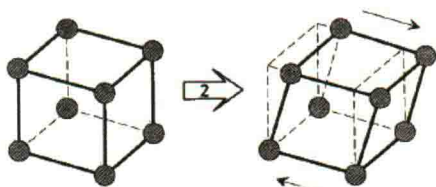


固态金属 及合金中的相变

Phase Transformations in Solid Metals and Alloys

张伟强 编著



国防工业出版社
National Defense Industry Press

固态金属及合金中的相变

张伟强 编著

国防工业出版社

·北京·

内 容 简 介

本书是有关金属及合金固态相变理论的专著,除了经典的相变理论之外,还着重通过相变研究的最新成果来介绍该研究领域内的最新进展。本书首先介绍了金属材料中固态相变的一般性规律;然后针对金属中常见的固态相变类型,介绍脱溶与 Spinodal 分解、非连续转变、马氏体相变、贝氏体和块状转变等几种典型的相变;最后介绍在强磁场这种极端条件下的固态相变。

本书可供从事材料科学和冶金等领域工作的科技人员以及高等院校相关专业的师生阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

固态金属及合金中的相变 / 张伟强编著. —北京:
国防工业出版社, 2016.5
ISBN 978-7-118-10536-0

I. ①固... II. ①张... III. ①金属-相变②合金-相变 IV. ①TG111

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 108414 号

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

天利华印刷装订有限公司印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 22 字数 504 千字

2016 年 5 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—2000 册 定价 58.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)88540777

发行邮购:(010)88540776

发行传真:(010)88540755

发行业务:(010)88540717

自古以来,人类就在利用金属材料中通过固态相变获得所需的性能。固态金属及合金中的相变是一个传统的研究领域,其研究成果不断地为发掘传统材料的性能潜力以及开发新材料起着重要的推动作用。近些年,固态相变的研究呈现如下特点:

(1) 新材料的不断出现为固态相变的研究提供了更丰富的内容。例如,形状记忆合金、亚稳材料、高熵合金或低维材料中的相变问题都引起了广泛的关注;而固态相变的研究成果也促进了新材料的实际应用。

(2) 先进的相变控制技术大量出现,不仅改进了产品生产工艺,也为相变的发生创造了各种复杂的条件,丰富了显微组织和性能调控的技术手段。例如,形变热处理技术、深冷处理等都已成为改善材料组织结构和提高使用性能的途径。各种极端条件的引入(如强磁场等)为这一传统领域注入了新鲜活力。

(3) 一些理论模型与方法在固态相变中的应用,为该领域的学术研究拓宽了视野;特别是计算机及软件技术的发展,为相变过程的模型化及其复杂的求解提供了便捷而有效的手段。

(4) 分析与表征手段的改进,如原子力显微镜、扫描隧道显微镜、场离子显微镜等的出现,使得对材料成分、结构与性能的认知更为全面和深入。

国内外在材料的固态相变领域研究成果十分丰富,各种论著不知凡几,其中亦不乏经典之作。本书力求结合国内外在该领域的部分研究成果,针对相变研究中一些重要的共性问题进行简明扼要的阐述。不仅介绍部分经典的相变理论,也将近些年的部分理论和实验的研究成果概括其中。

本书内容主要包含两个部分,共分为13章。第1章~第8章为金属及合金中固态相变的一般规律,主要针对金属与合金固态相变中存在的几个共性问题分别加以阐述,期望建立起固态相变理论中融贯的概念和规律性。第9章~第13章介绍了几种典型的相变和强磁场下的相变。本书部分内容还参考了南非比勒陀利亚大学 W. Stumpf 教授的研究生教学讲义,可作为材料科学与工程学科研究生相关课程的教材或参考书使用,也可对相关材料科学研究人员更新专业领域知识提供借鉴。

由于编著者学术水平所限,书中难免存在错误,欢迎读者批评指正。

编著者
2015年3月
于沈阳

第1章 固态相变类型及相的稳定性

1.1 相变	1
1.2 相变的分类	1
1.2.1 按热力学分类	2
1.2.2 按相变方式分类	4
1.2.3 按原子迁移方式分类	6
1.2.4 金属及合金中的一级相变	7
1.3 相的稳定性	7
1.4 稳定性的热力学判据	9
1.5 成分起伏及失稳	11
1.6 亚稳相	13
参考文献	15

