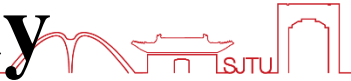




Contents of Today

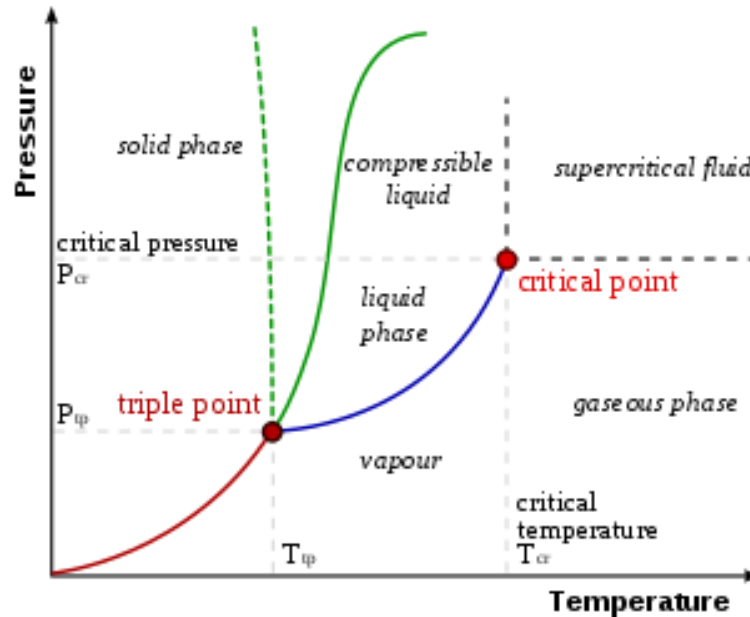


- Review
- 相变热力学
 - 新相的形成
 - 凝固热力学
 - 脱溶分解
 - Spinodal分解
 - 二级相变热力学
 - 马氏体相变热力学
 - 有序转变分析



S. J. T. U.

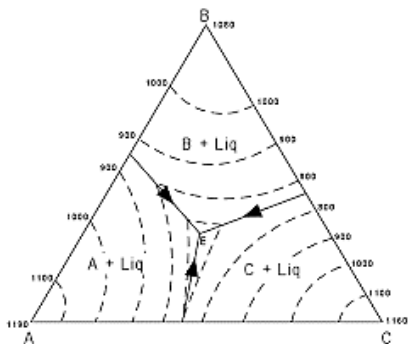
目标体系相平衡关系的几何图示



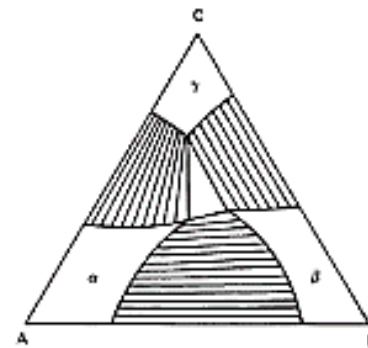
水的临界温度 $T=374^{\circ}\text{C}$
临界压力 $P=22.1\text{MPa}$

- 极强的氧化能力
- 许多物质都可以在其中燃烧
- 溶解很多物质（比如油）
- 缓慢地溶解腐蚀几乎所有金属
- 超级催化作用

水的相图（温度-压力）



三元投影截面

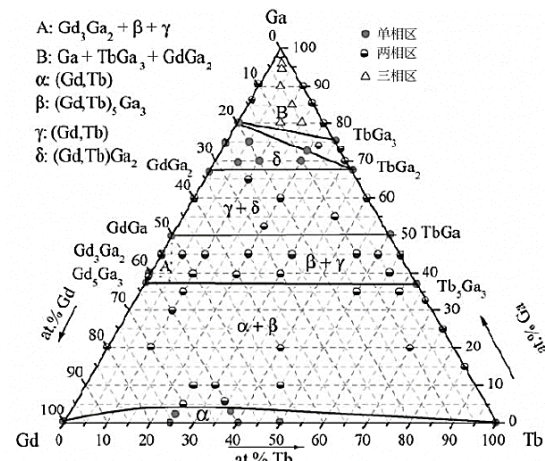


(a) 三元等温截面

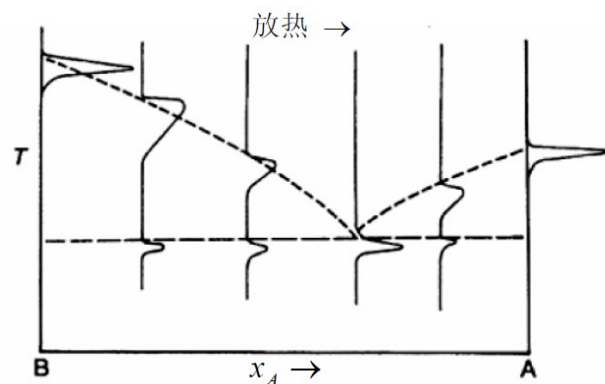


相图实验\计算方法:

S. J. T. U.



Ga-Gd-Tb 三元系1173K 等温截面



利用DTA曲线确定相平衡

◆ **淬冷法:** 将选定的不同组成的试样长时间在一系列预定的温度下保温, 使它们达到对应温度下的平衡结构状态, 然后**快速淬冷试样, 保持了高温下的平衡结构状**。(结合XRD等技术确定实验成分点相组成)

◆ **热分析:** 按照一定程序连续改变温度, 同时测量物质性质对温度之依赖关系的方法叫动态法。在相图的测定中, 最常用到**动态法是热分析**。(常用DTA、DSC等技术确定样品在温度变化中的吸放热情况)

◆ **计算方法: CALPHAD**



8.5 Gibbs Phase Rule



Degrees of freedom available in the system (F):

VAR: the number of variables required to specify the system

REL: the number of relationships required by the equilibrium condition

$$F = VAR - REL$$

$$F = P(C - 1) + 2 - C(P - 1)$$

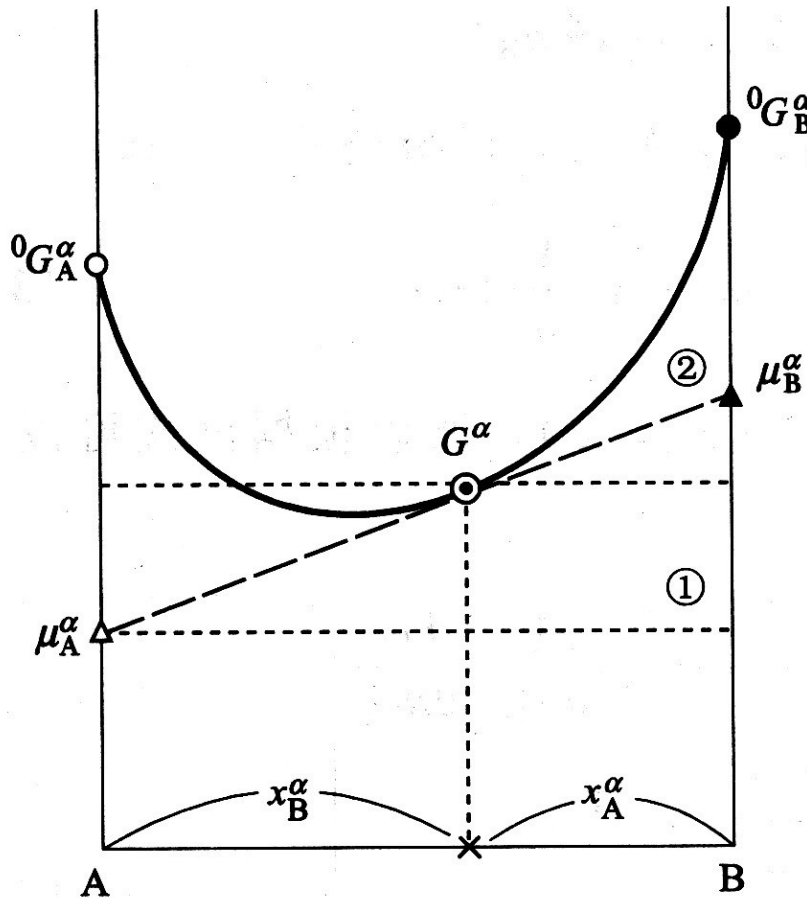
$$F = C - P + 2$$

F: the number of system variables that we may freely vary, or arbitrarily fix

C: components

P: phase

n



(a) A-B系

A-B二元自由能和化学势之间的关系

$$G^{\alpha} = \mu_A^{\alpha} \cdot x_A + \mu_B^{\alpha} \cdot x_B$$

$$\left. \begin{aligned} \mu_A^{\alpha} &= G^{\alpha} - \left(\frac{\partial G^{\alpha}}{\partial x_B} \right) \cdot x_B \\ \mu_B^{\alpha} &= G^{\alpha} - \left(\frac{\partial G^{\alpha}}{\partial x_B} \right) \cdot x_B + \left(\frac{\partial G^{\alpha}}{\partial x_B} \right) \end{aligned} \right\}$$

