

目录

第 1 章 原子结构与键合	1
1.1 原子结构	1
1.2 原子间的键合	2
1.3 高分子链	2
本章重点复习	3
第 2 章 固体结构	4
2.1 晶体学基础	4
2.2 金属的晶体结构	5
2.3 合金相结构	7
2.4 离子晶体结构	9
2.5 共价晶体结构	10
2.6 聚合物的晶体结构	11
2.7 非晶态结构	13
本章重点复习	13
第 3 章 晶体缺陷	15
3.1 点缺陷	15
3.2 位错	16
3.3 表面及界面	18
本章重点复习	20
第 4 章 固体中原子及分子的运动	23
4.1 表象理论	23
4.2 扩散的热力学分析	23
4.3 扩散的原子理论	24
4.4 扩散激活能	25
4.5 无规则行走与扩散距离	25
本章重点复习	25
第 5 章 材料的形变和再结晶	27
5.1 弹性和粘弹性	28
5.2 晶体的塑性变形	29
5.3 回复和再结晶	33
5.4 高聚物的塑性变形	36
本章重点复习	36
第 6 章 单组元相图及纯晶体凝固	38
6.1 单元系相变的热力学及相平衡	38

6.2 纯晶体的凝固.....	39
本章重点复习.....	40
第7章 二元系相图及合金的凝固.....	42
7.1 相图的表示和测定方法.....	42
7.2 相图热力学的基本要点.....	43
7.3 二元相图分析.....	44
7.4 二元合金的凝固理论.....	45
7.5 高分子合金概述.....	47
本章重点复习.....	48
第8章 三元相图.....	52
8.1 三元相图基础.....	52
8.2 固态互不溶解的三元共晶相图.....	55
8.3 固态有限互溶的三元共晶相图.....	57
8.4 两个共晶型二元系和一个匀晶二元系构成的三元相图.....	58
8.5 包共晶型三元系相图.....	59
8.6 具有四相平衡包晶转变的三元系相图.....	60
8.7 形成稳定化合物的三元系相图.....	60
8.8 三元相图举例.....	61
8.9 三元相图小结.....	63
本章重点复习.....	64
第9章 材料的亚稳态.....	66
9.1 纳米晶材料.....	66
9.2 准晶态.....	69
9.3 非晶态材料.....	70
9.4 固态相变形成的亚稳相.....	71
本章重点复习.....	72
各章例题、习题以及解答.....	73
第1章 原子结构与键合.....	73
第2章 固体结构.....	77
第3章 晶体缺陷.....	85
第4章 固体中原子及分子的运动.....	93
第5章 材料的形变和再结晶.....	100
第6章 单组元相图及纯晶体凝固.....	107
第7章 二元系相图及合金的凝固.....	112
第8章 三元相图.....	120
第9章 材料的亚稳态.....	128

第 1 章 原子结构与键合

材料是国民经济的物质基础。

通过实践和研究表明：决定材料性能的最根本的因素是组成材料的各元素的原子结构，原子间的相互作用、相互结合，原子或分子在空间的排列分布和运动规律以及原子集合体的形貌特征等。为此我们需要了解材料的微观构造，即其内部结构和组织状态，以便从其内部的矛盾性找出改善和发展材料的途径。

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 10-10m 数量级，而其原子核直径更小，仅为 10-15m 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

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。

多电子的原子中，核外电子的排布规律遵循三原则，即能量最低原理、Pauli 不相容原理和 Hund 规则。

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_i
- 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_i
- 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_i
- 反映电子不同的自旋方向。

1.1.4 元素周期表

具有相同核电荷数的同一类原子为一种元素。

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。

I _A	元 素 周 期 表															O	
H	II _A	金属非金属惰性气体过渡元素										III _A	IV _A	V _A	VI _A	VII _A	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	III _B	IV _B	V _B	VI _B	VII _B	VIII			I _B	II _B	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt									
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

图 1.2 元素周期表

1.2 原子间的键合

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。

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。氢键在高分子材料中特别重要。

1.3 高分子链

高分子结构包括高分子链结构和聚集态结构两方面。链结构又分近程结构和远程结构。近程结构属于化学结构，又称一级结构。远程结构又称二级结构，是指单个高分子的大小和形态、链的柔顺性及分子在各种环境中所采取的构象。如图：单个高分子的几种构象图。

1.3.1 高分子链的近程结构

图 1.6 单个高分子的几种构象图

1、链结构单元的化学组成

单体通过聚合反应连接而成的链状分子，称为高分子链，高分子中的重复结构单元的数目称为聚合度。

2、分子结构

一般高分子都是线性的，分子链长可以蜷曲成团，也可以伸展成直线。

3、共聚物的结构

由两种或两种以上单体单元所组成的高分子称为共聚物。

不同的共聚物结构，对材料性能的影响也各不相同。

4、高分子链的构型

链的构型是指分子中由化学键所固定的几何排列，这种排列是稳定的，要改变构型必须经过化学键的断裂和重组。

构型不同的异构体有旋光异构和几何异构两种。

1.3.2 高分子链的远程结构

1、高分子的大小

高分子的相对分子质量不是均一的，它实际上是由结构相同、组成相同但相对分子质量大小不同的同系高分子的混合物聚集而成。低聚物转向高分子时，强度有规律地增大。但增长到一定的相对分子质量后，这种依赖性又变得不明显了，强度逐渐趋于一极限值。

2、高分子的内旋转构象

单键是由 σ 电子组成，线型高分子链中含有成千上万个 σ 键。由于分子上非键合原子之间的相互作用，内旋转一般是受阻的，即旋转时需要消耗一定的能量。高分子链的内旋转也像低分子一样，因受链上的原子或基团的影响不是完全自由的。它既表现出一定的柔性，又表现出一定的刚性。

3、影响高分子链柔性的主要因素

高分子链能够改变其构象的性质称为柔性。

a. 主链结构的影响：

主链结构对高分子链的刚柔性的影响起决定性的作用。

b. 取代基的影响：

取代基团的极性、取代基沿分子链排布的距离、取代基在主链上的对称性和取代基的体积等对高分子链的柔性均有影响。

c. 交联的影响

当高分子之间以化学键交联起来时，交联点附近的单键内旋转便受到很大的阻碍。

本章重点复习

内容提要：

物质是由原子组成的，而原子是由位于原子中心的带正电的原子核和核外高速旋转带负电的电子所构成的。在材料科学中，一般人们最关心的是原子结构中的电子结构。

电子在核外空间作高速旋转运动，就好像带负电荷的云雾笼罩在原子核周围，故形象地称它为电子云。电子既具有粒子性又具有波动性，即具有二象性。电子运动没有固定的轨道，但可根据电子的能量高低，用统计方法判断其在核外空间某一区域内出现的几率的大小。根据量子力学理论，电子的状态是用波函数来描述的，原子中的一个电子的空间位置和能量可用四个量子数表示：

(1) 主量子数 n ：决定原子中电子能量以及与核的平均距离，即表示电子所处的量子壳层；

(2) 轨道角动量子数 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数的能级数或轨道数；

(4) 自旋角动量子数 s ：反映电子不同的自旋方向；

至于在多电子的原子中，核外电子的排布规律则遵循以下三个原则：

(1) 能量最低原理：电子的排布总是先占据能量最低的内层，再由里向外进入能量较高的壳层，以尽可能使体系的能量最低；

(2) Pauli 不相容原理：在一个原子中不可能有运动状态完全相同的两个电子，主量子数为 n 的壳层，最多容纳 $2n^2$ 个电子；

(3) Hund 规则：在同一亚层中的各个能级中，电子的排布尽可能分占不同的能级，而且自旋的方向相同。当电子排布为全充满、半充满或全空时，是比较稳定的，整个原子的能量最低；

元素周期表反映了元素的外层电子结构随着原子序数（核中带正电荷的质子数）的递增呈周期性的变化规律。可根据元素在周期表中的位置，推断它的原子结构和一定的性质。

原子与原子之间是靠结合键聚集在一起的。由于原子间结合键不同，故可将材料分为金属、无机非金属和高分子材料。原子的电子结构决定了原子键合的本身，原子间的结合键可分为化学键和物理键两大类。化学键即主价键，它包括金属键、离子键和共价键三种：

(1) 金属键：绝大多数金属均为金属键方式结合，它的基本特点是电子的共有化；

(2) 离子键：大多数盐类、碱类和金属氧化物主要以离子键方式结合，这种键的基本特点是以离子而不是以原子为结合单位；

(3) 共价键：在亚金属（C、Si、Sn、Ge 等）、聚合物和无机非金属材料中共价键占有重要地位，它的主要特点共用电子对。

物理键为次价键，亦称范德华力，在分子材料中占着重要作用。它是借助瞬时的、微弱的电偶极矩的感应作用将原子或分子结合在一起的键合。它包括静电力、诱导力和色散力。

此外还有一种氢键，它是一种极性分子键，存在于 HF、H₂O、NH₃ 等分子间。其结合键能介于化学键与物理键之间。

由于高分子材料的相对分子质量可高达几十万甚至上百万，所包含的结构单元可能不止一种，每一种结构单元又具有不同构型，而且结构单元之间可能有不同键接方式与序列，故高分子的结构相当复杂。

高分子结构包括高分子键结构和聚集态结构两方面。键结构又分近程结构和远程结构。近程结构属于化学结构，又称一次结构，是指大分子链中原子的类型和排列，结构单元的键接顺序、支化、交联以及取代基在空间的排布规律等。远程结构又称二次结构，是指高分子的大小与形态，键的柔顺性及分子在各种环境中所采取的构象。

重点和难点

- 1.描述原子中电子的空间位置和能量的四个量子数；
- 2.核外电子排布遵循的原则；
- 3.元素性质、原子结构和该元素在周期表中的位置三者之间的关系；
- 4.原子间结合键分类及其特点；
- 5.高分子链的近程和远程结构。

重要概念与名词：

分子，原子；

主量子数 n ，轨道角动量量子数 l ，磁量子数 m ，自旋角动量量子数 s ；

能量最低原理，Pauli 不相容原理，Hund 规则；

元素，元素周期表，周期，族；

结合键，金属键，离子键，共价键，范德华力，氢键；

高分子链，近程结构，结构单元，线性、支化、交联和三维网络分子结构；

无规、交替、嵌段和接枝共聚物；

全同立构、间同立构、无规立构，顺式、反式构型；

远程结构、数均、重均相对分子质量，聚合度；

热塑性、热固性塑料。

第 2 章 固体结构

物质通常有三种聚集状态：气态、液态和固态。而按照原子（或分子）排列的规律性又可将固态物质分为两大类，晶体和非晶体。晶体中的原子在空间呈有规则的周期性重复排列；而非晶体的原子则是无规则排列的。原子排列在决定固态材料的组织和性能中起着极重要的作用。金属、陶瓷和高分子的一系列特性都和其原子的排列密切相关。一种物质是否以晶体或非晶体形式出现，还需视外部环境条件和加工制备方法而定，晶态与非晶态往往是可以互相转化的。

2.1 晶体学基础

2.1.1 空间点阵和晶胞

具有代表性的基本单元（即最小平行六面体）作为点阵的组成单元，称为晶胞。将晶胞作三维的重复堆砌，就构成了空间点阵。

为了便于分析研究晶体中质点的排列规律性，可先将实际晶体结构看成完整无缺的理想晶体并简化，将其中每个质点抽象为规则排列于空间的几何点，称之为阵点。这些阵点在空间呈周期性规则排列并具有完全相同的周围环境，这种由它们在三维空间规则排列的阵列称为空间点阵，简称点阵。同一空间点阵可因选取方式不同而得到不相同的晶胞。

晶胞、晶轴和点阵矢量

根据 6 个点阵参数间的相互关系，可将全部空间点阵归属于 7 种类型，即 7 个晶系。按照"每个阵点的周围环境相同"的要求，布拉菲（Bravais A.）用数学方法推导出能够反映空间点阵全部特征的单位平面六面体只有 14 种，这 14 种空间点阵也称布拉菲点阵。

布拉菲点阵	晶系	布拉菲点阵	晶系
简单三斜	三斜($a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$)	简单六方	六方($a_1=a_2=a_3 \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$)
简单单斜 底心单斜	单斜($a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$)	简单菱方	菱方($a=b=c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)
简单正交 底心正交 体心正交 面心正交	正交($a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)	简单四方 体心四方	四方($a=b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)
		简单立方 体心立方 面心立方	立方($a=b=c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)

空间点阵是晶体中质点排列的几何学抽象。

2.1.2 晶向指数和晶面指数

为了便于确定和区别晶体中不同方位的晶向和晶面，国际上通用密勒（Miller）指数来统一标定晶向指数与晶面指数。

1.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，[u v w]即为待定晶向的晶向指数。

2.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(h k l)。

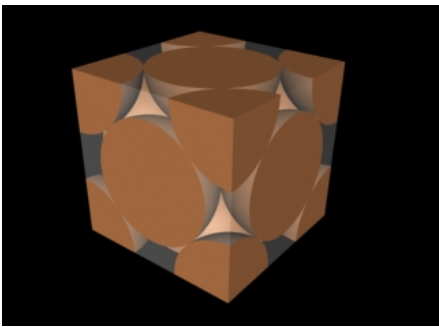
晶面指数所代表的不仅是某一晶面，而是代表着一组相互平行的晶面。另外，在晶体内凡晶面间距和晶面上原子的分布完全相同，只是空间位向不同的晶面可以归并为同一晶面族，以{h k l}表示，它代表由对称性相联系的若干组等效晶面的总和。

2.2 金属的晶体结构

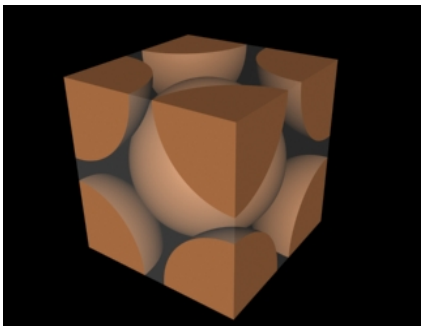
2.2.1 三种典型的金属晶体结构

面心立方结构 A1(或 fcc)、体心立方结构 A2(或 bcc)和密排六方结构 A3(或 hcp)三种。

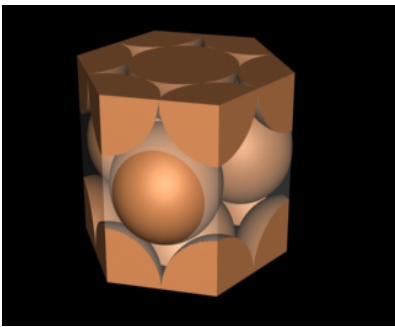
1.晶胞中的原子数：



fcc



bcc



hcp

面心立方结构 $n = 8 \times 1/8 + 6 \times 1/2 = 4$

体心立方结构 $n = 8 \times 1/8 + 1 = 2$

密排六方结构 $n = 12 \times 1/6 + 2 \times 1/2 + 3 = 6$

2.点阵常数与原子半径:

晶胞的大小一般是由晶胞的棱边长度 (a, b, c) 即衡量的, 它是表征晶体结构的一个重要基本参数。

如果把金属原子看作刚球, 并设其半径为 R , 根据几何学关系不难求出三种典型金属晶体结构的点阵常数与 R 之间的关系:

面心立方结构: 点阵常数为 a , 且 $\sqrt{2}a = 4R$;

体心立方结构: 点阵常数为 a , 且 $\sqrt{3}a = 4R$;

密排六方结构: 点阵常数由 a 和 c 表示。在理想的情况下, 即把原子看作等径的刚球, 可算得 $c/a=1.633$ 。此时 $a=2R$ 。但实际测得的轴比常偏离此值, 即 c/a 不等于 1.633。这时, $(a^2/3+c^2/4)^{1/2}=2R$ 。

3.配位数和致密度:

所谓配位数(CN)是指晶体结构中任一原子周围最近邻且等距离的原子数; 而致密度是指晶体结构中原子体积占总体积的百分比。如以一个晶胞来计算, 则致密度就是晶胞中原子体积与晶胞体积之比值, 即 $K=n \cdot v / V$

式中 K 为致密度; n 为晶胞中原子数; v 是一个原子的体积。

晶体结构类型	配位数(CN)	致密度
A1	12	0.74
A2	8(8+6)	0.86
A3	12(6+6)	0.74

表 2.7 典型金属晶体结构的配位数和致密度

2.2.2 晶体的原子堆垛方式和间隙

原子密排面在空间一层一层平行的堆垛起来就分别构成以上三种晶体结构。

面心立方和密排六方结构的致密度均为 0.74, 是纯金属中最密集的结构。面心立方结构中 $\{111\}$ 晶面和密排六方结构中 $\{0001\}$ 晶面上的原子排列情况完全相同。

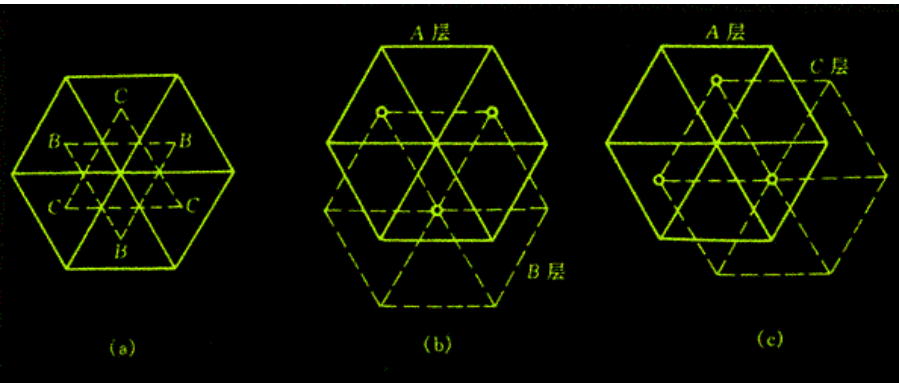


图 2.21 面心立方和密排六方点阵中密排面的分析

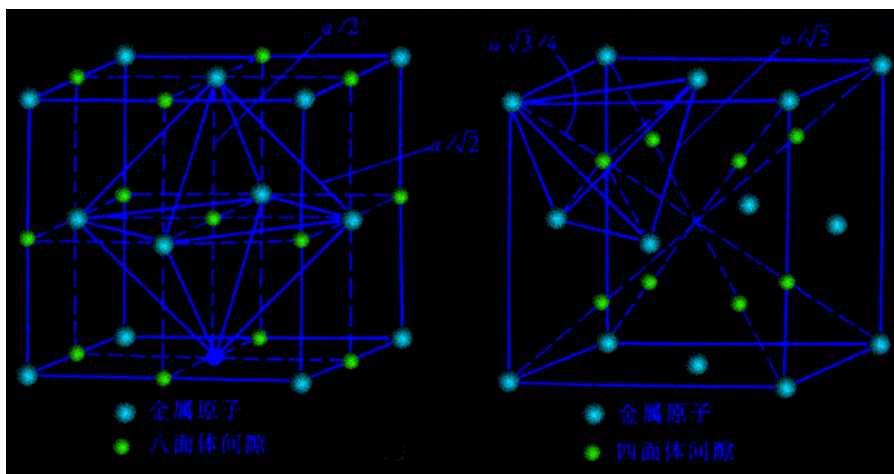


图 2.22 面心立方点阵中的间隙

位于 6 个原子所组成的八面体中间的间隙称为八面体间隙，而位于 4 个原子所组成的四面体中间的间隙称为四面体间隙。图中实心圆圈代表金属原子，令其半径为 r_A ；空心圆圈代表间隙，令其半径为 r_B 。 r_B 实质上是表示能放入间隙内的小球的最大半径。

金属晶体存在许多间隙，这种间隙对金属的性能、合金相结构和扩散、相变等都有重要影响。

2.2.3 多晶型性

有些固态金属在不同的温度和压力下具有不同的晶体结构即具有多晶型性，转变的产物称为同素异构体。例如，铁在 912℃ 以下为体心立方结构，称为 α -Fe；在 912~1394℃ 具有面心立方结构，称为 γ -Fe；温度超过 1394℃ 至熔点间又变成体心立方结构，称为 δ -Fe。由于不同晶体结构的致密度不同，当金属由一种晶体结构变为另一种晶体结构时，将伴随有质量体积的跃变即体积的突变。

2.3 合金相结构

虽然纯金属在工业中有着重要的用途，但由于其强度低等原因，因此，工业上广泛使用的金属材料绝大多数是合金。所谓合金是指由两种或两种以上的金属或金属与非金属经熔炼、烧结或其他方法组合而成并具有金属特性的物质。组成合金的基本的独立的物质称为组元。组元可以是金属和非金属元素，也可以是化合物。

固态下所形成的合金相基本上可分为固溶体和中间相两大类。

2.3.1 固溶体

固溶体是以某一组元为溶剂，在其晶体点阵中溶入其他组元原子（溶质原子）所形成的均匀混合的固态溶体，它保持着溶剂的晶体结构类型。

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。

图 2.29 无限置换固溶体中两组元素原子置换示意图

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。

3. 固溶体的微观不均匀性

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。

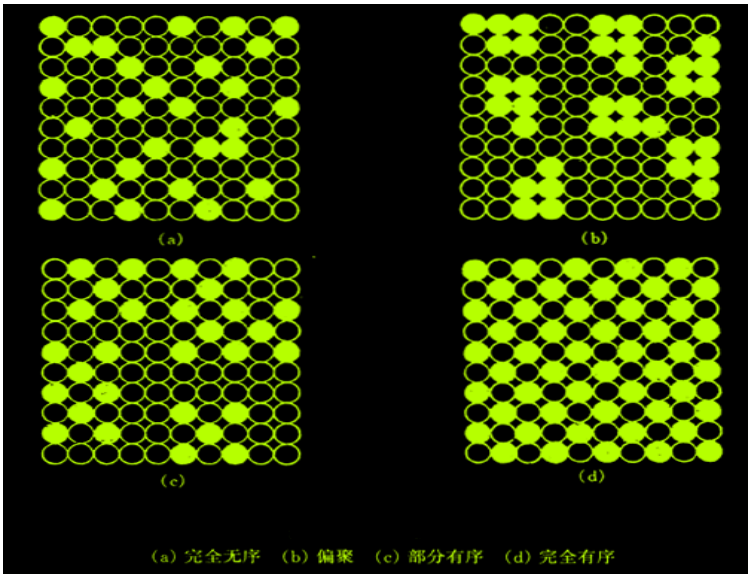


图 2.30 固溶体中溶质原子分布示意图

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。

2.3.2 中间相

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。

- 1.正常价化合物
- 2.电子化合物
- 3.原子尺寸因素有关的化合物
- 4.超结构(有序固溶体)

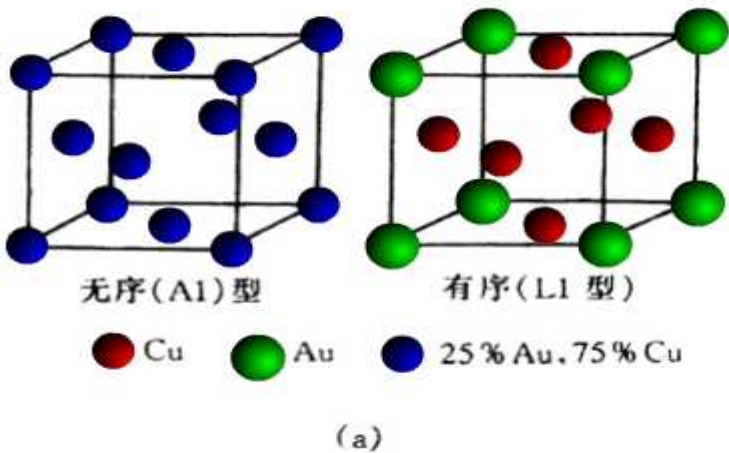


图 2.31 Cu 3 AuI 型超点阵

5.金属间化合物的性质和应用

金属间化合物由于原子键合和晶体结构的多样性，使得这种化合物具有许多特殊的物理、化学性能，已日益受到人们的重视，不少金属间化合物特别是超结构已作为新的功能材料和耐热材料正在被开发应用。

- 1).具有超导性质的金属间化合物，如 Nb3Ge，Nb3Al，Nh3Sn，V3Si，NbN 等；

- 2).具有特殊电学性质的金属间化合物, 如 InTe-PbSe, GaAs-ZnSe 等在半导体材料用;
- 3).具有强磁性的金属间化合物, 如稀土元素 (Ce, La, Sm, Pr, Y 等) 和 Co 的化合物, 具有特别优异的永磁性能;
- 4).具有奇特吸释氢本领的金属间化合物 (常称为贮氢材料), 如 LaNi_5 , FeTi , R_2Mg_{17} 和 $\text{R}_2\text{Ni}_2\text{Mg}_{15}$ 。(R 等仅代表稀土 La, Ce, Pr, Nd 或混合稀土) 是一种很有前途的储能和换能材料;
- 5).具有耐热特性的金属间化合物, 如 Ni_3Al , NiAl , TiAl , Ti_3Al , FeAl , Fe_3Al , MoSi_2 , NbBe_{12} , ZrBe_{12} 等不仅具有很好的高温强度, 并且, 在高温下具有比较好的塑性;
- 6).耐蚀的金属间化合物, 如某些金属的碳化物, 硼化物、氮化物和氧化物等在侵蚀介质中仍很耐蚀, 若通过表面涂覆方法, 可大大提高被涂覆件的耐蚀性能;
- 7).具有形状记忆效应、超弹性和消震性的金属间化合物, 如 TiNi , CuZn , CuSi , MnCu , Cu_3Al 等已在工业上得到应用。

2.4 离子晶体结构

陶瓷材料属于无机非金属材料, 是由金属与非金属元素通过离子键或兼有离子键和共价键的方式结合起来的。陶瓷的晶体结构大多属离子晶体。

2.4.1 离子晶体的结构规则

1.负离子配位多面体规则 在离子晶体中, 正离子的周围形成一个负离子配位多面体, 正负离子间的平衡距离取决于离子半径之和, 而正离子的配位数则取决于正负离子的半径比。这是鲍林第一规则。将离子晶体结构视为由负离子配位多面体按一定方式连接而成, 正离子则处于负离子多面体的中央, 故配位多面体才是离子晶体的真正结构基元。

离子晶体中, 正离子的配位数通常为 4 和 6, 但也有少数为 3, 8, 12。

2.电价规则 在一个稳定的离子晶体结构中, 每个负离子的电价 Z^- 等于或接近等于与之相邻接的各正离子静电强度 S 的总和。这就是鲍林第二规则, 也称电价规则。

3.负离子多面体共用顶、棱和面的规则 鲍林第三规则指出: “在一配位结构中, 共用棱特别是共用面的存在, 会降低这个结构的稳定性。对于电价高, 配位数低的正离子来说, 这个效应尤为显著。”

4.不同种类正离子配位多面体间连接规则 鲍林第四规则认为: “在含有一种以上正负离子的离子晶体中, 一些电价较高, 配位数较低的正离子配位多面体之间, 有尽量互不结合的趋势。”

5.节约规则 鲍林第五规则指出: “在同一晶体中, 同种正离子与同种负离子的结合方式应最大限度地趋于一致。” 因为在一个均匀的结构中, 不同形状的配位多面体很难有效堆积在一起。

2.4.2 典型的离子晶体结构

离子晶体按其化学组成为二元化合物和多元化合物。其中二元化合物中介绍 AB 型, AB_2 型和 A_2B_3 型化合物; 多元化合物中主要有 ABO_3 型和 AB_2O_4 型。

1.AB 型化合物结构

a. CsCl 型结构: CsCl 型结构是离子晶体结构中最简单的一种, 属六方晶系简单立方点阵, $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ 空间群。 Cs^+ 和 Cl^- 半径之比为 $0.169\text{nm}/0.181\text{nm}=0.933$, Cl^- 离子构成正六面体, Cs^+ 在其中心, Cs^+ 和 Cl^- 的配位数均为 8, 多面体共面连接, 一个晶胞内含 Cs^+ 和 Cl^- 各一个, 如图 2.32 所示。

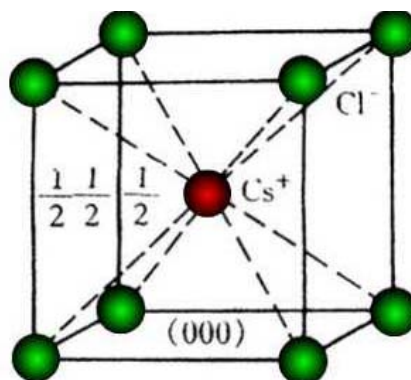


图 2.32 CsCl 结构的立方晶胞

b. NaCl 型结构: 自然界有几百种化合物都属于 NaCl 型结构, 有氧化物 MgO, CaO, SrO, BaO, CdO, MnO, FeO, CoO, NiO; 氮化物 TiN, LaN, ScN, CrN, ZrN; 碳化物 TiC, VC, ScC 等; 所有的碱金属硫化物和卤化物 (CsCl, CsBr, CsI 除外) 也都具有这种结构。

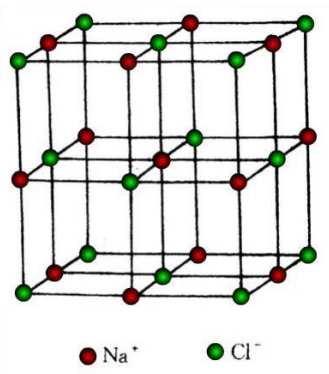


图 2.33 NaCl 晶体结构

c. 立方 ZnS 型结构: 立方 ZnS 结构类型又称闪锌矿型 (β -ZnS), 属于立方晶系, 面心立方点阵, $F43m$ 空间群, 如图 2.34 所示。

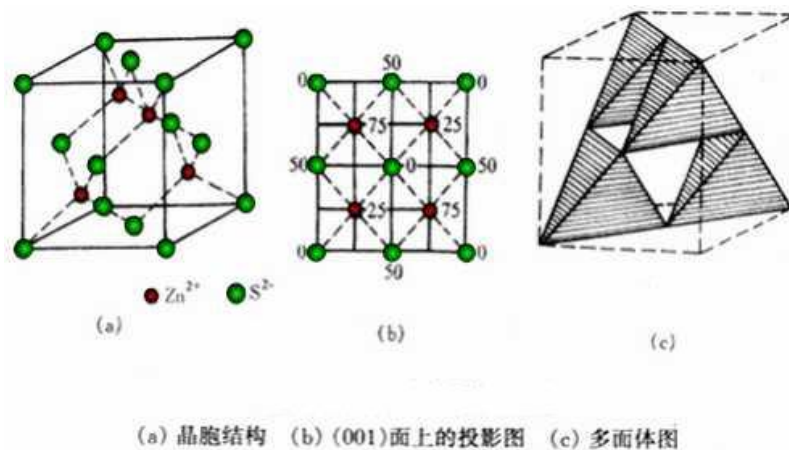


图 2.34 立方 ZnS 型结构

d. 六方 ZnS 型结构: 六方 ZnS 型又叫纤锌矿型, 属六方晶系, $P6_3mc$ 空间群。

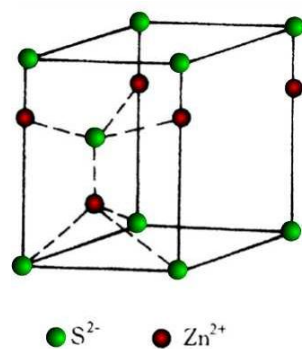


图 2.35 六方 ZnS 结构

2.5 共价晶体结构

元素周期表中 IV, V, VI 族元素、许多无机非金属材料 and 聚合物都是共价键结合。共价晶体的共同特点是配位数服从 $8-N$ 法则小为原子的价电子数, 这就是说结构中每个原子都有 $8-N$ 个最近邻的原子。

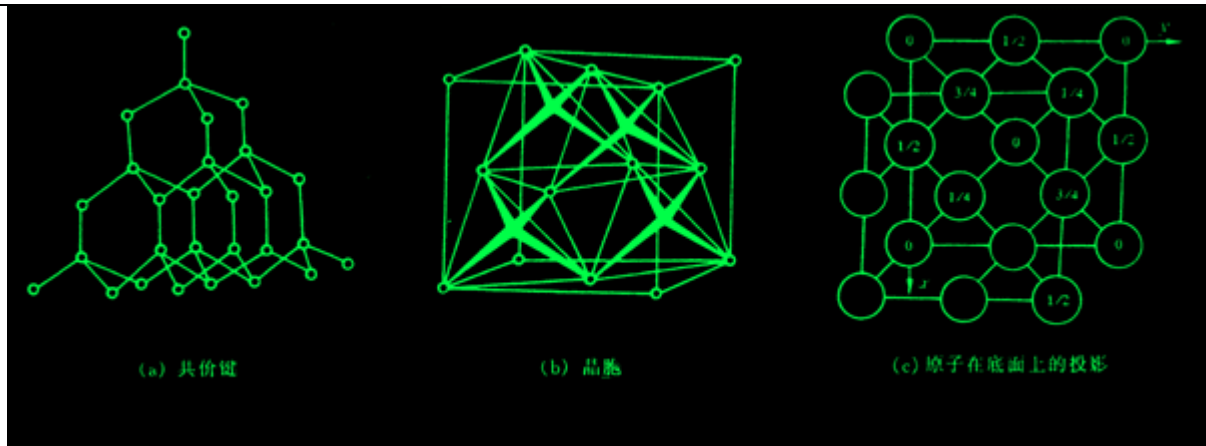


图 2.44 金刚石型结构

共价晶体最典型代表是金刚石结构，如图 2.44 中所示。金刚石便是碳的一种结晶形式。这里，每个碳原子均有 4 个等距离（0.154nm）的最近邻原子，全部按共价键结合，符合 8-N 规则。其晶体结构属于复杂的面心立方结构，碳原子除按通常的 fcc 排列外，立方体内还有 4 个原子，它们的坐标分别为 $1/4\ 1/4\ 1/4$ ， $3/4\ 3/4\ 1/4$ ， $3/4\ 1/4\ 3/4$ ， $1/4\ 3/4\ 3/4$ ，相当于晶内其中 4 个四面体间隙中心的位置。故晶胞内共含 8 个原子。实际上，该晶体结构可视为两个面心立方晶胞沿体对角线相对位移 $1/4$ 距离穿插而成。

2.6 聚合物的晶体结构

聚合物聚集态结构分为晶态结构和非晶态（无定形）结构两种类型，且有两个不同于低分子物质聚集态的明显特点：

- 1) 聚合物晶态总是包含一定量的非晶相；
- 2) 聚合物聚集态结构不但与高分子链本身的结构有关，而且还强烈地依赖于外界条件，如温度对结晶过程有很大影响，应力也可加速结晶。

2.6.1 聚合物的晶体形态

主要有单晶、片晶、球晶、树枝状晶、孪晶、纤维状晶和串晶等。

球晶是高分子多晶体的一种主要形式，它可以从浓溶液或熔体冷却结晶时获得。当它的生长不受阻碍时其外形呈球状。其直径通常在 0.5 至 $100\ \mu\text{m}$ 之间，大的甚至可达 cm 数量级。较大的球晶（ $5\ \mu\text{m}$ 以上）很容易在光学显微镜下观察到。球晶的光学特征是可以在偏光显微镜下观察到黑十字消光图案（即 *Matsen Cross*）。

当结晶温度较低或溶液浓度较大，或相对分子质量过大时，高分子从溶液析出结晶时不再形成单晶，棱角处倾向于在其余晶粒前头向前生长变细变尖，更增加树枝状生长的倾向，最终形成树枝状晶。

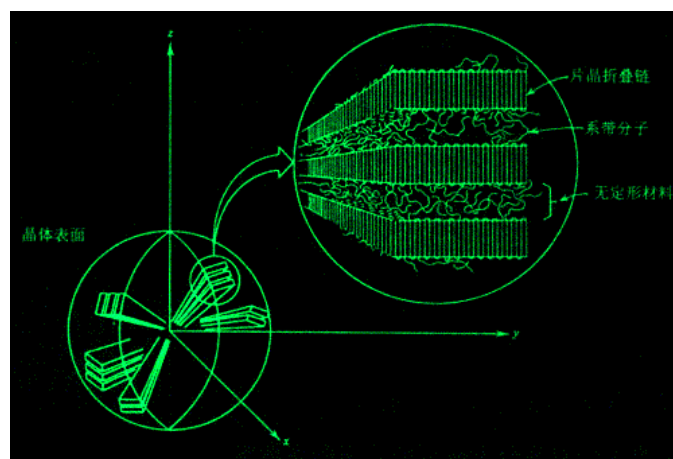


图 2.45 球晶结构的详细示意图

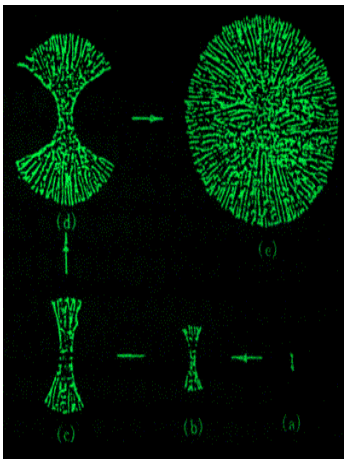


图 2.46 球晶生长过程示意图

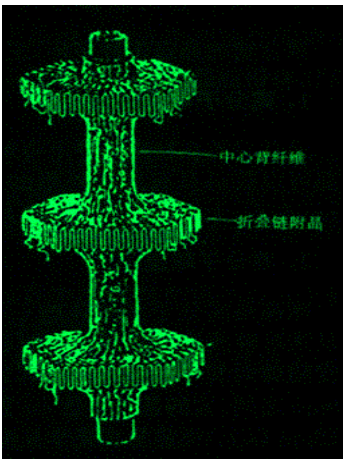


图 2.47 串晶的结构示意图

2.6.2 聚合物晶态结构的模型

- 1) 樱状微束模型
- 2) 折叠链模型
- 3) 伸直链模型
- 4) 串晶的结构模型
- 5) 球晶的结构模型
- 6) Hosemann 模型

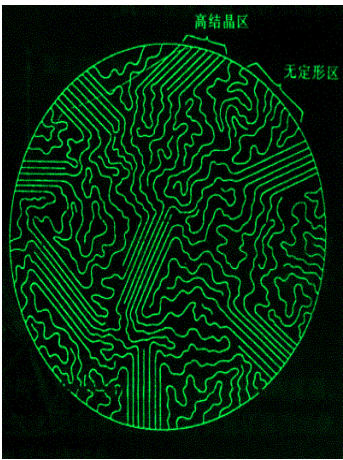


图 2.48 半结晶高分子的樱状微束模型示意图

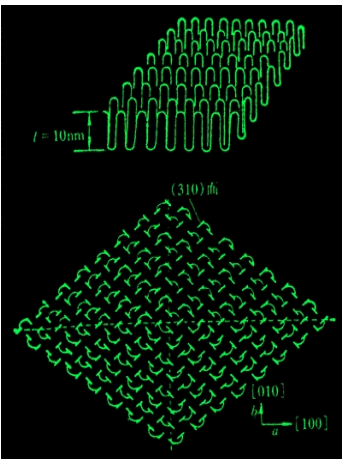
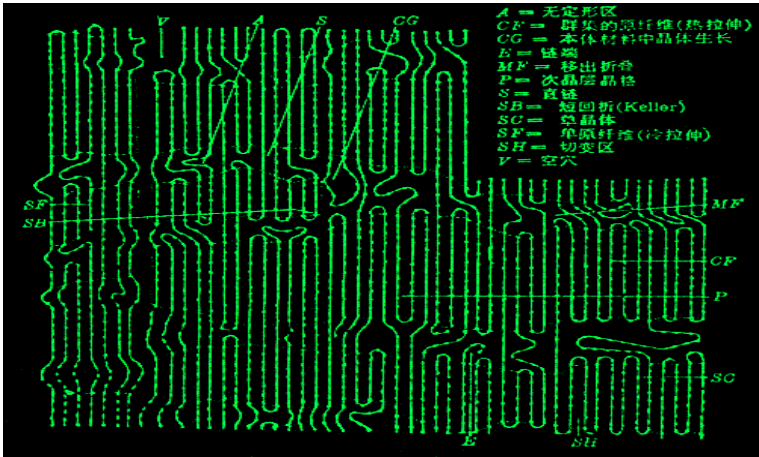


图 2.49 Keller 近邻规则折叠链结构模型



2.7 非晶态结构

晶体结构的基本特征是原子在三维空间呈周期性排列，即存在长程有序；而非晶体中的原子排列却无长程有序的特点。非晶态物质包括玻璃、凝胶、非晶态金属和合金、非晶态半导体、无定型碳及某些聚合物等。

玻璃包括非晶态金属和合金（也称金属玻璃），实际上是从一种过冷状态液体中得到的。金属材料由于其晶体结构比较简单，且熔融时的粘度小，冷却时很难阻止结晶过程的发生，故固态下的金属大多为晶体；但如果冷速很快时，能阻止某些合金的结晶过程，此时，过冷液态的原子排列方式保留至固态，原子在三维空间则不呈周期性的规则排列。随着现代材料制备技术的发展，蒸镀、溅射、激光、溶胶凝胶法和化学镀法也可以获得玻璃相和非晶薄膜材料。

陶瓷材料晶体一般比较复杂。尽管大多数陶瓷材料可进行结晶，但也有一些是非晶体，这主要是指玻璃和硅酸盐结构。

高聚物也有晶态和非晶态之分。大多数聚合物容易得到非晶结构，结晶只起次要作用。

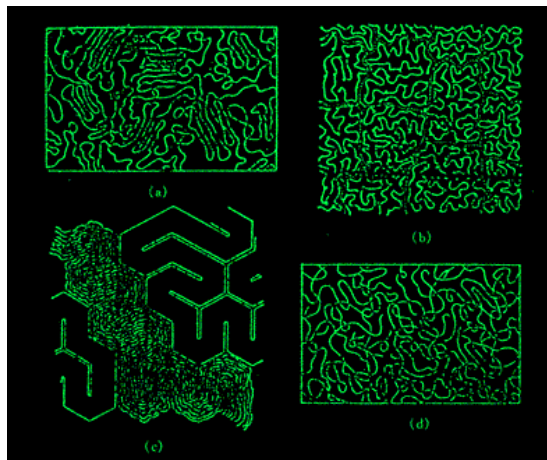


图 2.56 聚合物的几种非晶结构模型

本章重点复习

内容提要：

可分为晶体和非晶体两大类。

晶体的性能是与内部结构密切相关的。

为了便于了解晶体结构，首先引入一个“空间点阵”的概念。根据“每个阵点的周围环境相同”和六个点阵参数间的相互关系，可将晶体分为 7 个晶系，14 种布拉菲点阵。晶胞是能反映点阵对称性、具有代表性的基本单元（最小平行六面体），其不同方向的晶向和晶面可用密勒指数加以标注，并可采用极射投影方法来分析晶面和晶向的相对位向关系。

在晶体结构中，最常见的是面心立方(fcc)、体心立方(bcc)和密排六方(hcp)三种典型结构，其中 fcc 和 hcp 系密排结构，具有最高的致密度和配位数。这三种典型结构的晶胞分别含有 4、2、6 个原子。利用刚球模型可以算出晶体结构中的间隙，以及点阵常数与原子半径之间的关系。

金属晶体的结合键是金属键，故往往构成具有高度对称性的简单晶体结构，如 fcc、bcc 和 hcp 等。但是，工业上广泛使用的金属材料绝大多数是合金。由于合金元素的加入，使形成的合金相结构变得复杂。合金组元之间的相互作用及其所形成的合金相的性质主要是由它们各自的电化学因素、原子尺寸因素和电子浓度三个因素控制的。合金相基本上可分为固溶体和中间相两大类。

固溶体保持溶剂的晶体结构类型。根据溶质在固溶体点阵中的位置可分为置换固溶体和间隙固溶体；按固溶度则分为有限固溶体和无限固溶体；而按溶质在固溶体中的排布则分为无序固溶体和有序固溶体；若按溶剂分类则有第一类固溶体和第二类固溶体之分。

中间相的晶体结构不同于其组元的结构，它通常可用化合物的化学分子式表示。中间相根据其主导影响因素可分为正常价化合物，电子化合物，间隙相与间隙化合物，拓扑密堆相等。

离子晶体是以正负离子为结合单元的，其结合键为离子键。Pauling 在实验基础上，用离子键理论，归纳总结出离子晶体的如下结构规则：负离子配位多面体规则、电价规则、负离子多面体共用顶、棱和面的规则，不同种类正离子配位多面体间连接规则和节约规则等。它们在分析、理解晶体结构时简单明瞭，突出了结构特点。

典型的离子晶体结构是 NaCl 型，自然界有几百种化合物都属于此种结构。它属于立方晶系，Fm3m 空间群，可以看成分别由 Na⁺和 Cl⁻构成两个 fcc 结构相互在棱边上穿插而成。

在无机非金属材料中，硅酸盐晶体结构尤其复杂，有孤岛状、组群状、链状、层状和骨架状结构等。但它们有一个共同特点，即均具有[SiO₄]⁴⁻四面体，并遵循由此导出的硅酸盐结构定律。

共价晶体是以共价键结合。共价晶体的共同特点是配位数服从 8-N 法则（N 为原子的价电子数）。

最典型的共价晶体结构是金刚石结构。它属于复杂的 fcc 结构，可视为两个 fcc 晶胞沿体对角线相对位移 1/4 距离穿插而成。

结合物晶态结构是其聚集态结构（三次结构）中的一大类。由于大分子结构的缘故，聚合物的结晶是分子结晶，一个大分子可以贯穿若干个晶胞，结晶速度慢且存在结晶不完整性。

聚合物的晶态多种多样，主要由单晶、片晶、球晶、树枝状晶、孪晶和串晶等。由于聚合物的晶态结构相当复杂，可用缨状微束模型、折叠链模型、伸直链模型、串晶或球晶结构模型以及 Hosemann 模型来加以描述。

固态物质中除各种晶体外，另一大类称为非晶体。由于非晶态物质内的原子排列在三维空间不具有长程有序和周期性，故决定了它在性质上是各向同性的，且没有固定的熔点（对玻璃而言，存在一个玻璃转变温度）。但是应注意固态物质虽有晶体和非晶体之分，然在一定条件下，两者是可以相互转换的。

重点与难点

1. 选取晶胞的原则；
2. 7 个晶系，14 种布拉菲空间点阵的特征；
3. 晶向指数与晶面指数的标注；
4. 晶面间距的确定与计算；
5. 晶体的对称元素与 32 种点阵；
6. 极射投影与 Wulff 网；
7. 三种典型金属晶体结构的晶体学特点；
8. 晶体中的原子堆垛方式和间隙；
9. 固溶体的分类及其结构特点；
10. 影响固溶体固溶度的因素；
11. 超结构的类型和影响有序化的因素；
12. 中间相的分类及其结构特点；
13. 离子晶体的结构规则；
14. NaCl 型、A₂B₂ 型和硅酸盐晶体结构特点；
15. 金刚石型共价晶体结构特点；
16. 聚合物晶态结构模型，晶体形态及其结构特点；
17. 非晶态结构及其性能与晶体结构的区别。

重要概念与名词

晶体，非晶体；

晶体结构，空间点阵，阵点，晶胞，7 个晶系，14 种布拉菲点阵；

宏观对称元素，微观对称元素，点群，空间群；

极射投影，极点，吴氏网，标准投影；

晶向指数，晶面指数，晶向族，晶面族，晶带轴，共价面，晶面间距；

面心立方，体心立方，密排立方，多晶型性，同素异构体；

点阵常数，晶胞原子数，配位数，致密度，四面体间隙，八面体间隙；

合金，相，固溶体，中间相，短程有序参数 a ，长程有序参数 S ；

置换固溶体，间隙固溶体，有限固溶体，无限固溶体，无序固溶体，有序固溶体；

正常价化合物，电子化合物，电子浓度，间隙相，间隙化合物，拓扑密堆相；

离子晶体，NaCl 型结构，闪锌矿型结构，纤锌矿型结构，硅酸盐 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体；

共价晶体，金刚石结构；

聚集态结构，球晶，缨状微束模型，折叠链模型，伸直链模型；

玻璃，玻璃化转变温度

$[U\ V\ W]$ 与 $[u\ v\ t\ w]$ 之间的互换关系：

$$\begin{cases} U=u-t, & V=v-t, & W=w \\ u=\frac{1}{3}(2U-V), & v=\frac{1}{3}(2V-U), & t=-(u+v), & w=W \end{cases}$$

晶带定律： $ku + kv + kw = 0$

立方晶系晶面间距计算公式：

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

六方晶系晶面间距计算公式：

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}\right) + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}$$

电子浓度计算公式：

$$\frac{\%}{a} = \frac{A(100-x) + Bx}{100}$$

第 3 章 晶体缺陷

在实际晶体中，由于原子（或离子、分子）的热运动，以及晶体的形成条件、冷热加工过程和其他辐射、杂质等因素的影响，实际晶体中原子的排列不可能那样规则、完整，常存在各种偏离理想结构的情况，即晶体缺陷。晶体缺陷对晶体的性能，特别是对那些结构敏感的性能，如屈服强度、断裂强度、塑性、电阻率、磁导率等有很大影响。另外晶体缺陷还与扩散、相变、塑性变形、再结晶、氧化、烧结等有密切关系。因此，研究晶体缺陷具有重要的理论与实际意义。

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。原子的振动能是按几率分布，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。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；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；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，如图 3.1 所演示。

图 3.1 晶体中的点缺陷

对于高分子晶体除了上述的空位、间隙原子和杂质原子等点缺陷外，还有其特有的点缺陷。

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。

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(8.31J/mol)

间隙原子的平衡浓度 C' 为:

$$C' = n' / N' = A' \exp(-\Delta E' / k T')$$

式中 N' 为晶体中间隙位置总数; n' 为间隙原子数; $\Delta E'$ 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 $\Delta E'_v$ 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。

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

3.2.1 位错的基本类型和特征

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

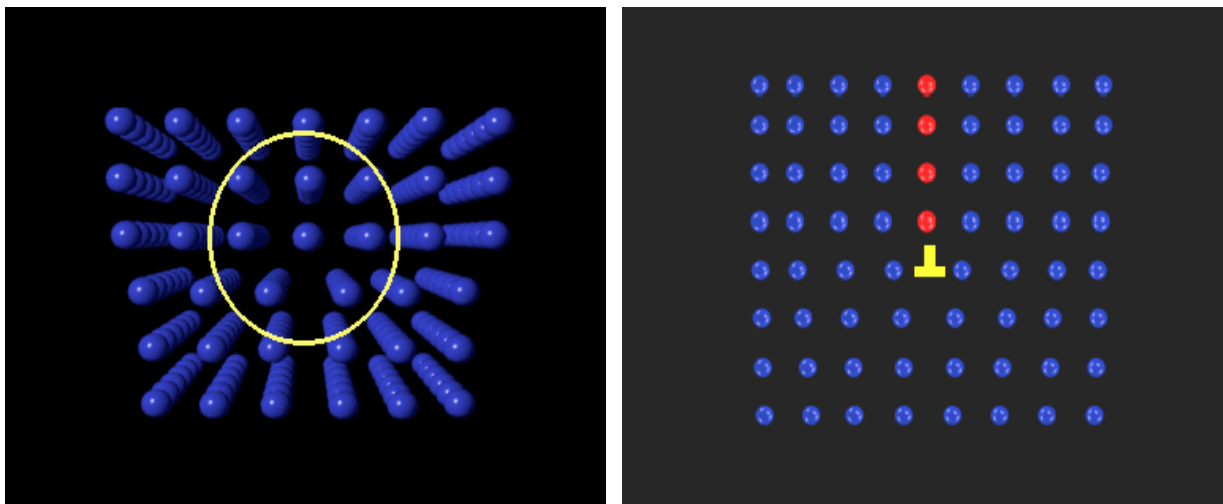


图 3.2 含有刃型位错的晶体结构

刃型位错结构的特点:

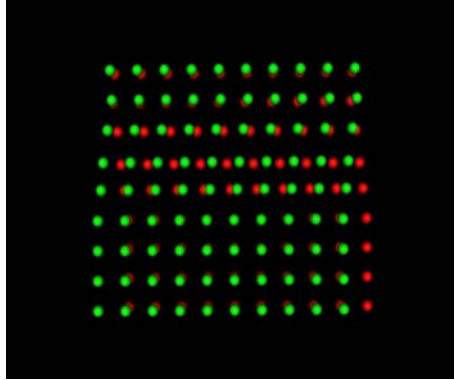
- 1). 刃型位错有一个额外的半原子面。一般把多出的半原子面在滑移面上边的称为正刃型位错,记为" \perp ";而把多出在下边的称为负刃型位错,记为" \dashv ".其实这种正、负之分只具相对意义而无本质的区别。
- 2). 刃型位错线可理解为晶体中已滑移区与未滑移区的边界线。它不一定是直线,也可以是折线或曲线,但它必与滑移方向相垂直,也垂直于滑移矢量,如图 3.2 所示。

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。

2. 螺型位错



螺型位错的结构特点可用图 3.3 来加以说明。

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。如图 3.4 所示:

图 3.4 混合位错

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。

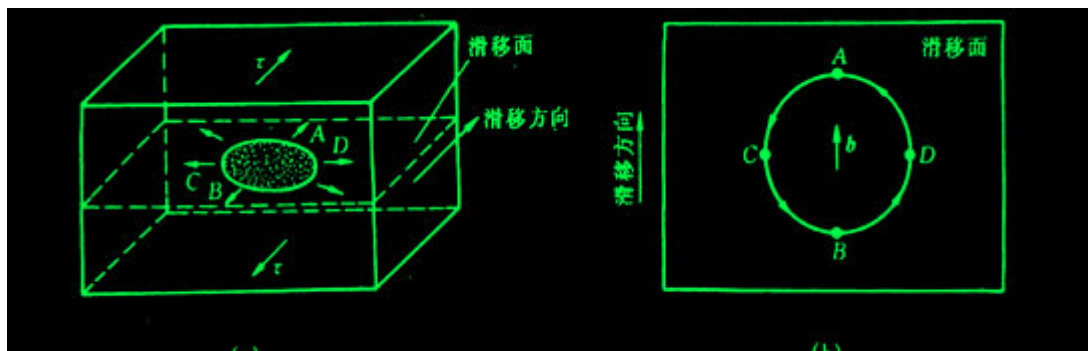


图 3.5 晶体中的位错环

3.3 表面及界面

严格来说, 界面包括外表面(自由表面)和内界面。表面是指固体材料与气体或液体的分界面, 它与摩擦、磨损、氧化、腐蚀、偏析、催化、吸附现象, 以及光学、微电子学等均密切相关; 而内界面可分为晶粒边界和晶内的亚晶界、孪晶界、层错及相界面等。

界面通常包含几个原子层厚的区域, 该区域内的原子排列甚至化学成分往往不同于晶体内部, 又因它系二维结构分布, 故也称为晶体的面缺陷。界面的存在对晶体的力学、物理和化学等性能产生重要的影响。

3.3.1 外表面

在晶体表面上, 原子排列情况与晶内不同, 表面原子会偏离其正常的平衡位置, 并影响到邻近的几层原子, 造成表层的点阵畸变, 使它们的能量比内部原子高, 这几层高能量的原子层称为表面。晶体表面单位面积自由能的增加称为表面能 (J/m^2)。表面能也可理解为产生单位面积新表面所作的功:

$$\gamma = \frac{dW}{dS}$$

式中 dW 为产生 dS 表面所作的功。表面能也可以单位长度上的表面张力(N/m)表示。

表面能与晶体表面原子排列致密程度有关, 原子密排的表面具有最小的表面能。所以自由晶体暴露在外表面通常是低表面能的原子密排晶面。

3.3.2 晶界和亚晶界

多数晶体物质是由许多晶粒所组成, 属于同一固相但位向不同的晶粒之间的界面称为晶界, 它是一种内界面; 而每个晶粒有时又由若干个位向稍有差异的亚晶粒所组成, 相邻亚晶粒间的界面称为亚晶界。晶粒的平均直径通常在 $0.015-0.25\text{ mm}$ 范围内, 而亚晶粒的平均直径则通常为 0.001 mm 数量级。

晶界位置可用两个晶粒的位向差和晶界相对于一个点阵某一平面的夹角来确定。根据相邻晶粒之间位向差的大小不同可将晶界分为两类:

- 1). 小角度晶界-相邻晶粒的位向差小于 10° 晶界; 亚晶界均属小角度晶界, 一般小于 2° ;
- 2). 大角度晶界-相邻晶粒的位向差大于 10° 晶界, 多晶体中 90% 以上的晶界属于此类。

1. 小角度晶界的结构

按照相邻亚晶粒之间位向差的型式不同, 可将小角度晶界分为倾斜晶界、扭转晶界和重合晶界等。它们的结构可用相应的模型来描述。

a. 对称倾斜晶界 对称倾斜晶界可看作把晶界两侧晶体互相倾斜的结果。由于相邻两晶粒的位向差 θ 角很小, 其晶界可看成是由一系列平行的刃型位错所构成。

b. 不对称倾斜晶界 如果倾斜晶界的界面绕 x 轴转了一角度 j , 则此时两晶粒之间的位向差仍为 θ 角, 但此时晶界的界面对于两个晶粒是不对称的, 因此, 称为不对称倾斜晶界。它有两个自由度 θ 和 j 。该晶界结构可看成由两组柏氏矢量相互垂直的刃位错 $b \perp b$ 交错排列而构成的。

c. 扭转晶界 扭转晶界是小角度晶界的又一种类型。它可看成是两部分晶体绕某一轴在一个共同的晶面上相对扭转一个 q 角所构成的, 扭转轴垂直于这一共同的晶面。

2. 大角度晶界的结构

多晶体材料中各晶粒之间的晶界通常为大角度晶界。大角度晶界的结构较复杂, 其中原子排列较不规则, 不能用位错模型来描述。晶界可看成坏区与好区交替相间组合而成。随着位向差的增大, 坏区的面积将相应增加。纯金属中大角度晶界的宽度不超过 3 个原子间距。

