

高等|学|校|教|学|用|书

金属与合金中的
固态相变

陈景榕 李承基 编著

G
AODENG

XUEXIAO

JIAOXUE

YONGSHU

111.5
54

冶金工业出版社

高等学校教学用书

金属与合金中的固态相变

北京科技大学 陈景榕 李承基 编著

冶金工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

金属与合金中的固态相变/陈景榕, 李承基编著. —北京: 冶金工业出版社, 1997
高等学校教学用书
ISBN 7-5024-1968-3

I. 金… II. ①陈…②李… III. ①金属-固体-相变-高等学校-教材②合金-固体-相变-高等学校-教材 IV. TG111.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (96) 第 22156 号

出版人 卿启云 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)
中国人民警官大学印刷厂印刷; 冶金工业出版社出版; 各地新华书店发行
1997 年 5 月第 1 版, 1997 年 5 月第 1 次印刷
787mm×1092mm 1/16; 10.25 印张; 247 千字; 157 页; 1-700 册
13.30 元

目 录

绪言	(1)
第一章 固态相变的热力学基础	(2)
第一节 固态相变及其分类	(2)
一、金属材料中的相和相变	(2)
二、固态相变按界面推移机制分类	(3)
三、固态相变的热力学分类	(4)
四、一、二级相变的热力学特性	(6)
第二节 金属的多形性	(8)
一、固态金属的焓、熵和自由焓	(8)
二、固态金属的热容	(11)
三、铁的多形性转变的热力学分析	(13)
第三节 固态中新相的形核	(16)
一、形核的热力学模型及基本能量关系	(17)
二、相变阻力	(18)
三、均匀形核	(24)
四、非均匀形核	(25)
五、共格和非共格形核	(28)
六、形核率	(29)
第四节 新相的生长及聚集(粗化)	(32)
一、界面控制的热激活生长	(32)
二、体扩散控制的热激活生长	(33)
三、析出相的聚集(粗化)	(34)
第五节 调幅分解	(37)
一、概述	(37)
二、调幅分解的驱动力和阻力	(38)
三、调幅波的动力学方程	(41)
[附录] 有关固溶体及其化学界面能的复习和参考资料	(43)
一、规则固溶体的能量参数及其间的关系	(43)
二、相界及相内各类原子对接数的统计	(45)
三、化学界面能	(46)
第二章 脱溶	(48)
第一节 脱溶过程的热力学基础	(49)
一、脱溶过程的驱动力	(49)
二、脱溶贯序现象	(53)
第二节 时效	(53)

一、Al-Cu 合金的时效	(54)
二、低碳钢的时效	(58)
三、晶体缺陷对时效过程的影响	(63)
第三节 回火	(66)
一、概述	(66)
二、Fe-C 马氏体的回火	(67)
三、合金马氏体的回火	(77)
第三章 共析转变	(95)
第一节 钢中珠光体转变的经典理论概述	(95)
第二节 珠光体转变理论的新进展	(98)
一、界面扩散控制的局部平衡 (<i>Local equilibrium</i>) 模型	(98)
二、三元合金的共析转变	(99)
三、珠光体长大的台阶机制	(100)
第三节 有色合金中的共析转变	(102)
一、钛合金中的共析转变	(102)
二、铜合金中的共析转变	(104)
第四章 贝氏体转变	(107)
第一节 贝氏体转变理论的发展及学派的形成	(107)
一、概述	(107)
二、争论焦点	(107)
三、争论统一的前景	(110)
第二节 钢中贝氏体的形态及分类	(111)
一、上贝氏体	(113)
二、下贝氏体	(113)
三、粒状组织	(114)
第三节 贝氏体转变的形核理论	(114)
一、康氏非均匀切变形核理论	(114)
二、李氏切变-扩散形核模型	(117)
第四节 贝氏体的长大理论	(119)
一、马氏体型切变长大机制	(119)
二、扩散学派的台阶长大机制	(120)
三、界面位错的攀移-滑移长大模型	(121)
第五节 块型转变	(123)
一、纯金属中的块型转变	(123)
二、二元合金代位式固溶体中的块型转变	(124)
三、钢中的块型转变	(125)
四、块型转变与贝氏体转变的亲缘关系	(127)
第五章 马氏体型相变	(130)
第一节 概况	(130)

第二节 马氏体相变的分类.....	(132)
一、变温马氏体相变	(132)
二、等温马氏体相变	(133)
三、爆发型马氏体相变	(134)
四、热弹性马氏体相变	(134)
第三节 铁基马氏体.....	(136)
一、Fe-C 马氏体	(136)
二、Fe-M 及 Fe-M-C 马氏体	(139)
三、关于铁基马氏体晶体学特征及亚结构的讨论	(140)
第四节 有色合金中的马氏体.....	(142)
第五节 马氏体相变晶体学.....	(145)
一、不变平面应变	(145)
二、均匀切变和非均匀切变——G-T 模型	(146)
三、马氏体相变晶体学的唯象理论	(148)
第六节 形核与生长.....	(149)
一、概述	(149)
二、马氏体形成的热力学条件	(150)
三、层错形核论	(152)
四、核胚冻结论	(153)

绪 言

材料科学以固态物质结构及性能的理论为基础，以解决工程材料的可用性、专用性和可靠性为目的。人类应用的各种工程材料中，金属材料不仅数量大，而且重要性十分显著。由于人们进行了大量的、持续的投入，故“金属材料科学和工程”发展成为一门很先进、完善的二级材料学科，它的许多原理和方法被引用到后续的“新”材料中，如工程陶瓷等领域。

