

材料相变

Phase Transformation in Materials

徐祖耀 主编
徐祖耀 金学军 张骥华 孟庆平
杨志刚 张文征 秦亦强 顾正彬
卢 柯 梅青松 编著

 高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

浙江省社科联省级社会科学学术著作出版资金资助出版（编号：2013CBB10）

海上保险保证制度论

徐仲建 著

法律出版社 LAW PRESS · CHINA

图书在版编目(CIP)数据

材料相变 / 徐祖耀主编. — 北京: 高等教育出版社, 2013. 10

(材料科学与工程著作系列)

ISBN 978-7-04-037977-8

I. ①材… II. ①徐… III. ①材料-相变 IV.
①TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 159552 号

策划编辑	焦建虹	责任编辑	焦建虹	封面设计	姜磊	版式设计	杜微言
插图绘制	郝林	责任校对	胡美萍	责任印制	韩刚		

出版发行	高等教育出版社	咨询电话	400-810-0598
社址	北京市西城区德外大街 4 号	网 址	http://www.hep.edu.cn
邮政编码	100120		http://www.hep.com.cn
印 刷	涿州市星河印刷有限公司	网上订购	http://www.landaco.com
开 本	787mm×1092mm 1/16		http://www.landaco.com.cn
印 张	36.75	版 次	2013 年 10 月第 1 版
字 数	670 千字	印 次	2013 年 10 月第 1 次印刷
购书热线	010-58581118	定 价	69.00 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题, 请到所购图书销售部门联系调换

版权所有 侵权必究

物料号 37977-00

前 言

相变是研究材料科学的基础,是材料科学的重要组成部分。由于材料涉及范围广泛,几乎包括宇宙世界的全部物质都在不断地变化,因此材料相变的研究领域也极为广泛;各类材料相变过程发生遍及微观世界到宏观世界,包含化学和物理等过程,因此其研究的内容必然跨越多个学科领域,包括物理、化学、数学等学科。

本书试图以材料相变的基本原理为出发点,从材料相变过程的热力学、动力学和晶体学角度,论述固态相变中各类典型的材料相变过程的基本规律。其中包括材料的凝固、熔化相变过程,固态的扩散和无扩散相变规律,二级相变和纳米材料相变的特征和近代相变理论研究的展望。

本书第一章是全书的概述,简述相变的基本规律,概括本书的主要内容。第二~四章是材料相变过程共同遵循的基本原理和规律:从热力学、动力学和晶体学三方面介绍材料相变过程的理论基础。第五、六两章分别陈述凝固和熔化相变过程,描述从液态到固态和从固态到液态的相变规律。第七、八两章介绍固态相变中的扩散型和无扩散型相变两种基本相变过程的特点和其所具有的规律。第九章是材料中二级相变的原理和二级相变与一级相变间可能的关联。第十章讨论纳米材料相变过程所具有的特殊性质。最后第十一章介绍近代固态相变研究的一些新发展理论和成果,展示材料相变研究的前景。

本书综合了国内有关材料相变研究领域的各家所长,是众多材料科学专家及学者共同合作和努力的结晶,全书抓住各类材料相变的共性和所遵循的基本规律,注重材料研究与近代物理、化学和数学间跨学科研究最新材料相变研究成果,可供从事材料科学研究的科技工作者和高等院校的有关专业师生教学和研究参考之用,希望本书能为我国的材料科学研究和教学的发展作出有效的贡献。

本书以徐祖耀院士为主编,由上海交通大学(徐祖耀、金学军、张骥华、孟庆平)、清华大学(杨志刚、张文征)、南京大学(秦亦强、顾正彬)、中国科学院金属研究所(卢柯、梅青松)等有关材料相变研究专家和教师共同编写。其中第一章

前言

由徐祖耀编写,第二章由金学军编写,第三章由杨志刚编写,第四章由张文征编写,第五章由秦亦强、顾正彬编写,第六章由卢柯、梅青松编写,第七章由杨志刚编写,第八、九、十一章由张骥华编写,第十章由孟庆平编写。

由于编者水平有限,书中错误和不妥之处敬请广大读者批评指正。

编者
2013.3

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其为人将承担相应的民事责任和行政责任；构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人进行严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话 (010) 58581897 58582371 58581879

