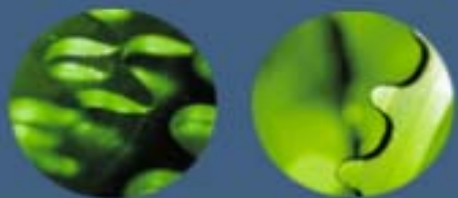


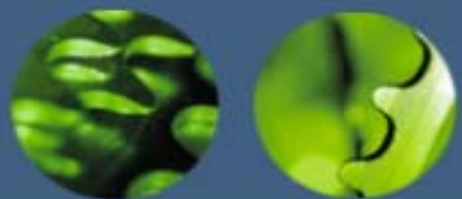
《材料科学基础》

《Foundations of Materials Science》



绪论

- 一、《材料科学基础》的基本概念
- 二、《材料科学基础》的地位
- 三、学习《材料科学基础》的意义
- 四、《材料科学基础》的内容
- 五、如何学好《材料科学基础》

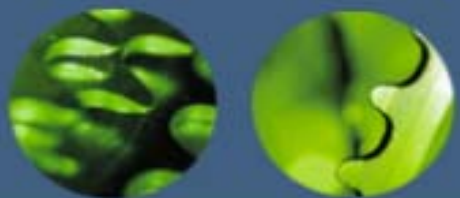


《材料科学基础》的基本概念

材料是指人类社会能接受地，经济地的制造有用物品的物质。

材料科学是研究材料的成分、组织结构、制备工艺、加工工艺、材料的性能与材料应用之间的相互关系的科学。材料科学是当代科学技术发展的基础、工业生产的支柱，是当今世界的带头学科之一。纳米材料科学与技术是20世纪80年代发展起来的新兴学科，成为21世纪新技术的主导中心。

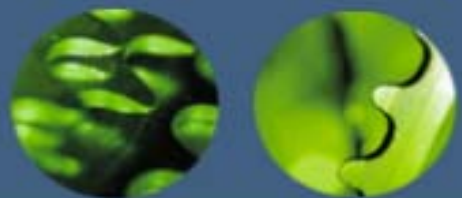
材料科学基础是进行材料科学研究的基础理论，它将各种材料（包括金属、陶瓷、高分子材料）的微观结构和宏观结构规律建立在共同的理论基础上，用于指导材料的研究、生产、应用和发展。它涵盖了材料科学和材料工程的基础理论。



材料科学基础的地位

人类社会发展的历史阶段常常用当时主要使用的材料来划分。从古代到现在人类使用材料的历史共经历了七个时代，各时代的开始时间：

- 石器时代（公元前10万年）
- 青铜器时代（公元前3000年）
- 铁器时代（公元前1000年）
- 水泥时代（公元0年）
- 钢时代（1800年）
- 硅时代（1950年）
- 新材料时代（1990年）



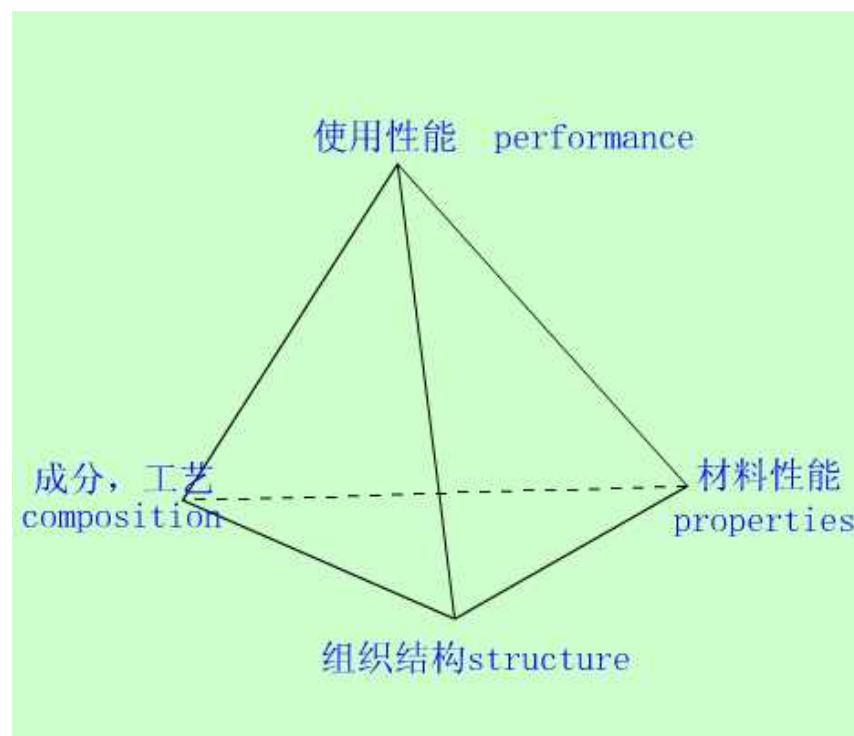
学习材料科学基础的意义

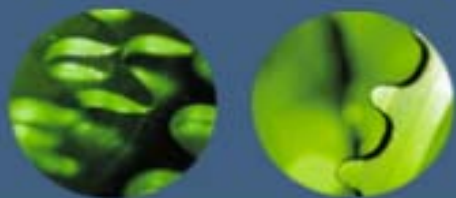
（一）材料科学的内涵

材料科学是一个跨物理、化学等的学科。材料科学的核心问题是材料的组织结构

（Structure）和性能

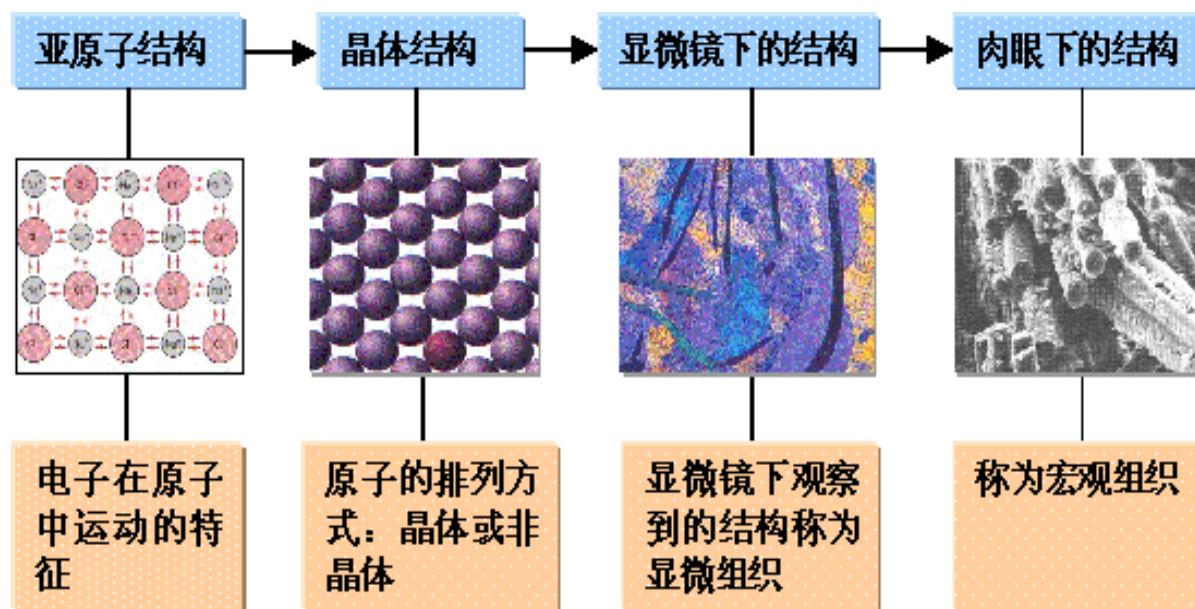
（Property）以及它们之间的关系。右图为材料科学与工程四要素。所以，先要了解材料的结构是什么？

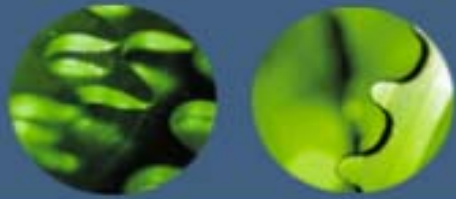




材料结构关系

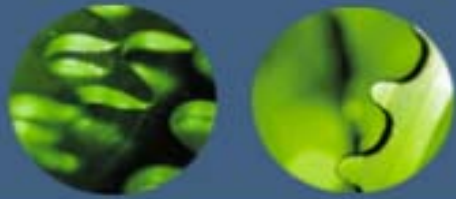
- 材料的结构包括不同晶体结构和非晶体，以及显微镜下的微观结构，哪些主要因素能够影响和改变结构？只有了解了这些才能实现控制结构的目的。
- 材料的性能包括物理性能、化学性能、力学性能。
- 其内部结构包括四个层次：①原子结构；②结合键；③原子的排列方式；④显微组织





（二）材料科学与材料工程的关系

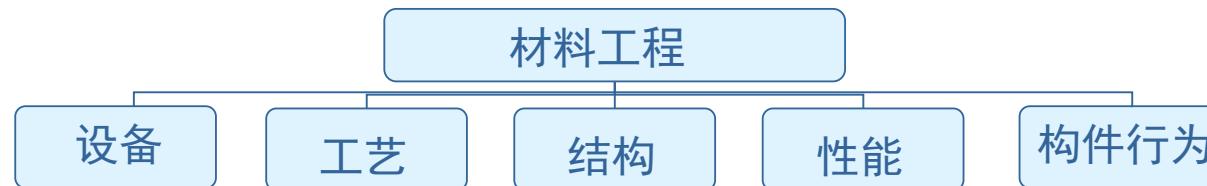
- 材料科学的形成：“材料”早存在，“材料科学”提出于20世纪60年代，1957年苏联卫星上天，美国震动很大，在大学相继建立十余个材料科学研究中心，自此开始，“材料科学”一词广泛应用。
- 一般来讲，科学是研究“为什么”的学问，而工程是解决“怎么做”的学问。材料科学的基础理论，为材料工程指明方向，为更好地选择、使用材料，发挥现有材料的潜力、发展新材料提供理论基础。
- 材料科学和材料工程之间的区别主要在于着眼点的不同或者说各自强调的中心不同，它们之间并没有一条明确的界线，因此，后来人们常常将二者放在一起，采用一个复合名词—材料科学与工程（MSE, Material Science and Engineering）

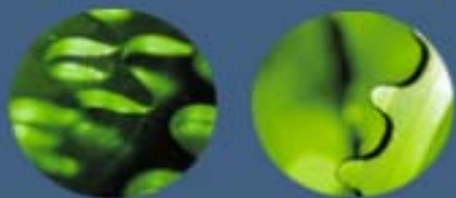


※**材料科学**：是一门科学，它从事与材料本质的发现、分析和了解方面的研究，其目的在于提供材料结构的统一描绘或模型，以及解释这种结构与性能之间的关系。它包括下面的三个环节，核心是结构和性能。



※**材料工程**：是工程的一个领域，其目的在于经济地，而又为社会所能接受地控制材料的结构、性能和形状。它包括下面的五个环节。



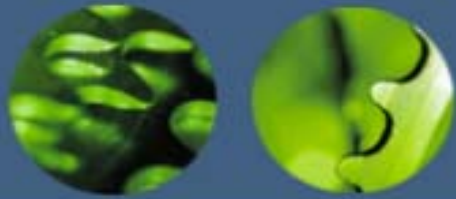


（三） 材料的分类

通常根据材料的结构和用途来分类。**结构材料**是以强度，刚度，韧性，耐劳性，硬度，疲劳强度等力学性能为特征的材料。

功能材料是以声，光，电，磁，热等物理性能为特征的材料。

本课程是按金属、陶瓷、高分子和它们的复合材料来组织教材的内容的。



结构材料实际上是一种按结合键种类来分类的方法。由此可将材料分为金属、陶瓷、高分子和由金属、陶瓷和高分子分别组合成的各种复合材料材料。



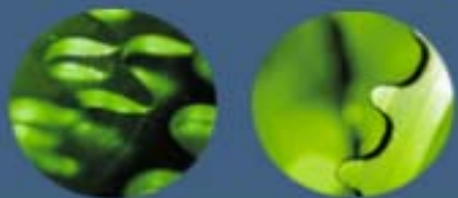
金属材料：黑色金属材料（钢铁）、有色黑色金属材料（除钢铁以外的）

陶瓷材料：氧化物陶瓷、非氧化物陶瓷

高分子材料：塑料、橡胶合成纤维

复合材料：金属基复合材料、陶瓷基复合材料、树脂基复合材料

功能材料：电子材料、光电子材料、超导材料



（四）材料的应用

- 让我们回顾几项有影响的事例，以便加深理解材料的发展在人类社会发展中起了举足轻重的作用。
- 计算机与材料
 - 1、计算机经历：电子管→晶体管→集成电路时代
 - 2、个人电脑移动存储器的比较

材料科学的发展是计算机飞速发展的基础

种类	使用的材料	存储容量	特点
软盘	氧化铁	1.44 Mb	容量小，文本文件存储
CD—RW	以ZnS等为主的陶瓷材料	650 Mb	CD光盘，价低，用量大
MO(磁光盘)	TbFeCo合金磁光材料	650 Mb, 1.3G	需专用驱动器，价格高，局限在广告图形用户
DVD—RW	ZnS等为主的陶瓷材料	单面单层为4.7 Gb	CD—RW和CD光盘，用量大

电子管

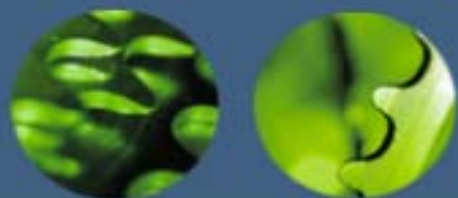
所用材料：钨、钼
做电极。



三极电子管

左图是一个三极电子管。图的大小与实物相似。
由大量电子管组成的第一台计算机重达30吨，用电相当
于一个小的城市。右图就是由电子管组成的一个
16K内存器。图中的女士要用显微镜才看得到现在的
集成电路16 K内存器（图片采自美国*National
Geographic* Vol.162, No. 4, 1982）。





晶体管

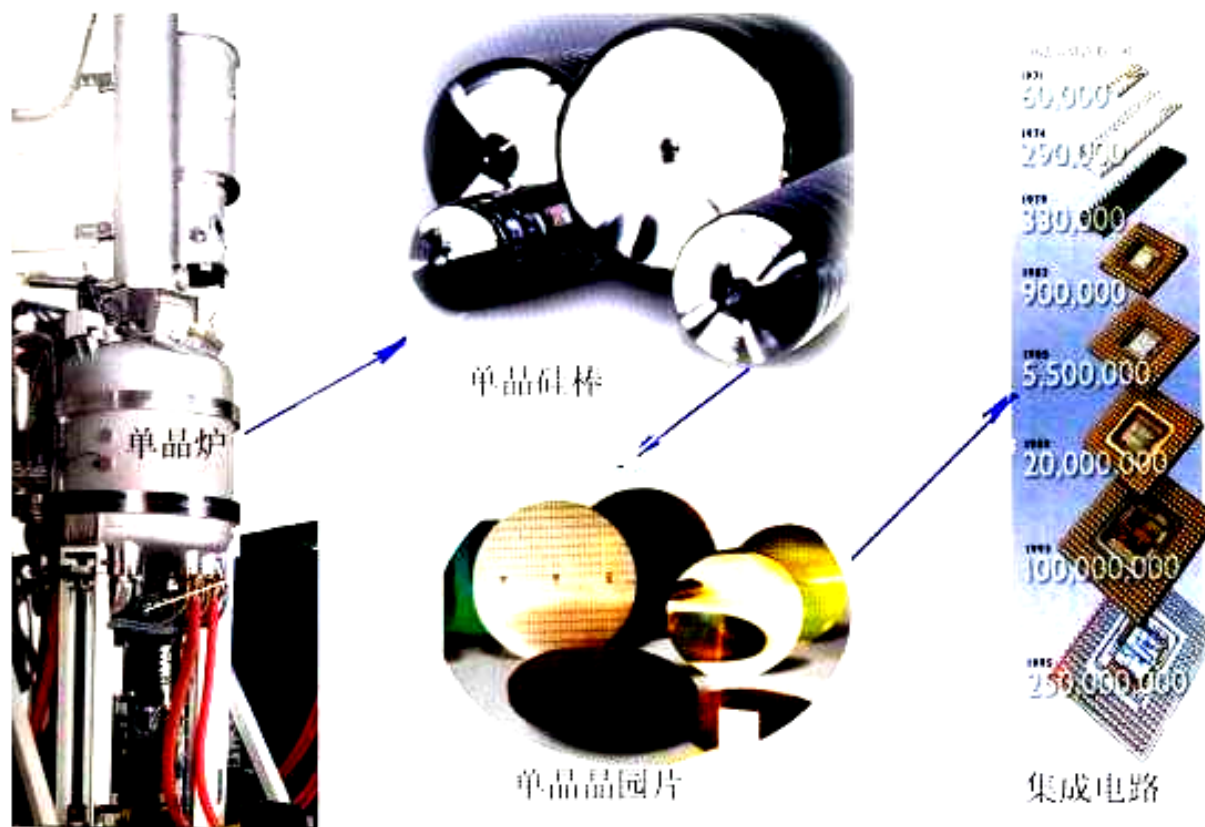
所用材料：锗、硅半导体。



早期的三极晶体管（Transistor）。图约为实物大小的一倍。一个晶体管就相当于一个电子管。所以，计算机的体积和用电可以减少不少。但未产生根本的改变。

集成电路

所用材料：单晶硅片，高纯钛、 SiO_2 和铬等薄膜



以纯硅石为原料提炼出的多晶硅在单晶炉内拉成单晶棒，在单晶棒上切出的一片

晶圆片

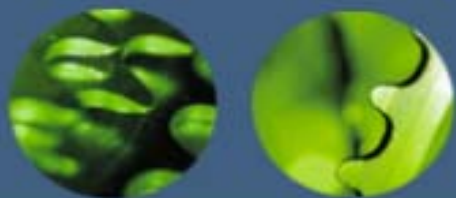
(Wafer) 上就可以做出数百个计算机用的

芯片

(Chip)。一个芯片上的晶体管由初期的数百个到早期大规模集成电路上的

100,000个，目前主频为1GHz的个人电脑芯片上晶体管的数目已超过30,000,000个。

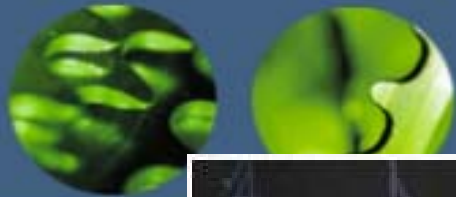
由原料到集成电路：硅石—多晶硅—单晶硅棒—单晶晶园—集成电路



• 飞机和材料

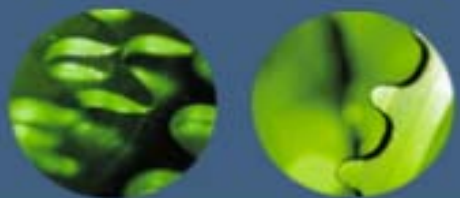
从莱特兄弟实现飞行的梦想以来，航空和航天器发生了巨变。为了飞得快和远，就要采用强度高和比重小的材料，重视材料的比强度，即强度/比重之比。因此，航空和航天器中铝、镁合金用量大。随着航空技术的进一步发展，轻质和高比强度的钛合金、碳纤维高分子复合材料、硼纤维金属复合材料等得到愈来愈多的采用。

实例	压气机叶片	压气机机匣	飞机尾翼	硼纤维铝合金板和管
材料	铝合金	钛合金	碳纤维复合材料	硼纤维增强铝合金
强度范围 MPa	150—450	350—1100	1000—1200 (顺纤维方向)	1500 (顺纤维方向)
比强度 MPa	55—160	80—245	625—750	570



待升空的美国航天飞机



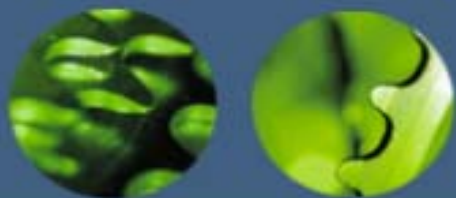


材料和生活用品

- 钛结构自行车：

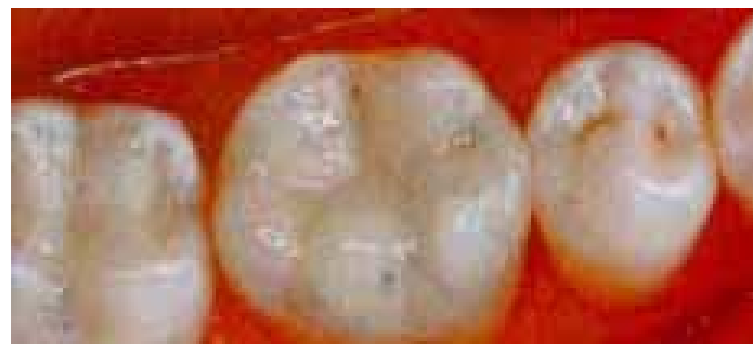
“自行车发烧友”选择钛合金制自行车。钛合金的应用场合很特殊。通常用于需要抗腐蚀，耐疲劳，高弹性的场合。

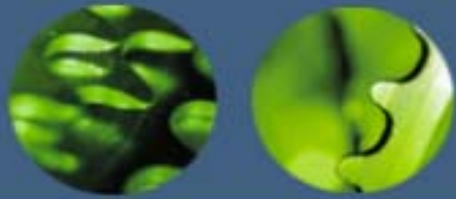




※ 生命科学材料

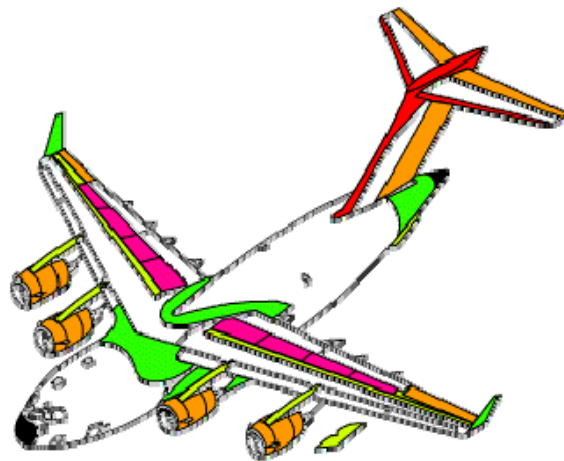
原来使用专用的汞合金，为防止金属合金的分解已经开发出一种可以满足口腔中特殊的物理及化学环境的新型陶瓷。具体来讲，它需要满足下列要求：耐口腔中的酸；低热导率（这对你吃冷饮有好处）；得住住数年的咀嚼力；耐骤冷骤热；当然还要口感舒适。





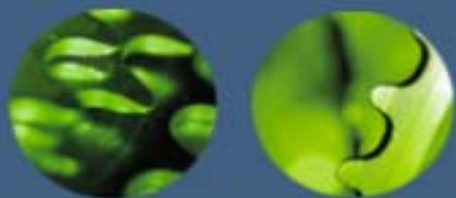
※ 复合科学材料

碳、硼纤维及环氧化合物复合材料非常轻，可以在某特定方向上增加强度（用于特殊目的）。



- Carbon/epoxy
- Kevlar/DuPont Nomex
- Carbon/aramid/epoxy
- Kevlar/foam core
- Glass-fiber reinforced plastic
- Carbon/DuPont Nomex

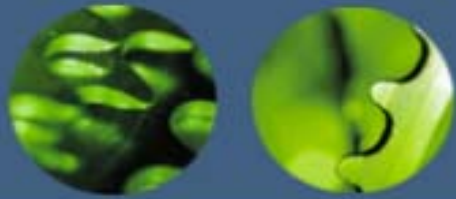




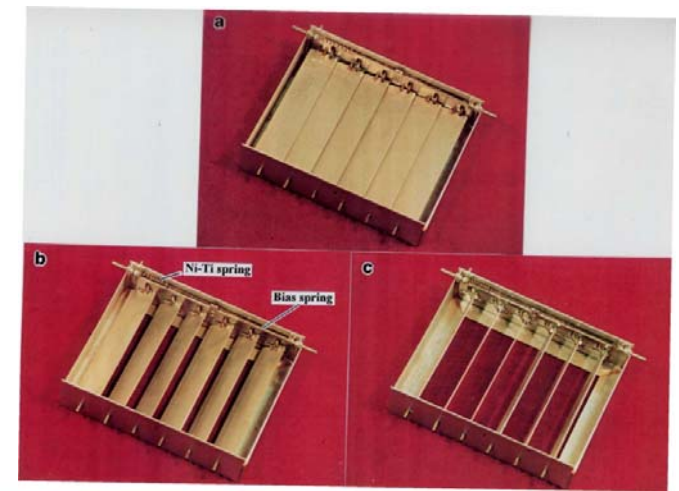
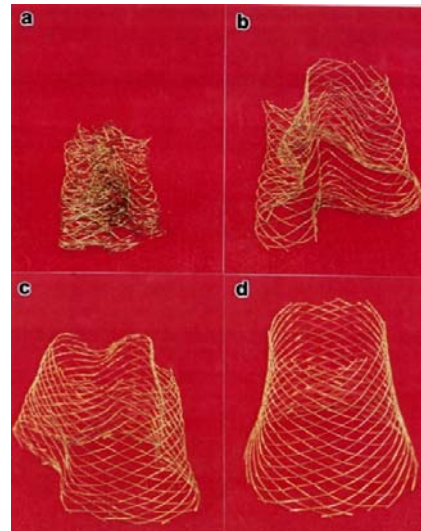
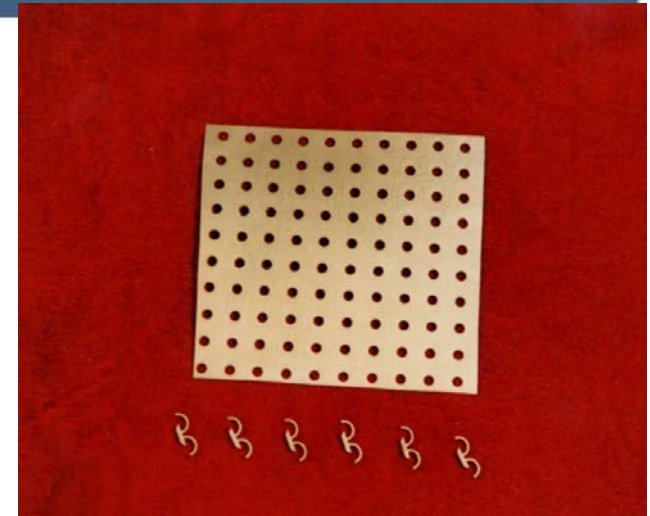
※ 航空材料

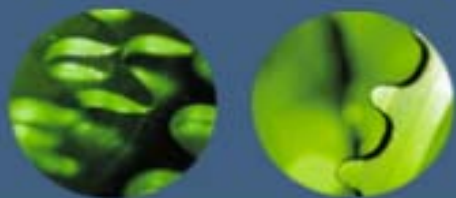
材料的主要性能取决于母体，加入合金元素成分将改善金属的物理及机械性能—强度、耐力、使用寿命。在飞机发动机中一种掺镍化合物制成称作718合金被广泛的用于制造波音777客机上的发动机的压缩机、叶片及紧固件。





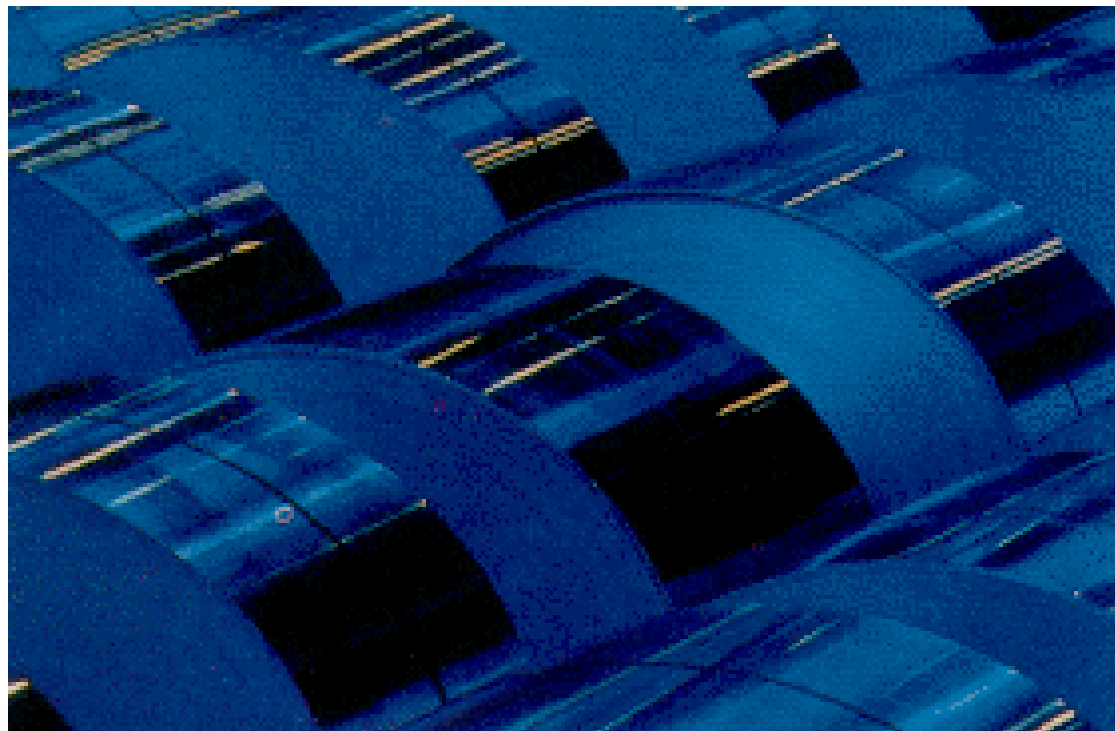
- 形状记忆合金

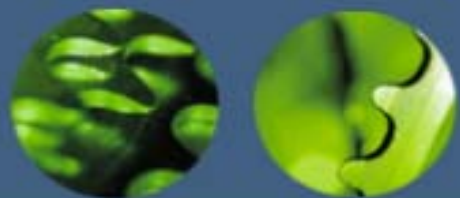




※ 超级钢

近来，钢铁工业已经开发出一种汽车用钢，比原先的轻24%，而强度高34%，称为**超级钢**。其优点是：高撞击能量吸收率；高强度-质量比；实用新型制造工艺；可以有多种不同性能（寿命、防锈等）。





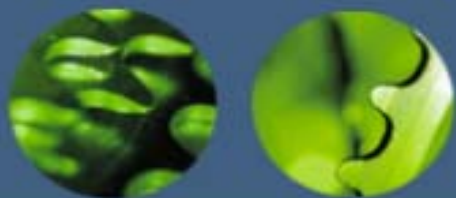
本课程的主要内容

本课程的主要内容:

1. 材料的微观结构，包括原子的排列方式，理想的完整结构、不完整结构（晶体缺陷）、固体中原子和分子的运动（扩散）、材料的变形和回复再结晶。
2. 材料组织结构的变化规律，包括单元系的相变、二元合金系的相变规律、三元合金系的相变规律。
3. 实际材料的状态，包括晶体、非晶体、亚稳态。

实验内容:

1. 金相显微镜的构造与使用
2. 金相试样的制备
3. 铁碳合金平衡组织的观察
4. 材料的硬度试验



本课程的特点及学习方法

- 本课程特点:

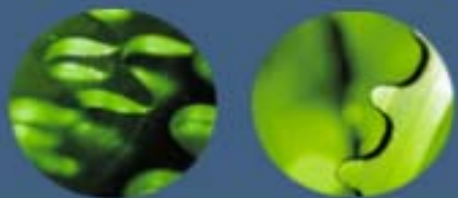
- 概念术语多

- 死记硬背多

- 相关学科多（物理学、化学、热力学、矿物学、金属学、陶瓷学以及高分子学等）

- 学习方法:

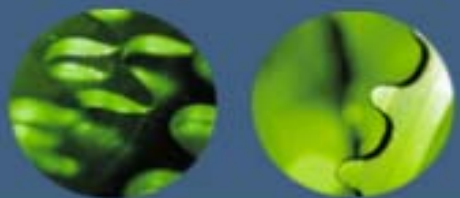
- 作为一门应用学科，基础理论和基本概念要掌握，注意重点，做好笔记；掌握例题的解题方法，还要理论联系实际；要学以致用，善于归纳总结，实验加以验证；独立完成作业。



课程安排

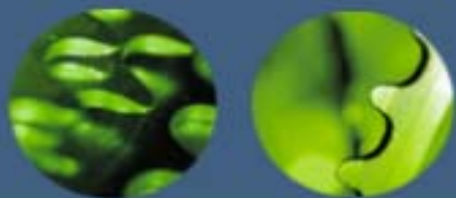
性质：必修课，专业基础课

- 学时：72学时
- 考核成绩：平时成绩30% + 闭卷考试成绩70%

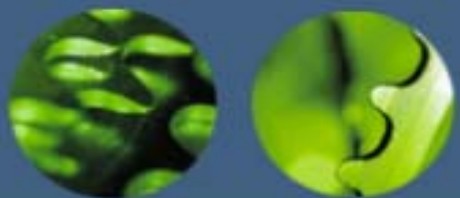


新材料阶段的特征

- 是一个由多种材料决定社会和经济发展的时代；
- 新材料以人造为特征，非自然界中现成有的；
- 新材料是根据我们对材料的物理和化学性能的了解，为了特定的需要设计和加工而成的；
- 这些新材料使新技术得以产生和应用，而新技术又促进了新工业的出现和发展，从而使国家财富和就业增加。



- 1990年美国总统的科学顾问Allany Bromley明确指出“材料科学在美国是最重要的学科”。
- 1991年日本为未来工业规划技术列举的11项主要项目中有7项是基于先进材料之上。
- 1986年《科学的美国人》杂志指出“先进材料对未来的宇航、电子设备、汽车以及其他工业的发展是必要的，材料科学的进步决定了经济关键部门增长速率的极限范围。”
- 可见，材料科学历来是技术进步的支柱



第一章 原子结构与结合键

1: 第一节 原子结构

2: 第二节 结合键



第一节 原子结构

1: 微观粒子运动的描述方法

一切材料都是由分子、原子组成的。这些分子、原子以及组成原子的电子和原子核是非常微小的微观物体。它的运动规律不同于宏观物体，只有用量子力学才能正确描述微观物体的行为。



- 1924年，法国物理学家德布罗意（de Broglie, L.V.）提出了实物微粒也有波动性的假设。与其相适应的波长方程为：

$$\lambda = h/p = h/mv$$

宏观物体的运动可以用坐标和动量精确描述，但微观粒子具有波粒二象性，不能同时准确决定坐标和动量。这就是量子力学中的测不准原理。

$$\Delta x \Delta p_x \geq h$$



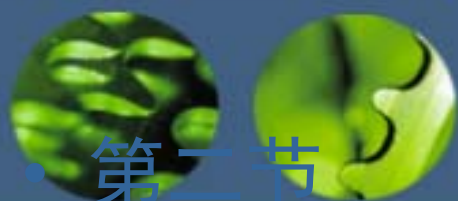
2: 多电子原子结构

原子处于基态时，核外电子排布规律必须遵循以下3条规则：

(1)：包利 (Pauli,W.) 不相容原理 一个原子轨道最多只能容纳两个电子，且这两个电子的自旋方向必须相反。

(2)：能量最低原理 在不违背包利不相容原理 的条件下，电子优先占据能量较低的原子轨道。

(3)：洪特 (Hund,F.) 规则 在能量高低相等的轨道上，电子尽可能占据不同的轨道，且电子自旋平行。



• 第二节 结合键

原子间的结合力称为结合键，它主要表现为原子间吸引力与排斥力的合力结果。根据不同的原子结合结合方式，结合键可分为以下几类：

- 化学键 (Chemical bonding) {
 - 金属键 (Metallic bonding)
 - 离子键 (Ionic bonding) 主价键 primary interatomic bonds
 - 共价键 (covalent bonding)
- 物理键 (physical bonding), 次价键 (Secondary bonding), 亦称 Van der Waals bonding
- 氢键 (Hydrogen-bonding) 介于化学键和范德华力之间



• 1: 离子键

大多数盐类、碱类和金属氧化物主要以离子键的方式结合。离子键键合的基本特点是以离子而不是以原子为结合单元。

一般离子晶体中正负离子静电引力较强，结合牢固。因此。其熔点和硬度均较高。另外，在离子晶体中很难产生自由运动的电子，因此，它们都是良好的电绝缘体。但当处在高温熔融状态时，正负离子在外电场作用下可以自由运动，即呈现离子导电性



• 2: 共价键

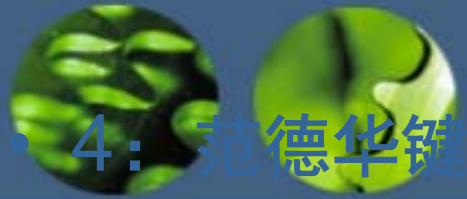
共价键的实质就是两个或多个电负性相差不大的原子间通过共用电子对而形成的化学键。共价键键合的基本特点是核外电子云达到最大的重叠，形成“共用电子对”，有确定的方位，且配位数较小。共价键的结合极为牢固，故共价晶体具有结构稳定、熔点高、质硬脆等特点。共价形成的材料一般是绝缘体，其导电性能差。

{ 极性键(Polar bonding): 共用电子对偏于某成键原子
非极性键 (Nonpolar bonding): 位于两成键原子中间



• 3: 金属键

金属中的自由电子和金属正离子相互作用所构成键合称为金属键。金属键的基本特点是电子的共有化。既无饱和性又无方向性，因而每个原子有可能同更多的原子相结合，并趋于形成低能量的密堆结构。当金属受力变形而改变原子之间的相互位置时，不至于使金属键破坏，这就使金属具有良好延展性，并且，由于自由电子的存在，金属一般都具有良好的导电和导热性能。



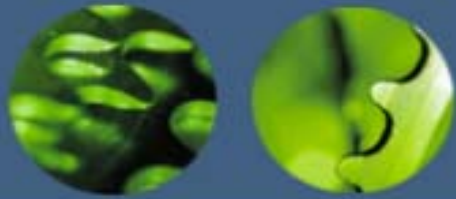
• 4: 范德华键

属物理键，系一种次价键，没有方向性和饱和性。比化学键的键能少1~2个数量级。主要由静电力、诱导力和色散力组成。

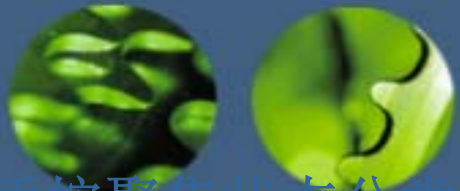
5: 氢键

它是由氢原子同时与两个电负性很大而原子半径较小的原子（O，F，N等）相结合而产生的具有比一般次价键大的键力，具有饱和性和方向性。氢键在高分子材料中特别重要。

结合键类型	实例	结合能 eV/mol	主要特征
离子键	LiCl NaCl KCl RbCl	8.63 7.94 7.20 6.90	无方向性，高配位数，低温不导电，高温离子导电
共价键	金刚石 Si Ge Sn	1.37 1.68 3.87 3.11	方向性，低配位数，纯金属低温导电率很小
金属键	Li Na K Rb	1.63 1.11 0.931 0.852	无方向性，高配位数，密度高，导电性高，塑性好
分子键(范德华键)	Ne Ar	0.020 0.078	低熔点、沸点压缩系数大，保留分子性质
氢键	H ₂ O HF	0.52 0.30	结合力高于无氢键分子

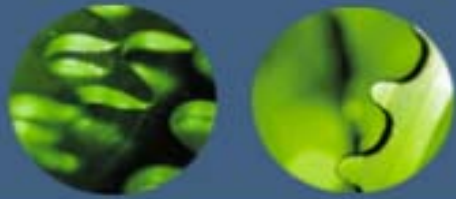


第二章 固体结构



概述

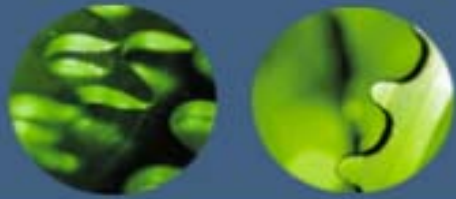
- 物质按聚集状态分类：气态、液态和固态
- 按原子或分子排列规律性分：晶体（crystal）和非晶体（noncrystal）
- 晶体与非晶体的区别：
 1. 原子规排：晶体中原子（分子或离子）在三维空间呈周期性重复排列，而非晶体的原子无规则排列的。
 2. 固定熔点：晶体具有固定的熔点，非晶体无固定的熔点，液固转变是在一定温度范围内进行。
 3. 各项异性：晶体具有各向异性（anisotropy），非晶体为各向同性。
- 绝大部分陶瓷、少数高分子材料、金属及合金是晶体；多数高分子材料、玻璃及结构复杂材料是非晶体。



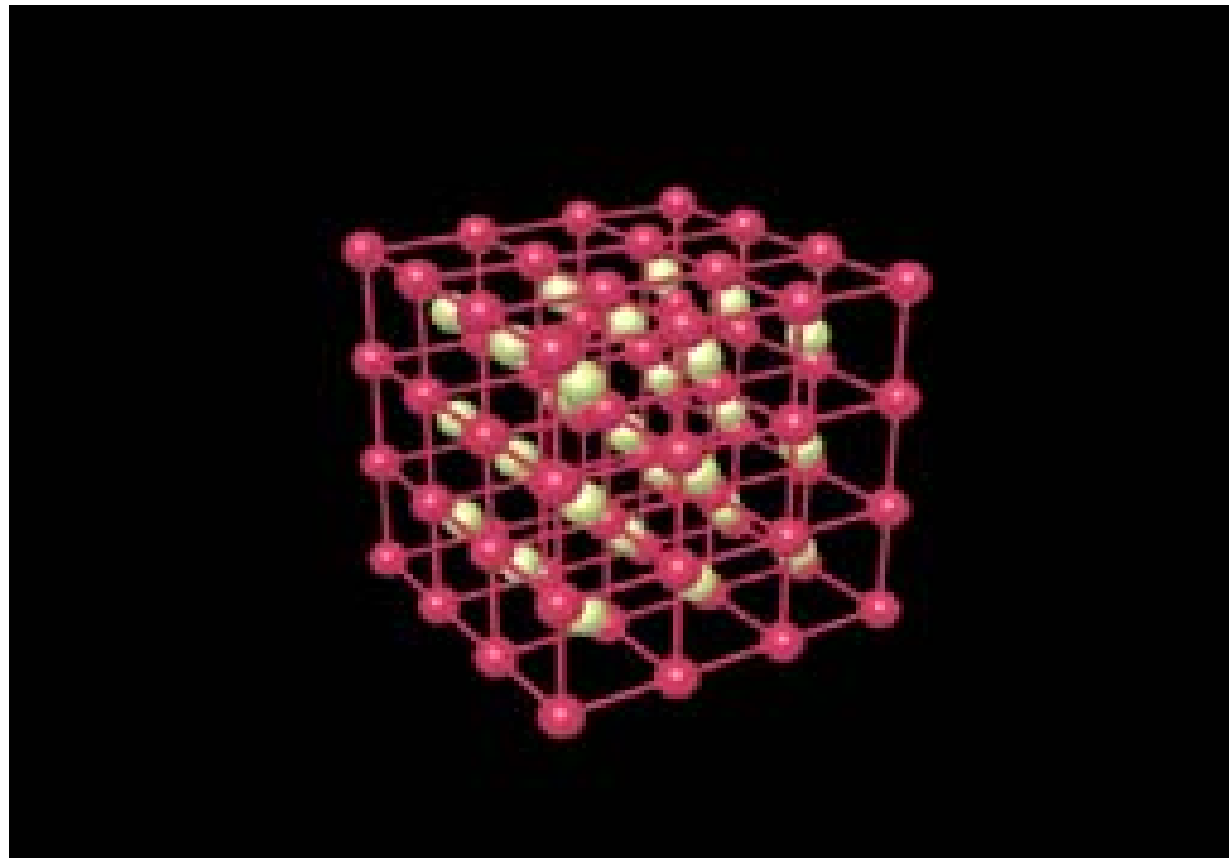
2. 1 晶体学基础

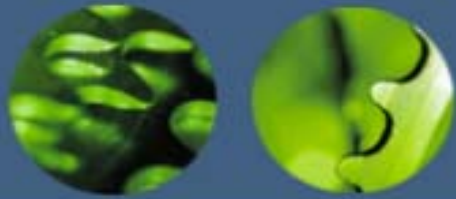
2. 1. 1 空间点阵与晶胞

- 阵点
- 空间格子(space lattice)
- 点阵(lattice) 晶体中描述质点规则排列的空间格架（即阵列）称为空间点阵，简称点阵。
- 晶胞（cell）从晶格中选取一个能完全反映晶格特征的基本单元作为点阵的组成单元，这种最小的几何单元称晶胞

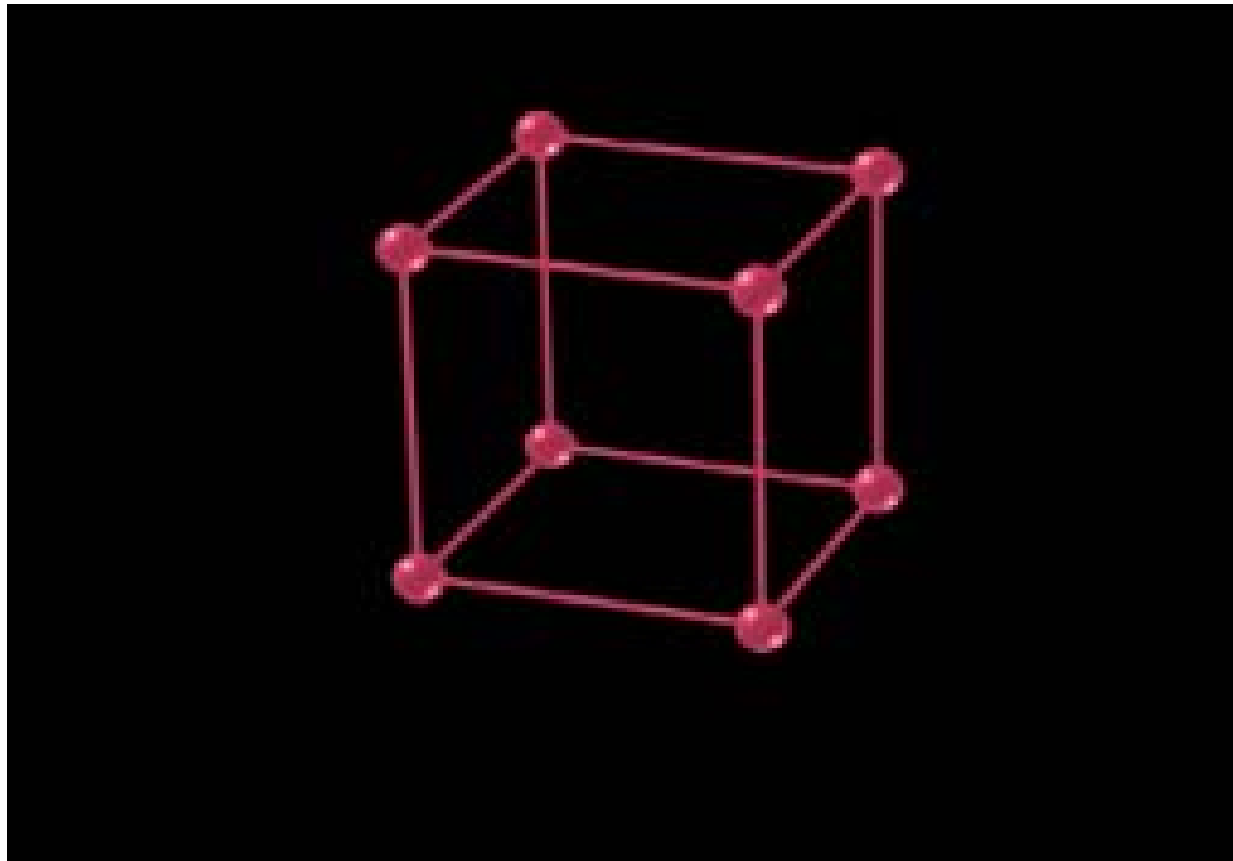


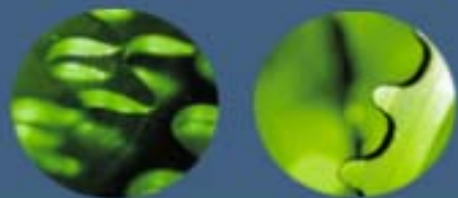
晶格示意图





晶胞示意图





晶胞大小和形状表示方法

晶胞大小和形状表示方法为：

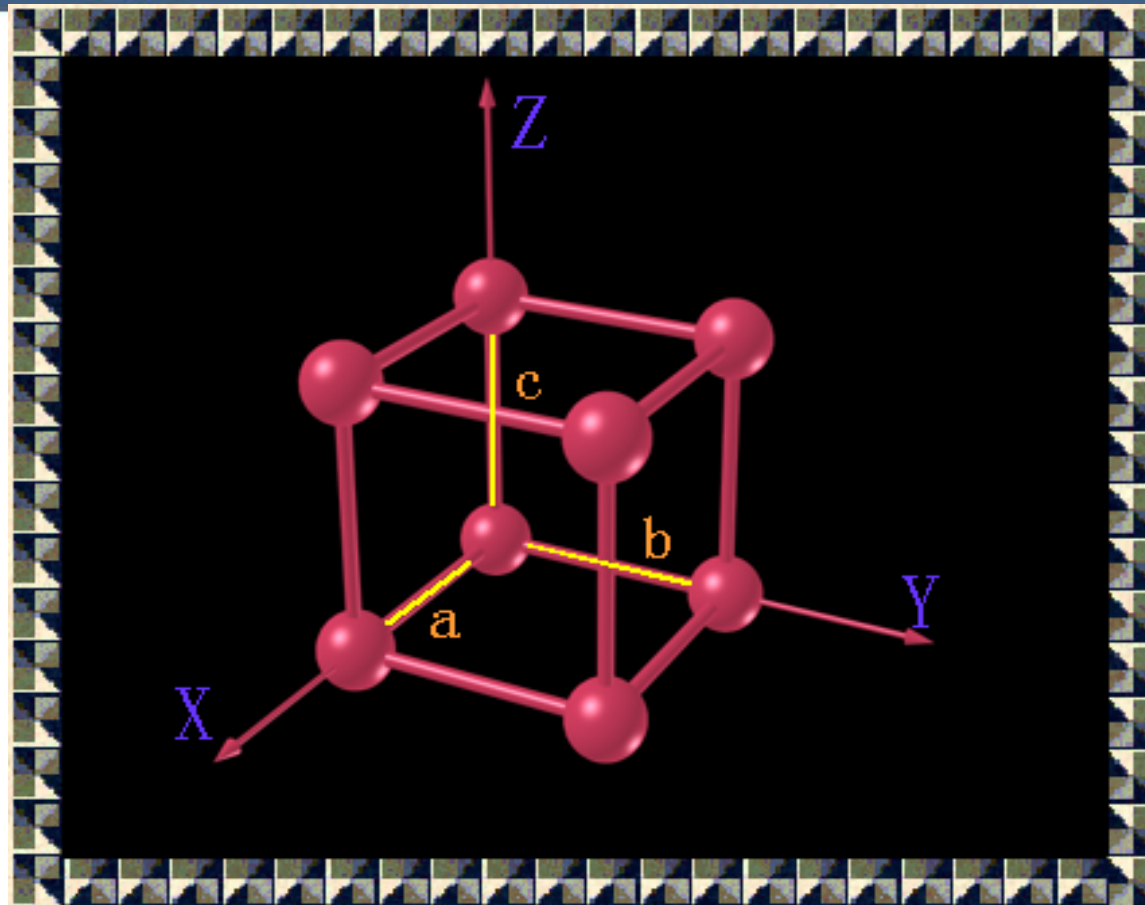
- 晶胞的棱边长度 a 、 b 、 c （称为点阵常数、晶格常数 (lattice constants/parameters)）；
- 棱边的夹角为 α 、 β 、 γ （称为晶轴间夹角）。

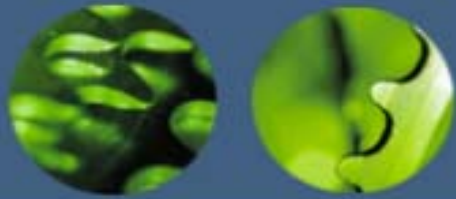
选取晶胞的原则：

- 1、应反映出点阵的高度对称性
- 2、棱和角相等的数目最多
- 3、棱边夹角为直角时，直角数目最多
- 4、晶胞体积最小



晶格常数示意图



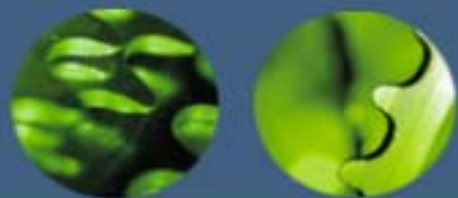


空间点阵类型

- 根据 6 个参数间关系可将全部空间点阵归为七大类，十四种（称为**布拉菲点阵**）。晶系和点阵类型如表中所示（十四种空间格子）

晶体结构和空间点阵的区别：

- **空间点阵**（space lattice）：质点排列的几何学抽象只有 14 种类型
- **晶体结构**（crystal structure）：实际质点的排列是无限的

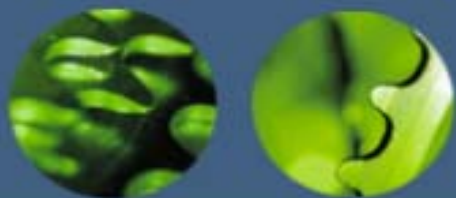


七大晶系和十四种空间格子

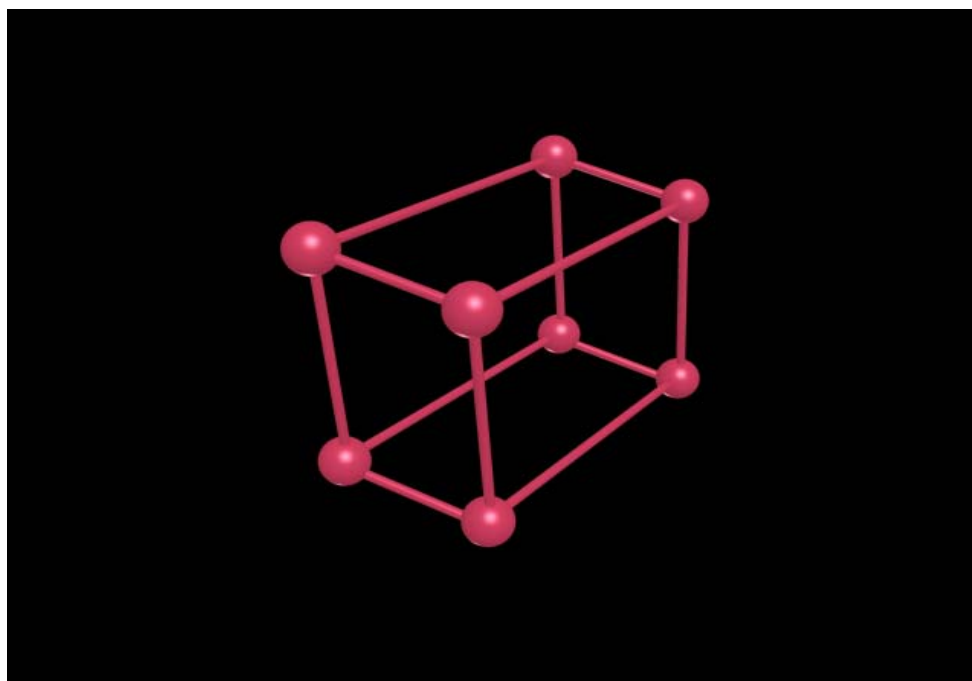
七大晶系:

1. 三斜晶系 (triclinic system) : $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
2. 单斜晶系 (monoclinic system) : $a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
3. 正交(斜方)晶系 (orthogonal system) : $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
4. 四(正)方晶系 (tetragonal system) : $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
5. 立方晶系 (cubic system) : $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
6. 六方晶系 (hexagonal system) : $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$
7. 菱形晶系 (rhombohedral system) : $a = b = c$, $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

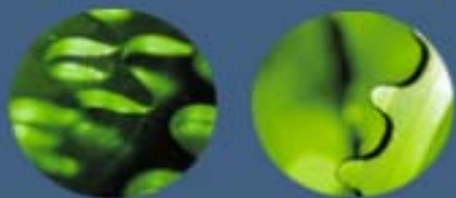
十四种空间格子(参考下面):



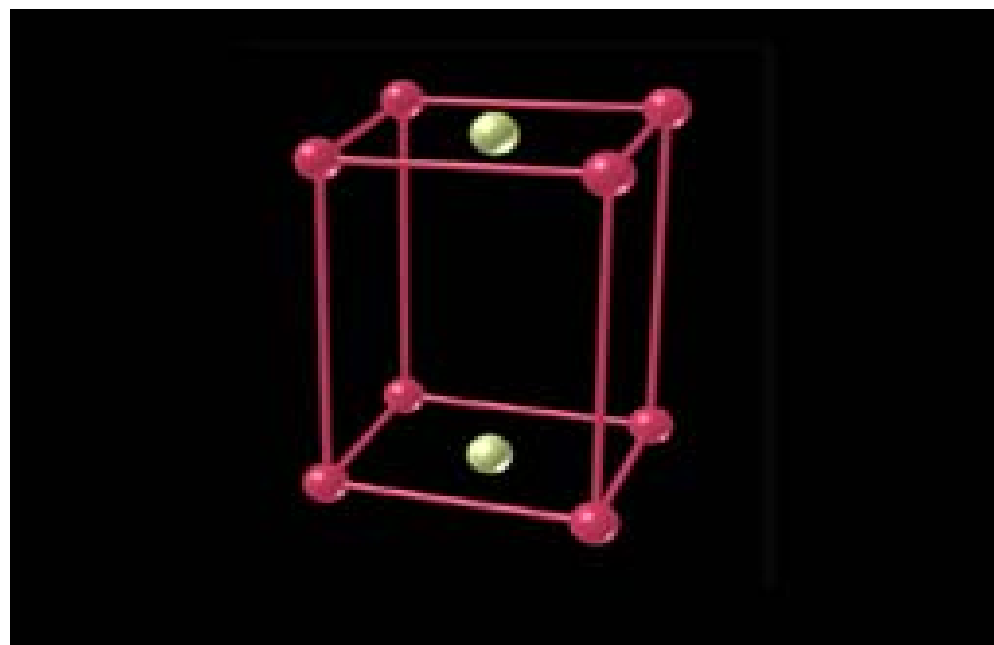
1 简单三斜点阵



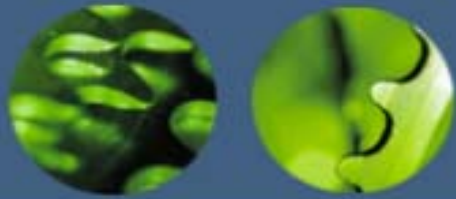
$$a \neq b \neq c \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma$$



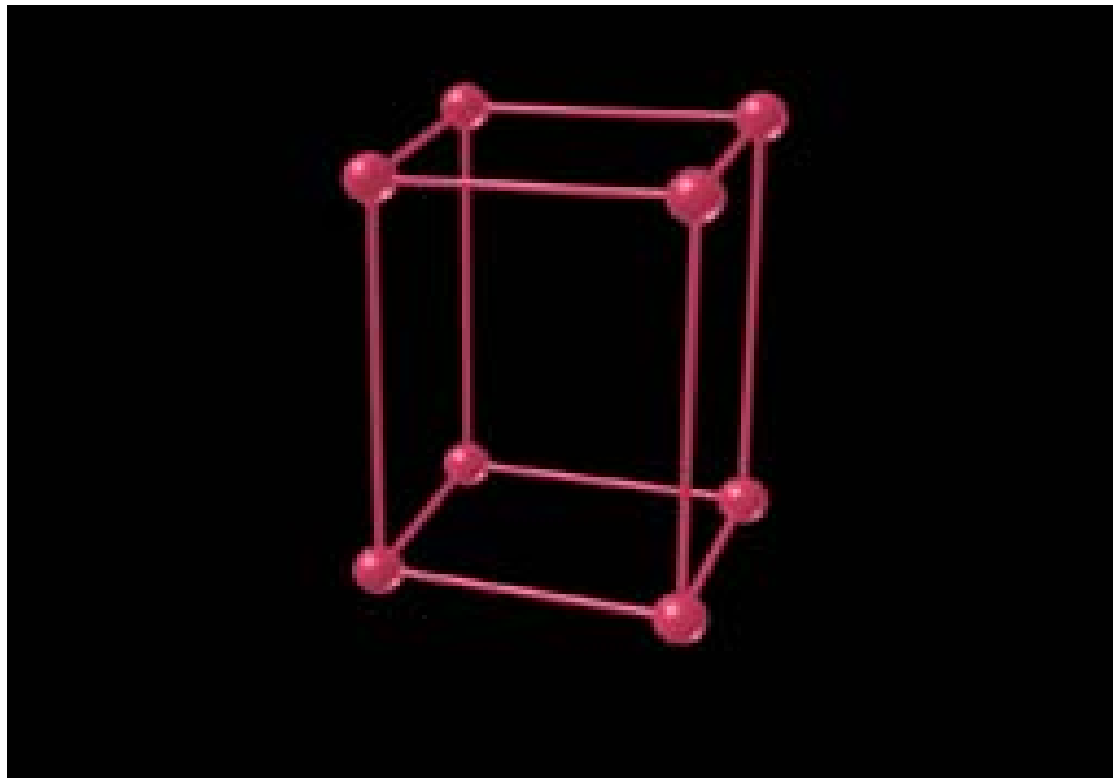
2 底心单斜点阵



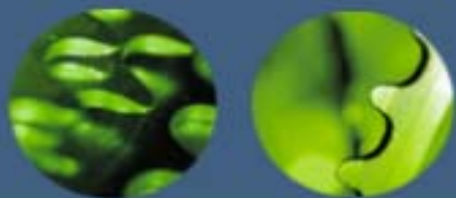
- $a \neq b \neq c \quad \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$



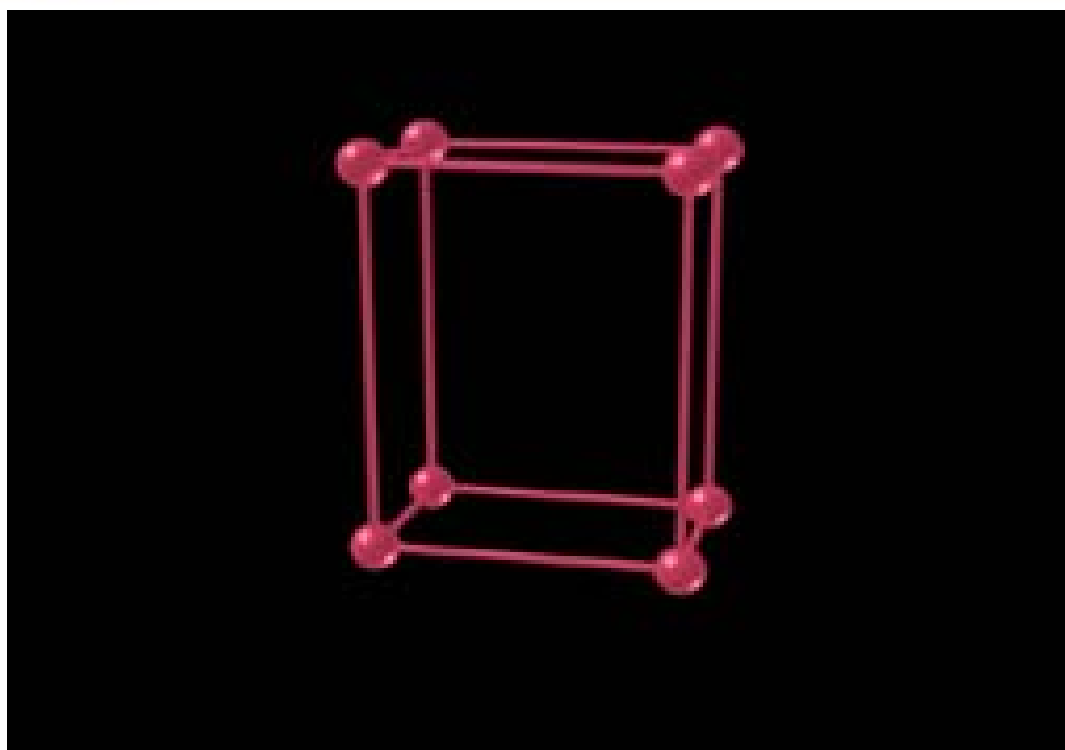
3 简单单斜点阵



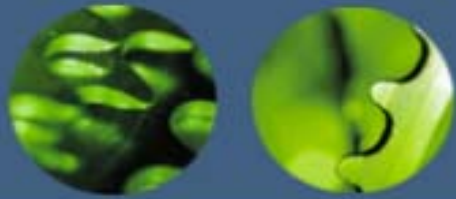
- $a \neq b \neq c \quad \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$



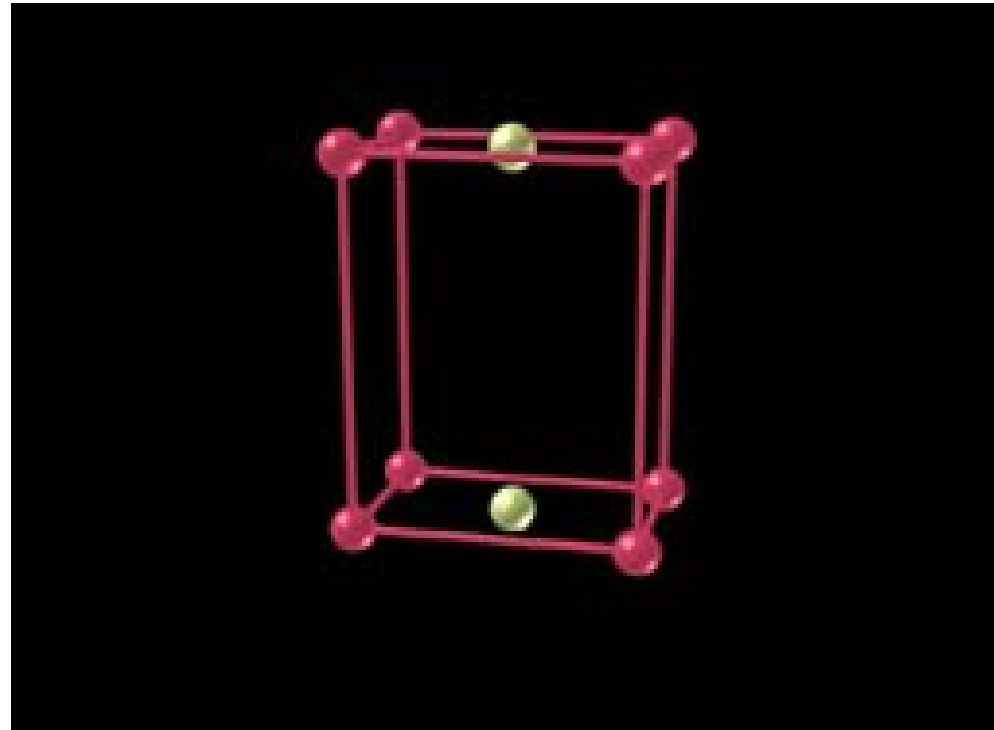
4 简单正交点阵



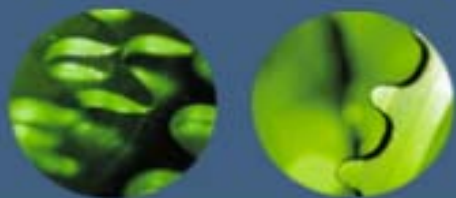
- $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



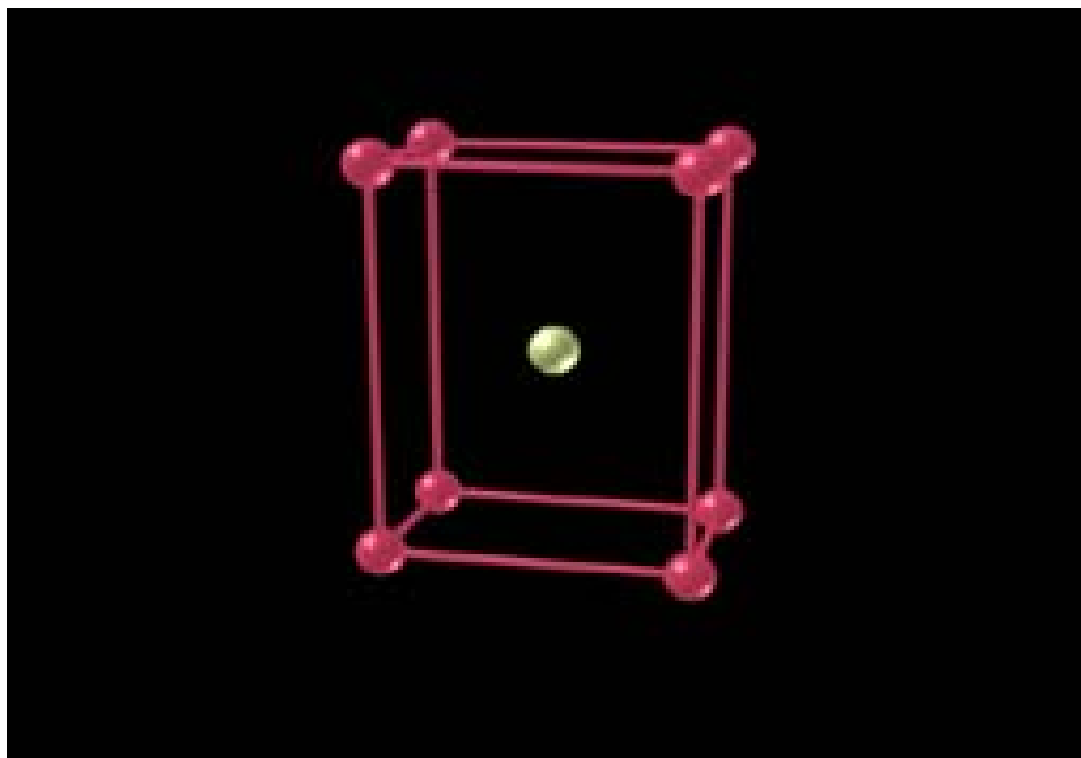
5 底心正交点阵



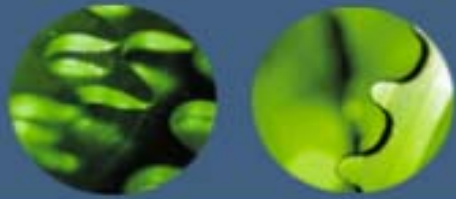
- $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



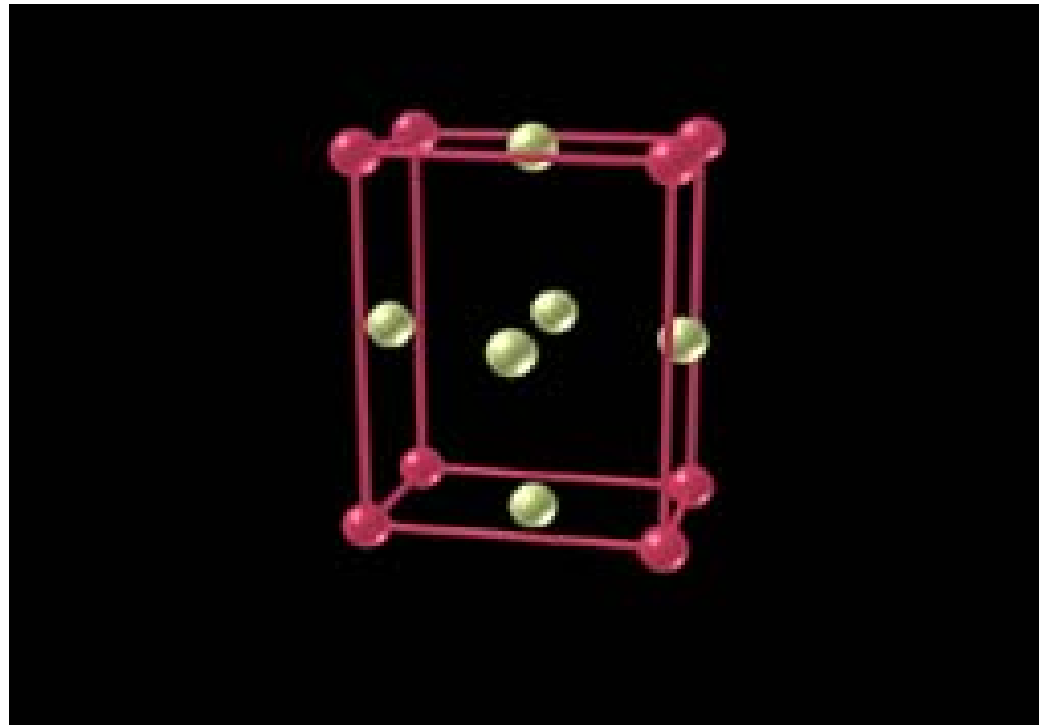
6 体心正交点阵



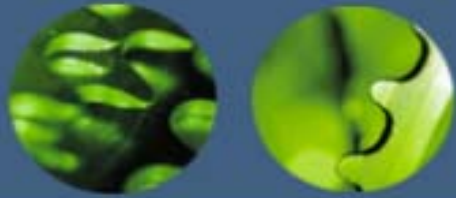
- $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



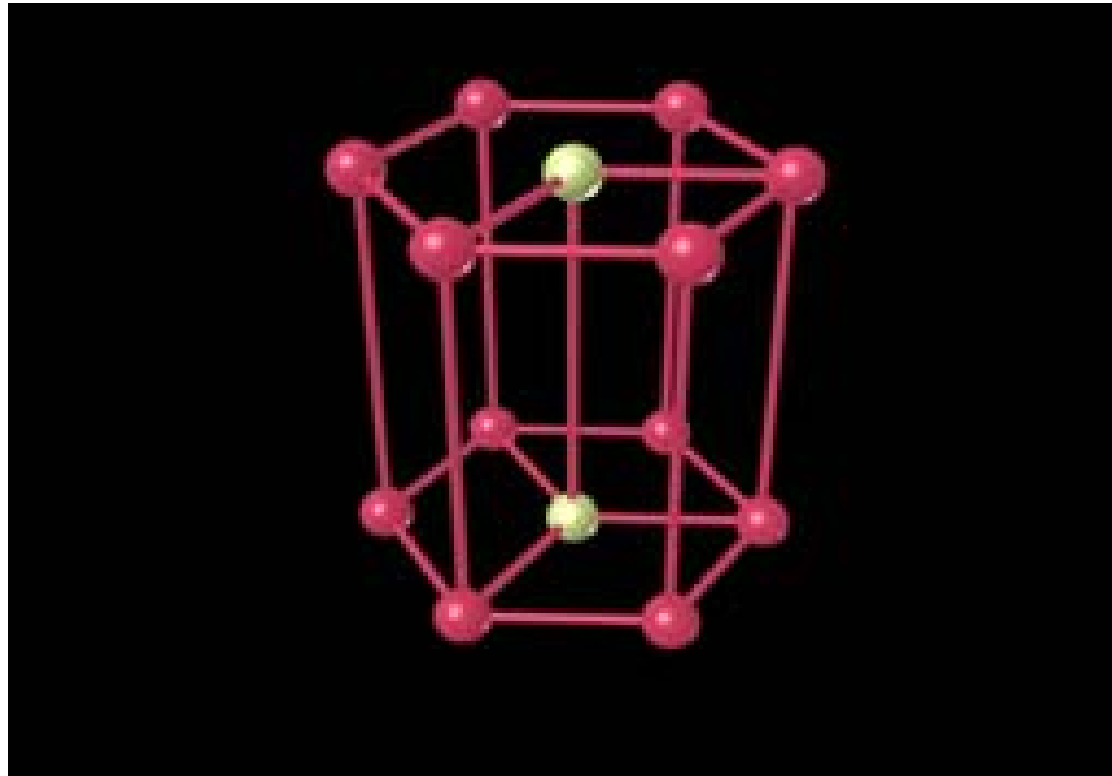
7 面心正交点阵



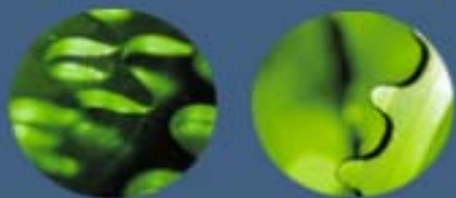
- $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



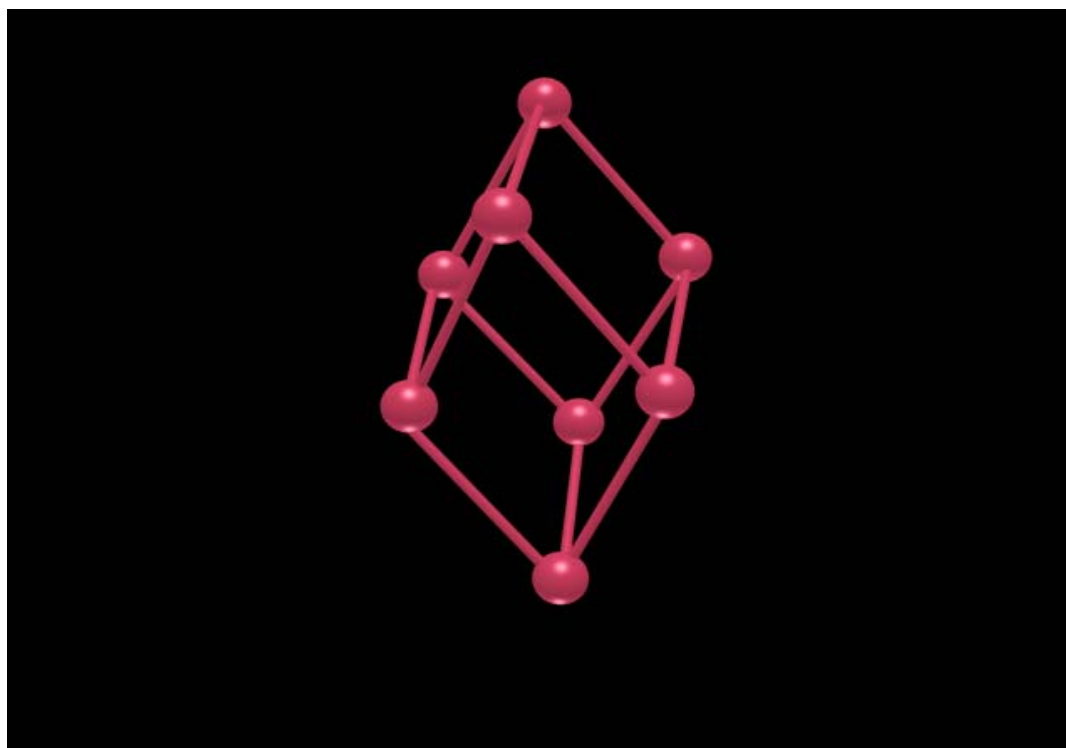
8 简单六方点阵



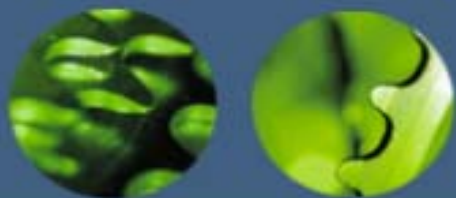
$$a=b \neq c, \quad \alpha = \beta = 90^\circ, \quad \gamma = 120^\circ$$



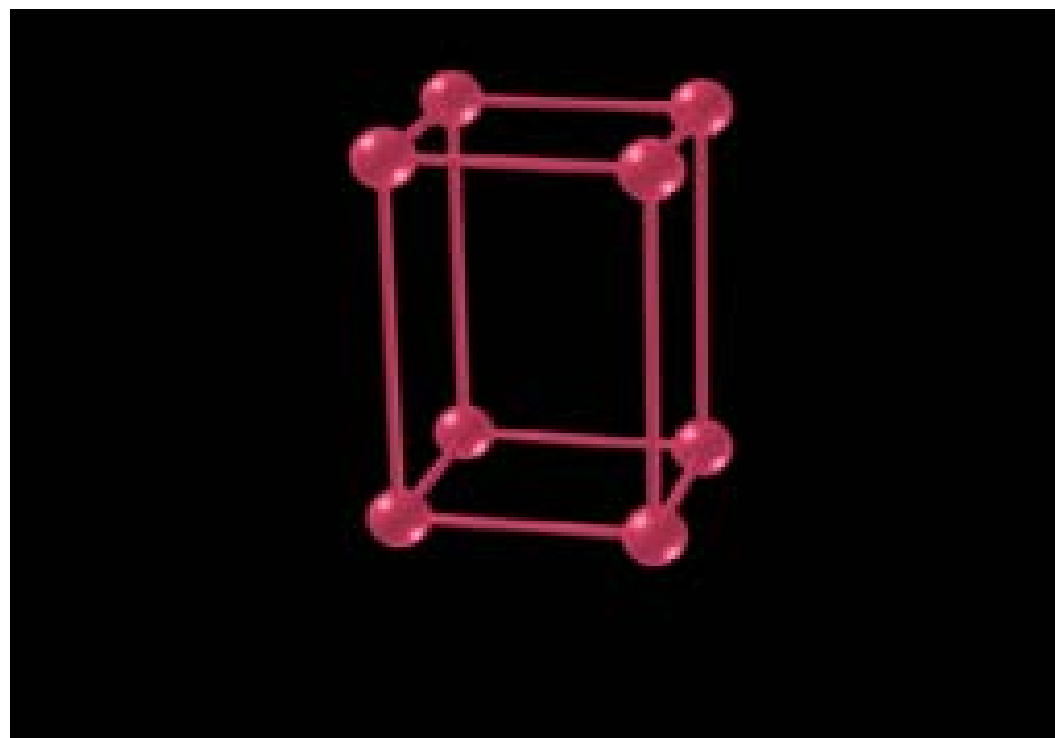
9 简单菱方点阵



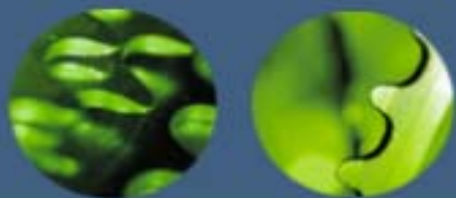
$$a=b=c, \quad \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$$



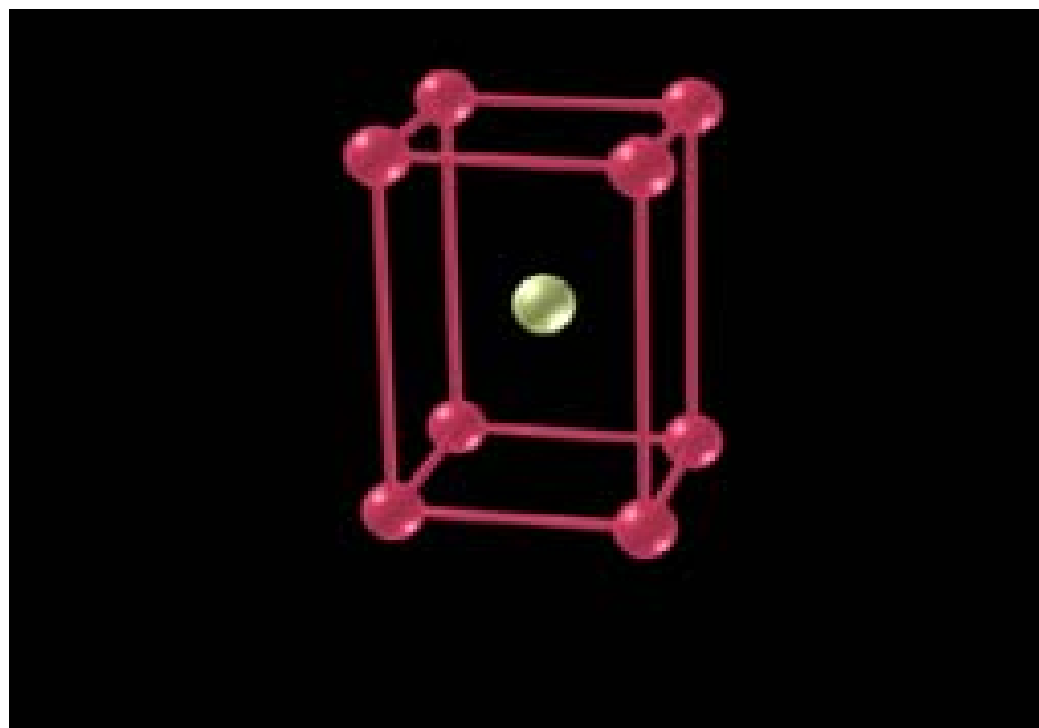
10 简单四方点阵



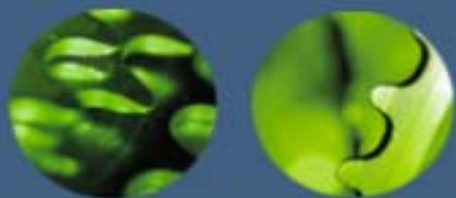
$$a=b \neq c, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



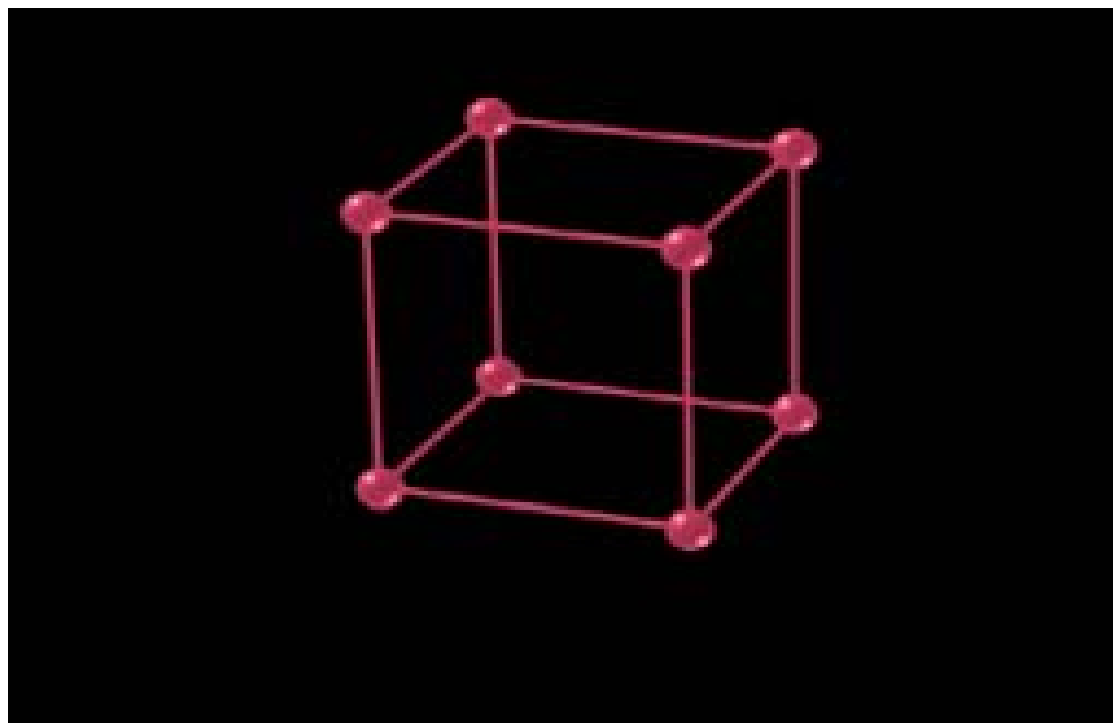
11 体心四方点阵



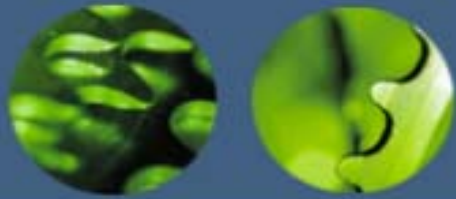
$$a=b \neq c, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



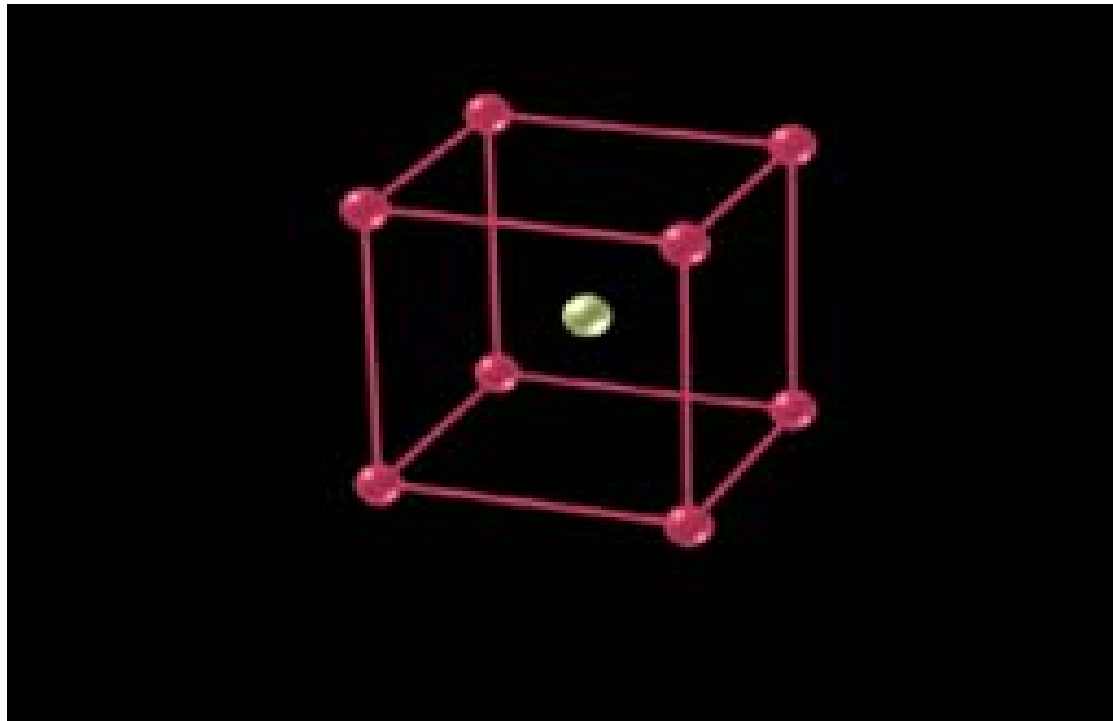
12 简单立方点阵



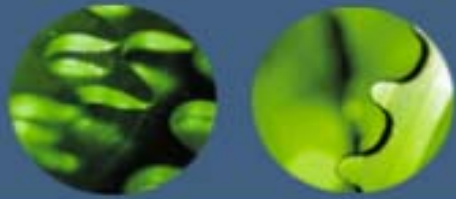
$$a=b=c, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



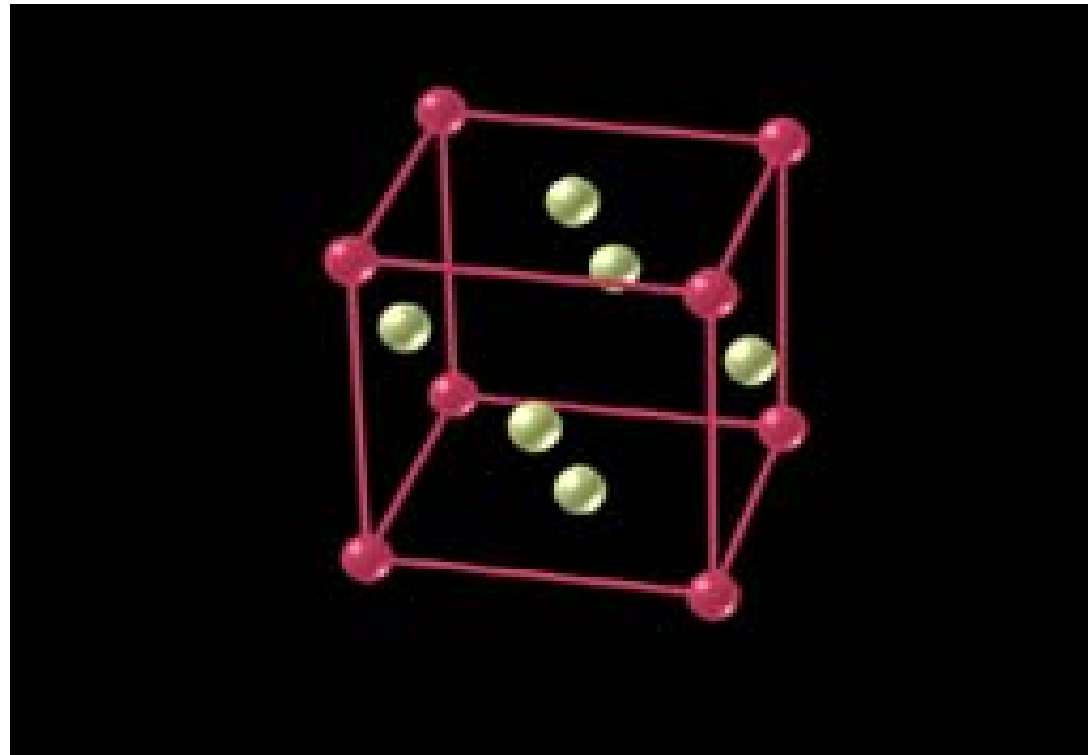
13 体心立方点阵



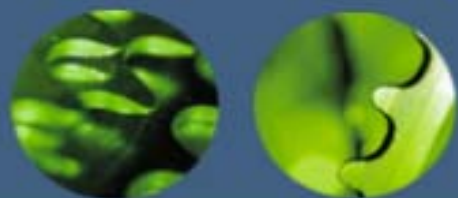
$$a=b=c, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$



14 面心立方点阵



$$a=b=c, \quad \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

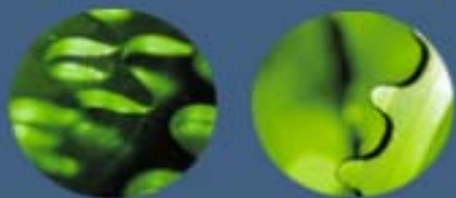


2.1.2 晶向指数和晶面指数

晶面 (crystal plane) ——晶体结构一系列原子所构成的平面。

晶向 (crystal directions) ——通过晶体中任意两个原子中心连成直线来表示晶体结构的空间的各个方向。

晶向指数 (indices of directions) 和晶面指数 (indices of crystal-plane) 是分别表示晶向和晶面的符号，国际上用Miller指数 (Miller indices) 来统一标定。



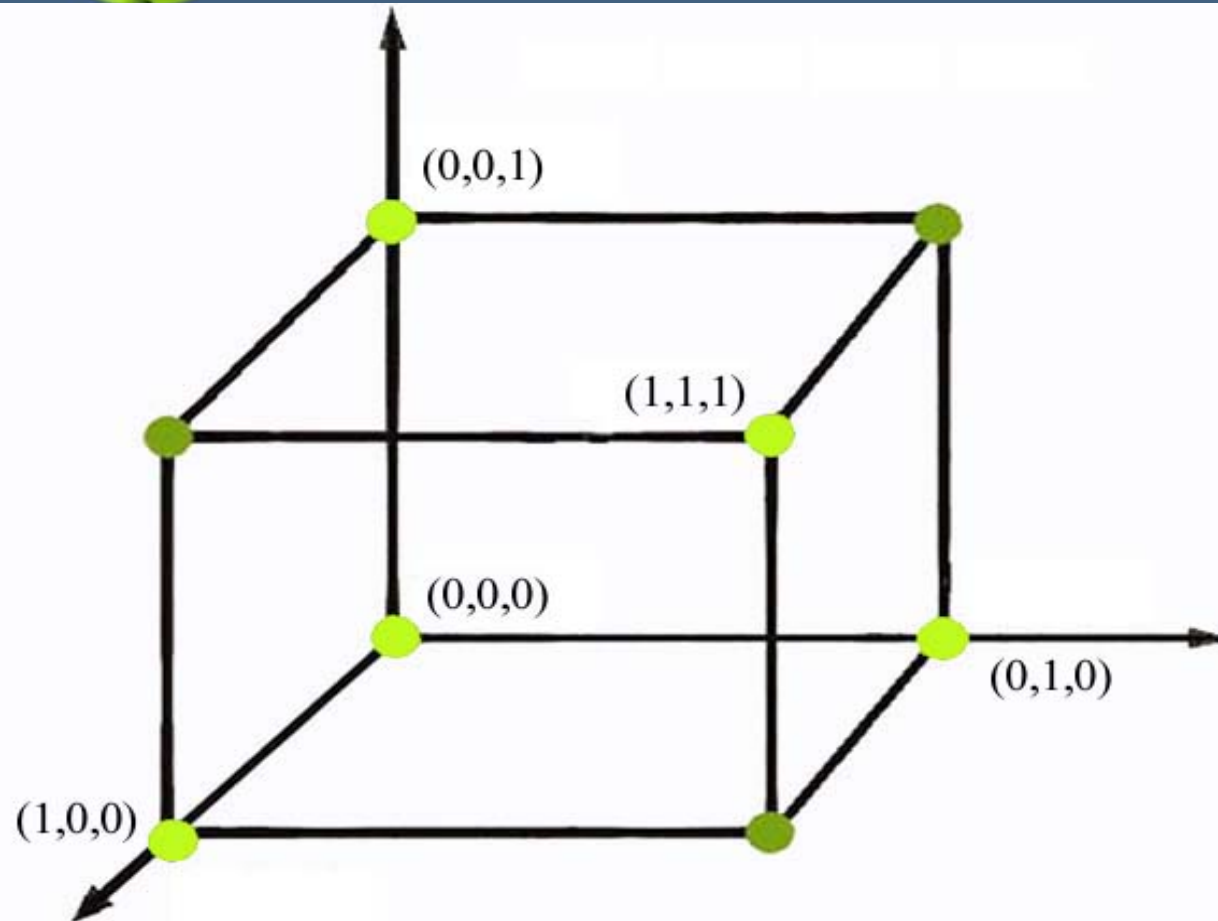
1. 立方晶系中晶向指数

确定立方晶系(cubic crystal systems)晶向指数 $[u \ v \ w]$ 的步骤如下:

- (1) 设坐标
- (2) 求坐标
- (3) 化整数
- (4) 列括号 $[u \ v \ w]$ 若晶向上一坐标值为负值则在指数上加一负号。

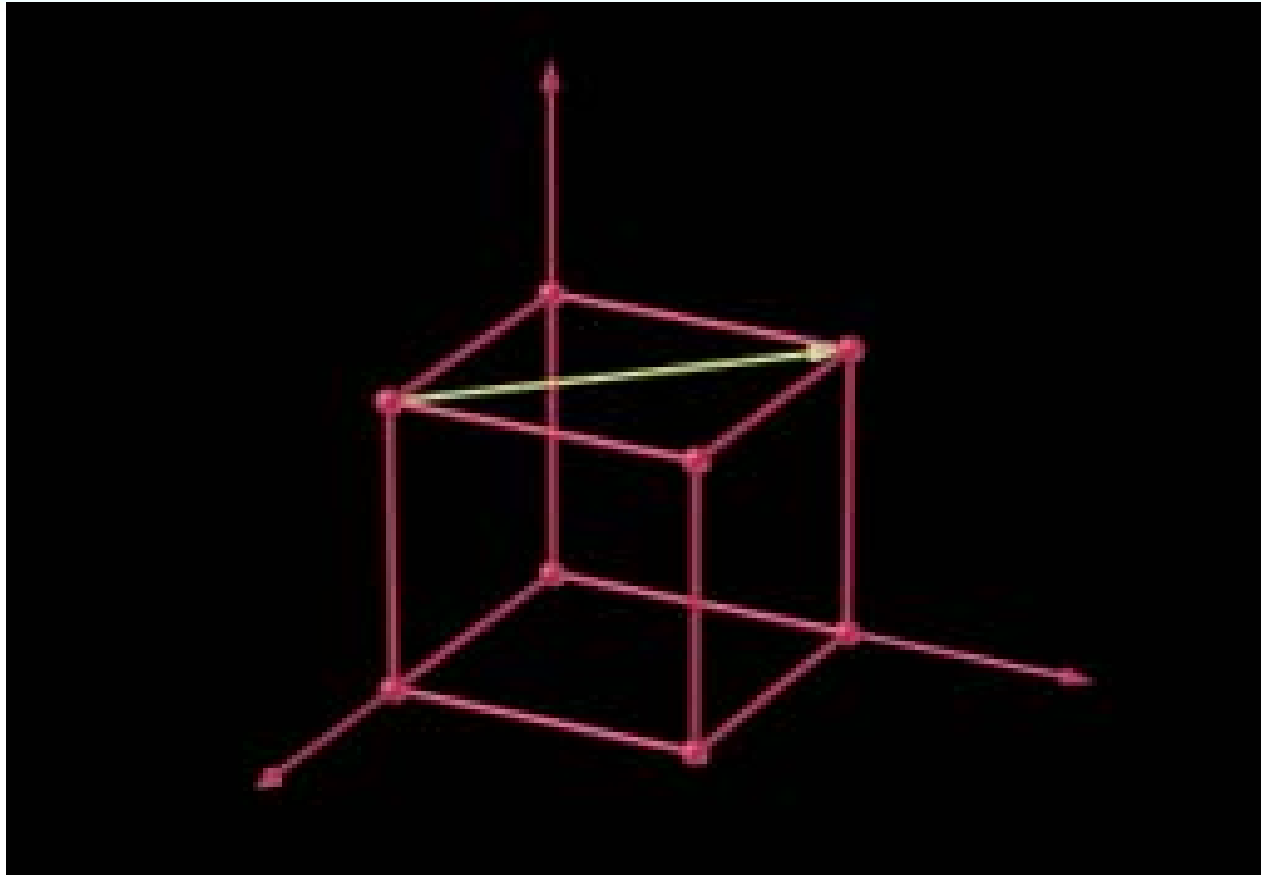


立方晶系中阵点坐标

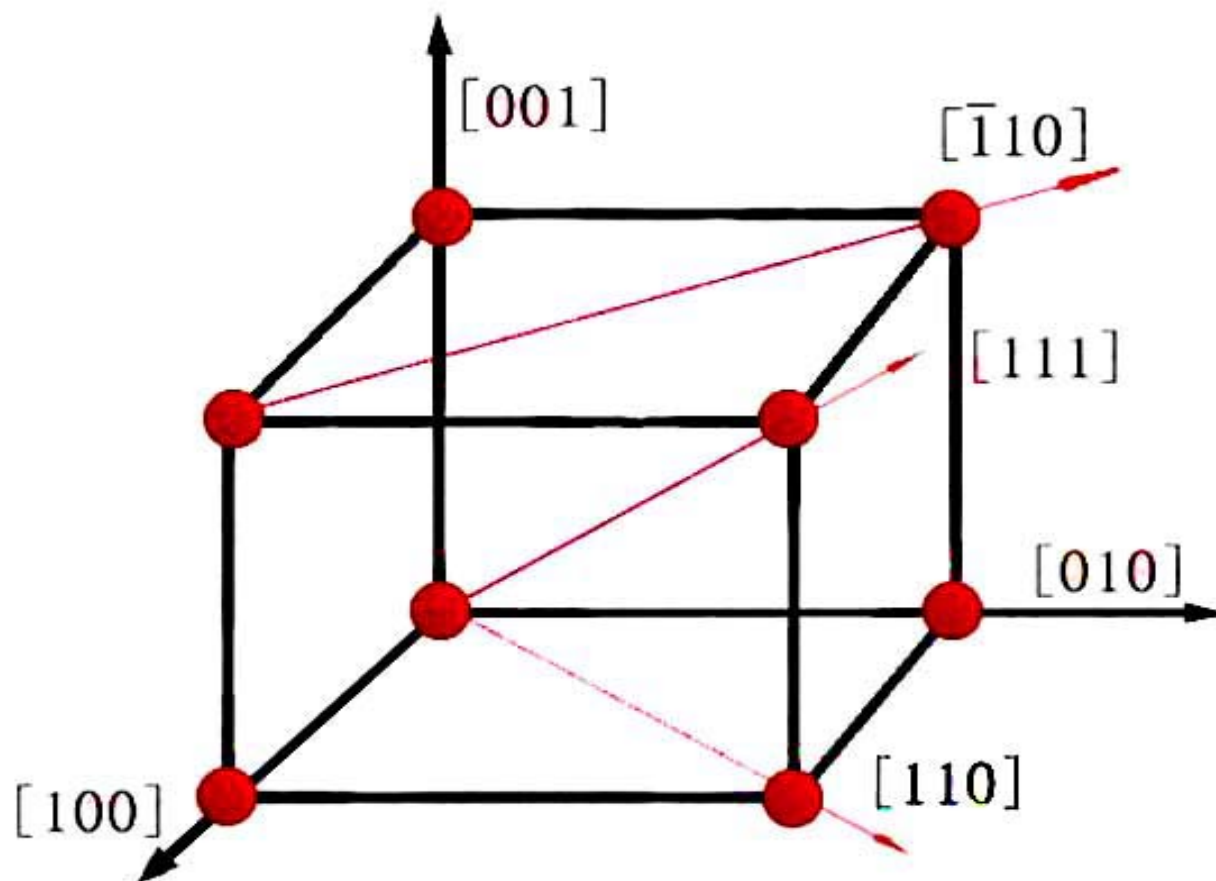




确定立方晶系中晶向指数示意图



立方晶系中一些常用的晶向指数



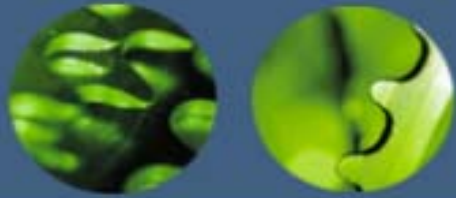
晶向指数还有如下规律：

- (1) 某一晶向指数代表一组在空间相互平行且方向一致的所有晶向。
 - (2) 若晶向所指的方向相反，则晶向数字相同符号相反。
 - (3) 有些晶向在空间位向不同，但晶向原子排列相同，这些晶向可归为一个晶向族(crystal direction group)，用 $\langle u \ v \ w \rangle$ 表示。如 $\langle 111 \rangle$ 晶向族包括 $[111]$ 、 $[\bar{1}11]$ 、 $[1\bar{1}1]$ 、 $[11\bar{1}]$ 、 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 、 $[\bar{1}1\bar{1}]$ 、 $[1\bar{1}\bar{1}]$ 、 $[11\bar{1}\bar{1}]$ ； $\langle 100 \rangle$ 晶向族包括 $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$ 、 $[\bar{1}00]$ 、 $[0\bar{1}0]$ 、 $[00\bar{1}]$ 。
 - (4) 同一晶向族中晶向上原子排列因对称关系而等同。
- 晶族(crystal group)

