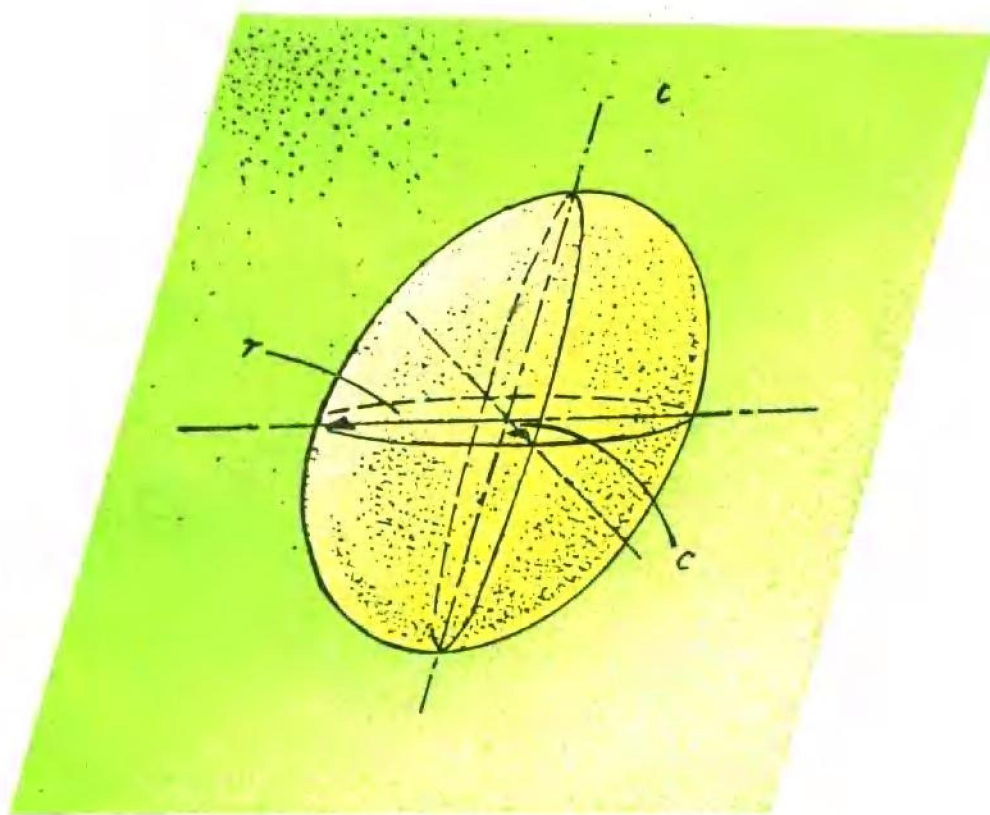


固 态 相 变

邓永瑞 许洋 赵青 编著



冶金工业出版社

固 态 相 变

邓永瑞 许 洋 赵 青 编著

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
1996

图书在版编目 (CIP) 数据

固态相变/邓永瑞等编著. -北京:冶金工业出版社, 1996

ISBN 7-5024-1827-X

I. 固… II. 邓… III. 金属-固体-相变 IV. TG111.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (96) 第 01387 号

出版人 卿启云 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

利森达印务有限公司印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

1996 年 4 月第 1 版, 1996 年 4 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 12.25 印张; 206 千字; 188 页; 1-1200 册

16.80 元

前 言

本书是作为材料科学与工程专业研究生课程“固态相变”的教材编写的，是作者讲授该课 10 年的经验积累。由于学时和字数的限制，本书不能从基础讲起，而是假定读者已具有固态相变的初步知识。同样原因，也不能讲得更加深透，作为弥补，只能建议读者阅读有关专著。从学术角度而言，本书并无创新，内容材料取自已有的书籍和论文，特别是参考文献中所列的资料。内容的编排与材料的取舍则被教学大纲和授课时数所限。

