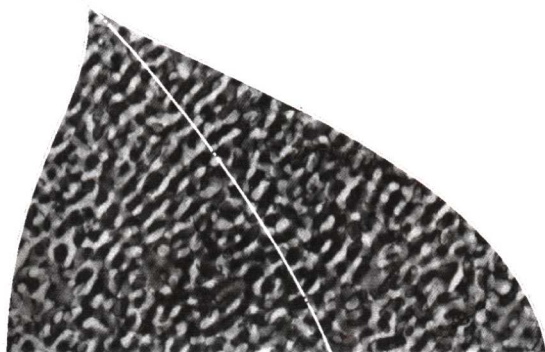




国外优秀科技著作出版专项基金资助



微观组织热力学

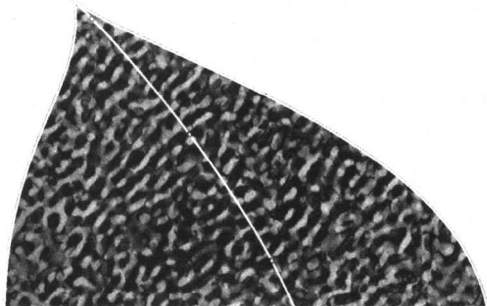
[日] 西泽泰二 (西澤泰二) 著
郝士明 译



化学工业出版社



国外优秀科技著作出版专项基金资助

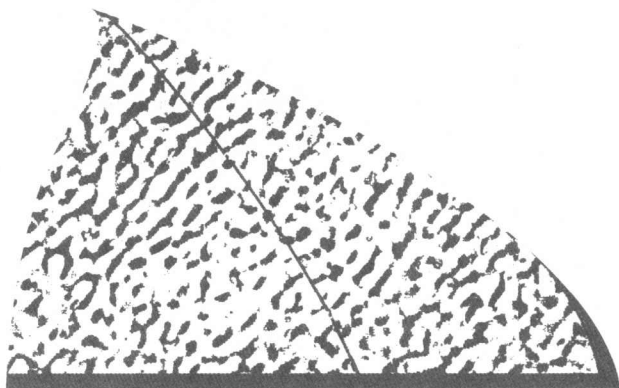


微观组织热力学

〔日〕西泽泰二（西澤泰二） 著

郝士明 译

藏书



化学工业出版社

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

微观组织热力学/[日] 西泽泰二著; 郝士明译.
北京: 化学工业出版社, 2006.5
ISBN 7-5025-8628-8

I. 微… II. ①西…②郝… III. 热力学
IV. 0414.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 040805 号

ミクロ組織の熱力学/西澤泰二 著
ISBN 4-88903-028-X

©2005 社团法人 日本金属学会

本书中文简体字版由日本金属学会授权化学工业出版社独家出版发行。
未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。

北京市版权局著作权合同登记号: 01-2005-5881

微观组织热力学

[日] 西泽泰二 著

郝士明 译

责任编辑: 窦 臻

责任校对: 顾淑云

封面设计: 九九设计工作室

*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市万龙印装有限责任公司装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 19 3/4 字数 322 千字

2006 年 9 月第 1 版 2006 年 9 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-8628-8

定 价: 45.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

国外优秀科技著作出版专项基金

FUND FOR FOREIGN BOOKS OF
EXCELLENCE ON SCIENCE AND TECHNOLOGY
(FFBEST)

