

固态相变原理

朱景川 来忠红 编著



科学出版社

www.sciencep.com

固态相变原理

朱景川 来忠红 编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书在经典相变理论基础上,引入相变的统计理论,尽量反映本领域内的最新学术研究成果及与相关领域的交叉、融合情况。全书共分5章,第1章简要回顾了固态相变研究发展历程与意义;第2章扼要讨论了固态相变特征与分类以及经典的非匀相固态相变基础理论;第3章着眼于固溶体的分解,总结了各类典型的重构型相变特征及机理;第4章重点讨论了位移型相变特征与典型的调位型和点阵畸变型相变过程和机理;第5章简要介绍了相变的统计理论。

本书不仅可以用作材料科学与工程学科本科生高年级和研究生教材,也可供从事材料科学与技术工作的科技人员及其他相近专业师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

固态相变原理/朱景川,来忠红编著. —北京:科学出版社,2010.7
ISBN 978-7-03-028354-2

I. ①固… II. ①朱…②来… III. ①固体-相变 IV. ①0414.13

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第138770号

责任编辑:吴凡洁/责任校对:张怡君

责任印制:赵博/封面设计:耕者设计工作室

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010年7月第 一 版 开本: B5 (720×1000)

2010年7月第一次印刷 印张: 10

印数: 1—3 000 字数: 184 000

定价: 38.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

固态相变原理是材料科学与工程学科的重要基础课程。传统的固态相变课程及教材主要以金属材料尤其是钢铁材料中一级相变为主,从热力学和微观结构变化的观点,讲述金属材料中所涉及的扩散与无扩散相变,内容较为陈旧、视角略显狭窄,且与本科相应课程内容有较多重叠。另外,近几十年来理论物理学在相变研究,尤其是连续相变理论研究方面取得了重大突破,传统的固态相变课程与教材较少涉及这方面内容,不利于开阔学生视野、培养学科交叉的创新能力。国外大学已逐渐将相变的统计理论与传统的金属相变理论融合交叉确定课程内容,反映了相变理论研究的新进展,而国内各高校材料科学与工程学科固态相变课程大部分仍然以经典相变理论为主。

为此,作者从2004年开始进行固态相变课程教学改革,在经典相变理论基础上,引入相变的统计理论,拓宽教学内容,尽量反映本领域内的最新学术研究成果及与相关领域的交叉、融合情况。课程主要包括固态相变概论、重构型固态相变、位移型固态相变、相变的统计理论简介以及相变研究应用实例等部分,并于2006年被批准列入哈尔滨工业大学研究生主干课程建设,已完成建设内容,待验收。

目前关于固态相变原理的专著与教科书较多,大致分为两类:一类是材料学者结合自己科研方向和领域所撰写的、主要涉及金属材料的固态相变教材,其层次较浅不适合研究生固态相变原理课程教学;另一类是由物理学家所撰写的相变理论专著或者翻译出版的国外专著,其涉及相变统计理论较多,内容艰涩难懂,也不适合本课程教学所需。因此,目前尚没有适合材料学研究生教学的、体系合理的、难易程度适中的关于固态相变的教材。

为了提高材料科学与工程学科研究生的质量,总结主讲教师近年来对固态相变原理课程改革的教学经验和体会,根据改革后的课程教学内容和教案,编写适合本课程教学的“固态相变原理”教材十分必要,学生呼声也非常迫切,为此撰写了本书以供教学亟须。本书在原有课程讲义基础上,根据试用情况进一步增补修订,不仅可供材料学高年级本科生和研究生教学所需,还可供材料科学领域科技工作者参考。

