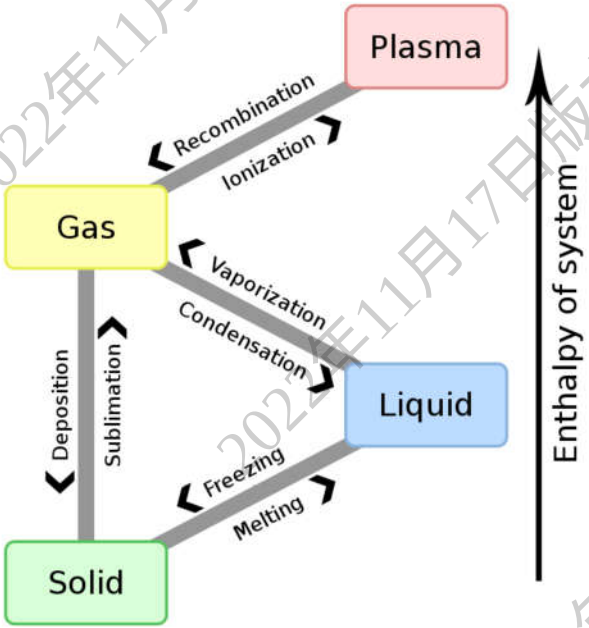
Phase Transformations

Solid state phase transformation

第3章 金属固态相变理论

Metalic Materials Phase Transformations

物质体系中各相之间的相互转变。任一物质体系中的各相都有其可以稳定存在的温度、压力和浓度范围，一旦超出这个范围，该相就要通过相变转化为其他的相



This diagram shows the nomenclature for the different phase transitions.

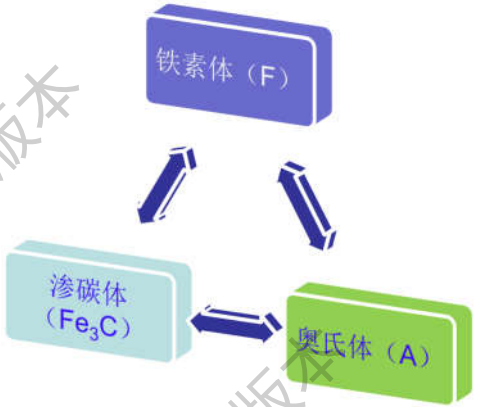
本章内容提纲

- 相变和固态相变简介
- 金属固态相变的主要类型
- 金属固态相变的主要特点
- 固态相变的热力学
- 固态相变时的晶核长大
- 金属固态相变热力学

§1 相变和固态相变简介

我们知道了

铁碳相图中存在→



相phase 会 变

外因→温度、成分、加热/冷却速度

热处理过程主要涉及→固态相变

2022年11月17日版本

怎么界定相变 (phase transformation)?

在均匀1相或几个混合相内，出现具有不同成分或不同结构(包括原子、离子或电子的位置或位向）或不同组织形态或不同性质的相，称为相变

相变前的相状态：旧相或母相
相变后的相状态：新相

相变是个大概念
凝聚状态的转变 气 ⇔ 固 ⇔ 液

Question 铁-渗碳体 平衡相图中存在哪些相变?

例子：共析转变

$$\gamma_{0.77} \xleftrightarrow{727^\circ C} (\alpha_{0.0218} + Fe_3C) \text{ — 珠光体 (P)}$$

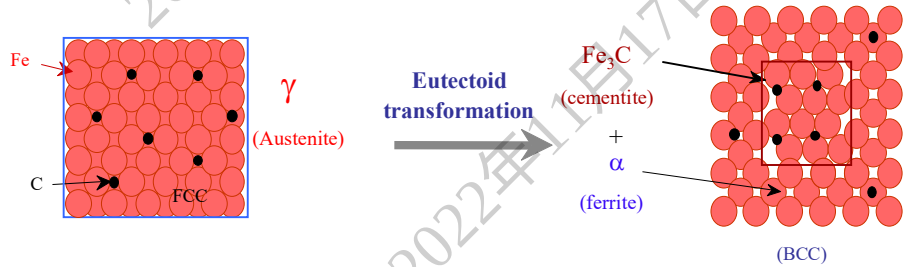


*示意图 成分不准确

母相 (固态) 均匀一相 →奥氏体
新相 (固态) 两相 铁素体 渗碳体

固态相变(solid state phase transformation)

相变前后凝聚状态不变，且均为固态，就是固态相变

金属 (合金) 或陶瓷等固态材料在温度和压力(电场、磁场)改变时，其内部组织或结构会发生变化，即发生从一种相状态到另一种相状态的改变

相变 涉及三个方面的共性问题
方向、路径和结果

相变能否进行及相变进行的方向
相变是朝着能量降低的方向进行

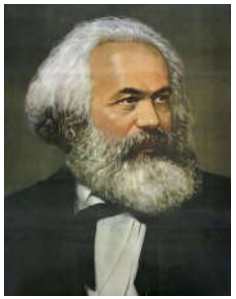
相变的路径（途径及速度）
相变是选择阻力最小、速度最快的途径进行

金属固态相变的结果
相变可以用不同的终态，只有最适合结构环境的新相才易于生存下来(适者生存)

固态相变原理及应用, 张贵锋, 黄昊, 北京： 冶金工业出版社, 2016 P1

2022年11月17日版本

自然界事物变化都遵循最小自由能原理，其途径都遵循最小耗能原理。原子运动也总是力图使系统的能量降低，即使暂时还未具备转变的条件，但转变的潜在趋势是存在的。而且也遵循最小耗能原理或最小阻力原理。



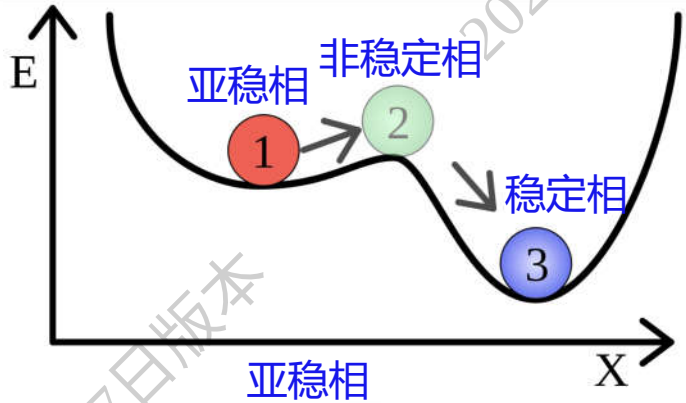
热力学第二定律

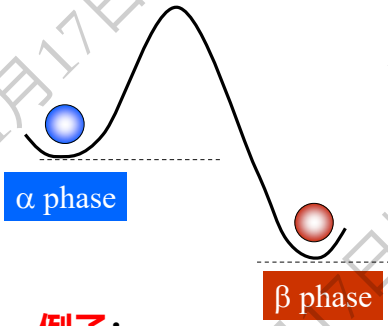
相变 是不是随时都能发生的？稳定？平衡？

稳定相：一定的热力学条件，某相的自由能最低，该相是稳定相，处于平衡态

亚稳相：某相的自由能虽不处于最低，但与最低自由能态具有能垒相分隔，则该相为亚稳相

非稳定相：体系处于不稳定状态，没有能垒限制，在短时间内一定会转变为平衡态或亚稳态





同一种材料，在不同条件下可发生不同的相变

所以要学习→ 相变规律
→控制相变过程
→获得不同的组织→不同的性能

例子：

- **共析碳钢**
  - **平衡转变：珠光体组织，硬度 HRC23**
  - **快速冷却：马氏体组织，硬度 HRC60**
- **Al-4%Cu合金**
  - **平衡组织：抗拉强度 150MPa**
  - **不平衡脱溶沉淀：抗拉强度 350MPa**

2022年11月17日版本

绕口令?

结构相变 ----晶体原子结构的改变---性能变化

Q1 性能变化一定是由结构变化引起的吗?

材料的晶体结构没有改变或很小有改变，但电子结构或转向发生变化 如磁性相变

铁碳相图中 A_0线：温度230°C 渗碳体的居里点
A_2线：温度770 °C铁素体的居里点

顺磁性与铁磁性转变温度

Q2 结构变化必须发生相变吗?

有些显微组织的改变并不源于相变，如再结晶。
一定的应力(未经相变)存在，以及去应力 (显微组织无明显变化) 等，也会引起性能的变化，如细化晶粒引起的材料强韧化等。

再结晶-显微组织确实变了→ 广义上的相变

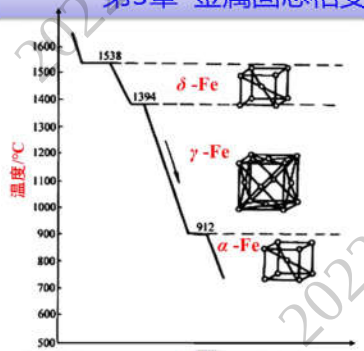
§2 金属固态相变的主要类型

- 固态相变分类
  - 按热力学分类
    - 一级相变
    - 二级相变
  - 按平衡状态分类
    - 平衡相变
      - 同素异构转变 (多型性转变)
      - 平衡脱溶沉淀
      - 共析转变
      - 调幅分解
      - 有序化转变
    - 非平衡相变
      - 伪共析相变
      - 马氏体相变
      - 贝氏体相变
      - 非平衡脱溶沉淀
  - 按原子迁移分类
    - 扩散相变
    - 非扩散相变
  - 按相变方式分类
    - 有核相变
    - 无核相变

1 平衡相变类型

1) 同素异构 (allotropic) 转变

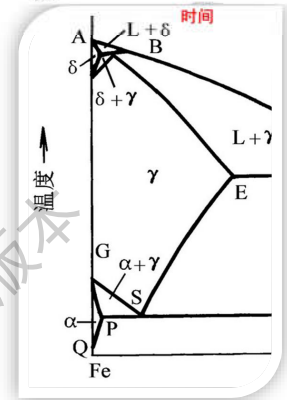
纯金属：温度和压力改变时，由一种晶体结构转变为另一种晶体结构的过程 Fe、Ti、Co、Sn



