

目 录

课程辅导模块	1
第一章 原子的结构与键合	6
第一节 原子间的结合键	6
第二节 结合键与性能	7
第二章 固体结构	9
第一节 晶体学基础	9
第二节 金属的晶体结构	15
第三节 合金的相结构	16
第四节 离子晶体结构	18
第三章 晶体缺陷	21
第一节 点缺陷	21
第二节 位错	22
第三节 表面和界面	27
第四章 固体中原子及分子的运动	30
第一节 表象理论	30
第二节 扩散的原子理论	33
第三节 反应扩散	35
第四节 离子晶体中的扩散(概念性了解)	36

完整讲义+配套视频下载QQ1393546828

第五章	材料的形变与再结晶	38
第一节	晶体的塑性变形	38
第二节	回复和再结晶	46
第六章	单组元相图及纯晶体的凝固	52
第一节	单元系相变的热力学及相平衡	52
第二节	纯晶体的凝固	55
第七章	二元系相图及合金的凝固	56
第一节	相图的表示和热力学基本要点	56
第二节	二元相图分析	58
第八章	三元相图	74
第一节	三元相图基础	74
第二节	三元相图分析	77

完整讲义+配套视频下载QQ1393546828



课程辅导模块

模块 1: 考点精讲及复习思路(20 小时)

模块 2: 名校真题解析及典型题精练(10 小时)

模块 3: 冲刺串讲及模拟考卷精讲(10 小时)

主要内容:

1. 课程认识与教材解读
2. 考情分析及命题规律
3. 备考与应试策略
4. 各章要点及复习思路

一、课程认识及教材解读

(一) 课程认识

明确两个问题:

- (1) 课程的性质与地位
- (2) 课程的内容与特点

1. 课程的性质与地位

《材料科学基础》是材料物理与化学、材料成型及控制、焊接技术与工程、材料加工工程等热加工专业本科生的一门重要的专业基础课,着重阐述金属与合金的化学成分、结构、组织与性能之间的内在联系以及在各种条件下的变化规律。

《材料科学基础》在本科学习阶段在硕士研究生入学考试中占有重要地位,是材料科学与工程一级学科或材料加工二级学科硕士学位研究生的入学考试科目之一。

2. 课程的内容与特点

《材料科学基础》课程比较系统地介绍金属与合金的晶体结构、晶体缺陷、固体扩散、形变与再结晶、金属与合金的相图与结晶的基本理论,内容分 4 部分,即晶体学基础,扩散,形变与再结晶和凝固相变,其中晶体学基础和固体扩散是这门课的基础。

该课程内容繁杂,所涉及的概念和方法多、机理抽象、空间复杂、领域广泛。

(二) 教材解读

明确两个问题:

(1)教材特点

(2)教材内容及其各部分之间的关系

1. 教材特点

根据近年来多数高校考研指定教材,我们选用胡庚祥的《材料科学基础》作为基本教材。该教材的特点可以归纳为以下几个方面:

(1)内容丰富全面,包括金属材料、陶瓷材料、高分子材料的整合,从组织结构角度出发来阐明问题,本辅导重点放在与金属材料科学有关的基本现象、基本概念、基本规律和基本方法上;

(2)示意图和显微照片丰富、新颖、清晰;

(3)内容延伸到生产科研问题,利于深入学习理解。

2. 教材内容及其各部分之间的关系

本教材内容分四部分,即晶体学、扩散、形变与再结晶和相变,共8章。

晶体学部分包括第一章 原子键合、第二章 固体结构、第三章 固体缺陷,扩散部分包括第四章 固体中的原子分子运动,形变与再结晶部分包括第五章 塑性变形与再结晶,相变部分包括第六章~第八章的相图和凝固结晶等内容。

在此基础上针对热处理原理和工艺部分可参考《金属学与热处理》(崔忠圻)相关内容。

二、考情分析与命题规律

明确以下二个问题:

(一) 考试题型

(二) 试题题型与内容的权重分布

(一) 考试题型

主要有3种类型:

第1类:概念题

(名词解释,填空题、选择题、简答题)

第2类:作图或计算或公式推导题

第3类:综合分析题

第1类. 概念题(涉及全书8章内容)

目标:考察学生对基本概念的掌握与理解,对概念、知识或表述的准确性

主要是各章中的核心概念

需要注意的是:

有些概念往往就是其名称,有些概念往往与某些基本原理紧密相关,甚至就是基本原理;有些概



念与工艺方法紧密相关;有些概念与实验现象相关;

有些概念有不同的叫法。

合金(南航 12)(名称)

伪共晶(河南科大 08)(原理相关)

柯肯道尔效应(华南理工 12)(实验相关)

临界变形度(江苏大学 12)(工艺相关)

当非金属原子和金属原子的半径比_____0.59 时,形成具有复杂晶体结构的相,称其为_____。
。(河北工大 11)

在离子晶体中,负离子多面体相互间连接时,_____结构最稳定。A 共用顶 B 共用棱 C 共用面 D 不共用(河北工大 12)

简述奥氏体的形成过程及影响奥氏体大小的因素。(哈大 11)

第 2 类. 计算或作图或公式推导题

目标:考察对基本原理的掌握、基本技能应用;

计算题经常出现的章节:

晶体结构;扩散;塑性变形;合金相图。

计算题考核内容主要集中于:

- 金属晶体面间距、致密度、线、面密度的计算;
- 二元合金室温组织组成物和相组成物的计算;
- 铁碳合金室温组织组成物和相组成物的计算;
- 临界剪切应力的计算;
- 扩散系数的计算。

作图题出现的章节:

- 金属晶体结构;
- 二元合金、三元合金相图;
- 金属及合金的塑性变形;

考核内容主要集中于:

- 晶面指数晶向指数的作图;
- 相转变组织示意图
- 二元合金相图的绘制;
- 三元合金相图的水平、垂直截面图

公式推导题主要出现的章节:

- 金属晶体结构;
- 纯金属的结晶;



——金属及合金的塑性变形。

考核内容主要集中于：

——临界性和半径和临界形核功的推导；

——菲克第二定律的推导；

——临界剪切应力的推导。

例题：

1. 20 钢渗碳时, $D_{0\gamma} = 2.3 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{sec}$,

$Q = 138 \times 10^3 \text{ J/mol}$, 分别计算出 927°C 和 1027°C 时的扩散系数(青岛科大 09)

2. 根据下列条件画出一个二元系共晶相图。两组元 A 何 B 的熔点分别是 1000°C 何 700°C , 含 WB = 0.25 的合金在 500°C 结晶完成, 它的平衡组织由 73.3% 的先共晶 α 何 26.7% 的 $(\alpha + \beta)$ 共晶组成, 并且此合金的 α 总量为 50%。(青岛科大 10)

3. 假设过冷液体中出现一个立方体晶胚, 证明形核功 $\Delta G_k = \frac{1}{3} S_k \sigma$ 。(河南理工大学 2008)

第 3 类. 综合分析题

目标：

——考察学生用基本原理、基本理论分析实际问题的能力。

特点：

——范围较大(即包含的内容教多)；

——分值高；

基本要求：

——基本原理的熟练掌握与理解。

例 1: 根据铁碳相图回答问题：

(1) 画出铁碳相图。

(2) 分析 $W_c = 5\%$ 的过共晶白口铁的冷却过程, 画出冷却曲线, 及组织变化示意图。

(3) 计算(2)中共晶渗碳体、二次渗碳体和共析渗碳体的相对含量。(哈尔滨工业大学 2011)

(二) 试题题型与内容的权重分布

明确两个问题：

1. 试题题型的权重分布：

2. 试题内容的权重分布

1. 试题题型的权重分布：

各个学校考试侧重点不同, 分值比例不同。一般：

概念题: 每个 2 ~ 5 分, (30—50 分)

绘图、计算题或公式推导题: 每个 10 分, 20—40 分



综合分析题:每个 15 - 20 分,(15 - 20 分)

2. 试题内容的权重分布

我国硕士研究生入学考试中,各招生院校推荐的复习教材和考试侧重点不尽相同,所以要将近年来的考题与《材料科学基础》的章节相对应是比较困难的。我们将近年来不同类型考题出现的章节做一归纳,以便复习时能给予重点关注。一般来说:

晶体结构部分:约 15 - 25 分

扩散部分:约 15 - 20 分

形变与再结晶部分:15 - 25 分

凝固相变部分:25 ~ 35 分

三、备考与应试策略

根据上面几个方面的总结分析可知,在复习准备《材料科学基础》这门课的时候,要注意以下几点:

通读教材:

理解掌握化学成分 - 晶体结构或相结构 - 工艺 - 组织结构 - 性能之间的内在联系以及各种条件下的变化规律;

熟悉金属材料在冷(热)塑性变形、固态相变、凝固结晶过程中的基本现象、基本概念、基本规律和基本方法,指出提高金属材料强韧化的途径;

学习方法:在理解的基础上,加强记忆,凝练要点。

时间安排:根据章节内容确定复习计划;

考场答题:认真审题,全面回答,语言简洁,注意关键知识点与逻辑性。



第一章 原子的结构与键合

本章内容分析

第1节 原子间的结合键类型和原子聚集特性

第2节 结合键与性能

最外层电子结构决定结合键类型(最外层电子得失)

金属键、离子键、共价键、范德华力

化学键(主价键) 物理键(次价键)

自由电子, 电子得失, 电子成键

	金属键	离子键	共价键
饱和性	无	无	有
方向性	无	无	有
聚集性	密堆积	高配位数	$8 - N$

第一节 原子间的结合键

考点 1: 结合键类型

(1) 金属键(化学键, 主价键)

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。

结合键无方向性、无饱和性。→原子排列趋于低能量的密堆积结构。

导电、导热、塑性好。

(2) 离子键(化学键, 主价键)

金属原子失去外层价电子成为正离子, 非金属原子得到价电子成为负离子, 依靠类库仑静电力形成的键合。

离子键无方向性、无饱和性。→正负离子相间排列, 静电力最大对外显电中性, 原子排列取决于离子电荷及其离子半径(几何因素), 趋于配位数最高。

一般离子晶体中正负离子结合力较强, 其熔点和硬度均较高。

(3) 共价键(化学键, 主价键)



两个或多个电负性相差不大的原子间通过共用电子对形成的化学键合。

结合键有方向性、有饱和性。→原子排列取决于成键类型,配位数小,服从 $8-N$ 法则。

结构稳定、熔点高、硬脆等特点、导电差。

(4) 范德华力(物理键,次价键)

电荷位移形成偶极子-库仑静电力结合。

静电力(极性分子团)、

诱导力(极性分子团-非极性分子)、

色散力(非极性分子的电子运动瞬时极性)

结合键无方向性、无饱和性。→吸附性质。

比化学键的键能少 $1\sim 2$ 个数量级。

高分子聚合物有不同的性能的主要原因。

(5) 氢键(分子键)

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(范德华力)大的键力。

结合键有方向性、有饱和性。→影响到高分子的特殊的晶体结构和性能。

结合力介于范德华力和化学键力之间。

第二节 结合键与性能

1. 物理性能

熔点的高低代表了材料稳定性程度。共价键、离子键化合物的 T_m 较高。

密度与结合键有关。因为金属有较高的相对原子质量,金属键结合没有方向性,原子趋于密集排列,多数金属有高的密度。

导热、导电性、硬度等,因为金属有自由电子,导热、导电性好,硬度不如共价晶体和离子晶体。

2. 力学性能

弹性模量与结合能有较好的相关关系。

强度与原子聚集状态、结合能相关(随后讲述)