金属材料学的基础是金属学。金属学研究金属与合金的成分、组织与性能之间的关系，以及组织形成和变化的规律。这里讲的“组织”是广义的，它通常包含三个层次：原子排列方式，即晶体构造；晶体缺陷；以及微晶体的尺寸、形貌和分布。三个层次在尺度上逐渐增大。在我国教科书中，常把它们分别称为“结构”、“亚结构”和“组织”。后者——狭义的“组织”是金属学的前身金相学的主要研究内容。至今，所谓“金相组织”、“形貌”，即指微晶体的尺寸、形状和分布状态。从冶金学的角度，人们又把研究金属与合金成分-组织-性能的学科称为物理冶金学，以便与研究从矿石、废料制备工业金属材料的化学冶金（又称过程冶金）学相区分。大尺度的，即所谓宏观的组织，一般属于过程冶金学研究范围；而原子尺度的问题则属于固体物理研究的领域。当然，固体物理、金属学（物理冶金）和过程冶金学研究的范围不是很严格的，它们彼此之间必然有重叠。

金属与合金的组织因温度变化、塑性流变或其他外界因素变化而发生转变。这种转变大体分为两类：相转变和微晶体金相组织变化。对于多元系，晶型转变通常还伴随有化学元素的再分配及金相组织的重大变化，因此相转变总是伴随着性能的剧烈变化。单元系的金相组织变化，如晶粒尺寸的变化，虽然也可对性能产生不小的影响，但总的说来不如相变的作用那样强烈。

固态相变是金属学和固体物理学的研究领域之一，本书研究金属与合金在经受各种加工时（尤其热处理时），相变的种类，发生的条件，进行的速度，转变的机制及产物的金相组织。这些规律是热处理、压力（塑变）加工、铸造和焊接等一系列工艺技术参数的选定，质量的控制，以及发展新工艺、新材料的理论基础。不言而喻，在研究金属制品服役中的表现（性能）及损坏机制时，也涉及到固态相变问题。

本书是为材料专业大学生进入高年级后学习金属热处理等专业课程时提供一本专题性的参考书，以期有助于专业知识的深入和拓宽。本书也可作为材料、压力加工和冶金类专业的硕士学位课“高等金属学”中“固态相变”的讲授大纲和学生的阅读材料；本书是作者在多年讲授此课程的基础上写成的。第一、二、五章由陈景榕执笔，第三、四章由李承基执笔。北京科技大学章守华教授和东北大学郝士明教授审阅了书稿并提出宝贵的修改意见，作者在此表示衷心的感谢。

第一章 固态相变的热力学基础

第一节 固态相变及其分类

一、金属材料中的相和相变

相 材料科学在处理固态相变问题时，常把它作为一个物理化学过程看待，以热力学作为主要的理论工具。被研究对象，如一块金属材料，称为系统。按照物理化学的定义，相是系统中某一均质的局部。金属材料中的某一相，是指成分、晶体结构和性能完全一致的局部。单相系统是极少见的情况，工业合金绝大多数是复相的。固态金属合金中常见的相，有以金属为溶剂的固溶体，有金属间化合物，还有某些金属与非金属元素间形成的非正常价化合物，如碳化物等。它们具有全部或部分金属的物理、化学特性，在系统经受温度或压力变化时可以发生溶解、析出或相互转变，人们称之为合金相。固态相变实际上仅讨论合金相之间的相互转化问题。

相界面 从相的定义出发，可以引伸出相界面的物理化学模型：相界面是一个无厚度的分界面，在其两侧，成分、晶体结构和物理、化学特性不同，即这些特性都在界面处发生不连续的变化。这一引伸是显而易见的，因为如果相界面有厚度，那么它就成为不同于两侧的另一个相。

相平衡 系统各组元在各相中的化学位 μ 相等，则每一组元的原子在相邻两相之间的转移达到动态平衡，相界面不移动，各相成分和数量稳定不变，称为相平衡状态。下面讨论恒压条件下，固态中双相平衡的两个例子。

(1) 单元系。固态下单元系（纯金属）总是单相的，但如果它具有同素异晶的特性，低温为 α ，高温为 β ，则当温度升降达到临界点 T_0 时，将发生 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 相变。如外界条件使这一转变成为一个似静过程，就有

$$\mu^{\alpha}_{T_0} = \mu^{\beta}_{T_0}$$

对于单元系，化学位和自由焓 (G) 相等，故上式又可写成

$$G^{\alpha}_{T_0} = G^{\beta}_{T_0} \quad (1-1)$$

式 (1-1) 就是纯金属多晶转变时的相平衡条件。

(2) 二元系。设 A 、 B 组元组成系统，在温度 T 为双相 ($\alpha + \beta$)，当 A 、 B 在各相中的化学位满足下述关系

$$\begin{aligned} \mu_A^{\alpha} &= \mu_A^{\beta} \\ \mu_B^{\alpha} &= \mu_B^{\beta} \end{aligned} \quad (1-2)$$

时， α 和 β 相处于平衡态。四个化学位数值取决于温度 T 。当温度变化时，平衡关系被破坏，促使发生 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 正或反向转变，同时两相成分也会发生变化，直至达到的新的平衡，式 (1-2) 就是二元系双相平衡条件的一般表达式。

经典的相变模式 早期的固态相变研究采纳了经典热力学关于水的汽-液反应模式，即形核-长大模式。新相 (β) 取代母相 (α) 的过程，是首先在 α 中形成一个尺寸很小的 β 晶

核，然后以相界面推移的方式逐渐生长，这一模式有下述几个要点：

(1) 核的形成是非连续的，核的出现虽然是需要一定的时间，但它自出现之初就已具有一定的尺寸，这一尺寸不是从零开始逐渐成长，而是由母相中源于原子热振动的某一突发过程形成的。