反盗版举报传真 (010) 82086060

反盗版举报邮箱 dd@hep.com.cn

通信地址 北京市西城区德外大街4号 高等教育出版社法务部

邮政编码 100120

目 录

第一章 相变概述	1
1.1 引言	1
1.2 相变的分类	2
1.2.1 按热力学分类	2
1.2.2 按相变方式分类	5
1.2.3 按原子迁动特征分类	6
1.2.4 常见一级固态相变的简明分类	8
1.3 相变的一般特征	9
1.3.1 相变的发生	9
1.3.2 形核	13
1.3.3 新相长大	17
1.3.4 相界面	24
1.3.5 新相与母相的晶体学关系	30
1.4 相变研究的展望	35
参考文献	37
第二章 相变热力学	43
2.1 新相的形成和相变驱动力	44
2.1.1 新相的形成	44
2.1.2 形核能垒	46
2.2 马氏体相变热力学	48
2.2.1 马氏体相变的一般特征	48
2.2.2 铁基合金马氏体相变热力学	50
2.2.3 陶瓷和有色合金中的马氏体相变热力学	51
2.3 凝固与熔化	52
2.3.1 相线和分配系数	52
2.3.2 固体表面曲率对熔点的影响	53
2.3.3 压力对凝固的影响	54
2.4 无序-有序转变热力学	55
2.4.1 原子配置的有序化	55

2.4.2	长程有序的 B - W - G 模型在 CuAu 合金中的应用	56
2.4.3	平衡有序度的不连续变化	58
2.5	失稳分解——Spinodal 分解热力学	60
2.5.1	二元 Spinodal 分解的热力学条件	60
2.5.2	Cahn-Hilliard 方程及其求解	62
2.5.3	Spinodal 分解的实验研究	64
2.6	脱溶分解热力学	66
2.6.1	脱溶时成分起伏和沉淀相形核	66
2.6.2	脱溶驱动力计算	67
2.7	珠光体转变(共析分解)热力学	69
2.7.1	共析相变的有效驱动力	69
2.7.2	珠光体转变的速度公式(界面扩散 + 界面迁移模型)	70
	参考文献	73
第三章	相变动力学	75
3.1	形核理论	76
3.1.1	经典形核理论	76
3.1.2	稳态形核率和与时间相关的形核率	88
3.1.3	Cahn-Hilliard 非经典形核理论	96
3.1.4	界面能及新相核心的形状	101
3.2	新相长大动力学	108
3.2.1	Fick 扩散定理	110
3.2.2	扩散控制新相长大速度	111
3.2.3	片状相和针状相长大的 Zener-Hillert 理论	119
3.2.4	片状铁素体台阶长大理论	124
3.2.5	三元系扩散控制新相长大	125
3.3	相变总体动力学	135
	参考文献	140
第四章	相变晶体学	145
4.1	概述	145
4.1.1	母相与新相的位向关系	146
4.1.2	新相的形貌	147
4.2	沉淀相变晶体学分析	149
4.2.1	O 点阵理论及其应用	150
4.2.2	其他 fcc/bcc 体系沉淀相变晶体学模型	171
4.3	马氏体相变晶体学表象理论	179

4.4	位向关系的变体及生成相晶粒间的位向差	182
	参考文献	186
第五章	凝固理论	191
5.1	一般凝固理论	191
5.1.1	晶体形核的基本理论	191
5.1.2	固-液相界面结构与晶体长大	195
5.1.3	凝固过程的溶质再分配	198
5.1.4	凝固过程固-液界面熔体的过冷状态	207
5.1.5	界面稳定性与晶体形态	210
5.2	多相合金的凝固	214
5.2.1	共晶合金的凝固	215
5.2.2	偏晶合金的凝固	217
5.2.3	包晶合金的凝固	219
5.3	现代凝固理论及铸造组织	220
5.3.1	铸件凝固组织的形成	220
5.3.2	铸件组织的控制	221
5.3.3	铸件中的缺陷	225
5.3.4	快速凝固	241
	参考文献	244
第六章	熔化与过热	247
6.1	引言	247
6.2	熔化理论与过热极限	249
6.2.1	Lindemann 熔化准则	249
6.2.2	力学不稳定性(Born)判据	249
6.2.3	热弹性失稳判据	250
6.2.4	缺陷熔化理论	250
6.2.5	过热极限	252
6.2.6	不同熔化理论之间的联系	255
6.3	表面熔化	257
6.3.1	实验观察	257
6.3.2	表面熔化的唯象理论	258
6.3.3	晶体缺陷处的预熔化	261
6.4	小粒子的熔化行为	263
6.4.1	小粒子熔化的实验研究	263
6.4.2	小粒子熔化的模型	265

