形核，并且产物的成分与母相的一样，所以，转变过程不需要长程扩散，只需要界面处原子近程扩散过程，所以转变速度是很快的。

调幅分解以其无需克服形核位垒、上坡扩散、形核时没有鲜明的相界面而区别于绝大多数讨论的一级相变。转变过程成分的连续变化引起的‘梯度能’和应变能，这些能量与经典形核过程时考虑的阻力界面能和应变能有相似之处，受这些能量的影响，使得成分振幅波长有一个临界的波长，只有大于这临界波长的振幅才可能发展成调幅分解，但实际是具有最大的振幅因子的波长才主导地发展为调幅分解。这种连续转变是一级相变还是二级相变常引起我们的迷惑。连续转变一词也使我们容易与其它的如不连续脱溶/连续脱溶以及连续再结晶/不连续再结晶等发生混淆，应该注意区分它们。

三、常见问题及学习难点

- 1、相变驱动力与形核驱动力的差异；
- 2、形核阻力中的界面能与应变能如何影响新相的析出？
- 3、凝固时的非均匀形核与固态相变时的非均匀形核有哪些差异？
- 4、相变动力学中的 C 曲线特点在过饱和处理后再加热到不同温度下时效时还成立吗？
- 5、‘GP 区与基体保持共格关系’这种说法对吗？
- 6、Ostwald 熟化过程中为何会小粒子溶解、大粒子长大？
- 7、为何共析生长时存在一个最佳片间距？
- 8、不连续脱溶中的‘不连续’含义是什么？
- 9、块型转变与同素异晶转变的主要区别是什么？
- 10、调幅分解是二级转变还是一级转变？

11、析出第二相时存在的取向关系能说明惯习面吗？球形的析出物一定没有特定的取向关系吗？

12、取向关系除用一组数字表示外，如何用图表示？取向关系如何从实验中得出？

四、典型题解答

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

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

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

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

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

对于立方体状核心，设 a 为边长，形核时的自由能变化 ΔG 为

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

上式对 a 的导数等于 0 时，求出临界核心的边长 a^* ，

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

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

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

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

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

上式对 D 的导数等于 0 时，求出临界核心圆盘直径 D^*

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

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

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

比较三种形状核心的临界形核功可知，在忽略应变能时，球状核心的形核功最小。

2. 设原始成分为 x_0 ，在脱溶温度 a 相平衡成分为 x_α ，脱溶物核心成分和 b 相平衡成分近似相等为 x_β 。在 600K， $x_0=0.1$ ， $x_\alpha=0.02$ ， $x_\beta=0.95$ ， a/b 界面能为 $0.5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ ，两相偏摩尔体积同为 $10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。设 a 和 b 均为理想溶体。

(1)求相变总驱动力和形核驱动力（以单位体积的吉布斯自由能表示）

(2)求均匀形核的临界核心尺寸（球状）。

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

(4)转变前后总吉布斯自由能降低多少？还有多少以界面能形式保留下来？

解：(1)若 a 和 b 均为理想溶体，在 600K 相变总驱动力 ΔG_m 为

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

以体积自由能 ΔG_v 表示相变总驱动力

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

形核驱动力 ΔG_{lm} 为

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

以体积自由能 ΔG_l^v 表示形核驱动力

$$\Delta G_l^v = \frac{\Delta G_{lm}}{V_m} = -\frac{7.6 \times 10^3}{10^{-5}} \text{J} \cdot \text{m}^{-3} = 7.6 \times 10^8 \text{J} \cdot \text{m}^{-3}$$

(2)若核心为球状，均匀形核的临界核心尺寸 r^* 为

$$r^* = \frac{2g}{\Delta G_l^v} = \frac{2 \times 0.5}{7.6 \times 10^8} \text{m} = 1.31 \times 10^{-9} \text{m}$$

(3)脱溶后， a 和 b 相的成份近似为平衡成份，则 b 相的相对量 f_b 为

$$f_b = \frac{x_0 - x_a}{x_b - x_a} = \frac{0.1 - 0.02}{0.95 - 0.02} = 0.086$$

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

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

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

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

设脱溶后粒子半径 r 与临界核心半径 r^* 的关系是

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

(4)转变前后总吉布斯自由能降低量 ΔG 为

$$\Delta G = \Delta G_v f_b + nAg = [-420.33 \times 10^5 + 8 \times 10^{21} \times 4p(1.37 \times 10^{-8})^2 \times 0.5] \text{J} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$= -3.26 \times 10^7 \text{J} \cdot \text{m}^{-3}$$

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

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

解：①球状时，共格破坏前的错配应变能及界面能之和等于

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \times 4Gd^2 + 4\pi r^2 g_{co}$$

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

$$\frac{4}{3}\pi (r^*)^3 \times 4Gd^2 + 4\pi (r^*)^2 g_{co} = 4\pi (r^*)^2 g_{in}$$

$$\text{即 } r^* = \frac{3(g_{in} - g_{co})}{4Gd^2}$$

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

$$\pi r^2 t \times 4Gd^2 + 2\pi r^2 g_{co} + 2\pi r t g_{in}$$

丧失共格后没有错配应变能，圆盘面界面由共格变为非共格，故能量为

$$2\pi r^2 g_{in} + 2\pi r t g_{in}$$

前二者相等求得的尺寸就是丧失共格的尺寸 t^* ，即

$$\pi r^2 t^* \times 4Gd^2 + 2\pi r^2 g_{co} + 2\pi r t^* g_{in} = 2\pi r^2 g_{in} + 2\pi r t^* g_{in}$$

$$\text{即 } \pi r^2 t^* \times 4Gd^2 = 2\pi r^2 (g_{in} - g_{co})$$

$$\text{结果 } t^* = \frac{(g_{in} - g_{co})}{2Gd^2}$$

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

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

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

解：(1)根据题目给出的数据，代入颗粒界面移动速度 v 式子

$$v = \frac{2DgV_m C_\infty}{(C_b - C_\infty)RT} \frac{1}{r_1} \left(\frac{1}{\bar{r}_1} - \frac{1}{r_1} \right)$$

