

材料科学与工程学科
研究生教学用书

材料热力学

*Thermodynamics of
Materials*

徐祖耀 主编

高等教育出版社

材料科学与工程学科 研究生教学用书

材料热力学

Thermodynamics of Materials

書名：長影面世
卷一：徐祖耀 主編

高等教育出版社

内容提要

本书是材料科学与工程学科研究生教学用书之一,是本科生材料热力学的进一步深入。

本书的编写目的是帮助研究生进一步掌握热力学理论,并能进行材料热力学研究。全书共分7章,内容包括绪论、统计热力学、热容与熵、相变热力学、相图热力学、界面热力学和热力学在材料工程中应用示例。

本书可作为高等学校材料科学与工程学科相关专业的研究生教学用书,也可供从事相关专业研究的科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

材料热力学 / 徐祖耀主编. —北京: 高等教育出版社,
2009.4
ISBN 978-7-04-025550-8
I. 材... II. 徐... III. 材料力学—热力学—研究生—教材 IV. TB301

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 007969 号

策划编辑 宋 晓 刘剑波 责任编辑 薛立华 封面设计 张志奇
责任绘图 尹 莉 版式设计 余 杨 责任校对 金 辉
责任印制 陈伟光

出版发行 高等教育出版社
社址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100120
总机 010-58581000
经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 北京七色印务有限公司

开 本 787×960 1/16
印 张 16
字 数 300 000

购书热线 010-58581118
免费咨询 800-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landraco.com>
<http://www.landraco.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 2009 年 4 月第 1 版
印 次 2009 年 4 月第 1 次印刷
定 价 25.60 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 25550-00

材料科学与工程学科研究生教学用书顾问委员会

(以姓氏拼音为序)

胡壮麒 雷廷权 李龙土 柳百新 潘健生
单 平 吴 林 徐惠彬 徐祖耀 张立同

材料科学与工程学科研究生教学用书专家委员会

主任 周 玉
副主任 冯吉才 吴春京
委员 (以姓氏拼音为序)
陈延峰 耿 林
韩 民 胡绳荪
蒋 青 雷明凯
刘 敏 刘正堂
孟祥康 唐子龙
王 敏 熊惟皓
余志明 张 跃
张建勋 张政军
赵建青
秘书 宋 晓

前 言

2006年夏,高等教育出版社组织全国一些高等院校专家在东北大学研讨,确定出版研究生用系列教材,首期确定了十几种,嘱我主编《材料热力学》,并于2006年12月18日在上海交通大学召开《材料热力学》大纲讨论会。

窃以为,适用于本科生较深层次的“材料热力学”无疑是材料科学与工程研究生的必修课程,但对研究生授课是否需要“教材”尚待探索,本书也许能为教学上取材提供便捷。合编“教材”既有发挥专长或能集思广益的优点,也有缺乏个体写作风格的缺陷,本书的编写也仅作为研究生教学的一个尝试。

除绪论为本人编写外,承下列教授、专家慨允为本书编写有关章节:清华大学刘伟教授编写第二章;哈尔滨工业大学郑明毅教授编写第三章;上海交通大学金学军教授编写第四章;中国地质大学(北京)刘玉芹副教授,中南大学杜勇教授、刘树红博士编写第五章;中南大学刘华山教授编写第六章;上海大学李麟教授编写第七章。他们对书稿精心修改和润色,在此对他们不计名利、无私奉献,对高级人才的培养所做的贡献表示钦佩和感激。本书蒙东北大学郝士明教授审阅,在此谨表诚挚谢意。

作为主编,仅做一些粗略的统筹,除一些文字及格式对作者作少许建议外,为尊重作者写作的成果未提过实质性的意见,徒负虚名,工作微不足道,大部分事务概由上海交通大学金学军教授操劳,特附加说明。书中诸有错差,谨盼读者随时来函指正,当负责处理,愿共同为祖国的科技发展力尽所能。

徐祖耀

2008年7月21日

主要符号表

常量

$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	阿伏加德罗常数
$k = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$	玻耳兹曼常数
$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$	普朗克常数
$R = 8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	摩尔气体常数

