

《材料科学基础》讲义

(徐均恒)

The Fundamentals (Elements, Principles) of Materials Science
An Introduction to Materials Science

目录--各章节课时分配

绪论 (1 学时)

第一章 原子结构和结合键 (1 学时)

第二章 晶体结构(4 学时)

第三章 晶体结构缺陷(5 学时)

第四章 固体中原子及分子的运动(4 学时)

第五章 相平衡与相图(4 学时)

第六章 材料的凝固(4 学时)

第七章 晶态材料的表面与界面(6 学时)

第八章 固态相变(1 学时)

第九章 材料的变形与再结晶(1 学时)

第十章 材料的强韧化(1 学时)

课程总学时: 40

课堂授课学时: 36 (12 次课)

实验学时: 4

绪论 (1 学时)

1. 材料的发展史、材料科学的研究对象和内容
2. 材料科学与工程学科的演变, 冶金专业 (金属的采矿、冶炼和加工): 黑色金属、有色金属
3. 学习本课程的目的意义和要求。
4. 材料的用途-具有广泛的应用领域, 比如。。
5. 为什么不同类型材料会体现不同的性质, 如金属材料的强度、韧性和塑性; 陶瓷材料的强度、脆性; 高分子材料的韧性和延展性;

材料科学基础研究的对象及内容

研究对象主要是工程材料, 包括金属材料、陶瓷材料、高分子材料、复合材料

作为一个工程师可以学习如何选择和应用材料的一般原理, 即材料的内部结构及对性能的影响。只有掌握材料科学的基础理论和知识, 才能对任一种材料进行研究和应用。

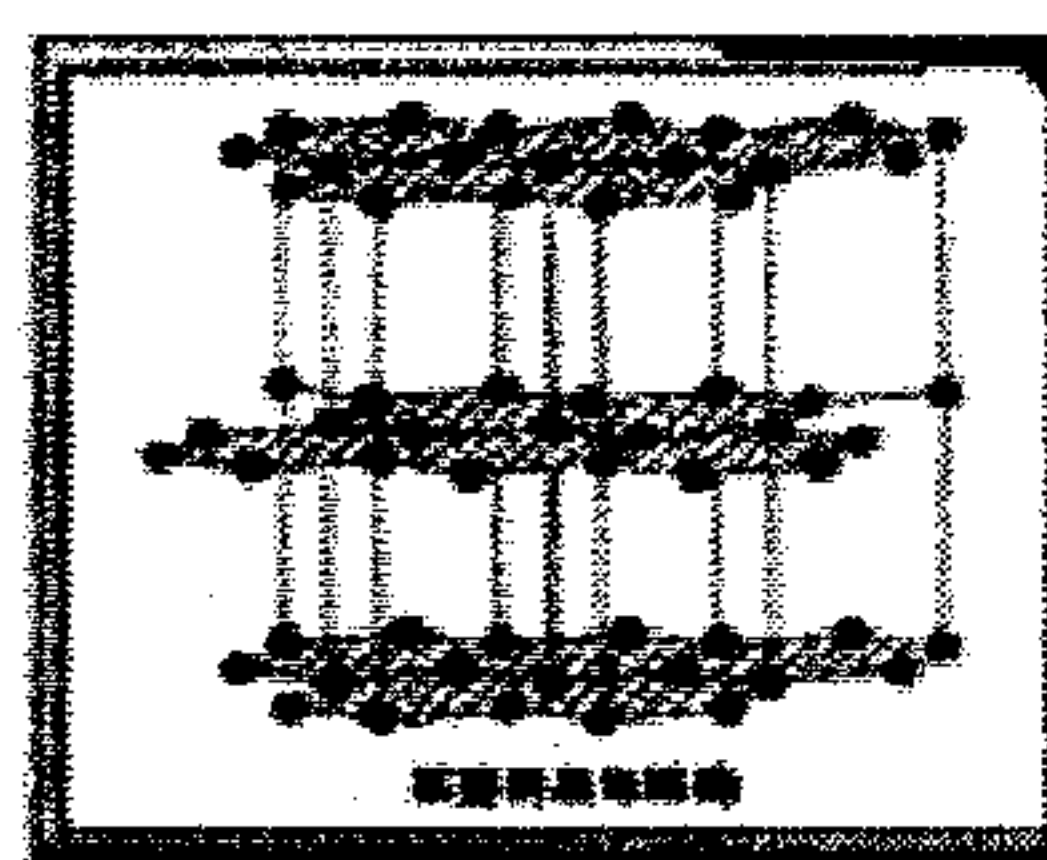
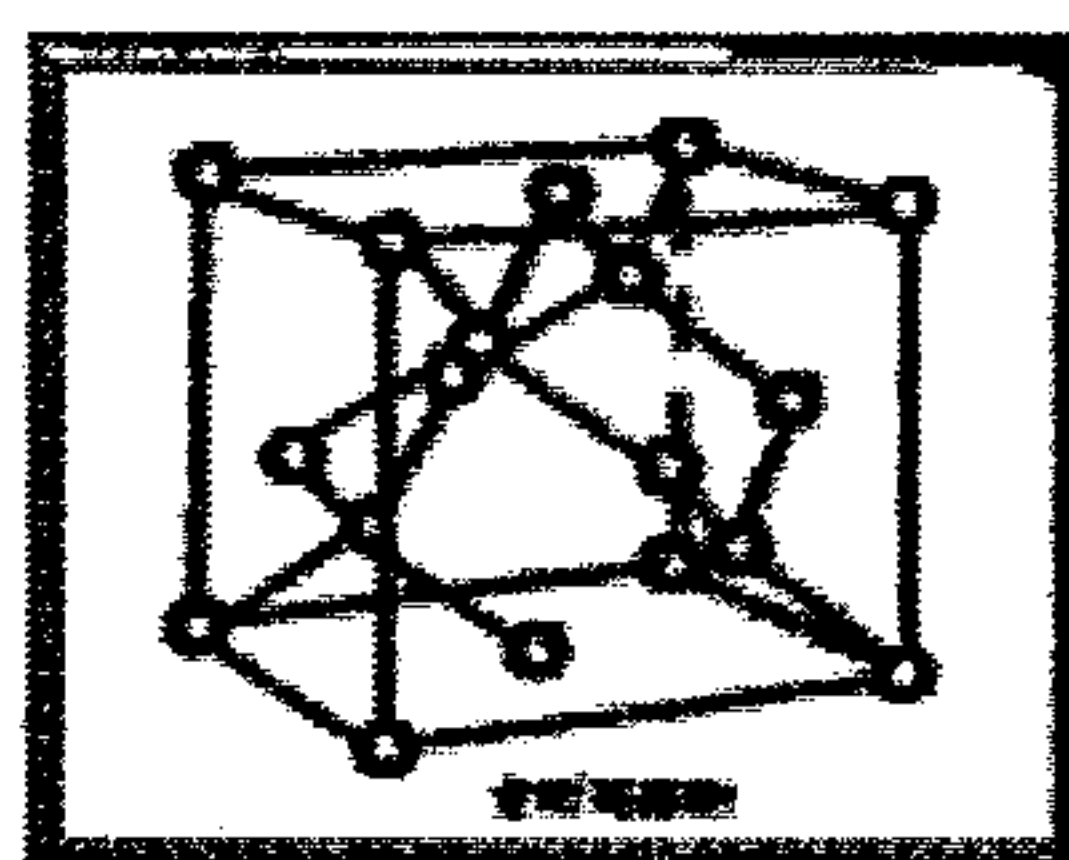
研究的内容

从目的看, 要解决材料的性能, 包括使用性能: 机械性能、物理、化学性能; 工艺性能: 铸、锻、焊、热处理、切削等性能

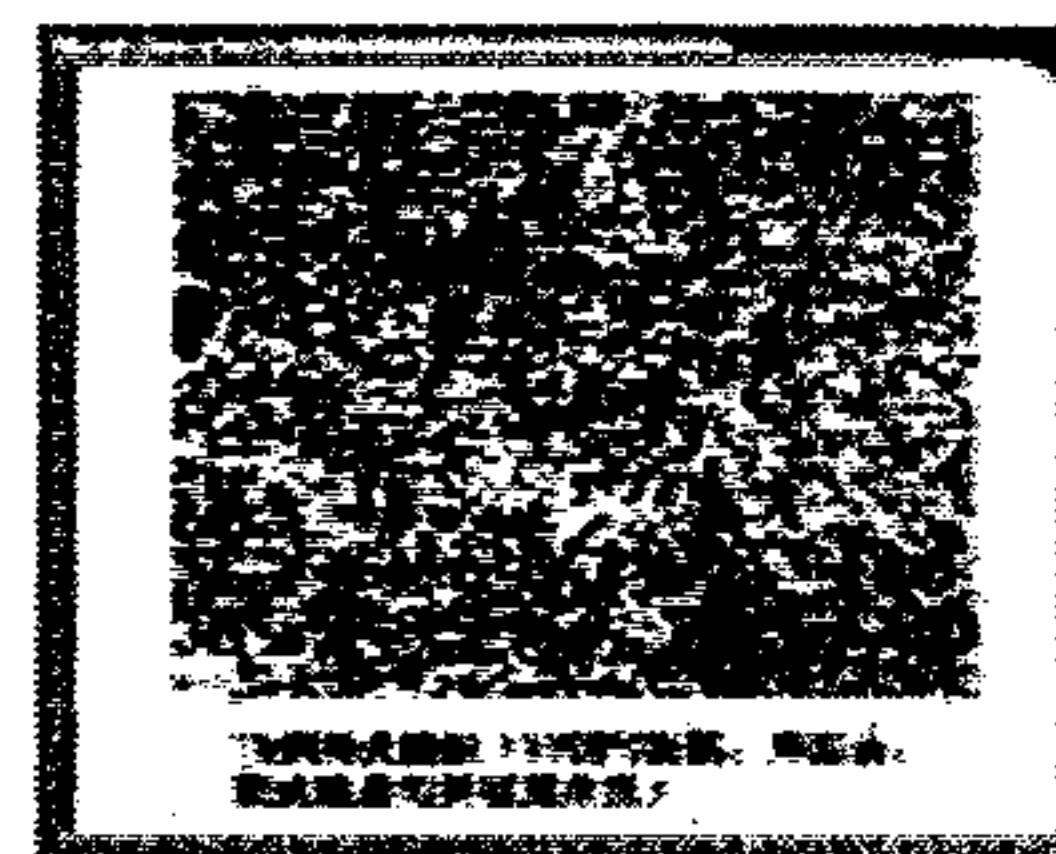
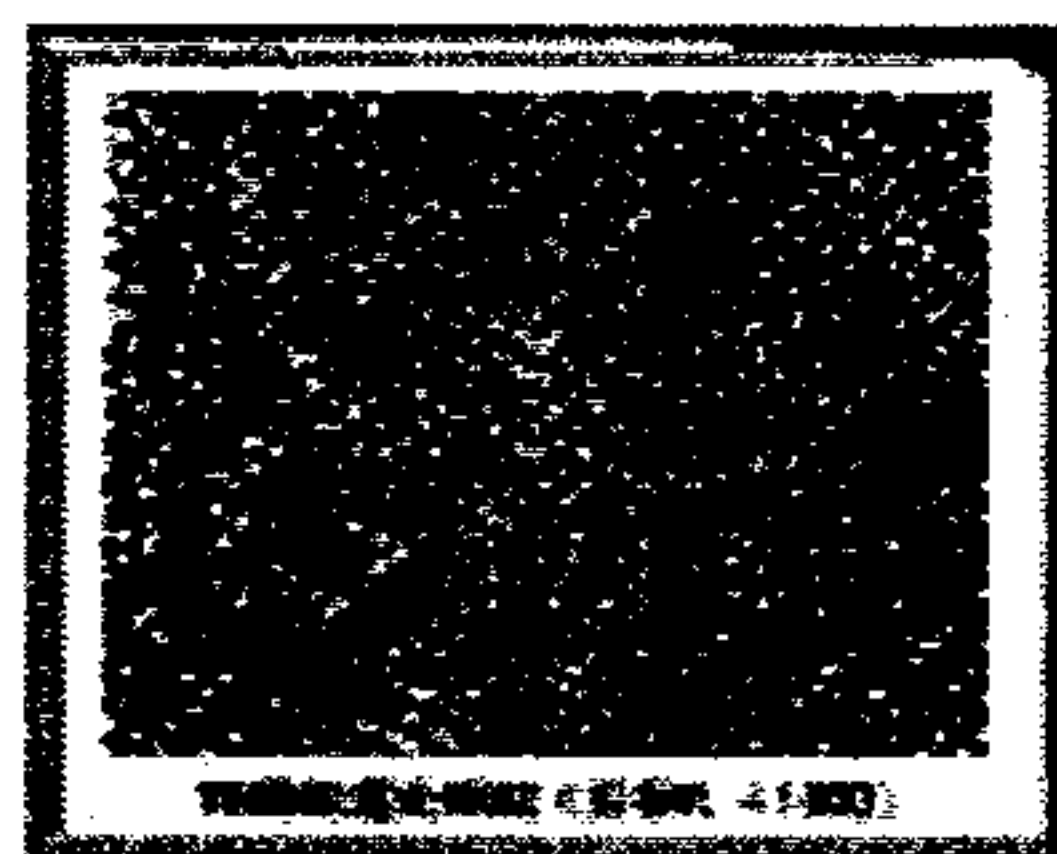
从实质看, 是研究材料的成分—组织、结构—性能之间的关系。

举例 1 金刚石 (钻石) 和石墨, 都是由碳原子组成, 但前者是自然界中最坚硬的固体, 而后者却很软 (因晶体结构不同, 见下图)

举例 2 同样长的一段铁丝和钢丝, 经弯曲后发现铁丝易弯曲, 而钢丝不易弯曲, 即塑性不同 (因两者成分不同)。



举例 3 两根锯条, 同时加热 (800°C), 然后一根水冷, 一根空冷, 用手折时, 发现前者很脆, 后者很韧 (因组织不同, 见下图)



举例 4 若断开一根铁丝, 可反复弯曲, 在应变处发热→变硬 (脆)→断 (因塑性变形)。

结论: 材料科学基础是研究材料成分—组织、结构—性能之间关系的科学。

材料科学在国民经济中的地位

材料在经济生活中占有极其重要的地位。新型材料在现代文明中的地位尤为突出。目前已涌现出各种各样的新材料,如结构与功能陶瓷、金属基复合材料、金属间的化合物与轻金属、表面改性、薄膜及生物材料,与几十年前相比,我们已进入了一个材料多样化的时代。

新材料的发展和传统材料相比,更依赖于材料理论。正是由于新材料、新技术对材料理论的需求和推动作用,“材料科学与工程”这一新的学科才应运而生。从二十世纪 70 年代以来,国内外的大学纷纷设立了“材料科学与工程系”,其中,《材料科学基础》就是该系的一门核心专业基础课。

《材料科学基础》的主要任务,是从材料内部结构探讨其性质与行为,阐明材料结构与性能之间的内在联系及规律,为认识和改进材料的性能提供必备的基础知识。

课程的特点和学习方法:

这是一门理论性和实践性都很强的课程,与基础课相比,有很大不同:书中概念多,术语多;公式、定律少,定性的描述多;内容多,需要记忆和理解的知识多。

学习时注意理解基本概念,掌握基本知识,并通过例题和习题,举一反三,加深理解。

第一章 原子结构与结合键

了解物质由原子组成,而组成材料的各元素的原子结构和原子间的键合是决定材料性能的重要因素。

决定材料性质最为本质的内在因素是组成材料各元素的原子结构,原子间相互作用,相互结合,原子或分子在空间的排列,运动规律,以及原子集合体的形貌特征。

1.1 原子结构

1.1.1 物质的组成

一切物质都是由无数微粒按一定的方式聚集而成的。这些微粒可能是分子、原子或离子。原子结构直接影响原子间的结合方式。

1.1.2 原子的结构

近代科学实验证明:原子是由质子和中子组成的原子核,以及核外的电子所构成的。

原子的体积很小,直径约为 10^{-10}m 数量级,而其原子核直径更小,仅为 10^{-15}m 数量级。然而,原子的质量恰主要集中在原子核内。因为每个质子和中子的质量大致为 $1.67 \times 10^{-24}\text{g}$,而电子的质量约为 $9.11 \times 10^{-28}\text{g}$,仅为质子的 $1/1836$ 。

1.1.3 原子的电子结构

1.描述原子中一个电子的空间位置和能量可用四个量子数表示:

从内到外,依次为 K 壳层($n=1$),L 壳层($n=2$),M 壳层($n=3$)。

1).主量子数 n

决定原子中电子能量以及与核的平均距离,即电子所处的量子壳层。

2).轨道角量子数 l

给出电子在同一量子壳层内所处的能级(电子亚层)。

3).磁量子数 m_l

给出每个轨道角动量量子数的能级数或轨道数。

4).自旋角量子数 s

反映电子不同的自旋方向。

多电子的原子中,核外电子的排布规律遵循三个原则,即能量最低原理

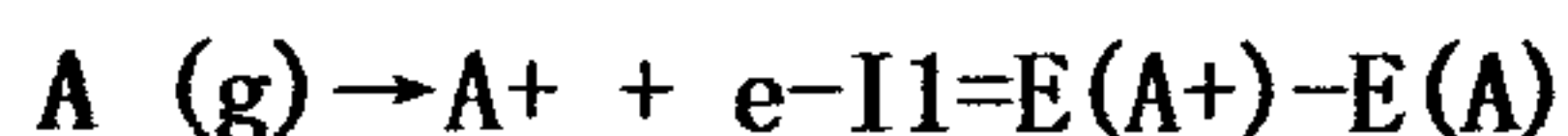
(电子优先占据最低能级,即基态)、Pauli 不相容原理(一个轨道只能容纳 2 个电子,

且自旋方向相反)和 Hund 规则(同能量电子尽可能分占不同轨道,且自旋平行)。

2.电子构型对元素性能的影响

1)电离能:第一电离能

气态原子失去一个电子成为一价正离子所需最低能量 I_1 :



第二,第三电离能

等

Li^+ 电离能最小, He 最大,不活泼;周期性规律明显

2) 亲合能:气态原子获得一个电子成为一价负离子所释放的能量。 $A(g) + e^- \rightarrow A^-(g)$

+Y Y为亲合能(不明显)

3) 电负性

本身对成键电子吸引力的相对大小, 形成负离子倾向的大小。

差值反映键性:

$$\Delta\chi = \chi_o - \chi_{si} = 3.61 - 1.92 = 1.69 \approx 1.7$$

$\Delta\chi > 1.7$, 离子键; $\Delta\chi < 1.7$, 共价键

1.1.4 元素周期表

元素: 具有相同核电荷数的同一类原子。

同位素: 具有相同的质子数和不同中子数的同一元素的原子。

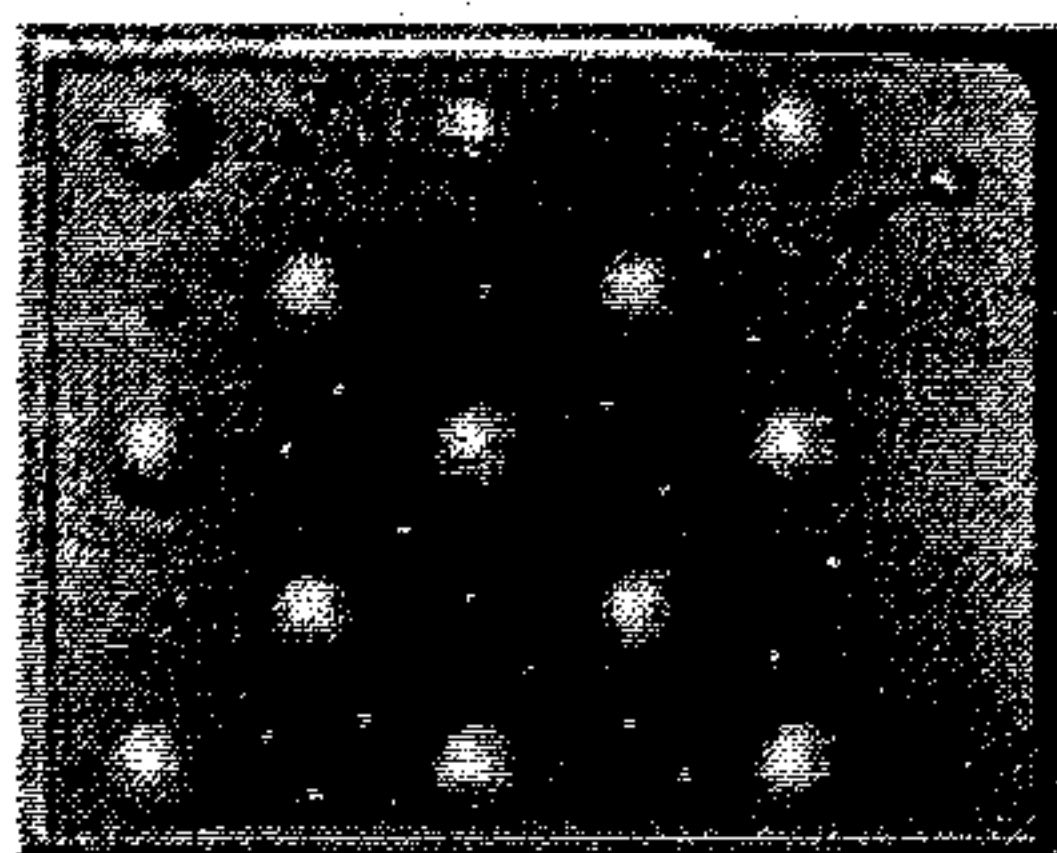
元素周期表: 是元素周期律的具体表现形式, 它反映了元素之间相互联系的规律, 元素在周期表中的位置反映了那个元素的原子结构和一定的性质。

1.2 原子间的键合

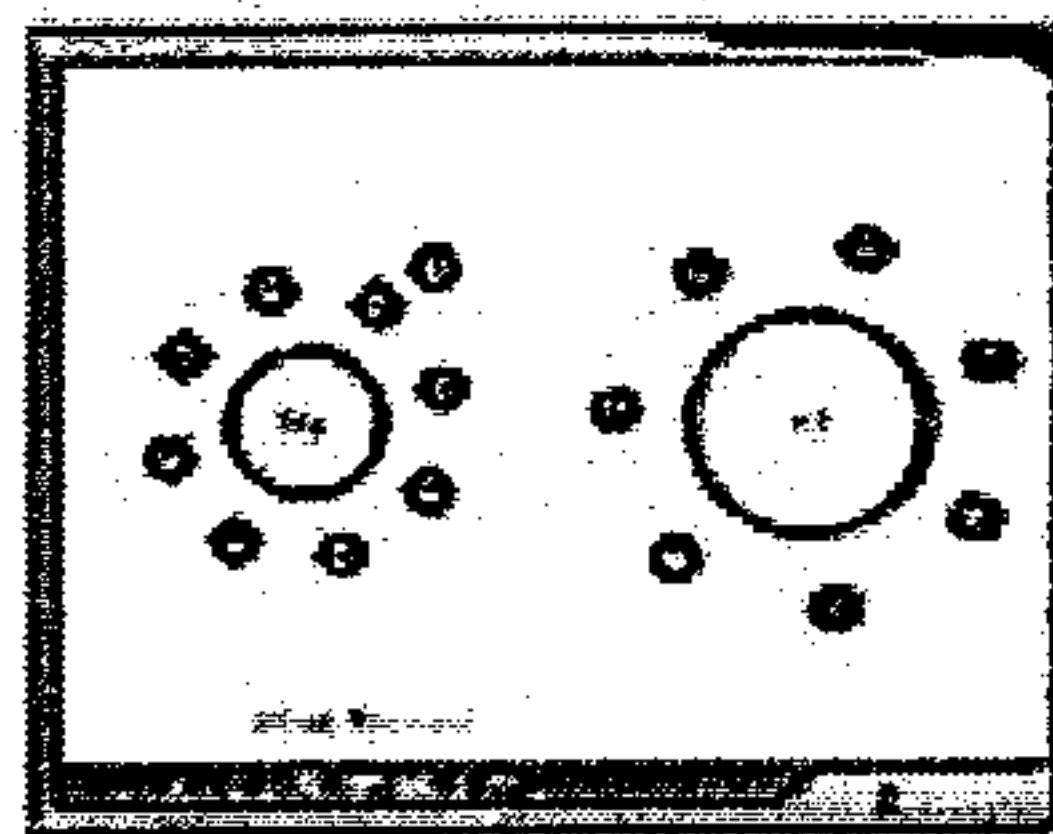
所谓结合键是指原子结合形成分子或固体时, 原子间产生的相互作用力, 称为结合力, 也叫结合键。

结合力从本质上讲都起源于原子核和电子间的静电交互作用(库伦力)。要计算结合力, 就需要知道外层电子(价电子)围绕各原子核的分布。根据电子围绕原子核的分布方式, 可以将结合键分为5类: 离子键、共价键、金属键、分子键和氢键。

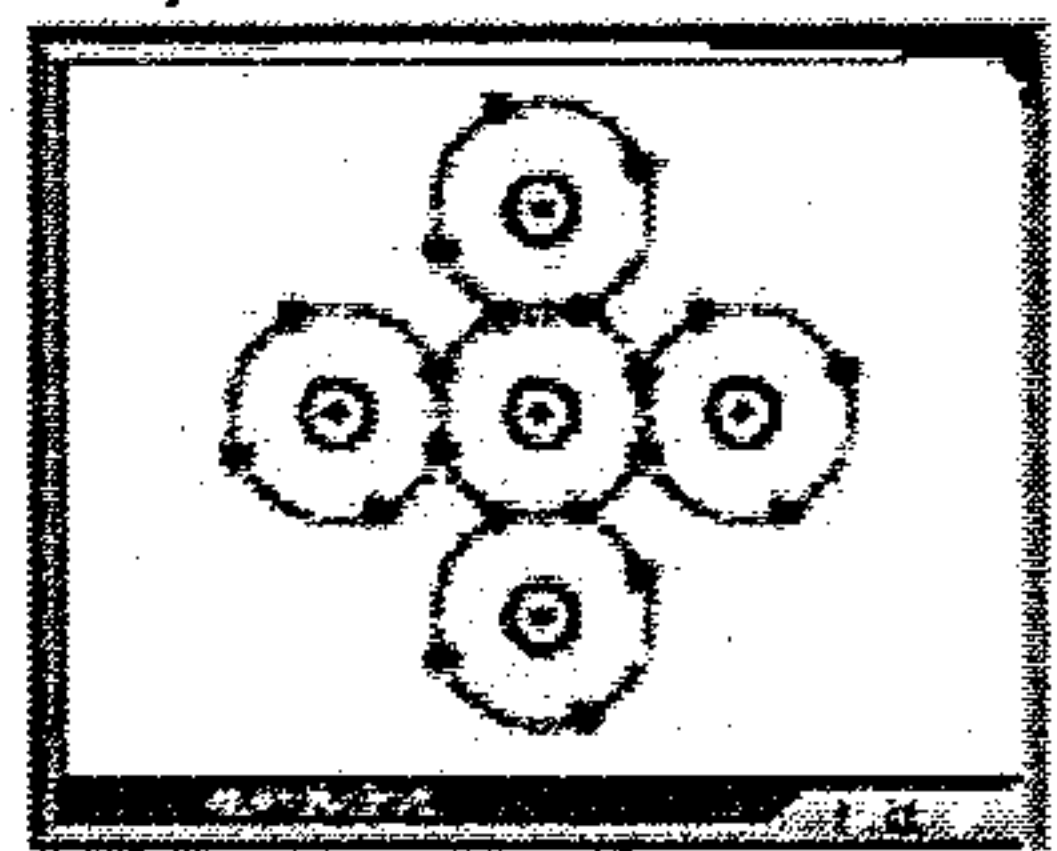
结合键能越大, 原子结合越稳定; 离子键, 共价键的键能最大; 金属键较低, 过度族金属最大; 范氏低, 氢键稍高。



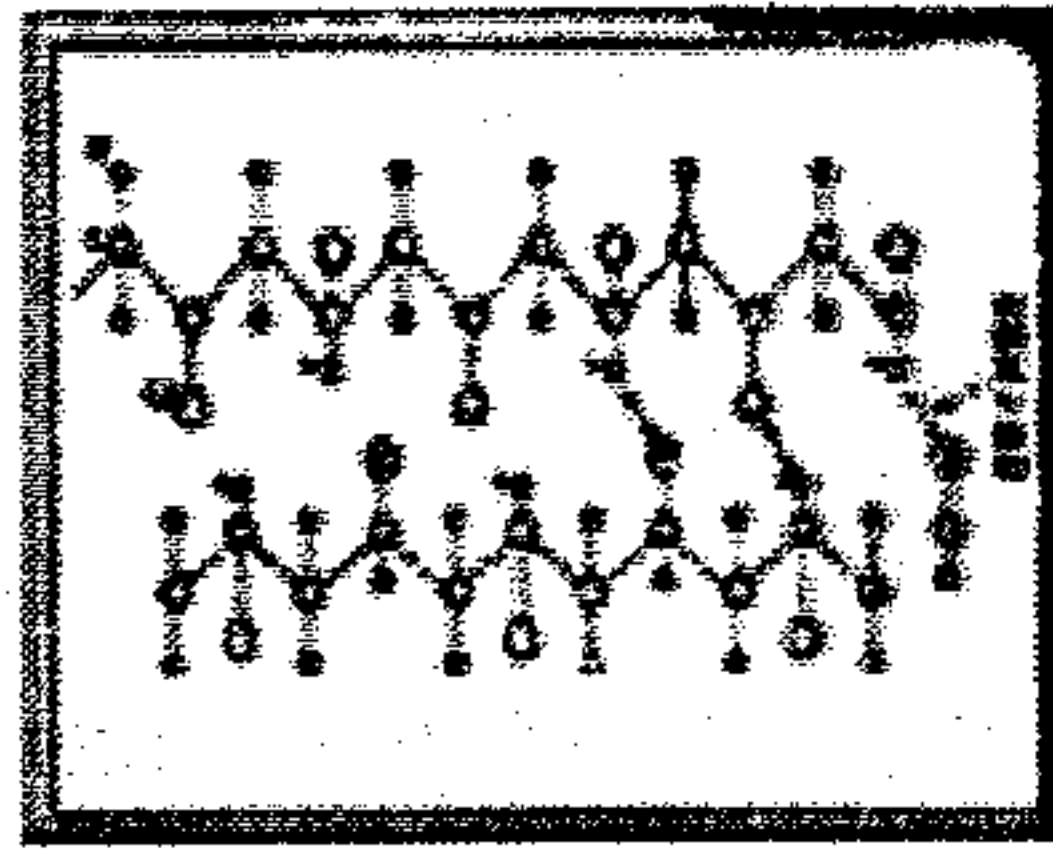
电子云



NaCl 的离子键



硅的共价键



聚氯乙烯的范德瓦尔斯键

1.2.1 金属键

金属中的自由电子和金属正离子相互作用所构成键合称为金属键。金属键的基本特点是电子的共有化。

金属键既无饱和性又无方向性, 因而每个原子有可能同更多的原子相结合, 并趋于形成低能量的密堆结构。当金属受力变形而改变原子之间的相互位置时, 不至于使金属键破坏,

这就使金属具有良好延展性，并且，由于自由电子的存在，金属一般都具有良好的导电和导热性能。

1.2.2 离子键

大多数盐类、碱类和金属氧化物主要以离子键的方式结合。离子键键合的基本特点是以离子而不是以原子为结合单元。

一般离子晶体中正负离子静电引力较强，结合牢固。因此。其熔点和硬度均较高。另外，在离子晶体中很难产生自由运动的电子，因此，它们都是良好的电绝缘体。但当处在高温熔融状态时，正负离子在外电场作用下可以自由运动，即呈现离子导电性。

离子键本质上可归为静电吸引作用。

1.2.3 共价键

两个或多个电负性相差不大的原子间通过共用电子对而形成的化学键。共价键键合的基本特点是核外电子云达到最大的重叠，形成“共用电子对”，有确定的方位，且配位数较小。

共价键在亚金属（碳、硅、锡、锗等）、聚合物和无机非金属材料中均占有重要地位。共价键晶体中各个键之间都有确定的方位，配位数比较小。共价键的结合极为牢固，故共价晶体具有结构稳定、熔点高、质硬脆等特点。共价形成的材料一般是绝缘体，其导电性能差。

1.2.4 范德华力

属物理键，系一种次价键，没有方向性和饱和性。比化学键的键能少 1~2 个数量级。

不同的高分子聚合物有不同的性能，分子间的范德华力不同是一个重要因素。

1.2.5 氢键

是一种特殊的分子间作用力。它是由氢原子同时与两个电负性很大而原子半径较小的原子（O，F，N等）相结合而产生的具有比一般次价键大的键力，具有饱和性和方向性。氢键在分子材料中特别重要。

表 各种结合键主要特点的比较

类 型	作用力来源	键强	形成晶体的特点
离子键	原子得、失电子后形成负、正离子，正负离子间的库仑引力	最强	无方向性键、高配位数、高熔点、高强度、高硬度、低膨胀系数、塑性较差、固态不导电、熔态离子导电
共价键	相邻原子价电子各处于相反的自旋状态，原子核间的库仑引力	强	有方向性键、低配位数、高熔点、高强度、高硬度、低膨胀系数、塑性较差、即使在熔态也不导电
金属键	自由电子气与正离子实之间的库仑引力	较强	无方向性键、结构密堆、配位数高、塑性较好、有光泽、良好的导热、导电性
分子键	原子间瞬时电偶极矩的感应作用	最弱	无方向性键、结构密堆、高熔点、绝缘
氢键	氢原子核与极性分子间的库仑引力	弱	有方向性和饱和性

布置习题:

1. 原子中一个电子的空间位置和能量可用哪四个量子数来决定?
2. 在多电子的原子中,核外电子的排布应遵循哪些原则?
3. 铬的原子序数为 24,它共有四种同位素:4.31%的 Cr 原子含有 26 个中子,83.76% 含有 28 个中子,9.55%含有 29 个中子,且 2.38%含有 30 个中子。试求铬的相对原子质量。
4. 铜的原子序数为 29,相对原子质量为 63.54,它共有两种同位素 Cu^{63} 和 Cu^{65} ,试求两种铜的同位素之含量百分比。
5. 锡的原子序数为 50,除了 4f 亚层之外其它内部电子亚层均已填满。试从原子结构角度来确定锡的价电子数。

第一章习题答案:

1. 主量子数 n 、轨道角动量量子数 l 、磁量子数 m_l 和自旋角动量量子数 S_z 。
2. 能量最低原理、Pauli 不相容原理、Hund 规则。
3. $A_r=52.057$
4. $A_r=27\%$ (Cu^{65})
5. 锡的价电子数为 4。

第二章 晶体结构

2.1 晶体学基础

晶体结构的基本特征:原子(或分子、离子)在三维空间呈周期性重复排列即存在长程有序。

性能上两大特点:固定的熔点 各向异性

2.1.1 空间点阵和晶胞

1. 空间点阵

由几何点在三维空间作周期性的规则排列所形成的三维阵列。为了便于研究晶体中原子在空间分布的几何规律,先不去考虑具体的原子或分子,而把它们抽象为一个几何点,称为结点或阵点。并不是晶体中的每一个质点都必定与空间点阵

空间点阵的基本特征:每一个阵点的周围空间均具有等同的环境。等同环境——当我们将对每一个阵点从相同方向观察时,均呈现完全同样的景象,如果把连接任意两个近邻阵点的矢量起点放到第三个阵点上来,则此矢量的终点必落在第四个阵点上。

2. 晶胞

将阵点用一系列相互平行的直线连接起来形成空间格架,即为晶格。构成晶格的最基本单元称为晶胞(简单晶胞和复杂晶胞)。

代表性的基本单元(最小平行六面体)

选取晶胞的原则:

- I) 选取的平行六面体应与宏观晶体具有同样的对称性;
- II) 平行六面体内的棱和角相等的数目应最多;
- III) 当平行六面体的棱角存在直角时,直角的数目应最多;
- IV) 在满足上条件,晶胞应具有最小的体积。

晶胞的形状由 α 、 β 、 γ 决定,晶胞的大小由 a, b, c 决定

$$\text{阵点 } r_{uvw} = ua + vb + wc \quad \text{体积 } V = a \cdot (b \times c)$$

不同晶体的晶胞,其大小和形状可能不同。

2.1.2 晶体的宏观对称性

1. 对称的概念

对称性：一个物体经过某种操作后能使其空间图形复原的特性。相应的操作为对称性操作。对称操作所依据的几何图形称为对称元素。

2. 对称操作和对称要素

晶体学中最基本的理论是对称性理论，对称性是一种数学规律性，与对称性理论对应的数学理论是群论。

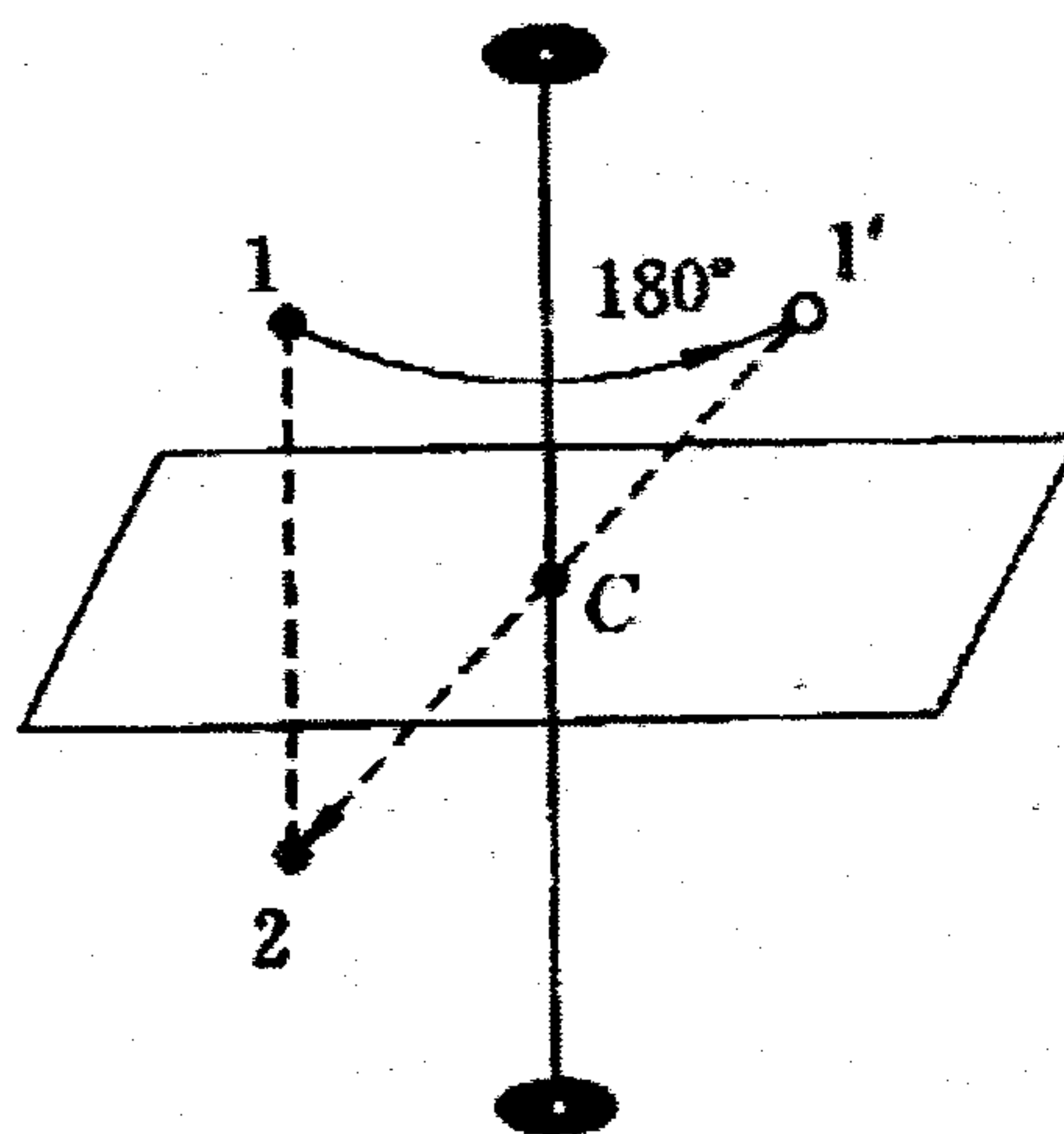
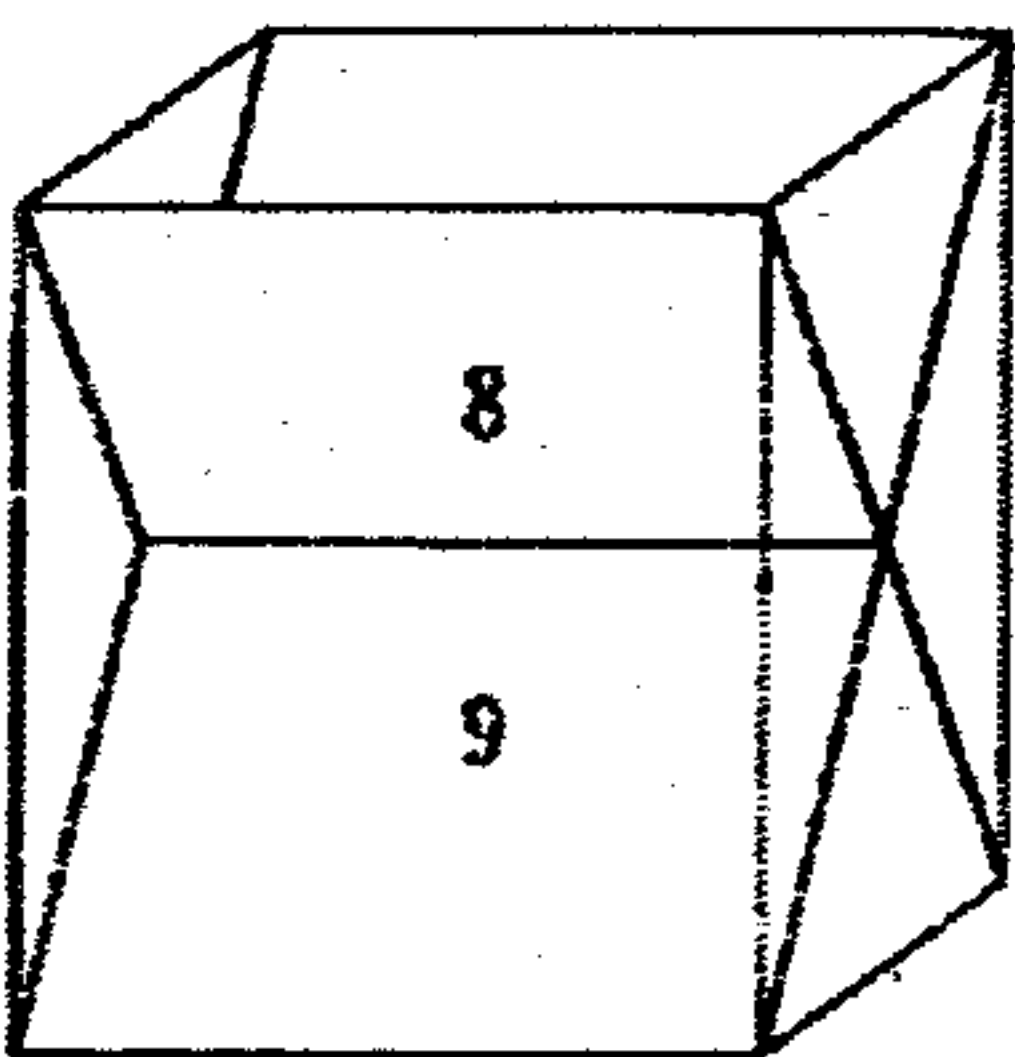
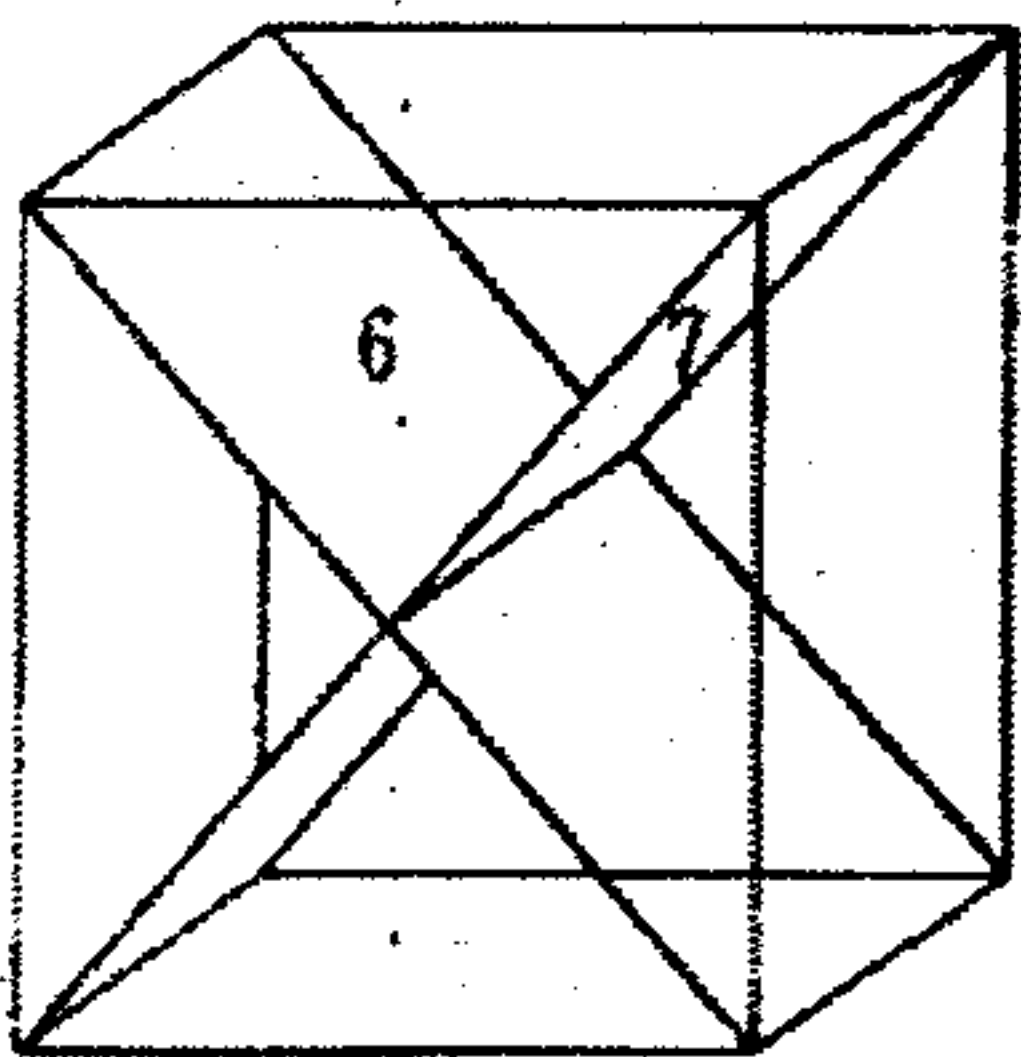
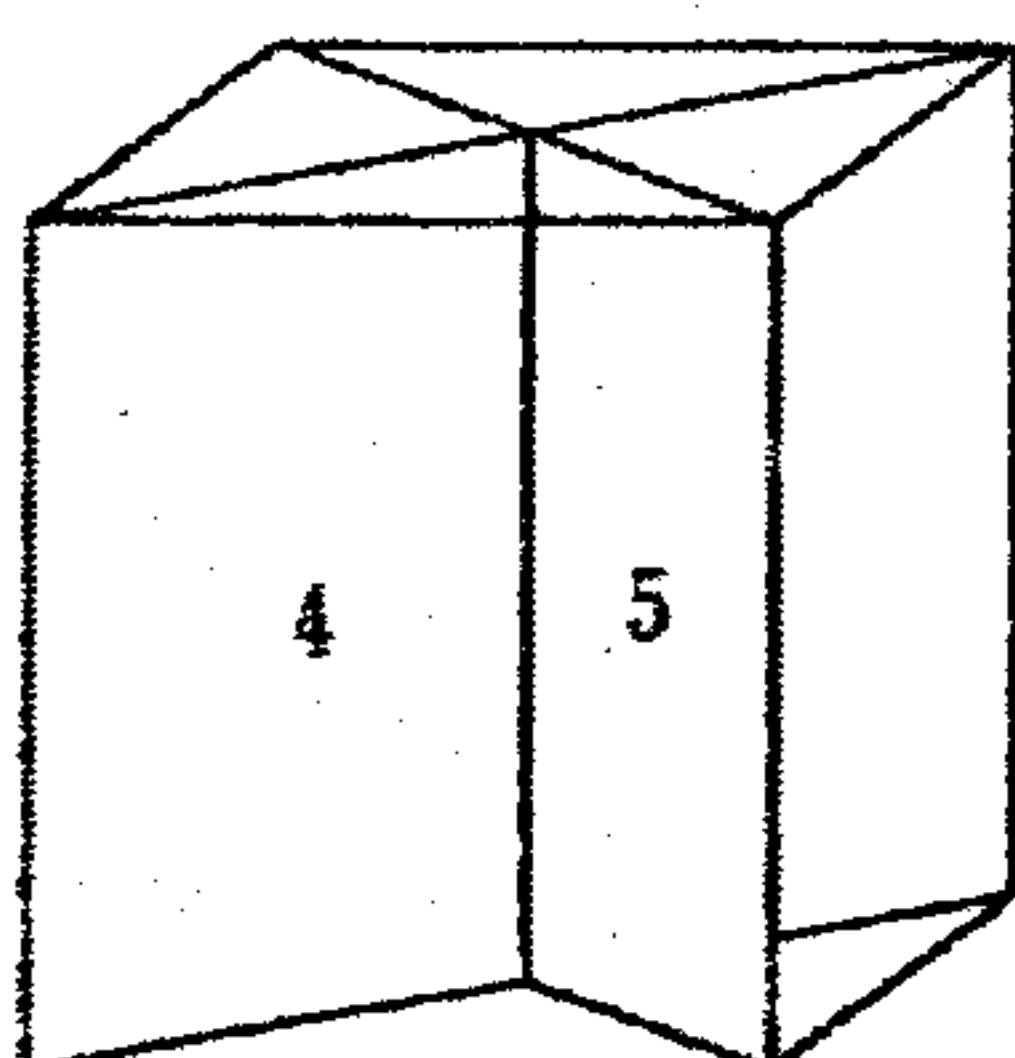
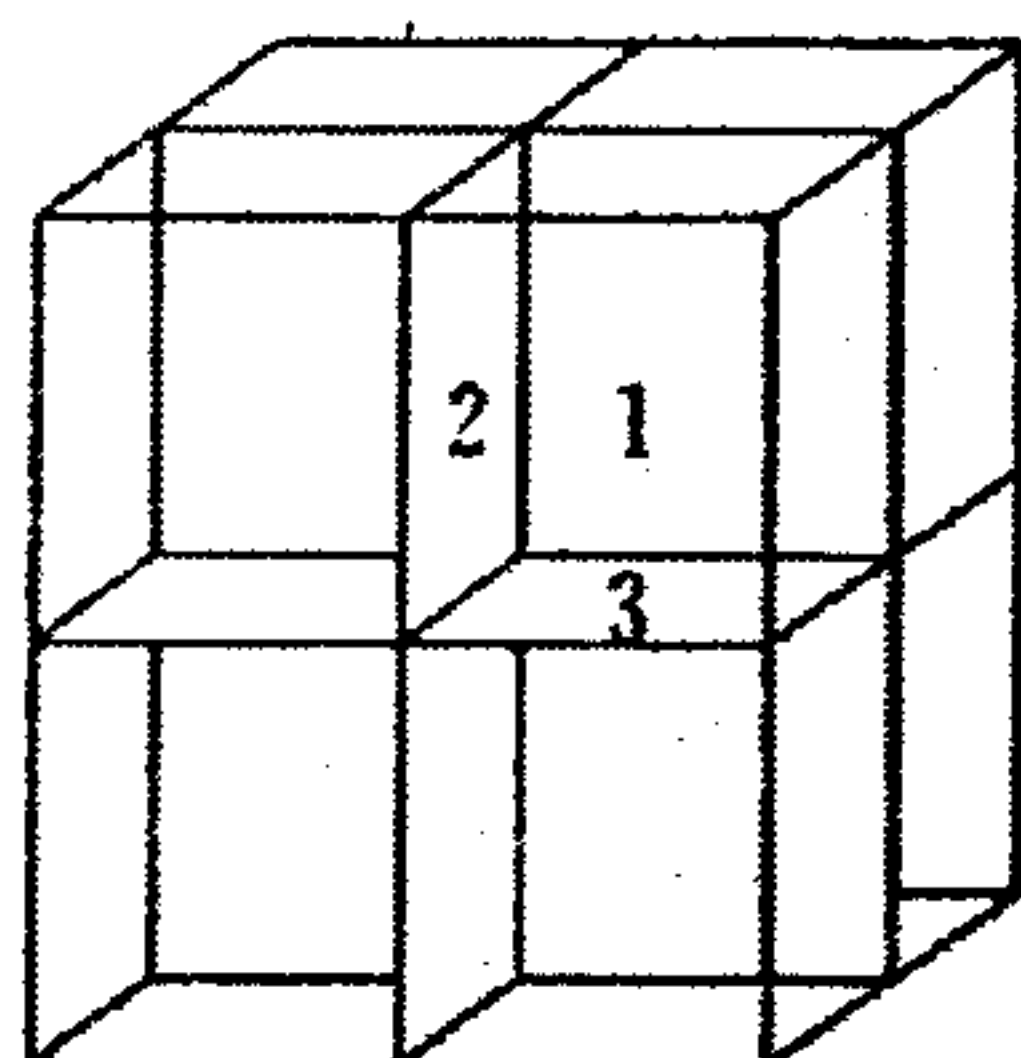
对称操作：反映、旋转、反伸，对称要素：点、线、面

1) 中心反演对称性

操作：使各位置矢量 r 变为 $-r$ 的操作，是对原点的中心反演

对称中心 C 字母符号： i ，连 C ，反方向延伸等距离面、棱、角反向平行中心只有一个。

2) 对称面 P



(b) $\bar{2} = m$

3) 对称性轴：当物体以某直线为轴进行旋转操作时，能使空间图形复原的特性。

转 360° 后，能复原 n 次，则称此晶体具有为 n 度旋转

可能的旋转对称性：（数学求解）

设：以 A 点为端， AB 为轴，与晶体自身重合。

则： B' 点处有对称轴。

$\because A$ 与 B 都是格点，等价。

\therefore 以 B 点为端， AB 旋转 ϕ 后，能与晶体自身重合。

即： A' 点处原为格点。

$AB \neq A'B' \rightarrow \begin{cases} A'B' \text{ 应为 } AB \text{ 的整数倍 } (\phi > 90^\circ) \\ AB \text{ 应为 } A'B' \text{ 的整数倍 } (\phi < 90^\circ) \end{cases}$

$A'B' = AB(1+2\cos\phi) = AB(1-2\cos\phi) = mAB$

$-1 \leq \cos\phi \leq 1 \rightarrow -1 \leq 1-2\cos\phi \leq 3 \rightarrow m = -1, 0, 1, 2, 3$

$\therefore \phi = 0^\circ, 60^\circ, 90^\circ, 120^\circ, 180^\circ$

$\therefore n = 1, 2, 3, 4, 6$

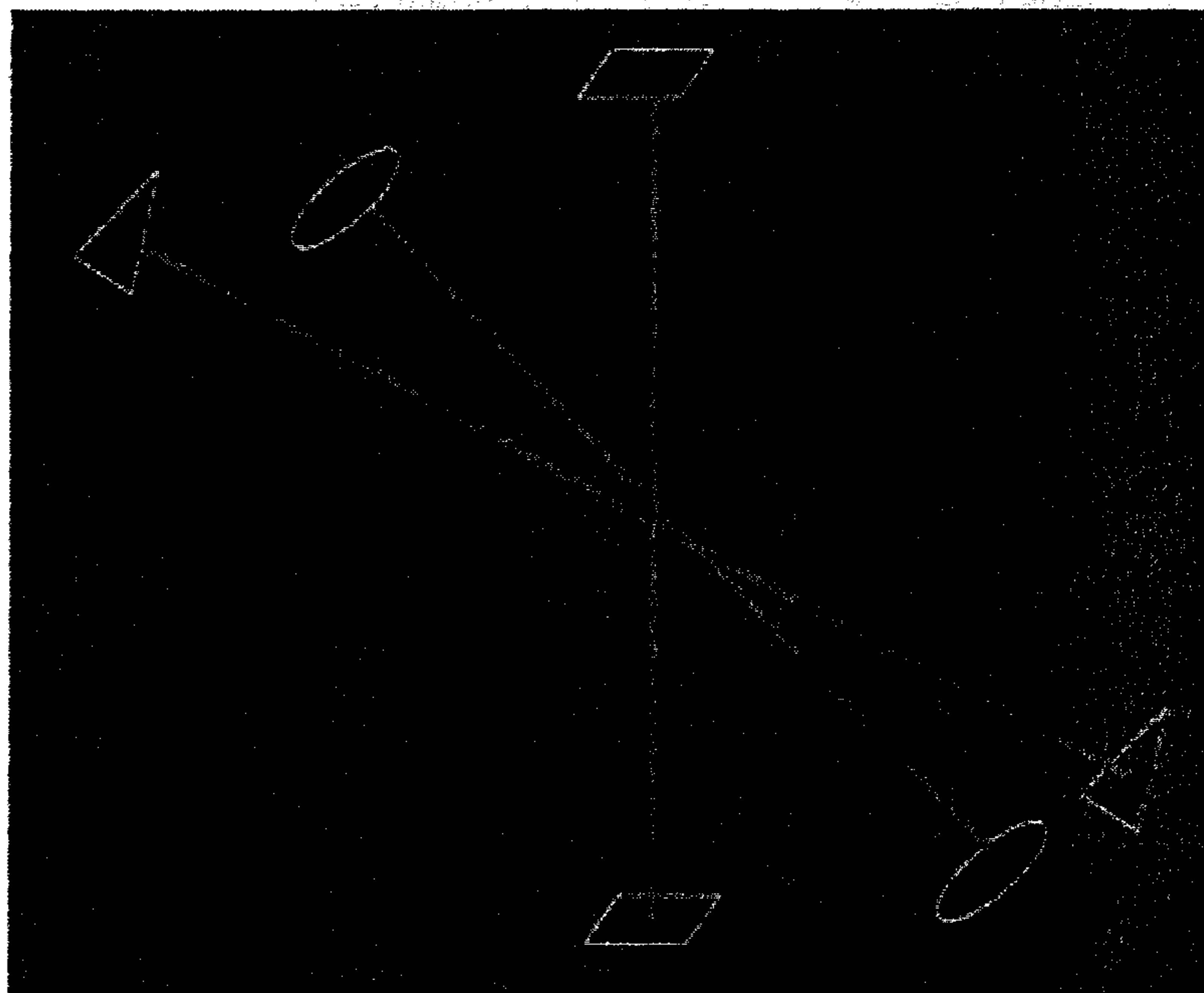
1度、2度、3度、4度、6度。

1、2、3、4、6 (数字符号)；



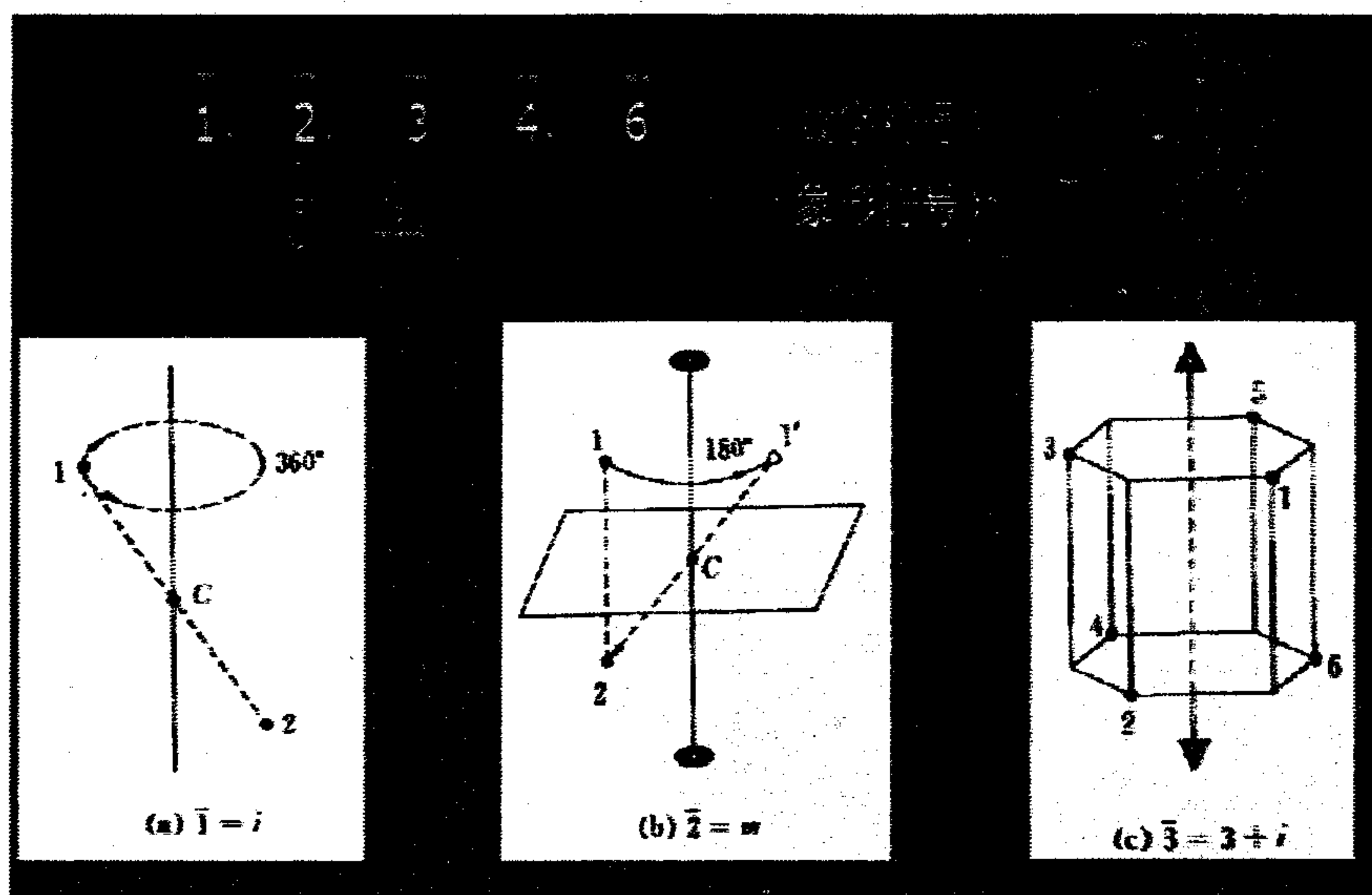
(象形符号)

三斜、单斜、立方、四方、六方。



4) 旋转反伸轴 (倒转轴)

操作: 旋转+中心反演 (复合操作对称性)



特点: 1. 具有复合操作对称性的晶体不意味着同时具备构成复合操作的各单一对称性.

2. 具有各单一对称性的晶体则一定有由它们构成的复合操作对称性.

旋转对称性、中心反演对称性、 n 度旋转反演对称性、镜面 (反映) 对称性按一定规律组合起来可完整表达晶体的宏观对称性.

点群对称性: 由以上复合而成的对称性操作中, 晶体中有一点是始终固定不动的, 称

这种组合为点对称性群，简称点群。

32种对称型(点群)的推导									
	轴	轴上轴		轴上轴		轴上轴		轴上轴	晶系
A	L^2							C	三方
	L^2		L^2PC					P	三方
		$3L^2$		L^22P	$3L^23PC$				三方
	L^3	L^33L^2		L^33P			L^3C	L^33L^33PC	三方
	L^4	L^44L^2	L^4PC	L^44P	L^44L^25PC	L^4	L^42L^22P		四方
	L^6	L^66L^2	L^6PC	L^66P	L^66L^27PC	L^3P	L^33L^32P		六方
B	$3L^2$ $4L^3$	$3L^44L^3$ $6L^2$	$3L^24L^3$ $3PC$	$3L^4$ $4L^3$ $6P$	$3L^44L^36L^2$ $9PC$				立方

2.1.3晶族与晶系

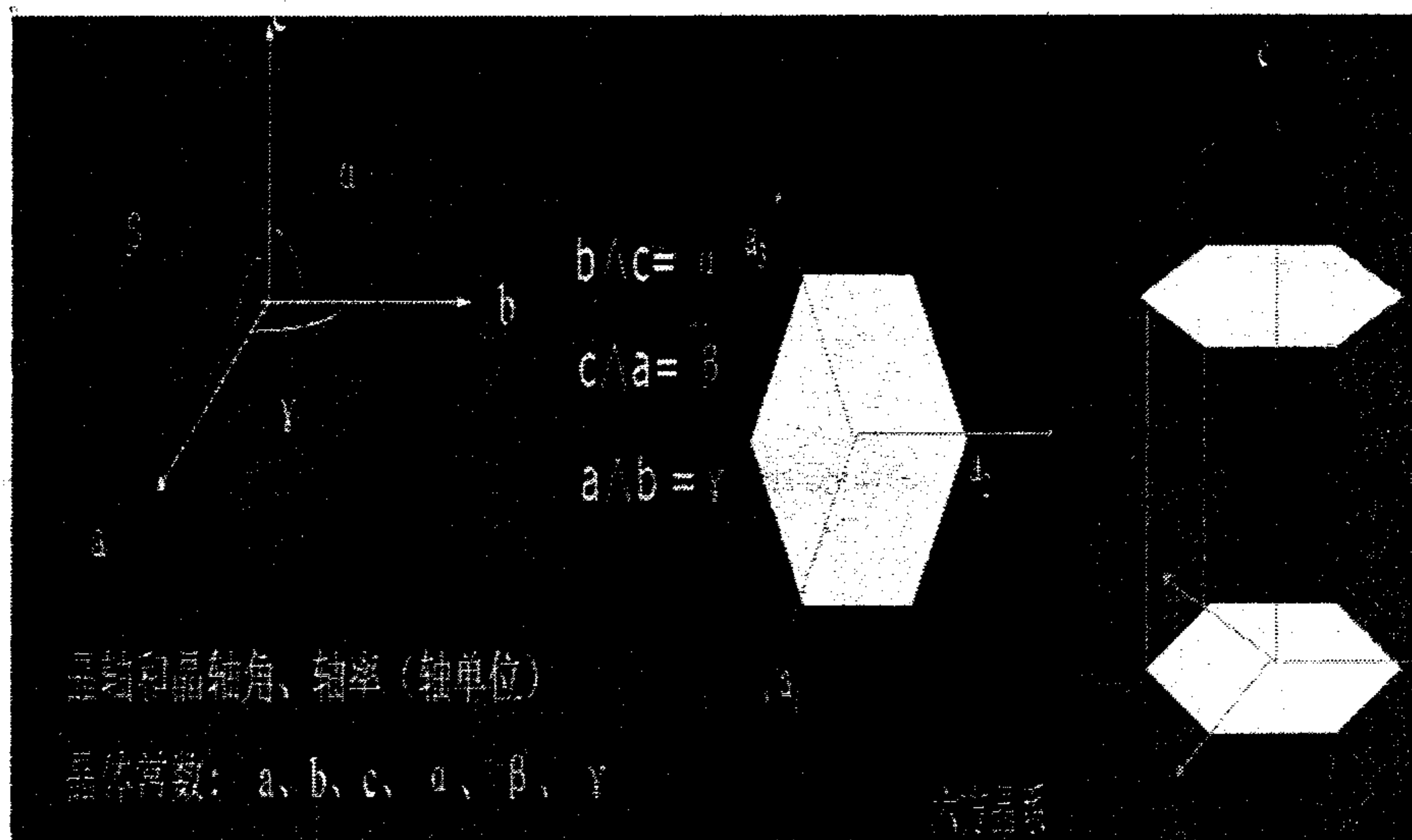
三个晶族，七个晶系。晶族包括低级晶族(三斜、单斜、正交)无高次轴；中级晶族(三方、四方、六方)高次轴(n>2)只有一个；高级晶族(立方)高次轴(n>2)多于一个。

七个晶系和十四个布拉菲点阵

布拉菲点阵	晶系	棱边长度与夹角关系
简单立方 体心立方 面心立方	立方	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
简单四方 体心四方	四方	$a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
简单菱方	菱方	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$
简单六方	六方	$a=b, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$
简单正交 底心正交 体心正交 面心正交	正交	$a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
简单单斜 底心单斜	单斜	$a \neq b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ \neq \gamma$
简单三斜	三斜	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

2.1.4晶体定向

三轴定向和四轴定向



2.1.5 晶体结构的基本特征

1. 平行六面体的选取

空间点阵是一个由无限多结点在三维空间作规则排列的图形。为了描述这个空间点阵，我们可以用三组不在同一个平面上的平行线将全部结点连接起来。这样，整个空间点阵就被这些平行线分割成一个个紧紧地排列在一起的平行六面体了。换言之，空间点阵也可以看成是平行六面体在空间三个方向按各自的等同周期平移堆积的结果。但是在同一个空间点阵中，我们可以用不同的方式取出外形不同的平行六面体来，实际上也就是可以用不同的面网将空间点阵进行分割。由于空间点阵是无限大的，因此平行六面体有无数个。

那么，究竟怎样选取的平行六面体，才是有代表性的呢？为了使选取的平行六面体能代表整个空间点阵的几何特性，同时又是最简单的，在晶体学中有一些原则，主要是下列三条：

- 1) 首要条件是要求所选择的平行六面体能反映空间点阵的宏观对称特征。
- 2) 在满足(1)的条件下应该使所选的平行六面体的直角尽量多。
- 3) 在满足(1)、(2)两个条件的情况下，尽量选取体积最小的平行六面体。

2. 晶体内部构造的对称要素

1) 平移对称性：(不属于点群)

操作：晶体无旋转平移

2) n度螺旋对称性

操作：沿某轴n度旋转+轴向平移t, $t = (T/n)j$, j为小于n的整数

3) 滑移反映对称性

操作：反映+沿反映面某向平移 $\frac{1}{2}$ 周期

2.1.6 空间群

晶体的内部构造是空间无限对称图形。它所包含的对称要素也是无限地分布于空间的。这种空间无限图形所具有的各种对称要素的集合，称为微观对称型，也称为“空间群”。理论上可以证明，在晶体的内部构造上，只能发现230种空间群，这230种空间群，分属于32个点群。

在点群的国际符号前加上代表布拉维格子类型的字母(P,C,F或I)并把点群符号中有关对称性要素的符号换上相应的微观对称性要素符号

2.1.7 晶向指数和晶面指数

1. 阵点坐标 $op = xa + yb + zc$

2. 晶向指数

晶 向 指 数 的 确 定 步 骤 如 下 :

1)以晶胞的某一阵点O为原点,过原点O的晶轴为坐标轴x,y,z,以晶胞点阵矢量的长度作为坐标轴的长 度 单 位。

2)过原点O作一直线OP,使其平行于待定晶向。

3)在直线OP上选取距原点O最近的一个阵点P,确定P点的3个坐标值。

4)将这3个坐标值化为最小整数u,v,w,加以方括号,[uvw]即为待定晶向的晶向指数。

举例:有些晶向上原子排列情况完全相同,如各棱边的晶向:[100]、[010]、[001]、 $[\bar{1}00]$ 、 $[0\bar{1}0]$ 、 $[00\bar{1}]$ 。因它们属于同一晶向族,可表示为 $\langle 100 \rangle$,它包括了上述6个晶向。

3.晶面指数

晶 面 指 数 标 定 步 骤 如 下 :

1)在点阵中设定参考坐标系,设置方法与确定晶向指数时相同;

2)求得待定晶面在三个晶轴上的截距,若该晶面与某轴平行,则在此轴上截距为无穷大;若该晶面与某轴负方向相截,则在此轴上截距为一负值;

3)取各截距的倒数;

4)将三倒数化为互质的整数比,并加上圆括号,即表示该晶面的指数,记为(hkl)。

晶面指数所代表的不仅是某一晶面,而是代表着一组相互平行的晶面。另外,在晶体内凡晶面间距和晶面上原子的分布完全相同,只是空间位向不同的晶面可以归并为同一晶面族,以{hkl}表示,它代表由对称性相联系的若干组等效晶面的总和。

4. 六方晶系指数

可以用两种指数表示:

密氏(Miller)指数:采用三坐标系(a_1, a_2, c),其中 $a_1 = a_2 = a$,方法与前面将的相同。

密布氏(Miller-Bravais)指数:采用四轴坐标系(a_1, a_2, a_3, c),其中 a_1, a_2, a_3 在同一平面上,周间夹角为 120° ,并与c轴垂直。根据立体几何,应有 $a_1 + a_2 = a_3$ 。晶面指数(hkil)即首先求晶面与四个轴的截距,取倒数,再化成简单整数,最后用圆括号括起来。

5.晶带定律

所有相交于某一直线或平行于此直线的所有晶面的组合称为晶带;这条直线称为晶带轴。同一晶带中的晶面叫共带面,共带面的法线垂直于晶带轴。

有一[uvw]晶带,该晶带中任一晶面(hkl)满足下列关系: $hu + kv + lw = 0$

推论:1)由面求线二个不平行的晶面($h_1 k_1 l_1$)和($h_2 k_2 l_2$)决定的晶带轴[uvw]

2)由线求面两个不平行晶向 $[u_1 v_1 w_1] = [u_2 v_2 w_2]$ 所决定的晶面(hkl)

3)两面求一面已知晶面($h_1 k_1 l_1$)和($h_2 k_2 l_2$)属于同一晶带,可求介于两晶面之间的另一晶面。

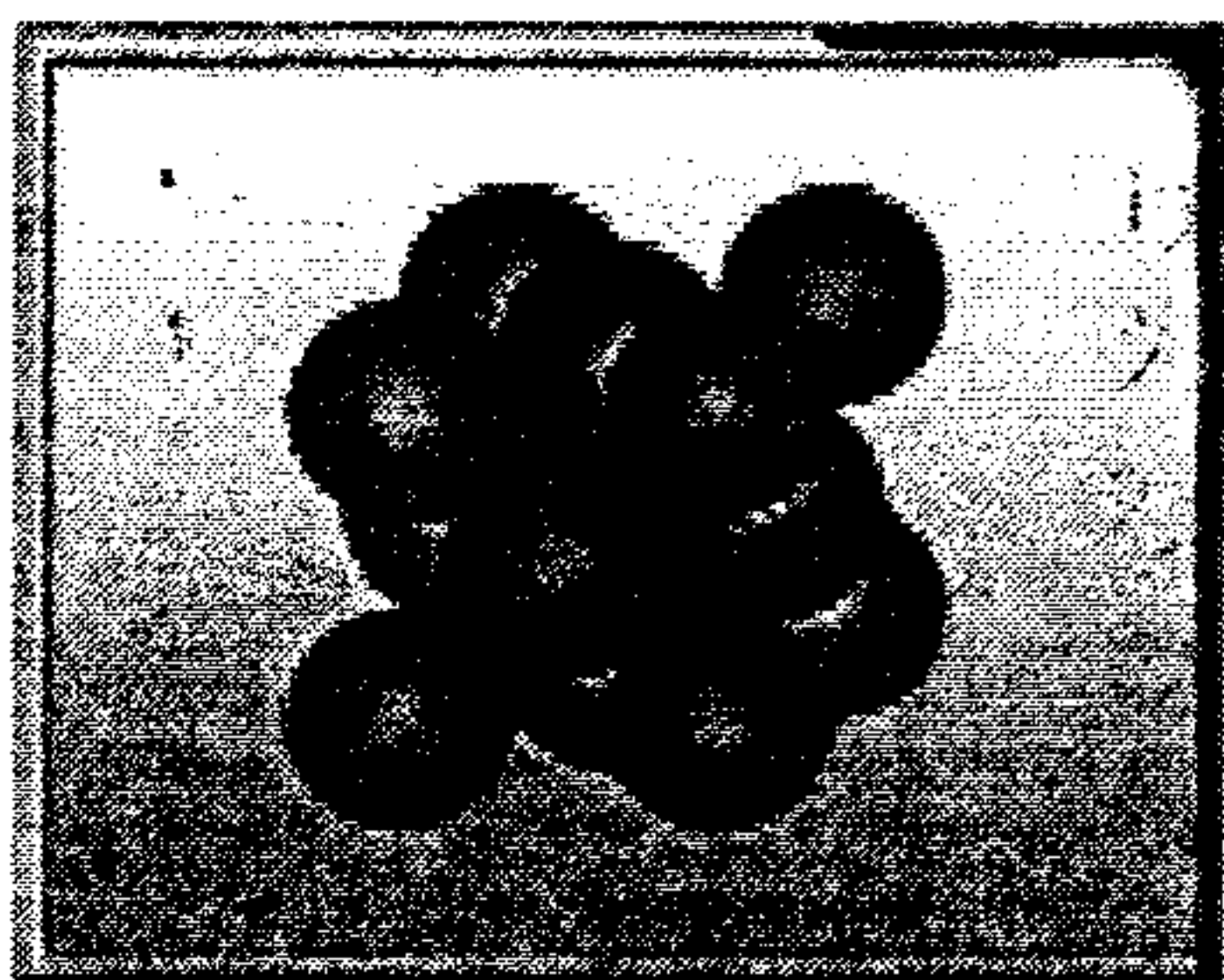
6. 晶面间距

晶体中相邻两个平行晶面之间的垂直距离称为晶面间距。图中所示为简单立方点阵不同晶面的面间距(二维平面图)。由图可见:低指数晶面的面间距比较大,高指数晶面的面间距比较小;晶面间距越大,则该晶面上原子排列越紧密,而晶面间距越小的晶面,原子排列越稀疏。

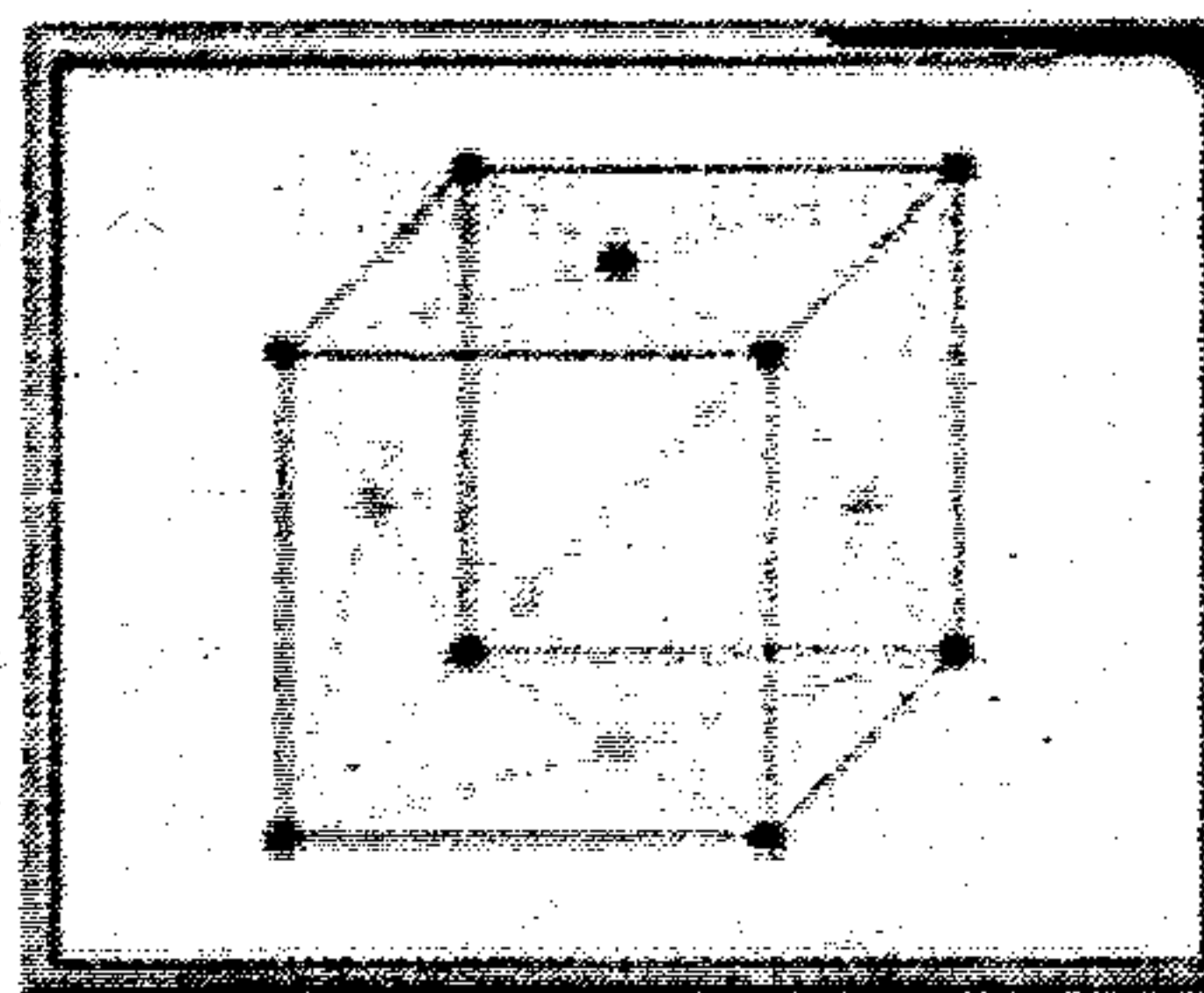
2.2 金属的晶体结构

2.2.1 三种典型的晶体结构

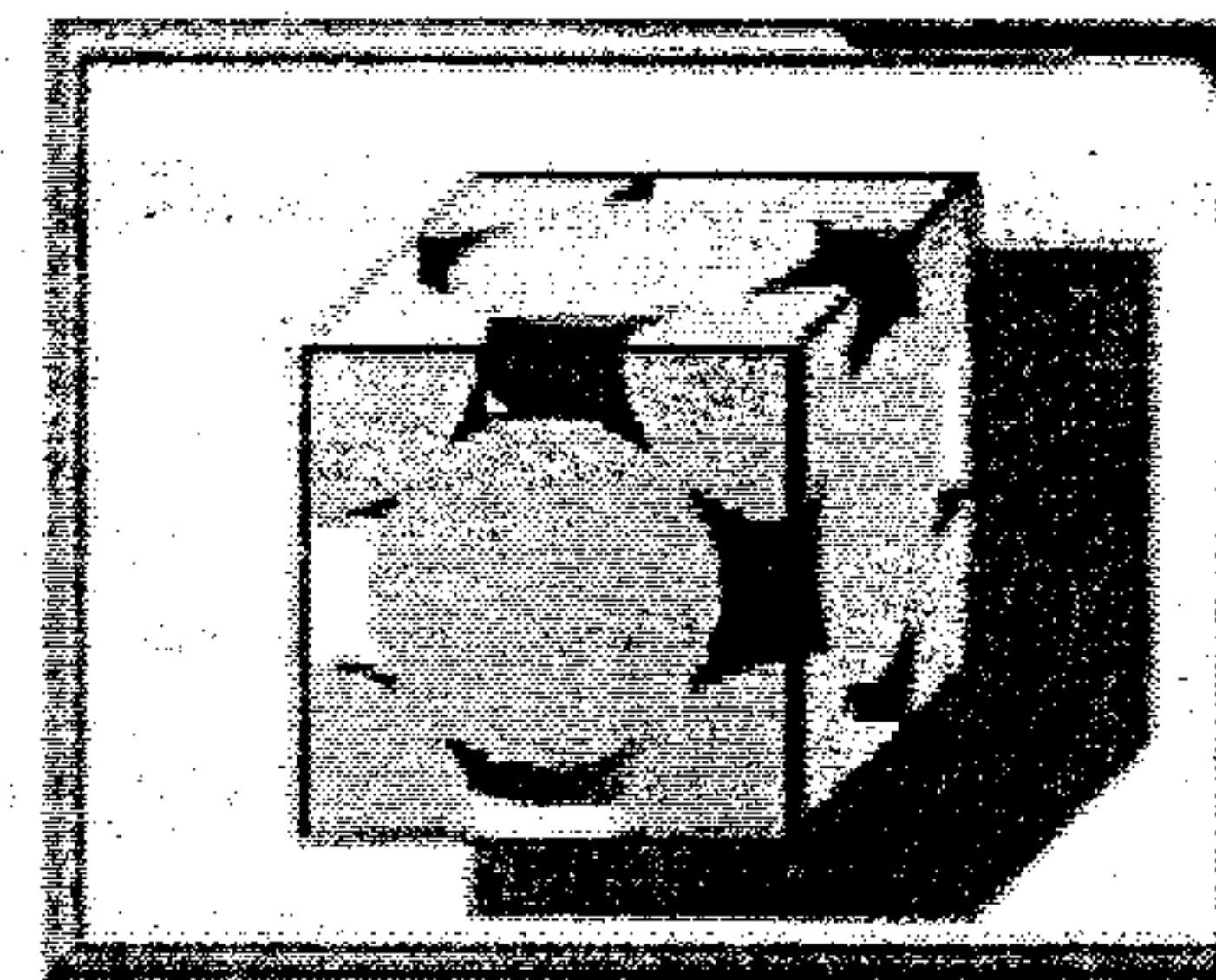
1.面心立方晶体结构的晶体学特征(fcc-Face-centred cube)



