

无机材料基础

主讲：李志成

中南大学
材料科学与工程学院
材料化学研究所

第 10 章 材料的相变

本章的学习要求：

- 了解与理解：**物相与相变的含义，相变类型与机制，相变热力学与动力学；结合第10章内容理解熔体析晶及因素。
- 难点：**根据相变理论及影响因素调控固态物质的物相特征。



一、相变概述

1.1 相 (phase)

★ **相(物相)**: 物理性质和化学性质完全相同且均匀的部分。
(对相同化学组分的物体而言, 可以是指具有相同晶体结构的组成体)

★ 相具有的特征

- ① 相与相之间有分界面;
- ② 系统中存在的相可以是稳定、亚稳或不稳定的;
- ③ 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;
- ④ 系统的热力学条件改变时, 自由能会发生变化, 相的结构也可能发生变化。



一、相变概述

1.2 相变 (phase transformation)

相变是指在外界条件发生变化的过程中，物相在某特定条件下发生突变，或随自由能变化而发生的相的晶体结构的变化。

相变体现为：

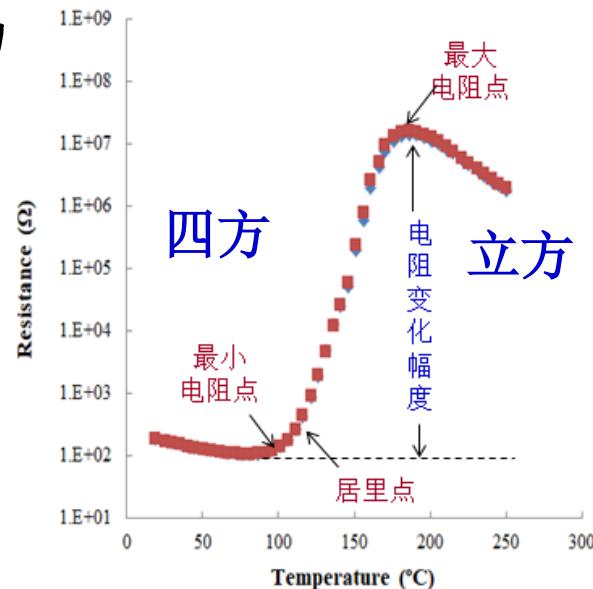
- 从一种晶体结构变为另一种晶体结构
- 化学成分的不连续变化；
- 某些物理性质的突变。

应用：

通过控制相变，可以调控材料的结构和性质。

如 **相变增韧**：氧化锆陶瓷（掺杂可以调节晶体结构及其相变温度等）；

导电性的变化：



一、相变概述

1.2 相变 (phase transformation)

相变过程： 物质从一个相转变到另一个相的过程。

a) 狹义的相变过程

相变前后化学组成不发生变化的过程，是个物理过程而不涉及化学反应，如液体蒸发、 α -石英与 α -磷石英间的转变。

b) 广义的相变过程

包括过程前后相的组成发生变化的情况，相变过程可能有反应发生



二 相变分类

分类方法有很多，目前有一下几种

- 按物质状态划分 液相 \leftrightarrow 固相 \leftrightarrow 气相
- 按热力学特征划分 依据是相变时的热力学函数变化。
一级、二级、高级相变
- 按相变机理划分 成核生长、斯宾纳多、马氏体、
有序-无序相变
- 按动力学划分 即原子迁移方式划分，分为扩散型相变、过渡型相变和非扩散型相变



二 相变分类

2.1 按热力学特征划分

A、一级相变

在临界温度、压力时，两相化学位相等，但化学位的一阶偏导数不相等的相变。

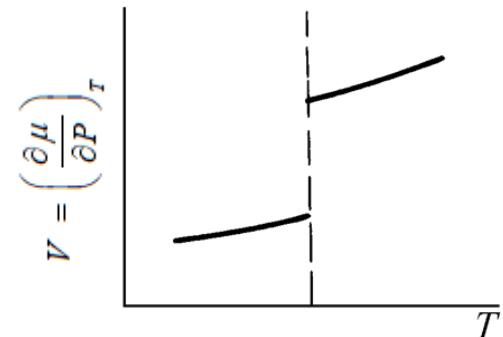
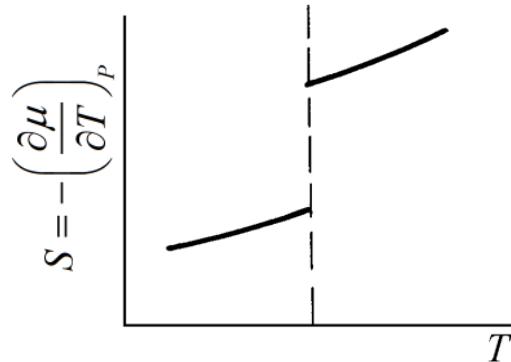
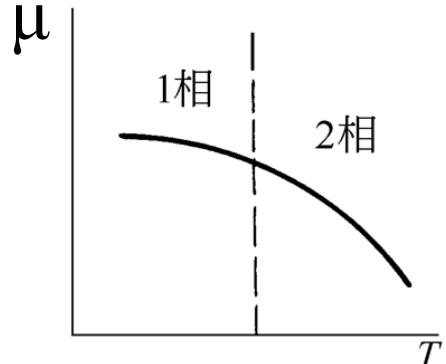
即：

$$\mu_1 = \mu_2$$

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

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

化学位，又称化学势(Chemical potential): 在一个均匀体系内，加入极微量的某物质(无限小量)，并保持体系的均匀性以及体积和熵不变，体系内能的增量与加入物质量之比，即为该加入物质的化学位。化学位的绝对值是不能测定的，只能测定两状态间的相对值。



二 相变分类

2.1 按热力学特征划分

A、一级相变

由热力学函数关系式

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

得两相的体积和熵发生不连续变化，即：

$$\bar{S}_1 \neq \bar{S}_2$$

$$\Delta G = 0$$

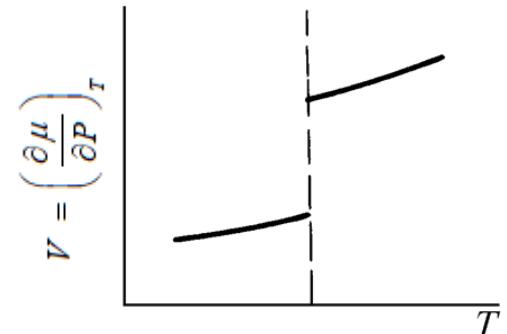
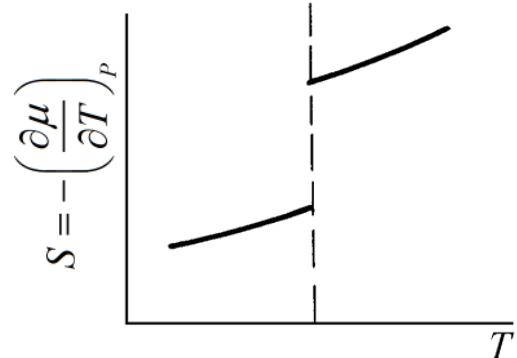
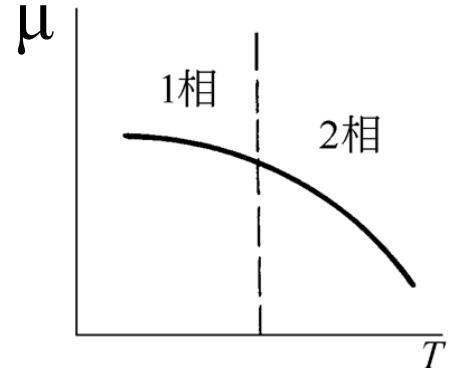
$$V_1 \neq V_2$$

$$\Delta S \neq 0$$

$$\Delta V \neq 0$$

即有体积变化和相变潜热的吸收或释放。

绝大多数的相变属于一级相变，如金属及合金的结晶、固溶体的脱溶、马氏体相变，晶体的熔化、升华、液体的凝固、汽化、气体的凝聚等。



二 相变分类

2.1 按热力学特征划分

在临界温度、临界压力时，两相化学势相等，其化学位的一阶偏导数相等，而二阶偏导数不相等的相变。

即 $\mu_1 = \mu_2$

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

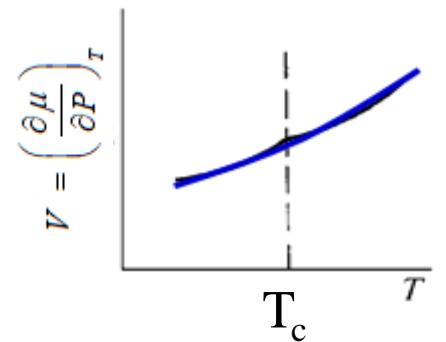
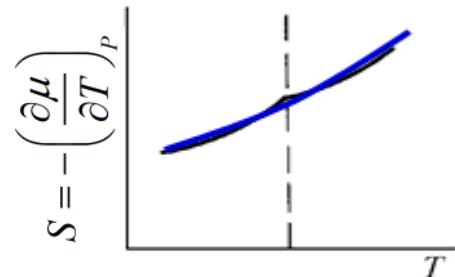
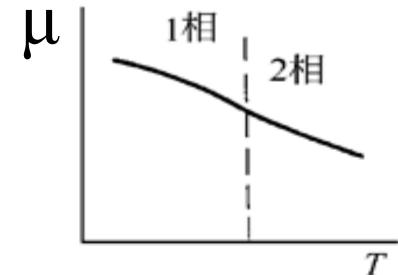
$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_P$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial P^2} \right)_T \neq \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial P^2} \right)_T$$

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

$$\left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial P \partial T} \right) \neq \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial P \partial T} \right)$$

