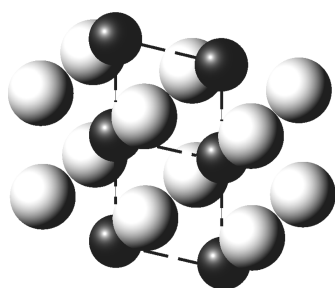


材 料 热 力 学

郝士明 编著



化 学 工 业 出 版 社

材料科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

材料热力学 / 郝士明编著. —北京:化学工业出版社,
2003.8

ISBN 7-5025-4738-X

. 材... . 郝... . 材料力学—热力学
. O414.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 073970 号

材料热力学

郝士明 编著

责任编辑: 窦臻

责任校对: 李林

封面设计: 蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
材料科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

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

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787 毫米×960 毫米 1/16 印张 23 字数 367 千字

2004 年 1 月第 1 版 2004 年 1 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4738-X/TQ · 1800

定 价: 42.00 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

材料学的核心问题是求得材料成分-组织结构-各种性能之间的关系。问题的前半部分，即材料成分-组织结构的关系要服从一个基本的科学规则，这个规则就是材料热力学。在材料的研究逐渐由“尝试法”走向“定量设计”的今天，材料热力学的学习尤其显得更加重要。虽然在本书中不一定能找到设计某种特定材料的具体答案，但会让读者了解到任何材料设计者必须懂得的知识。

本书是以作者多年为东北大学、中科院金属研究所、钢铁研究总院的材料类硕士研究生讲授“合金热力学”、“材料热力学”的讲稿为基础整理而成的。讲稿的大部分内容还在沈阳工业大学试用过。由于各单位的学时不同，对课程的要求又时有变化，以致经多年的演变，自然形成了现在的内容结构。由于感到它大体反映了作者对近二十年材料热力学发展的认识与理解，也由于作者认为各大学的同类课程可以保留一些自己的特点，所以这次整理基本上保持了原貌。

本书没有专辟章节介绍热力学的基本规律，而把内容的重点放在应用这些规律于材料学问题的研究分析上，这一方面是尽可能为应用问题腾出必要的篇幅，另一方面也由于已经有很多涉及化学热力学内容的优秀著作，使作者感到在介绍这些规律上难有作为。因此便只将这些著作列于每章之末，以便读者必要时参阅。

作者是材料工作者，讲授“材料热力学”的过程也正是作者学习热力学方法，并将其应用于研究工作实践的过程，所以本书可能会带上一些特有的色彩和局限。希望读者在阅读时，既能注意从中汲取有益的经验，又能最大限度地免受作者局限性的束缚。因为至少在内容的取舍上，作者没有面面俱到，而更重视知识的系统性和连贯性。

对于不同的读者或讲授者，作者建议可以选择不同的章节。不一定要从头到尾全部通读，特别是第 8、第 9、第 10 三章可以根据需要取舍。作者根据材料热力学课程设置的初

衷，结合自己的学习和体会尽量编入了一定数量的与新材料研究有关的例题和习题，供读者练习与思考。在本书的写作过程中，注意了对例题和课文讲解的细化，以尽量适应读者的自学。所以，即使学时不多或者希望完全自学时，只要有一定物理化学的知识基础，本书的全部内容都适于作为自学教材。

本书的出版受到东北大学研究生院教材建设基金和材料与冶金学院的积极支持和鼓励，谨在此表示衷心的感谢。由于作者学识所限，加之成书仓促，疏漏之处，料难避免，敬祈读者与专家不吝赐教。

作者识于东北大学铁晶画屋

二〇〇三年八月

绪 论

材料热力学是经典热力学和统计热力学理论在材料研究方面的应用，其目的在于揭示材料中的相和组织的形成规律。固态材料中的熔化与凝固以及各类固态相变、相平衡关系和相平衡成分的确定、结构上的物理和化学有序性以及各类晶体缺陷的形成条件等是其主要研究对象。