(a) 刚球模型



(b) 质点模型

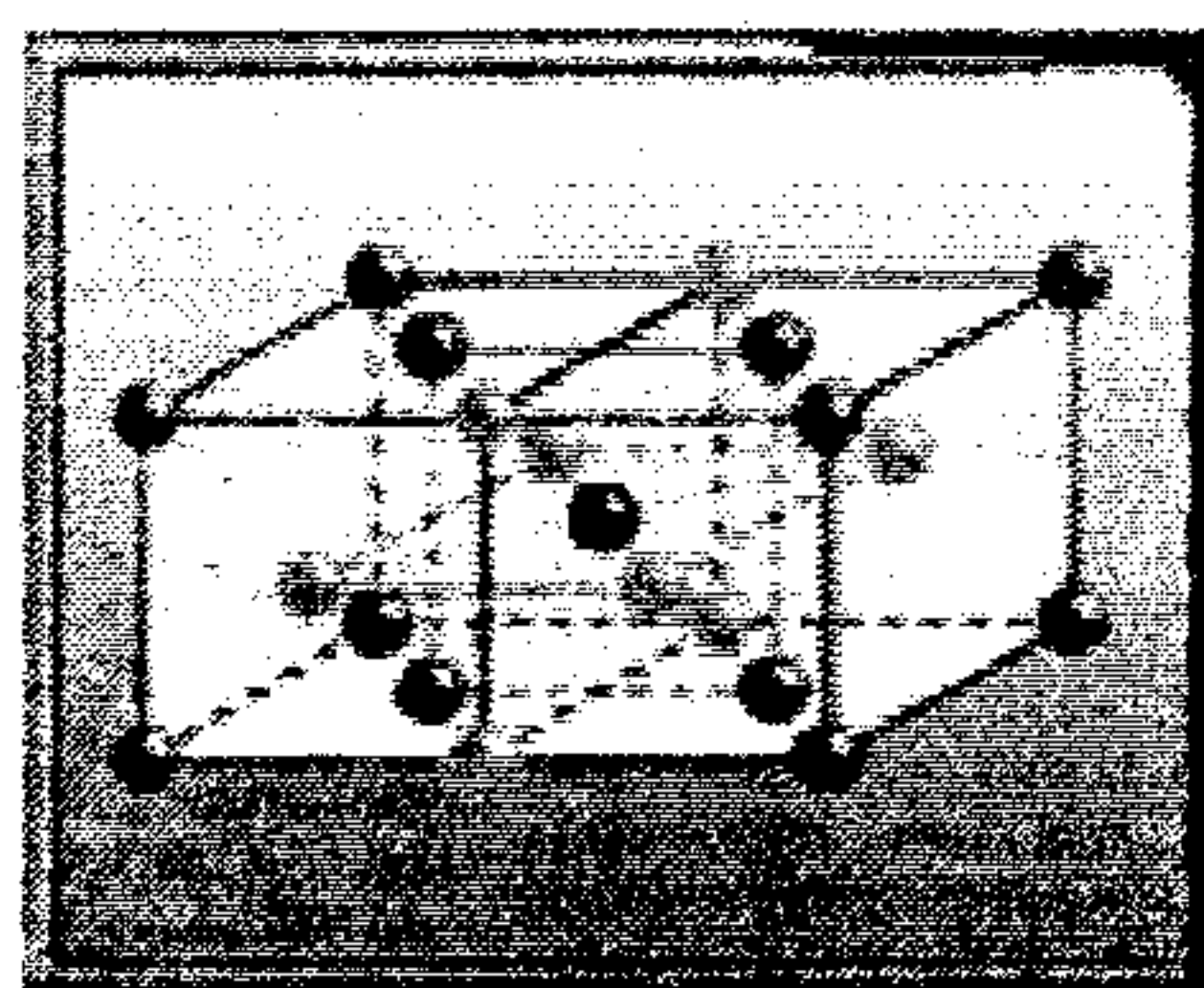


(c) 晶胞原子数面心立方晶胞 结

构特点 $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

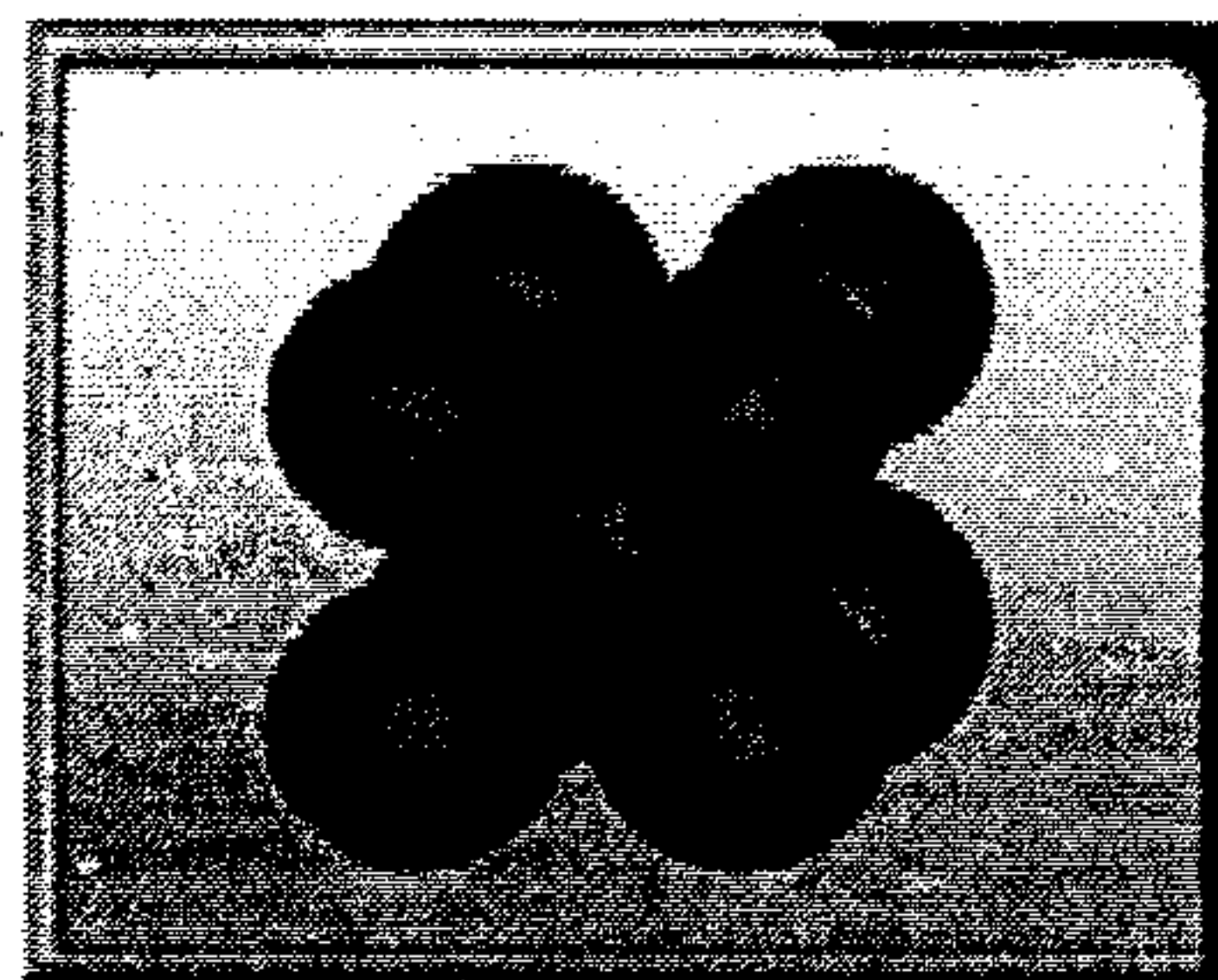
原子排列规律: 晶胞原子数 $8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$ (个)

原子半径 (r) 与点阵常数的关系 $r = \frac{\sqrt{2}}{4} a$ $n=0.74; N=12$

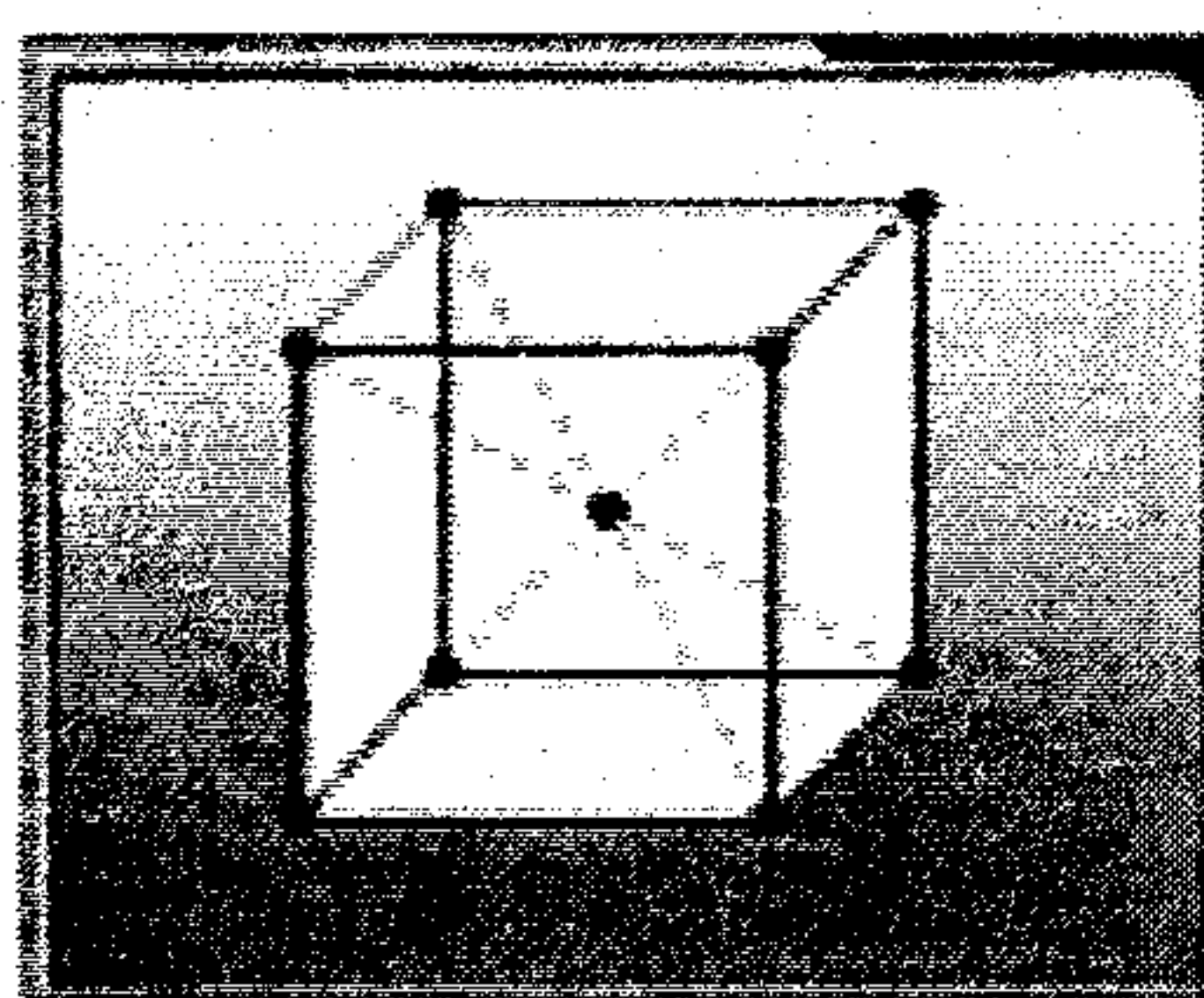


面心立方结构中的配位数

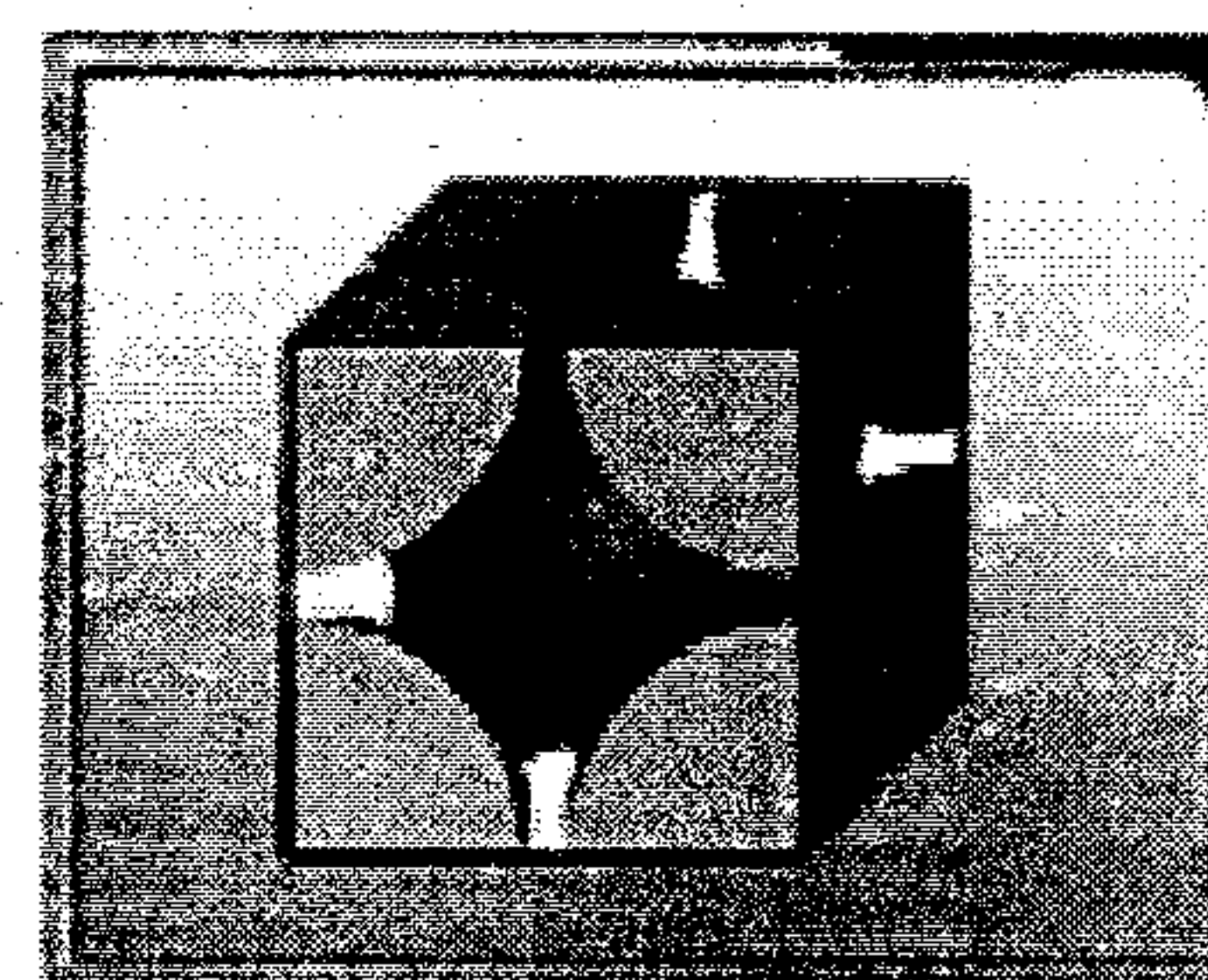
2. 体心立方晶体结构的晶体学特征 (bcc-Body-centred cube)



(a) 刚球模型



(b) 质点模型



(c) 晶胞原子数

体心立方晶胞 结构特点 $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

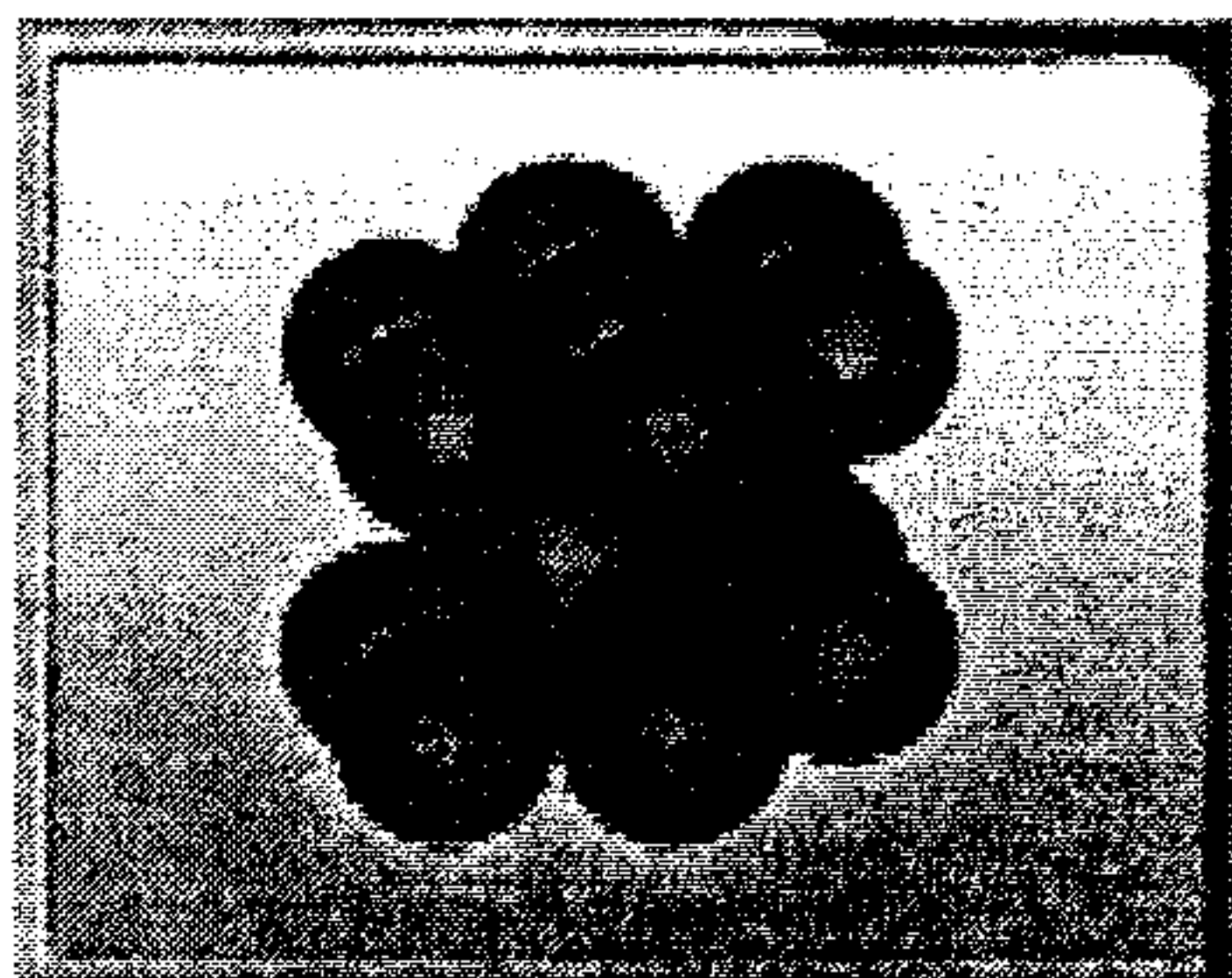
原子排列规律: 晶胞原子数 2 个 原子半径(r)与晶格常数的关系 $r = \frac{\sqrt{3}}{4} a$

晶体中原子排列的紧密程度 致密度

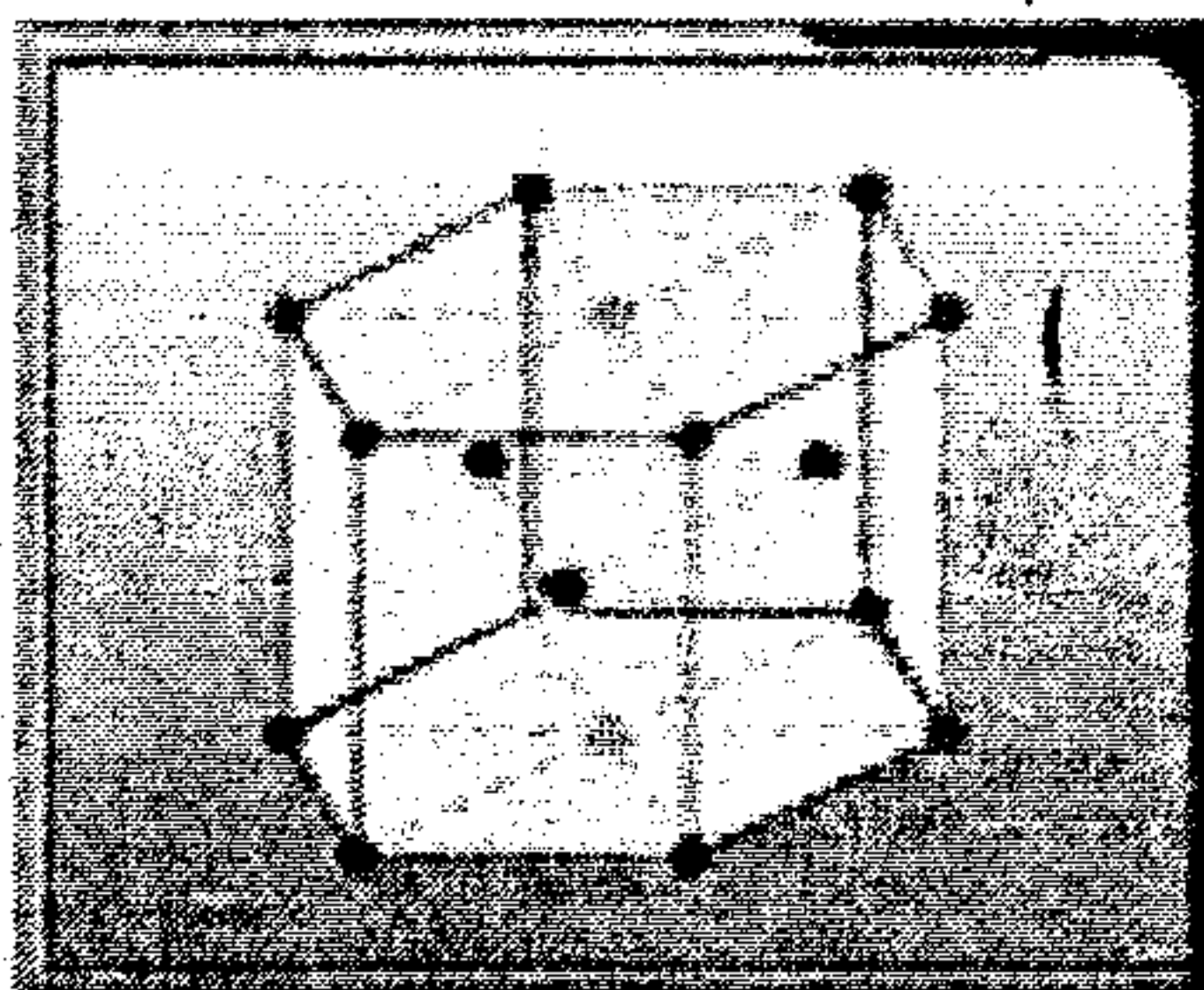
$$\rho = \frac{\text{晶胞中的原子所占体积}}{\text{晶胞体积}} = \frac{V_a}{V} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \times 2}{a^3} \approx 0.68$$

配位数(n)是指晶体结构中任一原子的最近邻、且等距离的原子数目。计该晶体的配位数。 $N=8$.

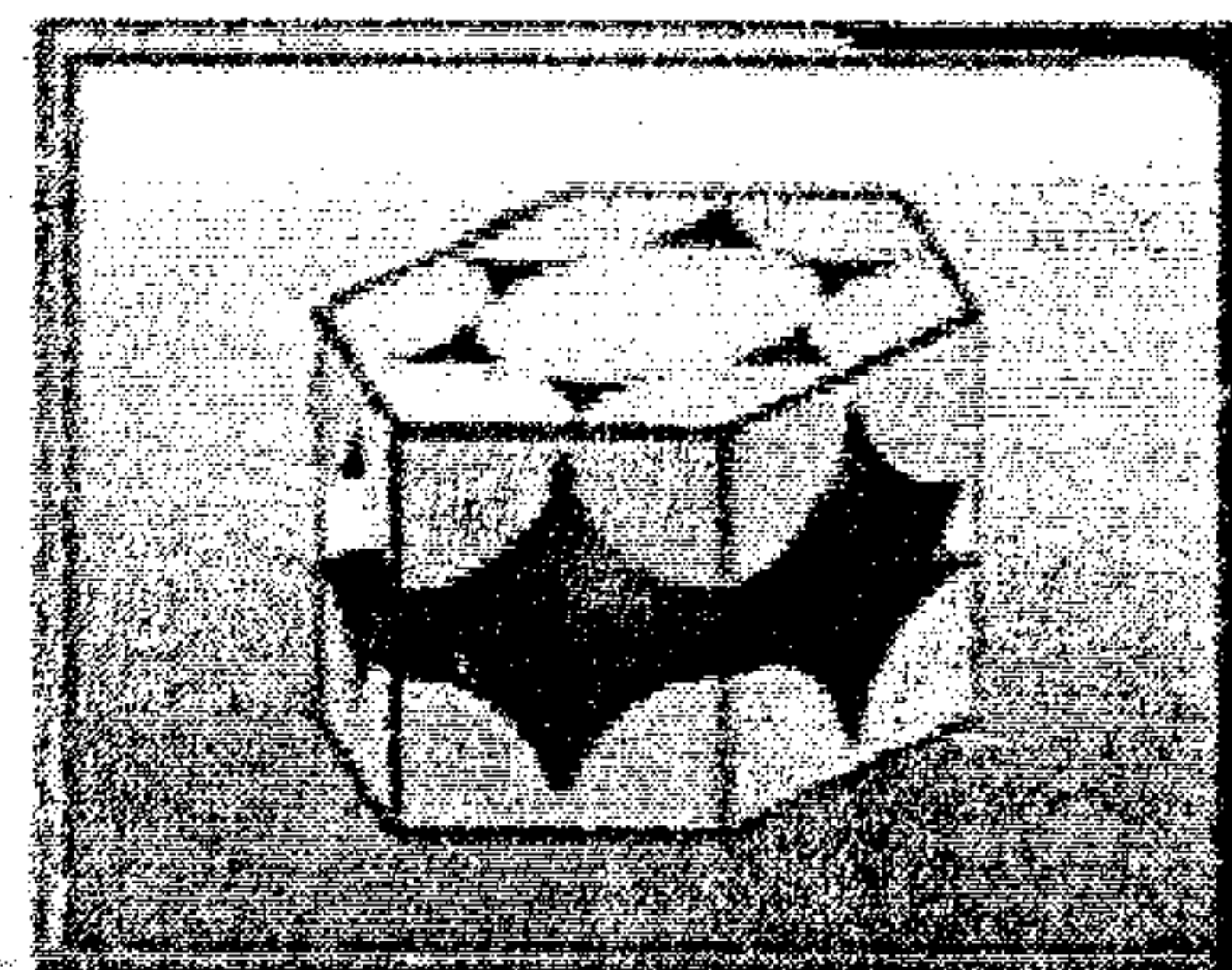
(三)、密排六方晶体结构的晶体学特征 (hcp-hexagonal-close packed)



(a) 刚球模型



(b) 质点模型



(c) 晶胞原子数

密排六方晶胞结构特点 $c/a \approx 1.633$

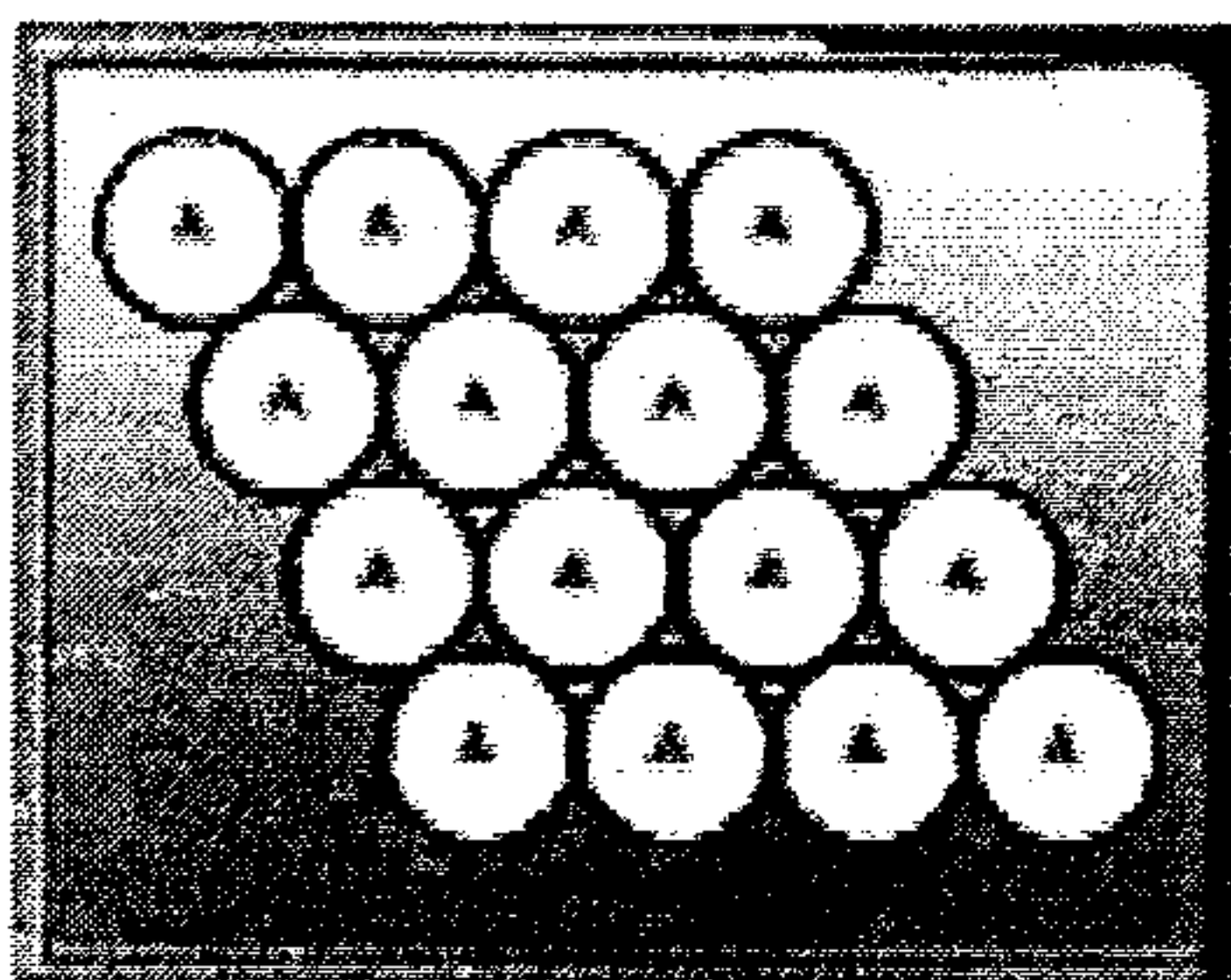
原子排列规律 晶胞原子数 $12 \times 1/6 + 2 \times 1/2 + 3 = 6$ (个)

原子半径 (r) 与点阵常数的关系 $r = \frac{1}{2}a$

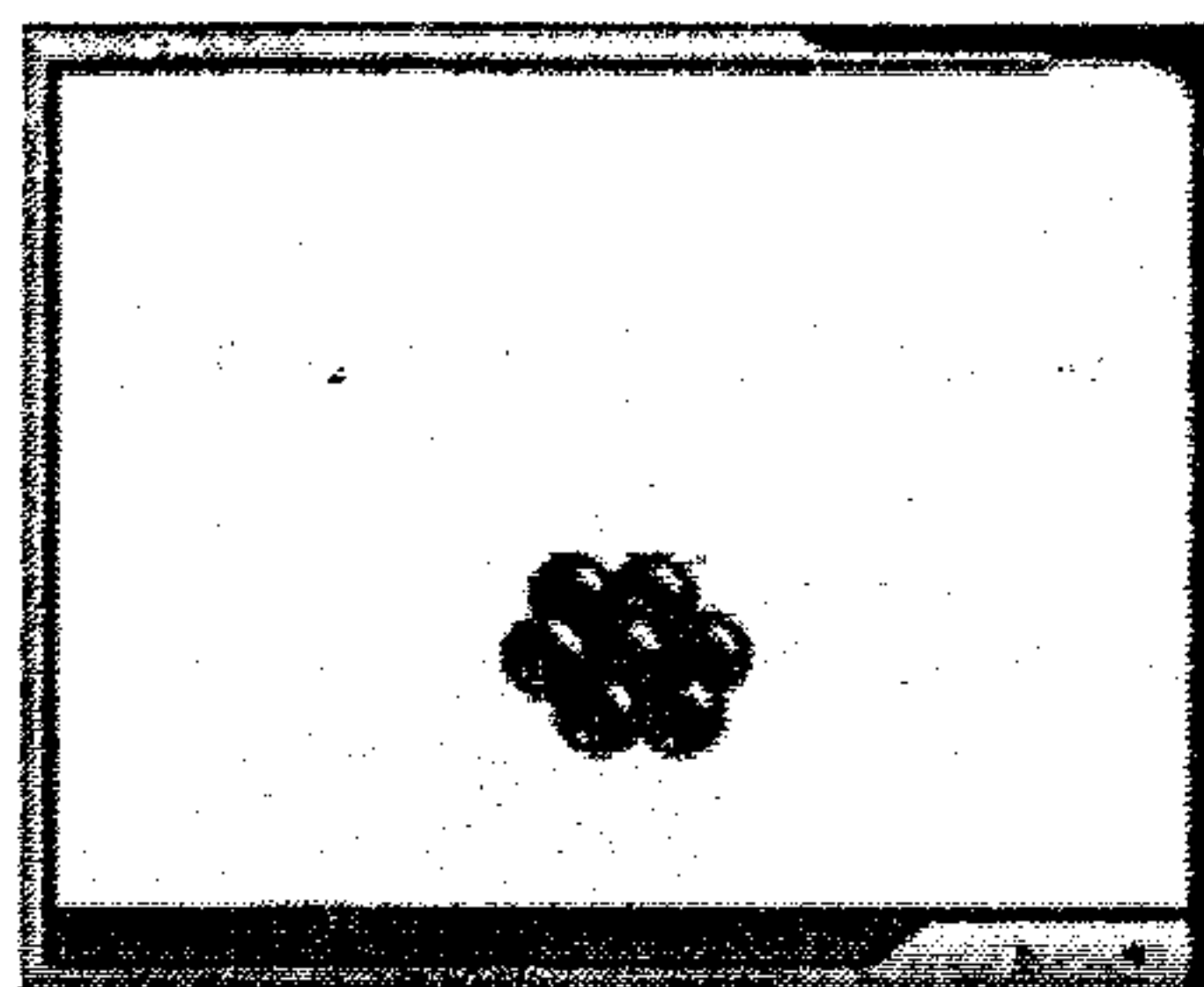
$\eta = 0.74$; $N = 12$

2.2.2 晶体的原子堆垛方式和间隙

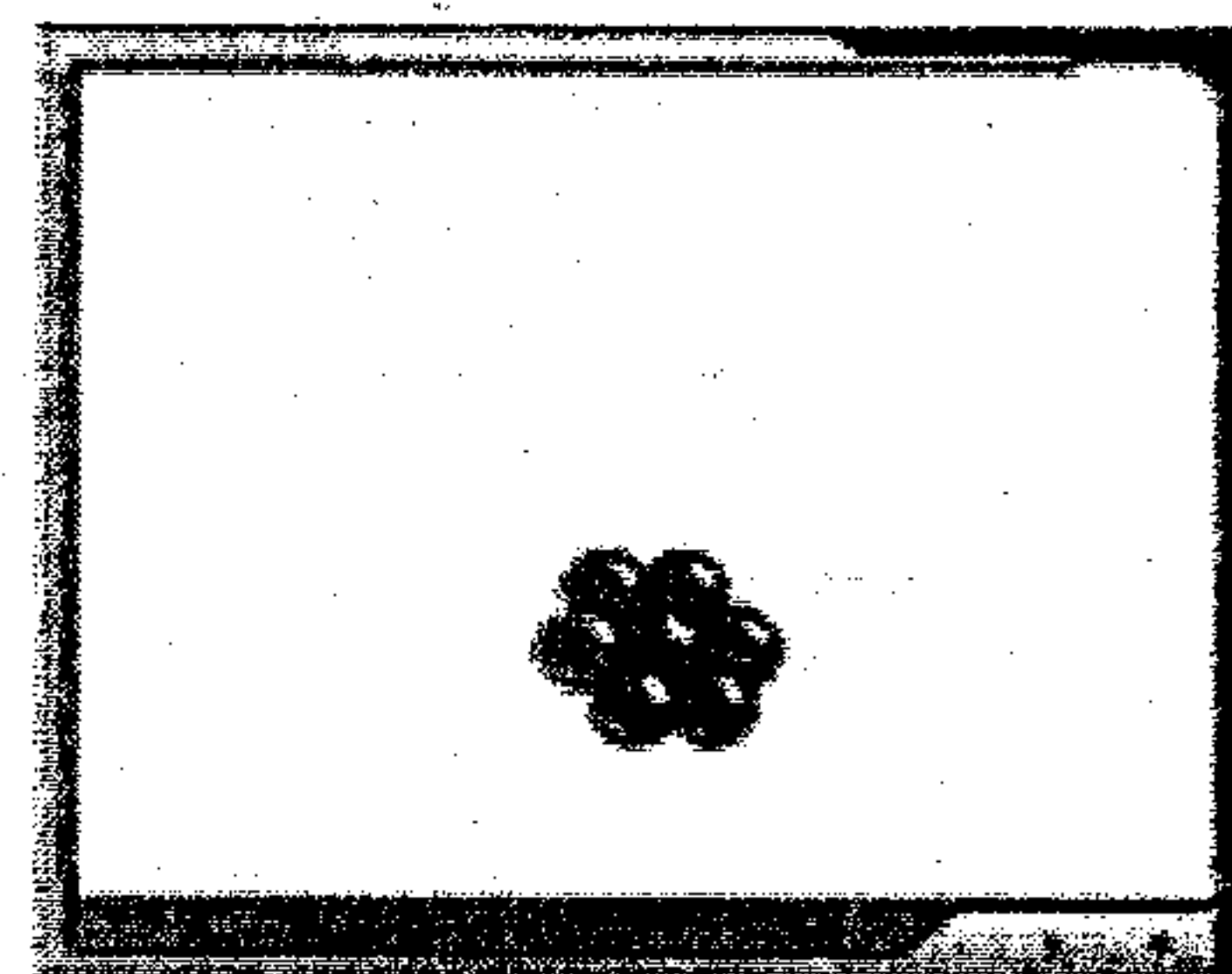
(1) 晶体中原子的堆垛方式



二维密排原子面
及其堆积方式



密排六方结构密排
面的堆砌顺序



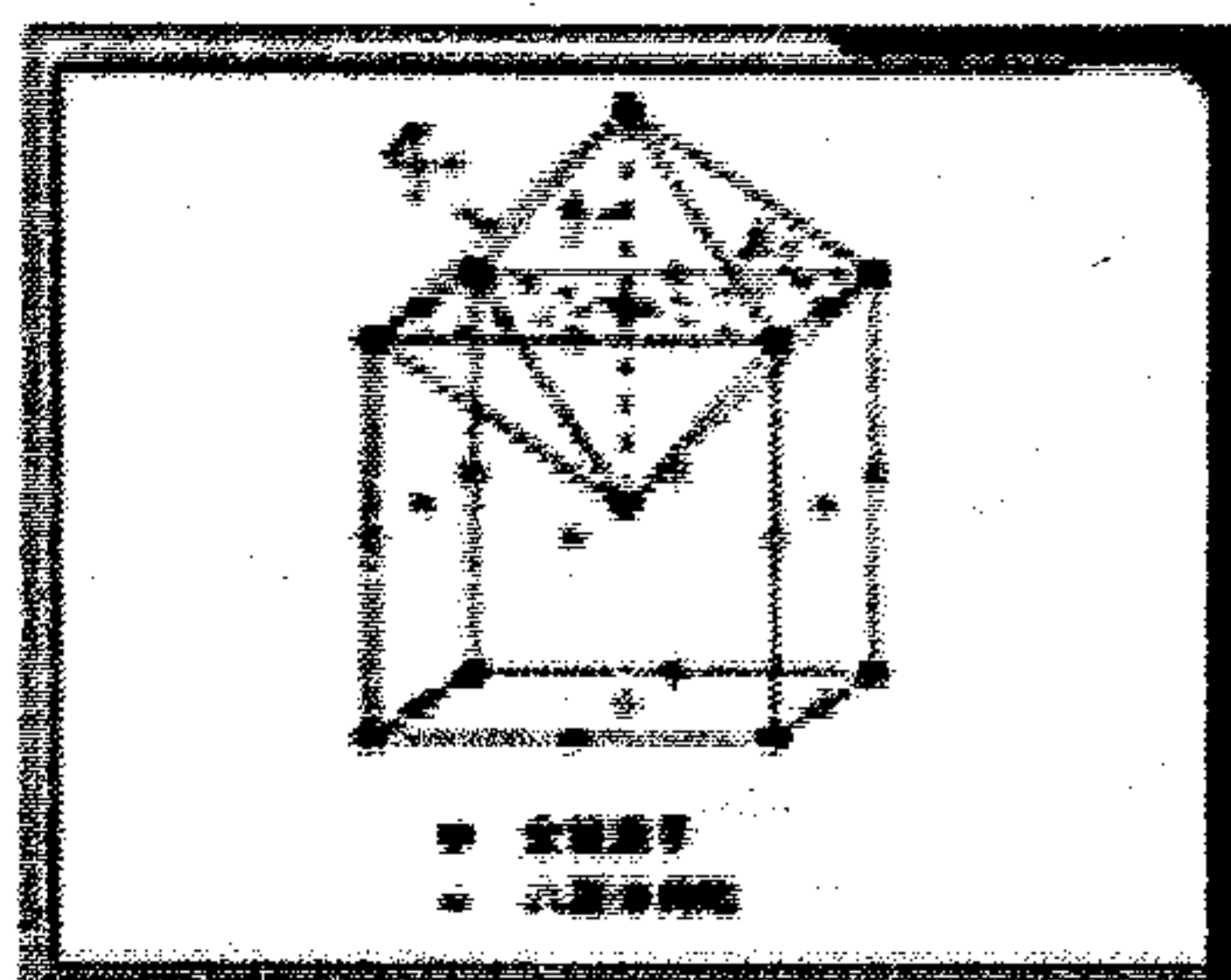
面心立方结构密排
面的原子堆砌模型

二维密排原子面及其堆积方式: 可能的四种堆垛方式

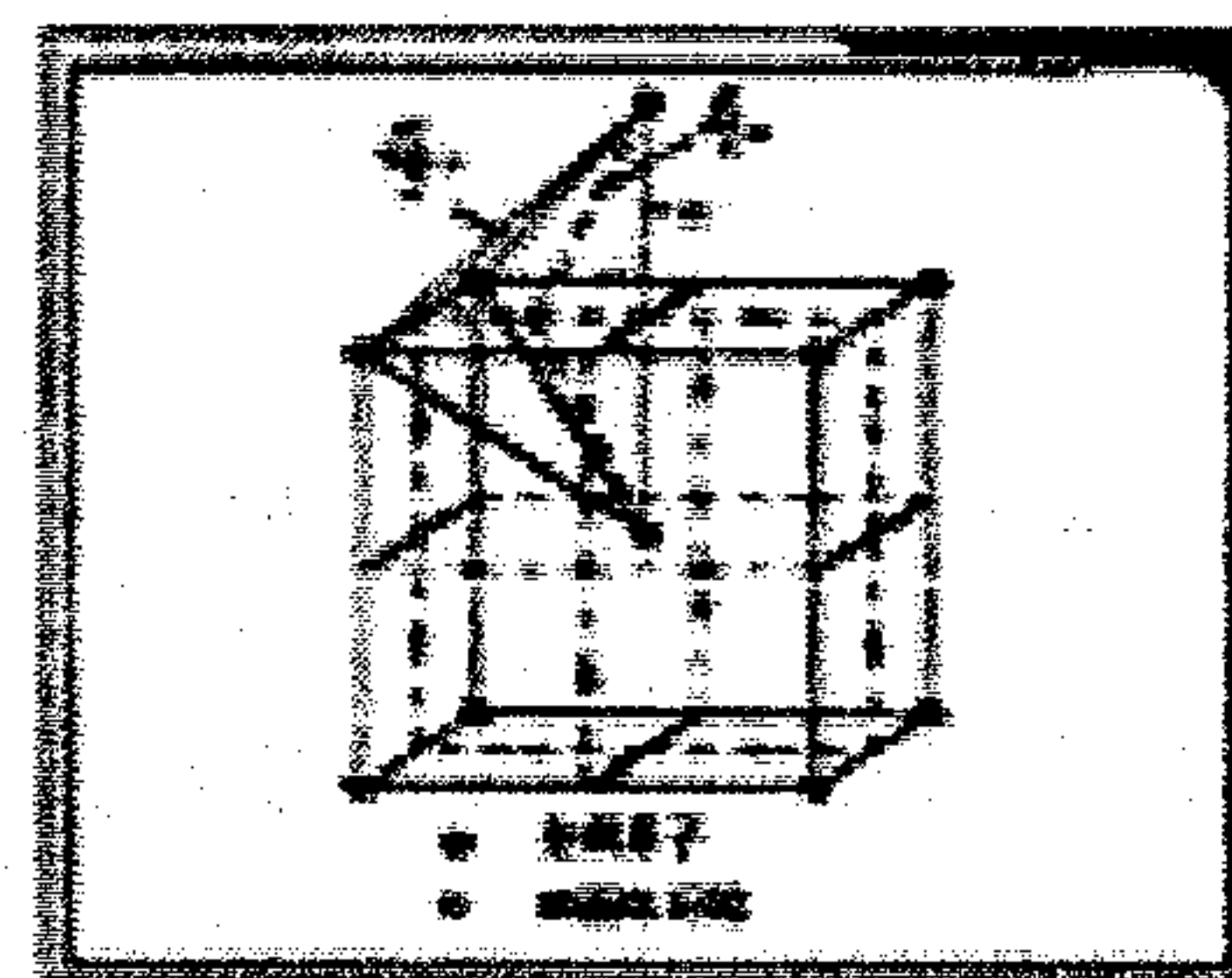
- ▶ AB AB..... 实质上是相同的 (hcp)
- ▶ AC AC..... 实质上是相同的 (hcp)
- ▶ ABC ABC..... 实质上是相同的 (fcc)
- ▶ ACB ACB..... 实质上是相同的 (fcc)

(2) 间隙

对于体心立方结构



(a) 八面体间隙



(b) 四面体间隙

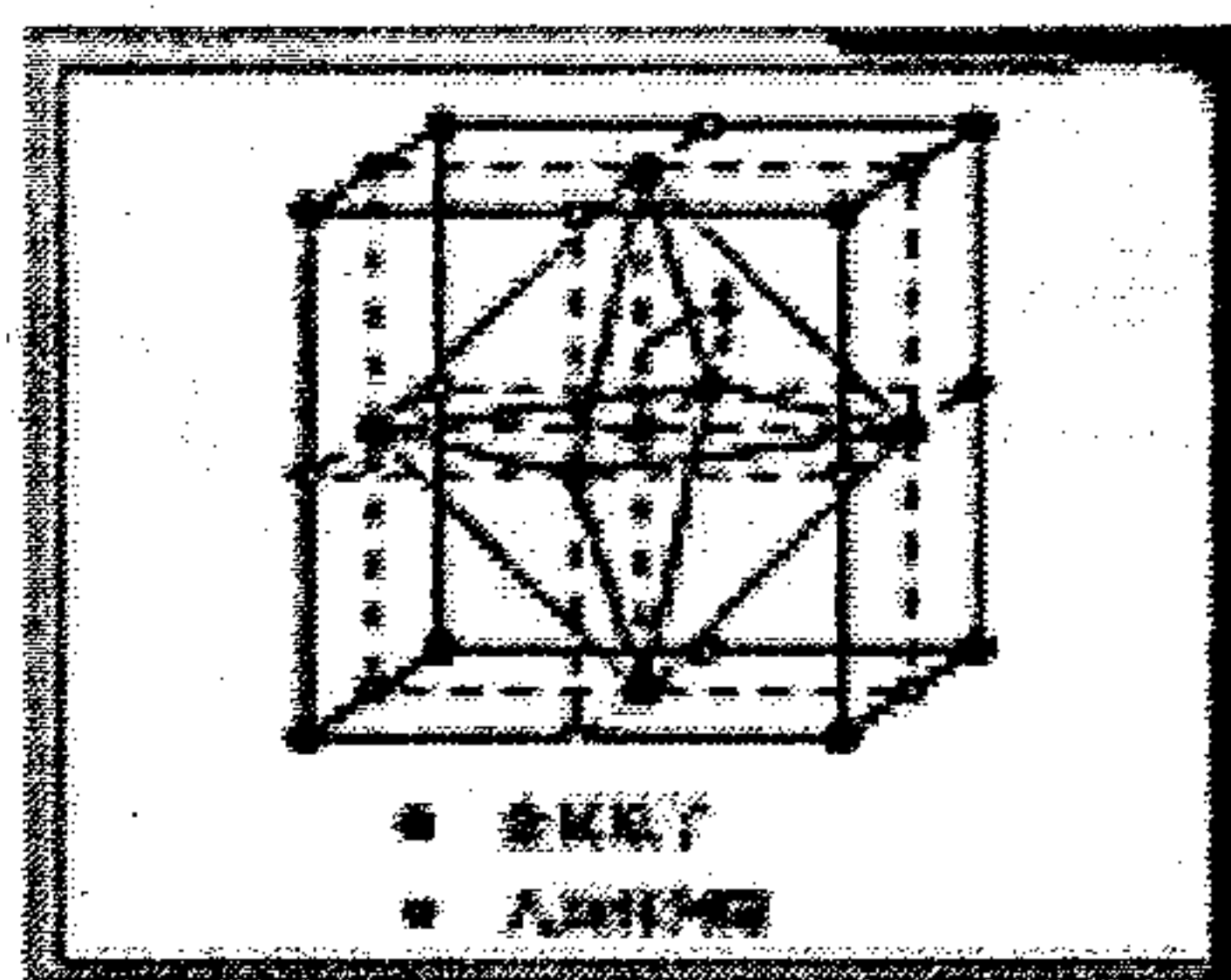
间隙密度: 八面体间隙 $6 \times 1/2 + 12 \times 1/4 = 6$ (个)

四面体间隙 $2 \times 6 = 12$ (个)

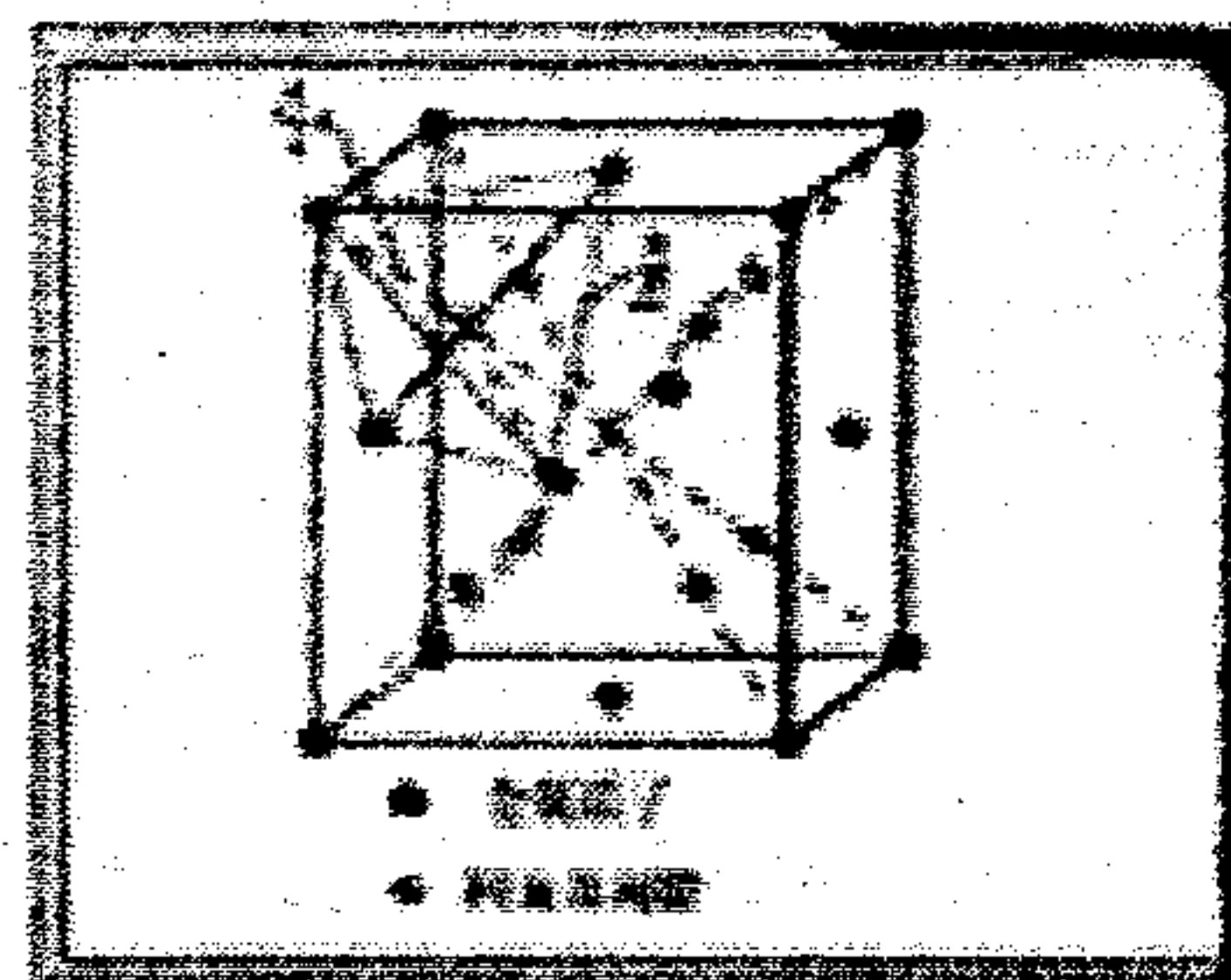
间隙半径: 八面体间隙 $0.15R_A$

四面体间隙 $0.29R_A$

对于面心立方结构



(a) 八面体间隙



(b) 四面体间隙

间隙密度: 八面体间隙: $1 + 12 \times 1/4 = 4$ (个)

四面体间隙: $2 \times 4 = 8$

间隙大小: 八面体间隙半径为 $0.414R_A$

四面体间隙半径为本 $0.225R_A$

密排立方结构中的间隙与面心立方结构类似。

2.2.3 多晶型性

在周期表中, 大约有四十多种元素具有两种或两种以上的晶体结构。当外界条件改变时, 元素的晶体结构可以发生转变, 把金属的这种性质称为多晶型性。这种转变称为多晶型转变或同素异构转变。

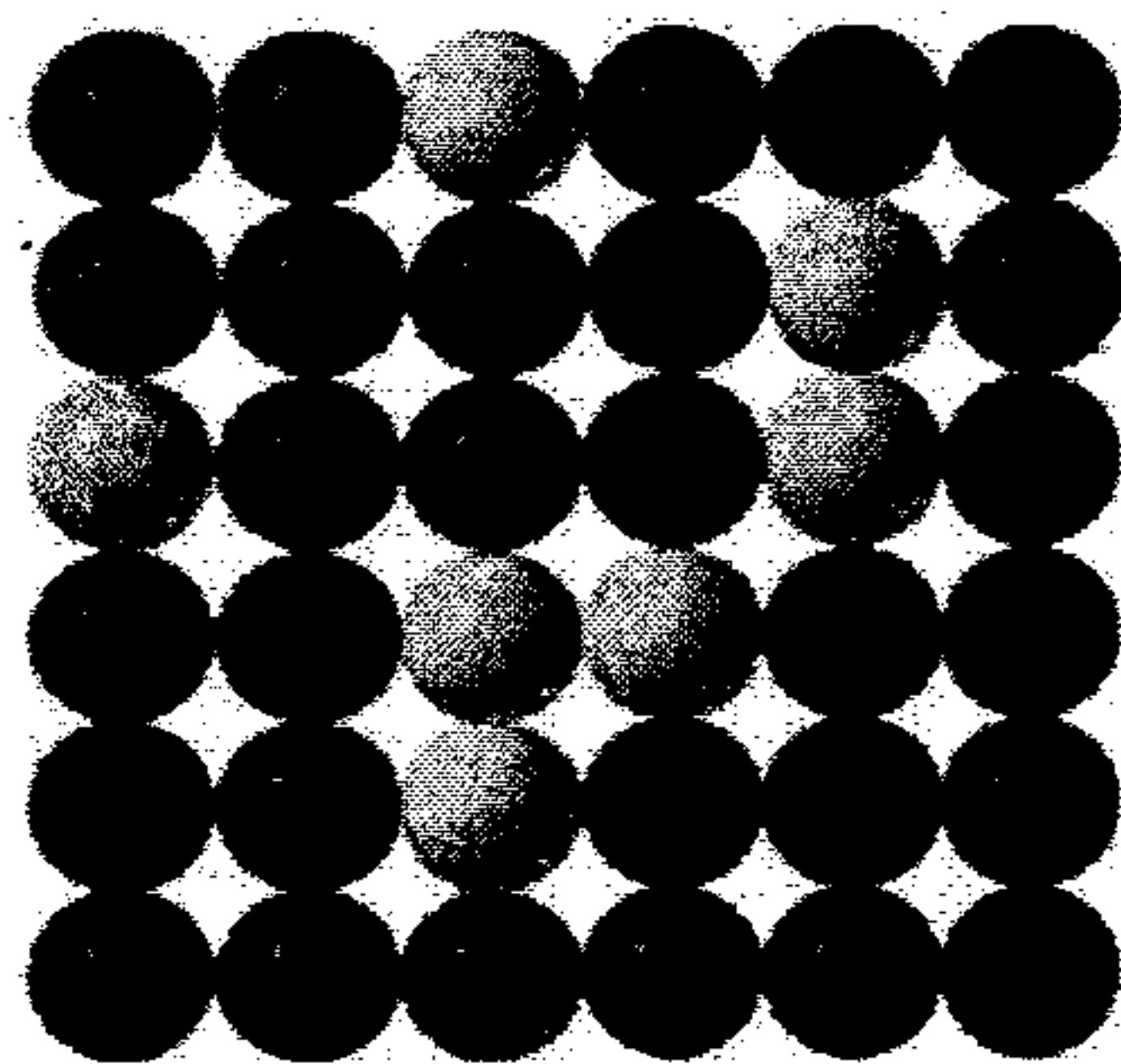
2.3 固溶体的晶体结构

2.3.1 固溶体

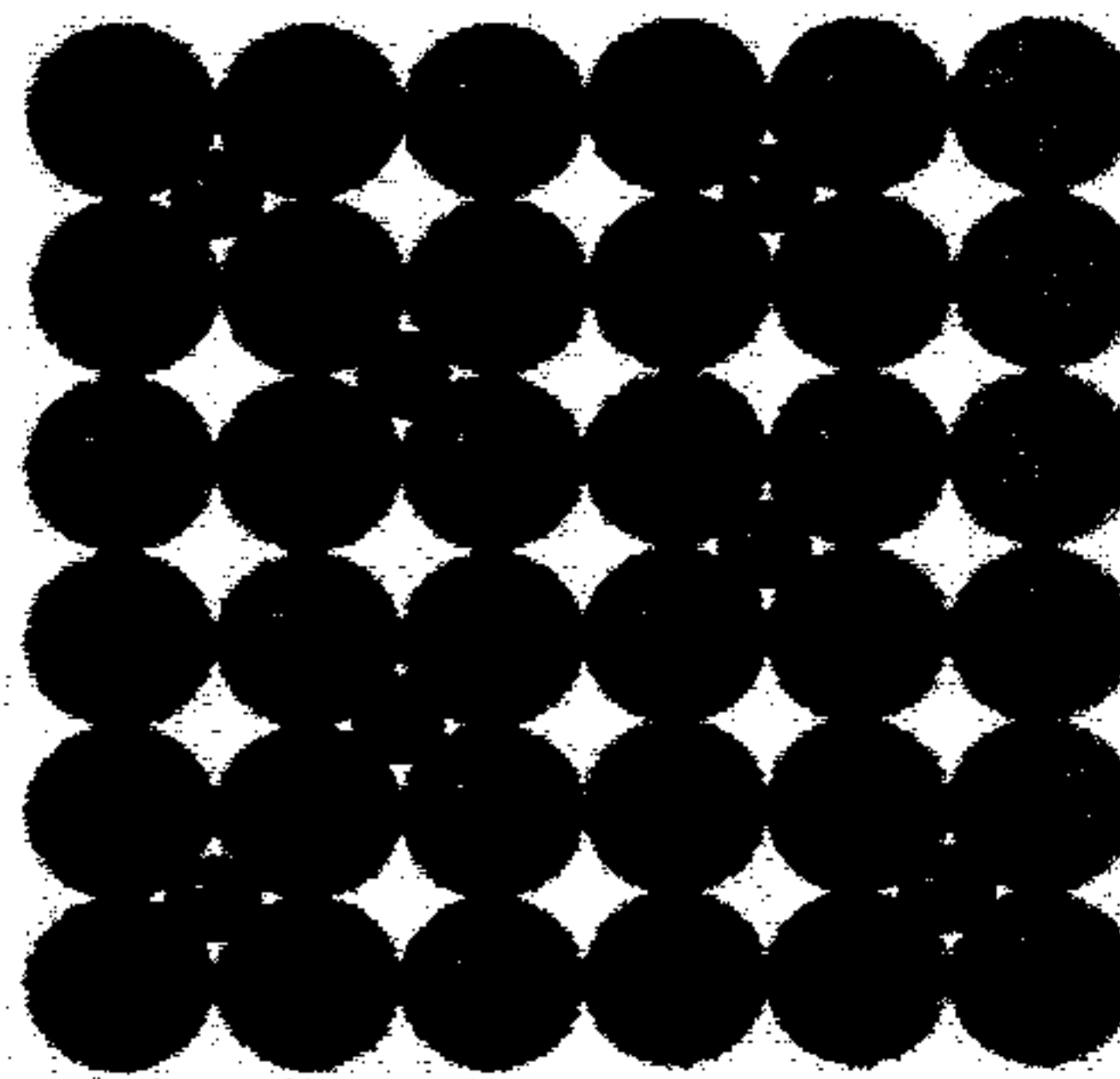
固溶体就是在固态下两种或两种以上的物质互相溶解构成的单一均匀的物质。例如, 铜镍合金就是以铜(溶剂)和镍(溶质)形成的固溶体, 固溶体具有与溶剂金属同样的晶体结构。

这种溶质原子溶入溶剂晶格而仍保持溶剂晶格类型的金属晶体叫做固溶体。

根据固溶体晶格中溶质原子在溶剂晶格中占据的位置不同, 分为置换固溶体和间隙固溶体两种。如图所示。



置换固溶体



间隙固溶体

固溶体晶格的畸变使合金强度和硬度升高, 而塑性下降, 这种现象称为固溶强化。固溶强化是提高合金机械性能的重要途径之一。

1. 置换固溶体

当溶质原子溶入溶剂中形成固溶体时，溶质原子占据溶剂点阵的阵点，或者说溶质原子置换了溶剂点阵的部分溶剂原子，这种固溶体就称为置换固溶体。金属元素彼此之间一般都能形成置换固溶体，但溶解度视不同元素而异，有些能无限溶解，有的只能有限溶解。影响溶解度的因素很多，主要取决于四个因素：a.晶体结构，b.原子尺寸，c.化学亲和力（电负性），d.原子价

影响固溶度大小的主要因素：

1)晶体结构

溶质与溶剂晶体结构相同是置换固溶体形成无限固溶体的必要条件。例如具有 fcc 结构的 Mn、Co、Ni、Cu，在 γ -Fe 中固溶度较大，而在 α -Fe 中固溶度较小。

2) 原子尺寸因素

Hume-Rothery 提出有利于大量固溶的原子尺寸条件为两组元的原子半径差不超过 15%，即

$$\Delta D = \frac{D_{\text{溶}} - D_{\text{基}}}{D_{\text{基}}} \times 100\% < 15\%$$

Fe 的原子直径 $D=2.5\text{\AA}$ ，按 $\pm 15\%$ 计算，与质量形成置换固溶体的原子直径为 $2.1\sim 2.9\text{\AA}$ 。

举例：

元素	Fe	Ni	Cr	Ti
原子直径 (\AA)	2.5	2.48	2.54	2.92
最大固溶度		无限	无限	9%

3)化学亲和力（电负性）因素

两者相差不是很大时，随电负性差值增加，固溶度增大；当相差很大时，易形成化合物。

4)电子浓度（原子价）因素

在合金中，两个组元的价电子总数(e)和两组元的原子总数(a)之比称为电子浓度，即

$$C = \frac{e}{a} = xu + (1-x)v$$

如果以一价的贵金属作溶剂，加入不同原子价的溶质元素时，当原子尺寸因素有利的条件下，溶质元素的原子价愈高，则形成固溶体的极限固溶度越小：

	以 Cu 为基				以 Ag 为基			
加入元素	Zn	Gn	Ge	As	Cd	In	Sn	Sb
化合价	2	3	4	5	2	3	4	5
固溶度	38.4	19.3	11.8	7	42	20	12	7

进一步研究表明，原子价的影响，实质上是由电子浓度决定的，见下表

II～V 族元素在铜中的极限固溶度及其对应的电子浓度

合金系	溶质元素 原子价	原子直径差 (对大直径 的比%)	实验得出的极限 固溶度 (原子%)	理论的极限固 溶度 (原子%)	电子浓度 (实验数据)
Cu-Zn	2	7.2	38.8	36	1.388
Cu-Ga	3	6.6	20.0	18	1.400

Cu-Ge	4	8.5	12.0	12	1.360
Cu-Sn	4	19.5	9.2	12	1.276
Cu-As	5	6.0	6.2	9	1.258

以原子浓度和以电子浓度表示 Zn、Ga、Ge 和 As 在 Cu 中的固溶度可见，不同溶质元素的最大固溶度所对应的电子浓度具有一定的极限值(1.36)，超过此极限值后，就不能再固熔了，将会形成另一种新相。

2.3.2. 间隙固溶体

溶质原子分布于溶剂晶格间隙而形成的固溶体称为间隙固溶体。

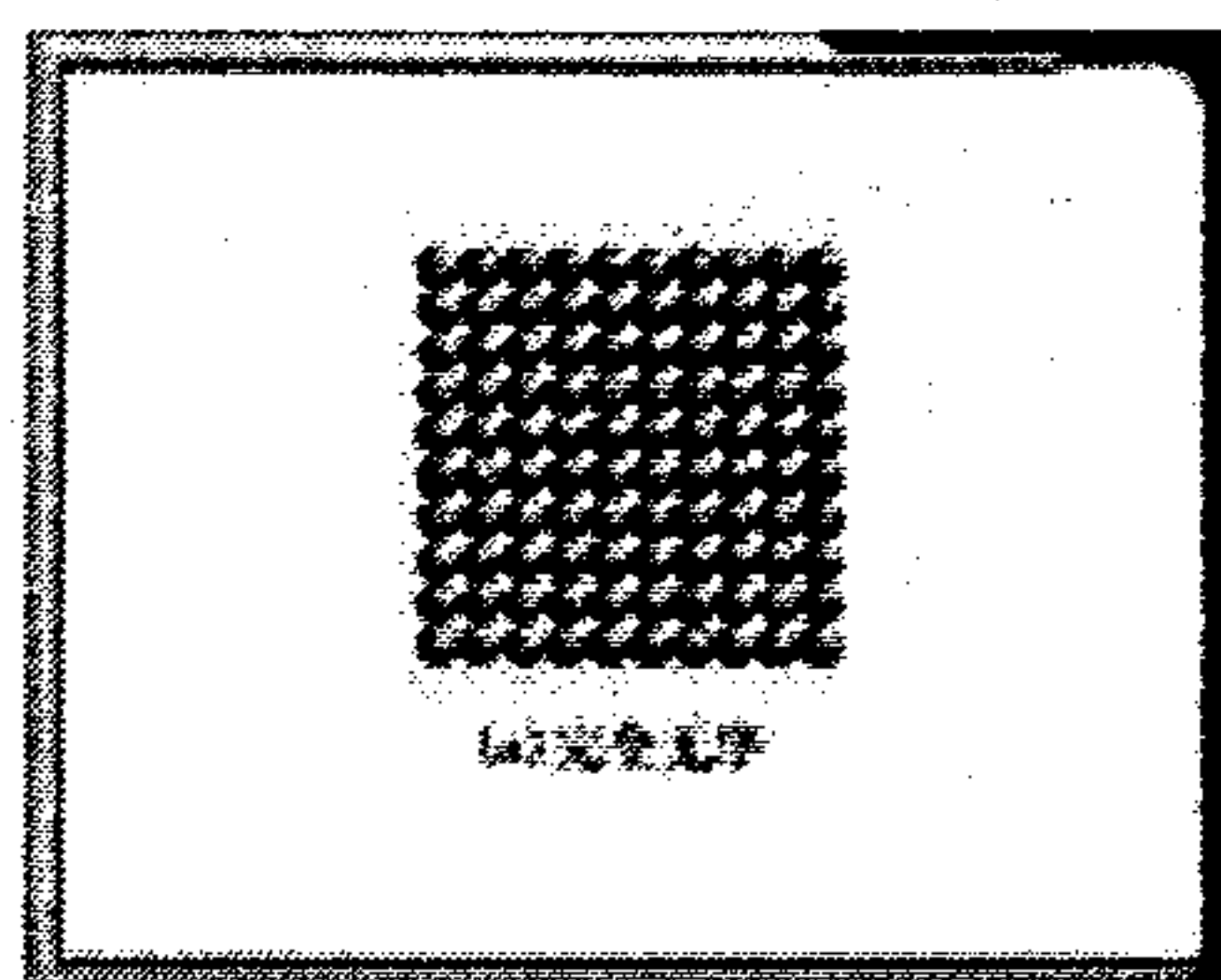
是由那些原子半径小于 0.1nm 的非金属元素溶入到溶剂金属晶体点阵的间隙中所形成的固溶体。由于只能填在晶格的间隙位置，故只能形成有限固熔体。

非金属元素是指 H(0.46 Å), N(0.71 Å), C(0.71 Å), B(0.97 Å), O(0.60 Å)。

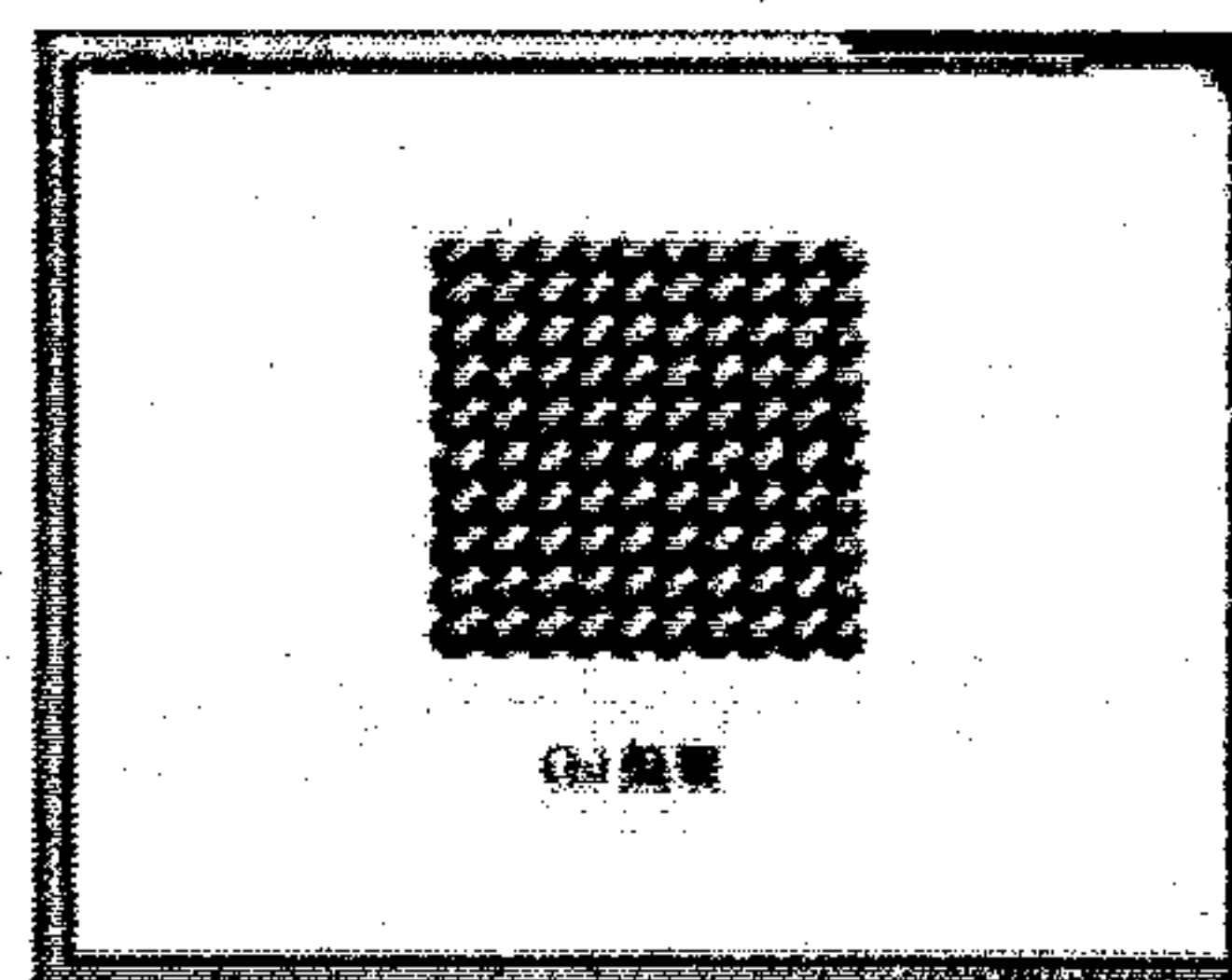
2.3.3. 有序固溶体及微观固溶体的不均匀性

事实上，完全无序的固溶体是不存在的。可以认为，在热力学上处于平衡状态的无序固溶体中，溶质原子的分布在宏观上是均匀的，但在微观上并不均匀。在一定条件下，它们甚至会呈有规则分布，形成有序固溶体。这时溶质原子存在于溶质点阵中的固定位置上，而且每个晶胞中的溶质和溶剂原子之比也是一定的。有序固溶体的点阵结构有时也称超结构。

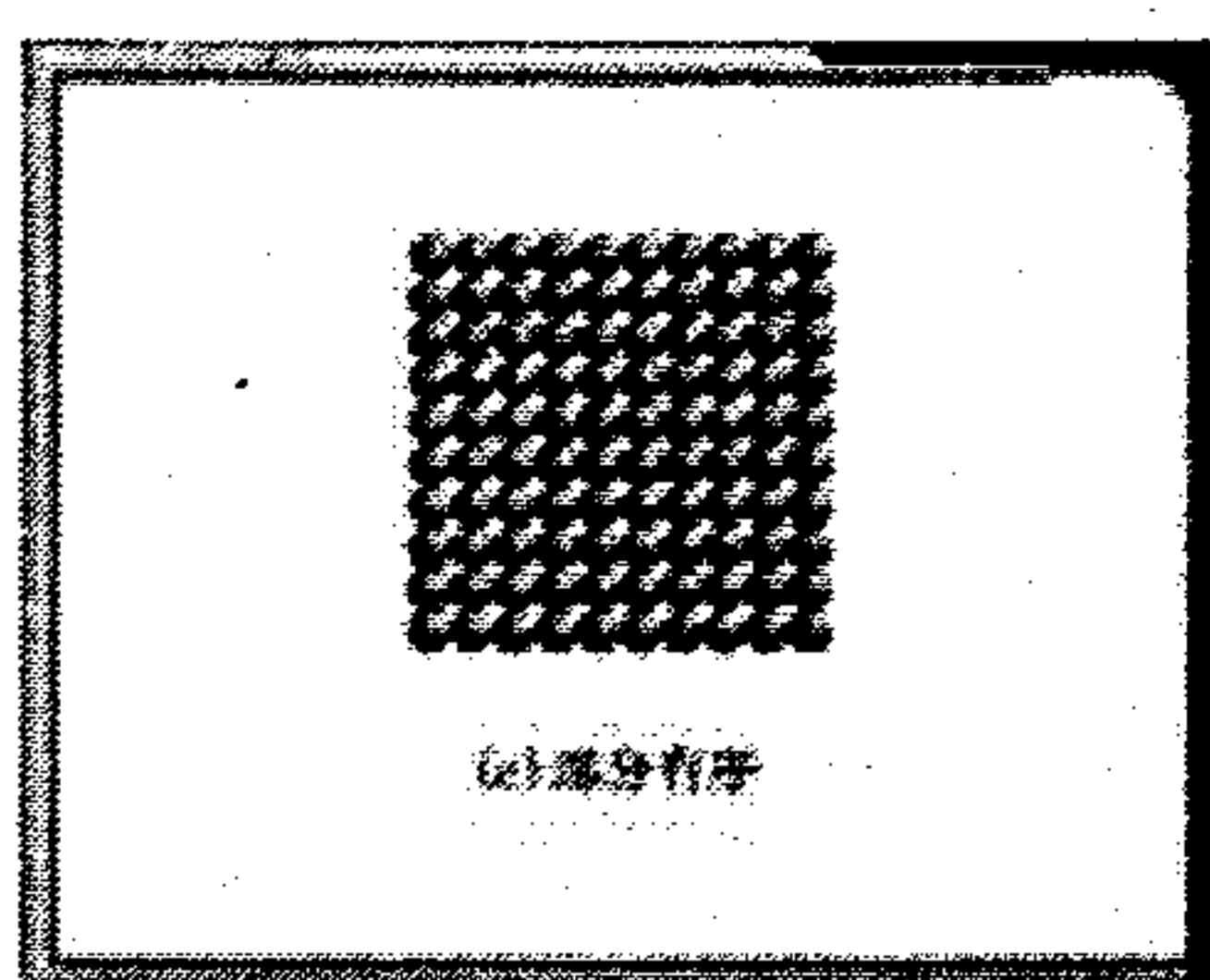
在热力学平衡状态下，固熔体的成分从宏观看是均匀的，但从微观看来溶质原子的分布是不均匀的，如下图所示：



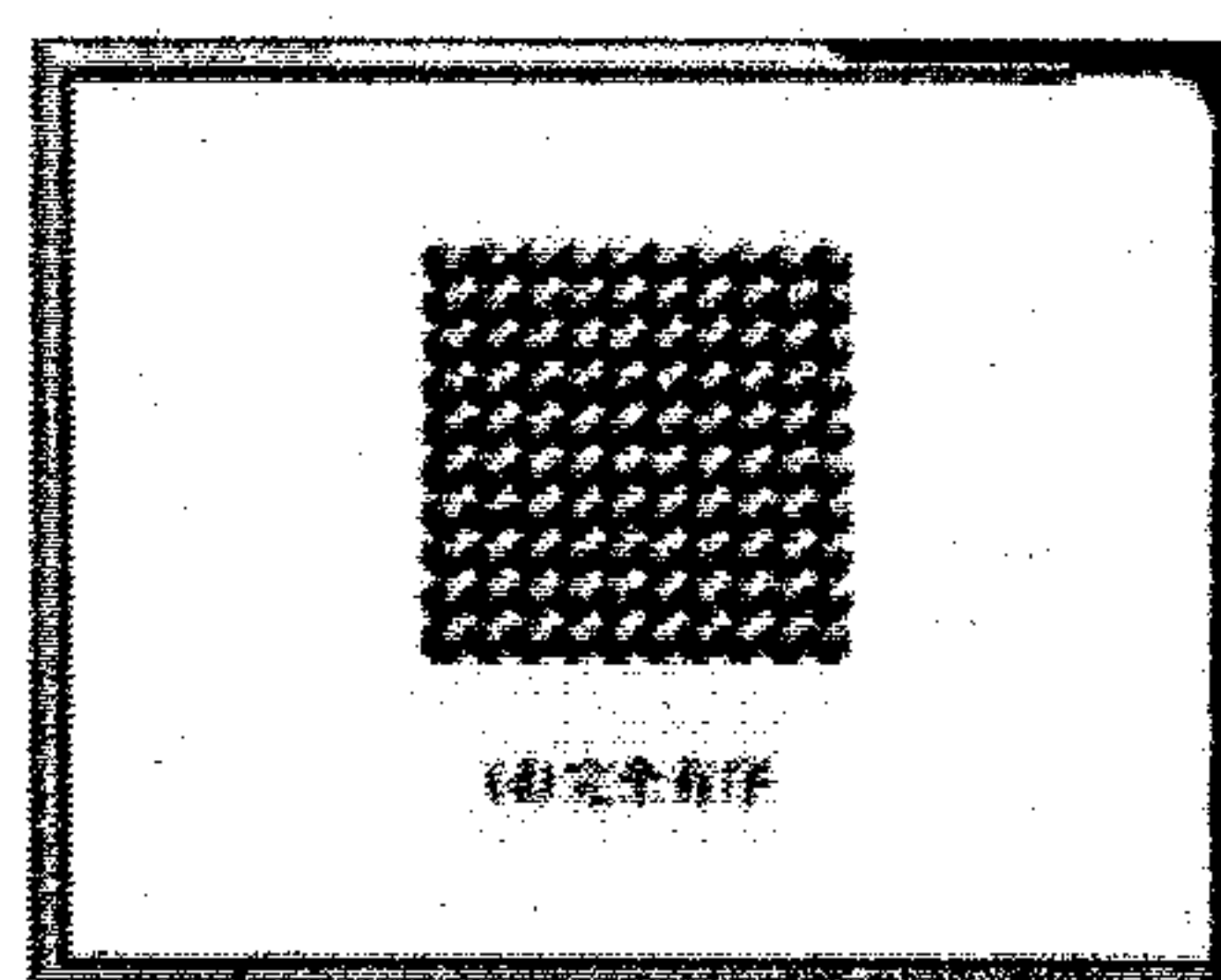
(a) 完全无序



(b) 偏聚



(c) 部分有序



(d) 完全有序

固熔体中溶质原子分布示意图

究竟成哪种分布，取决于同类原子间的结合能 (E_{AA} 、 E_{BB}) 与异类原子间结合能 (E_{AB}) 的相对大小：

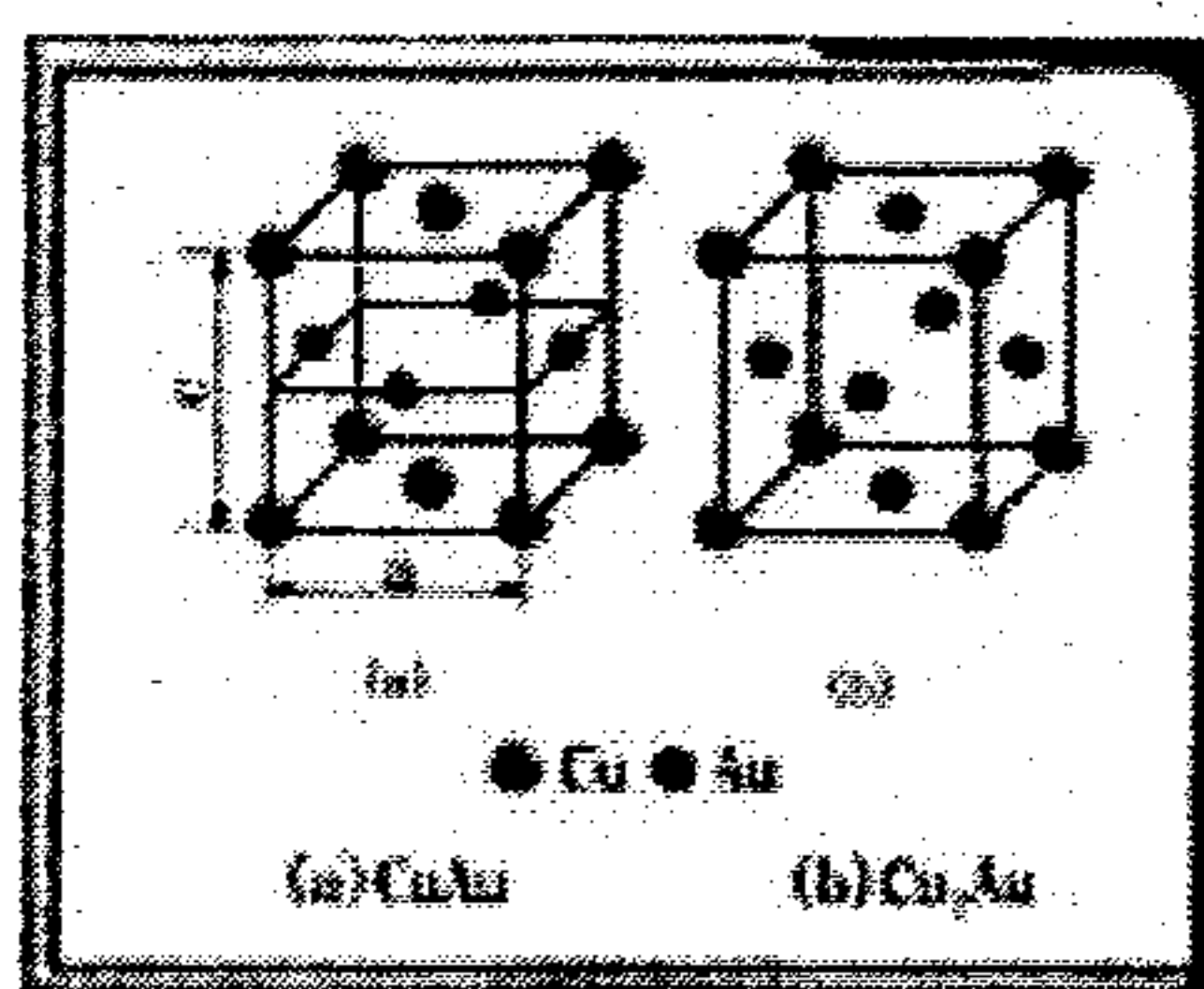
若 $E_{AA} > E_{AB}$ 时，则有同类原子的偏聚区；若 $E_{AB} > E_{AA}$ ， E_{BB} ，则溶质原子 B 在点阵中趋向于按一定规则呈有序分布。但某些合金在特定条件下（有一定的浓度、并由高温缓慢冷却时）可在整个晶体中完全呈有序分布，这种长程有序的固熔体，称为有序共同体或

