

第1章 原子结构与键合

1. 原子中一个电子的空间位置和能量可用四个量子数来确定：

(1) 主量子数 n (2) 角量子数 l_i (3) 磁量子数 m_i

(4) 自旋量子数 s_i

(1) 主量子数决定原子的能量以及核的平均距离，表示电子能量的层、

仅限于 $n=1, 2, 3, 4, \dots$ 分别对应 K, L, M, N 层。

(2) 角量子数决定所处的能级，与电子运动所对应的角量子数 $0, 1, 2, \dots, n-1$ 。
如 L 层 $n=2$ ，则有 $l_1=0$ 和 $l_2=1$ 两个能层。

l_i 0 1 2 3 4 ...

能级 s p d f g ...

(3) 磁量子数：每个轨道所能容纳的能级数或轨道数。

每个 l_i 下面磁量子数总和为 $2l_i + 1$ 。

$l_i = 0$ 时，磁量子数为 $2 \times 0 + 1 = 1$ ，为 $-1, 0, 1$ ；
 $l_i = 1$ 时，磁量子数为 $2 \times 1 + 1 = 3$ ，为 $-2, -1, 0, 1, 2$ 。

(4) 反映电子不同的自旋方向，自旋磁矩为 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ ，反映顺时针和逆时针两种自旋方向。用 “↑” 和 “↓” 表示。

2. 核外电子分布的三个原则

(1) 能量最低原理：电子的分布总是尽可能使体系的能量最低。

(2) 泡利不相容原理：在同一个原子里不可能有运动状态完全相同的两个电子。

(3) 洪德规则：在同一亚层中的各个能级中，电子的分布尽可能分占不同的能级，而且自旋方向相同。

当排列分布为全充满、半充满或全空时，是比较稳定的，所以能量最低。

实际上铁原子的电结构为

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$

未填滿的引爆級便能產生危險性行動。

3. 原子间的键合

化学稳定性	金属键	无选择性不可逆性
离子键	离子键	无选择性和可逆性
共价键	共价键	选择性和可逆性

生物物理定律(次价键)：范德瓦尔斯力、诱导力： $R \propto r^{-6}$ 成比例
自相似而惟一性(介于化学键和物理键之间) 电荷力： $1/r^2$ 成反比

小为什么那么厉害啊？」

龜山頭的牙力為最小，故烏龜達元房側生和後和側

除少部分的电云与球形对称外，其他如 J_0 等的电云都有一般的球形或椭球形，而电雨云则为球形或椭球形，其轴线就垂直于闪电传播方向。

为什么高分子往往没有气态、只有液态和固态？
因为一般高分子材料的相对分子质量很大，其总的范德瓦尔斯力甚至超过了化学键的束缚能，故在去除所有的范德瓦尔斯力作用前化学键早已断裂了，所以高分子往往没有气态，只有液态和固态。

4. 高分子结构

次级结构 构型：分子的类型和排列，链状结构成分

原生质体结构：高次结构，纵态结构（不同部位之间有高分子与低分子部分）

卷之三

(1) 二次结构：单个高分子的构象 ①伸直链 ②无规线团 ③折链 ④螺旋环
(2) 拓扑结构：单元的组合，高分子可分为①碳链高分子 ②杂链高分子

③ 元素高分子 ④ 不希望和吸湿剂的结合部分。
⑤ 分子链的几何形态：线型、支化、交联和三维网状分子结构。

(4) 结构单元而无连接方式:

③ 拼接制：头-神经节、尾-生殖管、头-尾连接。如图所示。

④ 立體物：交錯立體物、手性立體物、螺旋立體物、環狀立體物

⑤ 高分子鏈的結構：(要改變樹型必須進行化學反應的鏈端和側鏈)

② 取向构形: 同向结构、间向结构和无规结构。

影响家庭决策的主要因素

①分子结构的影响；②取代基的影响；③交联的影响。

① C—O, C—N, Si—O 带性比 C—C 强；元素价数结构的亲性较少；
双烯长链含双键，亲性较好；但有共轭双键的高分子亲性差。
② 极性基极性越大，亲性越多；极性集团越少，间隔越远，亲性越好。
同一碳原子上连两个不同取代基时，亲性降低；侧基越大，亲性越小。

第二章 固体结构

估价物晶中杂质浓度的公式为 $I_C = \frac{1 - e^{-0.25(x_A - x_B)^2}}{x_A x_B} \times 100\%$

x_A, x_B 分别为 A、B 元素的原子百分比。

杂质含量越大，杂质浓度所占比例越高。

1. 晶胞选取的原则：

- (1) 选取的平行六面体应使点阵的最高对称性；(2) 平行六面体内的棱和角相等的数目应最多；(3) 当平行六面体的棱边夹角在直角时，直角数目应最多；(4) 在满足以上条件的情况下，晶胞应具有最小的体积。

2. 晶体的十四种布拉维点阵：

- | | | |
|-------------|------------------|-----------------------|
| (1) 三斜：简单三斜 | (2) 单斜：简单单斜、底心单斜 | (3) 正交：简单正交、底心正交 |
| (4) 三方：简单三方 | (5) 菱方：简单菱方 | (6) 三方：简单三方、体心三方、面心三方 |

3. 晶向指数 $[uvw]$ ，晶面族 $\langle uvw \rangle$

平面指数 (hkl) ，晶面族 $\{hkl\}$

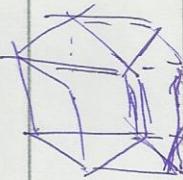
(1) 斜晶系，晶向族 $\langle 100 \rangle$ 表示与某个棱平行方向； $\langle 110 \rangle$ 表示与某条线方向； $\langle 111 \rangle$ 表示体对角线方向。 指数有特征，疏者走向。

(2) 立晶系 $\{hkl\}$ 中的晶向族 (与平行第一个)

- ① hkl 三个数均不相等，且疏者为零，则有 $3! \times 4 = 24$ 组，如 $\{123\}$
 - ② hkl 有两对数字相等，且疏者为零，则有 $\frac{3!}{2!} \times 4 = 12$ 组，如 $\{112\}$
 - ③ hkl 三个数均相等，则有 $\frac{3!}{3!} \times 4 = 4$ 组，如 $\{111\}$
 - ④ hkl 中有一个为 0，去除以 2，则有 $\frac{3!}{2!} \times 4 = 12$ 组，如 $\{120\}$
- 若有三个为 0，则除以 2^2 ，则有 $\frac{3!}{2! \times 2} \times 4 = 3$ 组，即 $\{100\}$

在立晶系中，具有相同指数的晶向和晶面必定是互相垂直的。

宋
宋



卷之三

4. 六方晶系中四轴坐标与三轴坐标转化关系

(hkl) → (h' k' l') R 需加上 $i = -(h+k)$.

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

5. 所谓“相交于某一直线”的易角构成一个易群。

晶带轴 $[uvw]$ 与该晶带的晶面 (hkl) 之间存在以下关系：

① 若已知两个平行晶面 $(h_1 k_1 l_1)$ 和 $(h_2 k_2 l_2)$ ，则其晶带轴的晶带向量参数

$$[uvw] \text{ 可由下式获得}$$

$$u:v:w = \begin{vmatrix} k_1 & u \\ k_2 & v \\ k_3 & w \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} l_1 & h_1 \\ l_2 & h_2 \\ l_3 & h_3 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} h_1 & k_1 \\ h_2 & k_2 \\ h_3 & k_3 \end{vmatrix} \propto \begin{bmatrix} uvw \\ h_1 k_1 l_1 \\ h_2 k_2 l_2 \\ h_3 k_3 l_3 \end{bmatrix}$$

17

②若知二晶向 $[u, v, w]$ 和 $[u_2, v_2, w_2]$, 则由晶向决定的晶面指数 (hkl) 为 $h:k:l = \begin{vmatrix} u & w \\ v & u_1 \\ w & u_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} w_1 & u_1 \\ u_2 & u_3 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} u_1 & v_1 \\ u_2 & v_2 \end{vmatrix}$ 或 $\begin{bmatrix} h & k & l \\ u_1 & v_1 & w_1 \\ u_2 & v_2 & w_2 \end{bmatrix}$

