

学 术 著 作 出 版 社 出 版

# 材料能量学

—— 能量的关系、计算和应用

肖纪美 朱逢吾 著



上海科学技术出版社

中国工程技术专著丛书

# 材料能量学

——能量的关系、计算和应用

肖纪美 朱逢吾 著

上海科学技术出版社

---

## 内 容 提 要

本书用能量的观点,分析了材料的过程、结构和性能,包括能量的关系、计算和应用。全书共分九章,内容包括:简易材料论;热力学、统计物理、固体物理、弹塑性力学及表面科学的必要知识与应用;相图的分析、合成与热力学函数;非平衡态热力学与耗散结构基础;并论述了八类能量分析方法。

本书可供材料物理、材料科学与工程及材料学等专业的师生和有关科技人员阅读参考。

### 图书在版编目(C I P)数据

材料能量学:能量的关系、计算和应用/肖纪美,朱逢吾著. —上海:上海科学技术出版社,1999. 12  
(中国工程技术专著丛书)  
ISBN 7-5323-5061-4

I. 材... II. ①肖... ②朱... III. 工程材料-能-研究 IV. TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字(1999)第 49233 号

上海科学技术出版社出版发行

(上海瑞金二路 450 号 邮政编码 200020)

上海市印刷十一厂印刷 新华书店上海发行所经销

1999 年 12 月第 1 版 1999 年 12 月第 1 次印刷

开本 850×1168 1/32 印张 20.75 插页 4 字数 510 000

印数 1—2 200 定价 49.00 元

本书如有缺页、错装或坏损等严重质量问题,

请向本社出版科联系调换

# 第一章 简易材料论

易一名而含三义：易简一也；变易二也；不易三也。……易则易知，简则易从。 《周易正义》：《十三经注疏》

孔子周游列国不得志，五十岁归鲁学《易》，著《易传》，注释并发扬《易经》。这本流传久远的《周易》，英译名为《The Book of Changes》。它讲述“变易的”(of changes)道理；它认为这些道理是“不易的”(not changed)；并以“简易的”(concise)方式陈述。本书尝试以上述的“三易”要求，先“简易材料论”<sup>[1]</sup>，期望引读者易于进入“材料能量学”的领域，并能有所收获。

本章分四节，按照形式逻辑中“概念的内涵与外延的反比规律”，各节的内涵依下序而递增：材料→材料问题→材料学→材料能量学。

## 1-1 材 料

### 1-1.1 定 义

材料能量学所讨论的材料是物质材料，其定义可采用“属+种差”的方法：

“材料是人类社会所能接受地、可经济地制造有用器件(或物品)的物质。” (D1-1)

用上述定义中的定语表示材料这“种”物质与其他“种”物质之间的“差”异，即“种差”；一般用“器件”，若使用“物品”，则含义更广，可包含缓蚀剂、催化剂、含能材料(炸药等)、涂料等。从“种差”可导出材料的三个判据：

(1) 资源、能源、环保反映了“人类社会所能接受地”这个状语。

(2) 经济这个判据反映了“可经济地”这个状语。

(3) 质量这个判据反映了“制造有用器件(或物品)的”这个定语,也就是广义的性能,其中“制造”及“有用”分别指“工艺性能”及“使用性能”。

在战时,上述的资源 and 能源有供应问题;在和平年代,环保有伦理道德含义。对于文明国家,资源、能源、环保作为战略性判据,通过法律都可转化为经济判据。因此,材料的三个判据便可简化为“价廉物美”,分别满足“经济”及“质量”判据。

### 1-1.2 划 分

依据人们的要求,可以采用不同的标准,将材料划分为若干类。例如,我们依据材料的来源将材料分为天然材料和人造材料两类。天然材料有石料、木材、橡胶等。为了保护环境或获取更高性能,已由许多人造材料代替了天然材料。例如,铁道上的枕木已逐渐为钢筋水泥的轨枕代替,人造橡胶代替天然橡胶,化学纤维代替棉纤维。

我们也可以按照逻辑上的“有无”、“是非”将材料作如图 1-1 所示的划分。对于金属材料还可进一步划分为“钢铁材料”及“非钢铁材料”,对于它们,还可以选择其他标准,再进一步划分。

除了用逻辑的划分规则划分外,也可依据实用的重要性“破类”划分。例如图 1-1 中的小类可以提升与有机材料并列划分,即将材料划分为三类:

