

高等学校通用教材

热制造学引论

张彦华 编著

RE ZHI ZAO XUE YIN LUN

高等学校通用教材

热制造学引论

张彦华 编著

北京航空航天大学出版社

内 容 简 介

本书以热制造学理论和工艺基础为主要内容,共12章。第1~4章介绍材料热力学、传输理论、热制造冶金学与力学等热制造理论基础;第5章介绍热制造的工程原理;第6~10章分别介绍熔融-凝固成型、热塑性成型、焊接、粉末聚合与实体自由成型、微尺度热制造等工艺基础;第11章介绍热制造工艺数值模拟技术;第12章介绍热制造工业生态学与工程伦理。

本书可作为材料加工工程学科研究生以及材料成型与控制专业高年级本科生的教材,也可供有关科学研究和工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

热制造学引论/张彦华编著. —北京:北京航空航天大学出版社,2006.6
ISBN 7-81077-687-8

I. 热… II. 张… III. 热处理 IV. TG15

中国版本图书馆CIP数据核字(2006)第007275号

北京航空航天大学出版社出版发行

北京市海淀区学院路37号(100083) 发行部电话:010-82317024 传真:010-82328026

<http://www.buaapress.com.cn> E-mail: bhpress@263.net

涿州市新华印刷有限公司印装 各地书店经销

*

开本:787×960 1/16 印张:22 字数:493千字

2006年6月第1版 2006年6月第1次印刷 印数:3 000册

ISBN 7-81077-687-8 定价:29.00元

前言

热制造是利用材料在不同温度下的物理、化学和力学性能来实现对其形状、成分、组织及性能进行控制的制造技术。热制造工艺包括从材料的熔融-凝固成型,到热塑性成型以及焊接与粉末聚合成型等广泛的内容,是现代制造业发展的技术基础。先进热制造技术是当今高技术领域的重要组成部分,是新材料与新结构应用的关键。热制造科学涉及热学、力学、冶金学等多学科知识,是发展先进热制造技术的理论基础。

热制造学是在热加工技术基础上形成的工程科学。热加工技术是热制造技术的重要组成部分,而现代热制造已远超出传统热加工的范畴。在我国机械工程或制造技术领域;热加工技术通常泛指铸造、锻压、焊接等制造工艺,目前又称为材料成型(或成形)加工技术。而在高校学科划分中,热加工类的专业命名为材料加工工程(研究生)和材料成型与控制工程(本科)。作者认为,无论是热加工,还是成型(或成形)加工,在描述制造的工艺过程方面都难以准确表达。例如,定向凝固技术制造发动机叶片的工艺,用“成型”比用“热加工”来描述更为准确;船体结构的焊接装配,用“成型”和“热加工”来描述都欠妥;而这两种产品生产过程的均可用热制造来概括。热加工(或成型加工)强调的是工艺方法本身,而热制造则突出了工艺过程和工程行为。因此,热制造更能体现学术和技术的意义。尽管目前尚不能对热制造学予以明确的定义,但从其涉及的范围可以看到热制造学的多学科交叉性。

本书以热制造学理论和工艺基础为主要内容。全书共分12章。第1章至第4章介绍材料热力学、传输理论、热制造冶金学与力学等热

制造理论基础;第5章介绍热制造的工程原理;第6章至第10章分别介绍熔融-凝固成型、热塑性成型、焊接、粉末聚合与实体自由成型、微尺度热制造等工艺基础;第11章介绍热制造工艺数值模拟技术;第12章介绍热制造工业生态学与工程伦理。

编写热制造学教材是一种新的尝试,形成完整的热制造学体系更是一项长期的工作,需要多方面的努力。书中如有错误和不当之处,敬请读者批评指正。

本书可作为材料加工工程学科研究生以及材料成型与控制专业高年级本科生的教材,也可供有关科学研究和工程技术人员参考。

本书的编写得到北京航空航天大学教材出版基金的资助。

编 者

2005年6月

目 录

绪 论	1
0.1 热制造的技术特征及作用	1
0.2 热制造技术的发展趋势	2
0.3 热制造技术的科学基础	3
思考题	6
第 1 章 材料热力学基础	7
1.1 热力学基本概念	7
1.2 热力学第一定律	9
1.3 热力学第二定律	12
1.4 物质的聚集态	15
1.5 相变热力学分析	23
1.6 非平衡现象	29
思考题	32
第 2 章 传输理论	33
2.1 动量传输	33
2.2 热量传输	46
2.3 质量传输	61
思考题	69
第 3 章 热制造冶金理论	71
3.1 熔池冶金反应	71
3.2 液态金属的凝固	77
3.3 烧结过程	88
3.4 固态相变	93
3.5 回复与再结晶	95
3.6 强化机制	98
思考题	101

