

• 全国硕士研究生入学考试 •

胡庚祥《材料科学基础》 考点精讲及复习思路

主讲老师：张卫华



关注考试点官方微博：

<http://weibo.com/kaoshidian>

意见及建议也可发送邮件至：service@kaoshidian.com



客服电话请拨打：

400-6885-365

周一至周日：8:00-24:00

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

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



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/℃
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℃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



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

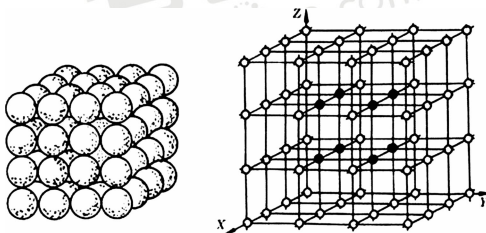
考点 1:空间点阵和晶胞

(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

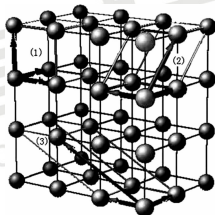
用一系列平行直线将阵点连接起来,形成的一个三维的空间格架用以描述晶体中原子排列规律。称为晶格。



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。

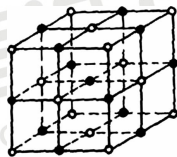


按照阵点周边等同环境和晶胞原则, 抽象的空间点阵 14 种布拉菲点阵 (属于 7 大晶系)

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

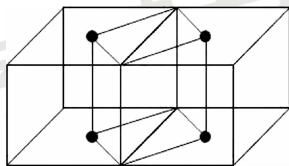


NaCl

面心立方 FCC

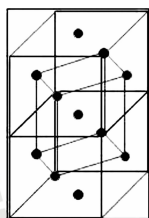
真题举例

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)



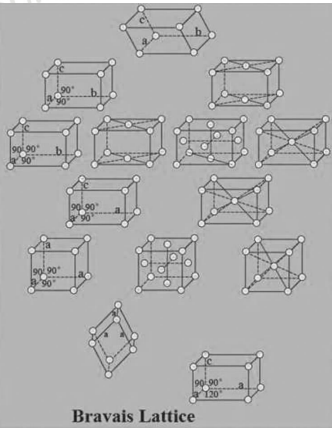
画图说明一个面心正方点阵可以被一个体心正方点阵所代替。(沈工大 10)

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)



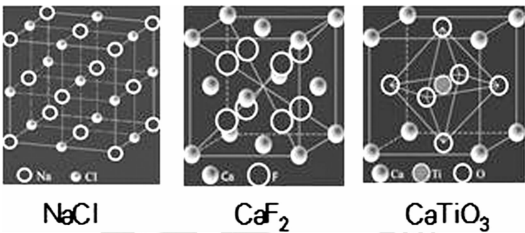
写出七种晶系的名称及点阵参数之间的关系；(北科大 12)

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)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 120^\circ, \gamma = 90^\circ$
Crystal System	



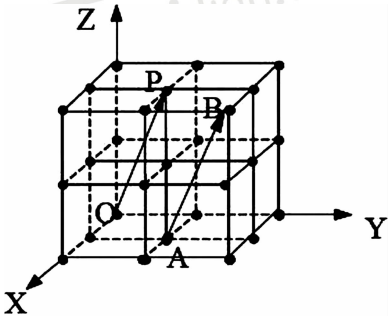
Bravais Lattice

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。

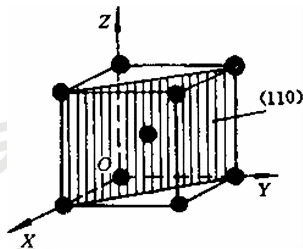


晶向指数的标定

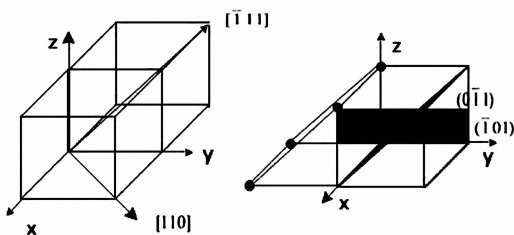


考点 3: 密勒 (Miller) 晶面指数

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

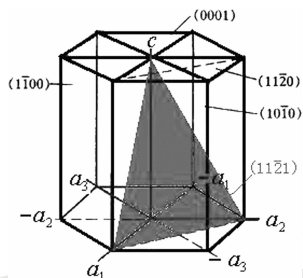
建立坐标系: 在六方晶系中, 为了明确的表示晶体底面的对称性, 底面用互成 120° 的三个坐标轴 x_1 、 x_2 、 x_3 , 其单位为晶格常数 a , 加上垂直于底面的方向 Z , 其单位为高度方向的晶格常数 c

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

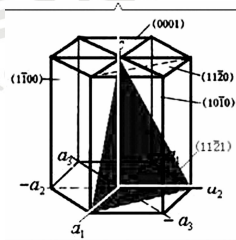
建立坐标系同晶面指数标定方法。

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。

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

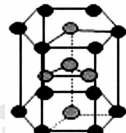
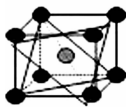
$$\text{对于立方晶系: } d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

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

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: $d_{hk\ell} = \frac{1}{2} \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$

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

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。

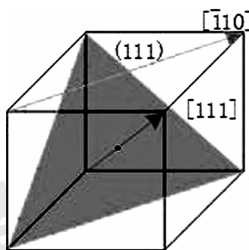
凡满足 $hu + kv + lw = 0$ 的晶面都属于以 $[uvw]$ 为晶带轴的晶带。

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)

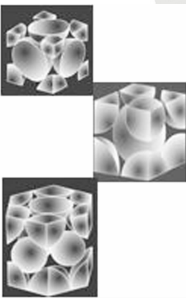
(110) 与 $[\bar{1}22]$, $(2\bar{1}3)$ 与 $[123]$ 一个滑移面 (HKL) 和面上的一个滑移方向 $\langle uvw \rangle$ 构成一个滑移系, 它们符合什么样晶体学位向关系? 试写出铜单晶体一个滑移面所对应的所有滑移系。 (太科大 11)

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

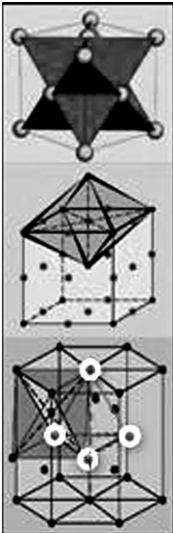
晶体结构类型	fcc	bcc	hcp
晶胞原子数	4	2	6
原子半径	$r = \frac{\sqrt{2}}{4} a$	$r = \frac{\sqrt{3}}{4} a$	$r = \frac{1}{2} a$
配位数	12	8, (8+6)	12, (6+6)
致密度	0.74	0.68	0.74
最密排面	{111}	{110}	{0001}
最密排方向	<110>	<111>	<11 $\bar{2}$ 0>



考点 3: 四面体间隙、八面体间隙

三种典型金属晶体中的间隙			
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	\longleftrightarrow 面心立方 γ -Fe \longleftrightarrow 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。

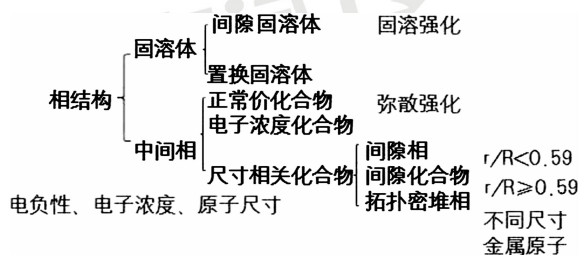
组元: 通常把组成材料的最简单、最基本、能够独立存在的物质称为组元。如: 元素, 在研究的范围内稳定化合物。

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

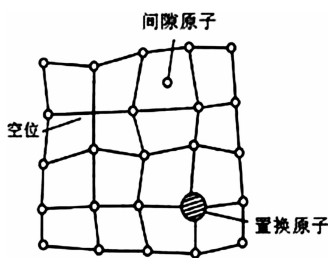


固溶体: 一些元素进入某一组元的晶格中, 不改变其晶体结构, 形成的均匀相。

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。



固溶体中的晶格畸变

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_{13} 、 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)

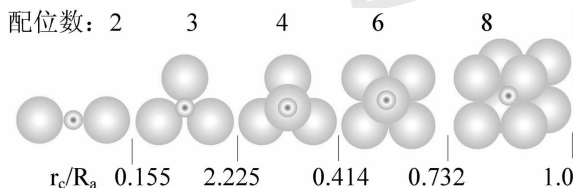


第四节 离子晶体结构

考点 1: 离子键:

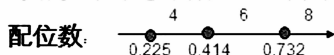
无方向性和饱和性, 趋向于配位数最大排列, 满足电中性

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)

	共用一顶	共用二顶 (线)	共用三顶 (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

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

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。

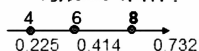


考点2: AB型、AB₂型、ABO₃型典型离子结构的点阵

AB型:

a. CsCl: 简单立方点阵

Cl⁻构成正六面体, Cs⁺离子在体心



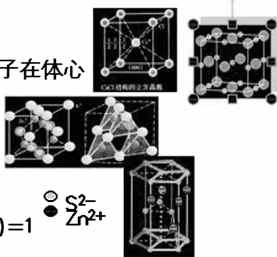
$$Z^- = \sum \left(\frac{Z^+}{n} \right)_i$$

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:

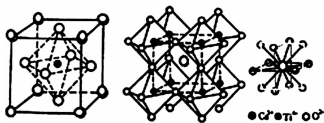
CaF₂ (萤石结构): 面心立方点阵

Ca²⁺构成面心立方结点

F⁻占据Ca²⁺的四面体间隙

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

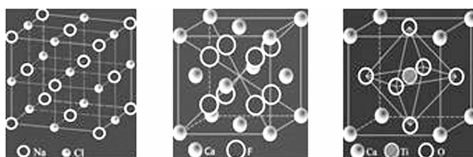
ABO₃型: 立方点阵



$$\frac{Ca^{2+}}{F^-} = \frac{0.1}{0.133} = 0.8$$

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:

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

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

BCC: $h+k+l$ 为奇数时

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: $\frac{e}{a} = V_A(1-x) + V_Bx$

晶带轴公式: $hu + kv + hw = 0$

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

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

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



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

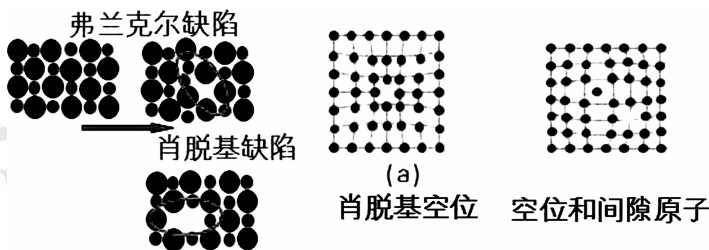
(晶界和亚晶界,孪晶界,相界)

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) $F = U - TS \Rightarrow \Delta F = \Delta U - T\Delta S$

$$\frac{n_1}{N} \cong A_0 \exp\left(-\frac{u_1}{k_B T}\right) \quad \frac{n_2}{N} \cong A'_0 \exp\left(-\frac{u_2}{k_B T}\right)$$

$$= A_0 \exp\left(-\frac{Q_1}{RT}\right) = A'_0 \exp\left(-\frac{Q_2}{RT}\right)$$

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 弗伦克尔缺陷 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;

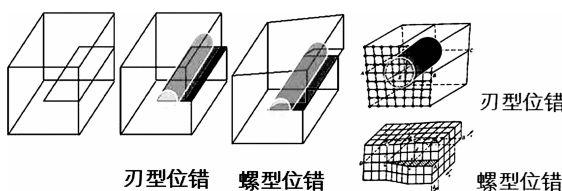
③ 生长应力: 晶体生长过程中由于相邻晶粒发生碰撞或因液流冲击, 以及冷却时体积变化的热应力等原因会使晶体表面产生台阶或受力变形而形成位错。

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)

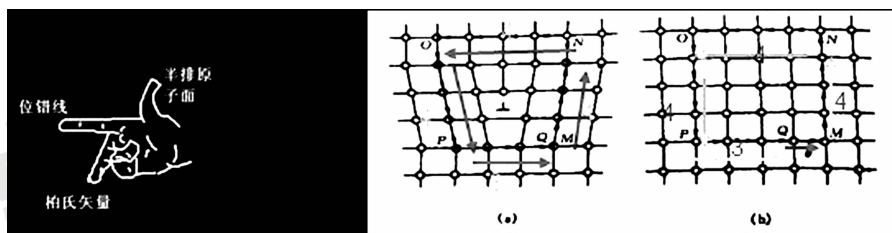


1) 首先选定位错线的正向, 规定出纸面的方向为位错的正方向。



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

1) 柏氏矢量模 $|\mathbf{b}|$ 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。

$$\text{当 } \mathbf{b} = \mathbf{b}_1 + \mathbf{b}_2, |\mathbf{b}|^2 = |\mathbf{b}_1|^2 + 2|\mathbf{b}_1||\mathbf{b}_2|\cos\theta + |\mathbf{b}_2|^2 \geq |\mathbf{b}_1|^2 + |\mathbf{b}_2|^2$$

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:

最短点阵矢量:

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

$\bar{\mathbf{b}} = \frac{a}{6} \langle 112 \rangle$

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

$\bar{\mathbf{b}} = \frac{a}{3} \langle 111 \rangle$

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

$\bar{\mathbf{b}} = \frac{c}{2} \langle 0001 \rangle$

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 (\mathbf{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)。

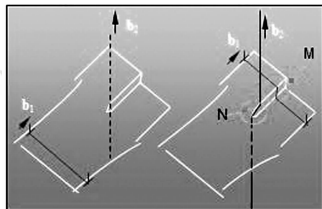
$$F_x = \frac{F}{dl} = \tau b$$

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

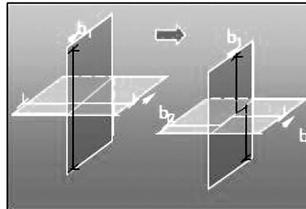
考点 4: 位错的交割

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。

b_1 、 b_2 相互垂直螺型、刃型位错交割



b_1 、 b_2 相互平行刃型位错交割



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

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

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

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

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

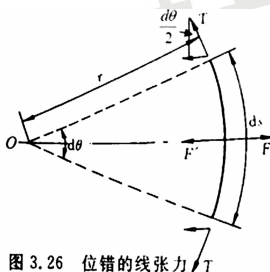


图 3.26 位错的线张力 T

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: $a[100] + a[010] \rightarrow \frac{a}{2}[111] + \frac{a}{2}[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$

$$\left. \begin{aligned} a[100] + a[010] &= a[110] \\ \frac{a}{2}[111] + \frac{a}{2}[\bar{1}\bar{1}\bar{1}] &= a[110] \end{aligned} \right\} \Rightarrow \text{几何条件成立}$$

$$\left. \begin{aligned} E_{\text{前}} &= (a)^2 + (a)^2 = 2a^2 \\ E_{\text{后}} &= 2\left(\frac{a}{2}\right)^2 = \frac{3}{2}a^2 \\ E_{\text{前}} &\geq E_{\text{后}} \end{aligned} \right\} \Rightarrow \text{能量条件满足}$$

\therefore 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

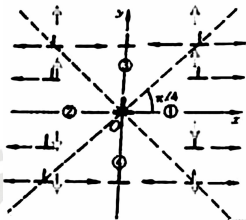
1) 两平行螺位错的交互作用 $F_d = \frac{\tau b}{r}$, 相互远离。



