

一、相 (phase)

什么是相？

物理性质和化学性质完全相同且均匀的部分。

相与相之间有**分界面**，可用机械方法将他们分开。系统中存在的相可以是稳定的、亚稳的或不稳定的。系统在某一热力学条件下，只有当能量具有最小值的相才是最稳定的。系统的热力学条件改变时，自由能会发生变化，相的结构也相应发生变化。

二、相变 (phase transition)

相变----随自由能变化而发生的相的结构的变化。

相变过程----指在一定外界条件下，体系中物质从一相到另一相的变化过程。

a) 狭义相变: 相变前后化学成分不变，相变过程是一个物理过程，不涉及化学反应。如 α -石英与 α -鳞石英的转变。

b) 广义相变: 相变前后相组成发生变化，相变过程可能发生反应。

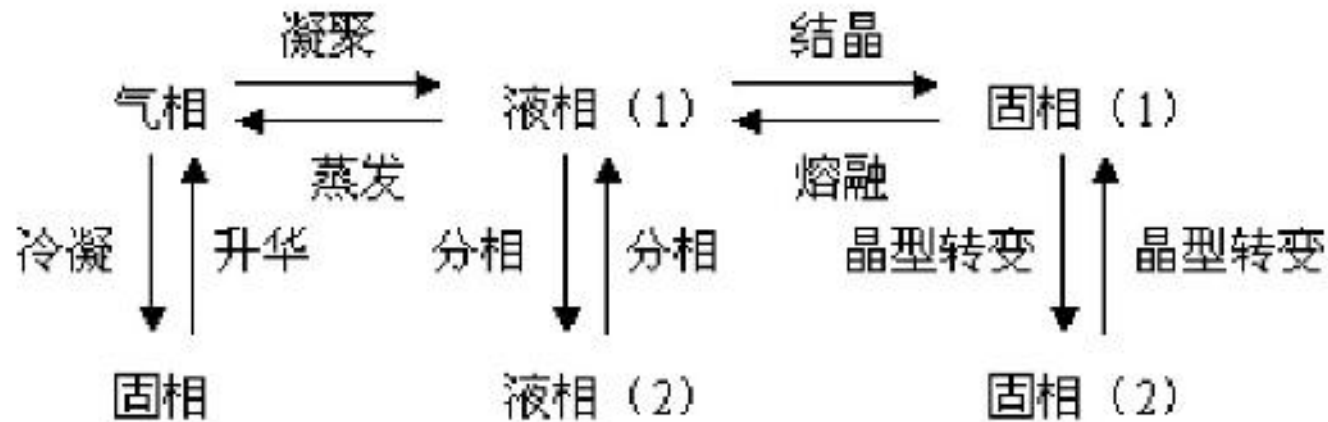
三、相变的分类

分类方法有很多，目前有以下几种：

- 1、按物质状态分
- 2、从热力学角度分
- 3、按相变发生的机理分

1、按物质状态分

液相 (liquid) → 固相 (solid) → 气相 (gas)



2、从热力学角度分

根据相变前后热力学函数的变化，相变分为：

一级相变、二级相变、高级相变。

一级相变：

在临界温度、压力时，自由焓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。

$$\mu_1 = \mu_2$$

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

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -S$$

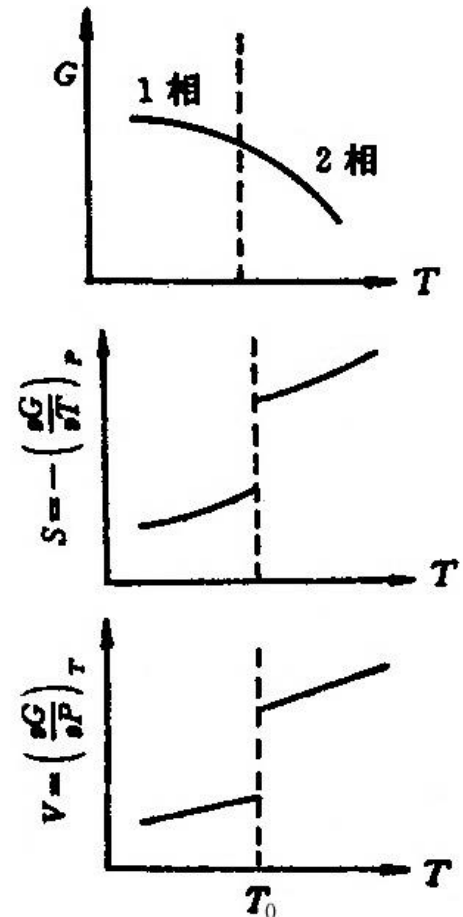
$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T \neq \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V$$