超结构。

从无序或短程有序状态转变为长程有序状态的过程，称为有序转变，简称有序化。；有序固熔体的结构：

类 型	fcc	bcc	hcp
结构	AB、A ₃ B	AB、A ₃ B	AB、A ₃ B
实例	CuAu、Cu ₃ Au AlTi、CuTi	CuZn、FeAl Fe ₃ Al、Cu ₃ Al	MgCd、Mg ₃ Cd

举例：



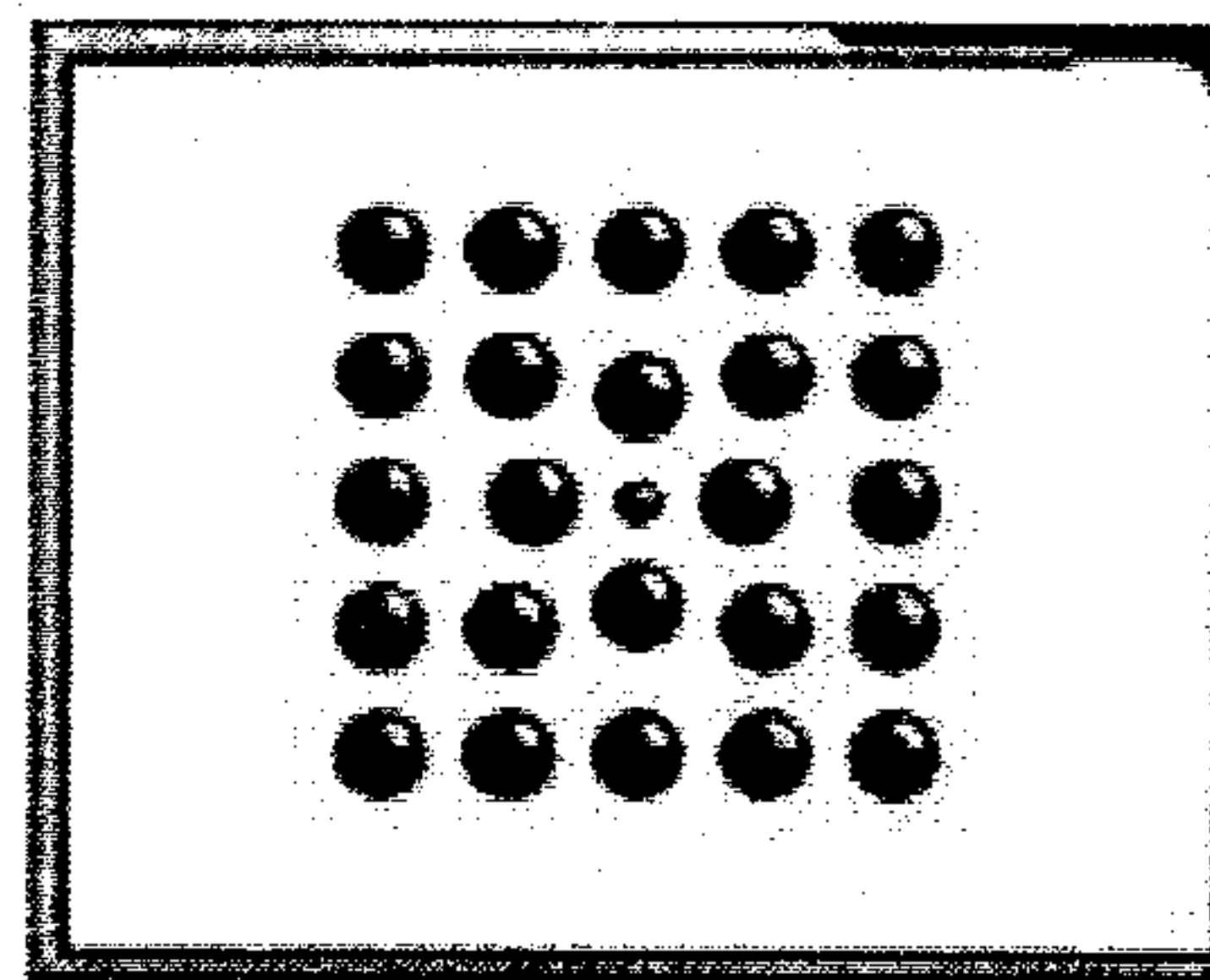
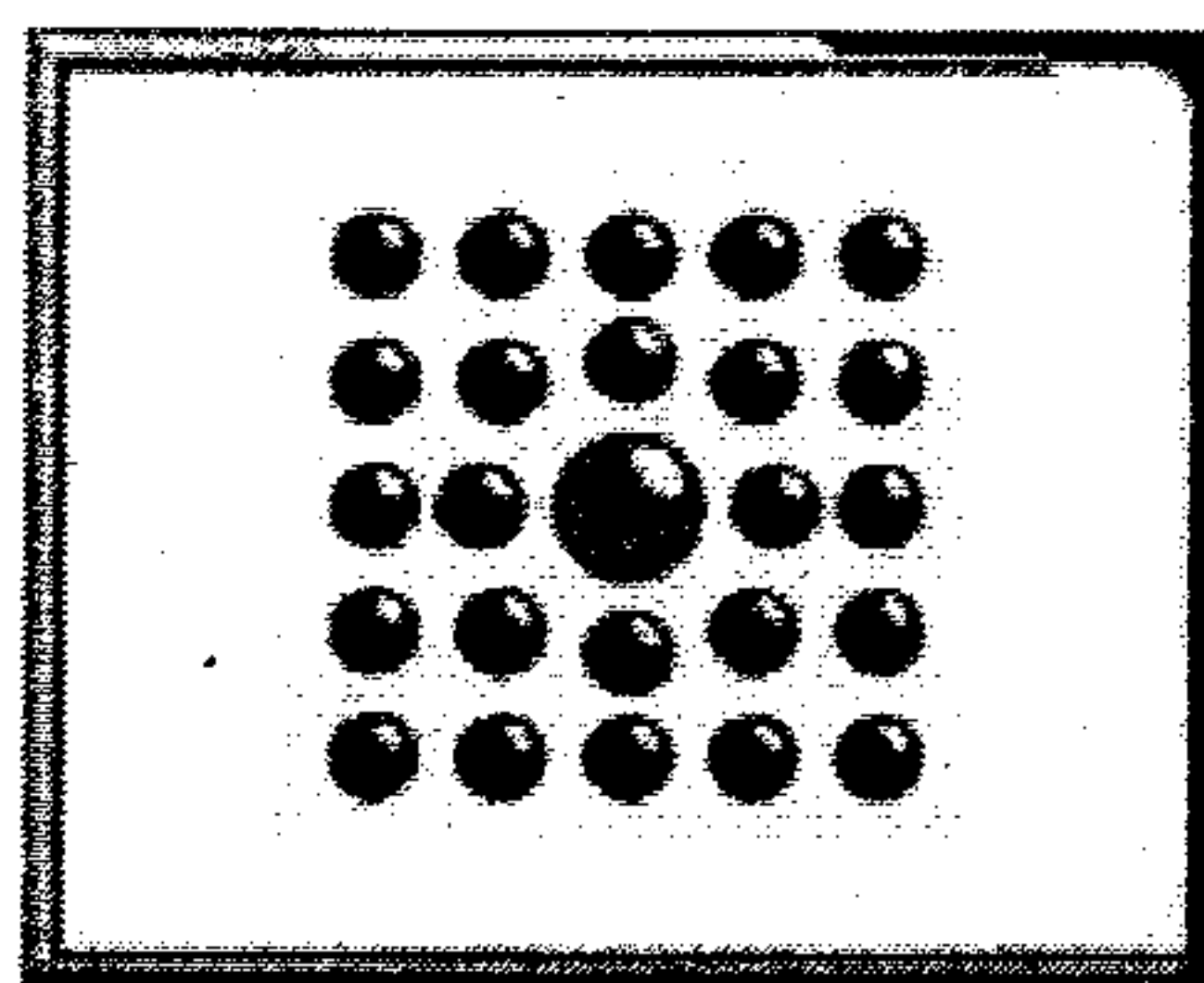
有序固熔体的晶体结构

有序化对合金性能有一定影响，如使固熔体的电阻率急剧降低；使合金硬度↑(如 CuPt 合金，无序时 HB=130，而有序化后 HB=260)， σ_s ↑等。

4. 固溶体的性质

和纯金属相比，由于溶质原子的溶入导致固溶体的点阵常数改变，产生固溶强化及力学性能、物理和化学性能产生了不同程度的变化。

结构特点：保持了溶剂的点阵类型。成分(在微观上)是不均匀的，存在原子偏聚或短程有序现象。点阵产生畸变产生固溶强化



溶质原子引起的点阵畸变

通过溶入某种元素形成固熔体即使金属强度、硬度升高的现象，称为固溶强化。这是提高合金机械性能的重要途径之一。

例如：向 Cu 中加入 0.19Ni， σ_s 可从 220 MN/m² 升至 380~400 MN/m²，HB 可从 44 升至 70 若通过冷变形获得同样的强化效果时，塑性将完全丧失。故对综合性能要求高的结构材料，都以固熔体相为基。

2.4 金属间化合物的晶体结构

2.4.1 中间相-金属间化合物

中间相可以是化合物，也可以是以化合物为基的固溶体（第二类固溶体或称二次固溶

体

中间相通常可用化合物的化学分子式表示。大多数中间相中原子间的结合方式属于金属键与其他典型键（如离子键、共价键和分子键）相混合的一种结合方式。因此，它们都具有金属性

金属与金属，或金属与类金属之间所形成的化合物称为金属间化合物。由于它们常处在相同的中间位置上，故又称中间相。

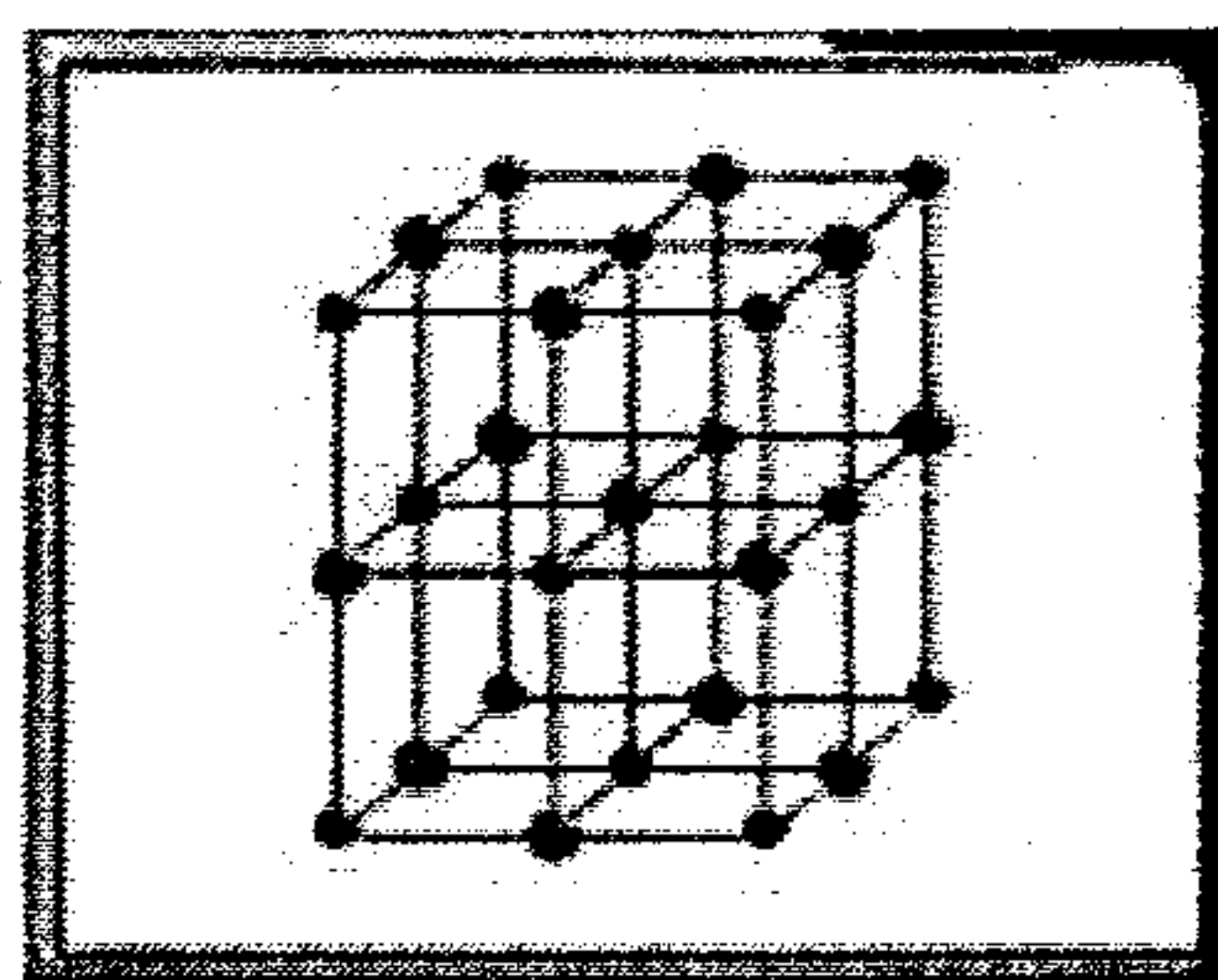
化合物对金属材料的性能影响很大。许多金属间化合物的熔点和硬度很高，它对提高合金的强度、硬度、耐热性和耐磨性作用很大，但也有些化合物熔点低、脆性大，由于它们的存在而导致合金变脆，故应避免。还有一些具有特殊物理化学性质的金属化合物，如超导材料 Nb_3Sn 、核反应堆材料 Zr_3Al 、记忆合金 NiTi 等，这些都是科学技术发展所需要的新型材料。因此，近几十年来，对金属间化合物的研究进行了大量工作，积累了丰富的实验资料，对金属化合物的形成理论进行了许多探讨，认为影响金属化合物的形成及结构的主要因素，也包括电负性、电子浓度和原子尺寸等。

下面对三类金属间化合物的形成规律及特点分别进行讨论。

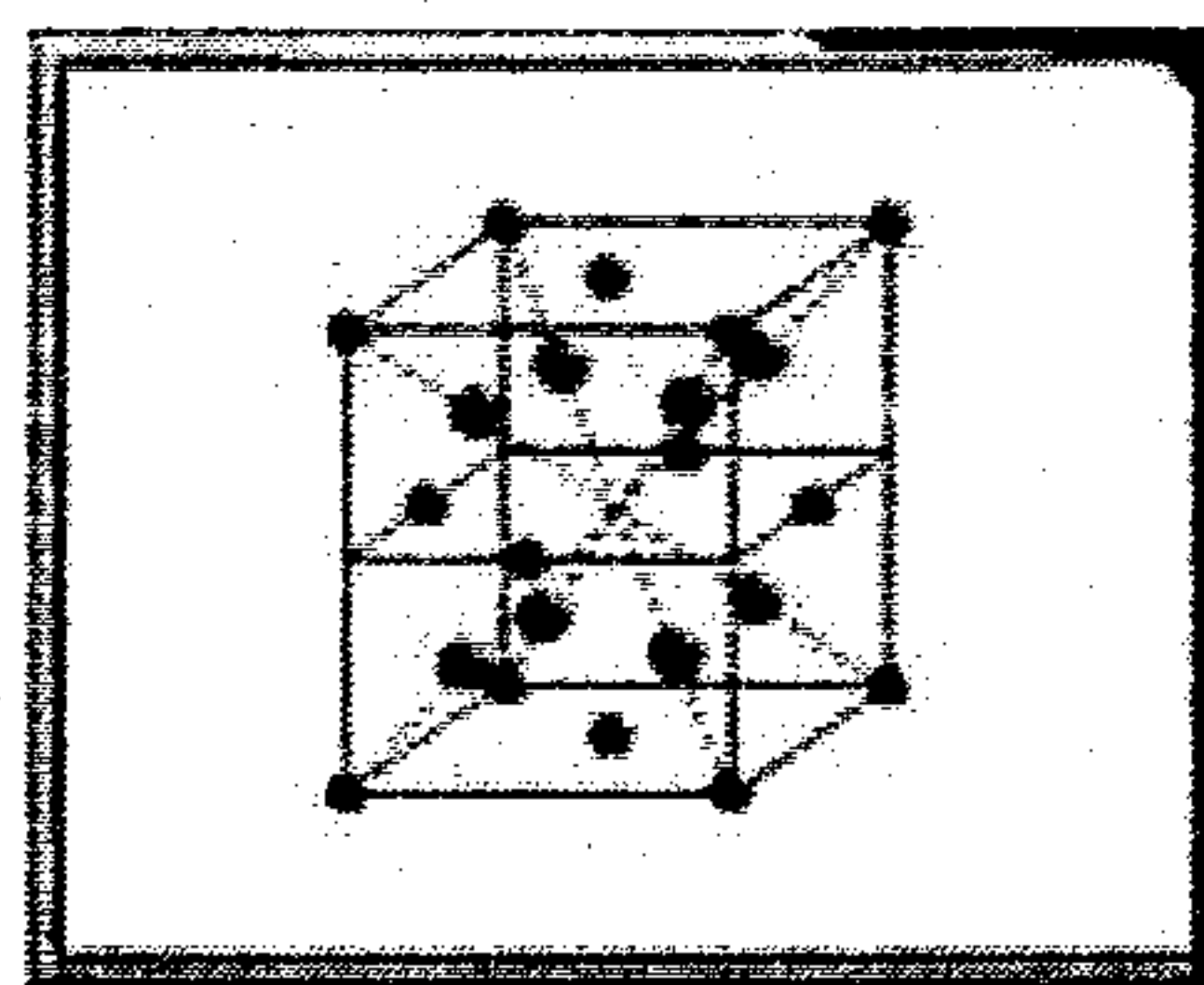
1. 正常价化合物

正常价化合物是指符合原子价规则的化合物。

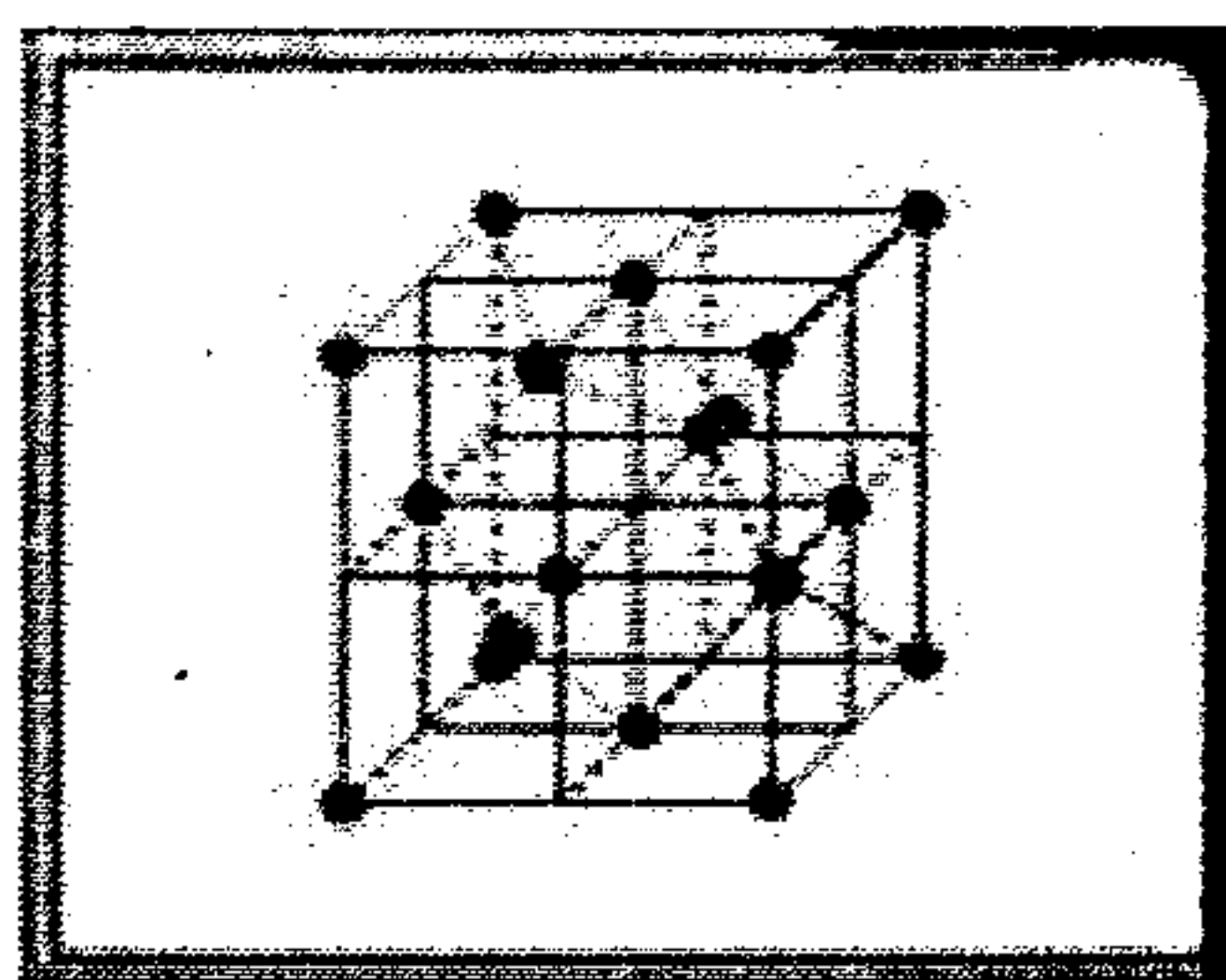
特点：① 有一定成分，可用化学分子式表示，如 Mg_2Si 。一般表示为 AB 、 $\text{AB}_2(\text{A}_2\text{B})$ 。② 有独特的晶体结构，一般与 NaCl 和 CaF_2 结构相同。若为 AB 型化合物，具有 NaCl 型结构。若为 AB_2 型化合物，具有 CaF_2 结构。③ 硬而脆。若弥散分布时，可作为强化相。



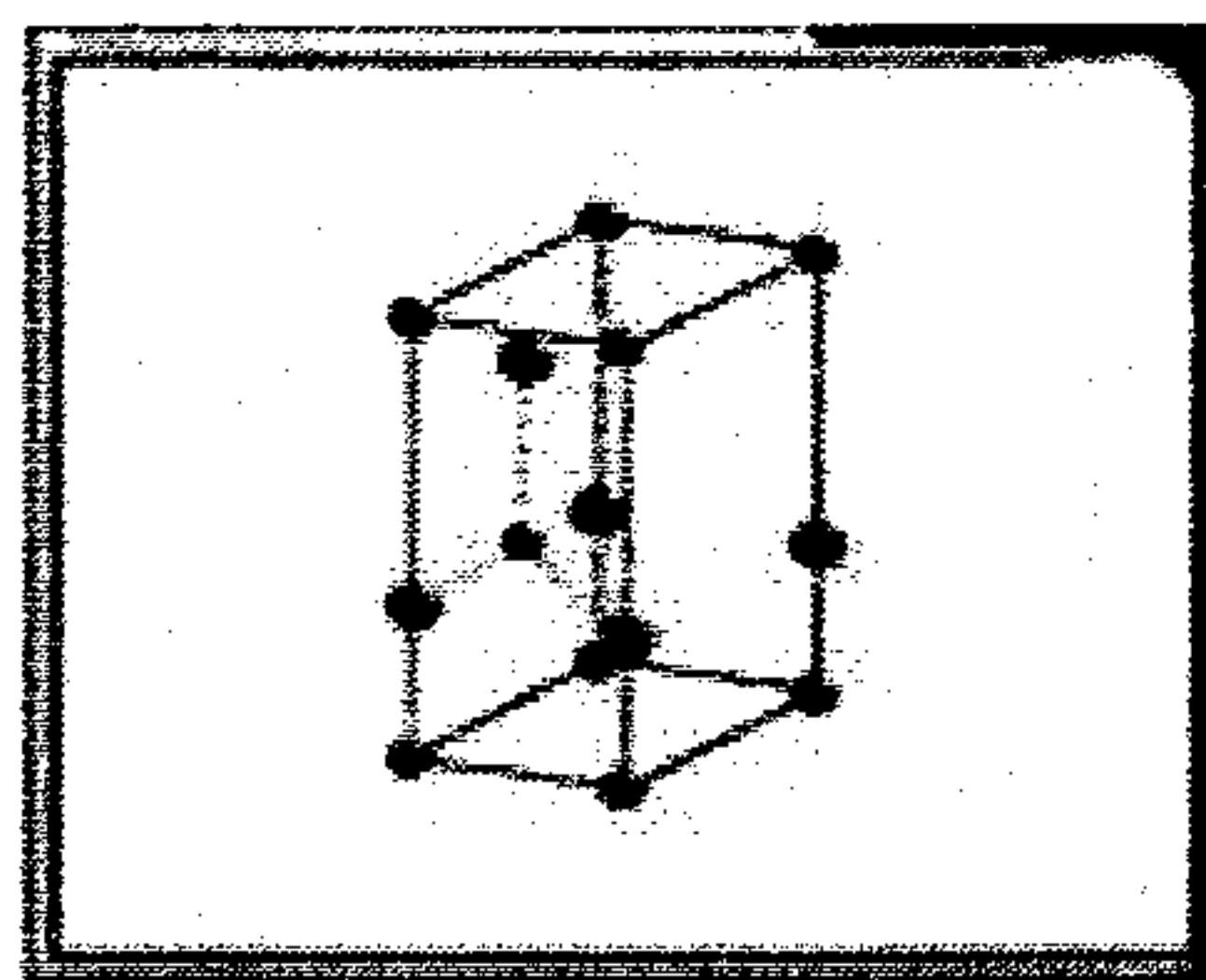
NaCl



CaF_2



闪锌矿



硫锌矿

几种正常价化合物的晶胞

形成条件：由周期表上相距较远、电负性差值较大的元素组成。即由金属元素与

$\text{IVA} (\text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})$

$\text{VA} (\text{N}, \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi})$

$\text{VIA} (\text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te})$

族的非金属、类金属元素组成。

2. 电子化合物

形成条件：以过渡族金属和 $\text{IB} (\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au})$ 元素为一方，与



特点:

① 不符合原子价规律,具有一定的电子浓度,对应于一定的晶格类型,不同于组成它的组元。

如

Cu_5Sn 、 $CuZn$ $C=3/2$ 时,多为体心立方结构,称为 β 相

$Cu_{31}Sn_8$ 、 Cu_5Zn_8 $C=21/13$ 时,复杂立方结构,称为 γ 相

Cu_3Sn 、 $CuZn_3$ $C=7/4=21/12$ 时,密排立方结构,称为 ϵ 相

② 可以溶解组成它的元素,形成以电子化合物为基的固溶体。

③ 有明显的金属特性(多为金属键结合)

④ 有无序 \longleftrightarrow 有序转变

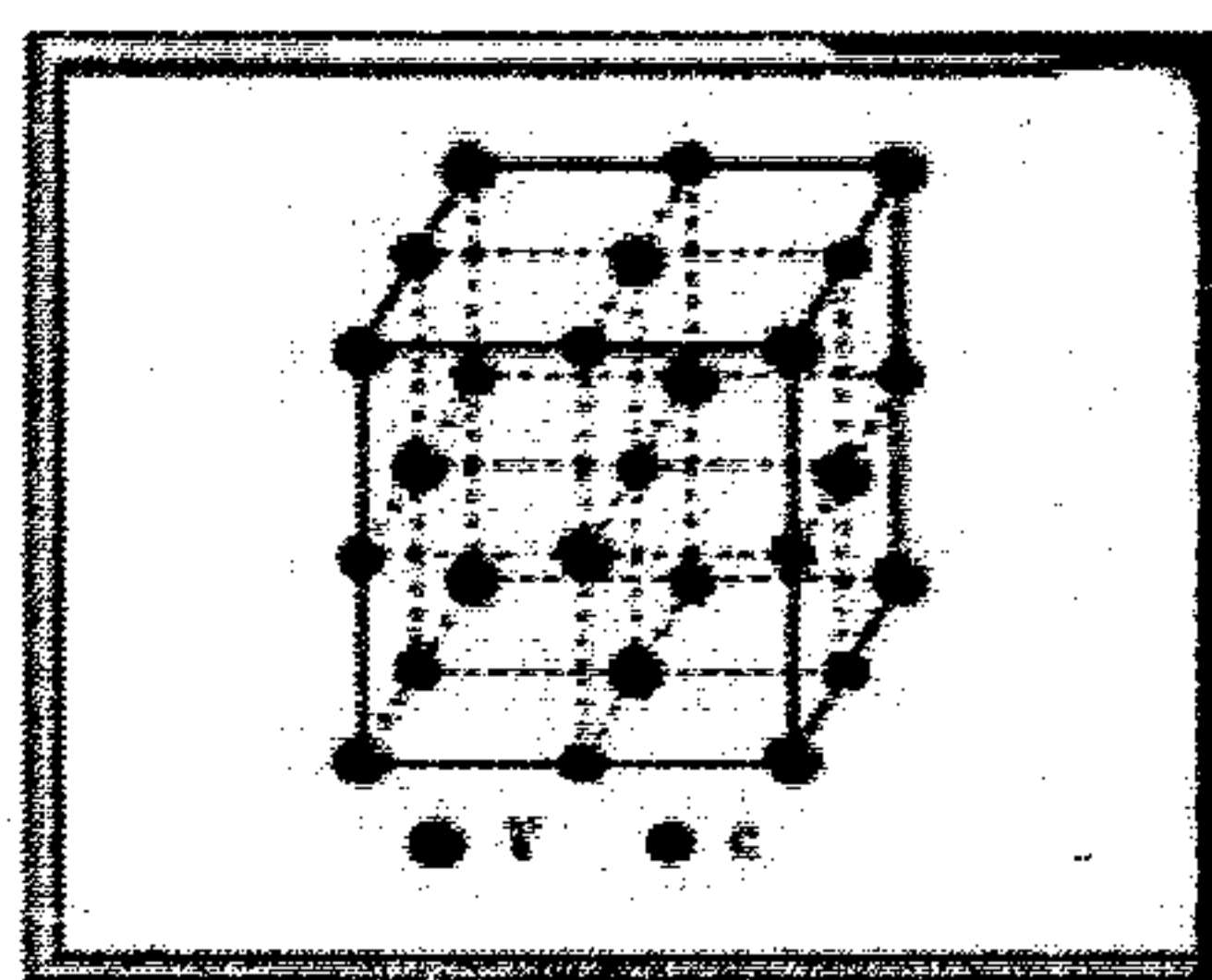
人们把具有一定的电子浓度值而结构同或密切相关的相称为电子相。

3. 原子尺寸因素化合物

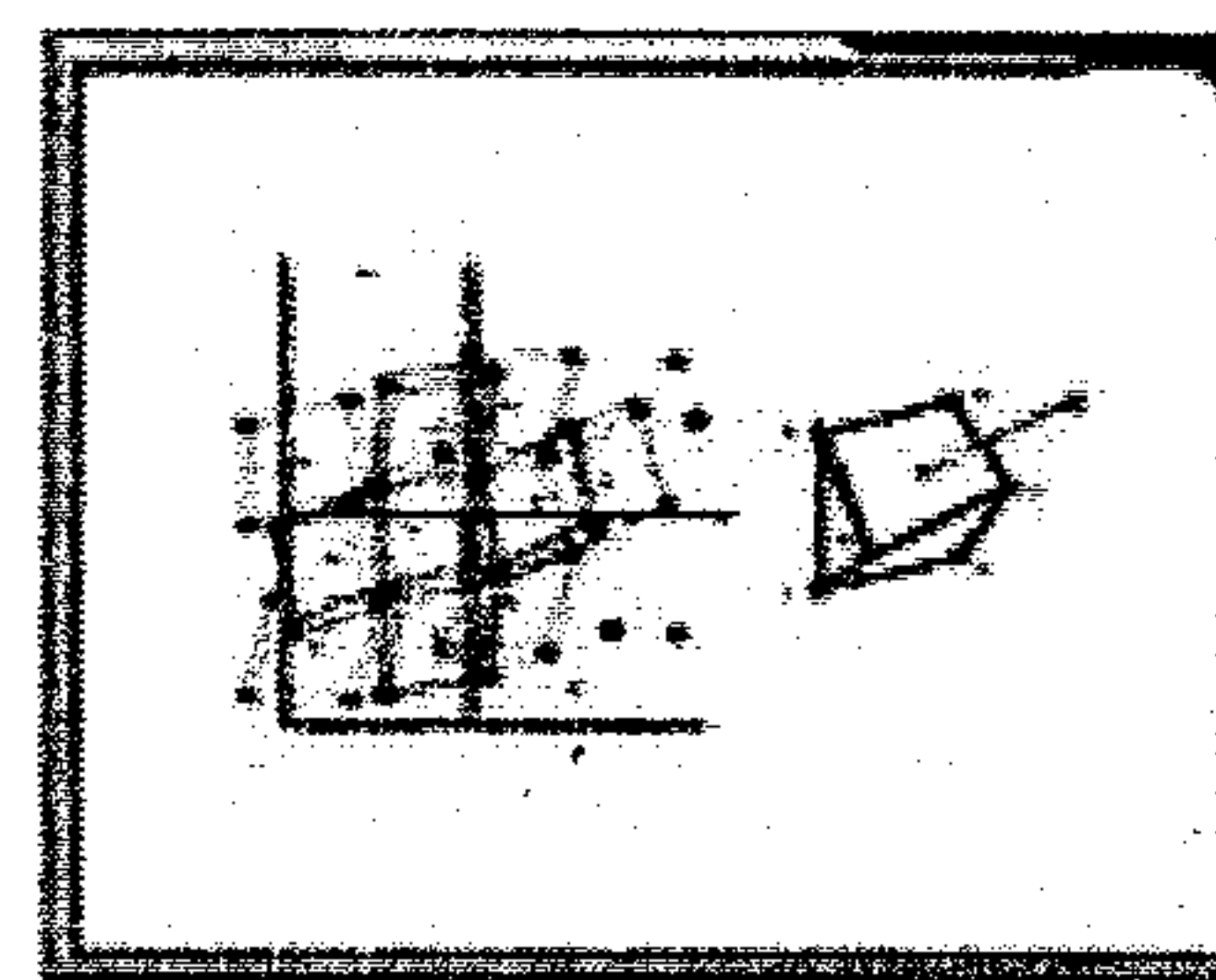
(i) 间隙相和间隙化合物

它是由过渡族金属与 C、N、H、B 等原子半径较小的非金属元素形成的金属化合物。根据化合物中组元的原子半径比及其结构特征,可分为简单间隙化合物和复杂间隙化合物两类:

分类	简单间隙化合物	复杂间隙化合物
原子尺寸	$r_{\text{非}}/r_{\text{金}} < 0.59$	$r_{\text{非}}/r_{\text{金}} > 0.59$
晶体结构	具有简单(常见的)晶体结构(如 VC)	具有复杂晶体结构(如 Fe_3C)
实例	Fe_4N 、VN WC、VC	Fe_3C 、 $Cr_{23}C_6$ Cr_7C_3
特点	具有高熔点、高硬度	
	WC 2867°C HV 1730 WC 3410°C HV 2850	Fe_3C 1227°C HV 1000
应用	高熔点合金中的重要组成相; 制造硬质合金等	铁磁合金中的重要组成相



VC 晶体结构



渗碳晶胞的投影图

(ii) 拓扑密堆相

晶体结构符合拓扑学规律, 两种大小不同的原子构成的高密度和高配位数合金. 拓扑密堆相是由大小不同的原子适当配合, 得到全部或主要是四面体间隙的复杂结构. 其空间利用率及配位数均很高, 由于具有拓扑学的特点, 故称之为拓扑密堆相, 简称 TCP 相,

TCP相种类很多, 常见的Laves相、 α 相、 σ 相及P相、Cr₃Si相等

2.5 硅酸盐结构

2.5.1 岛状结构

当一个个 SiO_4^{4-} 四面体通过与其它正离子连接在一起时, 就形成了岛状的硅酸盐结构。

2.5.2 双四面体结构单元

双四面体结构单元: 当硅酸盐中的 SiO_4^{4-} 四面体不是孤立存在, 而是通过共用一个或更多的 O^{2-} 离子而连接在一起。

2.5.3 环状结构

环状结构单元: 当每个 SiO_4^{4-} 四面体有两个顶角的氧离子为相邻两个四面体共有时, 就会形成环状单元。

2.5.4 链状结构

链状结构单元: 环状结构单元包含无穷多的四面体, 形成无限伸长的直链状。

2.5.5 层状结构

层状结构单元: 当每个 SiO_4^{4-} 四面体同一个平面 3 个顶角的氧离子分别为 3 个相邻四面体所共有时, 就会形成层状结构单元。

2.5.6 硅酸盐结构特点

- (1) 构成硅酸盐晶体的基本结构单元 $[\text{SiO}_4]$ 四面体。Si-O-Si 键是一条夹角不等的折线, 一般在 145° 左右。
- (2) $[\text{SiO}_4]$ 四面体的每个顶点, 即 O^{2-} 离子最多只能为两个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体所共用。
- (3) 两个相邻的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体之间只能共顶而不能共棱或共面连接。
- (4) $[\text{SiO}_4]$ 四面体中心的 Si^{4+} 离子可部分地被 Al^{3+} 所取代。

表 2-5 硅酸盐晶体结构类型与 Si/O 比的关系

结构类型	$[\text{SiO}_4]^{4-}$ 共用 O^{2-} 数	形状	络阴离子	Si/O	实例
岛状	0	四面体	$[\text{SiO}_4]^{4-}$	1: 4	镁橄榄石 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ 镁铝石榴石 $\text{Al}_2\text{Mg}_3[\text{SiO}_4]_3$
组群状	1	双四面体	$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$	2: 7	硅钙石 $\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$
	2	三节环	$[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$	1: 3	蓝锥矿 $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$
		四节环	$[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$	1: 3	斧石 $\text{Ca}_2\text{Al}_2(\text{Fe}, \text{Mn})\text{BO}_3[\text{Si}_4\text{O}_{12}](\text{OH})$
		六节环	$[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$	1: 3	绿宝石 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$
链状	2	单链	$[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$	1: 3	透辉石 $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$
	2, 3	双链	$[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$	4: 11	透闪石 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$
层状	3	平面层	$[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$	4: 10	滑石 $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$
架状	4	骨架	$[\text{SiO}_2]^0$	1: 2	石英 SiO_2
			$[\text{AlSi}_3\text{O}_8]^{-}$		钾长石 $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$
			$[\text{AlSiO}_4]^{-}$		方钠石 $\text{Na}[\text{AlSiO}_4] \cdot 4/3\text{H}_2\text{O}$

2.6非晶态固体结构

非晶体：质点（原子、离子、分子）在三维空间的无规则排列。

晶体：长程、短程都有序。

非晶体：短程有序、长程无序。

2.6.1 非晶态合金的性能

1)力学性能：非晶合金的力学性能主要表现为高强度、高断裂韧性、低的拉伸塑性和较好的压缩、弯曲塑性。

2)物理性能：非晶合金一般具有高的电阻率、小的电阻温度系数、优良的磁学性能，包括软磁性能和硬磁性能。如 Nd-Fe-B 非晶合金经部分晶化处理后是重要的永磁材料。

3)化学性能：许多非晶态合金具有极佳的抗腐蚀性，这是由于其结构的均匀性，不存在晶界、位错、沉淀相。以及在凝固结晶过程产生的成分偏析等能导致局部电化学腐蚀的因素。

2.6.2 玻璃的概念和通性

1. 冷却方法

将熔体慢速冷却，相变成晶体。

将熔体快速冷却，变成玻璃体。

2. 玻璃的通性

1) 各向同性：玻璃内部的折射率、导电性、硬度、热膨胀系数等性能具有各向同性。

2) 介稳性：能量不是最低态，具有晶化的倾向，但常温速度缓慢，所以，玻璃处于介稳态。

3) 渐变性：熔融态向玻璃态的转变没有固定的玻璃化温度。

4) 连续性：物理、化学性质随温度连续变化。

2.6.3 玻璃的结构

1. 微晶学说

1) 玻璃结构是一种不连续的原子集合体，即无数“微晶”分散在无定形介质中；

2) “微晶”的化学性质和数量取决于玻璃的化学组成，可以是独立原子团或一定组成的化合物和固溶体等微观多相体，与该玻璃物系的相平衡有关；

3) “微晶”不同于一般微晶，而是晶格极度变形的微小有序区域，在“微晶”中心质点排列较有规律，愈远离中心则变形程度愈大；

4) 从“微晶”部分到无定形部分的过渡是逐步完成的，两者之间无明显界线。

优点：强调玻璃结构的不均匀性、不连续性及有序性等特征，成功地解释了玻璃折射率在加热过程中的突变现象。尤其是发现微观不均匀性是玻璃结构的普遍现象后，微晶学说得到更为有力的支持。

缺点：对玻璃中“微晶”的大小与数量尚有异议。微晶大小根据许多学者估计波动在 0.7~2.0nm 之间，含量只占 10% ~20%，0.7~2.0nm 只相当于 2~1 个多面体作规则排列，而且还有较大的变形，所以不能过分夸大微晶在玻璃中的作用和对性质的影响。微晶的化学成分还没有得到合理的确定。

2. 无规则网络学说

玻璃的结构与相应的晶体结构相似，同样形成连续的三维空间网络结构。但玻璃的网络与晶体的网络不同，玻璃的网络是不规则的、非周期性的，因此玻璃的内能比晶体的内能要大。由于玻璃的强度与晶体的强度属于同一个数量级，玻璃的内能与相应晶体的内能相差并不多，因此它们的结构单元（四面体或三角体）应是相同的，不同之处在于排列的周期性。

如石英玻璃和石英晶体的基本结构单元都是硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ ，各硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 都通过顶点连接成为三维空间网络。但在石英晶体中硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 有着严格的规则排列；而在石英玻璃中，硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]$ 的排列是无序的，缺乏对称性和周期性的重复。

优点：强调了玻璃中离子与多面体相互间排列的均匀性、连续性及无序性等方面结构特征。这可以说明玻璃的各向同性、内部性质的均匀性与随成分改变时玻璃性质变化的连续性等基本特性。

缺陷：近年来，随着实验技术的进展，积累了愈来愈多的关于玻璃内部不均匀的资料，例如首先在硼硅酸盐玻璃中发现分相与不均匀现象，以后又在光学玻璃和氟化物与磷酸盐玻璃中均发现有分相现象。用电子显微镜观察玻璃时发现在肉眼看来似乎是均匀一致的玻璃，实际上都是由许多从 $0.01\sim 0.1\mu\text{m}$ 的各不相同的微观区域构成的。

2.7 高分子材料结构

高分子材料是以有机高分子化合物为主要组分材料。包括人工合成的和天然的两大类。高分子结构的层次如下：

高聚物结构

2.7.1 高分子链状结构

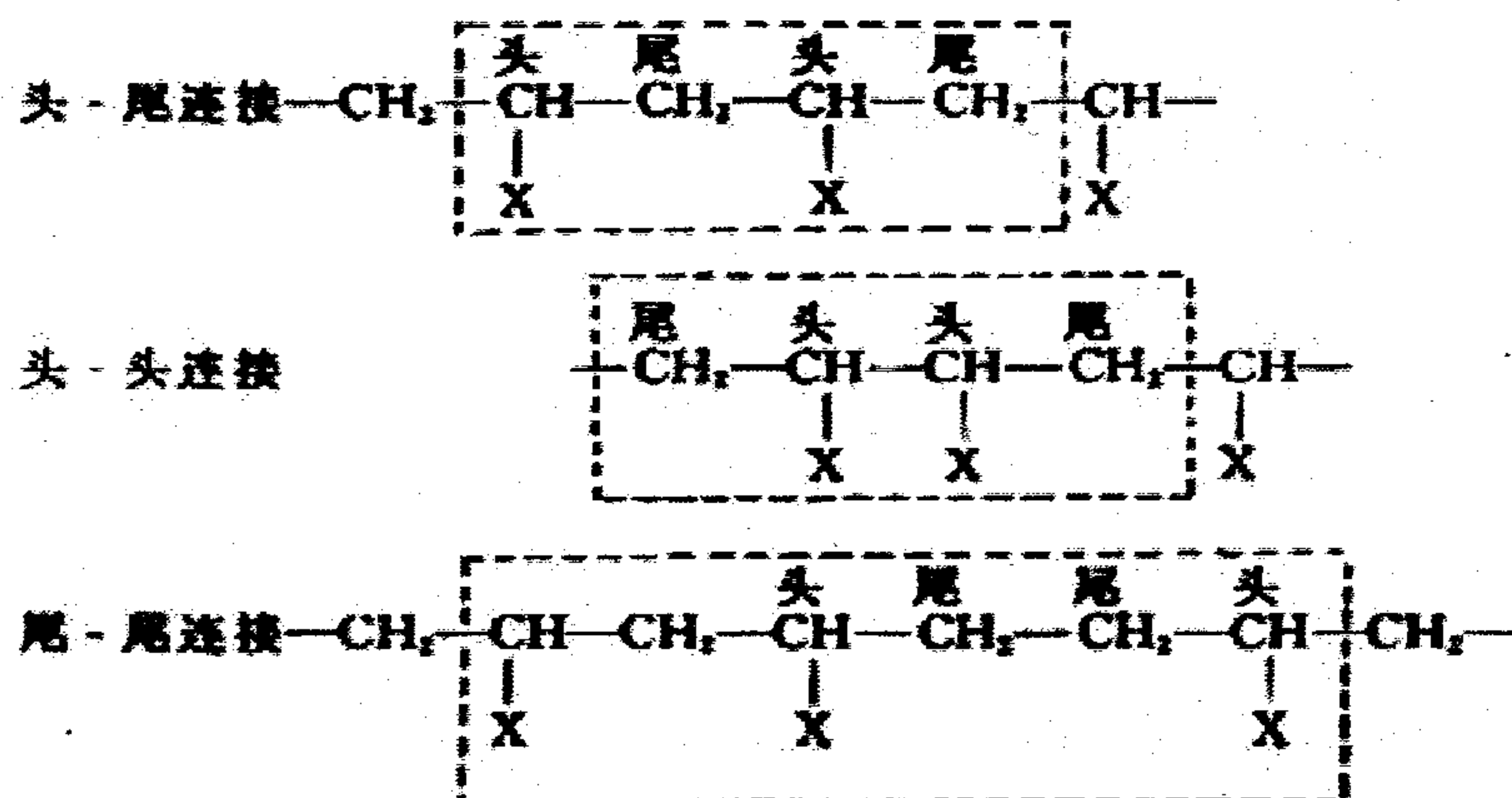
1. 高分子链结构单元化学组成：

碳链高分子： $-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-$

杂链高分子： $-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-$

元素有机高分子： $-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-$

2. 高分子链结构链接方式：头—尾连接；头—头连接；尾—尾连接



3. 高分子链结构单元空间构型

4. 高分子链的几何形状：

支化——指链状高分子上出现分支。

交联——指链状高分子之间联接成网络。

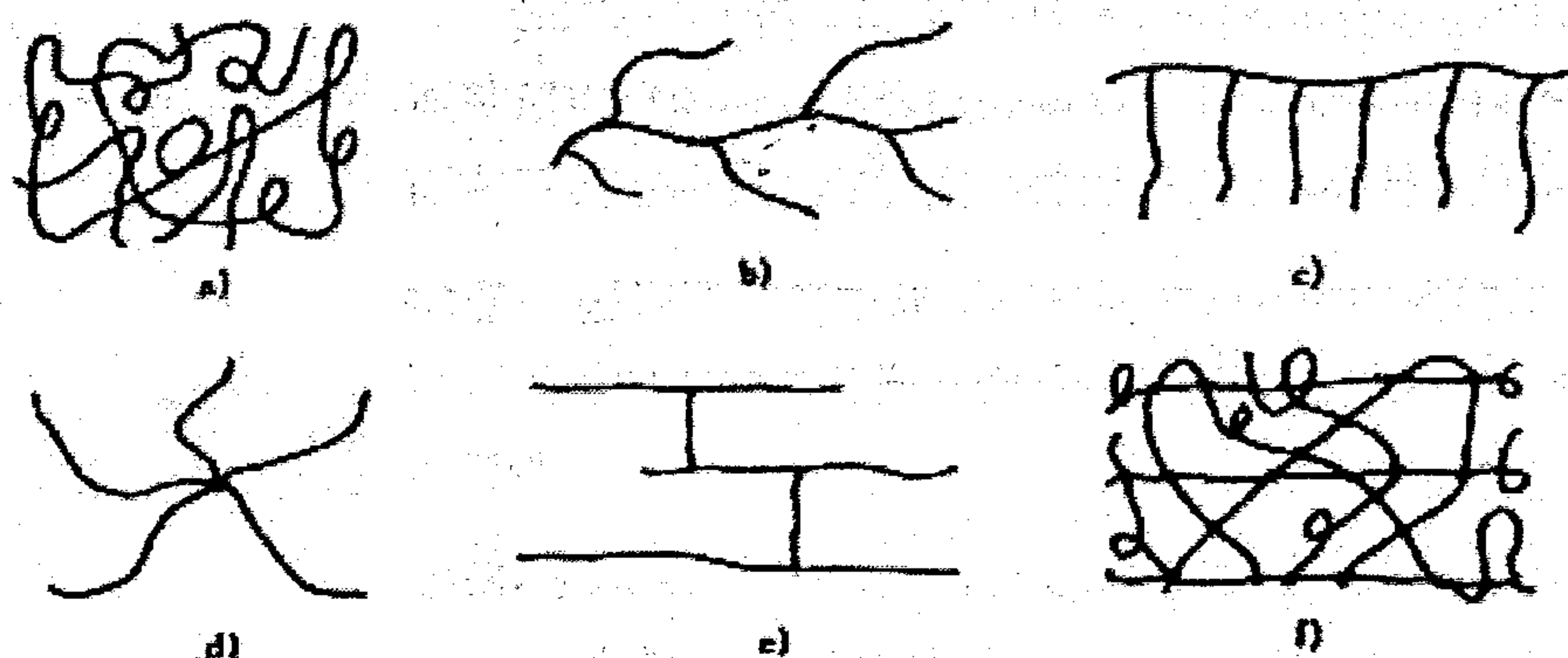


图 3-5 高分子链的结构形态

a) 线型 b) 支化 c) 梳形 d) 星形 e) 交联 f) 体型

5. 高分子链的构象及柔顺性

构象——由于绕C—C单键内旋转而成的空间排列。

柔顺性——有构象变化获得不同卷曲程度的特性。

2.7.2 高分子聚集态结构

1. 聚合物晶态结构；聚合物非晶态结构

2. 玻璃化温度 T_g : 当一块玻璃冷却到熔点温度以下时, 在某一温度范围内它仍是塑性的, 但冷却到某个温度时, 发生玻璃硬化, 此温度即 T_g .

聚合物的结晶度与玻璃化温度 T_g :

(1) 结晶度

线型、支化型和交联少的网状高分子聚合物固化时可以结晶, 但由于分子链运动较困难, 不可能完全的结晶。所谓结晶度就是结晶的程度。

(2) 分子结构对结晶能力的影响

线型聚合物的结晶能力受分子结构等因素的影响:

- 1) 结构简单、规整性高、对称性好的高分子容易结晶。
- 2) 等规聚合物结晶能力强。
- 3) 缩聚物都能结晶。
- 4) 高分子链的支化不利于结晶

2.8 固体的电子能带结构理论

1. 能带概念的建立

- (1) 当原子紧密堆积结合成晶体时, 能量相近的各能级的原子轨道发生重叠, 但只有最外层的原子轨道重叠的程度最大, 电子共有化特征最显著, 形成的能带较宽;
- (2) 内层电子的原子轨道相互重叠程度较小, 与单个原子中的能级差不多。因此可以认为晶体中的电子兼有原子轨道的运动和共有化轨道的运动的状态;
- (3) 原子内层能级上一般都填满了电子, 当这些能级转变为能带中的共有化状态时, 能级状态的总数并未改变, 所形成的能带也是填满电子的;
- (4) 原子外层的能级原来可能填满电子, 也可能未填满电子。因而它们转变为共有化的能带时, 可以形成满带 (全部填满电子), 也可以是半满带 (部分填满电子)。

2. 能带的有关概念

- ①能带: 在允许电子存在的一定能量范围内准连续分布的电子能级;
- ②能隙: 各能带之间存在的间隔, 不允许电子存在, 故也称作禁带, 其宽度用符号 E_g 表示;
- ③满带: 一个能带的全部能级都被电子占据;

④空带：与满带相反，整个能带的能级都未填电子；

⑤价带：相应价电子填充的能带称作价带；

⑥导带：近毗邻价带之上的空带，可以接受从价带跃迁的电子，起到导电作用，故称其为导带。

2.8.1 绝缘体

考虑如下图所示的一种固体，它有许多电子能带，其间有一定的禁带，固体中的电子占用最低的能级，普通的电场不能提供电子越过禁带到达导带所需的能量，在这种情况下就没有导电性，这种材料称为绝缘体。有满带和空带，其间有禁带相隔， $E_g > 3.0\text{eV}$

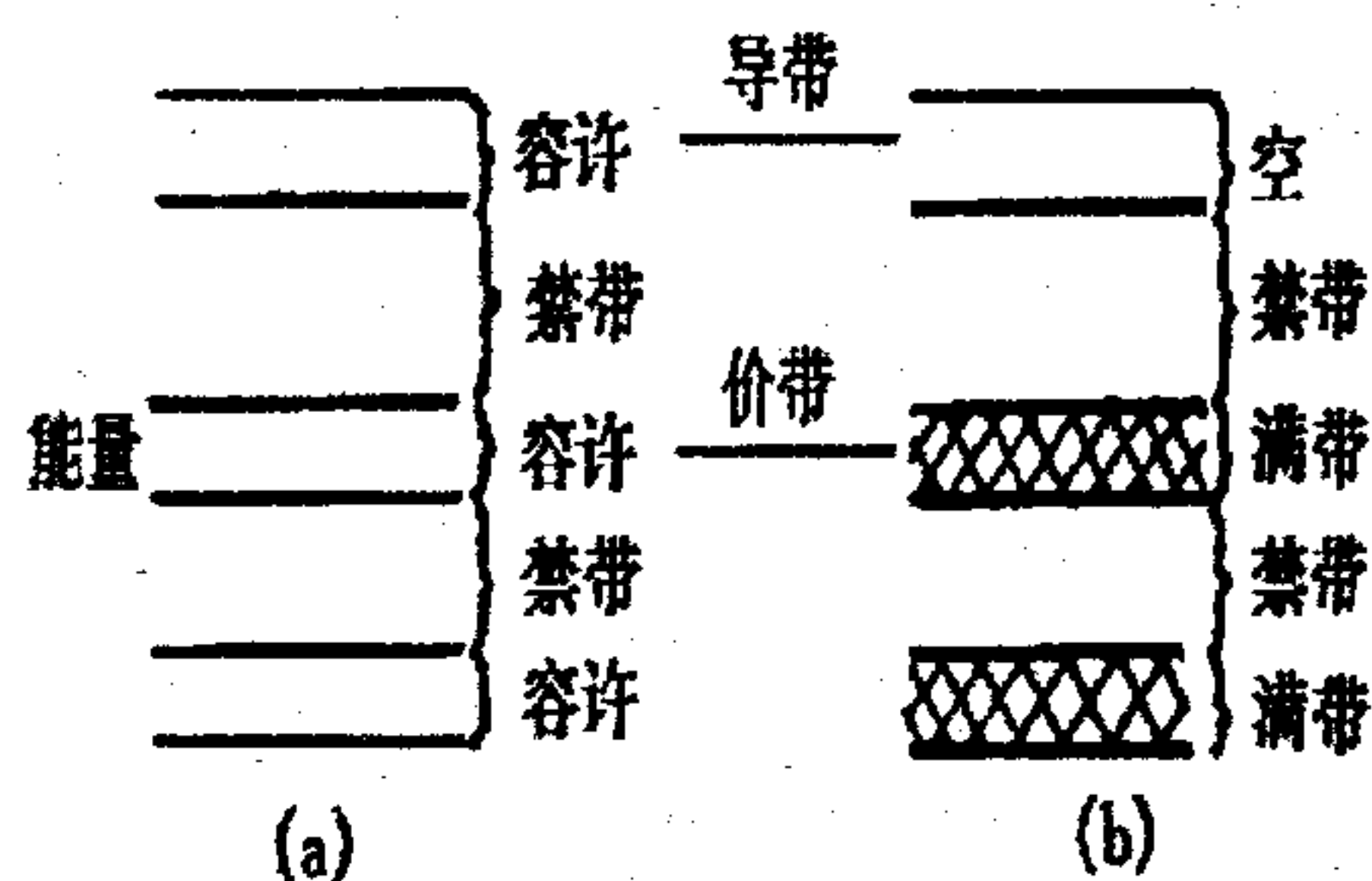


图 绝缘体中的能级

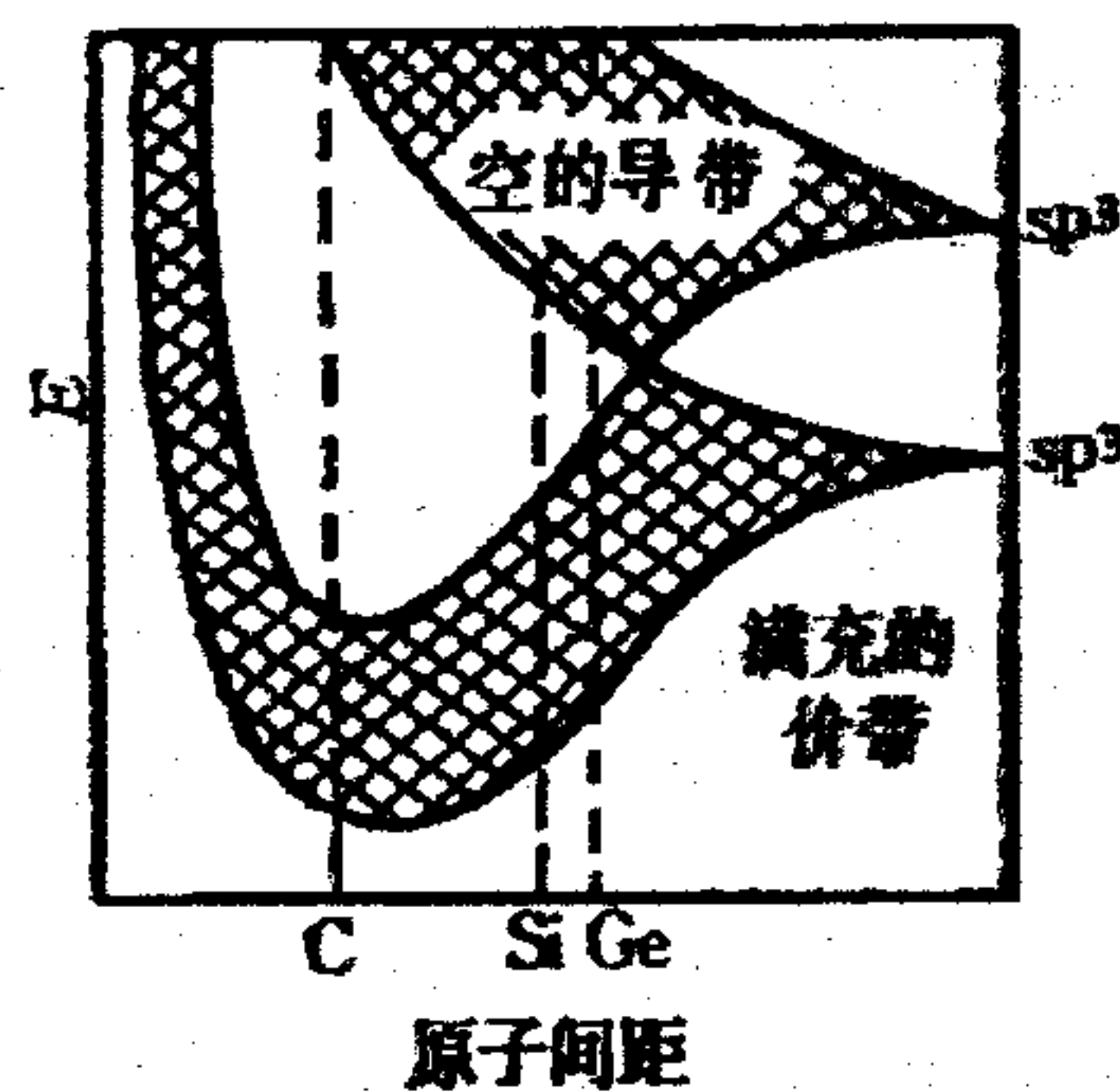


图 金刚石 (C)、Si 和 Ge 的能带结构

2.8.2 导体

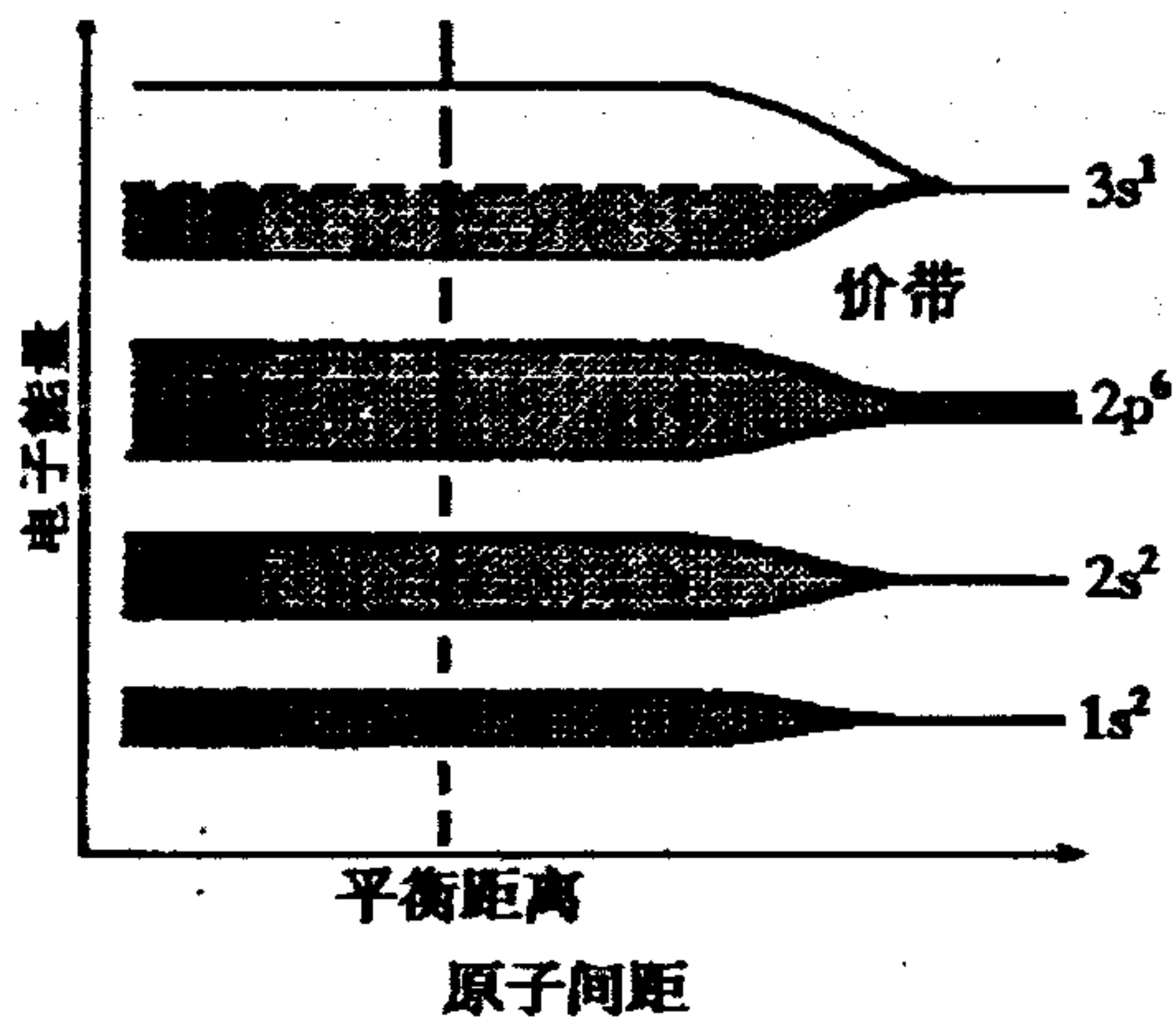


图 金属钠的能带结构

1) 碱金属导体

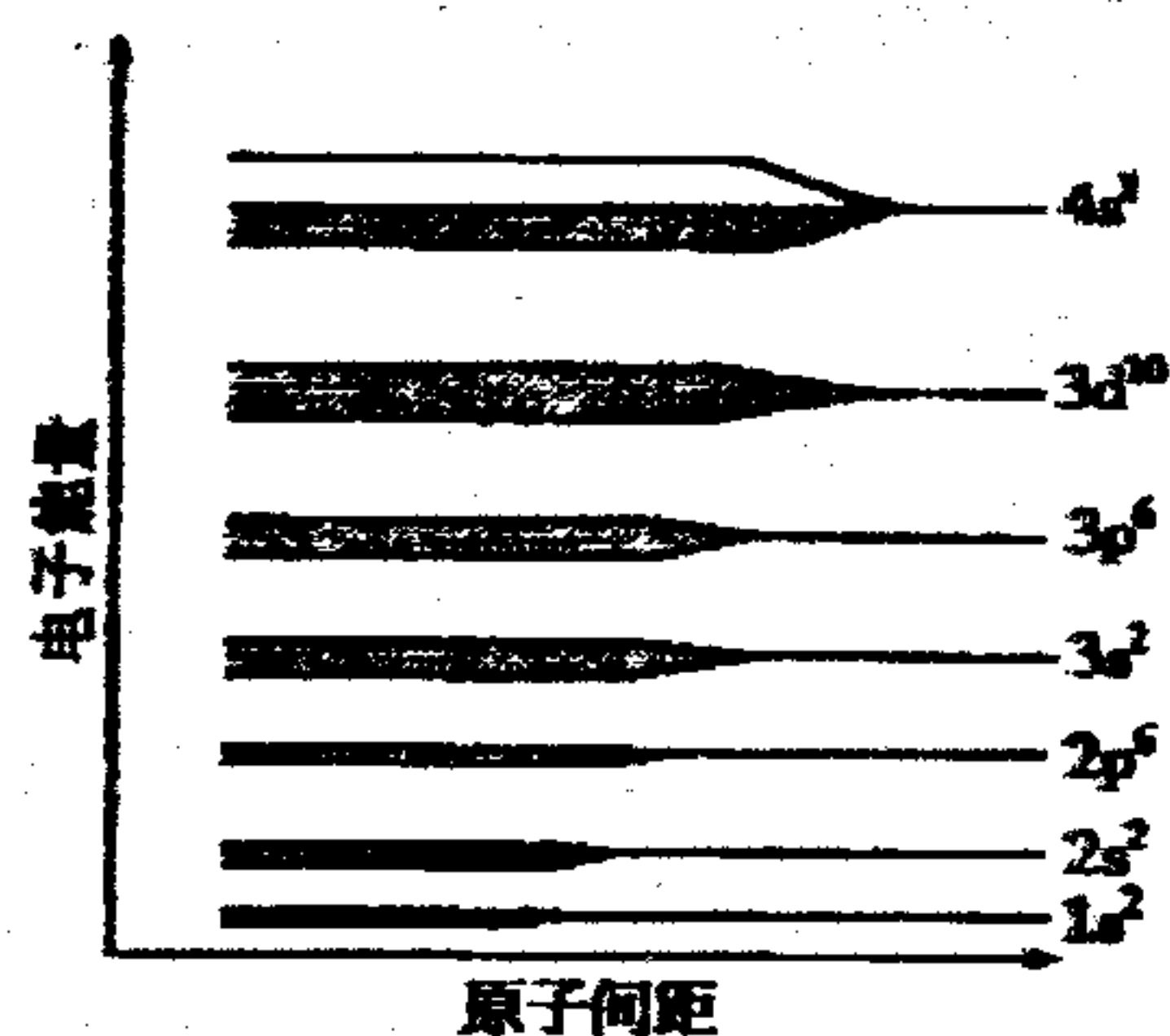


图 金属 Cu 的能带结构

2) 贵金属导体

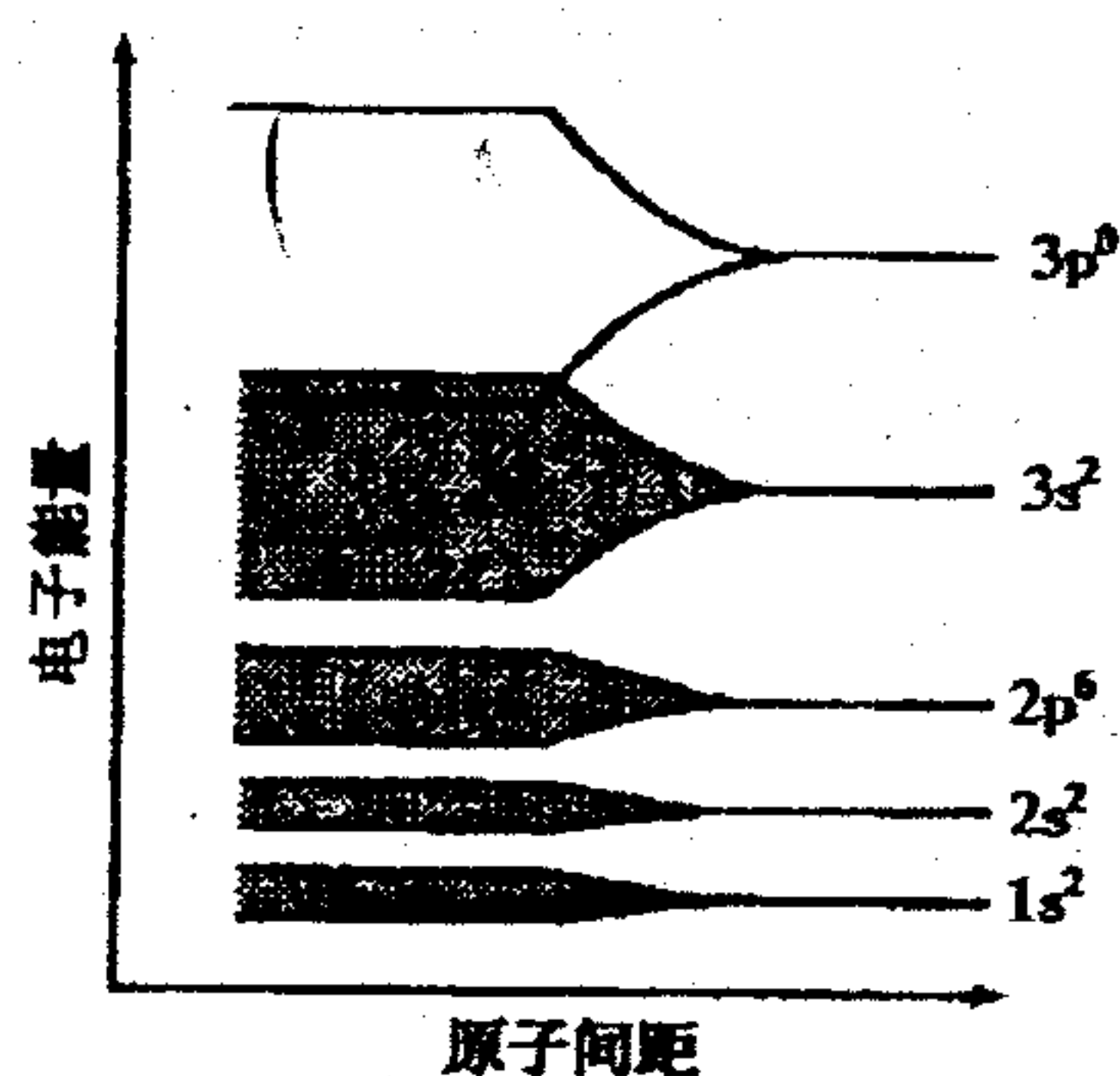


图 碱土金属 Mg 的能带结构

3) 碱土金属导体

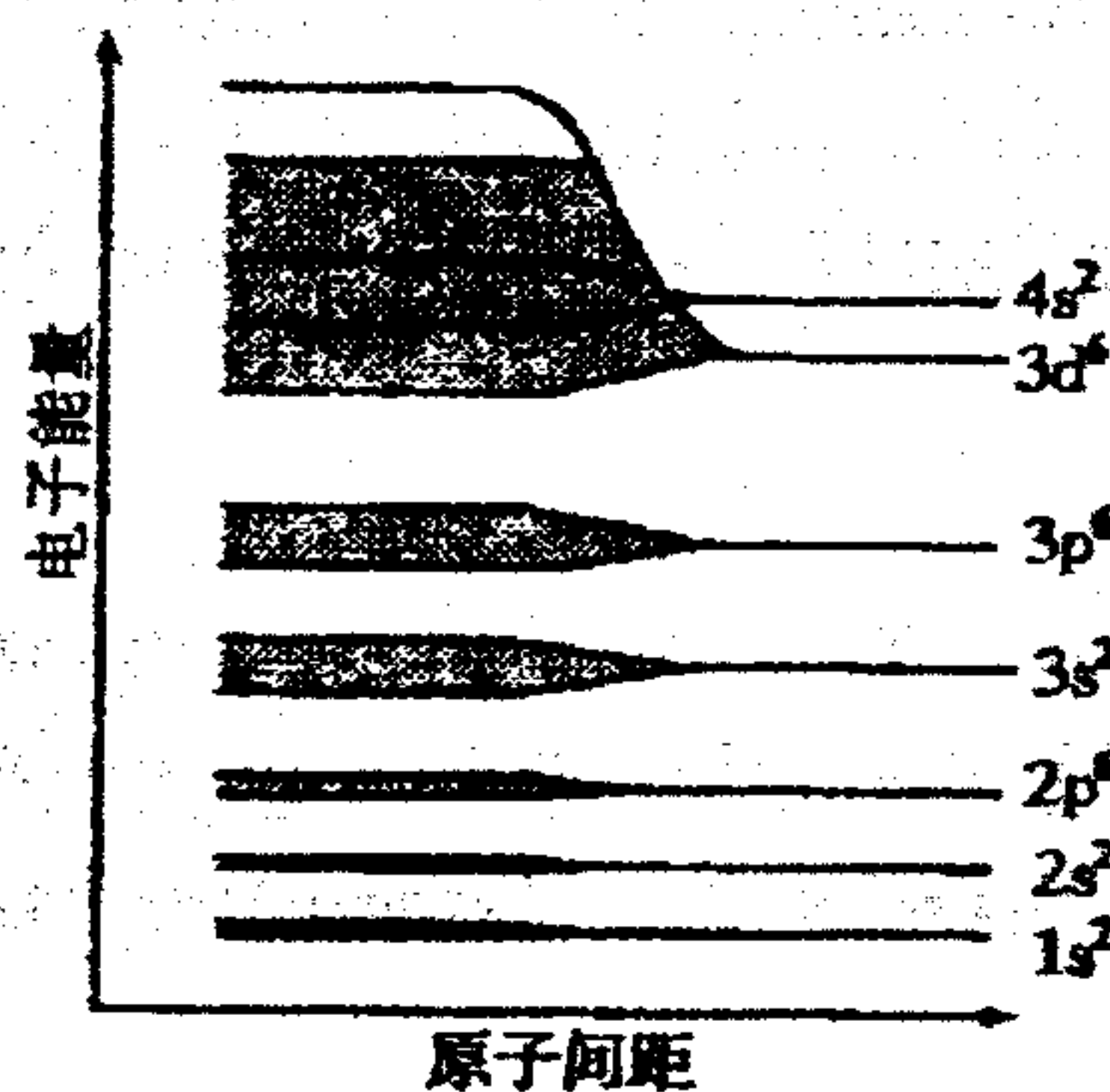


图 过渡金属 Fe 的能带结构

4) 过渡金属导体

2.8.3 半导体

C, Si, Ge, Sn 属于半导体元素，在周期表的 IVA 族，外层电子结构 ns^2np^2 ，p 带未被电子填满，以 C 为例：原子间是共价键结合的，2s 带与 2p 带杂化，形成两个 sp^3 杂化带，每个杂化带可含 $4n$ 个电子，而两个杂化带之间有一定的能隙 E_g 。上面的杂化带没有被电子填充，由于电场和温度的影响，电子能否由价带跃迁到空带中，主要取决于能隙的大小。C, Si, Ge, Sn 的能隙大小分别为 5.4、1.0、0.67 和 0.08 eV，这就决定了金刚石是绝缘体，Si, Ge 是半导体，Sn 为弱的导电体。

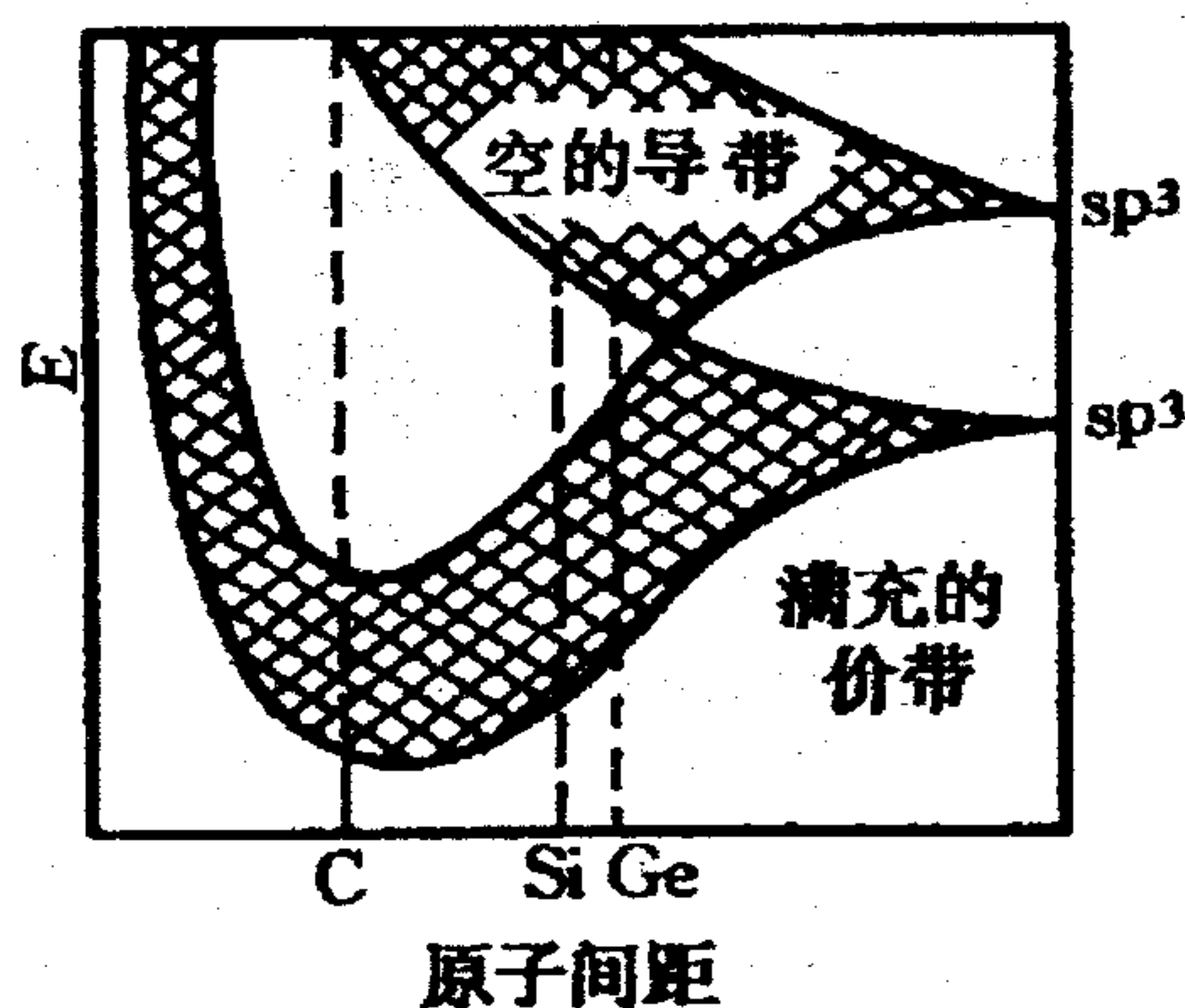


图 金刚石 (C)、Si 和 Ge 的能带结构

有满带和空带，其间有禁带相隔， $E_g = 0.5 - 3.0 \text{ eV}$

1. 本征半导体

本征半导体通常是高纯度的不掺有杂质的半导体，它表示半导体本身固有的特性。

半导体的热敏性用于温度的测量和控制。

2. 掺杂半导体

掺杂半导体是在本征半导体中加入少量的杂质元素（V 族元素或 III 族元素）。

n 型半导体

利用杂质元素在导带上产生大量电子的叫 n 型半导体。

例如：半导体 Si 中掺入 V 族元素 As 半导体，As 称作施主型杂质。

p 型半导体

利用杂质元素在价带上产生大量空穴的叫 p 型半导体。

例如:半导体锗掺入 III 族元素 Ga, Ga 称作受主型杂质。

n 型半导体和 p 型半导体的 E_f

对于 n 型半导体 $n_e > n_h$, $E_c - E_f < E_f - E_v$ 为于禁带上部

对于 p 型半导体 $n_e < n_h$, $E_c - E_f > E_f - E_v$ 为于禁带下部

3. 半导体化合物

半导体化合物包括化学计量化合物和非化学计量化合物。

化学计量化合物通常指的是金属间化合物, 如 GaAs、GaSb、InSb、GaP、CdTe 等。这些金属间化合物的晶体结构和能带结构都与硅和锗相似。如三价镓和五价砷形成 GaAs, 每个原子平均为 4 价, 镓的 $4s^2 4p^1$ 和砷的 $4s^2 4p^3$ 能带相互作用杂化成两个能带, 每个能带能容纳 $4n$ 个电子, 价带和导带之间较大的能隙 $E_g = 1.35\text{eV}$ 。GaAs 可通过引入杂质形成 P 型半导体或 n 型半导体。由于能隙较大, 可产生宽的平台温度范围和大的载流子迁移率, 因此有较高的电导率。

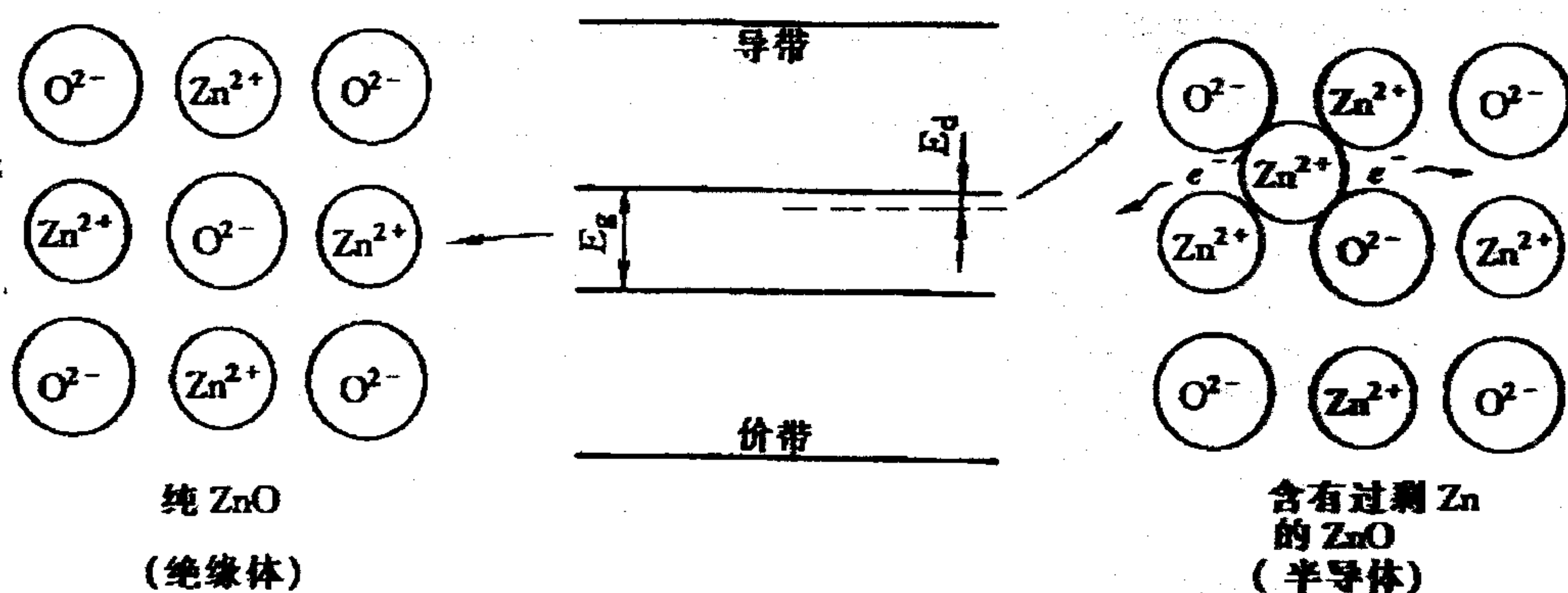
非化学计量化合物: 有一些化合物不符合定比定律, 负离子与正离子的比例并不是一个简单的固定的比例关系。

非化学计量化合物有氧化物和硫化物。

(1) 阴离子空位型和阳离子填隙型的 n 型半导体, 如 TiO_{2-x} 和 ZrO_{2-x} 、 Zn_{1+x}O 和 Cd_{1+x}O 。

Zn_{1+x}O : 结构中有过剩的金属离子进入间隙位置, 它带有两个正电荷, 为了保持电中性, 等价的电子被束缚在间隙正离子周围, 而提供了载流子, 这些电子只需要很小的能量 E_d 就可进入导带。

非化学比化合物形成的 n 型半导体



为什么 NaCl 在 Na 蒸气中得到黄棕色?