3. 晶界能

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:

$$\gamma = \gamma_0 \theta (1 - \ln \theta)$$

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 个界面相交于一个三叉界棱。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

$$\gamma_{12} + \gamma_{23} \cos \theta_1 + \gamma_{31} \cos \theta_2 = 0$$

或

$$\frac{\gamma_{12}}{\sin \theta_3} = \frac{\gamma_{23}}{\sin \theta_1} = \frac{\gamma_{31}}{\sin \theta_2}$$

因此，若取其中某一晶界能作为基准，则通过测量 θ 角即可求得其他晶界的相对能量。

在平衡状态下，三叉晶界的各面角均趋向于最稳定的 120 度，此时，各晶粒之间的晶界能基本相等。

4. 晶界的特性

1). 晶界处点阵畸变大，存在着晶界能。因此，晶粒的长大和晶界的平直化都能减少晶界面积，从而降低晶界的总能量，这是一个自发过程。然而晶粒的长大和晶界的平直化均需通过原子的扩散来实现，因此，随着温度升高和保温时间的增长，均有利于这两过程的进行。

2). 晶界处原子排列不规则，因此在常温下晶界的存在会对位错的运动起阻碍作用，致使塑性变形抗力提高，宏观表现为晶界较晶内具有较高的强度和硬度。晶粒愈细，材料的强度愈高，这就是细晶强化；而高温下则相反，因高温下晶界存在一定的粘滞性，易使相邻晶粒产生相对滑动。

3). 晶界处原子偏离平衡位置，具有较高的动能，并且晶界处存在较多的缺陷如空穴、杂质原子和位错等，故晶界处原子的扩散速度比在晶内快得多。

4). 在固态相变过程中，由于晶界能量较高且原子活动能力较大，所以新相易于在晶界处优先形核。显然，原始晶粒愈细，晶界愈多，则新相形核率也相应愈高。

5). 由于成分偏析和内吸附现象，特别是晶界富集杂质原子情况下，往往晶界熔点较低，故在加热过程中，因温度过高将引起晶界熔化和氧化，导致“过热”现象产生。

6). 由于晶界能量较高、原子处于不稳定状态，以及晶界富集杂质原子的缘故，与晶内相比，晶界的腐蚀速度一般较快。这就是用腐蚀剂显示全相样品组织的依据，也是某些金属材料在使用中发生晶间腐蚀破坏的原因。

3.3.3 孪晶界

孪晶是指两个晶体（或一个晶体的两部分）沿一个公共晶面构成镜面对称的位向关系，这两个晶体就称为“孪晶”，此公共晶面就称孪晶面。

孪晶界可分为两类，即共格孪晶界和非共格孪晶界，如图 3.20 所示。

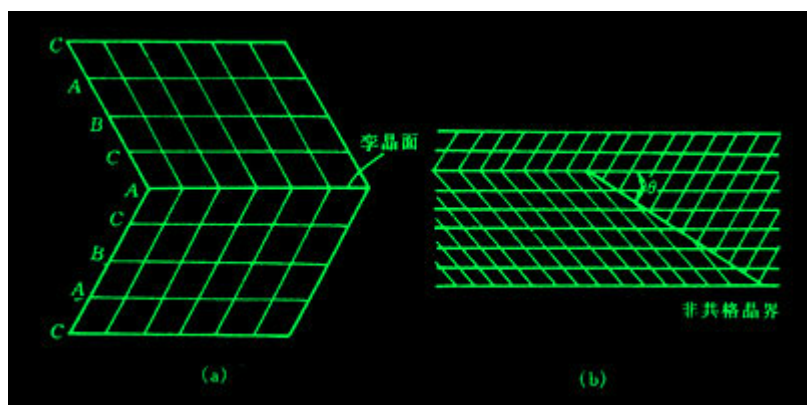


图 3.20 (a)面心立方晶体的孪晶关系 (b)非共格孪晶界

共格孪晶界就是孪晶面（见图 3.20(a)）。在孪晶面上的原子同时位于两个晶体点阵的结点上，为两个晶体所共有，属于自然地完全匹配是无畸变的完全共格晶面，因此它的界面能很低（约为普通晶界界面能的 1/10），很稳定，在显微镜下呈直线，

这种孪晶界较为常见。

如果孪晶界相对于孪晶面旋转一角度,即可得到另一种孪晶界--非共格孪晶界(见图 3.20(b))。此时,孪晶界上只有部分原子为两部分晶体所共有,因而原子错排较严重,这种孪晶界的能量相对较高,约为普通晶界的 1/2。

孪晶的形成与堆垛层错有密切关系。依孪晶形成原因的不同,可分为"形变孪晶"、"生长孪晶"和"退火孪晶"等。正因为孪晶与层错密切相关,一般层错能高的晶体不易产生孪晶。

3.3.4 相界

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 d 定义为

$$d = \frac{a_a - a_b}{a_a}$$

式中 a_a 和 a_b 分别表示相界面两侧的 a 相和 b 相的点阵常数,且 $a_a > a_b$ 。

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,相界能包括两部分,即弹性畸变能和化学交作用能。弹性畸变能大小取决于错配度的大小;而化学交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。从相界能的角度来看,从共格至半共格到非共格依次递增。

本章重点复习

内容提要

理想的完整晶体是不存在的。在实际晶体中,总存在着偏离理想结构的区域——晶体缺陷,这在高分子材料中,尤其严重。按其几何特征,晶体缺陷分为点缺陷、线缺陷和面缺陷三大类。

点缺陷包括空位、间隙原子、杂质或溶质原子等。点缺陷通常是由于原子的热运动并存在能量起伏而导致的。在一定温度下,点缺陷处于不断产生和复合的过程中。当这两个过程达到平衡时,此时的点缺陷浓度就是该温度下的平衡浓度。它根据热力学理论求得:

$$C = \frac{n}{N} = A \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right)$$

另外晶体中的点缺陷还可通过高温淬火、冷变形以及高能粒子的辐照效应等形成。此时晶体点缺陷浓度往往超过其平衡浓度,称为过饱和点缺陷。

晶体的线缺陷表现为各种类型的位错。位错的概念是在研究晶体滑移过程时提出的。它相当于滑移面上已滑移区和未滑移区的交界线。位错按几何特征分为刃型位错和螺型位错两大类。但实际晶体中大量存在的是混合位错。柏氏矢量 \mathbf{b} 是一个反映位错周围点阵畸变总积累的重要物理量。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;该矢量的模

$$|\mathbf{b}| = \frac{a}{n} \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$$

表示了畸变的程度,称为位错的强度,而且 $|\mathbf{b}|$ 一根位错线具有唯一的柏氏矢量,这是柏氏矢量

的守恒性所决定的。柏氏矢量不仅决定位错的组态及其运动方向，而且对位错的一系列属性，如位错的应力场、应变能，位错的受力状态，位错增殖与交互作用，位错反应等都有很大影响。对刃型位错，运动方式有滑移和攀移两种，而对螺型位错，则只能滑移，但由于其滑移面不是唯一的，故可进行交滑移或双交滑移。位错的组态，分布及密度大小对材料性能影响很大。材料塑性变形就是大量位错运动的结果。位错理论可用来解释材料的屈服现象、加工硬化和弥散强化机制。

晶界、亚晶界、相界、层错等属于晶体的面缺陷。

根据界面两侧晶粒的位向差，晶界分为小角度晶界和大角度晶界。小角度晶界又可分为倾斜晶界、扭转晶界等，它们的结构可用相应的位错模型来描述。多晶材料中大量存在的是大角度晶界。大角度晶界的结构较复杂，其中原子排列不规则，不能用位错模型来描述。有人提出用“重合位置点阵”模型来描述，但它仅适用特殊位向，尚不能解释两晶粒处于任意位向差的晶界结构。

多相合金中同一相中的界面也是晶界和亚晶界，不同相之间的界面是相界。相界的结构有共格、半共格和非共格三类，单相合金或多相合金中的层错和孪晶界都是共格界。共格界面的界面能最低。

重点和难点

1. 点缺陷的形成与平衡浓度；
2. 柏氏矢量的确定，物理意义及守恒性；
3. 位错的基本类型和特征；
4. 分析归纳位错运动的两种基本形式：滑移和攀移的特点；
5. 分析运动位错的交割及其所形成的扭折或割阶不同情况；
6. 比较螺型位错与刃型位错二者应力场畸变能的异同点；
7. 作用于位错的组态力、位错的线张力、外加切应力、位错附近原子实际所受的力、以及位错间的交互作用力相互之间的关系与区别；
8. 位错的增殖机制；
9. 堆垛层错与不全位错；
10. 位错反应的条件；
11. Thompson 四面体；
12. 扩展位错的生成、宽度和运动；
13. 小角度和大角度晶界模型；
14. 晶界能与晶界特性；
15. 孪晶界与相界。

重要概念和名词

点缺陷，线缺陷，面缺陷；

空位，间隙原子，肖脱基空位，弗兰克尔空位；

点缺陷的平衡浓度，热平衡点缺陷，过饱和点缺陷，色心，电荷缺陷；

刃型位错，螺型位错，混合位错，全位错，不全位错；

柏氏回路，柏氏矢量，柏氏矢量的物理意义，柏氏矢量的守恒性；

位错的滑移，位错的交滑移，位错的攀移，位错的交割，割阶，扭折；

位错的应力场，位错的应变能，线张力，滑移力，攀移力；

位错密度，位错增殖，弗兰克—瑞德位错源，L-C 位错，位错塞积；

堆垛层错，肖克莱不全位错，弗兰克不全位错；

位错反应，几何条件，能量条件；

可动位错，固定位错，汤普森四面体；

扩展位错，层错能，扩展位错的宽度，扩展位错束集，扩展位错交滑移；

晶界，亚晶界，小角度晶界，对称倾斜晶界，不对称倾斜晶界，扭转晶界；

大角度晶界，“重合位置点阵”模型；

晶界能，孪晶界，相界，共格相界，半共格相界，错配度，非共格相界。

点缺陷的平衡浓度：
$$C = \frac{n}{N} = A \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right)$$

螺型位错的应力场：

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

刃型位错的应力场：

$$\begin{cases} \sigma_{xx} = -D \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\ \sigma_{yy} = D \frac{y(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\ \sigma_{zz} = \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \\ \tau_{xy} = \tau_{yx} = D \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\ \tau_{xz} = \tau_{zx} = \tau_{yz} = \tau_{zy} = 0 \end{cases} \quad \text{式中 } D = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)}$$

位错的应变能：
$$E_e = \frac{Gb^2}{4\pi k} \ln \frac{R}{r_0} \quad \text{式中 } K = \frac{1-\nu}{1-\nu \cos^2 \varphi}$$

位错的线张力：

$$\begin{cases} T \approx kGb^2 \\ \tau \approx \frac{Gb}{2r} \end{cases}$$

作用于位错的力：滑移力 $F_d = \tau b$

攀移力 $F_y = -\sigma b$

两平行螺位错间径向作用力：
$$f_r = \tau_{\theta z} \cdot b_2 = \frac{Gb_1 b_2}{2\pi r}$$

两平行刃型位错间的交互作用力：

$$\begin{cases} f_x = \tau_{yx} \cdot b_2 = \frac{Gb_1 b_2}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\ f_y = -\sigma_{xx} \cdot b_2 = \frac{Gb_1 b_2}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \end{cases}$$

F-R 源开动的临界切应力：
$$\tau_c = \frac{Gb}{L}$$

扩展位错的平衡宽度：
$$d = \frac{Gb_1 \cdot b_2}{2\pi r}$$

$$D = \frac{b}{2\sin\frac{\theta}{2}} \approx \frac{b}{\theta}$$

对称倾斜晶界：

$$\text{不对称倾斜晶界：} \quad D_{\perp} = \frac{b_{\perp}}{\theta \sin \phi}, \quad D_{\parallel} = \frac{b_{\parallel}}{\theta \cos \phi}$$

$$\text{三叉晶界界面能平衡公式：} \quad \frac{r_{1-2}}{\sin \varphi_3} = \frac{r_{2-3}}{\sin \varphi_1} = \frac{r_{3-1}}{\sin \varphi_2}$$

第 4 章 固体中原子及分子的运动

物质的迁移可通过对流和扩散两种方式进行。在气体和液体中物质的迁移一般是通过对流和扩散来实现的。但在固体中不发生对流，扩散是唯一的物质迁移方式，其原子或分子由于热运动不断地从一个位置迁移到另一个位置。扩散是固体材料中的一个重要现象，诸如金属铸件的凝固及均匀化退火，冷变形金属的回复和再结晶，陶瓷或粉末冶金的烧结，材料的固态相变，高温蠕变，以及各种表面处理等等，都与扩散密切相关。要深入地了解和控制这些过程，就必须先掌握有关扩散的基本规律。研究扩散一般有两种方法：

- 1). 表象理论—根据所测量的参数描述物质传输的速率和数量等；
- 2). 原子理论—扩散过程中原子是如何迁移的。

本章主要讨论固体材料中扩散的一般规律、扩散的影响因素和扩散机制等内容。

固体材料涉及金属、陶瓷和高分子化合物三类；

金属中的原子结合是以金属键方式；

陶瓷中的原子结合主要是以离子键结合方式为主；

而高分子化合物中的原子结合方式是共价键或氢键结合，并形成长链结构，这就导致了三种类型固体中原子或分子扩散的方式不同，描述它们各自运动方式的特征也是本章的主要目的之一。

4.1 表象理论

4.1.1 菲克第一定律

当固体中存在着成分差异时，原子将从浓度高处向浓度低处扩散。如何描述原子的迁移速率，阿道夫·菲克（Adolf Fick）对此进行了研究，并在 1855 年就得出：扩散中原子的通量与质量浓度梯度成正比，即

$$J = -D \frac{d\rho}{dx}$$

该方程称为菲克第一定律或扩散第一定律。式中，J 为扩散通量，表示单位时间内通过垂直于扩散方向 x 的单位面积的扩散物质质量，其单位为 kg/(m²s)；D 为扩散系数，其单位为 m²/s；而 ρ 是扩散物质的质量浓度，其单位为 kg/m³。式中的负号表示物质的扩散方向与质量浓度梯度

图 4.1 扩散第一定律

4.2 扩散的热力学分析

菲克第一定律描述了物质从高浓度向低浓度扩散的现象，扩散的结果导致浓度梯度的减小，使成份趋于均匀。但实际上并非所有的扩散过程都是如此，物质也可能从低浓度区向高浓度区扩散，扩散的结果提高了浓度梯度。例如铝铜合金时效早期形成的富铜偏聚区，以及某些合金固溶体的调幅分解形成的溶质原子富集区等，这种扩散称为“上坡扩散”或“逆向扩散”。从热力学分析可知，扩散的驱动力并不是浓度梯度，而应是化学势梯度，由此不仅能解释通常的扩散现象，也能解释“上坡扩散”等反常现象。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。

引起上坡扩散还可能有一些情况：

- 1). 弹性应力的作用。晶体中存在弹性应力梯度时，它促使较大半径的原子跑向点阵伸长部分，较小半径原子跑向受压部分，造成固溶体中溶质原子的不均匀分布。
- 2). 晶界的内吸附。晶界能量比晶内高，原子规则排列较晶内差，如果溶质原子位于晶界上可降低体系总能量，它们会优先向晶界扩散，富集于晶界上，此时溶质在晶界上的浓度就高于在晶内的浓度。
- 3). 大的电场或温度场也促使晶体中原子按一定方向扩散，造成扩散原子的不均匀性。

4.3 扩散的原子理论

4.3.1 扩散机制

在晶体中，原子在其平衡位置作热振动，并会从一个平衡位置跳到另一个平衡位置，即发生扩散，一些可能的扩散机制总结在图 4.8 中。

1. 交换机制

相邻原子的直接交换机制如图 4.2 中 a 所示，即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。

2. 间隙机制

在间隙扩散机制中（如图 4.2 中 d 所示），原子从一个晶格中间隙位置迁移到另一个间隙位置。

3. 空位机制

晶体中存在着空位。这些空位的存在使原子迁移更容易，故大多数情况下，原子扩散是借助空位机制，如图 4.2 中 c 所示。

4. 晶界扩散及表面扩散

对于多晶材料，扩散物质可沿三种不同路径进行，即晶体内扩散（或称体扩散），晶界扩散和样品自由表面扩散，并分别用 D_L 和 D_B 和 D_S 表示三者的扩散系数。

4.3.2 原子跳跃和扩散系数

1. 原子跳跃频率

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。

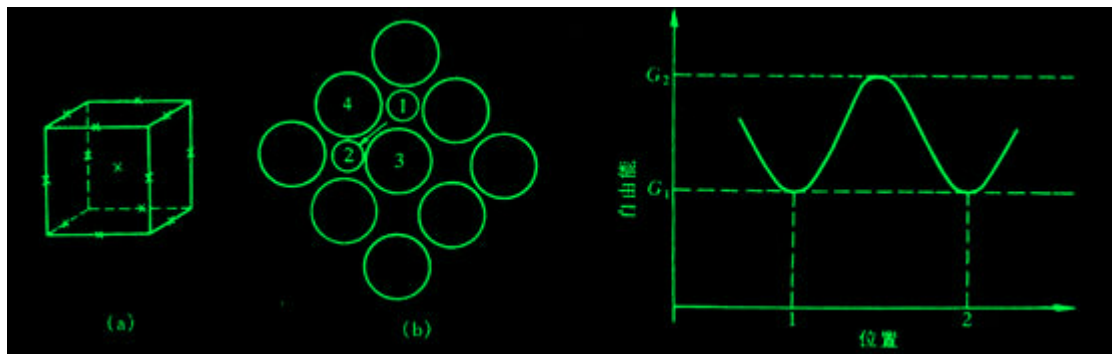


图 4.3 面心立方结构的八面体间隙及 (100) 晶面

图 4.4 原子的自由能与其位置的关系

图 4.11 (a) 为面心立方结构的八面体间隙中心位置，图 4.11 (b) 为面心立方结构 (100) 晶面上的原子排列。图中 1 代表间隙原子的原来位置，2 代表跳跃后的位置。在跳跃时，必须把原子 3 与原子 4 或这个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，这部分畸变就构成间隙原子跳跃的阻力，这就是间隙原子跳跃时所必须克服的能垒。

如图 4.12 所示，间隙原子从位置 1 跳到位置 2 的能垒 $\Delta G = G_2 - G_1$ ，因此只有那些自由能超过 G_2 的原子才能发生跳跃。

2. 扩散系数

对于间隙型扩散，设原子的振动频率为 ν ，溶质原子最邻近的间隙位置数为 z （即间隙配位数），则 G 应是 ν ， z ，以及具有跳跃条件的原子分数 $e^{DG/kT}$ 的乘积，即

$$\Gamma = \nu z \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right)$$

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta U}{kT}\right) = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{kT}\right)$$

式中 D_0 称为扩散常数； D_U 是间隙扩散时溶质原子跳跃所需额外的热力学内能，该迁移能等于间隙原子的扩散激活能 Q 。

上述式的扩散系数都遵循阿累尼乌斯（Arrhenius）方程：

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

式中， R 为气体常数，其值为 $8.314\text{J}/(\text{mol K})$ ； Q 代表每摩尔原子的激活能， T 为绝对温度。由此表明，不同扩散机制的扩散系数表达形式相同，但 D_0 和 Q 值不同。

4.4 扩散激活能

当晶体中的原子以不同方式扩散，所需的扩散激活能 Q 值是不同的。在间隙扩散机制中， $Q = \Delta U$ ；在空位扩散机制中， $Q = \Delta U + \Delta U_V$ 。除此外，还有晶界扩散、表面扩散、位错扩散，它们的扩散激活能是各不相同的，因此，求出某种条件的扩散激活能，对于了解扩散的机制是非常重要的。

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{RT}$$

4.5 无规则行走与扩散距离

如果扩散原子是直线运动，那么原子行走的距离应与时间成正比，但前述的计算表明，其与时间的平方根成正比，由此推断扩散原子的行走很可能像花粉在水面上的布朗运动那样，原子可向各个方向随机地跳跃，是一种无规则行走（random walk）。

因为原子的跃迁是随机的，每次跃迁的方向与前次跃迁方向无关，对任一矢量方向的跃迁都具有相同的频率，则可得

$$\sqrt{R^2} = \sqrt{n} \cdot r$$

本章重点复习

内容提要：固体中原子或分子的迁移称为扩散。扩散是固体中物质迁移的唯一方式。研究扩散一般涉及两个方面：扩散的宏观规律——表象理论；扩散的微观机制——原子理论。

$$\frac{d\rho}{dx}$$

菲克第一定律描述了原子扩散通量（ J ）与浓度梯度（ $\frac{d\rho}{dx}$ ）之间的关系，即扩散通量与浓度梯度成正比，并且扩散方向与浓度梯度方向相反。菲克第一定律描述了一种扩散物质的质量浓度不随时间变化的稳态过程，因而不能描述大多实际情况的非稳态扩散。因此，在引入质量守恒定律后，由菲克第一定律导出了可应用于非稳态过程的第二定律。根据不同扩散问题的初始条件和边界条件，由菲克第二定律可求解出扩散物质随时间和位置的变化规律。置换固溶体中的原子扩散与间隙固溶体的原子扩散不同，它不仅涉及到溶质原子的扩散，也涉及到溶剂原子的扩散。溶质原子和溶剂原子的扩散速率不同导致了柯肯达耳效应。在置换固溶体中的原子扩散通量可具有菲克第一定律的形式，但扩散系数是互扩散系数，它与两种原子的本征扩散系数相关。

从菲克第一定律看，扩散的驱动力是浓度梯度，即物质从高浓度向低浓度扩散，扩散的结果导致浓度梯度的减小，直至成分均匀，扩散停止。但实际上，在某些情况下的扩散，物质出现从低浓度向高浓度扩散的“上坡扩散”或“逆向扩散”的现象。扩

$$\frac{\partial u}{\partial x}$$

散的热力学分析表明，扩散的驱动力是化学势梯度 $\frac{\partial u}{\partial x}$ ，而不是浓度梯度，由此不仅能解释正常的“下坡扩散”现象。也能解释“上坡扩散”的反常现象。

在描述原子迁移的扩散机制中，最重要的是间隙机制和空位机制。间隙固溶体中原子扩散仅涉及到原子迁移能，而置换固溶体中原子的扩散机制不仅需要迁移能而且还需要空位形成能，因此导致间隙原子扩散速率比置换固溶体中的原子扩散速率高得多。扩散系数（或称扩散速率）是描述物质扩散难易程度得重要参量。扩散系数与扩散激活能有关。其遵循阿累尼乌斯方程。因此，

物质的扩散能力也可用扩散激活能的大小来表征。

实验表明，原子扩散的距离与时间的平方根成正比，而不是时间成正比，由此推断原子的扩散是一种无规则行走。由原子无

规则行走的理论推导出的扩散距离 ($\sqrt{\bar{R}_n^2}$) 与扩散时间 t 的平方根成正比，其与扩散方程的推导结果一致，表明原子的扩散确实是一种无规则行走，实际测出的扩散距离是大量原子无规曲折行走的综合效果。

为了更好地应用扩散和控制扩散，了解影响扩散的因素是重要的。在影响扩散的诸多因素（如温度，固溶体类型，晶体结构，晶体缺陷，化学成分，应力等）中，温度是影响扩散的最重要因素。

出现相变的扩散称为相变扩散和反应扩散。由反应扩散所形成的相可参考平衡相图进行分析。实验结果表明，在二元合金反应扩散的渗层组织中不存在两相混合区，只有孤立的单相区存在，而且在它们的相界面上的浓度是突变的，它对应于相图中每个相在一定温度下的极限溶解度，不存在两相混合区的原因可用相平衡的热力学来解释。

在金属和合金中，原子结合是以金属键方式结合，因此扩散原子可以跃迁进入邻近的任何空位和间隙位置。陶瓷中的原子结合以离子键结合方式为主，在离子晶体中扩散离子只能进入具有同电荷的位置。在离子晶体中缺陷的产生是以保持电荷中性为条件，因此需要形成不同电荷的两种缺陷，如一个阳离子空位和一个阴离子空位，这种缺陷组合称为肖脱基型空位；或者形成自间隙离子，由此形成的阳离子（阴离子）空位的电荷可通过形成间隙阳离子（间隙阴离子）来补偿，这样的缺陷组合称为费兰克尔型空位。当化合物中的离子化合价发生变化，或在化合物中掺杂离子的化合价不同于化合物中的离子，为了保持电荷中性，就会出现阳离子空位或阴离子空位。

由于离子晶体的电导率与离子的扩散系数相关，因此通过测定不同温度下的电导率，就可计算出不同温度下的扩散系数，由此可进一步获得离子扩散的激活能。

高分子化合物（又称聚合物）的基本结构单元是链节，链节之间联结是通过原子以共价键或氢键结合，由此形成长链结构。高分子化合物的力学行为是由分子链运动的难易程度所决定的。高分子的主链很长，通常是卷曲的，而不是伸直的。在外界影响下，分子链从卷曲变为伸直是通过分子运动来实现的，分子链的运动起因于主链中单键的内旋转。由单键内旋转导致分子在空间的不同形态（组态）称为构象。基于单键内旋转不可能是完全自由的，即不能把链节视为分子链中的独立运动的基本单元，故需要引入“链段”的重要概念。链段的长度 L_p 取决于不同构象的能垒差 $(\Delta\epsilon)$ 。当 $(\Delta\epsilon) \rightarrow 0$ （内旋转完全自由）， L_p 等于链节长度 l ，表示高分子的柔韧性最好；当 $(\Delta\epsilon) \rightarrow \infty$ ， L_p 等于整个分子链节长度 L (nl)，此时分子链为刚性，无柔韧性。因此，可视链段为高分子链的独立运动的基本单元，即每个链段的运动是各不相关，完全独立的，并可用链段长度的大小表征高分子链的可动性和柔韧性。

高分子的分子运动可分为两种尺寸的运动单元，即大尺寸单元——高分子链，小尺寸单元——链段或链段以下的单元（包括键角和键长的变化，侧基运动等）。高分子在不同条件下的力学行为取决于该条件不同运动单元的激活程度。

对于线型非晶态高分子，在玻璃化转变温度 T_g 以下，呈现玻璃态，其原因是热能只激活比链段更小的运动单元，如链节，侧基等。而当温度高于 T_g 而小于粘流温度 T_f 时，热能只激活链段及链段以下的单元的运动，而呈现高弹态。但此时热能尚不能激活高分子链整体运动，故不能产生分子链间的相对滑动。只有当温度高于 T_f 温度，整个分子链质心出现相对位移，而呈现出粘流态。对于体型非晶态高分子，由于它是一种立体网状交联结构，分子链不能产生相对质心运动，因此它不能呈现粘流态，只能出现玻璃态和高弹态，并且随着交联密度的增大，可能不出现高弹态。完全结晶的高分子是不存在的，都会有相当部分的非晶区。非完全晶态高分子的力学状态中出现皮革态，它是由晶区和非晶区不同的力学特性的综合结果。

重点与难点

1. 菲克第一定律的含义和各参数的量纲。
2. 能根据一些较简单的扩散问题中的初始条件和边界条件。运用菲克第二定律求解。
3. 柯肯达耳效应的起因，以及标记面漂移方向与扩散偶中两组元扩散系数大小的关系。
4. 互扩散系数的图解方法。
5. “下坡扩散”和“上坡扩散”的热力学因子判别条件。
6. 扩散的几种机制，着重是间隙机制和空位机制。

7. 间隙原子扩散比置换原子扩散容易的原因。
8. 计算和求解扩散系数及扩散激活能的方法。
9. 无规则行走的，扩散距离与步长的关系。
10. 影响扩散的主要因素。
11. 反应扩散的特点和能应用相图确定反应扩散出现相类型。
12. 运用电荷中性原理确定不同情况下出现的缺陷类型。
13. 高分子链柔韧性的表征及其结构影响因素。
14. 线型非晶高分子、结晶高分子和非完全结晶高分子力学状态的差异和起因。

重要概念与名词：

质量浓度，密度，扩散，自扩散，互扩散，间隙扩散，空位扩散，下坡扩散，上坡扩散，稳态扩散，非稳态扩散，扩散系数，互扩散系数，扩散通量，柯肯达尔效应，体扩散，表面扩散，晶界扩散，肖脱基型空位，弗兰克尔型空位，链节，链段，分子链，柔顺性，玻璃态，高弹态，粘流态，皮革态

$$1. \quad J = -D \frac{d\rho}{dx}$$

$$2. \quad \rho(x, t) = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2} + \frac{\rho_1 - \rho_2}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

$$3. \quad \frac{\rho_s - \rho(x, t)}{\rho_s - \rho_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

$$4. \quad x = A\sqrt{Dt}$$

$$5. \quad \tilde{D} = D_1 x_2 + D_2 x_1$$

$$6. \quad D(\rho_1) = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{d\rho} \right)_{\rho=\rho_1} \times \int_0^{\rho_1} x d\rho$$

$$7. \quad D = kTB_i \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln x_i} \right)$$

$$8. \quad D = pd^2\Gamma$$

$$9. \quad D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

$$10. \quad \sqrt{R_n^2} = \sqrt{nr}$$

$$11. \quad l_p = l \exp\left(\frac{\Delta \varepsilon}{kT}\right)$$

第 5 章 材料的形变和再结晶

材料在加工制备过程中或是制成零部件后的工作运行中都要受到外力的作用。材料受力后要发生变形，外力较小时产生弹性变形；外力较大时产生塑性变形，而当外力过大时就会发生断裂。图 5.1 为低碳钢在单向拉伸时的应力—应变曲线。

研究材料的变形规律及其微观机制，分析了解各种内外因素对变形的影响，以及研究讨论冷变形材料在回复再结晶过程中组织、结构和性能的变化规律，具有十分重要的理论和实际意义

5.1 弹性和粘弹性

5.1.1 弹性变形的本质

弹性变形是指外力去除后能够完全恢复的那部分变形，可从原子间结合力的角度来了解它的物理本质。

原子处于平衡位置时，其原子间距为 r_0 ，位能 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，原子都会恢复其原来的平衡位置，所产生的变形便完全消失，这就是弹性变形。

5.1.2 弹性变形的特征和弹性模量

弹性变形的主要特征是：

(1)理想的弹性变形是可逆变形，加载时变形，卸载时变形消失并恢复原状。

(2)金属、陶瓷和部分高分子材料不论是加载或卸载时，只要在弹性变形范围内，其应力与应变之间都保持单值线性函数关系，即服从虎克（Hooke）定律：

在正应力下， $s = Ee$ ，

在切应力下， $t = Gg$ ，

式中， s ， t 分别为正应力和切应力； e ， g 分别为正应变和切应变； E ， G 分别为弹性模量（杨氏模量）和切变模量。

弹性模量与切变弹性模量之间的关系为：

$$G = \frac{E}{2(1-\nu)}$$

式中， ν 为材料泊松比，表示侧向收缩能力。一般金属材料的泊松比在 0.25~0.35 之间，高分子材料则相对较大些。

弹性模量代表着使原子离开平衡位置的难易程度，是表征晶体中原子间结合力强弱的物理量。金刚石一类的共价键晶体由于其原子间结合力很大，故其弹性模量很高；金属和离子晶体的则相对较低；而分子键的固体如塑料、橡胶等的键合力更弱，故其弹性模量更低，通常比金属材料的低几个数量级。

(3)弹性变形量随材料的不同而异。

多数金属材料仅在低于比例极限 s_p 的应力范围内符合虎克定律，弹性变形量一般不超过 0.5%；而橡胶类高分子材料的高弹形变量则可高达 1000%，但这种变形是非线性的。

5.1.3 弹性的不完整性

多数工程上应用的材料为多晶体甚至为非晶态或者是两者皆有的物质，其内部存在各种类型的缺陷，弹性变形时，可能出现加载线与卸载线不重合、应变的发展跟不上应力的变化等有别于理想弹性变形特点的现象，称之为弹性的不完整性。

弹性不完整性的现象包括包申格效应、弹性后效、弹性滞后和循环韧性等。

1. 包申格效应

材料经预先加载产生少量塑性变形（小于 4%），而后同向加载则 s_e 升高，反向加载则 s_e 下降。此现象称之为包申格效应。它是多晶体金属材料的普遍现象。

2. 弹性后效

一些实际晶体，在加载或卸载时，应变不是瞬时达到其平衡值，而是通过一种弛豫过程来完成其变化的。这种在弹性极限 s_e 范围内，应变滞后于外加应力，并和时间有关的现象称为弹性后效或滞弹性。

3. 弹性滞后

由于应变落后于应力，在 $s-e$ 曲线上使加载线与卸载线不重合而形成一封闭回线，称之为弹性滞后。

图 5.2 弹性滞后曲线(点击查看)

弹性滞后表明加载时消耗于材料的变形功大于卸载时材料恢复所释放的变形功，多余的部分被材料内部所消耗，称之为内耗，其大小即用弹性滞后环面积度量。

5.1.4 粘弹性

变形形式除了弹性变形、塑性变形外还有一种粘性流动。所谓粘性流动是指非晶态固体和液体在很小外力作用下便会发生没有确定形状的流变，并且在外力去除后，形变不能回复。

纯粘性流动服从牛顿粘性流动定律：

$$\sigma = \eta \frac{ds}{dt}$$

式中 s 为应力； \dot{s} 为应变速率； η 称为粘度系数，反映了流体的内摩擦力，即流体流动的难易程度，其单位为 $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

一些非晶体，有时甚至多晶体，在比较小的应力时可以同时表现出弹性和粘性，这就是粘弹性现象。

粘弹性变形的特点是应变落后于应力。当加上周期应力时，应力—应变曲线就成一回线，所包含的面积即为应力循环一周所损耗的能量，即内耗。

5.2 晶体的塑性变形

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。

5.2.1 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 $(0001)13 = 3$ 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，该滑移系才可以首先发生滑移，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。

图 5.1 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，如图 5.2。

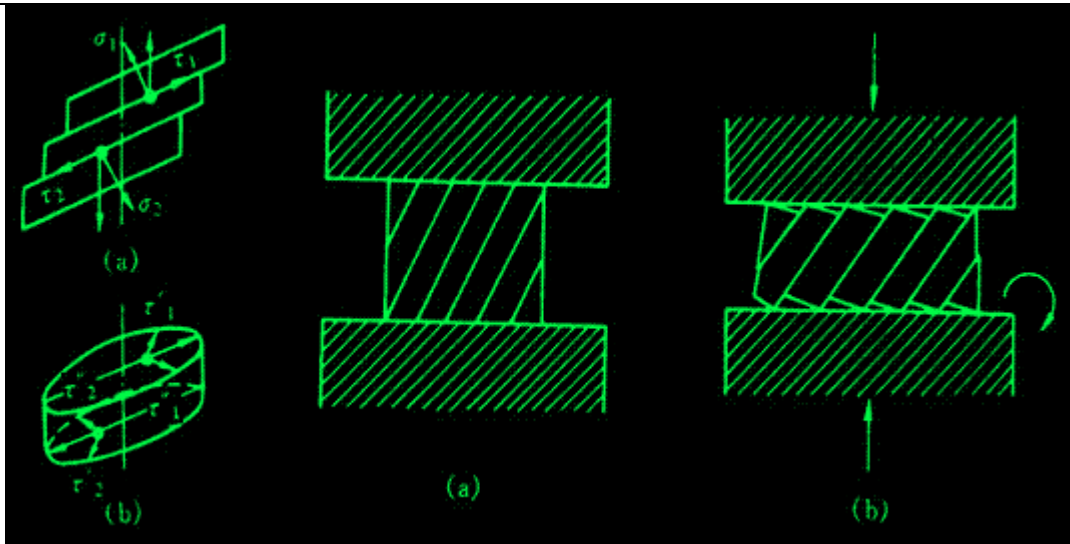


图 5.1 单轴拉伸时晶体转动的力偶作用 图 5.2 晶体受压时的晶面转动(a)压缩前(b)压缩后

e. 多系滑移 对于具有多组滑移系的晶体，滑移首先在取向最有利的滑移系（其分切应力最大）中进行，但由于变形时晶面转动的结果，另一组滑移面上的分切应力也可能逐渐增加到足以发生滑移的临界值以上，于是晶体的滑移就可能在两组或更多的滑移面上同时进行或交替地进行，从而产生多系滑移。

f. 滑移的位错机制 实际测得晶体滑移的临界分切应力值较理论计算值低 3~4 个数量级，表明晶体滑移并不是晶体的一部分相对于另一部分沿着滑移面作刚性整体位移，而是借助位错在滑移面上运动来逐步地进行的。

晶体的滑移必须在一定的外力作用下才能发生，这说明位错的运动要克服阻力。

位错运动的阻力首先来自点阵阻力。由于点阵结构的周期性，当位错沿滑移面运动时，位错中心的能量也要发生周期性的变化，如图 5.3 所示。

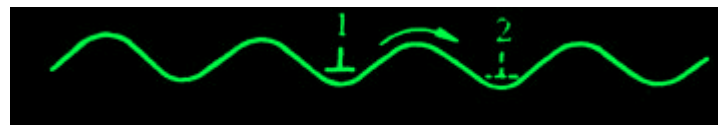


图 5.3 位错滑移时核心能量的变化

图 5.3 中 1 和 2 为等同位置，当位错处于这种平衡位置时，其能量最小，相当于处在能谷中。当位错从位置 1 移动到位置 2 时，需要越过一个势垒，这就是说位错在运动时会遇到点阵阻力。由于派尔斯（Peierls）和纳巴罗（Nabarro）首先估算了这一阻力，故又称为派-纳（P-N）力。

$\tau_{P-N} = 2G/(1-\nu)\exp(-2\pi W/b)$ 式中， b 为滑移方向上的原子间距， d 为滑移面的面间距， ν 为泊松比， $W=d/(1-\nu)$ 代表位错宽度。

由派-纳力公式可知，位错宽度越大，则派-纳力越小，这是因为位错宽度表示了位错所导致的点阵严重畸变区的范围。宽度大则位错周围的原子就能比较接近于平衡位置，点阵的弹性畸变能低，故位错移动时其他原子所作相应移动的距离较小，产生的阻力也较小。

位错运动的阻力除点阵阻力外，位错与位错的交互作用产生的阻力；运动位错交截后形成的扭折和割阶，尤其是螺型位错的割阶将对位错起钉扎作用，致使位错运动的阻力增加；位错与其他晶体缺陷如点缺陷，其他位错、晶界和第二相质点等交互作用产生的阻力，对位错运动均会产生阻力，导致晶体强化。

2. 孪生

孪生是塑性变形的另一种重要形式，它常作为滑移不易进行时的补充。

a. 孪生变形过程 当面心立方晶体在切应力作用下发生孪生变形时，晶体内局部地区的各个 (111) 晶面沿着 方向 (图 5.16a 的 AC')，产生彼此相对移动距离为 的均匀切变。这样的切变并未使晶体的点阵类型发生变化，但它却使均匀切变区中的晶体取向发生变更，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（即 方向）称为孪生方向。

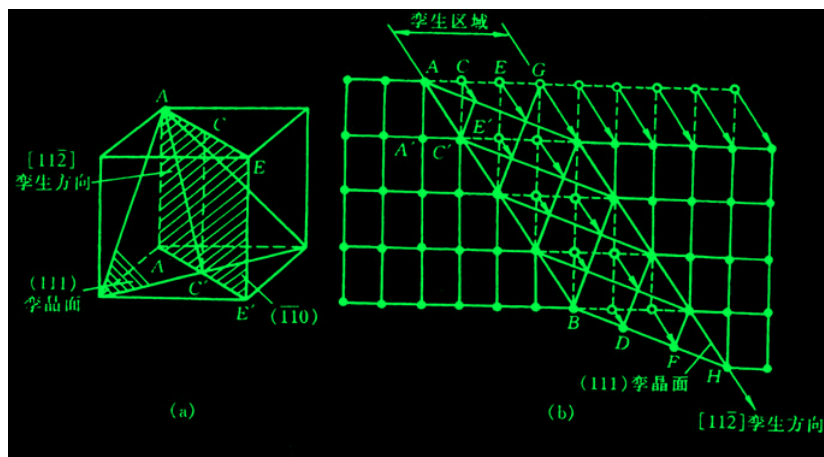


图 5.4 面心立方晶体孪生变形示意图(a)孪晶面和孪生方向(b)孪生变形时原子的移动

b. 孪生的特点

(1)孪生变形也是在切应力作用下发生的，并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)孪生是一种均匀切变，即切变区内与孪晶面平行的每一层原子面均相对于其毗邻晶面沿孪生方向位移了一定的距离，且每一层原子相对于孪生面的切变量跟它与孪生面的距离成正比。

(3)孪晶的两部分晶体形成镜面对称的位向关系。

c. 孪晶的形成 在晶体中形成孪晶的主要方式有三种：一是通过机械变形而产生的孪晶，也称为“变形孪晶”或“机械孪晶”，它的特征通常呈透镜状或片状；其二为“生长孪晶”，它包括晶体自气态（如气相沉积）、液态（液相凝固）或固体中长大时形成的孪晶；其三是变形金属在其再结晶退火过程中形成的孪晶，也称为“退火孪晶”，它往往以相互平行的孪晶面为界横贯整个晶粒，是在再结晶过程中通过堆垛层错的生长形成的。它实际上也属于生长孪晶，系从固体中生长过程中形成。

通常，对称性低、滑移系少的密排六方金属如 Cd, Zn, Mg 等往往容易出现孪生变形。

d. 孪生的位错机制 由于孪生变形时，整个孪晶区发生均匀切变，其各层晶面的相对位移是借助一个不全位错（肖克莱不全位错）运动而造成的。

3. 扭折

由于各种原因，晶体中不同部位的受力情况和形变方式可能有很大的差异，对于那些既不能进行滑移也不能进行孪生的地方，晶体将通过其他方式进行塑性变形。

为了使晶体的形状与外力相适应，当外力超过某一临界值时晶体将会产生局部弯曲，这种变形方式称为扭折，变形区域则称为扭折带。扭折变形与孪生不同，它使扭折区晶体的取向发生了不对称性的变化。扭折是一种协调性变形，它能引起应力松弛，使晶体不致断裂。

5.2.2 多晶体的塑性变形

实际使用的材料通常是由多晶体组成的。室温下，多晶体中每个晶粒变形的的基本方式与单晶体相同，但由于相邻晶粒之间取向不同，以及晶界的存在，因而多晶体的变形既需克服晶界的阻碍，又要求各晶粒的变形相互协调与配合，故多晶体的塑性变形较为复杂。

1. 晶粒取向的影响

晶粒取向对多晶体塑性变形的影响，主要表现在各晶粒变形过程中的相互制约和协调性。

当外力作用于多晶体时，由于晶体的各向异性，位向不同的各个晶体所受应力并不一致。处于有利位向的晶粒首先发生滑移，处于不利方位的晶粒却还未开始滑移。但多晶体中每个晶粒都处于其他晶粒包围之中，它的变形必然与其邻近晶粒相互协调配合，不然就难以进行变形，甚至不能保持晶粒之间的连续性，会造成空隙而导致材料的破裂。为了使多晶体中各晶粒之间的变形得到相互协调与配合，每个晶粒不只是在取向最有利的单滑移系上进行滑移，而必须在几个滑移系其中包括取向

并非有利的滑移系上进行,其形状才能相应地作各种改变。理论分析指出,多晶体塑性变形时要求每个晶粒至少能在 5 个独立的滑移系上进行滑移。可见,多晶体的塑性变形是通过各晶粒的多系滑移来保证相互间的协调,即一个多晶体是否能够塑性变形,决定于它是否具备有 5 个独立的滑移系来满足各晶粒变形时相互协调的要求。这就与晶体的结构类型有关:滑移系甚多的面心立方和体心立方晶体能满足这个条件,故它们的多晶体具有很好的塑性;相反,密排六方晶体由于滑移系少,晶粒之间的应变协调性很差,所以其多晶体的塑性变形能力可低。

2. 晶界的影响

从第 3 章得知,晶界上原子排列不规则,点阵畸变严重,何况晶界两侧的晶粒取向不同,滑移方向和滑移面彼此不一致,因此,滑移要从一个晶粒直接延续到下一个晶粒是极其困难的,在室温下晶界对滑移具有阻碍效应。

对只有 2~3 个晶粒的试样进行拉伸试验表明,在晶界处呈竹节状(见图 5.5)。

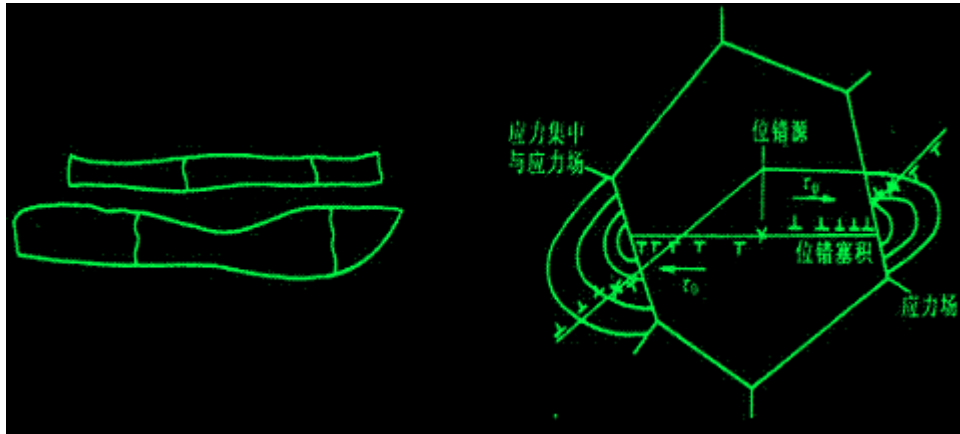


图 5.5 经拉伸后晶界处呈竹节状 图 5.6 位错在相邻晶粒中的作用示意图

多晶体试样经拉伸后,每一晶粒中的滑移带都终止在晶界附近。

如图 5.6 所示。在变形过程中位错难以通过晶界被堵塞在晶界附近。这种在晶界附近产生的位错塞积群会对晶内的位错源产生一反作用力。此反作用力随位错塞积的数目 n 而增大:

$$n = \frac{k\pi\tau_0 L}{Gb}$$

式中, τ_0 为作用于滑移面上外加分切应力; L 为位错源至晶界之距离; k 为系数,螺位错 $k=1$,刃位错 $k=1-\nu$ 。当它增大到某一数值时,可使位错源停止开动。使晶体显著强化。

因此,对多晶体而言,外加应力必须大至足以激发大量晶粒中的位错源动作,产生滑移,才能觉察到宏观的塑性变形。

由于晶界数量直接决定于晶粒的大小,因此,晶界对多晶体起始塑变抗力的影响可通过晶粒大小直接体现。实践证明,多晶体的强度随其晶粒细化而提高。多晶体的屈服强度 σ_s 与晶粒平均直径 d 的关系可用著名的霍尔—佩奇 (Hall-Petch) 公式表示:

$$\sigma_s = \sigma_0 + Kd^{-\frac{1}{2}}$$

式中, σ_0 反映晶内对变形的阻力,相当于极大单晶的屈服强度; K 反映晶界对变形的影响系数,与晶界结构有关。

进一步实验证明,霍尔—佩奇公式适用性甚广。因此,一般在室温使用的结构材料都希望获得细小而均匀的晶粒。因为细晶粒不仅使材料具有较高的强度、硬度,而且也使它具有良好的塑性和韧性,即具有良好的综合力学性能。

但是,当变形温度高于 $0.5T_m$ (熔点) 以上时,由于原子活动能力的增大,以及原子沿晶界的扩散速率加快,使高温下的晶界具有一定的粘滞性特点,它对变形的阻力大为减弱,即使施加很小的应力,只要作用时间足够长,也会发生晶粒沿晶界的相对滑动,成为多晶体在高温时一种重要的变形方式。此外,在高温时,多晶体特别是细晶粒的多晶体还可能出现另一种称为扩散性蠕变的变形机制,这个过程与空位的扩散有关。

据此,在多晶体材料中往往存在一“等强温度 T_e ”,低于 T_e 时,晶界强度高于晶粒内部的;高于 T_e 时则得到相反的结果(见图 5.27)。

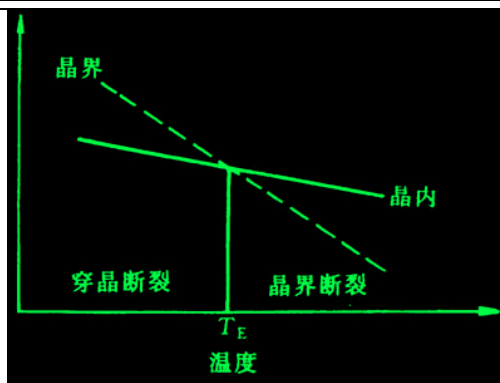


图 5.7 等温强度示意图

5.3 回复和再结晶

经塑性变形的材料具有自发恢复到变形前低自由能状态的趋势。当冷变形金属加热时会发生回复、再结晶和晶粒长大等过程。了解这些过程的发生和发展规律，对于改善和控制金属材料的组织和性能具有重要的意义。

5.3.1 冷变形金属在加热时的组织与性能变化

冷变形后材料经重新加热进行退火之后，其组织和性能会发生变化。观察在不同加热温度下变化的特点可将退火过程分为回复、再结晶和晶粒长大三个阶段。回复是指新的无畸变晶粒出现之前所产生的亚结构和性能变化的阶段；再结晶是指出现无畸变的等轴新晶粒逐步取代变形晶粒的过程；晶粒长大是指再结晶结束之后晶粒的继续长大。

图 5.5 为冷变形金属在退火过程中显微组织的变化。由图可见，在回复阶段，由于不发生大角度晶界的迁移，所以晶粒的形状和大小与变形态的相同，仍保持着纤维状或扁平状，从光学显微组织上几乎看不出变化。在再结晶阶段，首先是在畸变度大的区域产生新的无畸变晶粒的核心，然后逐渐消耗周围的变形基体而长大，直到形变组织完全改组为新的、无畸变的细等轴晶粒为止。最后，在晶界表面能的驱动下，新晶粒互相吞食而长大，从而得到一个在该条件下较为稳定的尺寸，称为晶粒长大阶段。

图 5.6 展示了冷变形金属在退火过程中的性能和能量变化。

(1) 强度与硬度：回复阶段的硬度变化很小，约占总变化的 $1/5$ ，而再结晶阶段则下降较多。可以推断，强度具有与硬度相似的变化规律。上述情况主要与金属中的位错机制有关，即回复阶段时，变形金属仍保持很高的位错密度，而发生再结晶后，则由于位错密度显著降低，故强度与硬度明显下降。

(2) 电阻：变形金属的电阻在回复阶段已表现明显的下降趋势。因为电阻率与晶体点阵中的点缺陷（如空位、间隙原子等）密切相关。点缺陷所引起的点阵畸变会使传导电子产生散射，提高电阻率。它的散射作用比位错所引起的更为强烈。因此，在回复阶段电阻率的明显下降就标志着在此阶段点缺陷浓度有明显的减小。

(3) 内应力：在回复阶段，大部或全部的宏观内应力可以消除，而微观内应力则只有通过再结晶方可全部消除。

(4) 亚晶粒尺寸：在回复的前期，亚晶粒尺寸变化不大，但在后期，尤其在接近再结晶时，亚晶粒尺寸就显著增大。

(5) 密度：变形金属的密度在再结晶阶段发生急剧增高，显然除与前期点缺陷数目减小有关外，主要是在再结晶阶段中位错密度显著降低所致。

(6) 储能的释放：当冷变形金属加热到足以引起应力松弛的温度时，储能就被释放出来。回复阶段时各材料释放的储存能量均较小，再结晶晶粒出现的温度对应于储能释放曲线的高峰处。

5.3.2 回复

1. 回复动力学

回复是冷变形金属在退火时发生组织性能变化的早期阶段。

回复特征通常可用一级反应方程来表达：

$$\frac{dx}{dt} = -cx$$

式中, t 为恒温下的加热时间; x 为冷变形导致的性能增量经加热后的残留分数; c 为与材料和温度有关的比例常数, c 值与温度的关系具有典型的热激活过程的特点, 可由著名的阿累尼乌斯 (Arrhenius) 方程来描述:

$$c = c_0 e^{-Q/RT}$$

式中, Q 为激活能; R 为气体常数; T 为绝对温度; c_0 为比例常数。回复方程式:

$$\ln t = A + \frac{Q}{RT}$$

式中, A 为常数。作 $\ln t - 1/T$ 图, 如为直线, 则由直线斜率可求得回复过程的激活能。

2. 回复机制

- a. 低温回复 低温时, 回复主要与点缺陷的迁移有关。
- b. 中温回复 加热温度稍高时, 会发生位错运动和重新分布小回复的机制主要与位错的滑移有关。
- c. 高温回复 高温 ($\sim 0.3T_m$) 时, 刃型位错可获得足够能量产生攀移。通过攀移使同一滑移面上异号位错相消, 位错密度下降, 位错重排成较稳定的组态, 构成亚晶界, 形成回复后的亚晶结构。

从上述回复机制可以理解, 回复过程中电阻率的明显下降主要是由于过量空位的减少和位错应变能的降低; 内应力的降低主要是由于晶体内弹性应变的基本消除; 硬度及强度下降不多则是由于位错密度下降不多, 亚晶还较细小之故。

5.3.3 再结晶

再结晶的驱动力是变形金属经回复后未被释放的储存能 (相当于变形总储能的 90%)。通过再结晶退火可以消除冷加工的影响, 故在实际生产中起着重要作用。

1. 再结晶过程

再结晶是一种形核和长大过程, 即通过在变形组织的基体上产生新的无畸变再结晶晶核, 并通过逐渐长大形成等轴晶粒, 从而取代全部变形组织的过程。

a. 形核

(1) 晶界弓出形核。对于变形程度较小 (一般小于 20%) 的金属, 其再结晶核心多以晶界弓出方式形成, 即应变诱导晶界移动或称为凸出形核机制。

(2) 亚晶形核。此机制一般是在大的变形度下发生。借助亚晶作为再结晶的核心, 其形核机制又可分为以下两种:

①亚晶合并机制。

②亚晶迁移机制。

上述两机制都是依靠亚晶粒的粗化来发展为再结晶核心的。亚晶粒本身是在剧烈应变的基体只通过多边化形成的, 几乎无位错的低能量地区, 它通过消耗周围的高能量区长大成为再结晶的有效核心, 因此, 随着形变度的增大会产生更多的亚晶而有利于再结晶形核。这就可解释再结晶后的晶粒为什么会随着变形度的增大而变细的问题。

b. 长大 再结晶晶核形成之后, 它就借界面的移动而向周围畸变区域长大。

2. 再结晶动力学

再结晶动力学决定于形核率和长大速率 G 的大小。

和 G 不随时间而改变的情况下, 在恒温下经过 t 时间后, 已经再结晶的体积分数 j_R 可用下式表示:

$$j_R = 1 - \exp\left(-\frac{\pi M G^3 t^4}{3}\right)$$

再结晶速率和产生某一体积分数 j_R 所需的时间 t 成反比, 即 $\propto 1/t$, 故此

$$\frac{1}{t} = A' e^{-Q/RT}$$

式中 A' 为常数, Q 为再结晶的激活能; R 为气体常数, T 为绝对温度。

3. 再结晶温度及其影响因素

冷变形金属开始进行再结晶的最低温度称为再结晶温度，它可用金相法或硬度法测定，即以显微镜中出现第一颗新晶粒时的温度或以硬度下降 50% 所对应的温度，定为再结晶温度。

再结晶温度并不是一个物理常数，它不仅随材料而改变，同一材料其冷变形程度、原始晶粒度等因素也影响着再结晶温度。

a. 变形程度的影响 随着冷变形程度的增加，储能也增多，再结晶的驱动力就越大，因此再结晶温度越低，同时等温退火时的再结晶速度也越快。但当变形量增大到一定程度后，再结晶温度就基本上稳定不变了。对工业纯金属，经强烈冷变形后的最低再结晶温度 T_R/K 约等于其熔点 T_m / K 的 0.35~0.4。

b. 原始晶粒尺寸 在其他条件相同的情况下，金属的原始晶粒越细小，则变形的抗力越大，冷变形后储存的能量较高，再结晶温度则较低。

c. 微量溶质原子 微量溶质原子的存在对金属的再结晶有很大的影响。微量溶质原子存在显著提高再结晶温度的原因可能是溶质原子与位错及晶界间存在着交互作用，使溶质原子倾向于在位错及晶界处偏聚，对位错的滑移与攀移和晶界的迁移起着阻碍作用，从而不利于再结晶的形核和核的长大，阻碍再结晶过程。

d. 第二相粒子 第二相粒子的存在既可能促进基体金属的再结晶，也可能阻碍再结晶。

e. 再结晶退火工艺参数 加热速度、加热温度与保温时间等退火工艺参数，对变形金属的再结晶有着不同程度的影响。

若加热速度过于缓慢时，再结晶温度上升。

当变形程度和退火保温时间一定时，退火温度愈高，再结晶速度愈快。

4. 再结晶后的晶粒大小

由于晶粒大小对材料性能将产生重要影响，因此，调整再结晶退火参数，控制再结晶的晶粒尺寸，在生产中具有一定的实际意义。

运用约翰逊—梅厄方程，可以证明再结晶后晶粒尺寸 d 与长大速率之间存在着下列关系：

$$d = \text{常数} \cdot \left(\frac{\sigma}{N} \right)^{1/2}$$

a. 变形度的影响 冷变形程度对再结晶后晶粒大小的影响如图 5.56 所示。当变形程度很小时，晶粒尺寸即为原始晶粒的尺寸，这是因为变形量过小，造成的储能不足以驱动再结晶，所以晶粒大小没有变化。当变形程度增大到一定数值后，此时的畸变能已足以引起再结晶，但由于变形程度不大， σ/N 比值很小，因此得到特别粗大的晶粒。通常，把对应于再结晶后得到特别粗大晶粒的变形程度称为“临界变形度”，当变形量大于临界变形量之后，变形度愈大，晶粒愈细化。

b. 退火温度的影响 退火温度对刚完成再结晶时晶粒尺寸的影响比较弱。提高退火温度可使再结晶的速度显著加快，临界变形度数值变小

5.3.4 晶粒长大

再结晶结束后，材料通常得到细小等轴晶粒，若继续提高加热温度或延长加热时间，将引起晶粒进一步长大。

对晶粒长大而言，晶界移动的驱动力通常来苏总的界面能的降低。晶粒长大按其特点可分为两类：正常晶粒长大与异常晶粒长大（二次再结晶）前者表现为大多数晶粒几乎同时逐渐均匀长大；而后者则为少数晶粒突发性的不均匀长大。

