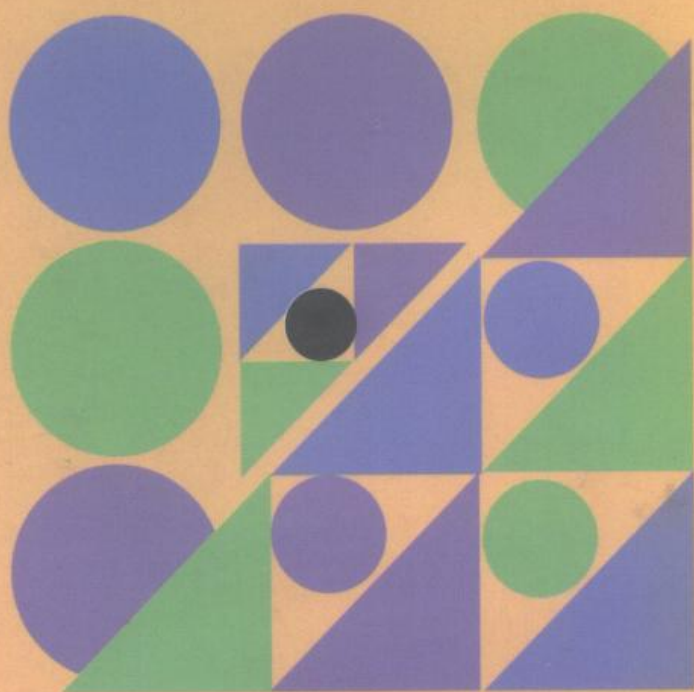


相变原理

徐祖耀 著



科学出版社

83.8197

0.16

相 变 原 理

徐祖耀 著

ZK546/13

科 学 出 版 社

内 容 简 介

本书主要介绍相变的基本原理及现代进展。本书前三章为普及性内容，介绍相变的一般原理；第四至七章为本书的核心部分，阐述形核理论、扩散长大、相变动力学及相变晶体学；第八至十章提供了研究相变的现代数理方法，介绍了物理冶金与理论物理对相变研究的影响及作用。

本书可供从事材料科学、金属学、金属物理学等方面研究的科技人员及高等院校有关专业师生参考。

相 变 原 理

徐祖耀 著

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号
邮政编码：100717

万源印刷厂 印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

*

1998年7月第一版 开本：850×1168 1/32

2000年1月第三次印刷 印张：18 7/8

印数：2951-4450 字数：499 000

ISBN 7-03-000295-4/TG·4

定价：19.40 元

(如有印装质量问题，我社负责调换〈北燕〉)

前 言

相变是材料科学的一个重要组成部分。材料工作者和有关专业的研究生亟须一本反映相变基本原理的专著。本书作者自1980年起在上海交通大学为研究生(包括博士生)讲授“相变理论”课程,其间汇集了历经数十年考验的较成熟的理论,并悉心琢磨,结合本人见解,将有关内容顺序铺砌,撰成讲稿。该稿经反复扩展、精炼,几度修改,始成此书稿。其中主要论述了相变热力学(相变驱动力及郎道理论)、形核理论、长大理论、相变动力学、相变晶体学、软模和预相变以及现代相变研究的数理方法。本书所阐述的基本原理已成为相变新理论发展的基础。作者力图使读者学习了本书内容后,能对现代不断出现的相变新理论加以鉴别、发展或运用。

和国际上有关著作如 J.W. Christian 的“*The Theory of Transformations in Metals and Alloys*” (Pergamon Press, Oxford, 1965; 2nd edition, Part I, 1975. 迄今只出一卷,书中着重论述了位错及形变)、A. G. Khachaturyan 的“*Theory of Structural Transformations in Solids*” (Wiley, 1983. 书中引用较多的数学推演)、C. N. R. Rao 和 K. J. Rao 的“*Phase Transitions in Solids*” (McGraw-Hill Inc., 1978. 此书涉及面较广,只作纲领性简述)及 P. G. Shewman 的“*Transformations in Metals*” (McGraw-Hill, New York, 1969. 该书为入门论著,较适合于我国大学生课程)等比较,本书具有其特点,即深度和广度更适合于我国研究生(或偏高)水平。作者曾将本书部分章节在中国科学院金属研究所、冶金研究所及有关大学中试讲,这使得作者有机会根据学员的反应和建议对书稿作进一步的推敲和删改。本书第二章及第四章部分内容取自 H. I. Aaronson 教授在 Carnegie-Mellon

