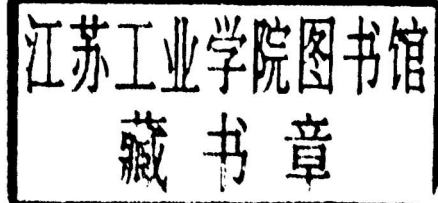


合金的扩散性相变
与合金热力学

合金中的扩散性相变 与合金热力学

李清斌 王晓春 编译
徐 景 春 校对



辽宁科学技术出版社

1984年·沈阳

合金中的扩散性相变与合金热力学

Hejin Zhong de Kuosanxing Xiangbian
yu Hejin Relixue

李清斌 編譯
王晓春
徐景春 校对

辽宁科学技术出版社出版 (沈阳市南京街6段1里2号)
(辽宁省新华书店发行) 沈阳新生印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 18 $\frac{1}{4}$ 字数420,000
1984年8月第1版 1984年8月第1次印刷

責任編輯: 张家振 責任校对: 李秀芝
封面設計: 秀 中

印数: 1—3,000

統一書號: 15288·55 定價: 2.60 元

编 译 者 说 明

为加强合金中的扩散性相变理论和合金热力学理论的科学技术交流,促进我国的科学研究,我们特编译了这本书。

本书主要系根据瑞典工程科学院院士、皇家理工学院著名教授Mats Hillert 于一九八〇年在我国北京讲学的两部讲稿《合金中的扩散性相变》与《合金热力学》的内容编译而成。书中保持了原讲稿的两个独立体系。为便于读者学习,前半部分补译了J. W. Christian著《金属与合金中的转变理论》中的有关章节(即本部分的第七章)和 V. F. Zackay 和 H. I. Aaronson 编辑的《奥氏体的扩散性分解》书中 J. S. Kirkaldy 的论著《固-固转变中的扩散长大理论》中的有关章节(即本部分的第八章、第九章);后半部分补译了 Richard A. Swalin 著《固体热力学》中的有关章节(即本部分的第一章、第二章和第三章)。

Mats Hillert 教授系合金化理论权威,发表过专著和大量论文。此次应邀系统地讲授了合金元素在相变中的作用、合金热力学及相图计算。

本书是根据讲学的顺序进行编排的,而每部分则是根据内容编排的。编译时作了必要的安排,书中的章是各自连续排列的,书中的图和表均进行了统一编号和说明。译取译名时,尽量采用了流行的提法。

本书可供高等学校金属物理、冶金物理化学、金相热处理、精密合金和高温合金等专业的教师、研究生和大学生学习参考,也可供有关的科技工作者学习参考。

本书在编译过程中,得到了东北工学院李见副教授的热情指导和帮助,在此致以衷心的感谢。

书中的图均为常汝才同志描制。

由于编译者的水平有限,不足之处在所难免,敬请广大读者批评指正。

编 译 者

一九八一年三月

目 录

合金中的扩散性相变

第一章 Fick 第一定律的应用	3
1.1 Fick 第一定律	3
1.2 化学扩散和自扩散	6
1.3 稳态扩散	7
1.4 两相系中的稳态扩散	12
1.5 扩散性相变	14
1.6 本征扩散常数	22
第二章 Fick 第二定律的应用	27
2.1 无规行走过程的扩散	27
2.2 Fick 第二定律	31
2.3 高斯解	33
2.4 误差解	35
2.5 正弦解	42
2.6 Fick 第二定律在相变中的应用	48
第三章 扩散的一般性处理	54
3.1 基本讨论	54
3.2 流体静压梯度的影响	55
3.3 α -Fe 中位错对碳原子的吸引	56
3.4 电场中离子的迁移	57
3.5 离子材料中的耦合扩散	57
3.6 压力引起的扩散耦合	58
3.7 扩散的化学耦合	61
3.8 上坡扩散	61
第四章 三元系中的扩散	64
4.1 基本情况	64
4.2 三元系中扩散的处理	64
4.3 Fe—M—C 合金均匀化时的扩散过程	65
4.4 合金钢中碳扩散的近似处理	66
4.5 合金钢中扩散性相变的物质平衡	68
4.6 相变时相界的平衡条件	69