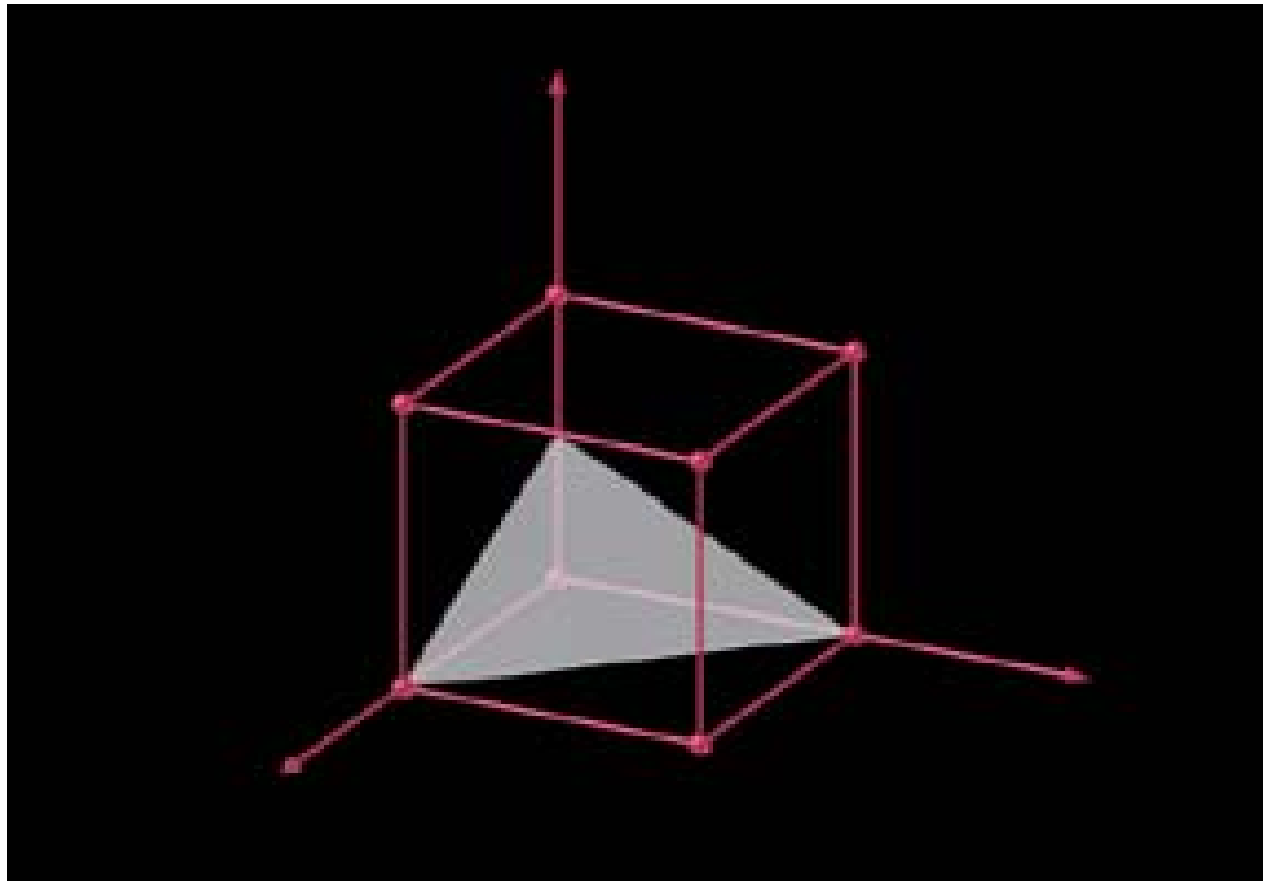
2. 立方晶系中晶面指数

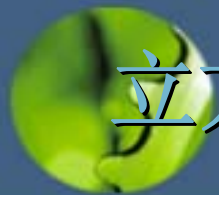
确定立方晶系(cubic crystal systems) 晶面指数 ($h\ k\ l$) 的步骤如下:

- a) 设坐标: 原点设在待求晶面以外。
- b) 求截距: 求晶面在三个轴上的截距。
- c) 取倒数
- d) 化整数: h 、 k 、 l
- e) 加括号: (hkl) , 如果所求晶面在晶轴上截距为负数则在指数上加一负号。

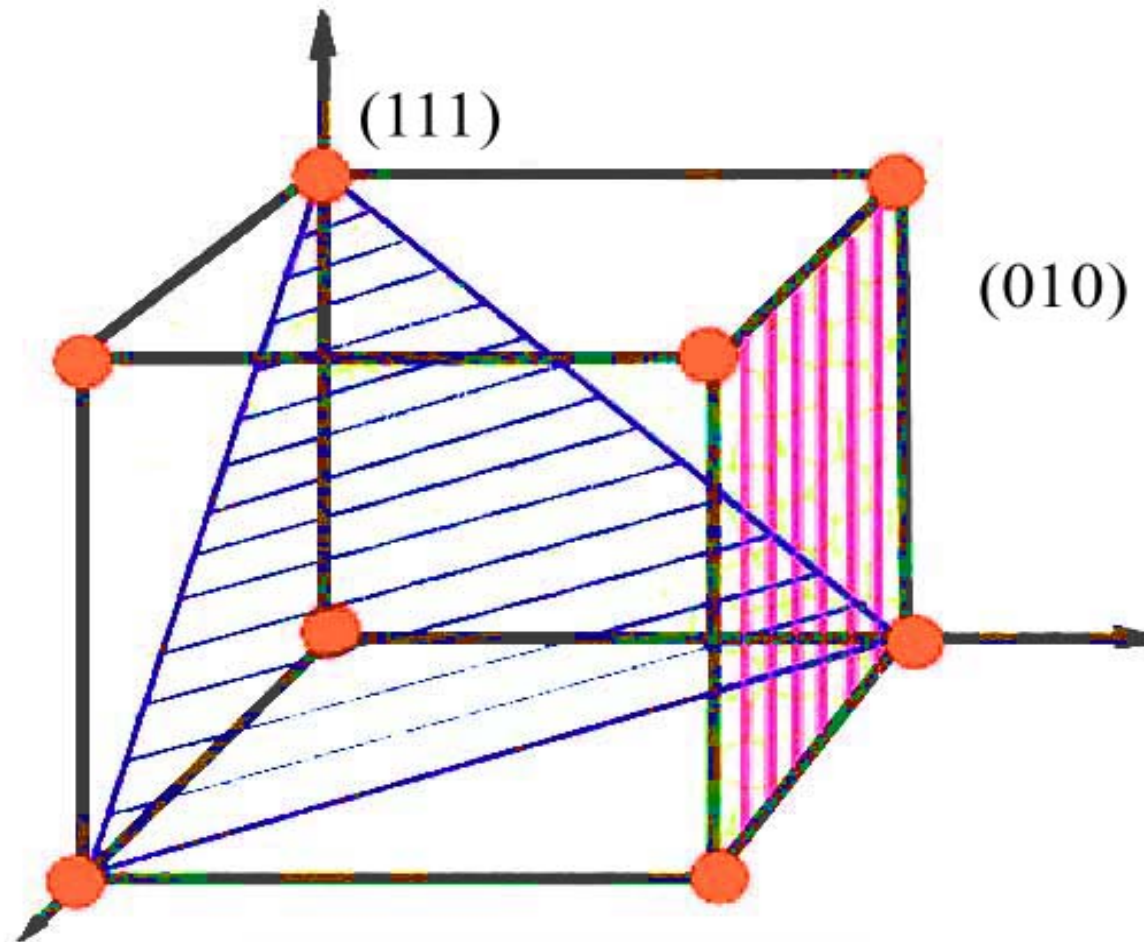


立方晶系中晶面指数示意图





立方晶系中两个晶面指数



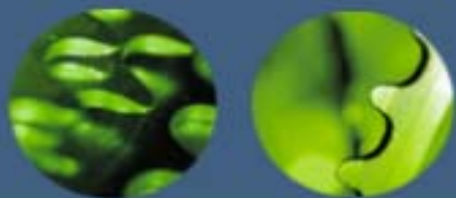
晶面指数还有如下规律：

(1) 某一晶面指数代表了在 origin 同一侧的一组相互平行且无限大的晶面。

(2) 若晶面指数相同，但正负符号相反，则两晶面是以点为对称中心，且相互平行的晶面。如 (110) 和 $(\bar{1}\bar{1}0)$ 互相平行。

(3) 凡晶面间距和晶面上原子分布完全相同，只是空间取向不同的晶面，可归为同一晶面族 (crystal plane group)，用 $\{hkl\}$ 表示。如 $\{100\}$ 包括 (100) 、 (010) 、 (001) 、 $(\bar{1}00)$ 、 $(0\bar{1}0)$ 、 $(00\bar{1})$ 。

(4) 在立方结构中若晶面指数和晶向指数的指数和符号相同，则该晶向与晶面必定是互相垂直。如： $[111] \perp (111)$ 、 $[110] \perp (110)$ 、 $[100] \perp (100)$ 。



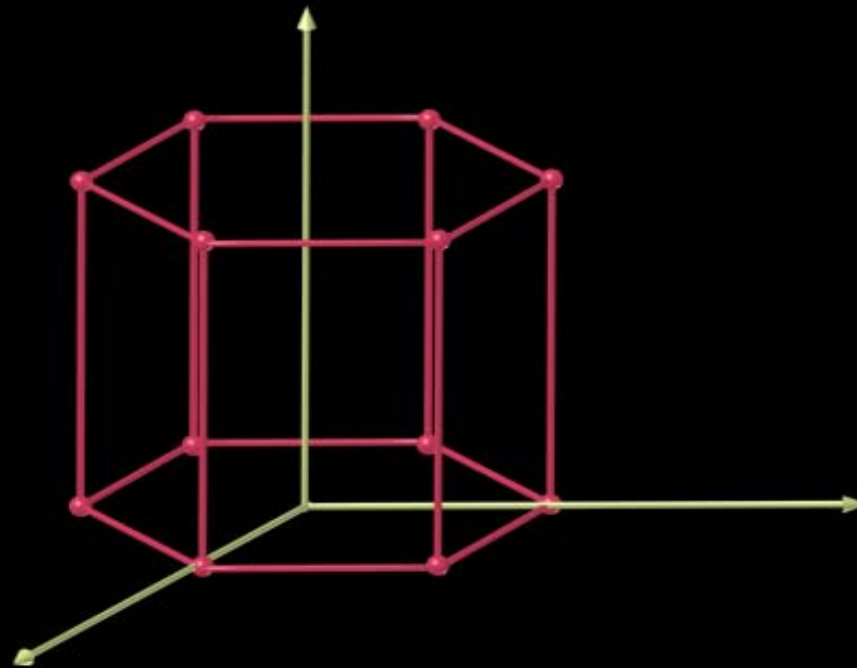
3. 六方晶系的晶向和晶面指数

确定步骤和立方晶系一样，但一般在标定六方结构的晶向指数时选择四个坐标轴： a_1 、 a_2 、 a_3 、 c 其中 a_1 、 a_2 、 a_3 处于同一底面上，且它们之间夹角为 120° 、 c 轴垂直于底面。则有：

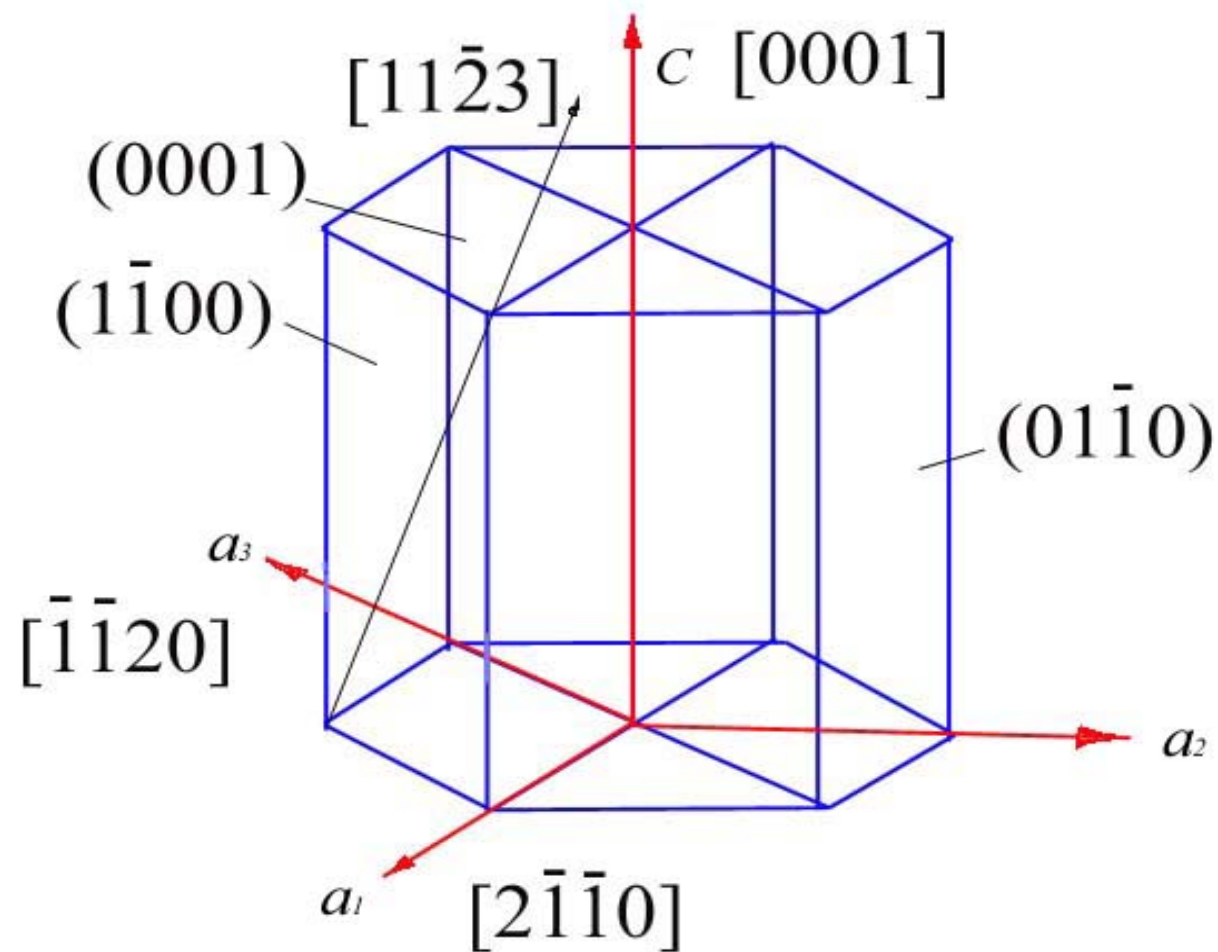
晶面指数 (hkl) 其中 $i = -(h+k)$

晶向指数 $[uvw]$ 其中 $t = -(u+v)$

六方晶系的晶向（面）指数示意图



六方晶系的一些晶向（面）指数





4. 晶带

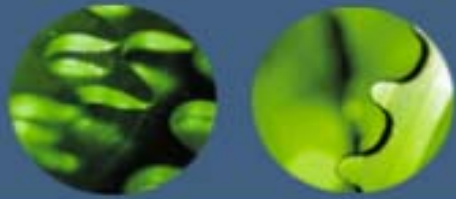
晶带 (zone)——所有平行或相交于同一直线的晶面成一个晶带。

晶带定理 (zone law): 同一晶带上晶带轴 $[uvw]$ 和晶带面 (hkl) 之间存在以下关系: $hu+kv+lw=0$

通过晶带定理可以求晶向指数或晶面指数。

a) 两不平行的晶面 $(h_1k_1l_1)$ 和 $(h_2k_2l_2)$ 的晶带轴 $[uvw]$ 为2.4式 (P22)。

b) 二晶向所决定 $(u_1v_1w_1)$ 和 $(u_2v_2w_2)$ 的晶面为2.5式 (P22)。



5. 晶面间距

晶面间距——晶面指数为 (hkl) 的晶面相邻两个晶面之间的距离，用 d_{hkl} 表示。低指数的晶面面间距较大，高指数的则较小。面间距越大，该面上原子排列愈密集，否则越疏。

晶面间距可根据一些几何关系（如图2.16）求得公式2.7（P23）

式中 h 、 k 、 l 为晶面指数 $(h\ k\ l)$ ， a 、 b 、 c 为点阵常数， α 、 β 、 γ 为晶面法线方向与晶轴夹角。

在 2.7 式中只要求出 $\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta + \cos^2 \gamma$ 之值，即可求 d_{hkl} 。

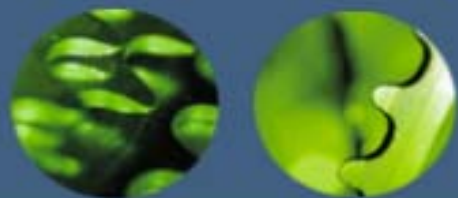


晶面间距

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{正交晶系} \quad d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \\ \text{立方晶系} \quad d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \\ \text{六方晶系} \quad d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \end{array} \right.$$

- 正交晶系晶面间距的计算公式为2.8式（P24）
- 立方晶系中 $a=b=c$ ，其晶面间距的计算公式为2.9式（P24）
- 六方晶系晶面间距的计算公式为2.10式（P24）

上述晶面间距的计算公式只适应简单晶胞。复杂晶胞由于中心型原子的存在而使晶面层数增加，应根据具体情况对上述计算公式进行修正。



两点阵平面 $(h_1 k_1 l_1)$ 和 $(h_2 k_2 l_2)$ 法线之间夹角 θ

正交晶系

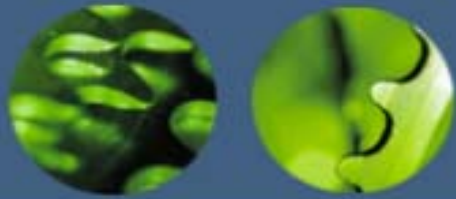
$$\cos \theta = \frac{\frac{h_1 h_2}{a^2} + \frac{k_1 k_2}{b^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\sqrt{\frac{h_1^2}{a^2} + \frac{k_1^2}{b^2} + \frac{l_1^2}{c^2}} \cdot \sqrt{\frac{h_2^2}{a^2} + \frac{k_2^2}{b^2} + \frac{l_2^2}{c^2}}}$$

立方晶系

$$\cos \theta = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \cdot \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}}$$

六方晶系

$$\cos \theta = \frac{\frac{4}{3a^2} [h_1 h_2 + k_1 k_2 + \frac{1}{2} (h_1 k_2 + h_2 k_1)] + \frac{l_1 l_2}{c^2}}{\sqrt{\frac{4}{3a^2} (h_1^2 + k_1^2 + h_1 k_1) + \frac{l_1^2}{c^2}} \cdot \sqrt{\frac{4}{3a^2} (h_2^2 + k_2^2 + h_2 k_2) + \frac{l_2^2}{c^2}}}$$



2.1.3 晶体的对称性（本部分了解）

1、对称元（要）素(symmetry elements)。

晶体的对称性(symmetry)——晶体中存在着或可分割成若干相同部分，这些部分借助于假想的点、线、面而重复排列。假想的点、线、面称为对称元（要）素(symmetry elements)。

1). 宏观对称元素

回转对称轴

对称面

对称中心

回转—反演轴

2). 微观对称元素

滑动面

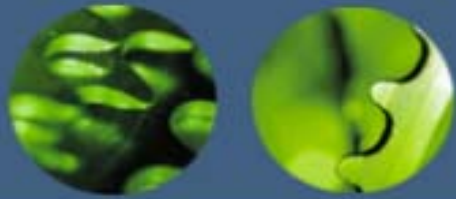
螺旋轴

2. 32种点群(space group、point group) 参考表2.4 (P26)



2.1.4 极射投影（本部分了解）

极射投影(stereographic projection)



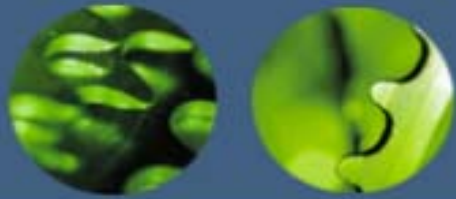
本节的基本要求

一、需掌握的概念和术语：

- 1. 晶体与非晶体的区别
- 2. 空间点阵、晶格、晶胞、晶系（七个），布拉菲点阵（14种）
- 3. 晶面指数、晶向指数、晶面间距
- 4 求晶面间距 $d(hkl)$ 、晶面夹角、掌握晶带定理

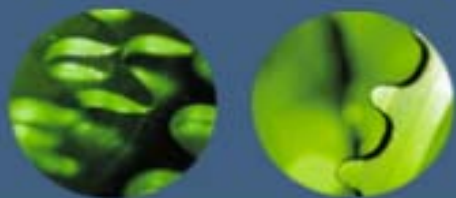
二、几个常用的公式

- 1. 指数相同的晶向和晶面必然垂直。如 $[111] \perp (111)$
- 2. 当一晶向 $[uvw]$ 位于或平行某一晶面 (hkl) 时，则必然满足： $h \cdot u + k \cdot v + l \cdot w = 0$
- 3. 晶面间距： $d(hkl)$ 的求法



合金相结构

- 固溶体
- 中间相



合金相结构

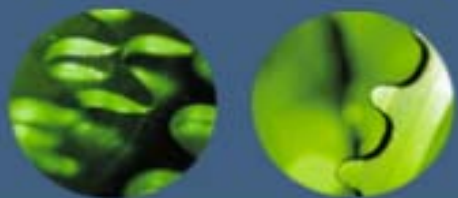
合金

合金是指由两种或两种以上的金属或金属与非金属经熔炼、烧结或其他方法组合而成并具有金属特性的物质。组成合金的基本的独立的物质称为组元。组元可以是金属和非金属元素，也可以是化合物。

合金相基本上可分为固溶体和中间相两大类。

1. 固溶体

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



合金相结构

置换固溶体

当溶质原子溶入溶剂中形成固溶体时，溶质原子占据溶剂点阵的阵点，或者说溶质原子置换了溶剂点阵的部分溶剂原子，这种固溶体就称为**置换固溶体**。

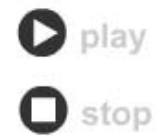
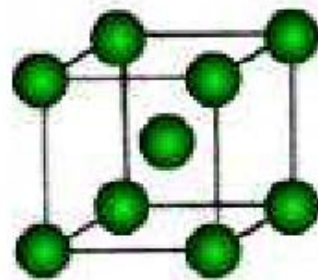
金属元素彼此之间一般都能形成置换固溶体，但溶解度视不同元素而异，有些能无限溶解，有的只能有限溶解。

影响溶解度的因素：

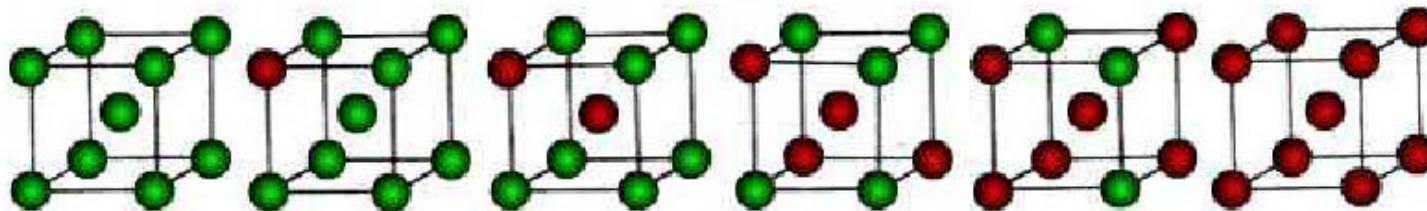
- a. 晶体结构
- b. 原子尺寸
- c. 化学亲和力（电负性）

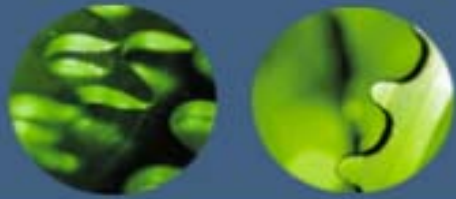
无限置换固溶体中两组元素原子置换示意图

动态示意图



过程分开示意图



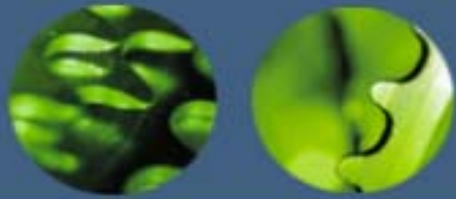


合金相结构

1. 晶体结构 晶体结构相同是组元间形成无限固溶体的必要条件。只有当组元A和B的结构类型相同时，B原子才有可能连续不断地置换A原子。显然，如果两组元的晶体结构类型不同，组元间的溶解度只能是有限的。形成有限固溶体时，溶质元素与溶剂元素的结构类型相同，则溶解度通常也较不同结构时为大。
2. 原子尺寸因素 大量实验表明，在其他条件相近的情况下，原子半径差 $\Delta r < 15\%$ 时，有利于形成溶解度较大的固溶体；而当 $\Delta r \geq 15\%$ 时， Δr 越大，则溶解度越小。

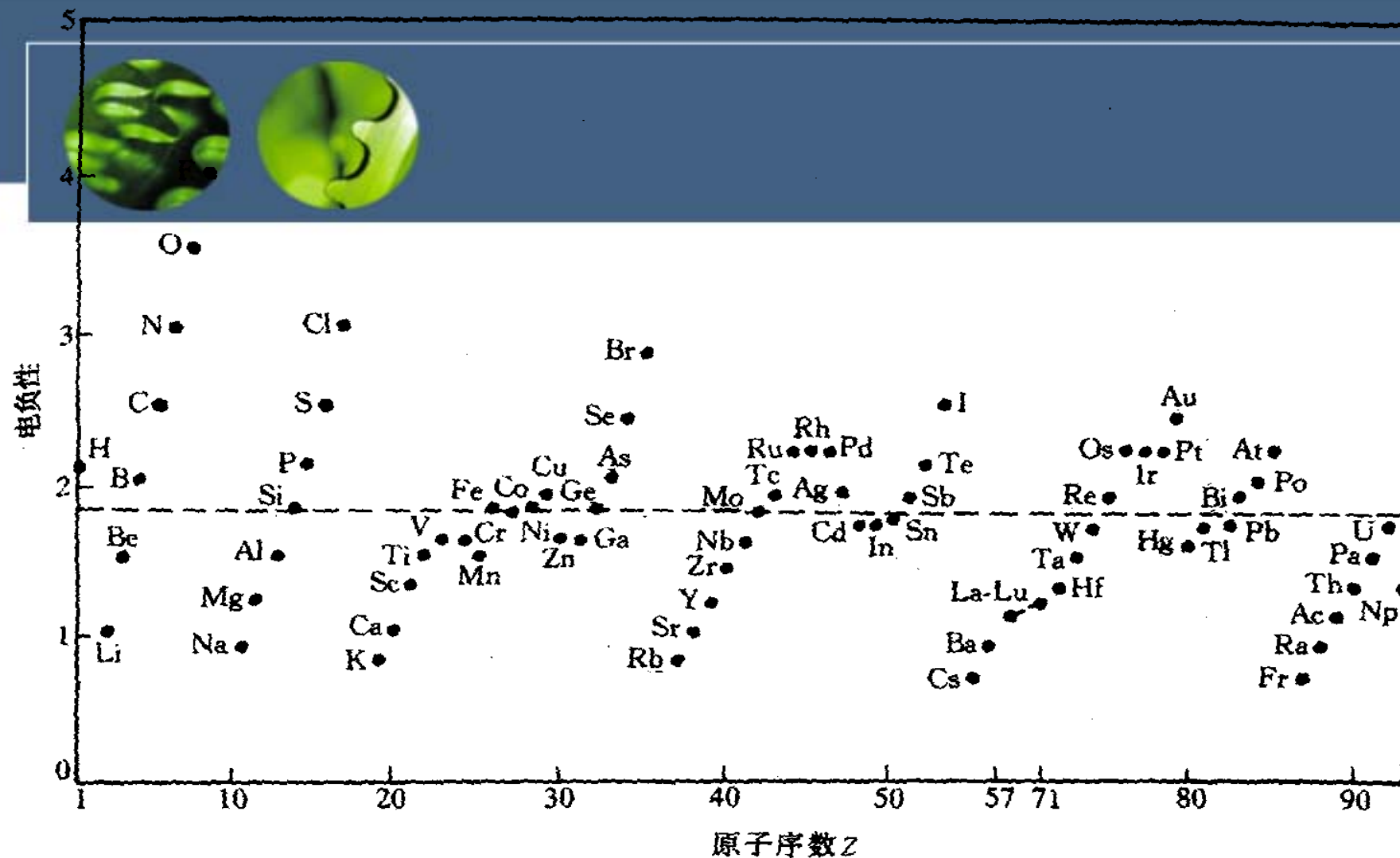
合金元素在铁中的溶解度

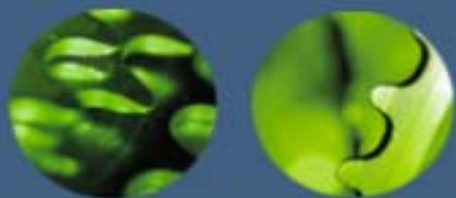
元素	结 构 类 型	在 γ -Fe 中最大溶解度/%	在 α -Fe 中最大溶解度/%	室温下在 α -Fe 中的溶解度/%
C	六 金 刚 石 方 型	2.11	0.0218	0.008(600℃)
N	简 单 立 方	2.8	0.1	0.001(100℃)
B	正 交	0.018~0.026	~0.008	<0.001
H	六 方	0.0008	0.003	~0.0001
P	正 交	0.3	2.55	~1.2
Al	面 心 立 方	0.625	~36	35
Ti	β -Ti 体心立方(>882℃) α -Ti 密排六方(<882℃)	0.63	7~9	~2.5(600℃)
Zr	β -Zr 体心立方(>862℃) α -Zr 密排六方(<862℃)	0.7	~0.3	0.3(385℃)
V	体 心 立 方	1.4	100	100
Nb	体 心 立 方	2.0	α -Fe1.8(989℃) δ -Fe4.5(1360℃)	0.1~0.2
Mo	体 心 立 方	~3	37.5	1.4
W	体 心 立 方	~3.2	35.5	4.5(700℃)
Cr	体 心 立 方	12.8	100	100
Mn	δ -Mn 体心立方(>1133℃) γ -Mn 面心立方(1095~1133℃) α, β -Mn 复杂立方(<1095℃)	100	~3	~3
Co	β -Co 面心立方(>450℃) α -Co 密排六方(<450℃)	100	76	76
Ni	面 心 立 方	100	~10	~10
Cu	面 心 立 方	~8	2.13	0.2
Si	金 刚 石 型	2.15	18.5	15



合金相结构

3. 化学亲和力(电负性因素) 溶质与溶剂元素之间的化学亲和力愈强，即合金组元间电负性差愈大，倾向于生成化合物而不利于形成固溶体；生成的化合物愈稳定，则固溶体的溶解度就愈小。只有电负性相近的元素才可能具有大的溶解度。电负性与原子序数有关，呈一定的周期性的，在同一周期内，电负性自左向右(即随原子序数的增大)而增大；而在同一族中，电负性由上到下逐渐减少。
4. 原子价因素实验结果表明，当原子尺寸因素较为有利时，在某些以一价金属(如Cu, Ag, Au)为基的固溶



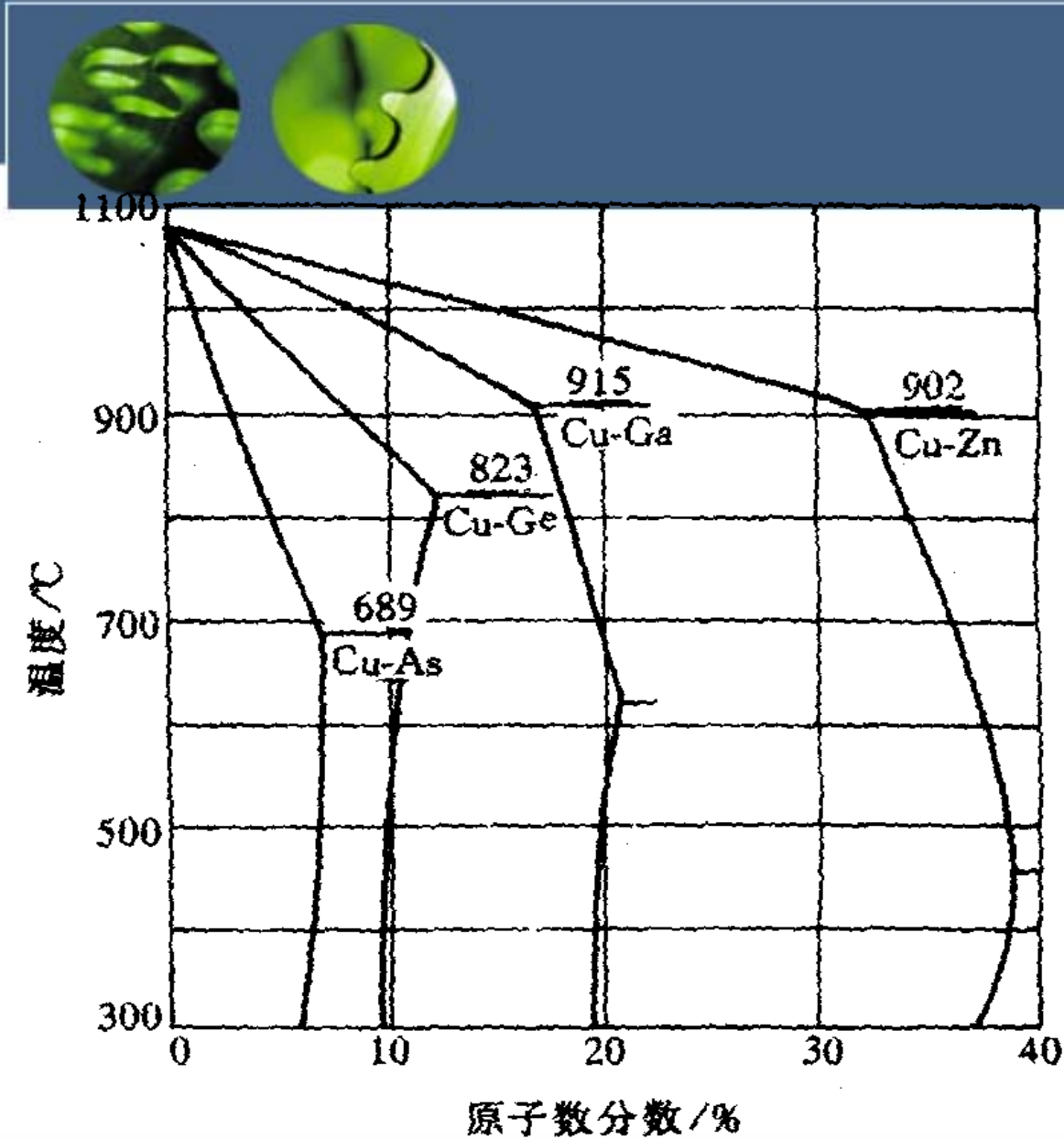


合金相结构

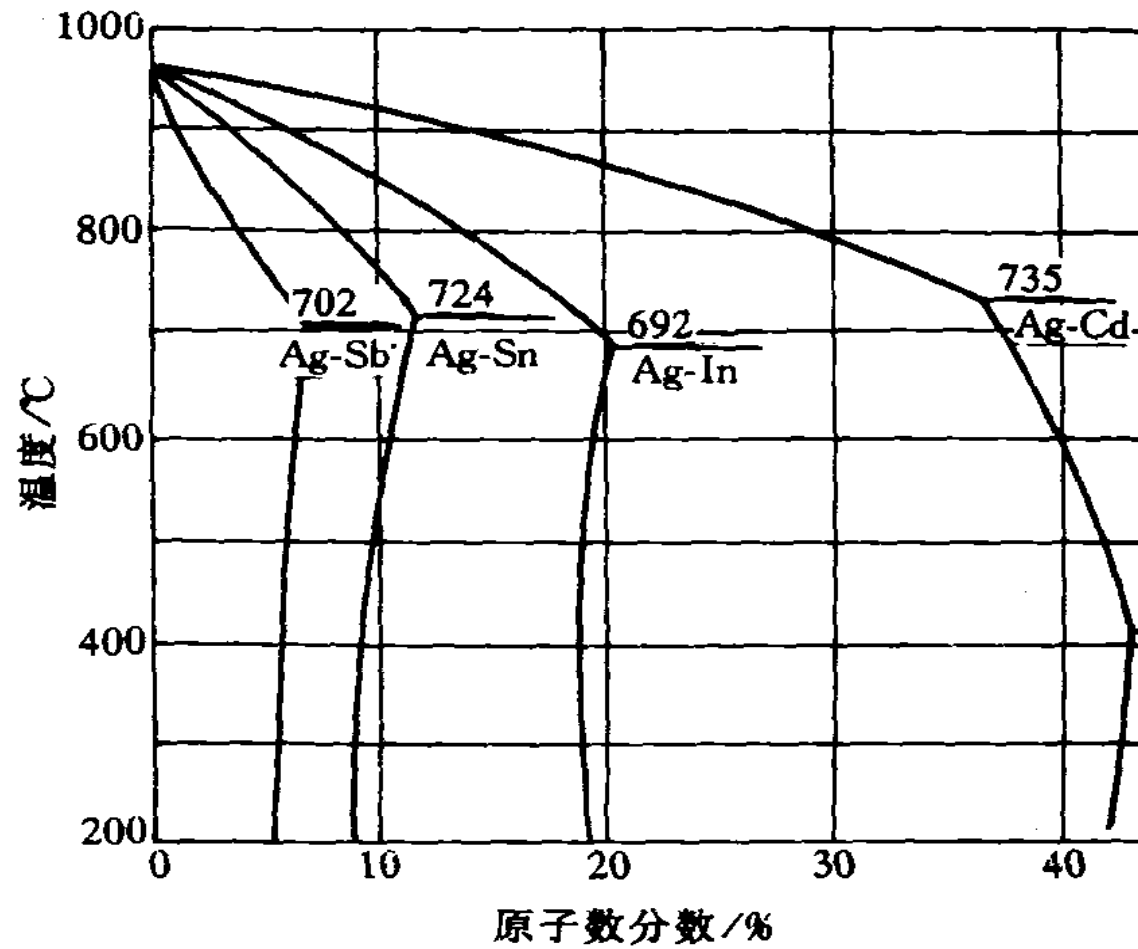
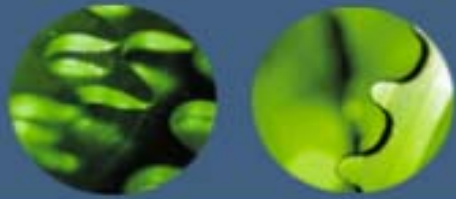
进一步分析得出，溶质原子价的影响实质上是“电子浓度”所决定的。所谓电子浓度就是合金中价电子数目与原子数目的比值，即 e/a 。合金中的电子浓度可按下式计算：

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

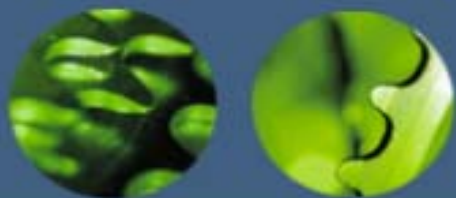
式中A，B分别为溶剂和溶质的原子价，x为溶质的原子数分数(%)。固溶体的极限电子浓度为1.4。超过此值时，固溶体就不稳定而要形成另外的相



铜合金的固相线和固溶度曲线



银合金的固相线和固溶度曲线



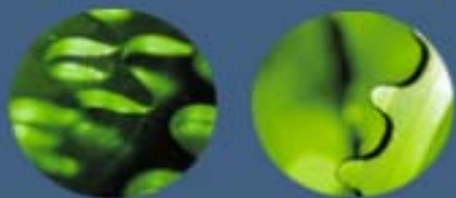
合金相结构

间隙固溶体

溶质原子分布于溶剂晶格间隙而形成的固溶体称为**间隙固溶体**。

溶质与溶剂的原子半径差大于30%时，不易形成置换固溶体；而且当溶质原子半径很小，致使 $\Delta r > 41\%$ 时，溶质原子就可能进入溶剂晶格间隙中而形成间隙固溶体。形成间隙固溶体的溶质原子通常是原子半径小于0.1nm的一些非金属元素。如H，B，C，N，O等(它们的原子半径分别为0.046，0.097，0.077，0.071和0.060nm)。

间隙固溶体的溶解度与溶质原子的大小有关，还与溶剂晶体结构中间隙的形状和大小等因素有关。



合金相结构

固溶体的微观不均匀性

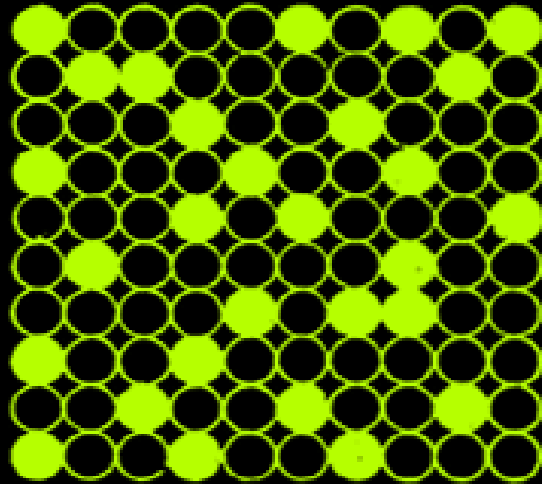
完全无序的固溶体是不存在的。可以认为，在热力学上处于平衡状态的无序固溶体中，溶质原子的分布在宏观上是均匀的，但在微观上并不均匀。在一定条件下，它们甚至会呈有规则分布，形成有序固溶体。这时溶质原子存在于溶质点阵中的固定位置上，而且每个晶胞中的溶质和溶剂原子之比也是一定的。有序固溶体的点阵结构有时也称超结构。

$$E_{AA} \approx E_{BB} \approx E_{AB} \quad (E_{AA} + E_{BB})/2 < E_{AB} \quad (E_{AA} + E_{BB})/2 > E_{AB}$$

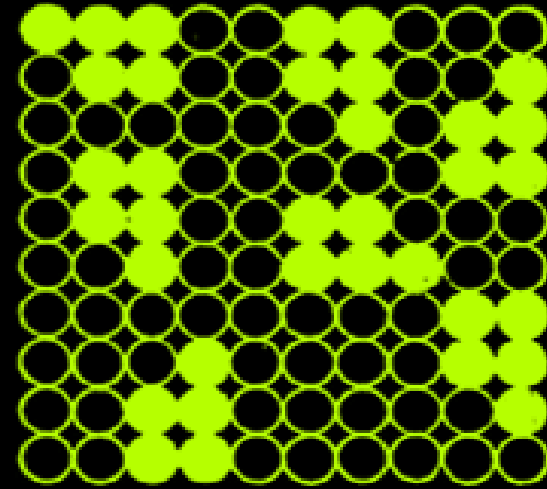
无序
偏聚
部分有序或完全有序

短程序参数

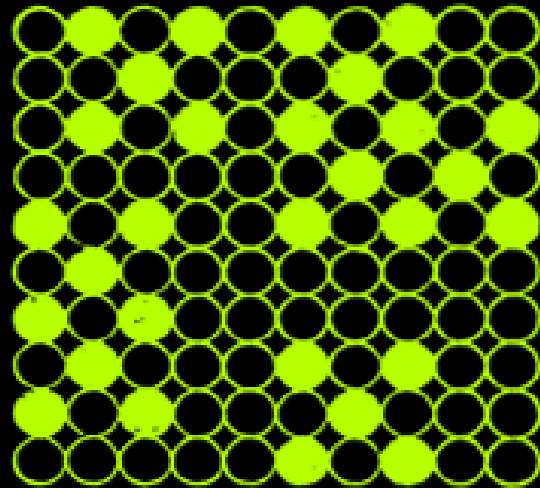
$$a_i = 1 - \frac{n_i}{m_A c_i}$$



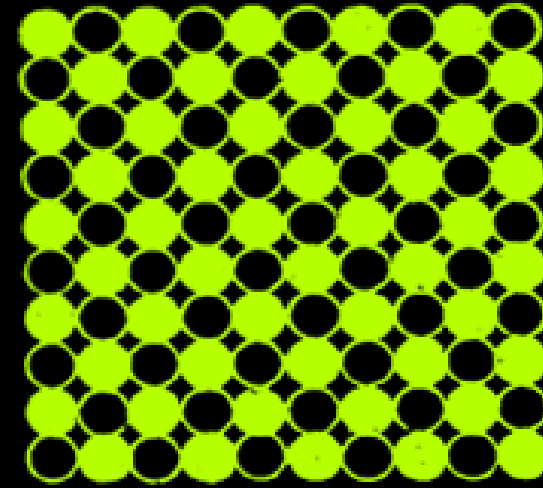
(a)



(b)

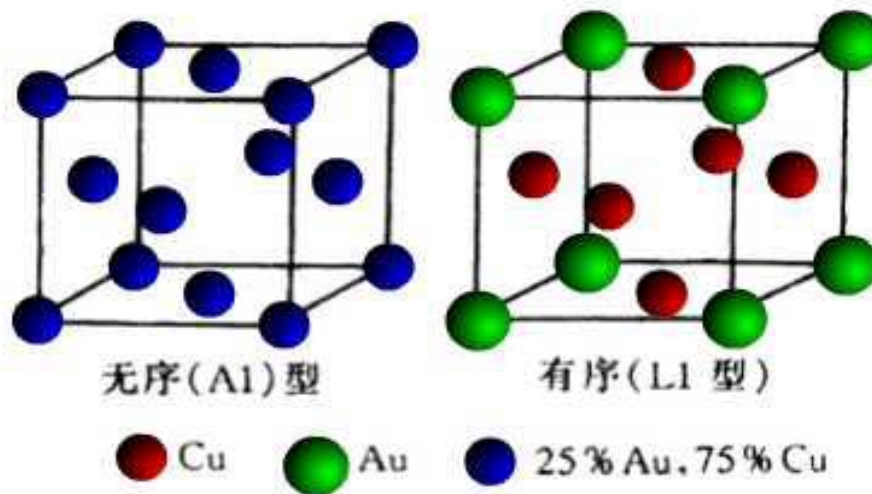
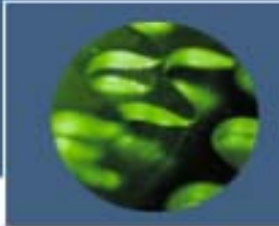


(c)



(d)

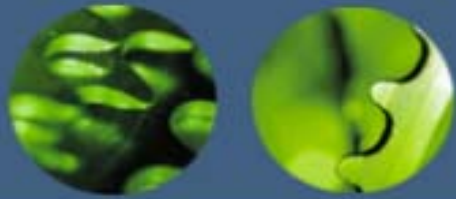
(a) 完全无序 (b) 偏聚 (c) 部分有序 (d) 完全有序



固溶体的性质

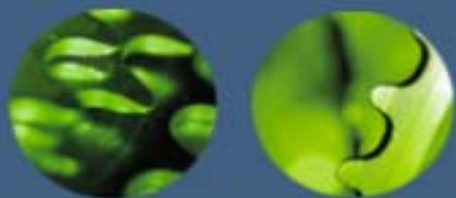
和纯金属相比，由于溶质原子的溶入导致固溶体的点阵常数改变，产生固溶强化及力学性能、物理和化学性能产生了不同程度的变化。

a. **点阵常数改变** 形成固溶体时，虽然仍保持着溶剂的晶体结构，但由于溶质与溶剂的原子大小不同，总会引起点阵畸变并导致点阵常数发生变化。对置换固溶体而言，当原子半径 $r_B > r_A$ 时，溶质原子周围点阵膨胀，平均点阵常数增大；当 $r_B < r_A$ 时，溶质原子周围点阵收缩，平均点阵常数减小。对间隙固溶体而言，点阵常数随溶质原子的溶入总是增大的，这种影响往往比置换固溶体大得多。



b. **产生固溶强化** 和纯金属相比，固溶体的一个最明显的变化是由于溶质原子的溶入，使固溶体的强度和硬度升高。这种现象称为固溶强化。有关固溶强化机理将在后面章节中进一步讨论。

c. **物理和化学性能的变化** 固溶体合金随着固溶度的增加，点阵畸变增大，一般固溶体的电阻率 ρ 升高，同时降低电阻温度系数 α 。又如Si溶入 α -Fe中可以提高磁导率，因此质量分数叫(Si)为2%~4%的硅钢片是一种应用广泛的软磁材料。又如Cr固溶于 α -Fe中，当Cr的原子数分数达到12.5%时，Fe的电极电位由-0.60V突然上升到+0.2V，从而有效地抵抗空气、水气、稀硝酸等的腐蚀。因此，不锈钢中至少含有13%以上的Cr原子。



合金相结构

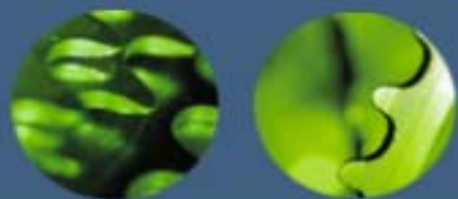
中间相

两组元A和B组成合金时，除了可形成以A为基或以B为基的固溶体(端际固溶体)外，还可能形成晶体结构与A，B两组元均不相同的新相。由于它们在二元相图上的位置总是位于中间，故通常把这些相称为中间相。

中间相可以是化合物，也可以是以化合物为基的固溶体（第二类固溶体或称二次固溶体）。

中间相通常可用化合物的化学分子式表示。大多数中间相中原子间的结合方式属于金属键与其他典型键（如离子键、共价键和分子键）相混合的一种。

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

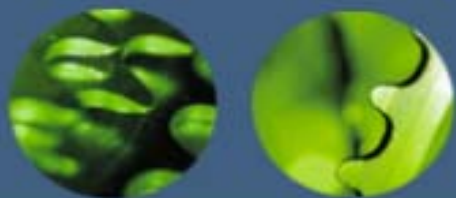


合金相结构

正常价化合物

在元素周期表中，一些金属与电负性较强的IVA，VA，VIA族的一些元素按照化学上的原子价规律所形成的化合物称为正常价化合物。它们的成分可用分子式来表达，一般为AB， A_2B (或 AB_2)， A_3B_2 型。如二价的Mg与四价的Pb，Sn，Ge，Si形成 Mg_2Pb ， Mg_2Sn ， Mg_2Ge ， Mg_2Si 。

正常价化合物的晶体结构通常对应于同类分子式的离子化合物结构，如NaCl型、ZnS型、 CaF_2 型等。正常价化合物的稳定性与组元间电负性差有关。电负性差愈小，化合物愈不稳定，愈趋于金属键结合；电负性差愈大，化合物愈稳定，愈趋于离子键结合。如上例中由Pb到Si电负性逐渐增大，故上述四种正常价化合物由 Mg_2Pb 到 Mg_2Si 是稳定，熔点为1102℃，而且系典型的离子化合物，而



合金相结构

电子化合物

又称Hume-Rothery相

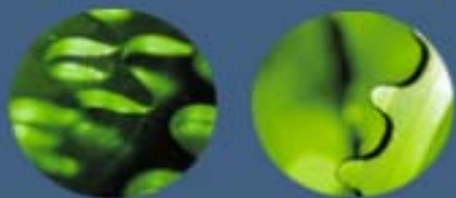
这类化合物的特点是电子浓度是决定晶体结构的主要因素。凡具有相同的电子浓度，则相的晶体结构类型相同。电子浓度用化合物中每个原子平均所占有的价电子数(e / n)来表示。计算过渡族元素时，其价电子数视为零。电子浓度为 $21 / 12$ 的电子化合物称为 ϵ 相，具有密排六方结构；电子浓度为 $21 / 13$ 的为 γ 相，具有复杂立方结构；电子浓度为 $21 / 14$ 的为 β 相，一般具有体心立方结构，但有时还可能呈复杂立方的 β -Mn结构或密排六方结构。

电子化合物虽然可用化学分子式表示，但不符合化合价规律，而且实际上其成分是在一定范围内变化，可视其为以化合物为基的固溶体，其电子浓度也在一定范围内变化。

电子化合物中原子间的结合方式系以金属键为主，故具有明显的金属特性。

常见的电子化合物及其结构类型

电子浓度 = $\frac{3}{2}$, 即 $\frac{21}{14}$		电子浓度 = $\frac{21}{13}$	电子浓度 = $\frac{7}{4}$, 即 $\frac{21}{12}$	
体心立方结构	复杂立方 β -Mn 结构	密排六方结构	γ 黄铜结构	密排六方结构
CuZn	Cu ₅ Si	Cu ₃ Ga	Cu ₅ Zn ₈	CuZn ₃
CuBe	Ag ₃ Al	Cu ₅ Ge	Cu ₅ Cd ₈	CuCd ₃
Cu ₃ Al	Au ₃ Al	AgZn	Cu ₅ Hg ₈	Cu ₃ Sn
Cu ₃ Ga ^①	CoZn ₃	AgCd	Cu ₉ Al ₄	Cu ₃ Si
Cu ₃ In		Ag ₃ Al	Cu ₉ Ga ₄	AgZn ₃
Cu ₅ Si ^①		Ag ₃ Ga	Cu ₉ In ₄	AgCd ₃
Cu ₅ Sn		Ag ₃ In	Cu ₃₁ Si ₈	Ag ₃ Sn
AgMg ^①		Ag ₅ Sn	Cu ₃₁ Sn ₈	Ag ₅ Al ₃
AgZn ^①		Ag ₇ Sb	Ag ₅ Zn ₈	AuZn ₃
AgCd ^①		Au ₃ In	Ag ₅ Cd ₈	AuCd ₃
Ag ₃ Al ^①		Au ₅ Sn	Ag ₅ Hg ₈	Au ₃ Sn
Ag ₃ In ^①			Ag ₉ In ₄	Au ₅ Al ₃
AuMg			Au ₅ In ₈	
AuZn			Au ₅ Cd ₈	
AuCd			Au ₉ In ₄	
FeAl			Fe ₅ Zn ₂₁	
CoAl			Co ₅ Zn ₂₁	
NiAl			Ni ₅ Be 21	
PdIn			Na ₃₁ Pb ₈	

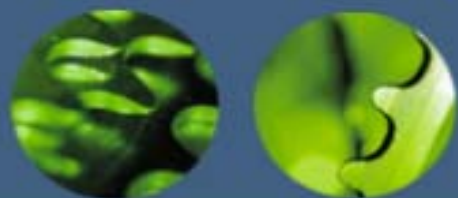


合金相结构

与原子尺寸因素有关的化合物

一些化合物类型与组成元素的原子尺寸差别有关，当两种原子半径差很大的元素形成化合物时，倾向于形成间隙相和间隙化合物，而中等程度差别时倾向形成拓扑密堆相，现分别讨论如下：

a. **间隙相和间隙化合物** 原子半径较小的非金属元素如C，H，N，B等可与金属元素(主要是过渡族金属)形成间隙相或间隙化合物。这主要取决于非金属(X)和金属(M)原子半径的比值 r_X/r_M ；当 $r_X/r_M < 0.59$ 时，形成具有简单晶体结构的相，称为**间隙相**；当 $r_X/r_M > 0.59$ 时，形成具有复杂晶体结构的相，通常称为**间隙化合物**。



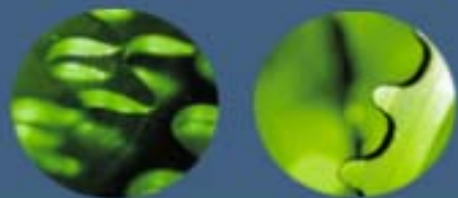
合金相结构

(1) 间隙相

间隙相具有比较简单的晶体结构，如面心立方(fcc)、密排六方(hcp)，少数为体心立方(bcc)或简单六方结构，与组元的结构均不相同。在晶体中，金属原子占据正常的位置，而非金属原子则规则地分布于晶格间隙中，这就构成一种新的晶体结构。非金属原子在间隙相中占据什么间隙位置，也主要取决于原子尺寸因素。当 $r_X/r_M < 0.414$ 时，通常可进入四面体间隙；若 $r_X/r_M > 0.414$ 时，则进入八面体间隙。

间隙相的分子式一般为 M_4X ， M_2X ， MX 和 MX_2 四种。

尽管间隙相可以用化学分子式表示，但其成分也是在一定范围内变化，也可视为以化合物为基的固溶体(第二类固溶体或缺位固溶体)。特别是间隙相不仅可以溶解其组成元素，而且间隙相之间还可以相互溶解。如果两种间隙相具有相同



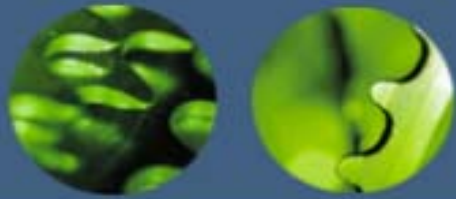
合金相结构

的晶体结构，且这两种间隙相中的金属原子半径差小于15%，它们还可以形成无限固溶体，例如TiC-ZrC，TiC-VC，ZrC-NbC，VC-NbC等。

间隙相中原子间结合键为共价键和金属键，即使非金属组元的原子数分数大于50%时，仍具有明显的金属特性，而且间隙相几乎全部具有高熔点和高硬度的特点，是合金工具钢和硬质合金中的重要组成相。

(2)间隙化合物

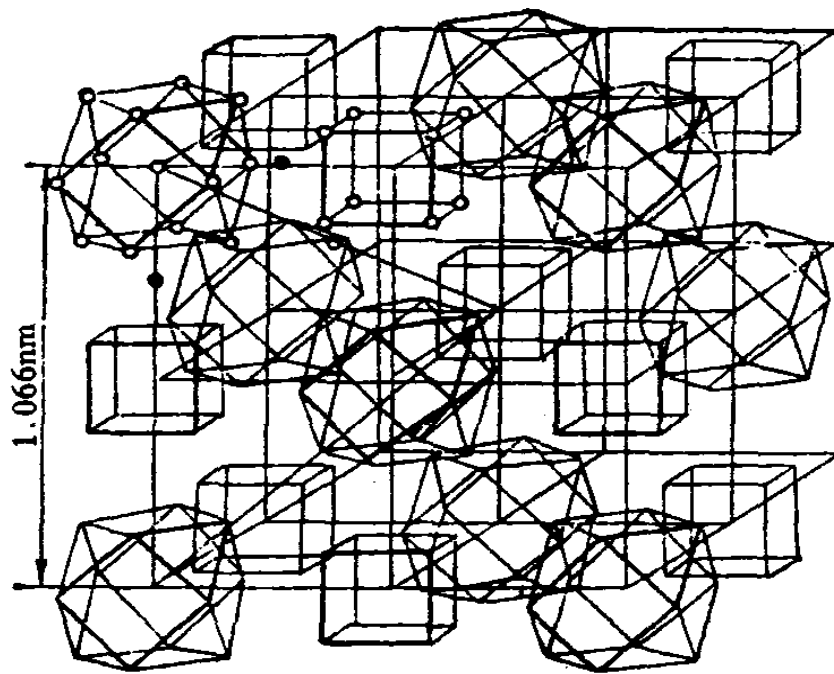
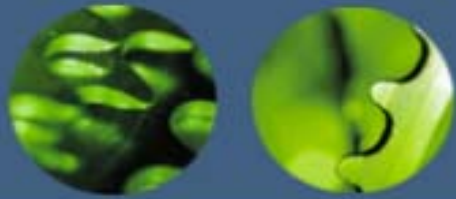
当非金属原子半径与过渡族金属原子半径之比 $r_X/r_M > 0.59$ 时所形成的相往往具有复杂的晶体结构，这就是间隙化合物。通常过渡



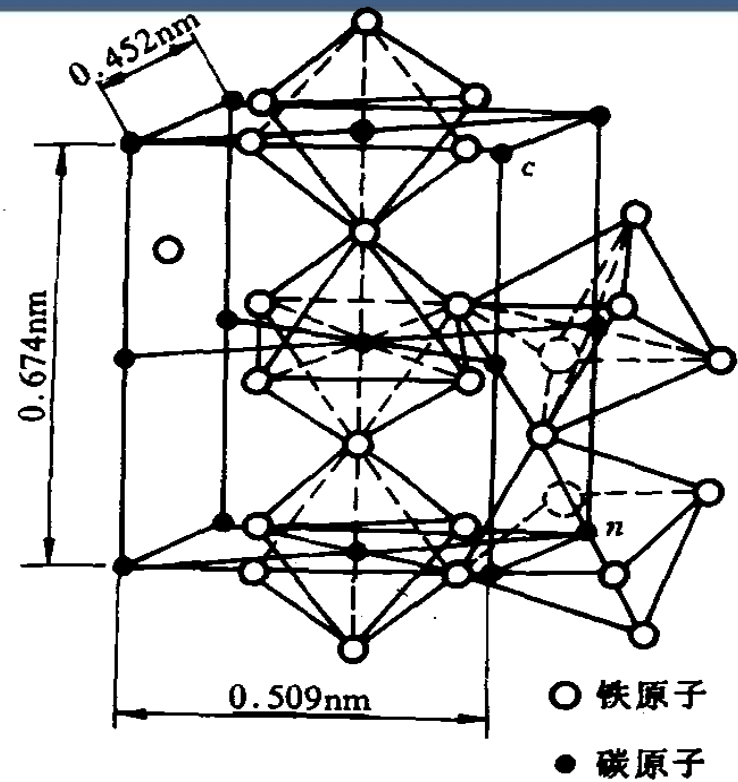
合金相结构

间隙化合物的晶体结构都很复杂。如 Cr_{23}C 。属于复杂立方结构，晶胞中共有116个原子，其中92个Cr原子，24个为C原子，而每个碳原子有8个相邻的金属Cr原子。这一大晶胞可以看成是由8个亚胞交替排列组成的

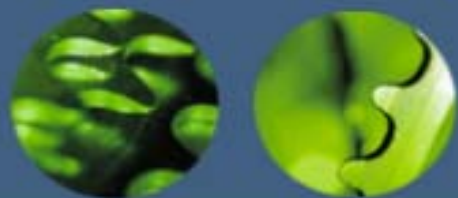
间隙化合物中原子间结合键为共价键和金属键。其熔点和硬度均较高(但不如间隙相)，是钢中的主要强化相。还应指出，在钢中只有周期表中位于Fe左方的过渡族金属元素才能形成碳化物(包括间隙相和间隙化合物)，它们的d层电子越少，与碳的亲合力就越强，则形成的碳化物越稳定。



$M_{23}C_6$ 的晶体结构



Fe_3C 晶体结构



合金相结构

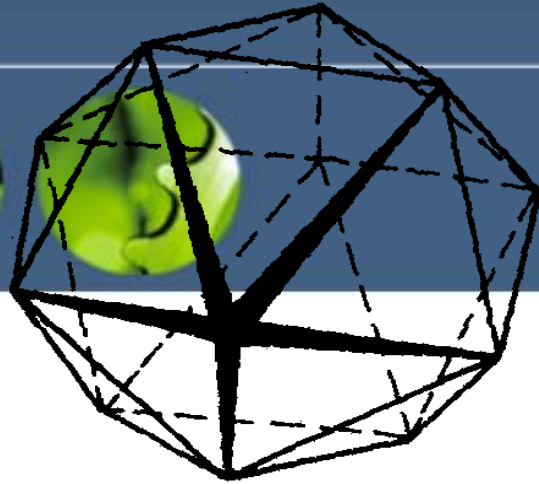
b. 拓扑密堆相

拓扑密堆相是由两种大小不同的金属原子所构成的一类中间相，其中大小原子通过适当的配合构成空间利用率和配位数都很高的复杂结构。由于这类结构具有拓扑特征，故称这些相为拓扑密堆相，简称FCP相，以区别于通常的具有fcc或hcp的几何密堆相。

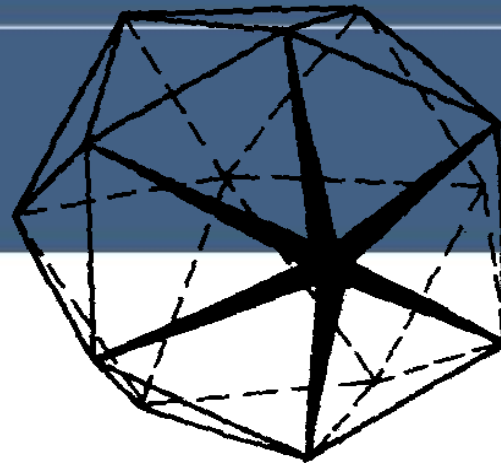
这种结构的特点是：

(1)由配位数为12，14，15，16的配位多面体堆垛而成。所谓配位多面体是以某一原子为中心，将其周围紧密相邻的各原子中心用一些直线连接起来所构成的多面体，每个面都是三角形。

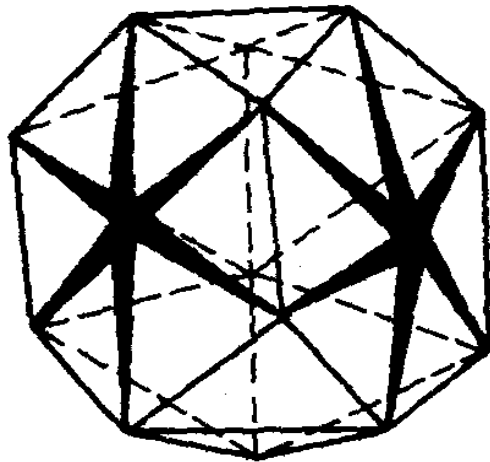
(2)呈层状结构：原子半径小的原子构成密排面，其中嵌镶有原子半径大的原子，由这些密排层按一定顺序堆垛而成，从而构成空间利用率很高，只有四面体间隙的密排结构。



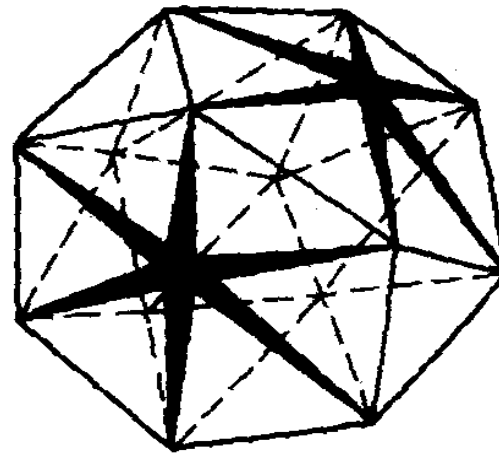
CN12



CN14

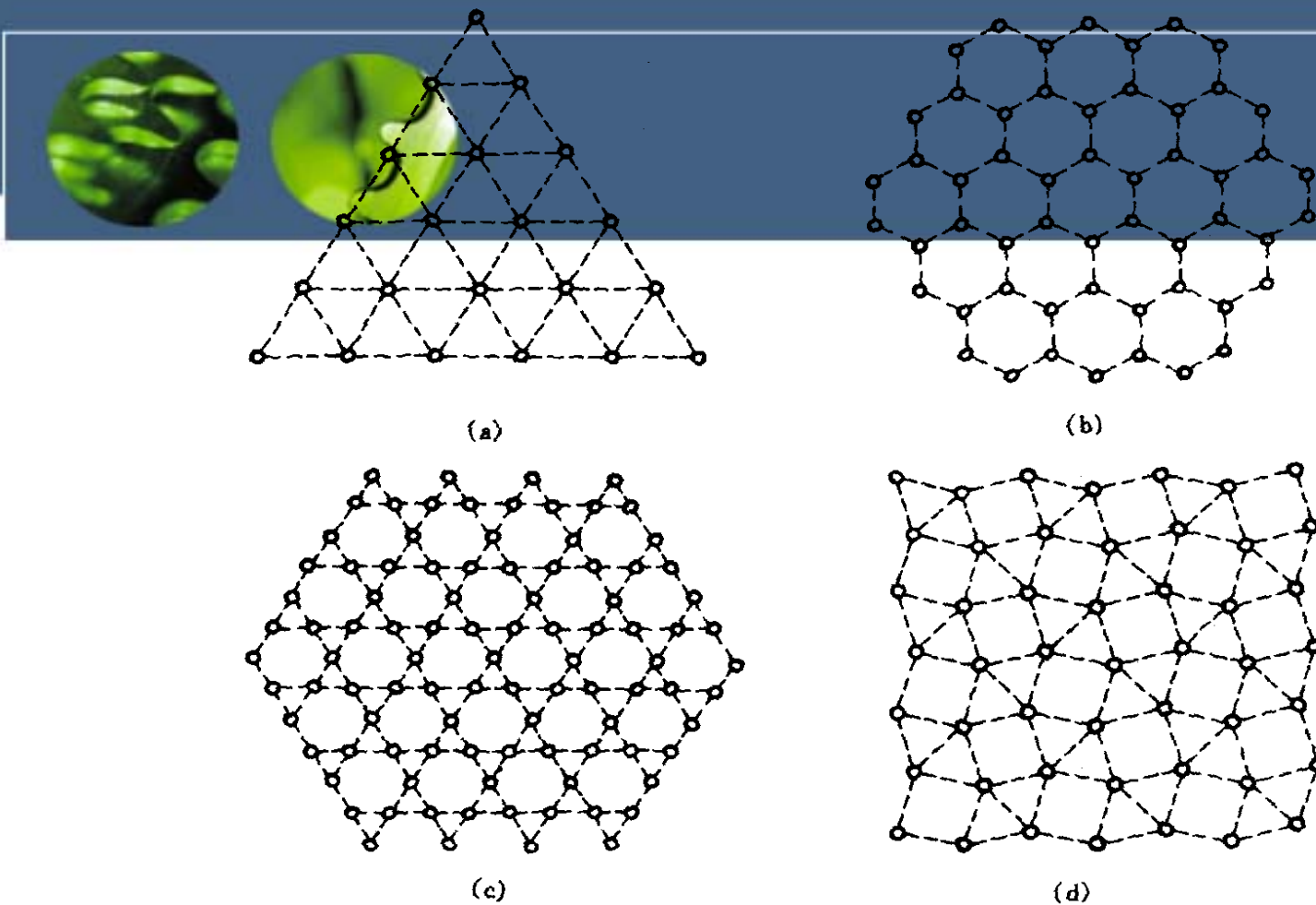


CN15



CN16

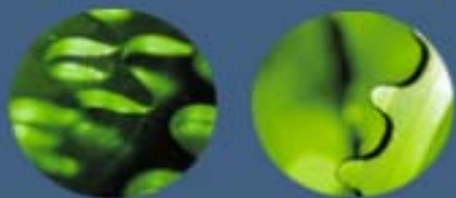
拓扑密堆相中的配位多面体



原子密排层的网格结构

(a) 3^6 型 (b) 6^3 型 (c) $3 \cdot 6 \cdot 3 \cdot 6$ 型 (d) $3^2 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 4$ 型

原子密排层系由三角形、正方形或六角形组合起来的网格结构。网格结构通常可用一定的符号加以表示：取网格中的任一原子，依次写出围绕着它的多边形类型。



合金相结构

拓扑密堆相的种类很多，已经发现的有拉弗斯相(如 MgCu_2 ， MgNi_2 、 MgZn_2 、 TiFe_2 等)， σ 相(如 FeCr ， FeV ， FeMo ， CrCo ， WCo 等)， μ 相(如 Fe_7W_6 ， Co_7Mo_6 等)， Cr_3Si 型相(如 Cr_3Si ， Nb_3Sn ， Nb_3Sb 等)， R 相(如 $\text{Cr}_{18}\text{Mo}_{31}\text{Co}_{51}$ 等)， P 相(如 $\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{40}\text{Mo}_{42}$ 等)。

(1)拉弗斯相

许多金属之间形成金属间化合物属于拉弗斯相。二元合金拉弗斯相的典型分子式为 AB_2 ，其形成条件为：

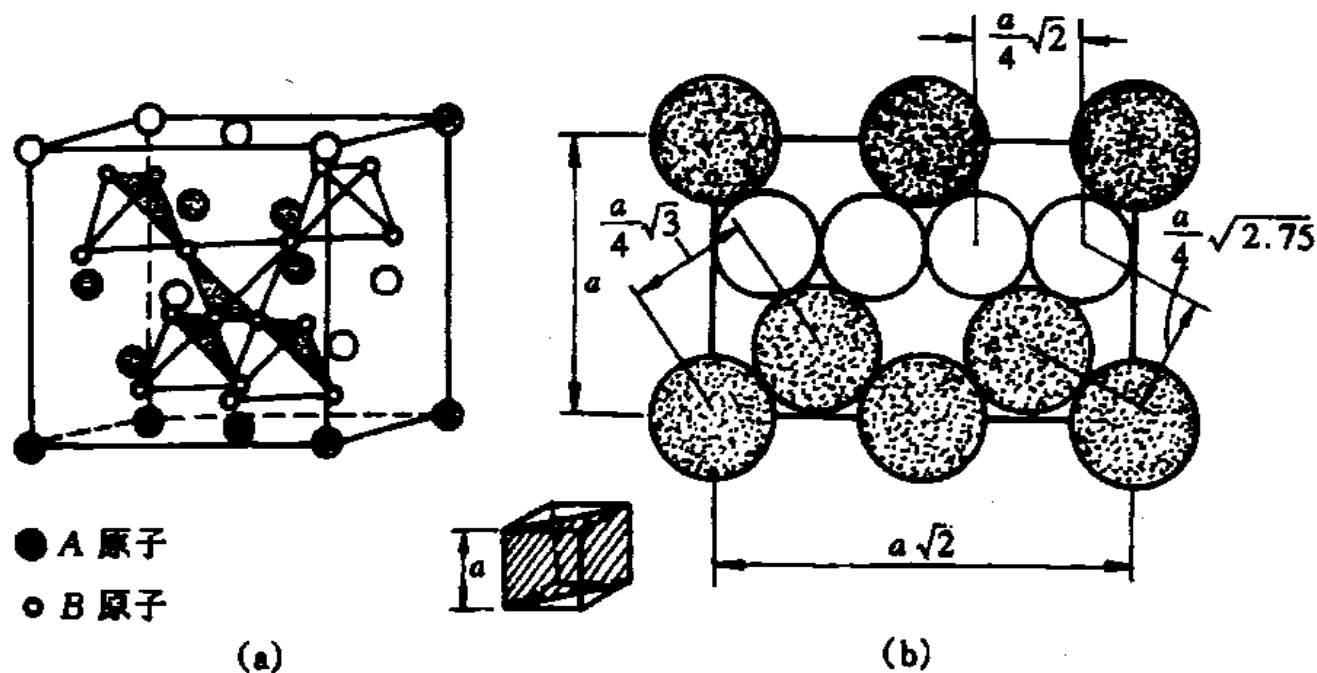
①原子尺寸因素：A原子半径略大于B原子，其理论比值应为 $r_A/r_B=1.255$ ，而实际比值约在1.05~1.68范围之内。

②电子浓度：一定的结构类型对应着一定的电子浓度。

拉弗斯相的晶体结构有三种类型。它们的典型代表为 MgCu_2 ， MgZn_2 和 MgNi_2 。

三种典型拉弗斯相的结构类型和电子浓度范围

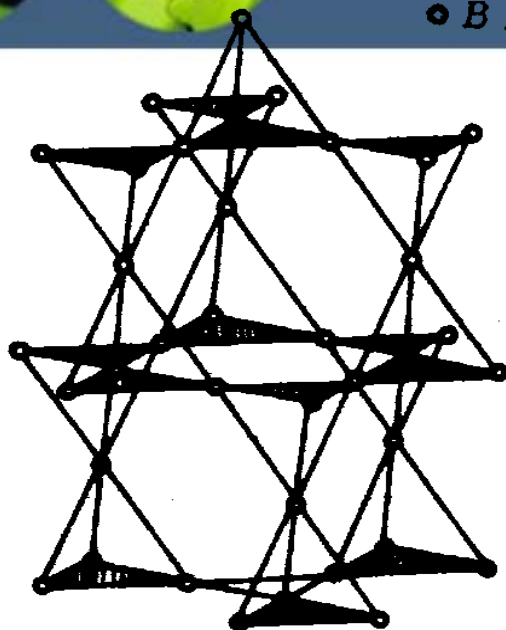
典型合金	结构类型	电子浓度范围	属于同类的拉弗斯相举例
MgCu ₂	复杂立方	1.33~1.75	AgBe ₂ NaAu ₂ ZrFe ₂ CuMnZr AlCu ₃ Mn ₂
MgZn ₂	复杂六方	1.80~2.00	CaMg ₂ MoFe ₂ TiFe ₂ TaFe ₂ AlNbNi FeMoSi
MgNi ₂	复杂六方	1.80~1.90	NbZn ₂ HfCr ₂ MgNi ₂ SeFe ₂



MgCu₂立方晶胞中A, B原子的分布

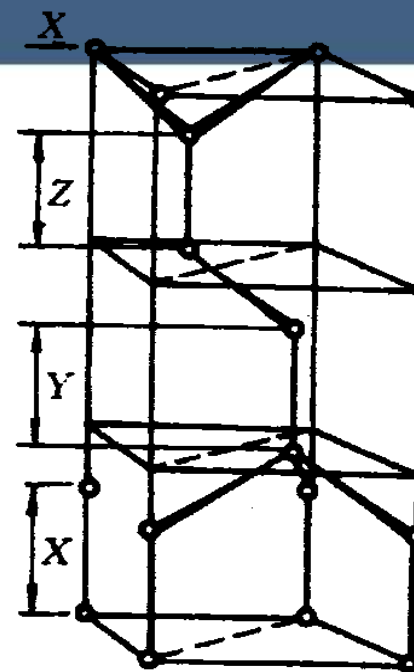


● B 原子



MgCu_2

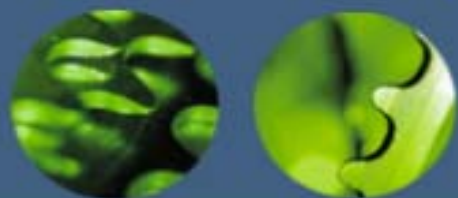
(a)



MgCu_2

(b)

MgCu_2 结构中A,B原子分别构成的层网结构



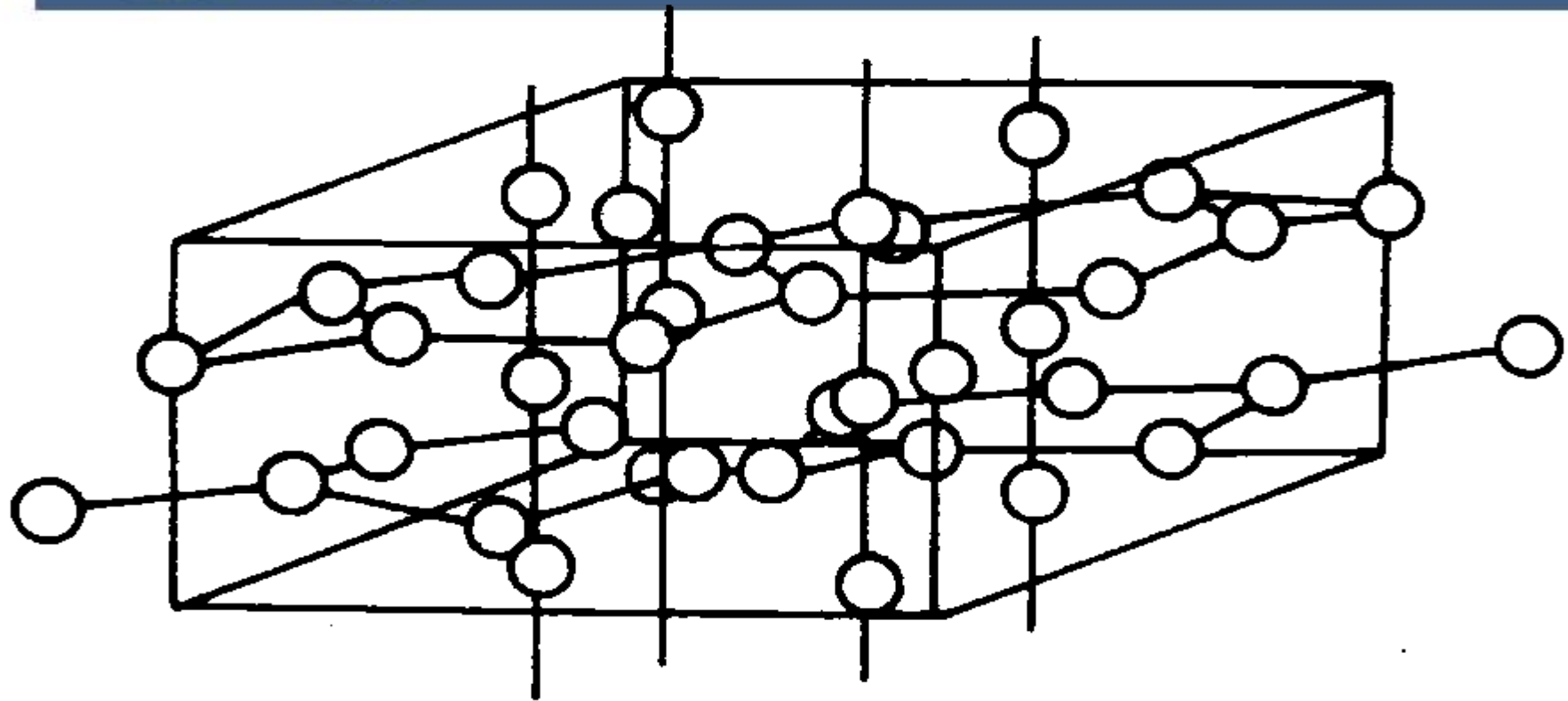
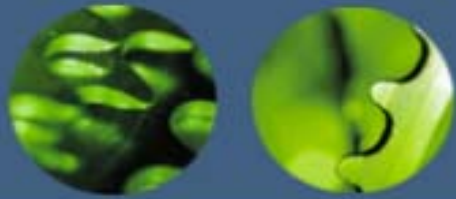
合金相结构

(2) σ 相

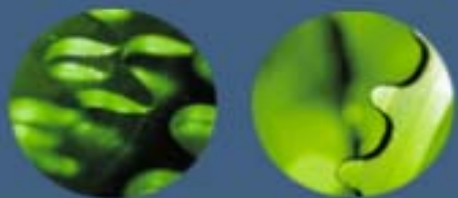
σ 相通常存在于过渡族金属元素组成的合金中，其分子式可写作 AB 或 A_xB_y ，如 $FeCr$ ， FeV ， $FeMo$ ， $MoCrNi$ ， $WCrNi$ ， $(Cr,Mo,W)_x(Fe,Co,Ni)_y$ 等。尽管 σ 相可用化学式表示，但其成分是在一定范围内变化，即也是以化合物为基的固溶体。

σ 相具有复杂的四方结构，其轴比 $c/a \approx 0.52$ ，每个晶胞中有30个原子。

σ 相在常温下硬而脆，它的存在通常对合金性能有害。在不锈钢中出现 σ 相会引起晶间腐蚀和脆性；在Ni基高温合金和耐热钢中，如果成分或热处理控制不当，会发生片状的硬而脆的 σ 相沉淀，而使材料变脆，故应避免出现这种情况。



σ 相的晶体结构



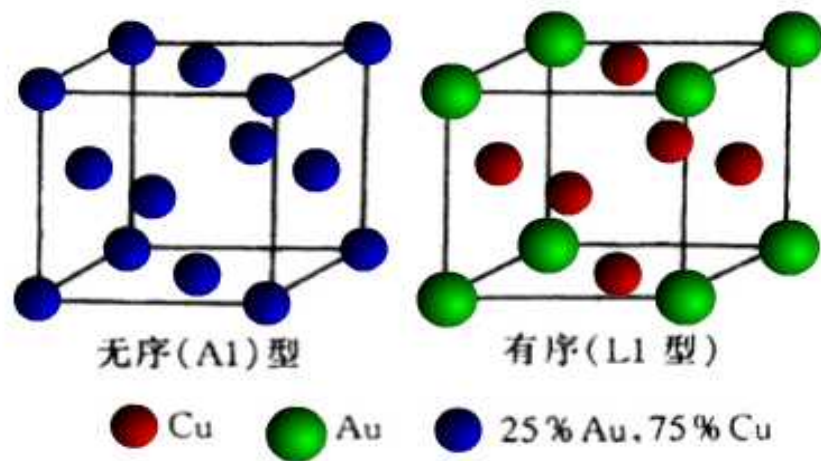
合金相结构

超结构(有序固溶体)

对某些成分接近于一定的原子比(如 AB 或 AB_3)的无序固溶体中, 当它从高温缓冷到某一临界温度以下时, 溶质原子会从统计随机分布状态过渡到占有一定位置的规则排列状态, 即发生有序化过程, 形成有序固溶体。长程有序的固溶体在其X射线衍射图上会产生外加的衍射线条, 称为超结构线, 所以有序固溶体通常称为超结构或超点阵。

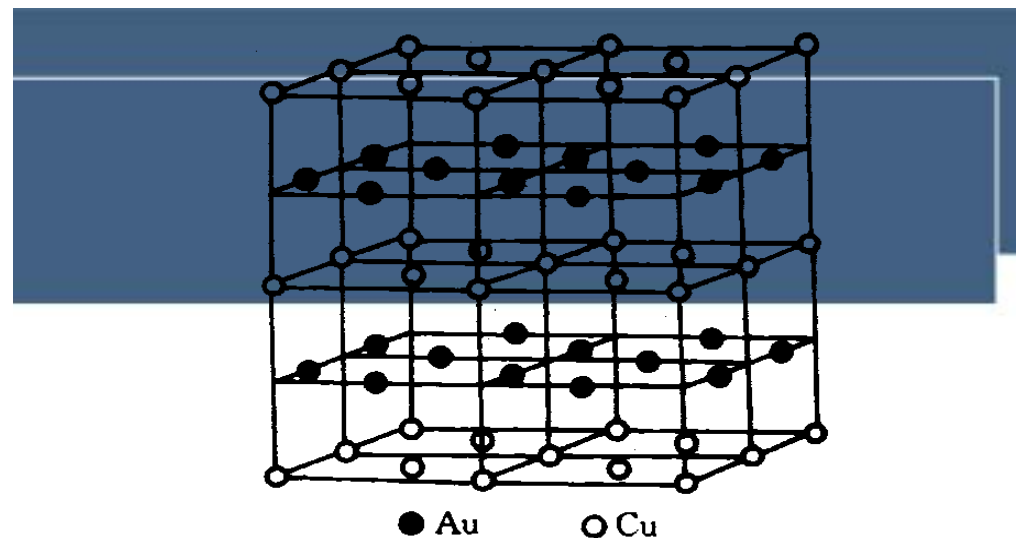
(1)超结构的主要类型: 超结构的类型较多。

(2)有序化和影响有序化的因素: 有序化的基本条件是异类原子之间的相互吸引大于同类原子间的吸引作用, 从而使有序固溶体的自由能低于无序态。



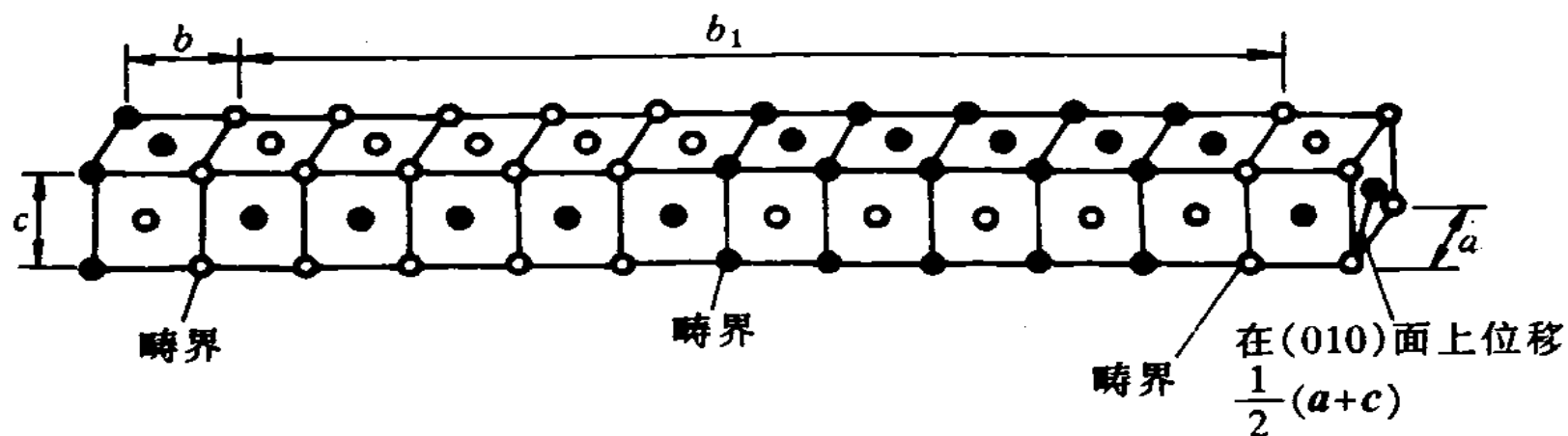
(a)

(a) Cu_3Au I型超点阵



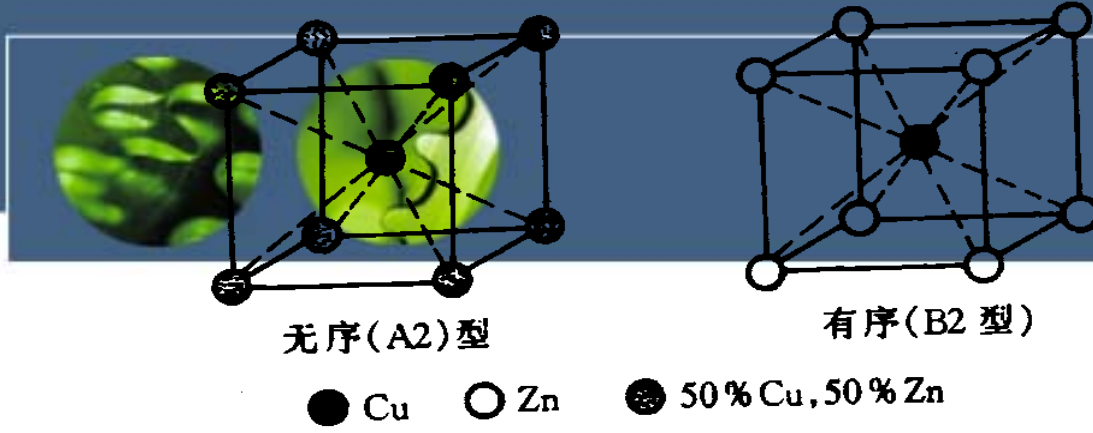
(b)

(b) CuAu I型超点阵



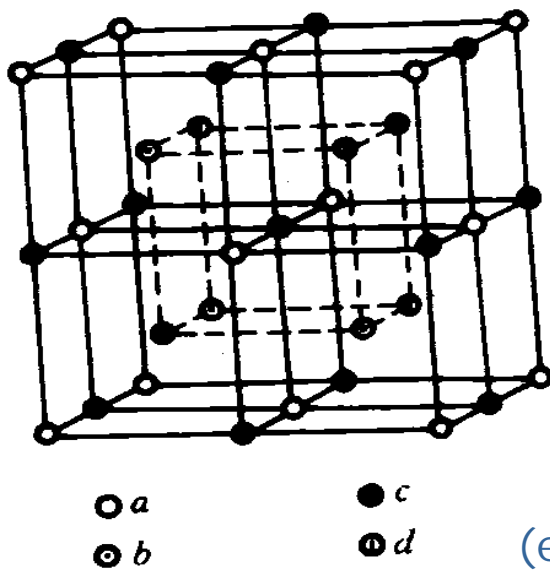
(c)

(c) CuAu II型超点阵

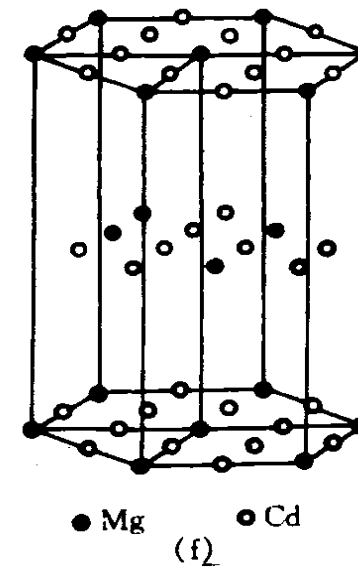


(d)

(d) β 黄铜(CuZn)型超点阵

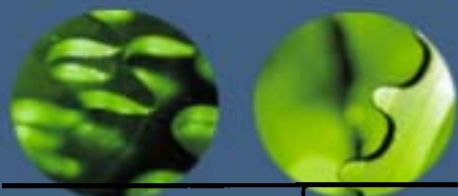


(e) Fe_3Al 型超点阵



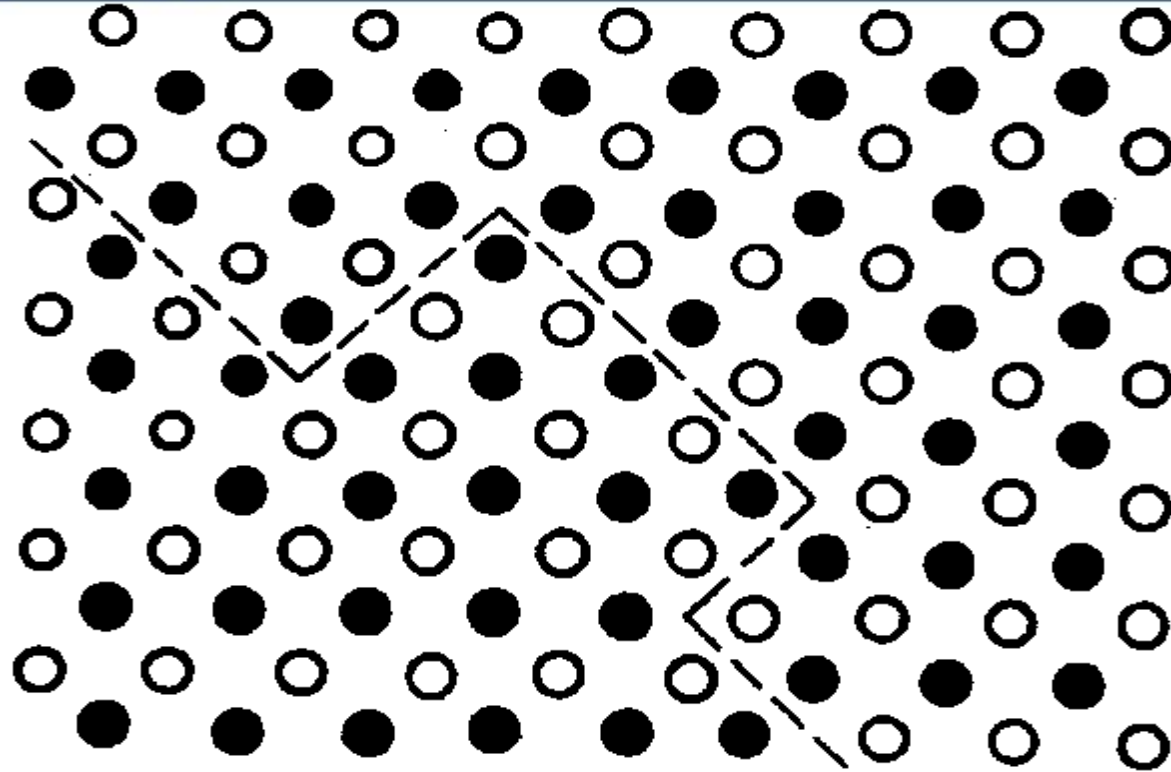
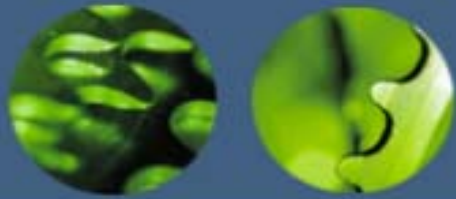
(f) MgCd_3 型超点阵

几种典型超点阵结构

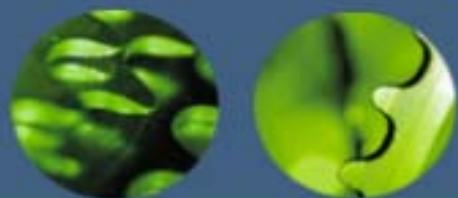


几种典型的超结构

结构类型	典型合金	晶胞图形	合金举例
以面心立方为基的超结构	Cu_3Au I 型	图 2.49(a)	Ag_3Mg , Au_3Cu , FeNi_3 , Fe_3Pt
	CuAu I 型	图 2.49(b)	AuCu , FePt , NiPt
	CuAu II 型	图 2.49(c)	CuAu II
以体心立方为基的超结构	CuZn (β 黄铜) 型	图 2.49(d)	β' - CuZn , β - AlNi , β - NiZn , AgZn , FeCo , FeV , AgCd
	Fe_3Al 型	图 2.49(e)	Fe_3Al , α' - Fe_3Si , β - Cu_3Sb , Cu_2MnAl
以密排六方为基的超结构	MgCd_3 型	图 2.49(f)	CdMg_3 , Ag_3In , Ti_3Al



反相畴结构



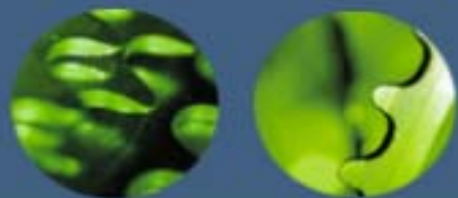
合金相结构

长程有序度参数

$$S = \frac{P - X_A}{1 - X_A}$$

式中P为A原子的正确位置上(即在完全有序时此位置应为A原子所占据)出现A原子的几率； X_A 为A原子在合金中的原子数分数。完全有序时， $P=1$ ，此时 $S=1$ ；完全无序时， $P=X_A$ ，此时 $S=0$ 。

从无序到有序的转变过程是依赖于原子迁移来实现的，即存在形核和长大过程。电镜观察表明，最初核心是短程有序的微小区域。当合金缓冷经过某一临界温度时，各个核心慢慢独自长大，直至相互接壤。通常将这种小块有序区域称为**有序畴**。当两个有序畴同时长大相遇时，如果其边界恰好是同类原子相遇而构成一个明显的分界面，称为**反相畴界**，反相畴界两边的有序畴称为反相畴。

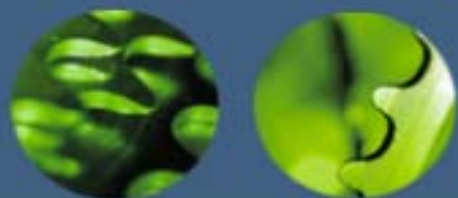


合金相结构

金属间化合物的性质和应用

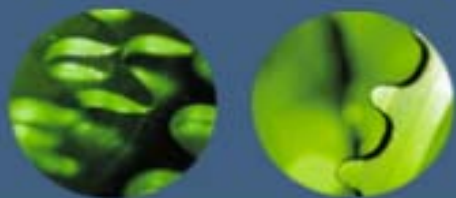
金属间化合物由于原子键合和晶体结构的多样性，使得这种化合物具有许多特殊的物理、化学性能，已日益受到人们的重视，不少金属间化合物特别是超结构已作为新的功能材料和耐热材料正在被开发应用。

- 1) 具有超导性质的金属间化合物，如 Nb_3Ge ， Nb_3Al ， Nb_3Sn ， V_3Si ， NbN 等；
- 2) 具有特殊电学性质的金属间化合物，如 InTe-PbSe ， GaAs-ZnSe 等在半导体材料用；
- 3) 具有强磁性的金属间化合物 如稀土元素 (Ce La Sm Pr ...)



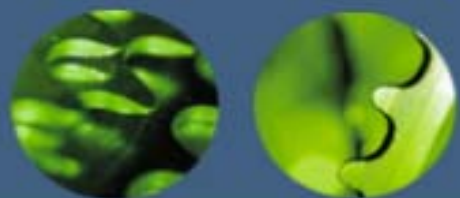
合金相结构

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



离子晶体结构

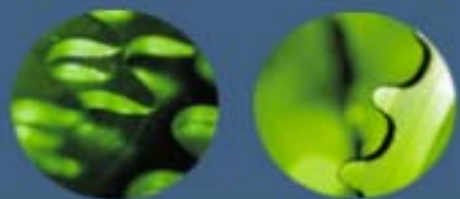
- 鲍林结构规则
- 典型的离子晶体
- 硅酸盐



离子晶体结构

典型的离子晶体是元素周期表中IA族的碱金属元素Li, Na, K, Rb, Cs和ⅦB的卤族元素F, Cl, Br, I之间形成的化合物晶体。这种晶体是以正负离子为结合单元的。例如NaCl晶体是以Na⁺和Cl⁻为单元结合成晶体的。它们的结合是依靠离子键的作用,即依靠正、负离子间的库仑作用。

为形成稳定的晶体还必须有某种近距的排斥作用与静电吸引作用相平衡。这种近距的排斥作用归因于泡利原理引起的斥力:当两个离子进一步靠近时,正负离子的电子云发生重叠,此时电子倾向于在离子之间作共有化运动。由于离子都是满壳层结构,共有化电子必倾向于占据能量较高的激发态能级,使系统的能量增高,即表现出很强的排斥作用。这种排斥作用与静电吸引作用相平衡就形成稳定的离子晶体。



鲍林离子晶体结构规则

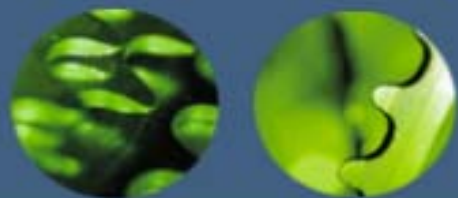
离子晶体的结构规则 [鲍林 (L_Pauling) 离子晶体的结构规则]

1. 负离子配位多面体规则

在离子晶体中，正离子的周围形成一个负离子配位多面体，正负离子间的平衡距离取决于离子半径之和，而正离子的配位数则取决于正负离子的半径比。

这一规则符合最小内能原理。运用它，将离子晶体结构视为由负离子配位多面体按一定方式连接而成，正离子则处于负离子多面体的中央，故配位多面体才是离子晶体的真正结构基元。

为了降低晶体的总能量，正负离子趋向于形成尽可能紧密的堆积，即一个正离子趋向于以尽可能多的负离子为邻。因此，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。这就引入一个临界离子半径比值的概念。只有大于等于此临界比值时，某一给定配位数的结构才是稳定的。



鲍林离子晶体结构规则

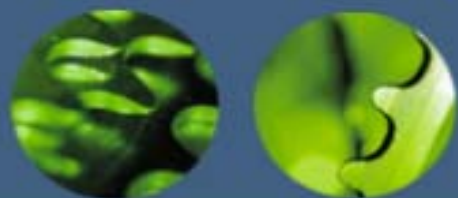
2. 电价规则

在一个稳定的离子晶体结构中，每个负离子的电价 Z_- 等于或接近等于与之邻接的各正离子静电强度 S 的总和：

$$Z_- = \sum_i S_i = \sum_i \left(\frac{Z_+}{n} \right)_i$$

式中 S_i 为第 i 种正离子静电键强度， Z_+ 为正离子的电荷， n 为其配位数。这就是鲍林第二规则，也称电价规则。

由于静电键强度实际是离子键强度，也是晶体结构稳定性的标志。在具有大的正电位的~~地方~~，放置带有大负电荷的负离子，将使晶体的结构趋于稳定。这就是第二规则所反映的物理实质。

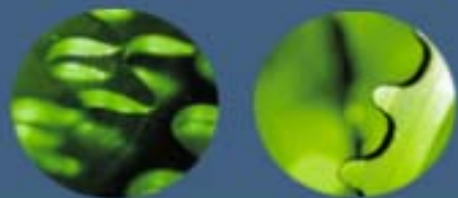


鲍林离子晶体结构规则

3. 负离子多面体共用顶、棱和面的规则

在分析离子晶体中负离子多面体相互间的连接方式时，电价规则只能指出共用同一个顶点的多面体数，而没有指出两个多面体间所共用的顶点数。鲍林第三规则指出：“在一配位结构中，共用棱特别是共用面的存在，会降低这个结构的稳定性。对于电价高，配位数低的正离子来说，这个效应尤为显著。”

从几何关系得知，两个四面体中心间的距离，在共用一个顶点时设为1，则共用棱和共用面时，分别等于0.58和0.33；在八面体的情况下，分别为1，0.71和0.58。根据库仑定律，同种电荷间的斥力与其距离的平方成反比，这种距离的显著缩短，必然导致正离子间库仑斥力的激增，使结构稳定性大大降低。



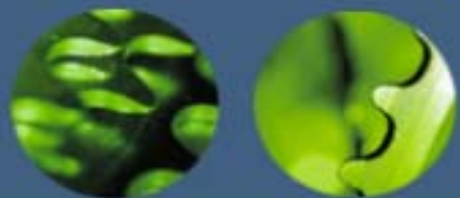
鲍林离子晶体结构规则

4. 不同种类正离子配位多面体间连接规则

在硅酸盐和多元离子化合物中，正离子的种类往往不只一种，可能形成一种以上的配位多面体。鲍林第四规则认为：“在含有一种以上正负离子的离子晶体中，一些电价较高，配位数较低的正离子配位多面体之间，有尽量互不结合的趋势。”这一规则总结了不同种类正离子配位多面体的连接规则。

5. 节约规则

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

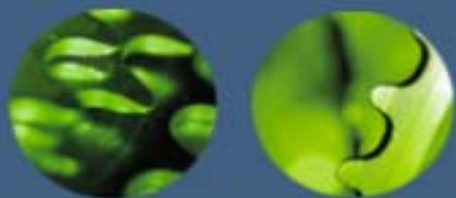


典型的离子晶体结构

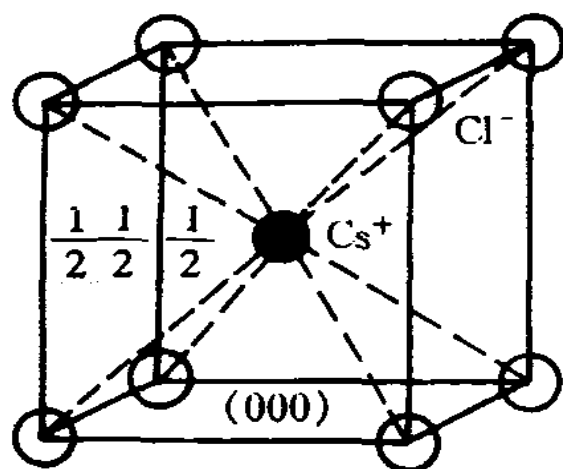
离子晶体按其化学组成为二元化合物和多元化合物。其中二元化合物中介绍AB型， AB_2 型和 A_2B_3 型化合物；多元化合物中主要讨论 ABO_3 型和 AB_2O_4 型。

1. AB型化合物结构

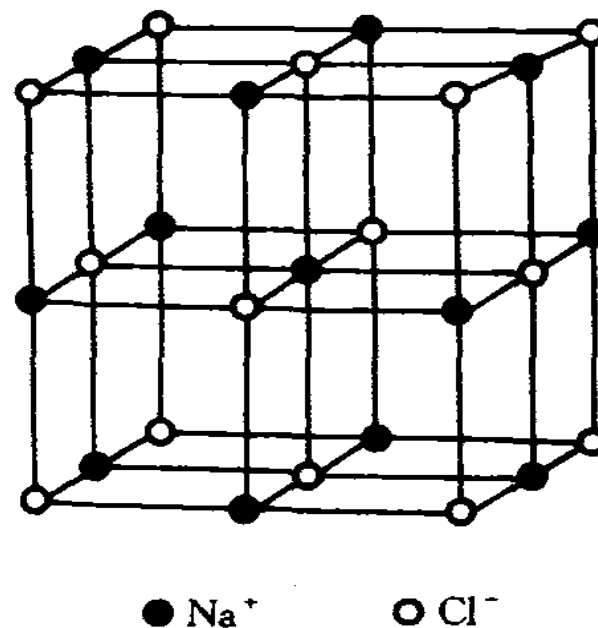
- a. CsCl型结构
- b. NaCl型结构
- c. 立方ZnS型结构
- d. 六方ZnS型结构



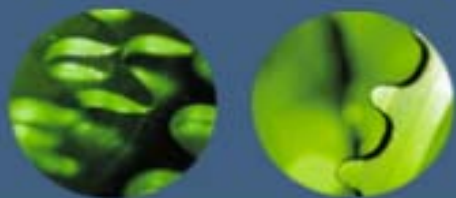
典型的离子晶体结构



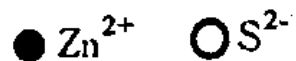
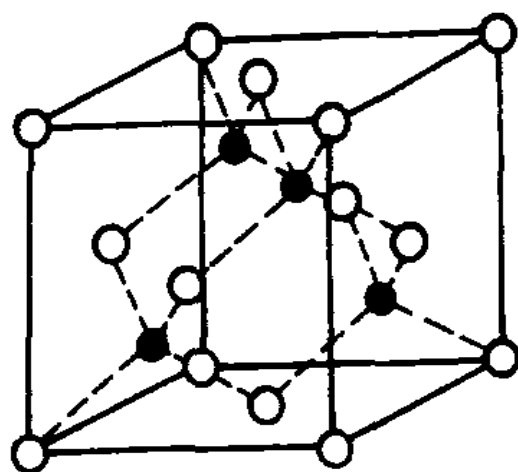
CsCl型结构的立方晶胞



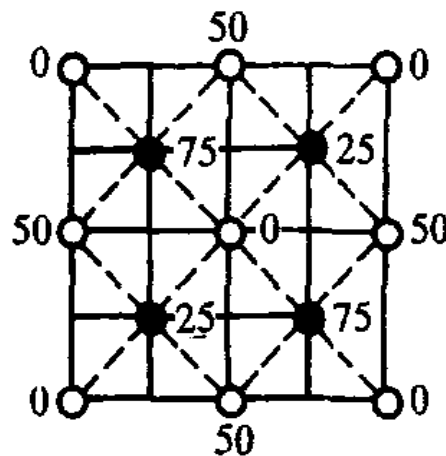
NaCl晶体结构



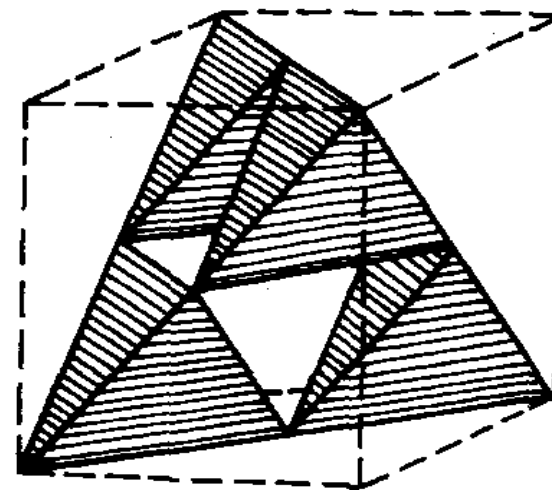
典型的离子晶体结构



(a)

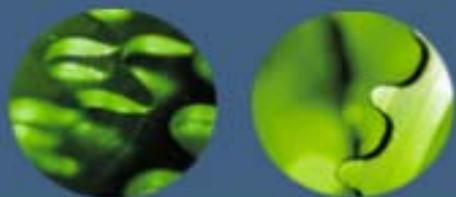


(b)

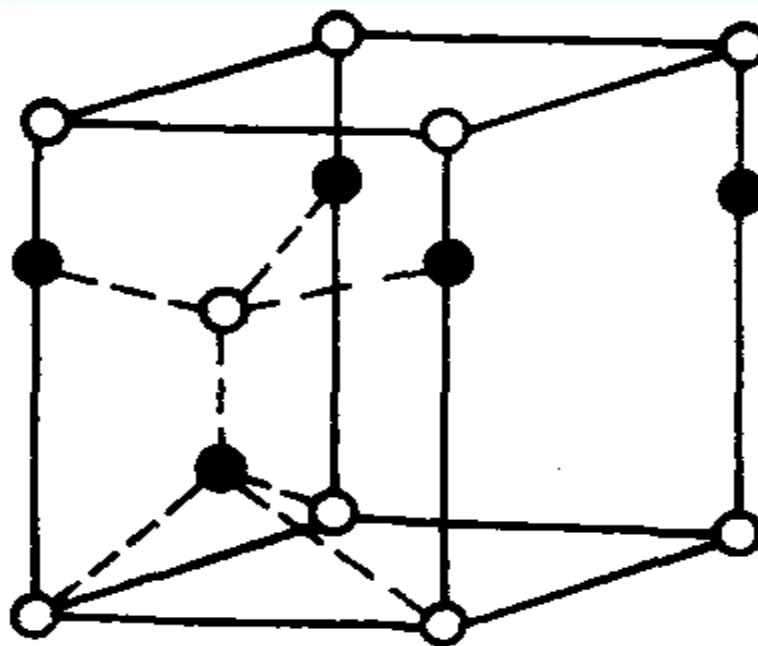


(c)

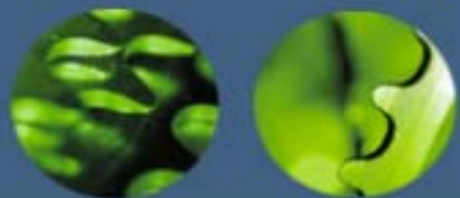
立方ZnS型结构 (a)晶胞结构 (b)(001)面上的投影图 (c)多面体图



典型的离子晶体结构



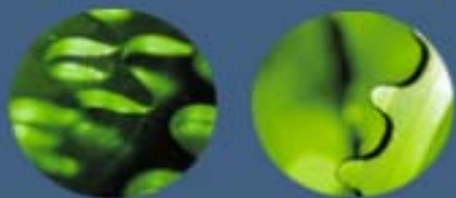
六方ZnS型结构



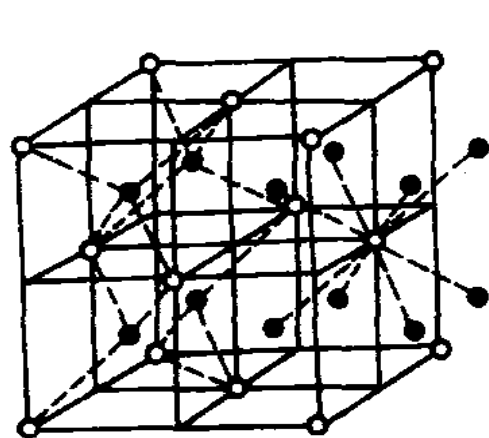
典型的离子晶体结构

2. AB_2 型化合物结构

- a. CaF_2 (萤石)型结构 CaF_2 属立方晶系，面心立方点阵， $Fm3m$ 空间群;
- b. TiO_2 (金红石)型结构 金红石是 TiO_2 的一种稳定型结构，属四方晶系， $P(4/m)nm$ 空间;
- c. β 方石英(方晶石)型结构 方晶石为 SiO_2 高温时的同素异构体，属立方晶系.

