



# 《材料热力学及应用》

《材料科学与工程学科硕士研究生用》

# 目 录

## 第一部分：材料热力学基本原理 (8学时)

### 第一章 绪论 (2学时)

### 第二章 材料热力学基础 (6学时)

# 目 录

## 第二部分：材料热力学在材料科学中应用 (32学时)

### 第三章 相图热力学 (8学时)

### 第四章 相变热力学 (8学时)

### 第五章 材料设计与热力学 (8学时)

### 第六章 材料中一些物理现象热力学解释 (8学时)

## 第二部分

# 材料热力学在材料科学中应用

# 第三章 相图热力学

3.1 材料相图计算 (2学时)

3.2 不锈钢相图及应用 (3学时)

3.3 镁合金相图及应用 (2学时)

3.4 永磁材料相图及应用 (1学时)

## 第三章 相图热力学

材料的性质除了与化学组成有关外，还取决于其显微组织结构，即其中所包含的每一相的组成、数量和分布。

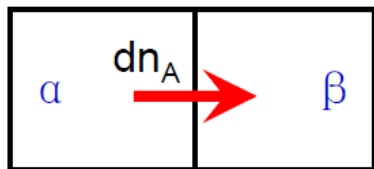
研究材料显微组织结构的形成，需要综合考虑热力学、动力学的因素。

相平衡为从热力学平衡角度判断系统一定热力学条件下所趋向的最终状态提供了十分有用的工具。

# 第三章 相图热力学

## 自由能--成分曲线合成相图

## 无限互溶匀晶相图



$$dG^i = -SdT + Vdp + \mu_A^i dn_A^i + \mu_B^i dn_B^i$$

➡ At constant  $T, P$  and  $n_B^i$ ,  $dG^i = \mu_A^i dn_A^i$

$$dG^{\alpha+\beta} \Big|_{T,P,n_B} = dG^\alpha + dG^\beta = \mu_A^\alpha dn_A^\alpha + \mu_A^\beta dn_A^\beta$$

组元A在  $\alpha$  和  $\beta$  相中的摩尔数和为常数:  $n_A^\alpha + n_A^\beta = \text{Const.}$

➡  $dn_A^\alpha = -dn_A^\beta$

因此:  $dG^{\alpha+\beta} = \mu_A^\alpha dn_A^\alpha + \mu_A^\beta dn_A^\beta = (\mu_A^\alpha - \mu_A^\beta) dn_A^\alpha$

$dG = 0$

➡  $\mu_A^\beta = \mu_A^\alpha$

同理:  $\mu_B^\beta = \mu_B^\alpha$

两相平衡的热力学条件: 每个组元在各相中的化学位相等.

# 第三章 相图热力学

自由能--成分曲线合成相图

无限互溶匀晶相图

Condition for phases at equilibrium

两相平衡的热力学条件：每个组元在各相中的化学位相等。

How about the condition for phases at equilibrium in single-component materials?

单组元的化学位就是摩尔自由能

单组元材料两相平衡的热力学条件：

$$G_m^\alpha = G_m^\beta$$



# 第三章 相图热力学

## 自由能--成分曲线合成相图

## 无限互溶匀晶相图

两相平衡的化学势相等条件 - 公切线法则(Common tangent law)。

对两相的自由能曲线作公切线，可求出：

- ◆ 两相平衡的成分范围
- ◆ 平衡相的成分点。

切点成分满足同一组元在两相中化学位相等 — 两相平衡的条件

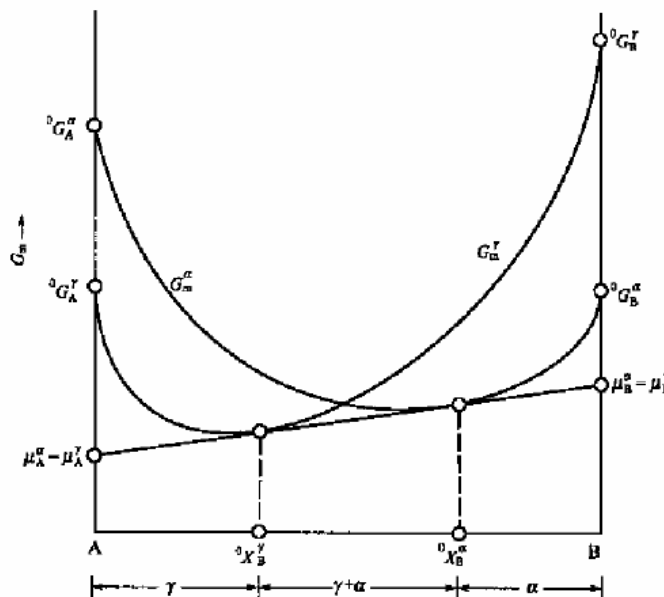


图 3.2 二元系两相平衡的公切线法则

# 第三章 相图热力学

## 自由能--成分曲线合成相图

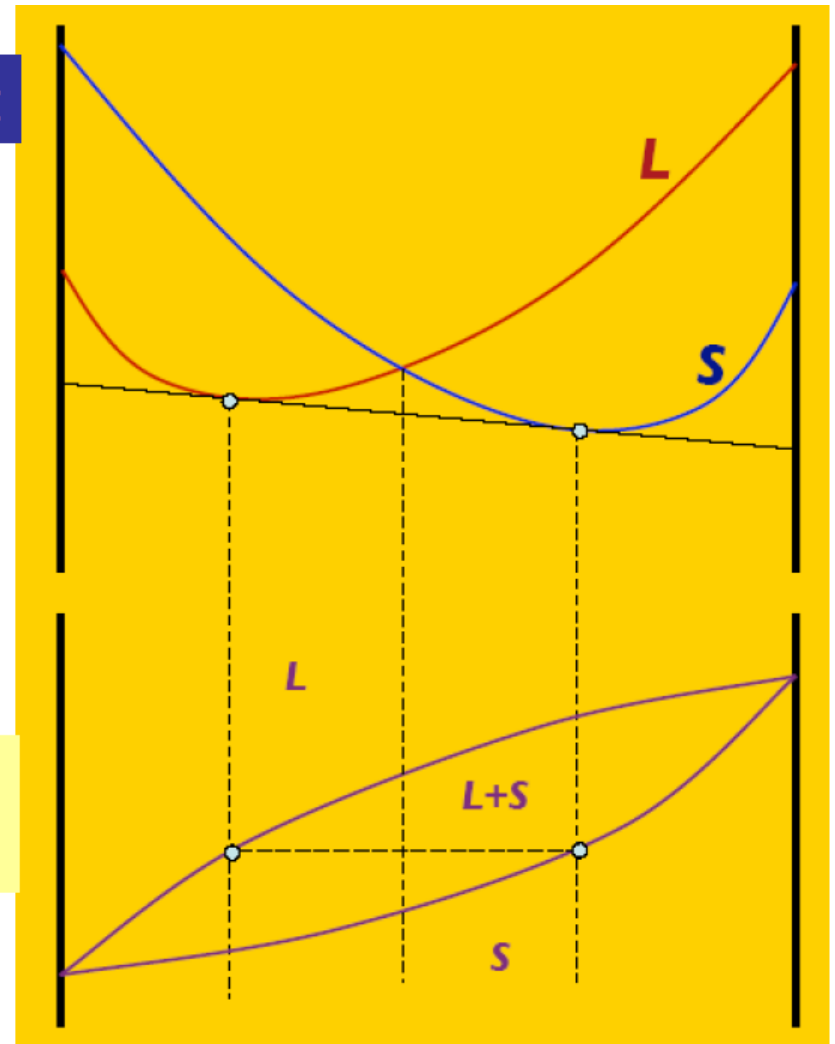
## 无限互溶匀晶相图

公切线法则(Common tangent law):

◆ **切点成分**: 给定温度下的两平衡相成分。

◆ **成分位于公切点之间的合金**, 处于**多相平衡**, 因为此时自由能  
的值最低。 **Why?**

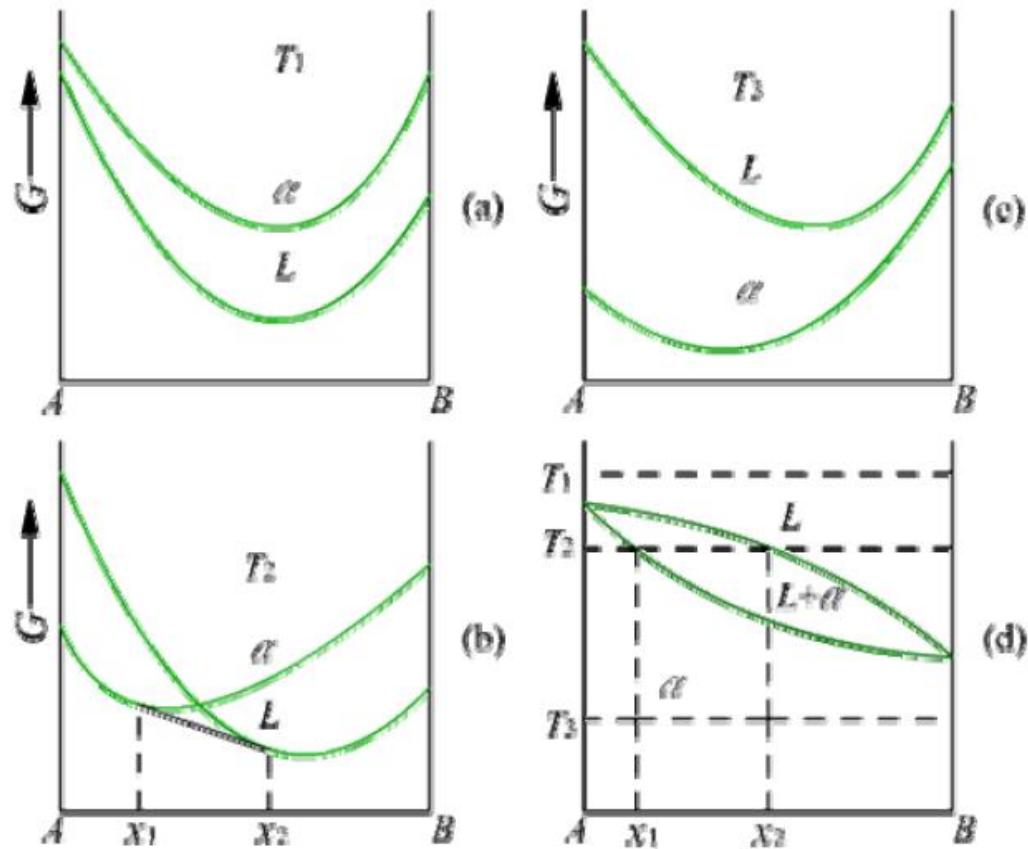
◆ **成分位于公切点之外**, 自由能?  
相?