本书由许洋、赵青和邓永瑞编写。限于编者水平，本书难免有不妥之处，欢迎批评指正。

本书得到了博士学科点专项科研基金的支持，特此致谢！

邓永瑞
1995 年 4 月

目 录

第一部分 固态相变总论

第 1 章 固态相变热力学

1.1 概述	(3)
1.2 几个重要的热力学状态函数	(4)
1.3 热力学特征函数	(7)
1.4 热力学函数在相变中的应用	(9)
1.5 统计热力学简介	(13)
1.6 相变热力学	(17)
1.7 不可逆过程热力学	(22)

第 2 章 固态相变动力学

2.1 恒温转变曲线	(29)
2.2 晶界上形核的转变	(32)
2.3 变温转变曲线的分析	(35)
2.4 服从抛物线生长律的转变	(39)
2.5 温度的影响：非恒温转变	(45)

第 3 章 固态相变晶体学

3.1 晶体的原子结构	(48)
3.2 晶体的衍射效应与倒易点阵	(49)
3.3 固态相变中的晶体点阵变化	(52)
3.4 平面不变应变	(60)
3.5 平面不变应变与晶面取向	(63)
3.6 晶体学的应用举例	(64)

第 4 章 固态相变机理学

4.1 形核过程概述	(68)
4.2 从气相中形成液滴核心	(69)
4.3 从液相中形成固相晶核	(73)
4.4 非均匀形核	(75)
4.5 固态转变的形核	(81)
4.6 热激活长大过程概述	(84)

4.7 界面过程控制的长大	(85)
4.8 扩散过程控制的长大	(86)

第二部分 马氏体转变

第5章 马氏体形核理论

5.1 引言	(91)
5.2 经典形核理论	(91)
5.3 软模形核理论	(101)

第6章 晶体学唯象理论

6.1 概述	(106)
6.2 基本命题	(107)
6.3 求解问题	(111)
6.4 解题步骤	(115)
6.5 计算方法	(118)
6.6 W-L-R 理论及 B-M 理论	(125)

第三部分 其它固态相变

第7章 贝氏体转变

7.1 概述	(129)
7.2 贝氏体的组织形态及亚结构	(130)
7.3 贝氏体铁素体的界面结构	(134)
7.4 贝氏体转变机制	(136)

第8章 固溶与脱溶

8.1 概述	(141)
8.2 固溶化及固溶体的结构、性质	(141)
8.3 过饱和固溶体分解(脱溶)过程热力学	(145)
8.4 过饱和固溶体分解过程动力学	(149)
8.5 脱溶序列	(150)
8.6 脱溶后合金的组织特征	(154)
8.7 脱溶后合金性能的变化	(157)
8.8 影响脱溶过程的因素	(159)

第9章 共析转变、块状转变及多形性转变

9.1 扩散型固态相变的主要特征	(161)
9.2 共析转变	(165)

9.3 块状转变及多形性转变	(170)
----------------------	-------

第 10 章 有序-无序转变

10.1 概述	(174)
10.2 长程有序度和短程有序度	(174)
10.3 合金相的有序-无序转变	(176)
10.4 有序化对合金性能的影响	(182)
结束语——关于高级相变.....	(185)
参考文献.....	(188)

第一部分

固态相变总论



第1章 固态相变热力学

1.1 概述

热力学是物理学的一个分支。人们最初建立这门学科的目的是用它研究物质热性质、热现象的一般规律，但是后来人们发现，热力学导出的几条基本定律在许多涉及热与能的学科领域中都有着广泛的意义。热力学还是材料科学的重要基础，是理解与判断物理冶金、化学冶金中诸多过程及现象的有力工具。

1.1.1 热力学研究的范围与方法

通常我们将系统做为热力学的研究对象，所谓系统是指从相互作用着的物体系中划分出来的一个区域。它的性质可以通过一些宏观变量来确定，值得指出的是，一个热力学系统可以包括一个物体，或多个物体，甚至一个伴随着实物的场。系统边界以外且与系统相互作用的物体称为系统的环境。

