

三斜: (简) $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ 三方 (简) $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$
 单斜: (简) $a \neq b \neq c, \alpha=\gamma \neq \beta \neq 90^\circ$ 四方 (简) $a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
 正交: (简) $a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 立方 (简) $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
 四方 (简) $a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
 四方 (简) $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

材料科学基础专业课笔记

注: 结合武汉理工大学出版社出版的《材料科学基础》(张联盟 黄学辉 宋晓岚主编), 未出现章节为上课未重点提及内容。

2 晶体结构 晶体: 晶体内部质点在三维空间或周期性重复排列的固体, 即晶体是具有格子构造的固体。

2.1 结晶学基础

- 1 概念: 晶体 晶胞 晶胞参数 七大晶系 晶面指数 (hkl) 晶面族 $\{hkl\}$ 晶向指数 $[uvw]$ 晶向族 $\langle uvw \rangle$
- 2 晶面指数和晶向指数的计算 (hkl) $[uvw]$

2.2 结合力与结合能

按照结合力性质不同分为物理键和化学键
 化学键包括离子键 共价键 金属键
 物理键包括范德华键 氢键
 晶体中离子键共价键比例估算 (公式 2.16) 离子键 $\gamma = 1 - \exp[-\frac{1}{4}(X_A - X_B)^2]$ X_A, X_B A, B 的电负性值
 离子晶体晶格能 $E_L = |U_0| = \frac{N_0 A Z_+ Z_- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} (1 - \frac{1}{n})$

2.3 堆积 (记忆常识)

- 1 最紧密堆积原理及其适用范围: 原理 (略), 适用范围: 典型的离子晶体和金属晶体。
 原因: 该原理是建立在质点的电子云分布呈球形对称以及无方向性的基础上的
- 2 两种最紧密堆积方式: 面心立方最紧密堆积 ABCABC 密排六方最紧密堆积 ABABAB
 系统中: 每个球周围有 6 个八面体空隙 8 个四面体空隙 $CN=12$
 N 个等径球体做最紧密堆积时系统有 $2N$ 个四面体空隙 N 个八面体空隙
 八面体空隙体积大于四面体空隙 $V_{八} > V_{四}$
- 3 空间利用律: 晶胞中原子体积与晶胞体积的比值。(要会计算) PC
 两种最紧密堆积方式的空间利用律为 74.05% (等径球堆积时)

4 影响晶体结构的因素

- 内因: 质点相对大小 (决定性因素)
 配位数 (概念及计算) $CN: -1/8$
 极化 (概念, 极化对晶体结构产生的影响) 离子间距缩短 离子配位数降低 同时变形的电子云相重叠 使键性由离子键向共价键过渡 使晶体结构发生改变。
- 外因 (了解): 同质多晶
 类质同晶
 同质多晶转变

2.4 单质晶体结构 (了解)

- fcc $[0,0,0]$ $[0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ $[\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}]$ $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0]$
 bcc $[0,0,0]$ $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$
 hcp $[0,0,0]$ $[\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}]$

2.5 无机化合物结构 (重点每年必考)

分析结构从以下几个方面入手: 晶胞分子数, 何种离子做何种堆积, 何种离子添隙, 添隙百分比, 正负离子配位数, 正负离子电价是否饱和, 配位多面

NaCl, ZnS, CaF₂, CaTiO₃, BaTiO₃

结构特征: 键力 高分子材料加工是热塑性材料

$$z=4$$

NaCl 型: 4 个 NaCl 分子 Cl 离子做面心立方密堆积, Na 离子填充八面体空隙, 填充率 100%。

6 $CN=6$ 正负离子配位数均为 6, 电价饱和。[NaCl₆] 或 [ClNa₆] 八面体。
结构与性能: 此结构在三维方向上键力均匀, 因此无明显解理。

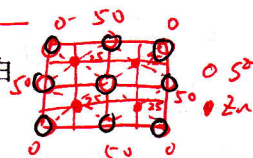
结构与性能: 此结构在三维方向上键力均匀, 因此无明显解理, 破碎后呈颗粒状, 粒为多面体形状