(2) 核的体积很小，在研究新相的相对数量（变化规律）时可忽略不计。新相数量从零开始到转变完成，是一个界面推移，即核的生长过程。

(3) 相界面推移的动力来自两侧各组元化学位的非平衡状态。界面的推移过程是连续的。

但固态物质和相变的实际情况比汽→液或液→固相变复杂得多。相内成分不均匀，晶体缺陷，相界面的多样化（一般具有不可忽视的“厚度”），以及固→固相变特有的畸变能阻力，都给经典热力学处理固态相变带来新的问题。更有一些不符合形核-长大模式的固态相变，如调幅分解（偏聚区尺寸不变，区内浓度的连续涨落），固溶体的有序⇌无序转变，以及铁磁性转变（原子磁矩的有序⇌无序转变）。后两者晶体结构和化学成分都不变，与形核-长大模式相去甚远。但是，这些异点并没有否定热力学基本原理在固态相变研究中的应用，而是促使经典理论在应用中发展与完善。这些新的发展现已收入热力学的一个分支——合金热力学或材料热力学中，它的研究重点当然是固态问题。总的看来，经典热力学相变模式在温度高、原子扩散能力强的条件下应用于晶型转变较为顺利；而在低温、原子扩散能力弱，新旧相强度高强的情况下，尤其对于那些不改变晶体结构的相变，则需作较大的补充。

二、固态相变按界面推移机制分类

此种分类方法基于经典相变模式，适于晶体结构发生变化的固态相变，按相界面推移机制将固态相变分为扩散型和马氏体型两大类。

1. 扩散型固态相变

相界面两侧原子的热振动，在化学位差的驱动下，旧相原子统计地跃过界面达到新相一侧，界面向旧相推移，这一机制又称相界面的热激活迁移。原子单个地、无序地、统计地跃过界面，意味着界面是非共格的。界面扫过的前后，原子排列经历了一个打乱重排过程，新旧两相中的排列顺序毫无关系。界面移动速度受制于原子的扩散特性，是扩散激活能 Q 和温度的函数。

扩散型相变又分为界面控制的和体扩散控制的两种。

(1) 界面控制的扩散型相变

纯金属的晶型转变和单相合金的块形转变是此类相变的典型例子。新旧相具有相同的化学成分，新相的形成仅依赖旧相原子跃过界面。显然，距界面最近的“最前沿”旧相原子具有完成这一动作的优势。因此，界面推移速度取决于“最前沿”原子跃过相界的频率。新旧相自由焓之差越大，或原子本身的跃迁能力越强，则界面推移速度越快。纯金属界面控制的扩散型相变生长速度 (u) 为

$$u \propto \frac{\Delta G^{\alpha-\beta}}{kT} \cdot \exp\left(-\frac{Q^b}{kT}\right) \quad (1-3)$$

上式中 $\Delta G^{\alpha-\beta}$ 为自由焓差； Q^b 为界面位垒。一般认为界面位垒的数量低于或近似于相内自扩散时的位垒，即 Q^b 近似于自扩散激活能 $Q^{\#}$ 。

(2) 体扩散控制的扩散型相变

以过饱和固溶体脱溶为代表的许多晶格类型和成分同时发生变化的相变属于此类体扩散控制的扩散型相变。

由于新相化学成分与母相不同，相界面迁移除了受上述界面机制控制之外，还必须满足溶质原子重新分布的要求。界面推移伴随溶质原子在母相中的长程扩散。对于正脱溶，新相溶质含量高，必须在母相中从远离界面处将溶质原子输送至界面；对于负脱溶，则输送方向相反。按这一体扩散机制，相界面推移速度为

$$u = \frac{J}{\Delta C^{\alpha-\beta}} \quad (1-4)$$

式中 J 为溶质原子在母相中的扩散通量，它和该元素在母相中的扩散系数 $[D = D_0 \exp(-\frac{Q}{kT})]$ 及界面前沿法向浓度梯度有关， $\Delta C^{\alpha-\beta}$ 为新旧相浓度差。此种相变的界面推移虽然也含有前述界面机制，但由式 (1-4) 决定的推移速度小于式 (1-3)，体扩散对界面推移起控制作用。

2. 马氏体型相变

此类相变有众多的技术名称，如滑动型、位移型、无扩散型、共格型等等，其新旧相化学成分相同。与扩散型相变根本的区别是，马氏体相变界面推移速度与原子的热激活跃迁因素 $\exp(-\frac{Q}{kT})$ 无关。界面母相一侧的原子不是以热激活机制单个、无序、统计地跃过界面进入新相，而是成批的、协同的、有秩序的转移，即集体定向的位移。界面在推移过程中保持共格关系，因此，甚至可以说，原子排列的顺序在转入新相（改变了排布格式）之后仍保持不变。这些特点构成了“滑动界面”的概念。宏观形状效应和微晶体位向测定得出一种印象：新相是在母相中发生以某一晶面为基准的切变所形成。有些研究者已经采用孪生形变的一些基本概念来研究马氏体型相变。

钢的淬火硬化，形状记忆合金的记忆效应，都与马氏体型相变有关。

以上对扩散型和无扩散（马氏体）型两类相变机制的划定，实际上是对现有各种晶型转变从两个极端去描述。相变过程的多样性常表现为兼有两者的某些特征。多数相变明显地属于两类相变之一。但也有些相变，例如钢中的贝氏体转变，至今对其类别存在着原则性的分歧，或不能简单地归入哪一类。有人认为它属于“过渡”或“中间”型相变。更合理的界面机制分类有待于相变机制研究的进一步发展。

三、固态相变的热力学分类

1. 温度和压力对自由焓的偏导函数

相变的热力学分类是按温度和压力对自由焓的偏导函数在相变点 (T_0, p_0) 的数学特性——连续或非连续，将相变分为一级相变、二级相变或更高级的相变。

对于一个似静的热力学过程，内能的全微分式为

$$dU = \delta Q + \delta W$$

可逆过程热效应 $\delta Q = TdS$ ，而系统对外作功的唯一内容为 $p dV$ ，因而

$$dU = TdS - p dV \quad (1-5)$$

将式 (1-5) 代入焓和自由焓的全微分式

$$dH = dU + V dp + p dV$$

$$dG = dH - T dS - S dT$$

得：

$$dG = Vdp - SdT \quad (1-6)$$

由式 (1-6) 得出温度和压力对自由焓的一阶和二阶偏导函数，共六个，如下：

$$\left. \begin{aligned} G' : & \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S, \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V, \left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_p = H \\ G'' : & \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p = -\frac{c_p}{T}, \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} \right)_T = -\beta V, \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = c_p \end{aligned} \right\} \quad (1-7)$$