B、二级相变



一阶偏导数相等



中南大學
CENTRAL SOUTH UNIVERSITY

二 相变分类

2.1 按热力学特征划分

B、二级相变

由热力学函数关系式：

恒压热容

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

材料压缩系数 β

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

材料体膨胀系数 α

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



二 相变分类

2.1 按热力学特征划分

B、二级相变

二级相变时，系统的化学势、体积、熵无突变（发生连续变化）

$$\mu_1 = \mu_2, \quad S_1 = S_2, \quad V_1 = V_2$$

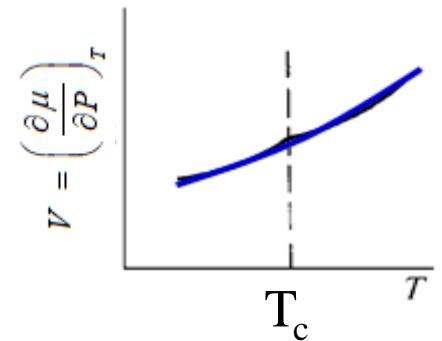
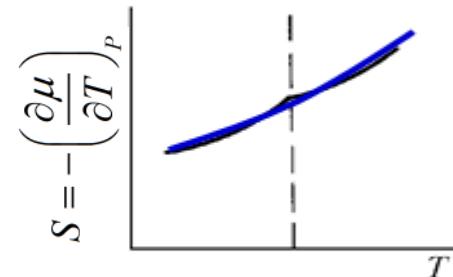
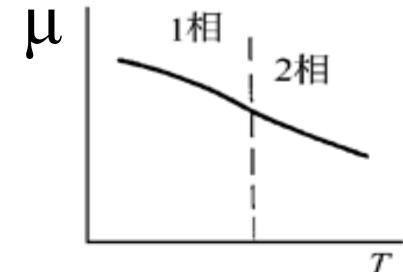
热容、热膨胀系数、压缩系数均不连续变化，即发生突变。

$$\Delta C_P \neq 0$$

$$\Delta \beta \neq 0$$

$$\Delta \alpha \neq 0$$

普遍类型：一般合金有序—无序转变、铁磁性—顺磁性转变、超导态转变等



T_c 为相变临界温度



中南大學
CENTRAL SOUTH UNIVERSITY

二 相变分类

2.1 按热力学特征划分

B、二级相变

特例

混合型相变：

特点： 同时具有一级相变和二级相变的特征

例如： 压电陶瓷 BaTiO_3 有居里点， 理论上是二级相变， 但是也有较小的相变潜热。



中南大學
CENTRAL SOUTH UNIVERSITY

二 相变分类

2.1 按热力学特征划分

C、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。

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。

三级以上的相变极为罕见

三级相变实例：玻色爱因斯坦凝结现象(即表示原来不同状态的原子突然“凝聚”到同一状态(一般是基态))。



二 相变分类

2.3 按相变机理分类

- ① 成核-生长机理(nucleation-growth transition)
- ② 斯宾那多分解(spinodal decomposition)
- ③ 马氏体相变(martensite phase transformation)
- ④ 有序-无序转变(disorder-order transition)



二 相变分类

2.3 按相变机理分类

成核-生长机理

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、结晶釉等。

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。如玻璃的分相、微晶玻璃。

马氏体相变

有序-无序转变



二 相变分类

2.3 按相变机理分类

成核-生长机理

斯宾那多分解

马氏体相变

有序-无序转变

马氏体相变最早在淬火后的中、高碳钢中发现：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。



二 相变分类

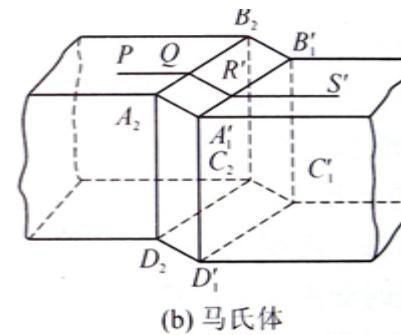
2.3 按相变机理分类

成核-生长机理

斯宾那多分解

马氏体相变

有序-无序转变



(b) 马氏体

马氏体相变的特点：

最主要的特征是在结晶学上，这种转变发生时，新旧相成分不变，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。



中南大學
CENTRAL SOUTH UNIVERSITY

二 相变分类

2.3 按相变机理分类

成核-生长机理

斯宾那多分解

马氏体相变

有序-无序转变

马氏体相变的特点：

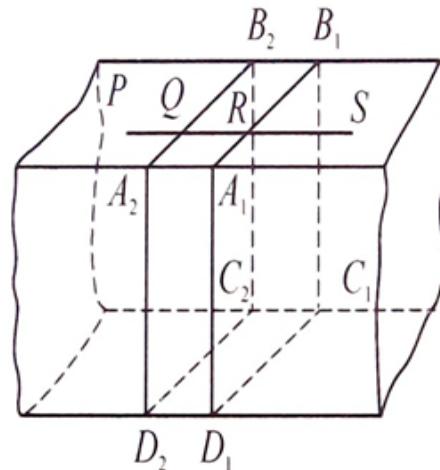
- 3) 马氏体转变速度很快，有时速度高达声速。
- 4) 马氏体相变过程也包括成核和长大。由于相变时长大的速率一般很大，因此整个动力学决定于成核过程，成核功也就成为相变所必需的驱动力。也就是说，冷却时需过冷至一定温度使具有足够的成核驱动力时，才开始相变。



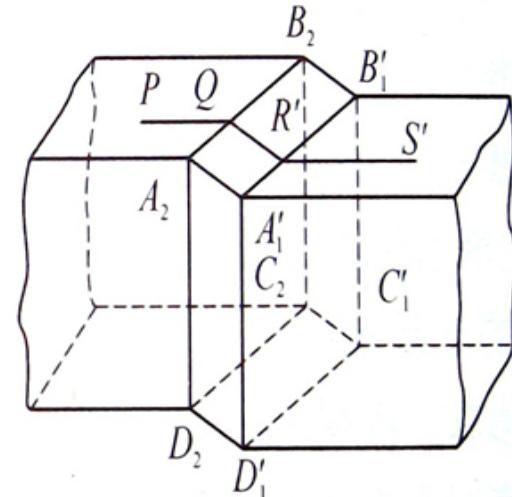
二 相变分类

2.3 按相变机理分类

成核-生长机理



(a) 奥氏体



(b) 马氏体

斯宾那多分解

马氏体相变

$A_1' B_1' C_1' D_1'$ $A_2 B_2 C_2 D_2$ 部分是发生转变的马氏体。

转变是通过晶体的一个分立的体积的剪切作用进行的。

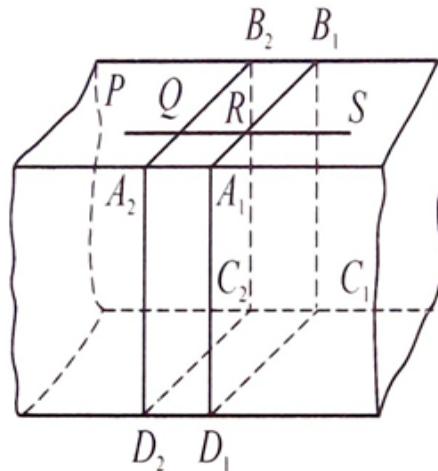
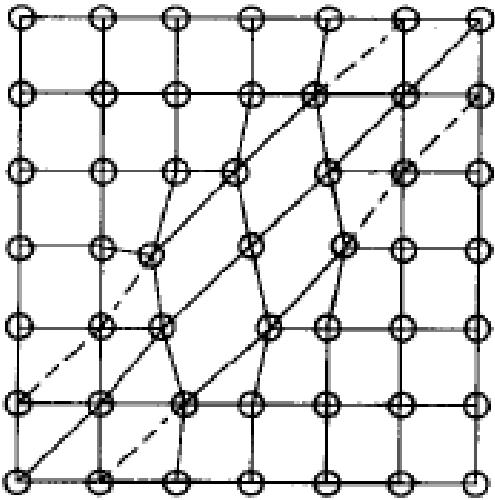
由相变前的 $PQRS$ 直线变成了 $PQ \backslash QR' \backslash R'S'$ 三段直线。

有序-无序转变

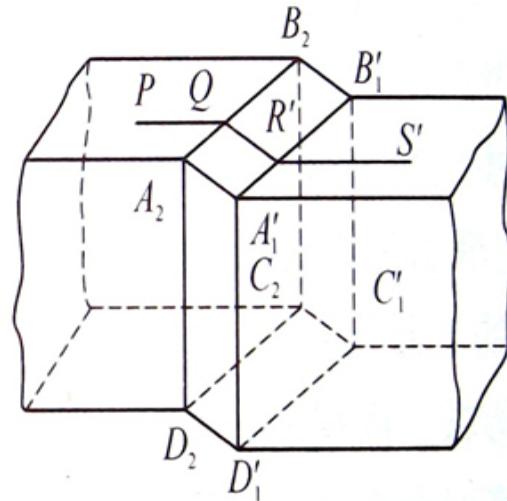


中南大學
CENTRAL SOUTH UNIVERSITY

二 相变分类



(a) 奥氏体



(b) 马氏体

马 氏 体 相 变

$A_1' B_1' C_1' D_1'$ 和 $A_2 B_2 C_2 D_2$ 两个平面保持不扭曲变形也不旋转变形的状态(这2个面为惯习面 habit planes)。

是通过剪切作用发生的马氏体相变，如左上图。

有序-无序转变



中南大學
CENTRAL SOUTH UNIVERSITY

二 相变分类

成核-生长机理

斯宾那多分解

马氏体相变

有序-无序转变

对于某些置换式固溶体，当温度较低时，不同种类的原子在点阵位置上呈规则的周期性排列，称**有序相**。而在某一温度以上，这种规律性就完全不存在了，称**无序相**。固溶体在这一温度(称为相变温度或居里点)时发生的排列规律性的产生或丧失，同时伴有结构的对称性的变化，被称为有序-无序相变，属扩散型相变。

二 相变分类

成核-生长机理

斯宾那多分解

马氏体相变

有序-无序转变

在组成合金(或化合物)的组元之间，当同类原子间结合较弱而异类原子间结合较强时，则其固态晶体中的原子(或离子)将呈三维周期性的排列。合金中每个原子(或离子)的位置相对其它原子(或离子)而言，在点阵中是固定的，这样的晶体点阵排列状态，称完全有序态。