离子键结合，因此有较高熔点和硬度。

立方 ZnS 结构: 4 个 ZnS 分子 S 离子做面心立方密堆积, Zn 离子填充四面体空隙填充率 50%

离子配位数均为 4，电价饱和。[ZnS₄]四面体

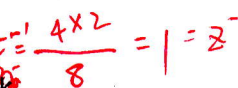
会画投影图(图 2.26)注意:一定要画虚线,一定要标高,一定要有图例(白球黑球代表什么离子)



萤石 (CaF₂) 结构: (唯一正离子做堆积的结构)

4 个 CaF_2 分子 Ca 离子做面心立方密堆积, F 离子填充四面体空隙, 填充率 100%

正离子配位数为 8，负离子配位数为 4，电价饱和， $[\text{CaF}_8]$ 或 $[\text{FCa}_4]$ 结构与性质：与 NaCl 相比，综合电价和半径因素，萤石质点间键力比 NaCl 强，表现为萤石硬度熔点密度高于 NaCl 而水中溶解度低于 NaCl。



由于萤石结构中有一半的立方体空隙没有被 Ca 离子填充，所以在 {111} 面网方向上存在毗邻的同号离子层，其静电斥力起主要作用，导致晶体在平行与 {111} 面网方向上易发生解理，因此萤石常呈八面体解理。



钙钛矿结构(非常重要每年必考): CaTiO_3

Ca 离子占据八个顶点, O 占据六个面的面心, Ti 离子位于体心。Ca 和 O 共同做面心立方密堆积, Ti 离子占据八面体空隙的 $1/4$ 。晶胞分子数 1,

配位数: Ca 12 Ti 6 O 6。O 电价饱和。 $[O_{Ca4}Ti_2]^{2-} = \frac{2}{12} \times 4 + \frac{4}{6} \times 2 = 2$
理想情况下半径关系 $R_{Ca} + R_O = (\sqrt{2}) \cdot (R_{Ti} + R_O)$ (会推导)

结构与性能的关系: 电价饱和, 晶体结构稳定。

自发极化与铁电效应：（非常重点每年必考）

自发极化(概念): 对于理想晶体而言, 如果不存在外电场时, 单位晶胞中的正负电荷不重合, 具有一定的偶极矩, 这种现象称为自发极化。

产生自发极化的条件: 离子位移后使离子固定在新位置上的力应该大于位移后的恢复力

BaTiO₃具有铁电效应而CaTiO₃不具有铁电效应的原因:要有铁电效应必须能够产生自发极化。

Ba 离子半径比较大,使得晶胞参数也比较大,从而使结构中 [TiO6] 八面体空隙比较大, Ti 与 O 之间有比较大的空隙,可以克服恢复力,可以发生自发极化。而 CaTiO₃ 中由于 Ca 离子半径小,使得晶胞参数也比较小,从而使结构中 [TiO6] 八面体空隙比较小,甚至小于 Ti 离子尺寸,位移后恢复力很大,不能在新位置上固定下来,从而不能产生自发极化,没有铁电效应。

2.6 硅酸盐晶体结构 (特征, 分类)

硅酸盐晶体基本结构单元是 $[\text{SiO}_4]$ 四面体。

硅酸盐晶体各种结构的共同特点 (四条 58 页)

- ① $[SiO_4]$ 四面体 ② O^{2-} 离子最多只能为两个 $[SiO_4]$ 四面体所共用
③ $[]$ 四面体只能共顶而不可共棱或共面
④ $[]$ 中 Si^{4+} 可部分被 Al^{3+} 取代, 取代后结构变化不大, 性质改变大

链状: 链内 Si-O 键比链间 Al-O 键强得多, 故很容易沿链间结合较弱处劈裂

硅酸盐晶体分类: 根据硅氧比分类 (见 58 页表 2.13) 电价饱和, Mg-O 比 Si-O 键强, 各个方向上键力分布的不均匀性, 天解离性明显

岛状结构: 镁橄榄石 (结构, 结构与性质的关系) 1个O^{2-} 与 $1\text{个}[\text{SiO}_4]$ $3\text{个}[\text{MgO}]$ 连接

连接 2个Si^{4+} 的桥氧 (概念), 绿宝石结构 $6\text{个}[\text{SiO}_4]$ 组成的六元环, 环间由 $\text{Be}^{2+}, \text{Al}^{3+}$ 连接, 存在大环状空腔, 无明显的膨胀