2. 单元系的一级、二级相变

单元系相变 ($\alpha \rightleftharpoons \beta$) 按式 (1-1) 相平衡条件，相变分类规则为：

单元系一级相变：(1) $G^\alpha = G^\beta$ ；(2) $S^\alpha \neq S^\beta$, $V^\alpha \neq V^\beta$, $H^\alpha \neq H^\beta$ ；(3) $c_p^\alpha \neq c_p^\beta$, $\beta^\alpha \neq \beta^\beta$ 。
换句话说，自由焓（零阶偏导）在相变点 (T_0, p_0) 连续；从一阶偏导开始，在 (T_0, p_0) 不连续。

单元系二级相变：(1) $G^\alpha = G^\beta$ ；(2) $S^\alpha = S^\beta$, $V^\alpha = V^\beta$, $H^\alpha = H^\beta$ ；(3) $c_p^\alpha \neq c_p^\beta$, $\beta^\alpha \neq \beta^\beta$ 。换句话说，自由焓和它的一阶偏导函数在相变点连续；从二阶偏导函数开始，在相变点不连续。

上述分类规则也可说是热力学对相变的定义。按此规则还可得出更高级相变的定义，如三级相变是从自由焓三阶偏导函数开始在相变点不连续，等等。

3. 二元系的一级和二级相变

对于二元系 (A-B) 中的两相平衡 ($\alpha \rightleftharpoons \beta$)，考虑式 (1-2)，其分类的判别函数应为化学位。G、G'、G'' 分解为 28 个偏摩尔函数，如下所示：

$$\left. \begin{aligned} \mu : & \mu_A^\alpha = \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_A} \right)_{T,p,n_B}, \mu_A^\beta = \left(\frac{\partial G^\beta}{\partial n_A} \right)_{T,p,n_B}, \mu_B^\alpha = \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_A}, \mu_B^\beta = \left(\frac{\partial G^\beta}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_A} \\ \mu' : & \left(\frac{\partial \mu_A^\alpha}{\partial T} \right)_p = -\bar{S}_A^\alpha, \left(\frac{\partial \mu_A^\beta}{\partial T} \right)_p = -\bar{S}_A^\beta, \left(\frac{\partial \mu_B^\alpha}{\partial T} \right)_p = -\bar{S}_B^\alpha, \left(\frac{\partial \mu_B^\beta}{\partial T} \right)_p = -\bar{S}_B^\beta \\ & \left(\frac{\partial \mu_A^\alpha}{\partial p} \right)_T = \bar{V}_A^\alpha, \left(\frac{\partial \mu_A^\beta}{\partial p} \right)_T = \bar{V}_A^\beta, \left(\frac{\partial \mu_B^\alpha}{\partial p} \right)_T = \bar{V}_B^\alpha, \left(\frac{\partial \mu_B^\beta}{\partial p} \right)_T = \bar{V}_B^\beta \\ & \left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_A^\alpha}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_p = \bar{H}_A^\alpha, \left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_A^\beta}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_p = \bar{H}_A^\beta, \left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_B^\alpha}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_p = \bar{H}_B^\alpha, \left[\frac{\partial \left(\frac{\mu_B^\beta}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right]_p = \bar{H}_B^\beta \\ \mu'' : & \left(\frac{\partial^2 \mu_A^\alpha}{\partial T^2} \right)_p = -\frac{\bar{c}_{p,A}^\alpha}{T}, \left(\frac{\partial^2 \mu_A^\beta}{\partial T^2} \right)_p = -\frac{\bar{c}_{p,A}^\beta}{T}, \left(\frac{\partial^2 \mu_B^\alpha}{\partial T^2} \right)_p = -\frac{\bar{c}_{p,B}^\alpha}{T}, \left(\frac{\partial^2 \mu_B^\beta}{\partial T^2} \right)_p = -\frac{\bar{c}_{p,B}^\beta}{T} \\ & \left(\frac{\partial^2 \mu_A^\alpha}{\partial p^2} \right)_T = -\bar{\beta}_A^\alpha \bar{V}_A^\alpha, \left(\frac{\partial^2 \mu_A^\beta}{\partial p^2} \right)_T = -\bar{\beta}_A^\beta \bar{V}_A^\beta, \left(\frac{\partial^2 \mu_B^\alpha}{\partial p^2} \right)_T = -\bar{\beta}_B^\alpha \bar{V}_B^\alpha, \left(\frac{\partial^2 \mu_B^\beta}{\partial p^2} \right)_T = -\bar{\beta}_B^\beta \bar{V}_B^\beta \\ & \left(\frac{\partial \bar{H}_A^\alpha}{\partial T} \right)_p = \bar{c}_{p,A}^\alpha, \left(\frac{\partial \bar{H}_A^\beta}{\partial T} \right)_p = \bar{c}_{p,A}^\beta, \left(\frac{\partial \bar{H}_B^\alpha}{\partial T} \right)_p = \bar{c}_{p,B}^\alpha, \left(\frac{\partial \bar{H}_B^\beta}{\partial T} \right)_p = \bar{c}_{p,B}^\beta \end{aligned} \right\} \quad (1-8)$$

由上，按照单元系相变分类相同的原理，二元系的一、二级相变为：

二元系一级相变：

① $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta, \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$;

② $\mu_A^{\alpha} \neq \mu_A^{\beta}$, $\mu_B^{\alpha} \neq \mu_B^{\beta}$, 包括 \bar{S} 、 \bar{V} 、 \bar{H} 共 12 个偏摩尔函数, 六对。

③ $\mu_A^{\prime\alpha} \neq \mu_A^{\prime\beta}$, $\mu_B^{\prime\alpha} \neq \mu_B^{\prime\beta}$, 包括 \bar{c}_p 、 $\bar{\beta}$ 、 \bar{c}_p 共 12 个偏摩尔函数, 六对。

