

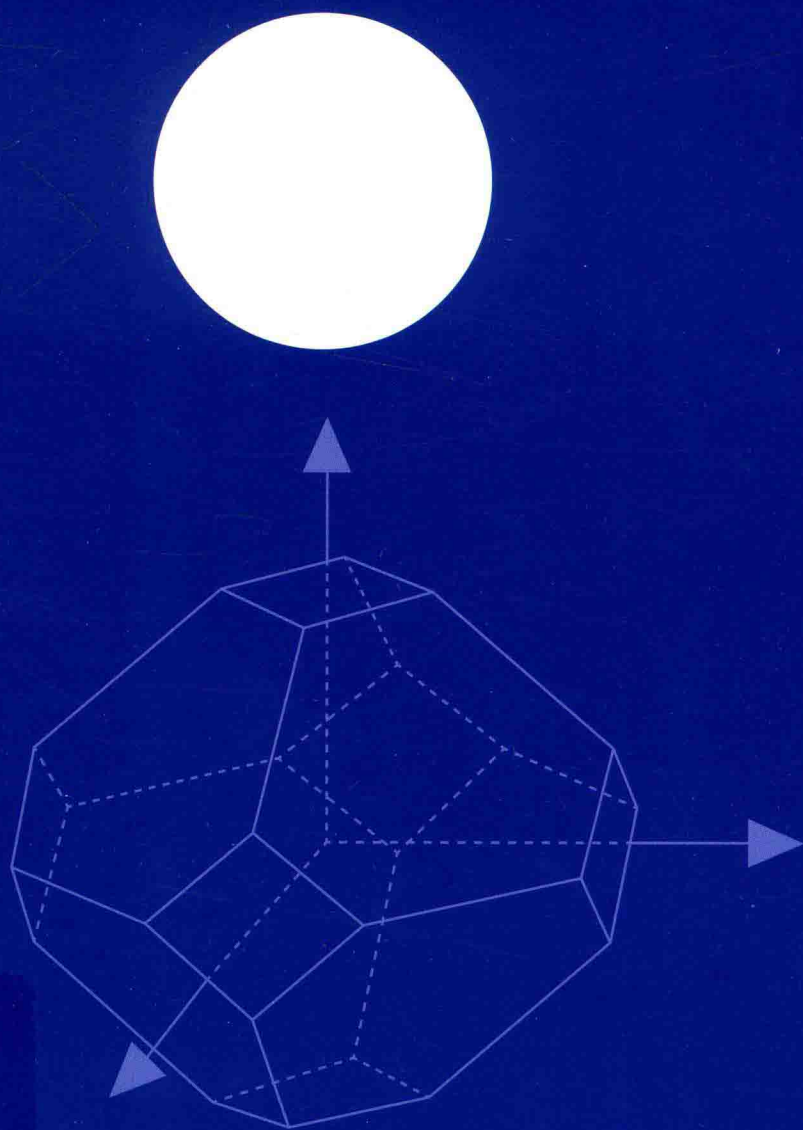
上海交通大学“致远荣誉计划”教材

上海交通大学出版社
Shanghai Jiao Tong University Press

固态相变动力学 及晶体学

*Kinetics and Crystallography of
Solid State Transformations*

郭正洪 编著



上海交通大学“致远荣誉计划”教材

固态相变动力学及晶体学

郭正洪 编著



上海交通大学出版社
SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY PRESS

内容简介

本书主要介绍固态相变动力学及晶体学的基本原理和现代进展。前三章为固态相变的普及性内容,是阅读后续章节的基础知识。中间五章是相变动力学的核心内容,分别阐述动力学的基本理论、均匀相变和非均匀相变的动力学特征。最后一章是相变晶体学,通过矩阵代数对马氏体和扩散型相变晶体学模型及研究进展进行了归纳。

本书可作为材料科学专业的研究生教材,也可供本专业和相关专业的师生及科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

固态相变动力学及晶体学/郭正洪编著. —上海:
上海交通大学出版社,2019
ISBN 978-7-313-20897-2
I. ①固… II. ①郭… III. ①晶体学 IV. ①07
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 023758 号

固态相变动力学及晶体学

编 著:郭正洪	地 址:上海市番禺路 951 号
出版发行:上海交通大学出版社	电 话:64071208
邮政编码:200030	经 销:全国新华书店
印 制:上海万卷印刷股份有限公司	印 张:13
开 本:787mm×1092mm 1/16	印 次:2019 年 4 月第 1 次印刷
字 数:285 千字	
版 次:2019 年 4 月第 1 版	
书 号:ISBN 978-7-313-20897-2/O	
定 价:36.00 元	

