

科技用書

材料之結構與性質

第二冊 結構之熱力學

陳正興 譯

The Structure and Properties of Materials

Volume II

**THERMODYNAMICS
OF STRUCTURE**

By Robert M. Rose
Lawrence A. Shepard
and John Wulff

大行出版社印行

著者原序

這一套總共四冊的書是為大學二、三年級的學生寫的，作為該程度之理工科學生的材料課程教材，教授兩學期。但有些學校的課程表祇排了一個學期的材料課。在此種情況下，航空、化學、土木、航海及機械等工程學系可採用第一、二冊及一部份第三冊。電機工程及理科學系只開一學期課程者，則可自第一、二、三冊中取部份。

這四冊的內容都是在過去十年中收集做為教材的。在重新整理以便出版的時候，我們都極力強調各種不同類別之材料所具有之性質與動態，如何得自其本身結構和環境之原理。為了將教材內所包含的簡要內容加以擴展，每一章的末尾都附有習題，使學生對每一個主題能更進一步瞭解。在實際工程上所遭遇到的材料問題也盡量收集做為例子。習題以及實驗等補充教材對我們的學生都有過很大的助益，使他們可以將課本上所講的原理應用到各種材料及各種環境上去。

本書所錄用的表與圖，有許多是借自各方面的專家及其所發表的著作。我們非常感謝這些資料的提供者與出版者。此外我們還感謝過去十年中參與教授此課的許多同事們，因為此書內有許多地方都是由於他們的寶貴建議而獲得改進。

最後我們要對 Ford Foundation 及 Dr. Gordon S. Brown 致最誠摯的謝意。Dr. Gordon S. Brown 是 M. I. T. 的工學院院長，他很早就支持我們從事出書的工作，並從各方面加以協助，使我們可以順利地將此書推出給學生們。

著者

JERE H. BROPHY,

于 International Nickel Company, Inc.

ROBERT M. ROSE,

于 Massachusetts Institute of Technology

JOHN WULFF,

于 Massachusetts Institute of Technology

譯 者 序

著書難，譯書也不是一件簡單的事情。筆者翻譯此書的目的，是要將原作裏的新知識貢獻給國內的青年學生們，希望青年朋友們能藉著中文譯本之便，對原作的內容獲得更快的認識，更多的瞭解。

這一套書，材料之結構與性質，是從物質之微觀點（Microscopic point of view）出發，有系統地將材料之巨觀性質（Macroscopic property）的起因與現象介紹給讀者。

第一冊講結構，本第二冊講結構之熱力學。第一章熱力學將觀念做一簡要之介紹。然後從自由能（Free energy）之基本觀念出發，一一說明結構之熱力學原理。第二章講多成份系統之平衡，第三章表面之熱力學，因為絕大部份之物質均是多種成分組成，而既是多種成分，就一定有介面存在。第四章反應速率，與物質之生成過程有關；第五章擴散，是物質內相變化之起源。根據這兩章之原理，而有第六章相之改變。以後之四章均是前面幾章之熱力學原理的推廣與應用。第七章結構之變化，與第八章燒結，是在工程材料上之實際應用。但是，除了獲得具有我們所希望之性質的材料外，如何來好好利用它、保護它，也是非常重要的。要知道如何保護，首須知道材料會如何被破壞。因此第九章講氧化，第十章講水腐蝕，亦均從熱力學之基本原理出發。附錄包括熱力學、變換、表面張力、擴散、氧化等方面之有關數據，晶體結構與電子結構之關係，以及三元圖等。

第三、第四冊分別為機械動態與電子的性質。

翻譯期間內子學瑾諸多幫忙與鼓勵，使本書能順利譯畢，筆者在此表示誠摯之謝意。筆者所知有限，如有任何翻譯不妥之處，希各位先進及年青朋友們多加批評與指正。

譯者

陳正興

1975年2月

于國立成功大學機械工程學系

材料之結構與性質

第二冊 結構之熱力學

目 錄

第一章 熱力學

1.1	引言	1
1.2	能量不滅、態函數、及第一定律	3
1.3	第二定律	4
1.4	熵、溫度、及第三定律	9
1.5	自由能：熱力位	11

第二章 多成分系統之平衡

2.1	引言	17
2.2	單成分系統：同素異形	19
2.3	組成做為一個變數	23
2.4	固體溶解度之原則	32
2.5	槓桿律	33
2.6	相律：再度考慮自由能	36