第 4 章 热制造力学理论	102
4.1 连续统力学基本概念	102
4.2 材料本构方程	113
4.3 热弹塑性分析	124
4.4 强瞬态热力效应	128
思考题.....	132
第 5 章 热制造工程原理	133
5.1 热制造工艺模型	133
5.2 材料状态	136
5.3 能量与热源	138
5.4 热制造信息	143
5.5 热制造数字化与快速工艺实现	145
思考题.....	147
第 6 章 熔融-凝固成型	148
6.1 金属铸造成型基本原理	148
6.2 非晶合金与快速凝固	161
6.3 半固态成型技术	165
6.4 玻璃的熔制成型	169
6.5 聚合物材料的熔融与成型	170
6.6 金属基复合材料的液相法成型	176
思考题.....	179
第 7 章 热塑性成型	180
7.1 金属的塑性变形与成型性能	180
7.2 金属塑性变形力计算的工程法	190
7.3 金属材料的锻造	196
7.4 轧 制	200
7.5 超塑成型	205
思考题.....	208
第 8 章 焊 接	209
8.1 熔 焊	209

8.2 钎 焊	231
8.3 固态焊	234
8.4 堆焊与热喷涂	243
思考题	254
第 9 章 粉末聚合与实体自由成型	255
9.1 粉末聚合成型	255
9.2 自蔓延高温合成技术	265
9.3 实体自由成型	269
思考题	276
第 10 章 微尺度热制造技术	277
10.1 半导体制造概述	277
10.2 薄膜沉积技术	280
10.3 微成型加工技术	283
10.4 微连接技术	287
思考题	292
第 11 章 热制造工艺数值模拟	293
11.1 概 述	293
11.2 铸造过程数值模拟	296
11.3 塑性成型数值模拟	302
11.4 焊接过程数值模拟	308
思考题	321
第 12 章 热制造工业生态学与工程伦理	322
12.1 热制造工业对环境的作用	322
12.2 工业生态学与循环经济	324
12.3 绿色设计与清洁生产	330
12.4 修复与再制造	333
12.5 工程伦理	336
思考题	342
参考文献	343

绪 论

0.1 热制造的技术特征及作用

1. 热制造技术特征

热制造是利用材料在不同温度下的物理、化学和力学性能对其形状、成分、组织及性能进行控制的制造技术。热制造过程就是科学利用材料的热学与力学行为成型零件或制造结构，其技术领域包括铸造、锻造、焊接等传统热加工技术以及粉末冶金、高能束流加工、流变成型、快速热成型等制造技术。现代热制造技术是多学科交叉的高技术领域，是先进制造技术的重要组成部分，是新材料与新结构得以应用的关键。

任何产品或工程结构都是由多种形状的零部件或构件组成的。热制造工艺就是根据设计的要求将工程材料加工成具有一定形状和尺寸的零部件或装配成结构的过程。热制造不仅赋予零件或构件形状，而且控制着零件或构件及结构的最终使用特性。零部件的材料结构与性能是热制造的结果，与加工前的材料结构与性能不同，最终成型后的材料必须能够以经济和社会可以接受的方式使产品或结构在规定的寿命期间完成特定的任务，即使用性能。热制造工艺、使用性能、材料性质、成分/组织四个因素中任一因素发生变化就会引起其他因素发生变化。使用同一材料，但经过不同热制造工艺制造，构件性能也将有较大的差异。热制造技术关键就是掌握这些因素之间的相互联系，制造符合要求的产品。