版权所有 侵权必究
告读者:如发现本书有印装质量问题请与印刷厂质量科联系
联系电话:021-56928178

序

相变是改变材料性能的重要途径。固态相变的研究涉及热力学、动力学和晶体学。相变热力学可预测相变的方向和相变的产物;相变动力学可预测相变的过程;而相变晶体学可预测母相与相变产物之间的晶体学取向关系以及相变产物可能的形貌。因此,固态相变的研究对于新材料成分和工艺的设计具有重要的理论指导意义。自从徐祖耀院士在国内首倡材料的热力学研究以来,这一领域的研究得到了蓬勃发展,并硕果累累。他撰写的《金属材料热力学》于1981年由科学出版社出版,至今已成为国内教材中的经典。随后,国内学者对材料热力学进行了大量的研究,并诞生了一批优秀的教材和专著。然而,材料固态相变的动力学和晶体学研究相对滞后,尽管在有关固态相变和热处理的教材中有所涉及,但体系性较差。郭正洪老师正是鉴于此,总结了七年来为硕士研究生讲授“相变原理”的体会,在参阅了多本国内外专著和教材的基础上,结合科研工作中积累的心得,编著了《固态相变动力学及晶体学》一书。在初读该文稿后,我深感:章节内容编排有独到之处,注重相变动力学和晶体学的物理概念和相关的数学推导,呈现出很强的可读性;其作为研究生的教材填补了国内空白,对增强研究生的固态相变知识将起积极的推动作用。在定稿前,我曾建议融入清华大学张文征教授团队在相变晶体学和西北工业大学刘峰教授团队在热力学/动力学相关方面的理论研究成果。在张文征教授的悉心指导下,他在本书第9章相变晶体学中增加了《基于O点阵理论的倒易空间界面分析》和《奇异性界面判据》二节;在第8章相变动力学中增加了《解析相变模型》一节和其他一些论述,相关内容随后得到刘峰教授的首肯和指正。由于这些理论成果均被国际学者认可和应用,非常适合作为教材的内容。增补部分使教材的知识结构更上了一个台阶,同时体现知识的前沿性。

郭正洪老师师从徐祖耀院士,博士学位论文的题目是《Fe-Mn-Si合金中fcc-hcp马氏体相变的机制及其形状记忆效应》,博士毕业后经徐先生推荐去日本京都大学牧正志(Tadashi Maki)教授团队从事钢中的珠光体相变研究,为期一年半。随后回国留校任职,在徐祖耀院士重建的“相变理论及其应用”课题组,长期关注相变理论中的动力学和晶体学。徐先生生前多次提及我国相变动力学和晶体学的研究欠缺,应加强这方面的工作及尽快出版相关的研究生教材,并对郭正洪寄予厚望。郭正洪将徐先生的鼓励铭记心中,并以此为动力,藉十年的积累,厚积薄发,终成书稿,由此告慰九泉之下的徐先生。在该书付梓之前,郭正洪邀请我为此书写序,我深感不安,如果徐先生在世,“序”无疑当由先生着墨,无人可代。先生西去,作为当时课题组组长的我,在不安中又深感责无旁贷。上面的论述是本人的读后感,是否能正确描述该书的特点和固态相变动力学和晶体学的重要性,由读者评定,重要的是,为此书写“序”也算对徐先生遗憾中的一种弥补。

戎咏华

2018.6.10

前 言

“固态相变”或“相变原理”是材料学专业研究生的传统必修课。近十年来,教学体系改革使授课内容有了极大改变,从以往由经典热力学作为主要契入点的教学模式逐渐增强动力学元素,这在国外著名大学尤其显著,如麻省理工学院、乔治亚理工、加州伯克利和北卡罗莱纳州立大学等均在相关课程名称中直接引入“Kinetics”或“Dynamics”一词,在教学大纲和教案中对显微组织的演化规律着墨较多。但是,由于这一变革时间较短,各校间如何讲授课程没有形成大致统一的标准:首先是课程名称不统一,如 Kinetics of Phase Transformations (乔治亚理工)、Phase Transformation and Kinetics (加州伯克利)、Kinetic Processes in Materials (麻省理工)等,从中可以看出各校对动力学在材料学专业教学中的地位评判不一;其次是课程大纲不统一,如麻省理工起点较高,教学内容涵盖扩散、位错、界面和相变等四个领域,教案靠近固体物理专业,听课学生须有更扎实的数学基础。而乔治亚理工的教案则近于传统的固态相变理论。

自 21 世纪初,先师徐祖耀院士就敏锐地察觉到传统教学存在变革趋势,开始倡议国内教授材料动力学方面的内容。他认为固态相变本身就包含丰富的动力学信息,并涉及扩散、位错、界面等其他三个方面的知识,综合性较强,可先行先试,为构建材料动力学课程体系提供实践经验。同时,他提出晶体学通过相变时晶体结构的变化过程,揭示相变的物理本质,因此相变晶体学是相变机制的核心部分,不能有所忽略或偏废。作为他的学生,自八年前接手本学院“相变原理”一课以来,谨遵先生教诲,不断修改完善教案,尽量从庞杂的固态相变知识体系中整理一条主线,在强调物理概念的基础上,适当增加数学推导,着重探讨显微组织演化的共性规律。去年,承蒙学院列入资助研究生教材出版的对象,于是决定整理归纳,纂录成书,既为未来教学提供一本教材,也能系统化自身的知识体系。

本书的内容安排如下:首先对本科教材涉及的典型固态相变要点进行了总结,并述及新近出现的与结构稳定性和相变相关的非晶材料、纳米材料和准晶材料的研究进展(第 1 章),然后在相变的分类一章(第 2 章)增加了不同相变类型的共性特征描述,以及与相变相关的界面现象论述(第 3 章)。在此基础上逐渐进入动力学范围,先通过不可逆过程热力学,利用唯象热力学理论推导动力学方程(第 4 章),然后用调幅分解和有序化作为例子,具体分析均匀相变动力学的特征及扩展到相场模型(第 5 章)。而对于非均匀相变,则按相变顺序对形核(第 6 章)、生长(第 7 章)和动力学形式理论(第 8 章)分章节详细归纳,不囿于具体相变的机制,而是抽取共同特征,重点强调驱动力作用下显微组织随时间和温度的变化过程,揭示相变机制普遍性的规律。同时,也有意识引入新成果,如形核的软模理论和动力学形式理论的时间锥理论等。在最后一章(第 9 章)关于晶体学的部分,从基础的晶体几何表述开始,不局限于马氏体相变晶体学,增加扩散相变的主要理论不变线应变和基于 O 点阵模型提出的奇异性判据。这样的顺序,希望从总结本科阶段的知识开始,循序渐进进入固态相变动力学和晶体学的知识体系,并扩展到近代物理模型,使学生能对相变“动态进程”的理解更为扎实。为便于学习参考,附录对书中涉及的专业名词提供了中英文对照。

