



# Hello!

金学军      Jin Xue-jun      Professor

E-mail: [jin@sjtu.edu.cn](mailto:jin@sjtu.edu.cn)

Phone: 54745560

Office: 闵行材料徐祖耀楼505A室

Mail list.....// **wechat**



# 主要内容

- **本学期的安排**
- **《高等材料热力学》与材料科学与工程 学科关系与作用**
  - **材料科学与工程**
  - **高等//材料//热力学**
- **材料热力学 简介**
  - 材料热力学目的
  - 主要内容
  - 例子
    - **冬天为什么给房子加热：熵/概念**
    - **含Al抗蠕变耐热不锈钢//超弹性铁基合金：相图//相变**
    - **过热现象：界面热力学，能量分析**



# 一、本学期具体安排

周次	内容			成绩评定
2	导论	3次6课时	8: 00 陈楼312	1.复习题及作业习题
3	复习		8: 00 陈楼312	
4	自由能计算与溶液模型	4次8课时	8: 00 陈楼312	公共机房 (材料学院F楼)
5	相图计算原理与实验	4课时		
6-7	相变热力学	4次8课时	8: 00 陈楼312	
7-8	界面热力学	3次6课时	8: 00 陈楼312	
9-10	统计热力学	3次6课时	8: 00 陈楼312	
10-11	不可逆过程热力学	1次2课时	8: 00 陈楼312	
11-13	小组研讨	2次4课时	8: 00陈楼312	2.报告 3.Presentation
13	期末考试		8: 00陈楼312	4.开卷考试



## 参考书目

- 郝士明译, Nishizawa T著, 《微观组织热力学》
- 相平衡、相图和相变——其热力学基础(第二版)(英文影印版) [瑞典] 希勒特 (M. Hillert) 著
- 徐祖耀, 材料热力学, 高等教育出版社, 2010
- David V. Ragone, Thermodynamics of Materials, John Wiley & Sons, Inc., 1995.
- 徐祖耀, 李麟, 材料热力学 (第二版), 科学出版社, 2006。
- P. W. Atkins, *The Second Law*, Scientific American Books, Inc., 1984.
- K Denbigh. *The Principles of Chemical Equilibrium*. Cambridge Univ. Press, 3rd edition, 1971.



# 主要内容

- **本学期的安排**
- **《高等材料热力学》与材料科学与工程 学科关系与作用**
  - **材料科学与工程**
    - 高等//材料//热力学
- **材料热力学 简介**
  - 材料热力学目的
  - 主要内容
  - 例子
    - **冬天为什么给房子加热：熵/概念**
    - **含Al抗蠕变耐热不锈钢//超弹性铁基合金：相图//相变**
    - **过热现象：界面热力学，能量分析**



# 材料 发展史 和材料科学与工程 学科的发展史

- 材料是人类社会进步的里程碑
- 材料科学的形成与内涵
- 先进材料是社会现代化的先导
- 传统材料在国民经济中的地位与可持续发展
- 材料科学技术发展的重点



# 材料是人类社会进步的里程碑（1）

## 材料

人类用于制造物品、器件、构件、机器或其他产品的那些物质。

## 材料与物质

燃料和化学原料、工业化学品、食物和药物，一般都不算是材料。

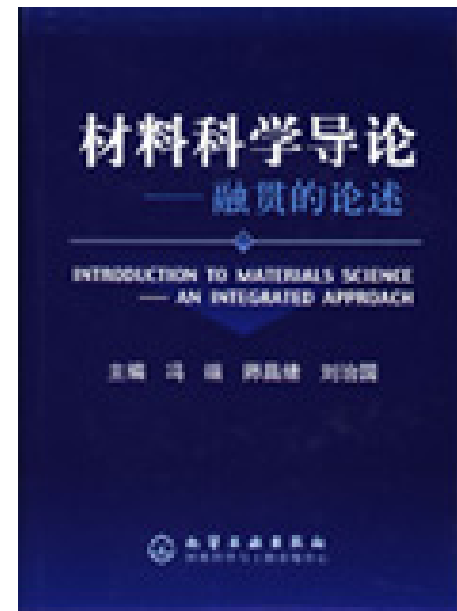
炸药、固体火箭推进剂，一般称之为“含能材料”，因为它属于火炮或火箭的组成部分。

## 材料是人类赖以生存和发展的物质基础

20世纪70年代人们把**信息、材料和能源**誉为当代文明的三大支柱。

80年代以高技术群为代表的新技术革命，又把**新材料、信息技术和生物技术**并列为新技术革命的重要标志。

因为材料与国民经济建设、国防建设和人民生活密切相关。



冯端 师昌绪 叶恒强 刘治国  
化学工业出版社  
2002年



## 材料是人类社会进步的里程碑 (2)

材料 **重要性和普遍性**，**多样性**，分类方法也就没有一个统一标准

**物理化学** 金属材料、无机非金属材料、有机高分子材料和不同类型材料所组成的复合材料

**用途** 电子材料、航空航天材料、核材料、建筑材料、能源材料、生物材料等

更常见的两种分类方法则是**结构材料与功能材料**；**传统材料与新型材料**

**结构材料**是以力学性能为基础，以制造受力构件所用材料。

**功能材料**则主要是利用物质的独特物理、化学性质或生物功能等而形成的一类材料。

**传统材料**是指那些已经成熟且在工业中已批量生产并大量应用的材料，如钢铁、水泥、塑料等。

**新型材料(先进材料)**是指那些正在发展，且具有优异性能和应用前景的一类材料。





# 材料是人类社会进步的里程碑 (3)

材料是**社会进步的物质基础**，是**人类进步程度的主要标志**，所以**人类社会的进步以材料作为里程碑**。

早在一百万年以前，人类开始用石头做工具，使人类进入**旧石器时代**。

大约一万年以前，人类知道对石头进行加工，使之成为精致的器皿或工具，从而使人类进入**新石器时代**。

在烧制陶器过程中，偶然发现铜、锡的氧化物在高温下被炭还原的产物，进而又生产出色泽鲜艳、又能浇铸成型的青铜，从而使人类进入**青铜时代**。

希腊在公元前3000年前，埃及在公元前2500年前，巴比伦在公元前19世纪中叶，印度大约在公元前3000年已广泛使用青铜器。**中国的青铜器在公元前2700年**已经使用了，至今约5000年的历史，到商周(公元前17世纪到公元前3世纪)进入了鼎盛时期，如河南安阳出土的达875kg的鼎、湖北随县的编钟、西安青铜车马都充分反映了当时中国冶金技术水平和制造工艺的高超。



## 材料是人类社会进步的里程碑 (4)

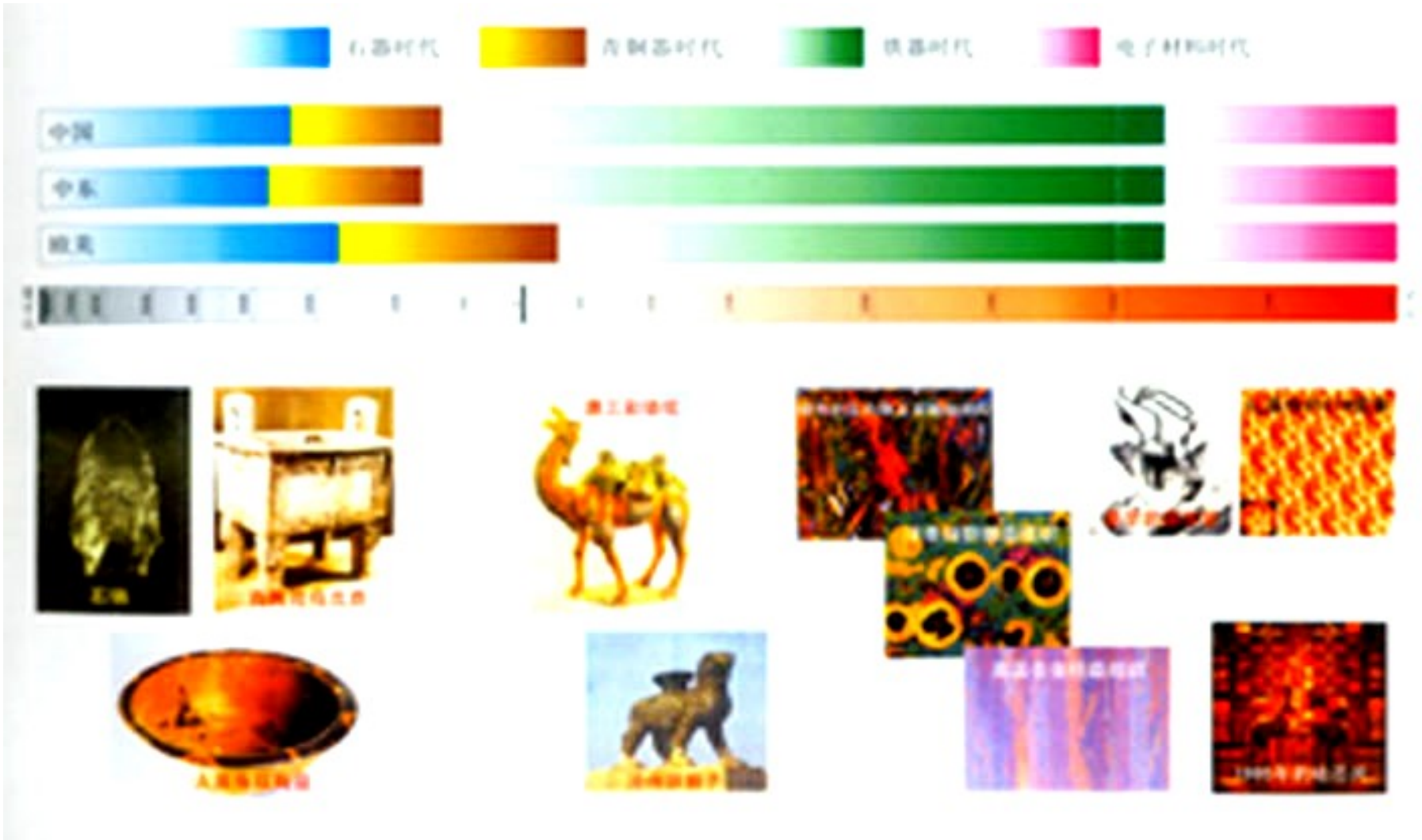
公元前13~14世纪前, 人类已开始用铁, 人类开始进入了**铁器时代**。

随着世界文明的进步, **18世纪发明了蒸汽机, 19世纪发明了电动机, 对金属材料提出了更高要求, 同时对钢铁冶金技术产生了更大的推动作用。**

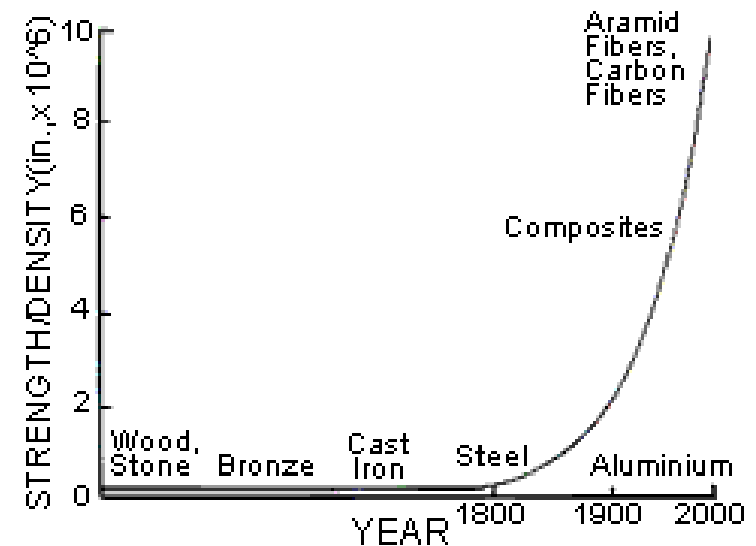
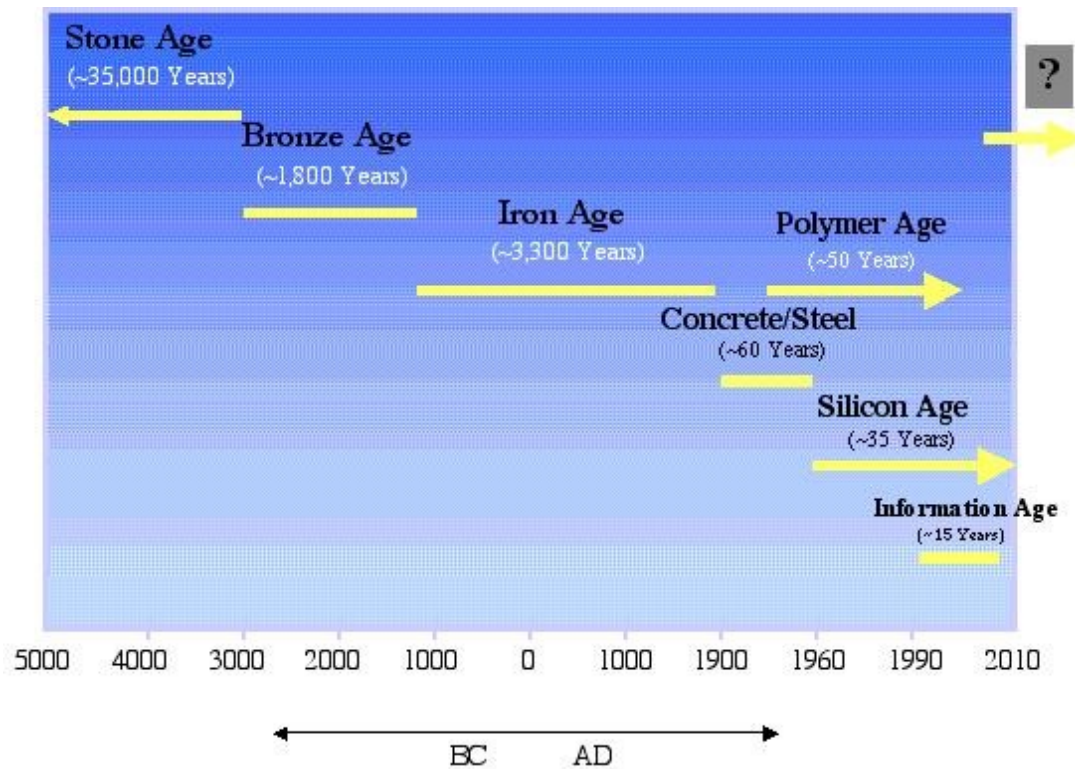
1854年和1864年先后发明了转炉和平炉炼钢, 使世界钢产量有一个飞速发展。如1850年世界钢产量为6万吨, 1890年达2800万吨, 大大促进了机械制造、铁道交通及纺织工业的发展。