2) 两平行刃型位错的交互作用

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

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

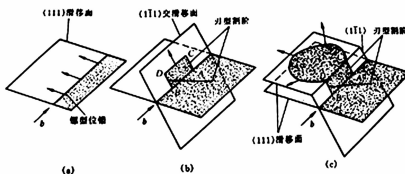
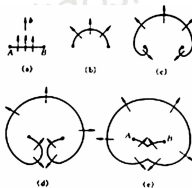


- 1、1、2区域 同类位错相斥
- 3、4区域相吸
- 2、x=0 稳定态位错墙
- 3、y=0 同号位错相斥
- 4、x=y 介稳定状态
- 5、F_y同y符号 相斥

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 $\vec{b}_1 = \frac{a}{2}[\bar{1}01]$ 的单位位错和 $\vec{b}_2 = \frac{a}{6}[\bar{1}21]$ 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 ($\sim 0.25\text{mm}$)

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 ($1\mu\text{m}$)

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。

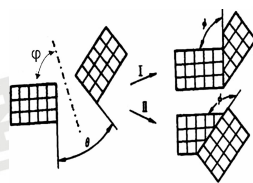
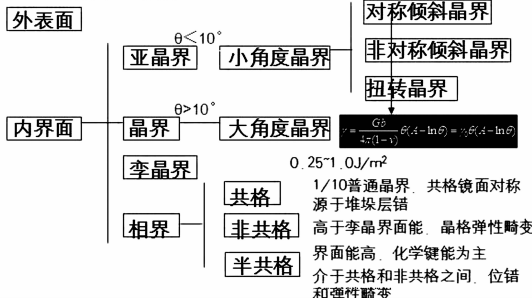


图 3.57 二维平面点阵中的晶界

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

$$\frac{n_i}{N} \cong A_0 \exp\left(-\frac{u_i}{k_B T}\right) \\ = A_0 \exp\left(-\frac{Q_i}{RT}\right)$$



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

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

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

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： $F_d = \frac{F}{dl} = r b$

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：

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

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



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,

$\text{kg}/(\text{m}^2\text{s}), \text{mol}/(\text{m}^2\text{s})$

D - 扩散系数, m^2/s

C - 溶质浓度, $\text{kg}/\text{m}^3, \text{mol}/\text{m}^3$

x - 扩散距离, m

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

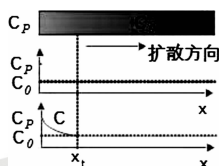
(当 D 与浓度无关时)



考点 2: 菲克第二定律定解及其应用(计算题)

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

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

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

初始、边界条件:

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

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

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

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

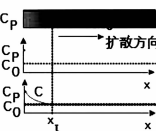
$$= \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = \text{erf}(\beta)$$

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

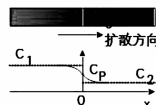
$$\text{半无限长扩散偶: } \beta = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$$

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

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



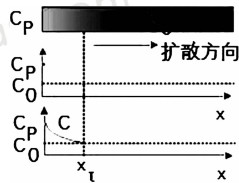
半无限长杆



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



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

$$\text{erf}(\beta) = \frac{0.9 - 0.4}{0.9 - 0.2} = 0.7143$$

$$\beta = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \frac{0.5 \times 10^{-3}}{2\sqrt{1.28 \times 10^{-11}t}} = \frac{69.88}{\sqrt{t}}$$

$$t = 8667 \text{ s} = 2.4 \text{ h}$$

$$\beta = 0.75 + \frac{0.7143 - 0.7112}{0.7421 - 0.7112} (0.80 - 0.75)$$

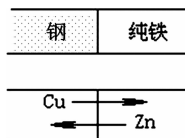
$$= 0.755$$

考点 3: 置换型固溶体中的扩散 (柯肯达尔效应)

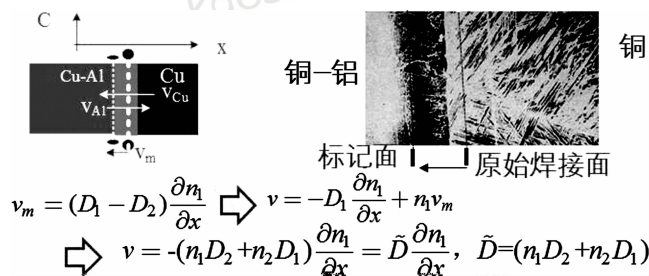
间隙扩散类型: 间隙固溶体中溶质的扩散 (不会引起溶剂基体中晶格数量和位置的变化, 如: 钢和铁焊接形成扩散)

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,

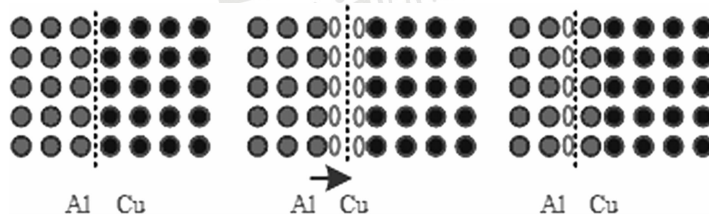
如: 铜和铝形成扩散偶)



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

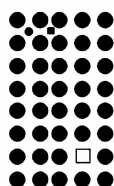
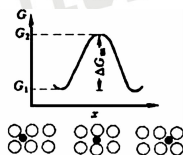
- 间隙扩散机制

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

- 空位扩散机制

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

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





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

- 间隙扩散机制

$$\gamma \propto Z\nu e^{-\frac{\Delta G}{kT}} \Rightarrow D \propto a^2 PZ\nu \cdot e^{-\frac{\Delta G}{kT}}$$

$$D = D_0 e^{-\frac{\Delta G}{kT}} \Rightarrow D_0 = Aa^2 PZ\nu$$

- 空位扩散机制

$$D = D_0 e^{-\frac{\Delta G}{kT}} e^{-\frac{\Delta G_v}{kT}} = D_0 e^{-\frac{\Delta G + \Delta G_v}{kT}}$$

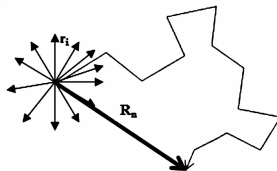
$$\boxed{\text{阿累尼乌斯方程}} \quad D = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}}$$

考点2: 无规行走距离 (微观机制)

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

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

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



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

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

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

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)



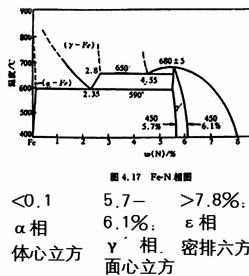
第三节 反应扩散

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: 间隙固溶体, 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。





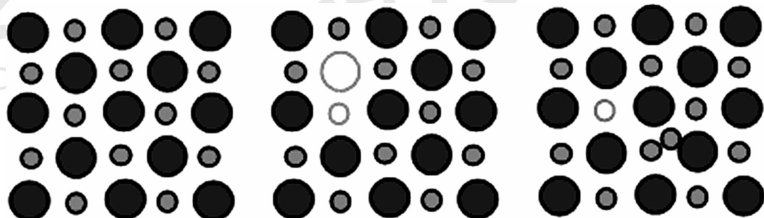
第四节 离子晶体中的扩散(概念性了解)

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:

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

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

半无限长扩散偶:

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

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

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

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

扩散驱动力:

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



第五章 材料的形变与再结晶

本章内容分析

第一节 晶体的塑性变形

(单晶体、多晶体、合金的塑性变形、塑性变形对材料组织与性能的影响)

第二节 回复和再结晶

(金属冷变形后加热时的组织与性能变化、回复与再结晶、晶粒长大、再结晶组织和退火孪晶)

第一节 晶体的塑性变形

当应力超过其弹性极限时,金属将产生塑性变形。

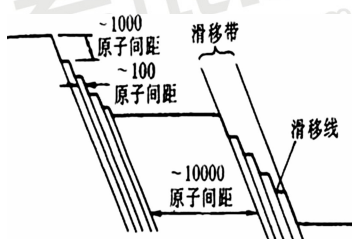
低温和常温下单晶体的塑性变形主要是通过滑移、孪生和扭折方式进行的,其中滑移是最主要的变形方式。

考点 1:滑移机制(单晶体)

滑移:在切应力的作用下,晶体一部分沿一定晶(滑移面)一定晶向(滑移方向)相对另一部分发生滑动。

滑移主要发生在原子排列最紧密或较紧密的晶面上,沿着原子排列最紧密的方向进行。

滑移带(光镜)、滑移线(电镜)



滑移系:塑性变形沿一定的晶向和晶面,分别称为滑移方向和滑移面,一个滑移面和一个滑移方向的合称。



晶格	体心立方晶格	面心立方晶格	密排六方晶格
滑移面	$\{110\}$ X4	$\{111\}$ X4	六方底面 X1
滑移方向	$\langle 111 \rangle$ X2	$\langle 110 \rangle$ X3	底面对角线 X3
滑移系	$6 \times 2 = 12$	$4 \times 3 = 12$	$1 \times 3 = 3$

BCC(12(48)): $(110)_6, (112)_6, (123)_{12}$, 密排方向 $\langle 111 \rangle_2$,

FCC(12): $(111)_4$, 密排方向 $\langle 110 \rangle_3$,

HCP(3): $(0001)_1$, 密排方向 $\langle 110 \rangle_3$

滑移系满足晶带的定义: $hu + kv + lw = 0$

晶体点阵可以看成是密排晶面沿其法线方向重复堆砌构成, 滑移总是沿密排晶面的密排方向(滑移系)进行。

使某一滑移系首先发生滑移的最小分切应力称为滑移临界分切应力。

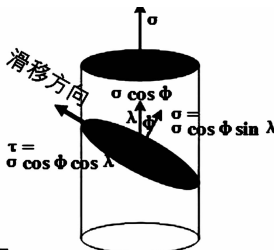
$$\phi + \lambda = \frac{\pi}{2}, \cos \phi \cos \lambda = \cos \phi \sin \phi$$

$$= \frac{1}{2} \sin(2\phi) \leq \frac{1}{2}, \text{ (当 } \phi = \frac{\pi}{4} \text{ 时极大)}$$

施密特因子, $M = \cos \phi \cos \lambda$,

则 $M \leq 1/2$,

对于 σ_0 , 在该平面有最大分切应力: $\tau_1 = \frac{1}{2} \sigma_0$



施密特定律应用举例:

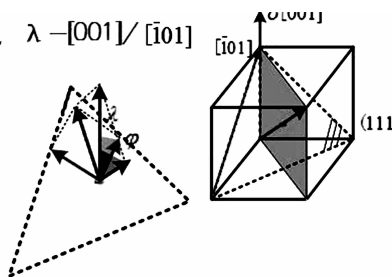
在面心立方晶胞 $[001]$ 上加 69MPa 的应力, 求滑移系 $(111) [101]$ 的分切应力。

解1: $\phi - [001]/(111)$, $\lambda - [001]/[\bar{1}01]$

$$\tau = \sigma \cos \phi \cos \lambda$$

$$\cos \phi = \frac{1}{\sqrt{3}}, \cos \lambda = \cos 45^\circ = \frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$\tau = 69 \times \frac{1}{\sqrt{3}} \times \frac{\sqrt{2}}{2} = 28.1 \text{ MPa}$$



解2: $\phi - [001]/(111)$, $\lambda - [001]/$

矢量 $[abc]/[pqr]$ 夹角 (晶面夹角)

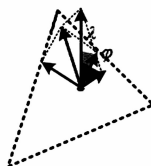
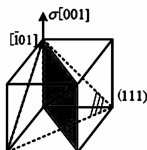
$$\cos \alpha = \frac{ap + bq + cr}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2} \sqrt{p^2 + q^2 + r^2}}$$

$$\tau = \sigma \cos \phi \cos \lambda$$

$$\cos \phi = \frac{1}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2} \sqrt{0^2 + 0^2 + 1^2}} = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

$$\cos \lambda = \frac{1}{\sqrt{1^2 + 0^2 + 1^2} \sqrt{0^2 + 0^2 + 1^2}} = \frac{\sqrt{2}}{2}$$

$$\tau = 28.1 \text{ MPa}$$



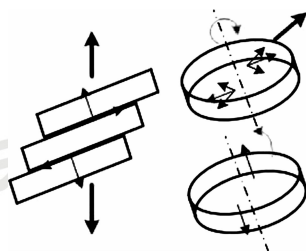


单晶体滑移时,除滑移面发生相对位移外,伴随着晶面的转动,滑移方向转向最大切应力方向,面法线转向垂直于主应力方向。

对于 hcp 晶体,尤为明显。

多系滑移:对于具有多组滑移系的晶体,滑移在多滑移系同时进行。

交滑移:螺形位错在滑移面滑移受阻,转到另外的滑移面继续沿原滑移方向同时或交替滑移。



1. 不同滑移系交割,割阶阻碍位错运动 - 割阶强化(加工硬化)。

2. 滑移系越多,越容易发生交滑移,塑性越好。

3. 只有螺形位错才能发生交滑移。

4. 层错能低的金属交滑移困难,塑性变差。

5. 滑移的本质 - 位错滑移(派 - 纳力)

$$\tau = \frac{2G}{1-\nu} e^{-\frac{2\pi d}{(1-\nu)b}} = \frac{2G}{1-\nu} e^{-\frac{2\pi W}{b}}$$

d - 滑移面间距

ν - 泊松比

W - 位错宽度

W 大,屈服应力小,塑性好, fcc > bcc, 金属 > 共价、离子晶体

密排方向, b 小, 密排面 d(W) 大, 位错易滑移, 沿密排面、密排方向滑移。

考点 2: 孪生(孪晶) 机制(单晶体)

晶体的局部发生各个晶面沿着某一方产生均匀切变,均匀切变区中的晶体取向与未切变区呈镜面对称。

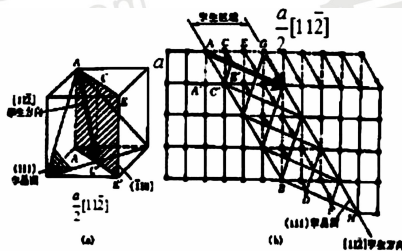
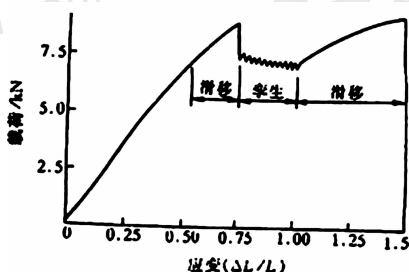
1. 孪生是切应力作用下通过极轴机制的不全位错增殖方式产生(考垂耳,比耳贝提出)并通常出现于滑移受阻而引起的应力集中区。

2. 孪生是一种均匀切变。

3. 孪晶切变区晶体位向发生改变。

对称性低、滑移系少的 hcp 金属(Cd, Zn, Mg 等)容易出现。

孪生本身对塑性变形的贡献较小(Zn(hcp): 7.2%), 其主要作用是改变晶体位向, 启动滑移。



孪晶的形成：

1. 通过变形应力而产生，“变形孪晶”或“机械孪晶”，它的特征通常呈透镜状或片状。
2. “生长孪晶”，它包括晶体自气态、液态或固体中结晶时的长大应力而产生。
3. 变形金属在在再结晶过程中通过堆垛层错的生长形成，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，

考点 3: 扭折 的机制(单晶体)