第五章 合金钢中的技术应用	74
5.1 渗碳体的溶解	74
5.2 石墨化	75
5.3 脱碳	76
5.4 渗碳体自奥氏体中的沉淀	77
5.5 奥氏体向珠光体的转变	77
5.6 合金碳化物的沉淀	78
5.7 共析体的形成	79
第六章 相界面对速率控制的影响	81
6.1 偏离局部平衡	81
6.2 相界扩散的影响	83
第七章 热激活长大的理论	85
7.1 由界面过程所控制的长大	85
7.2 扩散性长大	89
7.3 两相区的线性长大	99
第八章 机制在长大问题中的作用	111
8.1 体积扩散	111
8.2 晶界扩散和管状扩散	113
8.3 界面反应	114
8.4 结晶学的考虑	116
第九章 长大的典型模型	117
9.1 扩散控制——抛物线型解	117
9.2 扩散控制——稳定态的解	124
9.3 取决于时间的解	130
9.4 界面反应控制	134
问 题	138
练 习	150

合 金 热 力 学

第一章 热力学第一定律	175
1.1 第一定律的表述	175
1.2 功的计算	175
1.3 焓和热容	176
1.4 生成热	178
1.5 反应热	179

第二章 热力学第二定律和自由能	183
2.1 熵的定义	183
2.2 等温相变的熵	184
2.3 温度变化时熵的计算	185
2.4 不可逆过程的熵变	185
2.5 利用第二定律得到的关系式	187
2.6 自由能	192
2.7 热力学关系小结	197
第三章 热力学第三定律	198
3.1 第三定律的背景	198
3.2 从第三定律得出的推论	200
3.3 第三定律的应用	201
3.4 获得反应的 ΔS° 的其它方法	202
第四章 两相平衡及压力对相平衡的影响	204
4.1 两相间的平衡	204
4.2 压力对相平衡的影响	204
第五章 单元系的热力学性质	206
5.1 晶体中的热空位	206
5.2 由原子振动计算比热	207
5.3 振动能和弹性间的关系	212
5.4 电子的贡献	212
5.5 磁性的贡献	213
5.6 磁学的物理基础	216
5.7 金属元素的相图	218
第六章 具有两个组元的相	223
6.1 无规混合时的组态熵	223
6.2 过剩 Gibbs 能的形式处理	225
6.3 最近邻键的概念	226
6.4 无规混合模型	227
6.5 有序系统	229
6.6 准化学理论	231
6.7 间隙固溶体的最近邻相互作用模型	232
6.8 电子的贡献	234
6.9 磁性的贡献	234
6.10 尺寸效应	236
第七章 克分子图	238

第八章 两相平衡	242
8.1 二元相图中相界的形状.....	242
8.2 同素异形相界.....	245
8.3 流体静压的影响.....	247
第九章 二元合金系	248
9.1 钛合金.....	248
9.2 铁中的置换型合金元素.....	249
9.3 铁中的间隙型合金元素.....	251
第十章 多元相	254
10.1 热力学基础	254
10.2 规则溶液模型	256
10.3 根据二元系数数据预测性质	256
10.4 化学计量相	258
10.5 间隙和置换固溶体的结合	259
第十一章 三元系中的两相平衡	262
11.1 平衡条件	262
11.2 与直线化合物的平衡	263
11.3 一种化合物和一种固溶体相之间的平衡	264
11.4 与一种化合物的其它平衡	266
11.5 两个固溶体相之间相界的近似处理	267
11.6 合金元素对两相平衡的影响	269
11.7 一个组元在两相间的分布	273
11.8 流体静压对两相平衡的影响	274
11.9 伸平衡	274
第十二章 三元合金系	276
12.1 Fe—C—M 奥氏体中的碳活度	276
12.2 Fe—C—M 系中合金元素在渗碳体和 γ 或 α 之间的分配系数.....	278
问 题	279
练 习	281

合金中的扩散性相变

第一章 Fick第一定律的应用

1.1 Fick 第一定律

单位时间内, 通过扩散所传输的物质B的量与横截面积 A 和浓度梯度 dC_B/dy 成正比。根据 Fick定律:

$$\frac{dm_B}{dt} = -D_B A \frac{dC_B}{dy}$$

式中, y 是沿扩散方向的长度坐标; D_B 是比例常数, 也叫做扩散常数; C_B 是浓度, 即单位体积扩散物质的量。因此, D_B 的量纲是面积/时间, 用米²/秒来量度, 但习惯上是用厘米²/秒来量度。 m_B 是B物质通过横截面扩散的量, 它的单位与 C_B 类似。如果 m_B 用克分子数表示, 那么 C_B 应用单位体积的克分子数表示; 若 m_B 用重量表示, 则 C_B 必须用单位体积的重量表示。应该注意, 在Fick第一定律中, 浓度从来不用重量百分数或克分子分数表示。当原始数据以重量百分数或克分子分数表示时, 必须加以变换。例如:

$$C_B \left(\frac{B \text{ 的克分子数}}{\text{厘米}^3} \right) = \frac{X_B}{V_m} \left(\frac{B \text{ 的克分子数/总的克分子数}}{\text{厘米}^3/\text{总的克分子数}} \right)$$