系统与环境之间的各种相互作用可使系统的状态发生变化，根据系统与环境之间在边界所发生的相互作用的差异，我们可定义如下系统：

(1) 孤立系统：是指与外部环境既无能量交换，也无物质交换的系统。根据这个定义，孤立系统中的能量和质量是恒定不变的。

(2) 开放与封闭系统：根据系统与环境有无物质交换而划分；如果物质能够穿越系统边界而流入或流出环境，则称此系统为开放系统，反之，为封闭系统。

(3) 绝热系统：如果系统的状态变化仅仅是由功的作用引起的，则称其为绝热系统。换句话说，绝热系统与环境之间不允许有热的传导，即不允许有不同于功的作用。

一旦系统从环境中分离出来，热力学所采用的研究方法是根据一些热力学状态函数对系统的状态与性质及其所发生的现象做宏观的描述，而不去考虑系统内部的物质结构。这是因为热力学的研究对象是由大量粒子所组成的宏观系统，由于粒子数目足够大，系统的状态基本上是由绝大多数粒子的集体行为所决定，个别粒子的运动细节已显得微不足道。热力学状态函数则正是系统中多数粒子运动状态的平均描述，因此热力学是从非常普遍的宏观原则出发研究系统平均值随外界条件变化的规律。

然而，需要指出的是，热力学状态函数所能确定的仅仅是系统在某一时刻的状态，而不能描述达到这一状态的过程。因此，热力学对于系统状态变化也只能提出必要条件，即某种转变是否发生，转变的方向等；而不能提出充分条件，即转变过程的速度与细节。

1.1.2 系统的状态与变化过程

如果给定系统的外界条件，则经过一段时间后，系统将达到一个宏观上不随时间变化的状态，以后只要外界条件不变，系统将长久地保持着这样的状态，这种状态我们称为平衡态，而一旦改变系统的外界条件时，系统的平衡态就会遭到破坏，此时系统处于非平衡状态，经过一定时间后，系统又会达到新条件下新的平衡态。系统的状态可以通过一组状态参量来描述。事实上，描述任一平衡态的各状态参量不是独立的，而要受到状态方程的

约束。

通常状态参量可以分为广延参量与强度参量两种。其中广延参量与系统中物质的数量有关，因而整个系统的广延参量的数值与系统各部分的数值是不相同的。广延参量具有加和性，例如容积、内能及熵都是广延参量。而强度参量对整个系统和系统的各部分来说都是相同的，例如温度和压力。如果系统内各点处强度参量的数值相同，则称此系统为均匀系统。

系统与其环境之间的相互作用会引起系统状态的变化。在系统状态变化过程中，假如过程进行得非常缓慢从而使得过程中的各个状态都非常接近于平衡态，则称这些状态为准静态，称此过程为准静态过程。如果在系统和环境都没有任何变化的情况下，可以使系统从终态回复到始态的过程，叫做可逆过程。可逆过程的必要条件是过程必须经过连续的平衡态，即为准静态过程，但这不是充分条件，因为不论过程进行得如何缓慢，总有些摩擦阻力存在，从而引起功的损耗，使得逆方向过程中系统与环境之间相互交换能量的数值与正方向不同，所以可逆过程的充分条件应是无摩擦阻力的准静态过程。不满足可逆过程条件的均为不可逆过程，如自然界中系统可以自发地由非平衡态趋于平衡态的过程就是不可逆过程。

1.2 几个重要的热力学状态函数

1.2.1 内能 U

系统的内能是系统中分子的动能与分子间相互作用的势能之和。这里提到的动能与势能均是广义的，如对晶体来说，其内能包括原子在晶格结点的平衡位置附近振动时的动能、电子在相应轨道上运动的动能、原子之间相互作用的势能以及电子与原子核之间作用的势能等等。需要注意的是，系统的能量与系统的内能并不等价，在热力学中，一般将系统整体的动能与势能分别考虑，而将系统的其他能量统一包含在内能中。平常热力学所研究的系统都是处于静止状态的（系统的速度相对于地球为零），并且系统相对于某一参考高度的势能为零，因此人们更关心的是系统的内部性能——内能 U 。

内能是系统的状态函数，只与系统的状态有关，而与达到这种状态的过程无关。因此，内能 U 可以用全微分 dU 来表示微量变化，利用全微分的数学处理可以使我们得到许多有意义的结果。