# 第三章 相图热力学

自由能--成分曲线合成相图

无限互溶匀晶相图

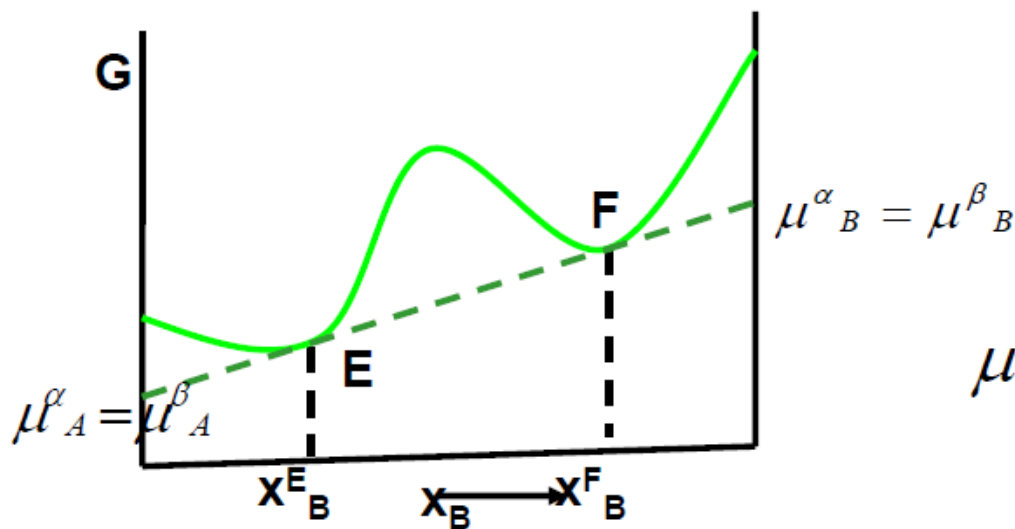


吉布斯自由能曲线建立匀晶相图

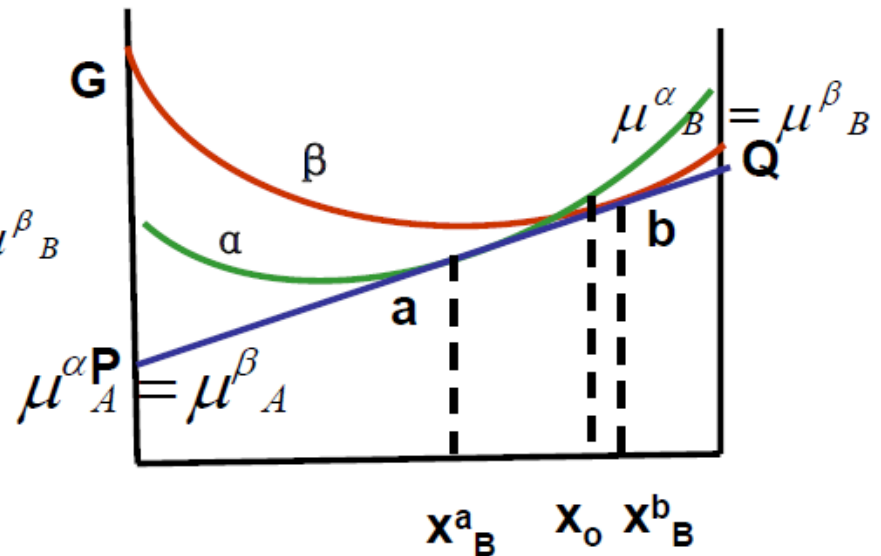
# 第三章 相图热力学

自由能--成分曲线合成相图

无限互溶匀晶相图



公切线确定偏聚固溶体的分解

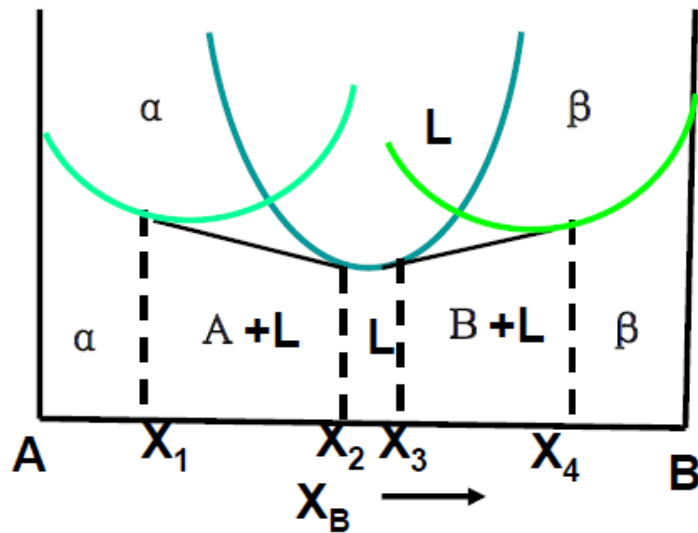


吉布斯自由能—成分  
公切线确定两相平衡

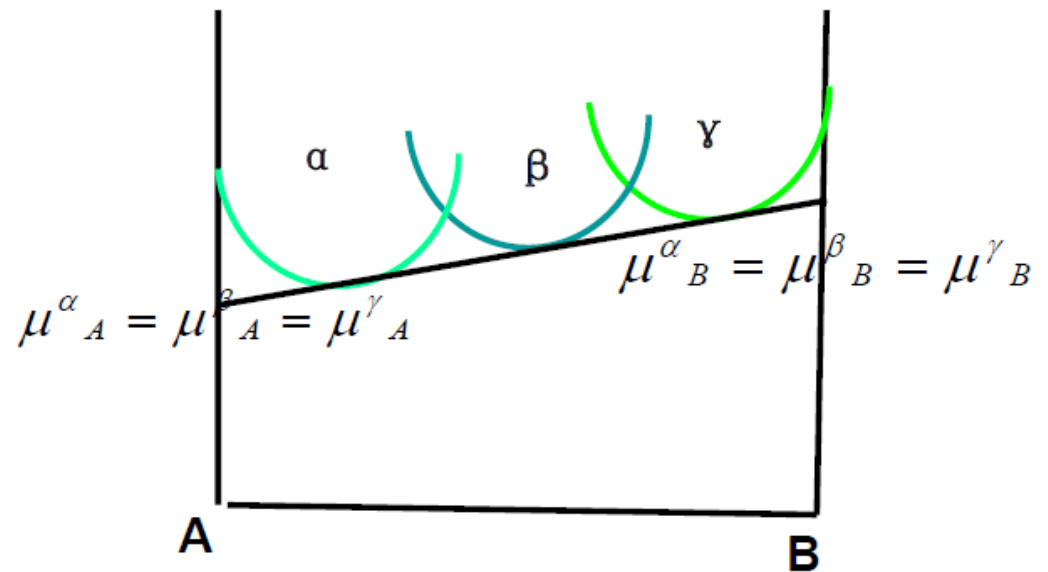
# 第三章 相图热力学

## 自由能--成分曲线合成相图

## 无限互溶匀晶相图



α -L及 β -L的两相平衡

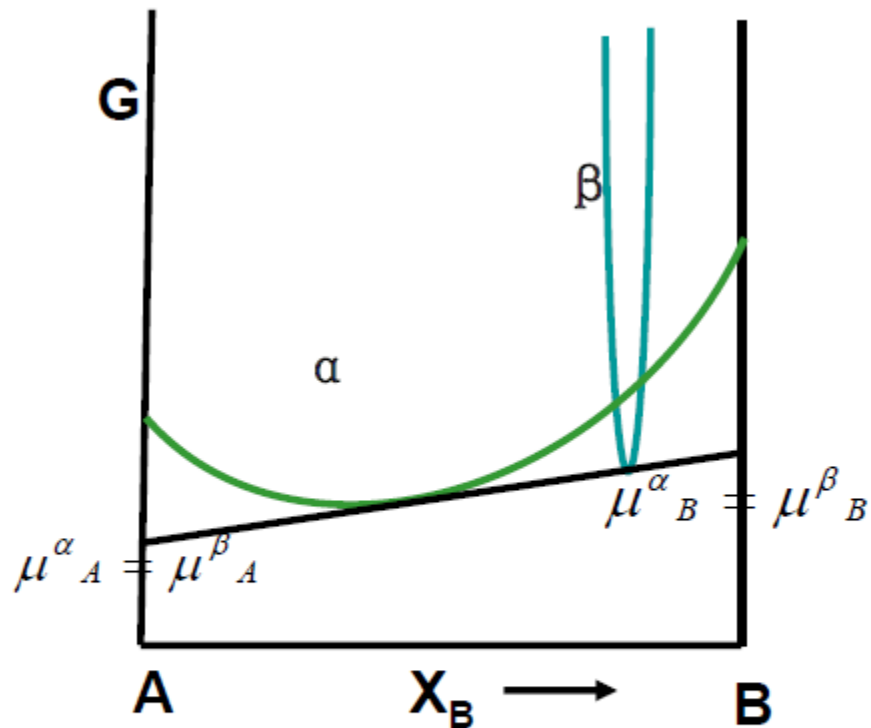


二元合金系中的3相平衡

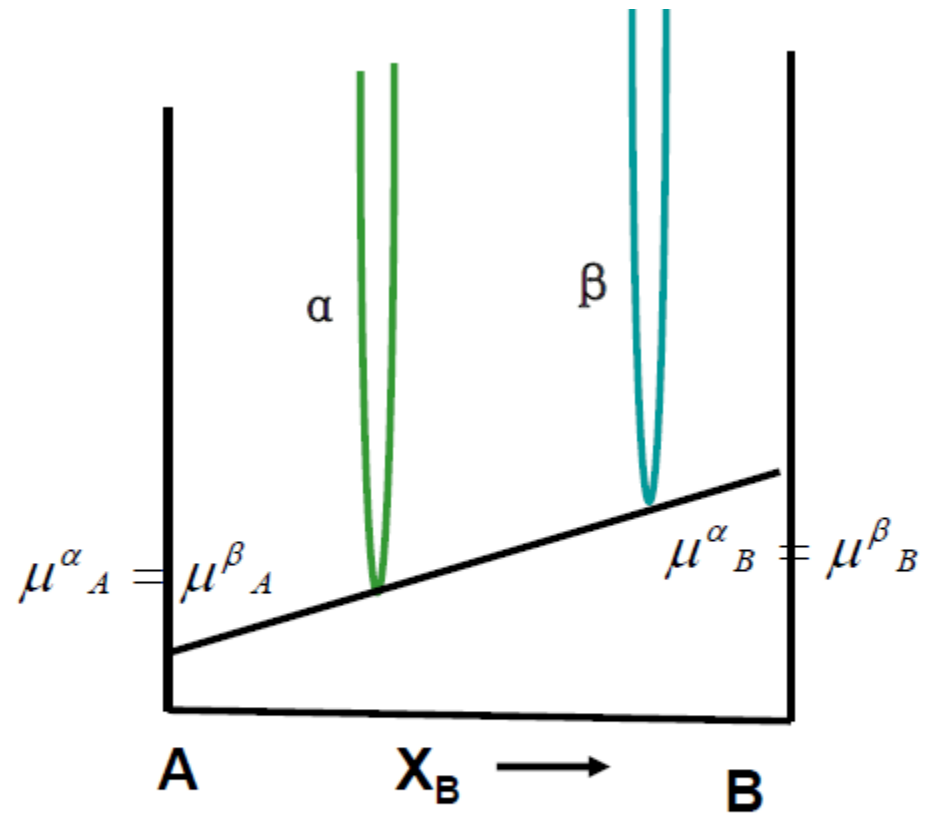
# 第三章 相图热力学

自由能--成分曲线合成相图

无限互溶匀晶相图



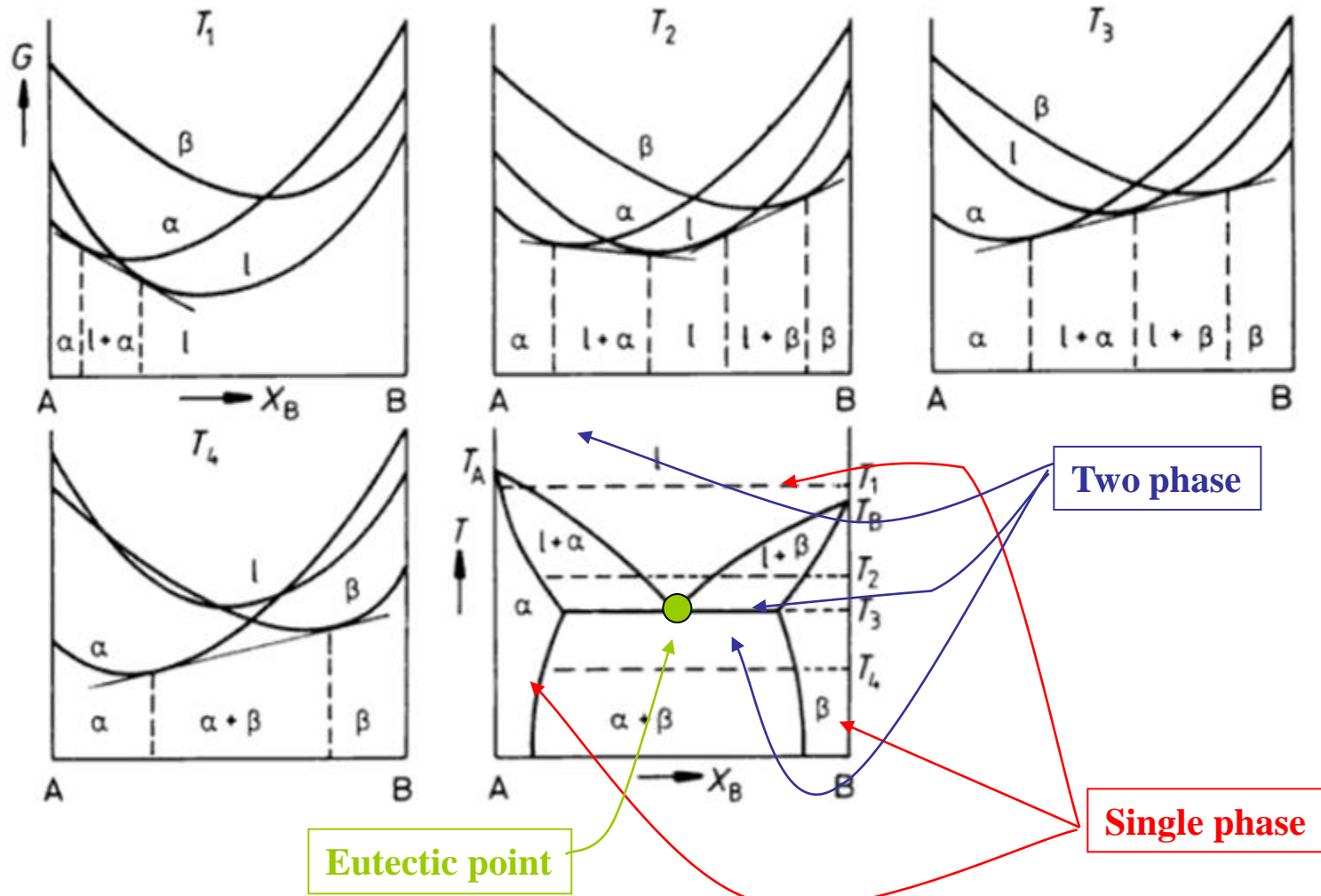
固溶体与中间相的平衡



二中间相的两相平衡

# 自由能--成分曲线合成相图

$\Delta H_{\text{MIX}} \neq 0$  ; A and B have different crystal structures;

