

上海交通大学

827材料科学基础（第一讲）

命题规律分析及常考知识点精讲

第1讲 考情分析

主讲老师：鲁家瑞

一：考试分析

①卷面分析：

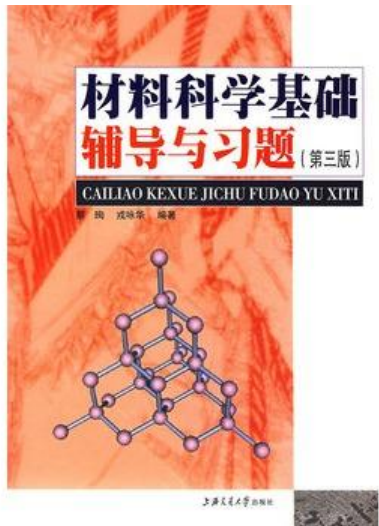
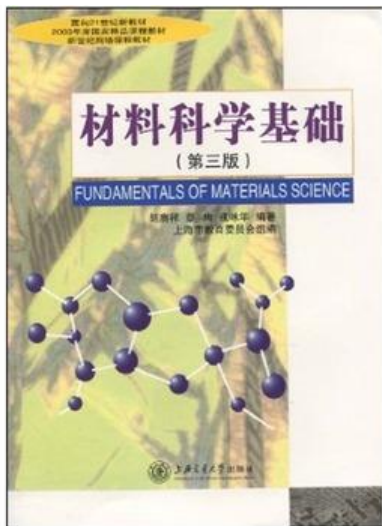
章节名称	常考知识点	考查题型	分值	重要性	难度	备考要求
第一章	价键	选择	3分	基本知识点	简单易得分	了解价键基本性能
第二章	晶体学基础、晶体结构、合金相组织	选择、计算题	20分左右	重要知识点	综合题型、但是题型比较简单	掌握晶向晶面指数的画法、熟记晶体结构和合金相知识
第三章	位错相关知识	选择、计算题	30分左右	重要知识点	位错需要一定的空间想象	理解并掌握位错的机理

章节名称	常考知识点	考查题型	分值	重要性	难度	备考要求
第四章	扩散的基本知识点、柯肯达尔现象、热力学的扩散解释	选择、计算题	20分	重要知识	数学知识要求比较多，难度较大	扩散机理和过程以及一些重要的扩散现象要掌握
第五章	塑变以及回复再结晶	选择、计算题	20分	重要知识	需要感性的认识塑变和回复再结晶的过程	机理和概念要理解
第六、七、第八章	相图、凝固机理	选择、计算题	50分	重要知识	难度很大，需要对相图以及凝固过程还有成分析出等重要知识点有一个很好的掌握	理解概念的基础上，多画相图感性认识，以达到掌握的状态
第九、十章	一些基础的概念	选择	7分	基础知识	浏览，不要花费太多时间	了解性知识

②复习教材和大纲解读：

1、参考资料

上海交通大学出版社出版的，由蔡珣、戎咏华、胡赓祥编著的《材料科学基础》第三版以及配套编著的课后习题册。



2、章节之间联系

基本上有两个主题链将所有的知识点串联。

第一个就是位错主题链，基本上2、3、5章都是在围绕位错讲述，这样我们复习就可以先看2、3、5章；第二个就是扩散主题链，4、6、7、8都是关于扩散的理论，包括相图和非平衡相变以及成分再分布都是围绕扩散来讲述。

3、考试重点分布（大纲解读）

考点主要集中在晶体学基础、位错的知识以及有关合金凝固理论和性能的考察。

（一）对相图以及纯金属、合金凝固理论的主要考察

- 1、根据相图画特定温度下的自由能-成分曲线图
- 2、根据相图的冷却曲线画出一定温度下的组织成分，会用杠杆定律。
- 3、了解树枝状晶以及共晶组织的形成机理
- 4、凝固过程中的成分过冷
- 5、相图的规律（比如说找错）
- 6、三元相图中的水平截面和图垂直截面图投影图的作用
- 7、根据相图判断合金性能

（二）晶体学基础

- 1、画晶面、晶向以及结合塑性变形计算滑移系的分切应力
- 2、相同晶面指数与晶向指数相互垂直适用的晶系
- 3、晶带定律适用晶系
- 4、乌尔夫网确定晶向晶面夹角

(三) 对晶体缺陷的考察

- 1、位错间的交互作用
- 2、位错的生成和繁殖
- 3、不全位错
- 4、计算层错宽度
- 5、柏氏矢量

(四) 扩散知识的考察

- 1、推导互扩散系数过程
- 2、置换固溶体的扩散机制
- 3、扩散的热力学分析和原理理论
- 4、反应扩散

(五) 塑性变形及回复再结晶的考察

- 1、回复、再结晶阶段性能变化
- 2、晶粒长大速率与时间的关系
- 3、加工硬化的机理
- 4、求已知滑移系上的分切应力

③命题趋势分析：

交大命题组老师在命题上活度很大，基本上考点大部分比较基础，但是每年拿到120+的同学却凤毛麟角，主要问题在于大家在细节和小知识点没有掌握好。今后的命题范围不会超过以上重点，只要将重点理解记牢，拿高分应该问题不大。

④如何复习：

参考书要看4到5遍，在考研9月30号就应该看完第一遍，第一遍要求笔记有一个大体的记录，对概念大体了解；第二遍到10月31号截止，要求所作笔记是一个详细的笔记，对课本知识点、理论和机理理解透彻；11月份第三遍就要开始背一些机理和过程，笔记精炼到自己的难点部分；12月份应该进行第四遍复习，浏览历年真题，找出自习弱点，做好最后版本适合自己的笔记。

第一章：原子结构与键

一：本章考研解析

本章内容考察点在价键和高分子的基本理论特点，考题形式最多一个选择，难度简单，基本上看过就会知道选项，考生对这一块知识点了解掌握，不要浪费太多时间。

二：常考知识点精讲

[考点1]：前序（**选择题**）

决定材料性能的最根本的因素：

a.组成材料的各元素的原子结构 b.原子间的相互作用和相互结合 c.原子或分子在空间的排列分布和运动规律 d.原子集合体的形貌特征

在材料学中，人们首先关心的是原子结构的中的电子结构。

原子的电子结构决定了原子键合的本身。

- **[考点2]：原子的电子结构（选择）**
- 电子云的概念
- 波粒二象性
- 薛定谔方程
- a. **主量子数**——决定了原子中电子的能量，即电子所处的量子壳层
b. **轨道角动量子数**——同一壳层下所处不同的能级
c. **磁量子数**——每个轨道角动量子数的能级数或轨道数
d. **自旋角动量子数**——反应电子的不同自旋方向
- 核外电子排布规律
- a. 能量最低原理 b. 泡利不相容原理 c. 洪德规则

[考点3]：

- 1、化学键：金属键、离子键和共价键
- 2、物理键又称次价键：范德瓦耳斯力
- 3、氢键：介于化学键和范德瓦耳斯力之间

• **经典例题：**

- 问下列哪种价键的键能最强（ A ）
- A、共价键 B、氢键 C、范德瓦耳斯力

金属键

典型金属原子结构：最外层电子数很少，即价电子（valence electron）极易挣脱原子核之束缚而成为自由电子（Free electron），形成电子云（electron cloud）金属中自由电子与金属正离子之间构成键合称为金属键

特点：电子共有化，既无饱和性又无方向性，形成低能量密堆结构

离子键

实质上是正负离子依靠静电作用结合在一起的

特点：以离子而不是以原子为结合单元，要求正负离子相间排列，

且无方向性，无饱和性

性质：熔点和硬度均较高，良好电绝缘体

- **共价键**

- 实质：由二个或多个电负性差不大的原子间通过共用电子对而成
- 特点：饱和性配位数较小，方向性（s电子除外）
- 性质：熔点高、质硬脆、导电能力差

- **范德瓦耳斯力**

- 实质上是瞬时的电偶极矩引发的感性作用。
- 分为：静电力、诱导力、色散力（在一般非极性高分子中色散力可占分子间范德瓦耳斯力的80%以上）

- **氢键**

极性分子键存在于HF、H₂O、NH₃中，在分子中占重要地位。

- 氢原子中唯一的电子被其它原子所共有（共价键结合），裸露原子核将与近邻分子的负端相互吸引——氢桥
- 介于化学键与物理键之间，具有饱和性
- 氢键可分为分子间氢键和分子内氢键两种类型。一个分子的键与另一个分子中的原子形成的氢键称为分子间氢键；一个分子的键与同一分子内的Y原子形成的氢键称为分子内氢键。

- **氢键的重要性**

- 氢键对化合物性质的影响

- 氢键对化合物的沸点和熔点的影响

生成分子间氢键，将使化合物的沸点和熔点升高。

- 氢键对化合物的溶解度的影响

如果溶质分子与溶剂分子形成分子间氢键，则溶质在溶剂中的溶解度增大。

- 氢键在生命过程中具有非常重要的意义。

与生命现象密切相关的蛋白质和核酸分子中都含有氢键，氢键在决定蛋白质和核酸等分子的结构和功能方面起着极为重要的作用。在这些分子中，一旦氢键被破坏，分子的空间结构就要改变，生物活性就会丧失。

- **实际材料中的价键**
- 实际中材料出现的单一的价键不多，主要是各种原子键合的混合
- 过渡族金属W,Mo等原子的金属化合物会出现少量的共价结合这样也是其高熔点的原因所在。
- 金属与金属形成的金属间化合物出现了金属键合离子键的混合情况
- 陶瓷化合物出现离子键和共价键的混合。

• **[考点4]：高分子链（选择）**

- 高分子结构包括高分子链结构和聚集态结构。

高分子链结构又包括近程结构（构造和构型）和远程结构。

聚集态结构包括：晶态结构、非晶态结构、取向态结构、液晶结构和织态结构。

- 高分子的大小
- 高分子的相对分子质量 M 不是均一的，具有多分散性
- 平均相对分子质量：数均相对质量、重均相对质量
- 典型高分子相对质量分布图

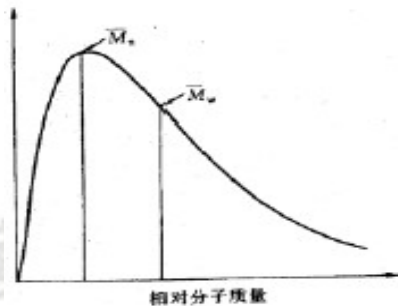


图 1.15 典型高分子的
相对分子质量分布图

- **相对分子质量分布对高分子材料加工和使用有很大的影响**

- a.对于合成纤维来讲，由于平均相对分子质量小，如果分布较宽的话，相对分子质量小的组分就会含量高，对其纺丝性能和机械强度不利。
- b.橡胶一般平均相对分子质量大，为了加工简单我们一般通过塑炼的方式使相对分子质量变小或者使相对分子质量分布变宽。其所产生的小分子起到了一种增塑剂的效果。
- **构象**
- 假设每个单键内旋转可取的位置为 m ，那么一个包含 n 个单键的高分子链可能的构象数就是 $(n-1)$ 个 m 相乘。

- **影响柔顺性的主要因素**

- a.主链结构的影响

- 1、Si-O优于C-O键，C-O键优于C-C键 2、芳杂环不能内旋转导致刚性升高
3、双键有利于柔顺性 4、共轭双键破坏柔顺性

- b.取代基的影响

- 1、取代基极性越大，分子间的内旋转阻力会越大 2、极性基团的数量 3、位置的不同效果也不同 4、取代基的体积也有影响

- c.交联会严重破坏分子的柔顺性。

- **高分子链的构象统计**

- 用统计的方法，将统计构象转化成统计分子链的末端距的长度问题

- **三：本章总结**

- (1) 考点总结

- a.决定材料性能的根本因素是什么 b.原子结构的薛定谔方程，以及电子分布规律 c.原子之间的键合极其特点 d.高分子链的结构 e.影响高分子链的柔顺性的因素有哪些

- (2) 本章知识点主要以选择题形式出现，而且都是简单题型，考生对此章节可做简单性了解掌握，不需要花费太多时间。

上海交通大学

827材料科学基础

命题规律及常考知识点精讲

第二章 固体结构（讲一）

主讲老师：鲁家瑞

第二章：固体结构（1）

一：本章考研解析

本章内容是材料基础内容，考查知识点多，当然内容也很多，比较杂乱。考点主要集中在晶胞点阵等晶体学基础、fcc，bcc、hcp等晶体结构基本特征、合金固溶体的结构特点和性能以及离子晶体结构的判断上。

本章内容要花费大量时间理解，想象，只有这样才有助于以后章节的学习。

二：常考知识点精讲

考点一：前序

分类：

物质通常会有三种聚集状态：固态、液态和气态；按照微观的原子排列规律可以将固态物质分为：晶体与非晶体。

特性：

晶体中的原子在空间上是有规则的周期性重复排列，有长程有序状态，性能存在各向异性；而非晶体而是无规则排列，但是有的会呈现短程有序，性能存在各向同性。晶体和非晶体在外部条件和加工制备方法不同时会相互发生转变。

考点二：晶体学基础

（一）理论基础

- a. 周期型结构二要素（1）周期性重复的内容——结构单元（2）周期性重复的大小和方向，即平移矢量
- b. 周期型结构的研究方法——点阵理论

（二）空间点阵和晶胞（**晶胞选取法则重要**）

- a. 阵点
- b. 空间点阵：阵点在空间呈现周期性排布，并具有完全相同的周围环境，这样形成的排列的阵列。
- c. 晶胞

晶胞的选取规则：

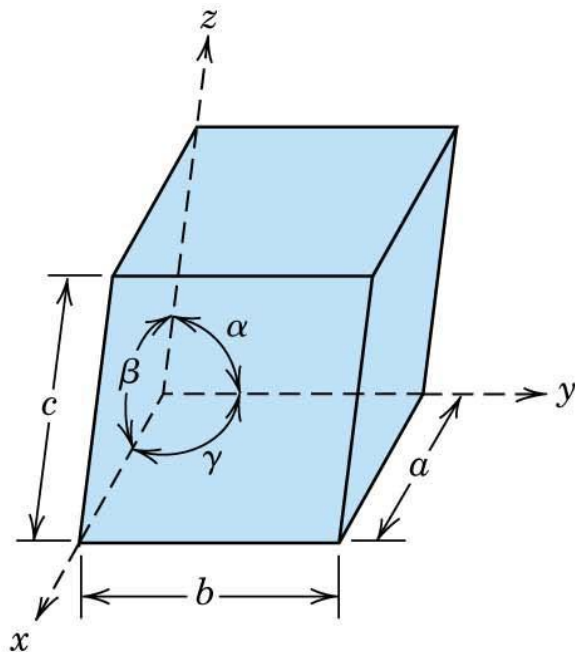
- I)选取的平行六面体应与宏观晶体具有同样的对称性；
- II) 平行六面体内的棱和角相等的数目应最多；
- III) 当平行六面体的棱角存在直角时，直角的数目应最多；
- IV) 在满足上条件，晶胞应具有最小的体积。

(三) 晶胞的几何描述 (14种点阵要熟记，基础)

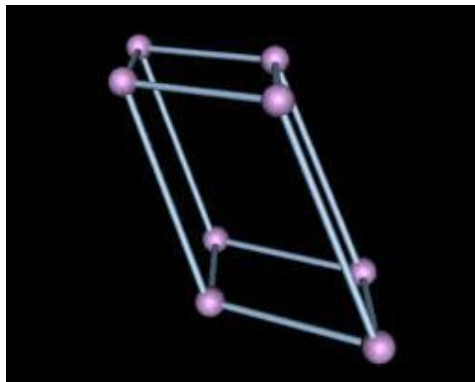
描述晶胞：

- 棱边 (点阵常数)
- 晶轴间的夹角

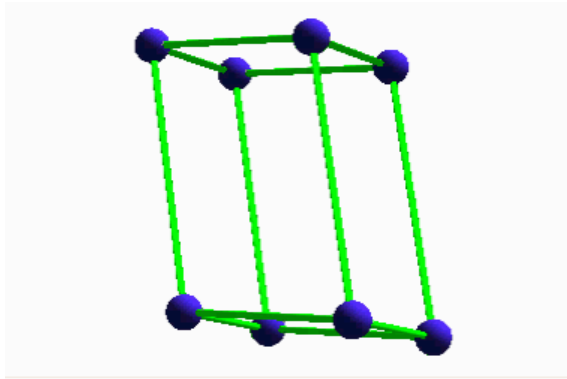
由于点阵常数和晶轴间的夹角不同可以将其分为7个晶系，14种布拉维点阵



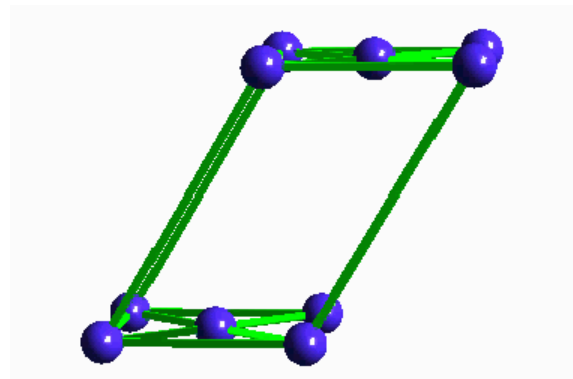
晶系	几何关系	布拉维点阵
三斜	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	简单三斜
单斜	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	简单单斜、底心单斜
正交	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单正交、底心正交、体心正交、面心正交
简单六方	$a_1 = a_2 = a_3 \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$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



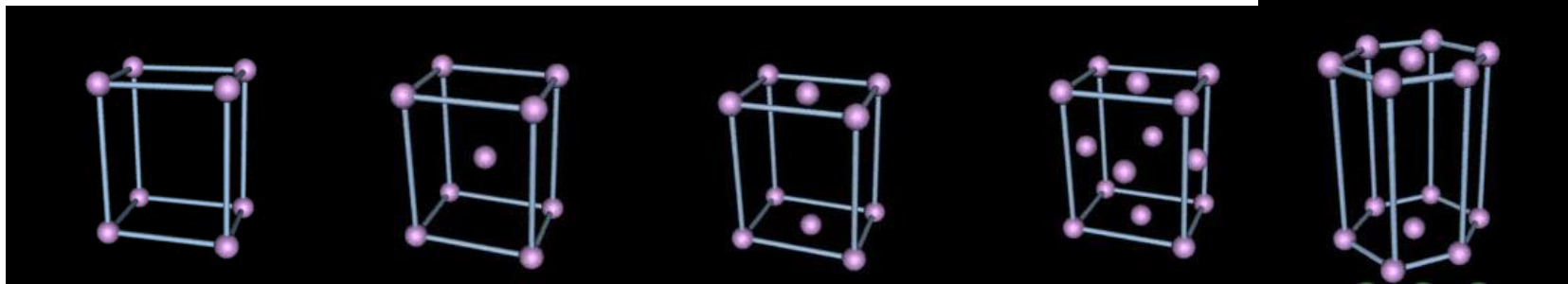
简单三斜



简单单斜



底心单斜



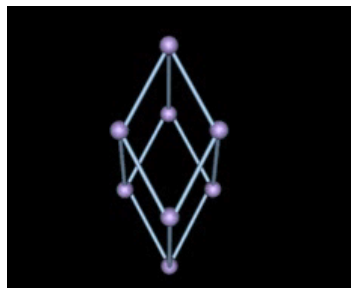
简单正交

体心正交

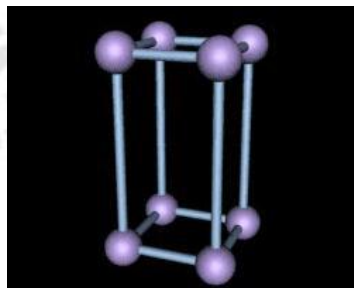
底心正交

面心正交

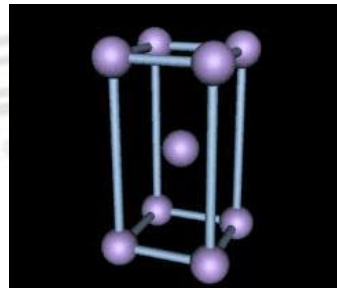
简单六方



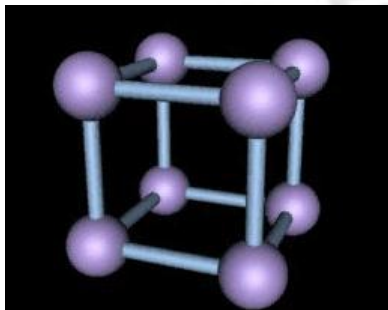
简单菱方



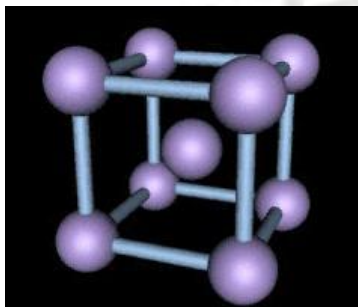
简单四方



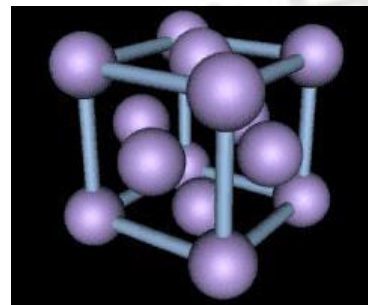
体心四方



简单立方

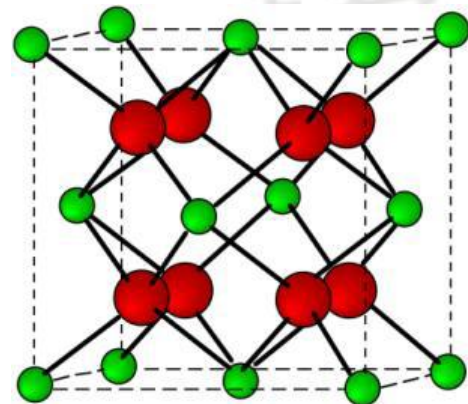
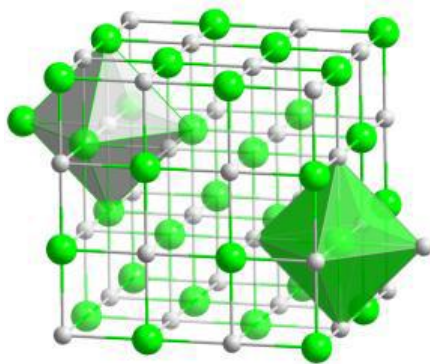
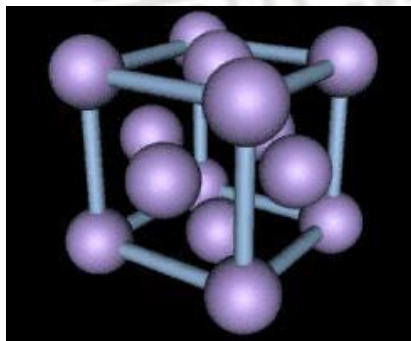


体心立方

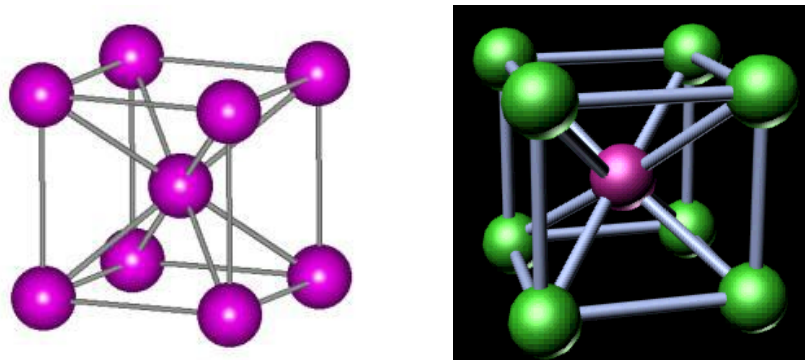


面心立方

(四) 晶体结构与空间点阵



具有相同点阵的晶体结构 (左 : Cu ; 中 : NaCl ; 右 : CaF₂)



晶体结构相似而点阵不同（左：Cr；右：CsCl）

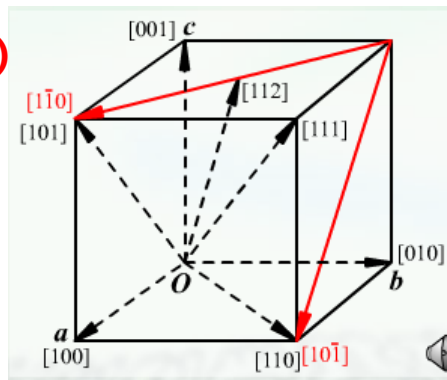
晶体结构与空间点阵是有区别的。空间点阵是晶体中质点的几何抽象，具有周期性和对称性，各个点阵的周围环境要一样；而晶体结构是指晶体的实际质点的具体排列情况，因此晶体结构可以有无限多个。

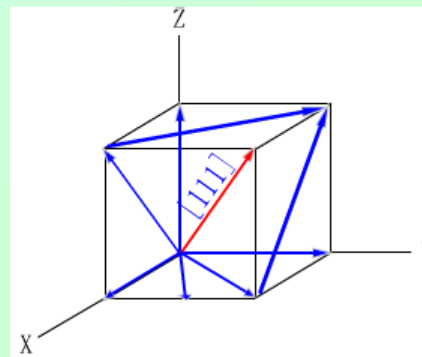
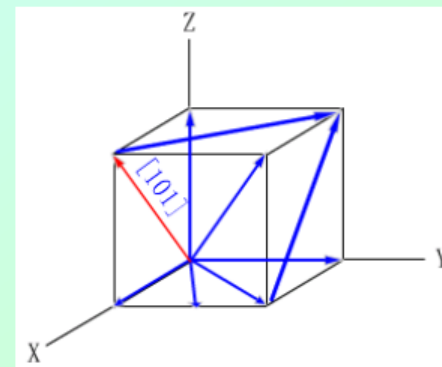
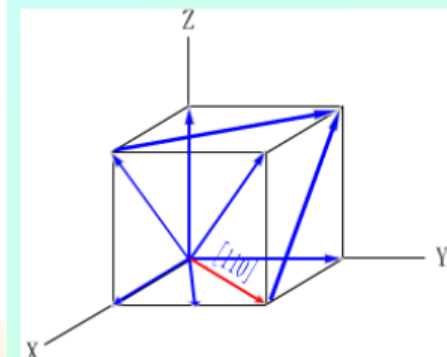
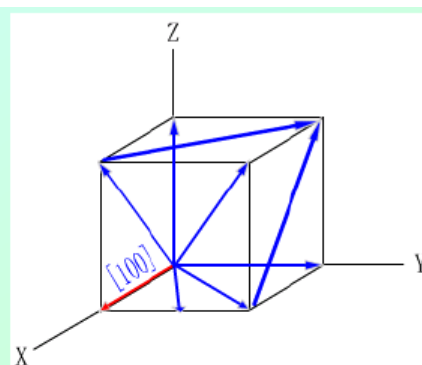
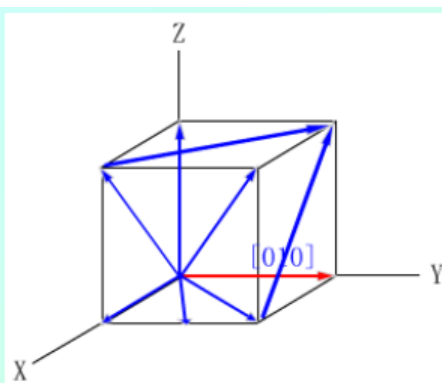
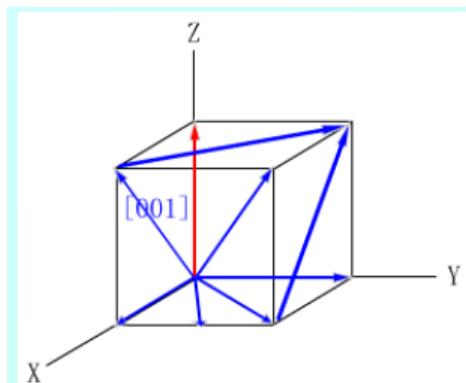
(五) 晶向指数和晶面指数 (每年都会考的重点之中, 大题选择)

1、晶向指数：同一晶向指数上的原子之间的距离是相同的。

晶向指数的标定方法：

- 1) 确定坐标系；
- 2) 过坐标原点，作直线与待求晶向平行；
- 3) 在该直线上任取一点，并确定该点的坐标(x,y,z),若某一坐标值为负，则在其上加一负号；
- 4) 将此值化成最小整数u, v, w并加以方括号[uvw]即是。(代表一组互相平行，方向一致的晶向)。
- 5) 晶向族：[uvw]具有等同性能的晶向归并而成；指数看特征，正负看走向。





2、晶面指数：在点阵中由结点构成的平面称为晶面。

空间点阵划分为平面点阵的方式是多种多样的. 不同的划法划出的晶面(点阵面)的阵点密度是不相同的. 意味着不同面上的作用力不相同. 所以给不同面以相应的指标(hkl)。

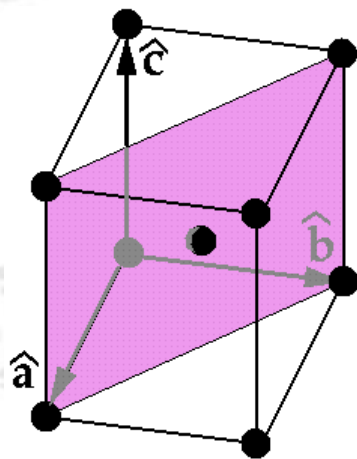
晶面指数的求法：

1) 在所求晶面外取晶胞的某一顶点为原点 o ，三棱边为三坐标轴 x, y, z

2) 以棱边长 a 为单位，量出待定晶面在三个坐标轴上的截距。

若某一截距为负，则在其上加一负号。

3) 取截距之倒数，并化为最小整数 h, k, l 并加以圆括号(hkl)即是。



例子：

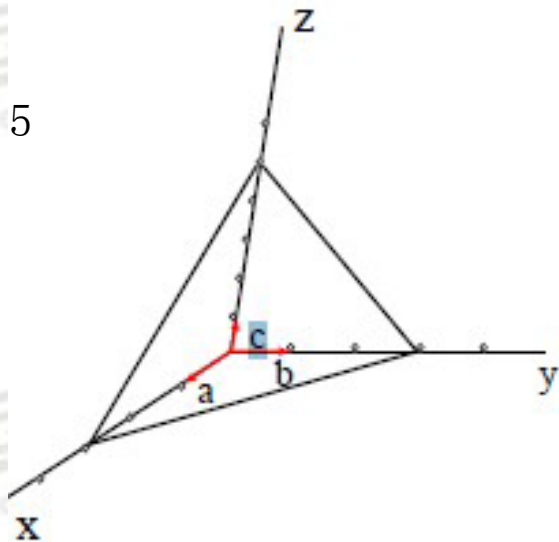
(1) 截距 r 、 s 、 t 分别为3, 3, 5

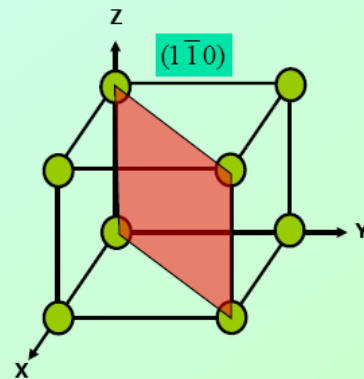
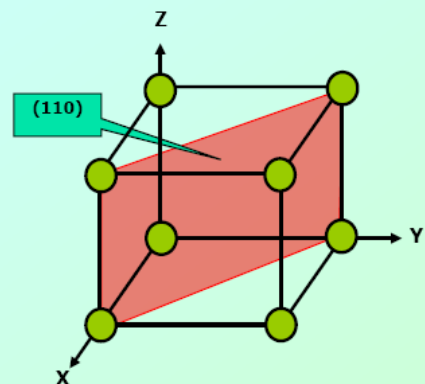
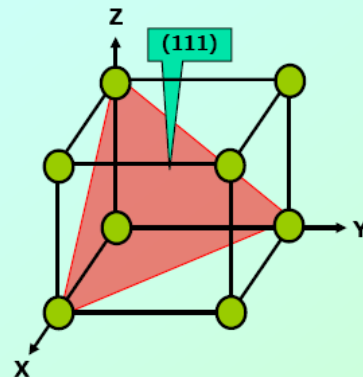
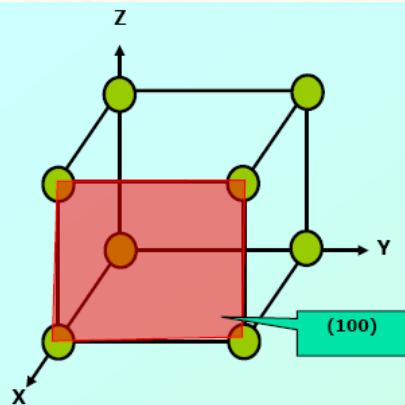
(2) $1/r : 1/s : 1/t = 1/3 : 1/3 : 1/5$

(3) 最小公倍数15,

(4) 于是, $\frac{1}{r}, \frac{1}{s}, \frac{1}{t}$ 分别乘15得到5, 5, 3,

因此, 晶面指标为 (553)。





晶面指数：在晶体中凡是晶面间距和晶面上的原子排布完全相同时，只是空间不同的晶面可以归为同一晶面族。

例如：立方晶系中 $\{100\}$ 晶面族包括六个晶面

(100) 、 (010) 、 (001) 、 (-100) 、 $(0-10)$ 、 $(00-1)$

3、六方晶系指数：三轴坐标系不能反映六方晶系的对称性，晶体学上等价的晶面和晶向，其指数却不类同，所以我们要用4个坐标表示其对称性。

三指数系统四指数系统晶面指数： $(hkl) \longrightarrow (hkil)$ ， $i = -(h + k)$

晶向指数： $[\text{uvtw}]$ ($t = -(u + v)$)，可用三轴坐标系先求出待标晶向的三个指数 U, V, W ，再用三轴与四轴坐标系晶向指数的换算关系

$$u = 1/3(2U - V), v = 1/3(2V - U), t = -(u + v), w = W$$

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

典型例题：这部分题几乎每年都会涉及大题和选择，是重点中的重点，考生要对这部分考点熟悉掌握。

- 1、08年考过让你画立方晶胞的 $[101]$ 晶向和 $(11\bar{1})$ 晶面。其他年份也都考过类似，主要与第三章、第五章联合考大题。
- 2、10年考过选择，六方晶系中，四面指数 $[10\bar{1}0]$ 的三指数表示成什么？？ $[210]$
- 3、13年考过选择，六方晶系中，四面指数 $[11\bar{2}0]$ 的三指数表示成什么？？ $[110]$

六方举例说明：

D矢量的晶向指数

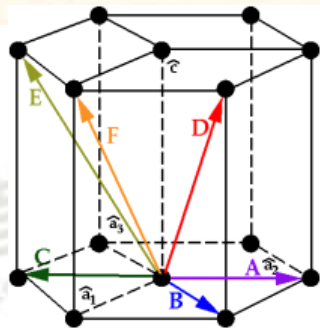
投影D矢量 $[a_1 a_2 c]$: $u = 1, v = 1, w = 1$

$$u = (2U - V) / 3, V = v - t, v = (2V - U) / 3, W = w$$

四坐标指数: $[11\bar{2}3]$

(六) 晶带理论(简单选择题常考点)

所有相交于或平行于某一晶向直线的晶面构成一个“晶带”，所有的这些晶面都称为晶带面。晶带轴 $[uvw]$ 与该晶带的晶面 (hkl) 之间存在以下关系 $hu + kv + lw = 0$ ——晶带定律（对任何晶系都成立）。



经典例题（只考选择）

- 1、10年考过，立方晶体中，垂直于 $[111]$ 方向的晶向是？ $[\bar{2}11]$ 13年也考过类似的题
- 2、11年考过，晶带理论适用的晶体类型是？（立方结构）（简单易得分）

(七) 晶面间距 (出简单套公式计算)

两相邻平行晶面间的垂直距离—晶面间距，用 d_{hkl} 表示从原点作 (hkl) 晶面的法线，则法线被最近的 (hkl) 面所交截的距离即是晶面间距。

$$d_{hkl} = 1 / \sqrt{(h/a)^2 + (k/b)^2 + (l/c)^2}$$

(可以只记此公式)

例题：面心立方中让你求(232)的晶面间距？(直接带公式，不要管有没有)

晶面间距公式的推导（立方晶体）：

$$\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma = 1$$

$$h : k : l = \cos \alpha : \cos \beta : \cos \gamma$$

$$d_{hkl} = \frac{a}{h} \cos \alpha = \frac{b}{k} \cos \beta = \frac{c}{l} \cos \gamma$$

$$d_{hkl}^2 [(h/a)^2 + (k/b)^2 + (l/c)^2] = \cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma$$

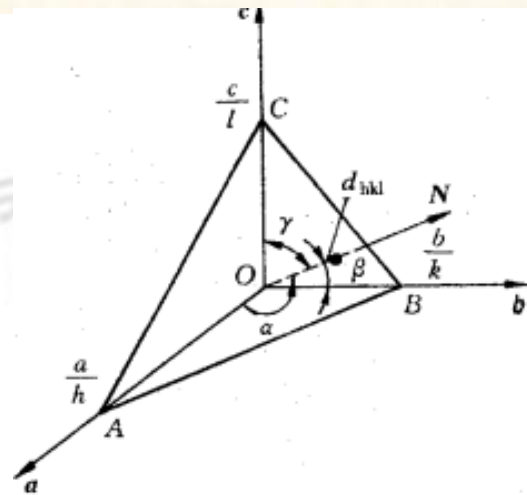
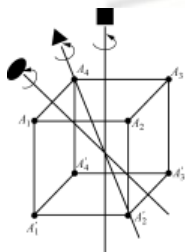


图 2.16 晶面间距公式的推导

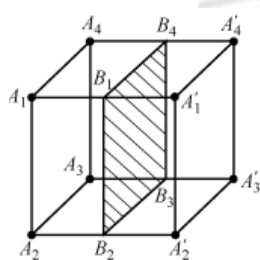
通常，低指数的面间距大；面间距越大则原子排列越紧密。

(八) 晶体的对称性(宏观对称元素) (很重要的知识点, 会考选择题)

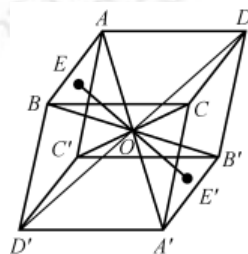
1、晶体的宏观对称性是其内部对称性的表现。



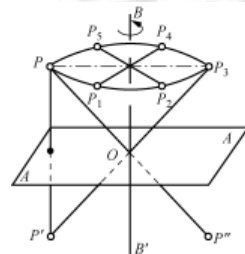
对称轴



对称面 m



对称中心 i



回转-反演轴

要求掌握8种独立的对称要素。

1、晶体的宏观对称性是其内部对称性的表现。要求掌握8种独立的对称要素。

1)、回转对称轴

有1、2、3、4、6次，表征的是晶体绕某个轴旋转一定角度后完全重合。5次对称轴不满足平移对称所以不合适。但在准晶中会存在5次对称轴。

2)、对称面 m

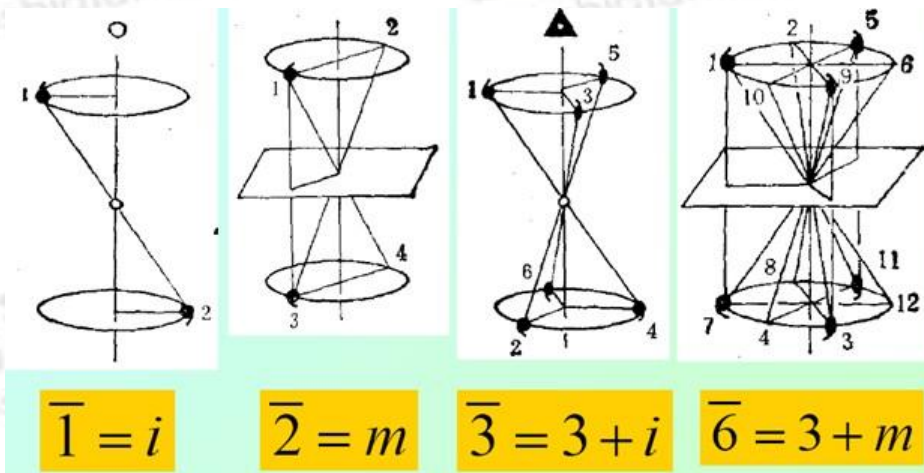
必定通过晶体几何中心。

3)、对称中心 i

对称中心必定位于晶体的几何中心。

4)、回转-反演轴

倒转轴是一种复合对称要素，各种倒转轴中，只有4次倒转轴是一个基本操作。



5)、因此晶体中只存在8种独立的对称要素： $i, m, 1, 2, 3, 4, 6, .$

典型例题：08、10、11年真题都考到一道选择题

- 1、回转反演轴中那些可以看做是独立的宏观元素。（答题要点就是我们讲过的8个独立元素）
- 2、晶体宏观对称元素 $\bar{3}$ 等同于什么？(3+i)
- 3、晶体机构旋转对称轴不包括几次对称？（5次）

A4

B5

C6

2、32种点群及空间群

点群：—晶体中所有点对称元素的集合。点群在宏观上表现为晶体外形的对称
根据晶体外形对称性，共有32种点群。

空间群：—晶体中原子组合所有可能方式，是确定晶体结构的依据，根据宏观、微观对称元素在三维空间的组合，可能存在230种空间群（分属于32种点群）。

上海交通大学

827材料科学基础

第二章 固体结构（第二讲）

主讲老师：鲁家瑞

第二章：固体结构（2）

（一）极射投影（考察简单的选择题，重点知识）

1、极射投影的原理

假定晶体尺寸与参考球相比很小，就可以认为晶体中晶面的法线和晶向都通过球心。每个晶面的法线和晶向从球心出发向外延长，与参考球面交于一点，这一点就是晶面或晶向的代表点，称为极点。极点之间的相互位置可以来确定与之相对应的晶面或晶向的夹角。在投射点进行投影，球面上的极点将会落在投影面的对应的大圆中，这个过程就叫极射投影。

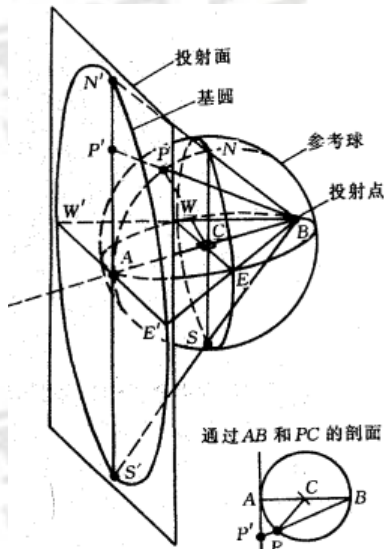


图 2.23 极射投影原理图

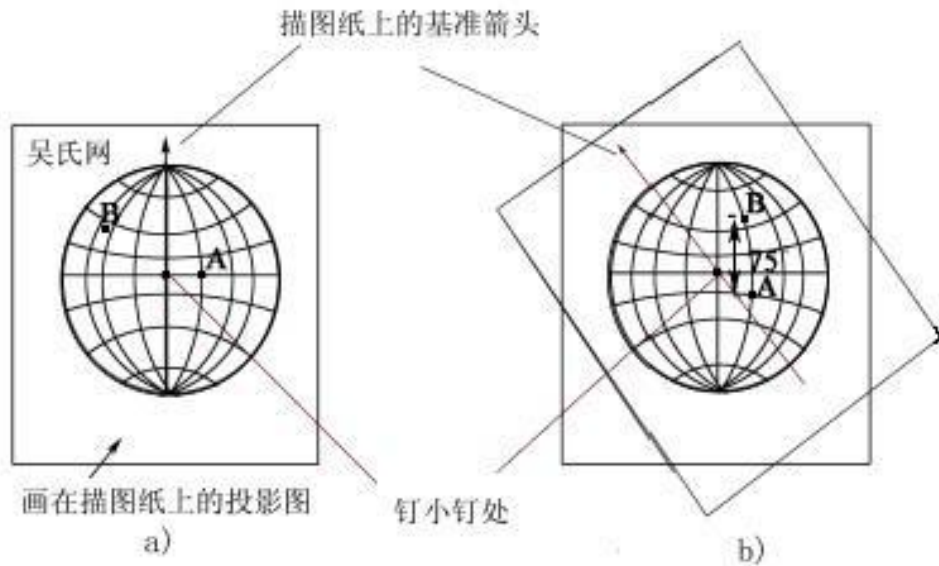
2、测量角度（重点考察点）

利用乌尔夫网可以方便的读出任意极点的位置，而且可以测定投影面上任意极点间的夹角。

注意的是，使用乌尔夫网的时候应使两极点位于乌尔夫网经线或赤道上，才能正确度量晶面或晶向之间的夹角。

经典例题：

1、12年考察过，乌尔夫网确定晶面夹角的条件是什么？



3、标准投影 (与第五章考察滑移系)

以晶体的某个面平行于投影面上做出主要晶面的极射投影图，称为标准投影。一般我们使用的是立方晶体的 (001) 的标准投影。

同一晶带各晶面的极点一定位于参考球的同一大圆上。由于晶带轴与其晶面的法线相互垂直，所以可根据晶面所在的大圆求出该晶带的晶带轴。

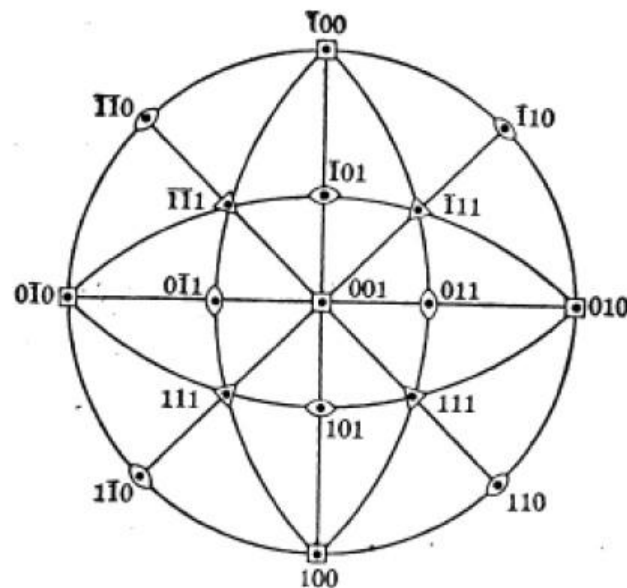


图 7-12 立方晶体的(001)标准投影图

(二) 三种金属的晶体结构 (常考知识点选择题 , 重要知识点)

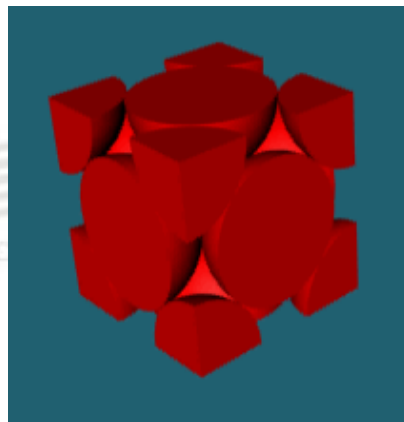
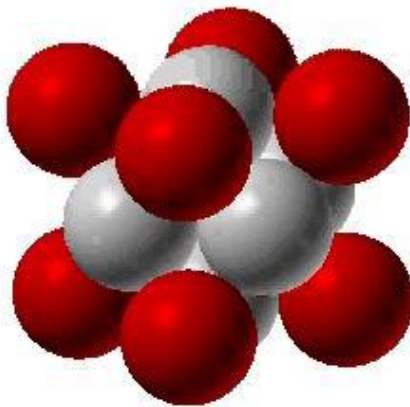
致密度

$$K = \frac{nV}{V} = \frac{n \frac{4}{3} \pi R^3}{V}$$

晶胞中的原子数 $N = N_i + N_f / 2 + N_c / 8$

点阵常数

配位数



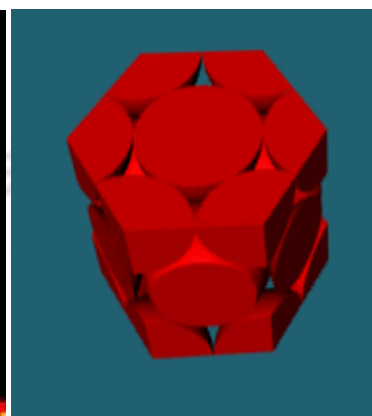
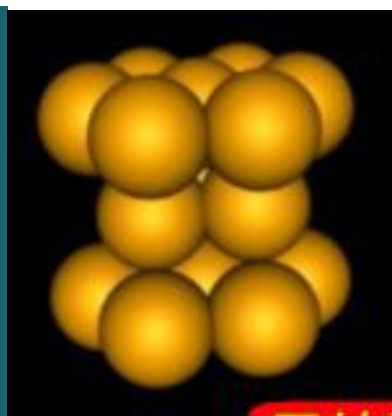
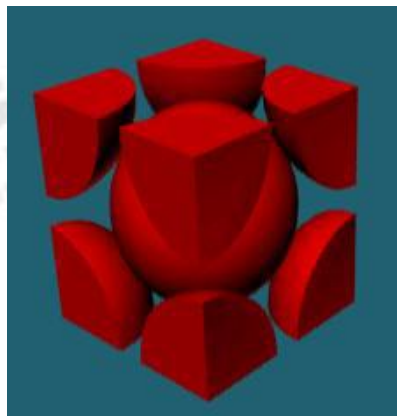
晶胞中的原子数 : 4

配位数 : 12

面心立方

原子半径 : $R = \frac{\sqrt{2}a}{4}$

致密度 : 0.74



体心立方

晶胞中的原子数：2 原子半径： $R = \frac{\sqrt{3}a}{4}$

配位数：8 致密度：0.68

密排六方

晶胞中的原子数：6 原子半径： $R = \frac{a}{2} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{c^2}{4} + \frac{a^2}{3}} \right)$

配位数：12 致密度：0.74

经典类题：关于致密度一直都是热点考点，选择题，计算简单

1、下列晶体中具有最大致密度的是？？

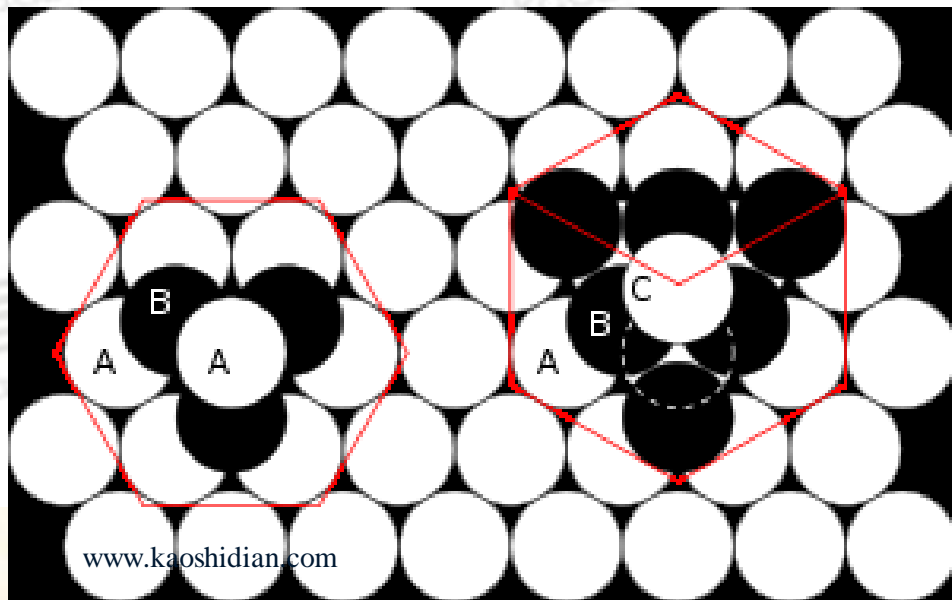
A、Al B、Mg C、 $\alpha-Fe$

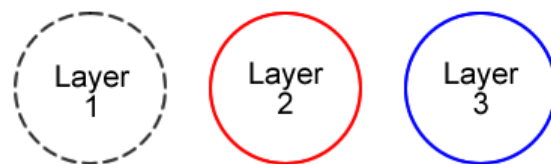
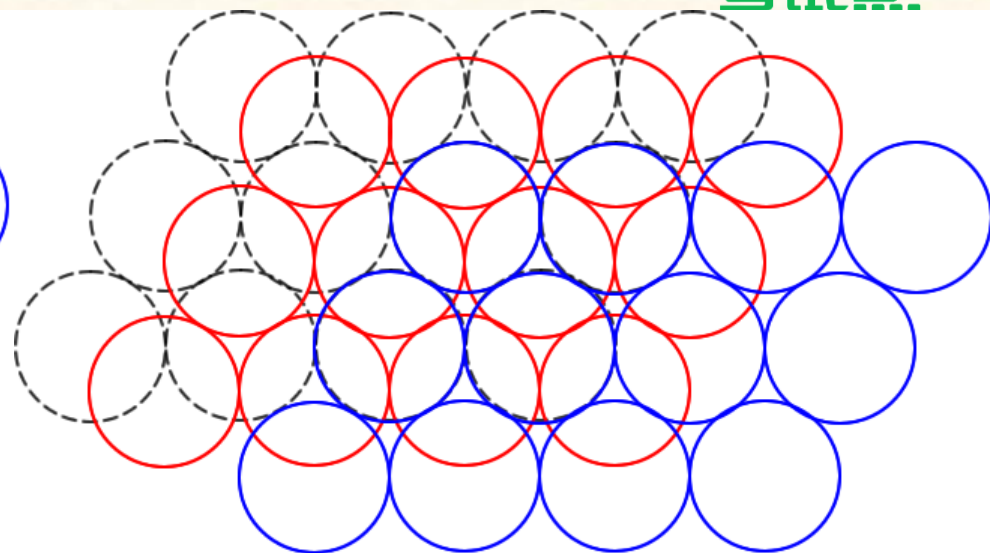
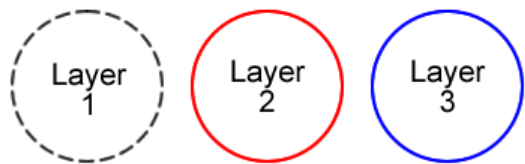
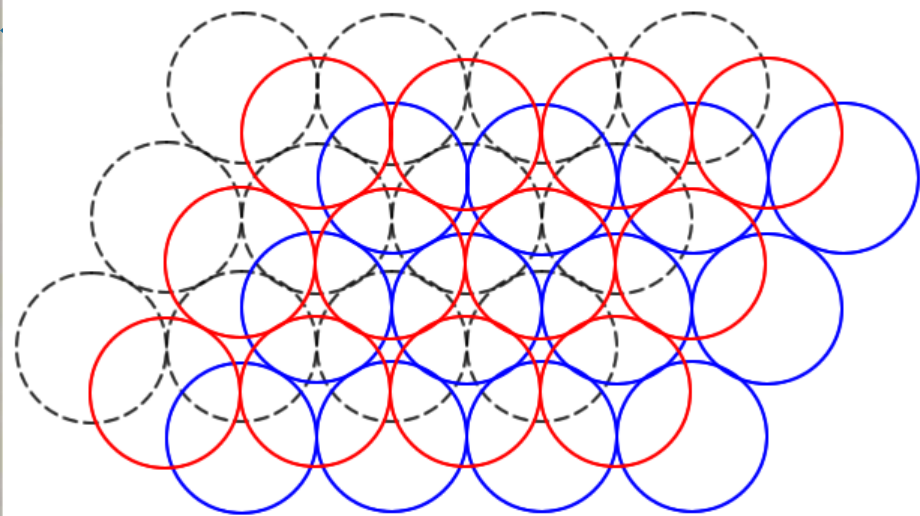
2、求简单立方的致密度

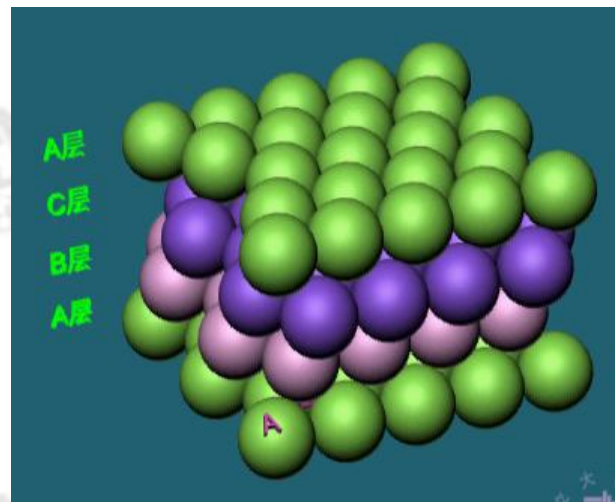
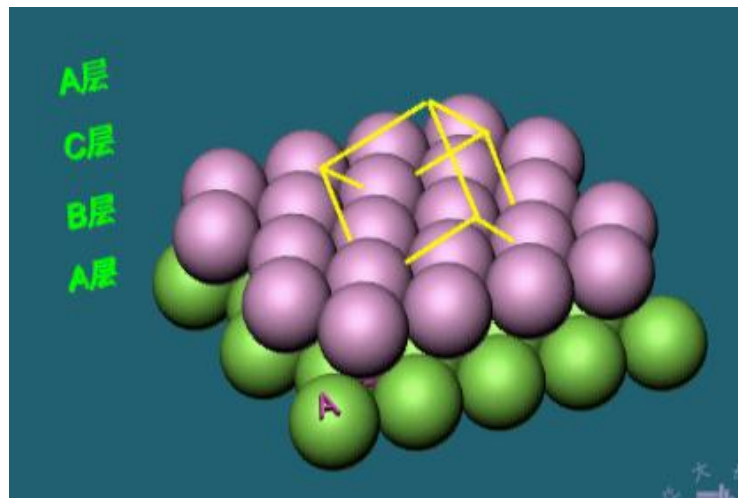
(三) 堆垛 (理解基础, 一般不会单独出题, 但是很重要)

三种晶体结构中均有一组原子密排面和原子密排方面。比如说面心立方结构的 $\{111\}$ $\langle 110 \rangle$ 、体心立方结构的 $\{110\}$ $\langle 111 \rangle$ 和密排六方的 $\{0001\}$ $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 。这些原子密排面就这么一层一层有规律地堆垛起来形成上述三种晶体结构。

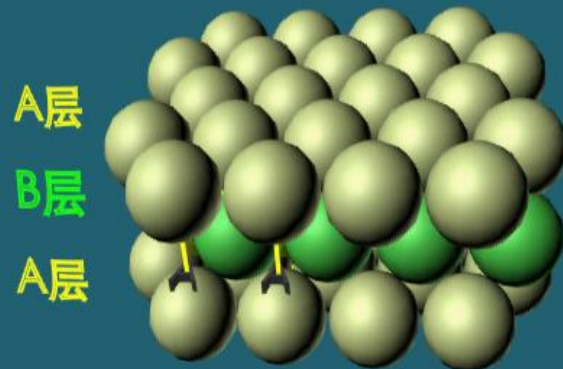
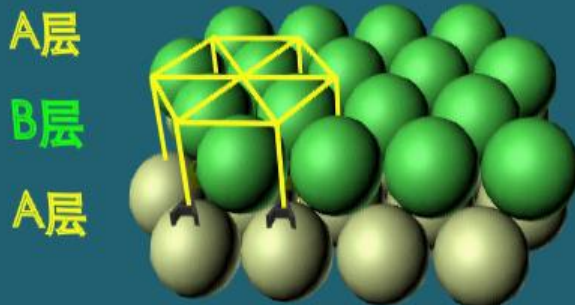
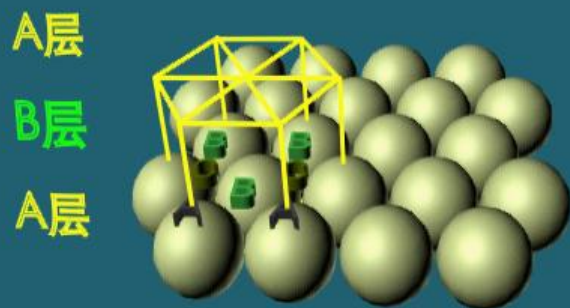
这里我们着重考虑fcc与hcp。



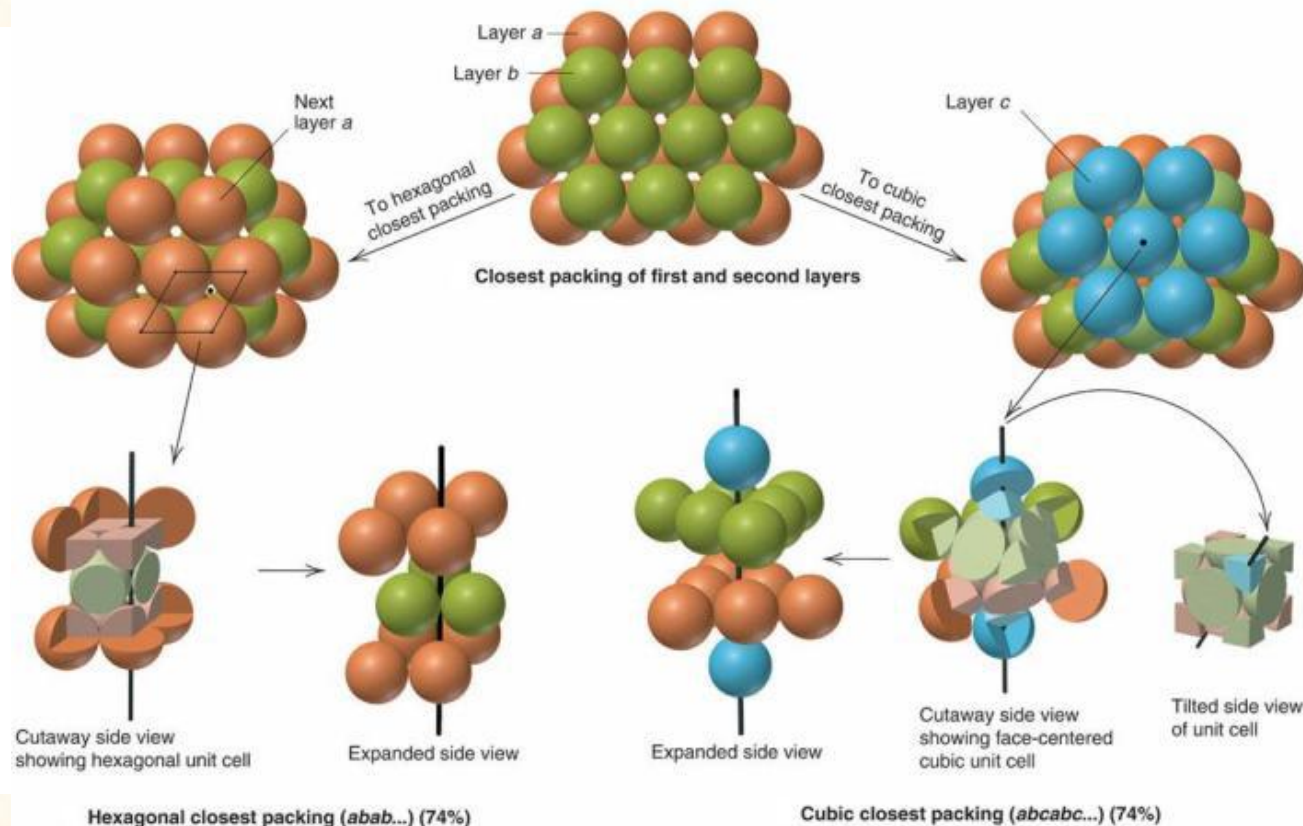




Fcc晶体结构的堆垛过程



Hcp结构的堆垛过程。

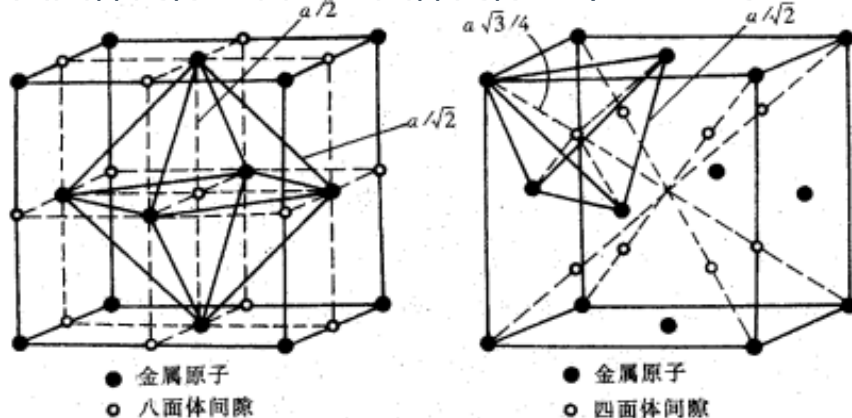


(四) 间隙 (明白间隙的来源和个数)

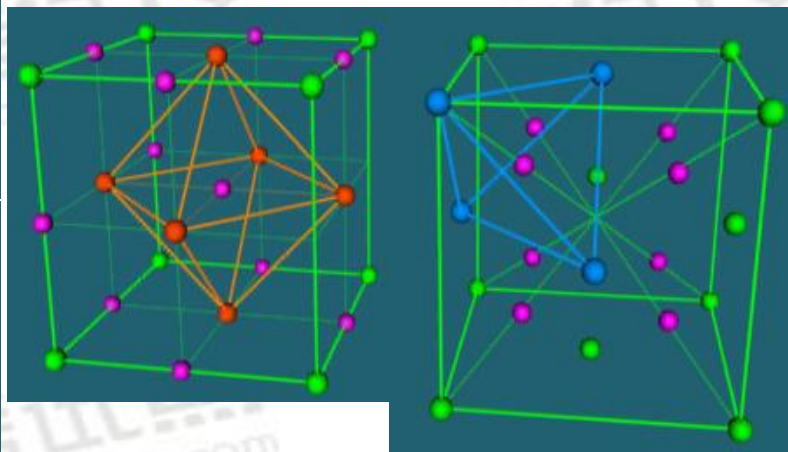
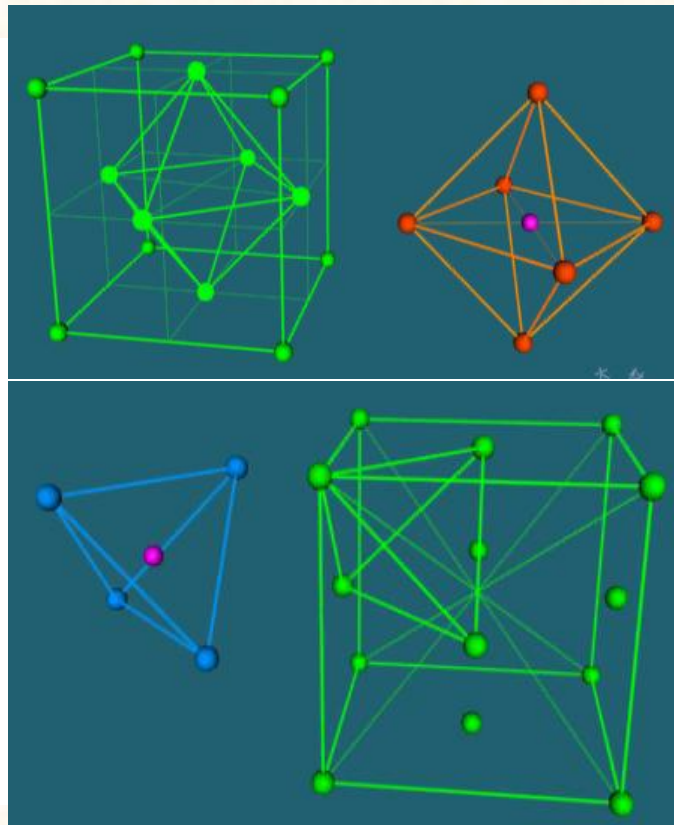
Fcc, Hcp间隙为正多面体, 且八面体和四面体间隙相互独立。