中南大學
CENTRAL SOUTH UNIVERSITY

二 相变分类

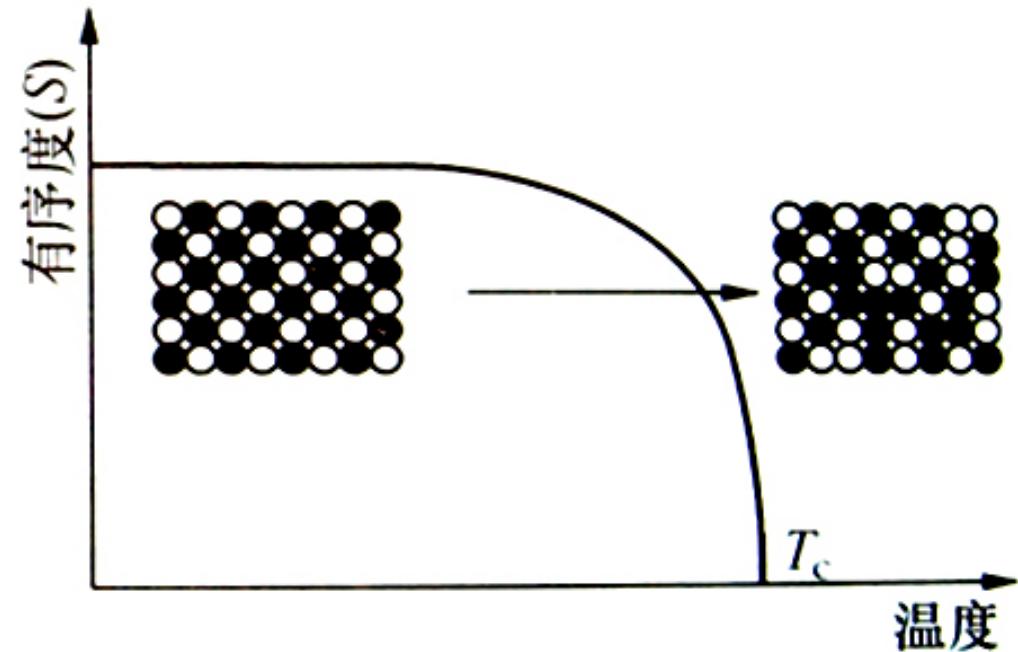
2.3 按相变机理分类

成核-生长机理

斯宾那多分解

马氏体相变

有序-无序转变



有序度与温度的关系



中南大學
CENTRAL SOUTH UNIVERSITY

三 液-固相变过程热力学

3.1 相变过程的不平衡状态及亚稳区

从热力学平衡的观点看，任何物体在升温(或降温)过程中达到其相变温度时，则会发生相变而形成新相。只要维持在该转变温度点，体系中将达到两相平衡共存。

但实际上，当温度达到相变温度时，系统并不会自发产生相变，也不会有新相生成，而是要**过热(或过冷)**到某一温度，相变才能真正发生。

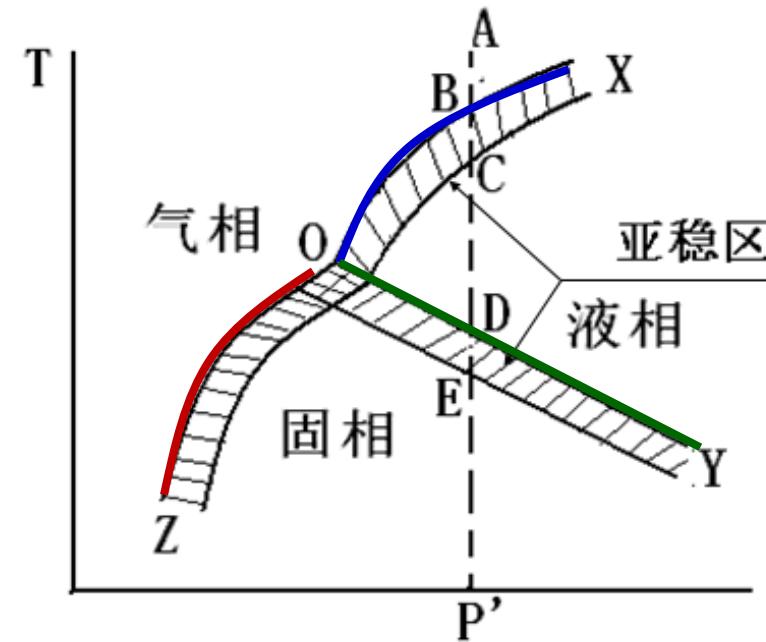


三 液-固相变过程热力学

3.1 相变过程的不平衡状态及亚稳区

如单元系统T-P相图，OX线为气-液相平衡线(界线)；OY线为液-固相平衡线；OZ线为气-固相平衡线。

当处于A状态的气相在恒压 P' 冷却到B点时，达到气-液平衡温度，开始出现液相，直到全部气相转变为液相为止。



单元系统相变过程图



中南大學
CENTRAL SOUTH UNIVERSITY

三 液-固相变过程热力学

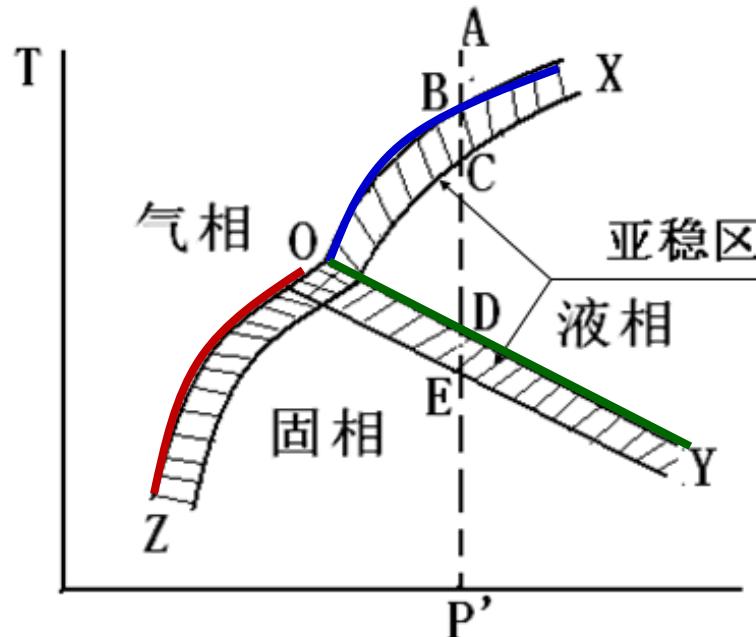
3.1 相变过程的不平衡状态及亚稳区

但是实际上，当温度达到相变温度时，系统并不会自发产生相变，也不会有新相生成。而是要冷却到比相变温度更低的某一温度(如C点，气-液)才能发生相变，即凝结出液相。

这种在理论上应发生相变而实际上不能发生相转变的区域称为**亚稳区**。

在亚稳区内，旧相能以亚稳态存在，而新相还不能生成。

说明：阴影区为**亚稳区**



单元系统相变过程图



三 液-固相变过程热力学

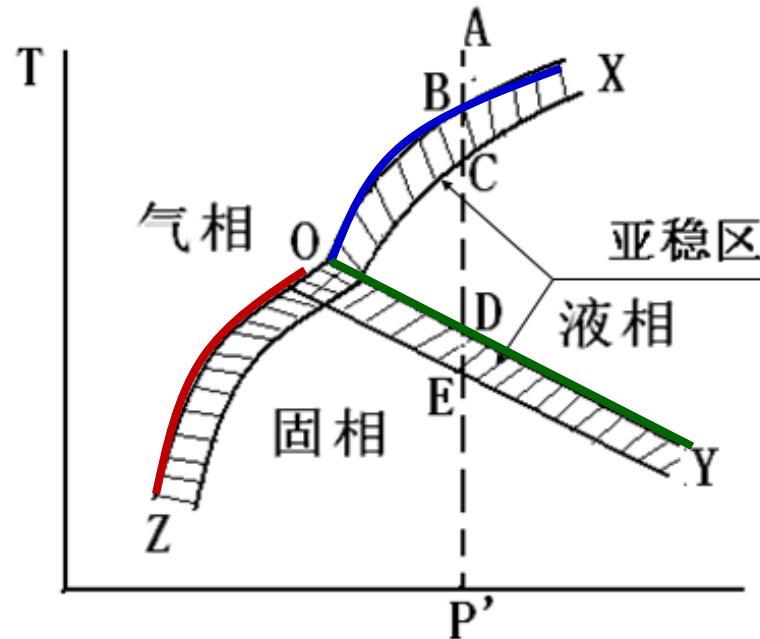
3.1 相变过程的不平衡状态及亚稳区

原因：

当发生相变时，新相是以微小液滴（或固相相变中的固体微粒）出现，便会增加新相与母相之间的界面能；

由于颗粒很小，其饱和蒸汽压和溶解度远大于平面态蒸汽压和溶解度，在平衡温度下，这些微粒还未达到饱和而重新蒸发或溶解。

说明：阴影区为亚稳区



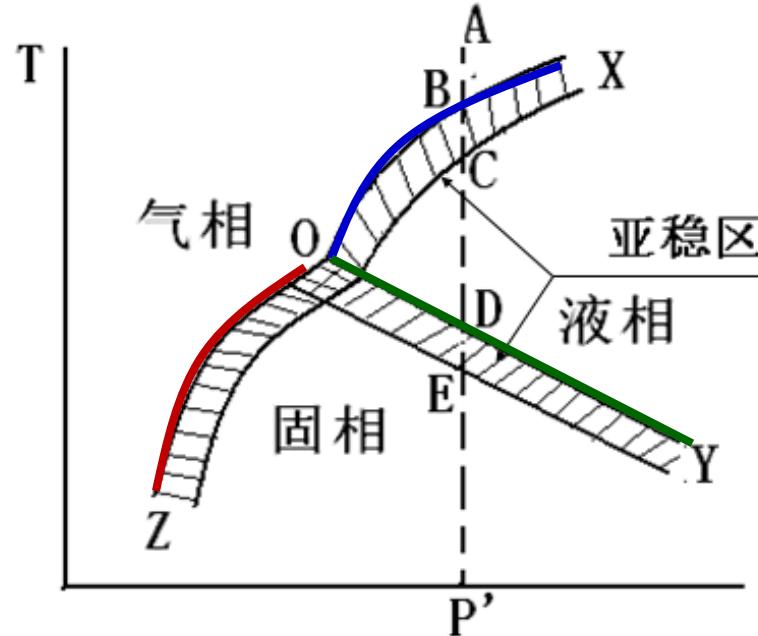
三 液-固相变过程热力学

3.1 相变过程的不平衡状态及亚稳区

由此得出：

- ① 亚稳区具有不平衡状态的特征，是物相(母相)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，这就是过冷或过热的原因；
- 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，也有可能在亚稳区内形成新相，此时使亚稳区缩小。