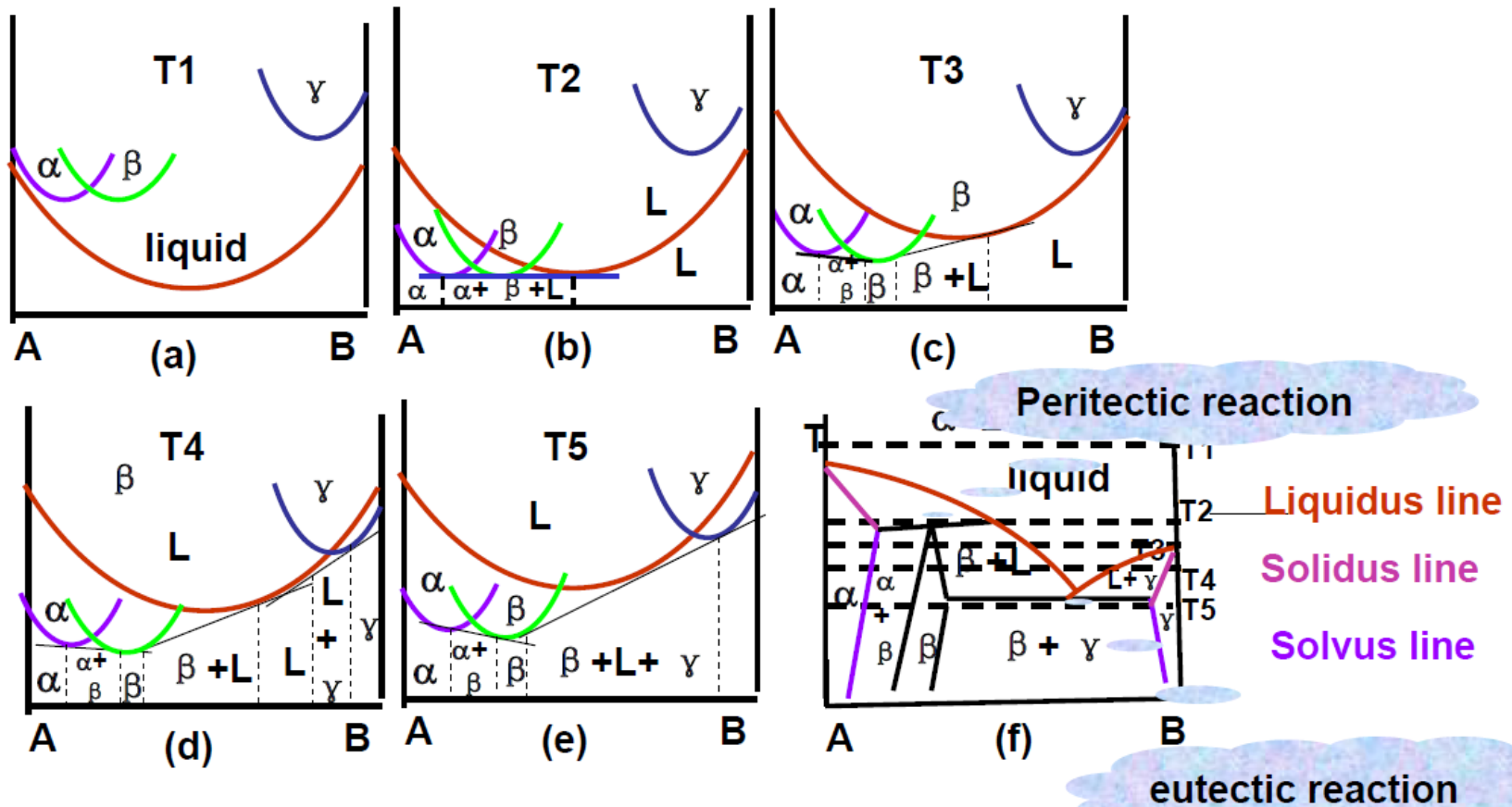


$\alpha$  Phase is A with  $\delta B$  dissolved (crystal structure A)     $\beta$  Phase is B with  $\delta A$  dissolved (crystal structure B)

# 第三章 相图热力学

## 自由能--成分曲线合成相图

## 共晶相图



吉布斯自由能曲线建立复杂相图

(A.H Croll. Theoretical Streuctural Metallurgy. Edward Arnold, London, 1955 )



# 3.1 材料相图计算

1

CALPHAD相图计算

2

Thermo\_Cale热力学计算

## 3.1 材料相图计算

相图计算就是运用热力学原理计算系统的相平衡关系并绘制出相图的科学研究。

相图计算的关键就是选择合适的热力学模型模拟各相的热力学性质随着温度、压力、成分等的变化。

# 3.1 材料相图计算

通常采用“试错法”来实现材料开发，大量的实验和经验来确定材料的成分、稳定工艺参数。即消耗大量的人力和物力，又不利于系统地探讨材料改性的机理。

材料科学研究面临的突出问题：(1) 研究对象的复杂性，现有理论模型无法突破局限性；(2) 虽然新的实验技术、仪器和设备不断涌现，在一定范围内为实验研究提供了新的途径，但大都极为昂贵。

材料制备中一个不容忽视的问题是：我们对具有一定组织和性能的多组元或多相材料的成分缺乏可预见性。

相图常作为确定材料制备工艺路线（包括成分配比、合成和处理）的唯一依据。对于多元、多相新兴材料，绝大多数情况下只能找到其构成元素间的二元相图，而三元和三元以上的多元相图非常有限。

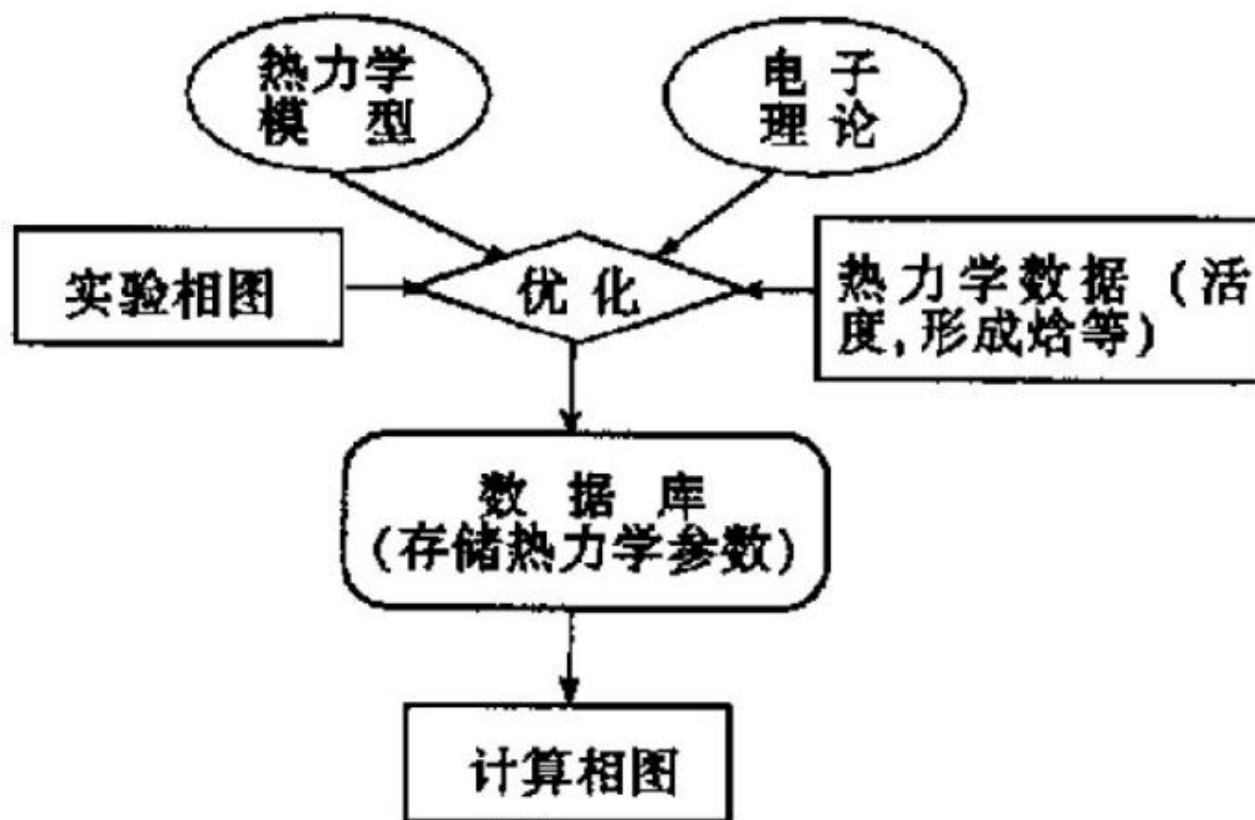
# 3.1 材料相图计算

随着近一个世纪合金理论的积累和几十年来计算机技术的迅速发展，20世纪60年代相计算(PHACOMP)技术在Ni基高温合金成分设计上的成功应用揭开了合金设计的序幕。

虽然那仍是一种依赖于经验的相平衡成分计算，至少让材料学家体会到相平衡信息对于合金设计是多么的重要；70年代出现的CALPHAD技术已经是在追求利用普遍适应性的热力学模型获得多元体系中所有物相(包括亚稳相)的特征函数，再通过严格的热力学理论，得到多元体系的所有物相的热力学性质，使材料设计由经验设计向科学设计转变。

# 3.1.1 CALPHAD热力学计算

CALPHAD方法  
(computer CALculation of PHase Diagrams)



## 3.1.1 CALPHAD热力学计算

### 发 展

CALPHAD——（**C**alculation of **P**hase **D**iagram）  
在热力学理论和热力学数据库支持下的相图计算

其核心原理是：根据已知热力学相平衡数据，确定低组元(二元)系中各相的热力学描述，然后通过递推、优化，逐步获得高组元合金相的吉布斯能，而计算出可靠的高组元相图

# 3.1.1 CALPHAD热力学计算

以CALPHAD为代表的材料相图计算方法及相关热力学、动力学软件工具在钢铁冶金、有色合金、熔盐、陶瓷、高分子、化工等广泛领域取得成功，正在对材料研究方法和结果带来巨大变革。