特征：相变时有相变潜热和体积的突变。

$$\text{即： } S_1 \neq S_2, V_1 \neq V_2$$

例如：晶体的熔化、升华，液体的凝固、气化，气体的凝聚，晶体中大多数晶型转变等。

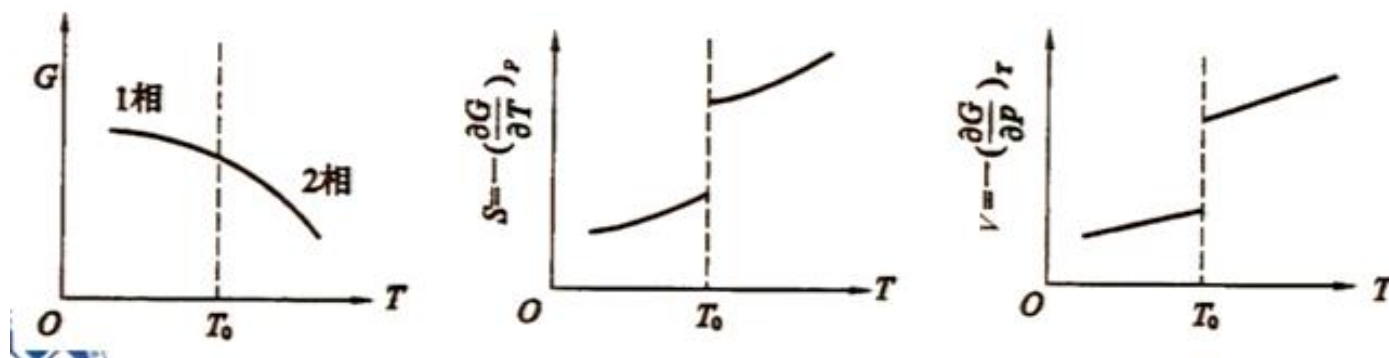


一级相变时两相的自由能、熵及体积的变化

- 发生于特定温度和压力下，并伴随有显著结构变化的相变；
- 在相变温度和压力下，系统自由焓的一阶偏导数不连续。

(1) 特点

- 1) 相变时，两相自由焓相等，但自由焓一阶偏导数不相等；
- 2) 相变时，熵 (S) 和体积 (V) 有不连续变化。



一级相变实例

晶体的熔融、升华

液体的结晶、蒸发

气体的凝聚、冷凝

晶体中大多数晶型转变

为最普遍的相变类型

二级相变:

在临界温度、临界压力时，相变时两相的**化学势及一阶偏微商相等**，但**二阶偏微商不等**。

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

恒压热容

$$-C_p = T \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T^2} \right)_P \neq T \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T^2} \right)_P$$

等温压缩系数 β

$$-\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial P^2} \right)_T \neq \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial P^2} \right)_T$$

等压膨胀系数 α

$$\alpha = \frac{\partial^2 \mu_1}{V \partial T \partial P} \neq \frac{\partial^2 \mu_2}{V \partial T \partial P}$$

例如：合金的有序-无序转变、铁磁性-顺磁性转变、超导态转变等。

- 发生于一定温度范围内，不伴有显著结构变化的相变；
- 在转变温度范围内，系统自由焓的一阶导数连续，二阶导数不连续。

(1) 特点

- 1) 相变时，两相的自由焓相等，其一阶导数也相等，但二阶导数不相等。
- 2) 相变时，两相自由焓 (G)、熵 (S) 和体积 (V) 相等，但热容 (C_p)、体膨胀系数 (α)、压缩系数 (β) 不相等，即发生实变。 $\Delta C_p \neq 0$, $\Delta \beta \neq 0$, $\Delta \alpha \neq 0$