Bcc间隙不是正多面体, 四面体间隙包含于八面体间隙之中。重点掌握bcc和fcc。

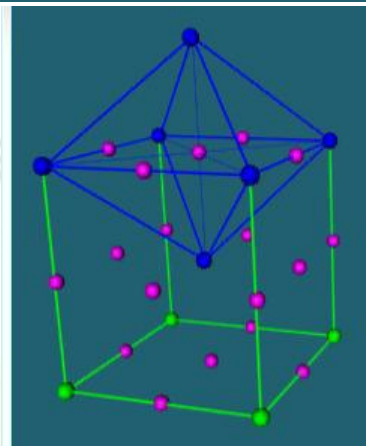
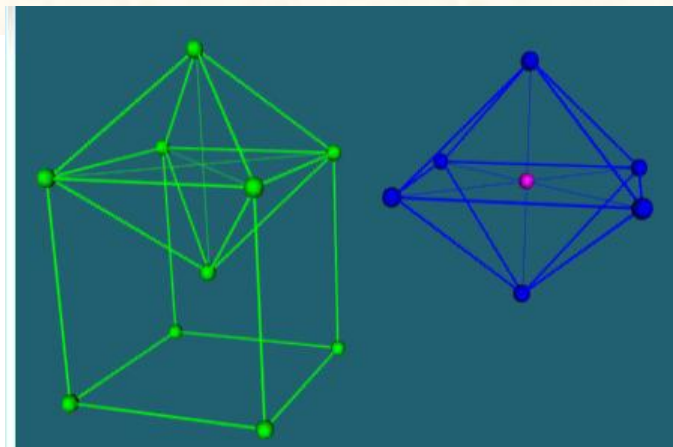
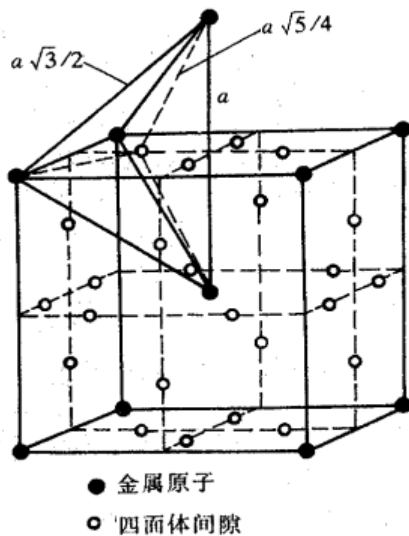
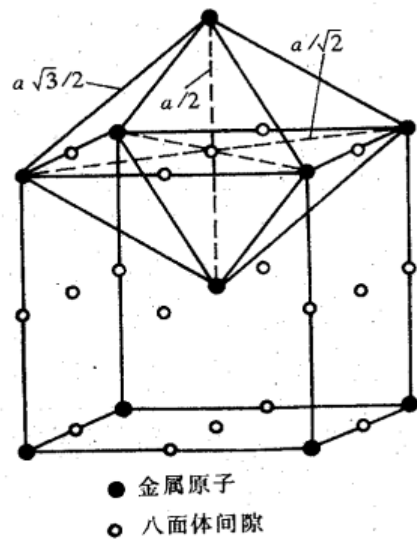
1、面心立方

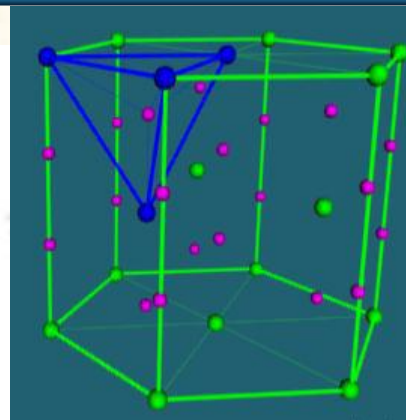
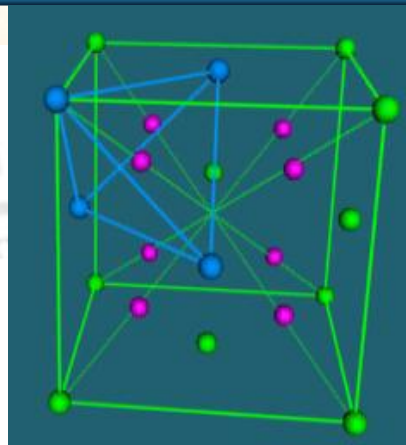
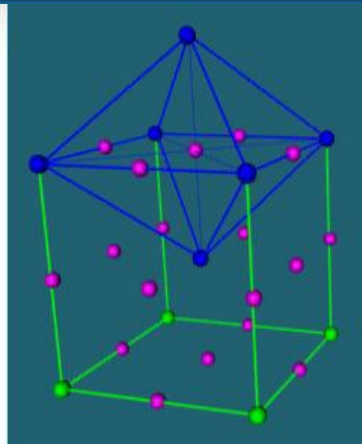


面心立方

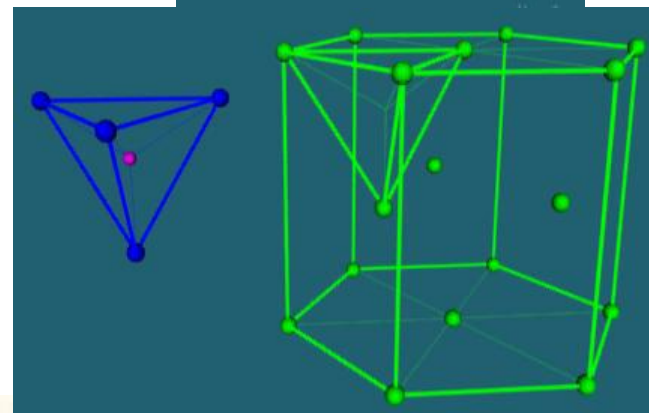
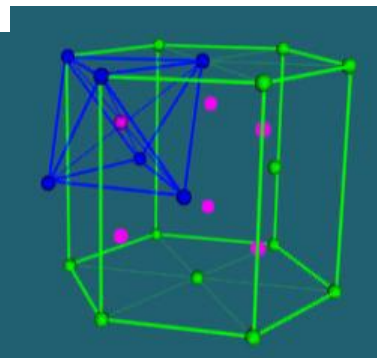
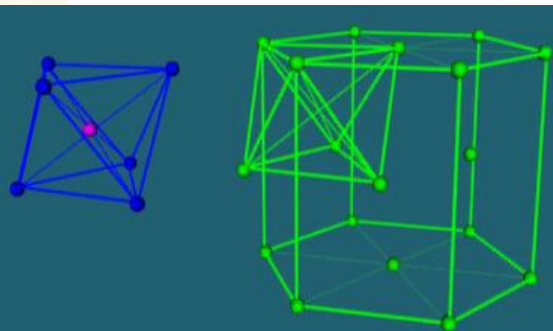


2、体心立方





3、密排六方



(五) 多晶型转变

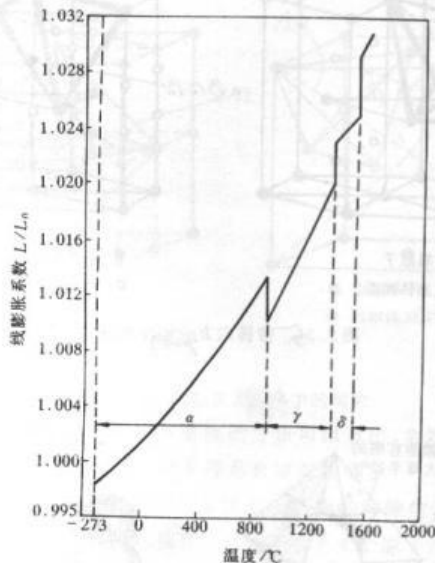
有些固态金属在不同的温度和压力下具有不同的晶体结构，即具有多晶型性，转变的产物称为同素异构体。由于不同晶体结构的致密度不同，当金属由一种晶体结构变成另外一种晶体结构时，经伴随有质量体积的跃变，即体积的突变。

其中同素异构转变对于金属是否能够通过热处理来改变它的性能具有重要的意义。

$$\alpha - \text{Fe} < 912\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\gamma - \text{Fe} \ 912\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 1394\text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\delta - \text{Fe} > 1394\text{ }^{\circ}\text{C}$$



纯铁加热时的膨胀曲线

（六）合金相的结构（**考察选择题**）

所谓合金，就是由两种以上的金属或者金属与非金属经过熔炼、烧结或其他方法组合而成，并具有金属特性的物质。

在改进和提高金属材料性能中，合金化是最主要的途径。

所谓相，是指合金中具有同一聚集状态、同一晶体结构和性质并以界面相互隔开的均匀组成部分。

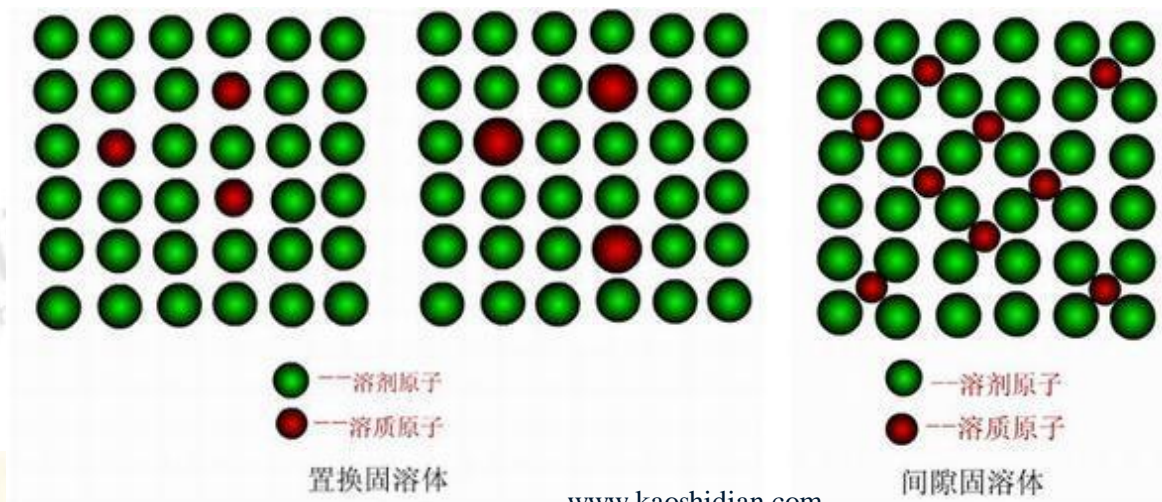
合金组元之间的相互作用及其所形成的合金相性能主要是由他们各自的电化学、原子尺寸和电子浓度三个因素控制的。

合金相包括固溶体与中间相，其中固溶体包括置换固溶体和间隙固溶体；中间相包括正常价化合物、电子化合物、原子尺寸因素控制的化合物（间隙相和间隙化合物、拓扑密堆相）、超结构。

一、固溶体

固溶体：溶质原子(solute atom)溶入基体(matrix)中所形成的均匀结晶相。晶体结构保持基体金属的结构。

按溶质原子位置分固溶体分为置换固溶体和间隙固溶体。



按固溶度 (solid solubility) 分为有限和无限固溶体。

按原子排列秩序分为有序和无序固溶体。

按溶剂 (solvent) 类别分为第一类固溶体(单金属基体) 和第二类固溶体(化合物基体)。

1、置换固溶体 (重点考察条件)

影响溶解度的因素：

- i) 组元的晶体结构：晶体结构相同是组元之间形成无限固溶体的必要条件 (Cr 在 α -Fe)
- ii) 原子尺寸因素： $\Delta r < 14 \sim 15\%$ 才有可能形成溶解度较大甚至无限固溶的固溶体； $\Delta r > 30\%$ 不易形成置换固溶体
- iii) 化学亲和力 (电负性因素)：合金组元间电负性差越大，倾向于生成化合物；生成的化合物越稳定，溶解度减小；只有电负性相近的元素，较大的溶解度。
- iv) 电子浓度 (原子价因素)

在研究IB族贵金属（Cu基、Ag基、Au基等）的固溶体时，发现这样一个经验规律：在尺寸因素比较有利的情况下，溶质的原子价越高，则其在Cu、Ag、Au中的溶解度越小。

如：Zn、Ga、Ge和As在Cu中的最大溶解度分别为：

38% , 20% , 12% , 7%

Cd、In、Sn和Sb在Ag中的最大溶解度分别为：

42% , 20% , 12% , 7%

进一步分析表明，溶质原子价的影响实质上是由“电子浓度”所决定的。

电子浓度：合金中各组元的价电子总和（ e ）与组元的原子数总和（ a ）之比

$$e / a = \left(A (100 - x) + Bx \right) / 100$$

极限电子浓度（临界电子浓度）：与溶剂晶体点阵类型有关对一价溶剂而言 $fcc:1.36$; $bcc:1.48$;
 $hcp:1.75$

经典例题：

13年考察过，形成无限置换固溶体的必要条件是什么？？晶体结构相同

2、间隙固溶体

$\Delta r > 41\%$ ，溶质原子分布于溶剂晶格间隙而形成的固溶体溶质原子（ $R < 0.1nm$ ）

如：H B C N O。

溶剂元素大多为过渡族元素，有限固溶体溶解度与溶剂元素的晶格类型密切相关，还与溶剂晶体结构中间隙的形状和大小等因素有关系。例如，C 在铁素体（ bcc ）中最大溶解度为0.0218% 在奥氏体（ fcc ）最大溶解度为2.11%。

3、有序固溶体（**考察重点**）

固溶体的微观不均匀性，出现原子偏聚和短程有序。

短程有序参数 $\alpha_i = 1 - n_i / (m_A c_i)$

当 $\alpha_i = 0$ 时，完全无序，B周围出现A原子的几率与其它原子相等；

当 $\alpha_i > 0$ 时，B偏聚，B周围出现A原子的几率小于其它原子倾向于以同类原子为邻；

当 $\alpha_i < 0$ 时，短程有序，B周围出现A原子的几率大于其它原子倾向于以异类原子为邻。

长程有序固溶体——超结构

它在X射线衍射图上会出现附加的线条，称为超结构线，故有序固溶体也称为超结构或超点阵。

长程有序参数 (定量有序化的)

$S = (P - X_A) / (1 - X_A)$ 其中 P ——A(或B) 原子正确位置上出现A (B) 原子几率

完全有序时 $P = 1$, $S = 1$, $\alpha \rightarrow$ 最大值, 完全无序时 $P = X_A$, $S = 0$, $\alpha = 0$ 。

有序化影响因数

1. 温度升高, 原子热运动提高, S 降低
2. 冷却速度 T_c 以上温度快速冷却 \rightarrow 无序
3. 合金成分例: 对CuAu 合金 Cu : Au=3:1 或1:1 时完全有序

经典例题:

- 1、理想有序合金的组态熵是多少? ? 0 (理想有序时, 只有一种排列方式, 故组态熵为0)

4、固溶体的性质

(1)点阵畸变，点阵常数发生变化

(2)固溶强化HV

纯铜的 σ_b 为220 MPa, 硬度为40 HB, 断面收缩率 ψ 为70%。当加入1%的镍形成单相固溶体后, 强度升高到390 MPa, 硬度升高到70 HB, 而断面收缩率仍有50%。

(3)物理化学性能电阻率 $\rho \uparrow$ ，电极电位升高

Fe-Cr，不锈钢至少含有13 %的Cr原子。

(4)有序化影响原子间结合力 $\uparrow \rho \downarrow$ 还具有明显的铁磁性。

上海交通大学

827材料科学基础

第二章 固体结构（第三讲）

主讲老师：鲁家瑞

二、中间相 (**考察重点**)

(一) 性质

- 1、两组元A和B组成合金时，除了形成以A为基或以B为基的固溶体外，还可以形成晶体结构与A、B两组元均不相同的新相。由于它们在二元相图的位置是位于中间，故通常把这些相称为中间相。常见于正常价化合物、电子化合物和原子尺寸因素控制的化合物。
- 2、原子间的结合方式：(金属键 + 其他键) 混合，具有金属性。
- 3、中间相的形成和晶体结构的影响因素为电负性、电子浓度和原子尺寸，这个和固溶体是一样的。
- 4、中间相的特征：具有不同于组元的晶体结构，可用化学分子式表示，但并不一定符合化合价规律，比如说 Fe_3C 。

(二) 具体分类

1、正常价化合物 Mg_2Pb 、 Mg_2Sn 、 Mg_2Si 、 Mg_2Ge

负电性差愈大，化合物愈稳定，愈趋于离子键结合；负电性差愈小，化合物愈不稳定，愈趋于金属键结合。例如 Mg_2Pb 、 Mg_2Sn 、 Mg_2Si 、 Mg_2Ge 上述四种化合物那个最稳定？（ Mg_2Si ）

2、电子化合物

又称休姆-罗瑟里相，其特点是电子浓度决定晶体结构，凡具有相同电子浓度，则相的晶体结构类型相同。

当电子浓度为 $\frac{21}{12}$ 时，具有密排六方结构；电子浓度为 $\frac{21}{13}$ 时具有复杂立方结构；电子浓度为 $\frac{21}{14}$ 时，一般具有体心立方结构。

3、原子尺寸因素化合物

同理而言，有一些化合物类型与组成元素原子尺寸有关，相差很大时形成间隙相和间隙化合物，中等差距形成拓扑密堆相。过渡族金属的氢化物和氮化物都为间隙相，过渡族金属的硼化物均为间隙化合物，而C处于中间位置，两者都有可能。

a、间隙相($\frac{r_X}{r_M} < 0.59$ ，合金工具钢和硬质合金的重要组成相)

当 $\frac{r_X}{r_M} < 0.414$ 时，合金元素进入基体的四面体间隙；当 $\frac{r_X}{r_M} > 0.414$ 时，合金元素进入到八面体间隙。

常见有四种结构：MX结构为NaCl型，非金属原子填满密堆结构八面体间隙；MX₂结构为TiH₂型，非金属原子填满密堆结构四面体间隙；M₄X在fcc中非金属原子占据一个八面体间隙；M₂X在hcp中非金属原子占据一半八面体间隙。

b、间隙化合物 ($\frac{r_X}{r_M} > 0.59$,共价键和金属键, 高熔点和硬度, 钢中重要的强化相)
金属元素被其他元素所置换而形成的一化合物为基的固溶体。例如, 渗碳体 Fe_3C 。

c、拓扑密堆相

拉弗斯相是镁合金的重要强化相。

4、反相畴结构

从无序到有序的转变中是依赖原子的迁移, 即存在形核与长大过程, 这种形成的有序区域我们称之为有序畴; 当两个有序畴相遇时, 如果其边界恰好是同类原子相遇而构成的明显的分界线, 此时我们称之为**反相畴界**。

5、金属间化合物性质和应用

经典例题: 此处都为选择题

1、13年考察过, 非金属原子X填满fcc的八面体间隙时, 形成的间隙相是? MX

考点 离子晶体结构

一、离子晶体的结构规则

1、负离子的配位多面体结构

一个最稳定的结构应当有尽可能大的配位数，而这个配位数又取决于正负离子半径的比值；只有当正负离子相互接触时，离子晶体结构才是稳定的。因此，配位数一定时，正负离子半径比有一个下限值就是**临界离子半径比值**。

0-0.155时，负离子配位多面体形状是哑铃状；

0.155-0.225时，负离子配位多面体形状是三角形；

0.225-0.414时，负离子配位多面体形状是四面体；

0.414-0.732时，负离子配位多面体形状是八面体；

0.732-1时，负离子配位多面体形状是立方体；

1时，负离子配位多面体形状是最密集堆。

经典例题：

13年考过选择题，离子晶体中，当 $\frac{R^+}{R^-}$ 为0.525时，形成什么类型的化合物？AB型

（此题可以从多角度做，第一可以判断配位数再从配位数解题；第二与NaCl相似解题。）

2、电价规则

在具有大的正电位的地方，放置带有大负电荷的离子，将使晶体的结构趋于稳定。

3、负离子多面体共用顶、棱和面规则

在一个配位结构中，共用棱特别是共用面的存在，结构稳定性降低。

4、不同种类正离子多面体间连接规则

在含多种正负离子的离子晶体中，电价高、配位数低的正离子配位多面体间，尽量互不结合。

5、同一晶体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。

二、典型结构 (只会重点考察AB型, 我们只记忆AB型, 其他记例子)

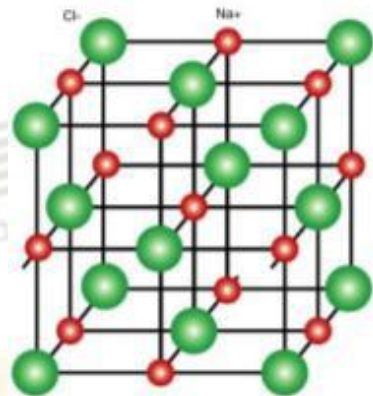
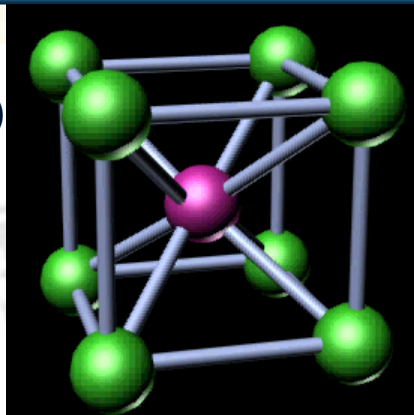
(一) AB型

1、CsCl结构 ($\frac{R^+}{R^-}$ 为0.933)

Cs⁺ 和Cl⁻ 各自组成简单立方, 套配而成的复式简单立方点阵, 而不是体心立方点阵。(中间紫色原子为Cs⁺)

2、NaCl结构 ($\frac{R^+}{R^-}$ 为0.525) 面心立方点阵

由Na⁺ 和Cl⁻ 各自组成的两个fcc叠加而成的: 其中一个不动, 而另一个fcc的所有阵点都相对于第一个点阵平移一个点阵矢量。结构如图所示:



(二) AB_2 型

CaF_2 为面心立方点阵

(三) A_2B_3 型

Al_2O_3 为近似密排六方的堆积方式。

典型例题：

1、已知钠离子半径为0.102nm，氯离子半径为0.181nm，问你氯化钠应该的晶体结构是什么样子的？

解：
$$r_{Na} / r_{Cl} = 0.102 / 0.181 = 0.525$$

配位数为6，配位多面体为八面体，故应该为两个面心立方结构相互穿插形成的晶体结构。

$Cu : Au = 3 : 1$

2、 MgO : Mg²⁺的离子半径为0.078 nm , O²⁻的离子半径为0.132 nm , 试求MgO的密度和致密度。

解：半径比：0.5909 , 配位数CN=6 , NaCl结构

$$\rho = \frac{4 [Ar(Mg) + Ar(O)]}{(2r_{Mg} + 2r_O)^3 \times N_A} = 3.613 \left(\frac{g}{cm^3} \right)$$

$$K = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r_{Mg}^3 + 4 \times \frac{4}{3} \pi r_O^3}{V} = 0.627$$

三、硅酸盐晶体结构

基本特点：

- 1)基本结构单元 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体；
- 2)每个 O^{2-} 最多只能为两个 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体所共有；
- 3)可共用四面体顶点彼此连接成单链、双链或成层状、网状复杂结构，不能共棱和共面连接，且同一类硅酸盐中 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体间连接只有1种；
- 4) $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体中的Si-O-Si结合键通常呈键角为 145° 的折线。

(八) 共价晶体结构 (只记例子即可)

金刚石属于复杂面心立方结构，该晶体结构可视为两个面心立方中一个沿着另一个体对角线相对位移 $\frac{1}{4}$ 所造成的。

经典例子：

1、NaCl和金刚石属于什么晶体结构？面心立方（即便不知道金刚石也可根据NaCl得出结果）

（九）总结

（1）考点总结

a.空间点阵，14种布拉维点阵 b.晶向和晶面指数会画，理解晶带理论
c.体会面心立方、体心立方和密排六方的空间分布 d.固溶体的分类和影响因素
e.离子晶体的分类特点

（2）本章知识点主要以选择题和大题（只会出一个大体的小问题）形式出现，而且题型简单，考生要对着章节花费较多时间来理解和感性认识。

上海交通大学

827材料科学基础

命题规律分析及常考知识点精讲

第三章 晶体缺陷 第一讲

主讲老师：鲁家瑞

第三章 晶体缺陷

一、本章考研解析

本章是历年考试的重点章节，考点主要集中在点缺陷的基本特点、位错的反应、增殖、反应特别重要是的位错扩展的宽度以及相关连的位错的性质；表面和晶界则是相对来讲次要一点，但是对于重合位置点阵、晶界的特性等小的知识点也是很有可能考选择题的。对于本章考生主要精力要放在位错这一节，这节是重点也是难点。

二、常考知识点精讲

（一）前序（不会出考题，有助掌握知识框架）

在实际晶体中由于晶体的生长条件、原子的热运动及材料加工过程中各种因素的影响，使得实际晶体中原子排列不可能那样规整、完整，常常存在各种偏离理想结构的情况，即晶体缺陷。

晶体缺陷对晶体的性能，特别是对那些结构敏感的性能，比如屈服强度、断裂强度、塑性、电阻率、磁导率等有很大影响。另外晶体缺陷还与扩散、相变、塑性变形、再结晶有关。

根据晶体缺陷的几何特征，可以分为三类：①点缺陷：特点是在空间三维方向的尺寸很小，相当于原子数量级，如空位、间隙原子等。②线缺陷：特点是两个方向的尺寸很小，另一方向的尺寸很大，如各类型的位错。③面缺陷：特点是一个方向上的尺寸很小，另外两个方向的尺寸很大，如晶界、相界等。

（二）点缺陷（**选择题热点，要从热力学角度理解**）

1、形成过程

原子热运动，部分获取能量后，会获得较大的振动幅度，一部分增大到一定程度时就会克服周围原子对他们的约束作用，跳离其原来位置，形成点缺陷。

2、点缺陷分类

肖脱基缺陷：原子迁移到晶体的外表面或内界面（如界面处）仅形成空位。

弗兰克尔缺陷：原子迁移到间隙原子中，形成空位和间隙原子对。

杂质或溶质原子：间隙式（小原子）、置换式（大原子）。

3、点缺陷的平衡浓度（**要从热力学角度解析，比较重要**）

点缺陷一方面造成内能升高，另一方面使引起组态熵和振动熵的改变，使晶体熵值变大，增加了晶体的热力学稳定性。

$F = U - TS$ (其中熵值包括组态熵和振动熵)

$$\Delta F = nE_V + T(\Delta S_C + n\Delta S_f)$$

组态熵为 $S = k \ln(W)$, 其中 W 为微观状态的数目。

在晶体中 $(N+n)$ 个点阵位置上有 n 个空位和 N 个原子时，可能出现的排列方式数目为：

$$W = \frac{(n+N)!}{N!n!}$$

于是晶体的组态熵增值为 $\Delta S = k \ln \frac{(N+n)!}{N!n!}$ ，

$$\Delta F = n(E_v - T\Delta S_f) - kT[(n+N)\ln(n+N) - N\ln N - n\ln n]$$

$$\text{求导：} \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial n} \right)_T = 0$$

$$c = \frac{n}{N} = \exp\left[-\frac{\Delta E_v}{kT} + \frac{\Delta S_f}{k}\right] = A \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right)$$

式中 n —平衡空位的数目；

N —阵点总数；

ΔE_v —每增加一个空位的能量变化（形成能）

ΔS_f —相应的振动熵变化

K —波尔兹曼常数

A 为振动熵决定的系数

由上式可见，空位平衡浓度与温度和形成能之间成指数关系，温度越高，空位平衡浓度越大。

4、点缺陷对性能的影响

附加电子散射，导致晶体电阻率增大；

点阵畸变，导致体积膨胀，密度减小；

过饱和点缺陷（即超过平衡浓度）导致金属的屈服强度增大；

经典例题：

1、11年考察过：热力学平衡状态下的金属单晶中A。

A、空位比间隙原子多 B、间隙原子比空位多 C、不确定

2、10年考题：理想热力学平衡下，允许存在的缺陷是（C）。

A、位错 B、晶界 C、空位

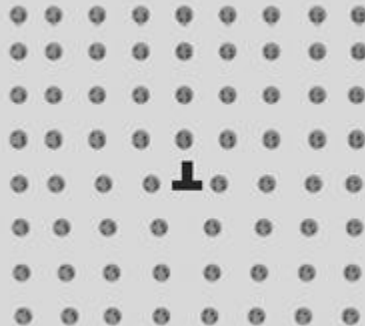
（三）位错（位错是每年必考内容，重要知识点）

1、刃型位错

1)刃型位错有一个额外的半原子面。一般把多出的半原子面在滑移面上边的称为正刃型位错，记为" \perp "；而把多出在下边的称为负刃型位错，记为" — "。其实这种正、负之分只具相对意义而无本质的区别。

2)刃型位错线可理解为晶体中已滑移区与未滑移区的边界线。它不一定是直线，也可以是折线或曲线，但它必与滑移方向相垂直，也垂直于滑移矢量。

3)滑移面必定是同时包含有位错线和滑移矢量的平面，在其他面上不能滑移。由于在刃型位错中，位错线与滑移矢量互相垂直，因此，由它们所构成的平面只有一个。

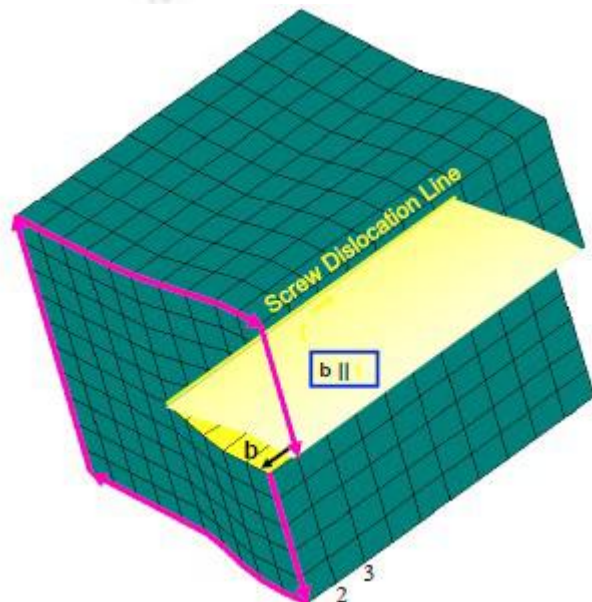
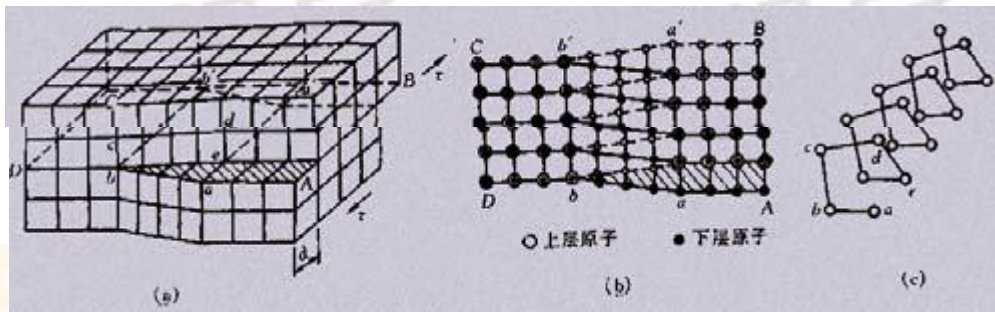


4).晶体中存在刃型位错之后，位错周围的点阵发生弹性畸变，既有切应变，又有正应变。就正刃型位错而言，滑移面上方点阵受到压应力，下方点阵受到拉应力，负刃型位错与此相反。

5)在位错线周围的过渡区（畸变区）每个原子具有较大的平均能量。但该区只有几个原子间距宽，畸变区是狭长的管道，所以刃型位错是线缺陷。

2、螺型位错

如下3图所示：

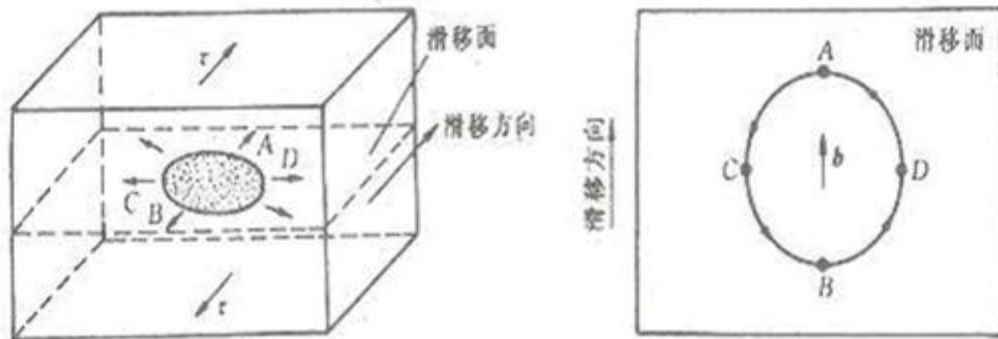


- 1).螺型位错无额外半原子面，原子错排是呈轴对称的。
- 2).根据位错线附近呈螺旋形排列的原子的旋转方向不同，螺型位错分为右旋和左旋螺型位错。
- 3).螺型位错线与滑移矢量平行，因此一定是直线，而且位错线的移动方向与晶体滑移方向互相垂直。
- 4).纯螺型位错的滑移面不是唯一的。凡是包含螺型位错线的平面都可以作为它的滑移面。但实际上，滑移通常是在那些原子密排面上进行。
- 5).螺型位错线周围的点阵也发生了弹性畸变，但是，只有平行于位错线的切应变而无正应变，即不会引起体积膨胀和收缩，且在垂直于位错线的平面投影上，看不到原子的位移，看不出有缺陷。
- 6).螺型位错周围的点阵畸变随离位错线距离的增加而急剧减少，故它也是包含几个原子宽度的线缺陷。

3、混合位错

1)、除了上面介绍的两种基本型位错外，还有一种形式更为普遍的位错，其滑移矢量既不平行也不垂直于位错线，而与位错线相交成任意角度，这种位错称为**混合位错**。

2)、由于位错线是已滑移区与未滑移区的边界线。因此，位错具有一个重要的性质，即一根位错线不能终止于晶体内部，而只能露头于晶体表面（包括晶界）。若它终止于晶体内部，则必与其他位错线相连接，或在晶体内部形成封闭线。形成封闭线的位错称为**位错环**，如下图所示。图中的阴影区是滑移面上一个封闭的已滑移区。显然，位错环各处的位错结构类型也可按各处的位错线方向与滑移矢量的关系加以分析，如A，B两处是刃型位错，C，D两处是螺型位错，其他各处均为混合位错。



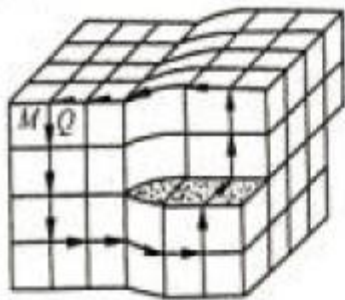
4、柏氏矢量 b (大题考察一般与晶带理论和位错反应结合考察)

1)、柏氏矢量的求法

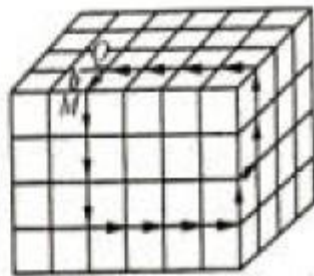
i 包含位错线做一封闭回路——**柏氏回路**

ii 将同样的回路置于完整晶体中——不能闭合

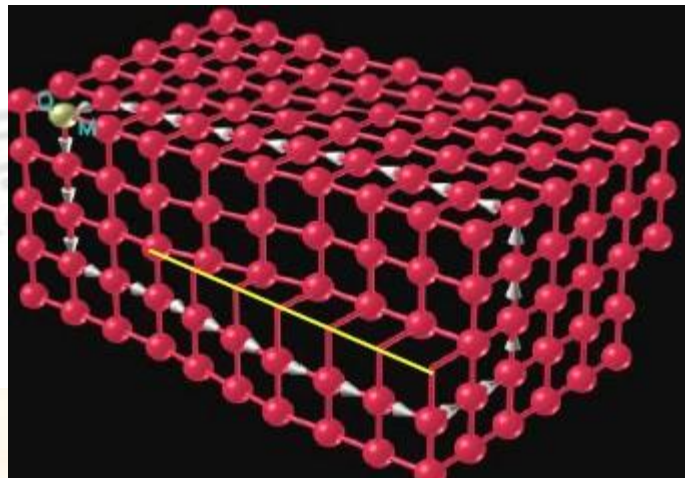
iii 补一矢量 (终点指向起点) 使回路闭合——柏氏矢量



(a) 实际晶体的柏氏回路

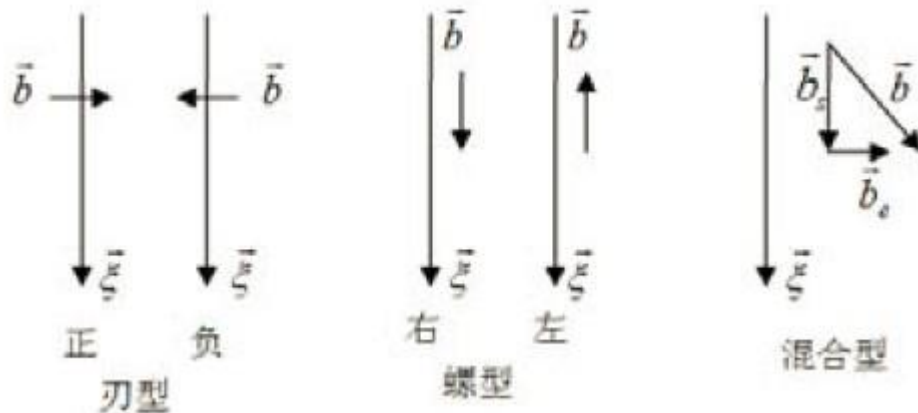


(b) 完整晶体的相应回路



2)、右手法则，用右手的拇指、食指和中指构成一个直角坐标，以食指指向位错线方向（规定位错线的正方向为出纸面方向），中指为柏氏矢量的方向，拇指代表多余半原子面的位向，有拇指朝上为正刃型位错，朝下为负刃型位错。

并且规定 \vec{b} 与螺型位错正向平行右螺型位错，负向平行左螺型位错。



3)、性质

i 柏氏矢量与柏氏回路路径无关。

ii 用柏氏回路求得的柏氏矢量为回路中包围的所有位错柏氏矢量的总和（矢量和）。

iii 同一位错，柏氏矢量处处相同

4)、三种位错柏氏矢量的特点

位错类型	位错线与柏氏矢量的关系	畸变应力场
刃型位错	垂直	主要是正应力
螺型位错	平行	纯剪应力
混合位错	一定角度	复杂

上海交通大学

827材料科学基础

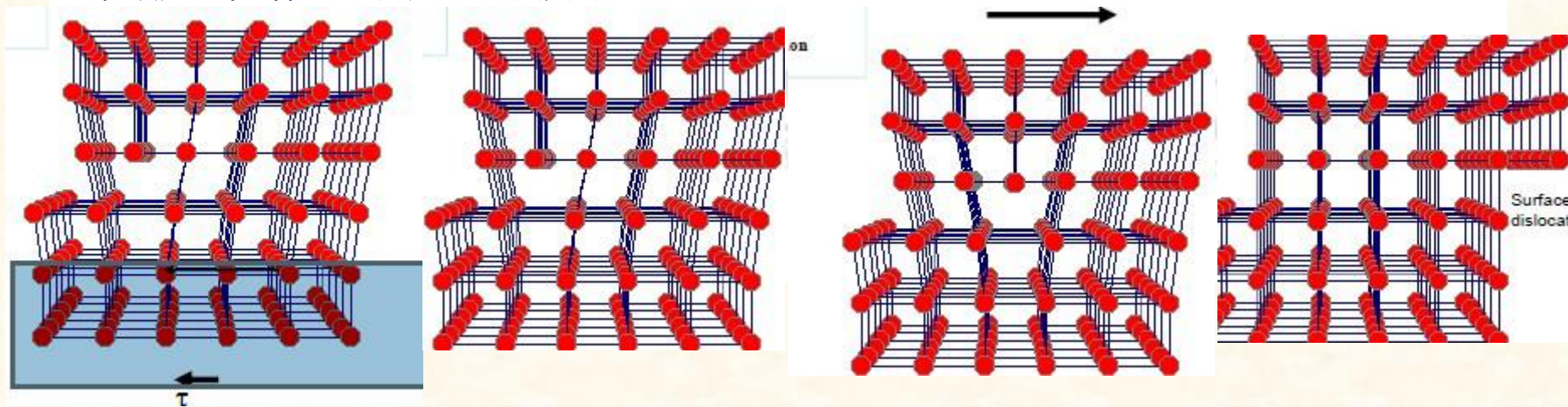
第三章 晶体缺陷 第二讲

主讲老师：鲁家瑞

5、位错的运动

1)、刃型位错的滑移

位错线沿滑移面滑过整个晶体时，就会在晶体表面柏氏矢量方向产生一个滑移台阶，其宽度等于柏氏矢量 b 。在滑移时，刃型位错的滑移方向垂直于位错线而平行于柏氏矢量，刃型位错的滑移面就是由位错线与柏氏矢量所构成的平面，故刃型位错有一个确定的滑移面。



2)、螺型位错滑移

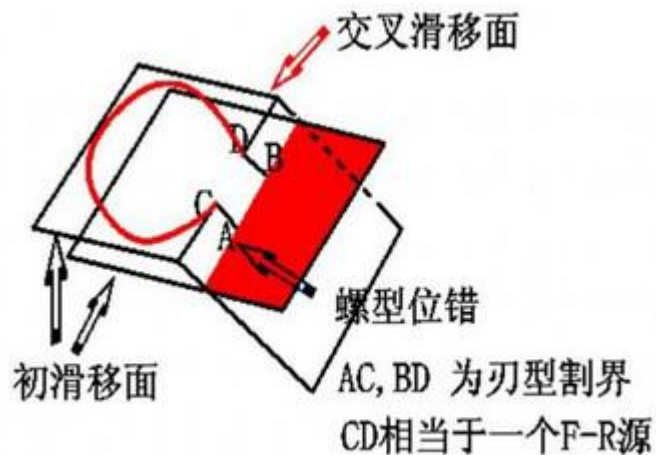
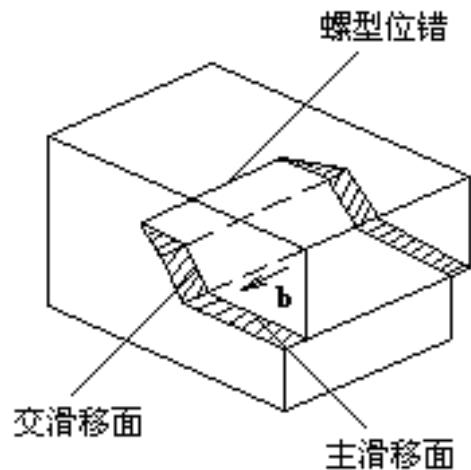
螺型位错的移动方向与位错线垂直，也与柏氏矢量垂直。由于螺型位错线与柏氏矢量平行，因此螺型位错的滑移面不是单一的。

3)、各种位错滑移比较

位错类型	b与位错线	位错线运动方向	τ 与b	τ 与位错线	滑移面个数
刃位错	垂直	法线	平行	垂直	唯一
螺位错	平行	法线	平行	平行	无数多个
混合位错	成一定角度	法线	平行	一定角度	

4)、交滑移

对于螺型位错来讲，所有包含位错线的晶面都有可能是其滑移面，当某一螺型位错在原滑移面运动受阻时，有可能从原滑移面转移到另一与之相交的另一滑移面上继续滑移，这一过程称之为交滑移。如果交滑移后的位错再转回和原滑移面平行的滑移面上继续运动，则称为双交滑移。



经典例题：

10年考察：(111)上运动的柏氏矢量为 $\frac{a}{2}[110]$ 的螺位错受阻时，能通过交滑移转移到哪个滑移面继续？(B) 晶带理论的考察

A、(111)

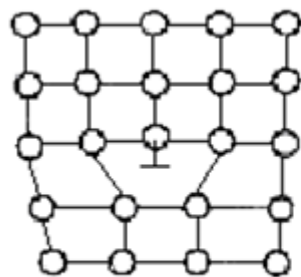
B、($\bar{1}11$)

C、(110)

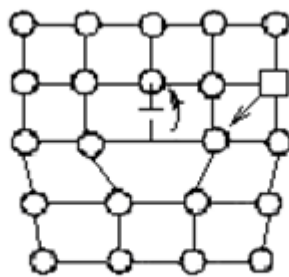
5)、攀移（只有刃型位错才会攀移）

晶体中过饱和的点缺陷有利于攀移的运动。

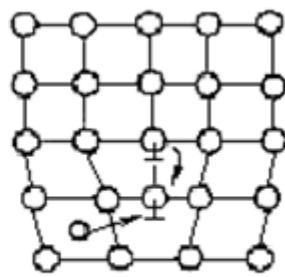
对于大部分材料，在常温下很难进行位错的攀移，而在较高温度下，攀移就变得较易实现。



(a)



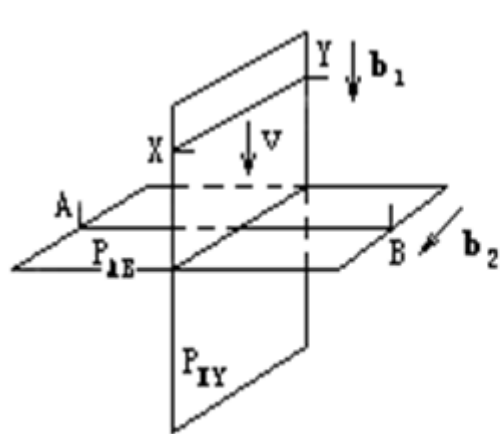
(b)



(c)

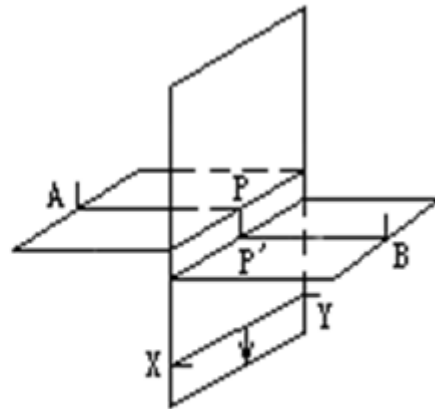
6)、位错的交割 (只介绍简单刃型之间的交割, 选择题易考点)

1、两个柏氏矢量互相垂直的刃型位错的交割——形成刃型位错割阶



(a)

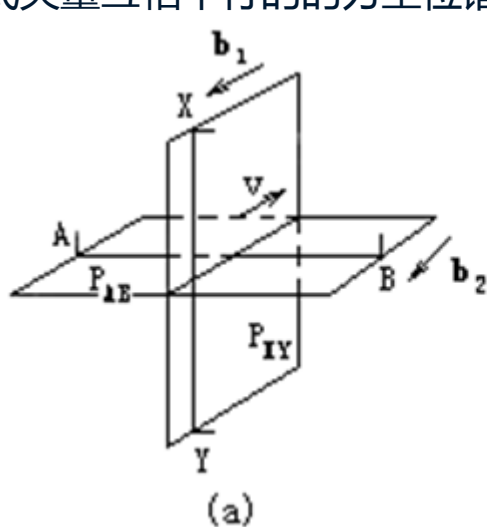
交割前



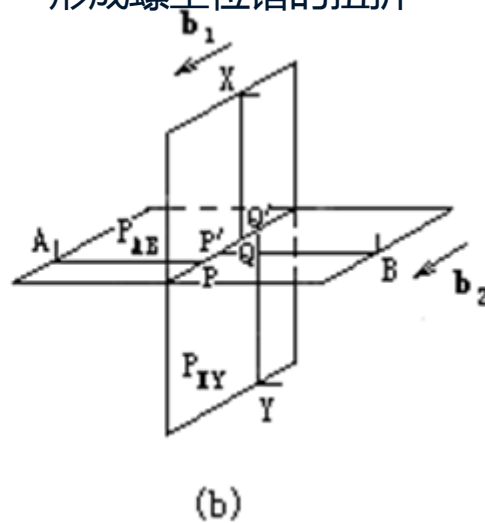
(b)

交割后

2、两个柏氏矢量互相平行的刃型位错交割——形成螺型位错的扭折



交割前



交割后

经典例题13年考过：

1、两个柏氏矢量垂直的刃形位错交割形成的割阶为（A）

A.刃形位错 B.螺位错 C.混合

2、10年考察过：两个相互垂直的刃型位错交割，（C）形成割接。

A、一定会 B、不会 C、可能

6、位错的弹性性质（**考察选择，13年考过位错应力场中，螺位错正应力分量全为0**）

1)、螺型位错的应力场

特点：

- (1) 只有切应力没有正应力，不会引起体积的膨胀与收缩；
- (2) 螺型位错产生的切应力分量只与 r 有关成反比。只要 r 一定，则切应力一定，螺型位错呈轴对称分布。

2)、刃型位错的应力场

- (1) 同时存在正应力与切应力分量，并且各应力与 G 与 b 成正比，与 r 成反比，即随着位错间距的增大，应力绝对值减小。
- (2) 在平行于位错线的直线上，任意一点的应力状态是相同的。
- (3) 刃型位错的应力场对称于多余的半原子面
- (4) 在滑移面上没有正应力只有切应力，而且切应力达到了极大值

(5) 正刃型位错的位错滑移面上侧为压应力，下侧为拉应力。

3) 位错的应变能

单位长度的位错的总应变能简化为：

$$E = \alpha G b^2$$

其中 α 与几何因素有关的系数，其值为0.5到1.

结论：

(1) 位错具有长程应力场。

(2) 位错的应变能与 b^2 成正比，晶体中 b 最小的位错应该最稳定，也可以理解成滑移方向心总是沿着原子密排面进行。

(3) 螺型位错的弹性应变能约为刃型位错的 $\frac{2}{3}$ 。

(4) 位错的能量还与位错的形状有关，它是与长度成正比的，所以直线位错更稳定，因此位

(5) 位错在热力学上是不稳定的晶体缺陷。

4) 位错的线张力 (考察大题, 属于直接套公式的)

线张力是一种组态力, 类似于液体的表面张力, 可定义为使位错增加单位长度所需的能量。

$$T \approx kGb^2$$

$$\tau = \frac{Gb}{2r} \text{ (重要)}$$

此公式表明一条两端固定的位错线再切应力的作用下将呈曲率半径为 r 的弯曲。

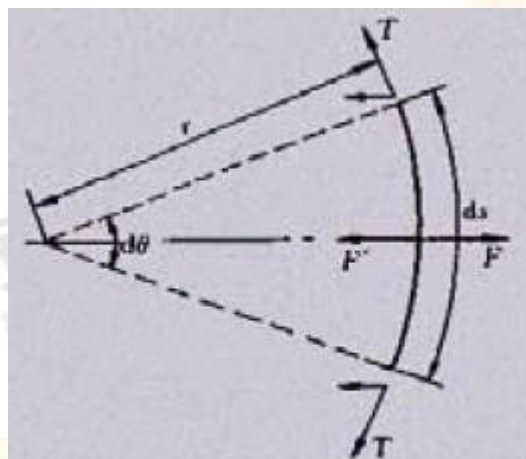


图 3.26 位错的线张力

5) 作用在位错上的力

(1) 产生滑移的力

$$F_d = \tau b$$

其中 F_d 为作用在单位长度位错线上的力，它与外切应力 τ 和位错的柏氏矢量 b 成正比，其方向总是与位错线垂直并指向滑移面的未滑移部分。

(2) 攀移力

$$F_y = -\sigma b$$

其中 F_y 为作用在单位长度刃型位错的攀移力， σ 为作用在多余原子面上的正应力。负号表示当拉应力时向下攀移；压应力时向上攀移。

6) 位错间的交互作用力

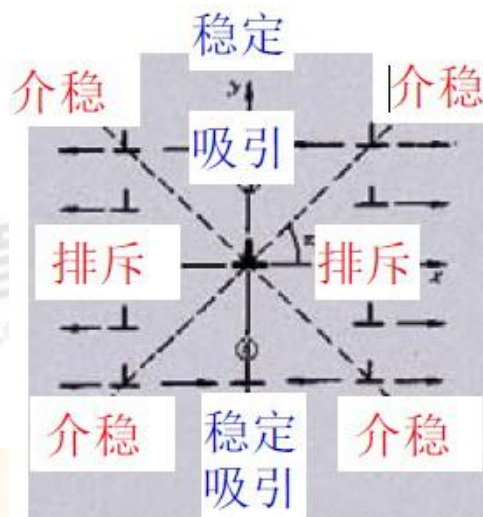
(1) 平行螺型位错的交互作用

$$f_r = \frac{Gb_1b_2}{2\pi r}$$

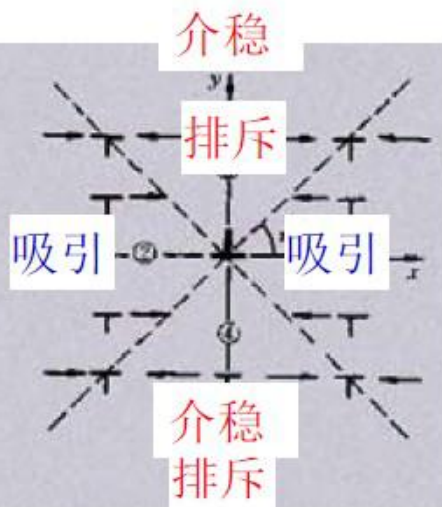
表明同向排斥，异向吸引。

(2) 两平行刃型位错间的交互作用

同号的两个刃型位错最终平衡位置在Y轴或x轴上；而异号的刃型位错最终平衡点在 $y = \pm x$ 上。



同号位错



异号位错

上海交通大学

827材料科学基础

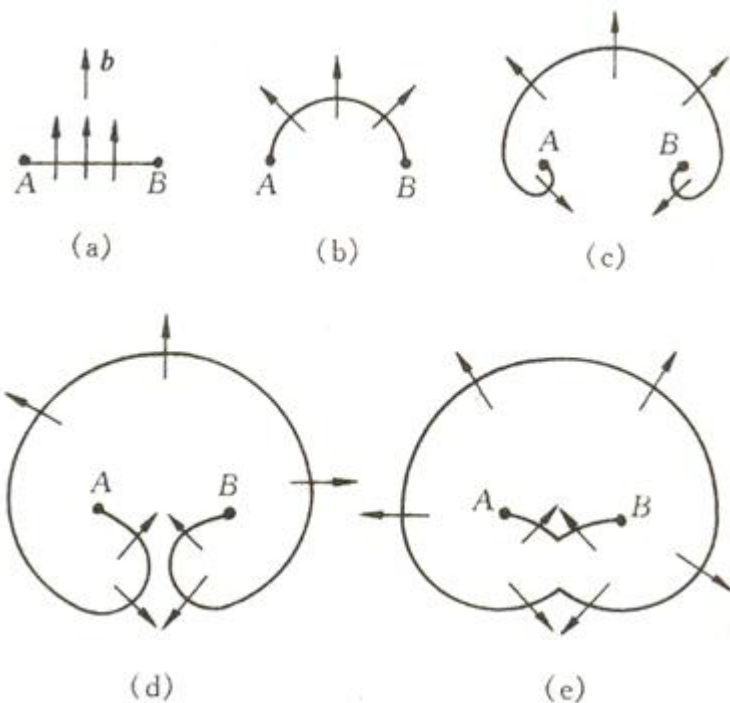
第三章 晶体缺陷 第三讲

主讲老师：鲁家瑞

7、位错的生成和增值 (选择)

1)、弗兰克-瑞德位错源, 简称F-R源

为了使F-R源开动外加切应力需克服位错线弯曲时线张力所引起的阻力, 外加切应力与位错线弯曲时的曲率半径 r 之间的关系为: 由左图可知, 当位错线弯曲成半圆时 $r=r_{\min}=l/2$ 时, 为了维持平衡所需要的切应力为: τ_{\max} 就是使F-R源起动所需要的临界切应力, 当 $\tau \leq \tau_{\max}$ 时, 位错线处于稳定状态, 当 $\tau \geq \tau_{\max}$ 时, 位错线就不再保持平衡状态, 会在恒定切应力 τ 的作用下不断地扩展。



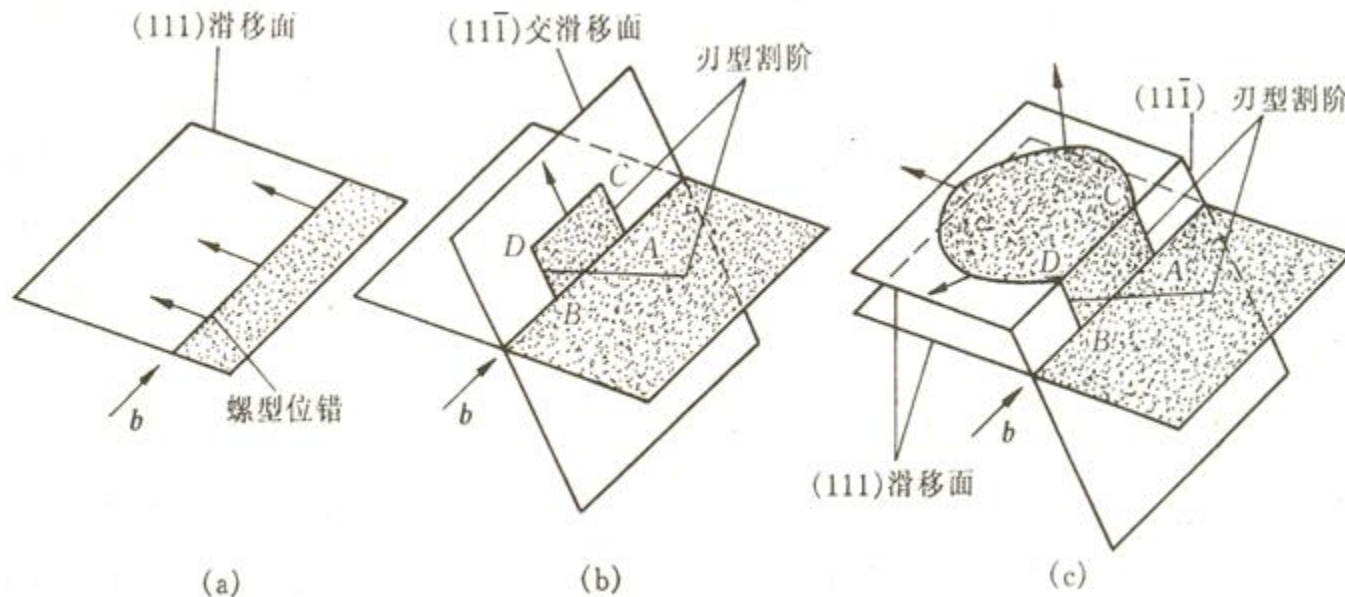
例题: F-R源位错增值过程中, 为错在那个位置所需要的切应力最大 (B)

A、a位置

B、b位置

C、d位置

2)、双交滑移机制 (大题画图, 05年考过让图像和文字描述一下双交滑移增值位错的过程和机理)



双交滑移过程图

螺型位错经双交滑移后可形成刃型割阶，由于此割阶不在原位错的滑移面上，因此它不能随原位错线一起向前运动，即对原位错产生钉扎作用，并使原位错在滑移面上滑移时成为一个F-R源，由于螺型位错线发生交滑移后形成两个刃型割阶AC和BD，因而使位错在新滑移面（111）上滑移时成为一个F-R源。有时在第二个（111）面扩展出来的位错环又可以通过交滑移转移到第三个（111）面上进行增殖，从而使位错迅速增加，因此双交滑移机制是比F-R源更有效的增殖机制。

典型例题：

11年考题：双滑移和F-R源，更有效的位错增殖机制为A。

A、双滑移 B、F-R源 C、不确定

8、实际晶体中的位错（主要考察面心立方）

1) 实际晶体中的位错

实际晶体中，位错的柏氏矢量可能等于点阵矢量外还有可能小于和大于，这里我们着重讨论小于的情况。

从结构和能量的角度出发，我们发现单位位错应该是最稳定的。

下面给出典型晶体结构中的单位位错的柏氏矢量和大小。

晶体结构	位错类型	柏氏矢量
体心立方	全位错	$\frac{a}{2}\langle 111 \rangle$
面心立方	全位错	$\frac{a}{2}\langle 110 \rangle$
	不全位错	$\frac{a}{6}\langle 112 \rangle$ 、 $\frac{a}{3}\langle 111 \rangle$ 、 $\frac{a}{3}\langle 110 \rangle$ 、 $\frac{a}{6}\langle 110 \rangle$
密排六方	全位错	$\frac{a}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$

9、堆垛层错（很容易出选择题，10年考过）

1) 形成

密排堆垛次序有误—形成层错—属于线缺陷

2) 特点：畸变很小，但仍有畸变能，层错能越低，层错数量越多。

面心立方结构是以密排面{111}按ABCABC顺序排列，密排六方是以密排面{0001}按ABABAB方式排列的，用 Δ 表示AB,BC,CA的顺序，用 ∇ 表示相反的顺序BA,AC,CB；则有面心立方的堆垛可表示为 $\Delta\Delta\Delta\Delta$ ，而密排六方为 $\Delta\nabla\Delta\nabla\Delta\nabla$ 。

3) 两种层错

抽出型层错：面心立方ABCABC变成了ABC BCA了，即形成了 $\Delta\Delta\nabla\Delta\Delta$ ；

插入型层错：面心立方ABCABC变成了ABC B ABC，即形成了 $\Delta\Delta\nabla\nabla\Delta\Delta$ ；

一个插入型层错相当于两个抽出型层错，面心立方存在的堆垛层错时相当于在中间形成了一薄

4)晶体中出现层错的概率与层错能有关系，层错能越高则概率越小。不锈钢层错能小，层错就会很多；铝层错能高，就看不到层错。

10、不全位错（肖克利和弗兰克不全位错）

1) 肖克利不全位错（主要考察09年考察过，13年考察过选择）

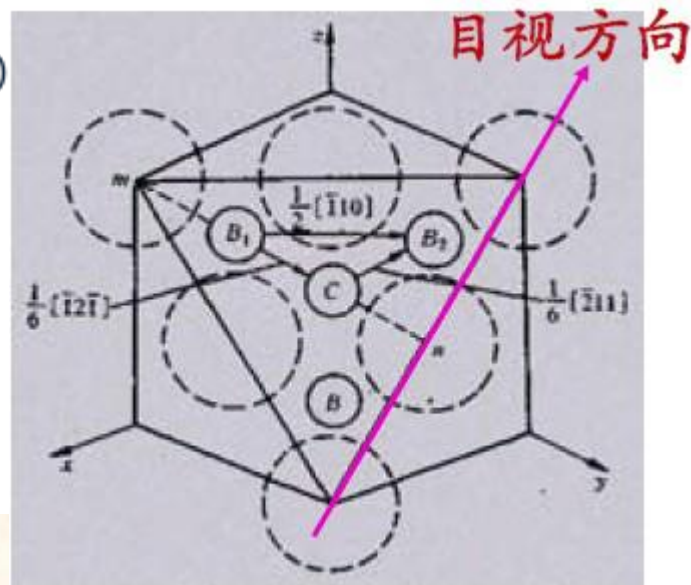
$$\frac{a}{2}[\bar{1}10] \rightarrow \frac{a}{6}[\bar{2}11] + \frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}] \quad (\text{主要考察，必须背诵})$$

特点：

柏氏矢量在滑移面上——可以滑移，不可以攀移

位错运动——相当于层错面的扩大或缩小

肖克萊位错类型——刃位错、螺位错、混合位错



经典例题：

1、09年考察了 $\frac{a}{2}[\bar{1}10] \rightarrow \frac{a}{6}[\bar{2}11] + \frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$ 的位错反应公式：写出 $\frac{a}{2}[\bar{1}10]$ 在(111)面上的分解反应。

2、等同原子的密排面的堆垛可以形成面心立方和密排六方结构，下列哪些堆垛出现了层错？(B).