2) 多型性转变

固溶体中一种晶体结构转变为另一种晶体结构的过程

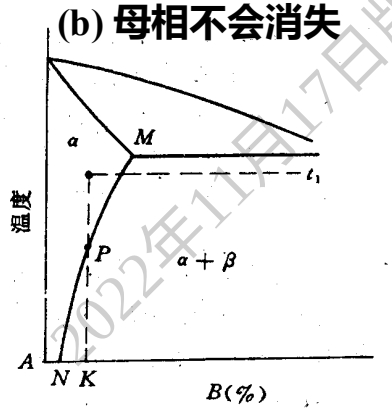
$F \rightarrow A$ $A \rightarrow F$



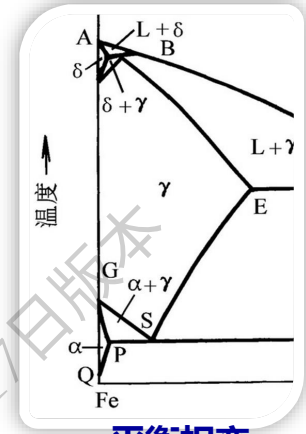
3) 平衡脱溶转变

高温过饱和固溶体缓慢冷却过程中析出第二相的过程

特点：
(a) 新相的成分和结构 与母相 不同
(b) 母相不会消失



可发生脱溶转变的合金



平衡相变

2022年11月17日版本

4) 共析 (eutectoid) 转变

一个固相分解为**两个**不同的固相 $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$

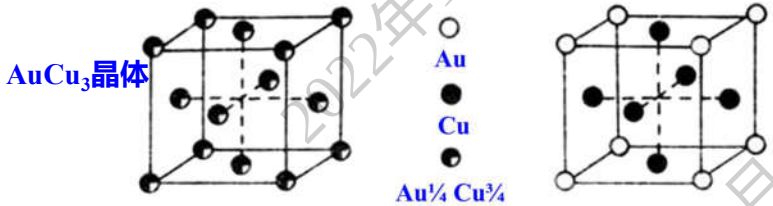
特点：生成的两个相的成分和结构与原母相不同

$$\gamma_{0.77} \xleftrightarrow{727^\circ C} (\alpha_{0.0218} + Fe_3C) \text{ —— 珠光体 } (P)$$

5) 有序化转变

固溶体中，各组元的相对位置从**无序**→(长程)**有序**转变过程

如Cu-Zn，Cu-Au，Mn-Ni，Ti-Ni等合金



(高温下) 无序态　　(缓冷至390°C) 有序态

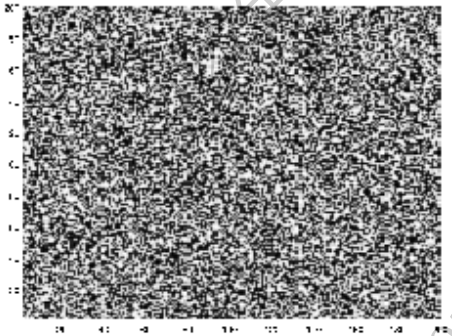
6) 调幅 (spinodal) 分解

一种固溶体分解为结构相同，而成分明显**不同**的**微区**

$$\alpha \rightarrow \alpha_1 + \alpha_2$$

特点：转变初期，无明显界面和成分突变，随后通过**上坡扩散**、溶质再分配，**富溶质**原子 α_1 与**贫溶质**原子 α_2

如Al-Zn、Fe-Cr、高碳 M 在80°C**回火**时也发生调幅分解



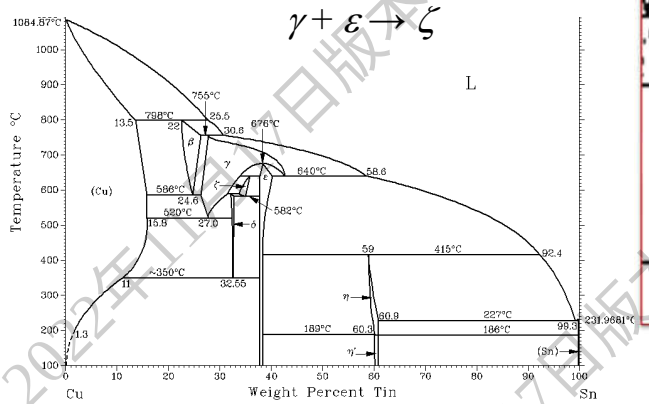
7) 包析转变

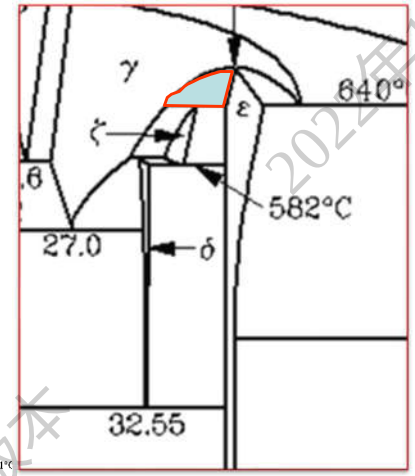
两个固相合并转变为**一个**固相的转变过程

$$\alpha + \beta \rightarrow \gamma$$

如Fe-B，Mg-Zn，Cu-Sn系合金

$$\gamma + \varepsilon \rightarrow \zeta$$





上述7种→ 平衡相变 (equilibrium transformation)

固态金属---缓慢加热或冷却---获得符合相图的平衡组织

The Limitation of Equilibrium Phase Diagrams

Unable to indicate the time period required for the attainment of equilibrium

Equilibrium conditions are maintained only if heating or cooling is carried out at extremely slow and unpractical rates

2022年11月17日版本

2 非平衡转变 (non-equilibrium transformation)

快速加热或冷却----平衡转变受到抑制

----发生某些在相图上不能反映的不平衡（亚稳）组织

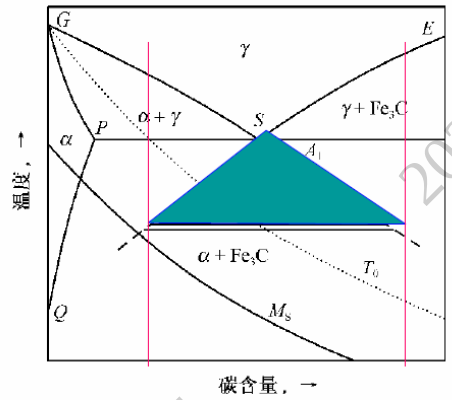
不同的冷却方式和可以实现的冷却速度

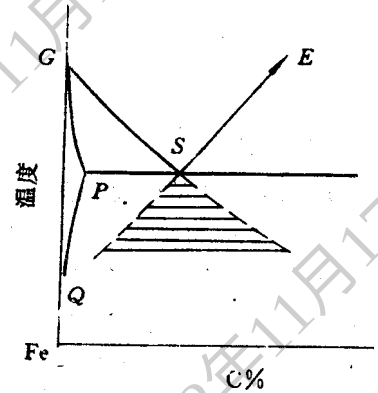
Process	Cooling rate (K/s)
Furnace cooling (Annealing)	10^{-5}-10^{-3}
Air cooling	1-10
Oil Quenching	~100
Water Quenching	~500
Splat Quenching 喷溅急冷	10^{5}
Melt- Spinning 熔融纺丝	10^{6}--10^{8}
Evaporation 蒸发, sputtering 溅射	10^{9} (expected)

1) 伪共析 (pseudo-eutectoid) 转变

由偏离共析成分的过冷固溶体形成的貌似共析体的组织转变

组成相的相对量由 *A* 的碳含量而变





Fe-C相图的伪共析区

2) 马氏体 (martensite) 转变

冷却速度更快 { **奥氏体来不及向伪共析转变**
Fe、C原子无扩散的共格切变型相变

(*M*成分与*A*相同)

Cu、Ti合金，无机非金属，高分子材料 存在马氏体转变

3) 块状 (massive) 转变*

(a) 冷却速度不够快，介于马氏体转变和长程扩散之间

(b) 晶粒具有不规则晶界，新相的形状是不规则的块，与母相的成分相同、 与母相的界面是非共格的、短程扩散相变

在Fe-C，Cu-Zn，Cu-Ga合金中存在

*徐祖耀. 块状相变[J]. 热处理， 2003, 18(3): 1-9

4) 贝氏体 (Bainite) 转变

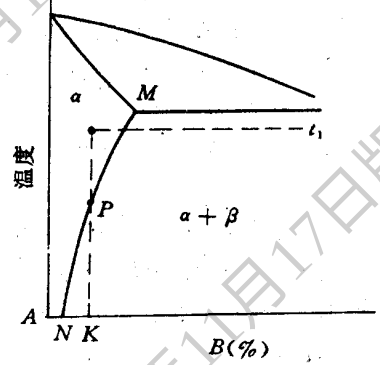
奥氏体过冷到奥氏体和马氏体转变温度之间-中温转变

有碳原子扩散而铁原子不扩散的不平衡转变

产物 过饱和的α相+碳化物

5) 不平衡脱溶沉淀 (non-equilibrium precipitation)

在不平衡状态下，过饱和固溶体中析出新相的转变



2022年11月17日版本

依据**平衡** or **非平衡**相变 →小结 **相变 变了啥**?

在均匀一相或几个混合相内，出现具有**不同成分**或**不同结构**（包括原子、离子或电子的位置或位向）或不同**组织形态**或**不同性质**的相，称为相变

母相 → 新相 存在的**差异**?