热制造是极其复杂的过程，在这个过程中，材料经液态流动充型、凝固结晶或发生固态流动变形、相变、再结晶和重结晶等一系列复杂的物理、化学、冶金变化而最后成为零部件或构件。通过对热制造过程的有效控制，可以使材料的成分、组织、性能处于最佳状态，缺陷减到最小，以满足产品或结构的使用要求。

热制造不但赋予材料形状和性能，同时也是使材料增值的经济活动。我国在高端产品制造方面竞争力不足的原因之一就是热制造等先进制造工艺薄弱。尽管不同的产品和结构所采用的热制造技术有很大的不同，但在提高技术能力和效率上是一致的。为了高效、低成本地研制高性能产品，必须不断发展并采用先进热制造技术。

2. 热制造技术的作用

制造业是一个国家综合经济实力的重要基础。制造技术是制造业发展的关键之一，在高科技时代，制造业的发展越来越依赖于先进的制造技术。热制造是制造技术的重要组成部分，许多先进的制造工艺都与热制造有关。没有先进的热制造工艺就不会有今天的信息化，也不可能使高科技产品层出不穷。因此，热制造工艺的创新永远是高科技的创新。新材料与新结构的不断应用对热制造技术提出了更高的要求。发展先进的洁净、精确、快速热制造技术至关重要。

热制造技术是航空航天、电子信息、交通运输、石油化工、机械装备等产业的基础技术。据

统计,全世界 75%的钢材要经过塑性加工,45%的钢材采用焊接制造结构。我国铸件年产量已超过 1 400 万吨,超过美国成为世界铸件生产第一大国。

热制造工艺是飞机结构设计的有力保证。现代飞机广泛采用模锻件,且尽量采用精锻件;近无余量锻造在飞机承力构件的制造中正在得到应用。机身加强框、机翼主梁、起落架等部件均采用锻造成型工艺。多向锻造、等温锻造、粉末锻造、热等静压等特种锻造工艺在飞机结构件的制造中都有广泛的应用前景。现代飞机结构正在不断扩大焊接结构的应用范围。钛合金构件的氩弧焊、电子束与激光焊、等离子电弧焊、感应钎焊等先进工艺具有减轻质量、提高结构的整体性等优势。新型战斗机的承力框、带筋壁板采用焊接结构可降低加工制造成本。复合材料构件的热成型制造是下一代飞机结构的革新方案。高性能发动机制造大力发展精确铸造、粉末冶金、定向凝固、快速凝固、等温锻造、摩擦焊、电子束焊接等热制造技术。

航天器的发展要求不断采用新材料、新结构和先进的热制造技术。热制造是运载火箭与导弹、卫星、航天飞机、空间站等航天器的主要制造工艺。焊接技术在航天器制造中得到广泛的应用,如“长征”3号运载火箭推进剂贮箱的焊缝总长近 600 m,螺旋管式喷管焊缝总长约 820 m。马丁公司和马歇尔飞行中心研究用变极性等离子弧焊(VPPA)焊接厚度 3~26 mm、焊缝长 900 m 的 2195 铝锂合金外贮箱,比用气体钨极电弧焊(GTA)质量好,成本低。搅拌摩擦焊受到航天工业的关注,英国焊接研究所(TWI)应用搅拌摩擦焊为波音公司生产了 3 个“2000 系列”的铝合金航天飞机贮箱;麦·道公司已将搅拌摩擦焊用于制造德尔塔火箭推进剂的贮箱。

热制造技术在汽车生产中具有重要地位。据统计,占汽车质量 65%以上的钢、铝及镁合金等零部件与构件要经过热制造成型。汽车的发动机缸体、缸盖、曲轴、凸轮轴、进排气管、活塞及活塞环等八大件全部是铸造而成。汽车车身及底盘采用塑性成型加工与焊接工艺制造。

热制造技术在国民经济建设的其他方面也占有极其重要的地位。我国西气东输管道为长距离、大口径、高钢级、高压、大壁厚输气管道,在管道焊接施工中部分线路采用多焊头内焊机进行根焊,填充、盖面焊采用自动外焊机分层流水施焊。此项技术的采用,不仅在质量和进度上满足了西气东输工程的需要,也提高了国内管道的焊接技术水平。