第三章 表面之熱力學

3.1	引言	46
3.2	表面之特性	47
3.3	表面張力與表面能之單位	48
3.4	表面能之大小：金屬與共價材料	48
3.5	表面能之大小：離子材料	51

3.6	表面能之測量	53
3.7	吸附作用	55
3.8	固體表面之進一步觀察	57

第四章 反應速率

4.1	引言	61
4.2	Arrhenius 方程式	62
4.3	活化能	63
4.4	動力學之熱力學	66
4.5	反應速率之修改	68

第五章 擴 散

5.1	引言	74
5.2	擴散之熱力學	75
5.3	擴散之數學分析	75
5.4	擴散之實驗測量	79
5.5	擴散之方法	80
5.6	體積擴散時之原子結構	83
5.7	擴散與缺點	85
5.8	晶體內之空位平衡	87
5.9	擴散與缺點：氧化物與離子晶體	88
5.10	非結晶與玻璃固體內之擴散	89
5.11	擴散偶與相圖	91

第六章 相的改變

6.1	引言與運動學	96
6.2	均勻核凝	97

6.3	不均勻核凝·····	102
6.4	新相之成長與相變化運動學·····	103

第七章 結構之變化

7.1	引言·····	109
7.2	凝固·····	110
7.3	再結晶·····	114
7.4	析出硬化·····	117
7.5	鋼之熱處理·····	120

第八章 燒 結

8.1	引言·····	127
8.2	細粉末之性質·····	129
8.3	燒結之準備·····	130
8.4	燒結操作之結果·····	131
8.5	燒結之原子機構— 單相材料·····	132
8.6	燒結之原子機構— 多相材料·····	135
8.7	實驗觀察·····	137

第九章 氧 化

9.1	引言·····	139
9.2	氧化之趨使力·····	140
9.3	表面薄膜·····	140
9.4	薄膜成長之方式·····	141
9.5	薄膜之成長速率·····	144
9.6	保護性之氧化物·····	145
9.7	氧化之特殊效果·····	148

第十章 水腐蝕

10.1	引言	151
10.2	電化學	152
10.3	電動勢序	153
10.4	濃度與電池電位	155
10.5	陰極反應、極化、與表面薄膜	156
10.6	伽伐尼序	158
10.7	水腐蝕	158
10.8	腐蝕速率、極化、與不活性	163
10.9	腐蝕控制	166
附錄 A		170
附錄 B		188
附錄 C		196
中英文名詞對照表		202

第一章 熱力學

熱力學的定律是由一般普通的實驗推論出來的。在這些實驗裡，我們測得了壓力、體積、溫度、化學組成、及許多其他的量，這些數據使我們知道實驗對象（通常稱之系統，System）的態（State）及其所有性質。假若一個系統保持不受干擾，則最後終將達到平衡狀態，它的所有性質也不再隨時間而變。熱力學的第一定律就是能量不滅定律，由此定律所得到的結論是：任何系統的內能（Internal energy）僅為熱力態（Thermodynamic state）之函數。熱（Heat）與功雖然均為能之一種形式，它們卻不能完全地互換。根據熱力學第二定律，熱絕不可能完全轉變成功，也絕不可能自然地轉變成功。此種現象可以用一個新態函數的極大化來說明，這一個新的態函數稱為熵（Entropy），當一個系統趨向於平衡時其熵增加，系統達到平衡時其熵值最大。像這些量都是相當容易測得的，使我們可以預測出任何熱力系統的平衡態。自然現象之所以會自然發生也於焉可用一個適當之自由能（Free energy）函數的減少來描述。

1 · 1 引 言

熱力學的基礎是普通每天都可碰到的經驗。熱力學定律本身雖然是數學式子，而且表示得很確切，然而每一個定律都來致自然事物的簡單而直接的觀察。舉例來說，假如我們要說明一個固體或一堆氣體的性質，我們必須先知道某些東西才行。例如我們確知該固體或氣體內每一個原子的位置、速度、原子間力及其他力也已知，每一原子之性質亦知道，那麼在一番辛苦無比的計算後我們可能預知任何部分的