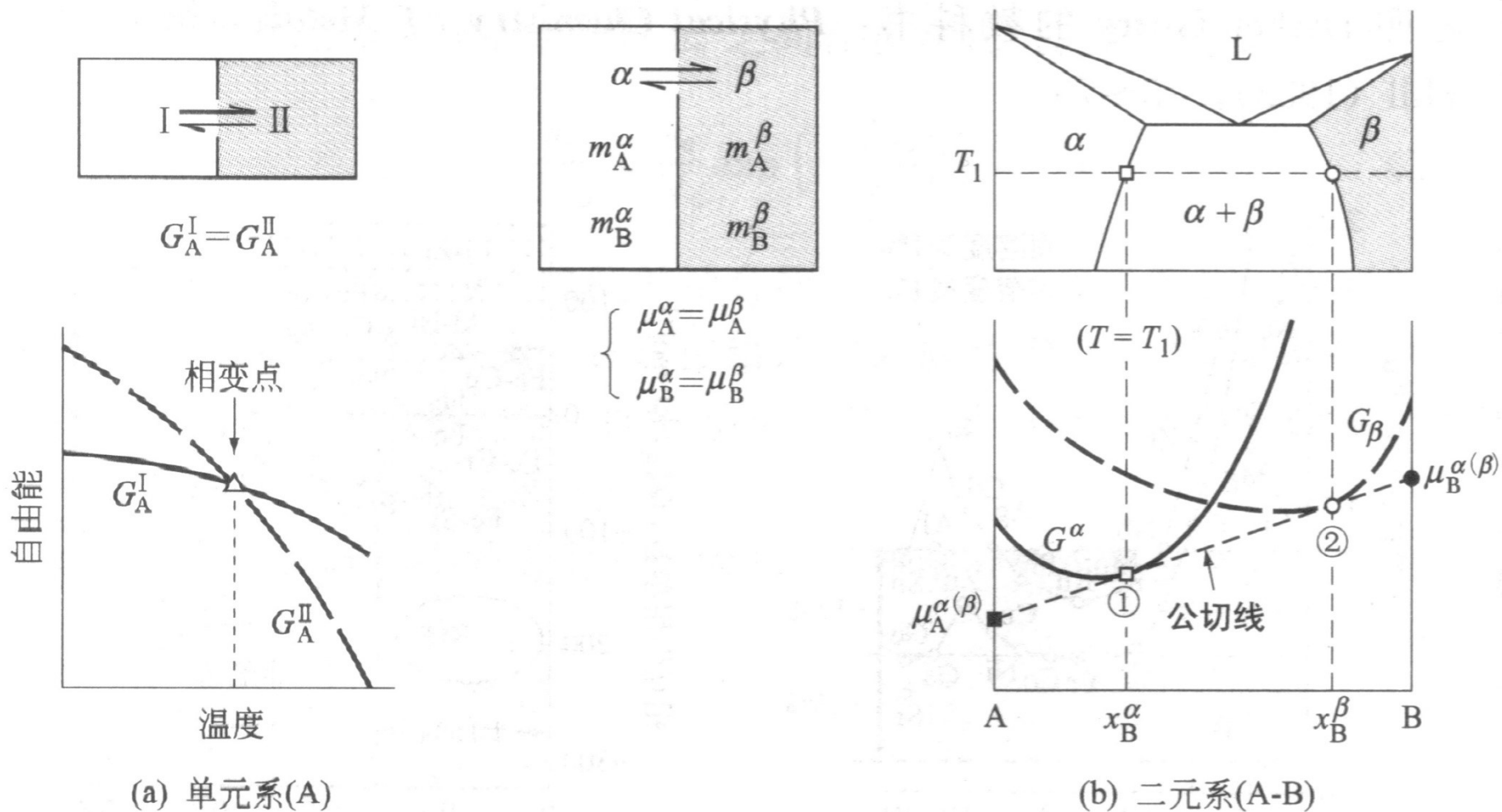


图 4.1 单元系和二元系的两相平衡条件

(a) 单元系中自由能的交叉点是平衡温度；(b) 二元系中公切线的切点

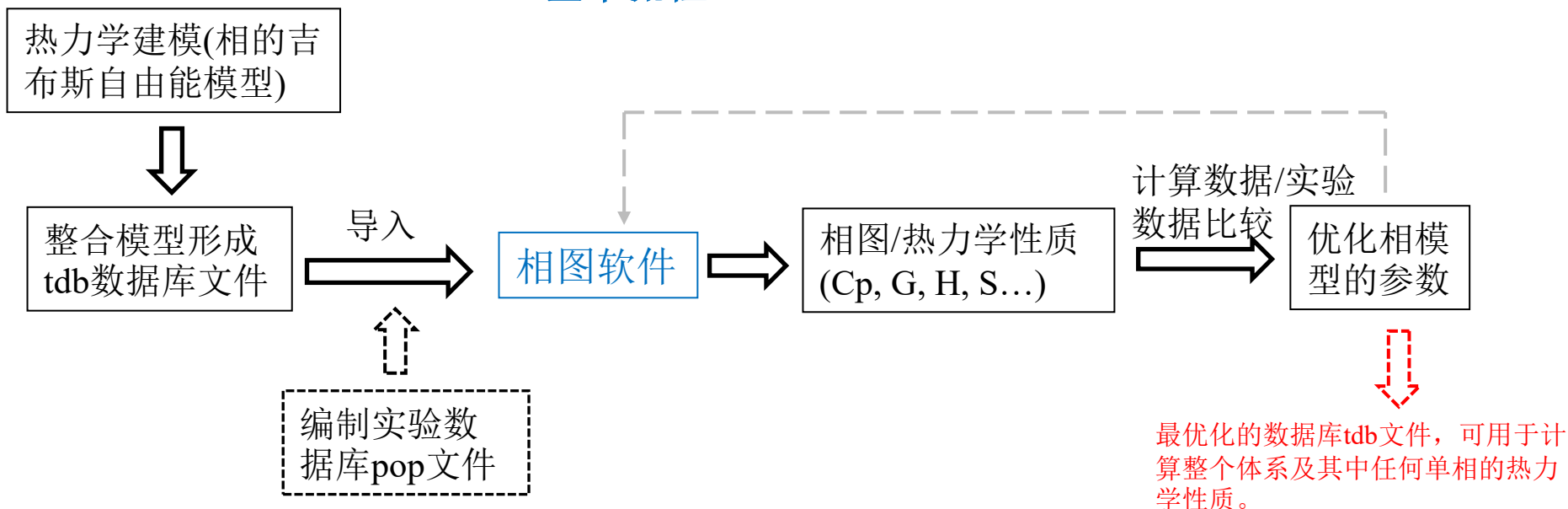
①和②是平衡成分

多相平衡之相平衡条件

T. Nishizawa



基本流程



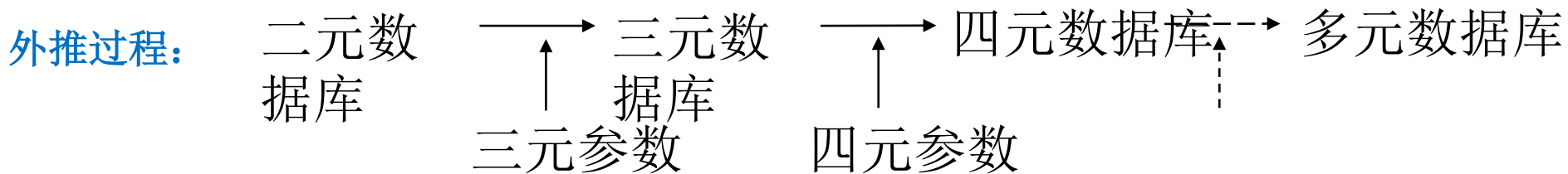
- ◆ tdb文件是CALPHAD统一的热力学数据库, 所有的相图计算软件均遵守这种数据库格式。tdb文件包含对体系的组元的生成吉布斯自由能定义, 以及体系中各稳定相的吉布斯自由能定义。
- ◆ pop文件是一种统一的实验数据库, 用于某些相图软件中自动读取实验数据, 实现自动优化参数的功能。pop文件包括: 不变平衡方程的定义、相稳定温度定义、生成焓定义、熵定义、活度定义...



