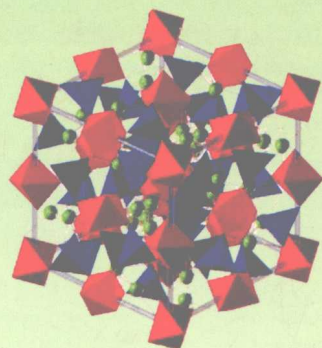


WUTP

高等学校试用教材

相变理论基础及应用

宫秀敏 编著



武汉理工大学出版社

Wuhan University of Technology Press

高等学校试用教材

相变理论基础及应用

宫秀敏 编 著

武汉理工大学出版社

· 武 汉 ·

内 容 简 介

本书论述了相变的基本原理,系统地讨论了不同材料中各种相变的机制及应用。内容包括相变热力学基础、相变动力学、相变晶体学、凝固、沉淀、调幅分解、共析转变、马氏体相变、贝氏体相变、有序-无序转变、铁电相变、铁磁相变和超导相变。

本书可用作材料科学学科硕士研究生的教材,也可作为从事材料科学与技术工作的科技人员及其相关专业师生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

相变理论基础及应用/宫秀敏编著. —武汉:武汉理工大学出版社,2004.10
ISBN 7-5629-2172-5

- I. 相…
- II. 宫…
- III. 材料·相变·研究生·教材
- IV. TG113.12

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 005496 号

出版发行:武汉理工大学出版社(武汉市珞狮路 122 号 邮政编码:430070)

<http://www.techbook.com.cn>

E-mail:tiandq@mail.whut.edu.cn

印 刷:武汉理工大印刷厂

开 本:787×1092 1/16

印 张:18.5

字 数:460 千字

版 次:2004 年 12 月第 1 版

印 次:2004 年 12 月第 1 次印刷

印 数:1~1000 册

定 价:28.00 元

本书如有印装质量问题,请向出版社发行部调换。

前 言

相变是材料科学与技术中的一个重要组成部分。随着材料科学与技术不断发展,相变理论也有了很大发展。

材料是多种多样的,如金属、陶瓷、电子和磁性材料、高分子材料(聚合物)和复合材料。它们在制备和使用过程中的许多概念、现象和转变都惊人地相似,诸如相变机理、缺陷行为、平衡热力学、扩散、流变和断裂机理、界面精细结构与行为等等。作为共同点之一的相变是材料中的一个重要现象。相变常常赋予材料以有用的形态和微观结构,因此相变对于通过改变组织结构以获得所需性能的加工处理以及新材料、新工艺的研究开发,具有重要的实际意义。

“相变理论”是材料科学学科硕士研究生的一门学位课。而材料科学学科包含了多个二级学科,如金属材料、无机非金属材料、高分子材料、复合材料、材料加工等,但是目前有关相变的教材或编著绝大多数都是讨论金属及合金的相变,并且应用方面的内容也较少。实践已经表明,凡是在金属及合金中发生的相变在无机非金属材料中几乎都能发生,即使在高分子材料中,大多数的相变也能发生,不过这方面的研究还欠成熟。因此,为了满足材料科学学科多个二级学科研究生教学的需要,笔者尝试编写了这本能够反映相变共性的教材。书中讨论了相变的基本原理、当代不同材料中的相变及进展、不同材料经相变后的组织结构的变化及其与性能的关系以及相变在不同材料中的应用。在相变的讨论中,还涉及到其他共性,如平衡热力学、扩散、缺陷行为及流变和断裂等。

全书共分11章,第1~3章简要地论述了相变的基本原理,包括相变热力学基础、相变动力学及相变晶体学。第4~11章系统地讨论了材料中常见的各种相变的机制及应用,包括凝固、沉淀、调幅分解、共析转变、马氏体相变、贝氏体相变、有序-无序转变、铁电相变、铁磁相变及超导相变。由于材料科学是一门应用科学,本书对于相变的应用给予了相当的重视,特别是相变理论在新材料新技术中的应用,这有利于学生开阔眼界,学以致用。

由于金属及合金中的相变讨论得比较成熟、严密,而且已经向其他材料渗透,因此本书在各种相变讨论中仍以金属及合金中的相变为主,同时笔者也注意到近些年来陶瓷和聚合物中相变研究的新进展,所以对陶瓷和聚合物中的相变给予了相当的重视,使用较大篇幅对其进行了讨论与分析。