塑性与原子聚集状态有关(随后讲述)

本章名校真题例题

1. 陶瓷材料的结合键主要为:

A. 金属键 B. 离子键 C. 共价键(深大12)

指出下表绘出的四种固态材料中的:(深大12)

1. 化学键的类型;



2. 每种原子或离子的配位数, (随后讲述)
3. 并分析说明其中那种材料的弹性模量最高,
4. 抗拉强度最大, (随后讲述)
5. 延展性最好。 (随后讲述)

材料	晶体结构	熔点/°C
金属铝 (Al)	fcc	660
氧化镁 (MgO)	氯化钠	2900
碳化硅(SiC)	金刚石	无熔点, 2500°C分解
金属钛(Ti)	hcp	1668

考点 1: 结合键性质和分类

考点 2: 结合键判定和性能分析

完整讲义+配套视频下载QQ1393546828



第二章 固体结构

本章内容分析

第一节 晶体学基础

(空间点阵和晶胞,晶向指数和晶面指数)

第二节 金属的晶体结构

(典型金属晶体结构,堆垛方式和间隙,多晶型性)

第三节 合金相结构(固溶体和中间相)

第四节 离子晶体结构

(离子晶体结构规则,典型的离子晶体结构)

第五节 共价晶体结构(一般性了解)

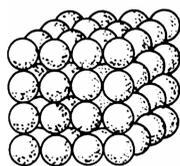
第一节 晶体学基础

考点 1:空间点阵和晶胞

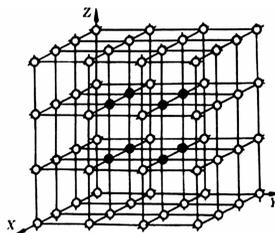
(1)空间点阵

把晶体中的原子(分子或离子)抽象为规则排列于空间的具有等同周边环境几何点,并把振动中心看成其平衡位置,即可得到一个由无数几何点在三维空间排列而成的规整的阵列,这种阵列称为空间点阵,这些几何点称为阵点。

原子堆积模型



晶格



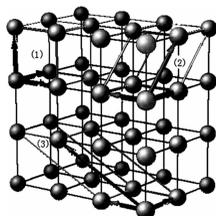
(2)晶胞

用一系列平行直线将阵点连接起来,形成的一个三维的空间格架用以描述晶体中原子排列规律。称为晶格。

从晶格中选取一个能够完全反映晶格特征的最小几何单元来研究晶体结构,这个最小的几何单元称为晶胞.

晶胞选取原则:

- a. 充分反映空间点阵的对称性;
- b. 相等的棱和角的数目最多;
- c. 具有尽可能多的直角;
- d. 体积最小。

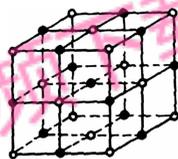


按照阵点周边等同环境和晶胞原则,抽象的空间点阵 14 种布拉菲点阵(属于 7 大晶系)

包括:

三斜,单斜(底心),正交(底心、面心、体心),

四方(体心),立方(面心、体心),三角(菱方),六方

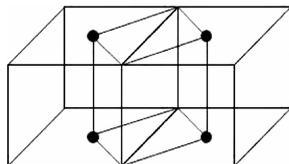


NaCl

面心立方 FCC

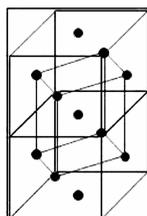
真题举例

为什么十四种布拉菲点阵中不存在底心正方点阵? (沈工大 08,10,11)



画图说明一个面心正方点阵可以被一个体心正方点阵所代替。(沈工大 10)

简要说明为什么十四种布拉菲点阵中不存在面心正方点阵。(沈工大 07)

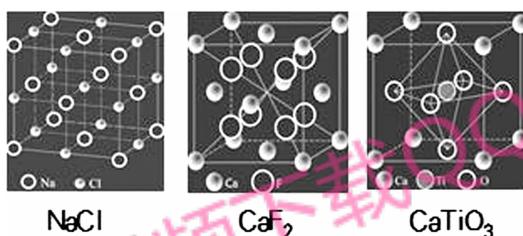




写出七种晶系的名称及点阵参数之间的关系;(北科大 12)

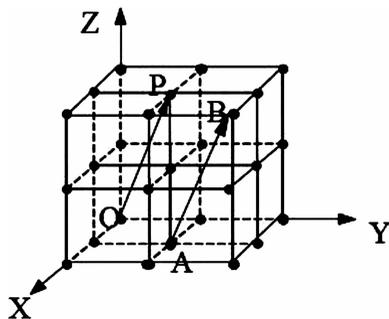
Triclinic (三斜)	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	
Monoclinic (单斜)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma \neq \beta \neq 90^\circ$	
Orthorhombic (正交)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Tetragonal (四方)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Cubic (立方)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Trigonal (三角)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ$ $\neq 90^\circ, \neq 60^\circ$	
Hexagonal (六角)	$a = b \neq c$ $\beta = \gamma = 90^\circ, \alpha = 120^\circ$	
Crystal System		Bravais Lattice

分别画出下列离子晶体的布拉菲点阵(下图中的点阵参数均为 $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$)。(北科大 12)



考点 2: 密勒 (Miller) 晶向指数

1. 建立坐标系: 以晶胞的阵点为原点 O , 过原点晶轴为坐标轴 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 作平行于待晶晶向直线 OP 。
3. 在直线 OP 上选取距原点 O 最近的一个阵点 P , 确定 P 点的坐标值。
4. 将这 3 个坐标值化为最小整数 U, V, W , 加以方括号, $[UVW]$ 即为待晶晶向的晶向指数, 负号表在相应数字上方。

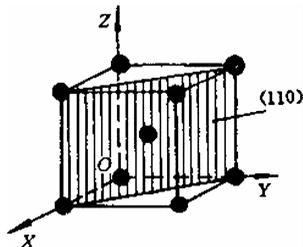


晶向指数的标定

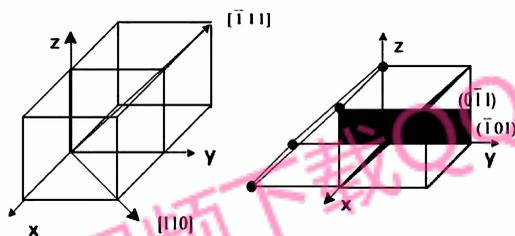


考点 3:密勒 (Miller) 晶面指数

1. 建立坐标系:同晶向指数,但坐标原点不在待定晶面内。
2. 求得待定晶面在三个晶轴上的截距。
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,记为 $(h\ k\ l)$,负号标在相应数字上方。



在单位晶胞中绘出 $(0\bar{1}1)$ 和 $(\bar{1}01)$ 晶面, $[\bar{1}11]$ 和 $[110]$ 晶向。(太科大 11)



考点 4:密勒 (Miller) 晶面指数 (六方晶系)

晶面指数

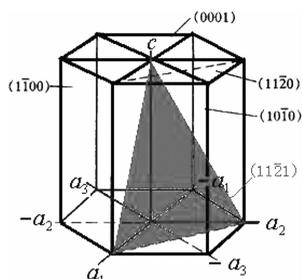
建立坐标系:在六方晶系中,为了明确的表示晶体底面的对称性,底面用互成 120 度的三个坐标轴 x_1 、 x_2 、 x_3 ,其单位为晶格常数 a ,加上垂直于底面的方向 Z ,其单位为高度方向的晶格常数 c

选择其中一个平行六面体,变成 3 轴坐标系,方法同立方晶系,进行标注 (hkl) ,按以下公式还原成 4 轴坐标系即可。

$4 > 3$:直接去掉 i 坐标即可,即: (hkl) ,

$3 > 4$:逆向可直接加入 $i = -(h+k)$,

即: $(hk(-h-k)l)$





考点 5:密勒 (Miller) 晶向指数 (六方晶系)

晶向指数

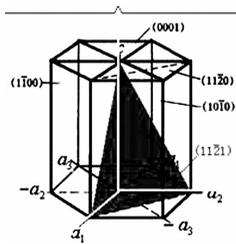
建立坐标系同晶面指数标定方法。

选择其中一个平行六面体,变成 3 轴坐标系,方法同立方晶系,进行标注 [UVW],按以下公式还原成 4 轴坐标系即可。

$$4 > 3: U = u - t, V = v - t, W = w,$$

$$3 > 4: u = \frac{(2U - V)}{3}, v = \frac{(2V - U)}{3},$$

$$t = -(u + v), w = W$$



考点 6:晶面间距

一组最近邻平行晶面间距。

$$\text{对于正交晶系: } d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}$$

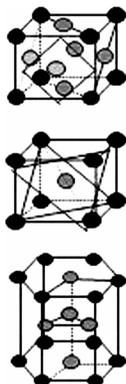
$$\text{对于立方晶系: } d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

$$\text{对于六方晶系: } d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3}\left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2}\right) + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}$$

对于 fcc, 当 (hkl) 不全为奇数或偶数时,有附加面,需要修正 1/2。如 {100} 等

对于 bcc, 当 h + k + l = 奇数时,有附加面,需要修正 1/2。如 {111} 等

对于 hcp, 当 h + 2k = 3n (n = 0, 1, 2, 3...) ,且 l 为奇数时,需要修正 1/2。如 {0001} 等



对于立方晶系: $d_{\text{晶}} = \frac{1}{2} \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$

对于密排六方晶系: $d_{\text{晶}} = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \left(\frac{l}{c} \right)^2}}$

考点 7: 晶面和晶向的空间关系

晶带: 平行于某一晶向(晶带轴)所有晶面(晶带面)的集合.