色心: 由于电子补偿而引起的一种缺陷。如负离子空位俘获一个电子构成。

(2) 阳离子空位型和阴离子填隙型的 p 型半导体,

如 Fe_{1-x}O 、 Cu_{2-x}O 、 Ni_{1-x}O 、 Co_{1-x}O 和 UO_{2+x} 。

当在晶格中存在间隙负离子时, 为了保持电中性, 结构中引入空穴, 相应的正离子升价, 空穴在电场下会运动。因此, 这种材料是 P 型半导体。

实际晶体常存在各种偏离理想结构的区域晶体缺陷。根据晶体缺陷分布的几何特征可分为点缺陷、线缺陷和面缺陷三类。了解晶体缺陷有利于分析研究结构敏感性能的变化规律和相变、扩散、塑性变形、再结晶以及氧化、烧结等现象，对探索材料晶体中的奥秘和推动材料科学的发展起着重要作用。

晶体中的缺陷——原子排列偏离完整性的区域

点缺陷——在三个方向上尺寸都很小

线缺陷——在二个方向上尺寸很小

面缺陷——在一个方向上尺寸很小

3.1 点缺陷

点缺陷是最简单的晶体缺陷，它是在结点上或邻近的微观区域内偏离晶体结构的正常排列的一种缺陷。

晶体点缺陷包括空位、间隙原子、杂质或溶质原子，以及由它们组成的复杂点缺陷，如空位对、空位团和空位-溶质原子对等。

3.1.1 点缺陷的形成

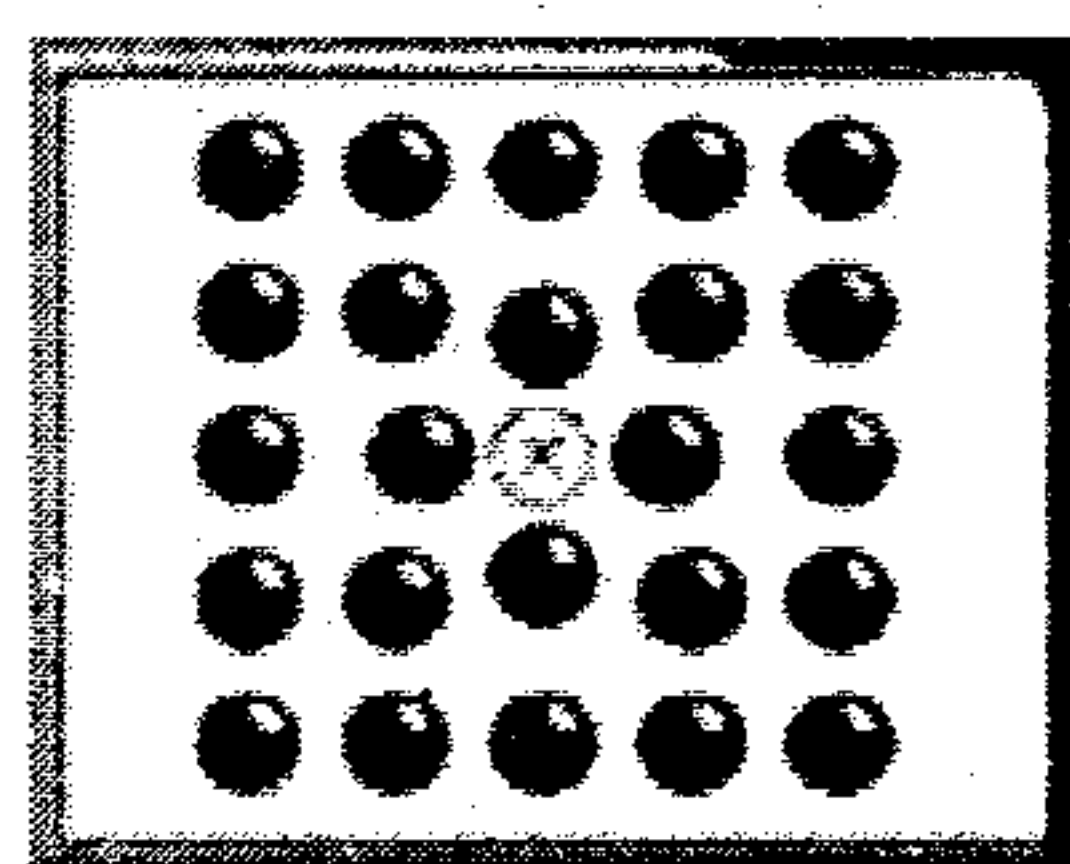
在晶体中，位于点阵结点上的原子并非静止的，而是以其平衡位置为中心作热振动。原子的振动是按几率分布，有起伏涨落的。当某一原子具有足够大的振动能而使振幅增大到一定限度时，就可能克服周围原子对它的制约作用，跳离其原来的位置，使点阵中形成空结点，称为空位。**坐座位的例子。**

离开平衡位置的原子有三个去处：

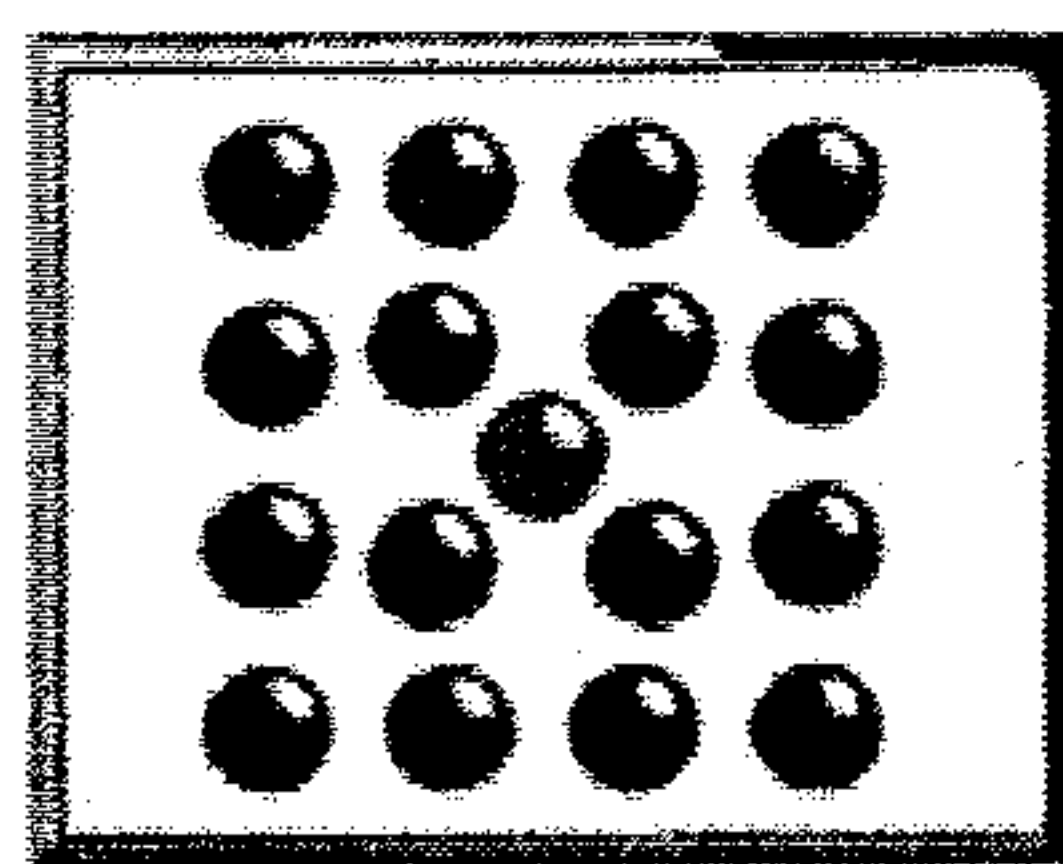
一是迁移到晶体表面或内表面的正常结点位置上，而使晶体内部留下空位，称为肖脱基（Schottky）空位；**肖脱基缺陷——原子迁移到表面——仅形成空位**

二是挤入点阵的间隙位置，而在晶体中同时形成数目相等的空位和间隙原子，则称为弗兰克尔（Frenkel）缺陷；**弗兰克缺陷——原子迁移到间隙中——形成空位-间隙对**

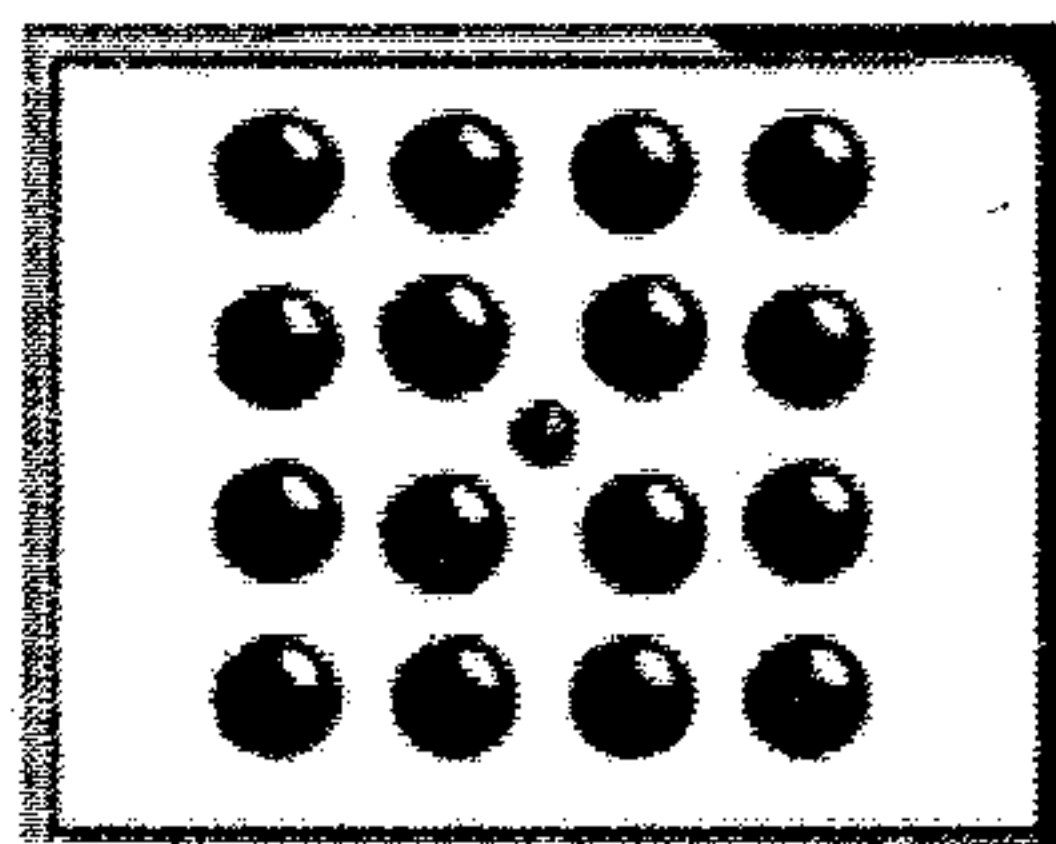
三是跑到其他空位中，使空位消失或使空位移位。另外，在一定条件下，晶体表面上的原子也可能跑到晶体内部的间隙位置形成间隙原子。**杂质或溶质原子——间隙式（小原子）或置换式（大原子）**



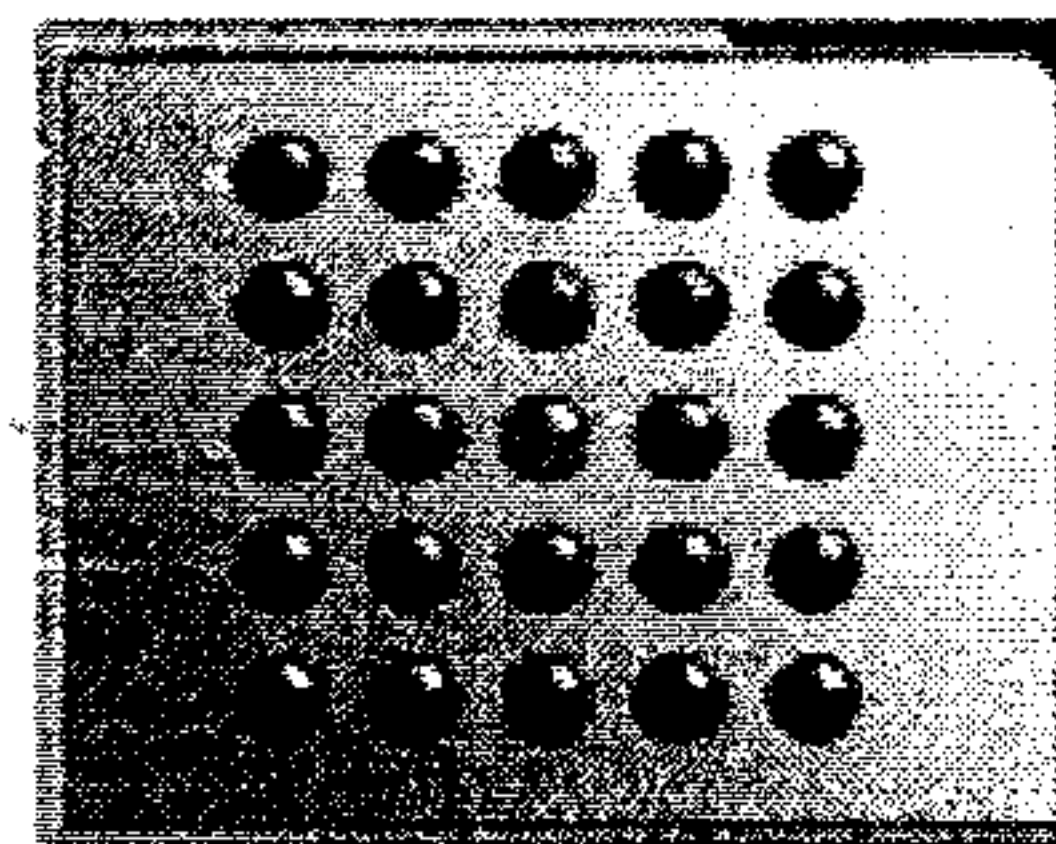
(a)空位



(b)同类原子的间隙原子



(c)同类原子的间隙原子



(d)置换原子

图 3.1 晶体中的各种点缺陷

3.1.2 点缺陷的平衡浓度

晶体中点缺陷的存在一方面造成点阵畸变,使晶体的内能升高,降低了晶体的热力学稳定性,另一方面由于增大了原子排列的混乱程度,并改变了其周围原子的振动频率,引起组态熵和振动熵的改变,使晶体熵值增大,增加了晶体的热力学稳定性。这两个相互矛盾的因素使得晶体中的点缺陷在一定的温度下有一定的平衡浓度。

热力学分析表明,在绝对零度以上的任何温度下,晶体的最稳定的状态是含有一定浓度的点缺陷状态。

间隙原子的平衡浓度 C 为:

$$C = \frac{n}{N} = A \exp(-\Delta E_f / kT)$$

式中 N 为晶体中间隙位置总数; n 为间隙原子数; ΔE_f 为形成一个间隙原子所需的能量

在一般的晶体中间隙原子的形成能 ΔE_f 较大(约为空位形成能 ΔE_v 的 3~4 倍)。因此,在同一温度下,晶体中间隙原子的平衡浓度 C 要比空位的平衡浓度 C' 低得多。因此,在通常情况下,相对于空位,间隙原子可以忽略不计;但是在高能粒子辐照后,产生大量的弗兰克尔缺陷,间隙原子数就不能忽略了。

空位在 T 温度时的平衡浓度为:

$$C = A \exp(-N_A E_v / k N_A T) = A \exp(-Q_f / RT)$$

式中 $Q_f = N_A E_v$ 为形成 1 摩尔空位所需作的功,单位为 J/mol; $R = k N_A$ 为气体常数(8.31 J/mol)

3.1.3 点缺陷的运动

在一定温度下,晶体中达到统计平衡的空位和间隙原子的数目是一定的,而且晶体中的点缺陷并不是固定不动的,而是处于不断的运动过程中。在运动过程中,当间隙原子与一个空位相遇时,它将落入该空位,而使两者都消失,这一过程称为复合。

晶体中的原子正是由于空位和间隙原子不断地产生与复合才不停地由一处向另一处作无规则的布朗运动,这就是晶体中原子的自扩散,是固态相变、表面化学热处理、蠕变、烧结等物理化学过程的基础

3.2 位错的结构

位错概念的提出: 研究晶体滑移过程,一般金属的理论切变强度为 1000~10000 Mpa,而实验测出的纯金属单晶体切变强度在 1 Mpa 左右,相差 3~4 个数量级。

从位错的几何结构来看,可将它们分为两种基本类型,即刃型位错和螺型位错。

1. 刃型位错

刃型位错的结构如图 3.2 所示

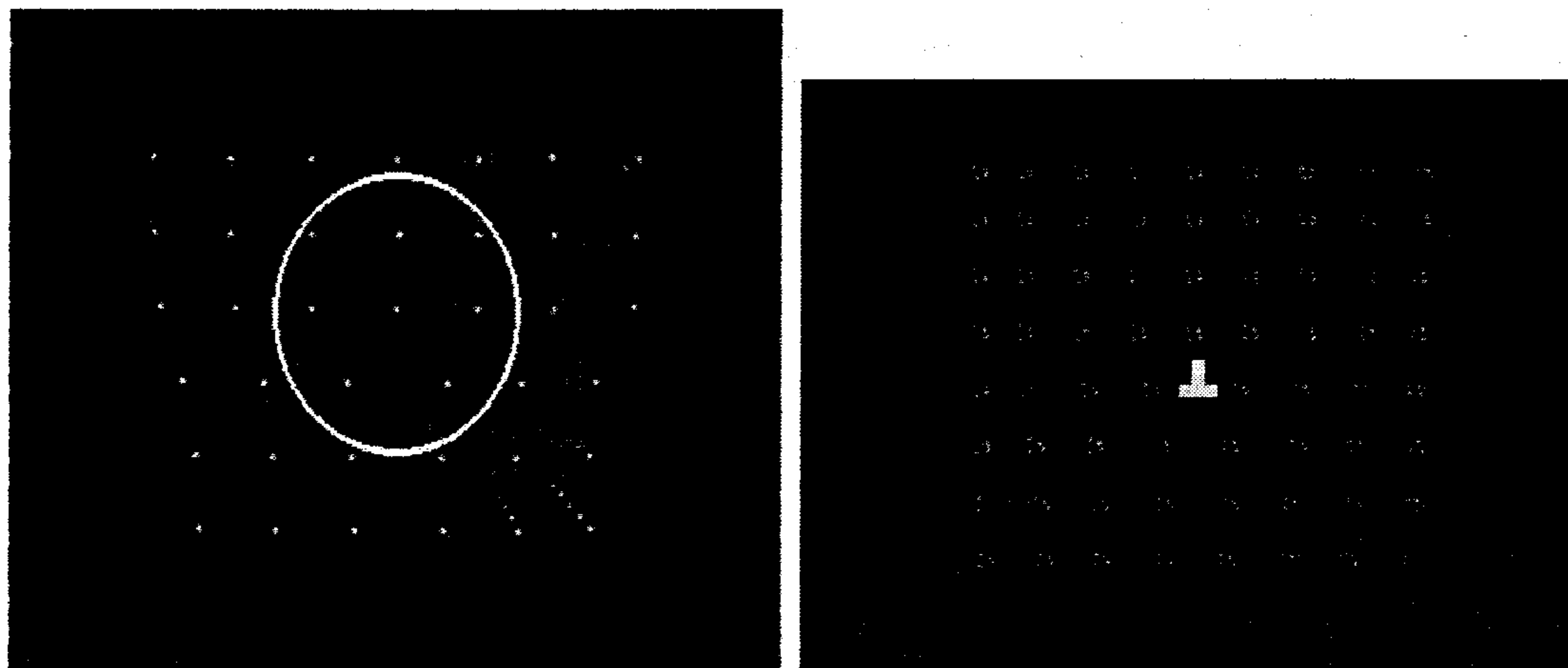


图 3.2 含有刃型位错的晶体结构

刃型位错结构的特点:

1).刃型位错有一个额外的半原子面。一般把多出的半原子面在滑移面上边的称为正刃型位错，记为“ \perp ”；而把多出在下边的称为负刃型位错，记为“ \dashv ”。其实这种正、负之分只具相对意义而无本质的区别。

2).刃型位错线可理解为晶体中已滑移区与未滑移区的边界线。它不一定是直线，也可以是折线或曲线，但它必与滑移方向相垂直，也垂直于滑移矢量，如图 3.2 所示。

3).滑移面必定是同时包含有位错线和滑移矢量的平面，在其他面上不能滑移。由于在刃型位错中，位错线与滑移矢量互相垂直，因此，由它们所构成的平面只有一个。

4).晶体中存在刃型位错之后，位错周围的点阵发生弹性畸变，既有切应变，又有正应变。就正刃型位错而言，滑移面上方点阵受到压应力，下方点阵受到拉应力；负刃型位错与此相反。

5).在位错线周围的过渡区（畸变区）每个原子具有较大的平均能量。但该区只有几个原子间距宽，畸变区是狭长的管道，所以刃型位错是线缺陷。

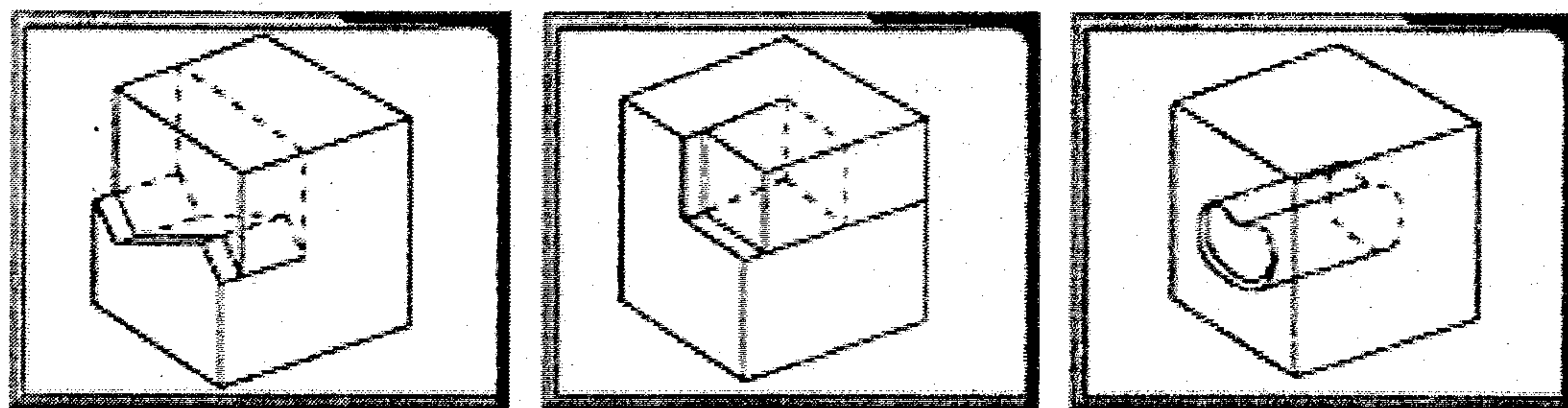


图 3.3 几种形状的刃型位错线

2. 螺型位错的结构特点

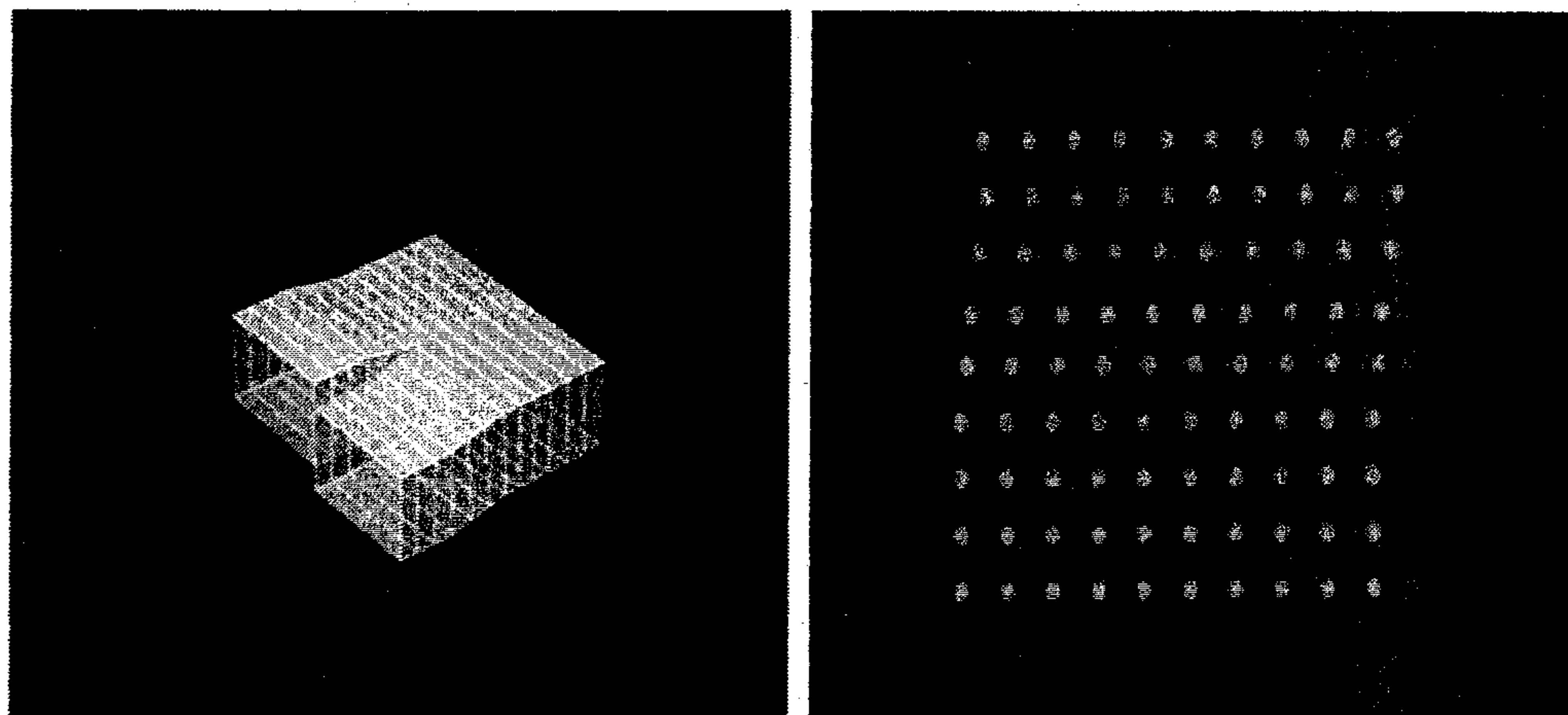


图 3.3 螺型位错

螺型位错具有以下特征：

1).螺型位错无额外半原子面，原子错排是呈轴对称的。

2).根据位错线附近呈螺旋形排列的原子的旋转方向不同，螺型位错可分为右旋和左旋螺型位错。

3).螺型位错线与滑移矢量平行，因此一定是直线，而且位错线的移动方向与晶体滑移方向互相垂直。

4).纯螺型位错的滑移面不是唯一的。凡是包含螺型位错线的平面都可以作为它的滑移面。但实际上，滑移通常是在那些原子密排面上进行。

5).螺型位错线周围的点阵也发生了弹性畸变，但是，只有平行于位错线的切应变而无正应变，即不会引起体积膨胀和收缩，且在垂直于位错线的平面投影上，看不到原子的位移，看不出有缺陷。

6). 螺型位错周围的点阵畸变随离位错线距离的增加而急剧减少, 故它也是包含几个原子宽度的线缺陷。

3. 混合位错

除了上面介绍的两种基本型位错外, 还有一种形式更为普遍的位错, 其滑移矢量既不平行也不垂直于位错线, 而与位错线相交成任意角度, 这种位错称为混合位错。

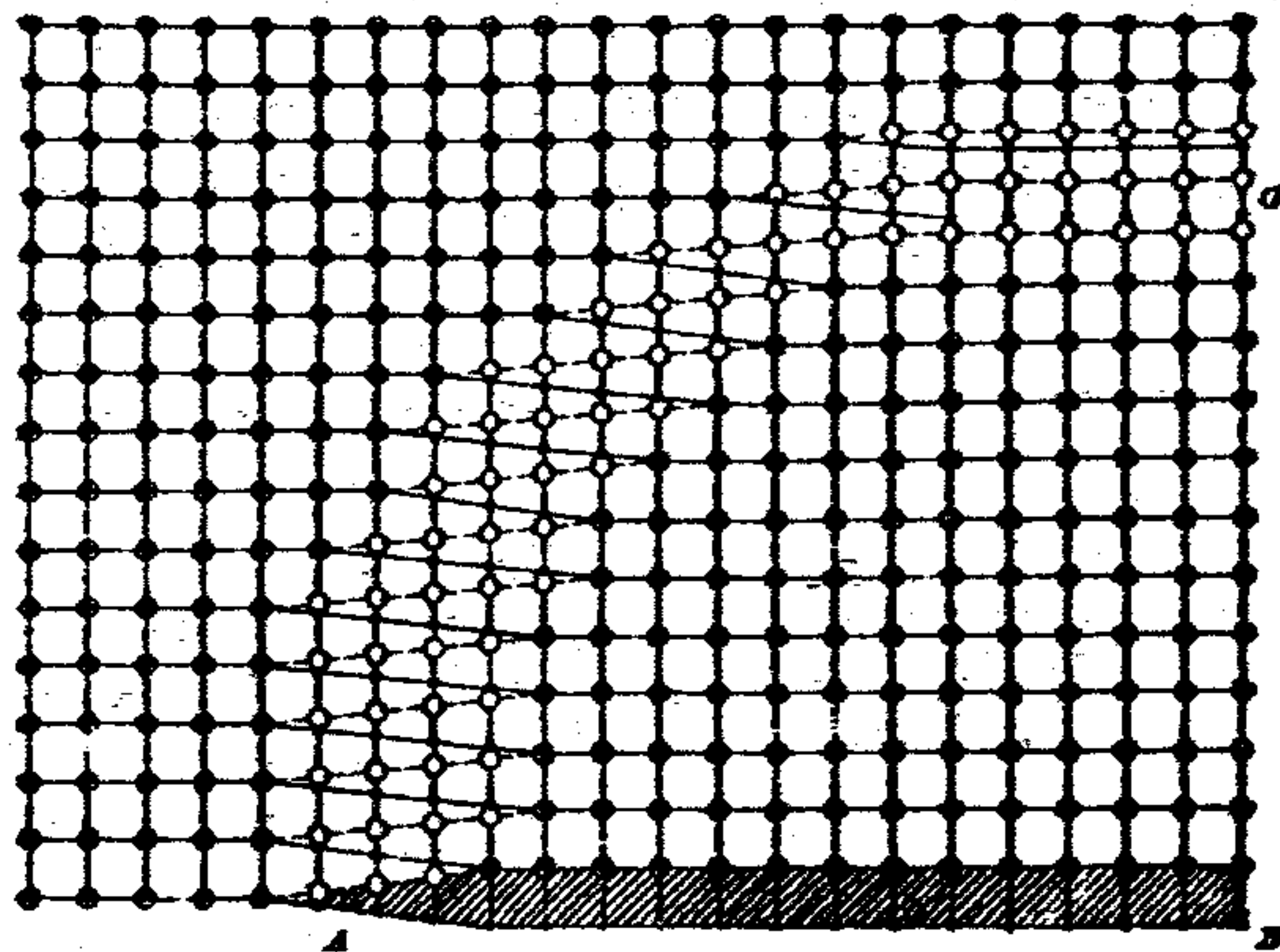


图 3.4 混合型位错

由于位错线是已滑移区与未滑移区的边界线。因此, 位错具有一个重要的性质, 即一根位错线不能终止于晶体内部, 而只能露头于晶体表面 (包括晶界)。若它终止于晶体内部, 则必与其他位错线相连接, 或在晶体内部形成封闭线。形成封闭线的位错称为位错环, 如图 3.5 所示。图中的阴影区是滑移面上一个封闭的已滑移区。显然, 位错环各处的位错结构类型也可按各处的位错线方向与滑移矢量的关系加以分析, 如 A, B 两处是刃型位错, C, D 两处是螺型位错, 其他各处均为混合位错。

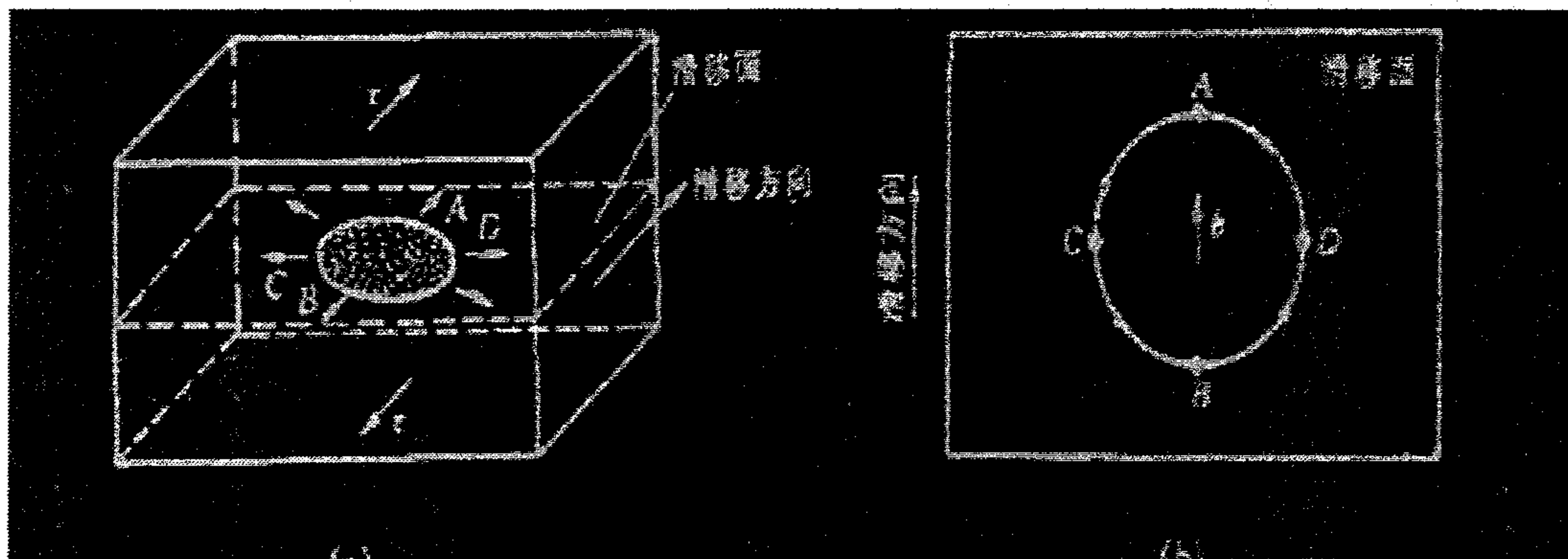


图 3.5 晶体中的位错环

3.2.2 柏氏矢量

为了便于描述晶体中的位错, 以及更为确切地表征不同类型位错的特征, 1939 年柏格斯 (J. M. Burgers) 提出了采用柏氏回路来定义位错, 借助一个规定的矢量即柏氏矢量可揭示位错的本质。

1. 柏氏矢量的确定

柏氏矢量可以通过柏氏回路来确定。通常确定该位错柏氏矢量的具体步骤如下:

- 1). 首先选定位错线的正向, 例如, 常规定出纸面的方向为位错线的正方向。
- 2). 在实际晶体中, 从任一原子出发, 围绕位错 (避开位错线附近的严重畸变区) 以一定的步数作一右旋闭合回路 MNOPQ (称为柏氏回路)。
- 3). 在完整晶体中按同样的方向和步数作相同的回路, 该回路并不封闭, 由终点 Q 向起点 M 引一矢量, 使该回路闭合, 这个矢量 \mathbf{b} 就是实际晶体中位错的柏氏矢量。

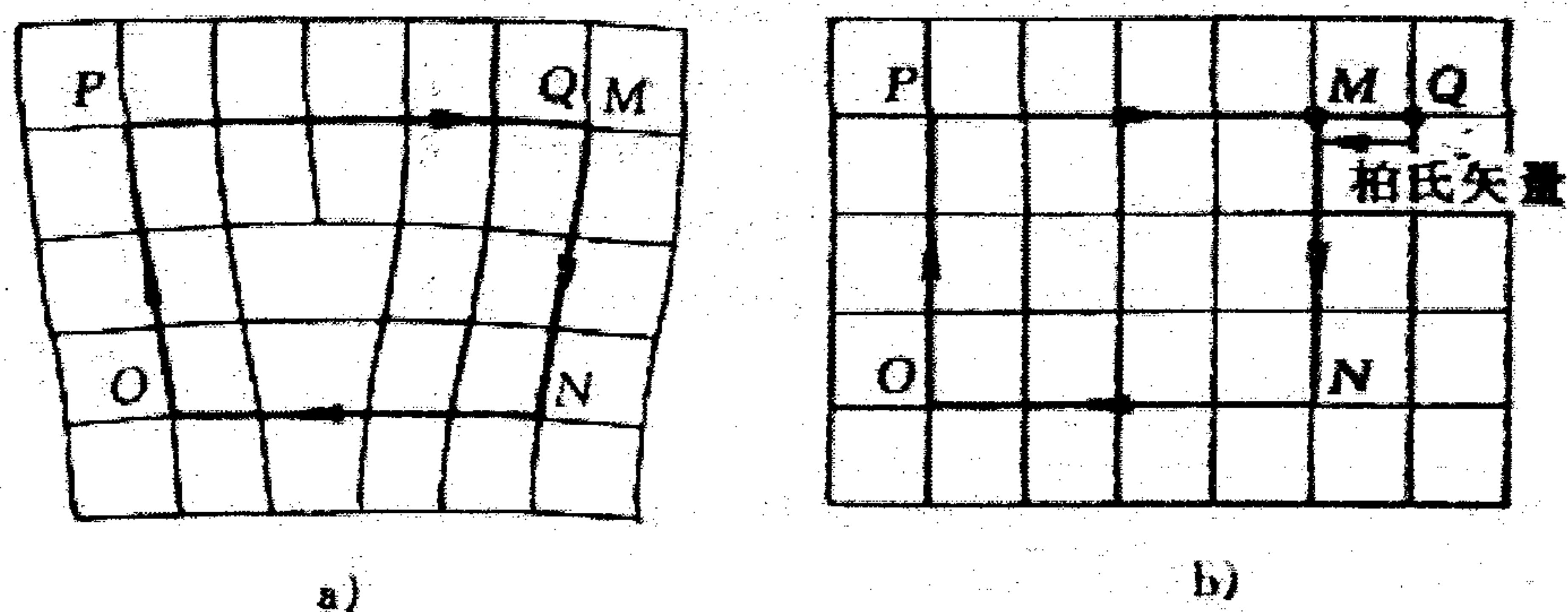


图 4-14 刃位错柏氏矢量的确定

a) 含位错晶体的柏氏回路 b) 理想晶体的柏氏回路

刃型位错的柏氏矢量确定

由图可见，刃型位错的柏氏矢量与位错线垂直，这是刃型位错的一个重要特征。

螺型位错的柏氏矢量也可按同样的方法加以确定。螺型位错的柏氏矢量与位错线平行，且规定 b 与 正向平行者为右螺旋位错， b 与 反向平行者为左螺旋位错。如图所示

至于混合位错的柏氏矢量既不垂直也不平行于位错线，而与它相交成 ψ 角 ($0 < \psi < \pi/2$)，可将其分解成垂直和平行于位错线的刃型分量 ($b_e = b \sin \psi$) 和螺型分量 ($b_s = b \cos \psi$)。

2. 柏氏矢量的特性

1). 柏氏矢量是一个反映位错周围点阵畸变总累积的物理量。该矢量的方向表示位错的性质与位错的取向，即位错运动导致晶体滑移的方向；而该矢量的模 $|b|$ 表示了畸变的程度，称为位错的强度。

2). 柏氏矢量与回路起点及其具体途径无关。柏氏矢量是唯一的，这就是柏氏矢量的守恒性。

3). 一根不分岔的位错线，不论其形状如何变化（直线、曲折线或闭合的环状），也不管位错线上各处的位错类型是否相同，其各部位的柏氏矢量都相同；而且当位错在晶体中运动或者改变方向时，其柏氏矢量不变，即一根位错线具有唯一的柏氏矢量。

4). 若一个柏氏矢量为 b 的位错可以分解为柏氏矢量分别为 b_1, b_2, \dots, b_n 的 n 个位错，则分解后各位错柏氏矢量之和等于原位错的柏氏矢量，即 $b = \sum_{i=1}^n b_i$ 。

5). 位错的连续性。

3.3 位错的运动

位错的最重要性质之一是它可以在晶体中运动，而晶体宏观的塑性变形是通过位错运动来实现的。晶体的力学性能如强度、塑性和断裂等均与位错的运动有关。因此，了解位错的运动的有关规律，对于改善和控制晶体力学性能是有益的。

位错的运动方式有两种最基本形式，即滑移和攀移。

1. 位错的滑移

位错的滑移是在外加切应力的作用下，通过位错中心附近的原子沿柏氏矢量方向在滑移面上不断地作少量的位移（小于一个原子间距）而逐步实现的。图 3.12 是刃型位错的滑移过程。

图 3.12 刃型位错滑移过程

刃型位错的运动方向始终垂直位错线而平行柏氏矢量。刃型位错的滑移面就是由位错线与柏氏矢量所构成的平面，因此刃型位错的滑移限于单一的滑移面上。

螺型位错运动时，螺型位错的移动方向与位错线垂直，也与柏氏矢量垂直。对于螺型位错，由于位错线与柏氏矢量平行，故它的滑移不限于单一的滑移面上。对于螺型位错，由于所有包含位错线的晶面都可成为其滑移面，因此，当某一螺型位错在原滑移面上运动受阻时，有可能从原滑移面转移到与之相交的另一滑移面上去继续滑移，这一过程称为交滑移。如果交滑移后的位错再转回和原滑移面平行的滑移面上继续运动，则称为双交滑移。

2. 位错的攀移

刃型位错除了可以在滑移面上滑移外，还可以在垂直于滑移面的方向上运动，即发生攀移。通常把多余半原子面向上运动称为正攀移，向下运动称为负攀移。

由于攀移伴随着位错线附近原子增加或减少，即有物质迁移，需要通过扩散才能进行。故把攀移运动称为“非守恒运动”；而相对应的位错滑移为“守恒运动”。位错攀移需要热激活，较之滑移所需的能量更大。对大多数材料，在室温下很难进行位错的攀移，而在较高温度下，攀移较易实现。

3.4 位错的应力场

1. 位错的连续介质模型

(1) 应力分量：

第1个下标表示应力作用面的外法线方向，第2个下标表示应力指向

(2) 应变分量

与六个独立应力分量对应，有六个独立应变分量

直角坐标系中：

三个正应变分量： $\varepsilon_{xx}, \varepsilon_{yy}, \varepsilon_{zz}$

三个切应变分量： $\gamma_{xy}, \gamma_{xz}, \gamma_{yz}$

柱坐标系中：

三个正应变分量： $\varepsilon_{rr}, \varepsilon_{\theta\theta}, \varepsilon_{zz}$

三个切应变分量： $\gamma_{r\theta}, \gamma_{rz}, \gamma_{\theta z}$

2. 螺形位错的应力场

圆柱体的应力场与位错线在z轴，柏氏矢量为b，滑移面为xOz的螺型位错周围的应力场相似：对圆柱体上各点产生两种切应变，即

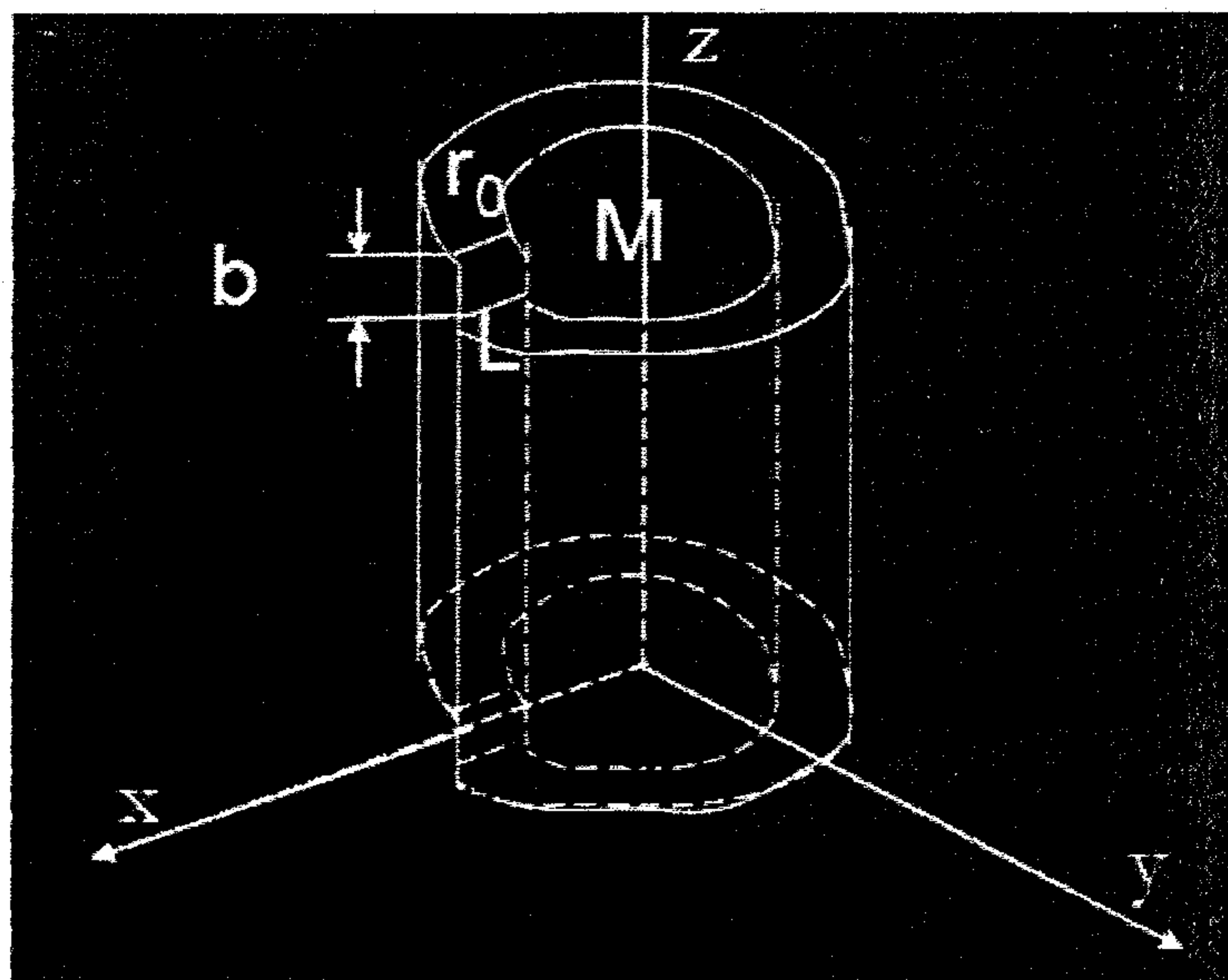
$\gamma_{\theta z}$ 与 $\gamma_{z\theta}$ ，且 $\gamma_{\theta z} = \gamma_{z\theta}$ ，

$\gamma_{\theta z} = \frac{b}{2\pi r}$ ，由虎克定律知， $\tau_{\theta z} = \tau_{z\theta} = G\gamma_{\theta z} = \frac{Gb}{2\pi r}$ ，

式中： G 为切变模量，其它应力分量均为0，即

$$\sigma_{\theta\theta} = \sigma_{rr} = \sigma_{zz} = 0$$

$$\tau_{\theta r} = \tau_{r\theta} = \tau_{zr} = \tau_{rz} = 0$$



螺型位错的连续介质模型

螺型位错的应力场中没有正应力分量，只有两个切应力分量，且其大小只与 r 有关，而与 θ ， z 无关。即螺型位错应力场是轴对称的。注：公式不适用于位错中心处。

采用直角坐标系时，螺型位错应力场表达式：

$$\begin{aligned}\tau_{xz} &= \tau_{zx} = -\frac{Gb}{2\pi} \cdot \frac{y}{(x^2 + y^2)} \\ \tau_{yz} &= \tau_{zy} = \frac{Gb}{2\pi} \cdot \frac{x}{(x^2 + y^2)} \\ \sigma_{xx} &= \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \tau_{xy} = \tau_{yx} = 0\end{aligned}$$

螺位错周围的晶格应变是简单的纯剪切，而且应变具有径向对称性，其大小仅与离位错中心的距离 r 成反比，所以切应变与切应力可简单地表达为：

$$\nu = \frac{b}{2\pi r} \quad \tau = \frac{Gb}{2\pi r}$$

- 1) 只有切应力而无正应力，所以无体积变化；
- 2) 应力的大小与 r 成反比，与 b 成正比；
- 3) 切应力是轴对称的；
- 4) 应力场公式不是用于位错中心。

3. 刃型位错应力场

刃位错的应力场要复杂得多，由于插入一层半原子面，使滑移面上方的原子间距低于平衡间距，产生晶格的压缩应变，而滑移面下方则发生拉伸应变。压缩和拉伸正应变是刃位错周围的主要应变。

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0 \\ \sigma_{yz} & \sigma_{xy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{bmatrix}$$

$$\sigma_{xx} = -D \cdot \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2}$$

$$\sigma_{yy} = -D \cdot \frac{y(3x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}$$

$$\sigma_{zz} = \nu \cdot (\sigma_{xx} + \sigma_{yy})$$

$$\sigma_{xy} = \sigma_{yx} = D \cdot \frac{x(3x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}$$

$$\sigma_{xz} = \sigma_{zx} = \sigma_{yz} = \sigma_{zy} = 0$$

$$\text{其中 } D = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)}$$

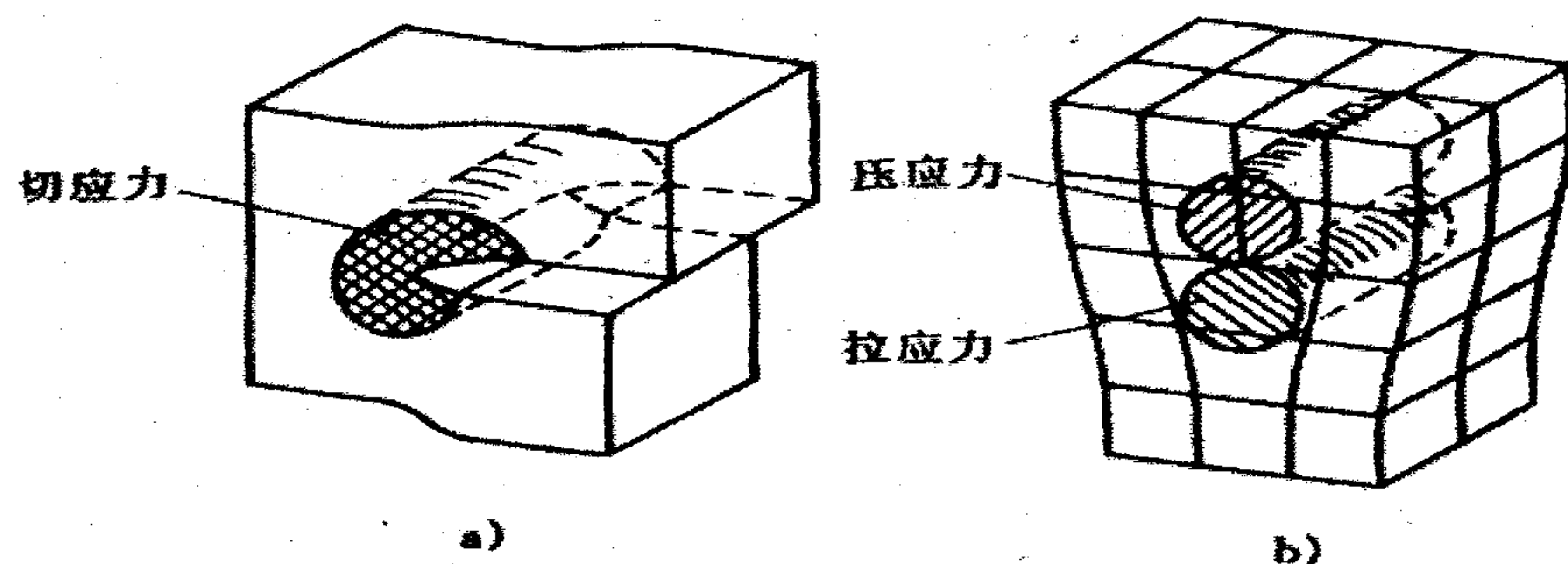


图 4-31 位错的应力场
a) 螺位错 b) 刃位错

小结:

- 1) 既有切应力, 又有正应力, 最大切应力处于滑移面上;
- 2) 应力的大小与成反比, 与成正比;
- 3) 应力场对称于多余半原子面;
- 4) 应力场是“上压下拉”。

3.5 位错与晶体缺陷间的交互作用

1. 位错与点缺陷间的交互作用

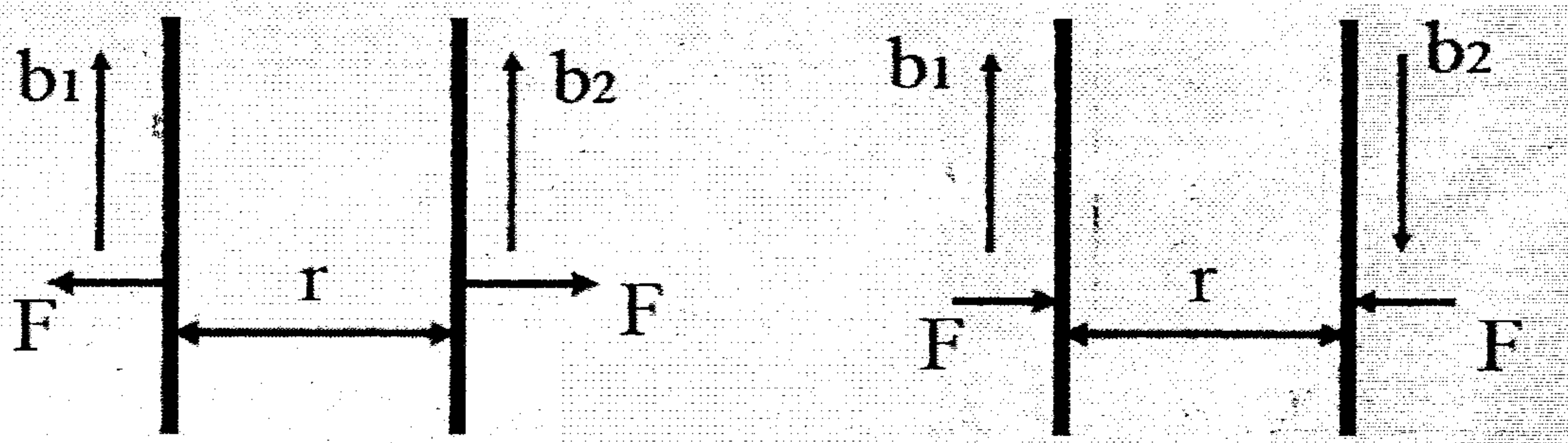
当晶体内同时含有位错和点缺陷时, 两者之间会发交互作用。

柯氏气团: 对位错起钉扎作用——固溶强化

空位与位错也会发生交互作用, 使位错发生攀移, 这在高温下显得十分重要。

2. 位错与其他位错的交互作用

“同号相斥, 异号相吸”



平衡螺型位错之间的交互作用力

3.6 位错的增殖、塞积与交割

3.6.1 位错的生成和增殖

1. 位错的密度

在通常的晶体中都存在大量的位错。晶体中位错的量常用位错密度表示。

位错密度定义为单位体积晶体中所含的位错线的总长度，其数学表达式为

$$\rho = \frac{L}{V} \quad (1/\text{cm}^2)$$

式中 L 为位错线的总长度； V 是晶体的体积。

在实际上，要测定晶体中位错线的总长度是不可能的。为了简便起见，常把位错线当作直线，并且假定晶体的位错是平行地从晶体的一端延伸到另一端，这样，位错密度就等于穿过单位面积的位错线数目，即

$$\rho = \frac{nl}{LA} = \frac{n}{A}$$

式中 l 为每根位错线的长度； n 为在面积 A 中所见到的位错数目。

显然，并不是所有位错线与观察面相交，故按此求得位错密度将小于实际值。

实验结果表明，一般经充分退火的多晶体金属中，位错密度约为 $10^6 \sim 10^8 \text{cm}^{-2}$ ；但经精心制备和处理的超纯金属单晶体，位错密度可低于 10^3cm^{-2} ；而经过剧烈冷变形的金属，位错密度可高达 $10^{10} \sim 10^{12} \text{cm}^{-2}$ 。

2. 位错的生成

晶体中的位错来源主要可有以下几种。

1). 晶体生长过程中产生位错。其主要来源有：

① 由于熔体中杂质原子在凝固过程中不均匀分布使晶体的先后凝固部分成分不同，从而点阵常数也有差异，可能形成位错作为过渡；

② 由于温度梯度、浓度梯度、机械振动等的影响，致使生长着的晶体偏转或弯曲引起相邻晶块之间有位相差，它们之间就会形成位错；

③ 晶体生长过程中由于相邻晶粒发生碰撞或因液流冲击，以及冷却时体积变化的热应力等原因会使晶体表面产生台阶或受力变形而形成位错。

2). 由于自高温较快凝固及冷却时晶体存在大量过饱和空位，空位的聚集能形成位错。

3). 晶体内部的某些界面（如第二相质点、孪晶、晶界等）和微裂纹的附近，由于热应力和组织应力的作用，往往出现应力集中现象，当此应力高至足以使该局部区域发生滑移时，就在该区域产生位错。

3. 位错的增殖

经剧烈塑性变形后的金属晶体，其位错密度可增加 4~5 个数量级。这个现象充分说明晶体在变形过程中位错必然是在不断地增殖。

位错的增殖机制可有多种，其中一种主要方式是弗兰克-瑞德（Frank-Read）位错源。

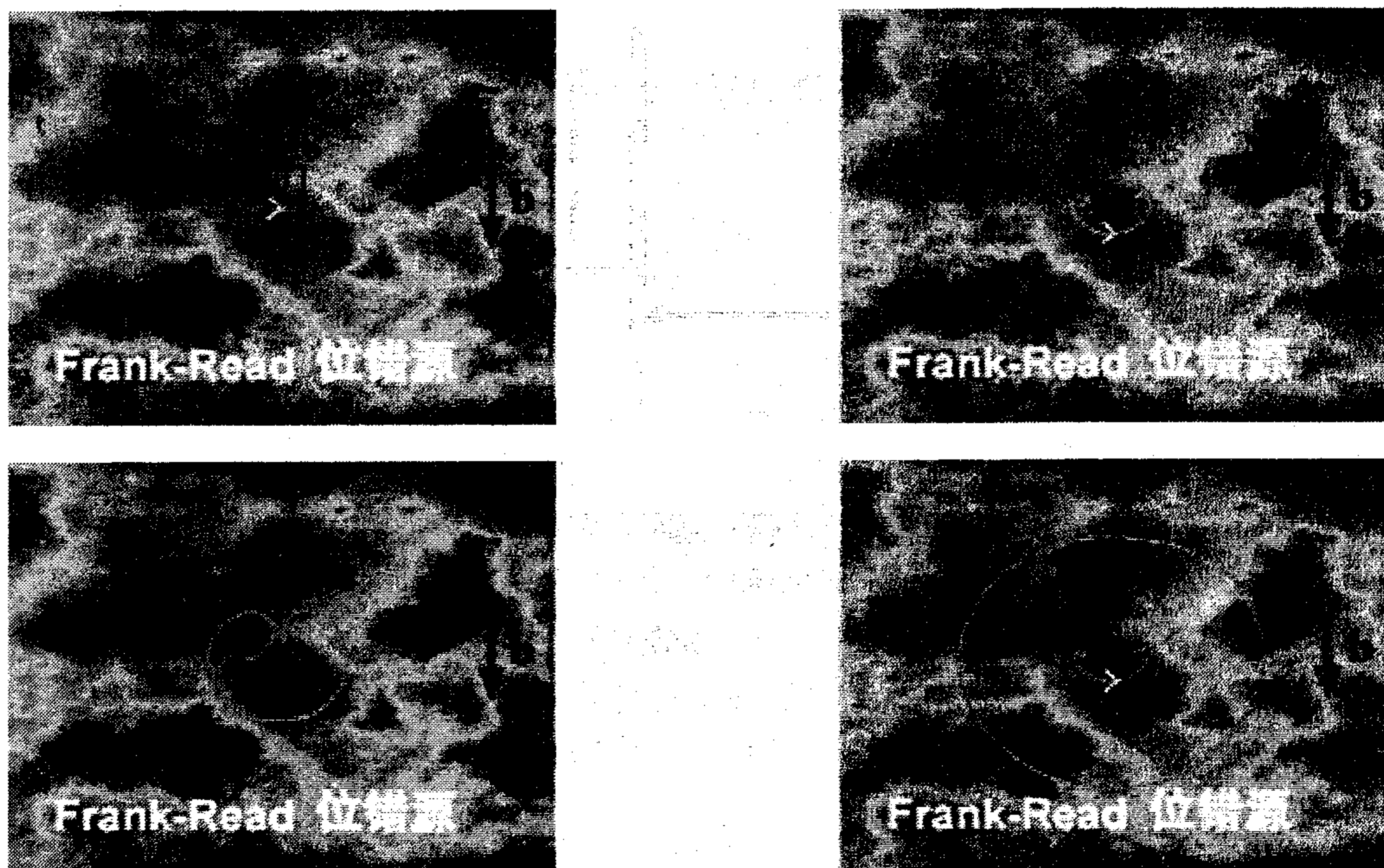


图 3.15 弗兰克-瑞德源的位错增殖机制

图 3.15 表示弗兰克-瑞德源的位错增殖机制。若某滑移面上有一段刃位错 AB，它的两端被位错网节点钉住不能运动。现沿位错 b 方向加切应力，使位错沿滑移面向前滑移运动，形成一闭合的位错环和位错环内的一小段弯曲位错线。只要外加应力继续作用，位错环便继续向外扩张，同时环内的弯曲位错在线张力作用下又被拉直，恢复到原始状态，并重复以前的运动，络绎不绝地产生新的位错环，从而造成位错的增殖，并使晶体产生可观的滑移量。F-R 源发生作用的临界切应力为：

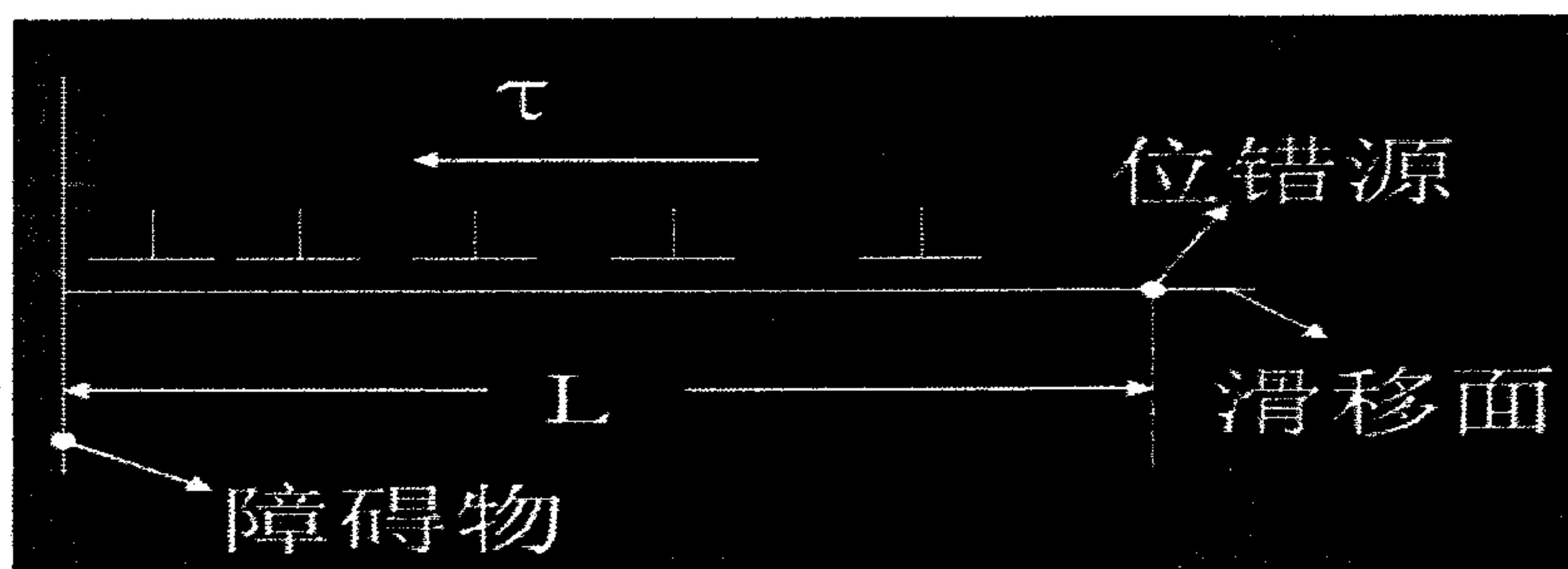
$$\tau_c = \frac{Gb}{L}$$

弗兰克-瑞德位错增殖机制已为实验所证实，人们已在硅、镉、Al-Cu，Al-Mg 合金，不锈钢和氯化钾等晶体直接观察到类似的 F-R 源的迹象。

位错的增殖机制还很多，例如双交滑移增殖、攀移增殖等。

3.6.2 位错的塞积

位错来自同一位错源，具有相同的柏氏矢量；领先位错主要受障碍物对其的阻力和有效的外加切应力，以及其它位错的应力场作用；而其它后面的位错只受外加切应力和其它位错应力场作用。



位错的塞积群

各位错保持平衡时，越靠近障碍物处位错排列越密集，塞积群中位错总数：

$$N = k\pi\tau_0 L / (Gb)$$

k: 系数, 螺型位错 $k=1$, 刃型位错 $k=1-\nu$, 混合型位错 k 介于1与 $1-\nu$ 之间。

ν 是泊松比。 τ_0 : 作用在滑移面上的外加分切应力; L : 位错源到障碍物距离; b : 柏氏矢量; G : 切变弹性模量。

障碍物受到的切应力为: $\tau = N\tau_0$

即作用于障碍物的作用力比外应力 τ_0 放大了 N 倍, 塞积群产生了应力集中。此为晶体受外力作用后产生裂缝的重要机制。

3.6.3 位错的交割

不同滑移面上运动着的位错发生相互切割的现象, 即为位错的交割。

当一位错在某一滑移面上运动时, 会与穿过滑移面的其他位错交割。位错交割时会发生相互作用, 这对材料的强化、点缺陷的产生有重要意义。

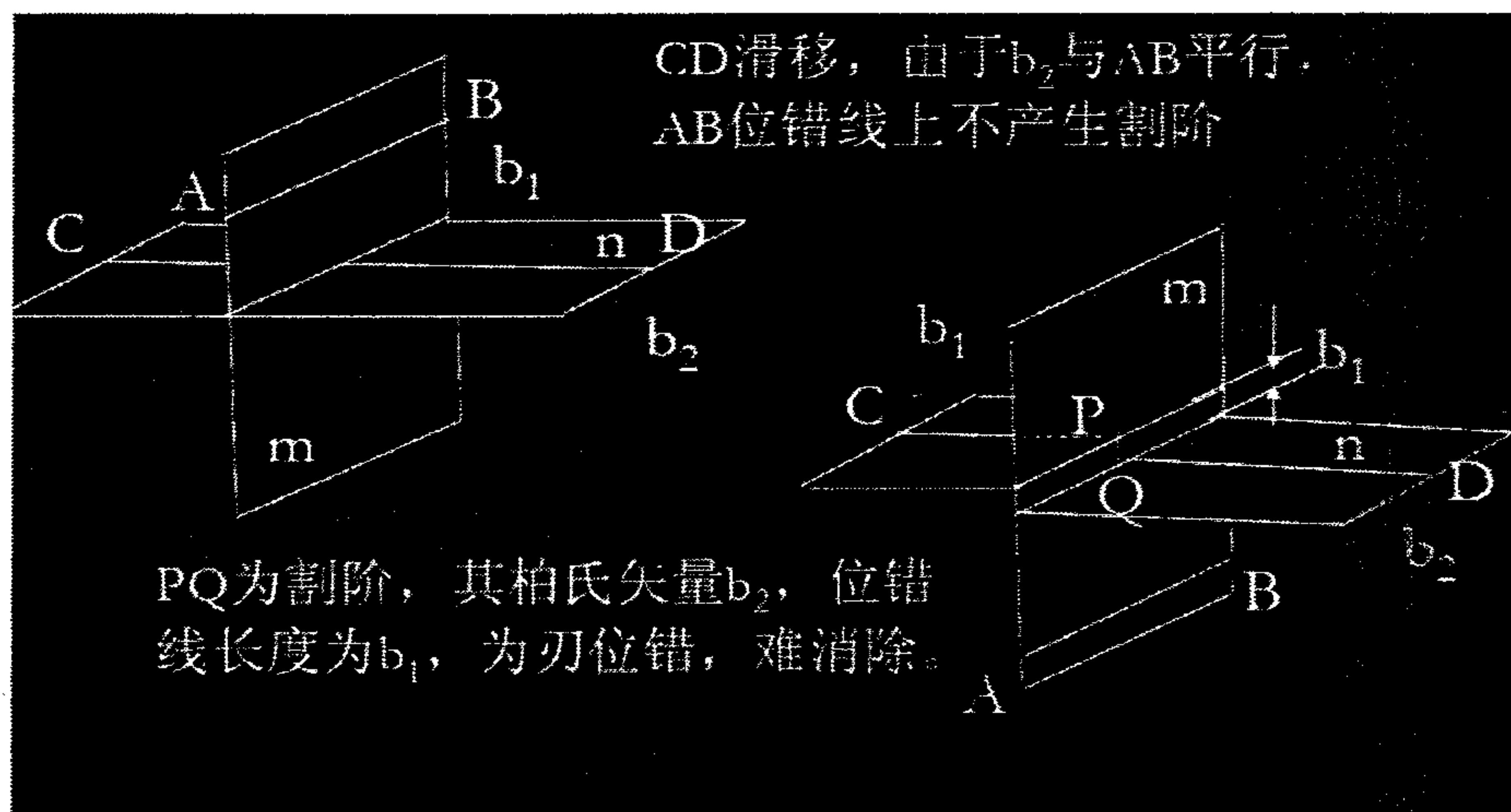
a. 割阶与扭折

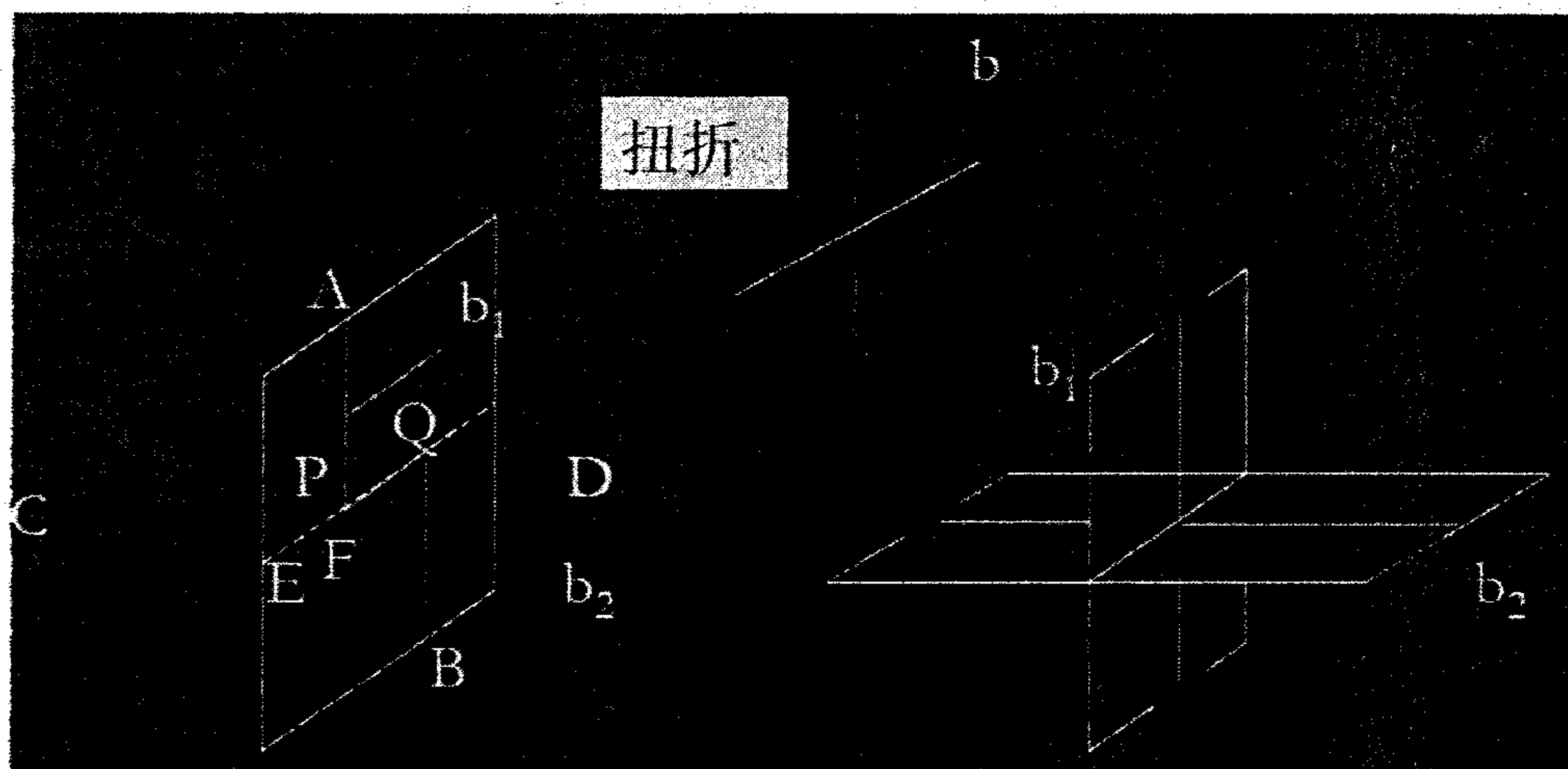
在位错的滑移运动过程中, 其位错线往往很难同时实现全长的运动。因而一个运动的位错线, 特别是在受到阻碍的情况下, 有可能通过其中一部分线段(n 个原子间距)首先进行滑移。若由此形成的曲折线段就在位错的滑移面上时, 称为扭折; 若该曲折线段垂直于位错的滑移面时, 称为割阶。扭折和割阶也可由位错之间交割而形成。

刃型位错的割阶部分仍为刃型位错, 而扭折部分则为螺型位错; 螺型位错中的扭折和割阶线段, 由于均与柏氏矢量相垂直, 故均属于刃型位错。

b. 几种典型的位错交割

运动位错交割后, 每根位错线上都可能产生一扭折或割阶, 其大小和方向取决于另一位错的柏氏矢量, 但具有原位错线的柏氏矢量。所有的割阶都是刃型位错, 而扭折可以是刃型也可能是螺型的。另外, 扭折与原位错线在同一滑移面上, 可随主位错线一道运动, 几乎不产生阻力; 而且扭折在线张力作用下易于消失。但割阶则与原位错线不在同一滑移面上, 故除非割阶产生攀移, 否则割阶就不能跟随主位错线一道运动, 成为位错运动的障碍, 通常称此为割阶硬化。





3.7 实际晶体中的位错

实际晶体结构中的位错更为复杂,它们除具有前述的共性外,还有一些特殊性质和复杂组态。

1. 实际晶体中位错的柏氏矢量

简单立方晶体中位错的柏氏矢量 b 总是等于点阵矢量。但实际晶体中,位错的柏氏矢量除了等于点阵矢量外还可能小于或大于点阵矢量。通常把柏氏矢量等于单位点阵矢量的位错称为"单位位错";把柏氏矢量等于点阵矢量的位错称为"全位错",故全位错滑移后晶体原子排列不变;把柏氏矢量不等于点阵矢量的位错称为"不全位错",或称为"部分位错",不全位错滑移后原子排列规律发生变化。

从能量条件看,由于位错能量正比于 b^2 , b 越小越稳定,即单位位错应该是最稳定的位错。

2. 堆垛层错

实际晶体中所出现的不全位错通常与其原子堆垛结构的变化有关。

实际晶体结构中,密排面的正常堆垛顺序有可能遭到破坏和错排,称为堆垛层错,简称层错。

形成层错时几乎不产生点阵畸变,但它破坏了晶体的完整性和正常的周期性,使电子发生反常的衍射效应,故使晶体的能量有所增加,这部分增加的能量称"堆垛层错能 (J/m^2)"。它一般可用实验方法间接测得。从能量的观点来看,显然,晶体中出现层错的几率与层错能有关,层错能越高则几率越小。如在层错能很低的奥氏体不锈钢中,常可看到大量的层错,而在层错能高的铝中,就看不到层错。

3. 不全位错

若堆垛层错不是发生在晶体的整个原子面上而只是部分区域存在,那么,在层错与完整晶体的交界处就存在柏氏矢量 b 不等于点阵矢量的不全位错。

在面心立方晶体中,有两种重要的不全位错:肖克莱(Shockley)不全位错和弗兰克(Frank)不全位错。

a. 肖克莱不全位错

图 3.38 为肖克莱不全位错的结构。图中右边晶体按 ABCABC... 正常顺序堆垛,而左边晶体是按 ABCBCAB... 顺序堆垛,即有层错存在,层错与完整晶体的边界就是肖克莱位错,系刃型不全位错。

根据其柏氏矢量与位错线的夹角关系,它既可以是纯刃型,也可以是纯螺型或混合型。肖克莱不全位错可以在其所在的 $\{111\}$ 面上滑移,滑移的结果使层错扩大或缩小。