产品或结构设计、材料和热制造技术三者相辅相成,互相促进,互相制约。新产品的研制总伴随着新材料、新结构和新工艺的重大突破。热制造技术的发展,必将促进产品质量或结构性能提高。

0.2 热制造技术的发展趋势

制造业在过去的几十年中发生了巨大变化,热制造技术取得长足进步,新方法(工艺)、新技术层出不穷。随着新材料与新结构的应用,先进的热制造技术成为重要的研究领域。根据可持续发展对制造技术的要求,热制造技术正沿着优质、高效、精密、无污染的方向发展。

现代热制造技术的发展主要表现有如下方面。

(1) 新的热制造工艺方法发展迅速。近代科学技术的发展,特别是材料科学和制造科学的发展,出现了许多新的热制造技术。例如定向凝固单晶体叶片熔模铸造技术、粉末高温合金涡轮盘超塑性锻造技术、搅拌摩擦焊技术、喷射沉积成型和隔热涂层技术等。在过去的30年中,航空发动机涡轮进口温度提高了 450°C ,其中70%是采用精铸空心叶片获得的。这种技术是决定高推重比发动机能否达到最高性能水平的关键技术之一。

(2) 轻量化及近终成型加工技术成为重要的发展趋势。发展精密锻造、铸造,焊接工艺制造的整体结构件,可大幅度减轻装备质量、降低制造成本,同时,还为设计人员提供了更大的灵活性。

(3) 常规热成型加工技术逐步被现代技术改造。传统的锻、铸、焊、热、表面处理等工艺引进了计算机、真空和激光等技术,被改造为高新技术。采用多向模锻、真空热处理、表面镀钕钛和喷丸及孔挤压强化处理等先进热工艺制造飞机起落架零件,可使起落架保持与飞机同寿命。

(4) 组合或复合热制造工艺得到应用。各种学科的交叉出现了如超塑性成型/扩散连接、形变热处理技术、电弧与激光复合热源焊接。电磁成型、喷射成型及各种材料和工艺复合的新的加工方法等。

(5) 热制造工艺过程的模拟技术发展迅速。在信息科学的发展和带动下,热制造技术的研究与开发方法正由传统的经验方法向基于知识的建模仿真与试验相结合的方向发展,建模与仿真正在成为热制造工艺研究与开发必不可少的手段。如铸件凝固铸造过程的数值模拟、锻件和铸件缺陷形成及预测的数值模拟、焊接热效应的数值模拟等。

(6) 热制造技术与新结构、新材料并行发展。如摩擦焊接、热等静压和液相扩散焊等成型加工技术分别与整体涡轮转子、整体叶盘结构和大型夹芯结构风扇叶片及对开叶片等新结构并行发展,热等静压和超塑性锻造与粉末高温合金、液态金属快速冷却轧制与非晶态材料同步发展等。

为确保人类社会文明与经济的可持续发展,重视环境保护与资源节约,发展无废弃物及无污染的热制造技术也成为重要的发展方向。

0.3 热制造技术的科学基础

热制造学是在热加工技术基础上形成的工程科学。热制造学涉及热学、力学、冶金学等多学科理论。从理论上认识热制造过程,对于热制造工艺建模,发展先进热制造技术具有极大的帮助。

1. 材料热力学与热能

热制造过程中材料可能存在多种状态,例如焊接热源产生的高温足以使材料汽化,铸造要在熔融状态下完成,锻造要在热塑性状态实现,聚合物材料的流变成型,还有半固态、超塑性成型、固态相变等。材料状态的变化是复杂的物理化学过程,这一过程都要服从热力学和动力学规律。

热力学研究的是物质的热性质与外部的系统变量(如压力、温度、组成等)之间的关系,确定物理化学过程是否发生。动力学是确定某一过程进行的速度,基本的变量是时间和温度。反应及其速率决定了生成物质的结构,而结构又决定了性质。因此,研究热制造过程中的材料行为,应具备热力学与动力学的基本知识。

热制造理论的研究本质上是分析材料状态条件及相互转化问题。材料的导热性、热膨胀性、熔点、热容、焓、熵、自由能等热力学状态函数在研究热制造过程中材料状态与行为方面都是非常重要的。相平衡与相变动力学对于热制造工件的性能设计与控制具有重要意义。

