

第二十二讲 材料中的相变

主讲人：张骞

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

相变又是
什么？

相是物质性能变化和稳定性结构的基础。相变是物质性能变化和稳定性结构的基础。

相变是物质性能变化和稳定性结构的基础。相变是物质性能变化和稳定性结构的基础。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

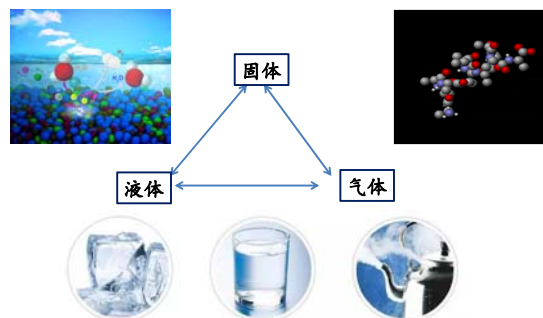
相变的分类

分类方法有很多，目前有以几种：

- 一、按物质状态划分
- 二、从热力学角度划分
- 三、按相变发生的机理来划分

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

按物质状态划分



材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

从热力学角度划分：

根据相变前后热力学函数的变化，可将相变分为一级相变、二级相变和高级相变。

1. 一级相变：在临界温度、压力时，化学位的一阶偏导数不相等的相变。

两相能够共存的条件是化学位相等。

$$\mu_1 = \mu_2$$

相变时：体积V，熵S，热焓H发生突变

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P \neq \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P \quad \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T \neq \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -\bar{S} \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = \bar{V}$$

一般熔化，
蒸发，升华
相变属于这一类。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

2. 二级相变：在临界温度、临界压力时，化学位的一阶偏导数相等，而二阶偏导数不相等的相变。

$$\mu_1 = \mu_2 \quad \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P \quad \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T$$

因为：恒压热容

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_P = -\frac{C_P}{T}$$

材料压缩系数

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2}\right)_T = -V\beta \quad \beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

材料体膨胀系数

$$\frac{\partial^2 U}{\partial T \partial P} = V\alpha \quad \alpha = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

所以二级相变时，系统的化学势、体积、熵无突变，但

$$\Delta C_p \neq 0$$

$$\Delta \beta \neq 0$$

$$\Delta \alpha \neq 0$$

一般合金的有序-无序相变，磁转变，超导转变属于这一类。

所以热容、热膨胀系数、压缩系数均不连续变化，即发生实变。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

3. 高级相变：

在临界温度，临界压力时，一阶，二阶偏导数相等，而三阶偏导数不相等的相变成为三级相变。

实例：量子统计爱因斯坦玻色凝结现象为三级相变。

依次类推，自由焓的n-1阶偏导连续，n阶偏导不连续时称为高级相变。二级以上的相变称为高级相变，一般高级相变很少，大多数相变为低级相变。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

按照动力学分类**✓按照原子迁移特征分**

- 扩散型相变
- 无扩散型相变

✓按结构变化即转变速度快慢分

- 重构型相变
- 位移型相变

9

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

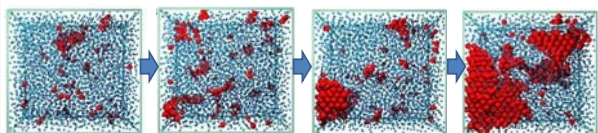
按相变发生的机理分类

- 1、成核-生长机理
- 2、斯宾那多分解
- 3、马氏体相变
- 4、有序-无序转变

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

成核-生长机理是最重要最普遍的机理

许多相变是通过成核与生长过程进行的。这两个过程都需活化能。如，单晶硅的形成、溶液中析晶等。

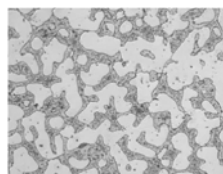


11

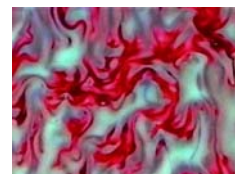
材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

斯宾那多分解

又称为不稳定分解，拐点分解或旋节分解，是由于组成起伏引起的热力学上的不稳定性而产生的。



合金凝固溶析出



玻璃的分相

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

表1 两种相变机理的主要差别

	亚 稳	不 稳
成 分	第二相组成不随时间变化	第二相组成随时间而连续向两个极端组成变化，直至达到平衡组成
形 貌	第二相分离成孤立的球形颗粒	第二相分离成有高度连续性的非球形颗粒
有 序	颗粒尺寸和位置在母液中是无序的	第二相分布在尺寸上和间距上均有规则
界 面	在分相开始界面有突变	分相开始界面是弥散的逐渐明显
能 量	分相需要位垒	不存在位垒
扩 散	正扩散	负扩散
时 间	分相所需时间长 动力学障碍大	分相所需时间极短 动力学障碍小