链状: 单链, 双链

层状: 单网层, 复网层, 水镁 (铝) 石层

滑石: 沿 C 轴方向的复网层, 两个硅氧层夹一层水镁石层, 三八面体。结构与性质的关系 (层内电价饱和, 层间通过分子间力结合, 有解理)

蒙脱石: 复网层, 结构与性质的关系 (C 轴长度随含水量而变化)

3 晶体结构缺陷

3.1 结构缺陷类型

缺陷 (概念): 晶体点阵结构中周期性势场的畸变

按照几何形态分类: 点, 线, 面, 体

点缺陷包括空位, 间隙, 杂质, 色心

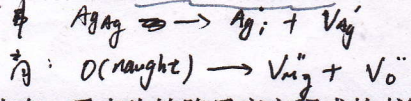
线缺陷有位错

面缺陷有晶界, 表面

按照缺陷产生原因分类: 热缺陷 (本征缺陷), 杂质缺陷和非化学计量缺陷 (非本征缺陷)

热缺陷分为弗伦克尔缺陷和肖特基缺陷 (理解图 3.2)

弗伦克尔缺陷特征是空位和间隙质点成对出现, 肖特基缺陷特征是正负离子空位成对出现。



3.2 点缺陷 (本节略, 重点为缺陷反应方程式的书写以及缺陷浓度的计算)

符号, 书写原则, 98 页下面的两个基本规律

热缺陷浓度的计算: 热力学方法, 化学平衡方法

高价正离子占据高价正离子位置时, 该位置带正电荷, 为保持电中性, 会产生负离子空位或正离子间隙

高价正离子占据低价正离子位置时, 该位置带正电, 为保持电中性, 产生正离子空位或间隙负离子

3.5 固溶体

固溶体 (概念)

分类: 根据位置分为置换型固溶体, 间隙型固溶体。

根据固溶度分为有限固溶体 (不连续固溶体), 无限固溶体 (连续固溶体)。

形成置换固溶体的条件 (四条)

形成间隙型固溶体的条件

为什么间隙固溶体不能是连续固溶体 (149 页最下面) 形成间隙型固溶体, 一般都要使间隙原子半径比溶剂原子半径小得多, 增大到一定程度, 使固溶体变得不稳定而解离, 故不可是——

理论密度计算, 化学式的确定。

3.6 非化学计量化合物 (要仔细看课本, 理解)

四种类型不再赘述, 关键是要导出方程式, 得出空位浓度, 电子浓度与氧压力和温度的关系, 并说明其与密度, 导电性的关系。另外注意 N 型半导体与 P 型半导体。

大, 导电性好, 温度

4 非晶态结构与性质

4.2 熔体的性质

1. 粘度: 概念, 物理意义 单位接触面积单位速度梯度下两层液体间的内摩擦力。

影响因素: 对于硅酸盐晶体而言, 熔体中聚合阴离子团越大黏度越大, 反之亦然。因此影

温度, 化学组成

由熔融态向玻璃态转化是可逆的, 渐变的, 在一定温度范围内, 无固定熔点

物理性质随 T 的连续性

成分

混合碱效应：在熔体中同时引入一种以上的R2O或R2O与R2O高，称为“混合碱效应”
R ↑ γ ↓ σ ↑

影响黏度的因素就是影响聚合阴离子团大小的因素，主要有温度和添加剂。

温度对粘度的影响：由于温度升高，聚合阴离子团将解聚为较小的阴离子团，因此温度升高主要使黏度变小。

添加剂：通常碱金属氧化物的加入使黏度变小（需要理解并能够用自己的话详细说明）
二价金属氧化物有两重性，但主要使黏度降低。（需要理解并能够用自己的话详细说明）
高价金属氧化物使黏度增大（需要理解并能够用自己的话详细说明）
总是化更倾向于形成更为复杂庞大的聚合阴离子团，使黏滞活化能增大，导致黏度增大。

R2O含量少时 (O/Si +)
[SiO4] 的键力主要作用
R2O 一高 (O/Si +)
有大量O²⁻
Li⁺ > Na⁺ > K⁺ > Rb⁺ > Cs⁺
K⁺ > Na⁺ > Li⁺

