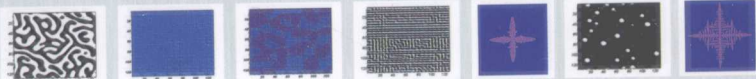


Simulation for the Materials
Microstructure Evolution in Phase
Transformation Process

材料相变过程

微观组织模拟

赵宇宏◎著



国防工业出版社

National Defense Industry Press

材料相变过程微观 组织模拟

Simulation for the Materials Microstructure
Evolution in Phase Transformation Process

赵宇宏 著

国防工业出版社

·北京·

内 容 简 介

本书主要介绍了采用相场法对金属材料沉淀相变和凝固过程中微观组织的演化进行模拟的理论模型和实际算例。全书共分6章,主要内容包括绪论,相场法在合金沉淀过程中的理论模型及应用,相场法在凝固过程中的理论模型及应用。

本书既可作为材料科学专业研究生的教材,也可作为材料专业科技工作者的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

材料相变过程微观组织模拟 / 赵宇宏著. —北京:
国防工业出版社,2010.3
ISBN 978-7-118-06560-2

I. ①材... II. ①赵... III. ①材料-相变-模拟理论
IV. ①TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 016675 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 710×960 1/16 印张 11¼ 字数 210 千字

2010年3月第1版第1次印刷 印数 1—3000册 定价 25.00元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

前 言

金属材料的化学成分不同,其性能也不同,但对于同一种成分的材料,通过不同的加工处理工艺,改变材料的内部结构和组织状态,也可使其性能发生极大的变化。因此,对金属及合金内部微结构进行研究,是改善和发展新型材料的重要途径。

所谓微结构,是指所有热力学非平衡态的晶格缺陷空间分布的集合;其空间尺寸可由零点几纳米到数米量级,所对应的时间尺度可以从数秒(如非平衡态的杂质原子)到数年(如腐蚀、蠕变和疲劳等过程)。单从空间尺寸角度,不同层次的微结构模型可大致分为纳观、微观、介观和宏观等系统。由于微结构组分在空间和时间上分布范围很大及其内部的复杂性,要从物理上量化地预测其演化及性质之间的关系,采用各种模型和模拟方法非常必要。尤其是对不能给出严格解析解或不易进行实验研究的问题,应用模型和模拟更为重要。

计算材料学是一门涉及材料、物理、计算机、数学、化学等,正在快速发展的新兴学科,主要包括两方面的内容:一方面是计算模拟,即从实验数据出发,通过建立数学模型及数值计算,模拟实际过程;另一方面是材料的计算机设计,即直接通过理论模型和计算,预测或设计材料结构与性能。前者使材料研究不仅仅停留在实验结果和定性的讨论上,而是使特定材料体系的实验结果上升为一般的、定量的理论;后者则使材料的研究与开发更具方向性、前瞻性,有助于原始性创新,可以大大提高研究效率。因此,计算材料学是连接材料学理论与实验的桥梁。高性能、高保真、高效率、多学科及多尺度是模拟仿真技术的努力目标,而微观组织模拟(从毫米、微米到纳米尺度)则是近年来研究的新热点。

当前,电子、原子尺度上主要有第一性原理法、分子动力学法,介观晶粒尺度上主要有元胞自动机法、相场法、Monte Carlo 方法。各种方法都有其优

点和局限性及适用范围,通常还可再与有限元、有限差分等计算方法结合,以更灵活准确地解决和阐述问题。

本书主要是基于作者近几年来在相场法研究方面的工作,以二元、三元镍基合金等为研究对象,介绍了采用相场法对其沉淀机制进行的模拟研究;同时介绍了凝固相场模型和部分应用实例。鉴于当前在这方面的优秀科研成果日益增多,发展速度极快,本书中的部分内容或已有粗糙简略之嫌,著者仅希望能够为读者带来些许参考,有不当和错误之处,敬请严格批评指正,给作者及其课题组以鞭策。