第2章 相变驱动力

2.1 相变驱动力的含义	16
2.2 脱溶分解的驱动力	17
2.3 Spinodal 分解的驱动力	18
2.4 马氏体相变的驱动力	20
2.5 二级相变的驱动力	22
2.5.1 二级相变中的自由能变化	22
2.5.2 Landau 理论	23
参考文献	25

第3章 金属与合金中的扩散

3.1 固体中扩散的一般规律	26
3.1.1 连续介质中的扩散定律	26
3.1.2 随机行走模型	29
3.1.3 扩散机制	32
3.1.4 互扩散及本征扩散	35
3.2 金属与合金中的扩散	41

3.2.1	晶态金属中的扩散	41
3.2.2	非晶合金中的扩散	44
3.3	复杂条件下的扩散	47
3.3.1	多相扩散	47
3.3.2	广义外力作用下的扩散	48
3.3.3	多组元扩散	50
3.4	短路扩散	52
3.4.1	短路扩散的特征	52
3.4.2	表面扩散	52
3.4.3	晶界扩散	59
3.4.4	位错扩散	65
	参考文献	67

第4章 相变形核

4.1	晶胚与晶核	70
4.2	均匀形核	71
4.3	非均匀形核	74
4.3.1	晶界上的形核	74
4.3.2	位错上的形核	78
4.3.3	空位辅助形核	80
4.3.4	堆垛层错形核	82
4.4	无扩散形核	83
4.4.1	经典形核理论	83
4.4.2	预先存在晶胚的理论	84
4.4.3	软模相变理论	84
	参考文献	86

第5章 界面与应变能

5.1	晶界的结构与界面能	87
5.1.1	小角度晶界	87
5.1.2	大角度晶界	89
5.1.3	晶界模型	90
5.2	相界面结构与界面能	93
5.2.1	相界面种类及特点	93
5.2.2	错配度及界面能	97
5.2.3	相界面的台阶	101
5.3	界面迁移中的作用力	103
5.3.1	毛细作用力	103

5.3.2	化学作用力	104
5.3.3	机械作用力	105
5.3.4	溶质拖曳力	106
5.3.5	第二相的钉扎力	108
5.4	体积应变能	111
5.4.1	体积应变能的一般情况	112
5.4.2	共格沉淀相的体积应变能	112
5.4.3	非共格沉淀相的体积应变能	113
	参考文献	114

第6章 长大过程与相变动力学

6.1	无成分变化的长大过程	115
6.1.1	无成分变化的相变	115
6.1.2	界面迁移速率模型	116
6.2	具有长程扩散的相变	117
6.3	台阶界面的迁移	120
6.4	长大过程的界面失稳	122
6.4.1	失稳判据	122
6.4.2	线性长大模型	124
6.5	双相稳态协同生长	125
6.6	Johnson - Mehl - Avrami 方程	129
6.7	变温的影响	132
	参考文献	133

第7章 组织粗化

7.1	弥散沉淀相的粗化	135
7.1.1	沉淀相粗化自由能变化	135
7.1.2	Greenwood 粗化模型	136
7.1.3	LSW 粗化方程	138
7.1.4	界面控制的粗化过程	141
7.1.5	结构缺陷处的组织粗化	142
7.2	层片状和纤维状组织的粗化	144
7.2.1	棒状或纤维状组织的粗化	144
7.2.2	层片状组织的粗化	145
7.3	晶粒的粗化	147
7.3.1	概述	147
7.3.2	晶界迁移动力学模型	150
7.3.3	晶界迁移率 M 与晶粒长大指数 n	152

7.4	阻碍晶界迁移的因素	155
7.4.1	弥散第二相对晶界迁移的影响	156
7.4.2	自由表面对晶粒长大的影响	160
7.4.3	杂质原子与晶粒取向差	162
7.5	晶粒的异常长大	165
7.5.1	现象与机理	165
7.5.2	第二相颗粒的作用	167
7.5.3	其他因素的作用	168
	参考文献	169

第8章 相变晶体学与显微组织

8.1	相变过程中的点阵重构	171
8.1.1	点阵重构形变	171
8.1.2	晶面的变化	173
8.2	惯习面及位向关系	174
8.3	不变平面应变	176
8.4	晶体学唯象理论	178
8.5	显微组织形态及演化	180
8.5.1	显微组织形态学	180
8.5.2	单相组织形态	182
8.5.3	多相组织形态	182
8.5.4	亚结构的形态	184
8.5.5	显微组织的分形	185
8.5.6	显微组织的演化	186
	参考文献	187