二元系二级相变:

① $\mu_A^{\alpha} = \mu_A^{\beta}$, $\mu_B^{\alpha} = \mu_B^{\beta}$ 。

② $\mu_A^{\prime\alpha} = \mu_A^{\prime\beta}$, $\mu_B^{\prime\alpha} = \mu_B^{\prime\beta}$, 包括 \bar{S} 、 \bar{V} 、 \bar{H} 共 12 个偏摩尔函数, 六对。

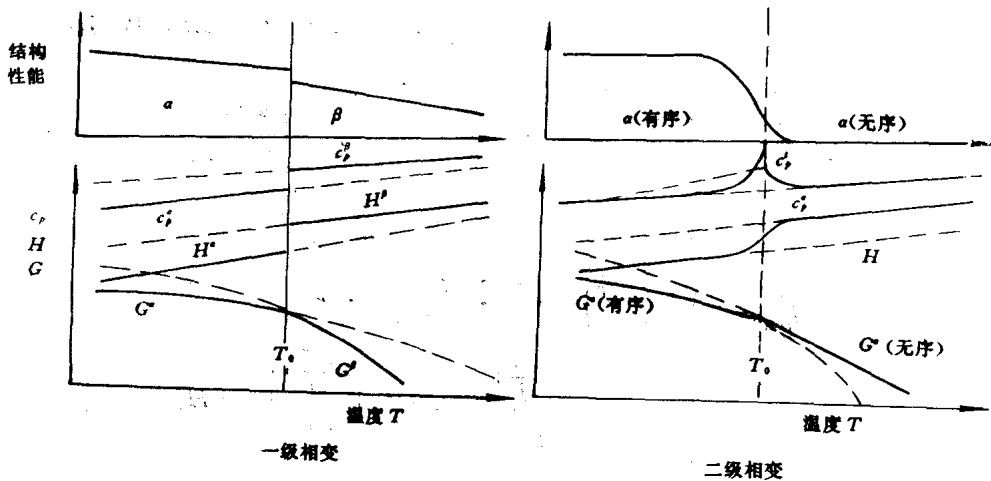
③ $\mu_A^{\prime\prime\alpha} \neq \mu_A^{\prime\prime\beta}$, $\mu_B^{\prime\prime\alpha} \neq \mu_B^{\prime\prime\beta}$, 包括 \bar{c}_p 、 $\bar{\beta}$ 、 \bar{c}_p 共 12 个偏摩尔函数, 六对。

二元系相变热力学分类的表述较单元系复杂, 每一偏摩尔函数要同时满足两个条件。系统内部相转变的外在(全系统整体)表现和单元系亦不一致, 但分类规则的实质则与单元系完全相同。热力学分类法的一般性表述仍可沿用单元系: 一级相变从 G' 开始(在相变点)不连续, 二级相变从 G'' 开始(在相变点)不连续, 余类推。

纯金属同素异构转变是典型的单元系一级相变; 体心立方铁的铁磁 \Rightarrow 顺磁转变是典型的单元系二级相变。固溶体脱溶, 马氏体相变等一大批具有实际意义的钢中和其他合金中的晶型转变属于二元(或多元)系的一级相变, 而固溶体的有序 \Rightarrow 无序转变中有一部分属于二元系的二级相变。

四、一、二级相变的热力学特性

由分类规则可作图表示(单元系)一、二级相变 G 、 G' (以 H 为例) 和 G'' (以 c_p 为例) 的变化特性, 如图 1-1 所示。



- ① 结构及性能在 T_0 点不连续
② c_p (系统) $T_0 = \infty$ (相变潜热现象)

③ $\Delta Q^{\alpha-\beta} = \Delta H T_0^{\beta} = T_0 \Delta S T_0^{\beta}$

④ G^{α} 和 G^{β} 在 T_0 相交

- ① 结构和性能在 T_0 点变化率最大, 连续

② c_p (系统) $T_0 \neq \infty$ (无相变潜热)

③ $\Delta Q^{\alpha-\beta} = \int (C_p^{\alpha} - C_p^{\beta}) dT$

④ G^{α} 和 G^{β} 在 T_0 相切

图 1-1 单元系一、二级相变的热力学特性

图的下方列出几个最重要的特性。对照可看出, 两类相变几乎在每一重要特性上都具有原则的区别。

左图为一二级相变，它的热力学特性是熟知的。在 T_0 晶体结构的变化，伴随着性能（例如强度）不连续变化。焓和热容随温度升高而增大，同一组元的不同晶格因结合能的差异而具有不同的 c_p 和 H 曲线。由实线组成的 $c_p(T)$ 和 $H(T)$ 曲线，在 T_0 点不连续，并造成相变潜热现象。潜热量取决于高温相与低温相焓在 T_0 的差值。最后， $G^\alpha(T)$ 和 $G^\beta(T)$ 两线在 T_0 相交，这是通常判断系统发生 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 相变的根据。

右图为二级相变，此类相变中组织的变化发生在比晶格类型更深的层次。单元系二级相变是在一个温度范围内进行。所谓相变点是指结构（和与之对应的性能）变化率最大的温度（或压力）。体心立方铁的铁磁性与温度的关系就与图 1-1 二级相变的结构、性能曲线相似，这一曲线也可用以描述结构因素中磁有序度的变化。所谓居里点，就是斜率最大的温度。热容曲线由两部分构成。第一部分称为“结构热容” c_p^s ，对于铁磁 \rightleftharpoons 顺磁转变，它相当于在排除磁性转变的条件下体心立方铁的热容；伴随二级相变的进行产生第二部分热容，例如与有序 \rightleftharpoons 无序组态熵变化相对应的“附加热容”：系统总热容 c_p^t 与 c_p^s 之差。对固溶体有序 \rightleftharpoons 无序转变进行计算得出的 c_p^t 如虚线所示，而实测的二级相变在 T_0 上下 c_p^t 的变化则如实线所示，这表明在 T_0 以上就已发生深层次结构的变化。 c_p^t 与 c_p^s 在相变范围内是渐近关系，在 T_0 发生奇点，不连续（从左和右方逼近， c_p^t 值不同）。与 c_p^t 相对应， H 曲线仅在 T_0 点发生变化率的突变，但却保持连续。二级相变热效应是附加热容的产物，而不是新旧相在 T_0 点 H 差异的产物。