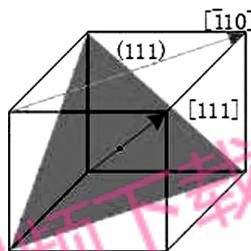
凡满足 $hu + kv + lw = 0$ 的晶面都属于以 $[uvw]$ 为晶带轴的晶带。

对于立方晶系:

相同指数的晶面和晶向相互垂直

晶带定律:

$hu + kv + lw = 0$ 时相互平行



真题举例

1. 配位数(沈工大 08)
2. 致密度。(太科大 08)
3. 多晶型性(沈工大 09,11)
8. 晶带(沈工大 07,08,11)
9. 晶带定律(沈工大 07,08,09,11,12)
10. 晶带轴(沈工大 12)

立方晶系中,与晶面(132)平行和垂直的晶向分别是_____和_____。(河北工大 10)

请计算晶格常数为 a 的面心立方晶体的致密度以及其中的 $|110|$ 晶面的面间距。(沈工大 10)

在立方晶系中画出下列晶向指数和晶面指数对应的晶向和晶面(标明 X、y、Z 轴的方向,并计算面心立方晶体中(111)的面密度。(深大 11)

(110)与 $[\bar{1}22]$, $(2\bar{1}3)$ 与 $[123]$ 一个滑移面(HKL)和面上的一个滑移方向 $\langle uvw \rangle$ 构成一个滑移系,它们符合什么样晶体学位向关系? 试写出铜单晶体一个滑移面所对应的所有滑移系。(太科大 11)

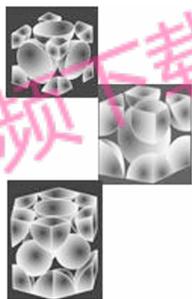


第二节 金属的晶体结构

考点 1: fcc, bcc, hcp 三种晶体结构

考点 2: 晶胞原子数、原子半径、配位数、致密度

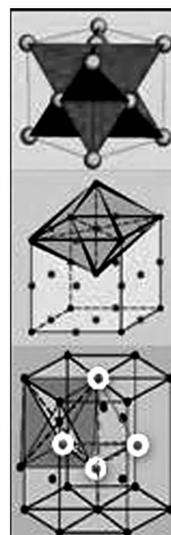
晶体结构类型	fcc	bcc	hcp
晶胞原子数	4	2	6
原子半径	$r = \frac{\sqrt{2}}{4}a$	$r = \frac{\sqrt{3}}{4}a$	$r = \frac{1}{2}a$
配位数	12	8, (8+6)	12, (6+6)
致密度	0.74	0.68	0.74
最密排面	{111}	{110}	{0001}
最密排方向	<110>	<111>	<11 $\bar{2}$ 0>



考点 3: 四面体间隙、八面体间隙

晶体结构类型	间隙类型	间隙数目	间隙大小 (r/R)
fcc	八面体间隙	4	0.414
	四面体间隙	8	0.225
bcc	八面体间隙	6	0.155 <100> 0.633 <110>
	四面体间隙	12	0.291
hcp (c/a = 1.633)	八面体间隙	6	0.414
	四面体间隙	12	0.225

间隙半径 (r): 间隙中所能容纳的最大圆球半径。





真题举例

碳原子溶入 α -Fe 和 γ -Fe 中形成间隙固溶体时,碳原子均占据八面体间隙位置,简述原因。

考点 4:多晶型性

金属在外界条件(温度、压力)变化时,由一种结构转变为另一种结构的过程,称为多晶型性转变,或同素异构转变,转变的产物称为同素异构体。

如: 铁		
912℃以下	912~1394℃	1394℃~熔点
体心立方 α -Fe \leftrightarrow 面心立方 γ -Fe \leftrightarrow 体心立方 δ -Fe		

第三节 合金的相结构

考点 1:基本概念

合金:由两种或两种以上的元素组成,其中至少有一种为金属,组成具有金属性的材料称为合金。

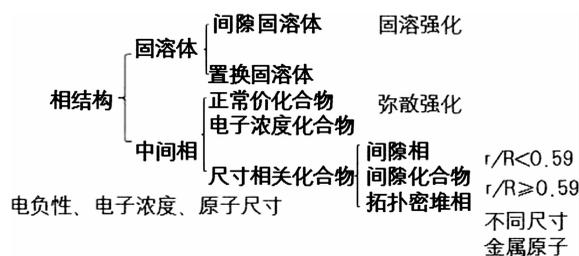
组元:通常把组成材料的最简单、最基本、能够独立存在的物质称为组元。如:元素,在研究的范围内稳定化合物。

相:凡成分相同、结构相同并与其它部分有界面分开的物质均匀组成部分,称之为相。在固态材料中,可分为固溶体和化合物两大类。

组织:人们用肉眼或借助某种工具(显微镜等)所观察到的材料形貌。它决定于组成相的类型、形状、大小、数量、分布等。

组织组成物:组织中形貌相同的组成部分。

考点 2:相结构

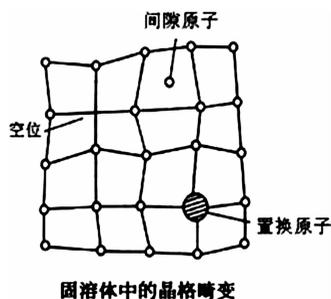


固溶体:一些元素进入某一组元的晶格中,不改变其晶体结构,形成的均匀相。

中间相:化合物是构成的组元相互作用,生成不同与任何组元晶体结构的新物质,通常由金属与金属,或金属与类金属元素之间形成的化合物,也可以是以化合物为基的固溶体(二次固溶体),其结合键力多为金属键(离子键、共价键等)



- 1) 置换固溶体 溶质原子取代了部分溶剂晶格中某些节点上的溶剂原子而形成的固溶体。
- 2) 间隙固溶体 溶质原子嵌入溶剂晶格的空隙中,不占据晶格结点位置。



固溶强化

3) 正常价化合物 通常是金属元素与非金属元素组成,两组元间电负性差较大,它们符合一般化合物的原子价规律。电负性差值 \uparrow ,化合物稳定性 \uparrow ,愈接近离子键合。(具有高硬度、高脆性)

4) 电子浓度化合物 按照一定的电子浓度组成一定晶体结构的化合物。由 IB 族或过渡族元素与 IIB、IIIA、IVA、VA 族元素组成。(性能与固溶体接近,强度不高)

5) 尺寸因素化合物 过渡族金属原子与原子半径小于 0.1nm 的非金属元素碳、氮、氢、氧、硼所组成。(高硬度、高脆性)

$r/R < 0.59$:简单晶体结构的相-间隙相;

$r/R > 0.59$:复杂晶体结构的相-间隙化合物相

$r \sim R$:拓扑密堆相(金属原子之间)

真题举例

固溶体(太科大 11)

合金(河北工大 12)

间隙固溶体(沈工大 07,09,10,11)

间隙化合物(河北工大 10)

细晶强化和固溶强化(太科大 07)

置换固溶体(沈工大 08, 11)

简要说明铁素体、奥氏体、渗碳体之间的主要区别。(沈工大 10)

Cr_{23}C_6 、 CuZn_3 、 Cr_2N 、 Mg_2Sn 化合物中,哪个属于正常价化合物? 哪个属于电子浓度化合物? 哪个属于间隙相? 哪个属于间隙化合物?(沈工大 12)

比较间隙相和间隙化合物两种原子尺寸因素化合物的不同之处。(沈工大 10)

在 Fe_4N 、 Fe_3C 、 Fe_2B 、 VC 、 Cr_7C_3 五种尺寸相关化合物中,那些属于间隙相,那些属于间隙化合物。(沈工大 09)

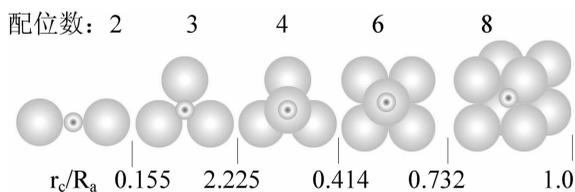


第四节 离子晶体结构

考点 1: 离子键:

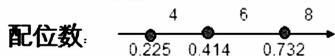
无方向性和饱和性, 趋向于配位数最大排列, 满足电中性

键力最强: 负离子之间既不重叠, 但又与中心的正离子相接触。



鲍林 5 规则:

1 负离子配位多面体: 形式取决于 r_{C^+} / r_{A^-} 之比



2. 电价规则(电中性) 在一个稳定的离

子晶体结构中, 每个负离子电价 Z^- 等于或

接近与之邻接的各正离子静电价强度的总和.

3. 负离子多面体共用顶、棱和面的规则

(同性相斥)

	共用一项	共用二项(线)	共用三项(面)
四面体中心距离	1	0.58	0.33
八面体中心距离	1	0.71	0.58

$$Z^- = \sum_{i=1}^k \left(\frac{Z^+}{n} \right)_i$$

k = 正离子配位数

n = 负离子配位数



4. 不同种类正离子配位多面体间的连接

规则(均匀法则)

同种正离子配位多面体之间尽量有互不连接的趋势。

5. 节约规则(密堆积法则)

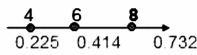
同一晶体中, 同种正离子与同种负离子的结合方式应最大限度的趋于一致, 以便于形成密堆积。



考点2: AB型、AB₂型、ABO₃型典型离子结构的点阵

AB型:

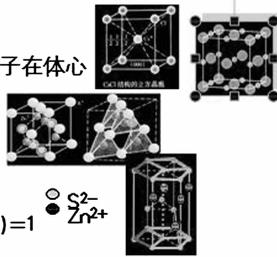
- a. CsCl: 简单立方点阵
Cl⁻构成正六面体, Cs⁺离子在体心



$$Z^- = \sum \left(\frac{Z^+}{n} \right)_i$$

所以其电价为 $Z=8 \times (1/8)=1$

- b. NaCl: 面心立方点阵
c. 立方ZnS (闪锌矿): 面心立方点阵
d. 六方ZnS (纤锌矿): 六方点阵



AB₂型:

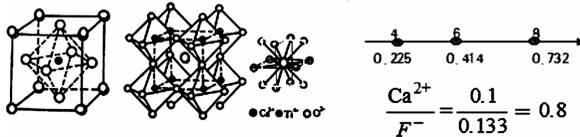
CaF₂ (萤石结构): 面心立方点阵

Ca²⁺构成面心立方结点

F⁻占据Ca²⁺的四面体间隙

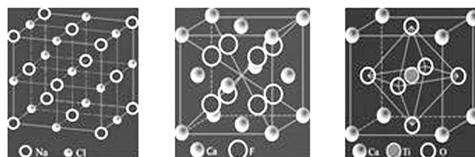
$$Z^- = 4 \times (2/8) = 1$$

ABO₃型: 立方点阵



真题举例

分别画出下列离子晶体的布拉菲点阵 (下图中的点阵参数均为 $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$)。(北科大 12)



在离子晶体中,负离子多面体相互间连接时,_____结构最稳定。

- A. 共用顶 B. 共用棱 C. 共用面 D. 不共用 (河北工大 12)

本章小结

固态物质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。

空间点阵、晶胞的概念。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。

不同方向的晶向和晶面可用密勒指数加以标注。

在金属晶体结构中,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。



5 个参量:晶胞原子数,致密度,配位数,4 面体间隙,8 面体间隙

离子晶体的 Pauling 规则:

1. 负离子配位多面体规则(能量最低)
2. 电价规则(电中性)
3. 负离子多面体共用顶、棱和面的规则(同性相斥)
4. 不同种类正离子配位多面体间连接规则
5. 节约规则。
 1. 晶胞的选取原则;
 2. 晶向指数与晶面指数的标注;
 3. 晶面间距的计算;
 4. 三种典型金属晶体结构的晶体学特点,致密度、面密度、线密度计算;
 5. 晶体中的原子堆垛间隙;
 6. 固溶体的分类及其结构特点;
 7. 中间相的分类及其结构特点;
 8. 离子晶体的结构规则;AB 型、AB₂ 型和 ABO₃ 型结构

重要公式

[UVW]与[uvw]之间的互换关系:

立方晶系晶面间距计算公式:

$U=u-t \quad V=v-t \quad W=w \rightarrow$

$u=\frac{2U-V}{3}, v=\frac{2V-U}{3}, t=-(u+v), w=W:3 \rightarrow 4$

对于立方晶系: $d_n = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$

BCC: $h+k+l=$ 奇数时

FCC: (hkl) 不全奇数或偶数时

当 $h+2k=3n$ ($n=0, 1, 2, 3, \dots$)

且 l 为奇数时

电子浓度计算公式: $\frac{e}{a} = V_A(1-x) + V_B x$

晶带轴公式: $hu + kv + lw = 0$



第三章 晶体缺陷

本章内容分析

第一节 点缺陷

(形成,平衡浓度)

第二节 位错

(柏氏矢量,位错的类型和特征,位错的运动)

位错的生成和增殖,实际晶体结构中的位错)