(1) 金属材料。

(2) 非金属材料。

(3) 有机材料。

实质上,这种划分可以认为是按结合键标准,因为这三种材料的主要结合键分别是金属键、离子键及共价键。这种具有实质性的划分,可以较好地从根本上理解这几类材料性能的差别。

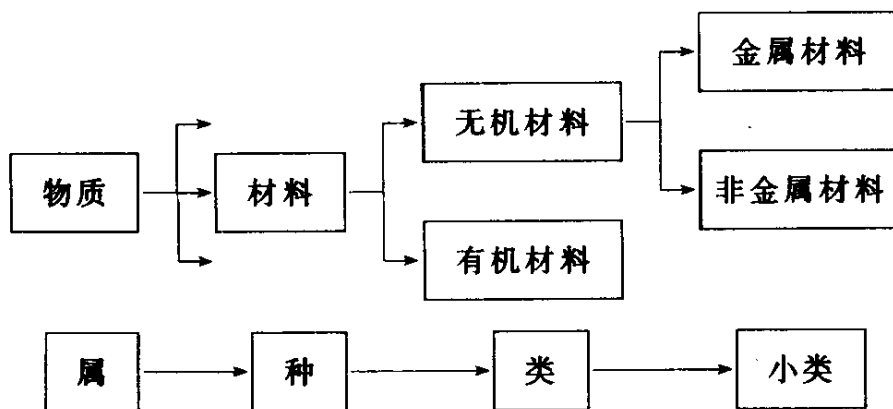


图 1-1 材料的划分

此外,也可以依据材料应用时的性能要求,将材料划分为:

- (1) 结构材料。
- (2) 功能材料。

它们的主要要求分别是力学性能及其他物理性能。

### 1-1.3 发展材料的途径

依据生产及使用情况,也可将材料划分为:

**传统材料**——多年来已大量生产,并已积累了丰富的应用经验的材料,如钢铁、铜、铝、水泥、玻璃、塑料、硅等。

**先进材料**——具有优异性能、正在开发或试生产的新材料,如金属间化合物、非晶态合金、高温超导材料、纳米材料等。

对于这两大类材料,都需要发展,但途径有异。下列 28 字七言诗简述了发展途径:

**传统材料**——五个判据并存,在尊重知识产权的前提下,使用、批评、改变、创新;诗中前 21 字概括了这些想法。

**先进材料**——只能以我为主,迎头赶上;后 7 字表述这个意见。

#### 发展材料途径

资源能耗环保令,物美价廉拼生存。

用批改创短捷路,自力赶超辟新径。 (P1-1)

## 1-2 材料问题

### 1-2.1 宏观问题

从宏观考虑,材料问题有五个环节。在市场经济的开放系统中,“市场”便是材料“系统”的环境(见图 1-2);通过在中市场中销售和“应用”产品而引导材料的生产;在另一方面,市场又提供先进的“设备”而改进生产“工艺”,从而优化“产品”,提高“性能”,扩大“应用”。这两条思路分别如图 1-2 中实线和虚线所示。对于这类问题,从宏观调控考虑,应该是:“面向市场,抓两头,带中间”,即抓住产品“应用”及“设备”改进这两头环节,带动“性能”、“产品”、“工艺”三个中间环节。

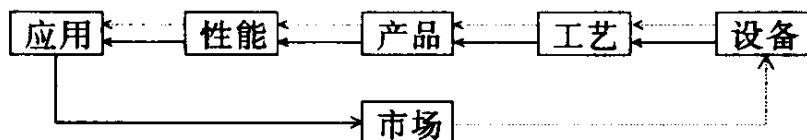


图 1-2 材料宏观五个问题及市场之间的关系

在材料科学中,也会出现“中央开花”的局面,即发现奇异的“产品”,例如非晶态金属、纳米晶体、低维物质等,然后向左测定“性能”,寻求“应用”;向右稳定“工艺”及建立“设备”。只有“物美价廉”,在市场有利润销售,才能由物质转化为材料。