现代材料科学发展的主要特征之一是对材料的微观层次的认识在不断进步。利用场离子显微镜和高分辨电子显微镜把这一认识推进到了纳米和小于纳米的层次，已经可以直接观察到从位错形态直至原子实际排列的微观形态。但这些成就也有可能给人们造成一种误解，以为只有在微观尺度上对材料的直接分析，才是深刻把握材料组织结构形成规律的最主要内容和最主要途径；以为对那些熵、焓、自由能、活度等抽象的概念不再需要更多地加以注意。其实不然，不仅热力学的主要长处正在于它的抽象性和演绎性，而且现代材料科学的每一次进步和发展都一直受到经典热力学和统计热力学的支撑和帮助。因此可以说，材料热力学的形成和发展正是材料科学走向成熟的标志之一。附表给出了材料热力学的发展与材料科学发展的历程和时间表。可以看出工业技术的进步在拉动材料热力学的发展，而材料热力学的发展又在为一个技术进步准备基础和条件。

1876 年 Gibbs 相律的出现可以认为是经典热力学的一个重要的里程碑。从这时起，刚刚开始不久的关于材料组织的研究，便有了最基本的理论指导。1899 年 H.Roozeboom 把相律应用到了多组元系统，把理解物质内可能存在的各种相及其平衡关系提升到了理性阶段。其后，Roberts-Austen 通过实验构建了 Fe-Fe₃C 相图的最初的合理形式，使钢铁材料的研究一开始就有理论支撑。20 世纪初 G.Tamman 等通过实验建立了大量金属系相图，有力地推动了合金材料的开发，被认为是那个时代材料研究的主流基础性工作。稍后出现的经验性溶体理论和 20 世纪 30 年代 W.L.Bragg 和 E.J.Williams 利用统计方法建立的自由能理论，使热力学的分析研究有可能与对材料结构的有序性

等微观认识结合起来，意义十分巨大。50年代初 R.Kikuchi 提出了关于熵描述的现代统计理论，实际上已经逐渐在探索把热力学与第一原理（First principle）计算结合起来的可能性。60年代初 M.Hillert 等关于非平衡系统热力学的研究，导致了失稳分解（Spinodal 分解）研究领域的出现，极大地丰富了材料组织形成规律的认识。

20 世纪 70 年代由 L.Kaufman、M.Hillert 等倡导的相图热力学计算，使金属、陶瓷材料的相图特别是多元相图的研究走进了一个新的发展时期。在热力学数据库支持下相图计算的逐渐成熟，形成了一种相平衡研究的 CALPHAD 模式。其意义更在于这使材料的研究逐渐在结束尝试法（Trial and error）阶段，而步入根据实际需要进行材料设计的时代。60 年代中期出现的经验合金设计的 PHACOMP 模式已经可以逐渐由 CALPHAD 模式所取代。如果把 Sorby 用光学显微镜来研究钢铁的组织作为材料科学的开始的话，而把材料设计的出现看做是材料科学的成熟，其间大约经历了一个世纪。这一个世纪中材料热力学一直都扮演着十分重要的角色。

A. Einstein 曾经这样评论热力学理论：“一种理论的前提的简单性越大，它所涉及的事物的种类越多，它的应用范围越广，它给人们的印象也就越深。因此经典热力学给我造成了深刻的印象。我确信，这是在它的基本概念可以应用的范围内绝不会被推翻的惟一具有普遍内容的物理理论。”

本书的内容设计是假定读者已经从物理化学或物理学等课程中熟悉了热力学的基本概念和主要内容。因此不再论证这些概念和内容。在书中将主要介绍经典热力学和统计热力学在应用于分析和解决材料学问题时所产生的具体形式或特殊形式、解决和处理问题的方法以及一些重要的结论。内容以平衡态为主，也涉及部分次级平衡（亚稳平衡态）和不可逆过程的问题。

如前所述，材料热力学是热力学理论在材料研究、材料生产活动中的应用。因此这是一门与实践关系十分密切的科学。学习这门课程，不能满足于理解了书中的内容，而应当多进行一些对实际的材料学问题的分析与计算，开始可以是一些简单的，甚至是别人已经解决的问题，然后由易渐难，循序渐进。通过不断的实际分析与计算，一定会增进对热力学理论的理解，加深对热力学的兴趣，进而有自己的心得和成绩。