本书是作者在讲授材料科学学科硕士研究生“相变理论”课程十多年的基础上,参考近期的相关文献和资料而编写的。在此,向有关文献和资料的作者表示

诚挚的感谢。本书得到了武汉理工大学研究生教材基金的资助,感谢学校各级领导对本书编写、出版的鼓励和支持。在本书的编写过程中,得到了同仁、朋友们的关心和帮助,周一志教授为本书提出了多处宝贵的修改意见,叶卫平教授为本书提供了一些最新资料,出版社的领导和同志们,特别是孙成林编审、田道全副编审为本书的出版付出了辛勤的劳动,笔者在此一并表示衷心的感谢。

由于作者学术水平有限,不妥或谬误之处在所难免,恳请读者批评指正。

作 者

2004年3月31日

目 录

1 相变的热力学基础	(1)
1.1 相变及其分类	(1)
1.1.1 相与相变	(1)
1.1.2 相变的分类	(2)
1.2 朗道(landau)理论	(7)
1.2.1 序参量	(7)
1.2.2 朗道二级相变理论	(8)
1.2.3 一级相变	(10)
1.3 相变驱动力的图解法及新相的形成	(11)
1.3.1 相平衡及自由能-成分曲线	(12)
1.3.2 相变驱动力的图解法	(17)
1.3.3 新相的形成	(19)
1.4 形核	(20)
1.4.1 经典形核理论	(20)
1.4.2 形核的热力学条件	(21)
1.4.3 均匀形核和非均匀形核	(22)
1.4.4 非经典形核理论(弥散界面模型)与经典形核理论的区别	(31)
1.4.5 纳米团簇与纳米粒子的经典形核理论	(32)
1.5 长大	(36)
1.5.1 相界面的结构	(36)
1.5.2 界面控制型长大	(36)
1.5.3 扩散控制型长大	(39)
习题与思考题	(40)
参考文献	(41)
2 相变动力学	(43)
2.1 等温相变动力学	(43)
2.1.1 等温相变动力学方程	(43)
2.1.2 等温相变的综合动力学曲线	(47)
2.2 变温相变动力学	(47)
习题与思考题	(48)
参考文献	(48)
3 相变晶体学	(49)
3.1 形状改变和惯习面	(49)
3.2 位向关系	(51)

3.3	坐标转换	(53)
3.4	相变产物的形貌特征	(54)
3.5	马氏体的晶体学表象理论	(58)
	习题与思考题	(58)
	参考文献	(58)
4	凝固	(59)
4.1	单相固溶体合金的凝固	(59)
4.1.1	定向凝固中的溶质分布	(59)
4.1.2	成分过冷	(65)
4.1.3	绝对稳定理论	(67)
4.2	共晶体合金的凝固	(69)
4.2.1	典型(或规则)共晶和非典型(或非规则)共晶的形成	(69)
4.2.2	典型共晶的形核与长大	(72)
4.2.3	非共晶体成分中的共晶组织	(74)
4.3	合金铸锭组织的形成和控制	(75)
4.3.1	铸锭三区的形成	(75)
4.3.2	铸锭组织的控制	(76)
4.3.3	铸锭(件)中的缺陷	(77)
4.4	铸锭(件)的组织与性能	(79)
4.4.1	疏松	(79)
4.4.2	第二相的存在	(80)
4.4.3	枝晶间距	(80)
4.4.4	晶粒尺寸	(81)
4.5	特殊凝固方法及应用	(82)
4.5.1	单晶的制备	(82)
4.5.2	快速凝固及非晶态合金制备	(82)
4.5.3	定向凝固	(84)
4.5.4	金属基复合材料的制备	(85)
4.6	玻璃的凝固与析晶	(88)
4.6.1	玻璃的凝固与制作	(89)
4.6.2	析晶过程	(89)
4.6.3	影响析晶能力的因素	(90)
4.6.4	微晶玻璃	(91)
4.7	晶态聚合物的凝固	(94)
4.7.1	晶态聚合物的结晶过程	(94)
4.7.2	晶态聚合物的结晶形态	(95)
4.7.3	晶态聚合物等温结晶动力学	(97)
4.7.4	高分子结晶的新模型	(97)
4.7.5	晶态聚合物的形态与性能之间的关系	(99)