6.4.3	粒子形状对熔化的影响	268
6.4.4	表面包覆对小粒子熔化的影响	269
6.4.5	小粒子熔化焓与尺寸的关系	270
6.4.6	团簇的熔化	272
6.5	镶嵌粒子的过热	275
6.5.1	界面结构对镶嵌粒子过热的影响	275
6.5.2	过热粒子熔化过程的观察	279
6.5.3	镶嵌粒子过热的解释	282
6.5.4	压力导致的过热现象	284
6.5.5	过热粒子的物理性能	285
6.6	薄膜的过热	286
6.7	结语与展望	290
	参考文献	291
第七章	扩散型相变	295
7.1	沉淀相变的基本理论	296
7.1.1	沉淀过程的相变驱动力	296
7.1.2	沉淀相的应变能和核胚形貌	303
7.1.3	沉淀相粗化	310
7.2	沉淀相变实例	312
7.3	共析相变	322
7.3.1	珠光体的形核和长大	323
7.3.2	合金成分对钢中珠光体相变的影响	331
7.3.3	纤维沉淀和相间沉淀	333
7.4	块状相变	335
7.4.1	块状相变的特征	336
7.4.2	块状相变的热力学和动力学	338
7.4.3	存在块状相变的相图和合金	340
7.5	有序相变	342
	参考文献	346
第八章	马氏体相变	349
8.1	马氏体相变的定义和分类	349
8.1.1	马氏体相变的定义	349
8.1.2	马氏体相变的分类	352
8.2	马氏体相变驱动力	354
8.2.1	马氏体相变的热力学条件	354

8.2.2	铁碳合金	355
8.2.3	Fe - X - (C)系	359
8.2.4	铜基合金	361
8.3	马氏体相变动力学	363
8.3.1	马氏体相变动力学特征	363
8.3.2	变温马氏体相变动力学方程	363
8.3.3	等温相变动力学	364
8.4	马氏体相变晶体学	365
8.4.1	马氏体相变晶体学经典模型	365
8.4.2	马氏体相变晶体学基础	368
8.4.3	马氏体相变晶体学的表象理论	373
8.5	马氏体形核和马氏预相变	382
8.5.1	马氏体形核理论	382
8.5.2	马氏体预相变现象的实验研究	406
	参考文献	419
第九章	二级相变	425
9.1	二级相变的特征	425
9.1.1	二级相变的特性	425
9.1.2	二级相变中的 Ehrenfest 方程	426
9.1.3	液氦的 λ 相变	427
9.2	铜基合金中的二级有序相变	428
9.2.1	铜基合金中的晶体结构	428
9.2.2	铜基合金的有序转变	429
9.3	铁电相变	431
9.3.1	铁电相变中的一级和二级相变	431
9.3.2	铁电相变的 Landau 理论	433
9.4	超导相变	435
9.4.1	超导相变与 Ginzburg-Landau 理论	435
9.4.2	高温超导的晶体结构特征	439
9.4.3	$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 超导性和一级相变	440
9.4.4	元素替换对 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ 超导性的影响	443
9.4.5	其他晶体结构的 YBaCuO 超导相	444
9.5	一级马氏体相变与二级反铁磁相变的耦合	447
9.5.1	反铁磁性金属和合金的分类	447
9.5.2	γ Mn 基合金的反铁磁转变与 fcc \rightarrow fct 马氏体相变	449