英文字母符号

A	面积, m^2
a_i	组元 i 的活度
C_m	摩尔热容, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$C_{p,m}$	摩尔定压热容, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$C_{V,m}$	摩尔定容热容, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
c	质量热容, 比热容, $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
c_B	B 的物质的量浓度, $\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$
F	亥姆霍兹自由能, J
f	气体的逸度, Pa ; 自由度
G	Gibbs(吉布斯)自由能, J
\bar{G}_i	组元 i 的偏摩尔 Gibbs 自由能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
G_i^0	组元 i 的标准 Gibbs 自由能, J_{m}
G°	[摩尔]超额自由能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
G_i°	组元 i 的[摩尔]超额 Gibbs 自由能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
G_m	摩尔 Gibbs 自由能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

· II · 主要符号表

$G_{m,i}^0$	组元 i 的标准摩尔 Gibbs 自由能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
ΔG	Gibbs 自由能变, J
ΔG^0	标准 Gibbs 自由能变, J
$\Delta_f G_m^0$	标准生成 Gibbs 自由能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta_{\text{mix}} G$	混合 Gibbs 自由能变, J
$\Delta_r G$	[化学]反应自由能变, J
g	重力加速度, $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$; 简并度
H	焓, J
H_m	摩尔焓, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$H_{m,i}^0$	组元 i 的标准摩尔焓, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
H°	[摩尔]超额焓, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
H_i°	组元 i 的[摩尔]超额焓, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
ΔH (或 ΔH°)	焓变, J
ΔH^0 (或 ΔH°)	标准焓变, J
$\Delta_f H_m^0$	标准生成焓, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta_{\text{mix}} H$	混合热焓, J
$\Delta_r H$	[化学]反应热(焓变), J
I	组元间交互作用参数, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
K	[独立]组元数
M	摩尔质量, $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
m	粒子质量, kg
N	粒子数
n	物质的量, mol
P	几率
p_c	临界压力, Pa

P	变应力	压力, Pa, 1 Pa = 1 N · m ⁻²
Q	潜热; 干度	热量, J
S	率参数	熵, J · K ⁻¹
S^e	摩尔超额熵, 重辐射熵 $S^e = S - \sum_{i=1}^n x_i S_i$	[摩尔]超额熵, J · kg ⁻¹ · K ⁻¹
S_e	配置熵, J · K ⁻¹	
S_v	振动熵, J · K ⁻¹	
T	热力学温度, K	
T_b	沸点, K	
T_c	临界温度, K	
T_f	熔点, K	
T_e	平衡温度, K	
T_r	参比温度, T/T_c	
t	摄氏温度, °C, $t = T - 273.15$ K	
U	热力学能(内能), J	
V	体积, m ³	
V^e	[摩尔]超额体积, m ³ · mol ⁻¹	
V_B	B 的体积, m ³	
W	功(体积功), J	
w_B	B 的质量分数	
x_B	B 的摩尔分数	
x_e^α	α 相的平衡成分	
Z	配分函数; 压缩因子	
z	配位数	
希腊字母符号 (变应力)系数个; 活度系数		
α	粘滞	组元间交互作用参数
γ_i	活度	组元 i 的活度因子

· IV · 主要符号表

ε	弹性模量, 强度, 弹性系数, 式阻	应变
ε_i	粒子 i 的能级	Q
η	热效率	2
θ	接触角, rad 或(°), 1 rad = 57. 295 8°	2
Θ_D	德拜特征温度, K	2
Θ_E	爱因斯坦特征温度, K	3
μ_i	组元 i 的化学势(化学学位), J · mol ⁻¹	1
σ	比表面能, J · m ⁻² ; 表面张力, N · m ⁻¹ ; 应力, N · m ⁻²	1
ρ	[质量]密度, 体积质量, kg · m ⁻³	3
ν	振动频率, Hz	1
ν_B	B 的化学计量系数	1
φ_B	B 的体积分数	1
Ω	体系的微观态数	0
ω	分布态的微观态数	N
角码	“ $_{\text{固}} \cdot \text{液}$ ”指相接触[冰翠]	4
*	纯态	N
0	标准态	W
—	偏摩尔量	W
B	物质 B	W
c	临界	W
e	超额	W
g	气体	z
i	第 i 个组元(或其他变量)	字母都带
l	液体	o
m	摩尔	式

p	定压
s	固体
V	定容
α, β, \dots	相

卷之三

第一章 绪论	1.1 热力学浅说	1.2 材料热力学概述	1.3 研究生用材料热力学教材	参考文献	1		
第二章 统计热力学	2.1 基本概念	2.2 Maxwell - Boltzmann 分布定律	2.3 热力学函数的统计表达	2.4 平衡统计的系综方法	26		
第三章 热容与熵	3.1 分子和晶体的简单模型	3.2 点阵热容	3.3 电子和磁性热容	3.4 无序体系的热容	35		
	3.5 熵	3.6 非平衡热力学	参考文献	52			
第四章 相变热力学	4.1 新相的形成和相变驱动力	4.2 马氏体相变热力学	4.3 凝固与熔化	4.4 无序 - 有序转变热力学	4.5 失稳分解——Spinodal 分解热力学	4.6 脱溶分解热力学	71

