

形核长大转变过程动力学普遍方程的推导*

郁 鸽

(华南理工大学机电系, 广州 510641)

摘要 理论上研究了以形核长大机制进行的转变过程的动力学的新方法. 理论推导从有限的非均匀体系出发, 由计算特定瞬间和地点的存留概率入手, 从而得到适合普遍情况的动力学方程.

关键词 相变动力学 形核长大 Avrami 方程 普遍体系

相变动力学着重研究以形核长大方式进行的转变过程, 确定各种退火条件下不同材料的转变率与时间的依赖关系, 直接用以指导生产实践. 近年来在材料科学领域得以广泛应用的一系列新工艺; 如气相沉积、快速凝固、离子注入等, 均以远离热力学平衡态为标志, 材料的性能于是在很大程度上取决于相关的转变过程的动力学行为.

1 传统的处理方法

翻开物理冶金学经典教程到相变动力学一节, 总有一段推导过程的演示, 所得公式或被称为 Johnson-Mehl 理论, 或被称为 Avrami 方程, 实质上并没有区别^[1]. 通常 Avrami 方程的推导过程分为 2 步: 第 1 步, 假设均匀体系里的每一晶粒可以互不干扰地自由生长, 相当于符合无限大体系的最初瞬间行为; 第 2 步, 考虑实际情况应带来的校正, 主要考虑两方面的影响, 晶粒碰撞导致在界面处生长截止以及已转变区域事实上无法形核. 在第 1 步的处理中, 通常假定晶粒一旦形核, 立即以恒定的长大速度自由生长, 如果引入“扩张体积” (extended volume) V_{EX}^β 的概念, 以上标 β 代表转变产物, 下标 EX 表示扩张体积, 由假设不难得到

$$V_{EX}^\beta = \int_0^t v_t \cdot IV dt, \quad (1)$$

此处以 V 表示总体积, 以 I 表示单位时间单位体积的形核率, 则 $IVdt$ 项相当于 τ 时刻 $d\tau$ 时间间隔内形成的晶核的总数. v_t 相应于 τ 时刻形核的晶粒长大到 t 时刻的体积, 如果以 λ 表示长大速度, 对于一维、二维及三维情况分别有 $v_t = 2\lambda(t-\tau)$, $\pi\lambda^2(t-\tau)^2$, $4\pi\lambda^3(t-\tau)^3/3$. 进入第 2 步, Avrami 的处理相当于作以下假设, 在 $d\tau$ 时间间隔内, 扩张体积的增量与实际体积成正比, 而实际体积增量则与未转变的体积部分成正比, 即

1995-07-18 收稿, 1996-03-21 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目

$$\frac{dV_{EX}^\beta}{V} = \frac{dV^\beta}{V - V^\beta}. \quad (2)$$

综合这 2 个式子, 便得到长期以来一直被沿用的 Avrami 方程的一般形式^[1~3]:

$$Q = 1 - \frac{V^\beta}{V} = \begin{cases} \exp\left[-2\lambda \int_0^t 2I(t-\tau)d\tau\right], & \text{一维,} \\ \exp\left[-\pi\lambda^2 \int_0^t I(t-\tau)^2 d\tau\right], & \text{二维,} \\ \exp\left[-\frac{4}{3}\pi\lambda^3 \int_0^t I(t-\tau)^3 d\tau\right], & \text{三维,} \end{cases} \quad (3)$$

Q 表示未转变的体积分数. Avrami 处理方法的局限性是显而易见的. 第 1 步及第 2 步的推导都需要无限大体系和处处均匀的近似, 于是不能处理牵涉局部行为的问题. 其次, 由于最后的动力学公式是借助于辅助公式间接得到的, 无法逐步考察每一瞬间的性质. 最有争议的是方程 (2) 的有效性, 至今为止的有关证明都比较牵强, 缺乏足够的说服力.