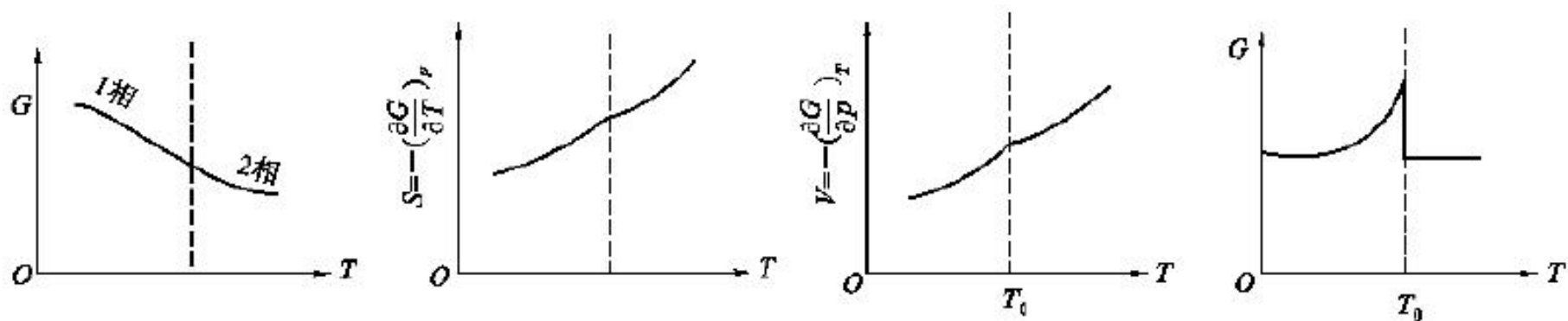
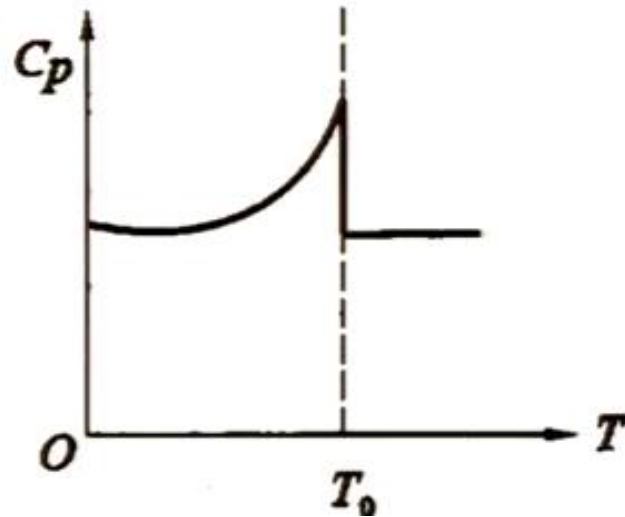
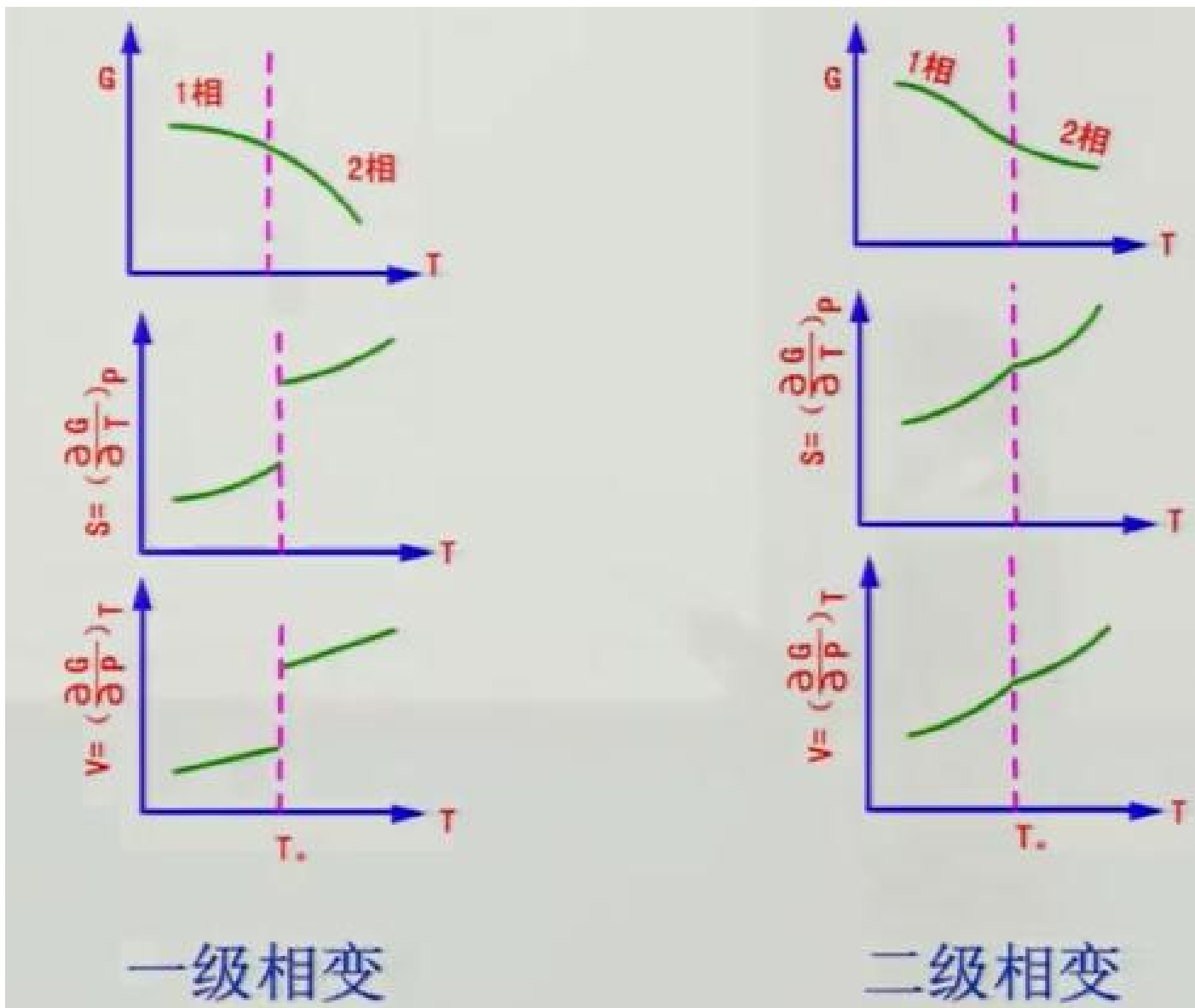