第9章 连续析出与 Spinodal 分解

9.1	析出相变的一般特征	189
9.2	析出相的形核	190
9.2.1	析出过程中的热力学	190
9.2.2	析出驱动力	191
9.2.3	弹性能阻力	193
9.2.4	应变场中的形核	195
9.3	析出相的形态及演化	196
9.3.1	析出相形态及其影响因素	196
9.3.2	Johnson - Cahn 模型	200
9.4	过渡相序列	203
9.5	析出相的长大与粗化	206

9.5.1	共格向非共格界面的转变	206
9.5.2	析出相的长大向粗化的过渡	209
9.5.3	析出相的粗化动力学	210
9.6	无析出区	212
9.7	Spinodal 分解特征	215
9.7.1	热力学条件	215
9.7.2	成分变化	215
9.7.3	显微组织	216
9.8	Spinodal 理论模型	218
	参考文献	219

第 10 章 非连续型相变

10.1	非连续型相变特征	221
10.2	珠光体相变热力学	222
10.2.1	珠光体生长前沿的浓度场	222
10.2.2	珠光体形成自由能变化	223
10.3	珠光体相变动力学	225
10.3.1	层片状珠光体的形核与长大	225
10.3.2	珠光体形核率	228
10.3.3	扩散控制的长大	230
10.3.4	JMA 方程的应用	234
10.4	珠光体显微结构	235
10.4.1	珠光体精细结构	235
10.4.2	珠光体相变的晶体学位向关系	236
10.5	珠光体层片间距	238
10.5.1	最大长大速度判据	239
10.5.2	最大熵产生率判据	240
10.5.3	长大前沿形态判据	240
10.6	合金元素对非连续相变的影响	241
10.6.1	合金元素的作用	241
10.6.2	合金元素在珠光体中的分配	243
10.7	相间析出	245
10.8	非连续析出相变	248
	参考文献	249

第 11 章 马氏体相变

11.1	概述	251
11.2	马氏体的组织结构特征	255

11.2.1	马氏体的典型形貌	255
11.2.2	中脊	256
11.2.3	惯习面与位向关系	258
11.2.4	表面浮凸	260
11.3	马氏体相变热力学	261
11.4	马氏体相变动力学	263
11.4.1	马氏体形成速度	263
11.4.2	变温马氏体相变	265
11.4.3	等温马氏体相变	267
11.4.4	爆发马氏体相变	271
11.4.5	表面马氏体相变	272
11.5	马氏体的形核与长大	273
11.5.1	马氏体形核理论	273
11.5.2	马氏体的长大	276
11.6	应力与形变对马氏体相变的影响	279
11.6.1	概述	279
11.6.2	应力对马氏体相变的作用	279
11.6.3	形变诱发马氏体相变	281
11.7	相变滞后及马氏体热弹性	283
11.8	马氏体相变的表象理论	286
11.8.1	基本原理	286
11.8.2	不均匀切变	289
11.8.3	WLR 理论的验证	290
	参考文献	292

第 12 章 贝氏体相变与块状转变

12.1	对贝氏体的早期研究及争论	295
12.2	贝氏体中的铁素体	299
12.2.1	形态及精细结构	299
12.2.2	化学成分及原子扩散	301
12.2.3	形成机制与晶体学特征	302
12.3	贝氏体中的碳化物	305
12.3.1	碳化物的来源	305
12.3.2	碳化物种类与晶体学特征	307
12.4	块状转变	310
12.4.1	相变类型	310
12.4.2	相变特征	312
12.4.3	形核率与长大速率	315
	参考文献	318

第 13 章 强磁场中的相变

13.1	材料电磁过程与强磁场	320
13.1.1	材料电磁过程	320
13.1.2	强磁场的种类	321
13.2	磁场对材料的作用	322
13.2.1	概述	322
13.2.2	Lorentz 力及 MHD 效应	323
13.2.3	磁热力学效应	325
13.2.4	磁化力的作用	326
13.2.5	磁转矩及磁取向	326
13.2.6	量子效应	327
13.3	强磁场对相稳定性的影响	328
13.4	强磁场对固态扩散的影响	331
13.5	强磁场对组织结构的影响	333
13.5.1	组织排列	333
13.5.2	对织构化的影响	335
13.5.3	显微组织形态	337
	参考文献	338