内能还是一个广延参量，它与系统的质量或体积有关，对于成分相同的系统，其微观粒子越多，则内能越大。

1.2.2 焓 H

首先，考虑一个如图 1-1 所示的汽缸，横截面积为 A ，将一重物置于无重量的活塞之上，从而产生外压强 p' ，与汽缸内气体的内压强 p 相同，则有： $p' = p = mg/A$ ，式中： m 为重物质量， g 为重力加速度。

假设将状态 2 活塞位置定为零面，则活塞处于 1 位置时重物势能为 mgh ，如果将汽缸与系统作为一个大系统，则该系统由状态 1 至状态 2 内能的变化为：

$$dU' = dU + d(mgh) = dU + d(pAh)$$

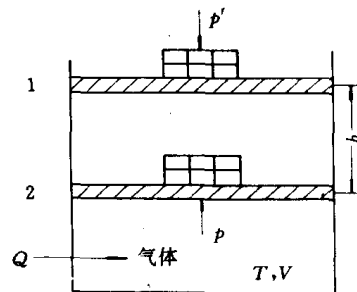


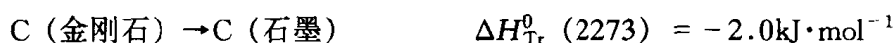
图 1-1 焓的物理概念说明

$$= dU + d(pV) = d(U + pV)$$

由此可见，对于上述过程，大系统的内能变化可由 $U + pV$ 值确定。由于这些量均具有状态函数性质，故综合起来也是状态函数，我们可定义此新的函数为焓 H ：

$$H = U + pV \quad (1-1)$$

关于焓的物理意义，可从两个方面说明。一方面，一个系统的焓等于该系统的内能与外界对系统做功部分的内能之和，如上述模型中， U 是气体的内能， pV 项则表示活塞及重物的势能；另一方面，对于恒压过程，如过程的始末态均为平衡态，则系统吸收的热等于焓的增加值，即 $Q = \Delta H$ 。这一结论可由热力学第一定律导出。相变时的焓变化 ΔH 是指 1 摩尔物质在标准条件下 (0.1MPa) 发生熔化、蒸发、同素异构转变时所释放的潜热。通常用 ΔH_{Tr}^0 表示，如：



1.2.3 熵

首先，我们引入熵的定义：

$$dS = \frac{\delta Q_r}{T}$$

式中 δQ_r 表示可逆过程中传输的热量，更一般地，可以写成下式形式：

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

在上述两个式子中，等式为可逆过程，不等式适于不可逆过程，当环境与系统处于热平衡状态时， T 是系统的温度。对于孤立系统而言， $\delta Q = 0$ ，所以 $dS \geq 0$ 。这表明孤立系统的熵值总是增加的，至少不会减少，“ $>$ ”表示自发过程，“ $=$ ”表示达到平衡态。孤立系统的熵增加原理可用于判断化学反应、相变过程的方向及系统是否处于平衡状态。

可以证明，熵是系统的状态函数，它的值与达到状态的过程无关。不论过程是否可逆，过程始末态熵的变化 ΔS 总是相同的，但只有在可逆过程中，熵与热传输量之间才满足如下关系：

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_r}{T}$$

对于不可逆过程，则需要始态与终态之间寻找一条可逆路径。

由热力学第一定律 $dU = \delta Q - \delta W$

在可逆过程时： $\delta W = p dV$

$$\delta Q = T dS$$

所以有：

$$dU = T dS - p dV \quad (1-2)$$

由于上式中所有变量都是状态函数，所有的微分都是全微分，故上式积分与路径无关。这表明上式无论对可逆还是不可逆过程均成立。由上式可以看出 $T dS$ 具有能量纲。

由上节我们对焓的论述可以导出：

$$dH = dU + V dp + p dV$$

上式与式 1-2 合并后有:

$$dH = TdS + Vdp \quad (1-3)$$

因此, 对于恒压下发生的相变过程有:

$$\Delta S_p = \Delta H/T$$

1.2.4 自由能

上节讨论的熵增加原理仅适用于孤立系统, 然而实际碰到的系统往往是非孤立的, 因此需要寻求新的判据与此相适应。

由热力学第一及第二定律分别有:

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$\delta Q \leq TdS$$

合并后:

$$dU - TdS \leq \delta W$$

对于等温过程:

$$d(U - TS) \leq \delta W$$

定义:

$$F = U - TS \quad (1-4)$$

F 称为 Helmholtz 自由能。

则:

$$dF \leq \delta W$$

或: $-W \leq -\Delta F$ (“ $-W$ ”表示系统对环境做功, “ $<$ ”对应不可逆过程; “ $=$ ”为可逆过程)。

上式的物理意义表明: 系统对环境所做的功, 在等温可逆过程等于系统亥氏自由能的减少; 在等温不可逆过程中, 小于系统亥氏自由能的减少。

如果系统体积不变, 则 $\delta W = 0$ 。

\therefore

$$dF \leq 0$$

即等温等容的不可逆过程的方向是系统的亥氏自由能减少。故 F 又叫“等温等容位。”

下面考虑等温等压过程, 此时第一定律为:

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q + \delta W' - pdV$$

即 δW 分为膨胀功 ($-pdV$, 系统做功) 及非膨胀功 $\delta W'$ 两部分。

$$\text{则: } dU - \delta Q + pdV = dU - TdS + pdV \leq \delta W'$$

$$\text{等温等压时: } d(U - TS + pV) \leq \delta W'$$

$$\text{定义: } G = U - TS + pV = H - TS = F + pV \quad (1-5)$$

G 称为 Gibbs 自由能。

则:

$$dG \leq \delta W'$$

若系统不做非膨胀功, 也没有非膨胀功作用于系统, 则 $\delta W' = 0$, 故有:

$$dG \leq 0$$

即等温等压不可逆过程的方向是系统的吉氏自由能减少。故 G 又叫“等温等压位。”

再让我们回到自由能的定义上:

$$F = U - TS$$

$$G = H - TS$$

由于 U 、 H 、 T 、 S 皆为系统的状态函数, 故 F 和 G 也是系统的状态函数, 由式 1-4 得到:

$$dF = dU - TdS - SdT$$

将式 1-2 代入上式: $dF = -SdT - pdV$ (1-6)

相应地: $dG = dH - TdS - SdT$

将式 1-3 代入上式: $dG = -SdT + Vdp$ (1-7)

综合本节的内容, 我们共引入了五个热力学状态函数: 内能 U 、熵 S 、焓 H 及亥氏与吉氏自由能 F 、 G , 加上另三个状态函数 T 、 p 、 V 。可得到它们之间的基本关系式, 如式 1-1、1-4 及 1-5:

$$H = U + pV$$

$$F = U - TS$$

$$G = H - TS$$

及微分式, 如式 1-2、1-3、1-6 及 1-7:

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dF = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

这些状态函数及其相互关系在相变过程中的应用, 我们将在以后章节中陆续引入。

1.3 热力学特征函数

上一节, 我们从过程方向及平衡状态的判据角度引入了热力学的几个状态函数, 在这一节中, 我们将从另一个角度来进行研究。

1.3.1 特征函数与 Legendre 微分变换

从纯粹数学变换的观点看, 对于一个含有 n 个独立变量的系统, 如果适当选择独立变数之后, 那么必然存在着一个热力学状态函数, 通过它可以得到系统全部的热力学性质。我们称此函数为“热力学特征函数”。下面举例说明。利用热力学第一、第二定律有式 1-2:

$$dU = TdS - pdV$$

由于 dU 是全微分, 若以 S 、 V 为独立变数, 则有:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V, \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

则由上式可以得到 $T = T(S, V)$, $p = p(S, V)$ 。由这两个函数中消去 S 就得到 $V = V(T, p)$ 的物态方程; 如果由这两个函数消去 V , 则得到 $S = S(T, p)$ 的函数。再由 $V(T, p)$ 与 $S(T, p)$ 代入式 1-2, 则可求得 $U = U(T, p)$ 。由此可见, 当内能作为 S 、 V 的函数已知时, 则系统的全部热力学性质均可全部求出。所以我们称 $U(S, V)$ 是特征函数, S 、 V 是特征变量。