二级相变两相自由焓曲线在 T_0 点相切，按照经典相变理论，此过程不可能存在。下面我们看到，如果承认热力学对相变的分类原则，则所谓“自由焓曲线相交”并不能作为判断相变发生与否的唯一依据。

二级相变时自由焓曲线在 T_0 相切的导出^[1]可简述如下：

设低温下 α 相在 T_0 点转变为 β 相。研究温度在 T_0 附近作 $\Delta T = T - T_0$ 变化引起两相自由焓差变化的规律，即

$$\Delta G_{(T_0+\Delta T)}^{\alpha-\beta} = f(\Delta T)$$

函数关系时，可将 $\Delta G^{\alpha-\beta}$ 在 T_0 点作台劳级数展开

$$\begin{aligned} \Delta G_{(T_0+\Delta T)}^{\alpha-\beta} &= (G^\alpha - G^\beta)_{T_0} + \frac{\partial}{\partial T}(G^\alpha - G^\beta)_{T_0} \cdot \Delta T + \frac{1}{2!} \cdot \frac{\partial^2}{\partial T^2}(G^\alpha - G^\beta)_{T_0} \cdot \Delta T^2 \\ &+ \frac{1}{3!} \cdot \frac{\partial^3}{\partial T^3}(G^\alpha - G^\beta)_{T_0} \cdot \Delta T^3 + \dots \end{aligned} \quad (1-9)$$

右边第一项 $(G^\alpha - G^\beta)_{T_0} \equiv 0$ ，其余各项皆涉及两相 $G(T)$ 曲线的偏导函数之差值。为了简化，将 $\frac{\partial}{\partial T}(G^\alpha - G^\beta)_{T_0}$ 改写为 $\Delta \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{T_0}$ ，则

$$\Delta G_{(T_0+\Delta T)}^{\alpha-\beta} = \Delta \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{T_0} \cdot \Delta T + \frac{1}{2!} \Delta \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{T_0} \cdot \Delta T^2 + \frac{1}{3!} \Delta \left(\frac{\partial^3 G}{\partial T^3} \right)_{T_0} \cdot \Delta T^3 + \dots \quad (1-10)$$

对于一级相变， G' 在 T_0 不连续，式 (1-10) 中从第一项，即 ΔT 项起，就不等于零。首项的正负号决定了 $\Delta G_{(T_0+\Delta T)}^{\alpha-\beta}$ 的符号，因而，当 ΔT 改变正负号时， $\Delta G^{\alpha-\beta}$ 随之反向，造成 $G^\alpha(T)$ 和 $G^\beta(T)$ 在 T_0 点相交。二级相变 G' 在 T_0 连续， ΔT 项等于零。从 ΔT^2 项开始不等于零。首项 ΔT 正负号变化不改变 $\Delta G_{(T_0+\Delta T)}^{\alpha-\beta}$ 的符号（都是正值，或都是负值），这就是二级相变 $G^\alpha(T)$ 、 $G^\beta(T)$ 在 T_0 相切的原因。值得注意的是，三级相变又恢复到一级相变的情况。

第二节 金属的多形性

一、固态金属的焓、熵和自由焓

恒压过程焓和熵的微分表达式为：

$$dH = C_p dT$$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT$$

为求得某温度 T 的 H 和 S ，可将上面两式积分

$$H_{(T)} = H_{(0)} + \int_0^T C_p(\theta) d\theta \quad (1-11)$$

$$S_{(T)} = S_{(0)} + \int_0^T \frac{C_p(\theta)}{\theta} d\theta \quad (1-12)$$

按 G 的定义，又得

$$G_{(T)} = H_{(0)} - TS_{(0)} - \int_0^T \left(\frac{T}{\theta} - 1\right) C_p(\theta) d\theta \quad (1-13)$$

式 (1-11) 至 (1-13) 中，起运算作用的积分变量和积分上限都是温度，但意义不同，故使用了不同的代号。三个热力学状态函数都由两部分组成。第一部分常数项是系统在绝对零度时的物理化学性质， $H_{(0)}$ 、 $S_{(0)}$ ；第二部分是温度 T 的函数，并且都涉及系统的定压热容。

通常，状态函数 H 等皆按 1mol 物质的拥有量计。 C_p 亦定义为每摩尔物质恒压升或降 1K 所吸入或放出的热量，以 J/(mol·K) 计。在本书中，除了特别指明，皆按上述。

1. 绝对零度下金属的焓、熵及自由焓

一般在热力学过程分析中，人们仅关心各种状态函数在过程中的变化，可以相对于任一参考态度量某一状态的 H 、 S 、 G 等。如，可以定义纯元素在 298K (25°C) 的平衡状态的 H 为零，即 $H_{(298K)} \equiv 0$ 。但是，在对固态中各相的相对稳定性及相变热力学作分析时，却有必要对绝对零度下的 H 、 S 、 G 等函数意义作更深入的了解，对它们作出合理的估计。