CALPHAD相图计算方法:



现实中的材料多为多组元体系(含有3种以上组元)。例如在冶金过程中就可能包含Fe、Si、Al、Mn、C、S、O等各种元素。若要研究特定温度下,某种钢材的热力学性质,则需要建立一个高组元的热力学数据库(tdb文件)。



商业数据库示例:

Table 8. The 77 quaternary systems including 2 newly added (■) and 9 updated (■) in the TCFe9 database.

Al-C-Fe-Mn	Al-Fe-Mn-O	C-Co-Fe-Ni	C-Cr-Mo-V	C-Fe-N-Ni	Ca-Fe-O-Si	Cr-Mg-Ni-O
Al-Ca-Mg-O	Al-Fe-Ni-O	C-Co-Fe-W	C-Cr-Mn-V	C-Fe-Nb-W	Ca-Mg-O-Si	Cr-Mn-Ni-O
Al-Ca-O-Si	Al-Fe-O-Y	C-Co-Nb-W	C-Cr-Mn-W	C-Fe-Ni-W	Cr-Fe-Mg-O	Cr-Mo-N-Nb
Al-Cr-Fe-Ni	Al-Mg-Mn-O	C-Co-Ni-W	C-Cr-Mo-V	C-Fe-Si-W	Cr-Fe-Mn-N	Fe-Mg-Mn-O
Al-Cr-Fe-O	Al-Mg-Ni-O	C-Co-V-W	C-Cr-V-W	C-Fe-V-W	Cr-Fe-Mn-O	Fe-Mg-Ni-O
Al-Cr-Fe-Zn	Al-Mg-O-Si	C-Cr-Fe-Mn	C-Fe-Mn-Nb	C-Mo-N-Ni	Cr-Fe-Mo-N	Fe-Mg-O-Si
Al-Cr-Mg-O	Al-Mn-Ni-O	C-Cr-Fe-Mo	C-Fe-Mn-Si	C-N-Nb-Ti	Cr-Fe-N-Nb	Fe-Mn-Nb-N
Al-Cr-Mn-O	Al-Mn-O-S	C-Cr-Fe-N	C-Fe-Mo-Nb	C-N-Nb-V	Cr-Fe-N-V	Fe-Mn-Ni-O
Al-Cr-Ni-O	Al-O-Si-Y	C-Cr-Fe-Ni	C-Fe-Mo-Si	C-N-Ti-V	Cr-Fe-Ni-O	Mg-Mn-Ni-O
Al-Cr-O-Y	C-Co-Cr-W	C-Cr-Fe-V	C-Fe-Mo-V	Ca-Fe-Mg-S	Cr-Fe-O-Y	Mn-O-Y-Zr
Al-Fe-Mg-O	C-Co-Fe-Mo	C-Cr-Fe-W	C-Fe-Mo-W	Ca-Fe-Mo-S	Cr-Mg-Mn-O	B-Cr-Fe-Mo

Thermo-Calc

Al-Ca SGTE 2017

Al-Ca-F-O_Al2O3-CaF2 FToxid

Al-Ca-F-O_CaO-Al2O3-CaF2-1600C FToxid

Al-Ca-Mg-O_Al2O3-CaO-MgO_1725C FToxid

Al-Ca-Mn-O_Al2O3-CaO-MnO_1400C FToxid

Al-Ca-Na-O_Al2O3-CaO-Na2O FToxid

Al-Ca-Na-O_CaO-Na2Al2O19 FToxid

Al-Ca-Na-O_Na2Al2O4-Na2CaAl4O8 FToxid

Al-Ca-Na-O-Si_Ca2Al2SiO7-CaSiO3-NaAlSiO4_Liquidus-projection FToxid

Al-Ca-Na-O-Si_Ca2SiO4-Na2Al2O4-CaO_Liquidus-projection FToxid

Al-Ca-Na-O-Si_CaAl2Si2O8-CaSiO3-NaAlSiO4_Liquidus-projection FToxid

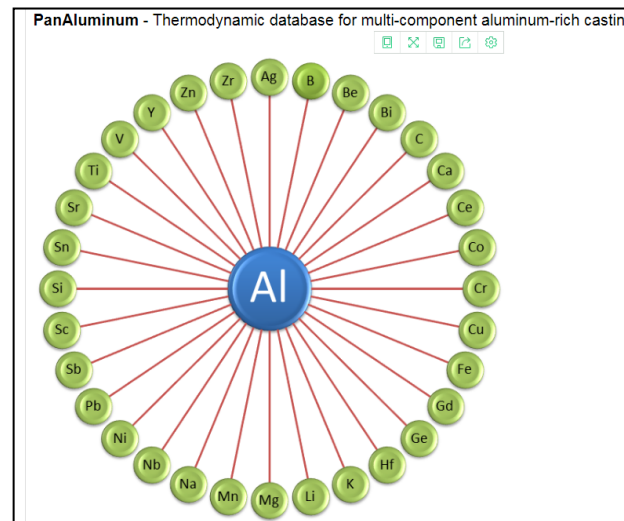
Al-Ca-Na-O-Si_CaSiO3-NaAlSiO4 FToxid

Al-Ca-Na-O-Si_NaAlSiO4-CaSiO3-Na2SiO3_Liquidus-projection FToxid

Al-Ca-O-Si_Al2O3-CaO-SiO2_1400C FToxid

Al-Ca-O-Sr_CaAl2O4-SrAl2O4 FToxid

FactSage (相图公开)



Pandat



- 新相的形成
- 凝固热力学
- 脱溶分解
- Spinodal分解
- 二级相变热力学
- 马氏体相变热力学
- 有序转变分析

徐祖耀，李麟，材料热力学，科学出版社，2000。 第十一、二章

徐祖耀，相变原理，科学出版社，1999。 第一章

Nishizawa著，郝士明译，微观组织热力学，2006，第七章。



讲义中的几类相变



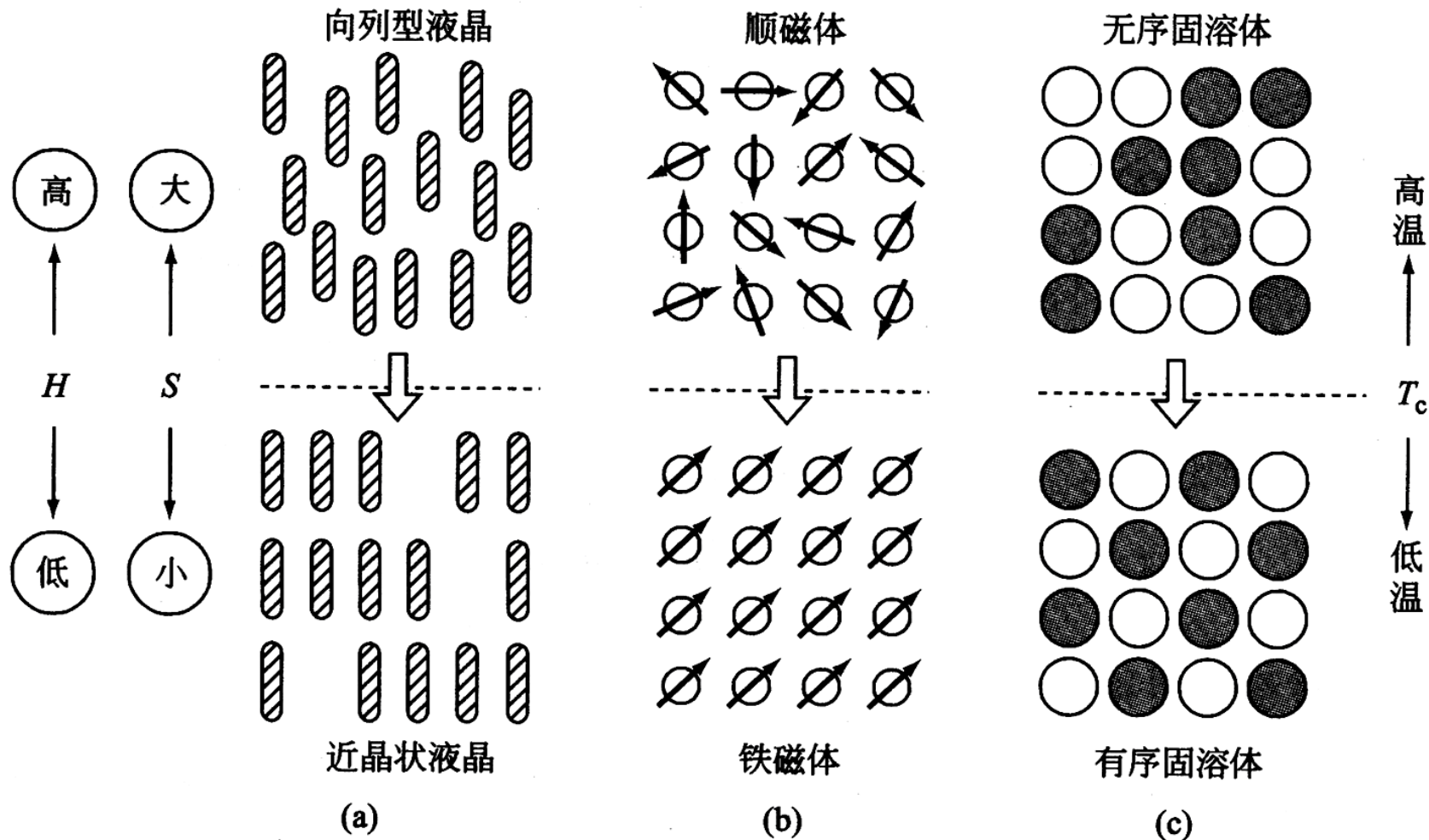
生长过程 初期过程	热激活型		无扩散型
	界面控制	扩散控制	
非形核类型		无序—有序转变（4.4） 失稳分解（4.5）	
形核类型	纯物质凝固（4.3）	脱溶析出（4.6） 共晶—共析相变（4.7）	马氏体相变（4.2）
	珠光体相变（4.7）		