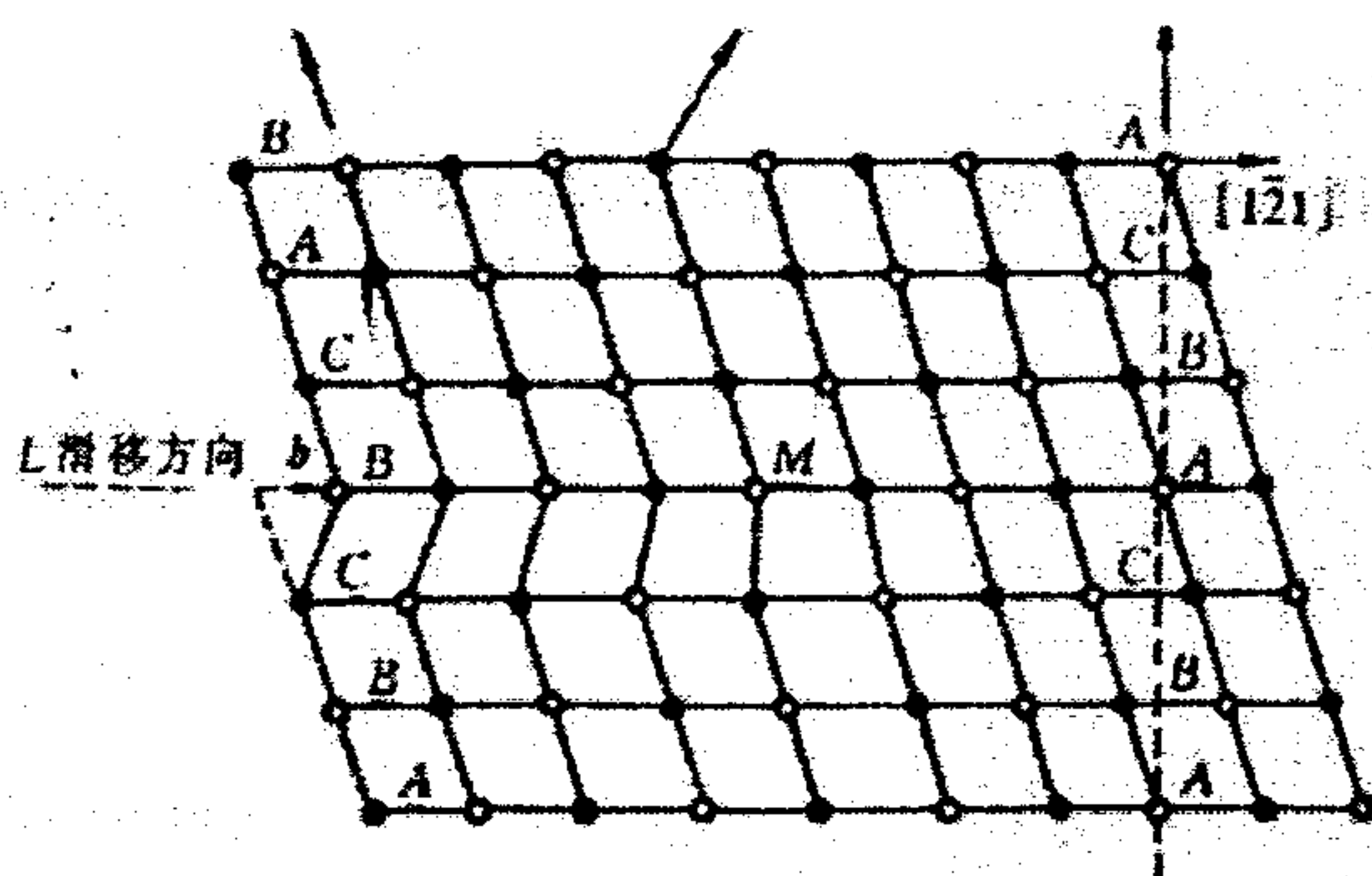


图 3.16 面心立方晶体中的肖克莱不全位错

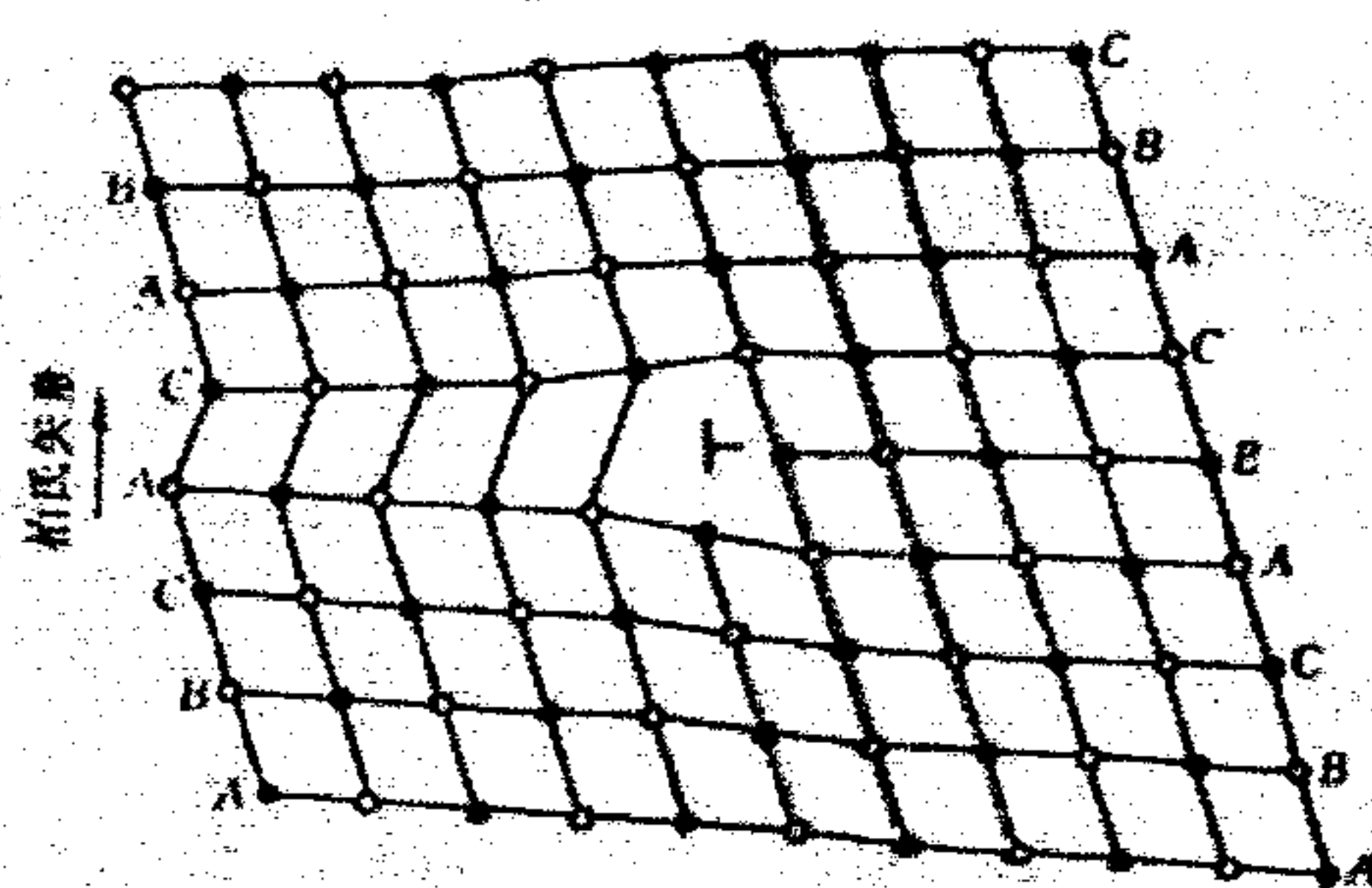


图 3.17 抽去一层密排面形成的弗兰克不全位错

b. 弗兰克不全位错

图 3.17 为抽去半层密排面形成的弗兰克不全位错。与抽出型层错联系的不全位错通常称负弗兰克不全位错，而与插入型层错相联系的不全位错称为正弗兰克不全位错。它们的柏氏矢量都属于 $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ 。弗兰克位错属纯刃型位错。

4. 位错反应

实际晶体中，组态不稳定的位错可以转化为组态稳定的位错；具有不同柏氏矢量的位错线可以合并为一条位错线；反之，一条位错线也可以分解为两条或更多条具有不同柏氏矢量的位错线。通常，将位错之间的相互转化（分解或合并）称为位错反应。

位错反应能否进行，决定于是否满足如下两个条件：

1). 几何条件：按照柏氏矢量守恒性的要求，反应后诸位错的柏氏矢量之和应该等于反应前诸位错的柏氏矢量之和，即

2). 能量条件：从能量角度，位错反应必须是一个伴随着能量降低的过程。为此，反应后各位错的总能量应小于反应前各位错的总能量。由于位错能量正比于其 b^2 ，故可近似地把一组位错的总能量看作是 $\sum b^2$ ，于是便可引入位错反应的能量判据，即

5. 面心立方晶体中的位错

a. 汤普森 (Thompson N.) 四面体 面心立方晶体中所有重要的位错和位错反应可用汤普森提出的参考四面体和一套标记清晰而直观地表示出来。

- 1). 四面体的 4 个面即为 4 个可能的滑移面： (111) ， $(\bar{1}\bar{1}1)$ ， $(11\bar{1})$ ， $(\bar{1}11)$ 面。
- 2). 四面体的 6 个棱边代表 12 个晶向，即为面心立方晶体中全位错 12 个可能的柏氏矢量。
- 3). 每个面的顶点与其中心的连线代表 24 个 $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ 型的滑移矢量，它们相当于面心立方晶体中可能的 24 个肖克莱不全位错的柏氏矢量。
- 4). 4 个顶点到它所对的三角形中点的连线代表 8 个 $\frac{1}{2}\langle 111 \rangle$ 型的滑移矢量。它们相当于面心立方晶体中可能有的 8 个弗兰克不全位错的柏氏矢量。
- 5). 4 个面中心相连即 \square ， \square ， \square ， \square ，为压杆位错的一种。

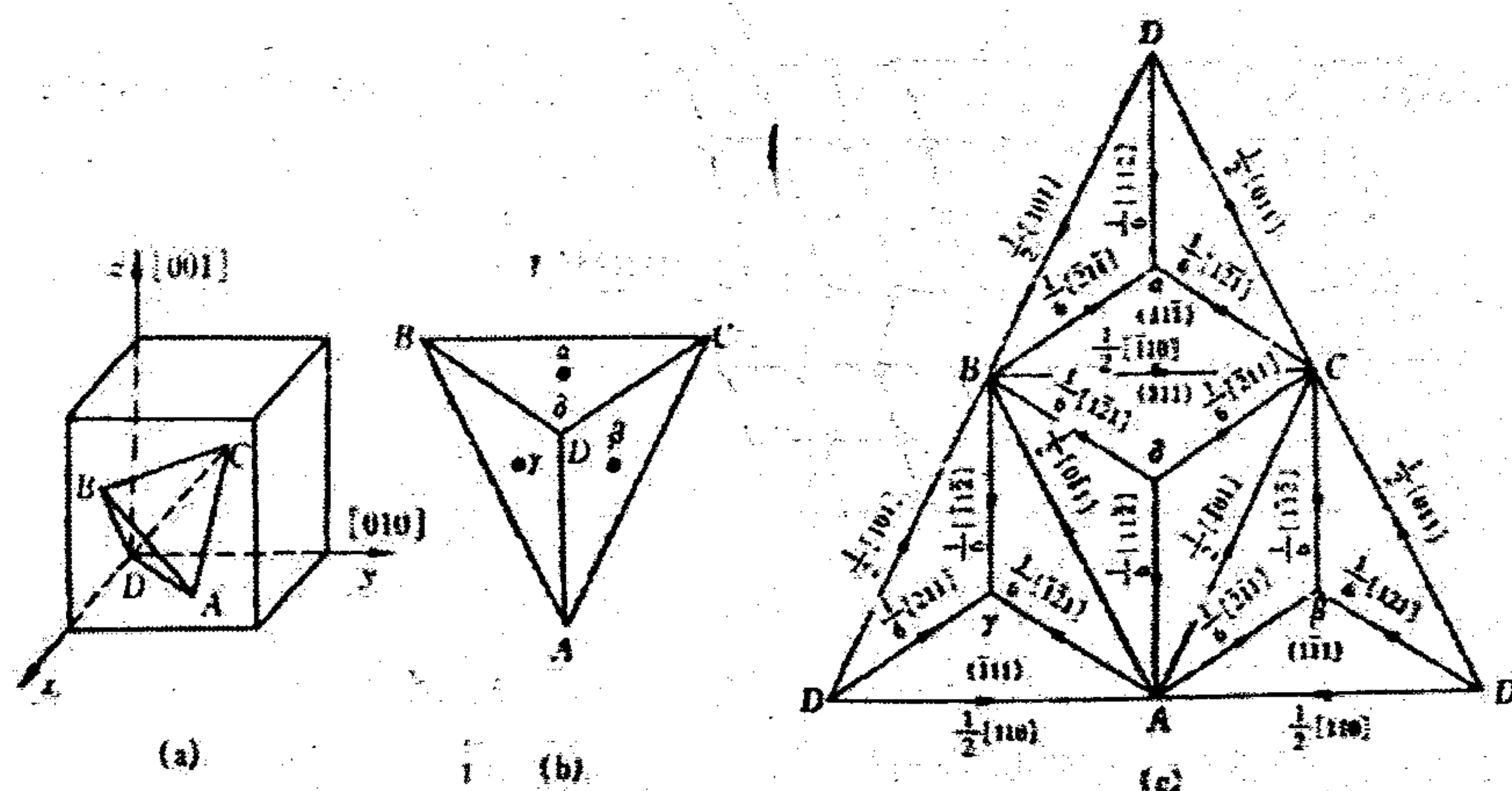


图 3.18 Thompson 四面体及记号

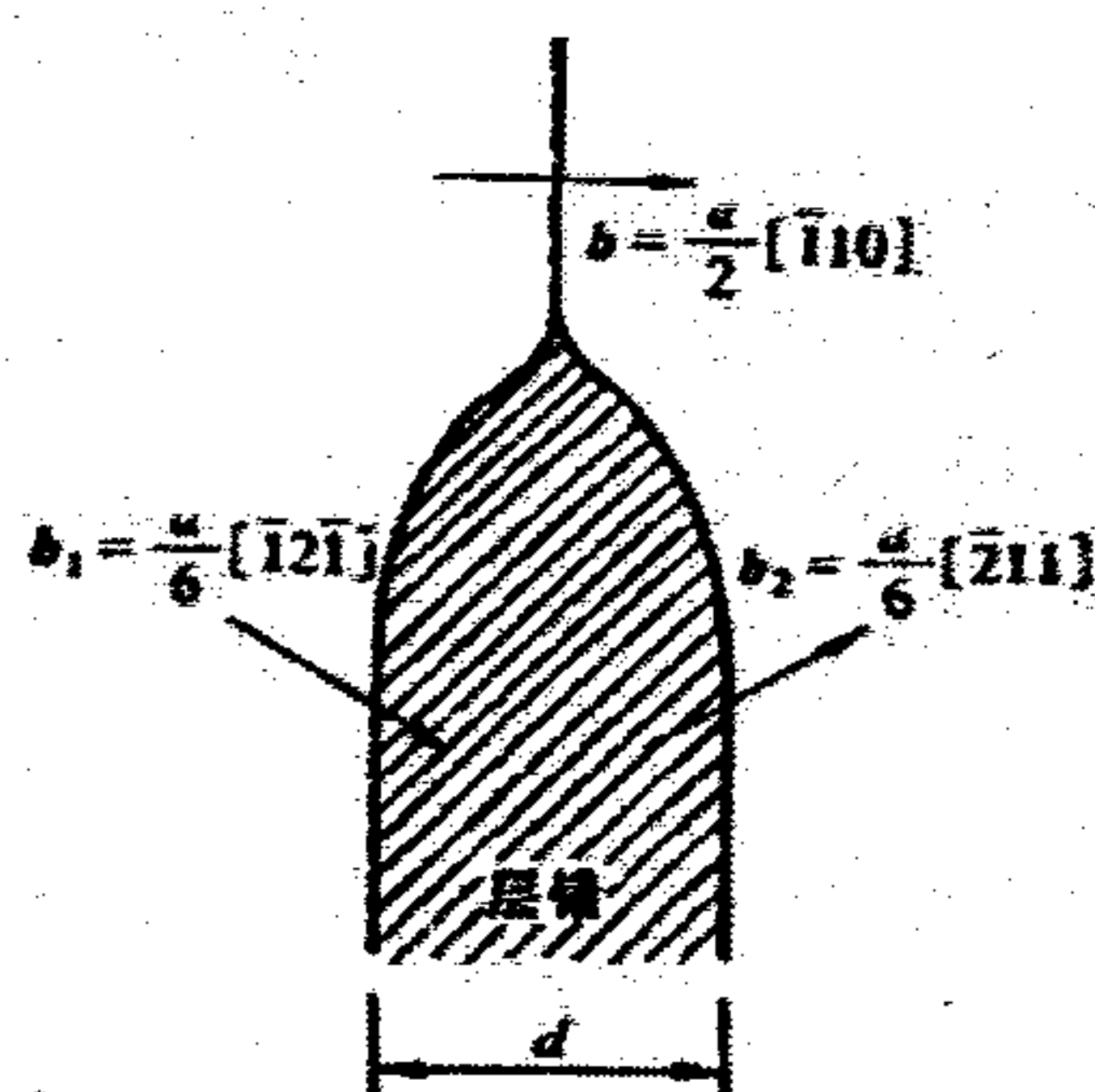


图 3.19 面心立方晶体中的扩展位错

b. 扩展位错 通常把一个全位错分解为两个不全位错，中间夹着一个堆垛层错的整个位错组态称为扩展位错，图 3.19 即为 扩展位错的示意图。

1). 扩展位错的宽度。为了降低两个不全位错间的层错能，力求把两个不全位错的间距缩小，这相当于给予两个不全位错一个吸力，数值等于层错的表面张力（即层错能）。

两个平行不全位错之间的斥力为
$$f = \frac{Gb_1 \cdot b_2}{2\pi r}$$

第四章晶态固体中的扩散

重点内容：

- 1、固体中质点扩散的特点和扩散动力学方程：扩散第一、第二定律、扩散方程的求解；
- 2、扩散驱动力及扩散机制：间隙扩散、置换扩散、空位扩散；
- 3、扩散系数、扩散激活能、影响扩散的因素。

扩散现象(diffusion)：原子或离子迁移的微观过程以及由此引起的宏观现象。

扩散现象的利用：半导体掺杂；固溶体的形成；离子晶体的导电；固相反应相变；烧结材料表面处理

扩散的定义：扩散是一种由原子或分子热运动引起的物质传输过程。或：原子或离子迁移的微观过程以及由此引起的宏观现象。

4.1 扩散的宏观规律

4.1.1 稳态扩散与非稳态扩散

稳态扩散与非稳态扩散: $C=f(t,x)$

在稳态扩散中, 单位时间内通过垂直于给定方向的单位面积的净原子数(称为通量)不随时间变化, 即任一点的浓度不随时间变化。 $\frac{d_c}{d_t} = 0$

在非稳态扩散中, 通量随时间而变化。 $\frac{d_c}{d_t} \neq 0$

4.1.2 菲克第一定律

在稳态扩散的条件下, 单位时间内通过垂直于扩散方向的单位面积的扩散物质量(通称扩散通量)与该截面处的浓度梯度成正比。

$$J = -D \frac{d_c}{d_x}$$

单位: 扩散通量, J , atoms/(m²·s)或kg/(m²·s)

扩散系数, D , m²/s;

浓度梯度, $\frac{d_c}{d_x}$, atoms/(m³·m)或kg/(m³·m)

“-”号表示扩散方向为浓度梯度的反方向, 即扩散由高浓度向低浓度区进行。

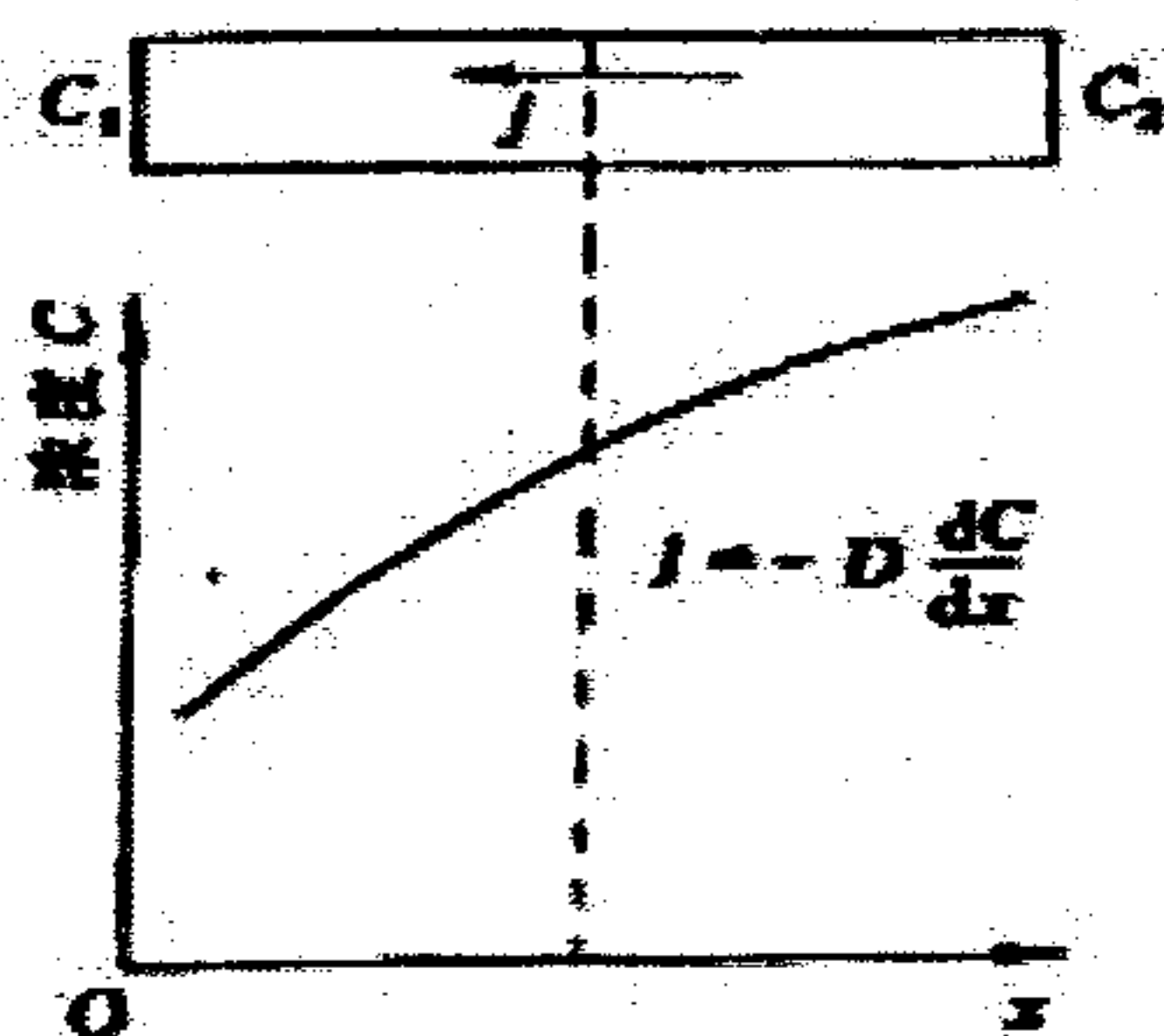


图 7-1 溶质原子的扩散方向与浓度梯度的关系

4.1.3 菲克第二定律含解析解

1. 在扩散过程中扩散物质的浓度随时间而变化。

$$C=f(t,x) \quad \frac{d_c}{d_t} \neq 0$$

非稳态扩散时, 在一维情况下, 菲克第二定律的表达式为:

$$\frac{\partial_c}{\partial_t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

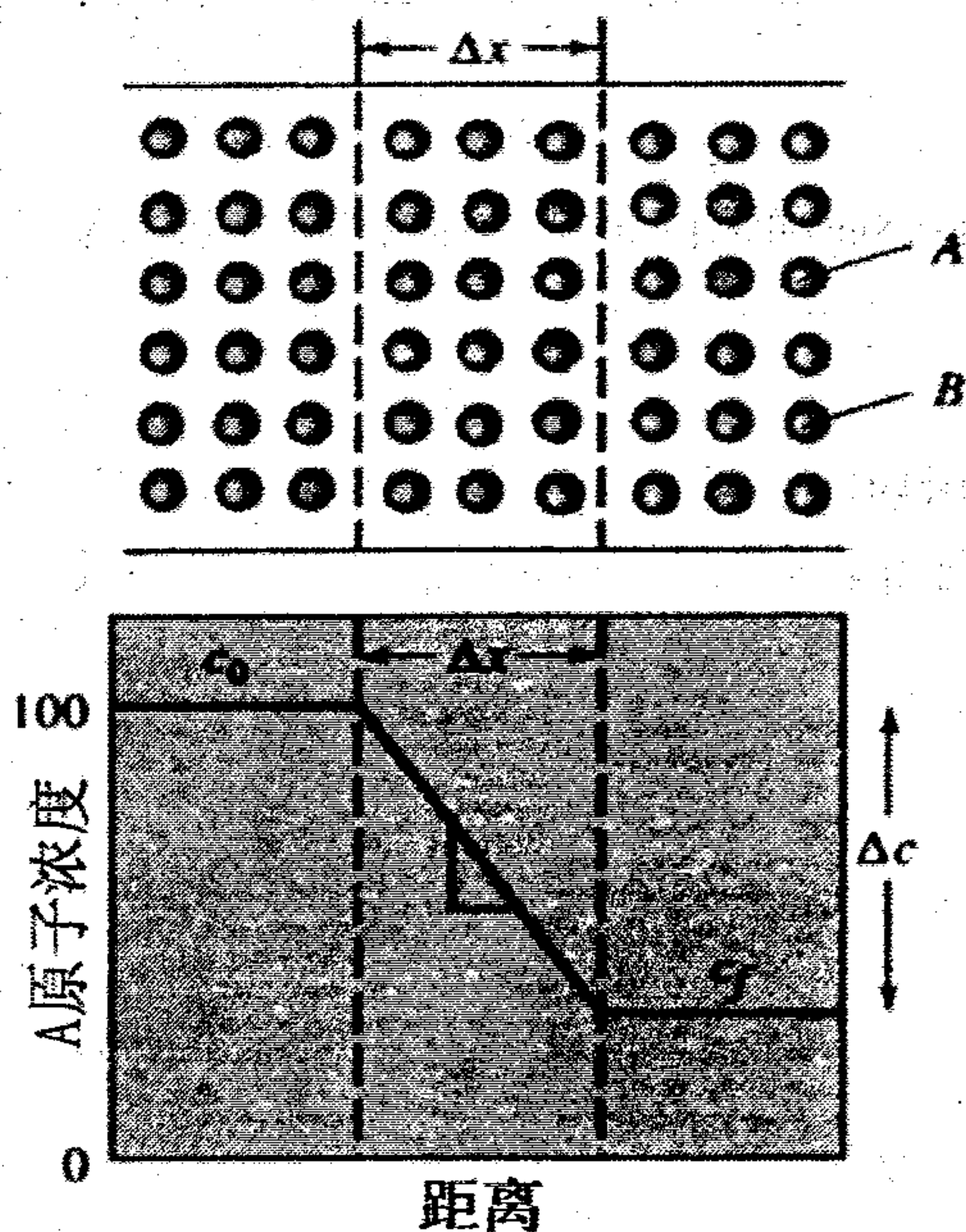
式中: c 为扩散物质的体积浓度(atoms/m³或kg/m³); t 为扩散时间(s); x 为扩散距离(m)。

2. 扩散方程的求解

(1) 扩散第一方程

扩散第一方程可直接用于描述稳定扩散过程。假设 D 与浓度无关

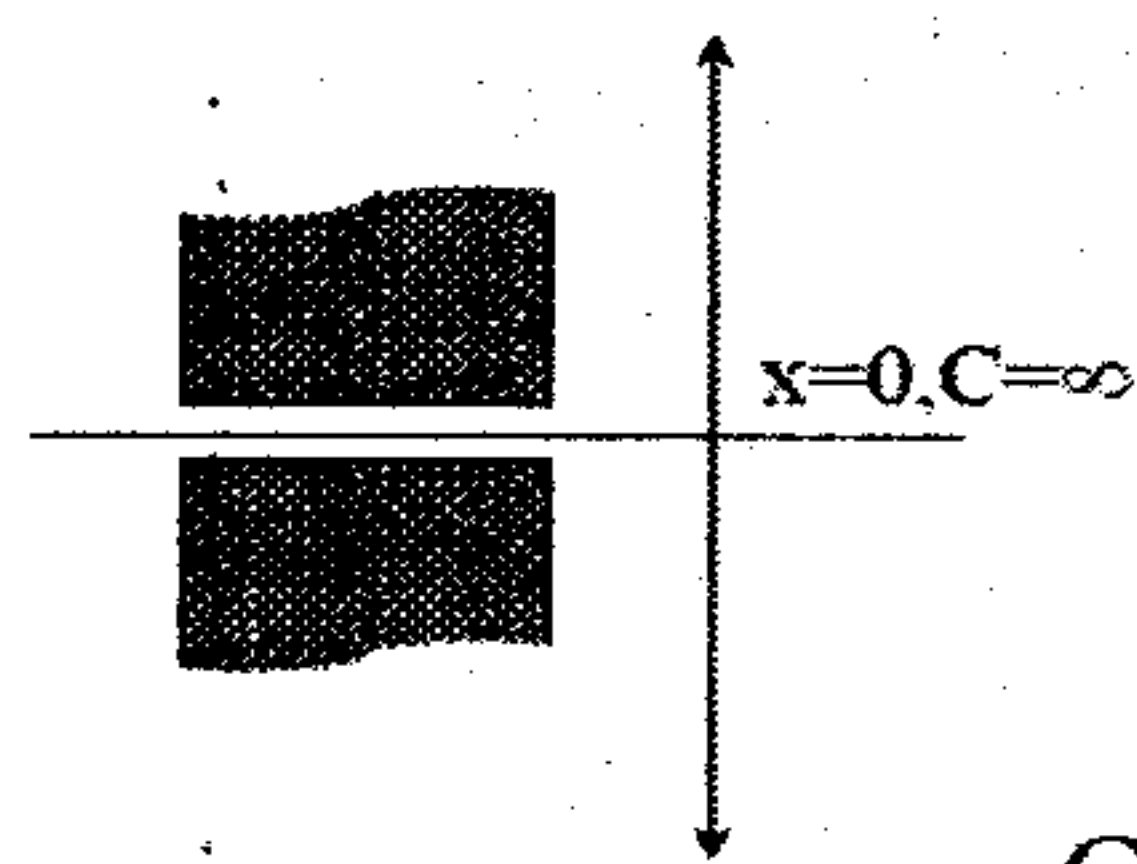
$$J = -D \frac{dC}{dx} \approx -D \frac{C_2 - C_1}{\Delta x}$$



(2) 扩散第二方程

解析解通常有高斯解、误差函数解和正弦解等

1) 高斯解



初始及边界条件为:

$$t=0: x=0, C=\infty; x \neq 0, C=0$$

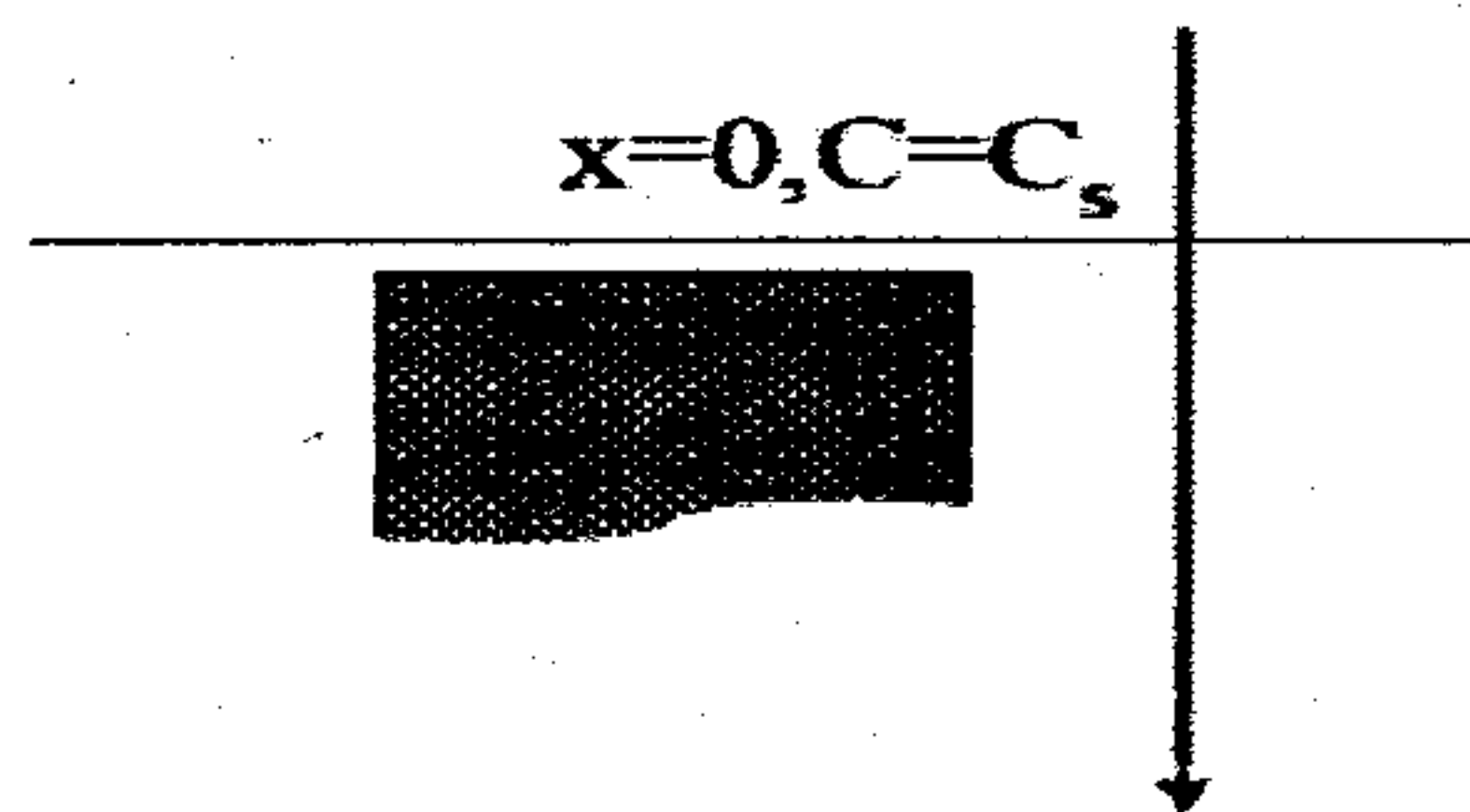
$$t \geq 0: x = \pm \infty, C=0$$

$$C(x,t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad \text{曲线特点}$$

若扩散方向为 $x > 0$, 则解的形式为 $C(x,t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$

2) 误差函数解

(a) 半无限长物体的扩散问题 (钢铁材料的渗碳)



在 t 时间内, 试样表面扩散组元 i 的浓度 C_s 被维持为常数, 试样中 i 组元的原始浓度为 C_0 , 试样的厚度认为是“无限”厚, 则此问题称为半无限长物体的扩散问题。

初始及边界条件为: $t=0: x > 0, C=C_0$ (物体中的均衡浓度) $t \geq 0: x=0, C=C_s; x=\infty, C=C_0$

$$C(x,t) = C_s - (C_s - C_0) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad \text{曲线特点}$$

上式称为误差函数解。

$$\operatorname{erf}(\beta) \quad (\beta = x/(2\sqrt{Dt}))$$

为高斯误差函数：

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\xi^2} d\xi$$

$\operatorname{erf}(\beta)$ 误差函数表 (部分)

β	$\operatorname{erf}(\beta)$	β	$\operatorname{erf}(\beta)$	β	$\operatorname{erf}(\beta)$
0	0	0.55	0.563	1.10	0.880
0.05	0.056	0.60	0.604	1.15	0.896
0.10	0.113	0.65	0.642	1.20	0.913
0.15	0.168	0.70	0.678	1.25	0.923
0.20	0.223	0.75	0.711	1.30	0.934
0.25	0.276	0.80	0.742	1.35	0.944
0.30	0.329	0.85	0.771	1.40	0.952
0.35	0.379	0.90	0.797	1.45	0.960
0.40	0.428	0.95	0.821	1.50	0.966
0.45	0.476	1.00	0.843	1.70	0.984
0.50	0.521	1.05	0.862	1.90	0.993

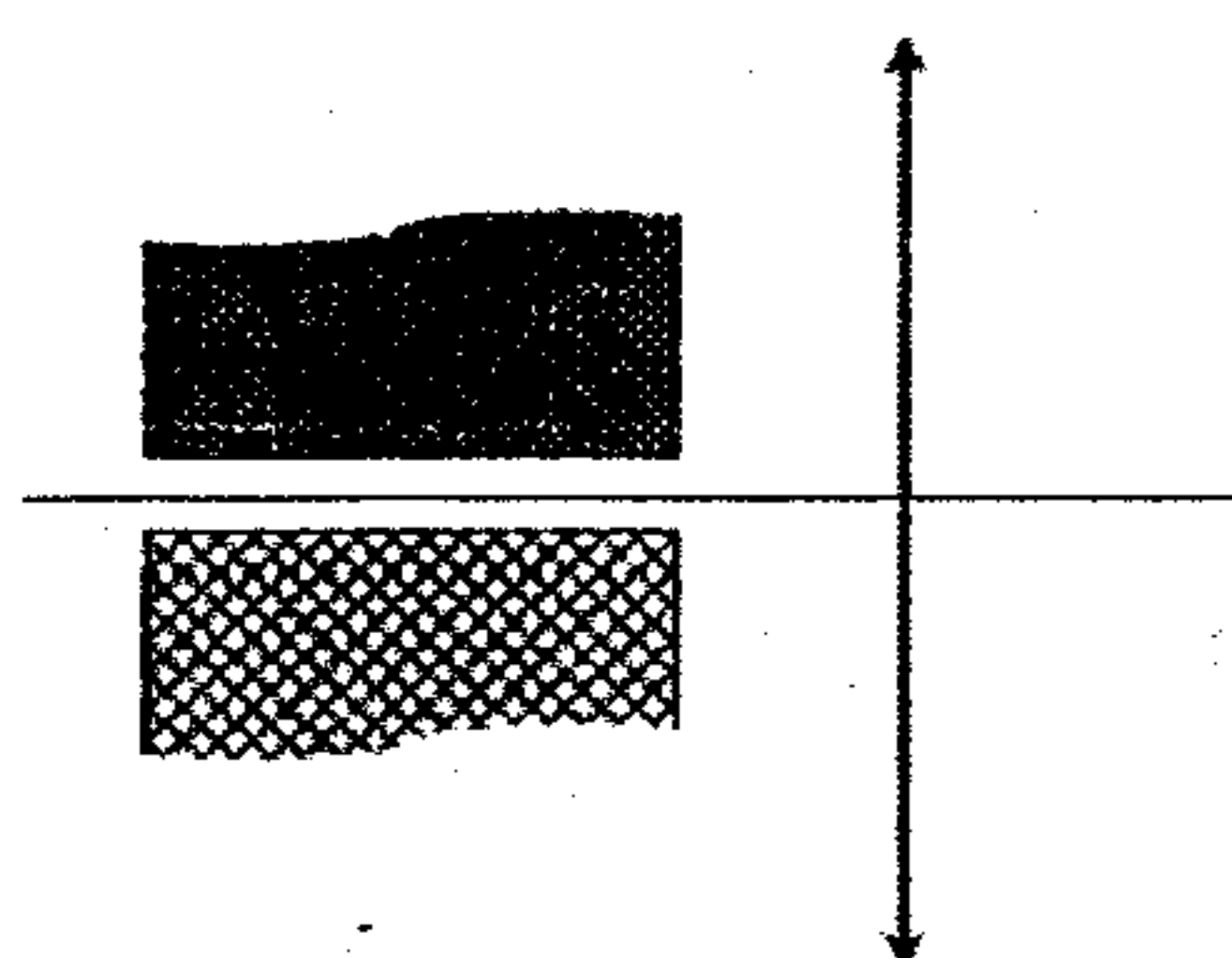
实际应用时：

$$\frac{C_s - C(x,t)}{C_s - C_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

$$\frac{C(x,t) - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

或

(b) 无限长物体的扩散问题



初始及边界条件为：t=0: x>0, C=C1; x<0, C=C2

t>0: x=∞, C=C1; x=-∞, C=C2

误差函数解:

$$C(x,t) = \frac{C_1 + C_2}{2} + \frac{C_1 - C_2}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

3) 正弦解

前面均是同一材料中浓度均一的扩散问题。

如果材料中成分不均匀, 浓度沿某一方向呈正弦分布即:

$$C(x) = C_0 + A \sin\left(\frac{2\pi x}{l}\right) \quad A = C_{\max} - C_0$$

在某一较高温度下加热t 时间后, 材料中的浓度分布为:

$$C(x,t) = A \exp\left(-\frac{4\pi^2 Dt}{l^2}\right) \sin \frac{2\pi x}{l} + C_0$$

曲线特点

晶内偏析的均匀化退火问题

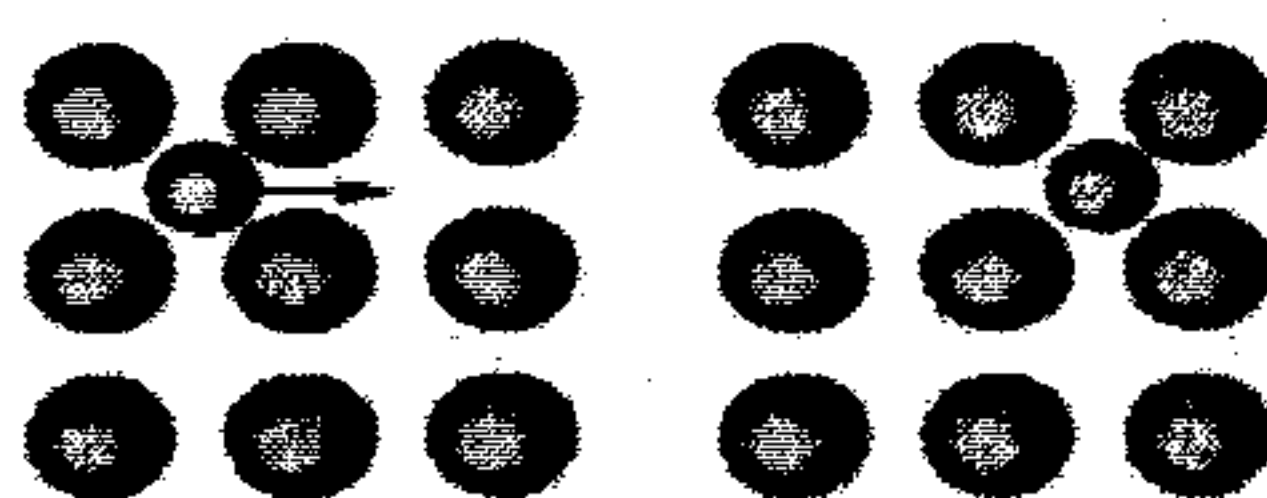
本节重点: 一、概念和术语: 扩散方程(菲克第一、二定律)、稳态扩散、非稳态扩散、扩散通量

二、本章重点及难点扩散方程的应用, 如: 渗碳等

4.2 扩散的微观机制

4.2.1 扩散微观机制概述

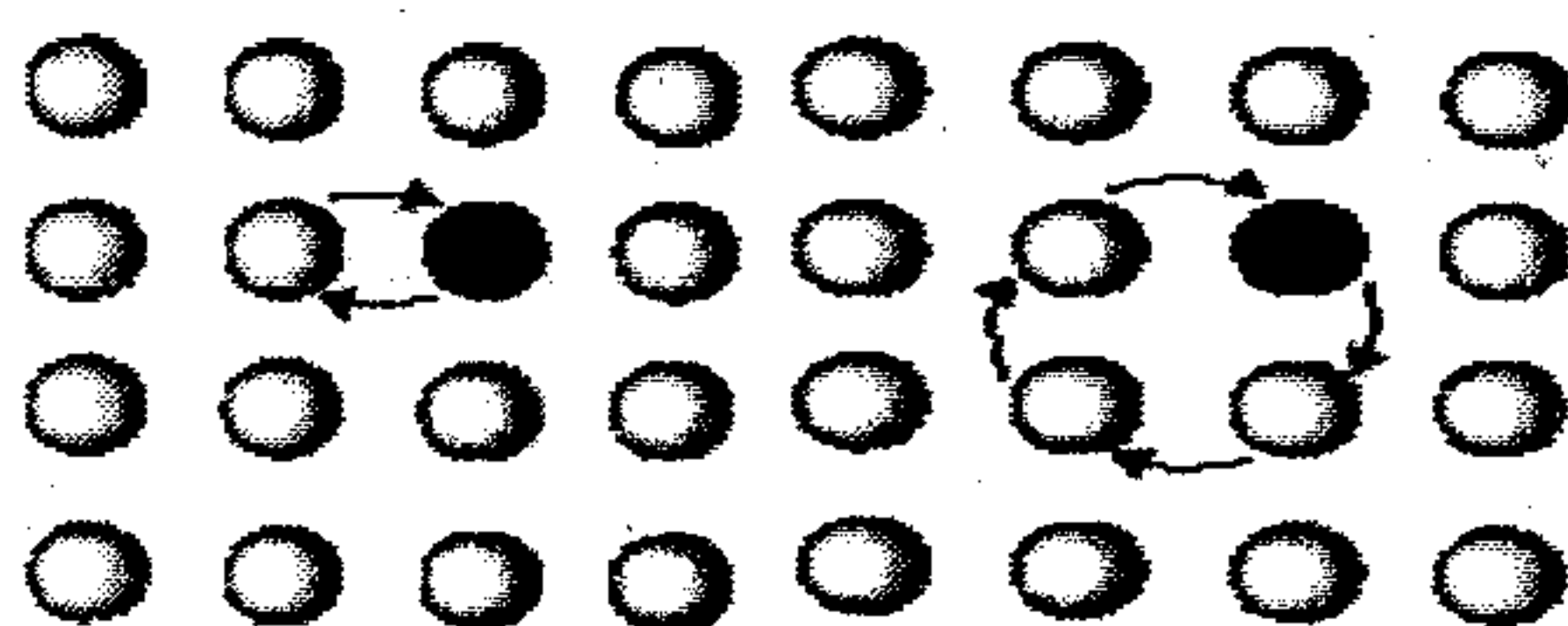
1. 间隙机制: 在间隙固溶体中溶质原子的扩散是从一个间隙位置跳到近邻的另一间隙位置, 发生间隙扩散。跳动时必须把阵点上相邻位置处的原子挤开, 晶格发生局部瞬时畸变, 畸变能是溶质原子发生间隙扩散必须克服的能量势垒。如, H, N, O, C等原子在金属中的扩散机制。



间隙机制

2. 填隙机制: 间隙(位置处的)原子将阵点上的原子挤到间隙位置, 自己进入阵点位置。包括共线跳动与非共线跳动

3. 互换机制: 两个相邻原子互换了位置。4个原子同时交换, 其所涉及到的能量远小于直接交换。



双原子互换和四原子互换

4. 空位机制: 在置换固溶体中, 一个处于阵点上的原子通过与空位交换位置而迁移, 又叫做空位扩散。纯金属中的自扩散机制

由于原始界面的移动，界面移向原子扩散速率较大的一方，这种现象称为柯肯达尔效应。用空位机制解释柯肯达尔效应。

4.2.2 原子的无规行走及相关效应

1. 原子的振动和跳动

在大量原子作无规跳动且跳动次数巨大的情况下，研究原子无规跳动与原子迁移平均距离之间的关系，称无规行走问题。

以间隙固溶体为例，溶质原子的扩散一般是从一个间隙位置跳跃到其近邻的另一个间隙位置。在跳跃时，必须把晶面上下两侧的相邻原子推开，从而使晶格发生局部的瞬时畸变，晶格畸变能是间隙原子跳跃时所必须克服的能垒。因此，只有那些自由能超过一定值的间隙原子才能发生跳跃。

2. 原子尺度的扩散系数表达式

从1晶面跳到2晶面的溶质原子数为扩散发生时，原子的定向迁移微观机制：

$$N_1 = n_1 P \Gamma \Delta t$$

n_1 ：溶质原子总数， P ：成功跳动几率， Γ ：跳动频率， Δt ：时间间隔

从2晶面跳到1晶面的溶质原子数为： $N_2 = n_2 P \Gamma \Delta t$

2晶面的净增溶质原子数为 $J \Delta t = (n_1 - n_2) P \Gamma \Delta t$ 则， $J = (n_1 - n_2) P \Gamma$ (J 的单位为原子个数/($m^2 s$))。

原子浓度：

$$C_1 = n_1 / \lambda, C_2 = n_2 / \lambda = C_1 + \lambda \frac{\partial C}{\partial x}$$

$$\text{即 } n_1 - n_2 = -\lambda^2 \frac{\partial C}{\partial x}, D = \lambda^2 P \Gamma$$

$$\text{则 } D = -\lambda^2 \frac{\partial C}{\partial x} P \Gamma$$

扩散系数的微观表达式

表明扩散系数与原子的跃迁频率 Γ 成正比。 Γ 是温度的强函数，所以 D 必是强烈依赖于温度的。 P 与扩散机制和点阵类型有关， λ 为晶面间距，取决于固溶体的结构，不同晶向上的扩散系数不同。

在一定外加条件下，如，温度梯度、浓度梯度，或一定的缺陷密度分布，扩散是可以定向发生的。工程上正是利用扩散的定向性，来改善材料的成分，相组成从而提高它们的物理或机械性能。

本节重点：

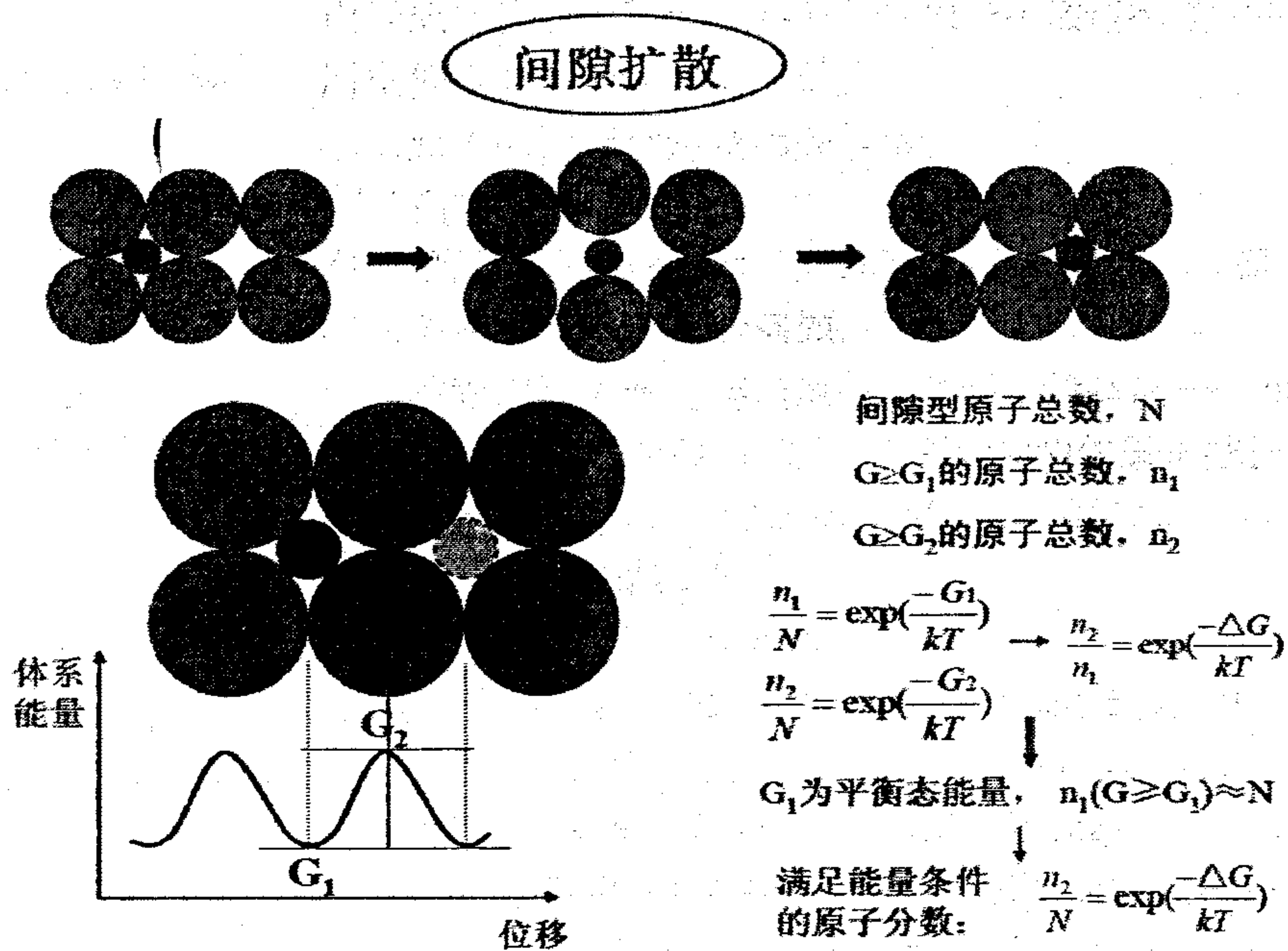
一、概念和术语：扩散的微观机制（四种）、原子尺度的扩散系数、柯肯达尔效应

二、本章重点及难点 扩散系数的物理本质及其决定性因素

4.3 扩散系数

4.3.1 扩散系数与扩散激活能

1. 扩散系数



跳动频率: $\Gamma = \underline{\underline{v}} \underline{\underline{Z}} \underline{\underline{n_2/N}} = vZ \exp(-\Delta G/kT)$ v 振动频率, Z 最近邻间隙数

$$D = \Gamma \lambda^2 \quad D = \lambda^2 v P Z \exp(-\Delta G/kT) \quad \Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

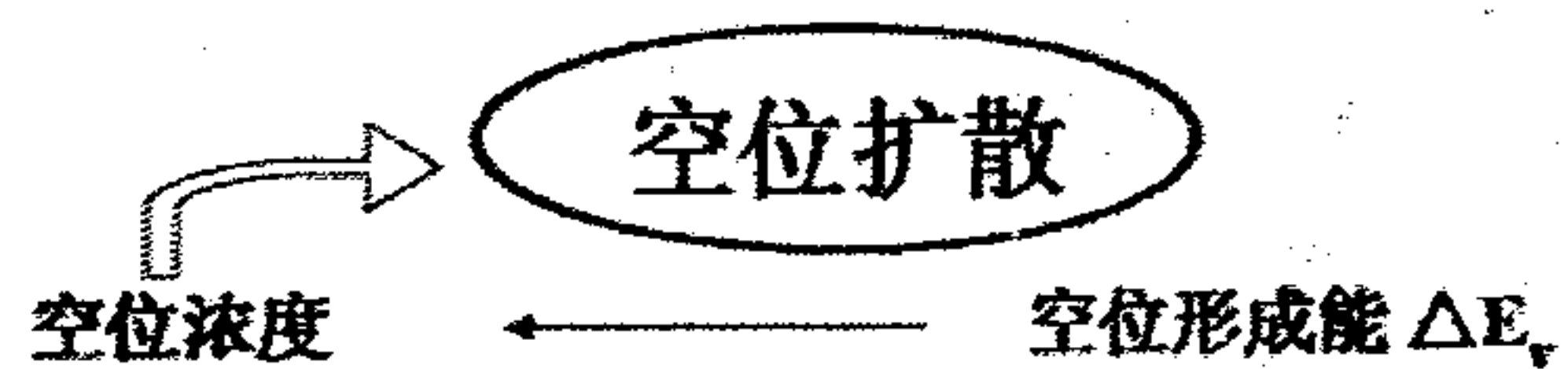
$$D = [\lambda^2 v P Z \exp(\Delta S/k)] \exp(-\Delta H/kT)$$

D_0

$$D = D_0 \exp(-\Delta E/kT)$$

D_0 扩散常数,

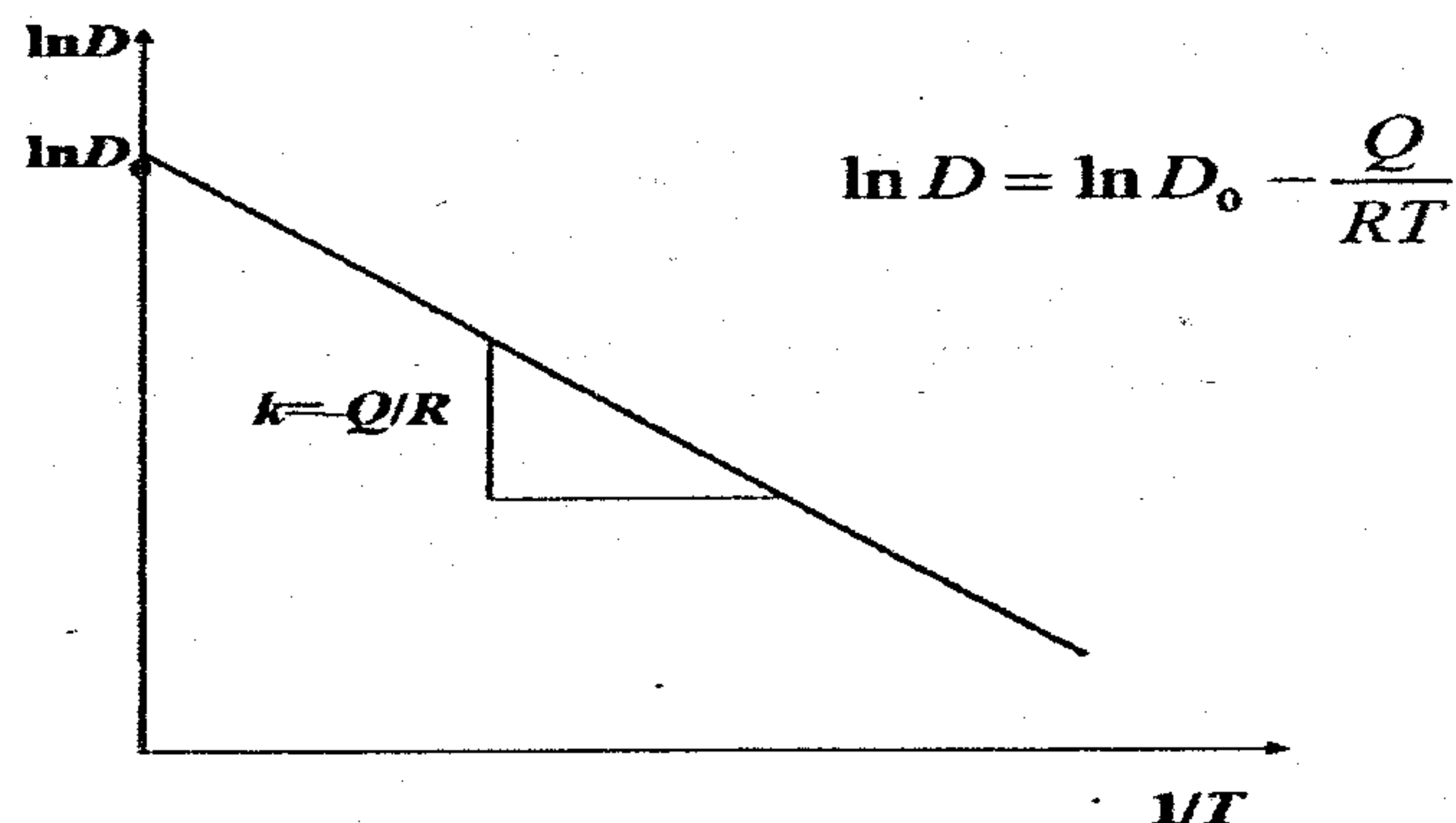
ΔE 扩散激活能, 常用 Q 表示



$$D = D_0 \exp[-(\Delta E_v + \Delta E)/kT]$$

$$Q_{\text{空位}} > Q_{\text{间隙}}$$

$$\ln D = \ln D_0 - Q/kT, \ln D \text{ 与 } 1/T \text{ 呈直线关系}$$



“宏观”扩散系数与温度的关系

2. 扩散激活能

扩散中克服势垒所需的额外能量统称为扩散激活能，一般以 Q 表示。

$$D = D_0 e^{-Q/RT}$$

称为Arrhenius公式。

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{间隙扩散激活能 } D = D_0 \exp \left(-\frac{\Delta E}{KT} \right) \\ \text{空位扩散激活能 } D = D_0 \exp \left(-\frac{\Delta E}{KT} \right) \end{array} \right.$$

D_0 — 扩散常数

间隙扩散激活能。代表间隙扩散时间隙溶质原子跳动所需的额外内能

空位形成能

空位扩散时溶质原子与空位交换位置（即溶质原子跳动）所需的能量

置换型溶质的扩散激活能 > 间隙型溶质的扩散激活能

4.3.2 影响扩散系数的因素

1 温度: $T \uparrow$, $D \uparrow$; 2 固溶体类型: $Q_{\text{置换}} > Q_{\text{间隙}}$; 3 晶体结构: $D(\text{bcc}) > D(\text{fcc})$; 4 浓度;
5 添加组元; 6 晶体缺陷; 7 晶体各向异性

1. 温度

温度是影响扩散速率的最主要因素。温度越高，扩散系数越大，扩散速率越快。

2. 固溶体类型

间隙固溶体间隙原子的扩散激活能要比置换固溶体中置换原子的扩散激活能小得多，扩散速度也快得多。

钢件表面热处理在获得同样渗层浓度时，渗C，N比渗Cr或Al等金属的周期短。

不同溶质原子在 γ -Fe中的扩散激活能

溶质原子类型	置换型						间隙型		
扩散激活能 (kJ/mol)	Al	Ni	Mn	Cr	Mo	W	N	C	H
	184	282.5	276	335	247	261.5	146	134	42

3. 晶体结构

在温度及成分一定的条件下任一原子在密堆点阵中的扩散要比在非密堆点阵中的扩散慢。

4. 浓度

扩散系数是随浓度而变化的，有些扩散系统如金-镍系统中浓度的变化使镍和金的自扩散系数发生显著地变化。

5. 第三组元

在二元合金中加入第三元素时，扩散系数也会发生变化。

6. 晶体缺陷影响

实际晶体中还存在着界面、位错等晶体缺陷，扩散也可以沿着这些晶体缺陷进行。

若以 Q_L ， Q_S 和 Q_B 分别表示晶内、表面和晶界扩散激活能； D_L ， D_S 和 D_B 分别表示晶内、表面和晶界的扩散系数，则一般规律是： $Q_L > Q_B > Q_S$ ，所以 $D_S > D_B > D_L$ 。

6. 晶体各向异性

因晶体中晶面间距的不同，不同方向上原子的扩散系数也有所不同。

4.4 扩散的热力学分析

1. 原子定向扩散的驱动力

扩散和其他过程一样，应该沿化学位降低的方向进行。

由热力学可知，系统中的任何过程都是沿着自由能G降低的方向进行的：

设 n_i 为组元I的原子数，则化学位就是I的自由能。原子受到的驱动力为：

$$F = -\frac{\partial u_i}{\partial x}$$

扩散通量的热力学形式：

$$J = CB \left(-\frac{\partial \mu}{\partial x} \right) \rightarrow F$$

式中：“-”号表示驱动力与化学位下降的方向一致，也就是扩散总是向化学位减少的方向进行的。

2. 上坡扩散

Fick第一定律的热力学形式：

$$J = -BRT \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C} \right) \frac{\partial C}{\partial x}$$

↓

$$D = BRT \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C} \right) \quad D \propto B \quad \text{原子迁移率}$$

扩散进行条件：

当 $\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C} \right) > 0$ 时， $\frac{\partial C}{\partial x} < 0$ ，组元呈下坡扩散；

当 $\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln C} \right) < 0$ 时， $\frac{\partial C}{\partial x} > 0$ ，组元呈上坡扩散。

上坡扩散：扩散是由低浓度处向高浓度处进行的，如固溶体中某些偏聚或调幅分解，这种扩散被称为“上坡扩散”。

从热力学分析可知，扩散的驱动力本质上并不是浓度梯度，而是化学势梯度。决定组元扩散的基本因素是化学势梯度，不管是上坡扩散还是下坡扩散，其结果总是导致扩散组元化学势梯度的减小，直至化学势梯度为零。

本节重点：一、概念和术语：扩散系数、扩散激活能、扩散的驱动力、上坡扩散

二、本章重点及难点：Arrhenius公式，扩散系数的名义影响因素，影响扩散的因素

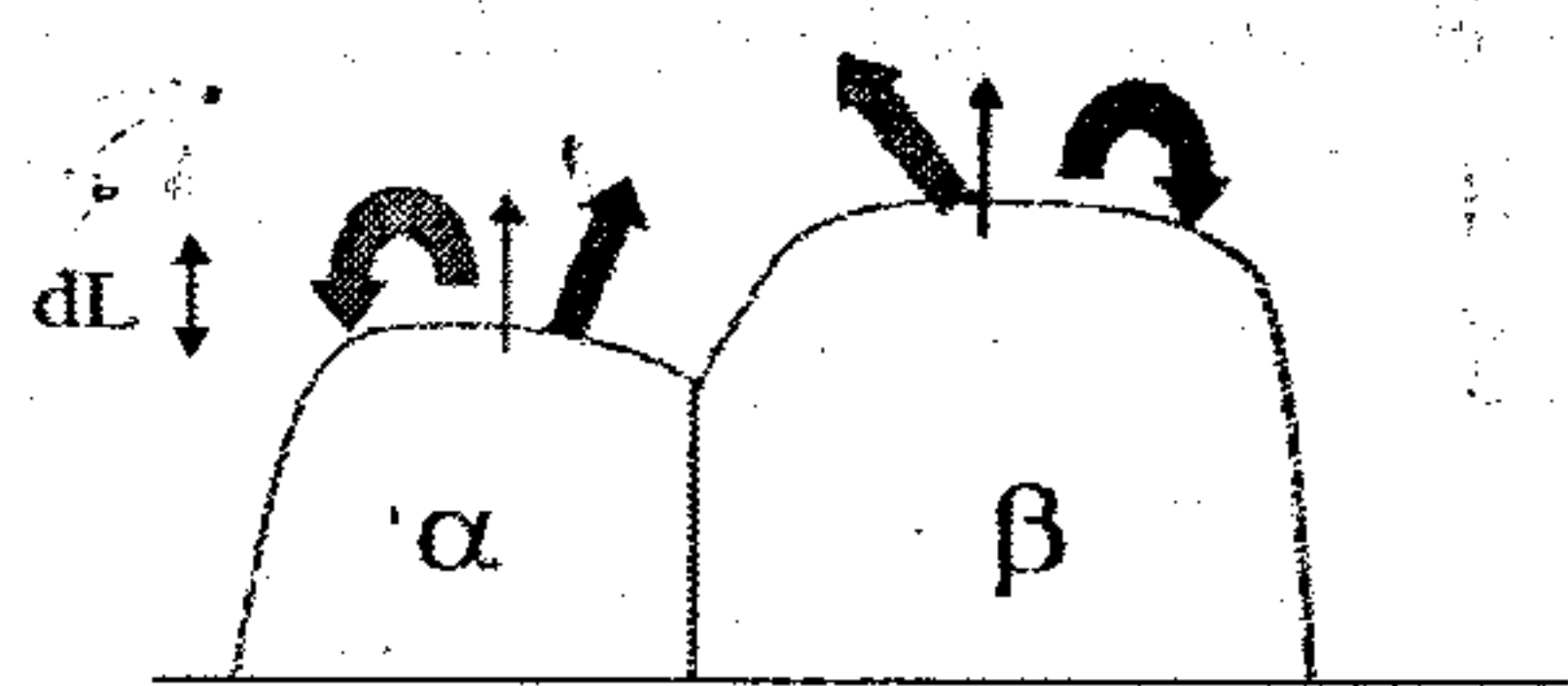
4.5 反应扩散

反应扩散：通过扩散使固溶体中的溶质组元超过固溶度而不断形成新相的扩散过程，又称相变扩散。

反应扩散取决于两个因素：反应速度和原子扩散速度

反应扩散层增厚的决定因素：界面反应速度和原子扩散速度

1. 由原子扩散过程控制



$$dL_\alpha = \frac{dV}{A_0} = dV = \frac{\Delta m}{\Delta C} = \frac{dm_\alpha - dm_\beta}{C_\alpha - C_{\alpha/\beta}}$$

$$dm = JA_0 dt = -D \frac{\partial C}{\partial x} dt$$

$$\text{引入 } \lambda = x/t^{1/2}$$

$$dL_\alpha = \frac{-D_\alpha \frac{dC_\alpha}{d\lambda} + D_\beta \frac{dC_\beta}{d\lambda}}{C_\alpha - C_{\alpha/\beta}} \frac{1}{\sqrt{t}} dt = \frac{-D_\alpha K_\alpha + D_\beta K_\beta}{C_\alpha - C_{\alpha/\beta}} \frac{1}{\sqrt{t}} dt = A_\alpha \frac{1}{\sqrt{t}} dt$$

$$L_\alpha = A_\alpha \sqrt{t}$$

$$L_\beta = A_\beta \sqrt{t} - A_\alpha \sqrt{t} = B_\beta \sqrt{t}$$

$$\beta \text{相出现条件: } B_\beta = (A_\beta - A_\alpha) > 0$$

2. 由界面反应速度控制

新相厚度与时间呈线性关系

实际反应扩散过程中，开始阶段扩散层较薄，过程受界面反应速度控制，随扩散层加厚，原子扩散速度成为主要控制因素

4.6 离子晶体中的扩散

离子晶体中主要有两种缺陷，对于主要是肖特基缺陷的扩散类似于金属中的空位扩散机制（图7-14c）；对于主要是弗兰克缺陷，则被称为自间隙机制（图7-14a、

b）。自间隙机制与金属中的间隙机制不同，它是先产生间隙式的阳离子，使邻近的处于正常点阵位置的阳离子移位，然后挤入间隙；金属中间隙原子的扩散，一直是在正常的间隙空位中跳动

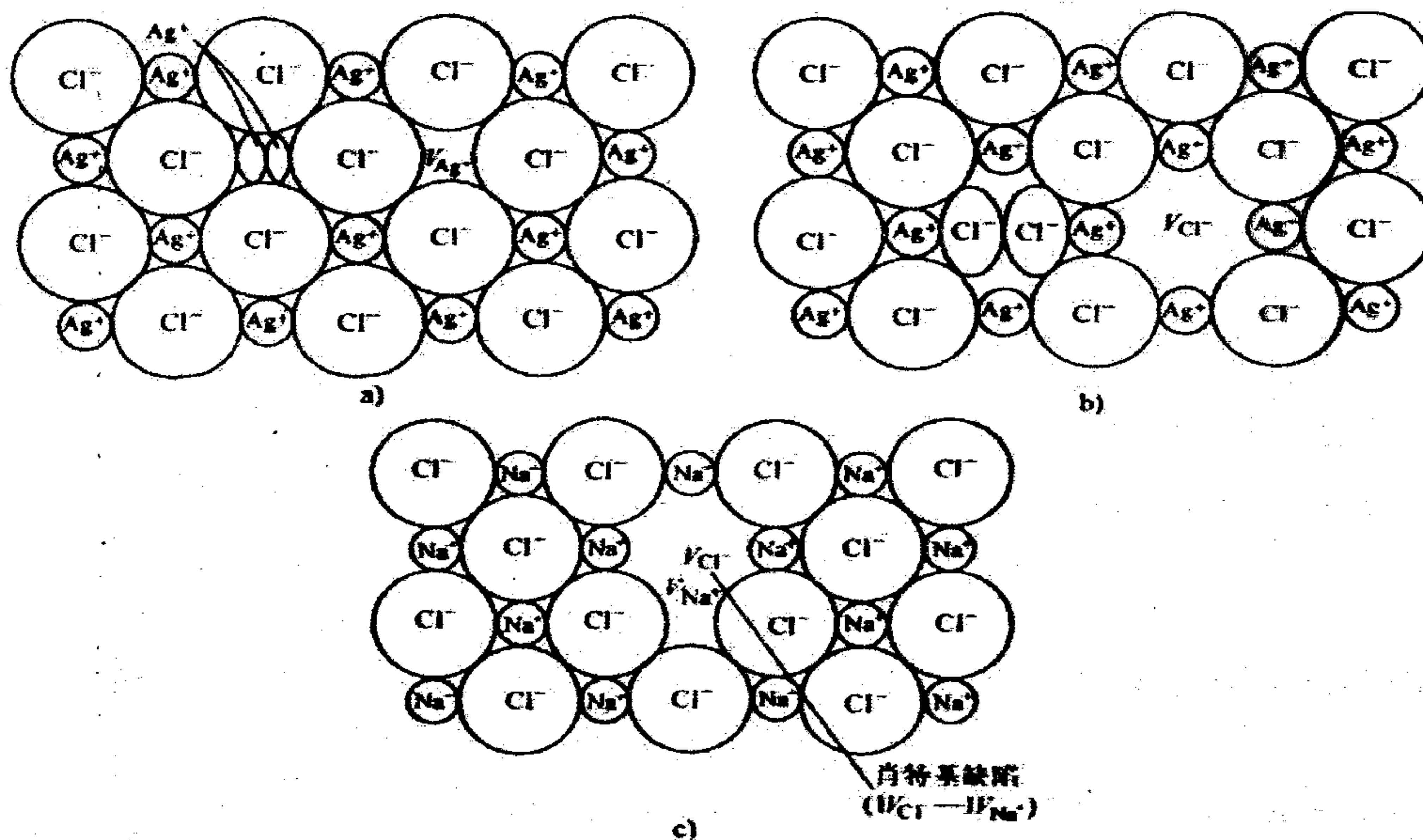


图 7-14 离子晶体的点缺陷弗兰克缺陷

间隙离子/空位对, AgCl

a) $Ag^+ - V_{Ag}$ b) $Cl^- - V_{Cl}$

肖特基缺陷—空位/空位对, NaCl c) $V_{Cl} - V_{Na}$

第五章相平衡与相图

相：材料科学中将材料中均匀而具有物理特性的部分，并和体系其它部分有明显界面的称为相。

相图：具体描述在平衡条件下材料的相平衡态与成分和温度、压力等外部条件之间关系的图解，又称状态图或平衡图。

5.1相与相平衡

5.1.1组元

通常指构成材料的最简单、最基本、可以独立存在的物质。在一给定系统中，就是构成系统的各种化学元素或化合物。

按照组元数目的不同，可将系统划分为一元系，二元系，三元系和多元系。

5.1.2相

系统中成分、结构相同，性能一致的均匀的组成部分，不同相之间必须有界面分开，在相界面处物质的性质发生突变。

气体物质一般只能是一个相：相平衡条件下，不同气体可以任何比例均匀混合在一起。

相界面：不同的相之间必然有界面将其截然分开，但由界面分开的并不一定就是两个不同的相；在界面两侧性质发生变化的是两个不同的相，它们之间的界面称为相界面。

晶界：同一种晶体相之间的界面称为晶界。

组织：由各不同形貌及含量的相或组元所构成的微观图像。

显微组织中如果是由成分、结构互不相同的几种晶粒组成，则该组织就有几种不同的相；如果是由成分、结构完全相同的晶粒组成，尽管晶粒与晶粒之间有晶界分开，则仍为同一种相。

5.1.3相平衡

1.平衡：各相的化学热力学平衡

2.相平衡条件不含气相的材料系统，处于热力学平衡时： $dG=0$

多元系统的吉布斯自由能：

$G=f(T,p,n_1,n_2,\dots)$ 对其进行微分运算：

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \sum n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \sum n_i} dp + \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, \sum n_j} dn_i$$

即：式中S和V分别是系统的总熵和总体积

μ_i 是组元i的偏摩尔自由能，也就是组元i的化学势，其代表系统内物质传递的驱动力。如果每一个组元在所有各相中的化学势 μ 都相等，则系统内就没有物质的迁移，整个系统处于平衡状态，因此系统中相的平衡条件就是每一个组元在所有各相中的化学势相等。

两相平衡的必要条件： $\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta$

5.1.4自由度与相律

1.自由度：平衡系统中独立可变的因素

在一定范围内任意改变这些因素不会引起旧相的消失或新相的生成，即不改变原系统中共存相的数目和种类。

自由度数：平衡系统中独立可变的强度变量的最大数目。

2.相律

限制使系统的自由度数f和组元数目c、相的数目p以及对系统平衡状态能够产生影响的外界

因素目 n 之间存在的一定关系,即为相律。

$$f=c-p+n \quad \text{注: } f \text{ 不能为负}$$

n 为能够影响平衡状态的外界因素的数目(温度、压力、电场、重力场等),由于在一般情况下只考虑温度和压力对系统平衡状态的影响,故相律可改写为: $f=c-p+2$

只考虑液相与固相参与平衡的系统称为凝聚系统,而通常范围内的压力对凝聚系统的平衡影响很小,一般忽略不计,故相律又可记为: $f=c-p+1$

关于相律的几点说明

- 1) 相律适用于宏观系统,不适用微观系统;
- 2) 相律能够说明系统处于平衡的条件和系统趋向相平衡的方向,但是,不能说明达到平衡的速度;
- 3) 相律仅适用于平衡系统。

5.2 单元系相图

只有一种纯物质, $c=1$, 影响系统平衡状态的外界因素是温度和压力, 相律为

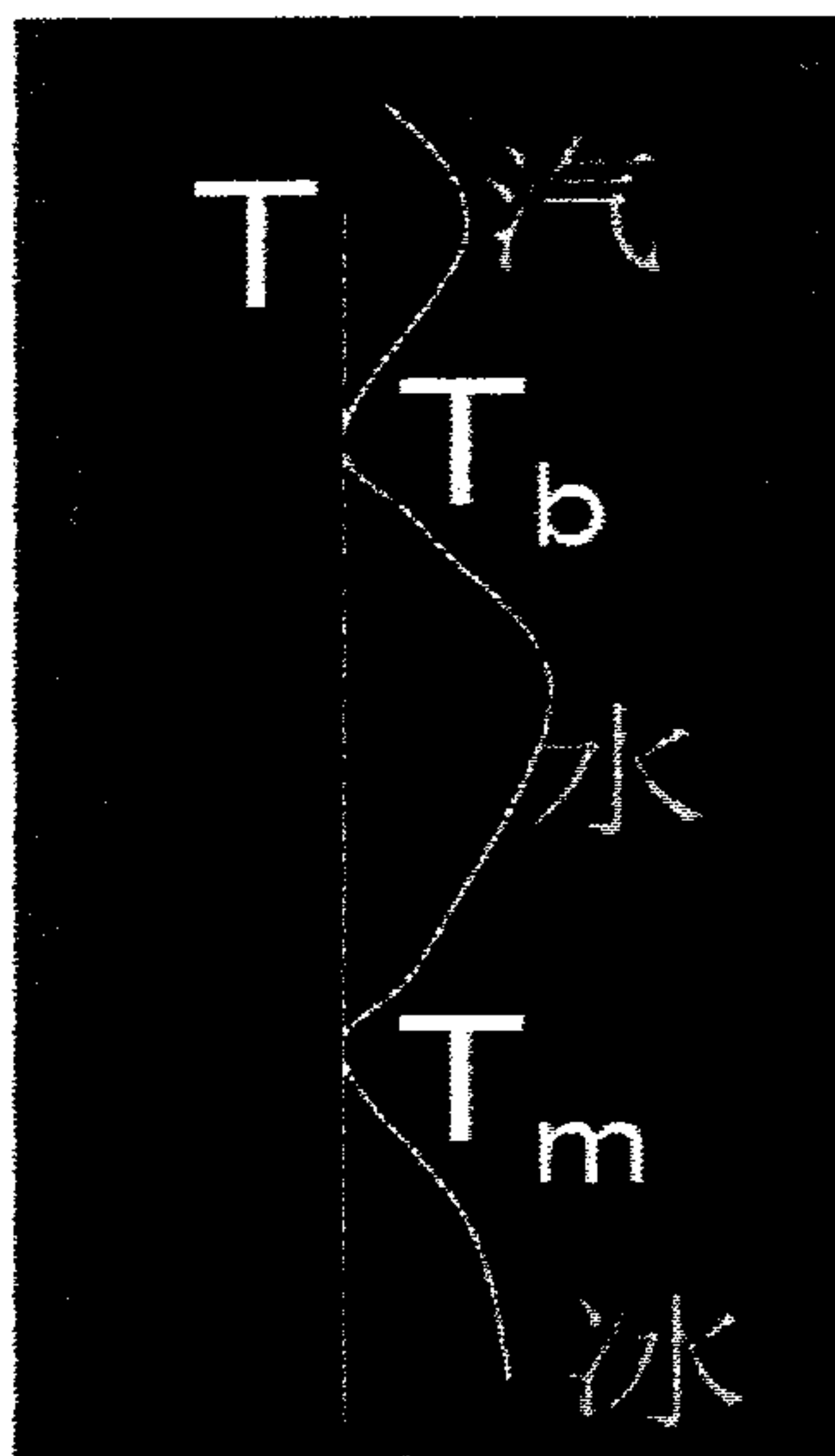
$$f=c-p+n=1-p+2=3-p \quad \text{式中: } 1 \leq p \leq 3$$

1. 单元系相图的表示和实验测定方法

a. 温度和压力都能变动的情况;

b. 只有温度能变动的情况;

相区: 气、液、固



水的相图

1) 三相点:

$$P=0.610\text{KPa} \quad (4.579\text{mmHg})$$

$$T=0.0099^\circ\text{C}$$

CO_2, O_2 等造成冰点下降 0.0024°C , 压力是大气压冰点下降 0.0075°C

2) 曲线斜率及位置

OA的斜率:

克拉贝龙-克劳胥斯公式

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} < 0$$

ΔH : 相变热, 结晶放热 >0 , ΔV : 摩尔体积, 体积膨胀 <0

BO 升华曲线; OC 蒸发曲线; AO 融化曲线;

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{升}} > \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{凝}}$$

3) 临界点 C

$t=374^{\circ}\text{C}$; $P=217$ 大气压

4) 过冷线 OC'

a. 亚稳相的饱和蒸气压高 b. 亚稳相向稳定相转化 c. 转化需要动力学因素

2. 相图分析

相图上的每一点，都对应着系统的某一状态，通常称作状态点、表象点或示态点。单相区内无论温度还是压力都可在一定范围作任意变动，既不会有相生成也不会有相消失；单元系统在两相平衡时，温度和压力只有一个独立可变的；三相平衡共存点，温度和压力都不能随意变动。

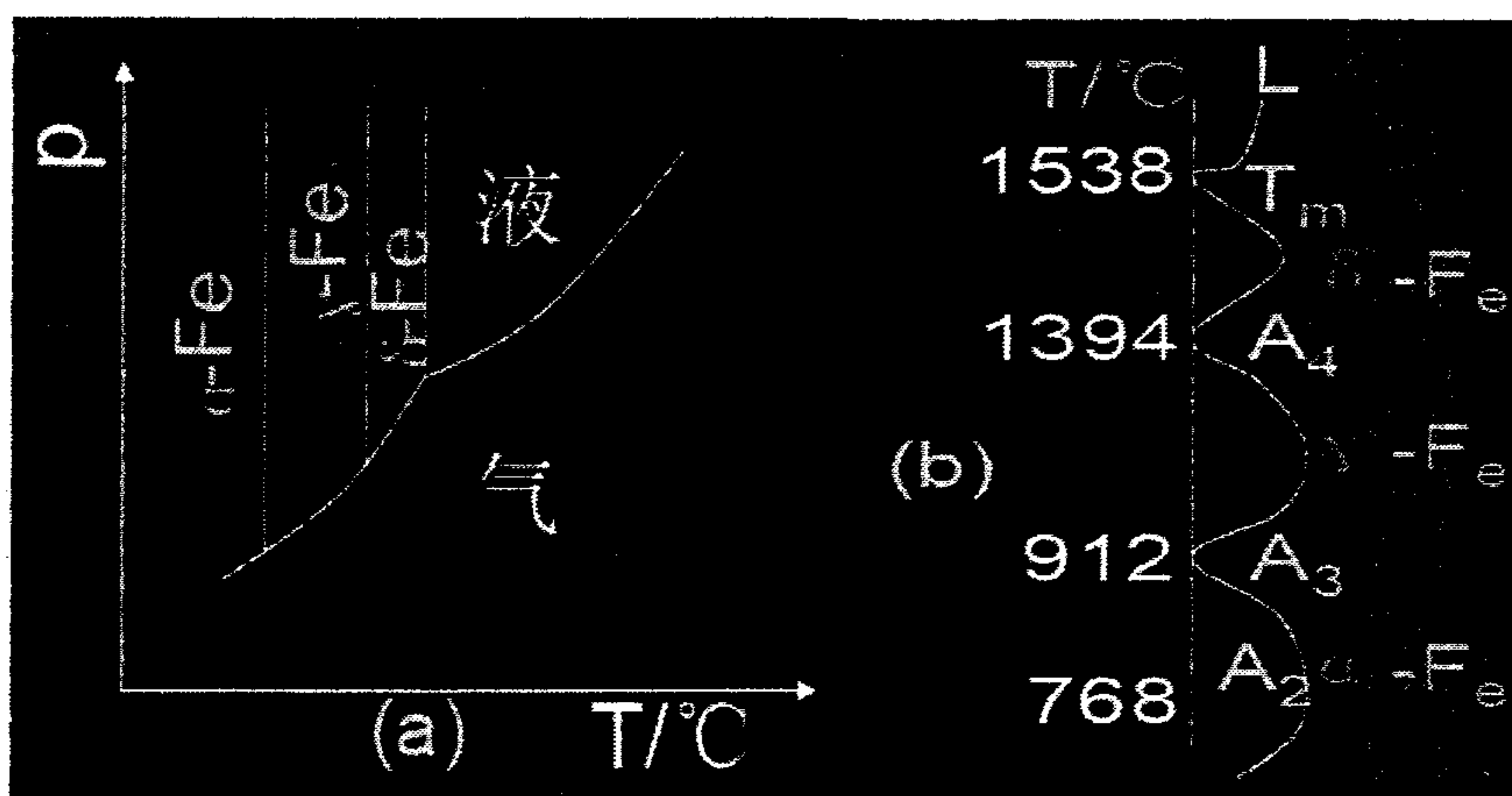
3. 有晶型变化的单元系相图

许多物质在不同的温度和压力下，晶体结构将发生变化，称为同素异晶转变；同素异晶转变前的固相和同素异晶转变后的固相称为同素异晶体；转变的过程称为晶型转变过程；有晶型变化的单元系统，在相图上将增加点或线。