⑤若三个晶轴 $[u_1, v_1, w_1]$, $[u_2, v_2, w_2]$ 和 $[u_3, v_3, w_3]$ 满足
 $\begin{bmatrix} u_1 & v_1 & w_1 \\ u_2 & v_2 & w_2 \\ u_3 & v_3 & w_3 \end{bmatrix} = 0$, 则三个晶轴在同一晶面上。

④若三个晶面满足 $(h_1, k_1, l_1), (h_2, k_2, l_2)$ 及 (h_3, k_3, l_3)

若 $\begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{vmatrix} = 0$ ，则此三个平面同属一个晶带

佛心造 h+k+l=3
面造 h.k.l 不生不滅

$$① \text{ 正弦規率 } d_{hkl} = \frac{1.0}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}$$

卷之三

$$\text{②} \text{ 立方體系 } (a=b=c). \quad d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$$

①体心立方：当 $h+k+l=奇数时$ ；②面心立方：当 h, k, l 不全为奇数或不全为偶数时；③密排六方： $h+k=3n$ ($n=1, 2, \dots$)，(为奇数时，均有附加面)。以上情况下实际的晶面间距须修正。

7. 对称性元素

回转对称轴 (n)
1, 2, 3, 4, 6
宏观 对称轴 (m)

回转双梁轴 $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$

回转对称轴 $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{5}$ 稳定
微观 { 滑移面 $a b c n d$ $\xrightarrow{(K)} \xrightarrow{(E)} \xrightarrow{(P)} \xrightarrow{(T)}$ $\xrightarrow{(G)(L)}$ $\xrightarrow{(G)(L)}$

螺旋轴 $2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3; 6_1, 6_3, 6_2, 6_4, 6_3$

\rightarrow 平移 a_1, b_1, c_1 时, 写作 a, b 或 c . |

滑移 c_3

沿面对角线平移 $\frac{1}{4}$, 写作 d

T : i $\bar{z} : m$ $\bar{3} : 3+i$ $\bar{4} : 3+m$

No.
Date

free Al: Al, Cu, Ni, γ -Fe, β -Co, Au, Ag, Pb, Pt
baA2: Cr, V, Mo, α -Fe, β -Ti, Nb, W, β -Zr, G, Ta
hup A3: Be, Mg, Zn, Cd, α -Ti, α -Zr, Ru, Re, Os

8. 经纬仪赤道线读数；纬度沿基圆计算。
使用乌尔夫网时应使两个极点位于乌尔夫网经线或赤道上，才能正确角度量船位(或航向)之间的夹角。

位于同一经线上的晶带(指带)，属于同一晶带。应用多尔夫网在赤道上向右量出 90° 可求得其晶带轴。

9. 某晶面 (hkl) 能产生衍射的重要条件是该晶面相对入射束的方位和晶面间距 d_{hkl} 应满足布拉格方程： $\lambda = 2d \sin\theta$ 。晶体和阵中的任一组晶面 (hkl) 在倒易点阵中，可用一个相位的倒易阵点 $[hkl]^*$ 表示，从倒易点阵的原点到该倒易点阵的矢量称为倒易量 G_{hkl} 。倒易矢量 G_{hkl} 的方向即为晶面 (hkl) 的法线方向，则模等于晶面间距 d_{hkl} 的倒数。

$$\vec{G}_{\text{RPE}} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^*$$

$$\vec{d}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} = \frac{1}{V_0} (\vec{b} \times \vec{c})$$

$$\vec{b}^* = \frac{\vec{C} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} = \frac{1}{V_0} (\vec{c} \times \vec{a})$$

$$\vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} = \frac{1}{V_0} (\vec{a} \times \vec{b})$$

致密度是指油井结构中原子体积占总体积的百分数。

Al: Al. Cu. Ni. γ -Fe. β -Co, Au. Ag. Rh. Re
 Ba α_2 : Cr, V. Mo. α -Fe. β -Ti, Nb. W. β -Zr. G. Ta^{NO.}
 Fe β : Be. Mg. Zn. Cd. α -Ti. α -Co. α -Zr. Ru. Re. Os

10. 金属晶体的结合键是金属键，而金属晶体的键结合键为共价键，由于共价键具有方向性，从而使其具有较复杂的晶体结构。

11)面心立方结构 A₁ (ABCABC--)

$$R = \frac{5}{4}a.$$

四輪体・四輪 8 CN=12 級別後 20.14

阶段 11-4
阶段 11-5

(2) 体心立方结构 A₂ 密排面{110} 密排方向{111}

$$K = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2} \right] \frac{3}{2} + \frac{1}{2} / 11 = 6 \quad N = 12 \quad K = 6, N = 12$$

體面帳 6.

11、合金组元之间的相互作用及其所形成的金相的性质主要是由它们各自的电负性、原子尺寸和电子密度三个因素控制的。
{ 同相 }
根据溶质原子在溶剂晶格中所处的位置
固溶体 { ① 间隙固溶体
② 间隙化合物
③ 金属间化合物
不同。

新印制的国债（凭证型国债）

角子半径 $\Delta r < 15\%$ 时有利机械溶解及较大固溶体。

化学亲和性 (吸附性) 物质相近的元素才能具有大的溶解度。
原因为 溶质浓度而影响实质上是“电波度”所决定的。

金属晶体在液相中固溶，影响金属的性能、合金相结构和扩散。相界

No. _____
Date _____

同素异构转变对于金属能多通过热处理改变它的性能
具有重要意义。

γ-Fe的固溶体是有限固溶体，而且溶解度很小。
γ-Fe的固溶体是有限固溶体，而且溶解度很小。

$$\alpha_A = \frac{A(1-\epsilon)-\beta_B}{100}$$

A, B 分别为溶剂和溶质原子。工为溶质原子数分数

一个金属溶剂，晶体结构为 fcc，极限扩散度为 1.36；

bcc 时为 1.48； hcp 时为 1.75。

此外，固溶度还与温度有关，大多数情况下，温度升高，固溶度升高；而对少数合金中间相的复杂合金，情况则相反。

12. 固溶体中溶质原子以何种方式分布主要取决于同类原子间的结合能

如果 $E_{AA} \approx E_{BB} \approx E_{AB}$ ，则溶质原子倾向于均匀分布 $\rightarrow \epsilon_i = 0$

如果 $(E_{AA} + E_{BB})/2 < E_{AB}$ ，则溶质原子呈偏聚状态， $\rightarrow \epsilon_i > 0$ $\epsilon_i < 0$
 $(E_{AA} + E_{BB})/2 > E_{AB}$ ，则溶质原子呈弥散有序或完全无序排列。

以杂质 B 原子为中心，同心球面上分布 A 原子。

若在一定球面上共布 Ci 个原子，其中 A 原子的平均数目为 n_i 个，若已知该合金成分为 A 和 B 两元素，则此球上 A 原子数目应为

$$M_A C_i / M_B C_i \text{ 或 } \epsilon_i = 1 - \frac{n_i}{M_A C_i}$$

$\epsilon_i = 0$ 时即 $n_i = M_A C_i$ ，固溶体为完全无序分布；

$\epsilon_i < 0$ 时即 $n_i > M_A C_i$ ，固溶体处于偏聚状态；

$\epsilon_i > 0$ 时即 $n_i < M_A C_i$ ，固溶体处于偏聚状态。

固溶体性质：①点阵常数改变（固溶体影响大于置换固溶体）
②产生固溶强化（溶质原子的溶入使固溶体强度和硬度升高）；
③物理和化学性能变化（电阻率升高，同时降低膨胀系数）。

13. 固溶体性质：①点阵常数改变（固溶体影响大于置换固溶体）

②产生固溶强化（溶质原子的溶入使固溶体强度和硬度升高）；

③物理和化学性能变化（电阻率升高，同时降低膨胀系数）。

14. ①中间相不仅成为某些基体的固溶体，而是形成晶体结构为 A-B 组元

均不同的新相。中间相可以是化合物，也可以是以化合物为基的固溶体。大多数中间相中，原子间的结合方式属于金属键与其他典型类型（离子键、共价键和分子键）相混合的一种结合方式。