随之电炉冶炼开始, 不同类型的**特殊钢**相继问世, 如1887年高锰钢、1900年18-4—1(W18Cr4V)高速钢、1903年硅钢及1910年奥氏体镍铬(Cr18Ni8)不锈钢, 把人类带进了现代物质文明。在此前后, 铜、铝也得到大量应用, 而后镁、钛和很多稀有金属都相继出现, 从而**金属材料在整个20世纪占据了结构材料的主导地位。**

# 材料是人类社会进步的里程碑 (5)



# 材料是人类社会进步的里程碑 (6)





## 材料是人类社会进步的里程碑 (7)

20世纪初, 人工合成有机高分子材料相继问世, 如1909年的酚醛树脂(电木), 1920年的聚苯乙烯, 1931年的聚氯乙烯及1941年的尼龙等, 以其性能优异, 及资源丰富、建设投资少、收效快而得到迅速发展。目前世界**三大有机合成材料(树脂、纤维和橡胶)**年产量逾亿吨。

**陶瓷**到了20世纪中叶, 通过合成及其他制备方法, 做出各种类型的先进陶瓷(如 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 等), 成为近几十年来材料中非常活跃的研究领域, 有人甚至认为“新陶器时代”即将到来。

**复合材料**是20世纪后期发展的另一类材料。



## 材料是人类社会进步的里程碑 (8)

以上仅以结构材料为主线，概述了材料的发展历史。可以看出，自19世纪中叶现代炼钢技术出现以后，金属材料的重要性急剧增加，一直到20世纪中叶，人工合成有机材料、陶瓷材料及先进复合材料迅速发展，金属材料的重要性逐渐下降，但**一直到21世纪上半叶，金属材料仍将占重要位置。**

### 功能材料自古就受到重视

功能材料是信息技术及自动化的基础，特别是半导体材料出现以后，加速了现代文明的发展，1947年发明了第一只具有放大作用的**晶体管**，10余年后又研制成功集成电路，使以**硅材料**为主体的计算机的功能不断提高，体积不断缩小，价格不断下降，加之高性能的**磁性材料**不断涌现，**激光材料与光导纤维**的问世，使人类社会进入了信息时代。因为硅是微电子技术的**关键材料**，所以有人称之为“**硅片为代表的电子材料时代**”，再一次说明材料对人类文明起了关键的作用。





# 材料科学的形成与内涵 (1)

“材料”是早已存在的名词，但“材料科学”的提出只是20世纪60年代初的事。1957年前苏联人造卫星首先上天，美国朝野上下为之震惊，认为自己落后的主要原因之一是先进材料落后，于是在一些大学相继成立了十余个材料研究中心。采用先进的科学理论与实验方法对材料进行深入研究，取得重要成果。从此，“材料科学”这个名词便开始流行。

首先，“材料科学”的形成实际是科学技术发展的结果。

其次，各类材料的研究检测设备与生产手段有颇多共同之处。

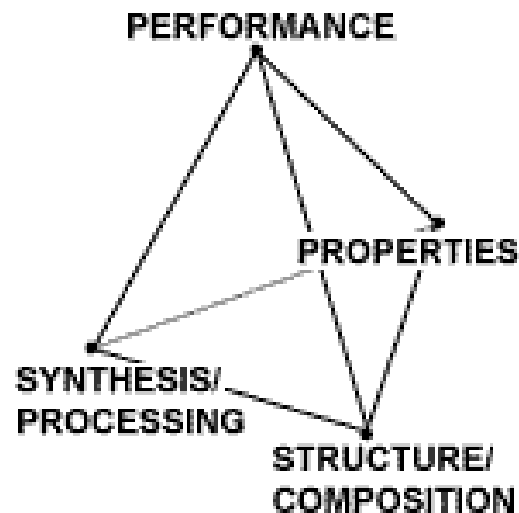
第三，从材料发展需要和共性来看，有必要形成一门材料科学，材料科学所包括的内容往往被理解为研究材料的组织、结构与性质的关系，探索自然规律。这属于基础研究。



## 材料科学的形成与内涵 (2)

材料同时也是面向实际、为经济建设服务的，是一门应用科学。所以，在“材料科学”这个名词出现后不久，就提出了“材料科学与工程”。工程是指研究材料在制备过程中的工艺和工程技术问题。

第一部《材料科学与工程百科全书》由美国麻省理工学院的科学家主编，由英国Pergamon自1986年陆续出版。它对材料科学与工程下的定义为：材料科学与工程就是研究有关材料组成、结构、制备工艺流程与材料性能和用途的关系的知识的产生及其运用。换言之，材料科学与工程是研究材料组成、结构、生产过程、材料性能与使用效能以及它们之间的关系。把四要素连结在一起，便形成一个四面体(tetrahedron)，如图。



材料科学与工程四个基本要素  
(basic elements)

组成与结构(composition-structure)

合成与生产过程(synthesis-processing)

性质(properties)

使用效能(performance)

Introduction





## 材料科学的形成与内涵 (3)

S. J. T. U

### 材料科学与工程学科的建立

1957年 苏联人造卫星上天

1959年 美国组织材料教育委员会研究大学材料学科的设置

20世纪60年代—目前

美国大学逐步设立《冶金及材料科学系》→《材料科学与工程系》或《材料科学系》

英 国：剑桥大学 - Department of Materials Science and Metallurgy

比利时：冶金及材料

德 国：冶金工程

日 本：大阪大学 - 材料科学与工程

多数大学 - 冶金工程

韩 国：冶金及材料

Introduction



## 材料科学的形成与内涵 (4)

# 材料科学与工程学科的内容

- ❖ “材料的成分、结构、组织以及加工制造工艺和性能之间的关系”。
- ❖ 强调 “材料科学与工程是一个整体”。

M. Cohen, et. al., J. Materials Science Engineering, 1979, 37: 1.

徐祖耀, 材料科学与工程, 1983, (1), 创刊号: 5.



# 材料科学的形成与内涵 (5)

材料科学有三个重要属性：

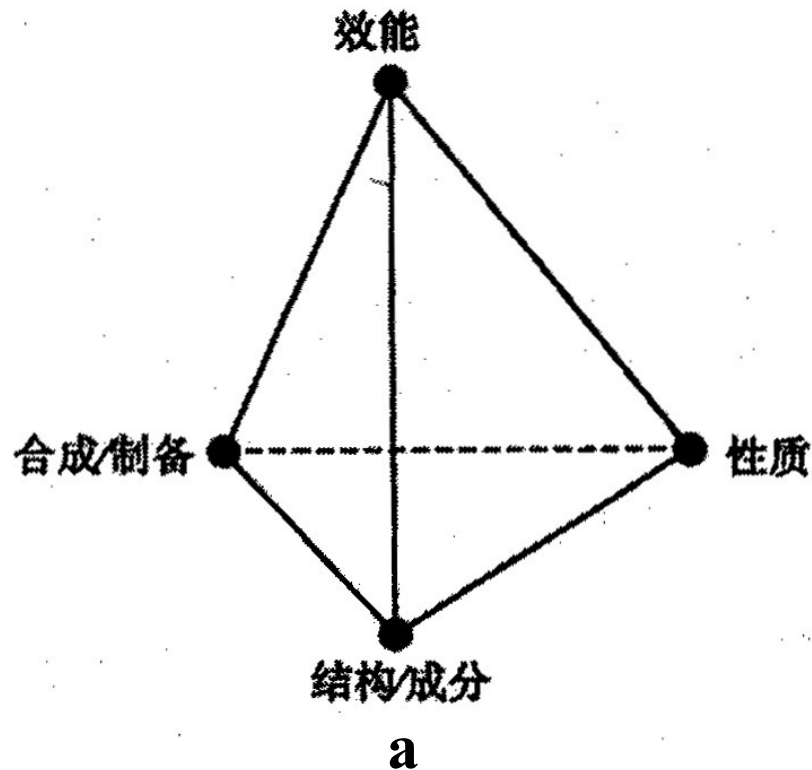
一是**多学科交叉**，它是物理学、化学、冶金学、金属学、陶瓷、高分子化学及计算科学相互融合与交叉的结果，如生物医用材料要涉及医学、生物学及现代分子生物学等学科；

二是一种**与实际使用结合非常密切的科学**，发展材料科学的目的在于开发新材料，提高材料的性能和质量，合理使用材料，同时降低材料成本和减少污染等；

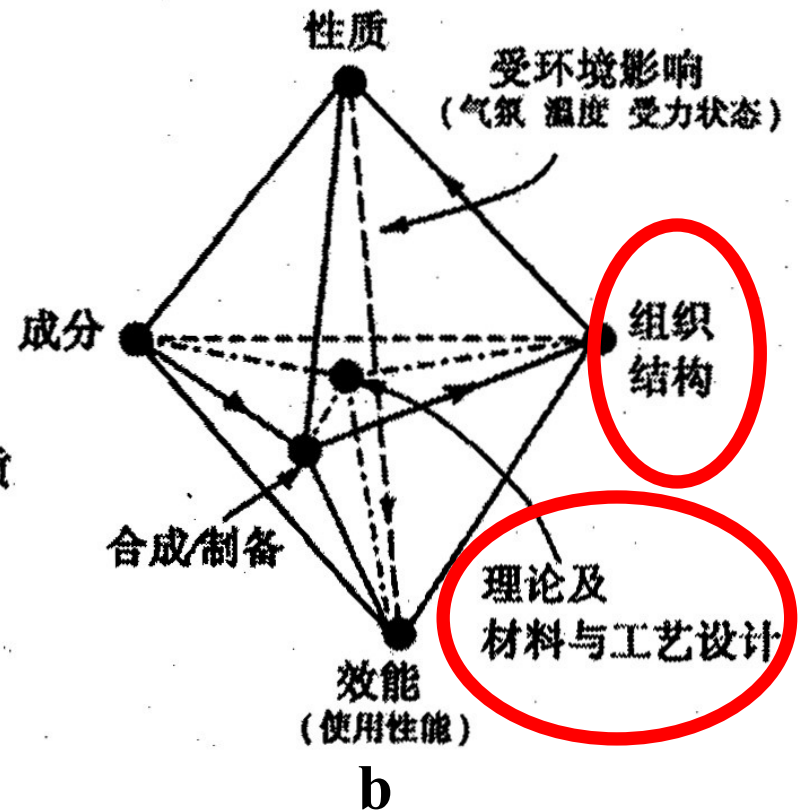
三是材料科学是一个**正在发展中的科学**，不像物理学、化学已经有一个很成熟的体系，材料科学将随各有关学科的发展而得到充实和完善。