大学对博士研究生讲授相变课程的讲稿。第五章中部分公式经张骥华同志推导。第十章的撰写由朱伟光同志协助完成。在此，作者谨向他们表示衷心的感谢，并期望同行们对本书惠赐评教，共同为我国相变理论水平的提高和材料科学的发展奉献力量。

目 录

第一章	相变的一般特征	1
1-1	母相的失稳	1
1-2	相变驱动力和热滞	4
1-3	过渡相	6
1-4	扩散形核	8
1-5	相界面	14
1-6	晶核形状及长大	21
1-7	相变动力学	28
1-8	应变能	35
1-9	惯习面和位向关系	43
1-10	晶体缺陷的作用	51
	参考文献	59
第二章	相变驱动力	61
2-1	沉淀(脱溶)过程的相变驱动力	61
2-2	沉淀相长大驱动力	66
2-3	Fe-C 合金中奥氏体分解的相变驱动力——原始 KRC 法	71
2-4	碳原子之间的交互作用	82
2-5	经修正的 KRC 和 LFG 方法及其对奥氏体分解驱动力的应用	90
2-6	Fe-C 合金马氏体相变驱动力	99
	参考文献	115
第三章	相变的分类	116
3-1	按热力学分类	116
3-2	按相变方式分类	123
3-3	按原子迁动特征分类	133
3-4	金属及合金中的相变	136
3-5	Fe-Al 系中的相变	146
	参考文献	150

第四章	形核理论	151
4-1	经典形核理论	151
4-2	形核率	156
4-3	形核率 J^* 的计算	168
4-4	非经典形核理论	182
4-5	界面能	208
4-6	临界核心的形状	235
4-7	缺陷形核	244
4-8	无扩散形核	275
	参考文献	287
第五章	扩散长大	290
5-1	Zener 长大方程	291
5-2	扩散偶求解	302
5-3	Zener-Hillert 方程	319
5-4	Trivedi 处理	324
5-5	和浓度有关的扩散系数对长大动力学的影响	338
5-6	晶界析出相的长大	341
5-7	长大速率实例	351
5-8	台阶机制	356
5-9	局部平衡及溶质拖曳	386
	参考文献	405
第六章	相变动力学	408
6-1	扩散控制的相变动力学	408
6-2	新相在晶界形核的相变动力学	412
6-3	时间-温度-相变 (TTT) 图	419
	参考文献	427
第七章	相变晶体学	428
7-1	坐标轴转换矩阵	428
7-2	Bain 应变	434
7-3	晶体学表象(唯象)理论	442
7-4	由立方转变为正交及单斜的晶体学	450
	参考文献	457
第八章	Landau 理论及有关相变	458

8-1	基本概念	458
8-2	Landau 理论	461
8-3	一级相变	467
8-4	临界点	472
8-5	铁电相变	478
8-6	铁磁相变	483
8-7	超导相变	486
8-8	马氏体相变	492
	参考文献	500
第九章 软模和预相变.....		501
9-1	软模概述	501
9-2	软模的类型	508
9-3	局部软模理论	522
9-4	预相变	529
	参考文献	544
第十章 相变研究的数理方法.....		547
10-1	群论的应用	547
10-2	重整化群理论	562
10-3	不可逆过程热力学	575
10-4	孤立子与相变	584
	参考文献	593

第一章 相变的一般特征

在均匀单相内,或在几个混合相中,出现了不同成分或不同结构(包括原子、离子或电子位置及位向的改变)、不同组织形态或不同性质的相,就称为相变。本章简述相变的一般特征,以作为相变原理的导言。