它们均具有金属性，表达组成和化学成分并不适合化合物规律。

②中间相分类：①正常价化合物 ②电子化合物 ③与原子尺寸因素有关的化合物。

④极性化合物（解固溶体）。一些金属与电负性较强的 N、O、F、Cl、一些

①极性化合物如 Ni_3Al 与 Fe_3Al 形成的化合物。

②电负性越小，化合物越稳定，越趋于金属键结合。

电负性越大，化合物越不稳定，越趋于金属键结合。

电负性是决定晶体结构的主要因素。电负性化合物虽然可用作化合物

表示，但不能用化合物规律，其成分在一定范围内变化，可视其为以化合物为基础的固溶体，其电负性也在一定范围内变化。

电负性化合物中阳离子间结合力以金属键为主，有明显金属特性。

③两种阳离子半径相差很大时形成间隙相、间隙化合物。

中等亲合力阳离子形成拓扑密堆积相。

a. 非金属与金属 M $r_M / r_n < 0.59$ 形成间隙相 $\rightarrow \text{M}_n^{+} \text{N}_m^{-}$ 八面体隙

过渡族金属氢化物和氮化物均为间隙相。
过过渡金属和碳化物均为间隙化合物。

b. $r_M / r_n > 0.59$ 形成间隙化合物。

间隙固溶体中阳离子间结合力为共价键和金属键，具有高熔点和高硬度。

间隙化合物由阳离子间结合力为共价键和金属键，熔点和硬度均较高（但不如间隙相），是钢中的主要强化相。

② $\frac{r_n}{r_m} > 1$ 三相，hcp； $\frac{r_n}{r_m} < 1$ 二相，金属相； $\frac{r_n}{r_m} = \frac{1}{4}$ 一相，bcc；

No.
Date

Fe_2O_3 中 Fe 被 Mn, Cr, Mo, Ni, V 等金属原子所置换形成合金渗进体。

组织：间隙相 → 间隙化合物

Ti⁴⁺ 相

C. 千石坏度堆相是由两种大小不同的金属原子所构成的类同相。
特征：①由 CN 为 12, 14, 15, 16 的四面体堆集而成（每个面上
为三角形）；②呈层状结构（空间利用率很高，只有四面体的隙隙堆集
隙子密排层系由三角形、正方形或六角形组合起来的网格结构。
拓扑密堆相的种类：I. 拉布斯相；II. 相；III. 相；IV. Cr_3Si 相；V. R 相；VI. P 相。

I. I 型合成式为 AB_2 , 形成条件 ① 两对 R 对固溶, $R_1/R_2: 1.05 \sim 1.68$
② 电子浓度：一定的结构类型对应着一定的电子浓度。

拉布斯相是镍合金中最重要的强化相。（但易会降低塑性，强度则
不及相，其化学成分在一定范围内变化，以铬物为基的固溶体，
或 Al_2Ru ，其化学成分在一范围内变化，以铬物为基的固溶体，
且相具有复杂四方结构， $\text{CN} = 0.52$ 每个晶胞 30 个原子
且相常遇下产生脆化，它的存在通常对合金性能有害。

④ 有序化而基稳定性：尖端 B₂ 之固溶相远大于同类质点的固溶作用
有序化程度（长程有序度参数 S）。

$$S = \frac{P - X_H}{1 - X_H} \quad (\text{完全有序} \rightarrow \text{完全无序})$$

广为 A 电子运动位置上（镁合金时）出现 A 原子的有序
性也 A 电子在合金中原子数增加。

$P = 1$ 时, $S = 1$ $P = \infty$ 时, $S = 0$

温度过高，会使加快或消除部分离域键成分子时，均不利
于得到完全有序结构。

① 金属间化合物
导电性好、绝缘电学性质、磁性材料、耐蚀性。

如 MgAl_2O_4 , $4.6 \cdot 4$ 面心立方堆积
 Mg_2Si 和 Mg_2Al ，超强弹性和耐腐蚀性、热电发散性、抗腐蚀吸湿性。

15. 陶瓷材料属于无机非金属材料，是由金属与非金属元素通过离子键或共价键和共价键的形式结合起来的。陶瓷的晶体结构大多属于离晶体，而晶格中近距的排斥作用归因于泡利原理引起的压力。

16. R^+/R^- 正面面网密 CN 负面面网密面网形状
(0, 0.155) 2 D 项合大

[0.155, 0.225)

3

三角形

[0.225, 0.44)

4

四面体

[0.44, 0.732)

6

八面体

[0.732, 1)

8

立方体

1

12

密七维。

17.

Cr_3C

8

1

偏小分布

正六面体

NaCl

6

4

面心立方密堆

正六面体

(NaF)
(纤)

3

4

面心立方密堆

正六面体

CaF_2 (萤石)

4

8

面心立方密堆

正六面体

TiO_2 (金红石)

4

8

面心立方密堆

正六面体

$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$

2

3

面心立方密堆

正六面体

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

8

4

面心立方密堆

正六面体

$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_9$

6

6

面心立方密堆

正六面体

$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_9$

4

6

面心立方密堆

正六面体

A₁ # 1/2 八面体空隙

18. 不完全盐分类：环状、链状、三维网状、层状和层带状。

① 环带状 $[SiO_4]^{4-}$ 四面体以孤立状态存在。

例：镁橄榄石、锆英石。

② 维群状 $[Si_2O_7]^{6-}$ $[Si_3O_9]^{6-}$ $[Si_4O_{12}]^{8-}$ $[Si_6O_{18}]^{12-}$

例：绿柱石、堇青石。

③ 层带状硅酸盐 $[SiO_3]^{2n-}$

a. 陶滑石、硬滑石、透辉石、锂辉石、钠长石。

b. 泥灰岩、斜方角闪石、磁铁矿、莫来石、石榴子石。

单连状结构中由于 Si-O 键比 N-O 键强，因此单连状硅酸盐矿物很容易沿键间结合键破裂成纤维。

④ 层状 $[Si_4O_{10}]^{4-}$ 双层结构、三层结构。

例：高岭土、滑石、叶蜡石、蒙脱石。

· 层状硅酸盐中，层内 Si-O 键和 M-O 键要比层与层之间结合键强得多，因此结构易从层间剥离，形成片状解理。

⑤ 块状 SiO_2

例：石英、长石、霞石、沸石。

Q: 为什么价键体中的键比金属型晶体的键强？

A: 由于共价键的本性相邻原子通过共价键结合形成开壳的电子共享层结构，因此共价键体的共同特点是键合强度以 S-N 为原则。N 价键的价键数，这就是说结构中每个原子都有 8-N 个最近邻的原子。这一点就使得共价键体具有键合性。另外共价晶体中各键合键之间都有确定的定位，即共价键有确定的方向性，这也导致共价键体中原子的键合数要比金属型和离子型晶体的小。

19. 聚合物的形态主要有单晶、片晶、玻璃、树枝状晶、液晶、纤维状晶和带晶等。

(1) 单分子单晶：浓度在 0.01% 以下的极稀溶液中缓慢结晶。

(2) 高分子球晶：是高分子多晶体的一种特殊形式，从浓溶液或熔体冷却结晶时获得。

球晶光学特征：偏光显微镜下可看到黑十字消光现象。

球晶生长：多层片晶 → 扇形状形成 → 球状晶体。

(3) 高分子树枝状晶：温度较低或溶液浓度较大，或相对分子质量过大而分子扩散成为结晶生长的控制因素。

树枝状晶：高分子溶液也常常出现。

搅拌越快，结晶颗粒越大，结晶中伸直链群体比例越大，晶休熔点也越高；高浓度、搅拌剂、附壁性。

(4) 高分子带晶：高温高压下结晶。

伸直链群体：高温高压下结晶。

伸直链群体是高分子热力学上最稳定的一种聚集态结构。

20. 聚合物的形态主要有单晶、片晶、玻璃、树枝状晶、液晶、纤维状晶和带晶等。

Q: 为什么聚合物不能形成液晶？

A: 聚合物晶体中，绝大部分键的方向和垂直于大分子链的方向原先是不同的，使得聚合物不能形成液晶。

22. 非晶态物质 / 玻璃 / 其他非晶态

有无玻璃化转变

第3章 晶体缺陷

1. 固体缺陷的分类

点缺陷 (离堆积点)：空位、间隙原子、杂质或溶质原子等
 线缺陷 (一维缺陷)：位错
 面缺陷 (二维缺陷)：晶界、相界、螺旋界和堆垛层错。

2. 点缺陷：

离堆积缺陷：正常晶格堆积点上的原子运动到晶格表面或内部的正常堆积点位置，而使晶体内部留下空位。
 位错缺陷：正常晶格某点上原子插入到晶格的间隙位置，而使晶体变形。

卷曲的链状和间隙原子。

简单缺陷：间隙、空位。形成能E：间隙原子浓度。平衡浓度：间隙原子浓度

在晶体中出现 Frankel 缺陷时，形成能会增加。
 某些由于受限制而退出，所带电荷束缚变成共价键进入到最近的空位上，在它原来位置上留下空位 (EVR)，这种游离的缺陷称为色心 Vac.