书中涉及的知识体系不是新的,只是作者对已有成果和新的进展进行了总结。为保持全书逻辑顺序和叙述方式的统一,在参阅大量资料的基础上,对某些物理概念进行了改写归纳,部分加入了作者的评述。书中也引用较多数学公式。为平衡物理概念与数学推导,笔者慎重取舍,尽量把握难易程度,推导了本书所采用的数学公式。对部分原文中的公式做了简化和符号改写,既保证符号的统一,也希望尽量以标量或一维空间中的解直观反映对应的物理概念。由于时间有限,某些公式中肯定还存在错误。

笔者在多年讲授课程和成书过程中得到不少专家学者和同行好友赐予资料,如清华大学的张文征和杨志刚教授、华南理工大学的罗承萍和刘江文教授、大连理工大学的叶飞教授、北京航空航天大学赵新青教授、西北工业大学的刘峰教授和吉林大学的蒋青教授等;多年前上海材料研究所的陆明炯教授在德文资料的翻译方面给予了帮助;孙端君博士对全书的图表进行了重新制作;上海交通大学材料科学与工程学院对本书的写作和出版给予了大力支持和经济资助,在此一并表示衷心的感谢。

本书的写作是一种新的尝试,由于水平有限,书中不当之处在所难免,还望诸位方家给予批评指正。

目 录

第 1 章 相变概述	1
1.1 母相的失稳与相变	1
1.1.1 母相失稳的热力学条件	1
1.1.2 过渡相与平衡相的形成	3
1.2 典型扩散相变的特征	4
1.2.1 脱溶沉淀	4
1.2.2 共析分解	6
1.2.3 块状相变	7
1.2.4 调幅分解	8
1.2.5 奥氏体化	9
1.3 马氏体相变的特征	11
1.3.1 马氏体相变的晶体学特征	12
1.3.2 马氏体相变能量学	16
1.3.3 形状记忆效应	17
1.4 新型材料的相变	18
1.4.1 非晶的晶化	18
1.4.2 纳米材料的相变	19
1.4.3 准晶的热稳定性	21
第 2 章 相变的分类与特征	23
2.1 相变按热力学分类	23
2.1.1 体系的热力学函数	23
2.1.2 一级相变与高级相变	24
2.1.3 相变的热力学关系式	26
2.2 一级相变按原子迁移方式分类	27
2.2.1 重构(扩散)型和位移型(无扩散型)相变	27
2.2.2 重构型相变的分类和特征	28
2.2.3 位移型相变的分类和特征	29
2.3 一级相变按动力学分类	32
2.3.1 稳定和不稳定的成分—自由能曲线	32
2.3.2 Gibbs 定义的两类相变	33
2.4 一级相变的简明分类	34
第 3 章 界面现象	35
3.1 两相界面结构	35

3.1.1	相界面的错配度模型	35
3.1.2	共格的丧失	37
3.1.3	滑移型界面	38
3.2	界面能的计算	39
3.2.1	共格界面能的离散点阵模型	39
3.2.2	共格界面能的连续模型	44
3.2.3	半共格界面能的结构分量	46
3.2.4	非共格界面的界面能	47
3.2.5	界面能的各向异性	47
3.3	界面的曲率效应	49
3.3.1	Gibbs-Thomson 效应	49
3.3.2	沉淀相熟化	51
3.3.3	其他显微组织的熟化	55
第 4 章	相变动力学基础	57
4.1	不可逆过程热力学	57
4.1.1	建构动力学理论的热力学基础	57
4.1.2	熵和熵产	58
4.1.3	线性不可逆过程热力学	61
4.1.4	约束条件下广延量的力一流关系	62
4.2	相变的共同特征	63
4.2.1	序参量	63
4.2.2	自由能变化与序参量的关系	67
4.3	Landau 热力学与固态相变	68
4.3.1	二级相变的 Landau 热力学理论	68
4.3.2	Landau 理论与一级相变	71
4.3.3	相变动力学方程的推导	74
第 5 章	调幅分解和有序化	76
5.1	均匀相变的共同特征	76
5.1.1	广义扩散方程	76
5.1.2	非均匀系统的自由能	78
5.1.3	弥散界面的结构和能量	79
5.2	均匀相变的动力学理论	80
5.2.1	扩散的势函数	80
5.2.2	Cahn-Hilliard 和 Allen-Cahn 方程	81
5.2.3	数值模拟和相场方法	82
5.3	相变波长和共格应变效应	83
5.3.1	临界波长和动力学波长	83
5.3.2	共格应变效应	84
5.3.3	广义化的 Cahn-Hilliard 方程	87

第 6 章 形核理论	89
6.1 均匀形核	89
6.1.1 经典形核理论	89
6.1.2 孕育期	93
6.1.3 弹性应变能效应	95
6.1.4 晶核的择优形状	98
6.1.5 溶质配分对形核率的影响	99
6.1.6 讨论	100
6.2 非均匀形核	101
6.2.1 晶界形核	101
6.2.2 位错形核	103
6.2.3 其他类型的非均匀形核	105
6.3 马氏体的形核理论	106
6.3.1 热起伏形核	107
6.3.2 马氏体的非均匀形核理论	109
6.3.3 马氏体形核的软模理论	113
第 7 章 新相生长	116
7.1 扩散生长动力学	116
7.1.1 成分无变化的新相生长	116
7.1.2 涉及长程扩散的相变	118
7.1.3 片状和针状魏氏组织的生长机制	122
7.1.4 两相共格程度对生长速率的影响	123
7.2 共析分解	124
7.2.1 溶质原子通过母相扩散(体扩散)	125
7.2.2 溶质原子通过生长界面扩散(界面反应)	126
7.3 马氏体的生长	128
7.3.1 界面移动动力学理论	128
7.3.2 马氏体生长产生的应力场	131
第 8 章 相变动力学的形式理论	133
8.1 等温相变动力学	133
8.1.1 相变动力学的一般规律	133
8.1.2 界面反应控制生长的等温相变动力学	135
8.1.3 长程扩散控制生长的等温相变动力学	138
8.1.4 时间—温度—转变量图	141
8.2 变温相变动力学	142
8.2.1 变温效应	142
8.2.2 叠加原理	146
8.2.3 解析相变模型	147
8.3 马氏体相变动力学	152