4.8 高分子相转变材料	(103)
4.8.1 PCM 的热力学特性	(103)
4.8.2 PCM 的类型	(104)
4.8.3 用作热能贮存和温度调控的 PCM	(105)
4.8.4 实际应用的 PCM	(105)
4.8.5 新型高分子固-固相转变材料	(107)
4.8.6 高分子相转变材料的应用	(108)
习题与思考题	(110)
参考文献	(110)
5 沉淀	(112)
5.1 概述	(112)
5.1.1 沉淀的条件	(113)
5.1.2 沉淀的分类	(113)
5.2 界面能	(115)
5.2.1 化学能	(116)
5.2.2 畸变能	(116)
5.3 体积应变能	(119)
5.3.1 共格膨胀理论	(119)
5.3.2 非共格界面的体应变能	(121)
5.3.3 半共格界面的体应变能	(122)
5.4 沉淀过程举例	(122)
5.4.1 Al-Cu 合金的沉淀	(122)
5.4.2 低碳钢的时效	(127)
5.4.3 回火	(127)
5.4.4 陶瓷系的时效	(128)
5.5 沉淀相粒子的长大和粗化	(130)
5.5.1 沉淀相粒子的长大	(130)
5.5.2 沉淀相粒子的粗化	(134)
5.6 沉淀强化机制	(136)
5.6.1 位错切过颗粒机制	(136)
5.6.2 位错绕过颗粒机制(Orowan 理论)	(138)
5.7 第二相粒子强化的应用	(139)
5.7.1 有色合金的沉淀强化	(140)
5.7.2 各类合金钢中的沉淀强化	(143)
5.7.3 颗粒增强金属基复合材料	(147)
习题与思考题	(151)
参考文献	(151)
6 调幅分解	(153)
6.1 调幅分解热力学	(153)

6.2	调幅分解动力学	(156)
6.2.1	调幅分解的机制	(156)
6.2.2	调幅分解的动力学	(156)
6.3	调幅结构的组织形貌	(157)
6.4	调幅分解与沉淀的区别	(159)
6.5	调幅固体材料及应用	(160)
6.5.1	调幅固体材料	(160)
6.5.2	调幅分解对性能的影响及应用	(162)
	习题与思考题	(164)
	参考文献	(164)
7	共析转变	(165)
7.1	钢中珠光体转变的形核与长大	(165)
7.2	珠光体钢的组织 and 性能	(170)
7.2.1	组织与性能的关系	(170)
7.2.2	珠光体钢的应用	(174)
	习题与思考题	(176)
	参考文献	(176)
8	马氏体相变	(178)
8.1	概述	(178)
8.1.1	马氏体的定义	(178)
8.1.2	马氏体相变的基本特征	(178)
8.1.3	马氏体相变的意义	(179)
8.2	马氏体相变的分类	(179)
8.2.1	变温马氏体相变、等温马氏体相变、爆发型马氏体相变及 热弹性马氏体相变	(179)
8.2.2	热弹性相变、近似(半)热弹性相变和非热弹性相变	(181)
8.2.3	近似局域软模形核和层错形核	(181)
8.3	马氏体相变热力学	(183)
8.3.1	Fe-C 合金马氏体相变热力学	(183)
8.4	马氏体的形核与长大	(185)
8.4.1	马氏体的形核	(185)
8.4.2	马氏体的长大	(193)
8.5	马氏体相变晶体学——表象(唯象)理论	(195)
8.5.1	概述	(195)
8.5.2	几个经典模型	(196)
8.5.3	马氏体晶体学表象(唯象)理论	(197)
8.6	热弹性马氏体和形状记忆效应	(200)
8.6.1	有色合金马氏体	(200)
8.6.2	热弹性马氏体	(201)

8.6.3 形状记忆效应	(202)
8.7 非金属材料中的无扩散型相变或马氏体型相变	(205)
8.8 纳米材料的马氏体相变	(206)
8.8.1 纳米固体材料的组织结构及性能	(206)
8.8.2 马氏体相变的尺寸效应	(209)
8.8.3 纳米材料的马氏体相变	(210)
8.9 马氏体相变的应用	(212)
8.9.1 钢的硬化	(212)
8.9.2 形状记忆合金的性能与应用	(213)
8.9.3 陶瓷的马氏体相变增韧	(216)
习题与思考题	(222)
参考文献	(223)
9 贝氏体相变	(224)
9.1 概述	(224)
9.1.1 贝氏体的定义	(224)
9.1.2 贝氏体相变机制	(225)
9.2 钢中贝氏体的组织形态	(228)
9.2.1 上贝氏体(Upper bainite)	(228)
9.2.2 下贝氏体(Lower Bainite)	(229)
9.2.3 上贝氏体到下贝氏体的转折温度	(231)
9.2.4 其他组织形态的贝氏体	(231)
9.2.5 贝氏体铁素体的精细结构	(232)
9.2.6 贝氏体中碳化物的形成机制	(239)
9.3 有色合金中的贝氏体相变	(241)
9.3.1 有色合金中的贝氏体	(241)
9.3.2 Cu-Zn 合金系的贝氏体相变	(241)
9.4 陶瓷中的贝氏体相变	(243)
9.5 钢中贝氏体的力学性能	(245)
9.5.1 贝氏体的强度与硬度	(245)
9.5.2 贝氏体的塑性和韧性	(246)
9.5.3 其他相的影响	(248)
9.6 贝氏体钢及其应用	(249)
9.6.1 低碳贝氏体钢及应用	(249)
9.6.2 中碳贝氏体钢及中碳结构钢的等温淬火	(251)
9.6.3 高碳贝氏体钢及高碳工具钢的等温淬火	(252)
9.6.4 奥贝球铁及应用	(252)
习题与思考题	(253)
参考文献	(253)
10 有序-无序转变(I)	(255)