1996-1999年，Pandat, JMatPro 发布。

1994年，DICTRA发布，实现扩散动力学相变计算。

1987年，ChemSage发布，后扩展成为FactSage。

1981年，Thermo-Cale发布，获得广泛应用。

1970年，L. Kaufman, M. Hillert 等倡导相图热力学计算，形成了相平衡研究的CALPHAD模式。

1960年，NASA开发了第一个使用的，带物质热力学性质数据库的计算机程序

1940年，S. R. Brinkley, H. J. Kandiner, W. B. White 等提出了平衡组成的最小自由能算法

1923年，G. N. Lewis 和 M. Randall 发表“化学物质的热力学与自由能”。

1900年，G. Tamman 测定了大量金属系相图

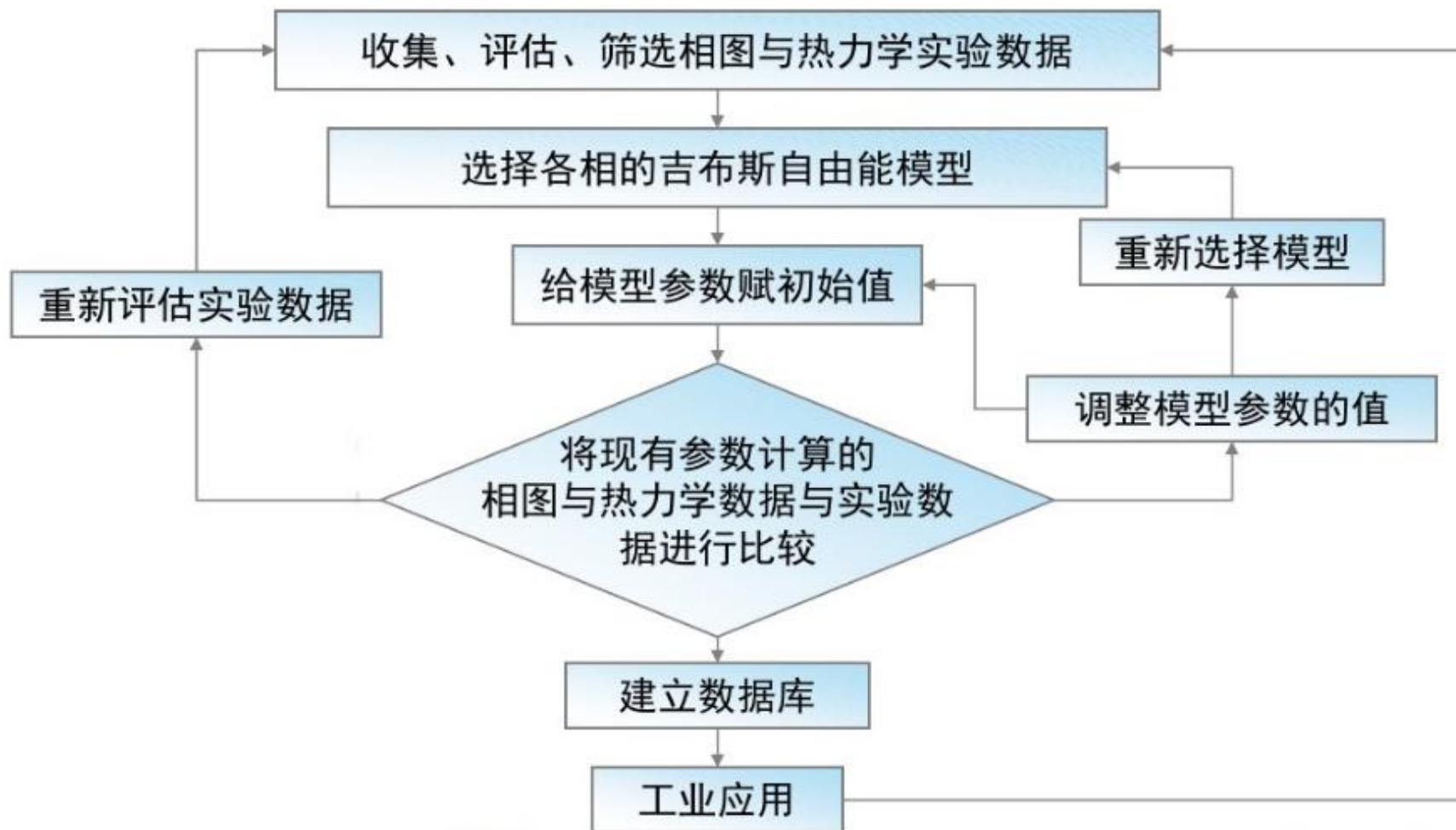
1899年，H. Roozeboom 把相律应用到多组元系统

1878年，J. W. Gibbs 提出相律



# 3.1.1 CALPHAD热力学计算

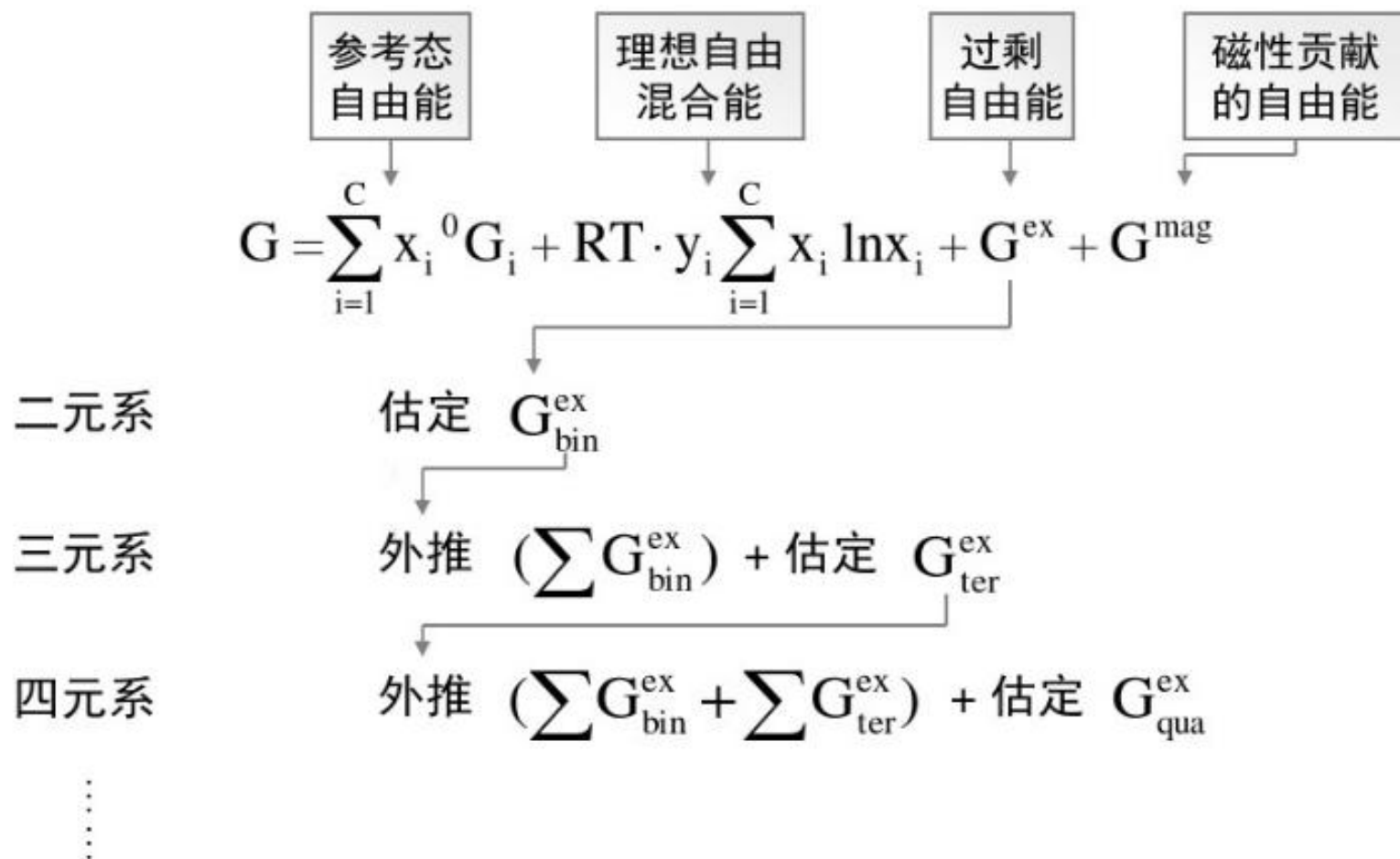
## 方法





# 3.1.1 CALPHAD 热力学计算

## 方 法



# 3.1.1 CALPHAD热力学计算

## 计算工具

- 典型系统包括 Thermo-Calc、FactSage、Pandata、JMatPro等
- Thermo-Calc是这一领域经典代表
  - ▶ 强大的优化算法
  - ▶ 最为全面的数据库支持：铁基、镍基、钛基、铝合金、镁合金、氧化物、无机盐、陶瓷、焊接材料、腐蚀、镀层等各类数据库
  - ▶ 开放的数据库结构
  - ▶ 唯一支持扩散动力学计算 (DICTRA)
  - ▶ 冶金、材料热力学计算领域上广泛的采用

# 3.1.1 CALPHAD热力学计算

## 应用

- CALPHAD热力学与动力学相结合，使得严格意义上材料设计成为可能。
- CALPHAD方法与量子化学第一原理结合，利用后者的理论基础，使热力学数据的获取更加准确，严谨和方便。
- CALPHAD方法与相场方法相结合，定量模拟合金微观结构演变。

# 3.1.1 CALPHAD热力学计算

## 应用

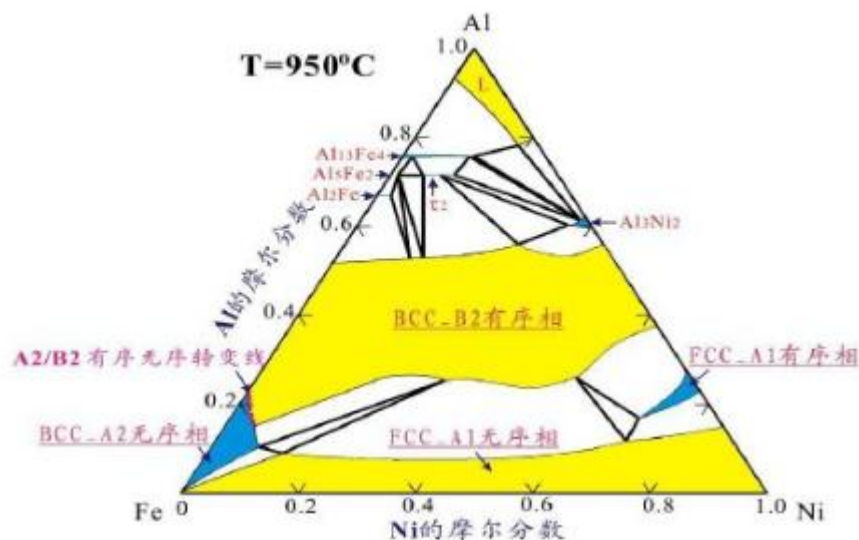


图1. Al-Fe-Ni 体系950°C等温截面

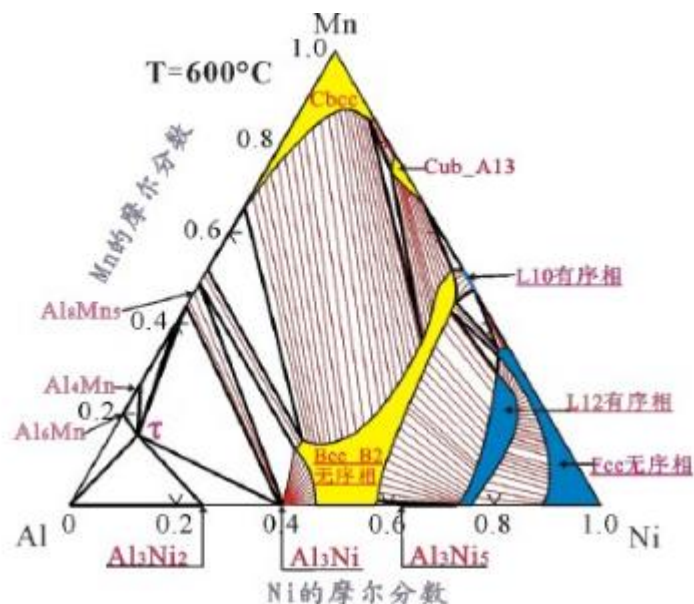
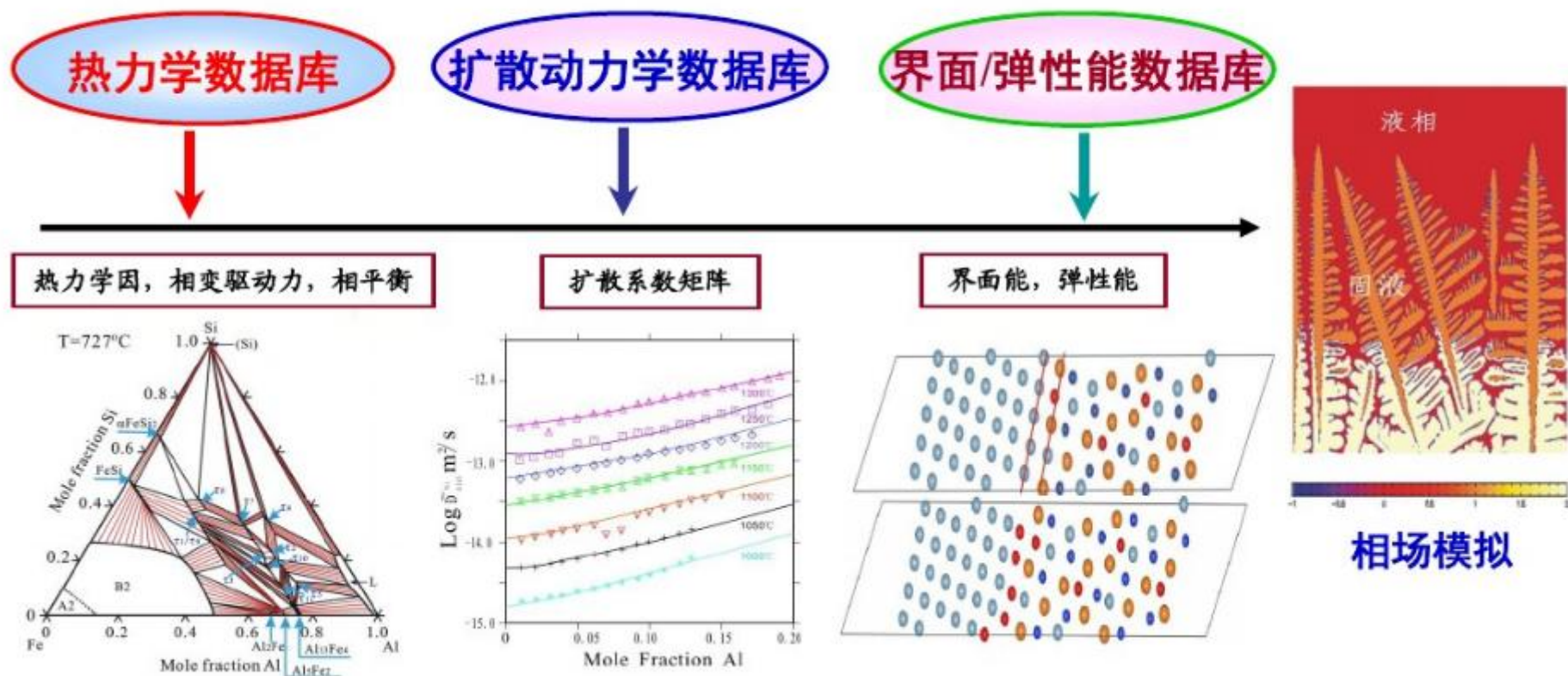


图2. Al-Mn-Ni体系600°C等温截面

- 所提出的四亚点阵模型成功描述了具有多种有序-无序相变的**Al-Fe-Ni**和**Al-Mn-Ni**等体系相图
- 该模型已首次成功应用于多元铝合金相平衡的计算





