

石兢 编著

合金热力学

HE JIN
RE LI XUE

机械工业出版社

合金热力学

石霖 编著



机械工业出版社

(京)新登字054号

“合金热力学”是研究金属材料中平衡、相变、扩散、化学反应等一系列重要问题的有力工具。对于从事金属材料的教学、科研及生产的科学工作者来说,“合金热力学”是一门应该熟悉并掌握的学科。

本书共分十五章。首先从热力学基础开始,阐明了焓、熵、自由能等重要热力学函数的物理概念及其在分析金属学问题中的应用,并对溶液的性质和溶液的模型作了较系统的介绍。之后,分别对相图的计算、铁基合金热力学、金属表面现象、金属与气体间的反应、炉气控制原理、相变热力学、金属腐蚀等问题作了较详细的讨论。本书可作为大学高年级学生及研究生的教学用书,也可供从事金属材料研究及科技工作者参考之用。

合金热力学

石霖 编著

责任编辑:张绪江 陈立敏 责任校对:丁丽丽

封面设计:刘代 版式设计:霍永明

责任印制:王国光

机械工业出版社出版(北京皇城根外百万庄南街一号)

(北京市书刊出版业营业许可证出字第117号)

机械工业出版社京丰印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·新华书店经售

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ · 印张 $19^{1/4}$ · 插页 2 · 字数 502 千字

1992年10月北京第1版·1992年10月北京第1次印刷

印数 0,001—1,450 · 定价: 23.50元

ISBN 7-111-01035-3/TG·241

前 言

合金热力学是学习及研究金属材料的重要基础课程之一。本书的任务有二。第一,通过学习掌握必需的热力学基础理论知识。第二,提供如何将热力学理论运用于解决实际问题的一些方法。

合金热力学可以判断合金系统在一定条件下是否处于平衡状态、合金系统中某种反应是否能够发生。因此,合金热力学是研究合金中的结晶、相变、析出、扩散、化学反应、金属腐蚀以及相图建立等一系列问题的非常有用的工具。

金属材料是建立在物理、化学等基础学科和与生产密切相关的工程、工艺等学科基础之上的一门科学。所以,在合金热力学的內容中,不仅要讲解热力学的基础理论、概念及方法,并且应对合金在生产工艺过程及使用过程中出现的现象和问题,从热力学角度给以解释及分析,以便于生产效能的提高和工艺过程的改进。为此,本书的前七章对热力学的基本原理作了较为详尽的讨论,其中包括对热力学的特点、热力学的学习方法的介绍。对热力学中内能、焓、熵、自由能等重要函数所作的较为详尽的说明,目的在于能更好地、正确地掌握这几个函数的物理概念。尤其对于熵和自由能这两个既十分重要又不易理解的热力学函数,则通过从不同角度的反复讨论与举例以阐明其含义。

在金属材料中存在着各种相。除纯金属和成分严格固定的化合物外,各相均可视之为溶液(如,液态金属溶液、固态溶液——固溶体,以及以化合物为基的固溶体等)。合金中相与相之间的平衡、相变与反应无不涉及到溶液(相)中组元的化学势。因此,溶液理论对于正确理解合金中的各种现象和过程是十分重要的。本书第六章、第七章对溶液的基本性质、溶液的各热力学函数(尤其是吉氏自由能)在处理合金系相平衡中所起的作用,以及适

用于合金系的各种主要溶液模型都作了简明扼要的叙述。

本书第八章至第十五章的重点是热力学原理在合金中的具体应用。第八章介绍了自由能-成分曲线。目的在于利用这一图解法去分析合金中的相平衡和析出、转变过程。在此基础上，在第九章中介绍了相图的计算原理和方法。

由于钢铁材料在目前金属材料中所占的突出位置，钢铁材料中的平衡、相变与反应等成为金属材料研究者十分关注的问题。本书第十章、第十一章对此专门作了介绍，以期对合金钢中诸现象能有一个较为清晰的认识。本书最后几章介绍了对金属材料十分重要的表面及界面问题、金属与气体间的反应平衡问题、金属的腐蚀问题等。这些内容对于从事冶金、热处理、炉气控制、防蚀技术等方面的工程技术人员也有一定的参考价值。