刘海亮、赵荣达、何东、杨夏炜、曹勇等参与了部分资料收集整理与文字录入工作,特此致谢。

本书得到哈尔滨工业大学研究生主干课程建设项目和哈尔滨工业大学“十二五”规划教材资助，特此致谢。

作 者

2009年11月15日

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 课程内涵及研究意义	1
1.1.1 引言	1
1.1.2 相变研究的意义	2
1.2 相变研究发展简况	4
1.3 课程主要内容	6
第 2 章 固态相变概论	7
2.1 相及相转变	7
2.1.1 相的描述	7
2.1.2 相变的定义	8
2.2 相变热力学基础	9
2.2.1 基本概念	9
2.2.2 热力学第一定律	10
2.2.3 热力学第二定律	10
2.2.4 几个重要的热力学函数	11
2.2.5 热力学的基本公式	14
2.3 固态相变特征	14
2.3.1 相界面	15
2.3.2 应变能	17
2.3.3 位向关系	17
2.3.4 惯习面	18
2.3.5 晶体缺陷的作用	18
2.3.6 过渡相	18
2.4 固态相变的分类	20
2.4.1 按热力学分类	20
2.4.2 按结构变化分类	22
2.4.3 按动力学机制分类	24
2.4.4 其他分类方法	25
2.5 非匀相固态相变的形核	26

2.5.1	相变驱动力	26
2.5.2	均匀形核	27
2.5.3	形核率	29
2.5.4	非均匀形核	30
2.6	非匀相固态相变的长大	33
2.6.1	固态相变的长大类型	33
2.6.2	固态相变长大机制	36
2.7	非匀相转变动力学	40
2.7.1	等温转变量-时间关系曲线	41
2.7.2	J-M-A 方程	41
2.7.3	等温转变曲线图	43
2.8	固态相变产物的粗化	44
2.8.1	吉布斯-汤姆孙效应	45
2.8.2	弥散沉淀相的粗化	46
2.8.3	晶粒的粗化	48
第3章	重构型固态相变	49
3.1	脱溶沉淀	49
3.1.1	沉淀条件	50
3.1.2	沉淀驱动力	51
3.1.3	普通沉淀	51
3.2	胞状沉淀	53
3.3	相间沉淀	54
3.3.1	沉淀产物形态	54
3.3.2	相间沉淀条件	55
3.3.3	沉淀机制	56
3.3.4	应用	58
3.4	调幅分解	58
3.4.1	热力学条件	59
3.4.2	动力学机制	62
3.4.3	调幅分解特点及应用	65
3.5	共析分解	68
3.5.1	热力学特点	69
3.5.2	转变动力学	72
3.6	贝氏体相变	76
3.6.1	贝氏体形态与晶体特征	77

3.6.2	转变机制	80
3.6.3	争议问题	83
3.7	块状转变	84
3.8	固溶体有序化	85
3.8.1	概论	85
3.8.2	有序度参量	86
3.8.3	转变类型	88
3.8.4	有序化机制及动力学	89
3.8.5	有序化对材料性质的影响	90
3.8.6	经典固溶体理论的不足与修正	92
第4章	位移型固态相变	95
4.1	概念与分类	95
4.2	位移型相变概论	96
4.2.1	结构关系	96
4.2.2	不变平面应变	97
4.2.3	点阵不变应变	99
4.2.4	位移型相变的预转变态	99
4.2.5	位移型相变的显微结构特征	100
4.3	调位型转变	100
4.3.1	铁性转变	101
4.3.2	ω 转变	107
4.4	马氏体型转变	109
4.4.1	概述	109
4.4.2	马氏体型转变的晶体学特征	110
4.4.3	马氏体转变热力学及动力学	119
4.5	孪马氏体转变	123
第5章	相变的统计理论简介	125
5.1	统计物理学的建立和发展	125
5.2	基本概念	126
5.2.1	系统的微观运动状态及其描述	126
5.2.2	等概率假设	127
5.2.3	三类系统的分布和微观态数	128
5.3	临界现象与平均场近似	129
5.3.1	临界点与临界现象	129
5.3.2	范德瓦耳斯方程与平均场近似	131

5.4 朗道理论	134
5.4.1 序参量	134
5.4.2 朗道理论	135
5.4.3 连续相变的特点以及其物理图像	138
5.5 标度律与普适性	140
5.6 重正化群理论	143
参考文献	145

第 1 章 绪 论

1.1 课程内涵及研究意义

1.1.1 引言

物理化学中定义相为系统中的任一均匀部分。所谓均匀部分是指化学成分、结构和性能相同的部分。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。在化学成分一定时,材料的显微组织决定了其性能。