结构不同： 同素异构、多型性、马氏体、块状转变

成分不同： 调幅分解

位置不同(有序化程度)：有序化转变
（包括 原子排列和电子自旋的有序化）

结构和成分都不同： 贝氏体转变、共析、脱溶沉淀

按热力学分类

一级相变
化学势相等，化学势的一级导数相等，二级导数不相等
→有体积的(不连续)变化,有相变潜热(热量的吸收或释放)
→**例子**：升华、熔化、凝固、沉淀、刚才讲到的大部分

二级相变
化学势相等，化学势的一级导数也相等，二级导数不等
→无相变潜热变化、无体积变化 /
比热容、压缩系数、膨胀系数 不连续变化
→**例子**：磁性转变、有序化

三级相变
少有人走过的路

按原子迁移特点分类

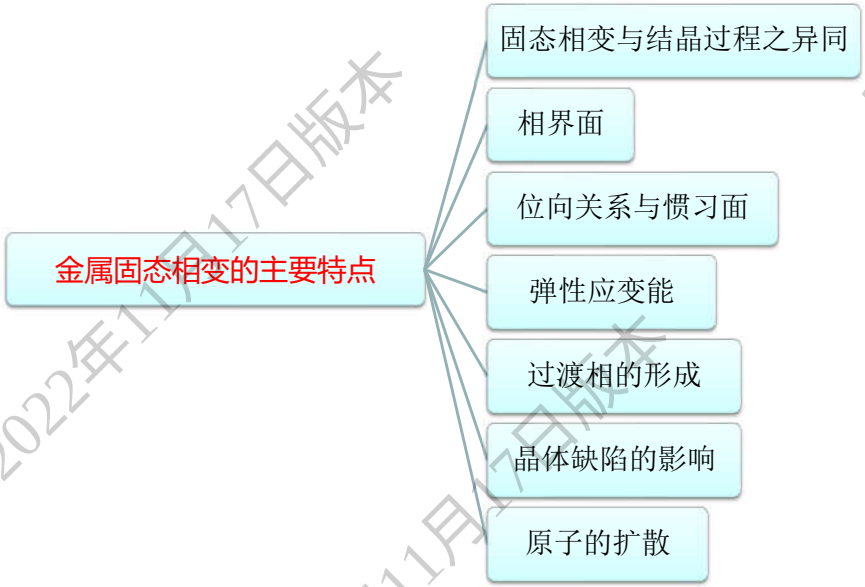
固态相变怎么实现?
点阵重构 或 成分调整 → 通过原子的迁移来实现

扩散型相变
平衡相变大多数属于扩散型相变
- 单个原子**独立地**、**无序地**在新旧相之间扩散迁移
- 扩散型相变必然有成分的变化
- 相变速率受原子迁移速度控制 (扩散、温度)

非扩散型相变
- 参与转变的所有原子整体地、有序地沿着特定方向移动，相邻原子之间相对关系保持不变
- 新相母相化学成分相同
- 新相母相之间存在一定的晶体学位向关系
- 相界面推移速度与热激活跃迁因素无关

半扩散型相变 **贝氏体转变**

§3 金属固态相变的主要特点



2022年11月17日版本

1 固态相变与结晶过程之异同

- **驱动力**是新旧(母)两相之间的**自由能差**
- **阻力**是新旧两相之间的**界面能**
- 相变都包含**形核**和**长大**两个过程*

已有的液态相变理论可以直接应用

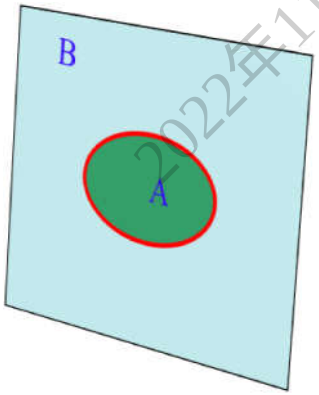
*固态相变之**调幅分解**除外

But 固态母相为“**固**” 在让出“**地盘**”时不会“**弱如水**”

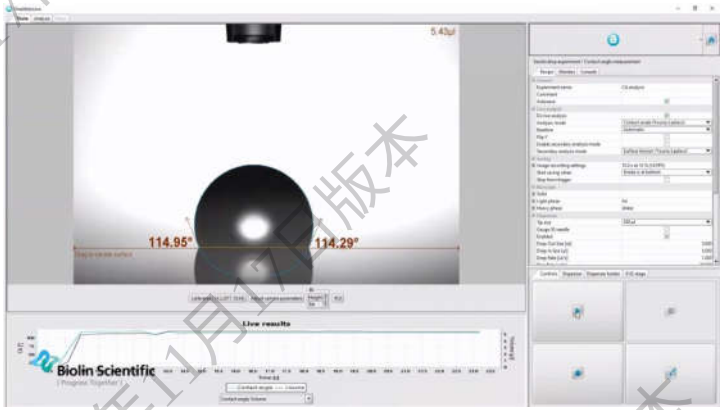
固态相变相变阻力大

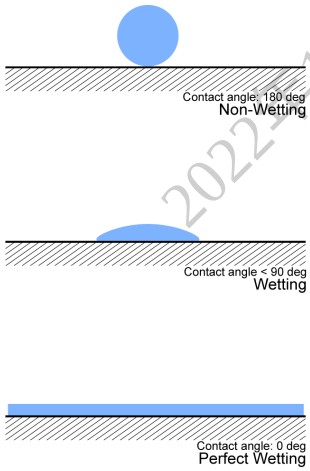
固态相变比液态结晶的阻力大

阻力
- (1) 存在界面能
- (2) 多了应变能
- (3) 原子扩散较困难



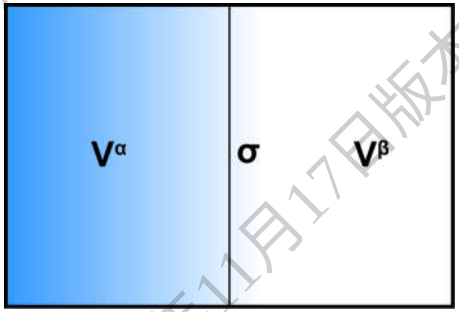
界面能 interfacial energy ≠ 表面能 surface energy





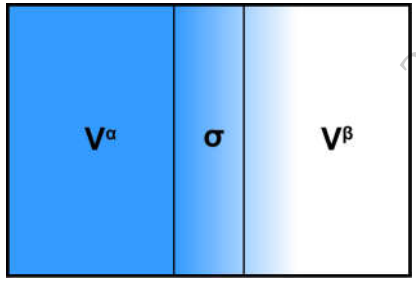
Contact Angles: non-wetting, wetting, and perfect wetting. The contact angle is the angle that connects the solid–liquid interface and the liquid-gas interface.

界面能
interfacial energy



Gibbs Model

The Gibbs model assumes the interface to be ideal (no volume) so that the total volume of the system comprises only the ***alpha*** and ***beta*** phases.



Guggenheim Model

An extended interphase (σ) divides the two phases α and β. Guggenheim takes into account the volume of the extended interfacial region, which is not as practical as the Gibbs model.

2022年11月17日版本

界面能 interfacial energy

又称比界面功。与晶（相）内相比，界面单位面积所对应的自由能升高。是由两个相或一个相的晶粒边界上，原子从晶格的正常结点位置脱离出来，引起边界附近区域内的晶格畸变而产生

晶界能与**晶体性质**、相邻两晶粒**位向差**、**晶界本身位向**以及**杂质**、**温度**的影响有关

描述界面能的热力学参数是恒温、恒容和恒化学位条件下形成单位面积界面的可逆功（简称界面能）：

$$\gamma = W_\gamma^\delta / A$$

W_γ^δ为总界面可逆功，A为界面面积，γ 的量纲为 J/m^2

----- 来源：现代材料科学与工程辞典

γ 也可理解为界面所具有的收缩力

当增加界面面积时，就要反抗这种力作功

在其他条件不变时，体系有降低界面能的趋势

例如减小界面面积或采取 γ 值小的取向，使总的$\int \gamma dA$减少

这种趋势是决定晶体外形、晶界偏析及驱动晶粒长大等诸多过程的因素

----- 来源：现代材料科学与工程辞典

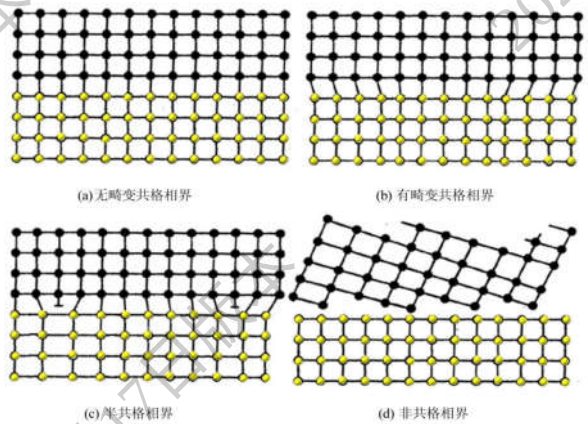
2 相界面

固态相变时界面为相界面 (interphase boundary)