10.1	固溶体合金有序-无序转变的概念与条件	(255)
10.2	短程有序度参数和长程有序度参数	(257)
10.2.1	短程有序度参数 σ	(257)
10.2.2	长程有序度参数 ω	(257)
10.2.3	长程有序度参数与温度的关系	(258)
10.3	有序固溶体的类型与结构	(259)
10.3.1	以体心立方为基的有序固溶体	(259)
10.3.2	以面心立方为基的有序固溶体	(260)
10.3.3	以密排六方为基的有序固溶体	(261)
10.4	有序化过程的机制	(262)
10.4.1	等价于 Spinodal 分解机制	(262)
10.4.2	形核-长大机制	(262)
10.5	有序化对合金性能的影响	(263)
10.5.1	合金的电阻率	(263)
10.5.2	合金的磁学性能	(264)
10.5.3	合金的弹性	(264)
10.5.4	长程有序强化	(264)
10.6	陶瓷中的有序-无序转变	(265)
	习题与思考题	(265)
	参考文献	(265)
11	有序-无序转变(II)	(267)
11.1	铁电相变	(267)
11.2	铁磁相变	(268)
11.2.1	物质的磁性	(268)
11.2.2	原子磁矩	(269)
11.2.3	磁畴与磁化	(272)
11.2.4	磁性合金的分类及应用	(274)
11.3	超导转变	(276)
11.3.1	概述	(276)
11.3.2	超导理论(BCS 理论)	(278)
11.3.3	超导材料及应用	(279)
	习题与思考题	(283)
	参考文献	(283)

1 相变的热力学基础

相变热力学(Thermodynamics of phase transformation)将给出相变进行的方向、相变驱动力的大小及相变速率的定性评价。

1.1 相变及其分类

1.1.1 相与相变

相(phase)在物理化学领域内定义为系统中的任一均匀部分。所谓均匀部分是指化学成分(composition)、结构(structure)和性能(property)相同的部分。

材料中有各种各样的相,如纯组元、固溶体、化合物等,绝大多数材料是多相的。相与相之间以界面分隔,称为相界面。相的种类、形状、大小与分布的总和构成组织。材料的组织是决定其性能的重要因素之一。

相与相之间的转变称为相变(phase transformation),或者说母相到新相的变化过程称为相变。一般的相变过程包括下面三方面的变化:(1) 晶体结构的变化(包括原子、离子或电子位置和位向改变);(2) 化学成分的变化;(3) 某种物理性质的跃变(或有序程度的变化,包括原子的配位、电子结构的变化)。在这三个变化中,只要发生了一种变化,就可以认为是发生了相变。如有序-无序相变发生了原子排列的有序程度的变化,顺磁-铁磁相变发生了电子自旋的有序化,马氏体相变只发生了结构的变化,而调幅分解只发生了成分变化。也有同时发生成分和结构变化的,如共析相变、沉淀相变、贝氏体相变等。另外还有一种广义上的相变,它和一般相变的区别在于把组织形态变化归为相变,如孪生出现了孪晶带,再结晶发生了组织形态的变化,所以它们都是相变。不过,在一般文献中使用的都是一般相变的定义。

相变是材料科学中的一个重要问题,相当普遍,也具有实际意义。人造雨是用干冰或 AgI 撒在云层中促使气液转变。制备非晶态合金、制备单晶等都要严格控制液固转变。另外,各种热加工工艺都应用了液固相变和固态相变。随着材料科学与技术的发展,人们发现,凡是金属及合金中发生的相变在无机非金属材料中几乎都能发生,就是在高分子材料中,大多数相变也能神奇地发生。而且在它们之中,有相当一部分相变已经得到开发和应用。相变已涉及到各种各样的材料,而各种各样的相变使材料科学更加丰富多彩。

相变理论要解决的问题有下面三个:

- (1) 相变为什么发生,朝着什么方向进行?
- (2) 相变是如何进行的,它的途径和速度如何?
- (3) 相变产物的结构转变有什么特征?