这里, 特征函数的确定与特征变量的选择有关, 上述例子中如果特征变量不是 S 、 V , 则特征函数就不是 U , 如对式 1-2 两侧各减去全微分 $d(TS)$, 即:

$$d(U - TS) = -SdT - pdV$$

得到式 1-6

$$dF = -SdT - pdU$$

即特征变量改为 T , V , 特征函数也改为 $F(T, V)$ 由式 1-6:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

式中前者给出 $S = S(T, V)$, 后者给出物态方程 $p = p(T, V)$, 再由自由能定义式 1-4、式 1-5 可给出内能 $U(T, V)$ 及吉氏自由能 $G(T, V)$:

$$U = F + TS = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

$$G = F + pV = F - V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

也可求出焓 H , 则系统热力学函数均可确定。

如果再进一步, 我们希望以 T, p 作为特征变量, 则需在式 1-2 两侧减去全微分 $d(TS - pV) = TdS + SdT - pdV - Vdp$ 。则有:

$$d(U - TS + pV) = -SdT + Vdp$$

即: $dG = -SdT + Vdp$

同样可以说明, 作为 T, p 的函数 $G(T, p)$ 是特征函数。

下面考虑更一般的情况, 对于超过两个自由度的系统 (特征变量大于 2), 其热力学特征函数的求法如下:

首先写出 dU 的表达式, 该表达式应包括 TdS 项及其它所有的功值项:

$$dU = TdS + \sum xdy - pdV$$

其中 $x dy$ 是由强度参量与广延参量组成的共轭对, 代表广义的功 (功值项中的独立变量均为共轭对中的广延量)。然后确定新的特征变量, 对于 dU 式中那些特征变量需要改变的项, 只需将共轭对乘积的微分式加在 dU 上, 或自 dU 上减去。这样得到的新微分式项数与变换前相同, 但特征参量改变。这种变换方法称为 “Legendre 微分变换。”

例如, 我们考虑一根处于拉伸状态 (拉力 f , 伸长 dl), 并承受水静压强的金属丝, 其 dU 表达式为:

$$dU = TdS + fdl - pdV$$

此时特征变量为 S, l, V , 假设我们希望得到一个特征函数, 其特征变量为容易测量的 T, l, p , 则上式右侧第一、三项须予以更换。则需在上式中加上 $-d(TS) + d(pV)$, 这样变为:

$$d(U - TS + pV) = -SdT + fdl + Vdp$$

得到新的特征函数为: $G = U - TS + pV$

1.3.2 Maxwell 关系式

许多热力学状态函数在实际应用中不易测量, 但它们的偏导数往往是易测量的量, 如恒压热容量 $c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$, 体膨胀系数 $\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$, 等温压缩率 $k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ 等, 因此对这些偏导数进行分析与研究有着十分现实的意义。

由上节的式 1-2 可得:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p$$

然后再分别用另一变量求导, 则:

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \text{ 和 } \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$$

$$\text{故: } \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad (1-8)$$

采用同样方法, 利用 H 、 F 和 G 的特征函数还可求得类似的方程式:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = - \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T \quad (1-9)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \quad (1-10)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T \quad (1-11)$$

以上四个方程式称做 Maxwell 关系式。

1.4 热力学函数在相变中的应用

1.4.1 化学位

在上节阐述的热力学概念中, 我们主要涉及的是含有均匀物质的封闭系统。然而在相变过程的研究中, 常常会遇到含有不均匀物质以及物质迁移的热力学系统。这时, 我们需要借助一个新的概念——化学位来描述有关现象及过程。

对于一个含有 k 个组元的系统, 各组元摩尔数分别为 n_1, n_2, \dots, n_k , 并设系统的某一状态函数为 Z (Z 主要指 H 、 S 、 U 、 F 、 G 等广延参量), 则

$$Z = Z(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

$$\text{且: } dZ = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_{p, \Sigma n_i} dT + \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_{T, \Sigma n_i} dp + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T, p, \Sigma n_j} dn_i$$