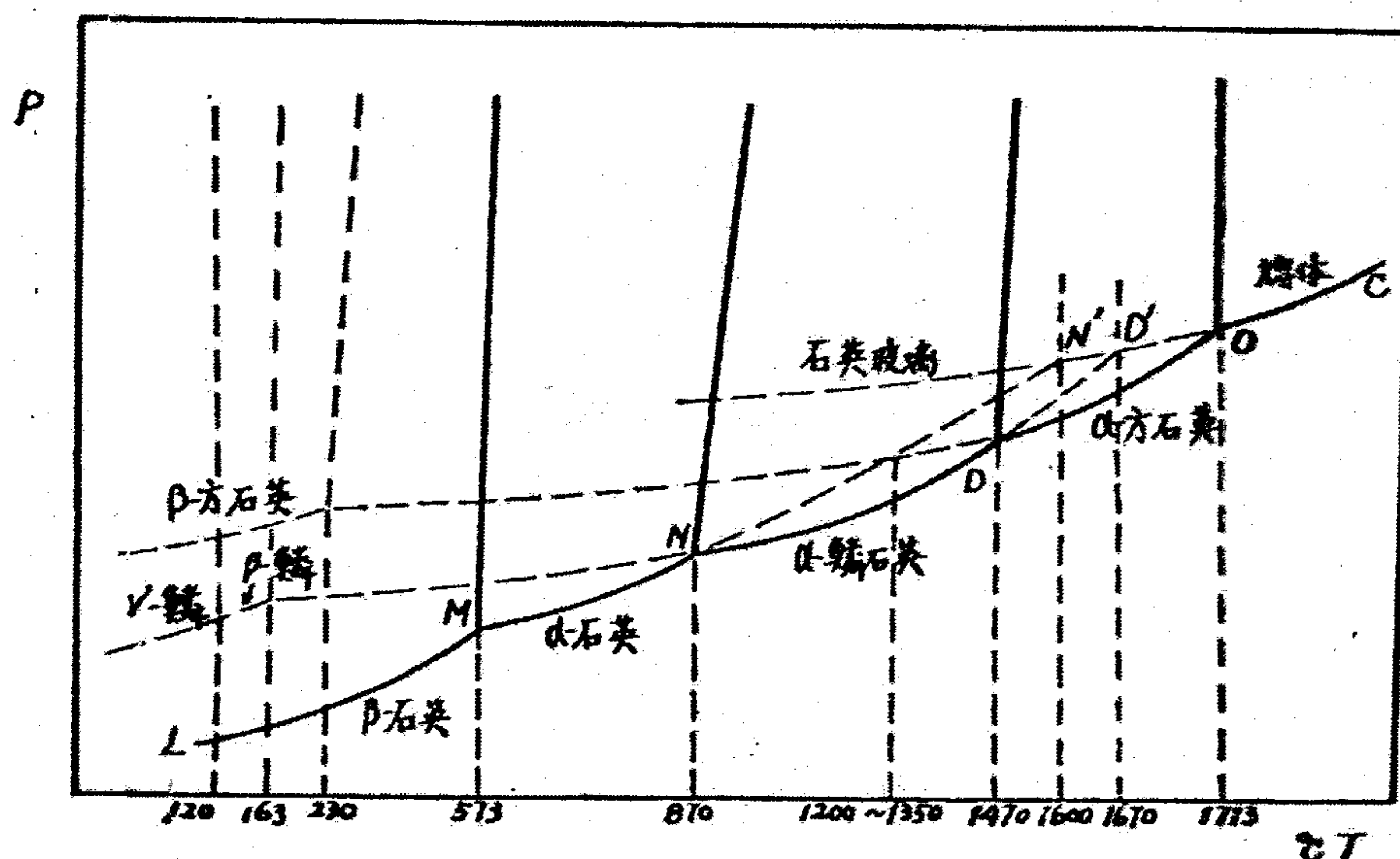
(1) 纯铁的相图

a) 温度和压力都能变化的情况

b) 只有温度能变化的情况



(2) SiO_2 系统相图



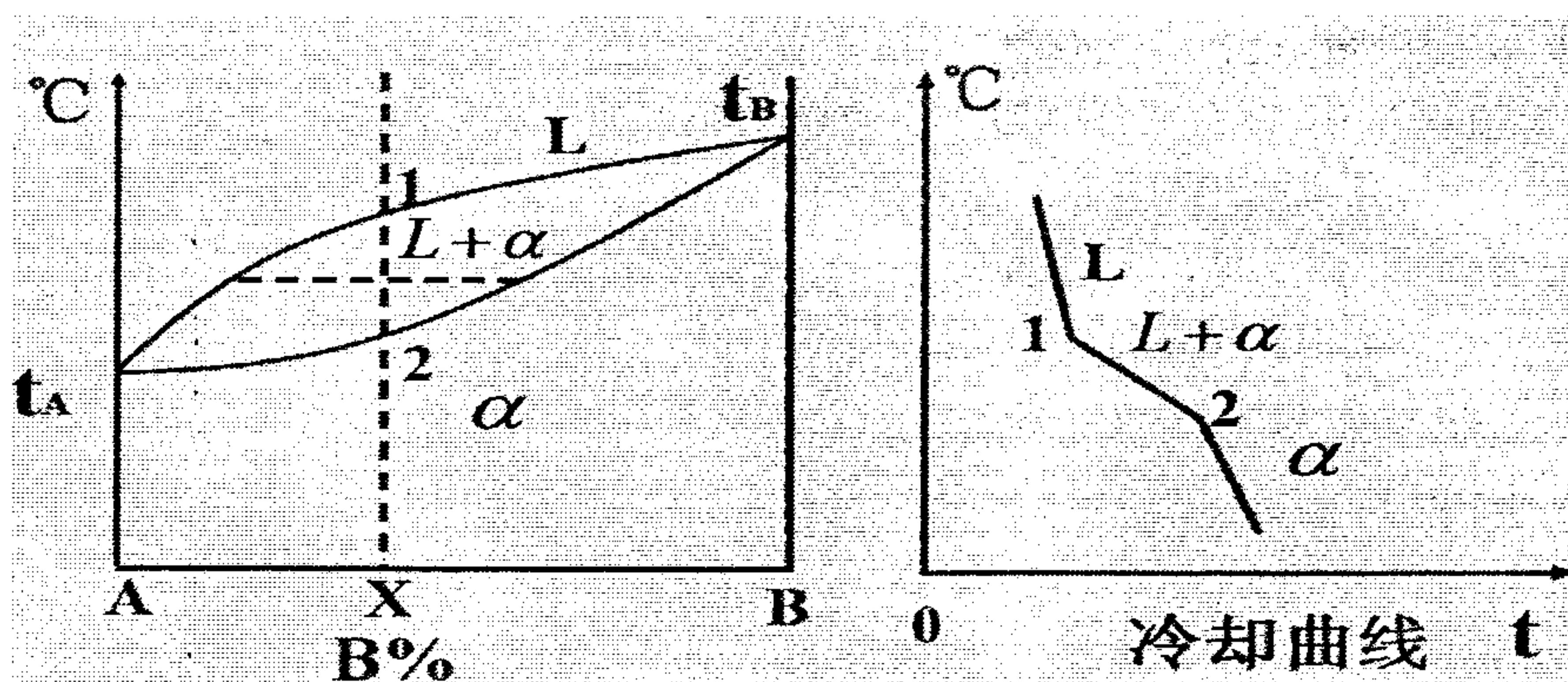
1) 三相点: O (熔体, 饱和蒸气, 方石英) D, N, M; D', N'

2) 可逆性: $TN' > TN, TD' > TN$, α 鳞石英 α 石英

3) 稳定性: 同一温区, 饱和蒸气压低的是热力学稳定相

5.3 二元系相图

5.3.1 匀晶



形成: 液态完全互溶, 固态完全互溶, 即形成匀晶相图。

冷凝过程: L 图5-15

组成: 液相线: 合金凝固的开始转变线

L = 时液相的平衡成分线。

固相线: 合金凝固终了线 L = 时固相的平衡成分线。

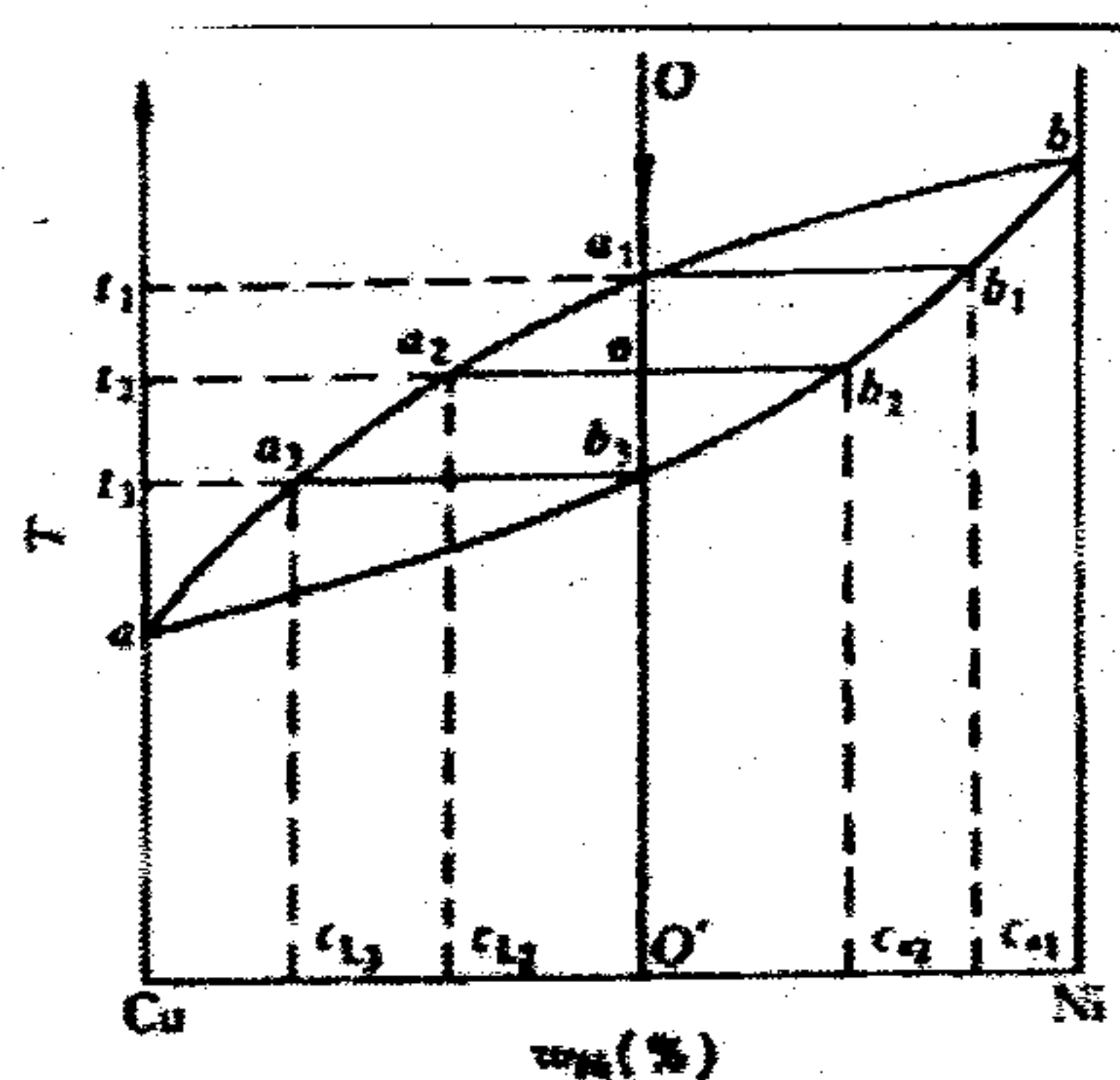


图 5-15 平衡结晶过程分析

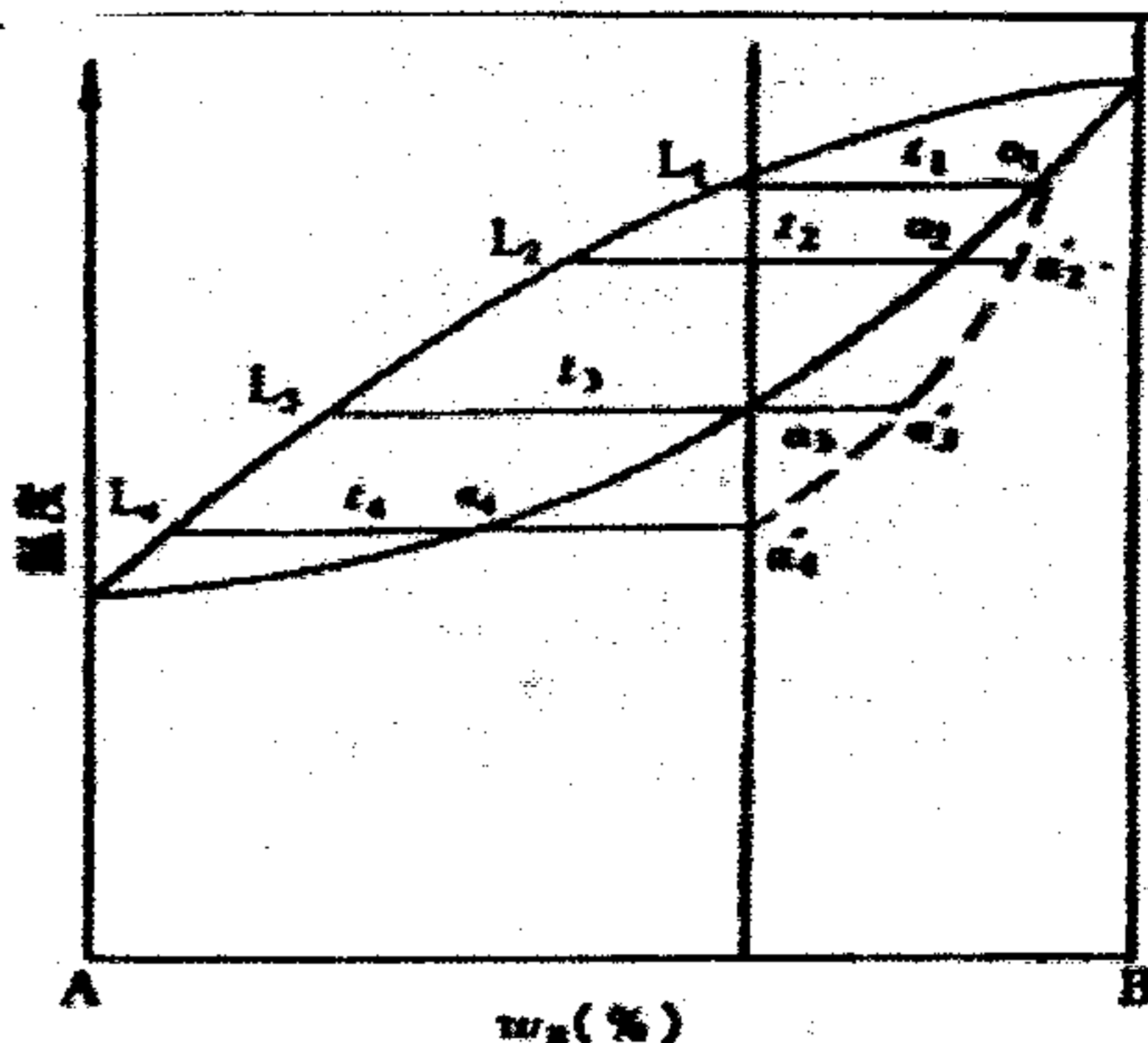


图 5-16 匀晶系合金的不平衡结晶

不平衡凝固: 出现枝晶偏析(主枝与分枝成分不均匀)图5-16

固溶体与纯金属结晶的不同之处:

(1) 固溶体结晶是在一个温度范围内完成的, 而纯金属结晶是在恒温下完成的。

(2) 合金结晶过程中, 结晶出的固相与共晶液相的成分不同, 这种结晶称为选分结晶。而纯金属在结晶过程中, 固相与液相的成分始终是相同的。

5.3.2 共晶

形成: 液相完全互溶, 固相有限互溶, 有共晶反应的相图。

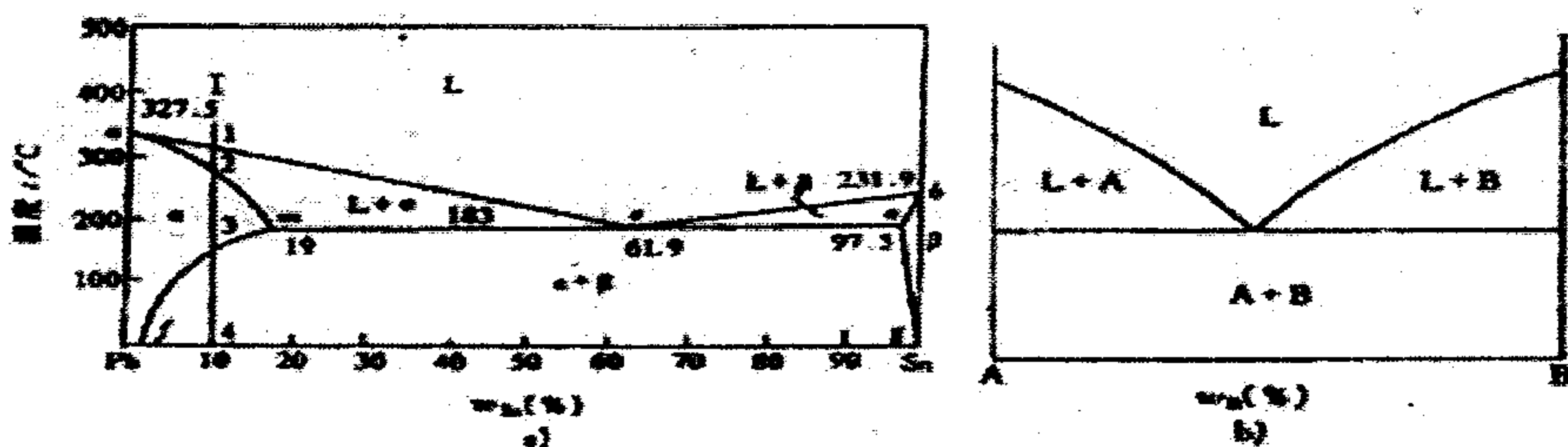


图 5-21 共晶相图

a) 固相有限互溶的 Pb-Sn 相图 b) 固相不互溶的共晶相图

1. 相图分析

液相线: ae 、 be ; 固相线: am 、 bn ; mf 为Sn在Pb中的固溶度曲线

ng 为Pb在Sn中的固溶度曲线

三个单相区: L 、 α 、 β ; 三个两相区: $L+\alpha$ 、 $L+\beta$ 、 $\alpha+\beta$ 。

三个两相区的接触线 men 为共晶反应线, 此线表示三相共存区

2. 共晶转变

在三相共存水平线 men 上, 两条液相线汇交于 e 点。 e 点以上是液相区, e 点下方是 $\alpha+\beta$ 两相共存区。这说明, 相当于 e 点成分的液相, 当冷至三相共存线 men 时会同时结晶出成分为 m 的 α 相与成分为 n 的 β 相。

三个单相区: L 、 α 、 β ; 三个两相区: $L+\alpha$ 、 $L+\beta$ 、 $\alpha+\beta$ 。

共晶反应:

组成: 固相线: $amcnb$

液相线: acb

me 的溶解度变化线

ne 的溶解度变化曲线

凝固过程:

合金1:

合金2:

不平衡凝固

a) 伪共晶

在平衡凝固条件下, 只有共晶成分的合金才能得到全部的共晶组织。然而在非平衡凝固条件下, 某些亚共晶或过共晶成分的合金也能得全部的共晶组织, 这种由非共晶成分的合金所得到的共晶组织称为伪共晶。若当合金中两组元熔点相近时, 伪共晶区一般呈对称分布; 若合金中两组元熔点相差很大时, 伪共晶区将偏向高熔点组元一侧, 一般认为其原因是, 由于共晶中两组成相的成分与液态合金不同, 它们的形核和生长都需要两组元的扩散, 而以低熔点为基的组成相与液态合金成分差别较小, 则通过扩散而能达到该组成相的成分就较容易, 其结晶速度较大。所以, 在共晶点偏于低熔点相时, 为了满足两组成相形成对扩散的要求, 伪共晶区的位置必须偏向高熔点相一侧。

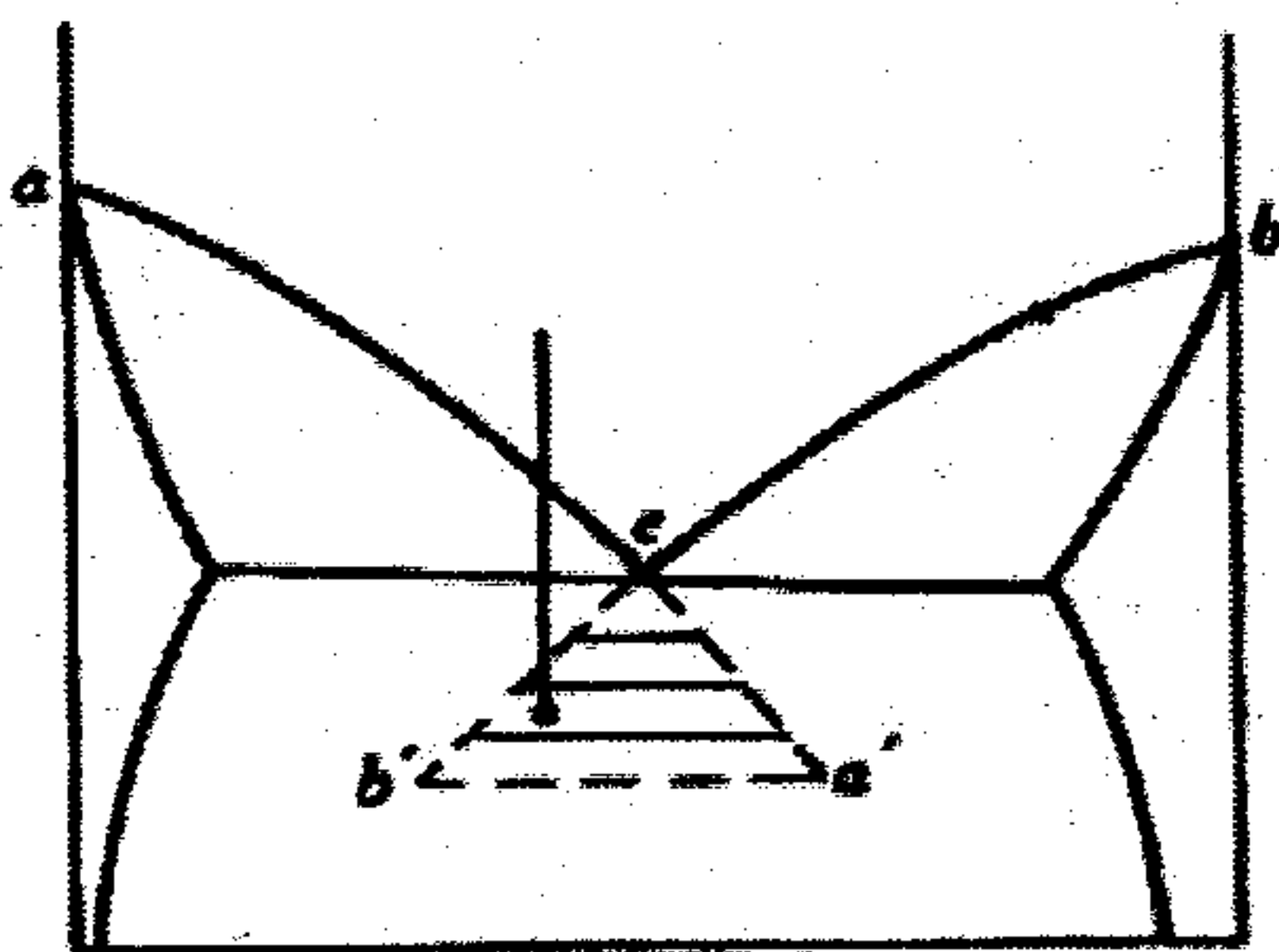


图 5-28 伪共晶区

b) 非平衡共晶组织

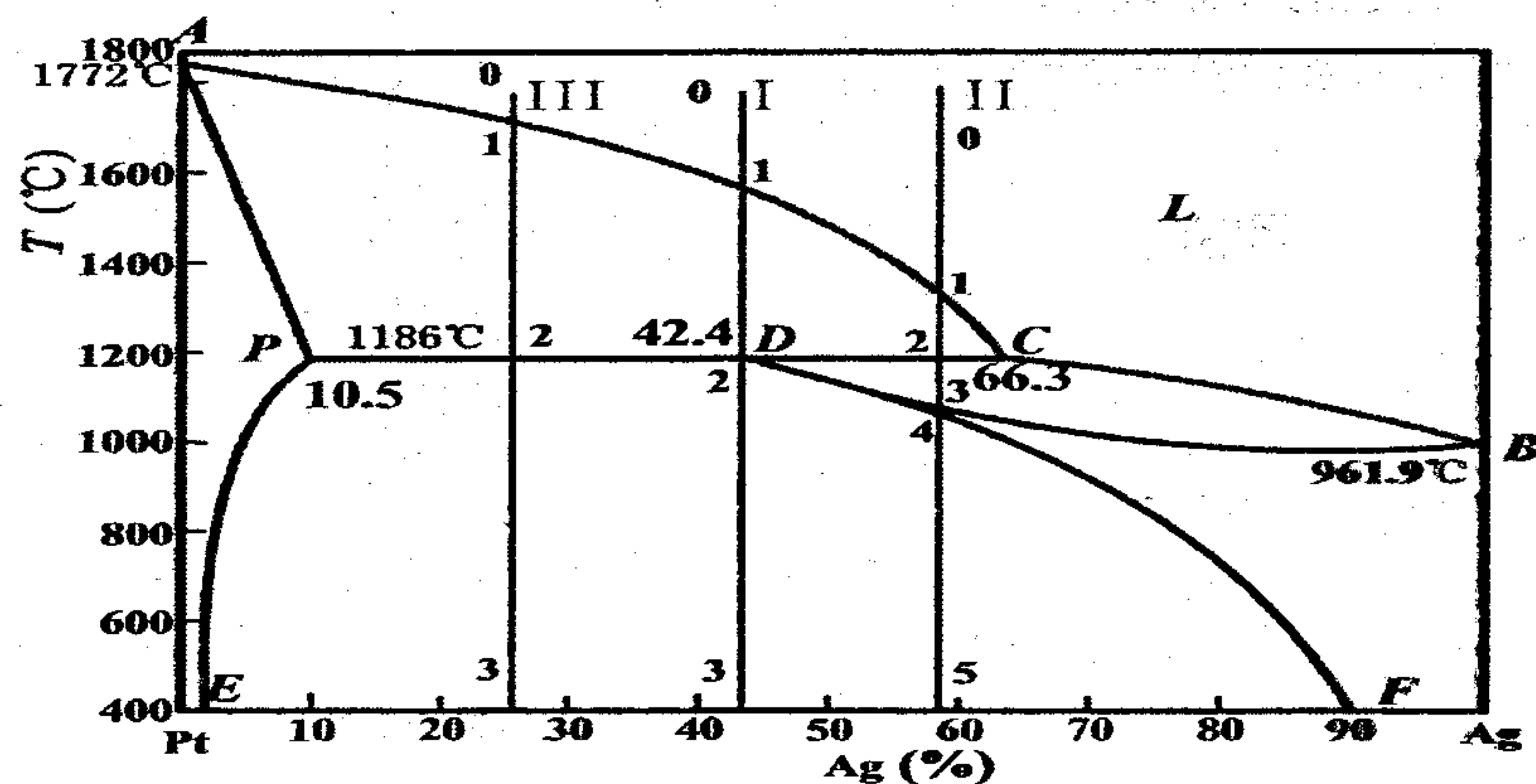
某些合金在平衡凝固条件下获得单相固溶体, 在快冷时可能出现少量的非平衡共晶体, 非平衡共晶组织的出现将严重影响材料的性能, 应该消除之。这种非平衡共晶组织在热力学上是不稳定的, 我们可在稍低于共晶温度下进行扩散退火来消除非平衡共晶组织和固溶体的枝晶偏析, 得到均匀单相 α 固溶体组织。由于非平衡共晶体数量较少, 通常共晶体中的 α 相依附于初生 α 相生长, 将共晶体中另一相 β 推到最后凝固的晶界处, 从而使共晶体两组成相相间

的组织特征消失，这种两相分离的共晶体称为离异共晶。

5.3.3 包晶

1. 包晶相图

组成包晶相图的两组元，在液态可无限互溶，而固态只能部分互溶。在二元相图中，包晶转变就是已结晶的固相与剩余液相反应形成另一固相的恒温转变。具有包晶转变的二元合金有 Fe-C, Cu-Zn, Ag-Sn, Ag-Pt 等。



Pt-Ag 相图

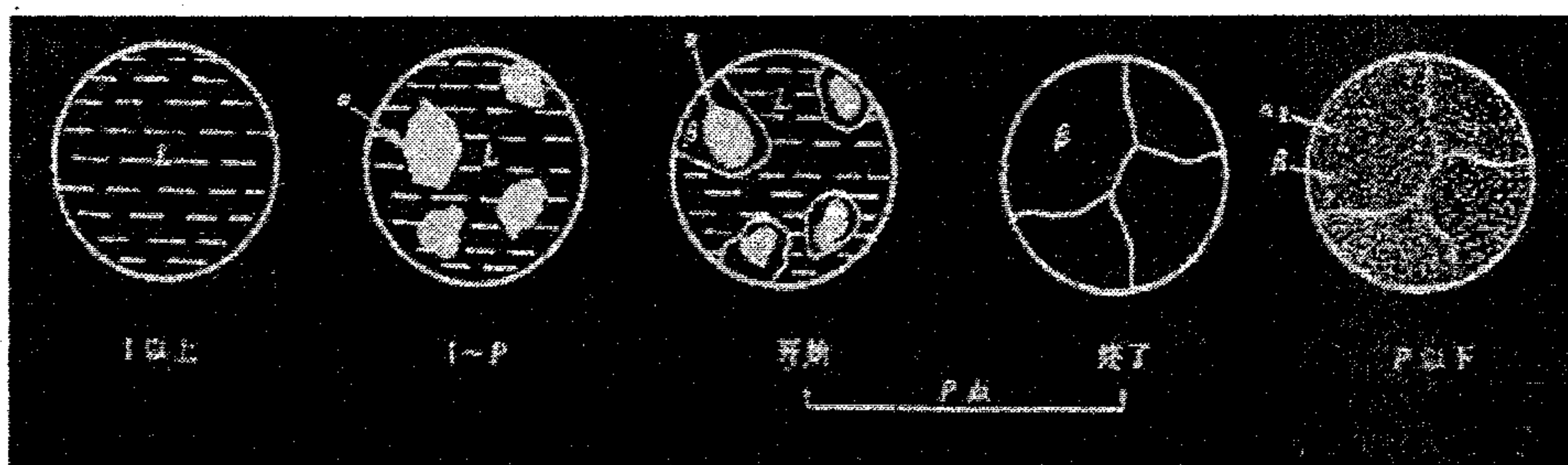
图所示的 Pt-Ag 相图是具有包晶转变的相图中的典型代表。图中 ACB 是液相线，AD, PB 是固相线，DE 是 Ag 在 Pt 为基的固溶体的溶解度曲线，PF 是 Pt 在 Ag 为基的固溶体的溶解度曲线。水平线 DPC 是包晶转变线，成分在 DC 范围内的合金在该温度都将发生包晶转变：



包晶反应是恒温转变，图中 P 点称为包晶点。

2. 包晶合金的凝固及其平衡组织

a. $w(\text{Ag})$ 为 42.4 % 的 Pt-Ag 合金 (合金 I) 由图可知，在大多数情况下，由包晶反应所形成的 β 相倾向于依附初生相 α 的表面形核，以降低形核功，并消耗液相和 α 相而生长。当 α 相被新生的 β 相包围以后， α 相就不能直接与液相 L 接触。



合金 I 的平衡凝固示意图

b. $42.4 \% < w(\text{Ag}) < 66.3 \%$ 的 Pt-Ag (合金 II)

合金 II 缓冷至包晶转变前的结晶过程与上述包晶成分合金相同，由于合金 II 中的液相的相对量大于包晶转变所需的相对量，所以包晶转变后，剩余的液相在继续冷却过程中，将按匀晶转变方式继续结晶出产 β 相，其成分沿 CB 液相线变化，而 α 相的成分沿 PB 线变化，直至 t_3 温度全部凝固结束。

c. $10.5 \% < w(\text{Ag}) < 42.4 \%$ 的 Pt-Ag 合金 (合金 III)

合金 III 在包晶反应前的结晶情况与上述情况相似。包晶转变前合金中 β 相相对量大于包晶反应所需的量，所以包晶反应后，除了新形成的 α 相外，还有剩余的 β 相存在。包晶温度以下， β 相中将析出 α 相，而 α 相中析出 β 相，因此该合金的室温平衡组织为 $\alpha + \beta$ 。

3. 包晶合金的非平衡凝固

如前所述，包晶转变的产物 α 相包围着初生相 β ，使液相与 α 相隔离，阻止了液相和 α 相中原子之间直接地相互扩散，而必须通过 β 相，这就导致了包晶转变的速度往往是极缓慢的。显然，影响包晶转变能否进行完全的主要矛盾是所形成新相 α 内的扩散速率。

实际生产中的冷速较快，包晶反应所依赖的固体中的原子扩散往往不能充分进行，导致包晶反应的不完全性，即在低于包晶温度下，将同时存在未参与转变的液相和 α 相，其中液相在继续冷却过程可能直接结晶出 β 相或参与其他反应，而 α 相仍保留在 β 相的心部，形成包晶反应的非平衡组织。

另外，某些原来不发生包晶反应的合金，在快冷条件下，由于初生相 α 凝固时存在枝晶偏析而使剩余的 L 和 α 相发生包晶反应，出现某些平衡状态下不应出现的相。

与非平衡共晶组织一样，包晶转变产生的非平衡组织也可通过扩散退火消除。

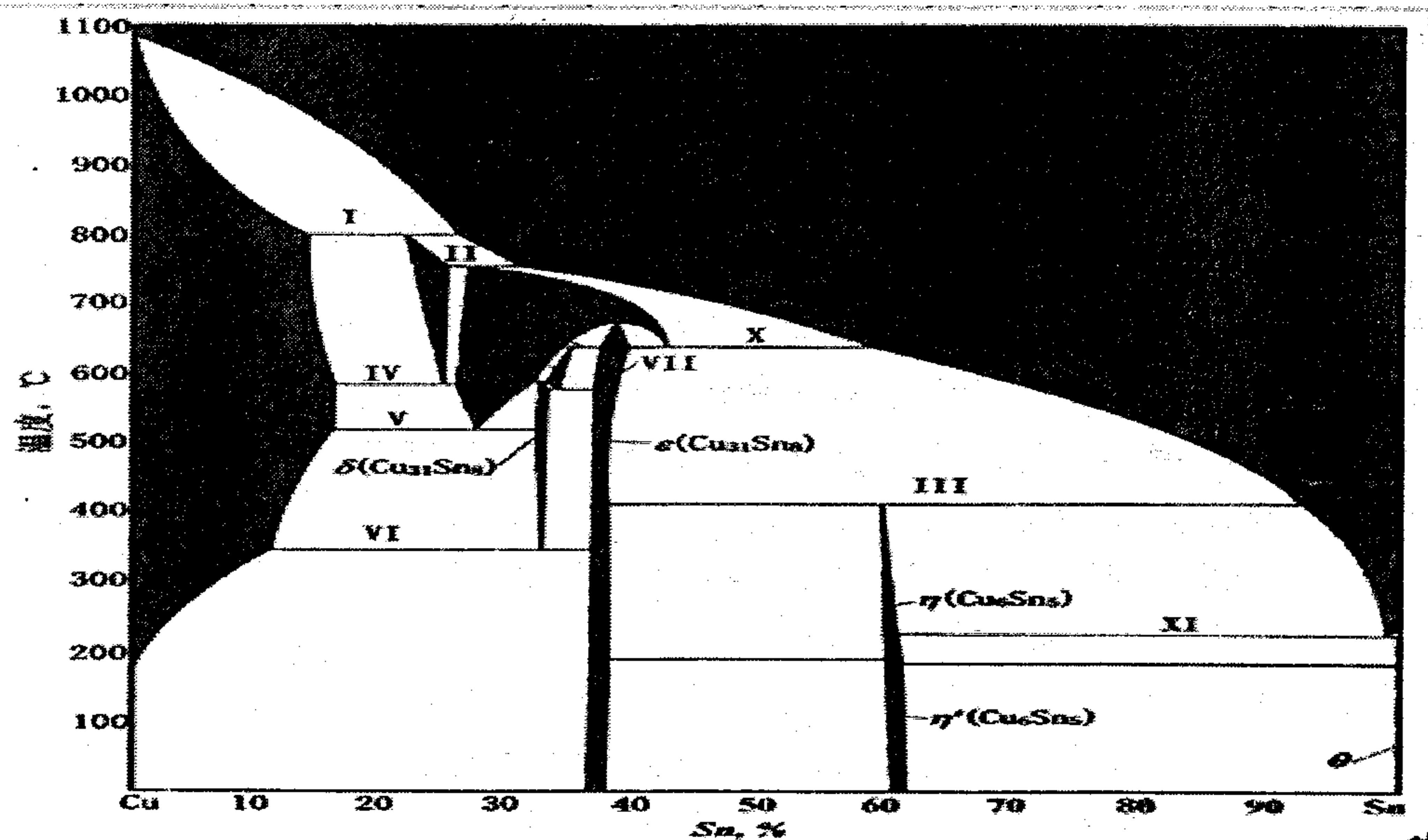
5.3.4 其它类型的二元系相图

- (1) 熔晶反应：一个固相在某一恒温下分解成一个固相与一个液相的反应。
- (2) 合晶反应：由两个不同成分的液相在某一恒温下生成一个一定成分的固相的反应。
- (3) 偏晶反应：在某一恒温下，由一定成分的液相分解出另一成分的液相，并同时结晶出一定成分的固相的反应。
- (4) 共析反应：在某一恒温下，一定成分的固相同时分解成两个成分与结构不同的固相反应。
- (5) 包析反应：两个不同成分的固相，在某一恒温下相互作用生成另一固相的反应。

二元系各类恒温转变图型

恒温转变类型	反应式	图型特征
共晶式	共晶转变	$L \rightleftharpoons \alpha + \beta$
	共析转变	$\gamma \rightleftharpoons \alpha + \beta$
	偏晶转变	$L_1 \rightleftharpoons L_2 + \alpha$
	熔晶转变	$\delta \rightleftharpoons L + \gamma$
包晶式	包晶转变	$L + \beta \rightleftharpoons \alpha$
	包析转变	$\gamma + \beta \rightleftharpoons \alpha$
	合晶转变	$L_1 + L_2 \rightleftharpoons \alpha$

5.3.5 复杂二元相图



I 包晶转变: ; II 包晶转变

III 包晶转变 $L + \varepsilon \rightarrow \eta$

IV. 共析转变 $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$

V. 共析转变 $\gamma \rightarrow \alpha + \delta$

VI. 共析转变 $\delta \rightarrow \alpha + \varepsilon$

VII. 共析转变 $\zeta \rightarrow \delta + \varepsilon$

VIII. 包析转变 $\gamma + \varepsilon \rightarrow \zeta$

IX. 包析转变 $\gamma + \zeta \rightarrow \delta$

X. 熔晶转变 $\gamma \rightarrow \varepsilon + L$

XI. 共晶转变 $L \rightarrow \eta + \theta$

复杂二元相图的分析步骤

- 1) 对于一个复杂的二元相图, 首先看是否有稳定的化合物, 如果有则以稳定化合物为界把相图划分成几个简单相图再进行下一步分析。
- 2) 根据相区接触法则, 区别各相区。
- 3) 找出恒温转变的水平线, 根据水平线周围相邻的相区情况确定恒温转变的类型。这是分析相图的关键。
- 4) 利用相图分析典型合金结晶过程及组织。

应用相图要注意的问题:

- 1) 相图只能给出合金在平衡条件下存在的相和相对量, 并不表示相的形状、大小和分布, 而这些主要取决于相的特性及形成条件。
- 2) 相图只表示平衡状态的情况, 而实际生产条件下, 合金很少能达到平衡状态。

5.4 铁碳相图

5.4.1 Fe-Fe₃C 相图分析

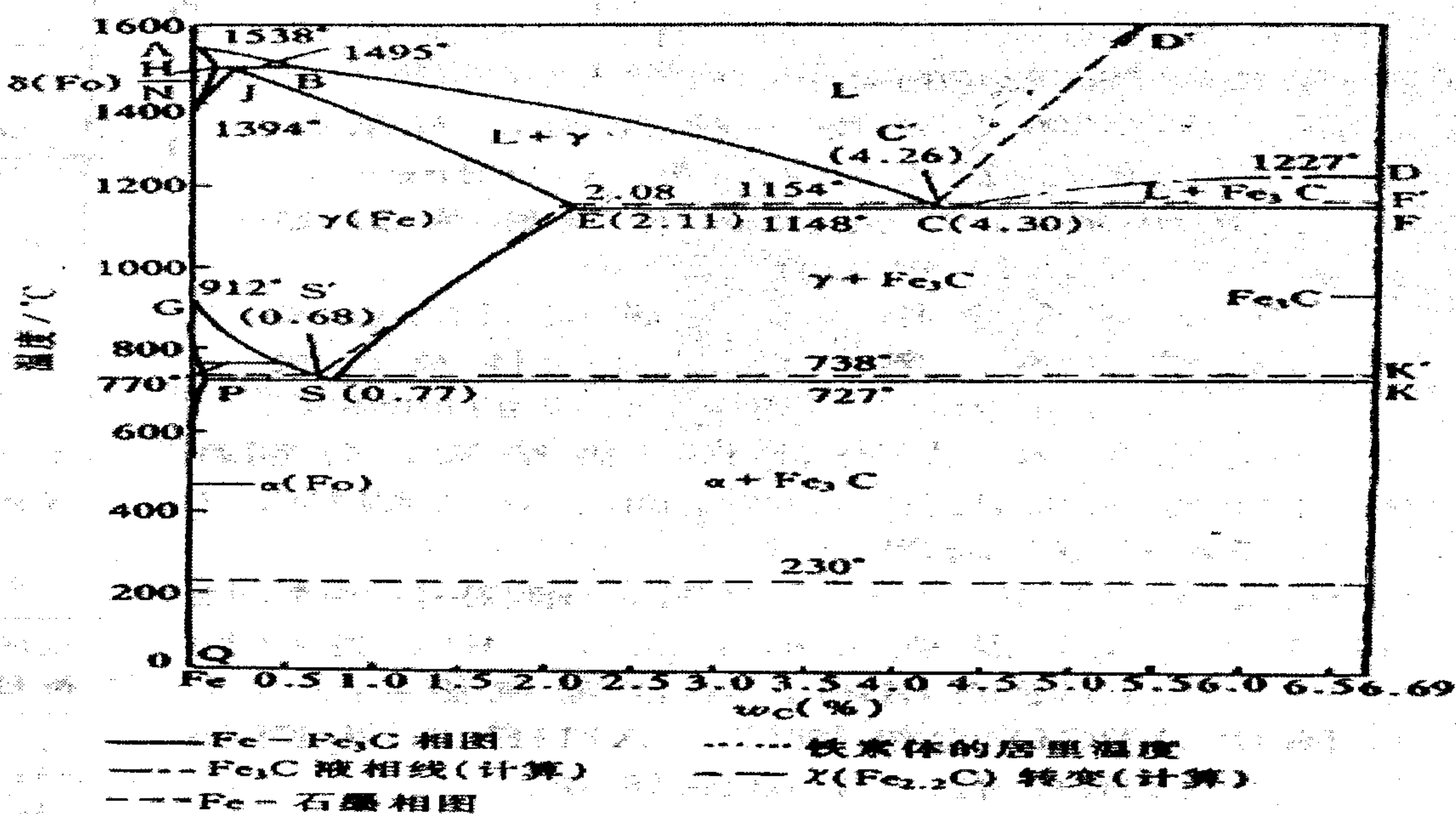


图 5-47 铁-碳相图

1. 五个单相

- (1) 液相;
- (2) δ -相: 碳在 α -Fe 中的固溶体, 称高温铁素体, 体心立方结构, 在 1394°C 以上存在;
- (3) γ 相: 碳在 γ -Fe 中的固溶体, 称为奥氏体, 常用 A 表示, 面心立方结构, 在 727°C 以上存在, 在 1148°C 时有最大的碳溶解度为 2.1%;
- (4) α 相: 碳在 α -Fe 中的固溶体, 称为铁素体, 体心立方, 912°C 以下存在, 在 727°C 时碳溶解度最大为 0.02%, 在室温下, 仅为 0.008% 常用 F 表示;
- (5) Fe_3C : 中间相, 属于间隙相, 复杂正交结构, 称为渗碳体。

2. 三条水平线

- (1) HB 线包晶转变 $\text{L} + \delta \xrightarrow{1495^\circ\text{C}} \gamma$
- (2) EF 线共晶转变 $\text{L} \xrightarrow{1148^\circ\text{C}} \gamma + \text{Fe}_3\text{C}$ 共晶体称为莱氏体。
- (3) PK 线共析转变 $\gamma \xrightarrow{727^\circ\text{C}} \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ 共析体称为珠光体。

3. ES 线

ES 线是 γ 相中碳的溶解度极限, 这是一条很重要的线, 在 1148°C 时, γ 中碳的溶解度最高, 达 2.11%, 随温度下降, 溶解度大幅度减小, 727°C 时仅 0.77%。

4. Fe_3C 的形成条件

- (1) 含碳 4.3% 至 6.69% 的合金凝固时在液相线 CD 以下, 从液体中结晶出 Fe_3C , 称为一次渗碳体, 记作 Fe_3CI ;
- (2) 含碳 0.77% 至 2.11% 的合金, 从 γ 相冷却低于 ES 线时, 由于 γ 相中碳过饱和, 从而从 γ 相中析出 Fe_3C 称为二次渗碳体, 记为 Fe_3CII ;
- (3) 含碳 0.008% 至 0.02% 的 α 相, 当冷至 PQ 线以下时, 从过饱和的 α 相中析出的 Fe_3C 称为三次渗碳体, 记作 Fe_3CIII 。三次渗碳体由于数量及少, 一般可以忽略。

5.4.2 铁碳合金及平衡组织

1. 共析成分 (0.77%C) 的 Fe-C 合金 (共析钢)

当冷至 BC 线以下时, 从液相中结晶出 γ 相, 至 BE 线结晶完成, 当 γ 相继续冷却至 727°C 时,

发生共析分解： $\gamma = \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ ，直至室温，共析体也称为珠光体（P），典型形貌是层片状，P中 α 和 Fe_3C 两相的相对量可通过杠杆定理求得，即

$$\alpha / \text{Fe}_3\text{C} = \frac{6.69 - 0.77}{0.77 - 0.02} = 7.87$$

2. 共晶成分Fe-C合金（共晶铸铁，4.3%C）

共晶合金冷至1143°C时发生共晶反应，L=共晶产物为莱氏体 L_d ，莱氏体中的 γ 相含碳量为2.11%，这是 γ 相中最高的碳溶解度，随温度下降， γ 相中碳溶解度大大降低，因此从 γ 相中析出 $\text{Fe}_3\text{C II}$ ，剩余 γ 相中的含碳量沿ES线变化，直到727°C， γ 相中含碳量达到0.77%，这时发生共析分解：



形成珠光体。由此可见，室温下的莱氏体是 $(\text{Fe}_3\text{C II} + \text{P}) + \text{Fe}_3\text{C}$ ，的机械混合物，与共晶产物已有区别，室温莱氏体常记作 La' 。莱氏体中的 γ 和 Fe_3C 两相相对量可用杠杆定理求得，即：

莱氏体中的 γ 相冷至室温过程中又转变为 $\text{Fe}_3\text{C II}$ 和P两部分，这两部分相对量也可通过杠杆定理求得，即 $P =$ ； $\text{Fe}_3\text{C II} = 22.5\%$

显示在整个莱氏体中 $P = 0.775 \times 0.519 = 40.2\%$ ； $\text{Fe}_3\text{C II} = 0.225 \times 0.519 = 11.7\%$

3. 亚共析钢的凝固过程

含碳量 $< 0.77\%$ 的Fe-C合金为亚共析钢。这种合金在凝固时，一部分在高温区可能产生包晶转变，由于对以后的结晶过程影响不大，分析时从略，凝固结束时得到全部 γ 相，当冷至GS线时，一部分 γ 相转变为 α ，进入 $\alpha + \gamma$ 两相区，随温度降低，两相平衡成分分别沿GP和GS线变化，至727°C，剩余 γ 相含碳量达0.77%，因此产生共析反应，最后得到F+P的组织。设某亚共析钢的含碳量为C，则该钢室温组织中的 α 和P两部分的相对量可用杠杆定理求出，即 $\alpha =$ ； $P =$

4. 过共析钢的凝固过程

含碳量 $> 0.77\%$ 至2.11%之间的Fe-C合金为过共析钢，凝固过程较简单，从略，其室温组织为 $P + \text{Fe}_3\text{C II}$ 。

5. 亚共晶铸铁的凝固过程

含碳量在2.11%至4.3%之间为亚共晶铸铁，当冷至液相线BC以下时开始结晶出 γ 相，在 $(L + \gamma)$ 两相区中，L、 γ 的平衡成分分别沿BC和JE线变化，当达到1148°C时，剩余液相成分为4.3%，因此产生共晶反应， $L = \gamma + \text{Fe}_3\text{C}$ 再继续冷却时， La 变为 La' ，而先共晶结晶出的 γ 相也和莱氏体中的 γ 相一样转变成 $P + \text{Fe}_3\text{C II}$ ，因此亚共晶铸铁的室温组织为 $\text{La}' + P + \text{Fe}_3\text{C II}$ 。令合金成分为3%C，则室温组织中各部分的相对量为：

40.9%； $\text{Fe}_3\text{C II} =$ ； $P = 1 - \text{La}' - \text{Fe}_3\text{C II} = 45.8\%$

6. 过共晶铸铁

这种铸铁含碳量在4.3%至6.69%之间，室温组织为 $\text{La}' + \text{Fe}_3\text{C I}$ 。

5.4.3 碳对铁碳合金的组织与性能的影响

1. 铁碳合金中的相及组织

珠光体P——F与 Fe_3C 的机械混合物，强度、硬度较高。

铁素体F(α)——C在-Fe中的间隙固溶体，体心立方结构，强度低塑性忍性好、钢中软忍相。

δ 铁素体——C在-Fe中的间隙固溶体，体心立方结构，与性能相似

渗碳体 Fe_3C ——间隙化合物，具有复杂晶体结构。很硬、很脆塑忍性几乎为零。钢中强化相，其粗细程度、分布状态对钢的性能影响很大。

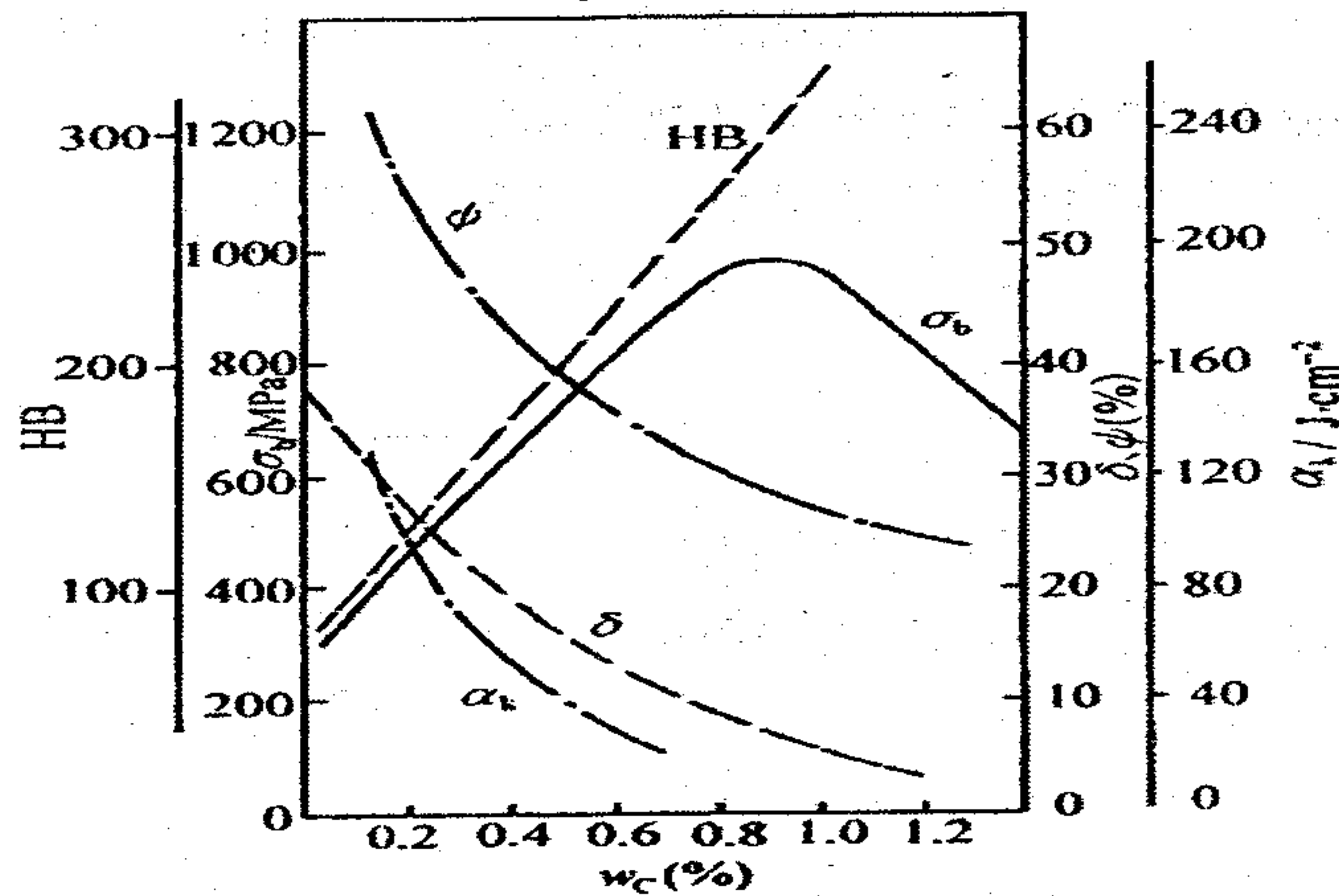
奥氏体A(r)——C在r-Fe中的间隙固溶体，面心立方结构，塑性好，具有顺磁性。

莱氏体 Ld——r 与 Fe₃C 机械混合物。

2. 含碳量对钢的组织 and 性能的影响

亚共析钢：随含碳量增加，珠光体量增加，钢的强度、硬度增加，塑性韧性降低。

过共析钢：随含碳量增加，二次渗碳体量增加，钢的强度增加，而塑性、韧性降低，但含碳量小于1.0%时，强度增加，而含碳量大于1.0%时，强度减小。



总之：随碳含量增加，碳素钢的硬度线性提高而塑韧性下降；强度先随硬度的提高而提高，但大约当 C% > 0.9% 后，强度反而下降；

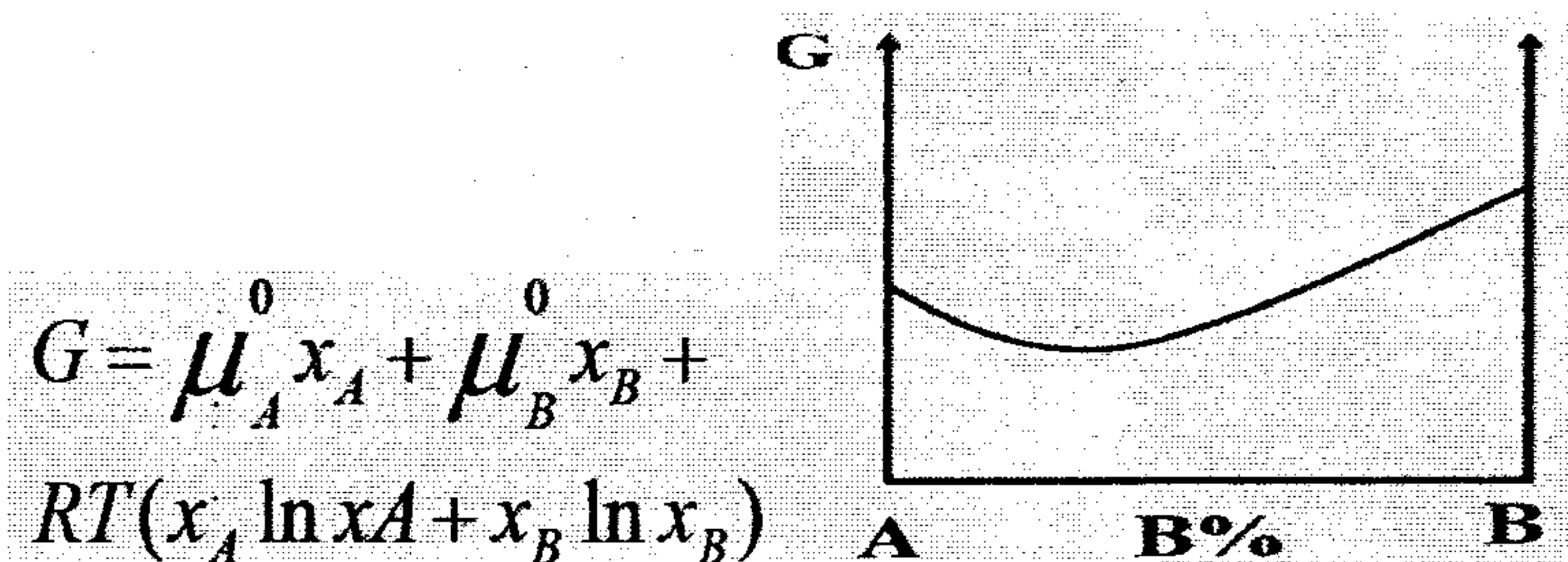
5.4.4 铁-石墨相图

铁石墨相图与铁碳相图类似，只是铁碳相图右侧的单相是石墨而不是 Fe₃C。

5.5 相图的热力学解释（限于单元系相图和二元系相图）

1. G-X 曲线

对于理想溶液， $\Delta H_m = 0$



2. 相平衡条件

(1) 化学位

化学位可视作组元从某相中逸出的能力，组元 i 在某相中化学位越高，它相化学位较低的一相转移倾向越大，当组元 i 在各相的化学位相等时，即处于平衡状态。组元 i 在相 j 中的化学位可用下式表示

$$\mu_i(j) = \frac{\partial G_i}{\partial x_i}$$

如图溶液的组成为 x，可过曲线上与此成分对应点作切线，与纵轴的交点 a、b 的吉布斯自由能值便是组元 A、B 再成分为 x 溶液中的化学位。

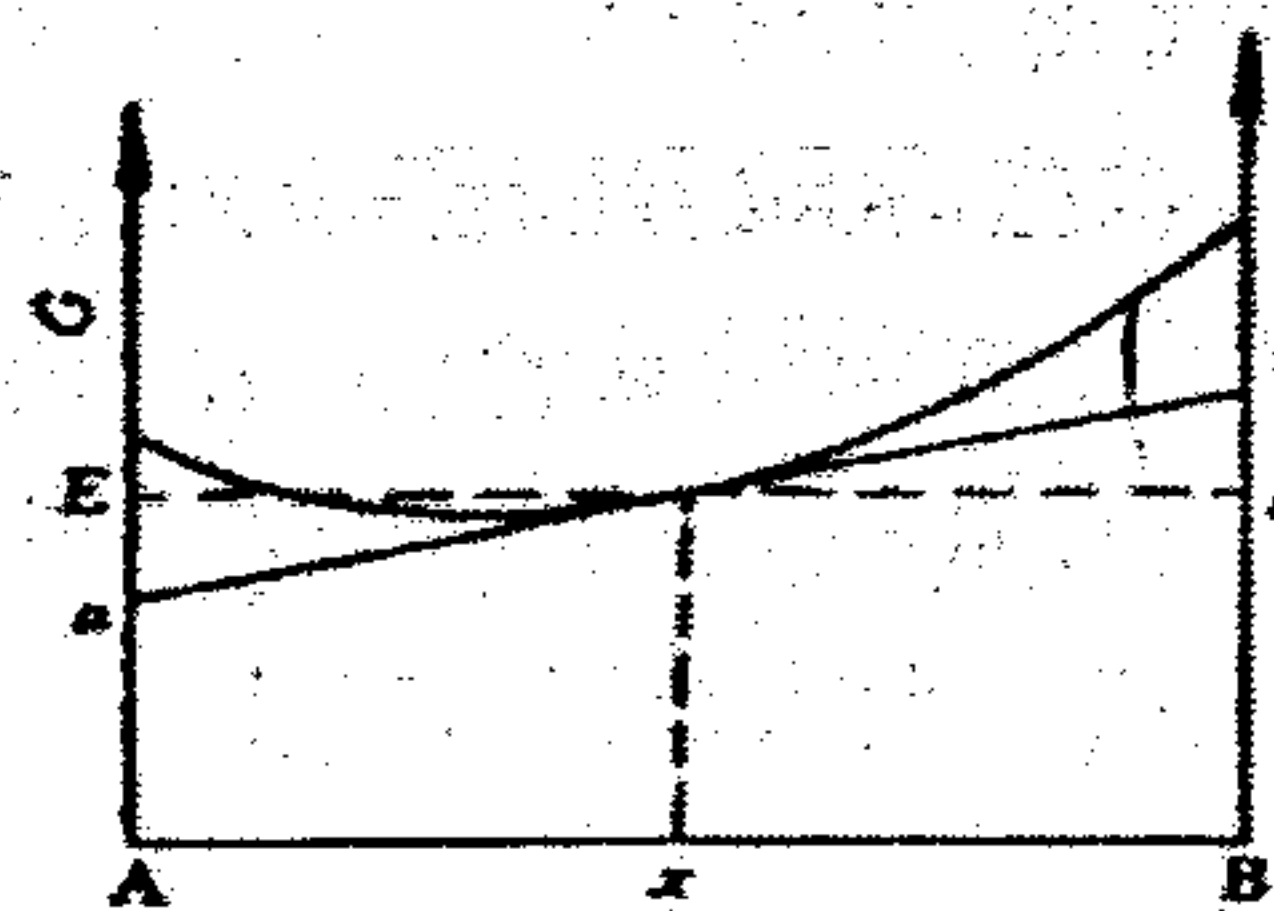


图 5-68 由切线求 μ_A 、 μ_B

2. 相图中的相平衡

(1) 多相平衡条件

若组元在各相中的化学位不相等，这个组元就会从化学位高的相中向化学位低的相发生迁移，使系统的自由能降低，直到它在各相中的化学位相等为止，可见，溶液中化学位梯度是物质迁移的驱动力。

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \mu_i^{(3)} = \dots = \mu_i^{(k)}$$

(2) 一元系的相平衡

1) 两相平衡 $f = C - P + 2$ ，其中 $f = 1$ ，两相平衡共存的关系在 p - T 图上表现为一曲线。纯物质的两相平衡包括 L - S 、 S - G 、 L - G 、 S - S 等。

2) 三相平衡 $f = 0$ ，在 p - T 图上表现为一个点，即三相点。

3) 二元系统的相平衡公切线法则

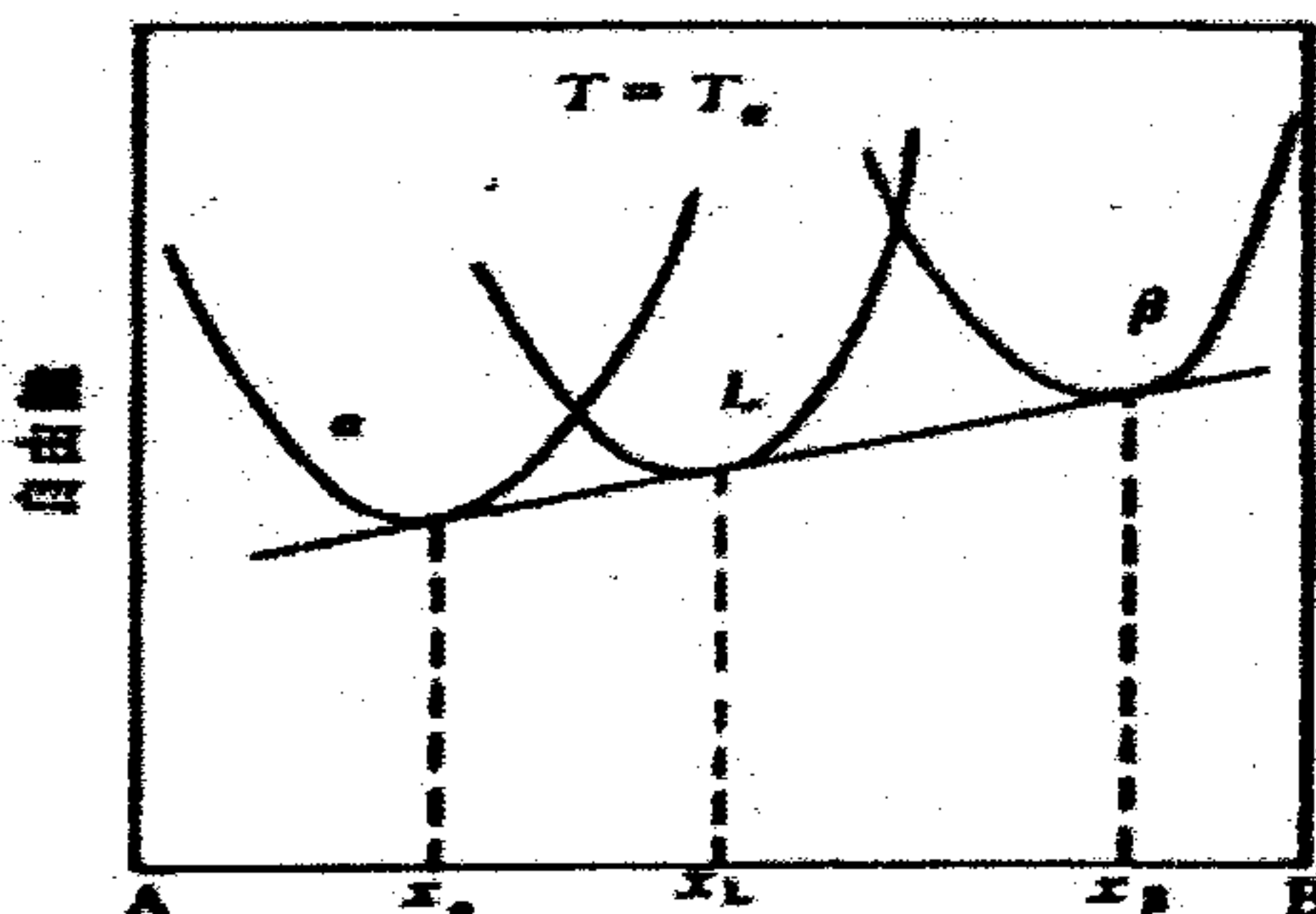


图 5-71 公切线法则的图示三相平衡

5.6 三元系相图

5.6.1 三元系平衡相的定量法则

1. 直线法则和杠杆定律

(1) 共线法则：在一定温度下，三元合金两相平衡时，合金的成分点和两个平衡相的成分点必然位于成分三角形的同一条直线上。

(由相率可知，此时系统有一个自由度，表示一个相的成分可以独立改变，另一相的成分随之改变。)

(2) 杠杆定律：用法与二元相同

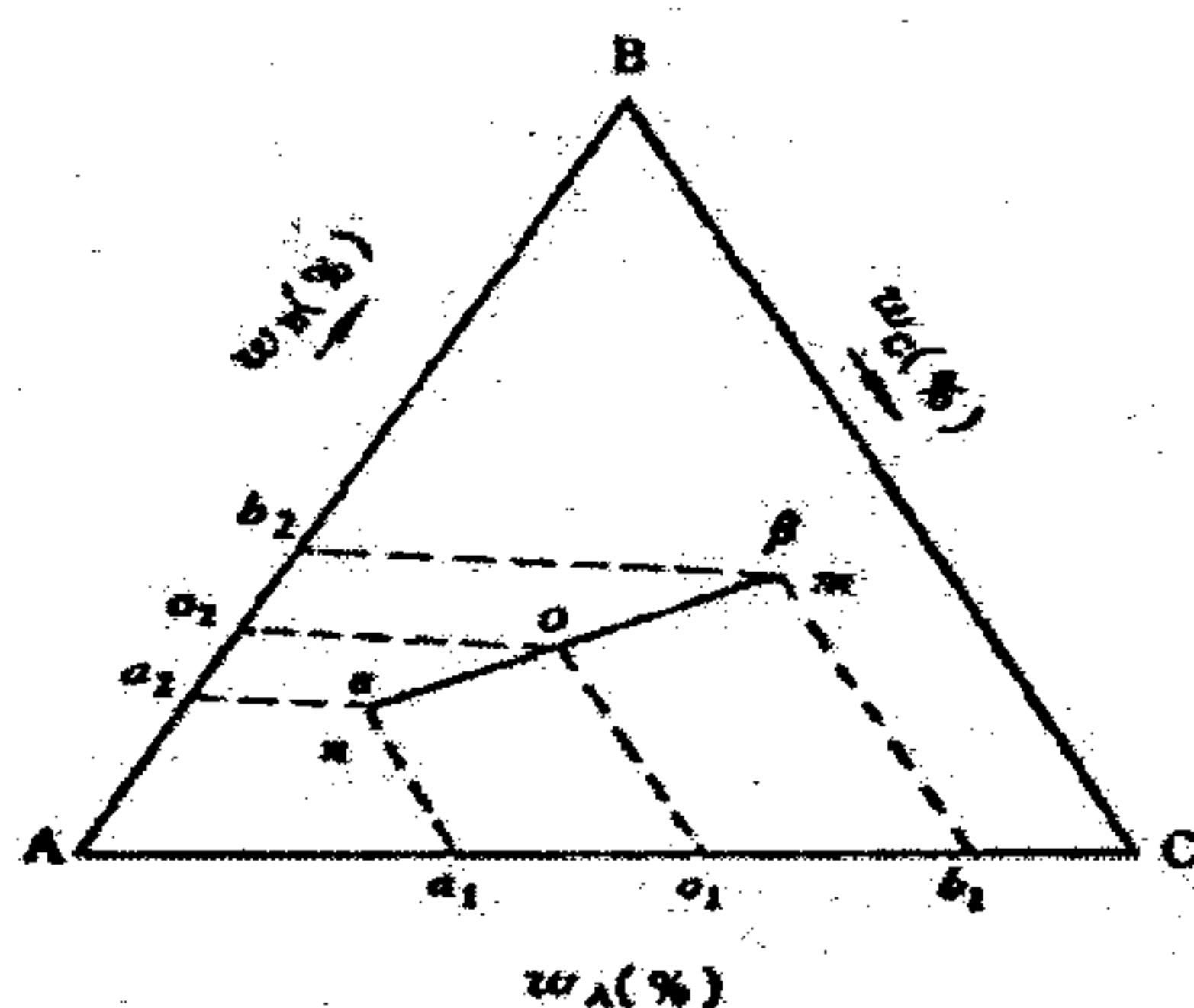


图 5-83 杠杆定律证明

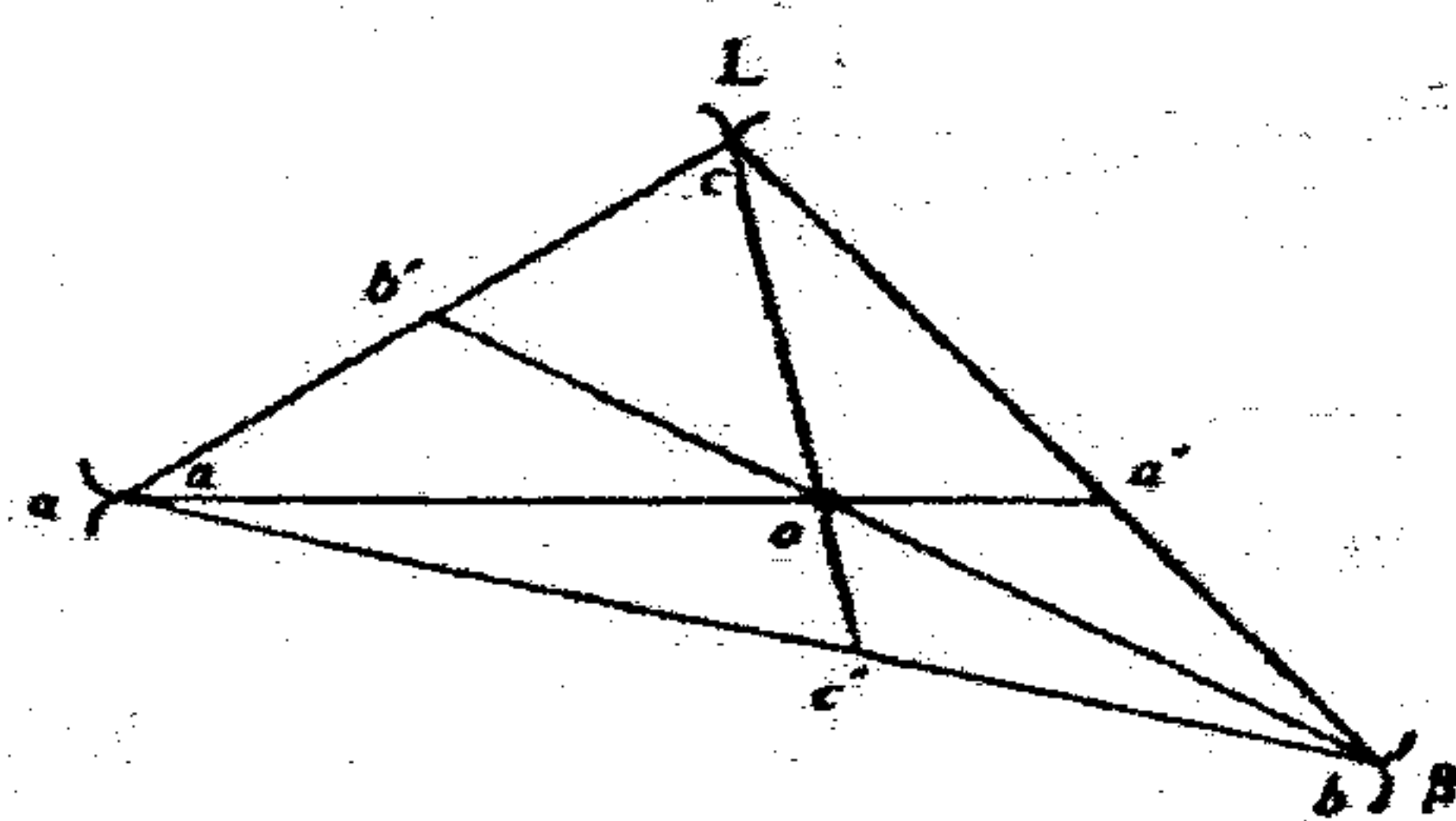


图 5-91 重心法则证明

两条推论

- (1) 给定合金在一定温度下处于两相平衡时，若其中一个相的成分给定，另一个相的成分点必然位于已知成分点连线的延长线上。
- (2) 若两个平衡相的成分点已知，合金的成分点必然位于两个已知成分点的连线上。

2. 重心定律

在一定温度下，三元合金三相平衡时，合金的成分点为三个平衡相的成分点组成的三角形的质量重心。

(由相率可知，此时系统有一个自由度，温度一定时，三个平衡相的成分是确定的。)

平衡相含量的计算：所计算相的成分点、合金成分点和二者连线的延长线与对边的交点组成一个杠杆。合金成分点为支点。计算方法同杠杆定律。

5.6.2 三元匀晶相图

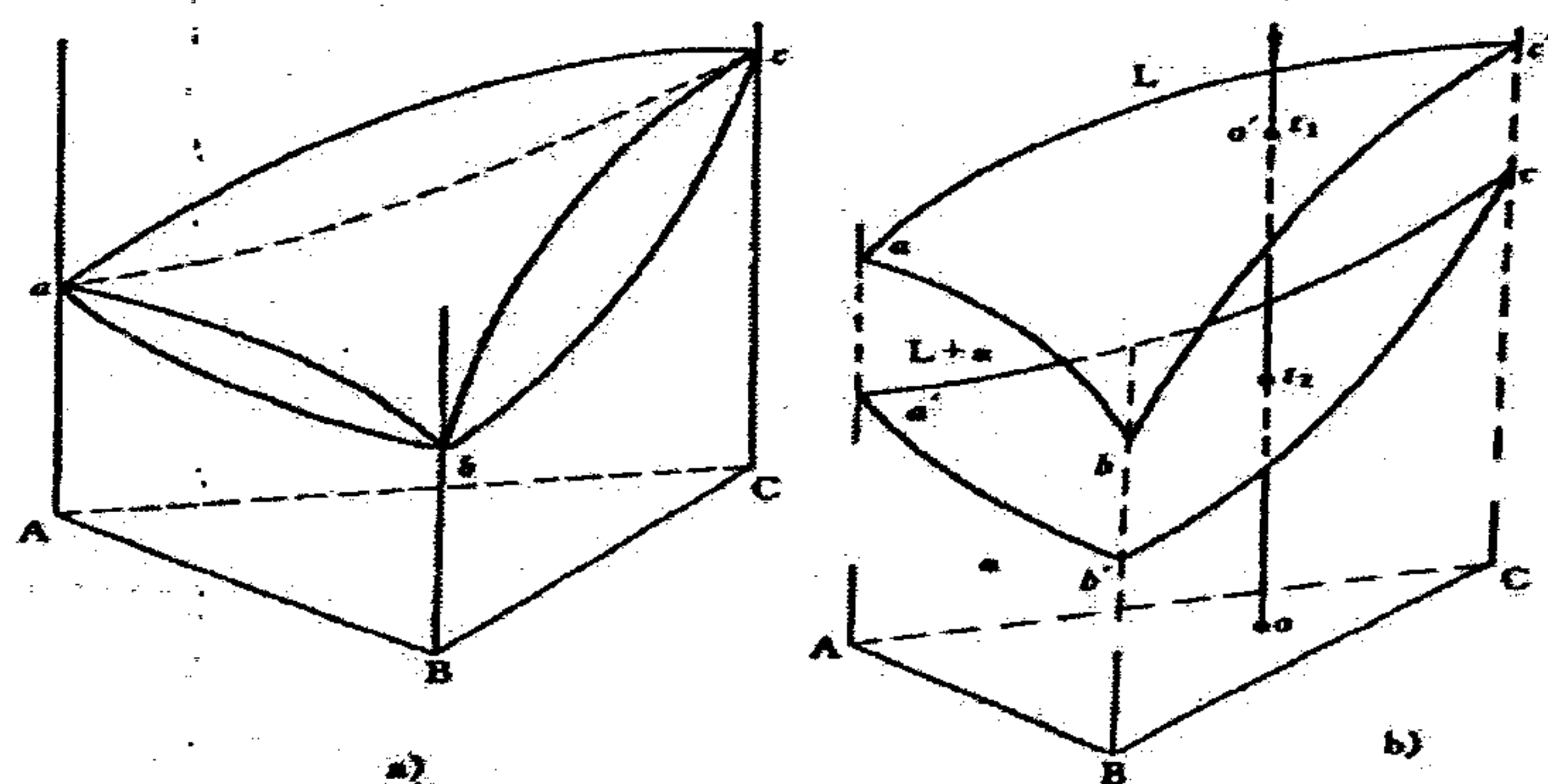


图 5-81 三元相图分析

a) 三元匀晶相图 b) 三元匀晶相图中的液相面及固相面

1. 相图分析

点：Ta, Tb, Tc-三个纯组元的熔点；面：液相面、固相面；区：L, α, L+α。

2 三元固溶体合金的结晶规律

液相成分沿液相面、固相成分沿固相面，呈蝶形规律变化。(立体图不实用)

共轭线：平衡相成分点的连线。

3 等温界面(水平截面)

(1) 做法：某一温度下的水平面与相图中各面的交线。

(2) 截面图分析

3 个相区：L, α, L+α;

2 条相线：L1L2, S1S2 (共轭曲线)；

若干连接线：可作为计算相对量的杠杆（偏向低熔点组元；可用合金成分点与顶点的连线近似代替，过给定合金成分点，只能有唯一的共轭连线。）

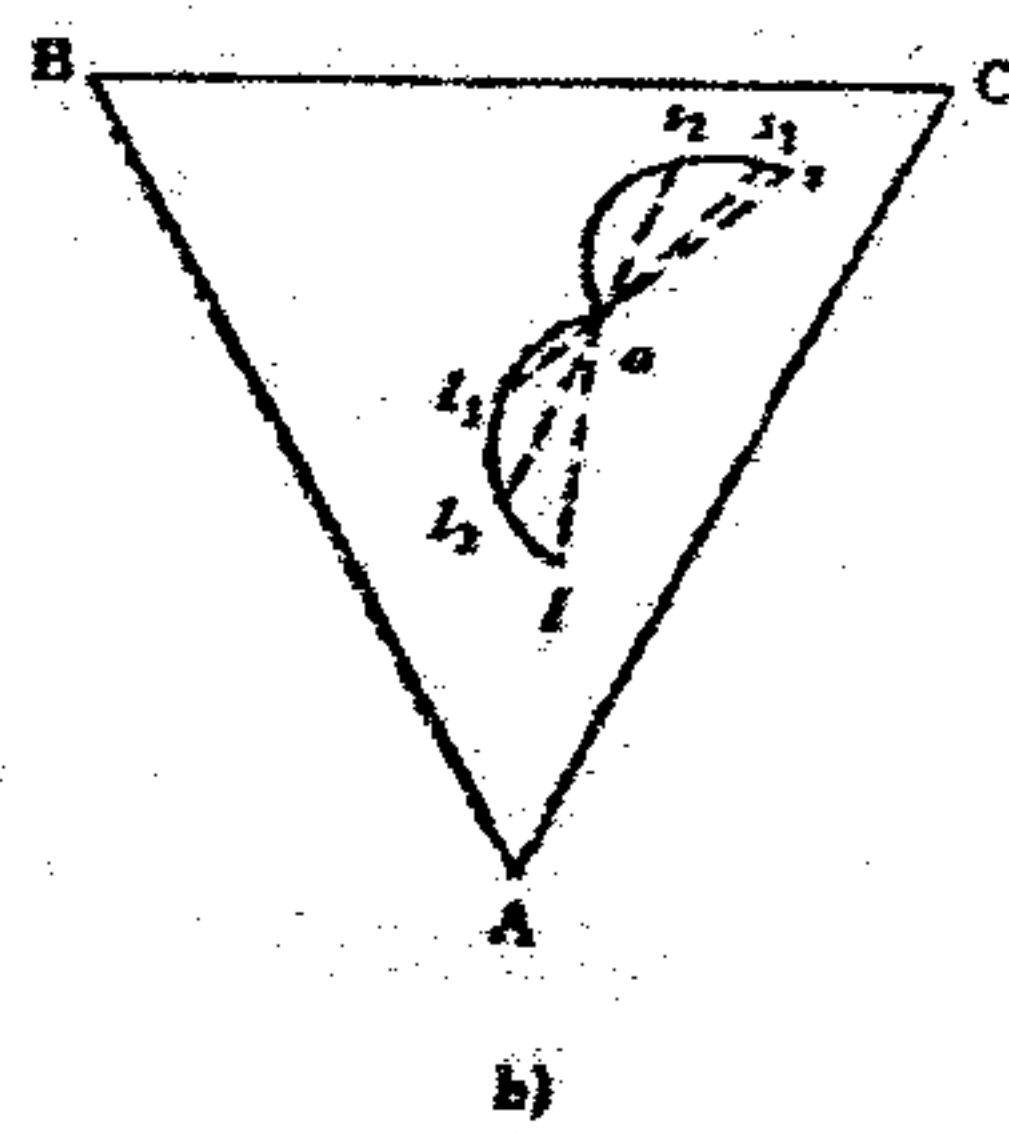
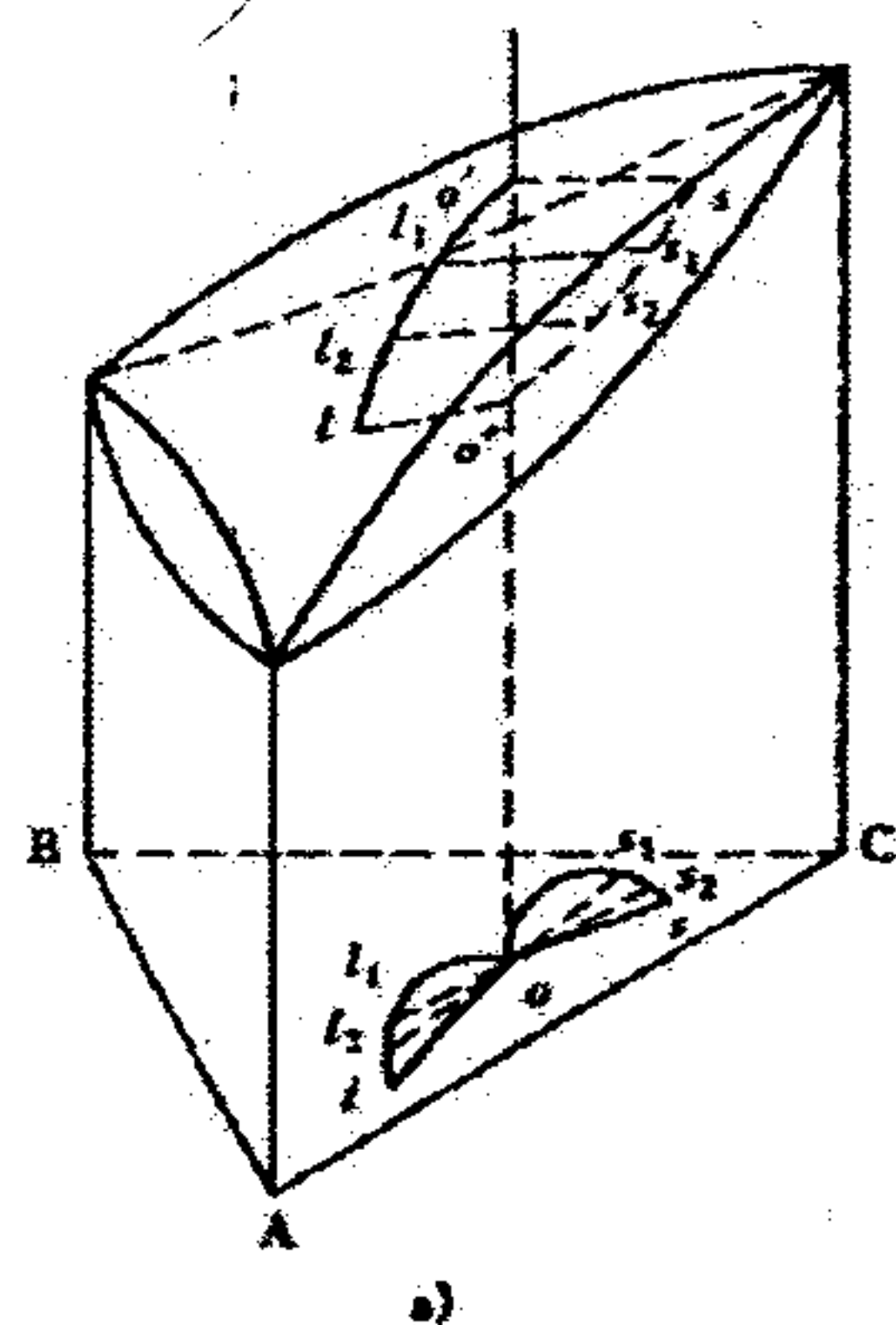