顾名思义,相变就是在一定外界条件(温度或压强)下,母相到新相的转变,涉及相状态或结构的变化,一般还伴有成分的变化。如果母相和新相均为纯净物单相(即单质或化合物),则相变过程中仅有状态的变化或结构的变化,如同素异晶(形)转变、同素异构或同分异构转变;如果母相或新相为多相或非纯净物单相(如固溶体),则相变过程中不仅有结构的变化,还有成分的变化。

同时,相变过程还往往伴生热效应(相变潜热)和体积的变化,或者某种材料性质的变化,如比热、热膨胀系数等,故相变是材料改性或热处理的基础。

广义地讲,相变是指外界条件连续变化时,物质聚集状态的突变。在外界条件连续变化时,物质凝聚状态会发生突变,这也是典型的量变到质变的哲学问题。物质凝聚状态和结构千差万别,所以如何理解聚集状态的突变就显得尤为重要。

所谓物质聚集状态的突变,即从无序到有序的相互转变,是对某一层次上某类物质单元而言。由无序或混乱转变为有序或(自)组织导致对称性的突变,即对称破缺,这是从统计物理观点来看相变的本质。各个学科对于物质聚集状态的突变的解释各有千秋,在材料学领域主要涉及晶体结构形成和转变,固溶体中溶质原子位置、分子取向(如液晶)以及电子自旋等的变化;在生物学领域,表现为生物的进化或变异;在天文学领域,体现为星系的演变;而在社会科学领域,也存在着类似的聚集状态的突变,如社会的进步或社会形态的变革,表现为共同语言和文化的自发产生、改朝换代、城市形成乃至于人流或交通流的变化等。这些都是广义的相变,说明相变具有普遍性。

同时,物质世界种类繁多、千差万别,不同相变系统之间差异极大;即使是同一相变系统,在不同外界条件下相变类型和特征也有或大或小的差别,反映了

相变问题的复杂性。面对如此纷繁复杂的相变系统，相变理论要解决的问题无非是：

- (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。第一个问题的热力学答案是明确的，但尚不足以解决具体问题，还有待微观理论将一些参量计算出来。简化的统计模型，尽管和实际情况还有差距，对于说明某些相变为什么会发生则是相当重要的。至于从固体电子论的观点来说明相变问题，更是困难重重，它涉及电子与晶格相互作用的问题，目前还只有一些初步的线索。至于第二个问题的理论处理也绝不是轻而易举的，它涉及物理动力学、晶格动力学、各向异性的弹性力学，乃至远离平衡态的形态发生。这方面的理论还处于从定性或半定量阶段向定量阶段过渡的状态。第三个问题是相变产物的结构转变特征，可从相结构、晶体结构、电子结构以及组织形态(相的聚集体)等方面去考虑。

1.1.2 相变研究的意义

相变理论与应用是材料科学与技术的重要基础。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，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。作为共同点之一的相变是材料中的一个重要现象。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。相变已涉及各种各样的材料，而各种各样的相变使材料科学更加丰富多彩。相变研究的进展与材料科学与技术的发展相辅相成，具有重要的理论意义。另外，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。

母相和生成相均为固态的相变，因为母相的约束对相变的产生和发展有很大影响，相变阻力增大、相变过程更为复杂，成为相变研究的重点领域。同时固态相变条件与材料生产、加工、使用环境联系紧密，有着广泛的应用。固态相变典型应用实例如下所述。

1. 热处理

许多材料在不同外界条件下具有不同的结构，当外界条件变化时，这些材料

便发生结构和性能的变化。在生产中对金属材料实施的热处理，主要就是利用材料能够发生固态相变的性质，通过加热、冷却的工艺措施来改变其组织，进而获得所需的性能，同时要避免损害材料性能的相变发生。钢的热处理理论和工艺已经相当成熟，随着相变研究的深入，近年仍然有新的热处理方法和工艺不断涌现。有色金属材料种类和用量日益增多，其相变更为复杂，有色金属及其合金热处理技术的发展方兴未艾。精细陶瓷材料和高分子材料的工程化应用逐年增长，也为相变理论和热处理技术的发展提出了新的课题。