A.ABCABC B.ABABCABAB C.BACBACBAC

3、fcc 中不能攀移的位错是 (B)

A. $a/2[110]$ B. $a/6[112]$ C. $a/3[111]$

2) 弗兰克不全位错 (不可动位错)

柏氏矢量 $\frac{a}{3}\langle 111 \rangle$ 垂直于滑移面 $\{111\}$ — 不可滑移只可攀移

位错运动 — 相当于层错面的扩大与缩小

位错类型 — 纯刃位错

3) 还有一类不可动位错：面角位错又称压杆位错 $\frac{a}{6}\langle 110 \rangle$ 。

$$\frac{a}{6}[\bar{1}21] + \frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}] \rightarrow \frac{a}{6}[110]$$

10、位错反应 (大题易考点)

位错反应的进行需要两个条件：

1) 几何条件： $\sum b_b = \sum b_a$

2) 能量条件： $\sum |b_b|^2 < \sum |b_a|^2$

11、扩展位错的宽度 (很重要，每年都会考)

$$d = \frac{Gb_1 \cdot b_2}{2\pi\gamma}$$

其中 γ 为单位面积层错能。

推导如下： $f = \frac{Gb_1b_2}{2\pi r}$ 为两个平行位错的斥力， r 为两个不全位错的距离即为宽度 d ；

层错的表面张力与不全位错的斥力达到平衡时，两个不全位错的距离 d ，即为

$$f = \frac{Gb_1b_2}{2\pi d} = \gamma, \text{ 则证明完毕。}$$

经典例题：

1、（1）面心立方（111）面上的单位位错 $a/2[-110]$ 分解为两个不全位错，下列哪一个是正确的，说明理由

1) $a/2[-110] = a/6[-12-1] + a/6[-211]$

2) $a/2[-110] = a/6[-121] + a/6[-21-1]$

（2）从能量角度说明其可行

（3）证明面心立方扩展位错的宽度公式。（要求严格证明）题目给出了刃、螺位错的应力场公式。

2、12年继续考察了这部分的内容：

计算面间距. 已知 $a=3.6 \times 10^{-8} \text{cm}$, $G=40 \text{GPa}$, $E_{sf}=7 \times 10^{-6} \text{J/CM}^2$ $a/2[10-1] \rightarrow a/6[11-2]+a/6[2-1-1]+SF$ 求 d

$$(d = \frac{Gb_1 \cdot b_2}{2\pi\gamma})$$

（四）表面及晶面（主要出现选择题）

晶体面缺陷包括两类：一是晶体的外表面；二是晶体的内界面。其中内界面包括晶界、亚晶界、孪晶界、相界、堆垛层错等，面缺陷对金属的物理性能、化学性能和力学性能有重要影响。

1、外表面

自由晶体暴露在外的表面通常是低表面能的原子密排面。表面在密排面的组合下形成台阶，台阶为表面吸附提供了一定的条件；其中表面能除了与表面原子密排面有关外，还与晶体的表面曲率有关，曲率越大表面能越大。

2、晶界和亚晶界

晶界的位置由3个位向差和2个旋转角度共5个变量决定的。

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

小角度晶界—相邻晶粒的位向差小于 10° 晶界；亚晶界均属小角度晶界，一般小于 2° ；

大角度晶界—相邻晶粒的位向差大于 10° 晶界，多晶体中90%以上的晶界属于此类。

1) 小角度晶界

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

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

$D = \frac{b}{2\sin\frac{\theta}{2}}$ ，其中D为位错之间的距离（**了解性掌握，考的可能性不大**）

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

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

2) 大角度晶界

多晶体材料中各晶粒之间的晶界通常为大角度晶界。大角度晶界的结构较复杂，其中原子排列较不规则，不能用位错模型

来描述。晶界可看成坏区与好区交替相间组合而成。随着位向差的增大，坏区的面积将相应增加。纯金属中大角度晶界的宽度不超过3个原子间距。

重合位置点阵：大角度晶界，设想两个晶粒相互延伸，那些重合点可以组成比原来晶体点大的新点阵，这些点阵称为重合位置点阵。显然重合位置点阵越多，晶界上越多的原子为两个晶粒所共有，原子排列的畸变程度越小，晶界能越小。

3、晶界能

晶界能定义为形成单位面积界面时，系统的自由能变化（ dF/dA ），它等于界面区单位面积的能量减去无界面时该区单位面积的能量。

晶界能可以以界面张力的形式来表现，且可以通过交角的测定出它的相对值：

$$\frac{\gamma_{1-2}}{\sin \varphi_3} = \frac{\gamma_{2-3}}{\sin \varphi_1} = \frac{\gamma_{3-1}}{\sin \varphi_2} \quad (\text{06年考察过大题，但是新改后没有考察过，了解})$$

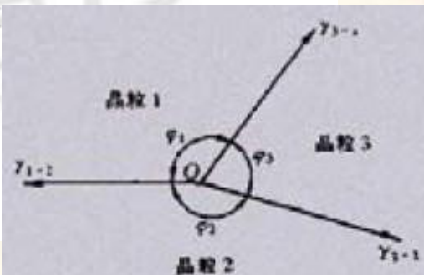


图 3.67 三个晶界相交于一直线
(垂直于图面)

4、晶界的特性（**选择题**）

- 1).晶界处点阵畸变大，存在着晶界能。因此，晶粒的长大和晶界的平直化都能减少晶界面积，从而降低晶界的总能量，这是一个自发过程。然而晶粒的长大和晶界的平直化均需通过原子的扩散来实现，因此，随着温度升高和保温时间的增长，均有利于这两过程的进行。
- 2).晶界处原子排列不规则，因此在常温下晶界的存在会对位错的运动起阻碍作用，致使塑性变形抗力提高，宏观表现为晶界较晶内具有较高的强度和硬度。晶粒愈细，材料的强度愈高，这就是细晶强化；而高温下则相反，因高温下晶界存在一定的粘滞性，易使相邻晶粒产生相对滑动。
- 3).晶界处原子偏离平衡位置，具有较高的动能，并且晶界处存在较多的缺陷如空穴、杂质原子和位错等，故晶界处原子的扩散速度比在晶内快得多。
- 4).在固态相变过程中，由于晶界能量较高且原子活动能力较大，所以新相易于在晶界处优先形核。显然，原始晶粒愈细，晶界愈多，则新相形核率也相应愈高。

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

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

5、孪晶界

分为共格孪晶界和非共格孪晶界两种。其中共格孪晶界是孪生晶面，是无畸变的完全共格晶面，能量很低，约为一般晶界的 $\frac{1}{10}$ ；非共格孪晶界能量相对高一些，为一般晶界的 $\frac{1}{2}$ 。

6、相界

分为共格相界、半共格相界和非共格相界。

其中半共格相界有：

错配度 δ ： $\delta = \frac{a_a - a_b}{a_a}$ ，其中 a_a 和 a_b 分别表示两相的匹配的点阵常数，且 $a_a > a_b$ 。

位错间距： $D = \frac{a_b}{\delta}$ ，D很大趋于共格；D很小成为非共格。

经典例题：

1、13年考察的关于层错能，错误的是（C）

A.层错能越高，扩展位错越窄

B.层错能越高，冷变形金属越易出现胞状结构

C.层错能越高，热加工时越易动态再结晶

2、12年考察的判断相界。A,B两相晶体结构相同，A相只有2、3个原子厚度，B相1cm,晶格常数相差10%，会形成的相界b

a)共格 b)半共格 c)非共格

3、金属单质的表面能比晶界能A。

A、大 B、小 C、不确定

（五）总结

（1）考点总结

本章的重点主要集中在点缺陷的热力学分析、两种位错的基本性能特点、柏氏矢量的考察、位错的增值、不全位错的分解、不全位错的宽度、表面积和晶界的特点以及相界的考察。

（2）本章知识点

本章会有一个大题，一般会跟第二章一起考察，简单的套用公式，易得分；选择题的难度考察的不是很难，但是相对来讲在理解上本章还是有难度的，需要同学花费一定时间理解和感性的认识。

上海交通大学

827材料科学基础

命题规律分析及常考知识点精讲

第四章 固体中原子及分子的运动

主讲老师：鲁家瑞

第四章 固体中原子及分子的运动

一：本章考研解析

本章重点阐述了固体中物质扩散过程的规律及其应用，概念、公式多，每年都会考察3个左右的选择題，基本上每年还会考察一个计算题，计算题的难度属于偏难程度，但只要将课本基本知识理解，再降交大配套的习题册中难度适当的题目做好应该是没有问题的。

二、本章的框架结构

本章首先讲了扩散的宏观规律，即菲克第一定律和第二定律，接着讲扩散的微观机制与扩散系数以及反应扩散，最后讲解了影响扩散的一些重要因素，另外还介绍了离子扩散和高分子中的扩散。学习时注意掌握以下内容：菲克第一、二定律的物理意义，能运用扩散定律求解简单的扩散问题，对于复杂的问题基本上不会考察；扩散的驱动力及扩散机制：间隙扩散、置换扩散、空位扩散；扩散系数、扩散激活能及影响扩散的重要因素；同时，离子扩散与高分子中的扩散也是选择题考查的重点。

三、本章要点精讲

扩散的概念：当物质内有梯度（化学位、浓度、应力梯度等）存在时，由于物质的热运动而导致质点的定向迁移过程。

扩散的宏观表现是物质的定向输送——表象理论

从宏观的角度描述扩散流量（单位时间通过单位面积的物质质量）和导致扩散流的热力学力之间的关系。这种关系的线性比例系数称唯象系数。再根据物质守恒，导出物质浓度随时间变化的微分方程。当知道了唯象系数，根据一定的边界条件可以解出（解析解或数值解）某一瞬间的浓度场。

扩散的本质是质点的热运动—原子理论

微观描述：主要是描述扩散过程的原子机制，即原子以什么方式从一个平衡位置跳到另一个平衡位置的。

考点一：表象理论

（一）菲克第一定律

定义：在单位时间内通过垂直扩散方向的单位截面积的扩散物质量（通称扩散通量）与该截面处的浓度梯度成正比。可以写成一下的数学形式：

$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

式中比例系数 D 称为扩散系数 (m^2/s),负号表示扩散方向与浓度梯度方向相反,其中 c 为体积浓度 (单位可采用 g/m^3),因而扩散通量 J 相对应的单位是 $\text{g}/(\text{m}^2.\text{s})$ 或 $\text{mol}/(\text{m}^2.\text{s})$ 。

菲克第一定律可直接用于处理稳态扩散问题。所谓的稳态扩散是指扩散过程中各处的浓度不随时间变化,即 $\partial c/\partial t=0$ 。

实际上扩散系数与浓度有关,在高浓度区时,扩散系数 D 大;在低浓度区,扩散系数 D 小。

(二) 菲克第二定律

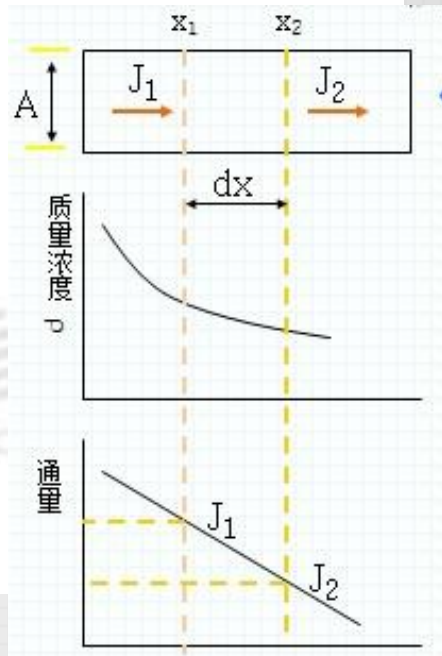
大多数扩散过程是非稳态扩散过程，即某一点的浓度是随时间而变化的，这类过程需在菲克第一定律的基础上，结合质量平衡原理做进一步的分析。

在体积元($A dx$)内，积存速率=流入速率-流出速率

流入速率为： $J_1 A$

流出速率为： $J_2 A = J_1 A + \frac{\partial (JA)}{\partial x} dx$

积存速率为： $-\frac{\partial J}{\partial x} A dx$



体积元内扩散物质质量的积存速率：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} A \cdot dx = - \frac{\partial J}{\partial x} A \cdot dx$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (D \frac{\partial \rho}{\partial x})$$

菲克第二定律的物理意义在于：扩散过程中，扩散物质浓度随时间的变化率，与沿扩散方向上物质浓度梯度随扩散距离的变化率成正比。

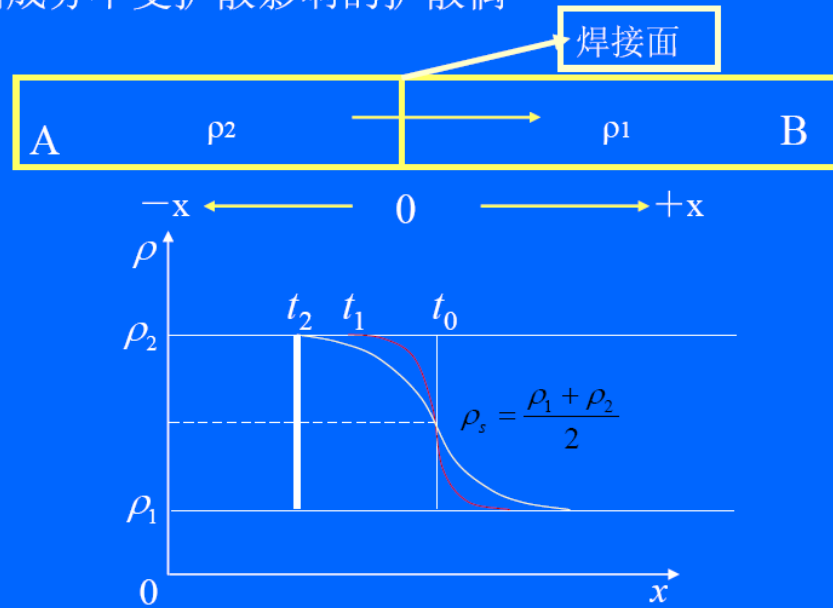
菲克定律描述了固体中存在浓度梯度时发生的扩散，称为化学扩散；当扩散不依赖于浓度梯度，仅由热振动而引起时，则称为自扩散。

(三) 扩散方程的解 (简单计算)

1、两端成分不受扩散影响的扩散偶

如图所示，将质量浓度分别为 ρ_2 和 ρ_1 的A棒、B棒焊接在一起，然后加热保温不同时间，焊接面 ($x = 0$) 附近的质量浓度将发生变化。假定试棒足够长以至保证扩散偶两端始终维持原浓度。可确定方程的初始条件和边界条件分别为：

1. 两端成分不受扩散影响的扩散偶

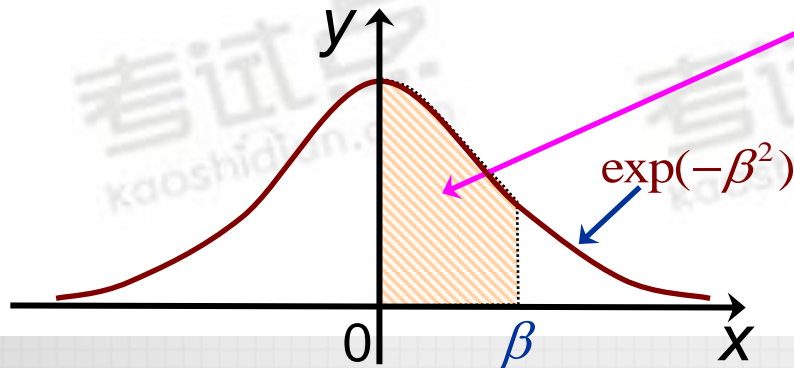


扩散偶的成分距离曲线

初始条件： $t = 0$ 时, $\begin{cases} x > 0, & \text{则 } \rho = \rho_1 \\ x < 0, & \text{则 } \rho = \rho_2 \end{cases}$

边界条件： $t \geq 0$ 时, $\begin{cases} x = \infty, & \text{则 } \rho = \rho_1 \\ x = -\infty, & \text{则 } \rho = \rho_2 \end{cases}$

高斯误差函数： $\rho = A_1 \int_0^\beta \exp(-\beta^2) d\beta + A_2$



广义积分：
$$\int_0^{+\infty} \exp(-\beta^2) d\beta = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

高斯误差函数：
$$\operatorname{erf}(\beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\beta} \exp(-\beta^2) d\beta$$

$$\operatorname{erf}(\beta) = -\operatorname{erf}(-\beta) \text{ (奇函数)}$$

易知：

$$\operatorname{erf}(+\infty) = 1$$

解微分方程，得质量浓度 ρ 随距离 x 和时间 t 变化的解析式为：

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

在界面处 ($x=0$) , 则 $\text{erf}(0)=0$, 所以 $\rho_s = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2}$

即界面上质量浓度 ρ_s 始终保持不变。

若焊接面右侧棒的原始质量浓度 ρ_1 为零时 , 则

$$\rho(x, t) = \frac{\rho_2}{2} \left[1 - \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]$$

2、一端成分不受扩散影响的扩散体（计算）

原始碳质量浓度为 ρ_0 的渗碳零件可被视为半无限长的扩散体，即远离渗碳源的一端的碳质量浓度在整个渗碳过程中始终保持 ρ_0 的碳质量浓度，由此，可列出：

初始条件： $t=0, x \geq 0, \rho = \rho_0$ ，

$$t > 0, x = 0, \rho = \rho_s$$

边界条件： $x = \infty, \rho = \rho_0$

假定渗碳一开始，渗碳源一端表面就达到渗碳气氛的碳质量浓度 ρ_s 始，由此得：

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

例 碳质量分数为0.1%的低碳钢，置于碳质量分数为1.2%的渗碳气氛中，在920℃下进行渗碳，如要求离表面0.002m处碳质量分数为0.45%，问需要多少渗碳时间？

解 已知碳在 γ -Fe中920℃时的扩散系数 $D = 2.5 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$ ，可得

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

设低碳钢的密度为 ρ ，上式左边的分子和分母同除以 ρ ，可将质量浓度转换成质量分数，得

$$\frac{w_s - w(x, t)}{w_s - w_0} = \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

代入数值，可得

$$\text{erf} \left(\frac{224}{\sqrt{t}} \right) \approx 0.68$$

通过查表可得知结果。

由上述计算可知，当指定某质量浓度 $\rho(x, t)$ 为渗碳层深度 x 的对应值时，误差函数为定值，因此渗碳层深度 x 和扩散时间 t 有以下关系： $x = A\sqrt{Dt}$ 或 $x^2 = BDt$

式中， A 和 B 为常数。由上式可知，若要渗碳层深度 x 增加1倍，则所需的扩散时间为原先的4倍。

对于同一扩散系统、扩散系数 D 与扩散时间 t 的乘积为一常数。

例题1：已知Cu在Al中扩散系数 D ，在500°C和600°C分别为 $4.8 \times 10^{-14} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ 和 $5.3 \times 10^{-13} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ，假如一个工件在600°C需要处理10h，若在500°C处理时，要达到同样的效果，需要多少小时？（需110.4小时）

09年真题

求某处渗碳浓度为 x 的时间，其中误差函数对应的值给出,扩散系数需要通过题目中给的温度和扩散常数计算。

3、衰减薄膜源

在金属B的长棒一端沉积一薄层金属A，将这样的两个样品连接起来，就形成在两个金属B棒之间的金属A薄膜源，然后将此扩散偶进行扩散退火，在金属A在金属B棒中的浓度随退火时间的变化为：

$$\rho(x, t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

其中，

$$M = 2k\sqrt{D} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\beta^2) d\beta = 2k\sqrt{\pi D}$$

若在金属B棒一端沉积扩散物质A（质量为M），则经退火后，扩散物质A的质量浓度为上述扩散偶的2倍，即 $\rho(x, t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$

根据统计物理均分定理，从高斯解还可以求出任一时刻原子的平均扩散距离d：

$$d = \sqrt{2Dt}$$

应用：衰减薄膜源常被用于示踪原子测定金属的自扩散系数。通过测定同位素A*在没有浓度梯度情况下的扩散系数，就可以得到元素A的自扩散系数。

4、成分偏析的均匀化

固溶体合金在非平衡凝固条件下，晶内会出现枝晶偏析，由此对合金性能产生不利的影响。通常需通过均匀化扩散退火来削弱这种影响。这种均匀扩散退火过程中组元浓度的变化可用菲克第二定律来描述。

有表达式为：

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

得出的结论为：枝晶间距越小，则所需要的扩散时间越少，因此可通过快速凝固来抑制枝晶生长或通过热锻、热轧来打碎枝晶，这都有利于减少扩散时间。要完全消除偏析是不可能的。

(四) 置换型固溶体中的扩散

前面的讨论只适用于间隙式扩散以及自扩散过程。本节将讨论置换式固溶体中的扩散问题(即互扩散问题)。

关于置换式固溶体中原子的**扩散机制**：

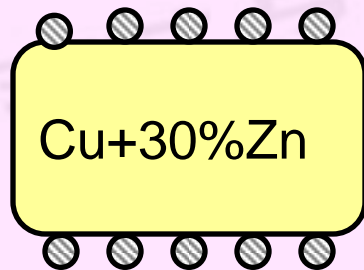
过去人们认为，在置换式固溶体中原子的扩散是通过溶质原子和溶剂原子的直接交换来实现的（即交换机制）。

对于置换式扩散还提出了另一种机制：空位机制，即置换原子的扩散是借助空位来实现的。

1、柯肯达尔效应（**选择题常考，偶尔考察计算题**）

两种原子尺寸的差异不是钼丝移动的主要原因，主要原因只能是退火时，因Cu、Zn两种原子的扩散速率不同，到孩子了由黄铜中扩散出去的Zn大于铜原子扩散进入的量，这种现象我们称之为柯肯达尔效应。

$T=785^{\circ}\text{C}$

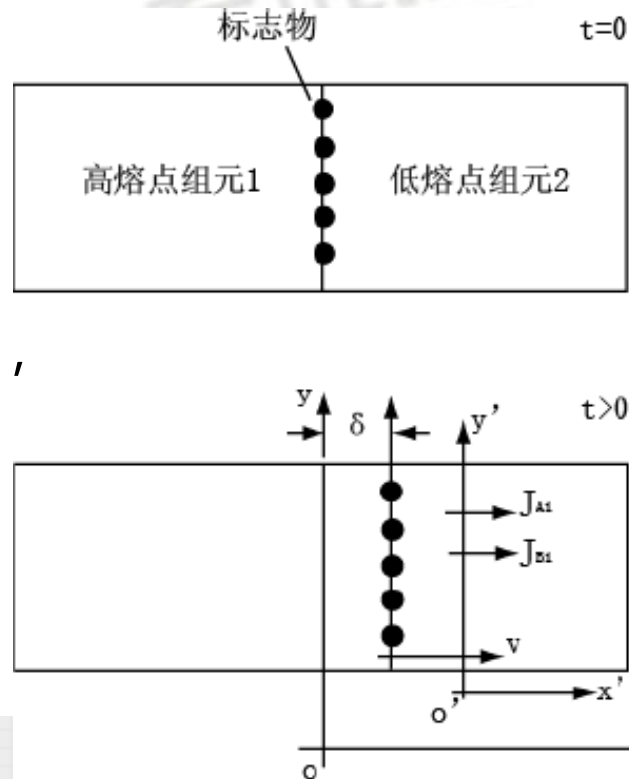


Cu

2、达肯公式的推导

达肯对柯肯达尔效应进行了详尽的讨论。如图所示：引入了两个平行的坐标系：一个是固定坐标系 x, y ；一个是坐落在晶面上和晶面一起运动的动坐标系 x', y' 。同时采用两个扩散系数 D_1 和 D_2 ，分别表示组元1和2的本征扩散系数，即分扩散系数。试验中测得的，或者说菲克定律中采用的是综合扩散系数（互扩散系数），常以 D 表示。

本征扩散系数是相对于动坐标而言的；总的扩散效果为本征扩散和整体变化效果之和。



把标记飘移看作类似流体运动的结果，即整体地流过了参考平面。

令 v_B = 点阵整体的移动速度（相当于焊接面）= 标记的速度 = v_m ，

v_D = 原子扩散系数 = 原子相对于标记的速度

故：组元的实际扩散速度(相对于固定坐标系)

$$V_t = V_B + V_D = v_m + v_D$$

若组元i的摩尔浓度为 ρ_i ，扩散速度为 v_t ，则其扩散通量: $J = \rho_i v_t$

对于两个组元，它们的扩散总通量分别为：

$$(J_1)_t = \rho_1(v_m + v_{1D}) = \rho_1 v_m - D_1 \frac{d\rho_1}{dx}$$

$$(J_2)_t = \rho_2(v_m + v_{2D}) = \rho_2 v_m - D_2 \frac{d\rho_2}{dx}$$

在扩散过程中，假设材料密度保持不变，则需满足：

$$(J_1)_t = - (J_2)_t$$

即

$$\begin{aligned} v_m(\rho_1 + \rho_2) &= D_1 \frac{d\rho_1}{dx} + D_2 \frac{d\rho_2}{dx} = D_1 \frac{dx_1}{dx} + D_2 \frac{dx_2}{dx} \\ &= D_1 \frac{dx_1}{dx} + D_2 \frac{d(1-x_1)}{dx} = (D_1 - D_2) \frac{dx_1}{dx} = v_m \end{aligned}$$

同理可得：

$$v_m = D_1 \frac{dx_1}{dx} + D_2 \frac{dx_2}{dx} = D_1 \frac{d(1-x_2)}{dx} + D_2 \frac{dx_2}{dx} = (D_2 - D_1) \frac{dx_2}{dx}$$

由上式可知，当组元1和2扩散系数相等时，标记面速度为零，不发生漂移。

$$\begin{aligned}
 \therefore (J_1)_t &= \rho_1(D_1 - D_2) \frac{dx_1}{dx} - D_1 \frac{d\rho_1}{dx} \\
 &= x_1(D_1 - D_2) \frac{d\rho_1}{dx} - D_1 \frac{d\rho_1}{dx} = -(-D_1x_1 + D_2x_1 + D_1) \frac{d\rho_1}{dx} \\
 &= -(-D_1(1 - x_2) + D_2x_1 + D_1) \frac{d\rho_1}{dx} = -(D_1x_2 + D_2x_1) \frac{d\rho_1}{dx} \\
 &= -\tilde{D} \frac{d\rho_1}{dx}
 \end{aligned}$$

同理可得：

$$(J_2)_t = -\tilde{D} \frac{d\rho_2}{dx}$$

也具有菲克第一定律的形式。

当

$$\begin{aligned}
 X_2 &\rightarrow 0, X_1 \rightarrow 1, \tilde{D} = D_2 \\
 X_1 &\rightarrow 0, X_2 \rightarrow 1, \tilde{D} = D_1
 \end{aligned}$$

在稀薄固溶体中，互扩散系数=本征扩散系数

3、柯肯达尔效应的实际意义

- (1) 揭示了扩散宏观规律与微观扩散机制的内在联系，具有普遍性；
- (2) 直接否认了置换型固溶体扩散的等量换位机制，支持了空位机制；
- (3) 扩散系统中每一种组元都有自己的扩散系数；
- (4) Kirkendall现象往往会产生副效应，如收缩不完全会造成Kirkendall孔洞等，这些副效应在实际当中往往产生不利的影响，因而应设法加以控制。

(13年真题) 柯肯达尔效应，标记面移动的主要原因是 ()

A.两组元原子半径不同 B.空位浓度不同 C.扩散速率不同

考点四：扩散的热力学分析

对Fick定律的评价：

- (1) 从宏观定量描述扩散，定义了扩散系数，但没有给出D与结构的明确关系；
- (2) 研究的是一种质点的扩散；
- (3) 着眼点：仅从动力学方向考虑。
- (4) 仅是一种现象描述，它将浓度以外的一切影响扩散的因素都包括在扩散系数之中，而未赋予其明确的物理意义；

分析菲克定律，结论是扩散中物质的流动是从浓度高处流向浓度低处，如果浓度梯度消失($dC/dx=0$)，各处的浓度相等，就不应该再出现物质的传输，在一般的情况下可以解释许多现象。在很多材料中，有些现象与此相矛盾，物质的迁移(扩散)会出现从低浓度向高浓度处聚集。

扩散的原因是因为体系能量的不均匀，即扩散的驱动力来自体系的化学势(偏摩尔吉布斯自由能)梯度 $\frac{\partial \mu}{\partial x}$ 。

扩散的驱动力并不是浓度梯度，而是化学势梯度。原子所受的驱动力 F 可从化学势对距离求导得到：

$$F = -\frac{\partial \mu_i}{\partial x}$$

式中负号表示驱动力与化学势下降的方向一致，也就是扩散总是向化学势减小的方向进行，即在等温等压条件下，只要两个区域中 i 组元存在化学势差 $\Delta \mu_i$ ，就能产生扩散，直至 $\Delta \mu_i = 0$ 。

扩散原子的平均速度 v 正比于驱动力 F ： $v = BF$

比例系数B为迁移率。扩散通量等于扩散原子的摩尔浓度和其平均速度的乘积：

$$J = \rho_i v_i$$

由此得：

$$J = \rho_i B_i F_i = -\rho_i B_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x}$$

由菲克第一定律：

$$J = -D \frac{\partial \rho_i}{\partial x}$$

比较上两式可得：

$$D = \rho_i B_i \frac{\partial \mu_i}{\partial \rho_i} = B_i \frac{\partial \mu_i}{\partial \ln \rho_i} = B_i \frac{\partial \mu_i}{\partial \ln x_i}$$

式中 $x_i = \rho_i / \rho$ ，在热力学中 $\partial \mu_i = kT \partial \ln \alpha_i$ ， α_i 为组元i在固溶体中的活度，并有 $\alpha_i = r_i x_i$ ， r_i 为活度系数，故上式为：

$$D = kTB_i \frac{\partial \ln \alpha_i}{\partial \ln x_i} = kTB_i \left(1 + \frac{\partial \ln r_i}{\partial \ln x_i}\right)$$

对于理想固溶体($r_i = 1$)或稀固溶体($r_i = \text{常数}$)，上式括号内的因子(又称热力学因子)等于1，因而

$$D = kTB_i$$

上式为能斯脱 - 爱因斯坦方程。

由此可见，在理想或稀固溶体中，不同组元的扩散速率仅取决于迁移率B的大小。对于一般实际固溶体来说。上述结论也是正确的，可证明如下：

在二元系中，由吉布斯 - 杜亥姆关系： $x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$

x_1 和 x_2 分别为组元1和组元2的摩尔分数。由 $d\mu_i = RTd\ln a_i$ ，可得

$$x_i d\mu_i = RTx_i d(\ln r_i x_i) = RTx_i d(\ln r_i + \ln x_i)$$

$$= RT(x_i d \ln r_i + x_i \cdot \frac{1}{x_i} dx_i) = RT(dx_i + x_i d \ln r_i)$$

并注意 $dx_1 = -dx_2$ ，整理可得： $x_1 d \ln r_1 = -x_2 d \ln r_2$

两边同除以 dx_1 ，最后整理可得： $\frac{d \ln r_1}{d \ln x_1} = \frac{d \ln r_2}{d \ln x_2}$

当 $(1 + \frac{\partial \ln r_i}{\partial \ln x_i}) > 0$ ， $D > 0$ ，为“下坡”扩散，反之为下坡扩散。

引起上坡扩散还可能有以下一些情况：

弹性应力的作用。晶体中存在弹性应力梯度时，它促使较大半径的原子跑向点阵伸长部分，较小半径原子跑向受压部分，造成固溶体中溶质原子的不均匀分布。

晶界的内吸附。晶界能量比晶内高，原子规则排列较晶内差，如果溶质原子位于晶界上可降低体系总能量，它们会优先向晶界扩散，富集于晶界上，此时溶质在晶界上的浓度就高于在晶内的浓度。

大的电场或温度场也促使晶体中原子按一定方向扩散，造成扩散原子的不均匀性。

考点五：扩散的原子理论

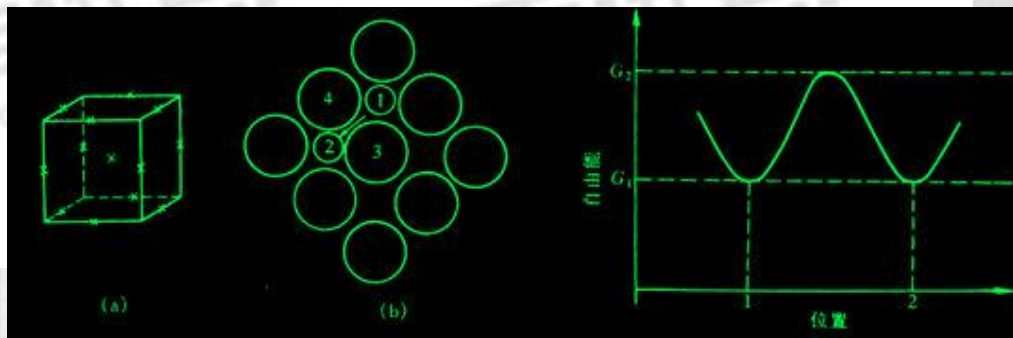
1、空位机制

可以完美的解释柯肯达尔效应，在大多数情况下，原子扩散是借助空位扩散进行的。

2、晶界扩散及表面扩散

晶界与表面处的扩散比境内要快，我们可以称之为短路扩散。

3、原子跳跃与扩散系数



根据麦克斯韦 - 波尔兹曼 (Maxwell-Boltzmann) 统计分布定律,在N个溶质原子中,自由能大于G2的原子数:

$$n(G > G_2) = N \exp\left(\frac{-G_2}{kT}\right)$$

自由能大于G1的原子数:

$$n(G > G_1) = N \exp\left(\frac{-G_1}{kT}\right) \quad \frac{n(G > G_2)}{n(G > G_1)} = \exp\left(\frac{-G_2}{kT} - \frac{-G_1}{kT}\right)$$

由于G1处于平衡位置,即最低自由能的稳定状态,故

$$\frac{n(G > G_2)}{N} = \exp\left(-\frac{G_2 - G_1}{kT}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right)$$

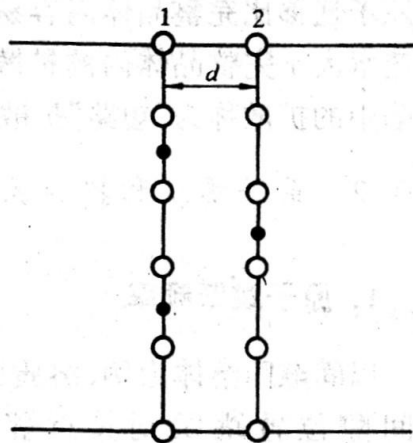


图 4.13 相邻晶面间的间隙原子跳动

由跳跃频率得到的扩散系数的表达式为： $D = Pd^2\Gamma$

对于间隙型扩散,设原子的振动频率为 ν ,间隙配位数为 z ,则

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

Q-扩散激活能

对于置换扩散或自扩散,扩散机制是空位机制,因此还需考虑空位的形成能,则:

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

由此可知:置换扩散除需要原子迁移能外,还比间隙扩散增加了一项空位形成能。

阿累尼乌斯方程：
$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$$

(10年考的大题中就是直接套用阿累尼乌斯方程)

4、扩散激活能

通过对阿累尼乌斯方程两边求导，有图：

一般认为 D_0 与 Q 和温度 T 无关，因此， $\ln D$ 与 $1/T$ 呈线性关系，通过对 $\ln D$ 与 $1/T$ 作图，如上图所示，则图中直线斜率即为 $-Q/R$ 。

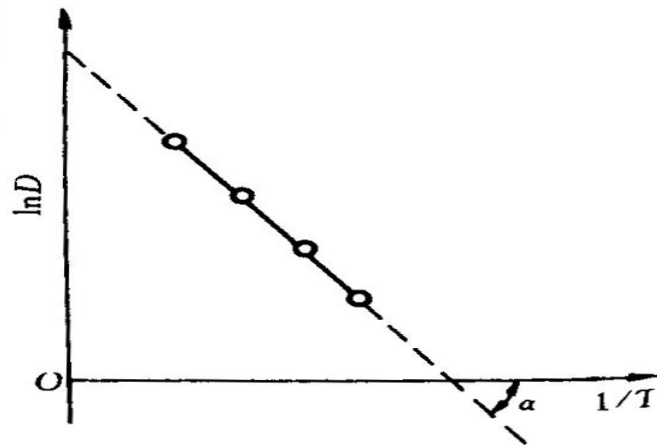
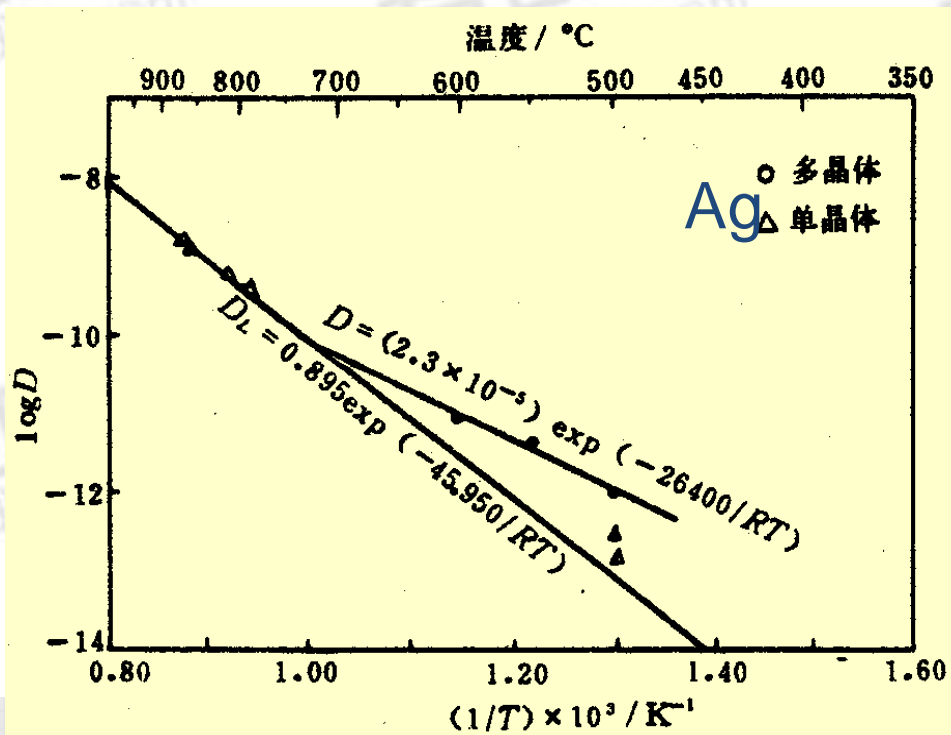


图 4.14 $\ln D - 1/T$ 的关系图

两种不同扩散机制，低温时显示出明显的不同：（13年大题）



考点六：无规则行走与扩散距离（10年考过选择）

（真题考察的内容就是扩散距离与时间的关系式。）

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

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

$$\overline{R_n^2} = n r^2 \text{ 或 } \sqrt{\overline{R_n^2}} = \sqrt{n r^2}$$

由前面导出的： $D = Pd^2\Gamma$

其中， $P = \frac{1}{6}$ ，可得出结果： $\sqrt{R_n^2} = 2.45\sqrt{Dt}$

例：□ 铁在925 °C渗碳24h，已知□ 925 °C=1.7×10⁹ s⁻¹，则求扩散距离（1.3mm）

假如在20°C进行上述同样的处理，碳原子每秒只能跃迁2.1×10⁻⁹次，总迁移路程减至为1.25×10⁻⁶km，而平均位移为1.4×10⁻⁹mm，渗碳厚度几乎等于零。

11年真题考过跃迁频率算扩散系数。

考点七：影响扩散的因素

1、温度

$T \uparrow$, $D \uparrow$, D 与 T 呈指数关系。在影响扩散的诸多因素中，温度对扩散的影响最大。

2、固溶体类型

间隙原子 → 以间隙式扩散机制为主；

置换原子 → 以空位扩散机制为主。

由于间隙式扩散的扩散能垒比空位扩散的扩散能垒要小的多，因此间隙原子的扩散比置换原子的扩散要快的多。

因此，钢件表面热处理在获得同样渗层浓度时，渗C，N比渗Cr或Al等金属的周期短。

3、晶体结构

同素异构转变:例如铁在912°C时发生 $\gamma\text{-Fe} \leftrightarrow \alpha\text{-Fe}$ 转变, $\alpha\text{-Fe}$ 的自扩散系数大约是 $\gamma\text{-Fe}$ 的240倍

合金元素在不同结构的固溶体中:例如900°C时, 在置换固溶体中, 镍在 $\alpha\text{-Fe}$ 比在 $\gamma\text{-Fe}$ 中的扩散系数高1400倍

晶体致密度:所有元素在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的扩散系数都比在 $\gamma\text{-Fe}$ 中大

结构不同固溶体中扩散元素溶解度不同而造成的浓度梯度:例如渗碳时, 碳在 $\gamma\text{-Fe}$ 中的溶解度远远大于在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的溶解度, 使碳在奥氏体中形成较大的浓度梯度而有利于加速碳的扩散

各向异性：晶体的对称性越低，扩散各向异性越显著。对高对称的立方晶体中没有发现D有各向异性，而对称性低的菱方结构的铋，沿不同晶向的D值差距很大，最高近1000倍

4、晶体缺陷

- 1) 点缺陷：主要影响扩散的空位浓度。
- 2) 线缺陷：线缺陷主要形式是位错，位错线附近的溶质原子的浓度高于平均值；原子在位错中沿位错线的管道扩散比晶体中的扩散快。
- 3) 面缺陷：本身所处于较高的能力状态，相应扩散激活能也就较低

5、化学成分

□ **单组元系统**：结合键能不同，影响到激活能不同而影响扩散系数

$T_m \uparrow \rightarrow$ 扩散能垒 $Q_D \uparrow \rightarrow$ 扩散系数 $D \downarrow$ ；

□ **多组元系统（主要指溶质的扩散）**：

- **浓度**：浓度对 D 会有影响。通常浓度 \uparrow 晶格畸变 $\rightarrow D \uparrow$ ；
- 某些元素的加入会改变溶质原子在系统中的稳定性，从而影响到溶质的扩散系数 D 。

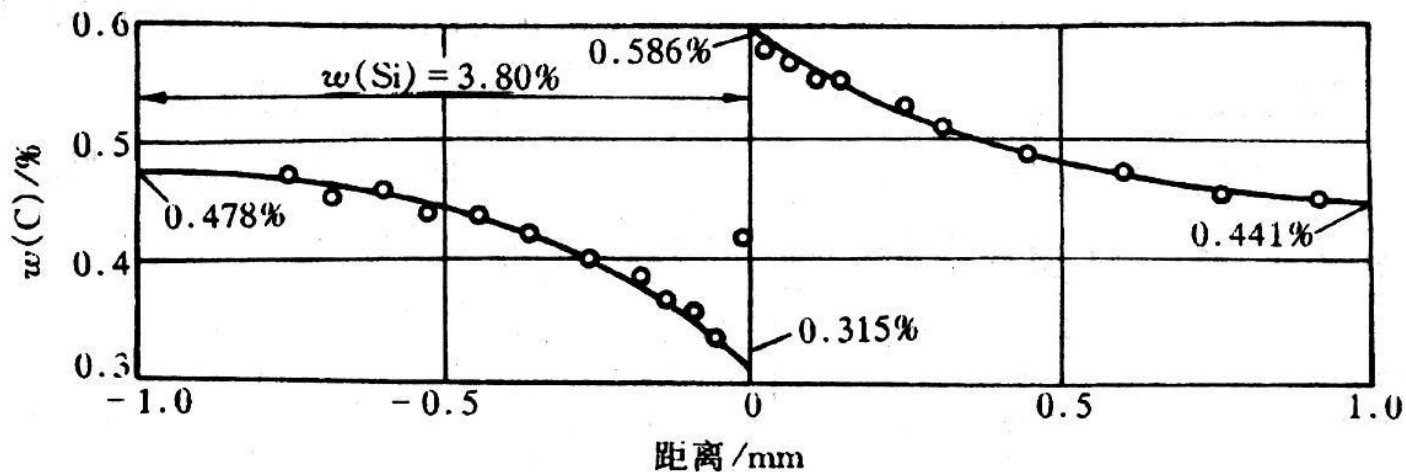


图 4.16 扩散偶在扩散退火 13d 后碳的浓度分布

由于在铁碳合金中加入了Si使碳的化学势升高，以致碳向不含Si的钢中扩散，造成了碳的上坡扩散。

6、应力的作用

- 正应力 > 0 (即拉伸应力) \rightarrow 扩散系数 $D \uparrow$;
- 正应力 < 0 (即压缩应力) \rightarrow 扩散系数 $D \downarrow$ 。

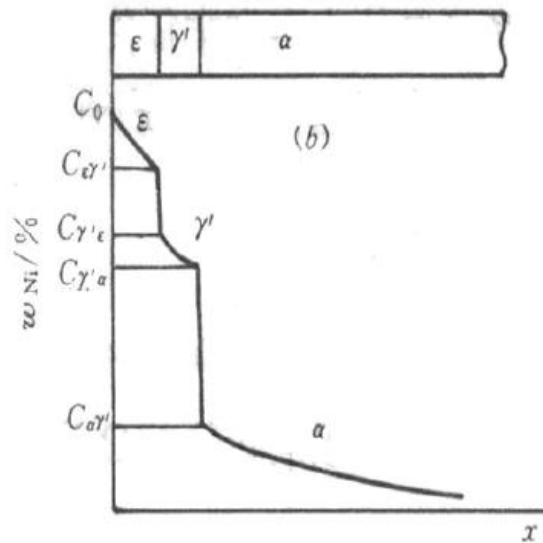
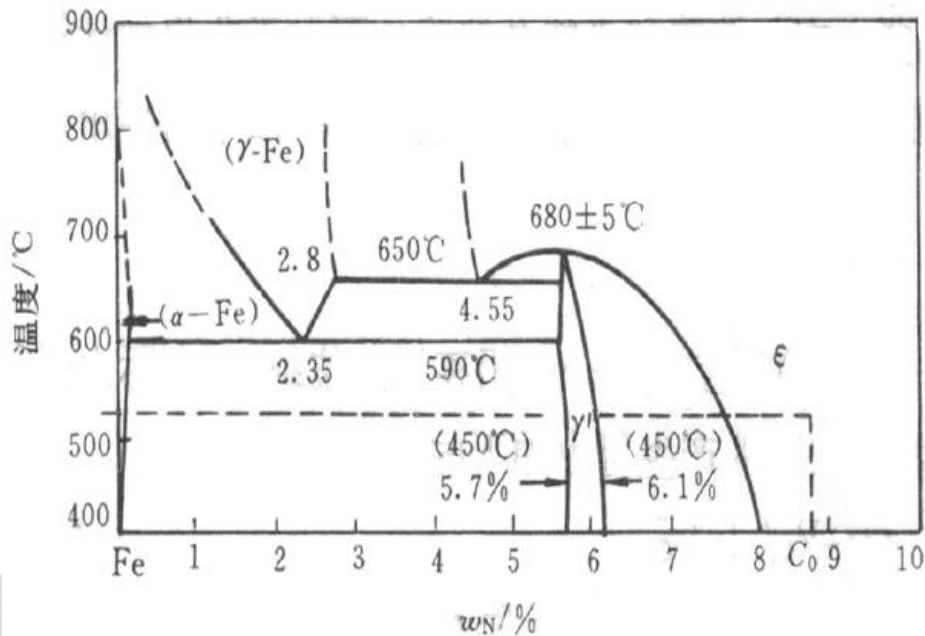
即使对于成分均匀的系统，如果应力不均匀，将导致原子扩散，从而引起成分的不均匀。

如：杂质原子会在位错、晶界等缺陷处富集，正是由于应力不均匀导致的扩散造成的。

考点八：反应扩散

反应扩散——通过扩散形成新相的现象。

由反应扩散所形成的相可参考平衡相图进行分析。



反应扩散的主要特征：

1．在一定的温度下，扩散过程进行中，成分从高到低逐渐变化，但二元合金中不会形成两相混合区。

2．在单相区， $\frac{d\mu}{dc}$ 为常数，扩散过程进行，需存在浓度梯度，物质从高浓度处流向低浓度处。

3．在一定的温度下，随着时间的增加，发生反应扩散时，转折点的浓度不发生变化，而是新相的深度不断增加。

4．单独依靠扩散从固体中析出另一新相，

新相的层深和时间的关系为： $\delta = k\sqrt{t}$

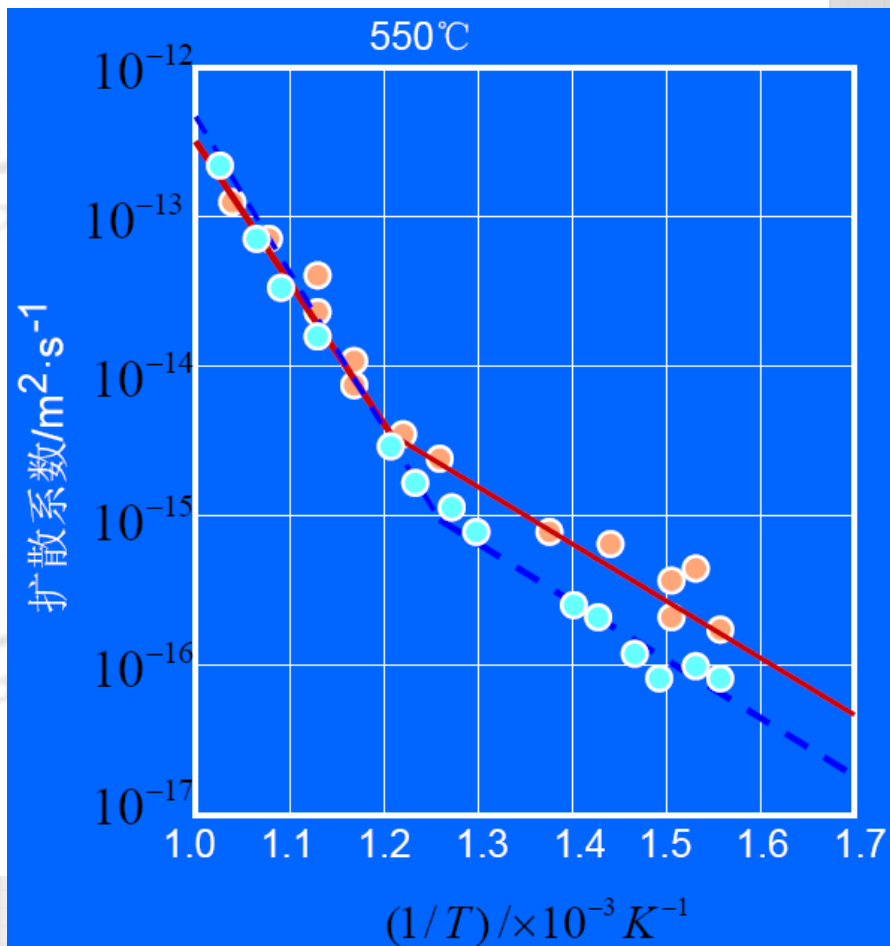
考点九：离子扩散（**选择题考察重点**）

- 扩散离子只能进入具有同样电荷的位置。
- 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：肖脱基型空位和弗兰克尔型空位。
- 肖脱基型空位 ——等量阳离子和阴离子空位的无序分布。
- 弗兰克尔型空位——形成阳离子空位或阴离子空位的电荷将由形成间隙阳离子或间隙阴离子来补偿，这种无序态的缺陷组合被称为弗兰克尔型空位。

图表示了NaCl中溶有少量的CdCl₂时的Na⁺的扩散系数。

讨论：为什么在550 °C上下存在两种不同的扩散机制？（13年考）

（本征扩散与非本征扩散）



本征扩散与非本征扩散

本征点缺陷（弗、肖）——本征扩散

掺杂点缺陷：由于掺入价数与溶剂不同的杂质——非本征扩散

1) 高T时，晶体结构中

扩散为本征缺陷所控制，扩散系数为本征扩散系数

2) 低T时，晶体结构中

扩散为掺杂点缺陷所控制，扩散系数为非本征扩散系数

历年真题：FeO中的亚铁离子被氧化为3价的铁，那样出现的铁离子与氧离子的关系？氧离子多

12年真题：ZrO₂中部分离子被Ca²⁺取代时会产生什么空位

a)Zr离子空位 b)O离子空位

离子晶体中的扩散小结：

- 1、迁移的位置：必须为同电荷位置，迁移路程增加；
 - 2、离子键：强度比金属高，迁移内能大；
 - 3、空位需成对出现；
- 一般情况下扩散要比金属困难。

注意：

- 1、离子晶体的致密度较金属低，故某些离子晶体的扩散激活能与金属相当（如O在 UO_2 中）。
- 2、阳离子的扩散系数通常大于阴离子（前者失去了价电子，且离子半径小）；

考点十：高分子的分子运动

（一）柔顺性

单键内旋转或链段的柔顺性取决于高分子的结构和其所处的环境（温度、压力、介质等）。影响高分子链柔顺性的结构因素主要有以下三方面：

1、主链结构

- 主链全由单键组成时，因单键可内旋转，使分子链显示出很好的柔顺性。
- 主链中含有芳杂环时，由于它不能内旋转，所以柔顺性很差，刚性较好，能耐高温。
- 带有孤立双键的高分子链不能内旋转，但柔顺性增大。

2、取代基的特性

- 取代基极性的强弱对高分子链的柔顺性影响很大。取代基的极性越强，高分子链的柔顺性越差。
- 取代基的对称性对柔顺性也有显著影响。对称分布将使柔顺性增大。

3、链的长度

高分子链的长度和分子量相关，分子量越大，分子链越长。若分子链很短，可以内旋转的单键数目很少，分子的构象很少，必然出现刚性，所以**低分子物质都没有柔顺性**。如果链比较长，单键数目较多，整个分子链可出现众多的构象，因而分子链显示出柔顺性。不过，当分子量增大到一定数值，也就是说，当分子的构象数服从统计规律时，分子量对柔顺性的影响就不存在了。

4. 交联的影响

交联较少，交联点间的长度大于链段的长度，有好的柔顺性；
交联较多，交联点间的长度小于链段的长度，不存在柔顺性。

5. 结晶度

结晶度越高，柔顺性越差。

（二）高分子不同力学状态的分子运动解说

1、线性非晶态高分子的三种力学状态

根据试样的力学性质随温度变化的特征，可把线型非晶态高分子按温度区域划分为三种不同力学状态：玻璃态、高弹态和粘流态，如下图所示：

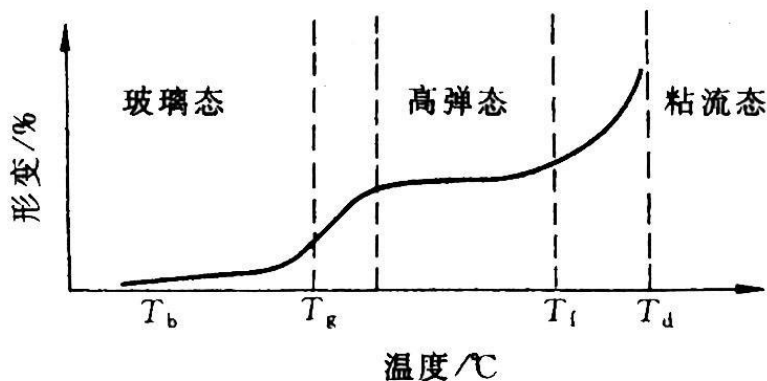


图 4.25 线型非晶态高分子
的形变-温度曲线

2、体型非晶态高分子的力学状态

体型高分子是由分子链之间通过支链或化学键连接成一体的立体网状交联结构。分子的运动特性与交联的密度有关。

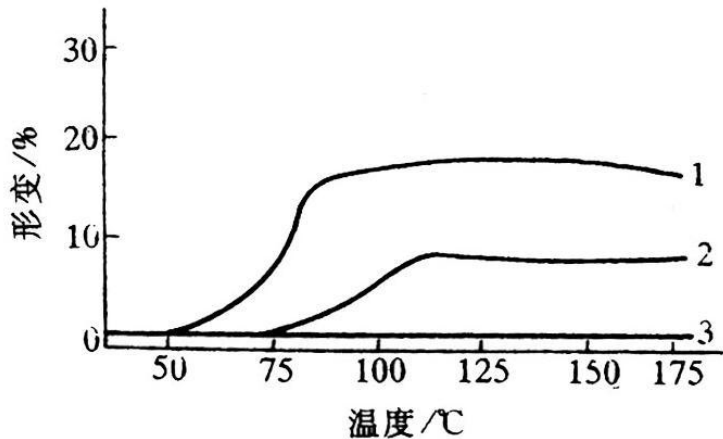


图 4.26 体型酚醛树脂的形变-温度曲线

1—加有 3% 六亚甲基四胺 2—加有 5% 六亚

甲基四胺 3—加有 11% 六亚甲基四胺

3、结晶高分子的力学状态

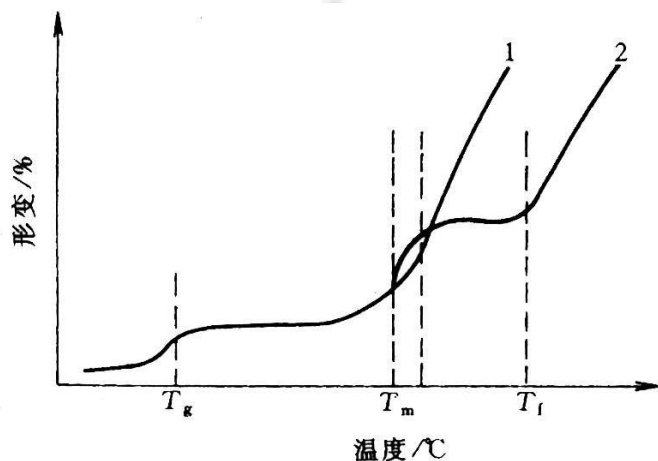


图 4.27 结晶高分子的形变-温度曲线

1—分子量较低, $T_m = T_f$ 2—分子量较高, $T_m < T_f$

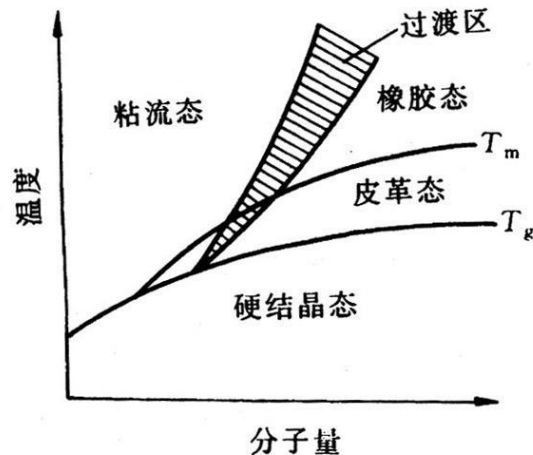


图 4.28 非完全晶态高聚物的力学状态与温度、分子量的关系

结晶高分子的力学行为将受到晶区和非晶区的共同影响，其力学状态将随分子量的不同而发生变化，主要特点是，它的高弹态可分为皮革态和橡胶态。

冤案分析

广东某塑料零件厂采购员到齐齐哈尔采购塑料，对购买的塑料进行现场强度试验，满足制造零件强度的要求。随后批量的塑料从齐齐哈尔运到广东，结果整批塑料强度偏低，均不满足要求，塑料零件厂厂长说采购员拿了回扣，要扣他的工资和奖金，采购员觉得冤枉，但不知出错在哪里，请同学们找出出错的原因。

不同高分子在室温（或同一温度）具有不同的力学行为

室温提供的热能

玻璃态：塑料

高弹态：橡胶

黏流态：涂料

同一高分子在不同的温度表现出不同的力学状态？

温度升高，所提供的能量使高分子中的分子运动处于不同状态。

四、重点总结

- 1、固体中原子或分子的迁移称为扩散。扩散是固体中物质迁移的唯一方式。研究扩散一般涉及两个方面：**扩散的宏观规律——表象理论；扩散的微观机制——原子理论。**
- 2、在描述原子迁移的扩散机制中，最重要的是间隙机制和空位机制。扩散系数（或称扩散速率）是描述物质扩散难易程度得重要参量。扩散系数与扩散激活能有关。其遵循阿累尼乌斯方程。
- 3、扩散的热力学分析表明，扩散的驱动力是化学势梯度，而不是浓度梯度，由此不仅能解释正常的“下坡扩散”现象。也能解释“上坡扩散”的反常现象。
- 4、出现相变的扩散称为相变扩散和反应扩散。由反应扩散所形成的相可参考平衡相图进行分析。
- 5、在影响扩散的诸多因素（如温度，固溶体类型，晶体结构，晶体缺陷，化学成分，应力等）中，温度是影响扩散的最重要因素。

上海交通大学

827材料科学基础

命题规律分析及常考知识点精讲

第五章 材料的形变和再结晶（第一讲）

主讲老师：鲁家瑞

第五章 材料的形变和再结晶

一：本章考研解析

本章的内容是基于位错知识的延伸和拓展，所以考生在复习第五章之前一定要对位错的相关知识点熟悉。历年来，考试对本章的考察基本都是选择题，大题计算的考查基本只会考察通过计算施密特因子来计算滑移的分切应力。

本章的知识结构是先讲解晶体的塑变，通过先讲解单晶体的简单塑变再到多晶体的复杂塑变；然后再讲解塑变后金属的回复和再结晶过程的变化。

本章的重点在于单晶体的塑性变形的机理和过程以及回复和再结晶对晶体性能的影响。考生在复习过程中要着重注意小知识点的总结和理解。

二、常考知识点精讲

考点一：弹性和粘弹性

（一）弹性的本质

弹性变形我们可以理解为塑性变形的先行阶段，可以从原子的角度来理解它的物质本质。

晶体中原子是有一定的平衡位置的。当原子处于平衡位置 r 时，势能 U 处于最低位置；当受拉力时， r 变大，产生引力；受压

力时， r 变小，产生斥力。当外力去除后，原子都能恢复到原来的位置，所产生的变形便能完全消失，这就是弹性变形。

（二）弹性模量的特点（重要）

弹性模量代表着原子离开平衡位置的难易程度，是表征晶体中原子间结合力强弱的物理量。正因为弹性模量反映的是原子间的结合力，所以它是一个对组织结构不敏感的参数。对于单晶体而言，弹性模量是各向异性的，沿着最密排方向其最高，沿着最疏的方向其最低。工程上 E 是材料刚度的度量，弹性变形量随材料不同而异。

（三）弹性的不完整性

1、包申格效应（重要）

经预先加载产生少量变形（ $<4\%$ ），而后同向加载则弹性极限升高，而后反向加载则弹性极限降低。

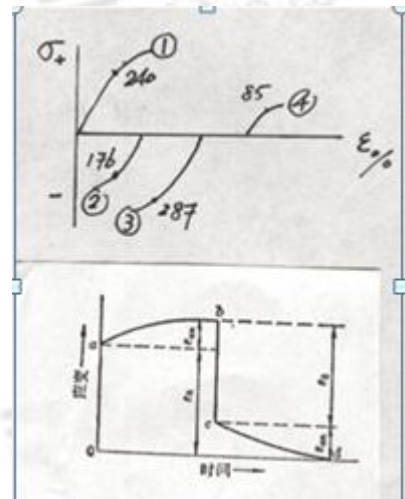
包申格效应对于承受应变疲劳的工件是十分重要的，会出现循环软化的现象。

其本质是多晶体在变形时，因晶界的作用而产生的内应力引起的一种弹性缺陷。

2、弹性后效

在弹性极限范围内，应变滞后于外加应力，并和时间有关的现象我们称之为弹性后效。

弹性后效速率与材料的成分、组织有关，也与实验条件有关。组织越不均匀，温度升高、切应力越大，则弹性后效越明显。

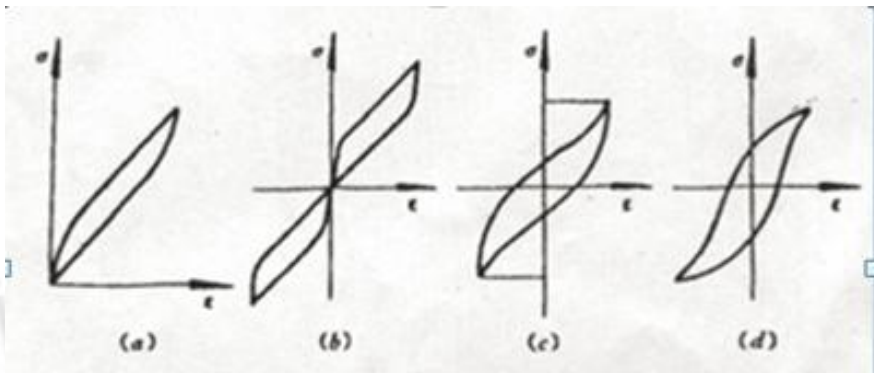


弹性后效

3、弹性滞后

由于应变落后于应力，在应力应变曲线上加载曲线与卸载线不重合，而形成一封闭回线，称之为弹性滞后。

其中，加载时消耗于材料的变形功大于卸载时材料恢复所释放的变形功，多余的部分称之为内耗，其大小用弹性滞后环的面积度量。



弹性滞后环

4、粘弹性（特点应变落后于应力）

粘性流动：指非晶态固体和液体在很小外力作用下，会发生没有确定形状的流变，并且在外力去除后，形变不能回复。

牛顿粘性流动定律

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$

其中 η 代表粘度系数。

同时表现弹性和粘性，粘弹性现象：

既与时间有关，又具有可回复的弹性变形性质；

高分子材料的重要力学特性之一；

Maxwell粘弹性体变形模型：对解释应力松弛很有用。

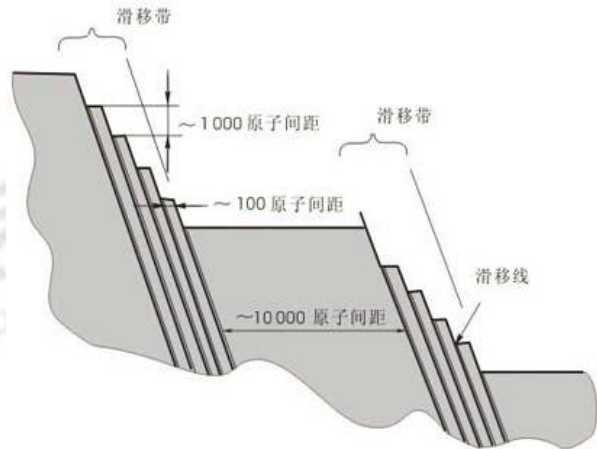
Voigt粘弹性体变形模型：描述蠕变回复、弹性后效和弹性记忆。

考点二：单晶体的塑性变形（整个章节的重点核心）

1、滑移线和滑移带

宏观及金相观察我们可以得到滑移带不是简单的一条线，而是由一系列相互平行的线组成，这些线称为滑移线；滑移线之间的距离大概为1000个原子，滑移带大概为10000个原子距离。