· II · 目录

4.7 珠光体转变(共析分解)热力学	96
4.8 二级相变热力学	100
参考文献	102
第五章 相图热力学	104
5.1 概述	104
5.2 相图热力学计算的一般原理	105
5.3 常用热力学模型	106
5.4 二元相图热力学计算实例	122
5.5 相图热力学计算常用软件	134
5.6 相图热力学优化计算实例	151
5.7 相图拓扑学和多元相图测定	156
参考文献	175
第六章 界面热力学	180
6.1 界面能的体现	180
6.2 含界面的体系的基本热力学方程	181
6.3 界面能的定义	181
6.4 界面能计算	183
6.5 Gibbs – Thompson 效应	189
6.6 晶界偏析的热力学	195
6.7 界面的“粗糙度”和迁移率	201
6.8 晶界溶质原子的拖曳作用	206
参考文献	208
第七章 热力学在材料工程中应用示例	211
7.1 ZrO ₂ – CeO ₂ 陶瓷在汽车排气管中的催化作用(化合物能量模型 处理)	211
7.2 ZrO ₂ – CeO ₂ 陶瓷在汽车排气管中的催化作用(替代溶液模型 处理)	220
7.3 低碳低硅相变诱发塑性钢设计制造过程中的热力学、动力学 处理	225
7.4 优质塑料模具钢设计制造过程中的热力学问题	232
参考文献	237

第一章 绪 论

1.1 热力学浅说

本节的主要内容取自文献[1-3],其中文献[1]系我国早期王竹溪先生在北京大学物理系讲授热力学课程时的教材,文献[2]系傅鹰先生在北京大学化学系讲授化学热力学时由讲义编成的著作,这些都为我国热力学的经典佳作。关于国外著作,包括一些经典著作内容融在文献[3]中。(文献[3]后列出了主要参考文献。)

热力学作为热力学理论,发源于 18 世纪末。C. Rumford(原名 Benjamin Thompson)1807 年发现由枪炮制造所切下的碎屑温度很高,且不断地产生热。H. Davy 于 1799 年实验得到:两块冰互相摩擦可使其完全熔化。F. Bacon 提出热是一种运动。Lomonosov 认为热是分子运动的表现并提出运动守恒的概念。J. P. Joule(焦耳)于 1840 年提出电的热效应,1842 年提出机械生热,确证热为能量,并求出热功当量。从而使 1850 年 J. R. Mayer 提出的能量守恒理论在 1850 年成为公认的自然界规律——热力学第一定律。

热力学第一定律仅说明隔离体系的能量守恒,若环境对体系作了 W 的功,又给了它 Q 的热,则体系的热力学能增加 ΔU ,设过程是无限小,用微分式表示为 (1.1)

$$dU = \delta W + \delta Q$$

该定律不能指明物质体系变化的方向及其限度。1850 年 R. Clausius、1851 年 L. Kelvin(后经 Plank 补充)分别提到“从一个热源取出热来完全变为有用的功而不产生其他效果是不可能的”或“热不能自己从低温物体流入高温物体”(即环境不变下,热不能从低温流向高温)和“不能制作出一种循环操作的机器,其作用只是自一蓄热器吸取热并将一重物举起”。这些都说明“实际能发生的过程皆是不可逆的”(Lewis Randall 的说法也是 Clausius 的说法),建立了热力学第二定律。

热力学第二定律有不同的陈述。应用 Clausius 提出的“熵”^[5]的概念可以清楚地表达(对材料热力学)这个定律的含义。熵作为热力学参数来度量体系进行自发(不可逆)过程的不可逆程度,温熵定义为