扭折: 晶体局部产生弯曲, 使局部晶体的取向发生不对称的变化以松弛应力。

扭折的形成机制是位错运动的汇集:

左右两侧弯曲由同号刃型位错堆积

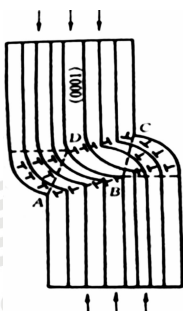
上下界面由相反符号的刃型位错构成

主要出现在变形收到约束和限制的

过渡区, 属于协调性变形。

扭折区内晶体位向改变, 重新启动滑移

扭折本身对塑性变形度的贡献很小。



考点 4: 单晶体的塑性变形小结

当应力超过其弹性极限时, 金属将产生塑性变形。

低温和常温下单晶体的塑性变形主要是通过滑移、孪生和扭折方式进行的, 其中滑移是最主要的变形方式, 孪生是补充形式、扭折是协调性变形, 两者对塑性变形度的贡献有限, 但可以通过改变局部的晶体位向重新启动滑移系运动。

单晶体塑性变形可以通过位错滑移机制、位错增殖的极轴机制、刃形位错定向汇集机制来解释。



高温形变还有扩散性变形、对于多晶体还有晶界滑动、移动等方式。

真题举例

滑移系 (沈工大 08)

取向因子 (河北工大 12)

多边化 (河北工大 12)

晶带 (沈工大 10)

简述临界分切应力的概念; (北科大 12)

多滑移与交滑移 (太科大 09)

滑移的实质是什么? (太科大 10)

简述弗兰克-瑞德位错增殖原理。 (太科大 10)

铝单晶体若沿 [001] 方向受力, 在单位晶胞中画出一个最有可能启动的一个滑移系, 求最大的分切应力。 (太科大 10)

不易产生交滑移的晶体结构为: A 密排六方 B 体心立方 C 面心立方 (深大 12)

多晶体

考点 5: 多晶体塑性变形特点:

多个晶粒, 每个晶粒的变形同单晶体的情况, 此外:

1. 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滑移, 理论上, 须在 5 个滑移系 (包括取向并非有利) 上进行。
2. 晶界上原子排列不规则, 点阵畸变严重, 晶界两侧的晶粒取向不同, 位错运动不能穿越晶界, 在室温下晶界对滑移具有阻碍效应 (晶界强化)。

$$\tau = \frac{nGb}{k\pi l}$$

螺形: $k=1$, 刃型: $k=1-\nu$
 τ - 滑移面上分切应力;
 l - 为位错源至晶界之距离;
 n - 位错塞积数目;

考点 6: 多晶体的晶界强化 (细晶强化) - 霍尔佩奇公式

实践证明, 多晶体的强度随其晶粒细化而提高。多晶体的屈服强度与晶粒平均直径 d 的关系可用霍尔-佩奇 (Hall-Petch) 公式表示: $\sigma_s = \sigma_0 + kd^{-1/2}$

σ_0 - 晶内对变形的阻力, 相当于单晶的屈服强度; K - 反映晶界对变形的影响系数;

d - 晶粒 (直径) 尺寸, 或层片 (相) 间距;

一般在室温服役, 细晶粒使材料具有

较高的强度、硬度, 而且也使它具有良好的塑性和韧性



考点 7: 多晶体的晶界强化(细晶强化) - 霍尔佩奇公式

实践证明,多晶体的强度随其晶粒细化而提高。多晶体的屈服强度与晶粒平均直径 d 的关系可用霍尔—佩奇

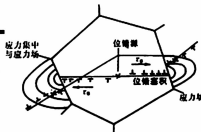
(Hall-Petch) 公式表示: $\sigma_s = \sigma_0 + kd^{-1/2}$

σ_0 —晶内对变形的阻力, 相当单晶的屈服强度;

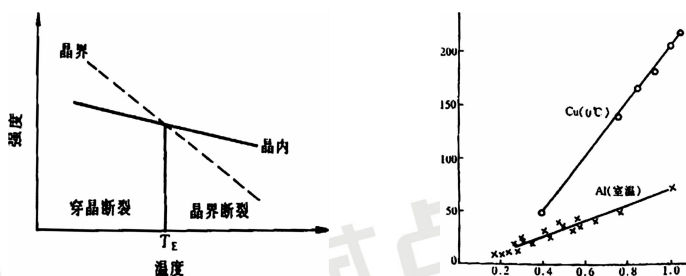
K —反映晶界对变形的影响系数;

d —晶粒(直径)尺寸;

一般在室温服役, 细晶粒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。



当变形温度高于 $0.5T_m$ (熔点) 以上时, 原子活动能力极强、沿晶界的扩散速率加快, 晶界具有一定的粘滞性蠕变特点, 对变形的阻力大为减弱。细晶粒的多晶体可能出现扩散性蠕变(空位的扩散)。



真题举例

加工硬化(沈工大 07, 08)

叙述金属或合金塑性变形的主要方式, 并分别写出 Al 和 Mg 合金的滑移系, 同时说明每种合金经拉伸变形后的显微组织形貌特征及产生原因。(北科大 12)

合金化是提高材料强度的一种有效途径, 试运用所学理论分析合金化可以提高材料强度的原因。(沈工大 09)

试用所学基础理论说明可以有效地提高不同材料强度的主要方法以及每种方法所对应的强化机制。

叙述金属或合金塑性变形的主要方式, 并分别写出 Al 和 Mg 合金的滑移系, 同时说明每种合金经拉伸变形后的显微组织形貌特征及产生原因。(北科大 12)

合金的塑性变形

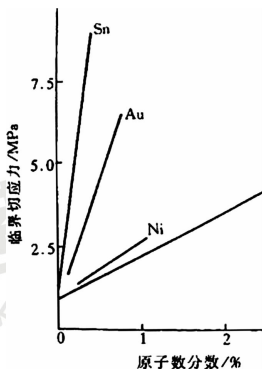
考点 8: 固溶强化(概念)

固溶强化: 溶质原子的存在及其固溶度的增加, 使基体金属的变形抗力随之提高。

机制: 点阵畸变—应力场—阻碍位错滑移—强化。



1. 溶质浓度越高,强化作用也越大,溶质浓度很低时的强化效应更为显著。
2. 溶质原子与基体原子尺寸相差越大,强化越大。
3. 间隙型溶质原子比置换原子具有较大的强化效果。
4. 溶质原子与基体金属的价电子数相差越大,强化越显著。

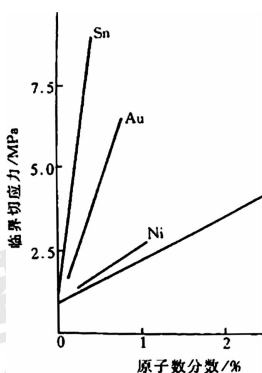


考点 9:固溶强化(概念)

固溶强化:溶质原子的存在及其固溶度的增加,使基体金属的变形抗力随之提高。

机制:点阵畸变—应力场—阻碍位错滑移—强化。

1. 溶质浓度越高,强化作用也越大,溶质浓度很低时的强化效应更为显著。
2. 溶质原子与基体原子尺寸相差越大,强化越大。
3. 间隙型溶质原子比置换原子具有较大的强化效果。
4. 溶质原子与基体金属的价电子数相差越大,强化越显著。



考点 10:弥散强化(概念)

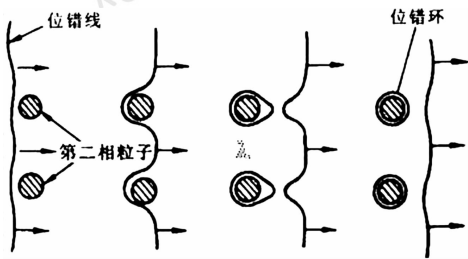
弥散强化:第二相含量少,以细小弥散的微粒均匀分布于基体,基于奥罗万机制对位错运动有阻碍作用,变形抗力提高。

强化机制:(不可变形相)钉扎位错

(可变形相)割阶强化、自由能、内能增加、界面应力场。

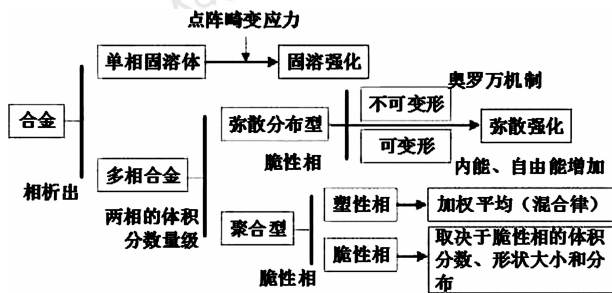
奥罗万机制

$$\tau = \frac{Gb}{2R} = \frac{Gb}{\lambda}$$



考点 11:合金塑性变形的特点分类

合金和单组元多晶体相比较,在晶粒的内部会出现溶质固溶或过饱和的第二相析出。



材料组织与性能

考点 12:塑性变形对材料组织与性能的影响

显微组织:

纤维组织:变形量很大时,晶粒呈现出纤维状条纹。

亚结构:位错增殖(严重冷变形位错密度增加 10^6 倍),大量位错聚集、缠结划分的胞状亚结构(位错胞)。

各个晶粒的滑移面和滑移方向都要向主形变方向转动,逐渐使多晶体中原来取向互不相同的各个晶粒在空间取向上呈现一定程度的规律性,这一现象称为择优取向,这种组织状态则称为形变织构(丝织构、板织构)。

性能:

1. 加工硬化:金属材料在再结晶温度以下塑性变形时,由于位错的缠结导致晶粒破碎和纤维化,使金属的强度和硬度升高,塑性和韧性降低的现象。

2. 点阵畸变,空位和位错等结构缺陷的增加:

金属的电阻率增高(增加的程度与形变量成正比)。

金属的电阻温度系数下降,磁导率下降,热导率也有所降低,磁滞损耗及矫顽力增大(铁磁材料)。

结构缺陷增多导致自由能升高,扩散过程加速,金属的化学活性增大,腐蚀速度加快。



残余应力:

塑性变形中外力所作的功 = 热能(大部分) + 畸变能(小部分储存在形变材料内部)(储存能)

储存能 = 宏观残余应力 + 微观残余应力 + 点阵畸变

第一类内应力(宏观残余应力, 0.1%) 宏观变形不均匀

第二类内应力(微观残余应力, 10%) 晶粒变形不均匀

第三类内应力(点阵畸变, 80% ~ 90%) 晶内变形不均匀

残余应力使变形后材料自由能高, 是热力学不稳定状态。

合金化是提高材料强度的一种有效途径, 试运用所学理论分析合金化可以提高材料强度的原因。
(沈工大 09)

纯金属 A 与纯金属 B 组成二元无限互溶的置换型固溶体, 已知 A 的屈服强度为 σ_A , B 的屈服强度为 σ_B , 画出固溶体合金的屈服强度随成分变化的曲线示意图。(深大 12)

单相固溶体合金的强度均高于纯溶剂组元的强度, 并且细化晶粒可以提高其强度, 试用位错理论解释之。(沈工大 12)

置换固溶体的溶质浓度越高, 其强度、硬度_____, 塑性、韧性_____。(河北工大 11)

第二相颗粒越_____, _____越大, 分布越均匀, 其强化作用越大。(河北工大 11)

第二节 回复和再结晶

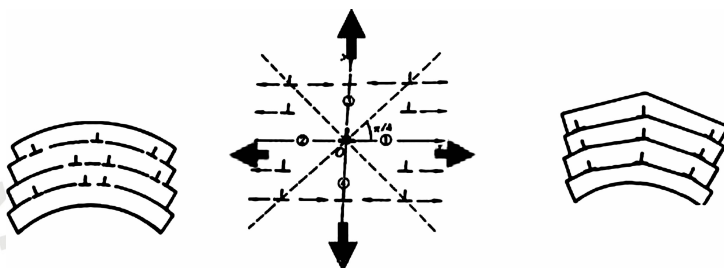
考点 1: 回复的定义和机制

回复是指冷变形后金属在加热温度较低时, 原子活动能力不大, 金属中的一些点缺陷和位错的迁移, 使晶格畸变逐渐减小, 内应力逐渐降低的过程。

1. 金属的晶粒大小和形状尚无明显的变化, 因而其强度、硬度和塑性等机械性能变化不大,
2. 内应力及电阻率等理化性能显著降低。

回复机制:

- a. 低温回复: 回复主要与点缺陷的迁移有关。
- b. 中温回复: 温度稍高时, 会发生同滑移面位错运动和重新分布, 机制主要与位错滑移和位错密度降低有关。
- c. 高温回复 ($\sim 0.3T_m$): 刃型位错可获得足够能量产生攀移, 位错密度下降, 位错重排成较稳定的组态 - 亚晶结构。



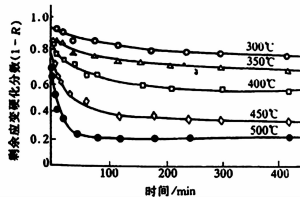


回复动力学: $\ln \frac{1}{1-R} = \ln \frac{\sigma_m - \sigma_0}{\sigma - \sigma_0} = Ate^{\frac{Q}{RT}}$

剩余硬化分数:

$$R = \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_m - \sigma_0}$$

回复是热激活过程。



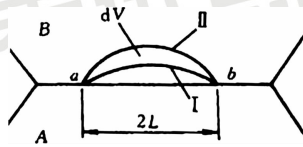
考点2:再结晶的定义和机制

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。

1. 再结晶温度下,原子活动能力增大,扩散充分。
2. 晶粒外形变化,而晶格类型不变,属于固态相变。
3. 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%)。
4. 通过再结晶退火可以消除冷加工的影响。

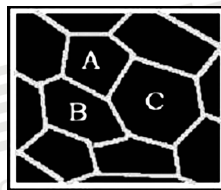
(1) 晶界弓出形核: $\Delta G = -E_s + \gamma \frac{dA}{dV}$, $\Delta G \leq 0$, $E_s \geq \frac{2\gamma}{r}$

变形度小



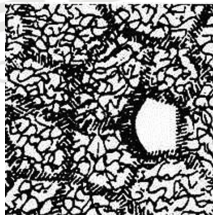
(2) 亚晶合并机制

(变形度大,高层错能金属)位错解离、多边化→亚晶合并形核、产生大角度晶界→晶界迁移→亚晶核生长。

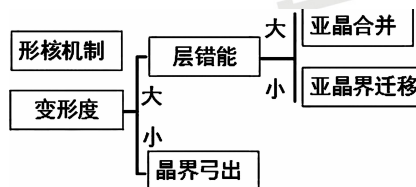


(3) 亚晶迁移机制

(变形度大,低层错能)位错密度高的亚晶生长快→与周围亚晶形成大角度晶界→晶界迁移→亚晶核生长



再结晶的 3 机制



再结晶核心长大:晶核形成之后,通过界面向周围畸变区域移动长大。驱动力是无畸变的新晶粒与周围畸变变形晶粒的应变能差,全部形成无畸变的等轴晶。

考点 3:再结晶动力学

再结晶体积分数: $\varphi_R = 1 - e^{-Bt^k}$

$$v = Ae^{-\frac{Q}{RT}}$$

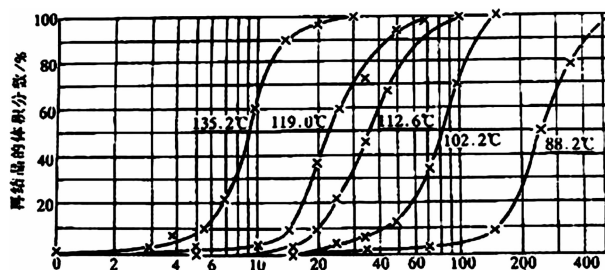
再结晶速率:

具有 S 形特征,存在孕育期,

开始时再结晶速度很小,在体积分数为 0.5 时最大

温度越高,转变速度越快。

变形量越大,转变速度越快。



考点 4:再结晶温度及其影响因素

再结晶温度:冷变形金属开始进行再结晶最低温度。

金相法:以显微镜中出现第一颗新晶粒时的温度。

硬度法:以硬度下降 50% 所对应的温度。

高纯金属: $(0.25 \sim 0.35) T_m$, 工业纯金属: $(0.35 \sim 0.45) T_m$, 合金: $(0.4 \sim 0.9) T_m$



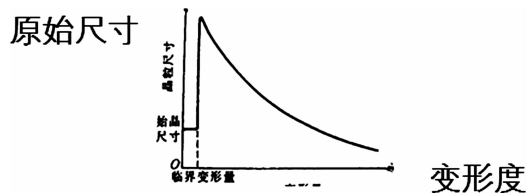
影响因素:

- 变形程度的影响
- 原始晶粒尺寸
- 微量溶质原子
- 第二相粒子
- 再结晶退火工艺(加热速度过慢,过慢,导致升高)

$$\Delta G = -E_s + \gamma \frac{dA}{dV}$$

- 变形度大,储存能高,形核率高,晶粒细小(临界变形度 2 ~ 10%)。

$$\Delta G = -E_s + \gamma \frac{dA}{dV}$$



- 退火温度:主要改变再结晶速度。
- 原始晶粒尺寸:晶粒越小,储存能高,晶粒细化。
- 合金元素和杂质:阻碍晶界移动,增加储存能,有利于晶粒细化。

考点 5:再结晶晶粒长大及其影响因素

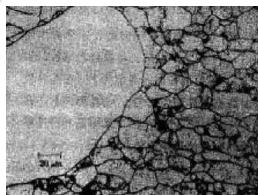
再结晶结束后,得到细小等轴晶粒,继续提高加热温度或延长加热时间,将引起晶粒进一步长大。

正常长大:再结晶后的晶粒均匀连续的长大。

异常长大:少数再结晶晶粒急剧长大的现象。

驱动力:界面能(位错密度很低,晶界界面能是动因)。

影响因素:温度(晶界迁移),分散相粒子(抑制晶界迁移),杂质或合金元素(抑制晶界迁移),晶粒位向差(大角度晶界界面能高,易于迁移)



考点 6:再结晶织构

具有变形织构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。



定向生长理论:再结晶形成的新晶核中,取向有利的晶核,其晶界可获得最快的移动速率,竞争生长。(原有织构消失而代之以新的织构)

定向成核理论:母体有织构,再结晶有形核过程择优取向,再结晶后形成相同织构。(与原有的织构相一致)

真题举例

形变后的材料在低温回复阶段其内部组织发生显著变化的是: A 点缺陷明显下降, B 形成亚晶界, C 位错重新运动和分布。(深大 12)

再结晶和重结晶一样包括_____和_____两个基本过程,但再结晶没发生的变化。(太科大 11)

请指出冷变形金属在加热期间发生再结晶形核的相应机制。(沈工大 12)

简要说明变形量、退火温度和原始晶粒尺寸对结晶后晶粒大小的影响(河北工大 10)

某合金的再结晶激活能为 250KJ/mol,该合金在 400℃完成再结晶需要 1 小时,请问在 390℃下完成再结晶需要多长时间。(气体常数 $R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$) (西工大 10)

本章小结(本章概念)

1. 塑性变形;
2. 单晶体塑性变形的机制—滑移、孪生、扭折(位错运动);多晶体、合金塑性变形特点;
3. 滑移带、滑移线、滑移系、多滑移、交滑移;
4. 固溶强化、细晶(晶界)强化、弥散(沉淀)强化、形变强化(加工硬化);
5. 纤维组织、形变织构、再结晶织构,残余应力;
6. 回复(低、中、高温)性能变化;
7. 再结晶形核、长大;
8. 再结晶温度,再结晶晶粒尺寸及影响因素;
9. 正常长大、异常长大;

本章小结(本章主要公式)

施密特因子, $M = \cos \phi \cos \lambda$, 滑移系切应力: $\tau = M \sigma_0$

矢量[abc]/[pqr]夹角(晶面夹角):

$$\cos \alpha = \frac{ap + bq + cr}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2} \sqrt{p^2 + q^2 + r^2}}$$

位错塞积: $\tau = \frac{nGb}{k\pi l}$, 螺形: $k=1$, 刃型: $k=1-\nu$

霍尔—佩奇: $\sigma_s = \sigma_0 + k d^{-1/2}$ 奥罗万机制: $\tau = \frac{Gb}{2R} = \frac{Gb}{\lambda}$

固态相变: $\Delta G = -E_s + \gamma \frac{dA}{dV}$, $\Delta G \leq 0$, $E_s \geq \frac{2\gamma}{r}$

再结晶体积分数:

再结晶速率: $\phi_R = 1 - e^{-Bt^k}$, $\frac{1}{t} \propto v = A e^{-\frac{Q}{RT}}$



本章小结(重点和难点)

1. 位错理论在解释单晶体塑性变形等问题的应用。

如:固溶、弥散、细晶、形变强化机理。

2. 再结晶温度及影响因素

3. 再结晶晶粒尺寸影响因素

4. 回复、再结晶、晶粒长大的机制

5. 再结晶正常长大、异常长大、再结晶织构的驱动力和机制。

6. 利用晶胞三维示意图、或晶面夹角公式和施密特公式计算、判断滑移系启动条件



第六章 单组元相图及纯晶体的凝固

本章内容分析

第一节 单元系相变的热力学及相平衡
相平衡条件及相律
第二节 纯晶体的凝固
液态结构及晶体凝固热力学条件
形核长大
结晶动力学及凝固组织

第一节 单元系相变的热力学及相平衡

基本概念:

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。

从一种相到另一种相的转变称为相变。

1. 由液相至固相的转变称为凝固。
2. 如果凝固后的固体是晶体, 则又可称之为结晶。
3. 而由不同固相之间的进行的转变称为固态相变。

相图: 热力学平衡下系统的状态、温度、压力与成分之间关系的图解。(相组成、相含量随温度、压力变化)

相律: 热力学平衡下系统组元数、相数、自由度之间关系的法则。(判断最多可能平衡共存的相数)

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

考点 1: 过冷度

液相温度低于其液相线(熔点)的现象和程度。

液固相变一驱动力源自系统自由能的降低。

考虑恒温、恒压相变, 忽略液固相变的体积变化:

$$\because G = H - TS,$$

$$\therefore \Delta G_V = (H_S - H_L) - T(S_S - S_L) \quad \therefore \Delta G_V = -L_m + T \frac{L_m}{T_m}$$

对于熔点附近, 近似等温、等压过程

$$\text{熔点平衡条件下: } \Delta G_V = 0$$

$$(S_S - S_L)_m = -\frac{(H_S - H_L)_m}{T_m} = \frac{L_m}{T_m}$$

$$L_m = H_S - H_L$$

$$= \frac{T_m - T_0}{T_m} L_m$$

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



考点 2: 形核功 (液固相变条件):

液态结构的最重要特征是原子排列为长程无序, 短程瞬间有序, 尺寸不稳定的结构—结构起伏。

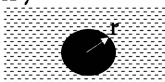
液态原子的能量服从 Maxwell 分布, 有偏离其平均能量的瞬时涨落—能量起伏。

随后核心存在、长大是自由能降低的自发过程—临界尺寸。

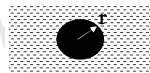
$$\Delta G = \Delta G_v + \gamma \Delta S \quad r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_v}, A^* = \frac{16\pi\gamma^2}{\Delta G_v^2}$$

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma \quad \Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_v^2} = \frac{1}{3}A^* \gamma$$

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0, \Delta G_v = -\frac{L_m \Delta T}{T_m}$$



考点 3: 均匀形核:



$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_v}, A^* = \frac{16\pi\gamma^2}{\Delta G_v^2}$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_v^2} = \frac{1}{3}A^* \gamma$$

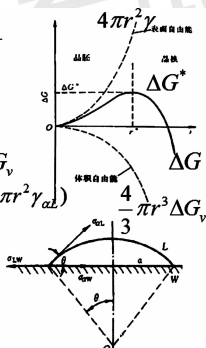
非均匀形核:

$$\Delta G_s = (A_{al} - A_{aw}) \gamma_{al}, \Delta G_v = V_a \Delta G_v$$

$$\Delta G = V_a \Delta G_v + \Delta G_s = f(\theta) \left(\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \gamma_{al} \right)$$

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

$$r^* = \frac{2\gamma}{\Delta G_v}, \Delta G^* = f(\theta) \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_v^2} = \frac{f(\theta)}{3} A^* \gamma$$



考点 4: 形核率:

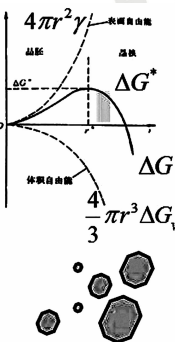
$$\text{热力学: 形核功因子} \propto e^{-\frac{\Delta G^*}{kT}}$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_v^2} = \frac{16\pi T_m^2 \gamma^3}{3L_m^2} \frac{1}{\Delta T^2}$$

$$\text{动力学: 原子扩散几率} \propto e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

形核率 N:

$$N \propto e^{-\frac{\Delta G^*}{kT}} e^{-\frac{\Delta E}{kT}} = N_0 e^{-\frac{\Delta G^*}{kT}} e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$$

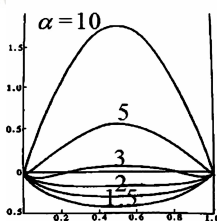


考点 5: 晶体长大方式

光滑界面: 液固界面截然分开, 微观光滑型, 宏观折线

粗糙界面: 液固界面交错, 微观粗糙型, 宏观平直

杰克逊模型:



$$\frac{\Delta G_s}{N_T k T_m} = \frac{\Delta H}{N_T k T_m} - \Delta S$$

$$= \alpha x(1-x) + x \ln x + (1-x) \ln(1-x)$$

$$\alpha = \frac{Z_i L_m}{Z_s k T_m}$$

熔化熵 组态熵

$\alpha \leq 2, x=0.5$ 有极小值, 粗糙界面
 $\alpha > 2, x=0.1$ 有极小值, 光滑界面

考点 6: 晶体长大速率

杰克逊模型适合于热力学平衡条件的结晶, 对于非平衡条件下, 界面推移 (生长率) 的动力学因素



也有影响。

光滑界面: 高熔化熵的无机盐、半导体、亚金属 Sb、Ga、As,

$$v_g = \mu_3 \Delta T_K^2, \mu_3 \ll \mu_1$$

螺位错方式:

粗糙界面: 低熔化熵的金属和有机物,

连续长大方式: $v_g = \mu_1 \Delta T_K, \mu_1 = 10^{-2} m/(s \cdot K)$

二维形核方式:

$$v_g = \mu_2 e^{-\frac{b}{\Delta T_K}}$$

考点 7: 纯晶体凝固时的生长形态

1. 液 - 固界面的微观结构,

2. 界面前沿液相中的温度分布。

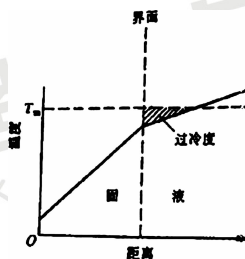
热传导驱动力: 温度梯度

传导途径: 固相, 液相

正温度梯度:

(1) 光滑界面, 呈台阶状组成台阶的平面 (密排晶面) 呈一定的角度推移。

(2) 粗糙界面: 平面状, 界面与液相等温面平行。



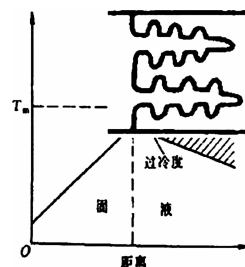
正的温度梯度

热传导驱动力: 温度梯度

传导途径: 固相, 液相
负温度梯度: 相界面生长凸出, 则处于过冷度更大的液相中, 使凸出部分的生长速度增大而进一步伸向液体中, 形成许多伸向液体的分枝 (沿一定晶向) 同时在这些晶枝上又可能会长出二次晶枝, 在二次晶枝再长出三次晶枝, 称为树枝生长。

光滑界面: 枝晶生长被抑制, 不明显。

粗糙界面: 枝晶生长显著。



负的温度梯度



考点 8: 晶粒大小的控制

原理:

$$\sigma_s = \sigma_0 + \frac{\kappa}{\sqrt{d}}$$

方法: 细化晶粒

液固相变: 增加晶核数目

大过冷度

形核剂

振动促进形核



固相相变: 大变形—再结晶

$$\Delta G^* = \frac{16\pi T_m^2 \sigma^3}{3L_m^2} \frac{1}{\Delta T^2}$$

$$v_g = \mu_3 \Delta T_K^2$$

$$v_g = \mu_1 \Delta T_K$$

第二节 纯晶体的凝固

均匀形核(沈工大 11), 非均匀形核(沈工大 09, 10)

光滑界面(沈工大 12)

液固相粗糙界面(金属型界面)(河北工大 10)

结构起伏(河北工大 12)

形核率(沈工大 11)

过冷度[沈工大 07, 08, 10], 动态过冷度(沈工大 09, 11)

金属结晶均匀形核时, 设晶胚为球体, 系统自由能的变化关系式为 $\Delta G =$ _____, 根据热力学第二定律, 只有使系统的自由能 _____ 时, 晶胚才能稳定地存在并 _____。(太科大 11)

纯金属均匀形核时系统自由能变化 $\Delta G = -V\Delta G_v + \sigma S$, 设结晶时过冷液体中形成半径为 V 的球状晶胚, 求临界形核半径和临界形核功。(太科大 07)

指出在材料凝固过程中可以细化晶粒的主要途径, 并说明每种途径可以导致晶粒细化的原因。(沈工大 07, 10)

为什么在正温度梯度下固溶体合金凝固后得到树枝状晶, 而纯金属得不到?(河北工大 11)

设均匀形核时过冷液体中产生一个半径为 r 的球状晶胚, 证明其临界形核功为 $1/3$ 表面能。(太科大 09)

成分过冷度、临界过冷度、动态过冷度有什么不同?(河北工大 12)

本章小结(重点和难点)

- 凝固与结晶、
- 概念: { 相律、均匀与非均匀形核、
- 临界(形核)过冷度、动态过冷度
- 临界晶核半径、临界形核功、
- 技能: { 正、负温度梯度对结晶形态的影响、
- 晶粒尺寸的控制方法



第七章 二元系相图及合金的凝固

本章内容分析

第一节 相图的表示和热力学基本要点

相图热力学的基本要点

相平衡条件及相律

固溶体自由能-成分曲线

杠杆法则

第二节 二元相图分析

匀晶、共晶、包晶

相图几何规律

二元合金凝固理论

(固溶体、共晶、凝固缺陷)

第一节 相图的表示和热力学基本要点

基本概念:

热力学平衡:平衡状态下:各相的温度应相等(热量平衡);各相的压力应相等(机械平衡);每一组元在各相中的化学位必须相同(化学平衡);

相图:热力学平衡下系统的状态、温度、压力与成分之间关系的图解。(相组成、相含量随温度、压力变化)