1-1 母相的失稳

当母相失稳而新相具有较高的稳定性时就会发生相变。在一级相变中,当母相 α 失稳分解成为稳定的 α_1 和 α_2 两相时,体系的自由能-浓度曲线如图1-1所示;当由母相 α 析出沉淀相 β 时,体系的自由能-浓度曲线如图1-2所示。其中混合物(图1-1中的 $\alpha_1 + \alpha_2$,图1-2中的 $\alpha + \beta$)的自由能都低于母相。在图1-1中,设平衡相 α_1 的浓度为 C_{α_1} , α_2 相的浓度为 C_{α_2} , C_s 为Spino-dal浓度(此时 $\frac{\partial^2 G}{\partial C^2} = 0$)。在母相浓度为 C_0 的合金中,当出现不同浓度的起伏时,起伏的自由能可从 C_0 沿自由能曲线所作的切线上求得;形核时的 ΔG (形核驱动力)可由切线和自由能曲线的高度差求得^[1],如图1-3所示。图中 C_M 表示经典形核理论所要求的起伏浓度, $-\Delta G$ 表示经典形核理论所要求的形核驱动力的最大负值。图1-3(b)表示合金浓度小于 C_s 、母相中出现不同浓度起伏时的 ΔG ,其中浓度为 C_d 时的 $+\Delta G$ 最大。当浓度超过 C_s 的起伏核胚导致 ΔG 呈负值时,核胚有可能形核,此时母相失稳。图1-3(c)表示合金浓度 C_0 大于 C_s ($\frac{\partial^2 G}{\partial C^2} < 0$)发生Spinodal分解时的 ΔG 。此时任意浓度起伏的形成以及起伏浓度的增幅,均使 $\Delta G < 0$,即此时母相已呈亚稳态,任意起伏都能稳

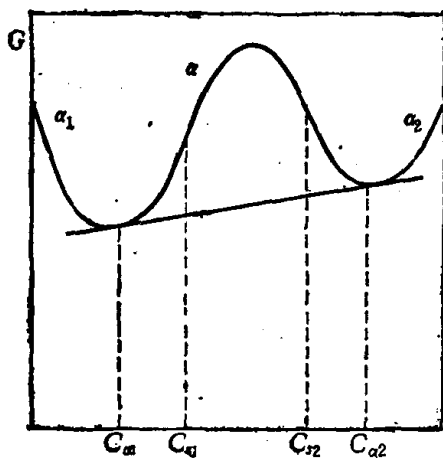


图 1-1 $\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$ 时体系的自由能-浓度曲线

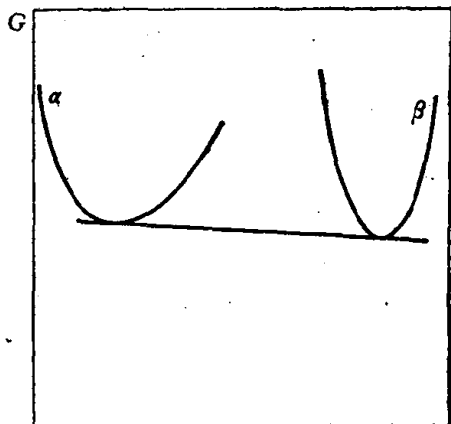


图 1-2 由 α 相析出 β 相时, α 及 β 相的自由能-浓度曲线

定地、连续地长大成为新相,而毋需形核过程。

在二级相变的临界温度 T_c 以下,母相将连续地失稳。如在二级相变的有序-无序相变中,在 T_c 以上,无序相(有序参数 $\eta = 0$) 为稳定相;在 T_c 以下,无序母相失稳,体系自由能下降,使具有一定有序参数值的新相成为稳定相,如图 1-4 (a) 所示。在一级相变的有序-无序型相变或结构改变型相变(此时 η 为结构位移参数)中,在相变温度 T_c 进行相变具有能垒 ΔG^* 。在某些情况下,当 $T = T_0 < T_c$ 时也会发生母相连续失稳(没有能垒的连续型相变),如图 1-4 (b) 所示。

在一些固态相变中,除温度因素外,压强和应变也引起母相的失稳。在位移型相变中,一种情况是当母相点阵应变达 ϵ_β 时,母相即转变为 β 相;当应变超过 ϵ_s (应变 Spinodal, 此时 $\partial^2 G / \partial \epsilon^2 = 0$) 时,母相中任意小的应变就使母相连续失稳,如图 1-5 (a) 所示。和图 1-3 (c) 相对应,此时 ΔG 和 ϵ 的关系如图 1-5 (b) 所示。