对滑移线的观察表明了晶体塑变的不均匀性，滑移只发生在一些晶面上，而其中间的晶体层片没有发生变化。



滑移带形成图

2、滑移系（很重要）

金属中的滑移是沿着一定的晶面 and 一定的晶向进行的，这些晶面称为滑移面，晶向称为滑移方向；一个滑移面和一个滑移方向组成一个滑移系。

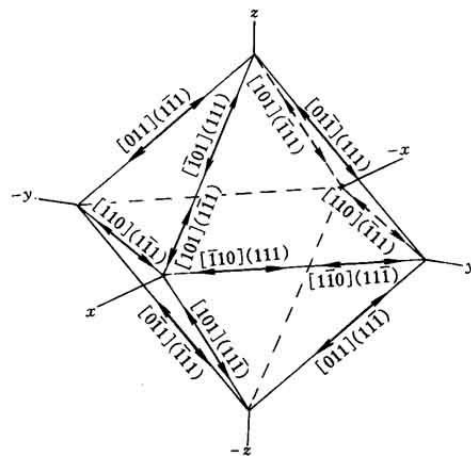
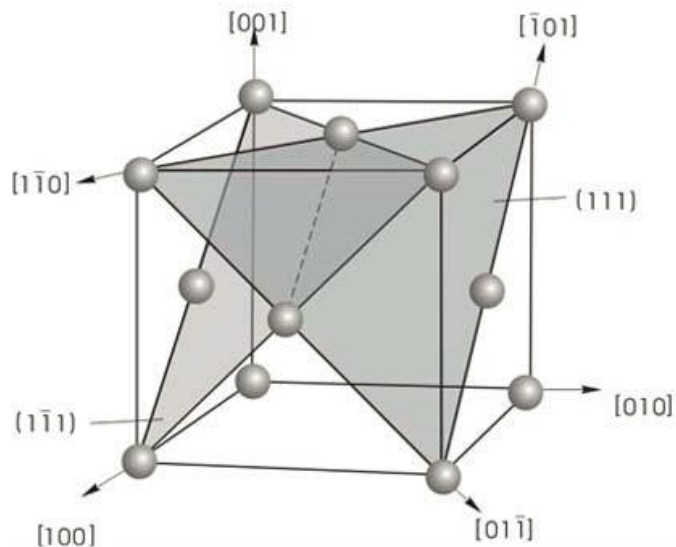
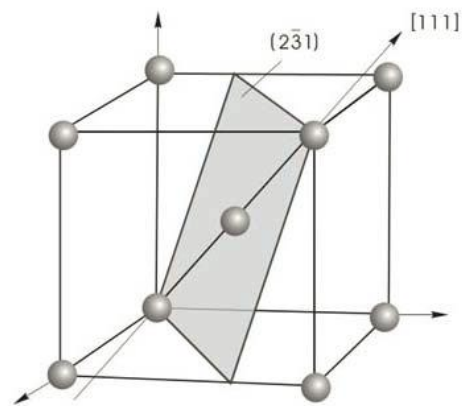
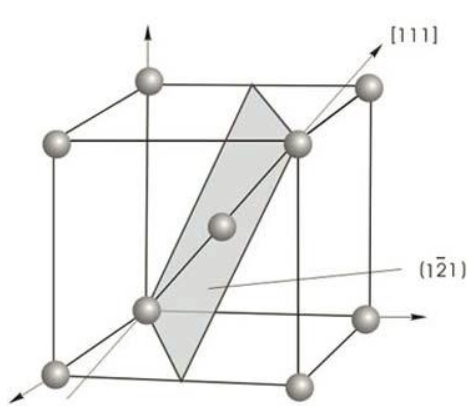
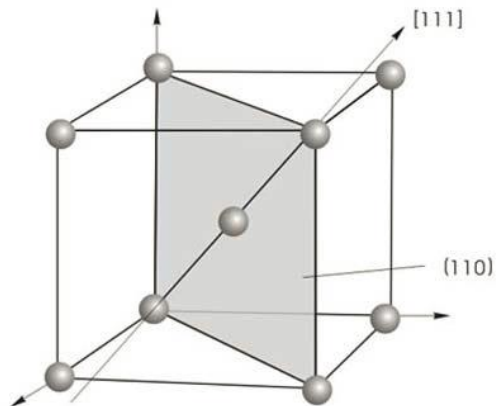
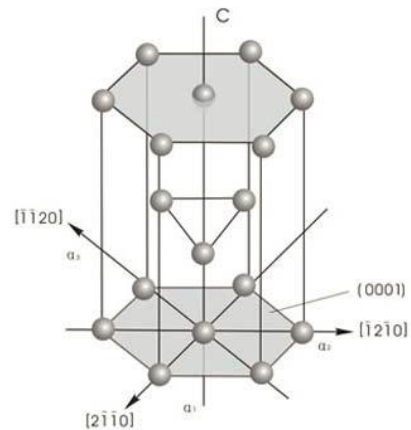


图 8-6 面心立方金属 $\{110\} \{111\}$ 的 12 个滑移系

面心立方的滑移系



体心立方滑移系组成



密排六方滑移系组成

结论：

i 滑移面总是晶体的密排面，而滑移方向也总是密排方向。这是因为密排面之间的距离最大，面与面之间的结合力较小，滑移阻力小，故易滑动。而沿密排方向原子密度大，原子从原始位置到达新的平衡位置所需要移动的距离小，阻力也小。

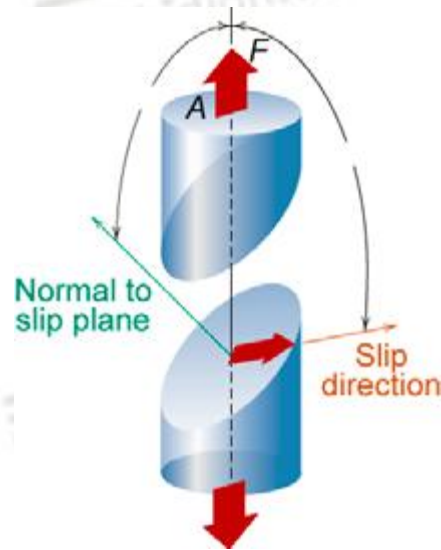
ii 每一种晶格类型的金属都具有特定的滑移系

一般来说，滑移系的多少在一定程度上决定了金属塑性的好坏。如面心立方和体心立方金属的塑性要好于密排六方金属。然而在其他条件相同时，金属塑性的好坏不只取决于滑移系的多少，还与滑移面原子密排程度及滑移方向的数目等因素有关。

例如 α -Fe有48个滑移系，但滑移方向（2个）较面心立方（3个）少，且滑移面的密排程度也较低，所以它的塑性要比铝、铜等面心立方金属差。

3、滑移的临界分切应力（考察计算题必考）

只有当外力在某一滑移系中的分切应力首先达到一定的临界值时，这一滑移系开动，晶体才开始滑移。该分切应力即称为滑移的临界分切应力，以 τ_k 表示，它是使滑移系开动的最小分切应力。



计算分切应力分析图

外力 F 在滑移方向上的分切应力为：

$$\tau = \frac{F \cos \lambda}{A / \cos \varphi} = \frac{F}{A} \cos \lambda \cdot \cos \varphi = \sigma \cos \lambda \cdot \cos \varphi$$

$$\tau_k = \sigma_s \cos \lambda \cdot \cos \varphi \quad \sigma_s = \frac{\tau_k}{\cos \lambda \cdot \cos \varphi}$$

$$m = \cos \lambda \cdot \cos \varphi$$

i m 为取向因子，或称施密特因子（Schmid）

ii 单晶体的屈服强度 σ_s 将随外力与滑移面和滑移方向之间的位向关系而变，即 m 发生改变时， σ_s 也要改变。

iii 当外力与滑移面、滑移方向的夹角都呈 45° 时， m 具有最大值，为0.5。此时分切应力最大， σ_s 具有最低值，晶体材料最容易进行滑移，并表现出最大的塑性，这种取向称为软取向。

iv 当外力与滑移面平行($\psi = 90^\circ$)或垂直($\lambda = 90^\circ$)时， m 为零，则无论 τ_k 的数值如何， σ_s 均为无穷大，晶体在此情况下不能产生滑移，这种取向称为硬取向。

v 临界分切应力 τ_k 的大小主要取决于金属的本性（10年真题），与外力无关。当条件一定时，各种晶体的临界分切应力各有其定值。但它是一个组织敏感参数，金属的纯度、变形速度和温度、金属的加工和热处理状态都对它有很大影响。

13年真题Al 单晶，拉伸轴【123】方向，最先滑移系为（ ）

A. (110) 【111】 B. (111) 【-101】 C. (-111) 【101】

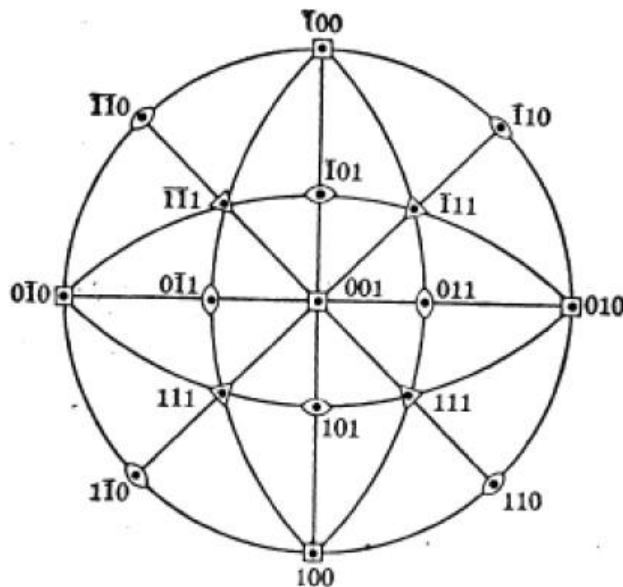


图 7-12 立方晶体的(001)标准投影图

快速确定具有最大取向因子 $\cos\varphi\cos\lambda$ 的滑移系方法
映象规则：利用投影图中心部分的八个取向三角形

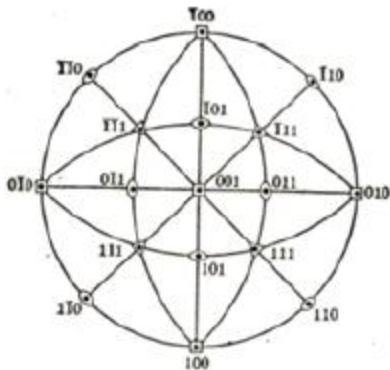


图 7-12 立方晶体的(001)标准投影图

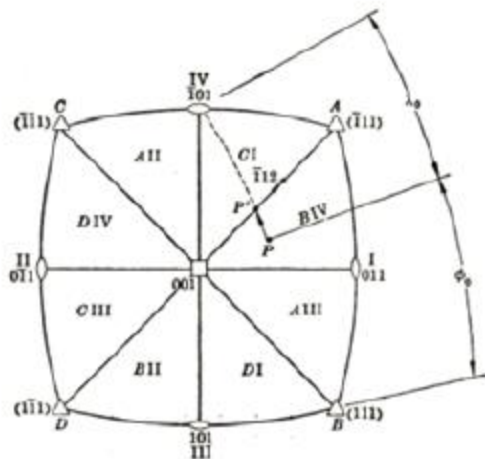


图 7-13 面心立方晶体的滑移系
(A、B、C、D代表相应的滑移面, I、II、III、IV代表相应的滑移方向,各三角形中表明的是滑移系)

映像规则求最大取向因子

4、滑移时晶面的转动

i 单晶体滑移时，除了滑移面发生相对位移外，往往伴随着晶面的转动，从而使晶体的空间位向发生变化。

ii 位向改变的结果使滑移面和滑移方向逐渐平行于拉伸的轴线；对于晶体受压时，转动的结果使滑移面逐渐趋于与压力轴线相垂直的。

5、多系滑移（易考点）

外力下，滑移首先发生在分切应力最大的滑移系 - 原始滑移系上。但由于伴随晶体转动空间位向变化另一组原取向不利（硬取向）滑移系逐渐转向比较有利的取向（软取向），从而开始滑移，形成

两组（或多组）滑移系同时进行或交替进行，称为多系滑移。

交滑移：在晶体中，还会发生两个或两个以上滑移面沿着同一个滑移方向同时或交替进行滑移的现象。

最容易发生交滑移的是体心立方金属，因其可以在 $\{110\}$ ， $\{112\}$ ， $\{123\}$ 晶面上滑移，滑移方向总是 $[111]$ 。交滑移发生的难易程度与晶体的层错能有关，层错能高的材料易发生交滑移。交滑移必须是纯螺型位错，因其滑移面不受限制。交滑移对晶体的塑性变形有重要影响。

上海交通大学

827材料科学基础

第五章 材料的形变和再结晶（第二讲）

主讲老师：鲁家瑞

6、滑移的位错机制

描述位错移动过程中的阻力我们称之为派-纳力。

$$\tau_{P-N} = \frac{2G}{1-\nu} \exp\left(-\frac{2\pi d}{(1-\nu)b}\right) = \frac{2G}{1-\nu} \exp\left(-\frac{2\pi W}{b}\right)$$

其中w代表位错宽度，b代表滑移方向上的原子间距。

分析有：

1) 位错宽度越大，则派-纳力越小，这是因为位错宽度代表位错所导致的点阵严重畸变的范围，宽度大，则位错周围的原子就能比较接近于平衡位置，点阵的畸变能小，产生的阻力就小；例如面心立方位错宽度大，故其派-纳力小，而体心立方位错宽度小，

则派-纳力大，至于共价晶体和离子晶体来讲其位错宽度更窄，故其派-纳力大。

2) 当 d 值越大， b 值越小时，即滑移面的面间距会很大，位错强度小，则派-纳力越小，越容易滑移。这就解释了为什么晶体的滑移面和滑移方向一般都是晶体的原子密排面和密排方向。

7、滑移的特点

I) 滑移变形系不均匀的切变，它只集中在某些晶面上；

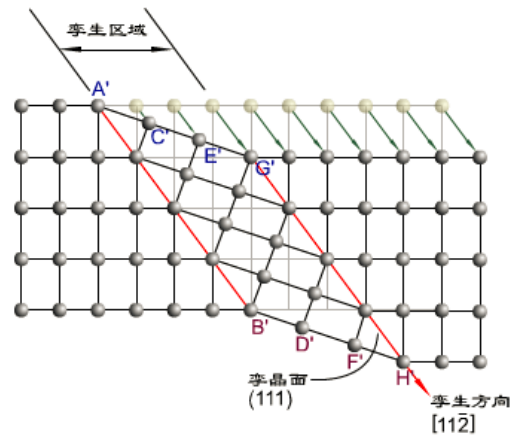
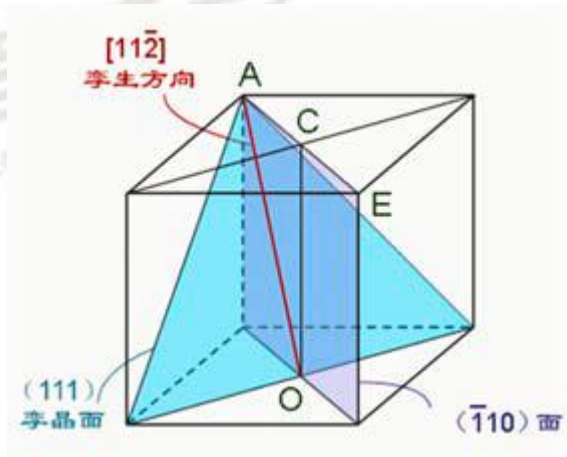
II) 滑移结果两部分晶体产生相对移动，移动的距离 nb ，仍保持晶体学的一致性；

- III) 沿着一定的晶面和晶向进行，滑移系较多的材料为 (fcc) 一般具有较好塑性；
- IV) 在切应力作用下；
- V) 滑移同时，滑移面和滑移方向将发生转动；
- VI) 滑移的实质是位错沿滑移面的运动过程。

(二) 孪生

孪生是在切应力作用下，晶体的一部分相对于另一部分沿一定的晶面(孪晶面或孪生面)与晶向(孪生方向)产生一定角度的均匀切变。

1、孪生变形过程



面心立方晶体过程示意图

2、孪生变形的特点（与滑移相比较）

I 孪生所需的临界切应力远远高于滑移时的临界切应力。因此，只有在滑移难以进行的条件下，晶体才发生孪生变形，如一些HCP结构的金属，常以孪生方式进行塑性变形；而BCC结构的金属滑移系较多，如 α -Fe等，只有在室温以下或受到冲击载荷作用时，才发生孪生变形；而FCC结构的金属，由于其对称性高，滑移系多，所以很少发生孪生变形。

II 孪生变形速度极快，常引起冲击波，并伴随响声。

III孪生是一种均匀切变，且每一层原子相对于孪生面的切变量跟它与孪生面的距离成正比。而滑移变形是不均匀的，只集中在一些滑移面上。

IV孪生的两部分晶体形成晶面对称的位向关系。

V与滑移相比，孪生对晶体塑性变形的贡献较小，但孪生的形成改变了晶体的位向，使某些处于不利取向的滑移系转变到有利于滑移的位置，于是，可以激发进一步的滑移变形，使金属的变形能力得到提高。

3、孪生的形成

□ 不同晶体结构往往有不同孪生面和孪生方向：

□ fcc： $\{111\}\langle 112\rangle$ hcp： $\{1012\}\langle 1011\rangle$

□ bcc： $\{112\}\langle 111\rangle$

变形（机械）孪晶：变形产生呈透镜状或片状

生长孪晶：晶体生长过程中形成

退火孪晶：退火过程中形成

变形孪晶的生长大致可分为两个阶段形核与长大。孪生临界切应力比滑移的大得多，只有在滑移很难进行的条件下才会发生。但孪晶的长大速度极快（与冲击波的速度相当）有相当数量的能量被释放出来，故常可听见明显可闻“咔、嚓”声，也称孪生吼叫。

4、孪生的意义

通过单纯孪生达到的变形量是极为有限的，如Zn单晶，孪生只能获得7.2 ~ 7.4%伸长率，远小于滑移所作的贡献。但是孪生变形改变了晶体的位向，从而可使晶体处于更有利于发生滑移的位置，激发进一步的滑移，获得很大变形量，故间接贡献却很大。

孪生的机制：

孪生时每层晶面的位置是借助一个不全位错的移动而成的，是借助位错增殖的极轴机制来实现的。

孪晶区域各晶面的相对位移距离是孪生方向原子间距的分数值，这表明孪生时每层晶面的位移应借一个不全位错的移动而造成。

位错增殖的极轴机制：fcc 中OA、OB和OC三条位错线相交于结点O，OA、OB不在滑移面上，属不动位错——极轴位错，OC为可动的不全位错，且只能绕极轴转动，每当它在(111)面上扫过一圈，就产生一个单原子层的孪晶，同时又沿着螺旋面上升一层，这样不断转动，上述过程逐层地重复进行，就在晶体中形成一个孪晶区域。

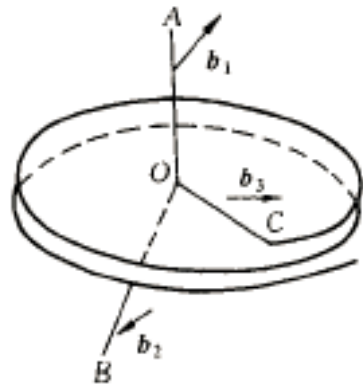


图 5.19 孪生的位错极轴机制

(三) 扭折

hcp的Cd压缩时，外力与(0001)面平行，故在(0001)面的力为0，若此时孪生过程的阻力也很大，不能进行。为了使晶体的形状与外力相适应，当外力超过某一临界值时，晶体将会产生局部弯曲，即出现扭折现象。扭折区晶体的取向发生了不对称变化。

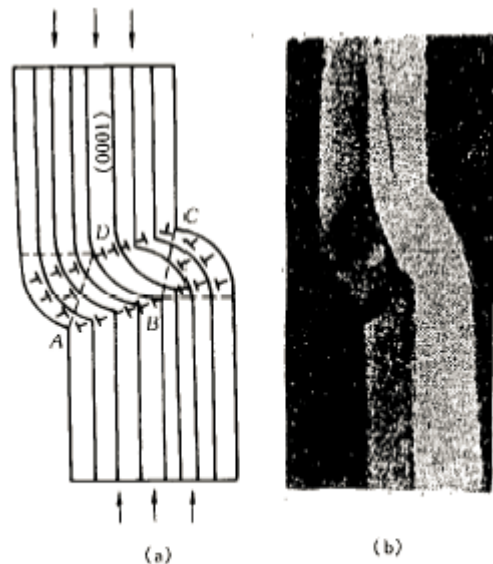


图 5.20 单晶镉被压缩时的扭折
(a) 扭折示意图 (b) 镉单晶中的扭折带

扭折是为适应外力而发生的不均匀局部塑性变形方式，对变形起一定的协调作用，使应力得到松弛，使晶体不致发生断裂。另外由于扭折引起晶体的再取向，即有可能使扭折带区域中的滑移系处于有利取向，促使晶体形变能力进一步发挥。

造成扭折的原因是滑移面的位错在局部地区集中，从而引起的晶格弯曲。

考点三：多晶体的塑变

多晶体的变形必须要克服晶界的阻碍，又要求各晶粒之间的变形相互协调与配合。

1、晶粒的取向

外力 F 作用下，处于有利取向晶粒先开始滑移，处于不利取向晶粒还未开始滑移，导致变形不均匀为保持连续性，周围晶粒变形必须相互制约，相互协调。多晶体塑性变形时要求至少有5个独立的滑移系进行滑移。所以，fcc, bcc 滑移系多→塑性好；hcp 滑移系少→塑性差。

2、晶界的阻滞作用

多晶体塑性变形的另一个特点是晶界对变形过程的阻碍作用。对只有2~3个晶粒的试样拉伸后呈竹结状。位错在晶界上产生塞积会对晶内的位错源产生一反作用。

当堆积的位错达到一定的数量时可能会使位错源停止开动，使晶体显著强化。

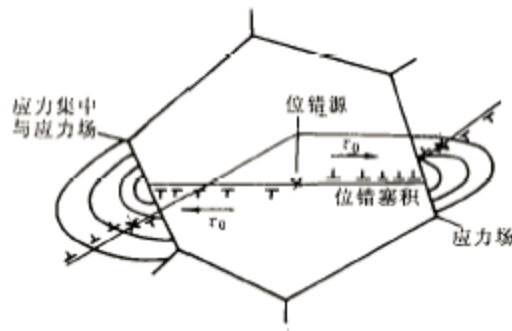


图 5.23 位错在相邻晶粒中的作用示意图

注意

- (1) 晶界本身的强度对多晶体的加工硬化贡献不大，而多晶体加工硬化的主要原因来自晶界两侧晶粒的位向差
 - (2) 晶界阻滞效应只在变形早期影响较大，因早期 ρ 位错较小
 - (3) 晶界阻滞效应的大小还与晶体的结构类型有关
- hcp结构的晶界阻滞效应要比fcc，bcc 类型的晶体明显
滑移系较小

3、晶粒大小对机械性能的影响

1) 对室温机械性能的影响

对多晶体而言，其强度随着晶粒的细化而提高。其中多晶体的屈服强度与晶粒平均直径 d 的关系有霍尔-佩奇公式：

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

细化晶粒不仅可以提高强度也可以提高塑性和韧性，具有良好的机械性能，细晶强化也是唯一一种可以既能提高强度也能提高塑性的强化手段，一般在室温下我们希望获得的晶粒越小越好。

2) 对高温机械性能的影响

高温时则不同，有两种不同的变形机制：

(1) 晶粒沿晶界滑动（晶界滑动机制）

当 $T > T_m/2$ 时，以晶粒沿晶界的相对滑移方式进行
 $\because T \uparrow$ 扩散能力 \uparrow ，且原子沿晶界扩散速率 \gg 沿晶内的。
 故高温时晶界似流体一样，呈现粘滞性 \rightarrow 变形抗力 \downarrow
 \rightarrow 沿晶界滑移

(2) 扩散性蠕变机制

蠕变：在一定 $t^\circ\text{C}$ ($> 300^\circ\text{C}$) 下，当应力大于某一值时，即使外力不再增加，而塑性变形随时间延长而会缓慢地增加现象。其中，蠕变与空位的扩散有关系。

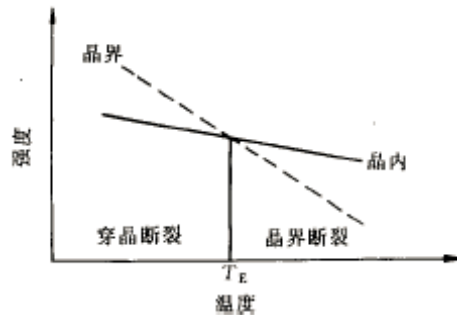


图 5.27 等温强度示意图

考点四：合金的塑变（分为单相和多相固溶体）

1、单相固溶体合金的塑性变形

1) 固溶强化

合金为单相固溶体时，随溶质原子含量的增加，合金的强度、硬度增加，塑性、韧性有所下降，这种现象称为**固溶强化**。同时，溶质原子还使固溶体合金的加工硬化率提高。

影响固溶强化效果的因素：

1溶质原子的浓度越高，固溶强化作用越大，但不保持线性关系。

2溶质原子与溶剂金属的原子尺寸相差越大，强化作用也越大。

3间隙型溶质原子比置换原子具有较大的固溶强化效果。间隙溶质原子引起的点阵畸变比置换原子大；间隙原子在晶体中引起非对称性点阵畸变时，其强化作用大于对称性点阵畸变。由于间隙原子在晶体中的固溶度较小，数量少，故实际强化效果有限。

4溶质原子与基体金属的价电子数相差越大，固溶强化作用越显著，即固溶体的屈服强度随合金电子浓度的增加而提高。

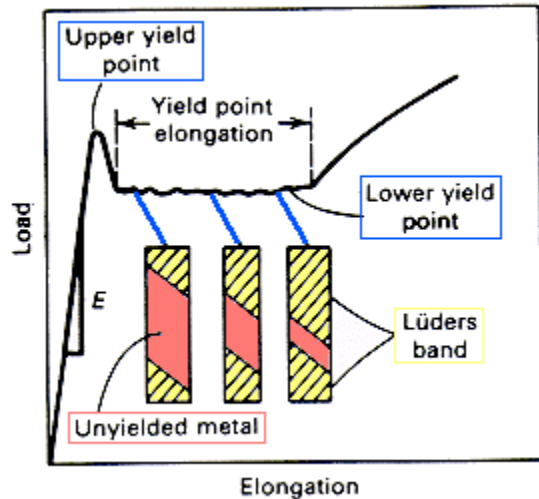
固溶强化的实质：

由于溶质原子与位错的弹性交互作用、电交互作用和化学交互作用，阻碍了位错的运动。

弹性交互作用：溶质原子聚集在位错的周围，形成“柯氏气团”。柯氏气团对位错有“钉扎”作用，增大了位错运动的阻力，从而提高了固溶体合金的塑性变形抗力。

2) 屈服现象与应变时效

某些单相固溶体合金，特别是含有间隙原子的体心立方金属（例如低碳钢），它们的应力 - 应变曲线，具有明显的屈服现象。



在屈服过程中，各处的应变是不均匀的，当应力达到上屈服点时，首先在应力集中处开始塑性变形，这时在光滑试样表面，出现与拉伸轴成 45° 的应变痕迹，称为**吕德斯带**，同时应力下降到下屈服点，然后吕德斯带开始扩展。当吕德斯带扩展到整个试样后，这个平台延伸阶段就结束了。

如果在试验之前，对试样进行少量的塑性变形，屈服点可暂不出现。如果将预塑性变形的试样放置一段较长的时间，或经 200°C 左右短时加热后再拉伸，则屈服点又重新出现，且屈服应力提高，此现象称为**应变时效**。

3) 屈服现象的机理

1柯氏气团对位错的“钉扎”作用

由刃型位错的应力场可知，在滑移面以上，位错中心区域呈现压应力，滑移面以下呈现拉应力，若此时有小的间隙原子或者比溶剂原子大的置换原子的存在，会抵消一部分的张应力，从而使位错的应变能降低；当位错应变能降低时，位错趋于稳定不易移动，即体现了所谓的“钉扎”作用。

柯氏气团对位错的“钉扎”作用，提高了固溶体合金的屈服强度；而位错一旦挣脱气团的钉扎，便可在较小的应力下运动，这时拉伸曲线上出现下屈服点。已经屈服的试样，立即重新加载拉伸时，由于位错已摆脱溶质原子气团的钉扎，故不出现屈服点。但若卸载后，放置较长时间或适当加热后，溶质原子通过扩散又聚集到位错周围，形成气团，再进行拉伸时，屈服现象又重新出现。

2可动位错密度很低之缘故

材料塑性变形的应变速率与可动位错密度之间关系为：

$$\varepsilon_p = k \rho_m v b$$

在塑变之前，晶体的位错密度很低，或虽有大量位错但被钉扎住，可移动的位错密度很小，此时要维持一定的应变速率，势必使位错的平均运动速度 v 增大，也就需要提高切应力，这就是上屈服点应力较高的原因；然而，一旦塑性变形开始后，位错繁殖，位错密度升高，则位错的平均运动速度 v 就会减小，此时所需应力就会降低，这也是为什么下屈服应力降低的原因所在。

两种理论并不排斥，反而相互补充；两者结合可更好的解释低碳钢的屈服现象。

13年考研真题低碳钢应变时效可通过（ ）来解释

A.固溶强化 B. Cottrell 气团 C. 弹性后效

上海交通大学

827材料科学基础

第五章 材料的形变和再结晶（第三讲）

主讲老师：鲁家瑞

2、多相合金的塑性变形

1) 聚合型合金的塑性变形

a 两相晶粒尺寸属同一数量级且均为塑性相，合金的变形决定于两

相的体积分数

b 一相为塑性相，另一相为脆性相时，则合金的机械性能在很大程度

上取决于硬脆相的存在数量及其形状、大小和分布情况。

2) 弥散分布型合金的变形（重点）

a 不可变形粒子的强化作用

当运动位错与其相遇时，将受到粒子阻挡，位错线绕着它发生弯曲，随

着外加应力 \uparrow ，位错线弯曲更剧，最后形成包围着粒子的位错环留下，而位错线的其余部分则越过粒子继续运动。

根据位错理论可知，为使位错弯曲所需的切应力为：

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

当曲率半径R达到第二相粒子的半径之时，此时所需要的应力最大；表明，不可变粒子的强化作用与粒子间的距离成反比，即粒子越多，强化作用越明显。

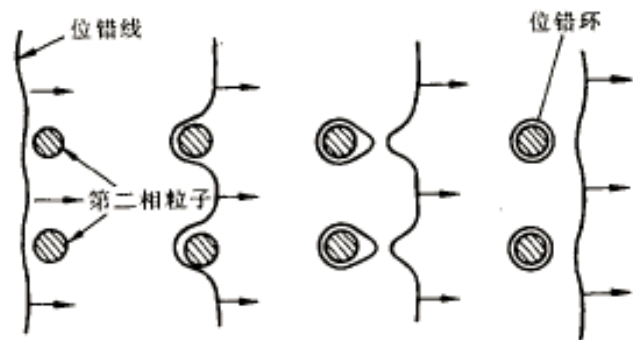


图 5.34 位错绕过第二相粒子的示意图

10年真题：金属拉伸后会增多很大的是空位浓度？位错浓度？

12年真题：合金的第二相粒子对晶粒长大的影响是_____。

A、和第二相粒子半径成正比，和体积数成反比

B、和第二相粒子半径成反比，和体积数成正比

C、和第二相粒子半径成正比，和体积数成正比

b可变形微粒的强化作用

位错可切过微粒，使之随同基体一起变形。

强化机制：

- (1) 位错切过粒子→产生新的表面积→总界面能↑
- (2) 当粒子为有序结构时，位错切过会打乱滑移面上下的有序排列，产生反相畴界→总能量↑
- (3) 第二相粒子与基体的晶体点阵不同，位错切过粒子后在其滑移面上引起原子的错排，需额外做功，给位错运动带来困难
- (4) 粒子周围的弹性应力场与位错会产生交互作用，对位错运动产生阻碍
- (5) 基体与质点滑移面取向并不一致，故切过后，必然产生一割阶→阻力↑
- (6) 基体与质点层错能不同，当扩展位错切过后，其宽度会发生变化，引起能量升高

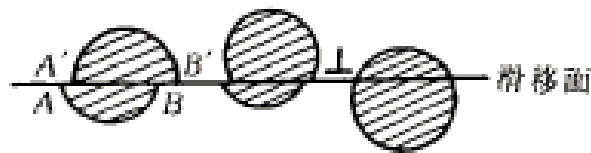


图 5.35 位错切割粒子的机制

考点五：塑性变形对材料组织与性能的影响

1、显微组织的变化

晶粒的形状会发生相应的变化：如在轧制过程中，随着变形量的增加，原来的等轴晶粒沿延伸方向逐渐伸长。

当变形量很大时，晶界变得模糊不清，各晶粒难以分辨，呈现出纤维状的条纹，通常称之为**纤维组织**。

纤维的分布方向就是金属流变伸展的方向。纤维组织使金属的性能具有明显的方向性，其纵向的强度和塑性高于横向。

金属中有夹杂物存在时，塑性杂质沿变形方向被拉长为细条状，脆性杂质破碎，沿变形方向呈断续状分布。

2、亚结构的变化

随着变形量的增大，晶体中的位错密度迅速提高。

当形变量较小时，形成位错缠结结构；当变形量继续增加时，大量位错发生聚集，形成胞状亚结构，称为形变亚晶或形变胞。胞壁由位错构成，胞内位错密度较低，相邻胞间存在微小取向差；

随着形变量的增加，这种胞的尺寸减小，数量增加；如果变形量非常大时，如强烈冷变形或拉丝，则会构成大量排列紧密的细长条状形变胞。

变形亚晶对滑移过程有巨大的阻碍作用，可使金属的变形抗力显著升高，是产生**加工硬化**的主要原因之一

通过研究发现，对于层错能高的金属，其扩展位错区小，易发生交滑移，形成胞状结构；而层错能低的金属，交滑移很难发生，只会出现位错塞积群。

3、性能的变化（选择）

加工硬化，塑性变形后在性能上最为突出的是强度（硬度）显著提高，塑性迅速下降，这就是加工硬化现象。

单晶体的塑变三阶段依次为：
易滑移阶段、线性硬化阶段和抛物线硬化阶段；与多晶体相比较，多晶体的应力应变曲线基本不存在第一阶段，而且硬化曲线更加陡。

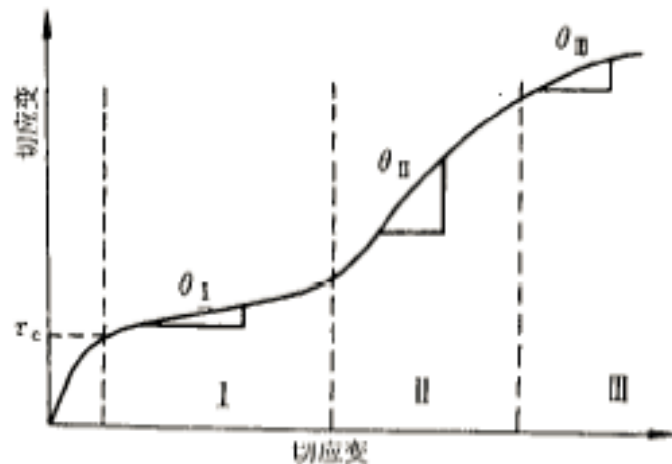
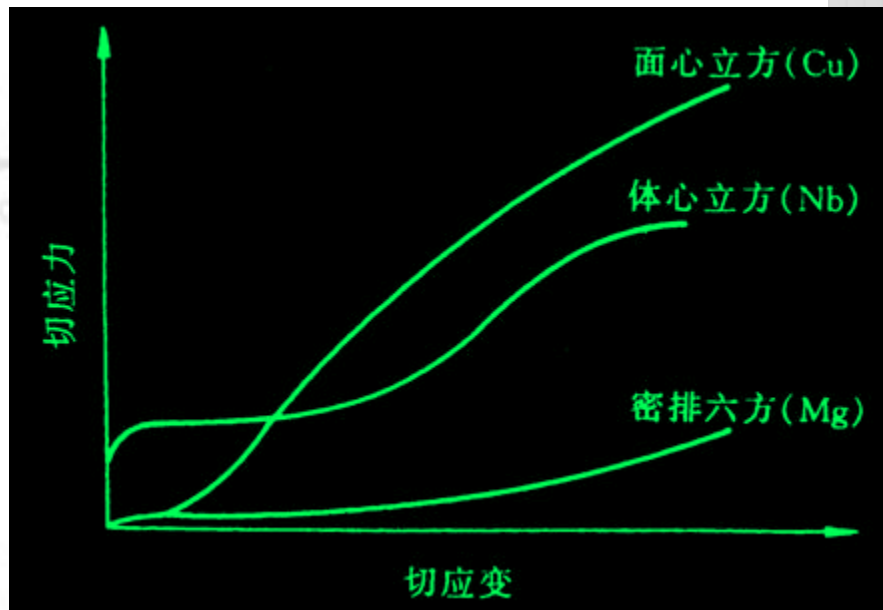


图 5.40 单晶体的切应力-切应变曲线
显示塑性变形的三个阶段

三种典型晶体结构金属单晶体的硬化曲线，其中面心立方和体心立方晶体显示出典型的三阶段，至于密排六方金属单晶体的第 I 阶段通常很长，远远超过其他结构的晶体，以致于第 II 阶段还未充分发展时试样就已经断裂了。



三种典型晶体结构金属单晶体的硬化曲线

- 晶体在滑移过程中的位错增殖, 位错密度增大, 相互作用, 导致强化, 即加工硬化。
- 加工硬化是材料强化的一个重要的途径, 特别是对于那些不能采取热处理手段来强化的材料, 同时由于材料具有加工硬化特性, 形变才得以传递和扩展使整个零件在宏观上能够均匀变形。
- 加工硬化现象与位错间的交互作用有关钉扎 (割阶、林位错、面角位错、位错缠结) → 继续变形发生困难, 必须加大应力才能继续变形 → 加工硬化。

影响加工硬化的因素：

(1) **晶体结构**：fcc，bcc 滑移系较多，易于产生多系滑移，位错常易于发生交截，加工硬化率较大，而hcp 滑移系较少，加工硬化率小；另外多晶体的加工硬化率比单晶体高

(2) **溶质原子的影响**：一般溶质原子（常指置换原子）加入可增大加工硬化率，因为

a) 某些溶质原子可降低层错能→扩展位错变宽→不易交滑移；

b) 溶质原子周围的弹性应力场可使位错线成为波浪形，而不再为纯螺型位错，难发生交滑移；

c) 溶质原子阻碍回复现象

(3) **晶粒大小的影响**：一般细晶粒材料加工硬化率要大于粗晶材料加工硬化除了有利一面外还有不利一面，如对必须进行大变形量的零件，要使零件成型势必增大设备的功率，增加动力消耗，加工硬化会使材料塑性大为下降→开裂现象；加工过程不得不中间增加退火来消除加工硬化，以利于进一步变形。

10年真题：细化晶粒会提高屈服强度？抗拉强度？断裂强度？

4、形变织构

当塑性变形量不断增加时，多晶体中原本取向随机的各个晶粒，会逐渐调整到其取向趋于一致，这一现象称为晶粒的择优取向(变形织构)。

丝织构其特征是各晶粒的某一晶向趋向平行于拉拔方向。如铝拉丝为 $\langle 111 \rangle$ 织构，冷拉铁丝为 $\langle 110 \rangle$ 织构；板织构特征为各晶粒的某一晶面和晶向趋向平行于轧面和轧向。如冷轧黄铜的 $\{110\}, \langle 112 \rangle$ 织构。

变形织构造成材料的各向异性，多数情况下是有害的。所谓的“制耳”现象。但有时，织构的存在却是有利的，例如，采用具有 $((100)[001])$ 织构的硅钢片制作电动机或变压器的铁心时，将可以提高导磁率，减少损耗。

5、残余应力

材料在塑性变形过程中，外力所作的功大部分转化为热能散失了，只有不到10%被保留在材料内部（即储存能）。储存能以残余内应力和点阵畸变的形式表现出来。

第一类内应力（宏观残余应力）。它是由于工件各部分间的宏观变形不均匀而引起的，其作用范围是整个工件。易产生变形、开裂。一般不希望工件内部存在宏观内应力。

第二类内应力（微观残余应力）。它是由晶粒或亚晶粒之间的变形不均匀而产生的。其作用范围为几个晶粒或几个亚晶粒。虽然这种内应力所占的比例不大(约占全部内应力的1%—2%)，但在某些局部区域，有时微观残余应力很大，致使工件在不大的外力作用下即产生显微裂纹，并进而导致工件的断裂。

第三类内应力（点阵畸变）。它是由于材料在塑性变形中，产生大量点阵缺陷，而造成的晶格畸变。其作用范围更小，在几十至几百纳米范围内，它使金属的硬度、强度升高，而塑性和抗腐蚀性能下降。塑性变形后晶体中存在的储存能，特别是点阵畸变，导致系统处于不稳定状态，外界条件合适时，将会发生向平衡状态的转变，即回复和再结晶现象。

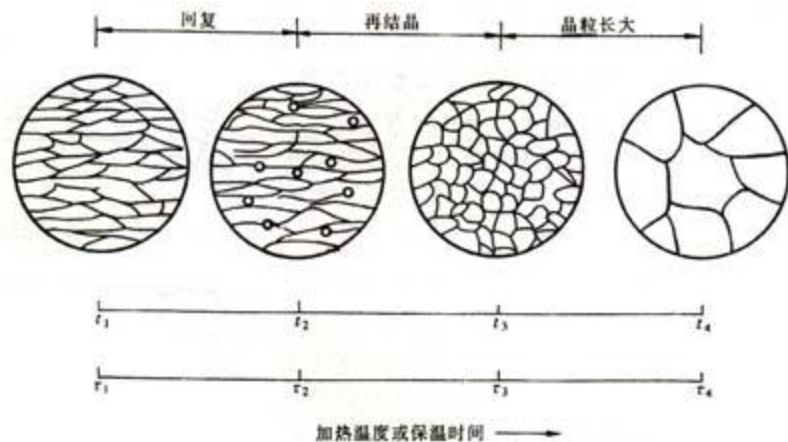
一般残余应力的存在对材料的性能是有害的，它导致材料及工件的变形、开裂和产生应力腐蚀。残余应力可以通过适当方式的热处理加以消除。但是，工件表面残留一层压应力时，对提高使用寿命有利。例如，采用**喷丸和化学热处理方法**使工件表面产生一层压应力，可以有效地提高工件（如弹簧和齿轮等）的疲劳抗力。

考点六：回复再结晶（重点考察知识）

（一）冷变形金属在加热时的组织和性能变化（**重点考察点**）

1、显微组织的变化

金属经过冷塑性变形，其组织和性能都发生了一系列变化，而且变形时所消耗的机械功，除了大部分转变成热能消失外，还有一小部分以各种类型的缺陷储存于变形金属内，使其自由能升高，处于热力学亚稳状态。如果温度升高使原子获得足够的活动性，冷变形金属会自发向低能稳定状态转变，并发生一系列组织和性能的改变。根据显微组织和性能的不同，可将这种转变过程分为回复、再结晶和晶粒长大3个阶段。



冷变形金属组织随加热温度及时间变化示意图

①**回复阶段**：显微组织几乎看不出任何变化，晶粒仍保持冷变形后的纤维状组织。

②**再结晶阶段**：变形晶粒通过形核和长大过程，完全转变成新的无畸变的等轴晶粒。

③**晶粒长大阶段**：再结晶后的等轴晶粒边界继续移动，晶粒粗化，直至达到相对稳定的形状和尺寸。

注：若将冷变形金属迅速加热至高于 $0.5T_m$ 的温度保温，随保温时间 t 的延长，则同样可发现组织存在上述3个阶段的变化。

2、性能的变化

①力学性能变化

在回复阶段，强度、硬度、塑性等力学性能变化不大，但在再结晶阶段，随加热温度升高，强度、硬度显著下降，塑性急剧升高。当晶粒长大时，强度、硬度继续下降，塑性在晶粒粗化不十分严重时，仍有继续升高趋势，晶粒粗化严重时，塑性也下降。

②物理性能的变化

密度在回复阶段变化不大，在再结晶阶段急剧升高，主要是**位错密度**的显著降低所致。电阻在回复阶段已明显下降，主要是**点缺陷浓度**大幅度降低所致。

③内应力的变化

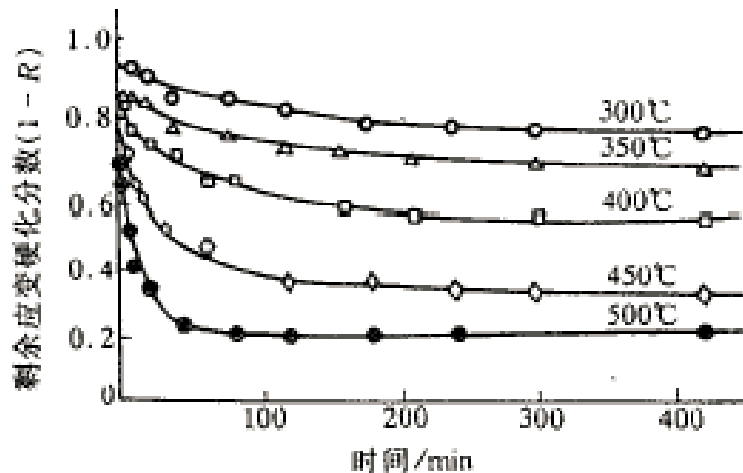
在回复阶段，变形金属的内应力可部分消除，在再结晶阶段，内应力全部消除。

(二) 回复 (选择题)

1、回复动力学

变形材料加热时，其力学和物理性能回复程度随温度 T 和时间 t 变化特点：

- 1没有孕育期；
- 2开始变化速率快，随后变慢；
- 3长时间保温后，性能十分缓慢地趋于平衡值，退火温度越高则平衡值越大；



4预变形越大起始的回复速率越快，晶粒尺寸减小也有助于回复。

可见回复是一种弛豫过程，可用下式表示：

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

式中 t —恒温下的加热时间

X —冷变形导致的性能增量经加热后的残留分数

c —与材料和温度有关的比例常数

其中 c 值与温度有典型的热激活过程的特点，可由阿累尼乌斯方程表示：

$$c = c_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

式中 Q —激活能

R —气体常数

C_0 —比例常数

T —绝对温度

联立上述两式并积分，以 x_0 表示开始时性能增量的残余分数，则

有：

$$\int_{x_0}^x \frac{dX}{dt} = -c_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{x_0}{X} = c_0 t e^{-\frac{Q}{RT}}$$

这说明与其他热激活过程一样，回复的速度随温度升高而增大。

在不同温度下，回复到相同程度相比较，此时则：

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

2、回复机制

①低温回复($0.1T_m \sim 0.3T_m$)

因温度较低，原子活动能力有限，主要局限于**点缺陷的运动**，通过空位迁移至晶界、位错与间隙原子结合而消失，空位浓度显著下降。

②中温回复 ($0.3T_m \sim 0.5T_m$)

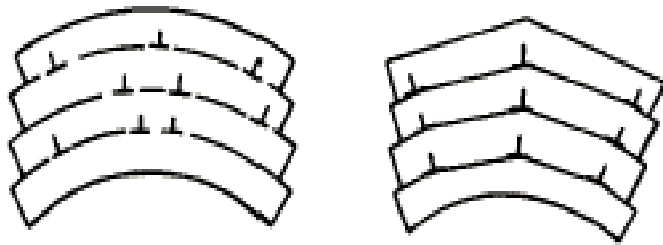
因温度稍高，原子活动能力增强，除点缺陷外，位错也被激活。其主要机制是位错滑移导致位错重新组合，以及异号位错互相抵消，使位错密度有所下降。

③高温回复 ($\geq 0.5T_m$)

因温度较高，位错可以被充分激活，使同号刃型位错沿垂直于滑移面的方向排成小角度亚晶界，这一过程称为**多边化**。

多边化产生的条件（**重点知识**点）

- 1) 塑性变形使晶体点阵发生弯曲
- 2) 在滑移面上有过剩的同号刃型位错
- 3) 热激活下刃位错产生攀移运动



产生单滑移的单晶体中多边化过程最为典型。而多晶体中，由于多系滑移→位错缠结→形成胞状组织，多边化不明显形成回复后的亚晶结构。

总结

- 回复过程中电阻率的明显下降主要是由于点缺陷（空位）的降低；
- 内应力的降低主要是由于晶体内宏观内应力的基本消除；
- 硬度及强度下降不多则是由于位错密度下降不多，亚晶还较细小之故。
- 回复退火主要是去应力退火，使加工的金属在基本上保持加工硬化状态的条件下降低其内应力，以避免变形并改善工件的耐蚀性。

（三）再结晶（**选择题或是简单的计算**）

再结晶是指冷变形金属在足够高的温度下加热时，通过新晶粒的形核及长大，以无畸变的等轴取代变形晶粒的过程。和回复不同，再结晶是一个显微组织彻底改组、变形储存能充分释放、性能显著变化的过程。

经过再结晶，塑性变形所导致的各种性能改变都消失掉，金属材料的性能恢复到冷变形前的原来水平，因此在工业生产中就可利用再结晶来消除冷加工变形的影响，这种热处理工艺称为**再结晶退火**。

1、再结晶的形核及长大

根据金属及其变形度的不同，再结晶的核心一般通过两种方式形成，即晶界凸出形核和亚晶形核。

①晶界凸出形核

对于冷变形度较小的金属（一般小于20%），再结晶核心一般采用凸出形核的方式形成，其示意图如右下：

变形度较小时，多晶粒间

变形不均匀性而导致多晶粒内位错密度不同。

为了降低系统的自由能，再结晶时，通过晶界迁移原来平直的晶界会向位错密度大的晶粒内凸出，在其前沿扫过的区域内通过吞食畸变亚晶的方式形成无畸变的再结晶晶核。

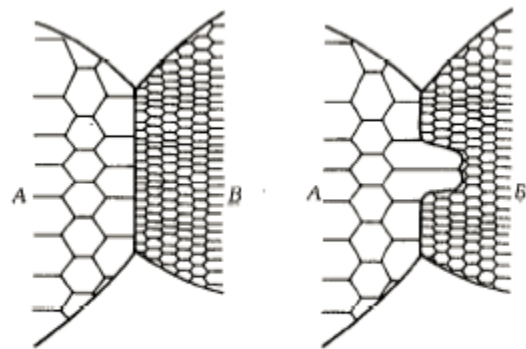


图 5.49 具有亚晶粒组织的晶粒间的凸出形核示意图

晶界弓出形核可做模型如下：

晶界由 I 移到 II 自由能的变化：

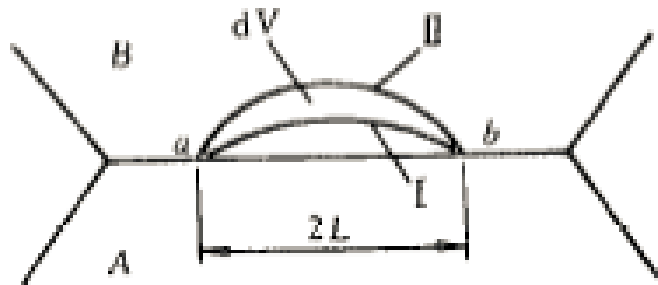
$$\Delta G = -E_s + \gamma \frac{dA}{dV}$$

假设晶界为球面：

$$\frac{dA}{dV} = \frac{2}{r} \quad \Delta G = -E_s + \frac{2\gamma}{r}$$

所以晶界凸出的能量条件： $E_s \geq \frac{2\gamma}{L}$

这样再结晶的形核将在现成晶界上两点间距离为 $2L$ ，而弓出距离大于 L 的凸起处进行。使弓出大于达到 L 处所需时间我们称之为**孕育期**。

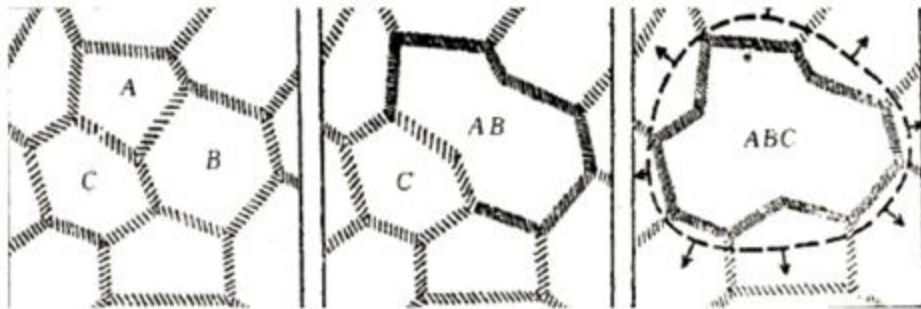


②亚晶形核机制

当变形度较大 ($>20\%$) 时, 形成位错缠结组成的胞状结构→多边形化→亚晶, 借助亚晶作为再结晶的核心, 其形核机制为:

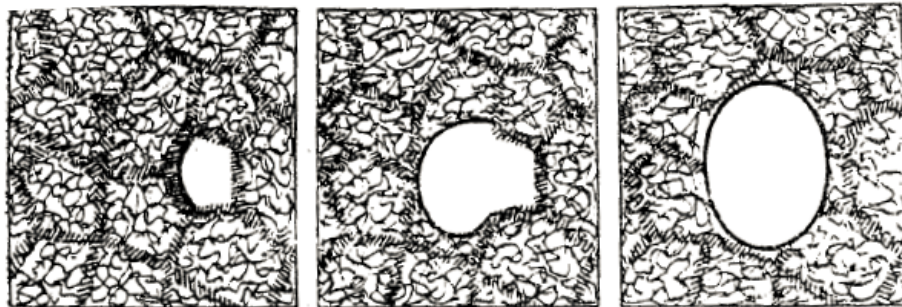
1) 亚晶合并机制

通过两亚晶之间亚晶界的消失, 使两相邻亚晶合并而生长; 常出现在高层错能金属中。



2) 亚晶的迁移机制

通过亚晶界的移动, 吞并相邻的形变基体和亚晶而生长; 常出现在低层错能金属中。



③再结晶晶核的长大

以凸出方式形成的再结晶核心，一旦超过临界半径，便会自发向高畸变能的晶粒中生长；以亚晶机制形成的再结晶核心，一旦形成大角晶界，由于它较亚晶界大得多的迁移率，就可迅速移动，扫除其遇到的位错，留下无应变的晶体。

晶界迁移的驱动力主要是**相邻晶粒间的畸变能差**，晶界移动的方向背向其曲率中心，直到无畸变的等轴晶粒逐渐消耗掉变形晶粒并相互接触，再结晶过程结束。

2、再结晶动力学

下图是经98%冷轧的纯铜在不同温度下的等温再结晶动力学曲线。由图可知，等温下再结晶速度开始很小，在0.50处达到最大，然后又逐渐减小，具有典型的形核—长大过程的动力学特征。

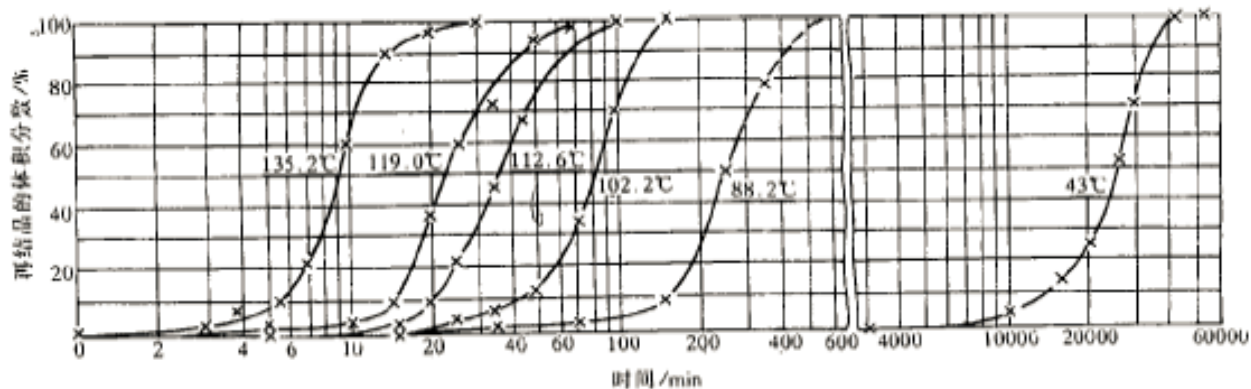


图 5.52 经 98% 冷轧的纯铜(质量分数 w_{Cu} 为 99.999%)在不同温度下的等温再结晶曲线

金属的等温再结晶曲线可用下式描述：

$$\varphi_R = 1 - e^{-Bt^k}$$

式中 φ_R ——在t时间已经再结晶的体积分数

B和k——常数

再结晶也是一种热激活过程，再结晶速度v与温度T之间存在关系如下：

$$v = Ae^{-Q_R/RT}$$

式中 Q_R ——再结晶激活能

R——气体常数

T——绝对温度

A——比例常数

由于 $V \propto \frac{1}{t}$, 故 $\frac{1}{t} = A' e^{-Q_R/RT}$

在两个不同温度 T_1, T_2 等温退火, 产生同样程度的再结晶所需的时间分别为 t_1, t_2 , 则

$$\frac{t_1}{t_2} = e^{-\frac{Q_R}{R}(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1})}$$

如果已知金属的再结晶激活能及此金属在某恒定温度完成再结晶所需时间, 就可计算出此金属在另一温度等温退火时完成再结晶所需的时间。(12年考察过)

上海交通大学

827材料科学基础

第五章 材料的形变和再结晶（第四讲）

主讲老师：鲁家瑞

3、再结晶温度及其影响因素

虽然再结晶是一个形核-长大过程并使组织形态发生了彻底改变，其转变动力学也有固态相变特点，但再结晶前后各晶粒的点阵结构类型和成分都未变化，所以**再结晶不是相变**，因此再结晶温度不像结晶或其他相变那样有确定的转变温度，而是随条件不同，可以在一个较宽的温度范围内变化。

冷变形金属开始进行再结晶的最低温度，称为再结晶温度，它可以用金相法或硬度法测定，即显微镜中出现第一粒新晶粒时或者硬度下降一半所对应的温度。

在实际工业中，是指经过较大冷变形的金属，在1h内能够完成再结晶（或再结晶体积分数 >0.95 ）的最低温度。

大量实验表明，对许多工业纯金属而言，在较大冷变形量条件下，若完成再结晶时间为0.5h~1h，则再结晶开始温度 T_k 与熔点 T_m （绝对温度）之间存在经验公式，即

$$T_k = (0.35 \sim 0.45)T_m$$

影响因素：

再结晶是一个形核和长大的过程，因此，凡是影响形核和长大的因素都会影响再结晶。

①退火温度

加热温度越高，再结晶速度越快，产生一定体积分数再结晶所需的时间也越短。

②变形程度

金属的变形程度越大，其储存的变形能也越高，再结晶的驱动力越大。不但开始再结晶温度越低，同时等温退火时再结晶速度也越快。但在变形量增大到一定程度后，再结晶开始温度便趋于温定。所以，实际再结晶开始温度便以较大冷变形量作为条件之一。

③原始晶粒尺寸

在其他条件相同的情况下，金属的原始晶粒尺寸越小，则变形抗力越大，冷变形后储存的畸变能越高，再结晶驱动力增大，再结晶温度降低。此外，金属的原始晶粒尺寸越细小，晶界越多，变形后能提供的再结晶形核点越多，有利于再结晶。

④微量熔质原子

微量熔质原子以固溶状态存在于金属中，会产生一定的固溶强化作用，从这个角度讲，微量熔质原子可增加变形储存能，有利于再结晶。但从另一方面看，熔质原子往往偏聚在位错及晶界处，对位错及晶界的运动起阻碍作用，故不利于再结晶。实验表明，微量熔质原子的存在，会阻碍金属的再结晶，从而提高其再结晶温度。

⑤分散相粒子

分散相粒子的存在既可能促进基体金属的再结晶，也可能阻碍其再结晶。主要取决于基体上分散相粒子的大小和分布。

i 在分散相粒子间距和直径都比较大的情况下变形时，位错只能绕过或塞积在粒子周围，提高了变形抗力，使变形畸变能提高，同时，也增加了亚结构的不稳定性，使形核点增多，从而促进再结晶。

ii 当金属中存在间距和直径都很小的分散相粒子时，虽然实际上促使加工硬化率的进一步提高，使位错密度增大，但对于加热时位错重新排列形成亚结构并随后发展成大角晶界的过程以及大角晶界的迁移均起钉扎作用，从而阻碍了再结晶。

4、再结晶后的晶粒大小

再结晶通过形核和长大将冷变形后的变形晶粒彻底改组成了新的等轴晶粒，其机械性能也发生了显著变化。再结晶后金属的机械性能主要取决于再结晶后晶粒的大小。因此，合理控制再结晶晶粒尺寸是生产实际中必须注意的问题。一般情况下，总希望得到细晶粒的组织，其综合性能较好。

再结晶晶粒的平均直径 d 可用下式来表示，即

$$d = K \left(\frac{G}{\dot{N}} \right)^{\frac{1}{4}}$$

由此可见凡是影响形核率和生长速率的因素都影响再结晶的晶粒大小。

①预变形程度

由右图可见，当变形度很小时不发生再结晶，故晶粒度不改变。当变形度为2%~8%时，再结晶后的晶粒特别粗大，此时的变形度即所谓**临界变形度**。当变形度大于临界变形度时，随变形度的增加，晶粒逐渐细化。

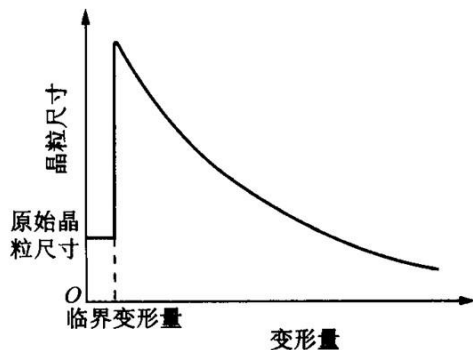


图 5.56 变形量与再结晶晶粒尺寸的关系

在临界变形度时，由于变形小且不均匀，很小，再结晶后晶粒粗化，对金属的机械性能不利。因此，在制定变形加工工艺时，应注意避免在临界变形度范围内加工，以免性能恶化。但有时也会对临界变形度加以利用。例如，利用临界变形度反复进行多次变形和再结晶退火，可使晶粒一次比一次粗大，最后甚至有可能获得单晶体。

②原始晶粒尺寸

当变形度一定时，原始晶粒越细，再结晶后的晶粒也越细。这是因为原始晶粒细，变形储存能高，形核驱动力大，且形核点增多，最终使晶粒尺寸减小。

③微量溶质原子和杂质

微量溶质原子和杂质，一般都能起到细化晶粒的作用。原因是其存在一方面增加了储存能，使驱动力增大，另一方面阻碍晶界移动，使 G/N 减小，从而使晶粒细化。

④退火温度

提高退火温度，不仅使再结晶后的晶粒粗大，而且还会影响临界变形度的大小，退火温度越高，临界变形度越小，再结晶后的晶粒也越大。

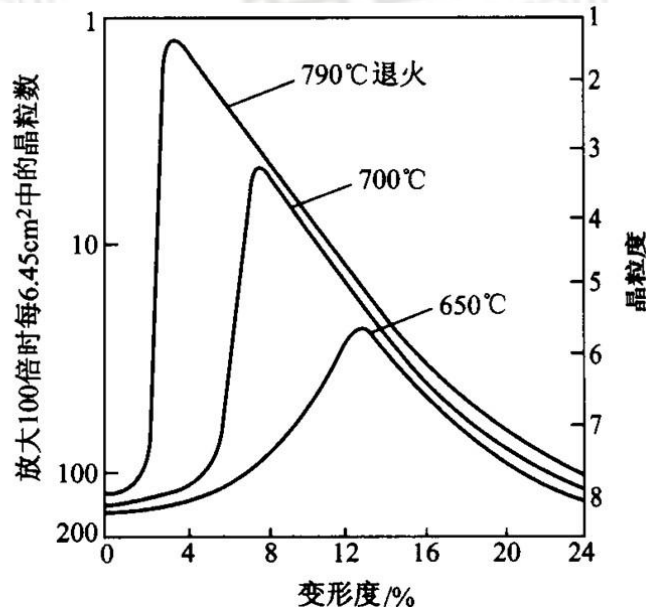


图 5.57 低碳钢(质量分数 w_c 为 0.06%)变形度及退火温度对再结晶后晶粒大小的影响

(四)晶粒长大

再结晶完成后，继续升温或延长保温时间，都会使晶粒继续长大。晶粒长大也是自发过程，只要动力学条件允许，都会发生晶粒长大。与在再结晶不同，**晶粒长大的驱动力来自晶粒长大后总的界面能的下降。**

根据再结晶后晶粒长大的特征，可将其分为两类：一是大多数晶粒长大速率相差不多，几乎是均匀长大，称为**正常长大**；另一种是少数晶粒突发性的、不均匀的长大，称为**异常长大**，也称为**二次再结晶**。

1、晶粒的正常长大

①晶粒的长大方式

再结晶完成后，新的等轴晶粒比较细小，且相互接触，变形引起的储存能已基本上完成释放，但在更高的加热温度或更长的保温时间条件下，仍然可以继续长大。这种长大是以大角度晶界迁移、晶粒相互吞食方式进行的。这与再结晶过程中形核长大中晶界的移动方向正好相反，产生这种区别的原因在于晶粒长大的驱动力不同于再结晶时的驱动力。

②晶粒长大的驱动力

来源于晶界迁移后体系的自由能的降低，即总的界面能的降低。

晶界移动的驱动力是随比晶界能的增大而增大，随晶界曲率半径的增大而减小。

③晶粒稳定形状

由于再结晶后的晶界属于大角度晶界，其比晶界能与晶界两侧晶粒的位向差无关，故 $T_1 = T_2 = T_3$ 。所以 $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3$ ，而晶界角均等于 120° 的六边形二维晶粒符合这种条件，三晶界交汇点的任何移动都会增加晶界总长度而增加总的晶界能，因此这种形状晶粒在加热时不会发生晶界移动，也不会发生长大或缩小而处于稳定状态。