任何物理性質。凡是宇宙的任何部分，我們對其有興趣而拿來當研究對象的，都概稱之「系統」。但是，熱力學並不從原子之顯微觀點來研究系統，而是用可以直接測量的巨觀量來對付。壓力、體積、溫度、及化學組成等就是典型的巨觀量（Macroscopic quantity）。在必要時還可加入重力場或電磁場，也都是很易測量的。在固體，彈性力學與塑性力學都佔有重要地位。

從一組測量結果來推出一個系統其他所有的物理性質往往是辦得到的，祇要我們測得了足夠的數據。如此的一組數據被稱為決定了系統的熱力態。跟一個測量或一組測量相配合的，是一個平衡狀況。例如，若沒有運動發生，則表示諸力完全平衡，達到了一個機械平衡狀況。若系統內任何地方的化學組成均不隨時間而變，化學平衡已經達到。熱平衡（Thermal equilibrium）則與熱流有關係，沒有熱流動就表示系統內每一點的溫度皆相等。當說明熱力態之所有變數皆不隨時間而變，則系統是處於熱力平衡（Thermodynamic equilibrium）情況下。

假如我們對於一個系統之態的測量要想獲得完全確定之結果，那麼系統必須是在平衡態才可以。對過渡態之觀察結果往往會隨時間而變，在不同時間對同一點之測量結果不一定相同。此種現象是非平衡情況所共有的，而且是最常碰到的。總而言之，平衡的定義是一個不受干擾的系統最終達到的情形，是宇宙中很罕有的一種情形。不過這種情形並不重要，重要的是自然界之事物所傾向的方向。此一方向實際上就是熱力學的基本問題。我們都知道給予一個系統一組起始情況（Initial condition）後，它將自然而然地趨向於平衡，根據這一點我們就可預測出平衡態來。熱力學的主要工具是一些實驗與解析法，這些方法可決定一個態的諸量以及態改變時之諸量。

1.2 能量不減、態函數、及第一定律

我們對於能之本質皆有些許的認識，知道能可以以熱或功之等值形式存在。而最爲大家所熟悉的一個定律是能必須是保守的，亦即不生不滅的。從這個敘述立刻導致一個結論：任何系統所包含的內能僅爲熱力態之單值函數。

假如這個結論不成立，則能量不減原理也就很容易被推翻。一個系統是從宇宙內取出來的一部分，且完全與其餘部分獨立；現在來看看態的變化與系統包含的能量有些什麼關係。首先以某方法改變系統之態，並注意其內能之變化量；然後以另一個完全不同的方法將系統回復原態，則系統之內能也必須回復原值，也就是說經過這一循環（Cycle）後系統之內能的淨變化爲零，否則就表示有某些能量產生或消失掉，這就違背了能量不減（不生）原理。態可以用完全隨意的方法來改變，因此，伴隨而生的內能變化量必須與方法無關，亦即與態改變的路徑無關，而僅僅跟初態（Initial state）與最後狀態（Final state）有關，不論是平衡態或非平衡態。不祇能量是如此，任何其他的保守量也都如此，所以說保守量（Conserved quantity）是個態函數（State function）。

因此任何系統經過一次態變化後，我們都可寫成

$$\Delta E = q - w \quad (1.1)$$

式中 E 是內能， q 是進到系統的總熱量， w 是在態變化時系統對外做的總功。第一定律說伴隨態的改變而產生的內能變化僅與初態、末態有關，而與改變態的方法無關。 q 與 w 兩個量不是系統的性質，所以與方法有關， ΔE 就僅祇與態有關，爲態的函數，而與態變化的路徑無關。

態變化時特別容易觀察的一點是由於熱的輸入而產生的溫度上升

。在一般實驗室裡，此種觀察導致定義

$$C_P \equiv \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_P \quad (1.2)$$