2. 相变潜热

物质的相转变通常伴随着吸热和放热，这是一个热力学过程。单位质量物质相转变过程所吸收或释放的热量，称为相变潜热。利用某些物质在相转变过程中的吸热和放热现象，可以进行热能储存和温度调节控制。具有热能储存和温度调控功能的物质称为相转变材料。其中高分子相转变材料呈现完全可逆的相转变，在外界温度升高时，由有序转变为无序态而吸收热量，当温度下降时发生逆转变而放出相同的热量，吸放热的容量可达数十焦每克以至数百焦每克，比通常的热容储热系统高数十倍，是非常有效的热能储存和温度调控功能材料。固-固相转变材料由于相变过程不出现液态，不需要容器，体积变化小，容易与其他材料结合，甚至可以直接用作系统的基体材料。这些特点使高分子固-固相转变材料被广泛地应用于军事和民用的各个领域，如太阳能、热能的储存和利用、自动温度控制等。

3. 形状记忆合金

形状记忆合金是近几十年发展起来的一种新型功能材料，它是利用应力和温度诱发相变的机理来实现形状记忆功能的一类材料，其特点是：将已在高温下定型的形状记忆合金置于低温或常温下使其产生变形，当环境温度升高到临界温度（相变点）时，合金的变形消失并可恢复到定型时的原始状态。常见的形状记忆合金有 TiNi、CuAlNi、CuAlZn、FeMnSi 等，已广泛应用于工业、医疗及日常生活中，如发动机、机器人、人工心脏、外科整形器、热水控温阀、眼镜框、空调器等。超高温、宽滞后的形状记忆合金丝、带、薄膜将是今后的开发研究方向。在众多形状记忆合金材料中，由于 NiTi 形状记忆合金具有好的形状记忆性能、高的比强度、无磁性、耐腐蚀、耐磨损、生物相容性好等一系列优点而得到广泛应用。当合金受到应力时，母相经诱发发生相变，形成马氏体；当去除应力后，发生逆马氏体相变，应变恢复，即为超弹性。利用 NiTi 形状记忆合金的超弹性，可制作移动通信设备信号天线、眼镜架、矫形丝、智能传感材料驱动单元、土木工程耗能减震结构等。

4. 相变增韧

陶瓷材料具有优异的耐磨性、耐蚀性和高温性能，但是由于陶瓷固有的脆性，限制了其实际应用范围。因此，改善陶瓷材料的脆性，增大强度和提高了其在实际应用中的可靠性，成为其能否广泛应用的关键。应力诱导相变增韧是利用应力诱导亚稳定的四方氧化锆($t\text{-ZrO}_2$)马氏体相变来改善陶瓷材料的韧性。氧化锆在室温下为单斜晶系($m\text{-ZrO}_2$)，当温度达到 1170°C 时，由单斜晶系转化为高温稳定的四方晶系。当氧化锆陶瓷中加入部分稳定剂时(如氧化钙、氧化镁、氧化钇、氧化铈等)， $t \rightarrow m$ 马氏体转变温度下降几百度。在氧化锆高温烧结后冷却过程中， $t\text{-ZrO}_2$ 应转变为室温稳定的 $m\text{-ZrO}_2$ 。由于致密化基体对体积膨胀的 $t \rightarrow m$ 马氏体转变的约束作用，部分 $t\text{-ZrO}_2$ 晶粒保留到室温，成为亚稳定四方相晶粒，它有一种力图膨胀而变成单斜相的自发倾向。在许多陶瓷基体中，分散了这种亚稳定的 ZrO_2 颗粒的陶瓷韧性有极大提高。这是因为四方相 ZrO_2 颗粒是处在压应力状态。当外力作用下裂纹扩展时，裂纹前端 $t\text{-ZrO}_2$ 粒子的约束削弱，发生亚稳的 $t\text{-ZrO}_2$ 转变成 $m\text{-ZrO}_2$ 的马氏体相变，引起体积膨胀。而相变颗粒的剪切应力和体积膨胀对基体产生压应变，使裂纹停止延伸，以致需要更大的能量才使主裂纹扩展。即在裂纹尖端应力场的作用下， ZrO_2 粒子发生四方相 \rightarrow 单斜相的相变而吸收了能量，外力做了功，从而提高了断裂韧性。这就是所谓陶瓷的相变增韧原理。