13

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

马氏体相变

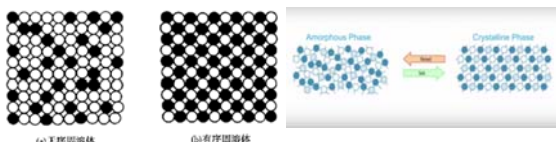
马氏体相变最早在中，高碳钢冷淬火后被发现，将钢加热到一定温度（形成奥氏体）后经迅速冷却（淬火）即会使钢变硬，增强。这种淬火组织具有一定特征，称其为马氏体。最早把钢中的奥氏体转变为马氏体的相变称为马氏体相变。后来发现纯金属和合金也具有马氏体相变。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

有序—无序相变：

旧相和新相结构只是对称性的改变，相变过程以有序参量表征的相变。

有序 - 无序的转变是固体相变中的另一种机理，属扩散性相变。如尖晶石结构的磁性体 Fe_3O_4 ，室温下 $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}$ 无序排列，但在120K以下， $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}$ 占具各自的位置呈有序排列，有序-无序转变的温度称居里点。



(a)无序固溶体

(b)有序固溶体

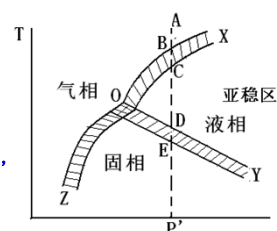
材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

相变过程的不平衡状态及亚稳区

- 亚稳区：理论上应发生相变而实际上不能发生相转变的区域
- 如下图所示的阴影区。
- 需过冷、过饱和才能相变。

由此得出：

- (1) 亚稳区具有不平衡状态的特征，是物相在理论上不能稳定存在，而实际上却能稳定存在的区域；
- (2) 在亚稳区内，物系不能自发产生新相，要产生新相，必然要越过亚稳区，这就是过冷却的原因；
- (3) 在亚稳区内虽然不能自发产生新相，但是当有外来杂质存在时，或在外界能量影响下，也有可能在此亚稳区内形成新相，此时使亚稳区缩小。



单元系统相变过程图

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

相变过程推动力

- 总的推动力：相变过程前后自由能的差值

1、相变过程推动力——相变过程的温度条件

在等温等压下， $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$

在平衡条件下， $\Delta G = 0$ ，则 $\Delta S = \Delta H / T_0$

在任意一温度的不平衡条件下，则有 $\Delta G = \Delta H - T \Delta S \neq 0$

若 ΔH 与 ΔS 不随温度而变化，

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta H / T_0 = \Delta H (T_0 - T) / T_0 = \Delta H \Delta T / T_0$$

✓ 相变过程放热 $\Delta H < 0$ ，要使 $\Delta G < 0$ ，须有 $\Delta T > 0$ ， $T < T_0$ ，过冷；

✓ 相变过程吸热 $\Delta H > 0$ ，要使 $\Delta G < 0$ ，须有 $\Delta T < 0$ ， $T > T_0$ ，过热。

因此相平衡理论温度与系统实际温度之差即为该相变过程的推动力。

17

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

2 相变过程推动力—相变过程的压力和浓度条件

- 1、气相，恒温下 $G = RT \ln P_0 / P$ 欲使 $G < 0$ ，须 $P > P_0$ 即汽相过饱和。

- 2、溶液， $\Delta G = RT \ln C_0 / C$ 欲使 $\Delta G < 0$ ，须 $C > C_0$ 即液相过饱和。

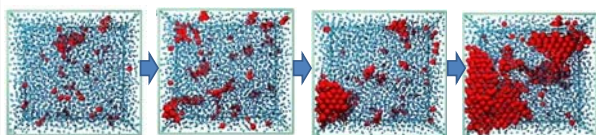
综上所述，相变过程的推动力应为过冷度、过饱和和浓度、过饱和蒸汽压。即相变时系统温度、浓度和压力与相平衡时温度、浓度和压力之差值。