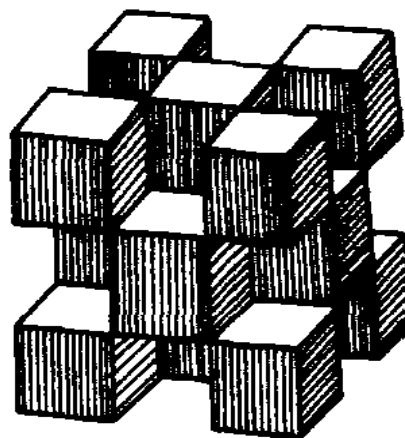


典型的离子晶体结构

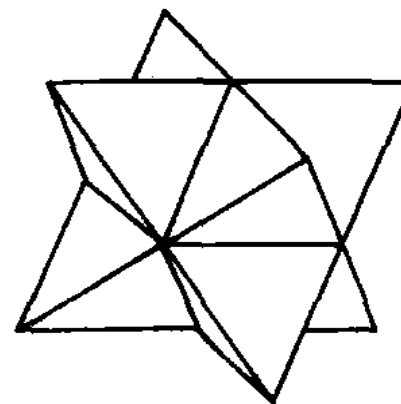


● F^- ○ Ca^{2+}

(a)



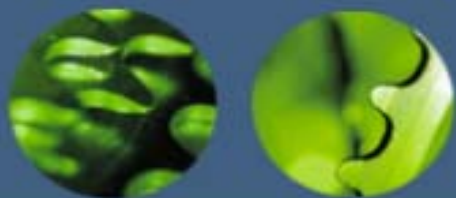
(b)



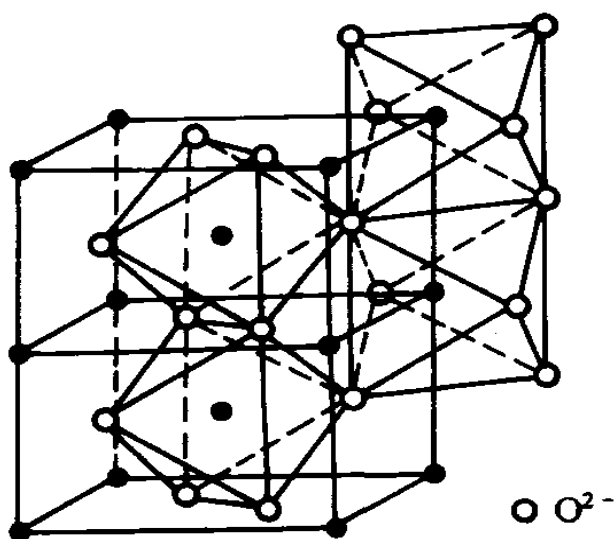
(c)

萤石(CaF_2)型结构

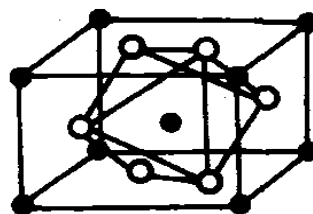
(a)晶胞图 (b)[CaF_8]多面体图 (c)[FCa_4]多面体图



典型的离子晶体结构



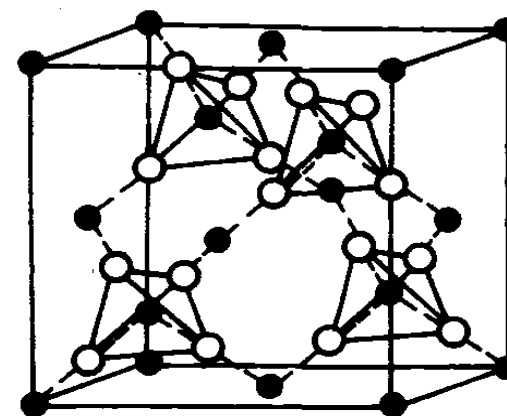
(a)



(b)

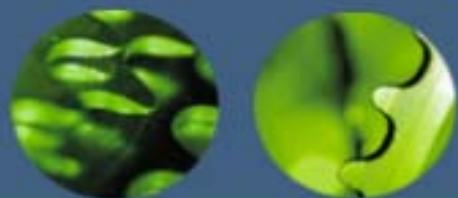
金红石(TiO_2)型结构

(a)负离子多面体图 (b)晶胞图



● 阳离子 ○ 阴离子

β 方石英型结构

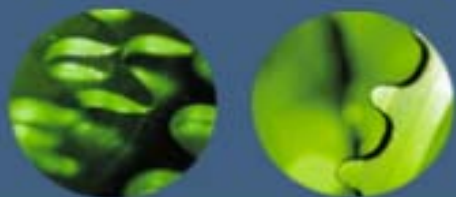


典型的离子晶体结构

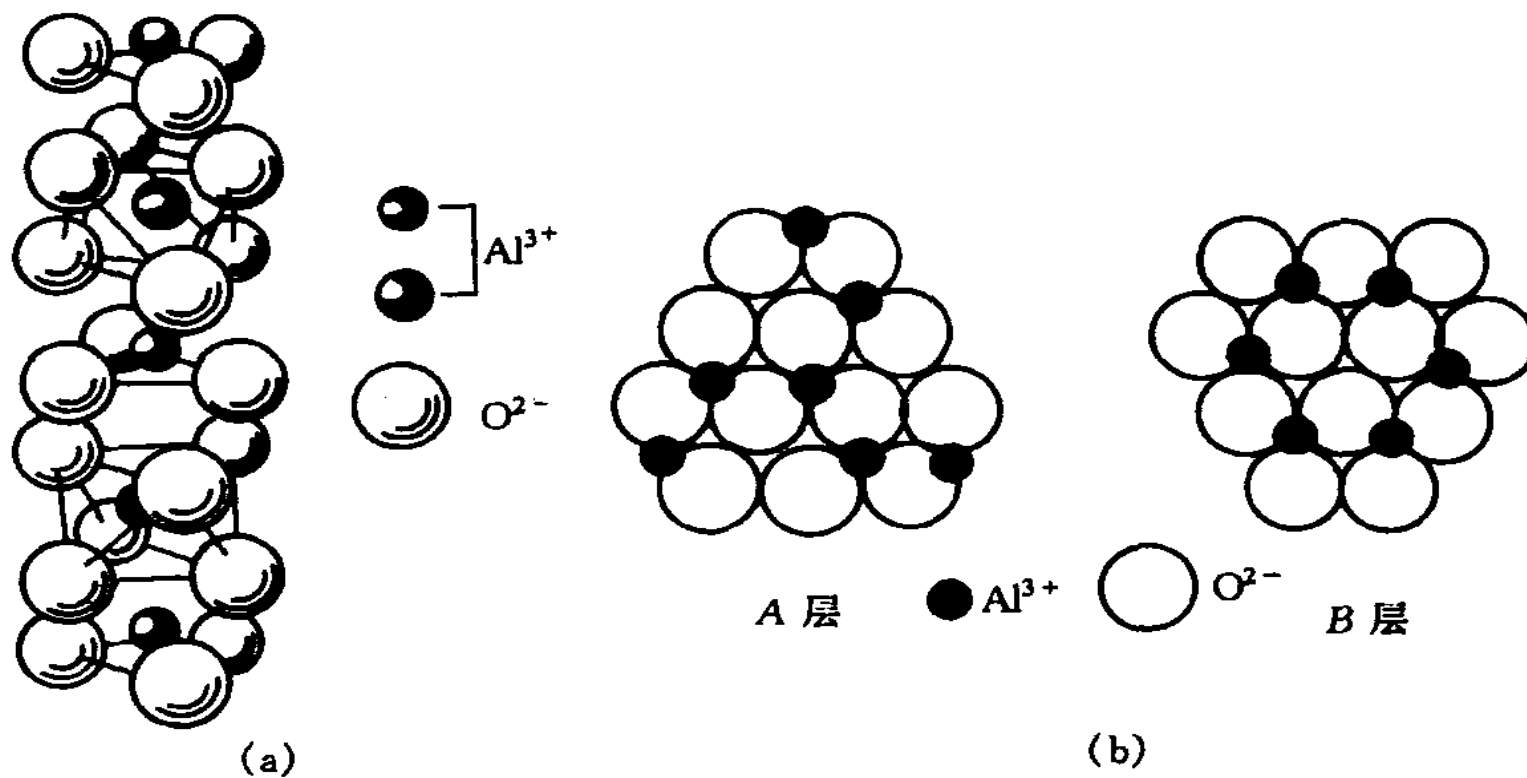
3. A_2B_3 型化合物结构

以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为代表的刚玉型结构，是 A_2B_3 型的典型结构。

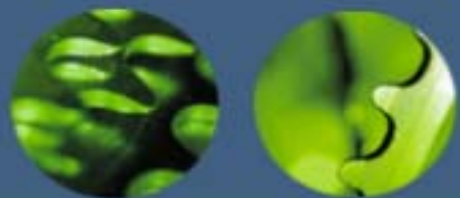
刚玉为天然 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶体，呈红色的称红宝石(含铬)，呈蓝色的称蓝宝石(含钛)。其结构属菱方晶系， $R\bar{3}C$ 空间群。正负离子的配位数为6:4， O^{2-} 近似作密排六方堆积， Al^{3+} 位于八面体间隙中，但只填满这种空隙的2/3。铝离子的排列要使它们之间的距离最大，因此每三个相邻的八面体空隙，就有一个是有规则地空着，这样六层构成一个完整周期。按电价规则，每个 O^{2-} 可与4个 Al^{3+} 键合，即每一个 O^{2-} 同时被4个 $[\text{AlO}_6]$ 八面体所共有； Al^{3+} 与6个 O^{2-} 的距离有区别，其中3个距离较近为0.189nm，另外3个较远为0.193nm。每个晶胞中有4个 Al^{3+} 和6个 O^{2-} 。



典型的离子晶体结构



$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的结构
(a)晶格结构 (b)密堆积模型

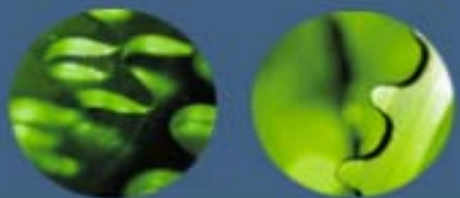


典型的离子晶体结构

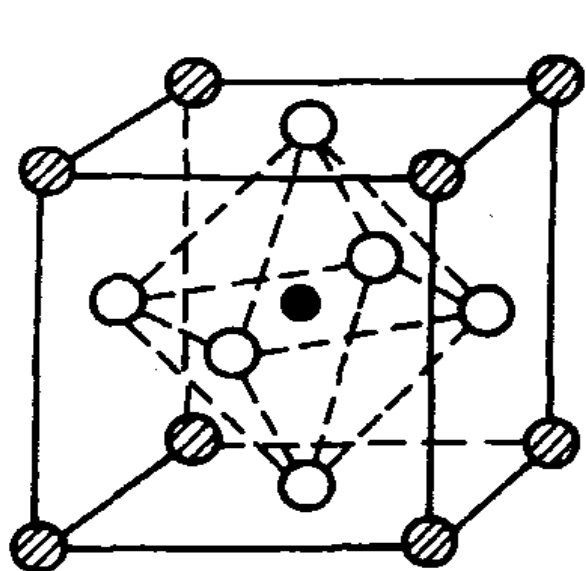
4. ABO_3 型化合物结构

a. $CaTiO_3$ (钙钛矿)型结构钙钛矿又称灰钛石，系以 $CaTiO_3$ 为主要成分的天然矿物，理想情况下为立方晶系，在低温时转变为斜方晶系；

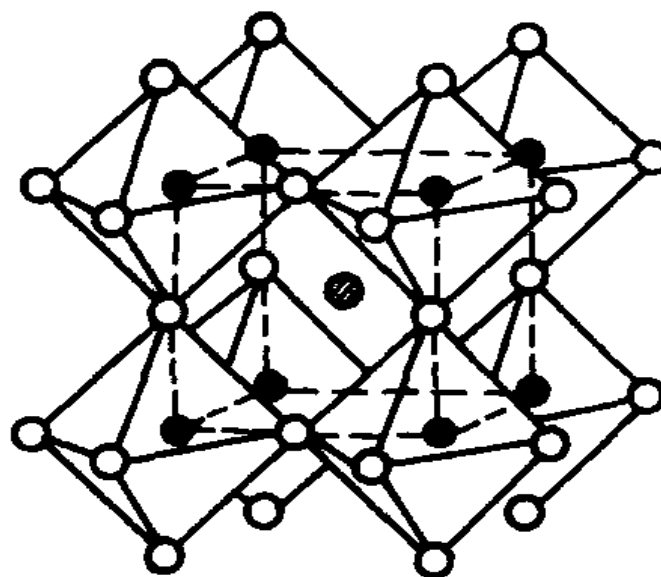
b. 方解石($CaCO_3$)型结构方解石属菱方晶系， $R\bar{3}C$ 空间群。



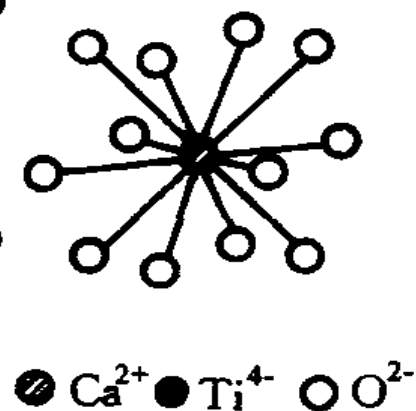
典型的离子晶体结构



(a)

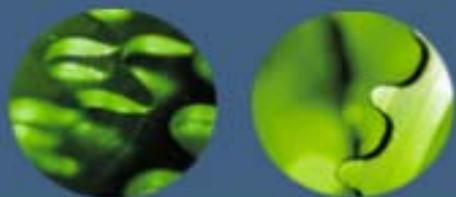


(b)

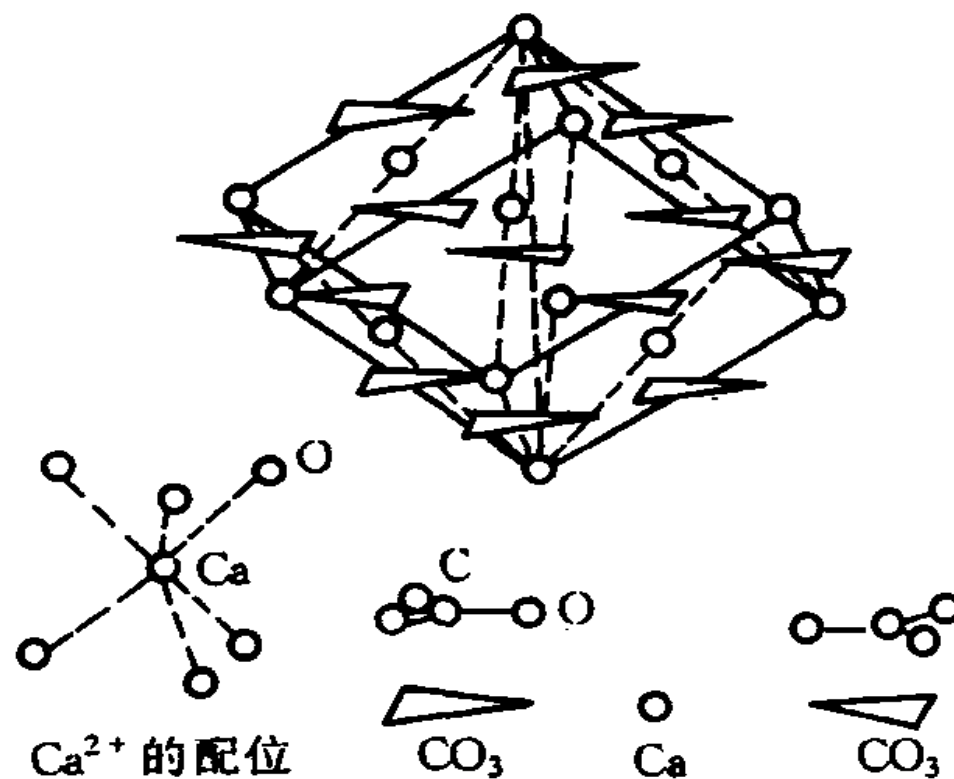


钙钛矿型结构

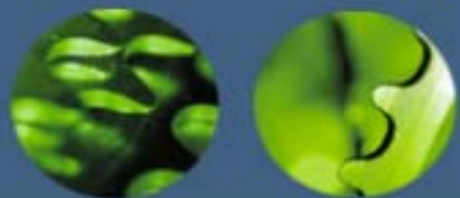
(a)晶胞结构 (b)配位多面体的连接和 Ca^{2+} 配位数为12的情况



典型的离子晶体结构



方解石型结构

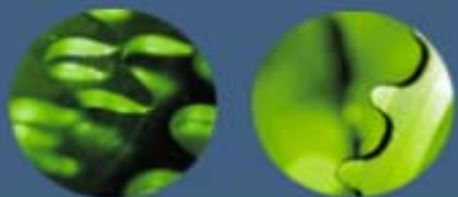


典型的离子晶体结构

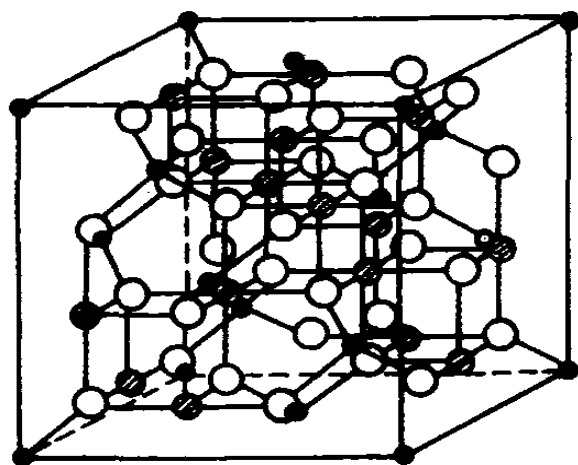
5. AB_2O_4 型化合物结构

AB_2O_4 型化合物中最重要的化合物是尖晶石($MgAl_2O_4$)。

$MgAl_2O_4$ 属立方晶系，面心立方点阵， $Fd3m$ 空间群。每个晶胞内有32个 O^{2-} ，16个 Al^{3+} 和8个 Mg^{2+} 离子。 O^{2-} 呈面心立方密排结构， Mg^{2+} 的配位数为4，处在氧四面体中心； Al^{3+} 的配位数为6，居于氧八面体空隙中。

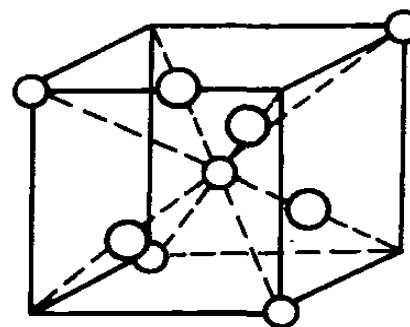
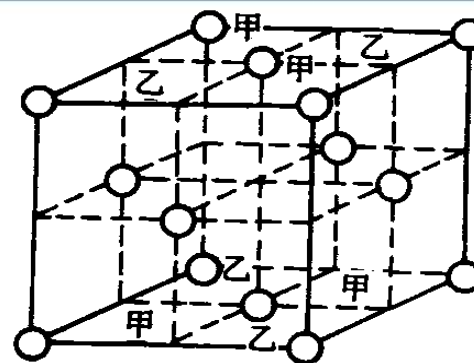


典型的离子晶体结构



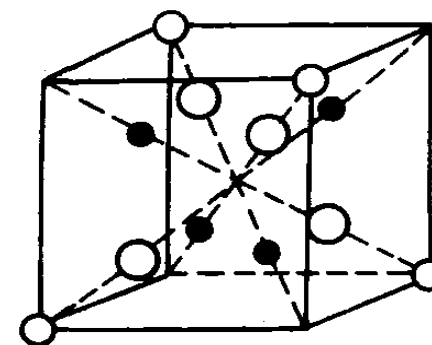
● A 位置 ⊗ B 位置 ○ 阴离子

尖晶石的单位晶胞



甲型立方单元

○ Mg^{2+}

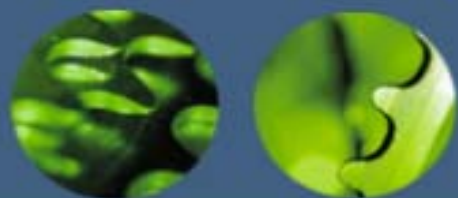


乙型立方单元

○ O^{2-}

● Al^{3+}

MgAl_2O_4 结构中的小单元

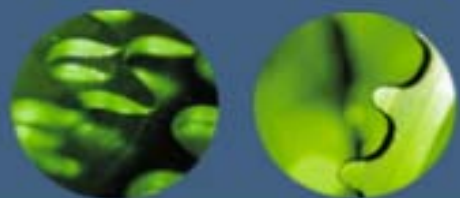


硅酸盐的晶体结构

硅酸盐的结构主要由三部分组成，一部分是由硅和氧按不同比例组成的各种负离子团，称为硅氧骨干，这是硅酸盐的基本结构单元，另外两部分为硅氧骨干以外的正离子和负离子。因此，硅酸盐晶体结构的基本特点可归纳如下：

(1)构成硅酸盐的基本结构单元是硅和氧组成的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体。在 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 中，4个氧离子围绕位于中心的硅离子，每个氧离子有一个电子可以和其他离子键合。硅氧之间的平均距离为0.160nm，这个值比硅氧离子半径之和要小，说明硅氧之间的结合除离子键外，还有相当成分的共价键，一般视为离子键和共价键各占50%。

(2)按电价规则，每个 O^{2-} 最多只能为两个 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体所共有。如果结构中只有一个 Si^{4+} 提供给 O^{2-} 电价，那么 O^{2-} 的另一个未饱和的电价将由其他正离子如 Al^{3+} ， Mg^{2+}提供，这就形成各种不同类型的硅酸盐。

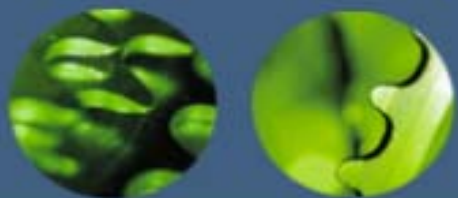


硅酸盐的晶体结构

(3)按第三规则， $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体中未饱和的氧离子和金属正离子结合后，可以相互独立地在结构中存在，或者可以通过共用四面体顶点彼此连接成单链、双链或成层状、网状的复杂结构，但不能共棱和共面连接，且同一类型硅酸盐中， $[\text{SiO}_4]$ 四面体间的连接方式一般只有一种。

(4) $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体中的Si-O-Si结合键通常并不是一条直线，而是呈键角为 145° 的折线。

所以，硅酸盐结构是由 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体结构单元以不同方式相互连成的复杂结构。因此其分类不能按化学上的正、偏硅酸盐来分，而是按照 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 的不同组合，即按 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体在空间发展的维数来分。

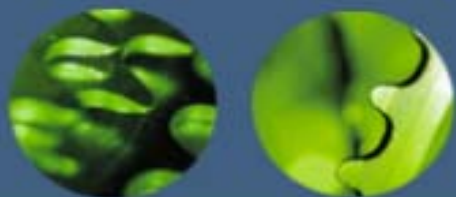


硅酸盐的晶体结构

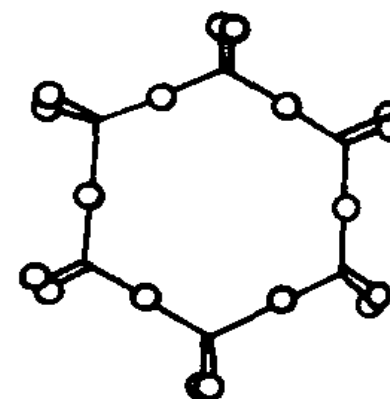
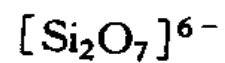
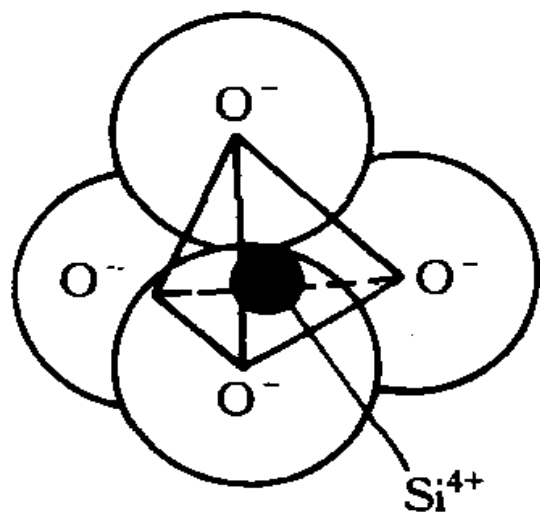
1. 孤岛状硅酸盐

所谓孤岛状结构，是指在硅酸盐晶体结构中， $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体是以孤立状态存在，即一个个 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体只通过与其他正离子连接，而使化合价达到饱和时，就形成了孤立的或岛状的硅酸盐结构，又称原硅酸盐。它可以是单一四面体，成对四面体，也可以是环状四面体。正离子可是： Mg^{2+} ， Ca^{2+} ， Fe^{2+} ， Mn^{2+} 等金属离子。

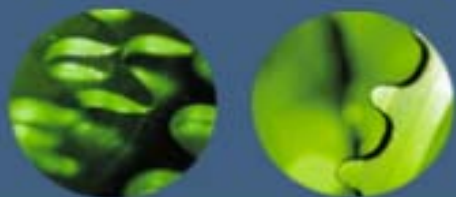
属于孤岛状硅酸盐结构的矿物有镁橄榄石 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ ，锆英石 $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ 等。



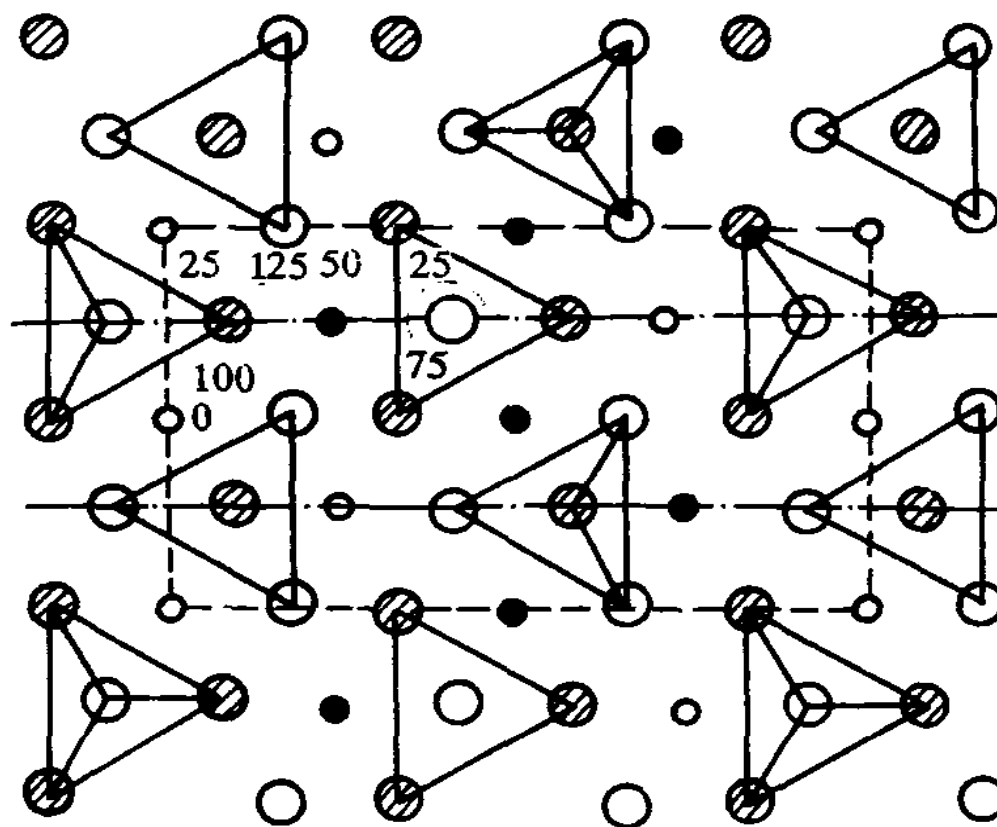
硅酸盐的晶体结构



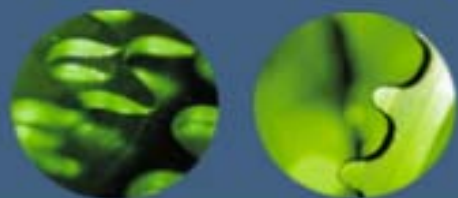
岛状硅酸盐结构 (成对四面体, 环状四面)



硅酸盐的晶体结构



镁橄榄石结构在(100)面投影图

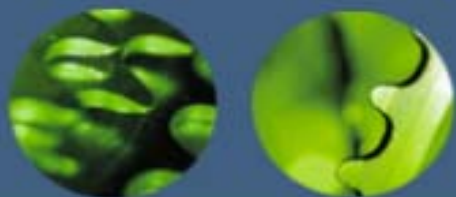


硅酸盐的晶体结构

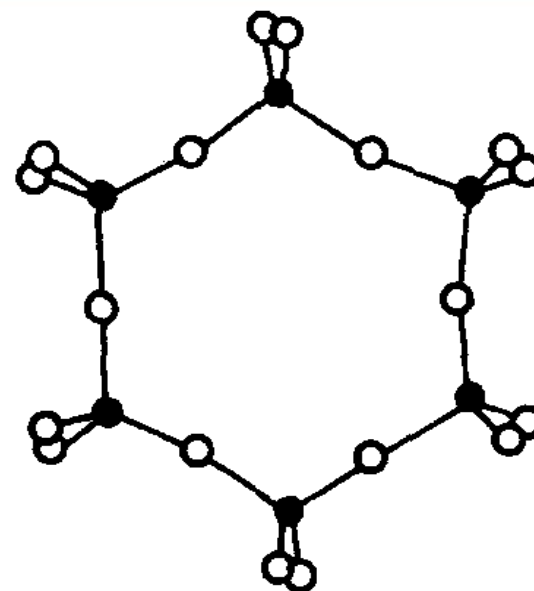
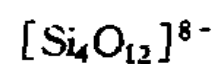
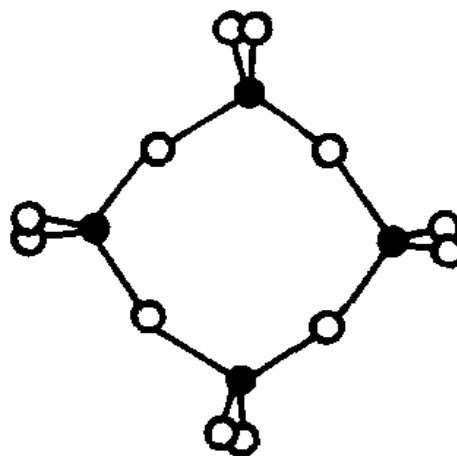
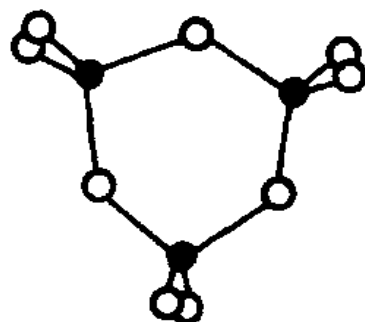
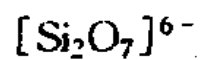
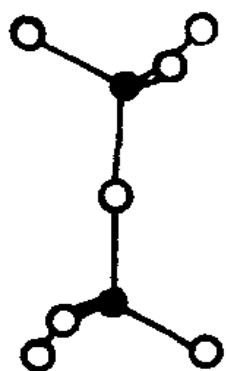
2. 组群状硅酸盐晶体结构

组群状结构是指由 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 通过共用氧(桥氧)相连生成的2个、3个、4个或6个硅氧组群。这些组群之间再由其他正离子按一定的配位形式构成硅酸盐结构。

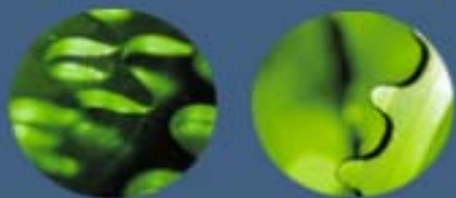
绿柱石 $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 结构属六方晶系， $P6/mcc$ 空间群。其基本结构单元是6个硅氧四面体形成的六节环，这些六节环之间靠 Al^{3+} 和 Be^{2+} 离子连接， Al^{3+} 的配位数为6，与硅氧网络的非桥氧形成 $[\text{AlO}_6]$ 八面体； Be^{2+} 配位数为4，构成 $[\text{BeO}_4]$ 四面体。环与环相叠，上下两层错开 30° 。从结构上看，在上下叠置的六节环内形成了巨大的通道，可储有 K^+ ， Na^+ ， Cs^+ 离子及 H_2O 分子，使绿柱石结构成为离子导电的载体。



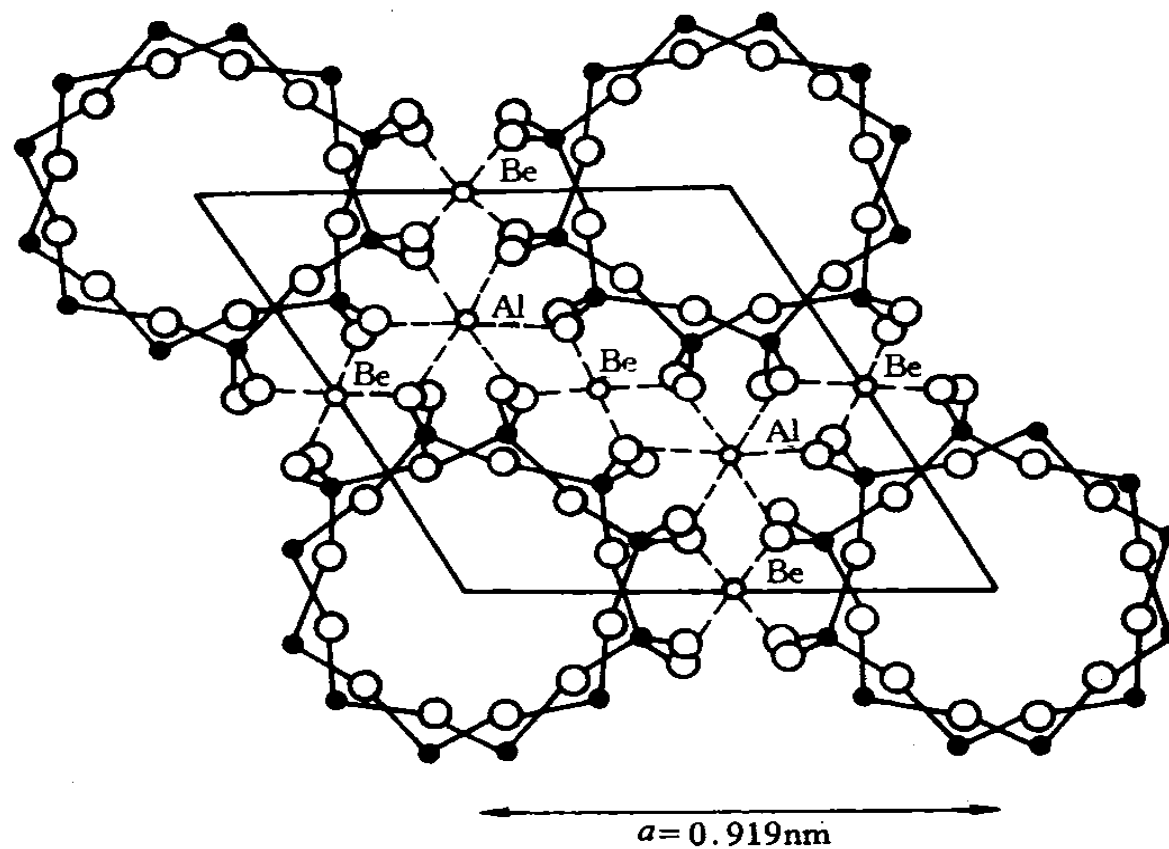
硅酸盐的晶体结构



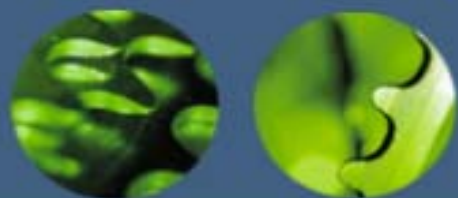
孤立的有限硅氧四面体群的各种形状



硅酸盐的晶体结构



绿柱石的结构



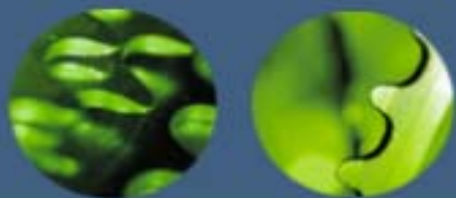
硅酸盐的晶体结构

3. 链状硅酸盐

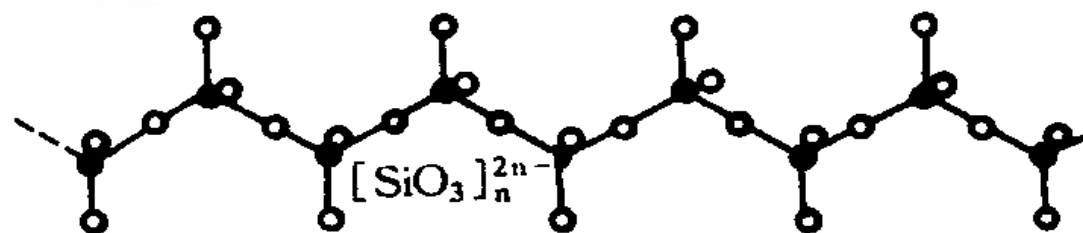
$[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体通过桥氧的连接，在一维方向伸长成单链或双链，而链与链之间通过其他正离子按一定的配位关系连接就构成了链状硅酸盐结构。

单链结构单元的分子式为 $[\text{SiO}_4]_n^{2n-}$ 。一大批陶瓷材料具有这种单链结构，如顽辉石 $\text{Mg}[\text{SiO}_3]$ ，透辉石 $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ ，锂辉石 $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ ，顽火辉石 $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 。在单链状结构中由于Si-O键比链间M—O键强得多，因此链状硅酸盐矿物很容易沿链间结合较弱处裂成纤维。

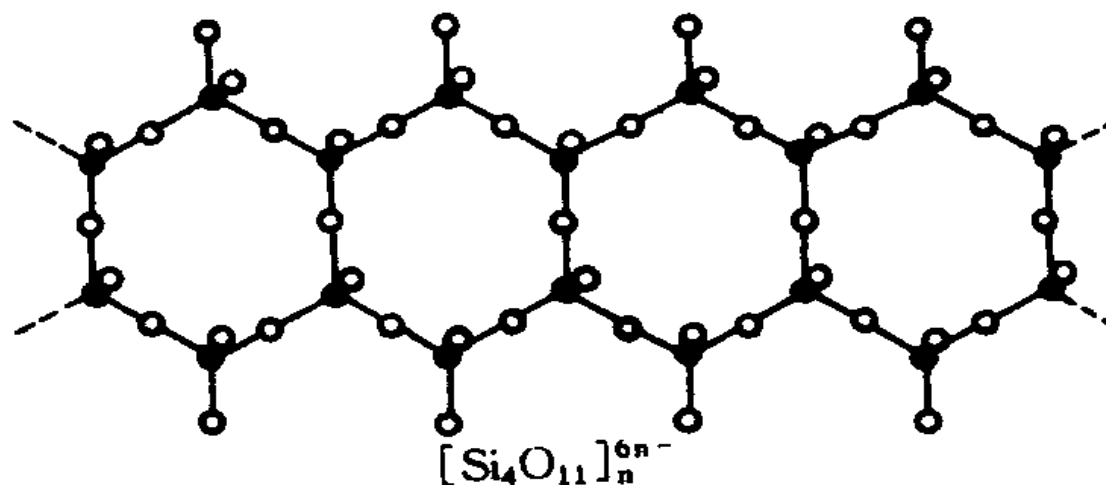
双链的结构单元分子式为 $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_n^{6n-}$ 。透闪石 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$ ，斜方角闪石 $(\text{Mg}, \text{Fe})_7[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$ ，硅线石 $\text{Al}[\text{AlSiO}_5]$ 和莫来石 $\text{Al}[\text{Al}_{1+x}\cdot\text{Si}_{1-x}\text{O}_{5-x/2}](x=0.25\sim 0.40)$ 及石棉类矿物都属双链结构。



硅酸盐的晶体结构

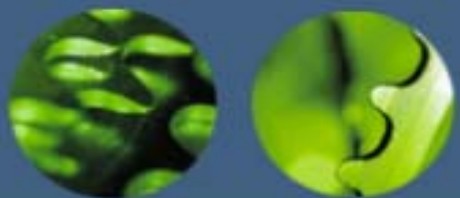


(a)



(b)

链状硅酸盐结构 (a)单链 (b)双链



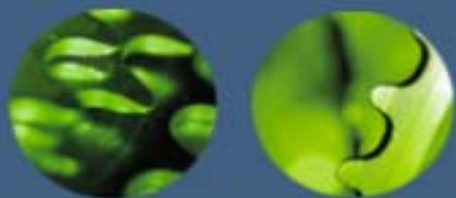
硅酸盐的晶体结构

4. 层状结构硅酸盐

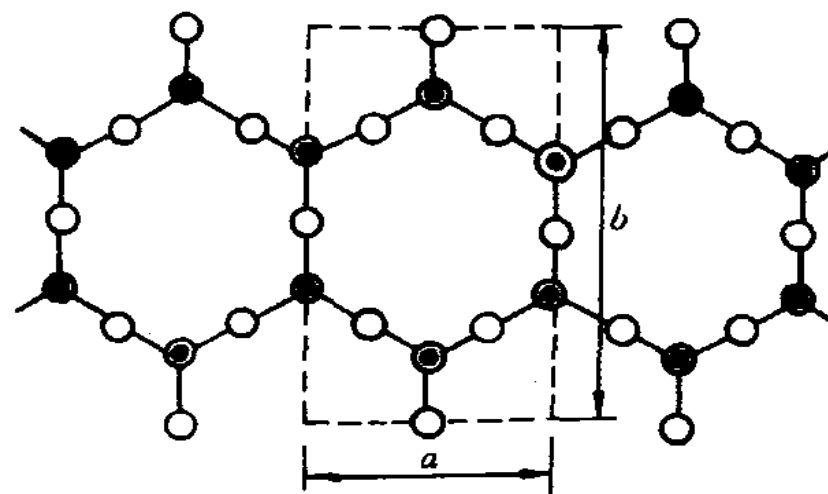
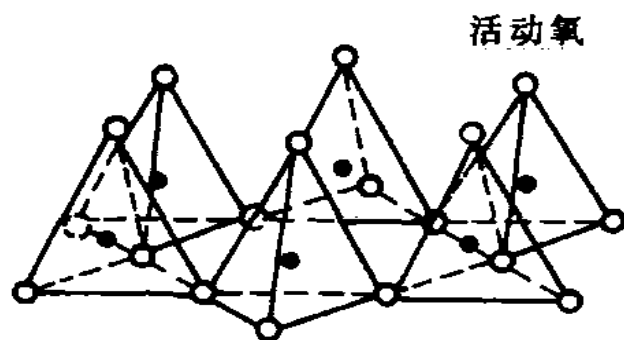
$[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体的某一个面(由3个氧离子组成)在平面内以共用顶点的方式连接成六角对称的二维结构即为层状结构。它多为二节单层,即以两个 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体的连接为一个重复周期,且它有1个氧离子处于自由端,价态未饱和,称为活性氧,将与金属离子(如 Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Li^+ , Na^+ , K^+ 等)结合而形成稳定的结构。在六元环状单层结构中, Si^{4+} 分布在同一高度,单元大小可在六元环层中取一个矩形,结构单元内氧与硅之比为10:4,其化学式可写成 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ 。

在层状硅酸盐结构中,层内Si-O键和Me-O键要比层与层之间分子键或氢键强得多,因此这种结构容易从层间剥离,形成片状解理。

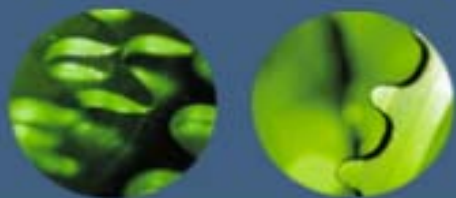
具有层状结构的硅酸盐矿物高岭土 $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ 为典型代表,此外还有滑石 $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, 叶蜡石 $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, 蒙脱石 $(\text{Mx} \cdot 2\text{H}_2\text{O})(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x)[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 等。



硅酸盐的晶体结构



层状硅酸盐中的四面体

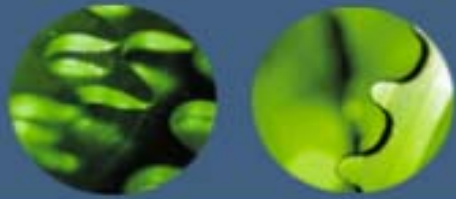


硅酸盐的晶体结构

5. 架状硅酸盐

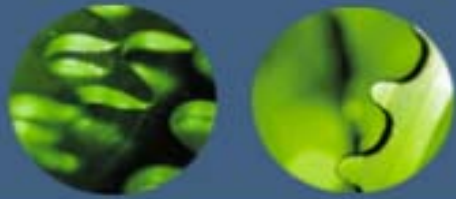
当 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体连成无限六元环状，层中未饱和氧离子交替指向上或向下，把这样的层叠置起来，使每两个活性氧为一个公共氧所代替，就可以得到架状结构硅酸盐。这个结构的特点是每个 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体中的氧离子全部被共用。因此，架状结构的硅氧结构单元化学式为 SiO_2 。

典型的架状结构硅酸盐是石英及其各种变种，还有长石 $(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ ，霞石 $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$ 和沸石 $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等。



晶体缺陷

- 点缺陷
- 位错
- 表面与界面

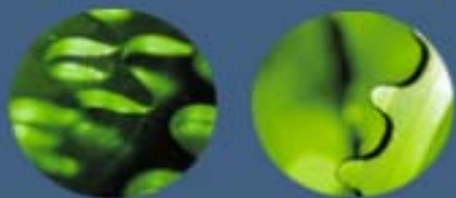


点缺陷

点缺陷是最简单的晶体缺陷，它是在结点上或邻近的微观区域内偏离晶体结构的正常排列的一种缺陷。晶体点缺陷包括空位、间隙原子、杂质或溶质原子，以及由它们组成的复杂点缺陷，如空位对、空位团和空位-溶质原子对等。

点缺陷的形成

在晶体中，位于点阵结点上的原子并非静止的，而是以其平衡位置为中心作热振动。原子的振动能是按几率分布，有起伏涨落的。当某一原子具有足够大的振动能而使振幅增大到一定程度时，就可能克服周围原子对它的制约作用，跳离其原来的位置，使点阵中形成空结点，称为空位。离开平衡位置的原子有三个去处：一是迁移到晶体表面或内表面的正常结点位置上，而使晶体内部留下空位，称为肖脱基（Schottky）空位；二是挤入点阵的间隙位置，而在晶体中同时形成数目相等的空位和间隙原子，则称为弗兰克尔（Frenkel）缺陷；三是跑到其他空位中，使空位消失或使空位移位。另外，在一定条件下，晶体表面上的原子也可能跑到晶体内部的间隙位置形成间隙原子。对于高分子晶体除了上述的空位、间隙原子和杂质原子等点缺陷外，还有其特

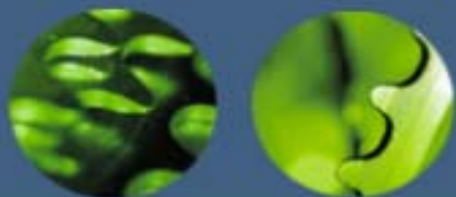


点缺陷

三种点缺陷的形成演示

- a. 肖脱基 (Schottky) 空位 G0 ▶
- b. 弗兰克尔 (Frenkel) 缺陷 G0 ▶
- c. 形成间隙原子 G0 ▶

晶体中的点缺陷



点缺陷

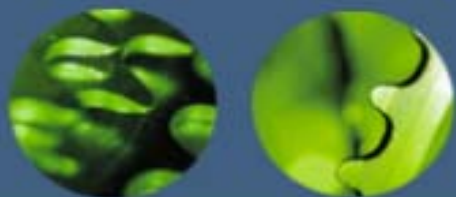
点缺陷的平衡浓度

晶体中点缺陷的存在一方面造成点阵畸变，使晶体的内能升高，降低了晶体的热力学稳定性，另一方面由于增大了原子排列的混乱程度，并改变了其周围原子的振动频率，引起组态熵和振动熵的改变，使晶体熵值增大，增加了晶体的热力学稳定性。这两个相互矛盾的因素使得晶体中的点缺陷在一定的温度下有一定的平衡浓度。

空位在 T 温度时的平衡浓度为：

$$C = A \exp(-N_A E_v / k N_A T) = A \exp(-Q_f / RT)$$

式中 $Q_f = N_A E_v$ 为形成1摩尔空位所需作的功，单位为J/mol； $R = kN$ 为气体常数 (8.31J/mol)



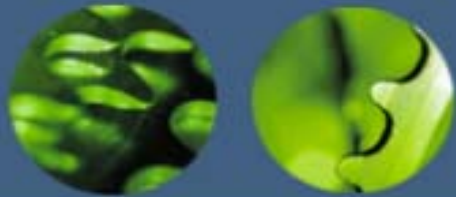
点缺陷

间隙原子的平衡浓度 C 为:

$$C' = \frac{n'}{N'} = A \exp(\Delta E'_{\text{v}} / kT)$$

式中 N' 为晶体中间隙位置总数； n 为间隙原子数； $\Delta E'_{\text{v}}$ 为形成一个间隙原子所需的能量

在一般的晶体中间隙原子的形成能 $\Delta E'_{\text{v}}$ 较大（约为空位形成能 ΔE_{v} 的 3~4 倍）。因此，在同一温度下，晶体中间隙原子的平衡浓度 C 要比空位的平衡浓度 C' 低得多。因此，在通常情况下，相对于空位，间隙原子可以忽略不计；但是在高能粒子辐照后，产生大量的弗兰克尔缺陷，间隙原子数就不能忽略了。

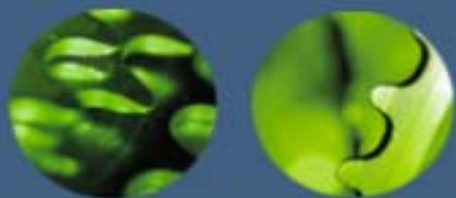


点缺陷

点缺陷的运动

在一定温度下，晶体中达到统计平衡的空位和间隙原子的数目是一定的，而且晶体中的点缺陷并不是固定不动的，而是处于不断的运动过程中。在运动过程中，当间隙原子与一个空位相遇时，它将落入该空位，而使两者都消失，这一过程称为复合。

晶体中的原子正是由于空位和间隙原子不断地产生与复合才不停地由一处向另一处作无规则的布朗运动，这就是晶体中原子的自扩散，是固态相变、表面化学热处理、蠕变、烧结等物理化学过程的基础。



位错

位错的基本类型和特征

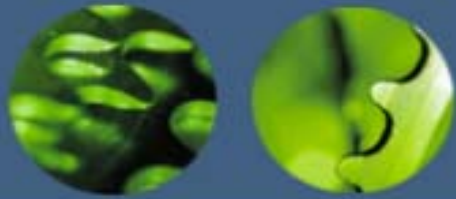
从位错的几何结构来看，可将它们分为两种基本类型，即刃型位错和螺型位错。

1. 刃型位错

刃型位错结构的特点：

1).刃型位错有一个额外的半原子面。一般把多出的半原子面在滑移面上边的称为正刃型位错，记为“ \perp ”；而把多出在下边的称为负刃型位错，记为“ \neg ”。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。

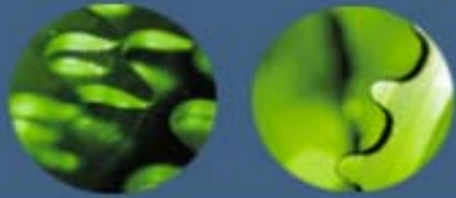


位错

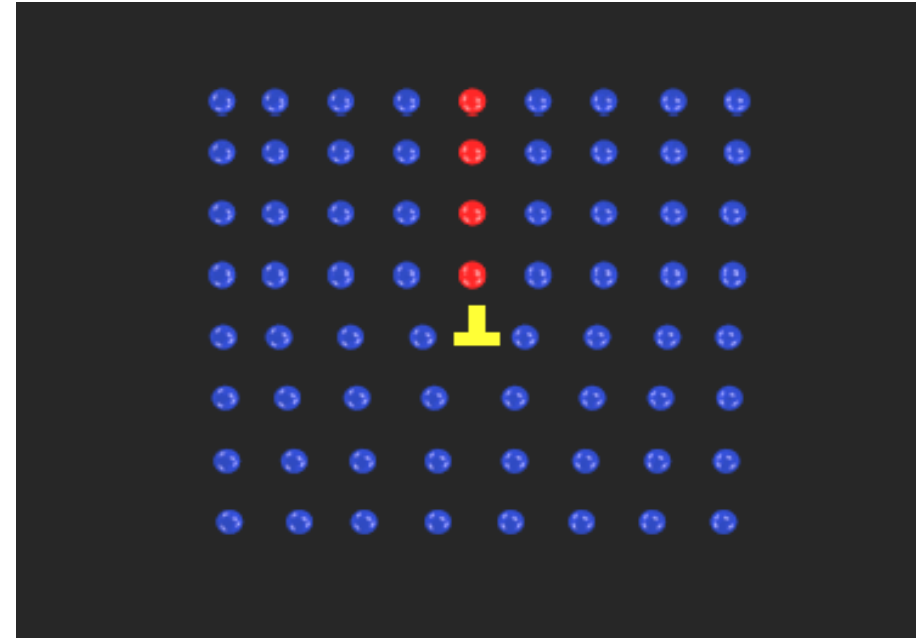
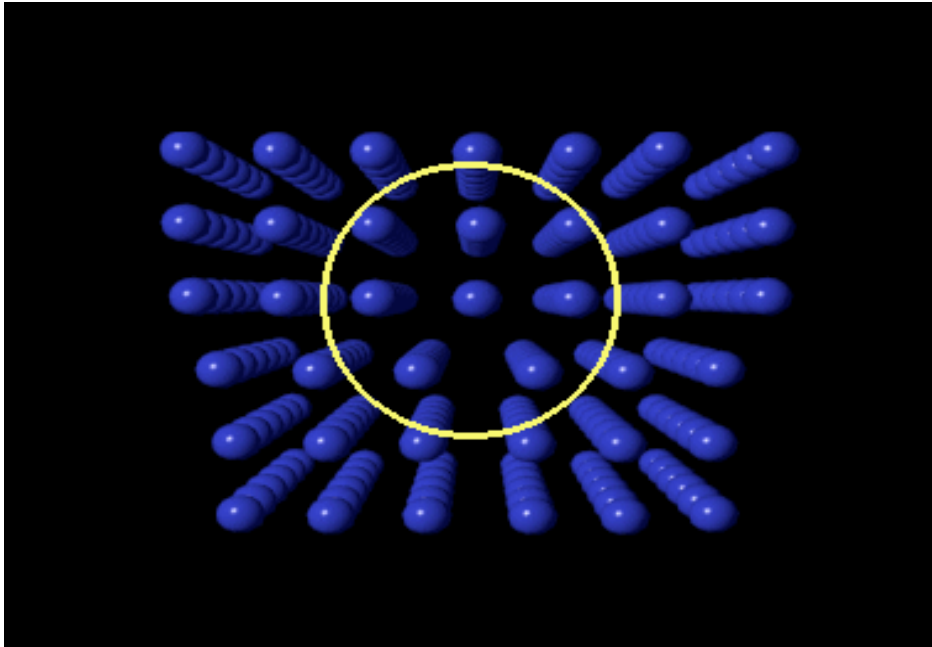
3).滑移面必定是同时包含有位错线和滑移矢量的平面，在其他面上不能滑移。由于在刃型位错中，位错线与滑移矢量互相垂直，因此，由它们所构成的平面只有一个。

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。

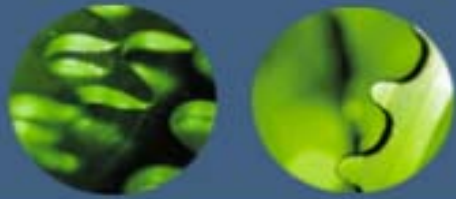
5).在位错线周围的过渡区（畸变区）每个原子具有较大的平均能量。但该区只有几个原子间距宽，畸变区是狭长的管道，所以刃型位错是线缺陷。



位错



含有刃型位错的晶体结构

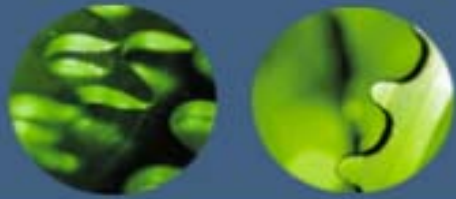


位错

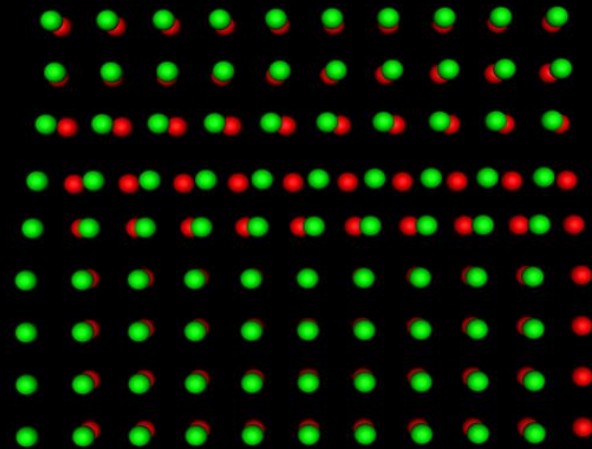
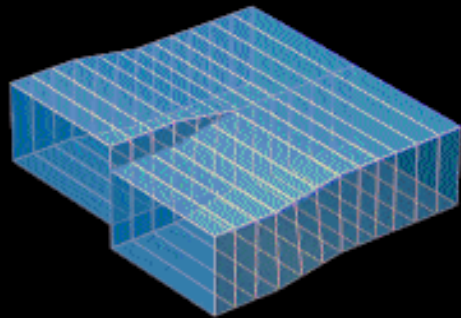
螺型位错

螺型位错具有以下特征：

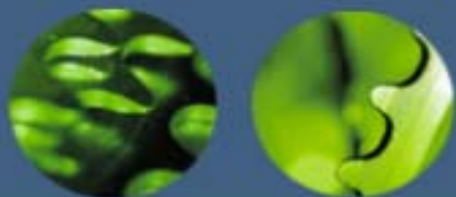
- 1). 螺型位错无额外半原子面，原子错排是呈轴对称的。
- 2). 根据位错线附近呈螺旋形排列的原子的旋转方向不同，螺型位错可分为右旋和左旋螺型位错。
- 3). 螺型位错线与滑移矢量平行，因此一定是直线，而且位错线的移动方向与晶体滑移方向互相垂直。
- 4). 纯螺型位错的滑移面不是唯一的。凡是包含螺型位错线的平面都可以作为它的滑移面。但实际上，滑移通常是在那些原子密排面上进行。
- 5). 螺型位错线周围的点阵也发生了弹性畸变，但是，只有平行于位错线的切应变而无正应变，即不会引起体积膨胀和收缩，且在垂直于位错线的平面投影上，看不到原子的位移，看不出有缺陷。
- 6). 螺型位错周围的点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



位错



螺型位错

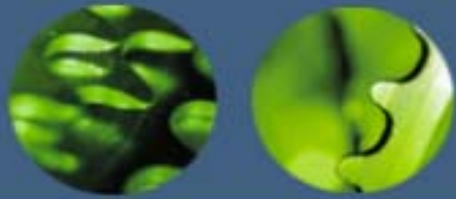


位错

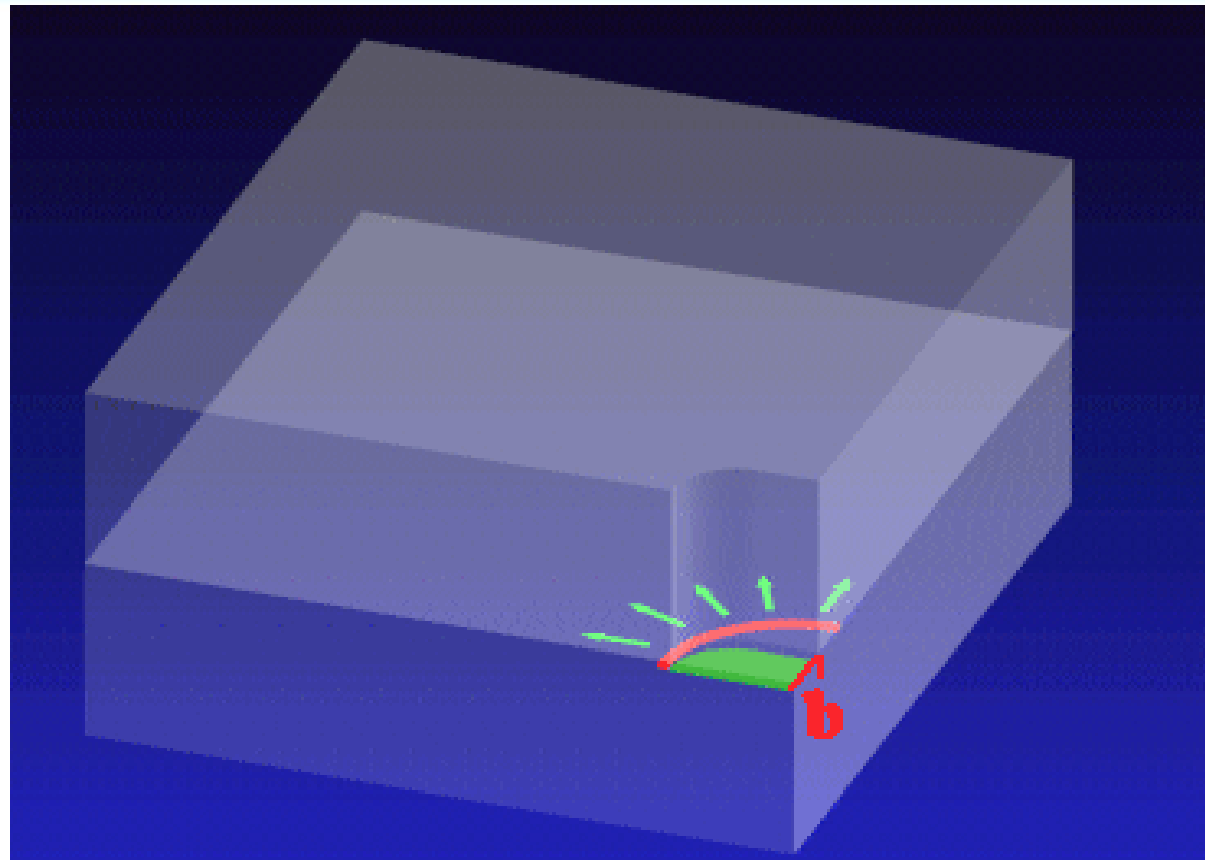
3. 混合位错

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

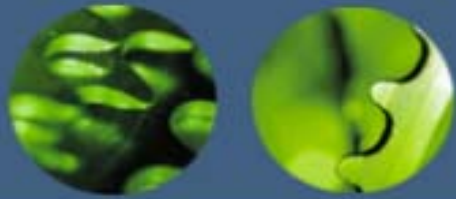
由于位错线是已滑移区与未滑移区的边界线。因此，位错具有一个重要的性质，即一根位错线不能终止于晶体内部，而只能露头于晶体表面（包括晶界）。若它终止于晶体内部，则必与其他位错线相连接，或在晶体内部形成封闭线。形成封闭线的位错称为位错环。图中的阴影区是滑移面上一个封闭的已滑移区。显然，位错环各处的位错结构类型也可按各处的位错线方向与滑移矢量的关系加以分析，如A，B两处是刃型位错，C，D两处是螺型位错，其他各处均为混合位错。



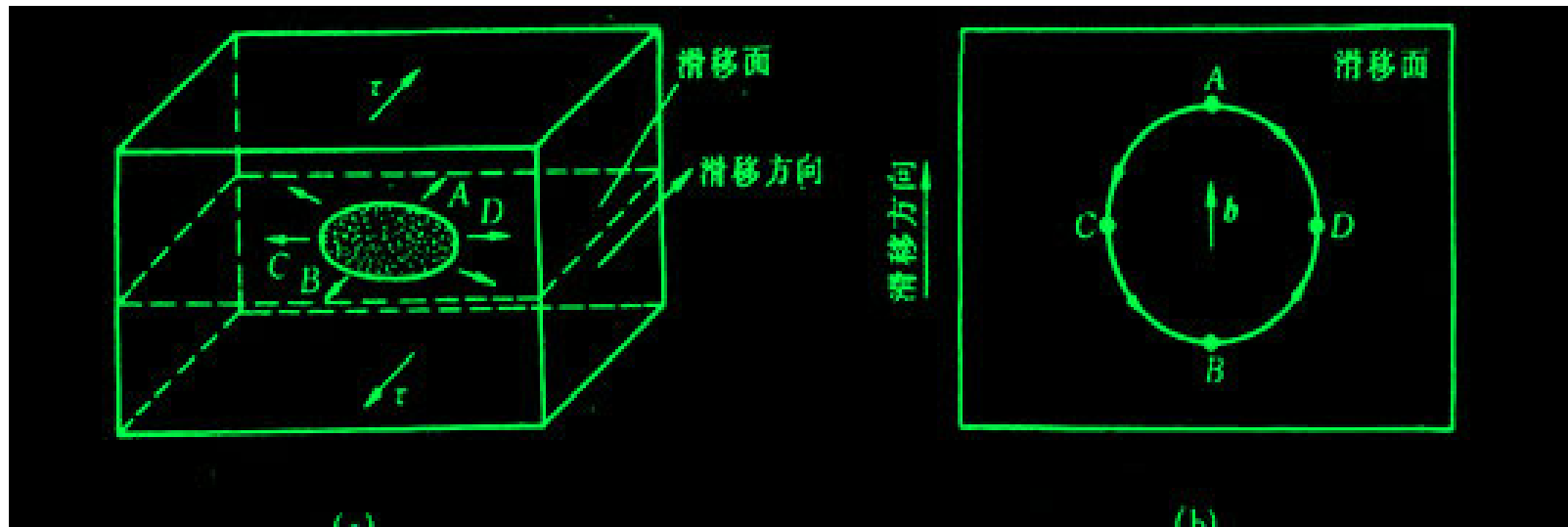
位错

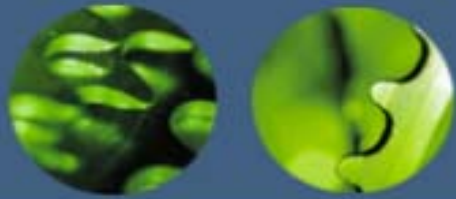


混合位错



位错





位错

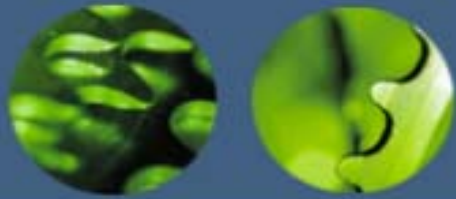
柏氏矢量

为了便于描述晶体中的位错，以及更为确切地表征不同类型位错的特征，1939年柏格斯（J. M. Burgers）提出了采用柏氏回路来定义位错，借助一个规定的矢量即柏氏矢量可揭示位错的本质。

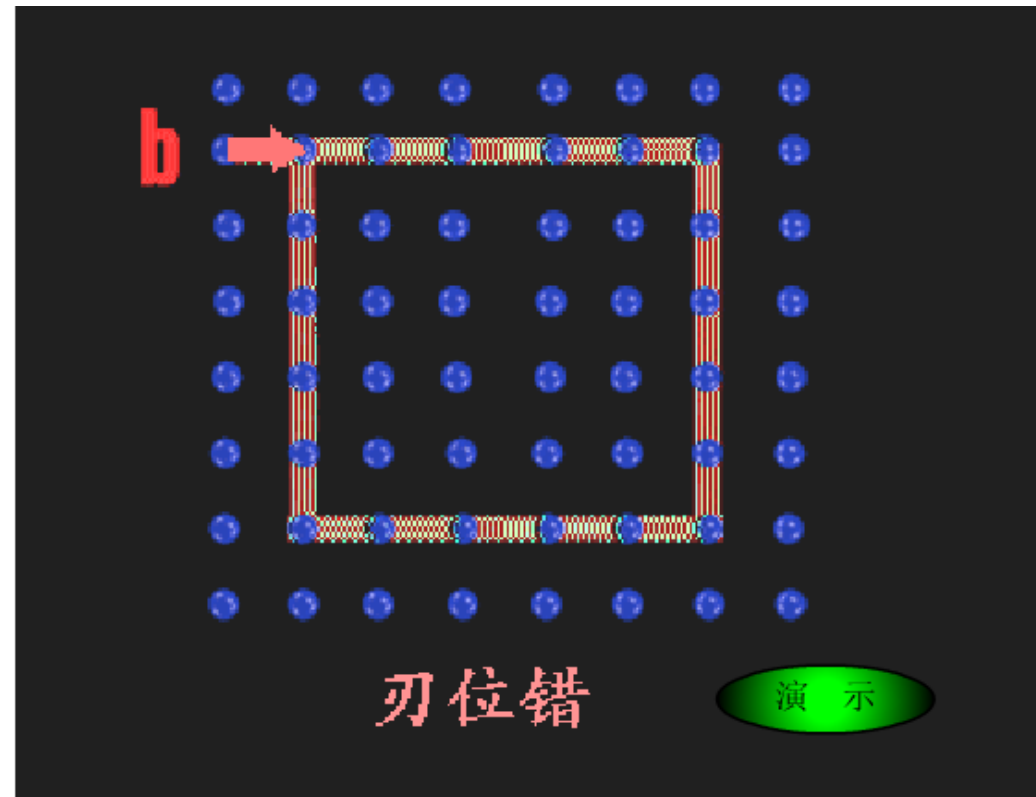
1. 柏氏矢量的确定

柏氏矢量可以通过柏氏回路来确定。通常确定该位错柏氏矢量的具体步骤如下：

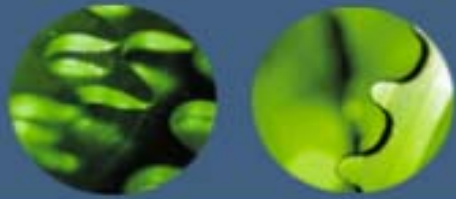
- 1). 首先选定位错线的正向，例如，常规定出纸面的方向为位错线的正方向。
- 2). 在实际晶体中，从任一原子出发，围绕位错（避开位错线附近的严重畸变区）以一定的步数作一右旋闭合回路（称为柏氏回路）。
- 3). 在完整晶体中按同样的方向和步数作相同的回路，该回路并不封闭，由终点F向起点S引一矢量，使该回路闭合，这个矢量***b***就是实际晶体中位错的柏氏矢量。



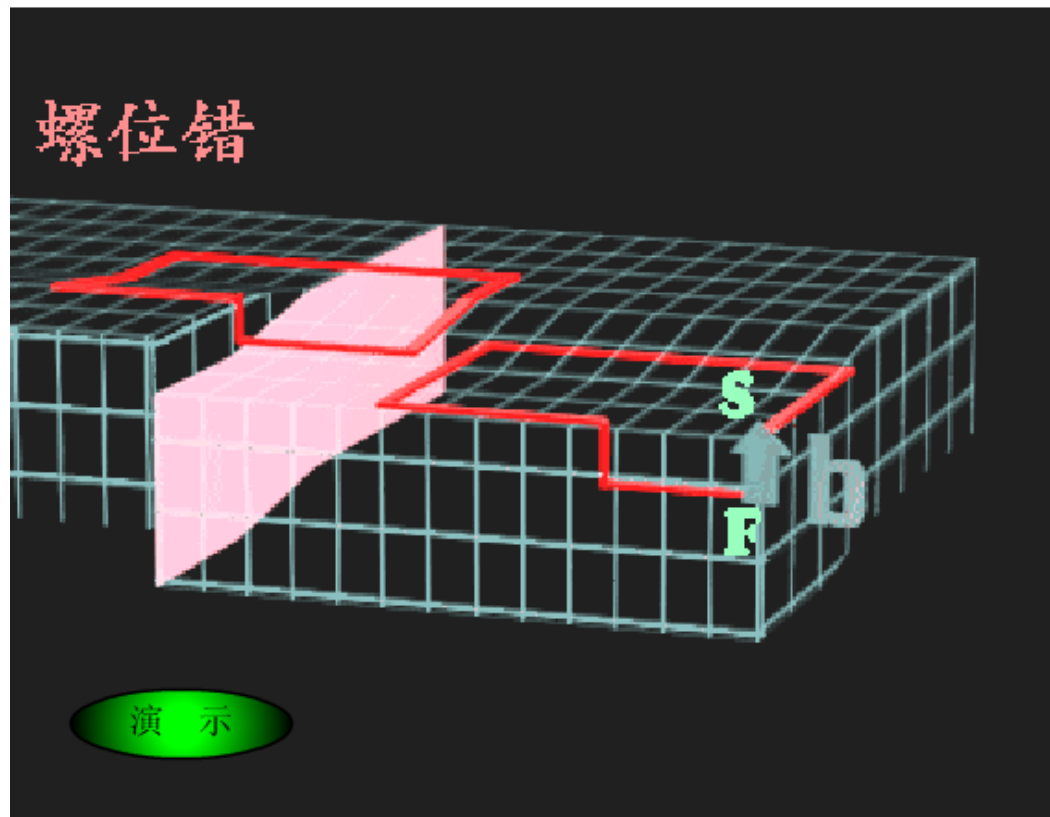
位错



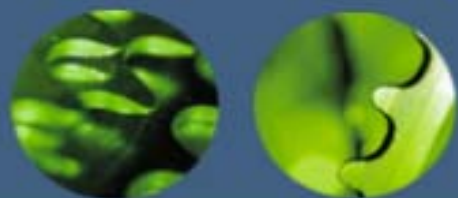
刃型位错的柏氏矢量确定



位错



螺型位错的柏氏矢量确定



位错

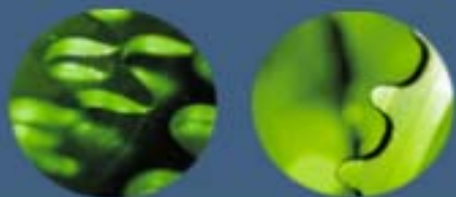
刃型位错的柏氏矢量与位错线垂直，这是刃型位错的一个重要特征。

螺型位错的柏氏矢量也可按同样的方法加以确定。螺型位错的柏氏矢量与位错线平行，且规定 \mathbf{b} 与正向平行者为右螺旋位错， \mathbf{b} 与反向平行者为左螺旋位错。

至于混合位错的柏氏矢量既不垂直也不平行于位错线，而与它相交成 ψ 角 ($0 < \psi < \pi/2$)，可将其分解成垂直和平行于位错线的刃型分量 ($\mathbf{b}_e = b \sin \psi$) 和螺型分量 ($\mathbf{b}_s = b \cos \psi$)。

2. 柏氏矢量的特性

1). 柏氏矢量是一个反映位错周围点阵畸变总累积的物理量。该矢量的方向表示位错的性质与位错的取向，即位错运动导致晶体滑移的方向；而该矢量的模 $|\mathbf{b}|$ 表示了畸变的程度，称为位错的强度。



位错

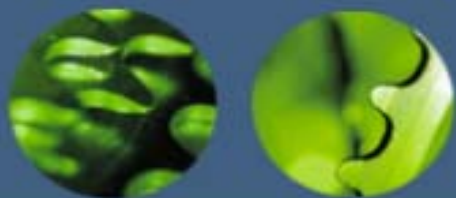
2). 柏氏矢量与回路起点及其具体途径无关。柏氏矢量是唯一的，这就是柏氏矢量的守恒性。

3). 一根不分岔的位错线，不论其形状如何变化（直线、曲折线或闭合的环状），也不管位错线上各处的位错类型是否相同，其各部位的柏氏矢量都相同；而且当位错在晶体中运动或者改变方向时，其柏氏矢量不变，即一根位错线具有唯一的柏氏矢量。

4). 若一个柏氏矢量为 b 的位错可以分解为柏氏矢量分别为 b_1, b_2, \dots, b_n 的 n 个

位错，则分解后各位错柏氏矢量之和等于原位错的柏氏矢量，即

$$b = \sum_{i=1}^n b_i$$



位错

位错的运动

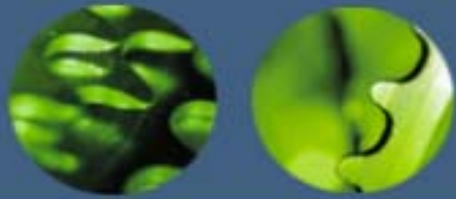
位错的最重要性质之一是它可以在晶体中运动，而晶体宏观的塑性变形是通过位错运动来实现的。晶体的力学性能如强度、塑性和断裂等均与位错的运动有关。因此，了解位错的运动的有关规律，对于改善和控制晶体力学性能是有益的。

位错的运动方式有两种最基本形式，即滑移和攀移。

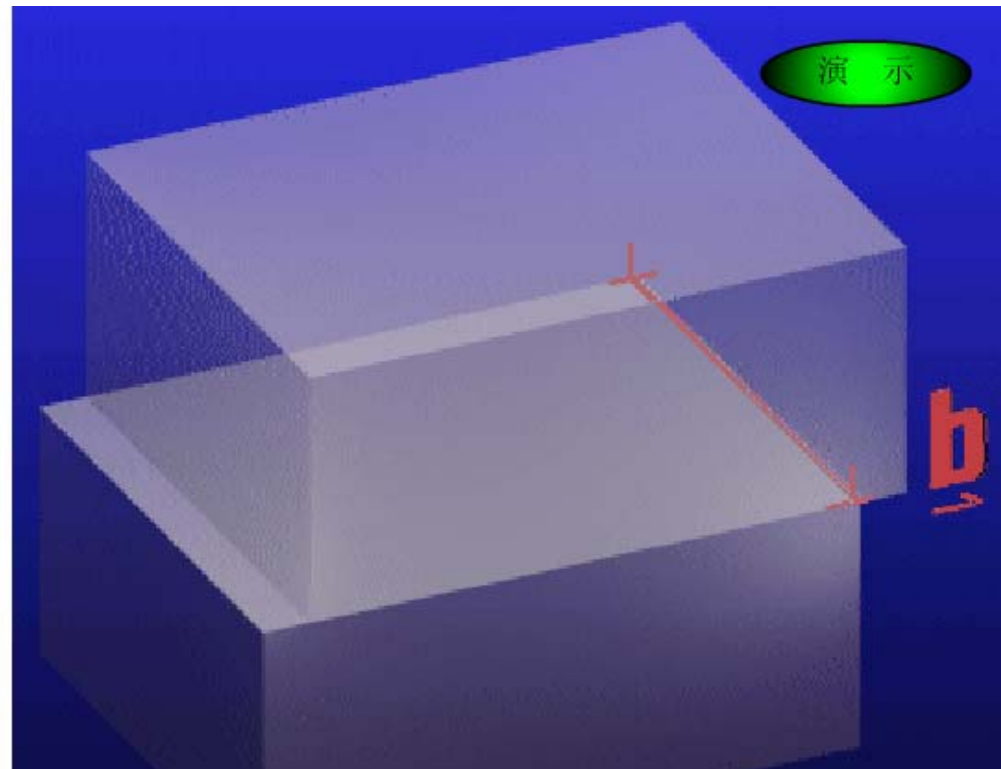
1. 位错的滑移

位错的滑移是在外加切应力的作用下，通过位错中心附近的原子沿柏氏矢量方向在滑移面上不断地作少量的位移（小于一个原子间距）而逐步实现的。

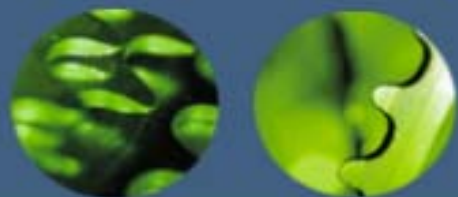
刃型位错的运动方向始终垂直位错线而平行柏氏矢量。刃型位错的滑移面就是由位错线与柏氏矢量所构成的平面，因此刃型位错的滑移限于单一的滑移面。



位错



刃型位错的滑移过程。

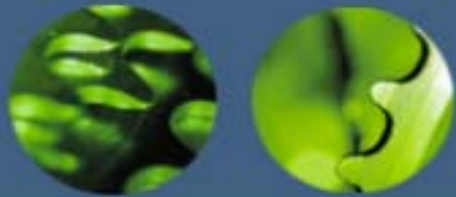


位错

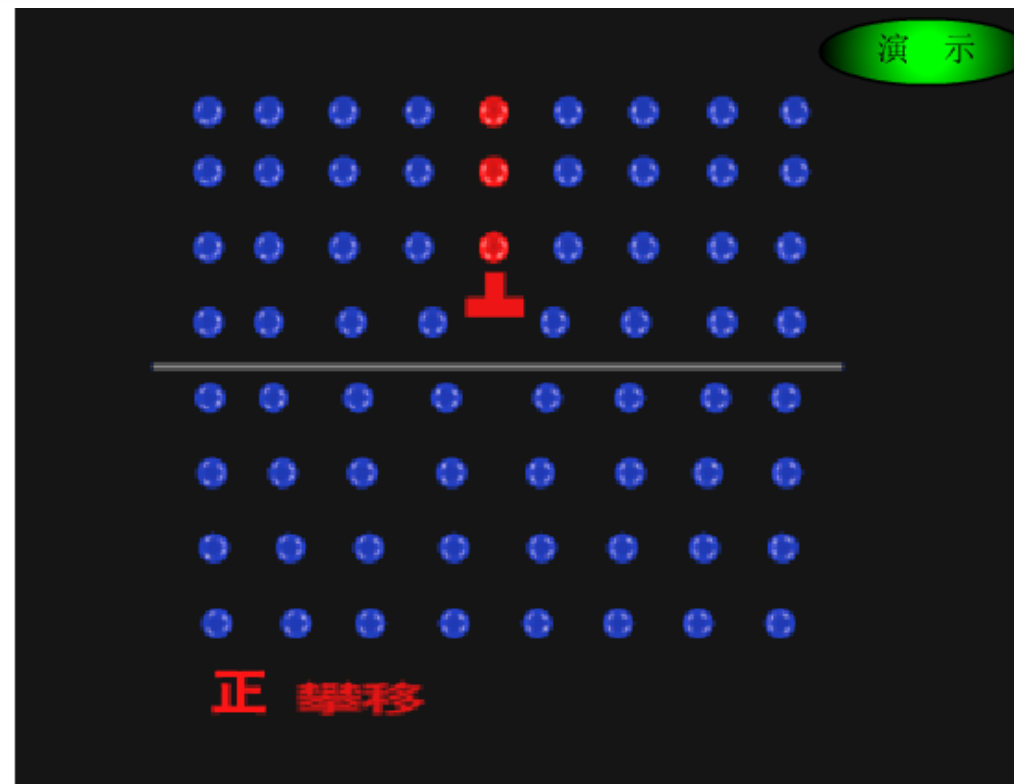
螺型位错运动时，螺型位错的移动方向与位错线垂直，也与柏氏矢量垂直。对于螺型位错，由于位错线与柏氏矢量平行，故它的滑移不限于单一的滑移面上。对于螺型位错，由于所有包含位错线的晶面都可成为其滑移面，因此，当某一螺型位错在原滑移面上运动受阻时，有可能从原滑移面转移到与之相交的另一滑移面上去继续滑移，这一过程称为交滑移。如果交滑移后的位错再转回和原滑移面平行的滑移面上继续运动，则称为双交滑移。

2. 位错的攀移

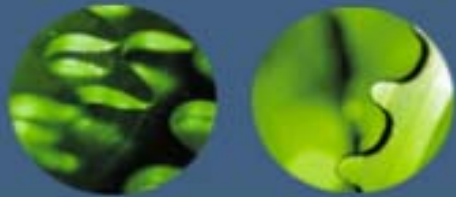
刃型位错除了可以在滑移面上滑移外，还可以在垂直于滑移面的方向上运动，即发生攀移。通常把多余半原子面向上运动称为正攀移，向下运动称为负攀移。



位错



刃型位错攀移运动模型

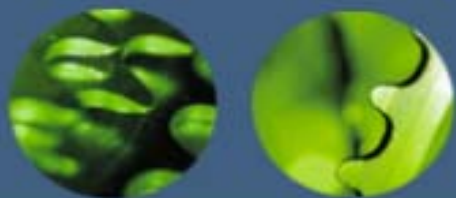


位错

由于攀移伴随着位错线附近原子增加或减少，即有物质迁移，需要通过扩散才能进行。故把攀移运动称为“非守恒运动”；而相对应的位错滑移为“守恒运动”。位错攀移需要热激活，较之滑移所需的能量更大。对大多数材料，在室温下很难进行位错的攀移，而在较高温度下，攀移较易实现。

3. 运动位错的交割

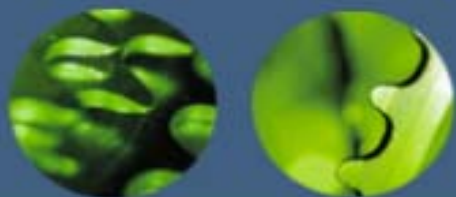
当一位错在某一滑移面上运动时，会与穿过滑移面的其他位错交割。位错交割时会发生相互作用，这对材料的强化、点缺陷的产生有重要意义。



位错

割阶与扭折

在位错的滑移运动过程中，其位错线往往很难同时实现全长的运动。因而一个运动的位错线，特别是在受到阻碍的情况下，有可能通过其中一部分线段（ n 个原子间距）首先进行滑移。若由此形成的曲折线段就在位错的滑移面上时，称为扭折；若该曲折线段垂直于位错的滑移面时，称为割阶。扭折和割阶也可由位错之间交割而形成。刃型位错的割阶部分仍为刃型位错，而扭折部分则为螺型位错；螺型位错中的扭折和割阶线段，由于均与柏氏矢量相垂直，故均属于刃型位错。运动位错交割后，每根位错线上都可能产生一扭折或割阶，其大小和方向取决于另一位错的柏氏矢量，但具有原位错线的柏氏矢量。所有的割阶都是刃型位错，而扭折可以是刃型也可是螺型的。另外，扭折与原位错线在同一滑移面上，可随主位错线一道运动，几乎不产生阻力，而且扭折在线张力作用下易于消失。但割阶则与原位错线不在同一滑移面上，故除非割阶产生攀移，否则割阶就不能跟随主位错线一道运动，成为位错运动的障碍，通常称此为割阶硬化。



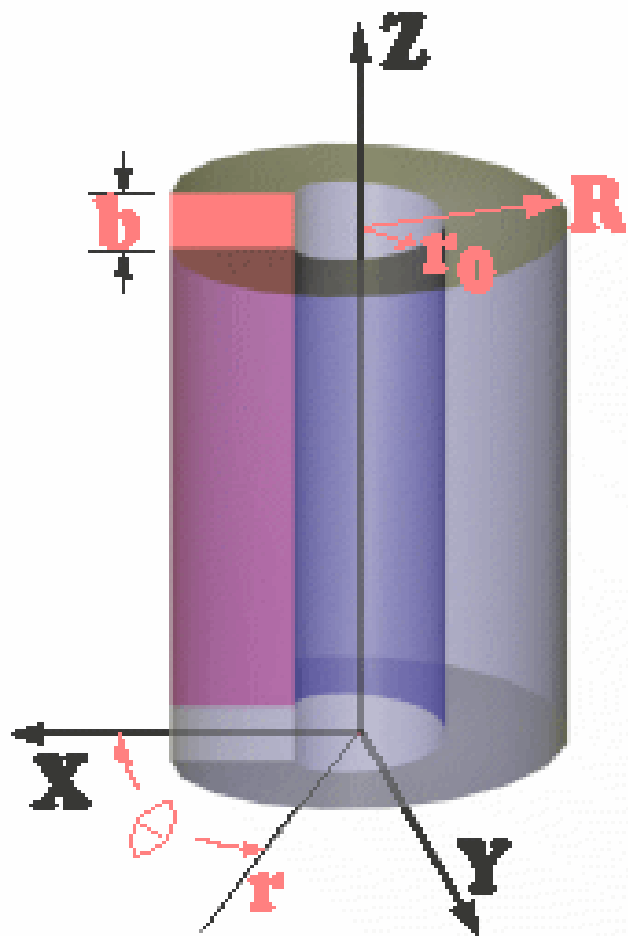
位错

位错的弹性性质

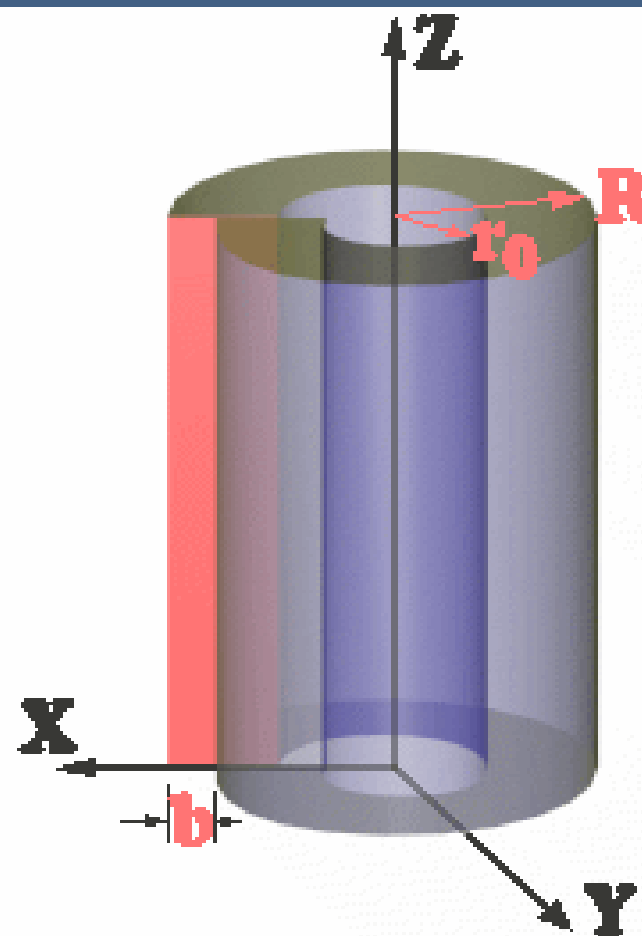
位错在晶体中的存在使其周围原子偏离平衡位置而导致点阵畸变和弹性应力场的产生。

1. 位错的应力场

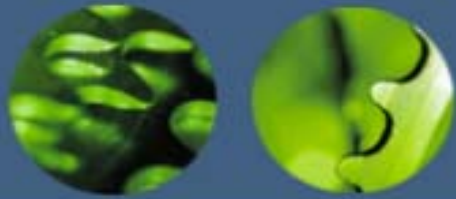
要准确地对晶体中位错周围的弹性应力场进行定量计算，是复杂而困难的。为简化起见，通常可采用弹性连续介质模型来进行计算。该模型首先假设晶体是完全弹性体，服从虎克定律；其次，把晶体看成是各向同性的；第三，近似地认为晶体内部由连续介质组成，晶体中没有空隙，因此晶体中的应力、应变、位移等量是连续的，可用连续函数表示。



螺型位错的连续介质模型



刃型位错的连续介质模型



位错

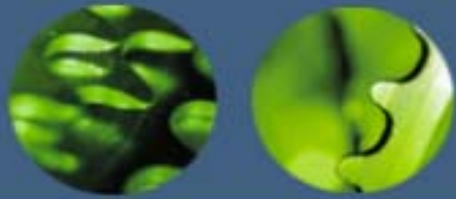
a. 螺型位错的应力场

螺型位错的应力场具有以下特点：

- 1). 只有切应力分量，正应力分量全为零，这表明螺位错不引起晶体的膨胀和收缩。
- 2). 螺型位错所产生的切应力分量只与 r 有关（成反比），而与 θ ， z 无关。只要 r 一定， z 就为常数。因此，螺型位错的应力场是轴对称的，即与位错等距离的各处，其切应力值相等，并随着与位错距离的增大，应力值减小。

b. 刃型位错的应力场

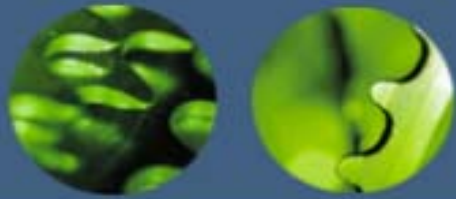
刃型位错的应力场要比螺型位错复杂得多。同样，若将一空心的弹性圆柱体切开，使切面两侧沿径向（ x 轴方向）相对位移一个 b 的距离，再胶合起来，于是，就形成了一个正刃型位错应力场。



位错

刃型位错应力场具有以下特点：

- 1).同时存在正应力分量与切应力分量，而且各应力分量的大小与 G 和 b 成正比，与 r 成反比，即随着与位错距离的增大，应力的绝对值减小。
- 2).各应力分量都是 x ， y 的函数，而与 z 无关。这表明在平行于位错线的直线上，任一点的应力均相同。
- 3).刃型位错的应力场对称于多余半原子面（ y - z 面），即对称于 y 轴。
- 4). $y=0$ 时， $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = 0$ ，说明在滑移面上，没有正应力，只有切应力，而且切应力 τ_{xy} 达到极大值。
- 5). $y>0$ 时， $\sigma_{xx} < 0$ ；而 $y<0$ 时， $\sigma_{xx} > 0$ 。这说明正刃型位错的位错滑移面上侧为压应力，滑移面下侧为张应力。
- 6).在应力场的任意位置处， $|\sigma_{xx}| > |\sigma_{yy}|$ 。
- 7). $x = \pm y$ 时， σ_{yy} ， τ_{xy} 均为零，说明在直角坐标的两条对角线处，只有 σ_{xx} ，而且在每条对角线的两侧， τ_{xy} (τ_{yx})及 σ_{yy} 的符号相反。



位错

2. 位错的应变能

位错周围点阵畸变引起弹性应力场导致晶体能量增加，这部分能量称为位错的应变能，或称为位错的能量。

位错的能量可分为两部分：位错中心畸变能 E_c 和位错应力场引起的弹性应变能 E_e 。

假定刃型位错系一单位长度的位错。在造成这个位错的过程中，沿滑移方向的位移是从0逐渐增加到 b ，整个过程作的功为1：

$$W = \int_{r_0}^R \int_0^b \frac{Gx}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{1}{r} dx dr = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0}$$

单位长度刃型位错的应变能 E_e^e

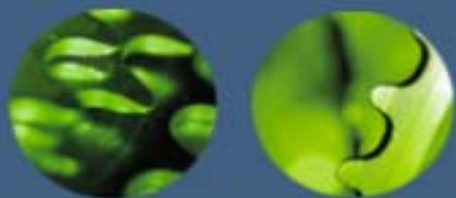
$$E_e^s = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0}$$

同理单位长度螺型位错的应变能 E_e^s 为：

$$E = \alpha Gb^2$$

单位长度位错的总应变能可简化为：

式中 α 为与几何因素有关的系数，其值约为0.5~1



位错

综上所述，可得出如下结论：

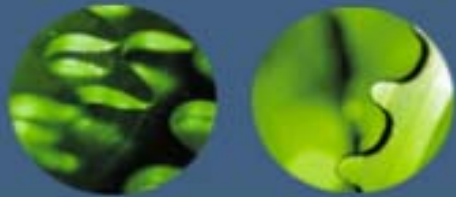
1).位错的能量包括两部分： E_c 和 E_e 。位错中心区的能量 E_c 一般小于总能量1/10，常可忽略；而位错的弹性应变能，它随 r 缓慢地增加，所以位错具有长程应力场。

2).位错的应变能与 b^2 成正比。因此，从能量的观点来看，晶体中具有最小 b 的位错应该是最稳定的，而 b 大的位错有可能分解为 b 小的位错，以降低系统的能量。由此也可理解为滑移方向总是沿着原子的密排方向的。

3). $E_e^s / E_e^e = 1 - \nu$ ，常用金属材料的 ν 约为1/3，故螺位错的弹性应变能约为刃位错的2/3。

4).位错的能量是以单位长度的能量来定义的，故位错的能量还与位错线的形状有关。由于两点间以直线为最短，所以直线位错的应变能小于弯曲位错的，即更稳定，因此，位错线有尽量变直和缩短其长度的趋势。

5).位错的存在均会使体系的内能升高，虽然位错的存在也会引起晶体中熵值的增加，但相对来说，熵值增加有限。可以忽略不计。因此，位错的存在



位错

位错的线张力

位错的线张力 T 可近似地用下式表达：

$$T \approx kGb^2$$

式中 k 为系数，约为0.5~1.0。

作用在位错的力

在外切应力的作用下，位错将在滑移面上产生滑移运动。由于位错的移动方向总是与位错线垂直，因此，可理解为有一个垂直于位错线的“力”作用在位错线上。

作用于位错的力只是一种组态力，它不代表位错附近原子实际所受到的力，也区别于作用在晶体上的力。

位错间的交互作用力

晶体中存在位错时，在它的周围便产生一个应力场。实际晶体中往往有许多位错同时存在，任一位错在其相邻位错应力场作用下都会受到作用力，此交



第四章

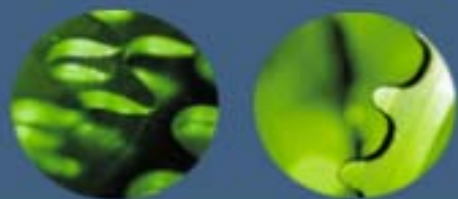
晶态固体中的扩散

- 一、扩散的宏观规律
- 二、扩散的微观机制
- 三、扩散系数
- 四、扩散的热力学分析
- 五、反应扩散



一、扩散的宏观规律

扩散：当外界提供能量时，固体金属中原子或分子偏离平衡位置的周期性振动，作或长或短距离的跃迁的现象。



1. 稳态扩散下的菲克第一定律（一定时间内，浓度不随时间变化 $dc/dt=0$ ）

单位时间内通过垂直于扩散方向的单位截面积的扩散物质流量（扩散通量）与该面积处的浓度梯度成正比

$$\text{即 } J = -D \left(\frac{dc}{dx} \right)$$

其中 D ：扩散系数， cm^2/s ， J ：扩散通量， $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$

式中负号表明扩散通量的方向与浓度梯度方向相反。

可见，只要存在浓度梯度，就会引起原子的扩散，

稳态扩散下的菲克第一定律推导

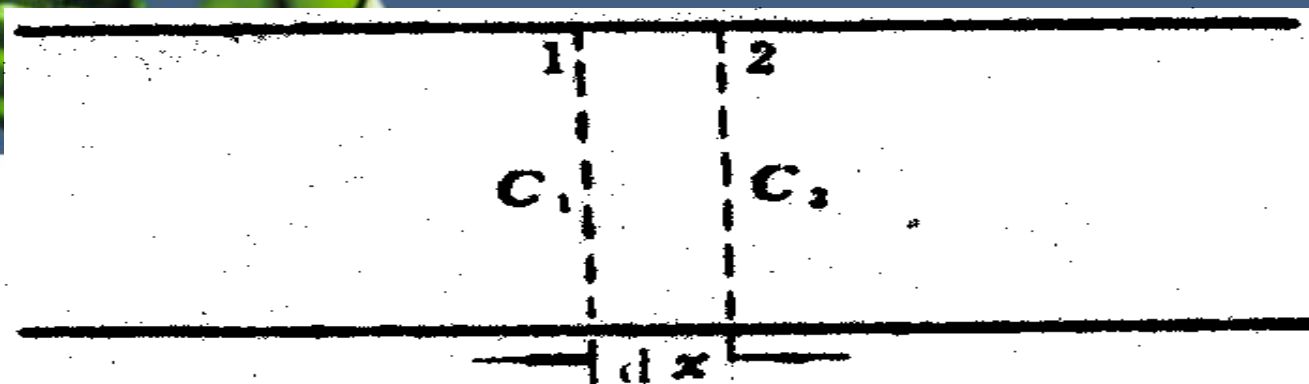


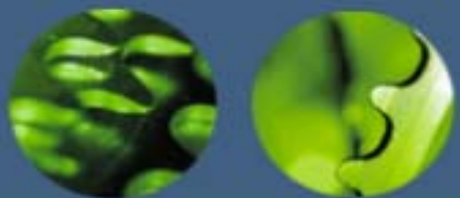
图 10-1 菲克第一定律的推导

x轴上两单位面积1和2，间距 dx ，面上原子浓度为 C_1 、 C_2

则平面1到平面2上原子数 $n_1=C_1dx$

平面2到平面1上原子数 $n_2=C_2dx$

若原子平均跳动频率 f ， dt 时间内跳离平面1的原子数为 $n_1f \cdot dt$ ，跳离平面2的原子数为 $n_2f dt$ ，



稳态扩散下的菲克第一定律 推导

沿一个方向只有1/2的几率

则单位时间内两者的差值即扩散原子净流量

$$\begin{aligned} J &= (1/2) f (n_1 - n_2) \\ &= (1/2) f C_1 dx - (1/2) f C_2 dx \\ &= f (C_2 - C_1) dx / 2 \end{aligned}$$

令 $D = (1/2) (dx)^2 f$, 则

$$J = - (1/2) (dx)^2 (dc/dx)$$

$$\bullet = -D (dc/dx)$$

稳态扩散下的菲克第一定律的应用---



扩散系数的测定:

其中一种方法可通过碳在 γ -Fe 中的扩散来测定纯 Fe 的空心圆筒，心部通渗碳气氛，外部为脱碳气氛，在一定温度下经过一定时间后，碳原子从内壁渗入，外壁渗出。

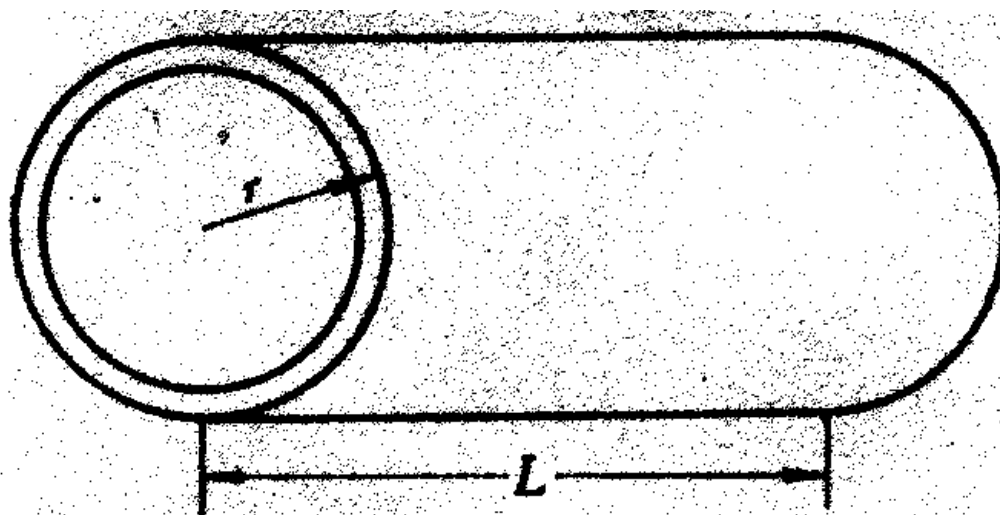


图 10-3 测定扩散系数装置的示意图



稳态扩散下的菲克第一定律的应用--- 扩散系数的测定:

碳原子从内壁渗入，外壁渗出达到平衡时，则为稳态扩散

单位面积中碳流量:

$$J = q / (At) = q / (2 \pi r L t)$$

A: 圆筒总面积, r及L: 圆筒半径及长度, q: 通过圆筒的碳量

$$\begin{aligned} \text{则 } J &= q / (At) = q / (2 \pi r L t) = -D (dc/dx) \\ &= -D (dc/dr) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{即 } -D &= [q / (2 \pi r L t)] \times 1 / (dc/dr) \\ &= [q (d \ln r)] / [(2 \pi L t) dc] \end{aligned}$$

q可通过炉内脱碳气体的增碳求得，再通过剥层法测出不同r处的碳含量，作出C-lnr曲线可求得D。

第一定律可用来处理扩散中浓度不因时间变化的问题，如有些气体在金属中的扩散。

3. 菲克第二定律：解决溶质浓度随时间变化的情况，即 $dc/dt \neq 0$

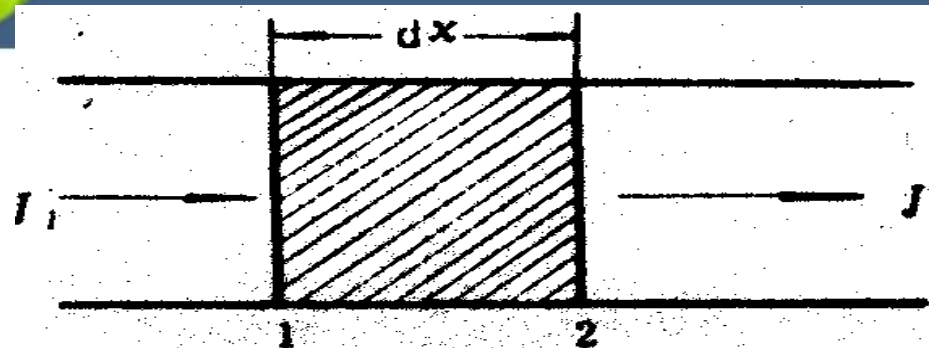


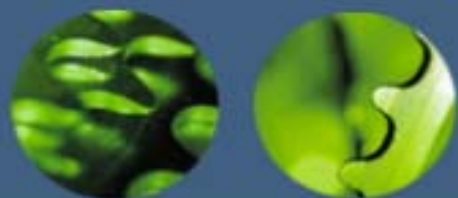
图 10-4 菲克第二定律的推导

两个相距 dx 垂直 x 轴的平面组成的微体积， J_1 、 J_2 为进入、流出两平面间的扩散通量，扩散中浓度变化为 $\frac{\partial c}{\partial t}$ ，则元体积中溶质积累速率为

$$\frac{\partial c}{\partial t} \cdot dx = J_1 - J_2$$

$$J_1 = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_x \quad (\text{Fick第一定律})$$

菲克第二定律的推导



$$J_2 = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x+dx}$$

(Fick第一定律)

$$= J_1 + \frac{\partial}{\partial x} \left(-D \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{dx}$$

(即第二个面的扩散通量为第一个面注入的溶质与在这一段距离内溶质浓度变化引起的扩散通量之和)

若D不随浓度变化, 则

$$\frac{\partial c}{\partial t} dx = J_1 - J_2 = -D \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) dx = -D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} dx$$

故

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

4. Fick第二定律的解：很复杂，只给出两个较简单但常见问题的解

a. 无限大物体中的扩散

设：1) 两根无限长A、B合金棒，各截面浓度均匀，浓度 $C_2 > C_1$

2) 两合金棒对焊，扩散方向为x方向

3) 合金棒无限长，棒的两端浓度不受扩散影响

4) 扩散系数D是与浓度无关的常数

根据上述条件可写出初始条件及边界条件

初始条件：t=0时， $x > 0$ 则 $C = C_1$ ， $x < 0$ ， $C = C_2$

边界条件：t ≥ 0 时， $x = \infty$ ， $C = C_1$ ， $x = -\infty$ ， $C = C_2$

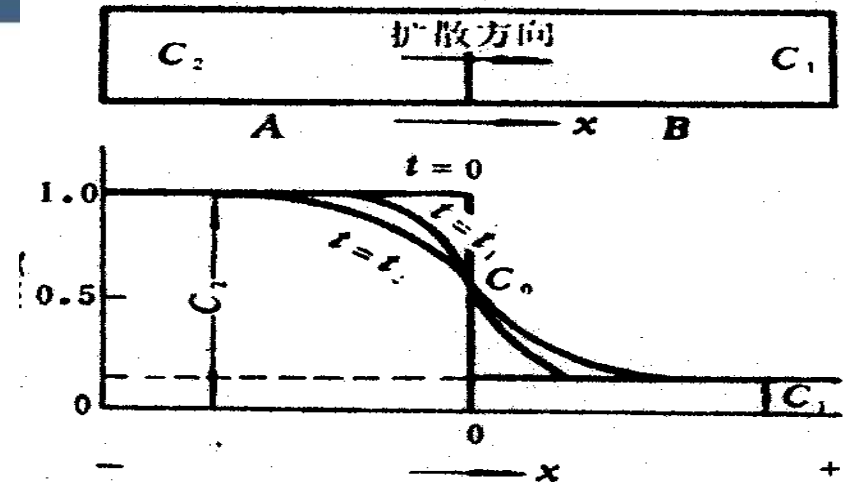


图 10-5 扩散偶及其中浓度的分布

令 $\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}}$ 代入 $\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$

则 $\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{dc}{d\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial t} = -\frac{dc}{d\lambda} \cdot \frac{x}{2t^{3/2}}$

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = D \frac{d^2 c}{d\lambda^2} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial x} \right)^2 = D \frac{d^2 c}{d\lambda^2} \cdot \frac{1}{t}$$

则菲克第二定律为 $-\frac{dc}{d\lambda} \frac{x}{2t^{3/2}} = D \frac{d^2 c}{d\lambda^2} \cdot \frac{1}{t}$ 即

$$-2D \frac{d^2 c}{d\lambda^2} = \frac{dc}{d\lambda} \cdot \lambda \quad (1)$$

令 $\frac{dc}{d\lambda} = A \exp(-\alpha \lambda^n)$ 代入式 (1) 则有

$$-2DA[-\alpha n \lambda^{(n-1)}] \exp(\alpha \lambda^n) = A \lambda \exp(-\alpha \lambda^n) \quad (2)$$

Fick第二定律的解

若 $n = 2, \alpha = \frac{1}{4D}$ 代入 (2) 左边化简有

$$2DA \cdot \frac{2}{4D} \exp\left(-\frac{\lambda^2}{4D}\right) = A \exp(-\alpha \lambda^n)$$

而

$$\frac{dc}{d\lambda} = A \exp(-\alpha \lambda^n) = A \exp\left(-\frac{\lambda^2}{4D}\right)$$

积分有

$$c = \int_0^\lambda A \exp\left(-\frac{\lambda^2}{4D}\right) d\lambda + B \quad (3)$$

令

$$\beta = \frac{\lambda}{2\sqrt{D}} = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad \text{式 (3) 为}$$

$$C = A \times 2\sqrt{D} \int_0^\beta \exp(-\beta^2) d\beta + B = A' \int_{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}}^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} \exp(-\beta^2) d\beta + B$$

由高斯误差积分: $\int_0^\infty \exp(-\beta^2) d\beta = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$

应用初始条件 $t=0$ 时 $x>0, c=c_1,$

$$\beta = \infty$$

$x<0, c=c_2,$

$$\beta = -\infty$$

Fick第二定律的解

从式(4)求得

$$c_1 = A' \frac{\sqrt{\pi}}{2} + B, \quad c_2 = -A' \frac{\sqrt{\pi}}{2} + B \quad (5)$$

则可求得

$$A' = -\frac{c_2 - c_1}{2} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}}, \quad B = \frac{c_2 + c_1}{2} \quad (6)$$

将(5)和(6)代入(4)有

$$c = \frac{c_2 + c_1}{2} - \frac{c_2 - c_1}{2} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/2\sqrt{Dt}} \exp(-\beta^2) d\beta$$

$$= \frac{c_2 + c_1}{2} - \frac{c_2 - c_1}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

上式即为扩散偶经过时间t扩散之后，溶质浓度沿x方向的分布公式，

其中

$$\operatorname{erf}(\beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta \exp(-\beta^2) d\beta$$

为高斯误差函数，可用表查出：


Fick第二定律的解



高斯误差函数

表 10-1 $\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ 与 $\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$ 的对应值

$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	$\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$	$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	$\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$	$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	$\text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$
0.0	0.0000	0.7	0.6778	1.4	0.9523
0.1	0.1125	0.8	0.7421	1.5	0.9661
0.2	0.2227	0.9	0.7969	1.6	0.9763
0.3	0.3286	1.0	0.8247	1.7	0.9838
0.4	0.4284	1.1	0.8802	1.8	0.9891
0.5	0.5205	1.2	0.9103	1.9	0.9928
0.6	0.6039	1.3	0.9340	2.0	0.9953



Fick第二定律的解无限大物体中扩散应用
根据不同条件，无限大物体中扩散有不同情况

(1) B金属棒初始浓度 $C_1=0$ ，

则 $C=(C_2/2) [1-\text{erf} (x/(4Dt)^{1/2})]$

(2) 求扩散偶焊接面处溶质浓度 c_0 。

根据 $x=0$ 时， $\beta=0$ ， $\text{erf}(\beta)=0$ ，

则 $C_0=(C_1+C_2)/2$ ，

若B棒初始浓度 $C_1=0$ ，则 $C_0=C_2/2$ ，保持不变。



Fick第二定律的解——半无限大物体中的扩散

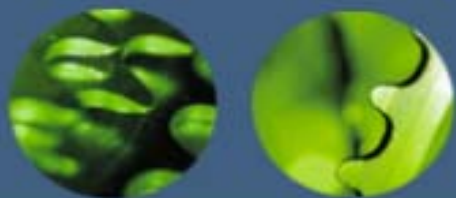
b: 半无限大物体中的扩散, x 近似 ∞

这种情况相当于无限大情况下半边的扩散情况,
按图10-5右边求解

初始条件: $t=0$ 时, $x \geq 0$, $C=0$

边界条件: $t > 0$ 时, $x=0$, $C=C_0$, $x=\infty$, $C=0$

可解得方程的解 $C=C_0[1-\text{erf}(x/(4Dt)^{1/2})]$



Fick第二定律的解无限大物体中扩散应用

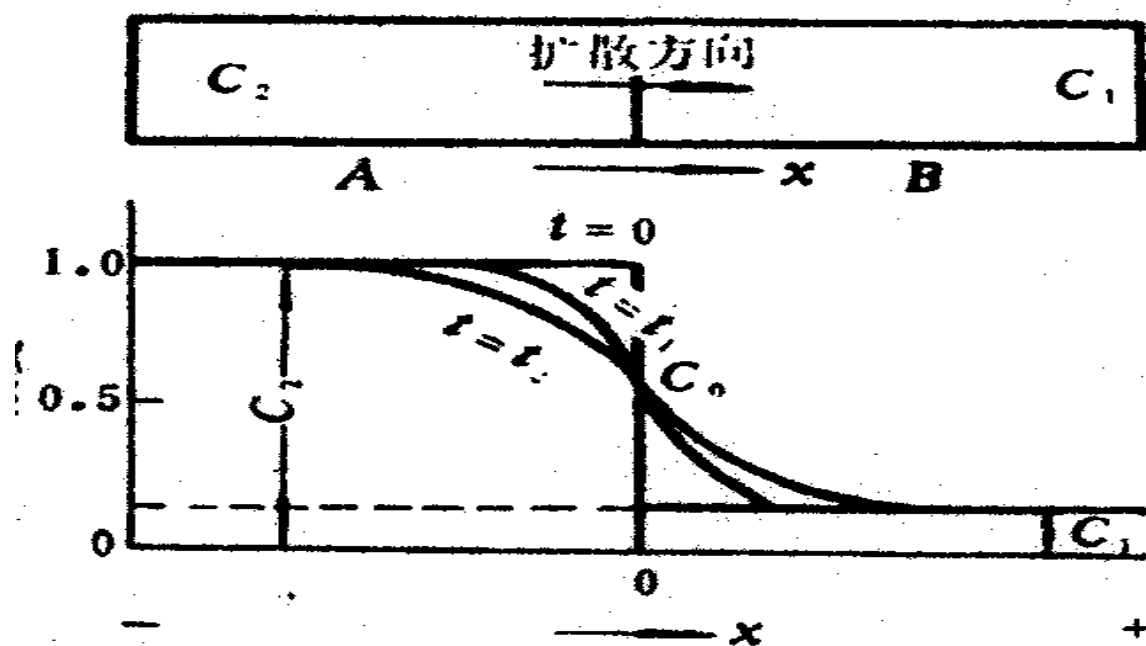


图 10-5 扩散偶及其中浓度的分布

Fick 第二定律 的解无限大 物体中扩散 应用

如一根长的
纯铁一端
放在碳浓
度 C_0 不
变的气氛
中，铁棒
端部碳原
子达到 C_0
后，同时
向右经铁
棒中扩散
的情形

试验结果与计算结
果符合很好

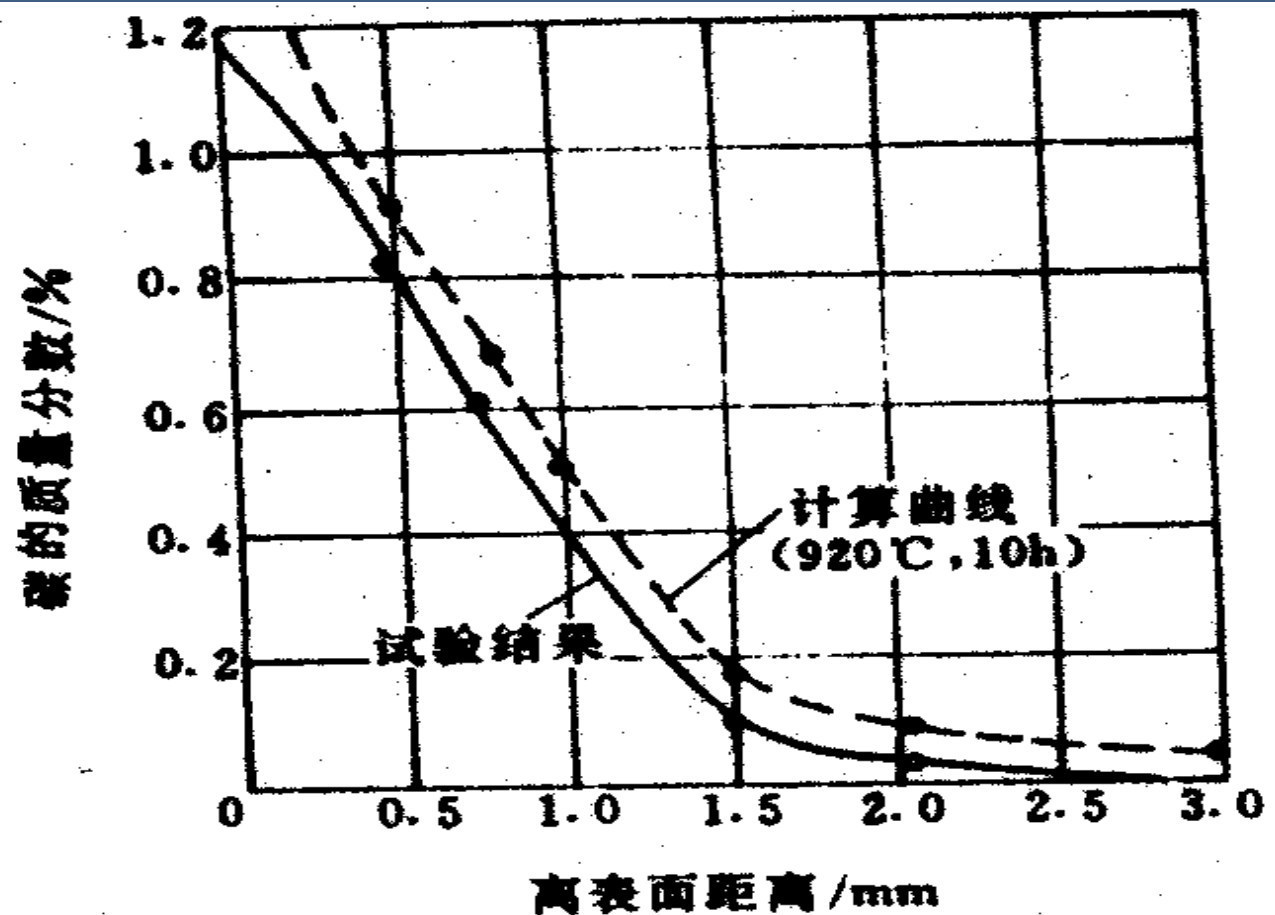
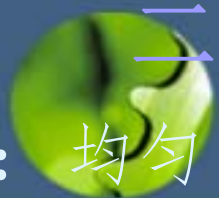


图 10-6 纯铁气体渗碳时表层
碳浓度分布曲线



二、扩散的微观机制

扩散机制：均匀固溶体中间隙机制和空位机制最主要

。

1. 间隙机制

间隙固溶体中，小尺寸溶质原子C、N、H、B、O，间隙至间隙扩散

间隙原子跃迁，从一个间隙到另一个间隙需克服势垒

扩散机制---间隙机制

$\Delta G = G_2 - G_1$, 则原子跃迁几率, $P = e^{-\Delta G/RT}$,

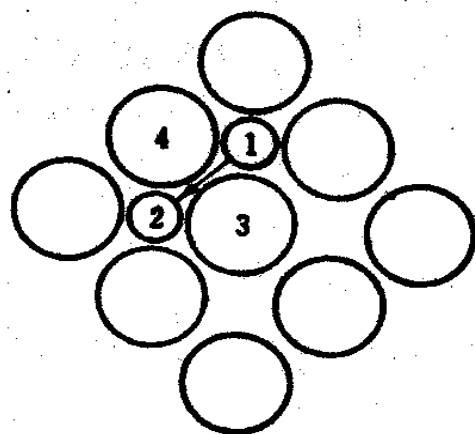
代入 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta E - T\Delta S$, ΔE : 扩散激活能, 原子跃迁几率 $P = e^{(\Delta S/k - \Delta E/RT)}$, 则单位时间内每个原子跃迁频率 $f = p \cdot z \cdot \gamma$

z 为配位数, γ 为振动频率, 故 $f = z \cdot \gamma \cdot e^{(\Delta S/k - \Delta E/RT)}$

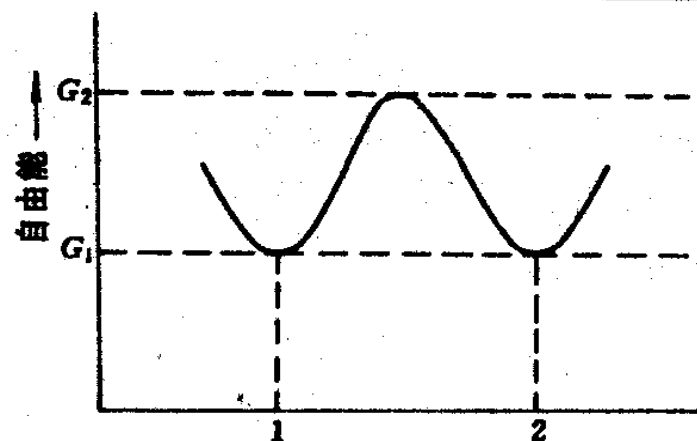
在推导菲克第一定律时, 令 $D = \frac{1}{6} f (dx)^2$ 代入 f ,

则

$$D = \frac{dx^2}{6} z \cdot \gamma e^{\Delta S/R} e^{-\Delta E/RT} = D_0 e^{-\Delta E/RT}$$



(a)



(b)

图 10-11 间隙原子跃迁时所需能量示意图

空位扩散机制——2. 空位机制

置换式固溶体中，依靠溶质原子与空位交换位置进行扩散

同样的推导可有 $D = D_0 e^{-(\Delta E_v + \Delta E)/RT}$

ΔE_v 为空位形成能， ΔE 原子跃迁激活能

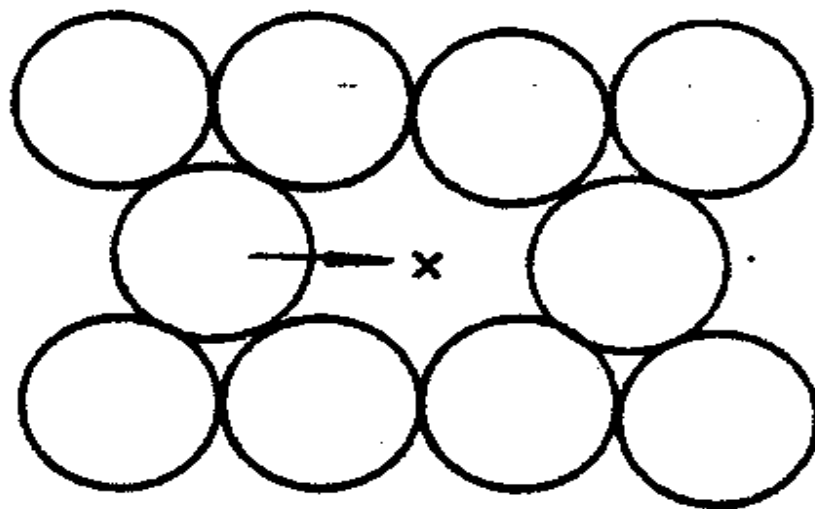


图 10-13 空位扩散机制

空位扩散机制—— 3. 交换机制

相邻两原子交换位置而实现 F10-14: 扩散的交换机制
会引起交换原子附近晶格强烈畸变, 要求扩散激活能很大

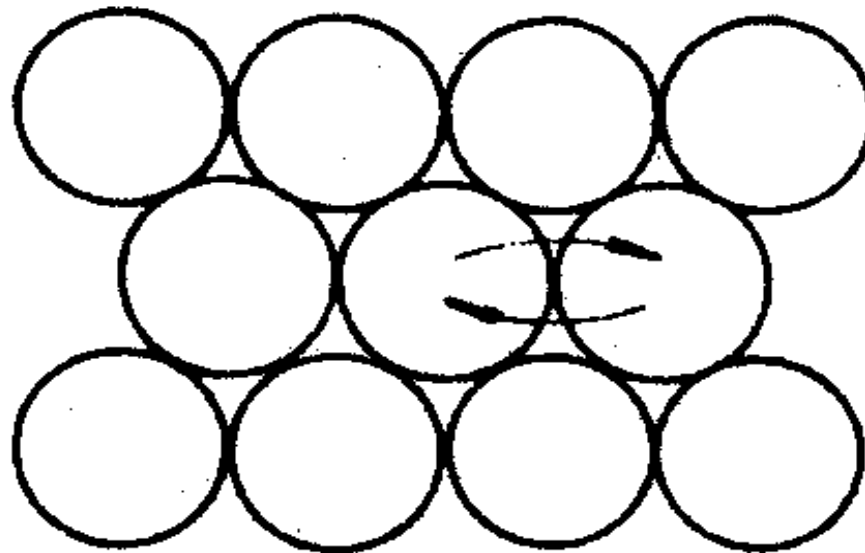


图 10-14 扩散的交换机制

空位扩散机制—— 4. 其它机制：环形换位机制，挤列机制等。铜不同扩散机制下所需能量

表 10-3 铜自扩散激活能计算值和实验值的比较

扩散机制	缺陷形成能 ΔE_v /kJ · mol ⁻¹	缺陷移动能 ΔE_m /kJ · mol ⁻¹	扩散激活能 Q /kJ · mol ⁻¹
两原子交换机制	—	1005	1005
四原子环形换位机制	—	380	380
空位机制	126.6	96.4	221
	87.3	57.8	146
	96.4	96.4	193
间隙机制	873	48.1	927
		19.3	898
	481.4	19.3	501
实验值	—	—	193



三、扩散系数

自扩固态金属中，溶剂原子偏离平衡位置，发生迁移的现象

- 1: 扩散系数与扩散激活能
- 2: 扩散系数的确定

扩散系数的确定主要有示踪原子扩散法、化学扩散法、驰豫法及核方法。

1) 稳态扩散过程中的扩散系数

2) 非稳态扩散过程中的扩散系数

(1) 自扩散系数

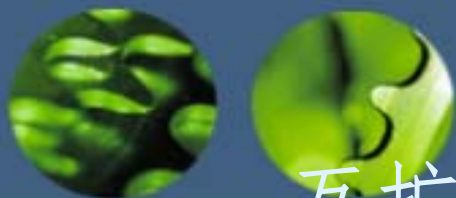
(2) 恒量扩散系数

(3) 非恒量扩散系数

3. 本征扩散系数与互扩散系数

1) 互扩散——柯肯达尔效应

置换式固溶体中，溶质、溶剂原子大小相近，具有相近的迁移率，在扩散中，溶质、溶剂原子同时扩散的现象。



互扩散——柯肯达尔效应

柯肯达尔最先发现互扩散，在 α 黄铜—铜扩散偶中，用钼丝作为标志，785℃下保温不同时间后，钼丝在黄铜中的位置移动，证明了互扩散的存在。

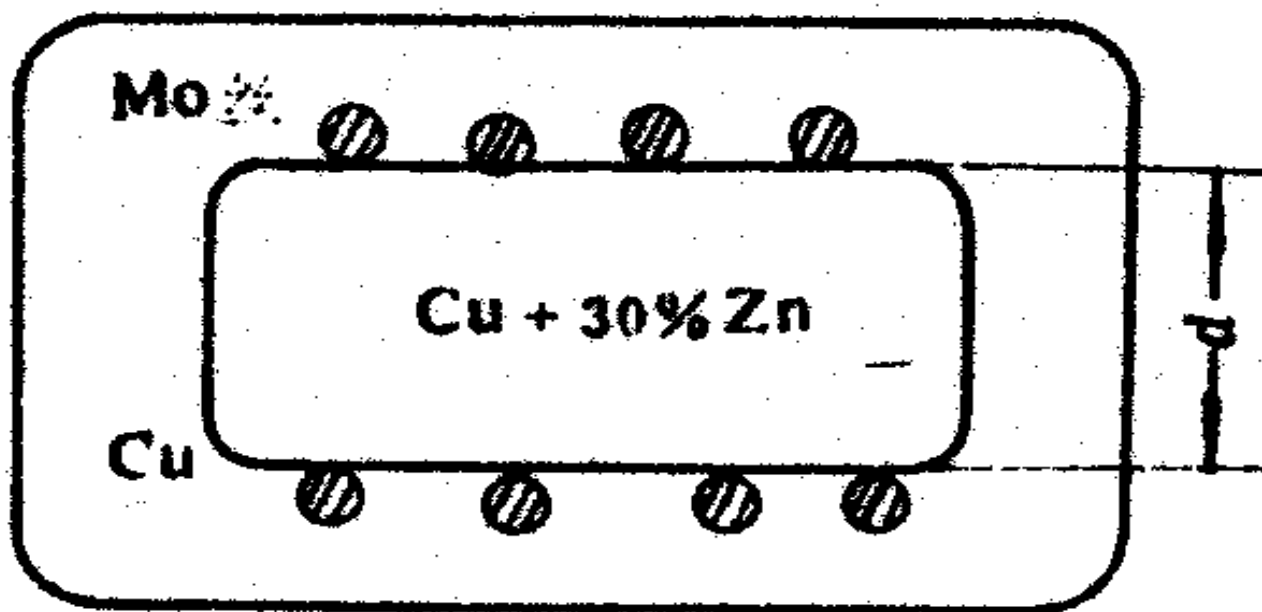
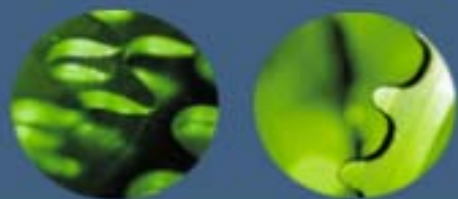


图 10-7 克肯达尔实验



互扩散——柯肯达尔效应

若 $D_{\text{Cu}}=D_{\text{Zn}}$ ，Zn向Cu中的扩散与Cu向 α 黄铜中扩散原子数相等，锌原子尺寸大于铜原子尺寸，扩散后造成点阵常数变化使钼丝移动量，只相当于实验值的1/10，故点阵常数变化不是引起钼丝移动的唯一原因，即铜扩散系数 D_{Cu} 不可能与 D_{Zn} 相等，只能是 $D_{\text{Zn}}>D_{\text{Cu}}$ 。

进一步研究发现，Cu-黄铜分界面黄铜侧出现宏观疏孔，这是由于扩散中黄铜中Zn向铜中扩散量大于Cu原子从铜向黄铜中扩散量，黄铜中空位数多，超过平衡浓度，空位部分聚集形成疏松，这说明在置换式固溶体中扩散的主要机制是空位扩散。

Cu-Au、Cu-Ni、Cu-Sn、Ni-Au、Ag-Cu、Ag-Zn中均有此现象。

4、影响扩散的因素

1) . 温度

$$D = D_0 \exp(-Q/RT)$$

有 $\ln D = \ln D_0 - (Q/RT)$

如图扩散系数与T的半对数坐标
图中斜率 $\tan \alpha = Q/R$

温度升高，扩散原子获得能量
超越势垒几率增大且空位浓度增大，有利扩散，

对固体中扩散型相变、晶粒长大，
化学热处理有重要影响。

工业渗碳：1027℃比927℃时，
D增加三倍，即渗碳速度加快三倍

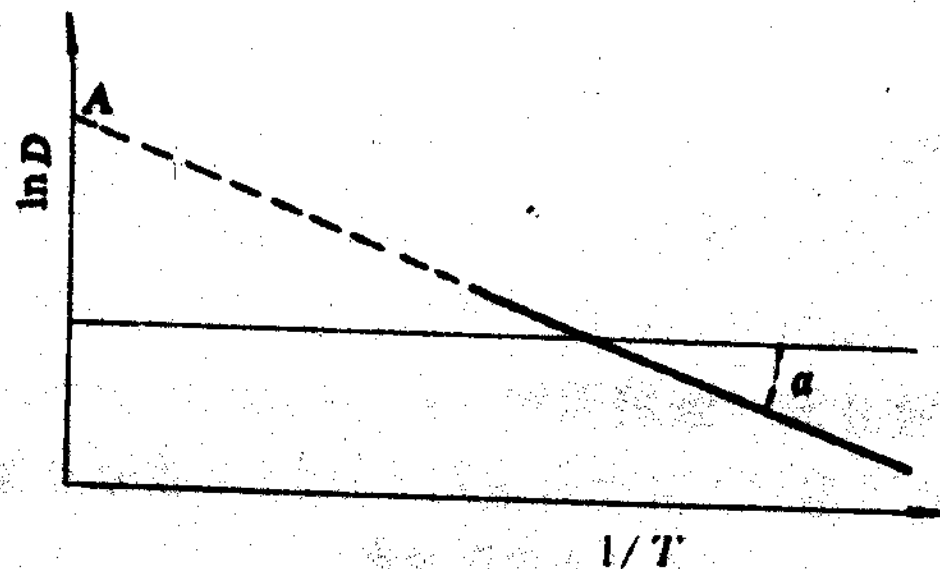


图 10-15 在半对数坐标系上扩散系数的温度的线性关系

4、影响扩散的因素—2). 晶体缺陷

短路扩散：原子沿点、线、面缺陷扩散速率比沿晶内体扩散速率大，沿面缺陷的扩散（界面、晶界）：原子规则排列受破坏，产生畸变，能量高，所需扩散激活能低

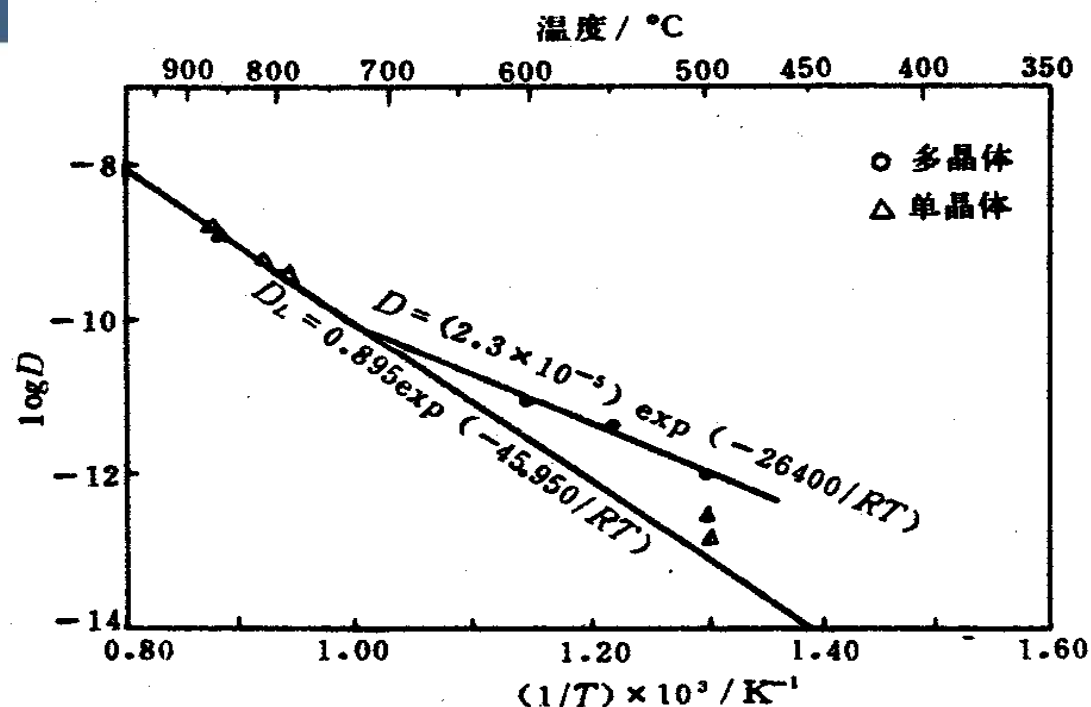


图 10-18 单晶银和多晶银的扩散系数与 $1/T$ 的关系
(D 的单位为 cm^2/s)

4、影响扩散的因素---2) . 晶体缺陷

低温下明显，高温下空位浓度多，晶界扩散被晶内扩散掩盖
晶粒尺寸小，晶界多， D 明显增加

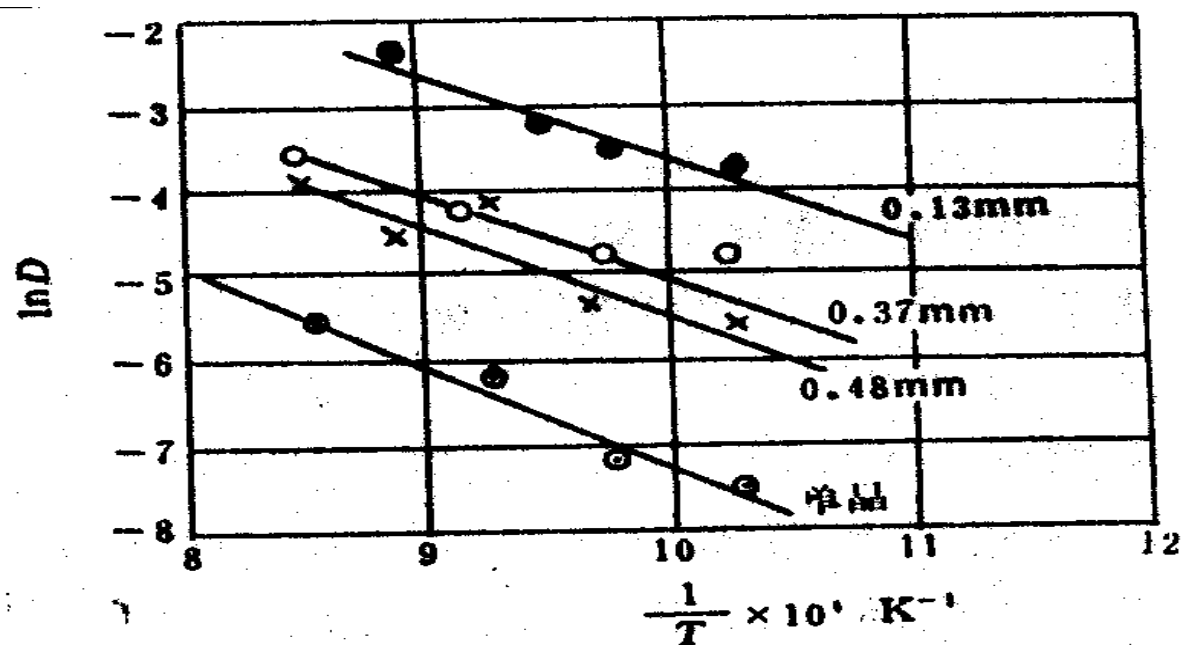


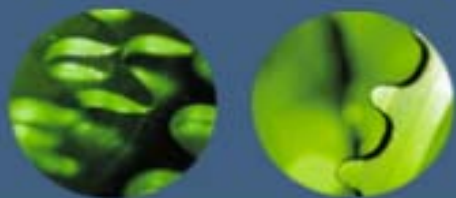
图 10-19 锌在不同晶粒大小黄铜中的扩散系数 (D 的单位为 cm^2/s)

4、影响扩散的因素---2). 晶体缺陷

沿线缺陷（位错）的扩散

位错象一根管道，沿位错扩散激活能很低， D 可以很高，

但位错截面积总分数很少，只在低温时明显，如低温时过饱和固溶体分解时沉淀相在位错形核冷变形，增加界面及位错，促进扩散。



4、影响扩散的因素---3) . 晶体结构的影响

a. 同素异晶转变的金属中， D 随晶体结构改变， 910°C ， $D_{\alpha\text{-Fe}}/D_{\gamma\text{-Fe}}=280$ ， $\alpha\text{-Fe}$ 致密度低，且易形成空位。

b. 晶体各向异性使 D 有各向异性。

铋扩散的各向异性，菱方系Bi沿C轴的自扩散为垂直C轴方向的
1/106

六方系的Zn：平行底面的自扩散系数大于垂直底面的，因底面原子排列紧密，穿过底面困难。

铋扩散
的各向
异性

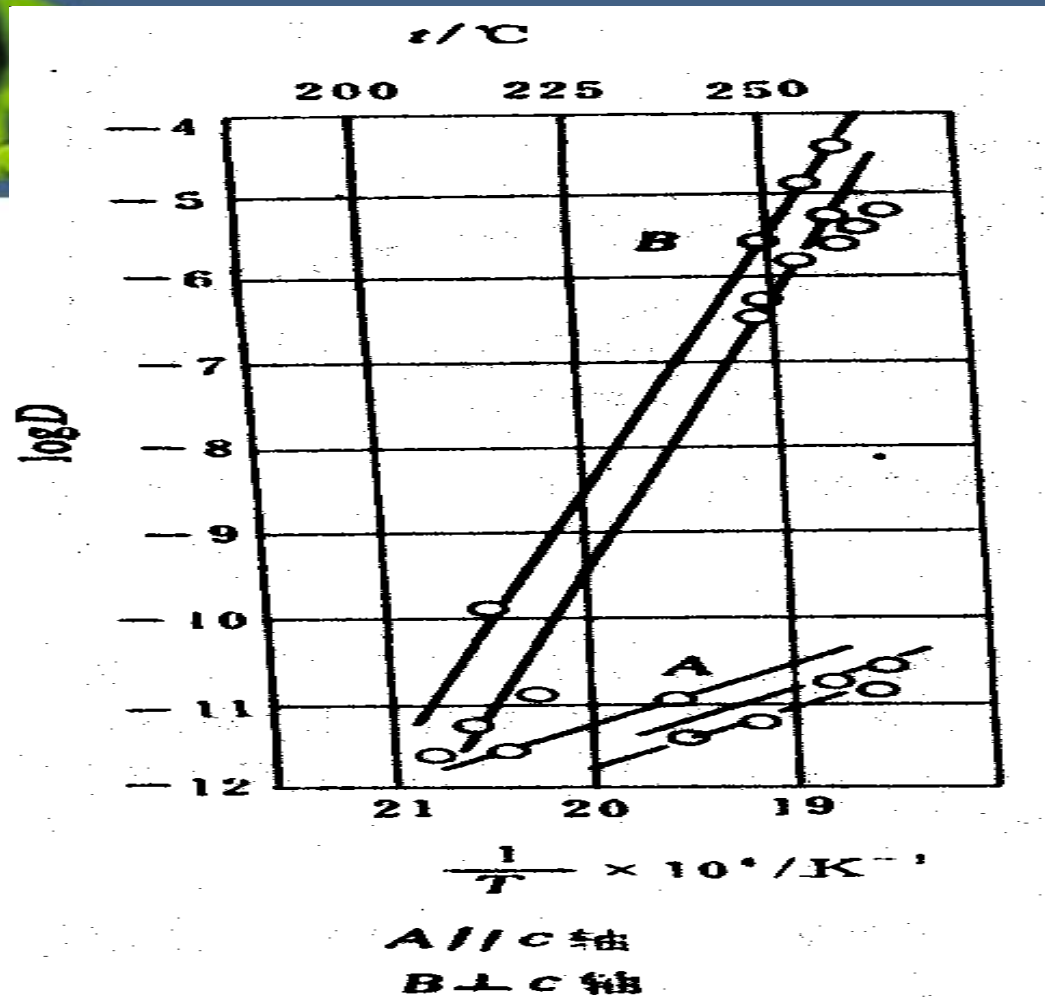


图 10-20 铋自扩散系数的
各向异性
(D 的单位为 cm^2/s)

4、影响扩散的因素——

4) . 固溶体类型：间隙原子扩散激活能小于置换式原子扩散激活能，缺位式固溶体中缺位数多，扩散易进行。

5) . 扩散元素性质：扩散原子与溶剂金属差别越大，扩散系数越大，差别指原子半径、熔点、固溶度等 表10-4：不同元素在银中的扩散系数

表 10-4 某些元素在银中的扩散系数

金 属	Ag	Au	Cd	In	Sn	Sb
1000K 时的 $D/10^{-5}\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	1.1	2.8	4.1	6.6	7.6	8.6
用摩尔分数表示 的最大溶解度	1.00	1.00	0.42	0.19	0.12	0.05
哥氏半径/nm	0.144	0.144	0.1521	0.1569	0.1582	0.1416

4、影响扩散的因素--- 6). 扩散元素浓度

溶质扩散系数随浓度增加而增大

相图成分与扩散系数的关系，溶质元素使合金熔点降低， D 增加，反之， D 降低

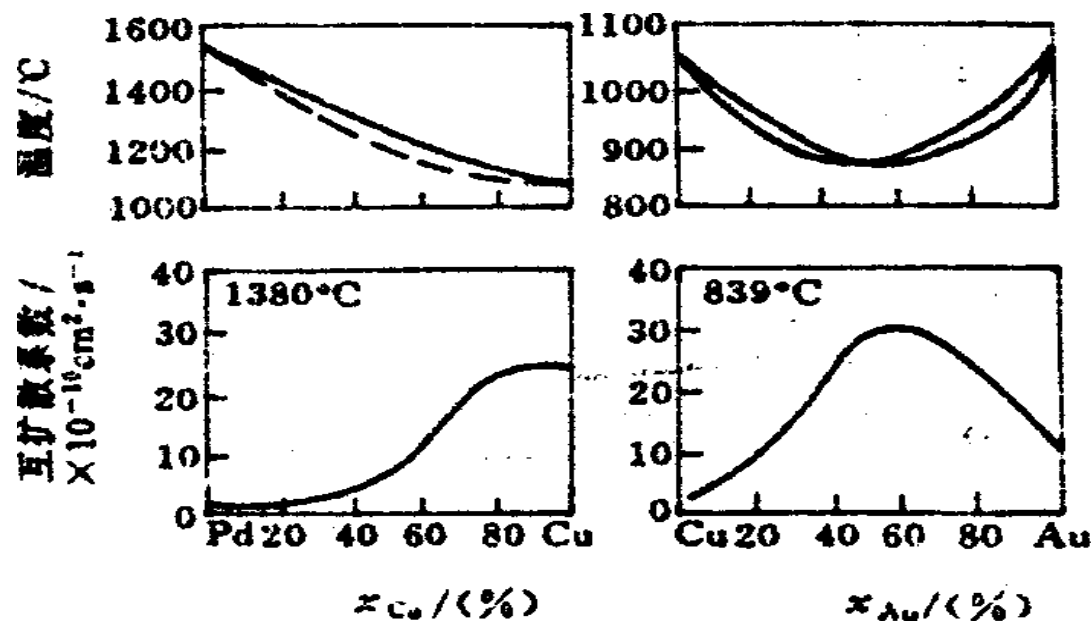


图 10-23 无限固溶体相图以及互扩散系数与成分的关系

4、影响扩散的因素---

7) 第三元素（或杂质）影响复杂

如碳在 γ -Fe中扩散系数跟碳与合金元素亲和力有关

a. 形成碳化物元素，

如W、Mo、Cr等，降低碳的扩散系数

b. 形成不稳定碳化物，

如Mn，对碳的扩散影响不大

c. 不形成碳化物元素，

影响不一，如Co、Ni

可提高C的扩散，而Si

则降低碳的扩散。

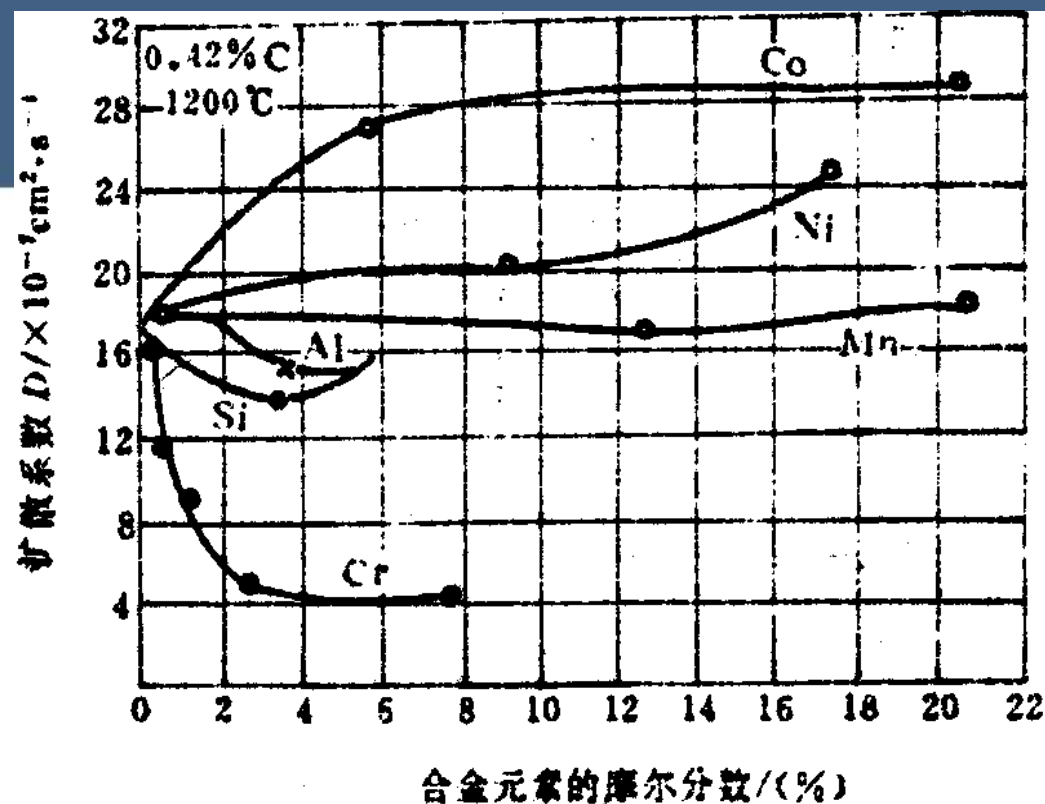


图 10-24 合金元素对碳在 γ -Fe 中的扩散系数的影响

四、扩散的热力学分析

1. 扩散驱动力

浓度梯度有关的扩散：顺扩散（高浓度→低浓度），逆扩散（低浓度→高浓度）

热力学：决定组元扩散流向的是化学位

浓度梯度与化学位梯度一致，顺扩散，成分趋于均匀，如铸锭均匀化

浓度梯度与化学位梯度不一致，逆扩散，成分区域性不均匀，如共析分解

i, j两组元系统，组元的体积浓度为 C_i ， n_i 为组元i的摩尔数， M ：组元i的摩尔质量。

则 $C_i = M n_i$ ， $\partial C_i = M \partial n_i$ 则

$$\partial n_i = \frac{\partial C_i}{M}$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{n_j}$$

等温等压下i组元化学位

G：系统自由能， n_j 为除i组元外j组元的摩尔数

代入 ∂n_i , 则 $\mu_i = M \frac{\partial G}{\partial C_i}$ 对距离 x 取偏导, 则

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial x} = M \frac{\partial^2 G}{\partial C_i \partial x}$$

将Fick第一定律改写为化学位的表达

$$J = -K \frac{\partial \mu}{\partial x} = -KM \frac{\partial^2 G}{\partial C_i \partial x}$$

$$J = -KM \frac{\partial^2 G}{\partial C^2} \frac{\partial c}{\partial x}$$

与第一定律

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

较, 有

$$D = KM \frac{\partial^2 G}{\partial C^2}$$

见

(1) $\frac{\partial^2 G}{\partial C^2} > 0$ 即 $\frac{du}{dx} > 0$ 与 $\frac{\partial c}{\partial x}$ 同相反, 顺扩散

(2) $\frac{\partial^2 G}{\partial C^2} < 0$ 即 $\frac{du}{dx} < 0$ 与 $\frac{\partial c}{\partial x}$ 同相同, 逆扩散

扩散驱动力



2. 热力学原因引起的上坡扩散 下图为非均匀系自由能-成分曲线

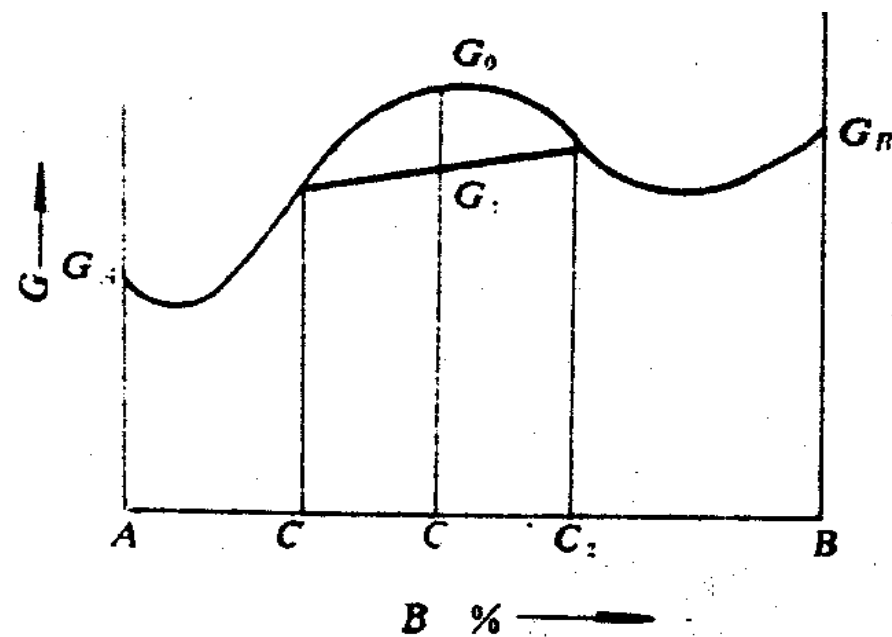
凹曲线段为顺扩散

$$\frac{\partial^2 G}{\partial C^2} > 0$$

凸曲线段 (C1-C2间)

$$\frac{\partial^2 G}{\partial C^2} < 0$$

C1、C2两相平均自由能G1低于均一相C的自由能G0，故成分C合金分解为两个成分不同部分，自由能降低。



3. 其它因素引起的上坡扩散

1) 弹性应力引起的逆扩散

弯曲固溶体，上部受拉点阵常数增大，大原子上移至受拉区，下部受压点阵常数变小，小原子移向受压区，出现逆扩散。

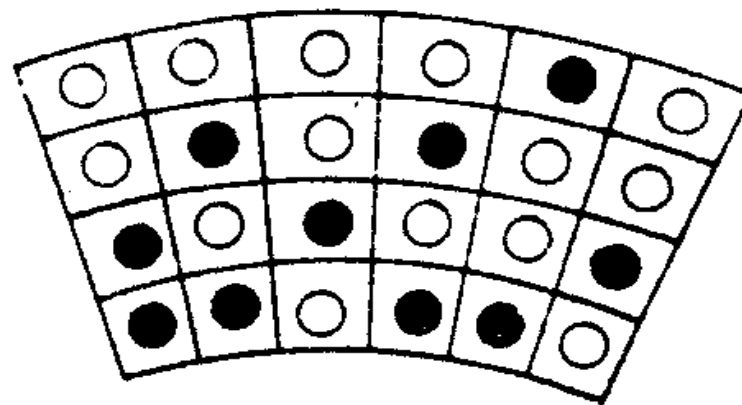
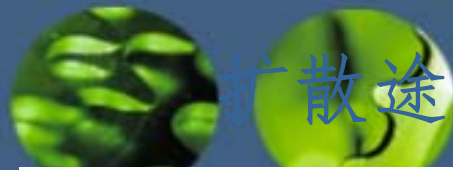


图 10-9 在弯曲应力作用下的发生上坡扩散

2) 晶体缺陷造成逆扩散

如晶界能量高，吸附异类原子能量可降低，使晶界溶质原子富集发生逆扩散及刃型位错应力场下溶质原子被吸引到位错周围形成Cottrell气团。



扩散途径：晶体点阵中的扩散途径

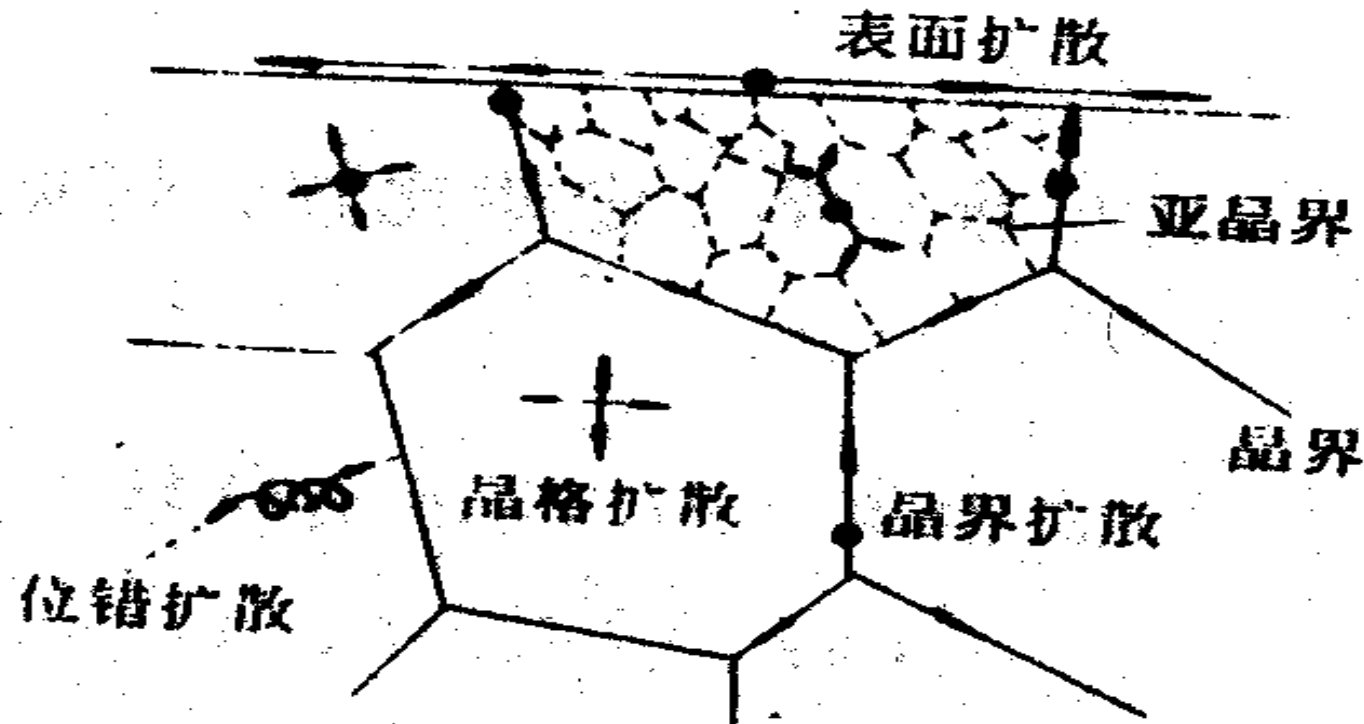


图 10-10 晶体点阵中的各种扩散途径

1. 反应扩散:

渗入元素

浓度超过溶解度，发生化学

反应而，形成新相的扩散可

参照相图分析，如Fe-N相图

分析，纯铁520℃渗氮

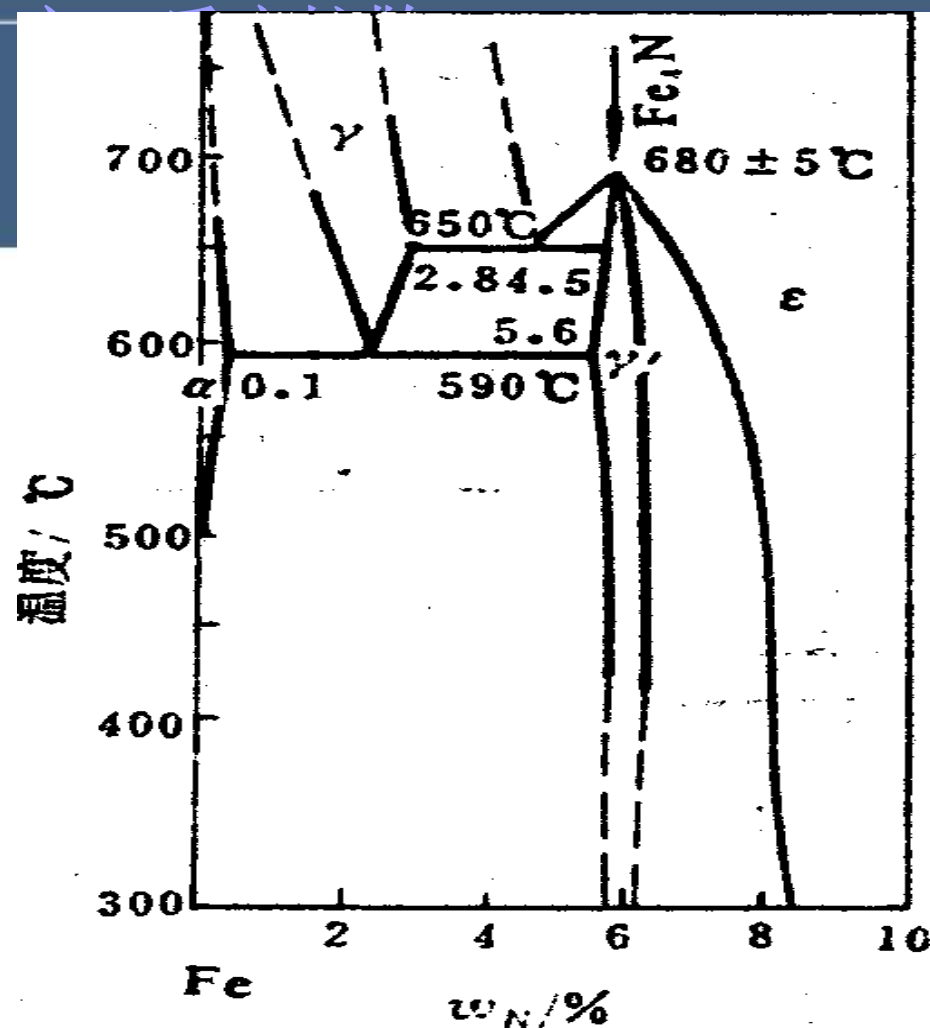


图 10-25 Fe-N 相图

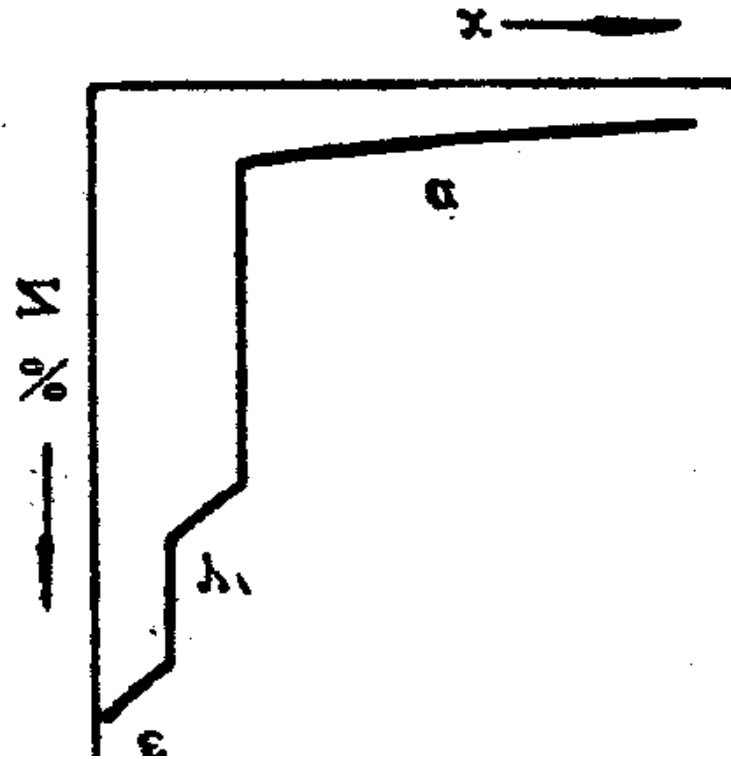
10. 6. 2 反应扩散的速率

纯铁渗氮
后浓度变化

纯铁渗氮后表
面氮浓度分
布

二元系中
反应扩散，
渗层中无两
相区。三元
系反应扩散
中无三相
区

图 10-30 纯铁渗氮层的浓度变化



2. 反应扩散速率

决定于原子在化合层中扩散速度 V_D 及界面发成化合物的反应速度 V_R

受速度慢因素控制，控制因素可转化

$V_R < V_D$ ，化合物层厚度 $x = Kt$ ，通常化合物层厚度薄时出现， K 常数， t 时间

$V_D < V_R$ ，通常是在化合物层厚度较厚时，浓度梯度减小扩散减慢，此时呈抛物线关系， $x^2 = K' t$

七、扩散问题的实例

1. 铸锭均匀化

铸锭中枝晶偏析，高温均匀化，溶质原子成分可近似为正弦波
均匀化后浓度表达： $C = C_0 \exp(-Dt \pi^2 / L^2)$

C_0 、 C 均匀化前、后峰谷间浓差， L ：枝晶间距， t ：均匀化时间（s）
)， D ：扩散系数，可推导出， $t \propto L^2 / D$

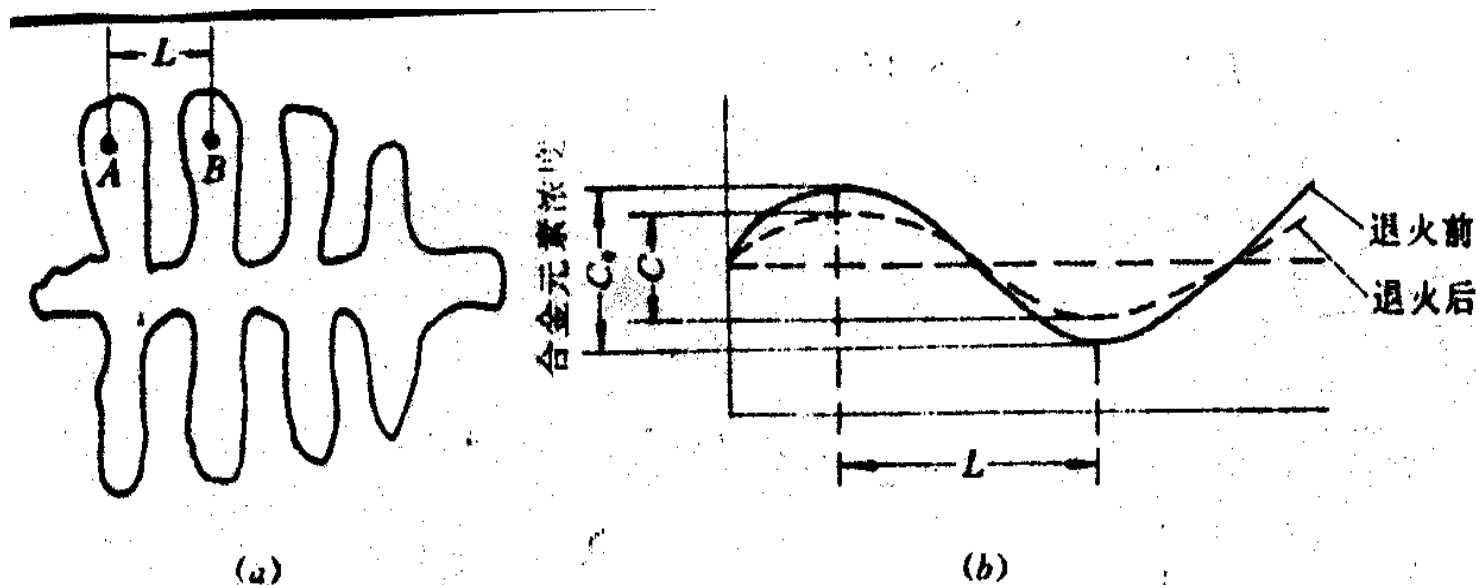


图 10-27 铸锭中的枝晶偏析 (a) 及退火前后溶质原子浓度的分布 (b)

- 七、扩散问题的实例---
- 1. 铸锭均匀化

$$t \propto L^2/D$$

故

(a) 一定温度下, D 一定, $t \propto L^2$, 故快速凝固或锻打后均匀化, 缩短枝晶间距, 可缩短 t

(b) $t \propto D^{-1}$, D 与 T 有关, 温度高, D 大, t 可缩短, 故在不产生过热、过烧时, 提高铸锭均匀化温度有利缩短 t 。

• 七、扩散问题的实例—— 2. 渗碳

- 例：纯铁在气体渗碳介质中 927°C 渗碳，该温度下C在 $\gamma\text{-Fe}$ 中最大溶解度1.3%，求10h后纯铁内C%分布，
F10-28：纯铁渗碳及碳的分布

解：纯铁表面很快达到饱和碳浓度为1.3%，为半无限大物体中的扩散，故

927℃时，即1200K， $D \approx 1.5 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ ，渗碳10h，即 $3.6 \times 10^4 \text{s}$ ，

$$C = C_0 [1 - \text{erf} (x / (4Dt)^{1/2})] ,$$

$$\text{故 } C = C_0 [1 - \text{erf} (6.8x)] ,$$

$$(x / (4Dt)^{1/2} = 6.8x$$

$$\text{若 } x = 1.2 \text{mm} = 0.12 \text{cm} ,$$

$$\text{erf} (6.8x) = \text{erf} (0.816) = 0.7421$$

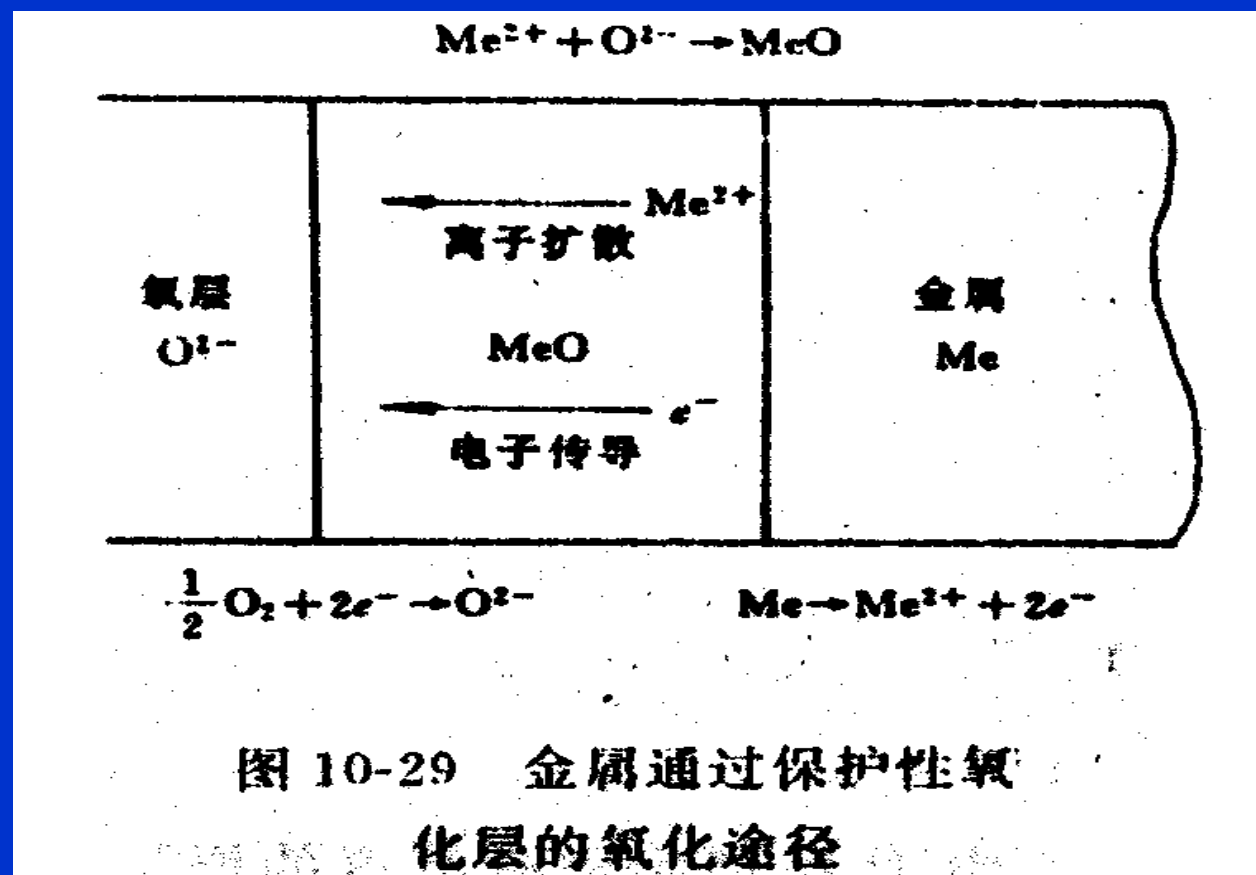
$$C = C_0 (1 - \text{erf} (6.8x)) = 1.3\% (1 - 0.7421) = 0.32\%$$

可计算出纯铁中离表面每隔任意x的C%

七、扩散问题的实例---

3. 金属表面氧化 一种反应扩散, $\text{Me} + 1/2 \text{O}_2 = \text{MeO}$

氧化膜: 氧化层 $< 300\text{nm}$, 氧化皮: 氧化层 $> 300\text{nm}$



七、扩散问题的实例—— 3. 金属表面氧化——

a. 保护性氧化物层

氧化物总表面积大于形成这个氧化物的金属的总表面积。

为使氧化物生长，金属离子必须通过氧化层扩散，扩散度是控制因素，故氧化层厚度 x 与时间 t 服从抛物线关系

$$x^2=Kt$$

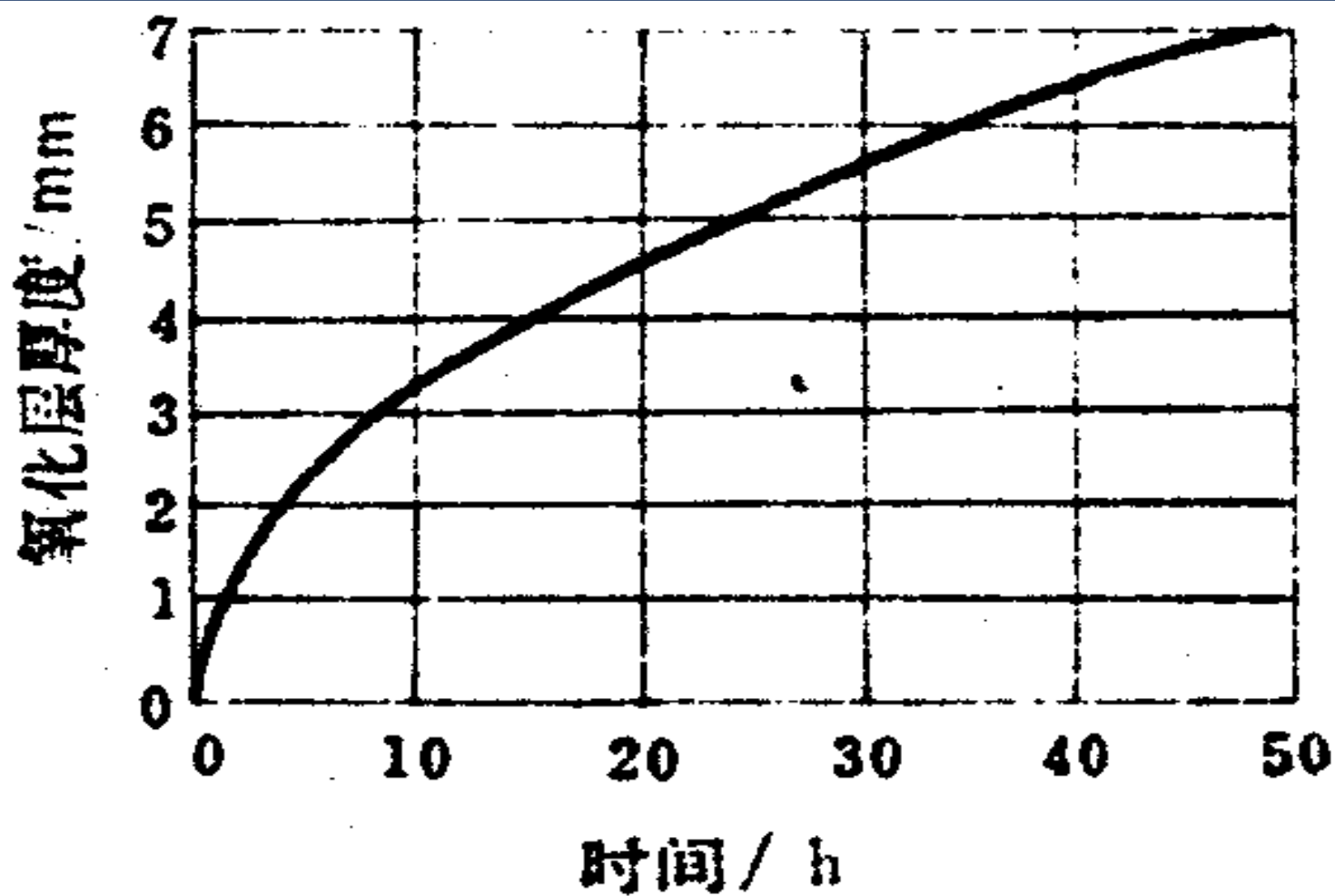


图 10-30 氧化层厚度与氧化时间的关系

七、扩散问题的实例



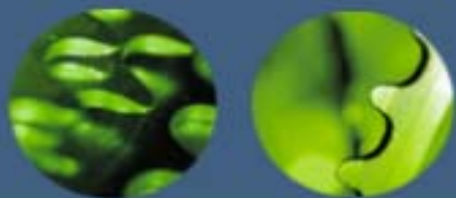
3. 金属表面氧化

b. 非保护性氧化物层

$S_{MeO} < S_{Me}$ ，形成不连续氧化皮。

氧化层厚度 x 与氧化时间成线性关系

$$x = K' t$$



七、扩散问题的实例

---3. 金属表面氧化

c. 提高抗氧化性途径

合金化，加入强氧化物元素，如Cr、Al，形成 Cr_2O_3 及 Al_2O_3 保护层

七、扩散问题的实例

4. 金属的连接

以扩散为基础

连接方法：浸镀、电镀、包金属、焊接等

- a. 两种金属要有一定固溶度，才能连接牢，如Pb不溶于Fe、Sn一定程度上溶于Fe，故不能生产涂Pb钢板防腐，但可生产屋顶用镀Pb-Sn合金薄钢板

七、扩散问题的实例

——4. 金属的连接

b. 铁板镀Zn，根据渗层厚度不同，可能出现五个单相区相区间Zn%突变，弯曲时易镀层剥落，可加入Al或减少镀层厚度

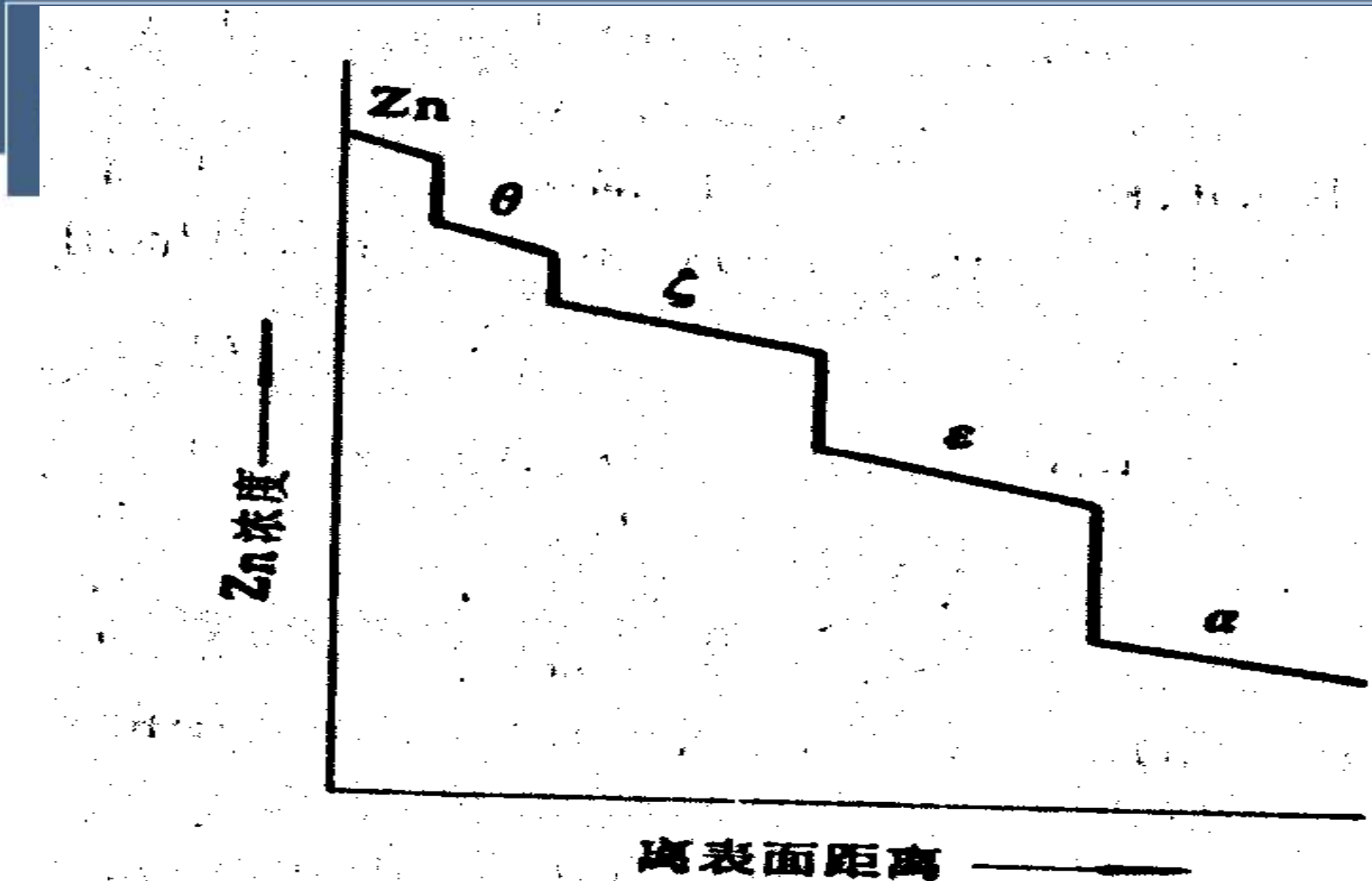


图 10-32 在 450 C 镀锌层中的五个单相区

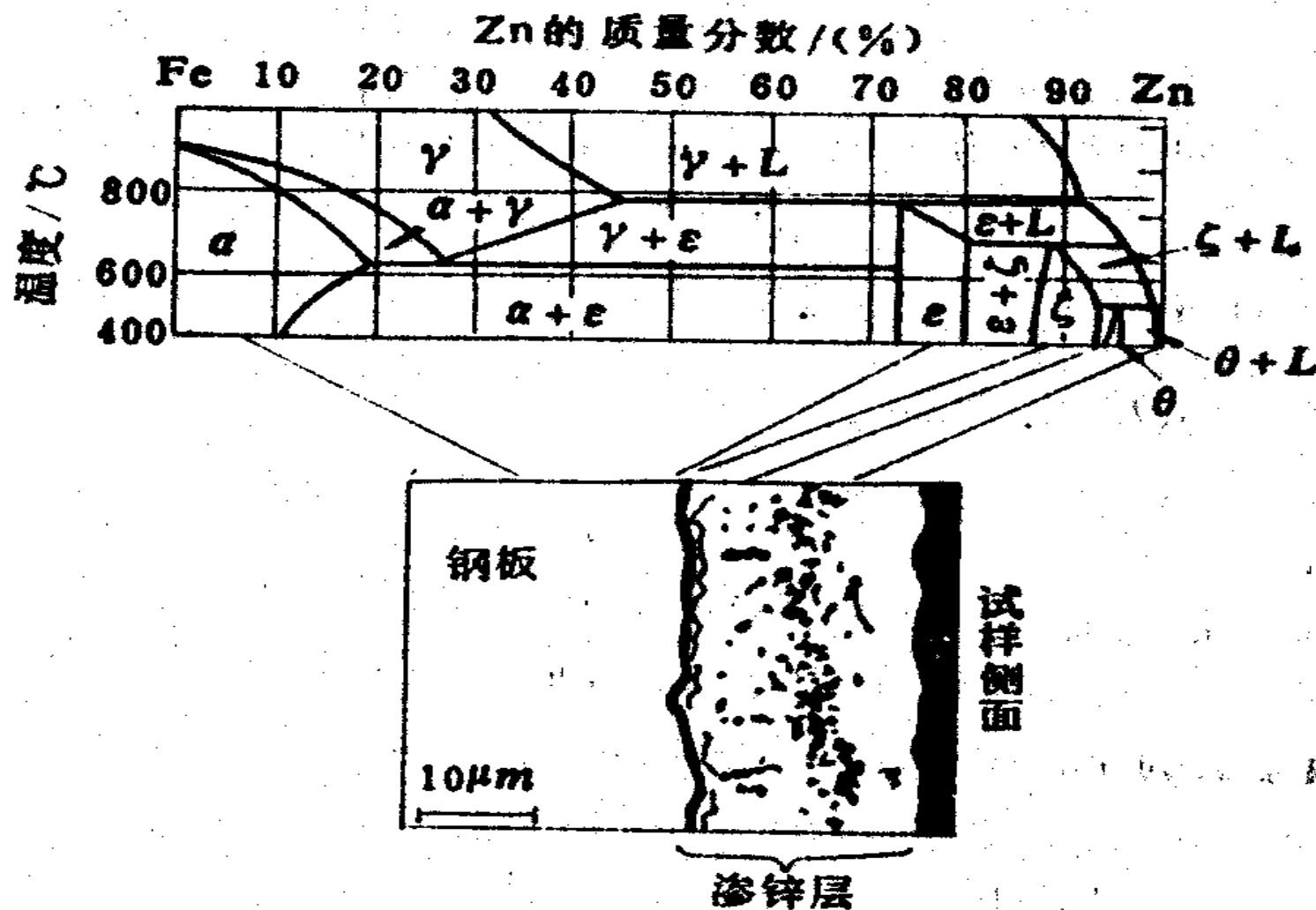


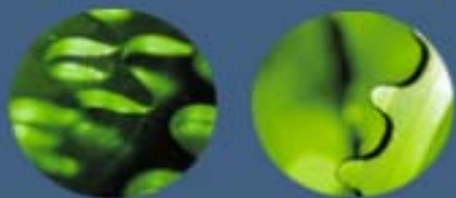
图 10-31 在 450 C 镀锌钢板的扩散层显微组织



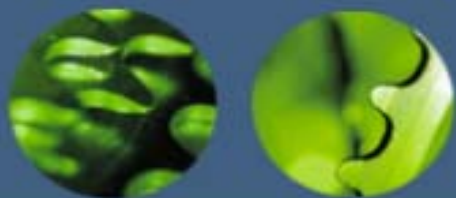
七、扩散问题的实例

-----4. 金属的连接

- c. 硬铝包铝抗蚀，热轧扩散后可焊合
- d. 焊接：两种材料加热互溶，扩散而连接；两材料液态下不互溶，则不可焊



总目录



第五章 相平衡与相图

§ 1 相与相平衡


§ 2 单元系相图

§ 3 二元系相图

§ 4 铁碳相图

§ 5 相图的热力学知识

§ 1 相与相平衡

 5.1.1: 组元 组元通常是指构成材料的最简单、最基本、可以独立存在的物质。这种物质即可以是基本化学元素，也可以是稳定的化合物。

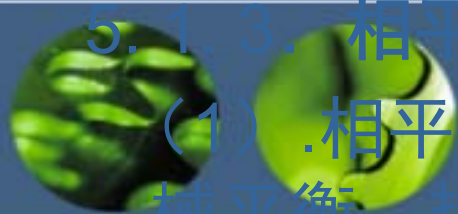
特点：不随温度的变化而变化。

5.1.2: 相 相是一个物系中，结构相同，成分和性能均一，并以界面相互分开的组成部分。相可以是单质，也可以是由几种物质组成的溶体或化合物。

- 相与相之间的转变称为相变。
- 在界面两侧性质发生突然变化的是两个不同的相，它们之间的界面称为相界面；

在界面两侧性质不发生突然变化的则是同一个相，它们之间的界面称为晶界。

5.1.3. 相平衡



(1) 相平衡是各相达到化学热力学平衡，包括机械平衡、热平衡和化学平衡。

(2) 相平衡的条件

对于不含气相的材料系统，相的热力学平衡可由它的古布斯自由能 G 来决定。由 $G=$

$H-TS$ 可知，当 $dG=0$ 时，整个系统就将处于热力学平衡，若 $dG<0$ ，则系统将自发地过渡到 $dG=0$ ，从而使系统达到平衡状态

5.1.4 相律

- (1) 自由度：在平衡系统中独立可变的因素

自由度数：在平衡系统中独立可变的强度变量的数目和种类。

- (2) 相律：热力学平衡条件下，系统的组元数、相数和自由度数之间的关系。
- 吉布斯相律： $f=c-p+n$

C：系统的组元数 P：共存的平衡相数 n：外界因数数目

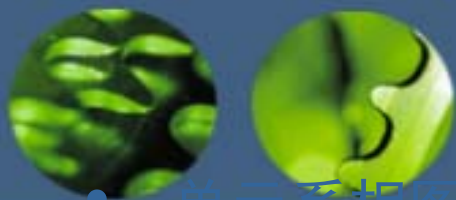
f：自由度的数目，指给定合金系在平衡相数不变的前提下，可独立改变（如温度、压力、浓度等）的数目。

一般情况只考虑温度和压力对平衡系统的影响：

$$f=c-p+2$$

- 对于不含气相的凝聚系统，可视为恒压条件，相律表述为：

$$f=C-P+1$$



§2 单元系相图

- 单元系相图中只含有一种物质，外界因素有温度和压力，根据相图： $f=c-p+n=1-p+2=3-p$ 自由度最多为3个。

- 有晶型变化的单元系相图

(1) 纯铁的相图

(2) SiO_2 系统相图

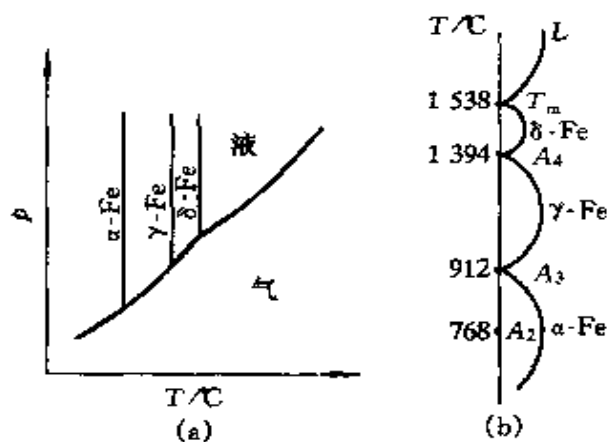


图 5-2 纯铁的相图

(a) 温度与压力都能变动的情况

(b) 只有温度能变动的情况

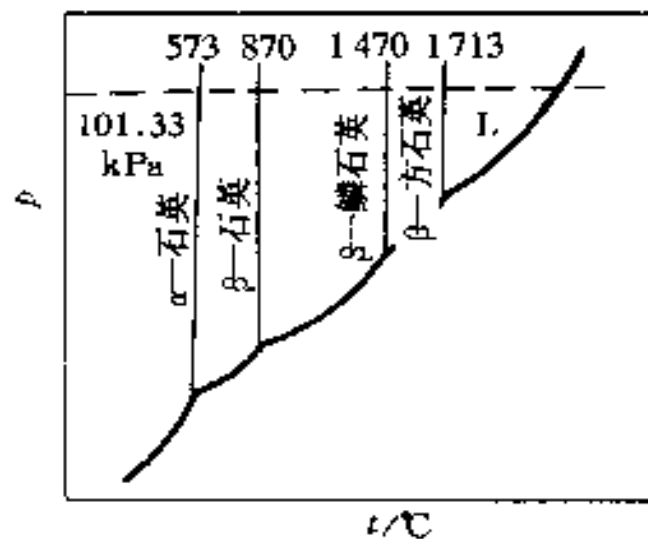
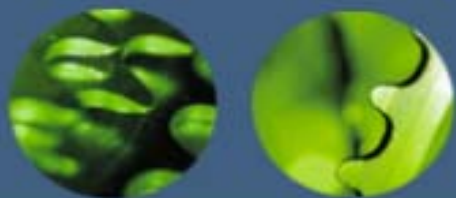


图 5-3 SiO_2 相图



§ 3 二元系相图

- 5. 3. 1. 相图的表示与建立
- 1. 状态与成分表示法
- 状态表示：温度—成分坐标系。
- 坐标系中的点—表象点。
- 成分表示：质量分数或摩尔分数

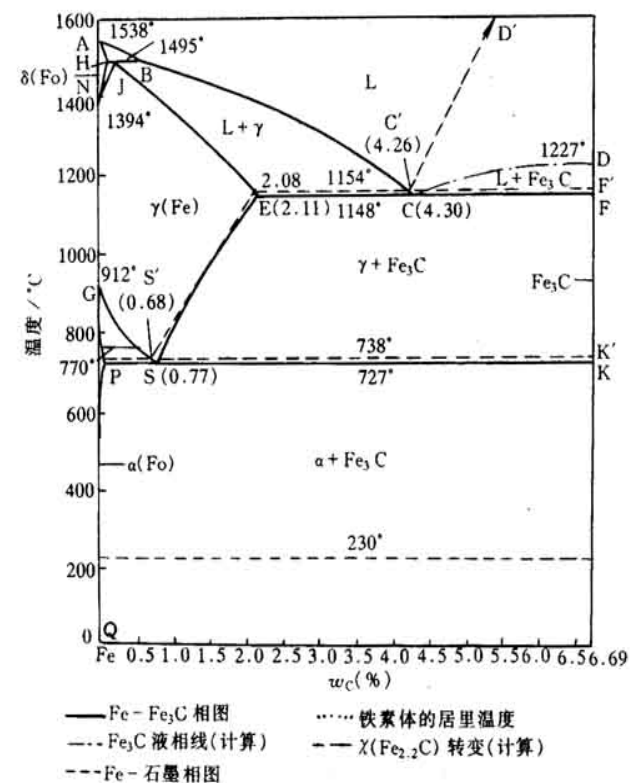
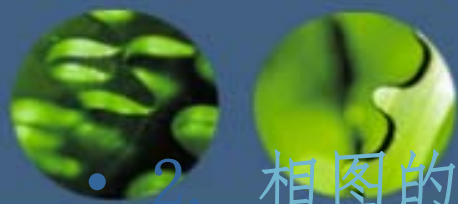


图 5-47 铁-碳相图



2. 相图的建立

- 方法：实验法和计算法。
- 过程：配制合金—测冷却曲线—确定转变温度—填入坐标—绘出曲线。
- 图结构：两点、两线、三区。

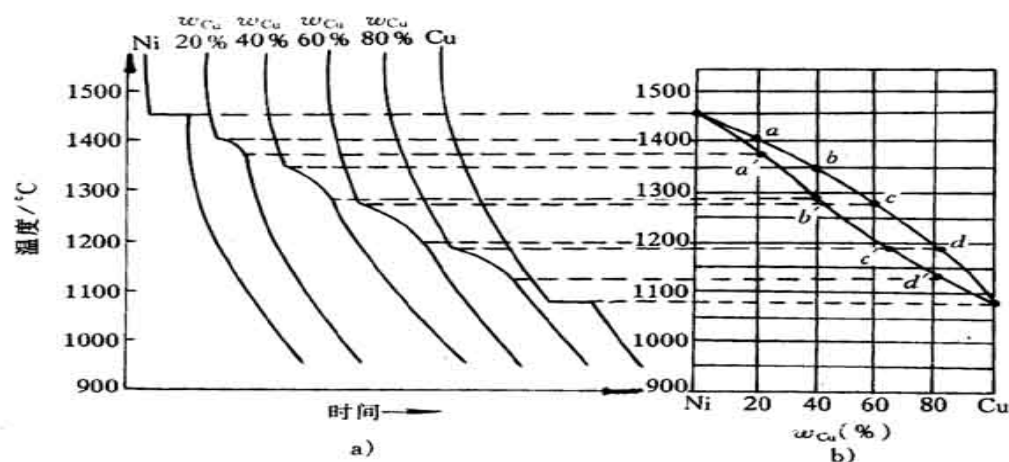
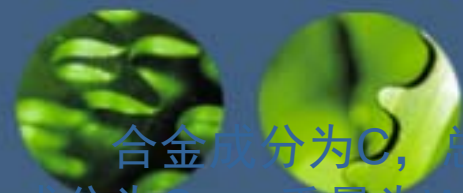


图 5-9 相图建立的方法原理

5. 3. 2. 杠杆定律



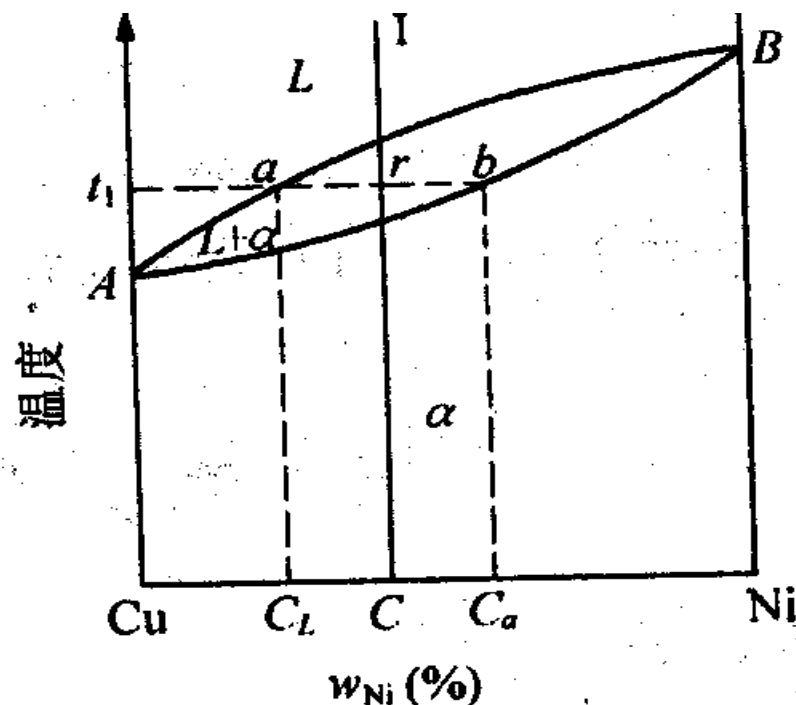
合金成分为 C ，总重量为 W 。在 T 温度时，由液相和固相组成，液相的成分为 C_L ，重量为 W_L ，固相成份为 C_α ，重量为 W_α 。

则
$$W = W_L + W_\alpha \quad (1)$$

$$W_L \cdot C_L + W_\alpha \cdot C_\alpha = W \cdot C \quad (2)$$

由 (1)、(2) 可得： $W_L / W_\alpha = (C_\alpha - C) / (C - C_L)$

故 $W_L / W_\alpha = rb / ar$ 上式还可换写成： $W_L / W = rb / ab$



杠杆定律
的证明



杠杆定律： $W_L/W_\alpha = r_b / r_a$

注意：杠杆定律适用于平衡结晶时的两相区。

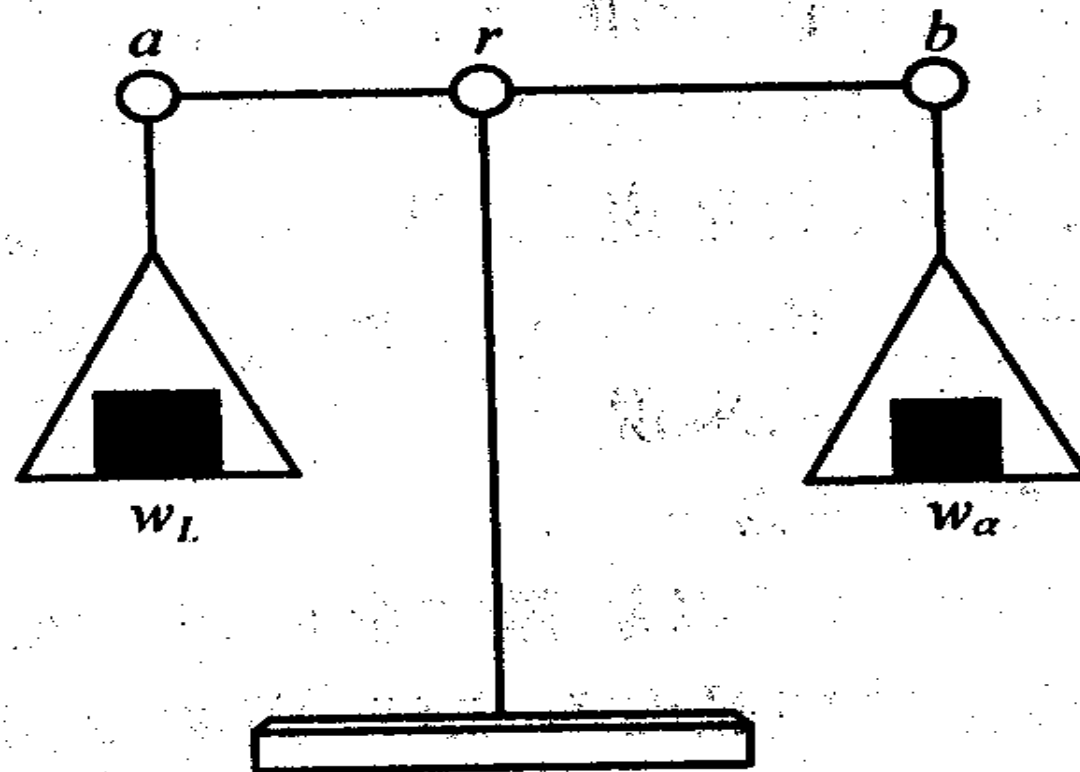


图 3.4 杠杆定律的力学比喻



5. 3. 3. 二元相图的类型

- 1. 匀晶相图

- (1) 匀晶相同及其分析

- 匀晶转变：由液相直接结晶出单相固溶体的转变。
- 匀晶相图：具有匀晶转变特征的相图。
- 相图分析

两点：纯组元的熔点；

两线：L，S相线；

三区：L， α ， $L + \alpha$ 。

-



• (2) . 平衡结晶

• 平衡结晶：每个时刻都能达到平衡的结晶过程。

• 平衡结晶过程分析

• ① 冷却曲线：温度—时间曲线；

• ② 相（组织）与相变（各相成分随温度变化，杠杆定律应用。）；

• ③ 组织示意图；

• ④ 成分均匀化：

• 每时刻结晶出的固

• 溶体的成分不同

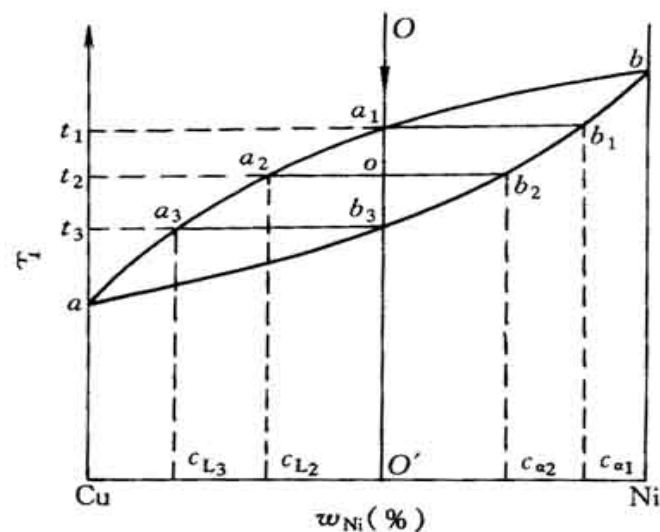


图 5-15 平衡结晶过程分析

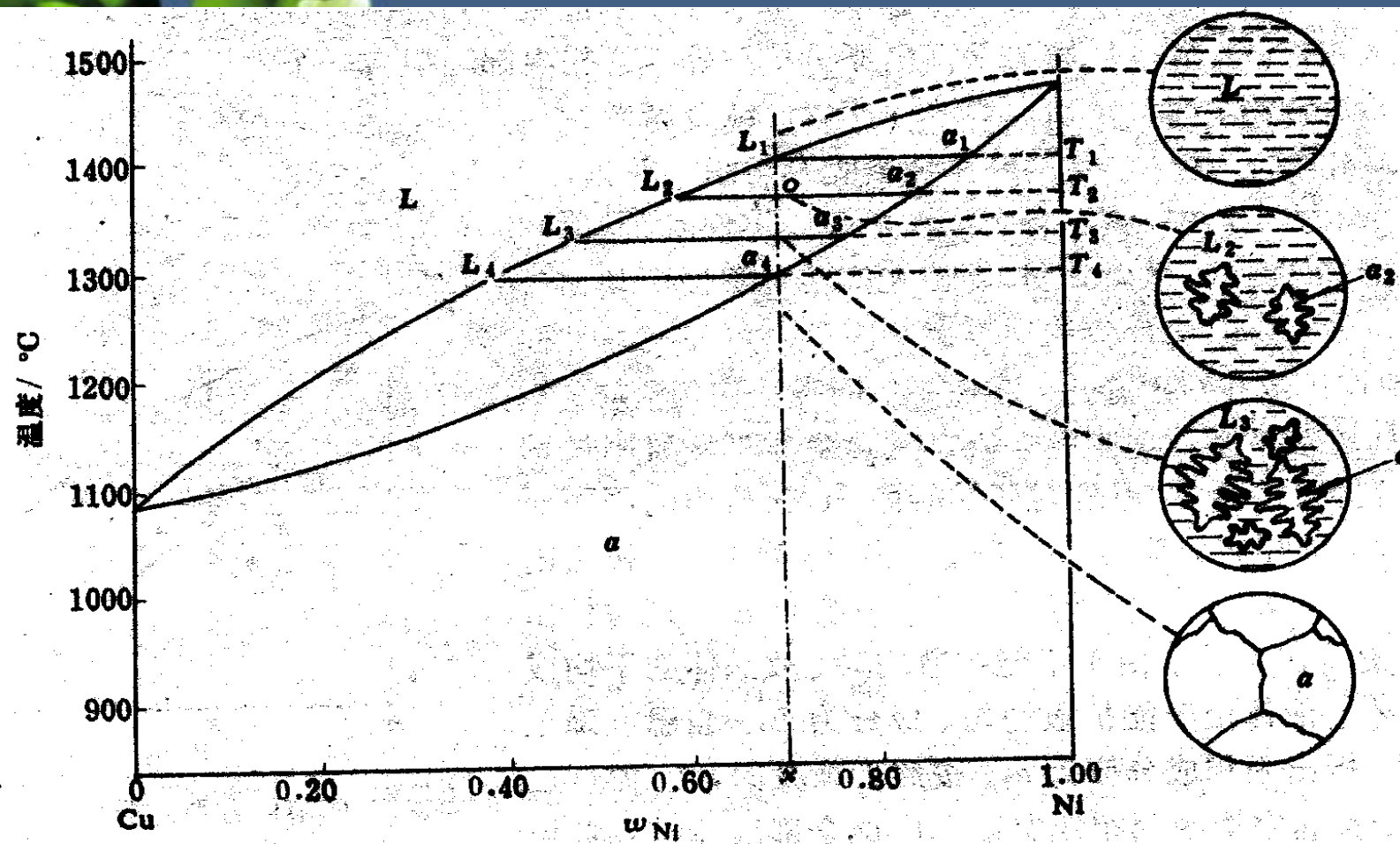
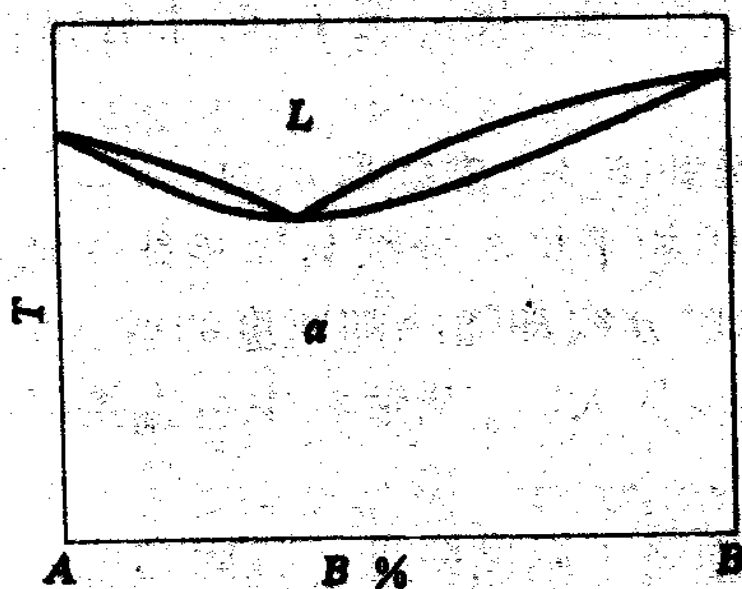