5.3.5 再结晶织构与退火孪晶

1. 再结晶织构

通常具有变形组织的金属经再结晶后的新晶粒若仍具有择优取向，称为再结晶织构。

再结晶织构与原变形织构之间可存在以下三种情况：（1）与原有的织构相一致；（2）原有织构消失而代之以新的织构；（3）原有织构消失不再形成新的织构。

2. 退火孪晶

某些面心立方金属和合金如铜及铜合金，镍及镍合金和奥氏体不锈钢等冷变形后经再结晶退火后，其晶粒中会出现退火孪晶。三种典型的退火孪晶形态：A 为晶界交角处的退火孪晶；B 为贯穿晶粒的完整退火孪晶；C 为一端终止于晶内的不完整退火孪晶。孪晶带两侧互相平行的孪晶界属于共格的孪晶界，由 {111} 组成；孪晶带在晶粒内终止处的孪晶界，以及共格孪晶界的台阶处均属于非共格的孪晶界。

关于退火孪晶的形成机制，一般认为退火孪晶是在晶粒生长过程中形成的。当晶粒通过晶界移动而生长时，原子层在晶界角处（111）面上的堆垛顺序偶然错堆，就会出现一共格的孪晶界并随之而在晶界角处形成退火孪晶。

5.4 高聚物的塑性变形

高分子材料受力时，它也显示出弹性和塑性的变形行为，其总应变为

$$\varepsilon = \varepsilon_e + \varepsilon_p$$

弹性变形 ε_e 由两种机制组成，即链内部键的拉伸和畸变，以及整个链段的可回复运动，聚合物的塑性变形 ε_p 是靠粘性流动而不是靠滑移产生的。

聚合物产生塑性变形的难易程度与该材料的粘度有关。如图 5.6 所示，粘度 η 可表示为

$$\eta = \frac{\tau}{\Delta v / \Delta x}$$

式中 τ 为使链滑动的切应力；而 Δx 则代表链的位移。

应力—应变试验是一种常用的研究玻璃态高分子的力学试验。从应力—应变曲线上可以获得模量、屈服强度、断裂强度和断裂伸长率等一些评价材料性能的重要的特征参数。不同高分子具有不同的应力—应变曲线。脆性高分子的应力—应变特性，在材料出现屈服之前发生断裂，是脆性断裂。在这种情况下，材料断裂前只发生很小的变形；塑性材料的应力—应变行为，在开始时是弹性形变，然后出现了一个转折点，即屈服点，最后进入塑性变形区域，材料呈现塑性行为。此时若除去应力，材料不再恢复原样，而留有永久变形。

本章重点复习

内容提要

材料在外力作用下发生变形。当外力较小时，产生弹性变形。弹性变形是可逆变形，卸载时，变形消失并恢复原状。在弹性变形范围内，其应力与应变之间保持线性函数关系，即服从虎克(Hooke)定律：

$$\sigma = E\varepsilon$$

$$\tau = G\gamma$$

式中 E 为正弹性模量， G 为切变模量。它们之间存在如下关系：

$$G = \frac{E}{2(1-\nu)}$$

弹性模量是表征晶体中原子间结合力强弱的物理量，故是组织结构不敏感参数。在工程上，弹性模量则是材料刚度的度量。

实际上，理想的弹性体是不存在的，多数工程材料弹性变形时，可能出现加载线与卸载线不重合、应变滞后于应力变化等弹性不完整性。弹性不完整性现象包括包申格效应、弹性后效、弹性滞后和循环韧性等。

对非晶体，甚至对某些多晶体，在较小的应力时，可能会出现粘弹性现象。粘弹性变形是既与时间有关，又具有可恢复的弹性变形，即具有弹性和粘性变形量方面特征。粘弹性变形是高分子材料的重要力学特性之一。

当施加的应力超过弹性极限时，材料发生塑性变形，即产生不可逆的永久变形。通过塑性变形，不但可使材料获得预期的外形尺寸，而且可使材料内部组织和性能产生变化。

单晶体塑性变形的两个基本方式为滑移和孪生。滑移和孪生都是切应变，而且只有当外加切应力分量大于晶体的临界分切应力 τ_c 时才能开始。然而，滑移是不均匀切变，孪生为均匀切变。

对于多晶体而言，要求每个晶粒至少具备由 5 个独立的滑移系才能满足各晶粒在变形过程中相互制约和协调。多晶体中，在室温下晶界的存在对滑移起阻碍作用，而且实践证明，多晶体的强度随其晶粒细化而提高，可用著名的 Hall-Petch 公式来加以描述：

$$\sigma_s = \sigma_0 + kd^{-\frac{1}{2}}$$

至于合金为单相固溶体时，由于溶质原子存在会呈现固溶强化效果，对某些材料还会出现屈服和应变时效现象；当合金为多相组织结构时，其变形还会受到第二相的影响，呈现弥散强化效果。

而陶瓷晶体，由于其结合键（离子键、共价键）的本性，再加上陶瓷晶体中的滑移系少，位错的 b 大，故其塑性变形相对金属材料要困难得多，只有以离子键为主的单晶陶瓷才能进行较大的塑性变形。对于高分子材料，其塑性变形是靠粘性流动而不是靠滑移产生的，故与材料粘度密切相关，而且受温度影响很大。

材料经塑性变形后，外力所做的功部分以储存能形式存在于材料内部，从而使系统的自由能升高，处于不稳定状态。故此，回复再结晶是材料经过冷变形后的自发趋势，加热则加快这一过程的发生。

当加热温度较低，时间较短时，发生回复。此时，主要表现为亚结构的变化和多边化过程，第一类内应力大部消除，电阻率有所下降，而对组织形态和力学性能影响不大。

当加热温度较高，时间较长时就发生再结晶现象。再结晶时，新的无畸变等轴晶将取代冷变形组织，其性能基本上回复到冷变形前的状态。

再结晶完成后继续加热时，晶粒将发生长大现象。

重点与难点

1. 弹性变形的特点和虎克定律；
2. 弹性的不完美性和粘弹性；
3. 比较塑性变形两种基本形式：滑移与孪生的异同点；
4. 滑移的临界分切应力；
5. 滑移的位错机制；
6. 多晶体塑性变形的特点；
7. 细晶强化与 Hall-Petch 公式；
8. 屈服现象与应变时效；
9. 弥散强化；
10. 加工硬化；
11. 形变织构与残余应力；
12. 回复动力学与回复机制；
13. 再结晶形核机制；
14. 再结晶动力学；
15. 再结晶温度及其影响因素；
16. 影响再结晶晶粒大小的因素；
17. 晶粒的正常长大及其影响因素；
18. 一次与二次再结晶以及静态再结晶的区别；
19. 无机非金属材料塑性变形的特点；
20. 高聚物塑性变形的特点。

重要概念与名词

弹性变形，弹性模量，包申格效应，弹性后效，弹性滞后，粘弹性；

塑性变形，滑移，滑移系，滑移带，滑移线，交滑移，双交滑移；

临界分切应力，施密特因子，软取向，硬取向，派-纳力；

孪生，孪晶面，孪生方向，孪晶，扭折；

固溶强化，屈服现象，应变时效，加工硬化，弥散强化；

形变织构，丝织构，板织构，残余应力，点阵畸变，带状组织，流线；

回复，再结晶，晶粒长大，二次再结晶，冷加工，热加工，动态再结晶；

储存能, 多边化, 回复激活能, 再结晶激活能, 再结晶温度;

弓出形核, 临界变形量, 再结晶组织, 退火孪晶;

虎克定律: $\sigma = E\varepsilon$

$$\tau = Gr$$

华裔的临界分切应力: $\tau_c = \sigma_s \cos\phi \cos\lambda$

Peierls-Nabarro 力:
$$\tau_{P-N} = \frac{2G}{1-\nu} \exp\left[-\frac{2\pi d}{(1-\nu)b}\right] = \frac{2G}{1-\nu} \exp\left[-\frac{2\pi w}{b}\right]$$

Hall-Petch 公式:
$$\sigma_s = \sigma_0 - Kd^{\frac{1}{2}}$$

弥散强化关系式:
$$\tau = \frac{Gb}{\lambda}$$

聚合型合金强化关系式:
$$\overline{\sigma_s} = \varphi_1\sigma_1 + \varphi_2\sigma_2$$

加工硬化关系式:
$$\tau = \tau_0 + 2Gb\rho^{\frac{1}{2}}$$

回复动力学:
$$\ln t = A + \frac{Q}{RT}$$

再结晶动力学:
$$\ln \frac{1}{t} = \ln A' - \frac{Q}{RT}$$

在洁净的极限平均晶粒直径:
$$\overline{D_{\lim}} = \frac{4r}{3\phi}$$

再结晶晶粒大小与温度之间的关系:
$$\overline{D_t^2} - \overline{D_0^2} = k_2 e^{-Q_n/RT} \cdot t$$

第 6 章 单组元相图及纯晶体凝固

由一种元素或化合物构成的晶体称为单组元晶体或纯晶体, 该体系称为单元系。对于纯晶体材料而言, 随着温度和压力的变化, 材料的组成相随之而变化。从一种相到另一种相的转变称为相变, 由液相至固相的转变称为凝固, 如果凝固后的固体是晶体, 则又可称之为结晶。而由不同固相之间的转变称为固态相变, 这些相变的规律可借助相图直观简明地表示出来。单元系相图表示了热力学平衡条件下所存在的相与温度和压力之间的对应关系, 理解这些关系有助于预测材料的性能。本章将从相平衡的热力学条件出发来理解相图中相平衡的变化规律。在这基础上, 进一步讨论纯晶体的凝固热力学和动力学问题, 以及内外因素对晶体生长形态的影响, 鉴于单组元高分子(均聚物)的某些特殊性, 本章专列一节“高分子的结晶特征”。

6.1 单元系相变的热力学及相平衡

6.1.1 相平衡条件和相律

组成一个体系的基本单元, 例如单质(元素)和化合物, 称为组元。体系中具有相同物理与化学性质的, 且与其他部分以界面分开的均匀部分称为相。通常把具有 n 个组元都是独立的体系称为 n 元系, 组元数为一的体系称为单元系。

处于平衡状态下的多相(P 个相)体系, 每个组元(共有 C 个组元)在各相中的化学势都必须彼此相等。处于平衡状态的多元系中可能存在的相数将有一定的限制。这种限制可用吉布斯相律表示之:

$$f = C - P + 2$$

式中, f 为体系的自由度数, 它是指不影响体系平衡状态的独立可变参数 (如温度、压力、浓度等) 的数目; C 为体系的组元数; P 为相数。

对于不含气相的凝聚体系, 压力在通常范围的变化对平衡的影响极小, 一般可认为是常量。因此相律可写成下列形式:

$$f = C + P + 1$$

相律给出了平衡状态下体系中存在的相数与组元数及温度、压力之间的关系, 对分析和研究相图有重要的指导作用。

6.1.2 单元系相图

单元系相图是通过几何图形描述由单一组元构成的体系在不同温度和压力条件下所可能存在的相及多相的平衡。现以水为例说明单元系相图的表示和测定方法。

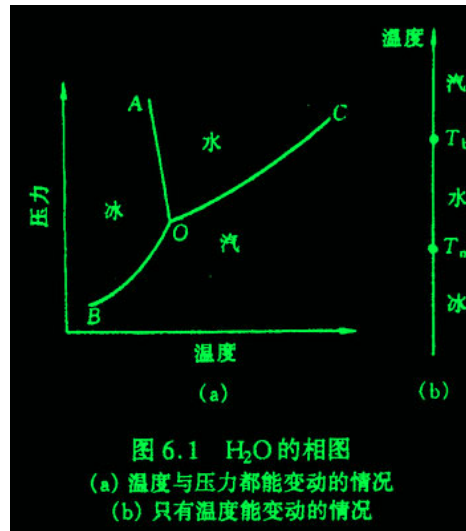


图 6.1 H₂O 的相图

水可以以气态 (水气)、液态 (水) 和固态 (冰) 的形式存在。绘制水的相图, 首先在不同温度和压力条件下, 测出水-汽、冰-汽和水-冰两相平衡时相应的温度和压力, 然后, 通常以温度为横坐标, 压力为纵坐标作图。把每一个数据都在图上标出一个点, 再将这些点连接起来, 得到如图 6.1 (a) 所示的 H₂O 相图。根据相律

$$f = C + P + 2 = 3 - P$$

由于 $f \geq 0$, 所以 $P \leq 3$, 故在温度和压力这两个外界条件变化下, 单元系中最多只能有三相平衡。OA, OB 和 OC 3 条曲线交于 O 点, 它是汽、水、冰三相平衡点。根据相律, 此时 $f=0$, 因此要保此三相共存, 温度和压力都不能变动。

如果外界压力保持恒定 (例如一个标准大气压), 那么单元系相图只要一个温度轴来表示, 如水的情况见图 6.1 (b)。根据相律, 在汽、水、冰的各单相区内 ($f=1$), 温度可在一定范围内变动。在熔点和沸点处, 两相共存, $f=0$, 故温度不能变动, 即相变为恒温过程。

在单元系中, 除了可以出现气、液、固三相之间的转变外, 某些物质还可能出现固态中的同素异构转变。

除了某些纯金属, 如铁等具有同素异构转变之外, 在某些化合物中也有类似的转变, 称为同分异构转变或多晶型转变。

6.2 纯晶体的凝固

6.2.1 液态结构

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如 Sb, Bi, Ga, Ge 等, 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。

6.2.2 晶体凝固的热力学条件

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。

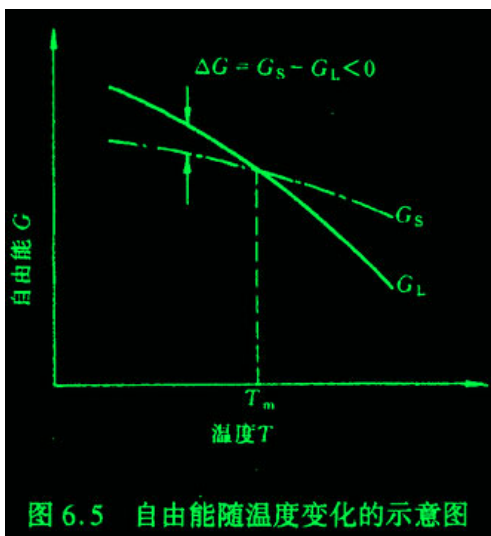


图 6.2 自由能随温度变化的示意图

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 。

在一定温度下，从一相转变为另一相的自由能变化为

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

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。

本章重点复习

内容提要：

由一种元素或化合物构成的晶体称为单组元晶体或纯晶体，该体系称为单元系。单组元的高分子称为均聚物。某组元由液相至固相的转变称为凝固。如果凝固后的固体是晶体，则凝固又称为结晶。某种元素从一种晶体结构转变为另一种晶体结构的固态相变称为同素异构转变；而某种化合物经历上述的固态相变称为同分异构转变或多晶型转变。对于某种元素或化合物，随着温度和压力的变化，在热力学平衡条件下，其组成相的变化规律可由该元素或化合物的平衡相图表示。根据多元系相平衡条件可导出相律，相律给出了平衡状态下体系中存在的相数与组元数、温度、压力之间的关系，对分析和研究相图有重要的指导作用。根据相律可知，单元系最多只能有三相平衡。单元系相图中的曲线（相界线）表示了两相平衡时的温度所对应的压力，两者的定量关系可由克劳修斯——克拉珀龙方程所决定。值得注意的是，多数晶体由液相变为固相或者高温相变为低温固相时，是放热和收缩的，因

此相界线的斜率为正，但也有少数晶体是放热但膨胀的，因此相界线的斜率为负。对于固态中的同素（分）异构转变，由于体积变化很小，所以固相线通常几乎是垂直的。

相图是描述热力学平衡条件下相之间的转变图，但有些化合物相之间达到平衡需要很长的时间，稳定相形成速度甚慢，因而会在稳定相形成之前，先形成自由能较稳定相高的亚稳相，这称为奥斯特瓦尔德阶段。

理论表明：研究纯晶体的凝固，首先必须了解晶体凝固的热力学条件。在恒压条件下，晶体凝固的热力学条件是需要过冷度，即实际凝固温度应低于熔点 T_m 。晶体的凝固经历了形核与长大两个过程。形核又分为均匀形核与非均匀（异质）形核。对于均匀形核，当过冷液体中出现晶胚时，一方面，体系的体积自由能下降，这是结晶的驱动力；另一方面，由于晶胚构成新的表面而增强了表面自由能，这成为结晶的阻力。在液-固相变中，晶胚形成时的体积应变能可在液体中完全释放掉，故在凝固中可不考虑这项阻力。综合驱动力和阻力的作用，可导出晶核的临界半径 r^* ，其物理意义是，当半径小于 r^* 的晶胚是不稳定的，不能自发长大，最终熔化而消失，而半径等于或大于 r^* 的晶胚可以自发长大成为晶核。临界半径对应的自由能 ΔG^* 称为形核功。理论推导表明， ΔG^* 是大于零的，其值等于表面能的三分之一，因此，这部分能量必须依靠液相中存在的能量起伏来提供。综合所述可知，结晶条件需要过冷度、结构起伏（出现半径大于 r^* 的晶胚）和能量起伏。在研究结晶问题时，形核率是一个重要的参数，它涉及到凝固后的晶粒的大小，而晶粒尺寸对材料的性能有重要影响。形核率受两个因素控制，即形核功因子核和扩散几率因子。

对纯金属均匀形核研究发现，有效形核温度约在 $0.2T_m$ ，表明均匀形核所需的过冷度很大。而纯金属在实际凝固中，所需过冷度却很小，其原因是实际凝固是非均匀（异质）形核。异质基底通常可有效地降低单位体积的表面能，从而降低形核功，这种异质基底的催化作用使非均匀（异质）形核的过冷度仅为 $0.02T_m$ 。

形核后地长大涉及到长大的形态、长大的方式和长大的速率。影响晶体长大特征的重要因素是液——固界面的构造。液——固界面的结构可分为光滑界面和粗糙界面。杰克逊提出了判断粗糙及光滑界面的定量模型。理论推导得出，当 $\alpha \leq 2$ 时为粗糙界面，当 $\alpha > 2$ 时为光滑界面。杰克逊的热力学判据已被许多实验证明是正确的。

晶体的长大速率与其长大方式有关。连续长大方式对应的是粗糙界面，其长大速率最大，与动态过冷度（液——固界面向液体推移时所需的过冷度）成正比；而二维形核与螺形位错形核对应的是光滑界面，它们的生长速率均小于连续长大方式的生长速率。

研究液体在一定的温度下随时间变化的结晶量，这就是结晶动力学。结晶动力学方程首先由约翰逊——梅尔（Johnson-Mell）导出。方程推导的假设条件为均匀形核，形核率和长大速度为常数，以及晶核孕育时间很短。而阿弗拉密（Avrami）在这基础上，考虑到形核率与时间相关，给出了结晶动力学的普适方程，称为阿弗拉密方程。阿弗拉密方程已在金属、陶瓷和高分子的结晶动力学研究中被证明是正确的，普适的。

纯晶体凝固时的生长形态不仅与液——固界面的微观结构有关，而且取决于界面前沿液体中的温度分布情况。在正的温度梯度下，光滑界面结构的晶体，其生长形态呈现台阶状；而粗糙界面的晶体，其生长形态呈平面状。在负的温度梯度下，粗糙界面结构的晶体，其生长形态呈树枝状；光滑界面结构的晶体，其生长形态也呈现树枝状，只有当 α 值很大的晶体，其生长形态才呈现平面状。

金属凝固理论在晶粒尺寸的控制，单晶的制备，非晶金属的获得等方面有着重要的应用。

高分子的晶体像金属、陶瓷及低分子有机物一样，在三维方向具有长程有序排列，因此，高分子的结晶行为在许多方面与它们具有相似性，如结晶需要过冷度，过冷度越大，结晶尺寸越小，结晶过程也包括形核核长大两个过程而形核也分为均匀形核和非均匀（异质）形核两种类型。但由于高分子是长链结构，要使高分子链的空间结构均以高度规整性排列于晶格，这比低分子要困难得多，因此，高分子结晶呈现出不完全性（即不能得 100% 晶体）、不完善性（具有缺陷）、熔融升温（宽得熔限温度）和结晶速度慢的特点。

重点与难点：

1. 结晶的热力学、结构和能量条件；
2. 相律的应用；
3. 克劳修斯——克拉珀龙方程的应用；
4. 亚稳相出现的原因；

5. 均匀形核的临界晶核半径和形核功的推导;
6. 润湿角的变化范围及其含义;
7. 液——固界面的分类及其热力学判据;
8. 晶体的生长方式及其对生长速率的关系;
9. 阿弗拉密方程的应用;
10. 液—固界面结构和液——固界面前沿液体的温度分布对晶体形态的影响;
11. 减小晶粒尺寸的方法;
12. 高分子结晶与低分子结晶的相似性和差异性;

重要概念与名词:

凝固, 结晶, 近程有序, 结构起伏, 能量起伏, 过冷度, 均匀形核, 非均匀形核, 晶胚, 晶核, 亚稳相, 临界晶粒, 临界形核功, 光滑界面, 粗糙界面, 温度梯度, 平面状, 树枝状, 均聚物, 结晶度, 熔限, 球晶, 晶片。

$$1. f = c - p + 2$$

$$2. \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V_m}$$

$$3. \phi_r = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} NV_g^3 t^4\right)$$

$$4. \phi_r = 1 - \exp(-kt^n)$$

$$5. T_{m,l} = T_{m,\infty} \left(1 - \frac{2\sigma_e}{l\Delta H}\right)$$

第 7 章 二元系相图及合金的凝固

在实际工业中, 广泛使用的不是前述的单组元材料, 而是由二组元及以上组元组成的多元系材料。多组元的加入, 使材料的凝固过程和凝固产物趋于复杂, 这为材料性能的多变性及其选择提供了契机。在多元系中, 二元系是最基本的, 也是目前研究最充分的体系。二元系相图是研究二元体系在热力学平衡条件下, 相与温度、成分之间关系的有力工具, 它已在金属、陶瓷, 以及高分子材料中得到广泛的应用。由于金属合金熔液粘度小, 易流动, 常可直接凝固成所需的零部件, 或者把合金熔液浇注成锭子, 然后开坯, 再通过热加工或冷加工等工序制成产品。而陶瓷熔液粘度高, 流动性差, 所以陶瓷产品较少是由熔液直接凝固而成的, 通常由粉末烧结制得。高分子合金可通过物理(机械)或化学共混制得, 由熔融(液)状态直接成型或挤压成型。

本章将简单描述二元相图的表示和测定方法, 复习相图热力学的基本要点, 着重对不同类型的相图特点及其相应的组织进行分析, 也涉及合金铸件的组织与缺陷, 最后对高分子合金进行简述。

7.1 相图的表示和测定方法

二元系比单元系多一个组元; 它有成分的变化, 若同时考虑成分、温度和压力, 则二元相图必为三维立体相图。鉴于三坐标立体图的复杂性和研究中体系处于一个大气压的状态下, 因此, 二元相图仅考虑体系在成分和温度两个变量下的热力学平衡状态。二元相图的横坐标表示成分, 纵坐标表示温度。如果体系由 A, B 两组元组成, 横坐标一端为组元 A, 而另一端表示组元 B, 那么体系中任意两组元不同配比的成分均可在横坐标上找到相应的点。

二元相图中的成分按现在国家标准有两种表示方法: 质量分数 (ω) 和摩尔分数 (x)。若 A, B 组元为单质, 两者换算如下:

$$\left. \begin{aligned} w_A &= \frac{A_A x_A}{A_A x_A + A_B x_B} & x_A &= \frac{w_A / A_A}{w_A / A_A + w_B / A_B} \\ w_B &= \frac{A_B x_B}{A_A x_A + A_B x_B} & x_B &= \frac{w_B / A_B}{w_A / A_A + w_B / A_B} \end{aligned} \right\}$$

式中， w_A 、 w_B 分别为 A、B 组元的质量分数； A_A 、 A_B 分别为组元 A、B 的相对原子质量； x_A 、 x_B 分别为组元 A、B 的摩尔分数，并且 $w_A + w_B = 1$ （或 100%）， $x_A + x_B = 1$ （或 100%）。

若二元相图中的组元 A 和 B 为化合物，则以组元 A（或 B）化合物的相对分子质量 M_{rA} （或 M_{rB} ）取代上式中组元 A（或 B）的相对原子质量 A_A （或 A_B ），以组元 A（或 B）化合物的分子质量分数来表示上式中对应组元的原子质量分数，即可得到化合物的摩尔分数表达式。这种摩尔分数表达方式在陶瓷二元相图和高分子二元相图中较普遍使用。

本课程中二元相图的成分，若未给出具体的说明，均以质量分数示之。

二元相图是根据各种成分材料的临界点绘制的，临界点表示物质结构状态发生本质变化的相变点。测定材料临界点有动态法和静态法两种方法，如前者有热分析、膨胀法、电阻法等；后者有金相法、X 射线结构分析等。相图的精确测定必须由多种方法配合使用。下面介绍用室温的冷却曲线，得到各临界点。

图 7.1,2 Cu-Ni 相图(点击查看)

图 7.1 (a) 给出纯铜 $w(\text{Ni})$ 为 30%，50%，70% 的 Cu-Ni 合金及纯 Ni 的冷却曲线。由图可见，纯组元 Cu 和 Ni 的冷却曲线相似，都有一个水平台，表示其凝固在恒温下进行，凝固温度分别为 1083℃ 和 1452℃。其他 3 条二元合金曲线不出现水平台，而为二次转折，温度较高的转折点（临界点）表示凝固的开始温度，而温度较低的转折点对应凝固的终结温度。这说明 3 个合金的凝固与纯金属不同，是在一定温度范围内进行的。将这些与临界点对应的温度和成分分别标在二元相图的纵坐标和横坐标上，每个临界点在二元相图中对应一个点，再将凝固的开始温度点和终结温度点分别连接起来，就得到图 7.1(b) 所示的 Cu-Ni 二元相图。由凝固开始温度连接起来的相界线称为液相线，由凝固终结温度连接起来的相界线称为固相线。为了精确测定相变的临界点，用热分析法测定时必须非常缓慢冷却，以达到热力学的平衡条件，一般控制在每分钟 0.5~0.15℃ 之内。

在二元相图中有单相区和两相区。根据相律可知，在单相区内， $f = 2 - 1 + 1 = 2$ ，说明合金在此相区范围内，可独立改变温度和成分而保持原状态。若在两相区内， $f = 1$ ，这说明温度和成分中只有一个独立变量，即在此相区内任意改变温度，则成分随之而变，不能独立变化；反之亦然。若在合金中有三相共存，则 $f = 0$ ，说明此时三个平衡相的成分和温度都不变，属恒温转变，故在相图上表示为水平线，称为三相水平线。

7.2 相图热力学的基本要点

本节的主要目的是应用相图的热力学的基本原理来分析相图。

7.2.1 固溶体的自由能-成分曲线

固溶体的自由能 G 是 G° 、 ΔH_m 和 $-T\Delta S_m$ 三项的综合结果，是成分（摩尔分数 x ）的函数，因此可按三种不同的 Ω 情况，分别作出任意给定温度下的固溶体自由能-成分曲线，如图 7.3 所示。

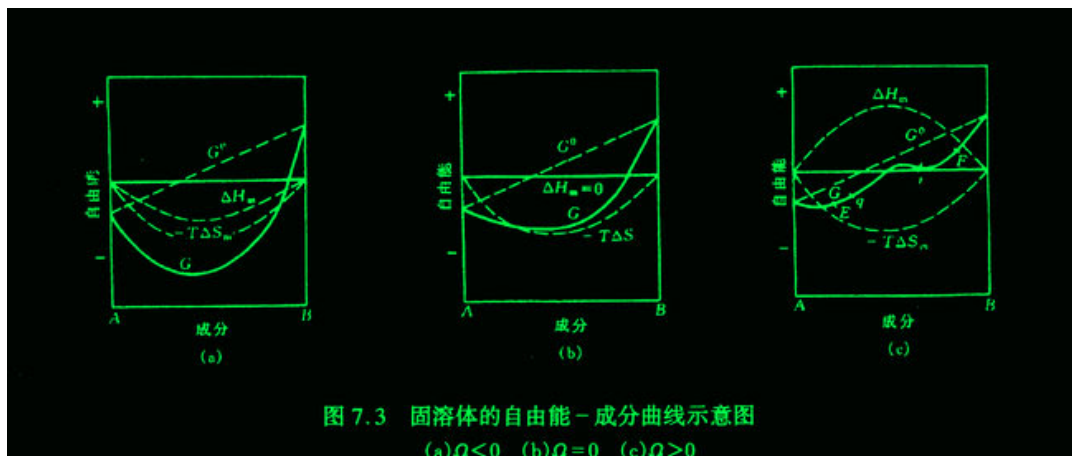


图 7.3.4 固溶体的自由能-成分曲线示意图

图 7.3(a)是 $\Omega < 0$ 的情况。在整个成分范围内，曲线为 U 形，只有一个最小值，其曲率 d^2G/dx^2 均为正值。

图 7.3(b)是 $\Omega = 0$ 的情况，曲线也是 U 形。

图 7.3(c)是 $\Omega > 0$ 情况。自由能-成分曲线有两个最小值，即 E 和 F。在拐点($d^2G/dx^2=0$)q 和 r 之间的成分内，曲率 $d^2G/dx^2 < 0$ ，故曲线为 \cap 形；在 E 和 F 之间成分范围内的体系，都分解成两个成分不同的固溶体，即固溶体有一定的溶混间隙。关于这一点将在 7.3.4 节中给予分析。

相互作用参数的不同，导致自由能-成分曲线的差异，其物理意义为：

当 $\Omega < 0$ ，即 $e_{AB} < (e_{AA} + e_{BB})/2$ 时，A-B 对的能量低于 A-A 和 B-B 对的平均能量，所以固溶体的 A、B 组元互相吸引，形成短程有序分布，在极端情况下会形成长程有序，此时 $\Delta H_m < 0$ 。

当 $\Omega = 0$ ，即 $e_{AB} = (e_{AA} + e_{BB})/2$ 时，A-B 对的能量等于 A-A 和 B-B 对的平均能量，组元的配置是随机的，这种固溶体称为理想固溶体，此时 $\Delta H_m = 0$ 。

当 $\Omega > 0$ ，即 $e_{AB} > (e_{AA} + e_{BB})/2$ 时，A-B 对的能量高于 A-A 和 B-B 对的平均能量，意味着 A-B 对结合不稳定，A、B 组元倾向于分别聚集起来，形成偏聚状态，此时 $\Delta H_m > 0$ 。

7.2.2 多相平衡的公切线原理

在任意一相的吉布斯自由能-成分曲线上每一点的切线，其两端分别与纵坐标相截，与 A 组元的截距表示 A 组元在固溶体成分为切点成分时的化学势 μ_A ；而与 B 组元的截距表示 B 组元在固溶体成分为切点成分时的化学势 μ_B 。在二元系中，当两相（例如为固相 α 和固相 β ）平衡时，热力学条件为 $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$ 和 $\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$ 。

7.3 二元相图分析

本节以匀晶，共晶和包晶 3 种基本相图为主要研究对象，深入讨论二元系的凝固过程及得到的组织，使我们对二元系在平衡凝固和非平衡凝固下的成分与组织的关系有较系统的认识。除此以外，对二元相图中的溶混间隙和相应的调幅分解进行了分析。最后，对其他二元系相图进行介绍，并对二元相图的分析方法进行小结。

7.3.1 匀晶相图和固溶体凝固

1. 匀晶相图

由液相结晶出单相固溶体的过程称为匀晶转变，绝大多数的二元相图都包括匀晶转变部分。有些二元合金，如 Cu-Ni，An-Ag，An-Pt 等只发生匀晶转变；有些二元陶瓷如 NiO-CoO，CoO-MgO，NiO-MgO 等也只发生匀晶转变。在两个金属组元之间形成合金时，要能无限互溶必须服从以下条件：两者的晶体结构相同，原子尺寸相近，尺寸差小于 15%。另外，两者有相同的原子价和相似的电负性。这一适用于合金固溶体的规则，也基本适用于以离子晶体化合物为组元的固溶体形成，只是上述规则中以离子半径替代原子半径。

匀晶相图还可有其他形式，如 Au-Cu，Fe-Co 等在相图上具有极小点，而在 Pb-Ti 等相图上具有极大点：

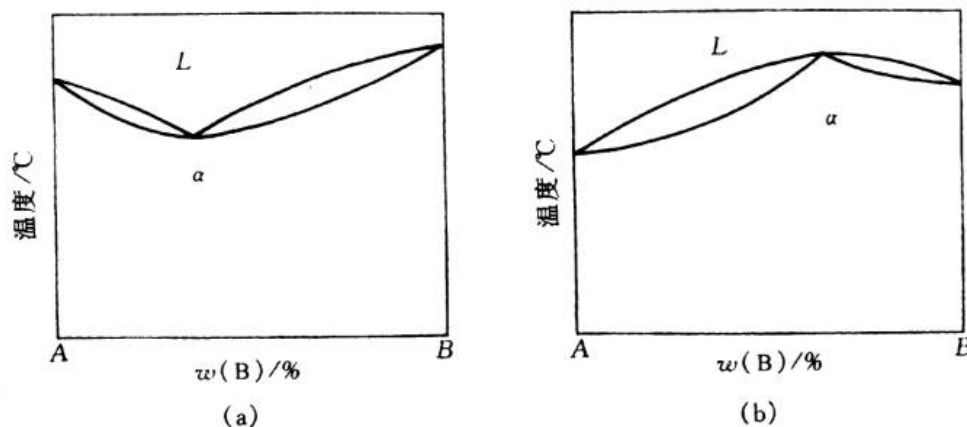


图 7.5 具有极小点与极大点的相图 (a)具有极小点(b)具有极大点

2. 固溶体的平衡凝固

平衡凝固是指凝固过程中的每个阶段都能达到平衡,即在相变过程中有充分时间进行组元间的扩散,以达到平衡相的成分。

固溶体的凝固过程与纯金属一样,也包括形核与长大两个阶段,但由于合金中存在第二组元,使其凝固过程较纯金属复杂。例如合金结晶出的固相成分与液态合金不同,所以形核时除需要能量起伏外还需要一定的成分起伏。另外,固溶体的凝固在一个温度区间内进行,这时液、固两相的成分随温度下降不断地发生变化,因此,这种凝固过程必然依赖于两组元原子的扩散。需要着重指出的是,在每一温度下,平衡凝固实质包括三个过程:

- 1).液相内的扩散过程。
- 2).固相的继续长大。
- 3).固相内的扩散过程。

在凝固时,每一个晶核形成一颗晶粒,由于在每一温度下扩散进行充分,晶粒内的成分是均匀一致的。因此,平衡凝固得到的固溶体显微组织和纯金属相同,除了晶界外,晶粒之间和晶粒内部的成分却是相同的。

3. 固溶体的非平衡凝固

固溶体的凝固依赖于组元的扩散,要达到平衡凝固,必须有足够的时间使扩散进行充分。但在工业生产中,合金溶液浇注后的冷却速度较快,在每一温度下不能保持足够的扩散时间,使凝固过程偏离平衡条件,称为非平衡凝固。

在非平衡凝固中,液、固两相的成分将偏离平衡相图中的液相线和固相线。由于固相内组元扩散较液相内组元扩散慢得多,故偏离固相线的程度就大得多,它成为非平衡凝固过程中的主要矛盾。

从上述对非平衡凝固过程的分析得到如下几点结论:

- 1).固相平均成分线和液相平均成分线与固相线和液相线不同,它们和冷却速度有关,冷却速度越快,它们偏离固、液相线越严重;反之,冷却速度越慢,它们越接近固、液相线,表明冷却速度越接近平衡冷却条件。
- 2).先结晶部分总是富高熔点组元(Ni),后结晶的部分是富低熔点组元(Cu)。
- 3).非平衡凝固总是导致凝固终结温度低于平衡凝固时的终结温度。

固相平均成分线和液相平均成分线与固相线和液相线不同,它们和冷却速度有关,冷却速度越快,它们偏离固、液相线越严重;反之,冷却速度越慢,它们越接近固、液相线,表明冷却速度越接近平衡冷却条件。

固溶体通常以树枝状生长方式结晶,非平衡凝固导致先结晶的枝干和后结晶的枝间的成分不同,故称为枝晶偏析。由于一个树枝晶是由一个核心结晶而成的,故枝晶偏析属于晶内偏析。

枝晶偏析是非平衡凝固的产物,在热力学上是不稳定的,通过"均匀化退火"或称"扩散退火",即在固相线以下较高的温度(要确保不能出现液相,否则会使合金"过烧")经过长时间的保温使原子扩散充分,使之转变为平衡组织。

7.4 二元合金的凝固理论

液态合金的凝固过程除了遵循金属结晶的一般规律外,由于二元合金中第二组元的加入,溶质原子要在液、固两相中发生重新分布,这对合金的凝固方式和晶体的生长形态产生重要影响,而且会引起宏观偏析和微观偏析。本节主要讨论二元合金在匀晶转变和共晶转变中的凝固理论,在这基础上,简述合金铸锭(件)的组织与缺陷。

7.4.1 固溶体的凝固理论

1. 正常凝固

合金凝固时,要发生溶质的重新分布,重新分布的程度可用平衡分配系数 K_0 表示。 K_0 定义为平衡凝固时固相的质量分数 S 和液相质量分数 L 之比。

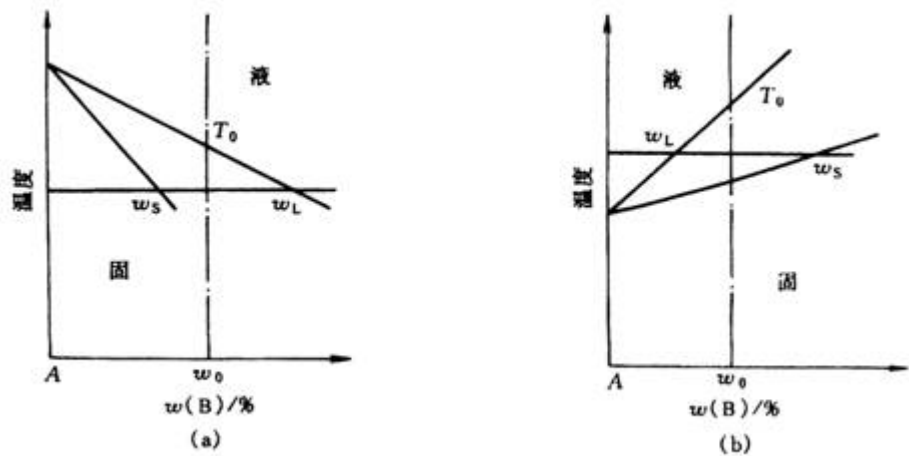


图 7.25 两种 k_0 情况 (a) 是 $k_0 < 1$ (b) $k_0 > 1$

图 7.25 是合金匀晶转变时的两种情况。图 7.25 (a) 是 $k_0 < 1$ 的情况，也就是随溶质增加，合金凝固的开始温度和终结温度降低；反之，随溶质的增加，合金凝固的开始温度和终结温度升高，此时 $k_0 > 1$ 。 k_0 越接近 1，表示该合金凝固时重新分布的溶质成分与原合金成分越接近，即重新分布的程度越小。当固、液相线假定为直线时，由几何方法不难证明 k_0 为常数。

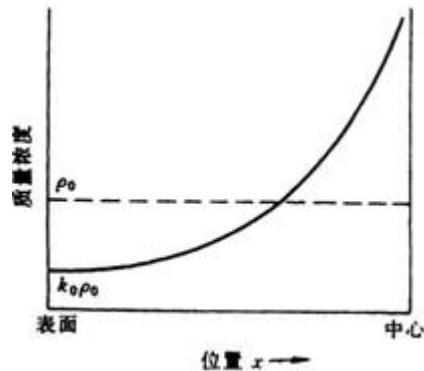


图 7.26 正常凝固后溶质浓度在铸锭内的分布

固溶体经正常凝固后整个锭子的质量浓度分布如图 7.26 所示 ($k_0 < 1$)，这符合一般铸锭中浓度的分布，因此称为正常凝固。这种溶质浓度由锭表面向中心逐渐增加的不均匀分布称为正偏析，它是宏观偏析的一种，这种偏析通过扩散退火也难以消除。

2. 区域熔炼

前述的正常凝固是把质量浓度为 ρ_0 的固溶体合金整体熔化后进行定向凝固，如果该合金通过由左向右的局部熔化，经过这种区域熔炼的固溶体合金，其溶质浓度随距离的变化如下：

$$\rho_s = \rho_0 [1 - (1 - k_0) \exp(-k_0 x / l)]$$

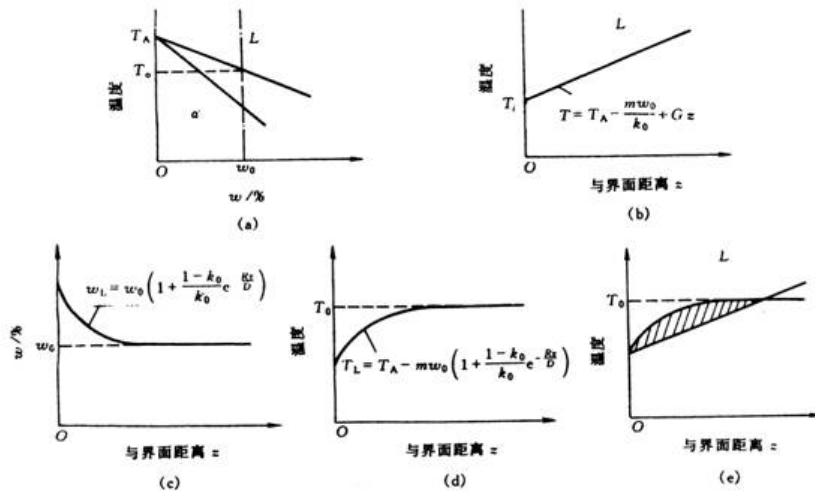
上式为区域熔炼方程，表示了经一次区域熔炼后随凝固距离变化的固溶体质量浓度。

当 $k_0 < 1$ 时，凝固前端部分的溶质浓度不断降低，端部分不断地富集，这使固溶体经区域熔炼后的前端部分因溶质减少而得到提纯，因此区域熔炼又称区域提纯。

3. 合金凝固中的成分过冷

a. 成分过冷的概念

纯金属在凝固时,其理论凝固温度(T_m)不变,当液态金属中的实际温度低于 T_m 时,就引起过冷,这种过冷称为热过冷.在合金的凝固过程中,由于液相中溶质分布发生变化而改变了凝固温度,这可由相图中的液相线来确定,因此,将界面前沿液体中的实际温度低于由溶质分布所决定的凝固温度时产生的过冷,称为成分过冷.成分过冷能否产生及程度取决于液固界面前沿液体中的溶质浓度分布和实际温度分布这两个因素.图 7.27 示意出 $k_0 < 1$ 时合金产生过冷的情况。

图 7.27 $k_0 < 1$ 合金的成分过冷的示意图.

b. 产生成分过冷的临界条件

假设 k_0 为常数, 则液相线为直线, 其斜率用 m 表示。由图 7.27 (a) 可得:

$$T_L = T_A - mw_0/k_0$$

式中 T_L 是成分为 L 的开始凝固温度, T_A 是纯 A 组元的熔点。最后得

$$T_L = T_A - mw_0 \left(1 + \frac{1-k_0}{k_0} e^{-\frac{Gz}{D}} \right)$$

这就是图 7.27 (d) 中曲线的数学表达式。产生成分过冷的条件是温度梯度

$$G < \left. \frac{dT_L}{dz} \right|_{z=0}$$

7.5 高分子合金概述

高分子合金, 又称多组元聚合物, 指含有两种或多种高分子链的复合体系, 包括嵌段共聚物、接枝共聚物, 以及各种共混物等。正如由不同金属混合制得合金一样, 其目的是通过高分子间的物理、化学组合可以获得更多样化的高分子材料, 使它们具有更高的综合性能, 因此, 把这种高分子复合体系形象地称为“高分子合金”(polymer alloy)。当组元有两个时, 就称为二元聚合物。

7.5.1 高分子合金的相容性

两种高分子共混在一起能否相容的数据与小分子相容性数据相同, 即混合自由能小于零:

$$G = H - TS$$

式中 H 和 S 分别为混合热和混合熵。事实上, 对于两种高分子的混合, 熵的增加远小于两种低分子混合的熵增加, 其原因可由图 7.32 来直观的说明。图 7.32 (C) 则是高分子共混的情况, 这时由于同一 A 链上的各链节和同一 B 链上的各链节都必须各自连结, 互换位置以构成新的排列方式就更少, 故高分子混合后的熵增加是非常有限的, 在大多数情况下, 不足以克服 H 的贡献, 即 $TS < H$, 故高分子的混合不太可能达到分子量级的混合, 总是形成多相体系。这就是多组元聚合物常常是不相容的热力学原因。

高分子的混合一般不能完全相容来得到均相(单相), 故必出现相分离。

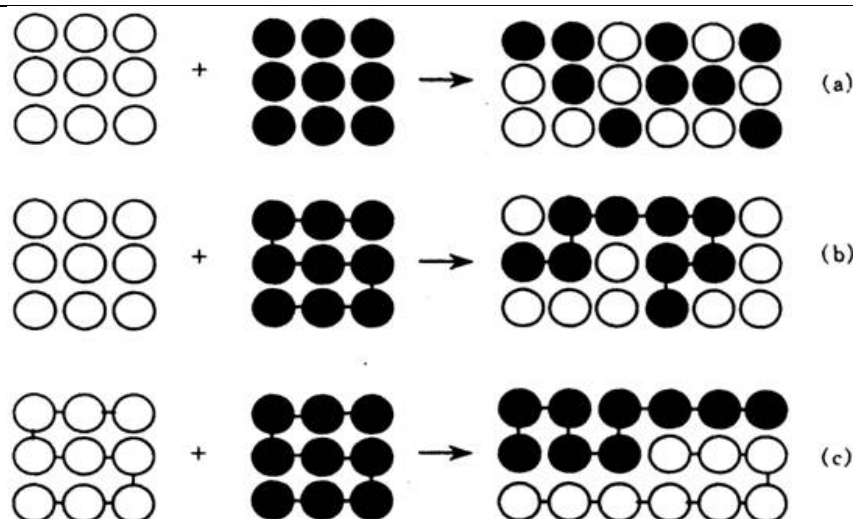


图 7.32 混合熵示意图

(a)两种小分子混合(b)小分子和高分子混合(c)两种高分子混合

7.5.2 高分子—高分子体系的相图及测定方法

和低分子一样,相图可直观地描述高分子合金的相容性。高分子合金相图中的相界曲线称为双节线,有两种情况,如图 7.33 所示。一种是曲线有最高点(TC),当体系的温度 $T > T_C$ 时,无论共混物的组成如何,均不会分相,故 T_C 是临界温度。又由于这一温度是双节线的最高点,故称为最高临界互溶温度(简称 UCST)。当体系的温度 $T < T_C$ 时,成分在曲线内的 A/B 共混物都将分相。两相的相对量可由杠杆法则确定。另一种是曲线存在最低点 T_c ,曲线的上方为两相区,曲线下方为单相区,存在最低互溶温度(简称 LCST)。图 7.97 给出了兼有 UCST 和 LCST 的体系,即在温度较高或较低时体系均是分相的,只有当温度处于 $UCST < T < LCST$ 这个范围时,任何成分的共混物呈单相。

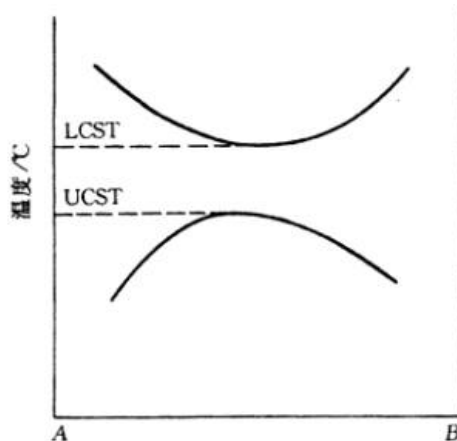


图 7.33 高分子合金相图

高分子合金相图至今极少,其可能有两个原因,一是许多相容的体系,具 LCST 或 UCST 都不在容易进行实验的温度范围或高分子可能耐受的温度范围内;另一原因是实验上的困难,利用光散射法确定相界应用较多,但它有许多致命的弱点限制了它的应用范围。

本章重点复习

内容提要:

由二元及以上组元组成的多元系材料称为合金。在多元系中,二元系是最基本的,也是目前研究最充分的体系。二元系相图是研究二元系在热力学平衡条件下,相与温度、成分之间关系的有力工具,它已在金属、陶瓷和高分子材料中得到广泛的应用。二元系比单元系多一个组元,它有成分的变化,若同时考虑成分、温度和压力,则二元相图将为三维立体相图。鉴于三维立体图的复杂性和正常的研究中体系处于一个大气压的状态下,因此,二元相图仅考虑体系在成分和温度两个变量下的相状态。二元相

图中的成分通常由重量百分数，原子百分数，摩尔百分数表示；现在图标用质量分数（ w ）和摩尔分数（ x ）表示。由相律可知，在压力恒定条件下的二元相图中，最多只能三相共存，三相平衡的温度和成分均不改变，故在相图中三相平衡由一水平线表示。

相图热力学是研究相图和计算相图的重要方法。根据固溶体的自由能——成分曲线计算可得，当相互作用参数 $\Omega < 0$ 时，固溶体为有序固溶体；当 $\Omega = 0$ 时，固溶体为无序固溶体；当 $\Omega > 0$ 时，固溶体为偏聚固溶体。根据多相平衡的公切线原理，可确定平衡相在某温度下的成分。两相混合物的自由能（ G_m ）应在该两相平衡时的公切线上，其成分应在它们平衡成分之间。根据不同温度下的自由能——成分曲线可推测相图，反之可根据相图推测自由能——成分曲线。

二元相图中最基本的相图是匀晶相图，共晶相图，包晶相图和溶混间隙相图。运用连接线和杠杆定律可求出某温度下两相的平衡成分和两相的相对量。根据匀晶相图可研究固溶体的平衡凝固过程。平衡凝固过程是指凝固过程的每个阶段都达到平衡，即在相变过程中有充分时间进行组元间的扩散，以达每个温度下平衡相的成分。每个温度下的平衡凝固过程实际包括三个过程：（1）液相的扩散过程，（2）固相的长大过程，（3）固相的扩散过程。实际凝固速度较快，难以达到平衡凝固，使凝固过程偏离平衡条件，称为非平衡凝固。非平衡凝固有以下几个特点：

- （1） 随冷速变化的固相平均成分线或液相平均成分线均在固相线或液相线的下方，冷速越大，它们偏离固、液相线越严重；
- （2） 先结晶部分是富高熔点组元，后结晶的部分是富低熔点组元；
- （3） 非平衡凝固的终结温度低于平衡凝固时的终结温度。

由液相同时结晶出两个固相，这样两个固相的混合物称为共晶组织或共晶体。在共晶反应前，由液相结晶出的固溶体称为先共晶体或初生相。当成分为共晶成分时的合金称为共晶合金；当成分小于共晶成分，并能出现共晶组织的合金称为亚共晶合金；同理，当成分大于共晶成分，并能出现共晶组织的合金称为过共晶合金。在亚共晶合金和过共晶合金中，若要确定初生相和共晶体的相对量，称为组织组成体相对量计算；若要确定合金中组成相的相对量，称为组织相的相对量计算。

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到 100% 的共晶组织，这种共晶组织称为伪共晶。伪共晶区的范围和冷速有关。伪共晶区的配置与组元的熔点有关。若两组元的熔点接近，伪共晶区通常呈现对称分布；若两组元熔点相差甚远，则伪共晶区将偏向高熔点一侧。伪共晶区在相图中的配置通常是通过实际测定的。但定性了解伪共晶区在相图的分布规律，就可解释用平衡相图方法无法解释的异常现象。在非平衡凝固中，某些单相固溶体成分的合金也会出现少量的非平衡共晶组织，同时这种非平衡共晶组织失去共晶组织中两相交替排列的特征，故称为离异共晶。

在二元相图中，包晶转变是由已结晶的固相与剩余液相反应形成另一固相的恒温转变。由于包晶反应涉及到原子从初生相到包晶相的固相间的扩散，因此，包晶反应在通常的冷速下难以完全进行，即相当的初生相会被保留下来。

在某些合金（金属、陶瓷、高分子）中，单相固溶体在某些成分范围和温度之间会分解成成分不同而结构与单相固溶体相同的二相，这种分解称为溶混间隙转变。溶混间隙转变有两种方式：一种是通常的形核长大，需要克服形核能垒；另一种是通过没

有形核阶段的不稳定分解，称为调幅分解。调幅分解的热力学条件是 $\frac{d^2 G}{dx^2} < 0$ ，调幅分解是通过上坡扩散使成分起伏增大，从而直接导致新相的形成。

在某些二元系中，可形成一个或几个化合物，由于它们位于相图中间，故又称中间相。根据化合物的稳定性可分为稳定化合物和不稳定化合物。具有稳定化合物的相图，以化合物熔点所对应的成分为界，把相图分为两个或多个独立相图，这样便于相图的分析。

掌握上述基本类型相图的分析方法，就不难对其他类型的转变（如共析转变、包析转变、偏晶转变、熔晶转变、合晶转变、有序——无序转变）进行分析。对陶瓷和合金中的两个最重要的二元相图 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 Fe-C 的剖析，可加深对相图知识的应用。合金结晶过程除了遵循结晶的一般规律外，由于二元系中第二组元的加入，溶质原子要在液、固两相中发生重新分布，这对合金的凝固方式和晶体的生长形态产生重要影响。溶质原子在液、固两相中重新分布的程度可用平衡分配系数 k_0 表示。

在五个假设的条件下推导出正常凝固方程，其中最重要的两个假设是液相成分任何时都是均匀的以及液-固界面是平直的。正常凝固方程描述了在非平衡凝固条件下固相质量浓度随凝固距离的变化规律，即当 $k_0 < 1$ 时，溶质浓度呈现由锭表面向中心逐渐增加的不均匀分布，这种分布称为正偏析，它不利于材质的均匀性。然而这种不均匀性可起到提纯的作用。鉴于正常凝固是把整个合金熔化，就会破坏前一次的提纯的效果，因次随后出现通过区域熔炼达到提纯的目的。区域熔炼方程的推导过程中的假设与

正常凝固过程相同，应注意的是该方程不能用于大于一次（ $n>1$ ）的区域熔炼后的溶质分布和最后一个熔区中的溶质分布。

在推导正常凝固方程和区域熔炼方程时，都采用了液相成分是均匀的这一假设，通常是合理的，因为液体可通过扩散和对流两种途径，尤其是对流更易使溶质在液体中获得均匀分布，然而实际中这个假设是一个非常严峻的约束。为了表征液体的混合程度，引入有效分配系数 k_e 。根据 k_e 的数学表达式可得， $k_e=k_0$ 表示液体中溶质完全混合（即成分均匀）； $k_e=1$ 表示液体完全不混合；而 $k_0<k_e<1$ 表示液体不充分混合。

在推导正常凝固方程时，另一个重要得假设是液-固界面是平直的，这个假设在实际中也是在一个特定条件下才能获得。根据成分

$$\frac{dT_L}{dz}(z=0)$$

过冷理论可知，只有当 $\leq G$ ，液-固界面才能保持平直，反之液-固界面呈现胞状，树枝状等形态。成分过冷理论说明了合金为什么在正的温度梯度下能形成树枝晶，它不同于纯金属只有在负的温度梯度下才能出现树枝晶。

上述是固溶体的凝固理论，对于共晶组织是由液相同时结晶出两个固相，相关的共晶凝固理论较复杂。共晶组织形态复杂，对共晶组织的分类很多，其中根据共晶两相凝固生长时液-固界面的性质分类较为科学，由此将共晶组织分为三类：（1）金属-金属型（粗糙-粗糙界面），（2）金属-非金属（粗糙-光滑界面），（3）非金属-非金属（光滑-光滑界面）。其中金属-金属型共晶合金的凝固理论研究较为深入。对于金属-金属型共晶大多是层片状或棒状共晶。形成层片状还是棒状共晶，虽然在某些条件下会受到生长速度、结晶前沿的温度梯度等参数的影响，但主要受界面能所控制。界面能取决于界面面积和单位面积界面能。根据两种共晶类型界面面积的计算得到：当两相中的一相体积小于 27.6%，有利于形成棒状共晶；反之有利于形成层片状共晶。从单位面积界面能来看，由于层片状共晶中的两相通常以一定取向关系相互配合，可有效降低单位面积界面能。因此，当共晶中的一相体积分数在 27.6 以下时，就要视降低界面能还是降低单位面积界面能更有利于降低体系的能量而定。若为前者，倾向于得到棒状共晶，若为后者，将形成层片状共晶。

共晶合金组织结晶过程可用赫尔特格林外推法进行分析。其假设有一领先相（ α ）形成，领先相的形成使液相的成分有利于另一相（ β ）的结晶， β 的结晶又使液相成分有利于 α 的结晶，这种反复的过程使共晶中 α 和 β 相交替生长而形成相间排列的组织形态。在共晶生长中，由于动态过冷度很小和强烈的横向扩散，使液-固界面前沿不能建立起有效的成分过冷，因此界面通常呈平直状。从层片状共晶生长的动力学方程推导和实验均表明，层片间距（ λ ）与凝固速度（ R ）的平方根成反比，即凝固速度越快，层片间距越小。共晶的层片间距显著影响合金的力学性能，其与屈服强度的关系满足霍尔-佩奇（Hall-Petch）公式。