(1) 零点焓

$$H_{(0)} = U_{(0)} + pV_{(0)} \quad (1-14)$$

为简化分析、计算，考虑到固体 pV 项本身数值小，不同金属间 $V_{(0)}$ 的差别不大，故式 (1-14) 中 $pV_{(0)}$ 项可略去，成为

$$H_{(0)} \cong U_{(0)} \quad (1-15)$$

从结构的角度的，固体的内能是系统内原子的势能（相互作用能）和各种形式的运动能之总和。

晶体的势能可用外界克服晶体键合引力将处于平衡位置的原子相互拉开、拆散至互无影响，能独立运动的气态，对系统作的功来衡量。显然，任何一种实在的固体，势能总是负值。从分离难易的角度，势能的绝对值就是结合能。点阵结合能随温度变化仅有少量的变动，它主要取决于原子外电子层的结构和晶体结构。后者正是研究固态多形性转变问题时特别予以注意的。动能是原子（金属晶体中分为正离子和自由电子）在点阵中振动、平动、旋转等各种运动能量之总和，其中原子（正离子）在阵点上的热振动是主要的。温度对振动能的影响很大，当温度降至绝对零度附近时，虽不能说振动完全消失，但其动能值和结合能相比已可忽略，因而式 (1-15) 可进一步简化为

$$H_{(0)} \cong \epsilon_{(0)} \quad (1-16)$$

式中 $\epsilon_{(0)}$ 为 0K 时系统内原子势能之总和。

为研究处于金属键晶体中一个原子的势能，通常采用所谓“元胞法”。元胞是晶体中一个原子所占有的空间。元胞中包含一个正离子，其余空间为价电子（气）所充填。元胞的外形与晶格类型有关，如对于简单立方系，为立方体。显然，晶体中的原子间距与元胞尺寸有关。立方系元胞的尺寸 r 可近似计为 $r = \sqrt[3]{V_A}$ ， V_A 为元胞体积。对于简单立方系，原子间距为 $2r$ ，一般情况称 r 为元胞半径，或“晶体中的原子半径”。设想对某晶体改变 r 值，就意味着点阵的均匀收缩或膨胀。研究元胞的势能与 r 的关系，就可得出平衡态晶体的晶格常数，以及一个原子所具有的势能。

图 1-2 示出元胞势能和尺寸的关系。元胞势能 (ϵ) 曲线是由两个相反的作用力形成的势能合成而得。其一为与价电子和正离子的吸引力相对应的势能 ϵ_x ，恒为负值， $|\epsilon_x| \propto \frac{1}{r}$ ；其二为与价电子振动对正离子的排斥力（或称电子气的气压）所对应的势能 ϵ_p ，恒为正值， $\epsilon_p \propto \frac{1}{r^2}$ 。另外，靠近的两元胞，正离子还受到对方同性电的斥力，也形成与 ϵ_p 同类的势能。

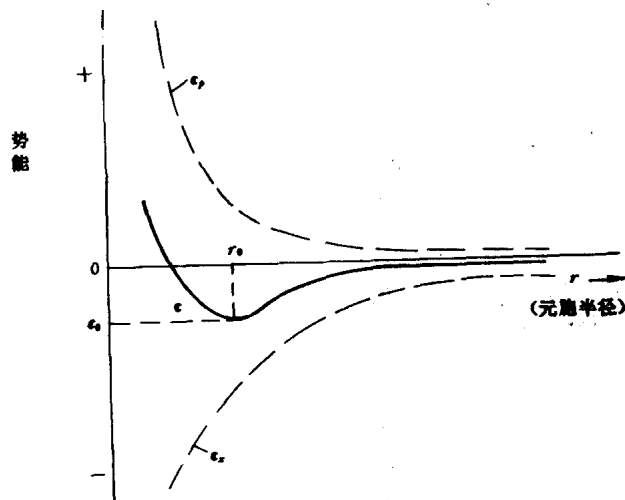


图 1-2 单原子的势能与元胞半径的关系 (转引自文献[2])

两类势能的合成，形成了具有极小值的 $\epsilon-r$ 曲线。 $d\epsilon/dr=0$ 所对应的 r_0 就是平衡态的元胞半径，它相当于晶体中原子间距的 $\frac{1}{2}$ 。晶体中一个原子拥有的势能值为 ϵ_0 。因而摩尔零点焓的估计就是亚佛加德罗常数 (N_A) 与 ϵ_0 的乘积：

$$H_{(0)} \cong N_A \epsilon_0 \quad (1-17)$$

文献 [2] 给出了各种常见金属的结合能数值，但有关同一金属的不同晶体结构的结合能数据不多。按照结合能的定义，它和金属的熔点、升华热，以及力学性能中的强度、弹性模量等有关。同素异构物或金属化合物的结合能的高低可以从上述特性数值作出估计和判断。

(2) 零点熵

本世纪初 Nerst 提出, 任何凝聚态在 0K 时熵值为零, 这被称为热力学第三定律。

在温度 T 进行的恒压过程, 有下述关系:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

实验发现, 随着过程温度的下降, ΔG 和 ΔH 数值越来越接近。形成此现象的原因, 有一种可能是:

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} = 0$$

即

$$\lim_{T \rightarrow 0K} (\Delta G) \rightarrow \lim_{T \rightarrow 0K} (\Delta H) \quad (1-18)$$

因而

$$\lim_{T \rightarrow 0K} (\Delta S) = 0 \quad (1-19)$$

式 (1-19) 也被认为是热力学第三定律的一种表述方式。由式 (1-19) 可导出, 在 $T \rightarrow 0K$ 时, 系统的熵值趋于某一定值, 即任何凝聚态的零点熵值相同。后者可以成为 Nerst 论断提出的根据——将 $S_{(0)}$ 恒定为零, 以计算其它状态的熵值, 这也是第三定律的基本内容。

以后的研究对第三定律的表述又有进一步补充, 如下: “系统温度趋于绝对零度时, 其熵值趋于一个恒定的 $S_{(0)}$ 值; 当系统达到完全的内部平衡时, $S_{(0)}$ 可以定义为零。”^[3]。

最后一种表述考虑到了系统内部平衡与否, 对研究固态问题尤为重要。有些一般认为已达到平衡的状态其实并未“完全”。如, 当固溶体的(平均)成分和数量满足相平衡要求时, 微区的不均匀就是一种不完全平衡的状态。又如, 任何实际晶体或多或少存在缺陷, 也是一种不完全平衡的状态。严格讲, 这些实际的状态熵值即使冷却到趋于绝对零度, 也不等于零。