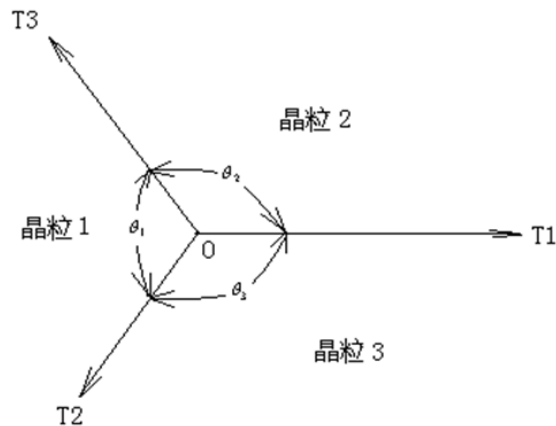


图8-28 三晶粒交会处的表面张力 T_1 、 T_2 、 T_3 与界面角 θ_1 、 θ_2 、 θ_3

④影响晶粒正常长大的因素

晶粒长大是通过晶界的迁移来进行的。因此，凡是影响晶界移动的因素，都会影响晶粒长大。通常为了使晶粒不致粗化，总希望降低晶界的可动性或晶界的迁移率，因而必须适当控制某些因素。

i 温度

退火温度是影响晶粒长大的最主要的因素。因晶界的迁移与原子的扩散有关，扩散系数 D 越大，晶界越易迁移，即晶粒越易粗化。温度能强烈影响原子的扩散能力，从而影响晶界迁移和晶粒长大过程。

ii 分散相微粒

弥散的第二相质点对于阻碍晶界移动起着重要的作用。

□ 晶界开始穿越粒子时，界面面积与能量减小，粒子是帮助晶界前进的；

□ 当运动的晶界迁移到第二相质点（设为球形）最大截面处时，系统晶界能最低；

□ 晶界继续移动时，第二相质点对晶界的移动产生一阻力，拖住晶界使之不向前移动，如果此时处于平衡状态，则阻力 F 的大小必须等于总张力在 \perp 方向的分力

$$F = 2\pi r \cos \theta \gamma_b \sin \theta = \pi r \gamma_b \sin 2\theta$$

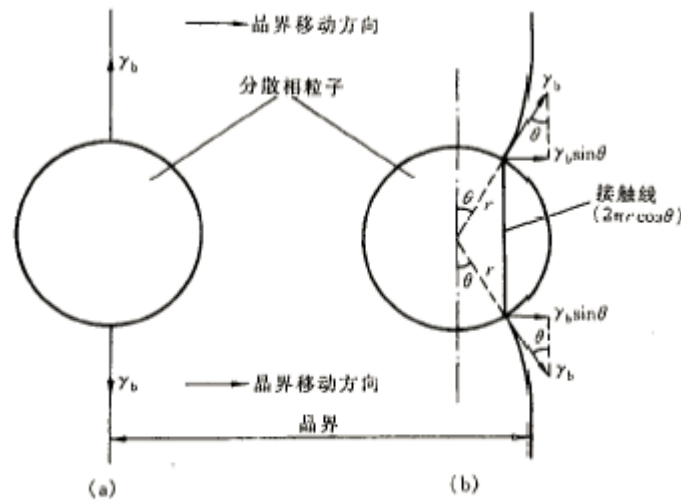


图 5.60 移动中的晶界与分散相粒子的交互作用示意图

当角度为 45° 时，此约束力为极大值： $F_{\max} = \pi r \gamma_b$

实际上晶界迁移能力及其所决定的晶粒长大速度，不仅与分散相粒子的尺寸有关，而且与第二相颗粒的弥散度密切相关。

假定弥散相在晶体中呈均匀分布,单位体积晶体中存在着 N 个粒子,当单位面积的晶界移动 $2r$ 距离时，切过体积为 $2r \times 1$,必然会切过 $2rN$ 个第二相质点.：单位面积晶界上各粒子对晶界移动所施加的总约束力：

$$F = F_{\max} 2rN = 2\pi r^2 N \gamma_b$$

因单位体积晶体中分散相粒子所占体积分数为：

$$\varphi = \frac{4}{3} \pi r^2 N \quad F = 2\pi r^2 N \gamma_b = \frac{3}{2} \frac{\varphi \gamma_b}{r}$$

而晶界移动的驱动力：
$$\Delta P = \frac{2\gamma_b}{D}$$

当 $F = \Delta P$ 时，正常晶粒长大就停止，此时晶粒平均直径成为极限的晶粒平均直径：
$$\overline{D}_{\lim} = \frac{4r}{3\phi}$$

iii 微量熔质或杂质 金属中固熔的微量杂质或熔质的存在能阻碍晶界的移动。这是因为晶界能量较高，对某些熔质或杂质原子有吸附作用。这些偏聚在晶界的熔质或杂质原子形成一种气团，能“钉扎”或“拖曳”位错，使位错运动受阻。

iv 晶粒间位向差 一般情况下，晶界能越高则晶界越不稳定，其迁移速率也较大。而晶界能与相邻间的位向差有关。

v 表面热蚀沟

薄板金属在高温下长时间加热，晶界与金属表面相交处会产生热蚀沟（为了达到表面张力与界面张力互相平衡，通过表面扩散而产生）。它对晶界的两维移动产生钉扎作用。

2、晶粒的反常长大

再结晶完成后，正常的晶粒长大应是均匀的、连续的。但在某些情况下，晶粒长大只是少数晶粒突发性地、迅速地粗化，使晶粒间尺寸差别显著增大，这种不正常的晶粒长大称为晶粒的反常长大，就好像在再结晶后均匀细小的等轴晶粒中又重新发生了再结晶，故又称为二次再结晶。

二次再结晶仍是使体系中总界面能降低的自发过程，与一次再结晶所不同的是绝大多数晶粒长大速率很慢，而个别晶粒长大速率很快，以致在晶粒长大过程中，晶粒大小差别越来越显著。

上海交通大学

827材料科学基础

第五章 材料的形变和再结晶（第五讲）

主讲老师：鲁家瑞

二次再结晶中少数晶粒可以迅速长大的主要原因在于组织中存在使大多数晶粒边界比较稳定或被钉扎而只有少数晶粒边界易迁移的因素，主要有以下几种情况：

- ①再结晶完成后组织中存在细小、弥散的第二相粒子，由于这些粒子对晶界的钉扎作用，在一定退火温度下，晶粒长大到一定尺寸便难以继续长大，但是，如果第二相粒子在个别晶粒边上分布较少，或由于温度较高使局部区域的第二相粒子溶解，使个别晶界在长大过程中不受第二相粒子的钉扎作用或钉扎约束力很小，则这些晶界的可动性就大于其他大部分晶界，此处的晶粒能迅速长大。
- ②一次再结晶后若形成再结晶织构，则组织中大部分晶粒位向差相近，均为小角度晶界，迁移率小，比较稳定，仅有少数大角度晶界有较高的迁移率，此处晶粒能迅速长大。

③若金属为薄板，则在一定的加热条件下，会出现热蚀沟，它能钉扎晶界。若大部分晶界被热蚀沟钉扎，仅有少数晶粒边界可迁移，便易发生二次再结晶。

④一次再结晶后组织由于某些原因产生了局部区域不均匀现象，而存在个别尺寸很大的初始晶粒，其晶界迁移率高于其他晶界，就会迅速长大。

可见二次再结晶并不是真的发生了形核长大，其规律与晶粒的正常长大完全相同，只是由于一次再结晶组织可能存在上述情况，能给二次再结晶提供条件。二次再结晶的“晶核”可能是：i 一次再结晶后组织中一些比周围晶粒显著大的晶粒；ii 在具有织构的组织中某些具有非择优取向的晶粒；iii 晶界处第二相粒子或夹杂物发生溶解的晶粒；iv 被热蚀沟钉扎的薄板表面能低的晶粒。

二次再结晶会形成非常粗大的晶粒及很不均匀的组织，不仅会降低材料的强度和塑、韧性，还会降低再次冷加工工件的表面粗糙度。因此，在制定冷变形材料的再结晶退火工艺时，应注意避免发生二次再结晶。但是，对于某些磁性材料如硅钢片，却可利用二次再结晶以获得粗大晶粒，以改善其磁性。

3、再结晶退火及其组织控制

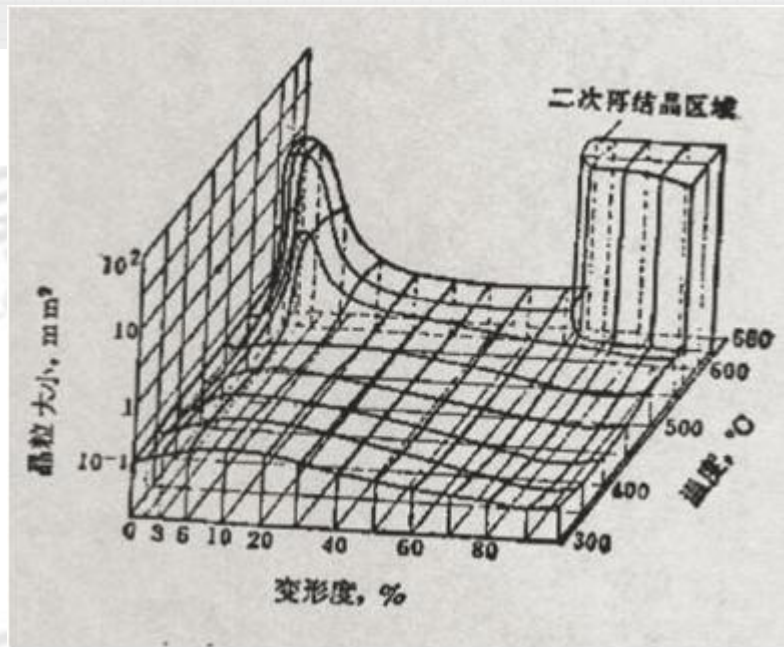
①再结晶退火

再结晶可消除冷变形金属的加工硬化效果及内应力，所以再结晶退火被广泛应用于变形加工的中间工序。所谓再结晶退火工艺，一般是指冷变形后的金属加热到再结晶温度以上，保温到一定时间后，缓慢冷却至室温的过程。其目的是软化冷变形金属（中间退火），或冷变形后细化晶粒，改善显微组织（最终退火）。特别是那些不能用固态相变来进行热处理的材料，可以采用形变—再结晶工艺提高材料的力学性能。

②再结晶组织

再结晶退火过程中，回复、再结晶及晶粒长大往往是交错、重叠进行，退火后的组织也是这些过程综合作用的结果，有时会产生退火孪晶和再结晶组织。

i 再结晶图（**选择题**）



在上图中，存在两个粗晶区：一是临界变形度区域；另一个是二次再结晶区域。后者对应的变形度较大，退火温度也较高。这是因为强烈冷变形导致退火中形成强烈的再结晶织构，阻碍了晶粒的正常长大，仅有少数具有大角晶界的晶粒优先生长，从而产生**二次再结晶**。

ii 退火孪晶

一些不易产生形变孪晶的面心立方金属，再结晶退火后会出现孪晶，称为**退火孪晶**。

□ f.c.c.结构的Cu及Cu合金，不锈钢在再结晶退火组织中，常在其晶粒内部出现片状孪晶——退火孪晶

□ 形成退火孪晶时，在(111)密排面上发生层错

□ 退火孪晶的形成机制：晶粒生长过程中形成

□ 当孪晶界面能 \ll 大角度晶界能时，退火孪晶主要与其层错能较低有关，层错能低的晶体容易形成退火孪晶。

iii 再结晶组织

冷变形金属在再结晶过程中形成具有择优取向的晶粒，称为再结晶组织。关于再结晶组织的形成，主要有择优形核和择优生长两种理论。

1) 定向形核理论：

当变形量较大并产生变形组织时，因各亚晶的位向相近，而使再结晶形核具有择优取向，从而形成再结晶组织（与原变形组织位向一致）。

2) 定向生长理论：

认为再结晶的晶粒取向大都是无规则的，只有某些具有特殊位向的晶核才可能迅速向变形基体中长大，从而形成再结晶组织。因晶界的移动速度取决晶界两侧晶粒间的位相差，当基体存在变形组织时，其中大多数晶粒取向是相近的，晶粒不易长大，而某些与变形组织呈特殊位向关系的再结晶晶核，其晶界则具有很高的迁移速度。故发生择优生长，并通过逐渐吞食其周围变形基体达到互相接触，形成与原变形组织取向不同的再结晶组织。

再结晶组织使材料出现各向异性，退火后继续变形时个方向变形不均匀，杯形深冲件还出现“制耳”。通过调整变形量、合金成分和组织、退火后的变形工艺等避免或消除强烈组织。在用作磁性材料等用途时可利用组织。

考点七：热变形与动态回复、再结晶

材料在再结晶温度以上的加工称为热加工。

材料热加工时，材料在变形的同时发生的回复和再结晶，加工硬化和加热软化交替或同时进行。

1、动态回复（高层错能金属）

①应力—应变曲线

动态回复时的应力应变曲线特征应力 - 应变曲线分为三个阶段：

□ I ——微变形阶段：应力增大很快，总变形量 $< 1\%$

□ II ——均匀应变阶段：斜率逐渐下降，材料开始均匀塑性变形，并发生加工硬化，同时出现动态回复。

□ III ——稳态流变阶段：加工硬化与动态回复作用近于平衡，出现应力不随应变而增高的稳定状态，稳态流变的应力受 $t^{\circ}\text{C}$ 和应变速率影响很大。

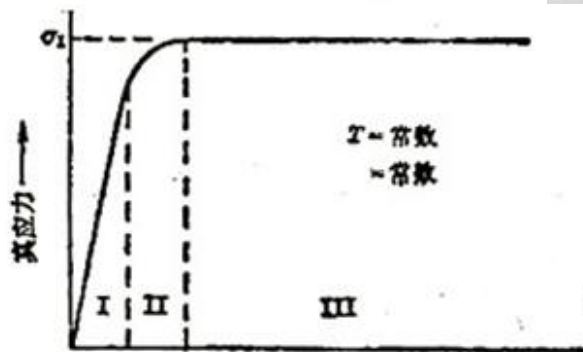


图 5.67 发生动态回复时真应力—真应变曲线的特征

②动态回复机制

1) 螺型位错 - 交滑移 - 与异号位错抵消

2) 刃型位错 - 攀移 - 在新滑移面上与异号位错抵消

③动态回复组织

晶粒沿变形方向伸长，同时，晶粒内部出现动态回复所形成的等轴亚晶粒。

亚晶尺寸与稳态流变应力成反比，并随变形温度升高和变形速度降低而增大。

2、动态再结晶（低层错能）

①应力—应变曲线

I．微应变加工硬化阶段（ $0 < \varepsilon < \varepsilon_c$ ）

II．动态再结晶的初始阶段（ $\varepsilon_c \leq \varepsilon < \varepsilon_s$ ）

III．稳态流变阶段（ $\varepsilon \geq \varepsilon_s$ ）

②动态再结晶机制

动态再结晶也是通过形核与长大完成的。

□ 形核方式与及由此引起位错组态变化有关：当应变速率较低时，通过原晶界弓出机制形核；当应变速率较高时，通过亚晶合并的长大方式进行

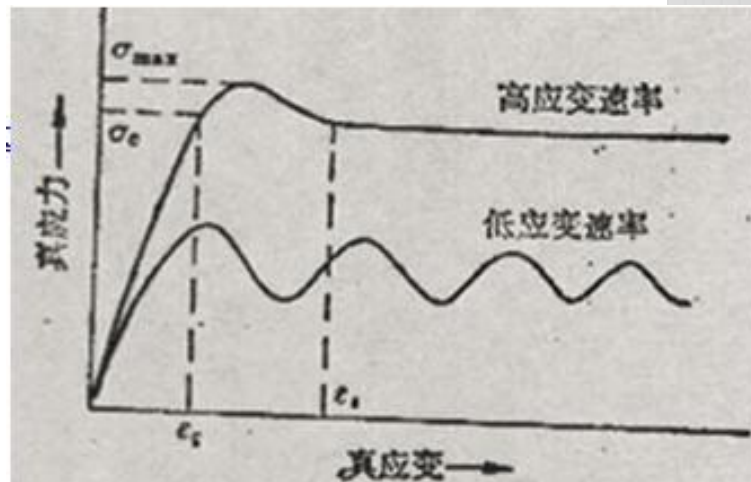


图 5.69 发生动态再结晶
真应力—真应变曲线

3) 动态再结晶的组织结构

- 在稳态变形期间，晶粒是等轴的，晶界呈锯齿状。晶粒内还会包含着被位错缠结所分割的亚晶粒。这与退火时静态再结晶所产生的位错密度很低的晶粒显然不同，故同样晶粒大小的动态再结晶组织的强度和硬度要比静态再结晶的高。
- 动态再结晶后的晶粒大小与流变应力成反比，另外，应变速率越低，变形温度越高，则动态再结晶后的晶粒越大。因此控制应变速率、 $t^{\circ}\text{C}$ 、每道次变形的应变量、间隔时间以及冷却速度等就可以调整热加工材料的晶粒和强度。
- 溶质原子常阻碍动态回复，而有利于动态再结晶的发生，在热加工时形成弥散分布的沉淀物，能稳定亚晶粒，阻碍晶界移动，减缓动态再结晶的进行，有利于获得细小的晶粒。

3、热变形引起组织、性能的变化

①消除了某些铸造缺陷，较铸态具有较佳的机械性能。

②热变形形成流线，出现各向异性

流线：热加工时钢中的偏析、夹杂、第二相、晶界沿变形方向延伸，所形成的热加工显微组织,经腐蚀后用肉眼就能看到叫做流线。

流线使金属材料产生各向异性,沿流线方向具有较高的力学性能.

③形成带状组织

带状组织同样使材料机械性能产生方向性。

为防止和消除带状组织，一是不在两相区变形，二是减少夹杂元素，三是采用高温扩散退火，消除元素偏析。对已出现带状组织的材料，可在单相区加热正火处理，予以消除或改善。

考点八：超塑性与蠕变

1、超塑性

□ 材料在一定条件下进行热变形，可获得延伸率达(500-2000%)或更高的均匀塑性变形，则称该材料具有超塑性，实现超塑性的

条件：

- 1) 具有细小等轴晶粒的两相组织，晶粒直径 $<10\mu\text{m}$ ，而且在超塑性形变过程中不显著长大；
- 2) 超塑性形变要求在一定温度范围内，一般为 $0.5-0.65T_m$ ；
- 3) 低应变速率，通常在 $0.01-0.0001\text{s}^{-1}$ 范围，以保证晶界扩散过程进行。

获得细晶粒的方法：

- a) 共晶合金：经热变形共晶组织发生再结晶获得
- b) 共析合金：经热变形或淬火后获得
- c) 析出型合金：经热变形或降温热变形时析出。

关于超塑性变形的本质，多数观点认为由晶界的滑动与晶粒的转动所致，它没有晶粒的伸长变形。

超塑形变的组织结构变化具有下列**特征**：

- (1) 超塑形变时，没有晶内滑移，也没有位错密度的增高。
- (2) 超塑形变是在高温下长时间进行的，因此晶粒会有所长大。
- (3) 尽管形变量很大，但晶粒形状始终保持等轴。
- (4) 原来两相呈带状分布的合金，在超塑形变后可变为均匀分布。
- (5) 当用冷变形和再结晶方法制取超细晶合金，如果合金具有织构，在超塑形变后织构消失。

超塑性的应用：

(1) 超塑性合金在一定、 $t^{\circ}\text{C}$ 下，延展性非常大，可象玻璃一样进行吹制，而且形状复杂的零件可以一次成型。

(2) 由于在形变时无弹性变形，成型后也就没有回弹，故尺寸精度较高，光洁度好。

(3) 对于板材冲压，可以用一个阴模利用压力或真空一次成型。

(4) 对于大块金属也可用闭模压制，一次成型，所需设备吨位大大减小。

(5) 因低，故对模具材料要求也不高。

缺点：有时要求多次形变，多次热处理，才能实现超塑性。

2、蠕变

蠕变是指某温度下，给定恒力作用下，所发生的缓慢而连续的塑性流变现象；其本质就是在应力作用下原子流的扩散，其中扩散起主要作用。

考点九：陶瓷材料变性特点

在塑性变形时，位错运动必须打破原子间的键合，陶瓷材料之间通常通过离子键和共价键所构成，同时共价键的位错宽度极窄，导致很大的点阵阻力，这样，决定了很难变形。

陶瓷的抗拉强度是由晶体中最大裂纹尺寸决定的，压缩强度是由裂纹的平均尺寸决定的。

为了改善陶瓷的脆性，目前采取降低晶粒尺寸，使其纳米化来提高其塑性和韧性，采取氧化锆增韧，或采取纤维等途径改善之。

本章考点总结

1、了解冷变形方式

滑移（滑移的力、滑移方向、滑移面、滑移系、临界分切应力、多滑移及交滑移）、孪生（孪生晶体学及孪生变形的特点）、扭折，其中重要掌握滑移的知识点。

2、多晶体的变性特点

晶粒的取向差效应、晶粒大小对塑性变形的影响

3、材料的几种强化方法

加工硬化、细晶强化、弥散强化和固溶强化

4、两个重要公式：

临界切应力公式、霍尔-佩奇公式

- 5、理解冷塑性变形的金属加热时组织和性能变化的规律
- 6、掌握回复机制及回复动力学在生产中的应用
- 7、掌握再结晶形核机制及再结晶动力学在生产中的应用
- 8、理解晶粒正常长大的驱动力及晶界迁移规律
- 9、了解晶粒异常长大现象
- 10、认识动态回复、动态再结晶机制及组织特点
- 11、了解超塑性及实现超塑性的条件

上海交通大学

827材料科学基础

命题规律分析及常考知识点精讲

第七章 二元系相图和合金的凝固（第一讲）

主讲老师：鲁家瑞

第七章 二元系相图和合金的凝固与制备原理

一、本章考情分析

本章是全书内容最多的章节，也是材料中最重要的知识点，其中二元相图的分析，以及二元相图非平衡条件下固液线的走向问题等都是考察的重点，考生必须熟记各类简单相图的特点，对于铁碳相图要熟记并会自己分析各种冷却过程；在凝固理论方面，成分过冷以及成分过冷度所带来的树枝晶，以及层片生长动力学等相关知识都要求掌握，本章极易考察推导大题，例如12年就考过共晶凝固理论的推导。

二、本章框架结构

本章简单描述了二元相图的表示和测定方法，复习相图热力学基本要点，着重对不同类型的相图特点及其相应的组织进行分析；对于凝固理论，着重对成分过冷以及凝固过程中合金界面的生长机制进行了分析和讲解；也涉及合金铸件的组织缺陷，最后对高分子合金进行简单的介绍。

三、本章要点精讲

考点一 相图的表示和测定方法

在研究中体系处于一个大气压下，因此二元相图仅考虑在成分和温度两个变量下的热力学平衡状态。

二元相图中的成分在国家标准有两种表示方法：质量分数（ ω ）和摩尔分数（ x ），两者换算如下：

$$\left\{ \begin{array}{l} w_A = \frac{A_{rA}X_A}{A_{rA}X_A + A_{rB}X_B} \\ w_B = \frac{A_{rB}X_B}{A_{rA}X_A + A_{rB}X_B} \end{array} \right., \quad \left\{ \begin{array}{l} X_A = \frac{w_A/A_{rA}}{w_A/A_{rA} + w_B/A_{rB}} \\ X_B = \frac{w_B/A_{rB}}{w_A/A_{rA} + w_B/A_{rB}} \end{array} \right.$$

式中， ω_A ， ω_B 分别为A，B组元的质量分数； A_{rA} ， A_{rB} 分别为组元A，B的相对原子质量； x_A ， x_B 分别为组元A，B的摩尔分数，并且 $\omega_A + \omega_B = 1$ （或100%）， $x_A + x_B = 1$ （或100%）。

1、相图的测定方法

二元相图是根据各种成分材料的**临界点**绘制的，临界点表示物质结构状态发生本质变化的相变点。

动态法

热分析法

膨胀法

电阻法

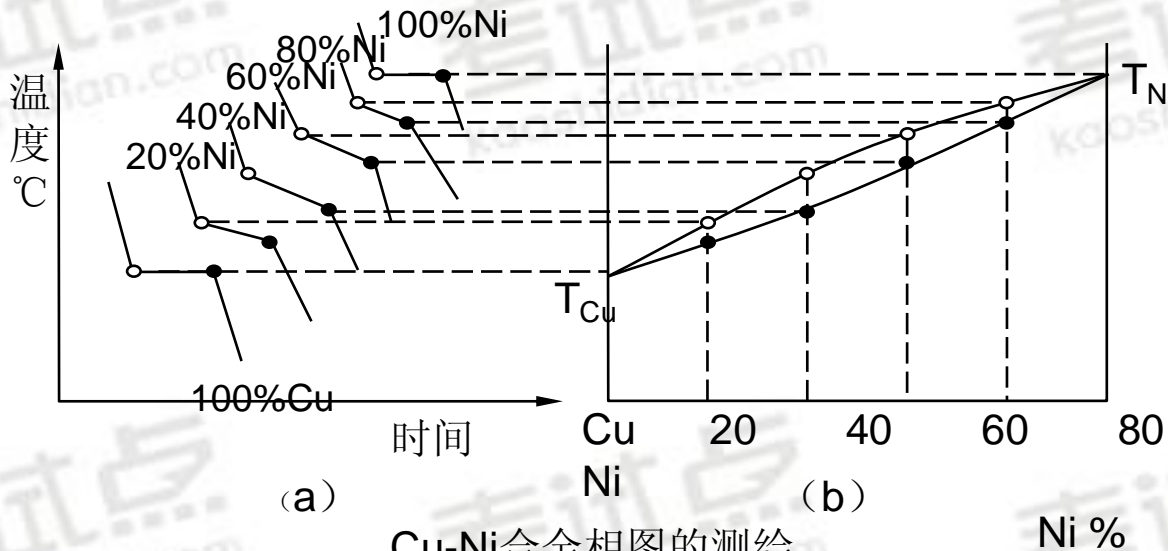
静态法

金相法

X射线结构分析

精确测定相图需多种方法配合使用

下面介绍用**热分析法**测量临界点来绘制二元相图的过程。



Cu-Ni合金相图的测绘
(a) 冷却曲线 (b) Cu-Ni相图

测定条件：冷却需非常缓慢，保持热力学平衡。

考点二 相图热力学的基本要点

1、固溶体的自由能-成分曲线

固溶体的准化学模型近似：

1) 只考虑最近邻原子间的键能

2) 两者晶体结构相同，原子半径相等，且无限互溶，混合后 $\Delta V_m = 0$

3) 只考虑两种不同组元不同排列方式产生的混合熵

由此我们可以得到固溶体的自由能：

$$G = x_A G_A + x_B G_B + \Delta G_{mix} = x_A G_A + x_B G_B + \Delta H_{mix} - T \Delta S_{mix}$$

ΔH_{mix} 反映了混合前后体系内能的变化； ΔS_{mix} 反映了混合前后体系微观状态数的变化。

$$\Delta H_{mix} = H_{\text{混合前}} - H_{\text{混合后}}$$

$$\Delta S_{mix} = S_{\text{混合前}} - S_{\text{混合后}}$$

$$\Delta H_{mix} = \Omega x_A x_B$$

$$\Delta S = k \ln \omega + = k \ln \frac{N_a!}{N_A! N_B!}$$

$$\Omega = N_a Z \varepsilon$$

$$\ln N! = N \ln N - N$$

$$\varepsilon = \varepsilon_{AB} - \frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2}$$

$$\therefore \Delta S_{mix} = R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

所以可得到固溶体的自由能为：

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

Ω 为相互作用参数，其表达式为：
$$\Omega = N_A z (e_{AB} - \frac{e_{AA} + e_{BB}}{2})$$

式中， N_A 为阿伏加德罗常数， z 为配位数， e_{AA} 、 e_{BB} 和 e_{AB} 为A—A，
B—B，A—B对组元的结合能。

按三种不同的情况，分别作出任意给定温度下的固溶体自由能—成分曲线，如图7.3所示。

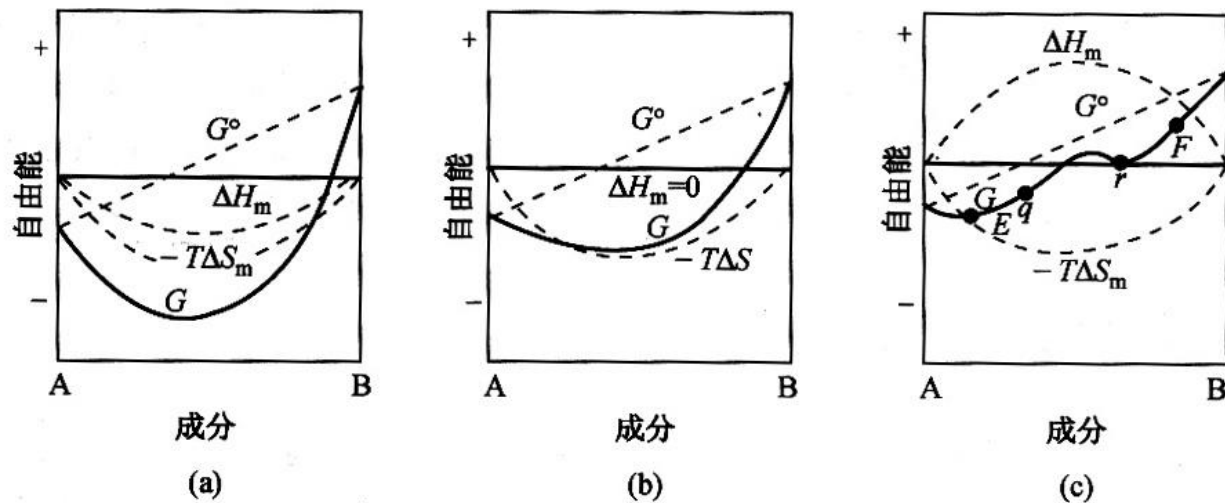


图 7.3 固溶体的自由能-成分曲线示意图

(a) $\Omega < 0$ (b) $\Omega = 0$ (c) $\Omega > 0$

相互作用参数的不同，导致自由能—成分曲线的差异，其物理意义为：

1) 当 $\Omega < 0$ ，由(7.4)式可知，A—B对的能量低于A—A和B—B对的平均能量，所以固溶体的A，B组元互相吸引，形成短程有序分布，在极端情况下会形成长程有序，此时 $\Delta H_m < 0$ 。有序固溶体或超点阵

2) 当 $\Omega = 0$ ，A—B对的能量等于A—A和B—B对的平均能量，组元的配置是随机的，这种固溶体称为理想固溶体，此时 $\Delta H_m = 0$ 。

3) 当 $\Omega > 0$ ，A—B对的能量高于A—A和B—B对的平均能量，意味着A—B对结合不稳定，A，B组元倾向于分别聚集起来，形成偏聚状态，此时 $\Delta H_m > 0$ 。偏聚固溶体，如Al-Cu合金的G.P.区

上海交通大学

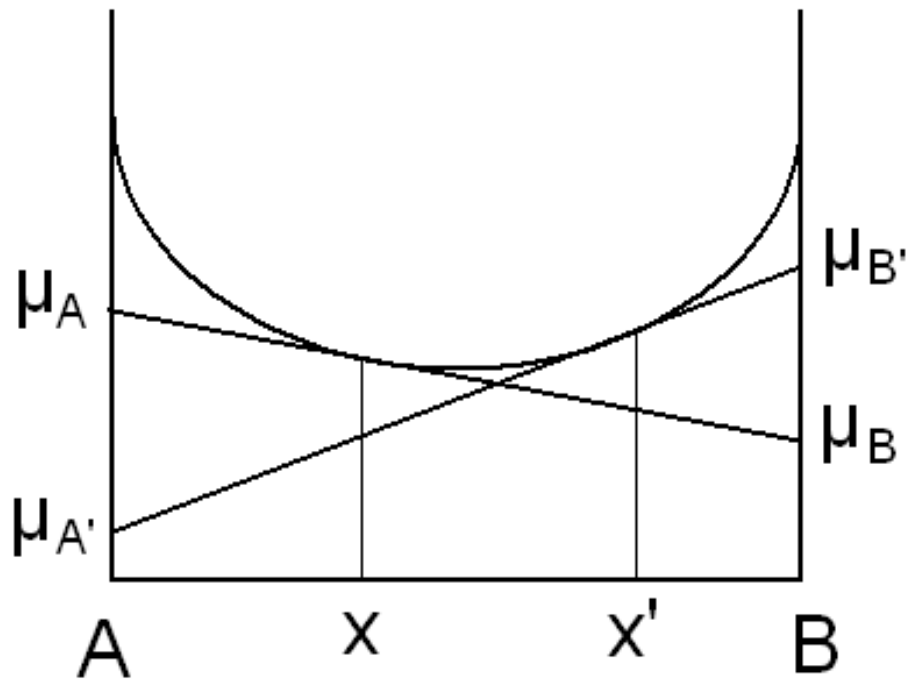
827材料科学基础

第七章 二元系相图和合金的凝固（第二讲）

主讲老师：鲁家瑞

2、多相平衡的公切线原理

自由能 - 成分曲线上每一点切线的含义



两相平衡时的成分由两相自由能—成分曲线的公切线所确定，如图所示。

相平衡的热力学条件： $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$

由图可知：

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

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

$$\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta, \mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$$

结论：两者斜率相等，为两相公切线

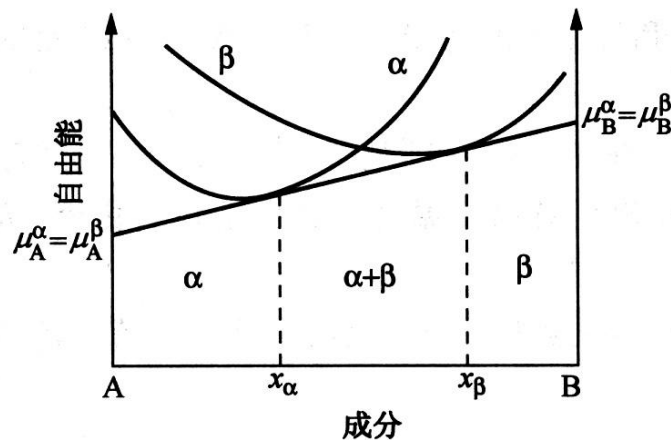


图 7.4 两相平衡的自由能曲线

对于二元系在特定温度下可出现三相平衡，如图所示：

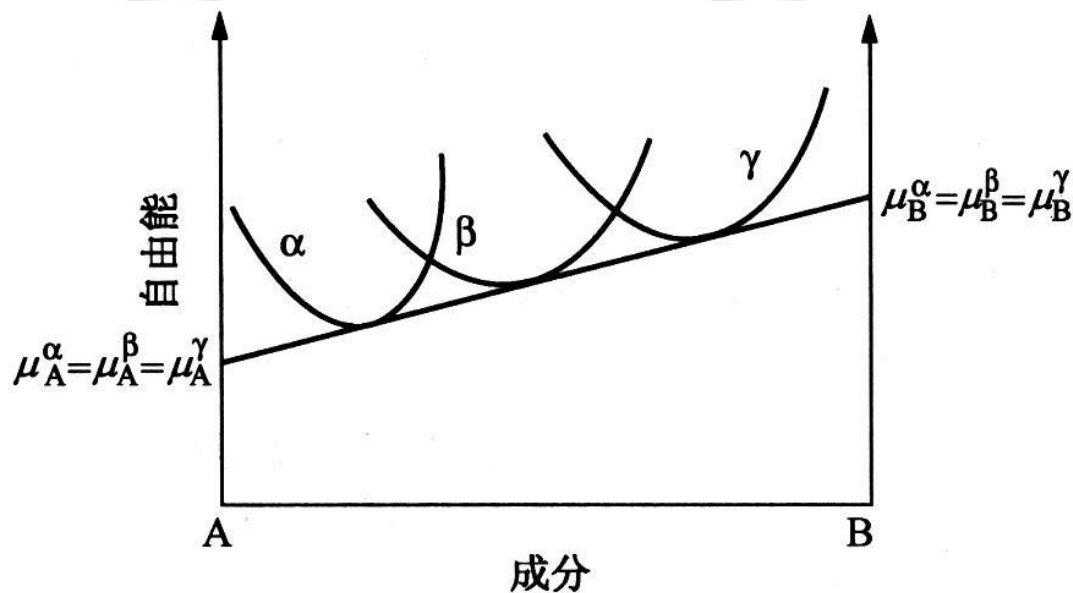


图 7.5 二元系中三相平衡时的
自由能-成分曲线

3、混合物的自由能和杠杆法则

设A、B两组元形成的 α 和 β 两相，物质的量和摩尔吉布斯自由能分别为： n_1 ， n_2 和 G_{m1} ， G_{m2} ， α 和 β 相中含B组元的摩尔分数分别为 x_1 和 x_2 。

$$X = \frac{n_1 X_1 + n_2 X_2}{n_1 + n_2} \rightarrow \frac{n_1}{n_2} = \frac{X_2 - X}{X - X_1},$$

$$G_m = \frac{n_1 G_{m1} + n_2 G_{m2}}{n_1 + n_2} \rightarrow \frac{n_1}{n_2} = \frac{G_{m2} - G_m}{G_m - G_{m1}},$$

$$\frac{X_2 - X}{X - X_1} = \frac{G_{m2} - G_m}{G_m - G_{m1}} \rightarrow \frac{G_m - G_{m1}}{X - X_1} = \frac{G_{m2} - G_m}{X_2 - X}$$

上式表明：斜率相等，说明 G_m 必在 G_{m1} 和 G_{m2} 同一直线上（两相平衡时的公切线），而且 x （平衡相成分）必在 x_1 和 x_2 之间。

x_1 和 x_2 之间混合物 G_m 最低，两平衡相共存，各相的成分是切点所对应的成分 x_1 和 x_2 ，固定不变。

那么，当合金成分 x 在 $[x_1, x_2]$ 变化时，将引起体系内怎样的变化呢？

两相相对量的变化——**杠杆定理导出**

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

$$\frac{x_2 - x_1}{x_2 - x} = \frac{x_2 - x}{x_2 - x} + \frac{x - x_1}{x_2 - x}$$

$$= 1 + \frac{x - x_1}{x_2 - x} = 1 + \frac{n_2}{n_1} = \frac{n_1 + n_2}{n_1}$$

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

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

α相的相对量

β相的相对量

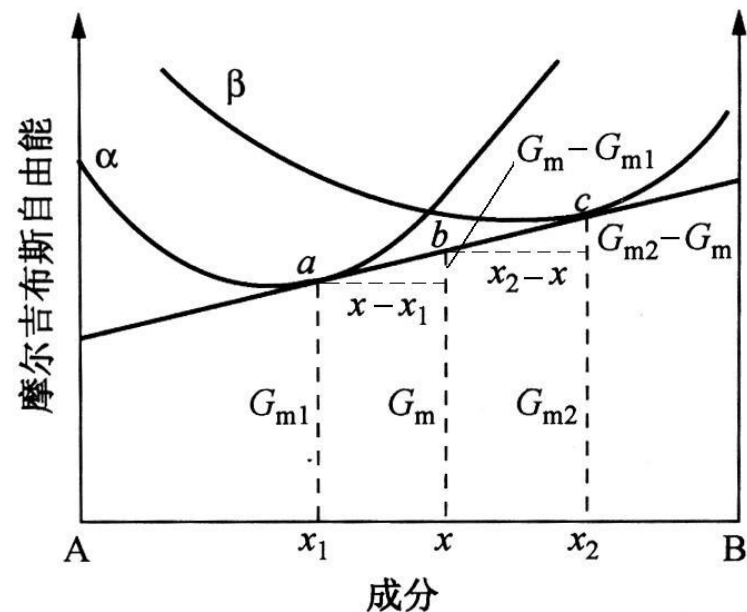


图 7.6 混合物的自由能

相图中两相平衡时相含量计算得基本法则 - 杠杆法则

4、从自由能—成分曲线推测相图

根据公切线原理可求出体系在某一温度下平衡相的成分。图7.7表示由 T_1 , T_2 , T_3 , T_4 及 T_5 温度下液相(L)和固相(S)的自由能—成分曲线求得A, B两组元完全互溶的相图。

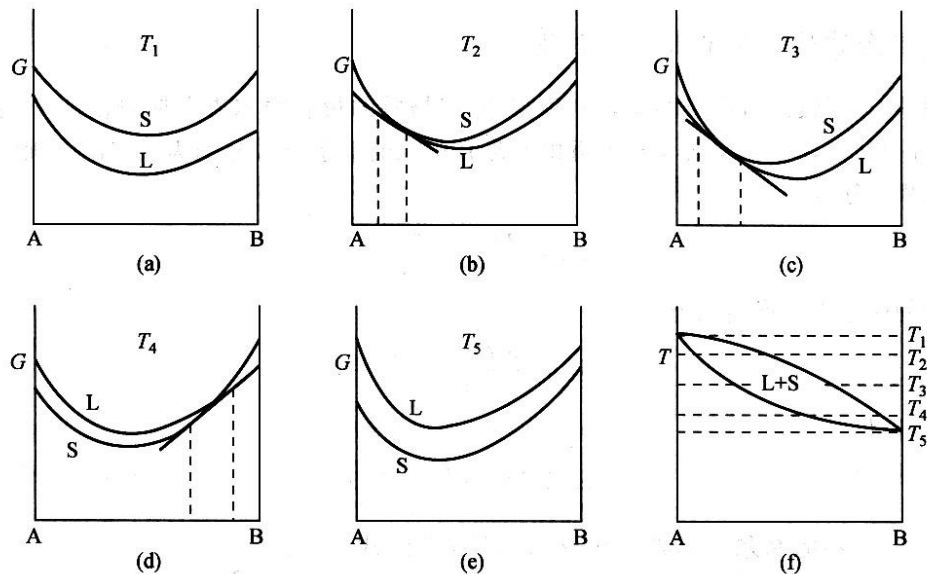


图 7.7 由一系列自由能曲线求得的两组元互相完全溶解相图

共晶系的相图

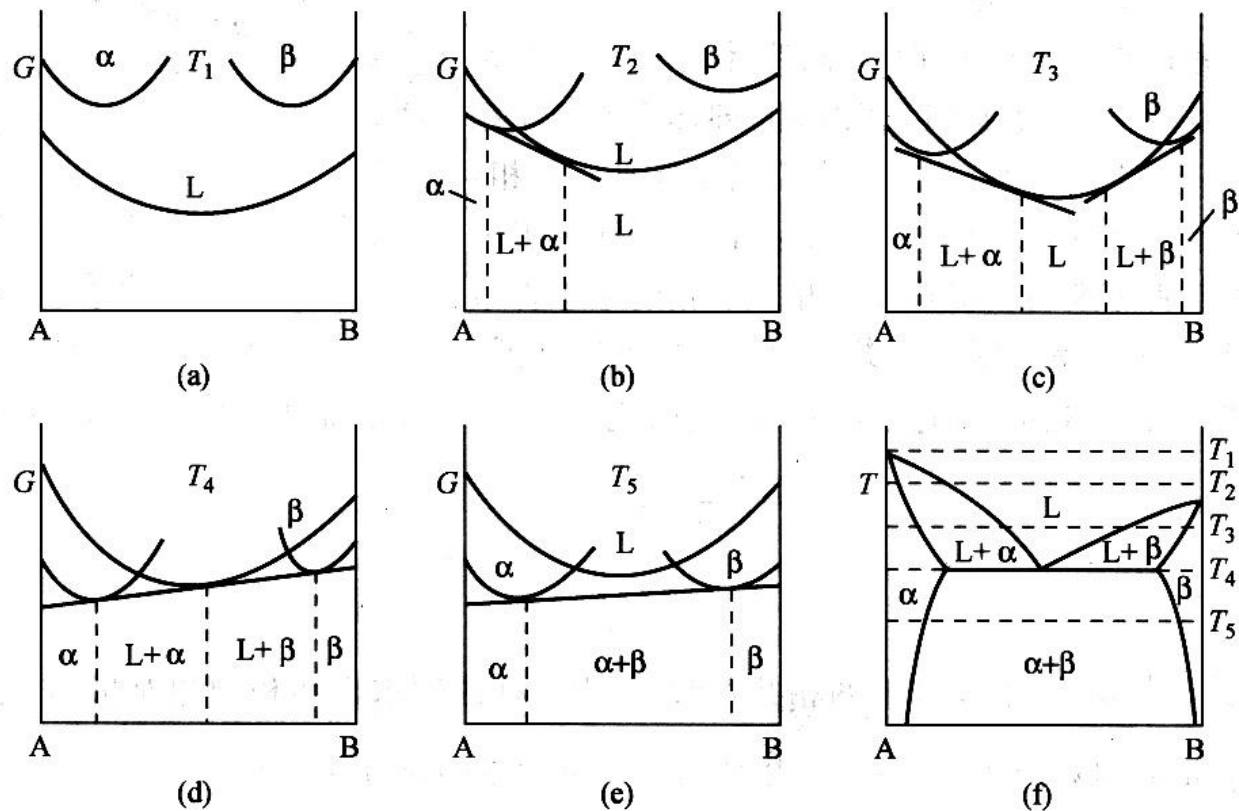


图 7.8 由一系列自由能曲线求得的两组元组成共晶系相图

包晶相图

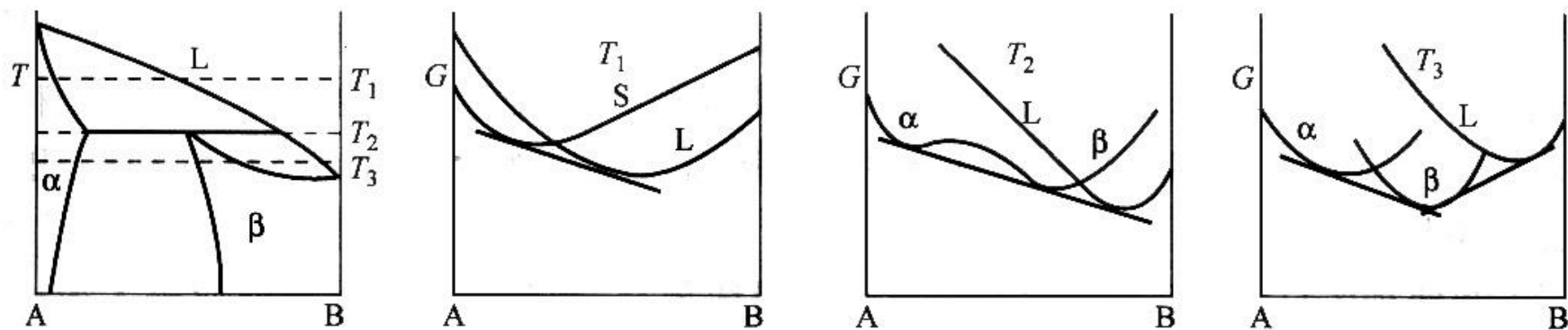


图 7.9 包晶相图与自由能的关系

溶混间隙相图

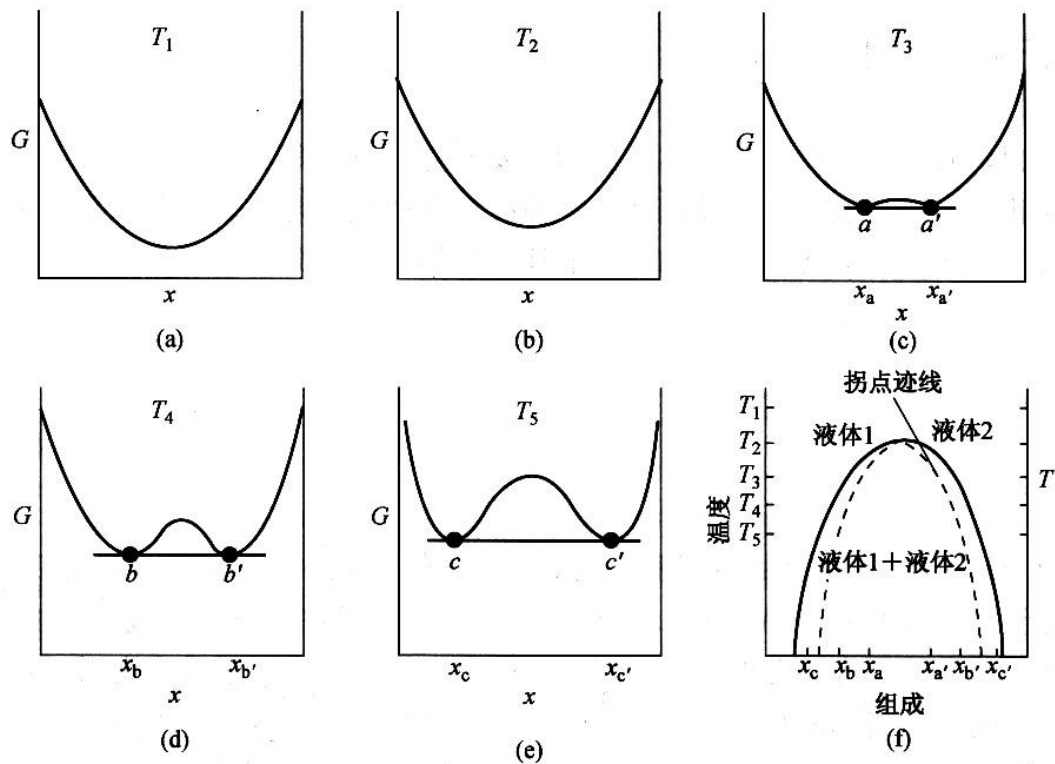


图 7.10 溶混间隙相图与自由能的关系

(图中:(a)~(e)表示吉布斯自由能系列曲线。这些曲线与(f)所示的相图相对应。)

(a) $T=T_1$ (b) $T=T_2$ (c) $T=T_3$ (d) $T=T_4$ (e) $T=T_5$ (f) 相图

5、二元相图的几何规律

- 1) 相图中所有的线条都代表相转变的温度和平衡相的成分，所以相界线是相平衡的体现，平衡相成分必须沿着相界线随温度而改变
- 2) 两个单相区必定有一个该两相组成的的两相区把他们分开，而不能以一条线分开。两个两相区必须以单相区或者三相区分隔开，也就是说，在二元相图中，相邻相区的相数差为1，这个规则成为**相区接触法则**。
- 3) 二元相图中的三相平衡比为一条直线，表示恒温反应。在这条水平线上，其中两点在水平线两端，另外一点在端点之间。水平线的上下方分别与3个相区相接。
- 4) 当两相区与单相区的分界线与三相等温线相交时，则分界线的延长线应进入另一两相区内，而不会进入单相区内。

考点三 二元相图分析

(一) 匀晶相图

匀晶相图还可有其他形式，如Au-Cu，Fe-Co等在相图上具有极小点，而在Pb-Tl等相图上具有极大点，两种类型相图分别如图7.14(a)和(b)所示。

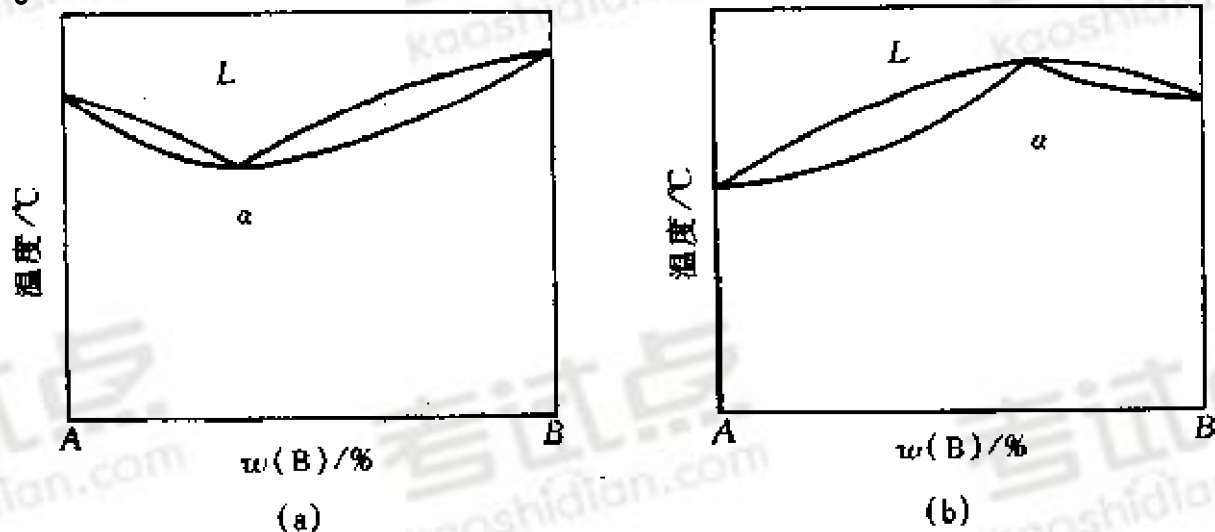


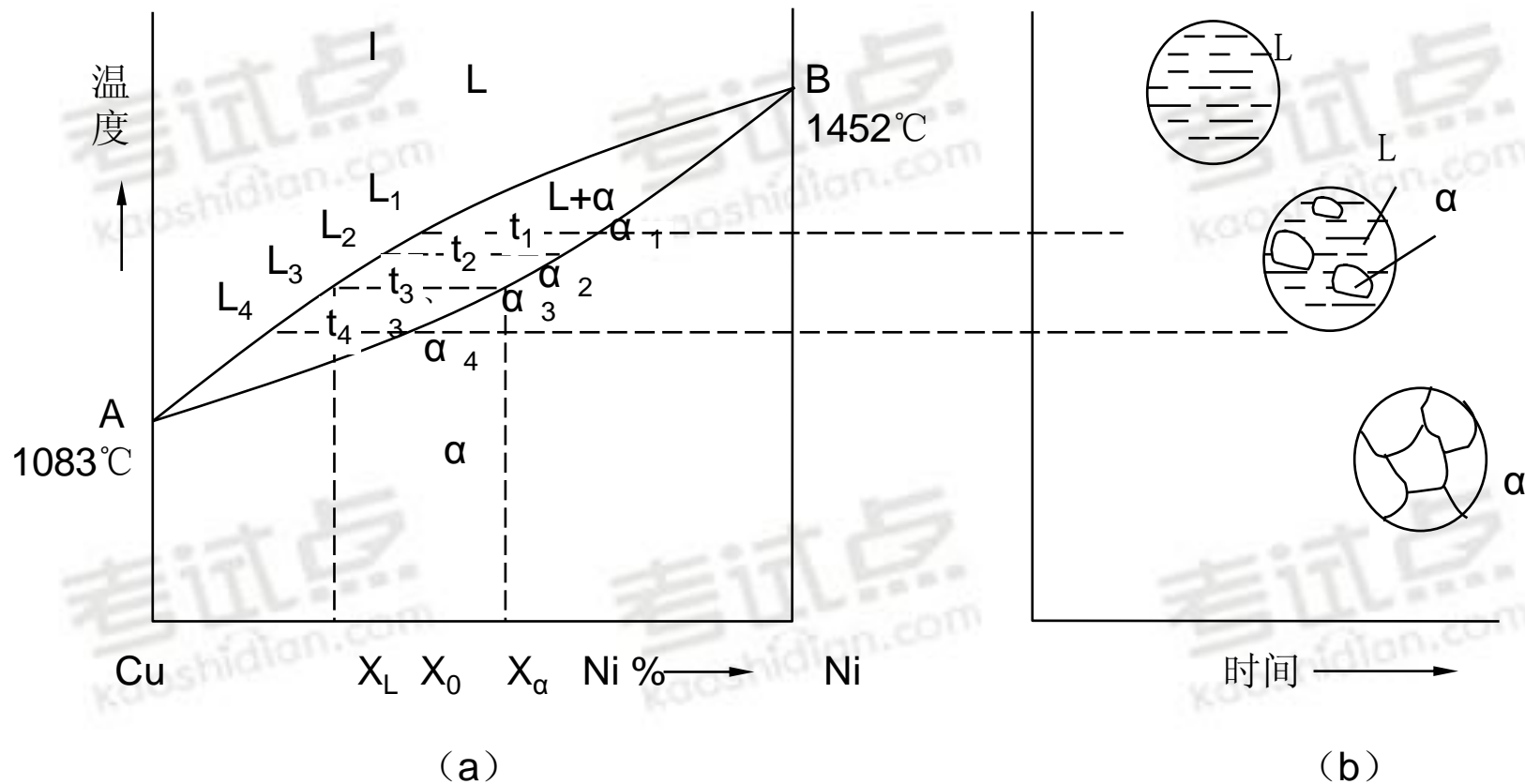
图 7.14 具有极小点与极大点的相图

(a) 具有极小点 (b) 具有极大点

1、固溶体的平衡凝固

联结线：确定某一温度下两相平衡成分的连线。

平衡凝固是指凝固过程中的每个阶段都能达到平衡，即在相变过程中有充分时间进行组元间的扩散，以达到平衡相的成分，现以 $\omega(\text{Ni})$ 为30%的Cu-Ni合金为例来描述平衡凝固过程。该合金整个凝固过程中的组织变化示于下图。



Cu-Ni合金相图

上海交通大学

827材料科学基础

第七章 二元系相图和合金的凝固（第三讲）

主讲老师：鲁家瑞

需要着重指出的是，在每一温度下，平衡凝固实质包括三个过程：**液相内的扩散过程、固相的继续长大、固相内的扩散过程**。现以上述合金为例，由下图具体描述之。

考题13年：单质凝固均匀形核，形成临界晶核时（ ）
 A.液固相自由能自由能差完全抵消两相界面能
 B.体内有结构、能量、成分起伏
 C.总的自由能高于未形核时状态

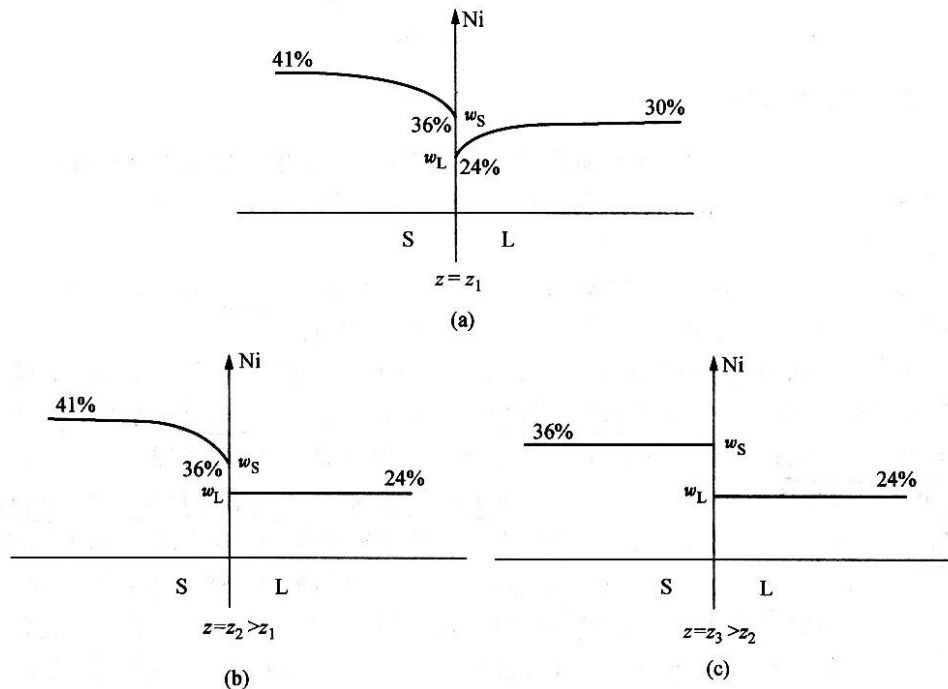
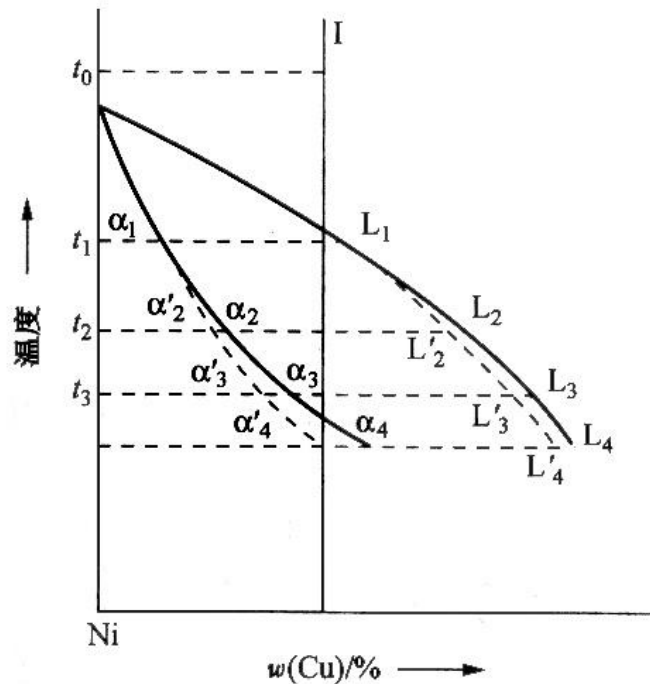


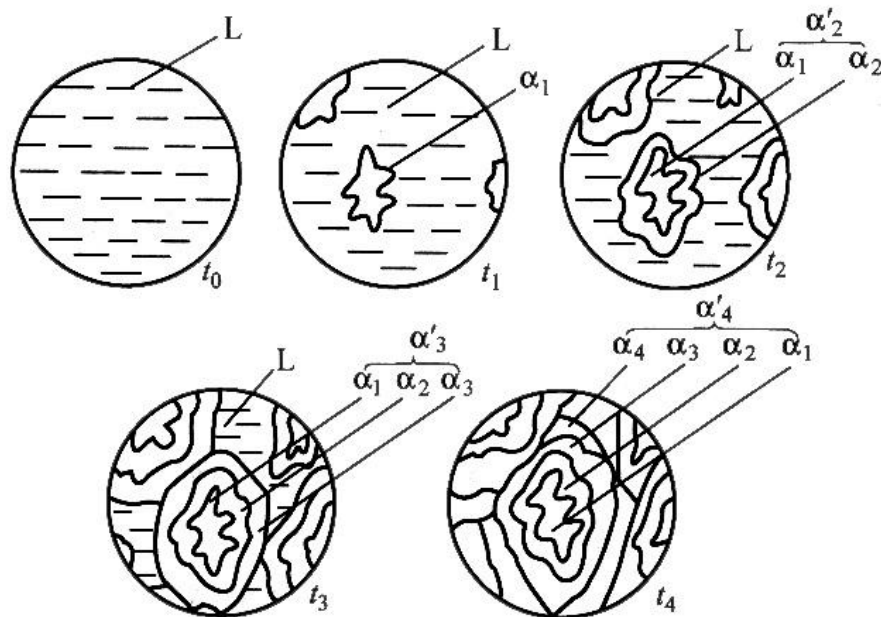
图 7.16 平衡凝固的三个过程

2、非平衡凝固

在工业生产中，合金溶液浇铸后的冷却速度较快，使凝固过程偏离平衡条件，称为非平衡凝固



(a)



(b)

图 7.17 固溶体在不平衡凝固时液、固两相的成分变化及组织变化示意图

非平衡凝固的特点：

- 1) 液、固相平均成分线与冷速有关，冷速越快，偏离越严重；反之，越接近平衡状态；
- 2) 先结晶部分总是富含熔点组元；
- 3) 非平衡凝固终结温度低于平衡凝固时的终结温度。

固溶体通常以树枝状生长方式结晶，非平衡凝固导致先结晶的枝干和后结晶的枝间的成分不同，故称为**枝晶偏析**。

枝晶偏析是非平衡凝固的产物，在热力学上是不稳定的，通过扩散退火或称均匀化退火，即在固相线一下较高温度下经过长时间的保温使原子充分扩散，使之转化为平衡组织。

(二) 共晶相图及其合金凝固

共晶相图的概念

组成共晶相图的两组元，其相互作用的特点是：液态下两组元能无限互溶，固态下只能部分互溶(形成有限固溶体或化合物)，甚至有时完全不溶，并具有共晶转变。

所谓**共晶转变**是在一定条件下(温度、成分)，由均匀液体中同时结晶出两种不同固相的转变，所得到两固相的混合物称为共晶组织(体)。具有共晶转变的相图称为共晶相图。

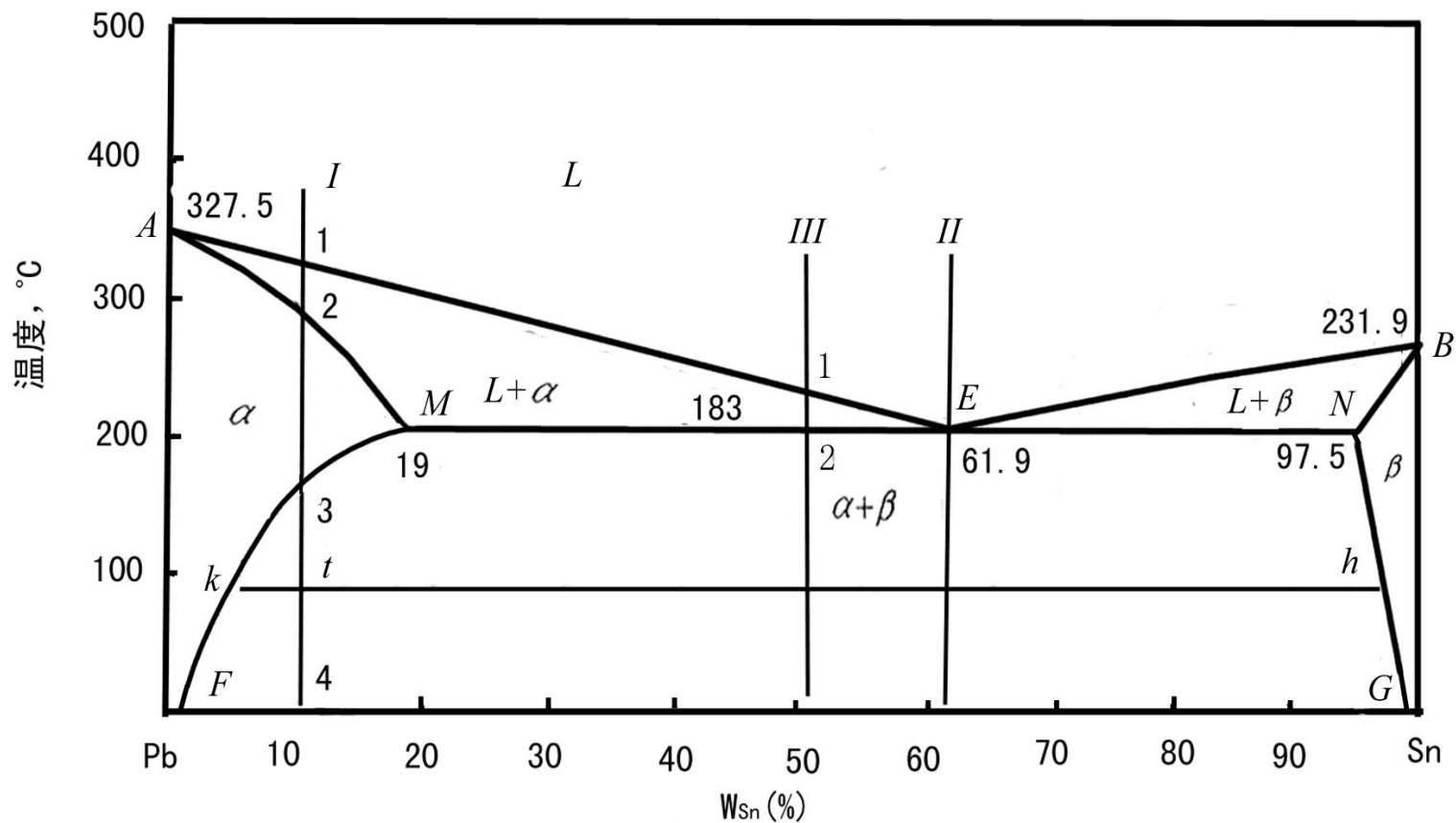
1、共晶合金的特点

- 1) 熔点分别低于各纯组元；
- 2) 比纯金属具有更好的流动性，防止枝晶的形成；
- 3) 恒温转变，减少铸造缺陷；
- 4) 其组织弥散细小混合，层状或杆状组织，性能优异的原位复合材料。