2 基本推导的预备

本文的推导拟以最简单最直观的长大速度保持不变及形核率不随位置变化的一维体系为例, 首先介绍概念及交待基本思路, 然后推广到一般情况. 如果将总长度为 L 的一维体系等分为 M 个格点, 就得到有限的离散体系. 再把时间划分为步长 $L/(\lambda M)$ 的时间单元, 形核后的晶体每长大一步就相当于吞并一个相邻的未转化格点. 转变进行到第 n 步任一格点可能发生形核的概率为

$$p_n = I \Delta x \Delta t = \frac{IL}{\lambda M^2}. \quad (4)$$

由此可以求得任一格点到 n 步为止尚未形核的概率

$$q_n = \prod_{i=1}^n (1 - p_i). \quad (5)$$

任一被考察格点在第 n 步为止不被在它的 s 次邻位形成的特定晶粒吞并的概率, 等于它的 s 次邻位直到 $n-s$ 步尚未形核的概率, 即 q_{n-s} . 显然, 为使被考察格点在第 n 步尚未转变必须保证在此时刻它不被在所有相邻位置上形成的晶粒所吞并. 这意味着任一格点到 n 步尚未发生转变的存留概率可以表为

$$Q_n = q_n \left(\prod_{i=1}^{n-1} q_{n-i} \right)^2, \quad (6)$$

这里求平方是考虑了一维情况的两个方向的等价邻位. 将 (4), (5) 两式代入 (6) 式, 不难解出解析表过式, 文献[4] 对此有详尽的推导和讨论, 并对长大速度为定值的二维及三维均匀体系作了同样处理.

3 普遍方程

本文主要考虑形核率和长大速度两者既随时间又随地点变化的普遍情况, 整个推导实际上遵循上一节介绍的基本原理. 作连续介质处理, 类似于(4)式, 对应体系内位置 r 点的微小体积元 ΔV 在 t 时刻 Δt 时间间隔内生核的概率可以表为

$$p(t, r) = I(t, r) \Delta t \Delta V. \quad (7)$$

与(5)式的导出同理, 该体积元直到时刻 t 未曾形核的概率是

$$q(t, r) = \prod_{i=1}^{t/\Delta t} [1 - p(i\Delta t, r)] = \exp\left(-\Delta V \int_0^t I(t, r) dt\right). \quad (8)$$

求 r_0 点 t 时刻的存留概率, 需要考虑的仍是两条, 一是在该点处本身不形核, 二是不被周围环境生成的晶粒所吞并. 按照连续介质处理, 此处第1项的概率与第2项相比是个无穷小量. r_0 点保证到 t 时刻不转变, 需要临近的 r' 点在某一 τ 时刻前不能形核. 仿照(6)式可以写出

$$Q(t, r_0) = \prod_{r_i \in V} q(\tau_i, r_i) = \exp\left[-\int_{r' \in V} \int_0^t I(u, r') du dV\right], \quad (9)$$

连乘或积分考虑所有临近的 r' 点. τ 的定义是, τ 时刻在 r' 点形成的晶核于 t 时刻恰好到达 r_0 点. 考虑一般情况, 把长大速度表述为 $\lambda(t, r', \theta, \varphi)$, 以 θ 和 φ 代表长大方向 (按习惯写法表示矢径在球坐标上的两个夹角), 把长大速度看作既是时间和地点又是长大方向的函数. 时间 τ 于是由下列积分确定:

$$\int_{\tau}^t \lambda[u, r(u), \theta_0, \varphi_0] du = |r' - r_0|, \quad (10)$$

这是一个沿长大方向 $r' - r_0$ 的线积分. 如果令(9)式的体积分沿 $\tau = \text{const}$ 的曲面进行, 就得到更直观的形式:

$$Q(t, r) = \exp\left[-\int_0^t \oint \lambda(\tau, r', \theta, \varphi) \int_0^{\tau} I(u, r') du \cos\alpha dS d\tau\right]. \quad (11)$$

该式子中的曲面积分包含所有 r' 点, 假定晶粒在这些点于相同的 τ 时刻形核, 都能够通过长大在相同的 t 时刻到达 r_0 点. $\cos\alpha = \frac{n \cdot (r' - r_0)}{|r' - r_0|}$ 表示 r' 处曲面的法向 n 与长大方向夹角的余弦.

4 讨论

首先讨论各向同性长大及完全均匀的特例. 公式(11)简化为

$$Q(t) = \exp\left[-\int_0^t \lambda(\tau) \int_0^{\tau} I(u) du \oint dS d\tau\right]. \quad (12)$$

对于简单的一维体系, 曲面积分本身等于2. 二维情况曲面积分域是半径为 R_t 的圆周, 三维

则是半径为 R_t 的球面. 两者的半径均由式子 $R_t = \int_{\tau}^t \lambda(u) du$ 决定. 于是得到

$$Q(t) = \begin{cases} \exp \left[-2 \int_0^t \lambda(\tau) \int_0^{\tau} I(u) du d\tau \right], & \text{一维,} \\ \exp \left[-2\pi \int_0^t \lambda(\tau) \int_0^{\tau} I(u) du \int_{\tau}^t \lambda(u) du d\tau \right], & \text{二维} \\ \exp \left\{ -4\pi \int_0^t \lambda(\tau) \int_0^{\tau} I(u) du \left[\int_{\tau}^t (u) du \right]^2 d\tau \right\}, & \text{三维.} \end{cases} \quad (13)$$