另一种情况是母相中已存在的一定程度应变(包括缺陷)将促使新相形核。在达到临界应变值 ϵ^* 时,一级形核-长大型相变会出现图 1-4 (b) 中 $T = T_c$ 的情况;高级或一级连续型相变会使母

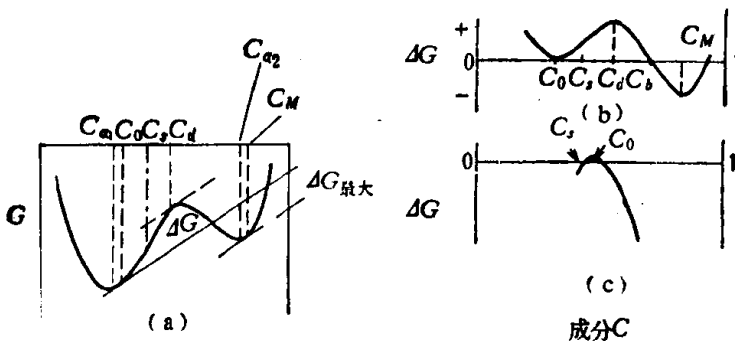


图 1-3 母相中出现起伏时的自由能变化的 ΔG 值 (a) ΔG 的求法; (b) $C_0 < C_s$ 的情况; (c) $C_0 > C_s$ 的情况

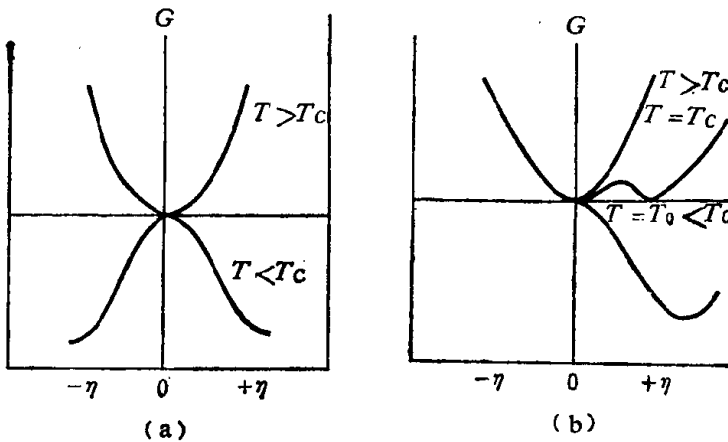


图 1-4 母相的连续失稳 (a) 二级相变; (b) 一级相变 ($T = T_0 < T_c$)

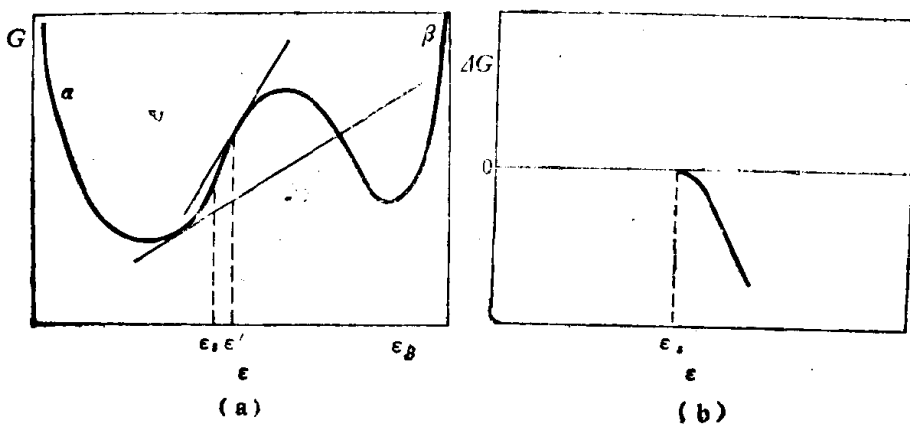


图 1-5 应变 Spinodal 示意图

相连续失稳，如图 1-6 所示。图中 η 表示位移或有序化参数。

六十年代初，由电解质开始，人们提出母相点阵的失稳是由于点阵振动模——光学振动模或声学振动模的软化所致，这种软化的振动模称为软模。在某些情况下，部分合金在相变温度以上的预相变(如弹性常数的下降，甚至趋达零值)有的也归诸软模，有的则尚无定论。