硼反常现象（重点）：由于硼离子配位数变化引起性能曲线上出现转折的现象。
当三氧化二硼含量较少时使黏度增加，当三氧化二硼含量较多时使黏度下降（需要理解并能够用自己的话详细说明）。
Ce 使黏度急剧下降。

2. 表面张力：概念，物理意义，表面能。作用于表面单位长度上使表面收缩的力，单位 N/m。

影响因素：温度 ↑ 温度升高，质点热运动增加，体积膨胀，相互作用松弛，表面张力降低。

由内部性质之间的相互作用力决定。力 ↑ 内部性质之间的相互作用力 ↑，则 σ ↑
聚合阴离子团愈大，相互作用力愈大，σ 愈大。

添加物：首先需要理解并能够用自己的话详细说明硅酸盐容体的表面张力
随硅氧比的变化而变化的规律及原因（178 页第三段），再说明各种氧化物加入对表面张力的影响。

O/Si 比值愈大，熔体中聚合阴离子团愈大，相互作用力愈大，σ 愈大。
一价金属阳离子起断网作用，使相互作用力 ↓，σ ↓。

各向同性
可塑性
过程可逆，新晶核的生成速度随 T 或随 t 而折

4.3 玻璃的形成重要标志：黏度、熔点、重要条件：冷却速度、键强度

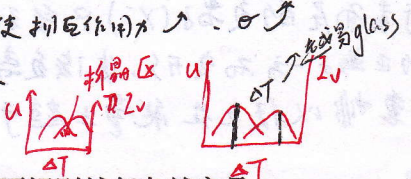
条件：热力学条件：玻璃态与晶态的 ΔG 相差越小越容易形成玻璃

动力学条件：成核一生长速度相差越大，越容易形成玻璃

结晶化学条件：复合阴离子团越大越不容易形成玻璃，排列越不规则越复杂越容易形成玻璃
R ↓ 聚合度 ↓ 越不易形成玻璃，R ↑ 聚合度 ↑ 越易形成玻璃。

形成体，中间体，改变体

具有离子键或金属键向共价键过度的混合键型则容易形成玻璃



5. 表面结构与性质

5.1 固体表面及其结构

产生表面现象的根本原因：材料表面质点排列不同于材料内部，材料表面处于高能量状态。

弛豫：概念，画图说明，举例（NaCl 单晶）正负离子弛豫不一致 P212

重构：概念，画图说明，举例（硅 111 面劈裂后的表面）

固体的表面张力与表面自由能：概念，与液体表面张力和表面自由能的区别（5.1.1.4）

表面力场？

固体表面结构：晶体表面结构（双电层的形成过程 212 页第三段及图 5.6）

厚度取决于离子极化性能，极化性能越大，表面能越大，相应表面层厚度将增大。

5.3 润湿与黏附

1. 润湿：是一种流体从固体表面置换另一种流体的过程。

分类：沾湿，浸湿，铺展

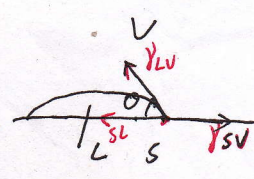
三种行为自发进行的热力学条件：公式 5.36 5.37 5.38 5.39 5.40

2. 接触角与 YOUNG 方程

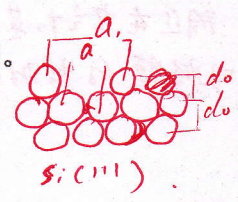
YOUNG 方程的推导，公式 5.43.

三种行为的接触角判据：将方程带入公式 5.36 5.37 5.38 5.39 5.40 得出公式 5.45

不可润湿时可加表面活性剂，降 γ_{SL}



$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta$$
$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$



黏附的前提：黏附面充分润湿

润湿作用的本质是基于吸附反应的

固体表面凹凸处易发生化学吸附

表面粗糙度使表面力变得不均匀

固体表面凹处的物理力大于化学力

液体与固体的真实接触角小于90度时，黏附程度大，愈容易润湿

液体与固体的真实接触角大于90度时，黏附程度小，不易润湿

表面粗糙度使表面力变得不均匀

5.46 5.47.