后退出到正离子空位上的游离缺陷称为色心 Vac.

$$\text{浓度平衡} \quad C = \frac{N}{V} = A \exp\left(-\frac{E_{\text{av}}}{kT}\right) = \exp(\Delta S_f) \exp\left(-\frac{E_{\text{av}}}{kT}\right)$$

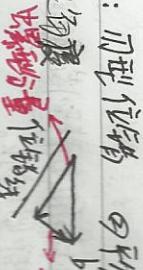
点缺陷使得金属的屈服增加，体积膨胀，密度减小，提高了晶体的导电性改善。另外，过饱和点缺陷，如淬火空位，螺旋缺陷，还可以提高金属的屈服强度。

3. 位错 ① 正交型位错“L”，刃型位错“T”，② 刃型位错线不一定直线，但与滑移方向和滑移量垂直；③ 刀形位错滑移面只须有一个（给位错线）；④ 滑移面上方点阵受到压缩力“上”，下方点阵受到拉伸力“下”。

4. 螺型位错：①无螺距半周子面；②分为右旋和左旋；③螺型位错线与滑移矢量平行，一定是有级；④位错线的移动方向与晶体滑移方向互相垂直；

- ⑤纯螺型位错滑移面不唯一，通常在滑移面上进行；⑥在垂直于位错线的平面上，看不到原子间位移和嵌入位。

5. 混合位错：判断位错线（切线）与伯氏矢量的关系

- ①垂直：刃型位错
- ②平行：螺型位错
- ③成一定角度

螺型位错量位错线 → 刃型位错量

b. 伯氏矢量测定：①指出纸面方向为位错线正方向（刃型位错“ \perp ”）

右手法则：以右手拇指、食指和中指构成直角坐标系，以食指指向位错线方向，中指指向伯氏矢量方向，则拇指的指向为多余半原子面的运动。

c. 中性位错：②螺型位错中，螺型位错的伯氏矢量与位错线平行。

若 $b \rightarrow b_1 + b_2$ 与 b_1 正向平行，则为右螺旋位错；

$b \rightarrow b_1 - b_2$ 反向平行，则为左螺旋位错。

7. 同一晶体中，伯氏矢量越大，表明该位错导致晶阵畸变越严重，它所能量也越高。能量较高的位错通常分解为两个或多个能量较低的位错：
 $b \rightarrow b_1 + b_2$ ，并满足 $|b_1|^2 + |b_2|^2 = |b|$ ，以降低系统的自由能下降。

晶体宏观的塑性变形是通过位错运动来实现的。晶体力学性能如强度、塑性和断裂等均与位错的运动有关。

位错的运动方式：滑移和攀移。

8. 螺型位错可能会发生交滑移和双交滑移。

爬行位错除可以在滑移面上滑移外，还可以在垂直于滑移面的面上运动，即发生攀移。

而纯位错的攀移本质上就是构成刃型位错的多余半原子面的扩大或缩小。因此，它可随物质迁移来实现。一般应使运动引起攀移，以防原子弹质而攀移的攀移需耗进大量的能量，称为“非弹性运动”。位错攀移需消耗热激活能，故攀移所耗的能量更大。晶体中包泡和点缺陷的存在有利于攀移运动的进行。

~~可以高温淬火、冷变形加工和高能粒子辐照。~~
~~高温淬火、冷变形加工、高能粒子辐照。~~

9. 刃型位错 $\left\{ \begin{array}{l} \text{割阶部分：刃型} \\ \text{扭阶部分：螺型} \end{array} \right.$ 螺型位错 $\left\{ \begin{array}{l} \text{割阶部分：刃型} \\ \text{扭阶部分：螺型} \end{array} \right.$
螺型位错与割阶部分的形成能和滑移速度有关。

①两个伯氏垂直的刃型位错交割 \rightarrow 割阶（刃型位错）

②两个伯氏平行的刃型位错交割 \rightarrow 扭折（螺型位错）

③两个伯氏垂直刃型及螺型交割 \rightarrow 刃型半割阶，螺型产生扭阶

④两个伯氏垂直的螺型位错交割 \rightarrow 产生割阶（即螺型位错的滑移）

扭折与原位错线在同一滑移面上，可随原位错线一道运动，而不产生

阻力，而且扭折在颈缩处作用下易消失。
但当位错与原位错线不在同一滑移面上，故除非弹性产生攀移，否则螺型位错不能跟随着原位错线一道运动，成为位错运动的障碍，通常称此为割阶所阻碍。

11. 位错应力场假设：①晶体是完全弹性体，服从胡克定律；②把晶体看成是各向同性的；③近似认为晶体内部由连续质点组成，晶体中没有空隙。模型不适用于位错中心，对位错中心区以外的区域适用。

12. 位累换位错应力场特点：（只有一个切应力）

- (1) 只有切应力分量，正应力分量为零，即该位错不会引起晶体的膨胀和收缩。
- (2) 位累型位错的应力场是轴对称的；即与位错等距离的各处，其切应力值相等，并随着与位错距离的增大，应力值减小。

13. 切型位错应力场特点：

- (1) 同时存在正应力分量和切应力分量，且各应力分量的大小与 G 和 b 成正比，与 r 成反比，即随着位错距离的增大，应力的绝对值减小。

(2) 各应力分量都是 x 轴的函数，而与无关。即表明在平行于位错线直线上，任一点的应力也相同。

(3) 位错应力场的对称性对多余的半平面 ($y-z$ 面)，即对称于 y 轴。

(4) $y=0$ 时 $\sigma_{xx}=\sigma_{yy}=0$ ，说明在滑移面上，没有正应力，只有切应力，而且切应力 τ_{xy} 达到极大值。

而且 $y>0$ 时， $\sigma_{xx}<0$ ；而 $y<0$ 时 $\sigma_{xx}>0$ ，说明正切型位错的位错滑移面上侧为压应力，滑移面下侧为张应力。

(5) 在应力场任意位置处， $|\sigma_{xx}|>|\sigma_{yy}|$

(6) $x=y$ 时， σ_{yy}, τ_{xy} 为 0，应力在直角坐标系的两条对角线上，只有 σ_{xx} ，而且在两条对角线的两侧， $\tau_{xy} (y_x)$ 及 σ_{yy} 的符号相反。

14. 位错的能量分为两部分：①位错中心畸变能(E_c)约占总能量的 $1/10$ ；②位错运动弹性的弹性潜能。

(1) 单位长度螺型位错的应变能 $E_c^e = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0}$

(2) 混合位错的应变能 $E_c^m = \frac{Gb^2}{4\pi K} \ln \frac{R}{r_0}$

其中 $K = \frac{1-\nu}{1+2\nu}$, $K \approx 1/0.75$. R 为位错与位错线夹角。
 在壁上，可将单位长度位错总应变能简化为 $E = \alpha G b^2$
 α 为与几何因素有关的系数，其值约为 $0.5 \sim 1$ 。