管理委员会名单

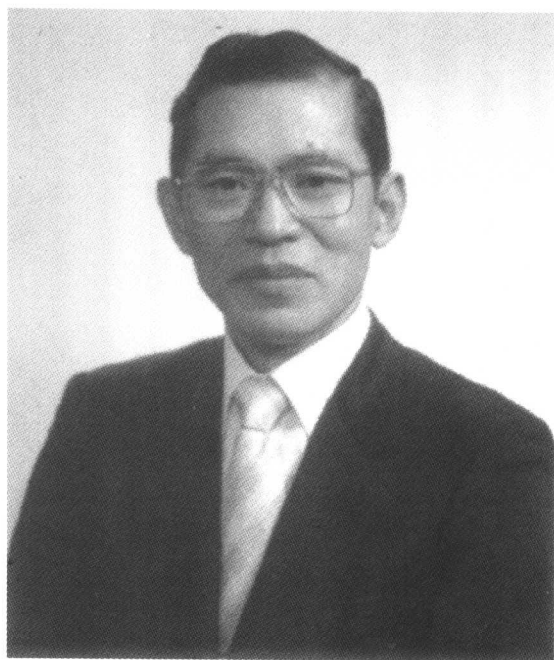
名誉主任：成思危 全国人大常委会副委员长
主任委员：谭竹洲 中国石油和化学工业协会名誉会长
副主任委员：李学勇 王心芳 阎三忠 曹湘洪
潘德润 朱静华 王印海 龚七一
俸培宗 魏 然

委 员(按姓氏笔画顺序排列)：

王子镐	王心芳	王印海	王光建	王行愚
申长雨	冯 霄	冯孝庭	朱家骅	朱静华
刘振武	杨晋庆	李 彬	李伯耿	李学勇
李静海	吴剑华	辛华基	汪世宏	欧阳平凯
赵学明	洪定一	俸培宗	徐 宇	徐静安
黄少烈	曹 光	曹湘洪	龚七一	盛连喜
阎三忠	葛 雄	焦 奎	曾宝强	谭竹洲
潘德润	戴猷元	魏 然		

秘 书 长：魏 然

副秘书长：徐 宇



著者 西泽泰二 (Taiji, Nishizawa) 教授

中文版序

中国的读者诸君：

拙作《微观组织热力学》的中文译本，通过贵国东北大学教授郝士明博士的辛勤努力终于得以出版了。我和郝君的亲密交往一直持续了长达二十多年的时间，所以，今天署有我们两个人名字的这本参考书能荣幸地为中国读者诸君所接纳，我感到由衷的高兴。

本书是日本金属学会的《现代金属学讲座丛书·材料篇》（共9卷）中的一卷，是为了材料领域的研究生和企业的年轻科技人员学习和参考而编撰的。虽然我尽可能做了平易的阐述，但如果仍有难于明白的事项时，我向读者推荐参考郝博士的著作^①。因为郝君的这部著作对于与实用材料有关的基本内容进行了十分细心的解说，所以我相信与本书作为姊妹篇来参照阅读，能够收到事半功倍的效果。

我最初学习热力学始于高中时代，只用第一和第二两个定律就能对森罗万象的事物加以解析，我当时产生的那种对精湛与明快的体验至今仍难以忘怀。不过，十几年之后的1964~1966两年间，我赴瑞典皇家工学院（RIT）留学，师从 Mats Hillert 教授^②，才真正懂得并亲身体会到热力学的根本价值在于被用来研究解决实际问题。本书中插入了93个例题，这些例题都是我在与研究生院的学生们以及企业研究所的工程师们的讨论过程中逐渐选择出来的。

谨祈本书对勤勉向学的诸位能有所帮助。

原著者 西泽泰二

2006年 初春

① 郝士明编著：《材料热力学》，化学工业出版社，2004年1月。

② Hillert 教授的中文版教科书《合金扩散和热力学》，M. 希拉特著，赖和怡、刘国勋译（冶金工业出版社，1984年），相信大家都会很熟悉的。

译者序

本书为西泽泰二教授的著作首次介绍到我国，但是与材料热力学有缘的各方学者对著者并不陌生。我国著名学者如赖和怡、王景唐、胡壮麒、张维敬、金展鹏、乔芝郁教授等都是著者不同时期的好友。译者相信，对著者多一些了解，将有助于更好地研究和阅读其作品，因此译者不揣浅陋，根据有限的了解向读者做概略介绍，并于书末列出了著者主要学术作品目录。