这三个问题分别属于相变热力学、相变动力学和相变晶体学(或结构学),它们分别回答了相变的方向、途径和结果。相变是朝着能量降低的方向进行,相变是选择阻力最小、速度最快的途径进行,相变可以有不同的终态,获得不同的相,其中只有最适合结构环境的新相才易于

生存下来。

相变常常赋予材料以技术上有用的形态和微观结构,如金属与合金的高强度依赖于多相结构,同样的原理已被用来改进陶瓷和复合材料的塑性和韧性。

1.1.2 相变的分类

相变的种类很多,为讨论方便,通常按下面三种情况分类。

1.1.2.1 按热力学分类

在相变温度下,两相(α 和 β)的自由焓及化学位相等,即 $G^\alpha = G^\beta$ 、 $\mu^\alpha = \mu^\beta$,可以将相变按二相的化学位偏导数的关系来分类。如果相变时,化学位的一级偏导数不等,称为一级相变,即:

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu^\alpha}{\partial P} \right)_T &\neq \left(\frac{\partial \mu^\beta}{\partial P} \right)_T \\ \left(\frac{\partial \mu^\alpha}{\partial T} \right)_P &\neq \left(\frac{\partial \mu^\beta}{\partial T} \right)_P \end{aligned} \right\} \quad (1.1)$$

由于

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T &= V \\ \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P &= -S \end{aligned} \right\} \quad (1.2)$$

所以

$$\left. \begin{aligned} V^\alpha &\neq V^\beta \\ S^\alpha &\neq S^\beta \end{aligned} \right\} \quad (1.3)$$

式中 V ——体积;

S ——熵。

由上式可见,一级相变有体积和熵的突变。 V 和 S 的突变表明相变时有体积的膨胀或收缩及潜热的释放或吸收。金属及合金中大多数的相变都为一级相变,如升华、熔化、凝固、沉淀等。

如果相变时,化学位的一级偏导数相等,但二级偏导数不等,则称为二级相变,即:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu^\alpha}{\partial P} \right)_T &= \left(\frac{\partial \mu^\beta}{\partial P} \right)_T \\ \left(\frac{\partial \mu^\alpha}{\partial T} \right)_P &= \left(\frac{\partial \mu^\beta}{\partial T} \right)_P \end{aligned}$$

那么 $V^\alpha = V^\beta$, $S^\alpha = S^\beta$ 。但是

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \mu^\alpha}{\partial P^2} \right)_T &\neq \left(\frac{\partial^2 \mu^\beta}{\partial P^2} \right)_T \\ \left(\frac{\partial^2 \mu^\alpha}{\partial T^2} \right)_P &\neq \left(\frac{\partial^2 \mu^\beta}{\partial T^2} \right)_P \\ \left(\frac{\partial^2 \mu^\alpha}{\partial P \partial T} \right) &\neq \left(\frac{\partial^2 \mu^\beta}{\partial P \partial T} \right) \end{aligned} \right\} \quad (1.4)$$

由于

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial P^2} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = V \cdot K \quad (1.5a)$$

则有 $K^\alpha \neq K^\beta$ (K 为压缩系数)。

由于

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_P \neq \left(-\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{C_P}{T}\right) \quad (1.5b)$$

则有 $C_P^\alpha \neq C_P^\beta$ (C_P 为等压热容)。

由于

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial P \partial T}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V \cdot \alpha \quad (1.5c)$$

则有 $\alpha^\alpha \neq \alpha^\beta$ (α 为膨胀系数)。

由上可见,二级相变时,无体积和熵的突变,但压缩系数、膨胀系数及等压热容有突变。磁性转变、超导转变、部分有序-无序转变为二级相变。

如果相变时,化学位的一级偏导数及二级偏导数相等,但三级偏导数不等,称为三级相变。由此类推,凡化学位的 n 级偏导数不等, $n-1$ 级以前的偏导数均相等,就称为 n 级相变。

二级以上的相变称为高级相变,目前发现的高级相变极少。

一级、二级相变的自由能、体积及熵的变化如图 1.1、图 1.2 所示。另外,二级相变在相图的几何规律上具有一定特点。在二元系中,当具有一级相变时,除相图上的极大点或极小点以外,通常在两个单相区之间被一个由这两个单相组成的两相区隔开,如图 1.3(a);如果是二级相变,则两个单相区只被一条单线隔开,如图 1.3(b)所示。