# 材料科学的形成与内涵 (7)



Cohen, Flemings, R. Cahn

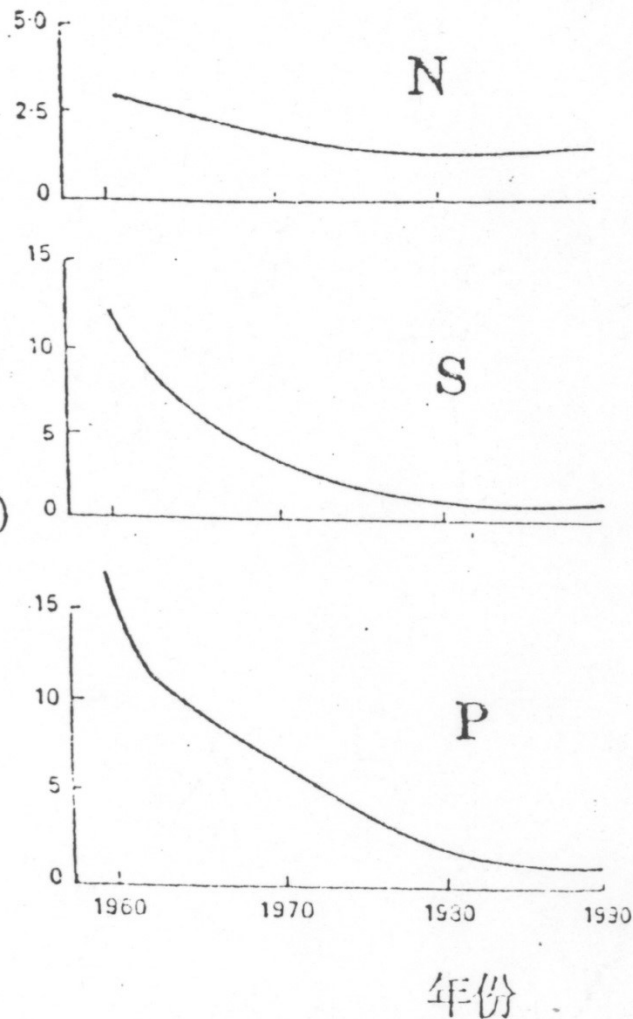


师昌绪

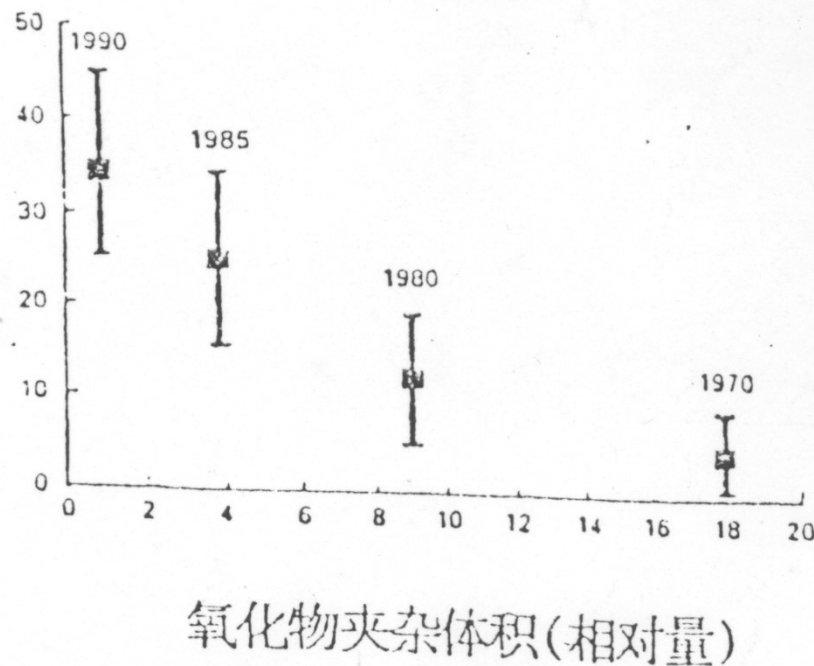


## 材料科学的形成与内涵 (8)

杂质含量  
(PPm)

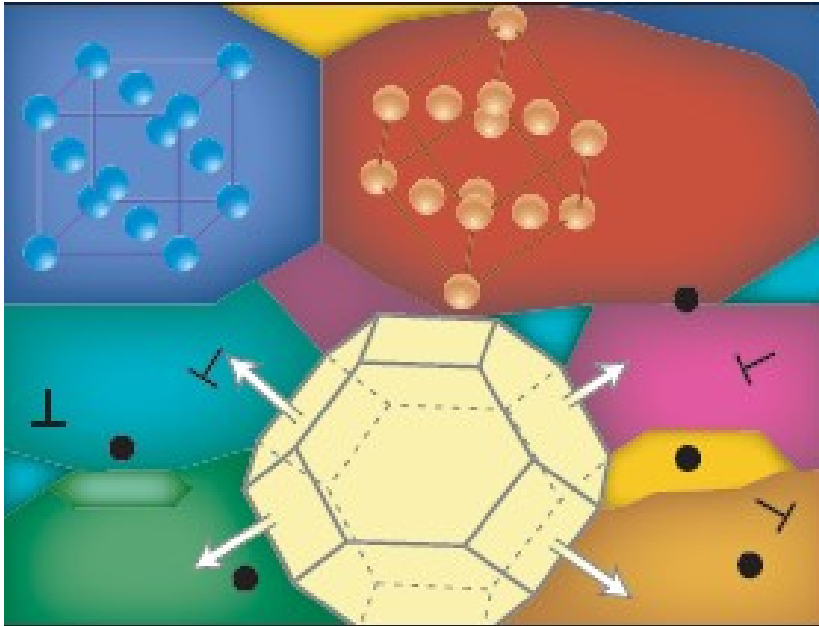


疲劳寿命  
( $\times 10^6$ )



钢中夹杂物随年份的变化与疲劳强度关系

# 材料科学的形成与内涵 (9)



**Microstructures in 4D.S.**  
**Erik Offerman, *Science* 9**  
**July 2004: Vol. 305. no.**  
**5681, pp. 190 - 191**

**Microstructural mapping.** Schematic drawing of a deformed metal, showing the complexity and inhomogeneities of the microstructure: **dislocations** (T-shaped symbol), **precipitates** (small solidspheres), **subgrain and grain boundaries**, and **a recrystallizing grain in 3D** (arrows show direction of growth of grain surfaces). Large color differences indicate large differences in crystallographic orientation(top).



## **Oxford大学材料系:**

**Materials processing, characterization, property, theory and modeling.**

### **❖ 材料成分和加工 (工艺) 设计**

1. CALPHAD
2. 相场 (Phase Field) 方法
3. 多层次设计

### **❖ 材料热力学及动力学的建模**

### **❖ 材料显微组织演变的计算机模拟**

**CALPHAD**

**Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering**

**Computational Materials Science**

**Introduction**



# 先进材料是社会现代化的先导 (1)

材料既是人类社会进步的里程碑，又是社会现代化的物质基础与先导。特别是先进材料的研究、开发与应用反映着一个国家科学技术与工业水平。

40年间(1958 ~ 1998)，芯片集成度提高了一百万倍，每单元价格下降到一百万分之一

磁存储、半导体存储和光存储，高精度、高灵敏度、性能稳定的各种类型的敏感材料便成为关键。





# Materials and computers

材料科学的发展带来计算机学科的飞速进步，才有今日个人电脑的普及。

计算机已经经历了**电子管 - 晶体管 - 集成电路**时代。



电子管  
钨、钼做电极



晶体管  
锗、硅半导体



集成电路



单晶硅棒



单晶晶园片



集成电路

**硅石 - 多晶硅 - 单晶硅棒 - 单晶晶园 - 集成电路**

Introduction



# Media materials and computers

3.5寸软盘存储容量为1.44Mb。CD光盘(CD - ROM)存储容量提高到了650Mb。软盘用氧化铁磁性材料来存储0和1组成的信息。CD光盘是用高分子材料为基片，铝为反射层，靠基片上的凹坑来识别0和1，材料本身不起存储作用，所以，CD光盘是只读存储器，不能“抹去信息而后重写”。可反复重写的光盘CD - RW，则靠几层薄膜材料在激光束照射下的变化来读取和写入信息。它的容量也是650Mb。650Mb意味着什么？比尔·盖茨的一张照片很说明问题。

高55英尺，计330,000 页的资料上。而且，节约了森林资源，于环保有利，因为木材是造纸原料。

表1.1-1几种可反复读写的移动存储器的比较

种 类	使用的主要材料	存储容量	特 点
软盘	氧化铁	1.44 Mb	容量小，主要是文本文件的存储。
CD - RW	多元合金和以ZnS等为主的陶瓷材料	650 Mb	驱动器兼容CD光盘，光盘价低，用量高速增长。
MO(磁光盘)	TbFeCo合金磁光材料	650 Mb, 1.3G	需用专用驱动器，价格高，局限在广告、图形用户。
DVD - RW	多元合金和以ZnS等为主的陶瓷材料	单面单层为4.7 Gb	驱动器兼容CD - RW和CD光盘，价格尚高，前景好。



# Materials and aircraft

表1.1-2 几种航空材料的比强度

实 例	材 料	强度范围 MPa	比强度 MPa
 压气机叶片	铝合金	150~450	55~160
 钛合金压气机机匣	钛合金	350~1100	80~245
 飞机尾翼	碳纤维复合材料	1000~1200 (顺纤维方向)	625~750
 碳纤维铝合金板和管	碳纤维增强铝合金	1500 (顺纤维方向)	570

表1.1-3 几种材料的相对比强度 (以普通钢为1.0)

钢	铝合金	钛合金	碳纤维复合材料	碳纤维复合材料
1.0~2.5	1.5~3.3	2~6	15~18	14

# High temperature materials and aircraft

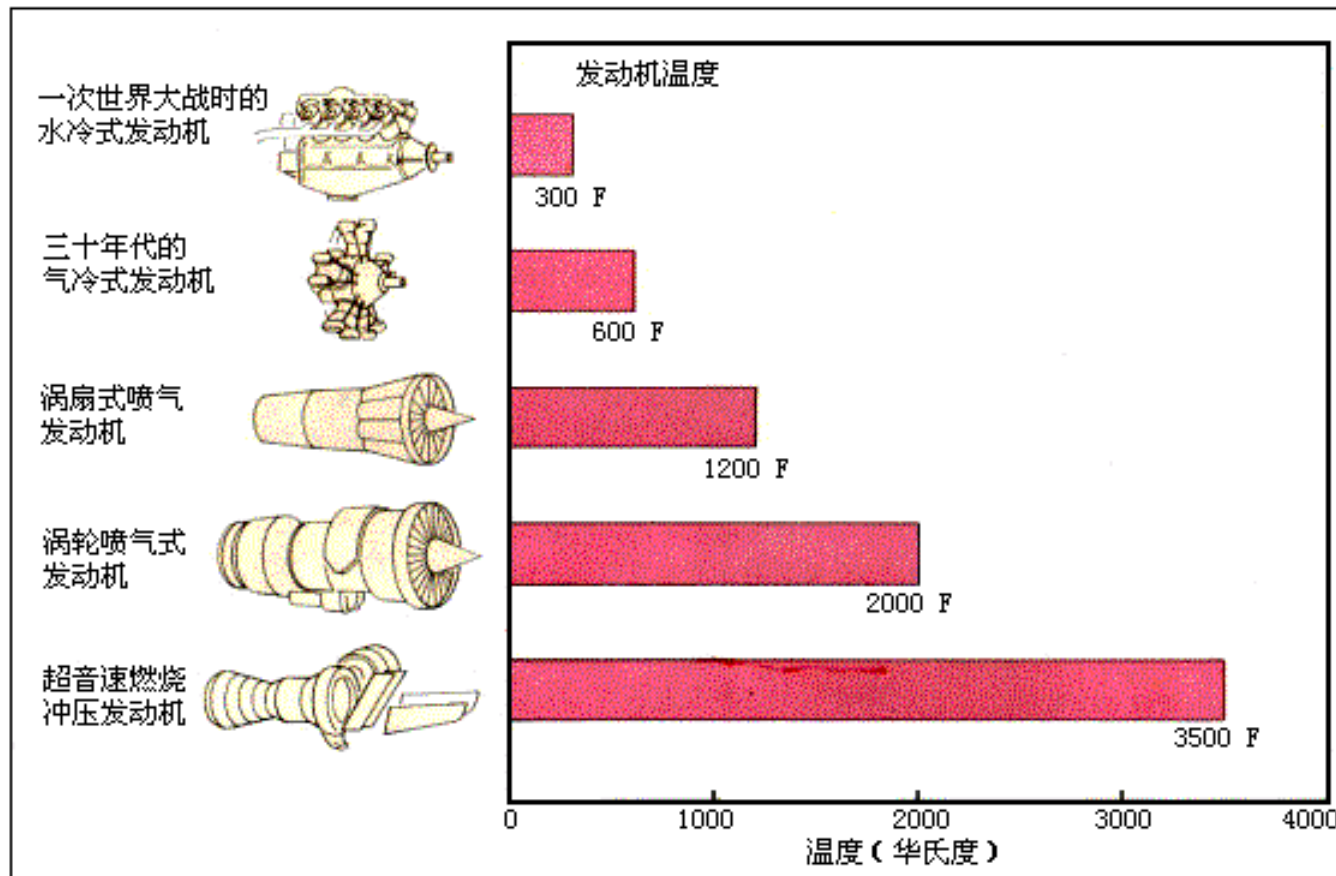






图1.1-2 不同时期航空发动机的工作温度 (采自美国 *Scientific American* 中译本《科学》, 1987, No.2, P.20)

固定式或移动式发动机的热效率都随介质工作温度的提高而提高。30多年来, 大型喷气式飞机的发动机推力提高了5倍多, 而发动机的重量只增加1~2倍, 这主要靠高温合金的采用。军用飞机的推力/重量比已由不到10:1提高到15:1

# Materials and life

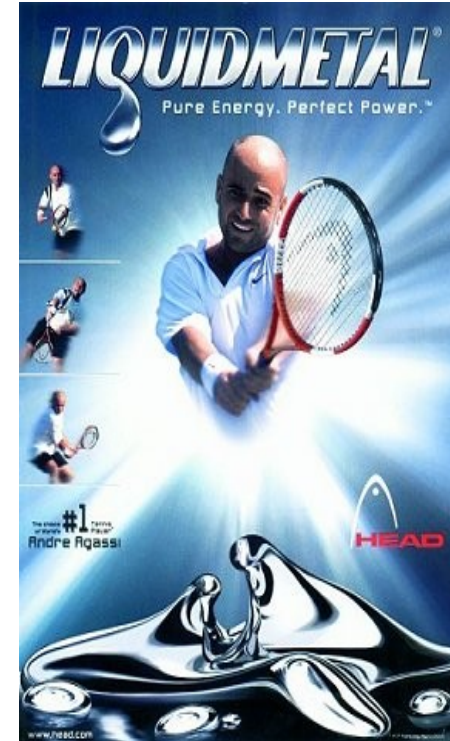
表1.1-4 部分新型材料应用实例

图 例	所用材料	特 点
 世界杯足球赛指定用球	用32片复合泡沫材料缝制而成	反弹力大，球速快而稳定，耐磨。
 大屏幕液晶投影电视	这款价格为5万美金的60英寸液晶显示屏电视贵在这薄薄的液晶显示屏上。它的面板用晶体硅制成。	对比度和清晰度高，显示速度快，体积小。
 DVD录像机	用DVD-RW盘片存储节目	体积小，重量轻。
 仿真手臂	用高强度碳纤维复合材料作手臂骨骼，陶瓷作感知元件	碳纤维复合材料强度高，重量轻，可旋转的腕和手指以及微电机等安装在它上面。

[注]：图例中的照片选自美国*Popular Science*中译版本《科技新时代》。



# Materials and life



According to the BMG golf plate manufacturer

Ti club heads transfers 70% of the input energy to the ball.