工业上应用的零部件通常由两种途径获得：一种是由合金在一定的几何形状与尺寸的铸模中直接凝固成铸件；另一种是通过合金浇注成铸锭，然后开坯，再通过热锻或热轧，最终通过热处理或机加工等工艺获得部件的几何尺寸和性能。因此，合金铸锭（件）的质量不仅在铸造生产中，而且对几乎所有的合金制品都是重要的。合金铸锭（件）的质量与它们的组织与缺陷有关。铸锭（件）的宏观组织分为三个晶区：表面细晶区，柱状晶区和中心等轴晶区。表面细晶区始终存在，它在以后的机加工中被去除。柱状晶的优点是组织致密和可被利用的“铸造组织”，其缺点是存在的脆弱界面；而中心等轴晶无择优取向，没有脆弱的界面，但其致密度不如柱状晶。因此，通过浇注条件的改变可获得单一的柱状晶或单一的中心等轴晶，或者不同比例的柱状晶和中心等轴晶来满足不同性能的需要。

铸锭（件）的缺陷主要有缩空和偏析。缩空的类型与合金凝固方式有关。几乎不产生成分过冷的“壳状凝固”形成致密的柱状晶，其主要为集中缩空；而成分过冷显著的“糊状凝固”形成的树枝状方式生长的等轴晶，其主要为分散缩空（疏松）；介于两者之间的为壳状-糊状混合凝固，获得柱状晶和等轴晶混合组织。铸锭（件）的偏析有宏观偏析和显微偏析之分。宏观偏析又可分为正常偏析、反偏析和比重偏析；而显微偏析分为胞状偏析、枝晶偏析和晶界偏析。通过在低于固相线的高温下进行长时间的扩散退火可减轻成分偏析。

两种或两种以上单体集合成的高分子成为高分子合金。高分子合金的合金化目的也与金属的合金化一样，可有效地提高其综合性能。高分子长链结构，从热力学分析可知，高分子的相容性远小于小分子的相容性，因此高分子的混合一般不能完全相容来得到均匀相（单相），必出现相分离；相分离的机制与低分子一样，也有两种：调幅分解和形核长大机制。二元高分子相图很少，也很简单，一般为两种基本类型，即具有最高临界互溶温度（UCST）的双节线和最低临界互溶温度（LCST）双节线。高分子相图测定方法很多，其中散射光强是测定相图的主要方法之一。高分子合金的制备方法可分为物理共混法和化学共混法。二元高分子合金按相的连续性可分为单相连续结构和两相连续结构两种类型。

重点和难点：

1. 成分的表示方法
2. 相互作用参数的物理意义
3. 多相平衡成分确定的公切线方法；
4. 两相混合物的自由能的确定及两相相对量的确定；
5. 固溶体的平衡凝固与非平衡凝固；
6. 共晶合金的平衡凝固与组织组成体，组成相的相对量计算；
7. 共晶合金非平衡组织类型；
8. 包晶合金的凝固机制
9. 包晶反应不完全性的原因；
10. 调幅分解的判据与特点；
11. 二元相图恒温转变的类型；
12. SiO₂-Al₂O₃ 和 Fe-Fe₃C 二元系相图中的基本组织；
13. K₀ 和 K_e 的含义；
14. 成分过冷含意及判据；
15. 平直界面的判据；
16. 层片状共晶和棒状共晶的判据；
17. 赫尔特格林外推法；
18. 共层状共晶的片间距与冷速的关系；
19. 偏析的分类；
20. 高分子合金相容性差的原因；
21. 高分子的相图的二种基本类型；
22. 高分子合金制备“基本方法”；

重要概念和名词：

相律，平衡凝固，非平衡凝固，液相线，固相线，固相平均成分线，液相平均成分线，初生相，共晶体（组织），伪共晶，离异共晶，调幅分解，稳相化合物，莫来石，铁素体，奥氏体，渗碳体，珠光体，莱氏体，A₁ 温度，A₃ 温度，A_{cm1} 温度，正常凝固，区域熔炼，成分过冷，晶胞组织，树枝状组织，呈片状共晶，棒状共晶，表层细晶区，柱状晶区，中心等轴晶区。熔孔，疏松，偏析，高分子合金。

$$1. \quad w_A = \frac{A_{rA} x_A}{A_{rA} x_A + A_{rB} x_B}$$

$$x_A = \frac{w_A / A_{rA}}{w_A / A_{rA} + w_B / A_{rB}}$$

$$2. \quad k_0 = \frac{w_S}{w_L}$$

$$3. \quad \rho_S = \rho_0 k_0 (1 - x/L)^{k_0 - 1}$$

$$4. \quad \rho_S = \rho_0 [1 - (1 - k_0) e^{-k_0 x/L}]$$

$$5. \quad k_e = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{-k\delta/D}}$$

$$6. \quad G = \frac{Rmw_0}{D} \frac{1 - k_0}{k_0}$$

$$\frac{G}{R} < \frac{mw_0}{D} \frac{1 - k_0}{k_0}$$

$$7. \quad \lambda = \frac{k}{\sqrt{R}}$$

$$8. \quad \sigma = \sigma^* + m\lambda^{-1/2}$$

$$9. \quad \frac{\rho(\lambda/2, t) - \rho_0}{\rho_{\max} - \rho_0} = \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{\lambda^2}\right)$$

第 8 章 三元相图

工业上应用的金属材料多半是由两种以上的组元构成的多元合金，陶瓷材料也往往含有不止两种化合物。由于第三组元或第四组元的加入，不仅引起组元之间溶解度的改变，而且会因新组成相的出现致使组织转变过程和相图变得更加复杂。因此，为了更好地了解和掌握各种材料的成分、组织和性能之间的关系。除了了解二元相图之外，还需掌握三元甚至多元相图的知识。而三元以上的相图却又过于复杂，测定和分析深感不便，故有时常将多元系作为伪三元系来处理，因此用得较多的是三元相图。

三元相图与二元相图比较。组元数增加了一个，即成分变量为两个，故表示成分的坐标轴应为两个，需要用平面来表示，再加上一个垂直该成分平面的温度坐标轴，这样三元相图就演变成一个在三维空间的立体图形。这里，分隔每一个相区的是一系列空间曲面，而不是平面曲线。

要实测一个完整的三元相图，工作量很繁重，加之应用立体图形并不方便。因此，在研究和分析材料时，往往只需要参考那些有实用价值的截面图和投影图，即三元相图的各种等温截面、变温截面及各相区在浓度三角形上的投影图等。立体的三元相图也就是由许多这样的截面和投影图组合而成的。

本章主要讨论三元相图的使用，着重于截面图和投影图的分析。

8.1 三元相图基础

三元相图与二元相图的差别，在于增加了一个成分变量。三元相图的基本特点为：

(1) 完整的三元相图是三维的立体模型。

(2) 三元系中可以发生四相平衡转变。由相律可以确定二元系中的最大平衡相数为 3，而三元系中的最大平衡相数为 4。三元相图中的四相平衡区是恒温水平面。

(3) 除单相区及两相平衡区外，三元相图中三相平衡区也占有一定空间。根据相律得知，三元系三相平衡时存在一个自由度，所以三相平衡转变是变温过程，反映在相图上，三相平衡区必将占有一定空间，不再是二元相图中的水平线。

8.1.1 三元相图成分表示方法

二元系的成分可用一条直线上的点来表示；表示三元系成分的点则位于两个坐标轴所限定的三角形内，这个三角形叫做成分三角形或浓度三角形。常用的成分三角形是等边三角形，有时也用直角三角形或等腰三角形表示成分。

1. 等边成分三角形

图 8.1 为等边三角形表示法，三角形的三个顶点 A, B, C 分别表示 3 个组元，三角形的边 AB, BC, CA 分别表示 3 个二元系的成分坐标，则三角形内的任一点都代表三元系的某一成分。例如，三角形 ABC 内 S 点所代表的成分可通过下述方法求出：

设等边三角形各边长为 100%，依 AB, BC, CA 顺序分别代表 B, C, A 三组元的含量。由 S 点出发，分别向 A, B, C 顶角对应边 BC, CA, AB 引平行线，相交于三边的 a, b, c 点。根据等边三角形的性质，可得： $S_a + S_b + S_c = AB = BC = CA = 100\%$ ，其中啊 $S_c = Ca = w_A\%$, $S_a = Ab = w_B\%$, $S_b = Bc = w_C\%$ ，于是 Ca, Ab, Bc 线段分别代表 S 相中三组元 A, B, C 的各自质量分数。反之，如已知 3 个组元质量分数时，也可求出 S 点在成分三角形中的位置。

图 8.1 用等边三角形表示三元合金的成分(点击查看)

2. 等边成分三角形中的特殊线

在等边成分三角形中有下列具有特定意义的线：

(1) 凡成分点位于与等边三角形某一边相平行的直线上的各三元相，它们所含与此线对应顶角代表的组元的质量分数相等。

(2) 凡成分点位于通过三角形某一顶角的直线上的所有三元系，所含此线两旁的另两顶点所代表的两组元的质量分数的比值相等。

8.1.2 三元相图的空间模型

三元匀晶相图的空间模型(点击查看)

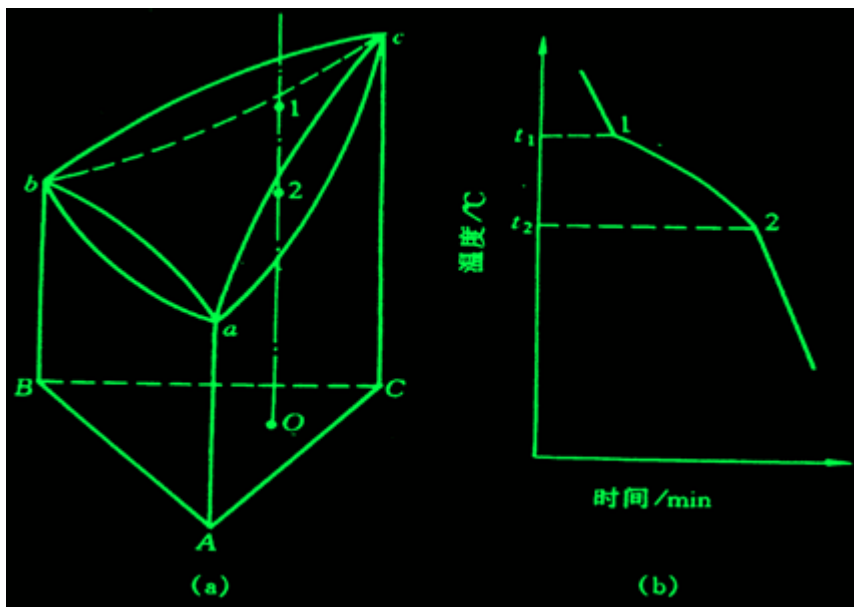


图 8.2 三元匀晶相图及合金的凝固

包含成分和温度变量的三元合金相图是一个三维的立体图形。图 8.2 是一种最简单的三元相图的空间模型。A, B, C 3 种组元组成的浓度三角形和温度轴构成了三柱体的框架，a, b, c 三点分别表明 A, B, C 3 个组元的熔点。由于这 3 个组元在液态和固态都彼此完全互溶，所以 3 个侧面都是简单的二元匀晶相图。在三棱柱体内，以 3 个二元素的液相线作为边缘构成的向上凸的空间曲面是三元系的液相面。以 3 个二元素的固相线作为边缘构成的向下凹的空间曲面是三元系的固相面，它表示不同成分的合金凝固终了的温度。液相面以上的区域是液相区，固相面以下的区域是固相区，中间区域如图中 O 成分三元系在与液相面和固相面交点 1 和 2 所代表的温度区间内为液、固两相平衡区。三元相图能够实用的方法是使之平面化。

8.1.3 三元相图的截面图和投影图

欲将三维立体图形分解成二维平面图形，必须设法“减少”一个变量。例如可将温度固定，只剩下两个成分变量，所得的平面图表示一定温度下三元系状态随成分变化的规律；也可将一个成分变量固定，剩下一个成分变量和一个温度变量，所得的平面图表示温度与该成分变量组成的变化规律。不论选用哪种方法，得到的图形都是三维空间相图的一个截面，故称为截面图。

1. 水平截面

三元相图中的温度轴和浓度三角形垂直，所以固定温度的截面图必定平行于浓度三角形，这样的截面图称为水平截面，也称为等温截面。

2. 垂直截面

固定一个成分变量并保留温度变量的截面图，必定与浓度三角形垂直，所以称为垂直截面，或称为变温截面。

需指出的是：尽管三元相图的垂直截面与二元相图的形状很相似，但是它们之间存在着本质上的差别。二元相图的液相线与固相线可以用来表示合金在平衡凝固过程中液相与固相浓度随温度变化的规律，而三元相图的垂直截面就不能表示相浓度随温度而变化的关系，只能用于了解凝固过程中的相变温度，不能应用直线法则来确定两相的质量分数，也不能用杠杆定律计算两相的相对量。

3. 三元相图的投影图

把三元立体相图中所有相区的交线都垂直投影到浓度三角形中，就得到了三元相图的投影图。利用三元相图的投影图可分析合金在加热和冷却过程中的转变。若把一系列不同温度的水平截面中的相界线投影到浓度三角形中，并在每一条投影上标明相应的温度，这样的投影图就叫等温线投影图。实际上，它是一系列等温截面的综合。等温线投影图中的等温线好像地图中的等高线一样，可以反映空间相图中各种相界面的高度随成分变化的趋势。如果相邻等温线的温度间隔一定，则投影图中等温线距离越密，表示相界面的坡度越陡；反之，等温线距离越疏，说明相界面的高度随成分变化的趋势越平缓。

为了使复杂三元相图的投影图更加简单、明了，也可以根据需要只把一部分相界面的等温线投影下来。经常用到的是液相面投影图或固相面投影图。图 8.3 为三元匀晶相图的等温线投影图，其中实线为液相面投影，而虚线为固相面投影。

8.1.4 三元相图中的杠杆定律及重心定律

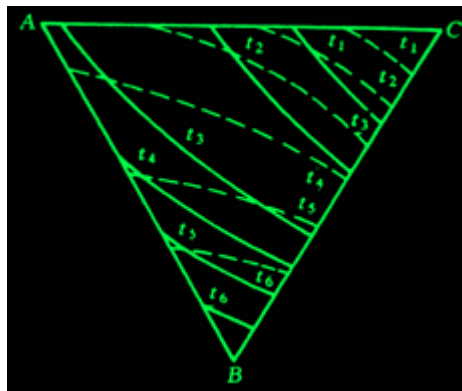


图 8.3 三元合金相图投影图示例

在研究多元系时，往往要了解已知成分材料在不同温度的组成相成分及相对量，又如在研究加热或冷却转变时，由一个相分解为两个或三个平衡相，那么新相和旧相的成分间有何关系，两个或三个新相的相对量各为多少，等等，要解决上述问题，就要用杠杆定律或重心定律。

1. 直线法则

在一定温度下三组元材料两相平衡时，材料的成分点和其两个平衡相的成分点必然位于成分三角形内的一条直线上，该规律称为直线法则或三点共线原则。

2. 杠杆定理

$$w_a = \frac{Ab_1 - Ao_1}{Ab_1 - Aa_1} = \frac{o_1b_1}{a_1b_1} = \frac{ob}{ab}$$

是三元系中的杠杆定律。

由直线法则及杠杆定律可作出下列推论：当给定材料在一定温度下处于两相平衡状态时，若其中一相的成分给定，另一相的成分点必在两已知成分点连线的延长线上；若两个平衡相的成分点已知，材料的成分点必然位于此两个成分点的连线上。

3. 重心定律

当一个相完全分解成三个新相，或是一个相在分解成两个新相的过程时，研究它们之间的成分和相对量的关系，则须用重心定律。

根据相律，三元系处于三相平衡时，自由度为 1。在给定温度下这三个平衡相的成分应为确定值。合金成分点应位于三个平衡相的成分点所连成的三角形内。

8.2 固态互不溶解的三元共晶相图

1. 相图的空间模型

图 8.4 所示为三组元在液态完全互溶、固态互不溶解的三元共晶空间模型。它是由 A—B，B—C，C—A 三个简单的二元系共晶相图所组成。

图中 a, b, c 分别是组元 A, B, C 的熔点。在共晶合金中，一个组元的熔点会由于其他组元的加入而降低，因此在三元相图中形成了三个向下汇聚的液相面。其中， ae_1Ee_3aa 是组元 A 的初始结晶面； be_1Ee_2b 是组元 B 的初始结晶面； ce_2Ee_3c 是组元 C 的初始结晶面。

3 个二元共晶系中的共晶转变点 e_1 , e_2 , e_3 在三元系中都伸展成为共晶转变线，这就是 3 个液相面两两相交所形成的 3 条熔化沟线 e_1E , e_2E 和 e_3E 。当液相成分沿这 3 条曲线变化时，分别发生共晶转变

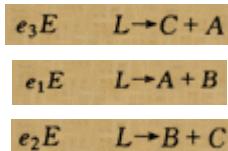
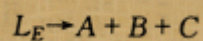


图 8.4 组元在固态完全不互溶的三元共晶相图(点击查看)图 8.5 三相平衡区和两相共晶面(点击查看)

3 条共晶转变线相交于 E 点，这是该合金系中液体最终凝固的温度。成分为 E 的液相在该点温度发生共晶转变



故 E 点称为三元共晶点。E 点与该温度下 3 个固相的成分点 m, n, p 组成的四相平衡平面称为四相平衡共晶平面。

四相平衡共晶平面由 3 个三相平衡的连接三角形合并而成，其中三角形 mEn 是发生 $L \rightarrow A + B$ 共晶转变的三相平衡区的底面，三角形 nEp 中是发生 $L \rightarrow B + C$ 共晶转变的三相平衡区的底面，三角形 pEm 是发生 $L \rightarrow C + A$ 共晶转变的三相平衡区的底面。三相平衡区和共晶转变的初始面单独示于图 8.5 中。低于 E 点温度，合金全部凝固成固相，形成 A+B+C 三相平衡区。

2. 截面图

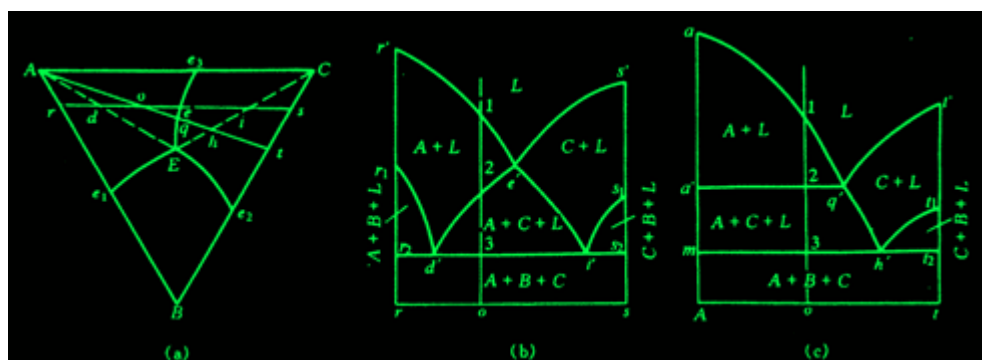


图 8.6 垂直截面图 (a)浓度三角形 (b) rs 截面 (c)At 截面

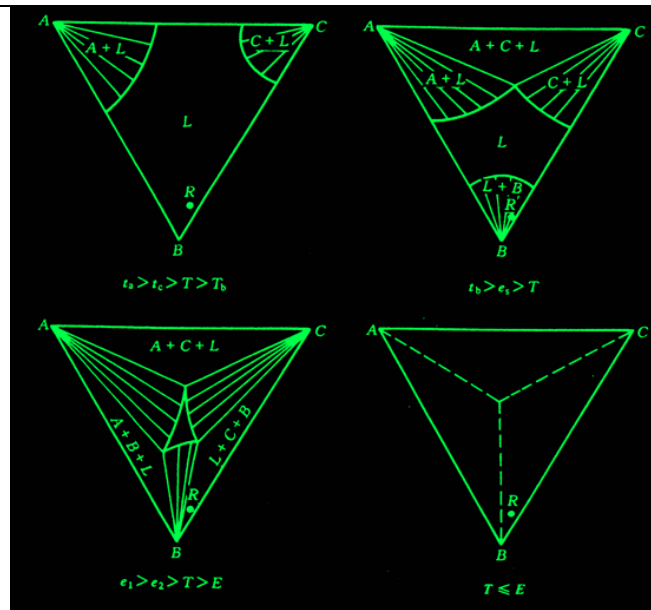


图 8.7 水平截面图

rs 和 At 垂直截面如图 8.6 所示。rs 截面的成分轴与浓度三角形的 AC 边平行，图中 $r'e'$ 和 $e's'$ 是液相线，相当于截面与空间模型中液相面 Ae1Ee3A 和 Ce2Ee3C 的截线；曲线 $r1d'$ 是截面与过渡面 fe1Emf 的截痕， $d'e'$ ， $e'i'$ 和 $i'sl$ 分别是截面与过渡面 le3Eml，ke3Epk 和 je2Epi 的交线；水平线 $r2s2$ 是四相平衡共晶平面的投影。

利用这个垂直截面可以分析成分点在 rs 线上的所有合金的平衡凝固过程，并可确定其相变临界温度。以合金 o 为例。当其冷到 1 点开始凝固出初晶 A，从 2 点开始进入 $L+A+C$ 三相平衡区，发生 $L \rightarrow A+C$ 共晶转变，形成两相共晶 ($A+C$)，3 点在共晶平面 mnp 上，冷至此点发生四相平衡共晶转变 $L \rightarrow A+B+C$ ，形成三相共晶 ($A+B+C$)。继续冷却时，合金不再发生其他变化。其室温组织是初晶 A 十两相共晶 ($A+C$) 十三相共晶 ($A+B+C$)。

At 垂直截面的成分轴过浓度三角形的顶点 A，该截面与过渡面 le3Eml 的截线是固相 A 与液相 L 两平衡相的连线，在垂直截面图中就是水平线 $a'q'$ 。

图 8.7 是该三元共晶相图在不同温度的水平截面，利用这些截面图可以了解到合金在不同温度所处的相平衡状态，以及分析各种成分的合金在平衡冷却时的凝固过程。

3. 投影图

图 8.8 所示的投影图中，粗线 e1E，e2E 和 e3E 是 3 条共晶转变线的投影，它们的交点 E 是三元共晶点的投影。粗线把投影图划分成 3 个区域，这些区域是 3 个液相面的投影，其中标有 t_1 ， $t_2 \dots$ 字样的细线即液相面等温线。

利用这个投影图分析合金的凝固过程，不仅可以确定相变临界温度，还能确定相的成分和相对含量。仍以合金 o 为例。在 t_3 温度（相应于空间模型和垂直截面图中的 1 点），合金冷到液相面 Ae1Ee3A，开始凝固出初晶 A，这时液相的成分等于合金成分，两相平衡相连接线的投影是 AO 线。继续冷却时，不断凝固出晶体 A，液相中 A 组元的含量不断减少，B，C 组元的含量不断增加。但液相中 B，C 组元的含量比不会发生变化，因此液相成分应沿 Ao 连线的延长线变化。在与空间模型和垂直截面图中 2 点对应的 t_5 温度，液相成分改变到 e3E 线上的 q 点，开始发生 $Lq \rightarrow A+C$ 共晶转变。此后在温度继续下降时，不断凝固出两相共晶 ($A+C$)，液相成分就沿 qE 线变化，直到 E 点（相当于空间模型和垂直截面图中 3 点所对应的温度）发生 $L \rightarrow A+B+C$ 四相平衡共晶转变。在略低于 E 点温度凝固完毕，不再发生其他转变。故合金在室温时的平衡组织是初晶 A 十两相共晶 ($A+C$) 十三相共晶 ($A+B+C$)。

图 8.8 在固态完全不溶的三元共晶相图投影图(点击查看)

合金组织组成物的相对含量可以利用杠杆法则进行计算。如合金 o 刚要发生两相共晶转变时，液相成分为 q，初晶 A 和液相

$$w_A = \frac{OQ}{AQ} \times 100\% ,$$

$$w_L = \frac{AO}{AQ} \times 100\% .$$

L 的质量分数为：

q 成分的液体刚开始发生两相共晶转变时，液体含量几乎占百分之百，而共晶体 ($A+C$) 的含量近乎为零，所以这时 ($A+$

C) 共晶的成分点应是过 q 点所作的切线与 AC 边的交点 d。继续冷却时，液相和两相共晶 (A+C) 的成分都将不断变化，液相成分沿 qE 线改变，而每瞬间析出的 (A+C) 共晶成分则可由 qE 线上相应的液相成分点作切线确定。例如，液相沿 e3E 线到达 s 点时，新凝固出的两相共晶成分为 s 点的切线与 AC 边的交点 g。在液相成分达到 E 点时，先后析出的两相共晶 (A+C) 的平均成分应为 f (Eq 连线与 AC 边的交点)。因为剩余液相 E 与所有的两相共晶 (A+C) 的混合体应与开始发生两相共晶转变时的液相成分 q 相等。因此合金 o 中两相共晶 (A+C) 和三相共晶 (A+B+C) 的质量分数应为：

$$\frac{w_{(A+C)}}{w_0} = \frac{Eq}{Ef} \times \frac{Ao}{Aq} \times 100\% ,$$
$$\frac{w_{(A+B+C)}}{w_0} = \frac{qf}{Ef} \times \frac{Ao}{Aq} \times 100\% 。$$

用同样的方法可以分析该合金系所有合金的平衡冷却过程及室温组织。位于投影图中各个区域的合金之室温组织列于表 8.1。

表 8.1 固态完全不溶、具有共晶转变的三元合金系中典型合金的室温组织

区 域	室 温 组 织
1	初晶 A + 二相共晶(A + B) + 三相共晶(A + B + C)
2	初晶 B + 二相共晶(A + B) + 三相共晶(A + B + C)
3	初晶 B + 二相共晶(B + C) + 三相共晶(A + B + C)
4	初晶 C + 二相共晶(B + C) + 三相共晶(A + B + C)
5	初晶 C + 二相共晶(A + C) + 三相共晶(A + B + C)
6	初晶 A + 二相共晶(A + C) + 三相共晶(A + B + C)
AE 线	初晶 A + 三相共晶(A + B + C)
BE 线	初晶 B + 三相共晶(A + B + C)
CE 线	初晶 C + 三相共晶(A + B + C)
e ₁ E 线	二相共晶(A + B) + 三相共晶(A + B + C)
e ₂ E 线	二相共晶(B + C) + 三相共晶(A + B + C)
e ₃ E 线	二相共晶(A + C) + 三相共晶(A + B + C)
E 点	三相共晶(A + B + C)

4. 相区接触法则

三元相图也遵循二元相图同样的相区接触法则，即相邻相区的相数差 1（点接触除外），不论在空间相图、水平截面或垂直截面中都是这样。因此，任何单相区总是和两相区相邻；两相区不是和单相区相邻，就是和三相区相邻；而四相区一定和三相区相邻，这可在图 8.4、图 8.6 和图 8.7 中清楚地看到。但应用相区接触法则时，对于立体图只能根据相区接触的面，而不能根据相区接触的线或点来判断；对于截面图只能根据相区接触的线，而不能根据相区接触的点来判断。另外，根据相区接触法，除截面截到四相平面上的相成分点（零变量点）外，截面图中每个相界线交点上必定有四条相界线相交，这也是判断截面是否正确的几何法则之一。

8.3 固态有限互溶的三元共晶相图

1. 相图分析

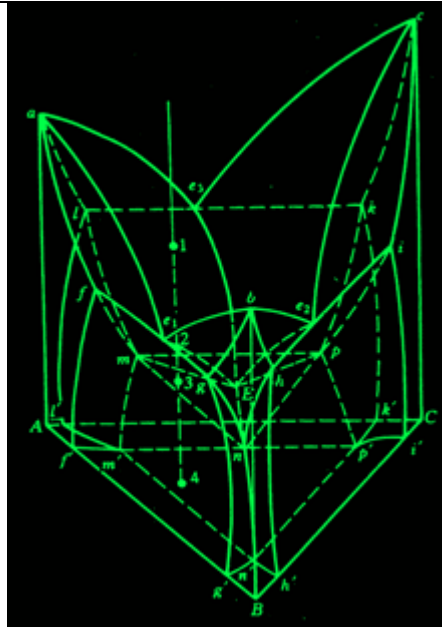


图 8.9 组元在固态有限溶解的共晶相图(点击查看)

图 8.10 三元共晶相图的投影图(点击查看)

组元在固态有限互溶的三元共晶相图如图 8.9 所示。它与图 8.4 固态完全不溶解的三元共晶相图之间的区别仅在于增加了固态溶解度曲面，在靠近纯组元的地方出现了单相固溶体区：a, b 和 g 相区。

图中每个液、固两相平衡区和单相固溶体区之间都存在一个和液相面共轭的固相面，即

固相面 $afm1a$ 和液相面 $ae1Ee3a$ 共轭；

固相面 $bgnhb$ 和液相面 $be1Ee2b$ 共轭；

固相面 $cipkc$ 和液相面 $ce2Ee3c$ 共轭。

图 8.10 为三元共晶相图的投影图。从图中可清楚看到 3 条共晶转变线的投影 $e1E$, $e2E$ 和 $e3E$ 把浓度三角形划分成 3 个区域 $Ae1Ee3A$, $Be1Ee2B$ 和 $Ce2Ee3C$ ，这是 3 个液相面的投影。当温度冷到这些液相面以下分别生成初晶 a, b 和 g 相。液、固二相平衡区中与液相面共轭的三个固相面的投影分别是 $Afm1A$, $BgnhB$ 和 $CipkC$ 。固相面以外靠近纯组元 A, B, C 的不规则区域，即为 a, b 和 g 的单相区。

8.4 两个共晶型二元系和一个匀晶二元系构成的三元相图

如图 8.11 所示

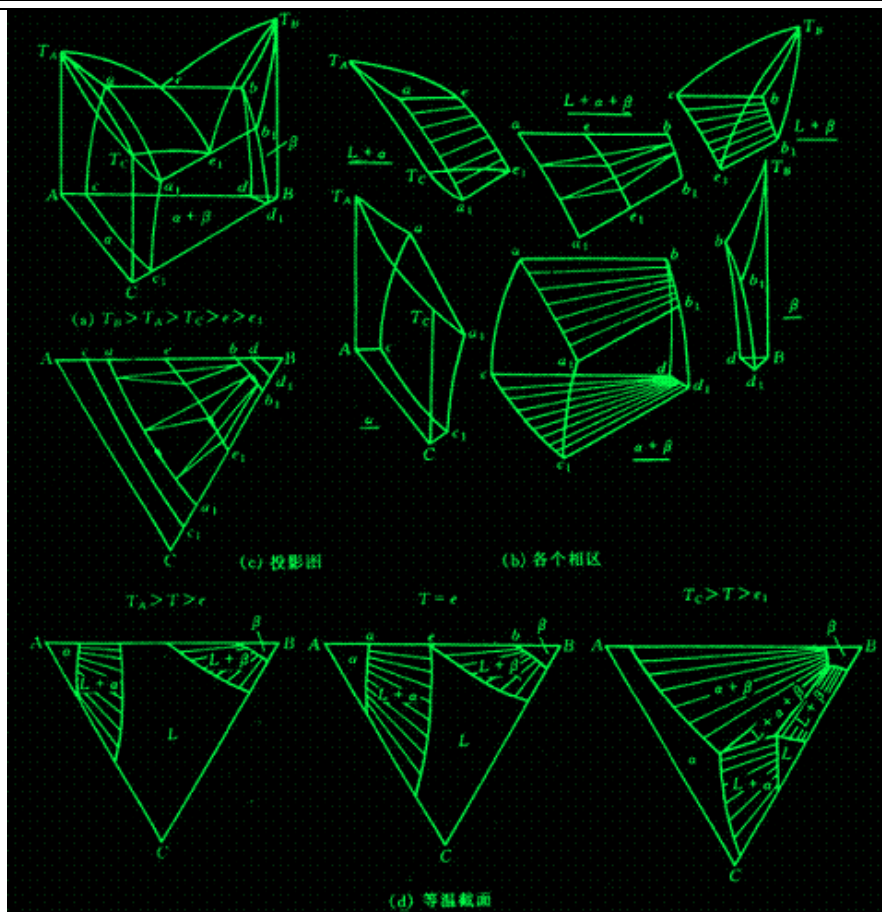


图 8.11 两个二元系呈有限溶解共晶系、一个二元系固态完全溶解所形成的三元系相图

从图 8.11 (a)中看出, A-B, B-C 均为组元间固态有限互溶的共晶型二元系, A-C 为匀晶系。这里 α 是以 A 或 C 组元为溶剂的三元固溶体, β 是以 B 组元为溶剂的固溶体; 图 11 (b)为各相区图; 图 11 (c)为该三元系的冷凝过程在浓度三角形上的投影图, 其中 bb_1 为 β 相在由共晶温度 T_e 变到 T_{e1} 时溶解度变化轨迹; 图 11 (d)为三个不同温度的水平截面。依据图 8.11 就不难对该三元系中不同成分合金的平衡结晶过程进行分析。

8.5 包共晶型三元系相图

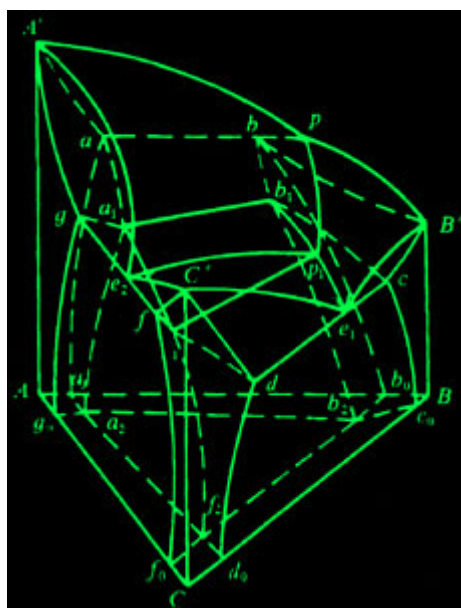


图 8.12 包共晶相图(点击查看)

包共晶转变的反应式为 $L + \alpha \rightleftharpoons \beta + \gamma$

从反应相的数目看，这种转变具有包晶转变的性质；从生成相的数目看，这种转变又具有共晶转变的性质。正因如此，才把它叫做包共晶转变。

A-B 系具有包晶转变，A-C 系也具有包晶转变，B-C 系具有共晶转变，且 $T_A > p_1 > p_2 > T_B > p > T_C > e$ （其中 p 表示四相平衡温度 TP），四边形 $abpc$ 为包共晶转变平面。

从图中可看到该三元系在包共晶平面 $abpc$ 上方的两个三相平衡棱柱分别属 $L + \alpha \rightarrow \beta$ 和 $L + \alpha \rightarrow \gamma$ 包晶型；而四相平衡包共晶转变 ($L_{(p)} + a_{(a)} \rightleftharpoons \beta_{(b)} + g_{(c)}$) 后，则存在一个三相平衡共晶转变 $L \rightarrow \beta + \gamma$ 和一个三相平衡区 $\alpha + \beta + \gamma$ 。四相平衡包共晶转变面呈四边形，反应相和生成相成分点的连接线是四边形的两条对角线。

图 8.13 包共晶相图的投影图(点击查看)

8.6 具有四相平衡包晶转变的三元系相图

四相平衡包晶转变的反应式为 $L + a + b \rightleftharpoons g$

这表明四相平衡包晶转变之前，应存在 $L + a + b$ 三相平衡，而且，除特定合金外，三个反应相不可能在转变结束时同时完全消失，也不可能都有剩余。一般是只有一个反应相消失，其余两个反应相有剩余，与生成相 y 形成新的三相平衡。

图 8.14 (a) 为具有三元包晶四相平衡的三元相图立体模型。这里 A-B 系具共晶转变，A-C 和 B-C 系都具包晶转变，且 $T_A > T_B > e_1 > p > p_2 > p_3 > T_C$ ，其中 p 表示四相平衡温度 TP，在该温度下发生包晶转变： $L + a + b \rightleftharpoons g$

空间模型中包晶型四相平衡区是一个三角平面 abp ，称四相平衡包晶转变平面。

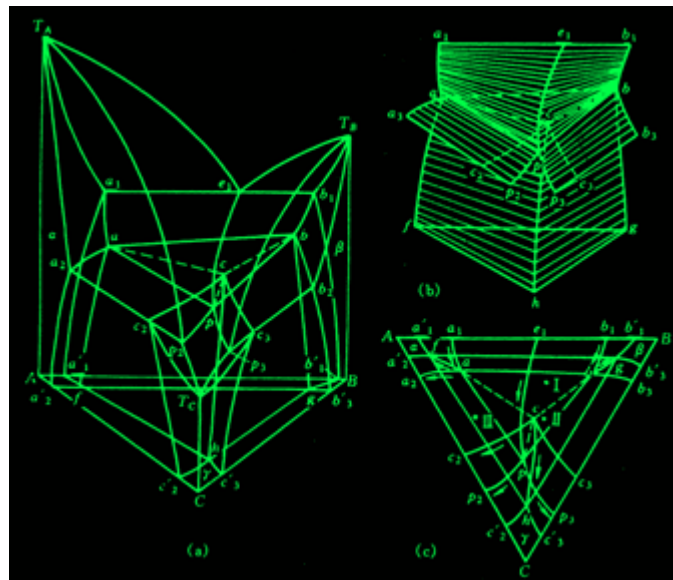


图 8.14 具有三元包晶四相平衡三元系相图的立体模型

8.7 形成稳定化合物的三元系相图

在三元系中，如果其中一对组元或几对组元组成的二元系中形成一种或几种稳定的二元化合物，即在熔点以下既不发生分解、结构也不改变的化合物，或者三个组元之间形成稳定的三元化合物，分析相图时就可以把这些化合物看作独立组元。各种化合物彼此之间、化合物和纯组元之间都可以组成伪二元系，从而把相图分割成几个独立的区域，每个区域都成为比较简单的三元相图。

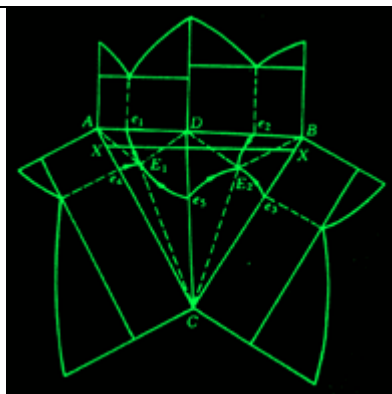


图 8.15 一组二元系中形成稳定化合物的三元合金相图

图 8.15 是一组二元系中形成稳定化合物的三元合金相图。图中 A—B 二元系形成稳定化合物 D，且化合物 D 只和另一组元 C 之间形成一个伪二元系。D—C 伪二元系把相图分割成两个简单的三元共晶相图。在 A—D—C 系中，发生四相平衡共晶转变 $LE_1: A + D + C$ ；在 B—D—C 系中，发生四相平衡共晶转变 $LE_2: B + D + C$ 。以 D—C 为成分轴所作的垂直截面是一种与二元共晶相图完全相似的图形。注意：该垂直截面的一端不是纯金属而是化合物，因此称为伪二元相图。图 8.15 中平行浓度三角形 A—B 边所作的垂直截面 X—X' 是由两个三元共晶系相图的垂直截面组成的。

8.8 三元相图举例

1. Fe—C—Si 三元系垂直截面

图 8.16 是质量分数 $w(\text{Si})$ 为 2.4% 和 4.8% 的 Fe—C—Si 三元系的两个垂直截面图。它们在 Fe—C—Si 浓度三角形中都是平行于 Fe—C 边的。这些垂直截面是研究灰口铸铁组元含量与组织变化规律的重要依据。

这两个垂直截面中有四个单相区：液相 L、铁素体 α 、高温铁素体 δ 和奥氏体 γ ，还有 7 个两相区和 3 个三相区。从图中可看到它们和铁碳二元相图有些相似，只是包晶转变 ($L + \delta \rightarrow \gamma$)、共晶转变 ($L \rightarrow \gamma + C$) 及共析转变 ($\gamma \rightarrow \alpha + C$) 等三相平衡区不是水平直线，而是由几条界线所限定的相区。同时，由于加入 Si，包晶点、共晶点和共析点的位置都有所移动，且随着 Si 含量的增加，包晶转变温度降低，共晶转变和共析转变温度升高， γ 相区逐渐缩小。

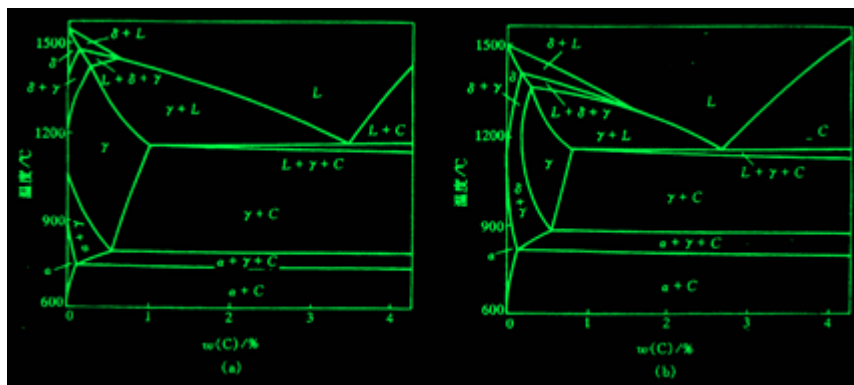


图 8.16 Fe—C—Si 三元系垂直截面

2. Fe—Cr—C 三元系相图

Fe—Cr—C 系三元合金，如铬不锈钢 0Cr13, 1Cr13, 2Cr13 以及高碳高铬型模具钢 Cr12 等在工业上被广泛地应用。此外，其他常用钢种也有很多是以 Fe—Cr—C 为主的多元合金。图 8.17 是质量分数 $w(\text{Cr})$ 为 13% 的 Fe—Cr—C 三元系的垂直截面。它的形状比 Fe—C—Si 三元系的垂直截面稍为复杂，除了 4 个单相区、8 个两相区和 8 个三相区之外，还有 3 条四相平衡的水平线。

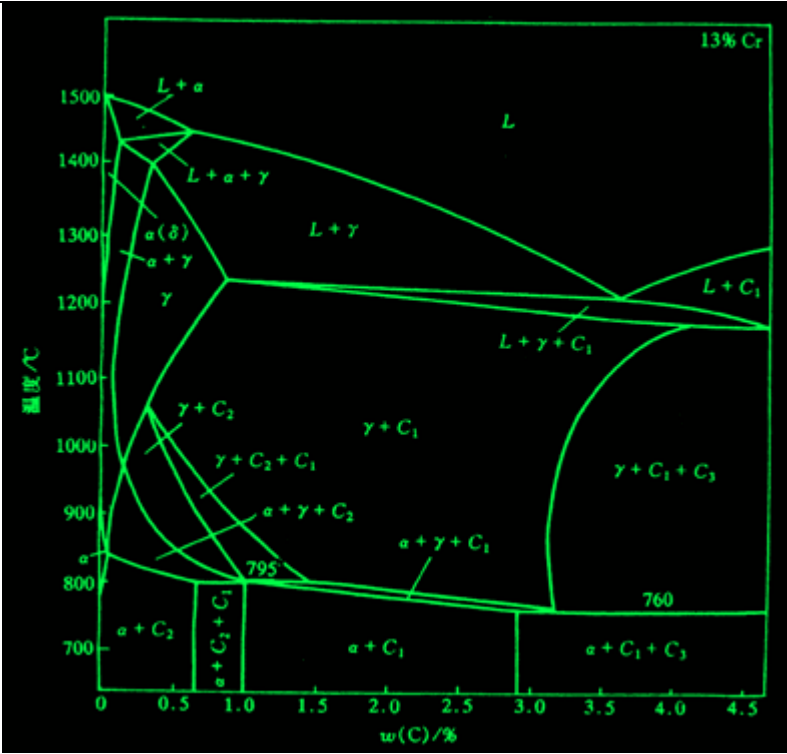


图 8.17 质量分数 w_{Cr} 为 13% 的 Fe—Cr—C 三元系的垂直截面

4 个单相区是液相 L、铁素体 a、高温铁素体 d 和奥氏体 g。图中 C1 和 C2 是以 Cr_7C_3 和 $Cr_{23}C_6$ 为基础、溶有 Fe 原子的碳化物，C3 是以 Fe_3C 为基础溶有 Cr 原子的合金渗碳体。各个两相平衡区、三相平衡区及四相平衡区内所发生的转变列于表 8.2 中。

表 8.2 Fe—Cr—C 三元系质量分数 w_{Cr} 为 13% 垂直截面中各相区在合金冷却时发生的转变		
两相平衡区	三相平衡区	四相平衡区
$L \rightarrow a$	$L + a \rightarrow \gamma$	$L + C_1 \xrightarrow{1175^{\circ}C} \gamma + C_3$
$L \rightarrow \gamma$	$L \rightarrow \gamma + C_1$	$\gamma + C_2 \xrightarrow{795^{\circ}C} a + C_1$
$L \rightarrow C_1$	$\gamma \rightarrow a + C_1$	$\gamma + C_1 \xrightarrow{760^{\circ}C} a + C_3$
$a \rightarrow \gamma$	$\gamma + C_1 \rightarrow C_2$	
$\gamma \rightarrow a$	$\gamma \rightarrow a + C_1$	
$\gamma \rightarrow C_1$	$\gamma + C_1 \rightarrow C_3$	
$\gamma \rightarrow C_2$	$a + C_1 + C_2$	
$a \rightarrow C_2$		
$a \rightarrow C_1$	$a + C_1 + C_3$	

3. Fe—C—N 三元系水平截面

图 8.18 为 Fe—C—N 三元系 565℃ 和 600℃ 的水平截面。对碳钢渗氮或碳氮共渗处理后渗层进行组织分析时，常使用这些水平截面。图中 a 表示铁素体，g 表示奥氏体，C 表示渗碳体，e 表示 $Fe_{2-3}(N,C)$ 相， g' 表示 $Fe_{4(N,C)}$ 相，x 表示碳化物。图 (a) 中有一个大三角形，其顶点都与单相区 a、 g' 和 C 相接，三条边都与两相区相接。这是四相平衡共析转变平面： $g+a+g'+C$ 。当钢中质量分数 $w(C)$ 为 0.45 % 时（见图中的水平虚线），并且工件表面氮含量足够高，45 钢在略低于 565℃ 的温度下氮化，由表及里各分层相组成依次为：e， $g' + e$ ， $C+g'$ ， $a+C$ ；在 600℃ 氮化时，45 钢氮化层各分层的相组成应为 e， $e+g'$ ， $g+e$ ，g， $a+g$ ， $a+C$ 。

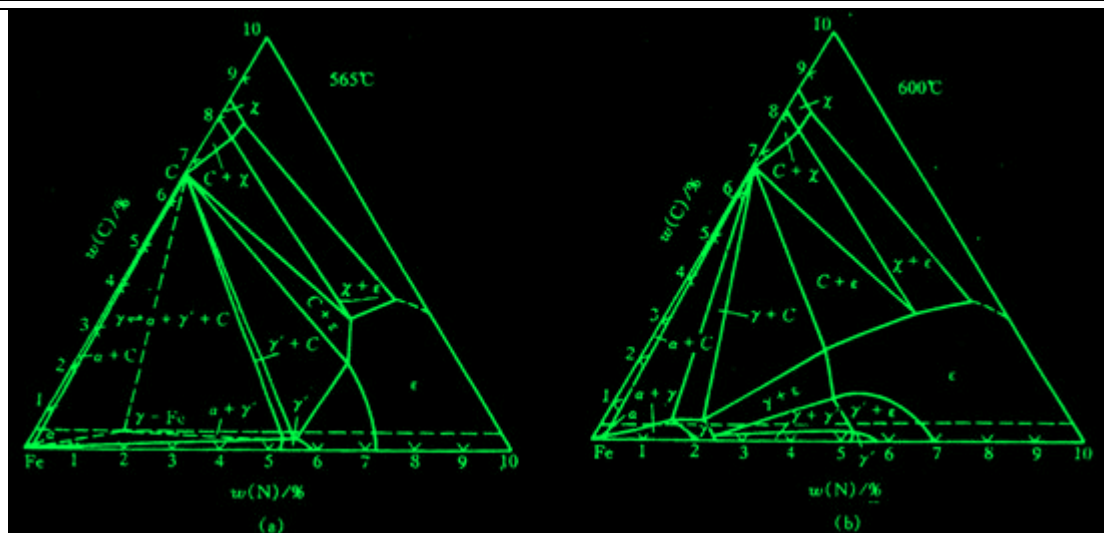
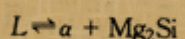


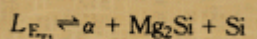
图 8.18 Fe—C—N 三元系水平截面

4. Al—Mg—Si 系投影图

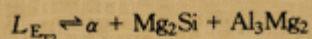
图 8.19 为 Al—Mg—Si 三元系富 Al 部分的投影图。Mg 和 Si 形成化合物 Mg_2Si ，Al 和 Mg_2Si 形成伪二元系，在 595°C 时发生共晶反应，生成 $w(\text{Mg})$ 为 8.15%， $w(\text{Si})$ 为 4.75% 的共晶合金 E0：



其中 α 表示富 Al 固溶体。Al 和 Mg 形成化合物 Al_3Mg_2 ，Al 和 Al_3Mg_2 (Al_8Mg_5) 形成共晶 E ($L \rightleftharpoons \alpha + \text{Al}_3\text{Mg}_2$)，Al 和 Si 形成共晶 E1 ($L \rightleftharpoons \alpha + \text{Si}$)。在 Al—Si— Mg_2Si 中，在 558°C 时发生四相平衡反应：



在 Al— Mg_2Si — Al_3Mg_2 中，在 448°C 时发生四相反应：



对合金 2，先产生三相共晶反应： $L \rightleftharpoons \alpha + \text{Si}$ ，形成 $(\alpha + \text{Si})$ 共晶，然后发生四相共晶反应，形成 $(\alpha + \text{Mg}_2\text{Si} + \text{Si})$ 共晶。对合金 1，先凝固出 α 固溶体，然后发生三相共晶反应： $L \rightleftharpoons \alpha + \text{Mg}_2\text{Si}$ ，形成 $(\alpha + \text{Mg}_2\text{Si})$ 共晶，最后发生四相共晶反应，形成 $(\alpha + \text{Mg}_2\text{Si} + \text{Al}_3\text{Mg}_2)$ 共晶。

8.9 三元相图小结

1. 单相状态

当三元系处于单相状态时，根据吉布斯相律可算得其自由度为 $f = 4 - 1 = 3$ ，它包括一个温度变量和两个相成分的独立变量。在三元相图中，自由度为 3 的单相区占据了一定的温度和成分范围，在这个范围内温度和成分可以独立变化，彼此间不存在相互制约的关系。它的截面可以是各种形状的平面图形。

2. 两相平衡

三元系中两相平衡区的自由度为 2，说明除了温度之外，在共存两相的组成方面还有一个独立变量，即其中某一相的某一个组元的含量是独立可变的，而这一相中另两种组元的含量，以及第二相的成分都随之被确定，不能独立变化。在三元系中，一定温度下的两个平衡相之间存在着共轭关系。无论在垂直截面还是水平截面中，都由一对曲线作为它与两个单相区之间的界线。

两相区与三相区的界面是由不同温度下两个平衡相的共轭线组成，因此在水平截面中，两相区以直线与三相区隔开，这条直线就是该温度下的一条共轭线。

3. 三相平衡

三相平衡时系统的自由度为 1，即温度和各相成分只有一个是可以独立变化的。这时系统称单变量系，三相平衡的转变称为单变量系转变。

三元系中三相平衡的转变有：

(1) 共晶型转变 $I \leftrightarrow II + III$, 包括共晶转变 $L \leftrightarrow a + b$, 共析转变 $L1$, 偏晶转变 $L1 \leftrightarrow L2 + a$, 熔晶转变 $g \leftrightarrow L + a$ 。

(2) 包晶型转变 $I + II \leftrightarrow III$, 包括包晶转变 $L + a \leftrightarrow b$, 包析转变 $a + g \leftrightarrow b$, 合晶转变 $L1 + L2 \leftrightarrow a$ 。

在空间模型中, 随着温度的变化三个平衡相的成分点形成三条空间曲线, 称为单变量线。每两条单变量线中间是一个空间曲面, 三条单变量线构成一个空间不规则三棱柱体, 其棱边与单相区连接, 其柱面与两相区接壤。这个三棱柱体可以开始或终止于二元系的三相平衡线, 也可以开始或终止于四相平衡的水平面。如图 8.4 和图 8.9 中包含液相的三相区都始于二元系的三相平衡线而终止于四相平面。

任何三相空间的水平截面都是一个共轭三角形, 顶点触及单相区, 连接两个顶点的共轭线就是三相区和两相区的相区边界线。三角空间的垂直截面一般都是一个曲边三角形。

4. 四相平衡

根据相律, 三元系四相平衡的自由度为零, 即平衡温度和平衡相的成分都是固定的。

三元系中四相平衡转变大致可分为三类:

(1) 共晶型转变 $I \leftrightarrow II + III + IV$, 包括共晶转变 $L \leftrightarrow a + b + g$, 共析转变 $d \leftrightarrow a + b + g$ 。

(2) 包共晶型转变 $I + II \leftrightarrow III + IV$, 包括包共晶转变 $L + a \leftrightarrow b + g$, 包共析转变 $d + a \leftrightarrow b + g$ 。

(3) 包晶型转变 $I + II + III \leftrightarrow IV$, 包括包晶转变 $L + a + b \leftrightarrow g$, 包析转变 $d + a + b \leftrightarrow g$ 。

四相平衡区在三元相图中是一个水平面, 在垂直截面中是一条水平线。

四相平面以 4 个平衡相的成分点分别与 4 个单相区相连; 以 2 个平衡相的共轭线与两相区为界, 共与 6 个两相区相邻; 同时又与 4 个三相区以相界面相隔。各种类型四相转变平面与周围相区的空间结构关系如图 8.20 所示。

最后还需说明的是本章讨论的是三元系相图, 但实际上有不少材料的组元数目会超过 3 个, 如果组元数增加到 4 个、5 个甚至更多个, 就不可能用空间模型来直接表示它们的相组成随温度和成分的变化规律。通常可把系统的某些组元的含量固定, 使其成分只剩一个或多个自变量, 利用实验或计算的方法, 绘制出由温度轴和成分轴为坐标的二维或三维图形, 其分析和使用方法, 与前面讨论的二元和三元相图相似。我们称这样的相图为伪二元或伪三元相图。

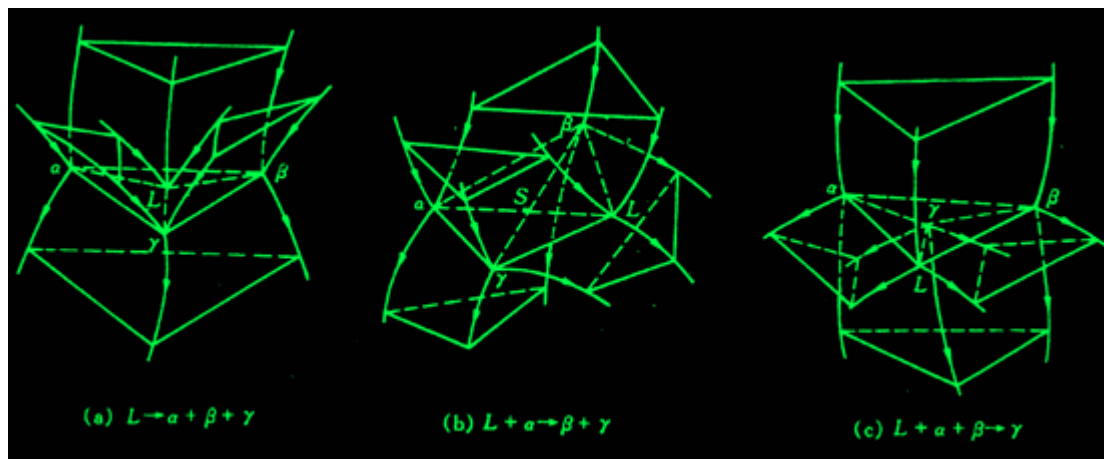


图 8.20 3 种四相平衡区的空间结构

本章重点复习

内容提要:

三元相图是研究三元系合金在热力学平衡条件下, 相与温度、成分之间关系的有效工具。三元系合金由于成分有二个变量, 加上一个温度变量, 故三元相图为三维的立体图形。由相律可知, 三元相图中最大平衡相数为 4, 故四相平衡应是恒温水平而三相平衡时存在一个自由度, 所以三相平衡转变是一个变量过程, 反映在相图上, 三相平衡区必将占有一定空间, 不再是二元相图中的水平线。

三元相图的成分表示通常有三种方法: 等边成分三角形, 等腰成分三角形和直角成分三角形。等边成分三角形是最常用的表示法, 而等腰成分三角形或直角成分三角形只是为了分别清晰表示三元系某一组元含量很少或某两组元很少时才使用。在等边成分三角形中, $\triangle ABC$ 的三个顶点表示 3 个组元, 三角形的边 AB , BC , CA 分别表示 3 个二元系的成分坐标, 则三角形内的任一

点都代表三元系的某一成分。等边成分三角形有一些重要性质：

- (1) 成分点位于平行于三角形任一边的直线上的所有合金，它们有一组元含量必相同，相同的组元就是直线所对顶角上的组元，该性质称为等含量规则；
- (2) 成分点位于通过三角形顶点的任一直线上的合金，它们所含此线两旁的另两顶点组元的含量比值相等，该性质称为等比例规则；
- (3) 从成分点为 M 的三元合金中不断取出某一组元（假定为 B 组元），则合金成分点在成分三角形中位置将沿 BM 的延长线方向，即背离 B 组元方向变化，这样满足 B 组元不断减少，而 A、C 含量比例不变的条件，该性质称为背向规则；
- (4) 在一定温度下三元系合金处于两相平衡时，合金的成分点和该两个平衡相的成分点必位于成分三角形内的一条直线上，该性质称为直线规则；
- (5) 一个合金分解成二个平衡相或分解成三个平衡相，各相的相对量可分别用杠杆定律和重心定律计算。