式中 C_P 稱為定壓下的熱容量。由於 q 與 T 之間沒有簡單的線性關係，它們的關係通常都以複雜的曲線表示， C_P 就是這些曲線的瞬時斜率。為了應用上的方便，我們將以上諸實驗量與態函數拉上關係。假如祇有大氣對我們的系統做功，則 E 的微分為

$$dE = dq - Pd\bar{V} \quad (1.3)$$

將體積保持定值得

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_V = C_V \quad (1.4)$$

式中 C_V 稱為定體積時之熱容量。但實際上要保持定體積往往是相當困難的。所以我們最好再定義一個新的態函數，焓：

$$H \equiv E + PV \quad (1.5)$$

上式中， P 和 V 均為熱力態， E 是一個態函數，因此 H 也是一個態的單值函數。在定壓下微分 H 即刻得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial q}{\partial T} \right)_P = C_P \quad (1.6)$$

焓也是一個保守量，不過在某些方面焓比能為更有用的態函數，因為它直接跟我們可測得的量有關。

1.3 第二定律

上一節討論的主要是功和熱與能的等值問題。不過經驗告訴我們，此種說法並非完全地、毫無條件地可以接受。譬如說假如熱和功可以完全互換，則許多有趣的事情將會發生。石頭，自己冷卻以把其所

包含的熱轉換成位能（也是功），就可以自己滾到山頂上去；您所燒好的一盆熱水也不敢保證說不會飛掉，假如它的熱可以直接轉變成功能或位能。所以說，大自然通常不允許熱自動地轉變成功，除非另有他助。這一點實際上就是 Kelvin 的公式所表明的，他的這個公式也是第二定律的一種說法。蒸汽機、汽油機、及其他的引擎（Engine）都可將熱轉換成功，伴隨着有其他的變化。有那些其他的變化呢？

爲簡便起見，磨擦的影響暫且不予考慮。在目前，我們先設計一個可逆過程（Reversible process），或稱可逆變化。可逆性（Reversibility）的條件一如其詞，一個可逆過程可以完全地回復到起始情況。該過程可以回頭走，而且任何事物回復原態。散逸（Dissipation），或稱磨擦，可不能包括在此問題內，因爲散逸掉的能量是收回不了的。舉例來說，單擺祇有在無磨擦的情況下才能完全精確地擺。可逆過程是最大效率的過程。假如有好幾種不同的可逆方法可以完成相同的態變化，它們的效率必相等。可惜的是，可逆過程是極難做到的，即使在沒有明顯的磨擦時，也祇有當系統在任何時刻均很接近平衡態，其過程才是可逆的。其情況必須是一種虛平衡（Virtual equilibrium）；其過程是對平衡態的一序列微小（理想上是無限小）干擾。圖 1-1 與 1-2 是兩個例子，將完成相同過程的可逆方法與不可逆方法加以比較。

因此目前就暫且拋開磨擦的影響，來分析熱變成功的可逆轉換。最簡便的方法是用一個假設引擎，它可以吸收熱並做功，然後回復初態，所有過程均爲可逆。在這整個過程中，最主要的目的是要使熱以最有效的方式轉變成功。有關可逆熱機的詳細分析情形可以從許多參考資料上獲得，本書祇取用其所得之結果。首先引起我們興趣的是 Clausius 定理：

$$\oint \frac{dq}{T} \leq 0 \quad (1.7)$$

符號說明： P_{inside} = 汽缸內部壓力

P_{initial} = 起始壓力

P_{final} = 最後壓力

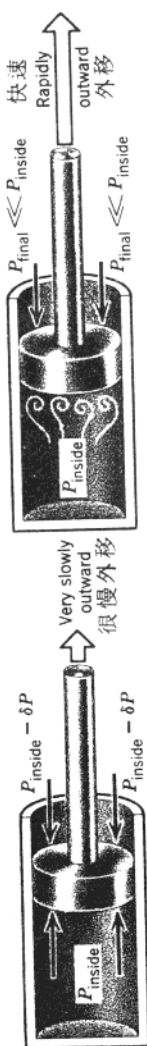
$P_{\text{rev.}} = P_{\text{可逆}}$

$P_{\text{turbulence}} = P_{\text{擾動}}$

$dw_{\text{rev.}} = dw_{\text{可逆}}$

$P_{\text{irrev.}} = P_{\text{不可逆}}$

$dw_{\text{irrev.}} = dw_{\text{不可逆}}$



Reversible (可逆)