$$\Delta S = Q/T$$

热力学第二定律的一种最普遍提法为：在绝热体系中，熵不会减少；在不可逆过程中熵的总量增加；在可逆过程中其总量不变。即

对可逆过程

$$dS = \delta Q_{\text{可逆}} / T$$

对不可逆过程

$$dS > \delta Q_{\text{可逆}} / T$$

由于隔离体系 δQ 恒为零，热力学第二定律还可表述为：一个隔离体系的熵值总是增加，直至平衡态。

平衡态理论及相律等随热力学第二定律的出现而相继发展，热力学体系一般以四类变数来描述：几何变数（如体积），力学变数（如压力），化学变数（如成分）和电磁变数（如电场强度、磁场强度）。体系要达到平衡态，这些变数之间必须满足一些关系，即平衡条件。从体系平衡态的熵判据——物质体系在总能量不变（热力学能和体积不变）的情况下，对于各种可能的变动，从平衡态的熵最大出发，可以应用数学方法导出体系的热平衡力学条件、相变平衡和化学平衡的条件。从熵增加原理还可推导得出自由能的平衡判据——一个体系在温度和体积不变时对各种可能的变动，平衡态的 Helmholtz 自由能最小；一个体系在温度和压力不变时对各种可能的变动，Gibbs 自由能最小。

还有一个平衡判据，称为能量判据：一个体系在熵和外表几何位形不变的情况下，对各种可能的变动，平衡态的总能量最小。这个判据应用于平衡态的稳定性，如可以证明：一个体系在熵和体积不变的情形下，对于各种可能的变动，平衡态的热力学能最小（见文献[1]第六章）。

对平衡条件的研究，已证明一个体系在达到平衡时，其温度、压力和化学势必须是均匀的。

热力学第一定律、热力学第二定律以及平衡态理论及相律组成了较完整的热力学。对此，前述作者以及 Gibbs 和 Helmholtz 等做出了杰出贡献。1921 年

W. Nernst 又补充了一个关于低温现象的定律：绝对温度的零点是不可能达到的，称为热力学第三定律。也有将 Nernst 在 1906 年发现的“当温度趋近 0 K 时，纯凝聚态物质的熵为零”作为热力学第三定律（见文献[2]第十三章）。

热力学是由实验结果综合整理成为系统的理论，是根据宏观现象所得到的宏观理论。热力学也不涉及体系的原子结构。宏观现象是微观分子运动根据统计平均的结果。研究热学分子运动的微观理论，必须应用统计方法。19 世纪以后发展起来的统计热力学能更准确地表达热运动的内在规律。热力学不涉及过程的机制，一般只能处理平衡问题。将其推广处理非平衡问题，成为新兴的不可逆过程热力学。

热力学和统计热力学都属热学理论。由于热在物质体系中的普遍性，物质热力学中考虑了物质体系的所有变数，能预测物质体系的平衡条件和变化方向，因此热力学已成为物质科学的基础理论。

1.2 材料热力学概述

20世纪热力学已成为物理学中重要的一个学科，并对其他学科产生深刻的影响，如化学、化工、冶金（化学冶金和物理冶金）和热能工程、动力工程等学科均以热力学作为基础。化学反应或化工过程能否可行，需应用热力学加以判定，化学热力学就应运而生。高校化学系本科均开设化学热力学或物理化学（其中主要部分为热力学）课程。化学家在热力学中创造性地提出活度的概念（表示有效浓度），这在物理热力学中虽不涉及，但在处理化学和材料问题上有重要用途。机械和动力工程中涉及热能的产生、转换和效率等都和热力学有关，形成工程热力学（其实是机械动力工程热力学）。20世纪60年代前，冶金学科学生在物理化学课程中修习热力学，研究冶炼中反应的产生和控制称为冶金热力学；金相学的理论基础也为热力学。陶瓷和高分子材料科学也以热力学为基础。20世纪60年代初期，美国麻省理工学院（MIT）首创冶金与材料科学系（以后更名为材料科学与工程系）后，开始设置材料热力学课程，该课程内容将热力学直接结合材料专业，便于学生学习，材料热力学成为材料科学与工程学科的一门重要先修课程。其内容包括热力学第一定律、热力学第二定律、平衡态概念、热力学能、熵、自由能概念、相律、单元系相平衡、一级相变和二级相变、溶液的热力学基础、二元系相平衡及相图的热力学概念。有的学校材料专业的本科还修习统计热力学，包含溶液的统计热力学模型。20世纪90年代以前大多还应用旧的参考书目（如文献[3]后所列的文献），主要为文献[4-9]，相图计算也引用文献[10]，国内则有文献[3]的第一版作为教材。20世纪90年代以来，始有材料热力学专著问世，如除了文献[3]（第二、三版）外尚有文献[11-17]，其中文献[13]系相变专著（内涉热力学），文献[14]系上海教育委员会组编的上海普通高校“九五”重点教材，文献[17]系日文译著（未注明原著名称、出版单位及出版年份），注意引述了部分材料一些显微组织的热力学形成。