- 有序化现象
- B-W-G模型对CuZn型有序化的分析（详）
- B-W-G模型对Cu₃Au型有序化的分析（简）
- 有序化转变的分类（总结）



有序化现象(微观组织有序化)





有序化现象(微观组织有序化)

13



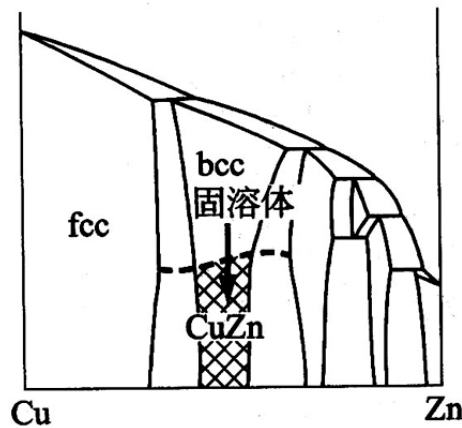
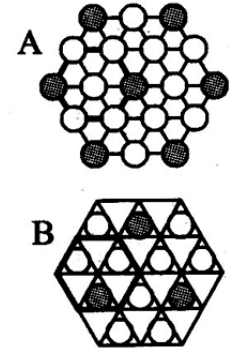
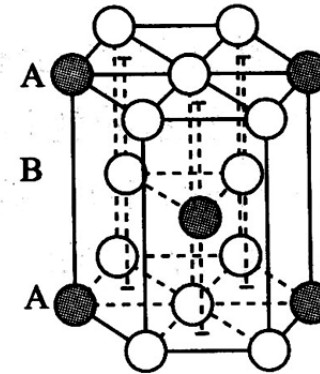
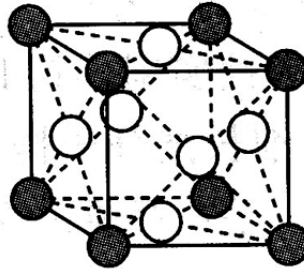
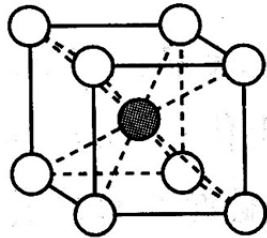
$$G = H - TS$$

(低温)有序状态 \Leftrightarrow 无序状态(高温)

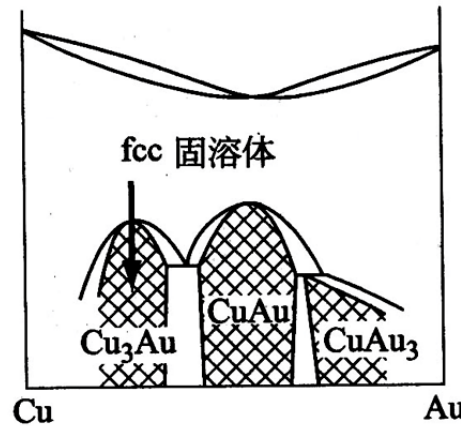
有序 无序转变 order-disorder transition



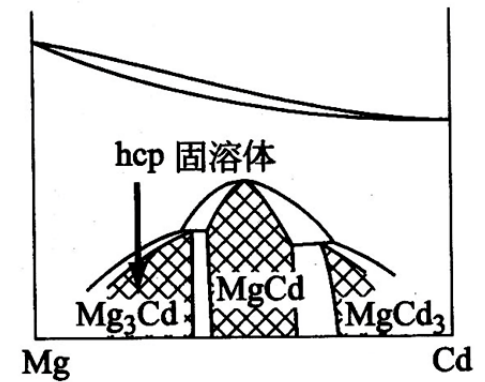
有序化现象(微观组织有序化)