18

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

成核-生长相变

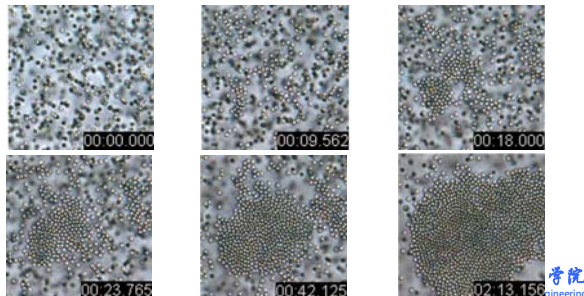
大多数相变过程都具有成核-生长相变机理。大量的晶型转变包括简单地分解为二相区域的转变，都可以用成核-生长过程来描述。在这种过程中，新相的核以一种特有的速率先形成，接着这个新相再以较快的速度生长。亚稳相到稳定相的不可逆转变。通常是以成核-生长的方式进行。



材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

三、熔体中的析晶过程

在熔点以下的温度下长时间保温，物系一般都会依据成核—生长相变机理析晶，最终都会变成晶体。结晶包括成核和长大两个过程。下面从热力学和动力学两个方面介绍结晶的成核和长大两个过程。



学院
School of Material Science & Engineering

晶核形成条件

• 当一个熔体(熔液)冷却发生相转变时，则系统由一相变成两相，这就使体系在能量上出现两个变化，一是系统中一部分原子(离子)从高自由能状态(例如液态)转变为低自由能的另一状态(例如晶态)，这就使系统的自由能减少(ΔG_1)；另一是由于产生新相，形成了新的界面(例如固—液界面)，这就需要作功，从而使系统的自由能增加(ΔG_2)。因此系统在整个相变过程中自由能的变化(ΔG)应为此两项的代数和。

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 = V \Delta G_v + A \gamma$$

若假设生成的新相晶胚呈球形，则
 $\Delta G = 4/3 \pi r^3 \cdot n \cdot \Delta G_v + 4 \pi r^2 \cdot n \gamma$

21

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

$$\bullet \Delta G = 4/3 \pi r^3 \cdot n \cdot \Delta H \Delta T / T_0 + 4 \pi r^2 \cdot n \gamma$$

• 见下图表示 ΔG 与晶胚半径 r 的关系

通过求曲线的极值来确定晶体的临界半径：

$$d(\Delta G)/dr = 4 \pi r^2 \cdot n \cdot \Delta H \Delta T / T_0 + 8 \pi r \cdot n \gamma = 0$$

$$r^* = -\Delta H \Delta T 2 \gamma T_0 / \Delta H \Delta T = -2 \gamma / \Delta G_v$$

由此得出：

- 1. r^* 愈小，新相愈易形成。
- 2. 因为 γ 、 T_0 均为正值，析晶放热过程 $\Delta H < 0$ ，所以 $\Delta T > 0$ 。
- 3. 降低 γ 、增加 ΔH 均有利于析晶。

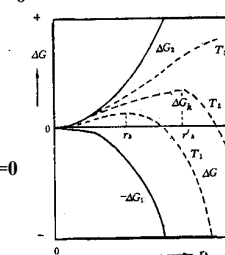


图 8-9 晶核大小与体系自由能关系之图解(据 Mullin, 1972)

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

4. 相应于 r_k 时的自由能变化为：

$$\begin{aligned} \Delta G_{r^*} &= 32 \pi n \gamma^3 / 3 \Delta G_v^2 + 16 \pi n \gamma^3 / \Delta G_v^2 \\ &= 1/3 (16 \pi n \gamma^3 / \Delta G_v^2) \\ &= 1/3 A_{r^*} \gamma \end{aligned}$$

5. 达 r^* 晶胚数目：

$$n_{r^*} = n \exp(-\Delta G_{r^*} / RT)$$

23

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

液—固相变过程动力学

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

均态核化速率I

成核过程就是熔体中一个个原子加到临界核胚上，临界核胚就能成长为晶核。

核化速率表示单位时间内单位体积的液相中生成的晶核数目，用I表示。

核的生成速率取决于单位体积液体中的临界核胚的数目 (n_r^*) 以及原子加到核胚上的速率 (即单位时间到达核胚表面的原子数q) 及与临界核胚相接触的原子数 (n_s)。