热制造的显著特征是在材料成型与结构制造过程中施加热作用,采用的热能主要来源有燃烧、电磁感应、电弧、电阻、电子束、激光、离子束、微波、太阳能、强力摩擦等,每一种新的能源的出现都给热制造方法带来新的变革。如何利用新的热源发展新的热制造工艺是热制造技术发展的重要方面。研究热源与材料作用过程中的能量转换,热量的有效利用、传播与控制是热制造工艺研究的关键。尽可能提高热源效率,节约能源消耗,减少对环境的污染有着重要的技术经济意义。

不同的热制造工艺的热作用模式有很大的不同:铸造需要将材料加热到熔化状态,然后浇注成型;锻造需要在热塑性状态下进行成型;焊接、高能束加工等通常是在材料局部塑性或熔化状态下进行的,为使材料达到形成加工的条件,需要高度集中的热输入,高度集中的能量在材料表面的沉积所引起的非均匀温度场导致材料产生复杂的应力与变形。针对不同的热输入建立符合工程应用的热源模型、对热制造过程中工件内部的温度场进行分析,从而预测材料的行为,是工艺性能分析的基础。

2. 热制造传输理论

热制造过程中必然伴随着物质的传输和热量的传输。动量传输、热量传输和质量传输是热制造过程三个重要的传输现象。热制造传输理论是将流体力学、传热学和传质学的原理应用于热制造传输过程分析。

动量传输的主要研究内容是流体的运动规律。流体流动的规律在热制造过程中是很重要的。如铸造过程涉及液态材料的流动问题,气体保护焊、等离子加工涉及气体流动问题,在锻造加工中还会发生塑性流动。热制造的实质就是利用并加以控制材料的各种流动性能而获得所需形状的过程。动量传输理论也是热量传输和质量传输的基础。掌握动量传输理论,对于认识热制造工艺物理本质、优化工艺过程具有重要作用。

Fourier 定律描述了热流量与温度分布之间的本构关系,铸造、锻造、焊接等热制造工艺中广泛采用 Fourier 定律进行传热分析。随着激光、电子束等高能束焊接及加工技术的发展与应用,人们发现了热传导现象中的非 Fourier 效应。非 Fourier 分析的关键是在热传导模型中考虑热量传播速度的影响。应用这一理论,可对强瞬态热过程的非定常物理行为进行分析。

质量传输在热制造过程中也具有重要意义。无论是铸造、锻造,还是焊接等热制造工艺,都存在溶质或原子、分子的传递现象。质量传输与动量传输、热量传输类似。

3. 热制造冶金学

凝固及固态相变是热制造冶金学研究的主要问题。铸造成型过程中的材料要经历由液态转变为固态的结晶过程。金属在焊接时,焊缝中的金属也要发生结晶,金属结晶后所形成的组织直接影响金属的加工性能和使用性能。了解金属材料的凝固过程,掌握其规律,对控制金属成型质量,提高成型件性能有重要意义。凝固理论的研究包括:液态金属的结构与性质,液/固界面动力学与形态选择传热,金属重熔、精炼及变质处理对液态金属结构和性质的影响,平衡与非平衡凝固过程,均质形核与非均质形核理论及晶体生长,受控凝固作用机制,晶体的相变及强化原理等。

固态相变包括同素异构转变、非晶态的晶化、回复与再结晶等过程。钢在热处理、锻造过程中都离不开加热和冷却,钢在加热过程中的固态组织转变及对冷却过程的控制决定了冷却后钢的组织类型和性能。金属冷变形后的加热所产生的回复与再结晶称为静态回复和静态再结晶。在热塑性变形过程中,金属内部同时进行着加工硬化和回复、再结晶软化两个相反的过程,这种与金属变形同时发生的回复与再结晶称为动态回复和动态再结晶。掌握固态相变原理目的是控制热制造工艺过程及工件性能。

4. 热制造力学

在铸造、锻压、焊接等热制造过程中,材料发生复杂的运动与变形,特别是随着新材料及热制造工艺的应用,需要更为精确地控制变形。因此,需要将现代力学理论与材料成型技术紧密结合,研究和揭示热制造过程的本质,进而发展适合工程应用的分析方法。