## 3.1.2 Thermo\_Cale热力学计算

### 功 能

1 相平衡模块

2 Scheil模拟模块（凝固计算）

3 二元相图模块

## 3.1.2 Thermo\_Cale热力学计算

### 应 用 范 围

1 陶瓷烧结

2 高温冶金反应炉

3 铸造及显微偏析

4 合金设计和新材料的系统开发

5 气体-金属反应

6 气相成分、碳势、氧势

7 热力学性质，如 $C_p$ 、 $H$

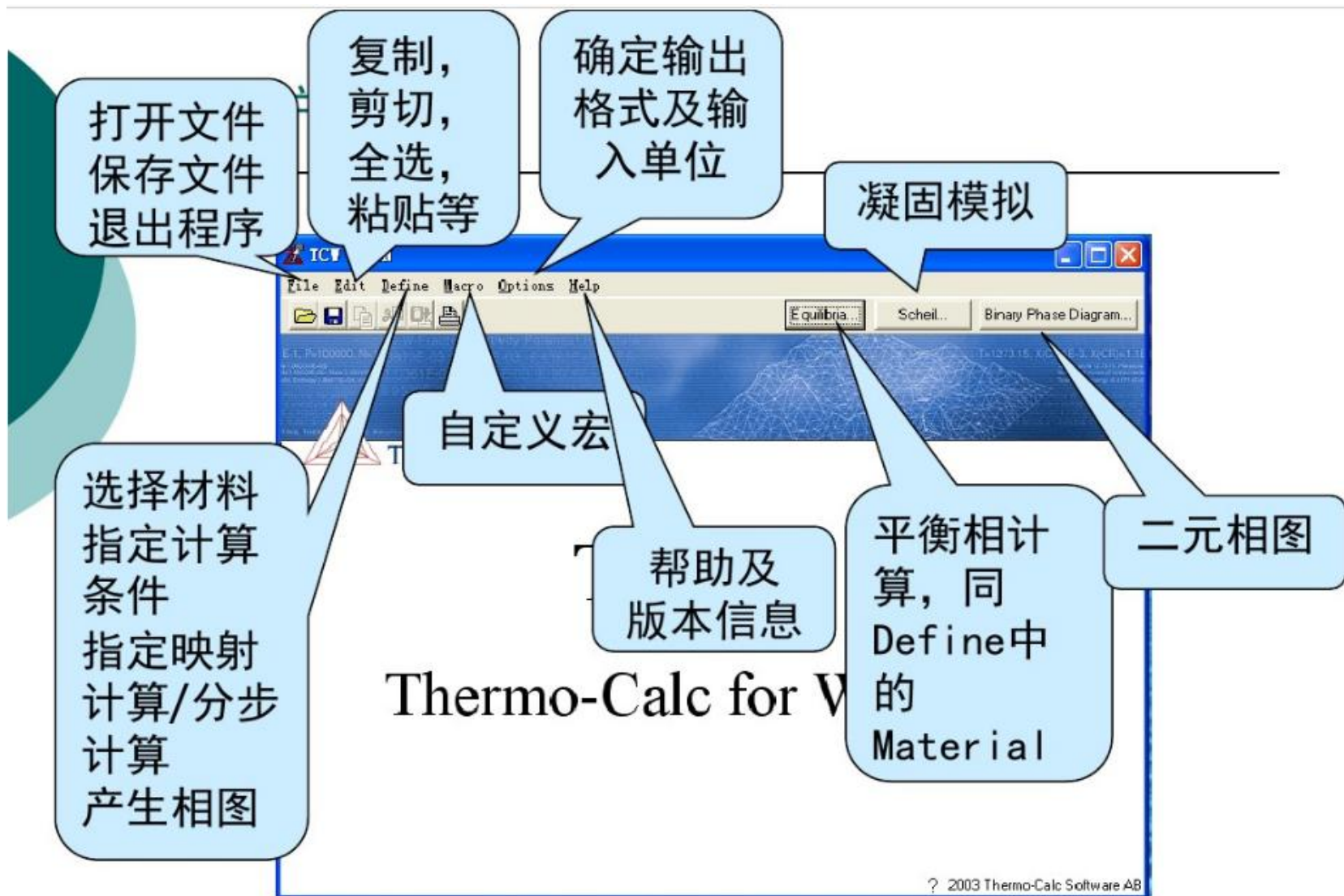
## 3.1.2 Thermo\_Cale热力学计算

### 特定课题

- 相图（二元，三元，等温线，等浓度线）
- 纯物质，化合物，固溶相的热力学性质
- 性质曲线图（相分数，Gibbs自由能，焓， $C_p$ ，可达20个组元）
- 气体分压，挥发性物质的化学势（1000种）
- 多组元合金的液相面
- 相转变驱动力
- 复相平衡（多达20个组元）
- 亚稳平衡
- Scheil-Gulliver凝固模拟