9.5.3	γ Mn 基合金的反铁磁转变软模	452
9.5.4	γ Mn 基合金的相变耦合对合金材料性能的影响	454
	参考文献	456
第十章	非晶晶化转变和纳米材料相变	459
10.1	非晶晶化的热力学	461
10.2	非晶晶化的形核理论	469
10.2.1	形核吉布斯自由能	469
10.2.2	稳态的形核率	469
10.2.3	与时间相关的形核率	471
10.3	非晶晶化动力学的热分析理论	475
10.3.1	基本理论	475
10.3.2	等温过程分析	476
10.3.3	匀速加热过程分析	478
10.4	纳米材料的结构特征	482
10.5	纳米晶体的熔化	485
10.6	纳米晶体中同素异构转变理论	487
10.7	纳米晶体中的扩散型相变理论	492
10.8	纳米晶体中的均匀形核能垒	495
	参考文献	499
第十一章	近代相变理论	511
11.1	Landau 理论与结构相变	512
11.1.1	Laudau 二级相变理论	512
11.1.2	Laudau 理论与一级相变	516
11.1.3	Laudau 理论与热力学	519
11.1.4	Ginzburg-Laudau 理论	521
11.1.5	Laudau 理论的应用实例	522
11.2	马氏体相变的孤立子理论	528
11.2.1	孤立子的基本理论和性质	528
11.2.2	相变中的孤立波和孤立子	533
11.3	相场理论	544
11.3.1	描述相场的动力学方程	544
11.3.2	相场理论的应用	547
11.4	群论与相变	555
11.4.1	群的基本概念	555
11.4.2	晶体点群与空间群	559

11.4.3 群的表示和特征标表	564
11.4.4 群论在相变中的应用	566
参考文献	571

第一章

相变概述

1.1 引言

材料在环境作用下的相变通常简称为材料相变。不同的相具有不同的原子(分子)集合态、不同的结构形式(如晶体结构)、不同的化学成分或不同的物理性质。一个相受环境(外界条件)的影响,如在热场、应变能、表面能和外力以及磁场作用下,转变为另一相,称为相变。和体系内原子(分子)迁动的再结晶及晶粒长大不同,相变受相变驱动力(相变后体系自由能降低,其母相自由能与相变产物自由能之差称为相变驱动力)作用而发生。

物理学家对相变研究作出了杰出贡献,如:以平均场理论研究铁磁相变(P. I. Weiss, 1907)和有序-无序相变(L. D. Landau, 1987);提出标度律与普适性(B. Widom and L. P. Kadanoff, 1965, 1966)、重正化群理论(K. G. Wilson, 1972),从而建立了相变临界现象的近代理论。

材料工作者着重研究材料成分和制备或加工工艺对结构、显微组织形态的改变,进而对性质(效能)的影响,从而对材料应用的评价和开发作出贡献。材料工作者在探求“相变是如何产生的?”和“相变是怎么进行的?”这两个问题之际,还在实验基础上寻求材料

通过一定的相变，获得理想的组织和性质的途径，以改造传统材料和研发新型材料。

大多材料中的相变是晶体结构的改变，称为结构相变。也有一些相变，如磁性相变，其中晶体结构并不改变，仅电子结构或转向发生改变。为较全面地认识材料中的相变的概念，本章试图对材料相变进行分类。然后简述相变的一般特征，其中包括为什么会发生相变——相变的发生，一般相变(形核-长大型)是如何进行的——形核、长大，新相和母相间界面(相界面)的结构和作用，以及母相和新相的晶体学关系，仅提供基础性内容，为以后学习相变热力学、相变动力学和相变晶体学等内容作铺垫，也为本科教学和研究生的相变课程间试筑通道。较深的内容和相变研究的较新成果都将在以后各章中介绍。

1.2 相变的分类

不同相变可以按热力学分类(Ehrenfest 分类)^[1]，分为一级相变和高级相变(二级相变、三级相变等)，它们各有其热力学参数改变的特征^[2]；也可以按不同的相变方式分类(Gibbs^[3]和 Christian^[4]分类)，分为经典的形核-长大型相变和连续型相变；按原子迁动方式分类，又可分为扩散型相变和无扩散型相变。本节在介绍上述分类的概念后，将常见的一级相变作简明的分类。

1.2.1 按热力学分类

由 I 相转变为 II 相时， $G_1 = G_2$ ， $\mu_1 = \mu_2$ ，但化学势的一级偏微商不相等的相变，称为一级相变。即一级相变时

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T} \right)_p &\neq \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T} \right)_p \\ \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p} \right)_T &\neq \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p} \right)_T \end{aligned} \right\} \quad (1.1)$$

但

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p &= -S \\ \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T &= V \end{aligned}$$

因此一级相变时，具有体积和熵(及焓)的突变，即

$$\left. \begin{aligned} \Delta V &\neq 0 \\ \Delta S &\neq 0 \end{aligned} \right\} \quad (1.2)$$