编者力求使本书不仅可作为高等学校教学用书，而且也可供从事材料研究的工程技术人员参考之用。由于合金热力学的内容涉及面极为广泛，分析方法又较独特，抽象性、推理性较强，故编写一本“合金热力学”的尝试是一件颇为艰巨的工作。由于编者水平所限，在编写中不当与错误之处，敬请读者指正。

参加本书编写及整理的有石霖、陈清、伊秀珍等。

教研室的钟家湘、倪国年，王建华、乐秀伟各位老师以及金属所的曾祥华等同志对本书的编写和出版给予了很大的支持与帮助，机械工业出版社的张绪江高工及有关的同志们对本书所作的精心编辑促成了本书的顺利出版。在此谨对对上述同志们致以衷心的感谢。

石霖

1992. 4于北京理工大学

主要热力学符号及其含义

a	活度
C	浓度
C_p	定压热容量
C_v	定容热容量
D	扩散系数
E	电动势
$e_A^{(i)}$	在无限稀溶液中组元 i 对组元 A 的相互作用系数 (wt. %); 等浓度
F	亥氏自由能
F	法拉第常数
f	逸度
f	活度系数 (wt. %)
f	力
G	吉氏自由能
g	简并度
H	焓
h	普朗克常数
K	平衡常数
K	分配系数
k	波兹曼常数
k	反应速度常数
M	分子量 (或原子量)
M	合金元素
N_0	阿伏加德罗常数
N	粒子总数

n_i	第 i 种粒子数
n	摩尔数
$O_A^{(i)}$	在无限稀溶液中组元 i 对组元 A 的相互作用系数 (wt. %); 等活度
P	压强
Q	热量
R	气体常数
S	熵
T	温度
U	内能
V	体积
W	功
X	摩尔分数 (或原子分数)
y	亚晶格中的摩尔分数 (或原子分数)
Z	原子价
Z	配位数
Z	配分函数
以 Z 代表热力学广延量 (如 H 、 S 、 G 等), 则	
Z_i	i 组元的偏摩尔热力学量
Z_m^M	摩尔混合热力学量
Z_i^M	i 组元的偏摩尔相对热力学量
Z_m^E	摩尔过剩热力学量
Z_i^E	i 组元的偏摩尔过剩热力学量
希腊字母符号	
α_v	体胀系数
α_p	相对压力系数
$\alpha, \beta, \gamma \dots$	金属中相的代表符号
γ	表面张力
$\gamma_{(ab)}$	切变量
Γ	吸附量

ε	应变变量
ε	反应度
ε	等温节流效应
ε_A	激活能
η	过电位
θ	角度
θ_E, θ_D	爱因斯坦温度、德拜温度
κ_T	等温压缩率
μ	化学势
ν	振动频率
ν	化学计量比系数
π	内压强
ρ	密度
τ	切应力
τ	时间
φ	逸度系数
ψ	奥氏体的碳活度系数 (启普曼公式)
ω	规则溶液参数
Ω	规则溶液参数
Ω	微观状态数

右上角标符号

0	热力学量的标准状态 (如 H^0 、 S^0 、 G^0 等)
$\alpha, \beta, \gamma \dots$	指各个相 (如 G^α 、 G^γ 分别为 α 相、 γ 相的吉氏自由能)
$\alpha \rightarrow \gamma$ 或 α/γ	指 α 相转变为 γ 相之变化 (如 $\Delta G^{\alpha \rightarrow \gamma}$ 或 $\Delta G^{\alpha/\gamma}$ 代表 $G^\gamma - G^\alpha$ 之值)
P	指生成物
R	指作用物
l (或 L)、s、v、g	指液态、固态、蒸气态及气态
s	指表面 (如 $U^\bullet$ 为表面能、 $S^\bullet$ 为表面熵)

gI 指石墨

右下角标符号

m 一摩尔 (如 G_m 为一摩尔吉氏自由能)

m 指熔点处的值 (如 T_m 、 ΔH_m 等)

1, 2, ... i 指组元 (如 x_i 为 i 组元的摩尔分数)