## 3.1.2 Thermo\_Cale热力学计算



## 3.1.2 Thermo\_Cale热力学计算

### 平衡相计算



## 3.2 不锈钢相图及应用

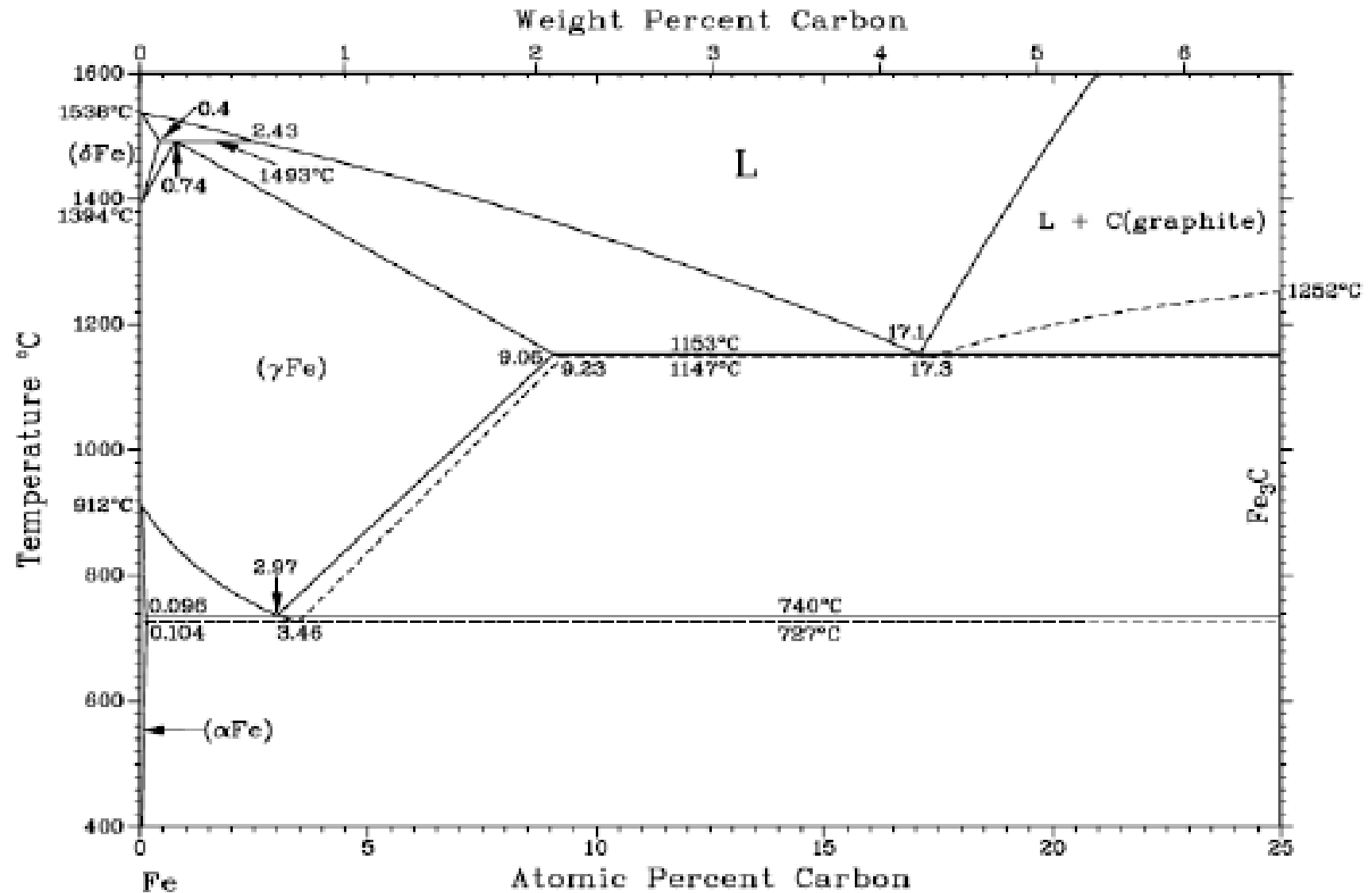
1 铁素体不锈钢

2 奥氏体不锈钢

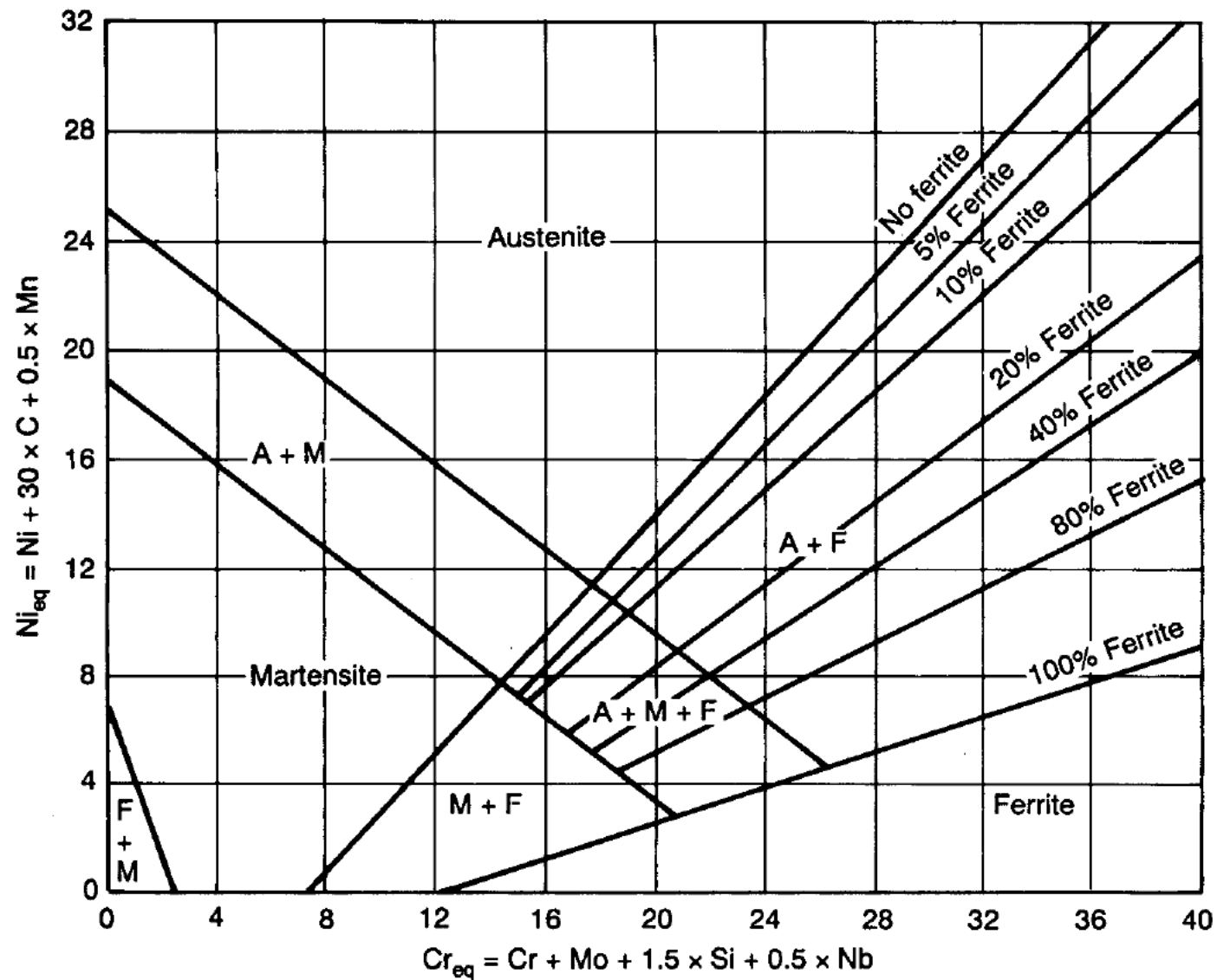
3 马氏体不锈钢

4 双相不锈钢

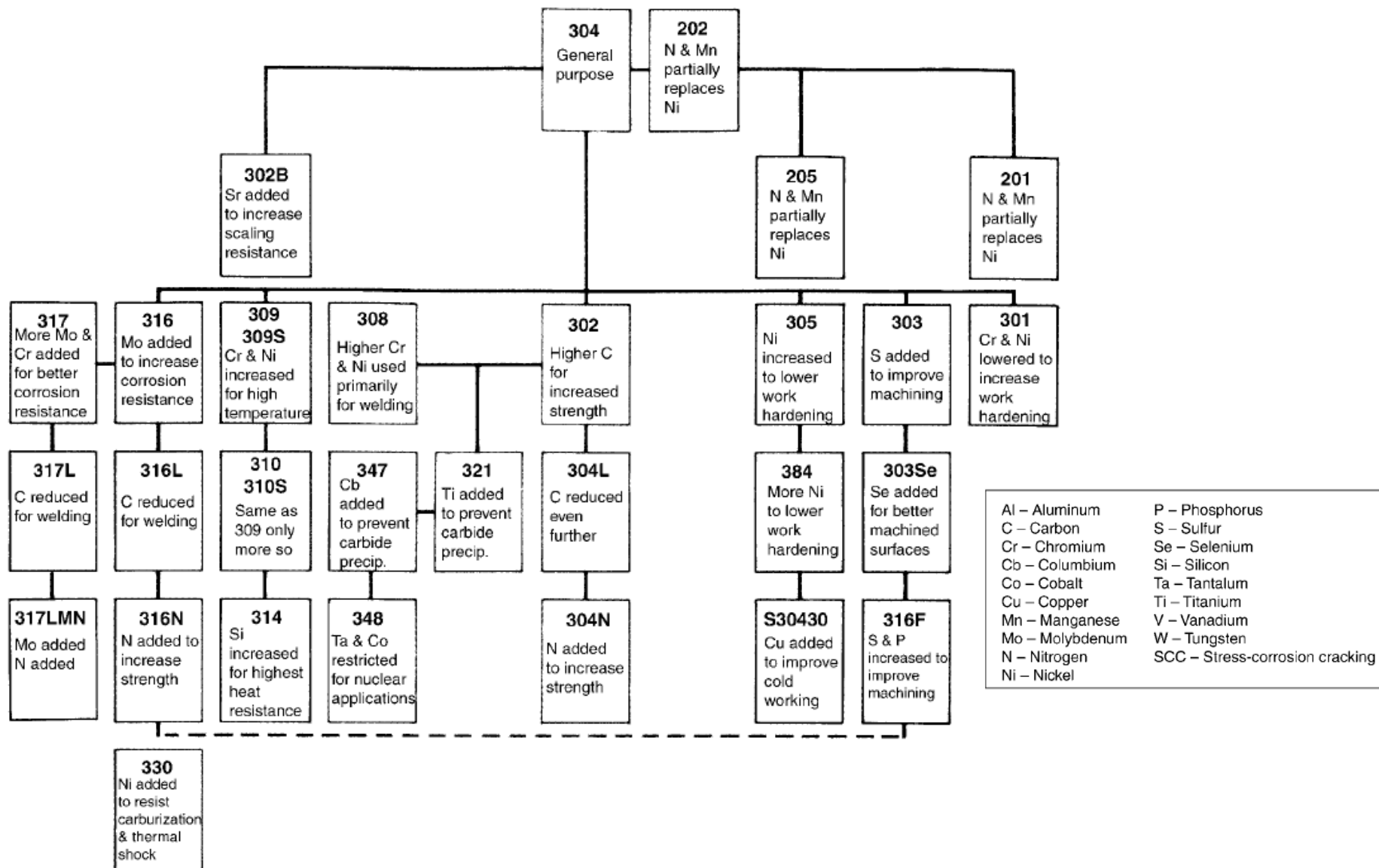
## 3.2.1 Fe-C



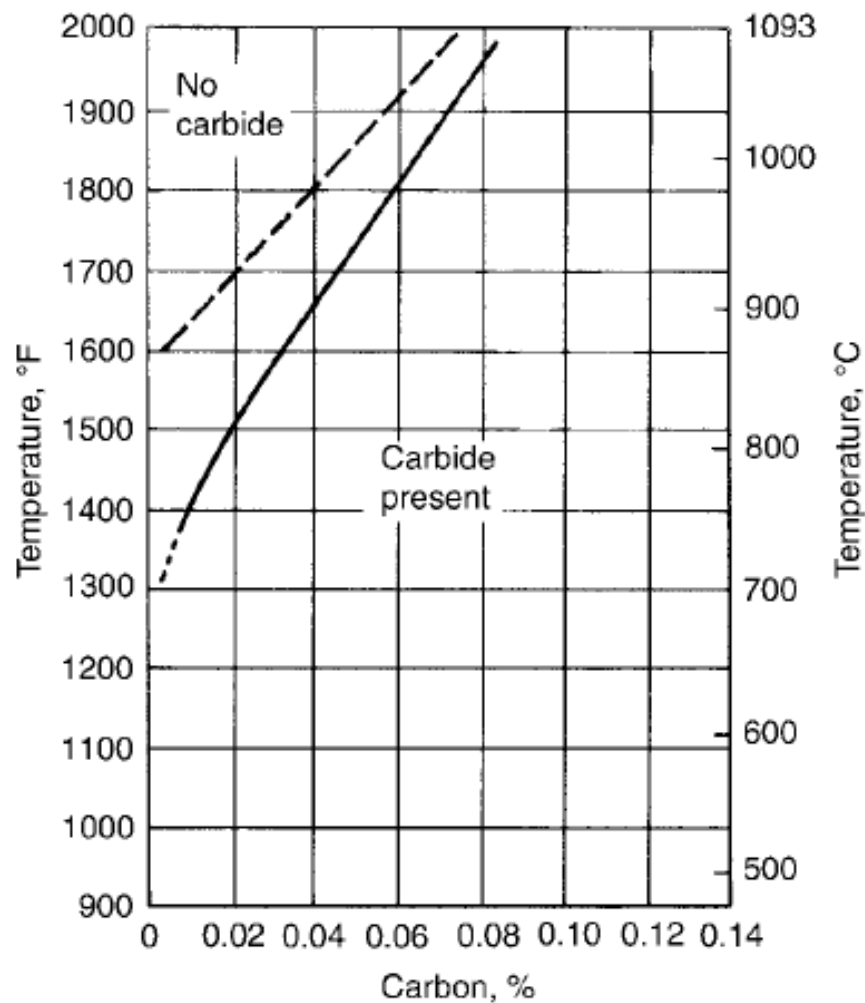
## 3.2.1 Fe-Cr-Ni



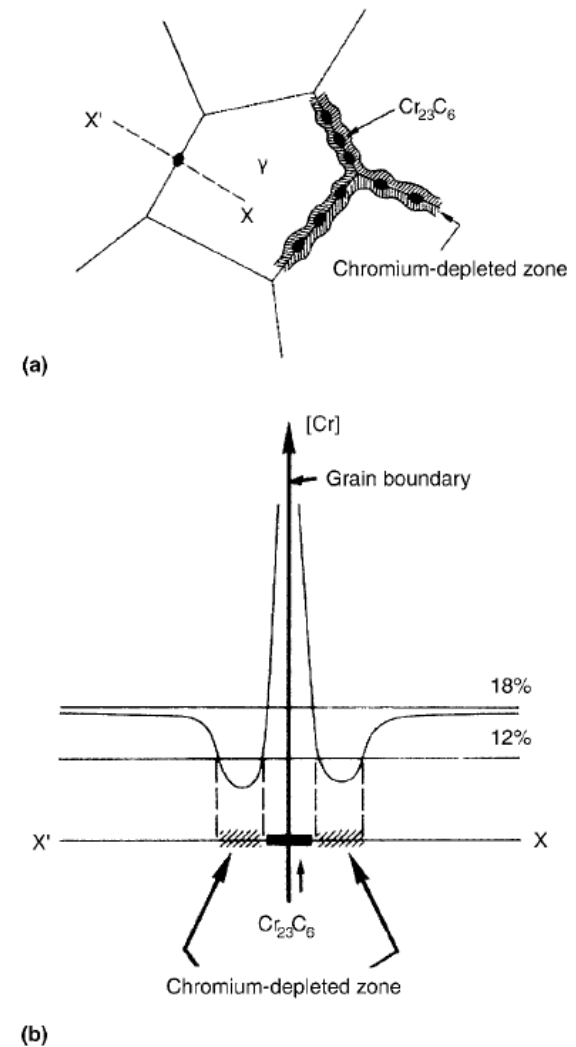
# 3.2.1 Fe-Cr-Ni



## 3.2.1 Fe-Cr-Ni



**Fig. 7** Carbon solubility in 18-10 austenitic stainless. Source: Ref 13



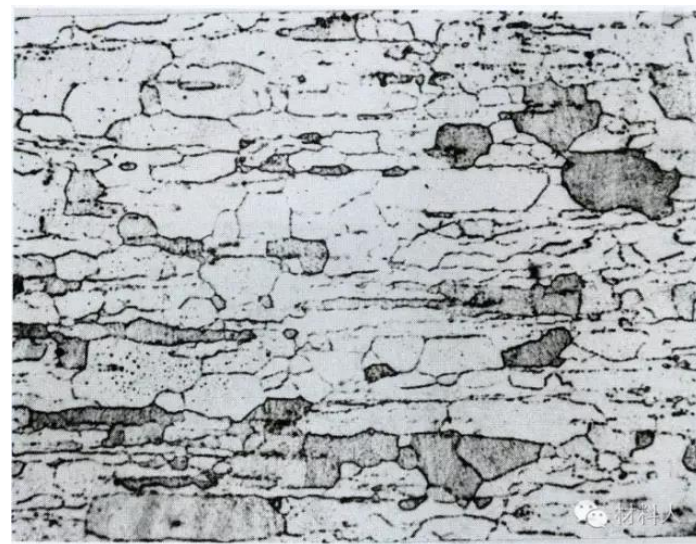
**Fig. 9** Depletion of chromium from the austenite near grain boundaries due to chromium carbide precipitation. Source: Ref 14



## 3.2.1 铁素体不锈钢

430

基体以体心立方晶体结构的铁素体组织（ $\alpha$ 相）为主，有磁性，一般不能通过热处理硬化，但冷加工使其轻微强化的不锈钢。含Cr：11~30%，尚可含少量的Mo、Nb、Ti，基本上不含Ni，强度较高，耐氯化物应力腐蚀、点蚀、缝隙腐蚀等性能优良，但对晶界腐蚀敏感，低温韧性较差。主要钢号有06Cr13Al、10Cr17、10Cr17Mo、008Cr27Mo、008Cr30Mo2等。这类钢经900℃保温并空冷后显微组织为：铁素体及沿轧制方向分布的碳化物；经1200℃加热并水淬后的显微组织为 $\delta$ 铁素体+低碳马氏体。



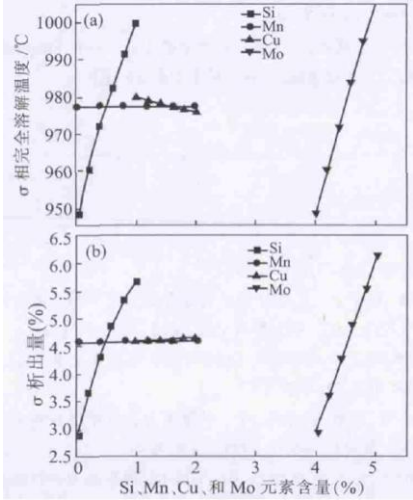
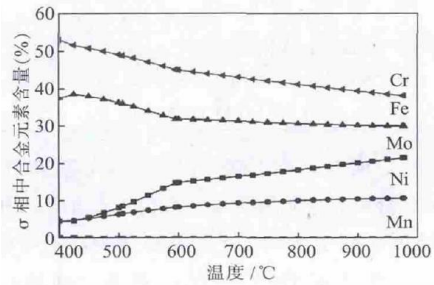
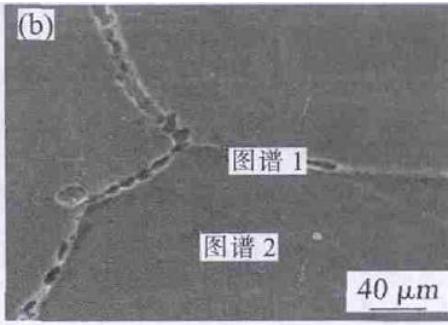
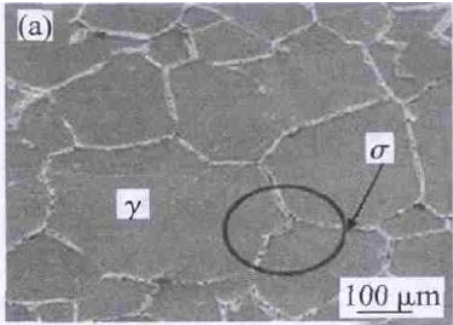
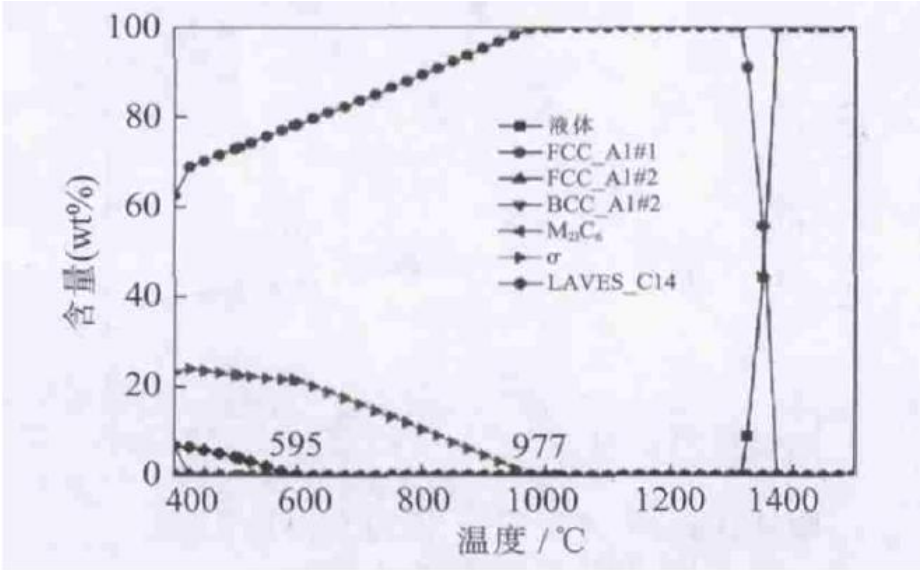