说明：阴影区为亚稳区



三 液-固相变过程热力学

3.2 相变过程推动力

相变过程的推动力：

是相变过程前后自由能的差值 ΔG 。

$\Delta G_{T,P}=0$ 过程自发达到平衡

$\Delta G_{T,P} \leq 0$ 过程自发进行



中南大學
CENTRAL SOUTH UNIVERSITY

三 液-固相变过程热力学

3.2 相变过程推动力

根据这个热力学条件，涉及到以下三个不同情况的具体条件：

温度条件 

在等温等压下的平衡条件下，有

$$\Delta G = \Delta H - T_0 \Delta S = 0$$

$$\text{即 } \Delta S = \Delta H / T_0$$

可得，在温度T时：

$$\Delta G = \Delta H - T \left(\frac{\Delta H}{T_0} \right) = \Delta H \frac{\Delta T}{T_0}$$

压力条件

浓度条件

相变过程要自发进行，必须有 $\Delta G < 0$ ，
则 $\Delta H(\Delta T/T_0) < 0$ 。



三 液-固相变过程热力学

3.2 相变过程推动力

$$\Delta G = \Delta H \frac{\Delta T}{T_0} < 0$$

讨论：

温度条件



□ 若相变过程放热(如凝聚过程、结晶过程等) $\Delta H < 0$, 必须有 $\Delta T > 0$, 即 $T_0 > T$ 。这表明在该过程中系统必须“过冷却”, 或者说系统实际温度比理论相变温度还要低, 才能使相变过程自发进行。

□ 若相变过程吸热(如蒸发、熔融等) $\Delta H > 0$, 则必须 $\Delta T < 0$, 即 $T_0 < T$ 。这表明系统要发生相变过程必须“过热”。

浓度条件

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。



三 液-固相变过程热力学

3.2 相变过程推动力

从热力学知道，在恒温可逆不作有用功时：

$$\Delta G = VdP$$

对理想气体而言

$$\Delta G = \int VdP = \int \frac{RT}{P} dP = RT \ln P_2 / P_1$$

压力条件

当过饱和蒸汽压力为P的气相凝聚成液相或固相、平衡蒸汽压力为 P_0 时，有

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_0}{P}$$

浓度条件

要使相变能自发进行，必须 $\Delta G < 0$ ，即 $P > P_0$ ，即系统的饱和蒸汽压应大于平衡蒸汽压 P_0



三 液-固相变过程热力学

3.2 相变过程推动力

温度条件

对溶液而言，可以用浓度C代替压力P，相应地，

$$\Delta G = RT \ln \frac{C_0}{C}$$

若是电解质溶液还要考虑电离度 α ，即一个摩尔能离解出 α 个离子

$$\Delta G = \alpha RT \ln \frac{C_0}{C} = \alpha RT \ln(1 + \frac{\Delta C}{C}) \approx \alpha RT \frac{\Delta C}{C}$$

C_0 为饱和溶液浓度，C为过饱和溶液浓度。

浓度条件

其中， α 、R、T、C均为正值，要使 $\Delta G < 0$ ，必须 $\Delta C < 0$ ，即 $C > C_0$ ，即溶液要有过饱和浓度。



三 液-固相变过程热力学

3.2 相变过程推动力

温度条件

小结：

相变过程的推动力应为：过冷度、过饱和浓度或过饱和蒸汽压。

浓度条件



中南大學
CENTRAL SOUTH UNIVERSITY

三 液-固相变过程热力学

3.3 晶核形成的热力学条件

均匀单相并处于稳定条件下的熔体或溶液，一旦进入过冷却或过饱和状态，系统就具有结晶的趋向。只有当新晶核形成足够大时，才不会溶解或消失而形成新相。

新旧相之间的自由能差为 ΔG_V (负值为自由能减少过程)，同时，新旧相之间形成界面而造成自由能增加 ΔG_S 。总自由能变化为：

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S = V \Delta g_V + A \gamma_{LS} \quad [3.3.1]$$

式中：V为新相的体积； Δg_V 为单位体积中旧相与新相之间的自由能之差；A为新相总表面积； γ 为新相界面能。



三 液-固相变过程热力学

3.3 晶核形成的热力学条件

若生成的新相晶坯呈球形，则[3.3.1]式可写作：

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 n \cdot \Delta g_v + 4 \pi r^2 n \gamma_{LS} \quad [3.3.2]$$

式中， r 为球形晶坯半径， n 为单位体积中半径 r 的晶坯数。

将 $\Delta g_v = \frac{\Delta H \Delta T}{T_0}$ 代入上式得

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 n \frac{\Delta H \Delta T}{T_0} + 4 \pi r^2 n \gamma_{LS} \quad [3.3.3]$$

液固相变自由能变化 ΔG_v

液固界面形成能 ΔG_s

这反映了 ΔG 与晶坯半径 r 和过冷度 ΔT 的函数关系。



三 液-固相变过程热力学

3.3 晶核形成的热力学条件

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 n \frac{\Delta H \Delta T}{T_0} + 4\pi r^2 n \gamma_{LS}$$

$\overbrace{\qquad\qquad\qquad}^{\Delta G_V} \qquad\qquad \overbrace{\qquad\qquad\qquad}^{\Delta G_S}$

[3.3.3]

- ① ΔT 较小时，形成颗粒很小的新相区， ΔG_S 比 ΔG_V 大，其饱和蒸汽压和溶解度都大，会蒸发或溶解而消失于母相，而不能稳定存在。将这种尺寸较小而不能稳定长大成新相的区域称为 **核胚**。
- ② 热起伏 ΔT 较大，随着形成颗粒的增大，界面对体积的比例就减少， ΔG 称为负值，颗粒可以稳定成长。这种可以稳定成长的新相称为 **晶核**。



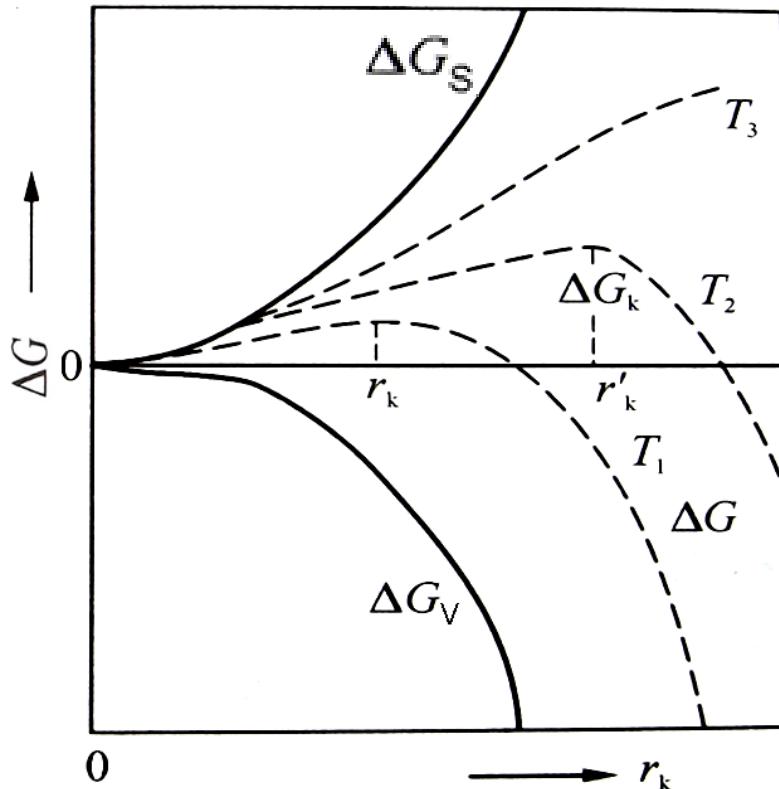
三 液-固相变过程热力学

3.3 晶核形成的热力学条件

- ✓ 当颗粒半径比 r_k 小的核胚是不稳定的，因它的尺寸减小时，自由焓降低，称为亚临界核胚。
- ✓ 只有颗粒半径大于某超临界晶核才是稳定的，因为晶核成长时，自由焓减少。相对于曲线峰值的晶胚半径(如 T_2 温度下的 r_k)是晶核稳定成长的尺寸界限， r_k 称为**临界半径**。
- ✓ 从图中还看出，在低于熔点 T_m 的温度下 r_k 才能存在，而且温度愈低(ΔT 大)， r_k 值愈小(图中 $T_3 > T_2 > T_1$)。

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 n \frac{\Delta H \Delta T}{T_0} + 4\pi r^2 n \gamma_{LS}$$

ΔG_V ΔG_S



不同温度下 ΔG (虚线)与 r 的关系



三 液-固相变过程热力学

3.3 晶核形成的热力学条件

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 n \frac{\Delta H \Delta T}{T_0} + 4\pi r^2 n \gamma_{LS}$$

由方程[3.3.3], 通过 ΔG 对 r 求导的极值可以确定 r_k 。

$$\frac{d\Delta G_r}{dr} = \frac{12}{3} \pi r^2 \frac{\Delta H \Delta T}{T_0} + 8\pi r \gamma_{LS} = 0 \quad [3.3.4]$$

$$\Rightarrow r_k = -\frac{2\gamma T_0}{\Delta H \Delta T} = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V} \quad [3.3.5]$$

[3.3.5]代入[3.3.1]:

$$\Delta G_k = \Delta G_{V_k} + \Delta G_{S_k} = \frac{1}{3} \left(\frac{16n\pi\gamma^3 T_0^2}{\Delta H^2 \Delta T^2} \right) = \frac{1}{3} A_K \gamma \quad [3.3.6]$$

$$\Rightarrow \Delta G_K \propto \frac{1}{\Delta T^2}$$



三 液-固相变过程热力学

3.3 晶核形成的热力学条件

从以上公式可以看出：

- ① r_k 是新相可以长大而不消失的最小晶核半径， r_k 愈小，表明新相愈易形成。 ΔT 愈大，则 r_k 愈小。相变愈易进行。
- ② 在相变过程中， γ 新相界面能、 T_0 相变平衡温度、 r_k 临界半径均为正值，如果析晶相变是放热过程（则 $\Delta H < 0$ ），则必有 $\Delta T > 0$ ，也即 $T_0 > T$ ，这说明系统要发生相变必须过冷，而且过冷度愈大，则 r_k 愈小。
- ③ 当 ΔT 一定时， γ 降低和 ΔH 相变热增加均可使 r_k 变小，有利于新相形成。
- ④ 要形成临界半径大小的新相，则需要对系统做功，其值等于新相界面能的三分之一。这个能量称为成核位垒。这一值越低，相变过程越容易进行， ΔG_k 愈小，具有临界半径 r_k 的粒子数愈多。