8.3.1 等温马氏体相变动力学	152
8.3.2 变温马氏体相变动力学	153
第9章 相变晶体学	155
9.1 矢量与矩阵	155
9.1.1 定义	155
9.1.2 不变线矢和不变法矢	156
9.1.3 均匀形变	156
9.1.4 机械孪生	159
9.1.5 坐标系的线性变换	160
9.1.6 点阵对应	162
9.1.7 不变平面应变	163
9.2 马氏体相变晶体学	166
9.2.1 点阵形变	166
9.2.2 通过附加点阵不变形变获得不畸变平面	168
9.2.3 通过附加点阵刚性旋转获得不变平面	170
9.2.4 晶体学问题的代数分析思路	171
9.2.5 晶体学模型的进一步说明	172
9.2.6 马氏体与母相的界面特征	173
9.3 扩散型相变的晶体学理论	174
9.3.1 不变线应变理论	174
9.3.2 基于O点阵理论的倒易空间界面分析	177
9.3.3 奇异性界面判据	182
关键词中英对照	187
参考文献	194

第 1 章 相变概述

1.1 母相的失稳与相变

材料的性能取决于成分和显微组织。在金属材料及零部件的加工过程中,铸造、锻压、焊接和热处理等工序均会导致显微组织发生变化,包括点阵结构的改变和合金元素的再分布。从广义来说这种现象被称为相变。

所谓相变,就是外在约束条件(如温度 T 和压强 P)发生变化并达到临界状态时,材料中的物相发生突变的过程。这种突变可以包含:①点阵结构改组(如纯铁的同素异构现象);②化学成分再分布(如有序化);③物理性能变化(如磁性转变)。这三种变化中前两种发生于原子层级,后一种发生于电子层级。它们可以单独出现,也可以两种或三种兼而有之,如共析钢中面心立方的奥氏体在 727°C 发生共析反应,形成体心立方的铁素体与正交结构的渗碳体组成的机械混合物(珠光体)。相变前后晶体结构和合金成分分布均显著改变,同时材料从顺磁性的奥氏体转变为铁磁性的珠光体(铁素体的居里温度为 770°C)。因此,相变是非常复杂的现象,是许多学科重视的研究方向。在材料学领域研究相变,通常关注以下三个问题:①相变发生的条件;②相变进行的方向和速率;③利用相变提高传统材料性能和研发新型材料。可见,研究相变在理论和工程上均具有重要价值。

1.1.1 母相失稳的热力学条件

如果约束条件 T 和 P 发生变化,现存的物相不能继续保持稳定,系统就会发生相变。在给定的约束条件下一个物相是否稳定是相对的,要对比其他物相的情况。根据热力学,物相能稳定存在的状态定义为平衡态,是当前约束条件下物相自由能最低的状态。在数学上,平衡态就是在恒温恒压下,一个封闭系统(即质量和成分均不变的系统)的吉布斯自由能 G 取得最低的可能值

$$dG|_{p,T} = 0 \tag{1-1}$$

当系统稍微偏离平衡态时,自由能只会增大。所以在平衡态附近,自由能的微小起伏不改变当前状态。但是,方程(1-1)定义的只是物相处于平衡态的必要条件。如图 1.1 中,满足方程(1-1)的可以有 a 、 c 和 e 三点,其中 e 点的位置最低, a 点最高, c 点介于 a 和 e 点之间。明显地,物相只能在 e 点才有最低的自由能,是最稳定的状态(平衡态)。而在 a 和 c 点,自由能也位于局部最低值处,满足方程(1-1)的定义,但是,更大一点点的自由能起伏可以让它们分别“翻越” b 或 d 点而不再回到原先的位置。这两个状态称为亚稳态(非平衡态)以区别 e 点的稳定平衡态(平衡态)。

一般我们把物相位于 a 点称为母相(亚稳态), c 点称为过渡相(亚稳态), e 点称为稳定相(平衡态)。当发生 $a \rightarrow e$ 或 $a \rightarrow c \rightarrow e$ 转变时系统的自由能降低,因而是自发过程。但是,在相图中, a 和 e 均有明确的位置。属于过渡相的 c 则一般不会在相图中显示它们的存在,如