2、共晶分析

共晶组织的特点是两相细小弥散混合。发生共晶转变的温度称为**共晶温度**。发生共晶转变的液相成分点E称为**共晶点**或**共晶成分**。

典型共晶相图



不同成分合金的凝固示意图：

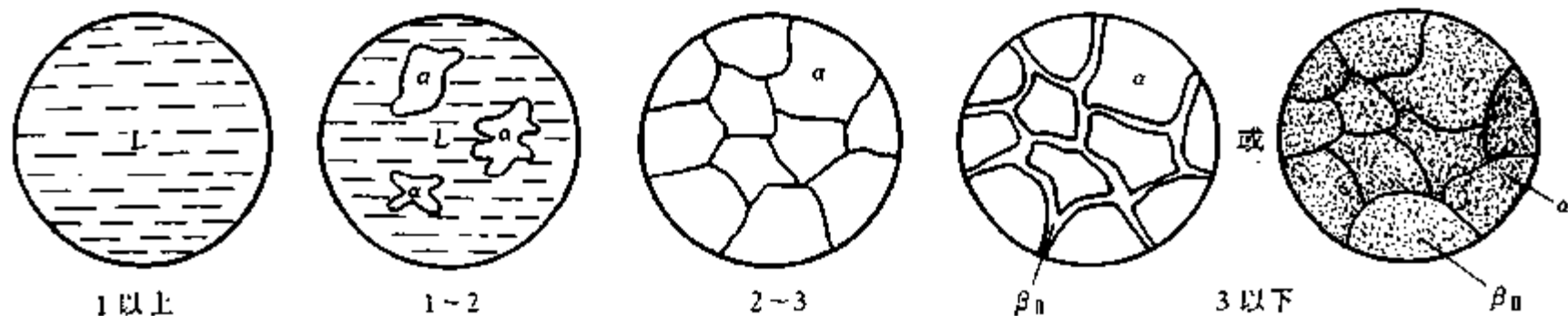


图 7.21 $w(\text{Sn}) = 10\%$ 的 Pb-Sn 合金
平衡凝固示意图

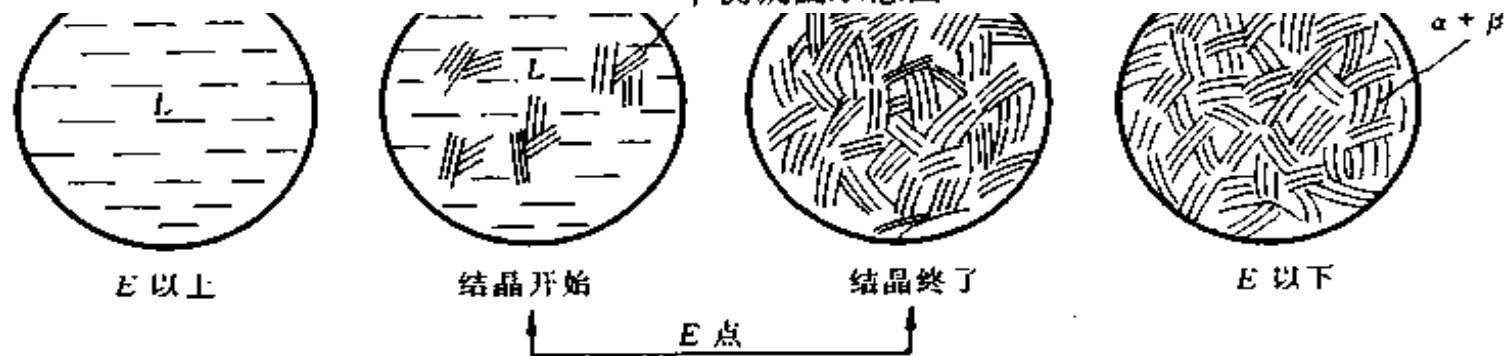


图 7.23 Pb-Sn 共晶合金平衡凝固过程示意图

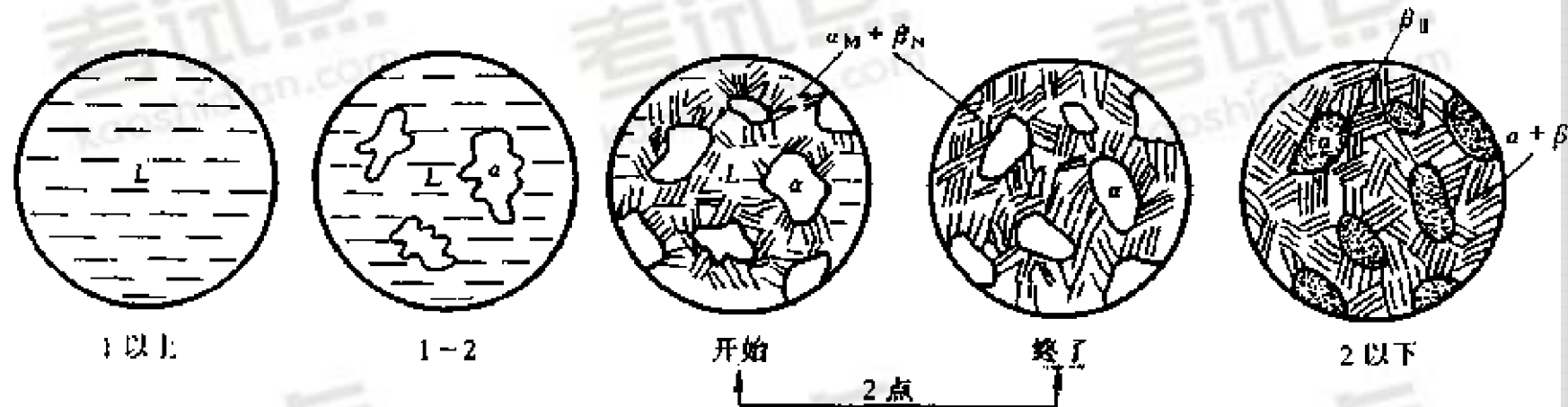


图 7.24 亚共晶合金的平衡凝固示意图

3、共晶合金平衡凝固的特点

通过以上分析共晶系合金的平衡凝固可分为两类：**固溶体合金和共晶型合金**。前者的结晶过程主要为**匀晶相变 + 脱溶转变**，组织为初生固溶体和次生组织；后者的结晶过程主要为**匀晶相变、共晶相变和脱溶相变**，组织为初生固溶体、共晶体和次生组织。

需要指出的是在分析显微组织时，应注意**组织组成物**和**相组成**的区别。组织组成物是在结晶过程中形成的，有清晰轮廓的独立组成部分，如上述组织中 α 、 α_{II} 、 β 、 β_{II} 、 $(\alpha + \beta)_{共}$ 都是组织组成物。而相组成物是指组成显微组织的基本相，它有确定的成分及结构但没有形态上的概念，上述各类合金在室温的相组成物都是 α 相和 β 相。所以共晶合金都是由 α 相和 β 相组成的**机械混合物**。

在用Al-Si合金中，共晶成分的Al-Si合金在快冷条件下得到的组织不是共晶组织，而是亚共晶组织；而过共晶成分的合金则可能得到共晶组织或亚共晶组织，这种异常现象通过图所示的伪共晶区的配置不难解释了。

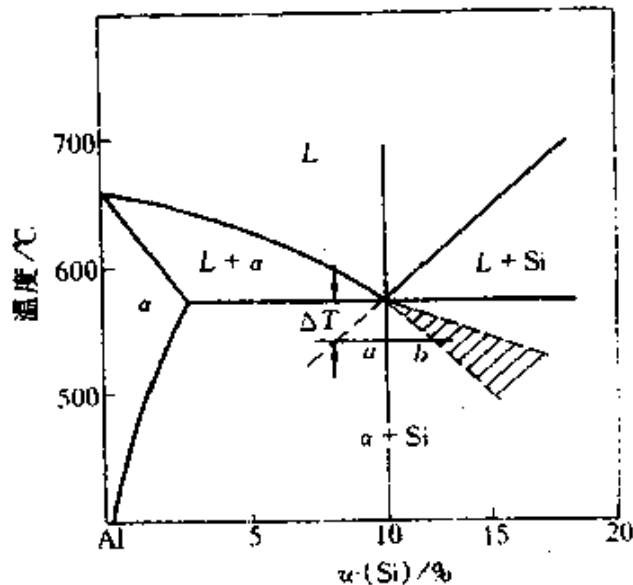


图 7.28 Al-Si合金的伪共晶区

b、非平衡共晶组织

由于非平衡共晶体数量较少，通常共晶体中 α 相依附于初生 α 相生长，将共晶体中另一相 β 推到最后凝固的晶界处从而使共晶体两组成相间的组织特征消失，这种两相分离的共晶体称为**离异共晶**。

获得途径：离异共晶可通过非平衡凝固获得，如相图中的a点左侧合金, c点右侧合金；也可通过平衡凝固获得，如相图中的a点右侧合金, c点左侧合金。

上海交通大学

827材料科学基础

第七章 二元系相图和合金的凝固（第四讲）

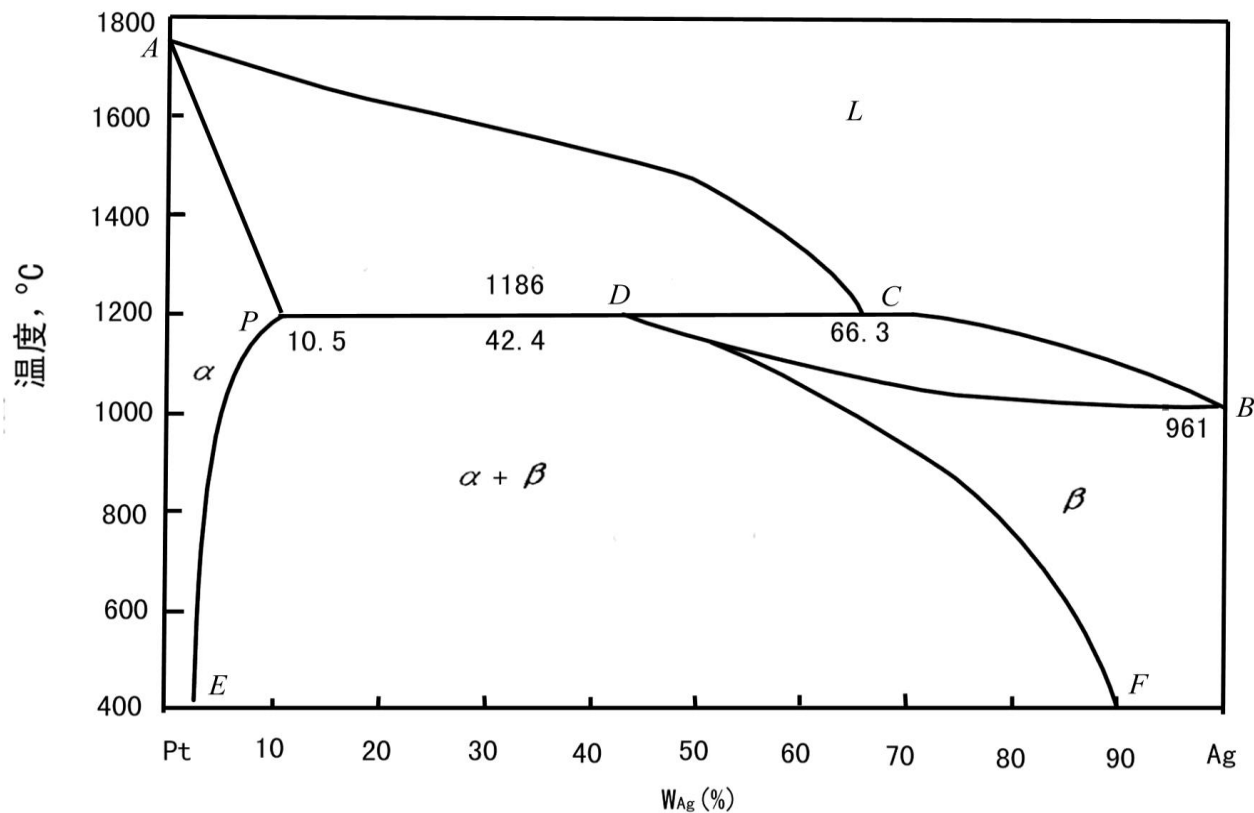
主讲老师：鲁家瑞

(三) 包晶相图及其合金凝固

有些合金当凝固到一定温度时，已结晶出来的一定成分的固相与剩余液相(有确定成分)发生反应生成另一种固相的恒温转变过程称为**包晶转变**。

两组元在液态下无限互溶，固态下只能部分互溶并具有包晶转变的相图称为**二元包晶相图**。

Pt-Ag相图是具有包晶转变的相图中的典型代表



包晶点的包晶凝固示意图：

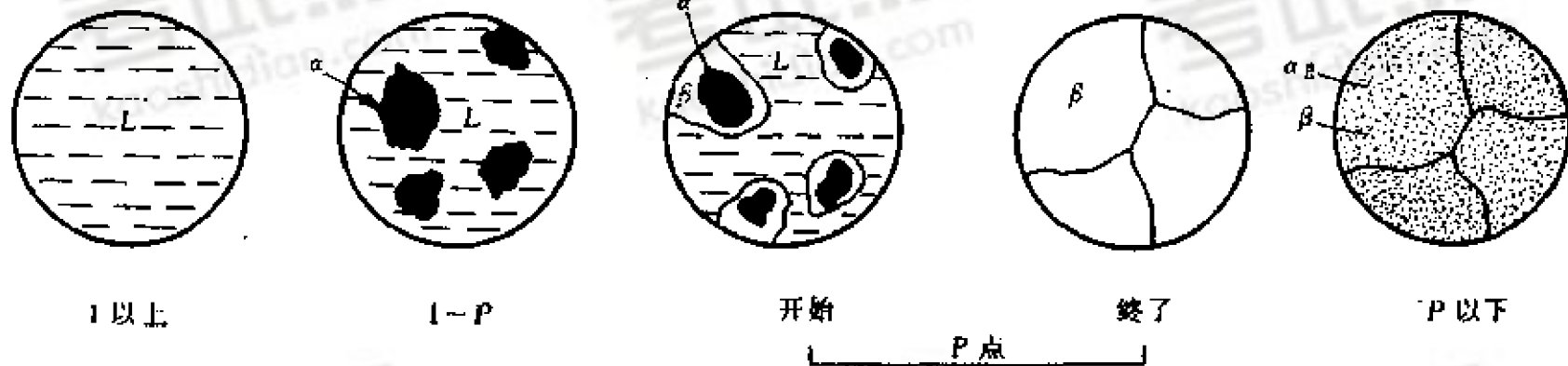


图 7.31 合金 I 的平衡凝固示意图

包晶反应时原子迁移过程示意图：

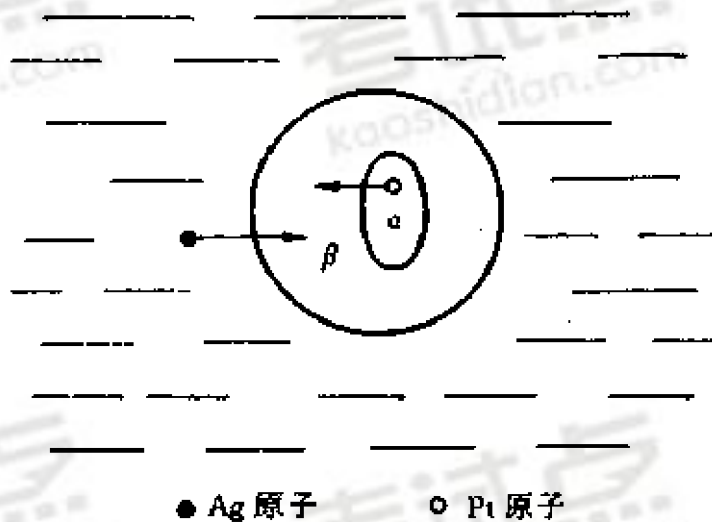


图 7.32 包晶反应时原子迁移示意图

42.4% < $\omega(\text{Ag})$ < 66.3% 的 Pt-Ag 合金 (合金 II)

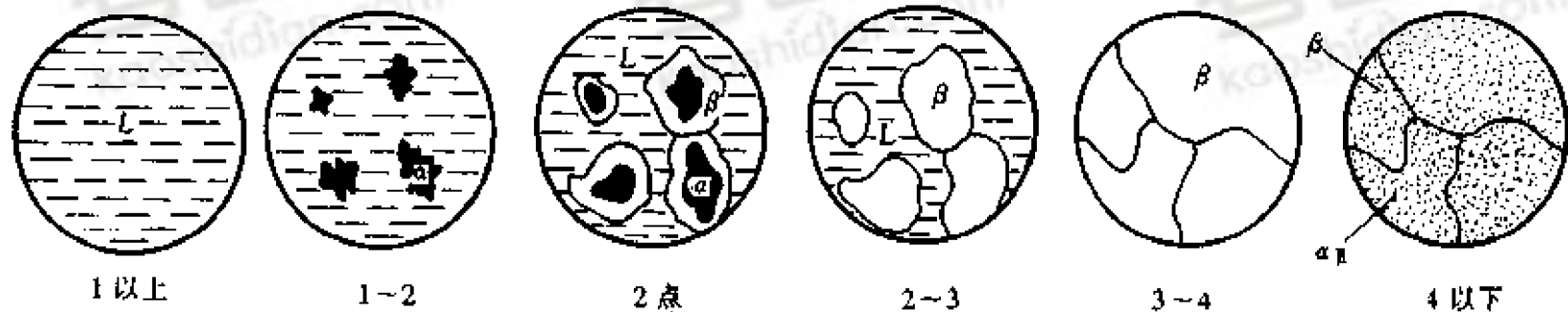


图 7.33 合金 II 的平衡凝固示意图

$10.5\% < \omega(\text{Ag}) < 42.4\%$ 的 Pt-Ag 合金 (合金Ⅲ)

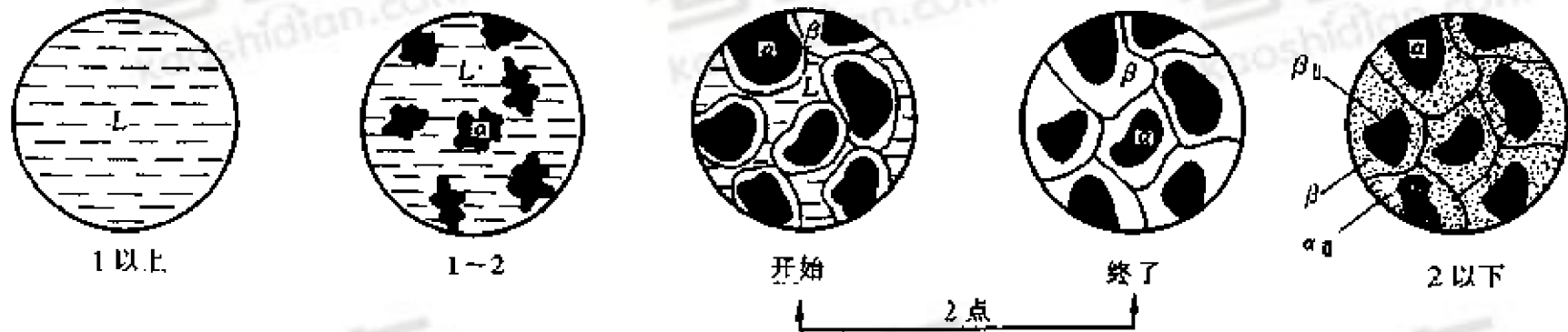


图 7.34 合金Ⅲ的平衡凝固示意图

1、包晶合金的非平衡凝固

- 1) 包晶转变一般不易进行完全，即最终组织不易达到平衡状态，且包晶反应速度较慢，形成非平衡组织；
- 2) 包晶转变能否进行完全的主要矛盾是所形成新相 β 内的扩散速率；
- 3) 从生长方式上看，新相 β 包围 α 长大，扩散速率小，易产生不完全性，若包晶相单独在液相中形核和长大时，包晶转变亦可迅速完成。

某些原来不发生包晶反应的合金，在快冷条件下，出现某些平衡状态下不应出现的相，如图：

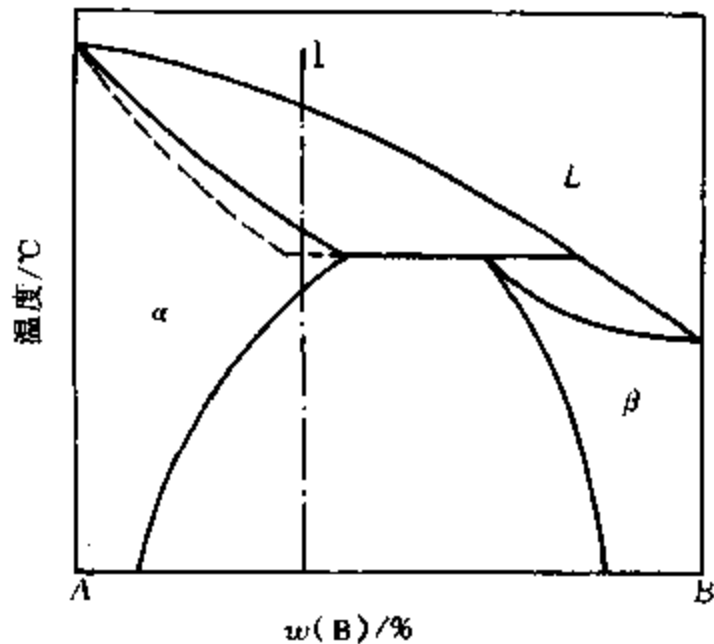


图 7.36 因快冷而可能发生的
包晶反应示意图

(四) 溶混间隙相图与调幅分解

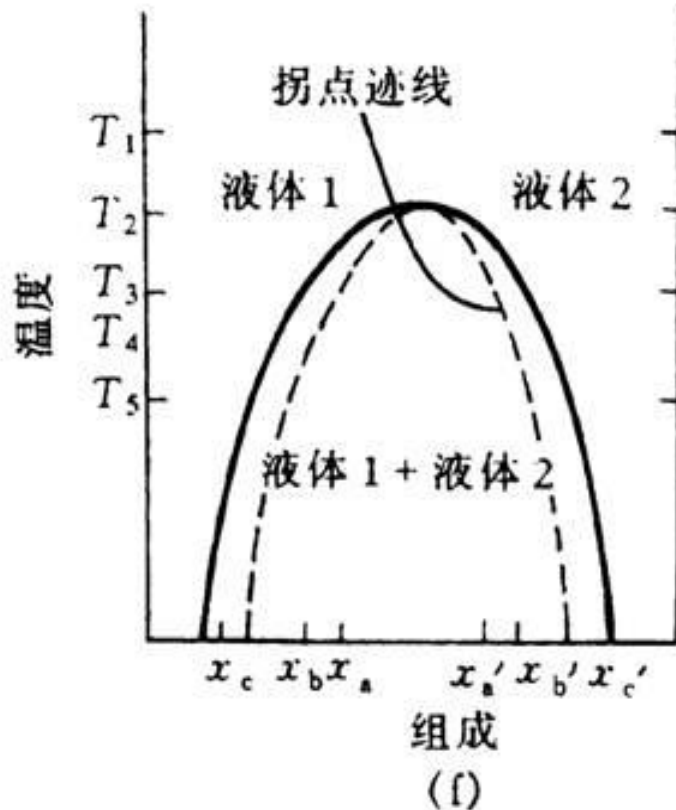
溶混间隙是两种液相或两种固溶体不相混溶的现象。它可以出现在单相的液相中，也可以出现在某一单一固溶体区内。



转变方式有二种：

形核长大方式，需要克服形核能垒，

没有形核阶段的不稳定分解，称为**调幅分解**



图中的溶混间隙显示了两种液相不相混溶性。

对于在溶混间隙中拐点迹线内发生调幅分解的原因，可从经调幅分解前后自由能变化 ΔG 来解释。设母相的成分为 x ，分解的两个相成分为 $x+\Delta x$ 及 $x-\Delta x$ ，则：

$$\Delta G = G_{\alpha_1+\alpha_2} - G_{\alpha}$$

通过二阶泰勒展开有：

$$\Delta G = \frac{1}{2} \left[G(x + \Delta x) + G(x - \Delta x) \right] - G(x)$$

$$\Delta G = \frac{1}{2} \frac{d^2 G}{dx^2} (\Delta x)^2$$

由此表明，在拐点迹线以内的溶混间隙区，任意小的成分起伏 Δx 都能使体系自由能下降，从而使母相不稳定，进行无热力学能垒的调幅分解，由上坡扩散使成分起伏增大，从而直接导致新相的形成，即发生调幅分解。

(五) 其他类型的二元相图

具有化合物的二元相图

具有偏晶转变的相图 $L_1 \rightarrow A + L_2$

具有合晶转变的相图即 $L_1 + L_2 \rightarrow \beta$

具有熔晶转变的相图 $\delta \rightarrow L + \gamma$

具有固态转变的二元相图

上海交通大学

827材料科学基础

第七章 二元系相图和合金的凝固（第五讲）

主讲老师：鲁家瑞

1、具有化合物的二元相图

在某些二元系中，可形成一个或多个化合物，化合物一般处于相图的中间位置，又称为**中间相**。根据两组元间形成化合物的稳定性，可分为稳定化合物和不稳定化合物。

1) 形成稳定化合物的相图

稳定化合物是指具有固定的熔点，且在熔点以下保持固有结构而不发生分解的化合物。

相图特征：形成的没有溶解度的化合物在相图上表现为一条垂线。可以把它作为一个独立的组元而把相图分为两部分。该类化合物成分是固定的，或在一定范围内但有确定的熔点。

a. 形成稳定化合物的相图

没有溶解度的化合物在相图中是一条垂线，可把它看作为一个独立组元而把相图分为两个独立部分，如图：

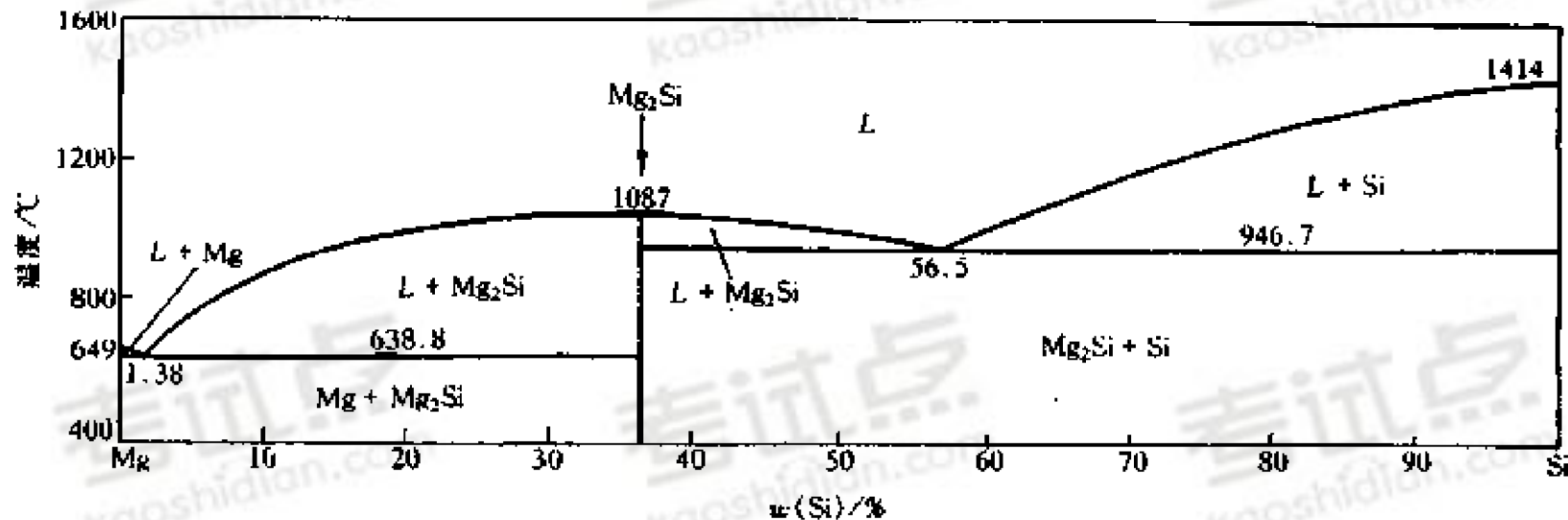


图 7.37 Mg-Si 相图

如果所形成的化合物对组元有一定的溶解度，即形成以化合物为基的固溶体，则化合物在相图中有一定的成分范围，如图：

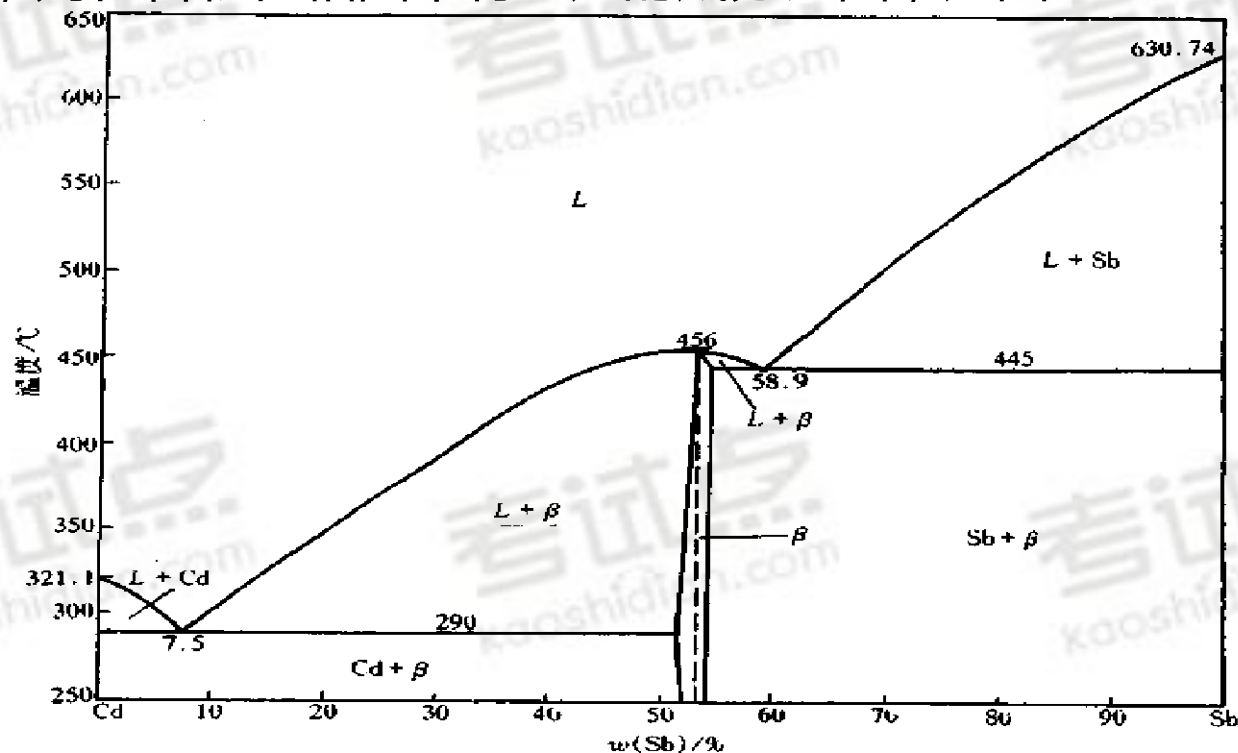


图 7.38 Cd-Sb 相图

b、形成不稳定化合物的相图

不稳定化合物是指在加热到一定温度时会发生分解的化合物。

相图特征：化合物线在加热到一定温度化合物会分解。

包晶反应所形成的中间相均属于不稳定化合物。它们不能视为独立组元而把相图划分为简单相图。

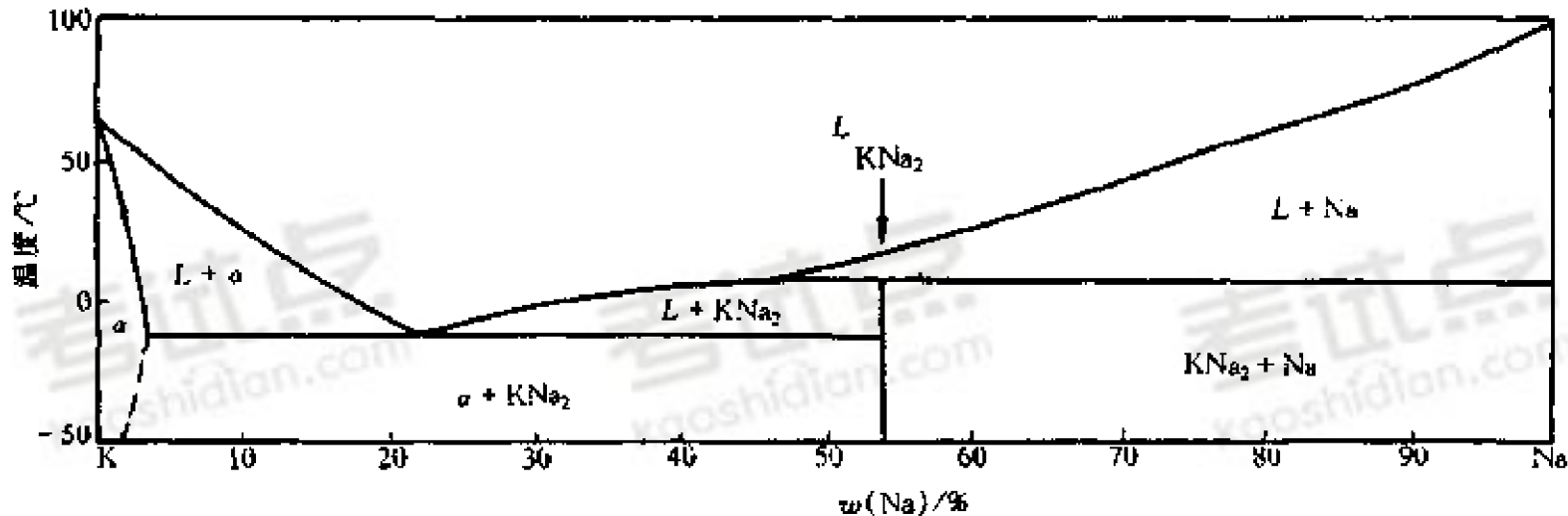


图 7.39 K-Na 相图

2、具有固态转变的二元相图

具有固溶体的多晶型转变的相图

具有共析转变的相图

具有包析转变的相图

具有脱溶转变的相图

有序无序的转变

具有磁性转变的相图

(六) 复杂二元相图的分析方法

分析复杂二元相图的步骤和方法如下：

- 1、首先看相图中是否存在化合物，如有稳定化合物，则以这些稳定化合物为界(把化合物视为组元)，把相图分成几个区域(基本相图)进行分析。
- 2、根据相区接触法则，认清各相区的组成相。

单相区：代表一种具有独特结构和性质的相的成分和温度范围，若单相为一根垂线，则表示该相成分不变。

双相区：两相区中平衡相之间都有互溶度，只是互溶度大小不同而已。

3、在应用相图分析实际情况时，切记相图只给出体系在**平衡条件下存在的相和相对量**，并不能表达出相的形状、大小和分布（这些只取决于相的本性及形成条件）；相图只表示平衡状态的情况，而实际生产条件下很难达到平衡状态，因此要特别重视它们的**非平衡条件下可能出现的相和组织**。

4、相图的正确与否可用**相律**来判断。在分析和认识了相图中的相、相区及相变线的特点之后，就可分析具体合金随温度改变而发生的相变及组织变化。

（七）根据相图推测合金的性能

合金的性能取决于合金的组织，而合金组织与相图有关，所以可根据相图预测合金平衡状态下的一些性能。包括：

使用性能（力学性能、物理性能等）

工艺性能（合金的铸造、压力加工、切削加工、热处理强化性能）

1、使用性能

1) 一般形成**两相机械混合物的合金**，其性能是各相性能的平均值，即性能与成分呈线性关系；形成**固溶体合金**时，其性能与成分呈曲线关系；形成**稳定化合物**时，其性能在曲线上出现**奇点**。

2) **固溶体合金**中溶质原子溶解使溶剂晶格发生变化(畸变)，使固溶体强度、硬度升高，而塑性降低，这一现象称为**固溶强化**。固溶强化是提高合金强度的方法之一，在工业生产上得到广泛应用。

几类基本型二元合金相图与合金力学性能和物理性能之间的关系：

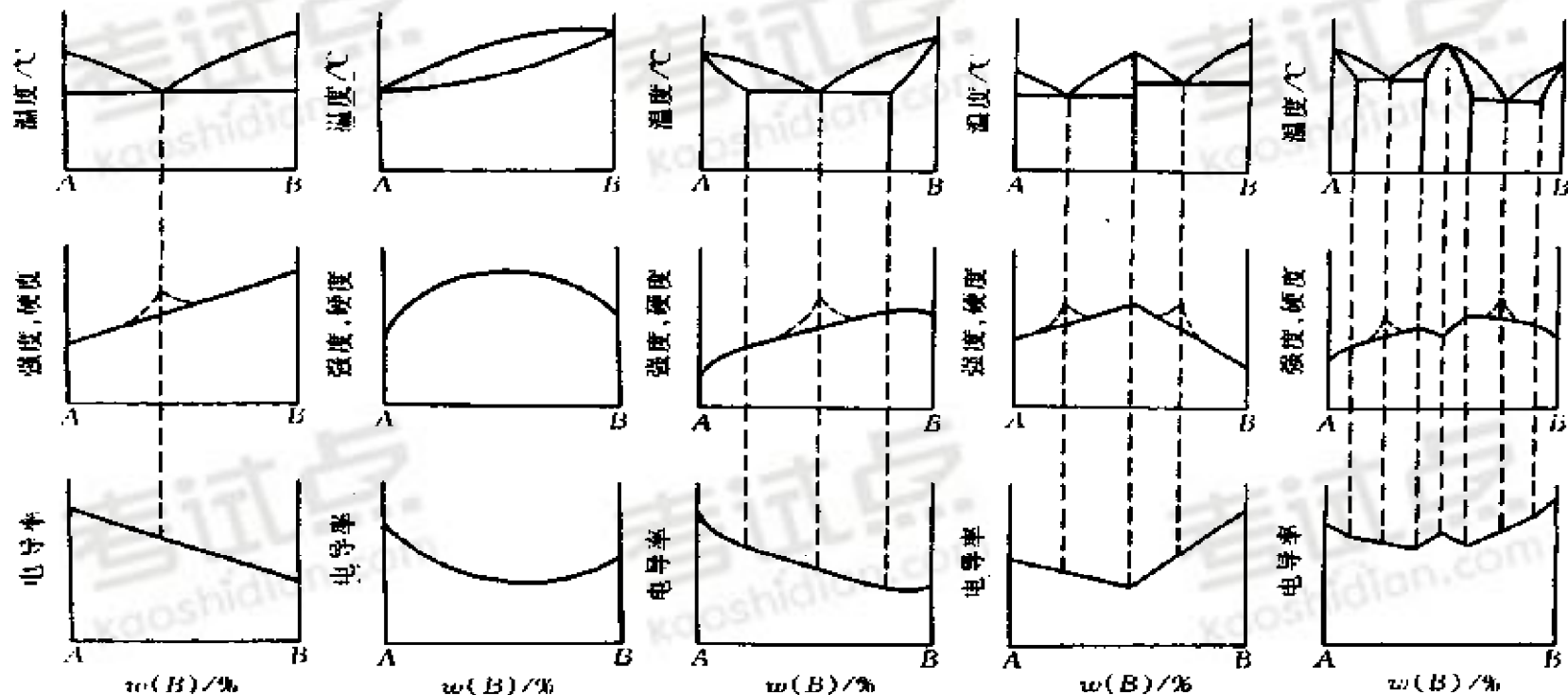


图 7.47 相图与合金硬度、强度及电导率之间的关系

2、根据相图判别合金的工艺性能

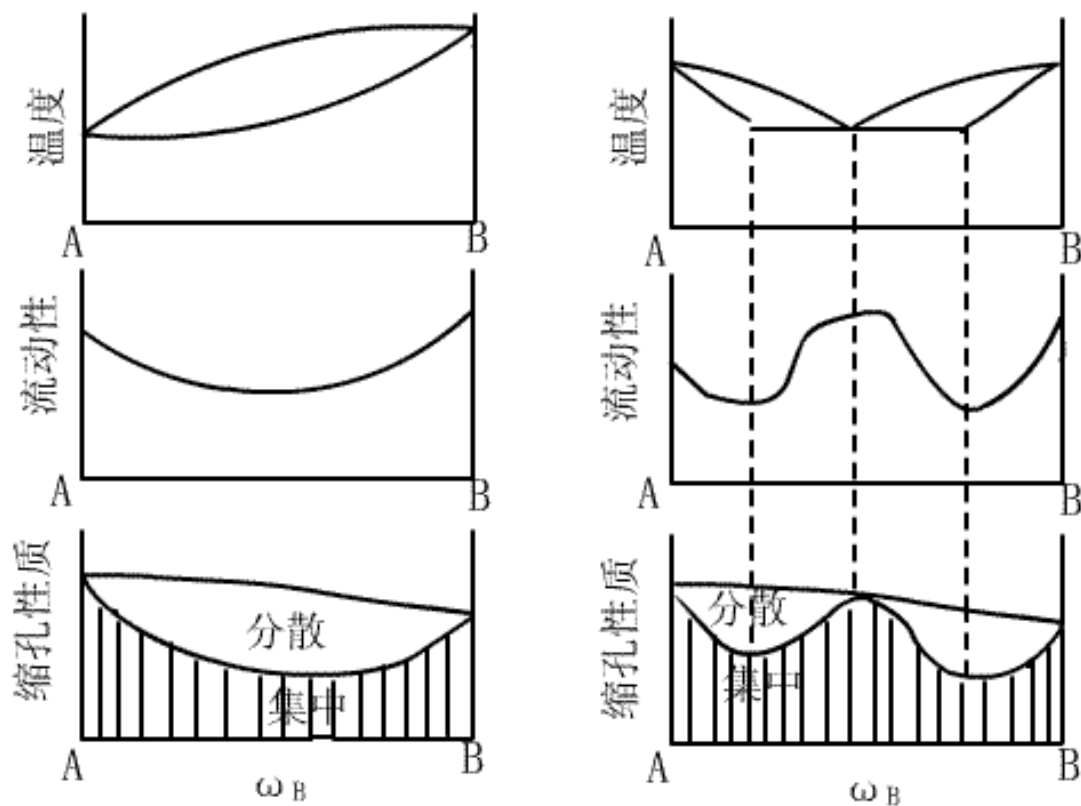
合金的工艺性能与相图也有一定的关系。

(1) **合金铸造性能**：由于共晶合金熔点低，并且是恒温转变，溶液流动性好，凝固后容易形成集中缩孔，合金较为致密。因此铸造合金宜选择在接近共晶成分的合金。

(2) **合金压力加工性能**：合金的压力加工性能与合金的组织有关。单相固溶体由于其强度低，塑性好，变形均匀，压力加工性能较好。所以需压力加工的合金通常选择单相固溶体或接近单相固溶体成分的合金。

(3) **合金切削加工性能**：合金切削加工性能与合金的组织有关。塑性好的材料进行切削加工时，切削不易断开且缠绕在刀具上，增加零件表面粗糙度，不易进行高速切削，因此单相固溶体型合金切削加工性能不够好。而具有两相组织的合金的切削加工性一般比较好。

相图与工艺性能的关系：



P06_37 相图与合金铸造性能之间的关系

3、热处理工艺性能

可借助于相图判断合金能否通过热处理强化，并能为热处理提供数据。

相图中无固态相变的合金不能进行热处理强化，但能进行消除枝晶偏析的扩散退火。

- 1) 具有多晶型转变的合金，可通过再结晶退火和正火处理使合金晶粒细化，以提高强度、硬度，称为细晶强化。
- 2) 具有溶解度(固溶度)变化的合金，可通过固溶处理以及后来进行的时效处理来提高合金的硬度、强度。
- 3) 具有共析转变的合金，原则上可进行淬火处理。
- 4) 合金进行化学热处理时，渗入元素必须在被渗金属中具有一定的溶解度或者能形成化合物。

考点四 Al_2O_3 — SiO_2 系的组织和性能

(一) Al_2O_3 — SiO_2 相图

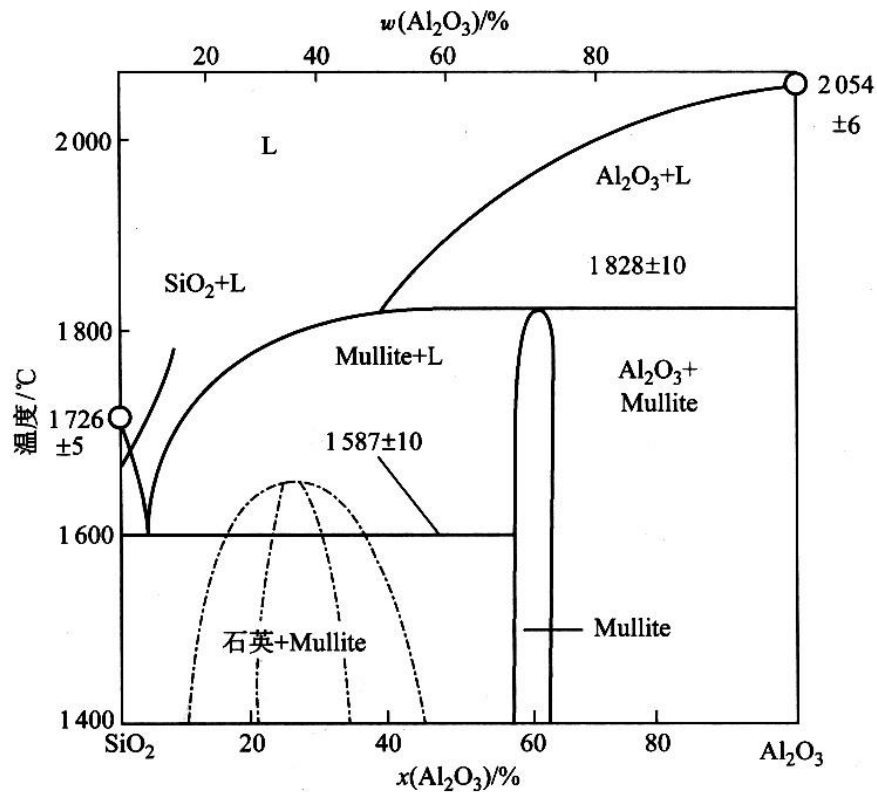


图 7.49 SiO_2 - Al_2O_3 系相图

SiO_2 — Al_2O_3 是陶瓷中最重要的二元系，其相图如图7.49。该相图内
有三个化合物：两端 SiO_2 多晶型

Al_2O_3 (刚玉)菱方点阵 中间莫来石：成分在 $W=72 \sim 78\%$ 之间单斜
两个恒温转变：

包晶转变： $\text{L} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{莫来石}$

共晶转变： $\text{L} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{莫来石}$

调幅分解： SiO_2 和莫来石自动分离

SiO_2 — Al_2O_3 二元系主要用于耐火材料制品

1、应用举例

硅砖：0.2 - 1%的 Al_2O_3 常用于平炉的炉顶砖，温度在1625-1650℃，靠近 SiO_2 端 Al_2O_3 含量为0 ~ 5.5%处，液相线陡峭，表明 SiO_2 中加入少量 Al_2O_3 ，熔点将急剧下降，因此要求硅砖中 Al_2O_3 含量要低，以及在使用中要求硅砖不能与半硅质、粘土砖或高铝砖接触； Al_2O_3 含量在2% ~ 15%范围内，由于熔融温度低，不能作耐火材料。

黏土砖：35 - 50%的 Al_2O_3 ，低于1600使用，性能随 Al_2O_3 含量不同而变化；

高铝砖：60-90% Al_2O_3 ，耐高温性能大大提高，可用作实验室器皿，以及玻璃池窑的耐火材料。

考点五 铁碳合金的组织 and 性能

钢和**铸铁**是应用最广的金属材料，虽然它们的种类很多，成分不一，但是它们的基本组成都是**铁(Fe)**和**碳(C)**两种元素，故统称为**铁碳合金**。

铁碳相图是一个较复杂的二元合金相图，它概括了钢铁材料的成分、温度与组织之间的关系。在铁碳合金中，Fe与C可以形成一系列化合物： Fe_3C 、 Fe_2C 、 FeC 。所以，Fe-C相图可以划分成Fe- Fe_3C 、 Fe_3C - Fe_2C 、 Fe_2C -FeC和FeC-C四个部分。由于化合物是硬脆相，后面三部分相图实际上没有应用价值（工业上使用的铁碳合金**含碳量不超过5%**），因此，**通常所说的铁碳相图就是Fe- Fe_3C 部分。**

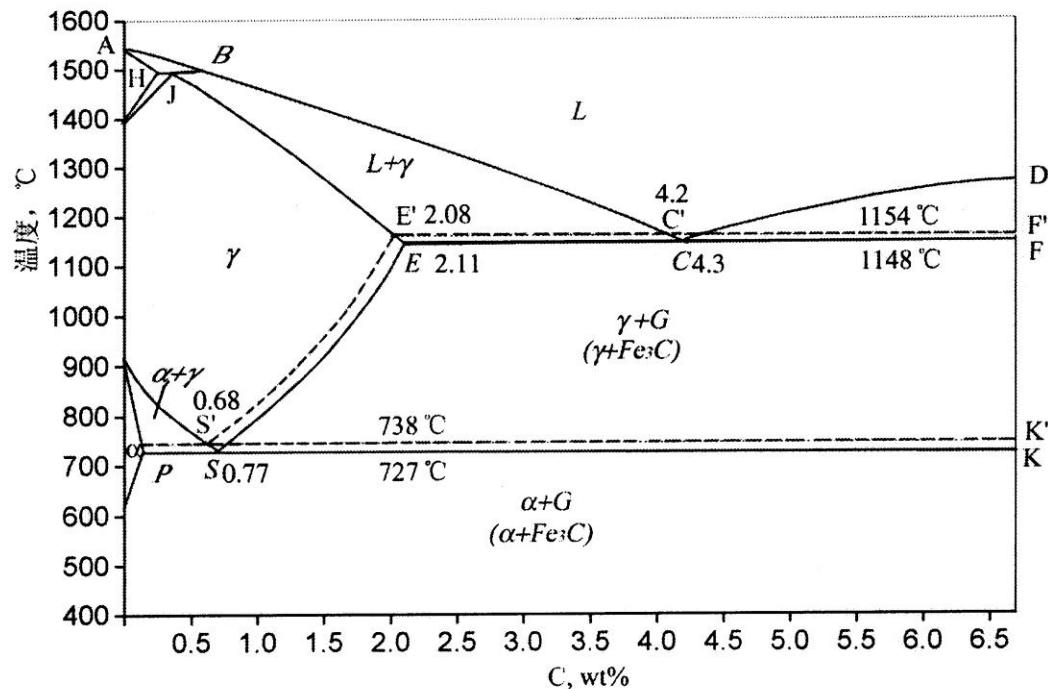
上海交通大学

827材料科学基础

第七章 二元系相图和合金的凝固（第六讲）

主讲老师：鲁家瑞

Fe-Fe₃C双重相图：



L—液态金属, γ—奥氏体, G—石墨, δ、α—铁素体, P—珠光体

图 7-5 Fe-Fe₃C 和 Fe-C 双重相图

(一)、Fe-C合金中的组元

铁碳合金中的组元：

纯铁(Fe)

渗碳体 (Fe_3C)

碳在钢铁中的存在形式

铁素体：碳原子溶于 α -Fe形成的固溶体 (BCC)

奥氏体：碳原子溶于 γ -Fe形成的固溶体 (FCC)

渗碳体：碳原子与铁原子形成复杂结构的化合物 (正交点阵)

石墨：碳原子以游离态稳定相存在 (六方结构)

(二)、Fe-C合金中的基本相

在Fe—Fe₃C相图中，Fe-C合金在不同条件(成分，温度)下，可有**六个基本相**：

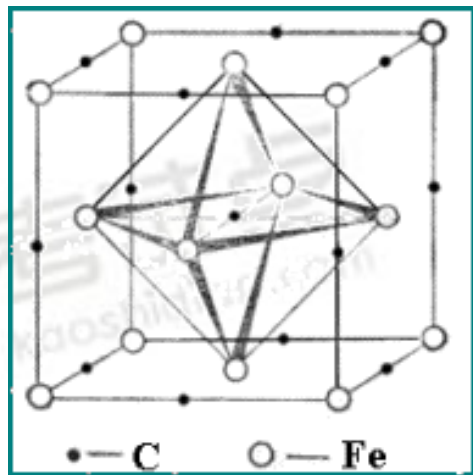
L相、δ相、γ相、α相、Fe₃C相、石墨(C)

液相(L) Fe与C在高温下形成的液体溶液。(ABCD线以上)

δ相[高温铁素体]：C在δ - Fe的间隙固溶体。在1459℃时最大溶解量可达0.09%，为bcc结构，也称高温铁素体。

渗碳体：渗碳体是Fe-C合金中碳以化合物(Fe₃C)形式出现的。它具有复杂的晶格(正交晶系)，Fe₃C是由C原子构成的一个斜方晶格，原子周围有六个Fe原子，构成一个八面体，而每个Fe原子属于两个八面体共有，Fe:C=3:1。Fe₃C熔点为1227℃，Fe₃C是一种亚稳化合物，在一定条件下，渗碳体可以分解而形成石墨状的自由碳： $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow 3\text{Fe} + \text{C}(\text{石墨})$ 。

奥氏体：奥氏体(γ 或A)是C溶解于 γ -Fe形成的间隙固溶体称为奥氏体。 γ 具有fcc结构。具有面心立方晶体结构的奥氏体可以溶解较多的碳，1148℃时最多可以溶解2.11%的碳，到727℃时含碳量降到0.8%。碳原子存在于面心立方晶格中正八面体的中心，单相 γ 区存在于NJESGN区域内（727---1459℃）。奥氏体的硬度较低，塑性高。



碳在 γ -Fe晶格中的位置

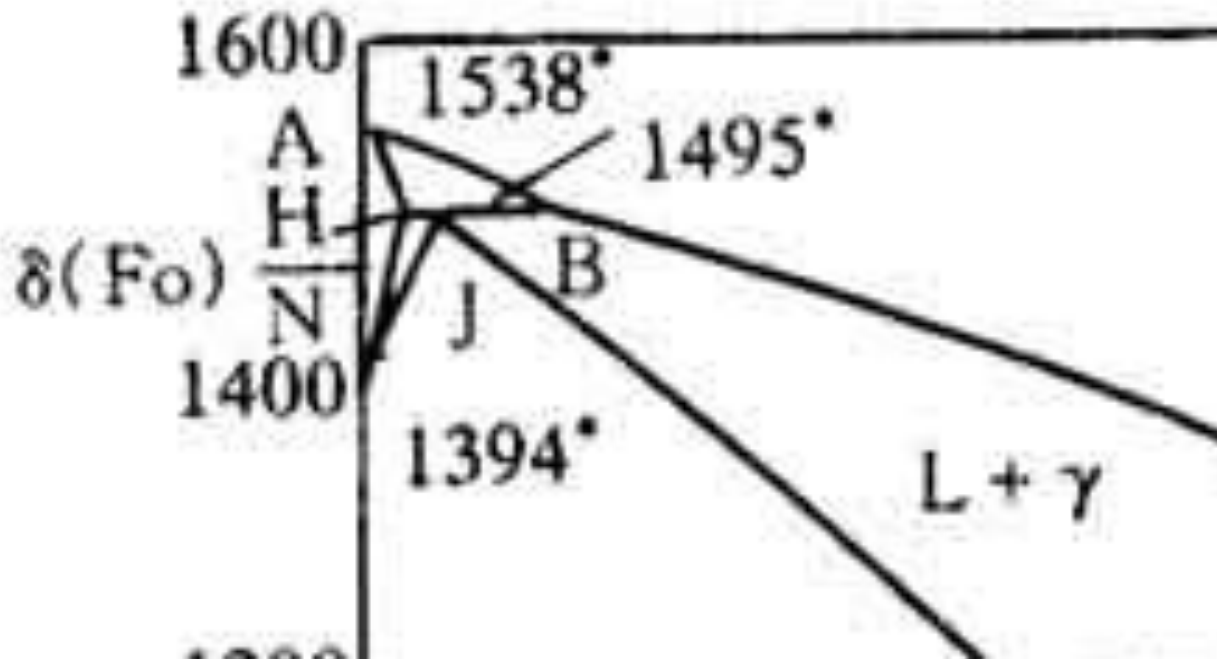
铁素体：铁素体是C溶于 α -Fe形成的间隙固溶体称为铁素体。C原子溶于八面体间隙。铁素体的含碳量非常低，在727°C时C在 α -Fe中最大溶解量为0.0218%，室温下含碳仅为0.0008%，所以其性能与纯铁相似：硬度低，塑性高。

石墨 (C)：在一些条件下，碳可以以游离态石墨 (hcp) 稳定相存在。所以石墨对于Fe-C合金中铸铁也是一个基本相。

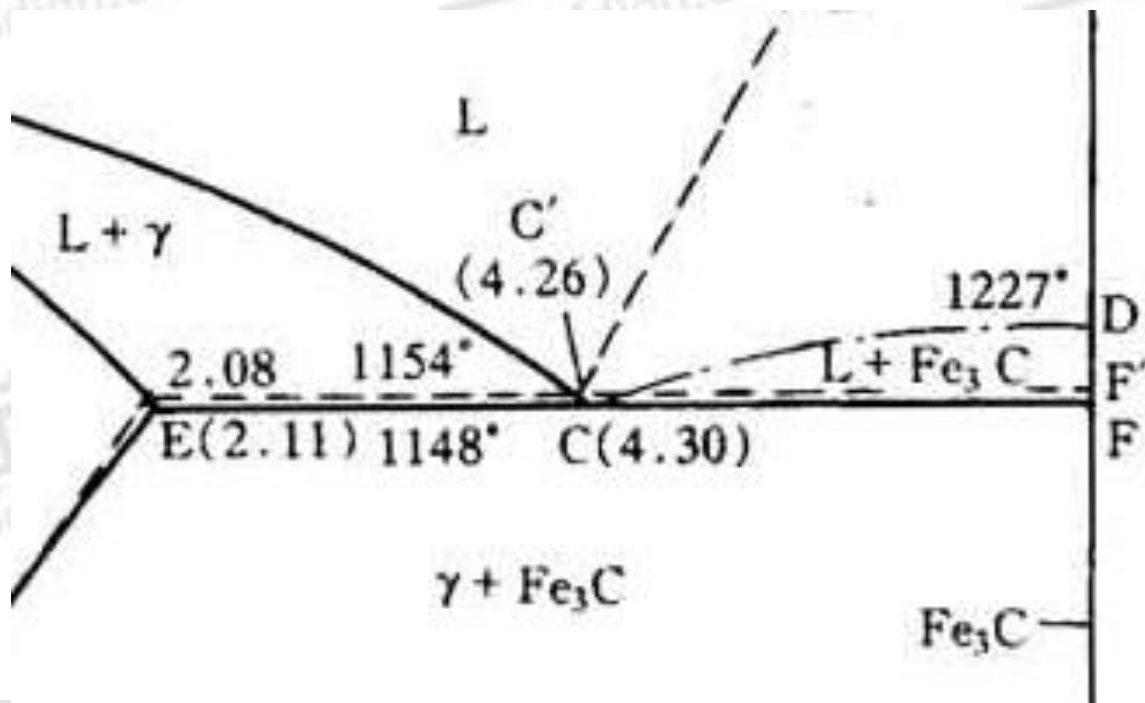
(三) 三条水平恒温转变线

包晶线：HJB线（1459℃），J为包晶点， $w_c=0.09 \sim 0.53\%$ 的Fe、C合金缓冷到HJB线均发生包晶反应，即：

$$L_{0.53} + \delta_{0.09} \rightarrow \alpha_{0.17}$$
 （ $L_B + \delta_H \rightarrow \alpha_J$ ）



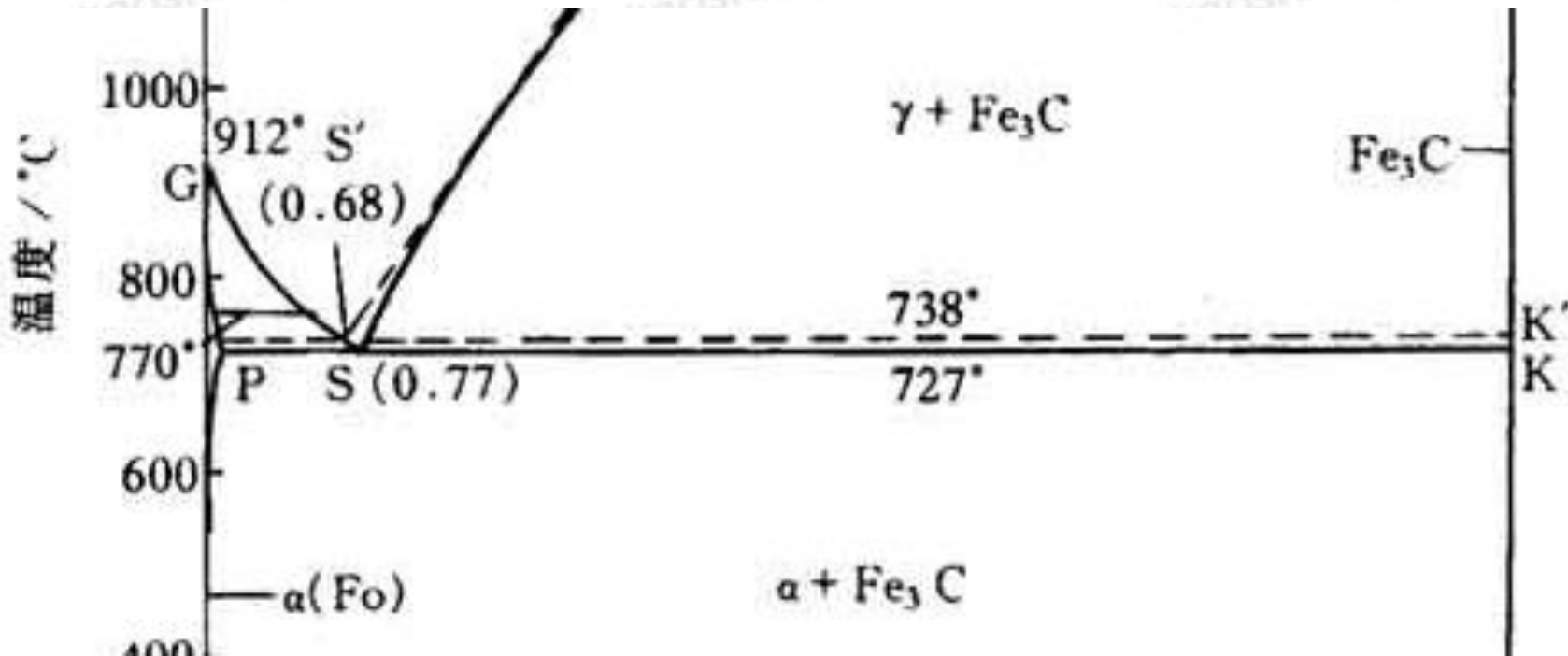
共晶线：ECF水平线（1148℃），C点为共晶点， $w_C=2.11 \sim 6.69\%$ 的Fe、C合金缓冷到EFC线均发生共晶反应，即： $L_{4.30} \rightarrow \gamma_{2.11} + Fe_3C$ （ $L_C \rightarrow \gamma_E + Fe_3C$ ） 转变产物为 γ 和 Fe_3C 组成的共晶混合物称为**莱氏体**用 L_d 表示。



共析线：PSK水平线（727℃），S点为共析点。凡 $w_c > 0.0218\%$ 的Fe、C合金

冷却到PSK线均发生共析反应，即： $\gamma_{0.77} \rightarrow \alpha_{0.0218} + \text{Fe}_3\text{C}$ （ $\gamma_S \rightarrow \alpha_P + \text{Fe}_3\text{C}$ ）

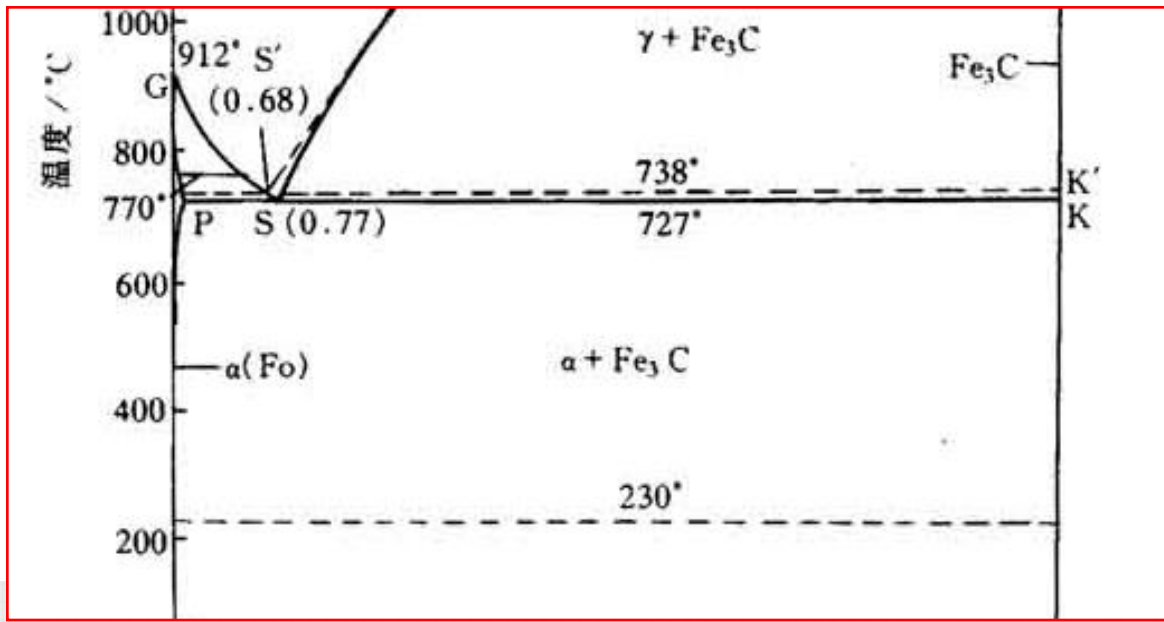
转变产物为 α 和 Fe_3C 组成的机械混合物称为**珠光体**用P表示。共析转变温度常用 A_1 表示。



(四) 两条重要的磁性转变线

230°C为水平线为 Fe_3C 的磁性转变线，230°C以上 Fe_3C 无磁性，230°C以下为铁磁性。常用 A_0 表示

770°C为 α 的铁磁性转变线。770°C以上无铁磁性，770°C以下为铁磁体。常用 A_2 表示，又称居里点。



(五) 几条重要的相界线(固态转变线)