图 5-84 共轭线随温度变化的示意图及投影图
a) 结晶过程中液相、固相成分变化连线 b) 液相成分连线

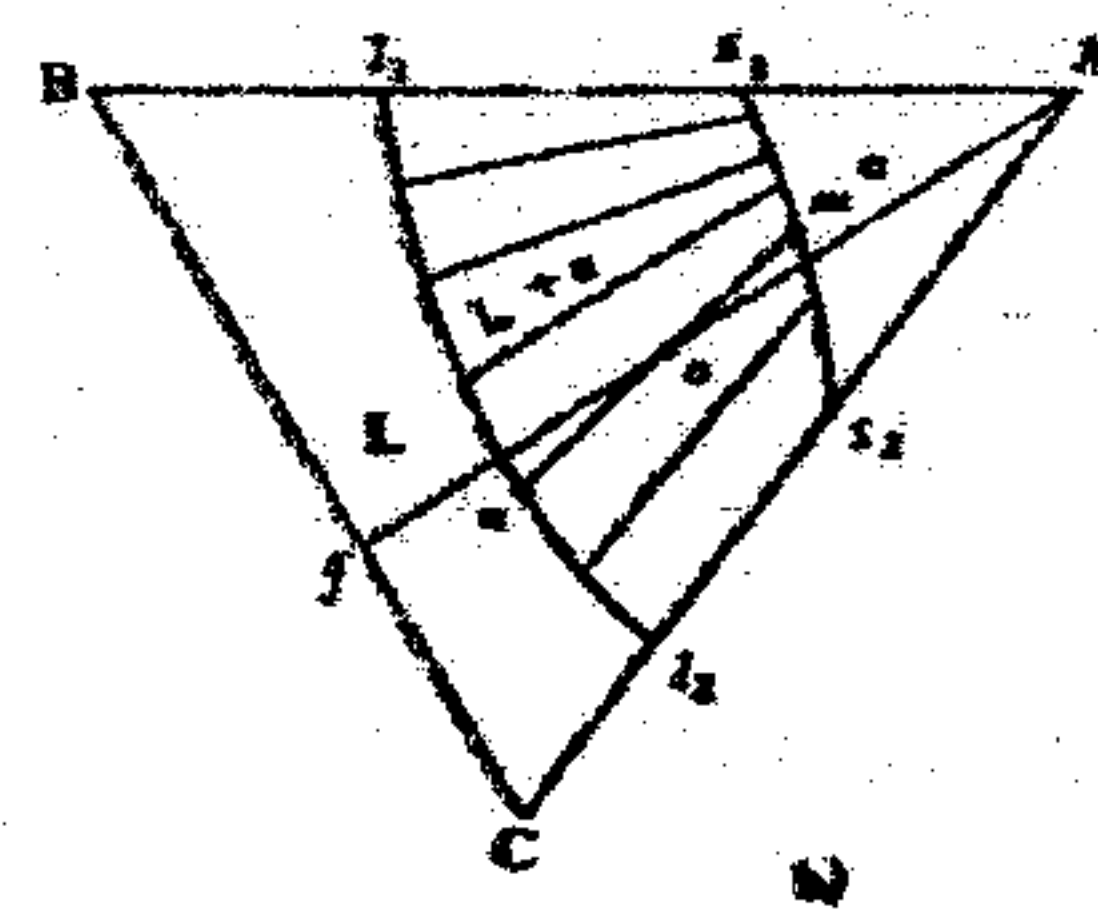
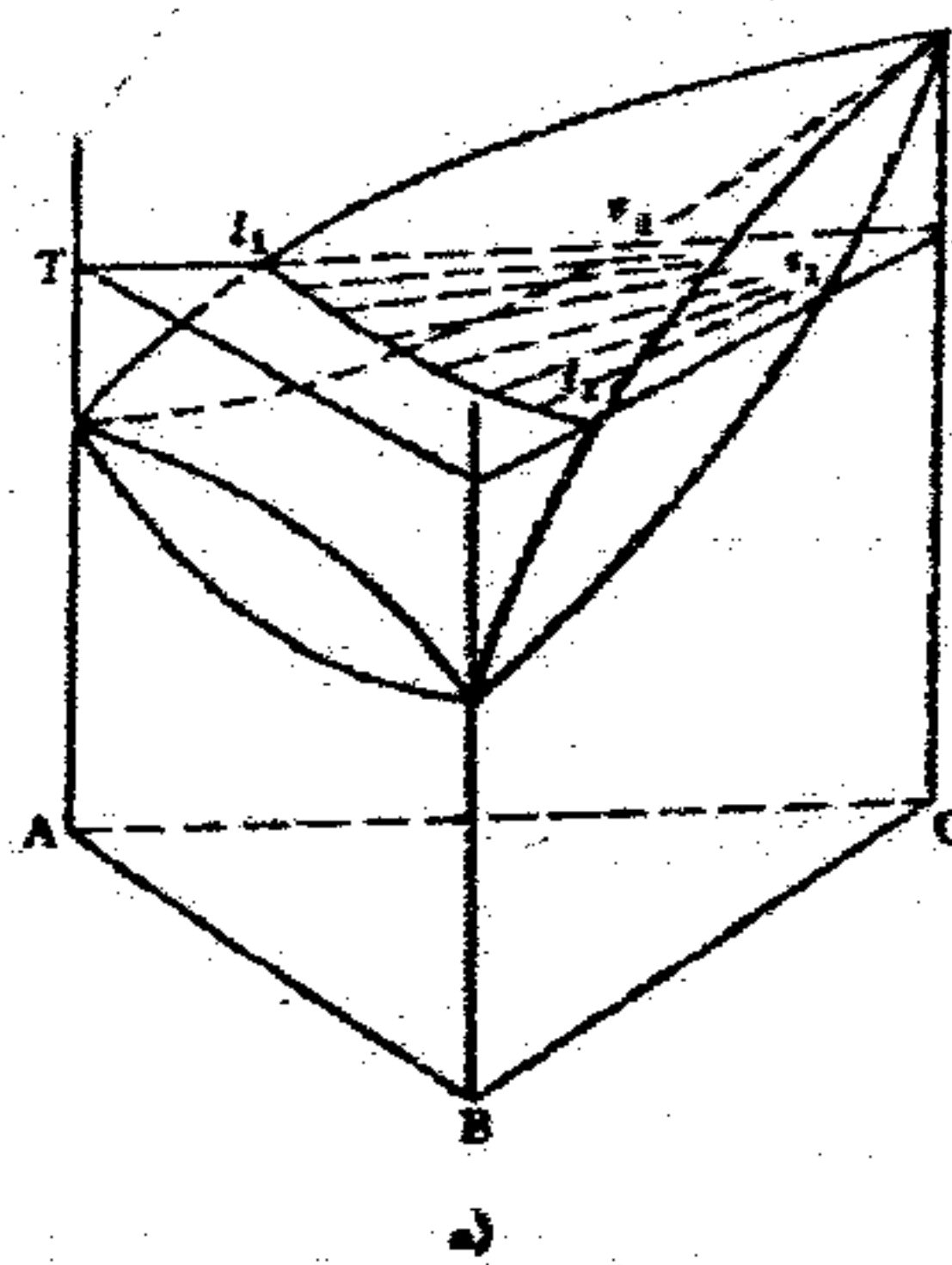


图 5-82 三元匀晶相图的等温截面
a) 在 T 温度等温截面 b) 等温截面上的共轭连线

4 变温截面（垂直截面）

(1) 做法：某一垂直平面与相图中各面的交线。

(2) 二种常用变温截面

经平行于某条边的直线做垂直面获得；

经通过某一顶点的直线做垂直面获得。

(3) 结晶过程分析

a) 成分轴的两端不一定是纯组元；

b) 注意液、固相线不一定相交；

c) 不能运用杠杆定律（液、固相线不是成分变化线）。

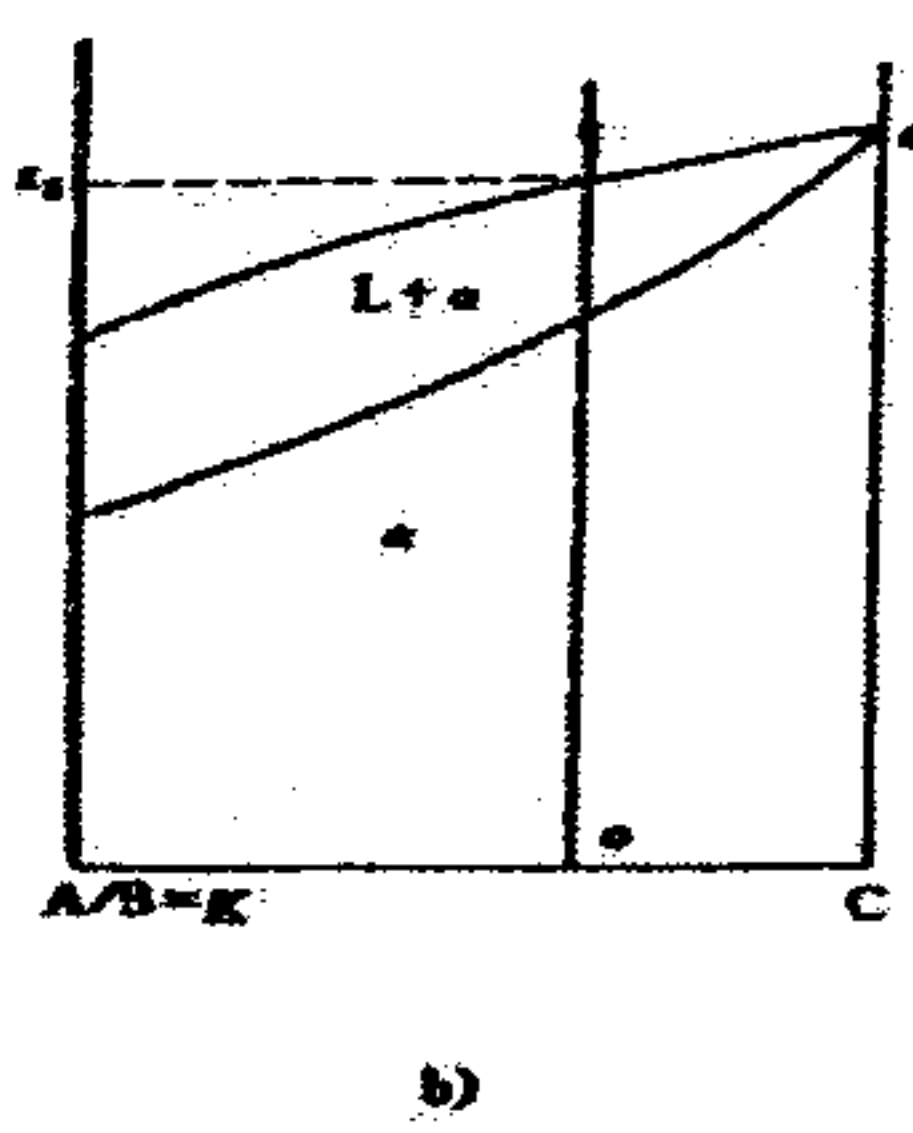
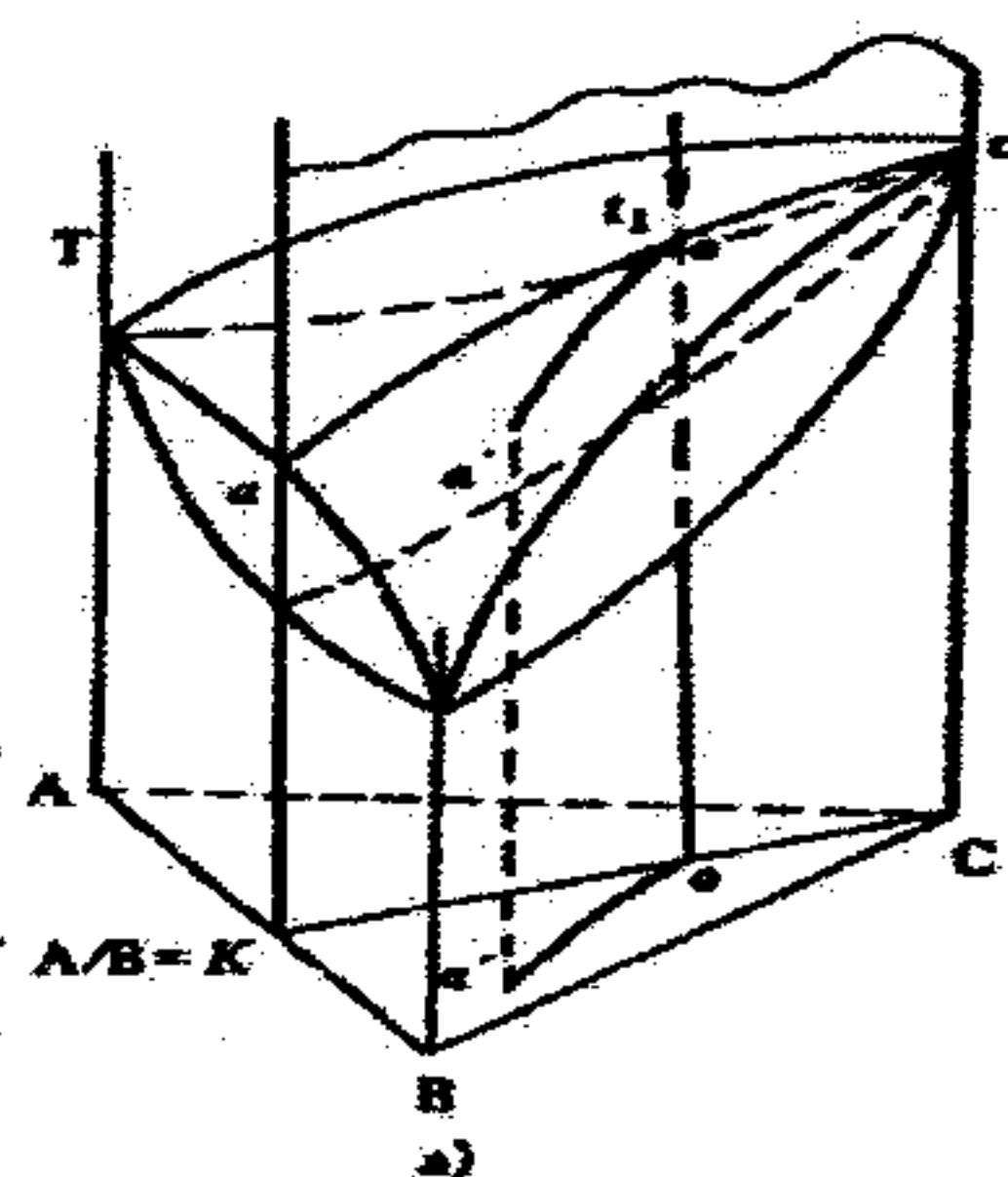


图 5-85 三元相图的变温截面
(图中 A/B=K 直线)
a) 三元相图 b) 变温截面图

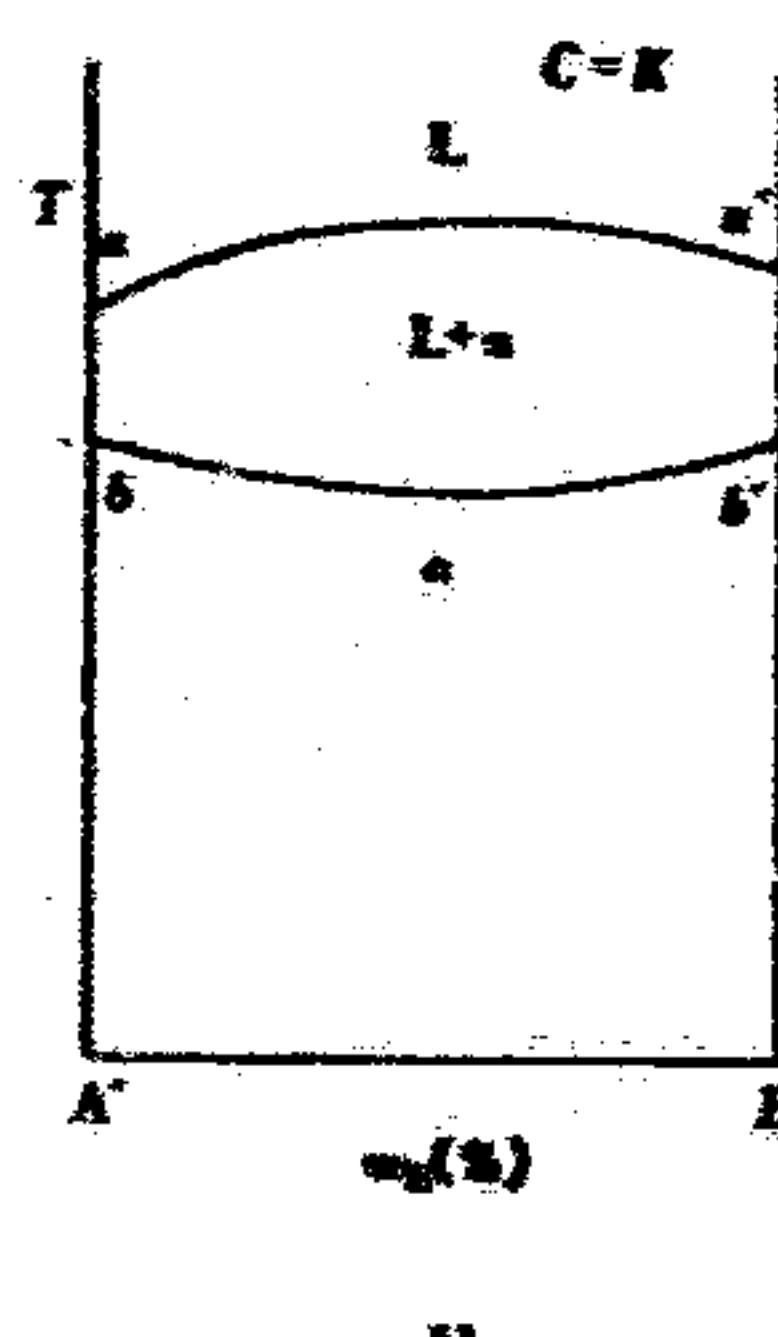
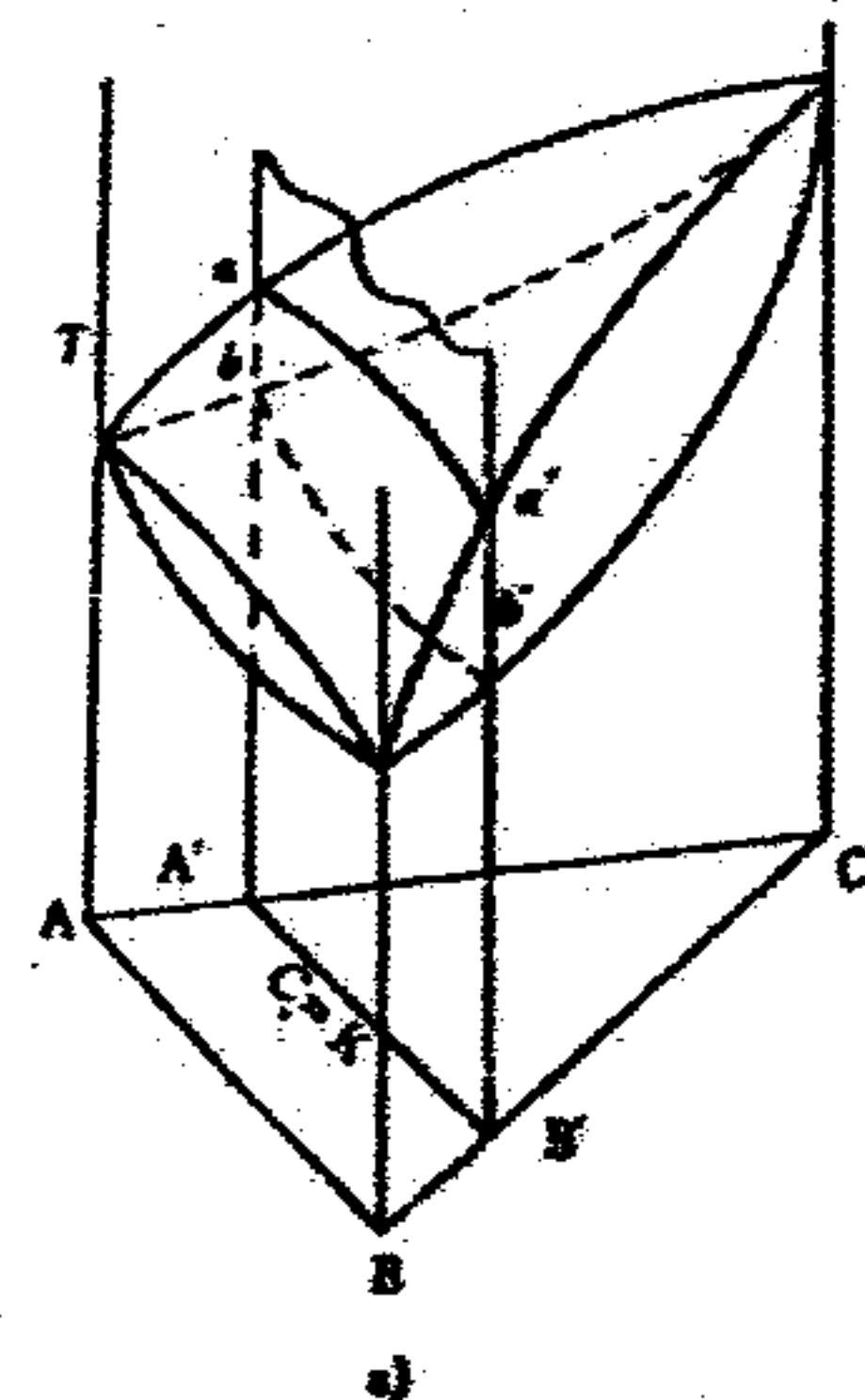


图 5-86 沿 C-K 的变温截面

5 投影图

(1) 等温线投影图：可确定合金结晶开始、结束温度。

(2) 全方位投影图：匀晶相图不必要。

5.6.3 三元共晶相图

1. 组元在固态互不相溶的共晶相图

(1) 相图分析

点：熔点；二元共晶点；三元共晶点。

线：EnE；两相共晶线；液相面交线；两相共晶面交线；液相单变量线；液相区与两相共晶面交线

面：液相面；固相面；两相共晶面；三相共晶面

变量线,液相区与两相共晶面

主曲面 6 个

1 ↑

交线);单相区与之点接 (水平

注：两相区/三相区直线相接。

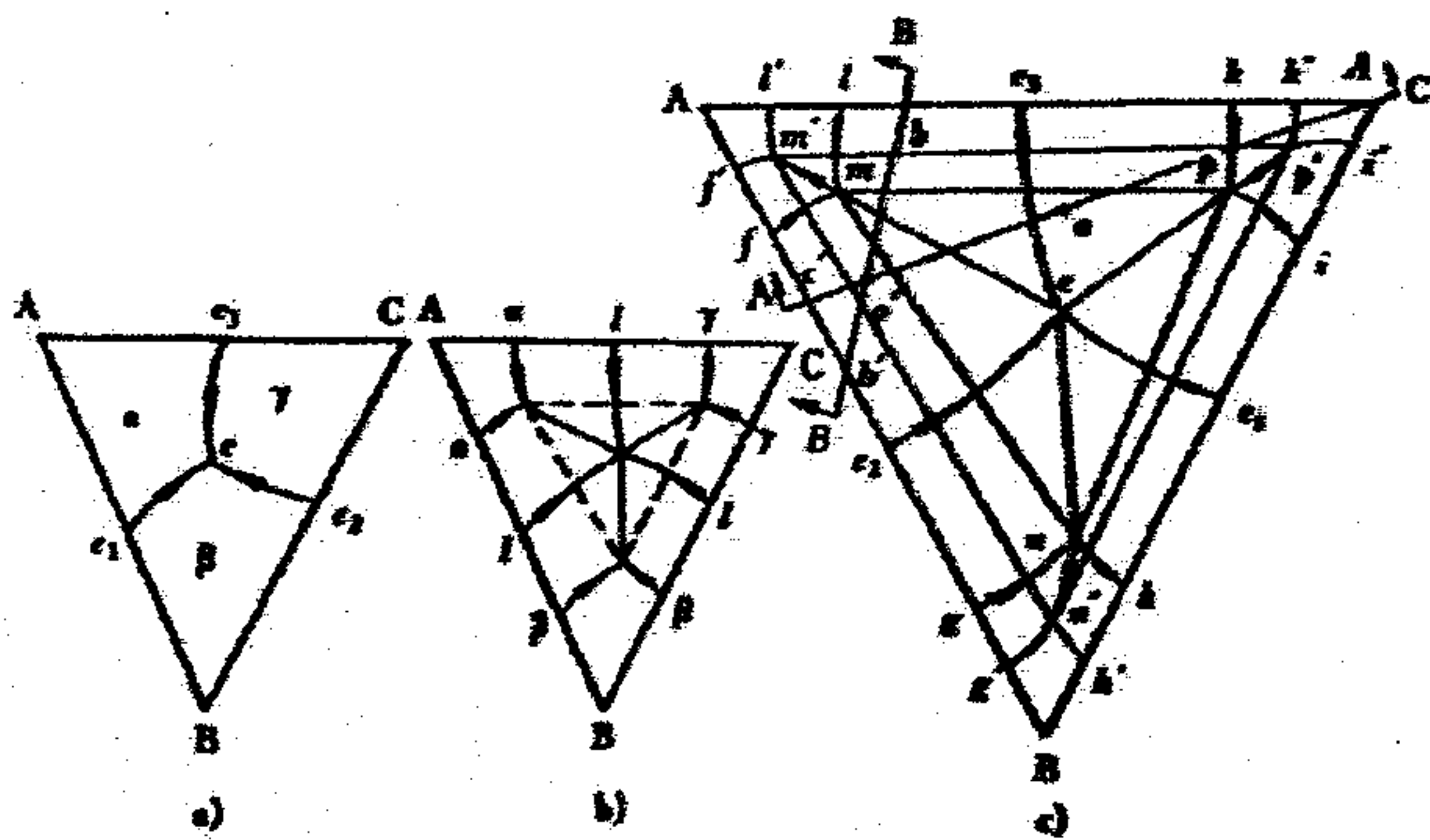
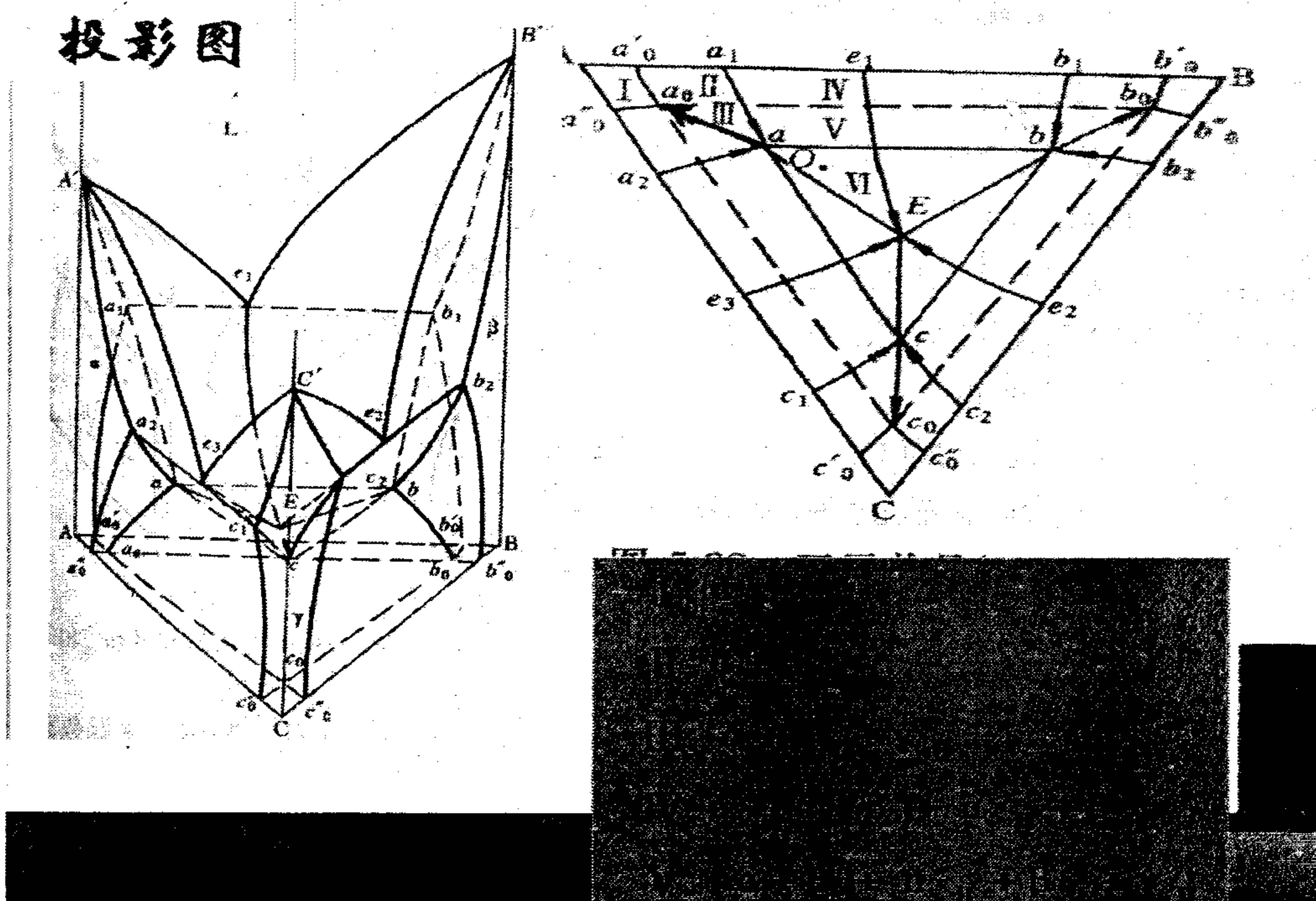


图 5-107 具有共晶型四相平衡反应相图的爱舍图
a) 液相区投影 b) 三相区投影 c) 完整投影图

面上)

相组成物相对量计算（杠杆定律、重心定律）
组织组成物相对量计算（杠杆定律、重心定律）



第六章材料的凝固

应用热力学理论探讨单元系的凝固机理，包括形核、生长特征是本章的重点内容。在此基础上了解铸锭的宏观组织以及对比高分子晶体与金属晶体的凝固特征异同点亦为本章需掌握的内容。

一. 纯金属的结晶

凝固是指物质由液态至固态的转变。因此，了解凝固过程首先应了解液态的结构。由X射线衍射对金属的径向分布密度函数的测定表明，液体中原子间的平均距离比固体中略大；液体中原子的配位数比密排结构晶体的配位数减小，通常在8~11的范围内。上述两点均导致熔化时体积略有增加，但对非密排结构的晶体，则液态时配位数反而增大，故熔化时体积略有收缩。除此以外，液态结构的最重要特征是原子排列为长程无序，短程有序，并且短程有序原子集团不是固定不变的，它是一种此消彼长，瞬息万变，尺寸不稳定的结构，这种现象称为结构起伏，这有别于晶体的长程有序的稳定结构。

1. 过冷现象

热分析法研究表明，纯金属在结晶冷却过程中，结晶温度 T 总是低于平衡结晶温度 T_m ，这种

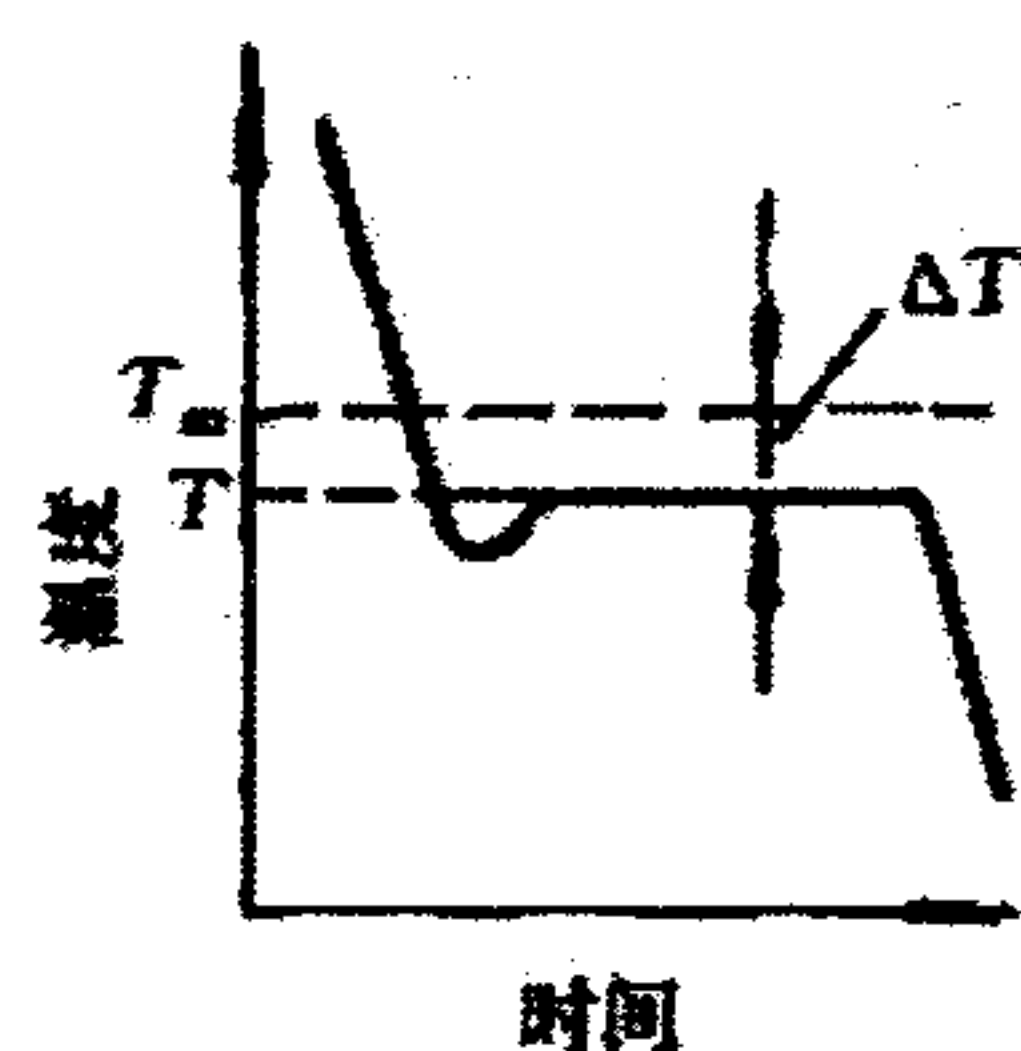


图 6-1 纯金属结晶
的冷却曲线

现象叫做过冷。

图6-1中的曲线称为冷却曲线。 T 与 T_m 之差 Δ

$T = T_m - T$, 称为过冷度。实际结晶温度 T 的高低和金属本性纯度以及冷却速度有关。冷速越大, ΔT 越大, 当极缓慢冷却时 ΔT 很小, 在结晶的时候 ΔT 不一定是恒定的。

(1) 结晶的热力学条件

晶体的凝固通常在常压下进行, 从相律可知, 在纯晶体凝固过程中, 液固两相处于共存, 自由度等于零, 故温度不变。按热力学第二定律, 在等温等压下, 过程自发进行的方向是体系自由能降低的方向。自由能 G 用下式表示:

$$G = H - TS,$$

式中, H 是焓; T 是绝对温度; S 是熵, 可推导得:

$$dG = Vdp - SdT.$$

在等压时, $dp=0$, 故上式简化为: $\frac{dG}{dT} = -S$

由于熵恒为正值, 所以自由能是随温度增高而减小。纯晶体的液、固两相的自由能随温度变化规律如图6. 2所示。这样, 两条斜率不同的曲线必然相交于一点, 该点表示液、固两相的自由能相等, 故两相处于平衡而共存, 此温度即为理论凝固温度, 也就是晶体的熔点 T_m 。事实上, 在此两相共存温度, 既不能完全结晶, 也不能完全熔化, 要发生结晶则体系必须降至低于 T_m 温度, 而发生熔化则必须高于 T_m 。

$$\Delta G_f = -\frac{L_m \Delta T}{T_m}$$

在一定温度下, 从一相转变为另一相的自由能变化为 ΔG_f , 式中, $\Delta T = T_m - T$, 是熔点 T_m 与实际凝固温度 T 之差。由上式可知, 要使 $\Delta G_f < 0$, 必须使 $\Delta T > 0$, 即 $T < T_m$, 故 ΔT 称为过冷度。晶体凝固的热力学条件表明, 实际凝固温度应低于熔点 T_m , 即需要有过冷度。

(2) 形核

晶体的凝固是通过形核与长大两个过程进行的, 即固相核心的形成与晶核生长至液相耗尽为止。形核方式可以分为两类:

- 1). 均匀形核: 新相晶核是在母相中均匀地生成的, 即晶核由液相中的一些原子团直接形成, 不受杂质粒子或外表面的影响;
- 2). 非均匀(异质)形核: 新相优先在母相中存在的异质处形核, 即依附于液相中的杂质或外来表面形核。

在实际熔液中不可避免地存在杂质和外表面(例如容器表面), 因而其凝固方式主要是非均匀形核。但是, 非均匀形核的基本原理是建立在均匀形核的基础上的, 因而先讨论均匀形核。

均匀形核

a. 晶核形成时的能量变化和临界晶核

晶体熔化后的液态结构从长程来说是无序的, 而在短程范围内却存在着不稳定的, 接近于有序的原子集团(尤其是温度接近熔点时)。由于液体中原子热运动较为强烈, 在其平衡位置停留时间甚短, 故这种局部有序排列的原子集团此消彼长, 即前述的结构起伏或称相起伏。当温度降到熔点以下, 在液相中时聚时散的短程有序原子集团, 就可能成为均匀形核的“胚芽”或称晶胚, 其中的原子呈现晶态的规则排列, 而其外层原子与液体中不规则排列的原子相接触而构成界面。因此, 当过冷液体中出现晶胚时, 一方面由于在这个区域中原子由液态

的聚集状态转变为晶态的排列状态，使体系内的自由能降低 ($\Delta G_v < 0$)，这是相变的驱动力；另一方面，由于晶胚构成新的表面，又会引起表面自由能的增加，这构成相变的阻力。在液—固相变中，晶胚形成时的体积应变能可在液相中完全释放掉，故在凝固中不考虑这项阻力。但在固—固相变中，体积应变能这一项是不可忽略的。假定晶胚为球形，半径为 r ，当过冷液中出现一个晶胚时，总的自由能变化 ΔG 应为

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma$$

式中， σ 为比表面能，可用表面张力表示。

在一定温度下， ΔG_v 和 σ 是确定值，所以 ΔG 是 r 的函数。 ΔG 在半径为 r^* 时达到最大值。当晶胚的 $r < r^*$ 时，则其长大将导致体系自由能的增加，故这种尺寸晶胚不稳定，难以长大，最终熔化而消失。当 $r > r^*$ 时，晶胚的长大使体系自由能降低，这些晶胚就成为稳定的晶核。因此，半径为 r^* 的晶核称为临界晶核，而 r^* 为临界半径。

$$r^* = \frac{2\sigma \cdot T_m}{L_m \cdot \Delta T}$$

临界半径由过冷度 ΔT 决定，过冷度越大，临界半径 r^* 越小，则形核的几率增大，晶核的数目增多。液相必须处于一定的过冷条件时方能结晶，而液体中客观存在的结构起伏和能量起伏是促成均匀形核的必要因素。

b. 形核率

当温度低于 T_m 时，单位体积液体内在单位时间所形成的晶核数（形核率）受两个因素的

控制，即形核功因子 $\exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right)$ 。

非均匀形核

实际金属结晶时，往往在不到 10°C 的很小过冷度下就开始结晶了，并不需要均匀形核时那样大的过冷度。这是因为，在实际金属液体中，存在许多微小的固相质点；另外，锭模的内壁总是与金属液体接触的，这些固体的表面为晶核的形成提供了方便，晶核优先依附于这些现成的表面而形成。这种形核方式称为非均匀形核，也叫做非均质形核或异质形核。

非均匀形核与均匀形核具有相同的临界晶核半径 r^* ，非均匀形核的临界形核功。

（非均匀形核的具体公式从课件上补全，在此不做详细的解说）

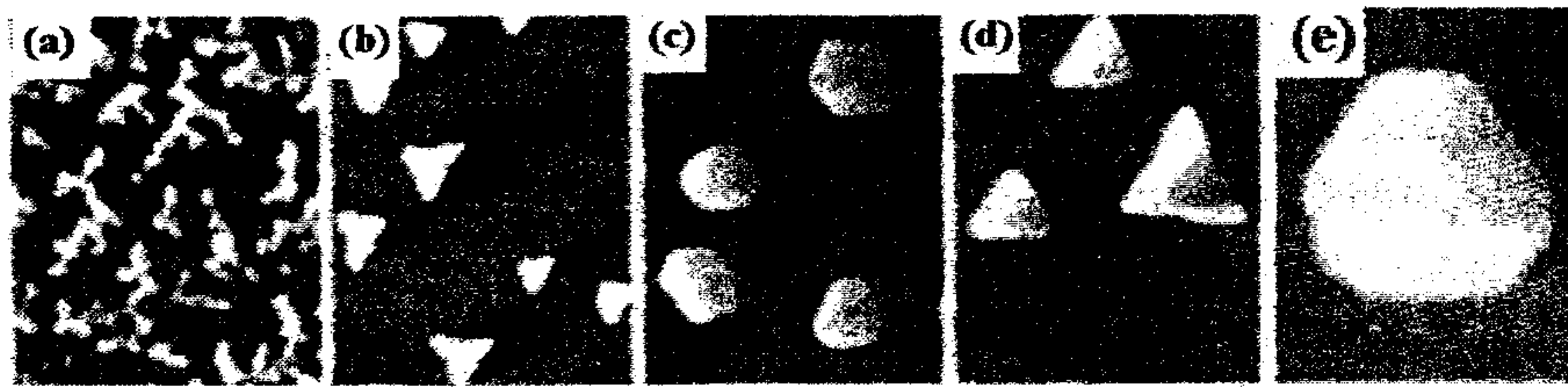
(3) 长大

a. 连续长大

原子(或分子)在结晶界面上随机沉积，而不形成台阶的晶体生长过程。

b. 二维形核

在气相沉积薄膜中也有类似的二维形核。通常情况下，在基底上形成许多二维晶核，晶核长大后连接成单原子层，铺满基底后继续上述的过程，一层层生长。这些晶核可以有不同的形态。如 Michely 等对 Pt/Pt(111) 同质外延生长过程的扫描隧道显微镜观察发现，在 200K 以下，晶核表现为树枝状。提高温度后，如 400K，晶核呈现较规则的三角形；455K 时呈现为规则的六边形生长；600K 时又出现三角形，但与 400K 的三角形相比，转了 60° ；当生长温度高于 700K 时，晶核的形状呈较规则的六边形，如图 6.17 所示。他们认为：700K 以上的生长形貌是由热力学决定的稳定形貌，而 700K 以下的生长形貌是由动力学决定的形貌。



(a) T=200K, (b) T=400K, (c) T=455K, (d) T=640K, (e) T=710K

二、固溶体合金的结晶

1. 非平衡性结晶

平衡性结晶的形核以及长大——匀晶转变机制

合金形核条件：过冷；足够尺寸的结构起伏；能量起伏及扩散；浓度起伏

固溶体合金晶体长大机制：扩散相变的相界面迁移原理。

始态—终态……中间态

2. 非平衡性结晶

非平衡冷却时在各个温度下停留是有限制的，使相内扩散不能充分进行。

与平衡性结晶相比，所得到的固溶体合金晶粒内先生成的晶核含高组元成分多，溶质组元少。

晶内偏析：在一个晶粒内化学成分不均匀的现象。

枝晶偏析：晶粒以树枝状生长，各次晶轴间及晶轴和轴间隙之间存在成分偏析，即枝晶偏析。

3. 成分过冷

固溶体合金凝固时，在正的温度梯度下，由于固液界面前沿液相中的成分有所差别，导致固液界面前沿的熔体的温度低于实际液相线温度，从而产生的过冷称为成分过冷。这种过冷完全是由于界面前沿液相中的成分差别所引起的。温度梯度增大，成分过冷减小。

成分过冷必须具备两个条件：第一是固~液界面前沿溶质的富集而引起成分再分配；第二是固~液界面前方液相的实际温度分布，或温度分布梯度必须达到一定的值。

对合金而言，其凝固过程同时伴随着溶质再分配，液体的成分始终处于变化当中，液体中的溶质成分的重新分配改变了相应的固液平衡温度，这种关系有合金的平衡相图所规定。利用“成分过冷”判断合金微观的生长过程。

在固相无扩散，液相有限扩散条件下的定向凝固过程中，保持平界面凝固的成分过冷判据为： $G_L \geq -m_L(1-k)C_0/kD_L$ 。其中 G_L 为凝固界面前沿温度梯度， R 为凝固速率， m_L 为液相线斜率， k 为溶质平衡分配系数， C_0 为溶质浓度， D_L 为溶质扩散系数。

成分过冷对合金凝固组织形态的影响：随着成分过冷度从小变大，使界面成长形状从平直界面向胞状和树枝状发展。

4. 界面稳定性和晶粒大小控制

(1) 界面稳定性

正温度梯度：平界面

负温度梯度：不稳定界面，凹凸不平

(2) 晶体生长时界面稳定性（详细公式请参照课件）

(3) 晶粒的大小控制

材料的晶粒大小对材料的性能有重要的影响：

晶核数 \uparrow \rightarrow 晶粒尺寸 \downarrow \rightarrow 机械性能 \uparrow 、组织均匀性 \uparrow 、加工性 \uparrow 、缺陷 \downarrow

细化晶粒可以采用以下几个途径：

(i) 增加过冷度

$$P(t) = k \left(\frac{N}{v_g} \right)^{3/4}$$

形核率 $N\uparrow$ 、生长速率 $v\downarrow$ \rightarrow 晶核数 \uparrow

$$N \propto \exp\left(-\frac{1}{\Delta T^2}\right)$$

$\Delta T \uparrow \rightarrow$ 形核率 $N \uparrow \rightarrow$ 晶核数 \uparrow

快速凝固 \rightarrow 均质形核 形核率 $N \uparrow$

(ii) 形核剂的作用

表 6.5 加入不同物质对纯铝不均匀形核的影响

化合物	晶体结构	密排面之间的 δ 值	形核效果	化合物	晶体结构	密排面之间的 δ 值	形核效果
VC	立方	0.014	强	NbC	立方	0.086	强
TiC	立方	0.060	强	W ₂ C	六方	0.035	强
TiB ₂	六方	0.048	强	C ₇₃ C ₂	复杂	—	弱或无
AlB ₂	六方	0.038	强	Mn ₃ C	复杂	—	弱或无
ZrC	立方	0.145	强	Fe ₃ C	复杂	—	弱或无

(iii) 振动促进形核

机械振动、电磁搅拌、超声振动 \rightarrow 枝晶破碎 \rightarrow 形核核心 $\uparrow \rightarrow$ 非均质形核 形核率 $N \uparrow$

三. 共晶组织

(1) 共晶合金

$w(\text{sn}) = 61.9\%$ 的合金为共晶合金 (见图 7.6)。该合金从液态缓冷至 183°C 时, 液相 LE 同时结晶出 α 和 β 两种固溶体, 这一过程在恒温下进行, 直至凝固结束。

继续冷却时, 共晶体中 α 和 β 相将各自沿 MF 和 NG 溶解度曲线变化而改变其固溶度, 从 α 和 β 中分别析出 $\beta \text{ II}$ 和 $\alpha \text{ II}$ 。由于共晶体中析出的次生相常与共晶体中同类相结合在一起, 所以在显微镜下难以分别出来。

(2) 亚共晶合金

在图 7.6 中, 成分位于 M, E 两点之间的合金称为亚共晶合金, 因为它的成分低于共晶成分而只有部分液相可结晶成共晶体。室温组织通常可写为 $\alpha \text{ 初} + (\alpha + \beta) + \beta \text{ II}$, 甚至可写为 $\alpha \text{ 初} + (\alpha + \beta)$ 。

(3) 过共晶合金

成分位于 E, N 两点之间的合金称为过共晶合金。其平衡凝固过程及平衡组织与亚共晶合金相似, 只是初生相为 β 固溶体而不是 α 固溶体。室温时的组织为 $\beta \text{ 初} + (\alpha + \beta)$ 。

(4) 伪共晶

在平衡凝固条件下, 只有共晶成分的合金才能得到全部的共晶组织。然而在非平衡凝固条件下, 某些亚共晶或过共晶成分的合金也能得全部的共晶组织, 这种由非共晶成分的合金所得到的共晶组织称为伪共晶。

若当合金中两组元熔点相近时, 伪共晶区一般呈对称分布; 若合金中两组元熔点相差很大时, 伪共晶区将偏向高熔点组元一侧, 一般认为其原因是, 由于共晶中两组成相的成分与液态合金不同, 它们的形核和生长都需要两组元的扩散, 而以低熔点为基的组成相与液态合金成分差别较小, 则通过扩散而能达到该组成相的成分就较容易, 其结晶速度较大。所以, 在共晶点偏于低熔点相时, 为了满足两组成相形成对扩散的要求, 伪共晶区的位置必须偏向高熔点相一侧。

(5) 非平衡共晶组织

某些合金在平衡凝固条件下获得单相固溶体, 在快冷时可能出现少量的非平衡共晶体, 非

平衡共晶组织的出现将严重影响材料的性能,应该消除之。这种非平衡共晶组织在热力学上是不稳定的,我们可在稍低于共晶温度下进行扩散退火来消除非平衡共晶组织和固熔体的枝晶偏析,得到均匀单相 α 固溶体组织。由于非平衡共晶体数量较少,通常共晶体中的 α 相依附于初生 α 相生长,将共晶体中另一相 β 推到最后凝固的晶界处,从而使共晶体两组成相相间的组织特征消失,这种两相分离的共晶体称为离异共晶。

四. 铸锭组织的形成与控制

1. 铸锭三晶区及其形成机制

细晶区 柱状晶区 粗晶区

(1) 表层细晶区的形成

紧靠模内壁, 过冷区窄, 正温度梯度, 非均匀形核, 形核率高, 相互碰撞, 形成细晶区

(2) 柱状晶区的形成

过冷度减小, 形核率低, 生成垂直模壁生长的柱状晶区, 成分过冷, 树枝状生长。

(3) 中心等轴粗晶区的形成

A. 成核过冷理论

B. 籽晶成核理论

2. 影响铸锭组织的因素

A. 冷却速度: 快, 细

B. 宽度处理: 非均匀形核剂: Ti, C

C. 加热温度: 过热过冷, 砂模, 热模

D. 液体金属振动。

3. 影响晶区分布因素

A. 冷却分凝

B. 过热

C. 参杂

五. 高分子材料凝固 (要求理解非掌握, 自学)

第七章晶态材料的表面与界面

一. 晶体表面

(1) 表面结构

表面弛豫: 表面层晶体结构不变, 但点阵常熟有差异。 $d_s > d_0$, 膨胀, 反之收缩。

表面重构: 表面层和内部晶体结构不同, 主要为超结构, 晶胞的基矢为整数倍扩大。

(2) 表面吸附与偏析

吸附: 异相原子或分子吸附在固体表面的现象。

偏析: 固溶体中溶质原子富集在表面层。

表面发生吸附的物理原因: 表面形成偶电层一部分电子解脱束缚逸出到表面形成薄的电子云(负), 与相邻的层(正)构成偶电层。

(3) 表面能与晶体的平衡外形。

A. 表面能: 增加单位表面所需做的表面功。

B. 表面张力: 产生单位长度新表面所需的力。

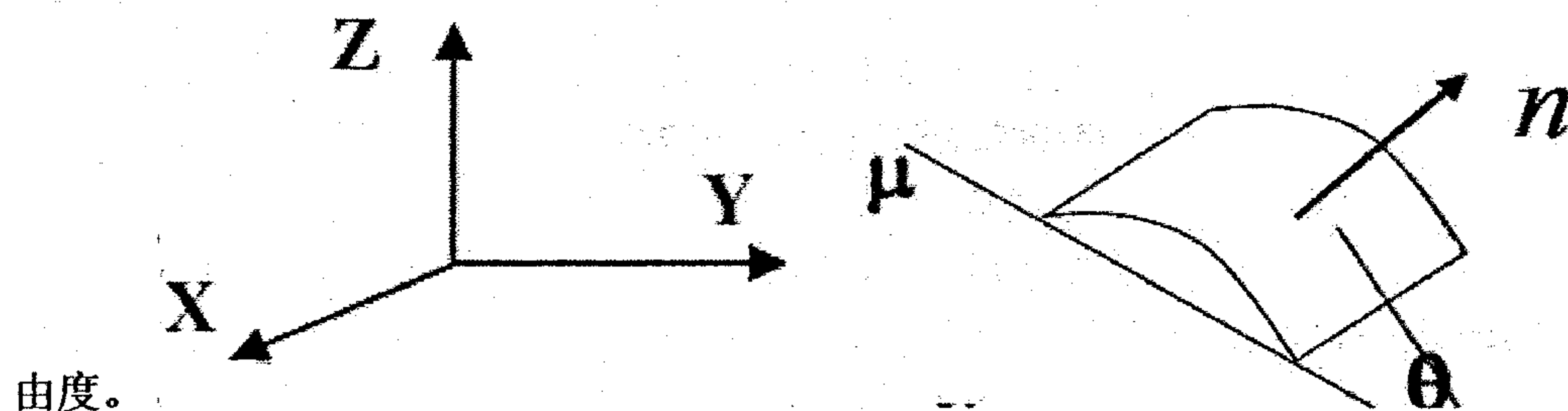
C. 增加单位表面积导致的自由能的增量。

(注: 比表面能的详细计算参照课件, 再此不做详细的赘述)

二. 晶界结构

(1) 界面的5个自由度

空间自由度是描述晶界两个相邻晶粒的相对取向。确定两个晶粒的相对取向最多需要 5 个自由度：首先考虑坐标中初始位向一致的两个晶粒，沿坐标的某一旋转轴 u 互相旋转一个角度 θ 的情况 u 轴取向需要 2 个变量 (u 的 3 个方向余弦中的 2 个)。此时 u 和 θ 三个自由度决定了两个晶粒的相对取向。对位向不一致的两个晶粒，晶界相对于其中一个晶体的位向可用该晶界面的法线来描述，若晶界面的法线为 n ，则 n 在坐标中的方向确定又需要 2 个自



(2) 小角度晶界

小角晶界：两晶粒间的位向差小于 10° 。

大角晶界：位向差超过 10° 。

小角晶界又可分为：倾转晶界（一系列刃位错构成）扭转晶界（螺位错构成）。

A. **对称倾转晶界** 对称倾转晶界可以看作是取向一致的两个晶体相互倾转 $\theta/2$ 角形成的界面。（位错模型参照课件）

B. **不对称倾转晶界** 非对称倾转晶界，如任意的 $(h\ k\ 0)$ 面，需要用柏氏矢量分别为 $[100]$ 及 $[010]$ 的两组平行的刃位错来表示。

C. **扭转晶界** 旋转轴垂直于晶界平面，即 $u \parallel n$ ，形成扭转晶界。晶界两侧的原子一部分重合，另一部分不重合形成螺位错。整个扭转晶界是由两组交叉的螺位错构成的网格，一组平行 $[100]$ ，另一组平行于 $[010]$ ，网格间距 D 满足： $D=b/\theta$ 。倾转晶界和扭转晶界是小角晶界模型的两种简单形式。对一般晶界，旋转轴和晶界可以有任意的取向，需要 5 个自由度才能将晶界完全确定。

(3) 大角度晶界 晶粒之间的位向差 $> 100^\circ$

特殊大角度晶界的能量比任意大角度晶界低，即在某些特殊取向角下，晶界上相邻的点阵匹配的较好，表现出较低的能态。

A. **共格界面** 为最简单的特殊大角晶界。界面的原子恰位于两晶体的晶格结点上，形成共格晶界。即界面处原子的阵点位置正好重合。

B. **半共格界面** 面两侧的晶体点阵的对应晶面的面间距存在一定差异，两侧的晶体点阵具有连续性但每隔一定距离需要产生一个错配位错来容纳晶面间距差异的界面。

C. **非共格界面** 两晶粒之间界面处原子无重合点阵关系。

三. 晶界能量

晶界能定义为形成单位面积界面时，系统的自由能变化 (dF/dA)，它等于界面区单位面积的能量减去无界面时该区单位面积的能量。

小角度晶界的能量主要来自位错能量，而位错密度又决定于晶粒间的位向差，所以，小角度晶界能也和位向差有关：

$$\gamma = \gamma_0 \theta (A - \ln \theta)$$

晶界能可以界面张力的形式来表现，且可以通过界面交角的测定求出它的相对值。图 3.67 所示为当 3 个晶粒相遇时，它们两两相交于一界面，3 个界面相交于二个三叉界棱。在达到平衡状态时，O 点处的界面张力必须达到力学平衡，即其矢量和为零，故

$$\gamma_{1-2} + \gamma_{2-3} \cos \varphi_2 + \gamma_{3-1} \cos \varphi_1 = 0 \quad \text{或} \quad \frac{\gamma_{1-2}}{\sin \varphi_3} = \frac{\gamma_{2-3}}{\sin \varphi_1} = \frac{\gamma_{3-1}}{\sin \varphi_2}.$$

四、晶界的偏析

(1) **晶界的偏析** 在平衡条件下, 溶质原子(离子)在晶界处浓度偏离平均浓度。

晶内溶质原子自发地向晶界区域偏聚, 会使系统能量降低, 是一种平衡偏析。

偏析的自发趋势: 晶界结构缺陷比晶内多, 溶质原子(离子)处于晶内的能量比处在晶界的能量高, 通过偏析使系统能量降低。

(偏析热力学参照课件自学)

(2) 晶界偏析的影响因素

A. 溶质浓度 C_0 : 随溶质的平衡浓度增加而增加。

B. 温度: 因 ΔE 为正, 故随温度升高 C 下降。温度高 TS 项影响大, 使偏析的趋势下降; 但温度过低, 平衡 C 虽高, 但受扩散限制而达不到较高的 C 值。

C. 内能差 ΔE : 内能差 ΔE 越大, 偏析浓度 C 越高。内能差与溶质和溶剂原子尺寸差相关, 也与电子因素有关。

D. 界面能变化: 能降低界面能的元素, 易形成晶界偏析。

五、晶界的迁移

(1) **晶界迁移**—原子跨越界面运动的结果。

典型情况: 晶粒长大过程; 相变过程。

(2) 晶界迁移的驱动力

A. 变形储存能对于冷变形的晶体, $\Delta u \approx \Delta E \approx E_s$, 即晶界迁移的驱动力为冷变形晶体内部的储存能。

B. 界面曲率(非变形状态) 弯曲的曲面存在界面张力, 产生向心的法向力, 使界面趋于平直化。

(3) 晶界迁移的影响因素

A. 杂质或溶质原子 发生晶界吸附或偏聚时, 降低迁移率, 形成对晶界迁移的拖曳作用。

B. 温度 晶界扩散系数随温度升高成指数关系增加, 故晶界迁移率明显增大。

C. 晶粒位向差 晶界的晶粒取向差小, 迁移率低。大角度晶界具有较大的迁移率(原子扩散系数大)。

六、相界面。

具有不同结构的两相之间的分界面称为“相界”。按结构特点, 相界面可分为共格相界、半共格相界和非共格相界三种类型。

1. 共格相界

所谓“共格”是指界面上的原子同时位于两相晶格的结点上, 即两相的晶格是彼此衔接的, 界面上的原子为两者共有。但是理想的完全共格界面, 只有在孪晶界, 且孪晶界即为孪晶面时才可能存在。

2. 半共格相界

若两相邻晶体在相界面处的晶面间距相差较大, 则在相界面上不可能做到完全的一一对应, 于是在界面上将产生一些位错, 以降低界面的弹性应变能, 这时界面上两相原子部分地保持匹配, 这样的界面称为半共格界面或部分共格界面。

半共格相界上位错间距取决于相界面处两相匹配晶面的错配度。错配度 δ 定义为

$$\delta = \frac{a_\alpha - a_\beta}{a_\alpha}$$

式中 a 和 b 分别表示相界面两侧的 α 相和 β 相的点阵常数, 且 $a_\alpha > a_\beta$ 。

3. 非共格相界

当两相在相界面处的原子排列相差很大时,只能形成非共格界面。

从理论上讲,相界面能包括两部分,即弹性畸变能和化学交互作用能。弹性畸变能大小取决于错配度的大小;而化学交互作用能取决于界面上原子与周围原子的化学键结合状况。相界面结构不同,这两部分能量所占的比例不同。如对共格相界,由于界面上原子保持着匹配关系,故界面上原子结合键数目不变,因此这里应变能是主要的;而对于非共格相界,由于界面上原子的化学键数目和强度与晶内相比发生了很大变化,故其界面能以化学能为主,而且总的界面能较高。从相界面能的角度来看,从共格至半共格到非共格依次递增。

七. 晶界能与组织形态

界面能与显微结构

- 1.多晶和多相材料的结构形貌受界面结构和界面能的影响。
- 2.结构的平衡形貌满足界面能最低的热力学条件,平衡时晶界或相界减少到最小。
- 3.但实际大量界面的存在是界面通过自身的调整而达到的一种热力学亚稳平衡态,其中界面能对决定材料的显微形貌起着重要的作用。

第八章 固态相变

8.1 固态相变的特点与分类

1.固态相变的特点

- (1)相变阻力大(界面能增加,额外弹性应变能:比体积差;扩散困难),导致固态相变难
- (2)新相晶核与母相之间存在一定的晶体学位向关系

新相的某一晶面和晶向分别与母相的某一晶面、晶向平行。

界面类型:共格、半共格、非共格

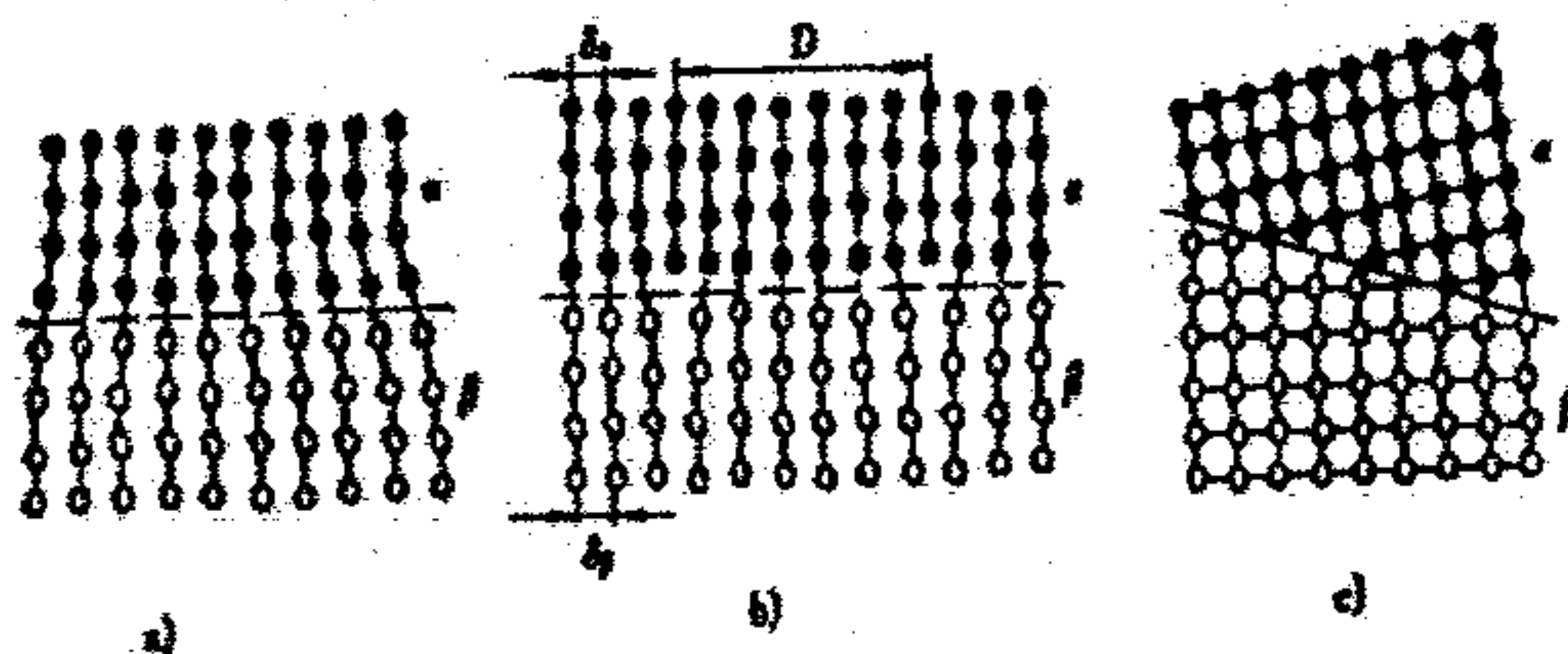


图 10-1 三种相界示意图
a) 共格界面 b) 半共格界面 c) 非共格界面

(3) 惯习现象

新相沿特定的晶向在母相特定晶面上形成。

原因:沿应变能最小的方向和界面能最低的界面发展。

(4) 母相晶体缺陷促进相变

晶格畸变、自由能高,促进形核及相变。

(5) 易出现过渡相

固态相变阻力大,直接转变困难 协调性中间产物(过渡相)。

2.固态相变的分类

(1) 按相变过程中原子迁移情况

- 1) 扩散型:依靠原子的长距离扩散;相界面非共格。(如珠光体、奥氏体转变,Fe,C都可扩散。)
- 2) 非扩散型:旧相原子有规则地、协调一致地通过切变转移到新相中;相界面共格、原子间的相邻关系不变;化学成分不变(如马氏体转变,Fe,C都不扩散。)
- 3) 半扩散型:既有切变,又有扩散。(如贝氏体转变,Fe切变,C扩散。)

(2) 按相变的方式分类

1) 有核相变: 有形核阶段, 新相核心可均匀形成, 也可择优形成。大多数固态相变属于此类。

2) 无核相变: 无形核阶段, 以成分起伏作为开端, 新旧相间无明显界面, 如调幅分解。

(3) 按热力学函数变化分类

1) 一级相变: 相变时两相的化学位相等, 而化学位对温度及压力的一阶偏微分 ($-S, V$) 不等的相变。伴随潜热的释放和体积的改变。如蒸发、升华、熔化以及大多数固态晶型转变属于此类。

2) 二级相变: 相变时两相的化学位相等, 化学位的一阶偏微分也相等, 但二阶偏微分不相等的相变。没有相变潜热和体积改变, 有比容、压缩系数、膨胀系数变化, 如磁性转变、有序-无序转变、超导转变等属于此类。

8.2 成分保持不变的相变

8.2.1 多型性转变 (同素异构转变)

定义: 大约有 20 多种金属以及许多中间相都具有从单一相结构到另一种单相结构的多形性转变。转变前后无变化, 是所有相当中最简单的一种。

特点: 1) 多形性转变是通过形核、长大方式进行的, 新相优先在过冷或过热母相的晶界等缺陷出形核。

2) 转变的驱动力来自新相与母相间的自由焓差。

3) 转变速度加快, 甚至瞬间发生点阵重构, 明显快于固态相变。

4) 进一步冷却时, 有可能发生块状相变, 无法用急冷或急热的方法恢复原来结构。

8.2.2 块状转变

定义: 某些固溶体及纯金属可在快速冷却过程中以很快的速率转变成与母体相同而结构相异的块状新相, 这一转变称为块状转变。

注意: 1) 块状转变只能受界面过程所控制, 即想界面原子在自由焓差的驱动下, 只能移动很小的距离, 一次就近进入生长中的新相迅速完成点阵重构。

2) 块状改变无需局部成分改变, 但杂质拖拽效应及母相的偏聚区域可是运动中的界面改变方向。

3) 由于相变时的体积变化使界面前方的母相产生滑移, 这种形变有时会阻碍相界面的移动, 可是界面局部平直。

4) 冷却过程中块状改变的产物可能是平衡相, 但通常是过饱和相。

8.2.3 有序-无序转变

定义: 某些合金在高温状态溶质、溶剂原子在点阵中无规分布, 而在低温时出现有序分布, 溶质、溶剂原子各自分布在特定的点阵位置上。由无序状态到有序状态是一个原子交换的过程, 被称为有序改变。

有序化的推动力是固溶体中原子混合能参量

1. 有序度参量

(1) 长程有序

如果合金的成分是 $m:n$ 时: $W = (P_a - X_A)/(1 - X_A) = (P_b - X_B)/(1 - X_B)$

式中: $x_A = m/(m+n), x_B = n/(m+n), p_a$ 为 A 原子在 a 点阵中出现的几率, p_b 为 B 原子在 b 点阵中出现的几率。

(2) 短程有序

对于 $AmBn$ 型合金, 则有:

式中: q_M 为完全无序时的 q , q_U 为最大有序时的 q 。

注意: 长程与短程是相对的

一般把有序区域尺寸约达到 10000 个原子，并可在 X 射线衍射谱上获得超结构线条时的有序状态叫做长程有序态。

任何 $E_m < E_{AB} - (E_{AA} + E_{BB}) / 2$ 的都有可能是短程有序。

2. 有序度过程

有序化过程需要原子的迁移，与脱溶沉淀和共析转变不同，有序化不引起宏观的成分改变，仅仅是邻、近、亚点阵上原子的换位。

3. 有序强化

控制有序畴的尺寸可使合金获得最佳的强化效果

4. 其他有序-无序转变

实现有序度的变化可以采取畴变或原子位移的方式。

1) 铁电相变：铁电体是在一定温度范围内能够自发极化，并且自发极化方向可随外电场做可逆转动的晶体。

2) 铁磁相变：铁磁体中的电子的自旋和磁矩作有规律的排列，即使外加磁场为零，铁磁体也具有磁矩（自发磁矩）。

3) 超导相变：正常态时处于热激发的电子在超导态时全部或部分有序，从而表现出超导特性。

8.3 过饱和固溶体的分解

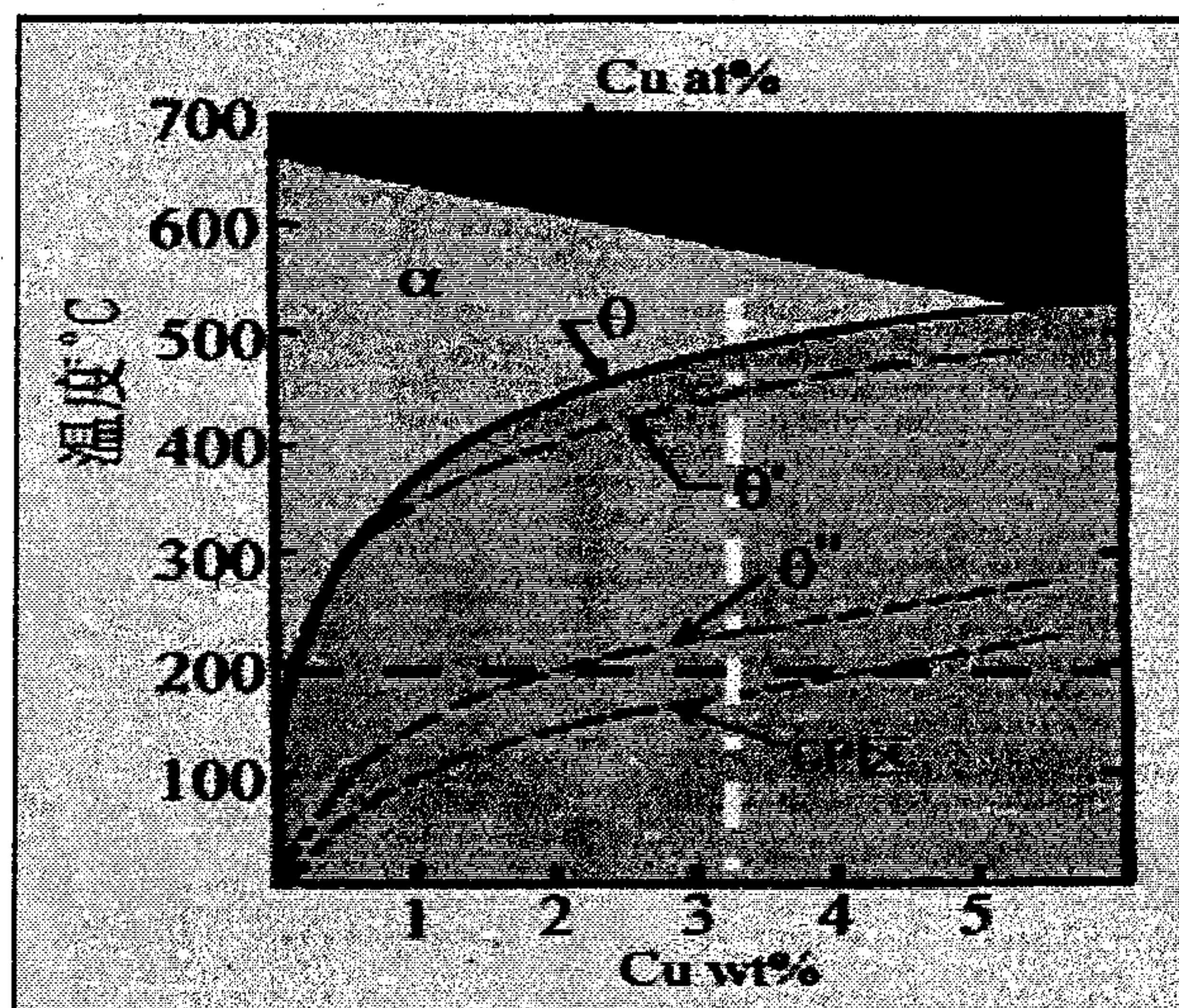
8.3.1 脱溶沉淀

脱溶沉淀：由过饱和固溶体析出新相的过程。

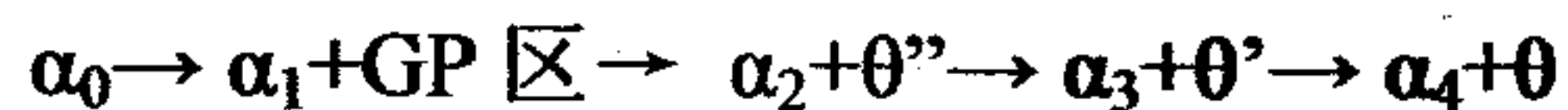
条件：固溶体的溶解度随温度的降低发生变化。

方式：平衡析出 时效析出(固溶处理/时效处理)

时效：过饱和固溶体在室温或较高温度保留一段时间，有第二相从基体中析出的过程。



Al-Cu 合金相图



名称	实质	形貌	界面结构
GP 区	溶质原子 (Cu) 的偏聚区	Al $\langle 100 \rangle$ 晶向弹性模量小, Cu 偏聚在 α 相的 $\{100\}$ 晶面, 直径 8nm, 厚度 0.3-0.6nm。	共格 无明显界面

θ 相	介稳相	立方点阵 CuAl_2 ，直径 30-150nm，厚度 2-10nm。 惯习面： $\{100\}\alpha$ $(001)\theta'' // (001)\alpha$ $[101]\theta'' // [100]\alpha$	共格
θ 相	介稳相	立方点阵 CuAl_2 ，直径 100nm 圆盘状 惯习面与位相关系同上。	半共格
θ 相	平衡相	立方点阵 CuAl_2	非共格

1. 沉淀方式

(1) 连续沉淀

沉淀过程中邻近沉淀物的母相溶质浓度连续变化。

特点：(1) 生成相与母相结构、点阵常数相近；

(2) 共格或半共格界面；

(3) 针状或条状。

连续沉淀：均匀沉淀和局部沉淀（晶界、位错、孪晶位错）

(2) 不连续沉淀

从过饱和固溶体析出沉淀相和饱和固溶体。

特点：(1) 晶界形核；

(2) 一侧共格或半共格界面，另一侧非共格；

(3) 胞状。

8.3.2 形核与长大

一、均匀形核（能量条件）

1 形核时的能量变化

相变驱动力

(1) 化学自由能（体积自由能， ΔG_v ） $\Delta G_v \sim T$ 曲线随成分变化

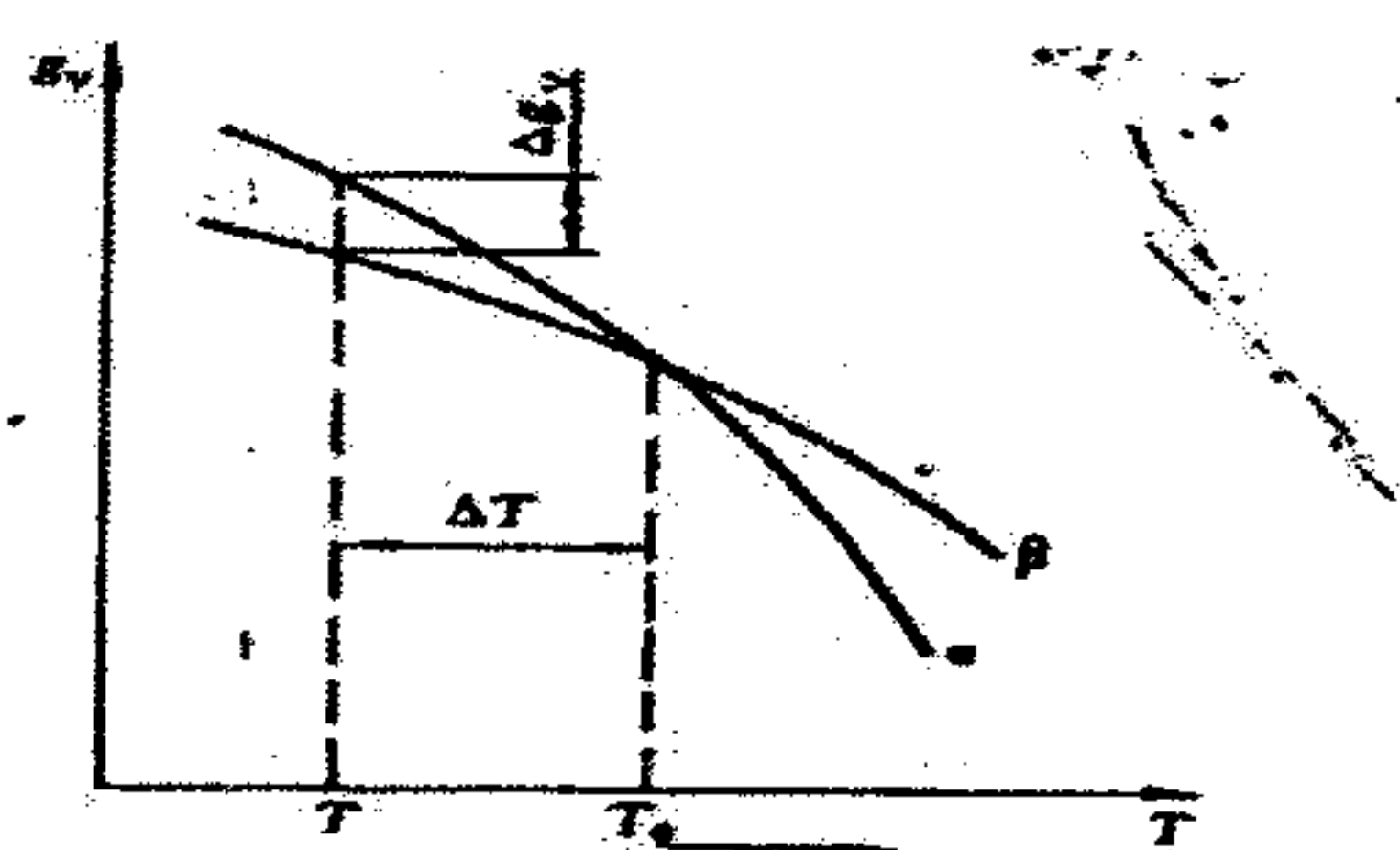


图 10-2 吉布斯自由能随温度变化曲线

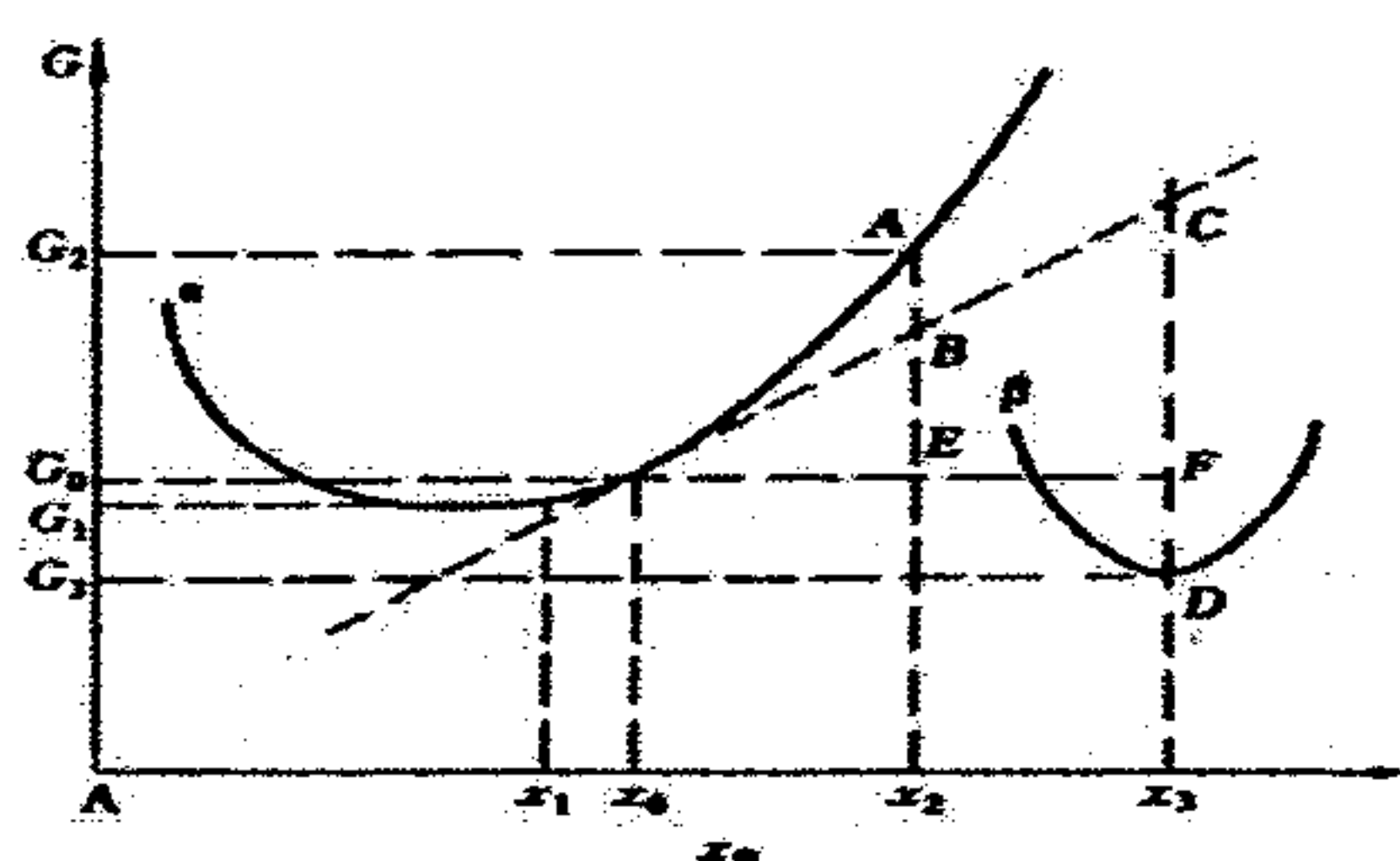


图 10-3 确定起始析出相变驱动力的图解法

(2) 界面能 (σ , $S\sigma$)