统计热力学教材一般参考文献[18-20]，不可逆过程热力学引用文献[21]等经典著作。当然，本书的好些内容直接取自文献。目前已有不少有关材料热力学的文献，主要涉及一些固态相变的热力学、相图、凝固、非晶晶化、熔化、晶粒长大、界面等热力学，也涉及对材料热力学有用处的溶液热力学模型。

1.3 研究生用材料热力学教材

上述本科生的材料热力学课程主要为学习材料科学做先修准备,那么研究生的材料热力学课程应该在内容上更深入一步。教师的一般共识是:研究生学习材料热力学的目的应进一步掌握热力学理论,并能进行材料热力学研究。因此研究生教材宜尽可能避免和本科教学内容重复,重要概念加以重复强调,使学生温故知新,在深入探讨中、在衔接上有所重复,当然还是需要的。
 文献[17]强调结合材料微观(显微)组织变化的热力学理论,这一观点无疑很准确,但目前离此目标还有很大的距离。材料科学与工程学科的特点是研究、揭示材料的成分和加工(制备)对结构、组织、性质和效能的影响。呈现不同性能的各种显微组织,其形成和变化的热力学(还涉及动力学)研究极其重要,而且这是和物理学家、化学家及工程学家研究材料相比较,有其显著的特点。以往较成功的例子如过冷度对钢中珠光体片层厚度的定量影响^[22],后来证明符合实验结果,近来再结晶的部分研究成果也已经问世等。但这方面的研究结果不多。材料热力学研究工作不但应在宏观组织改变方面继续作出建树,还宜建立一些形成显微组织的定量计算模型,为材料设计提供必要资料。目前相场理论正结合相变动力学在这方面取得进展中,展望结合统计热力学和量子力学(包括量子统计学)研究材料的组织和性能的改变,将使材料热力学研究成果为材料科学与工程的发展做出更大贡献。
 坚持这本合编的教材是一种尝试,我们想在尊重各位作者的写作意图及辛勤劳动结晶的前提下,为了教材前后衔接及文体统一,在原稿基础上对作者做了小的改动,并拟在试教一遍后再做进一步的修改、提高。
参 考 文 献
 [1] 王竹溪. 热力学. 2 版. 北京: 高等教育出版社, 1983.
 [2] 傅鹰. 化学热力学导论. 北京: 科学出版社, 1981.
 [3] 徐祖耀, 李麟. 材料热力学. 北京: 科学出版社, 2005.
 [4] Darken L S, Gurry R W. Physical chemistry of metals. New York: McGraw-Hill, 1963.
 [5] Gaskell R. Introduction to metallurgical thermodynamics. Washington: McGraw-Hill, 1973.
 [6] Guggenheim E A. Thermodynamics. Amsterdam: North-Holland, 1963.
 [7] Wagner C. Thermodynamics of alloys. Cambridge, Mass: Addison-Wesley,

1952.

- [8] Swalin R A. Thermodynamics of solids. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1962.
- [9] Devereux O F. Topics in metallurgical thermodynamics. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1983.
- [10] Kaufman L, Bernstein H. Computer calculation of phase diagrams. New York, London: Academic Press, 1970.
- [11] Ragone D V. Thermodynamics of materials. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1995.
- [12] Hillert M. Phase equilibria, phase diagrams and phase transformations, their thermodynamic basis. Cambridge: Cambridge University Press, 1998.
- [13] Haasen P. 材料的相变, 刘治国, 译. 北京: 科学出版社, 1998.
- [14] 江伯鸿. 材料热力学. 上海: 上海交通大学出版社, 1999.
- [15] 郝士明. 材料热力学. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [16] Stølen S, Grande T. Chemical thermodynamics of materials, macroscopic and microscopic aspects. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- [17] 西泽泰二. 微观组织热力学. 郝士明, 译. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [18] 王竹溪. 统计物理学导论. 北京: 人民教育出版社, 1961.
- [19] 麦克莱兰 B J. 统计热力学. 龚少明, 译. 上海: 上海科学技术出版社, 1980.
- [20] Fowler R H, Guggenheim E A. Statistical thermodynamics. Cambridge: Cambridge University Press, 1939.
- [21] De Groot S R. Thermodynamics of irreversible processes. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1952.
- [22] Zener C. Kinetics of the decomposition of austenite. Trans. AIME, 1946, 167: 550-583.