改变多重积分的积分顺序上述公式可改写为

$$Q(t) = \begin{cases} \exp \left[-2 \int_0^t I(\tau) \int_{\tau}^t \lambda(u) du d\tau \right], & \text{一维,} \\ \exp \left[-\pi \int_0^t I(\tau) \left(\int_{\tau}^t \lambda(u) du \right)^2 d\tau \right], & \text{二维} \\ \exp \left[-\frac{4\pi}{3} \int_0^t I(\tau) \left(\int_{\tau}^t \lambda(u) du \right)^3 d\tau \right], & \text{三维.} \end{cases} \quad (14)$$

尤其当 λ 是常数时, 得到与 Avrami 的推导公式 (3) 完全同样的结果. 这意味着传统的 Avrami 等人的推导得到了验证, 从而为长期以来有关 Avrami 方程有效性的争论作出了结论.

方程 (14) 描述的形核率和长大速度同为时间的函数的情况, 为研究变温过程的转变提供了工具. 就形核率和长大速度对温度的依赖关系这方面的问题, 对于部分体系实验和理论上研究得比较透彻, 掌握了实际情况下温度随时间的变化规律, 如冷却曲线或升温曲线, 不难根据 (14) 式求得转变率曲线.

本文的推导基于概率计算, 在没有附加任何假设条件下, 导出了方程 (11). 由于没有均匀体系及稳态过程等条件限制, 实质上可以应用于普遍的固态转变, 包括多相体系、择优形核、择优长大等复杂问题. 至于如何描述形核率及长大速度, 必须根据具体的转变过程, 采用相应的物理模型^[2], 包括原子尺度的模拟结果^[5, 6]. 在计算不同时间不同地点发生的不同事件的概率的基础上, 原则上能够求出几个事件的相互关联的概率, 例如多个转变过程的综合效应、两个晶粒相碰于某一点的概率、两个格点同属一个晶粒的概率. 在本文作者将发表的系列文章里, 就是根据这些原理, 解决若干实践中感兴趣的问题, 如晶粒度分布的统计公式、晶格缺陷局部择优生核^[3]、转变过程织构的形成等问题.

考虑更一般的可压缩体系, 将方程 (7) 进一步扩展得到

$$p(t, \mathbf{r}) = I(t, \mathbf{r}) \rho(t, \mathbf{r}) dt dV, \quad (15)$$

这里的 ρ 表示参与相变的状态点的密度. 加入密度变化的条件, 公式 (11) 的扩展形式为

$$Q(t, \mathbf{r}) = \exp \left[- \int_0^t \oint \lambda(\tau, \mathbf{r}', \theta, \varphi) \int_0^{\tau} I(u, \mathbf{r}') \rho(u, \mathbf{r}') du \cos \alpha \rho(\tau, \mathbf{r}') dS d\tau \right]. \quad (16)$$

与体系的运动方程联立,可以解得密度随时间地点变化的规律,则方程(16)可以推广到含有液气相的体系的转变过程.

5 结语

本文的结果表明以概率计算方法为基本原理的新的研究方法是解决转变过程动力学问题的可靠手段. 由于使用了很宽的前提条件,基本方程(9)及(16)原则上为求解普遍的相变及组织转变过程提供了途径. 应用于最简单的均匀体系,本文的推导验证了 Avrami 方程的有效性.

参 考 文 献

- 1 Christian J W. Transformation in Metals and Alloys. Oxford: Pergamon Press, 1981
- 2 Aaronson H I. Atomic mechanisms of nucleation and growth and comparison with shear transformation. Metall Trans, 1993, 24A: 241
- 3 Cahn J W. Kinetics of grain boundary nucleated reactions. Acta Metall, 1956, 4: 449
- 4 Yu G, Lai J K L. Kinetics of transformation with nucleation and growth mechanism: Fundamentals of derivation and one-dimensional model. J appl Phys, 1995, 78: 5 965; Kinetics of transformation with nucleation and growth mechanism: Two-and three-dimensional models. J appl Phys, 1996, 79: 3 504
- 5 Yu G. Trapping of point defects. Phys Rev, 1992, B46: 642
- 6 Yu G, Lücke K. Theory of the kinetics of short range order formation. Acta Metall, 1992, 40: 2 523