著者 1930 年生于日本东北的仙台市。1952 年毕业于日本东北大学工学部金属工学科，并进入该大学研究生院成为特别奖励研究生，1957 年修业完成并留校，任东北大学工学部金属材料工学科助手。1960 年晋升为助教授（相当于我国的副教授），1962 年获该大学工学博士学位。著者在 1964~1966 年的两年期间赴瑞典皇家工学院带薪进修，成为著名金属物理学者 M. Hillert 教授研究室的成员。1969 年晋升为教授。从此，著者与其父西泽恭助教授（曾任日本东北大学工学部长）、兄西泽润一教授（曾任日本东北大学校长）一起成为著名的学者世家。著者之子日本东北大学西泽松彦教授又将这一家传做了进一步延续。

从 1969 年至 1993 年退休止，西泽泰二教授主持东北大学“金属组织学”（后改称“材料组织控制”）讲座（研究室）近四分之一世纪之久，并使其一直处于世界各国同类研究室的前列，1993 年起该讲座由著者的学生石田清仁教授主持，事业继续不断发展。美国 Pennsylvania RSG 依据 Essential Science Indicators 数据库分析后公布，日本东北大学材料学科领域论文引用率在 2002~2004 年连续三年居世界同学科第一位，“材料组织控制”讲座是该学科的重要组成部分。

西泽泰二教授在主持材料组织学讲座期间，不仅在本科生、硕士生和博士生的培养方面倾注了大量心力，在科学研究方面也取得了卓越成就，这里简要回顾如下。

(1) 钢铁中碳化物、硫化物的组织学研究

20 世纪 50~60 年代，著者与佐藤知雄教授一起利用电解分离法对碳化物、硫化物的空间形态、晶体结构和化学成分等进行了系统的研究，这成为今天 EPMA 和 EDX 等定量组织学领域研究的先驱。这期间发表的 40 余篇高质量论文，产生了深远的影响，1970 年著者因此获得了日本钢铁协会的“俄国一论文奖”。我国著名钢铁材料专家、北京科技大学陈景榕教授曾评

价：对钢中碳化物研究贡献最大的是我国郭可信先生和日本佐藤教授研究组。后者所指正是上述研究工作。

(2) 多元系相图的热力学解析

从1964年以来，著者与 M. Hillert 教授一起，将实验、热力学解析与计算技术相结合，开拓了 Fe-C-M 三元系相图研究的新方法，成为后来 CALPHAD 相图计算领域的重要源头之一。不过，当时处于计算机普及的前夜，大量数据的相平衡计算著者竟是通过拨打算盘完成的，一时在学术界传为佳话。后来著者在磁性转变等二级相变与相平衡关系的研究方面，取得了一系列有重要价值的成果，为国际同行所称道，并且称由二级相变引起的特异两相分离为“Nishizawa horn（西泽角）”。1989年瑞典皇家工学院授予西泽泰二教授名誉工学博士称号，这是日本人首次获得瑞典的该项荣誉。1994年著者获得 CALPHAD-Gibbs-Triangle 奖。

(3) 扩散型相变的热力学解析

著者将珠光体转变等扩散型相变分解为碳原子扩散和界面（ γ 相/珠光体）移动两个过程，进而通过独特的界面研究方法，揭示了合金元素界面偏析的“拖曳效应”，成功地解决了 Mo 添加对珠光体转变抑制作用的分析。该研究在1971年和1977年两次获得日本金属学会论文奖。

(4) 关于钢铁材料组织控制的热力学解析

著者对 Ti、Nb、B 等微合金化所带来的组织变化机制进行了热力学解析，并进一步通过计算机模拟探讨了晶界钉扎效应，修正了 Zener 近似，建立了定量描述晶粒长大和粒子粗化的理论模型。该研究1985年获日本钢铁协会论文奖，1998年获日本金属学会论文奖。著者还获1998年度“本多纪念奖”。