假定克分子体积 V_m 不随成份变化, 便有:

$$dC_B = \frac{dX_B}{V_m}$$

于是可将 Fick 第一定律写成如下形式:

$$\frac{dm_B}{dt} = -\frac{D_B}{V_m} A \frac{dX_B}{dy}$$

练习:

当原始数据以重量百分数 $W_B\%$ 给出时, 试做同样的变换。

dm_B/dt 称为流量。通常将其除以横截面积 A , 所得到的流量/面积称为通量, 记作 J 。利用 J 可以将 Fick 第一定律写成:

$$J_B = -D_B \frac{dC_B}{dy}$$

有许多物理现象也服从这类定律, 例如, 热传导中的 Fourier 定律和电传导中的 Ohm 定律。常常将 Fourier 定律写成如下形式:

$$P = \frac{dQ}{dt} = -\lambda A \frac{dT}{dy}$$

式中, P 是热流量; 比例常数用 λ 表示, 称为热导率。值得注意的是, P 用能量/时间

量度，它不能直接与梯度中的 T 等价。为了使这个方程与 Fick 定律的形式更加相似，应当用能量浓度 C_Q 代替 T ，则得：

$$dC_Q(J/cm^3) = dT(K) \cdot C_P(J/K \cdot g) \cdot \rho(g/cm^3)$$

式中， J 为焦耳； K 为绝对温度； g 为克。

于是，“热传导的 Fick 定律”为：

$$\frac{dQ}{dt} = -\frac{\lambda}{C_P \rho} A \frac{dC_Q}{dy}$$

可以看出， $\lambda/C_P \rho$ 这一项相当于扩散常数，通常将其记作 a 。方程两边除以 A ，便得到：

$$J = -a \frac{dC_Q}{dy}$$

由于上述定律在形式上类似，因此常常能够在电传导或热传导的文献中找到一些扩散问题的解法。对于一个困难的扩散问题，通过建立电模拟和电测量，也可以找到其解法。

D 通常称为扩散系数，以强调它并不是一个常数。例如它随温度的变化是非常重要的，通常用如下数学式来表达：

$$D = D_0 \exp(-Q/RT)$$

式中， Q 称为扩散激活能； R 为气体常数； T 为绝对温度。

应该注意，Fick 定律只是说明 D 与梯度大小无关。但它却随成分或长度坐标而显著变化。扩散常数随成分而变化的一些例子如下图所示。在大多数合金系中测量的数据很有限，因此往往不得不假定 D 与成分无关。

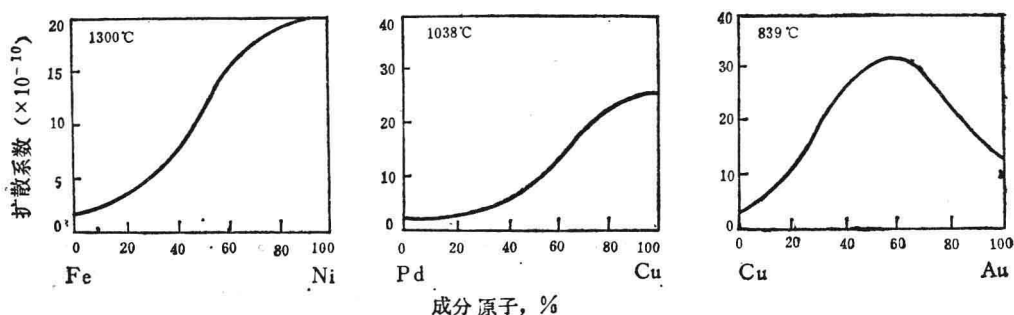


图1—1 扩散系数与成分的关系

如果将 dC/dy 换成其它梯度，例如换成化学位 μ_B 或活度 a_B 的梯度，研究 Fick 定律是否能够给出与成分无关的扩散常数：

$$\frac{1}{A} \frac{dm_B}{dt} = -D_B^* \frac{d\mu_B}{dy}$$

$$\frac{1}{A} \frac{dm_B}{dt} = -D_B^a \frac{da_B}{dy}$$

然而, 结果通常表明, D^* 和 D^a 却很少比 D 更恒定。为什么有时还要用 D^* 和 D^a ? 这是出于不同的目的, 详见第四章所举的例子。

不同的扩散常数之间的关系可以推导如下:

从解热力学问题中可以得到如下关系:

$$a_B = f_B C_B$$

$$\mu_B = \mu_B^\circ + RT \ln a_B = \mu_B^\circ + RT \ln f_B + RT \ln C_B$$

比较具有不同形式扩散常数的 Fick 定律, 可以得到:

$$D dc = D^a da = D^* d\mu$$

或

$$D = D^a da/dc = D^* d\mu/dc$$

$$\text{但是 } \frac{da}{dc} = f + C \frac{df}{dc} = f \left(1 + \frac{d \ln f}{d \ln C} \right) \text{ 和 } \frac{d\mu}{dc} = \frac{RT}{C} \left(1 + \frac{d \ln f}{d \ln C} \right)$$

$$\text{因此 } D^a = D/f \left(1 + \frac{d \ln f}{d \ln C} \right) \text{ 和 } D^* = \frac{DC}{RT} \left/ \left(1 + \frac{d \ln f}{d \ln C} \right) \right.$$

式子 $\left(1 + \frac{d \ln f}{d \ln C} \right)$ 常常称为 “热力学因子”。注意, 还可将其写为:

$$\frac{d \ln a}{d \ln C} \text{ 或 } \frac{1}{RT} \frac{d\mu}{d \ln C}$$

不管表示式是 dc/dy 、 da/dy 或是 $d\mu/dy$, D^* 和 D^a 都与梯度无关, 因为活度系数 f 仅仅是 C 的函数。因此 Fick 定律对于 μ 和 a 以及 C 都是正确的。

应当注意, 对于稀释溶液, 根据 Henry 定律 f 与 C 无关, 因此:

$$d \ln f / d \ln C = 0$$

进而得到:

$$D^a = \frac{D}{f} \text{ 和 } D^* = \frac{DC}{RT}$$

实际上, 活度是作为克分子分数 X 而不是作为浓度 C 的函数给出的。根据如下关系:

$$X = CV_m$$

我们得到:

$$a = \gamma X$$

$$D^a = D \left/ \frac{da}{dX} \right. V_m = D \left/ \gamma \left(1 + \frac{d \ln \gamma}{d \ln X} \right) \right. V_m$$

从理论观点来看, Fick 定律有一个更有意义的表示方法。它所根据的事实是: μ_B 是 B 的化学位, 所以 $d\mu_B/dy$ 是 y 方向作用于 B 原子上的力。显然, “流量密度” 与这个力成正比, 也与受这个力作用的 B 原子数成正比, 即正比于单位体积的 B 原子数目 C_B 。所以由此产生的比例常数就可以看作是 B 的迁移率。这个常数通常用 B 表示 (注意, 不要误解为物质 B)。它由以下的方程定义:

$$-\frac{1}{A} \frac{dm_B}{dt} = -B_B C_B \frac{d\mu_B}{dy}$$

通过对比即得：

$$BC = D^a$$

因此
$$D = B \frac{C d\mu}{dc} = BRT \frac{d \ln a}{d \ln C} = BRT \left(1 + \frac{d \ln f}{d \ln C} \right)$$

对于稀释溶液和理想溶液，便有：

$$D = BRT$$

1.2 化学扩散和自扩散

假定我们要测量一定成份的 A—B 合金中 B 的扩散率，那么就应该选择两种合金。一种合金的 B 含量略高些，另一种合金的 B 含量略低些。然后研究它们之间由于化学浓度差而造成的扩散。由上述实验所得到的扩散常数应该与迁移率 B 有如下的关系：

$$D_B = B_B RT \left(1 + \frac{d \ln f_B}{d \ln C_B} \right)$$

作为一个变通办法，我们也可以选择两个含有同样 B 含量的合金，但使其中的一个含有一些放射性元素 B。于是，放射性原子将扩散到非放射性合金中去，并和那里非放射性的 B 原子混合。扩散速率取决于放射性 B 原子的浓度梯度 dC_B^*/dy 。我们用 D_B^* 表示相应的扩散常数，用 B_B^* 表示迁移率，便有：