相变阻力取决于界面结构，与过冷度有关

ΔT 越大，晶核越小， $S\sigma$ 大 共格/半共格

ΔT 越小, 晶核越大, $S\sigma$ 小 非共格

(3) 应变能($\epsilon, V\epsilon$)

共格应变能: 共格大, 半共格小, 非共格 0

体积应变能: 球状最大 片状最小 针状居中

2. 形核的能量条件

$$\Delta G = -V\Delta G_v + S\sigma + V\epsilon < 0 \quad r_K = 2\sigma/(\Delta G_v - \epsilon) \quad \Delta G_K = 16\pi\sigma^3/3(\Delta G_v - \epsilon)^2$$

二、非均匀形核 (能量变化) 固态相变均匀形核的可能性很小, 非均匀形核 (依靠晶体缺陷) 是主要的形核方式。

1. 不同晶体缺陷对形核的作用

(1) 晶界形核: 能量高, 降低 ΔG_K 结构混乱, 降低 ϵ 易扩散、偏析, 利于扩散相变; 新相/母相形成共格、半共格界面 降低界面能

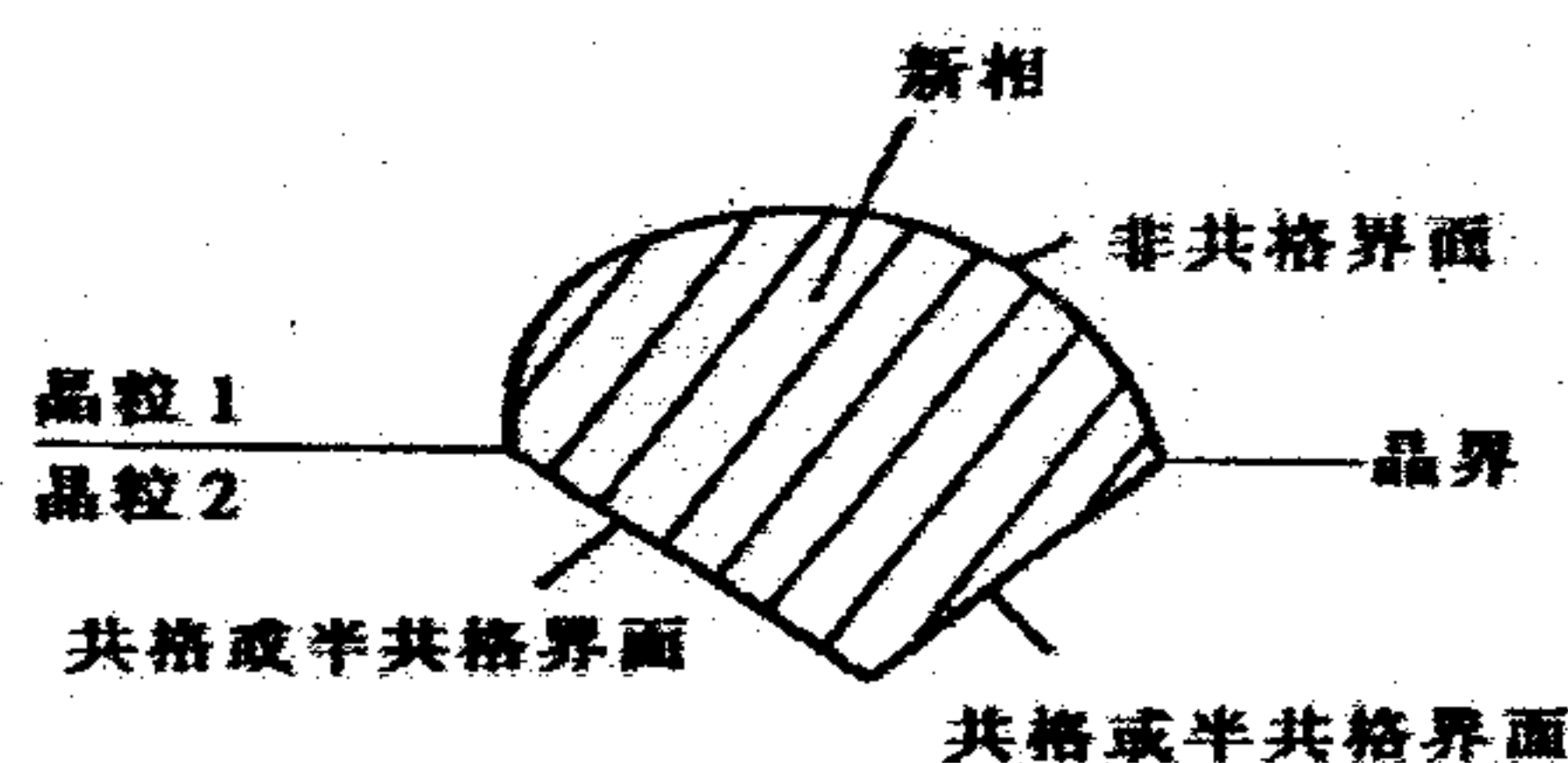


图 10-6 晶界生核

(2) 位错形核

新相生成处位错消失, 能力释放, 提高驱动力; 位错不消失, 可作为半共格界面的形成部分易于发生偏聚, 有利于成分起伏易于扩散, 有利于发生扩散型相变动力

(3) 空位形核

新相生成处空位消失, 提供能量空位群可凝结成位错 (在过饱和固溶体的脱溶析出过程中空位作用更明显。); 促进扩散。

2. 非均匀形核的能力变化 $\Delta G = -V\Delta G_v + S\sigma + V\epsilon - \Delta G_D$ ΔG_D —晶体缺陷导致系统降低的

三、晶核的长大

1 长大机制

(1) 半共格界面 台阶式长大 切变长大

(2) 非共格界面 原子迁移至新相台阶端部 原子直接迁移

2 新相长大速

(1) 界面控制长大 新相生成时无成分变化 (有结构、有序度变化)

$$u = \delta v \exp(-Q/kT) [1 - \exp(-\Delta G_v/kT)]$$

(2) 扩散控制长大 新相生成时有成分变化 $u = dx/dt = (\partial C\beta/\partial x)D/(C\beta - C\alpha)$

3. 相变动力学

$$\phi_f = 1 - \exp(-bt^n)$$

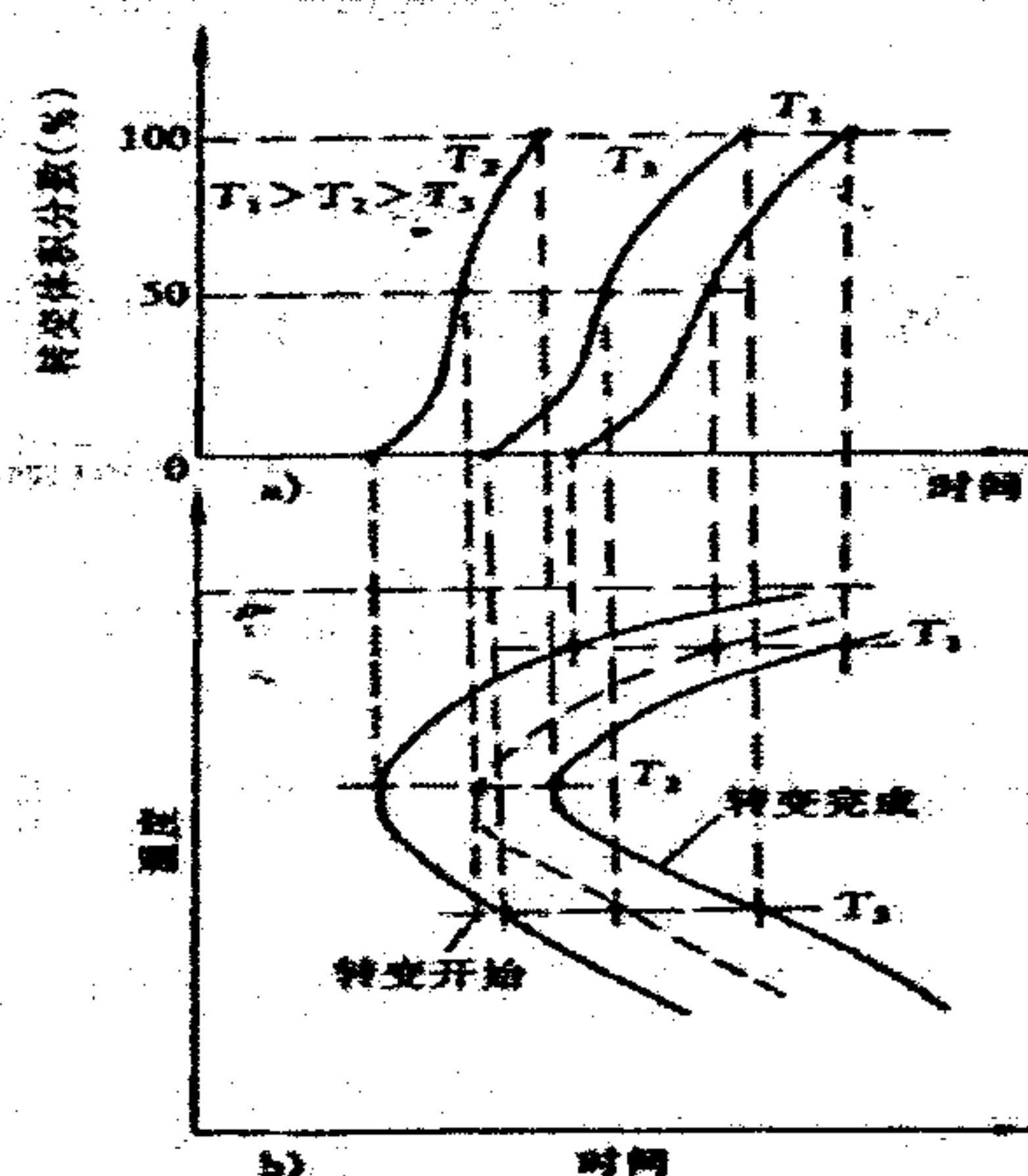


图 10-12
a) 相变动力学曲线 b) 等温转变曲线

8.3.3 沉淀相粗化

吉布斯-汤姆逊(Gibbs-Thompson)方程:

$$C_r = C_\alpha^e \exp(2\gamma_{\alpha\beta}V_\beta / RT_r)$$

C_r : 界面处母相浓度

C_α^e : 母相平衡浓度

$\gamma_{\alpha\beta}$: 界面能

V_β : 沉淀相摩尔体积

R : 气体常数

T : 温度

r : 沉淀相曲率半径

假定: $r_2 < r_1$

则: $C_{r2} > C_{r1}$

所以: 在浓度梯度的驱使下, 溶质原子由沉淀相 2 向沉淀相 1 扩散。

扩散的结果破坏了界面浓度平衡。

为了保持平衡, 沉淀相 2 溶解放出溶质原子, 沉淀相 1 长大吸收溶质原子。

结果: 小颗粒消失, 大颗粒粗化。

8.3.4 沉淀强化机制 调幅分解

1. Mott, N.F.-Nabarro, F.R.N.理论

沉淀颗粒引起的晶格畸变, 增大位错滑移阻力。 $\Delta\sigma = 6\mu(rf)^{1/2}\epsilon^{3/2}/b$

μ : 沉淀相切变模量

r : 沉淀相半径

f : 沉淀相的体积分数

ϵ : 错配度函数

b : 柏氏矢量的模

3. Kelly, A.-Nicholson, R.B.理论——切过理论

颗粒强度较低时, 位错切过沉淀相, 增加界面面积, 产生反向畴界面能。

$$\Delta\sigma = 2\sqrt{b}\gamma_{\alpha\beta}f / \pi r \quad \Delta\sigma = 2f\gamma_d / b$$

4. Orowan, E.理论——绕过理论

颗粒强度较高时，位错运动受阻，发生弯曲，直到相遇，分成一个位错环和一个与原位错相同的位错，即绕过沉淀相，增加位错数量，并对后续位错运动产生阻碍作用，引起强化。

$$\Delta\sigma = \frac{0.13\mu b}{\lambda} \ln \frac{r}{b}$$

5. 调幅分解是单相固溶体分解为两相混合物的一种特殊方式，其特殊之点是在这一分解过程中不需要新相的形核。

无限溶解固溶体：如果溶解时为吸热过程，温度较低时，自由能曲线中部有上凸，这时单一的固溶体的自由能不是最低，可以分解为结构相同而成分不同两个相混合物。

分解过程自发加大成分偏离的幅度，所以称为调幅分解。这种分解的过程和所得组织如图所示，调幅分解的组织呈布纹状，非常细小，只能的高倍的电子显微镜下才能观察得到。

调幅分解的不必要条件

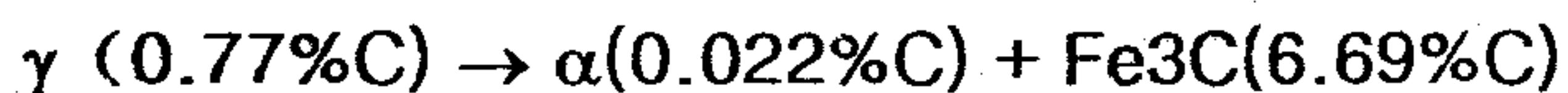
(1) 梯度能：调幅分解时，固溶体中产生尺寸很小的溶质原子贫化区和富化区，随着分解的进行，在贫化区和富化区之间的浓度梯度越来越大，从而影响原子间的化学键，使原子的化学位升高，这部分能量称为梯度能。

(2) 弹性应变能：调幅分解时，固溶体的点阵常数随化学成分变化而变化，如果贫化区和富化区保持共格，必然使点阵畸变而引起共格应变能。

梯度能和弹性应变能都是调幅分解的阻力，驱动力必须大于阻力，才能发生调幅分解。

8.4 共析转变

1. 共析转变是奥氏体冷却到 A₁ (A₁) 以下发生的相变



P 为 α 和 Fe₃C 成交替分布的片层状组织

P 转变包含两个过程：C 的扩散和晶体点阵重构

索氏体：650—600° C 下形成，片间距 400—200nm

屈氏体：600—500° C 下形成，片间距 <200nm

珠光体的形成

形核：几乎都是晶界形核，非均匀形核

晶界处常富碳，Fe₃C 优先形核，消耗 C，贫 C 区又促进 α 形核，由此构成 P 核心。

在一个珠光体团中， α 和 Fe₃C 之间存在一定晶体学取向关系。

2. 共析转变动力学

(1) 形核率 I 和长大速率 u

(2) 共析转变动力学图

共析转变特点: (1) 孕育期

(2) 转变最快温度和时间

三、先共析转变和伪共析转变

先共析转变: 亚共析钢或过共析钢分别降温到 Ar_3 和 Ar_{cm} 以下温度时发生先共析相的析出。

伪共析转变: 亚共析钢或过共析钢从奥氏体状态快速冷却到 Ar_1 温度以下, 先共析相来不及析出, 奥氏体直接转变伪铁素体和渗碳体。

8.5 马氏体转变

8.5.1 基本特征

1. 马氏体转变的非恒温性

奥氏体以大于某一临界速度 V 的临界速度冷却到某一温度, 不需孕育, 转变立即发生, 并且以极大速度进行, 但很快停止。这一温度称为马氏体转变开始温度, 用 M_s 代表。

马氏体转变在不断降温的条件下才能进行。马氏体转变量是温度的函数, 与等温时间无关。

2. 无扩散性

实验测定出母相与新相成分一致。在钢中, 曾测出奥氏体的含碳量 = 马氏体含碳量, 转变前后碳含量没有变化。而且, 马氏体形成速度极快, 一片马氏体在 $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-7}$ 秒内生成。即使在 $-20 \sim -196^\circ\text{C}$ 以下也是同样快速, 而 C 原子在 -60°C 以上才能进行有效扩散, 此温度远高于相变温度的下限 -196°C , 故转变时不会有扩散发生。

3. 马氏体转变的切变共格和表面浮突

预先磨光表面的试样, 在马氏体相变后表面产生突起, 这种现象称之为表面浮突现象。

宏观现象表明, M 相变为切变。

在上述相变时, 相界面宏观上不转动, 也不变形, 所以相界面称为不变平面; 当相界面为不变平面时, 界面上原子既属于新相, 又属于母相, 这种界面称为共格界面。不变平面也可以不是相界面, 为中脊面。

4. 位向关系及惯习面

惯习面: 与新相主平面或主轴平行的旧相晶面。

位向关系: 新相、旧相某些低指数晶面、晶向的对应平行关系。

(1) 相变时, 整体相互移动一段距离, 相邻原子的相对位置无变化, 做小于一个原子间距位置的位移, 因此 A 与 M 保持一定的严格的晶体学位向关系。

(2) 不变平面又称为惯习面, 马氏体即在此平面上形成, 如中脊面。

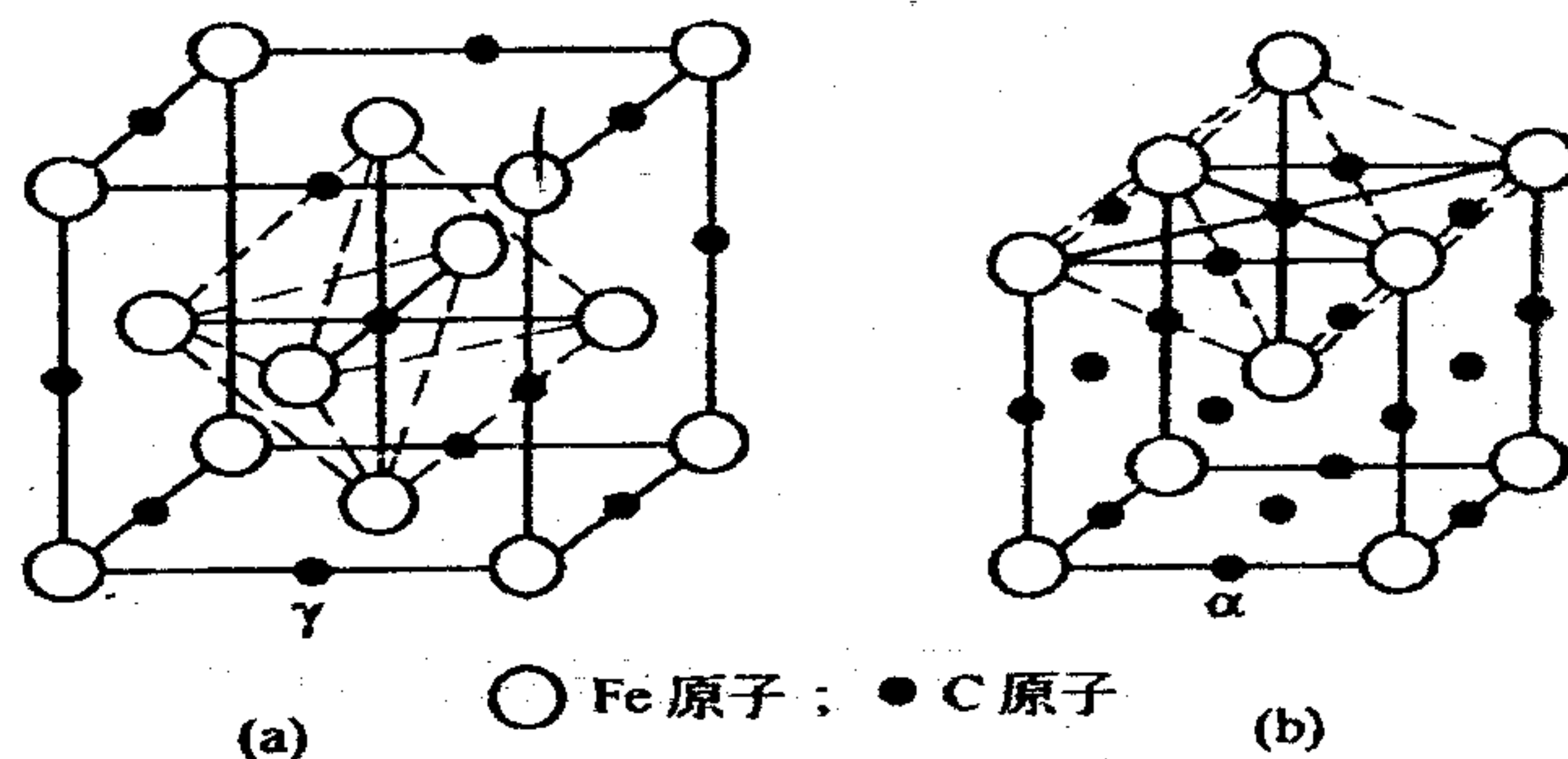
5. 马氏体转变的可逆性

由 $M \rightarrow A$ 的转变称为马氏体的逆转变, 逆转变开始的温度称为 A_s , 结束的温度称为 A_f 。

8.5.2 晶体学

一、马氏体的晶体结构

奥氏体具有面心立方点阵，溶入的碳原子位于铁原子所组成的正八面体中心，即：

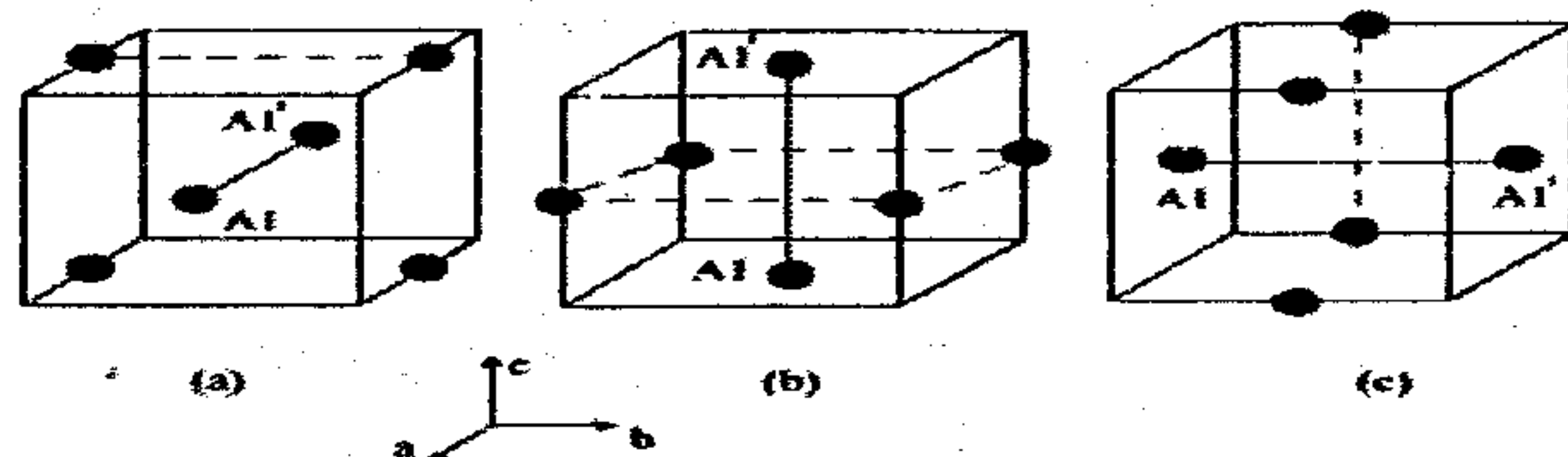


(a) 奥氏体与 (b) 马氏体的点阵结构

M 转变时,面心立方的 A 通过切变转变为体心立方的 α -Fe, C 原子溶入后, c/a 不再等于 1, 称为正方度。(c, a 为点阵参数)

二. 马氏体的异常正方度

有些钢的马氏体的正方度远偏离式(3-1)的数值, 测试表明, 是由于 C 原子在间隙点阵中的有序与无序分布造成的. C 原子在 α -Fe 中有三组可能的位置, 依其短轴所在方向而定。当其短轴平行于 a 轴方向时, 称为 X 位置, 如图 a 所示; 当其短轴平行于 c 轴或 b 轴方向时, 则分别称为 Z 位置和 Y 位置, 如图 b、图 c 所示。



当大于 80% 的 C 原子位于 Z 位置时, 测试得到的正方度要高于式(3-1)给出的数值, 称为异常高; 当小于 80% 的 C 原子位于 Z 位置时, 测试得到的正方度要低于式(3-1)给出的数值, 称为异常低; 且有当 80% 的 C 原子位于 Z 位置, 剩下的 C 原子均匀分布在 X、Y 二个位置时, 才会出现正常的正方度。当碳含量小于 0.2% 时, C 原子偏聚于马氏体的位错线或是均匀地分布在 X、Y 和 Z 三个位置上, 即处于完全无序状态. C 原子的存在虽然引起点阵常数的增加, 但不会改变正方度。

三. 惯习面与位向关系

(1) 惯习面即马氏体转变的不变平面, 总是平行或接近 A 的某一晶面, 并随 A 中含碳量及马氏体形成温度而变化。

- 当 C 含量 $< 0.6\%$ 时, 惯习面为 $\{111\}A$;
- 当 C 含量处于 $0.6\% \sim 1.4\%$ 时, 惯习面为 $\{225\}A$;
- 当 C 含量处于 $1.4\% \sim 2.0\%$ 时, 惯习面为 $\{259\}A$ 。

惯习面也可因马氏体形成温度而变化. 对于 C 量较高的钢, 先形成的 M 的惯习面为 $\{225\}A$, 后形成的 M 的惯习面为 $\{259\}A$ 。

2) 位向关系

(a) K-S 关系 1930 年, 库尔姆莫夫与 Sachs 在 1.4% C 的碳钢中发现, M 与 A 有下述关系: $\{110\}M // \{111\}A$; $\langle 111 \rangle M // \langle 110 \rangle A$ 。

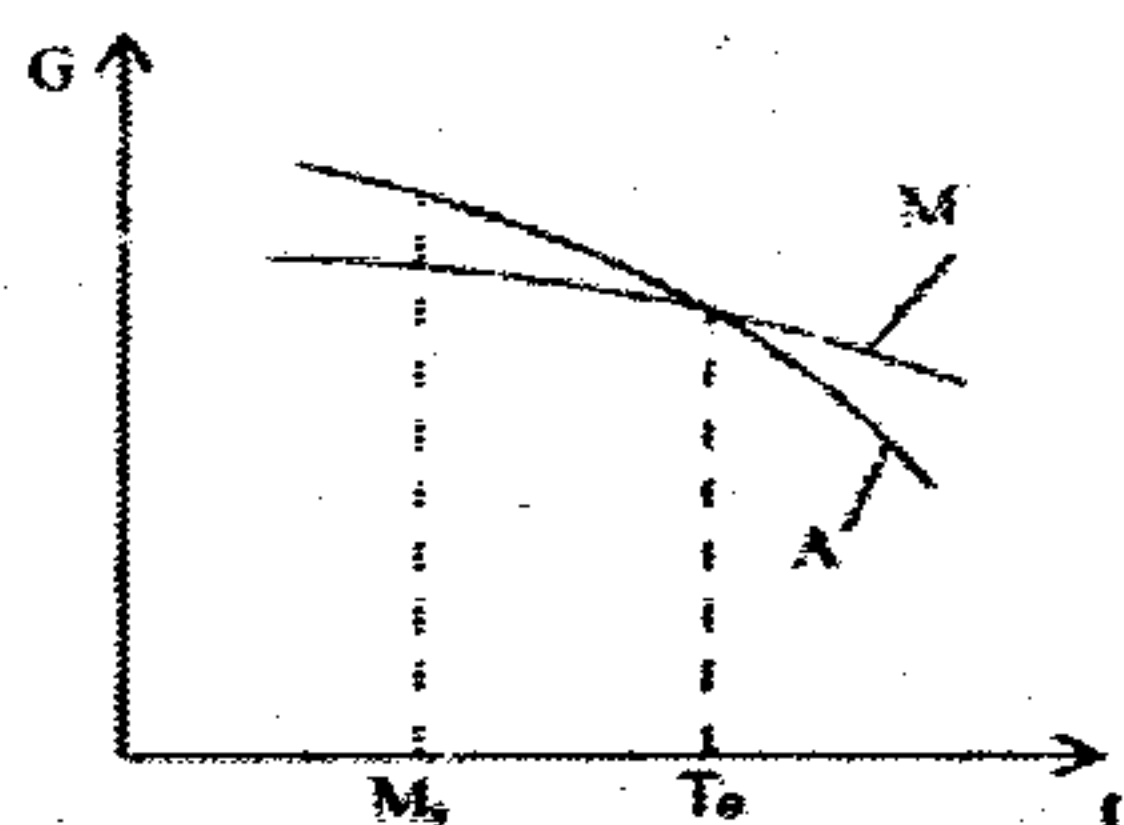
(b) 西山关系 1934 年, 西山在铁镍合金中发现, 在室温以上形成的 M 与 A 之间存在 K-S 关系, 而在 -70°C 以下形成的 M 与 A 呈下列关系: $\{110\}M // \{111\}A$; $\langle 110 \rangle M // \langle 112 \rangle A$ 。

(c) G-T 关系 1949 年, Grenign 与 Troiano 在 Fe-Ni-C 合金中发现, M 与 A 的位向接近 K-S 关系, 但略有偏差, 其中晶面差 1 度, 晶向差 2 度, 称为 G-T 关系。

8.5.3 热力学

一. 马氏体转变的热力学条件

马氏体和奥氏体的自由能均随温度上升而下降, 到 T_0 温度时二者相等(如图). 与加热转变不同, 当 A 被过冷到略低于 T_0 时, M 转变并不发生, 必须过冷到 T_0 以下某一温度 M_s 时, 才会发生 M 转变, 到 M_f 点(见图)结束转变.



3-4-1 奥氏体和马氏体的自由能与温度的关系

T_0 、 M_s 的物理意义是:

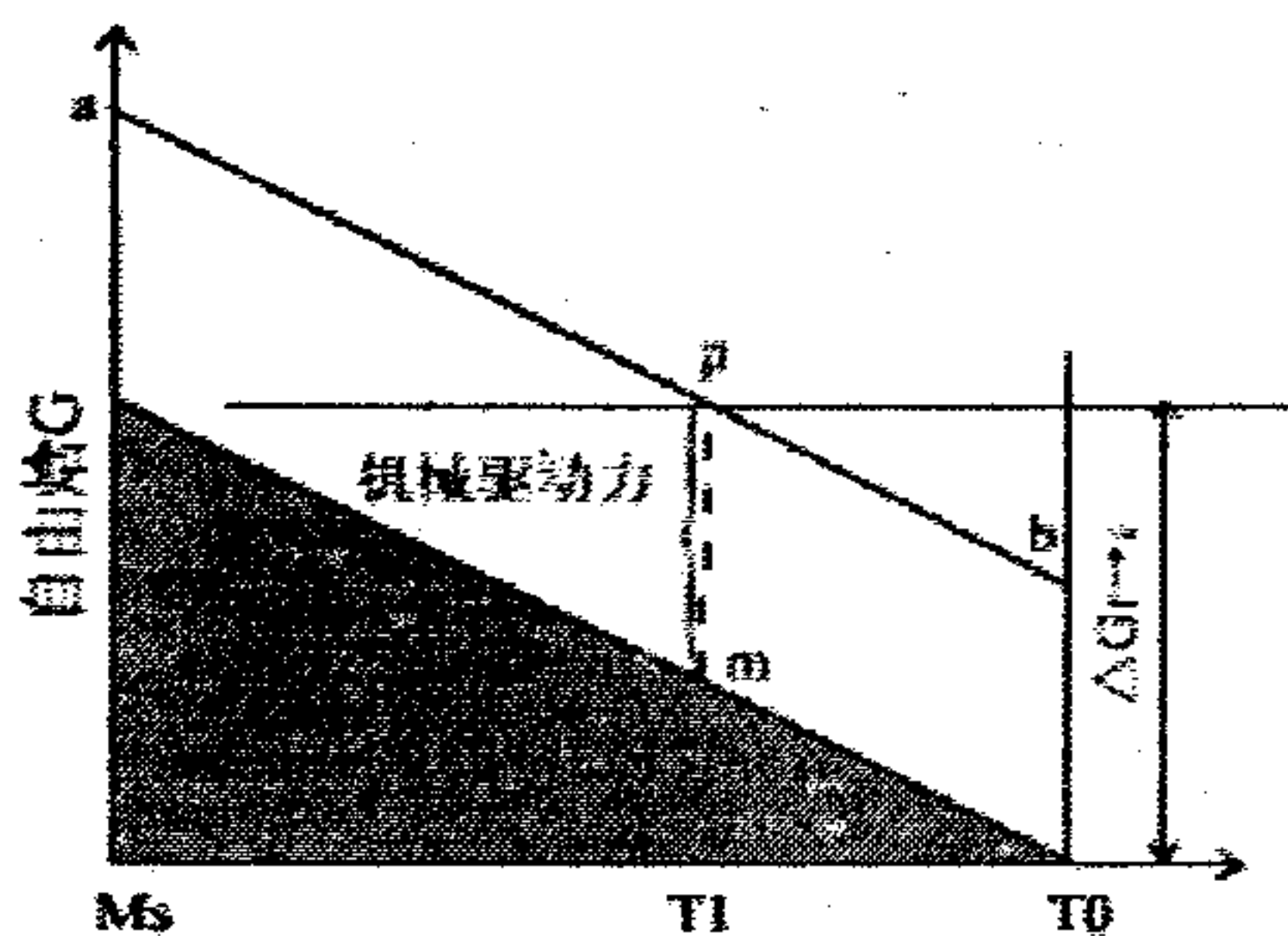
T_0 — A 自由能与 M 自由能相等的温度;

M_s — M 开始转变温度, 即达到可提供马氏体相变所需的最小驱动力的温度;

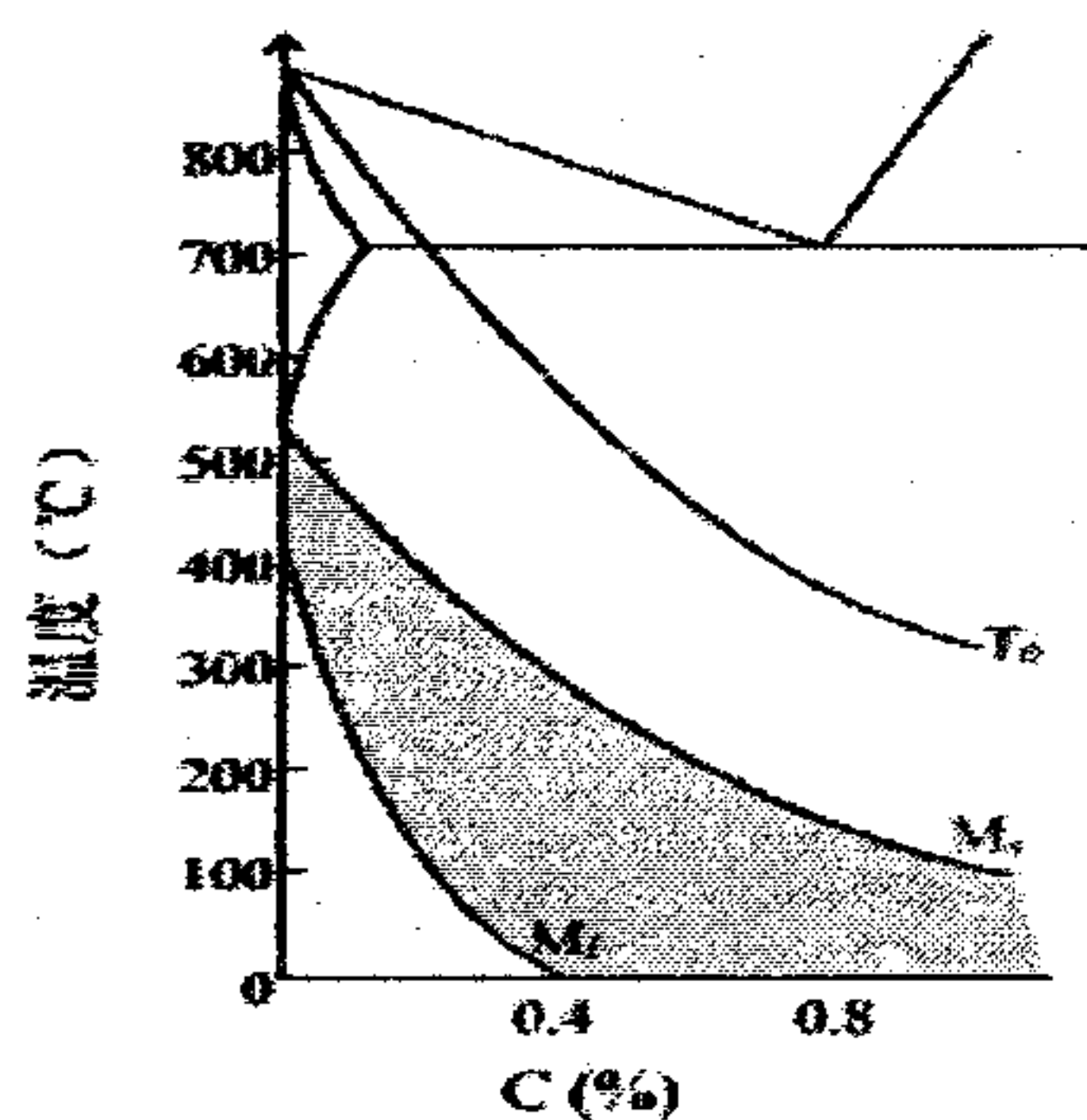
M_f — M 连续转变的最低温度点.

T_0 、 M_s 和 M_f 与碳含量的关系见图.

在 T_0 和 M_s 之间, 随着温度下降马氏体相变驱动力增大, 到 M_s 点, 相变化学驱动力 $= \Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha'}$, 可以发生 M 相变. 而形变所提供的能量为机械驱动力, ab 线代表化学驱动力上叠加的机械驱动力. 在 T_1 温度, 化学驱动力 mn 此时提供 pm 线段的机械驱动力. 即, $pm + mn = \Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha'}$. 在 P 点以左, 二者之和大于 $\Delta G_{\gamma \rightarrow \alpha'}$ 塑性变形可以诱发马氏体相变, M_d 称为形变诱发马氏体温度(T_1).



3-4-3 形变诱发马氏体转变原理示意图



3-4-2 Fe-C 合金马氏体转变与含碳量的关系

二. M 转变的驱动力

当 A 具有一般大小的晶粒度, 完全 A 化后, 马氏体相变的驱动力为: $\Delta G = -\Delta G_V + V\phi\sigma + \Sigma\Gamma$

其中, ΔG_V 为 M 相变时化学驱动力, 即二相自由能差 $\Delta G_{A \rightarrow M}$; $V\phi\sigma$ 表征进行不变平面切变时, 改变晶体结构及形状的能量及马氏体邻近基体进行形变的切变能量. 其中, V 表示 M(或 A) 克原子体积; ϕ 为切变角; σ 为强度; $\Sigma\Gamma$ 为 M 相变时造成的位错应变能、孪晶界面能、层错能及磁场能之和. 当 $\Delta G \leq 0$ 时, 即化学驱动力 ΔG_V 大于等于阻力(后二项之和)时, M 相变可发生.

8.5.4 马氏体转变动力学

一. M 转变的几种方式

1. 变温瞬时形核、瞬时长大 (出现于碳钢及低合金钢中)

(1) 瞬时形核 自 M_s 开始以极快的速度形核, 继续降温, 才能继续形核, 形核无孕育期;

(2) 瞬时长大 长大速度极快, 在 $10^{-4} \sim 10^{-7}$ sec 内长成一个单晶, 表明长大所需的激活能极小.

(3) 转变速度依赖于形核率, 新核长大到一定尺寸就停止长大.

2. 等温形核、瞬时长大

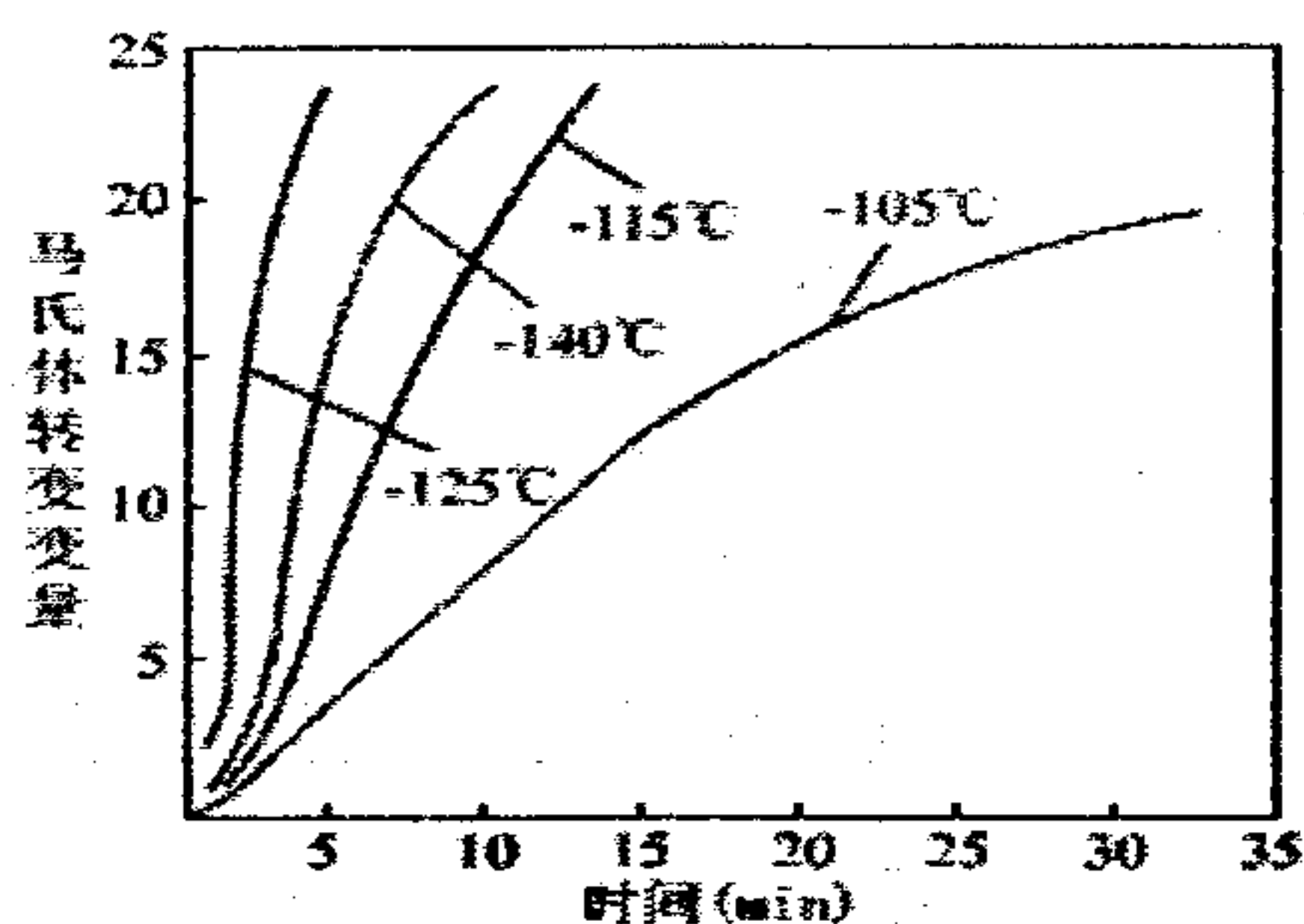
(出现于 Fe-26%Ni-19%Mn, Fe-26%Ni-3%Cr, 高 C 高锰钢中)

(1) 等温形成 M 核: 形核有孕育期, 形核率随过冷度增加先增后减.

(2) 长大速度极快, 到一定尺寸后即停止, 大小与上一类 M 相同.

(3) 转变速度随时间先增后减(见图).

(4) 等温 M 不能彻底转变, 只是部分转变.



3-5-1 5Fe-23.2%Ni-3.62%Mn合金马氏体等温转变曲线

变温转变中也有少量等温转变—通过等温形成新核; 原有的变温马氏体等温过程中也会长大.

3. 自触发形核、瞬时长大

出现于 Fe-28%Ni, Fe-26%Ni-0.48%C 中

(1) 当 $MS < 0^\circ\text{C}$ 时, 在 MS 以下温度形成 {259}A 片状 M, 并由于 M 转变体积膨胀形成的高压激发附近的 {259}A 面上形成大量的 M. 这种现象称为爆发式转变.

(2) 发生爆发式转变的温度称为 MB.

(3) 爆发式转变特点: 马氏体呈 Z 字形排列. P100 图 4-20

(4) 爆发式转变不能进行到底. 为使转变继续进行, 必须继续降温.

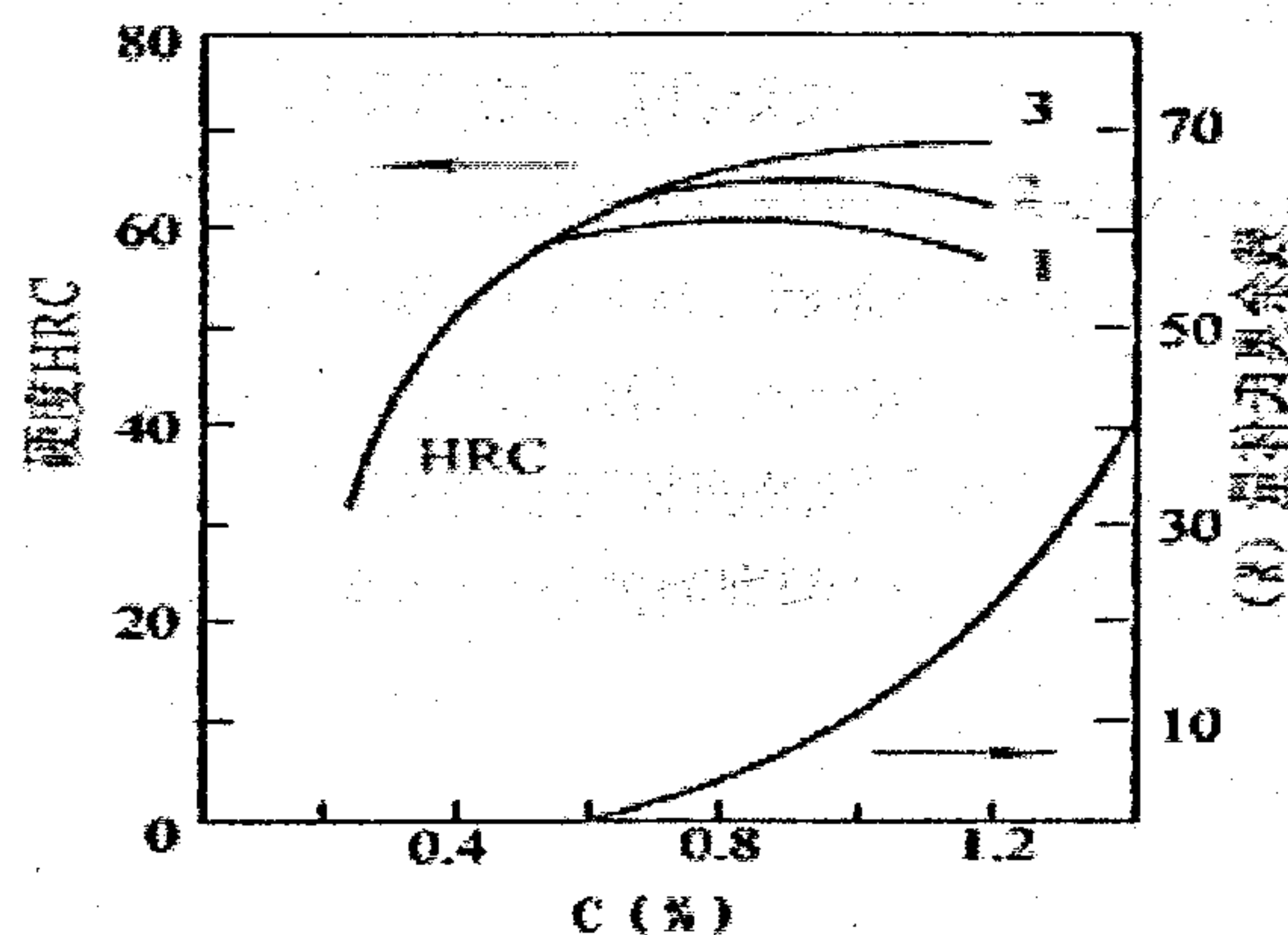
二、奥氏体稳定化

奥氏体稳定化是指 A 在外界因素作用下, 促使内部结构发生了某种变化而使 $A \rightarrow M$ 的转变呈现迟滞的现象.

8.5.5 马氏体的特殊性能及应用

一. 马氏体的硬度(强度)

1. 马氏体的硬度



不同碳含量的钢淬火后的硬度
及碳含量与残余奥氏体量的关系

马氏体的硬度决定于马氏体的含碳量。

由图可见：曲线 1 即为完全淬火高于 A_{cm} A_{C3} 后所得的硬度曲线

当 C 量低时，淬火后马氏体的硬度随碳量增加而升高；当 C 量高时， M_f 已在 0°C 以下，淬火后得到 M+A 双相组织。故随 C 量增高，A 量增加，由于 A 硬度低，硬度反而下降。

曲线 2，对于亚共析钢采用的是高于 A_{C1} 的不完全淬火

所得马氏体中碳含量即为该温度下 A 的饱和 C 浓度，温度不变时均相同，故随碳含量增高，硬度基本不变，必须采用完全淬火并进行冷处理，使奥氏体全部转化为马氏体。

曲线 3 所得即为马氏体硬度和碳含量关系。

由此可以得出结论：马氏体硬度随碳含量增加而显著升高，但当碳含量超过 0.6% 时，硬度增长趋势下降。

2. 马氏体高硬度(高强度)的本质

(1) 相变强化

马氏体相变造成大量位错、孪晶或层错，这些缺陷的增加，使马氏体强度提高 147~186 MPa。

(2) 时效强化

室温下碳原子即可通过产生偏聚而引起时效强化。碳含量越高，偏聚越多，强度提

(3) 固溶强化

当碳量小于 0.4% 时，碳原子溶入到由马氏体的铁原子组成的扁八面体中心，使短轴伸长，长轴缩短，发生不对称畸变，并形成强烈应力场，阻止位错运动，从而使强度上升。当固溶的 C 接近 0.4% 时，强度提高约 700 MPa。当碳量大于 0.4% 时，相邻碳原子应力场相应抵消而会降低强化效应。高越多

(4) 其他强化因素

a) 亚结构

当碳含量小于 0.3% 时，由于位错强化，使强度与 C 含量呈直线关系；当碳含量大于 0.3% 时，出现孪晶，使硬度的增长偏离直线，说明孪晶有一附加强化机制。碳含量相同时，孪晶马氏体强度高于位错马氏体。

b) 奥氏体晶粒度

奥氏体晶粒愈小，马氏体板条束越细，强度越高。并有下列关系式

$$\sigma_{0.2} = 608 + 69 d_A^{-1/2} \quad \sigma_{0.2} = 449 + 60 d_M^{-1/2}$$

其中： d_A 为 A 晶粒直径(mm)； d_M 为 M 板条束直径(mm)； $\sigma_{0.2}$ 单位为 MPa。

综上所述：碳钢中的马氏体主要是以固溶强化达到高硬度(高强度)的。

二. 马氏体韧性

当碳含量小于0.4%时，马氏体具有高韧性；当碳含量大于0.4%时，马氏体韧性很低。当强度相同时，位错马氏体韧性远高于孪晶马氏体(前者有较多滑移系便于开动位错)。

三. 马氏体的物理性能

钢中马氏体具有铁磁性和高的矫顽力，其比容与奥氏体的比容相差很大。

四. 高碳马氏体的显微裂纹

马氏体片形成速度极快，互相撞击或与奥氏体晶界相撞时可形成很大的应力集中，加之高碳马氏体本身很脆，故在撞击时极易产生裂纹。这些裂纹虽很小，但可成为疲劳裂纹源而导致开裂。

马氏体相变诱发塑性的原因

马氏体形成能松弛塑性变形引起的局部应力集中，防止裂纹形成并抑制裂纹扩展，从而提高韧性、塑性；此外，在发生塑性变形的区域，有形变马氏体生成；随着形变马氏体数量的增多，相变强化指数提高，这比纯奥氏体经大量变形后接近断裂时的形变强化指数要大，从而使已经发生塑性变形的区域继续变形困难，从而抑制缩颈的形成。

8.6 贝氏体转变

贝氏体转变温度介于珠光体转变和马氏体转变之间，又称为中温转变，转变速率远比马氏体转变低。

1. 上贝氏体(B_上)

形成温度较高，多在奥氏体晶界成核，自晶界的一侧或两侧向晶内长大，呈羽毛状特征。典型B_上的贝氏体铁素体的惯习面为 $\{111\}_f$ ，符合K-S关系。

多在奥氏体晶界成核，自晶界的一侧或两侧向晶内长大，呈羽毛状特征。

2. 下贝氏体(B_下)

针状或片状贝氏体铁素体内分布呈一定角度排列的 ϵ -碳化物，各下贝氏体之间都有一定的交角，立体形貌呈透镜片状。亚结构为位错，贝氏体铁素体与奥氏体的取向关系为K-S关系，惯习面有 $\{110\}_f$ ， $\{254\}_f$ ， $\{569\}_f$ 等。

3. 粒状贝氏体

一般是在稍高于上贝氏体的形成温度下形成，由条状贝氏体铁素体与岛状物组成，岛状物多为马氏体和奥氏体，称M-A岛。

4. 无碳化物贝氏体

在上贝氏体转变区的上部温度范围内形成，为一组大致平行的贝氏体铁素体条，板条尺寸及间距较宽，条间夹有富碳奥氏体。

5. 准上贝氏体

由条状贝氏体铁素体和条间的残余奥氏体薄膜组成。

6. 准下贝氏体

在其贝氏体铁素体内按一定角度排列着残余奥氏体。

将钢中可能出现的九种贝氏体归类

以上贝氏体为代表：

无碳化物贝氏体、粒状贝氏体、反常贝氏体、准上贝氏体、上贝氏体；

以下贝氏体为代表：

柱状贝氏体、准下贝氏体、特殊下贝氏体、下贝氏体。

二、贝氏体的形成过程

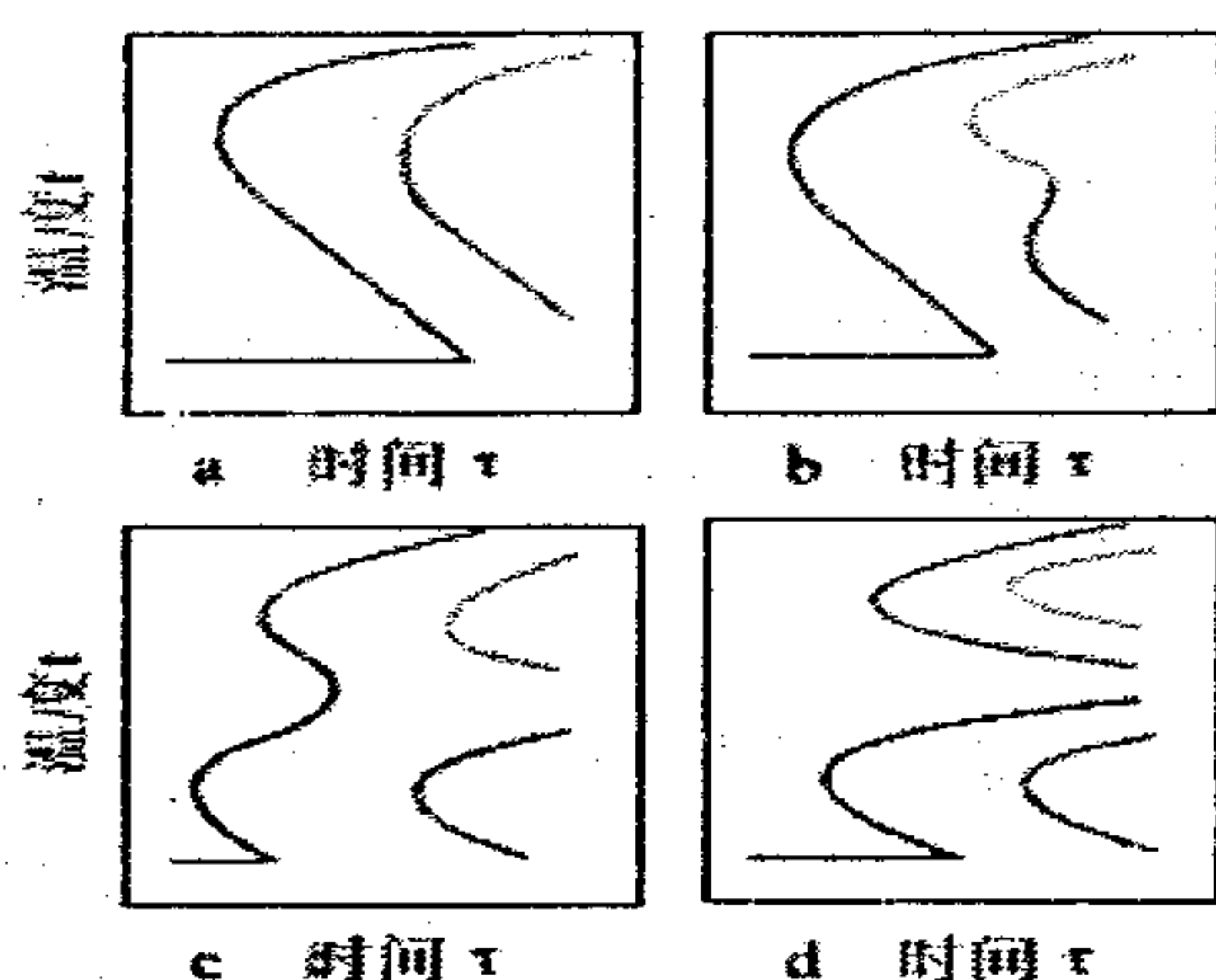
1. 高温范围的转变

在较高温度范围内，碳过饱和度较小，贝氏体铁素体形成后，过饱和的碳可以通过界面迅速进入奥氏体，并迅速向纵深扩散。若奥氏体的碳含量不高，不会析出碳化物，于是得到贝氏体铁

中温区: 在 A_1 以下、 M_S 以上, 发生贝氏体转变的区域, $A \rightarrow B$ 。

在转变终了线右边, 对 $A \rightarrow P$ 而言, A 全部转变为 P ; 对 $A \rightarrow B$ 而言, A 不能全部转变为 B , 会保留有未转变的 AR ; 在转变开始线和终了线之间为三相组织。

由于形状的缘故, 上述 C 形曲线也称为 C 曲线, 或 TTT 曲线(Time Temperature Transformation 的缩写)。上图实际是共析钢的 A 等温转变图, 对亚共析钢和过共析钢的 A 等温转变, 在 C 曲线的右上方会有先共析相析出线。其中, $A \rightarrow F$ 为先共析 F 析出线; $A \rightarrow C$ 为先共析碳化物析出线。



5-1-3 四种类型的 TTT 图

常见的 C 曲线有四种形状, 如图, 其中:

- (a) 表示 $A \rightarrow P$ 和 $A \rightarrow B$ 转变线重叠;
- (b) 表示转变终了线出现的二个鼻子;
- (c) 表示转变终了线分开, 珠光体转变的鼻尖离纵轴远;
- (d) 表示形成了二组独立的 C 曲线。

二. 影响过冷奥氏体等温转变动力学图形状的因素

1. 碳含量的影响

亚共析钢中, 随碳含量的上升, C 曲线右移; 过共析钢中, 随碳含量的上升, C 曲线左移; 因此, 共析钢的 C 曲线离纵轴最远, 共析钢的过冷 A 最稳定。

2. 奥氏体晶粒大小的影响

奥氏体晶粒度增加, 晶界面积增多, 使晶界形核的 P 易于形核, 有利于转变发生, C 曲线左移, 但对晶内形核的 B , 影响不大。**奥氏体化温度高**, A 晶粒粗大, 使 P 难于形核, A 均匀化程度高, 浓度梯度下降, 形核长大减慢, C 曲线右移。所以, 一定要指明**成分, 晶粒度及奥氏体化温度**, 才可查得相应的 C 曲线。

三. C 曲线测定方法

常见测定方法有: 金相硬度法; 膨胀法; 磁性法及电阻法等。

采用金相硬度法, 测定的具体方法如下:

用圆薄片(直径为 15 mm, 厚 1.5 mm)试样一组, 奥氏体化后, 迅速置入恒温盐浴炉中, 将各试样停留不同时间后, 淬入盐水, 则可获得淬火后马氏体量(结合硬度法和金相法配合进行测定)。将不同停留时间下转变了的奥氏体量记录在时间-温度坐标中, 就制得了 C 曲线。

四. C 曲线的应用

1. 等温淬火

将加热到淬火温度的零件淬入 350°C 至 M_S 点之间的恒温槽中, 长时间等温, 如图操作, 以得到下贝氏体;

2. 等温退火

用于合金钢锻、铸件, 以消除冷却时形成的巨大应力。操作时将零件加热到完全退火的高温区

域,再冷却到A→P区域等温,使发生P转变.

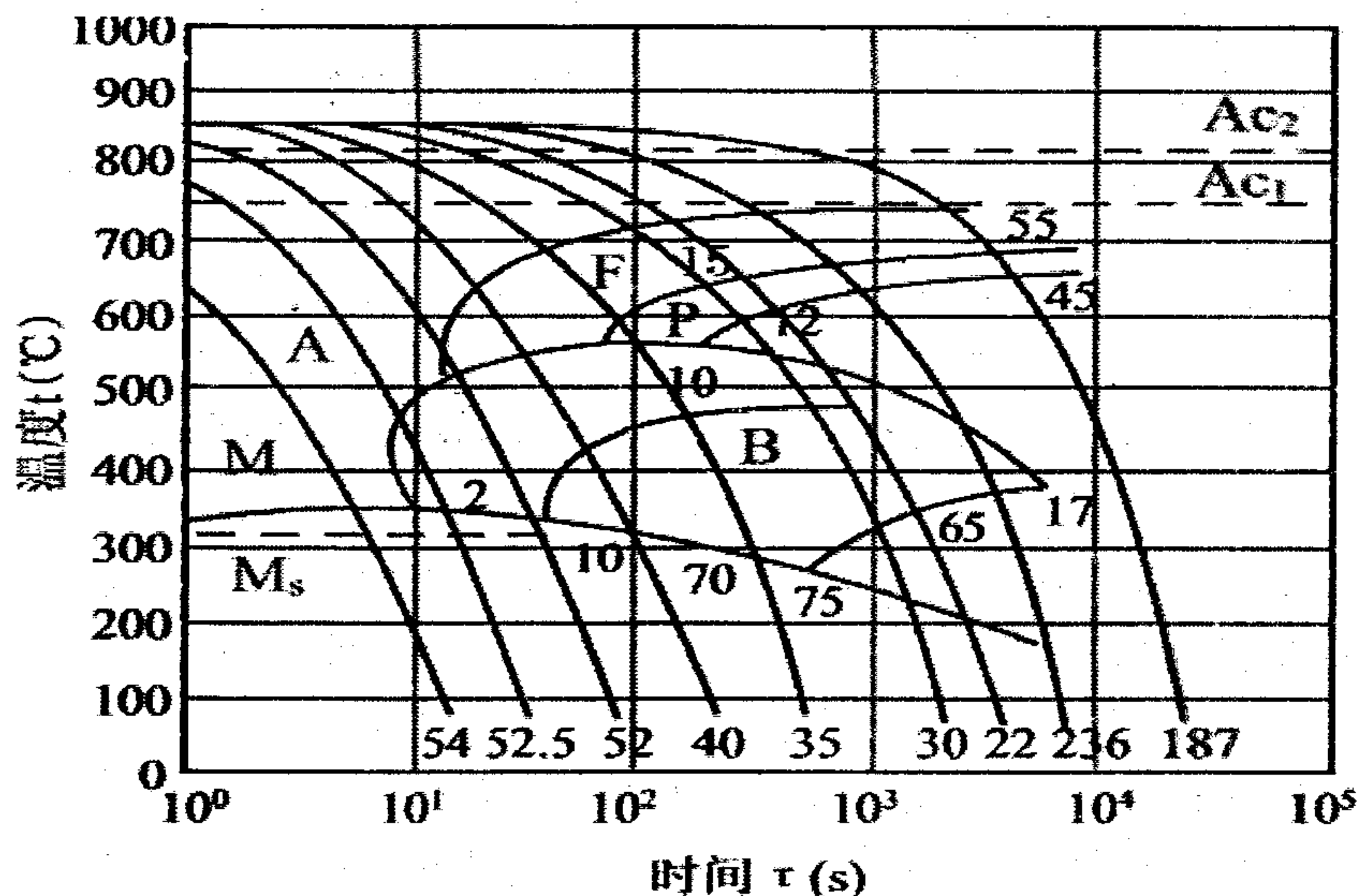
3. 形变热处理

将合金钢加热到两条C曲线中间的A稳定区域变形,可提高缺陷密度及材料强度.

8.7.2 过冷奥氏体连续冷却转变动力学图

一. 过冷奥氏体连续转变动力学图的基本形式

- 1.过冷奥氏体连续转变动力学图的基本形式见图,该图的纵坐标为温度,横坐标为时间.
- 2.图内有各种产物存在的区域和各种速度的冷却曲线.冷却曲线终端的数字为转变产物的硬度值,可为洛氏硬度或维氏硬度.冷却曲线与转变终了线交点处的数字为该产物所占的百分数.
- 3.马氏体转变开始线与等温转变动力学图不同,MS不再为水平线,而是向右下侧倾斜,这是由于P与B的转化,使A得到富化而使MS降低的缘故.
- 4.根据各冷却曲线通过的区域及其与转变终了线交点处的数字,就可断定在该冷速下冷却可得到的转变产物及其所占的百分数.
- 5.连续转变动力学图与奥氏体化条件(温度、时间)有关,与奥氏体晶粒度有关,原因同等温转变相似.
- 6.不同的冷却速度可得到不同产物,此图也叫CCT图(即Continuous Cooling Transformation).



5-2-1 35CrMo钢的CCC图

三. 过冷奥氏体连续转变动力学图的测定

测定的困难:

- (1) 维持恒定冷速困难;
- (2) 各种组织的精确定量困难;
- (3) 冷却过程中,时间、温度的精确测量困难.

测定方法有:

金相硬度法; 膨胀法; 端淬法及磁性法等.

以金相硬度法测定 CCT 图的方法如下: 为取得恒定冷速, 采用一组高度和内径相同而外径各不相同的套. 将一组高度和外径与上述的套相匹配的试样, 放入套中, 经奥氏体化后冷却. 在同一种介质中, 外径不同的套中的试样有不同的冷却速度, 这样就可以得到以不同恒速冷却的一组试样. 经一定时间冷却后淬入盐水中, 自套中取出试样, 测定硬度和观察组织, 就可得到不同途径下转变的开始点和结束点. 将这些点连起来就构成了 CCT 图.

四. 过冷奥氏体连续转变动力学图的应用

不同直径棒料在不同介质中的冷却曲线见图, 其纵坐标为各种奥氏体化的温度, 横坐标为时间。

(1) 已知直径和冷却介质, 利用图可算出表面和心部冷速。根据这些冷速, 再利用 CCT 图中的冷速与转变产物的关系, 可得出冷却后的组织。

(2) 利用另一种形式的 CCT 图可直接得到临界冷速, 或利用 CCT 图得到(与非 M 转变开始线相切处, 即为临界冷速)。

(3) 根据设计要求(组织、硬度等), 由 CCT 图选出冷却速度的上下限。再由不同直径棒料在水、油、空气中的冷却曲线图, 依照所需的试样直径, 选出奥氏体化温度和冷却介质, 使冷速在所要求的范围内, 为制定工艺条件提供依据。

第九章材料的变形与在结晶

一. 材料的弹性变形

材料在外力作用下产生变形, 当外力取消后, 材料变形即可消失并能完全恢复原来形状的性质称为弹性。这种可恢复的变形称为弹性变形。

弹性变形的重要特征是其可逆性, 即受力作用后产生变形, 卸除载荷后, 变形消失。这反映了弹性变形决定于原子间结合力这一本质现象。

原子处于平衡位置时, 其原子间距为 r_0 , 势能 U 处于最低位置, 相互作用力为零, 这是最稳定的状态。当原子受力后将偏离其平衡位置, 原子间距增大时将产生引力; 原子间距减小时将产生斥力。这样, 外力去除后, 原子都会回到其原来的位置, 所产生的变形便会消失, 这就是弹性变形。

二. 材料的塑性变形

应力超过弹性极限, 材料发生塑性变形, 即产生不可逆的永久变形。

1. 单晶体的塑性变形

在常温和低温下, 单晶体的塑性变形主要通过滑移方式进行的, 此外, 尚有孪生和扭折等方式。

(1) 滑移

a. 滑移线与滑移带当应力超过晶体的弹性极限后, 晶体中就会产生层片之间的相对滑移, 大量的层片间滑动的累积就构成晶体的宏观塑性变形。

对滑移线的观察也表明了晶体塑性变形的不均匀性, 滑移只是集中发生在一些晶面上, 而滑移带或滑移线之间的晶体层片则未产生变形, 只是彼此之间作相对位移而已。

b. 滑移系 如前所述, 塑性变形时位错只沿着一定的晶面和晶向运动, 这些晶面和晶向分别称为“滑移面”和“滑移方向”。晶体结构不同, 其滑移面和滑移方向也不同。

通常, 滑移面和滑移方向往往是金属晶体中原子排列最密的晶面和晶向。这是因为原子密度最大的晶面其面间距最大, 点阵阻力最小, 因而容易沿着这些面发生滑移; 至于滑移方向为原子密度最大的方向是由于最密排方向上的原子间距最短, 即位错 b 最小。

一个滑移面和此面上的一个滑移方向合起来叫做一个滑移系。在其他条件相同时, 晶体中的滑移系愈多, 滑移过程可能采取的空间取向便愈多, 滑移容易进行, 它的塑性便愈好。据此, 面心立方晶体的滑移系共有 $\{111\}4\langle 110 \rangle 3 = 12$ 个; 体心立方晶体, 可同时沿 $\{110\}\{112\}\{123\}$ 晶面滑移, 故滑移系共有 $\{110\}6\langle 111 \rangle 2 + \{112\}12\langle 111 \rangle 1 + \{123\}24\langle 111 \rangle 1 = 48$ 个; 而密排六方

晶体的滑移系仅有 $(0001)1\langle 11\bar{2}0 \rangle 3 = 3$ 个。由于滑移系数目太少, hcp 多晶体的塑性不如 fcc 或 bcc 的好。

c. 滑移的临界分切应力 晶体的滑移是在切应力作用下进行的, 但其中许多滑移系并非同时参与滑移, 而只有当外力在某一滑移系中的分切应力达到一定临界值时, 该滑移系方可以首先发生滑移, 该分切应力称为滑移的临界分切应力。

滑移的临界分切应力是一个真实反映单晶体受力起始屈服的物理量。其数值与晶体的类型、纯度，以及温度等因素有关，还与该晶体的加工和处理状态、变形速度，以及滑移系类型等因素有关。

d. 滑移时晶面的转动 单晶体滑移时，除滑移面发生相对位移外，往往伴随着晶面的转动，对于只有一组滑移面的 hcp，这种现象尤为明显。

为单轴拉伸时晶体发生转动的力偶作用机制。

晶体受压变形时也要发生晶面转动，但转动的结果是使滑移面逐渐趋于与压力轴线相垂直。

(2) 孪生

孪生是晶体难以进行滑移时而产生的另外一种塑性变形方式，hcp 金属中多见。

孪生变形过程：在切应力作用下，晶体内局部地区的某些平行晶面（如 FCC 的各个 (111) 晶面）沿着某方向产生彼此相对移动距离为一定值的均匀切变。这样的切变并未使晶体的点阵类型发生变化，但却使均匀切变区中的晶体取向变为与未切变区晶体呈镜面对称的取向，这一变形过程称为孪生。变形与未变形两部分晶体合称为孪晶；均匀切变区与未切变区的分界面（即两者的镜面对称面）称为孪晶界；发生均匀切变的那组晶面称为孪晶面（即 (111) 面）；孪生面的移动方向称为孪生方向。

孪生和滑移的区别

(1) 孪生变形也是在切应力作用下发生的，通常出现于滑移受阻而引起的应力集中区，因此，孪生所需的临界切应力要比滑移时大得多。

(2) 孪生是部分位错运动的结果；滑移不一定。

(3) 孪晶面两侧晶体的位向不同，呈镜面对称；

(4) 孪生是一种均匀的切变；滑移引起不均匀变形。

(5) 孪晶浸蚀后有明显的衬度，经抛光与浸蚀后仍能重现；而滑移带和滑移线抛光后消失。

(6) 形变孪晶常见于密排六方和体心立方晶体，面心立方晶体中很难发生孪生，常发生滑移变形。

(7) 孪生形成的孪晶改变晶体位向，使新滑移系开动，间接对塑性变形做贡献；而滑移是直接产生塑性变形。

三. 多晶体塑性变形和高分子塑性变形（要求理解，自学课件，此处不赘述）

四. 冷变形金属的组织与结构

1. 组织特点：晶粒沿变形方向被拉长，晶界甚至拉长呈纤维状；硬质颗粒或夹杂沿变形方向呈带状分布——各向异性

结构特点：缺陷（空位、位错）密度增加（可增加 10^4 数量级以上）；位错组态发生变化：位错线—缠结—位错胞

2. 冷变形金属的加工硬化

金属屈服后，欲使之继续变形必须增加应力的现象。表现为强度显著提高、塑性明显下降。

加工硬化的原因 位错交互作用，位错塞积

3. 多晶体的加工硬化

(1) 加工硬化率明显高于单晶体，无第一阶段。

(2) 加工硬化率高。

要使处于硬取向的滑移系启动，必须增大外力；塑性变形过程中各晶粒内部运动位错的强烈交互作用使位错塞积严重，晶界处应力集中，硬化曲线很陡，加工硬化率高。

4. 形变织构 在外加应力的作用下，各晶粒发生转动，结果使每个晶粒的某个取向都转动到力轴方向上来，形成择优取向。具有择优取向的组织称为织构。

五. 冷变形金属的回复和再结晶（要求理解，自学课件，此处不赘述）

第十章 材料的强韧化

材料强韧性的基本概念

1. 强度: 材料抵抗变形和断裂的能力。
2. 塑性: 表示材料发生塑性变形的难易程度
3. 韧性: 表示材料在变形和断裂过程中吸收能量的能力, 是强度和塑性的综合表现。

10.1 材料强化基本原理

金属材料、陶瓷材料、高分子材料力学性能不同的根本原因是结合键和原子排列方式的不同。
。不同材料的强化机理不同。

10.1.1 金属材料的强化原理

1. 固溶强化

(1) 无序固溶强化

强化的实质是溶质原子的长程应力场与位错交互作用使位错运动受阻。

常温下推动受溶质原子强烈钉扎的位错所需临界切应力为: $\tau = (2U_0/b^3)C$

即与溶质原子与位错的相互作用能 U_0 和溶质浓度 C 均成正比。

高温下临界切应力与溶质浓度 C 的平方根成正比, 即: $\tau \propto C^{1/2}$

(2) 有序固溶强化

位错在具有有序结构的固溶体中运动时, 因异类原子对构成的局部有序受到破坏, 增加了系统能量, 位错继续运动需要更高的能量, 起到强化作用。

2. 细晶强化

机制: 塑性变形时粗大晶粒的晶界处塞积的位错数目多, 形成较大的应力场能够使相邻晶粒内的位错源启动, 使变形继续; 相反, 细小晶粒的晶界处塞积的位错数目少, 要使变形继续, 须施加更大的外部作用力, 从而体现了细晶对材料强化的作用。

模型: Hall-Petch 公式: $\sigma_s = \sigma + K_y d^{-1/2}$, 其中, 溶质原子的钉扎作用越强, K_y 越大。

3. 位错强化

机制: 通过冷变形等方式提高位错密度, 利用位错间的交互作用使位错运动受阻, 来使强度提高。

模型: 流变应力和位错密度之间的关系 (Bailey-Hirsch 公式):

$$\tau = \tau_0 + \alpha G b \rho^{1/2}$$

位错运动与材料力学性能之间的关系: 只要能阻碍位错滑移, 就能提高金属材料的强度, 同时降低了金属的塑性。

4. 沉淀相颗粒强化

多相合金的强化机制: 位错与沉淀析出相的交互作用。弥散分布的沉淀相可以有效地阻碍位错运动。

(1) 可变形颗粒

通常与母相基体处于共格状态。与位错作用为“切过机制”，可有显著的强化作用。

(2) 不可变形颗粒

通常具有较高硬度和一定尺寸 ($>1\mu\text{m}$), 与母相基体处于半共格或非共格状态。与位错作用为“绕过机制”。强化作用的大小取决于粒子间距, 间距越小 (或同体积分数下数目越多), 强化越显著。

(3) 粗大的沉淀相群体

如两相组织为不同晶粒尺寸时, 先形成相会制约后形成相的晶粒尺寸, 可能引起另一相的细化。此外, 硬、软相搭配, 会发生其中一相加工硬化的强化效果。

5. 强化作用的叠加

叠加模型:

Hall-Petch 公式: $\sigma_s = \sigma + K_y d^{-1/2}$; $\sigma_s = \sigma_l + \Delta\sigma_{\text{固溶}} + \Delta\sigma_{\text{沉淀}} + \Delta\sigma_{\text{位错}} + K_y d^{-1/2}$

σ_l 与温度和形变速率有关。

10.1.2 高聚物的强化原理

1. 引入极性基 ; 2. 链段交联 ;

3. 结晶度和取向

退火后缓冷会使结晶度增加, 并形成较大尺寸的球状晶, 使高分子材料的密度增大, 有利于强度提高。

4. 定向聚合

提高高分子材料的结构均一性

10.2 材料的韧化基本原理

10.2.1 金属材料韧化的基本原理

改善材料的韧性的基本途径

1. 减少诱发微裂纹的组成相

2. 提高基体的塑性

3. 增加组织的塑性形变均匀性 (减少应力集中)

4. 避免晶界弱化, 防止裂纹沿晶界的形核和扩展

5 强化同时的增韧

(1) 位错强化与塑性和韧性

位错密度升高会提高强度而降低塑性和韧性。可动的未被锁住的位错对韧性的损害小于被沉淀物或固溶原子锁住的位错。故提高可动位错密度对塑性和韧性均有利。

(2) 固溶强化与塑性

固溶强化应在保证强度的同时提高塑性。通过添加合适的合金元素, 如, Ni, 可促进交滑移, 改善塑性。

另外, 调整间隙原子的添加浓度, 实现强度和塑韧性的最佳配合。

(3) 细化晶粒与塑性

细化晶粒既能提高强度, 又能同时优化塑性和韧性, 是目前公认最佳的实现材料强韧化的途径。

(4)沉淀相颗粒与塑性

沉淀颗粒会通过弥散强化提高基体的强度和硬度,但可能会明显降低塑性和韧性。尤其,条带状、片状析出物,以及沿晶界网状析出的沉淀相,均显著降低材料塑性。减少沉淀相的析出数量,改善沉淀相的形状和分布状态,可改善材料塑性。

10.2.2 高聚物的韧化原理

(1) 增塑剂与冲击韧性

添加增塑剂使分子间作用力减小,链段以至大分子容易运动,使高分子材料的冲击韧性提高。

(2)分子结构、相对分子质量与冲击韧性

如果大分子结构和分子间作用力的作用使高分子材料的堆砌密度小,玻璃化温度低时,冲击韧性则高。如果大分子链的柔顺性好,可提高结晶性高分子材料的结晶能力,结晶度高则会使冲击韧性下降。

相对分子质量增大使分子链的缠结点增多,有利于伸长率和强度的提高,两者又使高分子材料的冲击韧性获得改善。

(3)嵌段共聚与冲击韧性

在玻璃化温度高的链段之间嵌入玻璃化温度低的链段可发挥良好的配合作用,既保证高的强度和硬度,又又好的韧性。

(4)共混与冲击韧性

10.2.3 无机非金属材料的韧化机理

(1)相变增韧

ZrO₂陶瓷中四方相的ZrO₂向单斜相的ZrO₂转变,伴随有体积膨胀。当有较大外应力作用时,基体的约束作用减弱,促进相变,会引发微裂纹,从而消除应力集中,吸收了主裂纹扩展的能量,提高断裂韧性。

(2)微裂纹增韧

大多数情况下,陶瓷材料中存在裂纹。如果在主裂纹尖端存在相变诱导微裂纹区,由微裂纹吸收裂纹扩展过程中的能量,则可有效阻止主裂纹的扩展,起到增韧的目的。

10.3 材料强韧化常用方法

1.金属材料强韧化的例子

低碳马氏体钢的强韧化

(1)碳的间隙固溶强化

(2)碳化物(回火时产生)的沉淀颗粒强化

(3)亚结构为高密度位错,位错强化作用

(4)可动位错缓解局部应力集中,延缓裂纹产生, ↑塑性和韧性

(5)残余奥氏体薄膜阻挡裂纹扩展, ↑塑性和韧性

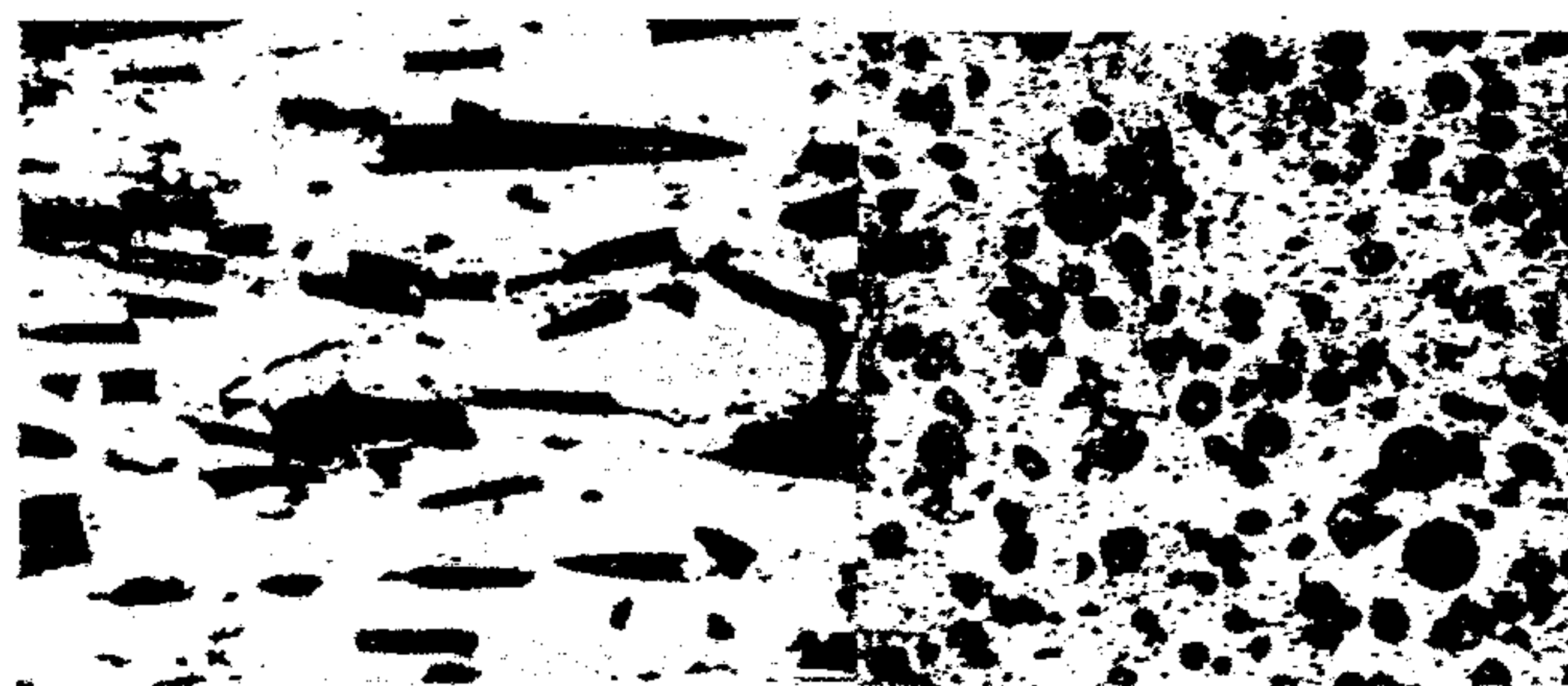
2.高分子材料强韧化的例子

3.陶瓷材料强韧化的例子

Al₂O₃-ZrO₂+Y₂O₃ (ZTA)陶瓷材料

4.复合材料的强韧化

(1) 纤维增强复合材料



$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al-1.5Mg}$ 复合材料棒材(a)纵向 (b)横向

(2) 颗粒增强复合材料

粉末增强剂发生团聚;改善增强粉末聚合物与基体的润湿程度