附表 材料热力学的相关大事年表

年 代		实 验	理 论	相 关 事 件
1800~1849	1800	Seebeck：热电偶	Avogadro：分子论	钢本质的研究
	1811			
	1821			合金钢研究开始
1850~1899	1850	Sorby：光学显微镜观察组织	Mendeleev：元素周期律 Gibbs：相律 Boltzmann：统计热力学	铝青铜开发
	1864			切削工具钢开发
	1871			半导体研究开始
	1876			硅整流器诞生 碱性转炉诞生 电解铝成功
	1885	Le Chatelier：热分析		
1900~1949	1900	Roberts-Austen：铁-碳相图	Van Laar 相图类型计算 Bragg-Williams：有序化理论 Hume-Rothery：合金相理论 Zener：磁性影响项	稀土金属还原
	1908	Westgren：高温 X 射线衍射		高速钢发明
	1920			硬质合金发明
	1930			Bain：T-T-T 曲线
	1940	Klinger-Koch：微量相成分分析		钛还原成功 ENIAC 计算机出现
1950~	1950	Heidenreich：透射电镜出现	Kikuchi：CVM 方法	IC 出现
	1960	Castain：EPMA	Hillert：双亚点阵模型	PHACOMP 出现
	1970			Kaufman：CALPHAD 起步
	1980			THERMO-CALC
	1990			各类热力学数据库

绪论

中文索引

说明：本索引中有些标目在正文中以英文形式出现如
阿伏加德罗常数在正文第 12 页中为“Avogadro 常数”。

A	
阿伏加德罗常数	12, 49, 113, 118, 129
爱因斯坦特征温度	19
奥氏体形成元素	104

B	
半导体	197
本征性质	256
变分	260
标准摩尔生成焓	78
标准状态	78
表面张力	151
玻尔兹曼常数	12
玻尔兹曼方程	10
玻璃化温度	302
布拉格-威廉近似	112
布拉格-威廉统计理论	52
步进规则	288

C	
材料热力学数据库	337, 341
材料设计	322
长程有序	112
尝试法	322
超导-常导转变	161
纯组元	96

磁化率	39
磁性转变	39, 162
磁有序度	39
次级相平衡	285

D	
代位-间隙式固溶体	199
单质	78
单组元	4
等效关系	253
第二相	149
第一性原理	247
电子能级	328
端际固溶体	94
对近似	250
多组元化合物	182
多组元溶体	182
多组元相	182

E	
二级相变	159

F	
反铁磁	161
非晶态	295
非晶态合金	302
非晶态形成能力	303
分配比	88, 101, 103, 232, 325

负熵 262
附加压力 151

G

概率变量 250
高压相图 292
公切面 188
公切线法则 84
功 7
共轭线 313
共格应力 279
孤立系统 7
固溶体 48
固溶体的分解 145
归一化 250
过冷度 297
过冷效应 311
过冷液体 303
过剩自由能 52, 130

H

合金集团 340
合作现象 122
赫斯定律 78
亨利定律 72, 222
互易固溶体 195
互易化合物 195
互易系相互作用能 195
化合物 78
化学计量比化合物 183, 219, 268, 271
化学势 65
化学势过剩项 94
环境 6
回火 150
混合律 58
混合熵 50, 125
混合物 57
活度 65, 70, 131, 188

活度系数 71, 189
活度相互作用系数 189

J

基尔霍夫定律 78
基准合金 312
基准态 70
激活能 11, 13
吉布斯-杜亥姆方程 202, 234
吉布斯-亥姆霍兹方程 34, 79
吉布斯-汤母孙公式 155
吉布斯相律 212
集团变分法 247
几何密排相 323
计算相图 322, 345
间隙固溶体 126
键 118
键级 328
键能 130
结点点阵 125
晶核 150
晶间偏析 177
晶界相 177
晶内相 177
居里温度 39, 143, 163, 164
局域平衡 306
巨势 263
巨势-相对化学势曲线 267