热制造过程中的材料和运动往往同时具有机械、热学、光学、电磁学和化学等多种属性,应用连续统力学理论研究热制造过程中的材料流动与变形问题具有重要意义。连续统力学将固体、液体及气体这些充满某一空间区域的连续介质统一考虑,得出统一的理论描述和数学表达式,同时可以把温度场、力学场及电磁场等连续场问题统一到“连续统”(continuum)的范畴。连续统力学的主要内容是阐述介质受力变形或运动时的基本规律及相应的数学描述(微分方程边值或初值问题),同时还要研究本构模型以建立介质本身的内在联系。

本构方程是由材料性质决定的,不同的本构方程是各种材料相互区分的标志。力作用物体,使物体产生变形与运动,不同类型的物质,会产生完全不同的变形与运动。如固体在外力作用下产生弹性变形或塑性变形;流体极易流动,流体的体积变化不大,但形状却随容器而变;气体的体积及形状都由容器决定等。所有这些皆因物质内部结构不同造成的。热制造过程中,正是利用物质的这些特性对材料进行加工的。热制造中材料流动与变形力学问题主要涉及弹性、塑性、刚塑性、粘性、粘弹性及粘塑性等材料本构模型。

热制造过程中存在大量的非线性问题。热循环过程中材料应力、应变和温度的关系具有非线性;材料流动或变形属于大变形问题,应变是位移的非线性函数;相变直接引起材料体积的变化,固态相变对材料的屈服强度有直接的影响,导致不均匀变形并产生残余应力。

激光、电子束等高能束加工的升温速度快、热集中性与瞬时性强。由此导致材料在高能束

加工条件下的热力行为与普通热加工过程有很大的差异。高能束加工热力行为的非稳态特征主要表现在高升温速率和高速焊接对材料的热冲击效应。热冲击损伤劣化了材料的性能,对结构的使用构成潜在的危害。因此,在高能束强瞬态热效应分析的同时,还必须对其热冲击行为进行深入的研究。

5. 热制造工艺建模与模拟

长期以来,材料成型加工工艺设计以经验为主。近年来,随着试验技术及计算机技术的发展和材料成型理论的深化,材料成型过程工艺设计方法正在发生着质的改变。热制造工艺模拟就是在材料成型理论指导下,通过数值模拟和物理模拟,在试验室动态仿真材料成型过程,形象地显示各种工艺的实施过程及材料形状、轮廓、尺寸、组织的演变情况,预测实际工艺条件下材料的最后组织、性能和质量,进而实现成型工艺的优化设计,使材料成型由“技艺”走向“科学”。

热制造工艺建模与模拟是基础学科、高新技术与材料成型加工等学科之间的相互交叉和有机结合。发展热制造工艺模拟技术将有利推动材料成型加工理论、计算机图形学、计算机金相学、计算机体视学、计算传热学、计算流体力学、并行工程等新兴交叉学科的形成发展。

热制造工艺模拟的研究工作已由建立在温度场、速度场、变形场基础上的预测形状、尺寸、轮廓的宏观尺度模拟进入到以预测组织、结构、性能为目的的中观尺度模拟(毫米量级)及微观尺度模拟阶段,研究对象涉及结晶、再结晶、重结晶、偏析、扩散、气体析出、相变等微观层次。模拟功能已由单一的温度场、流场、应力/应变场、组织场模拟普遍进入到耦合集成阶段。包括:流场—温度场、温度场—应力/应变场、温度场—组织场、应力/应变场—组织场等之间的耦合,以真实模拟复杂的实际热加工过程。

应用模拟技术解决大型铸钢件的缩孔、缩松、热裂、气孔、偏析,模锻件的折叠,冲压件的断裂、起皱、回弹问题,焊接件的变形、冷裂、热裂以及热处理中的变形等常见缺陷的预防和消除方法等问题。在零件加工制造系统中,工艺模拟作为重要的支撑技术,将热制造工艺模拟与产品、模具设计和加工结合,将模拟结果与结构的安全性评定实现集成也是重要发展方向。

