

8 材料中的相变

8.1 相变概述

8.2 液—固相的转变（成核-生长相变）

8.3 液—液相的转变（简介）

8.4 马氏体相变（简介）

8.1 概述

8.1.1 相变的概念

广义概念

相变是指在外界条件发生变化的过程中，物相于某一特定的条件下（或临界值时）发生突变的过程。包括三种情况：（1）由一种结构变化为另一种结构；（2）化学成分的不连续变化；（3）某些物理性质突变。

狭义概念

同组成的两固相之间的结构转变。

8.1.2 相变分类

(1) 按物态变化分类

狭义：同组成的两固相之间的结构变化，不涉及化学反应。

广义：除上述情况之外，还包括相变前后相组成变化的情况。

(2) 按热力学分类

A、按转变方向分

✓ 分为可逆

✓ 不可逆相变

B、按热力学偏导数的连续性分类

- ✓ 一级相变：在临界温度和临界压力时，体系由一相变为另一相时，两相化学位相等，但化学位的一阶偏不等的相变。

$$\left. \frac{\partial U_1}{\partial T} \right|_P = \left. \frac{\partial U_2}{\partial T} \right|_P \quad \left. \frac{\partial U_1}{\partial P} \right|_T \neq \left. \frac{\partial U_2}{\partial P} \right|_T$$

$$\left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_P = -S \quad \left. \frac{\partial U}{\partial P} \right|_T = V$$