3. 表面粗糙度的影响：226 页最下面一段的结论。

黏附及其化学条件

黏附的概念：固体表面与液体或气体接触的固体或液体与固体相互吸引作用的结果。

良好的黏附的表面化学条件：230 页四条，另外 231 页三条。

6 相图 临界表面张力、黏附功、界面张力、相溶性、精洁度、杂质、变形程度

三元系统相图（每年必考一个大题）

规则：298 页等含量规则，等比例规则，背向线规则

301 页重心规则

305 页小二的杠杆规则

306 页倒数二段一致熔融化合物的判断

307 页第三段温度下降方向的判断，最下面结晶结束点的判断

308 页第一段划分副三角形规则，倒数第二段不一致熔融化合物的判断

309 页线性性质的判断及方程，最下面无变量点性质的判断

310 页第一段和第二段仔细看

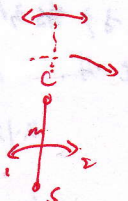
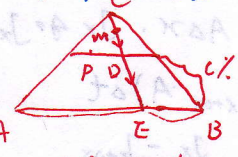
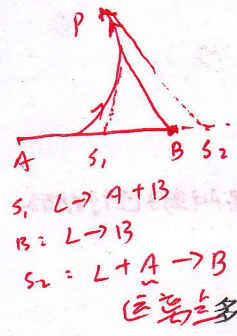
311 页熔体 2 和熔体 3 的结晶过程仔细看，涉及到折线和穿相区两种情况。

312 页规律三条。

314315 页过冷点以及化合物稳定性的判断

316 页多晶转变点

一定不是结晶



7 扩散

7.1 非克定律（重点）

第一定律的推导（会画模型），微观表达式。

第二定律的推导。

376 页第一第二定律的内在联系（最后一句话）。

7.5 多元系统的扩散（空位机制）

克肯达尔效应 7.5.2（重点）

7.6 影响扩散的因素

外在因素：温度，杂质，气氛，固熔体类型

内在因素：扩散物质性质的影响，扩散介质结构的影响，位错晶界表面的影响

8 相变

8.1 相变概述

1. 相变分类

按照热力学分类：按照化学位偏导数的连续性分为一级相变，二级相变

（最常用）级：两相化学位相等，但化学位一阶偏导数不相等，反映在宏观性质上，热焓突变，热效应较大，体积膨胀或收缩。

热力学

扩散

扩散

扩散

扩散

化学位梯度

稳态扩散，非稳态扩散

扩散系数

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

扩散方程

② 动力学 { 扩散型相变 在恒下P-T, 从过冷液体形成的新相呈球形, 不考虑应变能时, 无扩散型相变 自由能的变化量为: $\Delta G_V = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma_{LS}$

当 $\frac{d\Delta G_V}{dr} = 0$ 时 $8\pi r^2 \gamma_{LS} + \frac{12}{3}\pi r^3 \Delta G_V = 0$
 $\therefore r^* = -\frac{2\gamma_{LS}}{\Delta G_V}$ $\Delta G_V^* = \frac{16\pi \gamma_{LS}^3}{3\Delta G_V^2}$

二级: 两相化学位相等, 化学位一阶偏导数相等, 但化学位二阶偏导数不相等。表现在宏观性质上, 热容, 压缩系数和体膨胀系数发生变化, 而体积及热效应没有

③ 实变。按照相变机理分为成核生长相变, 连续相变, 有序无序相变和**马氏体相变**

2. 相变的条件 (重点)

$\Delta G = k_B T \ln \frac{p}{p_0}$

温度条件: 推导, 结论 (418 页倒数第二段) 过冷度 ΔT 被热

吸热过程 $\Delta H > 0$ $\Delta T < 0$ 系统过冷
 $\Delta H < 0$ $\Delta T > 0$ 过冷

压力浓度条件 **过饱和**

综上所述: 相变要自发进行, 系统必须过冷 (过热) 或者过饱和。此时 T, C, p 与 T_0, C_0, p_0 的差为相变过程的驱动力。

8.2 成核生长相变

包括成核和生长两个过程

$\Delta G_V = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma_{LS}$
 $\frac{d\Delta G_V}{dr} = \frac{12}{3}\pi r^2 \Delta G_V + 8\pi r \gamma_{LS} = 0$
 $\Rightarrow r^* = -\frac{2\gamma_{LS}}{\Delta G_V}$ $\Rightarrow \Delta G_V^* = \frac{16\pi \gamma_{LS}^3}{3\Delta G_V^2}$