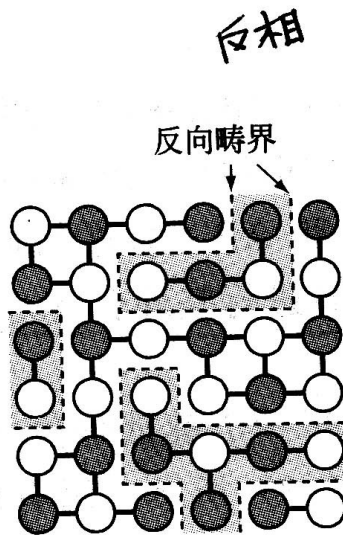
bcc CuZn型



fcc Cu₃Au型



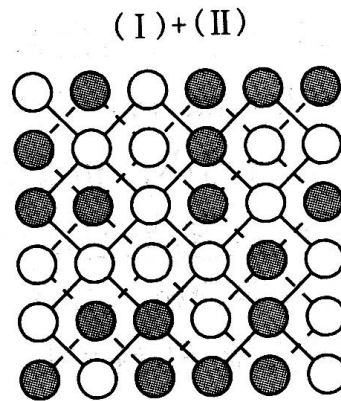
hcp Mg₃Cd型



$$\varphi^* = \frac{P_{AB} - (P_{AB})_0}{(P_{AB})_1 - (P_{AB})_0}$$

$$= \frac{35 - 30}{60 - 30} = \frac{1}{6}$$

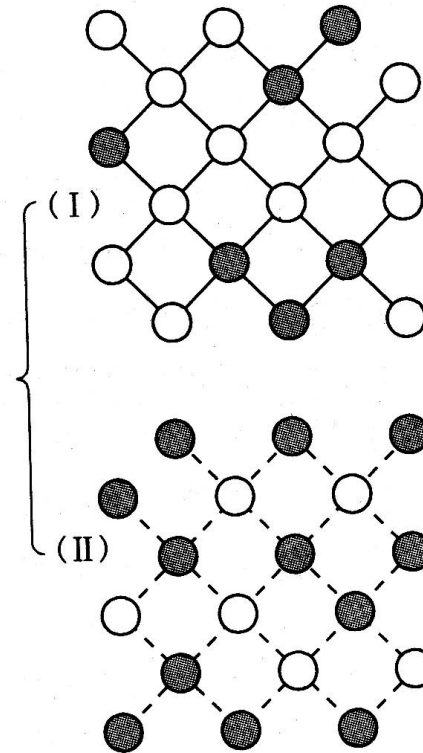
(a) 短程有序化



$$\varphi = \frac{B_{II} - (B_{II})_0}{(B_{II})_1 - (B_{II})_0}$$

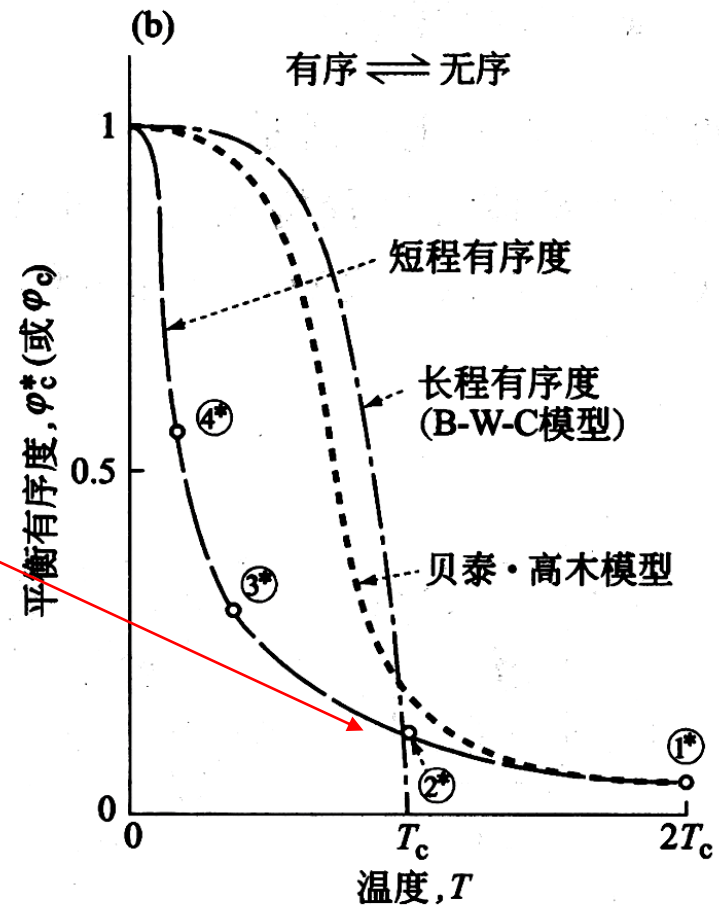
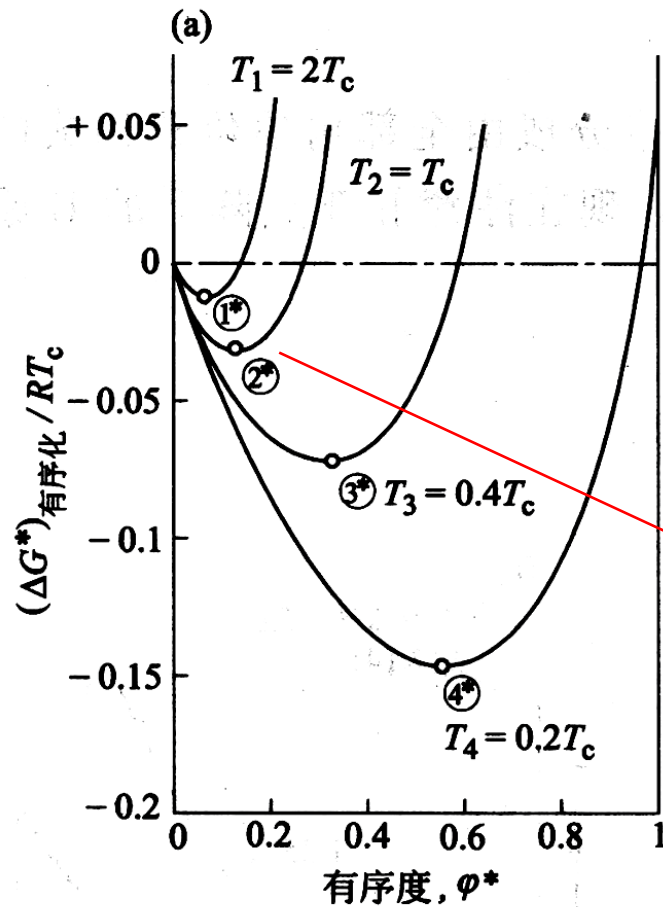
$$= \frac{12 - 9}{18 - 9} = \frac{1}{3}$$

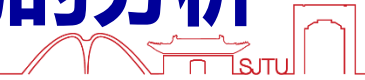
(b) 长程有序化



短程有序关注：A-B键的键数

长程有序关注：亚点阵上的配置数来确定有序度





- 亚点阵与有序度
- 有序化引起的焓和熵的变化
- 平衡有序度
- B-W-G模型对 $A:B=1:1$ 固溶体随着CuZn型有序化进行的热容变化分析
- B-W-G模型对 $A:B \neq 1:1$ 固溶体随着CuZn型有序化分析： T_c 和热容



B-W-G模型 长程有序化模型

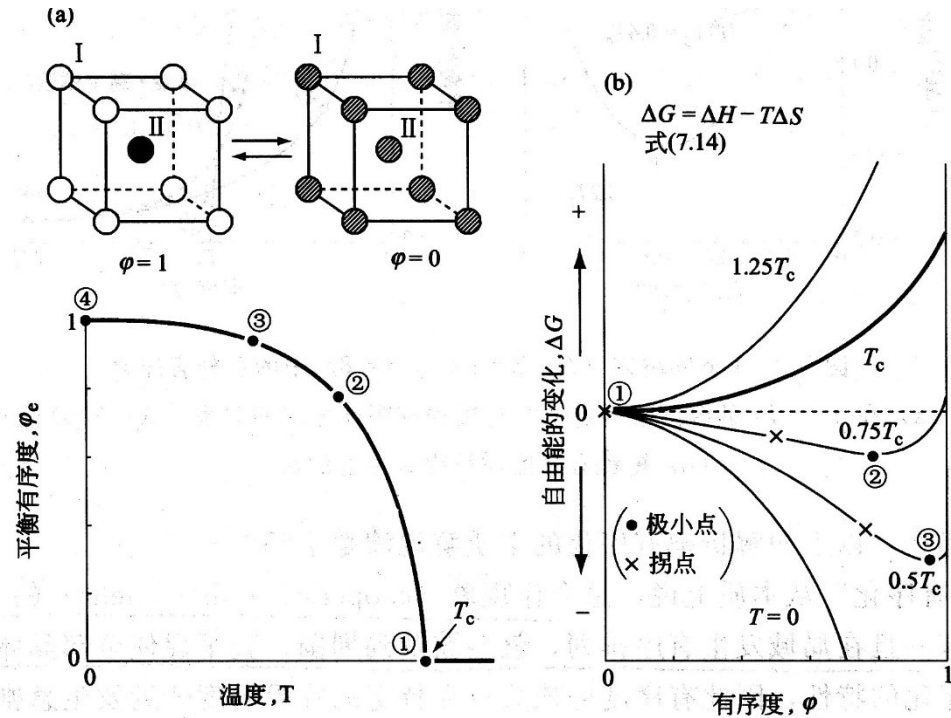
W. L. Braggs-E. J. Williams, 1934

W. S. Gorsky, 1928

短程和长程有序化 思考方法 互补



Cu-Zn系中bcc(β 相)的CuZn型有序化转变





亚点阵与有序度

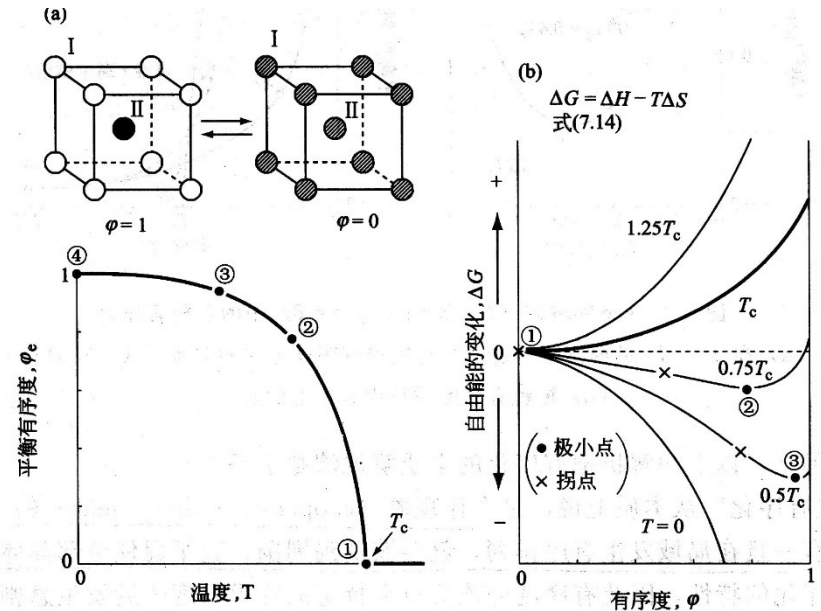
$$\varphi = \frac{B_{II} - (B_{II})_0}{(B_{II})_1 - (B_{II})_0}$$

$$A_I + B_I = A_{II} + B_{II} = N/2$$

$$(B_{II})_1 = N/2 \quad (B_{II})_0 = N/4$$

$$A_I = B_{II} = \frac{N}{4}(1 + \varphi)$$

$$A_{II} = B_I = \frac{N}{4}(1 - \varphi)$$





有序度引起的熵和焓的变化

$$H = \varepsilon_{AA} \cdot P_{AA} + \varepsilon_{BB} \cdot P_{BB} + \varepsilon_{AB} \cdot P_{AB}$$

$$P_{AA} \approx A_I \cdot z \left(\frac{A_{II}}{N/2} \right) = \frac{zN}{8} (1 - \varphi^2)$$