总之,金属、陶瓷、聚合物、复合材料、半导体等材料的工程应用都离不开热制造技术,现代热制造技术已超出传统热加工的范畴。尽管目前尚不能对热制造学予以明确的定义,但从其涉及的范围可以看到热制造的多学科交叉性。形成完整的热制造学体系是一项长期的工作,需要多方面的努力。

第 1 章 材料热力学基础

热力学是研究物质的能量(特别是热能)性质及其转换规律的科学。材料是热制造的物质基础,热能是热制造工艺普遍利用的能量形式之一,材料在热作用下的物理化学性能的变化是热制造工艺实施的必要条件。掌握材料热力学基本原理对于深入认识热制造工艺,有效控制工艺过程,提高热能利用效率,发展先进热制造工艺具有重要作用。

1.1 热力学基本概念

1.1.1 热力系统与状态

1. 热力系统

热力学研究的对象是由大量粒子所组成的特定的有限范围内的物质,这一宏观物质客体称热力系统,简称系统。而与此系统相互作用的周围环境,称为系统的外界。系统和外界之间的分界面称为系统边界,系统边界可以是固定的,也可以是运动的。

根据热力系统与外界之间的能量和物质的交换情况,热力系统可分为不同的类型。与外界有能量交换,但没有物质交换的热力系统称为封闭系统(闭口系);与外界既有物质的交换,又有能量的交换的热力系统称为开放系统(开口系);与外界无热量交换的系统称为绝热系统(绝热系);与外界没有任何相互作用的热力系统称为孤立系统(孤立系)。

根据系统中物质组分情况的不同,热力系统可分为单元系、多元系、单相系、多相系、均匀系和非均匀系等。

2. 平衡态

对于一定的热力系统,当外界对它既不传热也不做功的条件下,无论该系统的初始状态如何,经过一定时间以后,必将达到其宏观物理性质不随时间变化的状态,这种状态称为平衡状态,简称平衡态。系统处于平衡态时,具有确定的状态参量。平衡态是热力学中重要的基本概念之一。平衡态时系统同时处于力学平衡、热平衡和化学平衡。

平衡态是在一定条件下对实际情况的概括和抽象,是一种理想的状态。事实上,自然界中并不存在完全不受外界影响,并且宏观性质又绝对不变的系统。只有当人们在研究有关热力学问题时,为使问题简化,常把实际的状态,近似地当作平衡状态处理。平衡态以外的其他状态称为非平衡态。

系统保持平衡态是暂时的、有条件的;一旦平衡条件被外界介质作用所破坏,系统就失去平衡。只要力学平衡、热平衡、化学平衡三者之一发生破坏,系统就处于非平衡态。

3. 状态参数

完整描述给定系统的热力状态所需要的参数,称为状态参数。热力学状态参数主要有温度、压力、体积、内能、焓、熵、自由能等。其中前 5 个为基本热力学参数,其余为辅助热力学

参数。

系统状态的变化是通过状态参量的改变表征的。这些状态参量之间存在一定的函数关系,称为状态方程。例如气体和简单液体系统,可以用温度(T)、压力(p)、体积(V)作为状态参数。这些状态参数之间存在以下关系:

$$f(p, V, T) = 0 \quad (1-1)$$

上式表明,单纯物质系统的状态参量只有两个是独立的,如理想气体状态方程中压力、体积与温度之间的关系就是如此。对于任意系统而言,则需要引入其他状态参量。

1.1.2 热力过程及有关现象

1. 过程与循环

系统从一个状态向另一个状态的过渡,或者说热力学状态随时间发生变化的过程称为热力过程,简称过程。例如,在物态变化中,汽化是物质由液态转变为气态的过程,是凝结的相反过程,是热力过程。按过程所经历中间状态的性质,可把热力过程分为准静态过程和非静态过程。根据热力过程中有关状态参数变化情况和与外界的作用又可以分为定温过程、定压过程、定容过程、绝热过程等。

热力系统从某一状态开始,经过一系列中间状态后又回复到原来状态,这一整个闭环过程称为热力循环,简称循环。根据循环效果及进行方向的不同,可以把循环分为正向循环和逆向循环。例如,将热能转化为机械能的循环称为正向循环,将热量从低温热源传给高温热源的循环称为逆向循环。

