第 35 卷 第 7 期
1999 年 7 月

金 属 学 报
ACTA METALLURGICA SINICA

Vol.35 No.7
July 1999

β'Cu–Zn 合金中温片状相 α_1 位移相变的热力学分析 *

武晓雷
(中国科学院力学研究所非线性连续介质力学开放实验室，北京 100080)

摘 要 对 β'Cu–Zn 合金的中温片状相 (α_1) 在母相溶质原子贫化区的同成分位移相变机制进行了热力学分析. 结果表明: 相变驱动力随贫化区溶质成分的减小而增加，贫化至确定成分时驱动力可在整个相变温区为负值，因此，α_1 在贫化区的位移相变具有热力学可能性.

关键词 β'Cu–Zn 合金，片状相，热力学，切变，溶质贫化

中图法分类号 TG111.3, TG139 **文献标识码** A **文章编号** 0412–1961(1999)07–0682–03

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF α_1 PHASE FORMED BY SHEAR IN SOLUTE–DEPLETED REGIONS OF β'Cu–Zn ALLOYS

WU Xiaolei
Laboratory for Non–Linear Continuous Media of Mechanics, Institute of Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080
Correspondent: WU Xiaolei, associate professor, Tel: (010)62545533-3018, Fax: (010)62561284, E-mail: xlwu@cc5.imech.ac.cn
Manuscript received 1999-02-23, in revised form 1999-04-23

ABSTRACT The formation mechanism of the plate–shaped α_1 phase formed at temperatures above the martensite range in β'Cu–Zn alloys was analysised thermodynamically. The shear mechanism of the α_1 formation was proposed as $\beta' \rightarrow \beta'_1 + \beta'_2 \rightarrow \alpha'_1 + \beta'_2 \rightarrow \alpha_1 + \beta'_2$, where $\beta', \beta'_1, \beta'_2$ and α'_1 represent the parent phase, the solute–depleted region, enriched region and the α_1 embryo, respectively. Thermodynamic calculation indicated that the chemical driving force of the α_1 formation increases with the reduction of the solute concentration in the depleted region. The driving force becomes negative when the depletion reachs a certain degree within the whole reaction temperature range. In addition, the depleted concentration is higher than the equilibrium one of the phase boundary. Therefore, the shear formation of α_1 in the solute–depleted region could be realized thermodynamically.
KEY WORDS β'Cu–Zn alloy, plate–shaped product, thermodynamics, shear, solute–depleted region

Garwood[1] 首次观察到 β'Cu 基合金的中温片状相 α_1，随后建立了 α_1 的位移相变机制 [1–3]. Takezawa 和 Sato[4] 提出在 α_1 相变孕育期内存在溶质原子的扩散偏聚并形成溶质原子贫化区，内耗分析 [5–8] 表明孕育期内存在溶质原子扩散偏聚引起的内耗峰，高分辨分析电镜进一步证实预相变的实质为形成溶质贫化区 [6–8]. 利用高空间分辨率分析电镜，测得初期形成 α_1 的溶质含量与基体不同且大于相应的相图平衡成分 [9,10]，位错附近存在溶质贫化现象 [9]，亦观察到在 α_1 生长前端存在非连续的和具有剪切特征的应力、应变场及 α_1 在该区域的形成 [11,12]，表明晶体缺陷及应力应变场可导致溶质扩散并进一步形成 α_1 生长的溶质贫化环境. 因此，溶质原子的扩散偏聚存在于 α_1 相变的孕育期以及初期长大过程，α_1 可在母相溶质原子贫化区进行同成分位移相变 [4,6,7,9]. 此外，存在完全相反的实验结果及相变机制 [13,14]. β'Cu–Zn 合金 α_1 位移相变一直存在着驱动力不足的热力学障碍 [15,16]，迄今尚未解决，本文对此进行了研究.

1 模型

β'Cu 基合金的中温片状相 α_1 在母相溶质原子贫化区进行同成分位移相变可表示为

$$\beta' \rightarrow \beta'_1 + \beta'_2 \rightarrow \alpha'_1 + \beta'_2 \rightarrow \alpha_1 + \beta'_2 \qquad (1)$$

* 国家自然科学基金资助项目 5917103
收到初稿日期：1999-02-23，收到修改稿日期：1999-04-23
作者简介：武晓雷，男，1965 年生，副研究员，博士

式中，β', β'_1 及 β'_2 分别表示母相基体、母相溶质原子贫化区及富化区 (其溶质原子 Zn 的原子分数分别为 x_0, x_d 及 x_e); α_1 及 α'_1 分别表示中温片状相及其核胚; 溶质原子 Zn 的原子分数均为 x_d.