(5) 组织控制与新材料开发

著者通过独特的组织控制手段成功地开发了①超级耐磨钢；②高韧性 NiAl 合金；③Ni-Al-Fe 形状记忆合金；④特殊性能铁素体不锈钢；⑤抗蠕变钢等新材料。著者2002年获得日本钢铁协会论文奖，2005年日本钢铁协会“俄国一奖”。

正是由于这些出色成就，使著者在国内外材料学界赢得了很高声望，1988~1990年担任日本钢铁协会副会长，1991~1992年担任日本金属学会会长。此外著者还担任国际合金相图委员会（APDIC）委员（1986~1995年），《CALPHAD》杂志编委（1980~2002年），《J. Phase Equilibria》杂志编委（1980~2001年）等。1991年西泽泰二教授受聘为我国东北工学院（今东北大学）名誉教授。

该书的写作历时6年之久，这不仅因为著者在退休后出任“住友金属工业”的特别顾问，肩负着对工程技术人员的理论指导，占用了较多时间，更由于著者严谨的治学态度。从本书中虽然能绰约看出当年授课讲义的影子，但是不仅篇幅已大幅度增加，而且内容也随材料科学的发展而更新和扩充。在这6年中著者数易其稿，一再精益求精。

我体会到《微观组织热力学》一书有如下几方面的特点。

首先，该书有高瞻远瞩的大局观。就专长而言著者是一位金属学家，但是，在材料科学已经发展成为“所有材料的科学”的今天，必须对“材料”整体有一个再认识。本书给出了“材料”区别于“物质”的划分原则，令人信服。在全书的理论解说和实例分析中也始终贯彻了这种不囿于金属，着眼于材料整体的思考。

其次，该书有洞鉴古今的历史感。著者从20世纪50年代初进入材料领域，半个多世纪以来著者亲历了材料科学从形成到成熟的全过程。本书历史地分析了材料的实际开发与热力学的关联，不仅对物质与材料科学的历史和微观组织探究史做了发人深思的回顾，而且在全书的阐述中一直贯穿着一位学者对前辈功绩的追怀与欣赏。

另外，该书富有选材的新颖性和解说的例证性。热力学是理论性和应用性都很强的科学，著者以其材料科学家和教育工作者的特有视角，善于把科学问题形象化，通过定量分析材料组织学的实例解说热力学理论。在长期的教学、科研实践中，在与工程技术人员的讨论中，著者积累了大量与材料组织学有关的热力学问题。在本书中，著者精心设计了180余套（300多幅）插图进行清晰的定量解答，使读者能够通过实际组织学问题的研究来学习掌握热力学理论知识。

希望本书能成为我国读者在学习和工作实践中的朋友。

郝士明

2006年3月

《现代金属学讲座丛书》发刊辞

迎着 21 世纪的来临, 新技术-新材料开发的声音忽然高扬起来。其实, 支撑延续数千年物质文明的主角应当是金属材料, 诸如青铜器时代, 铁器时代这些称呼就是明证。在继续向着航空-航天时代、电子时代、新能源时代迈进的今天, 以及从现在起进一步走向未来的途程中, 这个基本态势是不会改变的。从这个意义上讲, 今后, 以占据周期表一半以上的金属元素为基础的材料科学与技术的重要性还会不断地增强。

日本金属学会从创立以来, 已经历了半个世纪。这期间荟萃了从基础到应用的研究人才和技术人才, 他们不仅一直在我国金属事业的发展方面发挥着先导作用, 而且在最近迎来国际化的今天, 其活跃舞台的开阔度及规模的世界性也都在发展。这一时期, 材料科学与技术的进步幅度确实令人惊异。不过, 专门知识、信息的这种加速度式的发展也带来了另一种倾向, 这就是给知识体系的重新整合带来了混乱和困惑。

