

# 材料科学与技术丛书

R. W. 卡恩 P. 哈森 E. J. 克雷默 主编

(第5卷)

## 材料的相变

(德) P. 哈森 主编

科学出版社



材料科学与技术丛书(第5卷)

R. W. 卡恩 P. 哈森 E. J. 克雷默 主编

# 材 料 的 相 变

[德] P. 哈森 主编

刘治国 等译

科 学 出 版 社

1998

**图字：01-97-1616 号**

**图书在版编目(CIP)数据**

材料的相变/[德]哈森(Haasen, P.)主编;刘治国等译.-北京:科学出版社,1998.8  
(材料科学与技术丛书:第5卷)

书名原文:Phase Transformations in Materials

ISBN 7-03-006501-8

I. 材… I. ①哈… ②刘… III. 工程材料-相变 IV. TB303

中国版本图书馆CIP数据核字(97)第29552号

**科学出版社出版**

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

**北京双青印刷厂印刷**

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1998年8月第一版 开本:787×1092 1/16

1998年8月第一次印刷 印张:40

印数:1-2600 字数:922000

**定价:86.00元**

(如有缺页倒装,本社负责调换。〈环伟〉)

**Materials science and technology:**

a comprehensive treatment/ed. by R. W. Cahn. . .

-Weinheim; New York; Basel; Cambridge: VCH.

**Phase transformations in materials/Vol. ed. ; Peter Haasen.**

-Weinheim; New York; Basel; Cambridge: VCH, 1991

(Materials science and technology; Vol. 5)

© VCH Verlagsgesellschaft mbH. D-6940 Weinheim (Federal Republic of Germany), 1991

# 《材料科学与技术》丛书 中文版编委会

**主编** 师昌绪 国家自然科学基金委员会  
柯俊 北京科技大学  
R. W. 卡恩 英国剑桥大学

## 成员 (以姓氏笔画为序)

丁道云 中南工业大学  
干福熹 中国科学院上海光机研究所  
叶恒强 中国科学院金属研究所  
刘嘉禾 北京钢铁研究总院  
朱逢吾 北京科技大学  
朱鹤孙 北京理工大学  
吴人洁 上海交通大学  
闵乃本 南京大学  
周邦新 中国核动力研究设计院  
柯伟 中国科学院金属腐蚀与防护研究所  
施良和 中国科学院化学研究所  
郭景坤 中国科学院上海硅酸盐研究所  
徐僊 四川大学  
徐元森 中国科学院上海冶金研究所  
黄勇 清华大学  
屠海令 北京有色金属研究总院  
雷廷权 哈尔滨工业大学  
詹文山 中国科学院物理研究所  
颜鸣皋 北京航空材料研究院

## 总 译 序

20世纪80年代末,英国剑桥大学的R.W.卡恩教授、德国哥丁根大学的P.哈森教授和美国康乃尔大学的E.J.克雷默教授共同主编了《材料科学与技术》(Materials Science and Technology)丛书。该丛书是自美国麻省理工学院于80年代中期编写的《材料科学与工程百科全书》(Encyclopedia of Materials Science and Engineering)问世以来的又一部有关材料科学和技术方面的巨著。该丛书全面系统地论述了材料的形成机理、生产工艺及国际公认的科研成果,既深刻阐述了有关的基础理论,具有很高的学术水平,又密切结合生产实际,实用价值较强。

该丛书共19卷(23分册),分三大部分:第1~6卷主要阐述材料科学的基础理论;第7~14卷重点介绍材料的基本性能及实际应用;第15~19卷则着重论述材料的最新加工方法和工艺。

该丛书覆盖了现代材料科学的各个领域,系统而深入地对材料科学和技术的各个方面进行了精辟的论述,并附以大量图表加以说明,使其内容更加全面、翔实,论述也比较严谨、简洁。

有400余名国际知名学者、相关领域的学术带头人主持或参加了该丛书的撰写工作,从而使该丛书具有很高的权威性和知名度。

该丛书各卷都附有大量参考文献,从而为科技工作者进一步深入探讨提供了便利。

随着我国科学技术的飞速发展,我国从事与材料有关研究的科技人员约占全部科技人员的1/3,国内现有的有关材料科学方面的著作远远满足不了广大科技人员的需求。因此,把该丛书译成中文出版,不但适应我国国情,可以满足广大科技人员的需要,而且必将促进我国材料科学技术的发展。