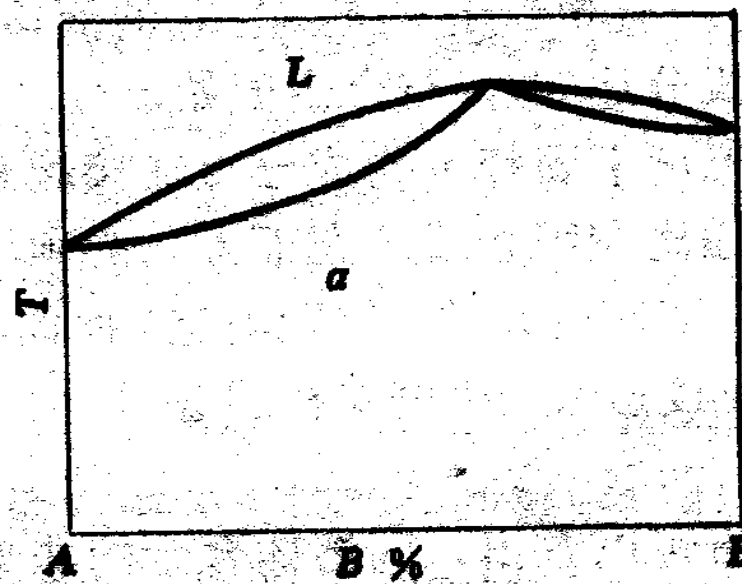
图 3-5 固溶体合金的凝固过程及其组织变化

(3). 有极值的匀晶相图

除了典型匀晶相图之外, 还有两种特殊的匀晶相图, 一种是液相线与固相线相切于最低点的匀晶相图, 另一种是液相线与固相线相切于最高点的匀晶相图



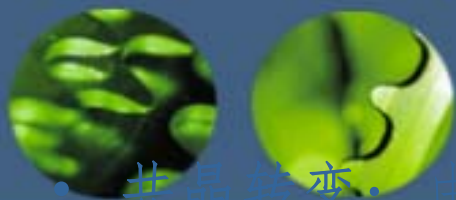
(a)



(b)

图 3-6 匀晶相图

(a) 具有极小点的匀晶相图; (b) 具有极大点的匀晶相图



2. 共晶相图

- **共晶转变：**由一定成分的液相同时结晶出两个一定成分固相的转变。
- **共晶相图：**具有共晶转变特征的相图。
(液态无限互溶、固态有限互溶或完全不溶，且发生共晶反应。)
- **共晶组织：**共晶转变产物。(是两相混合物)。

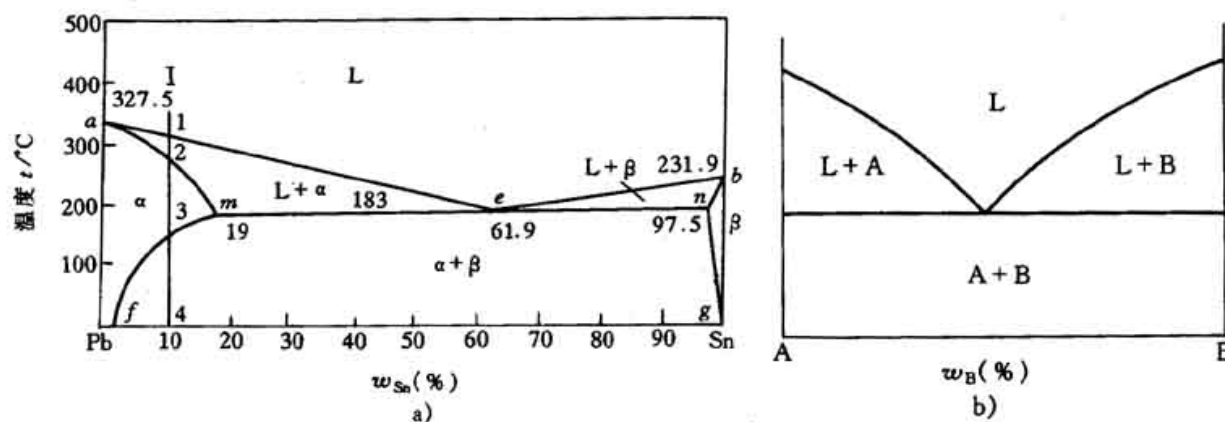
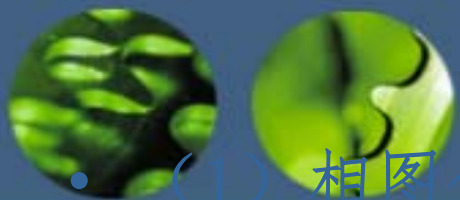


图 5-21 共晶相图

a) 固态有限互溶的 Pb-Sn 相图 b) 固态不互溶的共晶相图



- (1) 相图分析 (相图三要素)

- 点：纯组元熔点；最大溶解度点；共晶点（是亚共晶、过共晶合金成分分界点）等。
- 线：结晶开始、结束线；溶解度曲线；共晶线等。
- 区：3个单相区；3个两相区；1个三相区。



• (2) 平衡结晶及其组织 (以Pb-Sn相图为例)

• $W_{Sn} < 19\%$ 的合金

- ① 凝固过程 (冷却曲线、相变、组织示意图)。
- ② 二次相 (次生相) 的生成: 脱溶转变 (二次析出或二次再结晶)。
- ③ 室温组织 ($\alpha + \beta_{II}$) 及其相对量计算

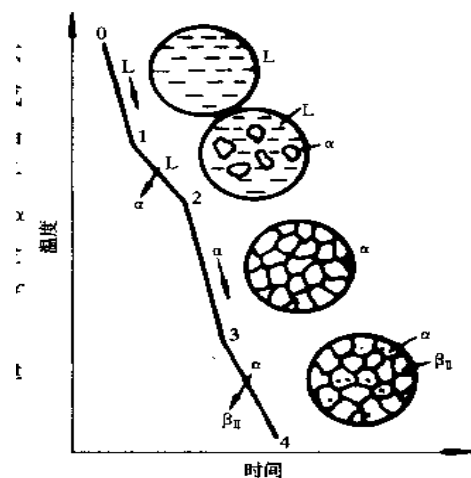


图 5-12 合金 I 的冷却曲线及结晶过程示意图

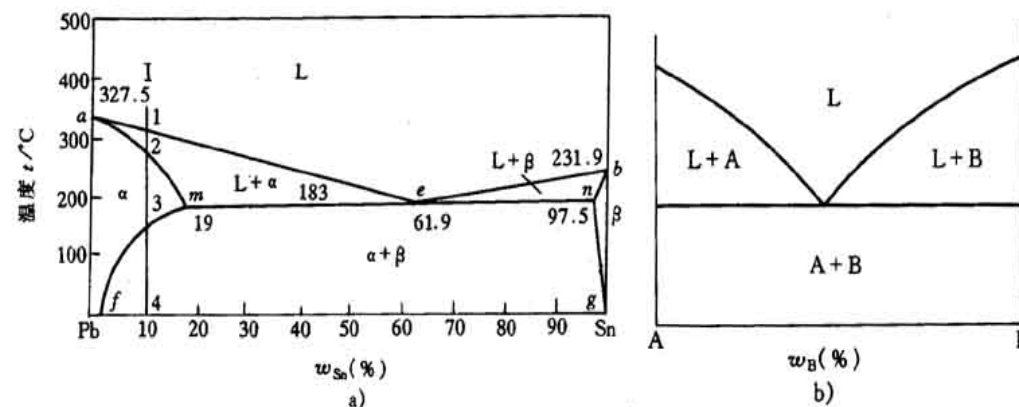


图 5-21 共晶相图

a) 固态有限互溶的 Pb-Sn 相图 b) 固态不互溶的共晶相图

• 共晶合金

- ① 凝固过程（冷却曲线、相变、组织示意图）。
- ② 共晶线上两相的相对量计算。
- ③ 室温组织（ $\alpha + \beta + \alpha_{II} + \beta_{II}$ ）及其相对量计算



图 5-23 Pb-Sn 共晶组织
($\alpha + \beta$ 片状共晶) 400×

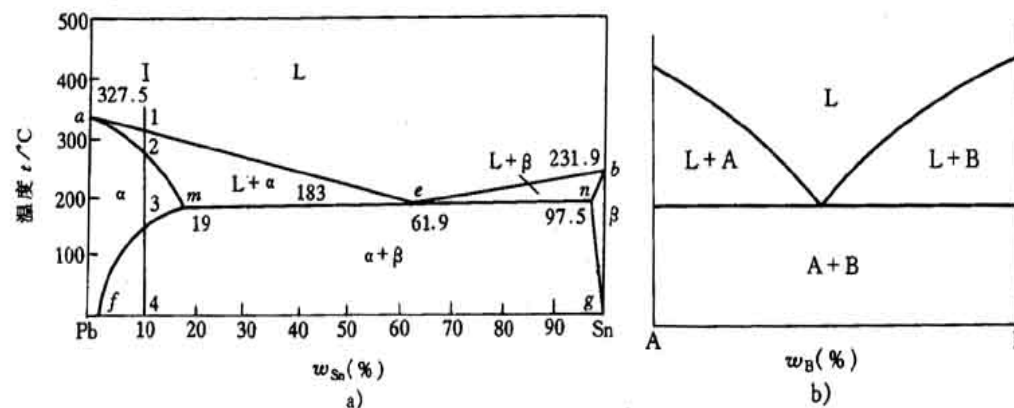


图 5-21 共晶相图

a) 固态有限互溶的 Pb-Sn 相图 b) 固态不互溶的共晶相图

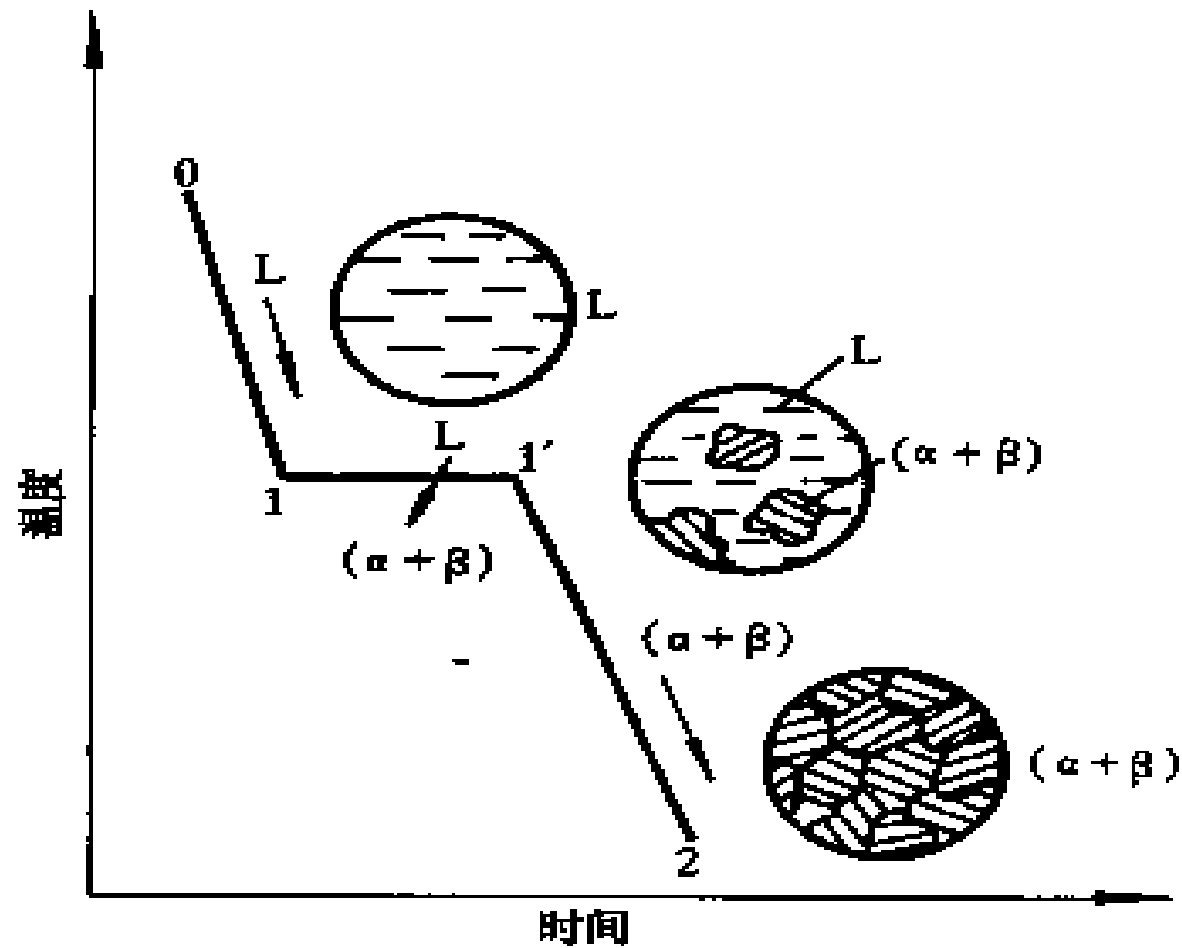


图 5-13 共晶合金的冷却曲线及
结晶过程示意图

• 亚共晶合金

- ① 凝固过程（冷却曲线、相变、组织示意图）。
- ② 共晶线上两相的相对量计算。
- ③ 室温组织（ $\alpha + \beta_{II} + (\alpha + \beta)$ ）及其相对量计算



图 5-16 $w(\text{Sn}) = 50\%$ 的 Pb-Sn 合金显微组织

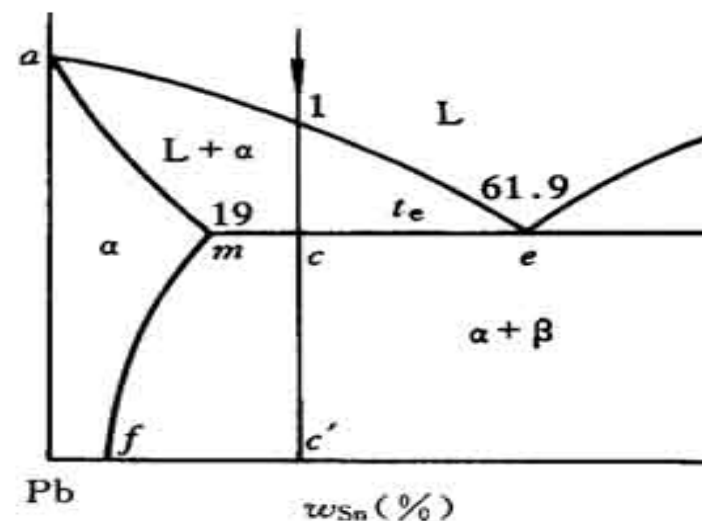


图 5-24 亚共晶合金的结晶

• 过共晶相图

- ① 凝固过程（冷却曲线、相变、组织示意图）。
- ② 共晶线上两相的相对量计算。
- ③ 室温组织（ $\alpha + \beta + \alpha_{II} + \beta_{II}$ ）及其相对量计算

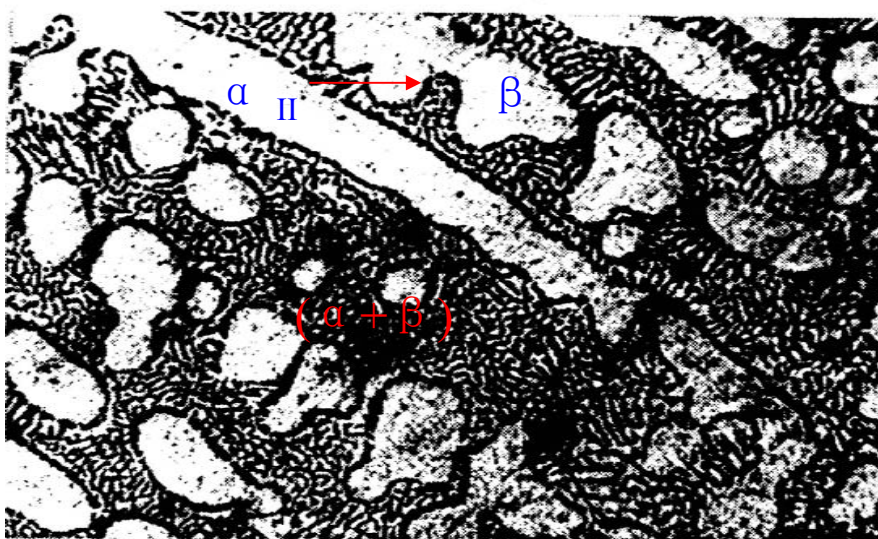


图 3.34 $w_{Sn}70\%$ 的 Pb-Sn 合金显微组织 500 ×

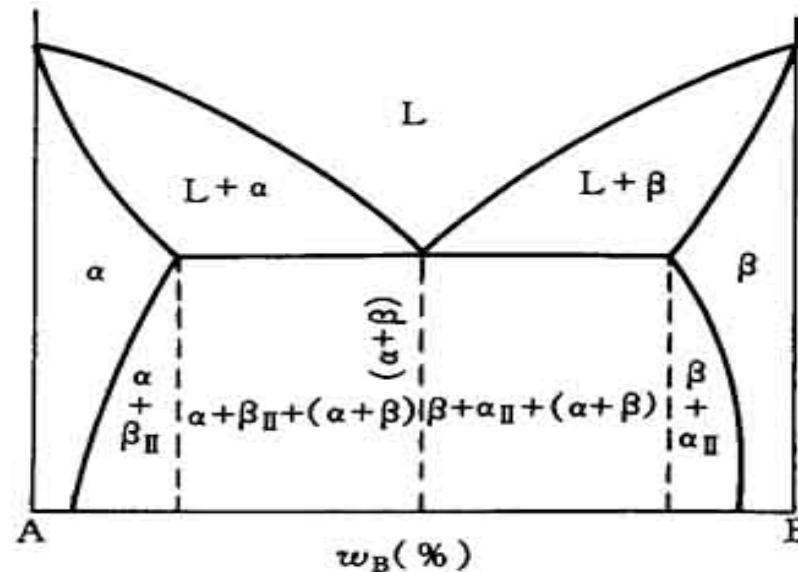
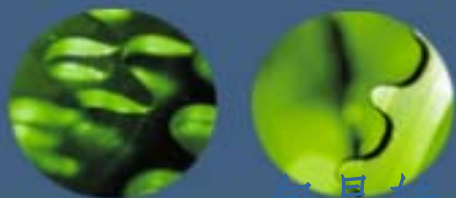


图 5-27 相图的组织组成物



3. 包晶相图

包晶转变：由一个特定成分的固相和液相生成另一个特点成分固相的转变。

包晶相图：具有包晶转变特征的相图。

(1) 相图分析

点、线、区。

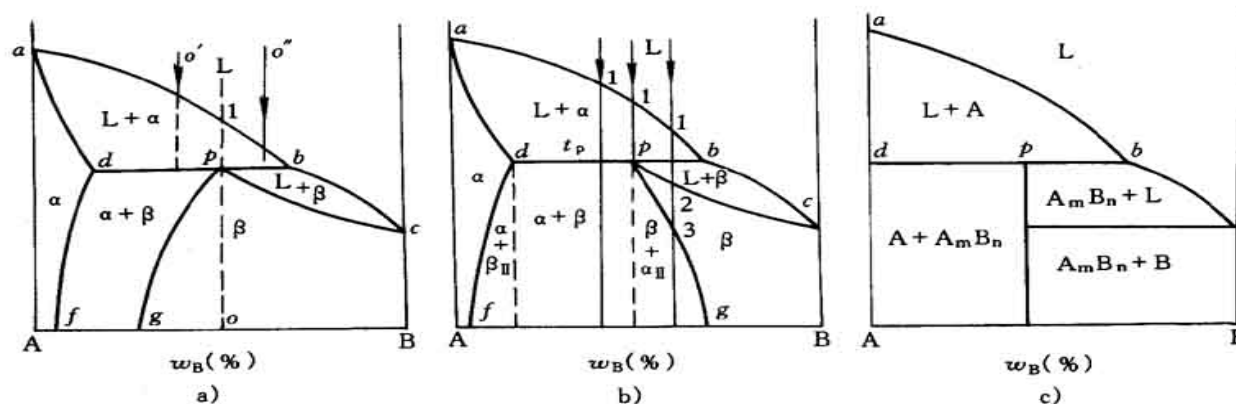


图 5-34 三种类型包晶相图示意图

a) β 相固溶度随温度下降而增大 b) β 相的固溶度随温度下降而减少
c) A、B 两组元固态下互不相溶的包晶相图

线条的含义:

液相线ACB; 固相线AP, DB; 固溶线PE, DF; 包晶线PDC

相区: 单相区 L, α, β

两相区 $L+\alpha, L+\beta, \alpha+\beta$

三相区 水平线PDC $f=0$

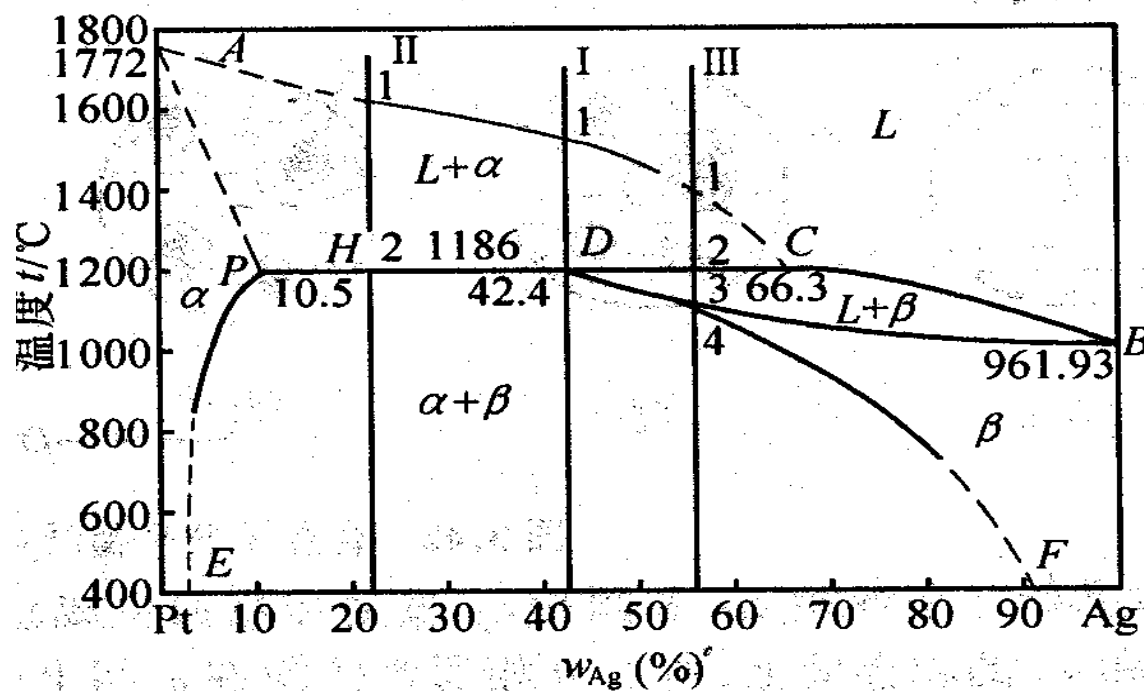
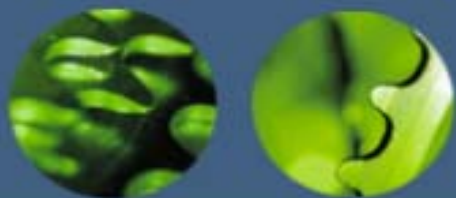


图 3.41 Pt-Ag 合金相图



(2) 平衡结晶过程及其组织

结晶过程：包晶线以下，L， α 对 β 过饱和一界面生成 β — 三相间存在浓度梯度 — 扩散 — β 长大 — 全部转变为 β 。

室温组织： β 或 $\beta + \alpha_{II}$

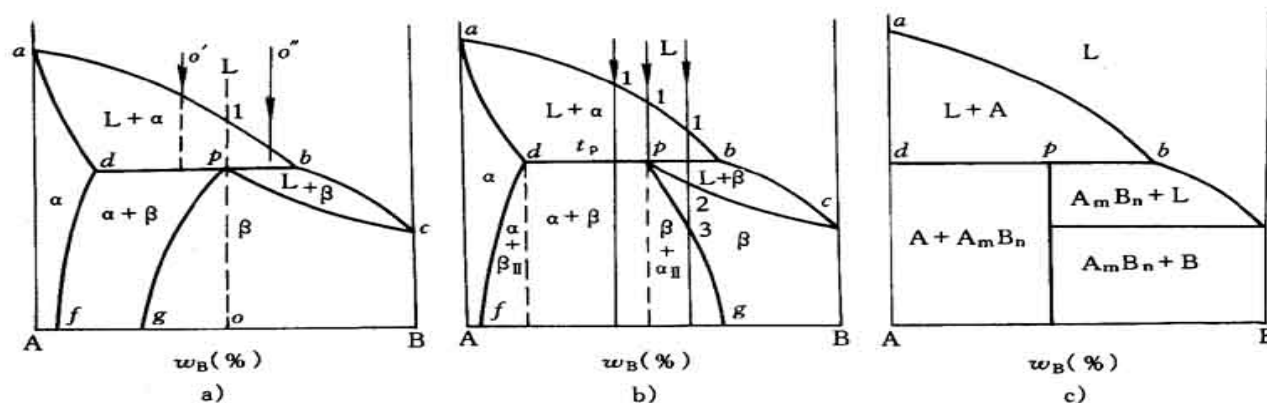


图 5-34 三种类型包晶相图示意图

a) β 相固溶度随温度下降而增大 b) β 相的固溶度随温度下降而减少
c) A、B 两组元固态下互不相溶的包晶相图



组织 $\beta + \alpha_{II}$

1186°C :

$$W_{\alpha} = 1 - W_L = 42.9\%$$

$$W_L = \frac{PD}{DC} = \frac{42.4 - 10.5}{66.3 - 10.5} = 57.1\%$$

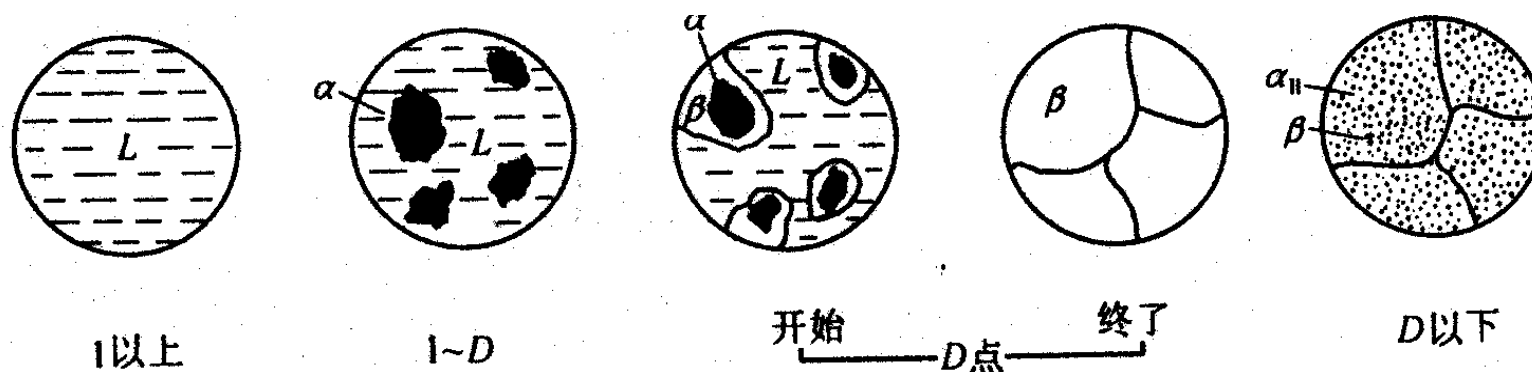


图 3.42 合金 I 的平衡结晶过程

合金 II

组织: $\beta + \alpha_{II}$

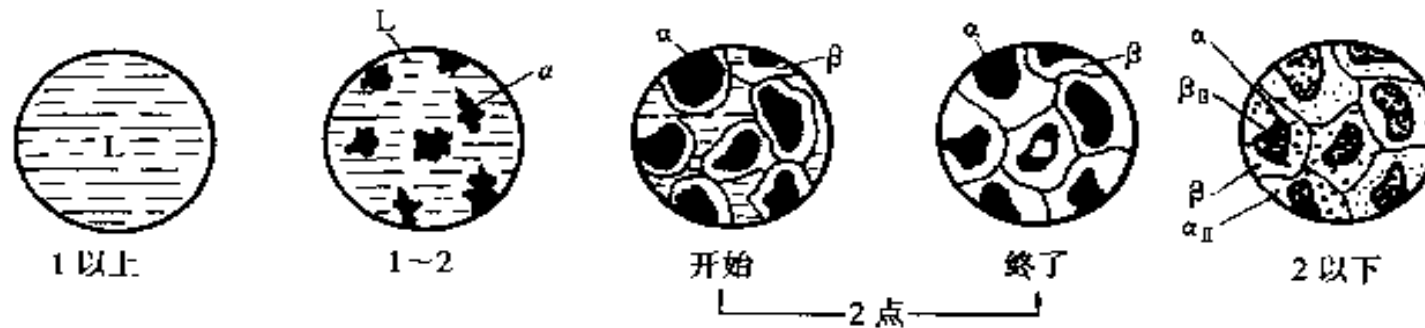


图 5-22 合金 II 的结晶过程示意图

合金 III

组织: $\alpha + \beta + \alpha_{II} + \beta_{II}$

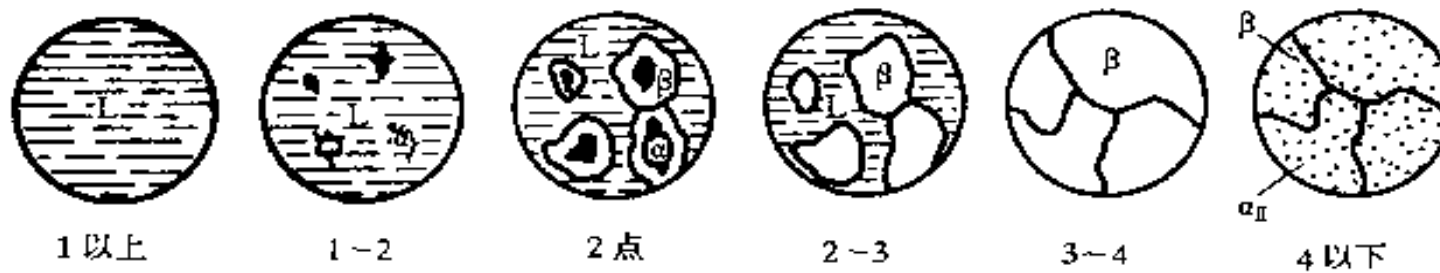
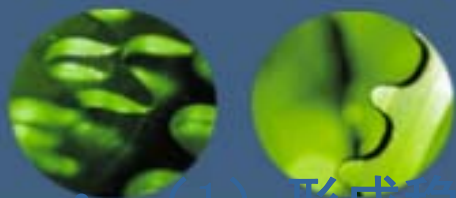


图 5-23 合金 III 平衡结晶过程



4. 形成化合物的相图

(1) 形成稳定化合物的二元相图：稳定化合物指具有一定的熔点，在熔点以下，保持自己固有的结构而不发生分解，当温度达到熔点时，化合物发生熔解，熔解时所生成的熔体与化合物成分完全一致。

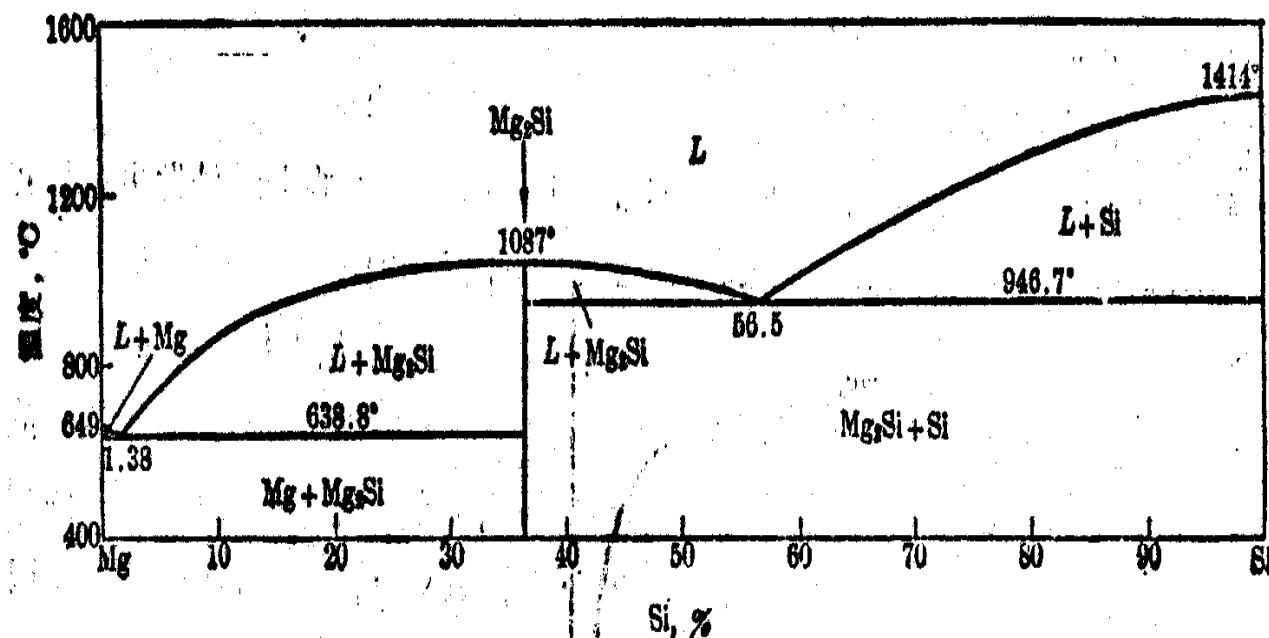
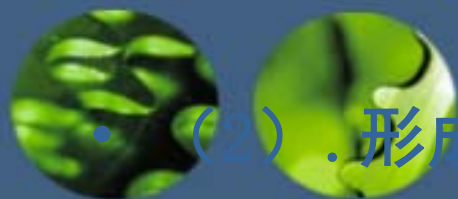


图 5-84 Mg-Si 相图



• (2) .形成不稳定化合物的相图

不稳定化合物加热至一定温度时，不是发生本身的熔化，而是分解为两个相，所生成的液相与原化合物显然不同。

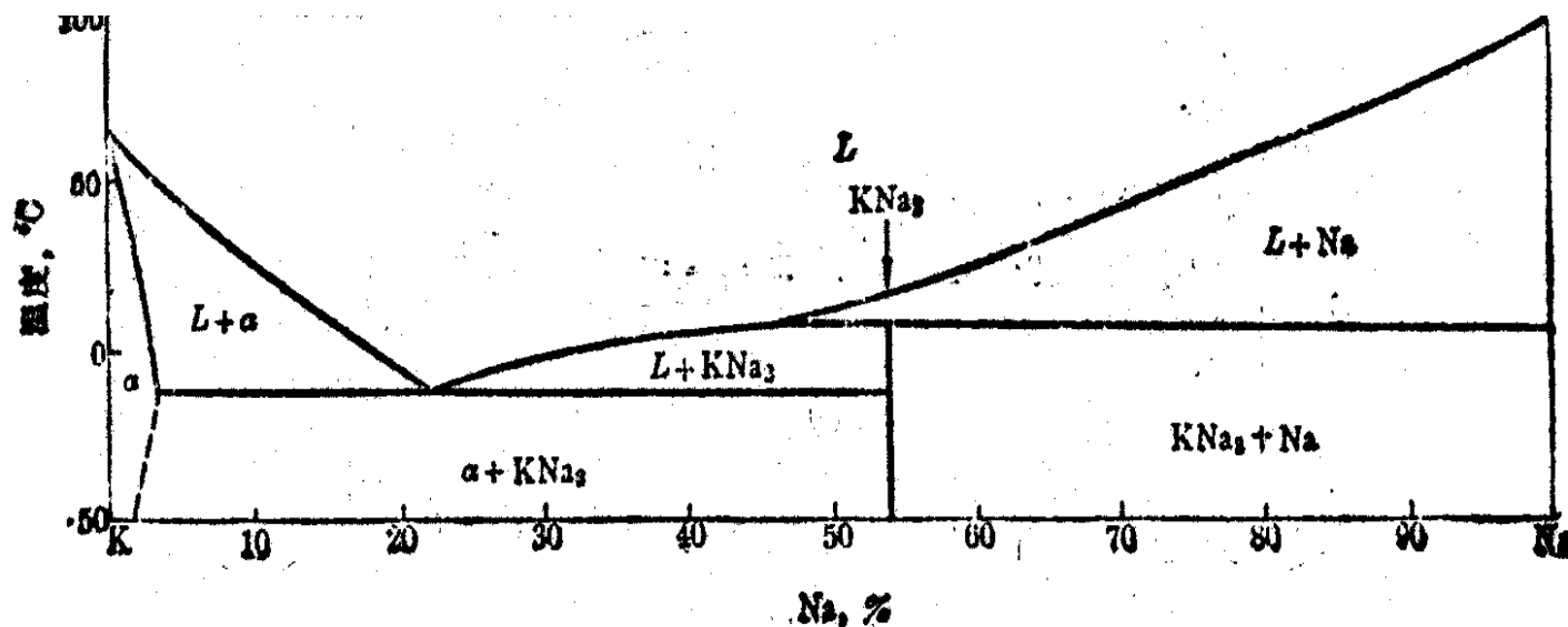
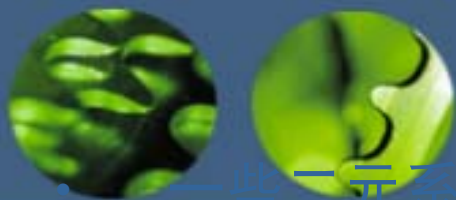


图 5-86 K-Na 相图



5. 含有双液共存区的相图

一些二元系统的两个组元在液态并不完全互溶，它们在一定范围内可以分离为成分不同、互不相溶的两个液相，产生液态分层现象。双液共存区可以与基

本相图组合而构成具有偏晶或合晶转变的两类相图。

(1) 具有偏晶转变的相图。

偏晶转变是由一个一定成分的液相分解为一个一定成分的固相和另一个一定成分的液相的恒温转变。

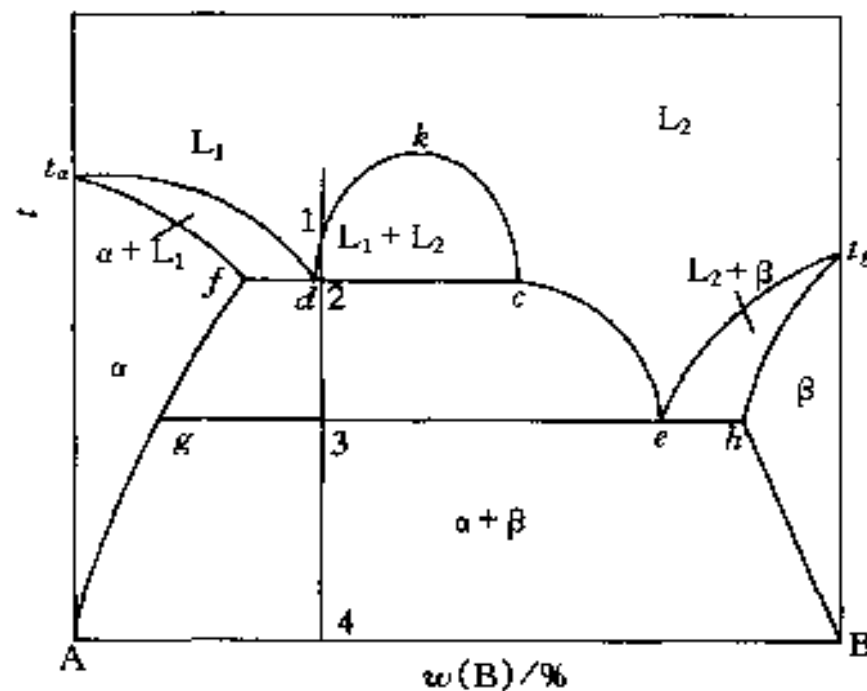


图 5-28 偏晶相图



• (2) 具有合晶转变相图

合晶转变是由两个成分一定的液相相互作用形成一个均匀固相的恒温转变

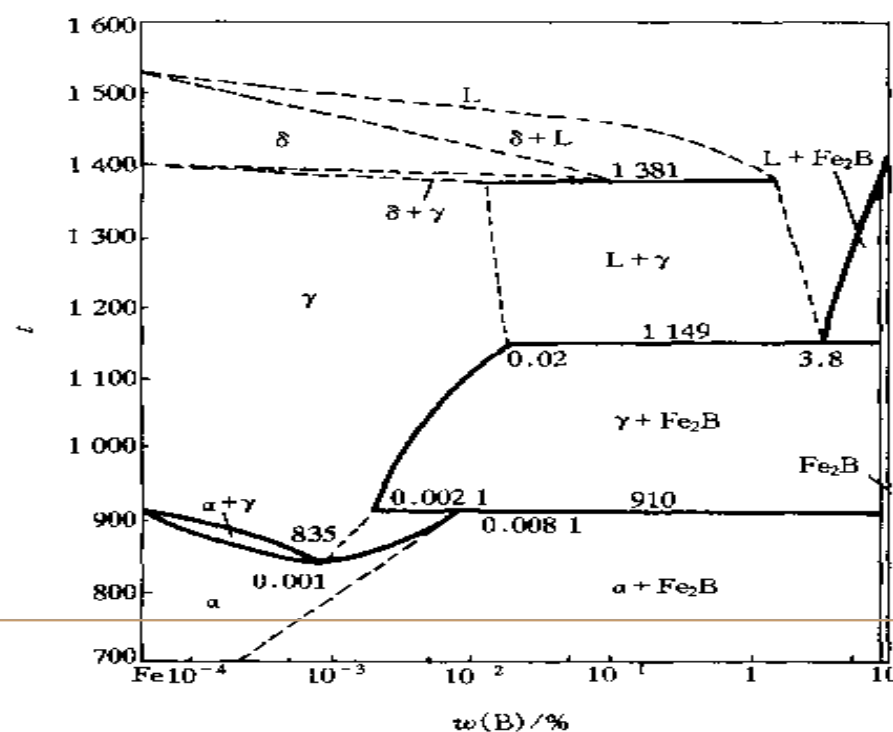
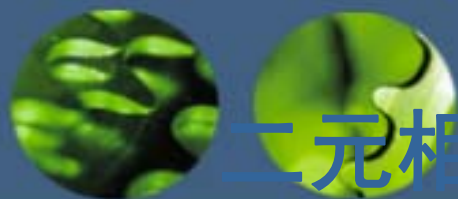


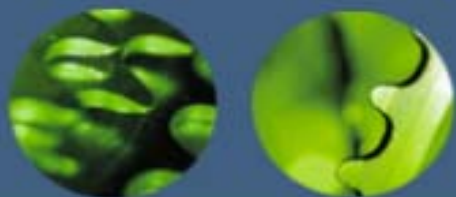
图 5-30 Fe-B 相图



二元相图各类等温反应总结

表 5-1 二元相图各类恒温转变类型、反应式和相图特征

恒温转变类型		反 应 式	相 图 特 征
分解型	共晶转变	$L \rightleftharpoons \alpha + \beta$	
	共析转变	$\gamma \rightleftharpoons \alpha + \beta$	
	偏晶转变	$L_1 \rightleftharpoons L_2 + \alpha$	
	熔晶转变	$\delta \rightleftharpoons L + \gamma$	
合成型	包晶转变	$L + \beta \rightleftharpoons \alpha$	
	包析转变	$\gamma + \beta \rightleftharpoons \alpha$	
	合晶转变	$L_1 + L_2 \rightleftharpoons \alpha$	



5. 3. 4 二元相图的几何规律

- (1) 两个单相区只能交于一点，而不能交成线段；
- (2) 两个单相区之间，必定是一个由这两个单相构成的两相区；
- (3) 三相共存，必定是一条水平线，该水平线必须与由这3个相组合而成的3个两相区相邻。
- (4) 如果两个恒温转变中有两个是相同的相，那么在这两条水平线之间一定是由这两个相组成的两相区。



5. 3. 5 二元系统相图的分析

• 分析方法 •

- (1)先看相图中是否存在稳定的化合物，如果有稳定化合物，则可将稳定化合物作为一个独立的组元把相图分为几个部分来分析研究；
- (2)根据相区的接触法则，弄清各个相区；
- (3)找出三相共存水平线及与其接触的3个单相区，由3个单相区与水平线的相互位置确定三相平衡转变的性质和反应式；
- (4)分析典型合金随温度改变而发生的转变和变化规律。在单相区内，该相的成分与原合金相同。在两相区内，不同温度下两相的成分均沿其相界线变化，两相的相对含量可由杠杆定律求得。三相平衡时，3个相的成分是固定的，反应前或反应后各组成相的相对含量也可以由杠杆定律进行计算。

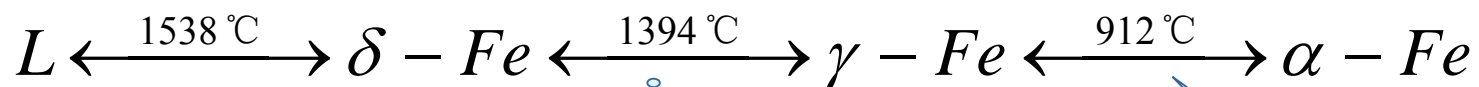
277

第四节 铁碳合金相图 (Phase Diagrams)

一、铁碳合金的组元及基本相

1. 纯铁 (pure iron):

(1) 铁的同素异构转变

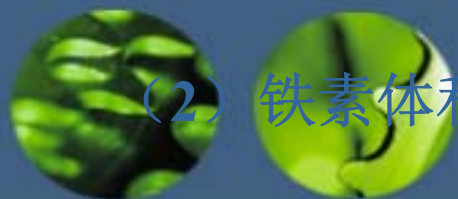


A4

A3

727°C, α Fe 由顺磁性转变为铁磁性

A2



(2) 铁素体和奥氏体

铁素体 (ferrite)

奥氏体 (austenite)

(3) 纯铁的性能与应用

强度低、硬度低、韧性、塑性好

2. 渗碳体 (cementite)

熔点高，硬而脆，塑性、韧性几乎为零

3. 石墨 (graphite)

二、Fe-Fe₃C相图分析

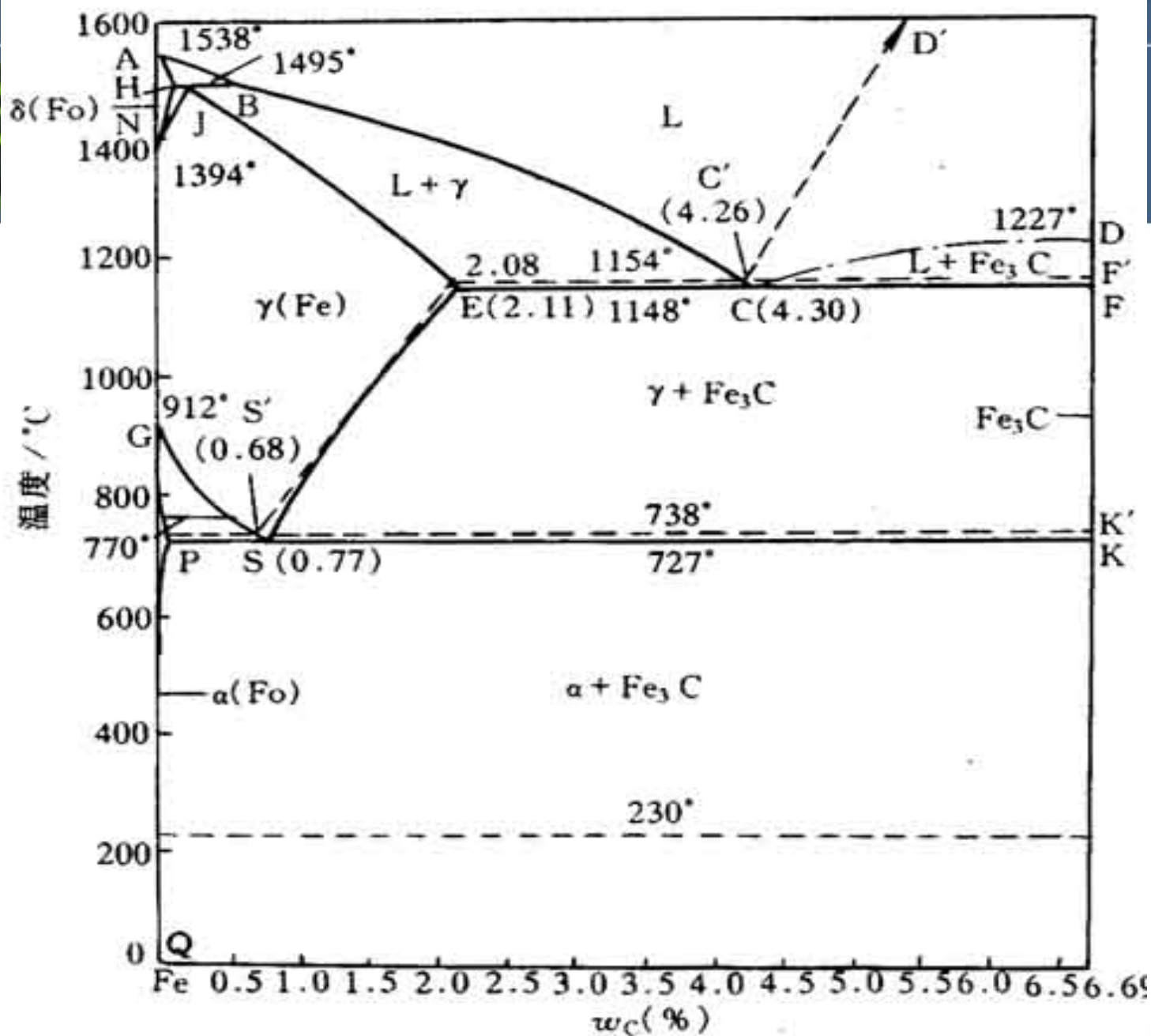


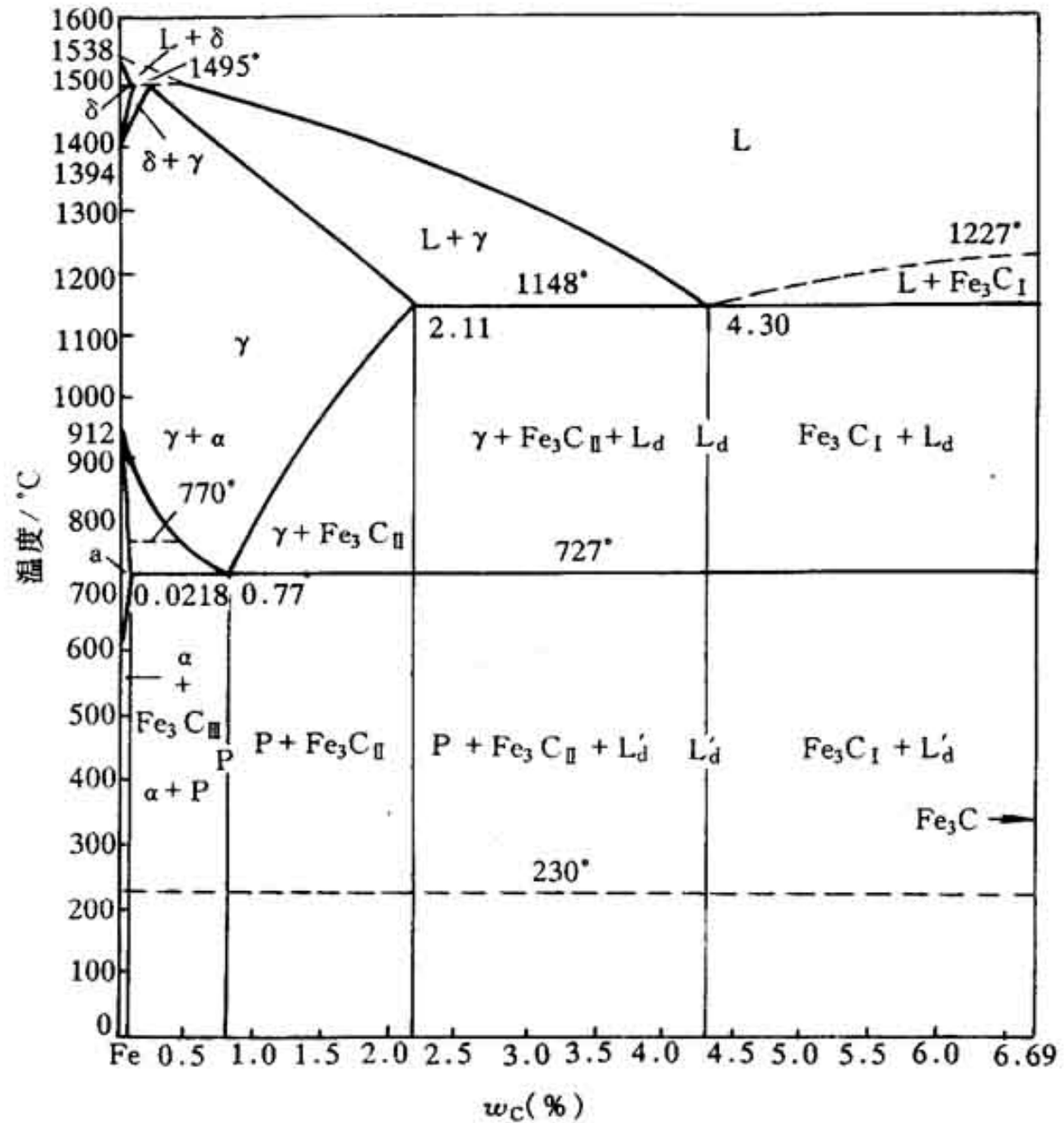
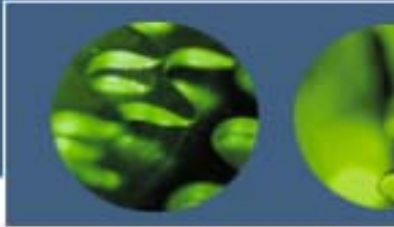
点：16个。

线：两条磁性转变线；
三条等温转变线；
其余三条线：GS,ES,PQ。

区：5个单相区，
7个两相区，
3个三相区。

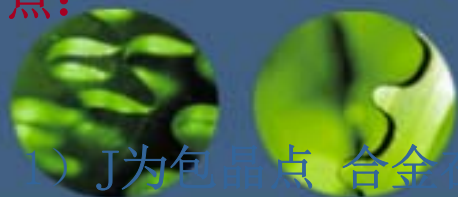
相图标注：相组成物标注的相图。
组织组成物标注的相图。





点的符号	温度 °C	含碳量 w_C	说 明
A	1538	0	纯铁熔点
B	1495	0.53%	包晶反应时液态合金的浓度
C	1148	4.30%	共晶点, $L_C \rightleftharpoons \gamma_E + Fe_3C$
D	1227	6.69%	渗碳体熔点(计算值)
E	1148	2.11%	碳在 γ -Fe 中的最大溶解度
F	1148	6.69%	渗碳体
G	912	0	α -Fe \rightleftharpoons γ -Fe 同素异构转变点(A_3)
H	1495	0.09%	碳在 δ -Fe 中的最大溶解度
J	1495	0.17%	包晶点, $L_B + \delta_H \rightleftharpoons \gamma_J$
K	727	6.69%	渗碳体
N	1394	0	γ -Fe \rightleftharpoons δ -Fe 同素异构转变点(A_4)
P	727	0.0218%	碳在 α -Fe 中的最大溶解度
S	727	0.77%	共析点, $\gamma_S \rightleftharpoons \alpha_P + Fe_3C$
Q	室温	0.0008%	碳在 α -Fe 中的溶解度

点:



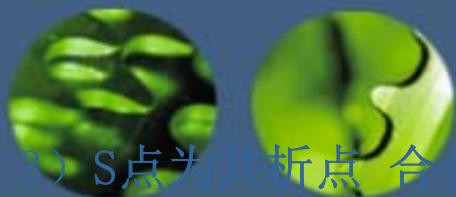
1) J为包晶点 合金在平衡结晶过程中冷却到1495℃时, J点成分的L与H点成分的 δ 发生包晶反应, 生成J点成分的A。



2) C点为共晶点 合金在平衡结晶过程中冷却到1148℃时, C点成分的L发生共晶反应, 生成E点成分的A和 Fe_3C 。



共晶反应的产物是奥氏体与渗碳体的共晶混合物, 称莱氏体, 以符号Ld表示。在显微镜下莱氏体的形态是: 块状或粒状A (室温时转变成珠光体) 分布在渗碳体基体上。



3) S点为共析点 合金在平衡结晶过程中冷却到727℃时, S点成分的A发生共析反应, 生成P点成分的F和Fe₃C。



共析反应产物是铁素体与渗碳体的共析混合物, 称珠光体, 以符号P表示。在显微镜下珠光体的形态呈片状。在放大倍数很高时, 可清楚看到相间分布的渗碳体片(窄条)与铁素体(宽条)。

珠光体的强度很高, 塑性、韧性和硬度介于渗碳体和铁素体之间, 其力学性能如下:

抗拉强度 (σ _b)	770	伸长率 (δ)	20%~30%
冲击韧度 (α _k)	3×10 ⁵ ~4×10 ⁵ J/m ²	硬度 (HB)	180

线:



液相线ABCD, 固相线AHJECF。

3) 两条磁性转变线:

MO---铁素体的磁性转变线

过230 °C的虚线---渗碳体的磁性转变线

4) 三条水平线

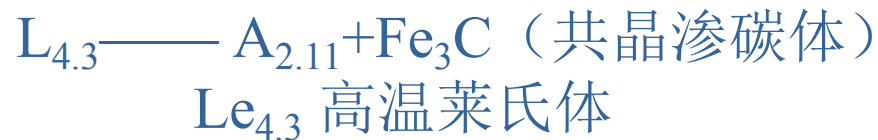
HJB---包晶转变线

ECF---共晶转变线

PSK---共析转变线



(2) 共晶转变线ECF

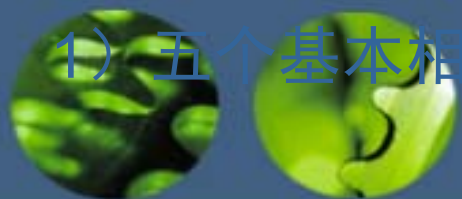


(3) 共析转变线PSK—— A_1 线



珠光体的强度较高，塑性、韧性和硬度介于 Fe_3C 和F之间

区：



1) 五个基本相区：ABCD以上---液相区

AHNA--- δ

NJESGN--- **A** (γ)

GPQG--- **F** (α)

DFKL--- **Fe₃C**或**Cm**

2) 七个两相区：ABJHA--- **L** + δ

JBCEJ--- **L** + γ

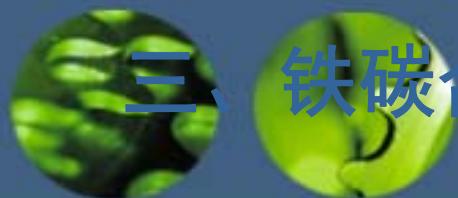
DCFD--- **L** + **Fe₃C**

HJNH--- δ + γ

GSPG--- α + γ

ECFKSE--- γ + **Fe₃C**

QPSKL以下--- α + **Fe₃C**



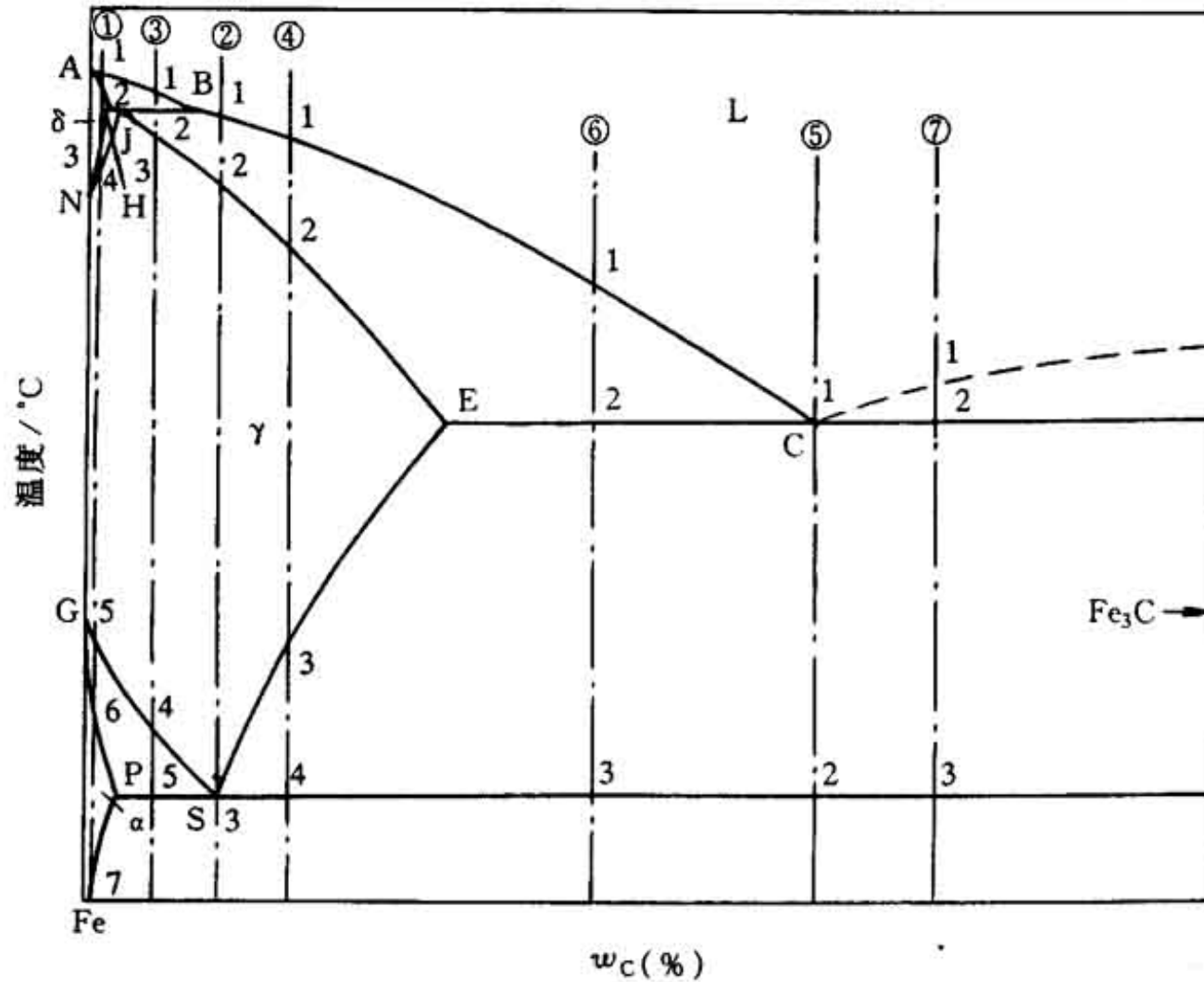
三、铁碳合金及平衡结晶

1. 铁碳合金

总 类	分类名称	w_C (%)	室 温 平 衡 组 织
铁	工业纯铁 ^①	<0.0218	铁素体；或者铁素体+三次渗碳体
钢	亚共析钢	$0.0218 \sim 0.77$	先共析铁素体+珠光体
	共析钢	0.77	珠光体
	过共析钢	$0.77 \sim 2.11$	先共析二次渗碳体+珠光体
铸铁	亚共晶铸铁	$2.11 \sim 4.30$	珠光体+二次渗碳体+莱氏体
	共晶铸铁	4.30	莱氏体
	过共晶铸铁	$4.30 \sim 6.69$	一次渗碳体+莱氏体

① 有时把工业纯铁也归于钢类。

2.铁碳合金的平衡结晶



(1) 工业纯铁
($C\% \leq 0.0218\%$)

$L \xrightarrow{1} L+A \xrightarrow{2} A \xrightarrow{3} A \xrightarrow{4} A+F \xrightarrow{5} F$
 $F+Fe_3C_{III}$

相组成物:

Fe_3C $C\% = 6.69\%$

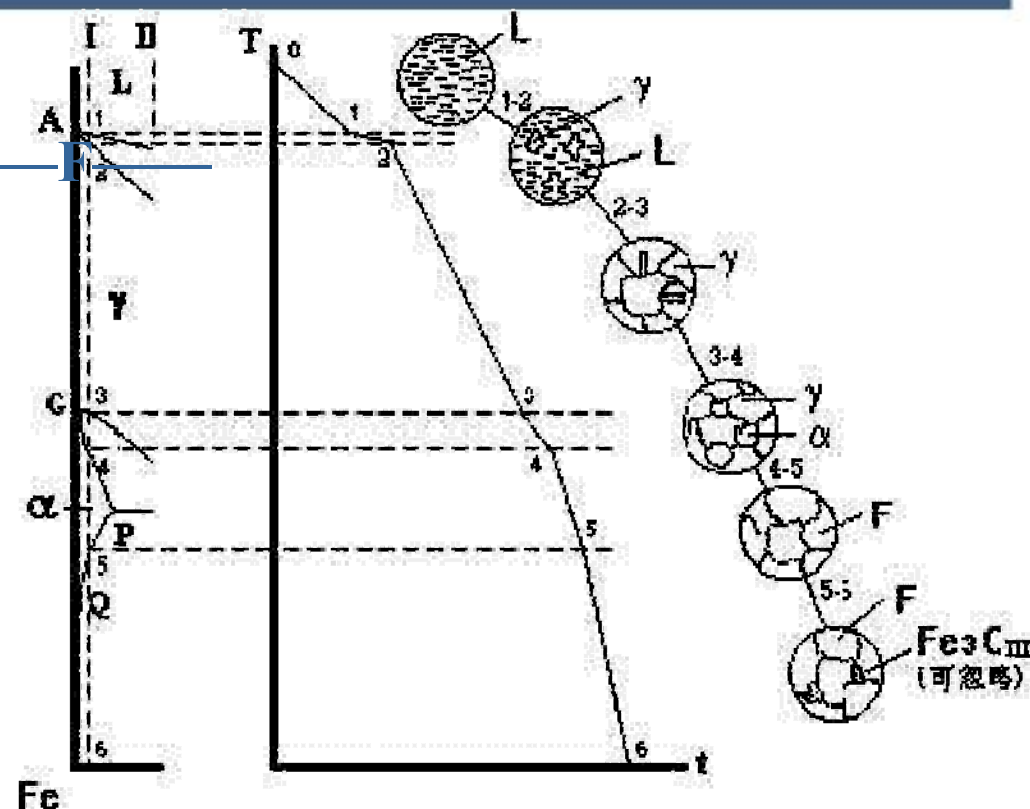
F $C\% < 0.0008\%$

相相对量 $\frac{6.69 - X1}{6.69 - 0.0008} \times 100\%$

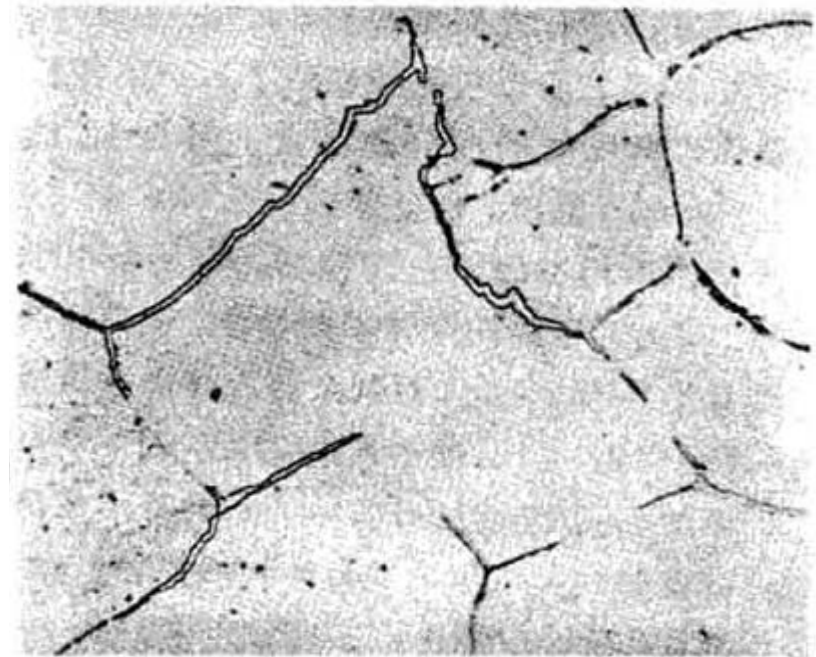
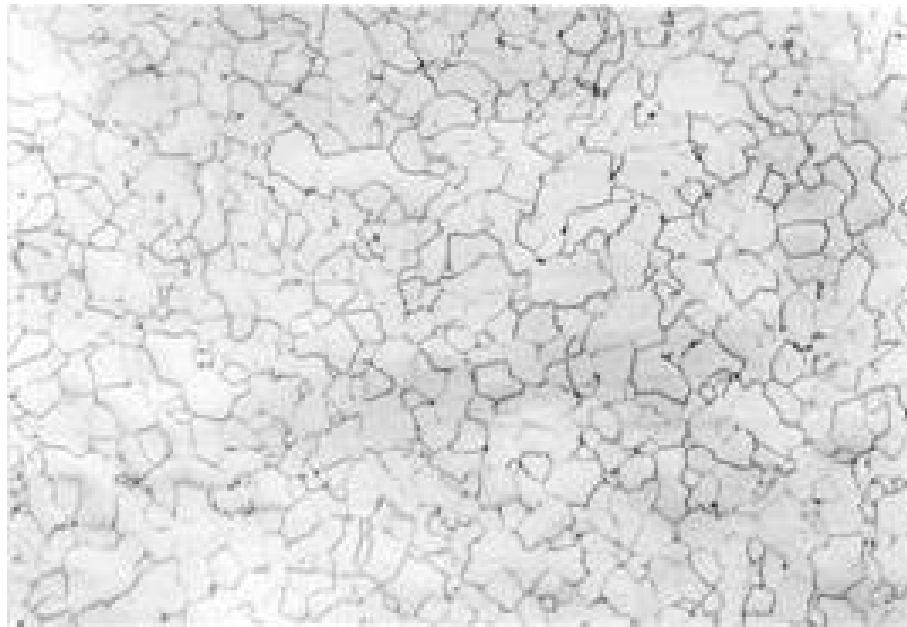
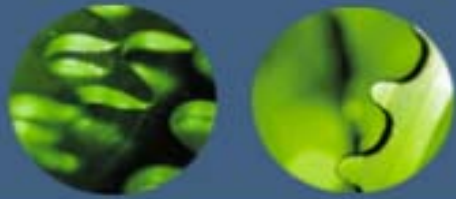
$F\% = \frac{X1 - 0.0008}{6.69 - 0.0008} \times 100\%$

$Fe_3C\% =$

组织组成物: F (等轴晶)



工业纯铁结晶过程示意图



(2) 共析钢 $C\% = 0.77\%$

1 2 3-3'

$L \rightarrow L+A \rightarrow A \rightarrow \rightarrow P$

相组成物: F和 Fe_3C

$$F\% = \frac{6.69 - X_1}{6.69} \times 100\%$$

$$= \frac{X_1}{6.69} \times 100\%$$

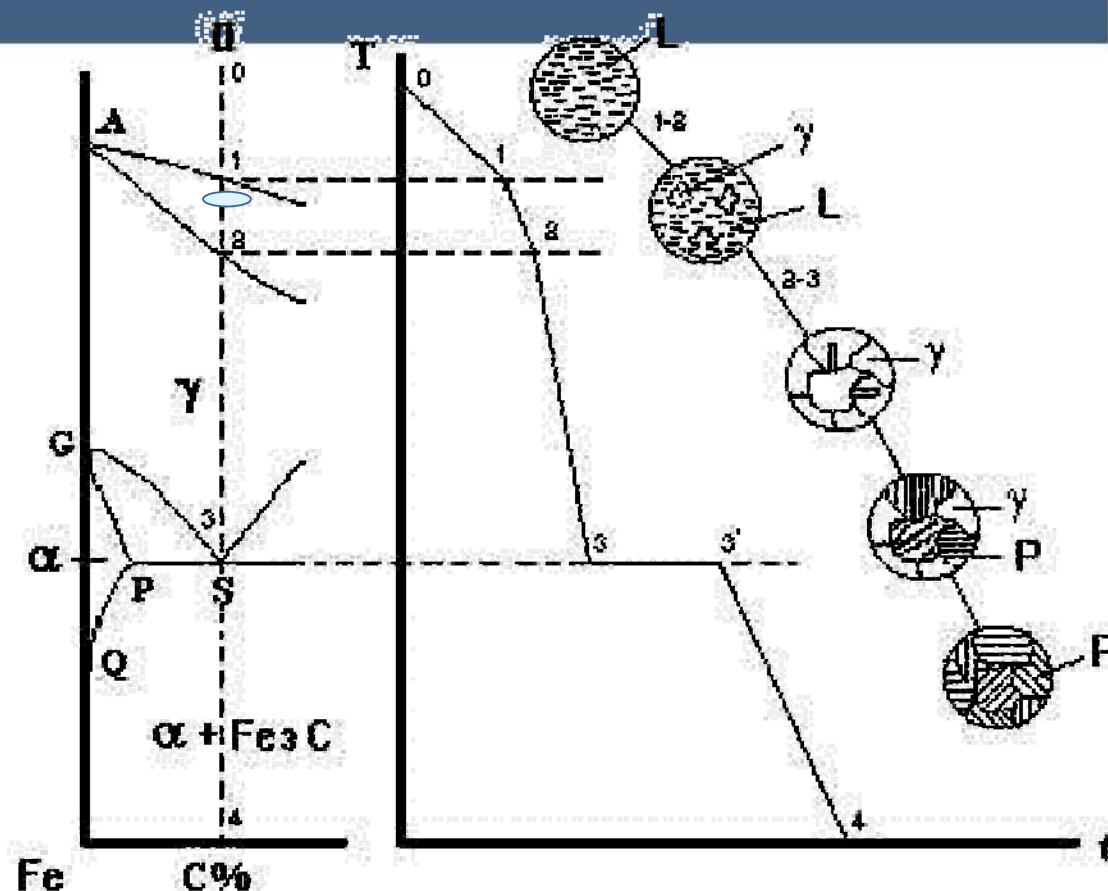
$Fe_3C\% =$

$$F\% = \frac{6.69 - 0.77}{6.69} \times 100\% = 88\%$$

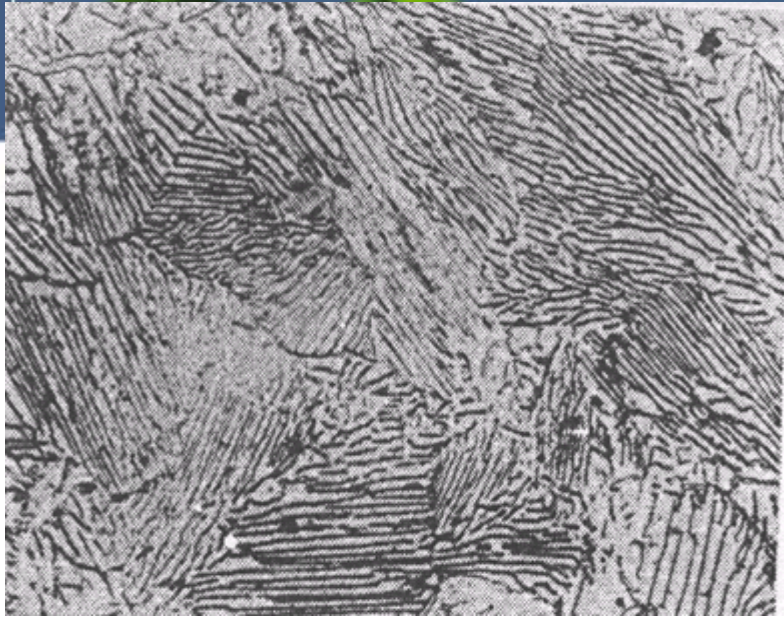
$$Fe_3C(\%) = 1 - 88\% = 12\%$$

组织组成物:

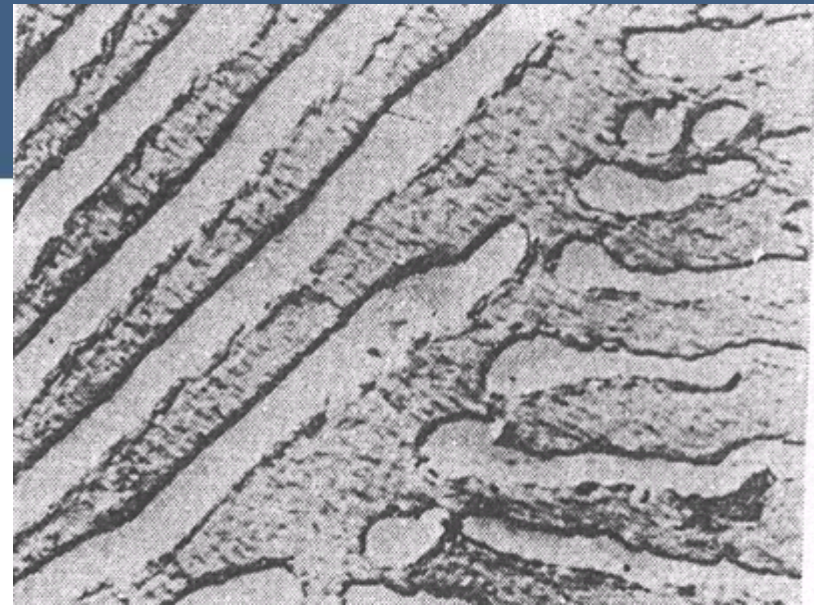
P (层片状) 100%



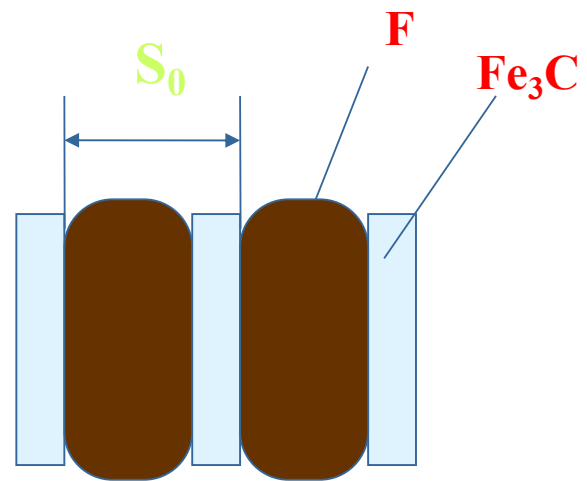
共析钢结晶过程示意图



500×



800×



片间距 S_0

(3) 亚共析钢 $0.0218\% < C\% < 0.77\%$

$L \rightarrow L+A \rightarrow A \rightarrow A+F \rightarrow A+P+F \rightarrow P+F$

相组成物: F, Fe_3C

相相对量:

$$\frac{6.69 - X}{6.69} \times 100\%$$

F% =

$$\frac{X}{6.69} \times 100\%$$

$Fe_3C\%$ =

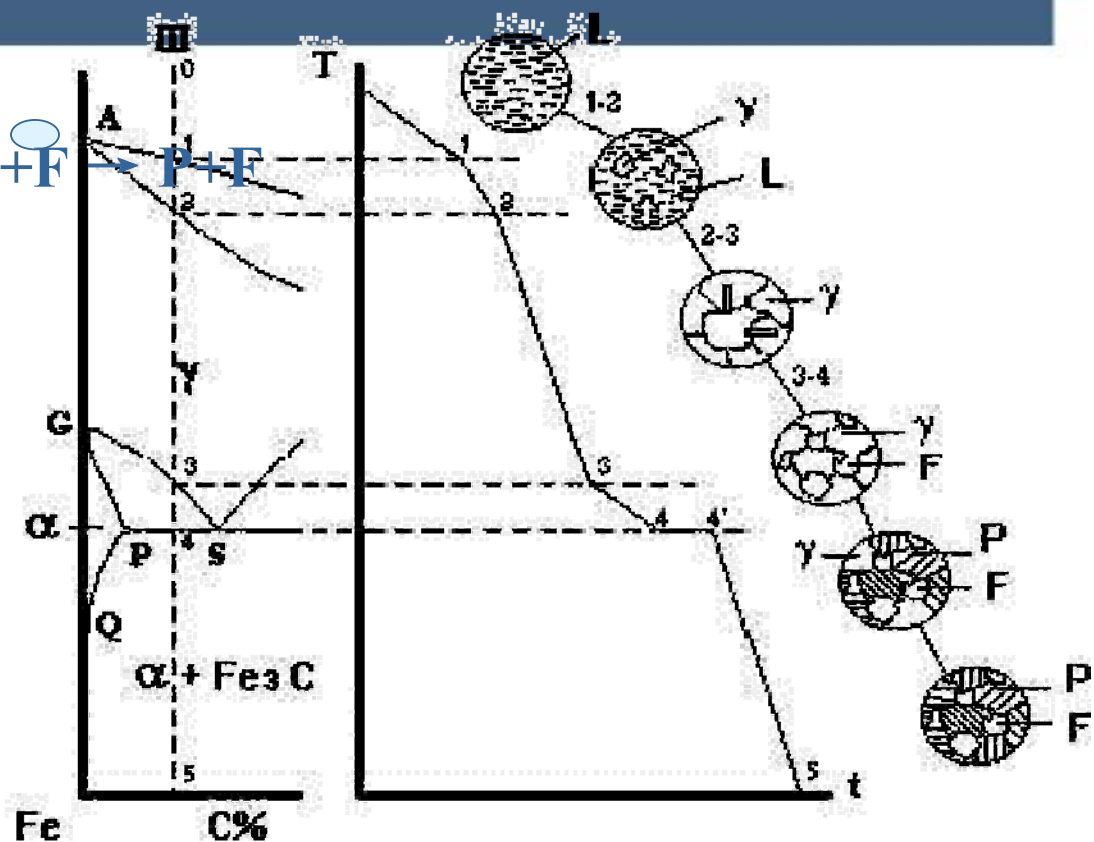
$$\frac{X - 0.0218}{0.77 - 0.0218} \times 100\%$$

组织组成物: F, P

$$\frac{0.77 - X}{0.77 - 0.0218} \times 100\%$$

P% =

F% =



亚共析钢结晶过程示意图

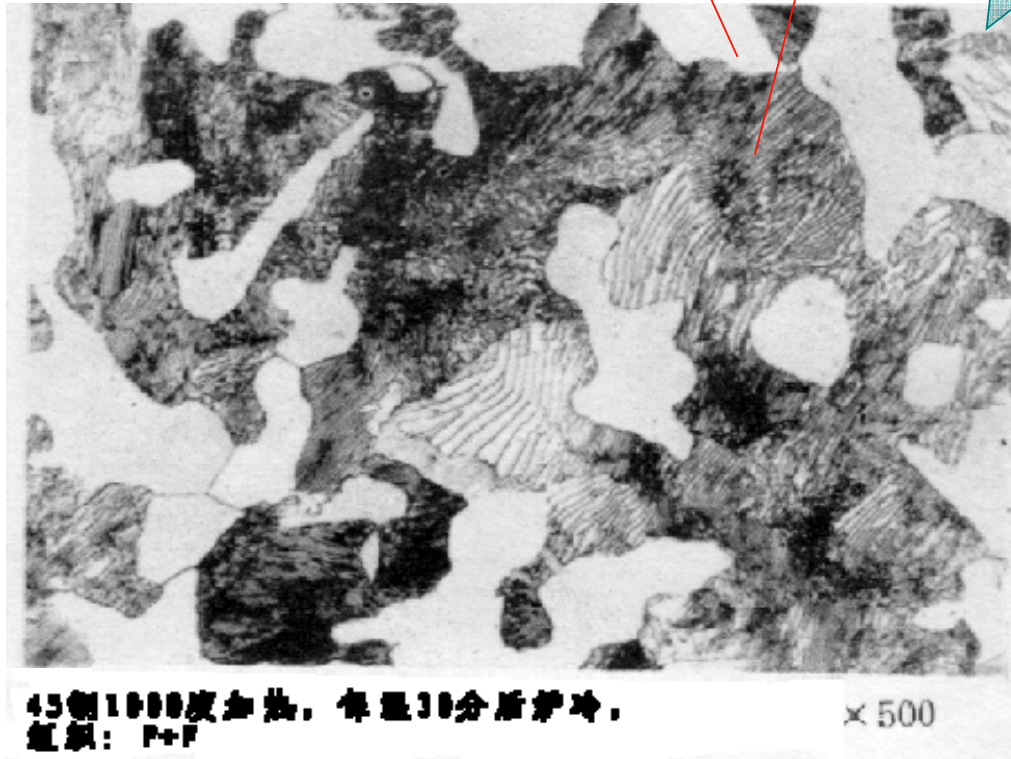
亚共析钢 $0.0218\% < C\% < 0.77\%$



P

F

45钢金
相



45钢1000度加热，保温30分钟后炉冷，
组织：P+F

× 500

(4) 过共析钢 ($0.77\% < C\% < 2.11\%$)



Fe_3C_{II}

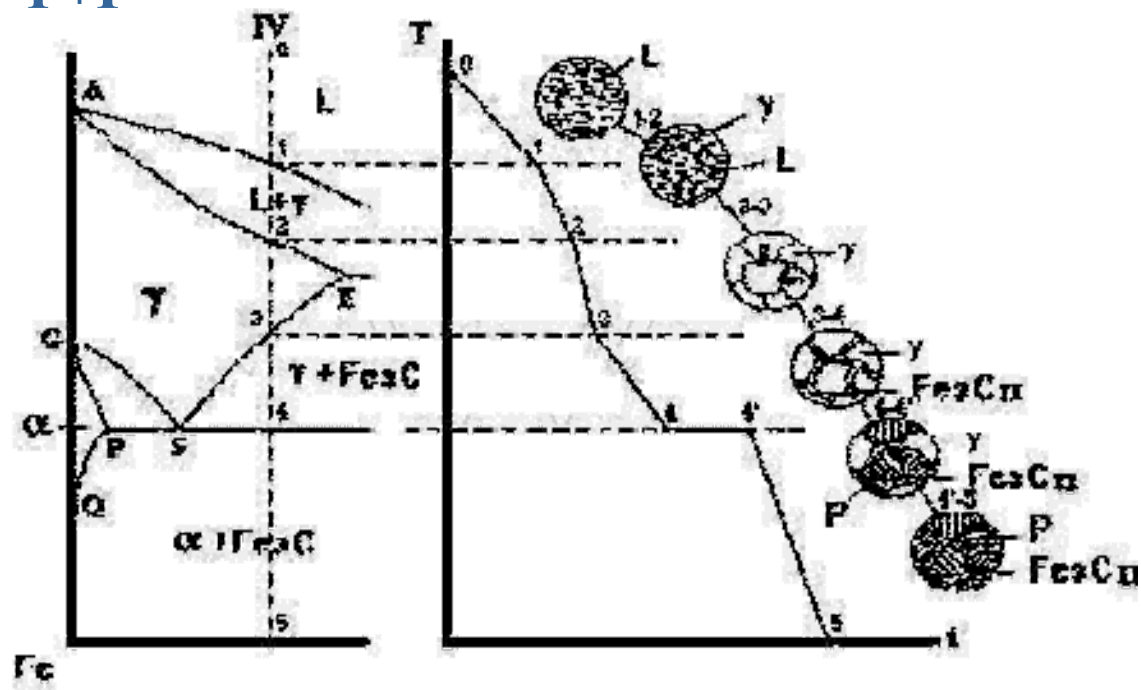
相组成物: F, Fe_3C

$$F\% = \frac{6.69 - X}{6.69} \times 100\%$$

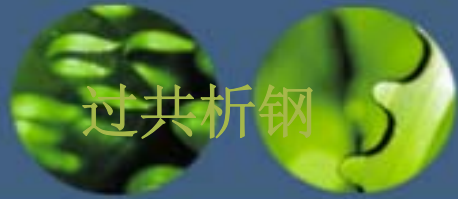
$$Fe_3C\% = \frac{X - 0.77}{6.69 - 0.77} \times 100\%$$

组织组成物: P, Fe_3C_{II}

组织相对量:



过共析钢结晶过程示意图

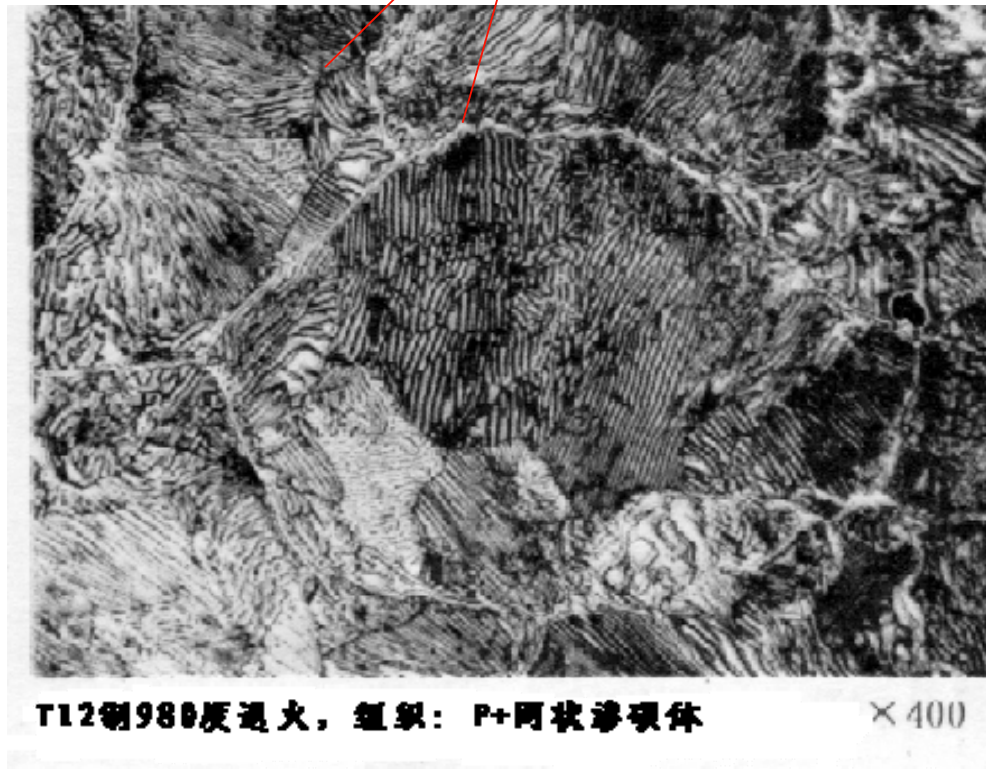


过共析钢



P

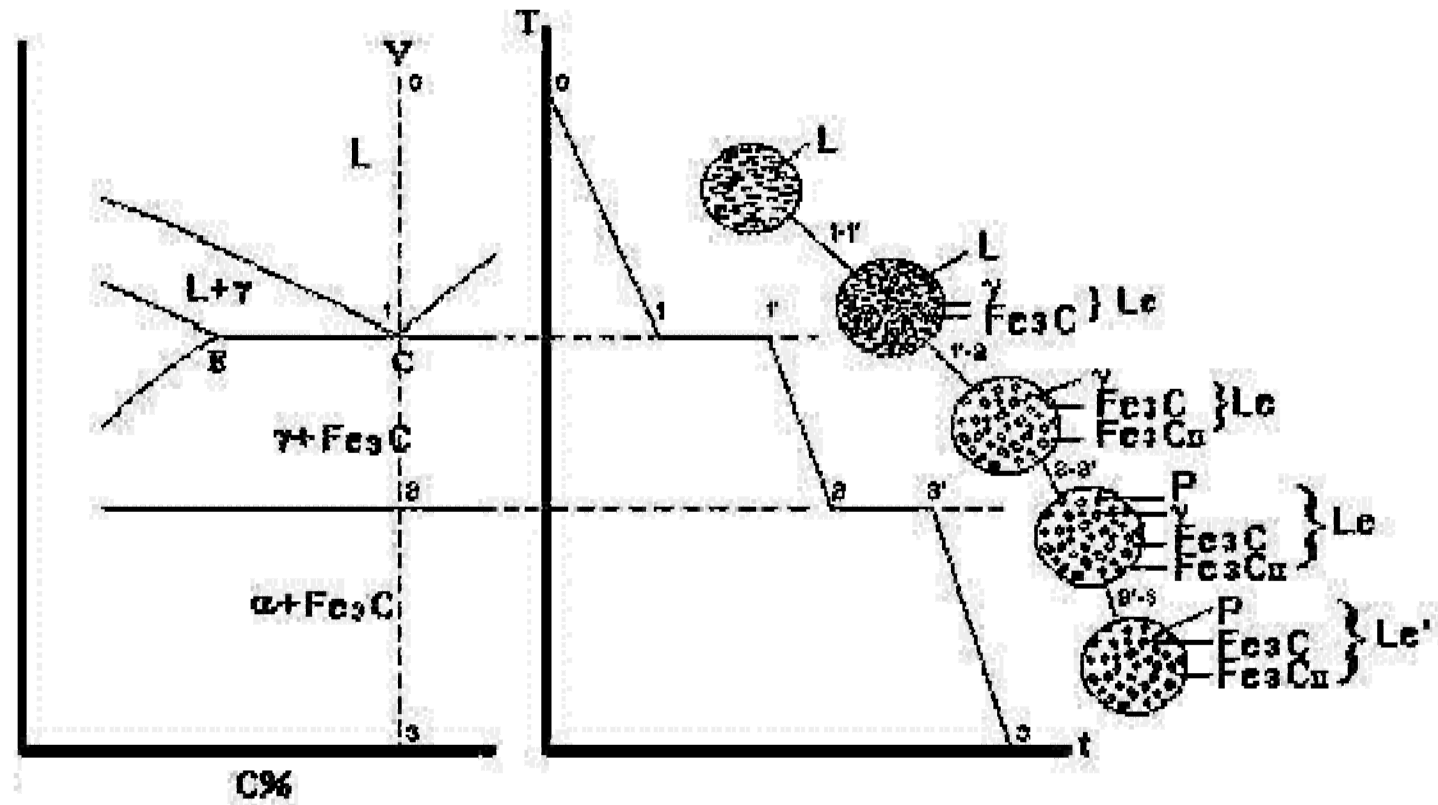
T12钢金相



T12钢980度退火，组织：P+网状渗碳体

×400

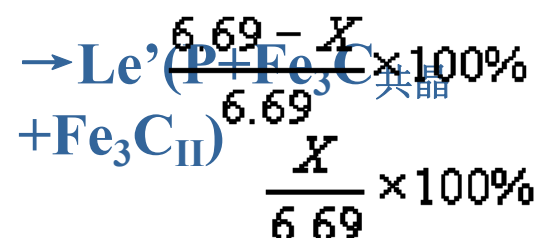
(5) 共晶白口铸铁 ($C\%=4.3\%$)



共晶白口铸铁结晶过程示意图

共晶白口铸铁 (C%=4.3%)

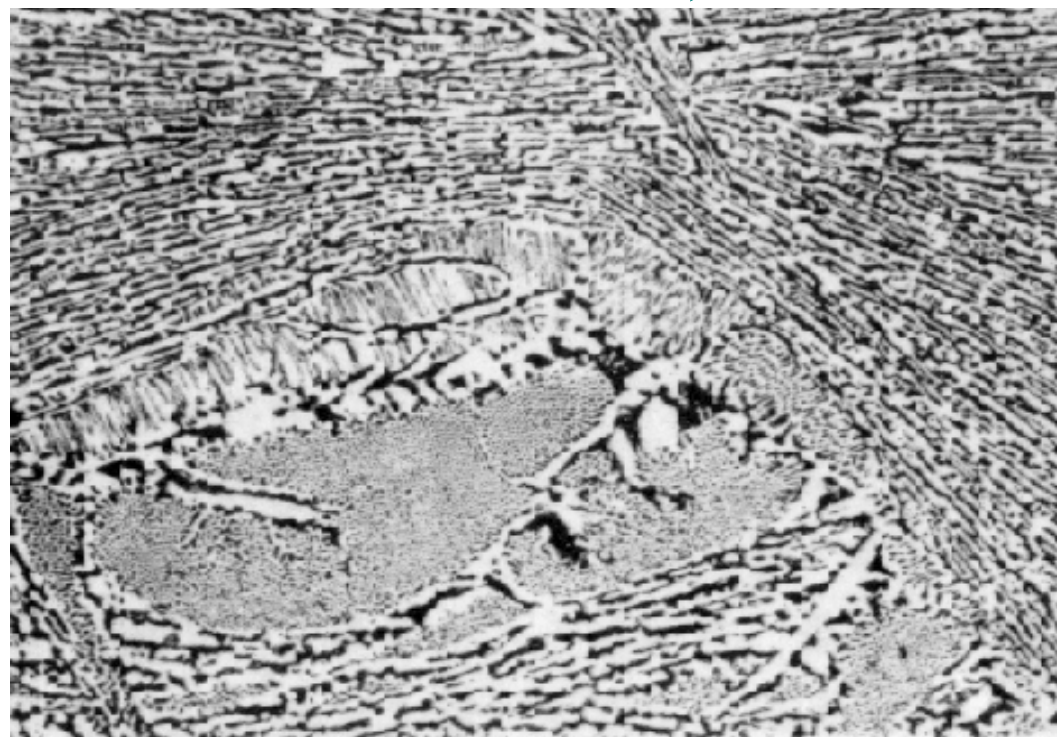
共晶白口铁
金相



相组成物: F, Fe_3C

F% =

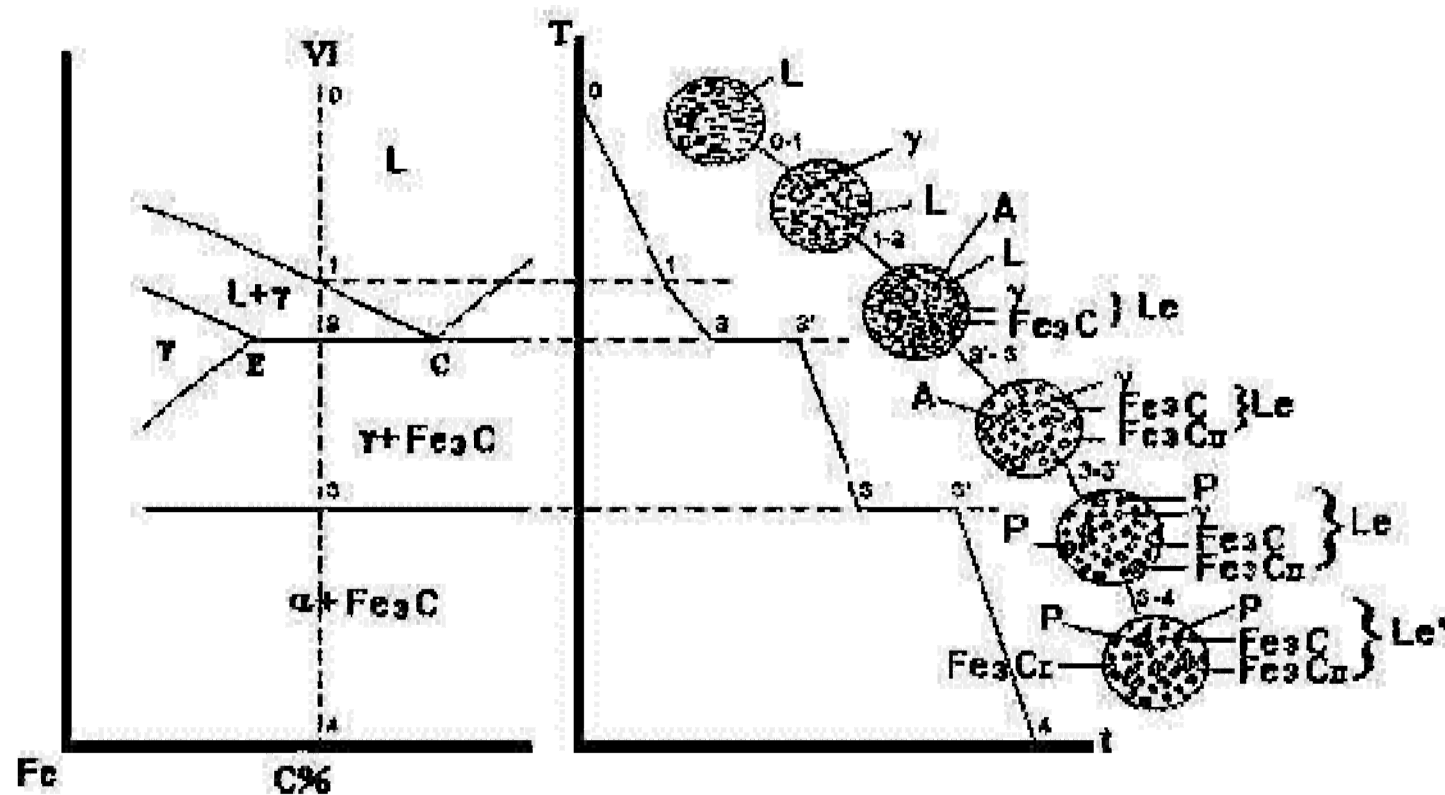
$Fe_3C\%$ =



共晶白口铁，铸态，机械抛光，4%硝酸酒精，索氏体

×500

(6) 亚共晶白口铸铁 —— $2.11\% < C\% < 4.3\%$



亚共晶白口铸铁结晶过程示意图

亚共晶白口铸铁 ($2.11\% < C\% < 4.3\%$)

亚共晶白口
铸铁金相

相组成物: F, Fe_3C

相相对量:

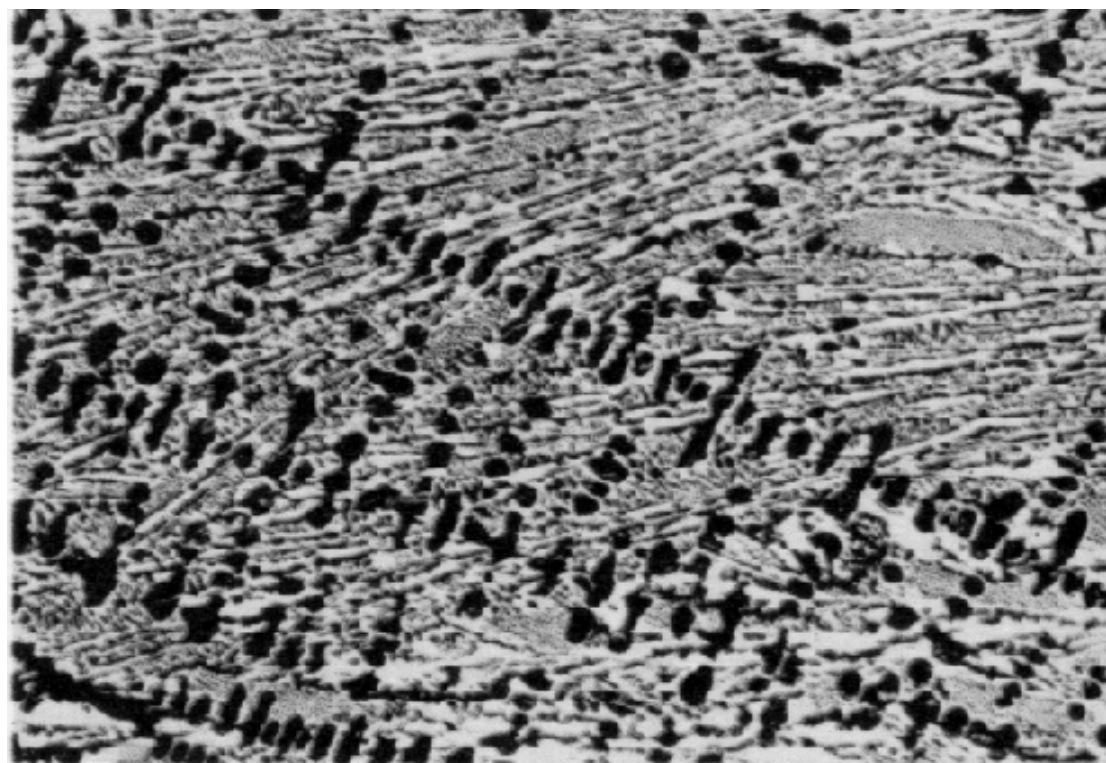
$$\text{F}\% = \frac{6.69 - X}{6.69} \times 100\%$$

$$\frac{X}{6.69} \times 100\%$$

$\text{Fe}_3\text{C}\% =$

组织组成物: P,

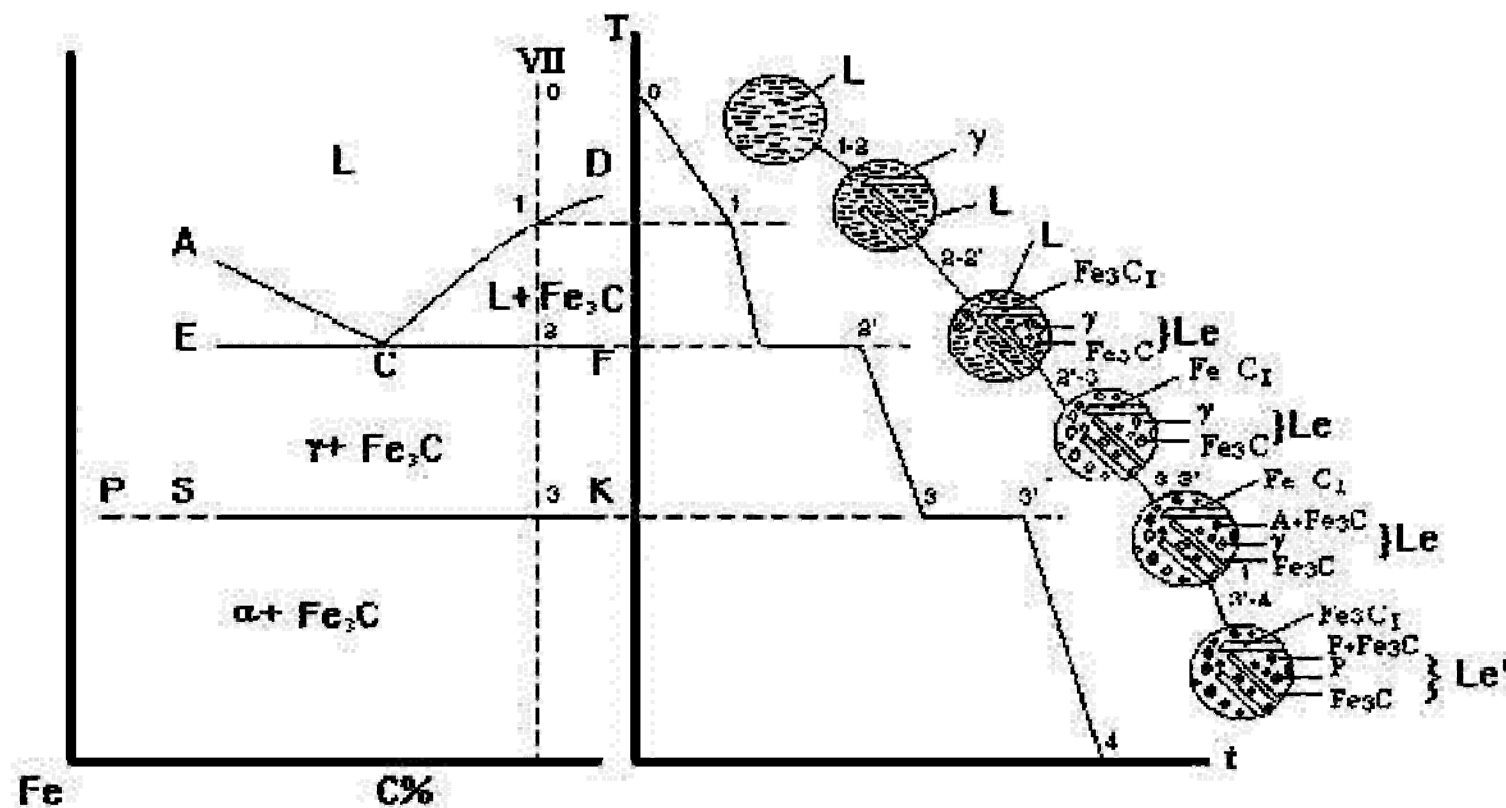
Le' , $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$



亚共晶白口铁。铸态，机械抛光，4%硝酸酒精，
组织：珠光体+二次渗碳体+莱氏体

×200

(7) 过共晶白口铸铁 ($C\% > 4.3\%$)