第 1 章

固态相变类型及相的稳定性

1.1 相变

相变是自然界中普遍的现象,从液相到固相的凝固、从液相到气相的蒸发都属于相变过程。当构成物质的原子或分子聚合状态在特定的外界约束条件(如压力、温度等)下达到平衡时,包含着一种或几种均匀的且具有不同物理学特性的区域,代表了不同的聚集状态,具有不同的原子结构或成分,这些区域即为“相”。从广义上讲,当外界约束条件发生改变时,相状态发生的变化即为相变。虽然国内外学者对相变的表述不同,但大都将结构、成分和性能的变化归为相变之列。相变指的是当外界约束(温度或压强)做连续变化时,在特定条件(温度或压强达到某定值)下,物相却发生突变。这种突变可以体现为^[1]:

(1) 从一种结构变化为另一种结构,如同素异构转变;

(2) 化学成分的不断变化,如 Spinodal 分解;

(3) 某种物理性质的跃变,例如:顺磁体—铁磁体转变,顺电体—铁电体转变,正常导体—超导体转变等,反映了某一长程序的出现或消失;金属—非金属的转变,液态—玻璃态转变等,则对应于构成物相的某一种粒子(如电子或原子)在两种明显不同的状态(如扩展态或局域态)之间的转变。

早期的固态相变理论认为,再结晶和晶粒长大过程的驱动力是弹性应变能和界面能,而普通相变的驱动力为体系的化学自由能,所以,再结晶和晶粒长大等过程不属于固态相变。但是按照上述相变定义,包括体现在表面能上的变化,如粉末烧结,或者表现在应变能上的变化,如形变再结晶,或者表现在界面能上的变化,如晶粒长大,都可列入固态相变范畴。

金属材料中的固态相变种类很多,许多材料在不同条件下会发生几种不同类型的相变。掌握金属材料的固态相变规律,就可以控制固态相变过程,获得预期的组织结构和性能,最大限度地发挥材料的潜力,并可以根据性能要求开发出新型材料。

1.2 相变的分类

目前,有多种固态相变的分类方式,常见的分类方法包括按照热力学、相变方式、原子

迁移方式等。

1.2.1 按热力学分类

根据相变前后热力学函数的变化,可以将固态相变分为一级相变、二级相变、...、 N 级相变。

在发生平衡相变 Phase 1 \leftrightarrow Phase2 时,两个相的化学位相等,即 $\mu_1 = \mu_2$,但是化学位的一阶偏微商不相等,即

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial T}\right)_p \neq \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial T}\right)_p \\ \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial p}\right)_T \neq \left(\frac{\partial\mu_2}{\partial p}\right)_T \end{cases} \quad (1-1)$$

这类相变为一级相变。由于

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p = -S \\ \left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T = V \end{cases} \quad (1-2)$$

所以,在发生一级相变时,具有体积、熵及焓(因为 $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$)的突变,即 $\Delta V \neq 0$ 、 $\Delta S \neq 0$ 、 $\Delta H \neq 0$,焓的突变意味着有相变潜热吸收或释放。一级相变是最为常见的相变形式,发生一级相变的新/旧相之间有明显的界面分割,几种相在特定条件下可以同时存在。图1-1为NiS中发生半导体—金属一级相变时,恒压热容、焓、熵及吉布斯(Gibbs)自由能的变化,其中,恒压热容是Gibbs自由能的二阶导数,这里以 $C_p = \Delta H/\Delta T$ 形式给出。由于该一级相发生在恒温状态下,所以,其热容理论上应该在转变温度下为无穷大。这种现象无法通过实验观察到,但是,纯金属在熔化时的热容达到 $10^7 \sim 10^8$ (J/(K·mol))数量级可以反映出这种趋势。