孕育期的自由能变化

$$\Delta G_1 = \Delta G_s + \Delta G^{\beta'\to\beta'_1+\beta'_2} \tag{2}$$

式中，ΔG_s 为晶体缺陷本身的自由能变化，是溶质贫化区形成的非化学驱动力，$\Delta G^{\beta'\to\beta'_1+\beta'_2}$ 对应于 $\beta'\to\beta'_1+\beta'_2$ 的 Gibbs 自由能变化，为需克服的能量壁垒 (自由能的单位均为 J/mol).

溶质原子贫化区形成的热力学临界条件为

$$\Delta G_1 = 0 \tag{3}$$

$\Delta G^{\beta'\to\beta'_1+\beta'_2}$ 可表示为

$$\Delta G^{\beta'\to\beta'_1+\beta'_2} = \varphi_n[G^{\beta'}(x_d) - G^{\beta'}(x_0)] + \varphi_N[G^{\beta'}(x_e) - G^{\beta'}(x_0)] \tag{4}$$

式中，φ_n 及 φ_N 分别为贫化区及富化区的体积分数; $G^{\beta'}(x_d)$ 及 $G^{\beta'}(x_0)$ 分别为不同溶质含量有序 β' 基体的 Gibbs 自由能.

φ_n 与 φ_N 存在以下关系

$$\varphi_N(x_e - x_0) = \varphi_n(x_0 - x_d) \tag{5}$$

将式 (5) 代入式 (4) 并且取极限，则单位体积的 $\Delta G^{\beta'\to\beta'_1+\beta'_2}$ 为

$$\Delta G^{\beta'\to\beta'_1+\beta'_2} = G^{\beta'}(x_d) - G^{\beta'}(x_0) + (x_0 - x_d)\mathrm{d}G^{\beta'}/\mathrm{d}x \tag{6}$$

$G^{\beta'}$ 可表示为 [16]

$$G^{\beta'} = G^{\beta} + G^{\beta\to\beta'} \tag{7}$$

式中，G^{β} 及 $G^{\beta\to\beta'}$ 可表示为 [16]

$$G^{\beta} = (1 - x_{Zn})G_{Cu} + x_{Zn}G_{Zn} + E^{\beta}(1 - x_{Zn})x_{Zn} + RT[(1 - x_{Zn})\ln(1 - x_{Zn}) + x_{Zn}\ln x_{Zn})] \tag{8}$$

$$G^{\beta\to\beta'} = -18425\eta^2 - RT[2(1 - x_{Zn})\ln(1 - x_{Zn}) + 2x_{Zn}\ln x_{Zn} - (\eta + 1 - x_{Zn})\ln(\eta + 1 - x_{Zn}) - (x_{Zn} - \eta)\ln(x_{Zn} - \eta) - (x_{Zn} + \eta)\ln(x_{Zn} + \eta) - (1 - x_{Zn} - \eta)\ln(1 - x_{Zn} - \eta)]/1.34 \tag{9}$$

式中，x_{Zn} 为 Zn 的原子分数; R 及 T 分别为气体常数及绝对温度; E^{β} 为交互作用参数 (43014 J/mol); η 为有序参数 [16], 可表示为

$$(\eta/0.32)^2 + (T/700)^5 = 1 \tag{10}$$

将式 (7 − 10) 代入式 (6), 可得到

$$\Delta G^{\beta'\to\beta'_1+\beta'_2} = -43014(x_0 - x_d)^2 + RT\{0.66\ln[(1 - x_d)/(1 - x_0)] + 0.66x_d\ln[x_d(1 - x_0)/x_0(1 - x_d)] + (\eta + 1 - x_d)\ln[(\eta + 1 - x_0)/(\eta + 1 - x_d)] + (x_d - \eta)\ln[(x_0 - \eta)/(x_d - \eta)] + (x_d + \eta)\ln[(x_0 + \eta)/(x_d + \eta)] + (1 - x_d - \eta)\ln[(1 - x_0 - \eta)/(1 - x_d - \eta)]\}/1.34 \tag{11}$$

贫化区形成后，α_1 在该区域进行同成分位移式相变，自由能变化

$$\Delta G_2 = \Delta G^{\beta'_1\to\alpha'_1} + \Delta G^{\alpha'_1\to\alpha_1} \tag{12}$$

式中，$\Delta G^{\beta'_1\to\alpha'_1}$ 及 $\Delta G^{\alpha'_1\to\alpha_1}$ 分别对应 $\beta'_1\to\alpha'_1$ 及 $\alpha'_1\to\alpha_1$ 的自由能变化，为相变驱动力及相变阻力.