K

可逆过程 8
克拉佩龙方程 28
克劳休斯-克拉佩龙方程 29
空位 9
空位浓度 11
空隙点阵 125
空隙亚点阵 125
扩散偶法 306

L		平均电子空位浓度	323
		普朗克常数	17
		Q	
拉乌尔定律	73, 229	强度性质	13
里查得经验定律	12, 89, 159	区域熔炼	88
理论相图	334		
理想溶体	48	R	
理想溶体近似	48	热力学参数评估	337
粒子混合系统	48	热力学参数优化	336
两相分离	174	热力学第二定律	5
临界电子空位浓度	327	热力学第三定律	15
卵状粉末	300	热力学第一定律	7
M		热容	13
马氏体点	142	热容量	6
麦克斯韦方程	8	热熵	119
密排结构	4	热效应	77
摩尔分数	66	容量性质	13
摩尔巨势	264	溶解度	94
摩尔体积	153	溶解度积	222
N		溶解度间隙	55, 59, 61
内能	7, 117	溶解度间隙岛	186
尼尔温度	26, 292	溶体	62
凝固潜热	290	熔化焓	291
凝固熵	290		
牛顿-拉普松迭代法	234	S	
浓度起伏	145	熵	6
浓度三角形	183	熵因子	96
P		上坡扩散	69
配位数	130	深共晶	303
配置熵	247	深亚稳共晶	303
膨胀系数	161	生成焓	77
偏离度	114	生成自由能	77
偏摩尔量	65	失稳分解	55, 61, 145
偏析系数	180	石墨化	229
平衡态	6	实体亚点阵	125
平衡态判据	83	实验相图	333
平均 d 电子能级	329	收敛引理	274

疏排结构 4
 双亚点阵模型 112
 顺磁-无序态 176
 顺磁-有序态 176
 斯特令公式 10, 41
 随机混合 50

T

钛处理钢 228
 碳活度 71, 131, 202, 229
 碳活度影响因子 202
 特鲁顿定律 159
 体系 6
 铁磁-顺磁转变 161
 铁磁-无序态 176
 铁磁-有序态 176
 铁素体形成元素 104
 拓扑密排相 99, 323

W

外插规律 291
 微观组态数 10
 稳态平衡 286
 无扩散相变 138
 无铅微焊材料 343

X

西泽角 172
 析出 149
 稀溶体 72, 98
 系综 256
 线性化合物 125, 213
 相变驱动力 34, 138, 148
 相对化学势 263
 相互作用参数^{*} 52
 相互作用能 52
 相计算 322
 相平衡 83
 相稳定化参数 101, 103, 139

相消失 311
 形核驱动力 148

Y

亚点阵 113
 亚稳固溶体 146
 亚稳化合物 150
 亚稳区 146
 亚稳态相平衡 285
 亚稳相 285
 亚稳相图 286
 亚正规溶体模型 62
 液固相线极值 89
 依辛模型 20
 有序度 113, 252
 有序化 56, 248
 有序-无序转变 119
 原子对 250
 原子集团 247

Z

正规溶体近似 52
 正规稀溶体 230
 正平衡 317
 中间化合物 94
 中间相 94
 仲平衡 317
 状态函数 5
 准化学平衡法 248
 准静态过程 15
 自发磁化 39
 自然迭代法 273
 自由度 193
 自由能 4
 自由能-成分图 48
 自由能序列 289
 最近邻 250
 - 族半导体 347

内容提要

本书重点介绍了经典热力学和统计热力学理论在揭示材料中的相和组织形成规律方面的应用，注意通过材料问题实例来使读者理解和掌握热力学的基本规律。全书共分 10 章，由浅入深地讨论单组元系、二组元系和三组元以上的多组元系材料的相形成规律和相平衡问题；相变的热力学问题；重要的溶体模型和集团变分模型；亚稳、局域等次级相平衡以及材料设计与热力学等问题。内容自成体系而且富有特色，并附有涉及领域广泛的材料研究的实例和习题，书后还列有英文、中文索引，方便读者阅读、检索。本书可供材料科学与工程、材料加工与成型、材料物理与化学以及冶金、机械、力学等方面的科技人员阅读与参考，也可以作为高等院校的高年级学生和研究生的教学用书。