I亚点阵上的A原子的最近邻的原子为A的概率等于II亚点阵中A原子的平均分数

$$P_{BB} \approx B_I \cdot z \left(\frac{B_{II}}{N/2} \right) = \frac{zN}{8} (1 - \varphi^2)$$

$$P_{AB} \approx A_I \cdot z \left(\frac{B_{II}}{N/2} \right) + A_{II} \cdot z \left(\frac{B_I}{N/2} \right) = \frac{zN}{4} (1 + \varphi^2)$$



有序度引起的熵和焓的变化

$$H = \varepsilon_{AA} \cdot P_{AA} + \varepsilon_{BB} \cdot P_{BB} + \varepsilon_{AB} \cdot P_{AB}$$

$$H = (H)_{\varphi=0} + \frac{\Omega_{AB}}{4} \varphi^2 \quad (H)_{\varphi=0} = \frac{zN}{8} (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB} + 2\varepsilon_{AB})$$

$$\Omega_{AB} = zN \left[\varepsilon_{AB} - (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) / 2 \right]$$

A、B原子间的
相互作用参数

$$S = k_B \ln W = k_B \ln \left[\frac{(N/2)!}{A_I! B_I!} \right] \left[\frac{(N/2)!}{A_{II}! B_{II}!} \right]$$

$$= (S)_{\varphi=0} - \frac{R}{2} [(1+\varphi) \ln(1+\varphi) + (1-\varphi) \ln(1-\varphi)]$$

$$(S)_{\varphi=0} = R \ln 2 \quad \text{无序状态的熵}$$

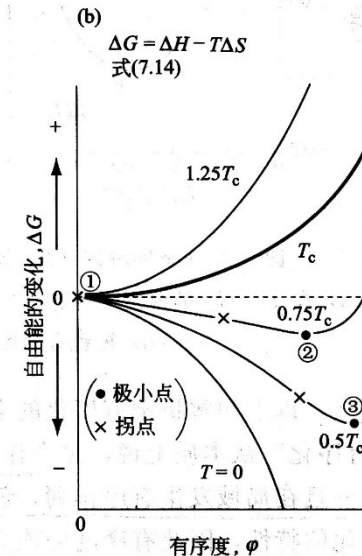
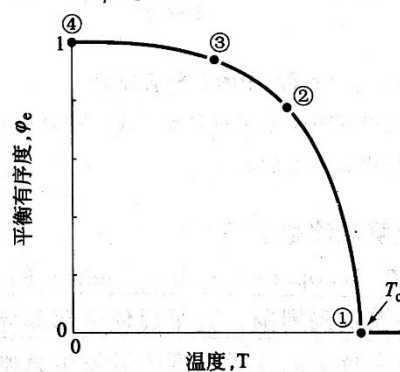
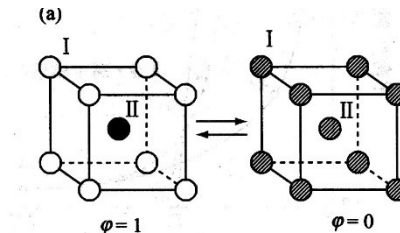


平衡有序度

$$\begin{aligned}
 (\Delta G)_{\text{有序化}} &= (\Delta H)_{\text{有序化}} - T(\Delta S)_{\text{有序化}} \\
 &= \frac{\Omega_{AB}}{4} \varphi^2 + \frac{RT}{2} [(1+\varphi)\ln(1+\varphi) + (1-\varphi)\ln(1-\varphi)]
 \end{aligned}$$

$$\left[\frac{(\Delta G)_{\text{有序化}}}{\partial \varphi} \right]_{\varphi=\varphi_e} = \frac{\Omega_{AB}}{2} \varphi_e + \frac{RT}{2} \ln \left(\frac{1+\varphi_e}{1-\varphi_e} \right) = 0$$

$$T_C = -\frac{\Omega_{AB}}{2R}$$





B-W-G模型对A:B=1:1固溶体随着CuZn型有序化进行的热容变化分析

$$(\Delta C)_{\text{有序化}} = \frac{d(\Delta H)_{\text{有序化}}}{dT} = \frac{\Omega_{AB}}{2} \varphi_e \left(\frac{d\varphi_e}{dT} \right) = -RT_c \varphi_e \left(\frac{d\varphi_e}{dT} \right)$$

$$\varphi_e \left(\frac{d\varphi_e}{dT} \right) = \frac{\varphi_e^2 (1 - \varphi_e^2)}{(1 - \varphi_e^2) - (T/T_c)} \left(\frac{1}{T} \right)$$

$$\left[\frac{(\Delta G)_{\text{有序化}}}{\partial \varphi} \right]_{\varphi=\varphi_e} = \frac{\Omega_{AB}}{2} \varphi_e + \frac{RT}{2} \ln \left(\frac{1 + \varphi_e}{1 - \varphi_e} \right)$$

dT微分

$$(\Delta C)_{\text{有序化}} = R \frac{\varphi_e^2 (1 - \varphi_e^2)}{(T/T_c) - (1 - \varphi_e^2)} \left(\frac{T_c}{T} \right)$$

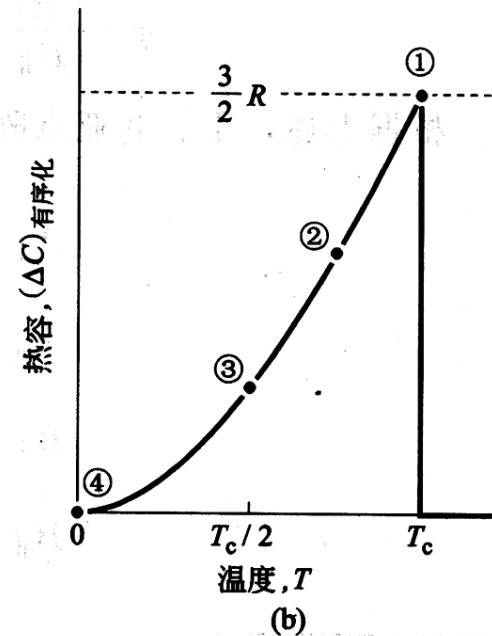
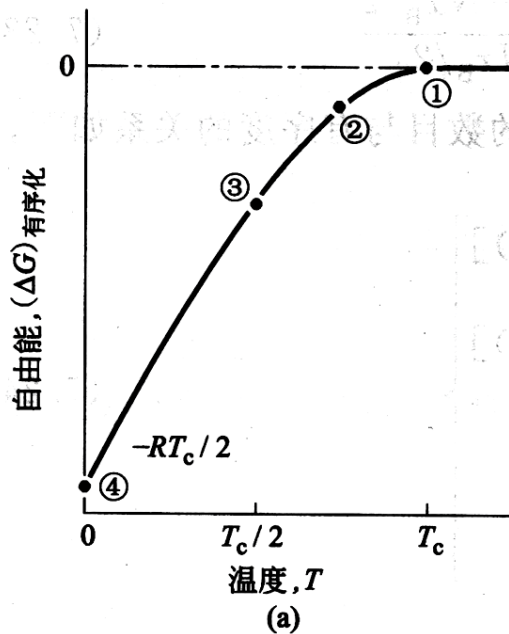
$$\left(\frac{T_c}{T} \right) = \frac{1}{2\varphi_e} \ln \left(\frac{1 + \varphi_e}{1 - \varphi_e} \right) \approx 1 + \frac{\varphi_e^2}{3}$$

$$(\varphi_e \ll 1)$$

$$[(\Delta C)_{\text{有序化}}]_{T \rightarrow T_c} = R \frac{\varphi_e^2 (1 - \varphi_e^2)^2}{(2/3)\varphi_e^2} \left(1 + \frac{\varphi_e^2}{3} \right) = \frac{3}{2} R$$