现在讨论一个具有“有序 \rightleftharpoons 无序”转变的固溶体的零点熵问题。固溶体 A 从高温无序态冷却, 如果通过 T_0 时冷却足够慢, 或作充分的保温, 则有序化可进行完毕; 但上述条件得不到满足时, 则低温下可能仅为部分有序, 或甚至完全无序。由第三定律可判断如下:

$$\left. \begin{aligned} (S_{\text{无序}}^A)_{T \rightarrow 0K} &> 0 \\ (S_{\text{有序}}^A)_{T \rightarrow 0K} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (1-20)$$

(3) 零点自由焓

由 $G = H - TS$, 可知

$$G_{(0)} \equiv H_{(0)} \quad (1-21)$$

2. 单质的自由焓-温度曲线

$G-T$ 曲线的起点为 $G_{(0)} = H_{(0)}$ 。由 $\frac{dG}{dT} = -S$, 及 $S_{(0)} = 0$, $S_{(T)}$ 又恒为正值, 可知 $G-T$ 曲线是单调下降的。图 1-3 示出 $H-T$ 和 $G-T$ 曲线及它们的关系。低温段 $G-T$ 曲线的位置取决于 $H_{(0)}$, 即单质的原子间结合能; 高温段的位置则取决于其下降速率, 即 S 值。

3. 两相自由焓曲线相交的条件

一种单质可作两种或以上的点阵排列, 如 Fe 的体心立方和面心立方, 氮化硼 (BN) 的六方和立方等等。单质是否可以发生晶型转变, 取决于每种晶型的 $G-T$ 曲线及相互的关系, 是否有交点。以 α 、 β 代表某单质的两种晶型, 如果能满足下述条件:

$$\left. \begin{array}{l} \textcircled{1} H_{(0)}^{\alpha} < H_{(0)}^{\beta} \\ \textcircled{2} C_p^{\alpha} < C_p^{\beta} \end{array} \right\} \quad (1-22)$$

则 G^{α} 和 G^{β} 线必然相交, 如图 1-4 所示。如果交点低于熔点, 则这一单质就具有同素异构特性, 低温为 α 相, 高温为 β 相。结合能大者在低温稳定, 熵增长率高者在高温稳定。

将式 (1-22) 两个不等式同时变换不等号, 两相 G 曲线交点依然存在, 只是高低温的稳定晶型相互倒换。但若只变换一个不等号, G^{α} 和 G^{β} 就不会相交, 此系统不会发生 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 相变。

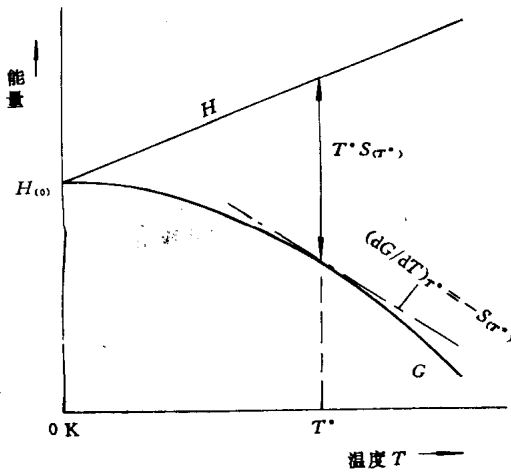


图 1-3 单质的 G - T 曲线

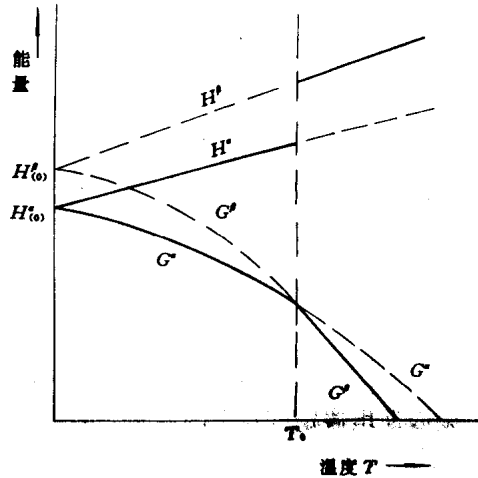


图 1-4 同素异构物的自由焓曲线

近代材料技术常利用高压使相变向人们希望的方向进行, 创造出全新的工艺和材料。根据式 (1-7), 压力增大总是使自由焓上升, 增长率为相的比容 V 。环境压力对相变温度的影响取决于两相 V 值的相对比较。图 1-5 为压力对相变点作用的示意图。在相变点 T_0 变化不多的情况下, 忽略 S 和 V (随 T) 的变化, 将 G - T 绘为直线, 压力的变化导致它的平移。由 p_1 增至 p_2 时, G^{α} 和 G^{β} 上升量不等。如 $V^{\beta} > V^{\alpha}$, 则 G^{β} 上升量大, 导致 T_0 点向高温方向偏移。压力增大总是使相变温度移向比容较大的相区, 扩大比容小的相区。由于相同的原因, 增压总是使金属的熔化温度上升。图 1-6 是纯 Fe 的温度-压力相平衡图。从中估计, 当压力由常态增至 $5 \times 10^3 \text{MPa}$ 时, A_3 点从 910°C 降至 700°C 以下。人造金刚石技术就是利用高压促成晶型转变的典型实例。在超高压条件下可以产生常压下全温度范围不可能出现的新物质, 如促使室温下 α -Fe 转变为密排六方的 ϵ -Fe (图 1-6)。

二、固态金属的热容

现在简要介绍关于热容 (c_p 、 c_v) 的某些基本概念, 以及晶格振动热容 (又称结构热容) 的基本特性。^①

在恒容条件下, 热量的传入将全部消耗于晶格振动能 (振幅) 的增加, 而且是内能变化的唯一内容。内能、温度的变化与恒容热容间的关系为

^① 通常情况下, 固态金属热容由晶格振动 (又称结构) 热容和电子热容两部分组成。电子热容与温度呈线性关系, 在普通温度下, 数值很小, 可以忽略。^[4]