BMGs transfers **99%**.

the low elastic modulus and lower vibrational response provide a softer, more solid feel for better control when strikes the ball.



# 传统材料在国民经济中的地位与可持续发展 (1)

谈到传统材料往往和“夕阳工业”联系在一起。实际上传统材料与国民经济支柱产业是密不可分的。钢铁曾经是衡量一个国家实力的重要标志，今天在一些工业发达国家也仍把钢铁视为支柱产业，因为钢有不可替代的优良性能，其价格又十分低廉。此外，机械制造、造船、机车等莫不是以钢铁及其他传统材料为基础的，所以说传统材料是国民经济的基础，不能稍有忽视。



# 材料科学技术发展的重点 (1)

- 材料制备工艺与技术的开发
- 材料的应用研究与开发
- 开发先进材料，发展高技术产业
  - 信息功能材料将得到更高的重视
  - 先进结构材料的研究与开发是永恒的主题
  - 能源材料的开发有广阔的前景
  - 有机高分子材料将有更大发展
  - 生物材料将受到更大的重视
  - 纳米材料及制备技术的研究与开发迫在眉睫
- 材料设计
  - 量子设计(quantum design)
  - 原子设计(atomic design)
  - 微观设计(micro-design)
  - 宏观设计(macro-design)
- 科学仪器与检测装置





# 材料科学工作者

总之，材料的重要性任何时候都不会下降，但是随着科学技术的进步，材料与器件或构件的结合愈来愈密切，全新的人造材料或人工合成材料愈来愈占更主要的位置，具有创造性的新材料将层出不穷。但是，在很多情况下，新材料的出现往往难以预料，如高温超导和C60。等，因此，材料科学工作者必须富有探索精神，同时也要为他们建立一个宽松环境和氛围，在打好本学科基础上，重视交叉学科，广泛接触实际，抓住任何一个“灵感”火花，才会做出创新成果。



# 《材料热力学》 目的

材料热力学是材料科学的重要基础。

- 材料热力学目的在于既能复习以往所学的热力学基础并把这些原理结合材料加以应用。先复习热力学基础，以后简述统计热力学、相图热力学和相变热力学，并介绍相图计算的原理和应用。



# 主要内容

- **本学期的安排**
- **《高等材料热力学》与材料科学与工程 学科关系与作用**
  - **材料科学与工程**
  - **高等//材料//热力学**
- **材料热力学 简介**
  - 材料热力学目的
  - 主要内容
  - 例子
    - **冬天为什么给房子加热：熵/概念**
    - **含Al抗蠕变耐热不锈钢//超弹性铁基合金：相图//相变**
    - **过热现象：界面热力学，能量分析**



S. J. T. U.

# Case I: Why do we have winter heating?

electrostatic field afforded experimental verification of the formula  $H = VJ$ . The two equations  $E = -VB$  and  $H = VJ$  may therefore be regarded simply as direct expressions of the results of Faraday's and Rowland's rotating disk experiments, and my original derivation of them by transformation of the Maxwellian equations, which I quite admit was not general, is of no importance except as showing a connexion between them. The equations  $E = -[VB]$  and  $H = [VJ]$  are completely general, and I hope to show that they are more fundamental.

As Dr. Wilcken does not like my employment of the quadrantal vector  $j = \sqrt{-1}$  to indicate the directions of the induced forces, on the grounds that it leads to confusion with its use in alternating current theory and with vector analysis, there is no objection to writing the four equations for an isotropic dielectric as  $J = cE$ ,  $B = \mu H$ ,  $E = VB$ , and  $H = VJ$ , and leaving the directions to be determined by the ordinary rules. I fail to see, however, why students who are familiar with the use of  $j$  for alternating current vectors should be confused by its application to any other vectors.

I dissent entirely from Dr. Wilcken's remarks concerning the flux-cutting principle, but to deal with them and his complete misapprehension of my method of explaining the generation and propagation of an electromagnetic wave would take too much space for a note; and I propose shortly to submit a further article, which I hope will make the flux-cutting principle and its application quite clear and indisputable.

Athenaeum Club,  
Pall Mall, S.W.1.

C. V. DRYSDALE.

## Why do we have Winter Heating?

THE layman will answer: "To make the room warmer." The student of thermodynamics will perhaps so express it: "To import the lacking (inner, thermal) energy." If so, then the layman's answer is right, the scientist's wrong.

We suppose, to correspond to the actual state of affairs, that the pressure of the air in a room always equals that of the external air. In the usual notation, the (inner, thermal) energy is, per unit mass,

$$u = c_v T.$$

(An additive constant may be neglected.) Then the energy content is, per unit of volume,

$$u^1 = c_p T,$$

or, taking into account the equation of state,

$$p/\rho = RT,$$

we have

$$u^1 = c_p p/R.$$

For air at atmospheric pressure,

$$u^1 = 0.0804 \text{ cal. cm}^{-3} = 60.4 \text{ Cal. m}^{-3}$$

The energy content of the room is thus independent of the temperature, solely determined by the state of the barometer. The whole of the energy imported by the heating escapes through the pores of the walls of the room to the outside air.

I fetch a bottle of claret from the cold cellar and put it to be tempered in the warm room. It becomes warmer, but the increased energy content is not borrowed from the air of the room but is brought in from outside.

Then why do we have heating? For the same reason that life on the earth needs the radiation of the sun. But this does not exist on the incident energy, for the latter apart from a negligible amount is re-radiated, just as a man, in spite of continual absorption of nourishment, maintains a constant body-weight. Our conditions of existence require a determinate degree of temperature, and for the maintenance of this there is needed not addition of energy but addition of entropy.

As a student, I read with advantage a small book by F. Wald entitled "The Mistress of the World and her Shadow". These meant energy and entropy. In the course of advancing knowledge the two seem to me to have exchanged places. In the huge manufactory of natural processes, the principle of entropy occupies the position of manager, for it dictates the manner and method of the whole business, whilst the principle of energy merely does the book-keeping, balancing credits and debits.

R. EMDEN.  
Kempferstrasse 5,  
Zurich.



## Secondary Effects of the Hard and Soft Components of Cosmic Rays

It has been shown in a previous paper<sup>1</sup> that the major part of the electron showers produced in a lead plate are formed by a 'cascade process' in accordance with the shower theory proposed by Bhabha and Heitler<sup>2</sup> and Carlson and Oppenheimer<sup>3</sup>. Our experiments have been made with an automatic cloud chamber. Four lead plates of 3 cm. thickness are placed inside the chamber in a distance of 5 cm. A cloud chamber divided up in this way offers good opportunity of studying the way in which the showers are generally produced.

Fig. 1 shows a typical 'cascade process'. In later experiments two counters were used to detect the passage of the particles through the cloud chamber. One was placed above and the other below the chamber in such a position that any ray passing straight through both must also go through the chamber and the four lead plates. The intention was to study the production of secondaries when the primaries pass the lead plates and to make statistical investigations of their frequency in the various sections. Figs. 2 and 3 show some track photographs made in this way. Secondary, not ionizing, light quanta are here seen to have produced ionizing particles near the main ray.

A statistical examination of results, obtained without screening the chamber, gives the following result. Out of every 100 particles (hard plus soft radiation) passing the chamber, 30 were without visible secondary effect. 26 tracks were found in section I, 35 in II, 44 in III, and 45 in IV, the sections being numbered from above. The cloud chamber was then screened with an iron filter of 33 cm. in order to absorb the soft radiation. In this way it was possible to ascertain whether the hard radiation gave the

1938

R. Emden

Nature

Introduction



# 冬天为什么给房子加热？

E, S

“外行（没有学过物理的人）将回答说：‘冬季生火是为了使房间暖和’，而学过物理的人，尤其是学过热力学的人也许这样解释：‘生火是为了取得所欠缺的能量’。

如果是这样，那么外行的回答是真确的，而内行的回答却错了。

R. Emden, *Why do we have Winter Heating?* Nature, 1938.



# 冬天为什么给房子加热?

假设室内空气的压强始终与室外相等。按通常符号表示，每单位质量的能量为

$$u = C_v T$$

于是每单位体积的能量为

$$u' = C_v \rho T$$

考虑到物态方程

$$\frac{p}{\rho} = RT$$

可得

$$u' = C_v \frac{p}{R}$$

对于1个大气压下的空气，有

0.0604卡<sup>1)</sup>/厘米<sup>3</sup>

$$\rho = m / v$$



# 冬天为什么给房子加热？

可见，室内能量与温度无关，完全取决于气压计的读数。生火装置供给的全部能量通过房间墙壁、门窗的缝隙散逸到室外空气中去了。

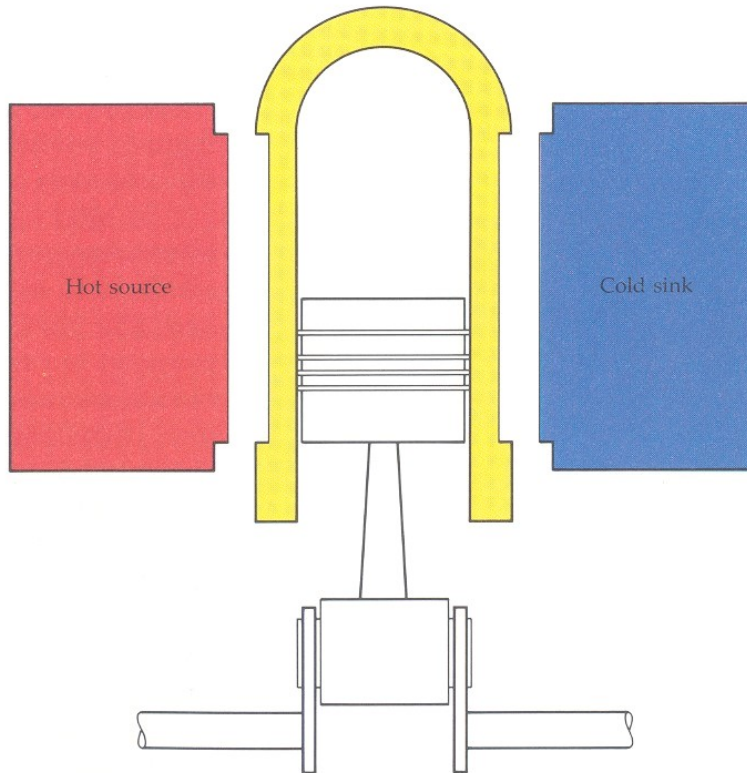
与我们生火取暖一样，地球上的生命需要太阳辐射。但生命并非靠入射能维持，因为后者中除微不足道的一部分外都被辐射掉了，如同一个人尽管不断地吸取营养，却仍维持这个温度，需要的不是补充能量，而是降低熵。

沃尔德 (F. Wald) 写的名为《宇宙的女主人和她的影子》的小册子。‘女主人’和‘影子’的意思是指能和熵。在知识不断增进的过程中，似乎交换了地位。在自然过程的庞大工厂里，熵原理起着经理的作用，因为它规定整个企业的经营方式和方法，而能原理仅仅充当簿记，平衡贷方和借方。”