### 1-2.2 微观问题

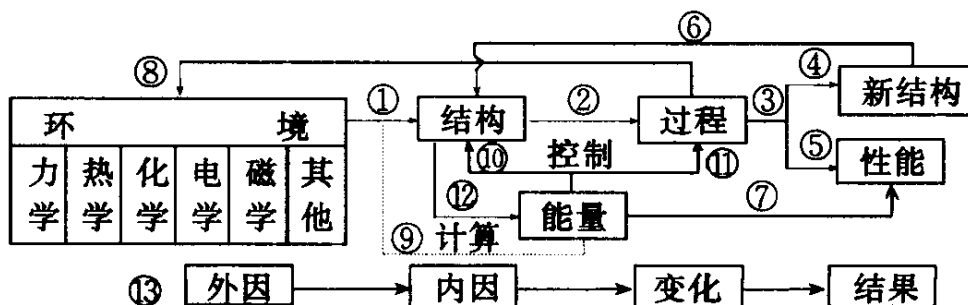


图 1-3 材料的性能、结构、环境、过程、能量之间的关系

图 1-3 示出材料五个微观问题——性能、结构、环境、过程、能量之间的关系：

(1) 各种环境(力学的、热学的、化学的等)作用于结构①,发生过程②,导致结果③,或产生新结构④,或表现为性能⑤;新结构又返回到原结构⑥;某些性能如韧性、铁损等又是能量参量⑦;过程的结果也会影响环境⑧;环境与结构之间又可交换能量⑨。

(2) 能量控制结构的稳定性⑩和过程的进行⑪,运用各类基础科学,可从结构计算能量⑫。

(3) 从哲学角度来看⑬:过程是变化;环境是变化的外因,是变化的条件;结构是变化的内因,是变化的根据;外因通过内因而起作用;新结构或性能都是变化的结果。

(4) ⑥及⑧的反馈以及⑨的交换,指出过程的复杂性。

在下面的 1-2.2.1 至 1-2.2.5 中,将分别简论性能、结构、环境、过程和能量。

### 1-2.2.1 性能——一个符号

“材料的性能是一种参量,用于表征材料在给定外界条件下的行为。” (D1-2)

这个定义陈述了材料性能的内涵,参考图 1-4,可用参量  $P_{ij}$  表达,还可用  $P_{ij}$  来划分性能。当  $i$  及  $j$  为 1,2,3,4,5,6 及 7 时,分别对应于力学、声学、热学、光学、电学、磁学及化学信息; $i$  为输入, $j$  为输出,即反射、吸收、传导、转换。

当  $i=j$ ,则有反射、吸收、传导共  $3 \times 7 = 21$  种性能。

当  $i \neq j$ ,则有  $7 \times 6 = 42$  类转换性能,如  $P_{35}$  为热电性, $P_{45}$  为光电性等。

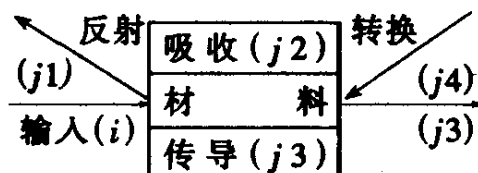


图 1-4 信息的输入和输出



若用  $I$  及  $J$  分别表示输入量及输出量,  $S$  为材料的结构,  $e$  及  $t$  分别为环境及时间, 则性能分析方法可用下列方程表示 ( $P = P_{ij}, i = j$ ):

黑箱法:

$$J = P \cdot I \quad (1-2-1)$$

相关法:

$$P = fe(S) \quad (1-2-2)$$

过程法:

$$P = F(e, s) \quad (1-2-3)$$

环境法:

$$P = \Phi(e, t) \quad (1-2-4)$$

人的才能和事物的功能可类比于材料的性能进行分析。

### 1-2.2.2 结构——一个方程

“系统的结构是它的组元及组元间关系的总和。” (D1-3)

若组元的集合、关系的集合及系统的结构分别用  $E$  (element)、 $R$  (relationship) 及  $S$  (structure) 表示, 则:

$$S = \{E, R\} \quad (1-2-5)$$

材料结构的定义:

“材料的结构是它的组元及其排列和运动方式。” (D1-4)

“组元”依层次不同而分别有基本粒子、质子、中子、电子、原子、几何学组元(空位、位错、晶界、相界、表面等)、分子、相、裂纹、缺口等;“关系”则包括排列方式及运动方式, 后者包括原子振动所导致的声子, 电子平移运动引起的布里渊区、费米球、禁区等以及电子自旋导致的磁子等。

结构的测定实质上是采用(1-2-1)式的黑箱法。例如, 输入的 X 射线波长为  $\lambda$ , 输出的衍射角为  $\theta$ , 则依据布拉格方程:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1-2-6)$$

可以计算未知的结构参量  $d$ 。

结构是一个用途很广的概念,除物以外,还用于人、财、事:

(1) 人——人体结构、细胞结构、阶级结构等。

(2) 财——金融结构、投资结构、成本结构等。

(3) 事——社会结构、政府组织、学校组织、教育结构、科研结构、知识结构、诗词结构等。

### 1-2.2.3 环境——五个对待

时势造英雄? 英雄造时势? 争论难休。时势便是环境,可以采取五方面措施,正确地对待环境。

(1) 适应——经济是基础,当经济体制改变了,为了适应这个大环境,上层建筑必须随着改变;生物进化以及大自然选择生物品种,遵循着“生存竞争,适者生存”的生物学原理;入境随俗,也是为了适应环境等等。

(2) 改变——水溶液中加入缓蚀剂及排除氧气,金属表面覆盖防蚀涂层,都是为了降低腐蚀而改变化学环境;为了加速和增加化学反应而加入的催化剂,也是改变化学环境;材料表面引入残余压应力,从而改变力学环境;电磁波屏蔽、热阻挡层及声吸收层分别是改变电磁、热学及声学环境;孟母三迁其居,为的是改变学习环境,使孟轲能勤学;人才分流的目的之一,便是改变人才的使用环境,使人能尽其才等等。

(3) 利用——化学环境可以腐蚀金属材料,在另一方面,我们又可以利用腐蚀,例如,金相试样的浸蚀,电解抛光,电化学加工,利用奥氏体不锈钢的晶间腐蚀制备粉末,电化学保护的牺牲阳极等,都是在利用化学环境;氢脆、氢致开裂使人们认识到氢这个环境的有害作用,但材料工业中,将氢作为合金元素或有用元素来应用的事例也是不少的;利用耗散结构理论来增进材料的性能,也是利用材料与环境的交互作用;社会生活中利用环境的事例也是不少的,国与国之间的间谍、不法商人等,都在利用金钱的腐蚀作用,改变工作环境而获暴利。

(4) 学习——观察环境,向环境学习,可以受到启示。例如,向环境中的生物功能学习,出现了仿生学及仿生材料;人们旅游埃及,看到木乃伊及金字塔,应分别在防腐技术及工程建筑方面有所借鉴。1980年春,作者自重庆沿长江东下,从长江轮的航行,佐证了他提出的自然过程三原理(见1-2.2.4)。

(5) 保护——有时,人类对自然环境的破坏,导致大地千疮百孔,蓝天昏暗,必将遭到无情的报复。为了人类群体和子孙万代,我们必须重视环境的保护。材料的三个判据中,资源、能源和环保便是涉及到环境的战略性判据。从积极方面考虑,“三废”的妥善处理,化害为利,已形成巨大的产业。

以诗一首,总结本节五观点。

#### 正确对待环境

英雄时势谁主造? 千年纷争从未停。

诸法因缘起,系统临环境:

适应求生存,改变更长命;

学习获启示,利用争优胜!

掠夺无厌显兽性,环境人类互依存。

天地厚人类,回报何无情?

千孔又百疮,蓝天已昏沉;

人类有后代,环保减报应!

(P1-2)

#### 1-2.2.4 过程——三条原理

“自然过程总是朝着能量降低的方向、遵循阻力最小的路线进行的,其结果是适者生存。” (D1-5)

应用演绎法、归纳法及类比法可以分别证明这三条过程原理。

(1) 方向——能量下降。从热力学第二定律可以导出不同限制条件下的不同能量判据( $U$  为内能,  $H$  为焓,  $F$  为自由能,  $G$  为自由焓):

绝热恒容:

$$(dU)_{S,V} < 0 \quad (1-2-7)$$

绝热恒压:

$$(dH)_{S,p} < 0 \quad (1-2-8)$$

恒温恒容:

$$(dF)_{T,V} < 0 \quad (1-2-9)$$

恒温恒压:

$$(dG)_{T,p} < 0 \quad (1-2-10)$$

而:

$$H \equiv U + pV, F \equiv U - TS, G \equiv H - TS \quad (1-2-11)$$

(2) 路线——阻力最小。从物理及化学中的大量变化,如水流、电流、热流、光程最短时间原理、力学中最小作用原理、塑性变形的最小阻力原理、化学反应及相变选择最小激活能途径,我们可以归纳出过程的第二原理:自然过程有着尽量快地降低能量的倾向,简述为自然过程的路线是阻力最小。