三元匀晶相图是最简单的三元相图，它是三个二元匀晶相图构成。三组元在液相和固相中完全互溶。当水平（恒温）截面经过二相区时，与液、固相面相截分别得到液相线和固相线，液、固相线把水平截面划分为液相区 L，固相区 α 和液、固两相区 $L+\alpha$ 。在一定温度下，欲确定两个平衡相的成分，必须先用实验方法确定某一相的成分（由相率可知，成分可变），然后用直线法则来确定另一相对应的平衡成分。连接两平衡相对应成分的水平直线称为连接线。两平衡相的相对量可用杠杆定律求出。连接线的走向有一定规则，即连接线的延长线的投影不经过成分三角形的顶点；两相区内各条连接线不能相交。将一系列不同温度下的液、固相线投影到成分三角形上，获得液相等温线和固相等温线投影图，由此可估计不同成分合金的凝固开始温度和终结温度。垂直截面（变温截面）图可直观明了地了解合金的凝固过程。垂直截面通常有两种：一种是二组元含量比保持不变；另一种是固定一个组元的成分。需要指出的是，三元相图的垂直截面尽管与二元相图相似，但它不能表示平衡相的浓度随温度而变的关系，也不能用直线法则确定两相的成分和不能用杠杆定律计算两相的相对量。

固态互不溶解的三元共晶相图为三组元在液态完全互溶，而固态互不溶解的三元共晶立体图。它是由 3 个固态互不溶解的二元共晶相图所组成。它具有 $L \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$ 共晶反应。三元水平截面图有三个拓扑特征：1）单相区和两相区的边界线是曲线；2）两相区和三相区的边界线是直线，实际是两相区限度连接线；3）三相区是三角形。垂直截面图可研究合金凝固过程，它由曲线和水平线构成，然而水平线不一定表示恒温转变。

投影图不仅可以研究合金的凝固过程，还可以研究合金在结晶过程中平衡相的相对量，因此，投影图能提供合金在凝固过程中最多的信息。

固态有限互溶的三元共晶相图，它与固态完全不溶解的三元共晶相图相比，增加了固态溶解度曲面，在靠近纯组元的地方出现三个单相固溶体区，因而相图变得较复杂。三元共晶系中四相平衡三元共晶转变之前具有 $L \rightarrow \alpha + \beta$ ， $L \rightarrow \beta + \gamma$ 和 $L \rightarrow \gamma + \alpha$ 3 个相平衡转变，而四相平衡共晶转变后，则存在三个固相平衡，即 $\alpha + \beta + \gamma$ 。根据相律可知，四相平衡时自由度为零，即平衡温度和平衡相的成分是固定的，故四相平衡为水平三角形。反应相的成分点在 3 个生成相成分点连接的三角形内。

三元相图也遵循二元相图同样的相区接触法则，即相邻相区的相数差为 1（点接触除外），不论在空间相图，水平截面或垂直截面中都是这样。但应用相区接触法则时，对于立体图只能根据相区接触的面，而不能根据相区接触的线或点来判断。对于截面图，只能根据相区接触的线，而不能根据相区接触的点来判断。另外，根据相区接触法则，除截面截到四相平面上的相成分点（零变量）外，截面图中每个相界线交点必定有四条相界线相交，这也是判断截面是否正确的几何法则之一。包共晶三元系相图更为复杂。包共晶转变的反应式为 $L + \alpha \rightarrow \beta + \gamma$ ，它是恒温转变，故有一个四边形的包共晶转变平面表示。包共晶平面上方（即反应前）有两个三相平衡棱柱，它们分属于 $L + \alpha \rightarrow \beta$ 和 $L + \beta \rightarrow \gamma$ 包晶型，而四相平衡包共晶转变后，则存在一个三相平衡共晶转变 $L + \beta \rightarrow \gamma$ 和一个三相平衡区 $\alpha + \beta + \gamma$ 。四相平衡包共晶转变而呈四边形，反应相和生成相成分点的连接线是四边形的两条对角线。

三元包晶相图中具有四相平衡包晶转变的反应式为 $L + \alpha + \beta \rightarrow \gamma$ 。这表明四相平衡包晶转变之前，应存在 $L + \alpha + \beta$ 三相平衡，而且，除特定的合金外，三个反应相不可能在转变结束时同时完全消失，也不可能都有剩余，一般只有一个反应相消失，其余两个反应相剩余，与生成相形成新的三相平衡。

根据液相成分变温线投影的温度走向（降温方向），可以判别出三元合金结晶时的四相平衡反应类型。三根液相成分变温线温度走向均指向中心，这属于共晶反应；若两根液相成分变温线的温度走向指向中心，一根背离中心，这属于包共晶反

应；若一根液相成分变温线温度走向指向中心，两根背离中心，这属于包晶反应。

和二元合金一样，三元合金也会形成化合物。如果是稳定化合物，就可把各种化合物之间，或与纯组元之间都可以组成伪二元系，从而把相图分割成几个独立的区域，每个区域都成为比较简单的三元相图。结合实际三元相图的投影图，水平截面图和垂直截面图的分析，可加深对三元相图知识的理解。

重点与难点

1. 等边成分三角形、等腰成分三角形和直角成分坐标表示成分的特点
2. 等含量法则、等比例法则、直线法则、杠杆法则和重心法则的含义及应用
3. 连接线的含义与性质
4. 根据液、固相线投影判断合金凝固温度范围的方法
5. 水平截面图的拓扑特征
6. 根据固态完全不溶的三元共晶投影图分析合金凝固过程和计算组织组成体相对量的方法
7. 根据液相成分变温线的温度走向（降温方向）确定三元共晶四相平衡反应的类型的方法
8. 三元合金四相平衡反应前后的三相反应类型
9. 相区的接触法则
10. 具有稳定化合物的三元相图简化方法

重要概念与名词

等边成分三角形，液相面，固相面，水平截面，垂直截面，投影图，三元匀晶反应，三元包共晶反应，三元包晶反应，三元共晶反应

第9章 材料的亚稳态

材料的稳定状态是指其体系自由能最低时的平衡状态，通常相图中所显示的即是稳定的平衡状态。但由于种种因素，材料会以高于平衡态时自由能的状态存在，处于一种非平衡的亚稳态。同一化学成分的材料，其亚稳态时的性能不同于平衡态时的性能，而且亚稳态可因形成条件的不同而呈多种形式，它们所表现的性能迥异，在很多情况下，亚稳态材料的某些性能会优于其处于平衡态时的性能，甚至出现特殊的性能。因此，对材料亚稳态的研究不仅有理论上的意义，更具有重要的实用价值。

材料在平衡条件下只以一种状态存在，而非平衡的亚稳态则可出现多种形式，大致有以下几种类型：

- 1). 细晶组织。当组织细小时，界面增多，自由能升高，故为亚稳状态。其中突出的例子是超细的纳米晶组织，其晶界体积可占材料总体积的 50% 以上；
- 2). 高密度晶体缺陷的存在。晶体缺陷使原子偏离平衡位置，晶体结构排列的规则性下降，故体系自由能增高。另外，对于有序合金，当其有序度下降，甚至呈无序状态（化学无序）时，也使自由能升高；
- 3). 形成过饱和固溶体。即溶质原子在固溶体中的浓度超过平衡浓度，甚至在平衡状态是互不溶解的组元发生了相互溶解；
- 4). 发生非平衡转变，生成具有与原先不同结构的亚稳新相，例如钢及合金中的马氏体、贝氏体，以及合金中的准晶态相等；
- 5). 由晶态转变为非晶态，由结构有序变为结构无序，自由能增高。

9.1 纳米晶材料

霍尔—佩奇(Hall-Petch)公式指出了多晶体材料的强度与其晶粒尺寸之间的关系，晶粒越细小则强度越高。但通常的材料制备方法至多只能获得细小到微米级的晶粒，霍尔—佩奇公式的验证也只是到此范围。如果晶粒更为微小时，材料的性能将如何变化？制得这种超细晶材料，是一个留待解决的问题。自 20 世纪 80 年代以来，随着材料制备新技术的发展，人们开始研制出晶粒尺寸为纳米 (nm) 级的材料，并发现这类材料不仅强度更高（但不符合霍尔—佩奇公式），其结构和各种性能都具有特殊性，引起了极大的兴趣和关注。纳米晶材料（或称纳米结构材料）已成为国际上发展新材料领域中的一个重要内容，并在材料科学和凝聚态物理学科中引出了新的研究方向——纳米材料学。

9.1.1 纳米晶材料的结构

纳米晶材料（纳米结构材料）的概念最早是由 H.Gleiter 出的，这类固体是由（至少在一个方向上）尺寸为几个纳米的结构单元（主要是晶体）所构成。图 9.1 表示纳米晶材料的二维硬球模型，不同取向的纳米尺度小晶粒由晶界联结在一起，由于晶粒极微小，晶界所占的比例就相应的增大。纳米晶材料是一种非平衡态的结构，其中存在大量的晶体缺陷。

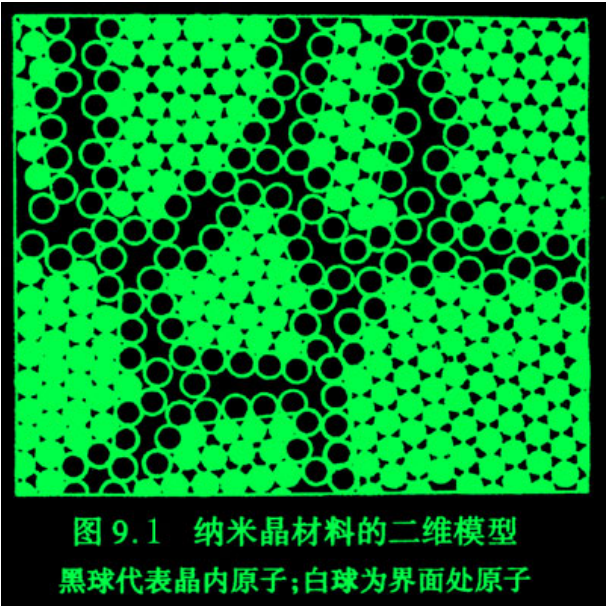


图 9.1 纳米晶材料的二维模型

纳米材料也可由非晶物质组成，例如：半晶态高分子聚合物是由厚度为纳米级的晶态层和非晶态层相间地构成的（见图 9.2），故是二维层状纳米结构材料。又如纳米玻璃的组成相均为非晶态，它是由纳米尺度的玻璃珠和界面层所组成，如图 9.3 所示，由不同化学成分物相所组成的纳米晶材料，通常称为纳米复合材料。

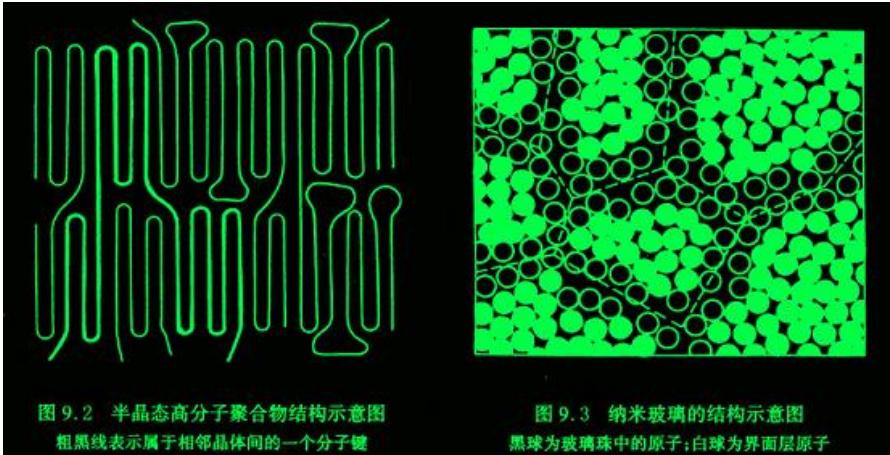


图 9.2 半晶态高分子聚合物结构示意图

图 9.3 纳米玻璃的结构示意图

9.1.2 纳米晶材料的性能

纳米结构材料因其超细的晶体尺寸（与电子波长、平均自由程等为同一数量级）和高体积分数的晶界（高密度缺陷）而呈现特殊的物理、化学和力学性能。表 9.1 所列的一些纳米晶材料与通常多晶体或非晶态时的性能比较，明显地反映了其变化特点。

性能	单位	金属	多晶	单晶	纳米晶
热膨胀系数	10 ⁻⁶ K ⁻¹	Cu	16	18	31

比热容(295K)	J/(g×K)	Pd	0.24	—	0.37
密度	g/cm ³	Fe	7.9	7.5	6
弹性模量	GPa	Pd	123	—	88
剪切模量	GPa	Pd	43	—	32
断裂强度	MPa	Fe-1.8%C	700	—	8000
屈服强度	MPa	Cu	83	—	185
饱和磁化强度(4K)	4p×10 ⁻⁷ Tm ³ /kg	Fe	222	215	130
磁化率	4p×10 ⁻⁷ Tm ³ /kg	Sb	-1	-0.03	20
超导临界温度	K	Al	1.2	—	3.2
扩散激活能	eV	Ag 于 Cu 中	2.0	—	0.39
		Cu 自扩散	2.04	—	0.64
德拜温度	K	Fe	467	—	3

表 9.1 纳米晶金属与通常多晶或非晶的性能

纳米晶材料的力学性能远高于其通常多晶状态，表 9.1 中所举的高碳铁（质量分数 =1.8%）就是一个突出的例子，其断裂强度由通常的 700MPa 提高到 8000MPa，增加达 1140%。但一些实验结果表明霍尔-佩奇公式的强度与晶粒尺寸关系并不延续到纳米晶材料，这是因为霍尔-佩奇公式是根据位错塞积的强化作用而导出的，当晶粒尺寸为纳米级时，晶粒中可存在的位错极少，甚至只有一个，故霍尔-佩奇公式就不适用了；此外，纳米晶材料的晶界区域在应力作用下会发生弛豫过程而使材料强度下降；再者，强度的提高不能超过晶体的理论强度，晶粒变细使强度提高应受此限制。

纳米晶微粒之间能产生量子运输的隧道效应、电荷转移和界面原子耦合等作用，故纳米材料的物理性能也异常于通常材料。纳米晶导电金属的电阻高于多晶材料，因为晶界对电子有散射作用，当晶粒尺寸小于电子平均自由程时，晶界散射作用加强，电阻及电阻温度系数增加。但纳米半导体材料却具有高的电导率，如纳米硅薄膜的室温电导率高于多晶硅 3 个数量级，高于非晶硅达 5 个数量级。纳米晶材料的磁性也不同于通常多晶材料，纳米铁磁材料具有低的饱和磁化强度、高的磁化率和低的矫顽力，纳米材料的其他性能，如超导临界温度和临界电流的提高、特殊的光学性质、触媒催化作用等也是引人注目的。

9.1.3 纳米晶材料的形成

纳米晶材料可由多种途径形成，主要归纳于以下四方面。

- 1). 以非晶态（金属玻璃或溶胶）为起始相，使之在晶化过程中形成大量的晶核而生长成为纳米晶材料。
- 2). 对起始为通常粗晶的材料，通过强烈地塑性形变（如高能球磨、高速应变、爆炸成形等手段）或造成局域原子迁移（如高能粒子辐照、火花刻蚀等）使之产生高密度缺陷而致自由能升高，转变形成亚稳态纳米晶。
- 3). 通过蒸发、溅射等沉积途径，如物理气相沉积（PVD）、化学气相沉积（CVD）、电化学方法等生成纳米微粒然后固化，或在基底材料上形成纳米晶薄膜材料。
- 4). 沉淀反应方法，如溶胶-凝胶（sol-gel），热处理时效沉淀法等，析出纳米微粒。

9.2 准晶态

经典的固体理论将固体物质按其原子聚集状态分为晶态和非晶态两种类型。晶体学分析得出：晶体中原子呈有序排列，且具有平移对称性，晶体点阵中各个阵点的周围环境必然完全相同，故晶体结构只能有 1, 2, 3, 4, 6 次旋转对称轴，而 5 次及高于 6 次的对称轴不能满足平移对称的条件，均不可能存在于晶体中。近年来由于材料制备技术的发展，出现了不符合晶体的对称条件，但呈一定的周期性有序排列的类似于晶态的固体，1984 年 Shechtman 等首先报道了他们在快冷 Al₈₆Mn₁₄ 合金中发现具有 5 次对称轴的结构。于是，一类新的原子聚集状态的固体出现了，这种状态被称为准晶态（quasicrystalline state），此固体称为准晶（quasicrystal）。准晶态的出现引起国际上高度重视，很快就在其他一些合金系中也发现了准晶，除了 5 次对称，还有 8, 10, 12 次对称轴，在准晶的结构分析和有关理论研究中都有了进展。

9.2.1 准晶的结构

准晶的结构既不同于晶体、也不同于非晶态。

如何描绘准晶态结构？由于它不能通过平移操作实现周期性，故不能如晶体那样取一个晶胞来代表其结构。目前较常用的是以拼砌花砖方式的模型来表征准晶结构，准晶结构有多种形式，就目前所知可分成下列几种类型：

a. 一维准晶

这类准晶相常发生于二十面体相或十面体相与结晶相之间发生相互转变的中间状态，故属亚稳状态。但在 Al₆₅Cu₂₀Fe₁₀Mn₅ 的充分退火样品中也发现一维准晶相，此时应属稳定态了，它沿着 10 次对称轴呈六层地周期性、而垂直于此轴则呈八层周期。

b. 二维准晶

它们是由准周期有序的原子层周期地堆垛而构成的，是将准晶态和晶态的结构特征结合在一起。

c. 二十面体准晶

A 类二十面体多数是铝—过渡族元素化合物，而 B 族极少含有过渡族元素。

9.2.3 准晶的形成

除了少数准晶（如 Al₆₅Cu₂₀Fe₁₀Mn₅, Al₇₅Fe₁₀Pd₁₅, Al₁₀Co₄ 等）为稳态相之外，大多数准晶相均属亚稳态产物，它们主要通过快冷方法形成，此外经离子注入混合或气相沉积等途径也能形成准晶。准晶的形成过程包括形核和生长两个过程，故采用快冷法时其冷速要适当控制，冷速过慢则不能抑制结晶过程而形成结晶相；冷速过大则准晶的形核生长也被抑制而形成非晶态。此外，其形成条件还与合金成分、晶体结构类型等多种因素有关，并非所有的合金都能形成准晶，这方面的规律还有待进一步探索和掌握。

亚稳态的准晶在一定条件下会转变为结晶相，即平衡相。加热（退火）促使准晶的转变，故准晶转变是热激活过程，其晶化激活能与原子扩散激活能相近。但稳态准晶相在加热时不发生结晶化转变，例如 Al₁₆Cu₂Fe 为二十面体准晶，在 845℃ 长期保温并不转变。

准晶也可能从非晶态转化形成，例如 Al—Mn 合金经快速凝固形成非晶后，在一定的加热条件下会转变成准晶，表明准晶相对于非晶态是热力学较稳定的亚稳态。

9.2.4 准晶的性能

到目前为止，人们尚难以制成大块的准晶态材料，最大的也只是几个毫米直径，故对准晶的研究多集中在其结构方面，对性能的研究测试甚少报道。但从已获得的准晶都很脆的特点，作为结构材料使用尚无前景。准晶的特殊结构对其物理性能有明显的影响，这方面或许有可利用之处，尚待进一步研究。

准晶的密度低于其晶态时的密度，这是由于其原子排列的规则性不及晶态严密，但其密度高于非晶态，说明其准周期性排列仍是较密集的。准晶的比热容比晶态大，准晶合金的电阻率甚高而电阻温度系数则甚小，其电阻随温度的变化规律也各不相同。

9.3 非晶态材料

本节所讨论的对象着重于常温下其平衡状态应为结晶态，但由于某些因素的作用而使之呈非晶态的材料，即是亚稳态的非晶态材料；对于常温下以非晶态（玻璃态）为稳定状态的材料，不属本节讨论范围。

9.3.1 非晶态的形成

非晶态可由气相、液相快冷形成，也可在固态直接形成（如离子注入、高能粒子轰击、高能球磨、电化学或化学沉积、固相反应等）。

合金由液相转变为非晶态（金属玻璃）的能力，既决定于冷却速度也决定于合金成分。

合金成分与形成非晶能力的关系是一个十分复杂的问题，目前还未能得出较全面的规律，除了从熔体急冷可获得非晶态之外，晶体材料在高能辐照或机械驱动（如高能球磨、高速冲击等剧烈形变方式）等作用下也会发生非晶化转变，即从原先的有序结构转变为无序结构（对于化学有序的合金还包括转为化学无序状态），这类转变都归因于晶体中产生大量缺陷使其自由能升高，促使发生非晶化。

9.3.2 非晶态的结构

非晶结构不同于晶体结构，它既不能取一个晶胞为代表，且其周围环境也是变化的，故测定和描述非晶结构均属难题，只能统计性地表达之。常用的非晶结构分析方法是利用 X 射线或中子散射得出的散射强度谱求出其“径向分布函数”，是以任一原子为中心在距离 r 处找到其他原子的几率，是距离为 r 处单位体积中的原子数目，为整体材料中原子平均密度。

在非晶态合金中异类原子的分布也不是完全无序的，如 B-B 近邻原子对就不存在，故实际上非晶合金仍具有一定程度的化学序。

9.3.3 非晶合金的性能

非晶合金的结构不同于晶态合金，在性能上也表现出与晶态有很大的差异。

1. 力学性能

非晶合金的力学性能主要表现为高强度和高断裂韧性。

非晶合金的强度与组元类型有关，金属—金属型的强度高（如 Fe₈₀B₂₀ 非晶），而金属—金属型则低一些（如 Cu₅₀Zr₅₀ 非晶）。非晶合金的塑性较低，在拉伸时小于 1%，但在压缩、弯曲时有较好塑性，压缩塑性可达 40%，非晶合金薄带弯达 180°也不断裂。

2. 物理性能

非晶态合金因其结构呈长程无序，故在物理性能上与晶态合金不同，显示出异常情况。非晶合金一般具有高的电阻率和小电阻温度系数，有些非晶合金如 Nb—Si，Mo—Si—B，Ti—Ni—Si 等，在低于其临界转变温度可具有超导电性。目前非晶合金最引人注目的是其优良的磁学性能，包括软磁性能和硬磁性能。一些非晶合金很易于磁化，磁矫顽力甚低，且涡流损失少，是极佳的软磁材料，其中代表性的是 Fe—B—Si 合金。此外，使非晶合金部分晶化后可获得 10~20nm 尺度的极细晶粒，因而细化磁畴，产生更好的高频软磁性能。有些非晶合金具有很好的硬磁性能，其磁化强度、剩磁、矫顽力、磁能积都很高，例如 Nd—Fe—B 非晶合金经部分晶化处理后（14~50nm 尺寸晶粒）达到目前永磁合金的最高磁能积值，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。

4. 高分子的玻璃化转变

图 9.4 高分子的玻璃化转变(点击查看)

非晶态（无定形）高分子可以按其力学性质区分为玻璃态、高弹态和粘流态三种状态。从图 9.4 可见，高弹态的高分子材料随着温度的降低会发生由高弹态向玻璃态的转变，这个转变称为玻璃化转变。它的转变温度称为玻璃化温度 T_g 。如果高弹态材料温度升高，高分子将发生由高弹态向粘流态的转变，其转变温度称为粘流温度 T_f 。

当玻璃态高分子在 T_g 温度发生转变时，其模量降落达 3 个数量级，使材料从坚硬的固体突然变成柔软的弹性体（见图温度

9.5)，完全改变了材料的使用性能。高分子的其他很多物理性质，如体积（比体积）、热力学性质（比热容、焓）和电磁性质（介电常数和介电损耗、核磁共振吸收谱线宽度等）均有明显的变化。

作为塑料使用的高分子，当温度升高到玻璃化转变温度以上时，便失去了塑料的性能，变成了橡胶。平时我们所说的塑料和橡胶是按它们的 T_g 是在室温以上还是在室温以下而言的。 T_g 在室温以下的是橡胶， T_g 在室温以上的是塑料。因此从工艺的角度来看， T_g 是非晶态热塑性塑料使用的上限温度，是橡胶使用的下限温度 T_g 是高分子的特征温度之一，可以作为表征高分子的指标。

影响玻璃化转变温度的因素很多。因为玻璃化温度是高分子的链段从冻结到运动的一个转变温度，而链段运动是通过主链的单键内旋转来实现的，所以凡是影响高分子链柔性的因素，都会对 T_g 产生影响。如引入刚性基团或极性基团、交联和结晶这种减弱高分子链柔性或增加分子间作用力的因素都使 T_g 升高；如加入增塑剂或溶剂、引进柔性基团等这种增加高分子链柔性的因素都使 T_g 降低。

9.4 固态相变形成的亚稳相

从相图分析可知，许多材料系中存在着固态相变，如同素异构转变、共析转变、包析转变。固溶体的脱溶分解、合金有序化等。在通常情况下，固态相变是扩散型的，即相变过程需通过原子的扩散来进行，但在特定的非平衡条件下，固态相变也可能是无扩散型的，在相变过程中原子不发生扩散，仅藉切变重排形成亚稳态新相。固态相变大多数为形核和生长方式，由于此过程是在固态中进行，原子扩散速率甚低，且因新、旧相的比体积不同，其形核和生长不仅有界面能，还需克服彼此间比体积差而产生的应变能，故固态相变往往不能达到平衡状态，而是通过非平衡转变形成亚稳相，且因形成时条件的不同，可能有不同的过渡相。这种非平衡的亚稳状态不仅使材料的组织结构变化，还对材料性能有很大的影响，甚至出现特殊的性能，恰当地予以利用，可以充分发挥材料的潜力，满足不同的使用要求。

固态相变形成的亚稳相类型有多种，这里仅介绍固溶体脱溶产物、马氏体和贝氏体。

9.4.1 固溶体脱溶分解产物

当固溶体因温度变化等而呈过饱和状态时，将自发地发生分解过程，其所含的过饱和溶质原子通过扩散而形成新相析出，此过程称为脱溶。新相的脱溶通常以形核和生长方式进行，由于固态中原子扩散速率低，尤其在温度较低时更为困难，故脱溶过程难以达到平衡，脱溶产物往往以亚稳态的过渡相相存在。

1. 脱溶类型：

脱溶方式可分为连续脱溶（连续沉淀）和不连续脱溶（不连续沉淀）两类。连续脱溶又分为均匀脱溶和不均匀脱溶（或称局部脱溶）。

2. 脱溶过程的亚稳相

过饱和固溶体脱溶分解过程是复杂多样的，因成分、温度、应力状态及加工处理条件等因素而异，通常不直接析出平衡相，而是通过亚稳态的过渡相逐步演变过来。

3. 脱溶分解对性能的影响

脱溶分解对材料的力学性能有很大的影响，其作用决定于脱溶相的形态、大小、数量和分布等因素。一般来说，均匀脱溶对性能有利，能起到明显的强化作用，称为“时效强化”或“沉淀强化”；而局部脱溶，尤其是沿着晶界析出（包括不连续脱溶导致的胞状析出），往往对性能有害，使材料塑性下降，呈现脆化，强度也因此下降。

9.4.2 马氏体转变

马氏体转变是一类非扩散型的固态相变，其转变产物（马氏体）通常为亚稳相。马氏体名称是源自钢中加热至奥氏体（ γ 固溶体）后快速淬火所形成的高硬度的针片状组织，为纪念冶金学家 Martens 而命名。马氏体转变的主要特点是无扩散过程，原子协同作小范围位移，以类似于孪生的切变方式形成亚稳态的新相（马氏体），新旧相化学成分不变并具有共格关系。目前已得知，不仅在钢中，在其他一些合金系，以及纯金属和陶瓷材料中都可有马氏体转变，故其含义已是广泛了。

9.4.3 贝氏体转变

贝氏体组织原先是对钢中过冷奥氏体在中温范围转变成的亚稳产物而称的。贝恩（Bain）和戴文博（Davenport）在 1930 年测得钢中过冷奥氏体的等温转变动力学曲线并发现在中温保温会形成一种不同于珠光体或马氏体的组织，后人就命名其为贝氏体。

贝氏体的光学组织形貌与其形成温度有关，在较高温度形成的呈羽毛状；温度低时则呈针状，于是把前者称为上贝氏体，后者称为下贝氏体。后来发现，除了钢中贝氏体组织之外，一些有色合金中也会发生贝氏体转变，形成类似的贝氏体组织。因此，研究贝氏体转变具有较普遍的意义。

本章重点复习

内容提要

由于种种因素，材料会以高于平衡态时的自由能的状态存在，处于一种非平衡的亚稳态。

纳米材料是一种典型非平衡态结构。它可以通过快冷、强烈塑性变形、PVD、CVD 以及其它沉积反应方法来获取。由于它在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围，因此量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子隧穿效应以及体积分数超过 50% 的晶界结构的影响使纳米晶材料呈现出特殊的力学、物理和化学性能。

准晶材料是具有一定周期性有序排列的类似于晶体但不符合晶体的对称条件的固体。准晶态通常是通过快冷、离子注入或气相沉积等途径形成，故大多数准晶相属亚稳态组织。由于准晶态不能通过平移操作实现周期性，故不能用一个晶胞来代表其结构。目前较常用的是以拼砌花砖方式的模型来表征准晶结构。

非晶态材料是另一种典型亚稳态结构。非晶态可由气相、液相快冷形成，也可在固态通过离子注入、高能粒子轰击、高能球磨、电化学或化学沉积等直接形成。

非晶结构由于不存在长程有序周期性排列，故在性能上表现出与晶态有较大差异。如具有高的强度和断裂韧性，优良的磁学和抗腐性能等。

至于固态相变形成的亚稳相主要有固溶脱溶分解产物、马氏体和贝氏体。过饱和固溶体的脱溶分解过程因成分、温度、应力状态及加工处理条件等因素而异，通常不直接析出平衡相，而是通过亚稳态的过渡相逐渐演变过来。它属于扩散型相变，可分为形核——长大方式脱溶分解和调幅分解两类。调幅分解的特点是新相的形成不经过形核长大过程，而是通过溶质原子的上坡扩散形成结构相同而成分呈周期性波动的非均匀固溶体的过程。

马氏体转变是典型无扩散型相变，其转变为切变机制。

贝氏体转变则有切变型转变与扩散型转变两种方式之争，至今未作定论

重点和难点

1. 纳米晶材料的结构和性能特点；
 1. 纳米晶材料的制备；
 2. 准晶结构和性能特点；
 3. 准晶的制备；
 4. 非晶态结构及其形成；
 5. 非晶态材料性能；
 6. 高聚物的玻璃化转变；
 7. 比较固态相变与液-固相变的异同点；
 8. 比较脱溶沉淀与调幅分解的区别；
 9. 扩散型转变与非扩散型转变的主要特征；
 10. 马氏体转变的晶体学特点与表面浮凸效应；
 11. 热弹性马氏体与形状记忆效应；
 12. 贝氏体转变特征与转变机制。

重要概念和名词

平衡态，亚稳态，纳米材料，量子尺寸效应；

准晶，5 次对称轴，非晶，临界冷却，机械合金化，玻璃化转变；

固态相变，扩散型相变，无扩散型相变；

脱溶分解，连续脱溶，不连续脱溶，调幅分解，时效，过时效，G·P 区；

马氏体，贝氏体，应变能，惯习面，热弹性马氏体，形状记忆效应；

上贝氏体，下贝氏体，表面浮凸。

$$\text{Johnson-Mehl 方程式: } X_r = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} \dot{N} G^3 t^4\right) \quad \text{调幅分解方程: } C - C_0 = e^{R(\lambda)t} \cos \frac{2\pi}{\lambda} Z$$

各章例题、习题以及解答

第 1 章 原子结构与键合

1. 何谓同位素？为什么元素的相对原子质量不总为正整数？

答案: 在元素周期表中占据同一位置，尽管它们的质量不同，然它们的化学性质相同的物质称为同位素。由于各同位素的含中子量不同（质子数相同），故具有不同含量同位素的元素总的相对原子质量不为正整数。

2. 已知 Si 的相对原子质量为 28.09，若 100g 的 Si 中有 5×10^{23} 个电子能自由运动，试计算：(a) 能自由运动的电子占价电子总数的比例是多少？(b) 必须破坏的共价键之比例是多少？

$$\text{答案: 原子数} = \frac{100}{28.09} \times 6.023 \times 10^{23} = 2.144 \times 10^{24} \text{ 个}$$

价电子数 = $4 \times$ 原子数 = $4 \times 2.144 \times 10^{24} = 8.576 \times 10^{24}$ 个

$$\text{a) } \frac{5 \times 10^{23}}{8.576 \times 10^{24}} = 5.83 \times 10^{-2}$$

b) 共价键，共有 2.144×10^{24} 个；需破坏之共价键数为 $5 \times 10^{23} / 2 = 2.5 \times 10^{23}$ 个；所以

$$\frac{2.5 \times 10^{23}}{2.144 \times 10^{24}} = 1.166 \times 10^{-1}$$

3. 有一共聚物 ABS (A-丙烯腈，B-丁二烯，S-苯乙烯)，每一种单体的质量分数均相同，求各单体的摩尔分数。

答案: 丙烯腈 ($\text{C}_3\text{H}_3\text{N}$) 单体相对分子质量为 53；

丁二烯 (C_4H_6) 单体相对分子质量为 54；

苯乙烯 (C_8H_8) 单体相对分子质量为 104；

设三者各为 1g，则丙烯腈有 $1/53\text{mol}$ ，丁二烯有 $1/54\text{mol}$ ，苯乙烯有 $1/104\text{mol}$ 。

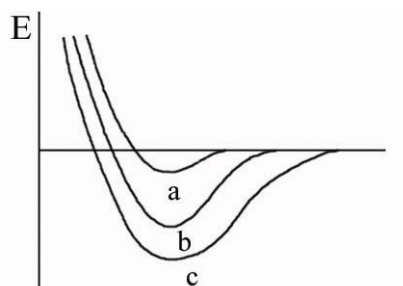
故各单体的摩尔分数为

$$x_{\text{丙烯腈}} = \frac{\frac{1}{53}}{\frac{1}{53} + \frac{1}{54} + \frac{1}{104}} = 40.1\%$$

$$x_{T=3d} = \frac{\frac{1}{54}}{\frac{1}{53} + \frac{1}{54} + \frac{1}{104}} = 39.4\%$$

$$x_{Fe=3d} = \frac{\frac{1}{104}}{\frac{1}{53} + \frac{1}{54} + \frac{1}{104}} = 20.5\%$$

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? [答案](#)
2. 在多电子的原子中, 核外电子的排布应遵循哪些原则? [答案](#)
3. 在元素周期表中, 同一周期或同一主族元素原子结构有什么共同特点? 从左到右或从上到下元素结构有什么区别? 性质如何递变? [答案](#)
4. 何谓同位素? 为什么元素的相对原子质量不总为正整数? [答案](#)
5. 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。 [答案](#)
6. 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。 [答案](#)
7. 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。 [答案](#)
8. 铂的原子序数为 78, 它在 5d 亚层中只有 9 个电子, 并且在 5f 层中没有电子, 请问在 Pt 的 6s 亚层中有几个电子? [答案](#)
9. 已知某元素原子序数为 32, 根据原子的电子结构知识, 试指出它属于哪个周期? 哪个族? 并判断其金属性强弱。 [答案](#)
10. 原子间的结合键共有几种? 各自特点如何? [答案](#)
11. 图 1-1 绘出三类材料—金属、离子晶体和分子材料之能量与距离关系曲线, 试指出它们各代表何种材料。 [答案](#)



12. 已知 Si 的相对原子质量为 28.09, 若 100g 的 Si 中有 5×10^{10} 个电子能自由运动, 试计算: (a)能自由运动的电子占价电子总数的比例是多少? (b)必须破坏的共价键之比例是多少? [答案](#)
13. S 的化学行为有时象 6 价的元素, 而有时却象 4 价元素。试解释 S 这种行为的原因。 [答案](#)
14. A 和 B 元素之间键合中离子特性所占的百分比可近似的用下式表示:

$$IC\% = \left[1 - e^{-0.25(x_A - x_B)^2} \right] \times 100$$

这里 x_A 和 x_B 分别为 A 和 B 元素的电负性值。已知 Ti、O、In 和 Sb 的电负性分别为 1.5, 3.5, 1.7 和 1.9, 试计算

TiO₂ 和 InSb 的 IC%。答案

15. Al₂O₃ 的密度为 3.8g/cm³，试计算 a)1mm³ 中存在多少原子？ b)1g 中含有多少原子？ 答案
16. 尽管 HF 的相对分子质量较低，请解释为什么 HF 的沸腾温度(19.4℃)要比 HCl 的沸腾温度(-85℃)高？ 答案
17. 高分子链结构分为近程结构和远程结构。他们各自包括内容是什么？ 答案
18. 高分子材料接受热的表现可分为热塑性和热固性两大类，试从高分子链结构角度加以解释之。 答案
19. 分别绘出甲烷(CH₄)和乙烯(C₂H₄)之原子排列与键合。 答案略
20. 高密度的聚乙烯可以通过氯化处理即用氯原子来取代结构单元中氢原子的方法实现。若用氯取代聚乙烯中 8% 的氢原子，试计算需添加氯的质量分数。 答案
21. 高分子材料相对分子质量具有多分散性。表 1-1 为聚乙烯相对分子质量分布表

表 1-1

分子量范围 (×10 ³)	平均分子量 M _i (×10 ³)	分子数分数 x _i	x _i M _i	质量分数 w _i	w _i M _i
5~10	7.5	0.05	375	0.02	150
10~15	12.5	0.016	2000	0.10	1250
15~20	17.5	0.22	3850	0.18	3150
20~25	22.5	0.27	6075	0.29	6525
25~30	27.5	0.20	5500	0.26	7150
30~35	32.5	0.08	2600	0.13	4225
35~40	37.5	0.02	750	0.02	750

试计算该材料的数均相对分子质量 \bar{M}_n ，重均相对分子质量 \bar{M}_w 以及数均聚合度 n_n 。 答案

22. 有一共聚物 ABS (A-丙烯腈, B-丁二烯, S-苯乙烯)，每一种单体的质量分数均相同，求各单体的摩尔分数。 答案
23. 嵌镶金相试样用的是酚醛树脂类的热固性塑料。若酚醛塑料的密度为 1.4g/cm³，试求 10cm³ 的圆柱形试样含的分子量为多少？ 答案
24. 一有机化合物，其组成的 w(C)为 62.1%，w(H)为 10.3%，w(O)为 27.6%。试推断其化合物名称。 答案
25. 尼龙-6 是 HOCO(CH₂)₅NH₂ 的缩聚反应的产物。a) 用分子式表示其缩聚过程；b)已知 C-O、H-N、C-N、H-O 的键能分别为 360、430、305、500(kJ/mol)，问形成一摩尔的 H₂O 时，所放出的能量为多少？ 答案
- 主量子数 n、轨道角动量量子数 l_i 、磁量子数 m_i 和自旋角动量量子数 S_i 。
 - 能量最低原理、Pauli 不相容原理，Hund 规则。
 - 同一周期元素具有相同原子核外电子层数，但从左→右，核电荷依次增多，原子半径逐渐减小，电离能增加，失电子能力降低，得电子能力增加，金属性减弱，非金属性增强；同一主族元素核外电子数相同，但从上→下，电子层数增多，原子半径增大，电离能降低，失电子能力增加，得电子能力降低，金属性增加，非金属性降低；
 - 在元素周期表中占据同一位置，尽管它们的质量不同，然它们的化学性质相同的物质称为同位素。由于各同位素的含中子量不同（质子数相同），故具有不同含量同位素的元素总的相对原子质量不为正整数。
 - 52.057
 - 73% (Cu⁶³)； 27% (Cu⁶⁵)
 - 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶3d¹⁰4s²4p⁶4d¹⁰5s²5p²；锡的价电子数为 4。

8. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^9 6s^1$; $2+8+18+32+17=77$; $78-77=1$
9. $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$; 第四周期; IVA 族; 亚金属 Ge
- 10.

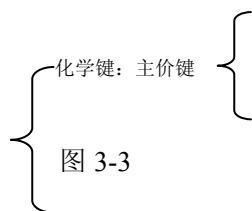


图 3-1

11. a: 高分子材料; b: 金属材料; c: 离子晶体

$$12. a) \frac{5 \times 10^{10}}{8.576 \times 10^{24}} = 5.830 \times 10^{-15}$$

- b) 共价键, 共有 2.144×10^{24} 个; 需破坏之共价键数为 2.5×10^{10} 个;

$$\text{所以, } \frac{2.5 \times 10^{10}}{2.144 \times 10^{24}} = 1.166 \times 10^{-14}$$

13. S 的最外层电子为 $3s^2 3p^4$, 与 H 结合成 H_2S 时, 接受个 2 电子, 因 S 外层有个 6 价电子, 故为 6 价; 与 O 结合成 SO_2 时, 此时 S 供给 4 个电子, 故为 4 价。

$$14. \text{对 TiO}_2: IC\% = [1 - e^{(-0.25)(3.5-1.5)^2}] \times 100 = 63.2\%$$

对 InSb:

15. a) Al_2O_3 的相对分子质量为 $M=26.98 \times 2 + 16 \times 3 = 101.96$

1mm^3 中所含原子数为 1.12×10^{20} (个)

- b) 1g 中所含原子数为 2.95×10^{22} (个)

16. 由于 HF 分子间结合力是氢键, 而 HCl 分子间结合力是范德化力, 氢键的键能高于范德化力的键能, 故此 HF 的沸点要比 HCl 的高。

17.

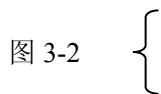


图 3-6

18. 热塑性: 具有线性和支化高分子链结构, 加热后会变软, 可反复加工再成型;

热固性: 具有体型 (立体网状) 高分子链结构, 不溶于任何溶剂, 也不能熔融, 一旦定型后不能再改变之形状, 无法再生。

19. 答案略

20. 29.0%

$$21. \text{数均相对分子质量 } \overline{M}_n = \sum x_i M_i = 21150;$$

$$\text{重均相对分子质量 } \overline{M}_w = \sum w_i M_i = 23200;$$

数均聚合度 $n_n=338$ 。

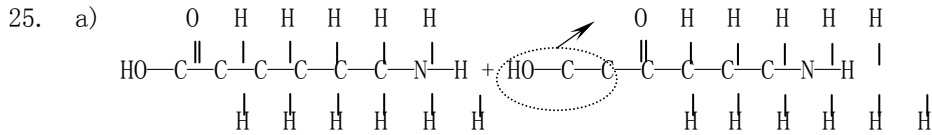
22. $X_{\text{丙烯腈}}=40.1\%$

$X_{\text{丁二烯}}=39.4\%$

$X_{\text{苯乙烯}}=20.5\%$

23. 8.43×10^{24}

24. 故可能的化合物为 CH_3COCH_3 (丙酮)。



b) -15 (kJ/mol)

第2章 固体结构

1. 已知纯钛有两种同素异构体, 低温稳定的密排六方结构 $\alpha\text{-Ti}$ 和高温稳定的体心立方结构 $\beta\text{-Ti}$, 其同素异构转变温度为 882.5°C , 计算纯钛在室温 (20°C) 和 900°C 时晶体中 (112) 和 (001) 的晶面间距 (已知 $a_{\alpha 20^\circ\text{C}}=0.2951\text{nm}$, $c_{\alpha 20^\circ\text{C}}=0.4679\text{nm}$, $a_{\beta 900^\circ\text{C}}=0.3307\text{nm}$)。

答案: 0°C 时为 $\alpha\text{-Ti}$: hcp 结构

当 $h+2k=3n$ ($n=0, 1, 2, 3\cdots$), l =奇数时, 有附加面。

$$d_{(112)} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3}\left(\frac{k^2 + k^2 + k^2}{a^2}\right) + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} = 0.1248(\text{nm})$$

$$d_{(001)} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{l}{c}\right)^2}} = 0.2339(\text{nm})$$

900°C 时为 $\beta\text{-Ti}$: bcc 结构

当 $h+k+l$ =奇数时, 有附加面。

$$d_{(112)} = \frac{a}{\sqrt{k^2 + k^2 + l^2}} = 0.135(\text{nm})$$

$$d_{(001)} = \frac{1}{2} \cdot \frac{a}{\sqrt{1^2}} = 0.1653(\text{nm})$$

2. Mn 的同素异构体有一为立方结构, 其晶格常数为 0.632nm , ρ 为 7.26g/cm^3 , r 为 0.112nm , 问 Mn 晶胞中有几个原子, 其致密度为多少?

答案:

$$\rho = \frac{nA_r}{a^3 N_A}$$

$$\Rightarrow n = \frac{\rho a^3 N_A}{A_r} = \frac{7.26 \times (6.326 \times 10^{-8})^3 \times 6.023 \times 10^{23}}{54.94} = 20.091 \approx 20$$

每单位晶胞内 20 个原子

$$K = \frac{20 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{20 \times \frac{4}{3} \pi \times (0.112)^3}{(0.632)^3} = 0.466$$

3. 铯与氯的离子半径分别为 0.167nm, 0.181nm, 试问 a) 在氯化铯内离子在 $\langle 100 \rangle$ 或 $\langle 111 \rangle$ 方向是否相接触? b) 每个单位晶胞内有几个离子? c) 各离子的配位数是多少? d) ρ 和 K ?

答案: CsCl 型结构系离子晶体结构中最简单一种, 属立方晶系, 简单立方点阵, $Pm\bar{3}m$ 空间群, 离子半径之比为 0.167/0.181=0.92265, 其晶体结构如图 2-13 所示。从图中可知, 在 $\langle 111 \rangle$ 方向离子相接处, $\langle 100 \rangle$ 方向不接触。每个晶胞有一个 Cs^+ 和一个 Cl^- , 的配位数均为 8。

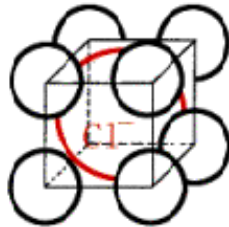


图 2-13

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{A_{\text{Cs}} + A_{\text{Cl}}}{\left[\frac{2(r_{\text{Cs}^+} + r_{\text{Cl}^-})}{\sqrt{3}} \right]^3 \times N_A} = \\ &= \frac{132.9 + 35.453}{\left[\frac{2 \times (1.67 + 1.81)}{\sqrt{3}} \right]^3 \times 6.023 \times 10^{23} \times 10^{-24}} = 4.308 (\text{g/cm}^3) \\ K &= \frac{\frac{4}{3} \pi r_{\text{Cs}^+}^3 + \frac{4}{3} \pi r_{\text{Cl}^-}^3}{\left[\frac{2(r_{\text{Cs}^+} + r_{\text{Cl}^-})}{\sqrt{3}} \right]^3} = \frac{\frac{4}{3} \pi (0.167^3 + 0.181^3)}{\left[\frac{2(0.167 + 0.181)}{\sqrt{3}} \right]^3} = 0.683 \end{aligned}$$

4. 金刚石为碳的一种晶体结构, 其晶格常数 $a=0.357\text{nm}$, 当它转换成石墨 ($\rho=2.25\text{g/cm}^3$) 结构时, 求其体积改变百分数?

答案: 金刚石的晶体结构为复杂的面心立方结构, 每个晶胞共含有 8 个碳原子。

$$\rho = \frac{8 \times 12}{(0.357 \times 10^{-7})^3 \times 6.023 \times 10^{23}} = 3.503 \quad (\text{g/cm}^3)$$

金刚石的密度

$$\text{对于 1g 碳, 当它为金刚石结构时的体积} \quad V_1 = \frac{1}{3.503} = 0.285 \quad (\text{cm}^3)$$

$$\text{当它为石墨结构时的体积} \quad V_2 = \frac{1}{2.25} = 0.444 \quad (\text{cm}^3)$$

$$\text{故由金刚石转变为石墨结构时其体积膨胀} \quad = \frac{V_2 - V_1}{V_1} = \frac{0.444 - 0.285}{0.285} = 55.8\%$$

5. 已知线性聚四氟乙烯的数均相对分子质量为 5×10^5 , 其 C-C 键长为 0.154nm, 键角 θ 为 109° , 试计算其总链长 L 和均方根长度。

答案: 对线性高分子而言, 其总链长 L 取决于原子间键长 d, 键的数目 N 以及相邻键的夹角 θ , 即 $L = Nd \sin \frac{\theta}{2}$ 。

对聚四氟乙烯而言, 每链节有两个 C 原子和四个 F 原子。首先计算其聚合度

$$n = \frac{\bar{M}}{m} = \frac{5 \times 10^5}{2M_C + 4M_F} = \frac{5 \times 10^5}{2 \times 12.01 + 4 \times 19.00} = 5 \times 10^3$$

而每个链节有两个 C 原子, 因此每个链节就有两个 C-C 主键, 所以在此高分子中总键数目 $N = 2n = 2 \times 5 \times 10^3 = 1.0 \times 10^4$ 。

若每 C-C 键长 $d = 0.154\text{nm}$, 键角 $\theta = 109^\circ$

$$\text{则} \quad L = Nd \sin \frac{\theta}{2} = 1.0 \times 10^4 \times 0.154 \times \sin \frac{109^\circ}{2} = 1253.738(\text{nm})$$

$$\text{均方根长度} \quad r = d\sqrt{N} = 0.154\sqrt{1.0 \times 10^4} = 15.4(\text{nm})$$

1. 试证明四方晶系中只有简单四方和体心四方两种点阵类型。 [答案略](#)
2. 为什么密排六方结构不能作为一种空间点阵? [答案略](#)
3. 标出面心立方晶胞中 (111) 面上各点的坐标, 并判断 $[\bar{1}10]$ 是否位于 (111) 面上, 然后计算 $[\bar{1}10]$ 方向上的线密度。
[答案](#)
4. 标出具有下列密勒指数的晶面和晶向: a) 立方晶系 (421) , $(\bar{1}23)$, (130) , $[2\bar{1}\bar{1}]$, $[311]$; b) 六方晶系 $(2\bar{1}\bar{1}1)$, $(1\bar{1}01)$, $(3\bar{2}\bar{1}2)$, $[2\bar{1}\bar{1}1]$, $[1\bar{2}13]$ 。 [答案略](#)
5. 在立方晶系中画出 $\{111\}$ 晶面族的所有晶面, 并写出 $\{123\}$ 晶面族和 $\langle 221 \rangle$ 晶向族中的全部等价晶面和晶向的密勒指数。 [答案](#)
6. 在立方晶系中画出以 $[001]$ 为晶带轴的所有晶面。 [答案](#)
7. 试证明在立方晶系中, 具有相同指数的晶向和晶面必定相互垂直。 [答案略](#)
8. 已知纯钛有两种同素异构体, 低温稳定的密排六方结构 $\alpha\text{-Ti}$ 和高温稳定的体心立方结构 $\beta\text{-Ti}$, 其同素异构转变温度为 882.5°C , 计算纯钛在室温 (20°C) 和 900°C 时晶体中 (112) 和 (001) 的晶面间距 (已知 $a_a^{20^\circ\text{C}} = 0.2951\text{nm}$,

24. a) 计算 fcc 和 bcc 晶体中四面体间隙及八面体间隙的大小 (用原子半径 R 表示), 并注明间隙中心坐标; b) 指出溶解在 $\gamma\text{-Fe}$ 中 C 原子所处位置, 若此类位置全部被 C 原子占据, 那么问在此情况下, $\gamma\text{-Fe}$ 能溶解 C 的质量分数为多少? 而实际上碳在铁中的最大溶解质量分数是多少? 两者在数值上有差异的原因是什么? [答案略](#)

25. a) 根据下表所给之值, 确定哪一种金属可作为溶质与钛形成溶解度较大的固溶体:

Ti	hcp	$a=0.295\text{nm}$
Be	hcp	$a=0.228\text{nm}$
Al	fcc	$a=0.404\text{nm}$
V	bcc	$a=0.304\text{nm}$
Cr	bcc	$a=0.288\text{nm}$

b) 计算固溶体中此溶质原子数分数为 10% 时, 相应质量分数为多少? [答案](#)

26. Cu-Zn 和 Cu-Sn 组成固溶体最多可溶入多少原子数分数的 Zn 或 Sn? 若 Cu 晶体中固溶入 Zn 的原子数分数为 10%, 最多还能溶入多少原子数分数的 Sn? [答案](#)

27. 含 $w(\text{Mo})$ 为 12.3%, $w(\text{C})$ 为 1.34% 的奥氏体钢, 点阵常数为 0.3624nm , 密度为 7.83g/cm^3 , C, Fe, Mn 的相对原子质量分别为 12.01, 55.85, 54.94, 试判断此固溶体的类型。 [答案](#)

28. 渗碳体 (Fe_3C) 是一种间隙化合物, 它具有正交点阵结构, 其点阵常数 $a=0.4514\text{nm}$, $b=0.508\text{nm}$, $c=0.6734\text{nm}$, 其密度 $\rho=7.66\text{g/cm}^3$, 试求 Fe_3C 每单位晶胞中含 Fe 原子与 C 原子的数目。 [答案](#)

29. 从晶体结构的角度, 试说明间隙固溶体、间隙相以及间隙化合物之间的区别。 [答案略](#)

30. 试证明配位数为 6 的离子晶体中, 最小的正负离子半径比为 0.414。 [答案略](#)

31. MgO 具有 NaCl 型结构。 Mg^{2+} 的离子半径为 0.078nm , O^{2-} 的离子半径为 0.132nm 。试求 MgO 的密度 (ρ)、致密度 (K)。 [答案](#)

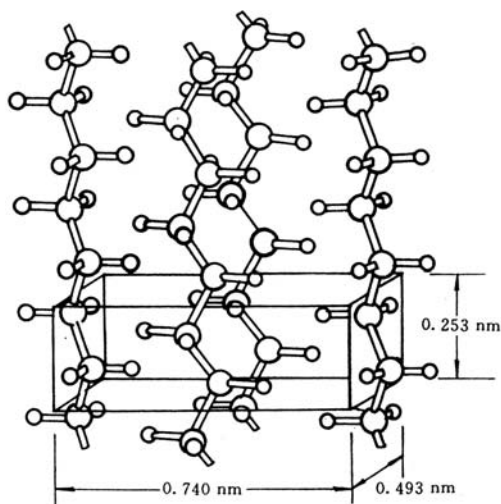
32. 某固溶体中含有 $x(\text{MgO})$ 为 30%, $x(\text{LiF})$ 为 70%。 a) 试计算 Li^+ , Mg^{2+} , F^- 和 O^{2-} 之质量分数; b) 若 MgO 的密度为 3.6g/cm^3 , LiF 的密度为 2.6g/cm^3 , 那么该固溶体的密度为多少? [答案](#)

33. 铯与氯的离子半径分别为 0.167nm , 0.181nm , 试问 a) 在氯化铯内离子在 $\langle 100 \rangle$ 或 $\langle 111 \rangle$ 方向是否相接触? b) 每个单位晶胞内有几个离子? c) 各离子的配位数是多少? d) ρ 和 K ? [答案](#)

34. K^+ 和 Cl^- 的离子半径分别为 0.133nm , 0.181nm , KCl 具有 CsCl 型结构, 试求其 ρ 和 K ? [答案](#)

35. Al^{3+} 和 O^{2-} 的离子半径分别为 0.051nm , 0.132nm , 试求 Al_2O_3 的配位数。 [答案](#)

36. ZrO_2 固溶体中每 6 个 Zr^{4+} 离子同时有一个 Ca^{2+} 离子加入就可能形成一立方体晶格 ZrO_2 。若此阳离子形成 fcc 结构, 而 O^{2-} 离子则位于四面体间隙位置。计算 a) 100 个阳离子需要有多少 O^{2-} 离子存在? b) 四面体间距位置被占据的百分比为多少? [答案](#)



37. 试计算金刚石结构的致密度。 [答案](#)

38. 金刚石为碳的一种晶体结构, 其晶格常数 $a=0.357\text{nm}$, 当它转换成石墨 ($\rho=2.25\text{g/cm}^3$) 结构时, 求其体积改变百分数? [答案](#)

39. Si 具有金刚石型结构, 试求 Si 的四面体结构中两共价键间的夹角。 [答案](#)

40. 结晶态的聚乙烯分子结构如图 2-3 所示, 其晶格属斜方晶系, 晶格常数 $a=0.74\text{nm}$, $b=0.492\text{nm}$, $c=0.253\text{nm}$, 两条分子链贯穿一个晶胞。 a) 试计算完全结晶态的聚乙烯的密度; b) 若完整非晶态聚乙烯的密度为 0.9g/cm^3 , 而通常商用的低密度聚乙烯的密度为 0.92g/cm^3 , 高

密度聚乙烯的密度为 0.96g/cm^3 ，试估算上述两种情况下聚乙烯的结晶体积分数。答案

41. 聚丙烯是由丙烯聚合而成，其化学式是 C_3H_6 ，结晶态聚丙烯属单斜晶系，其晶格常数 $a=0.665\text{nm}$ ， $b=2.096\text{nm}$ ， $c=0.65\text{nm}$ ， $\alpha=\gamma=90^\circ$ ， $\beta=99.3^\circ$ ，其密度 $\rho=0.91\text{g/cm}^3$ 。试计算结晶态聚丙烯的单位晶胞中 C 和 H 原子的数目。答案

42. 已知线性聚四氟乙烯的数均相对分子质量为 5×10^5 ，其 C-C 键长为 0.154nm ，键角 θ 为 109° ，试计算其总链长 L 和均方根长度。答案

43. 何谓玻璃？从内部原子排列和性能上看，非晶态和晶态物质主要区别何在？答案

44. 有一含有苏打的玻璃， SiO_2 的质量分数为 80%，而 Na_2O 的质量分数为 20%，。试计算形成非搭桥的 O 原子数分数。

答案

1. 答案略

2. 答案略

3. $[\bar{1}10]$ 方向上的线密度为 1.