信息，生物等

P. W. Atkins, the second law, Scientific American Books, Inc. 1984.

# 熵的作用



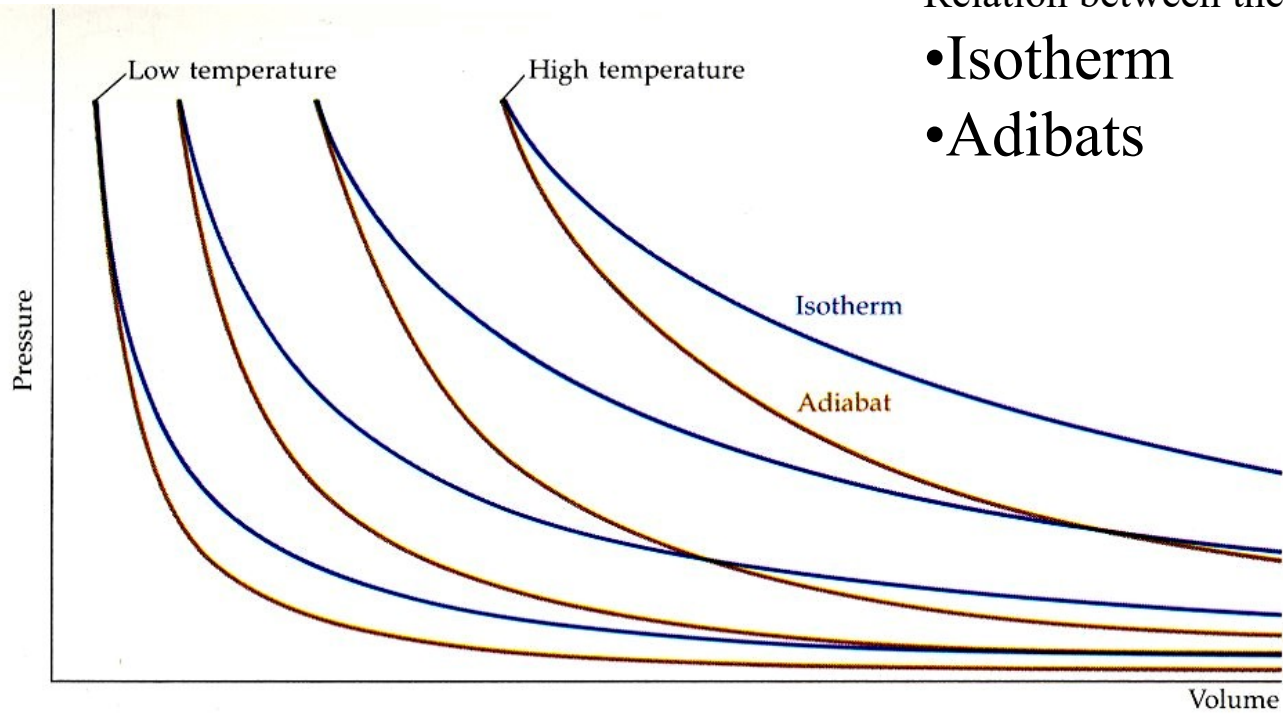
Carnot engine:  
Quasistatically, reversible



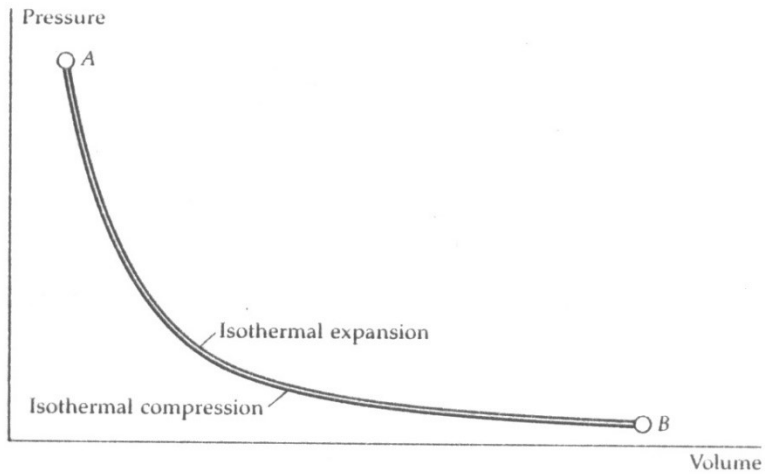
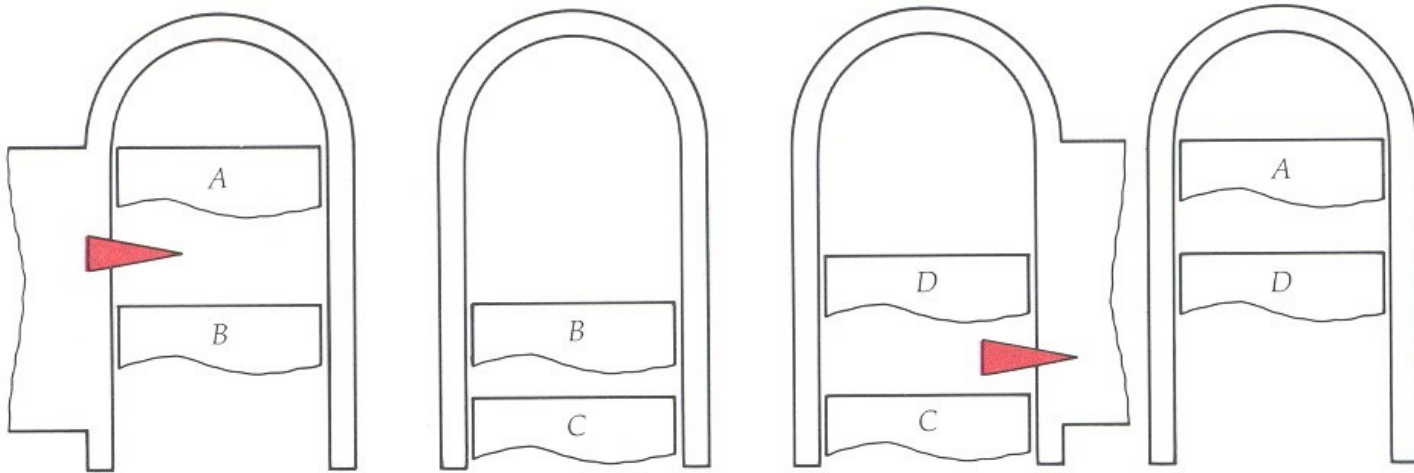
# 抽象

Relation between the pressure and the volume

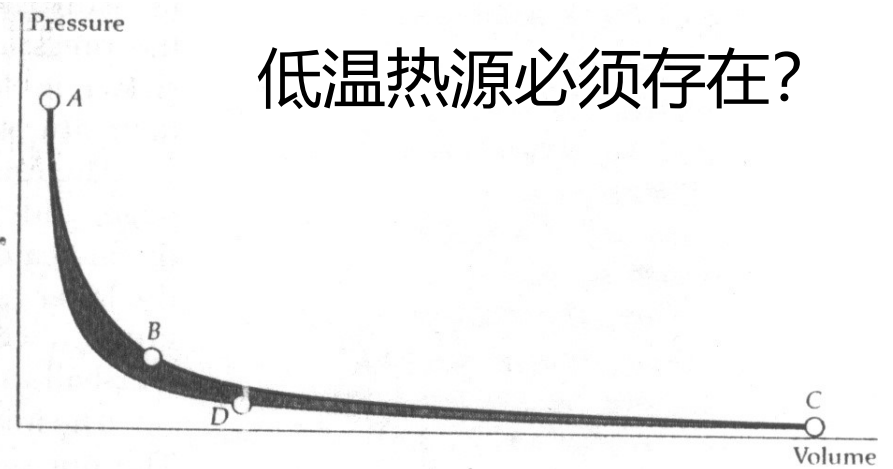
- Isotherm
- Adibats



# 热机

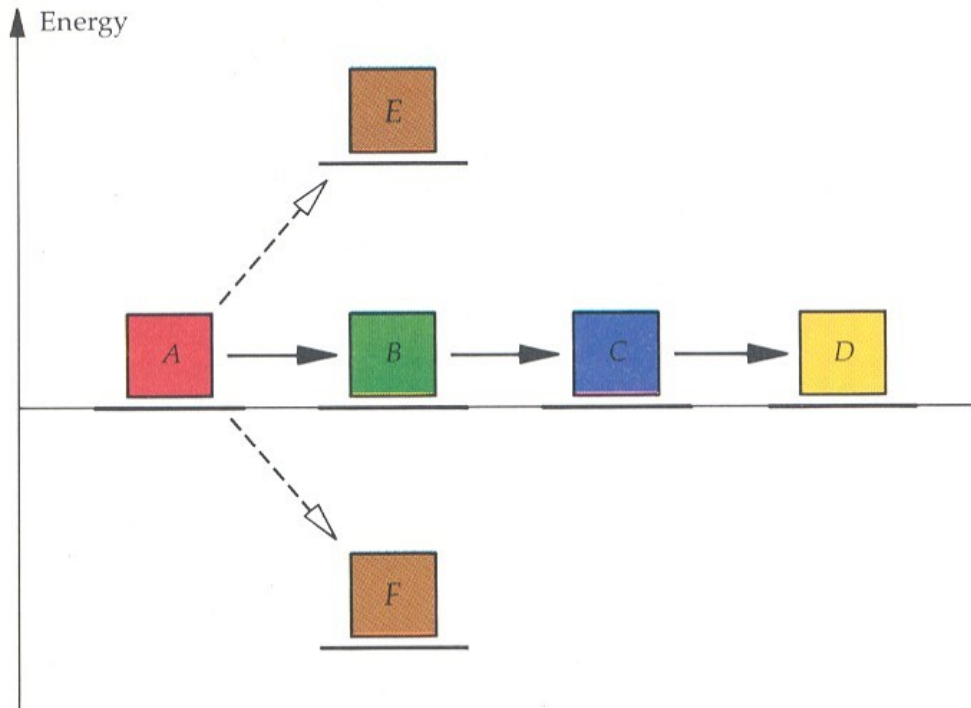


低温热源必须存在？



Introduction

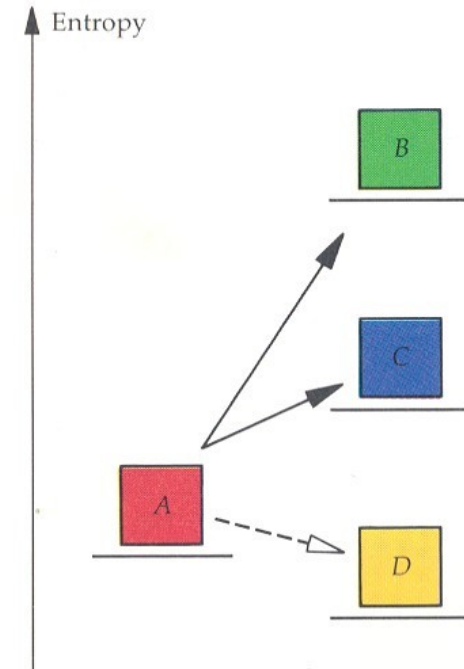
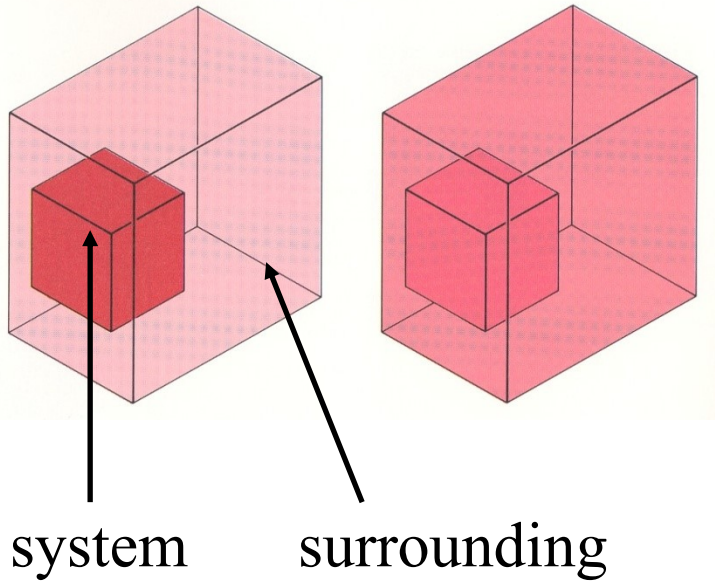
# First law



A  $\rightarrow$  B, C, D

Not E or F

# Second law

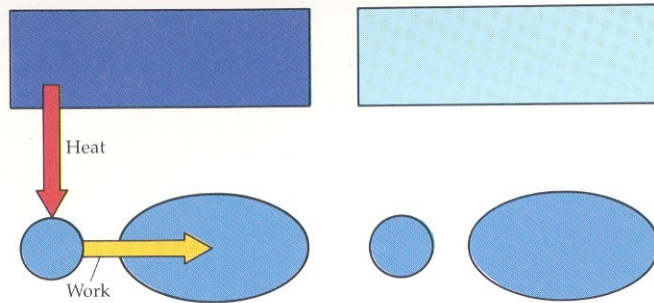


$A \rightarrow B, C$   
Not D

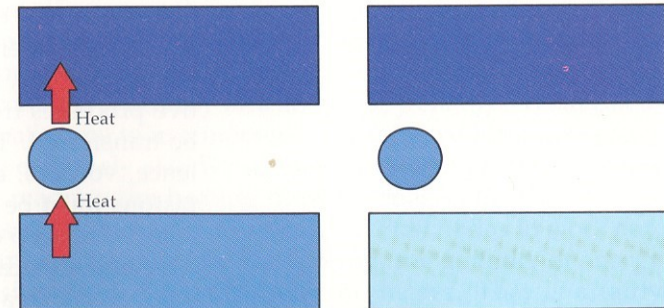


## 第二类永动机中熵的变化

熵: 可逆过程热温商!