新-旧 两相原子排列匹配越好→界面阻力越低

在形核阶段最易出现匹配关系很好的界面。根本原因就是有利于相变阻力的降低

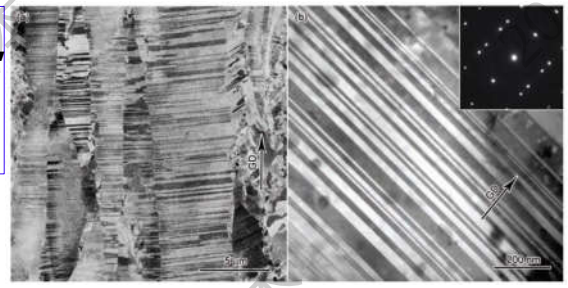
新旧两相原子在晶体学上匹配程度
→共格界面、半共格界面和非共格界面

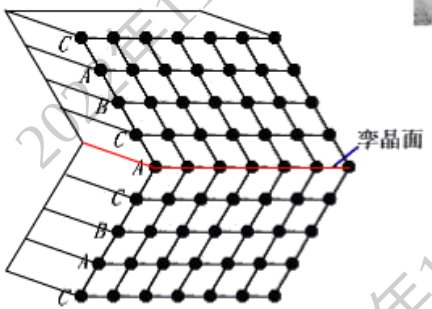


(1) 共格 (coherent) 界面

界面上的原子 一对一的相互匹配

理想共格界面（如孪晶界），其弹性应变能和界面能 接近于零



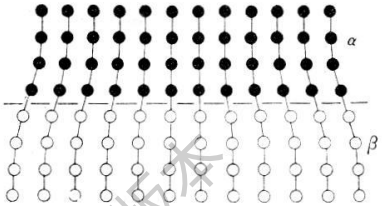


沉积态择优取向纳米孪晶Cu样品形貌的SEM和TEM明场像及SAED花样

2022年11月17日版本

现实中两相点阵总有差别

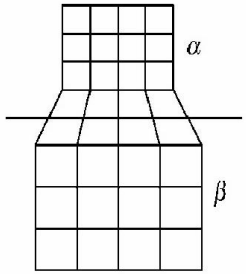
- 点阵类型不同
- 点阵参数不同



共格 (相) 界面结构示意图

分类：第一类共格和第二类共格

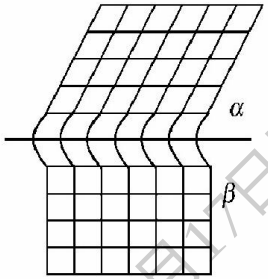
共格关系依靠正应变维持



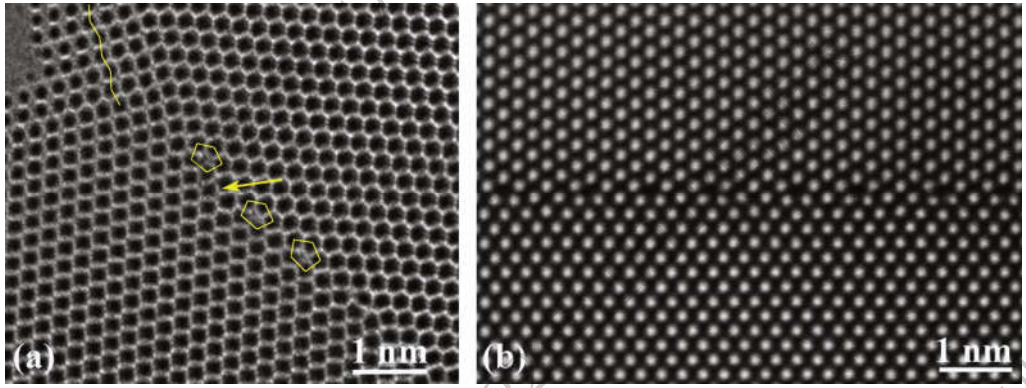
第一类共格界面结构示意图

两者晶界两侧都有一定的晶格畸变

共格关系以切应变维持



第二类共格界面结构示意图

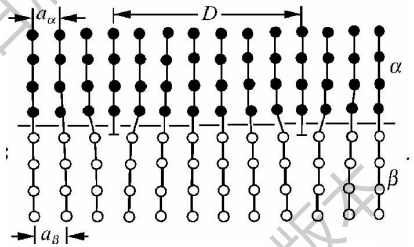


(a) Atomic resolution HRTEM image of incommensurate (110)/(001) grain boundary in a 90°<110> mazed bicrystal of Au

(b) HAADF-STEM image of the boundary obtained by averaging 10 fast scan (1 μs dwell time) images. Both images correspond to a total exposure of 1 s

Atomic structure characterization of an incommensurate grain boundary
http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645413003017

(2) 半共格 (semi-coherent) 界面



半共格 (相) 界面结构示意图

设母相和新相沿平行于相界面的晶面上的原子间距离分别为 a_α和a_β

计算错配度 $\delta = \frac{|a_\alpha - a_\beta|}{a_\alpha} = \frac{\Delta a}{a_\alpha}$

当错配度 δ 增大到一定程度时，母相/新相原子**难以维持**完全的**共格关系**

在界面上将产生一些**刃型位错**，以补偿原子间距差别过大的影响，**降低**界面**弹性应变能**

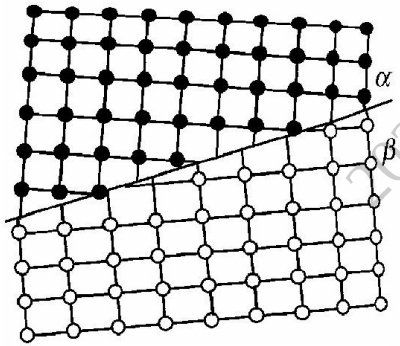
界面上的两相原子部分保持匹配，称半共格(或部分共格)界面

(3) 非共格(incoherent)界面

当两相界面处的原子排列差异 (错配度δ) 很大时

两相原子之间的匹配关系便不再维持，这种界面称为**非共格界面**

非共格界面结构与**大角晶界相似**，系由原子不规则排列的**很薄的过渡层**所构成



非共格 (相) 界面结构示意图

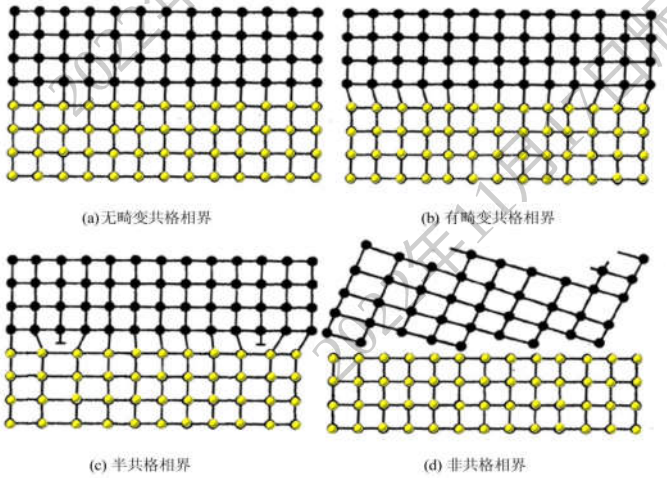
错配度与界面的关系 δ
- < 0.05 共格界面
- 0.05 ~ 0.25 半全共格界面
- > 0.25 非共格界面

Q: 孪晶界的错配度 δ =? 0

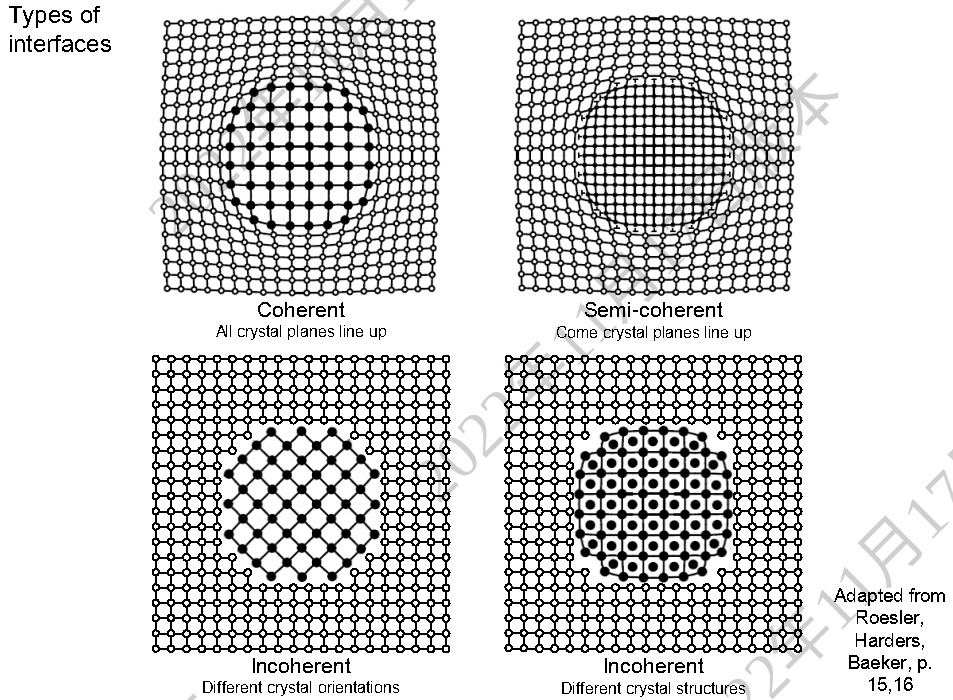
新旧相界面上界面能和弹性应变能

界面能 (增加单位面积，界面体系内能的增加量)

(相同条件下)从共格至半共格到非共格，界面能?



依次递增



3 位向关系与惯习面

位向关系 (orientation relationship)

新相晶核界与母相之间存在一定的晶体学位向关系

Why? 固态相变时，为了减小新相和母相间的界面能

新生相 α 的某一晶面 $\{hkl\}$ 和 晶向 $\langle uvw\rangle$

与

母相 γ 的某一晶面 $\{h'k'l'\}$ 和 晶向 $\langle u'v'w'\rangle$ 相互平行

即：$\{hkl\}_\alpha // \{h'k'l'\}_\gamma$， $\langle uvw\rangle_\alpha // \langle u'v'w'\rangle_\gamma$

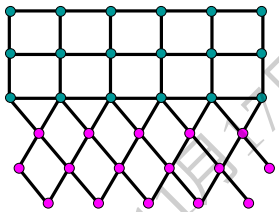
举例

纯铁的同素异构转变 α-Fe ⇔ γ-Fe ，晶体学位向关系为：

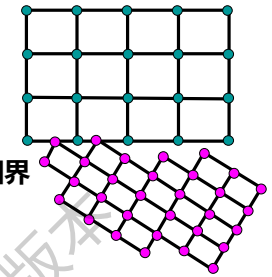
面平行 $\{110\}_\alpha // \{111\}_\gamma$， $\langle 111\rangle_\alpha // \langle 110\rangle_\gamma$

当两相界面为共格或半共格时，新旧相之间必然有一定的位向关系

如果两相之间没有确定的位向关系，则界面肯定是非共格界面



共格相界



非共格相界

两相虽然存在一定的位向关系，界面未必是共格界面或半共格界面

(生长过程中破坏了共格，或半共格)

2022年11月17日版本

惯习现象 (Habit phenomenon)