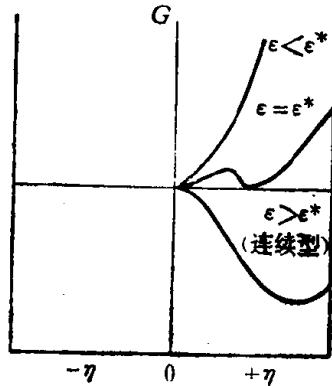


图 1-6 应变使母相失稳示意图

1-2 相变驱动力和热滞

一级相变需要或多或少的相变驱动力，也显示或多或少的热滞。纯组元两相的 Gibbs 自由能相等时的温度为两相的平衡温度，如图 1-7 (a) 中的 T_0 温度。当温度低于 T_0 时，1 相将转变为 2 相，两相之间热力势的降低 (ΔG) 作为相变驱动力。浓度为 X 的二元合金，由一相 (α) 析出另一相 (β) 形成两相 ($\alpha + \beta$) 混合时的相变驱动力为 ΔG ，以图 1-7 (b) 示例，即以母相和混合相之间的自由能差策动相变。冷却时的相变，为了获得相变驱动力需要一定的过冷度 ΔT ($\Delta T = T_0 - T$)；相反，加热相变时需要一定的过热度 ΔT (此时 $\Delta T = T - T_0$)。 ΔG 习惯上称为相变的驱动力，实际上是进行相变所需作的功，如形核功及驱动长大所需的功，一般主要是偿付新相形成时所增加的表面能量、扩散所需的能量和赋予固态相变时的应变能和界面迁动能量。相变总驱动力的

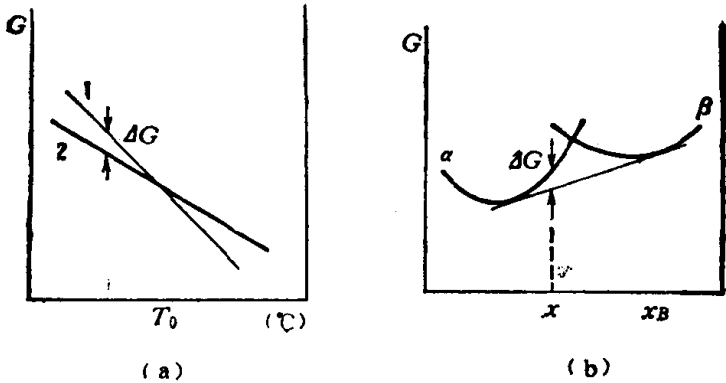


图 1-7 相变驱动力示意图 (a) 纯组元; (b) 二元合金

热力学计算将在下章详述。

固态相变热循环时往往出现较大的热滞。如再结晶后多晶钴冷却至 390°C 开始由 β 相转变为 α 相, 而重新加热时需热至 430°C 才由 α 相逆转变为 β 相。在加热、冷却相变曲线中形成热滞迴线, 如图 1-8 (a)^[2] 所示。热滞面积的大小主要决定于两相间的表面能和应变能, 还决定于加热(冷却)速率、比容差、相变温度、粒子大小及所含杂质等。

在相变范围内, 相变将因加热或冷却的中断而停止。在加热相变中将试样很快冷却时, 需降至冷却相变温度才能进行逆转变; 在冷却相变中将试样很快加热, 也需加热至加热逆转变温度时才能进行转变。以上两种相变都不能迳即进行逆转变, 如图 1-8 (b)^[2] 所示。