A, B, C, ... M 指元素 (如 G_A 、 G_M 等)

T 指在 T 温度处 (如 H_T°)

id 指理想状态

eq 指平衡状态

aq 指水化物 (如 $M_{(aq)}^{z+}$)

V 指体积

V 蒸气

carb 指碳化物

简写符号

atm 大气压 (标准大气压)

cal 卡

kcal 千卡

mol 摩〔尔〕

J 焦〔耳〕

kJ 千焦〔耳〕

C 库〔仑〕

K 开 (绝对温标)

wt% 重量百分数

at% 原子百分数

emf 电动势

Inf 无限稀溶液

目 录

主要热力学符号及其含义

第一章 概论	1
一、热力学系统、相、广延性能与强度性能	2
二、状态函数与状态变量	2
三、常用的几个数学概念和公式	3
参考文献	7
第二章 物态方程	8
一、纯物质的 P - V - T 图	8
二、均匀相的压缩率、体胀系数及相对压力系数	9
三、理想气体的物态方程	12
四、真实气体的物态方程	14
五、凝聚相的物态方程	19
参考文献	21
第三章 热力学第一定律	22
一、功	22
二、热	27
三、热力学第一定律	28
(一) 第一定律用之于循环系统	28
(二) 第一定律用之于系统状态的变化	29
(三) 热力学状态函数——内能	31
(四) 热力学状态函数——焓	32
四、定压热容量 C_P 和定容热容量 C_V	33
(一) 当 U 、 H 为 V 、 T 、 P 的函数时其导函数的意义	33
(二) 定容热容量 C_V 的计算	38
(三) 热容量 C_P 的实验测定值	45
(四) 金属发生同素异构变化时的热容量改变	47
五、反应过程的焓变化	48
(一) 标准焓	48
(二) 反应焓的计算	50

参考文献	53
第四章 熵与自由能	55
一、熵	56
(一) 熵是状态函数	56
(二) 可逆过程中的熵变化	59
(三) 不可逆过程中的熵变化	61
(四) 热力学第一定律的表述法	64
(五) 熵与能量退化	65
(六) 熵与无序度	67
(七) 熵函数	71
(八) 熵的数值计算	78
二、自由能	80
(一) F 函数和 G 函数可作为平衡的判据	81
(二) 自由能的性质	82
(三) 自由能的应用	85
三、统计热力学概念	98
(一) 气体分子的分布与容器容积的关系	98
(二) 粒子在不同能级上的分布	101
(三) 配分函数	107
参考文献	111
第五章 热力学特性函数	113
一、引言	113
二、热力学特性函数的性质	114
三、勒让德(Legendre)微分变换	116
四、麦克斯韦关系式	117
五、麦克斯韦关系式的应用	120
参考文献	128
第六章 溶液	129
一、基本概念	129
(一) 溶液成分的表示法	129
(二) 溶液的体积、焓和熵	130
(三) 偏摩尔量与化学势	135
(四) 吉布斯-杜亥姆(Gibbs-Duhem)方程	138

(五) 热力学摩尔量与偏摩尔量之间的关系·····	141
二、气体混合物的性质·····	143
(一) 理想气体·····	143
(二) 非理想气体·····	147
三、凝聚相理想溶液的性质·····	152
四、凝聚相实际溶液的性质·····	154
五、溶液的混合函数和过剩函数·····	156
(一) 混合函数(Mixing functions)·····	156
(二) 过剩函数(Excess functions)·····	157
六、拉乌尔定律(Raoult's law)和亨利定律(Henry's law)·····	159
(一) 定义·····	159
(二) 拉乌尔定律与亨利定律间的关系·····	160
(三) 实际金属二元溶液的 a - x 曲线·····	161
(四) 稀溶液中溶质的化学势·····	162
(五) 气体在金属中的溶解——西维茨定律(Sievert's law)·····	164
七、标准状态的选择与转换·····	166
(一) 基本概念·····	166
(二) 标准状态的选择·····	169
(三) 标准状态之间的转换·····	171
八、吉布斯-杜亥姆方程的应用·····	175
九、多组元稀溶液的性质·····	178
十、多组元溶液中的偏摩尔吉氏自由能·····	182
参考文献·····	185
第七章 溶液的模型·····	186
一、理想溶液模型·····	186
二、亚晶格理想溶液模型·····	189
三、规则溶液模型·····	191
四、准化学模型·····	195
五、过剩函数的表达式·····	199
六、混合焓 H^M 的表达式·····	204
参考文献·····	207
第八章 自由能-成分曲线图·····	209
一、二元溶液的自由能-成分曲线图·····	209