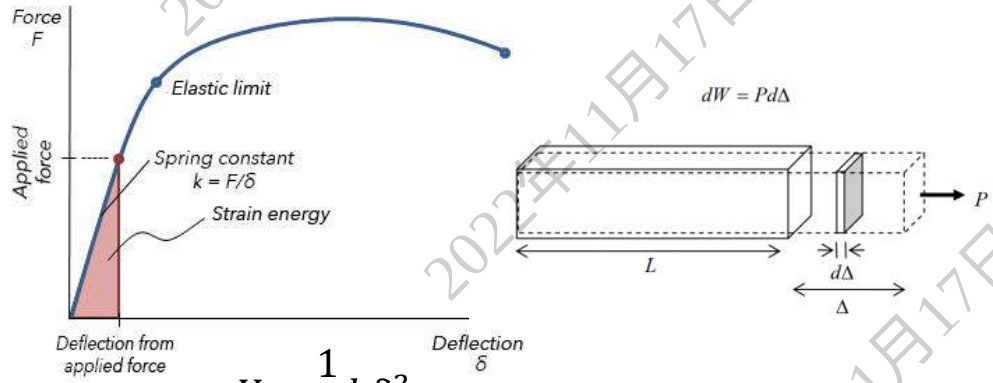
固态相变时，新相常以特定的晶向在母相的特定晶面上形成，这个面称为惯习面，而晶向则称为惯习方向，这种现象称为惯习现象 (Habit phenomenon)

以母相的晶面和晶向表示

- **惯习现象是形核取向关系在成长过程中的一种特殊反映**
- **降低界面能和应变能以减小相变阻力是惯习现象出现的原因**

4 应变能 (弹性应变能 / elastic strain energy)

使晶体发生弹性形变所做的功几乎完全以所谓弹性能的形式储存在晶体内部了，所以称之为弹性应变能。它随应力或应变而变化



$$U = \frac{1}{2}k\delta^2$$

来自：比容应变能 + 共格应变能

a) 比容应变能：新旧两相比容不同，相变时要产生体积变化

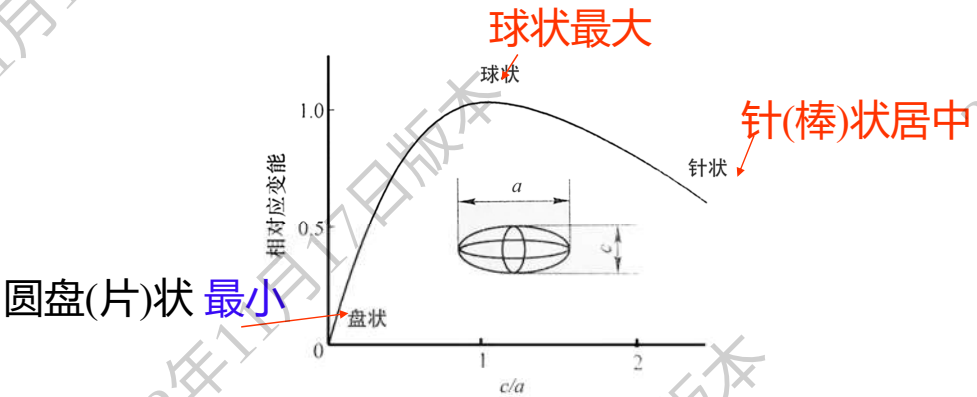
相	奥氏体 A	铁素体F	马氏体M
比容($\times 10^{-4}m^3/kg$)	1.2399	1.2708	1.2915

新相必然受到母相的约束，不能自由膨胀(收缩)
→产生弹性应变能

应变能大小影响因素

- **新相的几何形状**
- **两相比体积(比容)差**
- **新相弹性模量**

新相形状与相对应的应变能的关系



假定把各种不同形状的新相看做旋转椭球体，a 代表旋转椭球体的赤道直径，c 代表旋转轴两极间的距离

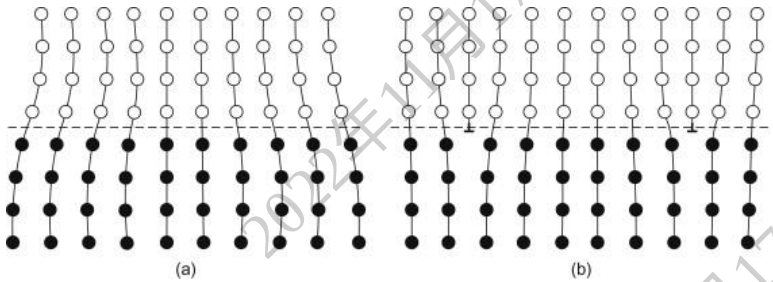
c/a可反映旋转椭球体的具体形状

2022年11月17日版本

b) 共格应变能 coherency strain：

新旧两相界面不匹配而引起弹性畸变

共格应变能
共格界面为最大
半共格界面次之
非共格界面为零



Schematic representation of interface structures. (a) A coherent boundary with misfit strain and (b) a semi-coherent boundary with misfit dislocations.

金属固态相变时的相变阻力
应包括界面能和弹性应变能两项

新相和母相的界面类型对界面能和弹性应变能的影响是不同的。

固态相变时究竟是界面能还是弹性应变能起主导作用取决于具体条件

5 容易形成过渡相 (transition phase)

- **过渡相（中间亚稳相）：指成分或结构，或者成分和结构二者都处于新相与母相之间的一种亚稳状态的相**
- **过渡相介于新相与母相之间-----减小相变阻力的重要途径**

通常首先在母相中形成成分与母相接近的过渡相，然后在一定条件下由过渡相逐渐转变为自由能最低的稳定相

相变过程一般可写成

母相→较不稳定过渡相→较稳定过渡相→稳定相

例如：马氏体回火时先形成与 M 基本保持共格的 ε 碳化物，最后形成更稳定非共格的渗碳体。

铝合金在时效 过程中发生的转变，即根据时效条件分阶段进行的

6 母相晶体缺陷对相变起促进作用

固态金属中存在晶体缺陷
(如位错、空位、晶界和亚晶界等)

缺陷对相变 有→促进作用

缺陷周围晶格有畸变

能量起伏、结构起伏、成分起伏最大

原子扩散速度快、相变应力容易被松弛

实验表明，母相晶粒越细，晶界越多，晶内缺陷越多，从而，提高了形核率，使转变速度越快

2022年11月17日版本

7 原子的扩散

在很多情况下 母相 —成分不同 某些组元的扩散→ 新相

金属固态相变必须通过某些组元的扩散才能进行
扩散便成为相变的控制因素

固态中原子的扩散速度远远低于液体原子

扩散更困难，固态相变阻力大

过冷度的增大，相变驱动力增大，相变速度也增大

出现矛盾

当过冷度增大到一定程度后，由于原子扩散能力下降，相变速度反而随过冷度增大而减慢

§4 固态相变热力学

1 固态相变的热力学条件

为什么相变会发生？ →相变驱动力

外因变化：温度、压力 电场、磁场

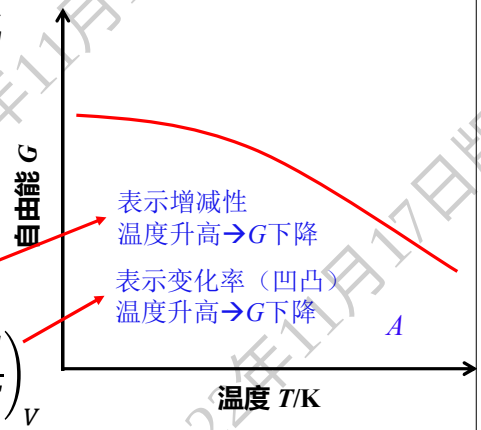
→体系自由能 缓慢 连续 变化

自由能 G 是系统的一个特征函数，
设 H 为焓，S 为熵，T 为绝对温度

$$G = H - TS$$

在固态材料中相变只引起轻微的体积变化，因此可忽略这些体积变化

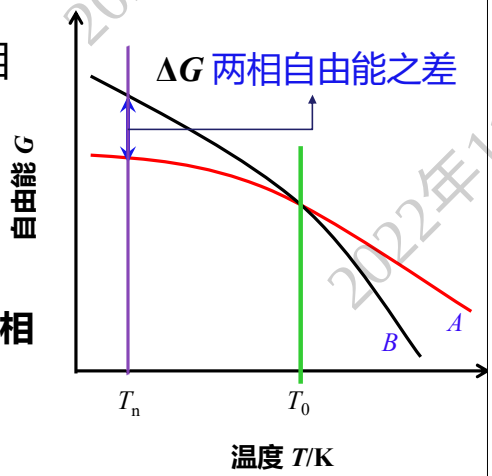
$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_V = -S \qquad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$



举例 体系(可能)存在A、B两种相

T_0 时 A/B 自由能相等
$A \longleftrightarrow B$ (生存)几率相等

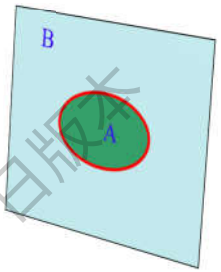
T_n 时 A (新相) 的自由能低，趋于(相对)稳定相
$B \longrightarrow A$



液态金属结晶
金属固态相变 相变驱动力？ → 新相和母相之间的自由能差

外因变化(条件变化) ---系统中新旧相之间形成自由能差→ 自发转变

固态相变有没有阻力？



阻力1：新旧两相之间的界面能 固体相变、结晶过程都有

阻力2：应变能

A、B两相都是固相
比容不一样
晶体结构不一样

A和B界面存在一种“憋屈”能量

2022年11月17日版本

如何定性的去表征这两个“阻力”？其中方式之一

要使系统从旧相转变为新相，除了要有相变驱动力以外，还必须克服

相变势垒

状态I代表不稳定的旧相 (γ)，自由能较高
状态II代表较稳定的新相(α)，自由能较低。

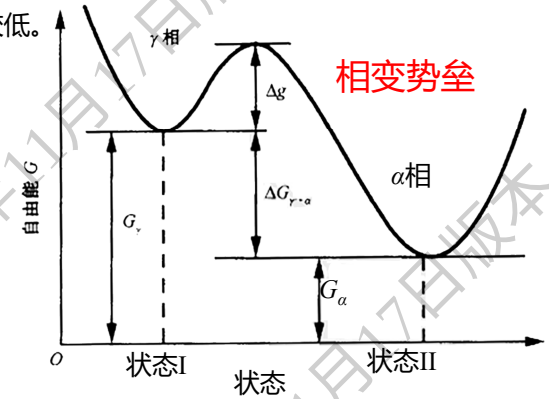
存在自由能差

$$\Delta G_{\gamma-\alpha} = G_\alpha - G_\gamma < 0$$

相变自发进行

Δg (或能垒)是指相变时改组晶格所必须克服的原子间引力

克服因原子间引力而产生的相变势垒Δg的附加能量



固态相变势垒示意图

势垒的高低 (近似地) 用 激活能 Q表示

激活能：使晶体原子离开平衡位置迁移到另一个新的平衡或非平衡位置所需的能量

激活能愈大，相变势垒就愈高。
激活能的大小与温度有关，温度愈高，激活能就愈小，这是由于原子间距离增大，引力减小所致。

但在更多情况下，势垒的大小是用晶体原子的自扩散系数D来表示的，自扩散系数D随温度下降呈指数关系下降，如

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$$

D_0 为系数（频率因子），R为气体常数；T为绝对温度Q为激活能

可见，自扩散系数愈大，克服势垒的能力愈强，相变愈容易进行。

晶体中原子可通过两种方式来获得 附加能量

一 原子热振动的不均匀性，使个别原子可能具有很高的热振动能量，足以克服原子间引力而离开平衡位置，即获得附加能量。

二 机械应力，例如弹性变形或塑性变形破坏了晶体原子排列的规律性，在晶体中产生内应力，可强制某些原子离开平衡位置，从而获得附加能量。

2 固态相变的形核

绝大多数固态相变都是通过形核与长大过程完成(除调幅分解外)