本书共6章,由赵宇宏博士撰写。在本书的撰写过程中,西北工业大学的陈铮教授在相场法的研究方面提供了重要指导;兵器科学研究院的程军教授、日本埼玉工大的巨东英教授、北京航空航天大学的张跃教授分别从不同的角度给予了支持和鼓励;中北大学凝固模拟研究室的侯华教授提供了其博士论文工作中的部分研究资料,牛晓峰博士、庞尔楠、王忠、任娟娜、王明光、周力等同学参与了编辑、图文整理等工作,徐宏教授、毛红奎博士、张国伟博士和梁敏洁博士也提出了中肯的建议,在此表示真诚感谢。

赵宇宏

2009年8月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 沉淀动力学理论	1
1.2.1 非匀相转变	1
1.2.2 匀相转变	6
1.2.3 统一理论	8
1.2.4 沉淀相形貌	9
1.3 沉淀动力学计算机模拟	9
1.3.1 材料微结构模拟尺度及方法概述	9
1.3.2 蒙特卡洛 (MC) 方法及对沉淀过程的模拟	10
1.3.3 分子动力学方法	12
1.3.4 相场法及对沉淀过程的模拟	12
1.3.5 二元 Ni - Al 合金沉淀过程研究进展	14
1.3.6 三元合金沉淀过程模拟研究进展	15
1.3.7 共格弹性应变能对沉淀过程的影响模拟研究现状	16
1.4 凝固动力学相场法模拟	17
1.4.1 熔体凝固过程相场模型的提出	17
1.4.2 朗道理论和金兹堡 - 朗道理论	18
1.4.3 凝固界面相场模型	21
第 2 章 合金沉淀过程动力学模型	25
2.1 引言	25
2.2 模型的基本假设	25
2.3 二元体系动力学模型	26
2.3.1 微观相场方程	26

2.3.2	微观 Langevin 方程	26
2.3.3	傅里叶空间中的微观 Langevin 方程	27
2.3.4	应用到 F. c. c 晶格	27
2.3.5	三维 F. c. c 晶格的二维投影动力学	28
2.3.6	热起伏的产生	29
2.3.7	微扩散方程与连续扩散方程的关系	29
2.4	三元体系动力学模型	31
2.4.1	三元体系微观相场扩散方程	31
2.4.2	傅里叶空间中的微观 Langevin 方程	32
2.4.3	平均场自由能	32
2.4.4	四近邻原子间相互作用近似	34
2.4.5	投影后的最终动力学方程	34
2.5	模型的特点	36
2.6	研究对象二元 Ni - Al 合金	37
2.7	研究对象三元 Ni ₇₅ Al _x V _{25-x} 合金	38
2.8	编程思路	40
2.9	本章小结	40
第 3 章	二元 Ni - Al 合金 γ' 相早期沉淀机制	41
3.1	低浓度 Ni - Al 合金 γ' 相早期沉淀机制	41
3.1.1	引言	41
3.1.2	沉淀相 γ' (Ni ₃ Al) 的有序结构	41
3.1.3	模拟结果	41
3.1.4	分析与讨论	48
3.2	高浓度 Ni - Al 合金 γ' 相早期沉淀机制	52
3.2.1	引言	52
3.2.2	模拟结果	53
3.2.3	分析与讨论	57
3.3	中间浓度 Ni - Al 合金 γ' 相早期沉淀机制	64
3.3.1	引言	64
3.3.2	模拟结果	64

3.3.3 分析与讨论	71
3.4 本章小结	75
第4章 三元 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{2.5}\text{V}_{22.5}$ 合金沉淀机制模拟	77
4.1 I 区 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{2.5}\text{V}_{22.5}$ 合金沉淀机制模拟	77
4.1.1 引言	77
4.1.2 模拟结果	77
4.1.3 分析与讨论	89
4.2 II 区 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{2.5}\text{V}_{22.5}$ 合金沉淀机制模拟	93
4.2.1 引言	93
4.2.2 模拟结果	93
4.2.3 分析与讨论	103
4.3 III 区 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{2.5}\text{V}_{22.5}$ 合金沉淀机制模拟	106
4.3.1 引言	106
4.3.2 模拟结果	106
4.3.3 分析与讨论	112
4.4 本章小结	119
第5章 共格弹性应变能对沉淀相形貌的影响	120
5.1 引言	120
5.2 微观弹性力学理论	120
5.3 微扩散方程和微观弹性力学理论的耦合	122
5.4 无量纲形式的动力学方程	123
5.5 研究对象模型合金简介	124
5.6 模拟结果	125
5.6.1 模拟点“a” ($C_0 = 12\text{at.}\%$, $T^* = 0.12$) 合金的沉淀过程	125
5.6.2 模拟点“b” ($C_0 = 14\text{at.}\%$, $T^* = 0.08$) 合金的沉淀过程	129
5.6.3 模拟点“c” ($C_0 = 50\text{at.}\%$, $T^* = 0.08$) 合金的沉淀过程	130
5.7 模拟结果与实验结果的比较	135
5.8 本章小结	137