(3) 结果——类比生物进化的规律:生存竞争,适者生存,即相互竞争的各种自然过程的结果是适者生存。“适”是指适应所存在的环境,对于无生物的材料来说,只是第二原理的补充。

1980年,作者乘长江轮自重庆东下,在欣赏沿途文物风光中成长诗一首,最后三句分别佐证上述的自然过程三原理:

自然过程三原理——长江轮东行

我欲降势能,东行方向明;

今有航标在,前进路线清;

回顾艰坎路,方悟适者存。 (P1-3)

### 1-2.2.5 能量——八个分析

运用能量的观点,可以分析大量的材料结构、过程和性能问题(见图1-3)。

(1) 平衡结构——求能量极小值所对应的结构。设结构及能

量参量分别为  $X$  及  $Y$ , 由:

$$Y = f(X, T, p) \quad (1-2-12)$$

$$\text{解: } f' = \frac{dY}{dX} = 0 \quad \text{求 } X_c. \quad (1-2-13)$$

$$\text{验证: } f'' = \frac{d^2Y}{dX^2} (X = X_c) > 0 \quad (1-2-14)$$

(2) 过程失稳——求能量极大值所对应的结构。同(1-2-12)式及(1-2-13)式, 仅(1-2-14)式的验证条件改为:

$$f'' < 0 \quad (1-2-15)$$

以形核理论及断裂力学的裂纹扩展为例, 则  $X_c$  分别是临界晶核尺寸及临界裂纹长度。

(3) 过程方向—— $\Delta Y < 0$  (过程第一原理)。

(4) 过程选择—— $|\Delta Y|$  最大 (过程第三原理)。

(5) 过程速度——从过程激活能计算化学反应速度  $v$  及扩散系数  $D$ :

$$v = v_0 \exp(-Q_c/RT) \quad (1-2-16)$$

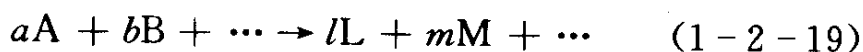
$$D = D_0 \exp(-Q_D/RT) \quad (1-2-17)$$

(6) 过程类型——从  $Q_D$  可以判断扩散的类型; 从  $Q_c$  可判断化学反应的类型。

(7) 过程进度——从化学反应的标准自由焓变化  $\Delta G_T^\circ$  可计算平衡常数  $K$ :

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K \quad (1-2-18)$$

对于化学反应:



$K$  定义为:

$$K \equiv \left( \frac{a_L^l a_M^m \dots}{a_A^a a_B^b \dots} \right)_{\text{平衡}} \quad (1-2-20)$$

从所计算的  $K$  值及反应物的活度 ( $a_A, a_B, \dots$ ) 可计算反应产物的活度 ( $a_L, a_M, \dots$ ), 从而可知道(1-2-19)式所表示的化学反应过

程进行的程度。

(8) 性能参量——材料的韧性是材料的强度和塑性的综合表现；表面光滑、缺口及裂纹试样所测定的韧性，都可换算为能量参量。磁性材料的磁回曲线，由矫顽力  $H_c$  及剩余磁感  $B_r$  所界定，它所包含的面积——磁能，是一种性能。软磁材料要求这个面积小而瘦长，则铁损小而磁感高；硬磁材料则要求这个面积肥大，则贮能大。

### 1-3 材 料 学

将“问题”的研究结果系统化，可以构成“学”。材料学便是这样出现的。

70年代出现了“材料科学与工程”(material science and engineering, 简称为 MSE), 近年来, 又出现了“材料科学与技术”(material science and technology, 简称为 MST), 它们都是研究材料的学问。工程与技术既要分析经济问题, 又应考虑社会因素。依据逻辑学中概念内涵及外延的反变关系的规律, 则:

“研究材料的学科, 叫作材料学。” (D1-6)

仿照生物学(biology)、地质学(geology)、生态学(ecology)等, 可将材料学叫作 materialogy。

自然科学中有“微观”和“宏观”的概念, 在60年代到70年代, 移用这种概念到经济学, 因而出现微观经济学及宏观经济学, 前者分析单个经济单位如厂、商、消费者等及单个市场的经济现象, 而后者则着眼于整个国民经济活动的分析, 例如就业、国民收入均衡、经济增长、经济周期、通货膨胀、财政金融等。这两门经济学在美国经济学界很流行, 当前已成为各大学经济专业的基础课。