形核过程是指 晶胚 变成晶核 (nucleus) 的过程、

转变条件是热力学研究的范畴

核长大过程是动力学研究的范畴

1) 均匀形核

2) 非均匀形核
- **(1) 晶界形核**
- **(2) 位错形核**
- **(3) 空位形核**

2022年11月17日版本

3 均匀形核 (homogeneous nucleation)

新相的晶核在遍及母相整个体积内完全无规则的形成过程。晶核在母相基体中无择优的任意均匀分布

固态相变均匀形核时系统自由能的总变化ΔG为：

$$\Delta G = -\Delta G_v V + \sigma S + \varepsilon V$$

与液态结晶相比：固态相变的阻力增加了一项 应变能 ε

其中，

ΔG_v ---- 新旧相间单位体积自由能差

σ ---- 单位面积界面能

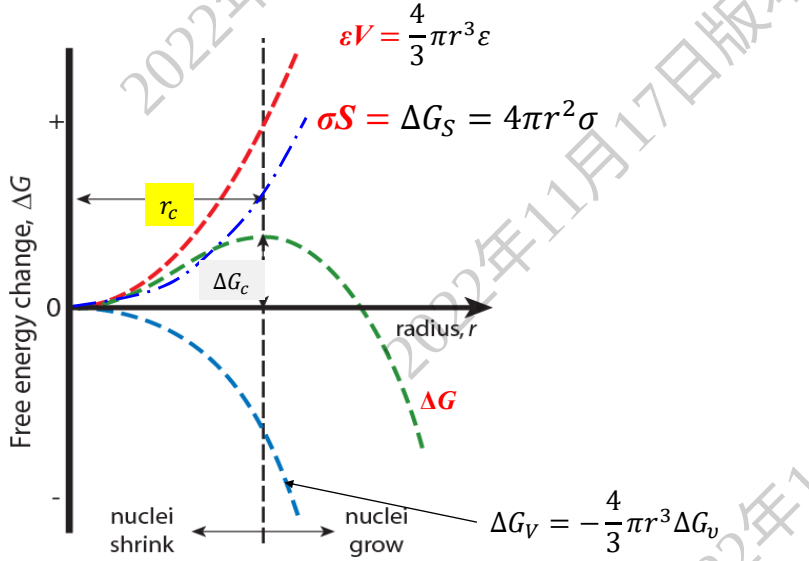
ε ---- 单位体积应变能

相变驱动力： $V\Delta G_v$，新旧相间自由能差

相变阻力： $\sigma S + \varepsilon V$，界面能 + 应变能

知识点 1 计算临界晶核半径和临界形核功

$\Delta G = -\Delta G_v V + \sigma S + \varepsilon V$ 假设新相晶核是球形 （半径为r）



知识点 1 计算临界晶核半径和临界形核功

$\Delta G = -\Delta G_v V + \sigma S + \varepsilon V$ 假设新相晶核是球形 （半径为r）

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3}\pi r^3 \varepsilon = \frac{4}{3}\pi r^3(-\Delta G_V + \varepsilon) + 4\pi r^2 \sigma$$

令 $$\frac{d\Delta G}{dr} = 0$$

得到

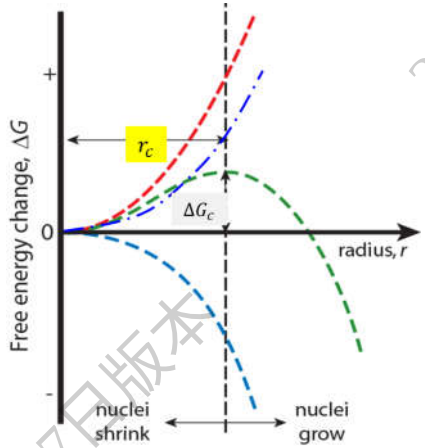
临界晶核半径 $$r_c = \frac{2\sigma}{\Delta G_V - \varepsilon}$$

临界形核功 $$\Delta G_c = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_V - \varepsilon)^2}$$

知识点 2 临界晶核半径和临界形核功是“动态的”

r_c 并不代表新相晶核的具体尺寸，它是一把“标尺”

- ΔG本身就是温度的函数
- $r \geq r_c$ 的晶胚都能越过能量门槛值ΔG_c而成为稳定的晶核

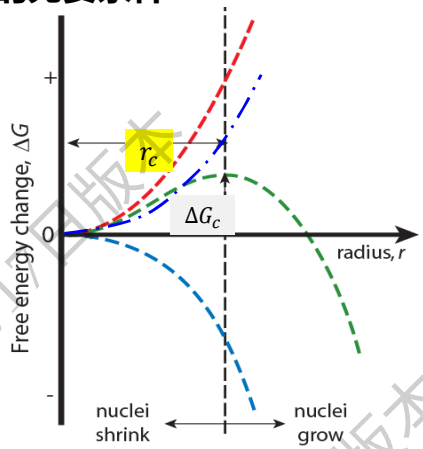


- r_c 的大小主要取决于过冷度，过冷度越大，r_c越小，ΔG_c形核功越小 形核率越大

2022年11月17日版本

知识点 3 均匀形核的充要条件

- 晶胚尺寸达到临界尺寸 r_c 时，体系的自由能差仍然大于零
- $r \geq r_c$ 的晶胚已能稳定存在并开始长大



Why?
原因是系统内部能提供一部分额外能量以克服形核能垒，这部分额外能量来自母相中的能量起伏、结构起伏和成分起伏

因此，$\Delta G<0$ 是形核的必要条件，母相中存在的能量起伏、结构起伏和成分起伏是形核的充分条件

4 非均匀形核 (heterogeneous nucleation)

在母相内的择优地点上发生的形核过程

如择优在晶体缺陷处形核

------固态相变的主要形核手段

晶体缺陷储存的能量可使形核功降低，促进形核

$$\Delta G = -V\,\Delta G_v + S\,\sigma + \varepsilon V - \Delta G_d$$

其中，$-\Delta G_d$ ---- 由于晶体缺陷消失所释放的能量

晶体缺陷：点缺陷(空位)、线缺陷(位错)、面缺陷(晶界)

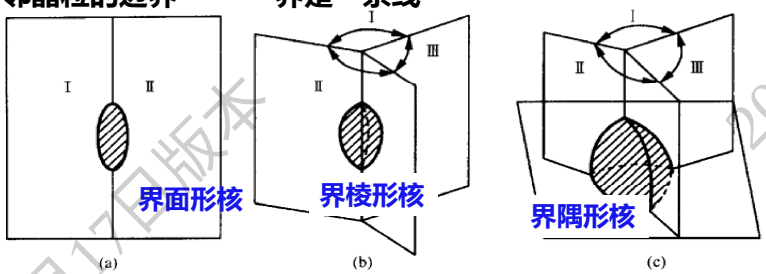
点缺陷(空位)→ ΔG_d 最小

面缺陷(晶界)→ ΔG_d 最大

非均匀形核位置—晶界形核

晶界上非共格晶核的形状

多晶体中两个相邻晶粒的边界　　三个晶粒的共同交界是一条线　　四个晶粒交于一点



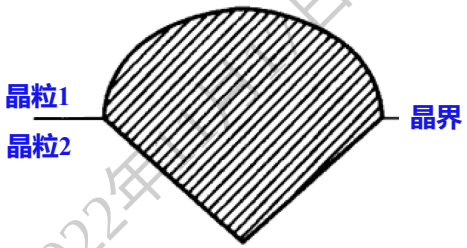
- 提供能量角度: 界隅能量最大，界棱次之，界面最小
- 所占体积分数: 界面　界棱次之　界隅最小

为了减少晶核表面积，降低界面能，非共格形核时各界面均呈球冠形

(大角晶界形核)一侧共格的界面晶核

晶界形核时，新相与母相的某一个晶粒有可能形成共格或半共格界面，以降低界面能，减少形核功。

共格的一侧往往呈平直界面，新相与母相间具有一定的取向关系。



但大角晶界两侧的晶粒通常无对称关系，故晶核一般不可能同时与两侧晶粒都保持共格关系，而是一侧为共格，另一侧为非共格。
为了降低界面能，非共格一侧往往呈球冠形。

2022年11月17日版本

非均匀形核位置—位错形核

位错可通过多种形式促进形核！

① 新相在位错线上形核: 位错线消失→释放能量→相变驱动力→降低形核功

② 新相形核时位错不消失，晶核依附在新相界面上，成为半共格界面中的位错部分，补偿了错配，因而降低了界面能，故使形核功降低

③ 溶质原子在位错线上偏聚（形成柯氏气团），使溶质含量增高，便于满足新相形成时所需的成分条件，使新相晶核易于形成

④ 位错线可作为扩散的短路通道，降低扩散激活能，从而加速形核过程；

⑤ 位错可分解形成由两个分位错与其间的层错组成的扩展位错，使其层错部分作为新相的核胚而有利于形核。

有人估算，当相变驱动力很小，而新、旧相之间的界面能约为2×10^{-5}J / cm^{2}时，均匀形核的形核率仅为10^{-70} / (cm^3·s)