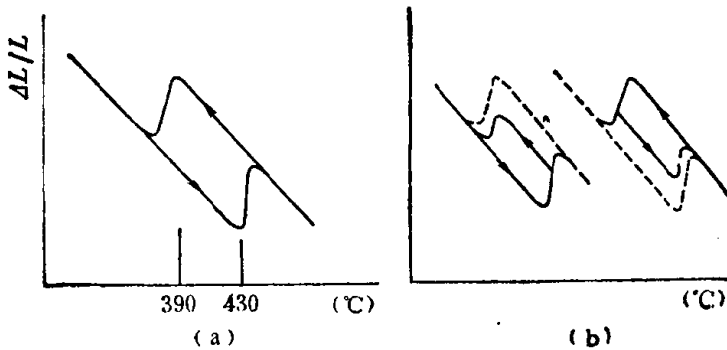


图 1-8 (a) 钴的加热和冷却相变的热滞迴线;
(b) 加热和冷却中断时的热滞迴线

和温度改变的可逆相变出现热滞相似，压强改变形成可逆相变时也会出现压滞迴线，图 1-9 表示 Ag_2O 在 30°C 时出现的压滞。

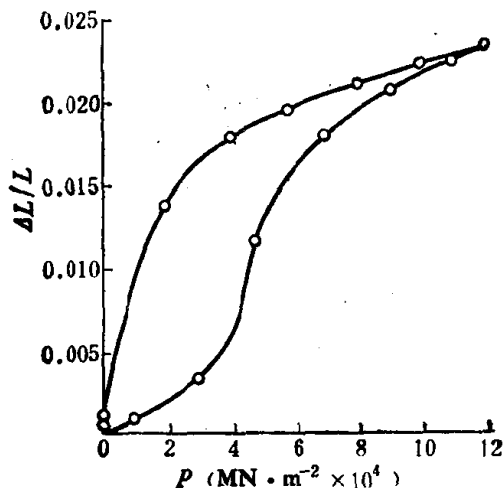


图 1-9 Ag_2O 在 30°C 时的压滞 (Bridgeman, 1932)

1-3 过渡相

在相变中有时先产生亚稳定的过渡相，然后过渡相再向稳定相转化。如在快速凝固时能得到亚稳相及非晶态(非晶态经加热后又呈晶态);在钢中经常出现 Fe_3C (而不是稳定相石墨);在 Al-Cu 合金时效时先形成溶质原子偏聚，出现尺寸仅几十埃的 G.P. 区，然后 G.P. 区消失，出现中间亚稳相 θ' ，以后 θ' 消失，最后形成稳定相 CuAl_2 (θ 相)。又如高碳钢在 $100-200^\circ\text{C}$ 之间回火往往先析出 ϵ 碳化物 ($\text{Fe}_{2.4}\text{C}-\text{Fe}_3\text{C}$ 之间)，回火至 250°C 以上时， ϵ 碳化物溶解，开始析出较稳定的 Fe_3C (G. P. 区及亚稳 ϵ 的出现往往会使合金强化)。目前透射电镜及电子衍射的广泛应用，场离子显微镜及原子探针的应用，使过渡相的研究日见成效并和“先期析出”相联系，如 Cu-2.7Ti 合金在 300°C 时效时，先发生 Spinodal 分解，再形成亚稳的有序 Cu_4Ti 相。