仅在热力学平衡条件下成立,不能确定相结构、分布状态和具体形貌。

相律:热力学平衡下系统组元数、相数、自由度之间关系的法则。(判断最多可能平衡共存的相数)

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

相律只适用于热力学平衡状态。

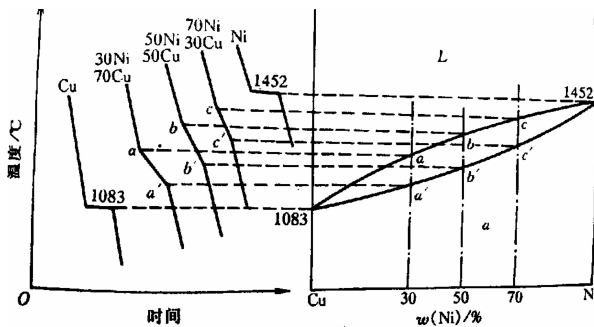
考点 1:相图的表示与建立

原理:金相变时结构、组织、物理、化学性质变化



方法:热分析法,金相分析法,硬度测定法,X 射线衍射分析法,膨胀试验法,电阻试验法

步骤:配制合金→测冷却曲线→确定转变温度→填入坐标→绘出曲线。



考点 2:固溶体成分 - 自由能曲线

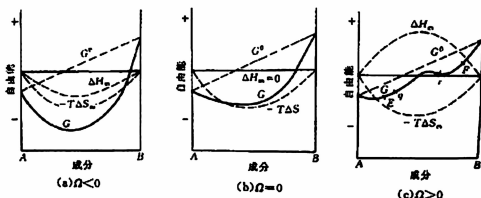
原理:假定溶质、溶剂原子半径、结构相同、体积变化为 0

考虑组元排列方式混和熵、不考虑温度引起振动熵。

溶体的自由能 G 是 G° , ΔH_m 和 $-T\Delta S_m$ 三项,成分的函数。

$$G = x_A \mu_A^0 + x_B \mu_B^0 + \Omega x_A x_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\Omega = N_A z \left(\frac{e_{AB}}{2} - \frac{e_{AA} + e_{BB}}{2} \right)$$



多相平衡的公切线原理:

如 α 相 B 成分发生 dx 变化, α 相 G 变化

$$dG^\alpha = \mu_A^\alpha dn_A^\alpha + \mu_B^\alpha dn_B^\alpha$$

$$= (\mu_B^\alpha - \mu_A^\alpha) dx$$

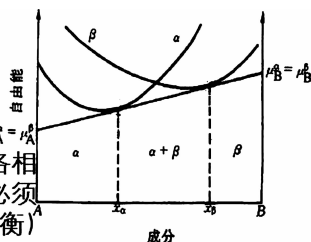
$$\frac{dG^\alpha}{dx} = \mu_B^\alpha - \mu_A^\alpha$$

$$\frac{dG^\beta}{dx} = \mu_B^\beta - \mu_A^\beta$$

$$\frac{dG^\alpha}{dx} = \frac{dG^\beta}{dx}$$

每一组元在各相中的化学位必须相同(化学平衡)

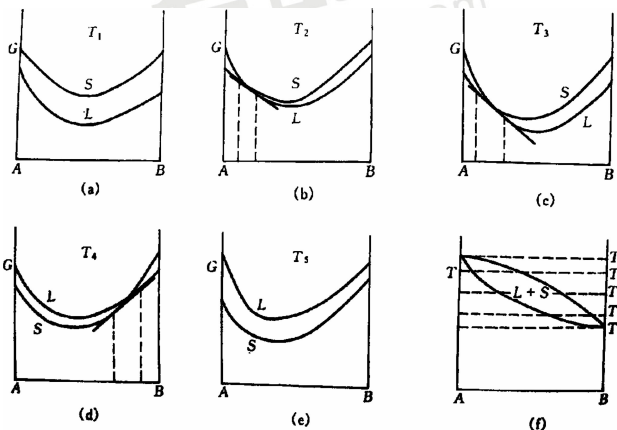
相平衡时, 其相成分自由能曲线一定存在公切线。



从自由能 - 成分曲线构建相图

步骤:计算不同温度下的相成分自由能曲线→判断是否存在公共切线→计算相成分→填入坐标

→连接同种相的温度 - 成分点。



考点 3: 杠杆法则

原理: 质量守恒

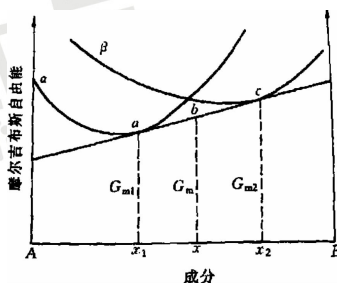
对于成分 x 的合金, α 相 n_1 摩尔(g)、成分为 x_1 , β 相 n_2 摩尔(g)、成分为 x_2 .

热力学平衡条件下, 以初始成分 C 为支点, 以相成分与初始成分的差值的绝对值为“力臂”, 相含量为“作用力”, 符合杠杆定律的“力矩相等”规律, 称为杠杆法则。

$$x = \frac{n_1 x_1 + n_2 x_2}{n_1 + n_2}$$

$$n_1 (x - x_1) = n_2 (x_2 - x)$$

$$n_1 (x_2 - x_1) = (n_1 + n_2) (x_2 - x)$$



真题举例

1. 相平衡的公切线法则 (河北工大 10)
2. 相律 (沈工大 10)
3. 合金中的组元与相 (太科大 07)

第二节 二元相图分析

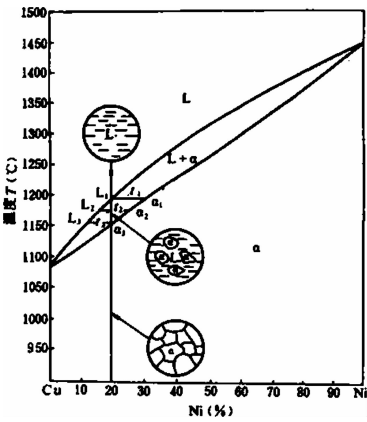
考点 1: 匀晶转变和固溶体凝固。

由液相结晶出单相固溶体的过程称为匀晶转变, 相图 - 匀晶相图。(匀晶转变式: $L \rightarrow \alpha$)

液、固两相平衡区 - $L + \alpha$

点 —— 纯组元的熔点;

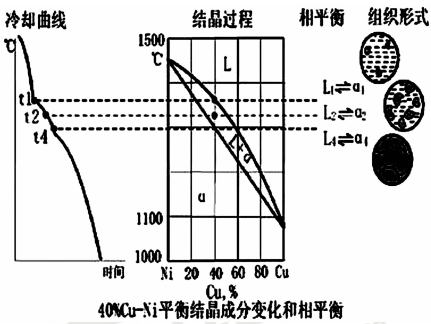
线—— 相平衡线
区—— 相稳定存在(域)区
由相平衡的相图制作可知：
固相成分沿固相线变化
液相成分沿液相线变化



匀晶相图的凝固过程组织分析(平衡凝固)

- 1. 冷却曲线表示(相界线触发)
- 2. 相变、组织示意(图形表示)
- 3. 相成分—相含量计算(杠杆法则)

匀晶相变整理



固溶体凝固与纯金属凝固的比较

- ① 相同点
 - 基本过程：形核—长大；
 - 热力学条件： $\Delta T > 0$ ；
 - 能量条件：能量起伏；
 - 结构条件：结构起伏。
- ② 不同点
 - 合金在一个温度范围内结晶
 - 合金结晶是选分(择)结晶：需成分起伏。

凝固得到的固相成分与液相不一致，先凝固的与后凝固的固相成分不一致的现象。

在微观体积内高于或低于平均成分的现象。



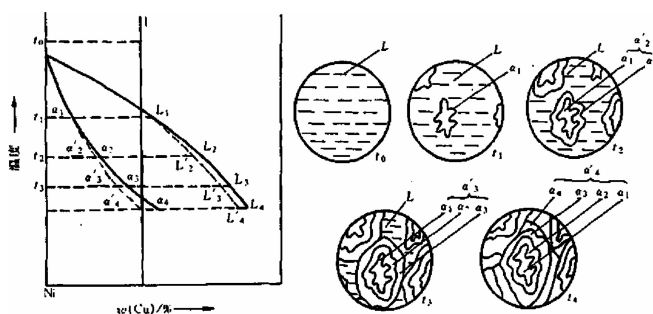
匀晶相图的凝固过程组织分析(非平衡凝固)

固溶体的平衡冷却结晶过程可归纳为:

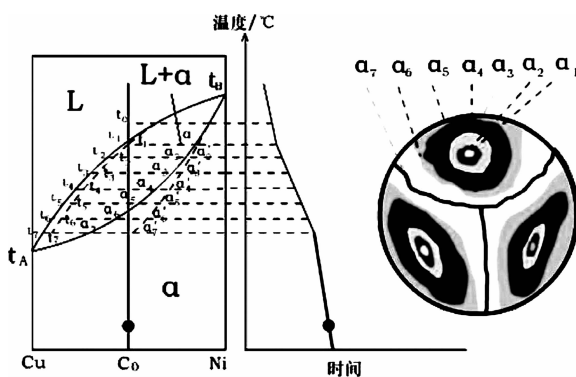
1. 在结晶过程中每一温度,其液相、固相成分和相对量可由该温度下作水平线与液相线、固相线的交点及杠杆定理得出。
2. 冷却时遇到液相线开始结晶,遇到固相线结晶终止,形成单相均匀固溶体。
3. 随温度下降,固相成分沿固相线变化,液相成分沿液相线变化,且液相含量减少,固相含量增加,直至完毕。

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,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。

匀晶相图的凝固过程组织分析(非平衡凝固)



匀晶相变



匀晶相变,非平衡

非平衡凝固与平衡凝固的比较

- ①原因: 冷速快, 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。



- ② 结晶过程特点
- 液、固相成分按平均成分线变化（但每一时刻符合相图）。冷却速度越快，偏离平衡液、固相线越严重。
 - 结晶的温度范围增大，凝固开始与终结温度低于平衡凝固时的温度。
 - 成分偏析，晶内偏析（或枝晶偏析）

③ 杠杆定律只能用于平衡态。

④ 不平衡凝固过程只能建立局部（液—固界面处）的相平衡。

匀晶相图的凝固过程组织分析（非平衡凝固）

析出先后固相成分不同，晶粒内成分分布均匀，晶内偏析

枝晶的主轴和枝间成分不同，枝晶偏析。

偏析导致塑性、韧性降低，易出现晶间腐蚀。

枝晶偏析和相图凝固温度区间、冷却速度、原子扩散相关

消除枝晶偏析可以采用扩散化退火（ T_m 下 100 ~ 200℃）

真题举例

1. 晶内偏析和比重偏析（太科大 07）

2. 枝晶偏析（沈工大 07, 08, 10, 12）

3. 晶内偏析（沈工大 09, 12）

4. 固溶体合金非平衡凝固时，形成微观偏析的原因是_____，而_____产生宏观偏析。（河北工大 11）

5. 匀晶转变（沈工大 10）

共晶相变，平衡

考点 2：共晶相图制作

共晶相图：两组元在液态无限互溶，在固态相互有限溶解或不溶解且发生共晶转变的状态图，称为共晶相图。

共晶组织：

共晶反应所生成的两相混合物 $L(C_E) \xrightleftharpoons[\text{heating}]{\text{cooling}} \alpha(C_{\alpha E}) + \beta(C_{\beta E})$

5点：熔点，最大溶解

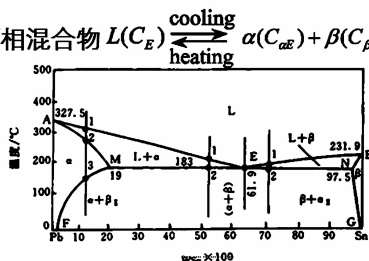
度点；共晶点

7线：2组固、液线

2条固溶度线；1条

共晶线。

6域 3单相 3两相



共晶相图的成分—自由能曲线制作方法：

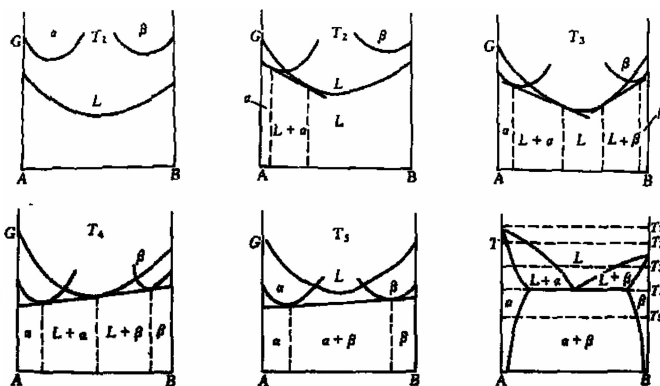
理解：



温度 - 相组成

温度 - 相含量

(杠杆法则)



考点 3: 典型共晶合金(亚共晶、共晶、过共晶)的平衡凝固

冷却曲线表示

(相界线触发, 共晶平台恒温转变)

相变、组织示意(图形表示)

初生相(先共晶)组织枝晶形态, 其中二次相弥散点状。

共晶组织层片形态, 其中二次相 - 依附共晶相, 不出现。

相成分 - 相含量计算(杠杆法则)

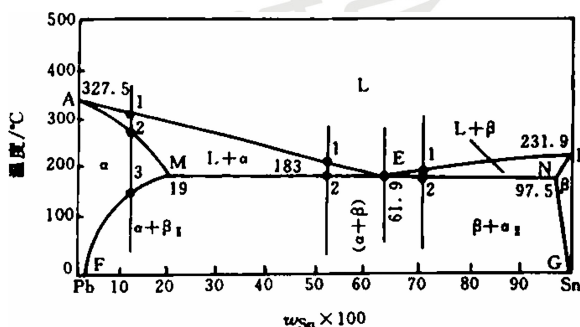
1. 共晶组织含量对应

于共晶液相含量。

2. 二次相含量对应于

初生相含量修正后

二次相含量



共晶成分外的合金的平衡凝固

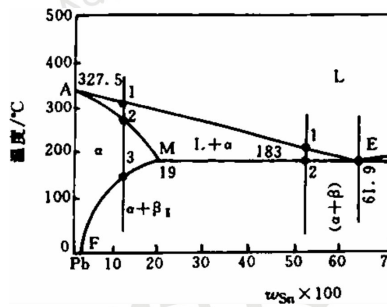
冷却曲线, 相变、组织示意, 相成分 - 相含量计算

一次结晶过程



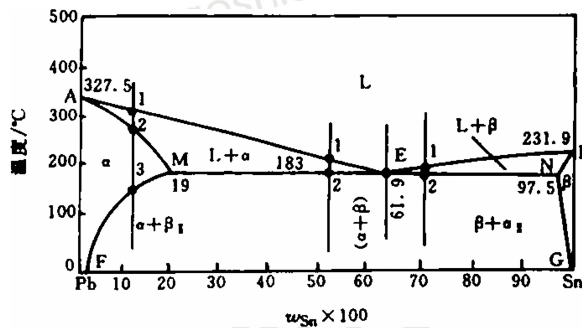
(同匀晶合金)