$f(r) = \frac{(2r\cos\theta)^3 (1-\cos\theta)^3}{4}$

1. 核化速率 (I)

$\Rightarrow r^* = -\frac{2\gamma_{LS}}{\Delta G_V}$ $\Rightarrow \Delta G_V^* = \frac{16\pi \gamma_{LS}^3}{3\Delta G_V^2}$ ΔG_V^* 越小, 成核越容易
 $J = k_0 D \exp\left(-\frac{16\pi \gamma_{LS}^3}{3k_B^3 T \Delta G_V^2}\right) = N_V \cdot g$

8.2.1.1 均态核化速率: 均态核化速率势垒的推导 (420 和 421 页), 核化速率的最终表达式

(公式 8.19 和 8.20) 并由此分析均态核化速率与温度的关系 (先升后降)。

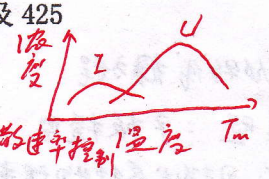
晶核与晶核前体有相同原子排列, 非均态核化速率 (了解) 晶核与晶核前体的接触面角越大, 越有利晶核形成

8.2.2 生长速率 (通常用线生长速率表示): 分析温度不同时速率随温度的变化 (424 及 425 页仔细阅读)

$\Delta G_h^* = \Delta G_V^* f(\theta)$

图 8.9.

过冷度很小时, $T \downarrow$ $U \uparrow$
 ΔT 很大 $T \downarrow$ $U \downarrow$ 晶核形成速率控制



8.2.4 影响结晶速率的因素

9 固态反应

9.1 概论

加速反应 (莫来石为例): 减少粒度, 采用活化反应物 (如 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) 适当加压

1. 固态反应概念: 固体直接参与反应并起化学变化, 同时至少在固体内部或外部的一个过程中起控制作用

2. 固态反应的特征: 一般包括相界面上的化学反应和固相内的物质迁移两个过程, 通常需要在高温下进行

9.3 反应动力学

9.3.1 一般动力学关系: 固态反应通常由若干简单的物理化学过程构成, 整个过程速度由其中最慢的一环控制

$V = V_0 \exp(-\frac{E_a}{RT})$ (化学反应区)
 化学动力学、扩散动力学、过渡范围的概念, 意义。

9.3.3 扩散动力学范围 (重点)

P_{482} 抛物线方程: 推导, 表达式, 图 9.9 模型 $x^2 = kt$

P_{483} 扬德方程: 假设, 推导, 表达式, 图 9.11, 计算 $[1 - (1-g)^{1/3}]^2 = kt$

金氏方程: 假设, 与扬德方程的假设不同之处, 表达式, 计算 $1 - \frac{2}{3}g - (1-g)^{2/3} = kt$

9.5 影响因素 (理解)

- 反应物化学组成 (内因是决定反应方向和速度的重要条件)
- 反应物颗粒及均匀性 物料颗粒尺寸愈小, 比表面积大, 反应界面和扩散界面广, 反应物层厚度小, 反应速度大
- 温度 (外部条件) $T \uparrow$ 反应能力, 扩散能力 \uparrow , 对反应的加速作用大
- 压力和气氛 改变固体的表面活性
- 反应物活性 晶格能愈高, 结构愈完整和稳定, 其反应活性也愈低

10 烧结

10.1 概述

烧结: 烧结过程是经过成型的固体粉状颗粒在加热到低于熔点温度的温度下, 产生颗粒粘结, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 比表面和晶格缺陷的初生态。

烧结 { 不加压烧结 { 固相烧结
 { 加压烧结 { 液相烧结

烧结过程是 { 烧结初期: 坯体中颗粒重排, 接触处产生键合, 大气孔消失, 但固-气界面面积变化不大
中期: 传质开始, 晶界增大, 气孔进一步变形, 但仍连通, 形如隧道。
后期: 传质继续进行, 晶粒长大, 气孔变为孤立, 气孔-制品强度提高, 密度趋理论值 95%以上