$$D_B^* = B_B^* RT \left(1 + \frac{d \ln f_B^*}{d \ln C_B^*} \right)$$

根据化学观点，放射性 B 原子和非放射性 B 原子几乎相同。因此，这两种原子之间组成的溶液非常接近理想溶液。所以我们可以把 f_B 看作常数，并得到：

$$D_B^* = B_B^* RT$$

两种原子的迁移率也一定非常接近，即：

$$B_B^* = B_B$$

因此得到高度准确的公式：

$$D_B^* = D_B / \left(1 + \frac{d \ln f_B}{d \ln C_B} \right)$$

应当注意，这两种扩散常数具有不同的特性。 D_B^* 描述放射性和非放射的 B 原子如何互相混合。在这点上， D_B^* 描述了非放射 B 原子也象放射性原子一样的扩散。已经公认了这样的假定，将有相同量的非放射性 B 原子朝着与放射性 B 原子流相反的方向输运。因此 D_B^* 涉及自扩散，并称其为自扩散系数。

D_B 描述 B 原子是如何借助于扩散进入富 A 区域而与 A 相混合的。往往称 D_B 为化学扩散常数，因为它表明的是化学成分上的差别所驱动的扩散过程。

练习：

在临界温度 T_c 以上，完全固溶的二元合金系中，计算其化学扩散常数如何变化。当

温度低于 T_c 时, 存在一对称的溶解度间隙, 在 $X_B = 0.5$ 和 $T = T_c$ 处是它的顶部。试在 T_c 进行计算, 并假定这种溶液为规则溶液。

解:

对于规则溶液便有:

$$G_m = X_A {}^\circ G_A + X_B {}^\circ G_B + RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B) + LX_A X_B$$

$$\mu_B = G_B = {}^\circ G_B + RT \ln X_B + (1 - X_B)^2$$

我们知道, 在 T_c , $d^2 G_m / dX_B^2 = 0$ 和 $X_B = 0.5$, 因此得到:

$$RT_c \left(\frac{1}{X_A} + \frac{1}{X_B} \right) - 2L = 0$$

$$L = 2RT_c$$

由于缺乏详细的资料, 作为合理的近似, 可以假定自扩散常数 (或迁移率) 与成分无关。这就给出:

$$D_B = D_B^* \left(1 + \frac{d \ln f_B}{d \ln C_B} \right) = D_B^* \frac{d \ln a_B}{d \ln C_B} = D_B^* \frac{d \mu_B}{d \ln C_B} / RT$$

我们用 X_B 代替 C_B , 则:

$$C_B = X_B / V_m$$

$$\ln C_B = \ln X_B - \ln V_m$$

将 V_m 近似为一常数, 则得到:

$$d \ln C_B = d \ln X_B$$

因此得出:

$$D_B = D_B^* \frac{d \mu_B}{d \ln X_B} / RT = D_B^* \frac{d \mu_B}{d X_B} \frac{X_B}{RT}$$

$$\text{然而 } \frac{d \mu_B}{d X_B} = \frac{RT}{X_B} - 2L(1 - X_B) = \frac{RT}{X_B} - 4RT_c(1 - X_B)$$

在 T_c 温度, 便得到:

$$\begin{aligned} D_B &= D_B^* RT_c \left[\frac{1}{X_B} - 4(1 - X_B) \right] X_B / RT_c \\ &= D_B^* [1 - 4X_B(1 - X_B)] \\ &= D_B^* (1 - 4X_A X_B) \end{aligned}$$

$X_A = X_B = 1/2$ 时, $D_B = 0$ 。这个结果是十分自然的, 因为这一点恰好处于扩散能使浓度差减少的单相区和浓度差应该增大并引起分离的溶解度间隙区域之间。

1.3 稳态扩散

讨论通过一个具有固定截面 A 和一定长度的物体的扩散。借助于与环境间非常有效的物质交换, 保持物体两边的浓度 C_1 和 C_2 恒定不变, 一个稳定态将逐步建立起来, 致使物体中各点浓度不变。尽管由于扩散通过系统进行着物质输运, 我们仍称此为稳定

态。流量是不变的，这就容易对 Fick 定律进行如下积分运算：

$$\begin{aligned}\int \frac{dm}{dt} dy &= - \int DA dc \\ \frac{dm}{dt} \int dy &= - DA \int dc \\ \frac{dm}{dt} (y_2 - y_1) &= - DA (C_2 - C_1) \\ \frac{dm}{dt} &= - DA \frac{C_2 - C_1}{l}\end{aligned}$$