GS线：奥氏体中开始析出 α 或 α 全部溶入(升温时) γ 的转变线。常用 A_3 表示。因这条线在共析转变线以上，故又称为先共析 α 相开始析出线。常称为 A_3 线或 A_3 温度。

ES线：C在 γ 中溶解度曲线。常用 A_{cm} 表示，称为 A_{cm} 温度。低于此温度，溶解度降低，将析出 Fe_3C 。为了区别自液(CD线)态合金中直接析出的一次 Fe_3C ，将 γ 中析出的 Fe_3C 称为**二次 Fe_3C** 。

PQ线：C在 α 中溶解度曲线。在 $727^\circ C$ 时，C在 α 中的最大溶解度0.0218%，但温度下降，C在 α 中溶解度下降，会析出少量的渗碳体，称为**三次 Fe_3C** 。以区别于沿CD线和ES线析出的 Fe_3C 。

(六) Fe—C合金分类

Fe、C合金通常按其含碳量(W_c)及其室温平衡组织分为三大类：

工业纯铁

碳钢

铸铁

根据碳钢和铸铁的相变、组织特征可把二者细分。即：

1) 工业纯铁： $(W_c < 0.0218\%)$ 显微组织为固溶体

2) 钢是含碳量在($W_c = 0.0218 \sim 2.11\%$)之间的Fe、C合金。其特点是：

高温组织为单相的 γ ，具有很好的塑性。因而可以进行锻造、轧制等压力加工。

根据其室温组织的不同，碳钢又可分为：

共析钢： $W_c = 0.77\%$

亚共析钢： $W_c = 0.0218 \sim 0.77\%$

过共析钢： $W_c = 0.77 \sim 2.11\%$

3)白口铸铁是含碳量在 $W_c=2.11 \sim 6.69\%$ 之间的Fe、C合金。其特点液态合金结晶时都发生共晶反应，液态时有良好的流动性，因而铸铁都具有良好的铸造性能。但因共晶产物是以 Fe_3C 为基的莱氏体组织，所以性能很脆，不能锻造。它们的断口呈银白色，故称为白口铸铁。根据白口铸铁室温组织不同，可分为三种：

共晶白口铸铁： $W_c=4.30\%$

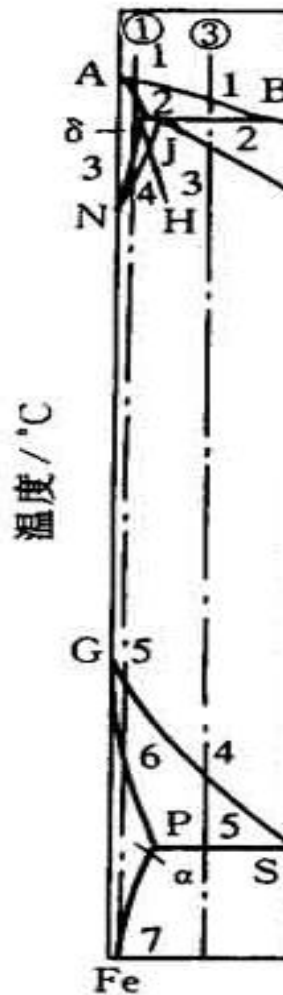
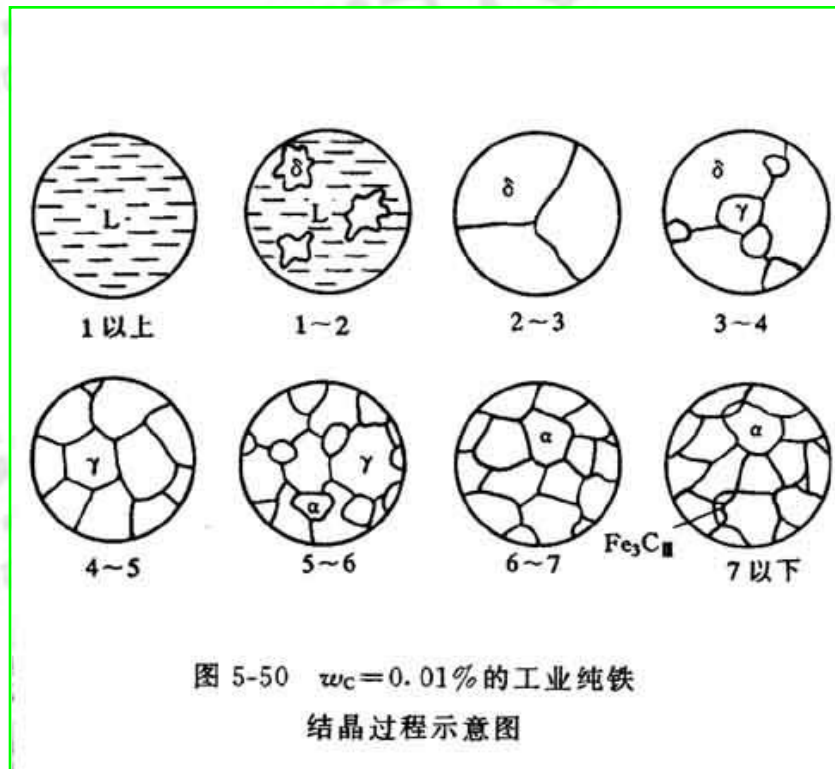
亚共晶白口铸铁： $W_c=2.11 \sim 4.30\%$

过共晶白口铸铁： $W_c=4.30 \sim 6.69\%$

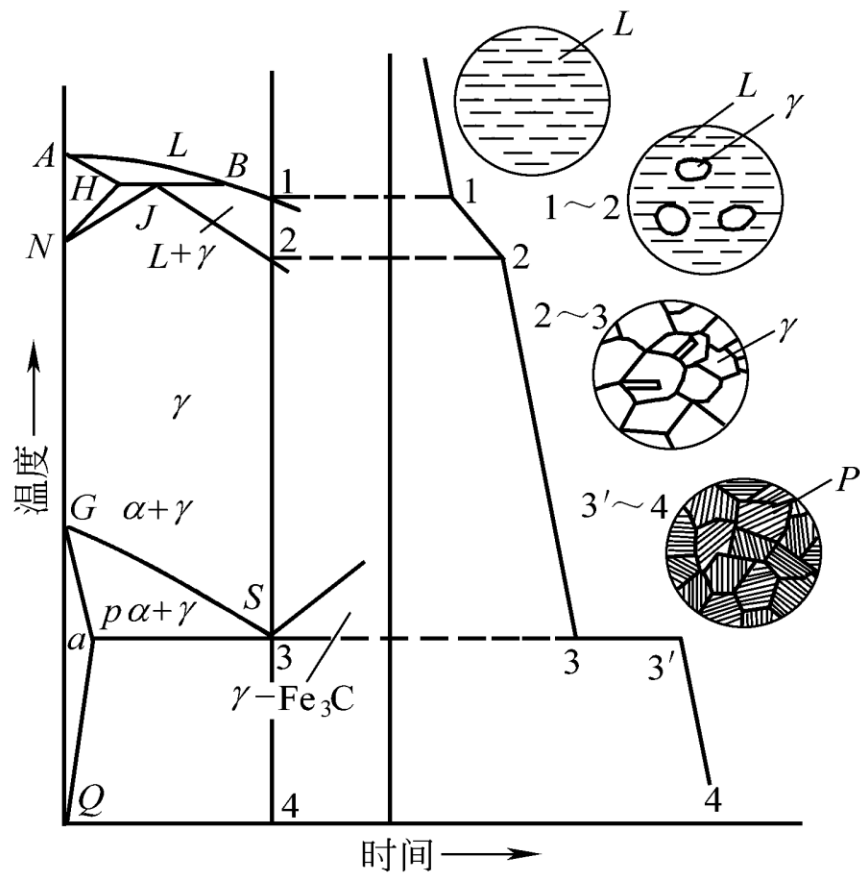
上述 $W_c=2.11\%$ 具有重要的意义，它是钢和铸铁(生铁)的理论分界线

(七) Fe—C合金的平衡结晶过程及组织

(1) 工业纯铁

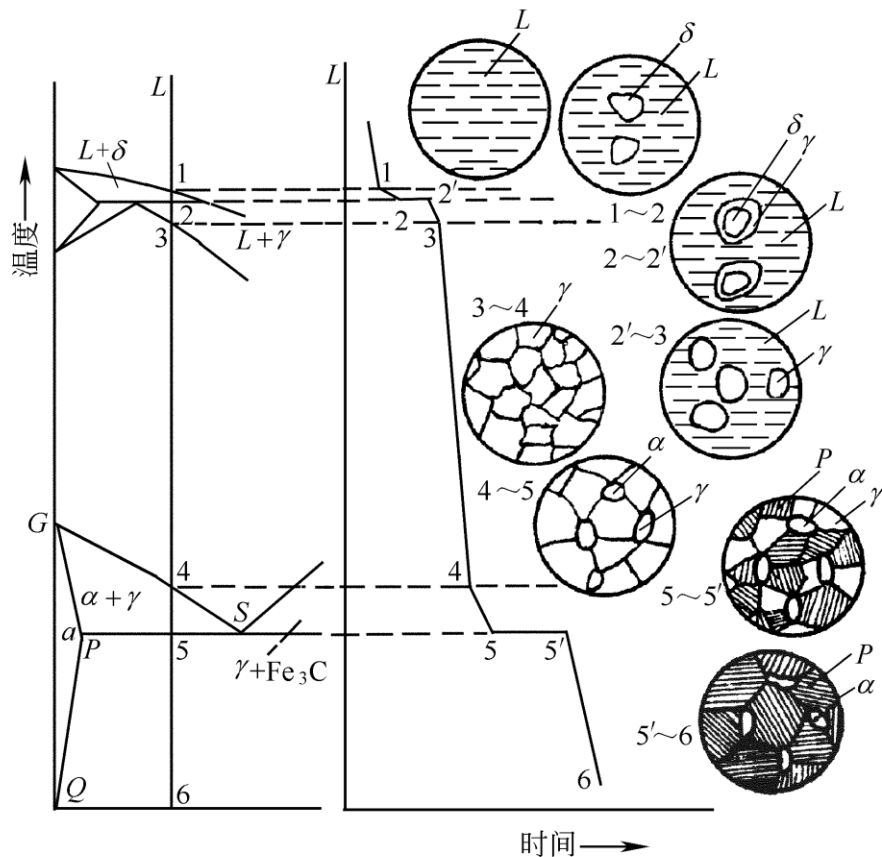


(2) 共析钢 ($W_c=0.77\%$)

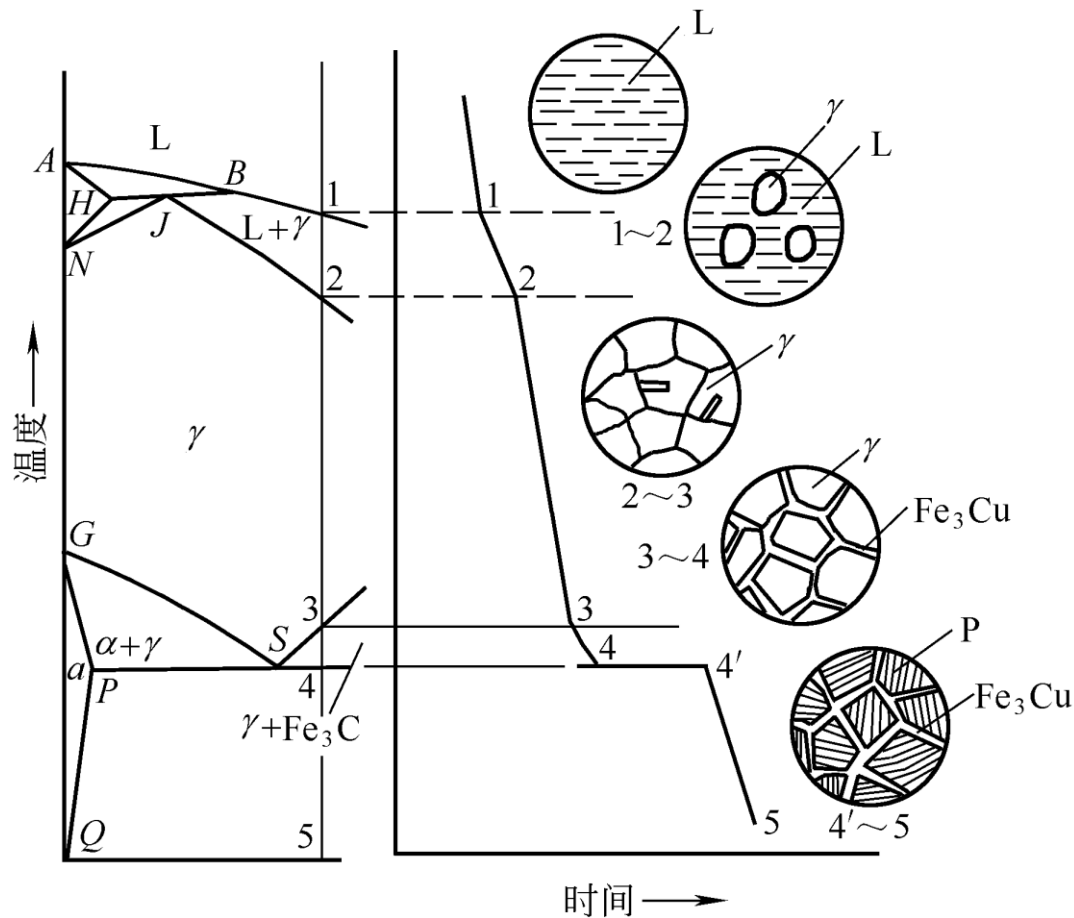


(3) 亚共析钢

亚共析钢 ($W_c=0.0218 \sim 0.77\%$) 冷却曲线如图：



(4) 过共析钢 ($W_c=0.77 \sim 2.11\%$)



铸铁分类

灰口铸铁：含碳量较高（ $2.7\% \sim 4.0\%$ ），碳主要以片状石墨形态存在，断口呈灰色，简称灰铁。熔点低（ $1145 \sim 1250^{\circ}\text{C}$ ），凝固时收缩量小，抗压强度和硬度接近碳素钢，减震性好。用于制造机床床身、汽缸、箱体等结构件。

白口铸铁：碳、硅含量较低，碳主要以渗碳体形态存在，断口呈银白色。凝固时收缩大，易产生缩孔、裂纹。硬度高，脆性大，不能承受冲击载荷。多用作可锻铸铁的坯件和制作耐磨损的零部件。

可锻铸铁：由白口铸铁退火处理后获得，石墨呈团絮状分布，简称韧铁。其组织性能均匀，耐磨损，有良好的塑性和韧性。用于制造形状复杂、能承受强动载荷的零件。

球墨铸铁：将灰口铸铁铁水经球化处理获得，析出的石墨呈球状，简称球铁。比普通灰口铸铁有较高强度、较好韧性和塑性。用于制造内燃机、汽车零部件及农机具等。

蠕墨铸铁：将灰口铸铁铁水经蠕化处理获得，析出的石墨呈蠕虫状。力学性能与球墨铸铁相近，铸造性能介于灰口铸铁与球墨铸铁之间。用于制造汽车的零部件。

合金铸铁：普通铸铁加入适量合金元素（如硅、锰、磷、镍、铬、钼、铜、铝、硼、钒、锡等）获得。

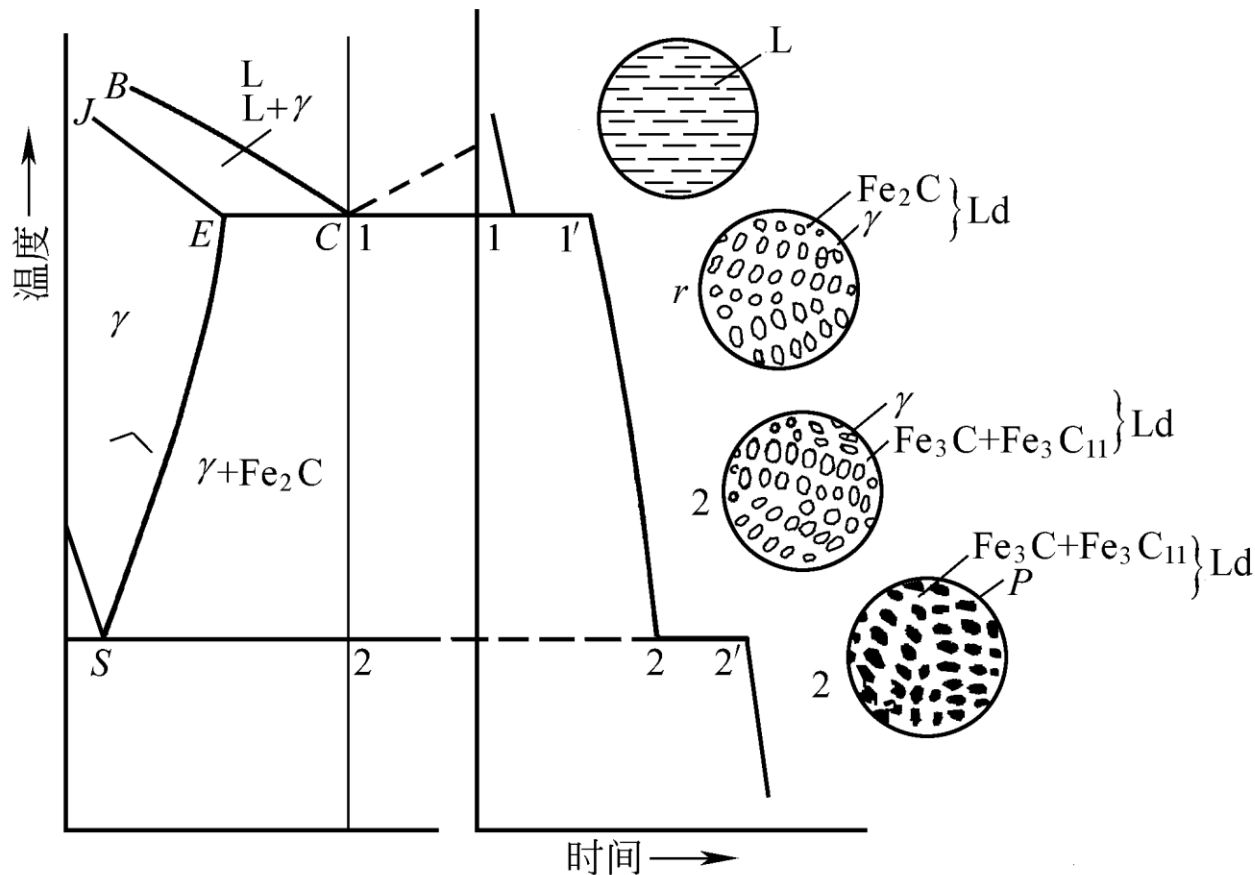
上海交通大学

827材料科学基础

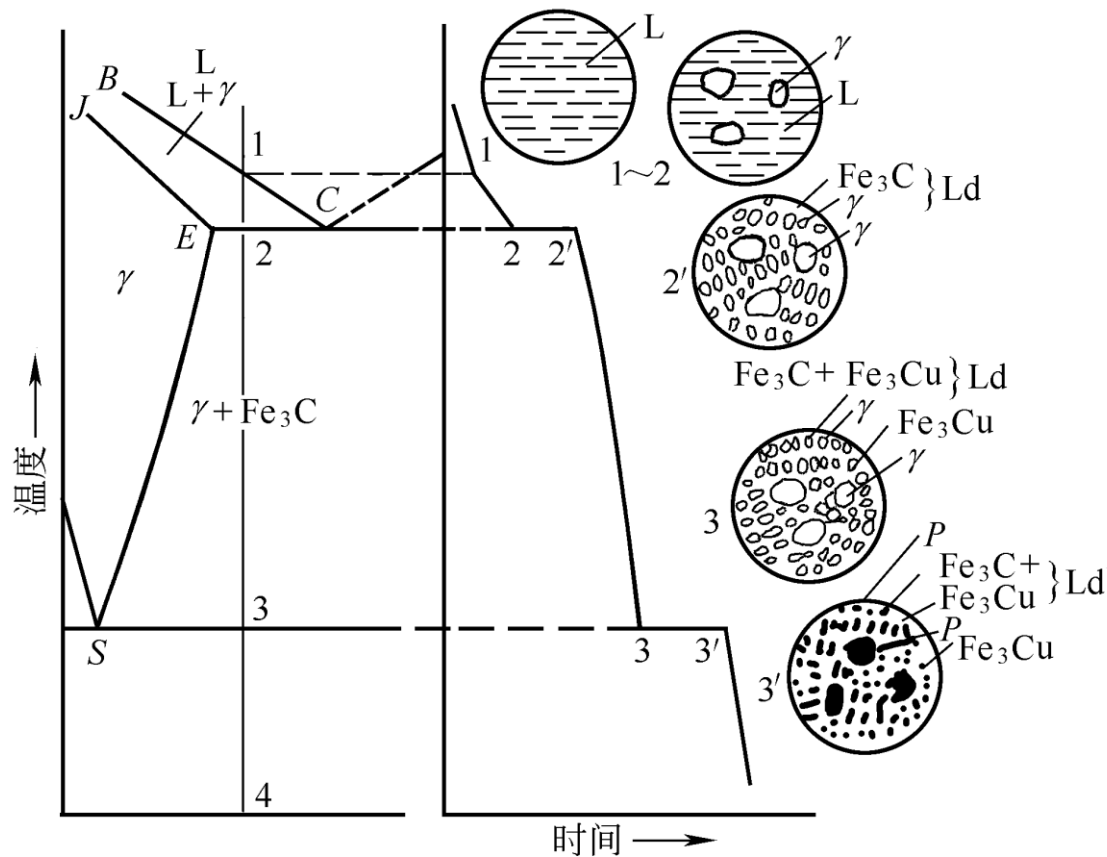
第七章 二元系相图和合金的凝固（第七讲）

主讲老师：鲁家瑞

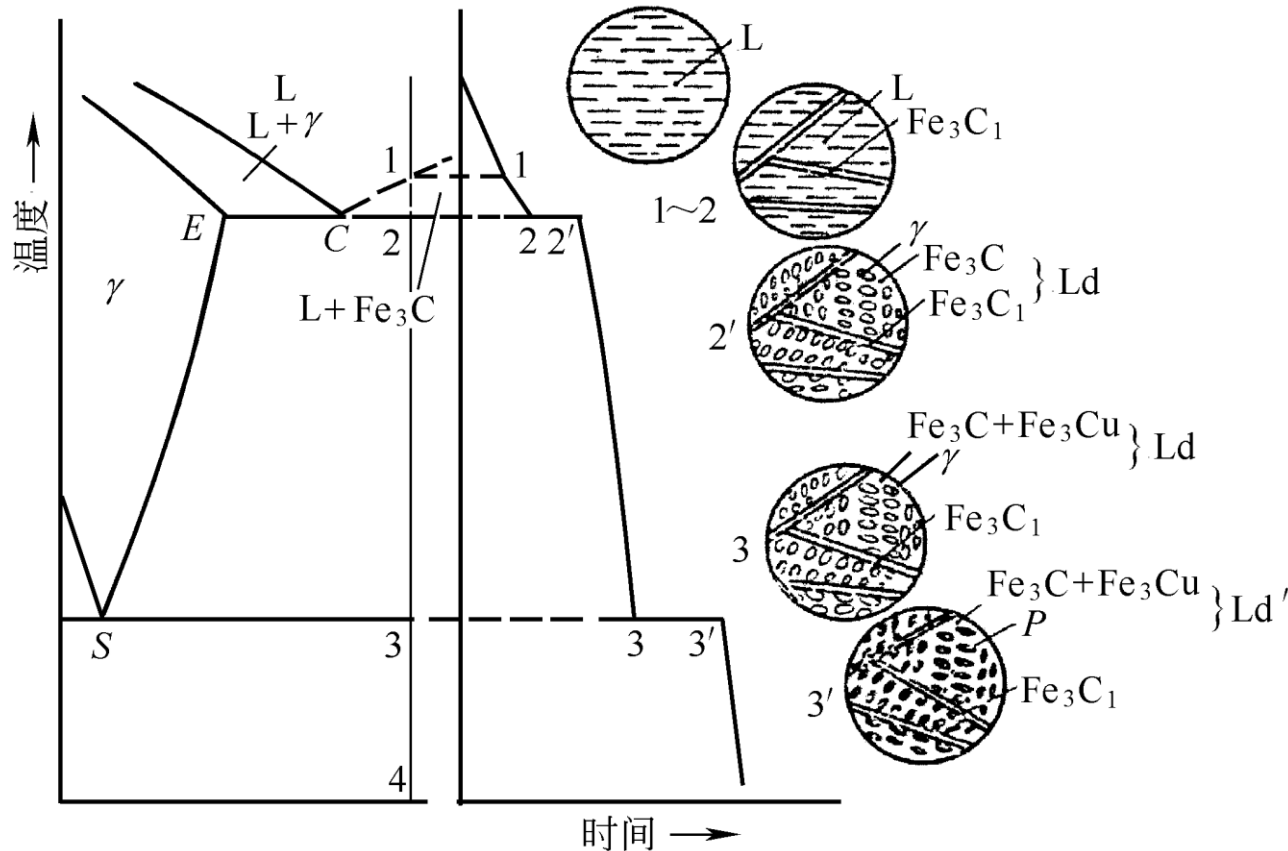
(5) 共晶白口铸铁 ($W_c=4.30\%$)



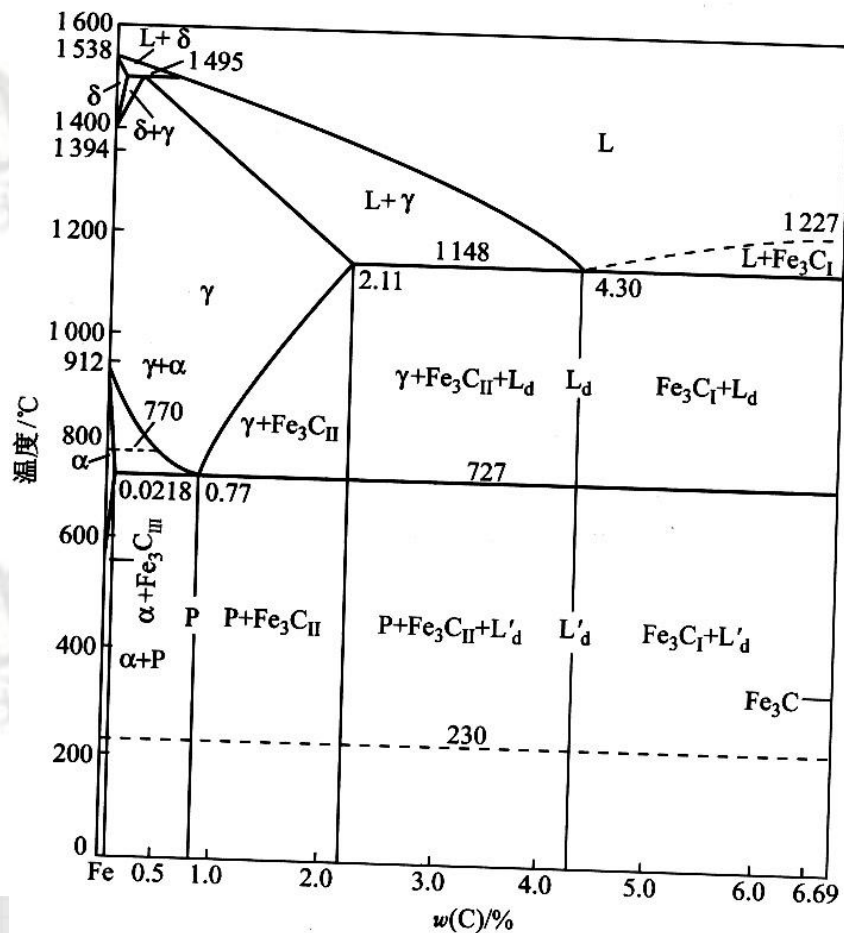
(6) 亚共晶白口铸铁 ($W_c=2.11 \sim 4.30\%$)



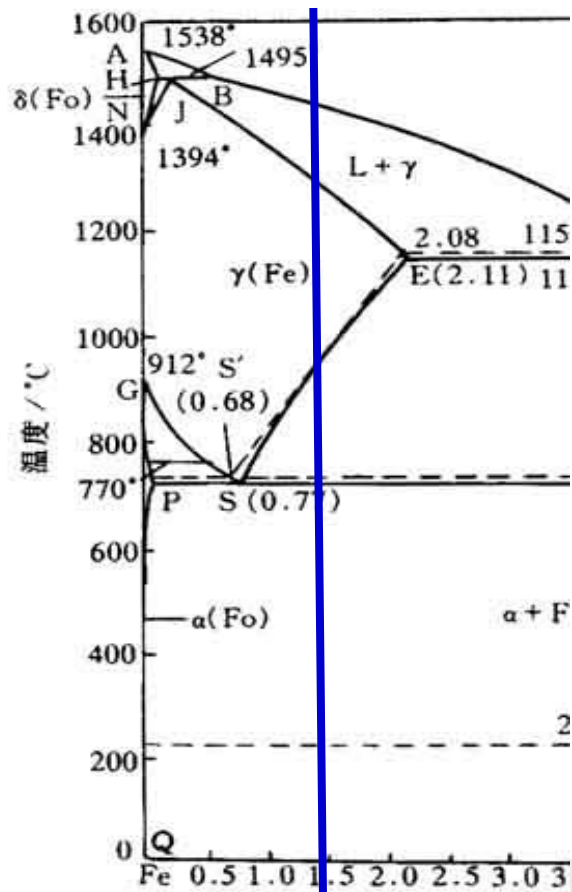
(7) 过共晶白口铸铁 ($W_c=0.77 \sim 2.11\%$)



铁碳合金相图中的相区按组织加以标注：



(八) Fe-C合金相和组织相对量的计算



$$w_{\text{Fe}_3\text{C}} = \frac{c_P}{PK} \times 100\%$$

$$w_{\alpha} = \frac{c_K}{PK} \times 100\% = 1 - w_{\text{Fe}_3\text{C}}$$

$$w_{\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}} = \frac{c_S}{SK} \times 100\%$$

$$w_P = \frac{c_K}{SK} \times 100\% = 1 - w_{\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}}$$

(九) W_c 对铁碳合金的组织 and 性能的影响

随着含碳量的增加, Fe、C合金的组织发生下列变化： $\alpha + Fe_3C_{III} \rightarrow \alpha + P \rightarrow P \rightarrow P + Fe_3C_{II} \rightarrow Fe_3C_{II} + L' \quad d + P \rightarrow L' \quad d \rightarrow Fe_3C_I + L' \quad d$
称为组织组成物

所有Fe- Fe_3C 合金的室温组织都是由铁素体 α 和渗碳体 Fe_3C 两相组成，因此，把铁素体和渗碳体称为Fe- Fe_3C 合金的相组成物。

F为软韧相， Fe_3C 为硬脆相，故Fe、C合金的力学性能取决于 α 和 Fe_3C 两相的相对量及它们的相互分布特征。珠光体的强度比 α 高，比 Fe_3C 低，而P的韧性和塑性比 α 低，比 Fe_3C 高，而且P的强度随P片间距的减小而增大。在钢中 Fe_3C 是一种强化相，随钢中 W_c 的增加使Fe—C合金强度升高，当 W_c 超过0.77%后，先 α 消失而 Fe_3C_{II} 出现，合金强度增加变缓；当 W_c 达到0.90%时，由于沿晶界上形成网状分布，强度开始迅速下降，当达到2.11%时，出现 $L'd$ ，强度降到最低。钢的塑性完全由 α 来提供， W_c 的增加使 α 减少，塑性和韧性显著下降，当基体为 Fe_3C 后，塑性就接近于0。为保证钢有足够的强度和适当的韧性配合，其 W_c 一般不超过1.3~1.4%。

对于白口铸铁，组织中存在大量的 $L'd$ ，而 $L'd$ 是以 Fe_3C 为基的硬脆组织，因此白口铸铁具有很大的脆性。但由于大 Fe_3C 存在，铸铁的硬度和耐磨性很高。

考点六 二元合金的凝固理论

(一) 固溶体凝固理论

1、正常凝固

合金匀晶转变时的两种情况：

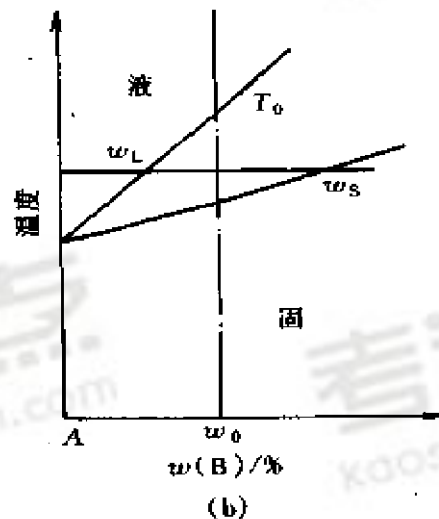
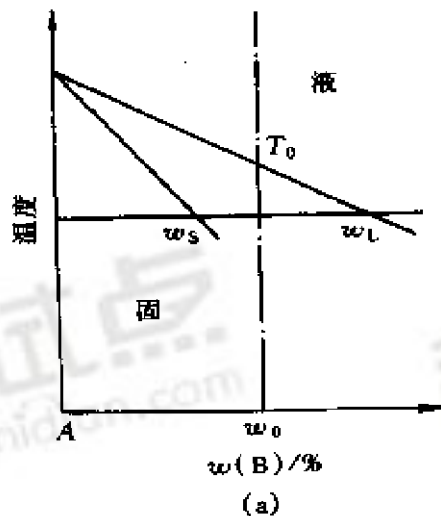


图 7.62 两种 k_0 情况

(a) $k_0 < 1$ (b) $k_0 > 1$

k_0 定义为平衡凝固时固相的质量分数 w_s 和液相质量分数 w_L 之比，即

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

将成分为 w_0 的单相固溶体合金的熔液置于园棒形锭子内由左向右进行定向凝固，如图 7.63(a)所示，在平衡凝固条件下，则在任何时间已凝固的固相成分是均匀的，其对应该温度下的固相线成分。凝固终结时的固相成分就变成 w_0 的原合金成分，如图所示。

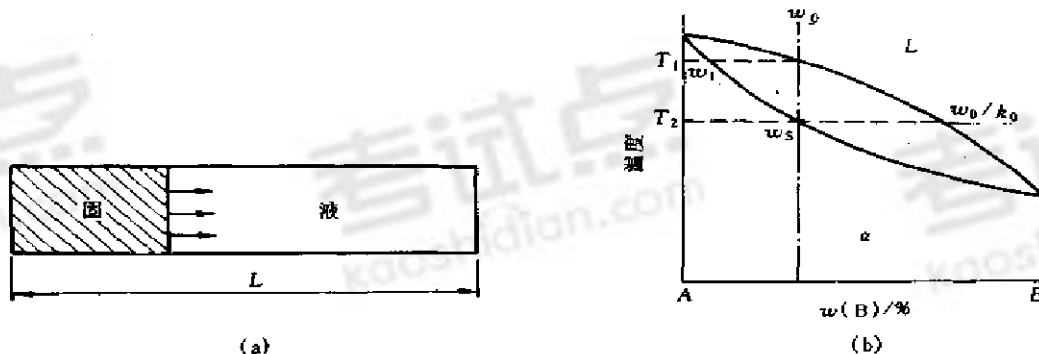


图 7.63 长度为 L 的圆棒形锭子(a)
和平衡冷却示意图(b)

现以五个假设条件来**推导**固溶体非平衡凝固时质量浓度 ρ_s 随凝固距离变化的**解析式**：

- (1) 液相成分任何时候都是均匀的
- (2) 液-固界面是平直的
- (3) 液-固界面处维持着这种局部的平衡，即有平均分配系数 k 为常数
- (4) 忽略固相内的扩散

设圆棒的截面积为 A ，长度为 L 。若取体积元 Adx 发生凝固，如图7.64(a)中所示的阴影区，体积元的质量为 dM ，其凝固前后的质量变化(见图7.64(b)，(c))：

$$dM(\text{凝固前}) = \rho_L Adx,$$

$$dM(\text{凝固后}) = \rho_s Adx + d\rho_L A(L - x - dx)$$

ρ_L ， ρ_s 分别为液相和固相的质量浓度。由质量守恒可得：

$$\rho_L Adx = \rho_s Adx + d\rho_L A(L - x - dx)$$

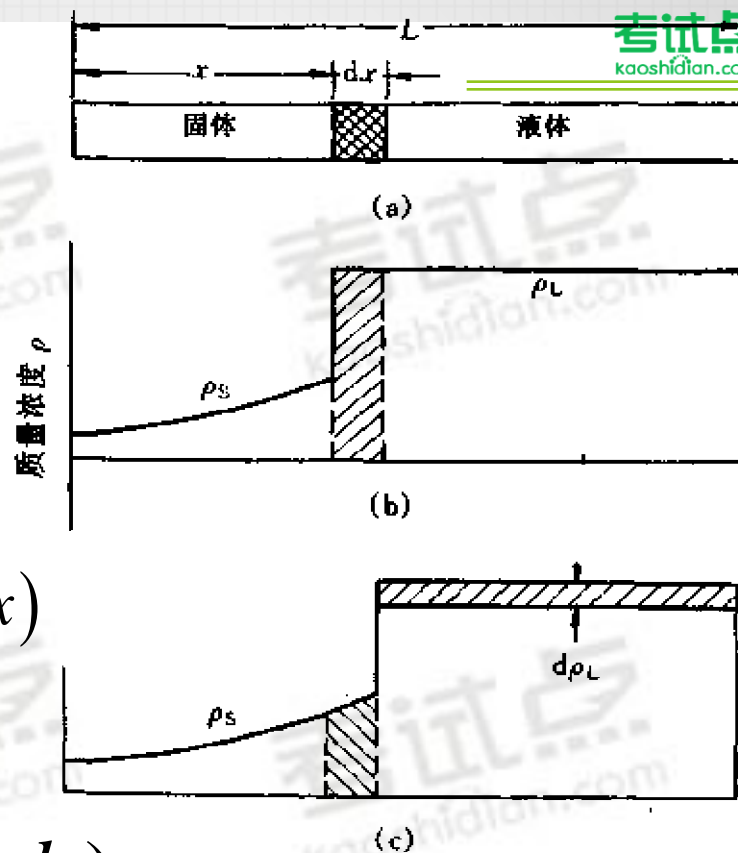


图 7.64 体积元 dx 的凝固(a),凝固前的溶质分布(b)及凝固后的溶质分布(c)

忽略高阶小量 $d\rho_L$ ，整理后得：

$$d\rho_L = \frac{(\rho_L - \rho_s)dx}{L - x}$$

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

$$\int_{\rho_0}^{\rho_L} \frac{d\rho_L}{\rho_L} = \int_0^x \frac{1 - k_0}{L - x} dx$$

因为最初结晶的液相质量浓度为 ρ_0 (即原合金的质量浓度)，故上式积分下限值为 ρ_0 ，积分得：

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

通过推导得到正常凝固方程： $\rho_s = \rho_o k_o \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k_o - 1}$

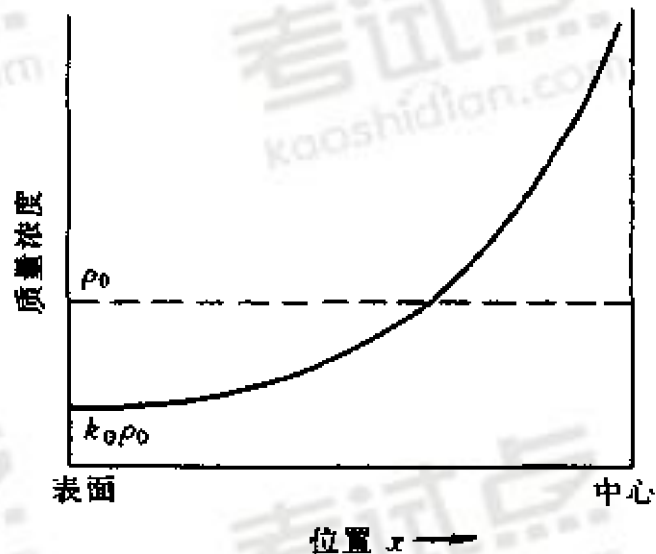


图 7.65 正常凝固后溶质浓度在铸锭内的分布

正常凝固的溶质质量浓度由表面向中心逐渐增加的不均匀分布，我们称之为**正偏析**。这是宏观偏析的一种，这种偏析通过扩散退火也很难消除。

2、区域熔炼

合金由左向右的局部熔化，经过这种区域熔炼的固溶体合金，其溶质质量随距离又是如何变化？

上海交通大学

827材料科学基础

第七章 二元系相图和合金的凝固（第八讲）

主讲老师：鲁家瑞

2、区域熔炼

合金由左向右的局部熔化，经过这种区域熔炼的固溶体合金，其溶质质量随距离又是如何变化？

设原材料质量浓度为 ρ_0 ，均匀分布于整个圆棒中。令横截面积 $A = 1$ ，所以单位截面积的体积元的体积为 dx ，凝固体积的质量浓度 $\rho_s = k_0 \rho_L$ ，式中 ρ_L 为液体的质量浓度，其所含的溶质质量为 $\rho_s dx$ 或 $k_0 \rho_L dx$ ，而

$$\rho_L = \frac{\text{液体中的溶质质量}}{\text{液体体积}} = \frac{m}{v} = \frac{m}{l}$$

当熔区前进 dx 后，液体(熔区)中溶质质量的增量 dm 为(见图7.66)

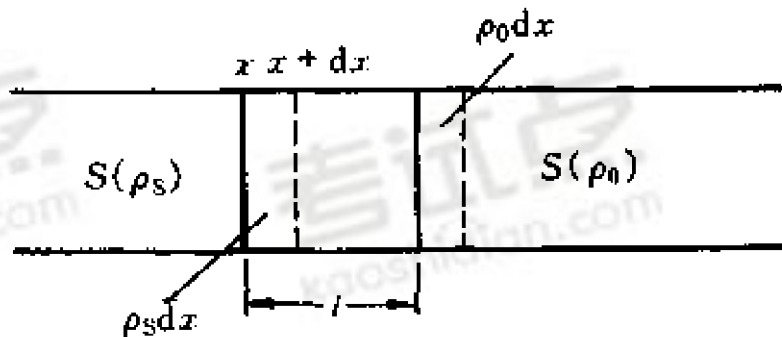


图 7.66 前进 dx 后熔区中溶质的变化

$$\begin{aligned} dm &= m(x+dx) - m(x) \\ &= (\rho_x l - \rho_s dx + \rho_o dx) - \rho_x l \\ &= \rho_o dx - \rho_s dx = \left(\rho_o - \frac{k_o m}{l}\right) dx \end{aligned}$$

$$\int \frac{dm}{\rho_o - \frac{k_o m}{l}} = \int dx$$

$$\left(-\frac{l}{k_o}\right) \ln\left(\rho_o - \frac{k_o m}{l}\right) = x + A$$

上式中A为待定常数。在 $x=0$ 处，熔区中溶质质量 $m = \rho_o l$ ，所以

$$A = -\frac{l}{k_o} \ln \rho_o (1 - k_o)$$

通过推导得到区域熔炼方程为： $\rho_s = \rho_o [1 - (1 - k_o) e^{-\frac{k_o x}{l}}]$

多次区域熔炼后溶质分布的示意图：

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

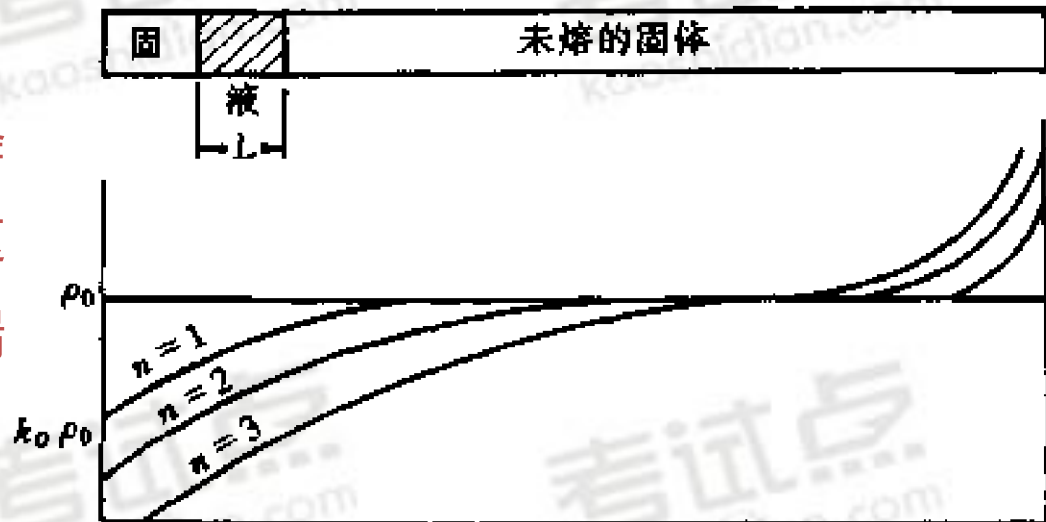


图 7.67 多次通过($n > 1$)提纯示意图

3. 表征液体混合程度的有效分配系数 k_e

在实际凝固过程中，液体浓度并非均匀的。当液体以低速流过一根水管时，液体中溶质的聚集对凝固圆棒成分的影响以及在初始瞬态内溶质聚集的建立如图所示：

为了表征液体中的混合程度，需定义有效分配系数 k_e ：

$$k_e = \frac{(\rho_s)_i}{(\rho_L)_B}$$

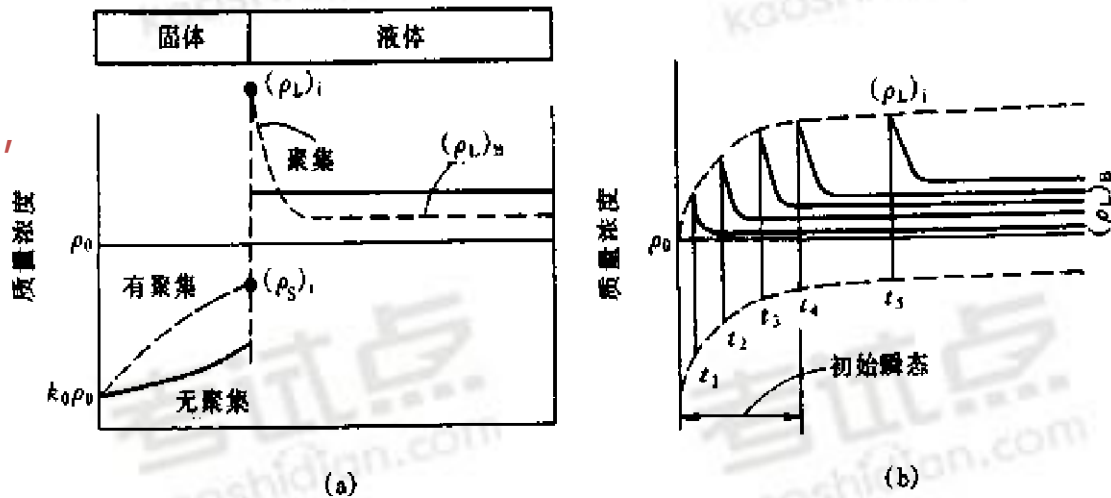


图 7.70 液体中溶质的聚集对凝固圆棒的成分的影响(a)
及在初始瞬态内溶质聚集的建立(b)

最终得到有效分配系数 k_e 的数学表达式：
$$k_e = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{-R\delta/D}}$$

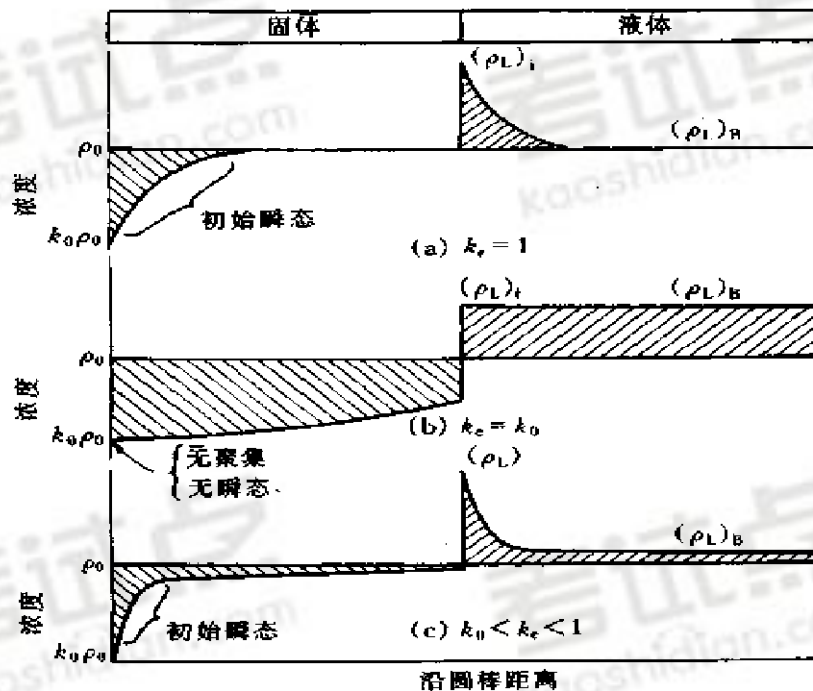


图 7.74 有效分配系数 k_e 值不同时，
溶质的分布情况

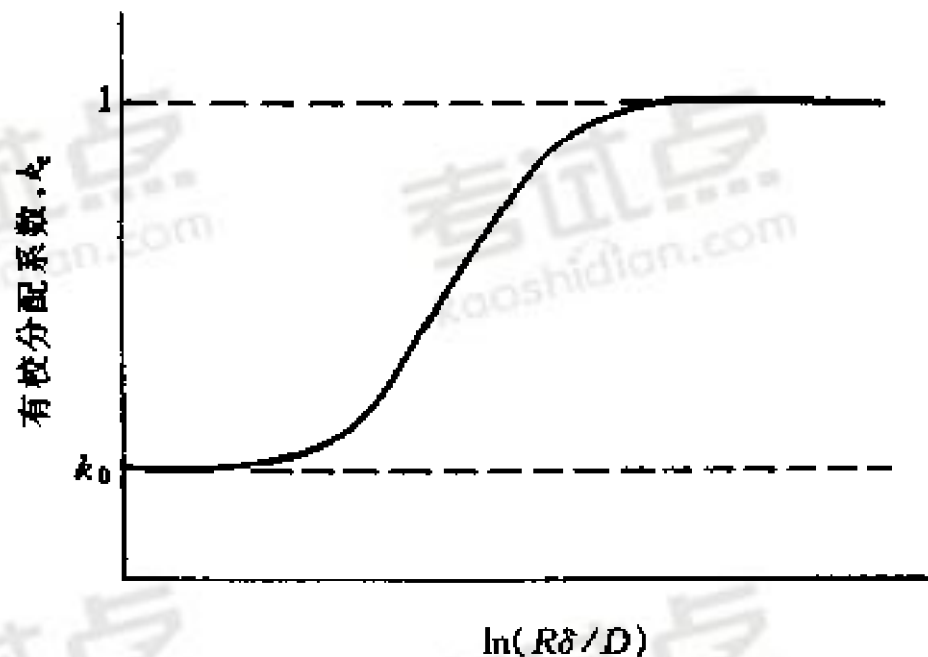


图 7.73 有效分配系数随 $\ln(R\delta/D)$ 的变化

对上图进行分析：

(1) 当凝固速度极快时， $R \rightarrow \infty$ ，则 $k_e = 1$ ，属于液体完全不混合状态，此时边界层厚度最大，约为0.01到0.02m。

(2) 当凝固速度极其缓慢，即 $R \rightarrow 0$ 时，则 $\exp(-R\delta/D) \rightarrow 1$ ，即 $k_e = k_0$ 属于完全混合状态，就是正常凝固。

(3) 当凝固速度出于上述两者之间，即 $k_0 < k_e < 1$ 时，属于不充分混合状态

4、合金凝固中的成分过冷

a. 成分过冷的概念

$k_0 < 1$ 时合金产生成分过冷的情况：

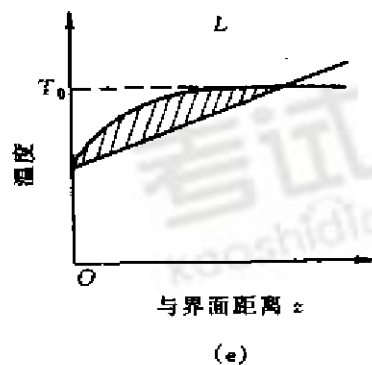
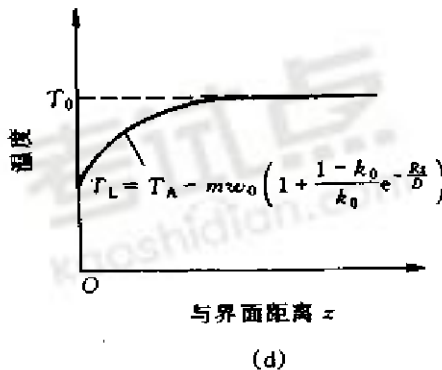
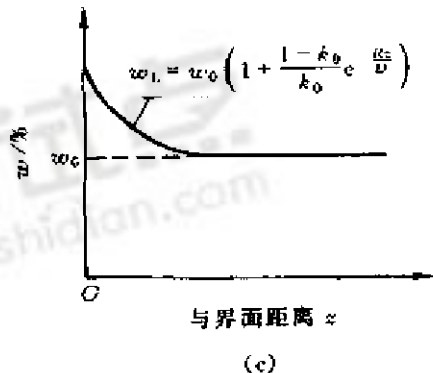
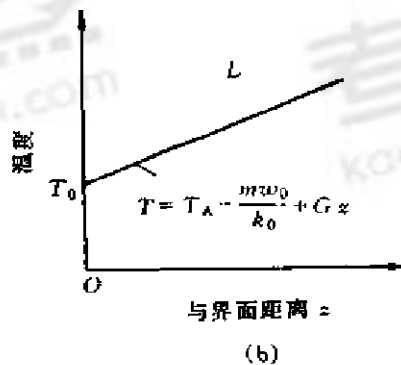
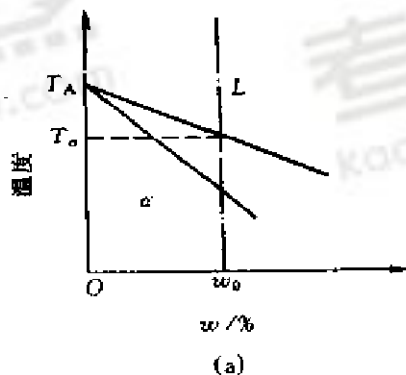


图7.76 $k_0 < 1$ 合金的成分过冷示意图

假设 k_0 为常数，则液相线为直线，其斜率用 m 表示。由图7.76(a)可得

$$T_L = T_A - m\omega_L ,$$

$$T_L = T_A - m\omega_0 \left(1 + \frac{1-k_0}{k_0} e^{-Rz/D}\right) \frac{m\omega_0}{k_0} .$$

这就是图7.76(d)中曲线的数学表达式。

现在确定图7.76(b)中实际温度的数学表达式。设界面温度为 T_i ，液体中自液—固界面开始的温度梯度为 G ，则在距离界面为 z 处的液体实际温度 T 则为

$$T = T_i + Gz ,$$

$$T_i = (T_L)_{z=0} = T_A - \frac{m\omega_0}{k_0} ,$$

$$T = T_A - \frac{m\omega_0}{k_0} + Gz ,$$

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

$$\left. \frac{dT_L}{dz} \right|_{z=0} = m\omega_0 \frac{1-k_0}{k_0} \frac{R}{D} \quad。$$

成分产生的临界条件: $G = \frac{Rm\omega_0}{D} \frac{1-k_0}{k_0} \quad,$

13年考研真题

二元合金成分过冷表述正确的是（）

- A.凝固时，成分过冷越大，越易形成树枝晶
- B.液相扩散系数越大，越易成分过冷
- C.凝固温度越宽，越不易成分过冷

b. 产生成分过冷的临界条件

得到成分产生的临界条件: $G = \frac{Rm\omega_0}{D} \frac{1-k_0}{k_0}$
 产生成分过冷的条件是 $G < \frac{dT_L}{dz} \Big|_{z=0}$, 于是有:

$$\frac{G}{R} < \frac{m\omega_0}{D} \frac{1-k_0}{k_0}$$

反之, 则不产生成分过冷。

c. 成分过冷对晶体生长形态的影响

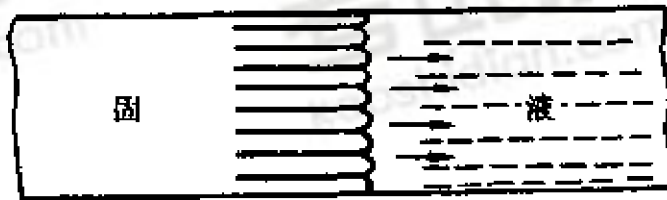


图 7.77 胞状生长示意图

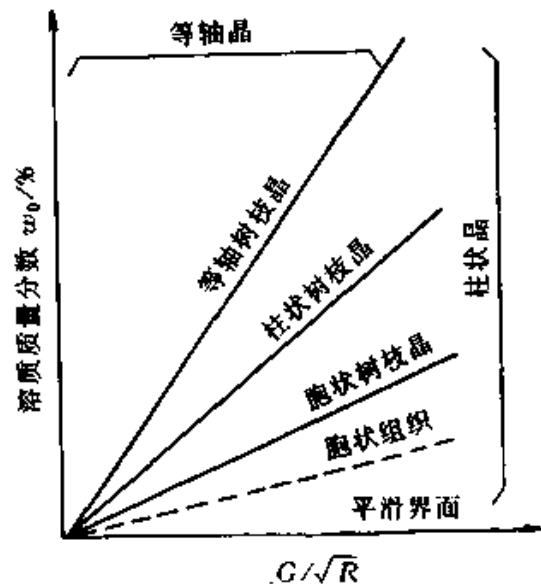


图 7.80 G/\sqrt{R} 和 w_0 对固溶体
晶体生长形态的影响

(二) 共晶凝固理论 (重点考察理论)

1、共晶组织大致可分为层片状、棒状 (纤维状)、球状、针状和螺旋状等几类。某些组织的立体模型如下图所示，这有助于对不同二维截面的共晶金相组织形态的理解。

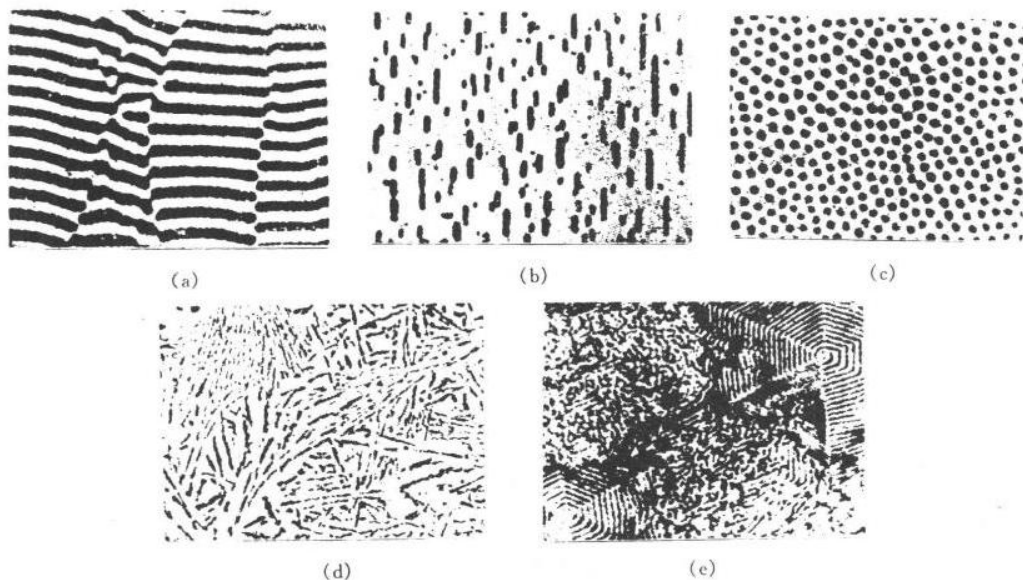


图 7.81 典型的共晶组织形态

(a) 层片状 (b) 棒状 (条状或纤维状) (c) 球状 (短棒状) (d) 针状 (e) 螺旋状

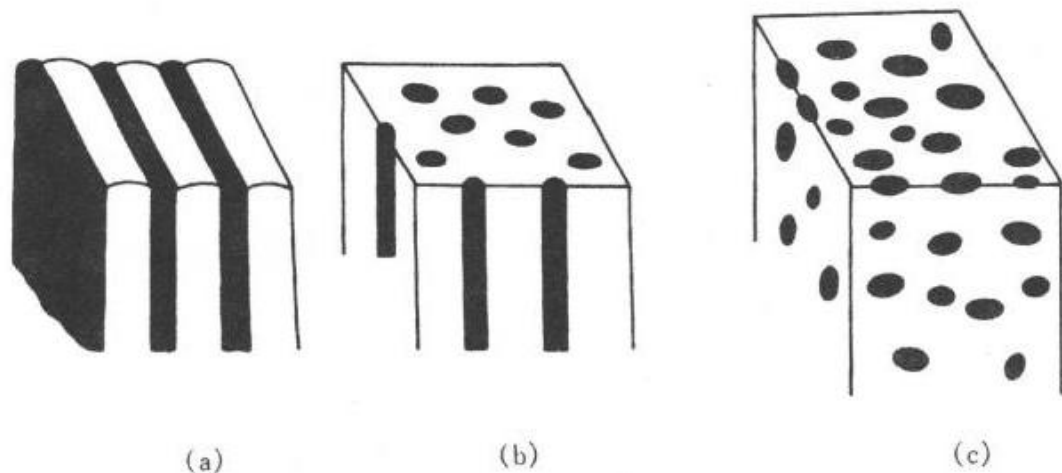


图 7.82 某些共晶组织的立体模型

(a) 层片状共晶 (b) 棒状共晶 (c) 球状共晶

按共晶两相凝固生长时液—固界面的性质，可将共晶组织划分为3类：

- (1)金属—金属型(粗糙—粗糙界面)。
- (2)金属—非金属型(粗糙—光滑界面)。
- (3)非金属—非金属(光滑—光滑界面)。

a. 金属 - 金属型共晶

形成层片状还是棒状共晶，虽然在某些条件下会受到生长速率、结晶前沿的温度梯度等参数的影响，但主要受界面能所控制，取决于下面两个因素：

(1)共晶中两组成相的相对量(体积百分数)。如果层片之间或棒之间的中心距离1相同，并且两相中的一相(设为多相)体积小于27.6%时，有利于形成棒状共晶；反之有利于形成层片状共晶。具体数学推导如下：（12年考研真题）

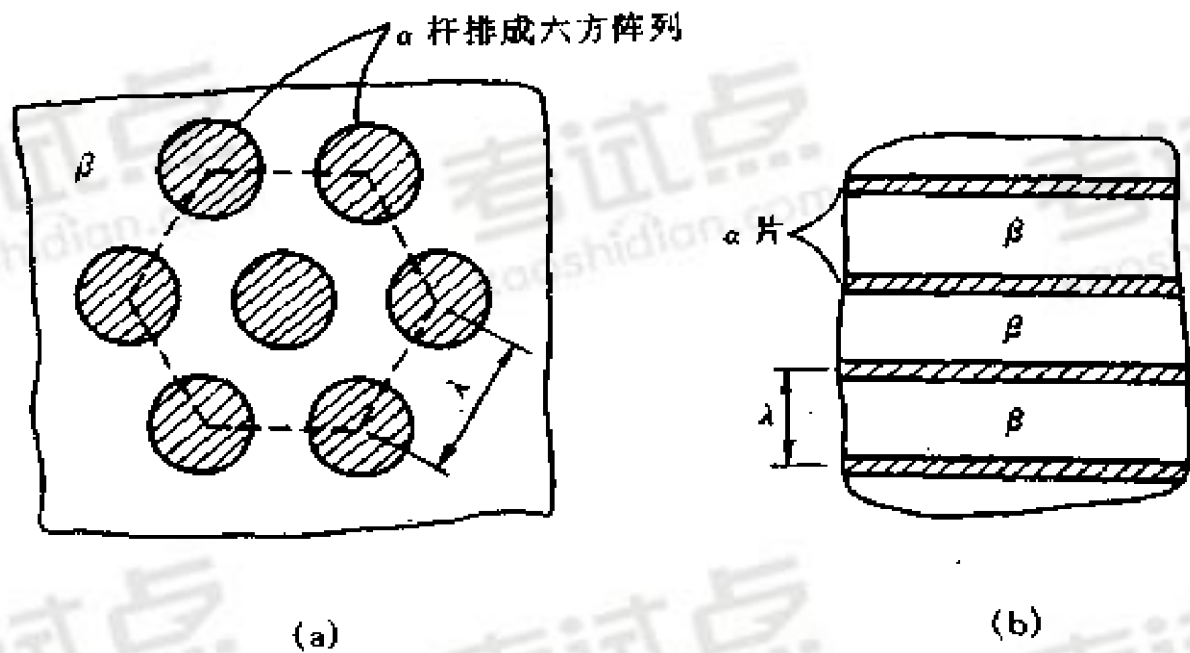


图 7.83 棒状共晶和层片状共晶形成条件的推导模型

(a) 棒状共晶 (b) 片状共晶

设棒的半径和片的厚度均为 r ，长度为 l ，根据 α 相棒状排成六方阵列，可计算出棒状共晶的六边形体积为：

$$V_{\alpha+\beta} = 6 \times \frac{1}{2} \lambda \times \frac{\sqrt{3}}{2} \lambda \times l = \frac{3\sqrt{3}}{2} \lambda^2 l \quad .$$

其中， $V_{\alpha} = 3\pi r^2 l$ 。

β - α 相界面积为： $A = 3 \times 2\pi r \times l = 6\pi r l$ 。

设层片状共晶与棒状共晶的体积相同，由此可解出层片状共晶的宽度 x ：

$$\frac{3\sqrt{3}}{2} \lambda^2 l = 2\lambda x l \quad ,$$

$$x = \frac{3\sqrt{3}}{4} \lambda \quad .$$

由此得到层片状共晶 β - α 相界面积为： $4xl = 4 \times \left(\frac{3\sqrt{3}}{4} \lambda \right) l = 3\sqrt{3} \lambda l$ 。

若棒状共晶组织中 β - α 相界面积小于层片状共晶，即 $6\pi r l < 3\sqrt{3} \lambda l$ ，

得： $r < \frac{\sqrt{3}}{2\pi} \lambda$ 。

根据上述不等式可得体积分数为： $\varphi = \frac{3\pi r^2 l}{\frac{3\sqrt{3}}{2} \lambda^2 l} < \frac{3\pi (\frac{\sqrt{3}}{2\pi} \lambda)^2 l}{\frac{3\sqrt{3}}{2} \lambda^2 l} = \frac{\sqrt{3}}{2\pi} = 27.6\%$ 。