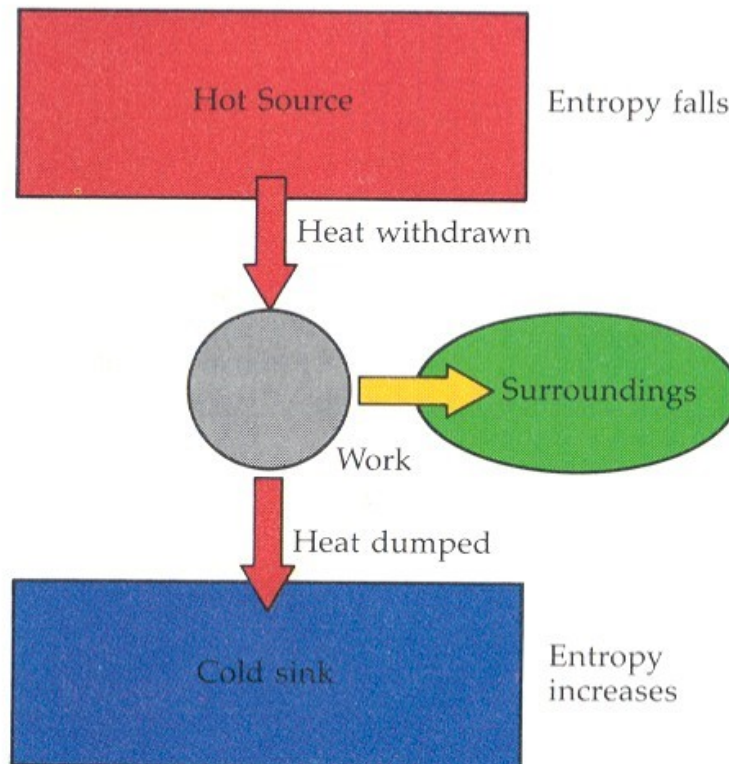


Anti-kelvin



Anti-clausius

熵增原理与第二定律Kelvin和Clausius说法等价



Some heat must be discarded into a cold sink in order for us to generate enough entropy to overcome the decline taking place in the hot reservoir

Energy stored at a high temperature has a better “quality”: high-quality energy is available for doing work; low-quality energy, corrupted energy, is less available for doing work



# 主要内容

- **本学期的安排**
- **《高等材料热力学》与材料科学与工程 学科关系与作用**
  - **材料科学与工程**
  - **高等//材料//热力学**
- **材料热力学 简介**
  - 材料热力学目的
  - 主要内容
  - 例子
    - **冬天为什么给房子加热：熵/概念**
    - **含Al抗蠕变耐热不锈钢//超弹性铁基合金：相图//相变**
    - **过热现象：界面热力学，能量分析**



# 含Al抗蠕变耐热奥氏体不锈钢

Elements	Compositions (wt %)				
	HTUPS* (15)	HTUPS 1	HTUPS 2	HTUPS 3	HTUPS 4
Fe	64.27	60.25	57.73	56.58	57.78
Ni	16	19.97	20.00	19.98	19.95
Cr	14	14.15	14.20	14.21	14.19
Al	—	—	2.40	3.67	2.48
Si	0.15	0.15	0.15	0.10	0.15
Mn	2	1.95	1.95	1.92	1.95
Mo	2.5	2.47	2.46	2.46	2.46
Nb	0.15	0.14	0.14	0.14	0.86
Ti	0.3	0.28	0.31	0.31	—
V	0.5	0.49	0.50	0.49	—
C	0.08	0.068	0.076	0.079	0.075
B	0.01	0.007	0.011	0.011	0.01
P	0.04	0.042	0.044	0.04	0.043
Remarks	Base alloy composition (nominal)	W: 0.01 wt % S: 30 ppm O: 70 ppm N: 170 ppm			Cu: 0.01 wt % S: 30 ppm O: 20 ppm N: 50 ppm

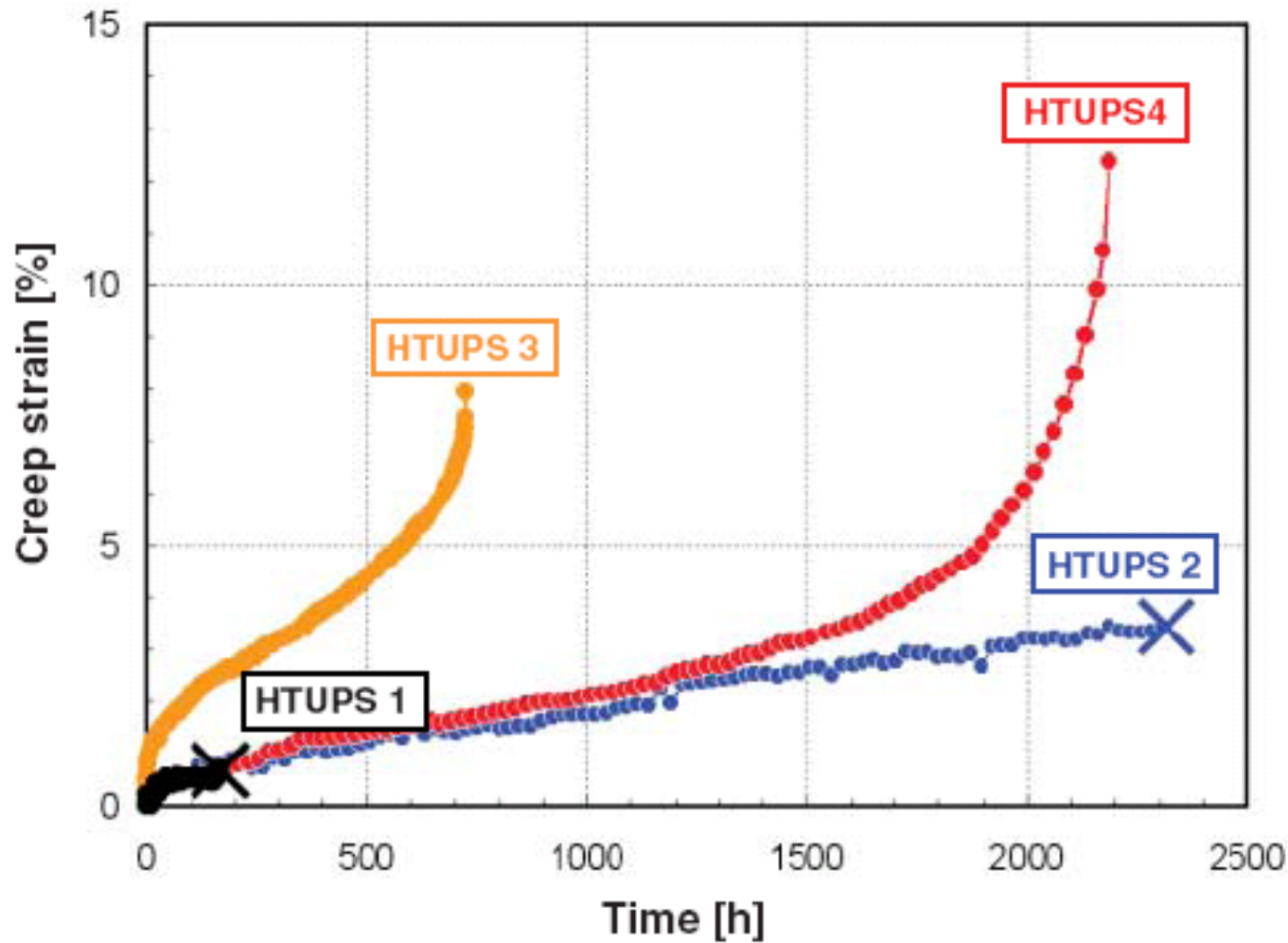
\*HTUPS nominal baseline composition. HTUPS 1, 2, 3, and 4 are the modified alloys of the present work.

Creep-Resistant, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Forming Austenitic Stainless Steels

Y. Yamamoto *et al.*, *Science* (2007) **316**, 433.



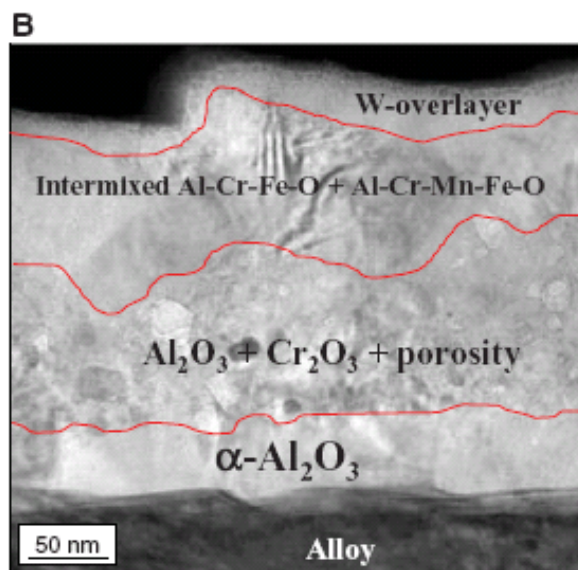
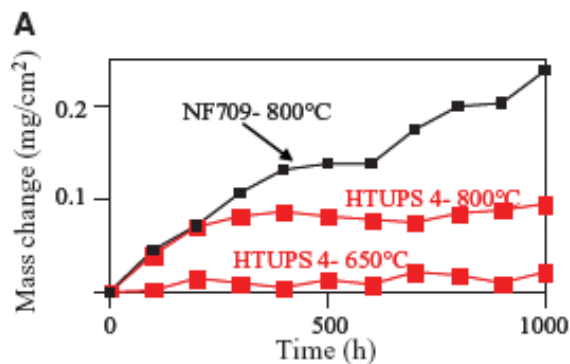
# 含Al抗蠕变耐热奥氏体不锈钢



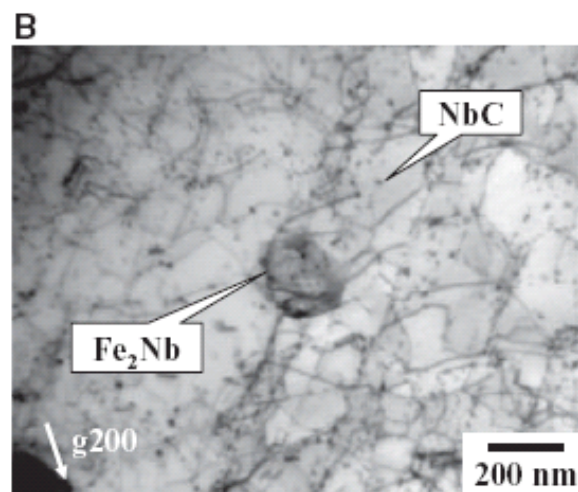
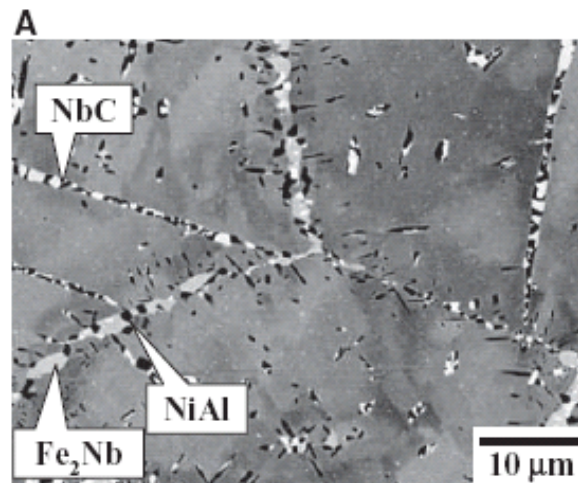


S. J. T. U.

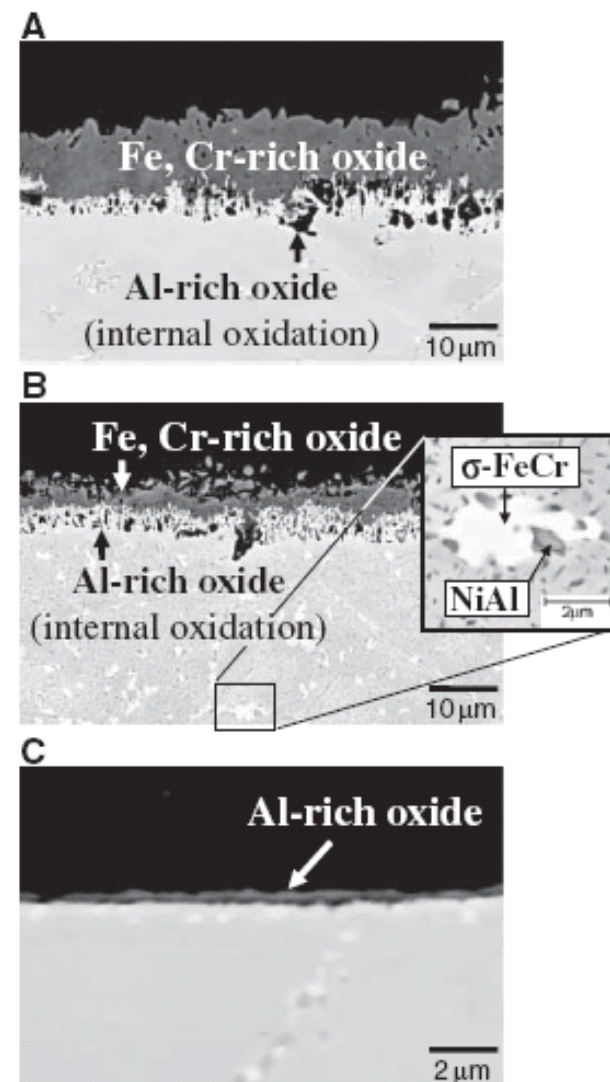
# 含Al抗蠕变耐热奥氏体不锈钢



**Fig. 3.** (A) Oxidation kinetics in air with 10% water vapor (10 to 100 hours cycles) [NF709 data from (22, 23)]. (B) TEM bright-field cross section of scale formed on HTUPS 4 after 1000 hours at 800°C in air with 10% water vapor.