当半径为 $0.05\mu\text{m}$ 时，颗粒界面移动速度 v 为

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

$$= -1.09 \times 10^{-9} \text{m/s}$$

当半径为 $1.5\mu\text{m}$ 时, 颗粒界面移动速度 v 为

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

$$= 3.40 \times 10^{-11} \text{m/s}$$

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

(2) 在 t 时刻平均粒子半径 \bar{r}_t 为

$$\bar{r}_t^3 = \bar{r}_0^3 + \frac{3}{2} \frac{gDC_\infty V_m t}{RT(C_b - C_\infty)}$$

即

$$t = (\bar{r}_t^3 - \bar{r}_0^3) \frac{2RT(C_b - C_\infty)}{3gDC_\infty V_m} = [(0.3 \times 10^{-6})^3 - (0.1 \times 10^{-6})^3] \times \frac{2}{3} \times \frac{8.314(0.9 - 0.02) \times 1000}{0.5 \times 10^{-11} \times 0.02 \times 10^{-7}} \text{s}$$

$$= 1.27 \times 10^4 \text{s}$$

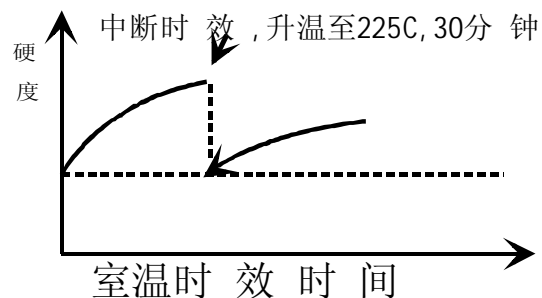
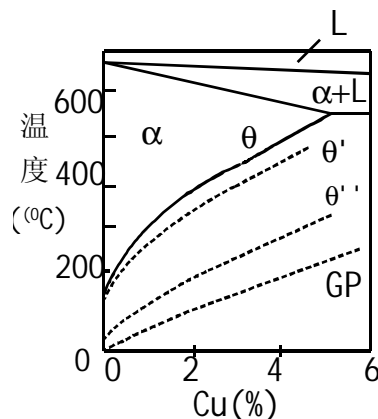
五、小测验及答案

1、判断下列问题的对错, 并简述原因 (20 分)

- 1) 发生相变时, 如果母相成分与新相成分不同, 则一定是扩散控制长大。
- 2) 过饱和固溶体在拐点线($G''=0$)以内任何成分都可发生调幅分解。
- 3) 无脱溶物区 (PFZ) 出现的原因是晶界附近溶质含量太低。
- 4) 相变过程的形核阶段中, 形核驱动力总是大于相变驱动力。

2、连续再结晶、连续脱溶、连续式转变、连续生长 (凝固一章介绍) 各自的含义是什么? (15 分)

3、Al-4%Cu 合金, 在 550°C 淬火到室温得到过饱和固溶体, 在室温时效一段时间后, 中断时效, 升温至 225°C 保温 3 分钟, 再淬至室温继续时效, 其硬化曲线如下图所示。请解释。(20 分)

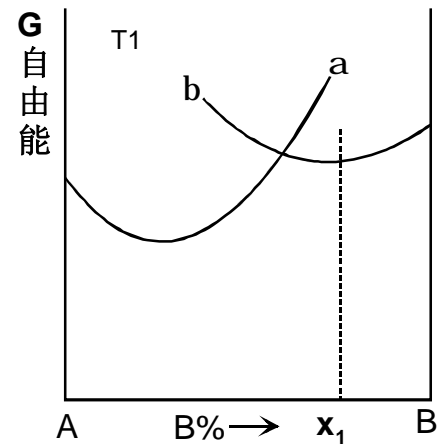


4、Al-Cu 合金 θ' 沉淀时，错配度为 8%， θ' 呈圆盘状，厚度为 20Å，若由错配引起的应变能 $U = \frac{3}{2}VE\delta^2$

（式中 V 为 θ' 的体积， E 为弹性模量， δ 为错配度）求 θ' 与基体共格破坏时的圆盘直径。 $E=9 \times 10^{10}$ 达因/ mm^2 ，非共格比晶界能为 700 尔格/ cm^2 。（15 分）

5、A-B 二元合金在 T_1 温度的 α 相和 β 相的成分-自由能曲线如图；从热力学角度分析：（20 分）

- 1) x_1 成分合金，从 x_1 成分的 β 相析出 α 相，问最初析出的 α 相可能的成分范围是什么？在这些成分范围中，哪一个成分最有利于初期析出（画图表示）？
- 2) 在 T_1 温度能从 β 相无扩散转变为 α 相的 β 相成分范围是什么？



6、下图是研究人员在钴发生 α 相（HCP 结构）向 β 相（FCC 结构）转变时通过菊池线确定并用极图表示的测出的取向关系。

你能否从两种极图中读出两相平行面对应取向关系？（10 分）