第 6 章 凝固过程枝晶生长相场法模拟	139
6.1 概述	139
6.2 相场法数值模型	139
6.2.1 界面模型	139
6.2.2 相场模型	141
6.2.3 纯物质相场模型	142
6.2.4 单相二元合金的相场模型	143
6.2.5 各向异性模型	144
6.2.6 噪声	147
6.3 相场模型的数值计算	147
6.3.1 初始条件和边界条件	147
6.3.2 空间离散	148
6.3.3 时间离散	149
6.3.4 差分方程的稳定性条件	151
6.3.5 程序流程图	152
6.4 铝合金枝晶生长模拟结果和分析	153
6.4.1 不加噪声的枝晶形貌	153
6.4.2 加噪声的枝晶形貌	155
6.4.3 初始晶核半径对枝晶生长的影响	155
6.4.4 空间步长对枝晶尖端半径和枝晶尖端生长速度的影响	156
6.4.5 各向异性系数对枝晶生长的影响	158
6.4.6 过冷度对枝晶生长的影响	160
6.5 宏观微观模拟相耦合方法的研究	162
6.5.1 宏微观耦合的插值方法	162
6.5.2 宏微观耦合模拟计算数值稳定性	164
6.6 本章小结	164
参考文献	166

第 1 章 绪 论

1.1 引言

随着计算机技术的发展,采用数值模拟方法对真实材料系统进行模拟“实验”,提供模拟结果,指导新材料研究,是材料设计的有效途径之一。在许多难以进行或根本无法进行实验的情况下,模拟则尤为重要。

1.2 沉淀动力学理论

沉淀是最重要的固态相变之一,合金的重要性质,如强度、韧性、抗蠕变、抗磨损、磁性和超导性能等,很大程度上取决于沉淀相,因此,揭示早期沉淀机制,进而精确控制其显微组织,对材料科学有重要意义。

19 世纪,吉布斯将导致相变过程的涨落区分为两类:第一类是程度甚大而空间范围甚小的涨落;第二类是程度甚小而空间范围甚大的涨落。第一类涨落导致通过形核生长的过程实现非匀相转变。非匀相转变动力学已取得比较完整的认识,各阶段理论已初具框架;第二类涨落导致失稳分解,即匀相转变,其动力学直到 20 世纪 50 年代才从理论上取得重要突破,目前还有待于进一步发展。

1.2.1 非匀相转变

1. 经典成核(明锐界面模型)

假设均匀固溶体急冷入混溶隙内的亚稳区,然后在此区足以使溶质扩散的温度时效,一段时间后基体中将形成 i 个原子(i 体)的微集团。经典形核理论将溶质涨落视为分布在基体中的微粒,构成平衡沉淀相的一部分。在这种微粒模型中,假定基体相和沉淀相的界面为明锐的,这一近似减少了描述集团的独立变量数目(虽然形核过程中这些变量事实上或许会发生变化,例如,溶质浓度、集团内原子分布、集团形状和界面两侧的成分变化等)。由此,系统自由能只取决于一个变量,即集团内原子数 i 或颗粒半径 R ,如用 Ω_p 表示颗粒内原子体积,则有 $4\pi R^3/3 = i\Omega_p$ 。