二次相析出



共晶成分的合金的平衡凝固

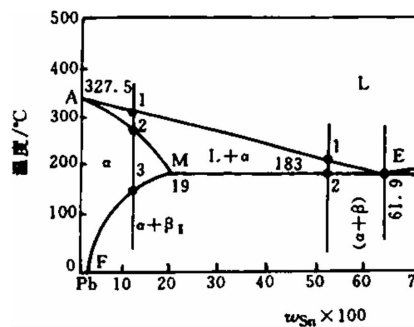
冷却曲线, 相变、组织示意, 相成分—相含量计算



亚共晶成分的合金的平衡凝固

冷却曲线, 相变、组织示意, 相成分—相含量计算

匀晶 + 共晶分析。



举例: 亚共晶成分的合金的平衡凝固 (相成分—相含量计算)

合金成分: 40%

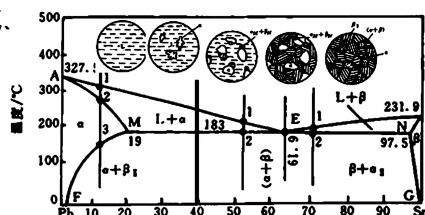
计算: 室温相组成、
相含量、
组织组成、含量

$$P_{\alpha} = \frac{100 - 40}{100 - 2} = 61.2\%$$

$$P_{\beta} = 1 - P_{\alpha} = 38.8\%$$

$$P_{\alpha} = \frac{61.3 - 40}{61.3 - 19} = 50.4\%$$

$$P_{LE} = 1 - P_{\alpha} = 49.6\%, P_{(\alpha+\beta)} = P_{LE}$$



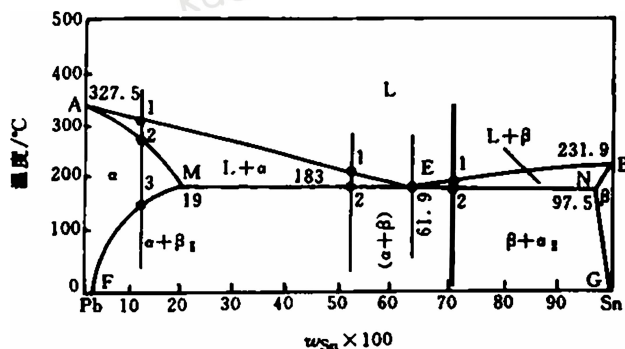
$$P_{\beta II} = P_{\alpha} \frac{19.2}{100 - 2} = 50.4\% \times 17.3\% = 8.7\%$$

$$P'_{\alpha} = P_{\alpha} - P_{\beta II} = 41.7\%$$



过共晶的合金的平衡凝固

冷却曲线, 相变、组织示意, 相成分—相含量计算



考点4: 非平衡凝固过程分析:

伪共晶: 由非共晶成分的合金所得到的完全共晶组织。

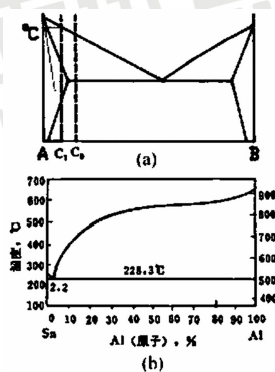
原因: 成分位于共晶点附近。

不平衡共晶: 位于共晶线以外成分的合金形成共晶组织。

原因: 共晶线端点成分以外

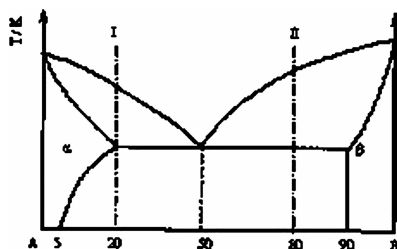
离异共晶: 两相分离的共晶组织。

原因: 先共晶量过大 (Al-Sn), 相结构差异大 (Al-Si, Fe-G)



真题举例

请根据所附二元共晶相图分析解答下列问题: 1. 分析合金 I、II 的平衡结晶过程; 2. 说明室温下 I、II 的相组成和组织组成是什么? 3. 如果希望得到共晶组织和 5% 的 $\beta_{初}$ 的合金, 求该合金的成分; 4. 分析在快速冷却条件下, I 合金获得的组织与缓慢冷却得到的组织有何不同。(沈工大 12)



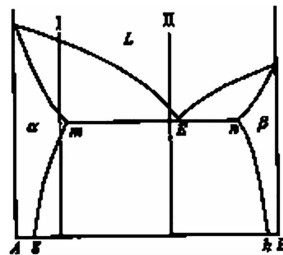


Mg-Ni 系的一个共晶反应(570°C)为: $L(20\text{wt}\% \text{Ni}) \rightleftharpoons \alpha(\text{Mg}) + \text{Mg}_2\text{Ni}(60\text{wt}\% \text{Ni})$, 设 C_1 为亚共晶合金, C_2 为过共晶合金中 α 总量的 2.5 倍, 请计算 C_1 、 C_2 的成分。(沈工大 11)

根据下列已知条件画出一个 AB 二元系相图。已知组元 A 和 B 的熔点分别为 900°C 和 700°C , 含 B 量为 30% 的合金在 500°C 完全凝固后的平衡组织由 80% 的先共晶(或初晶) α 相和 20% 的共晶体组成, 而含 B 量为 55% 的合金在 500°C 完全凝固后的平衡组织由 50% 的 α 相和 50% 的 β 相两相组成; 且含 B 量为 70% 的合金在 500°C 平衡凝固后可得到 100% 的 $\alpha + \beta$ 共晶体。(沈工大 10)

根据如图所示的 A-B 二元相图, 回答下列问题:(沈工大 08)

1. 按组织组成物填注该相图中的各个空白相区。
2. 在平衡凝固和非平衡凝固条件下, 合金 I 的室温组织中均可出现 β 相, 请分别指出平衡凝固和非平衡条件下 β 相的形成途径。
3. 指出在平衡凝固和非平衡条件下, 合金 II 的室温组织有何不同



包晶相变, 平衡

考点 5: 包晶相图制作

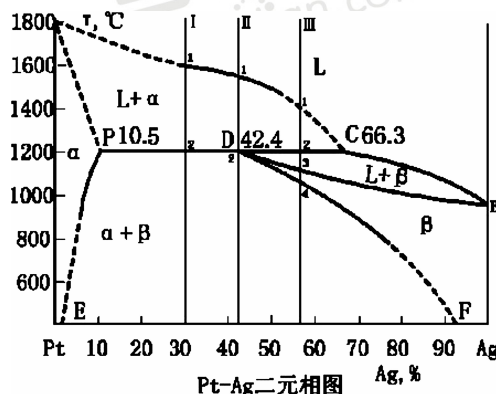
包晶相图: 两个组元在液态无限互溶, 在固态形成有限固溶体并发生包晶转变的相图,

包晶转变: 固相与液相反应形成新固相的恒温转变

5 点: 2 纯组元熔点, 2 固溶度点; 1 包晶液相成分点。

7 线: 2 组结晶始、终线, 2 条固溶线, 1 条包晶平台线。

6 域: 3 个单相区, 3 个两相区。 $L_c + \alpha_p \rightarrow \beta_D$

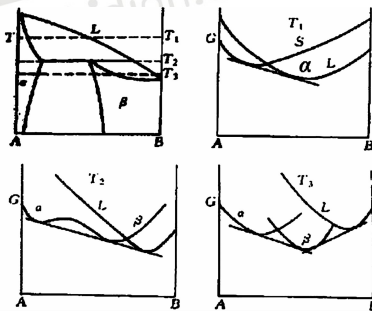




包晶相图的成分-自由能曲线制作方法:

理解:

温度-相组成
温度-相含量
(杠杆法则)



考点 6: 典型包晶合金(亚, 包, 过包晶)的平衡凝固及相组成

冷却曲线表示

(相界线触发, 包晶平台恒温转变)

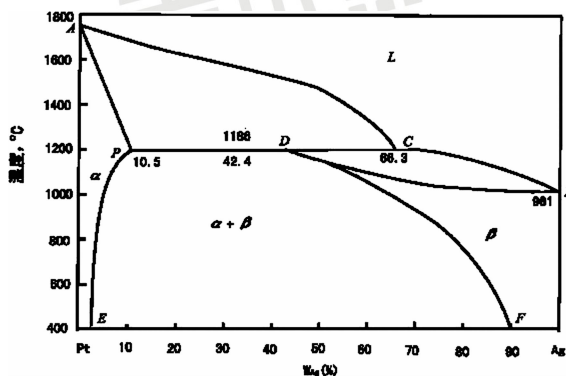
相变、组织示意(图形表示)

初生相(先包晶)组织 - 枝晶形态, 其中二次相 - 弥散点状, 包晶组织 - 原始或球粒形态, 其中二次相 - 弥散点状,

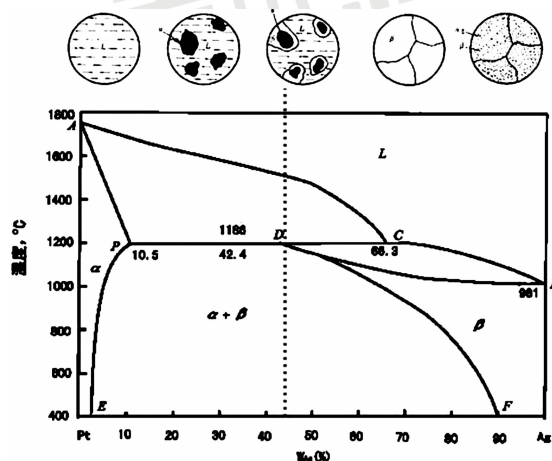
相成分-相含量计算(杠杆法则)

1 包晶产物含量对应于转变液相或固相的有效含量.

1 二次相含量对应于初生相含量修正后的二次相含量



包晶(包晶成分 D)的平衡凝固





亚包晶的平衡凝固

$$\alpha_{T_2} - \alpha_{T_2'} = (65 - 39)\% = 26\%$$

$$L_{T_2} = \frac{30 - 10.5}{66.3 - 10.5} \times 100\% = 35\%$$

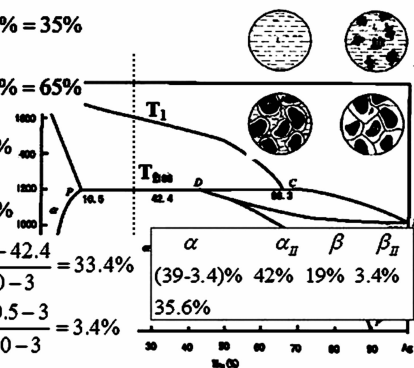
$$\alpha_{T_2} = \frac{66.3 - 30}{66.3 - 10.5} \times 100\% = 65\%$$

$$\alpha_{T_2'} = \frac{T_2 D}{PD} \times 100\% = 39\%$$

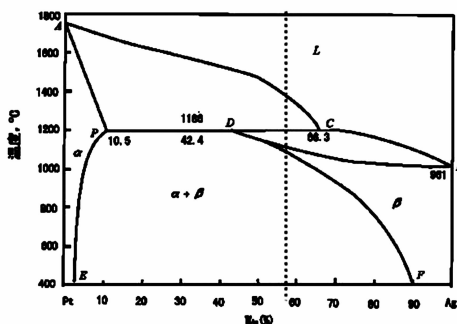
$$\beta_{T_2'} = \frac{PT_2}{PD} \times 100\% = 61\%$$

$$P_{\alpha\beta} = P_{\beta T_2} \times P_{\alpha} = 61\% \times \frac{90 - 42.4}{90 - 3} = 33.4\%$$

$$P_{\beta\beta} = P_{\beta} \times P_{\alpha T_2} = 39\% \times \frac{10.5 - 3}{90 - 3} = 3.4\%$$



过包晶的平衡凝固



考点 7: 包晶相变非平衡凝固特点:

包晶转变的产物 β 相包围着初生相 $\alpha \rightarrow$ 液相和 α 相中原子扩散必须通过 β 相 \rightarrow 包晶转变程度取决于原子在 β 内的扩散速率。

特点:

包晶转变的形成相依附在初晶相上形成;

包晶转变的不完全性。

应用:

- 1) 组织设计: 塑性和韧性的基体及均匀分布的硬质点
- 2) 包晶转变的细化晶粒作用 (铝合金中添加钛, 铜合金中加入铁与镁, 镁合金中加入锆)

真题举例

指出二元系中所发生的包晶转变与合晶转变的主要区别。(沈工大 09)

画出以组织组成物标示的在 $\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{C}$ 相图, 用结晶过程示意图分析 60 钢的平衡结晶过程 (要求在相图上做出成分垂线, 标明室温组织); 用杠杆定律计算室温下 60 钢的相组成物的相对量和组织组成物的相对量; 写出其上的三相平衡反应式和反应关系, 若为非平衡结晶分析其组织特点。(太科大)



09)

依据 Fe-Fe₃C 相图, 写出 Fe-C 二元合金中可能发生的所有三相恒温转变的类型及相应的反应式。(沈工大 07)

相变反应类型:

	恒温转变类型	反应式	图形特征
分解型	共晶转变	$L \rightleftharpoons \alpha + \beta$	
	共析转变	$\gamma \rightleftharpoons \alpha + \beta$	
	偏晶转变	$L_1 \rightleftharpoons L_2 + \alpha$	
	熔晶转变	$\delta \rightleftharpoons L + \gamma$	
合成型	包晶转变	$L + \beta \rightleftharpoons \alpha$	
	包析转变	$\gamma + \beta \rightleftharpoons \alpha$	
	合晶转变	$L_1 + L_2 \rightleftharpoons \alpha$	

相图几何规律

相图的分析原则:

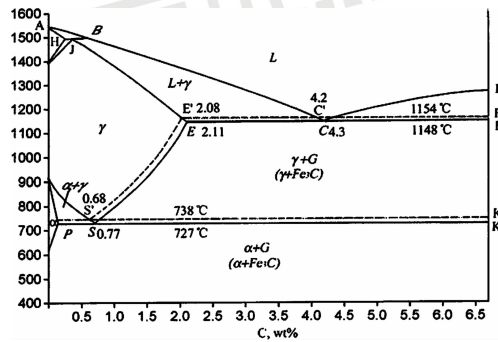
- 1) 以稳定的化合物分割相图;
- 2) 确定各点、线、区的意义;
- 3) 根据相区接触法则, 区别各相区;
- 4) 找出三相共存水平线, 分析恒温转变的类型;
- 5) 根据相界线和杠杆法则计算相含量, 判断结晶过程及其组织变化。

相图原则: 单相区和单相区只能有一个点接触, 相邻相区的相数差 1, 三相区的形状是一条水平线, 单相区边界线的延长线应进入相邻的两相区

Fe-Fe₃C

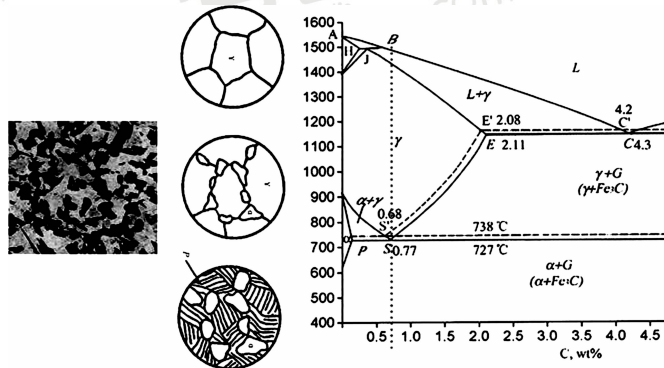
考点 8: Fe-Fe₃C 相图分析

- ① 工业纯铁,
C < 0.0218% ;
- ② 共析钢,
C = 0.77% ;
- ③ 共晶白口铁,
C = 4.30% ;