15. 位错能量能的几个结论：

- (1) 位错能量包括两部分： E_c 和 E_e ，位错中心区能量较小，常忽略；而位错的弹性应变能在 $\alpha / \ln R$ ，随 R 缓慢增加，所以具有长程应力。
- (2) 位错应变能与 b^2 成正比。因此从能量观点看，晶体中具有最小 b 的位错应该是最稳定的，而 b 大的位错可能分解为小的位错，以降低系统能量。由此也可理解
 弱键滑移方向总是沿着原子的密排方向的。
- (3) $E_c^e / E_c^m = 1/2$ ，常闭金属材料的约为 $1/3$ ，故螺型位错的弹性应变能约为刃型位错的 $1/3$ 。
- (4) 位错的能量随位错形状及位错能量而变，故其与位错形状有关。由于两点间直线最近，故直线位错多能小于弯曲位错的，即更稳定。因此位错能量要直和缩短其长度起作用。
- (5) 位错处在晶体中的能，虽然除能外还有其他能，但个有限，可忽略。因此，位错的布在晶体中占有高能的不稳定状态，可以使位错在热力学上不稳定而易于解吸。

16. 位错的线张力 T 可近似表示为 $T = kGb^2$ k 约为 0.5~1.0。
一条两端固定的位错在切应力作用下将呈弯曲状态。

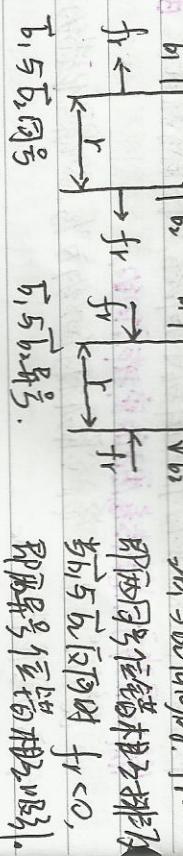
17. 作用在位错上的 F :

(1) 滑移力 $F_d = T b$ 是作用在单位长度位错上的力。其方向总是与位错线垂直并指向滑移面的未滑移部分。 F_d 方向可以与 \vec{b} 方向不同。由于一根位错具有唯一的 \vec{b} ，故只要作用在晶体上的切应力是均匀的那么各段位错所受的力的大小完全相同。

(2) 摆移力 $F_y = \sigma b$ 作用在单位长度位错线上的攀移力 F_y 的方向和位错线攀移方向一致，也垂直于位错线。 σ 是作用在多余晶面的正应力，它的方向与 \vec{b} 平行。设 σ 为拉应力时 \vec{b} 为压缩时 \vec{b} 上的正应力，它的方向与 \vec{b} 平行。设 σ 为拉应力时 \vec{b} 向下，为压缩时 \vec{b} 向上。

18. 和平行螺型位错的交互作用: $f_r = T_{\alpha\alpha} \cdot b_\alpha = \frac{G b_\alpha}{L} \vec{b}$

而平行螺型位错的作用力，其大小与位错密度乘积成正比，与位错间距成反比，其方向沿平行于垂直于所作用的位错线，



即两个位错互相排斥。当 b_α 与 \vec{b}_β 同向时 $f_r > 0$ ，
当 b_α 与 \vec{b}_β 反向时 $f_r < 0$ 。

$b_1, b_2, \text{同号}$ $b_1, b_2, \text{异号}$. 即两个位错互相吸引。

19.
异号位错与同号位错正好相反。

Y=0时，平行 b_1 处于稳定平衡位置。
一旦偏离，系统受 ϵ 及引退斥力，使位错复归原位。

同样地这种垂直排列的位错组在形变中同号位错。

至于攀移力 F_y ，如果与 \vec{b} 同号，当位错 c 在位错 e 的滑移面上时，受到的攀移力 F_y 是正值，指向上；当 e 在 c 滑移面上时， F_y 负值，指向下。因此，位错沿 c 轴方向限相隔排列的。

21. 两异号刃型位错之间的作用力 F_x, F_y 与上述同号位错时相反。

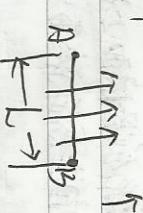
位错 c 的攀移平衡位置和位错平衡位置正好互相交换。

$|x|=|y|$ 时， c 处于稳定平衡位置。

若位错攀移力 F_y ，由于 c 与 e ，所以沿 c 方向两异号位错是相互吸引，并尽可能靠近乃至最后消失。

22. 刃型新的螺型位错与刃型位错之间，由于两者的作用量很大且相重叠，各自的作用力都有使对方着力的应力分量，故彼此不发生作用。

23. 使进统一定律源激发作用的临界切应力 $T_c = \frac{Gb}{L}$



临界场 $a < 100$ a 数量。

单刃方 $\frac{G}{2} < 100$ $\frac{Gb}{2}$ b
临界场 $\frac{G}{2} < 100$ $\frac{Gb}{2}$ b

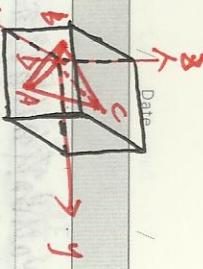
体临场 $\frac{G}{2} < 100$ $\frac{Gb}{2}$ b

密排方 $\frac{G}{3} < 100$ $\frac{Gb}{3}$ b

单刃位错：最稳定的位错。

全位错：滑移后晶体质点排列不变
不会位错：滑移后原子排列规律发生变化

29. 沃普森四面体 (面心立方晶体)



25. 体心立方体的位错面 $\{100\}$ 和 $\{110\}$ 的位移顺序只能是 ABABAB... 故这两组密排面上不可能有堆垛层错。但 $\{112\}$ 的堆垛顺序是周期性的，可产生堆垛层错。

形成层错时并不产生点阵畸变，但它破坏了晶体的完整性正常的周期性，使物发生反常的反向运动，故使晶格能有所增加，称为“堆垛层错能”。晶体中出现层错的几率与层错能有关，层错能越高则层错越小。

26. 根据伯氏与立陶兹米斯系，可以是纯切型也可以是纯螺型或混合型位错。

即使纯切型的肖克莱不全位错也不能攀移，这是因为它有稳定的层错相关联，若进行攀移，则必离开此层错而做不到。

27. 与抽出型层错联系的不全位错称为弗兰克不全位错；与插入型层错联系的不全位错称为正弗兰克不全位错。

它们的伯氏矢量为 $\frac{1}{3}\langle 111 \rangle$ ，且都垂直于 $\{111\}$ ，但方向相反。弗兰克位错属纯切型位错。这种位错不能在滑移面上进行滑移运动，否则将使其离开所处的层错面，但能通过点阵缺陷的运动沿层错面进行攀移，使层错面扩大或缩小。

弗兰克不全位错 \rightarrow 不滑动位错或圆周位错。

28. 位错应力条件：

$$2b_1 = 2b_2$$

(1) 位错能：应变后滑移错断的总能量之和应该等于应变前滑移错的总能。

(2) 能量条件：应变后各位错的能量应小于应变前各位错的总能量。

$$\sum b_1^2 > \sum b_2^2$$

3. 体心立方晶体可能滑移面有 $\{110\}$, $\{112\}$ 和 $\{123\}$ ，由于滑移面很多，因而常由交滑移而使滑移线呈波浪形。体心立方易发生交滑移说明它的层错能很高，因而不易出现折迭位错。

滑移方式，当 $\frac{1}{3}[111]331$ 时，滑移面为 $\{100\}$ ，反之 $[10\bar{1}0]$ 或 $[\bar{1}010]$ 对层错能小的晶体，可看到 $\frac{1}{3}[11\bar{2}0] \rightarrow \frac{1}{3}[1010] + \frac{1}{3}[\bar{1}010]$ 由此可知为肖克莱不全位错的作用，它们之间存在一片层错，称为折迭位错。

32. $NaCl$ 晶体的滑移系是 $\{110\} < 110\rangle$, 对于最廉价界面 $\{100\}$, 反正, 位错成对越过滑移面, 静止作用很弱, 一般不能滑移。
 $\{110\}$ 滑移体中单位位错的伯氏矢量 $b = \frac{a}{2} \langle 110 \rangle$ (即结相邻两个离子的最短距离)。