上式表明，当 α 相(或 β 相)体积分数小于27.6%时，棒状共晶组织中单位体积的 β - α 相界面 积(或相界面的界面能)小于层片状共晶组织，有利于形成棒状共晶；反之，可证当 α 相(或 β 相)体积分数大于27.6%时，有利于形成层片状共晶组织。

(2) 共晶中两组成相配合时的单位面积界面能。要维持这种有利取向，两相只能以层片状分布。

上海交通大学

827材料科学基础

第七章 二元系相图和合金的凝固（第九讲）

主讲老师：鲁家瑞

现以层片状共晶为例说明共晶组织形成的机制（重点机制）。

共晶合金结晶时，并非是两相同时出现，而是某一相在熔液中领先形核和生长，称为领先相。现设领先相为 α ，首先 α 相在 ΔT_E 过冷度下从液体中形核并长大，见下图。共晶中 α 和 β 相的交替生长主要是通过横向组元的扩散来实现的。

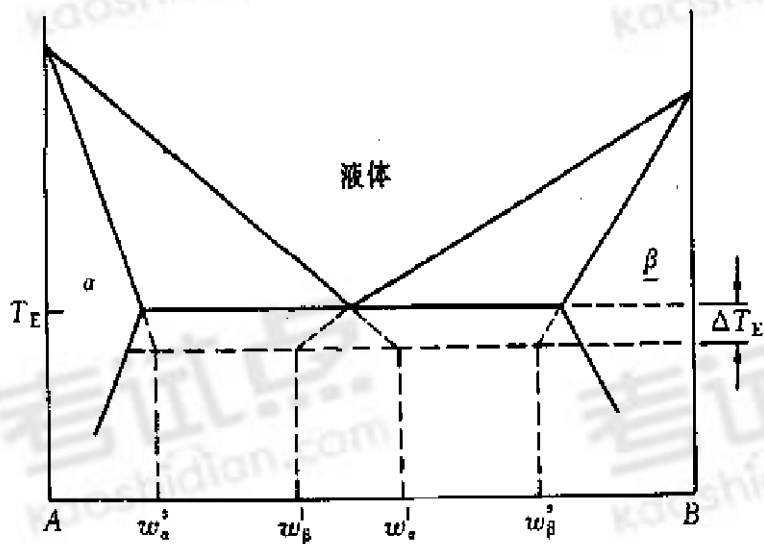


图 7.84 将相界外推到界面的过冷温度
(赫尔特格林外推法)

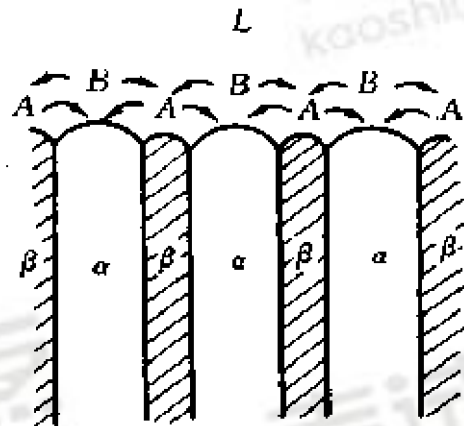


图 7.85 层片状共晶凝固时的横向扩散示意图

层片状共晶中两相的交替生长并不需要反复形核，很可能是由下图既所示的“搭桥”方式来形成层片状共晶的，以至逐渐长成每个层片近似平行的共晶领域。

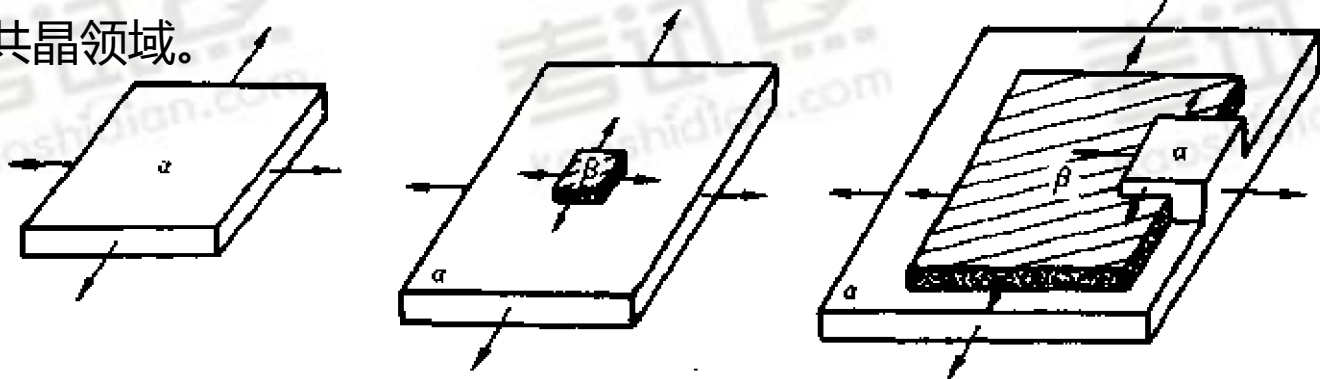


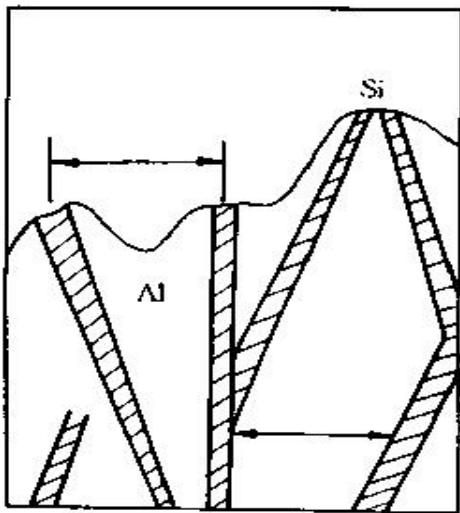
图 7.86 层片状共晶形核的搭桥机制

凝固速度 R 与层片间距之间 λ 的关系为： $\lambda = \frac{k}{\sqrt{R}}$ ，

由此可见，过冷度越大，凝固速度越大，层片间距越小，共晶组织越细。

b、金属 - 非金属型共晶

Al-Si共晶生长形态的示意图及其二次电子形貌像如下图：



(a)



(b)

图 7.87 Al-Si 共晶长大示意图(a)及定向凝固 Al-Si 共晶深浸后的二次电子像(b) 浸蚀剂:2% 盐水水溶液, 500×

Al-Si系共晶界面的过冷度不要来源于成分过冷，而不是动态过冷，其成长方式是由两相的质量分数差异和成分过冷所决定的。Al-Si共晶固液界面会出现凹陷状。

2. 层片生长的动力学 (推导过程不要求掌握)

在共晶生长中，由于动态过冷度很小和强烈的横向扩散，使液固界面前沿不能建立起有效的成分过冷，因此界面是平直状的。

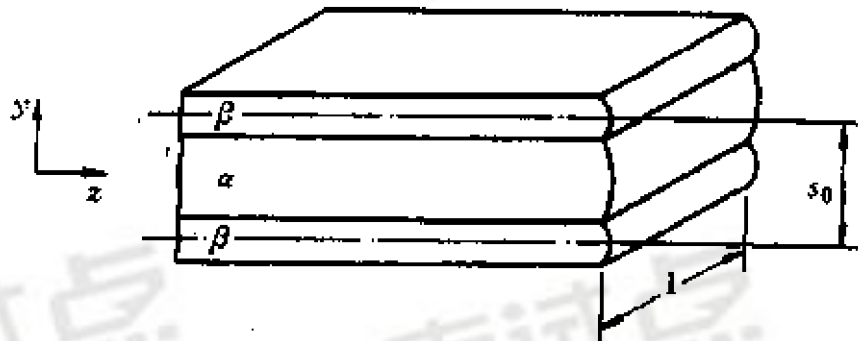


图 7.88 片层状共晶体长大模型

经过分析和推理最后得到的界面移动速度为： $S_{opt} = \frac{(a)}{\sqrt{R}}$ 。

这一结果表明，观察到的间距（ S_{opt} ）将随 R 单调减少。

3. 共晶界面的稳定性

a. 纯二元共晶

若有过冷度存在，则在固液界面处就有溶质的聚集和贫化，这样就会产生成分过冷。对于金属-金属型，不会产生明显的成分过冷，所以在正温度梯度下，平直界面是稳定的；对于金属-非金属型，会产生很大的成分过冷，易形成树枝晶。

b. 含杂质的二元共晶

若杂质少，平直界面为胞状；若杂质很多，形成树枝晶。

c. 二元伪共晶 (重点考点)

形成伪共晶的条件有两个，一个是液-固界面前沿的液体成分必须接近共晶成分，另外一个就是平直界面必须稳定，无枝晶出现。

伪共晶组织形成时，平直界面稳定性的数据可根据(7.34)式得到：

$$G_{CR} = mR(\omega_e - \omega_0) / D$$

(三) 合金铸锭 (件) 的组织与缺陷

1、铸锭 (件) 的宏观组织

下图是铸锭的典型宏观组织示意图。它是由表层细晶区，柱状晶区和中心等轴晶区三个部分组成，形成机理如下：

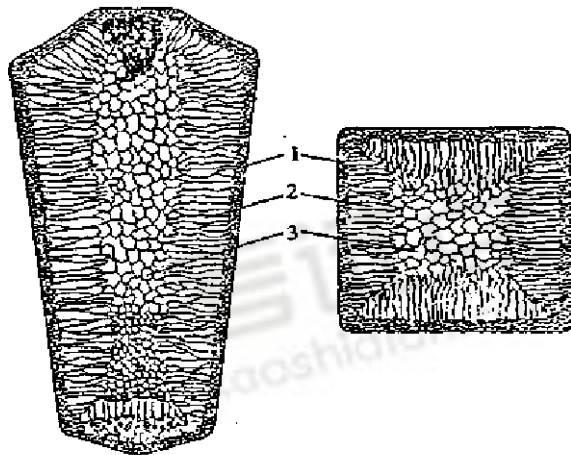


图 7.91 钢锭的 3 个晶区示意图

1—细晶区 2—柱状晶区 3—中心等轴晶区

- a. 表层细晶区
- b. 柱状晶区，形成铸造织构
- c. 中心等轴晶区

关于中心等轴晶形成有许多不同观点，现概括如下：

- (1) 成分过冷；
- (2) 熔液对流；
- (3) 枝晶局部重熔产生籽晶。

2、各种缺陷

1) 缩孔

缩孔可分为集中缩孔和分散缩孔两类：

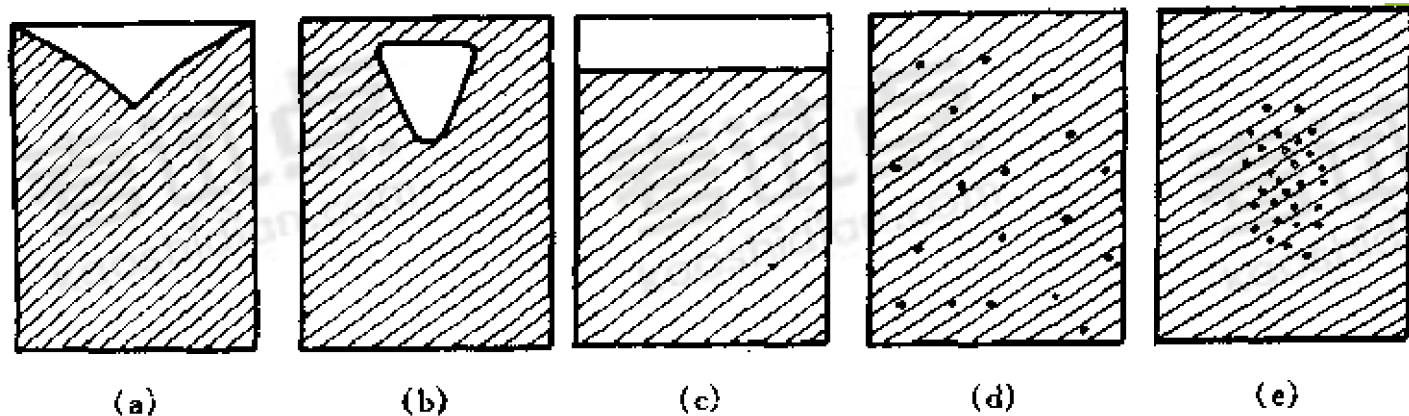
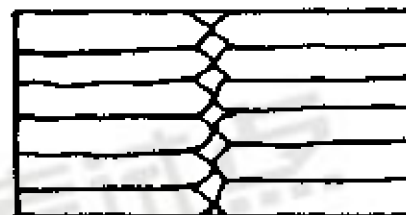
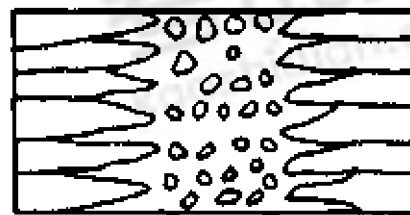
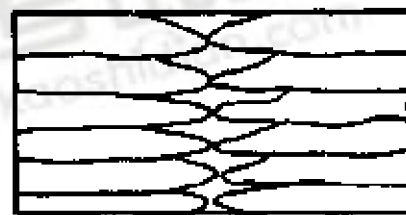
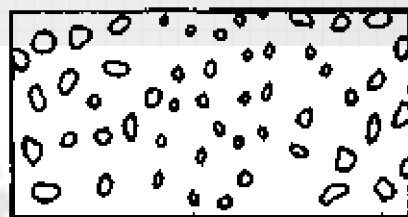
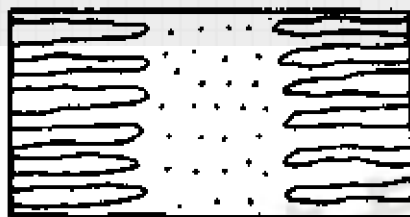
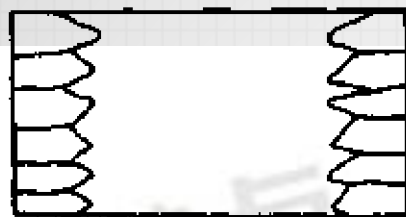


图 7.93 几种缩孔形式

(a) 缩管 (b) 缩穴 (c) 单向收缩 (d) 一般疏松 (e) 中心疏松

铸件中的缩孔类型与金属凝固方式有密切关系。



(a)

(b)

(c)

图 7.94 不同凝固方式示意图

(a) 壳状凝固 (b) 壳状-糊状混合凝固 (c) 糊状凝固

共晶成分的合金和纯金属相同，在恒温下进行结晶，主要以柱状晶循序向前延伸的方式进行，这种凝固我们称之为壳状凝固。这种方式流动性好，缩孔集中在冒口，能得到较致密的铸件。

固溶体中，有较宽的凝固温度范围，易产生成分过冷，在完全固相与完全液相区有固液共存区，这种凝固方式我们称之为糊状凝固。形成的缩孔分散，工件致密性差，但不需要留有较大的冒口。

为了改善糊状凝固的补缩性，常采用细化铸件晶粒的方法，这个原理经常在铝基与镁基合金中应用。

2) 偏析

宏观偏析:整个铸锭范围内的成分不均匀现象

1、正偏析: $k_0 < 1$ 的合金铸锭中心溶质含量较高的现象

2、反偏析: $k_0 < 1$ 的合金铸锭, 在其表层的一定范围内先凝固的外层溶质含量反而比后凝固的内层高, 一般认为反偏析的形成的原因是某些合金柱状晶沿其树枝主干方向长大较快, 容易孤立地向液体纵深延伸

密度偏析: 由于初生相与剩余液体密度差异而导致铸锭上下部分成分不均匀的现象

3、比重偏析

轻者上浮, 重者下沉, 铸铁中的石墨漂浮就是一种比重偏析。

2) 显微偏析

1、胞状偏析

2、枝晶偏析

3、晶界偏析

影响晶界偏析程度的因素大致有：溶质含量越高，偏析程度越大；非枝晶偏析的程度增大；结晶速度慢增加了晶界偏析程度。

晶界偏析容易引起晶界断裂，再设法减小晶界偏析的程度方法中，除了控制溶质含量外，还可以适当添加第三种元素来减小晶界偏析。如铁中加碳减少氧和硫的偏析；加钼减少磷的偏析。

考点七 高分子合金概述

(一) 高分子合金的相容性 (重点)

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

对于两种高分子的混合，熵的增加远小于两种低分子混合的熵增加，其原因可由图来直观的说明。

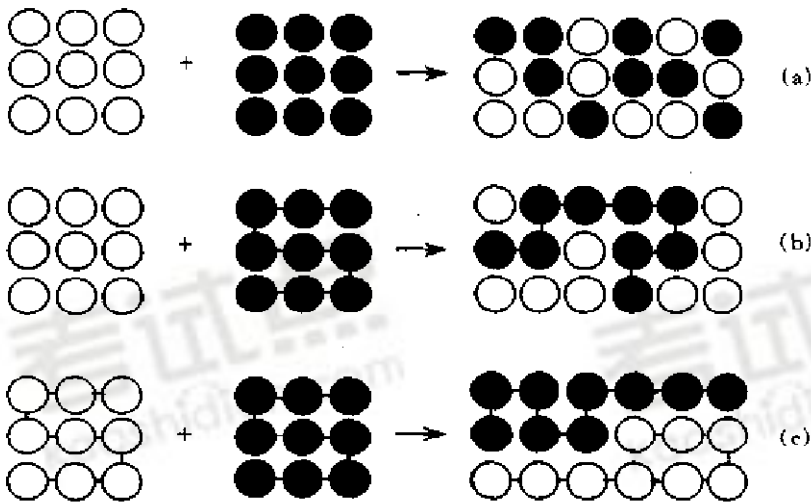


图 7.96 混合熵示意图

(a) 两种小分子混合 (b) 小分子和高分子混合 (c) 两种高分子混合

（二）高分子合金的制备方法

1. 物理共混法

物理共混法又称为机械共混法，是将不同种类高分子在混合(或混炼)设备中实现共混的方法。共混过程一般包括**混合作用**和**分散作用**。

物理共混法包括干粉共混、熔融共混、溶液共混及乳液共混等方法，最常用的是**熔融共混法**。熔融共混法是将各高分子组元在粘流温度以上进行分散、混合，最终制成均匀分散的混合物。

2、化学共混法

化学共混法主要有两种：共聚—共混法和互穿网络聚合法。

（三）高分子合金的形态结构

1．单相连续结构

单相连续结构是两相中有一相呈连续分布，此连续相称为基体，另一相分散于基体之中。根据分散相相畴的形态，又分为分散相不规则、规则 and 胞状等3种情况。

2．两相连续结构

互穿网络的高分子合金具有典型的两相连续结构。这时，两种高分子网络不是分子程度上，而是相畴程度上的互相贯穿。

综合对二元高分子合金复相形态结构的观察，可归纳为以下的规律。分散相的形状随其含量的增加从球状→棒状→层状，这种规律和金属的共晶合金相似。

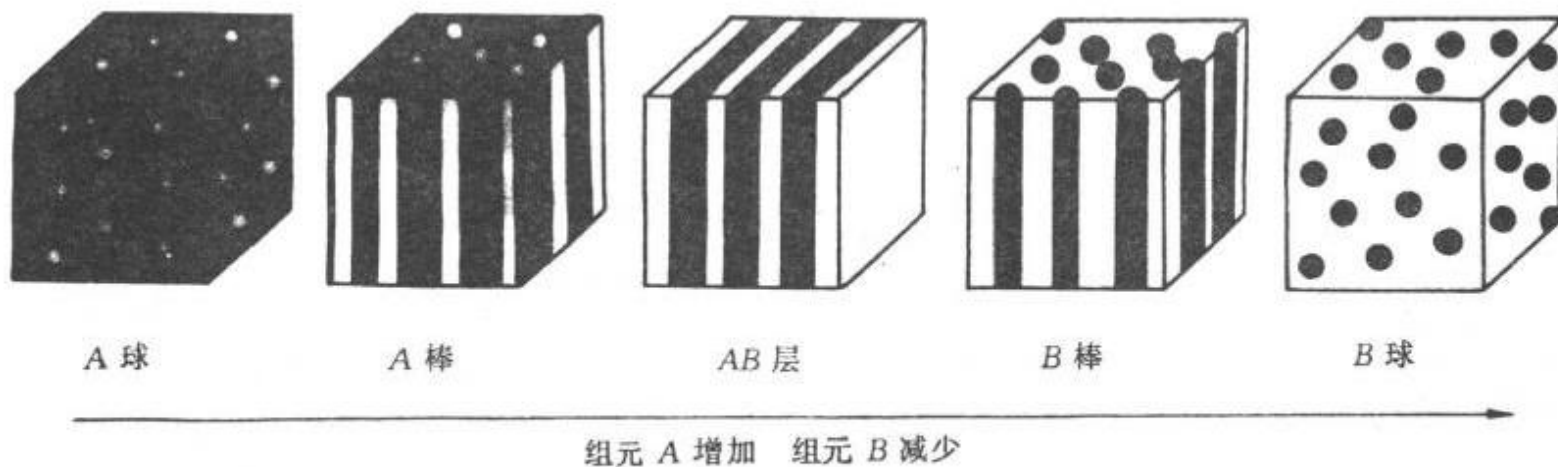


图 7.104 非均相高分子合金的形态结构模型

白色:组分 A 黑色:组分 B

（四）高分子合金的主要类型（重点知识点）

高分子材料按材料的用途可分为塑料、橡胶和纤维三类。

1、塑料具有很宽的性能变化。某些塑料硬而脆，某些很柔顺，在外力下呈现弹塑性形变。因此，塑料高分子链可以有结晶度，也可以是线型、支化和交联。

2、具有高弹性的人造橡胶，其分子链的结构必须具有足够高的交联，这种交联通常是在高温通过硫化来实现的。

3、纤维高分子具有被拉成丝的性能，一般至少可达长度与直径比为100/1。由于纤维在使用中将承受各种力学形变，因此，它们必须具有高的抗拉强度，高的弹性模量和抗磨性。这就要求纤维材料的分子量相对的高，而且分子链的结构和组态应该允许产生高得结晶度并转变为对称性的线型和无支化的分子链。

在上述三种类型中的塑料，根据它们在高温时的力学特征可分为

热塑性和**热固性**两类。

1. 热塑性高分子

热塑性高分子被加热时软化，冷却时硬化，该特性可重复出现。这些材料通常是在热和压力共同作用下制备的。在分子水平上，当温度提高至使**共价键破断的温度之下**时，由于分子运动的增加使分子链之间的次键合力减小，以致在外力的作用下分子链之间的相对运动就容易，因此，热塑性材料具有相对**软和良好的塑性及冲击韧性**。大部分线性链和某些具有柔顺性的支链结构的高分子是热塑性聚合物。生活中绝大多数的塑料都是热塑性塑料

2. 热固性高分子

热固性高分子当加热时变得永久性的硬，在随后的加热过程中也不软化。在最初的热处理过程中，在相邻分子链之间的**共价键交联结构**已形成，这些键把链锚住以致阻止了分子链在高温下的振动和旋转。热固性高分子约10%至50%的链节被交联。当温度加热超过使交联键断裂和高分子降解的温度时，热固性高分子的特性消失。热固性高分子通常比热塑性高分子更硬，更强和更脆，但具有更好的**尺寸稳定性**。大部分的交联和网络结构的高分子是热固性聚合物。

四、考点总结

- 1、几种基本相图：匀晶相图（Cu-Ni合金相图）、共晶相图（Pb-Sn合金相图）、包晶相图（Pt-Ag合金相图）。
- 2、相律，杠杆定律及其应用。
- 3、二元合金相图中的几种平衡反应：共晶反应、共析反应、包晶反应、包析反应
- 4、二元合金相图中合金的结晶转变过程及转变组织
- 5、熟练掌握Fe-Fe₃C相图。熟悉Fe-C合金中各相与组织的结构。会几种典型Fe-C合金的冷却过程分析，熟练杠杆定律在Fe-C合金的应用、了解高分子合金相图及其合金的主要类型。

6、有关固溶体凝固理论和成分过冷和共晶凝固的机理和特征

7、铸件组织和缺陷有哪些

上海交通大学

827材料科学基础

命题规律分析及常考知识点精讲

第八章 三元相图（第一讲）

主讲老师：鲁家瑞

第八章 三元相图

一、本章考情分析

本章节近几年13年只是考查一个选择题，前几年关于三元相图几乎没有考察，所以考生对于本章节的内容主要掌握好三元相图的基本内容就好。比如说三元相图的成分表示方法，截面图与投影图，三元相图的杠杆定律与重心定理；对于简单的三元相图，对于三元匀晶和三元共晶会简单的分析就可以。

二、本章的框架结构

本章节先讲述了三元相图的基础，包括三元相图成分的表示，截面图与投影图的原理；然后就是分析一些简单的三元相图，比如说三元匀晶相图和三元共晶相图，其中简单相图的截面图和投影图的分析是最重要的。

三、本章要点精讲

考点一 三元相图的基础

三元相图的基本特点为：

- (1) 完整的三元相图是三维的立体模型。
- (2) 二元系中可以发生3相平衡转变。由相律可以确定二元系中的最大平衡相数为3，而三元系中的最大平衡相数为4。三元相图中的四相平衡区是恒温水平面。
- (3) 根据相律得知，三元系三相平衡时存在一个自由度，所以三相平衡转变是变温过程，反映在相图上，三相平衡区必将占有一定空间，不再是二元相图中的水平线。

(一) 三元相图成分表示方法

1. 等边成分三角形

图8.1为等边三角形表示法，三角形的三个顶点A，B，C分别表示3个组元，三角形的边AB，BC，CA分别表示3个二元系的成分坐标，则三角形内的任一点都代表三元系的某一成分。

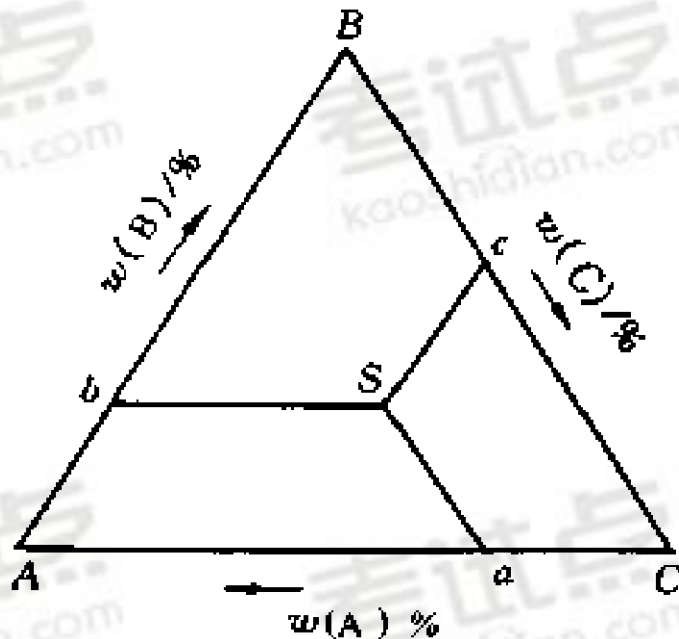
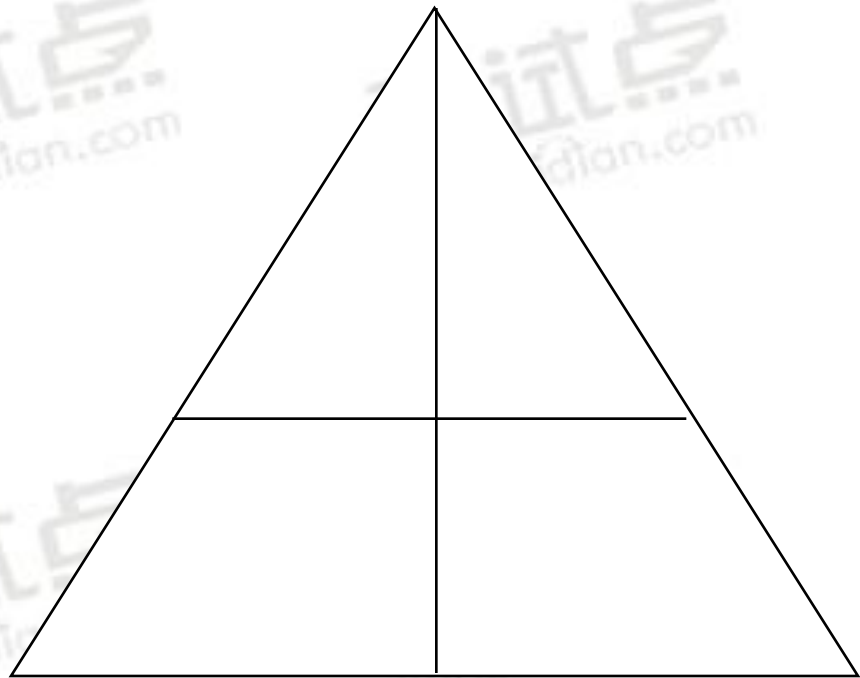


图 8.1 用等边三角形表示三元合金的成分

2. 浓度三角形具有如下一些特性

(1) **等含量规则**——平行于三角形任一边的直线上所有合金中有一组元含量相同，该直线为直线所对顶角上的元素（根据成分的确定方法）

(2) **等比例规则**——通过三角形顶点的任何一直线上的所有合金，其直线两边的组元含量之比为定值



3) **背向规则**——从任一三元合金M中不断取出某一组元B，那么合金浓度三角形位置将沿BM的延长线背离B的方向变化，这样满足B量不断变化减少，而A、C含量的比例不变。

4) **直线定律**——在一确定的温度下，当某三元合金处于两相平衡时，合金的成分点和两平衡相的成分点必定位于成分三角形中的同一条直线上。该规则成为直线定律。

直线定律推理：

- (1) 给定合金在一定温度下处于两相平衡时，若其中一个相的成分给定，另一个相的成分点必然位于已知成分点连线的延长线上。
- (2) 若两个平衡相的成分点已知，合金的成分点必然位于两个已知成分点的连线上。

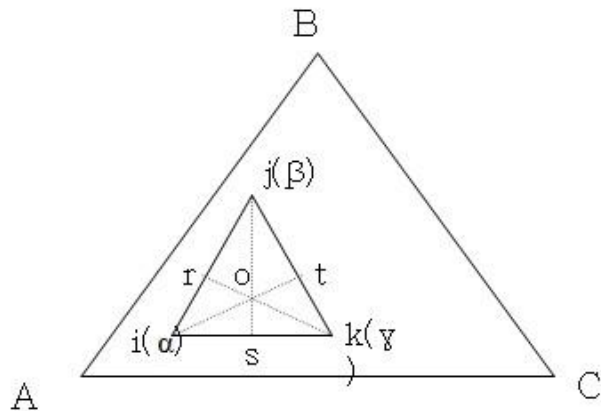
5) 杠杆定律——由以上推导可得：

$$\alpha\% = \frac{ob}{ab}, \quad \beta\% = \frac{ao}{ab}。$$

6) 重心法则

假设合金o在某一温度由 α 、 β 和 γ 三相组成，则合金o的成分点一定在 α 、 β 和 γ 三相成分点i、j、k组成的共扼三角形中。可以设想先把 α 和 β 混合成一体，合金o便是由 γ 相和这个混合体组成。

按照直线法则，这个混合体的成分点应在ij连线上，同时也应该在ko连线的延长线上。满足这个条件的成分点就是ko延长线和ij直线的交点r。利用杠杆法则，可以计算出 γ 相在合金中的百分含量：



$$\frac{W_{\gamma}}{W_o} \% = \frac{or}{kr} \times 100\%$$

同时可以导出 α 相和 β 相在合金中的百分含量：

$$\frac{W_{\alpha}}{W_o} \% = \frac{ot}{it} \times 100\%$$

$$\frac{W_{\beta}}{W_o} \% = \frac{os}{js} \times 100\%$$

上式表明，o点正好位于三角形ijk的质量重心，所以把它叫做三元系的重心法则。

3. 成分的其它表示方法

1) 等腰成分三角形

当三元系中某一组元含量较少，而另**两个组元含量较多时**，合金成分点将靠近等边三角形的某一边。为了使该部分相图清晰地表示出来，可将成分三角形两腰放大，成为等腰三角形。

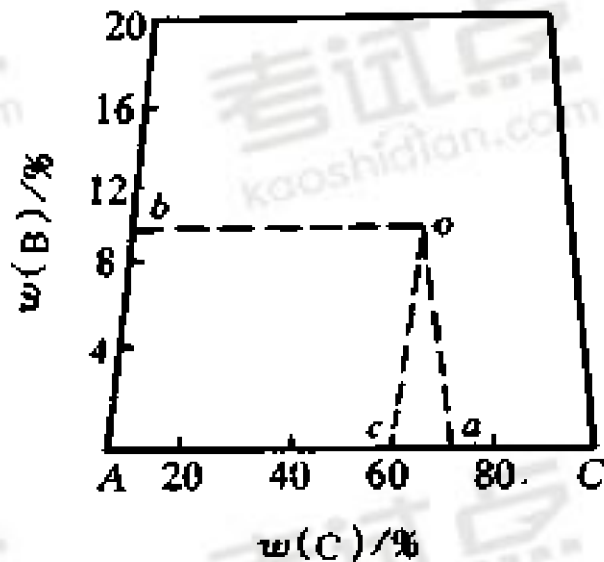


图 8.3 等腰成分三角形

2) 直角成分坐标

当三元系成分以**某一组元为主**、其他两个组元含量很少时，合金成分点将靠近等边三角形某一项角。若采用直角坐标表示成分，则可使该部分相图清楚地表示出来。设直角坐标原点代表高含量的组元，则两个互相垂直的坐标则代表其他两个组元的成分。

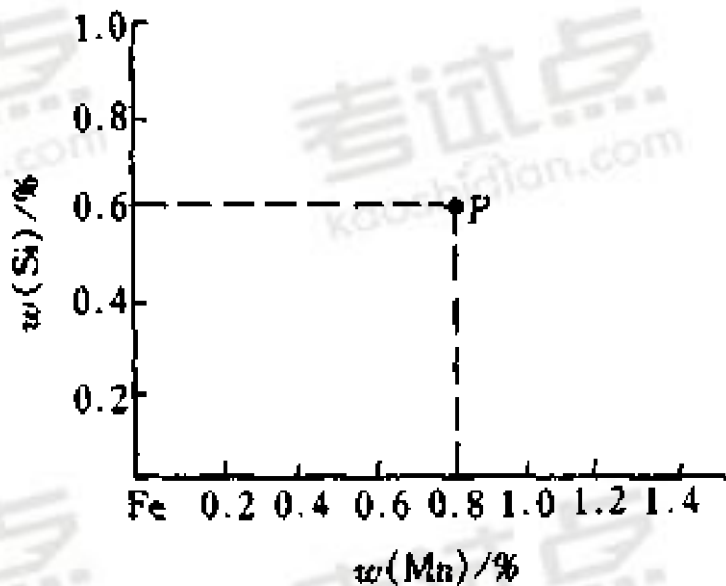


图 8.4 直角成分三角形

3) 局部图形表示法

如果只需要研究三元系中一定成分范围内的材料，就可以在浓度三角形中取出有用的局部加以放大，这样会表现得更加清晰。

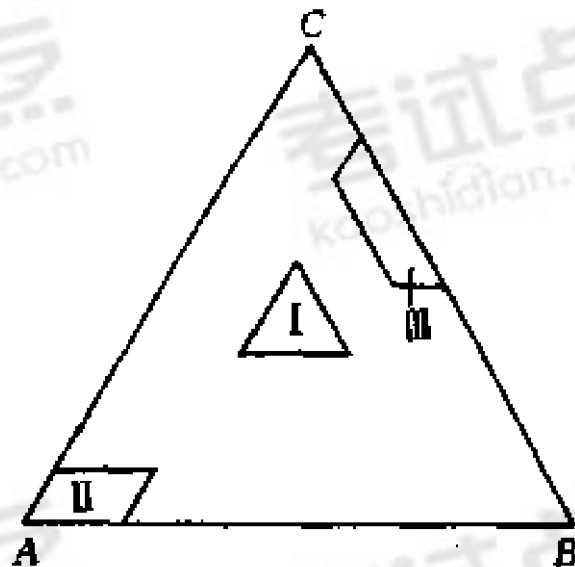


图 8.5 浓度三角形中的各种局部

考点二 三元匀晶相图

1. 相图的空间模型

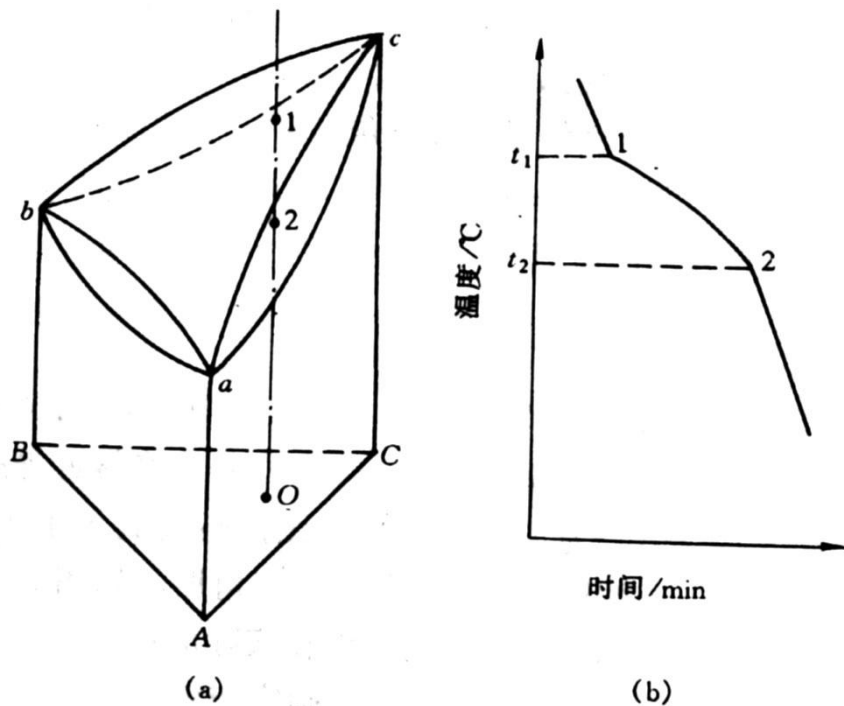


图 8.6 三元匀晶相图及合金的凝固

(a) 相图 (b) 冷却曲线

2. 等温截面图

为便于研究，通常采用三元合金相图的等温截面图和变温截面图来分析合金的相变过程、各温度下的相变关系以及各相的相对含量等。下图则给出了三元匀晶相图的等温截面图。

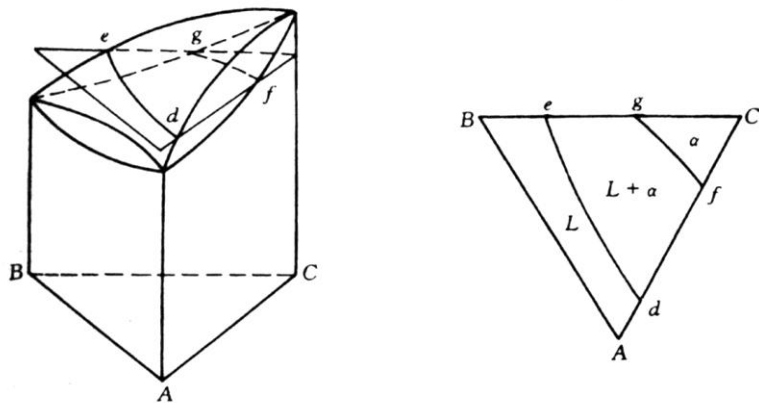


图 8.7 三元合金相图的水平截面图

等温截面图又称水平截面图，它是以某一恒定温度所作的水平面与三元相图立体模型相截的图形在成分三角形上的投影。

由图中可见，等温线将等温截面分割成液相区、固相区和液、固两相区。

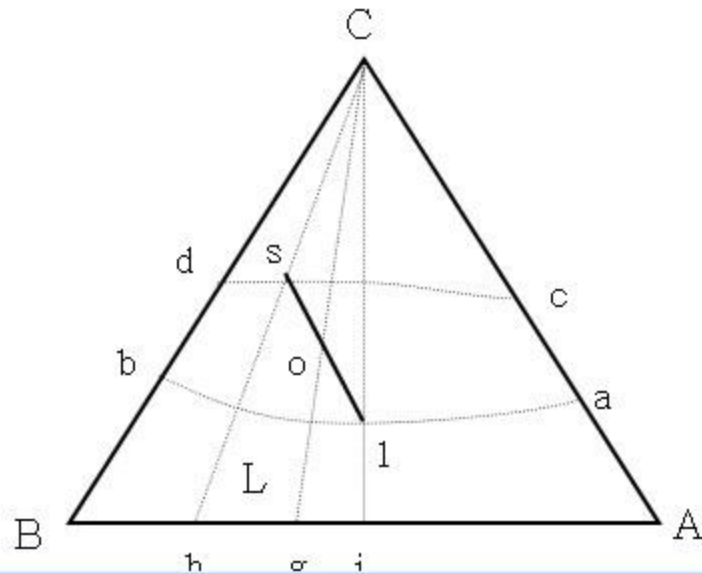
根据相律，三元合金处于两相平衡是具有两个自由度，即

$$f = C - P + 1 = 3 - 2 + 1 = 2,$$

如果温度恒定，则 $f = C - P = 3 - 2 = 1$ ，故当温度恒定时，还存在一个自由度，即当一个平衡相的成分确定后，另一相的成分必然存在一定的对应关系。因此，在一定温度下，欲确定两个平衡相的成分，必须先用实验方法确定其中一相的成分，然后应用直线法则来确定另一相的成分。连接两平衡相对应成分的这条水平线称为连接线或共扼线。

连接线是共扼线，是一对处于平衡状态的液相和固相成分的连线，它是用实验方法测定的，必要时也可近似地画出。具有以下**基本性质**：

- 1) 在两相区内各条直线不能相交，否则不符合相律；
- 2) 连结线不通过顶点，连结线的液相端向低熔点组元方向偏一角度。



3、变温截面（垂直截面）

在垂直截面面中，二相区中液、固相线不是合金结晶过程中两相的成分变化的轨迹。因为三元合金在结晶过程中，液、固两相成分点的连接线随温度的变化不在一个平面内，连结线的投影是蝴蝶形轨迹。故**一般不能在垂直截面运用连结线和确定两相的平衡成分和相对量。**

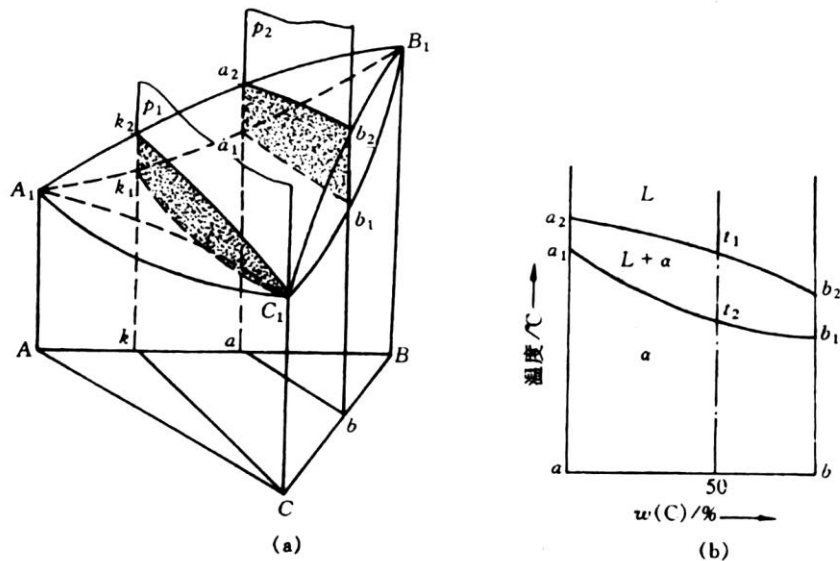


图 8.8 三元匀晶相图上的垂直截面

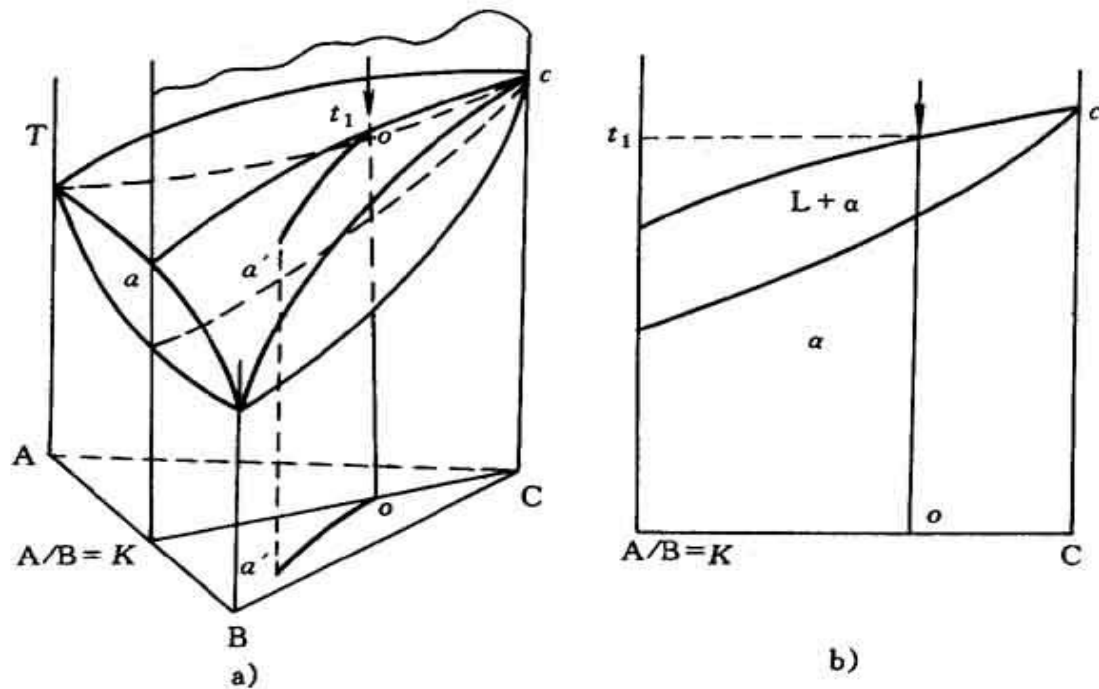


图 5-85 三元相图的变温截面

(图 a 中 $A/B=K$ 直线)

a) 三元相图 b) 变温截面图

通过一个成分顶点

4、三元相图的投影图

为了使复杂二元相图的投影图更加简单、明了，也可以根据需要只把一部分相界面的等温线投影下来。

经常用到的是液相面投影图或固相面投影图。右图为三元匀晶相图的等温线投影图，其中实线为液相面投影，而虚线为固相面投影。

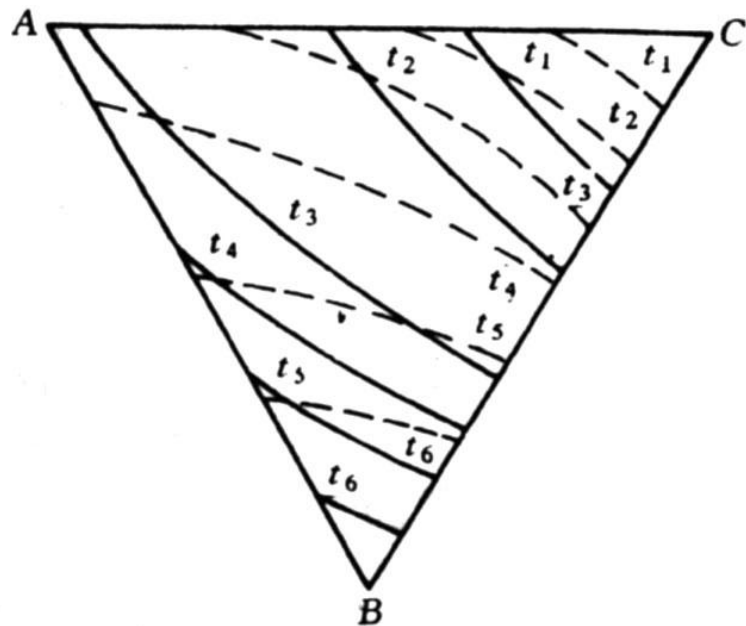


图 8.9 三元合金相图投影图示例

考点三 固态不溶解的三元共晶相图

（一）相图的空间模型

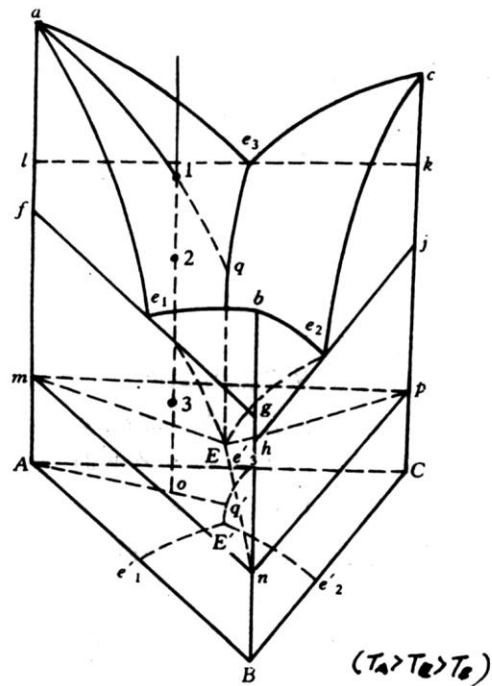


图 8.12 组元在固态完全不互溶的三元共晶相图

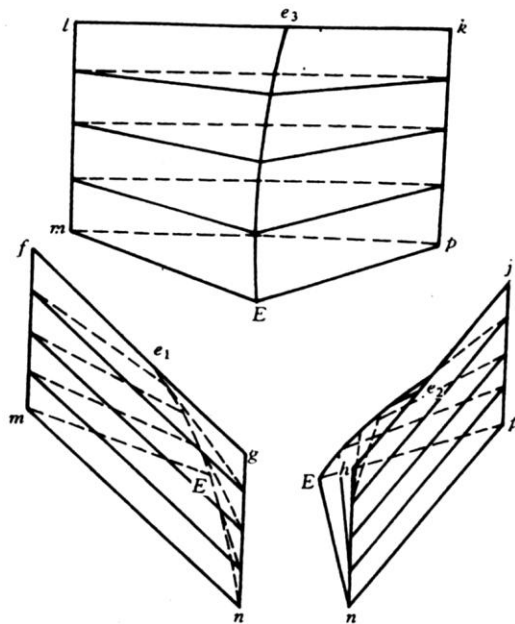


图 8.13 三相平衡区和两相共晶面

2. 垂直截面图

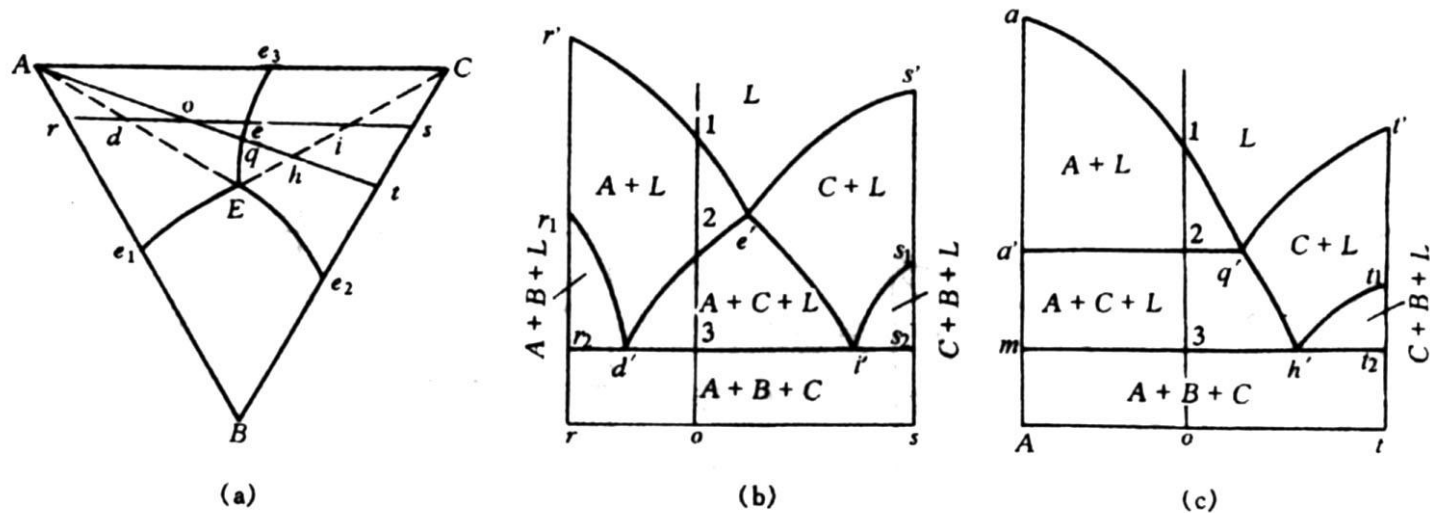


图 8.14 垂直截面图

(a) 浓度三角形 (b) rs 截面 (c) At 截面

3、不同温度的水平截面

- 1) 两相区和单相区之间的分界线是曲线
- 2) 两相区和三相区之间的分界线是直线，实际上是两个相区分界的联结线
- 3) 三相区是三角形

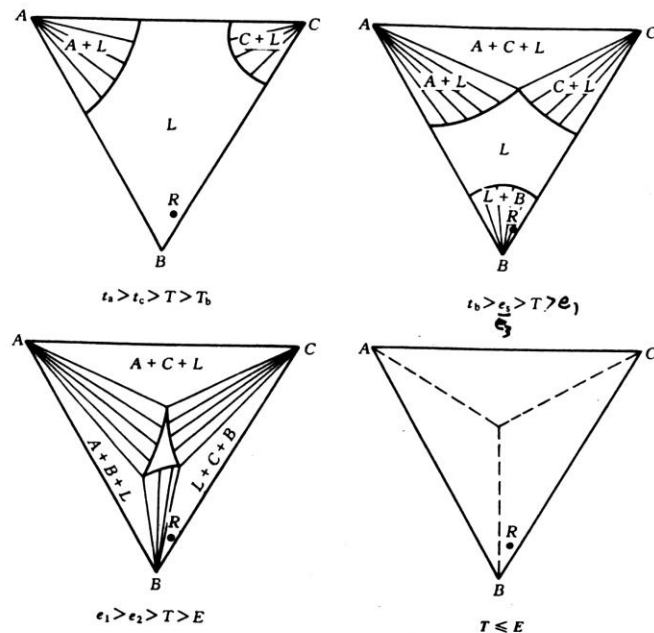


图 8.15 水平截面图

上海交通大学

827材料科学基础

第八章 三元相图（第二讲）

主讲老师：鲁家瑞

4、投影图

粗线 e_1E ， e_2E 和 e_3E 是3条共晶转变线的投影，它们的交点是三元共晶点的投影。

利用这个投影图分析合金的凝固过程，不仅可以确定相变临界温度，还能确定相的成分和相对含量

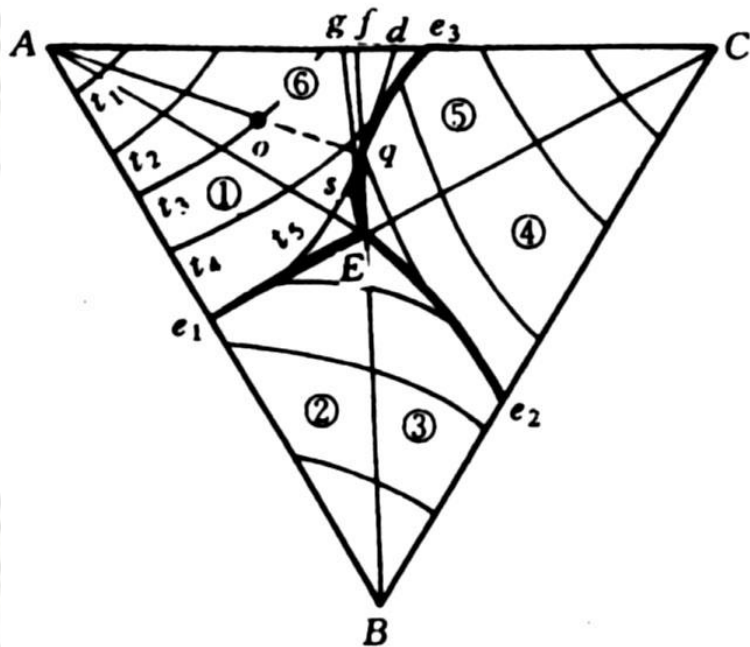


图 8.16 在固态完全不溶的
三元共晶相图投影图

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

$$\omega_A = \frac{oq}{Aq} \times 100\%,$$

$$\omega_L = \frac{Ao}{Aq} \times 100\%。$$

合金o中两相共晶（A+C）和三相共晶（A+B+C）的质量分数应为：

$$\frac{\omega_{(A+C)}}{\omega_o} = \frac{Eq}{Ef} \times \frac{Ao}{Aq} \times 100\% \quad ,$$

$$\frac{\omega_{(A+B+C)}}{\omega_o} = \frac{qf}{Ef} \times \frac{Ao}{Aq} \times 100\% \quad 。$$

5、相区接触法则

三元相图也遵循二元相图同样的相区接触法则，即相邻相区的相数差1(点接触除外)，不论在空间相固、水平截面或垂直截面中都是这样。因此，任何单相区总是和两相区相邻；两相区不是和单相区相邻，就是和三相区相邻；而四相区一定和三相区相邻。

但应用相区接触法则时，对于**立体图**只能根据相区接触的**面**，而不能根据相区接触的线或点来判断；对于**截面图**只能根据相区接触的**线**，而不能根据相区接触的点来判断。另外，根据相区接触法，除截面截到四相平面上的相成分点(零变量点)外，**截面图中每个相界线交点上必定有四条相界线相交**，这也是判断截面是否正确的几何法则之一。

考点四 三元相图小结

1、单相状态

单相状态时，其自由能为3，包括一个温度和两个成分的独立变量，它的截面可以是各种平面图形。

2、两相平衡

两相平衡自由能为2，包括一个温度和一个成分独立变量。无论在水平截面还是垂直截面中，都由一对曲线作为它与两个单相区之间的界限；在水平截面中，两相区与三相区以直线分隔开，这条直线就是该温度下的一条共轭线。

3、三相平衡

自由度为1，温度和成分只有一个是可以独立变化的。三相平衡区是一个不规则的三棱柱，棱边与单相区连接，柱面与两相区接壤。

包含于液相的三相区都起始于二元系的三相平衡线而终止于四相平面。

4、四相平衡

自由度为0，温度与平衡相成分都是固定的。

根据四相转变前后的三相空间，或者根据单变量线的走向，就可以判断四相平衡转变的类型。

四、考点总结

- 1、三元相图基础知识，比如成分表示、截面图与投影图
- 2、匀晶相图的简单分析
- 3、共晶相图的简单分析
- 4、简单的相图法则和小结

上海交通大学

827材料科学基础

命题规律分析及常考知识点精讲

第九、十章（第一讲）

主讲老师：鲁家瑞

第九章 材料的亚稳态

一、本章考情分析

本章节是近几年才考试考查的章节，考查内容也只有聚集在固态相变这一块的知识，对于纳米晶材料与准晶材料以及非晶态材料，考生只是作为了解就可以。

二、本章框架结构

本章节主要介绍了材料可能出现的亚稳态结构，包括纳米晶材料、准晶态、非晶态结构和固态相变。其中关于固态相变，主要就是脱溶分解，其中包括正常地形核长大以及调幅分解，同时包括脱溶分解对性能的影响。

考点一 固态相变的基本知识点

材料的固态相变多属于一级相变，有些固溶体的有序无序转变为二级相变，其中铁磁性合金的磁性转变就是二级相变。

固态相变从热力学上看可以分为扩散型和非扩散型相变。

固态相变多为形核和生长方式进行，其形核和长大过程中不仅长生新的界面能还有产生应变能，因此需要更大的驱动力，形核往往发生在晶体缺陷处如晶界、位错和层错，呈现不均匀形核；此外还有个别是不需要形核的调幅分解。

考点二 脱溶转变

当固溶体因温度等原因呈现过饱和状态时，将自发的发生分解反应，其包含的过饱和溶质原子通过形成新相析出，此过程我们称之为脱溶。

（一）形核-长大方式脱溶

脱溶分为连续脱溶与不连续脱溶。连续脱溶又分为均匀脱溶与不均匀脱溶。

1、连续脱溶

当脱溶相与基体的结构与位向很相近，即错配度甚小，其形核与基体保持共格关系，这样的界面能很低；当错配度相差很大时，界面处的弹性应变能会增大，形成半共格界面，甚至形成非共格界面，此时界面能很大。

脱溶相的形状与界面处的应变能等因素有关。

(1) 对于共格与半共格界面，应变能决定于两相之间的错配度，错配度越大则应变能越大。

当错配度很小的时候，共格脱溶相为球形，求得最小的面积；当错配度增大时，则脱溶相以立方形状分布于基体，使错配度最小的晶面相匹配；当错配度更大时则呈薄片状，使错配度最小的面占到最大。

(2) 对于非共格的脱溶相，由于两者体积不同，也会产生应变能。

片状脱溶相导致的应变能最小，其次是针状，而球状的应变能最大。但是还要考虑表面能，表面能大者倾向于球形，表面能小者倾向于片状。

颗粒长大过程是籍溶质原子的扩散而进行的，扩散的驱动力来自于颗粒周围的浓度差。由公切线法则可以得出，小颗粒溶解而大颗粒会长大。

2、不连续脱溶

发生不连续脱溶时，从过饱和的集体中以胞状形式同时析出两相产物，其中一相是有所改变的基体相，另外一相是脱溶新相；两者一层片状相间分布，通常形核于晶界并向某侧晶粒生长，集体成分在界面处突变且晶体取向也往往有改变。

（二）调幅分解

调幅分解是自发的脱溶过程，它不需要形核，通过溶质原子的上坡扩散，最终形成脱溶相。

关于铝基与镁基和镍基合金以及不锈钢等具有固态多型型转变的材料都可以通过时效强化来满足其要求。

四、考点总结

- 1、连续脱溶形成的脱溶相的形状与界面的关系
- 2、脱溶过程的驱动力与阻力
- 3、调幅分解所带来的时效强化等简单介绍

第十章 材料的功能特性

一、本章考情分析

本章节的内容繁杂，在考试考察中，每年基本上都会考察一个选择题，选择题属于简单型，考察的范围多为能带、电性能与光性能三部分，至于热与磁基本上没有考察过，考生可以自行看书了解就可以。

二、本章框架结构

本章节系统的讲述了材料的电性能，热性能，磁性能和光性能。其中，着重掌握电性能与光性能。

三、本章要点精讲

考点一 能带理论 (重点)

能带理论是目前研究固体中电子运动的一个主要理论基础。对固体而言，主要涉及能带而不是每个原子中的能级。

1. 单个原子中电子处在分离的能级上，根据泡利不相容原理每个能级只含有二个电子；

例如，单原子的2s能级包含一个能级和2个电子；2p能级含有3个能级，共有6个电子。

2. 由N个原子组成的固体,泡利原理仍要求在固体中只有两个电子具有同样的能量。不同分裂的电子能级集合形成能量连续的能带，而且，每个能带中含有N个分裂的能级和2N个电子。

考点二 电性能（重点）

1、基于能带理论的传到

仅当具有能量大于费密能的电子可以被电场所作用, 这些参加导电过程的电子称为**自由电子**。在半导体和绝缘体中发现了另一种电荷电子缺位, 称为空穴。空穴具有小于费密能的能量, 也参加电子的传导。因此, 电导率是自由电子和空穴数目的函数。而且, 导体和非导体（半导体, 绝缘体）的**区别**就在于自由电子和空穴的数目。

在金属中要成为自由的电子, 它必须被激发到高于 E_F 的能态。对于具有任何一种能带结构的金属, 在最高填充态附近存在空态. 因此, 只需极小能量就可激发电子进入低位空态, 由电场提供的能量通常足够激发大量电跃迁入低位空态进行电传导。

对于绝缘体和半导体,不存在临近满价带顶部的空态。因此,要成为自由电子,必须被激发并越过带隙或称能隙,而进入导带低部的空态。这种事件发生的条件是给一个电子提供两态能差,即近似等于带隙能 E_g 。对于许多材料,该带隙是几个电子伏的宽,这意味着非常大的电场被需要来激发一个电子越过带隙。激发能经常不是来自电场,而是热或光,通常是前者。由热激发而进入导带的电子数取决于能隙宽度和温度。在给定的温度下,能隙越宽,价电子能被激发进入导带的几率就越小。

换言之,能隙越宽,在某温度下的电导率越低。因此,半导体和绝缘体的区分就在于能隙的宽度,对于半导体,它的能隙窄,而绝缘体相对宽。显然,增加半导体或绝缘体的温度可使电子激发的热能增加,因此更多的电子被激发到导带,这引起电导率的增强。

2、本征半导体与非本征半导体

本征半导体是其电子行为基于高纯材料中固有的电子结构的材料；非本征半导体是受杂质原子支配的。

3、电子迁移率

4、绝缘体的电导率

考点三 热性能

1、热膨胀原因

势能谷曲线不对称曲率所引起的。

考点四 磁性能

1、磁矩起源

2、畴的概念

3、软磁材料与硬磁材料

考点五 光性能（重点）

具有较小吸收、反射和能透光的材料是透明的。对于半透明材料，光在材料内部被散射而漫散透过，以致通过这种材料的样品不能清楚地看到其他物体。任何光不能透过的材料称为不透明物。

金属对可见光是完全不透明的，即所有光辐射完全被吸收或反射，另一方面，所有电绝缘材料均能被制成透明，而且，某些半导体是透明的，另一些是不透明的。

由于金属是不透明和高反射，可见的颜色是由反射的波长分别所决定的。

对于具有带隙能量大于 3.1eV 的非金属材料，可见光不会被吸收，如果这些材料是高纯度的，则将呈现无色透明。

对于带隙能小于 1.8eV 的半导体材料所有可见光均可通过价带到导带的电子跃迁而被吸收，因此，这些材料是不透明的。只有部分可见光谱被带隙能量在 1.8 和 3.1eV 之间的材料所吸收，这些材料呈现颜色。

透明材料呈现颜色是因为光的特殊波长具有选择性的吸收。它的可辨颜色是由于透射波长的结合。

四、考点总结

- 1、能带的基本性质
- 2、基于能带理论的电子传导
- 3、光的基本性能的知识点