1954 年以来, 日本金属学会发行了新体制的金属讲座丛书, 从那时起经过二十余年的不断修订再版直至今天, 这套丛书在培育有志从事金属事业的青年学者方面所取得的功绩是不胜枚举的。但如前所述, 它因难以适应最近材料更新时代的要求而产生的各种问题也是不争的事实。因此, 本会策划进行全面修订, 出版发行这套《现代金属学讲座丛书》。已经出版了《熔炼篇》, 此后继续着手《材料篇》的编撰, 预定以年度计划形式逐年发行。本篇讲座的构成如下面所列, 这是由编撰责任人(见括弧内)所组成的编撰委员会(和泉 修任委员长)进行认真讨论后确定下来的。

《材料的结构与性能》(平野贤一), 《微观组织热力学》(西泽泰二), 《材料强度的原子理论》(木村 宏), 《有色金属材料》(和泉 修), 《电导体与半导体材料》(本间基文), 《磁性与介电材料》(本间基文), 《原子能材料》(诸住正太郎), 《金属表面物性工学》(江岛辰彦), 《铸造凝固》(井川克也), 《金属加工》(和泉 修)。

期待着本篇讲座丛书将成为新时代材料开发的里程碑。

日本金属学会会长 井垣谦三

1985 年 2 月

追记

计划完成后，本会为了促进其施行，对整个出版计划又进行了全面修改，结果是：第6卷《电导体与半导体材料》与第7卷《磁性与介电材料》暂停出版，第2卷《材料组织》改成《微观组织热力学》。

《现代金属学讲座丛书·材料篇》已出版的书目^①

- 第1卷 《材料的结构与性能》
- 第2卷 《微观组织热力学》
- 第3卷 《材料强度的原子理论》
- 第4卷 《钢铁材料》
- 第5卷 《有色金属材料》
- 第8卷 《原子能材料》
- 第9卷 《金属表面物性工学》
- 第10卷 《铸造凝固》
- 第11卷 《金属加工》

① 本社只翻译出版其中第2卷。

序

所有材料，无论是木材等天然材料，还是人工新材料都具有各自的内部结构，即微观组织。

这种“微观组织”的研究，是以 1863 年 H. C. 索拜对钢铁材料进行的显微镜观察为起点而逐步展开的。到了 20 世纪的 50 年代初，金属组织学 (Metallography) 便已经出现了，而且在这之后，陶瓷和聚合物的微观组织学也突飞猛进地发展起来，迅速地出现了一个横向研讨不同种类的所有材料的材料科学 (Materials Science)。

关于“微观组织”研究的另一条主线是 1875 年由 J. W. 吉布斯创始的“异相平衡热力学”研究。但是，热力学这门学问最初是以“热和能的控制”为主题而诞生的科学，是以诸如能量、熵和化学势等无法直接看见的抽象概念作为研究对象的。因此，在那个时代，志在材料开发的学生们，对热力学可能并不会有什么特别的亲近感。

但是，时至今日情况大变，被称作“材料地图”的多元平衡相图与热力学的密切关系已无需多说了，就是“沉淀析出”和“共析相变”这样的微观组织转变也可以在热力学的引导下通过电脑来进行计算，并根据计算绘出图形，加以预测。所以说，目前已经进入了这样一个时代：要把热力学从“微观组织学”中抽掉已经是不可能的了。

为了适应形势的这种快速变化，本书的书名由最初确定的《材料组织》，变成了现在的《微观组织热力学》。此外，本书还舍弃了通常的叙述习惯，采用了针对相关例题的解答方式。我们相信，在理解和掌握热力学原理方面，与单纯记忆基本定律相比，通过实例来进行学习应该是更有效的方法。