将微观经济学及宏观经济学的概念又移回到属于自然科学的材料科学, 可将含义较 MSE 及 MST 为广的材料学分为微观材料学(micro-materialogy)及宏观材料学(macro-materialogy)两类,

医学、农学、史学等也有这种倾向<sup>[2]</sup>。

### 1-3.1 宏观材料学

“宏观材料学着眼于从整体上分析材料问题。即以材料的整体作为研究对象——系统,考虑它与环境(自然的及社会的)之间的交互作用;分析在环境的作用下,材料内部宏观组元的自组织问题。” (D1-7)

“微观材料学着眼于材料(单个的或集体的)在自然环境(力、热、电、磁、光、化学的等)作用下所表现出来的各种行为,即性能,以及这些行为与材料内部结构之间的关系。” (D1-8)

图 1-5 示出宏观材料学各部分的关系,以下简介主要部分的内容。

(1) 材料学的方法论——方法论(methodology)是由原理、程序和应用构成的一种系统,可适用于知识的任一分支;材料学的方法论便是讨论材料学这一分支知识的共性原理、程序以及它们的应用<sup>[3]</sup>。作者于 1983 年提出如图 1-6 所示的体系,在国内进行了较为广泛的学术交流。

在图 1-6 所示的体系中,引出方法论的问题之后,综论了材料的定义和划分、材料的五个判据、五个共同的科技问题(见图 1-3)、工作人员、教学与科研、工业标准等问题;介绍了逻辑分析和系统分析两种方法及其应用;然后分论性能、结构、过程、能量的共性问题,提出若干新的分析方法;讨论材料应用时发生失效的分析方法;最后提出若干论点作为结束语。

(2) 材料系统——贝塔朗菲对系统给出了定义:

“系统是由相互联系的组元的、与环境发生关系的总体。”

(D1-9)

定义中,“相互联系的组元”便是材料工作者所熟悉的“结构”;而“与环境发生关系的”这个内涵,包括了材料中的隔绝、关闭和开

放系统。材料是一种系统,它们之间是特殊与一般的关系,材料系统这一部分介绍能量法、信息法、模型化、优化、决策论等技术在材料学中的应用(见[9-4])。

(3) 材料史——虽然所有的动物都是由物质组成的,并且都需要食物来维持生命,但是:

“人是能够制造和使用生产工具的动物。” (D1-10)

人“属”于动物,人与其他动物的差异——“种差”,便是上述语句中的定语。制造生产工具时,需要材料;历史学家曾用“材料”来划分时代,例如石器时代、陶器时代、铜器时代、铁器时代等。人类超越其他动物的其他区别是能源和信息的利用,能源的开发、转换、运输、贮存,以及信息的传播、接受、处理、贮存,都离不开材料。在人类历史的进程中,材料本身也经历了巨大的变化:从天然材料发展到简单的人造材料;从被动地满足人类的需要到主动地刺激和创造人类的需要。总结各类材料的发展史,对我们展望未来是有积极意义的。

(4) 材料经济——材料经济学是一门材料学与经济学的交叉科学。具体说来,对材料的生产、消费、交换、分配、科研、发展、规划等活动进行经济效益的分析和评价的学科。它是技术经济学在材料工业中的应用。材料经济学也可仿照经济学分为宏观和微观两部分。

从图 1-5 可以看出,宏观材料学是以经济为中心,渗透到各种材料宏观现象的研究,这是因为材料的定义及判据中有经济因素(见[6-4])。

(5) 材料选用——选用包括选择和使用。生产材料的目的是使用。材料消费者的需求,是材料循环的推动力。因此,从宏观材料学考虑,材料生产者的任务是在自然和社会条件的约束下,既要满足材料消费者的要求,又要激发材料消费者的新需求。