亚稳过渡相的出现，可由热力学得到解释。如图 1-10 表示浓度为 C_0 、呈 α 相的合金在一定温度下应析出新相(稳定相) β ，两

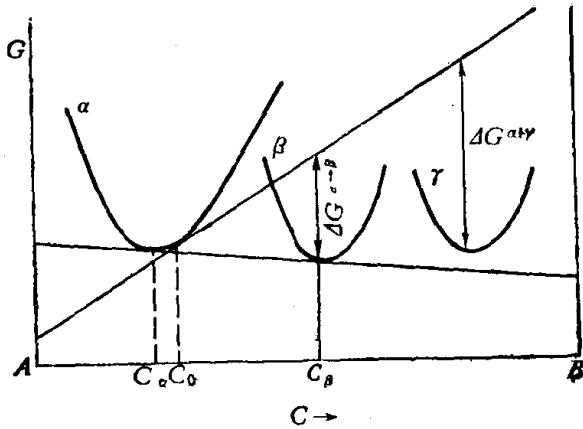


图 1-10 体系出现亚稳 γ 相时的自由能-浓度曲线

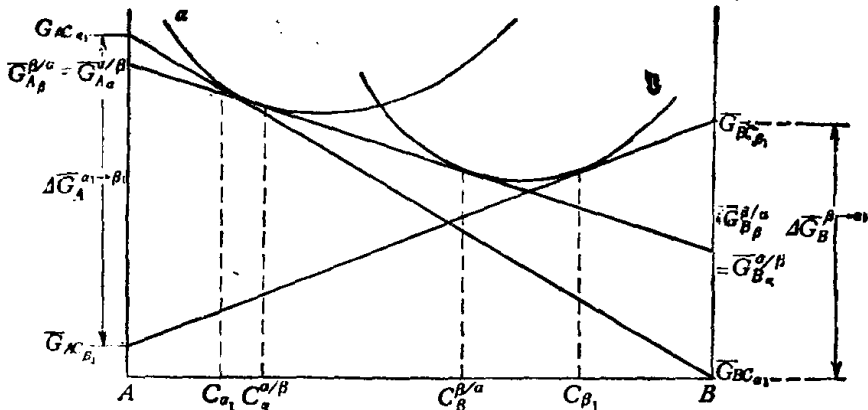


图 1-11 浓度为非平衡的 α 、 β 相和平衡浓度的 α 、 β 相的自由能与偏摩尔自由能示意图

平衡相的浓度应分别为 C_α 及 C_β 。但若此时出现浓度很高的另一相 (γ) 的核胚, 则虽然 γ 相的自由能位较高, 但其形核的驱动力 $\Delta G^{\alpha \rightarrow \gamma}$ 却大于 $\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}$, 因此就会出现亚稳的 γ 相。当温度改变时, γ 相的自由能变得更高, 使 $\Delta G^{\alpha \rightarrow \gamma}$ 小于 $\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta}$, 即 γ 相的形核驱动力较 β 相形核的驱动力小时, γ 相将由稳定的 β 相所代替。

图 1-11 表示 α 和 β 相的稳定 (平衡) 浓度为 $C_\alpha^{a/b}$ 和 $C_\beta^{b/a}$, A 和 B 在平衡 α 和 β 中的偏摩尔自由能为 $\bar{G}_A^{a/b} = \bar{G}_A^{b/a}$ 和 $\bar{G}_B^{a/b} = \bar{G}_B^{b/a}$ 。设在此温度下亚稳 (非平衡) 浓度为 C_{α_1} 及 C_{β_1} , 则相应的偏摩尔自由能为: A 在 C_{α_1} 的 $\bar{G}_{AC_{\alpha_1}}$, A 在 C_{β_1} 的 $\bar{G}_{AC_{\beta_1}}$ 。

由图可见 $\bar{G}_{AC_{\alpha_1}} > \bar{G}_{AC_{\beta_1}}$, 因此 A 由非平衡的 α 扩散至非平衡的 β ; 相反, 若 B 在 C_{β_1} 的 $\bar{G}_{BC_{\beta_1}}$ 大于 B 在 C_{α_1} 的 $\bar{G}_{BC_{\alpha_1}}$, 则使 B 由 β 扩散至 α . 这样, 非平衡 α 将富化溶质 B , 而非平衡 β 同时将贫化溶质 B , 直至 $C_{\alpha_1} \rightarrow C_{\alpha}^{\alpha/\beta}$, $C_{\beta_1} \rightarrow C_{\beta}^{\beta/\alpha}$, 此时将满足平衡条件

$$\bar{G}_{A\alpha}^{\alpha/\beta} = \bar{G}_{A\beta}^{\beta/\alpha}$$

$$\bar{G}_{B\alpha}^{\alpha/\beta} = \bar{G}_{B\beta}^{\beta/\alpha}$$

达到稳定的两相平衡。

至于钢中经常出现 Fe_3C , 而不是稳定相石墨, 需作如下的解释. 由图 1-12 可见, 固溶体 γ 和 Fe_3C 形成平衡的浓度 C^{γ/Fe_3C} , 石墨形成的平衡浓度 $C^{\gamma/gr}$, 而 $C^{\gamma/Fe_3C} > C^{\gamma/gr}$, 因此 γ -石墨平衡浓度线 A_{gr} 高于 γ - Fe_3C 的亚平衡浓度线 A_{cm} . 同理可得 γ - α -石墨的共析温度也高于 γ - α - Fe_3C 的共析温度, 以及 L - γ -石墨的共晶温度高于 L - γ - Fe_3C 的共晶温度. 这样, 只有在非常缓慢的冷却(或在一定温度下长期保温)的情况下才能形成石墨, 而在一般冷却条件下只能出现 Fe_3C .