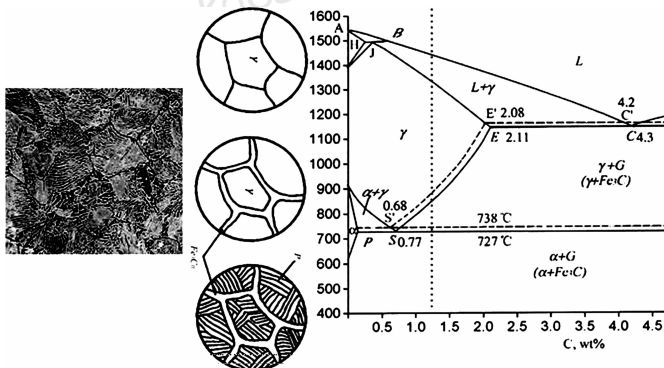
共析钢 ($W_c = 0.77\%$)

珠光体 ($\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$)



亚共析钢 ($W_c < 0.77\%$)

F + 珠光体



共晶白口铁 ($W_c = 4.2\%$)

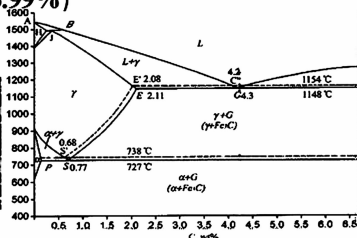
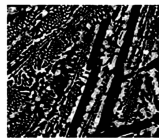
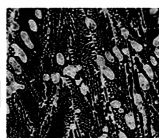
莱氏体 (珠光体+渗碳体), γ 相有二次析出。

亚共晶白口铁 ($W_c = 2.08\% \sim 4.2\%$)

珠光体+莱氏体+二次渗碳体

过共晶白口铁 ($W_c = 4.2\% \sim 6.99\%$)

先共晶渗碳体+莱氏体





真题举例

叙述含 0.65% C 的 Fe - C 合金的平衡凝固过程, 并计算该合金在室温下的相组成物和组织组成物的相对量。(沈工大 07)

依据 Fe - Fe₃C 相图, 写出 Fe - C 二元合金中可能发生的所有三相恒温转变的类型及相应的反应式。(沈工大 07)

画出铁碳合金相组成物相图, 标明图中各特性点的成分与温度, 标出 A₁、A₂、A_c 线并说明该线的意义。(河北工大 12)

平衡状态下含碳量变化时, 钢的组织 and 力学性能(强度、塑性、韧性)如何变化?(河北工大 12)

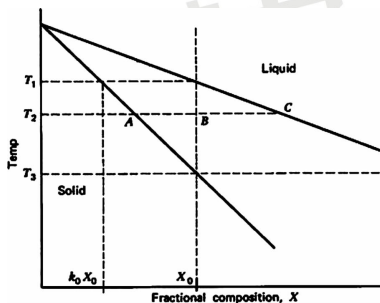
二元合金凝固理论

考点 9: 合金平衡凝固时溶质的分布

近似相图液相线、固相线为直线

$$k_0 = \frac{C_s}{C_L}$$

$$T_L = T_m - mC_L$$



平衡分配系数:

固液界面的液相转变为固相遵从平衡相图, 其固相浓度 C_s 与液相浓度 C_L 之比。

1) 正常凝固溶质分布模型(非平衡): $k_0 = C_s/C_L$ 近似液相充分扩散, 固相无扩散。

$$dM = C_L AdZ$$

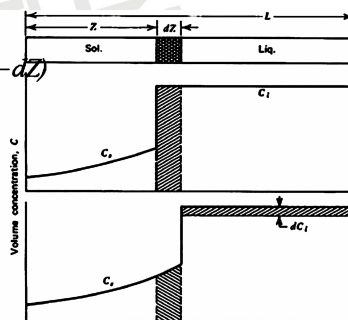
$$dM = C_s AdZ + dC_L A(L - Z - dZ)$$

$$dC_L = \frac{(C_L - C_s)dz}{L - Z} = C_L \frac{(1 - k_0)dz}{L - Z}$$

$$\int_0^z \frac{(1 - k_0)dZ}{L - Z} = \int_{C_0}^{C_L} \frac{dC_L}{C_L}$$

$$C_L = C_0 \left(\frac{L - Z}{L} \right)^{k_0 - 1}$$

$$C_s = K_0 C_0 \left(\frac{L - Z}{L} \right)^{k_0 - 1}$$



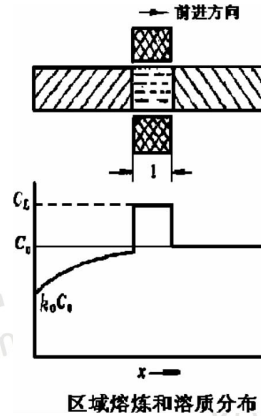
2) 区域熔炼溶质分布模型(非平衡):

正常凝固是把质量浓度为 C_0 的固溶体合金整体熔化后进行定向凝固。

区域熔炼是一种将已制备的金属棒材分

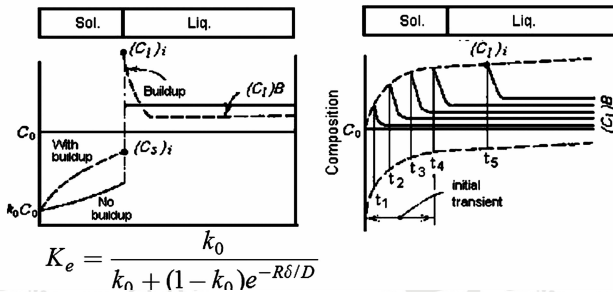
区逐段融化与重新凝固的提纯方法。

$$C_s = C_0 \left[1 - (1 - k_0) e^{-k_0 x / l} \right]$$



3) 有效分配系数 (非平衡) :
液相不充分扩散, 固相无扩散。

$$k_0 = \frac{C_s}{C_L}$$



$$K_e = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) e^{-R\delta/D}}$$

2) 有效分配系数 (非平衡) :

$$K_e = \frac{C_s}{C_{LB}} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) e^{-R\delta/D}}$$

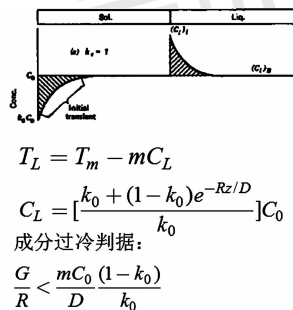
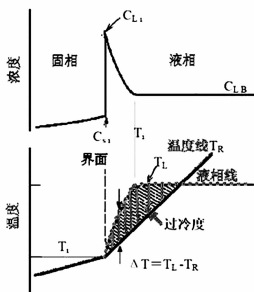
当 R, δ (0.01-0.02m) 很大时,
 $K_e \rightarrow 1$, 表示液相无扩散。

当 R, δ 很小时, $K_e \rightarrow K_0$, 表示
液相充分扩散均匀。

当处于上述两者之间, $k_0 < K_e < 1$

在初始过渡区形成后, k_e 为常数,
属于不充分混合状态。

考点10: 合金成分过冷



成分过冷判据:

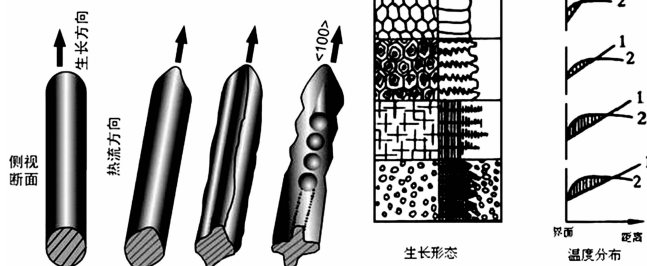
$$\frac{G}{R} < \frac{m C_0 (1 - k_0)}{D k_0}$$

右边是合金性质的参数, 左边是受凝固工艺条件参数



考点 11:

合金成分过冷对结晶形态的影响



合金凝固缺陷

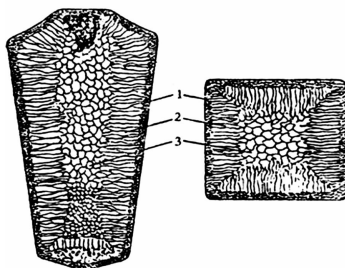
考点 12: 合金凝固组织缺陷

铸锭的缺陷

1. 缩孔 (体积收缩)
2. 气孔 (溶解度)
3. 夹杂物 (化学反应、机械夹带)
4. 偏析

宏观偏析 (正、反、比重)

显微偏析 (胞状、枝晶、晶界)



真题举例:

晶内偏析和比重偏析 (太科大 07)

平衡状态下含碳量变化时, 钢的组织 and 力学性能 (强度、塑性、韧性) 如何变化? (河北工大 12)

固溶体合金非平衡凝固时, 形成微观偏析的原因是_____, 而_____产生宏观偏析。 (河北工大 11)

有效分配系数的定义是液 - 固界面处_____与_____之比。 (河北工大 11)

说明成分过冷的形成及其对固溶体组织形态的影响。 (河北工大 10)

固溶体合金非平衡凝固时, 形成微观偏析的原因是_____, 而_____产生宏观偏析。 (河北工大 11)



工大11)

本章小结(重点和难点):

概念:

二元相图、匀晶、共晶、包晶相图、

公切线原理、杠杆定律、成分过冷、

平衡分配系数、有效分配系数

技能:

热力学平衡条件下,相与组织组成物的相对含量计算、

根据相图判断冷却曲线、凝固过程及其组织特点,

成分过冷对合金结晶形态的影响,

正常凝固成分分布曲线,

非平衡凝固组织特点。

本章小结(主要公式)

成分过冷判据:

$$\frac{G}{R} < \frac{mC_0}{D} \frac{(1-k_0)}{k_0}$$

平衡分配系数

$$k_0 = \frac{C_s}{C_L}$$

有效分配系数

$$K_e = \frac{k_0}{k_0 + (1-k_0)e^{-R\delta/D}}$$

正常凝固溶质分布:

$$C_L = C_0 \left(\frac{L-Z}{L} \right)^{k_0-1}$$

$$C_s = K_0 C_0 \left(\frac{L-Z}{L} \right)^{k_0-1}$$



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。

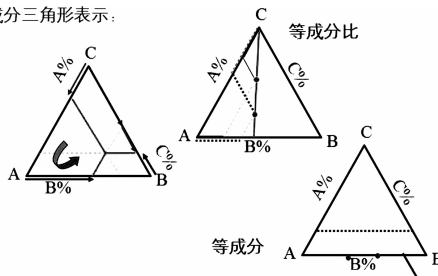
三元系中可以发生四相平衡转变, 恒温转变水平面。

二元系中可以发生 3 相平衡转变, 恒温转变水平线。

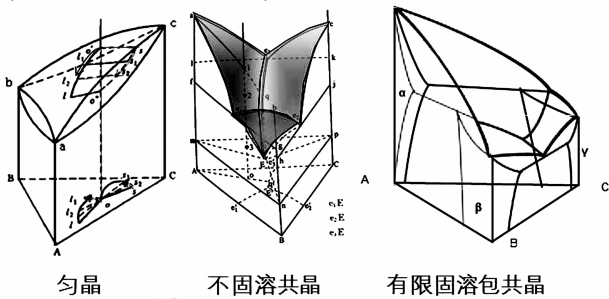
三元系中, 单相区、两相区、三相区均占据空间区域

二元系中, 单相区、两相区均占据平面区域

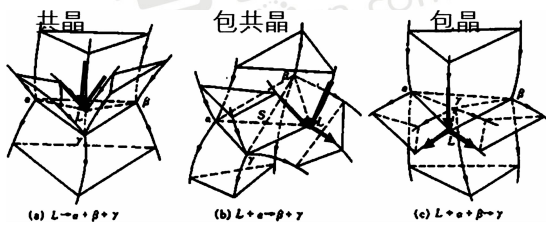
成分三角形表示:



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）：

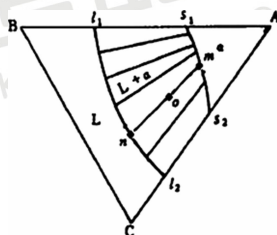
三元相图等温截面图中，处于两相平衡状态时，合金成分点一定位于两相的成分连线内（共线法则），相应相（质量）含量与其成分点到合金成分点的距离乘积相等（杠杆法则）。



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

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

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

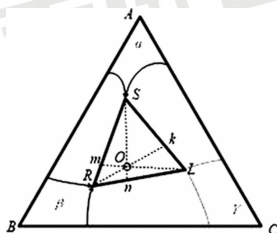


三元相图的等温截面图中,处于三相平衡时,合金成分点应位于三个平衡相的成分点所连成的三角形内,并位于该三角形的重心 O。

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

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

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



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

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

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

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。

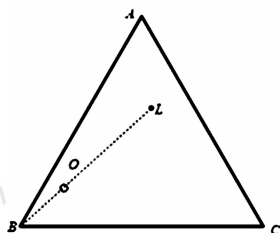
按杠杆法则:

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

$$\text{按} \frac{W_A}{W_B} = 3$$

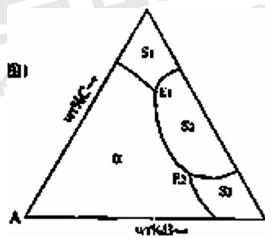
$$\text{含A组元} = \frac{3}{4} \cdot (1 - 0.8) = 0.15$$

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



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)



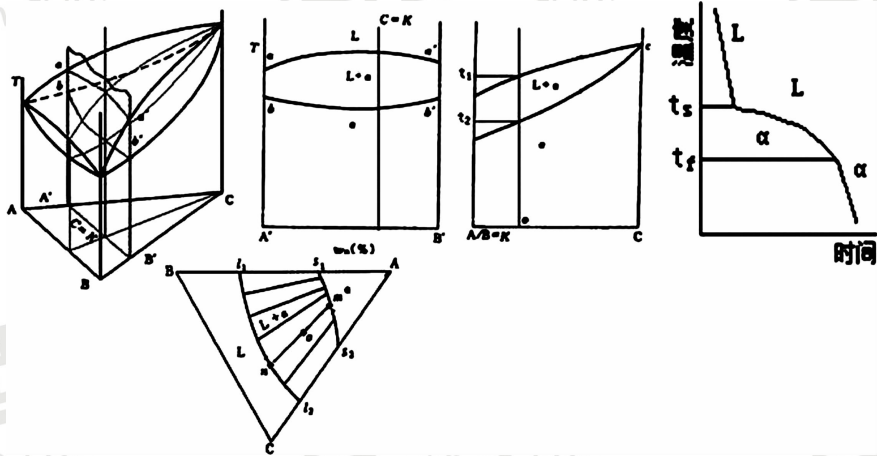
在常压下,三元合金最多只能存在四个平衡相,在降温过程中可能发生三类四相平衡转变。写出对应的反应式并标注其转变类型。画出相图中对应的四相平衡面的形状并标注反应式中各相的位置。(深大 11)

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)

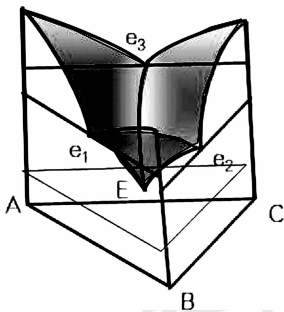
在具有包共晶转变的三元相图中, $\alpha + \beta$ 相区与四相平衡平面是_____接触。A 线 B 面 c 点 D 体(河北工大 12)