如果本书能够在材料的研究开发方面对读者有所帮助的话，我们将深感欣慰。

《现代金属学讲座丛书·材料篇》编撰委员会委员长

和泉 修

2005 年 2 月

目 录

1 绪论	1
1.1 物质和材料	1
1.2 物质科学小史	3
1.2.1 德谟克利特的原子论	3
1.2.2 近代化学的诞生	3
1.3 微观组织学的形成	4
1.3.1 微观组织的发现	4
1.3.2 从观察到科学	7
1.4 材料科学之花的绽放	8
1.4.1 钢铁材料的进步	8
1.4.2 合成聚合物和陶瓷材料的跃进	9
1.4.3 材料科学的形成与发展	10
参考文献	10
演练习题	10
备忘之页 (1) 魔法杖 (玻璃纤维强化塑料 GFRP)	12
 2 纯物质的自由能	13
2.1 与微观组织有关的能量	13
2.1.1 能量的单位	13
2.1.2 原子·分子的能量和宏观能量	15
2.1.3 热容与相变焓	18
2.2 熵和自由能	22
2.2.1 热平衡时的稳定条件	23
2.2.2 波尔兹曼关系式	26
2.2.3 麦克斯韦-波尔兹曼分布定律 (M-B 统计)	27
2.3 晶体热振动的统计热力学	31
2.3.1 热振动的能量	31
2.3.2 热振动熵和自由能	35
2.4 磁性转变的热力学 (铁将二次固化!!)	37
2.4.1 铁磁性材料的磁畴组织	37
2.4.2 铁磁体的磁化和磁性转变	38

2.4.3 伊辛模型的磁性转变解析	39
2.4.4 纯铁的 A_3 点相变的热力学	42
2.5 非晶相的自由能 (第2章的代结束语)	45
2.5.1 非晶态是固相还是液相?	45
2.5.2 非晶相是稳态相还是亚稳相	46
参考文献	48
演练习题	49
备忘之页 (2) 通过超高压“合成”金刚石	51
3 溶体的热力学	52
3.1 溶体、混合体、化合物	52
3.1.1 原子-分子的混合方式	52
3.1.2 组元、系统、成分坐标	53
3.1.3 溶体和混合体的熵	54
3.2 正规溶体模型的自由能近似	57
3.2.1 最近邻假设和随机分布假设 (B-W-G 模型的基本假设)	58
3.2.2 固溶体焓的 B-W-G 近似	58
3.2.3 固溶体熵的 B-W-G 近似	61
3.2.4 固溶体自由能的 B-W-G 近似	62
3.3 亚点阵模型的自由能近似	63
3.3.1 III-V 族化合物溶体的自由能	64
3.3.2 间隙式溶体的自由能	67
3.4 化学势	70
3.4.1 偏摩尔量	70
3.4.2 溶质原子的活度与活度系数	73
3.5 溶质原子的非随机分布	78
3.5.1 间隙式原子 (I) 和置换式原子 (S) 的 I-S 结合	78
3.5.2 I-S 结合能 ($\Delta\epsilon_{IS}$) 的预测	80
参考文献	82
演练习题	82
备忘之页 (3) 休姆-罗塞里的“15%定律”	85
4 相图的热力学	86
4.1 两相平衡的基本法则	86
4.1.1 公切线法则	86