4. 答案略

5. 晶面族 $\{123\} = (123) + (132) + (213) + (231) + (321) + (312) + (\bar{1}\bar{2}\bar{3}) + (\bar{1}\bar{3}\bar{2}) + (\bar{2}\bar{1}\bar{3})$
 $+ (\bar{2}\bar{3}\bar{1}) + (\bar{3}\bar{2}\bar{1}) + (\bar{3}\bar{1}\bar{2}) + (\bar{1}\bar{2}\bar{3}) + (\bar{1}\bar{3}\bar{2}) + (\bar{2}\bar{1}\bar{3}) + (\bar{2}\bar{3}\bar{1}) + (\bar{3}\bar{2}\bar{1})$
 $+ (3\bar{1}\bar{2}) + (12\bar{3}) + (13\bar{2}) + (21\bar{3}) + (23\bar{1}) + (32\bar{1}) + (31\bar{2})$

晶向族 $\langle 221 \rangle = [221] + [212] + [122] + [\bar{2}\bar{2}\bar{1}] + [\bar{2}\bar{1}\bar{2}] + [\bar{1}\bar{2}\bar{2}] + [2\bar{2}\bar{1}] + [2\bar{1}\bar{2}] + [1\bar{2}\bar{2}]$
 $+ [2\bar{2}\bar{1}] + [2\bar{1}\bar{2}] + [1\bar{2}\bar{2}]$

6. 晶带轴 $[uvw]$ 与该晶带的晶面 (hkl) 之间存在以下关系： $hu + kv + lw = 0$ ；将晶带轴 $[001]$ 代入，则 $h \times 0 + k \times 0 + l \times 1 = 0$ ；当 $l=0$ 时，对任何 h, k 取值均能满足上式，故晶带轴 $[001]$ 的所有晶带面的晶面指数一般形式为 $(hk0)$ ，也即在立方晶系的 (001) 标准投影图外圆上的极点所代表的晶面均为该晶带面。

7. 答案略

8. 20°C 时为 $\alpha\text{-Ti}$ ：hcp 结构

当 $h+2k=3n$ ($n=0, 1, 2, 3\cdots$)， l =奇数时，有附加面。

$$d_{(112)} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \left(\frac{l}{c} \right)^2}} = 0.1248(\text{nm})$$

$$d_{(001)} = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{l}{c} \right)^2}} = 0.2339(\text{nm})$$

900°C 时为 $\beta\text{-Ti}$ ：bcc 结构

当 $h+k+l$ =奇数时，有附加面。

$$d_{(112)} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = 0.135(\text{nm})$$

$$d_{(001)} = \frac{1}{2} \cdot \frac{a}{\sqrt{1^2}} = 0.1653(\text{nm})$$

9. 在面心立方晶体中, 当 (hkl) 不为全奇或全偶数时, 有附加面。

$$d_{(100)}=0.5a, K_{(100)}=0.785, d_{(110)}=0.345a, K_{(110)}=0.555, d_{(111)}=0.577a, K_{(111)}=0.907$$

原子排列最密排的 (111) 晶面其面间距最大。

10. a) 74° 。

b) 按如下操作可求出 A 绕 B 顺时针转过 40° 的位置:

- ①将极图绕吴氏网中心转, 使 B 点位于赤道线上, 即图 2-7c) 中 $B \rightarrow B_1$, $A \rightarrow A_1$;
- ② A_1B_1 各沿自己所在的纬线转动, 使 B_1 位于吴氏网中心, 即 $B_1 \rightarrow B_2$, $A_1 \rightarrow A_2$;
- ③ A_2 绕 B_2 顺时针转过 40° , 即 B_2 不动, $A_2 \rightarrow A_3$;
- ④按逆方向操作, 使 B 点复原, 即 $B_2 \rightarrow B_1 \rightarrow B$, $A_3 \rightarrow A_4 \rightarrow A'$; 则 A' ($32^\circ \text{ S}, 6^\circ \text{ W}$) 即为 A 绕 B 顺时针转过 40° 的位置。

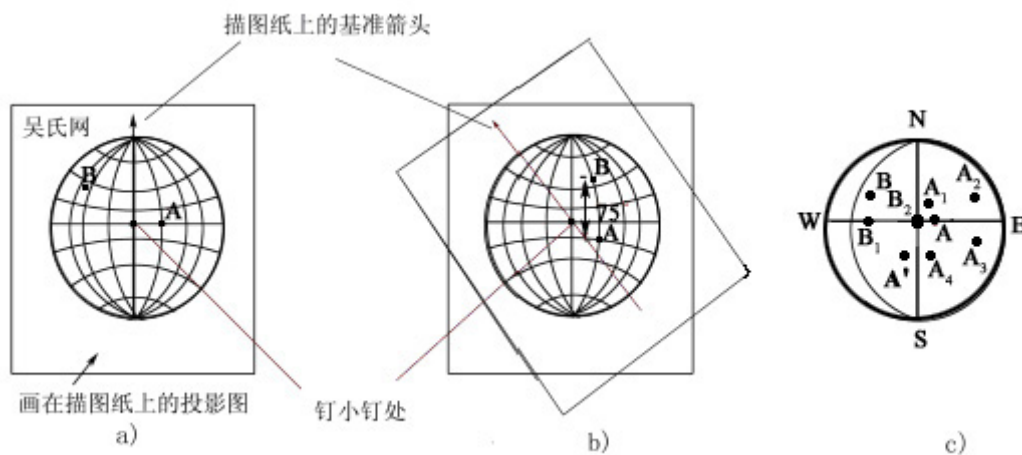


图 2-7

11. 答案略

12. $(\bar{1}\bar{1}2), (\bar{1}\bar{1}3), (\bar{2}21)$ 这三个晶面也属于此晶带。

13. a) $\theta = \arccos(\cos \theta)$

b) 两晶面的夹角 $\theta = \arccos(\cos \theta)$

$$c) \begin{cases} u = k_1 l_2 - l_1 k_2 \\ v = l_1 h_2 - h_1 l_2 \\ w = h_1 k_2 - k_1 h_2 \end{cases}$$

$$d) \begin{cases} h = v_1 w_2 - w_1 v_2 \\ k = w_1 u_2 - u_1 w_2 \\ l = u_1 v_2 - v_1 u_2 \end{cases}$$

14. $d_{110}=0.2015(\text{nm})$

$$a=0.2850(\text{nm})$$

15. 若 $2\theta=44.4^\circ$ 故此平面为 (110), 或 $(\bar{1}\bar{1}0)$ 或 (101) 或 $(10\bar{1})$ 或 (011) 或 $(01\bar{1})$ 。

若 $2\theta=64.6^\circ$ 故知此平面为 (200), 或 (020) 或 (002)

若 $2\theta=81.8^\circ$

故此平面为 (112), 或 $(\bar{1}\bar{1}2)$ 或 $(\bar{1}\bar{1}\bar{2})$ 或 $(1\bar{1}\bar{2})$ 或 (121) 或 $(12\bar{1})$ 或 $(\bar{1}2\bar{1})$ 或 $(\bar{1}\bar{2}\bar{1})$ 或 (211) 或 $(21\bar{1})$ 或 $(2\bar{1}\bar{1})$ 或 $(\bar{2}\bar{1}\bar{1})$ 。

16. 答案略

17. 答案略

18. $a=0.3516(\text{nm})$;

$\rho=8.967(\text{g}/\text{cm}^3)$

19. $r=0.1363(\text{nm})$

20. $\rho=1.9977$, 故为 bcc 结构。

21. a) In 的单位晶胞中有 2 个原子。

b) $K=0.6873$

22. 每单位晶胞内 20 个原子, $K=0.466$

23. a) 9%

b) 0.87%

c) 差别原因: 晶体结构不同, 原子半径大小也不同; 晶体结构中原子配位数降低时, 原子半径收缩。

24. 答案略

25. a) Al 在 Ti 中可有较大的固溶度。

b) $w(\text{Al})=5.9\%$

26. Cu-Zn 固溶体最多可溶入 36% Zn; Cu-Sn 固溶体最多可溶入 12% Sn;

若 Cu 已溶入 10% Zn 后, 最多尚能固溶 8.67% Sn。

27. 此固溶体为 C-间隙, Mn-置换式固溶体。

28. Fe_3C 化合物中每个晶胞内 C 原子为 4 个, Fe 原子为 12 个。

29. 答案略。

30. 答案略

31. $\rho=3.613(\text{g}/\text{cm}^3)$, $K=0.627$

$$w(\text{Li}^+) = \frac{0.7 \times 6.94}{0.3 \times (24.31 + 16) + 0.7 \times (6.94 + 19)} = 16\%$$

$$w(\text{Mg}^{2+}) = \frac{0.3 \times 24.31}{0.3 \times (24.31 + 16) + 0.7 \times (6.94 + 19)} = 24\%$$

$$w(\text{F}^-) = \frac{0.7 \times 19}{0.3 \times (24.31 + 16) + 0.7 \times (6.94 + 19)} = 44\%$$

$$w(\text{O}^{2-}) = \frac{0.3 \times 16}{0.3 \times (24.31 + 16) + 0.7 \times (6.94 + 19)} = 16\%$$

32. a)

b) 固溶体的密度 $\rho=2.9(\text{g}/\text{cm}^3)$

33. $\rho = 4.308 (\text{g}/\text{cm}^3)$, $K = 0.683$

34. $\rho = 2.597 (\text{g}/\text{cm}^3)$, $K = 0.728$

35. 两离子半径比为 0.386

离子晶体配位数 CN 取决于阳、阴离子半径之比，查表当 $\frac{r_+}{r_-}$ 为 0.225~0.414 时，其 CN 为 4。负离子多面体形状为四面体形。

36. a) 需要 185.7 个 O^{2-} 离子来平衡该电荷。

b) O^{2-} 离子占据四面体间隙位置的百分率为 $\frac{185.7}{25 \times 8} = 92.9\%$

37. $K = 0.34$

38. 由金刚石转变为石墨结构时其体积膨胀 55.8%

39. $\theta = 109^\circ 28'$

40. a) 完全结晶态聚乙烯的密度 $\rho = 1.01 (\text{g}/\text{cm}^3)$

b) 低密度聚乙烯的结晶度为 $\eta_{\text{低}} = 18\%$ ，高密度聚乙烯的结晶度为 $\eta_{\text{高}} = 55\%$

41. C_3H_6 晶胞中含有 35 个 C 原子，70 个 H 原子。

42. $L = 1253.738 (\text{nm})$ ，均方根长度 $r = 15.4 (\text{nm})$ 。

43. 所谓玻璃，是指具有玻璃转变点的非晶态固体。玻璃与其他非晶态的区别就在于有无玻璃转变点。玻璃态也指非晶态金属和合金 (amorphous metal)，它实际上是一种过冷状态液体金属。

从内部原子排列的特征来看，晶体结构的基本特征是原子在三维空间呈周期性排列，即存在长程有序；而非晶体中的原子排列却无长程有序的特点；从性能上看晶体具有固定熔点和各向异性，而非晶体则无固定熔点，并且系各向同性的。

44. 非搭桥的氧原子数分数则为 0.216。

第 3 章 晶体缺陷

1. 在 Fe 中形成 1mol 空位的能量为 104.675 kJ，试计算从 20°C 升温至 850°C 时空位数目增加多少倍？

答案：

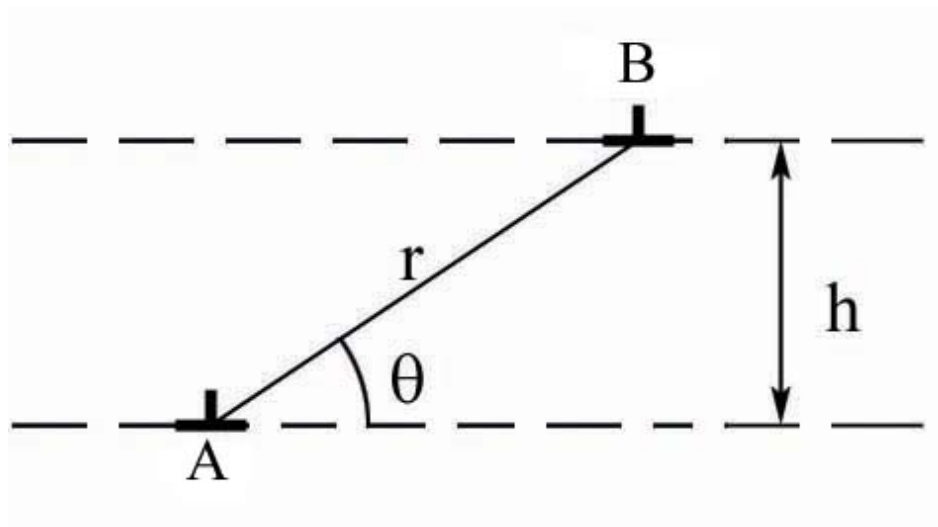
$$C = A \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad \text{取 } A=1$$

$$C_{850} = 1 \cdot \exp\left(\frac{-104675}{8.31 \times 1123}\right) = 1.3449 \times 10^{-5}$$

$$C_{20} = 1 \cdot \exp\left(\frac{-104675}{8.31 \times 293}\right) = 2.1349 \times 10^{-15}$$

$$C_{850}/C_{20} = \frac{1.3449 \times 10^{-5}}{2.1349 \times 10^{-15}} = 6.23 \times 10^{13} \quad (\text{倍})$$

2. 如图所示, 在相距为 h 的滑移面上有两个相互平行的同号刃型位错 A、B。试求出位错 B 滑移通过位错 A 上面所需的切应力表达式。



答案: 两平行位错间相互作用力中, f_x 项为使其沿滑移面上运动的力:

$$f_x = \tau_p b_2$$

$$\tau_p = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^{3/2}} = \frac{Gb}{8\pi(1-\nu)} \cdot \frac{1}{h} \sin 4\theta$$

$$x = r \cos \theta = \frac{h \cos \theta}{\sin \theta}, \quad y = h;$$

(直角与圆柱坐标间换算:

三角函数: $\sin^2 \theta + \cos^2 \theta = 1$, $\sin 2\theta = 2 \sin \theta \cos \theta$,

$\cos 2\theta = \cos^2 \theta - \sin^2 \theta$)

$$f_x = \frac{Gb_1 b_2}{8\pi(1-\nu)} \cdot \frac{1}{h} \sin 4\theta$$

求出 f_x 的零点和极值点 (第一象限)

$\sin 4\theta = 0 \quad \theta = 0 \quad f_x = 0$ 两位错间互不受力, 处于力的平衡状态;

$\sin 4\theta = 0 \quad \theta = \pi/4 \quad f_x = 0$ 两位错间互不受力, 处于力的平衡状态;

$\sin 4\theta = 1 \quad \theta = \pi/8 \quad f_x \rightarrow \max$ 同号位错最大斥力, 异号位错最大引力, 其值为

$$f_x = \frac{Gb_1 b_2}{8\pi(1-\nu)h}$$

$\sin 4\theta = 1 \quad \theta = 3\pi/8 \quad f_x \rightarrow \max$ 同号位错最大斥力, 异号位错最大引力, 其值为

$$f_s = \frac{Gb_1b_2}{8\pi(1-\nu)\lambda}$$

若不考虑其他阻力，有如下结论：

1) 对异号位错

要作相向运动， $0 < \theta < \pi/4$ 时，不需加切应力；

$\pi/4 < \theta < \pi/2$ 时，需要加切应力： $\tau > \frac{Gb_1b_2}{8\pi(1-\nu)\lambda}$ 方向 要作反向运动

$0 < \theta < \pi/2$ 时，需要加切应力： $\tau > \frac{Gb_1b_2}{8\pi(1-\nu)\lambda}$ 方向 \rightarrow

$\pi/4 < \theta < \pi/2$ 时，不需加切应力；

2) 对同号位错（以两负刃位错为例），

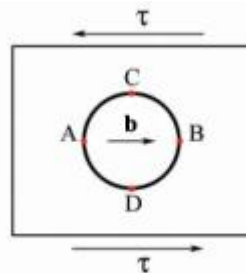
要作相向运动， $0 < \theta < \pi/4$ 时，需要加切应力： $\tau > \frac{Gb_1b_2}{8\pi(1-\nu)\lambda}$ 对位错 A 方向 \rightarrow ，对位错 B 方向为 \leftarrow ；

$\pi/4 < \theta < \pi/2$ 时，不需加切应力；

要作反向运动， $0 < \theta < \pi/4$ 时，不需加切应力；

$\pi/4 < \theta < \pi/2$ 时，需要加切应力： $\tau > \frac{Gb_1b_2}{8\pi(1-\nu)\lambda}$ 对位错 A 方向 \leftarrow ，对位错 B 方向为 \rightarrow 。

3. 图所示某晶体滑移面上有一柏氏矢量为 b 的位错环并受到一均匀切应力 τ 的作用，a) 分析各段位错线所受力的大小并确定其方向；b) 在 τ 作用下，若要使它在晶体中稳定不动，其最小半径为多大？



答案：

a) 令逆时针方向为位错环线的正方向，则 A 点为正刃型位错，B 点为负刃型位错，D 点为右螺旋位错，C 点为左螺旋位错，位错环上其他各点均为混合位错。

各段位错线所受的力均为 $f = tb$ ，方向垂直于位错线并指向滑移面的未滑移区。

$$\tau = \frac{Gb}{2r_c} \therefore r_c = \frac{Gb}{2\tau}$$

b) 在外力 τ 和位错线的线张力 T 作用下，位错环最后在晶体中稳定不动，此时

4. 试分析在 fcc 中, 下列位错反应能否进行? 并指出其中三个位错的性质类型? 反应后生成的新位错能否在滑移面上运动?

$$\frac{a}{2}[10\bar{1}] + \frac{a}{6}[\bar{1}21] \rightarrow \frac{a}{3}[11\bar{1}]$$

答案:

位错反应几何条件:

$$-\left(\frac{1}{2} - \frac{1}{6}\right)_a + \frac{2}{6}_b + \left(-\frac{1}{2} + \frac{1}{6}\right)_c = \frac{1}{3}_a + \frac{1}{3}_b - \frac{1}{3}_c = \frac{a}{3}[11\bar{1}]$$

$$\left|\frac{a}{2}\sqrt{2}\right|^2 + \left|\frac{a}{6}\sqrt{6}\right|^2 - \left(\frac{a^2}{2} + \frac{a^2}{6}\right) > \frac{a^2}{3}$$

能量条件:

$$\frac{a}{2}[10\bar{1}] + \frac{a}{6}[\bar{1}21] \rightarrow \frac{a}{3}[11\bar{1}]$$

因此 位错反应能进行。

对照汤姆森四面体, 此位错反应相当于

$$\overline{CA} + \overline{AC} \rightarrow \overline{AA}$$

(全位错)(肖克莱)(弗兰克)

新位错 $\frac{a}{3}[11\bar{1}]$ 的位错线为 $(\bar{1}\bar{1})$ 和 $(1\bar{1})$ 的交线位于 (001) 面上, 且系纯刃型位错。由于 (001) 面系 fcc 非密排面, 故不能运动, 系固定位错。

5. 在铝试样中, 测得晶粒内部密度为 $5 \times 10^9/\text{cm}^2$ 。假定位错全部集中在亚晶界上, 每个亚晶粒的截面均为正六边形。亚晶间倾斜角为 5° , 若位错全部为刃型位错, $b = \frac{a}{2}[101]$, 柏氏矢量的大小等于 $2 \times 10^{-10}\text{m}$, 试求亚晶界上的位错间距和亚晶的平均尺寸。

$$D = \frac{b}{2\sin\frac{\theta}{2}} \approx \frac{b}{\theta} = \frac{2 \times 10^{-10}}{0.087} = 23 \times 10^{-10}(\text{m})$$

答案:

$$s = \frac{3}{2}\sqrt{3}a^2, \quad n = \frac{1}{s}$$

正六边形面积, 总边长为 $6a$, 单位面积中亚晶数目

$$\rho = 5 \times 10^9 = \frac{1}{s} \cdot 6a \cdot \frac{1}{D} \cdot \frac{1}{2} \quad \text{求得 } a = 1 \times 10^{-5}(\text{m})。$$

1. 设 Cu 中空位周围原子的振动频率为 10^{13}s^{-1} , ΔE_m 为 $0.15 \times 10^{-18}\text{J}$, $\exp(\Delta S_m/k)$ 约为 1, 试计算在 700K 和室温 (27°C) 时空位的迁移频率。 [答案](#)
2. Nb 的晶体结构为 bcc, 其晶格常数为 0.3294nm , 密度为 8.57g/cm^3 , 试求每 10^6Nb 中所含空位数目。 [答案](#)
3. Pt 的晶体结构为 fcc, 其晶格常数为 0.3923nm , 密度为 21.45g/cm^3 , 试计算其空位粒子数分数。 [答案](#)

4. 若 fcc 的 Cu 中每 500 个原子会失去一个, 其晶格常数为 0.3615nm , 试求 Cu 的密度。答案
5. 由于 H 原子可填入 $\alpha\text{-Fe}$ 的间隙位置, 若每 200 个铁原子伴随着一个 H 原子, 试求 $\alpha\text{-Fe}$ 理论的和实际的密度与致密度 (已知 $\alpha\text{-Fe } a=0.286\text{nm}$, $r_{\text{Fe}}=0.1241\text{nm}$, $r_{\text{H}}=0.036\text{nm}$)。答案
6. MgO 的密度为 3.58g/cm^3 , 其晶格常数为 0.42nm , 试求每个 MgO 单位晶胞内所含的 Schottky 缺陷之数目。答案
7. 若在 MgF_2 中溶入 LiF , 则必须向 MgF_2 中引入何种形式的空位 (阴离子或阳离子)? 相反, 若欲使 LiF 中溶入 MgF_2 , 则需向 LiF 中引入何种形式的空位 (阴离子或阳离子)? 答案
8. 若 Fe_2O_3 固溶于 NiO 中, 其质量分数 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 为 10%。此时, 部分 3Ni^{2+} 被 $(2\text{Fe}^{3+}+\square)$ 取代以维持电荷平衡。已知 $r_{\text{O}^{2-}} = 0.140\text{nm}$, $r_{\text{Ni}^{2+}} = 0.069\text{nm}$, $r_{\text{Fe}^{3+}} = 0.064\text{nm}$, 求 1m^3 中有多少个阳离子空位数? 答案
9. 某晶体的扩散实验中发现, 在 500°C 时, 10^{10} 个原子中有一个原子具有足够的激活能可以跳出其平衡位置而进入间隙位置; 在 600°C 时, 此比例会增加到 10^9 。a) 求此跳跃所需要的激活能? b) 在 700°C 时, 具有足够能量的原子所占的比例为多少? 答案
10. 某晶体中形成一个空位所需要的激活能为 $0.32 \times 10^{-18}\text{J}$ 。在 800°C 时, 1×10^4 个原子中有一个空位, 在何种温度时, 10^3 个原子中含有一个空位? 答案
11. 已知 Al 为 fcc 晶体结构, 其点阵常数 $a=0.405\text{nm}$, 在 550°C 时的空位浓度为 2×10^{-6} , 计算这些空位平均分布在晶体中的平均间距。答案
12. 在 Fe 中形成 1mol 空位的能量为 104.675kJ , 试计算从 20°C 升温至 850°C 时空位数目增加多少倍? 答案
13. 由 600°C 降至 300°C 时, Ge 晶体中的空位平衡浓度降低了六个数量级, 试计算 Ge 晶体中的空位形成能。答案
14. W 在 20°C 时每 10^{23} 个晶胞中有一个空位, 从 20°C 升至 1020°C , 点阵常数膨胀了 $4 \times 10^{-4}\%$, 而密度下降了 0.012% , 求 W 的空位形成能和形成熵。答案
15. Al 的空位形成能(E_v)和间隙原子形成能(E_i)分别为 0.76eV 和 3.0eV , 求在室温 (20°C) 及 500°C 时 Al 空位平衡浓度与间隙原子平衡浓度的比值。答案
16. 若将一位错线的正向定义为原来的反向, 此位错的柏氏矢量是否改变? 位错的类型性质是否变化? 一个位错环上各点位错类型是否相同? 答案略
17. 有两根左螺旋位错线, 各自的能量都为 E_1 , 当他们无限靠拢时, 总能量为多少? 答案略

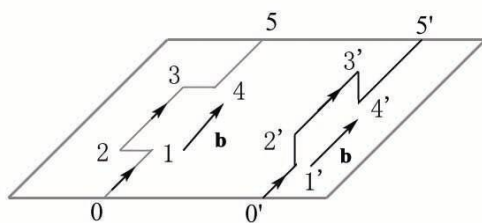


图 3-5

18. 如图 3-1 表示两根纯螺位错, 一个含有扭折, 而另一个含有割阶。从图上所示的箭头方向为位错线的正方向, 扭折部分和割阶部分都为纯刃型位错。a) 若图示滑移面为 fcc 的 (111) 面, 问这两对位错线段中 (指割阶和扭折), 那一对比较容易通过他们自身的滑移而去除? 为什么? b) 解释含有割阶的螺型位错在滑动时是怎样形成空位的。答案略

19. 假定有一个 \mathbf{b} 在 $[0\bar{1}0]$ 晶向的刃型位错沿着 (100) 晶面滑动, a) 如果有另一个柏氏矢量在 $[010]$ 方向, 沿着 (001) 晶面上运动的刃型位错, 通过上述位错时该位错将发生扭折还是割阶? b) 如果有一个 \mathbf{b} 方向为 $[100]$, 并在 (001) 晶面上滑动的螺型位错通过上述位错, 试问它将发生扭折还是割阶? 答案
20. 有一截面积为 1mm^2 , 长度为 10mm 的圆柱状晶体在拉应力作用下, a) 与圆柱体轴线成 45° 的晶面上若有一个位错线运动, 它穿过试样从另一面穿出, 问试样将发生多大的伸长量 (设 $\mathbf{b}=2 \times 10^{-10}\text{m}$)? b) 若晶体中位错密度为 10^{14}m^{-2} , 当这些位错在应力作用下, 全部运动并走出晶体, 试计算由此而发生的总变形量 (假定没有新的位错

产生)。c)求相应的正应变。[答案](#)

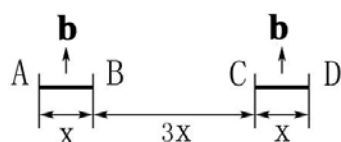
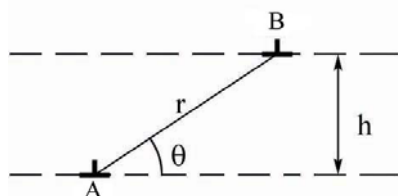


图 3-7

21. 有两个被钉扎住的刃型位错 A-B 和 C-D, 他们的长度 x 相等, 且具有相同的 b 大小和方向 (图 3-2)。每个位错都可看作 F-R 位错源。试分析在其增值过程中两者间的交互作用。若能形成一个大的位错源, 使其开动的 τ_c 多大? 若两位错 b 相反, 情况又如何? [答案](#)



位错 B 滑移通过位错 A 上面所需的切应力表达式。[答案略](#)

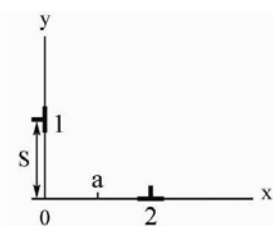
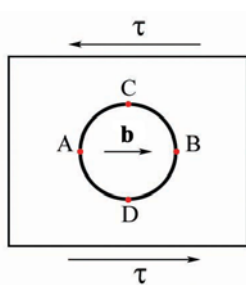
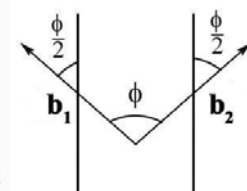


图 3-8



B
。试求出

23. 已知金晶体的 $G=27\text{GPa}$, 且晶体上有一刃位错 $b=0.2888\text{nm}$, 试作出此位错所产生的最大分切应力与距离关系图, 并计算当距离为 $2\mu\text{m}$ 时的最大分切应力。[答案](#)

24. 两根刃位错的 b 大小相等且相互垂直 (如图 3-4 所示), 计算位错 2 从其滑移面上 $x=\infty$ 处移至 $x=a$ 处所需的能量。[答案](#)

25. 已知 Cu 晶体的点阵常数 $a=0.35\text{nm}$, 切变模量 $G=4\times 10^4\text{MPa}$, 有一位错 $\mathbf{b} = \frac{a}{2}[\bar{1}01]$, 其位错线方向为 $[\bar{1}01]$, 试计算该位错的应变能。[答案](#)

26. 在同一滑移面上有两根相平行的位错线, 其柏氏矢量大小相等且相交成 ϕ 角, 假设两柏氏矢量相对位错线呈成对配置 (图 3-5), 试从能量角度考虑, ϕ 在什么值时两根位错线相吸或相斥。[答案](#)

27. 图 3-6 所示某晶体滑移面上有一柏氏矢量为 \mathbf{b} 的位错环并受到一均匀切应力 τ 的作用, a)分析各段位错线所受力的方向并确定其方向; b)在 τ 作用下, 若要使它在晶体中稳定不动, 其最小半径为多大? [答案](#)

28. 试分析在 fcc 中, 下列位错反应能否进行?并指出其中三个位错的性质类型? 反应后生成的新位错能否在滑移面上运动? [答案](#)

$$\frac{a}{2}[\bar{1}0\bar{1}] + \frac{a}{6}[\bar{1}21] \rightarrow \frac{a}{3}[\bar{1}1\bar{1}]$$

29. 试证明 fcc 中两个肖克莱不全位错之间的平衡距离 d_s 可近似由下式给出 $d_s \approx \frac{Gb^2}{24\pi\tau}$ 。[答案](#)

30. 已知某 fcc 的堆垛层错 γ 为 0.01J/m^2 , G 为 $7\times 10^{10}\text{Pa}$, $a=0.3\text{nm}$, $\nu=0.3$, 试确定 $\frac{a}{6}[\bar{1}1\bar{2}]$ 和 $\frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}]$ 两不全位错之间的平衡距离。[答案](#)

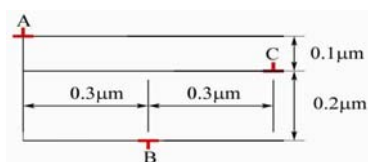
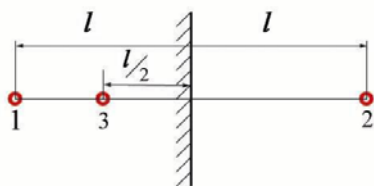


图 3-9

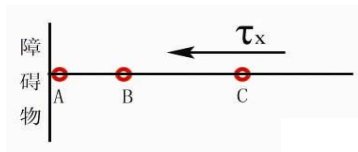
31. 在三个平行的滑移面上有三根平行的刃型位错线 A、B、C (图 3-7) 其柏氏矢量大小相等, AB 被钉扎不能动, a)若无其它外力, 仅在 A、B 应力场作用下, 位错 C 向哪个方向运动? b)指出位错向上述方向运动, 最终在何处停下? [答案](#)



32. 如图 3-8 所示, 离晶体表面 l 处有一螺位错 1, 相对应的在晶体外有一符号相反的镜像螺位错 2, 如果在离表面 $l/2$ 处加以同号螺位错 3, 试计算加至螺位错 3 上的力, 并指出该力将使位错 3 向表面运动还是向晶体内部运动; 如果位错 3 与位错 1 的符号相反, 则结果有何不同 (所有位错的柏氏矢量都为 b)? [答案略](#)

33. 铜单晶的点阵常数 $a=0.36\text{nm}$, 当铜单晶样品以恒应变速率进行拉伸变形时, 3 秒后, 试样的真应变为 6%, 若位错运动的平均速度为 $4\times 10^{-3}\text{cm/s}$, 求晶体中的平均位错密度。 [答案](#)

34. 铜单晶中相互缠结的三维位错网络结点间平均距离为 D , a) 计算位错增殖所需的应力 τ ; b) 如果此应力决定了材料的剪切强度, 为达到 $G/100$ 的强度值, 且已知 $G=50\text{GPa}$, $a=0.36\text{nm}$, D 应为何值? c) 计算当剪切强度为 42MPa 时的位错密度 ρ 。 [答案](#)



35. 试描述位错增殖的双交滑移机制。如果进行双交滑移的那段螺型位错长度为 100nm , 而位错的柏氏矢量为 0.2nm , 试求实现位错增殖所必需的切应力 ($G=40\text{GPa}$)。 [答案](#)

36. 在 Fe 晶体中同一滑移面上有三根同号且 b 相等的刃型位错线 A、B、C, 受到分切应力 τ_x 的作用, 塞积在一个障碍物前 (图 3-9), 试计算出该三根位错线的间距及障碍物受到的力 (已知 $G=80\text{GPa}$, $\tau_x=200\text{MPa}$, $b=0.248\text{nm}$)。 [答案](#)

37. 不对称倾斜晶界可看成由两组柏氏矢量相互垂直的刃位错 b_{\perp} 和 b_{\parallel} 交错排列而构成的。试证明两组刃型位错距离

$$D_{\perp} = \frac{b_{\perp}}{\theta \sin \varphi}, \quad D_{\parallel} = \frac{b_{\parallel}}{\theta \sin \varphi} \quad \text{。} \quad \text{答案略}$$

$$D = \frac{b}{2 \sin \frac{\theta}{2}} \approx \frac{b}{\theta}$$

38. 证明公式 $D = \frac{b}{2 \sin \frac{\theta}{2}} \approx \frac{b}{\theta}$ 也代表形成扭转晶界的两个平行螺型位错之间的距离, 这个扭转晶界是绕晶界的垂线转动了 θ 角而形成。 [答案](#)

39. 在铝试样中, 测得晶粒内部密度为 $5 \times 10^9/\text{cm}^2$ 。假定位错全部集中在亚晶界上, 每个亚晶粒的截面均为正六边形。

亚晶间倾斜角为 5° , 若位错全部为刃型位错, $b = \frac{a}{2}[101]$, 柏氏矢量的大小等于 $2 \times 10^{-10}\text{m}$, 试求亚晶界上的位错间距和亚晶的平均尺寸。 [答案](#)

40. Ni 晶体的错排间距为 2000nm , 假设每一个错排都是由一个额外的 (110) 原子面所产生的, 计算其小倾角晶界的 θ 角。 [答案](#)

41. 若由于嵌入一额外的 (111) 面, 使得 $\alpha\text{-Fe}$ 内产生一个倾斜 1° 的小角度晶界, 试求错排间的平均距离。 [答案](#)

42. 设有两个 α 晶粒与一个 β 相晶粒相交于一公共晶棱, 并形成三叉晶界, 已知 β 相所张的两面角为 100° , 界面能 $\gamma_{\alpha\alpha}$ 为 0.31Jm^{-2} , 试求 α 相与 β 相的界面能 $\gamma_{\alpha\beta}$ 。 [答案](#)

43. 证明一维点阵的 $\alpha\text{-}\beta$ 相界面错配可用一系列刃型位错完全调节, 位错列的间距为 $D = \frac{\alpha_{\beta}}{\delta}$, 式中 α_{β} 为 β 相的点阵常数, δ 为错配度。 [答案略](#)

$$v_{700} = 10^{13} \cdot 12 \cdot \exp\left(\frac{-0.15 \times 10^{-18}}{1.38 \times 10^{-23} \times 700}\right) \cdot 1 = 2.165 \times 10^7$$

$$v_{300} = 10^{13} \cdot 12 \cdot \exp\left(\frac{-0.15 \times 10^{-18}}{1.38 \times 10^{-23} \times 300}\right) \cdot 1 = 2.207 \times 10^{-2}$$

2. 10^6 个 Nb 中有 47313 个空位。

3. 0.046%

4. $8.915 (\text{g}/\text{cm}^3)$

5. $7.9276 (\text{g}/\text{cm}^3)$, $7.9283 (\text{g}/\text{cm}^3)$, 0.6844, 0.6845

6. 0.0369

7. MgF_2 若要溶入 LiF , 由 Mg^{2+} 取代 Li^+ , 则需引入阳离子空位。因为被取代的离子和新加入的离子, 其价电荷必须相等。相反, 若欲使 LiF 溶入 MgF_2 , 由 Li^+ 取代 Mg^{2+} , 则需引入阴离子空位, 使电荷平衡且不破坏原来的 MgF_2 结构。

8. 2.46×10^{27} (个)

9. 2.14×10^{-19} , 6×10^{-9}

10. 928°C

11. 20.25nm

12. 6.23×10^{13}

13. 1.98(eV)

$$14. \begin{cases} E_V = 1.45(\text{eV}) \\ S_V = 3.3 \times 10^{-4}(\text{eV}) \end{cases}$$

15. 20°C : 3.395×10^{38} , 500°C : 4.026×10^{14}

16. 答案略。

17. 答案略。

18. 答案略。

19. a) 扭折; b) 割阶。(参阅课本图 3-18(b) 和图 3-19)

20. a) 1.414×10^{-10}

b) 0.226(m)

c) 1598.06%

$$21. \tau_c = \frac{Gb}{\lambda} = \frac{Gb}{5x}$$

22. 答案略。

23. 0.93(MPa)

$$24. W = \int_{-\infty}^{-a} \frac{Glb^2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{-s(s^2 - y^2)}{(s^2 + y^2)^2} dy = \frac{Glb^2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{sy}{s^2 + y^2} \Big|_{-\infty}^{-a} = \frac{Glb^2(s-a)^2}{4\pi(1-\nu)(s^2 + a^2)}$$

$$25. E = \frac{4 \times 10^{10} \times (2.475 \times 10^{-10})^2}{4\pi} \ln \frac{10^{-2}}{2475 \times 10^{-10}} = 3.415 \times 10^{-9} (\text{N} \cdot \text{m}/\text{m})$$

26. 当 $\phi < 80^\circ$, $(E_1 + E_2) < E_3$, 两位错相斥; $\phi > 80^\circ$, $(E_1 + E_2) > E_3$, 两位错相吸。

$$27. r_c = \frac{Gb}{2\tau}$$

28. 新位错 $\frac{a}{3}[11\bar{1}]$ 的位错线为 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 和 $(11\bar{1})$ 的交线位于 (001) 面上, 且系纯刃型位错。由于 (001) 面系 fcc 非密排面, 故不能运动, 系固定位错。

29.
$$d_s \approx \frac{Gb^2}{24\pi r}$$

30. $1.3926 \times 10^{-9} \text{ (m)}$

31. a) 向右运动。

b) 当位错 C 向右运动至 x 方向距位错 A 为 0.76mm 时停止。

32. 答案略。

33. 1.964×10^8

34. a) 位错网络中二结点和它们之间的位错段可作为 F-R 源, 位错增值所需的切应力即为 F-R 源开动所需的最小切

应力:
$$\tau = \frac{Gb}{D}$$

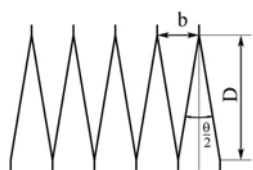
b) 25.5 (nm)

c) 2.17×10^9

35. 80 (MPa)

36. 0.16 (N/m)

37. 答案略



$$D = \frac{b/2}{\sin \theta/2} \approx \frac{b}{\theta}$$

38. 由图 3-5 可得

39. $1 \times 10^{-5} \text{ (m)}$.

40. $\theta = 0.003569527^\circ$

41. 18.9615 (nm)

42. 0.241 (J/m²)

43. 答案略。

第 4 章 固体中原子及分子的运动

1. 一块含 0.1%C 的碳钢在 930℃ 渗碳, 渗到 0.05cm 的地方碳的浓度达到 0.45%。在 t>0 的全部时间, 渗碳气氛

保持表面成分为 1%, 假设 $D_0 = 2.0 \times 10^{-5} \exp(-140000/RT) \text{ (m}^2/\text{s)}$,

(a) 计算渗碳时间;

(b) 若将渗层加深一倍, 则需多长时间?

(c) 若规定 0.3%C 作为渗碳层厚度的量度, 则在 930℃ 渗碳 10 小时的渗层厚度为 870℃ 渗碳 10 小时的多少倍?

答案:

$$\rho = \rho_1 - (\rho_1 - \rho_0) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right);$$

两边同除合金密度, 得

$$w = w_1 - (w_1 - w_0) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right);$$

$$\frac{w_1 - w}{w_1 - w_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right);$$

$$0.61 = \operatorname{erf}\frac{0.05}{2\sqrt{Dt}}$$

$$\text{查表可得, } \frac{0.05}{2\sqrt{Dt}} = 0.51, D = 0.2 \times \exp\left(\frac{-140000}{8.314 \times 1203}\right) = 1.67 \times 10^{-7} (\text{cm}^2/\text{s})$$

(a) 由 Fick 第二定律得:

$$t \approx 1.0 \times 10^4 (\text{s})$$

(b) 由关系式 $x = A\sqrt{Dt}$, 得: $x_1 = A\sqrt{D_1 t_1}, x_2 = A\sqrt{D_2 t_2}$ 两式相比, 得: $\frac{x_1^2}{x_2^2} = \frac{D_1 t_1}{D_2 t_2}$ 当温度相同时, $D_1 = D_2$,

$$t_2 = \frac{x_2^2}{x_1^2} t_1 = \frac{(0.1)^2}{(0.15)^2} \times 1.0 \times 10^4 = 4.0 \times 10^4 \text{ s}$$

于是得:

$$(c) \quad \frac{x_{\text{ss}}}{x_{\text{ss}}} = \frac{\sqrt{D_{\text{ss}} t_{\text{ss}}}}{\sqrt{D_{\text{ss}} t_{\text{ss}}}}$$

因为: $t_{930} = t_{870}, D_{930} = 1.67 \times 10^{-7} (\text{cm}^2/\text{s})$

$$D_{870} = 0.2 \times \exp(-140000/8.314 \times 1143) \approx 8.0 \times 10^{-8} (\text{cm}^2/\text{s})$$

$$\text{所以: } \frac{x_{930}}{x_{870}} = \frac{\sqrt{D_{930}}}{\sqrt{D_{870}}} = \sqrt{\frac{1.6 \times 10^{-7}}{7.9 \times 10^{-8}}} = 1.45 \quad (\text{倍})$$

2. 有两种激活能分别为 $E_1 = 83.7 \text{ kJ/mol}$ 和 $E_2 = 251 \text{ kJ/mol}$ 的扩散反应。观察在温度从 25°C 升高到 600°C 时对这两种扩散的影响, 并对结果作出评述。

答案: 由 $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$ 得:

$$\begin{aligned} \frac{D_{873}}{D_{298}} &= \exp\left[\frac{-83700}{8.314} \left(\frac{298 - 873}{873 \times 298}\right)\right] \\ &= 4.6 \times 10^9 \\ \frac{D_{873}}{D_{298}} &= \exp\left[\frac{-251000}{8.314} \left(\frac{298 - 873}{873 \times 298}\right)\right] \\ &= 9.5 \times 10^{28} \end{aligned}$$

对于温度从 298K 提高到 873K, 扩散速率 D 分别提高 4.6×10^9 和 9.5×10^{28} 倍, 显示出温度对扩散速率的重要影响。当激活能越大, 扩散速率对温度的敏感性越大。

1. 有一硅单晶片, 厚 0.5 mm , 其一端面上每 10^7 个硅原子包含两个镓原子, 另一个端面经处理后含镓的浓度增高。试

求在该面上每 10^7 个硅原子需包含几个镓原子, 才能使浓度梯度成为 2×10^{26} 原子/ $\text{m}^3 \cdot \text{m}$ 硅的点阵常数为 0.357 nm 。答案

2. 在一个富碳的环境中对钢进行渗碳, 可以硬化钢的表面。已知在 1000°C 下进行这种渗碳热处理, 距离钢的表面 1 mm 处到 2 mm 处, 碳含量从 $5 \text{ at}\%$ 减到 $4 \text{ at}\%$ 。估计在近表面区域进入钢的碳原子的流入量 J (atoms/ $\text{m}^2 \cdot \text{s}$)。($\gamma\text{-Fe}$ 在 1000°C 的密度为 7.63 g/cm^3 , 碳在 $\gamma\text{-Fe}$ 中的扩散常数 $D_0 = 2.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, 激活能 $Q = 142 \text{ kJ/mol}$)。答案

3. 为研究稳态条件下间隙原子在面心立方金属中的扩散情况, 在厚 0.25 mm 的金属薄膜的一个端面 (面积 1000 mm^2) 保持对应温度下的饱和间隙原子, 另一端面为间隙原子为零。测得下列数据:

温度 (K)	薄膜中间隙原子的溶解度 (kg/m^3)	间隙原子通过薄膜的速率 (g/s)
1223	14.4	0.0025
1136	19.6	0.0014

计算在这两个温度下的扩散系数和间隙原子在面心立方金属中扩散的激活能。答案

4. 一块含 $0.1\% \text{ C}$ 的碳钢在 930°C 渗碳, 渗到 0.05 cm 的地方碳的浓度达到 0.45% 。在 $t > 0$ 的全部时间, 渗碳气氛保持表面成分为 1% , 假设 $D_c^\gamma = 2.0 \times 10^{-5} \exp(-140000/RT)$ (m^2/s),

(a) 计算渗碳时间;

(b) 若将渗层加深一倍, 则需多长时间?

(c) 若规定 $0.3\% \text{ C}$ 作为渗碳层厚度的量度, 则在 930°C 渗碳 10 小时的渗层厚度为 870°C 渗碳 10 小时的多少倍? 答案

5. 含 $0.85\% \text{ C}$ 的普碳钢加热到 900°C 在空气中保温 1 小时后外层碳浓度降到零。

(a) 推导脱碳扩散方程的解, 假定 $t > 0$ 时, $x = 0$ 处, $\rho = 0$ 。

(b) 假如要求零件外层的碳浓度为 0.8% , 表面应车去多少深度? ($D_c^\gamma = 1.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$) 答案

6. 在 950°C 下对纯铁进行渗碳, 并希望在 0.1 mm 的深度得到 $0.9 \text{ wt}\%$ 的碳含量。假设表面碳含量保持在 $1.20 \text{ wt}\%$, 扩散系数 $D_{\gamma\text{-Fe}} = 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 。计算为达到此要求至少要渗碳多少时间。答案

7. 设纯铬和纯铁组成扩散偶, 扩散 1 小时后, Matano 平面移动了 $1.52 \times 10^{-3} \text{ cm}$ 。已知摩尔分数 $C_{\text{Cr}} = 0.478$ 时,

$\frac{\partial C}{\partial x} = 126/\text{cm}$, 互扩散系数 $\bar{D} = 1.43 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, 试求 Matano 面的移动速度和铬、铁的本征扩散系数 D_{Cr} , D_{Fe} 。(实验测得 Matano 面移动距离的平方与扩散时间之比为常数。) 答案

8. 有两种激活能分别为 $E_1 = 83.7 \text{ kJ/mol}$ 和 $E_2 = 251 \text{ kJ/mol}$ 的扩散反应。观察在温度从 25°C 升高到 600°C 时对这两种扩散的影响, 并对结果作出评述。答案

9. 碳在 $\alpha\text{-Ti}$ 中的扩散速率在以下温度被确定:

测量温度	扩散系数 D (m^2/s)
736°C	2×10^{-13}
782°C	5×10^{-13}
835°C	1.3×10^{-12}

(a) 试确定公式 $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ 是否适用; 若适用, 则计算出扩散常数 D_0 和激活能 Q 。

(b) 试求出 500°C 下的扩散速率。答案

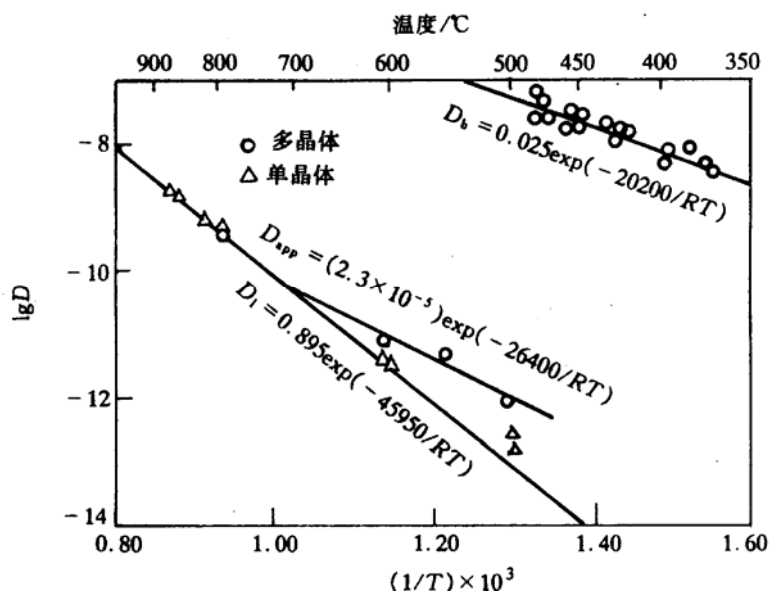
10. γ 铁在 925°C 渗碳 4h, 碳原子跃迁频率为 $\Gamma = 1.7 \times 10^9/\text{s}$, 若考虑碳原子在 γ 铁中的八面体间隙跃迁,

(a) 求碳原子总迁移路程 s

(b) 求碳原子总迁移的均方根位移 $\sqrt{R^2}$

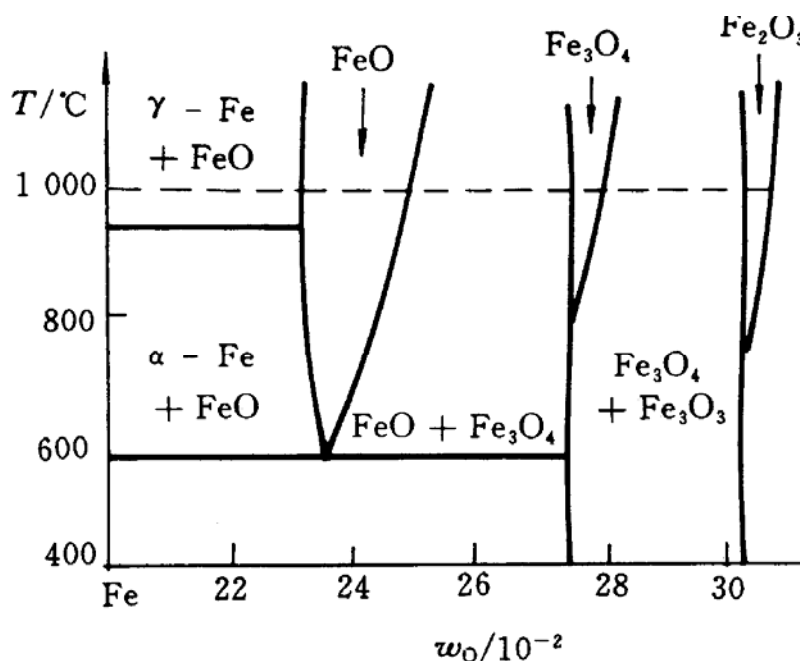
(c) 若碳原子在 20°C 时的跃迁频率为 $\Gamma = 2.1 \times 10^9/\text{s}$, 求碳原子在 4h 的总迁移路程和均方根位移。答案

11. 根据实际测定 $\lg D$ 与 $1/T$ 的关系图, 计算单晶体银和多晶体银在低于 700°C 温度范围的扩散激活能, 并说明两者扩散激活能差异的原因。答案



12. 对于体积扩散和晶界扩散, 假定扩散激活能 $Q_{\text{晶界}} \approx \frac{1}{2} Q_{\text{体积}}$, 试画出其 $\ln D$ 相对温度倒数 $1/T$ 的曲线, 并指出约在哪个温度范围内, 晶界扩散起主导作用。答案略

13. 试利用 Fe-O 分析纯铁在 1000°C 氧化时氧化层内的组织与氧化浓度分布规律, 画出示意图。答案略



14. 在 NiO 中引入高价的 W^{6+} 。

(a) 将产生什么离子的空位?

(b) 每个 W^{6+} 将产生多少个空位?