钢淬火时形成的马氏体和有色合金时效时析出的一些中间相。在相变时是否要先形成过渡相及过渡相能存在多长时间,将由相变时的能量条件确定。

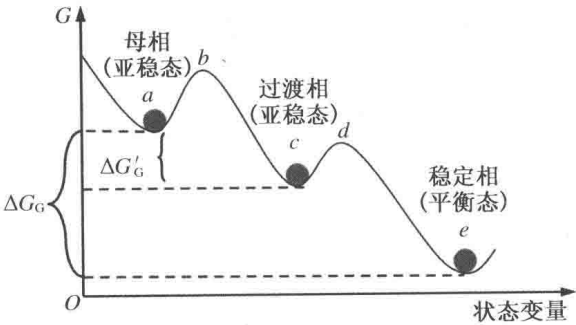


图 1.1 不同物相状态的吉布斯自由能示意

由上述分析可知,直接从母相转变为稳定相或先形成过渡相再转变为稳定相,都是降低系统自由能的过程。在相变过程中,自由能峰 b 和 d 点分别是完成 $a \rightarrow c$ 和 $c \rightarrow e$ 过程所需越过的最大能量值。在固态相变中,通过原子迁移形成新的晶体结构和/或成分分布,新相与周围区域存在明显的界面区隔。同时,新相体积和形貌变化受到周围区域的束缚。这些因素构成固态相变的热力学能垒:界面能和应变能。一般而言,热力学能垒大小,再加上原子迁移需要克服的阻力(动力学能垒)等,不仅决定了相变速率,而且也影响过渡相存在的时间。高的能垒通常导致低的相变速率和过渡相长时间的存在。在相变动力学领域,能垒是构筑相变时显微组织随约束条件/时间演化模型的重要参数。

总之,固态相变依赖原子的迁移,发生迁移的驱动力是原子在两相中的自由能(化学势)差。当驱动力足以克服能垒时,处于 a 点的母相发生失稳,转变为能量状态更低的 c 或 e 点。

定义单位体积或每摩尔原子在两相中的自由能差 ΔG_G 为相变驱动力,恒压条件下它是温度的函数。先看成分无变化的相变,如同素异构相变、块状相变和马氏体相变,母相(α)和新相(β)的成分完全相同。两相的自由能随温度的变化曲线如图 1.2(a)所示。在曲线交点,母相和新相吉布斯自由能相等,自由能差 $\Delta G_G = 0$,不能发生相变。对应的温度定义为两相的平衡温度 T_0 。只有当温度继续降低(ΔG_G 随之增大)到一定程度时才可能触发相变,这个温度(临界温度) T_c 与 T_0 的差值称为过冷度(热滞) ΔT ($\Delta T = T_0 - T_c$)。产生热滞的原因是要有足够的驱动力克服能垒。同样,升温发生逆相变时则需要一定的过热度 ΔT ($\Delta T = T_c - T_0$),也称为热滞。以冷却时发生的 $\alpha \rightarrow \beta$ 转变为例,在 T_c 温度时两相之间自由能之差即为相变的临界驱动力。温度继续下降,相变驱动力增加,相变持续进行。在特定过冷度等温,直到相变结束前,相变驱动力一直不变。这个特征也表明,相变结束后,无成分变化的相变理论上不会存在残余母相。因为相变无成分变化,相变驱动力 ΔG_G 等于形核驱动力 ΔG_N

$$\Delta G_G = \Delta G_N \approx \frac{-L_m \Delta T}{T_0} \tag{1-2}$$

式中, L_m 是相变潜热, T 是相变(等温)温度。

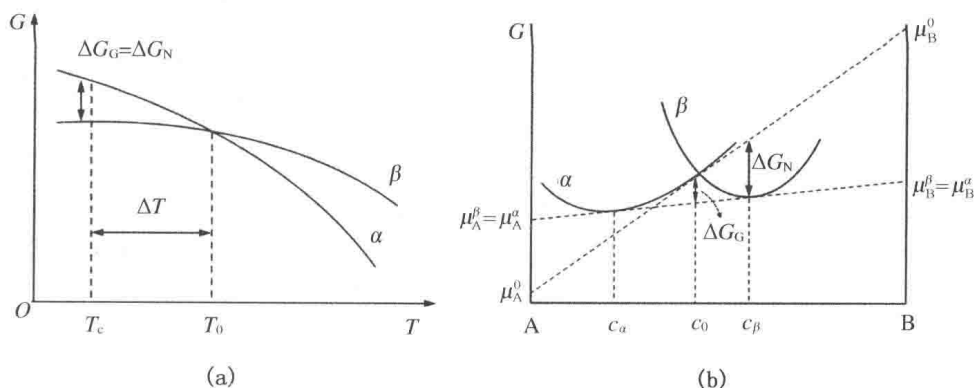


图 1.2 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变的驱动力
(a) 无成分变化; (b) 有成分变化

如果相变存在溶质再分布,如母相脱溶形成富溶质新相,在相变过程中残余母相成分和新相数量一直在变动。由于自由能同时是成分的函数,因此成分变化导致自由能的变化,相应的相变驱动力计算比较复杂,但趋势是一直在降低。以图 1.2(b)所示的 A-B 二元合金为例,母相原始浓度为 c_0 的试样发生等温脱溶沉淀,反应生成平衡共存组织 $\alpha(c_a)$ 和 $\beta(c_\beta)$ 。两相的平衡相对量由杠杆定理确定。相变后系统对应的自由能在公切线的平均成分处,与相变前原始母相中的自由能差 ΔG_G 定义为总的相变驱动力。由图中成分-自由能曲线的切线(虚线)可推导出:

$$\begin{aligned} \Delta G_G &= [c_0 (\mu_B^\alpha - \mu_A^\alpha) + \mu_A^\alpha] - [c_0 (\mu_B^0 - \mu_A^0) + \mu_A^0] \\ &= RT[(1 - c_0) \ln(a_a^\alpha / a_0^\alpha) + c_0 \ln(a_\beta^\beta / a_0^\beta)] \end{aligned} \quad (1-3)$$

式中, μ 是化学势, a 是活度, 上标 A、B 表示组元种类, 下标 0、 α 和 β 表示物相状态。

在相变刚开始时,母相中析出少量的 $\beta(c_\beta)$,对母相的成分基本没有影响。此时相变驱动力定义为初始的形核驱动力 ΔG_N 。在忽略界面的曲率效应后,可得到

$$\Delta G_N = RT \left[(1 - c_\beta) \ln \frac{a_a^\alpha}{a_0^\alpha} + c_\beta \ln \frac{a_\beta^\beta}{a_0^\beta} \right] \quad (1-4)$$