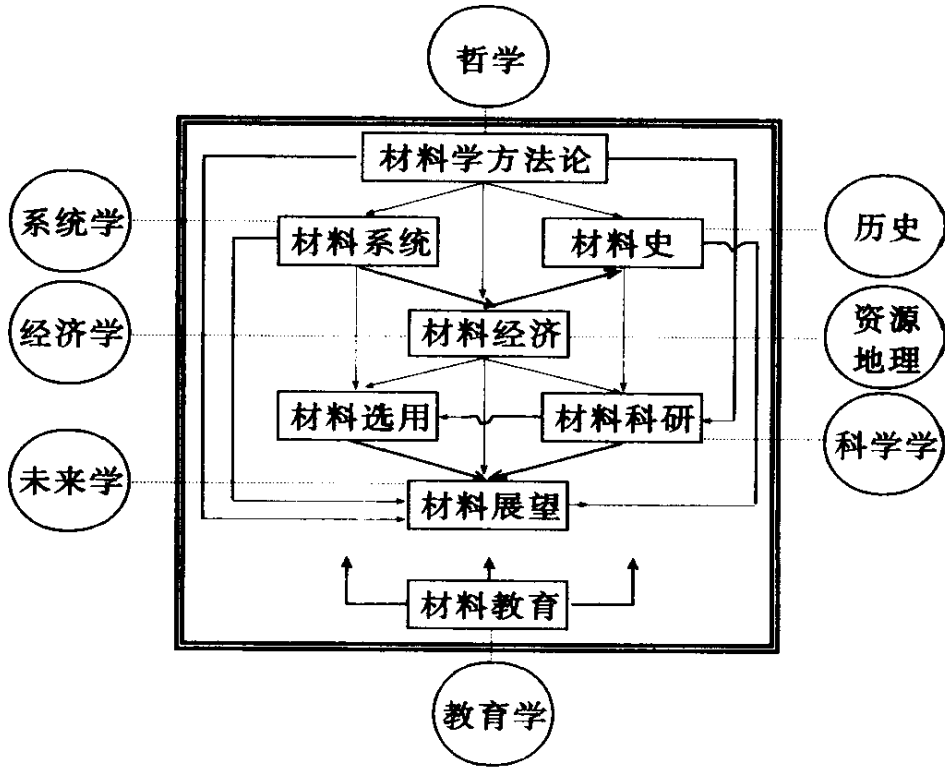


图 1-5 宏观材料学的系统分析图<sup>[4]</sup>

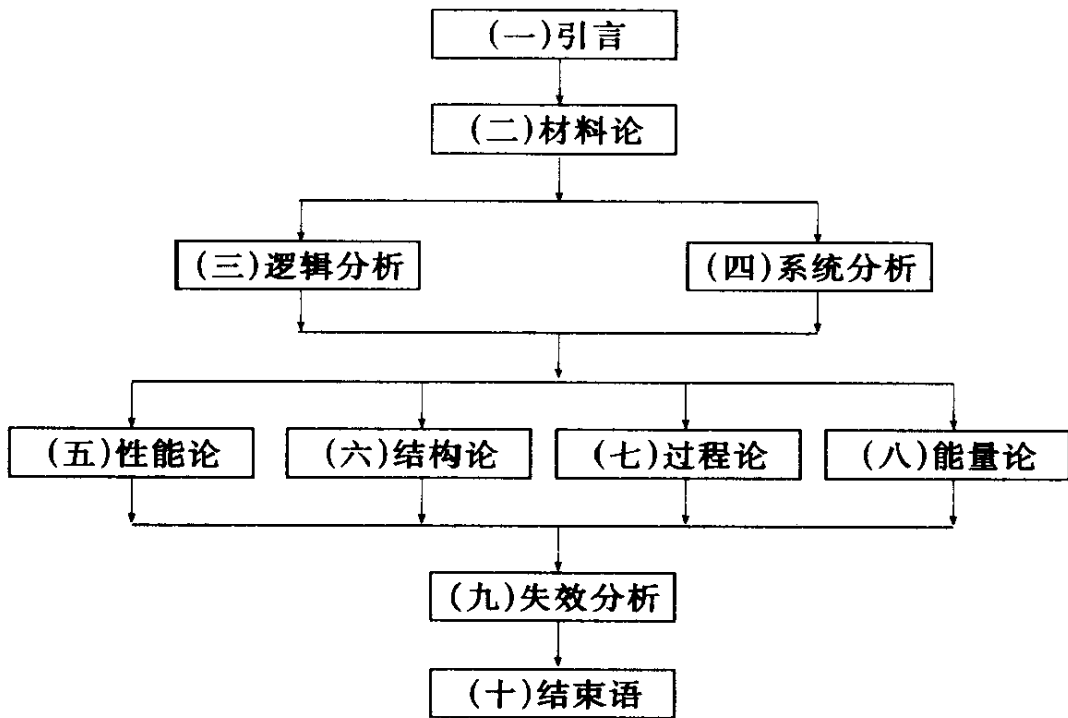


图 1-6 材料学的方法论体系<sup>[5]</sup>