基于此,几年前我们就倡议购买该丛书的版权。科学出版社与德国VCH出版社经过谈判,于1996年10月达成协议,该丛书的中文版由科学出版社独家出版。

为使该丛书中文版尽快与广大读者见面,我们成立了以师昌绪、柯俊、R.W.卡恩为主编,各分卷主编为编委的中文版编委会。为保证翻译质量,各卷均由国内在本领域学术造诣较深的教授或研究员主持有关内容的翻译与审核工作。

本丛书的出版与中国科学院郭传杰研究员的帮助和支持是分不开的,他作为长期从事材料科学研究的学者,十分理解出版本丛书的重大意义,购买本

丛书版权的经费问题就是在他的大力协助下解决的，特此对他表示感谢。另外，本丛书中文版的翻译稿酬由各卷主编自筹，或出自有关课题组和单位，我们对他们给予的支持和帮助表示衷心的感谢。

我们还要感谢中国科学院外籍院士、英国皇家学会会员 R. W. 卡恩教授，他以对中国人民的诚挚友谊和对我国材料科学发展的深切关怀，为达成版权协议做出了很大努力。

材料是国民经济发展、国力增强的重要基础，它关系着民族复兴的大业。最近几年，我国传统材料的技术改造，以及新型材料的研究正在蓬勃展开。为适应这一形势，国内科技界尽管编著出版了不少材料科学技术方面的丛书、工具书等，有的已具有较高水平，但由于这一领域的广泛性和迅速发展，这些努力还是不能满足科技工作者进一步提高的迫切要求，以及我国生产和研究工作的需要。他山之石，可以攻玉。在我国造诣较深的学者的共同努力下，众煦漂山，集腋成裘，将这套代表当代科技发展水平的大型丛书译成中文。我们相信，本丛书的出版，必将得到我国广大材料科技工作者的热烈欢迎。

为了使本丛书尽快问世，原著插图中的英文说明一律未译，各卷索引仍引用原著的页码，这些页码大致标注在与译文相应的位置上，以备核查。

由于本丛书内容丰富，涉及多门学科，加之受时间所限，故译文中难免存在疏漏及不足之处，请读者指正。

师昌绪

柯俊

1998年3月于北京

## 译者序

相变不仅是材料科学与技术的重要组成部分，也是凝聚态物理的中心议题之一，这一特殊地位使它成为将这两大学科联系起来的重要桥梁。因此，南京大学固体微结构物理国家重点实验室的学者们从本书一出版就对其怀着极大的兴趣，并且很乐意为将此卷译为中文而尽微薄之力。

本卷的翻译工作得到冯端院士和闵乃本院士的热情关怀和指导。刘治国负责全卷翻译的统筹与协调。翻译工作由南京大学固体微结构物理国家重点实验室的青年学者承担，郭新立博士也提供了热情帮助。此外，本书的翻译工作还得到南京大学固体微结构物理国家重点实验室的资助。

译者之中的刘治国和刘俊明曾有幸在 P. 哈森教授领导的 Göttingen 大学金属物理研究所学习和工作，其后还曾长期与他合作研究。然而令人悲痛的是 P. 哈森教授已于 1993 年 10 月过早地永远离开了他的同事、朋友及他所热爱的金属物理研究事业。两位译者在此以翻译本卷所做的努力来表达他们对 P. 哈森教授这位良师益友的深切怀念。

由于译者才疏学浅，水平有限，时间又十分紧迫，错误和不当之处实难避免，还望有识之士批评指正。

1997 年 10 月 5 日于南京大学



## 丛书序

材料是多种多样的，如金属、陶瓷、电子材料、塑料和复合材料，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。诸如相变机理、缺陷行为、平衡热力学、扩散、流动和断裂机理、界面的精细结构与行为、晶体和玻璃的结构以及它们之间的关系、不同类型材料中的电子的迁移与禁锢、原子聚集体的统计力学或磁自旋等的概念，不仅用来说明最早研究过的单个材料的行为，而且也用来说明初看起来毫不相干的其它材料的行为。

正是由于各材料之间相互有机联系而诞生的材料科学，现在已成为一门独立的学科以及各组成学科的聚集体。这本新的丛书就是企图阐明这一新学科的现状，定义它的性质和范围，以及对它的主要组成论题提供一个综合的概述。