$$dw_{\text{rev.}} = P_{\text{rev.}} dV$$

Irreversible (不可逆)

$$dw_{\text{irrev.}} = P_{\text{irrev.}} dV$$

$P_{\text{rev.}}$ = pressure acting on cylinder
 $P_{\text{irrev.}}$ 作用在汽缸上之壓力

$$P_{\text{rev.}} = P_{\text{inside}}$$

$$P_{\text{final}}$$

$$w_{\text{rev.}} = \int P_{\text{inside}} dV$$

$$P_{\text{initial}}$$

$$PV = NRT$$

$$w_{\text{rev.}} = NRT \ln \left(\frac{P_{\text{initial}}}{P_{\text{final}}} \right)$$

$$P_{\text{irrev.}} = P_{\text{inside}} - P_{\text{turbulence}}$$

$$w_{\text{irrev.}} = \int P_{\text{irrev.}} dV$$

$$P_{\text{irrev.}} < P_{\text{rev.}}$$

$$w_{\text{irrev.}} < w_{\text{rev.}}$$

圖 1-1 可逆膨脹與不可逆膨脹。

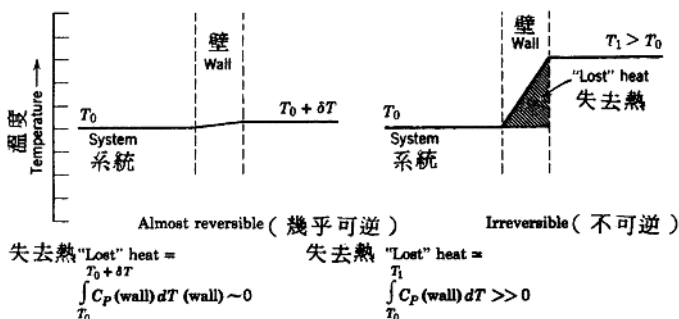


圖 1-2 熱之可逆與不可逆流動。

積分符號表示對整個循環積分。式中不等號用於不可逆循環，等號則用於可逆循環。 T 是絕對溫度。但是我們不能就像Clausius定律那樣把熱變為功，必須同時排除一些熱並滿足(1.7)式。所排除的熱，當然是所吸進之熱的一部分，這部分熱顯然無法轉變為功。而且，排除之熱必須排除到比吸熱之熱源溫度更低的地方，否則即無功產生。這一點很容易看出來。要滿足第一定律(即1.1式)，吸進的熱減排出的熱必須等於所做的功。假如功是正值，排出的熱通常少於吸進的熱。現在還要滿足(1.7)式，所以說，排熱的溫度範圍都小於吸熱的溫度範圍。倘若吸熱與排熱在同一個溫度，則從(1.7)式，排除的熱就跟吸進的熱相同，根本談不上做功了。所以我們不可能將大海所擁有的巨量能轉變為功，因為我們沒有那麼大的低溫貯器來接收排除的熱量。(1.7)式中的不等量也就是不可逆方法的較低效率，吸進的熱須比所做的功為多，以便一部分排除出去。

(1.7)式以及以上的例子並不是要對自然現象加以解釋，而祇是對自然現象的描述。現在我們可以藉着一個新的熱力變數，熵，將

上面這個描述的範圍大大地擴充。到目前為止，各種為轉熱為功而設計的循環已分析過，我們必須將第二定律擴展到本節一開始時提到的「自然發生」的事物。要做到這一點，最簡單的方法是使用Clausius定律來定義一個新的態函數。對一可逆循環，(1.7)式之積分為零，所以兩個熱力態可以以任意兩條可逆路徑來組成一個循環，不論是什麼路徑。也就是說下列積分