四 液-固相变过程动力学

4.1 晶核形成过程动力学

临界晶核：能够稳定存在的且能成长为新相的核胚。

晶核形成的热力学条件必须是系统的自由焓 $\Delta G_r < 0$ ，即体积自由焓比界面自由焓占优。

成核过程分为均态核化和非均态核化。

均匀成核—晶核从均匀的单相熔体中产生的几率处处是相同的。

非均匀成核—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。



四 液-固相变过程动力学

4.1 晶核形成过程动力学

4.1.1 均匀成核

成核过程：熔体中一个个原子加到临界核胚上，使临界核胚生长成稳定的晶核。

成核速率 I_V ：表示单位时间内单位体积的液相中生成的晶核数目。

$$I_V = v n_i n_k \quad 4.1.1$$

v ：单位时间到达核胚表面的原子数或原子/分子与核胚碰撞的频率；

n_i ：临界核胚周边的原子或分子数目；

n_k ：单位体积液体中的临界核胚的数目。



四 液-固相变过程动力学

4.1 晶核形成过程动力学

4.1.1 均匀成核

根据玻尔兹曼统计力学可知，单位体积液体中的临界核胚的数目：

$$n_k = n \exp\left(-\frac{\Delta G_k}{kT}\right) \quad 4.1.2$$

式中， n 为单位体积中原子或分子数目， ΔG_k 为临界核胚形成能， k 为玻尔兹曼常数。

单位时间单个原子跃迁到临界核胚表面的频率：

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \quad 4.1.3$$

式中 ν_0 为原子在核胚方向振动的频率， ΔG_m 为原子或分子跃迁新旧界面的迁移活化能(扩散激活能)。



四 液-固相变过程动力学

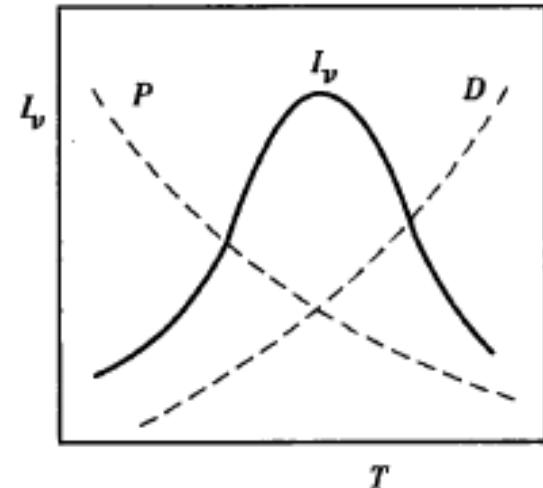
4.1 晶核形成过程动力学

4.1.1 均匀成核

因此，成核速率 I_V 可写成：

$$I_V = \nu_0 n_i n \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_k}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right)$$

$$\begin{aligned} I_V &= B \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_k}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \\ &= P \cdot D \end{aligned}$$



4.1.4

P：受相变活化能影响的成核率因子；

D：受质点扩散影响的成核率因子。

在温度低时，D因子抑制了 I_V 的增长；
在温度高时，P因子抑制了 I_V 的增长；



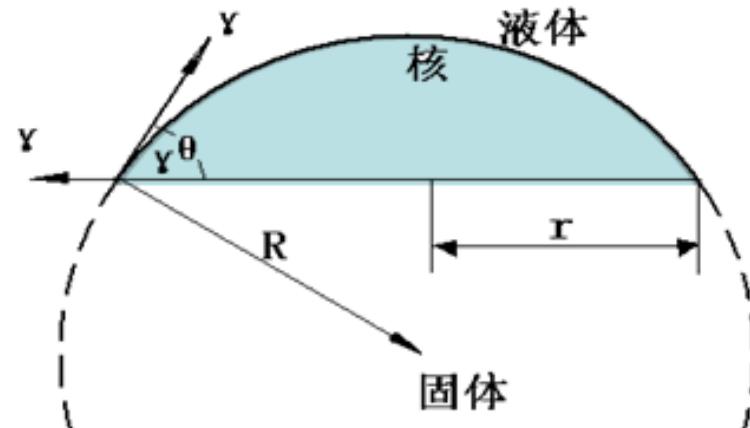
四 液-固相变过程动力学

4.1.2 非均匀成核

多数相变是不均匀成核，即成核在异相的容器界面、异体物质(杂质颗粒)上、内部气泡等处进行。

如图所示，核是在和液体相接触的固体界面上生成的。这种促进成核的固体表面是通过**表面能**的作用使成核的势垒减少的。

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G_V + \Delta G_S \\ &= V \Delta g_V + A \gamma_{LS}\end{aligned}\quad [3.3.1]$$



四 液-固相变过程动力学

4.1.2 非均匀成核

球冠部分

α - β 部分

看看形成晶核 β 相的表面能变化情况：各表面能参数如图

[1] 在液相中直接形成该晶核时的表面能增加：

$$A_{\beta L} \gamma_{\beta L} + A_{\alpha \beta} \gamma_{\beta L}$$

[2] 在固体 α 相表面接形成该晶核时的表面能增加：

$$A_{\beta L} \gamma_{\beta L} + (A_{\alpha \beta} \gamma_{\alpha L} - A_{\alpha \beta} \gamma_{\alpha \beta})$$

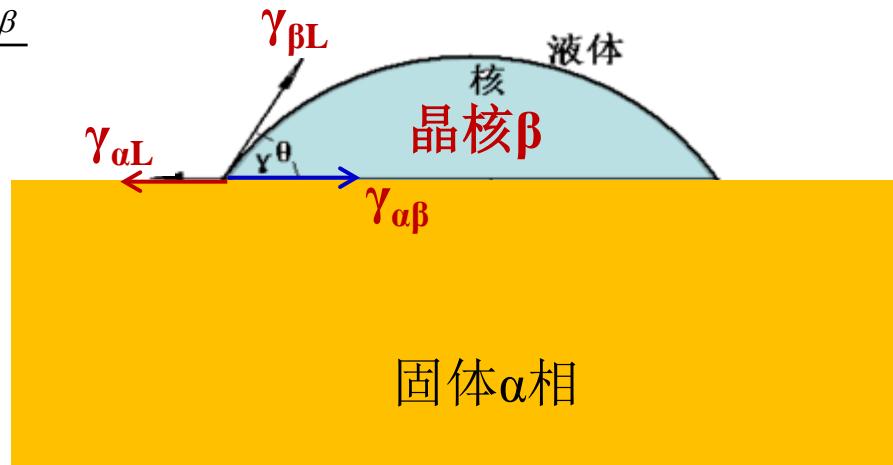
三种表面张力平衡： $\gamma_{\alpha L} = \gamma_{\beta L} \cos \theta + \gamma_{\alpha \beta}$

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{\alpha L} - \gamma_{\alpha \beta}}{\gamma_{\beta L}}$$

α - β 部分的比值：

$$\frac{A_{\alpha \beta} \gamma_{\alpha L} - A_{\alpha \beta} \gamma_{\alpha \beta}}{A_{\alpha \beta} \gamma_{\beta L}} = \frac{\gamma_{\alpha L} - \gamma_{\alpha \beta}}{\gamma_{\beta L}} < 1$$

有固体存在时，表面能减小



四 液-固相变过程动力学

4.1.2 非均匀成核

非均态核化速率：

$$I_s = B_s \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_k}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_h}{kT}\right) \quad 4.2.1$$

B_s 为常数， ΔG_h 为非均态成核位垒。

I_s 与均匀成核速率的公式极为相似，只是 B_s 和 ΔG_h 做了替换



四 液-固相变过程动力学

4.1.3 晶体生长

- 当稳定晶核形成后，在一定的温度和过饱和度条件下，晶体按一定速度生长。
- 晶体生长速度 u 主要取决于熔体过冷度和浓度过饱和等条件控制，当然也与晶体-熔体之间的界面情形有关。
- 晶体生长可以用物质扩散到晶核表面的速度和物质由液相中转移到晶粒上的速度来确定。



四 液-固相变过程动力学

4.1.3 晶体生长

扩散过程取决于分子或原子从液相中分离向晶核界面扩散和其反方向扩散之差。

质点从液相向晶相迁移速率(n 为扩散的质点数):

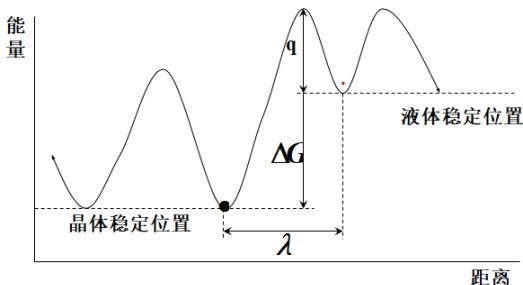
$$Q_{L \rightarrow S} = n v_0 \exp\left(-\frac{q}{kT}\right) \quad 4.3.1$$

从晶相到液相反方向的迁移速率为(v_0 质点跃迁的频率):

$$Q_{S \rightarrow L} = n v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G + q}{kT}\right) \quad 4.3.2$$

从液相到晶相迁移的净速率为:

$$Q = Q_{L \rightarrow S} - Q_{S \rightarrow L} = n v_0 \exp\left(-\frac{q}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G - q}{kT}\right)\right] \quad 4.3.3$$



四 液-固相变过程动力学

4.1.3 晶体生长

λ 为界面层的厚度

进一步简化得：

为液-固相界面迁移的频率因子，用 v 表示

$$u = Q\lambda = n\lambda v_0 \exp\left(-\frac{q}{kT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)\right]$$