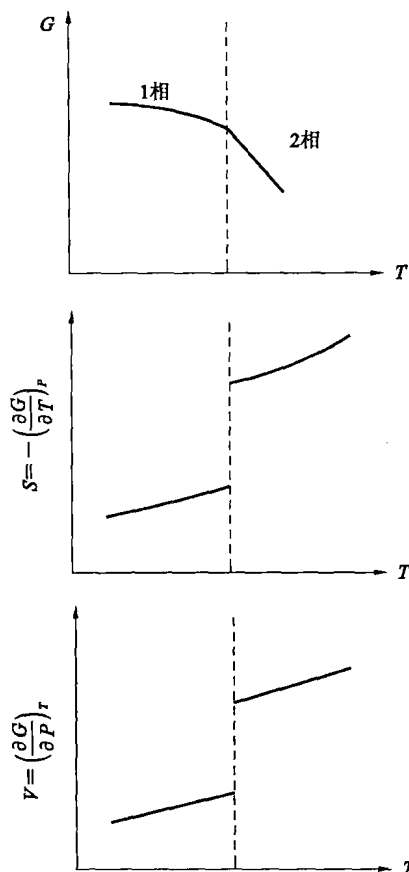


图 1.1 一级相变时两相的自由能、熵及体积的变化

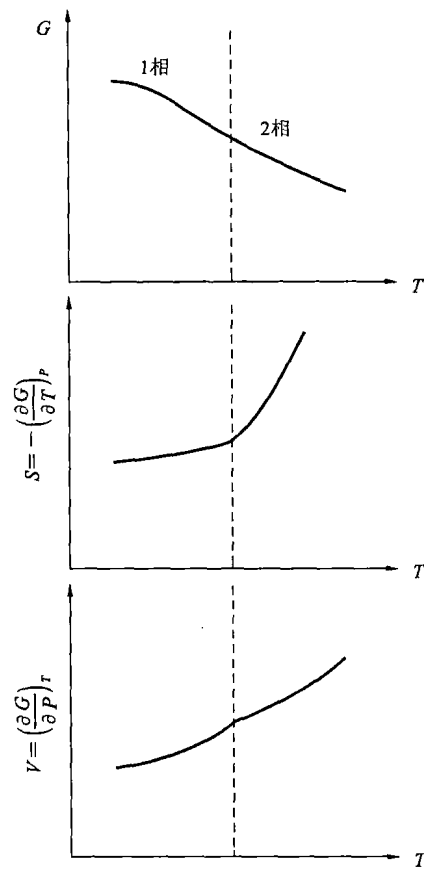


图 1.2 二级相变时两相的自由能、熵及体积的变化

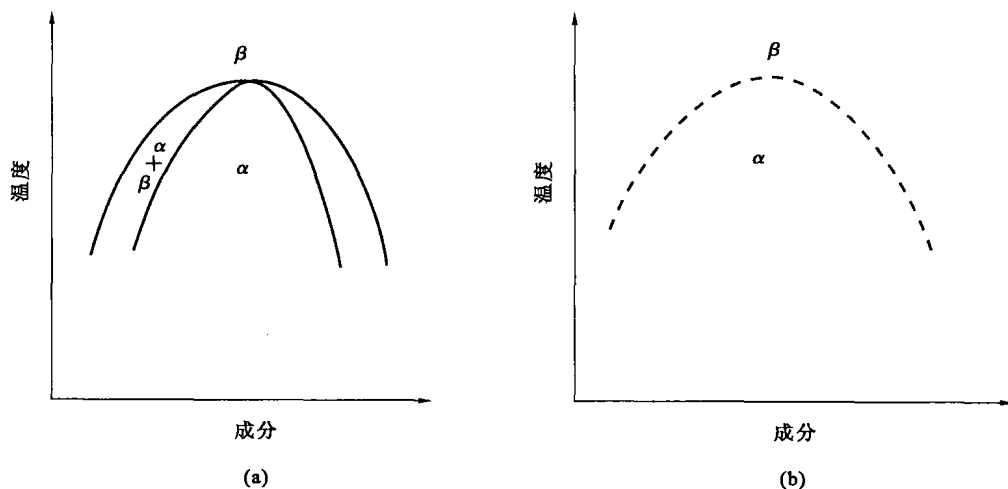


图 1.3 相图上一级相变与二级相变的区别

(a) 一级相变; (b) 二级相变

1.1.2.2 按相变的方式分类

按相变的方式分类,可分为不连续型相变和连续型相变。根据 Gibbs 的分类法,前者是由程度大但范围小的起伏开始形核,随后长大;后者是由程度小范围大的起伏连续长大成新相。所以不连续型相变又称为形核-长大型相变,相变通过形核、长大两个阶段完成,新旧相之间有界面分隔,界面两侧成分、结构均不相同或其中之一不相同,不连续型相变由此而得名,大多数的相变属此类。连续型相变又称为无核相变,相变是在整个母相体系中过饱和相内或过冷相内的原始很小的起伏经过连续扩展而进行。此时,新旧相之间无明显的界面,调幅分解 (spinodal 分解) 属于此类。