图 8.2 二级相变时的自由焓、熵、体积及热容的改变

由于二级相变中热容随温度的变化在相变温度 T_0 时趋于无穷大，因此可根据 C_p-T 曲线具有 λ 形状而称二级相变为 λ 相变，其相变点可称为 λ 点或居里点。





在临界温度、临界压力时，自由焓的一阶、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。

依此类推，自由焓的 $n-1$ 阶偏导连续， n 阶偏导不连续时称为 n 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。

3、按相变发生的机理分类

成核-生长机理 (nucleation-growth transition)

斯宾那多分解 (spinodal decomposition)

马氏体相变 (martensite phase transformation)

有序-无序转变 (disorder-order transformation)

成核-生长机理

又称亚稳分解，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。

自由能-组成关系

根据吉布斯自由能-组成曲线建立相图的两条基本原理：

- ① 在温度、压力和组成不变的条件下，具有最小吉布斯自由能的状态是稳定的。
- ② 当两相平衡时，两相的自由能-组成曲线上具有公切线，切线上的切点分别表示两平衡相的成分。

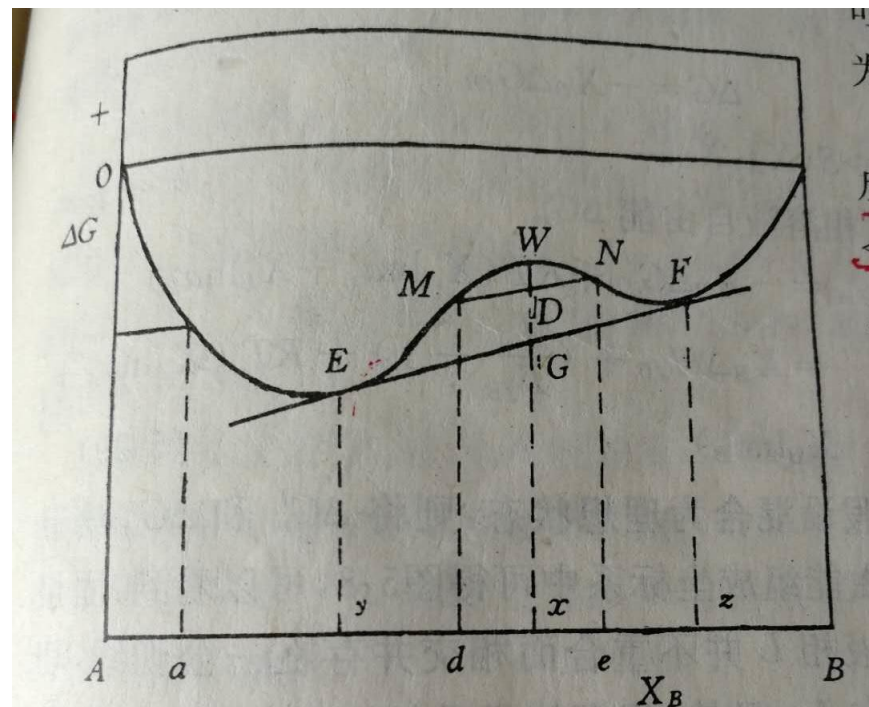


图5-7 当 $(1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln X_A}) < 0$ 时系统自由能组成曲线

温度($G \sim T$)关系来确定。图 8.15 表示不同温度下自由焓 G 随着组成 C 的变化。在温度为 T_1 时,系统在整个组成范围内只有一个相。这时自由焓曲线向上凹并呈 U 字形,表明为单相固溶体状态。在温度为 T_c 时,自由焓曲线的中心区域呈平坦形状,温度 T_c 称分相的临界温度。在 T_c 温度以上是均匀的单相状态,低于 T_c 温度则可能出现分相。在任何一个低于 T_c 的温度如 T_2 下,自由焓-组成曲线中心区域出现峰值,这表示在公切线 C_α - C_β 之间的任何一个组成 C ,在 T_2 温度下都会发生不混溶或分相,最终分解成由 C_α 和 C_β 为组成的两个相。