基于以上假设并考虑由于共格畸变引起的弹性能,体系总自由能变化为

$$\Delta F(R) = (\Delta f_{\text{ch}} + \Delta f_{\text{el}}) \frac{4\pi}{3} R^3 + 4\pi R^2 \sigma_{\alpha\beta} \quad (1-1)$$

式中: $(\Delta f_{\text{ch}} + \Delta f_{\text{el}})$ 为单位体积的驱动力; $\sigma_{\alpha\beta}$ 为比界面能。

式(1-1)的第一项与 R^3 成比例,表示颗粒形成所获得的自由能;第二项与 R^2 成比例,随相界形成而增加。

对 ΔF 取极值,可得形核能,表达式为

$$\Delta F(R^*) \equiv \Delta F^* = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\sigma_{\alpha\beta}^3}{(\Delta f_{\text{chem}} + \Delta f_{\text{el}})^2} \quad (1-2)$$

式中: R^* 为临界晶核半径。

因为随着过饱和度减小或时效温度升高,化学自由能急剧下降,相应地,比界面能和弹性能随温度变化很小,因此 R^* 和 ΔF^* 随着过饱和度下降而急剧增大。因此,从能量学角度,过饱和度越小,微粒模型越接近于分解合金的情况。

2. 非经典成核(弥散界面模型)

经典成核理论的微粒模型假设核心内部成分大致不变而界面明锐,将体自由能和界面自由能变化分别考虑。然而,实际上相界面在原子尺度上是弥散的,两相之间存在一个过渡区,这个过渡区的厚度完全可以和核心的尺寸相比拟,把自由能分为体积项和界面项显然是困难的。Cahn 和 Hilliard 所发展的非经典核理论认为亚稳态非均匀固溶体包含一系列界面弥散且成分与位置相关的同相涨落。与微粒模型不同,这里用两个参数来描述临界涨落,其一为空间延展尺度或称空间波长,其二为空间成分变化。Cahn 和 Hilliard 进行了最基本的自由能构造,体自由能和界面自由能不再分开处理,将 C_0 成分的均匀系统的自由能写为

$$F_0 = \int_V f(C_0) dV \quad (1-3)$$

而非均匀系统自由能为

$$F = \int_V [f(C) + K^* (\nabla C)^2] dV \quad (1-4)$$

自由能变化为

$$\Delta F = F - F_0 = \int_V [f(C) - f(c_0) + K^* (\nabla C)^2] dV \quad (1-5)$$

这些表达式的物理思路是将体积为 V 的固体分解为体积为 dV 的小单元,被称为“粗晶粒化”。每一体积单元的自由能为 $f(C) dV$, $f(C)$ 是 C 成分的单位

体积自由能,位于 r 处的 dV 体积单元平均成分 $C(r)$ 与 C 相同。粗晶粒化处理要求每一体积单元内原子数目必须足够多以使 $C(r)$ 和 $f(C)$ 可作连续函数处理。另一方面,每一体积单元的原子数目又必须足够少以避免发生相分离。对这一有成分涨落的非均匀系统, Cahn 和 Hilliard 假设局域自由能还包含与成分梯度 (∇C) 有关的高阶项,他们最终导出在一成分梯度场中原子的非均匀环境可以通过在自由能表达式中附加一与 $(\nabla C)^2$ 成正比的单一梯度能项来表述。体积单元 dV 的总自由能因而可表述为 $f(C) + K^*(\nabla C)^2$, K^* 表示梯度能系数,对所有体积单元求和即得式(1-5)。

该连续介质模型基于自由能是成分连续函数的假设,即成分涨落波长远大于原子间距。而且,连续介质模型要求两相演化完全共格,因而应具有相似晶格参数的同一晶体结构。如果像通常的晶体固体那样晶格常数随成分变化,将出现共格应变,它表现为弹性能项:

$$f_{el}(C) = \eta^2 Y (C - C_0)^2 \quad (1-6)$$

结合式(1-5)、式(1-6)得

$$\Delta F = \int_V [f(C) - f(C_0) + K^*(\nabla C)^2 + \eta^2 Y (C - C_0)^2] dV \quad (1-7)$$