$\Delta G^{\beta'_1\to\alpha'_1}$ 可表示为 [16]

$$\Delta G^{\beta'_1\to\alpha'_1} = 8738\eta^2 - 7232.4 + 20874.32x_d - 13967x_d^2 + (3.14 - 3.94x_d)T - 8.17\times10^{-4}x_dT^2 \tag{13}$$

因此，α_1 形成的驱动力

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G^{\beta'_1\to\alpha'_1} = -\Delta G^{\beta'\to\beta'_1+\beta'_2} + \Delta G^{\beta'_1\to\alpha'_1} \tag{14}$$

由式 (11, 13) 即可得到 ΔG.

2 计算结果与讨论

图 1 为 Cu−42%Zn 合金相变驱动力与相变温度及溶

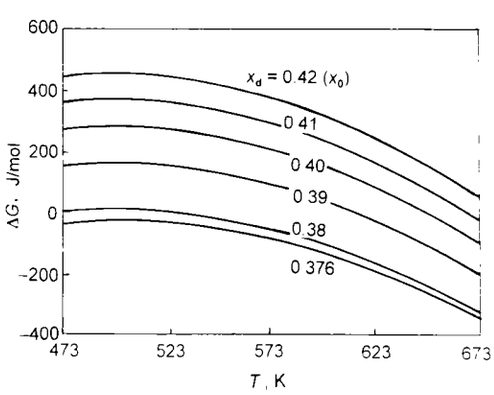

图 1 Cu−42%Zn 合金 α_1 相变驱动力 ΔG 与相变温度 T 的关系

Fig.1 The driving force of α_1 formation (ΔG) *vs* temperature (T) in Cu−42%Zn alloy

质贫化程度的关系. 可以看出, α_1 进行与母相同成分的位移相变时 ($x_d = x_0$), ΔG 在整个转变温区 (450 − 630 K) 均为正值, 表明在热力学上 α_1 不可能进行与马氏体完全一致的位移相变, 与文献 [16] 的分析结果一致. 然而, 随溶质 Zn 贫化程度的增加, 即 $x_d < x_0, \Delta G$ 从高温至低温逐渐变为负值, 当贫化至 $x_d = 0.376$ 时, 在全部转变温区的 ΔG 均为负值, 预示 α_1 可在母相溶质原子贫化区进行同成分位移相变. 文献 [7, 8] 利用高分辨率 ATEM 测得该成分合金在 540 K 时, 孕育期内母相基体的溶质 Zn 贫化程度以及相变初期 α_1 的 Zn 成分均在 0.38 左右, 从图 1 可看出此时的 ΔG 为负值, 表明热力学上可进行位移相变, 计算结果与实验吻合较好.

中温 α_1 位移形成的阻力小于马氏体相变的阻力 [4,7,9], 文献 [17] 测得马氏体相变的阻力为 10.4 J/mol, 可取此值近似为 α_1 形成的临界阻力. 令 $\Delta G = -10.4$ J/mol, 由式 (14) 可得到 Cu−42%Zn 合金对应不同相变温度的 x_d, 如图 2 所示, 图中还给出平衡相的相界成分. 可以看出在整个转变温区内, x_d 均大于对应温度的相界平衡成分, 表明贫化区并未贫化至平衡程度, 同时亦说明 α_1 含部分过饱和溶质原子, 其形成具有位移相变特征.