4.3.4

这就是晶体生长速率方程。

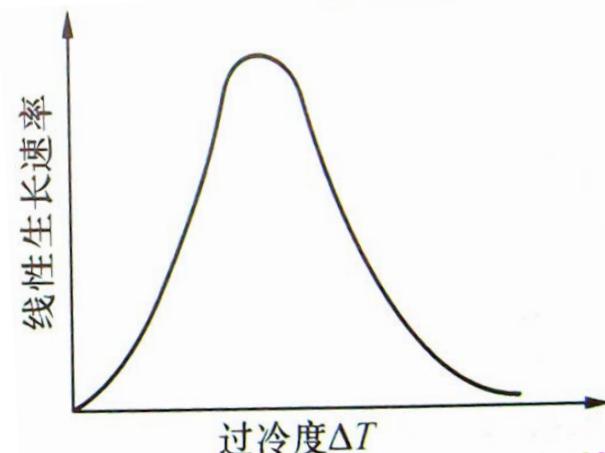
令 $B=n\lambda$, 并有

$$\Delta G = \frac{\Delta H \Delta T}{T_0}$$

所以[4.3.4]式可表示为：

$$u = Bv \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta H \Delta T}{kTT_0}\right)\right]$$

4.3.5



四 液-固相变过程动力学

4.1.3 晶体生长

当 $T \rightarrow T_0$ 时， $\Delta G \ll kT$ ， 根据 $e^{-x} = 1 - x$ (x 很小时) [4.3.5] 为：

$$u \approx Bv \frac{\Delta H \Delta T}{kTT_0} \approx Bv \frac{\Delta H}{kT_0^2} \Delta T \quad 4.3.6$$

当过程远离平衡态，及 $T \ll T_0$ 时， $\Delta G \gg RT$ ， [4.3.5] 为：

$$u \approx Bv(1 - 0) = Bv \quad 4.3.7$$

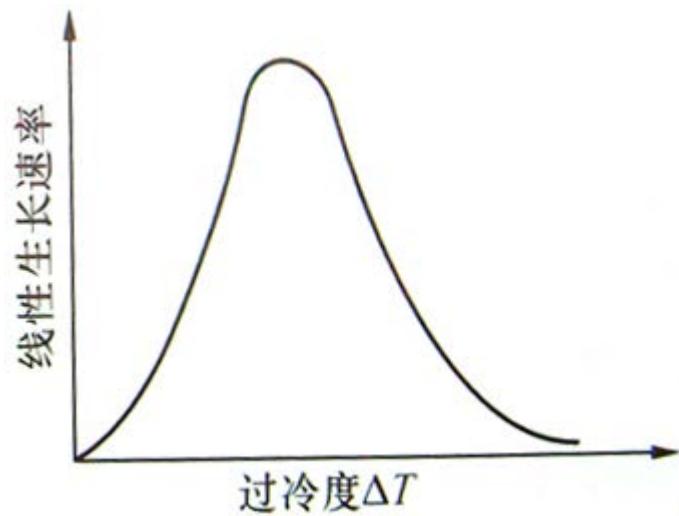


四 液-固相变过程动力学

4.1.3 晶体生长

ΔT 曲线中出现峰值，是由于在高温阶段主要由液相变成晶相的速率控制，增大过冷度，对该过程有利，因而，生长速率增大。

在低温阶段，过程主要由相界面的扩散所控制，低温对扩散不利。



四 液-固相变过程动力学

4.1.4 总的结晶速率

结晶过程包括成核和晶体生长两个过程。总的结晶速率，取决于这两个过程的综合结果。

总的结晶速率常用结晶过程中已经结晶的晶体体积占原液体积的分数(x)和结晶时间(t)的关系表示。

设一个体积为 V 的液体很快达到出现新相的温度，并在此温度下保温时间 τ ，如果用 V_β 表示结晶出的晶体体积、 V_α 表示残留未结晶的液体体积。则：

	α 相体积	β 相体积
$t=0$	V	0
$t=\tau$	$V_\alpha = V - V_\beta$	V_β



四 液-固相变过程动力学

4.1.4 总的结晶速率

在 dt 时间内形成新相的粒子数：

$$N_\tau = I_V V_\alpha dt \quad [4.4.1]$$

(I_V 为形成新相核的速率，单位时间、单位体积内形成新相的颗粒数)

假设新相为球状，生长速率 u (单位时间内球形半径的增长) 为常数，在 dt 时间内形成新相体积为 (单个新相粒子的体积为 V_β)

$$dV_\beta = N_\tau \cdot V_\beta = I_V V_\alpha dt \cdot \frac{4\pi}{3} r^3 = I_V V_\alpha dt \cdot \frac{4\pi}{3} (ut)^3 \quad [4.4.2]$$

转变初期 $V_\alpha = V$ 

$$dV_\beta = \frac{4\pi}{3} u^3 t^3 I_V V dt \quad [4.4.3]$$

四 液-固相变过程动力学

4.1.4 总的结晶速率

因此，结晶体积分数可写为(相变初期 I_V 和 u 为常数)：

$$x = \frac{V_\beta}{V} = \frac{4\pi}{3} \int_0^t I_V u^3 t^3 dt = \frac{4\pi}{3} I_V u^3 \int_0^t t^3 dt \quad [4.4.4]$$

积分，得

$$x = \frac{\pi}{3} I_V u^3 t^4 \quad [4.4.5]$$

该方程是近似速度方程，随着相变过程的进行， I_V 与 u 并非都与时间无关，而且 V_α 也不等于 V ，所以该方程会产生偏差。



四 液-固相变过程动力学

4.1.4 总的结晶速率

阿弗拉米1939年对相变动力学方程作了适当的校正，导出公式：

$$x = 1 - \exp\left(-\frac{1}{3}\pi I u^3 t^4\right) \quad [4.4.6]$$

在相变初期，转化率小时，上[4.4.5] [4.4.6]两式相等。

克拉斯汀在1965年对相变动力学做了进一步修正，考虑到时间t对新相核的形成速率 I_V 及新相的生长速率u的影响，导出如下公式：

$$x = 1 - \exp(-Kt^n) \quad [4.4.7]$$

当 I_V 随时间t减少时，阿弗拉米指数n可取3-4之间；而当 I_V 随时间t增大时，阿弗拉米指数n大于4。



四 液-固相变过程动力学

4.1.5 析晶过程

当熔体过冷到析晶温度时，由于粒子动能的降低，液体中粒子的“近程有序”排列得到了延伸，为进一步形成稳定的晶核准备了条件。这就是“晶胚”，也有人称之为“核前群”。

在一定条件下，核胚数量一定，一些核胚消失，另一些核胚又会出现。温度回升，核胚解体。

如果继续降温冷却，可以形成稳定的核胚(晶核)，并不断的长大形成晶体(晶体的生长)。

因而，析晶过程是由晶核形成过程和晶粒长大过程共同构成的。



四 液-固相变过程动力学

4.1.5 析晶过程

析晶过程都各自需要适当的过冷度，且受两个相互矛盾的因素共同影响：

- ① 过冷度增大，温度降低，熔体粒子动能下降，吸引力相对增大，因而容易聚结和附在晶粒表面上，有利于晶核形成和晶体生长。
- ② 由于过冷度增大，熔体黏度增加，粒子移动困难，即从熔体中扩散到晶核表面也困难，对晶核形成和晶体长大都不利，而且对晶体生长影响更大。

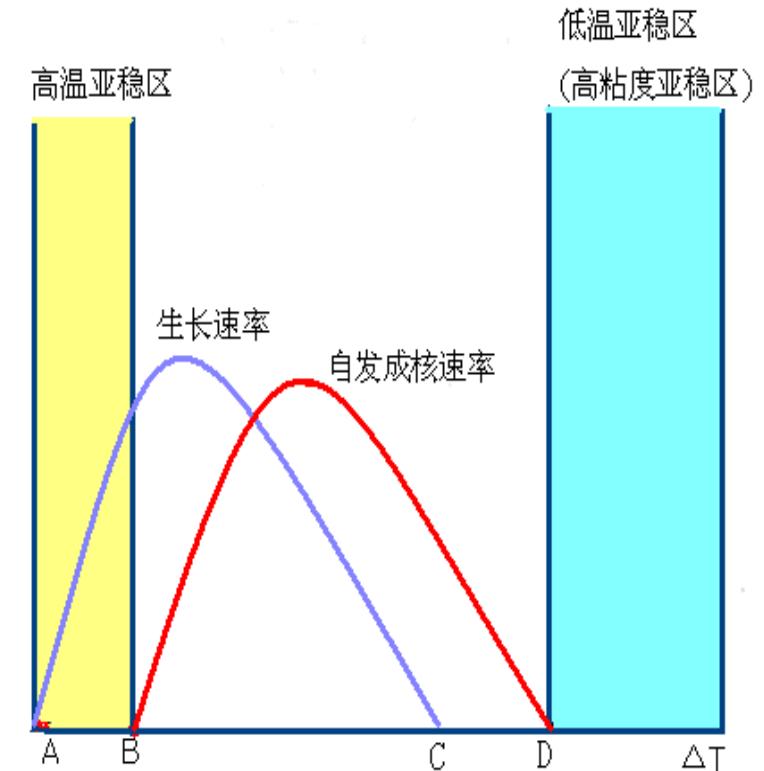
由此可见，过冷度对晶核形成和晶体生长速率的影响必有一个最佳值。



四 液-固相变过程动力学

4.1.5 析晶过程

- 过冷度过大或过小，对晶核形成和晶体生长都不利，只有在某一过冷度下才有最大的成核和生长速率，对应在两个峰值之间。
- 晶核形成速率和晶体生长速度的峰值一般不重叠，而且晶核形成速率比晶体生长速度的峰值在更低温度处。
- 晶核形成速率和晶体生长速度两曲线的重叠区称“析晶区”，有利于析晶。



过冷度对晶核生成及晶体长大速率的影响特征



四 液-固相变过程动力学

4.1.6 影响析晶能力的因素

熔体组成



熔体的结构

晶体的结构

外加剂

- 不同组成的熔体的析晶能力、析晶机理有所不同。
- 熔体系统的**组成愈简单**，当冷却到液相线温度时，化合物各组成部分相互碰撞排列成一定晶格的几率愈大，熔体越容易析晶。
- 从降低熔制温度和防止析晶的角度出发，熔体的组分应考虑多组分并且其组成应尽量选择在相界线或共熔点附近。