与上述分类相似,Christian 把相变分为非均匀相变 (非匀相转变) 和均匀相变 (匀相转变)。前者包括经典的均匀形核和非均匀形核,体系分为未转变部分和已转变部分,两部分之间有界面分隔。后者是指整个体系连续地发生相变。显然,前者属于不连续型相变,后者属于连续型相变。

1.1.2.3 按原子迁动特征分类

相变可以按相变时原子迁动特征分为扩散型相变和无扩散型相变。依靠原子或离子长距离扩散进行的相变称为扩散型相变。扩散型相变时,原有原子或离子的邻居关系全部破坏。在这类相变中,新旧相都会有成分的变化。无扩散型相变时,原子或离子将发生移动,包含晶格畸变,但相邻原子的相对位移不超过原子间距,也不破坏原有的邻居关系,所以在这类相变中,无成分的变化。

以上三种相变的分类,通常是金属学家的分类方法。对于陶瓷学家来说,他们除了根据热力学把相变分为一级、二级及高级相变外,通常还按结构的变化把相变分为重构型相变 (reconstructive transition) 和位移型相变 (displacive transition),相变是在不伴随有离子长程扩散的情况下发生。所谓重构型相变是将原有结构拆散为许多单元,然后再将这些小单元重新组合起来形成新的结构,如图 1.4 所示。显然,重构型相变将涉及大量化学键的破坏、邻居关系的破坏,新旧相在晶体学上也没有明显的位向关系。在这类相变中,原子移动距离是短程

的,相变需要很高的势垒或激活能,相变的进展相当迟缓,常常有高温相残留到低温的倾向。如高温相的鳞石英和方石英的多形性转变就非常缓慢,以至于它们可以长期在室温下存在。然而位移型相变在转变前后不涉及化学键的破坏,邻居关系变化也不大,相变所对应的原子位移甚小,而且原子(或离子)是沿一定晶面和晶向整体(队列式)地有规律地相对位移,新旧相有一定的晶体学关系。位移型相变的势垒或激活能甚小,比重构型相变容易发生,相变速度非常快,以至于无法用淬火的方法将高温相保留到室温,相变通常是无扩散的(图 1.4)。如 573℃ 时,β 石英(高温型石英)转变为 α 石英(低温型石英)的相变就是一例,如图 1.5 所示。由图可见,SiO₂ 的多形性转变在高温时为重构型相变,而在中低温则为位移型相变。所谓多形性转变(或称为多晶型转变、同素异构转变),它是在一定温度和压力条件下,由一种晶体结构的单相转变为另一种晶体结构的单相。许多金属和化合物(包括金属间化合物、无机化合物、有机化合物等)都会发生这种转变。

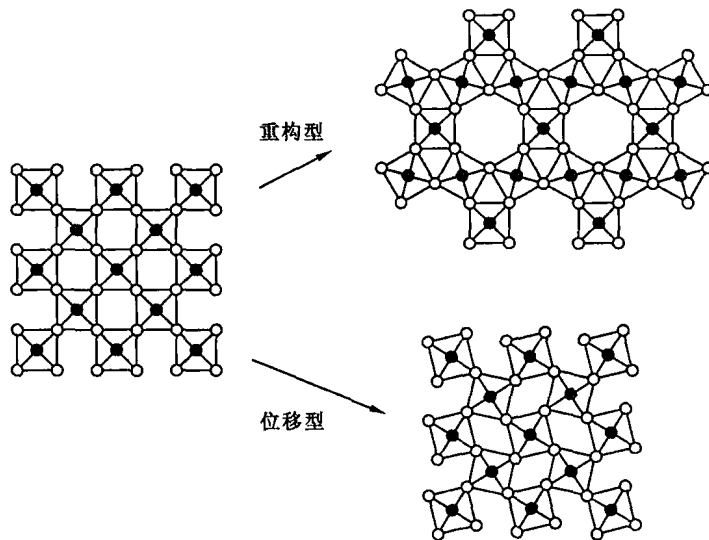
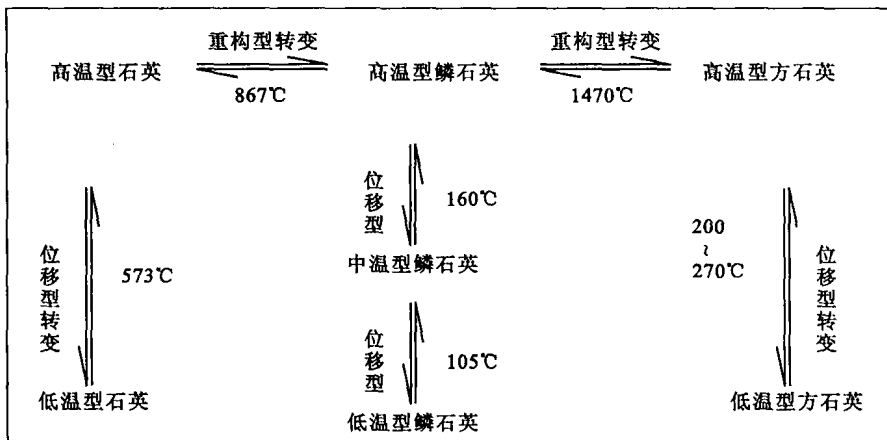