过共晶白口铁结晶过程示意图

过共晶白口铸铁

过共晶白口
铸铁金相

相组成物:

$$F\% = \frac{6.69 - X}{6.69} \times 100\%$$

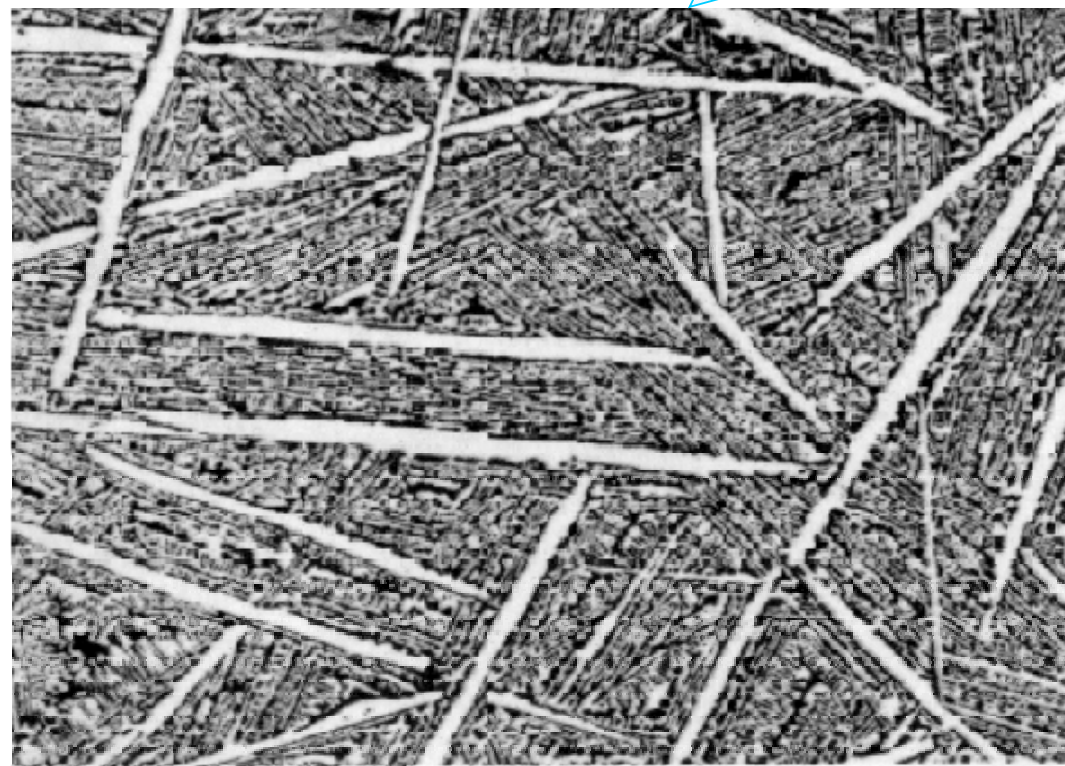
$$\frac{X}{6.69} \times 100\%$$

$Fe_3C\% =$

组织组成物: Le , Fe_3C

$$Fe_3C\% = \frac{X - 4.3}{6.69 - 4.3} \times 100\%$$

$Le'\% = Lc\% =$



牌号: 过共晶白口铁, 铸态, 机械抛光, 4%硝酸酒精溶液, 苏氏体+一草酸溶液

四、碳对铁碳合金的组织与性能的影响



1. 碳对铁碳合金平衡组织的影响

组织: $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}_{\text{III}} \rightarrow \text{Ld}' + \text{Fe}_3\text{C}_{\text{I}}$;

相: α 减少, Fe_3C 增多;

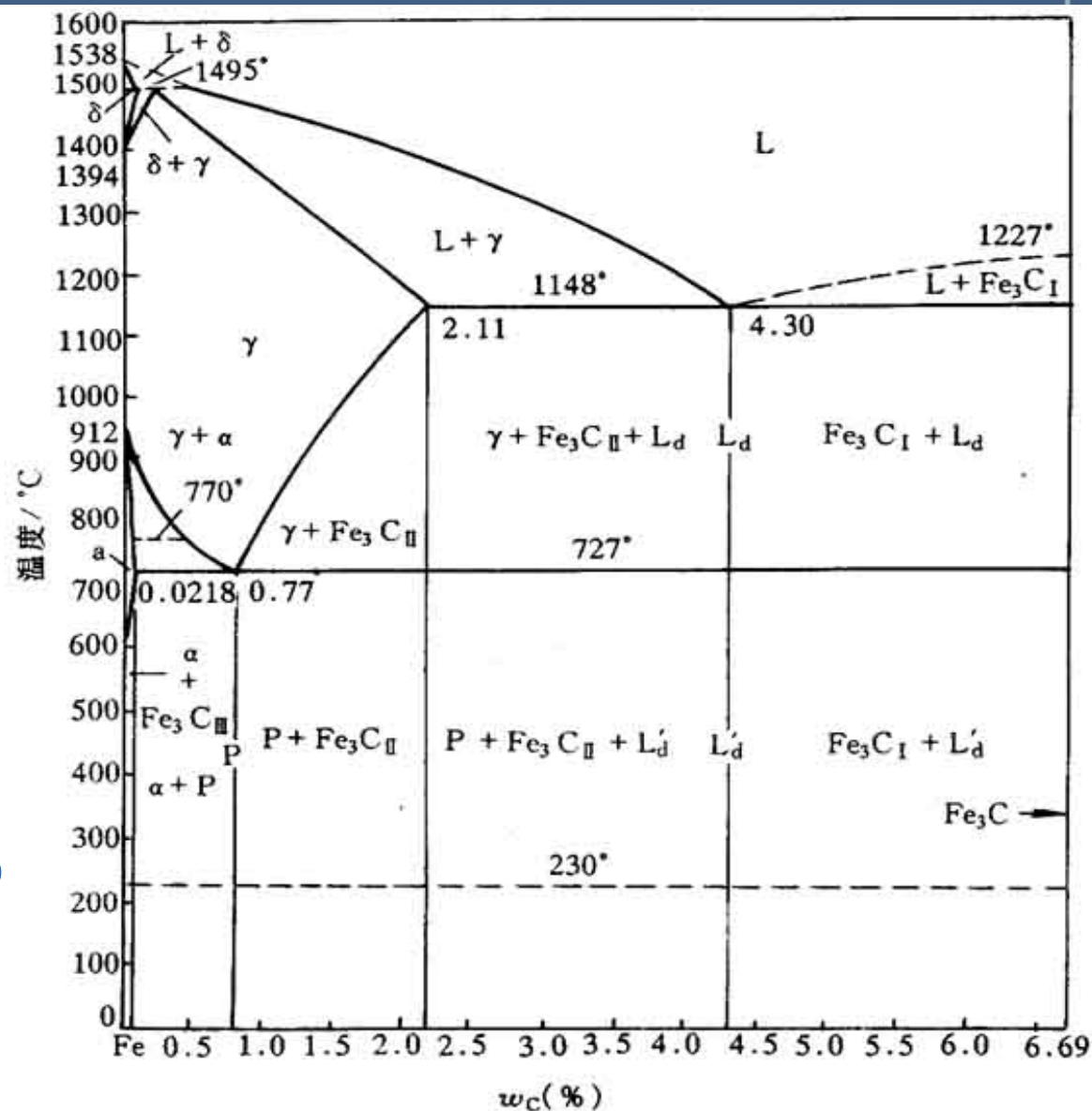
Fe_3C 形态:

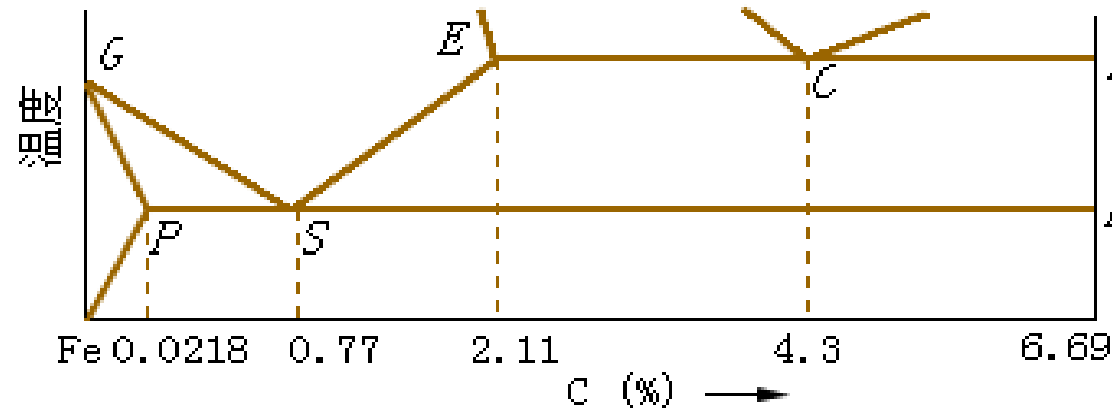
$\text{Fe}_3\text{C}_{\text{III}}$ (薄网状、点状)

共析 Fe_3C (层片状)

$\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$ (网状)

共晶 Fe_3C (基体)





项目 \ 钢的分类	工业纯铁	钢	白口铸铁
		亚共析钢 \uparrow 过共析钢 共析钢	亚共晶白口铁 \uparrow 过共晶白口铁 共晶白口铁
组织特征	高温固态为单相固溶体	固态组织中有莱氏体	
相组成物 相对量 $\times \%$	100 50 0	F, Fe ₃ C	
组织组成物 相对量 $\times \%$	100 50 0	(F), P, Fe ₃ C _{II} , L'e, Fe ₃ C _I	

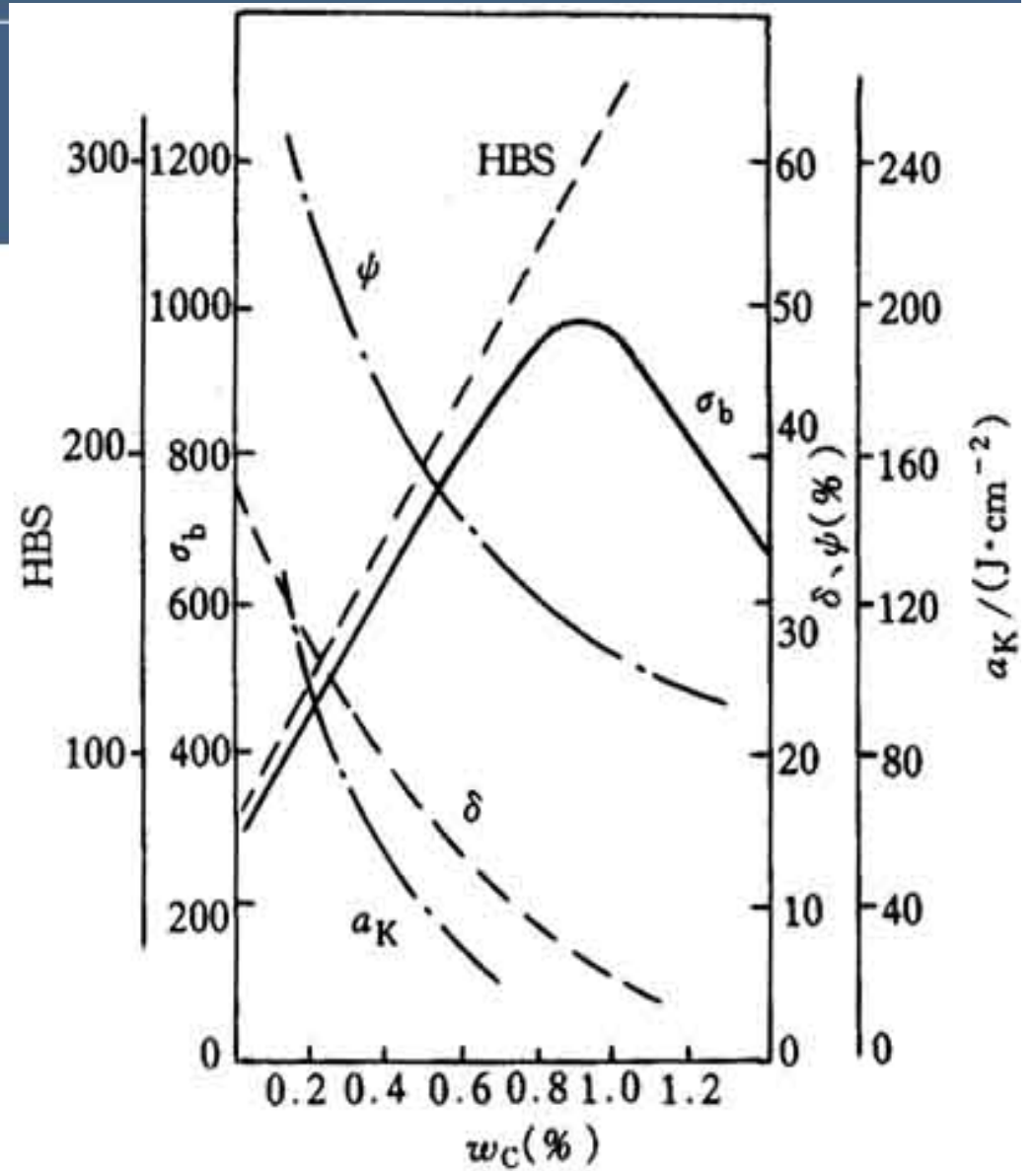
铁碳合金的成分与组织的关系

铁碳合金碳含量增加，组织按下列顺序变化：

F、F+P、P、P+Fe₃C_{II}、P+ Fe₃C_{II}+ Ld'、Ld'、Ld'+ Fe₃C_I、

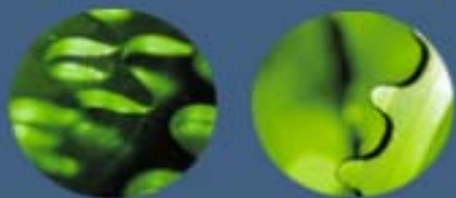
2. 碳对力学性能的影响

强度、硬度升高，
塑韧性下降。



3.碳对工艺性能的影响

- (1) 切削加工性
- (2) 可锻性： $C\% < 2.11\%$ ，适合锻造，可得到单相组织。
 $C\% < 0.25\%$ ，适合冷塑变，变形阻力小。
- (3) 铸造性： $C\% \sim 4.3\%$ ，适合铸造，流动性好。
- (4) 适合热处理： $0.0218\% < C\% < 2.11\%$ ，有固态相变。

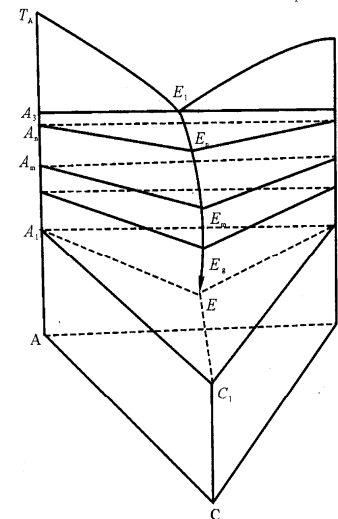
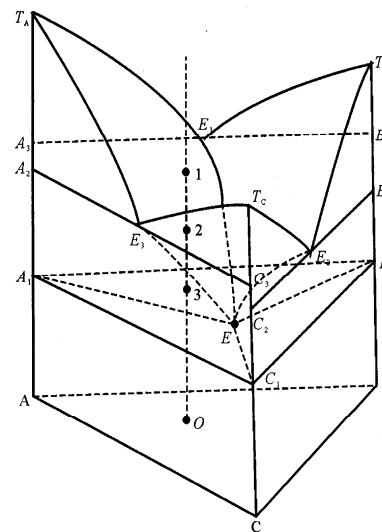
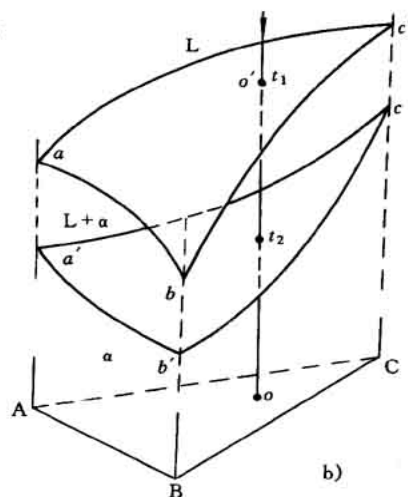
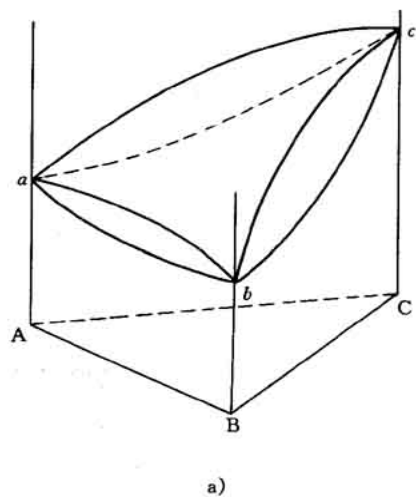


第六节 三元系相图

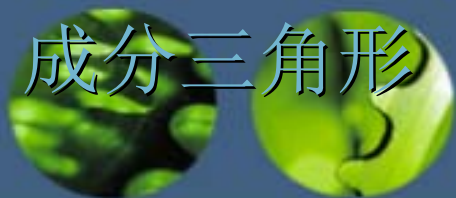
一、三元相图的表示方法

三元相图的特点

- [1] 立体图形，主要由曲面构成；
- [2] 可发生四相平衡转变；
- [3] 一、二、三相区为一空间。



1. 成分三角形



等边三角型

+

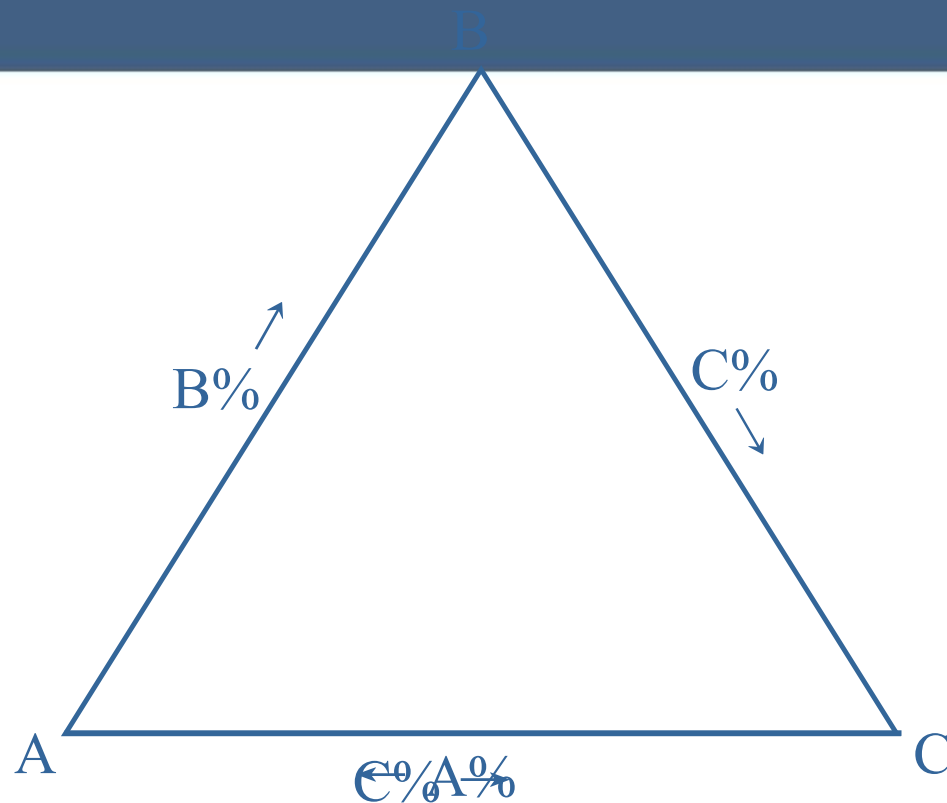
顺时针坐标

成分三角形中特殊点线

[1]三个顶点

[2]三个边

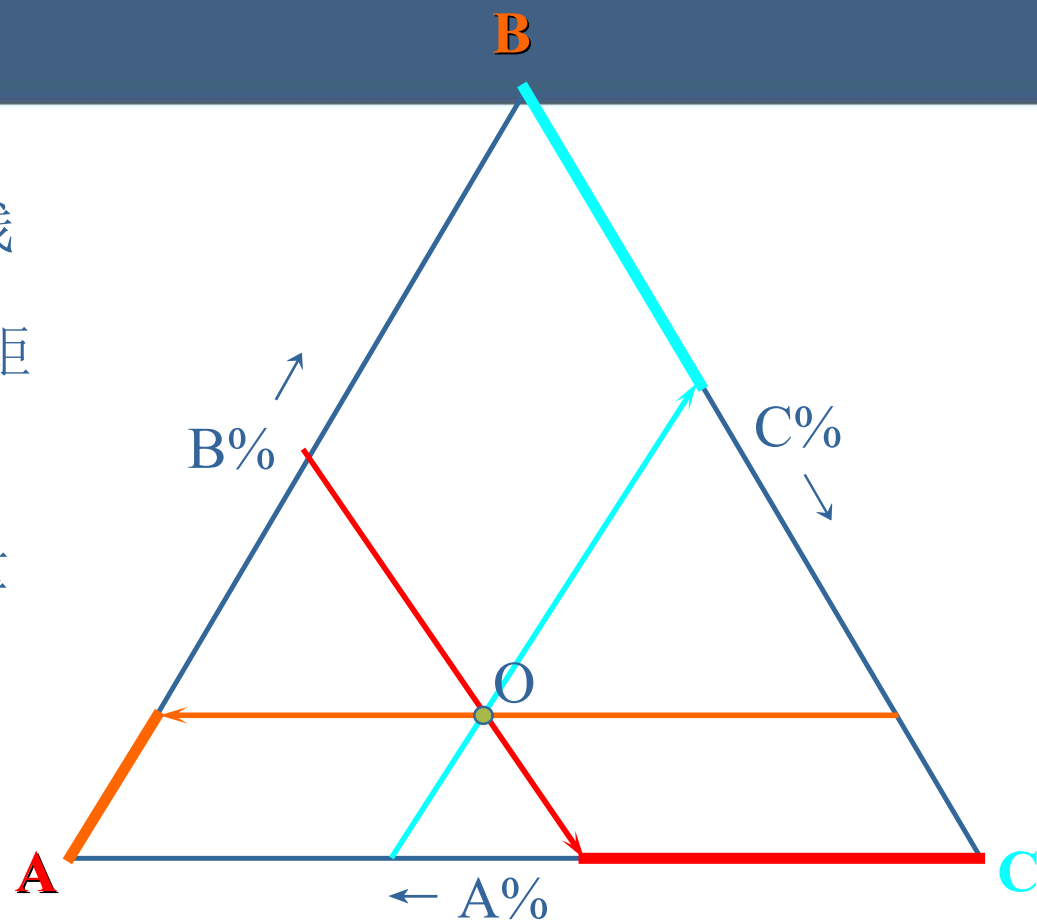
[3]三角形内任意一点





(1) 确定O点的成分

- 1) 过O作A角对边的平行线
- 2) 求平行线与A坐标的截距得组元A的含量
- 3) 同理求组元B、C的含量



课堂练习

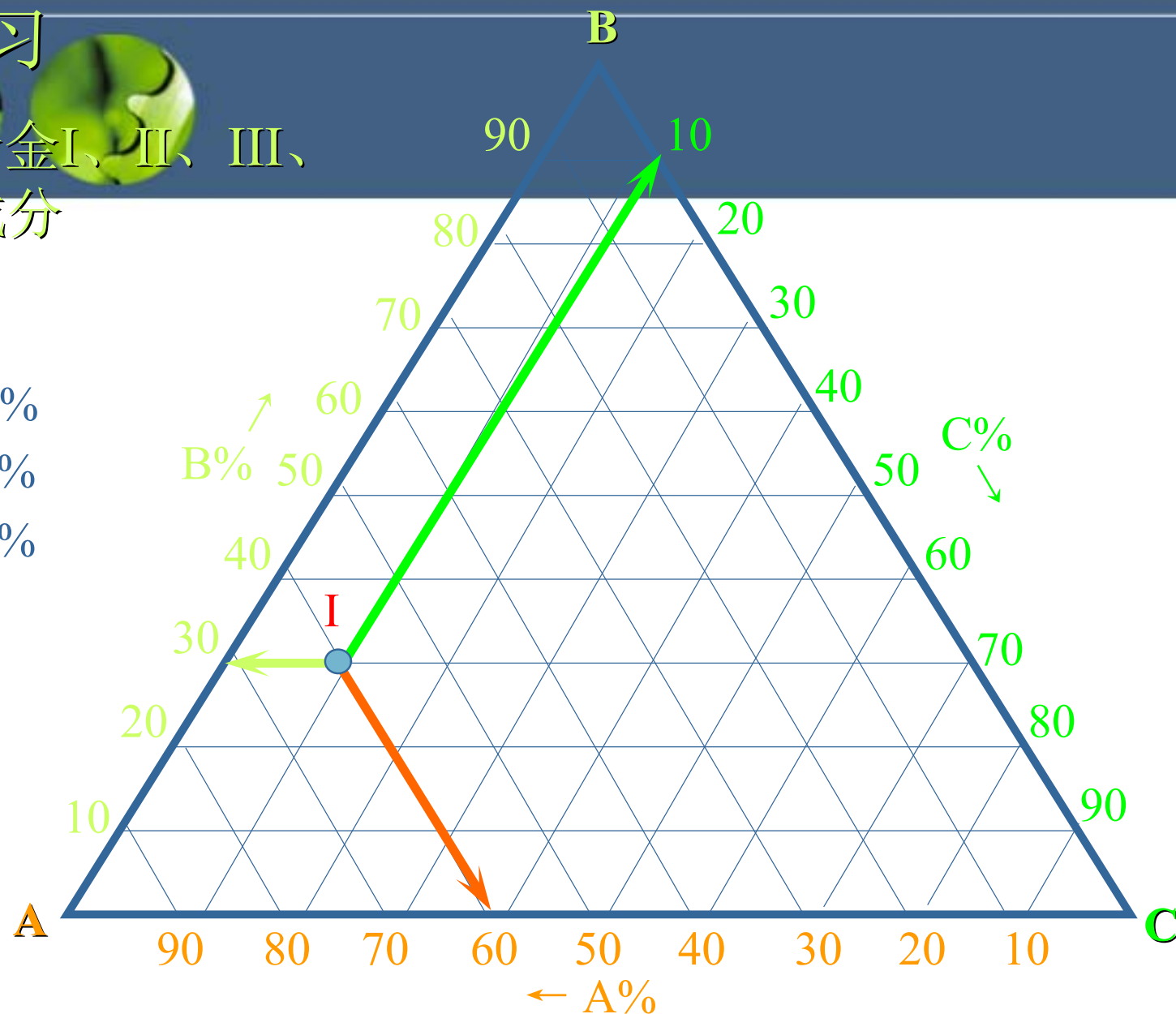
- 确定合金I、II、III、IV的成分

I 点:

$A\% = 60\%$

$B\% = 30\%$

$C\% = 10\%$



课堂练习

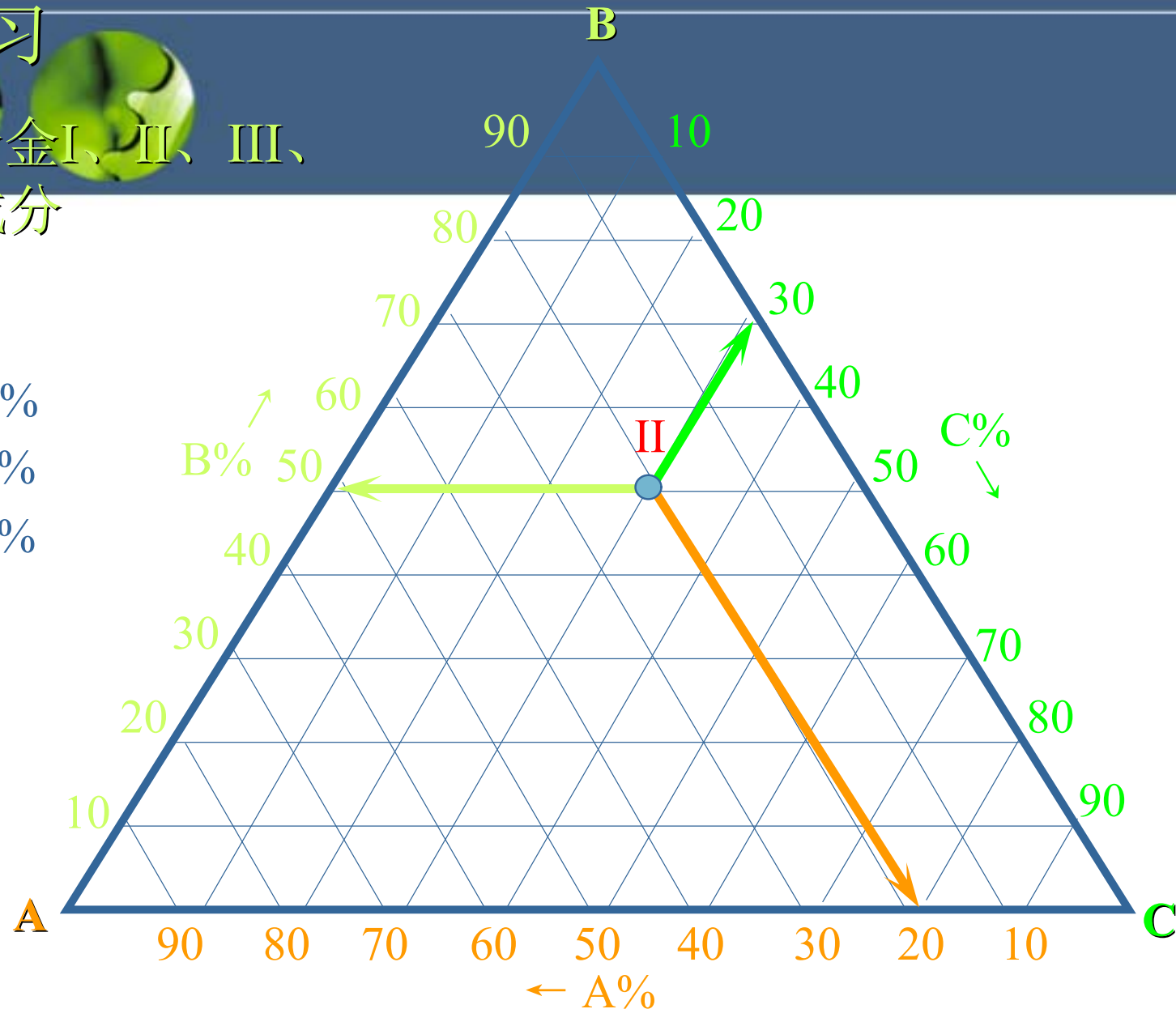
- 确定合金I、II、III、IV的成分

II点:

$A\% = 20\%$

$B\% = 50\%$

$C\% = 30\%$



课堂练习

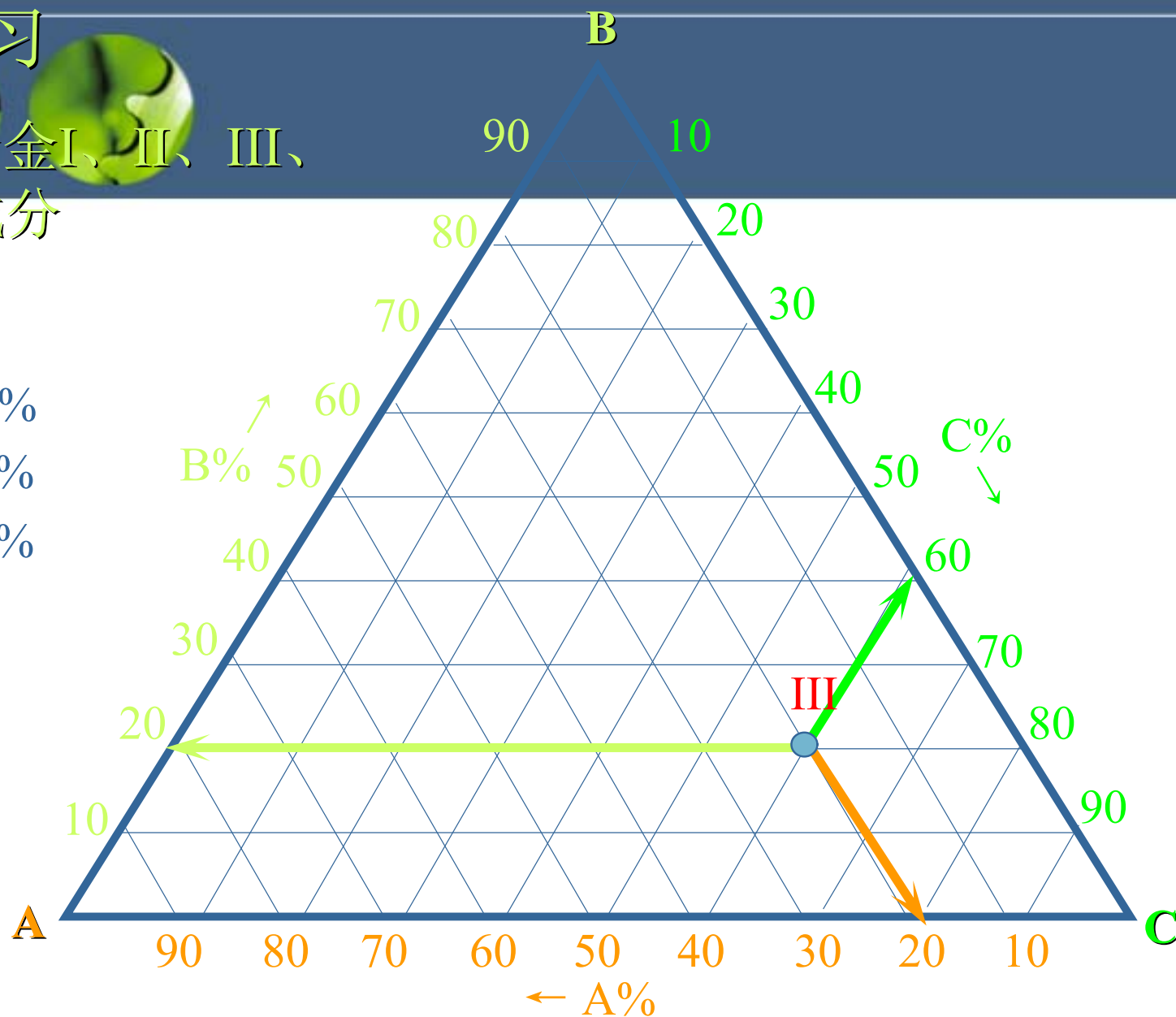
- 确定合金I、II、III、IV的成分

III 点:

$A\% = 20\%$

$B\% = 20\%$

$C\% = 60\%$



课堂练习

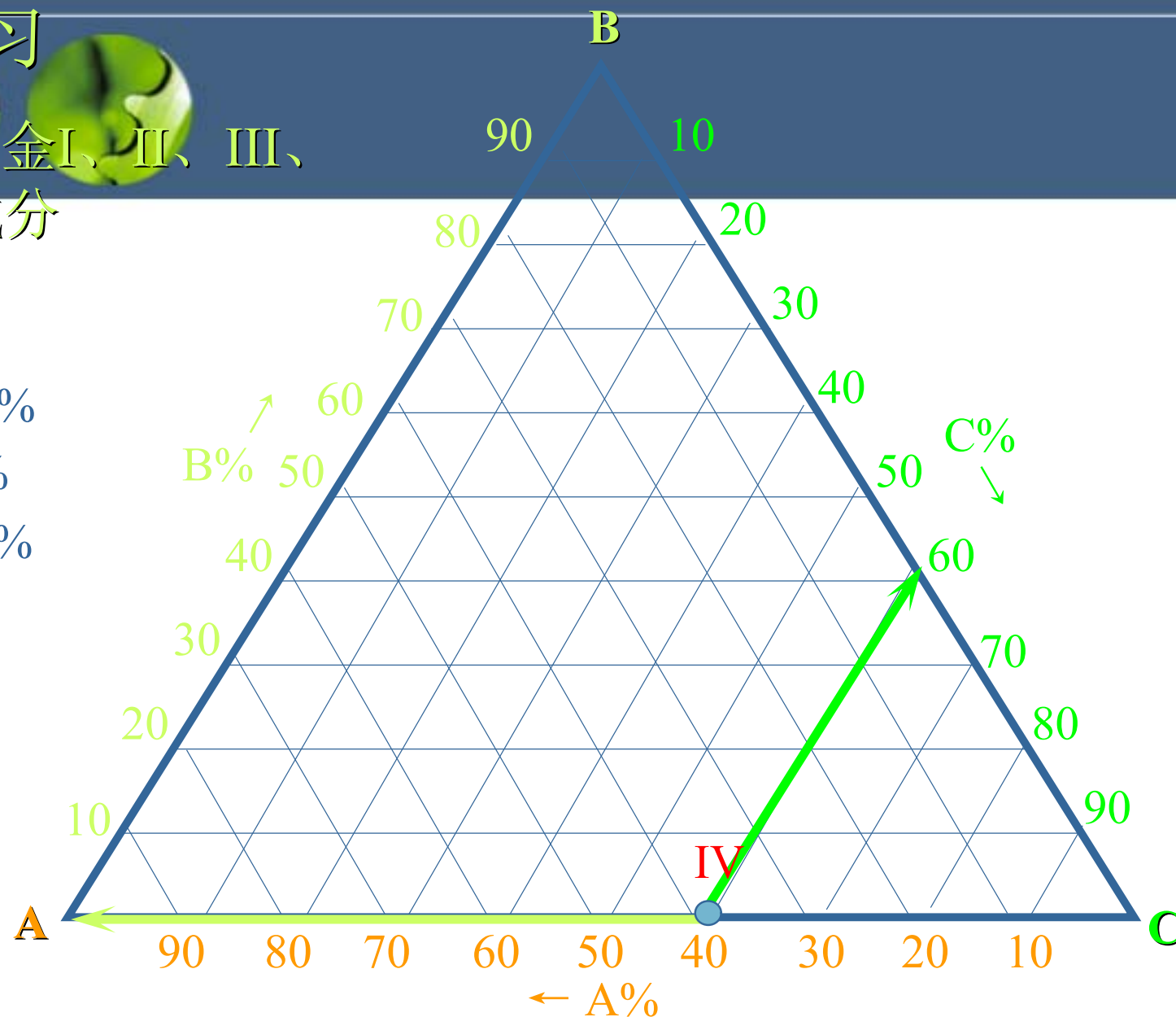
- 确定合金I、II、III、IV的成分

IV 点:

$A\% = 40\%$

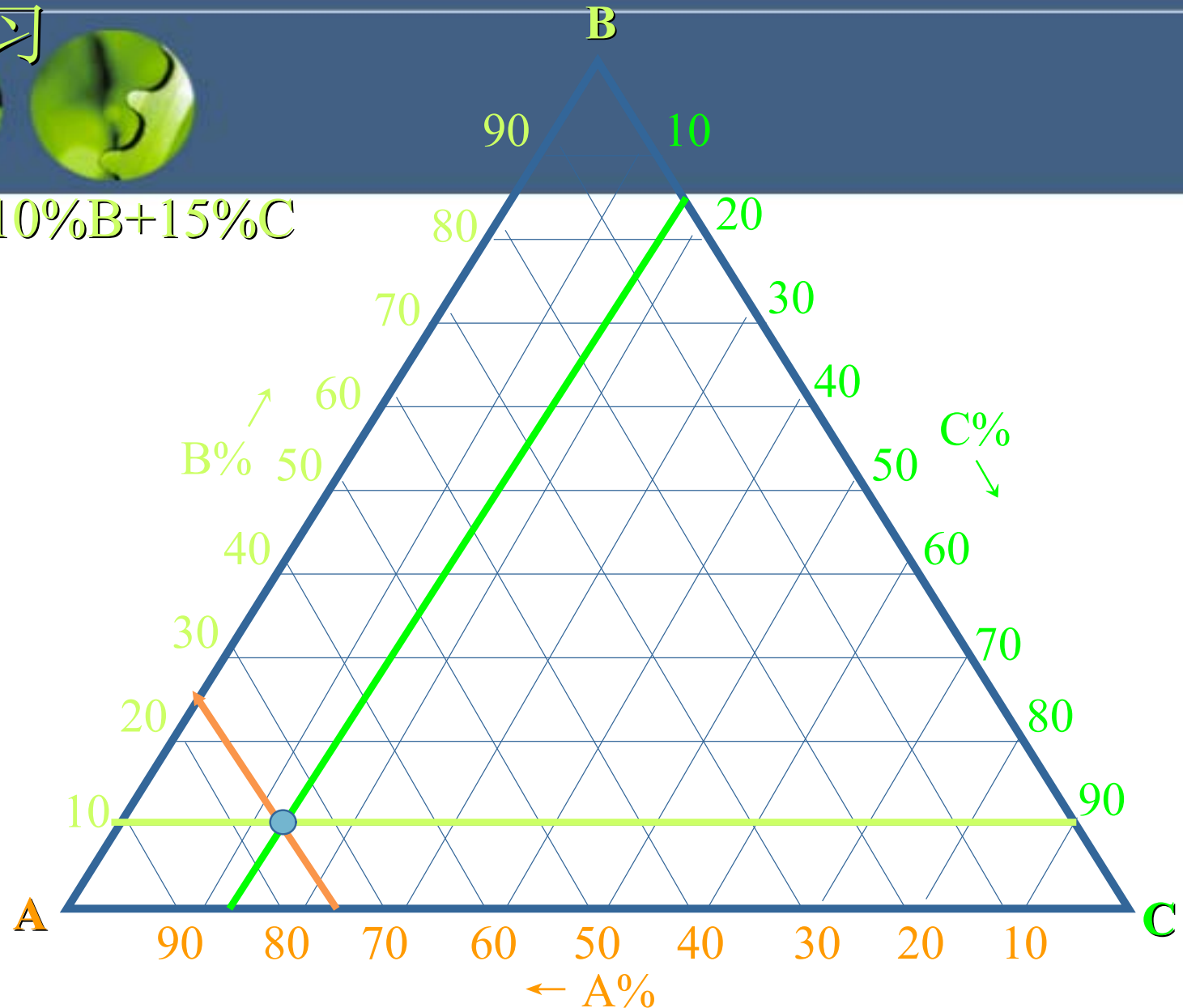
$B\% = 0\%$

$C\% = 60\%$



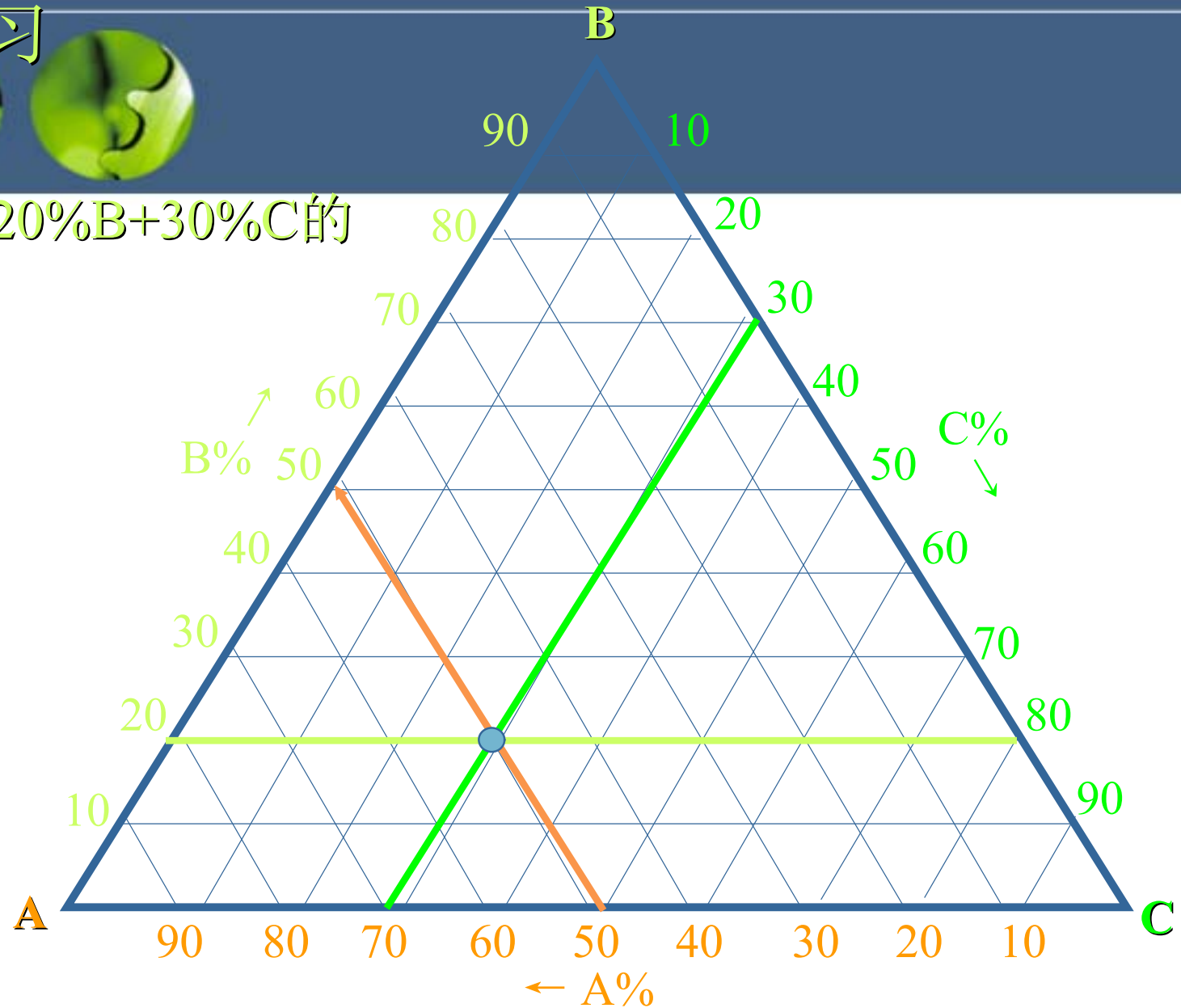
课堂练习

- 标出
 $75\%A + 10\%B + 15\%C$
的合金



课堂练习

- 标出
50%A+20%B+30%C的
合金

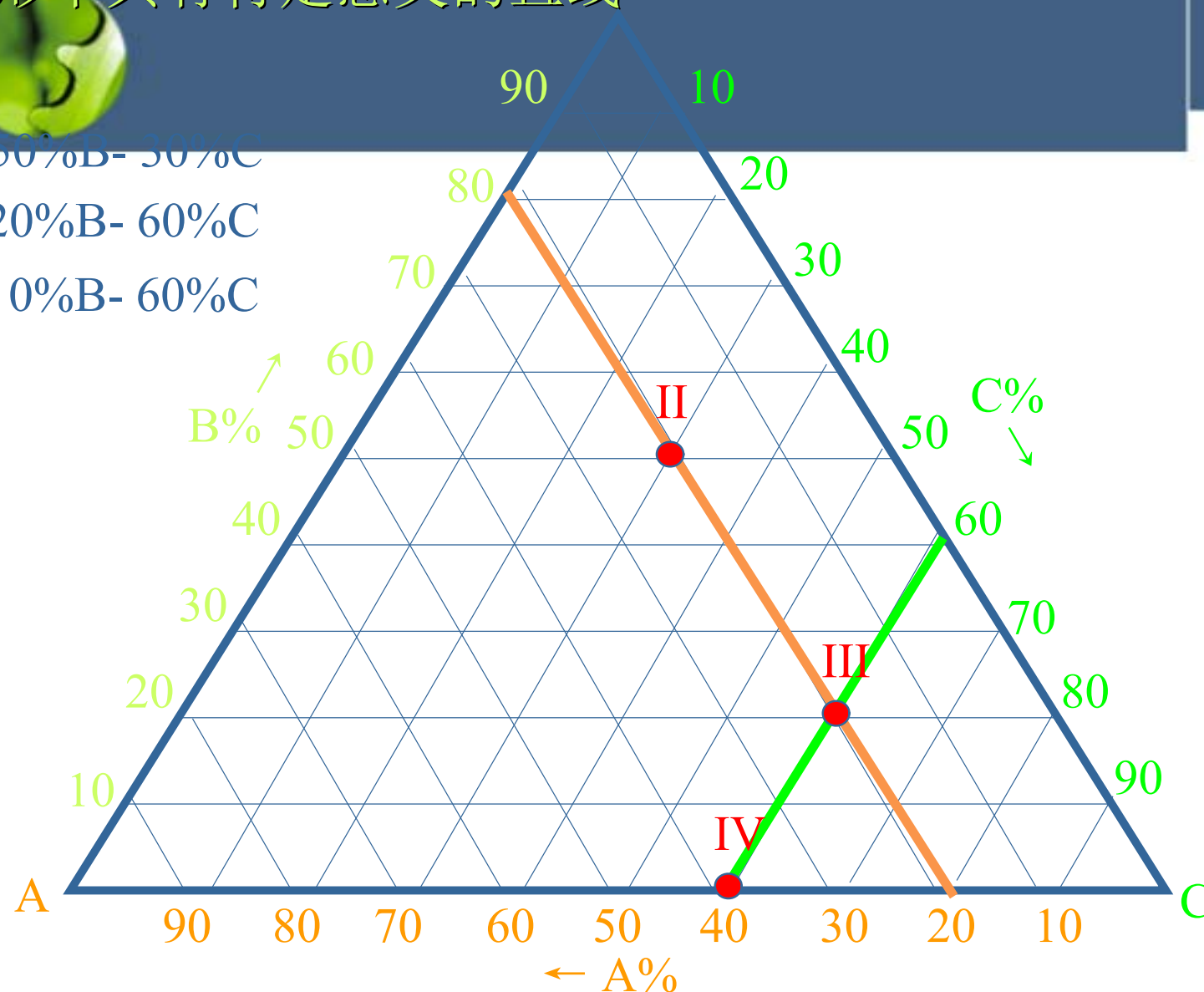


2. 浓度三角形中具有特定意义的直线

II点: 20%A- 50%B- 30%C

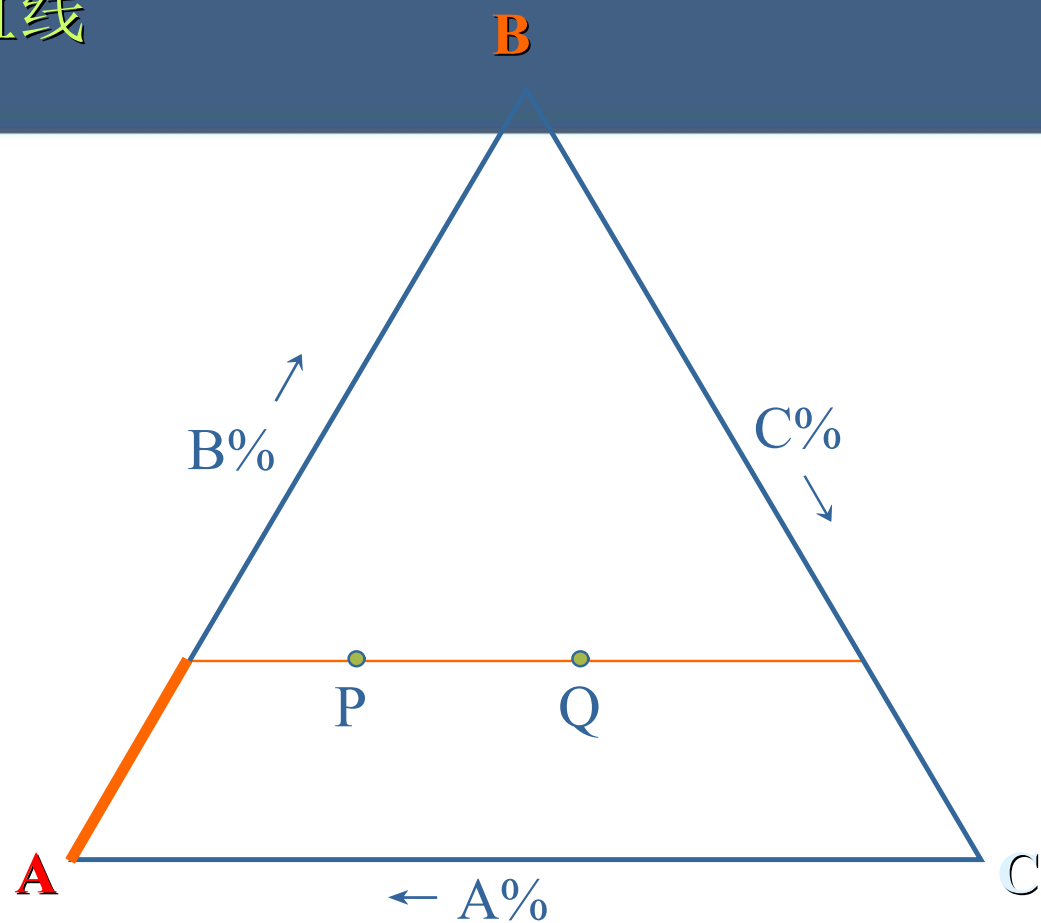
III点: 20%A- 20%B- 60%C

IV点: 40%A- 0%B- 60%C



1) 与某一边平行的直线

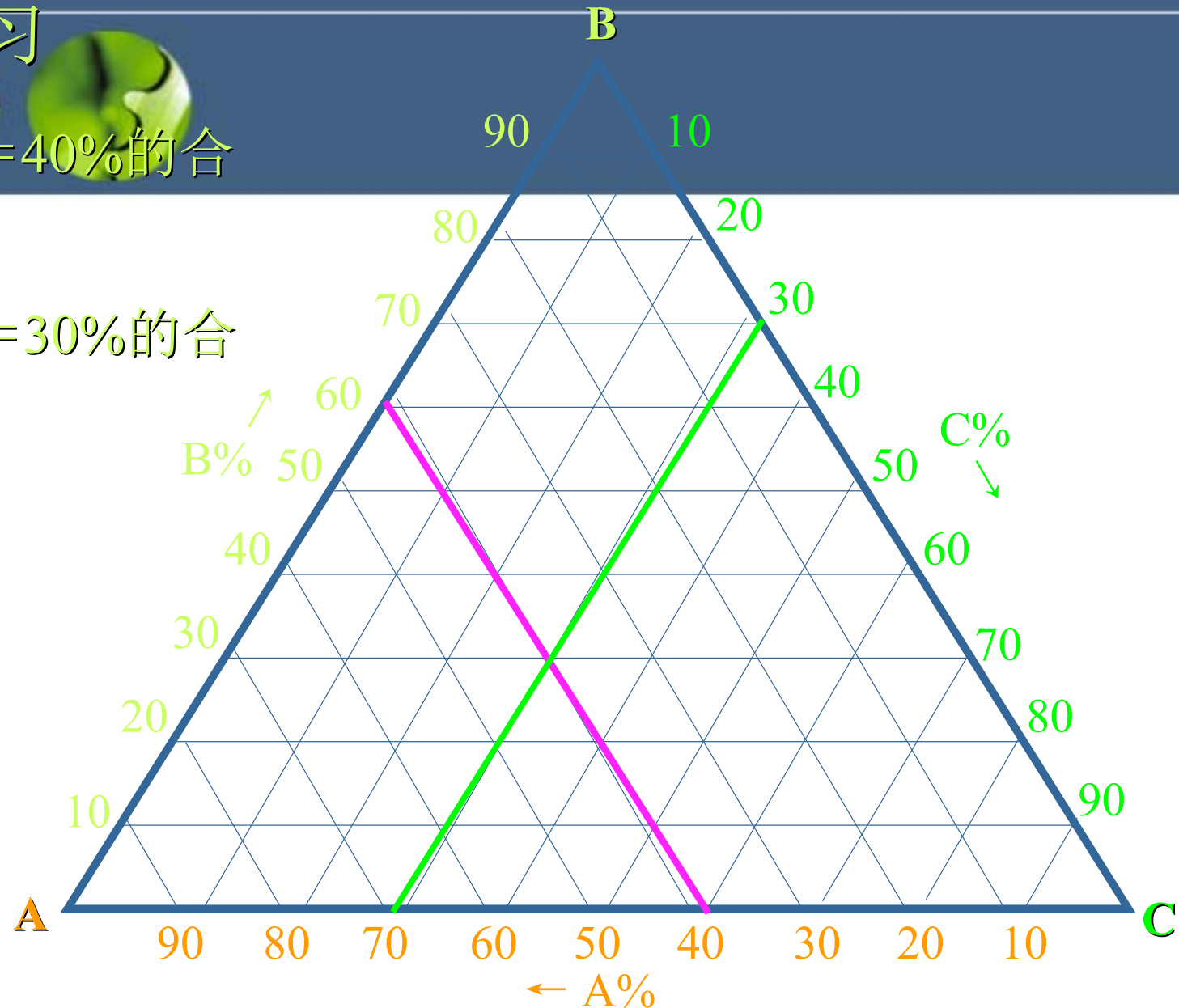
含对角组元浓度相等



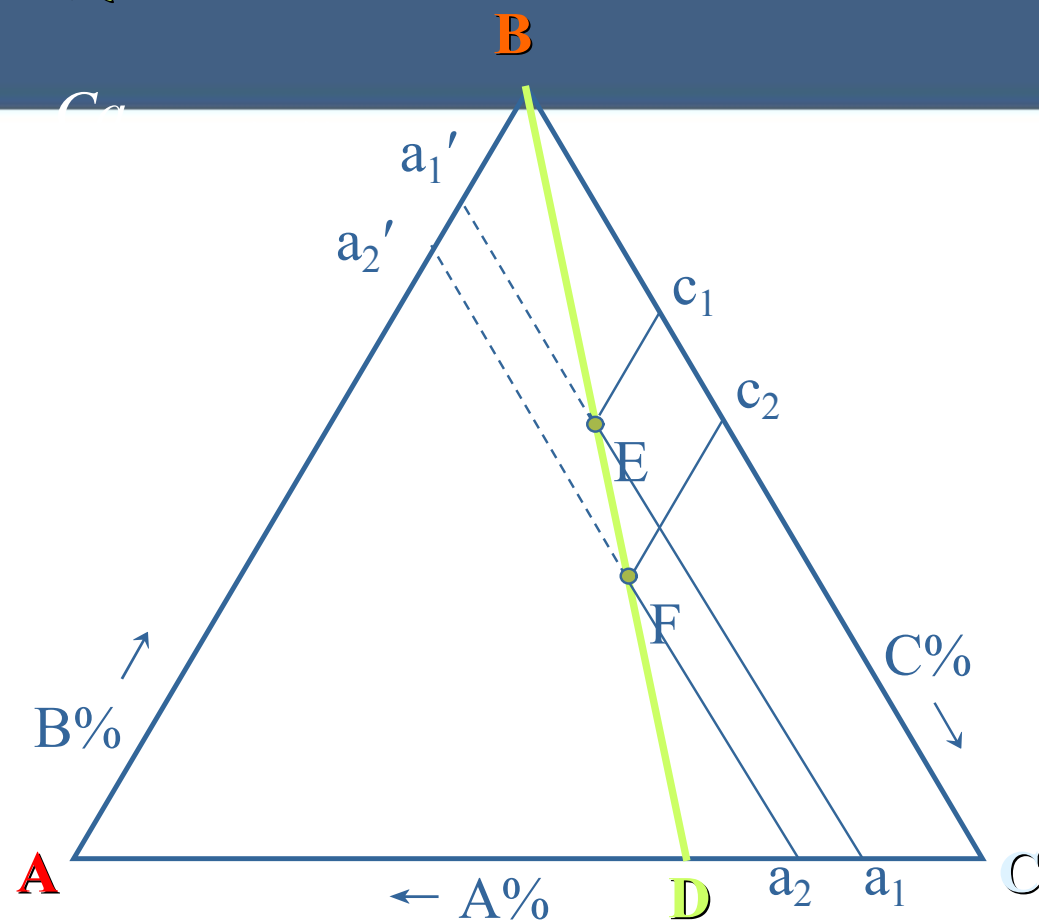
课堂练习

4) 绘出 $A = 40\%$ 的合金

5) 绘出 $C = 30\%$ 的合金



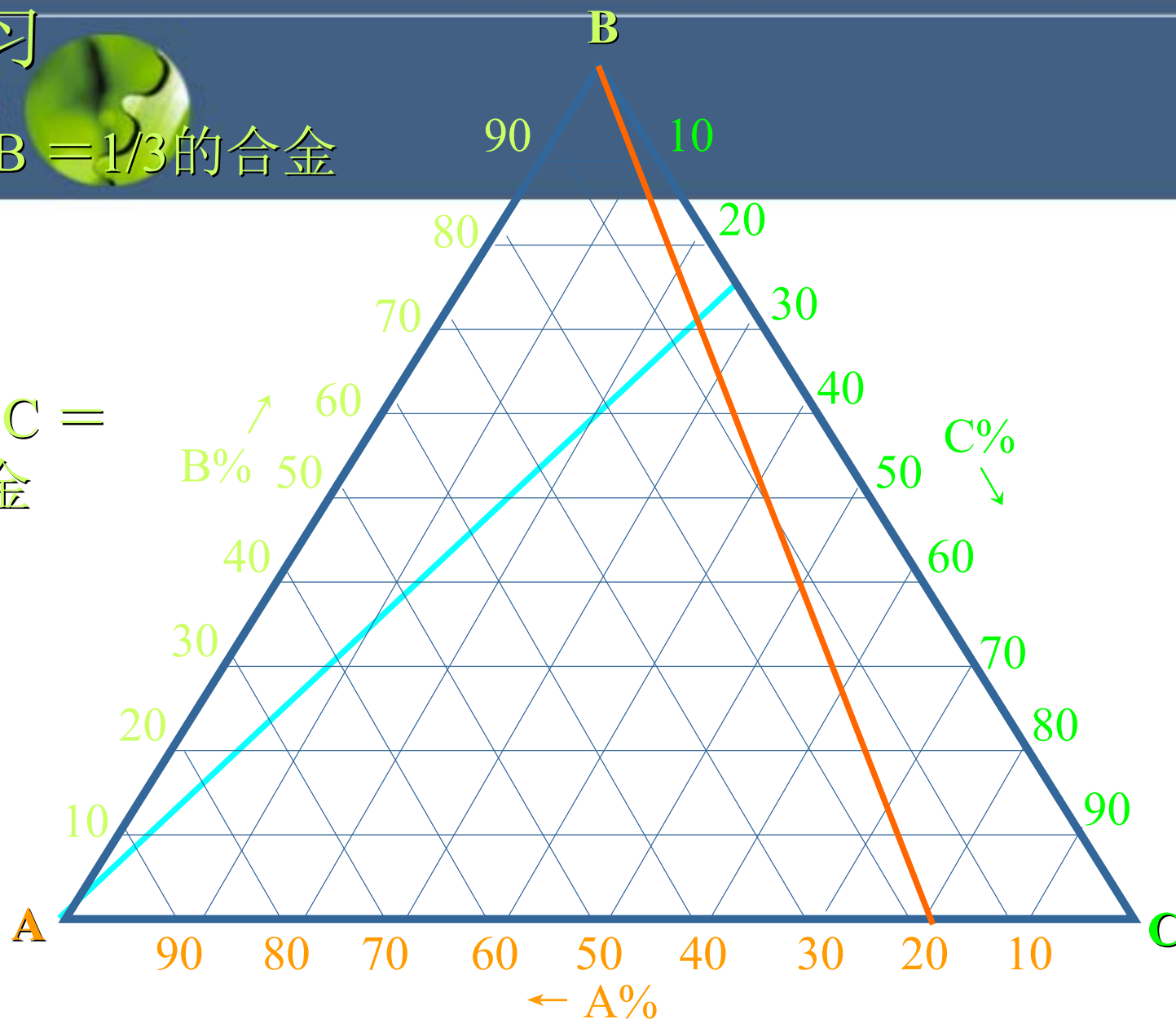
2) 过某一顶点作直线



课堂练习

- 绘出 $C / B = 1/3$ 的合金

- 绘出 $A / C = 1/4$ 的合金



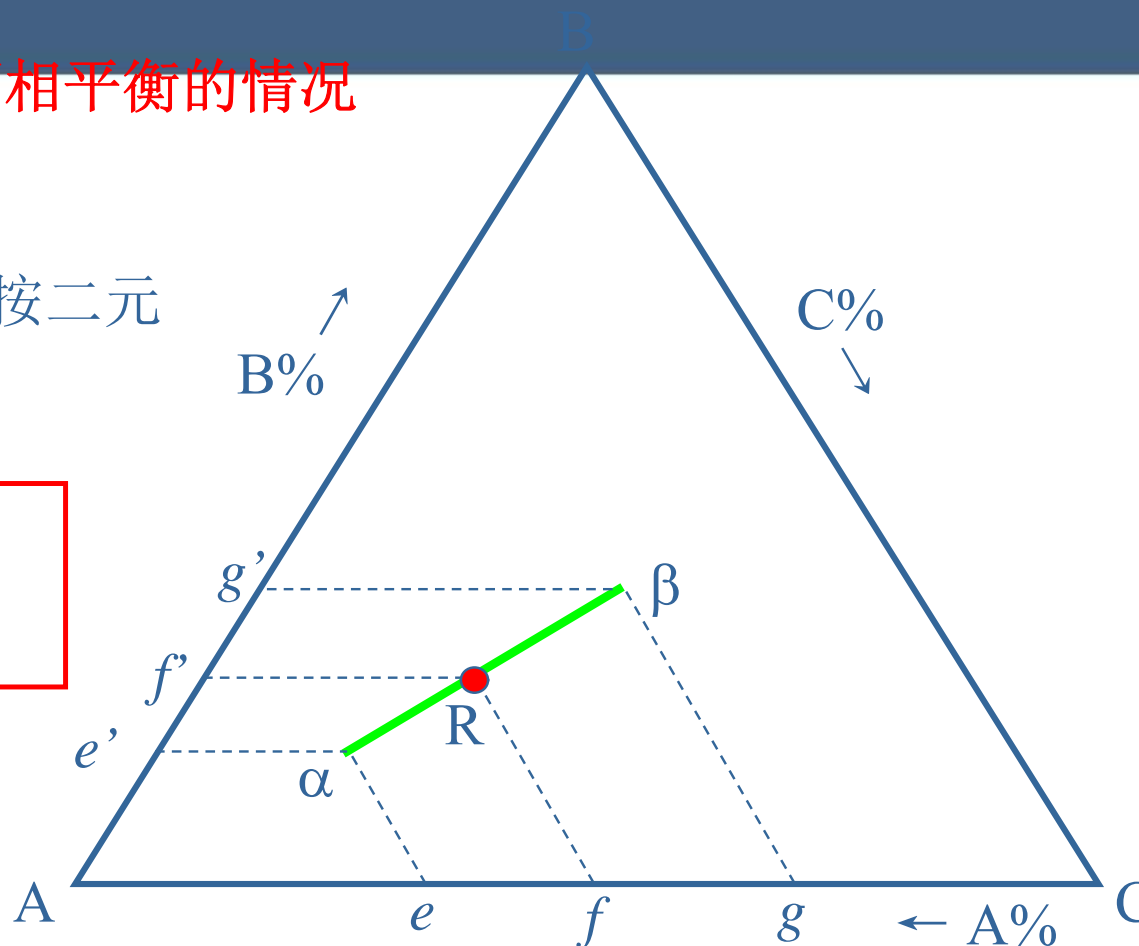
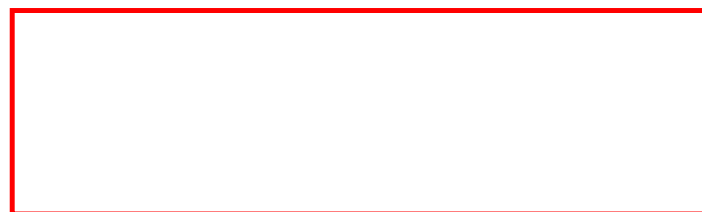
二、三元系平衡相的定量法则

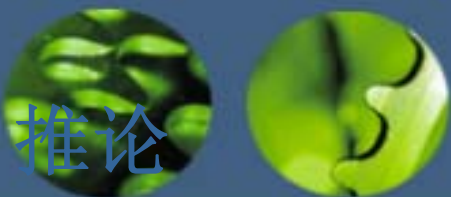
1. 直线法则和杠杆定律



—— 适用于两相平衡的情况

投影到任何一边上，按二元
杠杆定律计算





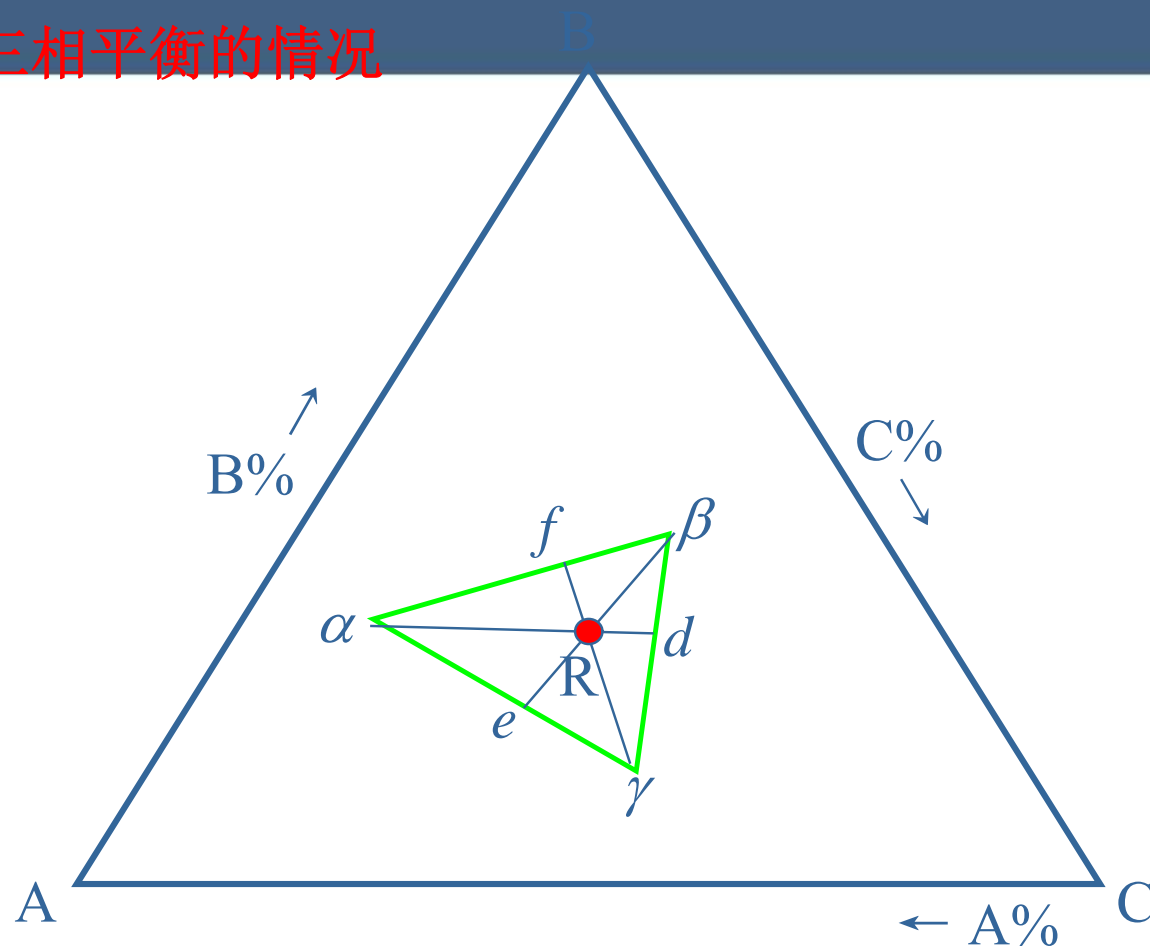
(1) 当给定合金在一定温度下处于两相平衡时，若其中一相的成分给定，另一相的成分点必在已知相成分点与合金成分点连线的延长线上；

(2) 若两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。



2、重心法则

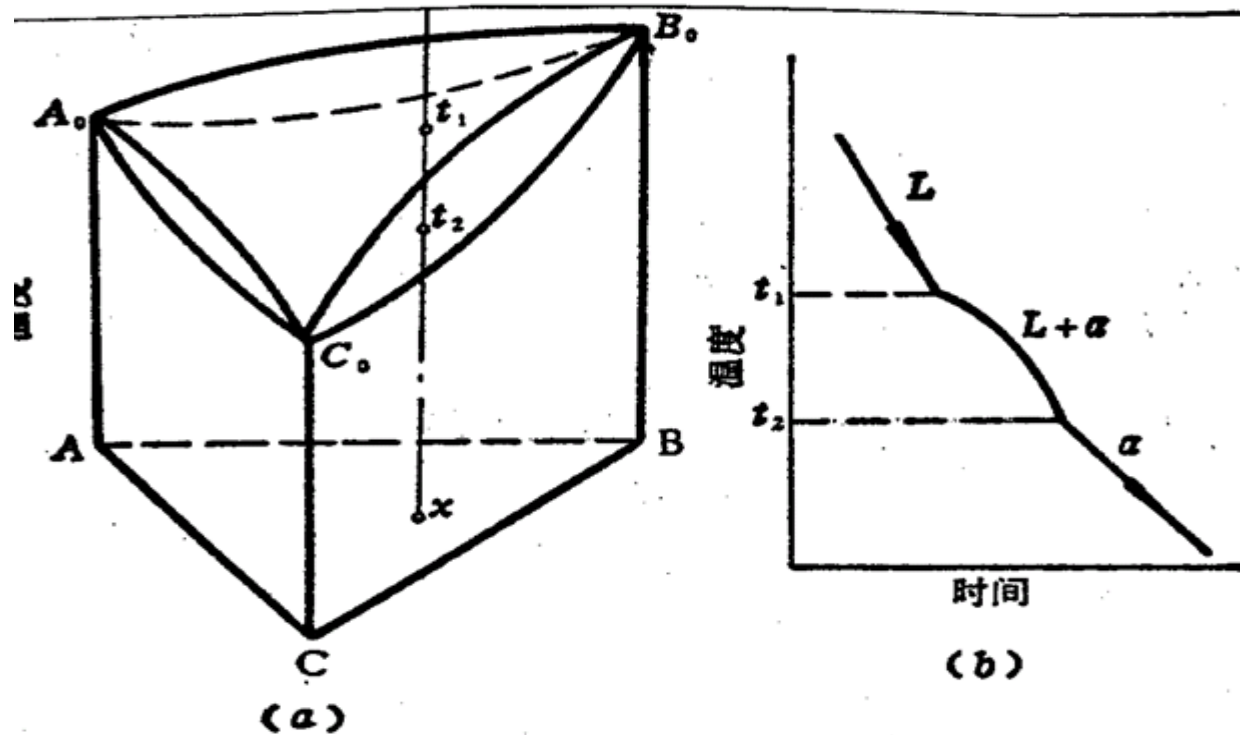
——适用于三相平衡的情况



三、三元匀晶相图

1. 相图概况

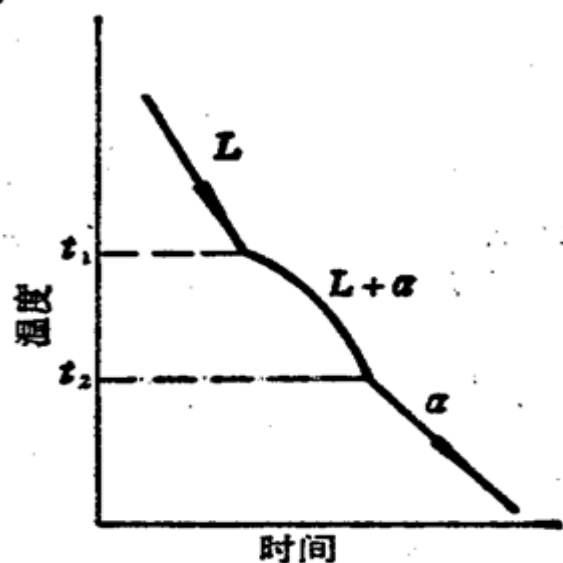
- [1] 特征点: t_a, t_b, t_c 三个纯组元的熔点;
- [2] 特征面: 液相面、固相面;
- [3] 相区: $L, \alpha, L+\alpha$ 。



2. 三元固溶体合金的结晶过程

[1] 液相成分沿液相面、固相成分沿固相面，在一定温度下的固液相成分连线在浓度三角形中投影呈蝴蝶状。

[2] 共轭线：平衡相成分点的连线。



x 合金的冷却曲线

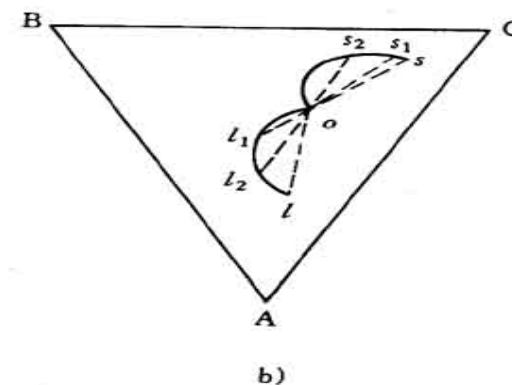
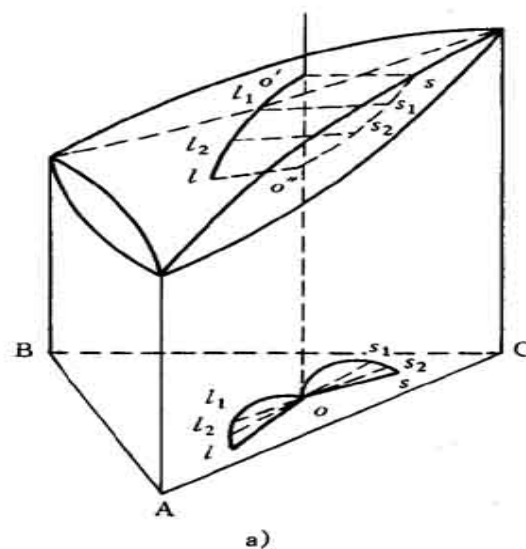
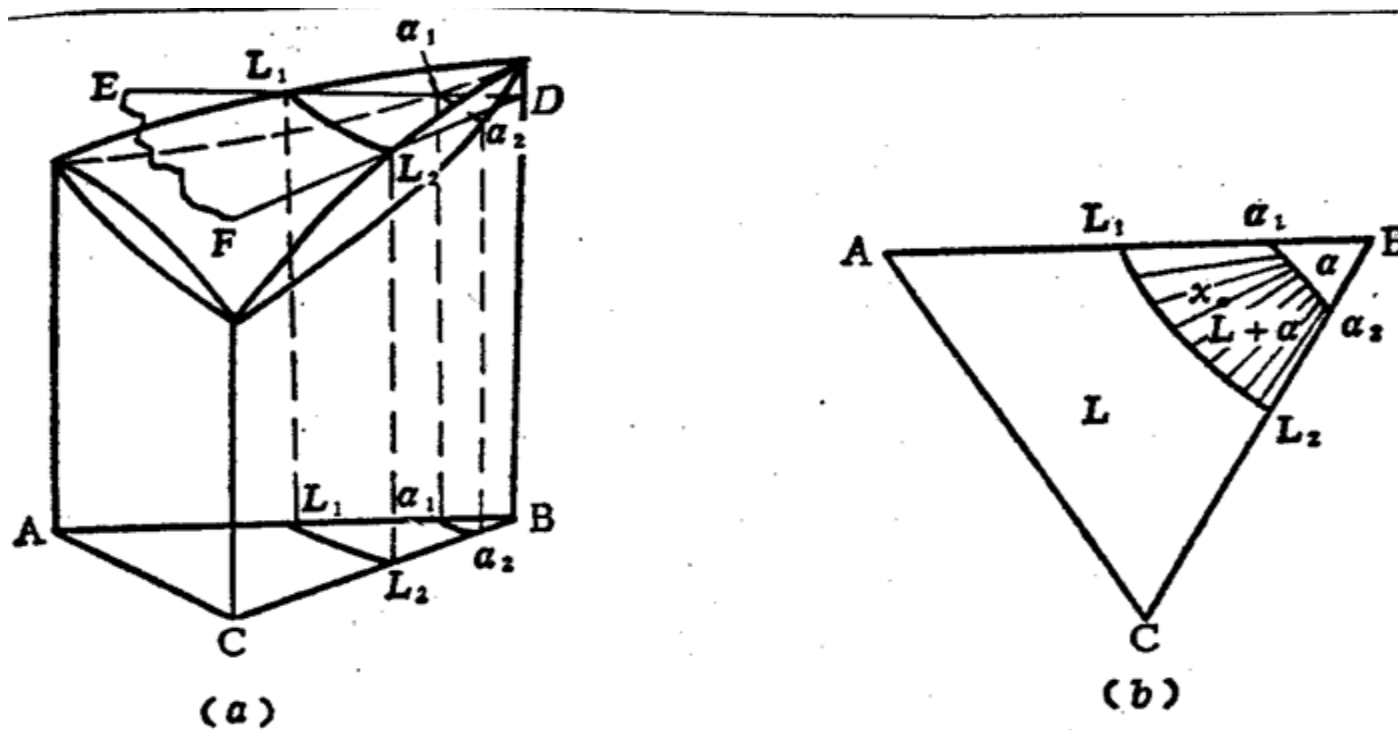


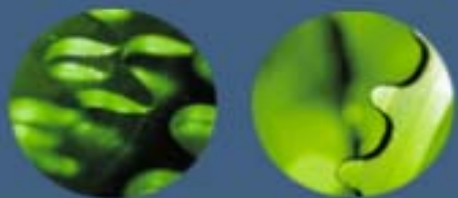
图 5-84 共轭线随温度变化的示意图及投影图
a) 结晶过程中液相、固相成分变化迹线 b) 蝴蝶形迹线

3. 等温界面（水平截面）

[1] 做法：某一温度下的水平面与相图中各面的交线。

[2] 截面图分析，相区： $L, \alpha, L+\alpha$ ；相线： L_1L_2, S_1S_2 （共轭曲线）；连接线：可作为计算相对量的杠杆。





等温截面作用：

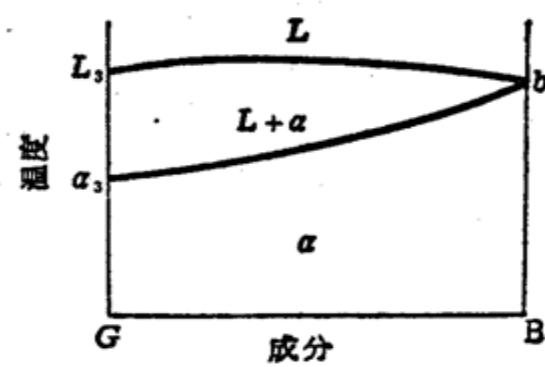
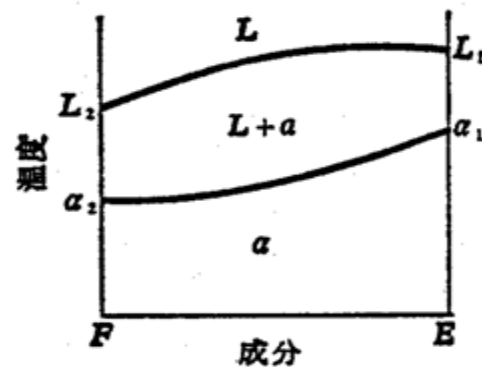
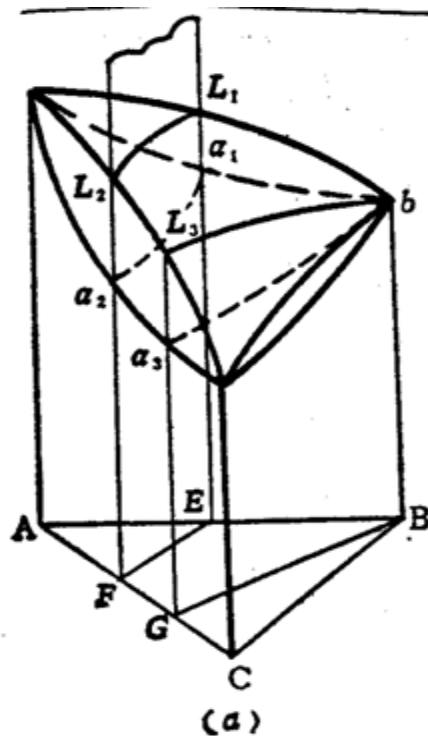
- 1) 该温度下三元系中各合金的相态；
- 2) 杠杆定律计算平衡相的相对量；
- 3) 反映液相面、固相面走向和坡度，确定熔点、凝固点。

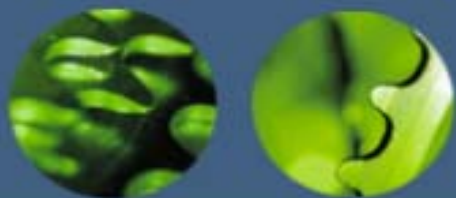
4. 变温截面（垂直截面）：某合金不同温度下状态分析合金的相变过程

[1] 做法：某一垂直平面与相图中各面的交线。

[2] 二种常用变温截面

[3] 结晶过程分析，成分轴的两端不一定是纯组元；液、固相线不一定是成分变化线。





5.投影图

[1]等温线投影图

可确定合金结晶开始、结束温度。

[2]全方位投影图

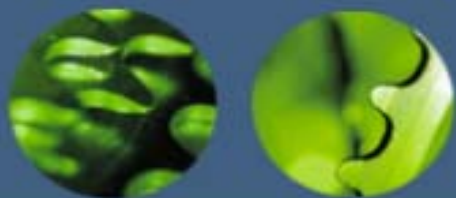
本章小节

一、内容提要

本章较详细地介绍了匀晶、共晶、包晶三种基本相图和它们的平衡结晶过程、结晶后的组织形态、相与组织相对量的计算，以及组织对性能的影响规律等，最后通过对铁碳相图的讨论，进一步掌握二元相图的分析方法。同时还介绍了其它类型的二元相图，包括共析、包析、形成化合物的相图及具有有序-无序转变的相图等。

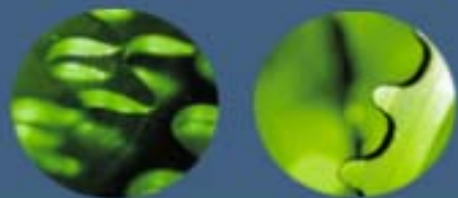
二、基本要求

- 1.掌握相、组织、组织组成物等基本概念；
- 2.熟悉匀晶、共晶、共析、包晶等相图，并能应用它们分析相应合金的结晶过程；
- 3.熟悉铁碳合金平衡结晶过程及室温下所得到的组织及其相对量的计算；
- 4.说明含碳量的改变影响铁碳合金的组织 and 性能；
- 5.熟悉名词：组元、相律、杠杆定律、相图、热分析法、平衡相、匀晶转变、共晶转变、包晶转变、共析转变、熔晶转变、偏晶、合晶、平衡凝固、共晶组织、稳定化合物、不稳定化合物、共晶合金、亚共晶合金、过共晶合金、F、A、Ld、P、Fe₃C、 δ



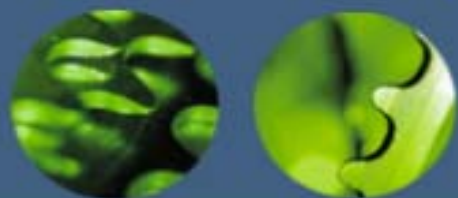
单组元相图及纯晶体的凝固

1. 单元系相变的热力学及相平衡
2. 纯晶体的凝固



相变概论

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



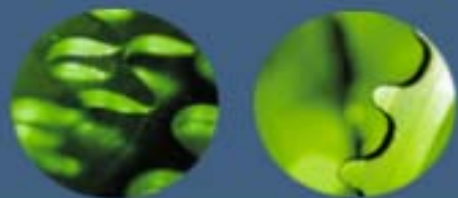
1单元系相变的热力学及相平衡

相平衡条件和相律

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

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

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

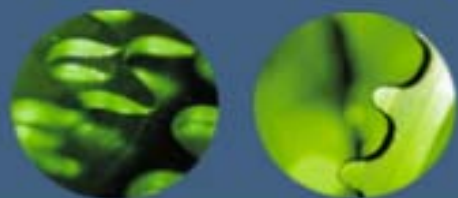


1单元系相变的热力学及相平衡

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

$$f = C - P + 1$$

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

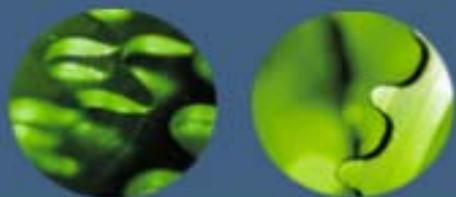


(1)单元系相

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

水可以以气态（水气）、液态（水）和固态（冰）的形式存在。绘制水的相图，首先在不同温度和压力条件下，测出水-汽、冰-汽和水-冰两相平衡时相应的温度和压力，然后，通常以温度为横坐标，压力为纵坐标作图。把每一个数据都在图上标出一个点，再将这些点连接起来，得到H₂O相图。根据相律 $f = C - P + 2 = 3 - P$

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

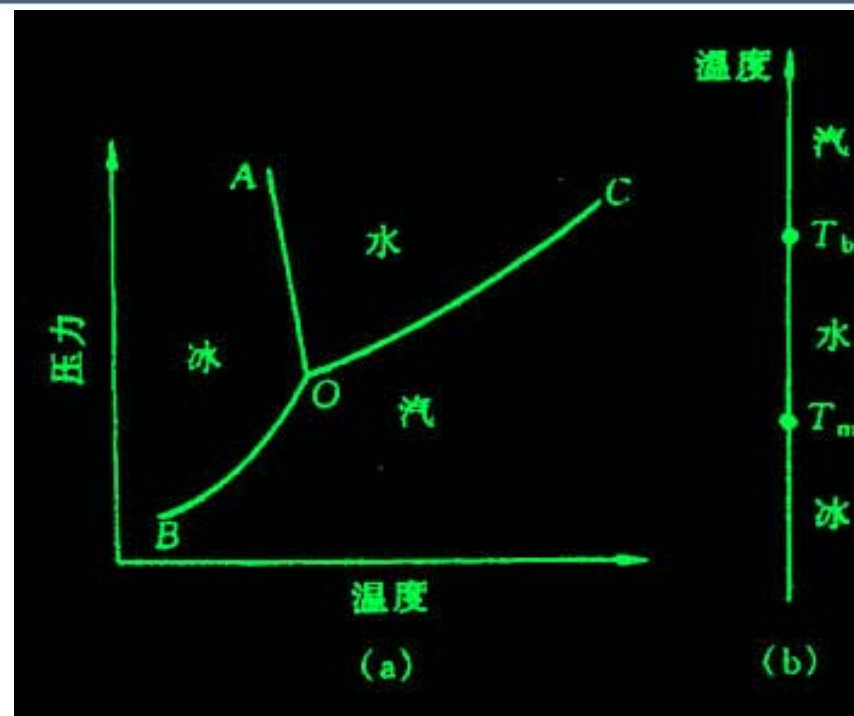


(1)单元系相

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

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

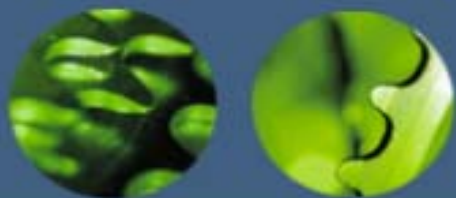
除了某些纯金属，如铁等具有同素异构转变之外，在某些化合物中也有类似的转变，称为同分异构转变或多晶型转变。



H₂O的相图

(a) 温度与压力都能变动的情况

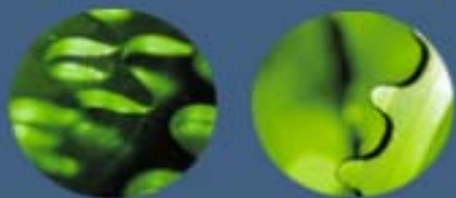
(b) 只有温度能变动的情况



(2) 纯晶体的凝固

液态结构

凝固是指物质由液态至固态的转变。因此，了解凝固过程首先应了解液态的结构。由X射线衍射对金属的径向分布密度函数的测定表明，液体中原子间的平均距离比固体中略大；液体中原子的配位数比密排结构晶体的配位数减小，通常在8~11的范围内。上述两点均导致熔化时体积略有增加，但对非密排结构的晶体如 Sb, Bi, Ga, Ge等，则液态时配位数反而增大，故熔化时体积略有收缩。除此以外，液态结构的最重要特征是原子排列为长程无序，短程有序，并且短程有序原子集团不是固定不变的，它是一种此消彼长，瞬息万变，尺寸不稳定的结构，这种现象称为结构起伏，这有别于晶体的长程有序的稳定结构。



(2) 纯晶体的凝固

晶体凝固的热力学条件

晶体的凝固通常在常压下进行，从相律可知，在纯晶体凝固过程中，液固两相处于共存，自由度等于零，故温度不变。按热力学第二定律，在等温等压下，过程自发进行的方向是体系自由能降低的方向。自由能 G 用下式表示：

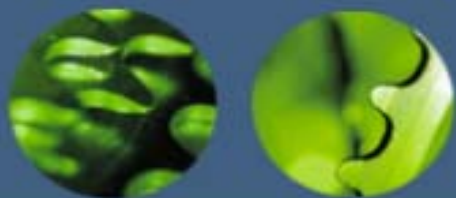
$$G=H-TS,$$

式中， H 是焓； T 是绝对温度； S 是熵，可推导得

$$dG = Vdp - SdT。$$

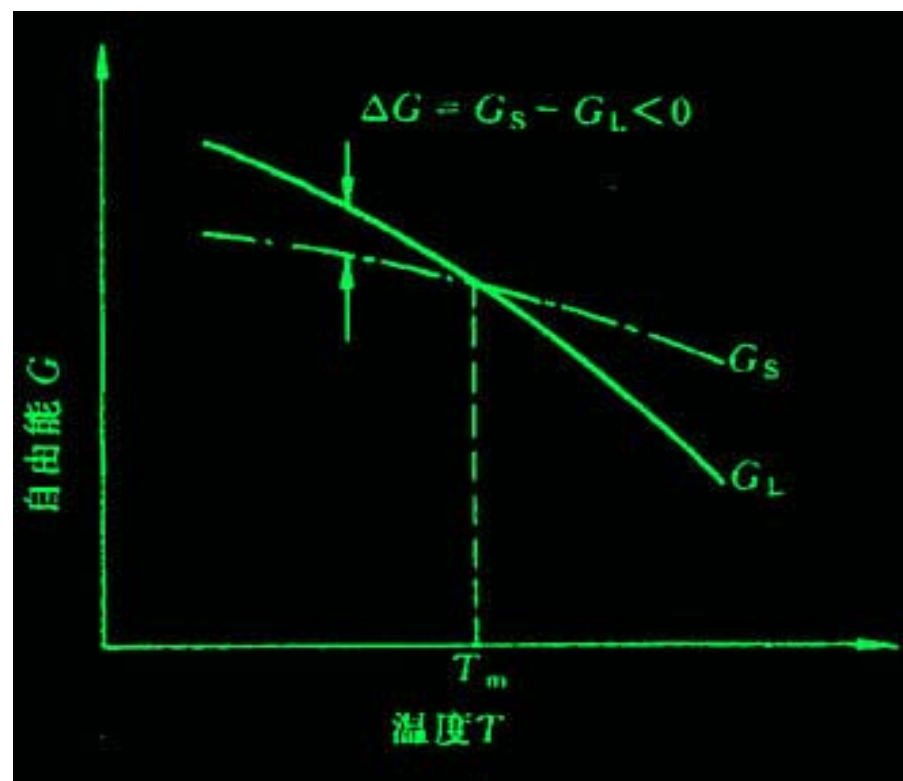
在等压时， $dp=0$ ，故上式简化为： $\frac{dG}{dT} = -S$

由于熵恒为正值，所以自由能是随温度增高而减小。

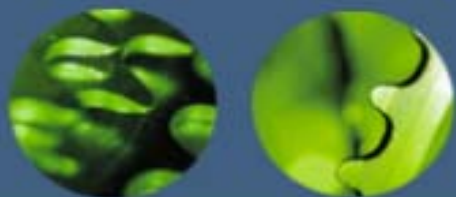


(2) 纯晶体的凝固

纯晶体的液、固两相的自由能随温度变化规律如右图所示。这样，两条斜率不同的曲线必然相交于一点，该点表示液、固两相的自由能相等，故两相处于平衡而共存，此温度即为理论凝固温度，也就是晶体的熔点 T_m 。事实上，在此两相共存温度，既不能完全结晶，也不能完全熔化，要发生结晶则体系必须降至低于 T_m 温度，而发生熔化则必须高于 T_m 。



自由能随温度变化的示意图



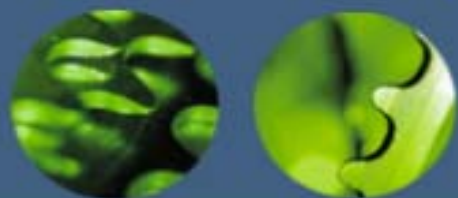
(2) 纯晶体的凝固

在一定温度下，从一相转变为另一相的自由能变化为

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

式中， $\Delta T = T_m - T$ ，是熔点 T_m 与实际凝固温度 T 之差。

由上式可知，要使 $\Delta G_v < 0$ ，必须使 $\Delta T > 0$ ，即 $T < T_m$ ，故 ΔT 称为过冷度。晶体凝固的热力学条件表明，实际凝固温度应低于熔点 T_m ，即需要有过冷度。



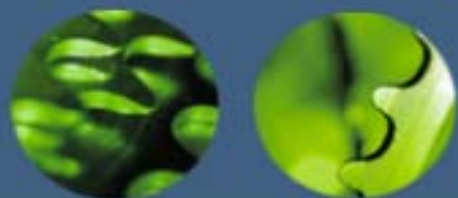
(2) 纯晶体的凝固

形核

晶体的凝固是通过形核与长大两个过程进行的，即固相核心的形成与晶核生长至液相耗尽为止。形核方式可以分为两类：

- 1) **均匀形核**：新相晶核是在母相中均匀地生成的，即晶核由液相中的一些原子团直接形成，不受杂质粒子或外表面的影响；
- 2) **非均匀（异质）形核**：新相优先在母相中存在的异质处形核，即依附于液相中的杂质或外来表面形核。

在实际熔液中不可避免地存在杂质和外表面（例如容器表面），因而其凝固方式主要是非均匀形核。但是，非均匀形核的基本原理是建立在均匀形核的基础上的，因而先讨论均匀形核。

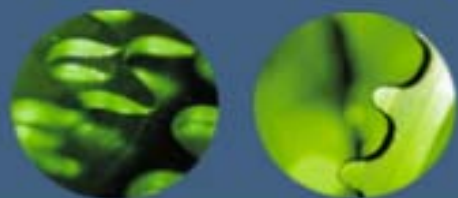


(2) 纯晶体的凝固

1. 均匀形核

a. 晶核形成时的能量变化和临界晶核

晶体熔化后的液态结构从长程来说是无序的，而在短程范围内却存在着不稳定的，接近于有序的原子集团（尤其是温度接近熔点时）。由于液体中原子热运动较为强烈，在其平衡位置停留时间甚短，故这种局部有序排列的原子集团此消彼长，即前述的结构起伏或称相起伏。当温度降到熔点以下，在液相中时聚时散的短程有序原子集团，就可能成为均匀形核的“胚芽”或称晶胚，其中的原子呈现晶态的规则排列，而其外层原子与液体中不规则排列的原子相接触而构成界面。因此，当过冷液体中出现晶胚时，一方面由于在这个区域中原子由液态的聚集状态转变为晶态的排列状态，使体系内的自由能降低（ $\Delta G_v < 0$ ），这是相变的驱动力；另一方面，由于晶胚构成新的表面，又会引起表面自由能的增加，这构成相变的阻力。在液—固相变中，晶胚形成时的体积应变能可在液相中完全释放掉，故在凝固中不考虑这项阻力。但在固—固相变中，体积



(2) 纯晶体的凝固

变能这一项是不可忽略的。假定晶胚为球形，半径为 r ，当过冷液中出现一个晶胚时，总的自由能变化 ΔG 应为

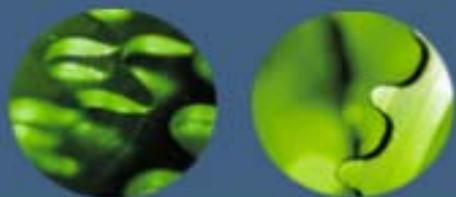
$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma$$

式中， σ 为比表面能，可用表面张力表示。

在一定温度下， ΔG_v 和 σ 是确定值，所以 ΔG 是 r 的函数。 ΔG 在半径为 r^* 时达到最大值。当晶胚的 $r < r^*$ 时，则其长大将导致体系自由能的增加，故这种尺寸晶胚不稳定，难以长大，最终熔化而消失。当 $r > r^*$ 时，晶胚的长大使体系自由能降低，这些晶胚就成为稳定的晶核。因此，半径为 r^* 的晶核称为临界晶核，而 r^* 为临界半径。

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_v}$$

$$r^* = \frac{-2\sigma \cdot T_m}{L_m \cdot \Delta T}$$



(2) 纯晶体的凝固

临界半径由过冷度上 T 决定，过冷度越大，临界半径 r^* 越小，则形核的几率增大，晶核的数目增多。液相必须处于一定的过冷条件时方能结晶，而液体中客观存在的结构起伏和能量起伏是促成均匀形核的必要因素。

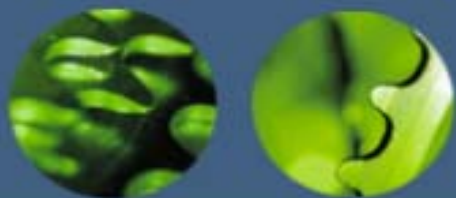
b. 形核率

当温度低于 T_m 时，单位体积液体内在单位时间所形成的晶核数（形核率）受两个因素的控制，即形核功因子 $\exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right)$ 和原子扩散的几率因子 $\exp\left(\frac{-Q}{kT}\right)$ 。

因此形核率为：

$$N = K \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{-Q}{kT}\right)$$

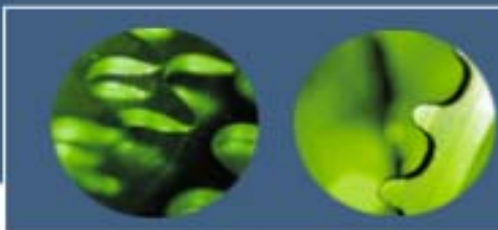
式中， K 为比例常数； ΔG^* 为形核功； Q 为原子越过液、固相界面的扩散激活能； k 为玻尔兹曼常数； T 为绝对温度。



(2) 纯晶体的凝固

2. 非均匀形核

除非在特殊的试验室条件下，液态金属中不会出现均匀形核。如前所述，液态金属或易流动的化合物均匀形核所需的过冷度很大，约 $0.2T_m$ 。例如纯铁均匀形核时的过冷度达 295°C 。但通常情况下，金属凝固形核的过冷度一般不超过 20°C ，其原因在于非均匀形核，即由于外界因素，如杂质颗粒或铸型内壁等促进了结晶晶核的形成。依附于这些已存在的表面可使形核界面能降低，因而形核可在较小过冷度下发生。



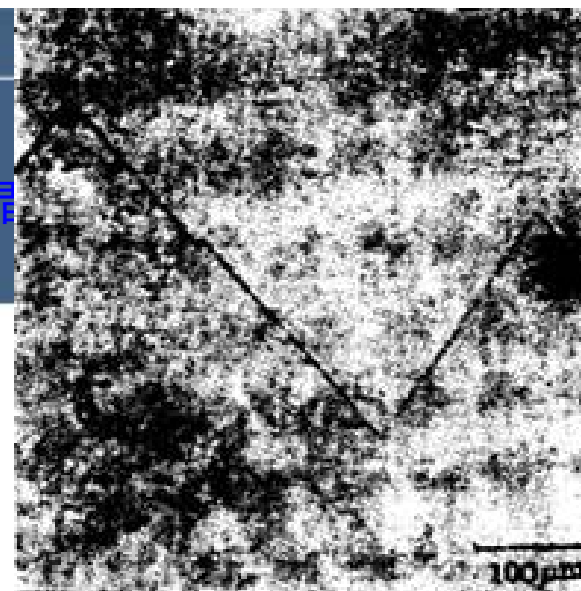
(2) 纯晶

晶体长大

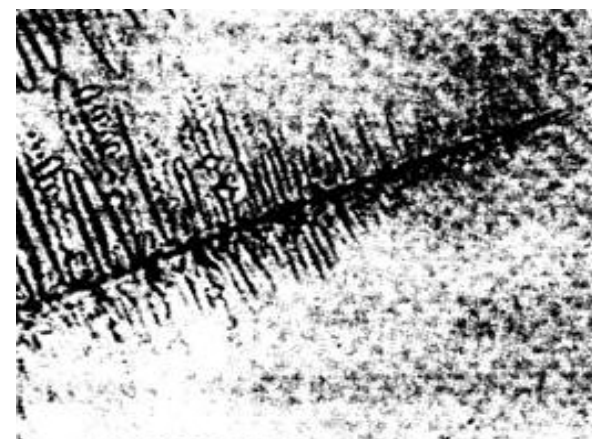
形核之后，晶体长大，其涉及到长大的形态，长大方式和长大速率。形态常反映出凝固后晶体的性质，而长大方式决定了长大速率，也就是决定结晶动力学的重要因素。

1. 液—固界面的构造

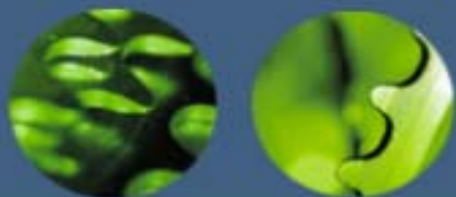
晶体凝固后呈现不同的形状，如水杨酸苯脂呈现一定晶形长大，由于它的晶边呈小平面，称为小平面形状，如右图（1）所示。硅、锆等晶体也属此类型。而环己烷长成树枝形状，如右图（2）所示，大多金属晶体属此类型，它不具有一定的晶形，称非小平面形状。



（1）透明水样苯酯晶体的小平面形态 ×60

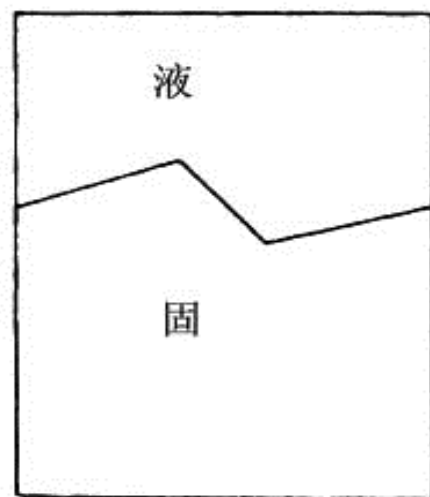


（2）透明环己烷凝固成树枝形晶体 ×60

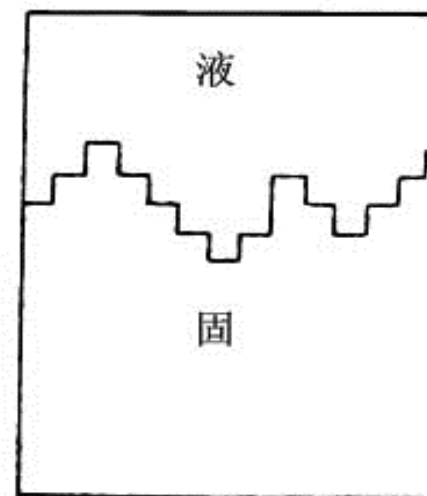


(2) 纯晶体的凝固

经典理论认为，晶体长大的形态与液、固两相的界面结构有关。晶体的长大是通过液体中单个并按照晶面原子排列的要求与晶体表面原子结合起来。按原子尺度，把相界面结构分为粗糙界面和光滑界面两类，如下图所示

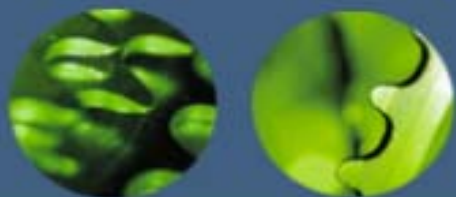


(a)



(b)