33. {外表面: 自由表面 (与其它相的分界面)}

界面上 {
 内界面: (晶内的亚晶界、型晶界、层错及相界) }
 由成分为杂质和毒物吸附的作用, 往往导致毒物成分为晶体内外。

毒物能与晶体毒物的排列致密度有关, 限于密排的毒物具有最小的能量。若以原子密排作毒界面时, 毒件的能量最低、最稳定, 而以自由晶体暴露在外的毒界面常是低毒能力和原子密排面。

毒物毒物能量还与晶体毒界面有关。其他条件相同时, 毒率越大, 表面能也越大。

34. 属于同一固相但位向不同的晶粒之间的界面称为“晶界”。

而每个晶粒有时又由若干个位向稍有差异的亚晶粒所组成, 相邻亚晶粒间的界面称为“亚晶界”。

一般沿晶界的晶界具有三个自由度。

位错向距为 $D = \frac{b}{\theta}$

可形成一个平行的位错墙模型:

$\left. \begin{array}{l} \text{小角度晶界} \\ \text{扭转晶界} \\ \text{重合晶界} \end{array} \right\}$ 可形成一个平行的螺旋状错排模型, 自由度

$\left. \begin{array}{l} \text{大角度晶界} \\ \text{大角度螺旋模型} \end{array} \right\}$ 重合位置点阵。

35. 晶界能定义为形成单位面积晶界时, 系统的自由能变化 (ΔF)。
 $\{111\}$ 小角度晶界的能量主要来自位错的能量, 而位错密度又决定于晶粒间的匹配差, 所以, 小角度晶界能与位向差有关,

$$\gamma = \gamma_0(A - 1/n\theta)$$

$\gamma_0 \approx \frac{G_b}{4\pi(1-\nu)}$, A 为积分常数, 取决于位错中心角及毒物扩散性。

小角度晶界能量随位向差增加而增大。(只适用于小角度晶界)

(1) 多晶体的晶界一般为大角度晶界, 与晶粒间位向无关, 大体上无应变。

36. 型晶是指两个晶体 (或一个晶体的两部分) 沿一个公共晶面构成镜面对称的位向关系。这两个晶体就称为“孪晶”, 此公共晶面就称孪晶面。
 孪晶界 {
 共格型孪晶: 界面能很低 (毒物的能低) $\langle 10 \rangle$, 很稳定, 生成
 非共格型孪晶: 只有部分原子为两部分所共有, 因而原子错排
 较严重, 这种类型的晶界的能量相对较高 (毒物) $\langle 12 \rangle$ }
 一重层错能高的晶体不易产生孪晶。

37. 具有不同结构的两相之间的界面称为“相界”。

共格相界

半共格相界: 相界面上会出现一些斑块。

非共格相界: 与角度晶界相似

半格相界 错配度 $\delta = \frac{\alpha_a - \alpha_b}{\alpha_a}$

α_a 和 α_b 分别代表相界两侧 α_a 相和 β 相点阵常数, 且 $\alpha_a > \alpha_b$,

$$\text{则} \quad \text{位错间距} \quad D = \frac{\alpha_a}{\delta} = \frac{\alpha_a \alpha_b}{\alpha_a - \alpha_b}$$

δ 很小, D 很大 \rightarrow 非共格相界。

δ 很大, D 很小 \rightarrow 非共格相界。

相图

2.8. 相界能包括：弹性畴变和化学交作用能。

弹性畴变能大小取决于畴的尺寸，而化学交作用能则取决于界面

上原子与周围原子的化学键结合状况。

对于共格相界，化学能是主要的；对于非共格相界，其界面能以化能为主。

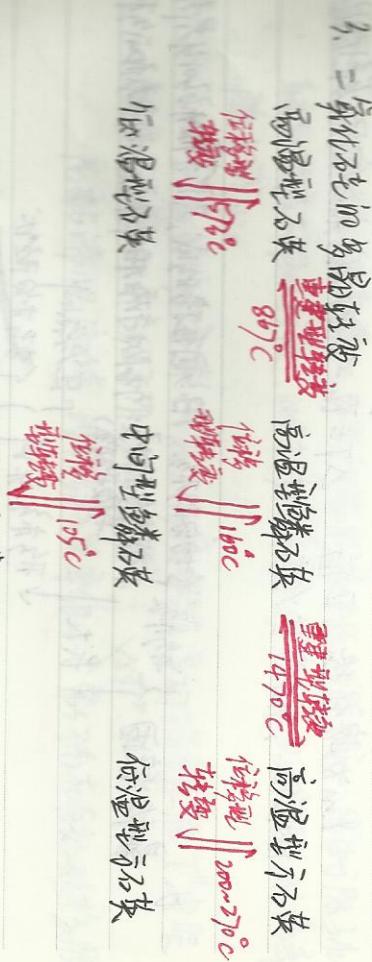
相能比较：非共格相界 > 半共格相界 > 共格相界。

弹性畴变能：取决于错配度。

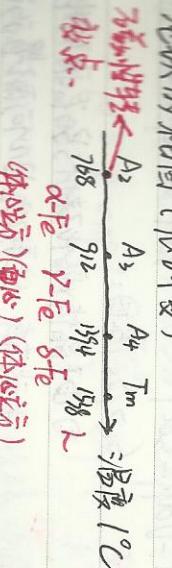
化能：取决于界面原子与周围原子的化学键结合状况

3. 活动相固溶体平衡的取（或无序）可用克劳利程

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V_m}$$



4. 铁的相图 (应力不稳)



此消能大、膨胀行变、尺寸不稳定而结构

特征：原排排长程有序，短程有序，结构起伏。

限于固溶体：液体 < 固体 } \Rightarrow 固体熔化，体积膨胀增加

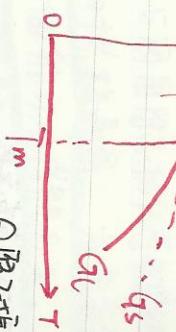
特殊例子：非原排结构晶体 (Sb, Bi, Ga, Ge 等)

最后时膨胀系数增大，吸收化作用，略为收缩

$$5. G = H - TS \quad dG = Vdp - SdT \quad \frac{dG}{dT} = -S < 0$$

$$\Delta G = G_s - G_v < 0$$

$S_s > S_v$ 原因：



- ① 由于晶体熵化破坏了晶态原子排列的长程有序，使原子空间几何配置的混乱程度增加，因而增加了组合熵。
- 设单位体积自由能变化为 ΔG_V

$$\Delta G_V = G_s - G_v = (H_s - H_v) - T(S_s - S_v) = -L_m - T\Delta S_m$$

L_m 为熔化热，正值。 $\Delta T = T_m - T$ 即过冷度与实际凝固温度的差值，称为过冷度。

b. 晶体凝固 $\left\{ \begin{array}{l} \text{形核} \\ \text{非形核} \end{array} \right\}$ 形核：原生晶核形成，不需外来形核因子，界面长生形核：依赖于液相中杂质的外来形核因子。

↓ 形核条件 $\left\{ \begin{array}{l} \text{过冷度} \\ \text{能垒降低} \end{array} \right\}$

物理形核驱动力：自由能降低 ($\Delta G_V < 0$)；液态聚集态 \rightarrow 晶态排列

阻力：表面能的增加：晶胚相对表面积的增加

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

$$1/\Delta G_{\text{半径}}^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_V} = \frac{2\sigma}{L_m \Delta T}$$

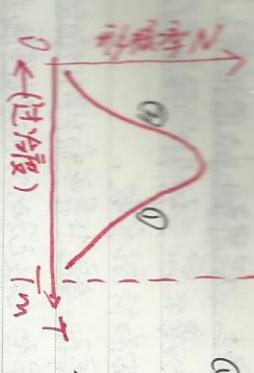
$$\Delta G^* = \frac{16\pi r^3}{3(\Delta G_V)^2} = \frac{16\pi\sigma^3 T_m^2}{3(L_m \Delta T)^2}$$

$$A^* = 4\pi r^2 = \frac{16\pi\sigma^2}{\Delta G_V^2} \Rightarrow \Delta G^* = \frac{1}{3}r^2 \sigma$$

$$7. \text{形核率} : \text{单位体积} B_d \exp(-\frac{\Delta G^*}{kT}) \text{ 和 } B_d \exp(-\frac{\Delta G^*}{kT}) \exp(-\frac{Q}{kT})$$

$$N = k \exp(-\frac{\Delta G^*}{kT}) \cdot \exp(-\frac{Q}{kT}) \propto \exp(-\frac{Q}{kT})$$