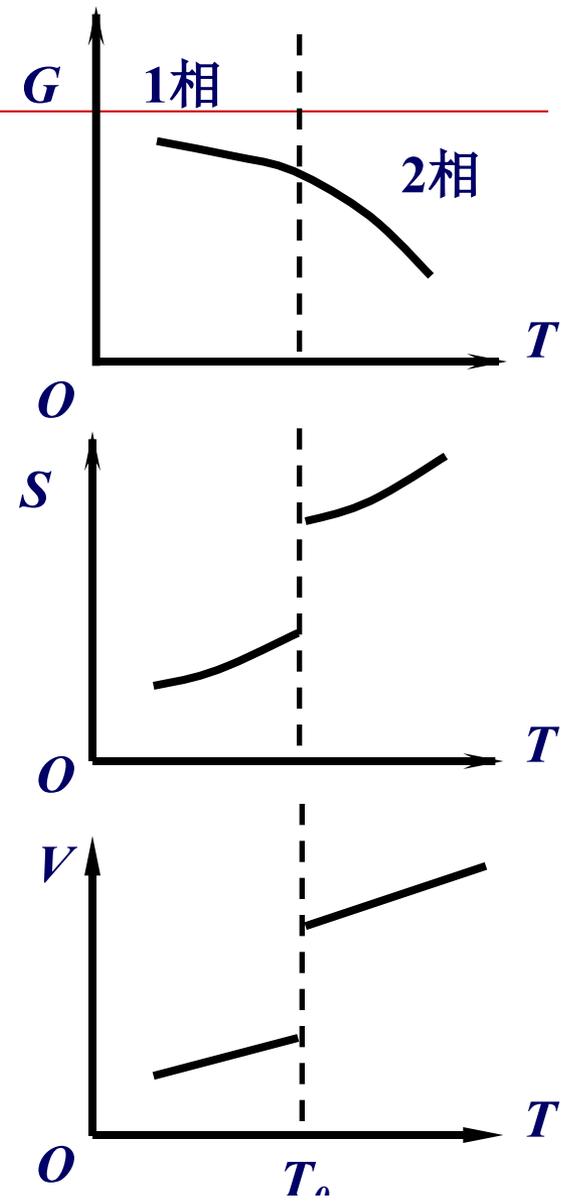


图8.1一级相变时两相在转变点的G、S、V的变化

✓ 二级相变：在临界温度和临界压力时，体系由一相变为另一相时，两相化学位相等，化学位的一阶偏导也相等，但二阶偏导数不等的相变。

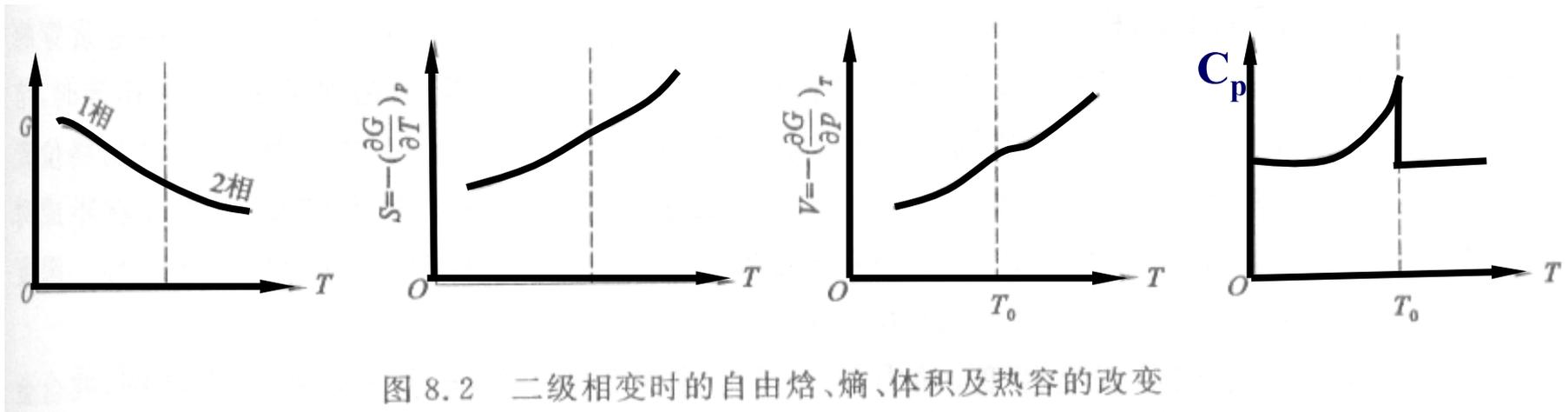


图 8.2 二级相变时的自由焓、熵、体积及热容的改变

$$\frac{\partial^2 G}{\partial T^2 \partial p} = - \frac{C_p}{T^2} \quad b = - \frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial p^2 \partial T} \quad a = - \frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}$$

压缩系数

体膨胀系数

✓ 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。

(3) 按动力学分类

- ✓ 按原子迁移特征分类：扩散型和无扩散型相变。
- ✓ 按结构变化及转变速度快慢分类：重构型或位移型相变。

(4) 按相应机理分类

成核—生长相变、连续型相变、有序—无序转变和马氏体相变。

成核—生长相变：由组成波动程度大、空间范围小的起伏开始发生的相变，初期起伏形成新相核，然后是新相核心长大，有均匀成核与非均匀成核两类。

8.1.3 相变的条件

(1) 相变过程的温度条件

由物理化学中热力学知识可推知：

$$\mathbf{D} G = \mathbf{D} H - \frac{T \mathbf{D} H}{T_0} = \mathbf{D} H \frac{T_0 - T}{T_0} = \mathbf{D} H \frac{\mathbf{D} T}{T_0}$$

若相变过程为放热过程 $\Delta H < 0$ ，则 $\Delta T > 0$ 时，才能自发进行，即体系必须“过冷”。

若相变过程为吸热过程（蒸发、熔融、升华等），即 $\Delta H > 0$ ，则 $\Delta T < 0$ 时，才能自发进行，即体系必须“过热”。

相变平衡理论温度与系统实际温度之差即为相变过程的推动力。

(2) 相变过程的压力和浓度条件

在恒温、可逆非体积功为零时： $dG=Vdp$

对理想气体而言 $\Delta G = RT \ln \frac{p_0}{p}$

过饱和蒸汽压差是该过程的推动力

对于理想溶液 $\Delta G = RT \ln \frac{C_0}{C}$

过饱和浓度是这一过程的推动力

8.2 液相与固相的转变—成核—生长的相变

成核速率：单位时间、单位体积母相中形成的新相核心的数目；

晶体长大速率：单位时间内新相线生长尺寸的增量；

总结晶速率：新相占母相的体积分数随温度、时间的变化来表征。

8.2.1 相变过程的不平衡状态及亚稳区

✓热力学平衡时相变

A → B

气态 → 气-液共存 (液态)