液—固界面示意图 (a) 光滑界面 (b) 粗糙界面

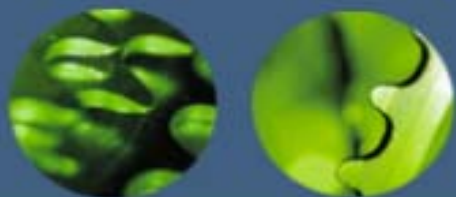


(2) 纯晶体的凝固

杰克逊(K.A. Jackson)提出决定粗糙及光滑界面的定量模型。他假设液-固两相在界面处于局部平衡，故界面构造应是界面能最低的形式。如果有N个原子随机地沉积到具有 N_T 个原子位置的固-液界面时，则界面自由能的相对变化 ΔG_S 由下式表示：

$$\frac{\Delta G_S}{N_T k T_m} = \alpha x(1-x) + x \ln x + (1-x) \ln(1-x)$$

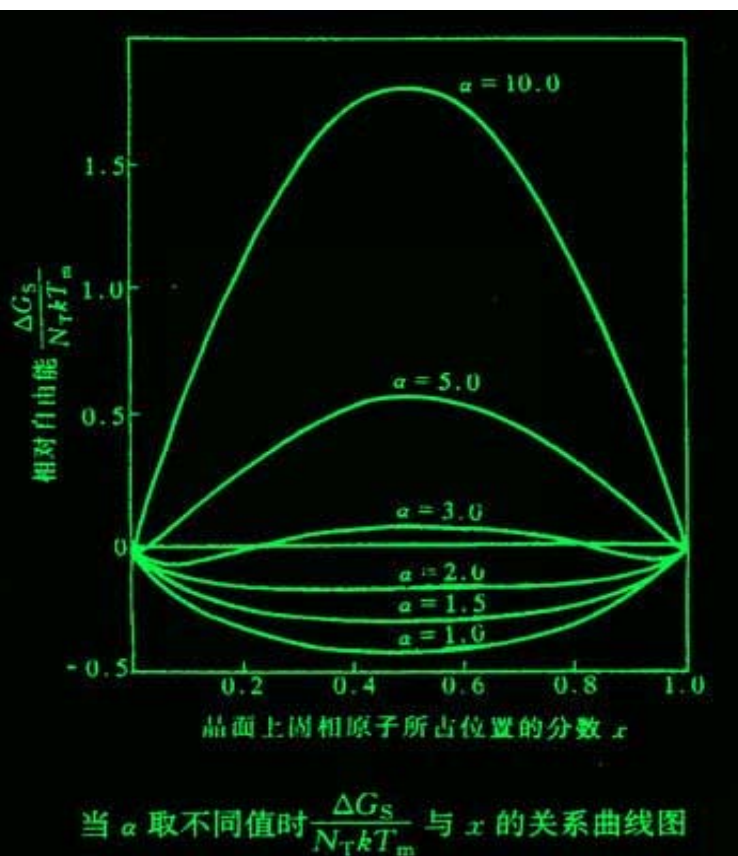
式中， k 是玻尔兹曼常数； T_m 是熔点； x 是界面上被固相原子占据位置的分数；而 α ，其中 L_m 为熔化热， η 是界面原子的平均配位数； ν 是晶体配位数。 ξ 恒小于1。



(2) 纯晶体的凝固

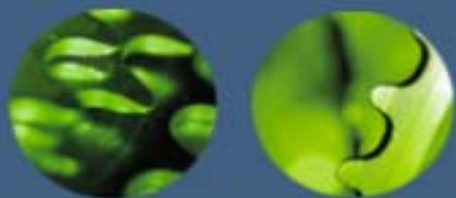
$$\frac{\Delta G_s}{N_T k T_m}$$

将上式按 $\frac{\Delta G_s}{N_T k T_m}$ 与 x 的关系作图，并改变 α 值，得到一系列曲线，如下图所示。



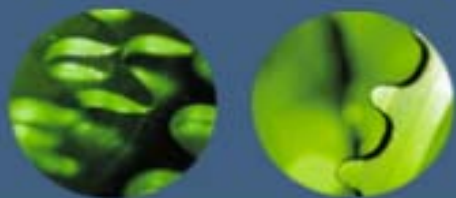
由此得到如下的结论：

- 1) 对于 $\alpha \leq 2$ 的曲线，在 $x = 0.5$ 处界面能具有极小值，即界面的平衡结构应是约有一半的原子被固相原子占据而另一半位置空着，这时界面为微观粗糙界面。
- 2) 对于 $\alpha \geq 2$ 时，曲线有两个最小值，分别位于 x 接近 0 处和接近 1 处，说明界面的平衡结构应是只有少数几个原子位置被占据，或者极大部分原子位置都被固相原子占据，即界面基本上为完整的平面，这时界面呈光滑界面。



(2) 纯晶体的凝固

金属和某些低熔化熵的有机化合物， $\alpha \leq 2$ 时，其液一固界面为粗糙界面；多数无机化合物，以及亚金属铋、锑、镓、砷和半导体锗、硅等，当 $\alpha > 2$ 时，其液一固界面为光滑界面。但以上的预测不适用于高分子，由于它们具有长链分子结构的特点，其固相结构不同于上述的原子模型。



(2) 纯晶体的凝固

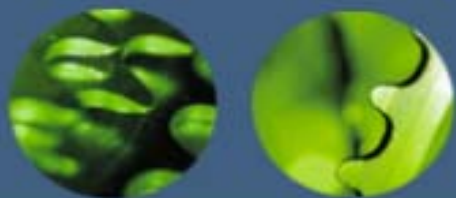
晶体长大方式和生长速率

晶体的长大方式与上述的界面构造有关，可有连续长大、二维形核、螺型位错长大等方式。

a. 连续长大

对于粗糙界面，由于界面上约有一半的原子位置空着，故液相的原子可以进入这些位置与晶体结合起来，晶体便连续地向液相中生长，故这种生长方式为垂直生长。对于大多数金属来说，由于动态过冷度很小，因此其平均生长速率与过冷度成正比，即 $v_g = u_1 \Delta T_K$

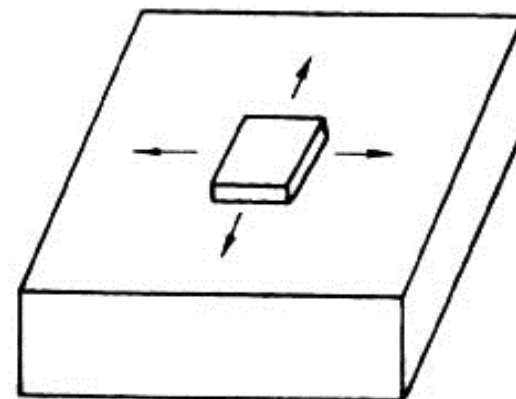
式中， u_1 为比例常数，视材料而定，单位是m/s·K。有人估计 u_1 约为 10^{-2} m/s·K，故在较小的过冷度下，即可获得较大的生长速率。但对于无机化合物如氧化物，以及有机化合物等粘性材料，随过冷度增大到一定程度后，生长速率达到极大值后随后下降。



(2) 纯晶体的凝固

b. 二维形核

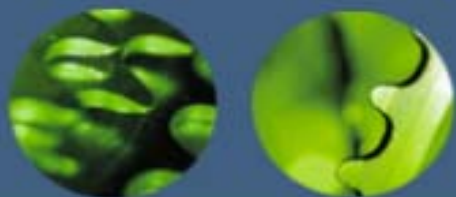
二维晶核是指一定大小的单分子或单原子的平面薄层。若界面为光滑界面，二维晶核在相界面上形成后，液相原子沿着二维晶核侧边所形成的台阶不断地附着上去，使此薄层很快扩展而铺满整个表面。



c. 藉螺型位错生长

若光滑界面上存在螺型位错时，垂直于位错线的表面呈现螺旋形的台阶，且不会消失。因为原子很容易填充台阶，而当一个面的台阶被原子进入后，又出现螺旋型的台阶。在最接近位错处，只需要加入少量原子就完成一周，而离位错较远处需较多的原子加入。这样就使具体表面呈现由螺旋形台阶形

二维晶核机制示意图



(2) 纯晶体的凝固

结晶动力学及凝固组织

1. 结晶动力学

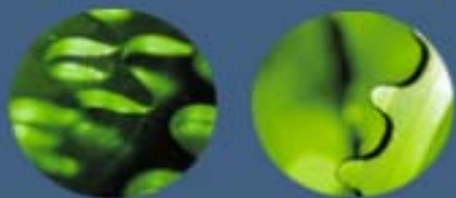
由新相的形核率 N 及长大速率 v_g 可以计算在一定温度下随时间改变的转变量，导得结晶动力学方程

$$\varphi_r = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} N v_g^3 t^4\right)$$

上式称为约翰逊-梅尔(Johnson-Mehl)动力学方程，并可应用于在四个条件(均匀形核， N 和 v_g 为常数，以及小的 τ 值)下的任何形核与长大的转变。当 N 与时间相关时，阿弗拉密(Avrami)考虑形核率与时间呈指数关系变化后，得到

$$\varphi_r = 1 - \exp(-kt^n)$$

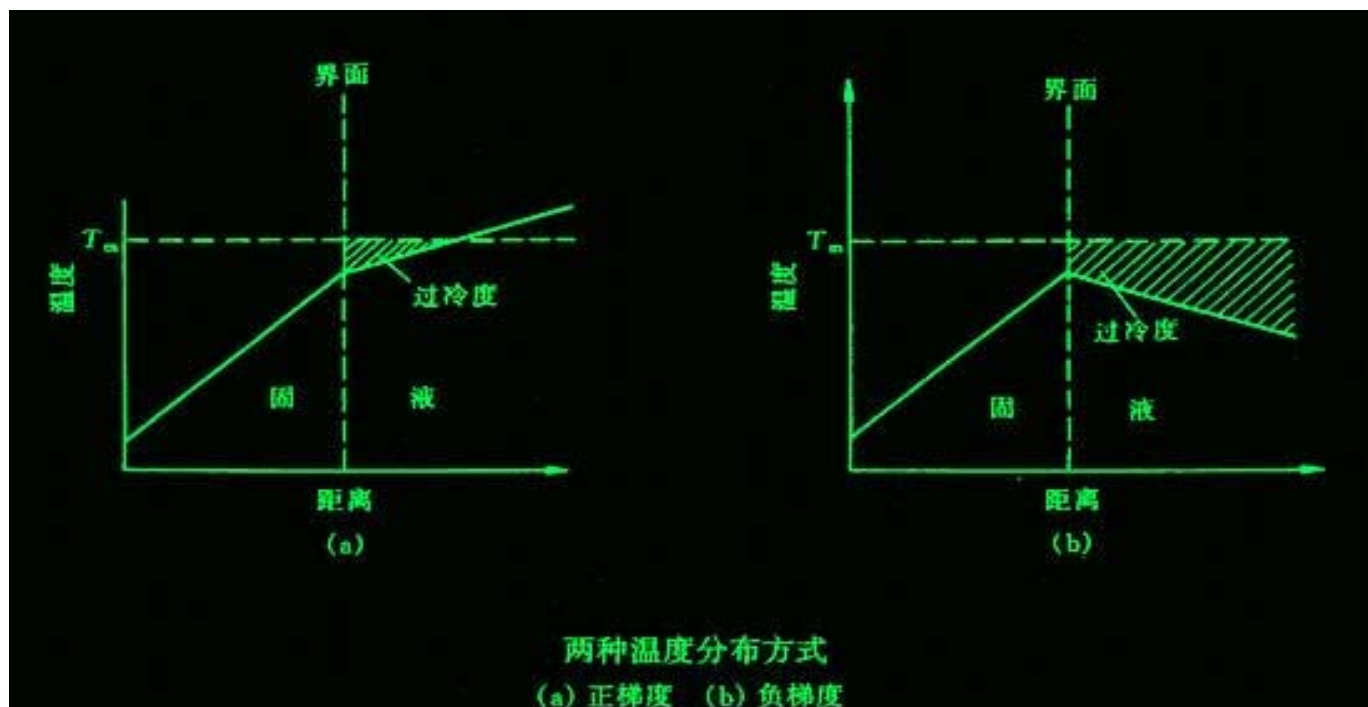
上式称为阿弗拉密方程。式中 n 称为阿弗拉密指数，与相变机制相关，一般在1~4范围内取值，式中 k 为常数。阿弗拉密方程是描述结晶和固态相变中转变动

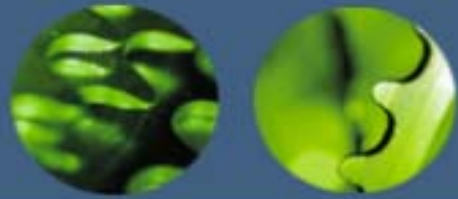


(2) 纯晶体的凝固

2. 纯晶体凝固时的生长形态

纯晶体凝固时的生长形态不仅与液-固界面的微观结构有关，而且取决于界面前沿液相中的温度分布情况，温度分布可有两种情况：正的温度梯度和负的温度梯度，分别如下图 (a)、(b) 所示。





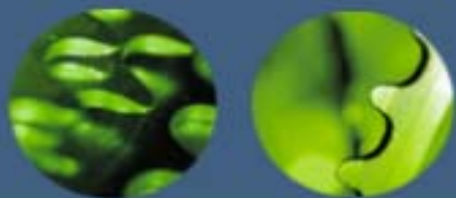
(2) 纯晶体的凝固

a. 在正的温度梯度下的情况

正的温度梯度指的是随着离开液-固界面的距离 z 的增大，液相温度 T 随之升高的情况，即 $dT/dz > 0$ 。在这种条件下，结晶潜热只能通过固相而散出，相界面的推移速度受固相传热速度所控制。晶体的生长以接近平面状向前推移，这是由于温度梯度是正的，当界面上偶尔有凸起部分而伸入温度较高的液体中时，它的生长速度就会减缓甚至停止，周围部分的过冷度较凸起部分大而会赶上来，使凸起部分消失，这种过程使液-固界面保持稳定的平面形态。

b. 在负的温度梯度下的情况

负的温度梯度是指液相温度随离液-固界面的距离增大而降低，即 $dT/dz < 0$ 。当相界面处的温度由于结晶潜热的释放而升高，使液相处于过冷条件时，则可能产生负的温度梯度。此时，相界面上产生的结晶潜热即可通过固相也可通过液相而散失。相界面的推移不只由固相的传热速度所控制，在这种情况下，如果部分的相界面生长凸出到前面的液相中，则能处于温度更低（即过冷度更大）的液相中。



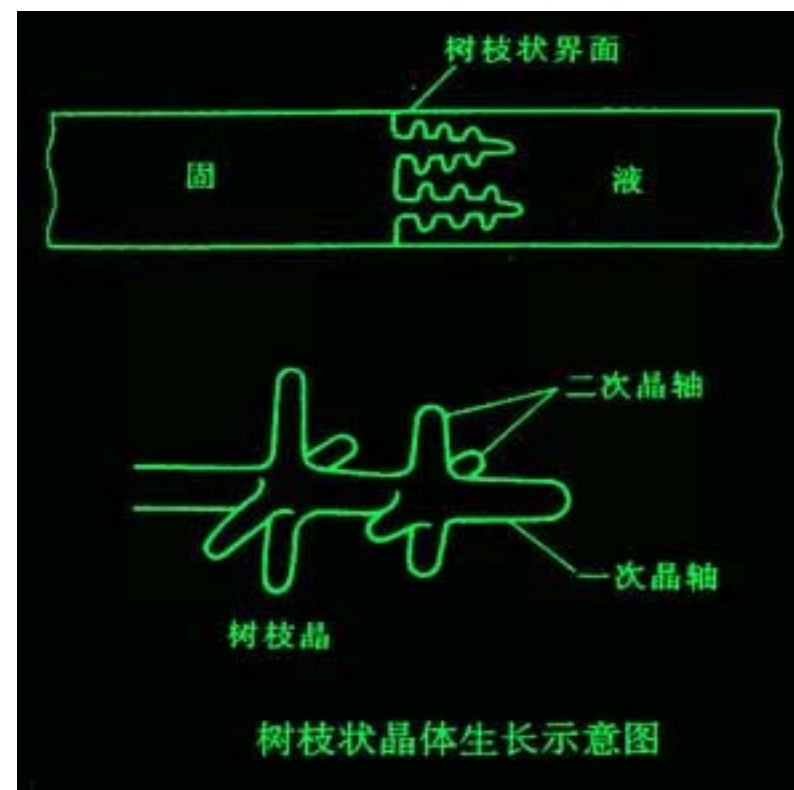
(2) 纯晶体的凝固

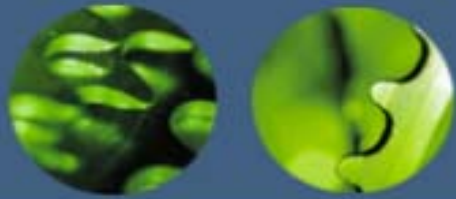
中，使凸出部分的生长速度增大而进一步伸向液体中。在这种情况下液-固界面就不可能保持平面状而会形成许多伸向液体的分枝（沿一定晶向轴），同时在这些晶枝上又可能会长出二次晶枝，在二次晶枝再长出三次晶枝，如图6.23所示。晶体的这种生长方式称为树枝生长或树枝状结晶。树枝状生长时，伸展的晶枝轴具有一定的晶体取向，这与其晶体结构类型有关，例如：

面心立方 $\langle 100 \rangle$

体心立方 $\langle 100 \rangle$

密排六方





(2) 纯晶体的凝固

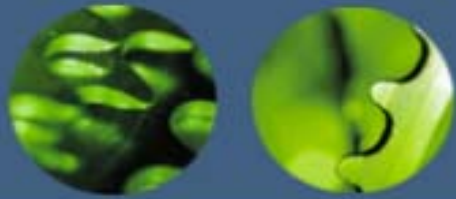
3. 凝固后的晶粒大小控制

材料的晶粒大小（或单位体积中的晶粒数）对材料的性能有重要的影响。例如金属材料，其强度、硬度、塑性和韧性都随着晶粒细化而提高，因此，控制材料的晶粒大小具有重要的实际意义。应用凝固理论可有效地控制结晶后的晶粒尺寸，达到使用要求。这里以细化金属铸件的晶粒为目的，可采用以下几个途径：

a. 增加过冷度 由约翰逊-梅尔方程可导出在 t 时间内形成的晶核数 $P(t)$ 与形核率 N 及长大速率 v_g 之间的关系：

$$P(t) = k \left(\frac{N}{v_g} \right)^{3/4}$$

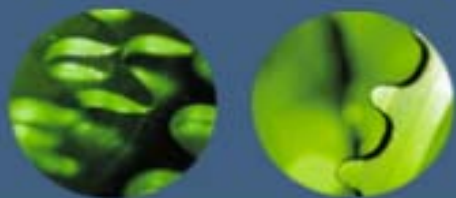
式中， k 为常数，与晶核形状有关； $P(t)$ 与晶粒尺寸 d 成反比。由上式可知，形核率 N 越大，晶粒越细；晶体长大速度 v_g 越大，则晶粒越粗。



(2) 纯晶体的凝固

b. 形核剂的作用 由于实际的凝固都为非均匀形核，为了提高形核率，可在熔液凝固之前加入能作为非均匀形核基底的人工形核剂（也称孕育剂或变质剂）。

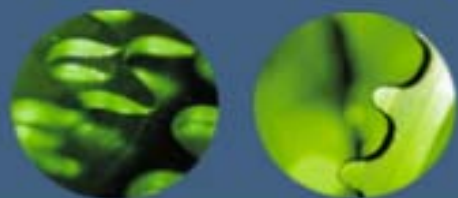
c. 振动促进形核 实践证明，对金属熔液凝固时施加振动或搅拌作用可得到细小的晶粒。振动方式可采用机械振动，电磁振动或超声波振动等，都具有细化效果。目前的看法认为，其主要作用是振动使枝晶破碎，这些碎片又可作为结晶核心，使形核增殖。



(2) 纯晶体的凝固

高分子的结晶特征

高分子中的晶体像金属、陶瓷及低分子有机物一样，在三维方向上具有长程有序排列，因此，高分子的结晶行为在许多方面与它们具有相似性。但由于高分子是长链结构，要使高分子链的空间结构均以高度的规整性排入晶格，这比低分子要困难得多，这使得高分子结晶呈现出不完全性和不完善性、熔融升温和结晶速度慢的特点。本节将简要描述高分子在结晶方面与低分子的异同性。



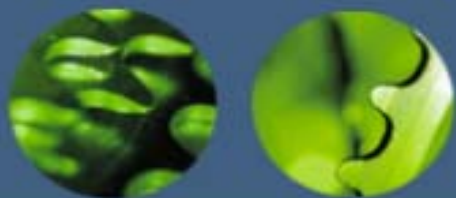
(2) 纯晶体的凝固

1. 相似性

1) 晶粒尺寸受过冷度影响。结晶高分子从熔点 (T_m) 以上冷却到熔点和玻璃化转变温度 (T_g) 之间的任何一个温度下都能结晶。结晶需要过冷度，并随着过冷度的增加，形核率增加。高分子从熔体（液）冷却结晶时，通常形成球晶。

2) 高分子的结晶过程包括形核与长大两个过程。形核又分为均匀（均相）形核和非均匀（异相）形核两类。均匀形核是由熔体中的高分子链段靠热运动形成有序排列的链束为晶核；而非均匀形核则以外来的杂质，未完全熔化的残余结晶高分子，分散的小颗粒或容器的型壁为中心，吸附熔体中的高分子链作有序排列而形成晶核。

3) 非均匀形核所需的过冷度较均匀形核小。

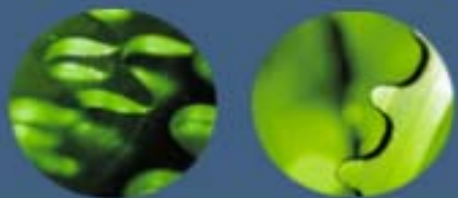


(2) 纯晶体的凝固

4) 高分子的等温结晶转变量也可用阿弗拉密方程来描述。高分子熔体冷却结晶时，体积不断收缩，通常可用膨胀仪测定高分子结晶过程中的体积收缩量。如果用 V_0 ， V_t 和 V_∞ 分别表示高分子在起始时刻、 t 时刻和结晶终止时刻未结晶的质量体积，那么阿弗拉密方程为

$$\varphi_u = \frac{V_t - V_\infty}{V_0 - V_\infty} = e^{-kt^n}$$

式中， u 为未结晶的体积分数； k 为结晶速率常数； n 为阿弗拉密指数。



(2) 纯晶体的凝固

2. 差异性

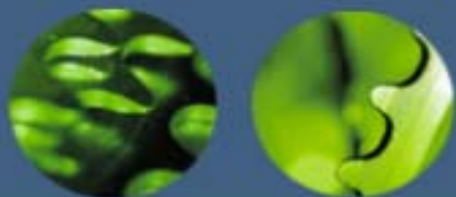
高分子结晶具有不完全性。最易结晶的聚乙烯，其最高结晶度为95%，而一般高分子大多只有50%左右。高分子结晶的不完全性及其结晶能力的大小起因于大分子链结构特征。影响高分子结晶能力的结构因素有：

(1) 链的对称性。高分子链的结构对称性越高，越容易结晶。例如，聚乙烯和聚四氟乙烯的分子，主链上全部是碳原子，碳原子上都是氢原子或氟原子，对称性高，故最容易结晶。

(2) 链的规整性。对于主链型完全是无规的，不具有对称中心的高分子，一般都失去结晶能力。例如，自由基聚合的聚苯乙烯，聚甲基丙烯酸甲酯等就是完全不能结晶的非晶高分子。

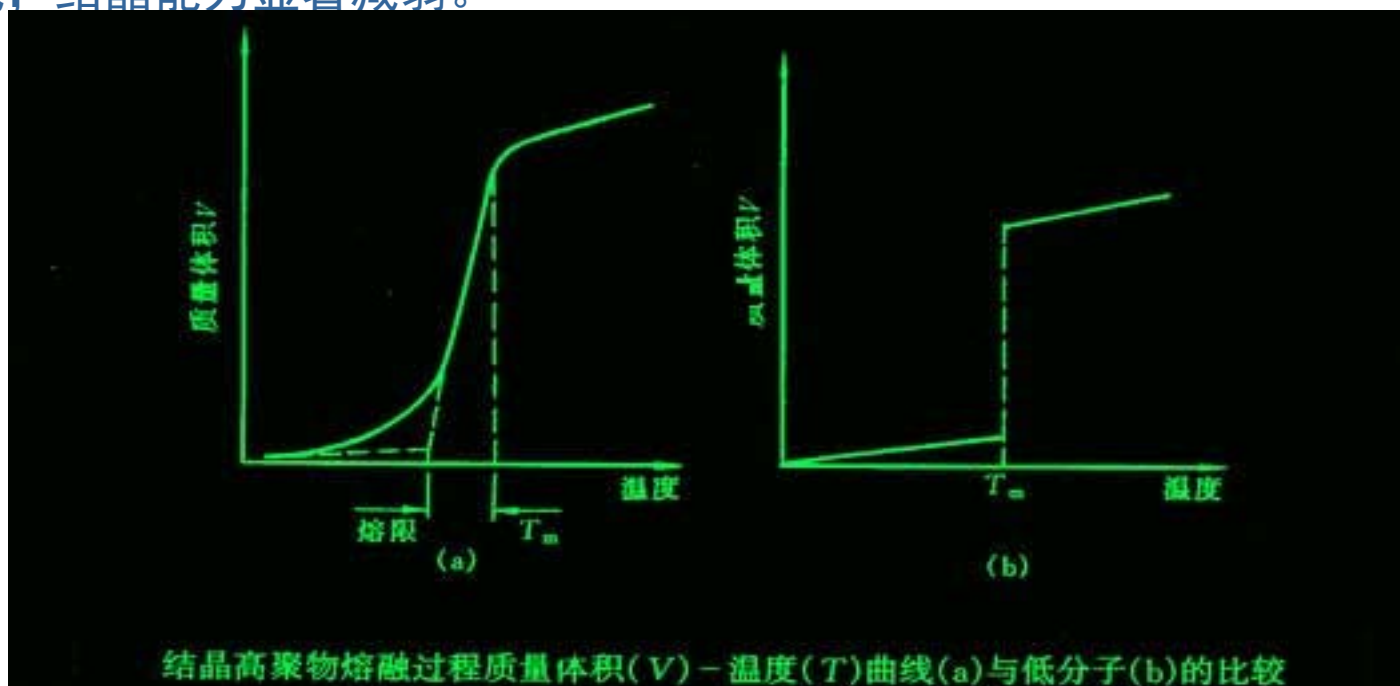
(3) 共聚效应。两种或两种以上不同单体分子形成的高分子称为共聚物。无规共聚通常会破坏链的对称性和规整性，从而使结晶能力降低甚至丧失殆尽。但是，如果两种共聚单元的均聚物（均聚物由一种单体生成的高分子）有相同

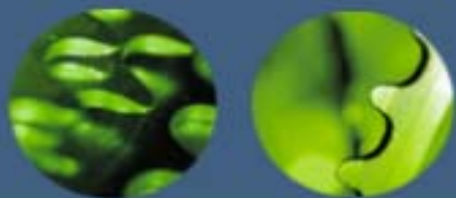
类型的结晶结构，那么共聚物也能结晶



(2) 纯晶体的凝固

(4)链的柔顺性。链的柔顺性是结晶时链段向结晶表面扩散和排列所必须的，因此，使链柔顺性降低的结构因素，均会影响高分子的结晶能力。例如，聚乙烯的主链柔顺性很好，如果含苯环后使聚对苯二甲酸乙二醇酯链的柔顺性降低，结晶能力显著减弱。





(2) 纯晶体的凝固

结晶高分子与低分子另一个差异是熔融过程中通常出现升温现象（边熔融边升温）。前图(a)，(b)分别示出了结晶高分子和低分子熔融过程质量体积-温度曲线。由图可知，结晶高分子的熔融过程与低分子没有本质上的差异，热力学函数（如质量体积、比热容等）发生突变，只是程度上有差异，这一过程不像低分子那样发生在 0.2°C 的狭窄的温度范围，而存在一个较宽的熔融温度范围，这个温度范围称为熔限。在这个温度范围内，发生熔融升温的现象，这不像低分子那样几乎在液、固两相热力学平衡的恒温下结晶。



第七章

晶态固体材料的界面

第一节 晶体表面

第二节 晶界结构

第三节 晶界的能量

第四节 晶界平衡偏析

第五节 晶界迁移

第六节 相界面

第七节 界面能与显微组织形貌



• 晶体材料中的界面可分为两种：同相界面和异相界面。

- 同相界面是相同晶体结构及相同化学成分的品粒之间的界面，它包括晶粒界、孪晶界、畴界和堆垛层错等。
- 异相界面是具有不同晶体结构、化学成分也可能不同的区域之间的紧密界面。
- 相界：异相界面两侧的区域属于不同相的界面。
- 表面：固体与气体之间的分界面。

第一节、晶体表面

一、表面的结构

表面：在晶体最表面大约几个原子层的物质，其结构、性质与晶体内部均不相同。

表面原子一侧没有固体原子与之键合，有较高能量，几个原子层厚，与周围气相或液相接触的面结构、性能与晶体内部不相同。

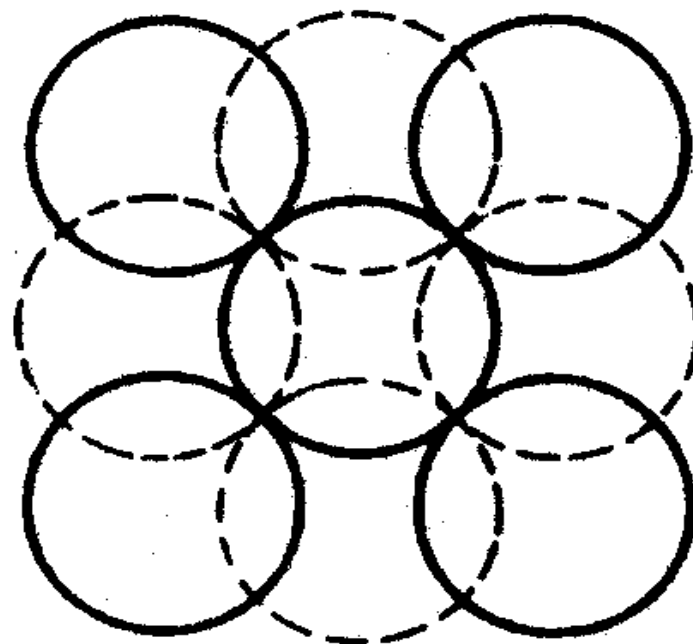


图 7-1 面心立方 (100)
面上的原子排列

- 理想表面：结构与晶体内部结构完全相同的表面。

- 清洁表面与理想表面的区别：

- (1) 表面结构的弛豫

- 表面晶体结构与体内基本相同但点阵参数略有不同

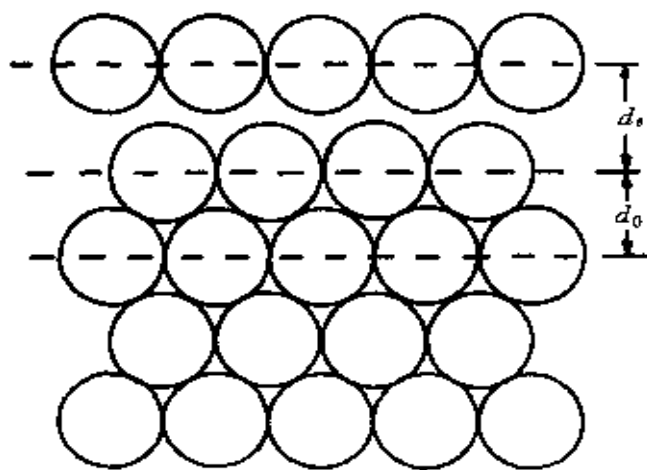


图 7-1 弛豫表面示意图

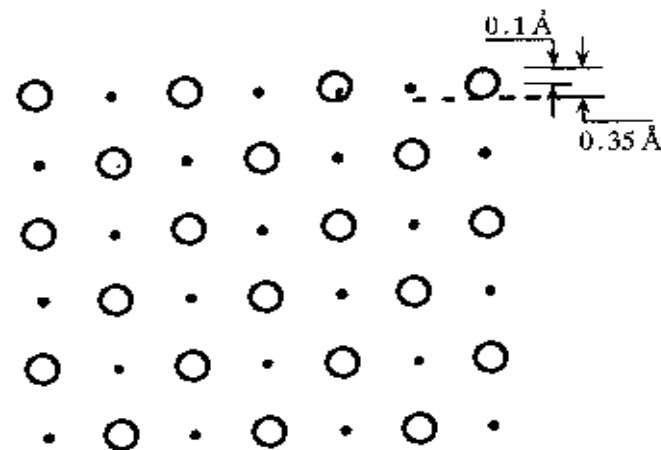


图 7-2 LiF(001)面的弛豫结构

•—Li ○—F

- (2) 表面重构

- 表面层的晶体结构与体内有本质的不同，通常表现表面超结构的出现。

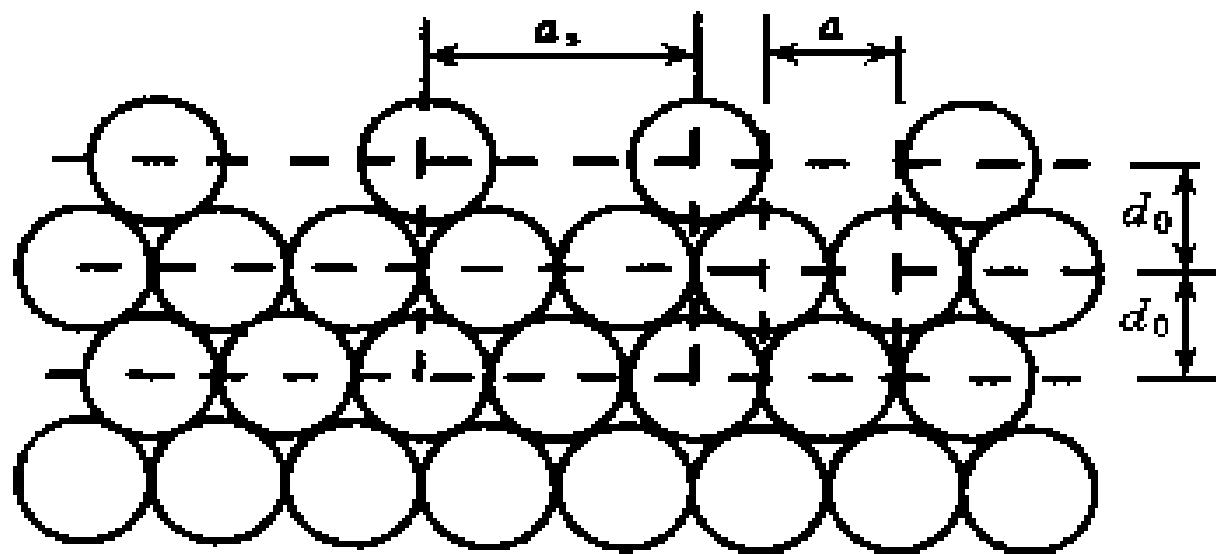


图 7-3 重构表面示意图

二、表面吸附

表面原子结合键不饱和

通过吸附可达到平衡状态，吸附层几个原子层厚

正吸附：吸附原子浓度高于其在晶内浓度，反之负吸附

驱动力：表面自由能的降低

• 1、表面偶电层

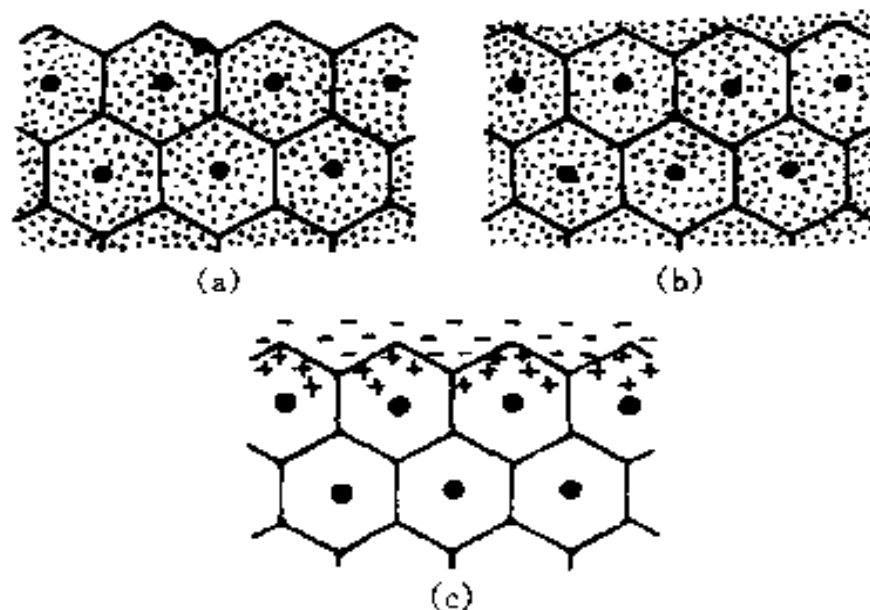
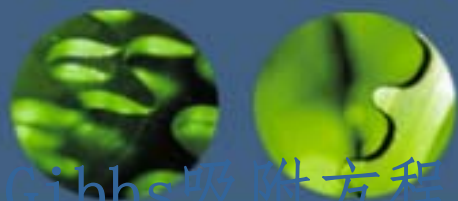


图 7-4 表面偶电层的示意图

- 2、表面吸附可分为物理吸附和化学吸附两种
- 物理吸附是反应分子靠范德华力吸附在固体表面上；
- 化学吸附类似化学反应，吸附剂和吸附物的原子和分子间发生电子转移，改变吸附分子的结构，主要作用力是静电库仑力。
- 物理吸附和化学吸附的不同之处：
 - ①吸附热不同；
 - ②吸附和脱附的速率不同；
 - ③吸附的选择性不同 化学吸附固有很高的选择性，而物理吸附则无选择性；
 - ④吸附层的厚度不同。化学吸附总是限于单原子层或单分子层，而物理吸附在低压下是单层，在高压下会变成多层；
 - ⑤吸附态的光谱不同。



Gibbs吸附方程

$$\Gamma = -x/RT \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x} \right)_T$$

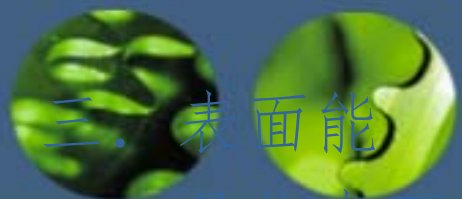
Γ : 吸附量 x : 溶质原子在晶体中平衡体积浓度

R : 气体常数

T : 绝对温度 $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial x} \right)_T$: 一定温度下比表面能随溶质原子浓度的改变率

$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial x} \right)_T < 0$, $\Gamma > 0$, 增加溶质浓度, 表面能降低, 正吸附表面偏聚

$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial x} \right)_T < 0$, $\Gamma < 0$, 则为负吸附, 溶质在表面贫化



三. 表面能

晶体表面原子与周围原子键合数减少，多余的未结合的键使内能增加

表面能

$$\gamma \text{ (J/m}^2\text{)} = dw/dA,$$

即为增加单位表面积 所作的功。

表面与取向关系

各晶面原子排列密度不同,各面表面能不同

密排面作表面，晶体表面能最低

表面能极图

实际晶体外表面台阶化

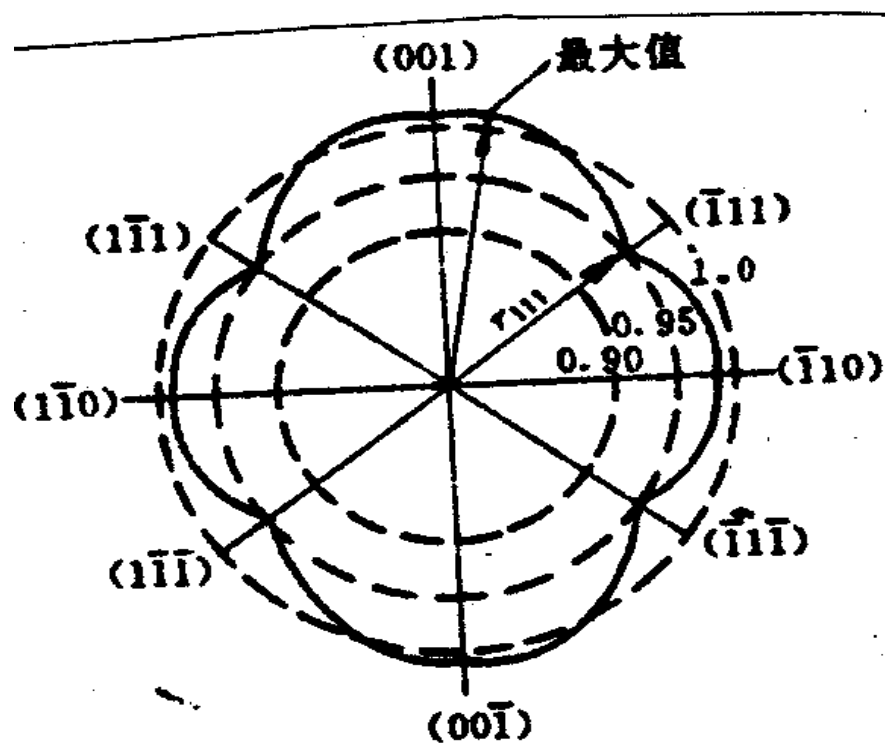


图 7-2 金在 1030°C 于氢气氛中的

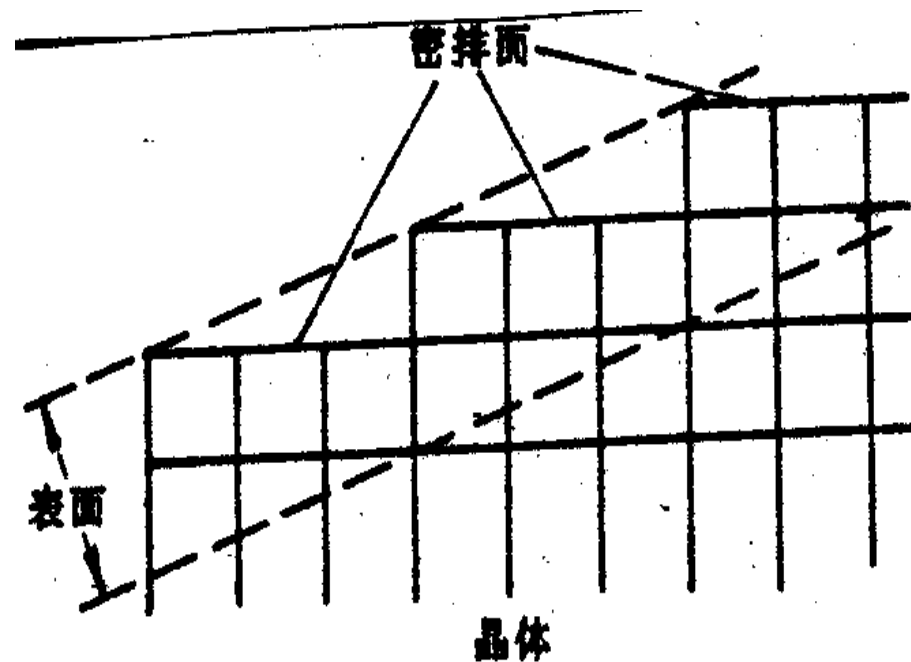
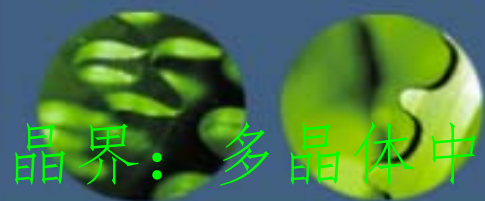


图 7-3 晶体表面台阶



第二节、晶界结构

晶界：多晶体中同相晶粒之间的界面。

1. 分类

大角晶界：相邻晶体位向差 $\theta > 10^\circ$

小角度晶界：位向差 θ 为 $2^\circ \sim 10^\circ$ （位错模型解释）

亚晶界：位向差 $\theta < 2^\circ$

2. 小角度晶界： 对称倾侧晶界 不对称倾侧晶界 扭转晶界

2. 小角度晶界

对称倾侧晶界

由相隔一定距离刃型位置垂直排列组成

位错间距离D：与柏氏矢量及位向差关系，

已知晶体点阵常数，想法测出位错蚀坑距离，可计算位向差

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

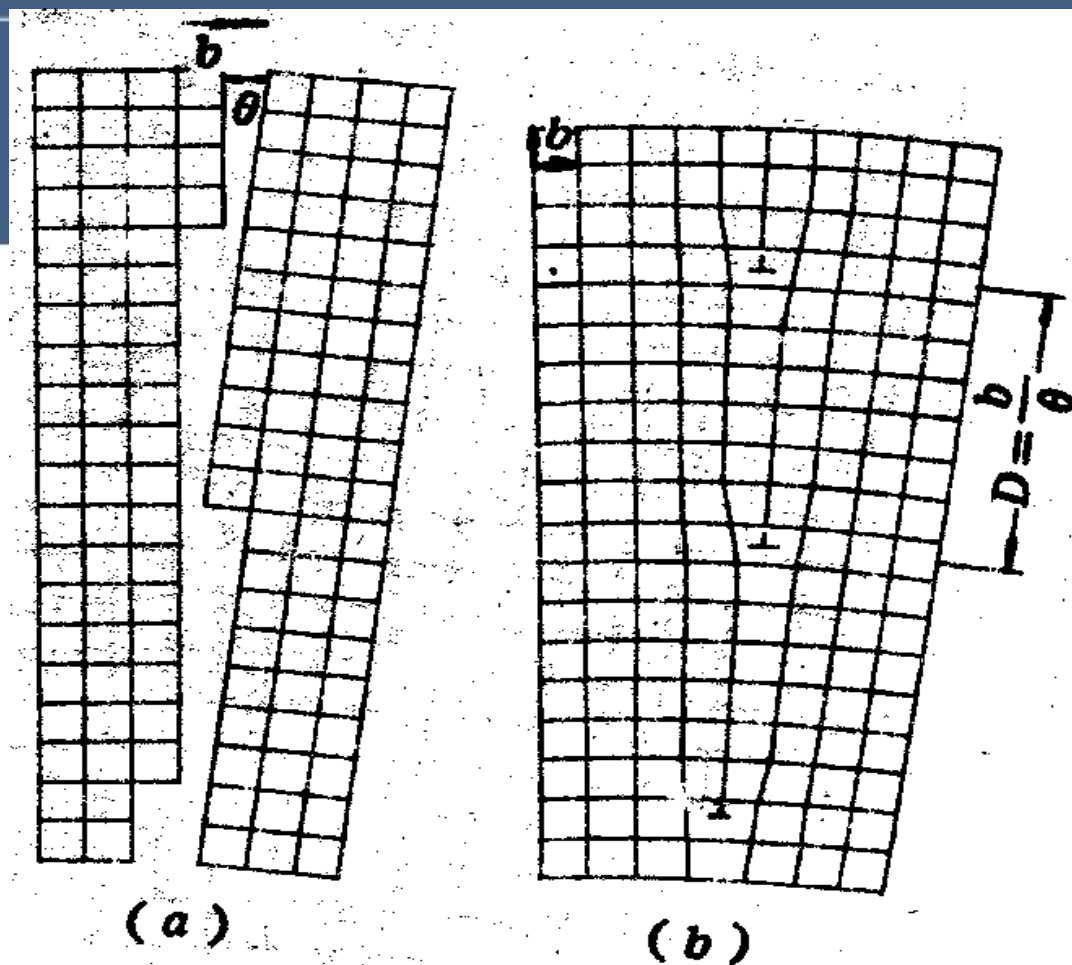


图 7-6 对称倾侧的小角度晶界

2. 小角度晶界-不对称倾侧晶界

—两组不同方向的刃错组成

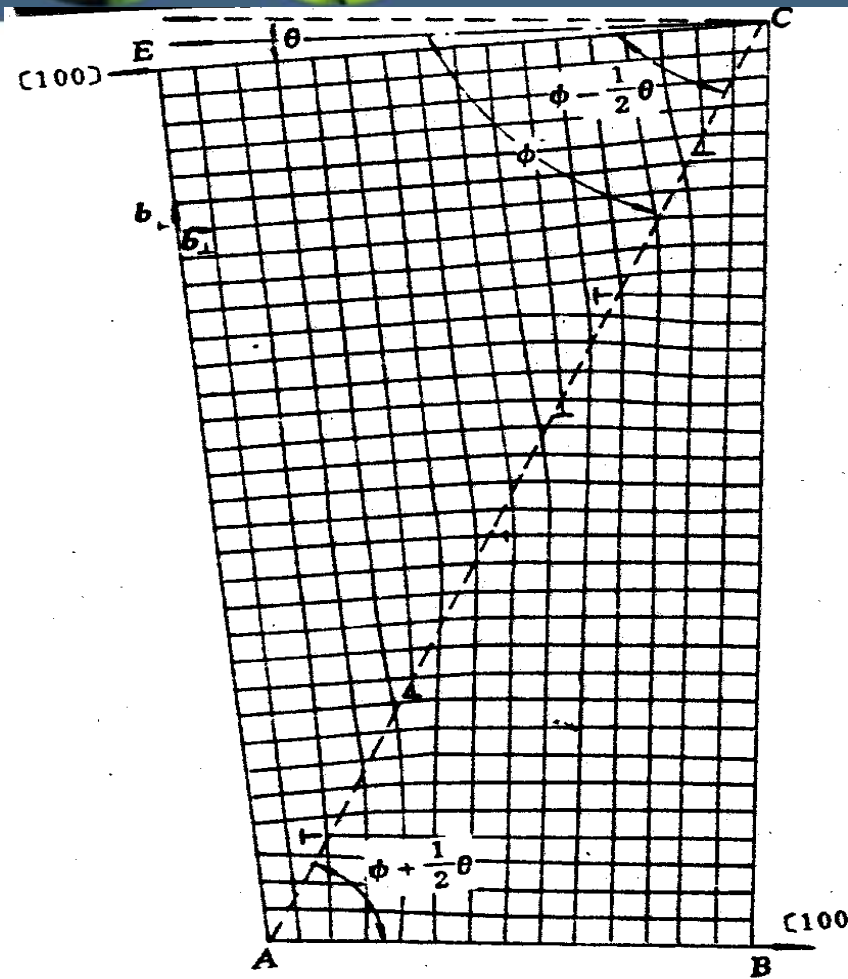


图 7-9 不对称倾侧晶界

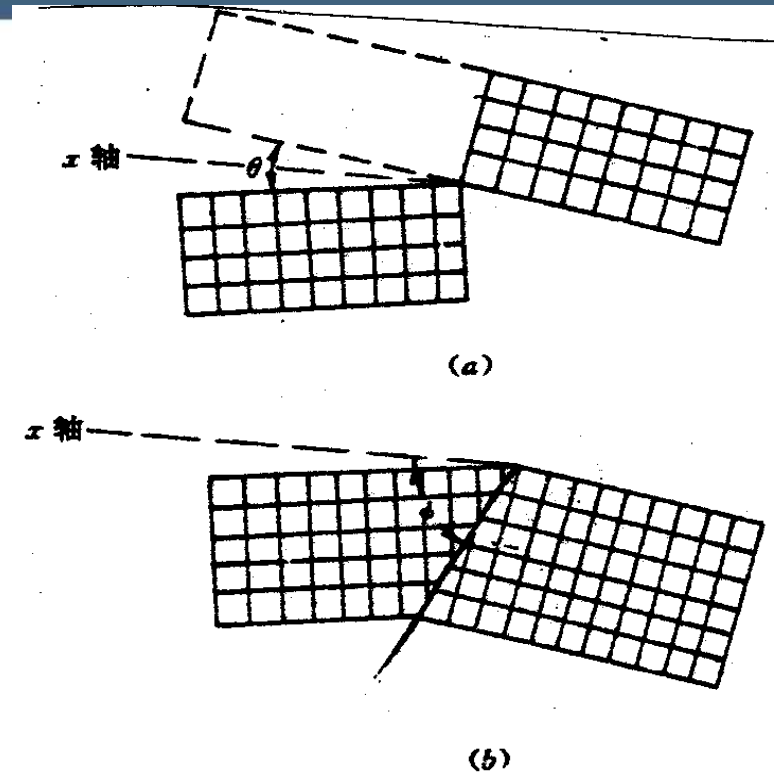


图 7-10 二自由度晶界示意图

不对称倾侧晶界

两晶体各转 $\theta/2$ 后形成晶界，晶界与x轴成 θ 角

扭转晶界：两晶体绕轴旋转后相差 θ 后螺型位错网络组成

扭转晶界示意图

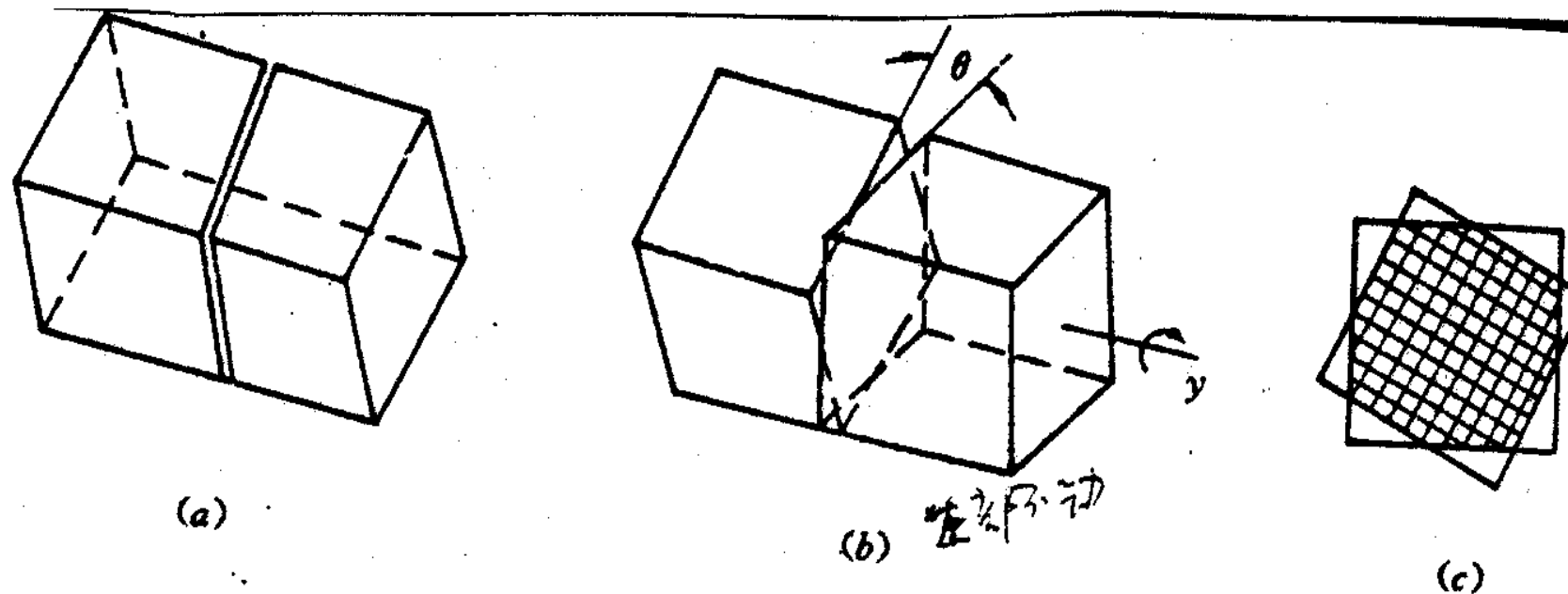
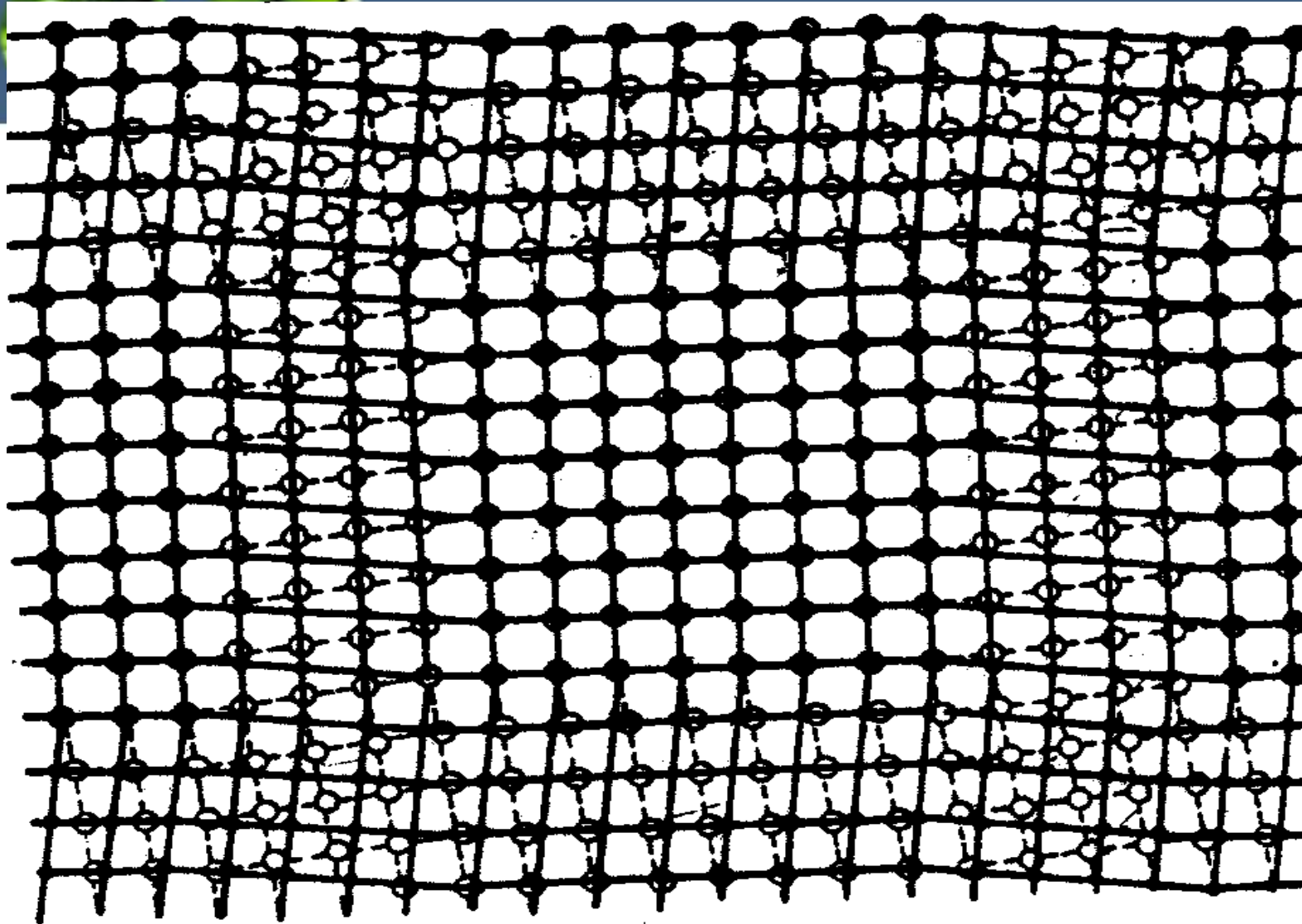


图 7-11 扭转晶界的形成过程

(a) 晶体切开呈两部分；(b) 右半晶体绕 y 轴旋转 θ 角；

(c) 旋转后形成两晶面的位错网络

扭转晶界位错模型



3. 大角度晶界模型

大角度晶界中仍有周期性结构，重合位置点阵模型

相邻晶粒点阵延伸互相穿插，两晶粒位向转动一特定角度后，两晶粒的阵点有部分处于重合位置，由重合的阵点构成重合位置点阵

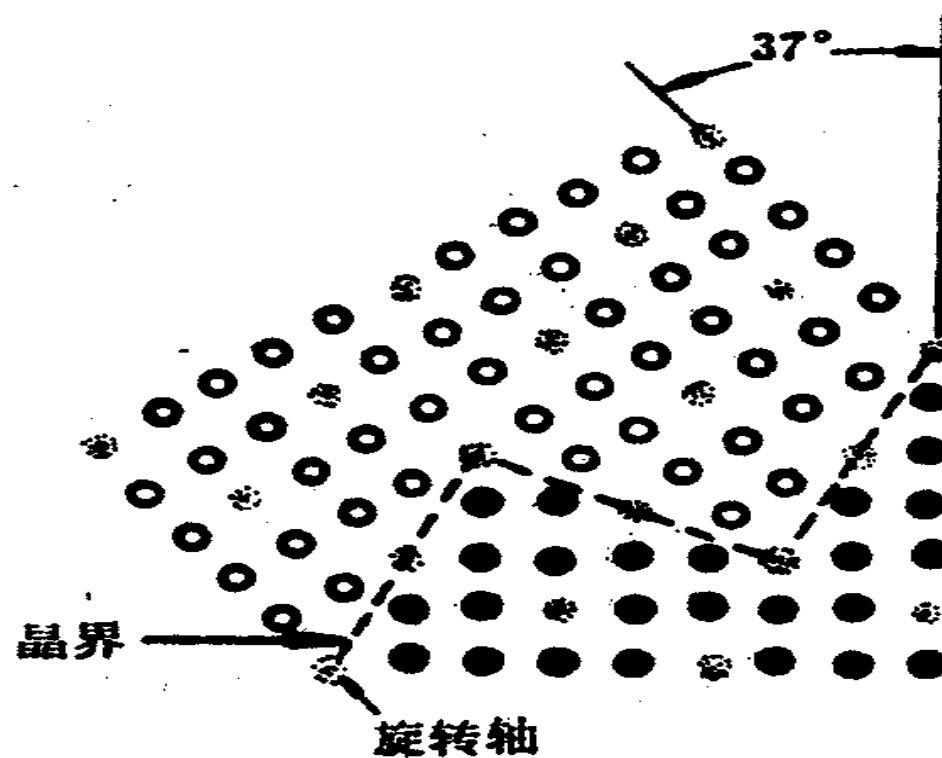


图 7-4 二维正方点阵中重合位置点阵示意图

大角晶界模型

晶界力求与重合点阵密排面重合，即使有偏离，晶界会台阶化，使大部分面积分段与密排面重合，中间以小台阶相连。

如图，AB、CD与重合点阵密排面重合，中间BC小台阶相连。

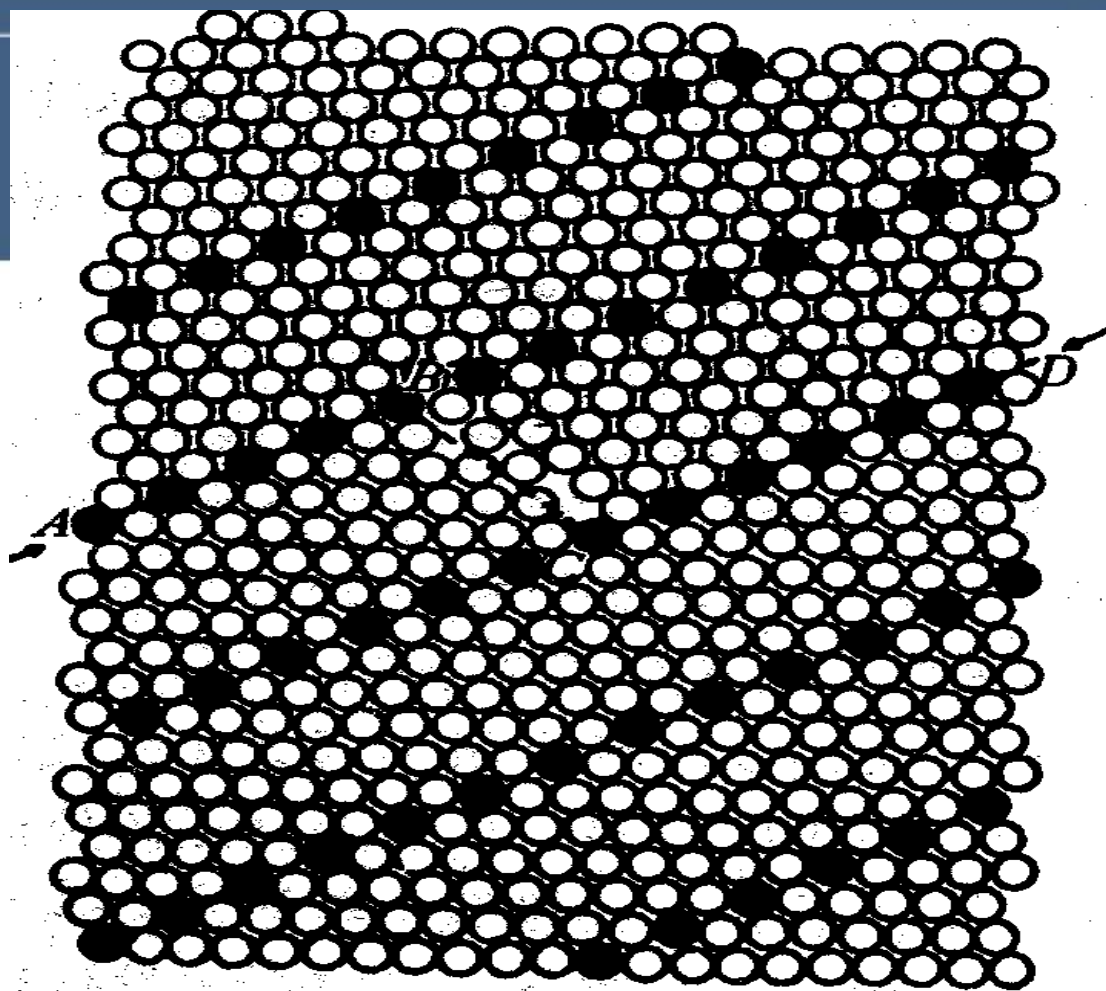


图 7-5 体心立方晶体中出现的重合位置点阵

孪晶界：共格 非共格孪晶界

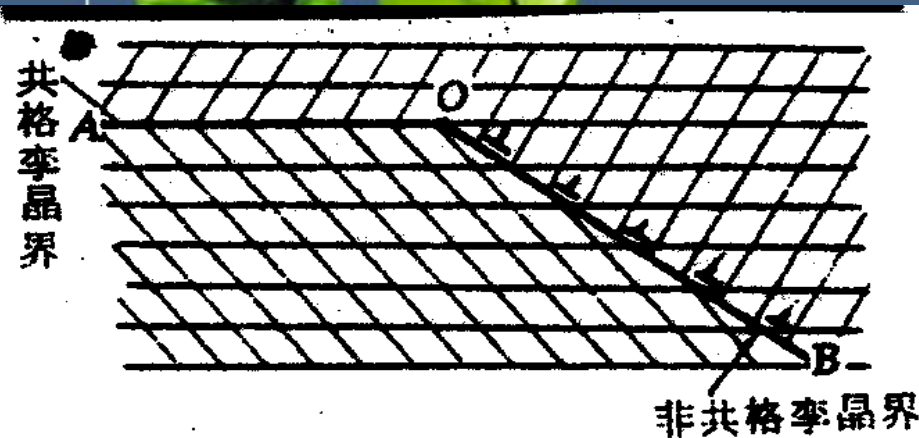


图 7-21 共格孪晶界与非共格孪晶界

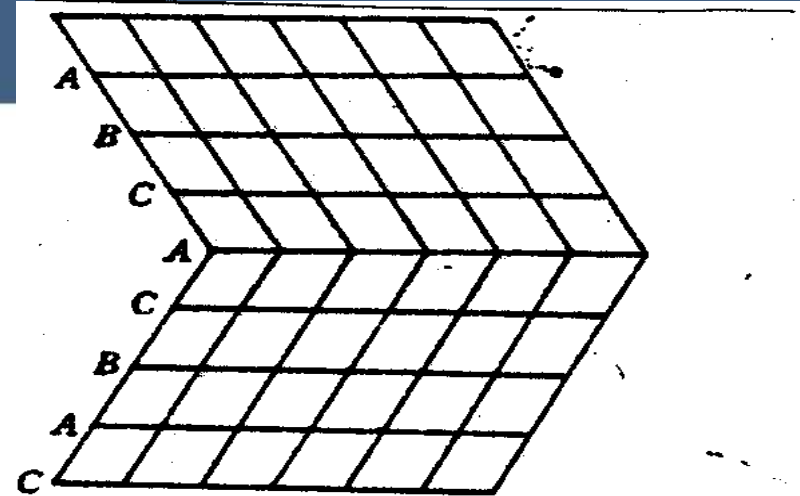


图 7-22 面心立方晶体的孪晶关系

A. 共格孪晶界：界面上原子正好在两侧晶粒点阵位置上多通过形变后退火而形成，与堆垛层错密切相关，如fcc(111)面通常是ABCABCABC.....，从某一层开始堆垛变成ABCACBACBA.....

则形成孪晶，CAC为堆垛层错界面

B. 非共格孪晶界：由许多位错构成

3. 亚晶界——每个晶粒中直径10~100 μm 的晶块（亚晶粒）之间的界面

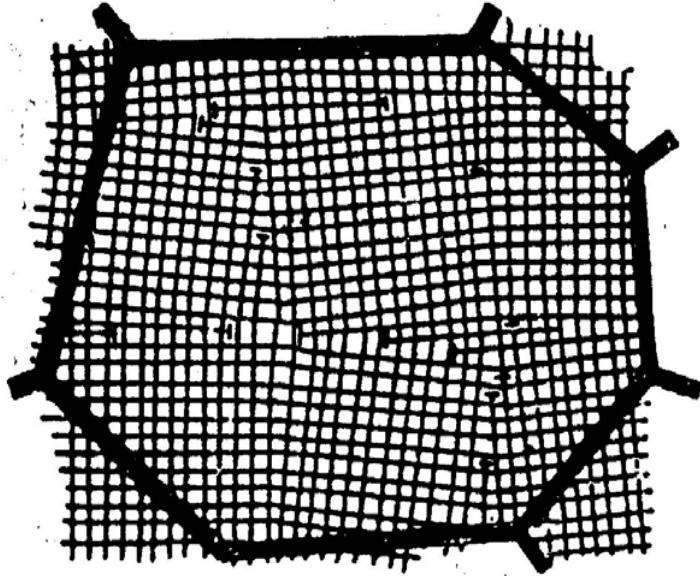


图 1.56 金属晶粒内的亚结构示意图



图 7-13 Fe-4Si 合金中的亚晶界, $\times 1250$

亚晶界——溶质原子优先聚集和第二相优先析出的地方可阻碍位错运动，影响材料力学性能

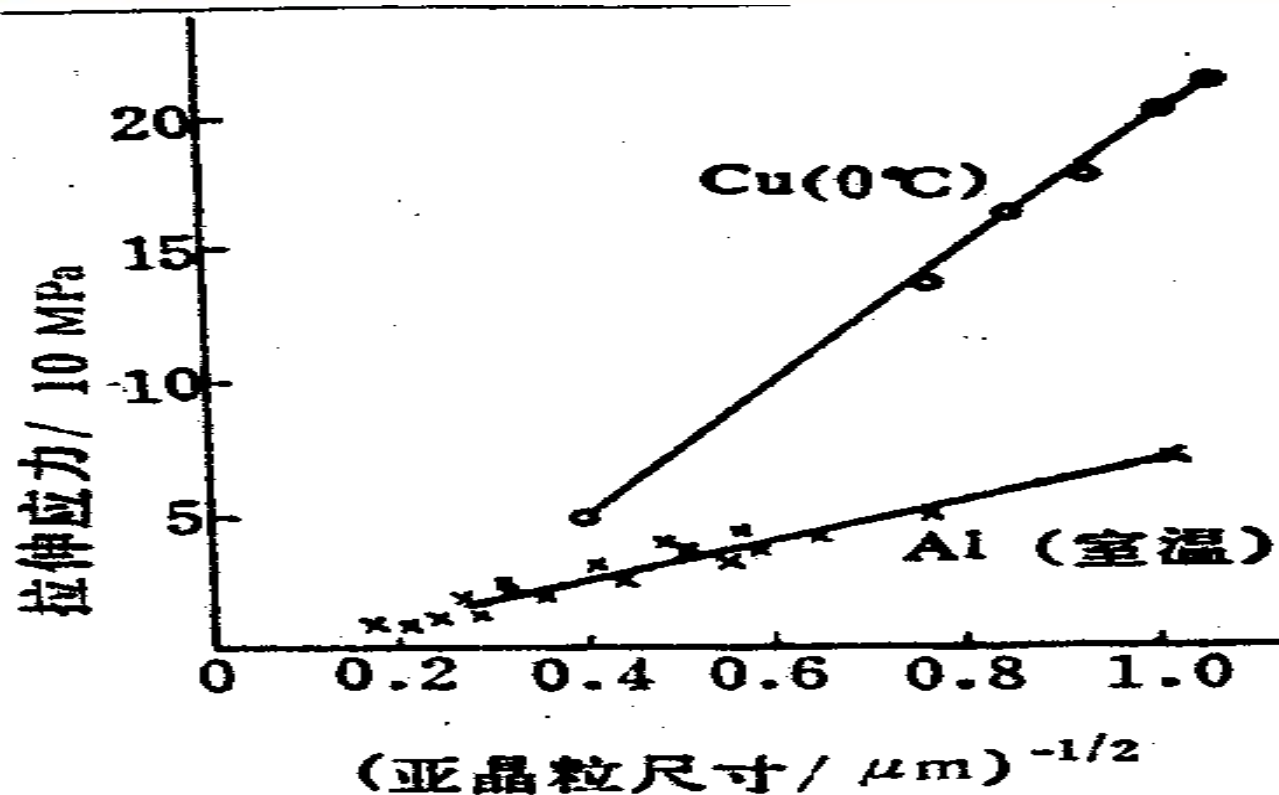


图 7-14 亚晶粒直径对金属屈服强度的影响

第三节 晶界的能量

晶界上非正常结点位置原子引发晶格畸变，使能量升高。

1、小角度晶界能 E_B ：可由位错模型计算

$$E_B = E_0 \theta (A - \ln \theta), \quad E_0 = Gb / 4\pi (1 - \nu),$$

$$A = E_C 4\pi (1 - \nu) / Gb^2$$

E_C 为位错中心能量, 金属晶界能与晶粒位向差 θ 的关系

晶界能——实线测量值、虚线计算值

小于15-20° 两者符合很好。 E_B 在小角时与位向敏感，大角度时为常数

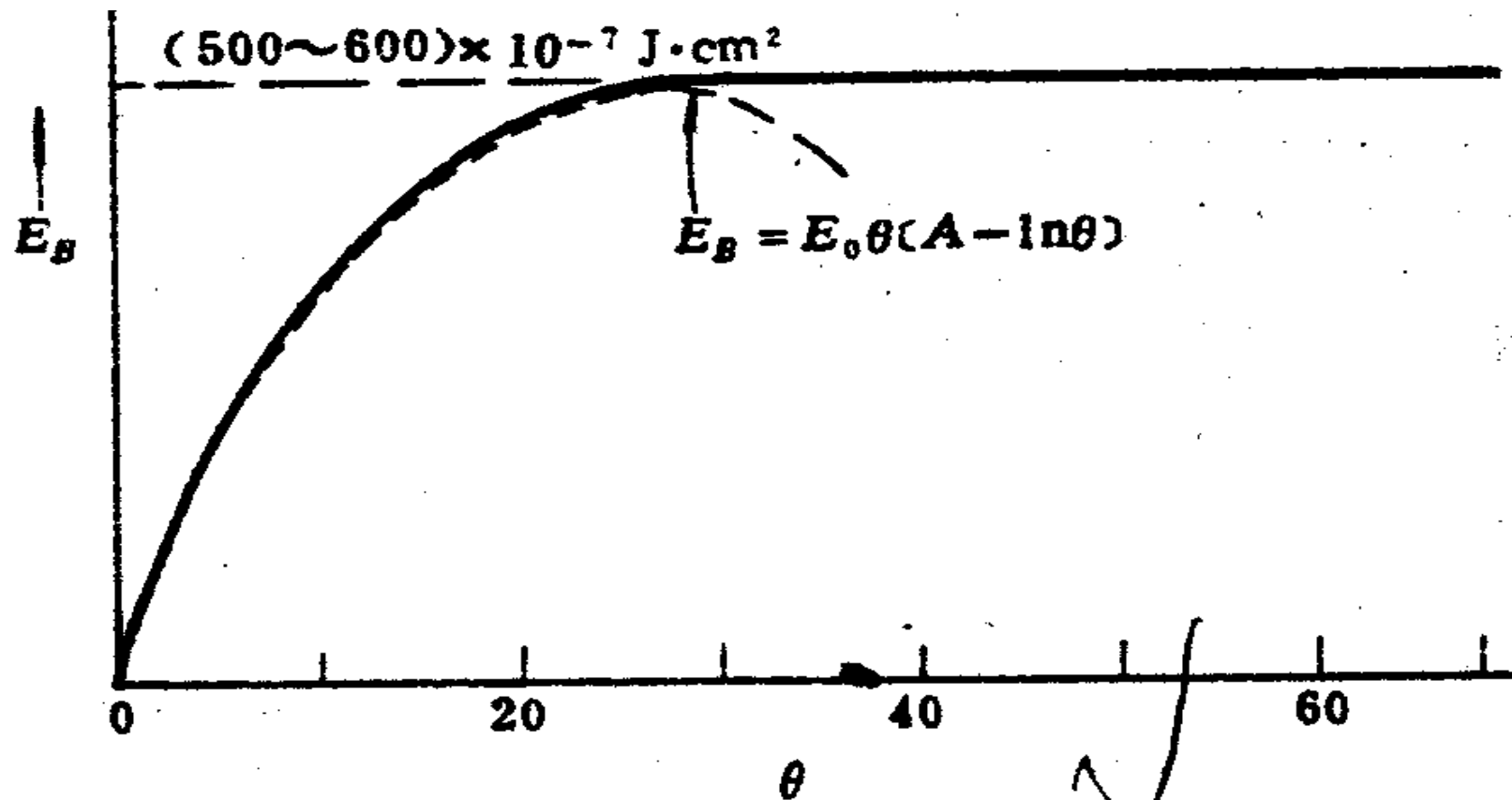
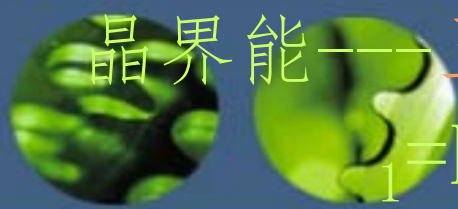


图 7-15 晶界能与位向差 θ 角的关系



晶界能——三个晶界平衡时有 $E_1/\sin \phi_1 = E_2/\sin \phi_2 = E_3/\sin \phi_3$

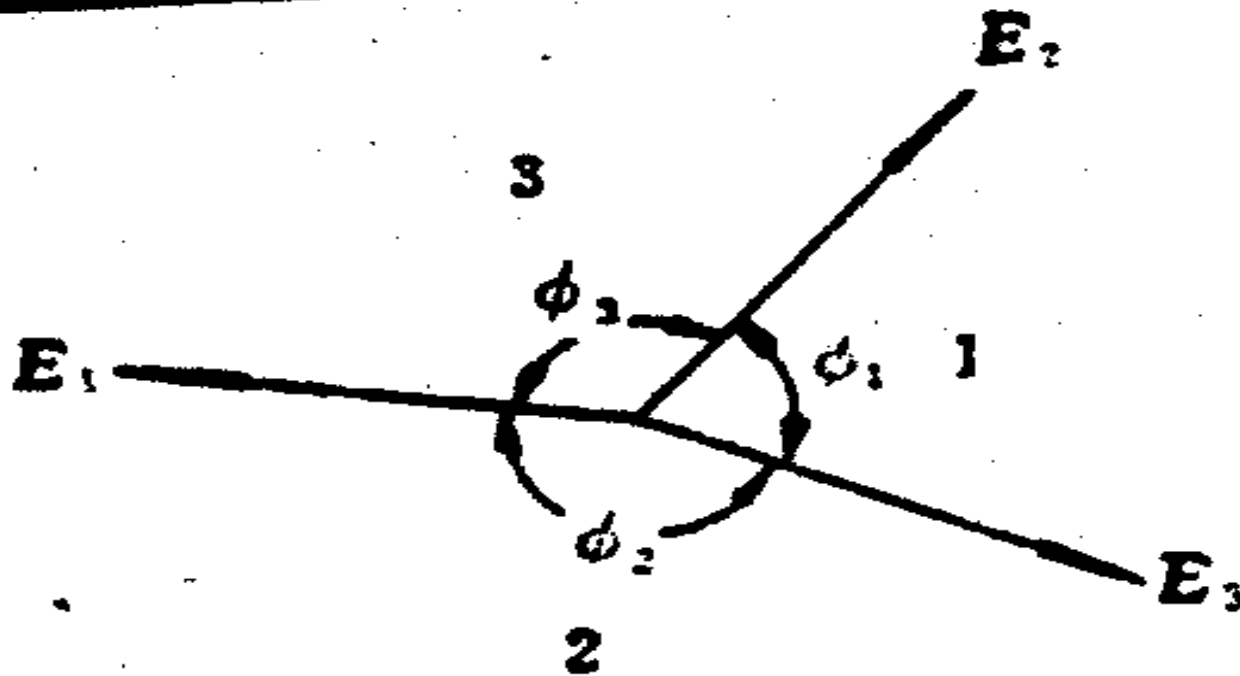


图 7-16 晶界能与界面角的关系

第四节 晶界平衡偏析

晶界偏析：溶质原子在晶界处的浓度偏离平均的现象。

1、平衡偏聚

平衡条件下由于溶质与溶剂原子尺寸相差很大，溶质原子在晶内、晶界的畸变能差很大，造成溶质原子在晶界富集

如Cu-1Sn%合金，：Sn的偏析，Sn的原子半径比Cu大9%，发生严重点阵畸变。

当Sn处于晶界时畸变能明显降低

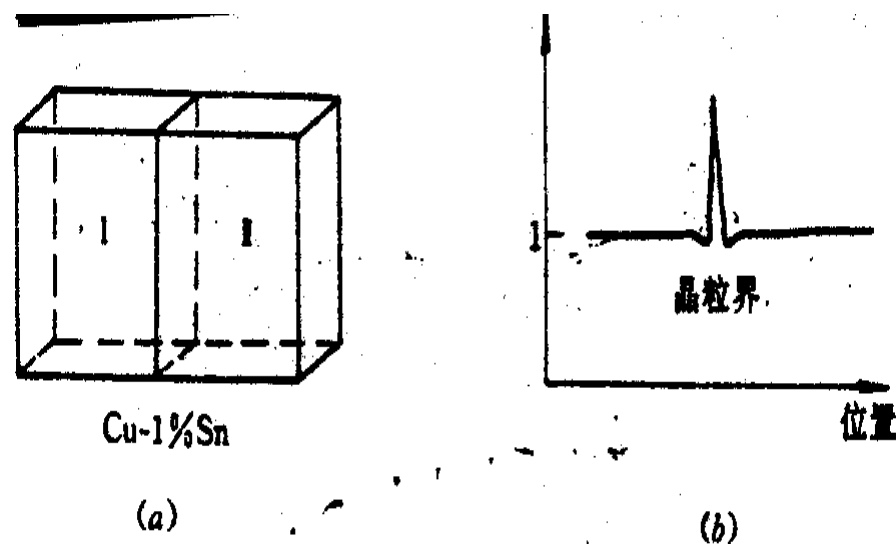


图 7-19 铜锡合金中的
晶界平衡偏析

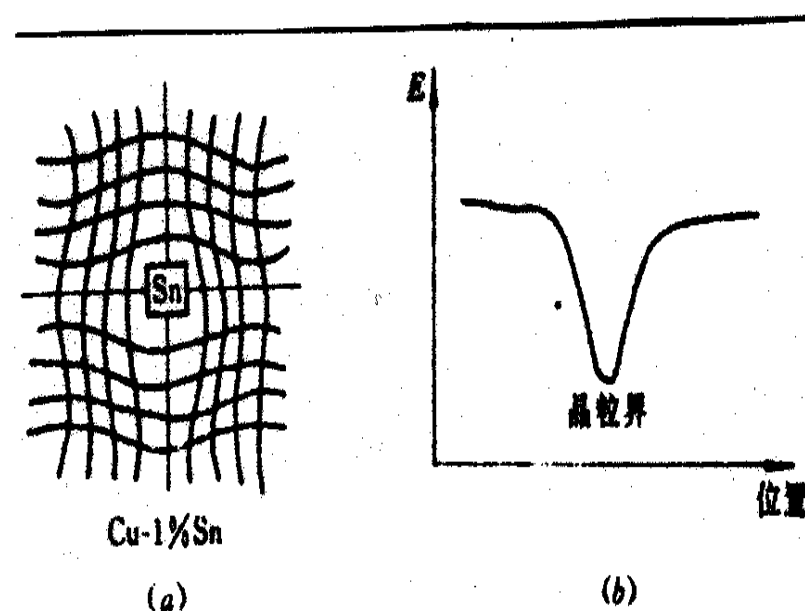


图 7-20 畸变能 E 随位置的变化



1、晶界偏聚——平衡偏聚

(1) 平衡偏聚公式 $C_g = C_o \exp(dE_s/RT)$

C_g : 晶界上溶质原子浓度, C_o 晶内溶质原子浓度, dE_s 晶界、晶内能量差

(2) 平衡偏聚特点

- a. 由公式可见一定溶质浓度在一定温度下对应一定偏聚量
- b. 温度升高时, 偏聚量迅速下降, 至一定温度后, 偏聚消失
- c. 溶质原子分布悬殊, 偏聚时晶界浓度可比晶内高10-1000倍
- d. 平衡偏聚层只1-2个或几个原子间距宽, 与晶界层厚相当

1、晶界偏聚——非平衡偏聚



由于空位的存在，促使溶质原子向晶界迁移的偏聚，辐射或加热时产生大量空位在冷却时向晶界迁移并消失，同时拖着溶质原子运动，溶质原子富集在晶界。

(1) 非平衡偏聚特点：

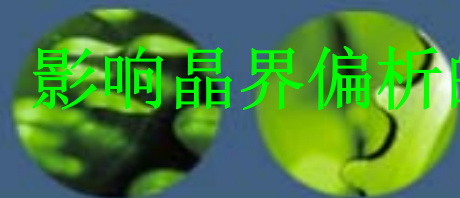
- a. 偏聚范围大，在晶界上形成一定宽度偏聚带，达几微米，偏聚带两侧有溶质原子贫化区。
- b. 非平衡偏聚在适当冷却速度下发生
- c. 一定冷速下，淬火温度升高，由于空位增多，偏聚及贫化宽度增加

(2) 晶界偏聚意义

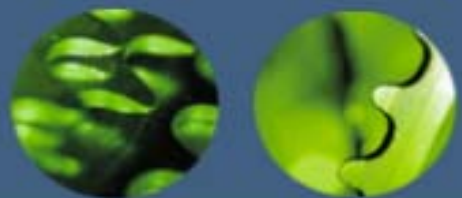
对强韧性、晶间腐蚀、应力腐蚀、蠕变断裂强度、钢回火脆性，钢淬透性有重要影响：

- a. 纯铁中氧含量增至0.057%，由于氧在晶界偏聚降低晶界结合力，脆性转变温度提高至300℃以上，Ni-Cr合金钢经250~350℃回火后脆性增大，是因为P（磷）在奥氏体化时在晶界偏聚。
- b. Ni₃Al金属间化合物加入0.1%B后，B在晶界偏聚提高Ni₃Al室温塑性
- c. 中、低碳钢中加入0.0005~0.003%B可提高淬透性，即是硼（B）偏聚在晶界降低奥氏体晶界能，抑制奥氏体分解时的先共析铁素体形成

2、影响晶界偏析的因素



- (1) 晶界溶质浓度；
- (2) 温度；
- (3) 畸变能差和溶质原子的固溶度
- (4) 溶质元素引起的界面变化



第五节 晶界迁移

- 一、晶界迁移速度

- 晶界上受到的力

$$F = \frac{\mu_{II} - \mu_I}{\lambda} = -\frac{\Delta\mu}{\lambda}$$

晶界迁移率

$$v_{\text{晶界}} = B \frac{\Delta\mu}{\lambda}$$

- 二、晶界迁移驱动力

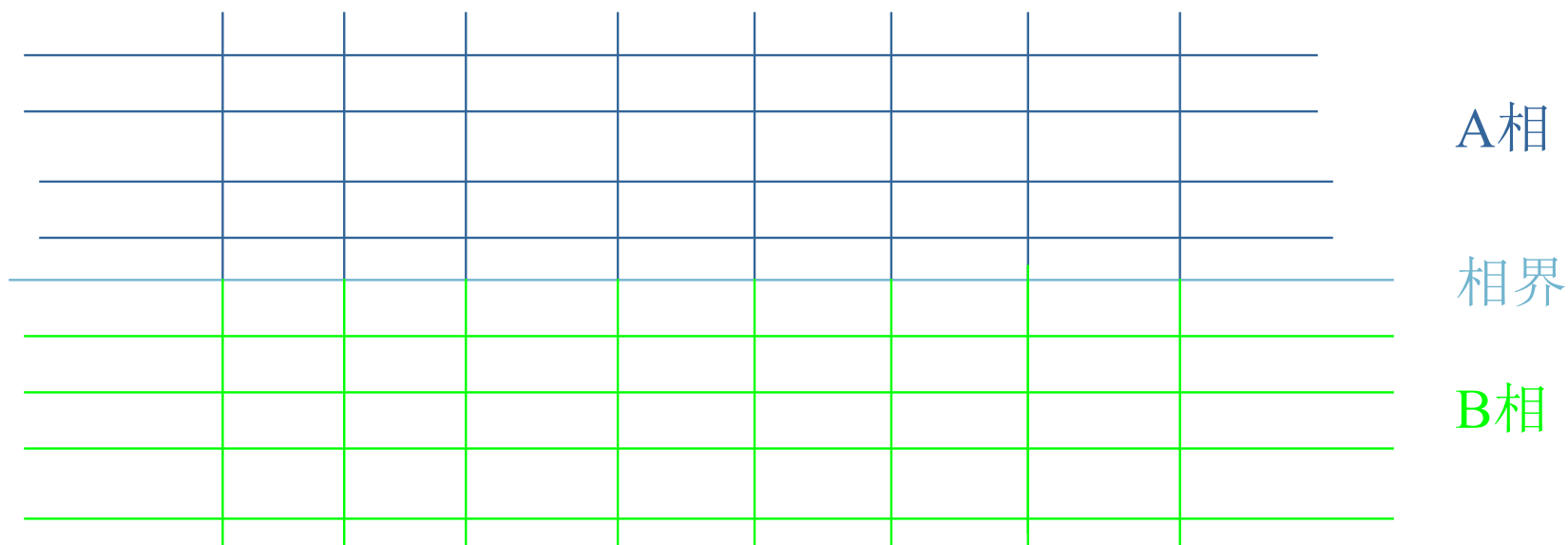
- (1) 变形储存能 (2) 界面曲率

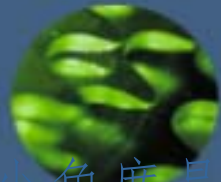
第六节 相界面

不同结构的两固相间界面，有共格，半共格，非共格

1. 共格相界:

界面完全有序，无错配区域，界面是两相点阵的共有点阵面，仅在少数情况下出现，如钴相变中fcc相与hcp相的相界。

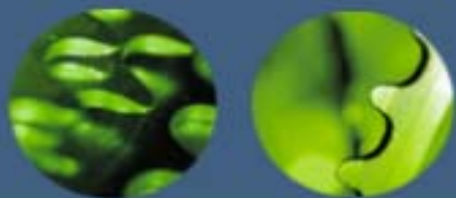




第六节 相界面——2. 半共格相界

与小角度晶界类似，错配区为界面上位错，如两种结构相同的晶体，点阵参数或夹角有少量差异

- a. 相界上只存在点阵参数差异在界面上引进刃型位错，使位错在单位距离内造成的等于相界上点阵平移的相对差值，松弛晶格中共格弹性畸变
- b. 相界上原子排列成斜方网络时，若界面上原子仍呈平行，可用刃型位错描述，若相界两侧原子排列夹角上有差异，则可用螺型位错描述。



半共格相界位错模型

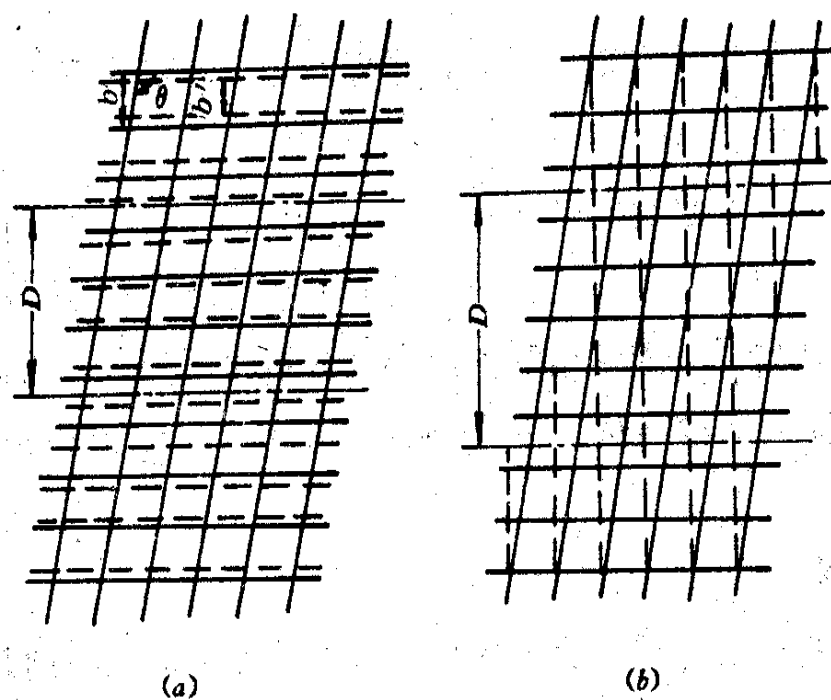
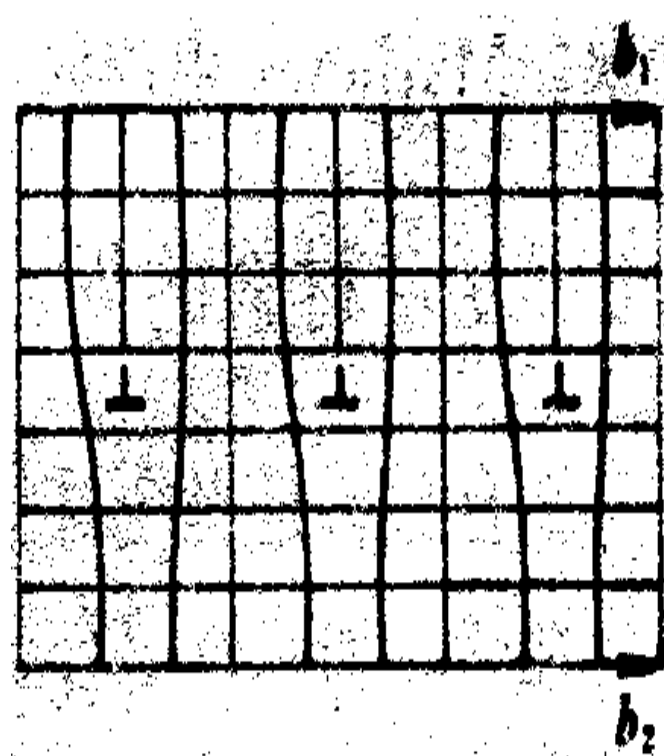


图 7-25 一般结构中外延生长位错

第六节 相界面—— 3. 非共格相界:

与大角晶界相似, 界面基本无序

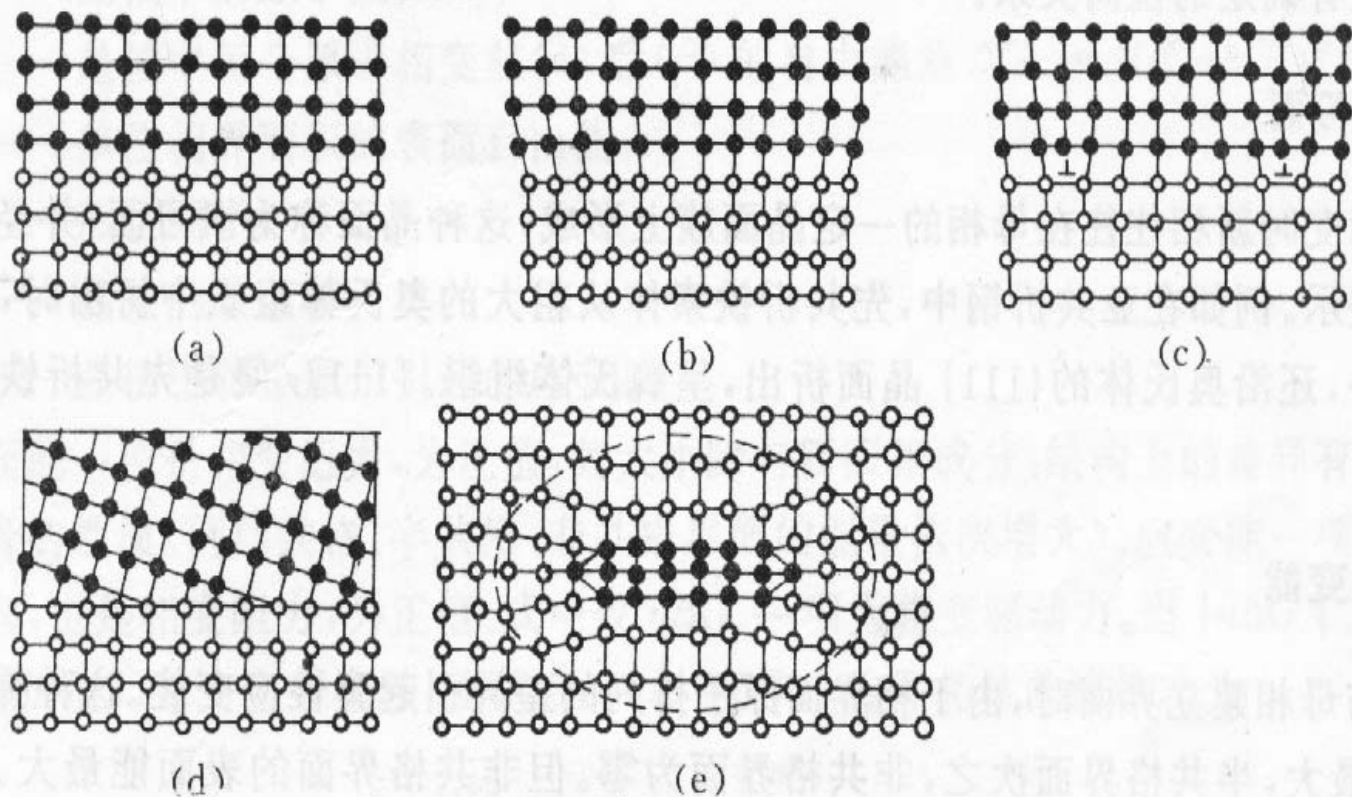
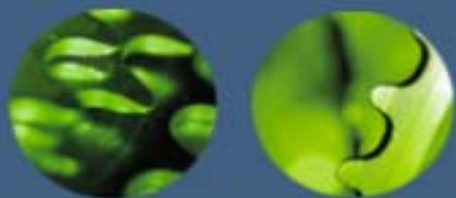


图 10-1 不同失配度值的界面上原子排布示意图

(a) 完全共格; (b) 弹性应变共格; (c) 半共格; (d) 非共格;

(e) 新相周围的应变, 由新相界面法线方向上点阵间距不同所造成



第七节 界面能与显微组织形貌

- 一、单相多晶体中的晶粒形状
- 多晶体的堆积规律：
 - (1) 两个晶粒相遇于1个面(晶面);
 - (2) 3个晶面相遇于1条线(晶棱);
 - (3) 4个晶粒相遇于一林(晶粒角隅)。

二、复相组织中的第二相

1、晶粒内部的第二相

- 与基体完全不共格或完全共格，呈球状
- 与基体只有一个共有晶面，为减少界面能，第二相呈园盘状或片状

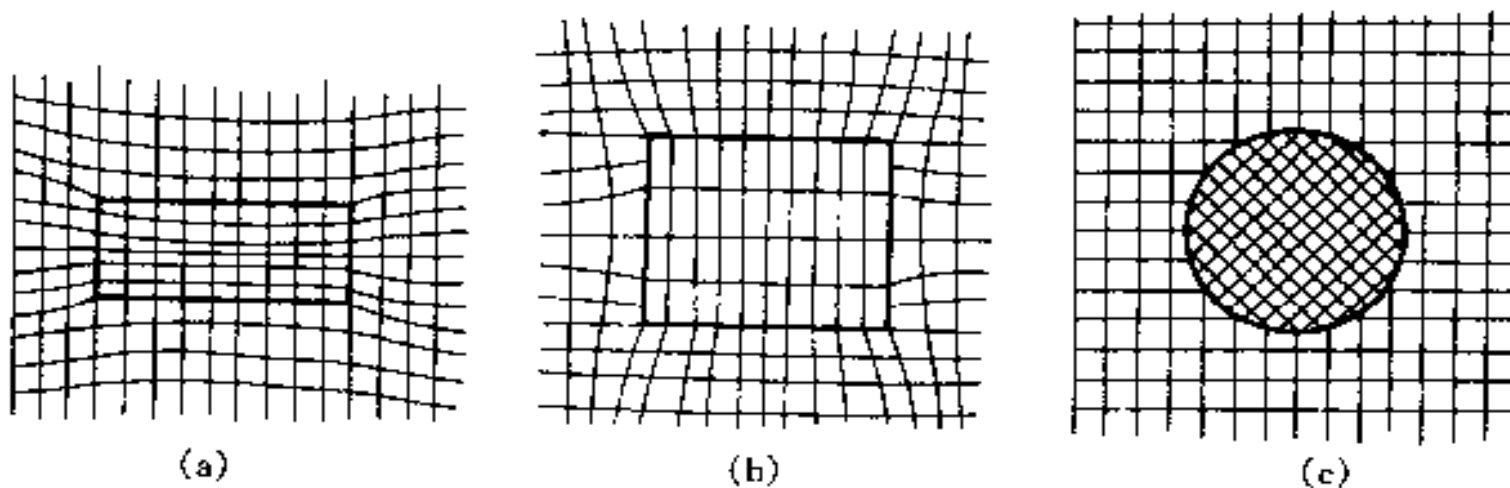


图 7-49 具有共格、部分共格和非共格的析出物的界面结构示意图

(a) 共格 (b) 部分共格 (c) 非共格



• 2、晶界上的第二相

平衡时界面能的关系：

$$\gamma_{\alpha\alpha} = 2\gamma_{\alpha\beta} \cos \theta / 2;$$

界面能 $\gamma_{\alpha-\alpha} / \gamma_{\alpha-\beta}$ 比值的大小决定第二相 β 形貌

$\theta = 180^\circ$ β 呈球状

$\theta = 0^\circ$ β 呈连续

薄膜 $0 < \theta$

$< 180^\circ$ ，可形成
不同形状第二相

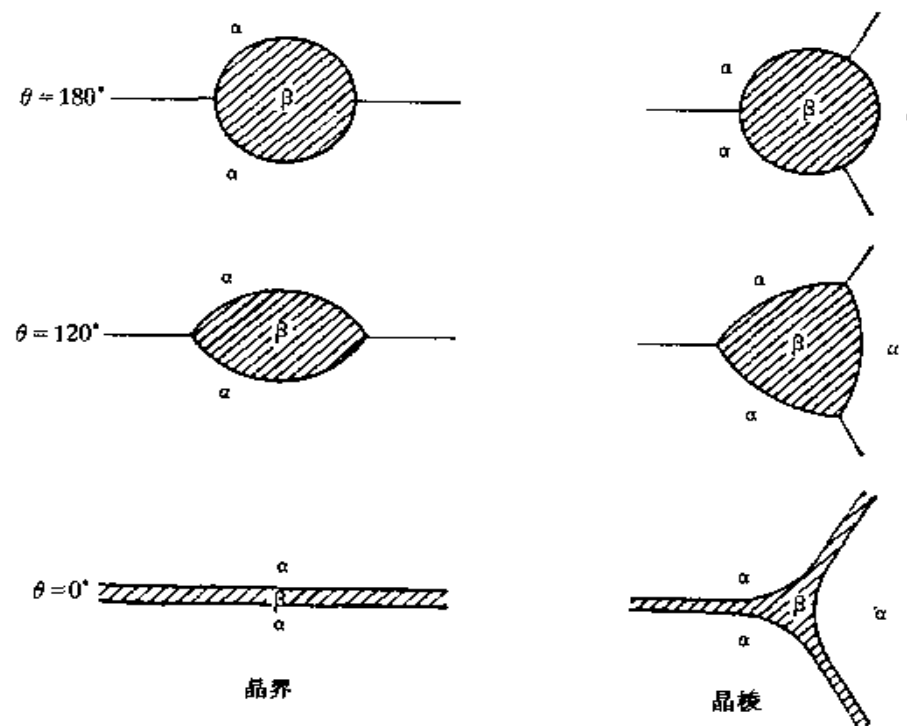


图 7-52 二面角为 3 种不同值时晶界与晶棱上第二相的形状

附：复合材料

复合材料：由两种或以上在物理和化学上性质不同的物质组合起来得到的一种多相固体材料，由基体、增强体和基体与增强体的界面组成。

复合材料的发展：

原始的复合材料：几千年前，砌墙的麻、泥土和草

20世纪50年代：玻璃纤维增强塑料（玻璃钢）

20世纪60年代：碳纤维、碳纤维增强树脂

现在：金属基、陶瓷基、C/C复合材料、混杂复合材料、功能复合材料。

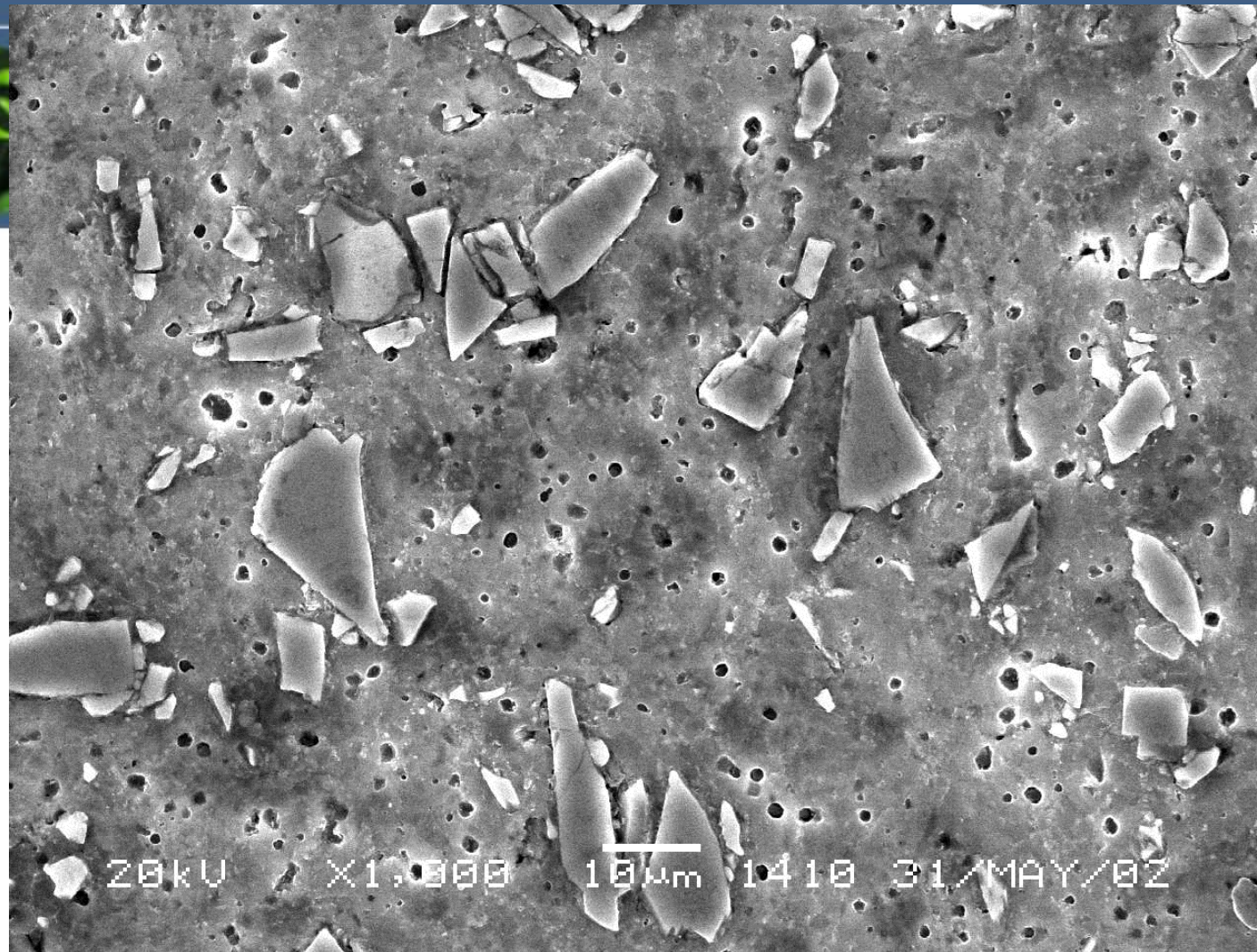
复合材料特征：

- 1、性能的可设计性：根据构件要求选择基体、增强体及其含量，选择复合工艺及增强体排列方式
- 2、各向异性
- 3、结构一次成型性



复合材料性能

基体合金	SiC _p 的体积百分数 (%)	弹性模量 E/GPa	屈服强度 $\sigma_{0.2}$ /MPa	抗拉强度 σ_b /MPa	延伸率 δ %
6061	0	68.9	275.8	310.3	12.0
	15	96.5	400.0	455.1	7.5
	20	103.4	413.7	496.4	5.5
	25	113.8	427.5	517.1	4.5
	30	120.7	434.3	551.6	3.0
	40	144.8	448.2	586.1	2.0