英文索引

说明：本索引中有些标目在正文中以中文形式出现，
如 Activity 在正文第 70 页为“活度”。

Activation energy	11	Chemical potential	65
Activity	65, 70, 131, 188	Clapeyron equation	28
Activity coefficient	71, 188	Clausius-Clapeyron equation	29
Activity interaction parameter	189	Close Structure	4
Additional pressure	151	Cluster	247
Alloys group	340	Cluster variation method(CVM)	247
Amorphous alloy	302	Coherent stress	279
Amorphous formation ability	303	Common tangent face	188
Amorphous state	295	Common tangent law	84
Anti-ferromagnetic	161	Compound	77
Average d electron level	329	Concentration triangle	183
Average electron-vacancy concentration	323	Concentration undulate	145
Avogadro constant	12, 49, 113, 118	Configurational entropy	247
		Convergence lemma	274
Berthollide	183	Cooperation phenomenon	122
Bethe approximation	247	Coordination number	118
Boltzmann constant	12	Critical electron-vacancy concentration	325
Boltzmann equation	10	Crystal nucleation	150
Bond	118	Curie temperature	39, 143, 163, 164
Bond energy	130		
Bond order	328	Daltonide	183
Bragg-Williams statistical theory	52	Debye heat capacity theory	13
Bragg-Williams approximation	112	Debye temperature	19
Bragg-Williams- Gorsky approximation	112	Decomposition of solution	145
		Deep eutectic	303
CALPHAD	322	Deep metastable eutectic	303
Carbon activity	71, 201, 229	Degree of freedom	193
Carbon activity factor	201	Degree of supercooling	297
		Departure degree	114

Diffusion couple method	306	Gibbs-Duhem equation	202 , 234
Diffusionless transformation	138	Gibbs-Helmholtz equation	34 , 79
Dilute solution	72 , 98	Gibbs-Thomson formula	155
Distribution ratio	88 , 101 , 103 , 232 , 325	Grain boundary segregation	177
Driving force for phase transformation	34 , 138 , 148	Grain inner phase	177
Egg type powder	300	Grand potential	263
Einstein heat capacity	13 , 18	Grand Potential-Opposite chemical potential curve	267
Einstein temperature	17	Graphitization	237
Electron levels	328	Glass transition temperature	303
Ensemble	256	Ground state	70
Enthalpy of formation	77	G-X diagram	52 , 69
Entity sublattice	125	Heat capacity	6 , 13
Entropy	6	Heat effect	77
Entropy factor	96	Heat entropy	119
Equilibrium state	6	Helmholtz free energy	8 , 255
Equilibrium state criterion	83	Henry' law	72 , 222
Equivalent relation	253	Hess' Law	78
Excess chemical potential	94	High pressure phase diagram	292
Excess free energy	52 , 129	Ideal solution	48
Expand coefficient	161	Ideal solution approximation	48
Experimental phase diagrams	333	Intensive properties	13
Extensive Properties	13	Interaction energy	52
Extrapolate rule	291	Interaction parameter	52
Extremum of liquidus and solidus	89	Internal energy	7 , 118
Ferromagnetic disorder state	176	Interstitial solid solution	125
Ferromagnetic order state	176	Intrinsic property	256
Ferromagnetic-paramagnetic transition	161	Ising model	20
First law of thermodynamic	7	Isolated system	6
First principle	247	Kirchhoff law	78
Free energy hierarchy	289	Linear compound	125 , 213
Free energy of formation	77	Local phase equilibria	306
Geometrically close packed phase	323	Long-range ordering	114
Gibbs free energy	4	Lower order phase equilibria	285
Gibbs phase rule	212		