式中: η 为晶格失配度; Y 为弹性模量。

该方程右侧的各项与经典形核理论类似,如忽略弹性自由能项,梯度自由能项的正贡献作为形核势垒,相当于微粒模型中的表面能项,一旦涨落区域的成分与均匀基体的差别足够大时,将为化学自由能项的负贡献所克服。利用欧拉-拉格朗日条件,则可以求出与临界核心相对应的 $C(r)$ 和形核能 ΔF^* 。

Legous 等人在对规则溶液模型进行计算时,发现在低过饱和度时,核心成分几乎为常数且对应于平衡相的成分,其界面几乎与经典微粒模型假定的一样明锐,随着过饱和度的增加,核心成分包变得非常平缓而且核心中心溶质成分降低,此时,微粒模型不再适用,深入进一步分析,当初始成分 C_0 接近失稳线成分 C_0^c 时,与经典微粒模型不同,非经典理论预言 ΔF^* 下降到零,而且涨落的扩展区域或 R^* 不断增加,到 $C_0 \equiv C_0^c$ 时变为无穷,标志着分解机制在失稳临界线处出现不连续。

这一失稳临界点处的表象不连续性源于分解路径由最小成核势垒高度 ΔF^* 控制的假设,在靠近失稳线处的值很低,只有几 kT。有研究者指出,非常靠近失稳线的系统中存在许多涨落,其空间扩展尺度比临界涨落尺度小得多,它们的形成能只稍高于 ΔF^* 。此时,合金通过短波长涨落而演化的概率远高于长波长临界涨落分解的概率,前一种涨落要求稍高的激活能。

3. 长大

经典长大理论假定形核之后稳定核心周围的基体仍然处于过饱和态,核心界面周围存在一定浓度梯度,提供溶质扩散的驱动力,从而促进核心长大。长大速率可由原子向颗粒/基体界面的扩散速率控制,也可由原子穿越界面的速率来控制。当颗粒很小时,界面反应可能是长大速率的控制要素,因为此时扩散距离很短;一旦颗粒长大到某一尺寸,其周围基体的溶质匮乏和相应的驱动力降低,使得扩散可能变慢而成为长大速率的控制要素。从一个要素向另一个要素的转变取决于溶质扩散和界面迁移率的相对大小。

4. 粗化的 LSW 理论

经典长大理论的模型描述了尺寸均匀而又无相互作用的孤立第二相颗粒通过扩散长大,它无法对形核阶段之后沉淀相进一步动力学演化作出切合实际的描述。形核后颗粒尺寸总有一定的差别,呈 $f(R)$ 函数分布。根据吉布斯-汤姆逊方程,小尺寸颗粒溶解度总是大于大尺寸颗粒。大于平均尺寸的颗粒长大速度为正,小于平均尺寸的颗粒长大速度为负,平均尺寸的颗粒长大速度为零,基体处于非稳定平衡。因此,为降低界面能,较大颗粒将以较小颗粒重新溶解为条件进一步长大,导致沉淀相尺寸分布变化,这一过程通常称为粗化或 Ostwald 熟化。粗化可使得典型的两相合金在时效阶段的沉淀相数目密度从约 $10^{25}/\text{m}^3$ 降到 $10^{19}/\text{m}^3$,甚至还低。经典粗化理论将粗化过程限于沉淀后期,在实际中,依固溶体过饱和度不同,粗化可以伴随长大过程一起进行,甚至在形核阶段时就开始了。

从本质上看,基体中随机弥散分布的第二相颗粒粗化属于多粒子扩散问题,在理论上难于处理。在经典的 LSW 理论描述中,第二相颗粒平均半径的粗化速率正比于时间的立方根,即

$$\bar{R}^3 - \bar{R}_0^3 = \alpha_{\text{LSW}} t \quad (1-8)$$

相应地,数目密度随时间的变化为

$$N_v^{-1}(t) - N_v^{-1} = \frac{4\pi}{3} f_p^{-1} \alpha_{\text{LSW}} t \quad (1-9)$$

在 LSW 理论中做了如下假设:

(1) 沉淀相体积分数接近为零,即系统是非常稀的,不考虑颗粒之间的交互作用。

(2) 沉淀相体积分数约为常数,分解过程接近结束,过饱和度约为零,该假定限定 LSW 理论只适用于沉淀反应后期。

(3) 采用吉布斯-汤姆逊的线性化形式。

5. LSW 理论向有限体积分数的推广

科学家们作出了巨大努力以求将 LSW 理论推广到有限沉淀相体积分数的情形,同时研究体积分数对分布的形状及其时间不变性,以及对粗化动力学的影响。Davies 等人在研究体积分数对沉淀相 Ostwald 熟化的影响时发现,考虑了颗粒之间的交互作用后,平均半径与时间的三次方规律仍然成立,但粗化常数和尺寸分布函数都随体积分数的变化而改变。

LSW 理论及其向有限体积分数的推广都属于平均场理论范畴, $R > R^*$ 的颗粒将长大而 $R < R^*$ 的颗粒将溶解,长大或溶解速率只依赖于其尺寸大小。实际情况下,特别是体积分数不为零时,一给定颗粒的确切长大速率并非只取决于一恒定的有效扩散场,还与其局部环境密切相关。在最近运用系统统计物理分析方法对扩散控制颗粒长大过程分析时已考虑了这一点。体积分数不同时,颗粒间的交互作用通过其周围扩散场交叠实现,多粒子系统的扩散问题也由计算机模拟获得解决,一些国外学者利用镶嵌技术对多粒子扩散问题进行研究和模拟。

6. 共格应变对沉淀粗化动力学的影响

LSW 理论以及其在有限体积分数情况下的推广都假定粗化过程完全由相界面能释放来驱动。但是,在引入共格应变情况下粗化过程的驱动力应该是总能量的释放,它包括表面能(F_{surf})和附加的弹性应变能(F_{str})以及邻近沉淀相间的交互作用能(F_{int}),即有

$$F_{\text{tot}} = F_{\text{surf}} + F_{\text{str}} + F_{\text{int}}$$

当失配应变存在时,弹性交互作用可能对颗粒形状和空间相关性产生显著影响。

Ardell 等在研究 Ni - Al 合金粗化时提出了 $\gamma' - \text{Ni}_3\text{Al}$ 沉淀相间存在弹性交互作用,解释了颗粒沿弹性软方向 $\langle 100 \rangle$ 均匀分布的现象。在多颗粒粗化系统,最终会获得单一弥散的颗粒尺寸分布,其在随后进一步时效过程中会相当稳定。此具有合理均匀尺寸分布的沉淀相显微组织最可能在高浓度合金中形成,其时效稳定性不断增加。对于那些高体积分数的孤立共格失配沉淀相的合金,例如,Wange 在调制 Cu - Ni - Fe、Yoshida 对调制 Cu - Ni - Si 和 Miyazaki 对调制 Co - Cu 合金的实验中都观察到沉淀后期缓慢粗化动力学现象,是由于在这些合金中,由 $\bar{R} \propto t^a$ 定义的粗化速率时间指数 a 都远小于基于常规粗化理论得出的 $1/3$ 。但在浓度不太高的 Co - Cu 合金中,沿 $\langle 100 \rangle$ 方向的调制结构的粗化仍满足 $t^{1/3}$ 的动力学规律。

7. 形核、长大和粗化作为伴随过程的描述

经典动力学理论将沉淀过程分为形核、长大、粗化三个独立的阶段,针对每个阶段提出相应的物理模型,在每个阶段中都做了假设。如经典成核理论中假

定过饱和度是不变的,然而,在实际相变过程中,分解早期阶段的过饱和度会出现显著的变化;再如,这些理论对临界半径附近集团尺寸分布的人为假定也与事实不符,实际情况是成核和长大交叠进行。Zener 的扩散生长理论只是描述了大小均匀的沉淀相随着时间的演化,然而,在成核末期及 LSW 粗化阶段开始时,我们必须处理尺寸不均匀的沉淀相的演化,第一批临界晶核形成后便开始长大,一旦系统中出现不同尺寸的沉淀相,就具备了粗化的条件。因此,成核、长大和粗化过程必须看作是相互竞争和重叠的,仅给出三阶段单独的动力学描述,从物理上考虑是十分方便,但从实际角度考虑不完善。