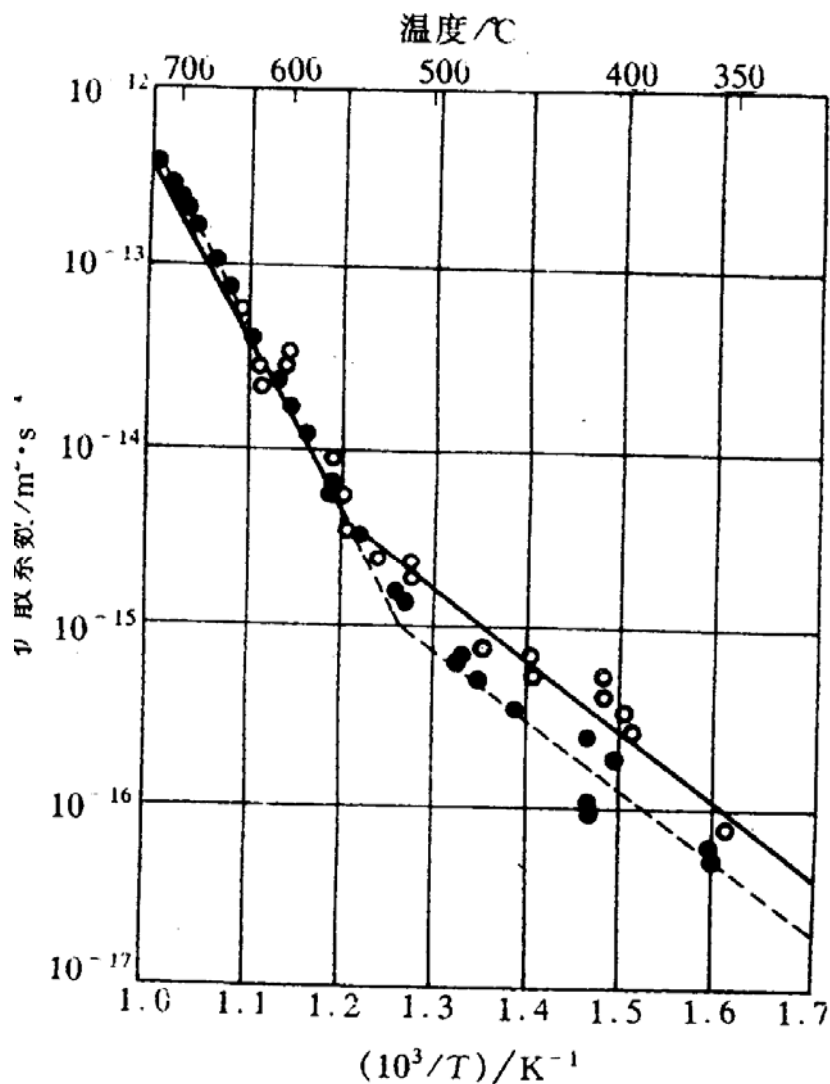
(c) 比较 NiO 和渗 W 的 NiO(即 NiO-WO₃)的抗氧化性哪个好? [答案](#)

15. 已知 Al 在 Al₂O₃ 中扩散常数 $D_0=2.8 \times 10^{-3}(\text{m}^2/\text{s})$, 激活能 477 (KJ/mol), 而 O (氧) 在 Al₂O₃ 中的 $D_0=0.19(\text{m}^2/\text{s})$, $Q=636(\text{KJ/mol})$ 。

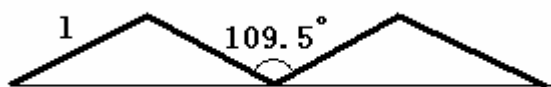
(a) 分别计算两者在 2000K 温度下的扩散系数 D;

(b) 说明它们扩散系数不同的原因。 [答案](#)

16. 在 NaCl 晶体中掺有少量的 Cd²⁺, 测出 Na 在 NaCl 的扩散系数与 1/T 的关系, 如图所示。图中的两段折现表示什么, 并说明 D_{NaCl} 与 1/T 不成线性关系的原因。 [答案](#)



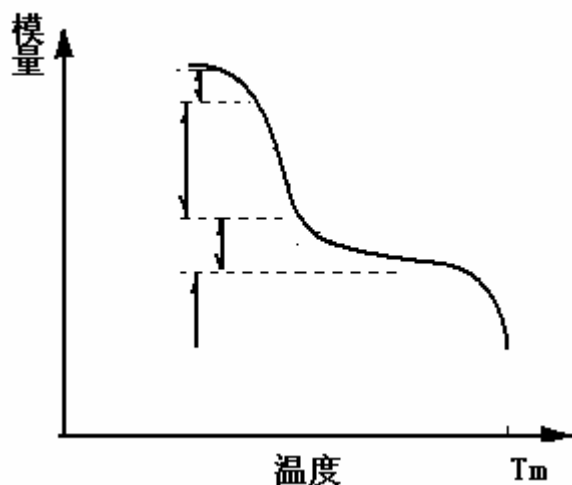
17. 假定聚乙烯的聚合度为 2000, 键角为 109.5° (如图所示), 求伸直链的长度为 L_{max} 与自由旋转链的均方根末端距之比值, 并解释某些高分子材料在外力作用下可产生很大变形的原因。(链节长度 $l=0.514\text{nm}$, $\overline{R^2}=nl^2$) [答案略](#)



18. 试分析高分子的分子链柔顺性和分子量对粘流温度的影响。 [答案](#)

19. 已知聚乙烯的玻璃化转变温度 $T_g = -68^\circ\text{C}$ ，聚甲醛的 $T_g = -83^\circ\text{C}$ ，聚二甲基硅氧烷的 $T_g = -128^\circ\text{C}$ ，试分析高分子链的柔顺性与它们的 T_g 的一般规律。答案略

20. 50%结晶高分子的模量与随温度的变化，如图所示。



(a) 在图中粗略画出，不同模量范围内的玻璃态，皮革态，橡胶态和粘流态的位置，并说明原因。

(b) 在该图上，粗略画出完全非晶态和完全晶态的模量曲线，并说明原因。答案

1. 22 个

2. $2.45 \times 10^{19} \text{ at}/(\text{m}^2 \text{ s})$

3. $1.2 \times 10^5 \text{ J/mol}$

4. (a) $t \approx 1.0 \times 10^4 (\text{s})$

(b) $4.0 \times 10^4 \text{ s}$

(c) 1.45 (倍)

5. 0.032

6. 327 (s)

7. $D_{\text{Cr}} = 2.23 \times 10^{-9} (\text{cm}^2/\text{s})$

$D_{\text{Fe}} = 0.56 \times 10^{-9} (\text{cm}^2/\text{s})$

8. 9.5×10^{28}

9. (a) $Q = 175.9 \text{ kJ/mol}$, $D_0 = 2.62 \times 10^{-4}$

(b) $D_{500} = 3.31 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$

10. (a) 6139m

(b) 1.3mm

(c) $S = 7.65 \times 10^{-15} \text{ m}$, $1.39 \times 10^{-12} \text{ m}$

11. 多晶体银激活能 122.4kJ, 单晶体银的扩散激活能 194.5KJ。

单晶体的扩散是体扩散，而多晶体存在晶界，晶界的“短路”扩散作用，使扩散速率增大，从而扩散激活能较小。

12. 答案略。

13. 答案略。

14. (a) 产生阳离子 (Ni) 的空位。(电中性原理)

(b) 每个 W^{6+} 引入产生了 2 个 N^{2+} 空位。

(c) W 的引入，增加了空位浓度，使空气中的氧和氧化物中 Ni^{2+} 离子在表面更容易相对迁入和迁出，因此增加氧化速度，抗氧化能力降低。

15. $4.7 \times 10^{-18} (m^2/s)$

16. (a) 两段折线表示有两种不同的扩散机制控制 NaCl 中 Na 的扩散。

(b) Cd^{2+} 取代 Na^+ 将产生 Na^+ 的空位，但在高温下（约 $550^\circ C$ ）所产生的热力学平衡 Na^+ 空位浓度远大于与 Cd^{2+} 所产生的空位，所以本征扩散占优，而在较低温度，热力学平衡 Na^+ 空随温度降低而显著减小，由 Cd^{2+} 所产生的空位起着重要作用，有效降低了扩散的空位形成能，从而加速了扩散速率，使 D_{Na} 与 $1/T$ 的关系偏离线性关系。

17. 答案略。

18. 由链段与能垒差（位垒）的关系：
$$L_p = l \exp\left(\frac{\Delta \varepsilon}{kT}\right)$$
 可知

分子链柔顺性越好，链内旋转的位垒（ $\Delta \varepsilon$ ）越低，流动单元链段越短，按照高分子流动的分段移动机理，柔性分子链流动所需要的自由体积空间越小，因而在比较低的温度下就可能发生粘性流动。

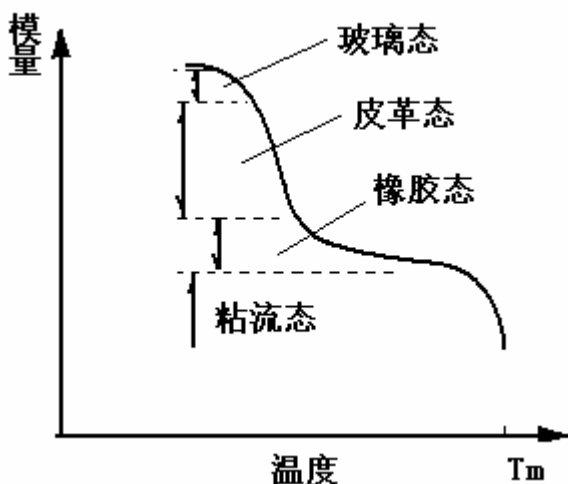
当分子量愈小时，分子链之间的内摩擦阻力愈小，所以分子链相对运动越容易，因而粘流温度降低。

19. 答案略。

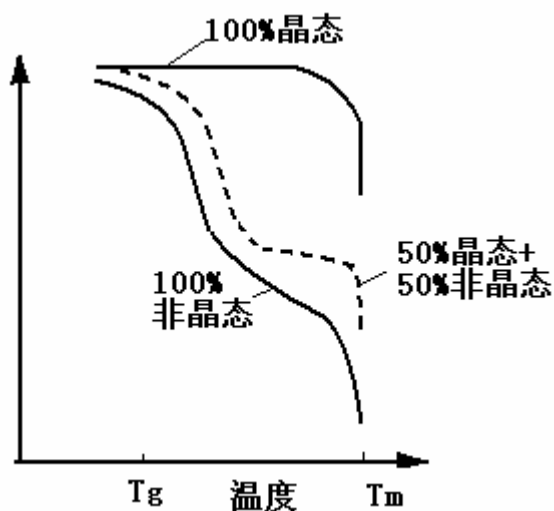
20. (1) 不同模量对应高分子不同的状态，如图所示：在低温端，50%的非晶区，链段不能开动，表现为刚性，模量高；随着温度的提高，链段可运动，随之模量下降，高分子显示出晶区的强硬和非晶区的部分柔顺的综合效应，即又硬又韧的皮革态；当非晶区随温度进一步提高而链段可动性更大，柔顺性更好，显示高弹性。此时高分子的模量主要来自于晶区，这时模量随温度升高而下降并在熔点以下很大范围内保持着晶区的模量，这时为橡胶态。

(2) 完全非晶态和完全晶态高分子的模量——温度曲线，如图所示。

(a) 100%非晶高分子随温度升高，经历玻璃态，模量约 10^{10} – $10^{11} Pa$ ，高弹态，模量约 10^5 – $10^7 Pa$ ，和粘流态时，模量几乎为零。



(b) 100%晶态高分子，随温度的升高，晶体结构不变，始终保持其高的模量，当温度达到熔点（ T_m ），晶态被破坏，为无规结构的粘流态，高分子模量急剧下降为零。



第 5 章 材料的形变和再结晶

1. 有一 70MPa 应力作用在 fcc 晶体的 [001] 方向上, 求作用在 (111) $[10\bar{1}]$ 和 (111) $[\bar{1}10]$ 滑移系上的分切应力。

答案:

$$\text{矢量数性积 } \mathbf{a} \times \mathbf{b} = |\mathbf{a}| \times |\mathbf{b}| \cos \theta_p \quad \cos \theta = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{|\mathbf{a}| \times |\mathbf{b}|} = \frac{a_1 b_1 + a_2 b_2 + a_3 b_3}{\sqrt{a_1^2 + a_2^2 + a_3^2} \cdot \sqrt{b_1^2 + b_2^2 + b_3^2}}$$

(111) $[10\bar{1}]$ 滑移系:

$$\cos \lambda = \frac{-1}{1 \times \sqrt{2}} = -\frac{1}{\sqrt{2}} \quad (\text{负号不影响切应力大小, 故取正号})$$

$$\cos \phi = \frac{1}{1 \times \sqrt{3}} = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$\tau = \sigma \cos \lambda \cos \phi = \frac{70}{\sqrt{2} \cdot \sqrt{3}} = 28.577 (\text{MPa})$$

(111) $[\bar{1}10]$ 滑移系:

$$\cos \lambda = \frac{0}{1 \times \sqrt{2}} = 0$$

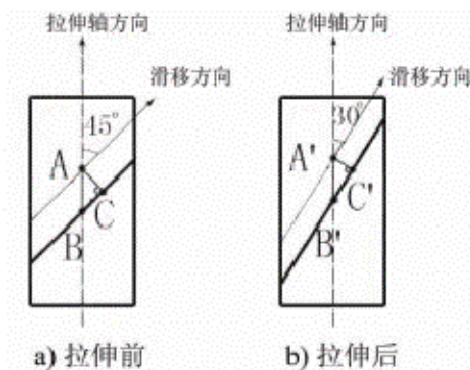
$$\cos \phi = \frac{1}{1 \times \sqrt{3}} = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$\tau = \sigma \cos \lambda \cos \phi = \frac{70 \times 0}{\sqrt{3}} = 0$$

2. Zn 单晶在拉伸之前的滑移方向与拉伸轴的夹角为 45° , 拉伸后滑移方向与拉伸轴的夹角为 30° , 求拉伸后的延伸率。

答案：

如图所示，AC 和 A'C' 分别为拉伸前后晶体中两相邻滑移面之间的距离。因为拉伸前后滑移面间距不变，即 $AC=A'C'$



题 2 图

$$\epsilon = \frac{A'B' - AB}{AB} = \frac{\frac{A'C'}{\sin 30^\circ} - \frac{AC}{\sin 45^\circ}}{\frac{AC}{\sin 45^\circ}} = \frac{2 - \sqrt{2}}{\sqrt{2}} = 41.4\%$$

故

3. 已知平均晶粒直径为 1mm 和 0.0625mm 的 α -Fe 的屈服强度分别为 112.7MPa 和 196MPa, 问平均晶粒直径为 0.0196mm 的纯铁的屈服强度为多少?

答案:

$$\sigma_s = \sigma_0 + kd^{-\frac{1}{2}}$$

$$\begin{cases} 112.7 = \sigma_0 + k(1 \times 10^{-3})^{-\frac{1}{2}} \\ 196 = \sigma_0 + k(0.0625 \times 10^{-3})^{-\frac{1}{2}} \end{cases} \quad \text{解得} \quad \begin{cases} \sigma_0 = 84.935(\text{MPa}) \\ k = 0.878 \end{cases}$$

$$\therefore \sigma_s = 84.935 + 0.878(0.0196 \times 10^{-3})^{-\frac{1}{2}} = 283.255(\text{MPa})$$

4. 铁的回复激活能为 88.9 kJ/mol, 如果经冷变形的铁在 400°C 进行回复处理, 使其残留加工硬化为 60% 需 160 分钟, 问在 450°C 回复处理至同样效果需要多少时间?

$$\frac{t_1}{t_2} = e^{-\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)} \quad t_1 = \frac{t_2}{e^{-\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}} = \frac{160}{e^{-\frac{88900}{8.314} \left(\frac{1}{450} - \frac{1}{400} \right)}} = 59 \quad (\text{分})$$

5. 已知 H70 黄铜 (30%Zn) 在 400°C 的恒温下完成再结晶需要 1 小时, 而在 390°C 完成再结晶需要 2 小时, 试计算在 420°C 恒温下完成再结晶需要多少时间?

答案：再结晶是一热激活过程, 故再结晶速率: $v_2 = A \exp \left(-\frac{Q}{RT} \right)$, 而再结晶速率和产生某一体积分数所

需时间 t 成反比, 即 $v_R \propto \frac{1}{t} \therefore \frac{1}{t} = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$

在两个不同的恒定温度产生同样程度的再结晶时, $\frac{t_1}{t_2} = \exp\left(\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right)$

两边取对数 $\ln \frac{t_1}{t_2} = -\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$; 同样 $\ln \frac{t_2}{t_3} = -\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1}\right)$

故得 $\ln \frac{t_1}{t_2} = -\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$ $\frac{\ln \frac{t_1}{t_2}}{\ln \frac{t_2}{t_3}} = \frac{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}{\frac{1}{T_3} - \frac{1}{T_1}}$ 代入相应数据, 得到 $t_3 = 0.26 \text{ h}$ 。

1. 有一根长为 5 m, 直径为 3mm 的铝线, 已知铝的弹性模量为 70GPa, 求在 200N 的拉力作用下, 此线的总长度。

[答案](#)

2. 一 Mg 合金的屈服强度为 180MPa, E 为 45GPa, a) 求不至于使一块 10mm×2mm 的 Mg 板发生塑性变形的最大载荷; b) 在此载荷作用下, 该镁板每 mm 的伸长量为多少? [答案](#)

3. 已知烧结 Al_2O_3 的孔隙度为 5%, 其 $E=370\text{GPa}$ 。若另一烧结 Al_2O_3 的 $E=270\text{GPa}$, 试求其孔隙度。 [答案](#)

4. 有一 Cu-30%Zn 黄铜板冷轧 25%后厚度变为 1cm, 接着再将此板厚度减少到 0.6cm, 试求总冷变形度, 并推测冷轧后性能变化。 [答案](#)

5. 有一截面为 10mm×10mm 的镍基合金试样, 其长度为 40mm, 拉伸实验结果如下:

载荷 (N)	标距长度 (mm)
0	40.0
43, 100	40.1
86, 200	40.2
102, 000	40.4
104, 800	40.8
109, 600	41.6
113, 800	42.4
121, 300	44.0
126, 900	46.0
127, 600	48.0
113, 800 (破断)	50.2

试计算其抗拉强度 σ_b , 屈服强度 $\sigma_{0.2}$, 弹性模量 E 以及延伸率 δ 。 [答案](#)

6. 将一根长为 20m, 直径为 14mm 的铝棒通过孔径为 12.7mm 的模具拉拔, 求 a) 这根铝棒拉拔后的尺寸; b) 这根铝棒要承受的冷加工率。 [答案](#)
7. 确定下列情况下的工程应变 ϵ_e 和真应变 ϵ_T , 说明何者更能反映真实的变形特性:

a) 由 L 伸长至 1.1L; b) 由 h 压缩至 0.9h;

c) 由 L 伸长至 2L; d) 由 h 压缩至 0.5h。 [答案](#)

8. 对于预先经过退火的金属多晶体, 其真实应力—应变曲线的塑性部分可近似表示为 $\sigma_r = k \varepsilon_r^n$, 其中 k 和 n 为经验常数, 分别称为强度系数和应变硬化指数。若有 A, B 两种材料, 其 k 值大致相等, 而 $n_A=0.5$, $n_B=0.2$, 则问 a) 那一种材料的硬化能力较高, 为什么? b) 同样的塑性应变时, A 和 B 哪个位错密度高, 为什么? c) 导

出应变硬化指数 n 和应变硬化率 $\left(\theta = \frac{d\sigma_r}{d\varepsilon_r} \right)$ 之间的数学公式。 [答案](#)

9. 有一 70MPa 应力作用在 fcc 晶体的 [001] 方向上, 求作用在 (111) $[\bar{1}0\bar{1}]$ 和 (111) $[\bar{1}10]$ 滑移系上的分切应力。 [答案](#)

10. 有一 bcc 晶体的 $(\bar{1}\bar{1}0)$ [111] 滑移系的临界分切力为 60MPa, 试问在 [001] 和 [010] 方向必须施加多少的应力才会产生滑移? [答案](#)

11. Zn 单晶在拉伸之前的滑移方向与拉伸轴的夹角为 45° , 拉伸后滑移方向与拉伸轴的夹角为 30° , 求拉伸后的延伸率。 [答案](#)

12. Al 单晶在室温时的临界分切应力 $\tau_c = 7.9 \times 10^5 \text{Pa}$ 。若室温下对铝单晶试样作为拉伸试验时, 拉伸轴为 [123] 方向, 试计算引起该样品屈服所需加的应力。 [答案](#)

13. Al 单晶制成拉伸试棒 (其截面积为 9mm^2) 进行室温拉伸, 拉伸轴与 [001] 交成 36.7° , 与 [011] 交成 19.1° , 与 [111] 交成 22.2° , 开始屈服时载荷为 20.40N, 试确定主滑移系的分切应力。 [答案](#)

14. Mg 单晶体的试样拉伸时, 三个滑移方向与拉伸轴分别交成 38° 、 45° 、 85° , 而基面法线与拉伸轴交成 60° 。如果在拉应力为 2.05MPa 时开始观察到塑性变形, 则 Mg 的临界分切应力为多少? [答案](#)

15. MgO 为 NaCl 型结构, 其滑移面为 {110}, 滑移方向为 $\langle 110 \rangle$, 试问沿哪一方向拉伸 (或压缩) 不能引起滑移? [答案](#)

16. 一个交滑移系包括一个滑移方向和包含这个滑移方向的两个晶面, 如 bcc 晶体的 (101) $[\bar{1}11]$ (110), 写出 bcc 晶体的其他三个同类型的交滑移系。 [答案](#)

17. fcc 和 bcc 金属在塑性变形时, 流变应力与位错密度 ρ 的关系为 $\tau = \tau_0 + \alpha Gb\sqrt{\rho}$, 式中 τ_0 为没有干扰位错时, 使位错运动所需的应力, 也即无加工硬化时所需的切应力, G 为切变模量, b 为位错的柏氏矢量, α 为与材料有关的常数, 为 0.3~0.5。实际上, 此公式也是加工硬化方法的强化效果的定量关系式。若 Cu 单晶体的 $\tau_0 = 700 \text{kPa}$, 初始位错密度 $\rho_0 = 10^5 \text{cm}^{-2}$, 则临界分切应力为多少? 已知 Cu 的 $G = 42 \times 10^3 \text{MPa}$, $b = 0.256 \text{nm}$, [111] Cu 单晶产生 1% 塑性变形所对应的 $\sigma = 40 \text{MPa}$, 求它产生 1% 塑性变形后的位错密度。 [答案](#)

18. 证明: bcc 及 fcc 金属产生孪晶时, 孪晶面沿孪生方向的切变均为 0.707。 [答案](#)

19. 试指出 Cu 和 $\alpha\text{-Fe}$ 两晶体易滑移的晶面和晶向, 并求出他们的滑移面间距, 滑移方向上的原子间及点阵阻力。(已知 $G_{\text{Cu}} = 48.3 \text{GPa}$, $G_{\alpha\text{-Fe}} = 81.6 \text{GPa}$, $\nu = 0.3$)。 [答案](#)

20. 设运动位错被钉扎以后, 其平均间距 $l = \rho^{-\frac{1}{2}}$ (ρ 为位错密度), 又设 Cu 单晶已经应变硬化到这种程度, 作用在该晶体所产生的分切应力为 14 MPa, 已知 $G = 40 \text{GPa}$, $b = 0.256 \text{nm}$, 计算 Cu 单晶的位错密度。 [答案](#)

21. 设合金中一段直位错线运动时受到间距为 λ 的第二相粒子的阻碍, 试求证使位错按绕过机制继续运动所需的切应

力为：
$$\tau = \frac{2T}{b\lambda} = \frac{Gb}{2\pi r} B \ln\left(\frac{\lambda}{2r_0}\right)$$
，式中 T —线张力， b —柏氏矢量， G —切变模量， r_0 —第二相粒子半径， B —常数。答案略

22. 40 钢经球化退火后渗碳体全部呈半径为 $10\mu\text{m}$ 的球状，且均匀地分布在 $\alpha\text{-Fe}$ 基础上。已知 Fe 的切变模量 $G=7.9 \times 10^4 \text{MPa}$ ， $\alpha\text{-Fe}$ 的点阵常数 $a=0.28\text{nm}$ ，试计算 40 钢的切变强度。答案

23. 已知平均晶粒直径为 1mm 和 0.0625mm 的 $\alpha\text{-Fe}$ 的屈服强度分别为 112.7MPa 和 196MPa ，问平均晶粒直径为 0.0196mm 的纯铁的屈服强度为多少？答案

24. 已知工业纯铜的屈服强度 $\sigma_s=70\text{MPa}$ ，其晶粒大小为 $N_A=18$ 个/ mm^2 ，当 $N_A=4025$ 个/ mm^2 时， $\sigma_s=95\text{MPa}$ 。试计算 $N_A=260$ 个/ mm^2 时的 σ_s ？答案

25. 简述陶瓷材料（晶态）塑性变形的特点。答案略

26. 脆性材料的抗拉强度可用下式来表示：

$$\sigma_m = 2\sigma_0 \left(\frac{l}{r} \right)^{\frac{1}{2}}$$

式中 σ_0 为名义上所施加的拉应力， l 为表面裂纹的长度或者为内部裂纹长度的二分之一， r 为裂纹尖端的曲率半径， σ_m 实际上为裂纹尖端处应力集中导致最大应力。现假定 Al_2O_3 陶瓷的表面裂纹的临界长度为 $l=2 \times 10^{-3}\text{mm}$ ，其理论的断裂强度为 $E/10$ ， E 为材料的弹性模量等于 393GPa ，试计算当 Al_2O_3 陶瓷试样施加 275MPa 拉应力产生断裂的裂纹尖端临界曲率半径 r_c 。答案

27. 三点弯曲试验常用来检测陶瓷材料的力学行为。有一圆形截面 Al_2O_3 试样，其截面半径 $r=3.5\text{mm}$ ，两支点间距为 50mm ，当负荷达到 950N ，试样断裂。试问当支点间距为 40mm 时，具有边长为 12mm 正方形截面的另一同样材料试样在多大负荷会发生断裂？答案

28. 对许多高分子材料，其抗拉强度 σ_b 是数均相对分子质量 \overline{M}_n 的函数：

$$\sigma_b = \sigma_0 - \frac{A}{\overline{M}_n}$$

式中 σ_0 为无限大分子量时的抗拉强度， A 为常数。已知二种聚甲基丙烯酸甲酯的数均相对分子质量分别为 4×10^4 和 6×10^4 ，所对应的抗拉强度则分别为 107MPa 和 170MPa ，试确定数均相对分子质量为 3×10^4 时的抗拉强度 σ_b 。

答案

29. 解释高聚物在单向拉伸过程中细颈截面面积保持基本不变现象。答案略

30. 现有一 $\phi 6\text{mm}$ 铝丝需最终加工至 $\phi 0.5\text{mm}$ 铝材，但为保证产品质量，此丝材冷加工量不能超过 85% ，如何制定其合理加工工艺？答案

31. 铁的回复激活能为 88.9kJ/mol ，如果经冷变形的铁在 400°C 进行回复处理，使其残留加工硬化为 60% 需 160 分钟，问在 450°C 回复处理至同样效果需要多少时间？答案

32. Ag 冷加工后位错密度为 $10^{12}/\text{cm}^2$ ，设再结晶晶核自大角度晶界向变形基体移动，求晶界弓出的最小曲率半径 (Ag : $G=30\text{GPa}$, $b=0.3\text{nm}$, $\gamma=0.4\text{J/m}^2$)。答案

33. 已知纯铁经冷轧后在 527°C 加热发生 50% 的再结晶所需的时间为 10^4s ，而在 727°C 加热产生 50% 再结晶所需时间仅为 0.1s ，试计算要在 10^5s 时间内产生 50% 的再结晶的最低温度为多少度？答案

34. 假定将再结晶温度定义为退火 1 小时内完成转变量达 95% 的温度，已知获得 95% 转变量所需要的时间 $t_{0.95}$ ：

$$t_{0.95} = \left[\frac{2.85}{\dot{N}G^3} \right]^{1/4}$$

式中 \dot{N} 、 G 分别为在结晶的形核率和长大线速度： $\dot{N} = N_0 e^{-\frac{Q_n}{kT}}$ ， $G = G_0 e^{-\frac{Q_g}{kT}}$

- a) 根据上述方程导出再结晶温度 T_R 与 G_0 、 N_0 、 Q_g 及 Q_n 的函数关系；
 b) 说明下列因素是怎样影响 G_0 、 N_0 、 Q_g 及 Q_n 的：1) 预变形式；2) 原始晶粒度；3) 金属纯度。
 c) 说明上述三因素是怎样影响再结晶温度的。答案略

35. 已知 Fe 的 $T_m=1538^\circ\text{C}$ ，Cu 的 $T_m=1083^\circ\text{C}$ ，试估算 Fe 和 Cu 的最低再结晶温度。答案

36. 工业纯铝在室温下经大变形量轧制成带材后，测得室温力学性能为冷加工态的性能。查表得知工业纯铝的 $T_{再}=150^\circ\text{C}$ ，但若将上述工业纯铝薄带加热至 100°C ，保温 16 天后冷至室温再测其强度，发现明显降低，请解释其原因。答案

37. 某工厂用一冷拉钢丝绳将一大型钢件吊入热处理炉内，由于一时疏忽，未将钢绳取出，而是随同工件一起加热至 860°C ，保温时间到了，打开炉门，欲吊出工件时，钢丝绳发生断裂，试分析原因。答案

38. 已知 H70 黄铜（30%Zn）在 400°C 的恒温下完成再结晶需要 1 小时，而在 390°C 完成再结晶需要 2 小时，试计算在 420°C 恒温下完成再结晶需要多少时间？答案

39. 设有 1cm^3 黄铜，在 700°C 退火，原始晶粒直径为 $2.16 \times 10^{-3}\text{cm}$ ，黄铜的界面能为 0.5J/m^2 ，由量热计测得保温 2 小时共放出热量 0.035J ，求保温 2 小时后的晶粒尺寸。答案

40. 设冷变形后位错密度为 $10^{12}/\text{cm}^2$ 的金属中存在着加热时不发生聚集长大的第二相微粒，其体积分数 $f=1\%$ ，半径为 $1\mu\text{m}$ ，问这种第二相微粒的存在能否完全阻止此金属加热时再结晶（已知 $G=10^5\text{MPa}$ ， $b=0.3\text{nm}$ ，比界面能 $\sigma=0.5\text{J/m}^2$ ）。答案

41. W 具有很高的熔点($T_m=3410^\circ\text{C}$)，常被选为白炽灯泡的发热体。但当灯丝存在横跨灯丝的大晶粒，就会变得很脆，并在频繁开关的热冲击下产生破断。试介绍一种能延长灯丝寿命的方法。答案略

42. Fe-3%Si 合金含有 MnS 粒子时，若其半径为 $0.05\mu\text{m}$ ，体积分数为 0.01，在 850°C 以下退火过程中，当基体晶粒平均直径为 $6\mu\text{m}$ 时，其正常长大即行停止，试分析其原因。答案略

43. 工程上常常认为钢加热至 760°C 晶粒并不长大，而在 870°C 时将明显长大。若钢的原始晶粒直径为 0.05mm ，晶粒

长大经验公式为 $D^n - D_0^n = ct$ ，其中 D 为长大后的晶粒直径， D_0 为原始晶粒直径， c 为比例常数， t 为保温时间。

已知 760°C 时， $n=0.1$ ， $c=6 \times 10^{-16}$ ； 870°C 时， $n=0.2$ ， $c=2 \times 10^{-8}$ ，求含 0.8% C 的钢在上述两温度下保温 1 小时晶粒直径。答案

44. 简述一次再结晶与二次再结晶的驱动力，并如何区分冷、热加工？动态再结晶与静态再结晶后的组织结构的主要区别是什么？答案

1. 5002.02mm

2. a) $3600(\text{N})$

b) 0.004

3. 19.61%

4. 55%

5. 1.276(GPa), 172.4(GPa), 25.5%

6. a) 24.3(m)

b) 18%

$$7. a) \quad \varepsilon_e = \frac{(1.1-1)L}{L} = 10\%; \quad \varepsilon_T = \ln \frac{1.1L}{L} = 9.5\%$$

$$b) \quad \varepsilon_e = \frac{(0.9-1)h}{h} = -10\%; \quad \varepsilon_T = \ln \frac{0.9h}{h} = -10.5\%$$

$$c) \quad \varepsilon_e = \frac{(2-1)L}{L} = 100\%; \quad \varepsilon_T = \ln \frac{2L}{L} = 69.3\%$$

$$d) \quad \varepsilon_e = \frac{(0.5-1)h}{h} = -50\%; \quad \varepsilon_T = \ln \frac{0.5h}{h} = -69.3\%$$

8. a) A 比 B 的应变硬化能力高。

b) B 的位错密度高。

$$c) \quad \theta = n \frac{\sigma_T}{\varepsilon_T^n} \varepsilon_T^{n-1} = n \frac{\sigma_T}{\varepsilon_T}$$

$$9. (111)[10\bar{1}] \text{ 滑移系: } \tau = \sigma \cos \lambda \cos \phi = \frac{70}{\sqrt{2} \cdot \sqrt{3}} = 28.577(MPa)$$

$$(111)[\bar{1}10] \text{ 滑移系: } \tau = \sigma \cos \lambda \cos \phi = \frac{70 \times 0}{\sqrt{3}} = 0$$

$$10. [001] \text{ 方向: } \sigma = \frac{\tau_c}{\cos \lambda \cos \phi} = \frac{60}{\frac{1}{\sqrt{3}} \times 0} = \infty \quad \text{故在此方向上无论施加多大应力都不能产生滑移。}$$

$$[010] \text{ 方向: } \sigma = \frac{\tau_c}{\cos \lambda \cos \phi} = \frac{60}{\frac{1}{\sqrt{3}} \times \frac{1}{\sqrt{2}}} = 146.97(MPa)$$

11. 41.4%

12. 1.69(MPa)

13. 1.01(MPa)

14. 0.8077(MPa)

15. 对氧化镁, 不存在任何不会引起滑移的拉伸(或压缩)方向。

16. 由立方晶系(001)标准投影图可查得, bcc 晶体其他三个同类型的交滑移系是: $(\bar{1}01)[111](\bar{1}10)$ 、 $(011)[\bar{1}\bar{1}1](110)$ 、 $(\bar{1}\bar{1}0)[\bar{1}\bar{1}1](101)$

17. 836(kPa), $\rho = 5.61 \times 10^8 (\text{cm}^{-2})$

18. 0.707

19. 90.45(MPa), 152.8(MPa)

20. $\rho = 1.869 \times 10^{12} (\text{m}^{-2})$

21. 答案略。

22. 0.465 (MPa)

23. 283.255 (MPa)

24. 78.3 (MPa)

25. 答案略

26. 0.39 (nm)

27. 10154.9 (N)

28. 44 (MPa)

29. 答案略。

30. 因此, 可先将 $\phi 6\text{mm}$ 的铝丝冷拔至 $\phi 2.324\text{mm}$, 接着进行再结晶退火, 以消除加工硬化, 然后冷拔至 $\phi 0.9\text{mm}$, 再进行再结晶退火, 最终冷拔至 $\phi 0.5\text{mm}$ 即可。

31. 59 (分)

32. 29 (nm)

33. 496.23 °C

$$T_R = - \frac{Q_n + 3Q_g}{k \ln \left(\frac{2.85}{N_0 G_0^3} \right)}$$

34. a)

b) 答案略。

c) 答案略。

35. Fe 的最低再结晶温度 $T_{\text{再}} = 0.4 \times (1538 + 273) = 724.4 (K) = 451.4^\circ\text{C}$

Cu 的最低再结晶温度 $T_{\text{再}} = 0.4 \times (1083 + 273) = 542.4 (K) = 269.4^\circ\text{C}$

生产中为了提高生产效率, 工厂中实际再结晶退火温度通常选定为 $T_{\text{再}} + 100 \sim 200^\circ\text{C}$ 。

36. 答案略。

37. 答案略。

38. 0.26 h。

39. $d_2 = 8.9 \times 10^{-3} (\text{cm})$

40. 这种第二相微粒的存在不能完全阻止再结晶。

41. 答案略。

42. 答案略。

43. 760 °C: $D = 0.0516 (\text{mm})$ 故此晶粒基本上为长大;

870 °C: $D = 0.0686 (\text{mm})$ 相对原始晶粒直径已明显长大 (约 37%)。

44. 答案略。

第 6 章 单组元相图及纯晶体凝固

1. 考虑在一个大气压下液态铝的凝固, 对于不同程度的过冷度, 即: $\Delta T = 1, 10, 100$ 和 200°C , 计算:

(a) 临界晶核尺寸;

(b) 半径为 r^* 的晶核个数;

(c) 从液态转变到固态时, 单位体积的自由能变化 ΔG^* (形核功);

(d) 从液态转变到固态时, 临界尺寸 r^* 处的自由能的变化 ΔG_v 。

铝的熔点 $T_m=993K$, 单位体积熔化热 $L_m=1.836 \times 10^9 J/m^3$, 固液界面比表面能 $\delta=93 mJ/m^2$, 书中表 6-4 是 $121 mJ/m^2$, 原子体积 $V_0=1.66 \times 10^{-29} m^3$ 。

答案: (a) 临界晶核尺寸 $r^* = \frac{2\sigma T_m}{L_m \Delta T}$

$$r^* = \frac{2 \times 93 \times 10^{-3} J/m^2 \times 993 K}{1.836 \times 10^9 J/m^3 \times 1 K}$$

因为 $\Delta T = T_m - T$ 是正值, 所以 r^* 为正, 将过冷度 $\Delta T=1^\circ C$ 代入, 得: $= 9.45 \times 10^{-8} m = 94.5 nm (94.5 \text{ \AA})$

(b) 半径为 r^* 的球状晶核的数目:
$$N_r = \frac{4}{3} \pi r^{*3} \times \frac{1}{V_0} = \frac{\frac{4}{3} \pi \times (94.5 \times 10^{-9})^3 m^3}{1.66 \times 10^{-29} m^3} = 2.12 \times 10^8 (\uparrow)$$

(c) $\Delta G_v = \frac{-L_m \Delta T}{T_m} = \frac{1.836 \times 10^9 J/m^3 \times 1 K}{993 K} = -1.97 \times 10^6 J/m^3$

(d) 处于临界尺寸 r^* 的晶核的自由能 Δ

$$\begin{aligned} \Delta G_r^* &= \frac{4}{3} \pi r^{*3} \Delta G_v + 4 \pi r^{*2} \gamma_{sl} \\ &= \frac{4}{3} \pi (94.5 \times 10^{-9} m)^3 \times (-1.97 \times 10^6 J/m^3) + 4 \pi (94.5 \times 10^{-9} m)^2 \times 93 \times 10^{-3} J/m^2 \end{aligned}$$

$$G^* = 3.43 \times 10^{-15} J$$

同理可得 $\Delta T=10, 100$ 和 $200^\circ C$ 的结果, 见下表:

	ΔT			
	$1^\circ C$	$10^\circ C$	$100^\circ C$	$200^\circ C$
r^*, nm	94.5	9.45	0.945	0.472
N_{r^*}	2.12×10^8	2.13×10^5	2.13×10^2	26.5
$\Delta G_v, J/m^3$	-1.97×10^6	-1.97×10^7	-1.97×10^8	-3.93×10^8
$\Delta G_{r^*}, J$	3.43×10^{-15}	3.51×10^{-17}	3.43×10^{-19}	0.87×10^{-19}

2. a) 已知液态纯镍在 $1.013 \times 10^5 Pa$ (1 个大气压), 过冷度为 $319^\circ C$ 时发生均匀形核。设临界晶核半径为 $1 nm$, 纯镍的熔点为 $1726 K$, 熔化热 $L_m=18075 J/mol$, 摩尔体积 $V=6.6 cm^3/mol$, 计算纯镍的液-固界面能和临界形核功

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_v} = \frac{2\sigma T_m}{L_m \Delta T} = \frac{2\sigma T_m V}{\Delta H_m \Delta T} \text{ 因为凝固, } \Delta G_v = \frac{L_m \Delta T}{T_m}$$

答案: (a) 因为

$$\sigma = \frac{r^* \Delta G_e}{2V} = \frac{r^* \Delta H_m \Delta T}{2VT_m} = \frac{1 \times 10^{-7} \times 18075 \times 319}{2 \times 1726 \times 6.6}$$

$$= 2.53 \times 10^{-3} (\text{J/cm}^2) = 0.253 (\text{J/m}^2)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3\Delta H_m^2 \Delta T^2} = \frac{16 \times 3.14 \times (2.53 \times 10^{-3})^3 \times 1726^2 \times 6.6^2}{3 \times 18075^2 \times 319^2}$$

所以 $\Delta G^* = 1.06 \times 10^{-18} (\text{J})$

(b) 要在 1726K 发生均匀形核, 就必须有 319℃ 的过冷度, 为此必须增加压力, 才能使纯镍的凝固温度从 1726K

提高到 2045K: $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$ 对上式积分:

$$\int_{1.013 \times 10^5}^P dP = \int_{1726}^{2045} \frac{\Delta H}{T\Delta V} dT$$

$$P - 1.013 \times 10^5 = \frac{\Delta H}{\Delta V} \ln \frac{2045}{1726} = \frac{18075}{0.26} \times 9.87 \times 10^{-4} \times \ln \frac{2045}{1726}$$

$$= 116366 \times 10^3 (\text{Pa})$$

即 $P = 116366 \times 10^3 - 1.013 \times 10^5 = 116365 \times 10^3 (\text{Pa})$ 才能在 1726K 发生均匀形核。

1. 计算当压力增加到 $500 \times 10^5 \text{Pa}$ 时锡的熔点的变化时, 已知在 10^5Pa 下, 锡的熔点为 505K, 熔化热 7196J/mol , 摩尔质量为 $118.8 \times 10^{-3} \text{kg/mol}$, 固体锡的体积质量密度 $7.30 \times 10^3 \text{kg/m}^3$, 熔化时的体积变化为 +2.7%。答案

2. 根据下列条件建立单元系相图:

- (a) 组元 A 在固态有两种结构 A_1 和 A_2 , 且密度 $A_2 > A_1 > \text{液体}$;
- (b) A_1 转变到 A_2 的温度随压力增加而降低
- (c) A_1 相在低温是稳定相;
- (d) 固体在其本身的蒸汽压 1333Pa(10mmHg)下的熔点是 8.2°C ;
- (e) 在 $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ (一个大气压)下沸点是 90°C ;

(f) $A_1 A_2$ 和液体在 $1.013 \times 10^6 \text{Pa}$ (10 个大气压)下及 40°C 时三相共存 (假设升温相变 $\Delta H < 0$) 答案

3. 考虑在一个大气压下液态铝的凝固, 对于不同程度的过冷度, 即: $\Delta T = 1, 10, 100$ 和 200°C , 计算:

- (a) 临界晶核尺寸;
- (b) 半径为 r^* 的晶核个数;
- (c) 从液态转变到固态时, 单位体积的自由能变化 ΔG^* (形核功);
- (d) 从液态转变到固态时, 临界尺寸 r^* 处的自由能的变化 ΔG_v 。

铝的熔点 $T_m = 993 \text{K}$, 单位体积熔化热 $L_m = 1.836 \times 10^9 \text{J/m}^3$, 固液界面比表面能 $\delta = 93 \text{mJ/m}^2$, 书中表 6-4 是 121mJ/m^2 , 原子体积 $V_0 = 1.66 \times 10^{-29} \text{m}^3$ 。答案

4. (a) 已知液态纯镍在 $1.013 \times 10^5 \text{Pa}$ (1 个大气压), 过冷度为 319°C 时发生均匀形核。设临界晶核半径为 1nm, 纯镍的熔点为 1726K, 熔化热 $L_m = 18075 \text{J/mol}$, 摩尔体积 $V = 6.6 \text{cm}^3/\text{mol}$, 计算纯镍的液-固界面能和临界形核功。

(b) 若要在 2045K 发生均匀形核, 需将大气压增加到多少? 已知凝固时体积变化 $\Delta V = -0.26 \text{cm}^3/\text{mol}$ ($1 \text{J} = 9.87 \times 10^5 \text{cm}^3 \cdot \text{Pa}$)。答案

5. 纯金属的均匀形核率可以下式表示

$$\dot{N} = A \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$$

式中 $A \approx 10^{35}$, $\exp(-Q/kT) \approx 10^{-2}$, ΔG^* 为临界形核功, k 为波耳兹曼常数, 共值为 $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

(a) 假设过冷度 ΔT 分别为 20°C 和 200°C , 界面能 $\sigma = 2 \times 10^{-5} \text{ J/cm}^2$, 熔化热 $\Delta H_m = 12600 \text{ J/mol}$, 熔点 $T_m = 1000 \text{ K}$, 摩尔体积 $V = 6 \text{ cm}^3/\text{mol}$, 计算均匀形核率 \dot{N} 。

(b) 若为非均匀形核, 晶核与杂质的接触角 $\theta = 60^\circ$, 则 \dot{N} 如何变化? ΔT 为多少时?

(c) 导出 r^* 与 ΔT 的关系式, 计算 $r^* = 1 \text{ nm}$ 时的 $\Delta T/T_m$ 。答案

6. 试证明在同样过冷度下均匀形核时, 球形晶核较立方晶核更易形成。答案

7. 证明任意形状晶核的临界晶核形成功 ΔG^* 与临界晶核体积 V^* 的关系:

$$\Delta G^* = -\frac{V^*}{2} \Delta G_v, \Delta G_v \text{——液固相单位体积自由能差。答案}$$

8. 用示差扫描量热法研究聚对二甲酸乙二酯在 232.4°C 的等温结晶过程, 由结晶放热峰测得如下数据。

结 晶 时 间 t (分)	7.6	11.4	17.4	21.6	25.6	27.6	31.6	35.6	36.6	38.1
结 晶 度 (%)	3.41	11.5	34.7	54.9	72.7	80.0	91.0	97.3	98.2	99.3

试以 Avrami 作图法求出 Avrami 指数 n , 结晶常数 K 和半结晶期 $t_{1/2}$ 。答案

9. 试说明结晶温度较低的高分子的熔限较宽, 反之较窄。答案

10. 测得聚乙烯晶体厚度和熔点的实验数据如下。试求晶片厚度趋于无限大时的熔点 T_m^∞ 。如果聚乙烯结晶的单位体积熔融热为 $\Delta H = 280 \text{ 焦耳/厘米}^3$, 问表面能是多少? 答案

L (nm)	28.2	29.2	30.9	32.3	33.9	34.5	35.1	36.5	39.8	44.3	48.3
$T_m (^\circ\text{C})$	131.5	131.9	132.2	132.7	134.1	133.7	134.4	134.3	135.5	136.5	136.7

1. 1.54 K

2. 答案略。

3. (a) 94.5 nm

(b) $2.12 \times 10^8 (\text{个})$

(c) $-1.97 \times 10^6 \text{ J/m}^3$

(d) $3.43 \times 10^{-15} \text{ J}$

4. (a) $0.253 (\text{J/m}^2)$, $1.06 \times 10^{-18} (\text{J})$

(b) $116365 \times 10^5 (\text{Pa})$

5. (a) $1.33 \times 10^3 (\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-1})$

(b) 70°C

(c) 0.19

6. $r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_v}$, 得球形核胚的临界形核功为:

$$\Delta G_{\text{球}}^* = -\frac{4}{3}\pi \left(\frac{2\sigma}{\Delta G_v}\right)^3 \Delta G_v + 4\pi \left(\frac{2\sigma}{\Delta G_v}\right)^2 \sigma = \frac{16}{3} \frac{\pi \sigma^3}{\Delta G_v^2}$$

边长为 a 的立方晶核的临界形核功为：

$$\Delta G_{\text{立方}}^* = \left(\frac{2\sigma}{\Delta G_v}\right) \Delta G_v + 6\left(\frac{2\sigma}{\Delta G_v}\right)^2 \sigma = \frac{32\sigma^3}{\Delta G_v^2}$$

二式相比较：

$$\frac{\Delta G_{\text{球}}^*}{\Delta G_{\text{立方}}^*} = \frac{16}{3} \frac{\pi \sigma^3}{\Delta G_v^2} \bigg/ \frac{32\sigma^3}{\Delta G_v^2} = \frac{\pi}{6} \approx \frac{1}{2}$$

可见形成球形晶核的临界形核功仅为形成立方形晶核的 1/2。

7. 证明：均匀形核自由能变化

$$\Delta G = Ar^3 \Delta G_v + Br^2 \sigma \quad (1)$$

式中：A 和 B 为晶核的形状因子。

对 (1) 求极值，即 $\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0$ ，得

$$\text{临界晶核半径：} r^* = \frac{-2B\sigma}{3A\Delta G_v} \quad (2)$$

$$\text{临界晶核体积：} V^* = A(r^*)^3 = \frac{-8B^3\sigma^3}{27A^2\Delta G_v^3} \quad (3)$$

将 (2) 式代入 (1) 式，得：

$$\begin{aligned} \Delta G^* &= A(r^*)^3 \Delta G_v + B(r^*)^2 \sigma \\ &= \frac{-8B^3\sigma^3 + 12B^3\sigma^3}{27A^2\Delta G_v^2} = \frac{4B^3\sigma^3}{27A^2\Delta G_v^2} \end{aligned}$$

$$\frac{\Delta G^*}{V^*} = -\frac{\Delta G_v}{2},$$

$$\text{即 } \Delta G^* = -\frac{V^*}{2} \Delta G_v$$

对于非均匀形核，可证上式仍成立。

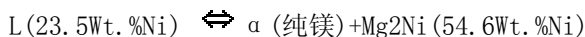
$$8. \text{ 结晶常数 } k=7.7 \times 10^{-5}, \text{ 结晶期 } t_{1/2} = \sqrt{\frac{\ln 2}{k}} = 20.5 (\text{min})$$

9. 由于高分子在较低的温度下结晶时，分子链的活动能力差，形成的晶体较不完善，完善的程度差别也较大，因此，缺陷较多的晶体将在较低的温度下熔融，而缺陷较少的晶体将在较高的温度下熔融，因此导致较宽的溶限。反之，高分子在较高温度下结晶时，分子链活动能力较强，形成的结晶较完善，不同晶体完全程度的差异也较小，因此，溶限较窄。

$$10. \text{ 表面能 } \sigma_e = 0.37 \text{ J/m}^2$$

第 7 章 二元系相图及合金的凝固

1. Mg-Ni 系的一个共晶反应为 507°C



设 C1 为亚共晶合金, C2 为过共晶合金, 这两种合金中的先共晶相的重量分数相等, 但 C1 合金中的 α 总量为 C2 合金中的 α 总量的 2.5 倍, 试计算 C1 和 C2 的成分。

答案: 根据已知条件, 由杠杆定理得:

$$\alpha_{\text{C1}} = \frac{23.5 - C_1}{23.5}$$

$$\beta_{\text{C1}} = \frac{C_1 - 23.5}{54.6 - 23.5}$$

由题意, $\alpha_{\text{C1}} = \beta_{\text{C1}}$, 联立上述二式可解得:

$$C_2 = 54.6 - 1.323C_1 \quad (1)$$

令 C1 中 α 总量为 α_{C1}^1 , 则:

$$\alpha_{\text{C1}}^1 = \frac{54.6 - C_1}{54.6}$$

令 C2 中 α 总量为 α_{C2}^1 , 则:

$$\alpha_{\text{C2}}^1 = \frac{54.6 - C_2}{54.6}$$

由题意 $\alpha_{\text{C1}}^1 = 2.5 \alpha_{\text{C2}}^1$

$$\text{即 } \frac{54.6 - C_1}{54.6} = \frac{54.6 - C_2}{54.6} \times 2.5 \quad (2)$$

将 (1) 式代入 (2) 式, 可解得: $C_1 = 12.7\text{wt\%Ni}$, $C_2 = 37.8\text{wt\%Ni}$

$$(a) \text{ w(C)} = 2.11\% \text{ 时, } \text{Fe}_3\text{C}_2\% = \frac{2.11 - 0.77}{6.59 - 0.77} = 22.6\%$$

由铁碳相图可知奥氏体的成分为 2.11%, 可得到最大 Fe_3C_2 析出量:

w(C) = 4.30% 时

$$\text{共晶中奥氏体的量为 } \gamma\% = \frac{6.69 - 4.30}{6.69 - 2.11} = 0.5218$$

则共晶中奥氏体可析出 Fe_3C_2 的量为:

$$\text{Fe}_3\text{C}_2\% = 0.5218 \times \frac{2.11 - 0.77}{6.69 - 0.77} = 11.8\%$$

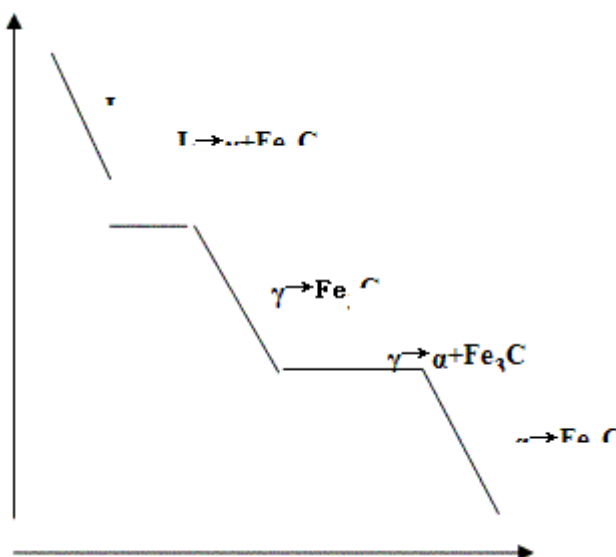
或者先求 $\omega(\text{C}) = 4.30\%$ 时铁碳合金在共析反应前的渗碳体的总量为：

$$(\text{Fe}_3\text{C})_1\% = \frac{4.3 - 0.77}{6.69 - 0.77} = 0.60$$

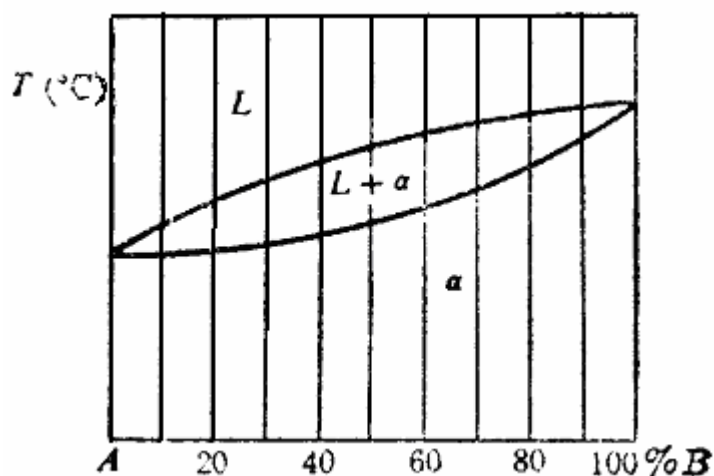
然后从 $(\text{Fe}_3\text{C})_1\%$ 中减去共晶中 Fe_3C 的量，即得 $\text{Fe}_3\text{C}_2\%$ ，

$$\text{Fe}_3\text{C}_2\% = \frac{4.3 - 0.77}{6.69 - 0.77} - \frac{4.3 - 2.11}{6.69 - 2.11} = 11.8\%$$

(b) $w(\text{C}) = 4.30\%$ 的冷却曲线：

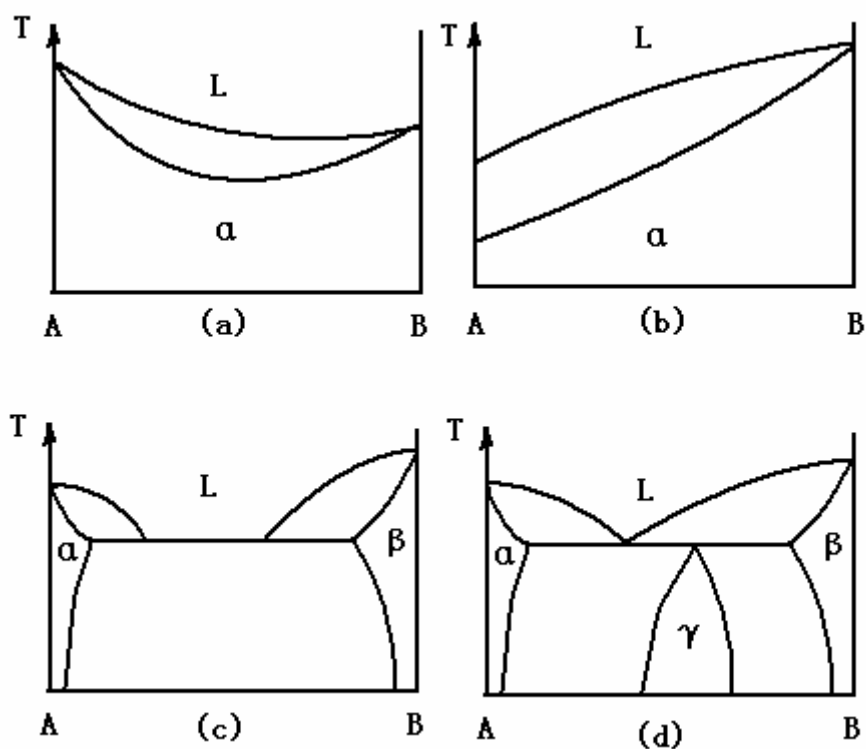


1. 固溶体合金的相图如图所示，试根据相图确定：



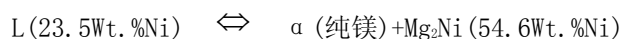
- 成分为 40%B 的合金首先凝固出来的固体成分；
- 若首先凝固出来的固体成分含 60%B，合金的成分为多少？
- 成分为 70%B 的合金最后凝固的液体成分；
- 合金成分为 50%B，凝固到某温度时液相含有 40%B，固体含有 80%B，此时液体和固体各占多少分数？[答案](#)

2. 指出下列相图中的错误，并加以改正。[答案](#)



3. Mg-Ni 系的一个共晶反应为

507°C



设 C_1 为亚共晶合金， C_2 为过共晶合金，这两种合金中的先共晶相的重量分数相等，但 C_1 合金中的 α 总量为 C_2 合金中的 α 总量的 2.5 倍，试计算 C_1 和 C_2 的成分。[答案](#)

4. 组元 A 和 B 在液态完全互溶，但在固态互不溶解，且形成一个与 A、B 不同晶体结构的中间化合物，由热分析测得下列数据：

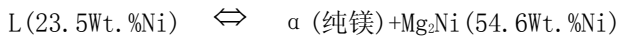
含 B 量 (wt. %)	液相线温度 (°C)	固相线温度 (°C)
0	—	1000
20	900	750
40	765	750
43	—	750
50	930	750
63	—	1040
80	850	640
90	—	640
100	—	800

(a) 画出平衡相图，并注明个区域的相、各点的成分及温度，并写出中间化合物的分子式（原子量 A=28，B=24）。

(b) 100kg 的含 20wt.%B 的合金在 800℃ 平衡冷却到室温, 最多能分离出多少纯 A。 [答案](#)

5. Mg-Ni 系的一个共晶反应为

$$507^{\circ}\text{C}$$

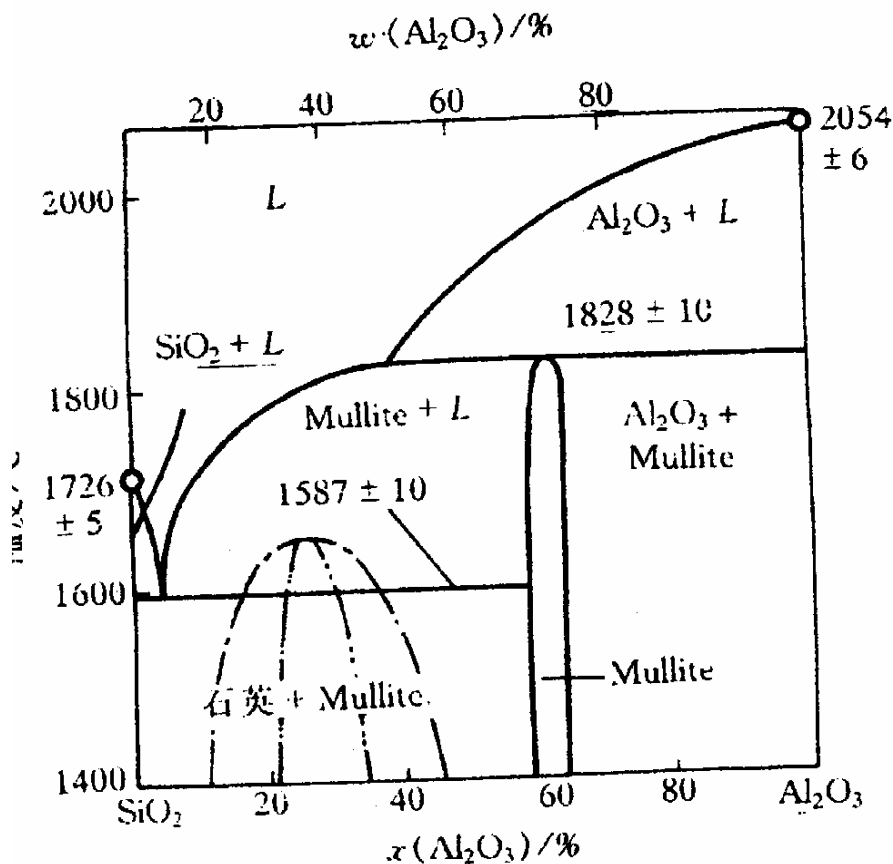


设 C_1 为亚共晶合金, C_2 为过共晶合金, 这两种合金中的先共晶相的重量分数相等, 但 C_1 合金中的 α 总量为 C_2 合金中的 α 总量的 2.5 倍, 试计算 C_1 和 C_2 的成分。 [答案](#)

6. 假定我们在 SiO_2 中加入 10at% 的 Na_2O , 请计算氧与硅之比值。如果 $0:\text{Si} \leq 2.5$ 是玻璃化趋势的判据, 则形成玻璃化的最大 Na_2O 是多少? [答案](#)

7. 一种由 SiO_2 -45% Al_2O_3 (wt%) 构成的耐高温材料被用来盛装熔融态的钢 (1600℃)。

(a) 在此情况下有多少百分率的耐热材料会熔化? (共晶成分 10wt% Al_2O_3)



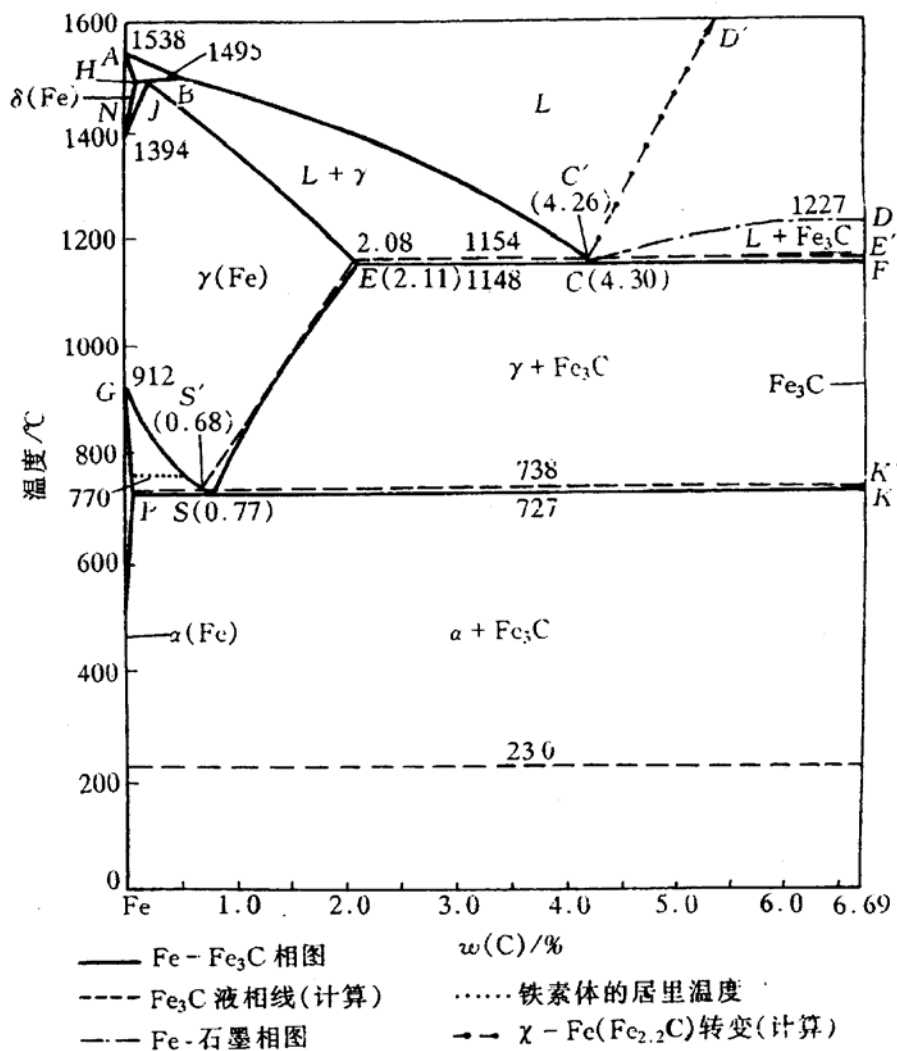
(b) 选用该耐高温材料是否正确? (实际使用, 液相不能超过 20%) [答案](#)