第三节 表面和界面

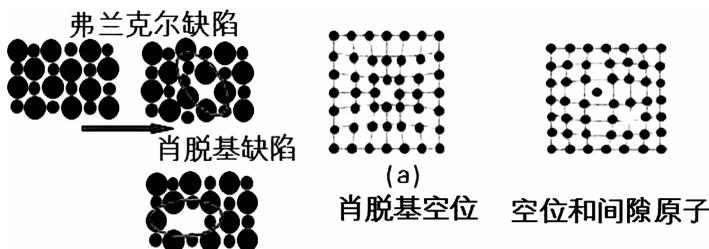
(晶界和亚晶界,孪晶界,相界)

第一节 点缺陷

考点 1:点缺陷的形成

晶体缺陷——偏离了晶体周期性排列的局部区域

1. 点缺陷: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。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。



考点 2:点缺陷的热力学平衡浓度

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

增大了原子排列的混乱程度(组态熵 ΔS_c),并改变了其周围原子的振动频率(振动熵 ΔS_f),引起组态熵和振动熵的改变,使晶体熵值增大,有利于热力学稳定性。



(等温—等容过程) $F = U - TS \Rightarrow \Delta F = \Delta U - T\Delta S$

$$\frac{n_1}{N} \equiv A_0 \exp\left(-\frac{u_1}{k_B T}\right) \quad \frac{n_2}{N} \equiv A_0' \exp\left(-\frac{u_2}{k_B T}\right)$$

$$= A_0 \exp\left(-\frac{Q_1}{RT}\right) \quad = A_0' \exp\left(-\frac{Q_2}{RT}\right)$$

Q_1 : 空位摩尔形成能 Q_2 : 间隙原子摩尔形成能 Q_2 约为 Q_1 的 3—4 倍

真题举例

1. 为什么在一定温度下点缺陷具有一定的平衡浓度, 而位错没有平衡密度? (河北工大 11)
2. 在晶体中形成空位的同时又产生间隙原子, 这样的缺陷称为: A 肖特基缺陷 B 弗仑克尔缺陷 C 线缺陷。(深大 12)

第二节 位错

考点 1: 形成原因

1) 晶体生长过程中产生位错:

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

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

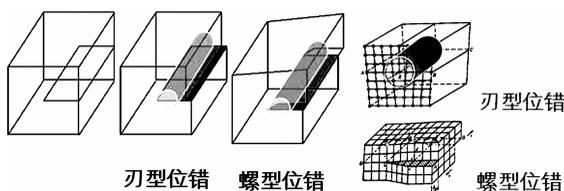
③生长应力: 晶体生长过程中由于相邻晶粒发生碰撞或因液流冲击, 以及冷却时体积变化的热应力等原因会使晶体表面产生台阶或受力变形而形成位错。

2) 点缺陷: 由于自高温较快凝固及冷却时晶体内大量过饱和空位的聚集能形成位错。

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

考点 2: 柏氏矢量, 全位错、不全位错

位错(线缺陷): 在三维空间的一个方向上的尺寸很大(晶粒数量级), 另外两个方向上的尺寸很小(原子尺寸大小)的晶体缺陷。(刃型位错、螺型位错、混合位错)

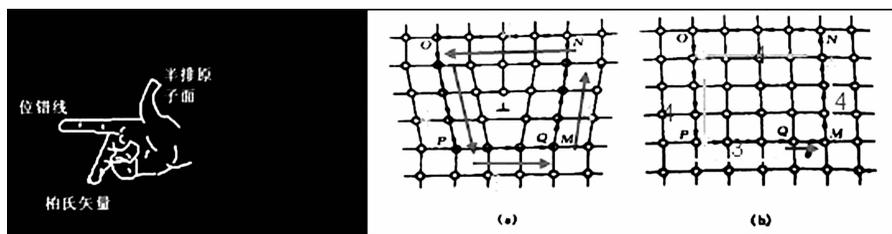


1) 首先选定位错线的正向, 规定出纸面的方向为位错的正方向。



2) 在实际晶体中,从任一原子出发,围绕位错(避开位错线附近的严重畸变区)以一定的步数作右螺旋闭合回路(柏氏回路)。

3) 在完整晶体中按同样的方向和步数作相同的回路,该回路并不封闭,由终点向起点引一矢量,使该回路闭合,这个矢量 b ,即位错的柏氏矢量。



刃型位错:柏氏矢量 \perp 位错线。

螺型位错 柏氏矢量 \parallel 位错线。

混合位错 夹角非 0 或 90 度。

柏氏矢量的性质: $|b| = \frac{a}{n} \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$

- 1) 柏氏矢量模 $|b|$ 表示了畸变的程度 - 位错的强度。其方向表示位错的性质与位错的取向。
- 2) 柏氏矢量与回路起点及其具体途径无关,守恒性。
- 3) 一根不分岔的位错线,其柏氏矢量都相同,唯一性。
- 4) 晶体中位错可以是位错环、中止于其他位错、晶界、表面,但不能中止于晶体内部,连续性。
- 5) 柏氏矢量满足矢量运算。

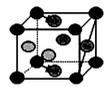
$$\text{当 } b = b_1 + b_2, |b|^2 = |b_1|^2 + 2|b_1||b_2|\cos\theta + |b_2|^2 \geq |b_1|^2 + |b_2|^2$$

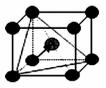
全位错:柏氏矢量等于点阵矢量。

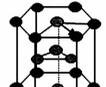
不全位错:柏氏矢量不等于(小于)点阵矢量。

如:

最差点阵矢量:

面心立方: $\bar{b} = \frac{a}{2} \langle 110 \rangle$  $\bar{b} = \frac{a}{6} \langle 112 \rangle$

体心立方: $\bar{b} = \frac{a}{2} \langle 111 \rangle$  $\bar{b} = \frac{a}{3} \langle 111 \rangle$

密排六方: $\bar{b} = \frac{a}{3} \langle 11\bar{2}0 \rangle$  $\bar{b} = \frac{c}{2} \langle 0001 \rangle$

全位错  不全位错

考点 3: 位错的运动, 滑移力、攀移力

刃型位错:

滑移: 在外力作用下, 在滑移面 (b 和滑移线决定) 上运动。

攀移: 在热缺陷和外力作用下, 位错在垂直滑移面的运动。

螺型位错:

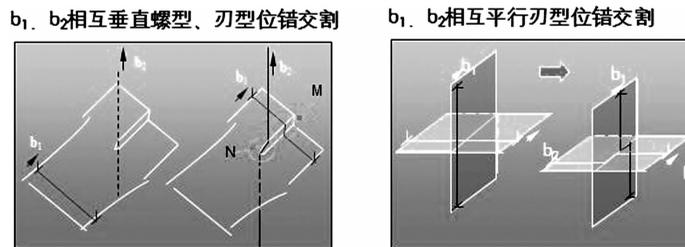


滑移:位错运动方向垂直于位错线和柏氏矢量,有多个滑移面,(交滑移)。

$$F_x = \frac{F}{dl} = \tau b \quad F_y = \frac{F}{dl} = -\sigma b$$

考点 4:位错的交割

在位错的滑移运动过程中,位错线往往很难同时实现全长运动。若由此形成的曲折线段就在位错的滑移面上时,称为扭折;若该曲折线段垂直于位错的滑移面时,称为割阶。



运动位错交割后,每根位错线上都可能产生一扭折或割阶,其大小和方向取决于另一位错的柏氏矢量,但保持原位错线的柏氏矢量。

所有的割阶都是刃型位错,而扭折可以是刃型也可是螺型的。

扭折与原位错线在同一滑移面上,可随主位错线一道运动,几乎不产生阻力,且在线张力作用下易于消失。

但割阶则与原位错线不在同一滑移面上,故除非割阶产生攀移,否则割阶就不能跟随主位错线一道运动,成为位错运动的障碍,通常称此为割阶硬化。

割阶“钉扎效应”对于刃形位错要弱于螺形位错。

考点 5:位错的线张力

线张力, T - 位错增加单位长度所需要的能量 J/m ,

位错能, E_e - 单位长度位错具有的能量 J/m

$$T \approx E_e = \alpha G b^2, \alpha = 0.5 \sim 1$$

$$\begin{aligned} \text{合力为: } F' &= 2T \sin\left(\frac{d\theta}{2}\right) \\ &\approx 2T \frac{d\theta}{2} = T d\theta \end{aligned}$$

$$\text{位错线受力为: } F = \tau(b \cdot ds) = \tau(b \cdot r d\theta)$$

$$\text{又: } T = \frac{1}{2} G b^2, \therefore \tau = \frac{G b}{2 r}$$

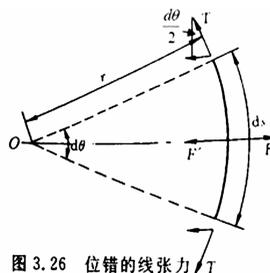


图 3.26 位错的线张力 T

考点 6:位错的应变能(位错反应)

位错弹性引力场存在,导致晶体能量上升 - 位错(应变)能。

分为:中心畸变能:原子键合、晶体结构估算,占总位错能的 $(1/15 \sim 1/10) E_e$ 。

应力场的弹性能:由单位位错长度位错做功计算 E_e



$$E_e = \frac{Gb^2 \cos^2 \varphi}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0} + \frac{Gb^2 \sin^2 \varphi}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0}$$

$$= \frac{Gb^2}{4\pi K} \ln \frac{R}{r_0}$$

$$K = \frac{1-\nu}{1-\nu \cos^2 \varphi}, \text{角度系数, } 1 \sim 0.75$$

螺型位错, $K = 1$

刃型位错, $K = 1 - \nu$

通常 r_0 接近于 b ,

R 近似为 10^{-6} m

弹性能近似为: $E_e = \alpha Gb^2, \alpha = 0.5 \sim 1$

位错反应条件:

1 几何条件: 矢量相等

2 能量条件: 反应后能量小于等于0

$$\sum b_{\text{前}} = \sum b_{\text{后}}$$

$$\sum b^2_{\text{前}} \geq \sum b^2_{\text{后}}$$

例: 判断位错反应: $a[100] + a[010] \rightarrow \frac{a}{2}[111] + \frac{a}{2}[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$

$$a[100] + a[010] = a[110]$$

$$\frac{a}{2}[111] + \frac{a}{2}[\bar{1}\bar{1}\bar{1}] = a[110]$$

$$E_{\text{前}} = (a)^2 + (a)^2 = 2a^2$$

$$E_{\text{后}} = 2 \left(\frac{a}{2}\right)^2 = \frac{3}{2}a^2$$

$$E_{\text{前}} \geq E_{\text{后}}$$

} 几何条件成立
} 能量条件满足

∴ 给位错反应可以进行

1) 位错的应变能与 b^2 成正比。从能量的观点来看, 晶体中具有最小 b 的位错应该是最稳定的, 由此, 滑移方向总是沿着原子的密排方向。

2) $E_s/E_e = 1 - \nu$, (金属材料的 $\nu \sim 1/3$), 故螺位错的 E_s 约为刃位错 E_e 的 $2/3$ 。

3) 位错的能量是以单位长度的能量来定义的, 故位错的能量还与位错线的形状有关。由于两点间以直线为最短, 所以位错线有尽量变直和缩短其长度的趋势。

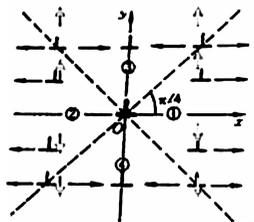
4) 位错的存在均会使体系的内能升高, 虽然位错的存在也会引起晶体中熵值的增加, 但相对来说, 熵值增加有限。因此, 位错的存在使晶体处于高能的不稳定状态, 位错是热力学上不稳定的晶体缺陷。