成核速率I= 单位体积液体中临界核胚数 × 与临界尺寸的核相接触的原子数 × 单个原子与临界尺寸的核相撞而附于其上的频率。

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

单位体积液体中的临界核胚的数目：

$$n_r^* = n \exp\left(-\frac{\Delta G_r^*}{RT}\right)$$

因此，成核速率I可写成：

式中n—单位体积中原子或分子数目

单位时间单个原子跃迁到临界核胚表面的频率：

$$g = a\gamma_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{RT}\right)$$

式中a为常数：原子在核胚方向振动的频率；

设环绕临界核胚的周围的界面里，有 n_s 个原子。

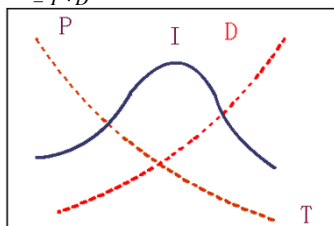
$$I = n_r^* \cdot n_s \cdot q$$

$$\begin{aligned} &= n \exp\left(-\frac{\Delta G_r^*}{RT}\right) \cdot n_s \cdot a\gamma_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{RT}\right) \\ &= B \exp\left(-\frac{\Delta G_r^*}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{RT}\right) \\ &= P \cdot D \end{aligned}$$

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

下图，只有在合适的过冷度下， I_v 有最大值。

$$\begin{aligned} I &= B \exp\left(-\frac{\Delta G_r^*}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{RT}\right) \\ &= P \cdot D \end{aligned}$$



成核速度I与温度关系图

27

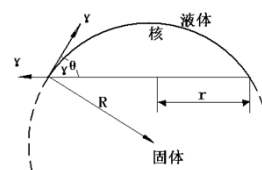
材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

非均匀成核

非均匀成核是指借助于表面、界面、微粒裂纹、器壁以及各种催化位置等而形成晶核的过程。

成核前后系统的自由能的变化为：

$$\Delta G_h = \Delta G_v, (-) + \Delta G_s, (+)$$



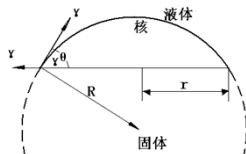
28

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

 G_s :

假设核的形状为球体的一部分，其曲率半径为R，核在固体界面上的半径为r，液体-核(LX)、核-固体(XS)和液体-固体(LS)的界面能分别为 γ_{LX} 、 γ_{XS} 和 γ_{LS} ，液体-核界面的面积为 A_{LX} ，形成这种晶核所引起的界面自由能变化是：

$$G_s = \gamma_{LX} A_{LX} + \gamma_{XS} A_{XS} - \gamma_{LS} A_{LS}$$



材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

当形成新界面LX和XS时，液固界面(LS)减少 πr^2 。假如 $\gamma_{LX} > \gamma_{XS}$ ，则 G_s 小于 $\gamma_{LX} \cdot A_{LX}$ ，说明在固体上形成晶核所需的总表面能小于均匀成核所需要的能量。接触角和界面能的关系为

$$\cos \theta = (\gamma_{LS} - \gamma_{XS}) / \gamma_{LX}$$

得到：

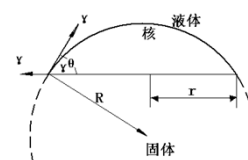
$$G_s = \gamma_{LX} A_{LX} - \pi r^2 \gamma_{LS} \cos \theta$$

其中：球缺的表面积

$$A = 2\pi R^2 (1 - \cos \theta)$$

与固体接触面的半径

$$r = R \sin \theta$$



材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

G_v' :

$$G_v' = V G_v$$

图中假设的球缺的体积:

$$V = \pi R^3 \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{3}$$

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

$$\Delta G_h = V \Delta G_v + \gamma_{LX} A_{LX} - \pi r^2 \gamma_{LX} \cos \theta$$

令 $d(G_h)/dr = 0$, 得出不均匀成核的临界半径

$$R^* = -\frac{2\gamma_{LX}}{\Delta G_v}$$

非均态核化势垒:

$$\Delta G_h^* = \frac{16\pi\gamma_{LX}^3}{3(\Delta G_v)^2} \frac{(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2}{4} = \Delta G_r^* f(\theta)$$

可见, 在成核基体上形成晶核时, 成核位垒应随着接触角的减小而下降。

若 $\theta = 180^\circ$, 则 $\Delta G_h^* = \Delta G_r^*$;

若 $\theta = 0^\circ$, 则 $\Delta G_h^* = 0$;

若 $\theta = 90^\circ$ 则 $\Delta G_h^* = 1/2 \Delta G_r^*$

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering

• 非均匀晶核形成速率为:

$$I_s = K_s \exp(-\Delta G_h^* / RT) \exp(-\Delta G_m / RT)$$

33

材料科学与工程学院
School of Material Science & Engineering