因此，了解和掌握固态相变的特点与规律，对于开发和研制新材料、充分发挥现有材料的潜力无疑都具有非常重要的意义。

1.2 相变研究发展简况

伴随着人类文明的发展和进步，人们不自觉地利用相变及认识到物质三态变化已有几千年的历史了，如陶瓷的烧制与上釉、铁器的渗碳与淬火等。

关于相变的科学研究开始于 19 世纪的后半期。金属学家利用金相显微术对于钢铁热处理中相变前后的各种显微组织(如奥氏体、马氏体、珠光体等)进行了鉴定，初步掌握了钢铁中相变的一些经验规律。矿物学家对于石英等多种晶体进行了研究，发现同种化学成分可以对应不同的结构，而且它们之间有多形性转变的迹象。

1869 年，物理学家安德鲁斯对气-液相变进行了研究，发现了临界点和以临界乳光为代表的临界现象。1873 年，范德瓦耳斯(van der Waals)提出了范德瓦耳斯方程，从分子动力论的观点来阐明气-液相变的连续性和不连续性，成为对相变进行微观理论研究的始祖。1878 年，吉布斯(Gibbs)提出了相平衡热力学及

相变动力学的基本概念。

进入 20 世纪, 固态相变有了更进一步的研究, 塔曼(Tammann)及其合作者进行了相变的实验研究, 在凝固中观察到成核的现象, 而成核的经典理论则要到 20 世纪 20~30 年代, 通过沃尔默(Volmer)、贝克(Becker)、弗仑克尔(Frenkel)等的工作, 才开始完备地建立起来。界面微观形貌控制的生长理论直到 40 年代末, 才由弗兰克(Frank)等全面提出, 其中螺型位错露头处的台阶扮演了重要的角色。扩散控制的新相生长和等温转变曲线理论, 则通过梅尔(Mehl)、柯耳莫戈罗夫、曾讷(Zener)等在 30~40 年代中建立了起来。至于吉布斯早就设想过的匀相转变, 则一直等到 60 年代初由希拉特(Hillert)与卡恩(Cahn)对于脱溶固溶体的失稳分解(spinodal decomposition)的研究终于获得证实。在结构相变方面, 合金的马氏体相变由于技术上的重要性, 早就为人们所注意和研究, 其晶格关系早在 20~30 年代之际经过贝茵(Bain)、库尔久莫夫等研究, 于 40~50 年代建立马氏体相变的唯象的晶体学理论。

与此同时, 物理学家对相变和临界现象的研究经历了三个阶段: 第一阶段从临界点的提出到朗道(Landau)平均场理论的建立, 是经典的阶段, 此时, 一个争论的重要问题是统计物理能否描述相变的问题; 第二阶段以昂萨格(Onsager)的二维伊辛(Ising)模型的严格解为重要标志, 李政道和杨振宁证明了两个关于相变的定理, 对于深入认识相变问题起了重要作用; 第三阶段始于维顿(Widom)引入标度概念, 以威尔逊(Wilson)建立重整化群而达到顶峰。

第一阶段: 始于 1873 年范德瓦耳斯提出的非理想气体状态方程, 从理论上讨论了气液相变的临界点问题, 是平均场理论的肇始; 1875 年, 麦克斯韦(Maxwell)提出等面积法则对范德瓦耳斯方程进行了修正; 1895 年, 居里(Curie)指出了铁磁相变与气-液相变的相似性, 明确了居里点的存在; 1907 年, 外斯(Weiss)建立顺磁-铁磁相变的分子场理论; 1928 年, Gorsky 引入有序度的概念; 1934~1935 年, 布拉格-威廉斯(Bragg-Williams)提出了长程序的概念, 对合金的有序-无序相变进行了全面的实验与理论的研究, 平均场理论再次被提出来。这些均加深了人们对相变的认识, 也看出了它们之间的相似性。