Magnetic order parameter	39	Nucleation driving force	148
Magnetic transition	42 , 162	Number of microcosmic state	10
Magnetization coefficient	39	Open structure	4
Master alloy	312	Opposite chemical potential	263
Material design	322	Order-disorder transition	119
Materials thermodynamics data		Ordering	56
base	337 , 341	Ordering degree	113 , 252
Maxwell equation	8	Orthoequilibrium	317
Melting enthalpy	291	Pair approximation	250
Metastable compound	150	Pairs	250
Metastable phase	285	Paraequilibrium	317
Metastable phase diagram	286	Paramagnetic order state	176
Metastable phase equilibria	285	Paramagnetic-disorder state	176
Metastable range	146	Partial molar quantity	65
Metastable solid solution	146	Particle mixing system	48
Middle compound	94	Pb-free microsolders	343
Middle phase	94	PHACOMP	322
Minus entropy	262	Phase disappear	311
Miscibility gap	55 , 59 , 61	Phase equilibrium	83
Miscibility gap island	186	Phase stabilization	
Mixing entropy	50 , 262	parameter	101 , 103 , 139
Mixture	57	Phase transformation free energy	101
Mixture law	58	Planck's constant	17
Molar fraction	66	Precipitation of second phase	149
Molar grand potential	264	Probability variable	250
Molar volume	153	Pure component	96
M ₅ Temperature	142	Quasi-chemical method	248
Multicomponent compound	182	Quasistatic Process	15
Multicomponent phase	182		
Multicomponent solution	182		
		Random mixing	50
Natural iteration method	273	Raoult' law	73 , 229
Nearest -neighbouring	250	Reciprocal compound	195
Neel temperature	26 , 292	Reciprocal solid solution	195
Newton-Raphson iteration	234	Reciprocal system interaction energy	195
Nishizawa horn	172	Regular dilute solution	230
Normalize	250	Regular solution	52

Regular solution approximation	52	T ₀ Line	140 , 142
Replace-interstitial solid solution	199	TCP, Topologically close packed phase	99 , 323
Reversible process	8	Tempring	150
Richard law	12 , 89 , 159	Theoretical phase diagrams	334
Second law of thermodynamic	5	Thermodynamic parameter evaluation	337
Second order transition	159	Thermodynamic parameter optimization	336
Segregation coefficient	180	Third law	15
Semiconductor	197	Tie line	317
Simple substance	78	Titanium treat steel	228
Single component	4	Topological close phase	99
Site lattice	125	Trial and error	322
Solid solution	48	Trouton law	159
Solidification enthalpy	290	Two phase separate	174
Solidification entropy	290	Two sublattice model	125
Solubility	94		
Solubility product	222	Up-hill diffusion	69
Solution	48		
Spinodal decomposition	55 , 145	Vacancy	9
Spontaneous magnetization	39	Vacancy concentration	11
Stable equilibrium	286	Variation	271
Standard molar enthalpy of farmation	78	Void lattice	125
Standard state	78	Void sublattice	125
State function	5		
Step rule	288	Work	7
Stirling formula	10		
Stoichiometric compound	183 , 219 , 268 , 271	Zener-Hillert-Nishizawa method	206
Sublattice	113	Zincblende compound	347
Sub-Regular solution model	64	Zone melting	88
Superconduct- generally conduct transition	161		
Supercooling effect	311	α former	104 , 140
Supercooling liquid	303	γ former	104 , 140
Surface tension	151	- compound semiconductor	347
System	6		

目录

前言	
绪论	1
1 单组元材料的热力学	4
1.1 引论	4
1.2 Gibbs 自由能	5
1.3 相变的体积效应	7
1.4 热容	13
1.5 由热容计算自由能	20
1.6 单元材料的两相平衡	27
1.7 Gibbs-Helmholtz 方程	34
1.8 磁性转变的自由能	39
2 二组元相	48
2.1 理想溶体近似	48
2.2 正规溶体近似	52
2.3 溶体的性质	55
2.4 混合物的自由能	57
2.5 亚正规溶体模型	62
2.6 化学势与活度	65
2.6.1 化学势	65
2.6.2 化学势与自由能-成分图 (G_m - X 图)	67
2.6.3 活度	70
2.7 化合物相	77
3 二组元材料的热力学	83
3.1 两相平衡	83