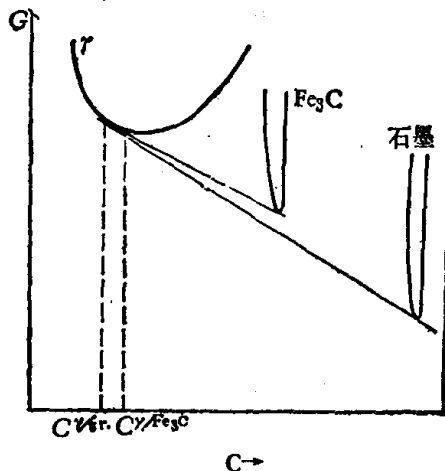


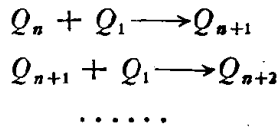
图 1-12 固溶体 γ 与 Fe_3C 及石墨形成平衡的浓度示意图

1-4 扩散形核

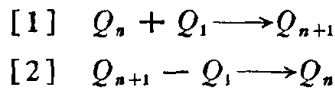
在大多数相变中, 如凝聚、凝固以及许多固态相变中, 先形成

的新相核心,即称为形核或生核。连续性相变,例如 Spinodal 分解及 Spinodal 有序化则毋需进行形核过程。扩散型相变的形核过程主要为扩散形核。母相中组成新相的原子(或分子)集团,称为核胚。形核过程就是以这些核胚或新相的起伏依靠单个原子热激活的扩散跃迁,形成最小的、可供相变为更稳定相的集合体的过程。原子集团在母相中很小尺度范围内发展成为核心,并依靠偏摩尔自由能梯度作为驱动力。

以 Q_n 表示含 n 个原子组成的核胚, Q_1 表示单个原子, Q_2 表示两个原子组成的核胚, ……。依靠原子(单原子的几率最大)碰迁至核胚,使核胚所含的原子数增加并逐渐长大。如



当温度低于临界温度 (T_0), 但 $n < n^*$ (或核胚半径 $r < r^*$) 时, 由 n 态变为 $(n+1)$ 态的过程将使体系的自由能升高, 只有当 $n > n^*$ 时, n 态变为 $n+1$ 态才使体系的自由能下降, 如图 1-13 所示。因此当 $n < n^*$ 时下列 [1] 式(核胚原子数增加)的过程几率小于 [2] 式的过程(核胚原子数衰减过程)几率:



在 $n = n^*$ (或 $r = r^*$) 时, 进行 [1] 式和 [2] 式过程的几率相等, 只有当 $n > n^*$ (或 $r > r^*$) 时, 进行 [1] 式过程的几率大于 [2] 式。

图 1-13 中体系自由能曲线系体积自由能的下降曲线 a (由于 $T < T_0$) 与由于核胚形成时核胚和母相之间表面能的产生使自由能上升曲线 b 之和。在固态相变时, 新

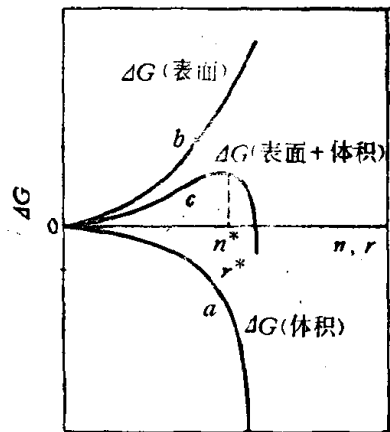


图 1-13 形核时体系自由能的变化