将形核、长大和粗化当作伴随过程处理的新理论出自 Langer 和 Schwartz (LS 模型)。这一理论原本是描述临界流体附近液滴的形成和长大过程,之后, Wendt 和 Haasen 对此做了改进, Kampmann 和 Wagner (MLS 模型)又做了更进一步的改进,使之能用于描述高过饱和度亚稳态合金沉淀相形成和长大动力学过程。Zhu, Siebert, Kumar 等人将该模型应用于实际合金。

1.2.2 匀相转变

匀相转变主要包括失稳分解、失稳有序化及两者同时或顺序发生。

1. 失稳分解

20 世纪 50 年代末, Cahn 将浓度波和梯度能的概念引入非均匀介质系统,并在此基础上成功解释了失稳分解理论,最终证实了吉布斯关于两类转变机制预见的正确性,标志着相变理论研究的重大进展。

图 1.1(a) 示意了二元模型合金相图,图中两相区被平均场失稳线划分为亚稳态区(斜划线区)和非稳态区(交叉斜划线区)。在较低温度($T = T_1$)时具有一两相区,对应的自由能-浓度关系曲线 $F(c)$ 如图 1.1(b) 所示,两相区内的粗虚线是非稳态固溶体的“约束”自由能。在单相 α 区内,由于混和熵增加, F 将首先随溶质浓度增加而减小,在热力学平衡两相区内, F 随 c 线性变化。

平均场理论处理的是急冷到混溶隙内固溶体的分离动力学问题,基于一个仍然值得商榷的假设,两相区内经急冷保留下来的单相态仍可以由一所谓的“约束”自由能 $F'(c) > F(c)$ 来描述。基于这一假设,混溶隙内可以被划分为亚稳态区和非稳态区。在亚稳态区 $F'(c) > F(c)$, $\partial^2 F'/\partial c^2 > 0$,而在非稳态区, $F'(c) > F(c)$, $\partial^2 F'/\partial c^2 < 0$ 。由拐点 ($\partial^2 F'/\partial c^2$) $_{\tau} = 0$ 定义了唯一的失稳分解曲线,它将亚稳态区和非稳态区区分开来,如图 1.1(a) 所示。

实验上通常将沉淀机制根据急冷方式进行划分:一类是固溶体浅急冷入混溶隙中的亚稳态区,如图 1.1(a) 中的 0~1,固溶体通过形成能量上稳定的溶质富集集团,即所谓“核心”而分离,对应形核长大机制,由图 1.1(b) 可知,只有足

够大的涨落才会降低系统的自由能,从而形成稳定的核心;另一类是固溶体急冷入混溶隙中的深过冷非稳态区,此时,初始成分 $C_0 > C_\alpha^s$ 的非平衡固溶体对于非局部的、沿空间扩展的小振幅热成分涨落是不稳定的,因此,非稳定固溶体的相分离即所谓的失稳分解无须形核,通过共格的成分涨落自发形成,溶质原子通过上坡扩散形成成分调幅波,随着时效进行,调幅波发展成均匀细小的两相混合组织。