# 3.2.2 奥氏体不锈钢

## 904L中Sigma析出

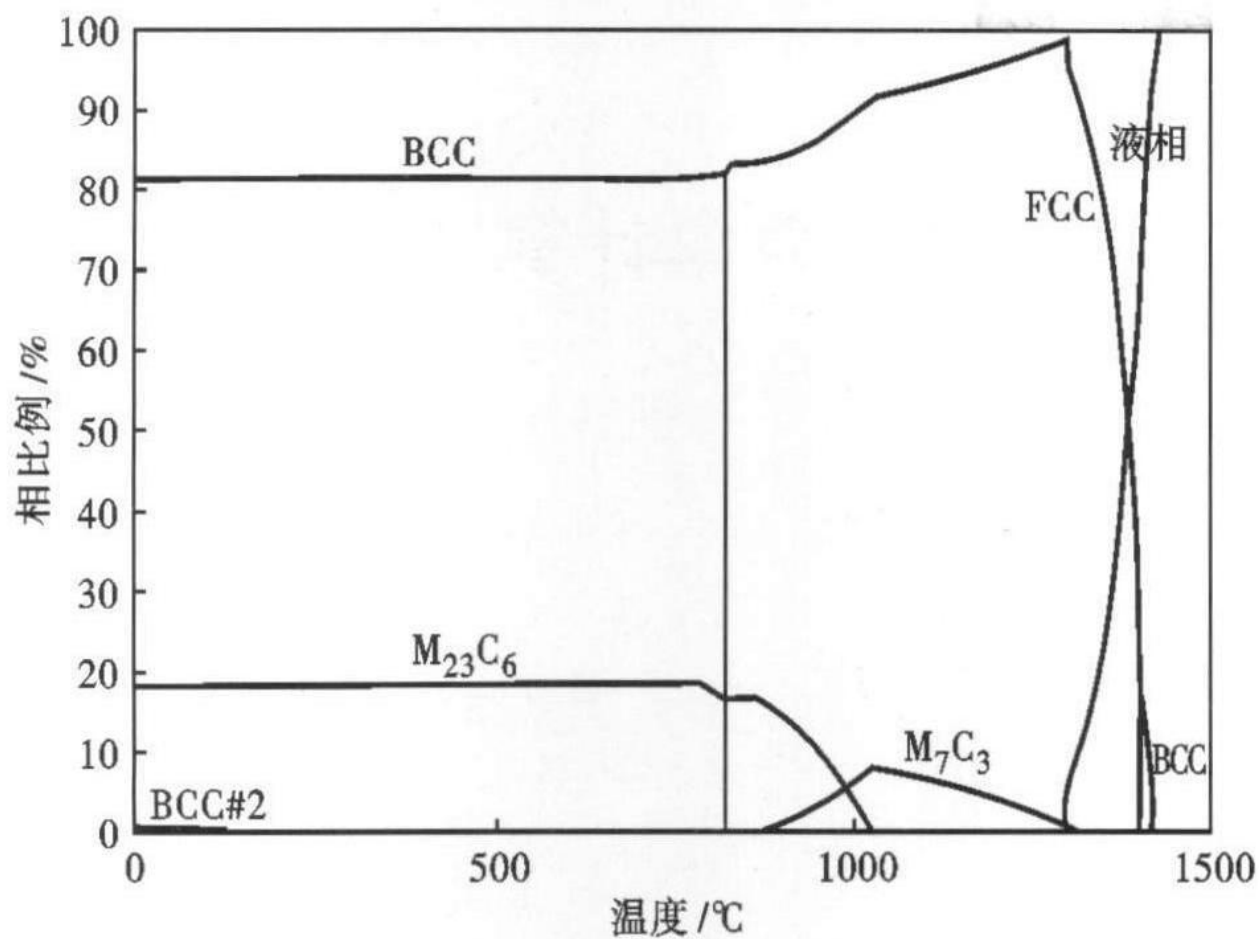
表 1 超级奥氏体不锈钢 904L 的化学成分(质量分数, %)  
Tab.1 Chemical composition of super austenitic stainless steel 904L (wt%)

| 牌号   | C     | Cr        | Ni        | Mn    | Si    | P     | S     | Mo      | Cu  | Fe |
|------|-------|-----------|-----------|-------|-------|-------|-------|---------|-----|----|
| 904L | ≤0.02 | 19.0~23.0 | 23.0~28.0 | ≤2.00 | ≤1.00 | ≤0.04 | ≤0.03 | 4.0~5.0 | 1~2 | 余量 |
| 典型   | 0.01  | 20        | 25        | 1.00  | 0.5   | -     | -     | 4.5     | 1.5 | 余量 |



## 3.2.2 马氏体不锈钢

9Cr18Mo



## 3.3 镁合金相图及应用

1 Mg-Al

2 Mg-Zn

3 Mg-Li

# 3.3 镁合金相图及应用



# 3.3.1 Mg-Al合金相图

**例：**近年来，Mg合金以其轻质的优势在航空、航天、汽车等工业和3C产业备受关注。其中Mg-Al合金系是最重要的基础系统， $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 是最重要的第二相。试通过Mg-Al合金相图中液固相线的分析，了解 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相中Mg和Al原子间的相互作用特点。

**解：**

$\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相的液固相线有极大值。这说明相对于假定为理想溶体的液相， $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相中Mg和Al之间的相互作用能是负值。

$$T_m = 460^\circ\text{C}, T_{\text{Mg}}^\delta \approx 305^\circ\text{C}, T_{\text{Al}}^\delta \approx 310^\circ\text{C}$$

$$T_m = \frac{(T_A + T_B)}{2} - \frac{I_{AB}^\alpha}{4R} \left[ 1 + \frac{R^2 (T_B - T_A)^2}{(I_{AB}^\alpha)^2} \right]$$

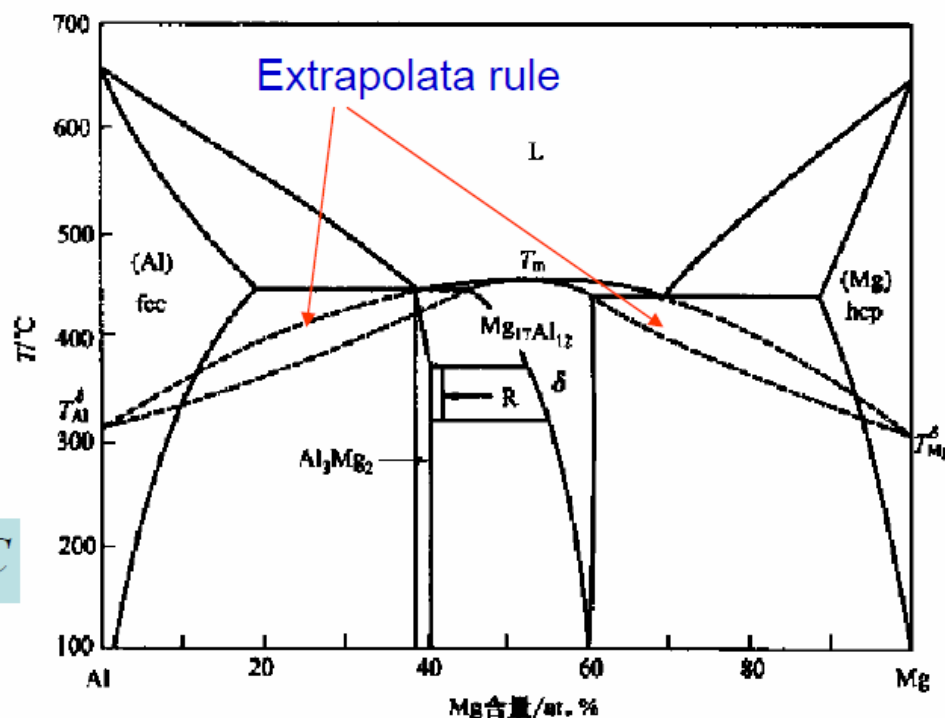
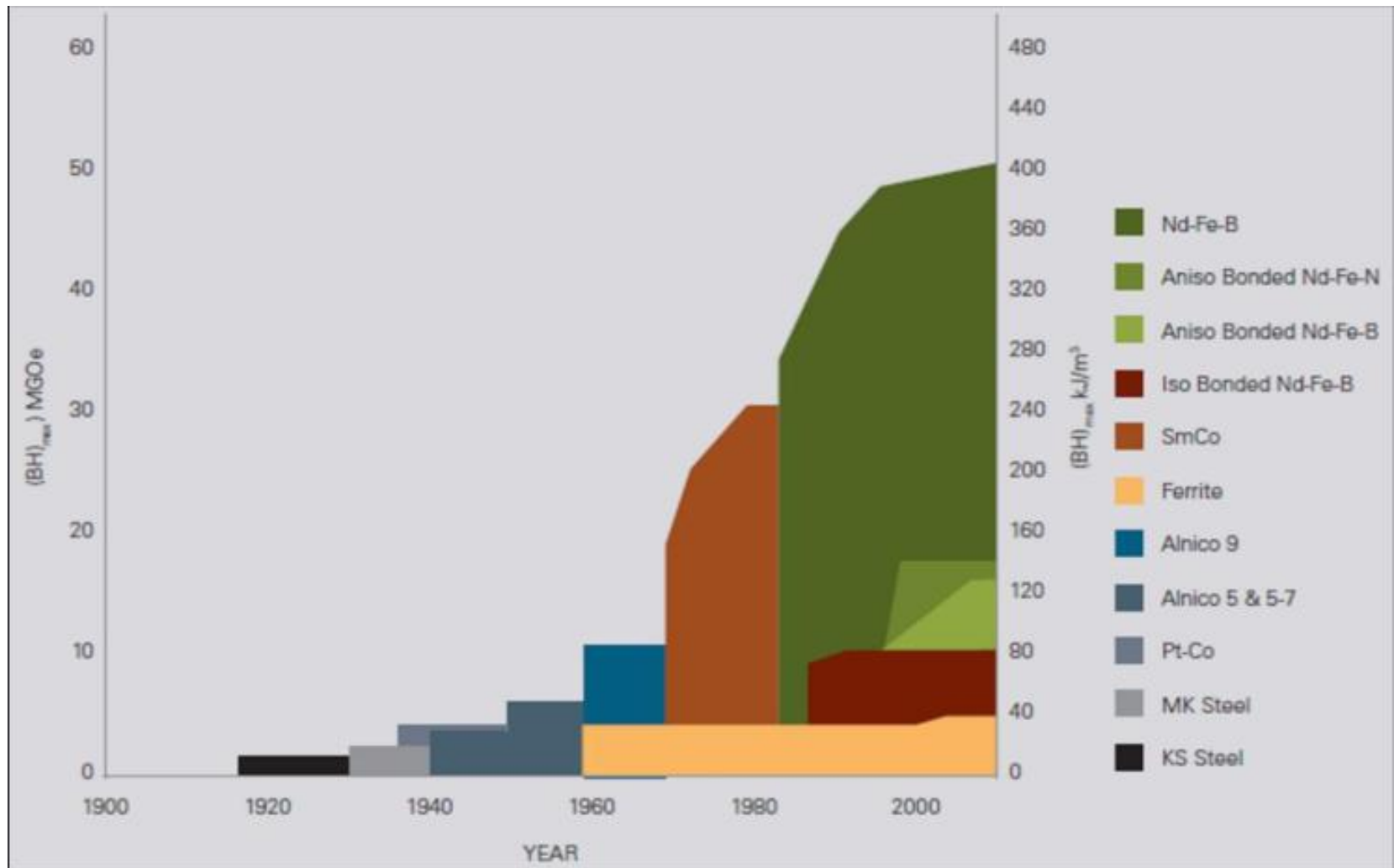