材料技术(有时称材料工程)更注重实际。材料技术与材料科学相互补充，主要论及材料的工艺。目前，它已变成一门极复杂的技艺，特别是对新的学科诸如半导体、聚合物和先进陶瓷(事实上对古老的材料)也是如此。于是读者会发现，现代钢铁的冶炼与工艺已远超越古老的经验操作了。

当然，其它的书籍中也会论及这些题目，它们往往来自百科全书、年报、专题文章和期刊的个别评论之中。这些内容主要是供专家(或想成为专家的人)阅读。我们的目的并非是贬低同行们在材料科学与技术方面的这些资料，而是想创立自己的丛书，以便放在手边经常参考或系统阅读；同时我们尽力加快出版，以保证先出的几卷与后出的几卷在时效方面有所衔接。个别的章节是较之百科全书和综述文章讨论得更为详细，而较之专题文章为简略。

本丛书直接面向的广大读者，不仅包括材料科学工作者和工程师，而且也针对活跃在其它学科诸如固体物理、固体化学、冶金学、建筑工程、电气工程和电子学、能源技术、聚合物科学与工程的人们。

本丛书的分类主要基于材料的类型和工艺模式，有些卷着眼于应用(核材料、生物材料)，有些卷则偏重于性能(相变、表征、塑性变形和断裂)。有些题材的不同方面有时会被安排在两卷或多卷中，而有些题材则集中于一专卷内(如有关腐蚀的论述就是编在第7卷的一章中，有关粘结的论述则是编在第12卷的一章中)。编者特别注意到卷内与卷间的相互引证。作为一个整体，本丛书完成时将刊出一卷累积的索引，以便查阅。

我们非常感谢VCH出版社的编辑和生产人员，他们为收集资料并最后出

书,对这样繁重的任务作出了大量而又高效的贡献。对编辑方的 Peter Gregory 博士和 Deborah Hollis 博士、生产方的 Hans-Jochen Schmitt 经济学工程师表示我们的特别谢意。我们亦感谢 VCH 出版社的经理们对我们的信任和坚定的支持。

R. W. 卡恩 (Cambridge)

P. 哈森 (Göttingen)

E. J. 克雷默 (Ithaca)

1990年10月

## 前 言

我们在此自豪地将本丛书中最先出版的一卷即第 5 卷奉献给读者。本书的目的在于对材料科学与工艺这一广泛的领域进行综述与评说。材料包括金属、陶瓷、电子和磁性材料、聚合物和复合材料。在许多情况下，这些材料是从不同的学科中独立地发展起来的，但现在它们正在许多技术领域中得到应用。此外，这些不同学科所植根的那些基本原理的相似性已经导致发现了一些共同的现象和机理。作为这些共同点之一的相变正是本卷的主题，它也是本丛书所涉及的最重要的基本现象之一。相变常常赋予材料以技术上有用的形态和微观结构，例如，作为金属与合金，它们的高机械强度依赖于其多相结构，通常这种结构是由于一次或多次相变产生的。本丛书的第 6、7、8 卷将对材料的力学性质与多相结构的关系进行详细的讨论。同样的原理也被用来改进陶瓷和复合材料的塑性（见第 11 卷、第 13 卷）。大多数所谓工程热塑料也是多相合金（参见第 12 卷的第 6 章和第 15 章）。

作为第一步，所有材料的状态与温度、成分（有时还有压强）的关系画入相图。这将是本卷第 1 章的议题，其例子将包括金属和非金属材料。在建立有效的相图及将其外推至实验不可及的参量范围的过程中，热力学是有效的指南和工具。热化学的实验方法将在本丛书的第 2 卷中作详细的讨论。对于许多类材料来说，压强（不仅是某一组元的分压）可能是与相的稳定有关的重要参量，本卷第 8 章将讨论这个问题。关于相平衡的统计热力学将在第 3 章介绍，该章中还将讨论在大型计算机时代显得非常有效的有关计算技术，这些技术同时也是第 9 章（原子有序化）的议题。所取得的结果将与由衍射方法得到的结果比较，而后者将在第 2 卷中讨论。格点原子占据情况的变化是通过扩散来实现的，它将是本卷第 2 章的主要内容。基本扩散机制的研究在整个材料科学与技术中具有较大的重要性。将对这部分内容进行仔细的介绍以使读者能了解其基本概念和方法。聚合物中的扩散问题并不涉及点缺陷，这一问题将在第 12 卷第 9 章中单独处理。