(一) G_m^E - x 曲线上各点处切线的性质	210
(二) 规则溶液 G_m^E - x 曲线的分析	211
二、 G 曲线与相平衡	219
(一) 两相平衡的条件	219
(二) G 曲线与各种二元相图的关系	222
(三) 等 G 曲线(Equal G -curve)	231
三、 G 曲线在相变中的应用	233
(一) G 曲线的切线方程	233
(二) 形核过程的分析	236
(三) 二元溶液的脱溶过程	240
(四) 增幅分解	246
(五) 奥斯瓦尔德(Oswald)熟化的理论	252
参考文献	256
第九章 相图的分析与计算	258
一、单元系	258
(一) 纯物质的相图	258
(二) 固体-液体平衡	260
(三) 固体-固体平衡	260
二、二元系	261
(一) 以理想溶液模型为基础的二元相图分析	261
(二) 以规则溶液模型为基础的二元相图分析	265
三、相图的计算	274
(一) 相图计算的必要性	274
(二) 相图计算的一般原则	275
参考文献	284
第十章 铁基二元合金热力学	285
一、纯铁的热力学	285
(一) 纯铁的相变特点	285
(二) 纯铁的吉氏自由能-温度曲线(G - T 图)	285
(三) 纯铁在高压下的相变	294
(四) 铁的磁性转变及其影响	295
二、 α 相与 γ 相的平衡热力学	300
(一) 奥氏体与铁素体之间的平衡	300

(二) 铁素体与奥氏体中的合金浓度差	302
(三) α/γ 稳定化参数	306
(四) γ/ϵ 稳定化参数和层错能	312
三、Fe-C 合金热力学	316
(一) 以规则溶液模型为基础的奥氏体吉氏自由能表达式	316
(二) 奥氏体中的碳活度	318
(三) Fe-Fe ₃ C 相图上的 A _{cm} 线	321
(四) 舒曼(Schürman)的奥氏体碳活度表达式	322
(五) 启普曼等人的 Fe-C 系奥氏体碳活度的表达式	326
(六) 以规则溶液模型为基础的铁素体吉氏自由能表达式	330
(七) 规则溶液的亚晶格模型	331
四、Fe-C 相图	338
五、Fe-N 相图	341
(一) 氮在铁素体中的溶解度	341
(二) 氮在奥氏体中的溶解度	342
(三) γ' 相的生成吉氏自由能	344
(四) ϵ 相的生成吉氏自由能	345
参考文献	348
第十一章 Fe-M-C 合金热力学	349
一、Fe-M-C 三元奥氏体(按规则溶液模型处理)	349
(一) Fe-M-C 三元奥氏体的吉氏自由能	349
(二) 奥氏体中各组元的化学势	350
(三) 奥氏体中碳(C)与合金元素(M)之间的相互作用参数 W_{Mc} 的求法	352
(四) Fe-M-C 奥氏体中的碳等活度线图	354
二、Fe-M-C 奥氏体的碳活度系数	357
(一) Fe-Ni-C 系	358
(二) Fe-Mn-C 系	360
(三) Fe-Si-C 系	362
(四) 多元合金奥氏体中碳活度系数的求法	363
(五) Fe-Mo-C 系、Fe-Cr-C 系、Fe-V-C 系中的奥氏体 碳活度系数的表达式	364
三、合金钢中奥氏体与炉气之间碳的热力学平衡	365