考点7: 位错的交互作用

1) 两平行螺位错的交互作用 $F_d = \tau b$, 相互远离。



2) 两平行刃型位错的交互作用



$$F_x = \tau_{yx} \cdot b_2 = G \frac{b_1 b_2}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}$$

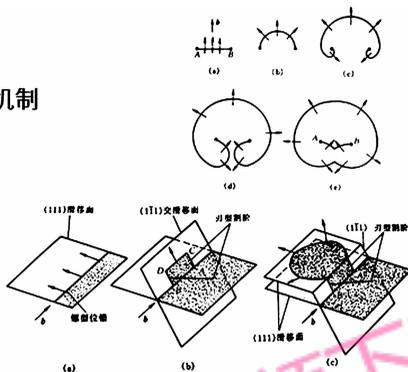
$$F_y = -\sigma_{xx} \cdot b_2 = G \frac{b_1 b_2}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2}$$

- 1、1、2区域 同类位错相斥
- 3、4区域相吸
- 2、 $x=0$ 稳定态位错墙
- 3、 $y=0$ 同号位错相斥
- 4、 $x=y$ 介稳定状态
- 5、 F_y 同y符号 相斥

考点 8: 位错的增殖(位错钉扎)

$$\tau_c = \frac{Gb}{2r} = \frac{Gb}{L}$$

- 1 弗兰克-里德机制
- 2 双交滑移机制
- 3 攀移增殖机制



真题举例

1. 一个环形位错(可以,不可以)各部分均为螺型位错。(沈工大 10)
2. 在外加应力作用下,刃型位错除了可以沿其自身滑移面发生滑移外,还可以发生(攀移,交滑移)(沈工大 10)
3. 柏氏矢量(沈工大 08),位错滑移(沈工大 11)
4. 位错交割(沈工大 07,10)位错攀移(沈工大 10)
5. 位错(河北工大 12,太科大 08)
6. 全位错_____能够分解为两个不全位错 $\frac{a}{6}[112]$ 和 $\frac{a}{6}[\bar{1}21]$ (河北工大 12)
7. 请分别绘出 fcc 和 bcc 晶体中的最短单位位错,并比较二者哪一个引起的畸变较大。(西工大 10)
8. 两平行螺型位错,当柏氏矢量同向时,其相互作用力:A 为零 B 相斥 C 相吸(深大 12)
9. FCC 晶体中有 $\bar{b}_1 = \frac{a}{2}[\bar{1}01]$ 的单位位错和 $\bar{b}_2 = \frac{a}{6}[12\bar{1}]$ 的不全位错,这两个位错相遇能否发生位错反应?为什么?(河北工大 11)



第三节 表面和界面

界面通常包含几个原子层厚的区域,系二维结构分布,故称为晶体的面缺陷。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。

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界面,它与磨损、腐蚀、偏析、催化、吸附以及光学、微电子学等均密切相关;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。

晶体表面单位面积自由能的增加称为表面能 (J/m^2)

$$\gamma = \frac{dW}{ds} = \left[\frac{\text{断键数目}}{\text{形成表面}} \right] \times \text{单个键能量}$$

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。(结晶学平面)

考点 1: 晶界和亚晶界

晶粒: 具有同一位向的晶体相 ($\sim 0.25mm$)

晶界: 晶粒间的界面

亚晶粒: 同一晶粒内, 位向稍有区别的晶体相 ($1\mu m$)

亚晶界: 亚晶粒的界面

按照位向差:

小角度晶界 ($\theta < 10^\circ$)

大角度晶界 ($\theta > 10^\circ$)

θ - 晶粒位向差

ϕ - 晶界相对于点阵某一平面夹角。

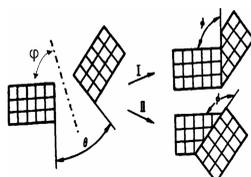


图 3.57 二维平面点阵中的晶界

考点2: 晶界和亚晶界





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,是一个自发过程。

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,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。原始晶粒愈细,晶界愈多,则新相形核率愈高。

5) 由于成分偏析和内吸附现象,晶界富集杂质原子,往往晶界熔点较低。

6) 由于晶界能量较高,以及晶界富集杂质原子的缘故,其腐蚀速度较快。

真题举例

1. 请简述位向差与晶界能的关系,并解释原因? (西工大 10)

2. 以晶界两侧晶体的位向差是大于还是小于_____度来区别大、小角度晶界,小角度晶界的可动性_____大角度晶界。(河北工大 11)

3. 小角度晶界 (沈工大 11)

4. 大角度晶界 (沈工大 12)

5. 请简述位向差与晶界能的关系,并解释原因? (西工大 10)

本章小结

基本概念:

1. 点缺陷、Schottky 空位、Frenkel 空位、间隙原子、置换原子

2. 线缺陷、刃型位错、螺型位错、混合型位错

3. 柏氏矢量

4. 全位错、不全位错

5. 滑移、(双)交滑移、攀移、交割、割阶、扭折

6. 位错应力场、应变能、线张力、作用在位错上的力

7. 位错密度、位错源、位错生成、位错增殖

8. 面缺陷、表面、界面、界面能、晶界

本章重点及难点:

1. 点缺陷的平衡浓度公式

$$\begin{aligned}\frac{n_i}{N} &\cong A_0 \exp\left(-\frac{u_i}{k_b T}\right) \\ &= A_0 \exp\left(-\frac{Q_i}{RT}\right)\end{aligned}$$



2. 位错类型的判断及其特征、柏氏矢量的特征(强度,守恒性,唯一性,连续性,矢量性)
3. 位错源、位错的增殖(F-R源、双交滑移机制等)和运动、交割(割阶钉扎位错)
4. 位错的应力场、位错的应变能、线张力等

本章主要公式：

位错反应条件： $\sum b_{前} = \sum b_{后}$

$$\sum b_{前}^2 \geq \sum b_{后}^2$$

位错能、线张力： $T \approx E_s = \alpha Gb^2, \alpha = 0.5 \sim 1$

位错运动临界切应力： $\tau_c = \frac{Gb}{2r} = \frac{Gb}{L}$

位错滑移力： $F_s = \frac{F}{dl} = -\sigma b$

位错攀移力： $F_p = \frac{F}{dl} = \tau b$

5. 晶界的特性(大、小角度晶界)

对于小角度晶界： $\gamma = \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)} \theta(A - \ln \theta) = \gamma_0 \theta(A - \ln \theta)$

对于大角度晶界：角度多为 $30 \sim 40^\circ$ 界面能约为 $0.25 \sim 10 \text{ J/m}^2$ 基本为定值

晶格失配度：

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

$$D = a_\beta / \delta$$

完整讲义+配套视频下载QQ1393546828



第四章 固体中原子及分子的运动

本章内容分析

第一节 表象理论:

(菲克第一、第二定律,扩散方程的解,
置换型固溶体中的扩散,扩散中的热力学分析)

第二节 扩散的原子理论:

(扩散机制,原子跳跃和扩散系数、扩散激活能、
扩散距离、影响扩散的因素)

第三节 反应扩散

第四节 离子晶体中的扩散(概念性了解)

第一节 表象理论

考点 1:扩散方程的解

扩散:由构成物质的微粒(离子、原子、分子)的热运动而产生的物质迁移现象称为扩散。

菲克第一定律:(1855) $J = -D \frac{dC}{dx}$

扩散通量与浓度梯度成正比而反向

J - 单位时间单位面积通过物质的量,

$kg/(m^2s), mol/(m^2s)$

D - 扩散系数, m^2/s

C - 溶质浓度, $kg/m^3, mol/m^3$

x - 扩散距离, m

菲克第二定律: $\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = \frac{\partial(D \frac{\partial C}{\partial x})}{\partial x} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$

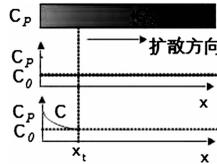
(当 D 与浓度无关时)



考点 2:菲克第二定律定解及其应用(计算题)

菲克第二定律 $\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial(D\frac{\partial C}{\partial x})}{\partial x} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ (1855)

浓度随时间变化与扩散通量梯度成正比而反向



半无限长杆

一维偏微分方程通解: $C = A \cdot 2\sqrt{D} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\lambda^2} d\lambda + B$

初始、边界条件:

$x(0,t) = C_p, x(\infty,t) = C_0$

求解: $A = \frac{C_0 - C_p}{\sqrt{\pi D}}, B = C_p$

$\frac{C - C_p}{C_0 - C_p} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\lambda^2} d\lambda$

$C = C_p + \frac{2(C_0 - C_p)}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\lambda^2} d\lambda$

$= \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = \text{erf}(\beta)$

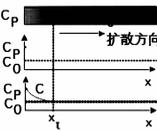
半无限长杆: $\frac{C_{x,t} - C_p}{C_0 - C_p} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = \text{erf}(\beta)$

$\beta = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$

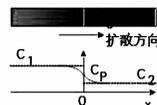
半无限长扩散偶:

$\frac{C_{x,t} - C_p}{C_0 - C_p} = \text{erf}(\beta)$

$C_p = \frac{C_1 + C_2}{2}$



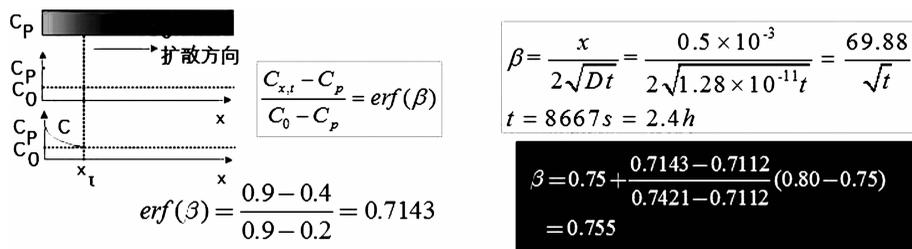
半无限长杆



例一:有一 20 钢齿轮气体渗碳,炉温为 927℃,炉气氛使工件表面含碳量维持在 0.9% C,这时碳在铁中的扩散系数为 $D = 1.28 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$,试计算为使距表面 0.5mm 处含碳量达到 0.4% C 所需要的时间?