本卷的其余 5 章将介绍几类重要相变的动力学：第 4 章介绍具有成核生长机制的固态分解过程。第 5 章介绍反应前沿或晶界处的原子扩散导致的非匀相转变。辐照条件下的相变将在第 10 卷中进行讨论。另一类由扩散引起但以非局域化为其特征的相变，即通过所谓失稳分解机制发生的相变将在第 7 章中进行描述。失稳分解现象的描述常以合金为例证，但这种分解机制的最完

美的实现却是发生在混合聚合物的分解过程中。固态从液相中成核与生长过程即凝固将在第 10 章中介绍。正如第 15 卷第 1 章将要介绍的,这一问题和铸造技术密切相关。最后,发生在金属和非金属中的各种无扩散型固态转变将在本卷第 6 章中进行描述。这类相变已获得许多实际应用,它们在马氏体钢中的应用特别重要,我们在第 7 卷的几节中将讨论这个问题;无扩散相变应用的另一个例子是在医用材料中,即所谓形状记忆效应。

P. 哈森

Göttingen, 1990 年 9 月

# 目 录

1	热力学和材料的相图 .....	( 1 )
2	晶态固体中的扩散 .....	( 65 )
3	相变的统计理论 .....	(132)
4	均匀第二相沉淀 .....	(194)
5	与界面扩散有关的转变 .....	(274)
6	无扩散转变 .....	(301)
7	失稳分解 .....	(362)
8	高压相变 .....	(428)
9	原子有序化 .....	(450)
10	凝固 .....	(505)
	索引 .....	(582)

# 1 热力学和材料的相图

A. D. Pelton

Centre de Recherche en Calcul Termochimique, École Polytechnique, Montréal, Québec, Canada

(陈延峰 译 雷新亚 校)

## 目录

<b>1.1 前言</b> .....	5
1.1.1 注记 .....	5
<b>1.2 吉布斯自由能和相平衡</b> .....	5
1.2.1 吉布斯自由能 .....	5
1.2.2 化学平衡 .....	6
<b>1.3 主相图</b> .....	7
1.3.1 主相图的计算 .....	7
1.3.2 Ellingham 主相图 .....	9
1.3.3 主相图的讨论 .....	9
<b>1.4 溶液的热力学</b> .....	10
1.4.1 混合吉布斯自由能 .....	10
1.4.2 化学势 .....	10
1.4.3 切线构造法 .....	11
1.4.4 吉布斯-杜亥姆方程 .....	11
1.4.5 相对偏微分性质 .....	12
1.4.6 活度 .....	12
1.4.7 理想拉乌尔溶液 .....	13
1.4.8 余量性质 .....	13
1.4.9 活度系数 .....	14
1.4.10 多组元溶液 .....	14
<b>1.5 二元相图</b> .....	14
1.5.1 固液相完全互溶的体系 .....	14
1.5.2 相图的热力学基础 .....	16
1.5.3 压力-成分相图 .....	19
1.5.4 两相区的极大极小值 .....	19
1.5.5 互溶区间 .....	20
1.5.6 简单共晶体系 .....	21
1.5.7 规则溶液理论 .....	22
1.5.8 规则溶液理论计算的简单相图 .....	23

1.5.9	难溶性 偏晶	24
1.5.10	中间相	24
1.5.11	有限互溶性 理想 Henrian 溶液	27
1.5.12	二元相图的拓扑性质	28
<b>1.6</b>	<b>热力学在相图分析中的应用</b>	<b>30</b>
1.6.1	热力学 相图优化	30
1.6.2	余量性质的多项式展开	31
1.6.3	最小二乘法优化	31
1.6.4	亚稳态相界的计算	34
<b>1.7</b>	<b>化学势 成分相图</b>	<b>35</b>
1.7.1	“二元”陶瓷相图	39
<b>1.8</b>	<b>溶液的若干模型</b>	<b>40</b>
1.8.1	离子体系 亚晶格模型	40
1.8.2	间隙溶液	42
1.8.3	高聚物溶液	42
1.8.4	相界极限斜率的计算	43
1.8.5	中间相 缺陷热力学	44
1.8.6	短程有序化	45
1.8.7	长程有序化	47
<b>1.9</b>	<b>三元相图</b>	<b>48</b>
1.9.1	三元成分三角形	48
1.9.2	三元空间模型	49
1.9.3	液相面的变温投影	49
1.9.4	三元等温截面	51
1.9.4.1	三元等温截面的拓扑性质	52
1.9.5	倒易三元相图	53
1.9.6	根据二元数据计算三元相图	54
1.9.6.1	倒易三元体系 亚晶格模型	55
1.9.6.2	准化学模型	56
<b>1.10</b>	<b>相图构造的一般规则</b>	<b>57</b>
<b>1.11</b>	<b>吉布斯自由能的极小值</b>	<b>58</b>
<b>1.12</b>	<b>文献</b>	<b>60</b>
1.12.1	相图的汇编	60
1.12.2	热力学的汇编	61
1.12.3	一般读物	61
<b>1.13</b>	<b>致谢</b>	<b>61</b>
<b>1.14</b>	<b>参考文献</b>	<b>62</b>