4.1.2	向多元系的扩展	89
4.1.3	吉布斯相律	93
4.2	液相线和固相线	95
4.2.1	连续互溶型相图	95
4.2.2	低浓度区的液相线和固相线	96
4.2.3	化合物的初晶线(液相线)	98
4.3	溶解度线(固溶度线)	100
4.3.1	相互溶解度线	100
4.3.2	化合物的溶解度线	101
4.3.3	化合物的溶解度积	102
4.4	两相分离曲线	105
4.4.1	溶解度间隙与失稳分解曲线	105
4.4.2	岛状溶解度间隙(MGI)	109
	参考文献	114
	演练习题	114
	备忘之页(4)陶瓷的相图	117
5	界面的热力学	118
5.1	表面和界面的能量	118
5.2	吉布斯-汤姆孙效应	122
5.2.1	肥皂泡实验	122
5.2.2	微粒子的相变温度和相变压力	123
5.2.3	微粒子的溶解度	126
5.3	晶界偏析的热力学	127
5.3.1	单层吸附与多层吸附	128
5.3.2	麦克林晶界偏析公式	129
5.3.3	“晶界相模型”对晶界偏析的解析	131
5.3.4	晶粒超细化与晶界偏析的关系	135
5.4	界面的“粗糙度”和迁移率	136
5.4.1	平滑界面和粗糙界面	136
5.4.2	吸附生长和沿晶面生长	140
5.4.3	界面迁移率的动力学描述	141
5.4.4	凝固速度的解析	143
5.5	晶粒长大的热力学	145
5.5.1	纯物质中的晶粒长大	145

5.5.2 溶质原子的拖曳作用	148
5.5.3 弥散粒子的晶界钉扎作用	151
参考文献	155
演练习题	156
备忘之页 (5) 透明氧化铝的烧结	159
6 扩散的热力学	160
6.1 布朗运动与扩散	160
6.1.1 无规行走模型	160
6.1.2 关于布朗运动的爱因斯坦表达式	162
6.2 菲克扩散定律	163
6.2.1 第 1 定律和第 2 定律	163
6.2.2 扩散定律的解析实例	166
6.3 固相扩散的再研究	169
6.3.1 克根道尔效应	170
6.3.2 互扩散系数的浓度依存性	171
6.3.3 上坡扩散现象	173
6.3.4 菲克扩散定律的热力学修正	175
6.4 扩散机制与扩散系数	178
6.4.1 扩散系数的振动频率因子及激活能	178
6.4.2 空位型扩散和间隙型扩散	179
6.4.3 表面扩散和晶界扩散	183
参考文献	185
演练习题	185
备忘之页 (6) 扩散通道	188
7 有序化的热力学	189
7.1 有序化现象	189
7.1.1 微观组织的有序化	189
7.1.2 短程有序化	190
7.2 B-W-G 模型对 CuZn 型有序化的解析	194
7.2.1 亚点阵与有序度	194
7.2.2 有序化引起的焓和熵的变化	195
7.2.3 平衡有序度	196
7.3 B-W-G 模型对 Cu ₃ Au 型有序化的解析	200

7.3.1	有序度与原子对的数目	201
7.3.2	有序化引起的自由能变化	202
7.3.3	平衡有序度的不连续变化	202
7.4	有序化引起的两相分离	205
7.4.1	有序化与两相分离的共生	205
7.4.2	考虑次近邻原子的 B-W-G 模型对有序化的解析	205
7.4.3	考虑有序化的岛状溶解度间隙	209
	参考文献	212
	演练习题	213
	备忘之页 (7) 反转型两相分离的功效	215
8	形核的热力学	216
8.1	形核的基本问题	216
8.1.1	小滴法实验	216
8.1.2	均匀形核 (自发形核)	217
8.1.3	不均匀形核 (界面形核)	223
8.2	溶体中的均匀形核	226
8.2.1	溶体中的浓度起伏	226
8.2.2	溶体中的形核驱动力	227
8.2.3	溶体中临界晶核的半径与形核率	229
8.3	变质处理的形核	231
8.3.1	通过变质控制初晶形态	232
8.3.2	通过变质细化凝固组织	234
8.4	固体中的形核	237
8.4.1	析出核与析出团簇的生成	238
8.4.2	GP 区的生成	240
	参考文献	243
	演练习题	244
	备忘之页 (8) GP 区的真身	248
9	组织转变的热力学	249
9.1	组织变化概观	249
9.1.1	组织变化的种类	249
9.1.2	组织变化的进度	251
9.2	约翰逊-迈尔 (JMAK) 方程	253