B-W-G模型对A:B=1:1固溶体随着CuZn型有序化进行的热容变化分析





B-W-G模型对CuZn型有序化的分析

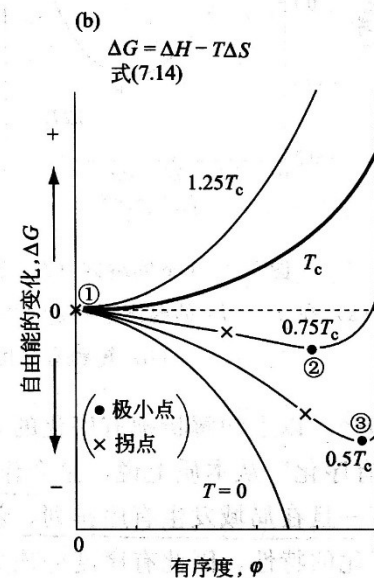
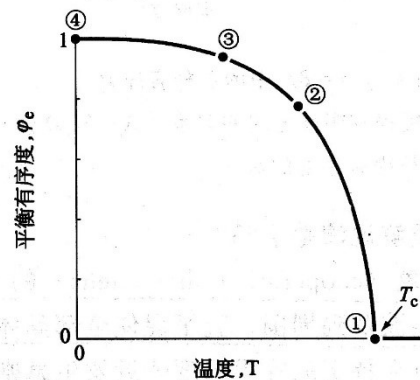
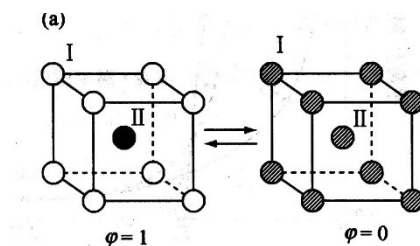
B-W-G模型对A:B≠1:1固溶体随着CuZn型有序化分析：T_c和热容

固溶体中B组元的摩尔分数为 x_B

$$A_I + A_{II} = N(1 - x_B)$$

$$B_I + B_{II} = Nx_B$$

$$A_I + B_I = A_{II} + B_{II} = \frac{N}{2}$$





B-W-G模型对A:B≠1:1固溶体随着CuZn型有序化分析：Tc和热容

固溶体中B组元的摩尔分数为 x_B

$$\varphi = \frac{B_{II} - (B_{II})_0}{(B_{II})_1 - (B_{II})_0} = \frac{B_{II} - Nx_B/2}{Nx_B/2}$$

$$\left. \begin{aligned} A_I &= \frac{N}{2} [1 - x_B (1 - \varphi)] \\ A_{II} &= \frac{N}{2} [1 - x_B (1 + \varphi)] \\ B_I &= \frac{N}{2} x_B (1 - \varphi) \\ B_{II} &= \frac{N}{2} x_B (1 + \varphi) \end{aligned} \right\}$$



B-W-G模型对A:B≠1:1固溶体随着CuZn型有序化分析：Tc和热容

$$\begin{aligned}
 (\Delta H)_{\text{有序化}} &= \Omega_{AB} x_B^2 \varphi^2 & (\Delta S)_{\text{有序化}} &= \\
 & & & -\frac{R}{2} \{ [1 - x_B(1 - \varphi)] \ln[1 - x_B(1 - \varphi)] \\
 & & & + [x_B(1 - \varphi)] \ln[x_B(1 - \varphi)] \\
 & & & + [1 - x_B(1 + \varphi)] \ln[1 - x_B(1 + \varphi)] \\
 & & & + [x_B(1 + \varphi)] \ln[x_B(1 + \varphi)] \\
 & & & - 2[(1 - x_B) \ln(1 - x_B) + x_B \ln x_B] \}
 \end{aligned}$$

Minimum

$$-\frac{4\Omega_{AB}}{RT} x_B \varphi_e = \ln \left\{ \left(\frac{1 + \varphi_e}{1 - \varphi_e} \right) \left[\frac{1 - x_B(1 - \varphi_e)}{1 - x_B(1 + \varphi_e)} \right] \right\}$$



B-W-G模型对A:B≠1:1固溶体随着CuZn型有序化分析：T_c和热容

$$\left. \begin{aligned} \ln(1 + \varphi_e) - \ln(1 - \varphi_e) &\approx 2\varphi_e + \frac{2}{3}\varphi_e^3 \\ \ln[1 - x_B(1 - \varphi_e)] - \ln[1 - x_B(1 + \varphi_e)] &\approx 2\varphi_e \frac{x_B}{1 - x_B} + \frac{2}{3}[\varphi_e x_B(1 - x_B)]^3 \end{aligned} \right\}$$

$$-\frac{\Omega_{AB}}{RT} \approx \frac{1}{2x_B(1 - x_B)} + \left[\frac{x_B^3 + (1 - x_B)^3}{12x_B(1 - x_B)^3} \right] \varphi_e^2$$

$$T_c = -\frac{2\Omega_{AB}}{R} x_B(1 - x_B)$$



B-W-G模型对CuZn型有序化的分析



B-W-G模型对A:B≠1:1固溶体随着CuZn型有序化分析：T_c和热容

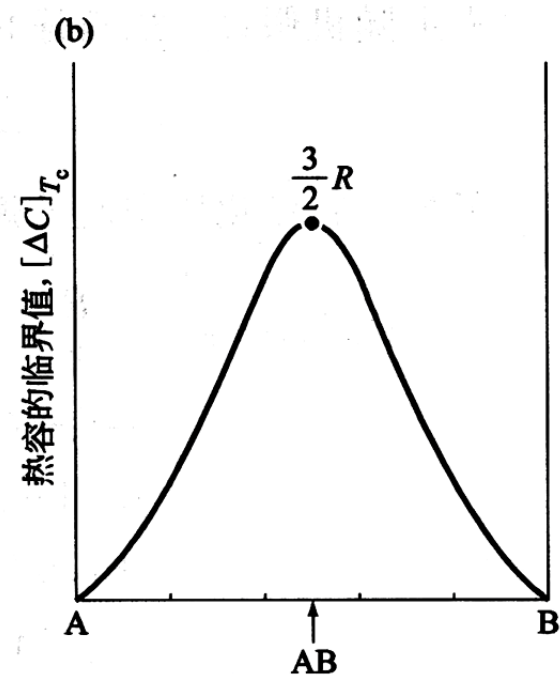
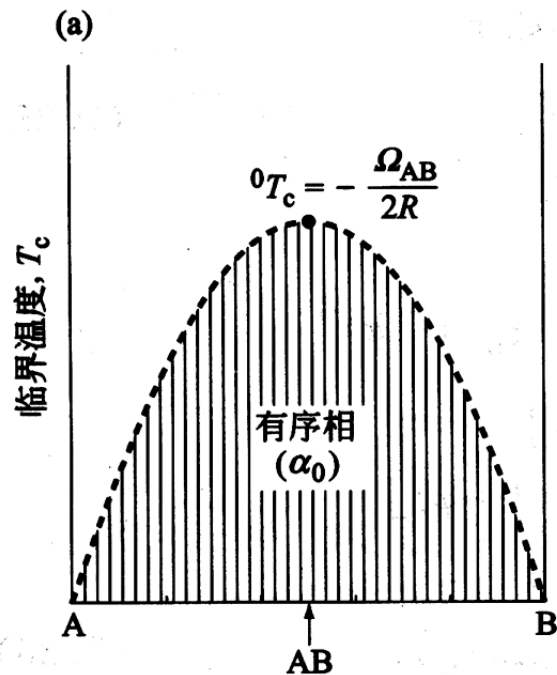
$$(\Delta C)_{\text{有序化}} = \frac{d(\Delta H)_{\text{有序化}}}{dT} = 2\Omega_{AB}x_B^2\varphi_e\left(\frac{d\varphi_e}{dT}\right)$$