(一) 等碳浓度下合金元素对奥氏体中碳活度的影响	366
(二) 等碳活度下合金元素对奥氏体中碳浓度的影响	378
四、合金元素在铁素体、奥氏体与碳化物之间的分配	384
(一) α 相的吉氏自由能	384
(二) 三元渗碳体的吉氏自由能	385
(三) 合金元素在渗碳体与 α 相之间的分配	386
(四) 合金元素在渗碳体与奥氏体之间的分配	387
(五) $K_M^{\alpha/\gamma}$ 与 $K_M^{\delta/\gamma}$ 之间的关系	390
(六) 合金元素在铁素体与碳化物之间的交换反应	393
(七) 碳化物在铁素体及奥氏体中的溶解度	399
五、根据分配系数求合金元素对两相平衡时的碳活度的影响	401
六、规则溶液的亚晶格模型在Fe-M-C三元系中的应用	405
(一) Fe-M-C系固溶体(奥氏体、铁素体)的吉氏自由能表达式	405
(二) Fe-M-C奥氏体中的碳活度	407
(三) 碳化物的吉氏自由能表达式	411
(四) 碳化物与奥氏体及铁素体之间的平衡	412
参考文献	415
第十二章 表面能与吸附现象	417
一、纯金属的表面能	417
(一) 表面张力的估算	417
(二) 固态金属的表面张力	421
(三) 液态金属表面张力与固态金属表面张力的关系	427
(四) 晶体表面张力的各向异性	429
二、金属的晶界能	432
(一) 小角度晶界	434
(二) 多晶体中晶界的作用	436
(三) 界面的类型和界面能	436
(四) 界面间的平衡	439
(五) 弯曲界面的性质	444
三、表面张力与金属薄膜中的相平衡	445
四、二元合金的表面张力	448
五、金属表面的吸附	451

(一) 单元系中相界面的位置.....	451
(二) 表面能的热力学表达式.....	453
(三) 吉布斯吸附方程式.....	455
(四) 界面的理想溶液模型.....	457
(五) 合金表面处的元素偏聚.....	459
参考文献.....	464
第十三章 相变热力学	466
一、一级相变与高级相变.....	466
(一) 一级相变.....	466
(二) 二级相变与 λ 相变.....	468
二、马氏体相变热力学.....	470
(一) 马氏体相变的一般热力学分析.....	470
(二) T_0 温度的确定.....	473
(三) Fe-C合金的 T_0 温度及 M_s 点.....	474
(四) 影响 M_s 点的因素.....	477
(五) 应力对马氏体相变的影响.....	480
(六) 马氏体相变的性质.....	486
参考文献.....	488
第十四章 化学平衡	490
一、化学反应中的自由能变化.....	490
(一) ΔG 值的意义.....	490
(二) ΔG 随温度的变化.....	493
(三) ΔG 值的求法.....	495
二、化学反应及平衡常数.....	500
(一) 反应度.....	500
(二) G 与 e 的关系.....	502
(三) 平衡常数.....	506
(四) 影响平衡常数的因素.....	507
三、理想多相系统中的化学平衡.....	508
四、反应系统中的相律.....	510
(一) 相律公式的推导.....	510
(二) 求系统中的独立化学反应的数目 R	512
五、 ΔG^0-T 图.....	513

(一) 氧化物的 ΔG^0-T 图	513
(二) 氮化物与碳化物的 ΔG^0-T 图	523
(三) 不同溶碳量的 Fe-C 合金(溶液及固溶体)的 $\Delta \bar{G}_C^0-T$ 图	529
六、与 Fe-C 奥氏体呈平衡的 $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合气、 CH_4-H_2 混合气	
的组成与温度的关系	532
参考文献	541
第十五章 金属腐蚀	543
一、电化学基础	543
(一) 电解质	544
(二) 电极的种类和电极电位	548
(三) 浓差电池	559
二、金属在水溶液中的腐蚀	560
(一) 电化学腐蚀电池	560
(二) $E-pH$ 图(浦拜图 Pourbaix Diagrams)	562
(三) 电极反应动力学	570
(四) 腐蚀系统的分析	578
三、金属的高温氧化	581
(一) 氧化反应的平衡	581
(二) 氧化的速度	584
(三) 氧化的机理	585
(四) 可控气氛	591
参考文献	598