图 1.4 两种无扩散相变模型

图 1.5 SiO₂ 的多晶型转变

陶瓷中的重构型和位移型相变可以推广到合金系。在合金系中,具有结构变化或结构加成分变化的相变,很多属于重构型。如凝固、多形性转变、沉淀、共析转变等均属重构型。若有成分变化,那么相变中还会发生原子长程扩散。在合金系中,有结构而无成分变化的无扩散型相变,如马氏体型相变则属于位移型,而且它是以晶格畸变为主的第二类位移型相变(原子间发生少量相对位移为主,只涉及少量晶格畸变的位移型相变称为第一类位移型相变)。虽说可以推广,但由于合金和陶瓷在晶体结构和结合键上有较大差异,所以转变的具体过程和转变速度还是会有不同之处。显然,不同的学科对相变的分类会有些差异,这是因为各学科研究的主要对象不同。另外,分类本身也是大致上的,很难做到完全准确,有些相变有它自身的特点,如贝氏体相变,它既具有扩散型特点,又具有位移型特点,目前很难把它准确地归到哪一类。

金属及合金中的相变大多数为一级相变。根据目前人们对新相形成的不同方式、相变过程中原子迁动的不同特征及形核的位置(局部或均匀形核)、长大界面的结构等的认识,可将金属及合金中的一级相变的分类列于图 1.6。对此需要说明:(1) 图中非均匀相变一词,一般又称非连续相变,如非连续沉淀;而均匀相变一般又称连续相变,如连续沉淀。这两类相变都属形核-长大型相变。(2) 新相长大速率受溶质扩散控制,也受界面迁动速率控制。有的相变以前者为主,有的相变以后者为主,分属“扩散控制”和“界面控制”不同类型。(3) 贝氏体相变和相间沉淀中新旧相之间的界面性质尚未确定。

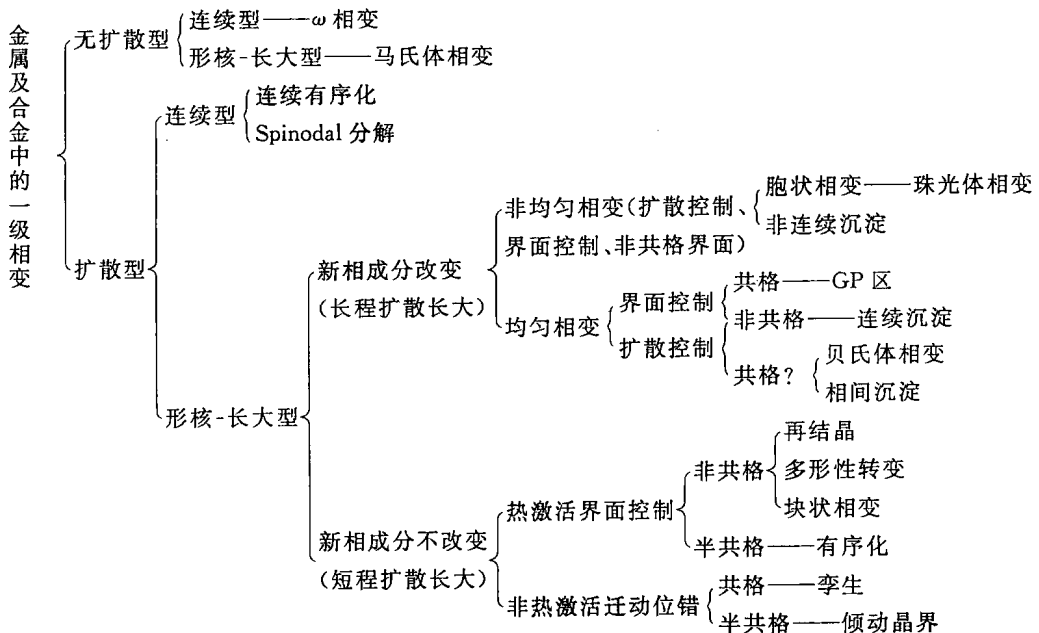


图 1.6 金属及合金中一级相变的分类

陶瓷中的相变类型和金属与合金中相似,其综合分类列于图 1.7。