1937 年, 朗道概括了平均场理论的实质, 引入了序参量并说明相变的本质是对称性的破缺, 用序参量的幂级数展开来表示相变温度附近的自由能, 从而提出了一种对二级相变具有普适性的唯象理论。朗道理论形式简单, 具有高度的概括性, 强调对称性在相变中所起的作用, 作适当的推广, 也可用于处理一些一级相变的问题。朗道理论及其相变模型成功地解释了多种体系中的相变(如超导电性、超流性、位移型相变、液晶中的相变、公度-无公度相变等), 甚至对于马氏体型相变、液相的凝固、准晶的形成等问题也取得一些有意义的结果, 理所当然地受到学术界的重视。

第二阶段：1944年昂萨格关于二维伊辛模型的严格解，揭开了人们研究相变的新的阶段；20世纪50年代，科克伦(Cochran)与安德森(Anderson)提出了铁电相变的软模理论，建立了相变与晶格动力学之间的明确联系，为位移型相变提供了鲜明的原子图像，这种理论在本质上仍属于朗道理论范畴之内，它也被应用于其他类型的结构相变之中，60~70年代软模理论获得了实验的证实；1952年，李政道-杨振宁了两个关于相变的定理，说明了状态方程可以具有相变，相变发生在复 z 平面上正实轴上那些点 z_0 ，当 $V \rightarrow \infty$ 时，巨配分函数 $\Xi(z) = 0$ 的根趋于 z_0 。

第三阶段：从20世纪60年代始，随着实验科学技术的发展和测量仪器精度的提高，发现朗道理论所导出的临界指数与实验值有明显的分歧。这表明在临界点附近朗道理论可能失效，从而引发了对临界现象大量的理论和实验的研究。通过这些工作概括出一些新的规律，如维顿引入标度概念，发现标度律与普适性。

20世纪70年代初，威尔逊提出了重正化群的理论，使连续相变得到完善的解释，论证了标度律和普适性，并能计算出临界指数的精确数值。这样，建立了临界现象的近代理论。为此，威尔逊获1982年度诺贝尔物理学奖。

1.3 课程主要内容

鉴于经过本科阶段学习，学生对钢铁中的一级相变较熟悉，本课程侧重于材料固态相变基础理论体系和研究方法的掌握。在简要总结非匀相固态相变特征及其形核、长大、粗化理论基础，熟悉相变的科学分类，重点掌握重构型与位移型固态相变特征、转变机制与动力学，熟悉相变统计理论基本概念与思路，并进一步了解相变理论的发展与应用概况，通过课堂讲授、专题讨论与上机实验相结合，培养灵活运用固态相变基本原理分析和解决实际材料中相变问题的能力。

第 2 章 固态相变概论

2.1 相及相转变

2.1.1 相的描述

相是指合金中结构相同、成分和性能均一并以界面相互分开的组成部分。由一种固相组成的材料称为单相材料，由几种不同相组成的材料称为多相材料。固态材料中常见的相，有单质、纯净相、固溶体、化合物等，在系统经受温度或压力变化时可以发生溶解、析出或相互转变。

从微观角度(分子运动论)上，通常可以通过结构对称性(如分子和原子的空间位置)以及它们的运动和相互作用来描述一个相。

所谓空间结构对称性，从数学上讲，是指物体在空间运动(变换操作)时其对称群(对称操作)的高低。数学上定义，一组能够任意地平动、旋转和反演的操作(空间群)被定义为欧几里得群。如果一个物体在经历各种空间变换操作后仍保持不变，它的对称群即为欧几里得群，它具有很高的对称度、很低的空间有序性。流体(液体和气体)的特点就是如此，流体在经历所有上述空间变换操作后都不发生变化(即无变度)，因而流体的对称群为欧几里得群。换句话说，流体具有的对称操作最多，它的对称性在所有的相态中也最高，而它的有序性最低。或者说，流体只具有短范围有序，而非长范围有序，人们不能靠对称性来区分液体和气体，而只能通过连续改变体系的热力学函数，在经过临界点时实现从液相到气相的变化。