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



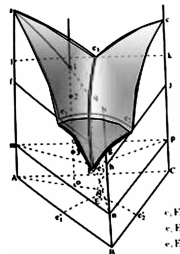
考点 2: 不固溶共晶相图的变温界面和相变过程



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



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。

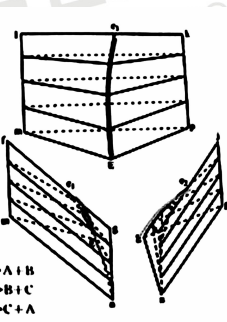
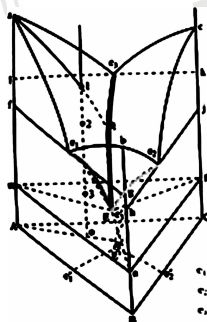
• ae_1Ee_3a 是组元A的液相面;

• be_1Ee_2b 是组元B的液相面;

• ce_2Ee_3c 是组元C的液相面。

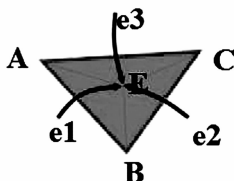
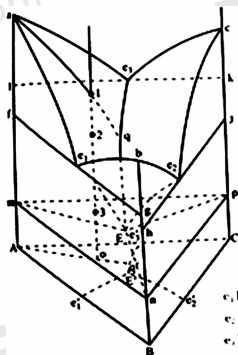
• e_1E , e_2E , e_3E 为三条融沟线。

不固溶共晶相图的空间模型理解



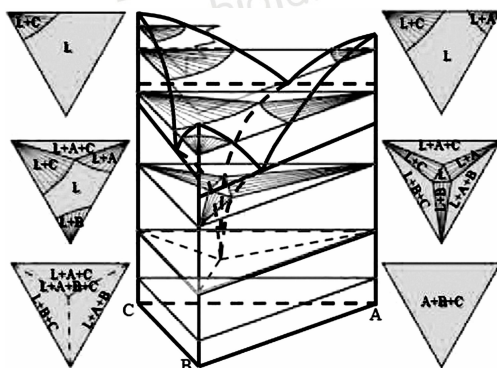
e_1E $L \rightarrow A + B$
 e_2E $L \rightarrow B + C$
 e_3E $L \rightarrow C + A$

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





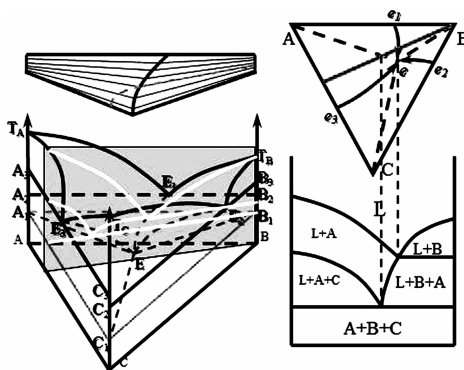
不固溶共晶相图的空间模型理解

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



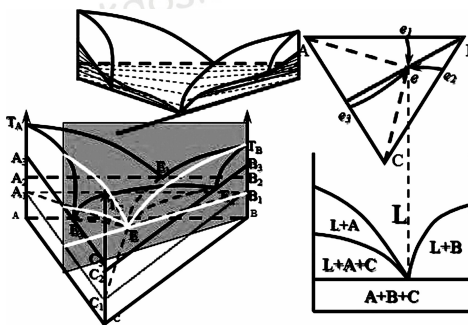
不固溶共晶相图的空间模型理解

2) 等成分比例垂直截面

“靠垫”区域。

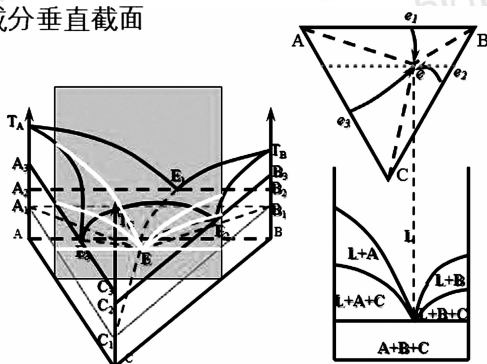
从共晶平台向上、下分析

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

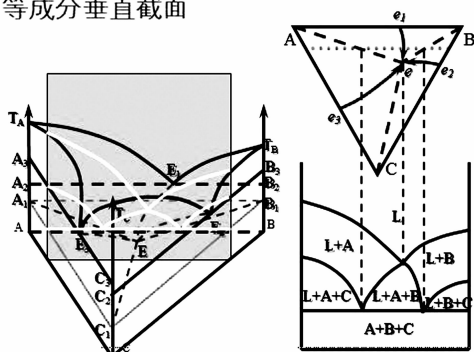
1) 等成分垂直截面





不固溶共晶相图的空间模型理解

2) 等成分垂直截面



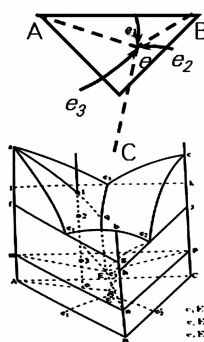
共晶成分相变过程

1) E点合金

$L \rightleftharpoons A+B+C$

相组成: $A + B + C$

组织组成: $(A + B + C)$



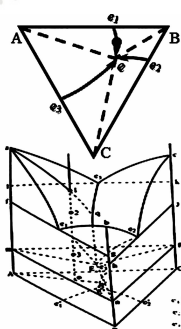
共晶融沟线成分相变过程

$L \rightleftharpoons A+B$

$L \rightleftharpoons A+B+C$

相组成: $A + B + C$

组织组成: $(A+B) + (A+B+C)$



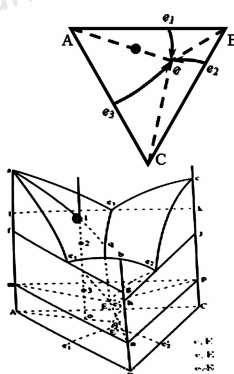
A-e线成分相变过程

$L \rightleftharpoons A$

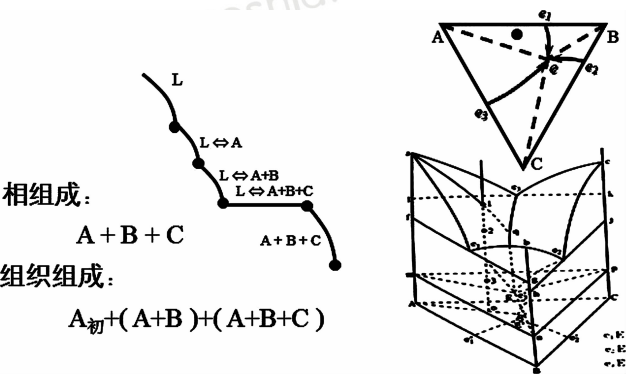
$L \rightleftharpoons A+B+C$

相组成: $A + B + C$

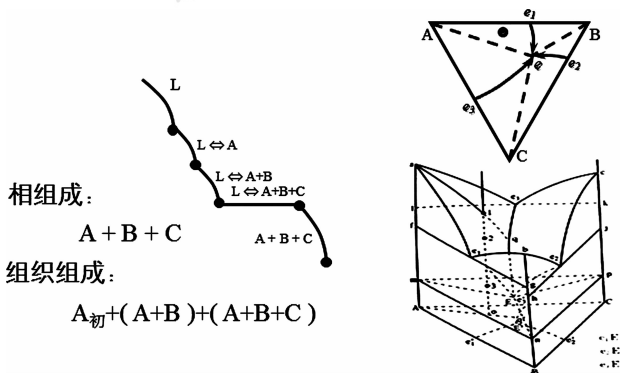
组织组成: $A_{初} + (A+B+C)$



A - e - e1 区域内成分相变过程



A - e - e1 区域内成分相变过程



三元简单共晶相图平衡结晶产物小结

线	相组成	组织组成
e_1-e	$A+B+C$	$(A+B)+(A+B+C)$
e_2-e	$A+B+C$	$(B+C)+(A+B+C)$
e_3-e	$A+B+C$	$(C+A)+(A+B+C)$
$A-e$	$A+B+C$	$A_{初}+(A+B+C)$
$B-e$	$A+B+C$	$B_{初}+(A+B+C)$
$C-e$	$A+B+C$	$C_{初}+(A+B+C)$
e	$A+B+C$	$(A+B+C)$

三元简单共晶相图平衡结晶产物 小结

区	域	相组成	组织组成
1		$A+B+C$	$A_{初}+(A+B)+(A+B+C)$
2		$A+B+C$	$B_{初}+(A+B)+(A+B+C)$
3		$A+B+C$	$B_{初}+(C+B)+(A+B+C)$
4		$A+B+C$	$C_{初}+(C+B)+(A+B+C)$
5		$A+B+C$	$C_{初}+(A+C)+(A+B+C)$
6		$A+B+C$	$A_{初}+(A+C)+(A+B+C)$



考点 3: 不固溶共晶相图的相含量、组织含量计算

$$t_5: w_g = Oq/Aq, w_l = AO/Aq$$

t_5-t_E : 共晶相成分 d-g,
相成分线 q-E

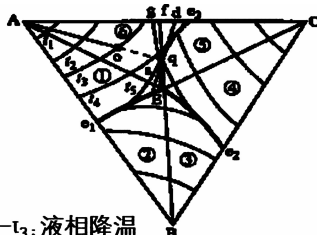
$$t_E: w_{(A+C)} = (Eq/Ef)(AO/Aq)$$

$$w_{(A+B+C)} = (qf/Ef)(AO/Aq)$$

$$w_{A初} = Oq/Aq$$

$$w_{(A+C)} = (Eq/Ef)(AO/Aq)$$

$$w_{(A+B+C)} = (qf/Ef)(AO/Aq)$$



1- t_3 : 液相降温

t_3-t_5 : 开始析出 A, 液相成分沿 AO 线

2- t_5 : 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:

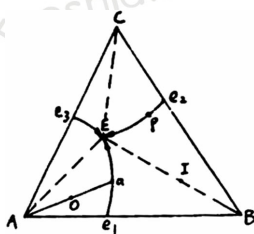
已知 A、B、C 三组元固态完全不互溶, 成分为 80% A、10% B、10% C 的 O 合金在冷却过程中将进行二元共晶反应和三元共晶反应, 在二元共晶反应开始时, 该合金液相成分(a 点) 为 60% A、20% B、20% C, 而液相成分(E 点) 为 50% A、10% B、40% C。

(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)

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

$$P_{a液相} = 1 - P_{(A初)} = 50\%$$

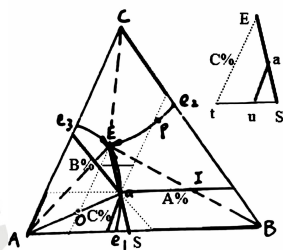
设 Ea 延长线与 AC 交点于 S (x, 100-x, 0)

因为 EaS 共线, $\Delta S_{ua} \propto \Delta S_{te}$, $\frac{au}{Et} = \frac{Su}{St}$

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

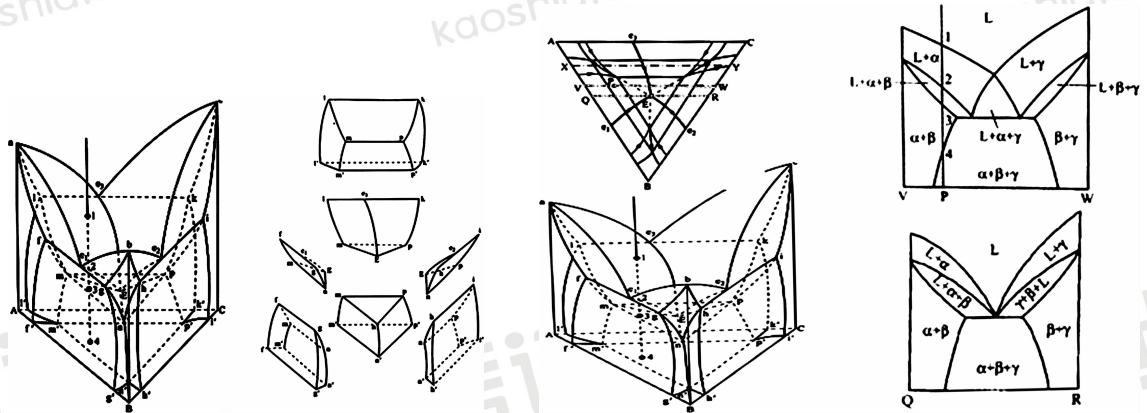
$$P_{(A+B+C)} = P_{a液相} \frac{uS}{tS} = 50\% \frac{30-20}{30-10} = 25\%$$

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

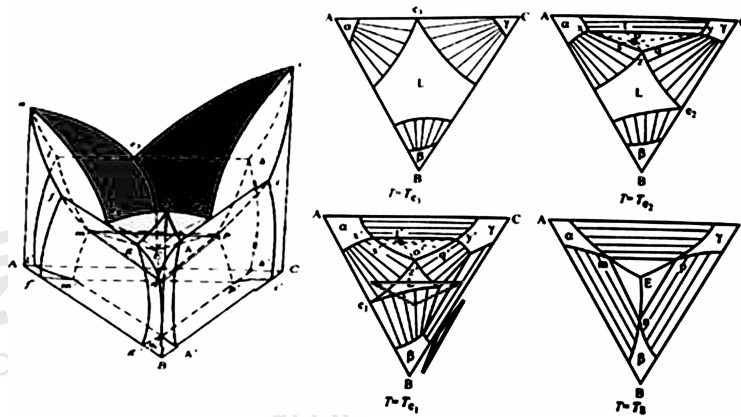




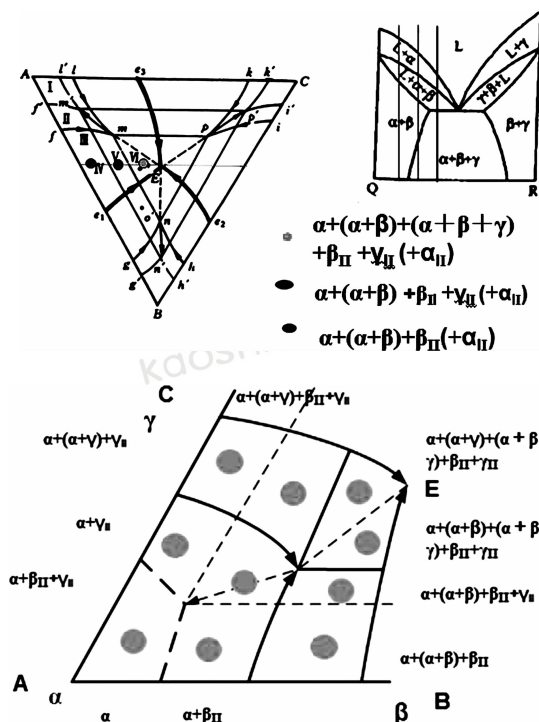
考点4:有限固溶共晶相图的理解



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)

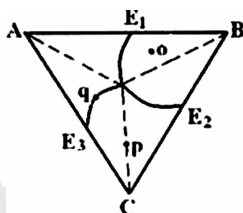


图 1 为简单三元共晶相图的投影图, 分析图中 I, O, P 合金的平衡结晶过程, 写出室温平衡组织。(太科大 07)

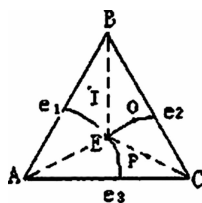


图 1

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。