可见,初始的形核驱动力远大于总的相变驱动力。随着相变进行,残余母相中溶质逐渐贫化(成分在 α 相的成分-自由能曲线上由 c_0 向 c_a 方向移动)。相较于图中标识的相变前母相中过 c_0 的切线(虚线),确定残余母相中各组元化学势的切线斜率将逐渐降低,位于 c_β 的 ΔG_N 也随残余母相过饱和度的下降而降低。总之,存在成分变化的等温相变类型中,新相不断形成,残余母相的成分一直在向由公切线定义的平衡位置变动,相变驱动力和形核驱动力不是恒定值,而是逐渐减小,最后为零达到平衡态,相变结束。这个特征表明,相变结束后,有成分变化的相变会形成新相和残余母相共存的状态。

1.1.2 过渡相与平衡相的形成

相变有时先形成亚稳态的过渡相,然后再转变成稳定相。如 Al-Cu 合金时效时会先出现溶质原子在母相晶格的 $\{100\}_F$ 面上聚集成仅几个纳米直径的单层 Cu 原子盘片(G. P. 区)。然后 G. P. 区消失出现有序过渡相,过渡相不断演化后消失,最后形成稳定相 Al_2Cu 。又如碳钢中的马氏体回火时,往往先在基体上析出六方的 ϵ 碳化物,继续保温, ϵ 碳化物消失,才析出较稳定的正交结构碳化物 $\theta(Fe_3C)$ 。在这些例子中,相变时经历了多次的晶格转

变过程,且每次转变均伴随成分变化。中间过渡相与稳定相的成分和/或晶体结构不同。

虽然析出过渡相后合金并未处于最低的自由能状态,但过渡相的出现满足相变时最小的能耗原则,可以由热力学得到解释。现扩展图 1.2(b),引入过渡相 β' 的成分—自由能曲线(见图 1.3)。虽然与稳定 β 相相比,析出过渡相 β' 需要更高的溶质浓度,且过渡相 β' 的自由能也更高,但从图中可知,相变初始的形核驱动力却是 $\Delta G'_N > \Delta G_N$,因此倾向于先形成。但也正是由于其更高的自由能状态,存在进一步相变的可能性。从图 1.3 可知, $\Delta G_G > \Delta G'_G$,最终转变为稳定相 β 更有利于降低合金的自由能。

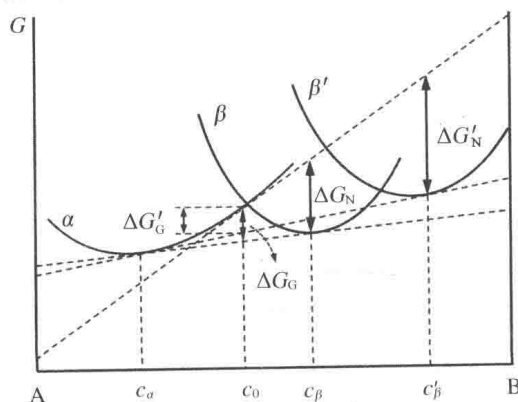


图 1.3 出现过渡相 β' 时的成分—自由能曲线

1.2 典型扩散相变的特征

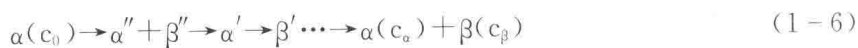
在足够的驱动力作用下发生相变时,原子迁移分为扩散和无扩散两种方式,进而对应不同的相变过程。常见的脱溶沉淀、共析分解、块状相变、调幅分解和奥氏体化等相变都依靠原子的扩散完成。

1.2.1 脱溶沉淀

过饱和固溶体的脱溶沉淀不仅发生在淬火钢的回火过程中,而且还是许多有色合金热处理强化(沉淀硬化)的一个主要途径,一直得到广泛研究。以二元合金 A-B 为例,能发生脱溶沉淀的合金通常在高温时为单相固溶体,在低温则是脱溶相与残余母相共存,对应的相图形式如图 1.4 所示。当浓度为 c_0 的合金从单相区 T_1 温度处冷却到两相区 T_2 温度时,成为过饱和的固溶体,这时,将发生脱溶反应:



即具有平衡成分 c_β 的第二相 β 不断从母相析出,并让残余母相的成分也逐渐变为平衡态的 c_α 。直接按方程(1-5)进行反应属平衡脱溶,发生于缓冷条件下。如果先把单相固溶体 $\alpha(c_0)$ 淬火到 T_2 以下的低温区,脱溶反应被抑制。再回到 T_2 温度时静置,此时过饱和固溶体 $\alpha(c_0)$ 发生的脱溶属非平衡脱溶,亦即时效。该脱溶会经历复杂的显微组织变化过程,形成脱溶惯序:



式中, β'' 和 β' 是溶质浓度不同的过渡相, α'' 和 α' 是对应的残余母相。在时效过程中,不直接析出稳定相 $\beta(c_\beta)$ 的原因除了上节所提及的形核驱动力差异外,还在于过渡相往往比平衡相更

容易与母相形成低能界面。在相变初期界面能起主导作用。界面能小的相,形核能垒小,更容易形成。一般母相过饱和度越大和时效温度越低,越容易形成过渡相,脱溶惯序越长。在脱溶惯序中,下一级脱溶相可以由上一级脱溶相直接转变形成;或上下级脱溶相之间毫无关系,下一级脱溶相直接在残余母相中形成,而上一级脱溶相可继续存在或逐渐溶解。若母相过饱和度低和时效温度高,会完全抑制过渡相形核,只直接析出稳定相。