界面的扩散激活能



- ① 形核功率限制
过冷度较小时，形核率主要受形核功率限制。过冷度增大时，所需形核功率减小，形核速率迅速增加，并达到最高

② 扩散速率的限制
过冷度继续增加，虽然所需形核半径继续减小，但由于限扩散速率下难以扩散，此时形核率慢扩散阻碍形核，形核速率随之减小。

对易流动液体(金属)形核率随温度下降到某值 T^* 时突然显著增大， T^* 称为形核温度。 $\Delta T^* \approx 0.2 T_m$ 。

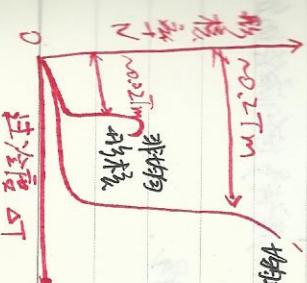
高粘滞弹性液体，均匀形核速率很小，常分布在有效形核区附近。

$$8. \text{非均匀形核} \quad \Delta G = (\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma_{\text{外}}) f(\theta)$$

$$r^* = -\frac{2\sigma_{\text{外}}}{\Delta G_V} \quad \Delta G_{\text{het}}^* = \Delta G_{\text{hom}}^* f(\theta)$$

$$f(\theta) = \frac{2-3\cos\theta+\cos^2\theta}{4} \quad 0 < \theta < 180^\circ, \quad \Delta G_{\text{het}}^* < \Delta G_{\text{hom}}^*$$

形核的增多而减少，在基底“减少到一定温度时，将使形核率降低。



最低膨胀系数

9. 热电极 低温液-固两相在界面处于局部平衡，界面结构是界面能 N 个原子随机械搅拌具有 N 个随机位置的固-液界面时，

$$\text{自由能相对变化 } \frac{\Delta G_s}{N \tau k T_m} = \alpha x(1-x) + \chi_{Lm} x + (1-x)/m(1-x)$$

式中 α 为常数， T_m 是熔点，熔界面上被固相原子占据的百分比为 x ， χ_{Lm} 为常数， $\chi_{Lm} = \eta / \eta' - 1$ 恒小于1。其中， η 为界面原子的平均配位数， η' 为晶体配位数。

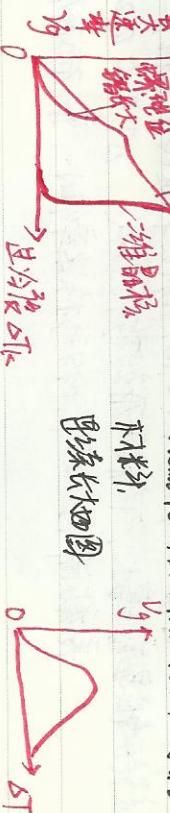
$d \leq 2$ 时，液-固界面为粗糙界面；金属和某些低熔点的有机化合物 $d > 2$ 时，液-固界面为光滑界面；多元化合物及贵金属和半导体。

10. 固体长大方式：连续长大、二维晶核、球形沉淀长大。

$$Vg = V_1 \Delta T_k$$

$$Vg = \eta_2 \exp\left(-\frac{b}{\Delta T_k}\right)$$

对无机化合物或有机化合物等与生长速率无关。



11. 用金属铸件颗粒为目测，可采用的途径。

a. 土壤风化程度 b. 形体识别的作用 c. 扩散作用形状。

样品：潮湿土中只存在一个颗粒；

制备方法 a. 压缩湿压法 b. 水淬形核法

样品态金属的制备方法：离心铸造法和轧制急冷法

增加过冷度

形核与长大

扩散促进形核

11. 在正温度梯度下，结晶潜热只能通过固相而散出，相界面的推移速度受固相传热速度所控制。晶体生长以接近平面状向前推移若光滑界面结构简单，生长形态为阶段（光滑界面）

若粗糙界面结构复杂，生长形态呈平面状（粗糙界面）。

(1) 温度梯度变小，液-固界面不能保持半圆状就会形成许多细小的液体的分枝为树枝状结晶。

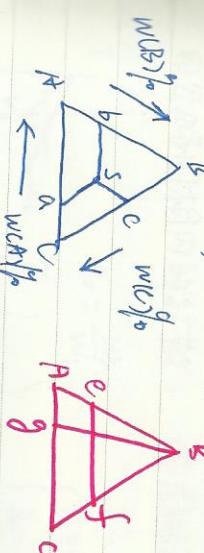
树枝状结晶粗纤维（金属）特征最为明显。 α 值大的物质，仍保持小平面特征。

三相图

1. 四相物系区 → 恒温水平面。

二相平衡区 → 占有一定空间。

2. 三元成分三角形表达方法。



所有Bg线上组成满区。
 $w_A/w_C = C_g/A_g$
 所有cg线上组成满区
 w_B 相等。

3. 三元相图的垂直截面不能应用直线法则来判断两相的质量分量，也不能用杠杆定律计算两相的质量分量。

4. 三元相图

直线法则：在一定温度下三组材料两相平衡时，材料的成分点在其平行相面的交点必然位于成分三角形内的一条直线上。

材料定律：

重心定律：质量重心。

5. 三元相图每相邻相区的相数差1（直接接触除外）。

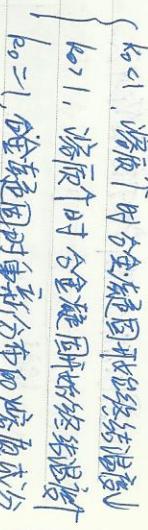
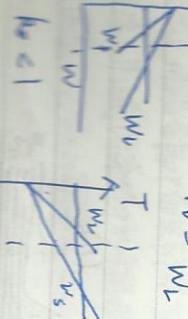
除截面截到四相平衡面上的相成分点外，相图中每条相界线交于一点，且有1条相界线相交，这也是判断剪面是否正确的巧妙法则之一。

(3) 液

① 液体非平衡凝固时，假设条件：

- ② 液-固界面是平直的；
- ③ 液-固界面处液体维持着这种局部平衡，即在界面上满足 k_0 为常数；
- ④ 忽略各固相内的扩散； ⑤ 固相和液相密度相同。

$$k_0 = \frac{w_s}{w_L}$$

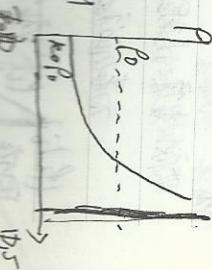


1. 问题叙述

$$dM = \rho_0 A dx.$$

$$\rho_0 = \rho_0 \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k_0-1}$$

$$\rho_0 = \rho_0 k_0 \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k_0-1}$$



2. 量度收缩

$$dM = m(x+dx) - m(x)$$

$$\frac{\partial M}{\partial x} = \rho_0 A \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k_0-1} = \rho_0 A dx + \rho_0 dx \cdot \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k_0-2} \cdot \left(-\frac{1}{L}\right)$$

$$\beta = \rho_0 \left[1 - \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k_0-2} \cdot \left(-\frac{1}{L}\right) \right]$$

$$-\frac{k_0 x}{L}$$

$$\rho_s = \rho_0 [1 - (1 - k_0) e^{-\frac{k_0 x}{L}}]$$

1. 结：1) m_0, m_1, k_0, n ，均使 ΔT 范围增大，有利于成分过冷。

2) 粒度 D 越小，边界层中溶质越易聚集，有利于成分过冷。

3) 实际温度梯度 ∇T ，对一定的合金和液池厚度，成分过冷随 ∇T

4) $k_0 = k_0$ 时，液池完全混合，液—固界面前沿没有溶质聚集，不会出现成分过冷。

5) 由于成分过冷，即使金在正常的温度梯度下就急剧得到树枝状组织(胞状组织)，而在纯金属凝固中，要等到同样组织必须在较低的冷却速度下。成分过冷是金属凝固时的主要特征。