✓实际相变

A → B → C

气态 → 过冷区气体
气体

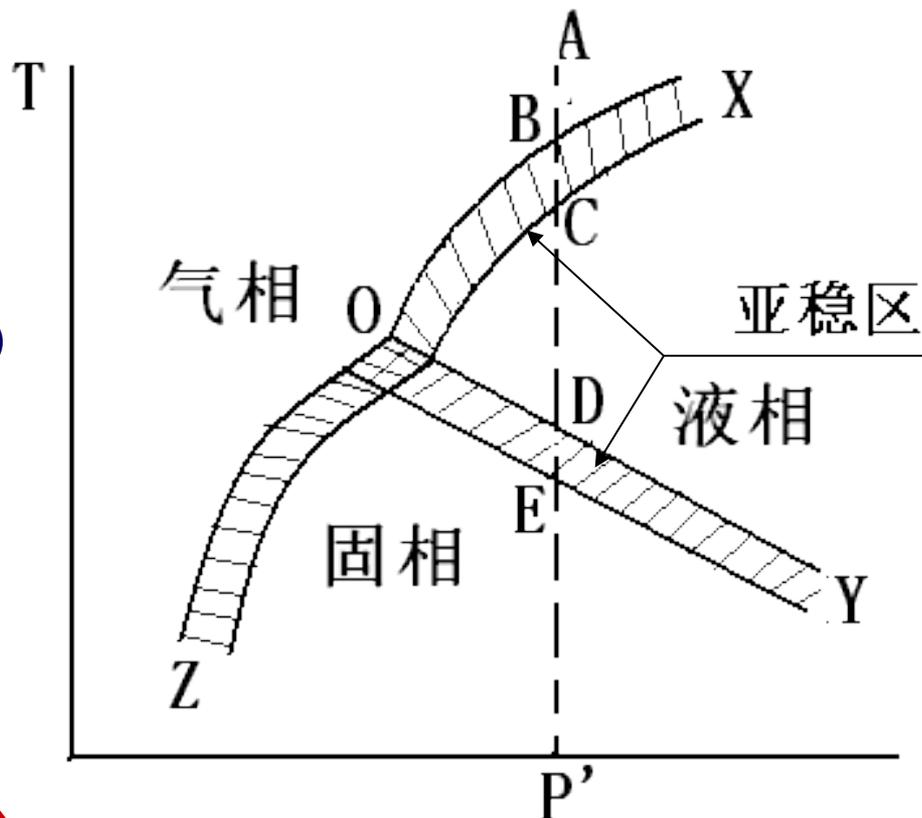


图2 单元系统相变过程图

由此得出：

- A、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；
 - B、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，这就是必须过冷却的原因；
 - C、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
- 在亚稳区内形成新相，此时使亚稳区缩小。

8.2.2 晶核的形成速率（核化速率）

设形成半径 r 的球形新相，则整个系统自由焓变化 ΔG_r 应为各项之代数和。

$$\Delta G_r = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma_{LV} + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G'_E \dots\dots\dots(8.11)$$

γ_{LV} —液、固界面能（假定无方向性）；

ΔG_V 、 $\Delta G'_E$ —单位体积自由焓和应变能的变化。

(1) 均态成核

相变过程的推动力是相变过程前后自由焓的差值

$$\Delta G_{T,P} \leq 0 \quad \text{过程自发进行}$$

模型：假定在恒温恒压下，从过冷液体形成新相呈球形，不考虑应变能时，自由焓的变化可以写为：

$$D G_r = \frac{4}{3} p r^3 D G_V + 4 p r^2 g_{LS} \dots\dots (8.12)$$

$$\frac{dD G}{dr} = 0$$

$$r^* = - \frac{2 g_{LS}}{D G_V} \dots\dots\dots (8.14)$$

$$D G_r^* = \frac{16 p g_{LS}^3}{3 D G_V^2} \dots\dots\dots (8.15)$$

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/266222141130010155>