8. 根据所示的 CaO - ZrO_2 相图, 做下列工作:

(a) 写出所有的三相恒温转变

(b) 计算 4wt% CaO - ZrO_2 陶瓷在室温时为单斜 ZrO_2 固溶体 (Monoclinic ZrO_2 SS) 和立方 ZrO_2 固溶体 (Cubic ZrO_2 SS) 的相对量 (用 mol% 表示)。假定单斜 ZrO_2 固溶体和立方 ZrO_2 固溶体在室温的溶解度分别为 2mol% CaO 和 15mol% CaO [答案](#)

9. (a) 根据 Fe - Fe_3C 相图, 分别求 2.11% C , 4.30% C 的二次渗碳体的析出量, (b) 画出 4.3% 的冷却曲线。 [答案略](#)



10. 根据所示的 Al-Si 共晶相图，试分析下列 (a,b,c) 三个金相组织属什么成分并说明理由。指出细化此合金铸态组织的可能用途。 [答案](#)



11. 假设质量浓度为 ρ_0 的固溶体进行正常凝固，若 $k_0 < 1$ ，并用 g 表示固溶体相的分数 x/L ，试证明固相平均质量浓度 $\overline{\rho_s}$ 可表达为：

$$\overline{\rho_s} = \frac{\rho_0}{g} [1 - (1 - g)^{k_0}]$$

固相中的溶质总量 $M = \rho_s g$ ，则

$$dM = \rho_s dg = k_0 \rho_0 (1-g)^{k_0-1} dg$$

$$M = k_0 \rho_0 \int_0^g (1-g)^{k_0-1} dg = -k_0 \rho_0 \left[\frac{(1-g)^{k_0}}{k_0} - \frac{1}{k_0} \right]$$

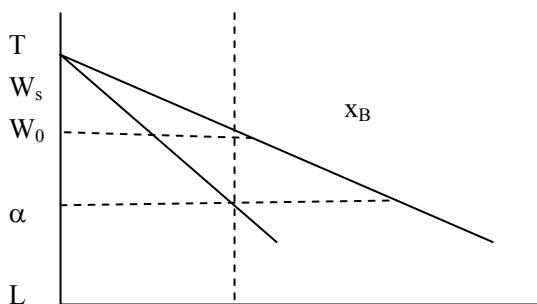
$$= \rho_0 [1 - (1-g)^{k_0}]$$

由积分中值定理: $M = \overline{\rho_s} g$

$$\text{所以得: } \overline{\rho_s} = \frac{\rho_0}{g} [1 - (1-g)^{k_0}]$$

答案

12. 证明题: 1)如下图所示, 已知液、固相线均为直线, 证明 $k_0 = w_s/w_l = \text{常数}$; 2)当 $k_0 = \text{常数}$ 时, 试证明液、固平面状界面的临界条件 $G/R = [mw_0(1-k_0)]/(k_0 D)$ 可简化为 $G/R = \Delta T/D$ 。式中 m 是液相线斜率, w_0 是合金原始成分, D 是原子在液体中的扩散系数, k_0 是平衡分配系数, $\Delta T = T_1 - T_2$ 。答案略



T_A

13. 证明: 在液相无主平此口待用此

由液相无主平此口待用此伪共晶组织时的平直界面临界条件为: $G_{CR} = mR(w_e - w_0)/D$

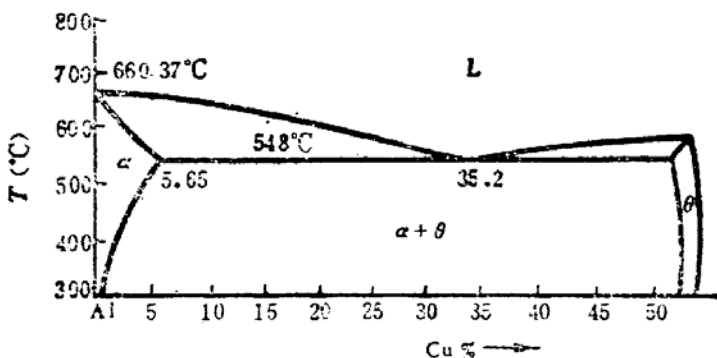
答案

14. Al-Cu 合金相图如图 4-10 所示, 设分配系数 K 和液相线斜率均为常数, 试求:

(a) 含 1%Cu 固液体进行缓慢的正常凝固, 当凝固分数为 50%时所凝固出的固体成分;

(b) 经过一次区域熔化后在 $x=5$ 处的固体成分, 取熔区宽度 $l=0.5$;

(c) 测得铸件的凝固速率 $R=3 \times 10^{-4} \text{ cm/s}$, 温度梯度 $G=30^\circ\text{C/cm}$, 扩散系数 $D=3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 时, 合金凝固时能保持平面界面的最大含铜量。答案



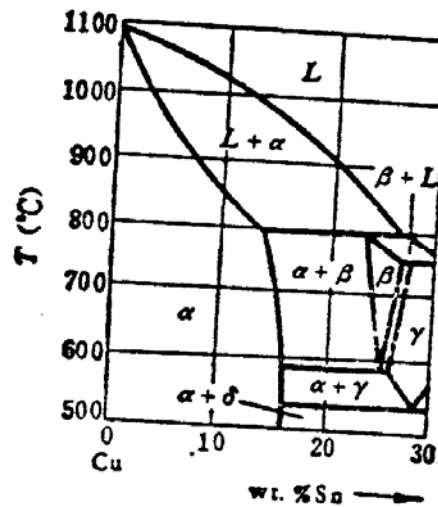
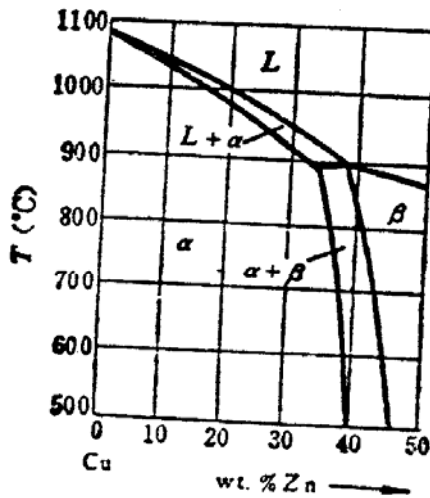
15. 利用上题中的数据, 设合金成分为 Al-0.5wt.%Cu, 液体无对流, 计算:

(b) 开始凝固时的界面温度;

(c) 保持液—固界面为平面界面的温度梯度；

(d) 在同一条件下含铜量增至 2wt.%Cu 时 (a)、(b) 题的变化。答案

16. 青铜 (Cu-Sn) 和黄铜 (Cu-Zn) 相图如图所示：



(a) 叙述 Cu-10%Sn 合金的不平衡冷却过程并指出室温时的金相组织；

(b) 比较 Cu-10%Sn 合金铸件和 Cu-30%Zn 合金铸件的铸造性能及铸造组织；说明 Cu-10%Sn 合金铸件中有许多分散砂眼的原因；

(c) 分别含 2%Sn、11%Sn 和 15%Sn 的青铜合金，哪一种可进行压力加工，哪种可利用铸造法来制造机件？答案略

17. 根据所示 Pb-Sn 相图：(1) 画出成分为 $w(\text{Sn})=50\%$ 合金的冷却曲线及其相应的平衡凝固组织；(2) 计算该合金共晶反应后组织组成体的相对量和组成相的相对量；(3) 计算共晶组织中的两相体积相对量，由此判断两相组织为棒状还是为层片状形态。在计算中忽略 Sn 在 α 相和 Pb 在 β 相中的溶解度效应，假定 α 相的点阵常数为 Pb 的点阵常数 $a_{\text{Pb}}=0.390\text{nm}$ ，晶体结构为面心立方，每个晶胞 4 个原子； β 相的点阵常数为 $\beta\text{-Sn}$ 的点阵常数 $a_{\text{Sn}}=0.583\text{nm}$ ， $c_{\text{Sn}}=0.318\text{nm}$ ，晶体点阵为体心四方，每个晶胞 4 个原子。Pb 的原子量 207，Sn 的原子量为 119。答案

18. 什么是均聚物，共聚物，均加聚，共缩聚？答案略

19. 为什么拉伸能提高结晶高分子的结晶度？答案略

20. 简述高分子合金化的方法和优点。答案略

1. (a) 在合金成分线与液相线相交点作水平线，此线与固相线交点的合金成分即为首先凝固出来的固体成分： $\sim 85\%B$ 。

(b) 作 $60\%B$ 垂直线与 α 固相线相交点的水平线，此线与液相线 L 相交点的成分即为合金成分： $\sim 15\%B$ 。

(c) 原理同上： $\sim 20\%B$ 。

(d) 75% ， 25%

2. (a) 任何温度下所作的连接线两端必须分别相交于液相线和固相线，不能相交于单一液固相线或单一固相线。

(b) A 组元的凝固温度恒定，所以液固相线在 A 成分处相交于一点。

(c) 在两元系的三相平衡反应中，三相的成分是唯一的。

(d) 在两元系只能出现三相平衡反应。

3. $C_1=12.7\text{wt}\%\text{Ni}$ ， $C_2=37.8\text{wt}\%\text{Ni}$

4. (a) 中间化合物的分子式为 AB_2

(b) 53.5kg

5. $C_1=12.7\text{wt}\%\text{Ni}$ ， $C_2=37.8\text{wt}\%\text{Ni}$

6. x 小于等于 $1/3$

$$\frac{72-45}{72-10} = 43.5\%$$

7. (a) 由图可知: $L\% = 43.5\%$, 会熔化

(b) 因熔化的百分比超过 20%, 故知选用此材料不正确。

8. (a) 所示的 ZrO_2 — CaO 相图中共有三个三相恒温转变:

包晶反应: $L+T \rightarrow C-ZrO_2$

共晶反应: $L \rightarrow C-ZrO_2+ZrCaO_3$

共析反应: $T-ZrO_2 \rightarrow M-ZrO_2+C-ZrO_2$

其中 L 代表液相, T 代表四方, C 代表立方, M 代表单斜。

(b) $mol\%$ 单斜 = 53.8 $mol\%$, $mol\%$ 立方 = 46.2 $mol\%$

9. 答案略。

10. (1) (a) 共晶组织, 因为两相交替生成针状组织

(b) 过共晶组织, 因为初生相为有小刻面块晶形, 应为非金属结晶特征, 故此过共晶合金的初生相为 Si。

(c) 亚共晶组织, 因为初生相为树枝晶, 应为金属结晶特征, 故为亚共晶合金的初生相 α (Al) 固溶体。

(2) 可采用变质剂 (钠盐) 或增加冷却速率来细化 Al-Si 合金的铸态组织

11. 证明: $k_0 < 1$ 时的正常凝固方程为: $\rho_s = \rho_0 k_0 (1-g)^{k_0-1}$

12. 答案略。

$$G = \frac{Rmw_0}{D} \cdot \frac{1-k_0}{k_0} = \frac{Rm}{D} \left(\frac{w_0}{k_0} - w_0 \right)$$

13. 证明:)

$$\frac{w_0}{k_0} = (w_L)_B = w_e, \therefore G = \frac{Rm}{D} (w_e - w_0)$$

液相完全不混合,

14. (a) 0.286%Cu

(b) 0.83%Cu

(c) 0.18%Cu

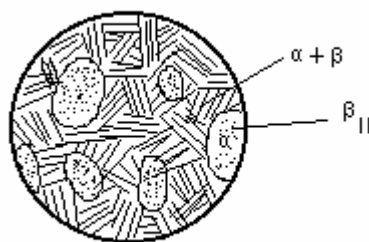
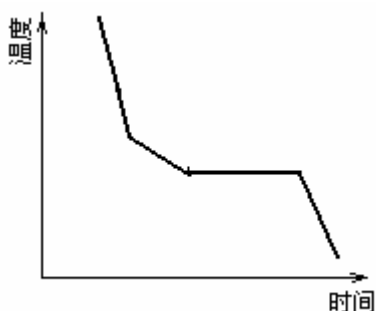
15. (a) 650.37 (°C)

$$G \geq \frac{mC_0 R(1-K)}{DK} = \frac{320 \times 0.005 \times 3 \times 10^{-4} \times (1-0.16)}{3 \times 10^{-5} \times 0.16} = 84 \quad (^\circ\text{C}/\text{cm})$$

(b) 保持平面界面凝固的临界条件为:

16. 答案略。

17. 1) 合金的冷却曲线及凝固组织如下图所示:



室温平衡组织: $\alpha_{初}$ 和 $(\alpha + \beta)_{共} + \beta_{II}$

2) 合金发生共晶反应后的组织组成体为 α 初和 $(\alpha + \beta)$ 共, 各自的含量为

$$\alpha_{\text{初}}\% = \frac{61.9 - 50}{61.9 - 19} \times 100\% \approx 28\%$$

$$(\alpha + \beta)_{\text{共}}\% = 1 - \alpha_{\text{初}}\% = 72\%$$

合金发生共晶反应后的相组成为 α 相和 β 相, 各自的含量为

$$\alpha\% = \frac{97.5 - 50}{97.5 - 19} \times 100\% = 60.5\%$$

$$\beta\% = 1 - \alpha\% = 39.5\%$$

3) α 相的晶胞体积为: $v_1 = a^{Pb^3} = 0.390^3 \text{ nm}^3 = 0.0593 \text{ nm}^3$

每个晶胞中有 4 个原子, 每个原子占据的体积为: $0.0593/4 = 0.01483 \text{ nm}^3$

β 相的晶胞体积为: $v_2 = a^{Sn^2} c^{Sn} = 0.5832^2 \times 0.318 \text{ nm}^3 = 0.10808 \text{ nm}^3$

每个晶胞 4 个原子, 每个原子占据的体积为: $0.10808/4 = 0.02702 \text{ nm}^3$

在共晶组织中, 两相各自所占的质量分数分别为:

$$\alpha_{\text{共}}\% = \frac{97.5 - 61.9}{97.5 - 19} \times 100\% = 45.35\%$$

$$\beta_{\text{共}}\% = 1 - \alpha_{\text{共}}\% = 54.65\%$$

设共晶组织共有 100g, 则其中 $\alpha = 45.35\text{g}$, $\beta = 54.65\text{g}$

$$\alpha \text{ 的体积为: } \frac{45.35}{207} \times N_A \times 0.01483 = 0.00325 N_A$$

$$\beta \text{ 的体积为: } \frac{54.65}{119} \times N_A \times 0.02702 = 0.01241 N_A$$

$$\frac{\alpha}{\alpha + \beta} = 0.00325 N_A / (0.00325 + 0.01241) N_A = 20.75\%$$

即: α 相占共晶体总体积的 20.75%。由于 α 相的含量小于 27.6%, 在不考虑层片的界面能时, 该共晶组织应为棒状。

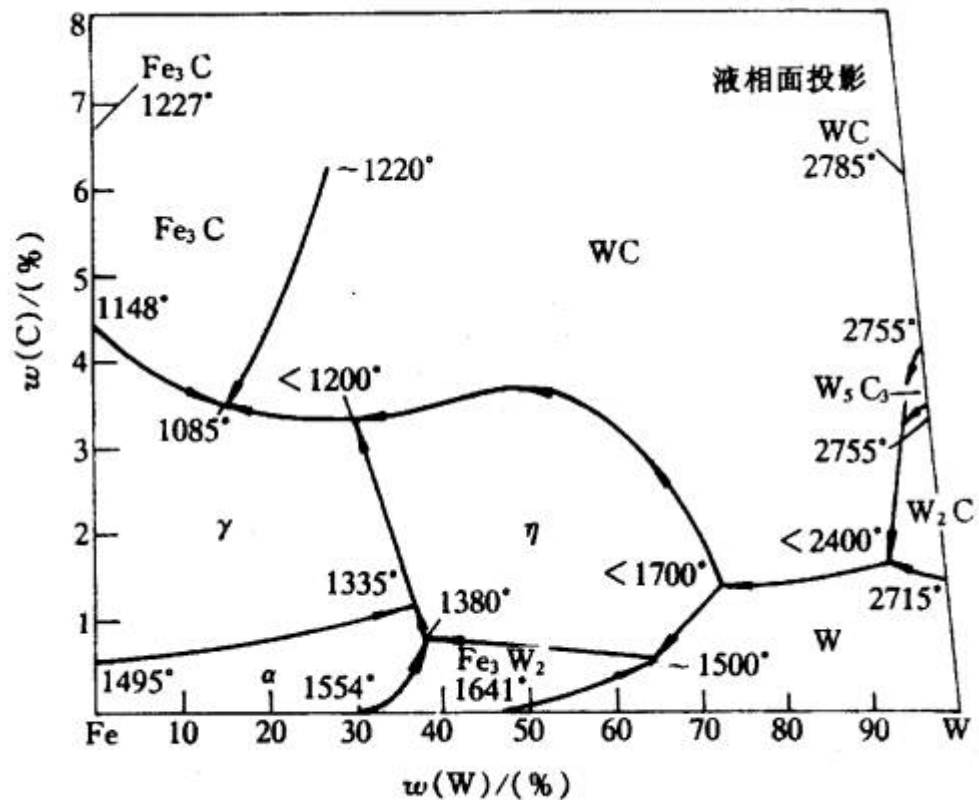
18. 答案略。

19. 答案略。

20. 答案略。

第 8 章 三元相图

1. 根据所示 Fe-W-C 三元系的低碳部分的液相面的投影图, 试标出所有四相反应。



答案：四相反应如下：

2755~2400℃时： $L + W_5C_3 \rightarrow WC + W_2C$ ，其液相成分变温线的温度走向如图所示：

~2400℃时： $L + W_2C \rightarrow WC + W$ ，

~1700℃时： $L + WC + W \rightarrow M_6C$

~1500℃时： $L + W \rightarrow M_6C + Fe_3W_2$

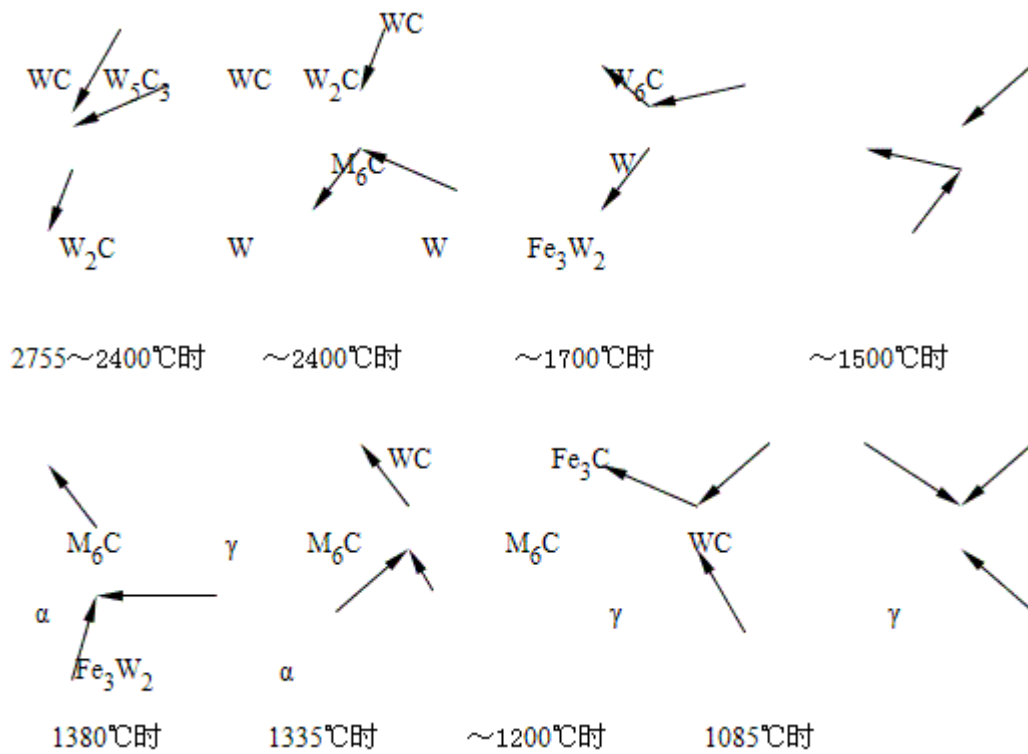
1380℃时： $L + Fe_3W_2 \rightarrow M_6C + \alpha$

1335℃时： $L + \alpha \rightarrow \gamma + M_6C$

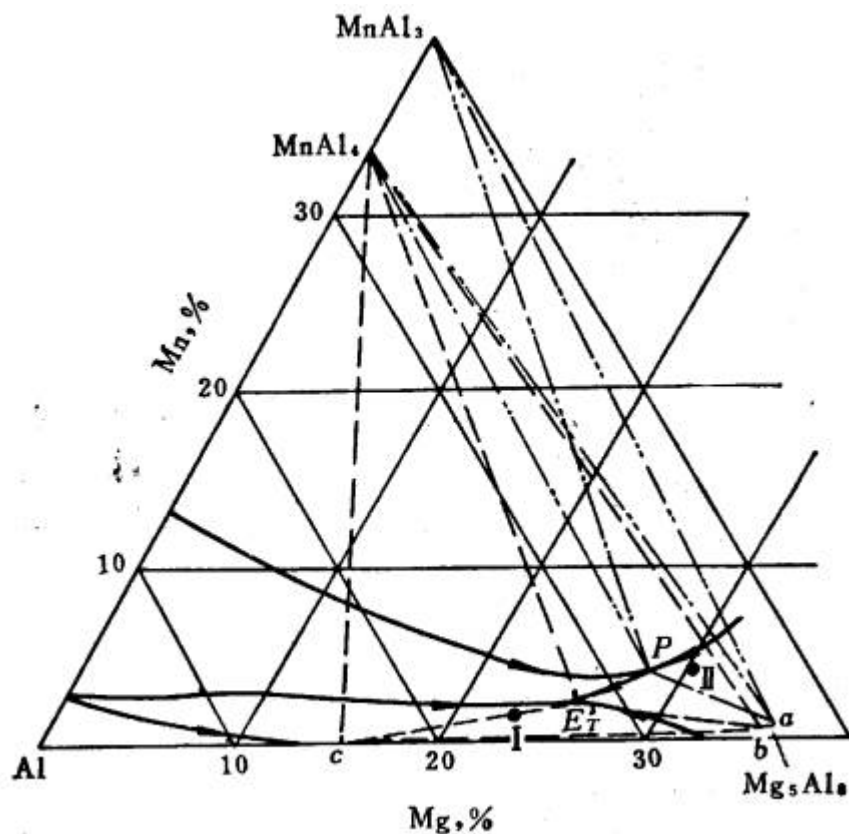
~1200℃时： $L + M_6C \rightarrow WC + \gamma$

1085℃时： $L \rightarrow \gamma + Fe_3C + WC$

其液相成分变温线的温度走向如图所示：



2. 根据所示 Al-Mg-Mn 系富 Al 一角的投影图。



(a) 写出图中二个四相反应。

(b) 写出图中合金 I 和 II 的凝固过程。

答案: (a) 在 P 点发生的反应: $L + \text{MnAl}_3 \rightarrow \text{MnAl}_4 + \text{Mg}_5\text{Al}_8$

在 E₁ 点发生的反应: $L \rightarrow \text{Al} + \text{MnAl}_4 + \text{Mg}_5\text{Al}_8$

(b) 成分 I 的合金冷却时首先结晶出 Al, 然后剩余液相生成达到 ET 点, 发生 $L \rightarrow \text{MnAl}_4 + \text{Al} + \text{Mg}_5\text{Al}_8$ 四相平面发生三相共晶。

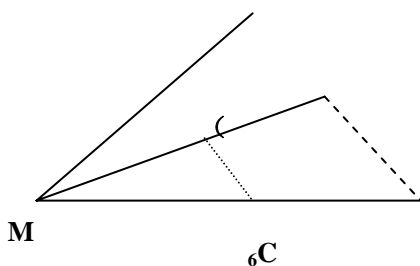
成分 II 的合金冷却时首先结晶出 Mg_5Al_8 , 随后发生 $L \rightarrow \text{MnAl}_3 + \text{Mg}_5\text{Al}_8$ 的两相共晶。这合金继续冷却剩余液相成分达到 p 点, 经过第一个四相平面, 发生 $L + \text{MnAl}_3 \rightarrow \text{MnAl}_4 + \text{Mg}_5\text{Al}_8$ 四相反应, 反应后余下 $L + \text{MnAl}_4 + \text{Mg}_5\text{Al}_8$ 三相, 再冷却经过第二个四相平面, 发生 $L \rightarrow \text{Al} + \text{MnAl}_4 + \text{Mg}_5\text{Al}_8$ 四相反应, 最后进入 $\text{Al} + \text{MnAl}_4 + \text{Mg}_5\text{Al}_8$ 三相区直至室温。

1. 某三元合金 K 在温度为 t_1 时分解为 B 组元和液相, 两个相的相对量 $W_B/W_L=2$ 。已知合金 K 中 A 组元和 C 组元的重量比为 3, 液相含 B 量为 40%, 试求合金 K 的成分。 [答案](#)

2. 三组元 A、B 和 C 的熔点分别是 1000°C 、 900°C 和 750°C , 三组元在液相和固相都完全互溶, 并从三个二元系相图上获得下列数据: [答案略](#)

成分 (wt. %)			温度 ($^\circ\text{C}$)	
A	B	C	液相线	固相线
50	50	—	975	950
50	—	50	920	850
—	50	50	840	800

- (a) 在投影图上作出 950°C 和 850°C 的液相线投影;
 (b) 在投影图上作出 950°C 和 850°C 的固相线投影;
 (c) 画出从 A 组元角连接到 BC 中点的垂直截面图;

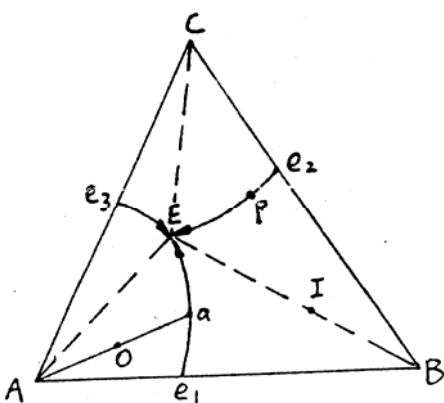


3. 已知 A、B、C 三组元固态完全不互溶, 成分为 80%A、10%B、10%C 的 O 合金在冷却过程中将进行二元共晶反应和三元共晶反应, 在二元共晶反应开始时, 该合金液相成分(a 点)为 60%A、20%B、20%C, 而三元共晶反应开始时的液相成分(E 点)为 50%A、10%B、40%C。

(a) 试计算 $A_{\text{初}}\%$ 、 $(A+B)\%$ 和 $(A+B+C)\%$ 的相对量。

(b) 写出图中 I 和 P 合金的室温平衡组织。 [答案](#)

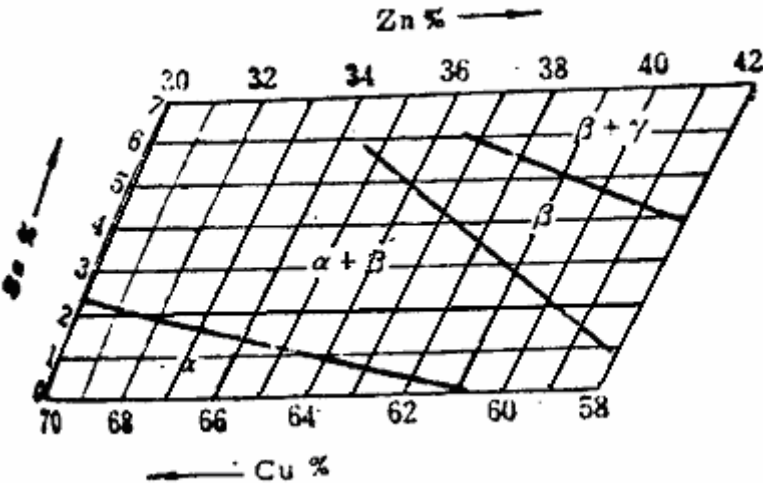
4. 成分为 40%A、30%B 和 30%C 的三元系合金在共晶温度形成三相平衡, 三相成分如下:



液相:	50%A	40%B	10%C
α 相	85%A	10%B	5%C
β 相	10%A	20%B	70%C

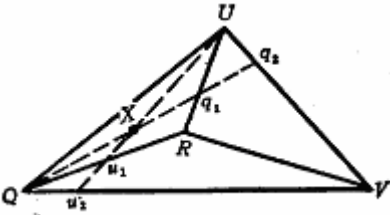
- (a) 计算液相、 α 相和 β 相各占多少分数；
(b) 试估计在同一温度， α 相和 β 相的成分同上，但各占 50% 时合金的成分。 [答案](#)

5. Cu-Sn-Zn 三元系相图在 600℃ 时的部分等温截面如图所示：

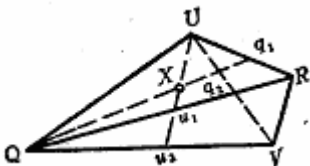


- (a) 请在此图中标出合金成分点 P 点 (Cu-32%Zn-5%Sn)，Q 点 (Cu-40%Zn-6%Sn) 和 T 点 (Cu-33%Zn-1%Sn)，并指出这些合金在 600℃ 时由那些平衡相组成。
(b) 若将 5kgP 合金、5kgQ 合金和 10kgT 合金熔合在一起，则新合金的成分为多少？ [答案](#)

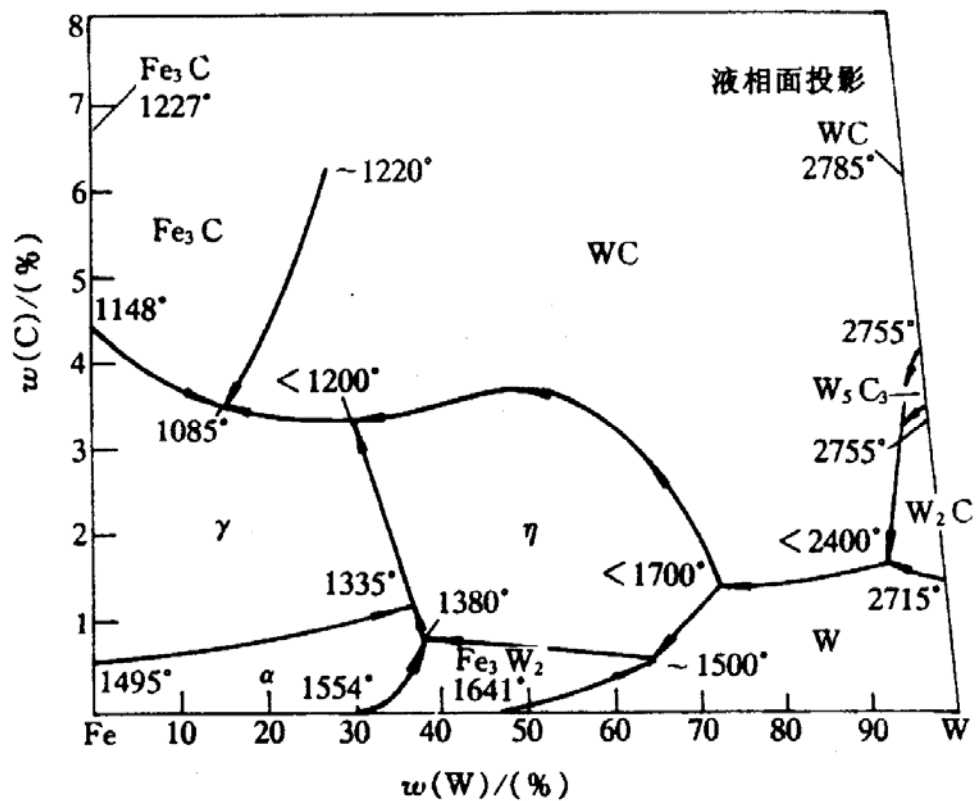
6. 根据图中的合金 X，在四相反应前为 Q+R+U 三相平衡，四相反应后为 U+Q+V 三相平衡。试证明该反应为 $R \rightarrow Q+U+V$ 类型反应。 [答案](#)



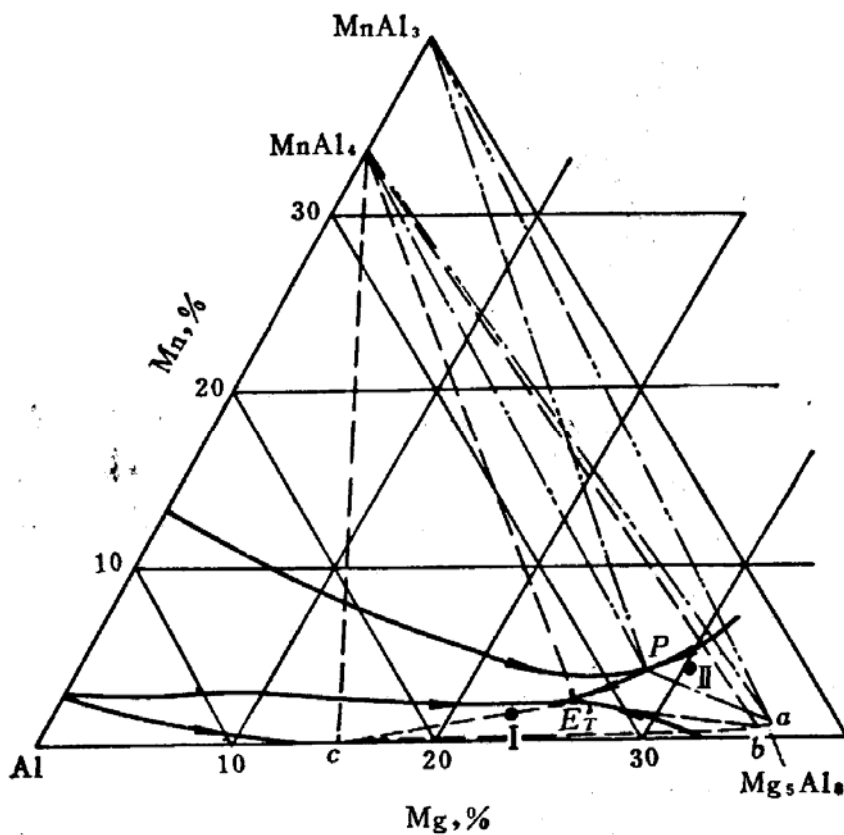
7. 根据图中的合金 X，在四相反应前为 Q+R+U 三相平衡，四相反应后为 U+Q+V 三相平衡。试证明该反应为 $R+Q \rightarrow U+V$ 类型反应。 [答案](#)



8. 根据所示 Fe-W-C 三元系的低碳部分的液相面的投影图，试标出所有四相反应。 [答案略](#)



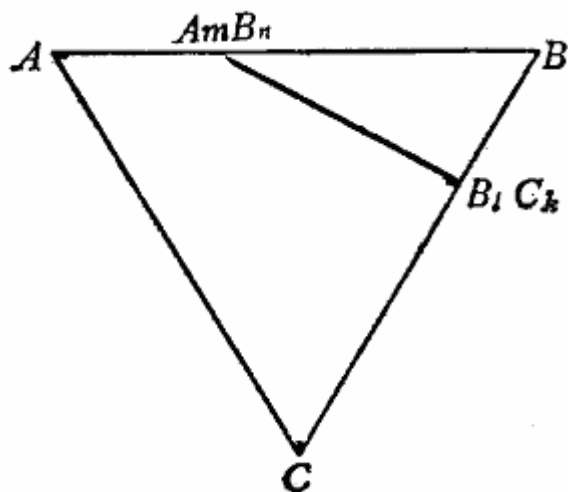
9. 根据所示 Al-Mg-Mn 系富 Al 一角的投影图。



(a) 写出图中二个四相反应。

(b) 写出图中合金 I 和 II 的凝固过程。答案

10. 在所示 A-B-C 三元系中有二个稳定化合物 A_mB_n 和 B_lC_k ,



(a) 画出可能存在的伪二元系;

(b) 如何用简单的实验方法证明哪种伪二元系是正确的; [答案略](#)

1. K 合金成分为: 15%A、80%B、5%C.

2. 答案略。

3. (a) $A_{初}\% = 50\%$

$$(A+B)\% = 50\% \times \frac{40-20}{40-0} = 25\%$$

$$(A+B+C)\% = L\% \times \frac{20-0}{40-20} = 25\%$$

(b) I 合金: $B + (A+B+C)$ 共晶

P 合金: $(B+C)$ 共晶 + $(A+B+C)$ 共晶

$$4. (a) \text{液相分数} = \frac{ab}{Lb} = \frac{57-30}{57-10} \times 100 = 57.4\%$$

$$\alpha \text{ 相分数} = \frac{ad}{ad} = \frac{40-35}{85-35} \times 100\% = 10\%$$

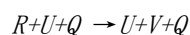
$$\beta \text{ 相分数} = 100\% - 7.4\% - 10\% = 32.6\%$$

(b) $B=14.5\%$, $C=38\%$ 。

5. (a) 在 600°C 时合金 P 由 $\alpha + \beta$ 相组成; 合金 Q 由 $\beta + \gamma$ 相组成; 合金 T 由 α 相组成。

(b) 新合金的成分: 62.25%Cu, 3.25%Sn、34.5%Zn。

6. 如图所示, X 成分的合金经过四相平衡温度时会发生如下反应:



反应前 U 相和 Q 相的相对量为 (用重心定理在 ΔQRU 上计算):

$$U\% = \frac{Xu_1}{Uu_1} \times 100\%$$

$$Q\% = \frac{Xq_1}{Qq_1} \times 100\%$$

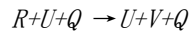
反应后 U 相和 Q 相的相对量为（用重心定理在 ΔQUV 上计算）：

$$U' \% = \frac{Xu_2}{Uu_2} \times 100\%$$

$$Q' \% = \frac{Xq_2}{Qq_2} \times 100\%$$

显然，反应后 U 相和 Q 相的量都增加，故为生成相；同时，反应前后 R 相从有到无，故为反应相； V 相从无到有，也为生成相。所以这一反应可以简化为 $R \rightarrow Q + U + V$ 。同理，在四相平面所包含的任一部分都可以证明经过四相平衡温度时会发生 $R \rightarrow Q + U + V$ 反应。

7. 如图所示， X 成分的合金经过四相平衡温度时会发生如下反应：



反应前 U 相和 Q 相的相对量为（用重心定理在 ΔQRU 上计算）：

$$U\% = \frac{Xu_1}{Uu_1} \times 100\%$$

$$Q\% = \frac{Xq_1}{Qq_1} \times 100\%$$

反应后 U 相和 Q 相的相对量为（用重心定理在 ΔQUV 上计算）：

$$U' \% = \frac{Xu_2}{Uu_2} \times 100\%$$

$$Q' \% = \frac{Xq_2}{Qq_2} \times 100\%$$

显然，反应后 Q 相的量减少，故为反应相； U 相的量增加，故为生成相；同时，反应前后 R 相从有到无，故为反应相； V 相从无到有，故为生成相；所以这一反应可以简化为 $R + Q \rightarrow U + V$ 。同理，在四相平面所包含的任一部分都可以证明经过四相平衡温度时会发生 $R + Q \rightarrow U + V$ 反应。

8. 答案略。

9. (a) 在 P 点发生的反应： $L + MnAl_3 \rightarrow MnAl_4 + Mg_5Al_8$

在 E_r 点发生的反应： $L \rightarrow Al + MnAl_4 + Mg_5Al_8$

(b) 成分 I 的合金冷却时首先结晶出 Al ，然后剩余液相生成达到 E_r 点，发生 $L \rightarrow MnAl_4 + Al + Mg_5Al_8$ 四相平面发生三相共晶。

成分 II 的合金冷却时首先结晶出 Mg_5Al_8 ，随后发生 $L \rightarrow MnAl_3 + Mg_5Al_8$ 的两相共晶。这合金继续冷却剩余液相成分达到 p 点，经过第一个四相平面，发生 $L + MnAl_3 \rightarrow MnAl_4 + Mg_5Al_8$ 四相反应，反应后余下 $L + MnAl_4 + Mg_5Al_8$ 三相，再冷却经过第二个四相平面，发生 $L \rightarrow Al + MnAl_4 + Mg_5Al_8$ 四相反应，最后进入 $Al + MnAl_4 + Mg_5Al_8$ 三相区直至室温。

10. 答案略。

第9章 材料的亚稳态

1. 由于结晶的不完整性, 结晶态的高聚物中晶区和非晶区总是并存的。已测得两种结晶态的聚四氟乙烯的(体积分数)结晶度和密度分别为 ϕ_1 51.3%, 74.2% 和 ρ_1 2.144 g/cm³, ρ_2 2.215 g/cm³。a) 试计算完全结晶的和完全非晶态聚四氟乙烯的密度; b) 计算密度为 2.26g/cm³ 的聚四氟乙烯样品的结晶度。

答案: a) 结晶态聚合物的密度 $\rho = \phi \rho_c + (1 - \phi) \rho_a$

其中 ρ_c 和 ρ_a 分别为聚合物结晶和非结晶部分的密度, ϕ 为结晶部分所占的体积分数。

$$\begin{cases} 2.144 = 51.3\% \rho_c + (1 - 51.3\%) \rho_a \\ 2.215 = 74.2\% \rho_c + (1 - 74.2\%) \rho_a \end{cases}$$

解联立方程

$$\text{得 } \rho_c = 2.296 \text{ g/cm}^3, \rho_a = 1.984 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{b) } 2.26 = 2.296 \phi + (1 - \phi) 1.984 \quad \phi = 88.5\%$$

2. 根据 Bain 机制, 奥氏体(A)转变成马氏体(M)时, 面心立方晶胞转变为体心正方晶胞, 并沿(x3)_晶方向收缩 18%, 而沿(x1)_晶和(x2)_晶方向膨胀 12%, 如图 9-2 所示。已知 fcc 的 $a = 0.3548 \text{ nm}$, a) 求钢中 A→M 的相对体积变化; b) 由于体积变化而引起在长度方向上的变化又为多少? c) 若钢的 $E = 200 \text{ GPa}$, 则需要多大拉应力才能使钢产生 b) 所得的长度变化。

答案:

$$V_A = a \cdot \frac{a}{\sqrt{2}} \cdot \frac{a}{\sqrt{2}} = \frac{a^3}{2} = \frac{1}{2} (0.3548)^3 = 22.33 \times 10^{-3} (\text{nm}^3)$$

a) 奥氏体的晶胞体积

马氏体晶胞体积

$$V_M = \left(\frac{a}{\sqrt{2}} \right)^2 (1 + 12\%)^2 \times a (1 - 18\%) = \frac{1}{2} a^3 \times (1.12)^2 \times 0.82 = 22.97 \times 10^{-3} (\text{nm}^3)$$

$$\frac{V_M - V_A}{V_A} = \frac{22.97 - 22.33}{22.33} = 2.87\% \quad \text{b) } \frac{\Delta l}{l} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V} = \frac{2.87 \times 10^{-3}}{3} = 0.96\%$$

$$\text{c) } \sigma = E \varepsilon = 200 \times 10^9 \times 0.96\% = 192 \times 10^7 (\text{Pa})$$

1. 从内部微观结构角度简述纳米材料的特点。 [答案](#)
2. 试分析课本中图 9.11 所示 Ni₃Al 粒子尺寸对 Ni-Al 合金流变应力影响的作用机制。 [答案](#)
3. 说明晶体结构为何不存在 5 次或高于 6 次的对称轴? [答案](#)
4. 何谓准晶? 如何描绘准晶态结构? [答案](#)
5. 非晶态合金的晶化激活能可用 Ozawa 作图法, 利用在不同的连续加热条件下测得的晶化温度 T_x 和加热速率 a 之间存在 $\ln T_x/a \sim 1/T_x$ 呈线性关系求得, 已测得非晶 Fe₇₉B₁₆Si₅ 合金预晶化相 α -Fe 的 T_x 如下表, 求激活能。 [答案](#)

加热速率/K·min ⁻¹	晶化温度/K
--------------------------	--------

	T_{x1} (开始)	T_{x2} (结束)
2.5	772	786
5	781	794
10	790	803
20	800	812

6. 何谓高聚物的玻璃化转变温度？简述其影响因素。 [答案略](#)

7. 由于结晶的不完整性，结晶态的高聚物中晶区和非晶区总是并存的。已测得两种结晶态的聚四氟乙烯的（体积分数）结晶度和密度分别为 φ_1 51.3%， φ_2 74.2% 和 ρ_1 2.144 g/cm³， ρ_2 2.215 g/cm³。a) 试计算完全结晶的和完全非晶态聚四氟乙烯的密度；b) 计算密度为 2.26 g/cm³ 的聚四氟乙烯样品的结晶度。 [答案](#)

8. 试证明：脱溶分解的扩散系数 D 为正值（正常扩散），而 Spinodal 分解的扩散系数 D 为负值（上坡扩散）。在这两种相变中，形成析出相的最主要区别是什么？ [答案略](#)

9. 调幅分解浓度波动方程为 $C - C_0 = e^{R(\lambda)t} \cos \frac{2\pi}{\lambda} Z$ ，求临界波长 λ_c 。其中

$$R(\lambda) = -M \frac{4\pi^2}{\lambda} \left[G'' + 2\eta\gamma + \frac{8\pi^2 K}{\lambda^2} \right], \quad M \text{ 为互迁移率, } \eta \text{ 为浓度梯度造成的错配度,}$$

$$Y = \frac{E}{(1-\nu)} \quad (E \text{ 为弹性模量, } \nu \text{ 为泊松比}) \quad K \text{ 为常数, } \lambda \text{ 为波长, } Z \text{ 为距离, } t \text{ 为时间, } G'' = \frac{\partial^2 G_s}{\partial x^2} \quad (G_s \text{ 为固溶体自由能, } x \text{ 表示固溶体成分)。} \quad \text{答案}$$

10. Cu 的原子数分数为 2% 的 Al-Cu 合金先从 520°C 快速冷却至 27°C，并保温 3h 后，形成平均间距为 1.5×10^{-6} cm 的 G.P. 区。已知 27°C 时，Cu 在 Al 中的扩散系数 $D = 2.3 \times 10^{-25}$ cm²/s，假定过程为扩散控制，试估计该合金的空位形成能及淬火空位浓度。 [答案](#)

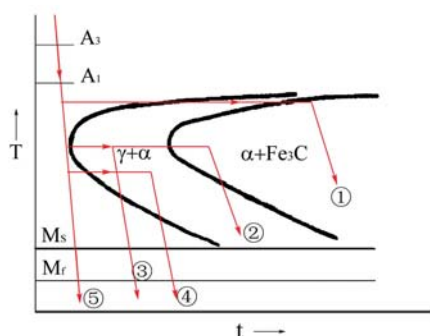
11. Cu 的原子数分数为 4.6% 的 Al-Cu 合金经 550°C 固溶处理后， α 相中含有 $x(\text{Cu}) = 2\%$ ，对其重新加热到 100°C 并保温一段时间后，析出的 θ 相遍布整个合金体积， θ 相为 fcc 结构， $r = 0.143$ nm， θ 粒子的平均间距为 5nm，计算：a) 每 cm³ 合金中含有 θ 相粒子；b) 若析出 θ 后， α 相中 Cu 原子可忽略不计，则每个 θ 粒子中含有多少 Cu 原子？ [答案](#)

12. 淬火态合金在 15°C 时效 1 小时，过饱和固溶体中开始析出沉淀相，如在 100°C 时效处理，经 1 分钟即开始析出。要使其 1 天内不发生析出，则淬火后应保持在什么温度？（提示：应用 Arrhenius 速率方程） [答案](#)

13. 固态相变时，设单个原子的体积自由能变化为 $\Delta G_B = 200 \Delta T / T_C$ ，单位为 J/cm³，临界转变温度 $T_C = 1000$ K，应变能 $\varepsilon = 4$ J/cm³，共格界面能 $\sigma_{\text{共格}} = 4.0 \times 10^{-6}$ J/cm²，非共格界面能 $\sigma_{\text{非共格}} = 4.0 \times 10^{-5}$ J/cm²，试计算：

a) $\Delta T = 50^\circ\text{C}$ 时的临界形核功 $\Delta G_{\text{共格}}^*$ 与 $\Delta G_{\text{非共格}}^*$ 之比；b)

$$\Delta G_{\text{共格}}^* = \Delta G_{\text{非共格}}^* \text{ 时的 } \Delta T. \quad \text{答案}$$



14. 亚共析钢 TTT 图如下, 按图 9-1 中所示的不同冷却和等温方式热处理后, 分析其形成的组织并作显微组织示意图。 [答案](#)

15. 1.2%C 钢淬火后获得马氏体和少量残留奥氏体组织, 如果分别加热至 180℃, 300℃和 680℃保温 2 小时, 各将发生怎样变化? 说明其组织特征并解释之。 [答案](#)

16. 一片厚度为 h , 半径为 r 的透镜片状马氏体体积可近似地取为 $\pi r^2 h$, 片周围应变区体积可取为

$$\frac{4}{3}\pi r^3 - \pi r^2 h, \text{ 应变区中单位体积应变能可取为 } \frac{G\phi^2 h^2}{2r^2} \quad (G \text{ 为切变弹性模量, } \phi \text{ 为切变角}).$$

设马氏体生长时片的直径不变, 试说明当片增厚时, 由于受应变能的限制, 片厚不能超过最大值 h_{\max} ,

并存在下列关系:

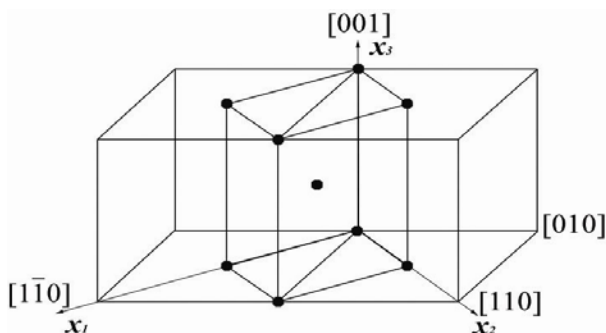


图 9-2

$$\Delta F \pi r^2 = \frac{1}{6} G \phi^2 \pi h_{\max} [8r - 9h_{\max}], \text{ 式中, } \Delta F \text{ 为奥氏体与马氏体的自由能差。} \quad \text{答案}$$

17. 根据 Bain 机制, 奥氏体(A)转变成马氏体(M)时, 面心立方晶胞转变为体心正方晶胞, 并沿 $(x_3)_M$ 方向收缩 18%, 而沿 $(x_1)_M$ 和 $(x_2)_M$ 方向膨胀 12%, 如图 9-2 所示。已知 fcc 的 $a = 0.3548\text{nm}$, a) 求钢中 A \rightarrow M 的相对体积变化; b) 由于体积变化而引起在长度方向上的变化又为多少? c) 若钢的 $E = 200\text{GPa}$, 则需要多大拉应力才能使钢产生 b) 所得的长度变化。 [答案](#)

18. 某厂采用 9Mn2V 钢制造塑料模具, 要求硬度为 58~63HRC。采用 790℃油淬后 200~220℃回火, 使用时经常发生脆断。后来改用 790℃加热后在 260~280℃的硝盐槽中等温 4 小时后空冷, 硬度虽然降低至 50HRC, 但寿命大大提高, 试分析其原因。 [答案](#)

1. 纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围或由它们作为基本单元构成的材料。按维数分, 纳米材料的基本单元可分为三类: 1) 零维, 指在空间三维尺寸均在纳米尺度, 如纳米粉体材料; 2) 一维, 指在空间有二维处于纳米尺度, 如纳米丝、纳米棒、纳米管等; 3) 二维, 指在三维空间中有一维在纳米尺度, 如超薄膜、多层膜、超晶格等。

由于纳米微粒的超细尺寸, 与光波波长、中子波长、平均自由程等为同一数量级, 因此量子尺寸效应、小尺寸效应, 表面效应和宏观量子隧穿效应以及体积分数超过 50% 的晶界结构的影响使纳米材料呈现出特殊的力学、物理和化学性能。

2. 此例中 Ni_3Al 纳米颗粒是作为第二相分布于基体中, 故应以第二相微粒的弥散强化机制来分析之。

3. 5 次或高于 6 次对称轴不能满足阵点周围环境相同的条件, 不具有平移对称性, 不能实现有规则周期排列的晶体结构。

4. 准晶系不具有平移对称性的然呈一定周期性有序排列的类似于晶态的一种原子聚集态固体。在三维空间中，它们除了具有 5 次对称轴外，还有 8、10 或 12 次对称轴，其衍射花样呈现出非晶体学对称性。大多数准晶相是亚稳的，只能用快速凝固的方法获得。众所周知，用正三角形、正方或正六边形可做平面的周期拼砌，然用正五边形来拼砌，不能无重叠或无任何间隙的铺满整个平面。因此，准晶态结构不能如同晶体那样取一个晶胞来代表其结构，即无法通过平移操作实现周期性。目前较常用的是拼砌花砖方式的模型来表征准晶结构。例如 5 次对称的准周期结构可用边长相等、角度分别为 36° 和 144° （窄）以及 72° 和 108° （宽）的两种菱形，遵照特别的匹配法则构造出来。

5. 按表中数据作 $\ln T_x/a \sim 1/T_x$ 图，近似直线，利用最小二乘法拟合出各直线方程为

$$\ln T_x/a = 46/T_x - 53$$

$$\ln T_x/a = 49/T_x - 57$$

从直线斜率，求得 α -Fe 预晶化相析出阶段的激活能为 $382 \sim 407 \text{ kJ/mol}$ 。

6. 答案略。

7. a) $\rho_c = 2.296 \text{ g/cm}^3$, $\rho_s = 1.984 \text{ g/cm}^3$

b) $\therefore \varphi = 88.5\%$

8. 答案略。

9.
$$\lambda_c = \left[\frac{-8\pi^2 K}{G'' + 2\eta Y} \right]^{\frac{1}{2}}$$

10. $Q_v = 82.811 \text{ (kJ/mol)}$; $C_v = 2.3 \exp\left(-\frac{82811}{8.314 \times 793}\right) = 8.069 \times 10^{-6}$

11. a) 假设每一个 θ 相粒子体积为 5 nm^3 ，则 θ 粒子数为

$$\frac{1}{(5 \times 10^{-7})^3} = 8 \times 10^{18} \text{ (个/cm}^3\text{)}$$

b) 每个 θ 相粒子中含 Cu 原子数 = $1.213 \times 10^{21} / 8 \times 10^{18} = 151.6$ (个/粒子)

12. $T = 243 \text{ K}$ (-30°C)

13. a) 2.777×10^{-3}

b) $\Delta T = 20.653 \text{ (}^\circ \text{C)}$

14. (1) α +珠光体 (α 先形成于 γ 晶界处)

(2) 细片珠光体 (屈氏体)

(3) 屈氏体+马氏体 (屈氏体先形成于 γ 晶界处)

(4) 上贝氏体+马氏体 (贝氏体呈羽毛状，从晶界向晶内生长)

(5) 马氏体组织

15. 180°C 回火：马氏体针叶中开始分解出微细碳化物，易浸蚀呈暗色。

300°C 回火：残留奥氏体发生分解转变成 α +细碳化物，马氏体也分解成 α +细碳化物，原马氏体形态不太明显。

680°C 回火：碳化物呈粒状分布于铁素体基体中，组织为粒状珠光体。

16. 若半共格界面能忽略不计，马氏体片生长时系统自由能变化为

$$\Delta F_f = -\Delta F \pi r^2 h + G \phi^2 h^2 \left[\frac{4}{3} \pi r^3 - \pi r^2 h \right] \frac{1}{2r^2}$$

$$\text{已知 } r = \text{constant}, \text{ 令 } \frac{d\Delta F_f}{dh} = 0$$

$$-\Delta F \pi r^2 + \frac{4}{3} G \phi^2 \pi r h_0 - \frac{3}{2} G \phi^2 h_0^2 \pi = 0$$

$$\Delta F r^2 = \frac{1}{6} G \phi^2 h_0 [8r - 9h_0]$$

$$V_A = a \cdot \frac{a}{\sqrt{2}} \cdot \frac{a}{\sqrt{2}} = \frac{a^3}{2} = \frac{1}{2} (0.3548)^3 = 22.33 \times 10^{-3} (nm^3)$$

17. a) 奥氏体的晶胞体积

马 氏 体 晶 胞 体 积

$$V_M = \left(\frac{a}{\sqrt{2}} \right)^2 (1 + 12\%)^2 \times a(1 - 18\%) = \frac{1}{2} a^3 \times (1.12)^2 \times 0.82 = 22.97 \times 10^{-3} (nm^3)$$

$$\frac{V_M - V_A}{V_A} = \frac{22.97 - 22.33}{22.33} = 2.87\%$$

$$\text{b) } \frac{\Delta l}{l} = \frac{1}{3} \frac{\Delta V}{V} = \frac{2.87 \times 10^{-2}}{3} = 0.96\%$$

$$\text{c) } \sigma = E\varepsilon = 200 \times 10^9 \times 0.96\% = 192 \times 10^7 (Pa)$$

18. 9Mn2V 钢在淬火低温回火处理后得到的主要是片状马氏体的回火组织，由于片状马氏体的亚结构为孪晶，且在形成时有微裂纹存在，故脆性较大。硝盐等温淬火得到的是下贝氏体，其基体铁素体的亚结构是高密度的位错，且无微裂纹存在，故脆性大为减小。