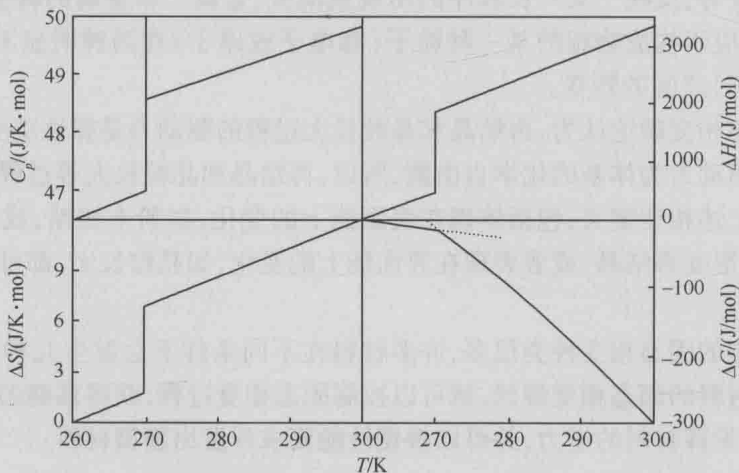


图1-1 NiS发生半导体—金属一级相变时热容、焓、熵及Gibbs自由能随温度的变化

同理,Gibbs自由能对温度和压力的二阶偏微商不连续的相变,称为二级相变。化学位的零阶和一阶偏微商相等,而二阶偏微商不相等,即

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (1-3)$$

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_p \\ \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_T \end{cases} \quad (1-4)$$

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T^2}\right)_p \neq \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T^2}\right)_p \\ \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial p^2}\right)_T \neq \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial p^2}\right)_T \\ \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial p \partial T}\right) \neq \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial p \partial T}\right) \end{cases} \quad (1-5)$$

由于

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = -\frac{C_p}{T} \\ \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -V\kappa_T \\ \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p \partial T}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{V}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V\alpha \end{cases} \quad (1-6)$$

式中： α 为等压膨胀系数； κ_T 为等温压缩系数； C_p 为等压比热容。

在发生二级相变时， $\Delta S = 0$ 、 $\Delta V = 0$ 、 $\Delta\alpha \neq 0$ 、 $\Delta\kappa_T \neq 0$ 、 $\Delta C_p \neq 0$ ，即无体积变化和相变潜热，只有比热容、等温压缩系数和等压膨胀系数发生不连续变化。材料中一部分有序化转变、磁性以及超导体转变均属于二级相变。

与一级相变不同，二级相变发生前后的相状态无法同时存在。位移式相变是比较典型的二级相变，相变发生时，其化学键不发生断裂重组，而是发生畸变，因此结构上的变化很小。比较典型的情形是原子的位置参数及晶胞尺寸随着温度发生改变。随着系统远离相变点，结构逐渐发生变化，且新旧相之间存在着结构相似性及对称关系。 α - SiO_2 （石英）— β - SiO_2 的相变就属于典型的二级相变。 α 相的结构被看做高温 β 相的畸变结构，当 β 相在 1bar (1bar = 100kPa) 气压下自高温冷却到 573℃ 以下后，其结构坍塌成更为致密的 α 结构，其中的平均 Si—O 键距离很难发生变化，但是 Si—O—Si 键的角度从 590℃ 下的 150.9℃ 降低为室温下的 143.61℃。图 1-2 为 SiO_2 （石英）发生相变时的晶胞体积、热容、焓及 Gibbs 自由能随温度的变化。在相变区间内，焓和体积的斜率发生变化，而热容出现不连续变化。

根据 Gibbs 自由能对温度和压力的偏微商连续情况，还可以定义三级相变及更高级的相变。在实验中确定比热容、热膨胀率、压缩系数等物理参数在相变温度是否连续是非常困难的，只要这些物性参数发生很小的突变，都可以表明发生了二级相变。因此，通常把具有连续一阶偏微商的相变统称为二级相变。

假设在单元体系中两相达到平衡时，应该满足化学位相等的条件。又因 $dG = Vdp - SdT$ ，则有

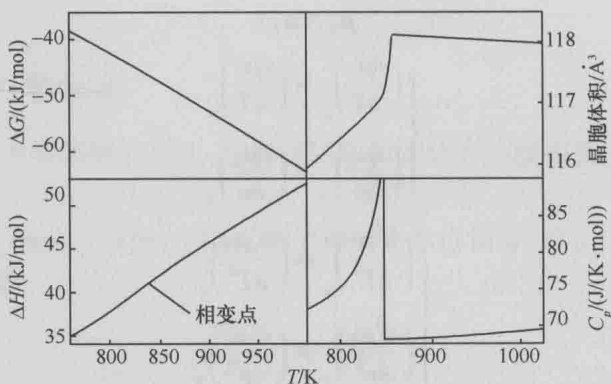


图 1-2 发生 α - β - SiO_2 二级相变时 Gibbs 摩尔自由能、焓、晶胞体积和热容随温度的变化 ($1\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$)