图 3.8 Mg-Al 二元相图的液固相线分析

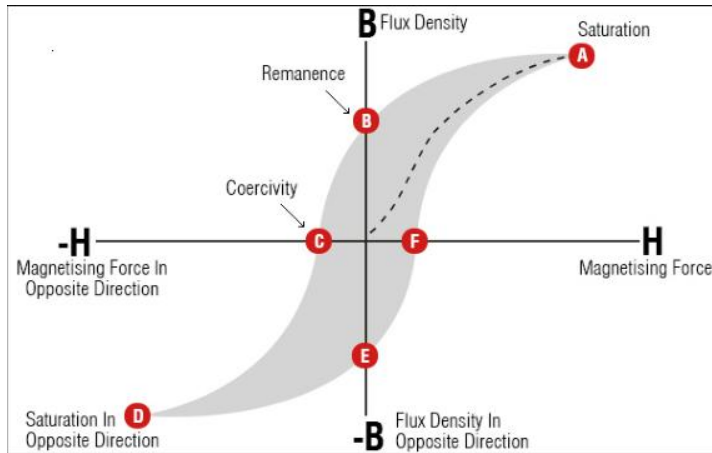
## 3.4 磁性材料相图及应用



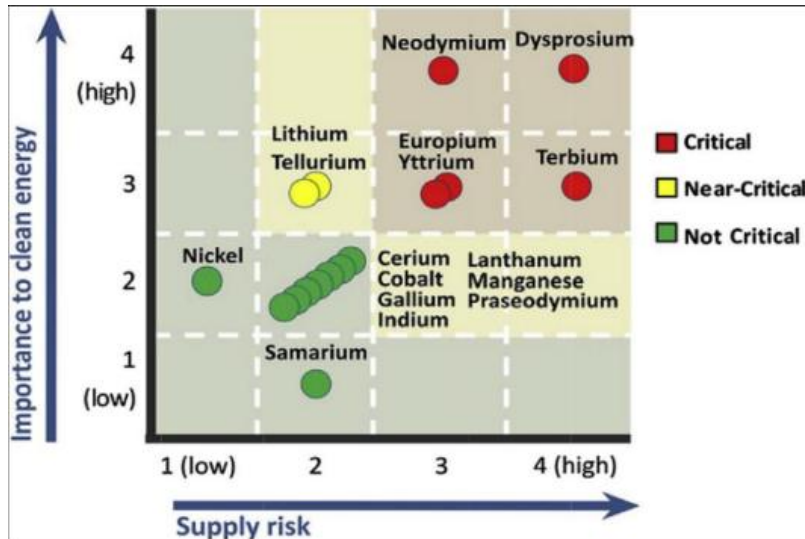
Development of permanent magnets over time with their maximum energy product ( $BH_{max}$ )



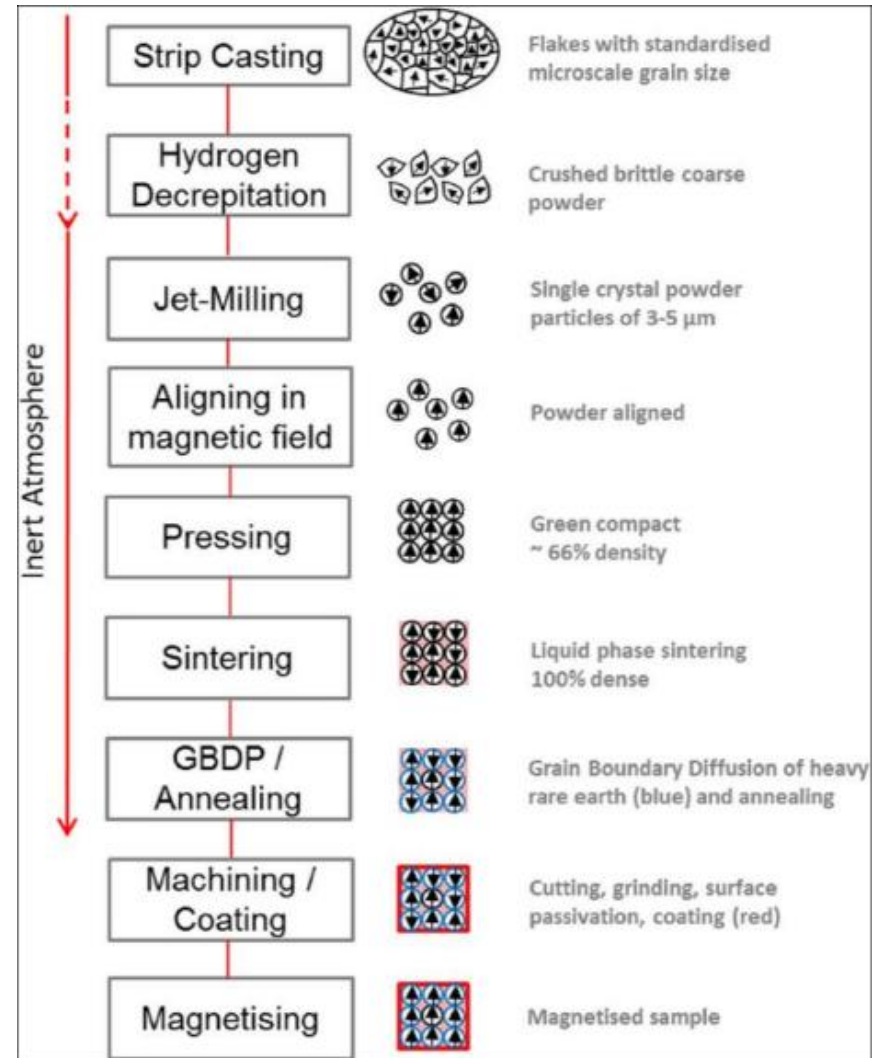
# 3.4 磁性材料相图及应用



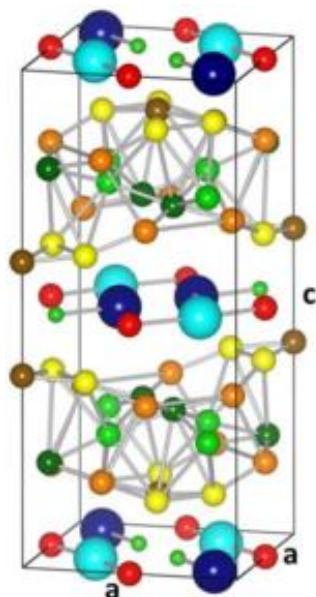
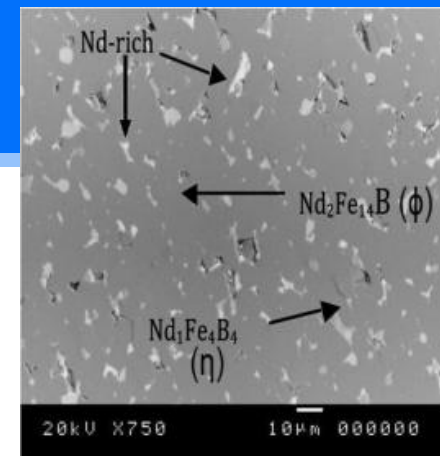
Hysteresis loop of a magnetic material in a magnetic field



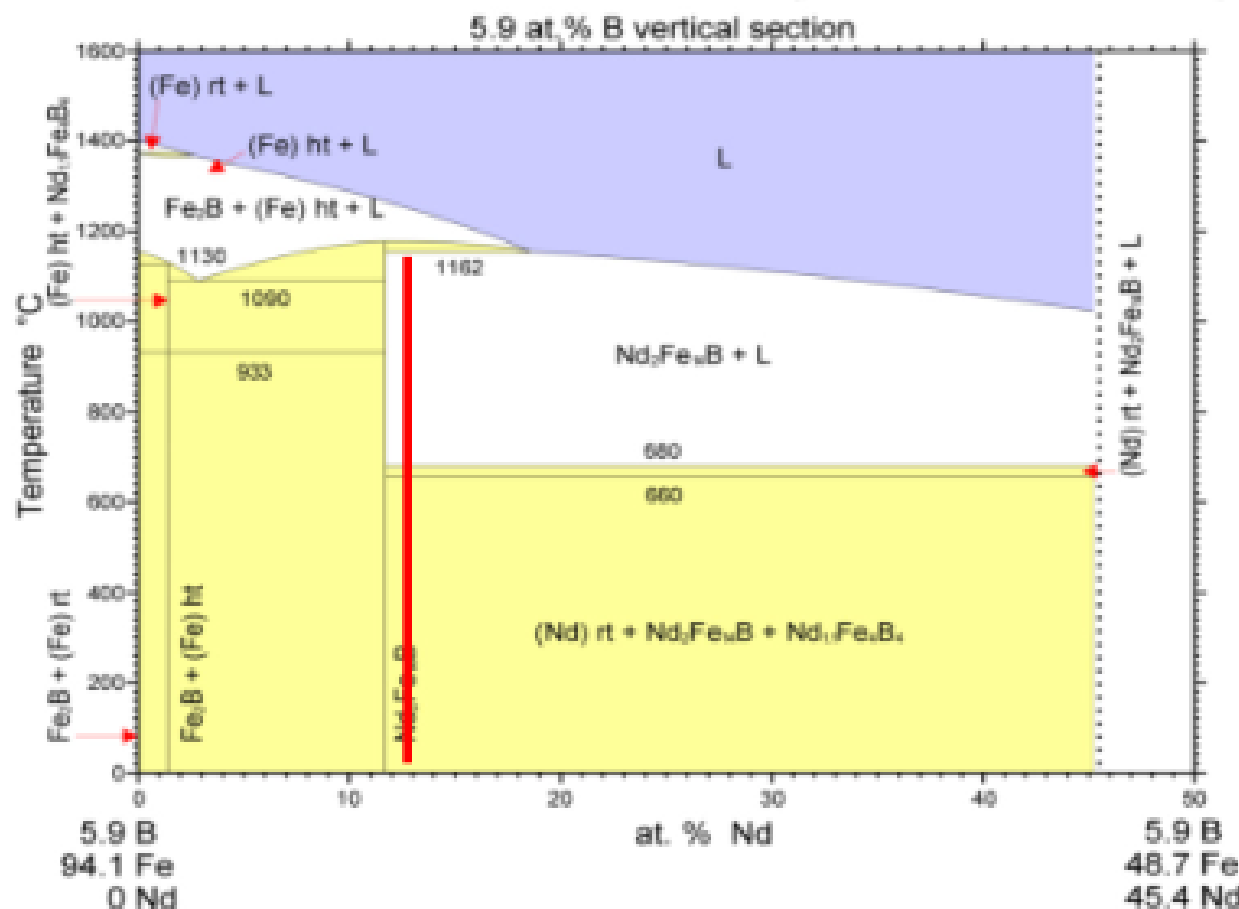
Criticality matrix for the period of 2005-2025



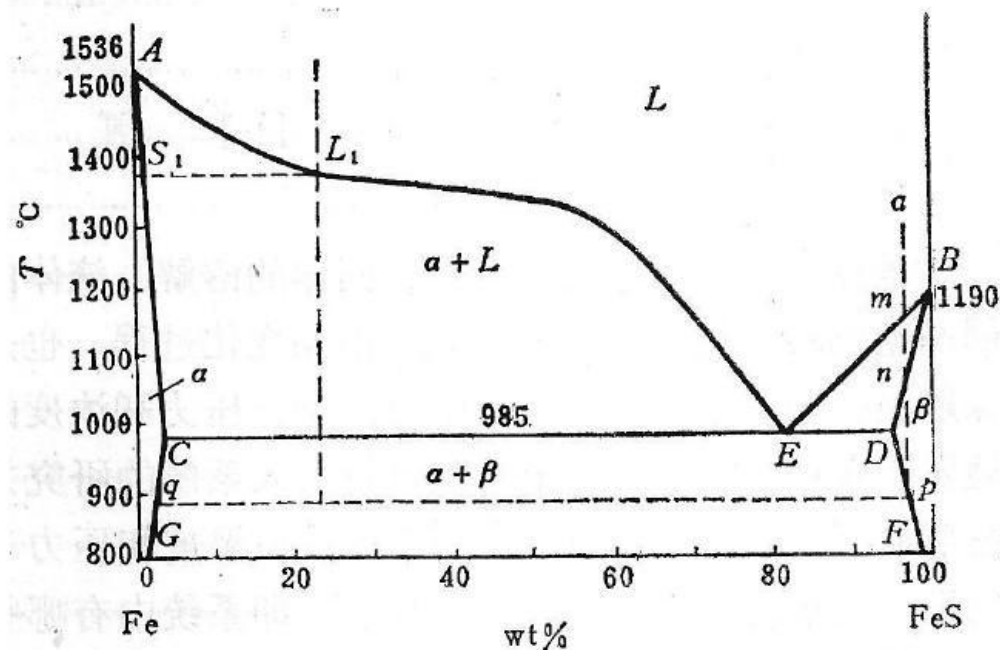
# 3.4 磁性材料相图及应用



| Atom                  | x     | y      | z     |
|-----------------------|-------|--------|-------|
| Nd(4f)                | 0.268 | 0.268  | 0.0   |
| Nd(4g)                | 0.140 | -0.140 | 0.0   |
| Fe(16k <sub>1</sub> ) | 0.223 | 0.567  | 0.127 |
| Fe(16k <sub>2</sub> ) | 0.037 | 0.360  | 0.176 |
| Fe(8j <sub>1</sub> )  | 0.098 | 0.098  | 0.204 |
| Fe(8j <sub>2</sub> )  | 0.317 | 0.317  | 0.246 |
| Fe(4e)                | 0.5   | 0.5    | 0.114 |
| Fe(4c)                | 0.0   | 0.5    | 0.0   |
| B(4g)                 | 0.371 | -0.371 | 0.0   |







**Fe—FeS相图分析高S钢的热脆现象:**

**S—钢铁有害杂质元素 —— 为什么?**

**Fe—FeS相图** FeS>C点, 0.02wt%FeS 冷却时, 先析出a固溶体, 985°C时, 开始析出a+β固溶体, 共晶(E点), 分布在晶界上。当重新加热时, 其中的共晶体首先熔化, 导致热加工时在晶界处产生断裂 —— 工业中称为“热脆”。