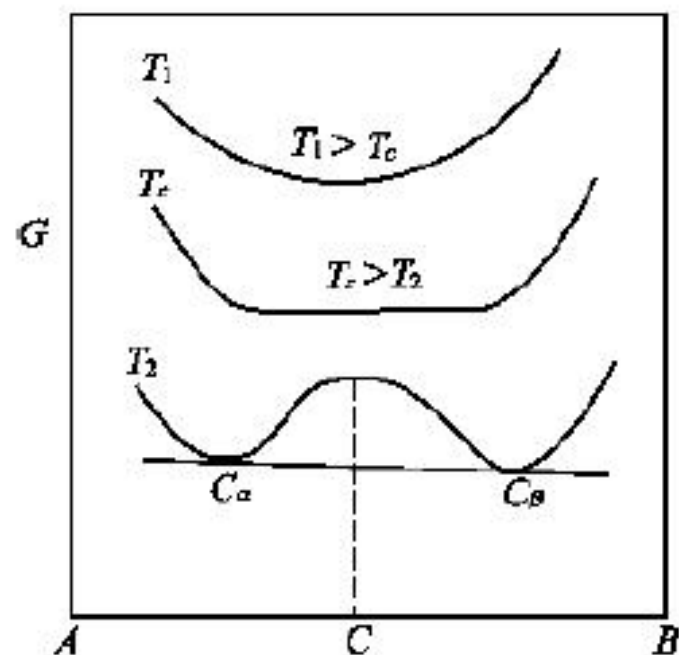


图 8.15 温度对自由焓-组成曲线的影响 $T_1 > T_2 > T_3$

设系统的平均组成为 C_0 , 对于 C_0 周围的一个微小的组成起伏 ΔC , 系统自由焓变化 ΔG 可以写为:

$$\Delta G = \frac{G(C_0 + \Delta C) + G(C_0 - \Delta C)}{2} - G(C_0)$$

$$\Delta G = \frac{1}{2} \Delta C^2 G''(C_0)$$

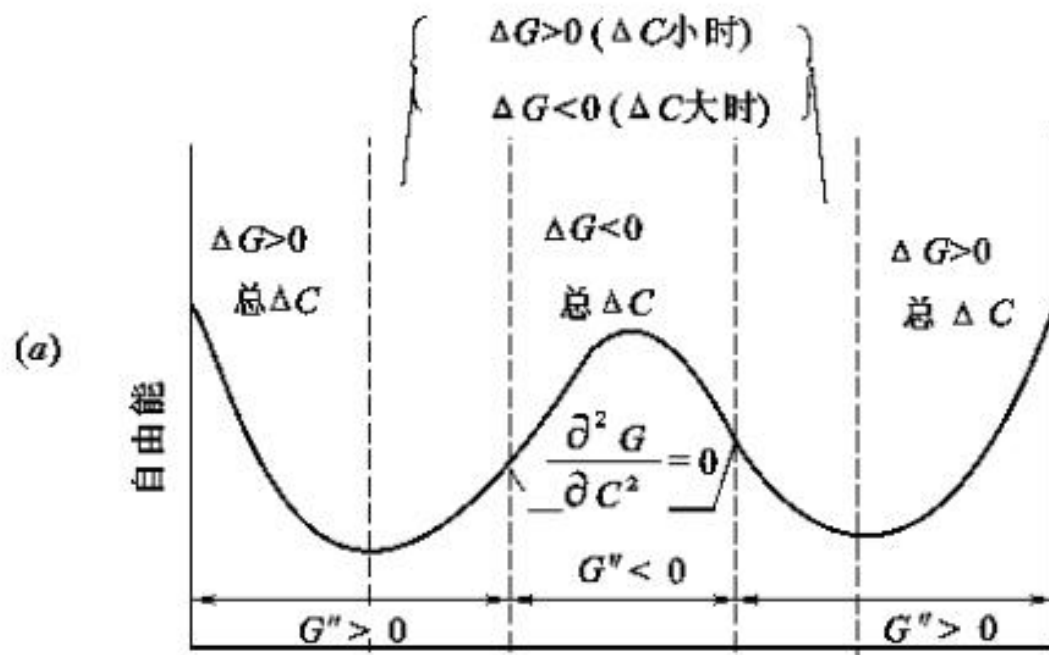


图 8.16 系统自由能-组成关系及温度-组成关系

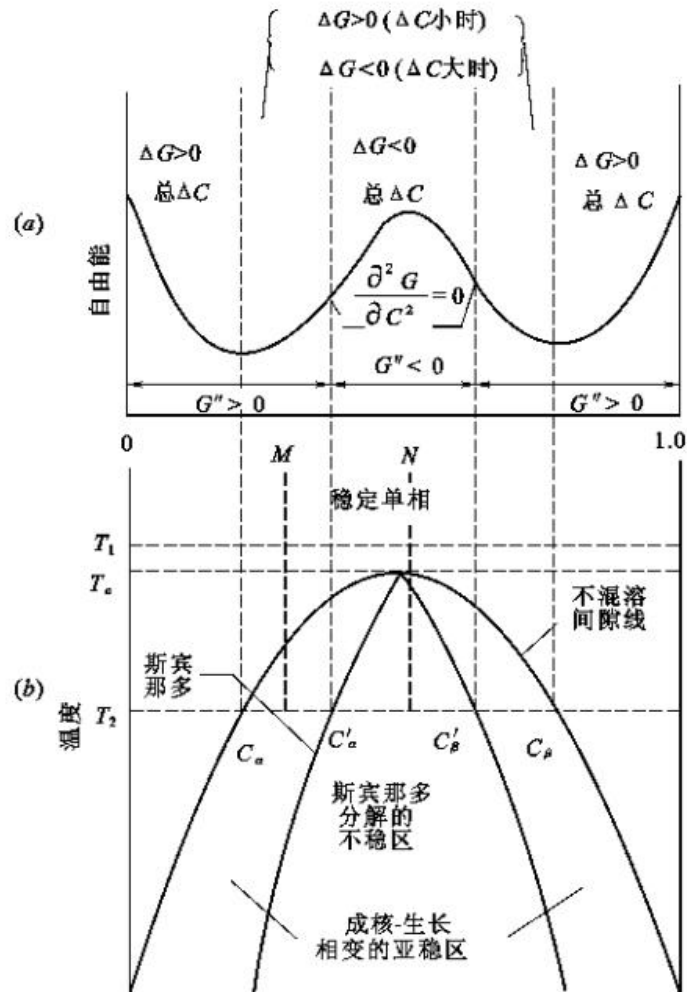
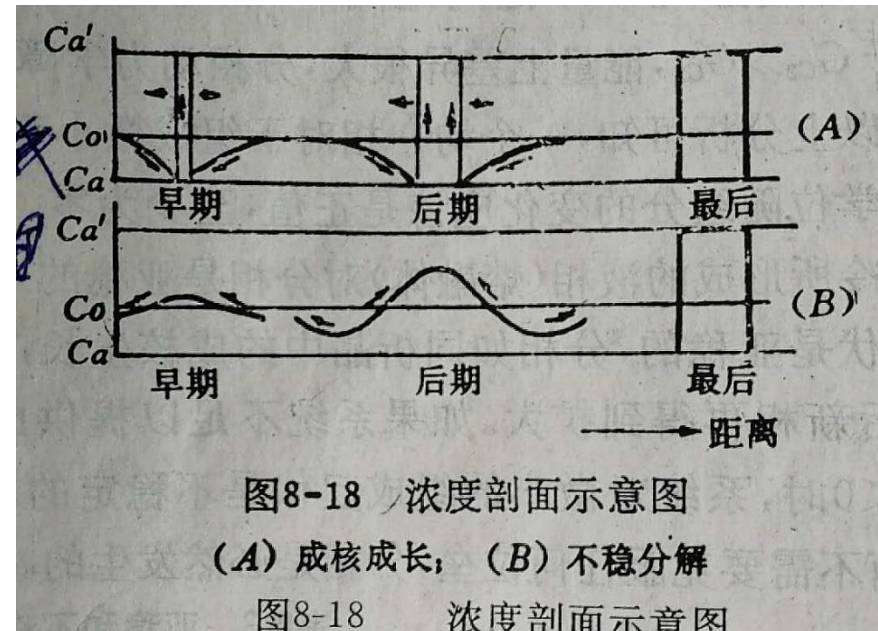


图 8.16 系统自由能-组成关系及温度-组成关系



成核-生长过程的浓度变化和扩散方向

成核-生长机理

当 $G'' > 0$ ，对于微小组成的起伏 ΔC 将使系统自由焓增大，母相稳定；对于大的组成起伏 ΔC 才能使自由焓下降，母相不稳定，从而引起分相，相当于存在成核势垒。

分相区域：称为亚稳区（N区）

分相结构：呈分散的孤立滴状

自由焓曲线特征：曲线向上凹，存在极小值。

斯宾那多分解

又称不稳定分解，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。

是通过扩散偏聚机制而不是成核-生长机制进行相变，常发生于合金、过饱和固溶体或玻璃系统中。相变时由一种固溶体分解成结构与母相相同而成分不同的两种固溶体。分解产物只有贫溶质区和富溶质区，两者之间没有清晰的界面。