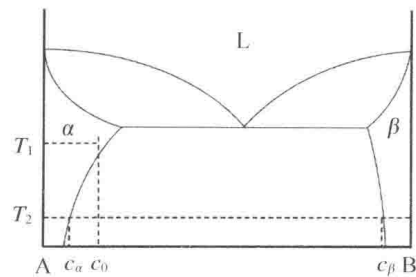


图 1.4 能发生脱溶反应的相图及相关的脱溶工艺

在有些合金中,发生脱溶反应前可能会在母相基体中形成 G. P. 区(预脱溶阶段),尤其在低温情况下。如含少量 Cu 的 Al 合金淬火到室温保持 24 小时后,约 50% 的 Cu 原子就会发生偏聚形成 G. P. 区。在形态上,G. P. 区实际是溶质原子在母相中的特定晶体学面上产生的富集,形成厚度约为 1~2 原子高度的盘片状或约为几个纳米尺寸的球状区域。由于溶质富集区基本保持母相晶格类型,而溶质和溶剂原子直径不同,所以 G. P. 区具有很高的应变能但界面能却较低。目前已知,G. P. 区的形成与淬火空位浓度有关。凡增加空位浓度的措施,如高的固溶温度和快的冷却速率均能得到高浓度空位,促进溶质原子扩散,有利于 G. P. 区的形成。

上述脱溶也称连续脱溶。发生连续脱溶时,脱溶反应在母相的各个区域同时进行。若脱溶相富集溶质,会不断吸收周围母相的溶质原子,需要更远的溶质原子扩散过来才能维持脱溶反应,所以连续脱溶的脱溶速率会逐渐降低。当残余母相达到平衡浓度时,脱溶反应即告终止。在整个脱溶过程中,残余母相的晶粒形貌/尺寸和取向关系不变,脱溶相一经形核就与母相维持不变的取向关系,但界面的共格程度会随面积增大而逐渐丧失。

根据形核位置和生长方式的差异,可以用 Aaronson 修正的 Dubé 分类原则对连续脱溶相进行形貌区分。在图 1.5 中,(a)是晶界形成的由两个球冠合成的仿晶型晶界脱溶相;(b)是晶内和晶界形成的等轴脱溶相;(c)是晶界直接形成或从晶界脱溶相生长成的魏氏组织侧片;(d)是晶界直接形成或从晶界脱溶相生长成的锯齿状魏氏组织;

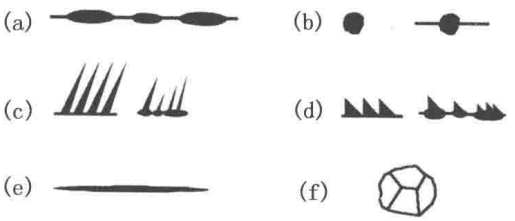


图 1.5 可能的脱溶相形貌分类

(e)是直接从晶内形成的魏氏组织;(f)是块状组织。在这六种主要的形貌中,直接从母相形成的称为原生脱溶相,依附于原生脱溶相形成的称为二次脱溶相,如(c)和(d)中左侧均为原生魏氏组织而右侧均为二次魏氏组织。晶体学研究表明,仿晶型和等轴脱溶相通常与生长进入的母相没有特定的取向关系,两相呈大角度界面;定义为魏氏组织的脱溶相具有盘片或针状形貌,可与生长进入的母相呈特定的取向关系;称为块状组织的脱溶相与母相成分完全相同,但相界面不存在共格关系。

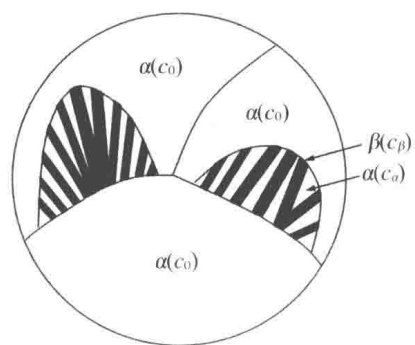


图 1.6 在晶界形成的两个脱溶胞示意

另外一种脱溶模式称为不连续脱溶,发生于离共晶或共析成分较近的高过饱和母相中。脱溶相一般在晶界形核,直接形成稳定相,然后以近似半球状的形貌向某一晶粒内生长,最终发展成类似于共析组织(珠光体)的球状、胞状或层片状组织(见图 1.6)。脱溶胞中的两相 $\alpha(c_a)$ 和 $\beta(c_\beta)$ 可以形成特定的取向关系与低能界面。但它们中的任意一相与脱溶胞界面前端的残余母相 $\alpha(c_0)$ 没有特定的取向关系,界面也呈大角度的非共格界面。因为溶质分配发生于脱溶胞中的两相间,未发生转变的残余母相成分没有任何变化。三个相两

两在相界面上有浓度突变。因为脱溶胞中的 $\alpha(c_a)$ 和残余母相中的 $\alpha(c_0)$ 溶质浓度截然不同,导致晶格常数在界面两侧也发生突变。和共析分解类似,不连续脱溶通过溶质原子的短程扩散就能持续进行,等温相变可以维持恒定的生长速率,且相变结束后不会存在残余母相。

1.2.2 共析分解

共析分解的反应式为

$$\alpha \rightarrow (\theta + \beta) \tag{1-7}$$

共析分解形成的 θ 和 β 相间存在特定的取向关系,往往呈层片状交替分布。在特殊情况下,如 θ 相的含量极低时也可能形成球状、纤维状或棒状分布于 β 基体中。在钢中,这种层片状交替分布的组织称为珠光体,由铁素体和渗碳体组成。