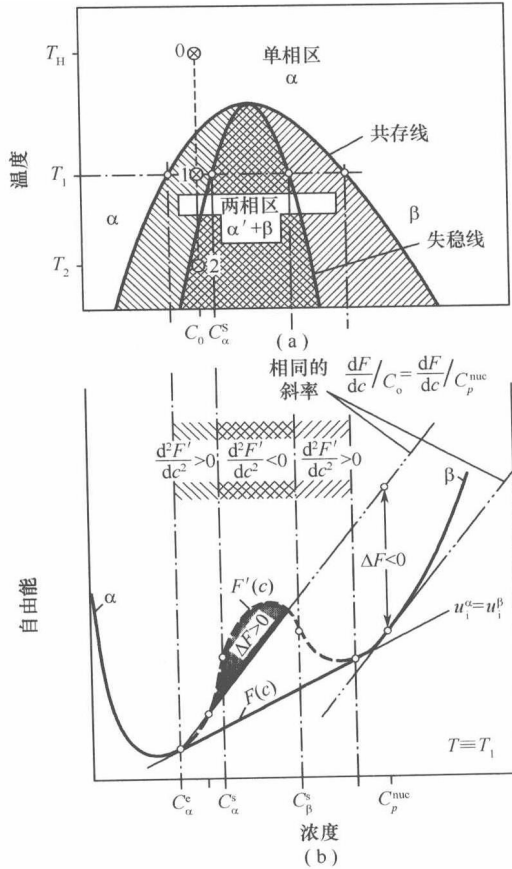


图 1.1 组元为 A 和 B 的二元模型合金相图和温度 T_1 下自由能 - 浓度曲线示意图

非局域化的溶质富集涨落形成稳定第二相的演化由失稳理论来处理。Cahn 和 Hilliard 基于非均匀二元合金的自由能函数(见式(1-7)),提出了失稳分解的连续介质模型,其中,他们导出了位置 r 处成分 $C(r, t)$ 随时间变化的线性化扩散方程:

$$\frac{\partial C(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \frac{M}{n_V} \nabla^2 \left[\left(\frac{\partial^2 f}{\partial C^2} \right)_{C_0} + 2\eta^2 Y \right] C(\mathbf{r}, t) - 2K^* \nabla^4 C(\mathbf{r}, t) \quad (1-10)$$

式中： η 为 A 原子和 B 原子的失配度； Y 为弹性模量； n_v 为单位体积原子数目； M 为原子迁移率，与交互扩散系数的关系为

$$M \equiv \tilde{D}_{n_v} \left/ \frac{\partial^2 f}{\partial C^2} \right|_{c_0} \quad (1-11)$$

由于 M 总为正， \tilde{D} 与 $\partial^2 f / \partial C^2$ 同号，在失稳区内应为负，导致溶质原子“上坡扩散”。

由于式(1-10)做了线性化处理，因此只适用于涨落幅度很小以及 M 和 $\partial^2 f / \partial C^2 |_{c_0}$ 与成分无关的情况，这些近似使得 Cahn - Hilliard 理论只能应用于沉淀的早期。且该理论同样预言当系统分别从两侧跨越失稳线时分解动力学出现突变。

2. 失稳有序化

通常认为有序化反应可能以成核生长和失稳分解两种方式进行，前者有序相在无序基体中成核，然后通过界面处原子短程扩散控制的生长过程消耗无序相而长大。后者在起伏小的波长端，发生原子的有序化排列，不稳定无序初态通过涨落的自发长大而消失，无序母相对于大范围内有序度的微小增加，亦即波长与超结构点阵参数重合的短波浓度波失去稳定性，系统中各处有序度均逐步增大，最终变为有序结构。由于有序相中 A 和 B 两种原子有规则地排列，存在很大浓度梯度，因而处理失稳分解时引入的非均匀连续介质模型不能用于解决有序化问题，须代之以离散格点模型。库克、德丰泰纳、希利阿德等人利用他们发展的非均匀介质的离散格点模型建立了失稳有序化动力学理论。长波长起伏的聚集和短波长起伏的有序化可能顺序或同时发生，当顺序发生时，丛聚在有序化之前或之后发生。

1.2.3 统一理论

线性失稳分解理论和线性非经典形核理论都预言：当系统分别从两侧跨越失稳线时分解动力学出现突变，这一结论促使相当多的实验研究根据亚稳态和非稳态区之间在动力学上的差别确定系统的失稳线。然而，该结论源于平均场理论，在平均场理论的框架中， $\partial^2 f / \partial C^2$ 为零的拐点处定义了唯一的失稳曲线，而大多数体系，不管是金属合金还是玻璃或氧化物混合物都不是具有均匀平均场行为的系统，不存在唯一可定义的失稳曲线，因此，原则上还无可靠的理论方法来判断金属的、玻璃的或氧化物固溶体是否已急冷到合金混溶隙的亚稳态或非稳态区。通过 SAXS 或 SANS 研究过的发生失稳分解的体系是否真的急冷入相图上的失稳区值得怀疑。同时，大量的 SAXS 或 SANS 研究工作，特别是对 Al -