共晶组织可分为“片状、块状(纤维状)、球状、针状和螺旋状”。

1) 金属-金属型共晶(粗粒-粗粒界面)：多为层片状或块状共晶。

2) 金属-非金属型共晶(粗粒-粗粒界面)：多为层片状或块状共晶。

3) 非金属型共晶(粗粒-粗粒界面)：长冷却率、结晶前的温度梯度、界面能

影响：(1) 共晶中两相成核的相对量：层片间或块之间中心距离 s 相同，且随相中的一相(α 相)体积小于 27.6% ，利于形成块状，反之层状共晶。

(2) 共晶中两相成核时的单位面积界面能。

当共晶中一相体积分数低于 27.6% ，共晶降低界面能，有利于降低体系的能量。

倾向于得条带状共晶；若降低界面能，界面能有利于降低体系的能量。

1) 倾向于形成层片状共晶。

2) 共晶中 α 和 β 相交替生长主要是通过横向运动的扩散来实现的。

ΔT 增大共晶组织的粗细，一般以层片间距 s 表示。结晶前的温度梯度 D 越大，则层片间距 s 越大，而 ΔT 之间的关系为 $\nabla T = \frac{k}{D}$ ， k 为活度，过冷度 Δ 、凝固速度 v 、层片间距 s ，共晶组织越细。

3) Hall-Petch 公式 $\nabla T = \sigma^* + m \lambda^{-\frac{1}{2}}$

λ 为扩散系数， σ^* 为与材料有关的常数， m 为常数。

共晶组织为何界面是块状的？

共晶生长中，刃形位错过冷度很大，才限制的横向扩散，使该—固界面前的温度梯度起有效抑制成分过冷。

层片生长的动力学

共晶合金属固时，释放出来的单位体积自由能 $\Delta G_B = \Delta S_B \Delta T_E$ 。

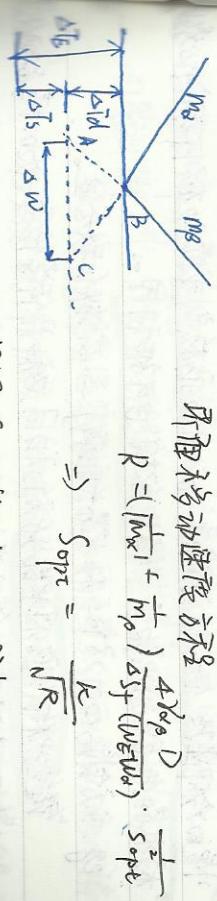
$\Delta G_B = \Delta G_d + \frac{2 \Delta f_{df}}{s_0}$ \therefore 层片间距 s_0 为扩散需要的自由能。

$$\text{Df} \quad S_{min} = \frac{2 \Delta f_{df}}{\Delta G_B} \quad \Delta G_d = \Delta S_B \Delta T_E \left(1 - \frac{S_{min}}{s_0} \right)$$

$$\Delta G_B + \Delta G_d + \Delta G_s \Rightarrow \Delta S_f \Delta T_E = \Delta S_f \Delta T_d + \Delta S_f \Delta T_s$$

$$\text{扩散成分率 } \sigma_w = \Delta T_d \left(\frac{1}{m_B} + \frac{1}{m_p} \right)$$

$$\text{扩散系数 } R = \left(\frac{1}{m_B} + \frac{1}{m_p} \right) \frac{4 \lambda \rho D}{\Delta S_f (m_B m_p)} \cdot \frac{s^2}{S_{opt}}$$



常见的规则共晶层片间距约为 $1\sim 3 \mu\text{m}$ 。

晶界偏析 边界面的稳定性

纯二元共晶

① 对于金属-金属型共晶，由于 $\Delta\eta$ 很小，不会产生明显而过分冷凝，在正常的温度梯度下，平衡界面是稳定的，一般不会出现树枝晶。

② 对于金属-非金属型共晶，可能由于非金属生长的形态，且冷凝很大，会形成较大的杂质聚集。在较小的温度梯度下，产生的杂质相会形成树枝晶。

含杂质的二元共晶

如果杂质质量较少，成核密度不大，会倾向于垂直于界面生长。如果杂质足够多，就可能形成树枝晶。

3. 三元共晶：伪共晶的成分在 α 和 β 之间，仅取决于伪共晶中 α 和 β 相对量。

① 稳定-固界面附近的液体质点将促进共晶成分 α 和 β 的生长，必须满足两个条件：

② 平直界面的“颈”效应，元枝晶出现。

$GCR = MP / (We - We) / D$ 成为达到 We 时的液相成分，元枝晶出现。

③ 伪共晶区指出在很小的温度梯度下，当高的冷凝速度时，可以获得伪共晶组织的成分配比。

铸造件的宏观组织

由外至里：表层细晶区、柱状晶区、中心等轴区。

快的冷却速度、高浇注温度和低冷却速度有利于柱状晶的形成。(易脆)

慢的冷却速度、低浇注温度、加入有效的形核剂或搅拌有利于形成中心等轴晶。

④ 为了获得低密度组织致密，“铸造组织”也可被利用。

⑤ 立方晶胞 (001) 方向与拉长方向平行 \rightarrow 强度高的铁合金。

“铸造组织”：膨胀系数与拉长方向相同，这种晶体学位同一数的铸造组织。

优点：相平衡状态强度高，尤其相平衡时在收缩区交界处较为脆。

缺点：将聚集易破碎杂质和非金属杂质，铸造热加工时易沿这些弱界面断裂。

铸造使用时也易在这些地方断开。

偏析

正偏析	负偏析
树枝偏析	枝晶偏析
区域偏析	晶间偏析

枝晶偏析
枝晶偏析
晶间偏析

铸造的回火冷却时，先带钢加热，再向不同的晶粒彼此咬合，然后冷却，可提高钢的力学性能，但塑性不如枝晶偏析。

枝晶偏析：合金凝固时，液相中的杂质在结晶时会部分冷凝，界面大多为枝晶偏析，从而被截断的环状。当枝晶生长的界面向深处延伸时，溶质将沿纵轴偏向中心，从而在熔液偏析会妨碍平行枝晶伸向的宏观偏析，从而使偏析偏析会引起垂直于不偏析面的显微偏析。

① 正常偏析 ($k_0 < 1$ 时)：先凝固的外层中溶质含量较低，凝固的内层为低。

② 反偏析： $k_0 < 1$ 的合金铸件，液相中溶质在铸件中的分布范围大于中心，只有当合金凝固时降低外层，并在内层除掉后形成反偏析。

枝状偏析：对于大件，中心部分往往偏析偏析，因为在冷却过程中溶有气体时，有利

枝状偏析：枝状偏析有利减少铸件中的气泡含量。

③ 地重偏析：不容易从中心到外层，减少铸件中的气泡含量。

地重偏析：铸件上部，下部 $k_0 > 1$ 第三种合金元素。

星形偏析：增大铸件的偏析，或加第三种合金元素。

星形偏析：柱状偏析、枝晶偏析和晶界偏析。

① 胞状偏析：成核时间较短时，固溶体晶粒与胞状偏析。

$k_0 < 1$ 时，偏析处富集溶质， $k_0 > 1$ 偏析处富集杂质，“胞状偏析”。

因为胞状偏析较小，很容易通过自然退火消除。

② 枝晶偏析：浓度越大，偏析元素在固溶体的扩散能力越小，

浓度固液度越高，晶界越宽，晶内偏析越严重。

③ 晶界偏析：由于溶质原子富集 ($k_0 < 1$) 在最后凝固的晶界部分而造成。

影响因素：溶质含量越高，程度越大；^枝浓度增加；结晶速度慢使溶质原子有足够的空间扩散并富集

溶液-固界面前沿的液相中，增加晶界偏析程度。