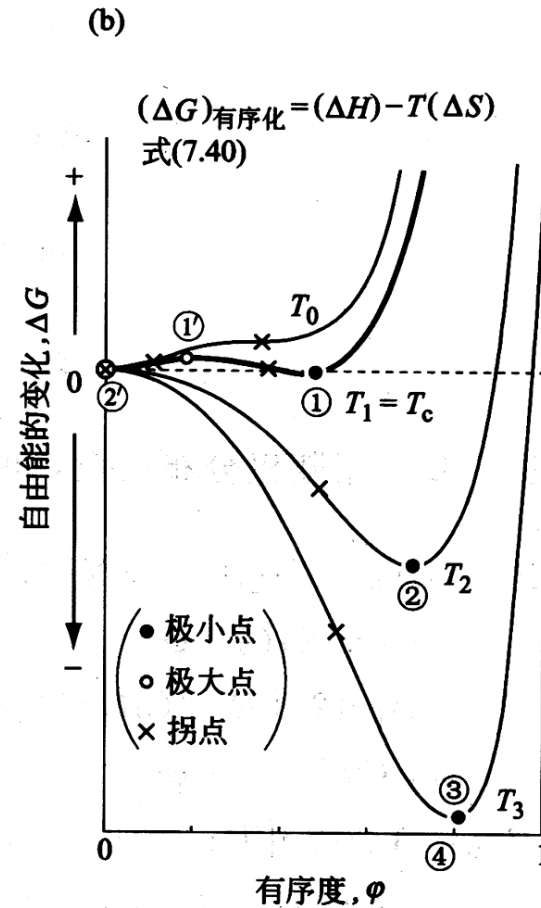
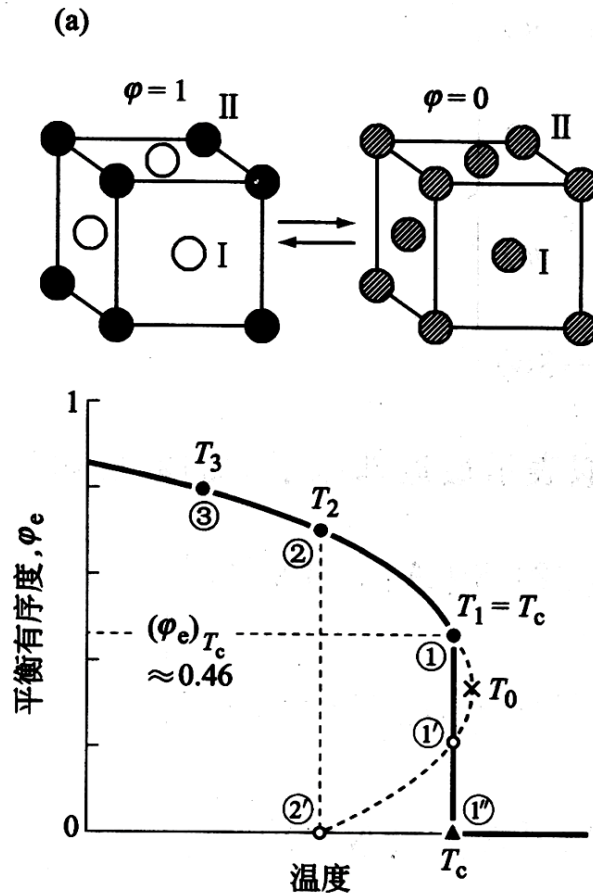
$$\varphi_e\left(\frac{d\varphi_e}{dT}\right) = \frac{3\Omega_{AB}}{RT^2} \left[\frac{x_B(1-x_B)^3}{x_B^3 + (1-x_B)^3} \right]$$

$$[(\Delta C)_{\text{有序化}}]_{T_c} = \frac{3R}{2} \left[\frac{x_B(1-x_B)^3}{x_B^3 + (1-x_B)^3} \right]$$



B-W-G模型对A:B \neq 1:1固溶体随着CuZn型有序化分析：T_c和热容



B-W-G模型对Cu₃Au型(FCC)有序化的分析



$$\Delta G^{\beta \rightarrow \alpha} \approx \left[\frac{d(G^{\alpha} - G^{\beta})}{dT} \right]_{T_C} \bullet \Delta T$$

$$(\Delta G)_{CuZn} \approx -\frac{3R}{2T_C} (\Delta T)^2$$

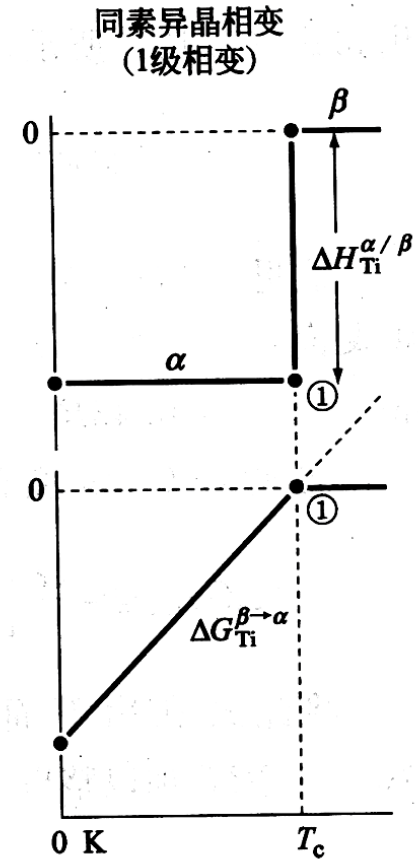
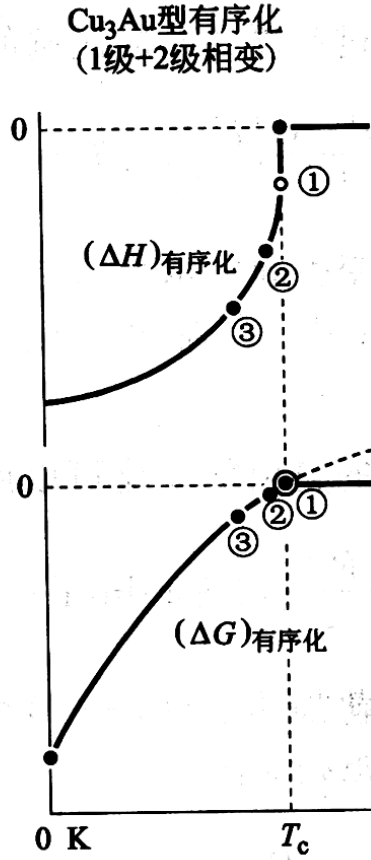
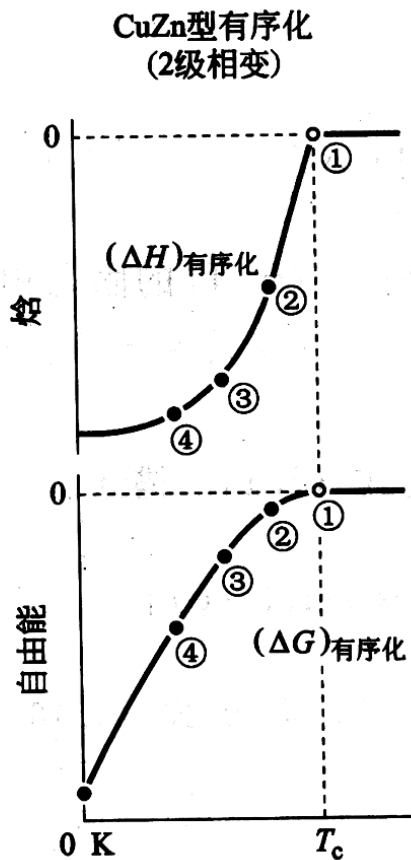
$$(\Delta H)_{Cu_3Au} \approx \frac{\Omega_{CuAu}}{16} (\varphi)^2 = 0.096RT_C \quad \varphi: 0 \rightarrow 0.46$$



有序化转变的分类



$$(\Delta G)_{\text{CuZn}} \approx -\frac{3R}{2T_c} (\Delta T)^2 \quad (\Delta H)_{\text{Cu}_3\text{Au}} \approx \frac{\Omega_{\text{CuAu}}}{16} (\varphi)^2 = 0.096RT_c \quad \varphi: 0 \rightarrow 0.46 \quad \Delta G^{\beta \rightarrow \alpha} \approx \left[\frac{d(G^\alpha - G^\beta)}{dT} \right]_{T_c} \bullet \Delta T$$





用只考虑最近邻原子间相互作用的**B-W-G**模型来分析**CuAu** ($L1_0$) 型有序化 (如图所示), 试证明可以用下式来表示有序化的临界温度。

$$T_C = -\frac{\Omega_{AB}^{fcc}}{6R}$$