## 符号与缩语表

$a_i$	组元 $i$ 的活度
$C$	组元数
$c_p$	摩尔热容量
$F$	自由度
$G$	吉布斯自由能 (J)
$g$	摩尔吉布斯自由能 (J/mol)
$g_i$	组元 $i$ 的部分摩尔自由能
$G_i^0$	组元 $i$ 的标准吉布斯自由能
$g_i^0$	组元 $i$ 的标准摩尔吉布斯自由能
$\Delta g_i$	组元 $i$ 的相对部分吉布斯自由能
$g^E$	余量 (exces) 摩尔吉布斯自由能
$g_i^E$	组元 $i$ 余量部分摩尔吉布斯自由能
$\Delta G$	吉布斯自由能变化
$\Delta G^0$	标准吉布斯自由能变化
$\Delta g_m$	混合摩尔吉布斯自由能
$\Delta g_i^0$	熔融标准摩尔吉布斯自由能
$\Delta g_v^0$	气化标准摩尔吉布斯自由能
$H$	焓 (J)
$h$	摩尔焓 (J/mol)
$h_i$	组元 $i$ 的部分焓
$H_i^0$	组元 $i$ 的标准焓
$h_i^0$	组元 $i$ 的标准摩尔焓
$\Delta h_i$	组元 $i$ 的相对部分焓
$h^E$	余量摩尔焓
$h_i^E$	组元 $i$ 的余量部分焓
$\Delta H$	焓变
$\Delta H^0$	标准焓变
$\Delta h_m$	混合摩尔焓变
$\Delta h_i^0$	熔化标准摩尔焓
$\Delta h_v^0$	气化标准摩尔焓
$K$	平衡常数
$k_B$	玻尔兹曼常量
$n$	摩尔数
$n_i$	组元 $i$ 的摩尔数
$N_i$	组元 $i$ 的粒子数
$N^0$	阿伏伽德罗常量
$p_i$	组元 $i$ 的分压



$P$	总压力
$P$	相数
$R$	气体常量
$S$	熵 (J/K)
$s$	摩尔熵 J/ (mol · K)
$s_i$	组元 $i$ 的部分熵
$S_i^0$	组元 $i$ 的标准熵
$s_i^0$	组元 $i$ 的标准摩尔熵
$\Delta s_i^0$	组元 $i$ 的相对部分熵
$s^E$	余量摩尔熵
$s_i^E$	组元 $i$ 的余量摩尔熵
$\Delta S$	熵变化
$\Delta S^0$	标准熵变
$\Delta s_m$	混合摩尔熵
$\Delta s_f^0$	标准摩尔熔融熵
$\Delta s_v^0$	标准摩尔气化熵
$T$	温度
$T_f$	熔融温度
$T_c$	临界温度
$T_E$	共晶温度
$v_i$	组元 $i$ 的摩尔体积
$v_i^0$	组元 $i$ 的标准摩尔体积
$X_i$	组元 $i$ 的摩尔分数
$Z$	配位数
$\gamma_i$	组元 $i$ 的活度系数
$\epsilon$	键能
$\eta$	经验熵参数
$\mu_i$	组元 $i$ 的化学势
$\nu$	1 摩尔溶质贡献的外来粒子的摩尔数
$\xi$	摩尔金属比
$\sigma$	键振动熵
$\Phi_i$	广义热力学势
$\omega$	经验焓参数
b. c. c.	体心立方
f. c. c.	面心立方
h. c. p.	六角密堆