解:用半无限长棒扩散来解

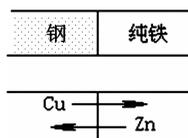
β	$\text{erf}(\beta)$	β	$\text{erf}(\beta)$
0.00	0.000 0	0.70	0.677 8
0.01	0.011 3	0.75	0.711 2
0.02	0.022 6	0.80	0.742 1



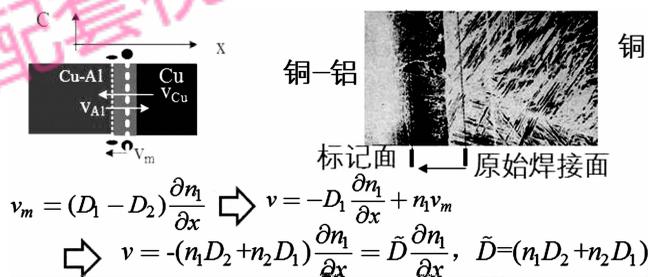
考点 3: 置换型固溶体中的扩散(柯肯达尔效应)

间隙扩散类型: 间隙固溶体中溶质的扩散(不会引起溶剂基体中晶格数量和位置的变化, 如: 钢和铁焊接形成扩散)

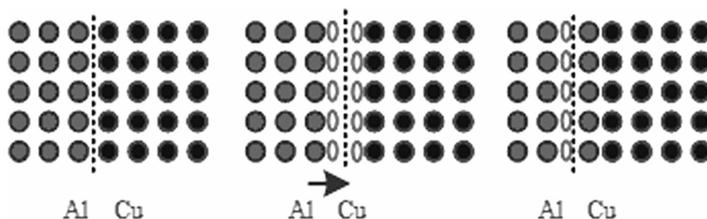
置换扩散类型: 置换固溶体中溶质的扩散(一种原子进入晶格同时另外原子离开, 当进入和离开不等, 会引起晶格的消失或生成, 造成晶格数量, 位置的变化, 如: 铜和铝形成扩散偶)



柯肯达尔效应(1947): 在置换固溶体扩散偶界面埋入一个惰性标记, 由于溶剂、溶质组元扩散能力不等, 经过扩散后会引引起标记的移动的现象。



考点 4: 空位扩散机制解释柯肯达尔效应



富铝侧和富铜侧产生空位。

铝原子扩散能力高于铜原子。

富铜侧的空位被迁移过来的铝原子填充, 富铝侧的空位来不及被填充,



标记面向富铝侧运动,形成柯肯达尔效应。

考点 5:扩散的驱动力 - 化学势梯度

浓度梯度是扩散现象,化学势梯度才是扩散的动因。

在固体材料中,物质的迁移(扩散)会出现从低浓度向高浓度处聚集,这种反向的扩散称为“上坡扩散”

$$\begin{aligned} du &= -Fdx & J &= -D \frac{\partial \rho}{\partial x} \\ \therefore v &= BF = -B \frac{du}{dx} & D &= B \frac{du}{d(\ln n)} = BkT(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln n}) \\ J &= \rho v = -\rho B \frac{du}{dx} & D &> 0, \text{下坡扩散} \\ & & D &< 0, \text{上坡扩散} \end{aligned}$$

饱和固溶体的脱溶析出第二相,带电离子在电场或磁场的作用下,弹性应力场,晶界内吸附等。

真题举例

1. 在 870℃ 和渗碳 927℃ 下分别向含碳量为 0.2% 的碳钢中渗碳,假定不同温度下 钢表面的碳含量始终维持在 1.2%,若规定渗碳层深度测量至含碳量为 0.35% 处,且在不同温度下碳在 γ -Fe 中的溶解度差别忽略不计,请计算在 927℃ 渗碳多少小时后才能达到在渗碳 10 小时的渗碳层深度? (已知 $D_0 = 2 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{sec}$, $Q = 140 \text{ kJ/mol}$) (沈工大 07, 10)

2. 材料中发生扩散的根本原因是: A 温度的变化, B 存在浓度梯度, C 存在化学势梯度. (深大 12)

3. 将界面处放置 Mo 丝作为标记的 Cu - Al 组成的扩散偶,置于合适温度下进行扩散, Mo 丝标记将向那个方向运动? 为什么? (河北工大 11)

4. 自扩散与互扩散(太科大 09)

第二节 扩散的原子理论

考点 1:扩散的原子理论(微观机制)

• 晶界扩散及表面扩散

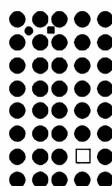
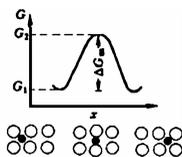
• 间隙扩散机制

$$\begin{aligned} f &\propto e^{-\frac{\Delta G}{kT}}, \\ D &\propto f = e^{-\frac{\Delta G}{kT}} \end{aligned}$$

• 空位扩散机制

$$D = D_0 e^{-\frac{\Delta G}{kT}} = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$$

$$\begin{aligned} f &\propto e^{-\frac{\Delta G}{kT}}, \\ n &\propto e^{-\frac{\Delta G_s}{kT}}, \\ D &\propto fn = e^{-\frac{\Delta G}{kT}} e^{-\frac{\Delta G_s}{kT}} \end{aligned}$$





$$\left. \begin{aligned} J &= (n_1 - n_2)P\gamma = -a^2P\gamma \frac{dC}{dx} \\ J &= -D \frac{dC}{dx} \end{aligned} \right\} \Rightarrow D = -a^2P\gamma$$

- 间隙扩散机制 $\gamma \propto Z\nu e^{-\frac{\Delta G}{kT}} \Rightarrow D \propto a^2PZ\nu \cdot e^{-\frac{\Delta G}{kT}}$
- 空位扩散机制 $D = D_0 e^{-\frac{\Delta G}{kT}} \Rightarrow D_0 = Aa^2PZ\nu$
- 空位扩散机制 $D = D_0 e^{-\frac{\Delta G}{kT}} e^{-\frac{\Delta G_v}{kT}} = D_0 e^{-\frac{\Delta G + \Delta G_v}{kT}}$

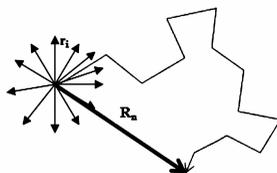
阿累尼乌斯方程 $D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$

考点2: 无规行走距离 (微观机制)

$$D = Pd^2\Gamma = \frac{1}{6}r^2 \frac{n}{t} \Rightarrow n = \frac{6Dt}{r^2}$$

$$\sqrt{R_n^2} = \sqrt{nr} = \sqrt{\frac{6Dt}{r^2} \cdot r} = 2.45\sqrt{Dt}$$

$$\frac{x}{\sqrt{Dt}} = 2.45$$



$$\frac{C_{x,t} - C_p}{C_0 - C_p} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = \text{erf}(\beta)$$

考点3: 影响扩散系数 D 的因素 (微观机制)

扩散过程引起的物质流量除了与浓度梯度 (和化学位梯度) 有关外, 另一个重要的因素就是扩散系数。

温度

$$D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \propto a^2PZ\nu \cdot e^{-\frac{\Delta G}{kT}}$$

晶体结构 (a, 致密度)

材料的成分 (Q, 互扩散) $D_{\text{表面}} > D_{\text{晶界}} > D_{\text{位错}} > D_{\text{晶内}}$

晶体缺陷 (Q)

其他因素 (电场、应力场) $D = \rho B \frac{du}{d\rho} = BkT(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln n})$

$$v = BF = -B \frac{\partial u}{\partial x}$$

影响程度: 温度 - 成分 - 结构 - 缺陷 - 其它

真题举例

解释为什么渗碳钢渗碳时渗碳温度一般要选择在 900℃ 左右。(太科大 09)

请简述在固态条件下, 晶体缺陷、固溶体类型对溶质原子扩散的影响。(西工大 10)

根据扩散系数表达式, 分析影响扩散的主要因素。(太科大 08)

请简述影响扩散的主要因素有哪些。(深大 11)

碳原子和铁原子在相同温度的 γ -Fe 中进行扩散时, 为何碳原子的扩散系数大于铁原子的扩散系数?(沈工大 10)

置换固溶体中, 溶质原子的扩散是通过_____实现。

- A. 原子换位机制 B. 间隙扩散机制 C. 空位机制 D. 传导机制 (河北工大 12)

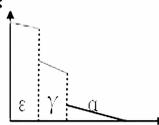


第三节 反应扩散

考点 1: 反应扩散:

在扩散中由于成分的变化,通过扩散伴随着新相的形成(或称有相变发生)的扩散过程,也称为“相变扩散”

1. Fe-N合金: 间隙溶体, N位于间隙
2. 过饱和脱溶形成中间相
3. 渗氮:



同相内存在浓度梯度, 满足菲克定律
相间浓度跃变, 对应相的相应温度下的极限溶解度扩散时, 相界面两边的成分不变, 而是相界面向内迁移, 即相在不断生长。

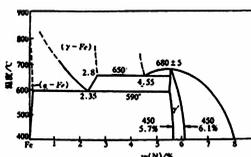
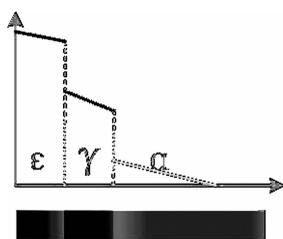


图 4.17 Fe-N 相图
<0.1% N: α相 体心立方
0.1%~6.1% N: γ相 密排六方
>6.1% N: ε相 面心立方

1. 在一定的温度下扩散过程进行中,不形成两相混合区。
2. 在单相区,扩散过程进行,需存在浓度梯度。
3. 在一定的温度下,随着时间的增加,发生反应扩散时,转折点的浓度不发生变化,而是新相的深度不断增加。
4. 单独依靠扩散从固体中析出另一新相,新相的层深和时间的关系为: $\delta \propto \sqrt{t}$

而生长速度则为: $v \propto \frac{\delta}{t} = \frac{1}{\sqrt{t}}$



真题举例

- 为何二元系反应扩散后的扩散层组织中不存在两相混合区(沈工大 09)
- 向纯 Fe 中渗 N 时,在渗 N 层中可否出现两相混合区? 为什么?(沈工大 11)
- 反应扩散(沈工大 09,11,12)
- 上坡扩散(沈工大 07,08,10,11)
- 相变扩散(沈工大 08)

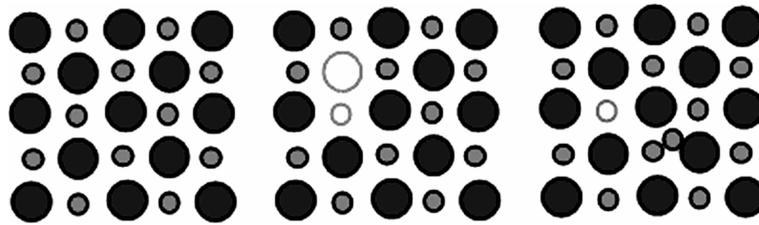
第四节 离子晶体中的扩散(概念性了解)

在离子晶体中,扩散离子只能进入具有同样电荷位置。

离子扩散只能依靠空位来进行,为了保持局部电荷平衡,需要同时形成不同电荷的两种缺陷。

肖脱基(Schottky)型离子空位对

弗兰克间隙离子-空位对。



肖脱基型离子空位对

弗兰克间隙离子-空位对

离子键的结合能远大于金属键

为了保证电中性,必须产生成对的缺陷

扩散离子只能进入具有同样电荷的位置

阳离子的扩散系数通常比阴离子大(在 NaCl 中,氯离子的扩散激活能约是钠离子的 2 倍)

缺陷浓度:

$$D = D_0 e^{-\frac{Q_a}{RT}}$$

肖脱基机制

弗兰克机制

$$D = D_0 e^{-\frac{Q_f}{RT}}$$

真题举例

离子化合物中,阳离子比阴离子扩散能力强的原因在于:(深大 12)

- A. 阳离子的半径较小,
- B. 阳离子更易形成电荷缺陷
- C. 阳离子的原子价与阴离子不同

本章小结(基本概念)

1. 扩散,扩散通量,
2. 菲克第一、二定律
3. 固态金属扩散的机制(间隙、空位)、
4. 影响扩散系数的主要因素及其原理
5. 扩散的驱动力
6. 扩散激活能