2. 弛豫现象

在外部条件不变的情况下,一个处于非平衡态的系统总要变化到平衡态,这种变化过程叫做弛豫。处于平衡态的系统受到扰动时将偏离原状态,扰动消失后系统经过一段时间将回到原来的平衡状态或达到新的平衡态,这是弛豫过程。外部条件改变后,系统也将由原来状态变化到新的平衡态,这也是弛豫过程。回到原来的或达到新的平衡态所需要的时间称为弛豫时间。弛豫时间与趋向平衡时系统内发生的物理过程有关,也与系统的大小有关。

3. 统计规律

通过观测发现,在一定宏观条件下,大量的微观粒子的集体运动遵循统计规律。统计规律是反映大量事件整体行为的规律,它表现了这些事物整体的本质和必然的联系。统计规律不仅对研究热现象有重要的意义,而且在其他自然现象中也是普遍存在的。统计规律是对大量偶然事件的整体起作用的规律。统计规律是以动力学规律为基础的,它不可能脱离由动力学规律所决定的个别事件而存在。

4. 涨落现象

当对所研究系统的某一宏观物理量进行测量时,每次测得的实际数值必然会表现出相对于它的统计平均值的偏差,这种现象称为涨落现象。统计规律与涨落现象是不可分割的。有

关涨落现象的例子很多,如布朗运动就是一典型例子。布朗运动是分子运动论的重要实验基础。布朗运动的研究对涨落理论的建立起了重要作用。又如光在气体、液体中传播遇到尘埃、悬浮粒子等杂质微粒时发生的散射现象,都是由于介质密度的变化引起的。

1.2 热力学第一定律

1.2.1 热和功

热是物质运动表现的形式之一,本质是大量的实物粒子(分子、原子等)永不停息地做无规则的运动。热与实物粒子的无规则运动的速度有关,无规则运动越强烈时,则该物体或系统就越热,温度也越高。

热的另一种含义是热量。由于存在温度差,在热传递过程中,物体(系统)吸收或放出能量的多少,叫做“热量”。它与做功一样,也是系统能量传递的一种形式,并可作为系统能量变化的量度。热量是热学中最重要概念之一,它是量度系统内能变化的物理量。热传递的过程实质上是能量转移的过程,而热量就是能量转换的一种量度。热传递的条件是系统间必须有温度差,参加热交换的不同温度的物体(或系统)之间,热量总是由高温物体(或系统)向低温物体(或系统)传递的,直到两个物体(或系统)的温度相同,达到热平衡为止。即使在等温过程中,物体间温度也不断出现微小的差别,需要通过热量传递而不断达到新的平衡。对于参加热传递的任何一个系统,只有在和其他系统之间有温差,才能获得或失去能量。另外,对系统本身来说,它获得或失去的这部分能量(即热量),并不一定全部用来升降自身的温度,也可用来使自身发生物态的变化。若用分子运动论的观点来看,实际就是将系统分子无规则的热运动转移到另一系统,使该系统的分子热运动的动能或分子间相互作用的势能发生变化。

功是在没有热传递过程中,系统能量变化的量度。而热是在没有做功过程中,系统能量变化的量度。热量和功,都是与过程有关的物理量。热量可以通过系统转化为功,功也可以通过系统转化为热,一定量的热量和一定量的功是相当的。

1.2.2 内能

内能是指由物质系统内部状态所决定的能量。从分子运动论的观点看,热力学系统的内能包括组成物质的所有分子热运动的动能、分子与分子间相互作用的势能的总和以及分子中原子、电子运动的能量和原子核内的能量等。当有电磁场和系统相互作用时,还应包括相应的电磁形式的能。内能是热力学系统的状态函数,完全由系统的初、终状态所决定的物理量。状态一定时,系统的内能也一定。当系统从一个状态转变到另一个状态时,不论这种转变通过什么过程实现,只要系统的初、终状态不变,在各种不同的绝热过程中,采用各不相同的做功形式,所测得功的数值都相同,而与转变过程无关。对于均匀系统而言,若没有外力场的作用,内能 U 可以表示为温度 T 和体积 V 的函数,即