中南大學
CENTRAL SOUTH UNIVERSITY

四 液-固相变过程动力学

4.1.6 影响析晶能力的因素

熔体组成

熔体的结构

晶体的结构

外加剂

从熔体结构分析，还应考虑熔体中不同质点间的排列状态及其相互作用的化学键强度和性质。熔体的析晶能力主要决定于两方面因素：

- ① 熔体结构网络的断裂程度：网络断裂愈多，熔体愈易析晶。
- ② 熔体中所含网络变性体及中间体氧化物的作用：电场强度较大的网络变性体离子由于对硅氧四面体的配位要求，使近程有序范围增加，容易产生局部积聚现象，因此含有电场强度较大的($Z/r^2 > 1.5$)网络变性离子如(Li^+ 、 Mg^{2+} 、 La^{3+} 、 Zr^{4+} 等)的熔体皆易析晶。



四 液-固相变过程动力学

4.1.6 影响析晶能力的因素

Na₂O—SiO₂系统熔体的析晶能力

烧结条件	热压压力 (kg / cm ²)	烧结温度 (°C)	烧结时间 (小时)	视比重 (g / cm ²)	相当于理论 密度的%
普通烧结	—	1500	4		94
热压烧结	150	1300	4	3.37	96
热压烧结	300	1350	10	3.44	97
活性热压烧结	240	1200	0.5	3.48	97
活性热压烧结	480	1000	1	3.52	98.4
活性热压烧结	480	1100	1	3.55	99.2
活性热压烧结	480	1300	1	3.56	99.6

在碱金属氧化物含量相同时，阳离子对熔体结构网络的断裂作用大小决定于其离子半径。如，一价离子中随半径增大而析晶本领增加。



四 液-固相变过程动力学

4.1.6 影响析晶能力的因素

熔体组成

虽然晶态比玻璃态更稳定、具有更低的自由焓，但由过冷熔体变为晶态的相变过程却不会自发进行。

如要使这过程得以进行，必须消耗一定的能量以克服由亚稳的玻璃态转变为稳定的晶态所须越过的势垒。

熔体的结构

从这个观点看，各相的分界面对析晶最有利，在分界面较易形成晶核。

晶体的结构

所以，**存在相分界面是熔体析晶的必要条件**，如微小杂质、坩埚壁、熔体-空气界面等。

外加剂



四 液-固相变过程动力学

4.1.6 影响析晶能力的因素

熔体组成

熔体的结构

晶体的结构

外加剂

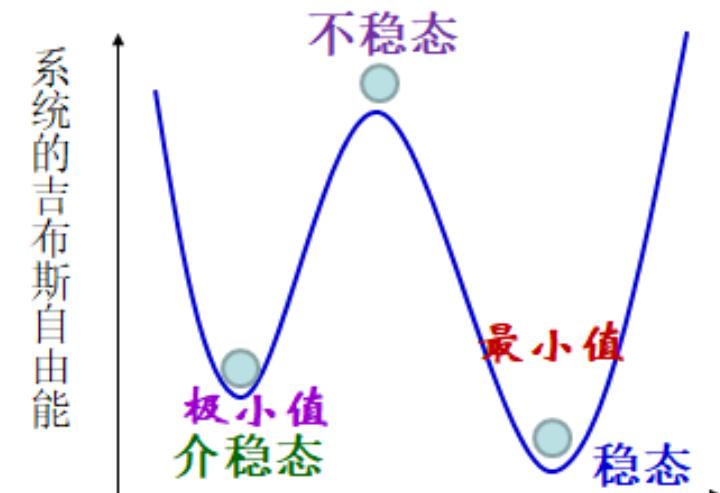
微量外加剂或杂质会促进晶体的生长，因为外加剂在晶体表面上引起的不规则性犹如晶核的作用。熔体中杂质还会增加界面处的流动度，使晶格更快地定向。



五 晶型转变及其控制方法

系统中存在的相，可以是稳定、介稳或不稳定的。

- 稳定态是指系统处在最低的吉布斯自由能状态。
- 在一定的热力学条件下，如果系统处在一个吉布斯自由能极小值状态而不是最小值状态，它就有可能转变到最小值状态；但也可能会以原状态长期存在，因为在局部的自由能极小值与最小值之间，存在着一个势垒，这样的状态称为介稳态。
- 当系统的温度、压力或对系统的平衡发生影响的电场磁场等条件发生改变时，这种介稳的或不稳定状态下的自由能会发生改变，相的结构也相应地发生变化。



五 晶型转变及其控制方法

对于某一特定系统而言，其自由能改变所伴随的结构改变过程叫做相转变或相变。

如果一个化学组成相同的晶态物质可能存在两个或更多的多形体形态（即多种晶体结构，叫同质异构体，如石墨和金刚石），在不同热力学条件下从一种多形体向另一种多形体变化的过程叫做晶型转变。

晶型转变是相变的一种。发生晶型转变过程中，物质的物理、化学性质也可发生巨大的变化。



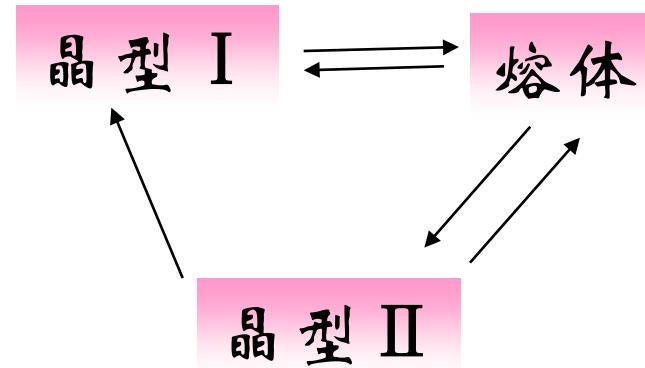
五 晶型转变及其控制方法

5.1 可逆与不可逆晶型转变

- 可逆晶型转变



- 不可逆晶型转变



阶段转变定律：

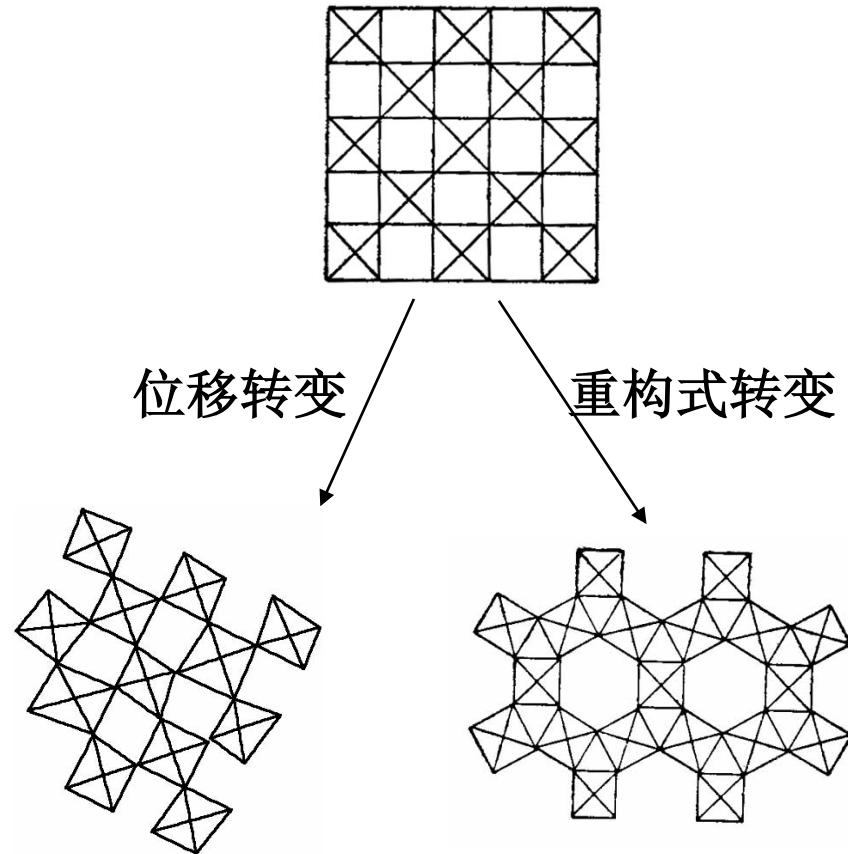
介稳态在一定温度以下，必须先经过中间的另一个介稳相，再最终转变为该温度下稳定态的规律。



五 晶型转变及其控制方法

5.2 重构式与位移式晶型转变

- 一级配位：最邻近原子之间的键，如 $[\text{MO}_4]$ 四面体中的M-O键
- 二级配位：次邻近原子之间的相互作用(键)

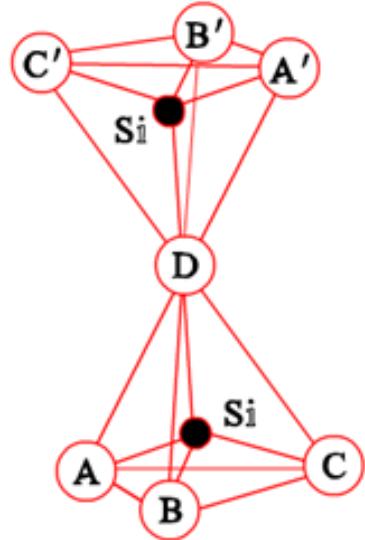


基本结构单元为 $[\text{MO}_4]$ 的金属氧化物 MO_2 的位移型转变与重构型转变的二维示意图

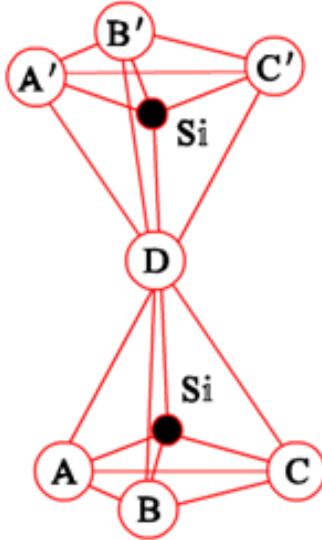
五 晶型转变及其控制方法

5.2 重构式与位移式晶型转变

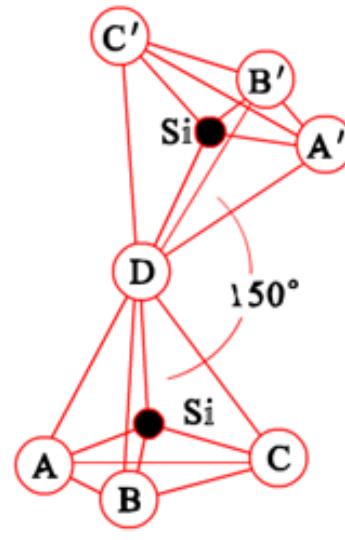
- 位移式相变：一级配位不发生变化，仅二级配位发生变化。
- 如石英、鳞石英、方石英都是由共顶点的 $[\text{SiO}_4]$ 构成的三维网络结构。三者差别在于四面体连接方式(即二级配位)上。
- 这种相变不必破坏和重建化学键，所以相变活化能较低，转变速度较快。