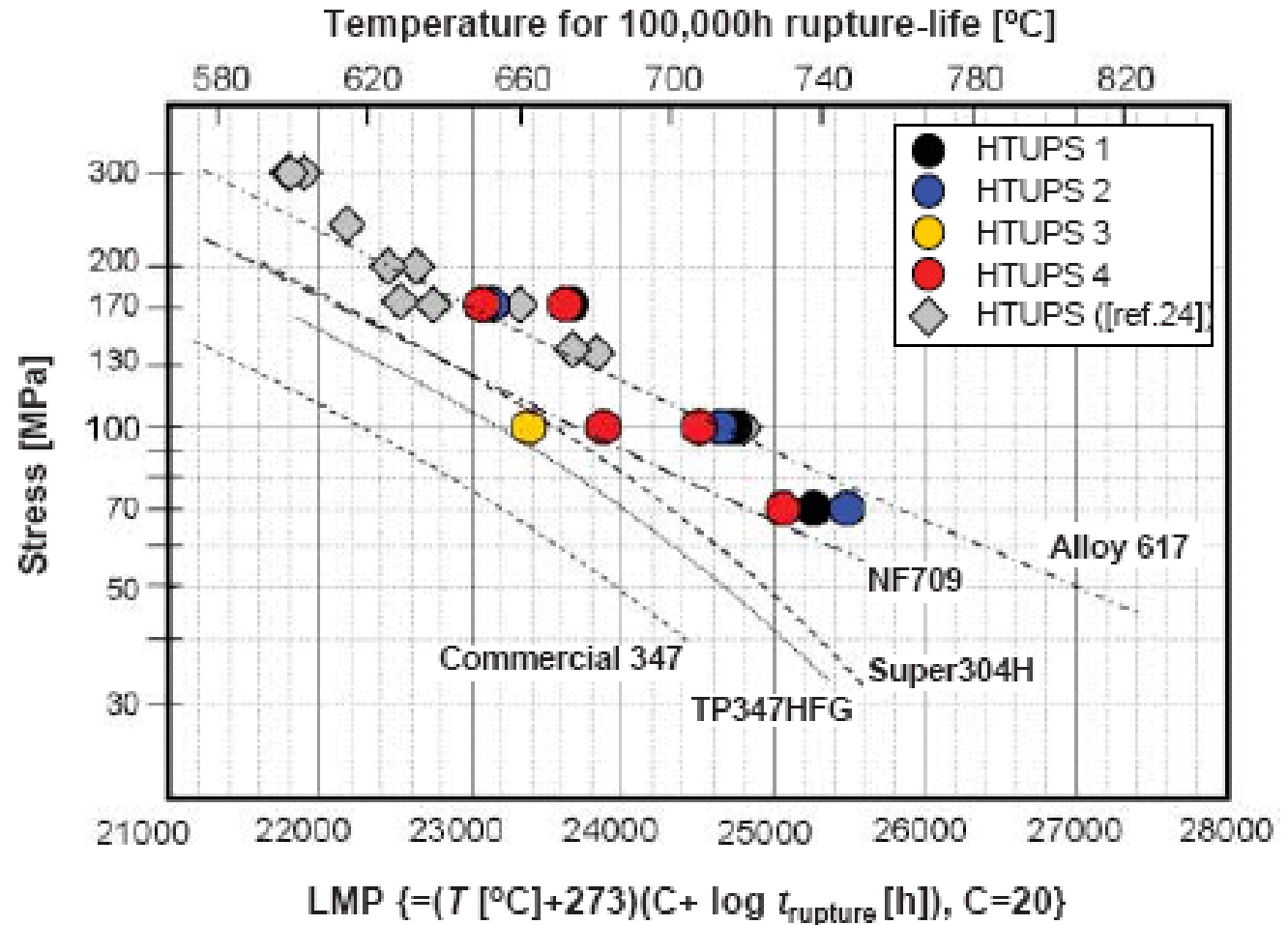
**Fig. 4.** Microstructure of HTUPS 4 after creep testing for 2200 hours at 750°C and 100 MPa. (A) Backscatter electron image and (B) TEM bright-field image.



**Fig. 2.** Backscatter electron images after 72 hours of oxidation at 800°C in air. (A) HTUPS 2, (B) HTUPS 3, and (C) HTUPS 4.

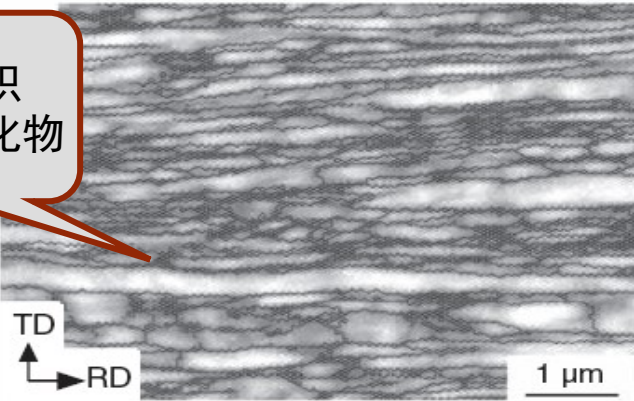
# 含Al抗蠕变耐热奥氏体不锈钢

**Fig. 5.** Larson Miller Parameter (LMP) of HTUPS series plotted as a function of stress, together with those of some benchmark commercial high-temperature austenitic stainless steels and the Ni-base alloy 617 (24–26). The LMP scales with both creep-rupture time and test temperature.

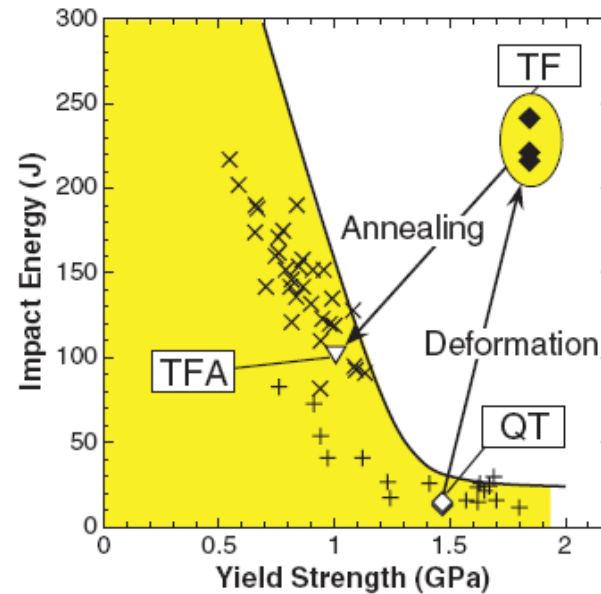
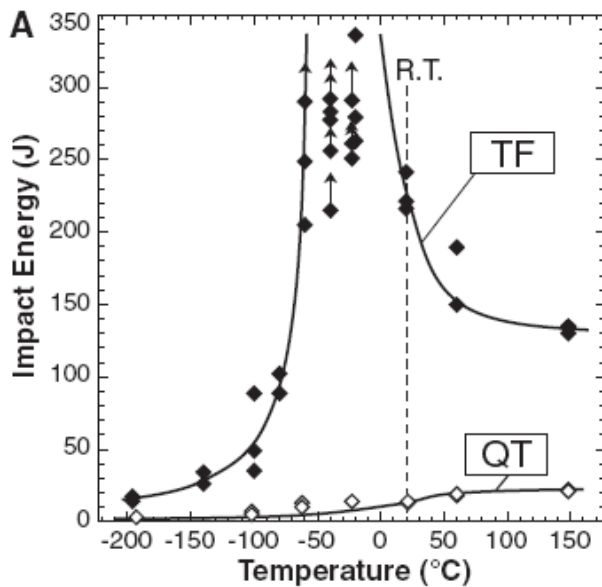
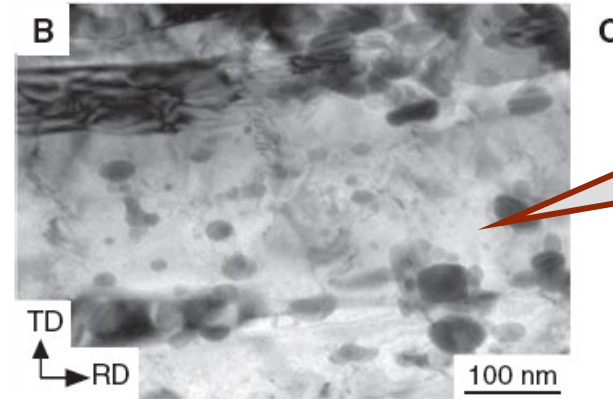


# 超细晶结构钢

板条组织  
+ 纳米碳化物



纳米碳化物



Yuuji Kimura, Tadanobu Inoue, Fuxing Yin, Kaneaki Tsuzaki, *science*, vol320, 2010

Introduction



## Case II: 过热问题

K. Lu et al, Homogeneous Nucleation Catastrophe as a Kinetic Stability Limit for Superheated Crystal, *Phy. Rev. Lett.*, 80, 4474 (1998).

L. Zhang et al, *Superheating of Confined Pb Thin Films*, *Phy. Rev. Lett.*, 85, 1484 (2000).

Z. H. Jin et al, *Melting Mechanisms at the Limit of Superheating*, *Phy. Rev. Lett.*, 87, No. 55703 (2001).





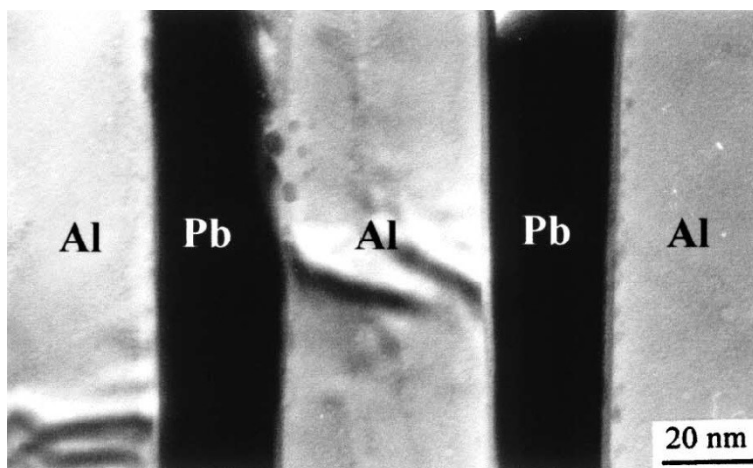
# 主要内容

- **本学期的安排**
- **《高等材料热力学》与材料科学与工程 学科关系与作用**
  - **材料科学与工程**
    - 高等//材料//热力学
- **材料热力学 简介**
  - 材料热力学目的
  - 主要内容
  - 例子
    - **冬天为什么给房子加热：熵/概念**
    - **含Al抗蠕变耐热不锈钢//超弹性铁基合金：相图//相变**
    - **过热现象：界面热力学，能量分析**



# 过热问题

L. Zhang et al, *Superheating of Confined Pb Thin Films*, *Phy. Rev. Lett.*, 85, 1484 (2000)



A cross-sectional TEM observation of the Pb/Al multilayer thin film sample.

R. W. Cahn

*Nature*, 273,491(1978)

*Nature*, 323,668(1986)

undercooling  
superheating

Al/Pb不互溶 (相图)