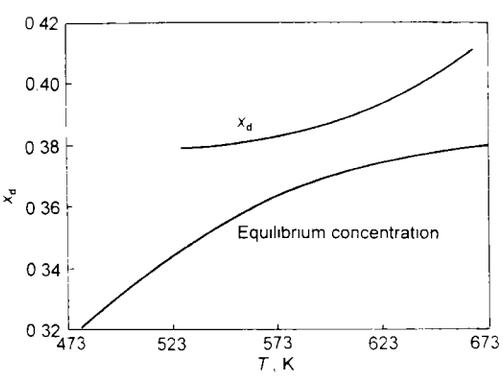

图 2 Cu−42%Zn 合金贫化区溶质含量 x_d 与相变温度 T 的关系

Fig.2 Zn concentration in depleted region (x_d) *vs* temperature (T) in Cu−42%Zn alloy

β' Cu−Zn 合金中 α_1 与马氏体均为 9R 结构的位移相变产物, 但马氏体进行与母相同成分的位移相变, 而 α_1 则在溶质原子贫化区进行同成分相变, 溶质扩散存在于孕育期及形核长大阶段, α_1 的形成为位移相变与溶质扩散的耦合过程, 因而 α_1 的位移形成具有热力学可能性, 这与 Fe−C 及 Fe−C−X 合金中的热力学研究结果 [18,19] 一致. 文献 [16] 研究了 α_1 位移形成 ($\beta' \to \alpha_1$, α_1 与母相同成分) 与扩散形成 ($\beta' \to \beta'_1 + \alpha_1$) 的热力学, 得出 $\Delta G^{\beta' \to \alpha_1} > 0$, 认为热力学上 α_1 不能位移形成, 然而其模型中未考虑孕育期及相变过程中的溶质扩散.

3 结论

对 β'Cu−Zn 合金中 α_1 在母相溶质原子贫化区的位移相变机制进行了热力学分析, 计算表明: α_1 的相变驱动力随贫化区溶质 Zn 含量的减小而增加; 当贫化至 0.376 时, 在整个转变温区的相变驱动力为负值, 足以克服相变阻力. 同时, 贫化区的溶质成分大于相界平衡成分, 计算与实验较好吻合, 因而 α_1 在母相溶质原子贫化区的位移相变具有热力学可能性.

参考文献

[1] Garwood R D. *J Inst Met*, 1954−1955; 83: 64
[2] Garwood R D, Hull D. *Acta Metall*, 1958; 6: 98
[3] Cornelis I, Wayman C M. *Acta Metall*, 1974; 22: 301
[4] Takezawa K, Sato S. *Metall Trans*, 1990; 21A: 1541
[5] Ghilarducci A, Ahlers M. *J Phys F: Metal Phys*, 1983: 13 : 1757
[6] Shen H M, Zhang Z F, Yang Y Q, Rui L M, Wang Y N, Shen G J. *Acta Metall Mater*, 1994; 42: 657
[7] Kang M K, Yang Y Q, Wei Q M, Yang Q M, Meng X K. *Metall Mater Trans*, 1994; 25A: 1941
[8] Yang Y Q, Zhang Z F, Shen H M, Wang Y N, Zhao X N, Hong J M, Kang M K. *Mater Lett*, 1993; 17: 369
[9] Wu M H, Hamada Y, Wayman C M. *Metall Mater Trans*, 1994; 25A: 2581
[10] Tadaki T, Shimizu K. *Metall Mater Trans*, 1994; 25A: 2569
[11] Meng X K, Kang M K, Yang Y Q, Liu D H. *Metall Mater Trans*, 1994; 25A: 2601
[12] Yang Y Q, Liu D H, Meng X K, Kang M K. *Metall Mater Trans*, 1994; 25A: 2609
[13] Aaronson H I, Hirth J P. *Scr Mater*, 1995; 33: 347
[14] Aaronson H I, Hirth J P, Rath B B, Wayman C M. *Metall Mater Trans*, 1994; 25A: 2655
[15] Hsu T Y(Xu Z Y), Zhou X W. *Acta Metall*, 1989; 37: 3091
[16] Hsu T Y(Xu Z Y), Zhou X W. *Acta Metall*, 1989; 37: 3095
[17] Hsu T Y(Xu Z Y), Zhou X W, Humbeeck J V, Delaey L. *Scr Metall Mater*, 1991; 25: 165
[18] Wu X L, Zhang X Y, Kang M K, Meng X K, Yang Y Q, Han D. *Mater Lett*, 1995; 22: 141
[19] Wu X L, Zhang X Y, Meng X K, Kang M K, Yang Y Q. *Mater Trans Jpn Inst Met*, 1994; 35: 782