如果位错密度为10^8 / cm^2，则由位错促成的形核率可高达约10^8 / (cm^3·s)

可见，当晶体中存在较高的位错密度时，以均匀形核进行的固态相变是十分罕见的。

§5 固态相变时的晶核长大

1 新相长大机理

新相晶核的长大，实质上是界面向母相方向的迁移

固态相变类型不同 晶核长大机制不同

①长程扩散:

新相晶核的长大必须要依赖于溶质原子在旧相中作长程扩散

共析转变、脱溶转变、贝氏体转变

②短程/无扩散

新旧相成分相同，界面附近的原子只需作短程扩散，甚至完全不需要扩散就可使新相晶核长大。

(1) 同素异构转变 (2) 块状转变 (3) 马氏体转变

晶核界面结构的不同，晶核长大机制也不同

具有共格、半共格或非共格界面的晶核，长大机制 各不相同

新相晶核的界面结构出现完全共格的情况极少，通常所见到的大都是半共格和非共格两种界面

2022年11月17日版本

2 半共格界面的迁移

包括：切变式长大和台阶式长大两种机制

(1) 切变式长大：(例)马氏体转变 晶核的长大以切变方式完成

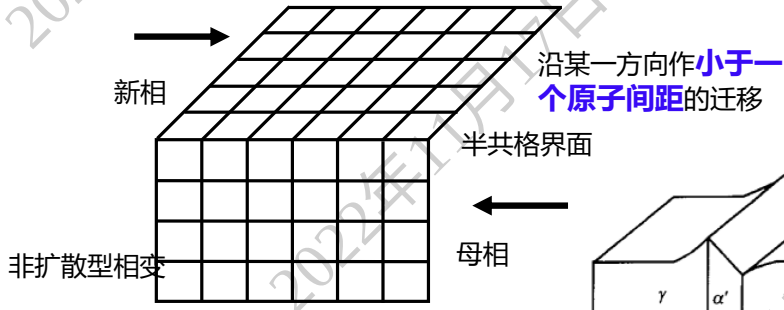
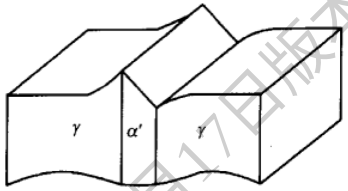


图 切变长大模型



马氏体相变的表面倾动示意图

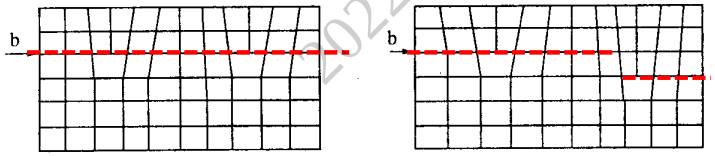
(2) 台阶式长大机制

(例)魏氏组织中的铁素体是通过半共格界面上界面位错的运动，使界面作法向迁移而实现长大的

亚共析钢三种典型魏氏组织形态 (x1000)

半共格界面上存在着的位错列随着界面移动，使界面迁移到新的位置时无需增添新的位错

半共格界面的可能结构



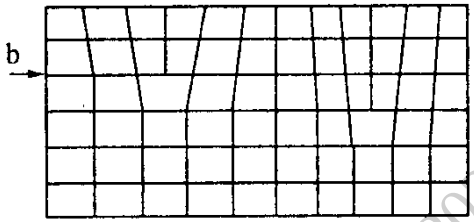
(a)平界面　　(b)阶梯界面

界面位错通过攀移才能移动，无外力或无足够高温度 难以实现的

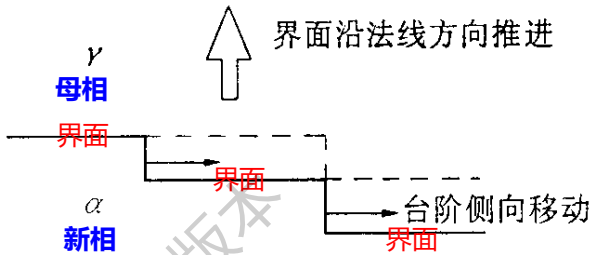
阶梯界面时，刃型位错的柏氏矢量 *b* 不在界面方向上，而是与界面呈一角度。位错的滑移运动就可使台阶发生侧向迁移

台阶式长大机制

位错的滑移运动就可使台阶发生侧向迁移



造成界面沿其法向推进



这种晶核长大方式称为台阶式长大

晶核按台阶式长大的示意图

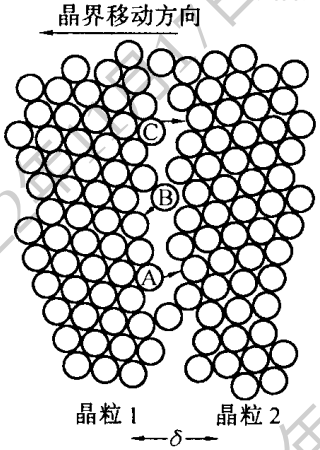
3 非共格界面的迁移

在许多情况下，晶核与母相间呈非共格界面，界面处原子排列紊乱，形成一无规则排列的过渡薄层

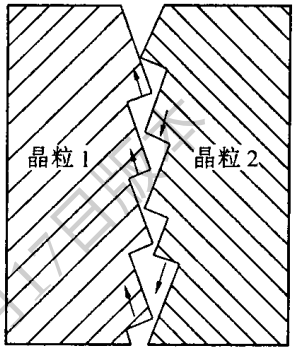
非共格界面的迁移是通过界面扩散进行的，而不论相变时新相与母相的成分是否相同，因此这种相变又称为扩散型相变

2022年11月17日版本

非共格界面的可能结构



(a) 原子不规则排列的过渡薄层



(b) 台阶式非共格界面

(a) 界面上，原子移动的步调不是协同的
原子的移动无一定的先后顺序
相对位移距离不等
相邻关系可能变化

(b) 非共格界面可能呈台阶状结构
台阶平面是原子排列最密的晶面
台阶高度约为一个原子高度
原子从母相台阶端部向新相台阶上转移

§6 金属固态相变热力学

固态相变的速率

相变动力学解决相变速度的问题，也就是单位时间新相的转变量

一旦晶胚变成了晶核，转变量就开始发生变化。晶核长大的同时，新的晶核仍在不断形成

Transformation $\alpha \rightarrow \beta$ = Nucleation of β phase + Growth till α is exhausted

新相长大速度：

所以相变速度包含三个方面的含义：

- 形核率对转变量的贡献
- 微观上单个晶核的长大速度
- 宏观上新相的体积分数随时间的变化

新相转变量主要与形核率、晶核长大速度及转变时间 τ 有关。

- 在某一温度下等温，新相转变量随等温时间延长而增加，这种转变称为**等温转变** (isothermal transformation)
- 新相的形成量只是温度的函数，这种转变称为**变温转变** (heterotherm transformation)

1 新相长大速度

新相长大速度决定于界面迁移速度

- **无扩散型相变：(如马氏体转变) 界面迁移是通过点阵切变完成的，不需要原子扩散，故其长大激活能为零，因此具有很高的长大速度。**
- **扩散型相变：由于界面迁移需借助于原子的短程扩散或长程扩散，故新相的长大速度相对较低**
  - **新相长大时无成分的变化，如同素异构转变等**
  - **新相长大时有成分变化 (需要溶质原子长程扩散)**

2022年11月17日版本

1) 无成分变化的新相长大

母相为β，新相为α，两者成分相同

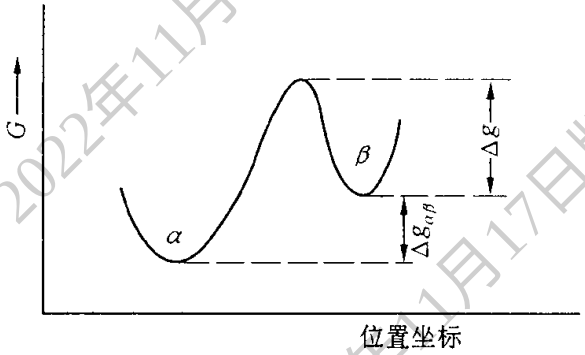
新相长大→ α - β 相界面向母相中的迁移

实质是相界面近旁两相原子通过短程扩散相互越过相界面而跳跃到另一相（注意: β 向α 扩散， α 也向 β 扩散）

概率不一样，明显的 β 向α 扩散的快

新相的长大速度受控于界面扩散 (短程扩散)

原子在α和β相中的自由能水平和越过相界的激活能

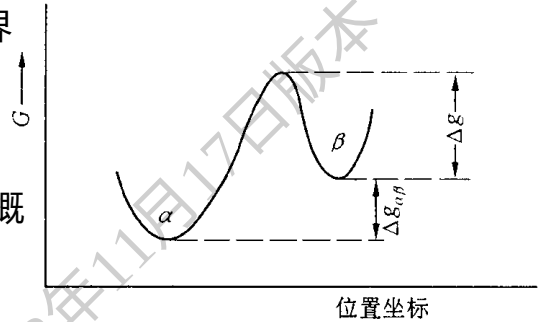


动脑筋时间：定量计算 新相长大速率

Δg： β 相的一个原子越过相界面跳到 α 相上所需的激活能

$\Delta g_{\alpha\beta}$ β 与 α 相间的自由能差

β 相原子中具有Δg 激活能的概率应 $\exp\left(-\frac{\Delta g}{kT}\right)$



原子在α和β相中的自由能水平和越过相界的激活能

若原子振动的频率为ν_0 ，则β相的原子能够越过相界跳到α相上的频率$\nu_{\beta\to\alpha}$为

$$\nu_{\beta\to\alpha} = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta g}{kT}\right)$$