经变换后得

$$-S_1 dT + V_1 dp = -S_2 dT + V_2 dp \quad (1-7)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (1-8)$$

在平衡态, 有 $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$, 因此, 式(1-8)可以写成

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (1-9)$$

式(1-9)被称为 Clausius - Clapeyron 方程, 此方程很显然适用于一级相变。根据体积变化和焓变可以计算出相变温度随压力的变化率。多数情况下, 由于熵变和体积变化是正数, 所以, 相变温度随压力增加而提高。

二级相变过程中不包含多相共存状态, 而是在单相内发生结构性质的渐变过程, 相变前后的状态只是同一个相的不同存在形式。尽管可以在相图中表示出这两类状态, 但是, 它们不属于非均匀相, 不符合 Gibbs 相率。在二级相变过程中, 由于不发生体积变化, 且 Gibbs 自由能一阶偏微商在相变温度保持连续, 因此

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp = V\alpha dT - V\kappa_T dp \quad (1-10)$$

由此得到二级相变的 p - T 关系, 即

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta\alpha}{\Delta\kappa_T} \quad (1-11)$$

1.2.2 按相变方式分类

Gibbs 把相变分为两种不同方式:

(1) 经典形核—长大型相变。这类相变由程度大、范围小的起伏诱发形成新相的核心, 继而发生长大的相变。

(2) 连续 (continuous) 型相变。由程度小、范围大的起伏连续长大形成新相的相变, 如 Spinodal 分解。

与此类似, Christian 将相变分为非均匀相变和均匀相变两类。非均匀相变包含在母

相的形核过程,形核方式可以是经典的均匀形核或者非均匀形核过程。一般在相变的空间中可以分为未相变和已相变部分,两个部分之间由界面分开。

非均匀相变中又可分为两类:形核—长大型相变和马氏体型相变。在第一类相变中,新相在母相中形成后,相界面的迁移依靠单个原子独立地越过相界面并使得新相不断长大。在特定温度下,这种相变反应可以等温进行,新相数量随时间而增加;相变前后因新相、母相密度不同会发生体积变化,但无形状改变。第二类相变依靠大量原子的协同移动才得以实现,每个原子都具有相同的最近邻原子,原子的协同运动是通过母相的晶胞发生均匀形变形成新相晶胞来实现的,已相变区会发生形状变化,如产生表面浮凸。这种相变发生的速度通常很快,且几乎与温度无关;转变量也只是温度的函数,不随时间而增加。

均匀相变是指整个体系内均匀地发生相变,其新相成分或有序参量逐步接近稳定相的特征,这一类相变无须形核过程,由整个体系通过过饱和或过冷相内原始的微小起伏经连续地扩展而进行,没有明显的相界面(界面能接近于0)。

还有一种按照结构变化方式的相变分类方法,将固态相变分为重构型(reconstructive)相变和位移型(displacive)相变。重构型相变相当于将母相原有的结构拆散,再将拆散后的结构单元重新组合起来,形成新的结构。重构型相变涉及大量化学键的破坏,经历了很高的势垒,因此,相变潜热较大;重构后的新相与母相之间也没有确定的晶体学位向关系。位移型相变则表现为相变前后原子近邻的拓扑关系保持不变,其相变途径也明确可辨;新相与母相之间存在明确的晶体学位向关系;这类相变经历的势垒小,相变潜热很小甚至消失。这类相变可能是一级相变或是二级相变。图1-3为重构型和位移型相变示意图。