式中 $l = y_2 - y_1$ 。这里我们假定 D 与浓度 C 无关。

下面，我们将把若干一维扩散作为稳态扩散加以处理，并利用下面直接计算的方法：

$$\frac{dm}{dt} = - DA \frac{dc}{dy} = - DA \frac{\Delta c}{\Delta y} = - DA \frac{C_2 - C_1}{l}$$

练习：

利用 Fick 定律讨论稳定电流通过一根具有恒定截面导线的情况，从而推导出电传导中的 Ohm 定律。

解：

电子或电荷的浓度差将产生电位差 ΔV ：

$$\Delta V = \Delta C / K$$

式中， K 是导线中单位体积物质的电容。因此得到：

$$\frac{dQ}{dt} = - DA \frac{dc}{dy} = - DA \frac{\Delta C}{\Delta y} = - \frac{DAK}{l} \Delta V$$

而 $\frac{dQ}{dt}$ 是电流，通常记为 I ； ΔV 是电位差，通常记为 V 。

于是便得：

$$I = - \frac{DKA}{l} V$$

这就是 Ohm 定律，而电阻 R 就相当于 l/DKA ，量 $1/DK$ 则相当于比电阻 ρ 。应注意的是，这个负号只是由于对电流方向习惯上所作的规定而带来的。

在通过壁扩散的许多情况下，人们基本知道壁两侧的条件，而不知壁内部的条件。作为一个例子，现在考查下面的情况，已知壁两侧的气体容积里的扩散物质的活度为 a_1 和 a_2 。根据 Henry 定律便有：

$$a_1 = fC_1$$

和 $a_2 = fC_2$

式中， f 是壁内的活度系数； C_1 和 C_2 是壁两侧的浓度。于是便得下式：

$$\frac{dm}{dt} = -A \frac{D}{f} \frac{a_2 - a_1}{l}$$

即使不知道 f 和 C , 也可以根据试验来计算 D/f 。事实上 D/f 就等于扩散常数, 前面用 D^* 表示。

如果气体象 H_2 那样由双原子的分子组成, 并象 H 那样以原子方式溶解于壁中, 那么就能应用 Sievert 定律:

$$C_H^2/P_{H_2} = K$$

得到:

$$\frac{dm}{dt} = -AD\sqrt{K} \frac{\sqrt{P_2} - \sqrt{P_1}}{l}$$

在这种情况下, 我们可以通过测量扩散和压力来推算 $D\sqrt{K}$ 值。

在一定条件下, 人们往往定义 dm/dt 值为渗透率。例如: $a_1 = 1$, $a_2 = 0$ 或 $P_1 = 1$ 大气压和 $P_2 = 0$, 同时 $A = 1\text{cm}^2$, $l = 1\text{cm}$ 。这意味着渗透率 P 为:

$$P = \frac{D}{f} \text{ 或 } P = D\sqrt{K}$$

在第一种情况下, 渗透率就是 D^* 的代名词。

往往测量渗透率比测量扩散率更简便些。在许多情况下, 知道渗透率也就足够了。

当 D 与浓度有关时, 稳态扩散的积分变得比较复杂:

$$\frac{dm}{dt} l = -A \int_{C_1}^{C_2} D(C) dC$$

如果仍然写成:

$$\frac{dm}{dt} l = -AD(C_2 - C_1)$$

这就意味着 D 是真实 D 的平均值, 因此应将其记为 D_m (m 意味着平均值)。 D_m 的精确值可按下式计算:

$$D_m = \frac{1}{C_2 - C_1} \int_{C_1}^{C_2} D(C) dC$$

练习:

假定 $D(C) = \alpha + \beta C$, 于是便有:

$$\begin{aligned} \int_{C_1}^{C_2} D(C) dC &= \alpha(C_2 - C_1) + \frac{1}{2}\beta(C_2^2 - C_1^2) \\ &= (C_2 - C_1) \left[\alpha + \frac{1}{2}\beta(C_2 + C_1) \right] \\ &= (C_2 - C_1) \left[\frac{1}{2}D(C_2) + \frac{1}{2}D(C_1) \right] \end{aligned}$$

因此得到:

$$D_m = \frac{1}{2}[D(C_1) + D(C_2)]$$