通过物质传递, 使成型体逐渐变成具有一定几何形状和性能的整体过程。

10.2 烧结过程及机理 $(D^2 - D_0^2) = Kt$ (正常长大方程)

1. 过程: 表 10.1 (重点, 背住) P504 初期 中期 后期

2. 烧结推动力: 系统表面能的降低

3. 机理: 黏附, 传质 当两表面靠近到表面力场范围时, 则发生键合而黏附
黏附作用是烧结初始阶段, 导致粉体颗粒间键合、靠拢、重排, 并开始形成接触

以表面张力为动力 区的一个重要原因 固相

传质包括 流动传质, 扩散传质, 气相传质, 溶解沉淀传质

10.4 再结晶和晶粒长大

烧结过程中, 高温下同时进行两个过程: 再结晶和晶粒长大, 尤其是在烧结后期。

1. 初次再结晶: 是指从塑性变形的、具有应变的基质中, 生长出新的无应变晶粒的成核和长

成核
长大

大过程

推动力: 基质塑性变形增加的能量

最终晶粒大小取决于成核和晶粒长大的相对速率

2. 晶粒长大 (正常长大): 烧结中、后期细小晶粒逐渐长大, 是晶界移动的结果, 其结果是

的核心: 晶粒平均尺寸增大 平均晶粒尺寸增加。

推动力: 晶界过剩的自由能

原因: 原始物料粒度二次再结晶 (晶粒异常长大): 是坯体中个别大晶粒的异常长大, 其结果是个别晶粒异常长大, 这是区别与正常晶粒长大的。推动力仍然是晶界过剩的自由能。工艺上常引入适当的添加剂

不均匀及烧结温度偏高 危害: 二次再结晶发生后, 由于个别晶粒异常长大, 气孔进入晶粒内部, 成为孤立闭气孔, 不易排除, 使烧结速率降低甚至停止, 坯体不再致密; 加之晶粒的晶界上有应力存在, 使其内部易出

现隐裂纹, 继续烧结时坯体易膨胀而开裂, 使烧结体的机械、电学性能下降。晶界排除, 从而防止二次再结晶的发生

不是所有任何情况下的二次再结晶过程都有害! 10.7 影响因素 (略): 注意与实际工艺过程相结合, 教材中有很多例子, 要仔细看, 考试可能从中出题。烧成温度、时间、物料粒度 控制粒度: 控制原始粒度均匀细小, 控制烧

11 腐蚀

腐蚀定义: 材料腐蚀是指材料由于环境作用而引起的破坏和变质过程

分类: 金属/高分子/无机非金属腐蚀

金属腐蚀: 金属在环境介质中发生化学、电化学或物理作用导致的金属的变质和破坏, 分为

全面腐蚀和局部腐蚀 危险

腐蚀特点: 大多数情况下可以用电化学过程描述, 大多发生在表面, 并逐步向深处发展。

高分子腐蚀: 高分子材料在加工、储存和使用过程中, 由于内外因素的综合作用, 其物理化学性能和机械性能逐渐变坏, 以至于最后丧失使用价值, 称为高分子材料腐蚀或老化, 分为物理老化和化学老化

腐蚀特点: 难于用电化学规律描述, 腐蚀过程与介质的渗入、渗入介质与材料间的相互作用和材料组分的溶出等因素有关。

无机非金属材料腐蚀: 无机非金属材料在一些特殊的环境下, 如高温或强腐蚀性介质中, 发生物理化学变化, 导致材料性能劣化。

腐蚀特点: 腐蚀以材料与介质的化学反应为主, 并与材料的组成、显微结构、结晶状态、腐蚀产物的性质等因素有关。

晶间腐蚀 (晶界腐蚀) 概念以及发生原因: 金属材料在特定的腐蚀介质中沿着材料的晶界发生的一种局部腐蚀

晶界与晶内的物理化学状态以及化学成分不同, 导致其电学性质不均, 排列混乱, 缺陷多, 因此易发生腐蚀。

疲劳强度：一般指材料在交变应力作用下，它是高应力长期作用下材料对变形的抗力指标。有两种表示方法：一种是在给定温度下，规定周期内产生一定塑性变形的应力值，~~另一种是在一定温度下产生规定塑性变形的应力。~~另一种是在一定温度下产生规定塑性变形的应力。