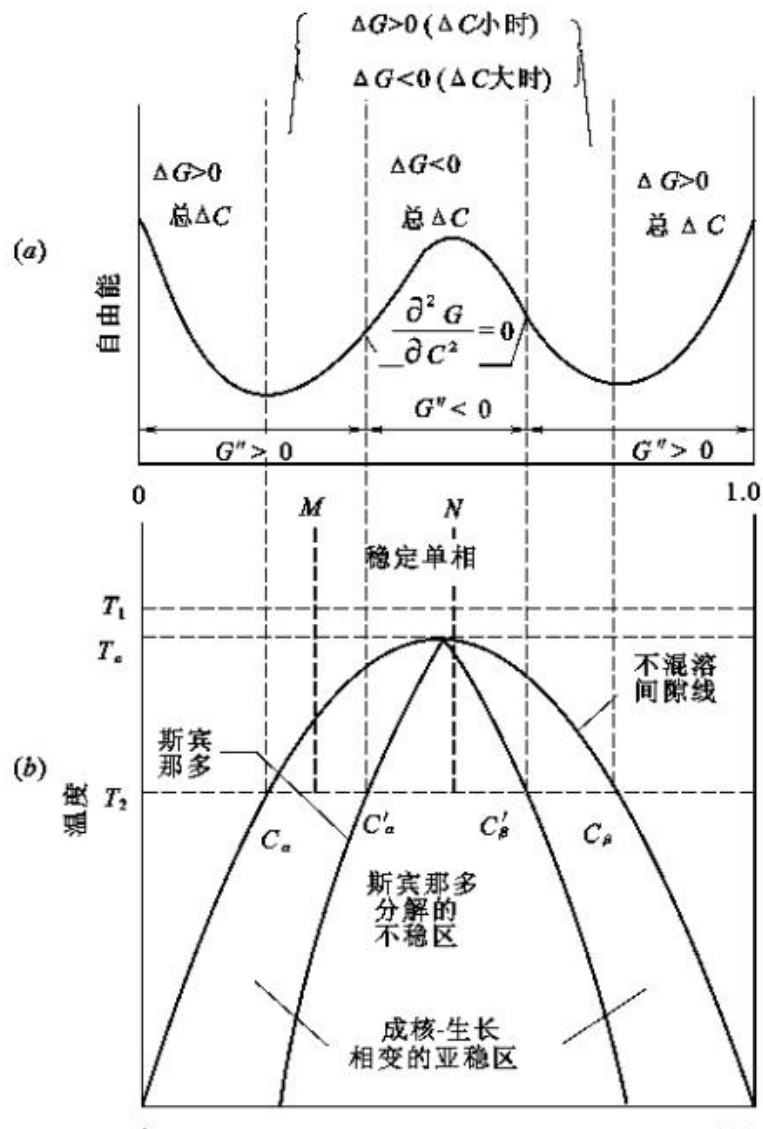


图 8.16 系统自由能-组成关系及温度-组成关系

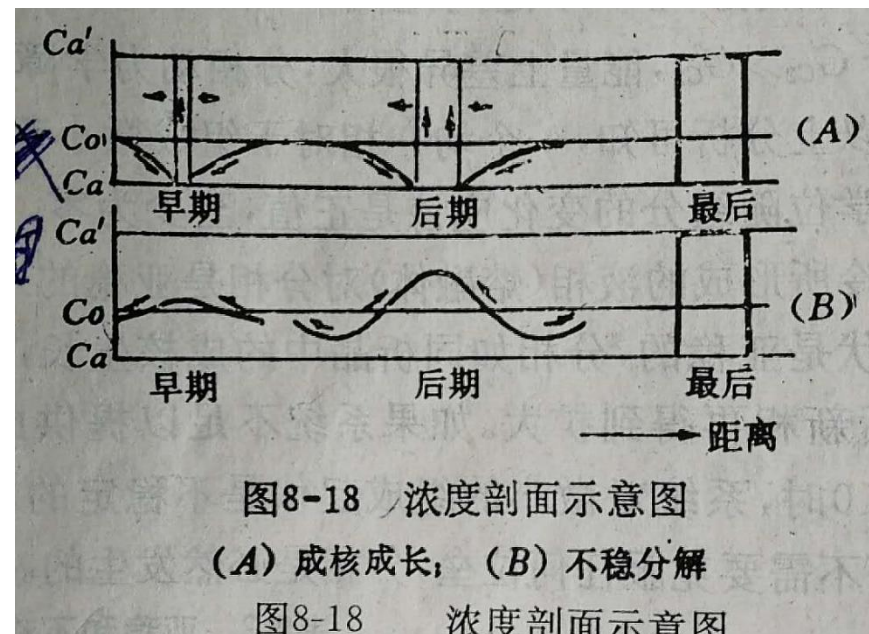


图8-18 浓度剖面示意图

(A) 成核成长; (B) 不稳分解

图8-18 浓度剖面示意图

调幅分解的浓度变化和扩散方向

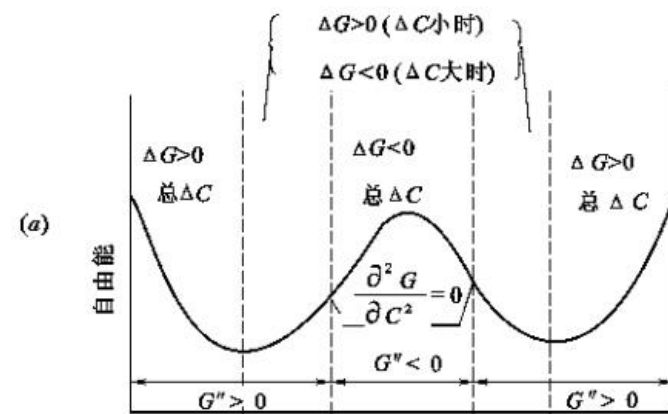
不稳分解机理

当 $G'' < 0$ ，极小的浓度起伏也会使系统自由焓降低，使起伏直接长大为新相，分相过程没有热力学能垒。

分相区域：系统对微小组成的波动都是不稳的，即母相不稳定而分解后稳定，故称为不稳区（**S区**）

分相结构：呈连通结构

自由焓曲线特征：曲线向上凸，存在极大值。



亚稳和不稳分解比较

	亚稳分解（成核—生长）	不稳分解（调幅分解）
热力学	$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial C^2}\right)_{T,P} > 0$	$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial C^2}\right)_{T,P} < 0$
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	第二相分离成有高速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	<u>在分相开始界面有变化</u>	<u>分相开始界面是弥散的逐渐明显</u>
能量	分相存在势垒	分相不存在势垒
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

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。

马氏体相变的特点:

马氏体相变在动力学和热力学上都有自己的特征，但最主要的特征是在结晶学上，这种转变发生时，新旧成分不变，原子只做有规则的重排而不进行扩散。

- 1) 母相和马氏体之间不改变结晶学方位的关系，新相总是沿着一定的晶体学面形成，新相与母相之间有严格的取向关系，靠切变维持共格关系。
- 2) 相变时不发生扩散，是一种无扩散转变。马氏体相变为一级相变。
- 3) 马氏体转变速度很快，有时速度高达声速。

形状记忆效应

形状记忆合金可以分为三种：

(1) 单程记忆效应

形状记忆合金在较低的温度下变形，加热后可恢复变形前的形状，这种只在加热过程中存在的形状记忆现象称为单程记忆效应。

(2) 双程记忆效应

某些合金加热时恢复高温相形状，冷却时又能恢复低温形状，称为双程记忆效应。

(3) 全程记忆效应

加热时恢复高温相形状，冷却时变为形状相同而取向相反的低温相形状，称为全程记忆效应。

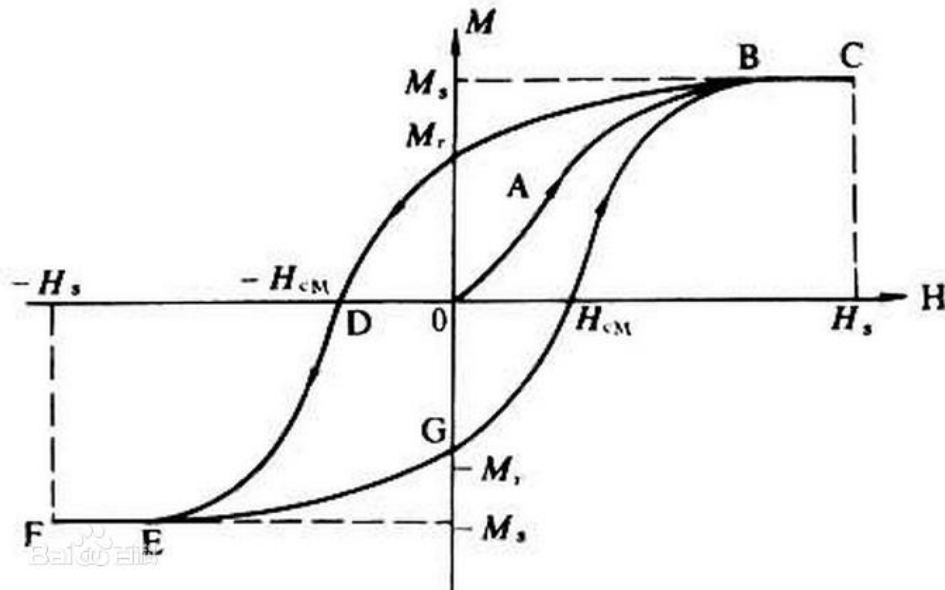
大部分合金和陶瓷记忆材料是通过马氏体相变而呈现形状记忆效应的。马氏体相变具有可逆性，将马氏体向高温相(奥氏体)的转变称为逆转变。形状记忆效应是**热弹性马氏体**相变产生的低温相在加热时向高温相进行可逆转变的结果。



4 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 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 无序排列，但在 120K 以下， Fe^{3+} 、 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。



4 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 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 无序排列，但在 120K 以下， Fe^{3+} 、 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。