半共格

纳米薄膜<-长大困难

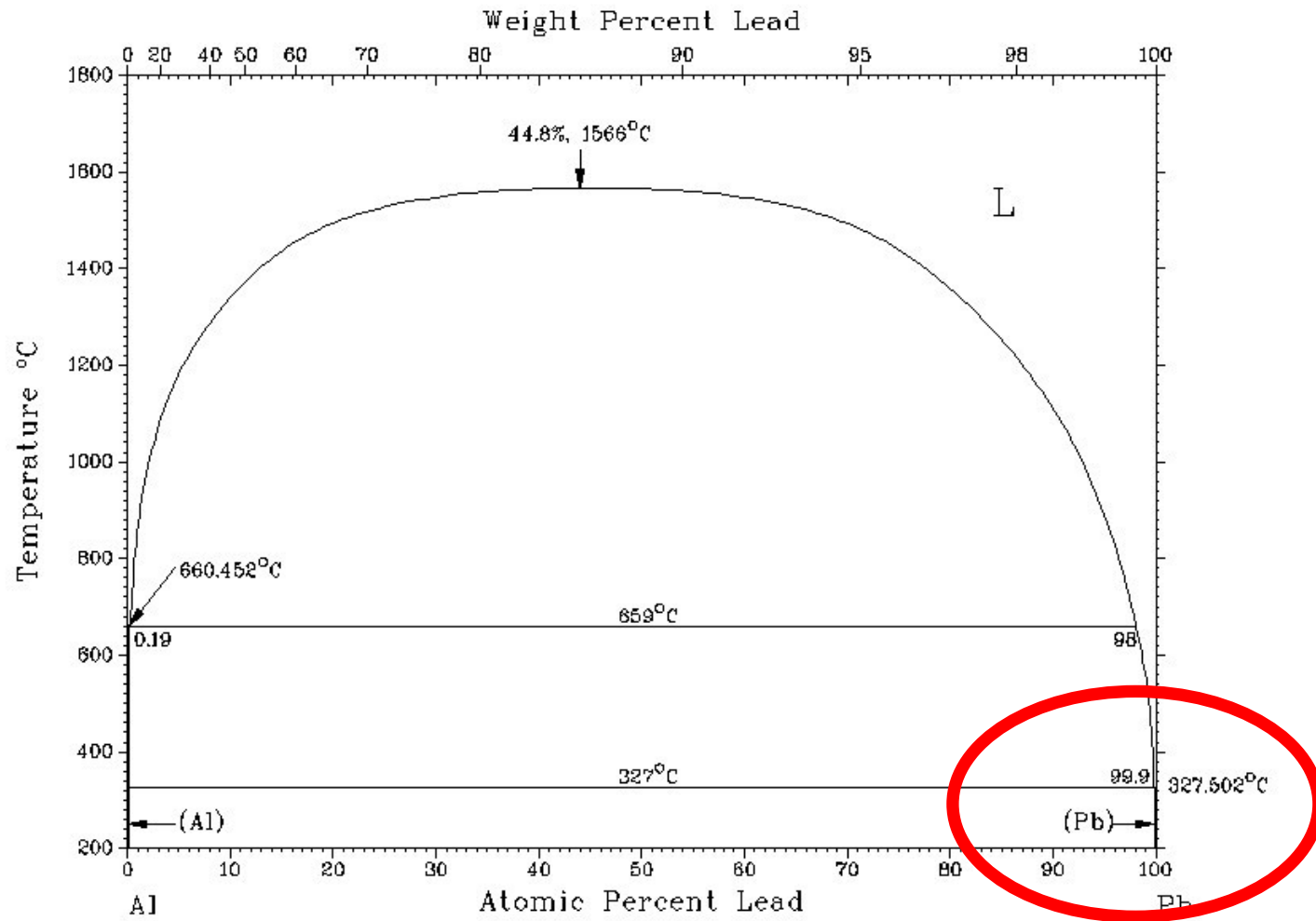
纳米颗粒, 熔点下降

外界束缚, 熔点上升<-形核困难

Introduction



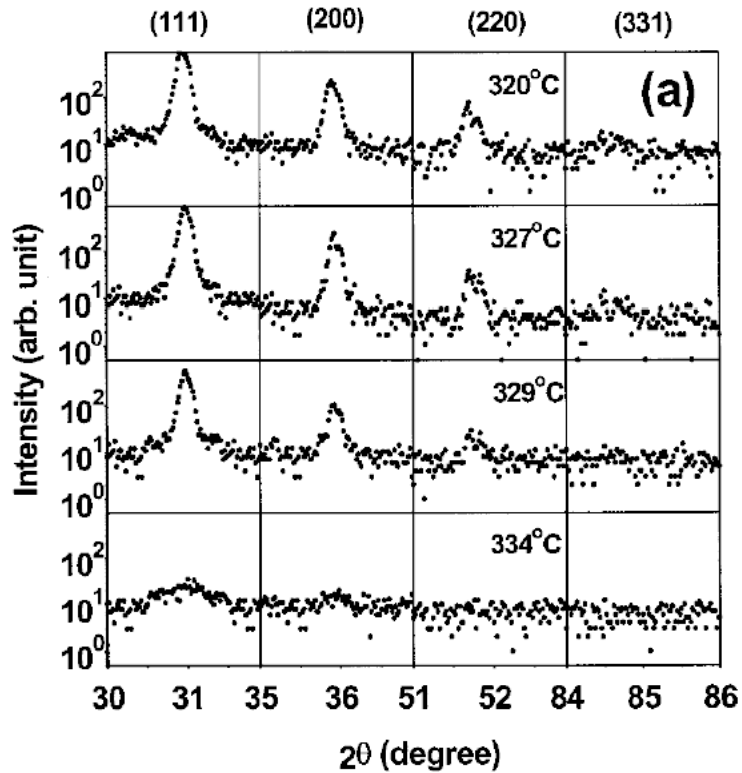
S. J. T. U.



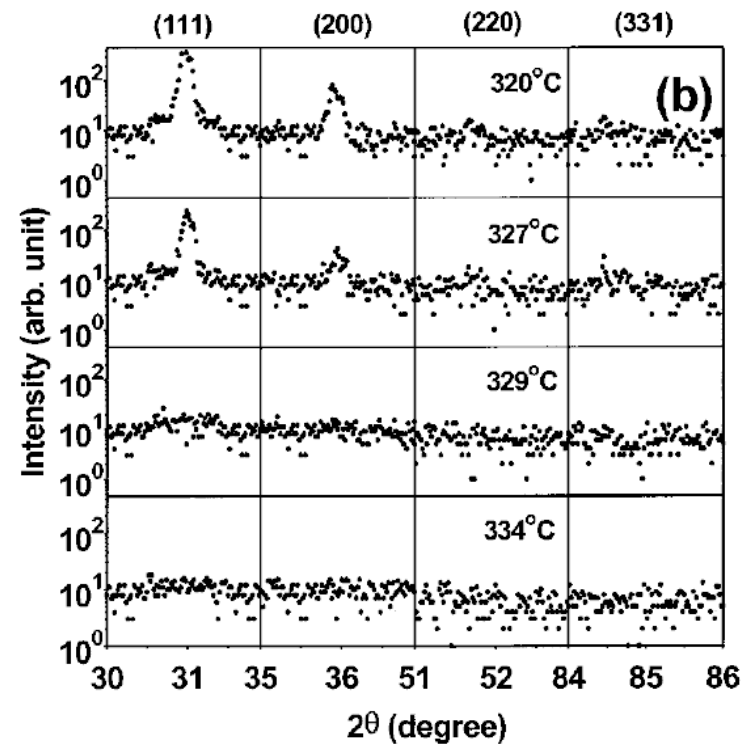
Introduction



# 过热问题



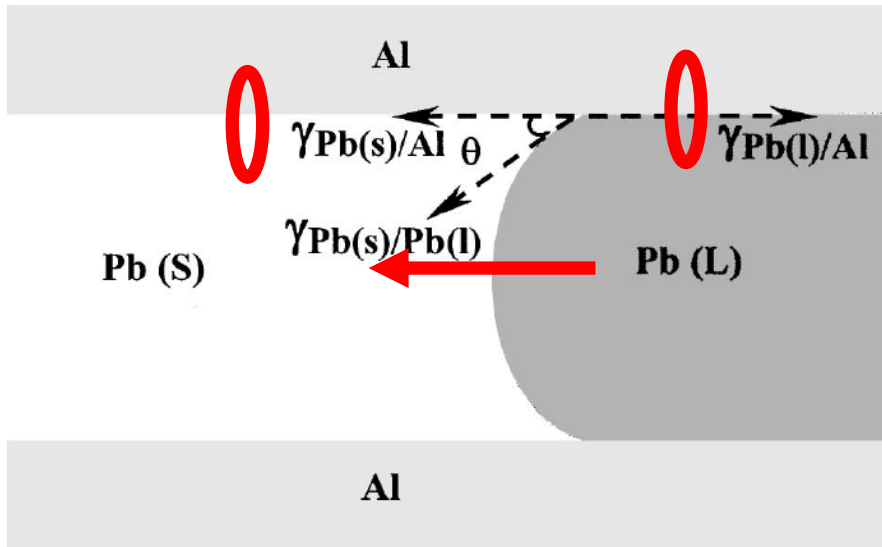
Pb/Al sample



Pure Pb film sample

$T_M = 327.3 \text{ } ^\circ\text{C}$  for pure bulk Pb.

# 过热问题



$$\Delta G = 2\Delta\gamma = \gamma_{Pb(l)Al} - \gamma_{Pb(s)Al}$$

$$\Delta T = \frac{2\gamma_{sl}T_m \cos^2 \theta}{DL_V(\pi/2 - \theta)}$$

A schematic illustration of interfacial conditions for the growth of a Pb liquid droplet, formed at defective interfaces in the Pb film confined by Al layers.

Low Pb(s)/Al interface energy !

D: film thickness

$L_V$ : latent heat

$\theta$ : wetting angle

$\gamma_{sl}$ : Solid/liquid interfacial energy



# 过热问题/一般的解释

Gibbs free energy for the system at temperature T

$$\Delta G(T) = \frac{4}{3} \pi r^3 (\Delta G_v + \Delta E) + 4 \pi r^2 \gamma_{sl}$$

A critical size

$$r^*(T) = \frac{-2\gamma_{sl}}{\Delta G_v + \Delta E} \quad \frac{\partial \Delta G(T)}{\partial r} = 0$$

A critical work of homogeneous nucleation

$$\Delta G^*(T) = \frac{16\pi\gamma_{sl}^3}{3(\Delta G_v + \Delta E)^2}$$

$$\Delta G_v = \frac{\Delta H_m (T_m - T)}{T_m}$$

Neglecting the heat capacity difference between solid and liquid

上限  
CNT  
经典形核理论

过热的经典形核动力学上限温度



# 过热问题

$$\Delta E = \frac{18\mu K \varepsilon^2 f}{4\mu + 3K}$$

$\mu$ : shear modulus

$K$ : bulk modulus

$f$ : a factor to account for the effect of

$\varepsilon$ : the hydrostatic strain associated with the fractional volume change during melting



# 过热问题

## 均匀形核的形核率

$$I_{\text{hom}} = I_0 \exp\left(-\frac{\Delta G^*(T)}{kT}\right) \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$$

Q: activation energy for atomic diffusion

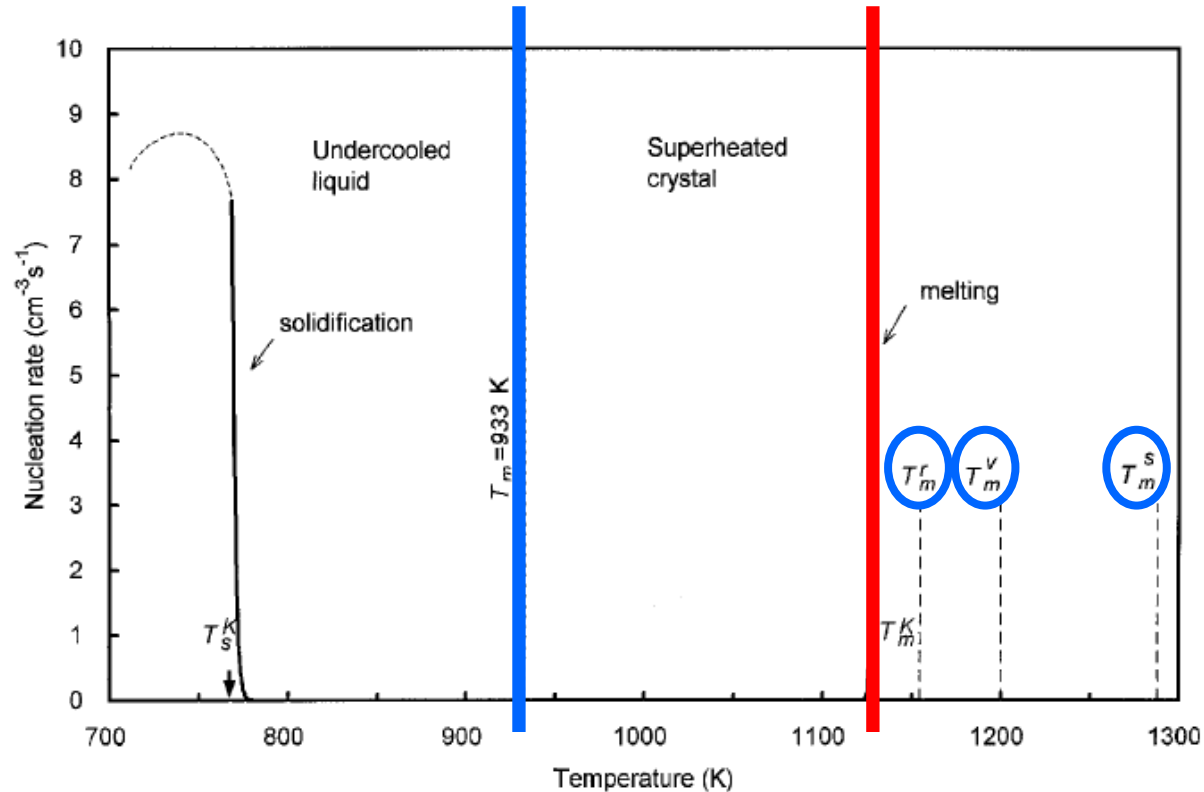
$I_0$ : a prefactor related to the vibration frequency of the atoms and the surface area of the crystal nuclei

$$I_0 \approx nkT / h$$

$$\Delta G^*(T) = \frac{16\pi\gamma_{sl}^3}{3(\Delta G_v + \Delta E)^2}$$

$$1 / \text{cm}^3 \text{S}^{-1}$$

# 过热问题



Calculated results of the nucleation rates for melting and solidification in the element aluminum. The characteristic stability limits are indicated.



# 过热问题

长大?

Time-temperature-transformation diagram can be constructed by means of the nucleation and growth rates.

$$x = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} I_{\text{hom}} U^3 t^4\right)$$

Homogeneous nucleation with a constant rate  $I_{\text{hom}}$

A polymorphous diffusion-controlled growth with a constant rate of  $U$

For **low-dimensional materials** whose size or thickness is smaller than the critical nucleus size, **homogeneous nucleation** of melting would become difficult.



# 2021高等材料热力学提纲

(2021年第2周-13周48课时)

## 高等材料热力学

- **(经典) 热力学基础**
- **溶体及模型**
- **相图热力学及相图计算与优化**
- **相变热力学**
- **界面热力学**
- **统计热力学**
- **不可逆过程热力学**

**作业：复习练习题 手写 9月28日上课时交**

Introduction