12 疲劳与断裂

疲劳：材料或构件在交变应力作用下发生的破坏称为疲劳破坏或疲劳失效

疲劳失效的特点：疲劳断裂与静载荷作用下的断裂不同，有其本身的特点：

- (1) 疲劳断裂表现为低应力下的破坏断裂。
- (2) 疲劳破坏宏观上无塑性变形，具有更大的危险性。
- (3) 疲劳是与时间有关的一种失效方式，具有多阶段性。
- (4) 与单向静载断裂相比，疲劳失效对材料的微观组织和缺陷更加敏感。
- (5) 疲劳失效受载荷历程的影响。

氢致断裂是指材料由于受到含氢气氛的作用而引起的断裂，也称为氢脆断裂，简称氢脆

氢脆主要有以下几类：

- (1) 氢压裂纹。氢压裂纹包括钢中白点、 H_2S 浸泡裂纹、焊接冷裂纹以及高逸度充氢时产生的微裂纹。
- (2) 氢致化学变化导致的氢脆——氢腐蚀。
- (3) 氢致相变导致的氢脆。包括氢化物析出导致氢脆和氢致马氏体相变导致氢脆两种情况。
- (4) 可逆氢脆。指固溶的氢在拉伸过程中通过扩散和富集导致材料塑性下降的现象。
- (5) 氢致滞后断裂。指在恒载荷(或恒位移)条件下，原子氢通过应力诱导扩散、富集，到临界值后就引起氢致裂纹形核、扩展，从而导致低应力断裂的现象。

机理：长期以来，人们对氢脆机理进行了大量研究，并提出了多种理论。但是，由于氢对钢的性能影响十分复杂，而且氢脆过程的一些重要参数缺乏精确的测试手段，所以对氢脆机理的看法仍然存在分歧。目前比较看好以下几种理论：

- (1) 氢压理论。在 H_2 气氛环境中 H_2 分解为 H 原子进入金属中，其浓度 C_H 和 \sqrt{P} 成正比。

反过来，如果溶解在金属中的 H 进入某些特殊区域(如夹杂或第二相界面、空位团)就会复合成 H_2 ，即 $2H \rightarrow H_2$ ，这时该处的 H_2 压力 P 就和 C_H^2 成正比。当局部区域 C_H 很高，则压力很大，若该压力超过了原子键合力 σ_{th} ，就会使局部地区的原子键断裂而形成微裂纹。

(2) 氢降低原子键合力理论。认为，当局部应力集中 σ_{yy} 等于原子键合力 σ_{th} 时，原子键就断裂，从而微裂纹形核；而固溶的原子氢能使原子键合力从 σ_{th} 降为 $\sigma_{th}(H)$ 。这就是说，使氢致微裂纹形核所需的局部应力集中将从 $\sigma_{yy} = \sigma_{th}$ 降低为 $\sigma_{yy}(H) = \sigma_{th}(H)$ 。这样一来就会使造成局部应力集中所需的临界外加应力从 σ_c 降为 $\sigma_c(H)$ ，或使临界应力强度因子从 K_{IC} 降为 K_{IH} 。因此，裂纹更容易形成。

(3) 氢降低表面能理论。认为，氢吸附在表面就会使表面能由 γ 降为 $\gamma(H)$ 。根据 Griffith 理论，断裂应力 σ_s 或断裂韧性 K_{IC} 和 $\sqrt{\gamma}$ 成正比，因而当氢使 γ 下降，必然使 σ 降为 $\sigma(H)$ ，或使 K_{IC} 为 K_{IH} ，从而增大裂纹形成倾向。

(4) 氢致开裂新机理。同时考虑了氢促进局部塑性变形，氢降低原子键合力以及氢压的作用，因此能够解释各种氢脆现象。

附材料学院导师信息 <http://public.whut.edu.cn/clxy/normal.asp>

预祝考研成功