7. 上坡扩散
8. 反应扩散
9. 离子晶体扩散的特点
10. 柯肯达尔效应及其空位扩散机制对其的解释

本章小结(本章重点及难点)

1. 柯肯达尔效应
2. 半无限杆扩散方程(渗碳时间、渗层厚度等求解)

半无限长杆:

$$\beta = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad \frac{C_{x,t} - C_p}{C_0 - C_p} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = \text{erf}(\beta)$$

半无限长扩散偶:

$$\frac{C_{x,t} - C_p}{C_0 - C_p} = \text{erf}(\beta) \quad C_p = \frac{C_1 + C_2}{2}$$

本章小结(本章主要公式)

扩散方程:

$$\frac{C_{x,t} - C_p}{C_0 - C_p} = \text{erf}(\beta)$$

扩散系数:

阿累尼乌斯方程 $D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \propto a^2 P Z \nu \cdot e^{-\frac{\Delta G}{kT}}$

无规行走距离: $\frac{x}{\sqrt{Dt}} = 2.45$

扩散驱动力: $v = BF = -B \frac{\partial u}{\partial x}$

$D = \rho B \frac{du}{d\rho} = BkT \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln n}\right)$



第八章 三元相图

本章内容分析

第一节 三元相图基础

三元相图表示:成分三角形

三元相图的制作

重心法则、杠杆法则

第二节 三元相图分析

四相平衡反应类型

匀晶、共晶

(恒温截面图,垂直截面图)

(相含量、组织含量计算)

第一节 三元相图基础

基本概念:

相律:

$$f = C - P + 1(2) \geq 0, C - \text{组元数}, P - \text{相数}$$

$$f = 3 - P + 1 \geq 0; P \leq 4$$

二元相图 1 个独立成分变量,三元相图 2 个独立成分变量.

二元相图二维平面图形,三元相图是三维的立体模型。

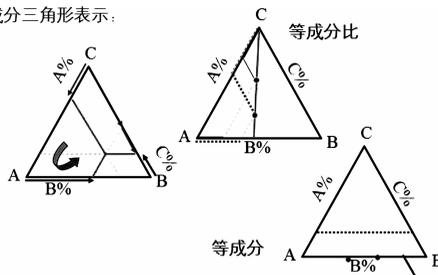
三元系中可以发生四相平衡转变,恒温转变水平面。

二元系中可以发生 3 相平衡转变,恒温转变水平线。

三元系中,单相区、两相区、三相区均占据空间区域

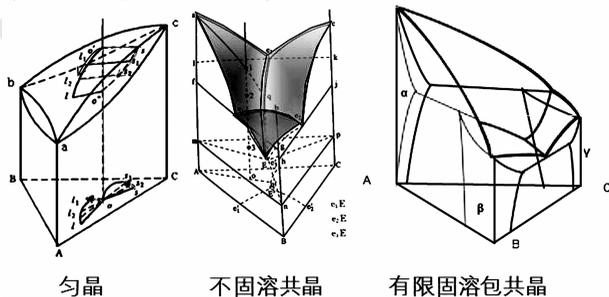
二元系中,单相区、两相区均占据平面区域

成分三角形表示:

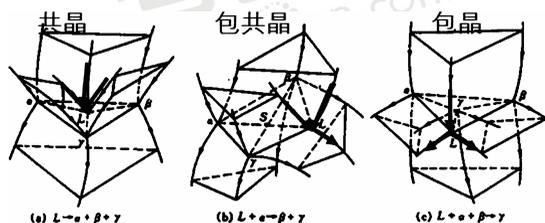




考点1: 三元相图表示和制作:



考点2: 相变反应类型



原理: 以四相共存恒温转变平面为参照, 以液相线走向为对象, 从三相共存的演变入手:

3 上为共晶, 2 上 1 下为包共晶, 1 上 2 下为包晶

转变类型	$L \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$	$L + \alpha \rightarrow \beta + \gamma$	$L + \alpha + \beta \rightarrow \gamma$
转变前的三相平衡			
四相平衡			
转变后的三相平衡			
液相面交线的投影			

考点3: 重心法则、杠杆法则

两平衡相的成分之间的连接线段称为连接线。

杠杆法则(定律):

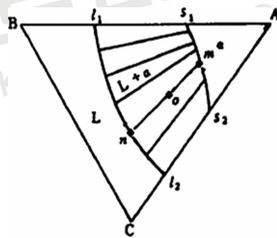
三元相图等温截面图中, 处于两相平衡状态时, 合金成分点一定位于两相的成分连线内(共线法则), 相应相(质量)含量与其成分点到合金成分点的距离乘积相等(杠杆法则)。



$$P_\alpha = \frac{On}{mn}$$

$$P_L = \frac{Om}{mn}$$

$$\frac{P_\alpha}{P_L} = \frac{On}{Om}$$

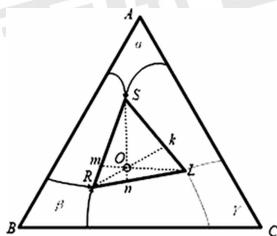


三元相图的等温截面图中,处于三相平衡时,合金成分点应位于三个平衡相的成分点所连成的三角形内,并位于该三角形的重心 O。

$$P_\alpha = \frac{nO}{nS}$$

$$P_\beta = \frac{kO}{kR}$$

$$P_L = \frac{mO}{mL}$$



$$P_\alpha = \frac{LO Rm}{Lm RS} = \frac{RO Lk}{Rk SL}$$

$$P_\beta = \frac{LO Sm}{Lm RS} = \frac{SO Ln}{Sn RL}$$

$$P_L = \frac{SO Rn}{Sn RL} = \frac{RO Sk}{Rk SL}$$

相图计算举例:

不固溶某三元合金 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 组元的含量比为 3,液相含 B 量为 40%,试求合金 K 的成分。

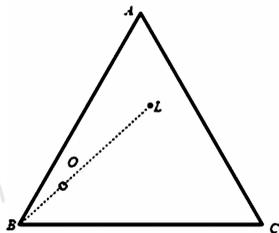
按杠杆法则:

$$\text{含B组元} = \frac{0.4 \cdot 1 + 1 \cdot 2}{3} = 0.8$$

$$\text{按} \frac{W_A}{W_B} = 3$$

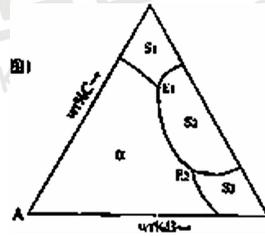
$$\text{含A组元} = \frac{3}{4} * (1-0.8) = 0.15$$

$$\text{含C组元} = \frac{1}{4} * (1-0.8) = 0.05$$



真题举例:

一个三元相图的液相面投影如图所示:1 写出在 E1, E2 点发生反应的反应式;2 用图形示意表示这两个反应面之上和之下的相区接触关系。(河北工大 10)



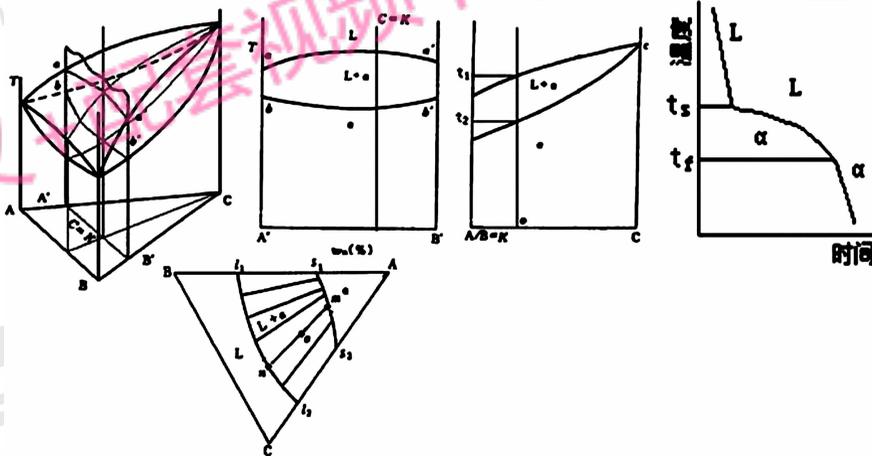
在常压下,三元合金最多只能存在四个平衡相,在降温过程中可能发生三类四相平衡转变。写出对应的反应式并标注其转变类型。画出相图中对应的四相平衡面的形状并标注反应式中各相的位置。(深大 11)

平衡条件下, $L + \alpha + \beta \rightarrow \gamma$ 称为_____转变,该四相平衡区在空间上是一个平面三角形, γ 相成分点位于该平面三角形的_____。(河北工大 11)

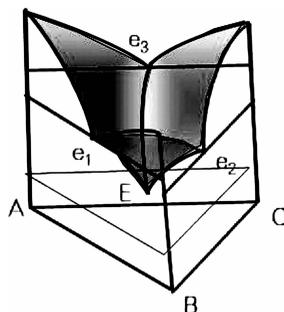
在具有包共晶转变的三元相图中, $\alpha + \beta$ 相区与四相平衡平面是_____接触。A 线 B 面 c 点 D 体(河北工大 12)

第二节 三元相图分析

考点 1: 匀晶相图的变温界面和冷却曲线



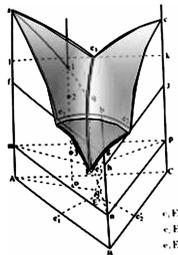
考点 2: 不固溶共晶相图的变温界面和相变过程



$$\begin{aligned} L-A+C, f=C-P+1=1 \\ L-A+B, f=C-P+1=1 \\ L-B+C, f=C-P+1=1 \\ \hline L-A+B+C, f=C-P+1=0 \end{aligned}$$

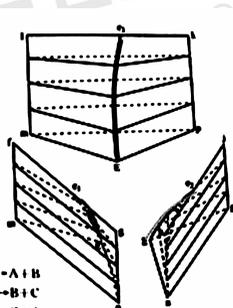
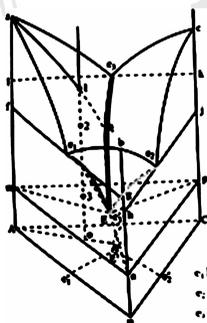


不固溶共晶相图的空间模型理解



- 由A-B, B-C, C-A三个简单的二元系共晶相图所组成。
- a, b, c分别是组元A, B, C熔点。
- ae_1Ee_3a 是组元A的液相面;
- be_1Ee_2b 是组元B的液相面;
- ce_2Ee_3c 是组元C的液相面。
- e_1E, e_2E, e_3E 为三条融沟线。

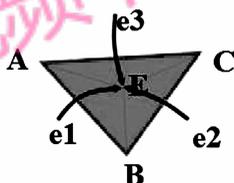
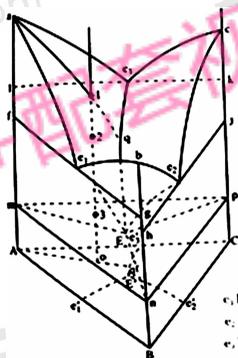
不固溶共晶相图的空间模型理解



- $e_1E \quad L \rightarrow A+B$
- $e_2E \quad L \rightarrow B+C$
- $e_3E \quad L \rightarrow C+A$