$$\int_A^B \frac{dq_{\text{可逆}}}{T}$$

(B 與 A 為兩個態)僅為初態與末態之函數，非為連接 B 、 A 之路徑的函數。於是一個新的態函數的微分

$$dS \equiv \frac{dq_{\text{可逆}}}{T} \quad (1.8)$$

當其積分時就得到上面的結果。 S 是為熵的符號。同時從(1.7)式得

$$dq_{\text{可逆}} > dq_{\text{不可逆}} \quad (1.9)$$

此式必可應用到完成相同態改變之可逆與不可逆方法。在一個非常小的態變化裡，熱傳量為 dq 。由(1.9)式，

$$dq \leq dq_{\text{可逆}} \quad (1.9a)$$

系統的熵變化，不論其可逆性為何，均為

$$dS_{\text{系統}} = \frac{dq_{\text{可逆}}}{T}$$

因為熵僅決定於初態與末態。 dq 是很小的一個值，故其周圍可以因 dq 的恢復而回到初態，任何其他的改變皆可忽略不計。於是系統周圍的熵變化可以從 dq 的可逆恢復求得，為

$$dS_{\text{周圍}} = \frac{-dq}{T}$$

因此在這個微小的態變化中，熵的淨變化為

$$dS_{\text{淨}} = dS_{\text{系統}} + dS_{\text{周圍}} = \frac{dq_{\text{可逆}}}{T} \geq 0 \quad (1.10)$$

等號同樣是在可逆情況下成立。一個「自然發生」的過程本質上是不可逆的，要不然就發生不了。可逆性僅在非常接近平衡而且沒有明顯變化之情況下才可獲得。所以根據(1.10)式，我們可以說任何自然的現象皆意味着總熵的增加。(1.10)式中等號的意思僅說在平衡情況時熵的值達最大值。

以上這些敘述及方程式，是第二定律的最普通形式。所以根據我們的經驗，使熵減小的現象不會自然發生，包括本節最先討論的兩個現象（熱水及滾動的石頭）在內。

1.4 熵、溫度、及第三定律

在前面幾節裡我們忽略了一件重要事情，溫度始終未加以定義。壓力、體積、功、及許多其他變數都可以從古典力學來下定義。但是，說溫度是用溫度計測得的一個量並不大恰當，因為沒有溫度計可以測得絕對溫度。要合乎熱力學且要能在熱力學上應用的溫度尺度須用第二定律求之。為達於此，我們看一個有可逆循環的引擎，如1.3節所述。此引擎可以從 T_2 的較高溫度等溫吸熱，並能將熱排到較低溫度 T_1 去。將Clausius定理應用到如此的一個循環得

$$\frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} = 0 \quad (1.11)$$

式中 Q_2 是自 T_2 吸收的熱，此類推。溫度尺度於是可建立起來，如是：

$$\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1} \quad (1.11 a)$$

此關係式與引擎之本身無關。我們於是可將某一個較明顯的溫度隨便定個數（例如將純水在一個大氣壓下的沸點定為 373 度，或 672 度等），任何其他溫度便可由 1.11 a 式求出。

既已應用絕對溫度來定義第二定律（熵），我們發現第二定律是唯一可以定義溫度的最佳工具。在此之先，我們必須先接受熵是一個基本的變數，和溫度一樣地基本。

舉例來說，在力學上我們就有一套大家都一致採用的系統：長度、時間、質量、力、動量、能量等。長度、時間以及隨後四個變數中的任何一個配合起來便可將所有的變數定義出來。致於如何在後面的四個中挑選一個以與長度、時間配合，那就視所要描述的力學定律而定，各人可隨意選擇。所以熵與溫度也是一樣，我們可以用其中一個來定義另一個，祇是要注意到兩個變數是同樣的基本，都是基本變數。

對於熵還有一點必須提及的。將 1.8 式積分可得熵，中間差個積分常數。在 1906 年，Nernst 先生根據 Plank 先生的一些建議，發現到在絕對零度時所有的系統都有相等的熵。即任何系統的熵在絕對零度時為一常數。這個常數於是被定為零：

$$[S]_{T=0} \equiv 0 \quad (1.12)$$

上面這個關係式，有時就被稱為熱力學的第三定律，就可讓我們計算出一個系統的絕對熵了，因為它給了我們積分下限的值。積分本身是結合 1.2 與 1.8 式而得：

$$dS = \frac{dq_{\text{可逆}}}{T} = \frac{C_p dT}{T} \quad (1.13)$$