共析分解的形核主要发生在母相晶界或晶内夹杂(粒子)界面,然后向某一晶粒内部生长。以钢中的珠光体相变为例,分解包括两个关键步骤:碳的再分布和晶体结构变化。图 1.7 描述了珠光体的形成过程,在形核阶段,形核领先相可能与母相成分和过冷度有关。一般认为,亚共析钢中铁素体是领先相(见图 1.7(a)),而过共析钢中渗碳体是领先相(见图 1.7(c));共析钢中渗碳体和铁素体均可成为领先相,或两相同时形核(见图 1.7(b));过冷度小时渗碳体是领先相而过冷度大时铁素体为领先相。图 1.7(d)~(g)是以渗碳体作为领先相的例子。渗碳体在晶界形核后,周围奥氏体贫碳,有利于铁素体形成。形成的铁素体包围渗碳体而长大,又把多余的碳排到外层的奥氏体中再次促进渗碳体形成,如此交替反应最终获得(胞状)层片状的一个领域。该领域依据正向界面的持续推进和侧向感生形核/分叉两种方式生长。由于具有多维生长方向,珠光体最终形成团球状的形貌。

珠光体正向生长要求两相协调同步进行才能维持层片结构。当协调关系被破坏后,层片方式的生长不能被维持,两个新相会分离,彼此的生长方向和速率不同,容易形成退化珠光体或其中一相单独形成魏氏组织。设 θ 是领先相,满足协调关系的晶体学特征要求晶界形核的 θ 可与其中的一个奥氏体晶粒(形核母相 α_1) 存在特定的取向关系以降低形核能垒(界面能),而随后包围 θ 形成的 β 必须与 θ 呈低能界面,一方面降低珠光体生长能垒,另一方面两相获得特定取向关系,维持合作共生的局面。因为晶体结构差异, β 与 α_1 和 α_2 都不可能形成特定取向关系(见图 1.8)。因为这个独特的晶体学特征,珠光体不可能生长进入 α_1 ,否则 θ 和 β 的生长速率必然不同, θ 容易抛离 β 单独长大成为魏氏组织。故晶界形核的珠光

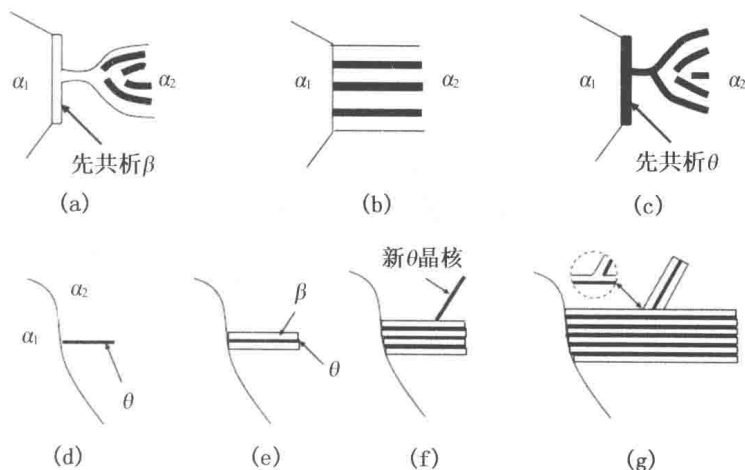


图 1.7 珠光体的形成机制示意

体向对面的晶粒生长(生长母相 α_2),如此,则 θ 和 β 与 α_2 均无特定的取向关系, θ/α_2 和 β/α_2 之间呈大角度界面,溶质在珠光体前端的母相中能快速重新分配和发生界面反应,也有利于珠光体分叉在三维空间随意生长。因此,珠光体存在形核母相和生长母相不统一的情况。

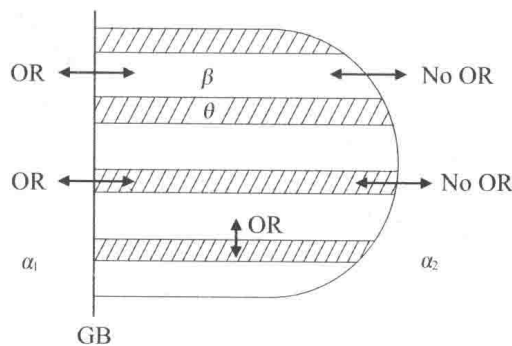


图 1.8 共析分解时各相的晶体学关系(OR-取向关系;GB-晶界)

1.2.3 块状相变

块状相变的名称来源于形成的新相形貌特征。在合金中形成的块状组织形态如图 1.9 所示,其特点主要为:块状相的界面通常是弯曲的,具有不规则非等轴的形貌;块状相的界面可以穿越母相晶界;块状相与母相之间无特定的取向关系,界面呈大角度,匹配较差;某些多晶(Cu—Ga 合金)的母相在一定温度梯度下可以通过块状相变反而形成单晶,这也与两相间不存在特定的取向关系有关;与单质中发生的同素异构转变类似,块状相变速率非常快且母相和新相的成分完全相同;块状相变形成的新相可能是平衡相也可能是过饱和相。

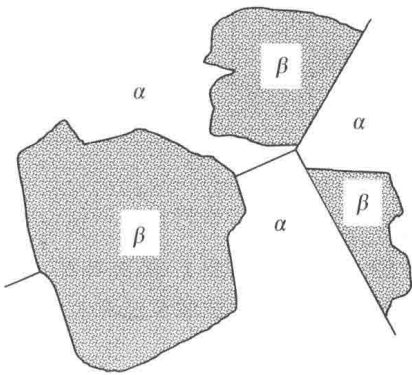


图 1.9 块状新相的形貌特征示意

根据 α 相和 β 相在特定温度的成分—自由能曲线交点(自由能相等处),确定对应的成分位置。这个位置位于两相区。不同温度—成分位置可