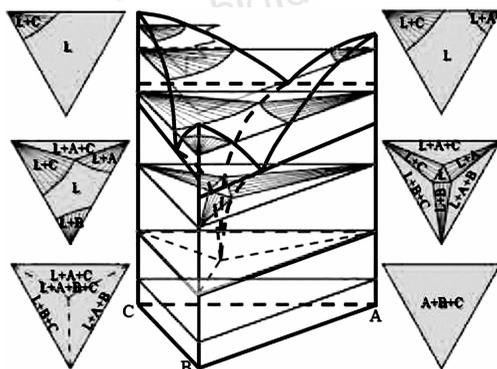
- $e_1E \quad L \rightarrow A+B$
- $e_2E \quad L \rightarrow B+C$
- $e_3E \quad L \rightarrow C+A$

不固溶共晶相图的空间模型理解



- E点称为三元共晶点。E点与该温度下3个固相的成分m, n, p组成的四相平衡平面
- mEn : $L \rightarrow A+B$; nEp 中: $L \rightarrow B+C$; pEm : $L \rightarrow C+A$;
- 低于E点温度, 合金全部凝固成固相, $A+B+C$ 。

不固溶共晶相图的空间模型理解





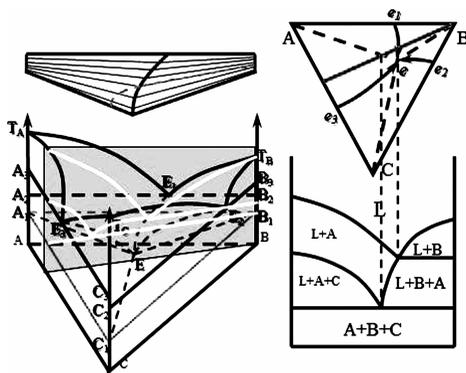
不固溶共晶相图的空间模型理解

1) 等成分比例垂直截面

“靠垫”区域:过顶点直边否则弧边。

从共晶平台向上、下分析

注意平面图中的交割点含义和位置



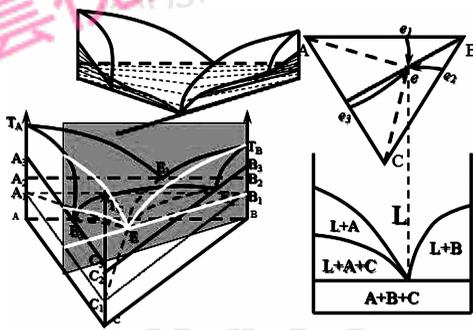
不固溶共晶相图的空间模型理解

2) 等成分比例垂直截面

“靠垫”区域。

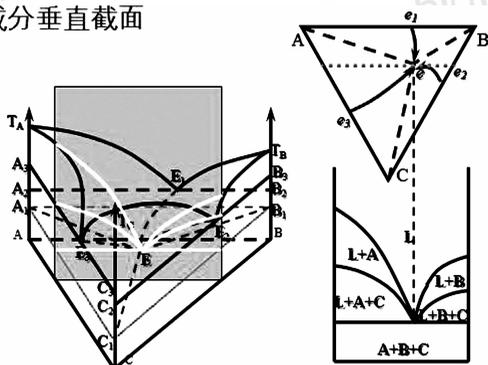
从共晶平台向上、下分析

注意平面图中的交割点含义和位置



不固溶共晶相图的空间模型理解

1) 等成分垂直截面





考点3:不固溶共晶相图的相含量、组织含量计算

$$t_5: w_B = Oq / \Delta q, w_C = AO / \Delta q$$

t_5-t_E : 共晶相成分d-g, 相成分线q-E

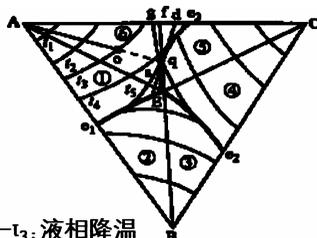
$$t_E: w_{(A+C)} = (Eq/Ef) (AO/\Delta q)$$

$$w_{(A+B+C)} = (af/Ef) (AO/\Delta q)$$

$$w_{A初} = Oq / \Delta q$$

$$w_{(A+C)} = (Eq/Ef) (AO/\Delta q)$$

$$w_{(A+B+C)} = (af/Ef) (AO/\Delta q)$$



1-t₃: 液相降温

t₃-t₅: 开始析出A, 液相成分沿AO线

2-t₅: 液相成分q, 共晶L → A+C
液相沿qE变化

3: 液相成分E 共晶L → A+B+C

固溶共晶凝固相、组织含量计算举例:

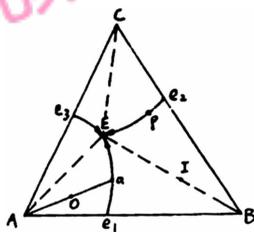
已知 A、B、C 三组元固态完全不互溶, 成分为 80% A、10% B、10% C 的 O 合金在冷却过程中将进行二元共晶反应和三元共晶反应, 在二元共晶反应开始时, 该合金液相成分(a 点) 为 60% A、20% B、20% C, 而液相成分(E 点) 为 50% A、10% B、40% C。

(a) 写出图中 I 和 P 合金的

室温平衡组织。

(b) 试计算 $A_{初}$ %、 $(A+B)$ %

和 $(A+B+C)$ % 的相对量。



I 合金: B + (A + B + C) 共晶

P 合金: (B + C) 共晶 + (A + B + C) 共晶

a点 (60, 20, 20), A(100, 0), O(80, 10)

E(50, 10, 40)

$$P_{(A初)} = \frac{oa}{Aa} = \frac{20-10}{20-0} = 50\%$$

$$P_{\alpha液相} = 1 - P_{(A初)} = 50\%$$

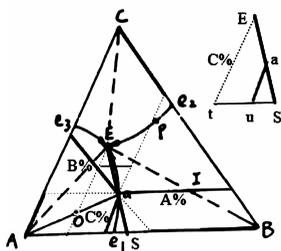
设Ea延长线与AC交点于S (x, 100-x, 0)

因为EaS共线, $\Delta Sua \sim \Delta StE, \frac{au}{Et} = \frac{Su}{St}$

$$\frac{20}{40} = \frac{(100-x)-20}{(100-x)-10}, x = 70\%, S(70\%, 30\%, 0)$$

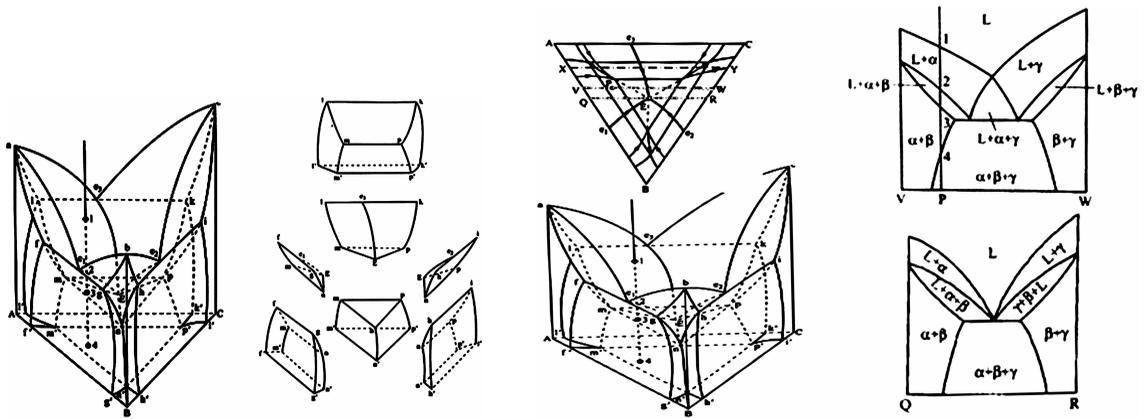
$$P_{(A+B+C)} = P_{\alpha液相} \frac{uS}{tS} = 50\% \frac{30-20}{30-10} = 25\%$$

$$P_{(A+B)} = (1 - P_{(A+B+C)}) P_{\alpha液相} = 25\%$$

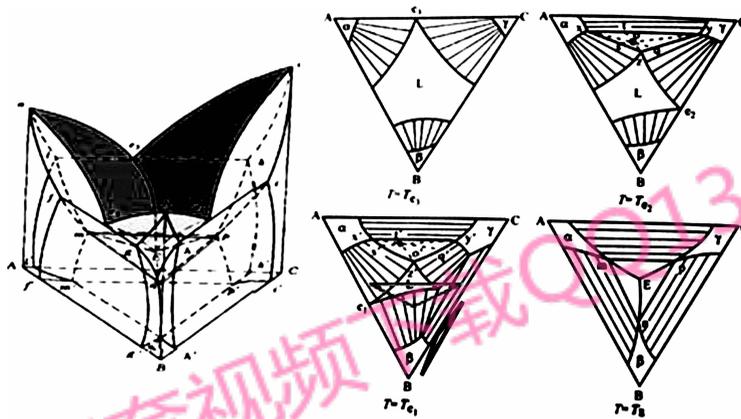




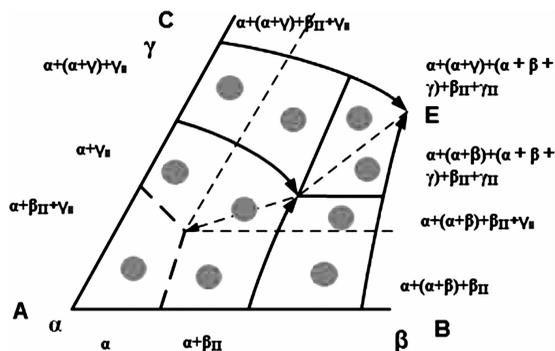
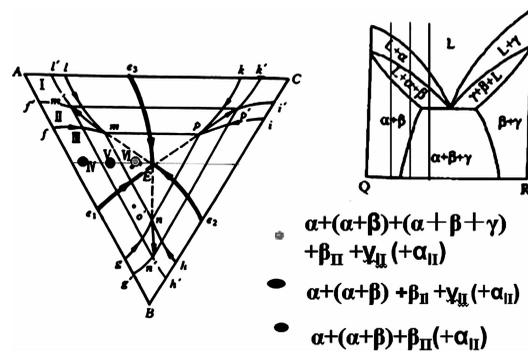
考点4:有限固溶共晶相图的理解



有限固溶共晶相图的理解



考点5:有限固溶共晶凝固相分析





真题举例：

图 1 为固态互不相溶的三元相图:1. 分析 q、o 合金的平衡结晶过程及室温组织。2. 写出 q 合金中各组织相对含量的表达式。(河北工大 11)

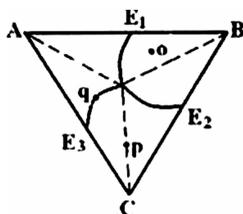
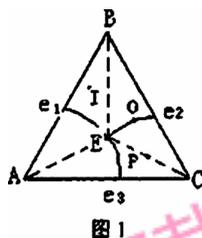


图 1 为简单三元共晶相图的投影图,分析图中 I、O、P 合金的平衡结晶过程,写出室温平衡组织。(太科大 07)



本章小结(重点和难点)：

概念：

重心定律 杠杆定律

技能：

根据匀晶、共晶相图判断冷却曲线、凝固过程及其相组成和组织组成。

热力学平衡条件下,典型相与组织组成物的相对含量计算。

匀晶、共晶相图的等温截面,等比截面。