(a) α -方石英



(b) α -鳞石英



(c) α -石英



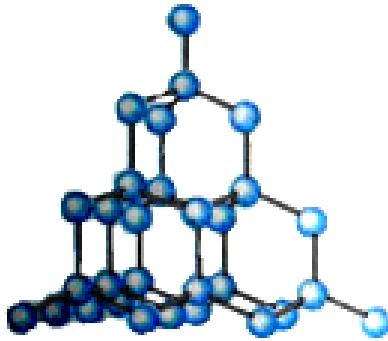
五 晶型转变及其控制方法

5.2 重构式与位移式晶型转变

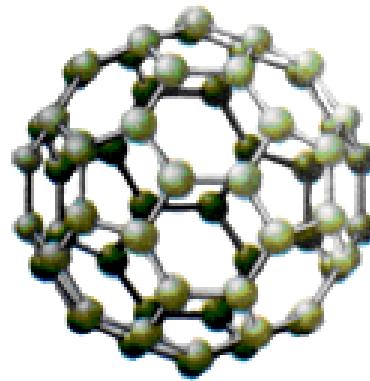
重构式相变：通过化学键的断开和重建新的结构。

相变活化能较高，速度通常较为缓慢。

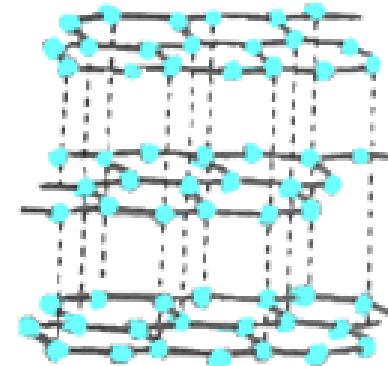
如：石墨与金刚石之间的转变：碳原子有原来的3配位的六边形平面层结构，转变为4配位的三维网络。



金刚石的结构



C₆₀的分子结构



石墨的结构



五 晶型转变及其控制方法

5.2 重构式与位移式晶型

重构式转变的三种机理：

纯固相的晶型转变

在转变温度附近，由于热起伏，晶体的某些局部形成新的核胚；核胚尺寸超过一定临界值后，将继续长大，即成核与生长机制。

通过气相的晶型转变

在转变温度附近，新旧相之间有较大的蒸气压，当局部出现过冷度时，通过“蒸发-冷凝”机理，使低温稳定相不断生成和长大。

通过液相的晶型转变

在转变温度附近，新旧相的溶解度不同，通过“溶解-沉淀”过程，自液相中长出新相。



五 晶型转变及其控制方法

5.3 BaTiO₃的晶型转变

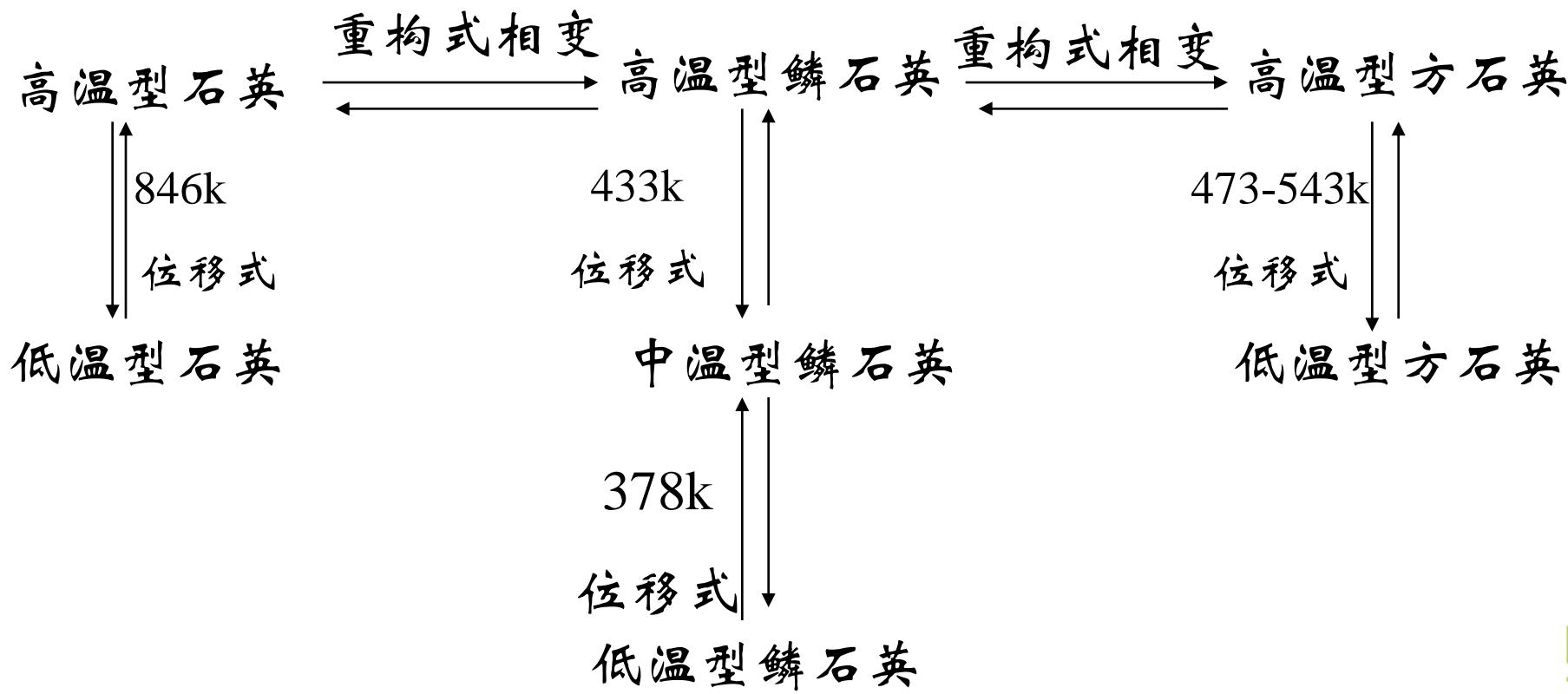


前三个相变为位移式转变，最后一个为重构式转变。当升温快时，六方BaTiO₃不能转变为立方，在393K以下不能转变为有铁电性能的各种结构，所以BaTiO₃的烧结温度切忌超过1733K。



五 晶型转变及其控制方法

5.4 SiO_2 的晶型转变



SiO_2 的晶型转变



中南大學
CENTRAL SOUTH UNIVERSITY

五 晶型转变及其控制方法

5.5 影响相变的因素

组成



在某材料中掺入一定比例的其它物质，有可能会引起相变，或相变的条件发生变化。

例如，在通常情况下， ZrO_2 具有单斜结构，在 ZrO_2 中掺入一定量的 Y_2O_3 可以使其转化为四方结构、甚至立方结构。

温度

压力



中南大學
CENTRAL SOUTH UNIVERSITY

五 晶型转变及其控制方法

5.5 影响相变的因素

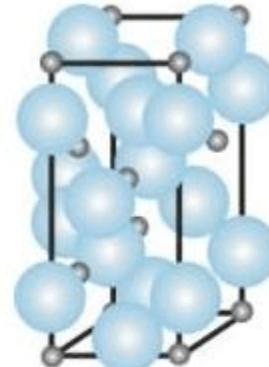
组成

温度

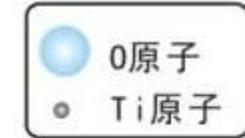
压力

TiO_2 : 自然界中有金红石、锐钛矿和板钛矿三种。在900°C左右发生锐钛矿向金红石的转变。

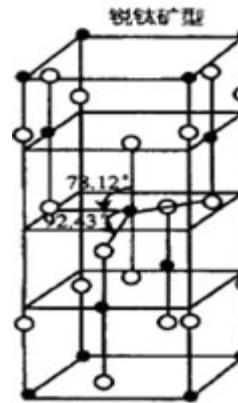
在 TiO_2 中掺入其他元素，如稀土元素，可以改变相变条件，相变的温度提高。



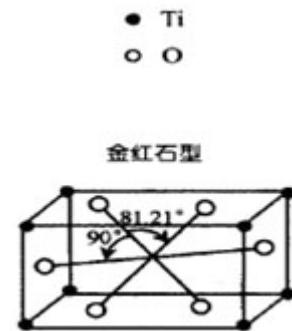
锐钛矿型晶体结构



金红石型晶体结构



锐钛矿型



金红石型



五 晶型转变及其控制方法

5.5 影响相变的因素

组 成

温 度

压 力

CsCl在常温常压下具有简单立方结构， Cl^- 位于简单立方的顶点， Cs^+ 位于体心位置，在 479°C 发生相变，转化为高温物相，其高温物相具有NaCl的面心立方结构。

在温度诱导的相变过程中，低温物相转变到高温物相伴随体系熵增加和内能减小，由此可以得到以下结论：

- 高温物相应具有较开放结构，原子或离子的配位数较低；
- 高温物相的无序度较大。



五 晶型转变及其控制方法

5.5 影响相变的因素

组成

温度

压力

比如：

- ① CsCl、KCl都在压力升高时发生结构变化。KCl在常压下具有NaCl结构，当压力升高时转化为CsCl 结构。
- ② TiO₂：给金红石施加压力可以使其结构转变为CaF₂结构，CaF₂的结构对称性更高，配位数更大，金属离子位于阴离子立方体心。但这个相变过程是不可逆的，当压力降低时，并不能使TiO₂回到金红石结构，而是得到锐钛矿结构。

在压力诱导的相变过程中，高压物相的体积较小，体系内能增加或减小，由此可以引起以下结构变化：高压物相应具有较大的密度，原子或离子的位数相对较大；高压物相更加有序。