焓的突变表示相变潜热的吸收或释放。

当相变时, $G_1 = G_2$, $\mu_1 = \mu_2$, 而且化学势的一级偏微商也相等, 只是化学势的二级偏微商不相等的相变, 称为二级相变。即二级相变时

$$\left. \begin{aligned} \mu_1 &= \mu_2 \\ \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p &= \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_p \\ \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T &= \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_T \\ \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T^2}\right)_p &\neq \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T^2}\right)_p \\ \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial p^2}\right)_T &\neq \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial p^2}\right)_T \\ \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T \partial p}\right) &\neq \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T \partial p}\right) \end{aligned} \right\} \quad (1.3)$$

但

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_p &= -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{C_p}{T} \\ \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}\right)_T &= \frac{V}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -V\beta \\ \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial p}\right) &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{V}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V\alpha \end{aligned} \right\} \quad (1.4)$$

其中 $\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$, 称为材料的压缩系数; $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, 称为材料的膨胀系数。由式(1.4)可见, 二级相变时

$$\left. \begin{aligned} \Delta C_p &\neq 0 \\ \Delta \beta &\neq 0 \\ \Delta \alpha &\neq 0 \end{aligned} \right\} \quad (1.5)$$

即在二级相变时, 在相变温度, $\partial G/\partial T$ 无明显变化, 体积及焓均无突变, 而 C_p 及 α 、 β 具有突变。

一级相变和二级相变时, 两相的吉布斯自由能、焓及体积的变化分别如图 1.1 和图 1.2 所示。

二级相变时, 在相变温度, $\partial G/\partial T$ 无明显变化, 它在 $G-T$ 图中可以有两种情况, 如图 1.3 所示。其中 I、II 分别表示 I 相和 II 相。在第①种情况下, I 相的吉布斯自由能总比 II 相的高, 显示不出相变点上下的稳定相。在第②种情况下, 在相变点附近未能显示二级偏微商不相等, 而只是三级偏微商不相

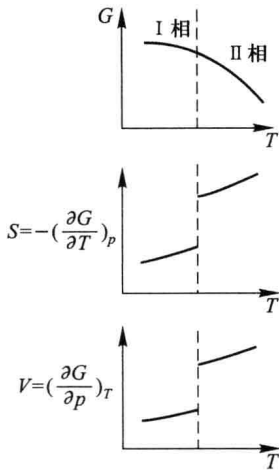


图 1.1 一级相变时两相的吉布斯自由能、熵及体积的变化

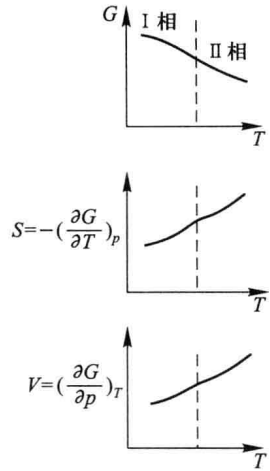


图 1.2 二级相变时两相的吉布斯自由能、熵及体积的变化

等。可以认为，Ehrenfest 的分类还是正确的，但它不保证超过相变点的情况^[5,6]。一级相变时的吉布斯自由能、焓及体积的变化如图 1.4 所示。二级相变时焓及序参量的变化如图 1.5 所示。二元系相图中，具二级相变时，平衡两相的浓度相同，即单相区与单相区接触，不需由两相区分隔开，如图 1.6 所示^[7]。

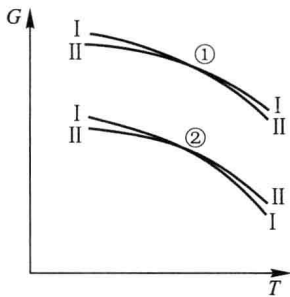


图 1.3 二级相变时两相的吉布斯自由能变化

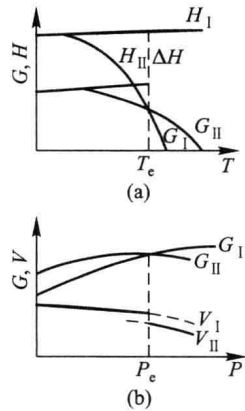


图 1.4 (a)一级相变时两相的吉布斯自由能及焓变化，(b)一级相变时两相的吉布斯自由能及体积变化

当相变时两相的化学势相等，其一级和二级的偏微商也相等，但三级偏微商不相等的相变，称为三级相变。以此类推，化学势的 $(n-1)$ 级偏微商相等，