在单位时间里有$\nu_{\beta\to\alpha}$个原子从 β 相跳到 α 相上去。

礼尚往来：α 相中的原子也可能越过界面跳到β 相上去，其频率可用下式来表达（要克服的激活能加码 $\Delta g + \Delta g_{\alpha\beta}$）

$$\nu_{\alpha\to\beta} = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta g + \Delta g_{\alpha\beta}}{kT}\right)$$

原子从β 相跳跃到α 相上去的跳跃频率净剩值（净跳跃频率）

$$\nu = \nu_{\beta\to\alpha} - \nu_{\alpha\to\beta}$$

若生长一层原子界面前进δ，则单位时间内界面前进的速度为

$$u = \delta \times \nu = \delta \times \left(\nu_{\beta\to\alpha} - \nu_{\alpha\to\beta}\right)$$
$$= \delta \times \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta g}{kT}\right)\left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta g_{\alpha\beta}}{kT}\right)\right]$$

若相变时过冷度很小，则$\Delta g_{\alpha\beta} \to 0$。根据近似计算，当$|x|$很小时，$e^x = 1 + x$，所以

$$u = \delta \times \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta g}{kT}\right)\left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta g_{\alpha\beta}}{kT}\right)\right]$$

约等于

$$1 - \frac{\Delta g_{\alpha\beta}}{kT}$$

$$u = \frac{\delta \nu_0}{k}\frac{\Delta g_{\alpha\beta}}{T}\exp\left(-\frac{\Delta g}{kT}\right)$$

新相长大速度 u 与新旧相间自由能差 $\Delta g_{\alpha\beta}$ （即相变驱动力）成正比。自由能差是过冷度或温度的函数，

→故新相长大速度随温度降低而增大

2022年11月17日版本

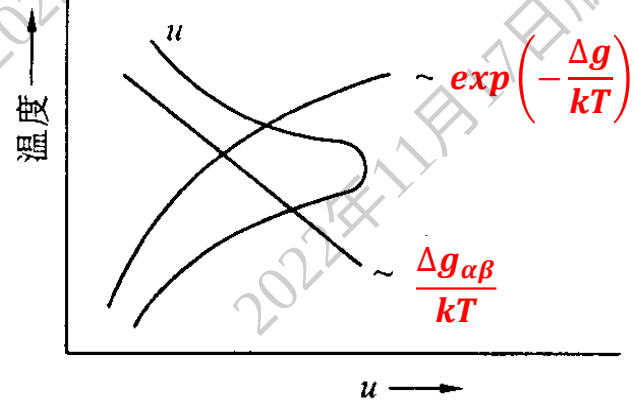
若相变时过冷度很大，则$\Delta g_{\alpha\beta} \gg kT \to 0$。根据近似计算，当 $|x|$ 很大时，$e^{-x} = 1/e^{x} \to 0$，所以

$$u = \delta \times \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta g}{kT}\right)\left[1 - \underbrace{\exp\left(-\frac{\Delta g_{\alpha\beta}}{kT}\right)}_{\text{约等于 } 0}\right]$$

$$u = \delta \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta g}{kT}\right)$$

- 当过冷度很大时，新相长大速度取决于激活能Δg
- 新相长大速度随温度降低呈指数函数减小

综上所述，在整个相变温度范围内，新相长大速度随温度降低呈现先增后减的规律



新相长大速率与温度之间的关系

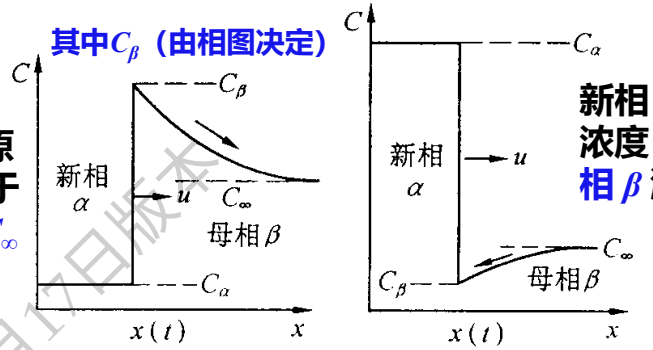
2) 有成分变化的新相长大

新相与母相的成分不同时，有两种情况

其中C_β（由相图决定）

新相 α 溶质原子浓度C_α低于母相 β 浓度C_∞

新相 α 溶质原子浓度 C_α高于 母相 β 浓度C_∞



新相生长过程中溶质原子的浓度分布

共同点：母相内产生了浓度差 $|C_\beta - C_\infty|$

结果：必然引起溶质原子在母相内的扩散

(a) 溶质原子由相界扩散到母相一侧远离相界的地区

(b) 溶质原子由母相一侧远离相界的地区扩散到相界处

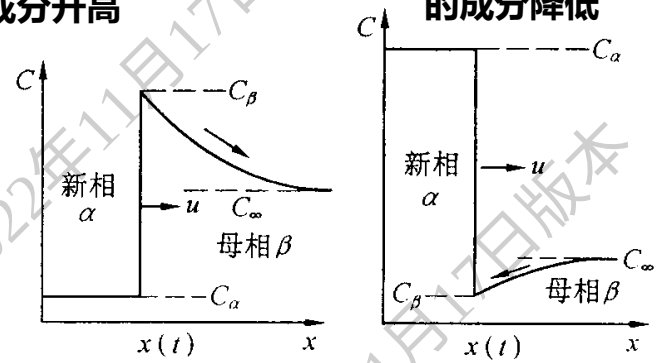
结果：必然引起溶质原子在母相内的扩散

连锁反应→ 破坏了α与β相界面处的浓度平衡（C_α只能与C_β相平衡）

为了维持平衡→必须使新相长大

新相长大使界面处 β 相的成分升高

新相的长大使界面处 β 相的成分降低



新相生长过程中溶质原子的浓度分布

2022年11月17日版本

计算 新相的长大速度

相界的迁移速度 $\frac{dx}{dt}$ 即新相的长大速度 (dt时间内相界面向母相推进dx距离) →由溶质原子的扩散速度所控制

假定扩散系数 D 不随位置、时间和浓度而变化

界面附近母相β 中的浓度梯度为 $\left(\frac{\partial C_\beta}{\partial x}\right)_{x_0}$

据Fick第一定律 扩散通量为 $D\left(\frac{\partial C_\beta}{\partial x}\right)_{x_0} \mathrm{d}_t$

界面左右相等→ $|C_\beta - C_\alpha|\mathrm{d}_x = D\left(\frac{\partial C_\beta}{\partial x}\right)_{x_0} \mathrm{d}_t$

长大速度 $u = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \frac{D}{|C_\beta - C_\alpha|}\left(\frac{\partial C_\beta}{\partial x}\right)_{x_0}$

解读 界面扩散相变新相长大速度公式

$$u = \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \frac{D}{|C_\beta - C_\alpha|}\left(\frac{\partial C_\beta}{\partial x}\right)_{x_0}$$

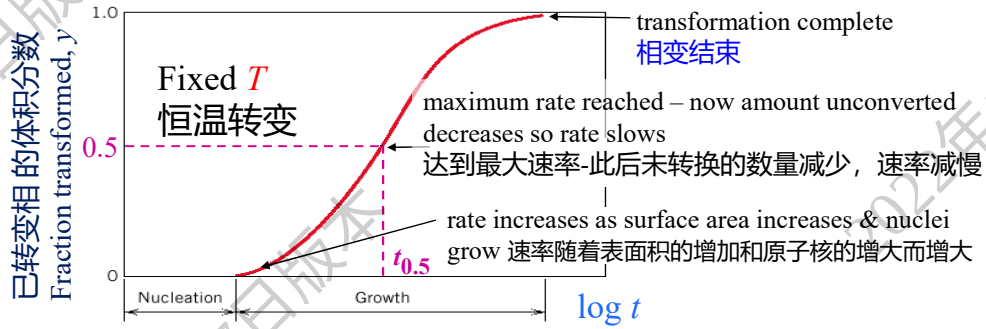
新相的长大速度u

- 与扩散系数D成正比
- 与界面附近母相中浓度梯度$\left(\frac{\partial C_\beta}{\partial x}\right)_{x_0}$成正比
- 与两相在界面上的平衡浓度之差 $|C_\beta - C_\alpha|$ 成反比

影响因素

- 温度下降时，扩散系数D急剧下降→ 长大速率下降
- 温度不变时，时间延长晶核长大$\left(\frac{\partial C_\beta}{\partial x}\right)_{x_0}$ 降低→ 长大速率下降

2 相变转变速率的经验公式 Rate of Phase Transformation



Avrami equation => $y = 1 - \exp(-kt^n)$

y 转变的体积分数 fraction transformed

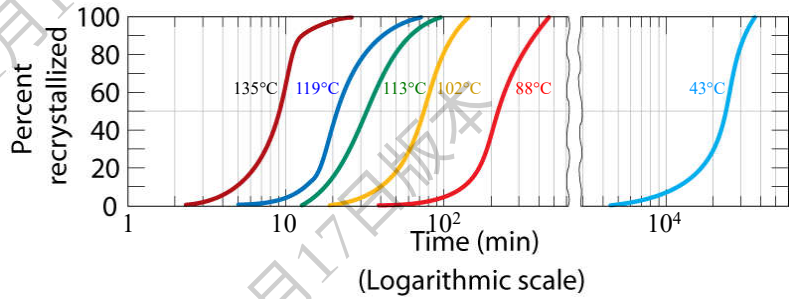
t time 转变的时间

– k & n are transformation specific parameters 经验常数

By convention 通常说的转变速率 $rate = 1 / t_{0.5}$

参考文献： Fig. 10.10, *Callister & Rethwisch 8e.*

Temperature Dependence of Transformation Rate
温度对转变速率的影响



Adapted from Fig. 10.11, *Callister & Rethwisch 8e.* (Fig. 10.11 adapted from B.F. Decker and D. Harker, "Recrystallization in Rolled Copper", *Trans AIME*, **188**, 1950, p. 888.)

For the recrystallization of Cu, since (对于Cu的再结晶，由于)

(转变速率) $rate = 1/t_{0.5}$

rate increases with increasing temperature(速率随温度的增加而增加)

Rate often so slow that attainment of equilibrium state not possible!

速率常常如此之慢以至于不可能达到平衡状态!

2022年11月17日版本