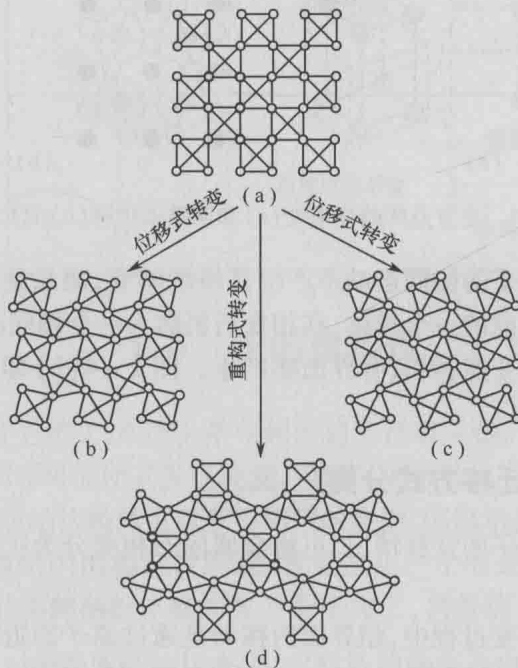


图1-3 某种重构型和位移型转变示意图

在合金的一级固态相变中,扩散型相变往往属于重构型相变,而无扩散相变往往与位移式相变相关。

固态位移式相变可定义为原子或原子团以有组织的方式发生相对于相邻原子(团)的位置联动或协同变化。通常,这类相变可以分为两类:均匀点阵畸变应变式(homogeneous lattice - distortive strain)和调整(shuffle)式。前者是通过点阵畸变,使晶体发生均匀应变,从一种结构转变为另外一种结构。均匀应变指相变是通过发生应变而产生的,且相变前的直线在相变后仍为直线;相变前母相为球体,相变后仍为球体或椭球体,椭球体的具体形态取决于沿着三个主轴方向的形变量。如果母相中的一个球形区域在发生应变,其体积和形状会发生变化,且必然在母相或新相中产生弹性或塑性应变。所以,这种均匀应变式的位移会产生弹性应变能,而且,在新相和母相之间会形成界面,产生界面能。应变能和界面能在相变过程中对新相的形成与长大起着重要的作用。图 1-4(a)中给出均匀应变式位移相变时晶胞的变化的例子,其中,1 为简单立方晶格通过三个方向的膨胀,转变为具有不同晶格常数的简单立方结构;2 为通过沿着(001)面的均匀切变转变为单斜结构;3 为通过沿着[001]一个主轴方向点阵常数的增加及另外两个方向上的收缩,而得到简单正方结构。

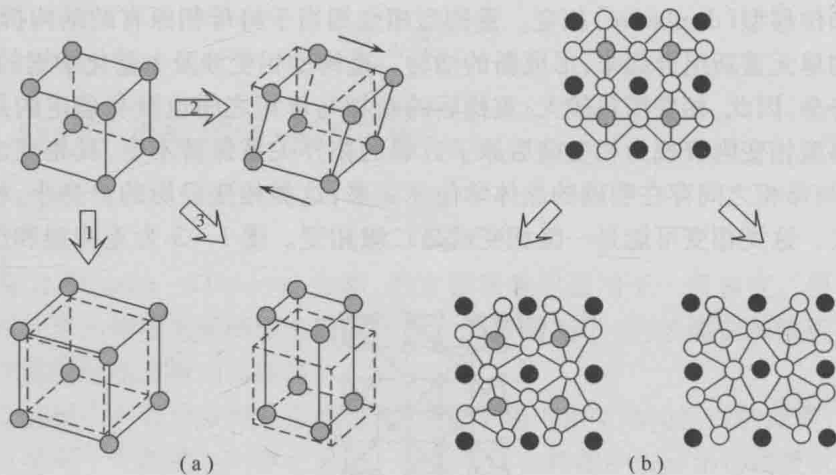


图 1-4 立方点阵畸变(a)和调整式位移(b)的几种形式

调整式位移是指原子的协同运动不产生晶格的畸变,而只是发生晶体对称性和结构的变化。发生这种相变前的一个球体,在相变后仍然为一个相同的球体。在理想条件下,调整式相变不会产生应变能,而只有界面能产生。图 1-4(b)即为典型的调整式位移的两种方式。

1.2.3 按原子迁移方式分类

按照相变过程中原子的迁移情况,可将金属固态相变分为扩散型相变和无扩散型相变两种。

扩散型相变即在相变过程中,相界面的移动是通过原子的近程或远程扩散而进行的相变,原子扩散是一种非协同型的运动,也称为“平民式”(civilian)相变或“非协同型”相变。由于原子扩散与温度有关,温度越高,原子扩散距离就越远。同素异构转变、脱溶分解、Spinodal 分解等都属于扩散型相变。多数的扩散型相变新相和母相成分是不同的,新相长大速率取决于扩散过程和界面反应过程,如果新相长大主要取决于扩散过程,则相变