对于其他的相态(固态)，内部有序结构的存在会引起空间对称性的下降，比如结构中某些特定位置和旋转的长程有序，使对称性的操作度减少。它们仅在某些欧几里得子群下，对称群是不变的，与流体相比，具有较低的对称性和较高的有序性。例如，结晶的固体，仅对某些独立的晶格平动和点群操作而言平均结构是不变的。对于介晶相，则引入某些位置和旋转长范围有序以定义一类材料，其有序和对称性介于均相的各相同性液体和结晶的固体之间。

描写处于一定凝聚态形式的物质的状态有特定的方法。传统上，一个体系的微观描述与其结构对称性相关，如原子或分子在三维空间的位置，同时与其组分的运动和相互作用有关。描述少数粒子运动规律和相互作用的科学称为力学(包括经典力学和量子力学等)，它适用于描述微观现象，通过求解一系列微分方程来实现。然而对于包含大量粒子的体系(如 1L 水含有 10^{27} 个分子)，对于描述宏

观大体系(相态)的状态,经典力学方法得不到解析结果。而另一套行之有效的描述宏观现象的方法是使用温度(T)、压力(p)、体积(V)、能量(E)和熵(S)等宏观变量,以及物质参数,如比热容、压缩率和磁化率等,这种方法称热力学方法。热力学以几个经验定律为基础(如经典的热力学三定律:能量守恒定律、熵定律、热不能从低温物体传给高温物体),通过测量、计算、比较物质在不同状态的热力学参数(如温度、压力、内能、焓、熵等)来区分,描写不同的物质状态,了解物质运动的规律。热力学对体系宏观性质的描写和力学对体系微观运动的描写实际上是相辅相成的,热力学所描述的体系的宏观性质实际是微观的大量原子和分子运动性质的平均结果。连接宏观相态性质与微观结构运动的桥梁则是统计力学,主要方法为平均场方法。

2.1.2 相变的定义

相变是指外界条件(温度或压强)做连续变化时,物质聚集状态的突变。突变可以体现为:

(1)从一种结构变化为另一种结构,狭义上来讲是指物态或晶型的改变。例如,气相凝结成液相或固相,液相凝固为固相,或在固相中不同晶体结构之间的转变。广义上讲,结构变化还包括分子取向或电子态的改变,如分子取向有序的液晶相变、电子扩展态到局域态的变化导致金属-非金属转变、电子自旋有序导致磁性转变等。

(2)化学成分的连续或不连续变化,注意这种成分变化大多是指封闭体系内部相间成分分布的改变。例如,固溶体的脱溶分解或溶液的结晶析出。

(3)某种物理性质的跃变,如顺磁体-铁磁体转变、顺电体-铁电体转变、正常导体-超导体转变等,反映了某一种长程序的出现或消失。上述三种变化可以单独地出现,也可以两种或三种变化兼而有之,如脱溶沉淀往往是结构与成分的变化同时发生,铁电相变则总是和结构相变耦合在一起的,而铁磁相的沉淀析出则兼备三种变化。

另外,当物质呈现从一相到另一相的转变时,在转变点物质的有序度和相应的对称性发生变化。一般说来,高温相通常具有相对低的有序度和相对高的对称性,而低温相则恰恰相反。有序度的变化导致转变点物相对称性的突变,又称对称破缺,这是对相变的另一种普适的描述。在平均场理论中,序参量 η 被用于描述相变中的这些变化。在高温下,序参量 η 可被定义为零;降温时,达到转变温度,序参量 η 有一个从零到非零的变化,开始呈现有序,而低于转变温度,序参量 η 不再为零。

从宏观的观点,在一定的 T 、 p 组成(假如可得)下,一个相变是否能发生是由热力学决定的。相图则描绘了对相行为的全面理解。相图是指三维空间特定的