式中 $\bar{Z}_i = \left(\frac{\partial Z}{\partial n_i}\right)_{T, p, \Sigma n_j}$ 被称为 i 组元的偏摩尔量, 其含义为 1 摩尔 i 组元物质进入系统后, 系统 Z 的变化量。偏摩尔量为一强度参量, 在恒温、恒压条件下, 系统的 Z 可写为:

$$Z = \sum n_i \bar{Z}_i$$

进一步, 对于上述系统的内能 U 有:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n} dV + \sum_{i=1}^k \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, \Sigma n_j} dn_i$$

此时定义化学位 $\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, \Sigma n_j}$ ($j \neq i$), 则上式可写成:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

类似地, 有:

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (1-12)$$

其中 $\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p, S, n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_j}$

关于化学位的性质, 有两点需要注意。其一是偏摩尔量与化学位概念的区别, 如 $\bar{H}_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j} \neq \mu_i$, 只有 $\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j} = \mu_i$; 其二是化学位属于强度参量, 而组元

摩尔数 n_i 为广度参量，二者的乘积代表系统的吉氏自由能。

1.4.2 相变过程应用举例

第二节中我们曾提到，等温等压条件下，系统内各种过程进行的方向及平衡状态可用下式判定：

$$(dG)_{T,p} \leq 0$$

代入式 1-12，该判据变为：

$$\sum \mu_i dn_i \leq 0 \quad (1-13)$$

上式表明各组元化学位之间的差异是系统中各种过程的驱动力，下面我们用相变中几个常见的例子来说明这个重要关系式的应用。

1.4.2.1 相平衡

设有一包含 α 相与 β 相的系统，在恒温恒压条件下，若有 dn_i 摩尔 i 组元从 α 相进入 β 相，则 α 相中 i 组元减少 dn_i ，而 β 相中增加 dn_i ，由式 1-13，则有：

$$\begin{aligned} -\mu_i^\alpha dn_i + \mu_i^\beta dn_i &\leq 0 \\ \mu_i^\alpha &\geq \mu_i^\beta \end{aligned}$$

这表明物质自发地从化学位高的 α 相迁入化学位低的 β 相；当 i 组元在两相中化学位相等时，即 $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ ，则两相处于平衡状态。

更一般地，系统中 α 与 β 相处于平衡状态的条件是：每一组元在各相中的化学位都必须相等，即：

$$\begin{cases} \mu_1^\alpha = \mu_1^\beta \\ \mu_2^\alpha = \mu_2^\beta \\ \dots\dots \\ \mu_k^\alpha = \mu_k^\beta \end{cases} \quad (1-14)$$

我们也可以用更为直观的几何热力学作图方法来确定相平衡时各相的化学位及平衡相的成分。

设有一个含 A、B 组元的二元合金，在恒温恒压条件下该合金 α 相与 β 相的 G 随成分变化曲线如图 1-2 所示， G 曲线上任一点的切线斜率 $(\frac{\partial G}{\partial n_i})$ 即为该组元在某相中的化学位 μ_i 。所以，图 1-2 所示的恒温恒压条件下，只有 $G(\alpha)$ 与 $G(\beta)$ 曲线的公切线才能满足 α 与 β 相平衡共存的条件，此时有：

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta \quad \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$$

对应于切点处的成分 x_α 及 x_β ，分别是相平衡时 α 与 β 相的成分。

1.4.2.2 形核过程分析

考虑一个二元合金系，由液相中析出单一固相的过程。图 1-3 是该合金系统在某一温度处的液相与固相的吉氏自由能——成分曲线，成分为 x 的液态合金，其摩尔吉氏自

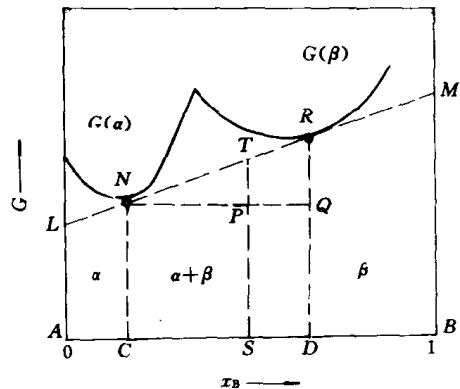


图 1-2 公切线法求相平衡