Al/SiC复合材料的组织

复合材料分类：

1、按复合效果：

结构复合材料与功能复合材料。结构复合材料具有高的比强度和比模量，疲劳性能好，减重性能好，高温性能好等，用于工程结构中的受载构件；

功能复合材料有独特的物理性能，用于功能器件。

2、按基体类型：

树脂基或聚合物基复合材料RMC (Resin Matrix Composite)，金属基复合材料MMC， (Metal Matrix Composite)，和陶瓷基复合材料CMC， (Ceramic Matrix Composite) 等。

3、按增强体的形态与排布方式：

颗粒增强复合材料，连续纤维增强复合材料，短纤维或晶须增强复合材料，单向纤维复合材料、三向及多向编织复合材料、混杂复合材料。

把颗粒尺度为 $1\sim 50\mu\text{m}$ 的称为颗粒增强复合材料， $0.01\sim 1\mu\text{m}$ 粒子增强的称为分散强化（弥散强化）复合材料。亚微米至纳米粒子增强的称为精细复合材料。

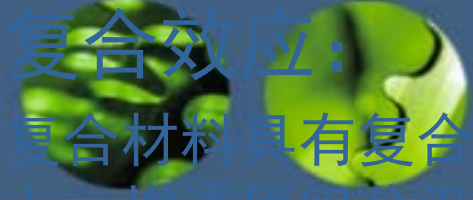


• 增强体的性能

- 要求高 强度，高模量，增强体直径小，含有缺陷几率小，用于航空航天结构的复合材料的增强体密度小。

表 9-1 增强体的性能参数

生产厂家	商品名及牌号	直径 μm	密度 g/cm^3	抗拉强度 MPa	弹性模量 GPa
	E 玻璃纤维	9~15	2.6	3 232	72
日本东丽	T-300 碳纤维	7	1.76	3 500	230
日本东丽	T-1000 碳纤维	5	1.82	7 060	294
日本东丽	M60J 碳纤维	5	1.94	3 820	588
3M 公司	Nextel 480 Al_2O_3 纤维	10~12	3.05	2 275	224
日本碳(株)	Nicalon SiC 纤维	10~15	2.55	2 450~2 940	167~176
美 AVCO	SCS-6SiC 纤维	140	3	>4 000	400
法 SNPE	B_4C 涂复钨芯硼纤维	140	2.5	3 700	400
美	Kevlar49 芳纶纤维	12	1.44	1 760	62
苏联	APMOC 芳纶纤维		1.43	5 000	150
	W 丝	13	19.4	4 020	407
	钢丝	13	7.74	4 120	193
	β -SiC 晶须	0.1~1	3.85	~70 000	>6 000
美杜邦公司	α - Al_2O_3 晶须	20	3.95		379

-  复合效应：
 - 复合材料具有复合效应，使材料在基本保持原有组分的性能基础上，增添原组分没有的性能。
- 复合效应分为：
 - 线形效应，非线形效应，界面效应，尺寸效应及各向异性效应。
- 线形效应可分为：
 - 平均效应，平行效应，相补效应，相抵效应。
- 非线形效应可分：
 - 乘积效应，系统效应，诱导效应，共振效应。

- 平均效应，又称加和效应（Mean Properties），反映为复合材料的混合定则（Rule of Mixture）。

- $P_c = f_1 p_1^n + f_2 p_2^n + f_3 p_3^n + f_4 p_4^n + \dots$
- P_c ：复合材料的某一性质，如强度，模量，热导率等。
- p_i ：组成复合材料的基体或增强体的某性质
- F_i ：体积分数， $f_1 + f_2 + f_3 + f_4 + \dots = 100\%$
- n ：常数，由实验确定，范围为 $-1 \leq n \leq 1$ 。




- 相补效应（协同效应）和相抵效应（不协同效应）往往共存的。
- 通过原料的选择、设计和工艺尽量得到相补效应，避免相抵的情况。
- **混杂复合材料**：由两种或以上增强体增强同一基体，或者可以认为是两种或以上单一复合材料混杂复合而成的材料。最能体现相补效应（协同效应）和相抵效应（不协同效应）。
- **混杂效应**：混杂复合材料的某些性能偏离按混合规则计算结果的现象，向增加方向偏离（性能改善）的情况称为正混杂效应（相补效应，协同效应），而向减低方向偏离（性能下降）的情况称为负混杂效应（相抵效应，不协同效应）。
- 一般某些性能出现正混杂效应，某些性能出现负混杂效应。
- 我们需要的性能出现正混杂效应，而负混杂效应在容忍范围内可认为材料设计是成功的。

- 非线性效应中乘积效应（Product Properties）又称传递特性，交叉耦合效应。
- 如对材料输入X，材料性能输出为Y，而Y又作为另外一种材料的输入，另外一种材料产生输出为Z，两种材料复合得出一种新的机能材料。乘积效应对开发新型功能材料指出了方向，可获得很高的性能，还可创造出任何单一材料不可能存在的功能效应。如把钴铁氧体（ CoFe_2O_4 ）的微粉和钛酸钡（ BaTiO_3 ）铁电微粉复合，利用钴铁氧体（ CoFe_2O_4 ）的磁场中的磁致伸缩产生应力传递到钛酸钡（ BaTiO_3 ）铁电微粉上，通过钛酸钡的压电效应把应力转变为电势，完成磁和电之间的转换，这种复合材料的磁电效应是目前最好的单晶体材料的100倍。
- 传递过程不仅适用于上述的二重过程，还适用于三重和三重以上的过程。

• 复合材料的传递特性

表 9-2 复合材料传递特性实例

Y/X(状态 1)	Z/Y(状态 2)	传递特性 (Z/X)
磁场/压力	电阻变化/磁场	压力电阻效应
电场/压力	发光/电场(电光亮度)	压力光亮度
应变/磁场	电场/应变	磁电效应
应变/磁场	电阻变化/应变	磁电阻效应
应变/磁场	复折射/应变	磁感应折射
应变/电场	磁场/应变	电磁效应
磁场/光	应变/磁场	应变/光
电场/光	应变/电场	应变/光
电场/光	光/电场	波长变换
同位素	导电性/光	放射线诱起电导

- 
- 非线性效应中系统效应，诱导效应，共振效应。
 - 系统效应
 - 机理不清楚，但存在，如彩色胶片由红、黄、兰三种感光层复合，结果是五彩缤纷的画面，复合涂层使材料表面硬度大幅度提高，超过按混合定则的计算值。
 - 诱导效应
 - 实验发现增强体的晶形会通过界面诱导基体结构改变而形成界面层相。
 - 共振效应：两个相邻物体在一定条件下发生共振。

• 复合材料的界面效应

- 1 阻断效应：可阻断裂纹扩展，中断材料破坏，减缓应力集中等。
- 2 不连续效应：在界面上引起物理性质不连续性和界面摩擦出现的现象，如电阻，介电特性，磁性，耐热性，尺寸稳定性等。
- 3 散射和吸收效应：光波，声波，热弹性波，冲击波等在界面产生的散射和吸收，如透光性，隔热性，隔音性，耐冲击性。
- 4 感应效应：增强物的表面结构使基体与增强物接触的物质的结构由于诱作用而改变，如弹性，热膨胀性，抗冲击性和耐热性的改变等。
- 5 界面结晶效应：基体结晶时，易在界面上形核，界面成核诱发基体结晶。
- 6 界面化学效应：基体与增强体之间的化学反应，官能团、原子、分子之间的作用。
- 界面效应与界面结合状态，形态和物理，化学等特性有关，还与界面两侧材料的浸润性，相容性，扩散性等密切相关。正是由于界面效应的存在，导致复合材料之间出现协同效应。



复合材料增强原理

复合思想

- 1、仿生思想
 - 仿效天然的复合材料，如木材，竹子，骨骼，贝壳，牙齿等。
- 2、绿色材料思想
 - 考虑是否可以回收，是否环境污染等
- 3、充分利用协同效应
 - 两种或多种因子组合作用效果大于单独作用效果之和。
- 4、智能材料思想
 - 材料本身对外界激励做出智能反应，如光纤，形状记忆合金，功能陶瓷等。
- 5、其它
 - 功能梯度思想，混杂概念，纳米级复合。

• 复合材料增强原理：

- 基体用于固定和粘附增强体，将所受载荷通过界面传递到增强体上，本身承受少量载荷，隔断裂纹及损伤的传播，保护增强体免受环境的化学和物理损伤；
- 增强体具有高强度，高模量，主要用来承担载荷。
- 界面协调基体和增强体之间的变形，将基体的应力传递到增强体上。基体和增强体的结合力过大使复合材料韧性下降，结合力小起不到传递应力的作用，容易在界面处开裂。
- 增强体、基体和界面共同作用下可以改变复合材料的韧性，抗疲劳性，抗蠕变性，抗冲击性和其它性能。
- 先进陶瓷基复合材料有足够的强度，但脆，应该增韧补强，金属基和树脂基复合材料应该增强补韧。



弥撒增强型复合材料的增强原理

- 金属基体加入硬质颗粒，如 Al_2O_3 ， TiC ， SiC 等。硬质颗粒有效阻碍位错的运动，强化机理与脱溶沉淀绕过机制类似，，质点尺寸越小，体积分数越高，强化效果越好。
- 如SPA合金（也称ODS合金，oxide disperse strengthen alloy），粉末经过真空退火，脱脂，冷压，烧结和热挤压制成。 $\text{Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$ ，TD Ni，TD NiCr 合金（Ni，Ni--Cr 合金中加入20~35nm的氧化钪）。



粒子增强型复合材料的增强原理

- 加入的颗粒尺寸为 $1\sim 50\ \mu\text{m}$ ，体积分数为 $0.05\sim 0.5$ 。基体承担主要载荷，通过粒子约束基体变形达到强化。
- 粒子增强型复合材料的性能与增强体和基体的比例有关，某些性能只取决于各组成物质的相对数量和性能，材料的密度可用混合定则精确描述。
- 摸量变化：
- 粒子增强型复合材料和纤维复合材料的弹性模量随体积分数的变化如图。

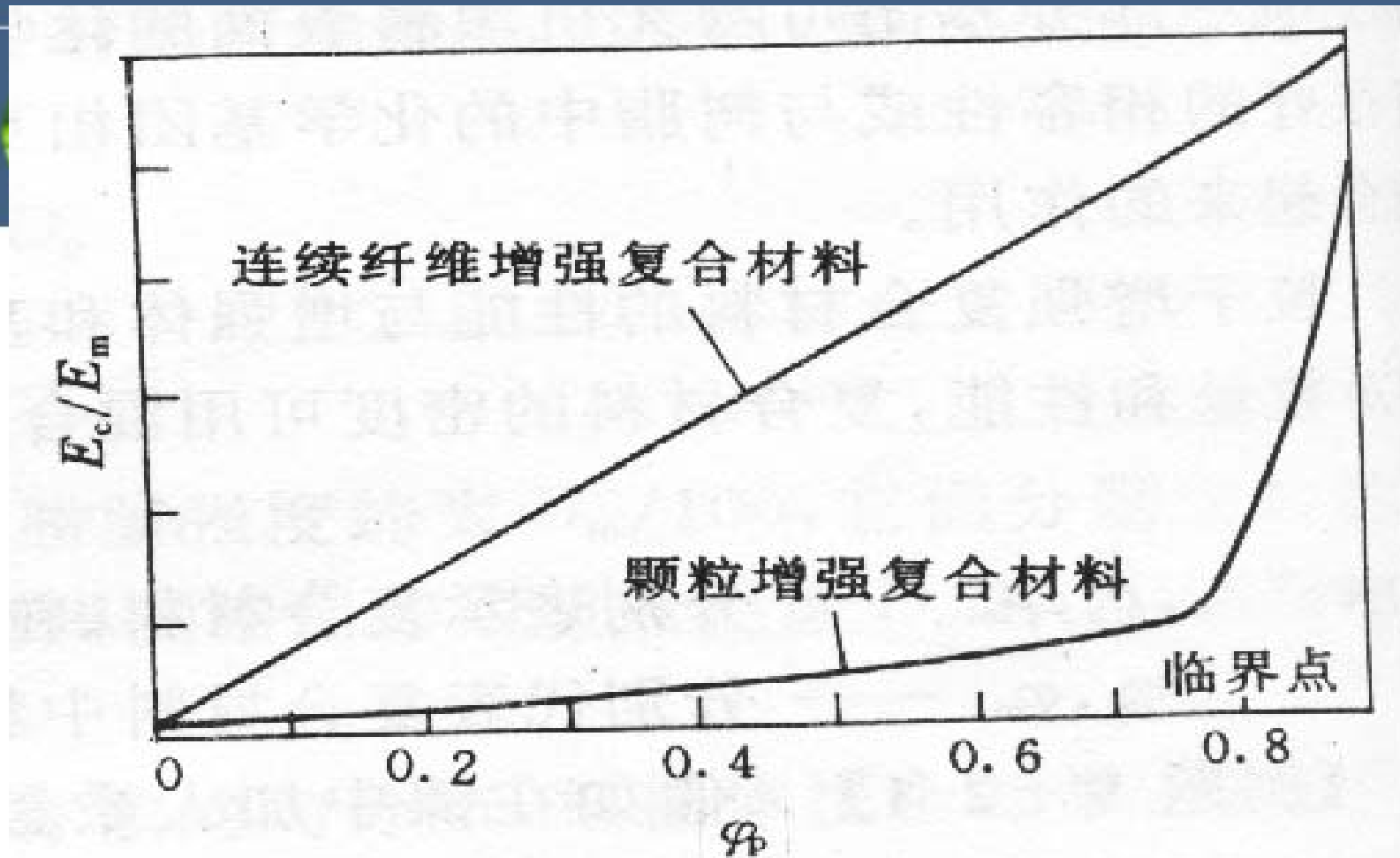


图 9-2 颗粒增强复合材料与连续纤维增强复合材料的模量比较

纤维增强型复合材料的增强原理

1、连续纤维增强原理

- 可以用混合定则很好地描述和预测复合材料的性能。
 - $P_c = f_1 p_1^n + f_2 p_2^n + f_3 p_3^n + f_4 p_4^n + \dots$
 - P_c : 复合材料的某一性质, 如强度, 模量, 热导率等。
 - p_i : 组成复合材料的基体或增强体的某性质
 - F_i : 体积分数, $f_1 + f_2 + f_3 + f_4 + \dots = 100\%$
 - n : 常数, 由实验确定, 范围为 $-1 \leq n \leq 1$ 。
-
- 增强体的高强, 高模提高了复合材料的强度和模量, 是增强的主要原因。
 - 另外复合效应, 即受力时纤维和基体的变形互相牵制, 使纤维和基体都得到强化也是强化原理。



纤维增强型复合材料的增强原理

- 2、短纤维和晶须增强复合材料
- 增强效果不如连续纤维增强复合材料，但成本低，各向异性程度小。
- 增强原理：受力时，基体和纤维由于紧密结合，纤维限制基体的变形，在界面产生剪应力，通过剪应力将复合材料承受的载荷分配在纤维和基体上，纤维受到比基体更大的拉应力。

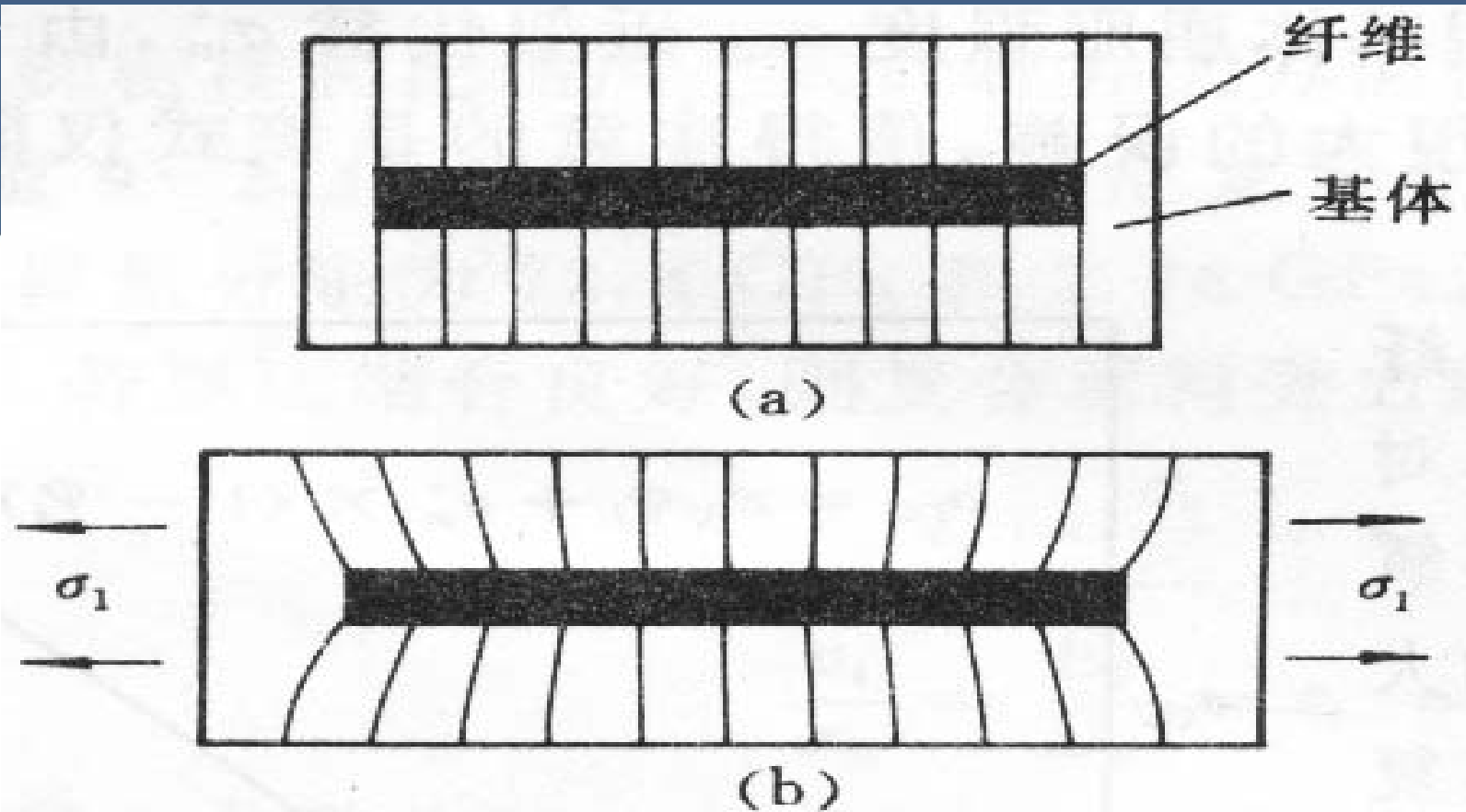


图 9-5 一根纤维埋入基体受力前后的变形示意图

(a) 受力前; (b) 受力后



复合材料的界面

- **界面：**基体和增强体之间化学成分有显著变化的，彼此结合能传递载荷作用的区域。

- **界面的层次：**相界，晶界，亚晶界....

不是简单的几何面，是一个过渡区域，厚度很小，几个nm到几百个nm。

界面的性质，结构，完整性对复合材料的性能影响很大。

界面结合力：物理结合力（范德华力，包括偶极定向力，诱导偶极定向力，色散力），化学结合力（在界面上产生共价键和金属键）

复合材料的界面

金属基和陶瓷基复合材料界面结合类型

1. 机械啮合

基体表面粗糙多孔，靠收缩应力包紧增强体，固体间摩擦结合。

2. 溶解和浸润结合

基体润湿增强体，发生扩散和溶解而结合，如C/Ni之间的结合。

3. 反应结合

基体表面与增强体发生化学反应，可能形成化合层。如B纤维增强Ti合金，反应生成TiB₂。

4. 氧化结合

增强体表面吸附空气，带来氧化或氧化物纤维与基体结合，如Al₂O₃增强Ni时，氧化形成NiO·Al₂O₃层。

5. 混合结合：以上各结合方式的组合，常见而重要。



复合材料的界面

树脂基复合材料界面结合类型

- 1、化学键合
- 机体表面上的官能团与增强物表面上的官能团发生化学反应，形成共价结合的界面区。
- 2、浸润—吸附结合
- 增强材料被机体浸润，产生物理吸附的界面结合。
- 3、机械结合
- 4、静电结合
- 两相物质对电子的亲合力相差较大时，在界面区产生接触电势形成双电层。
- 5、扩散结合
- 界面扩散作用使原有平衡状态破坏，形成界面模糊区，如图。

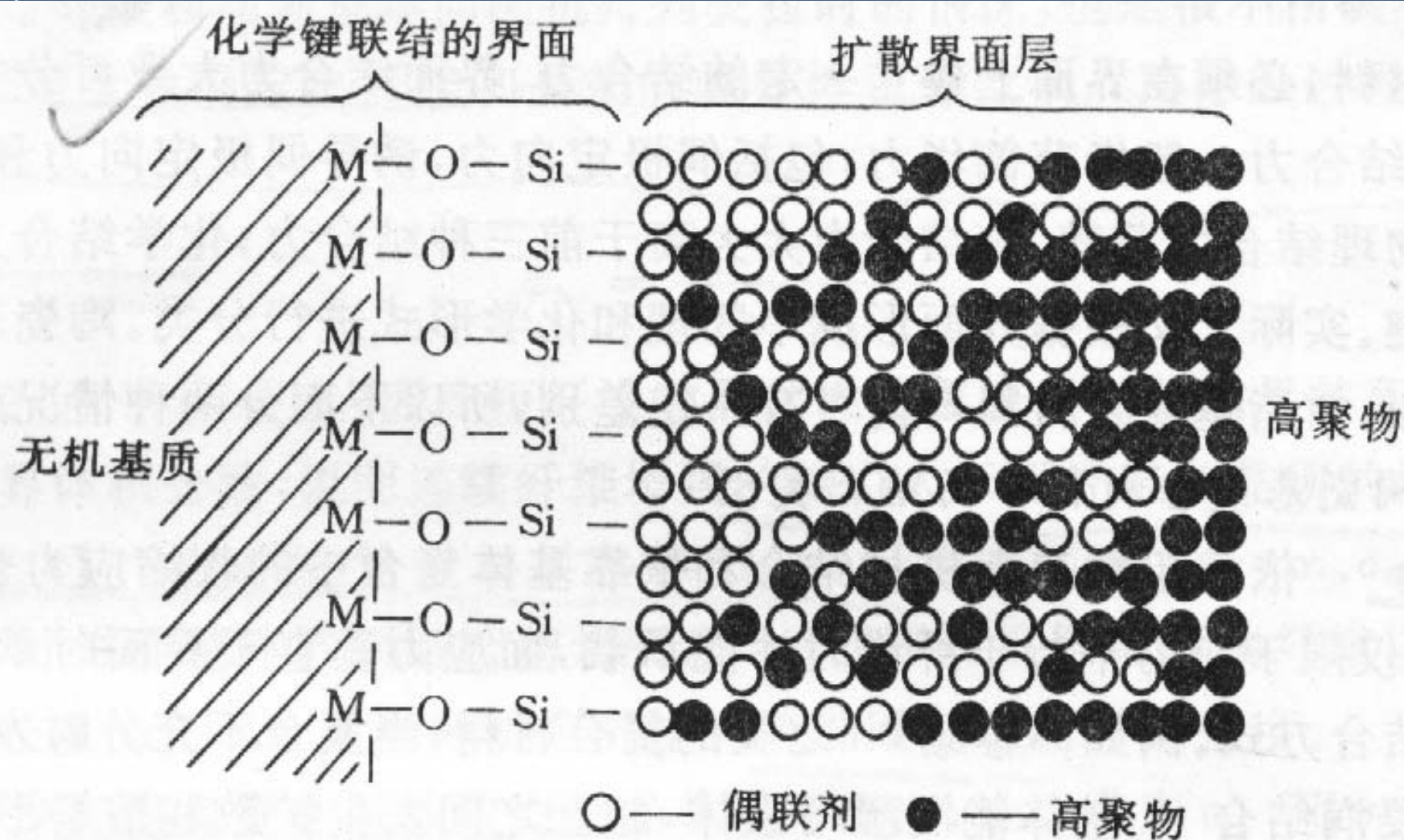


图 9-9 界面扩散层模型

界面改善对性能的影响

- 复合材料界面承担由机体向增强体传递载荷的作用，要求界面由足够的强度，以有效传递载荷，但是强度太高导致韧性下降。金属基和陶瓷基复合材料界面还要考虑使用时的物理不稳定性和化学不稳定性。
- 物理不稳定性 高温下增强体与基体存在化学位梯度，纤维可向基体溶解、扩散，造成界面不稳定，复合材料强度降低。如W丝增强Ni基合金，W溶入镍合金损失强度。
- 化学不稳定性 复合材料制造和使用中，界面通过扩散产生基体与增强体的化学反应，生成脆性化合物，使复合材料强度大幅度降低。



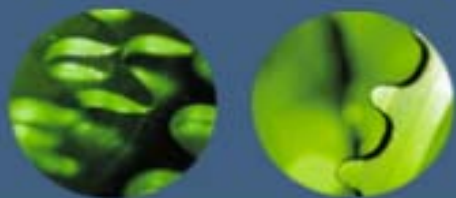
复合材料界面改善的方面

- 1、降低界面残余应力
- 界面残余应力由于基体和增强体导热性、弹性模量、热膨胀系数不同，增强体诱导基体结晶、基体相变、偏析引起残余应力。
- 残余应力引起裂纹的产生，使强度下降，对树脂基复合材料引起界面受环境的氧和水的作用，使材料早期破坏。
- 减少残余应力的办法：对纤维表面梯度涂层，使弹性模量逐渐变化，降低制造中的温度等。



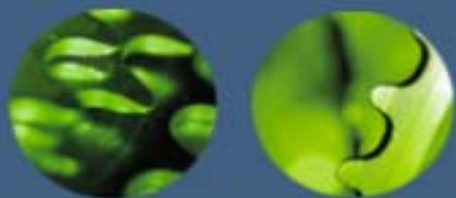
复合材料界面改善的方面

- 2、基体改性
- 3、选择合理的复合工艺和使用条件
- 基体改性和改进复合条件可有效改变界面结合状态和断裂破坏的特征，使断裂出现在基体重中，如铝合金中加入强碳化物形成元素，Zr, Nb, Mo, Cr, Ti, V等，可改进对碳纤维的润湿性，对纤维影响很小，减少 Al_4C_3 有害化合物的形成。
- 4、纤维表面处理和涂层（表面改性）
- 纤维表面处理和涂层可改善纤维表面性能，增加与基体的浸润性，防止界面不良反应，改善界面结合情况。如碳纤维增强铝基复合材料中，纤维表面能很低，一般不能被铝浸润，用化学气相沉积（CVD）在纤维表面形成 TiB_2 并含有氯化物，可大大改善浸润能力，还遏止了C/Al界面不良反应。



三元相图

1. 三元相图基础
2. 固态互不溶解的三元共晶相图
3. 固态有限互溶的三元共晶相图
4. 两个共晶型二元系和一个均晶型二元系构成的三元相图
5. 包共晶型三元系相图
6. 具有四相平衡包晶转变的三元系相图
7. 形成稳定化合物的三元系相图
8. 三元相图举例



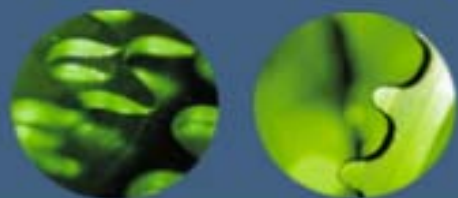
概要

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

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

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

本章主要讨论三元相图的使用，着重于截面图和投影图的分析。



1 三元相图基础

三元相图与二元相图的差别，在于增加了一个成分变量。三元相图的基本特点为：

- (1) 完整的三元相图是三维的立体模型。
- (2) 三元系中可以发生四相平衡转变。由相律可以确定二元系中的最大平衡相数为3，而三元系中的最大平衡相数为4。三元相图中的四相平衡区是恒温水平面。
- (3) 除单相区及两相平衡区外，三元相图中三相平衡区也占有一定空间。根据相律得知，三元系三相平衡时存在一个自由度，所以三相平衡转变是变温过程，反映在相图上，三相平衡区必将占有一定空间，不再是二元相图中的水平线。

1 三元相图成分表示方法

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

1. 等边成分三角形

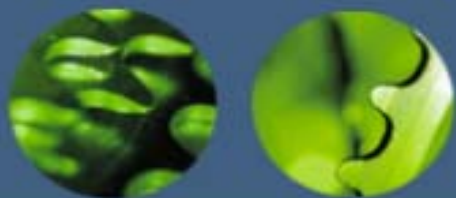
图8.1为等边三角形表示法，三角形的三个顶点A，B，C分别表示3个组元，三角形的边AB，BC，CA分别表示3个二元系的成分坐标，则三角形内的任一点都代表三元系的某一成分。

2. 等边成分三角形中的特殊线

在等边成分三角形中有下列具有特定意义的线：

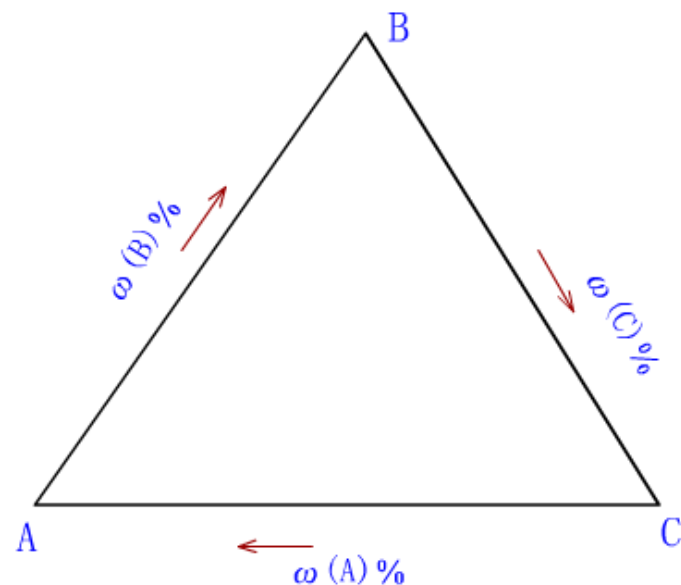
(1) 凡成分点位于与等边三角形某一边相平行的直线上的各三元相，它们所含与此线对应顶角代表的组元的质量分数相等。

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



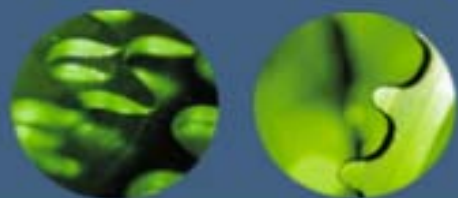
设等边三角形各边长为100%，依AB, BC, CA顺序分别代表B, C, A三组元的含量。由S点出发，分别向A, B, C顶角对应边BC, CA, AB引平行线，相交于三边的a, b, c点。根据等边三角形的性质，可得：

$S_a + S_b + S_c = AB = BC = CA = 100\%$ ，其中 $S_c = C_a = w_A\%$ ， $S_a = A_b = w_B\%$ ， $S_b = B_c = w_C\%$ ，于是 C_a , A_b , B_c 线段分别代表S相中三组元A, B, C的各自质量分数。反之，如已知3个组元质量分数时，也可求出S点在成分三角形中的位置。



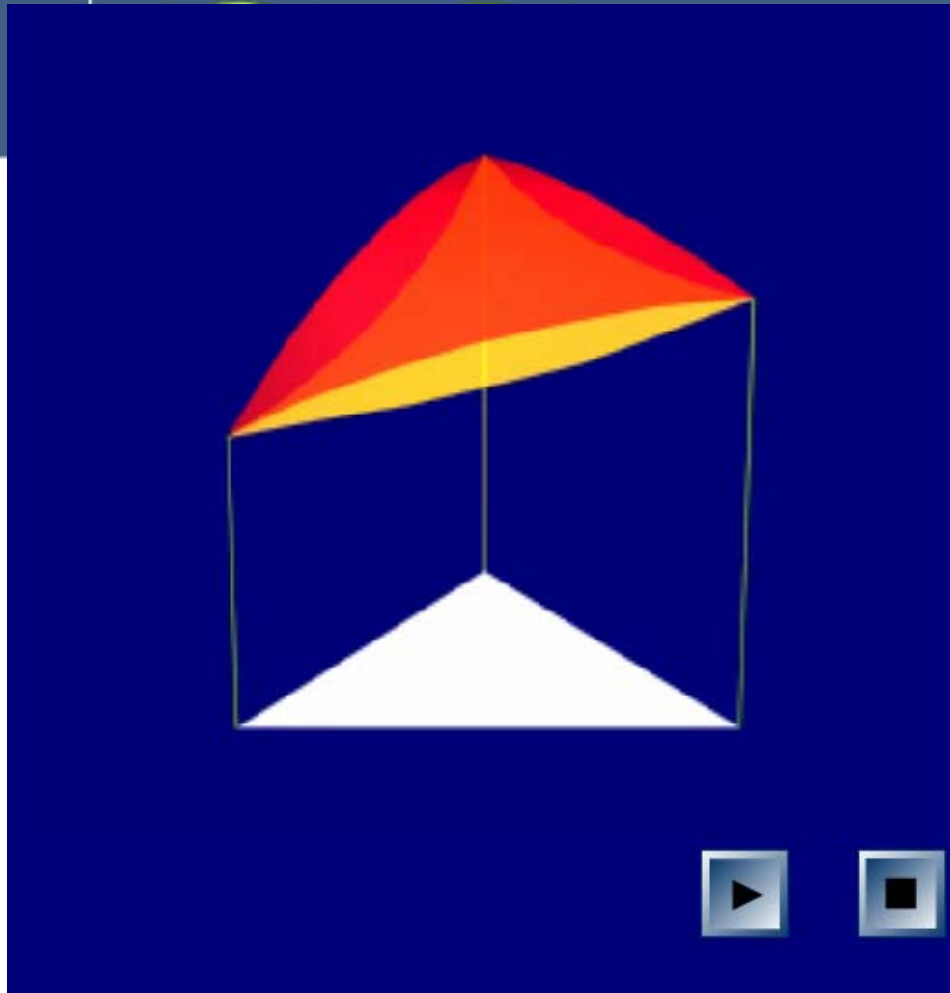
- ➡ 已知图中合金S，求其三组元的质量分数
- ➡ 三组元的质量分数之和 $w_A + w_B + w_C = 100\%$
- ➡ 等边成分三角形中的特殊点

等边成分三角形

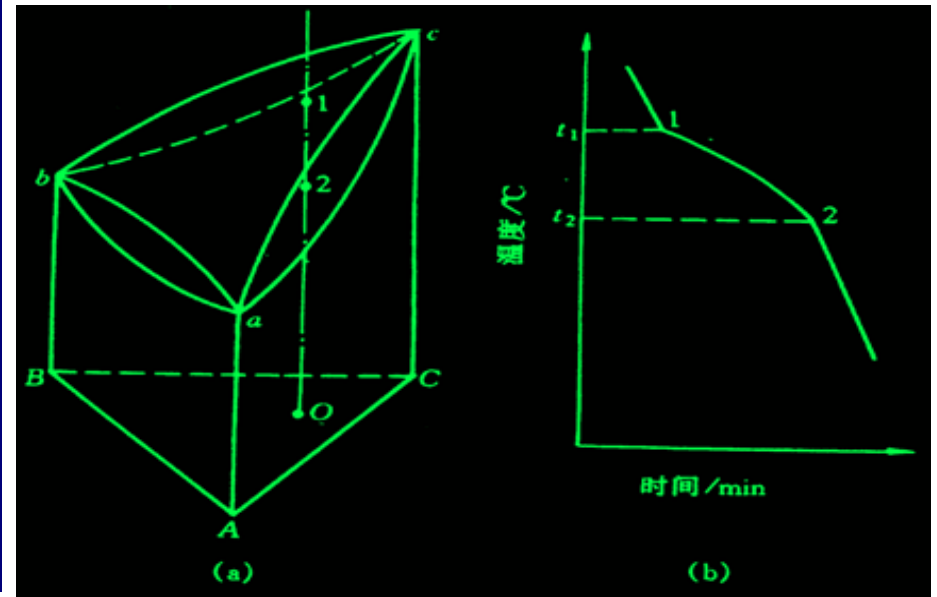


2 三元相图的空间模型

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



三元匀晶相图的空间模型



三元匀晶相图及合金的凝固

3 三元相图的截面图和投影图

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

1. 水平截面

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

2. 垂直截面

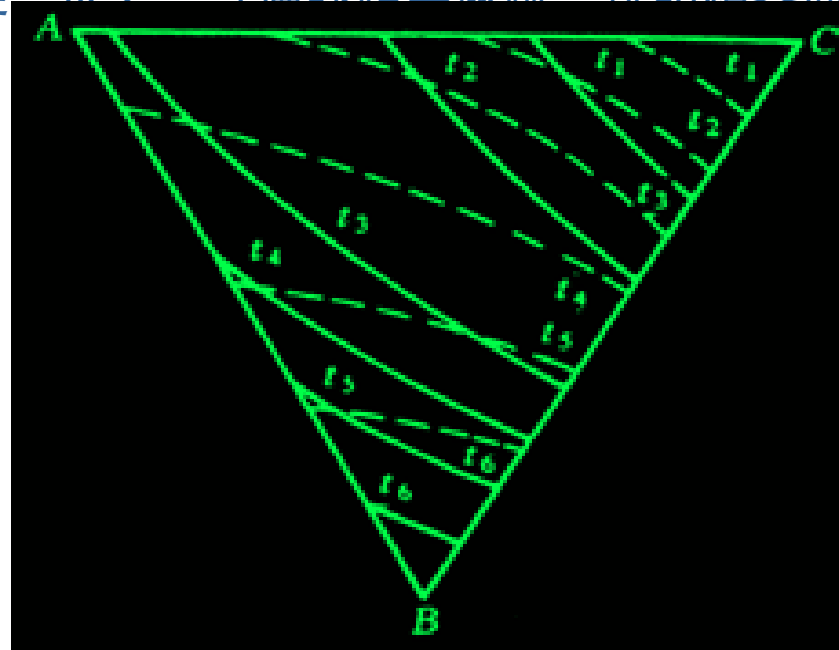
固定一个成分变量并保留温度变量的截面图，必定与浓度三角形垂直，所以称为垂直截面，或称为变温截面。

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

3. 三元相图的投影图

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

为了使复杂三元相图的投影图更加简单、明了，也可以根据需要只把一部分相界面的等温线投影下来。经常用到的是液相面投影图或固相面投影图。下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。



三元合金相图投影图示例

4 三元相图中的杠杆定律及重心定律

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

1. 直线法则

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

2. 杠杆定理

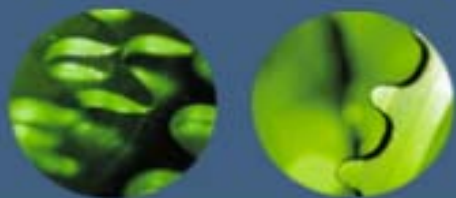
$$w_a = \frac{Ab_1 - Ao_1}{Ab_1 - Aa_1} = \frac{o_1b_1}{a_1b_1} = \frac{ob}{ab}$$

是三元系中的杠杆定律。

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

3. 重心定律

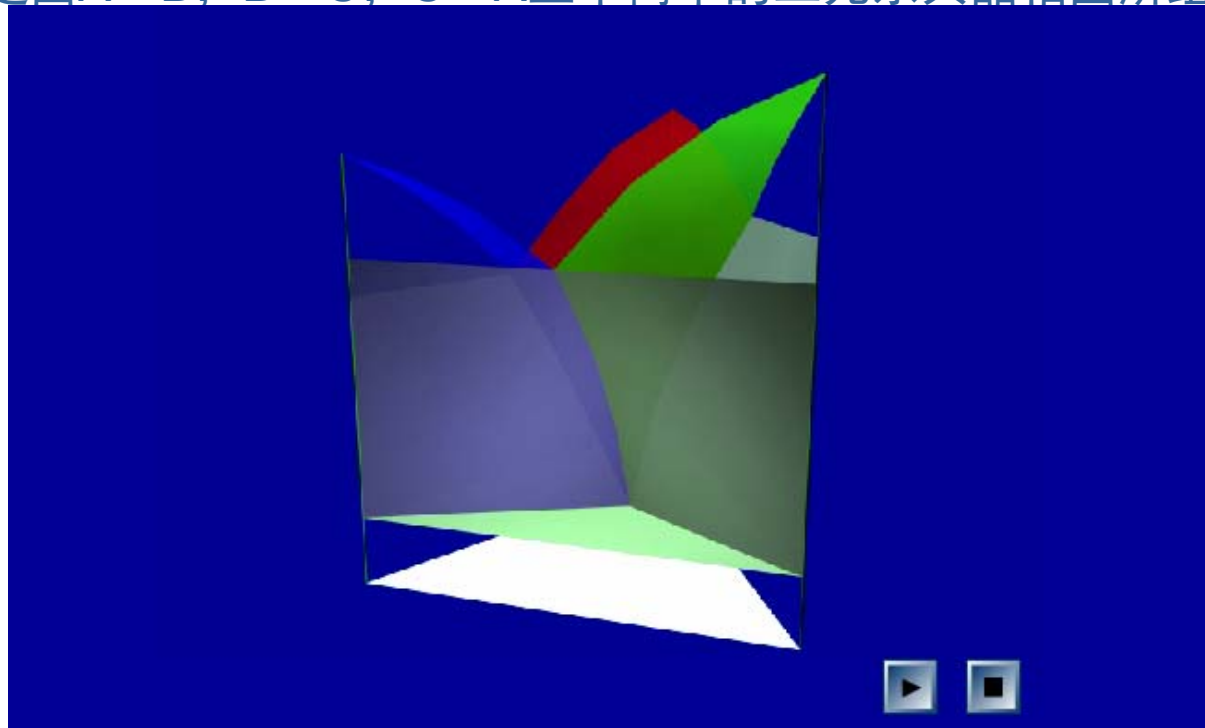
当一个相完全分解成三个新相，或是一个相在分解成两个新相的过程时，研究它们之间的成分和相对量的关系，则须用重心定律。



2 固态互不溶解的三元共晶相图

1. 相图的空间模型

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



组元在固态完全不互溶的
三元共晶相图

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

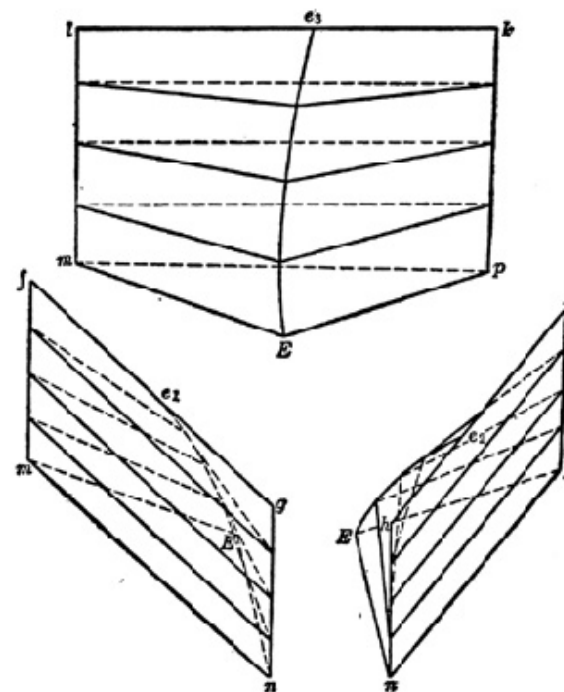
ae_1Ee_2a 是组元 A的初始结晶面;

be_1Ee_2b 是组元 B的初始结晶面;

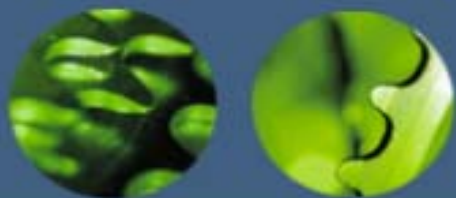
ce_2Ee_3c 是组元C的初始结晶面。

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

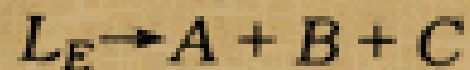
e_3E	$L \rightarrow C + A$
e_1E	$L \rightarrow A + B$
e_2E	$L \rightarrow B + C$



三相平衡区和两相共晶面



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



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

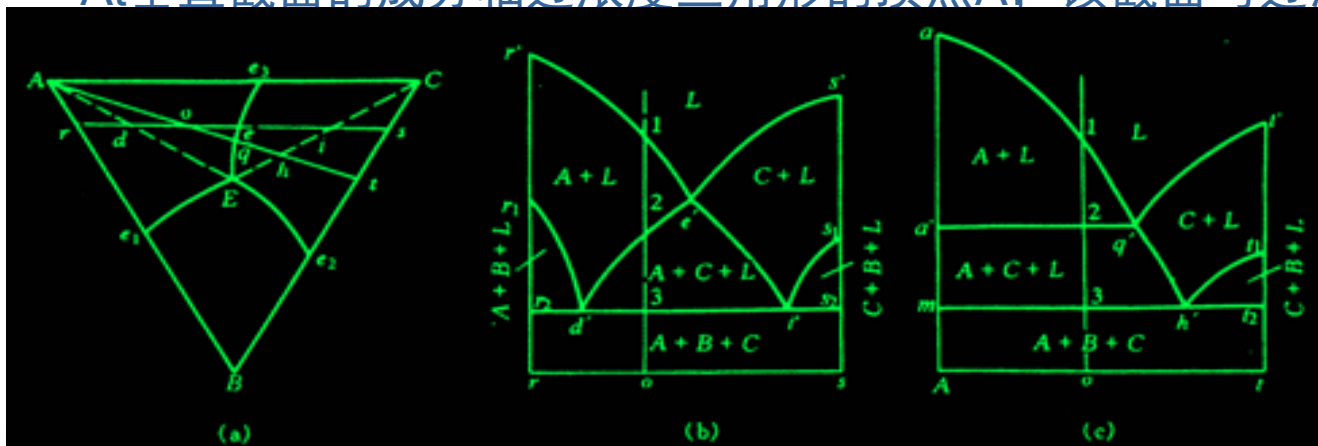
四相平衡共晶平面由3个三相平衡的连接三角形合并而成，其中三角形mEn是发生 $L \rightarrow A + B$ 共晶转变的三相平衡区的底面，三角形nEp中是发生 $L \rightarrow B + C$ 共晶转变的三相平衡区的底面，三角形pEm是发生 $L \rightarrow A + C$ 共晶转变的三相平衡区的底面。三相平衡区和共晶转变的初始面单独示于图8.5中。低于E点温度，合金全部凝固成固相，形成 $A + B + C$ 三相平衡区。

2. 截面图

rs和At垂直截面如下图所示。rs截面的成分轴与浓度三角形的AC边平行，图中 $r'e'$ 和 $e's'$ 是液相线，相当于截面与空间模型中液相面 Ae_1Ee_3A 和 Ce_2Ee_3C 的截线；曲线 $r'd'$ 是截面与过渡面 fe_1Emf 的截痕， $d'e'$ 、 $e'i'$ 和 $i's'$ 分别是截面与过渡面 le_3Eml ， ke_3Epk 和 je_2Ejp 的交线；水平线 r_2s_2 是四相平衡共晶平面的投影。

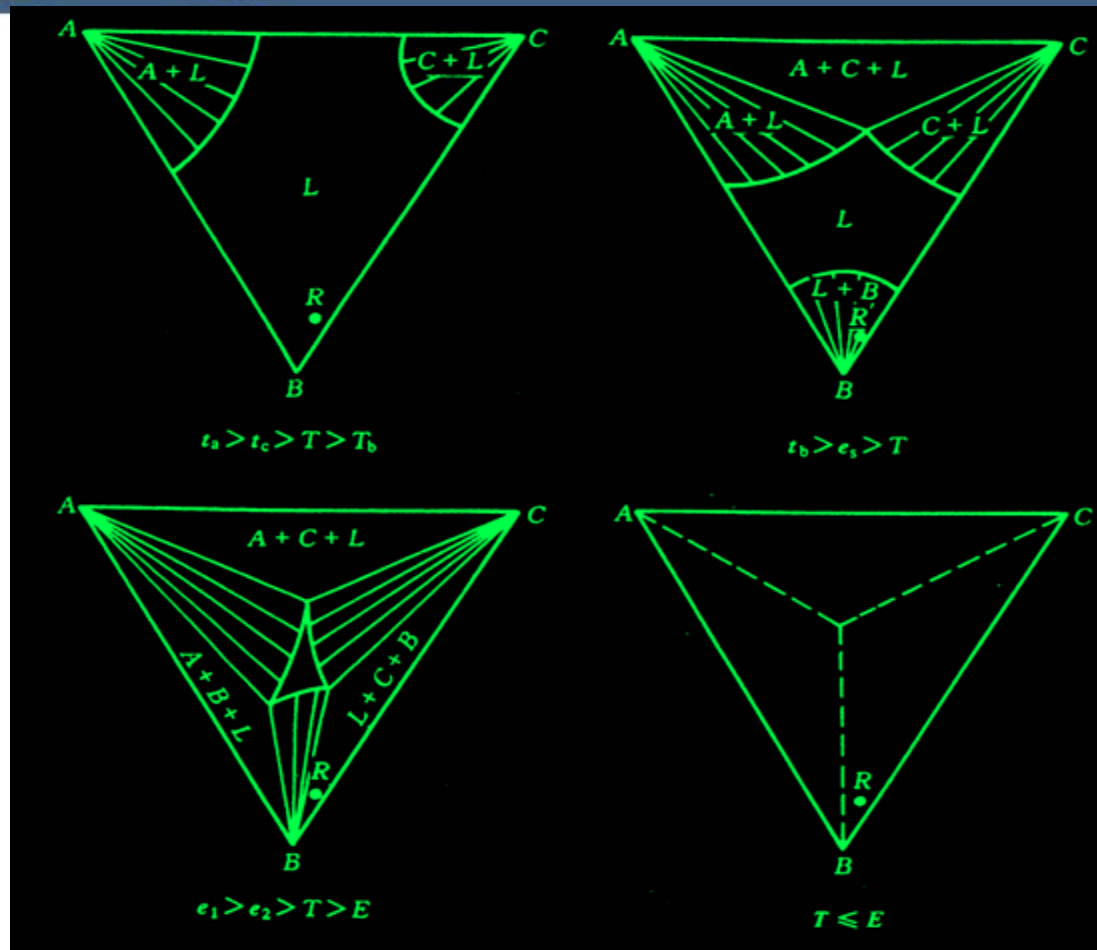
利用这个垂直截面可以分析成分点在rs线上的所有合金的平衡凝固过程，并可确定其相变临界温度。以合金O为例。当其冷到1点开始凝固出初晶A，从2点开始进入 $L+A+C$ 三相平衡区，发生 $L \rightarrow A+C$ 共晶转变，形成两相共晶（ $A+C$ ），3点在共晶平面 mnp 上，冷至此点发生四相平衡共晶转变 $L \rightarrow A+B+C$ ，形成三相共晶（ $A+B+C$ ）。继续冷却时，合金不再发生其他变化。其室温组织是初晶A十两相共晶（ $A+C$ ）十三相共晶（ $A+B+C$ ）。

At垂直截面的成分轴过浓度三角形的顶点A，该截面与过渡面 le_3Eml 的截线是固



垂直截面图 (a)浓度三角形 (b) rs 截面 (c)At 截面

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

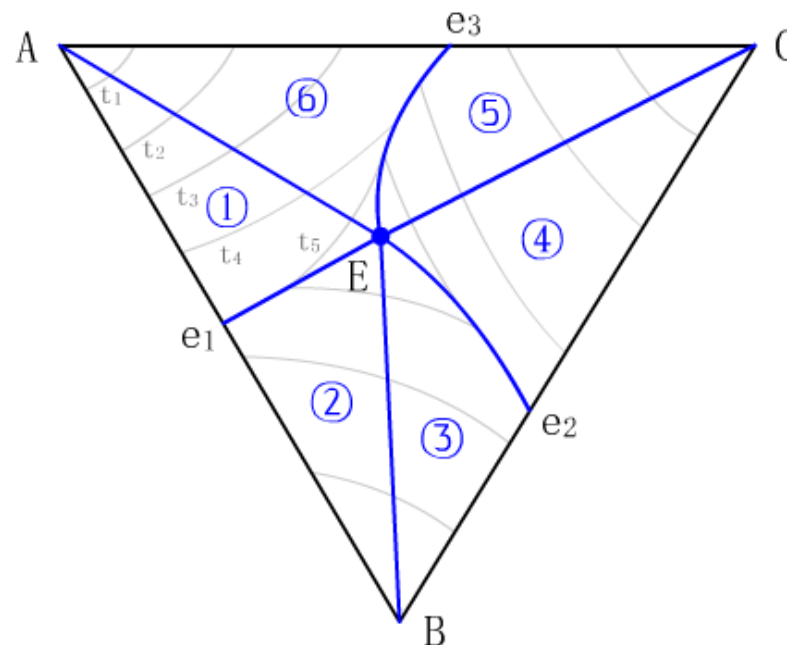


水平截面图

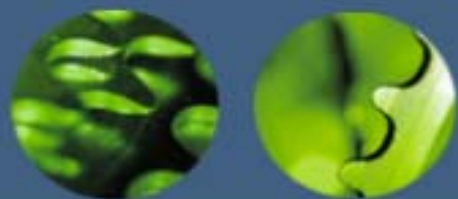
3.投影图

下图所示的投影图中，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E是三元共晶点的投影。粗线把投影图划分成3个区域，这些区域是3个液相面的投影，其中标有 t_1 、 t_2 ...字样的细线即液相面等温线。

查看室温组织，请用鼠标点击图中蓝色部位



固态完全不溶的三元相图投影图



利用这个投影图分析合金的凝固过程，不仅可以确定相变临界温度，还能确定相的成分和相对含量。仍以合金o为例。在 t_3 温度（相应于空间模型和垂直截面图中的1点），合金冷到液相面 Ae_1Ee_3A ，开始凝固出初晶A，这时液相的成分等于合金成分，两相平衡相连接线的投影是AO线。继续冷却时，不断凝固出晶体A，液相中A组元的含量不断减少，B，C组元的含量不断增加。但液相中B，C组元的含量比不会发生变化，因此液相成分应沿AO连线的延长线变化。在与空间模型和垂直截面图中2点对应的 t_5 温度，液相成分改变到 e_3E 线上的q点，开始发生 $Lq \rightarrow A + C$ 共晶转变。此后在温度继续下降时，不断凝固出两相共晶（A+C），液相成分就沿qE线变化，直到E点（相当于空间模型和垂直截面图中3点所对应的温度）发生 $L \rightarrow A + B + C$ 四相平衡共晶转变。在略低于E点温度凝固完毕，不再发生其他转变。故合金在室温时的平衡组织是初晶A + 两相共晶（A+C） + 三相共晶（A+B+C）。

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：

$$w_A = \frac{Aq}{Aq} \times 100\% ,$$

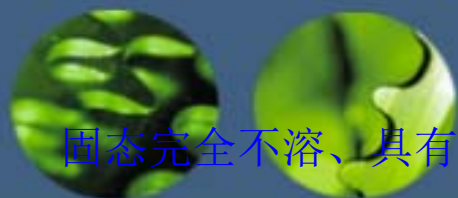
$$w_L = \frac{Ao}{Aq} \times 100\% 。$$

q成分的液体刚开始发生两相共晶转变时，液体含量几乎占百分之百，而共晶体（A+C）的含量近乎为零，所以这时（A+C）共晶的成分点应是过 q点所作的切线与AC边的交点d。继续冷却时，液相和两相共晶（A+C）的成分都将不断变化，液相成分沿 qE线改变，而每瞬间析出的（A+C）共晶成分则可由 qE线上相应的液相成分点作切线确定。例如，液相沿 e3E线到达s点时，新凝固出的两相共晶成分为s点的切线与AC边的交点g。在液相成分达到E点时，先后析出的两相共晶（A+C）的平均成分应为 f（Eq连线与AC边的交点）。因为剩余液相E与所有的两相共晶（A+C）的混合体应与开始发生两相共晶转变时的液相成分q相等。因此

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

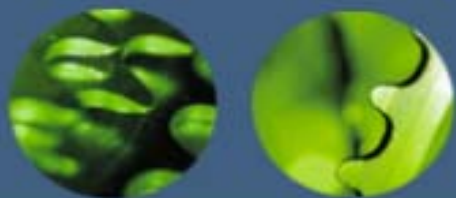
$$\frac{w_{(A+B+C)}}{w_0} = \frac{qf}{Ef} \times \frac{Ao}{Aq} \times 100\% 。$$

用同样的方法可以分析该合金系所有合金的平衡冷却过程及室温组织。



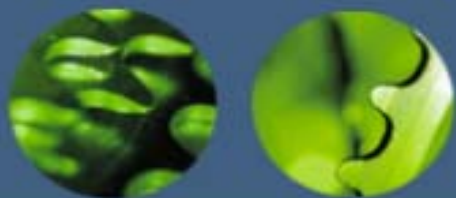
固态完全不溶、具有共晶转变的三元合金系中典型合金的室温组织

区 域	室 温 组 织
1	初晶 A + 二相共晶 $(A + B)$ + 三相共晶 $(A + B + C)$
2	初晶 B + 二相共晶 $(A + B)$ + 三相共晶 $(A + B + C)$
3	初晶 B + 二相共晶 $(B + C)$ + 三相共晶 $(A + B + C)$
4	初晶 C + 二相共晶 $(B + C)$ + 三相共晶 $(A + B + C)$
5	初晶 C + 二相共晶 $(A + C)$ + 三相共晶 $(A + B + C)$
6	初晶 A + 二相共晶 $(A + C)$ + 三相共晶 $(A + B + C)$
AE 线	初晶 A + 三相共晶 $(A + B + C)$
BE 线	初晶 B + 三相共晶 $(A + B + C)$
CE 线	初晶 C + 三相共晶 $(A + B + C)$
e_1E 线	二相共晶 $(A + B)$ + 三相共晶 $(A + B + C)$
e_2E 线	二相共晶 $(B + C)$ + 三相共晶 $(A + B + C)$
e_3E 线	二相共晶 $(A + C)$ + 三相共晶 $(A + B + C)$
E 点	三相共晶 $(A + B + C)$

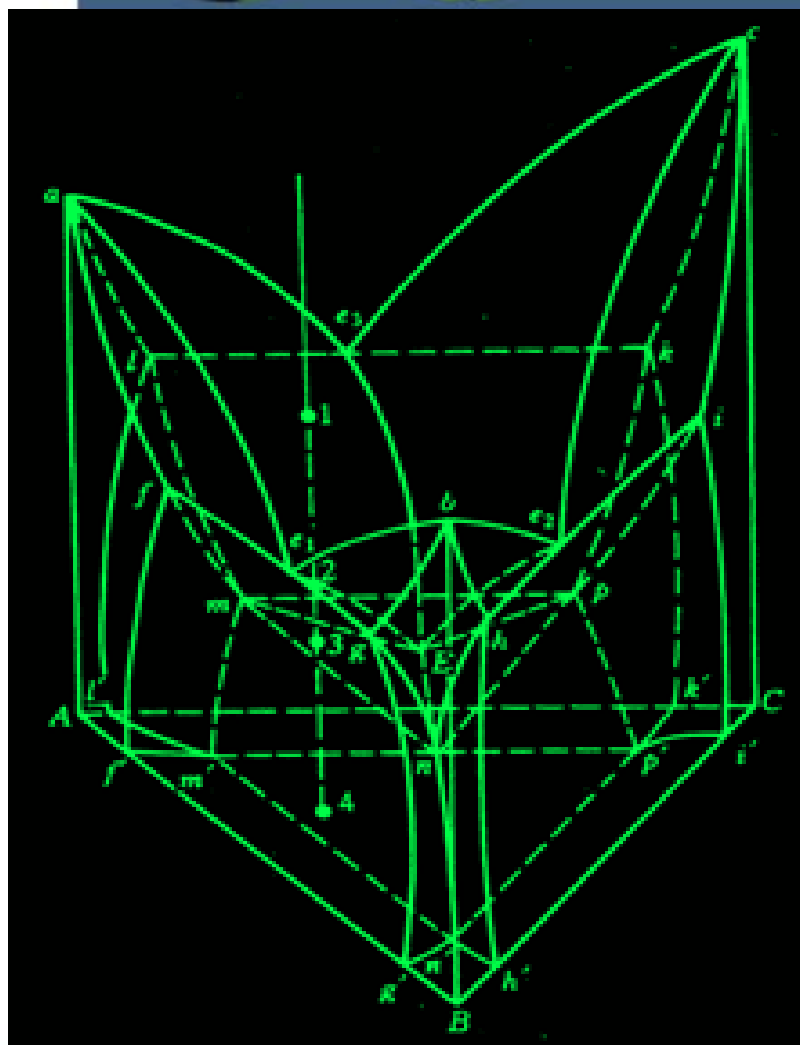


4. 相区接触法则

三元相图也遵循二元相图同样的相区接触法则，即相邻相区的相数差1（点接触除外），不论在空间相图、水平截面或垂直截面中都是这样。因此，任何单相区总是和两相区相邻；两相区不是和单相区相邻，就是和三相区相邻；而四相区一定和三相区相邻。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。



3 固态有限互溶的三元共晶相图



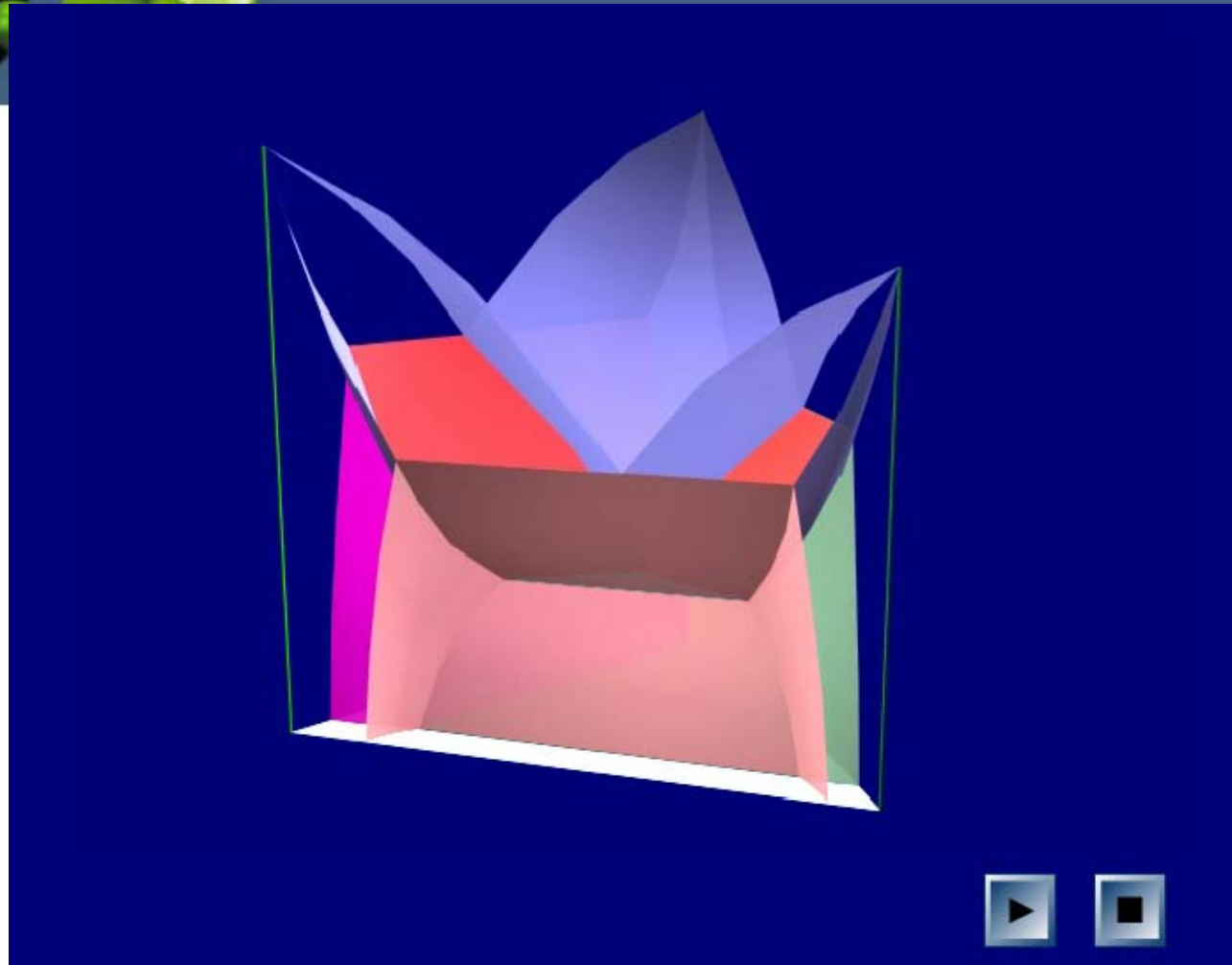
组元在固态有限互溶的三元共晶相图如右图所示。它与固态完全不溶解的三元共晶相图之间的区别仅在于增加了固态溶解度曲面，在靠近纯组元的地方出现了单相固溶体区： α 、 β 和 γ 相区。

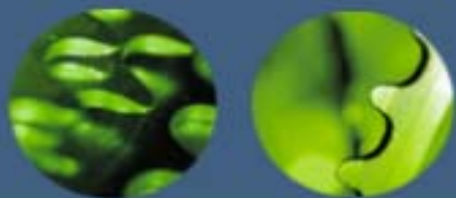
图中每个液、固两相平衡区和单相固溶体区之间都存在一个和液相面共轭的固相面，即

固相面afmla和液相面 ae_1Ee_3a 共轭；

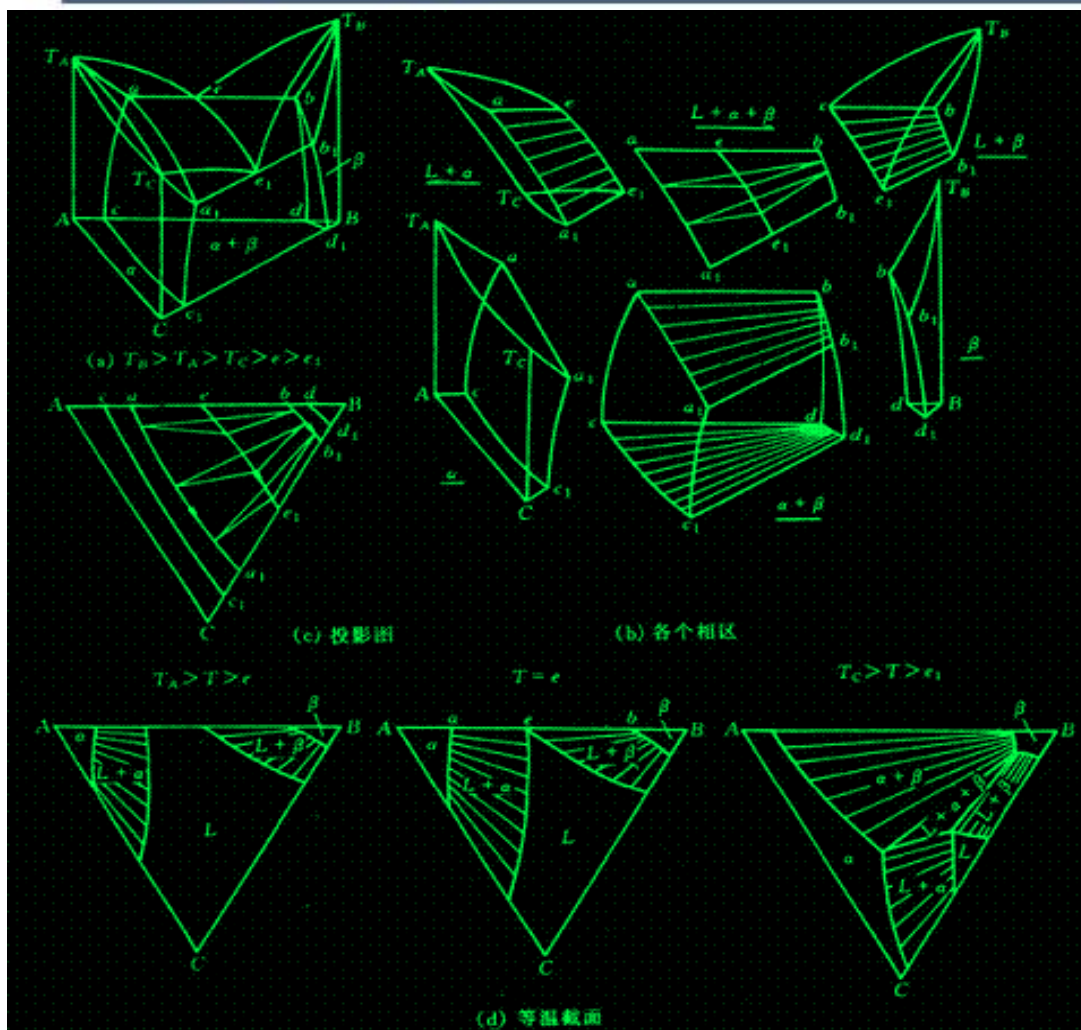
固相面bgnhb和液相面 be_1Ee_2b 共轭；

固相面cipkc和液相面 ce_2Ee_3c 共轭。

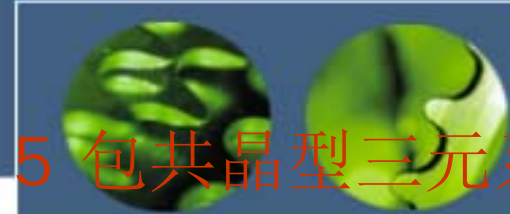




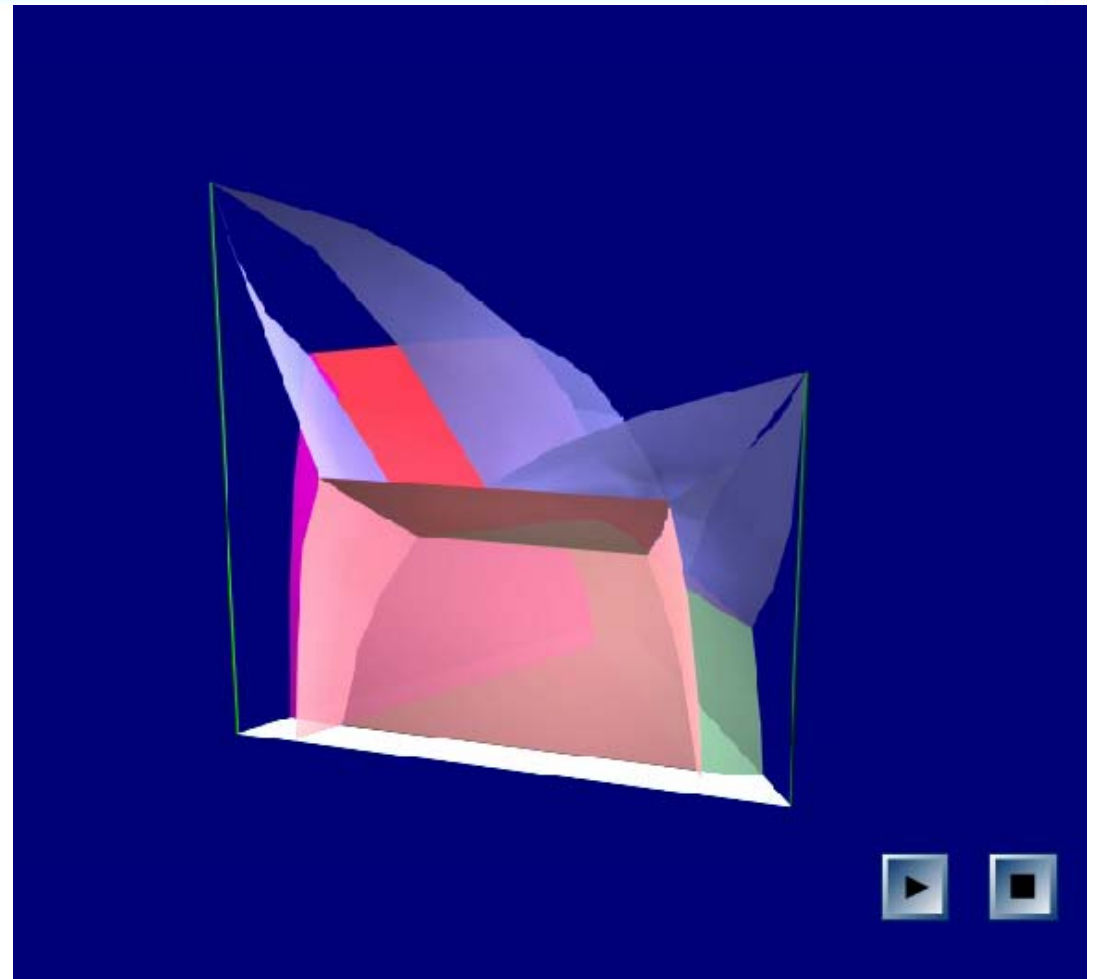
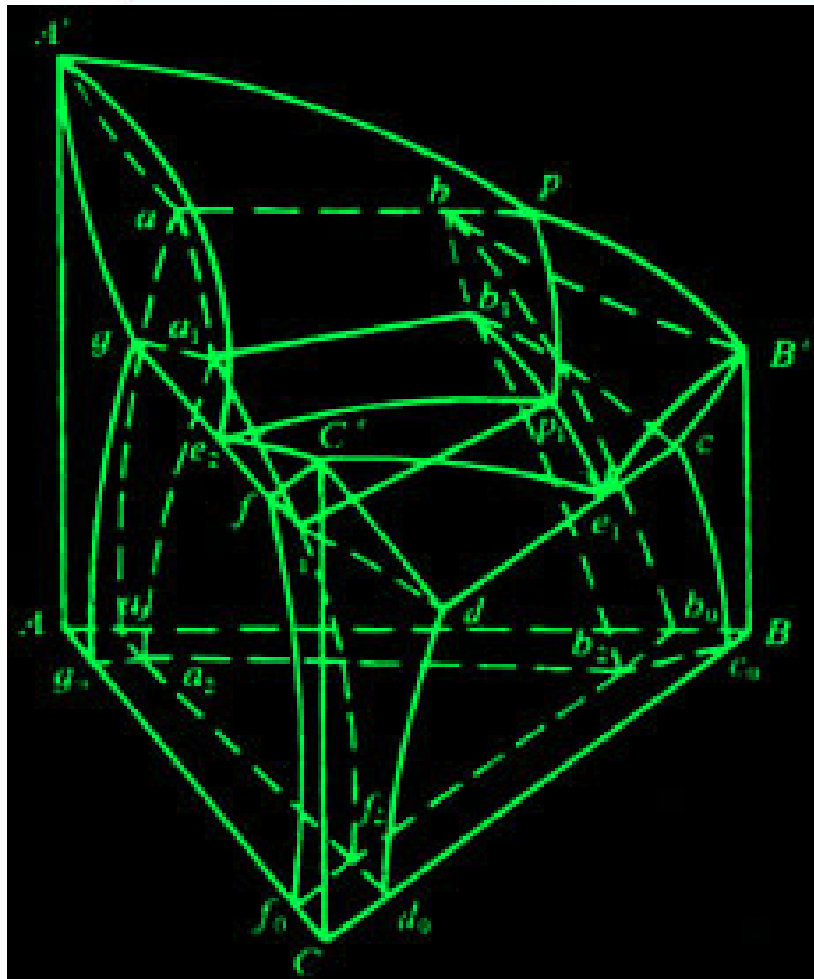
4 两个共晶型二元系和一个匀晶二元系构成的三元相图



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



5 包共晶型三元系相图

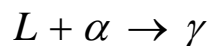
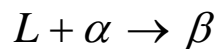


包共晶转变的反应式为 $L + \alpha \rightleftharpoons \beta + \gamma$

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

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

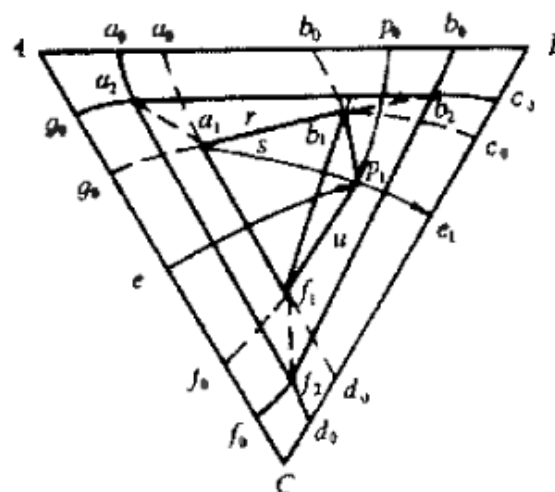
从图中可看到该三元系在包共晶平面abpc上方的两个三相平衡棱柱分别属和



包晶型；而四相平衡包共晶转变

$L_{(p)} + \alpha_{(a)} \rightleftharpoons \beta_{(b)} + \gamma_{(c)}$ 后，则存在一个三相平衡共晶转变

$L \rightarrow \beta + \gamma$ 和一个三相平衡区 $\alpha + \beta + \gamma$ 。四相平衡包共晶转变面呈四边形，反应相和生成相成分点的连接线是四边形的两条对角线。



单相液相面和固相面投影
 α β γ

包晶转变 开始面投影
终止面投影

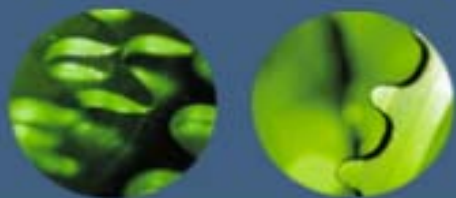
三相平衡共晶转变 $L \rightarrow \alpha + \gamma$
单变量线投影

共晶转变 开始面投影
终止面投影

三相平衡共晶转变 $L \rightarrow \beta + \gamma$
单变量线投影

共晶转变 开始面投影
终止面投影

四相平衡包共晶转变平面投影



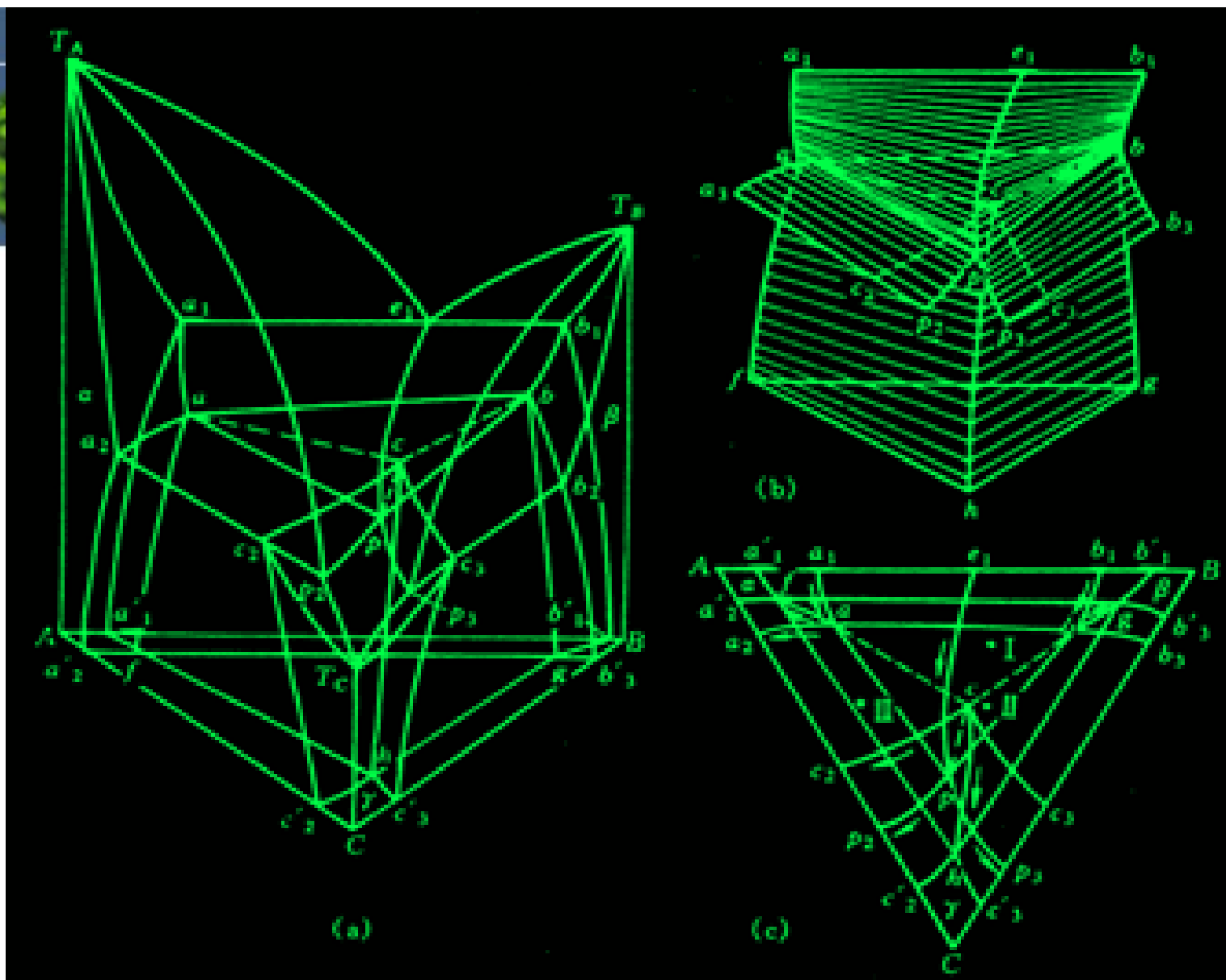
6 具有四相平衡包晶转变的三元系相图

四相平衡包晶转变的反应式为 $L + \alpha + \beta \rightleftharpoons \gamma$

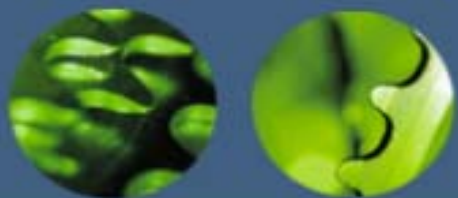
这表明四相平衡包晶转变之前，应存在 $L + \alpha + \beta$ 三相平衡，而且，除特定合金外，三个反应相不可能在转变结束时同时完全消失，也不可能都有剩余。一般是只有一个反应相消失，其余两个反应相有剩余，与生成相 γ 形成新的三相平衡。

后图为具有三元包晶四相平衡的三元相图立体模型。这里A—B系具共晶转变，A—C和B—C系都具包晶转变，且 $T_A > T_B > e_1 > p > p_2 > p_3 > T_c$ ，其中 p 表示四相平衡温度 T_P ，在该温度下发生包晶转变：

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



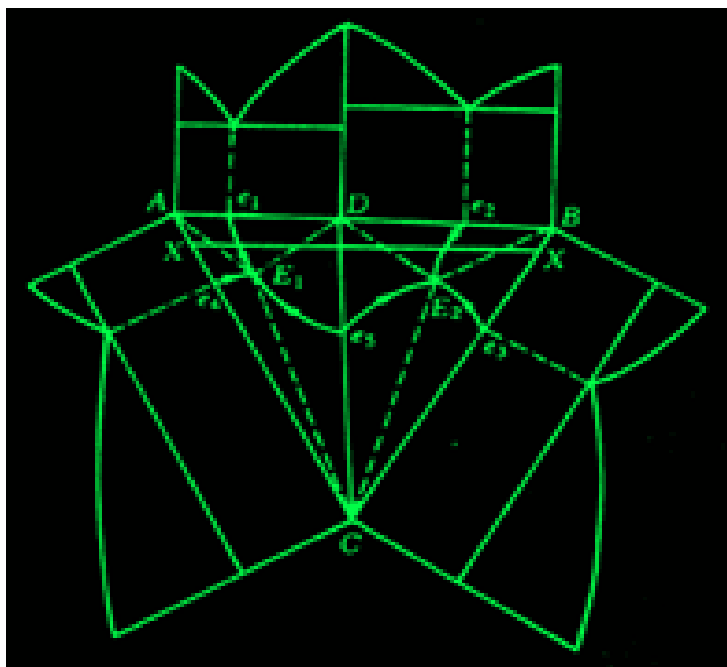
具有三元包晶四相平衡三元系相图的立体模型



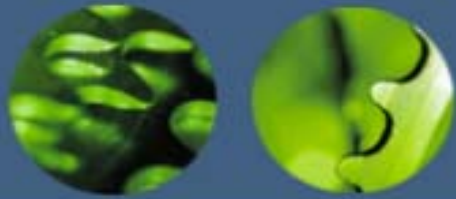
7 形成稳定化合物的三元系相图

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

下图是一组二元系中形成稳定化合物的三元合金相图。图中A—B二元系形成稳定化合物D，且化合物D只和另一组元C之间形成一个伪二元系。D—C伪二元系把相图分割成两个简单的三元共晶相图。在A—D—C系中，发生四相平衡共晶转变 $L_{E1} \rightarrow A + D + C$ ；在B—D—C系中，发生四相平衡共晶转变 $L_{E2} \rightarrow B + D + C$ 。以D—C为成分轴所作的垂直截面是一种与二元共晶相图完全相似的图形。注意：该垂直截面的一端不是纯金属而是化合物，因此称为伪二元相图。下图中平行浓度三角形A—B边所作的垂直截面X—X是由两个三元共晶系相图的垂直截面组成的。

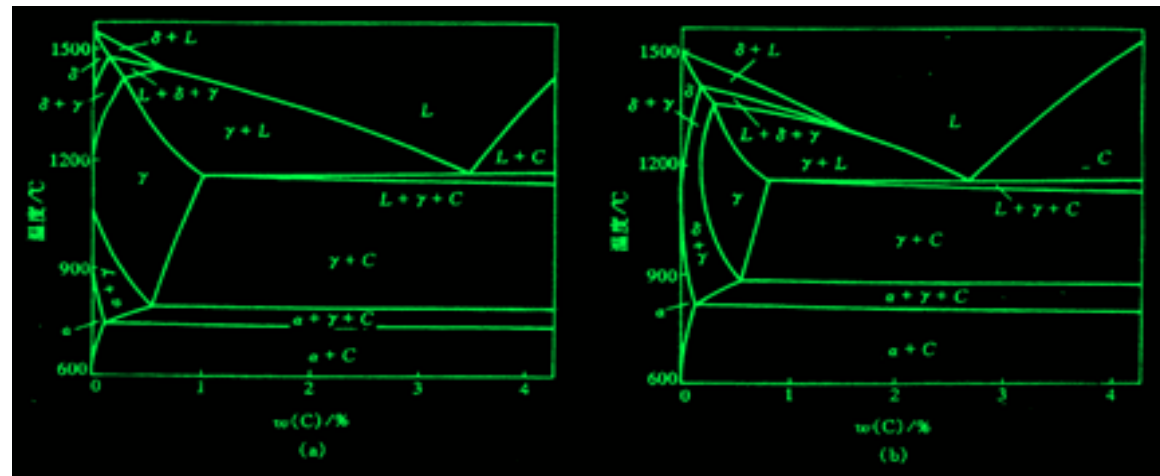


一组二元系中形成稳定化合物的三元合金相图



8 三元相图举例

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

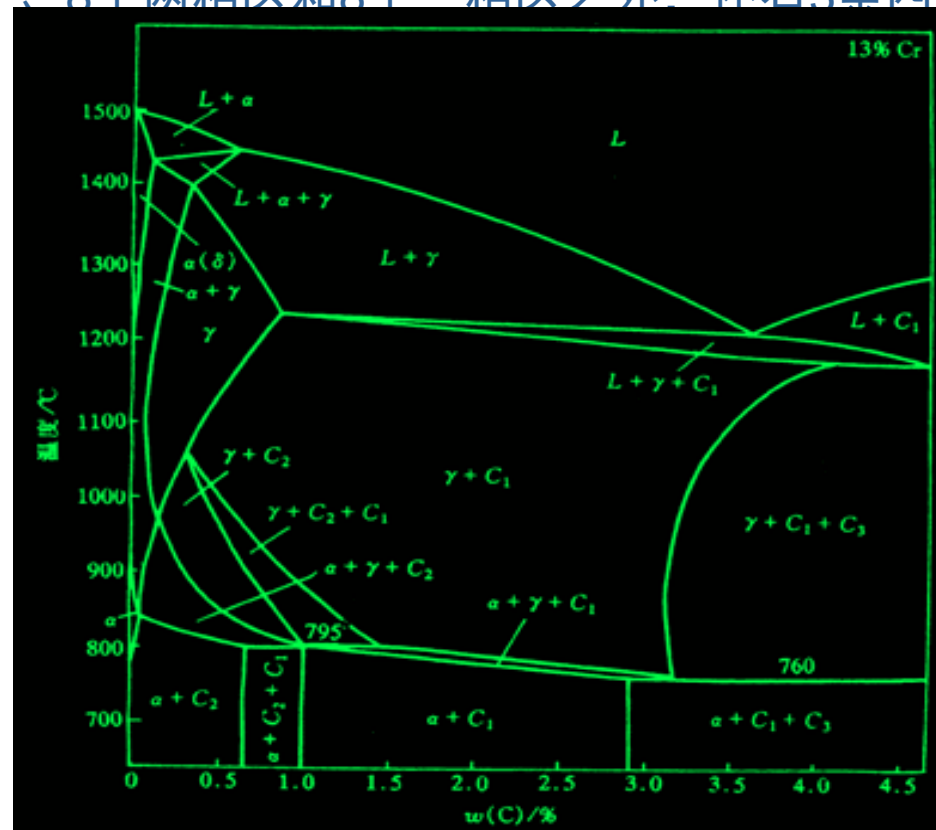


Fe—C—Si三元系垂直截面

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

2. Fe—Cr—C三元系相图

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



4个单相区是液相L、铁素体a、高温铁素体 δ 和奥氏体 γ 。图中 C_1 和 C_2 是以 Cr_7C_3 和 $Cr_{23}C_6$ 为基础、溶有Fe原子的碳化物， C_3 是以 Fe_3C 为基础溶有Cr原子的合金渗碳体。

质量分数 w_{Cr} 为13%的Fe—Cr—C三元系的垂直截面

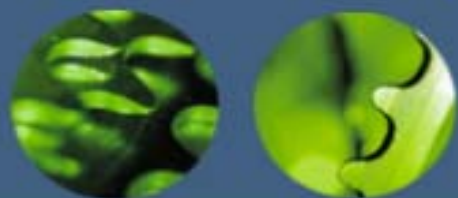
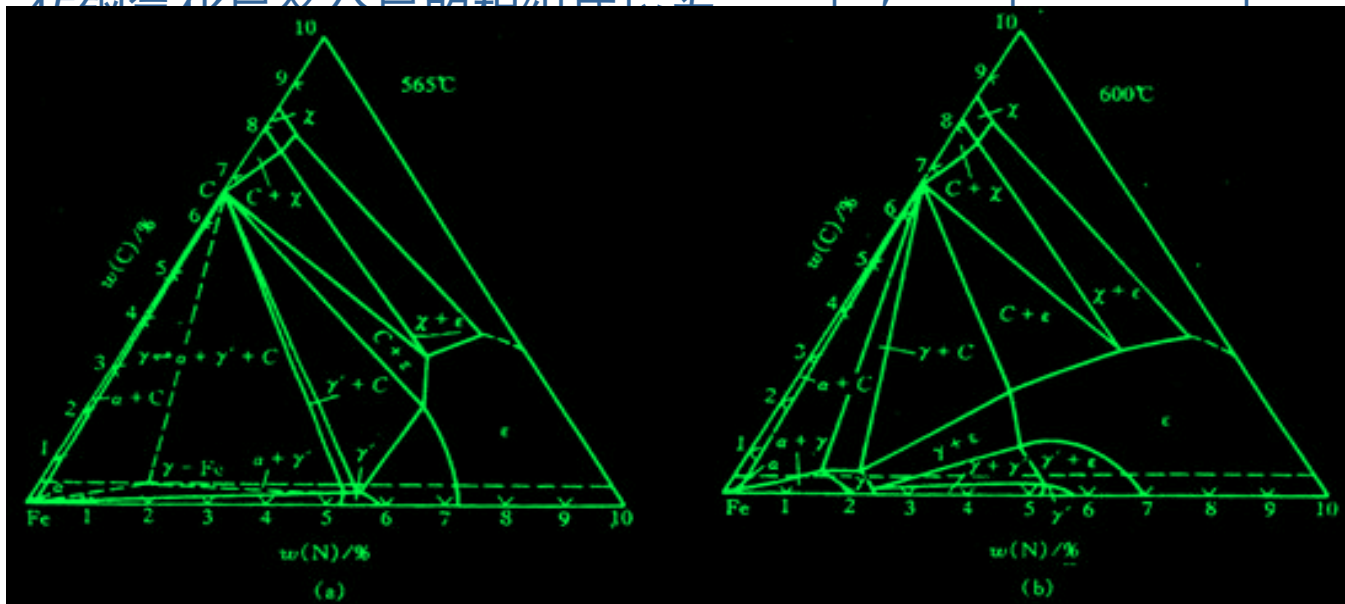


表 8.2 Fe-Cr-C 三元系质量分数 w_C 为 13% 垂直截面中各相区在合金冷却时发生的转变

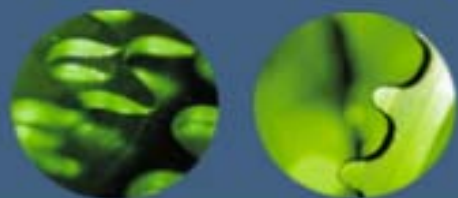
两相平衡区	三相平衡区	四相平衡区
$L \rightarrow \alpha$	$L + \alpha \rightarrow \gamma$	$L + C_1 \xrightarrow{1175^\circ\text{C}} \gamma + C_3$
$L \rightarrow \gamma$	$L \rightarrow \gamma + C_1$	$\gamma + C_2 \xrightarrow{795^\circ\text{C}} \alpha + C_1$
$L \rightarrow C_1$	$\gamma \rightarrow \alpha + C_1$	$\gamma + C_1 \xrightarrow{760^\circ\text{C}} \alpha + C_3$
$\alpha \rightarrow \gamma$	$\gamma + C_1 \rightarrow C_2$	
$\gamma \rightarrow \alpha$	$\gamma \rightarrow \alpha + C_1$	
$\gamma \rightarrow C_1$	$\gamma + C_1 \rightarrow C_3$	
$\gamma \rightarrow C_2$	$\alpha + C_1 + C_2$	
$\alpha \rightarrow C_2$		
$\alpha \rightarrow C_1$	$\alpha + C_1 + C_3$	

3. Fe-C-N三元系水平截面

图8.18为Fe-C-N三元系565℃和600℃的水平截面。对碳钢渗氮或碳氮共渗处理后渗层进行组织分析时，常使用这些水平截面。图中 α 表示铁素体， γ 表示奥氏体， ϵ 表示渗碳体， ϵ' 表示 $\text{Fe}_{2-3}(\text{N},\text{C})$ 相， γ' 表示 $\text{Fe}_4(\text{N},\text{C})$ 相， χ 表示碳化物。图(a)中有一个大三角形，其顶点都与单相区 α ， γ' 和C相接，三条边都与两相区相接。这是四相平衡共析转变平面： $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma' + \text{C}$ 。当钢中质量分数 $w(\text{C})$ 为0.45%时（见图中的水平虚线），并且工件表面氮含量足够高，45钢在略低于565℃的温度下氮化，由表及里各分层相组成依次为： ϵ ， $\gamma' + \epsilon$ ， $\text{C} + \gamma'$ ， $\alpha + \text{C}$ ；在600℃氮化时，45钢氮化层各分层的组织组成应为： ϵ ， $\gamma' + \epsilon$ ， $\text{C} + \gamma'$ ， $\alpha + \text{C}$ 。



Fe-C-N三元系水平截面



9 三元相图小结

1. 单相状态

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

2. 两相平衡

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

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

3. 三相平衡

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

三元系中三相平衡的转变有：

- (1) 共晶型转变 $I \rightarrow II + III$ ，包括共晶转变 $L \rightarrow \alpha + \beta$ ，共析转变 L_1 ，偏晶转变 $L_1 \rightarrow L_2 + \alpha$ ，熔晶转变 $\gamma \rightarrow L + \alpha$ 。
- (2) 包晶型转变 $I + II \rightarrow III$ ，包括包晶转变 $L + \alpha \rightarrow \beta$ ，包析转变 $\alpha + \gamma \rightarrow \beta$ ，合晶转变 $L_1 + L_2 \rightarrow \alpha$ 。

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

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

4. 四相平衡

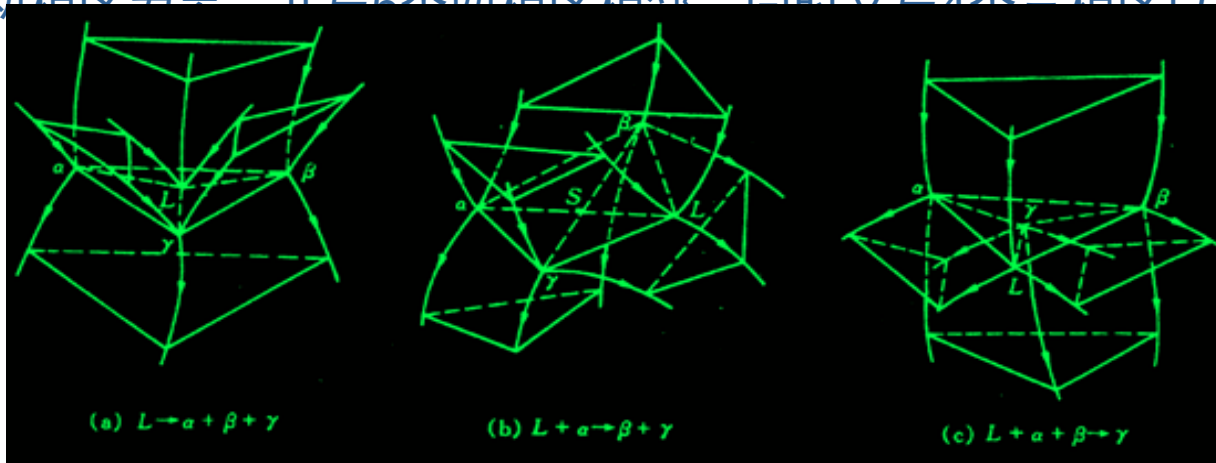
根据相律，三元系四相平衡的自由度为零，即平衡温度和平衡相的成分都是固定的。

三元系中四相平衡转变大致可分为三类：

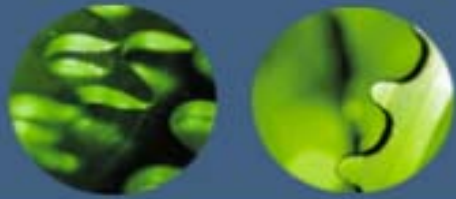
- (1) 共晶型转变 $I \leftrightarrow II + III + IV$ ，包括共晶转变 $L \leftrightarrow \alpha + \beta + \gamma$ ，共析转变 $\delta \leftrightarrow \alpha + \beta + \gamma$ 。
- (2) 包共晶型转变 $I + II \leftrightarrow III + IV$ ，包括包共晶转变 $L + \alpha \leftrightarrow \beta + \gamma$ ，包共析转变 $\delta + \alpha \leftrightarrow \beta + \gamma$ 。
- (3) 包晶型转变 $I + II + III \leftrightarrow IV$ ，包括包晶转变 $L + \alpha + \beta \leftrightarrow \gamma$ ，包析转变 $\delta + \alpha + \beta \leftrightarrow \gamma$ 。

四相平衡区在三元相图中是一个水平面，在垂直截面中是一条水平线。

四相平面以4个平衡相的成分点分别与4个单相区相连；以2个平衡相的共轭线与两相区为界，并与6个两相区相邻，同时又与4个三相区以相界面相隔。



3种四相平衡区的空间结构



第九章 材料的亚稳态

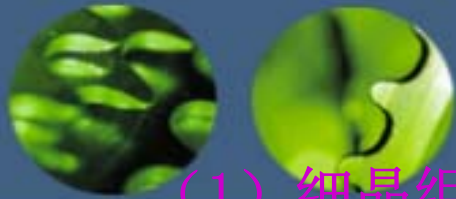
(自学为主)



➤ **稳态**：体系自由能最低的平衡状态。

➤ **亚稳态**：体系高于平衡态时自由能的状态的一种非平衡。

同一化学成分的材料，其亚稳态时的性能不同于平衡态时的性能，而且亚稳态可因形成条件的不同而呈多种形式，它们所表现的性能迥异，在很多情况下，亚稳态材料的某些性能会优于其处于平衡态时的性能，甚至出现特殊的性能。因此，对材料亚稳态的研究不仅有理论上的意义，更具有重要的实用价值。



非平衡的亚稳态大致有以下几种类型：

(1) 细晶组织

当组织细小时，界面增多，自由能升高，故为亚稳状态。

(2) 高密度晶体缺陷的存在

晶体缺陷使原子偏离平衡位置，晶体结构排列的规则性下降，故体系自由能增高。

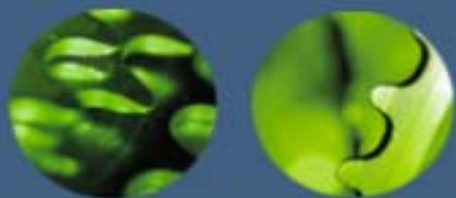
(3) 形成过饱和固溶体

即溶质原子在固溶体中的浓度超过平衡浓度，甚至在平衡状态是互不溶解的组元发生了相互溶解。

(4) 发生非平衡转变，生成具有与原先不同结构的亚稳新相

例如钢及合金中的马氏体、贝氏体，以及合金中的准晶态相等。

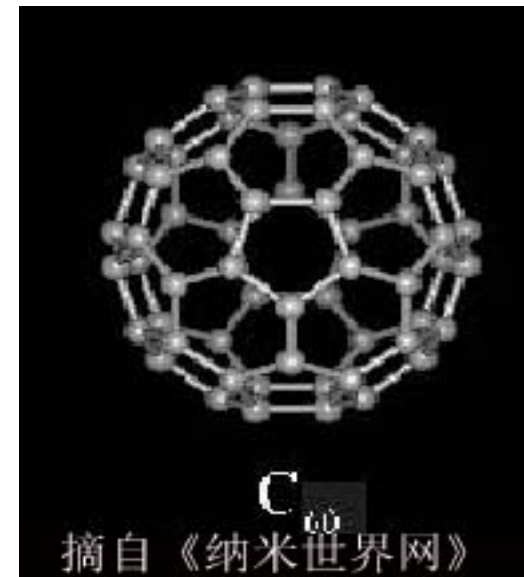
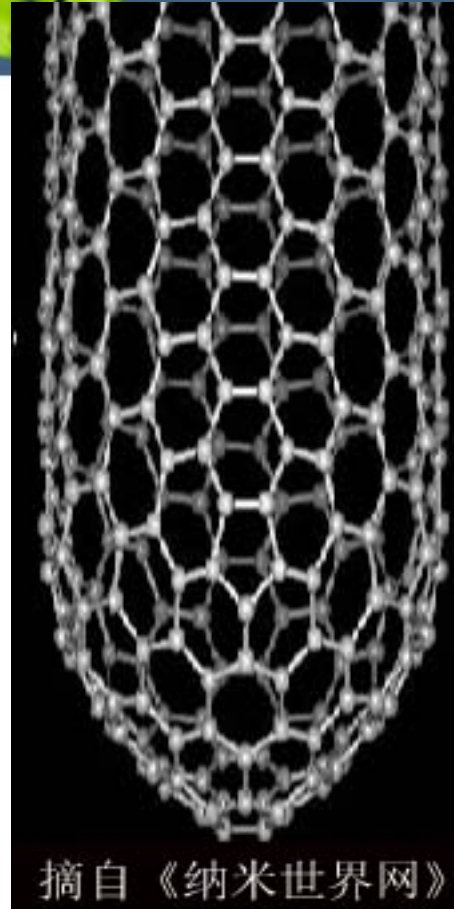
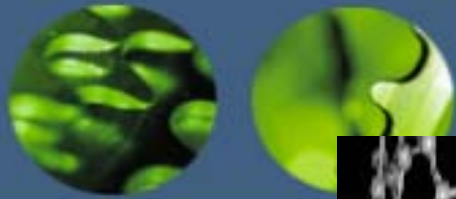
(5) 由晶态转变为非晶态，由结构有序变为结构无序，自由能增高。

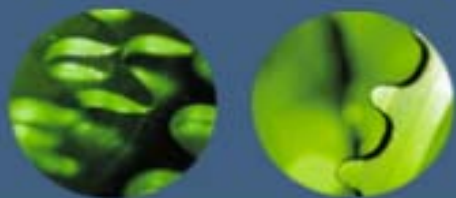


9.1 纳米晶材料

9.1.1 纳米晶材料的结构

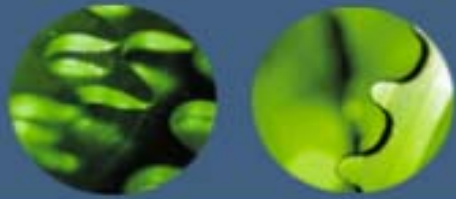
- ❖ **纳米晶材料**（纳米结构材料）是由（至少在一个方向上）尺寸为几个纳米的结构单元（主要是晶体）所构成。纳米晶材料是一种非平衡态的结构，其中存在大量的晶体缺陷。纳米材料也可由非晶物质组成
- ❖ 由不同化学成分物相所组成的纳米晶材料，通常称为**纳米复合材料**。





9.1.2 纳米晶材料的性能

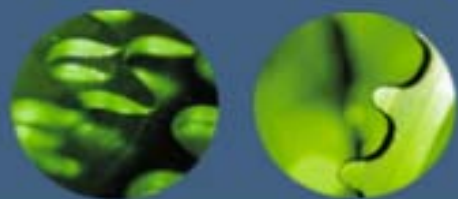
- ❖ 纳米晶材料不仅具有高的强度和硬度，其塑性韧性也大大改善。纳米晶导电金属的电阻高于多晶材料，纳米半导体材料却具有高的电导率，纳米铁磁材料具有低的饱和磁化强度、高的磁化率和低的矫顽力。
- ❖ 纳米材料的其他性能，如超导临界温度和临界电流的提高、特殊的光学性质、触媒催化作用等也是引人注目的。



9.1.3 纳米晶材料的形成

纳米晶材料可由多种途径形成，主要归纳于以下四方面。

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



9.2 准晶态

9.2.1 准晶的结构

准晶的结构既不同于晶体、也不同于非晶态。准晶结构有多种形式，就目前所知可分成下列几种类型：

❖ a. 一维准晶

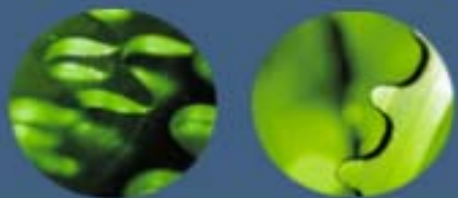
这类准晶相常发生于二十面体相或十面体相与结晶相之间发生相互转变的中间状态，故属亚稳状态。

❖ b. 二维准晶

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

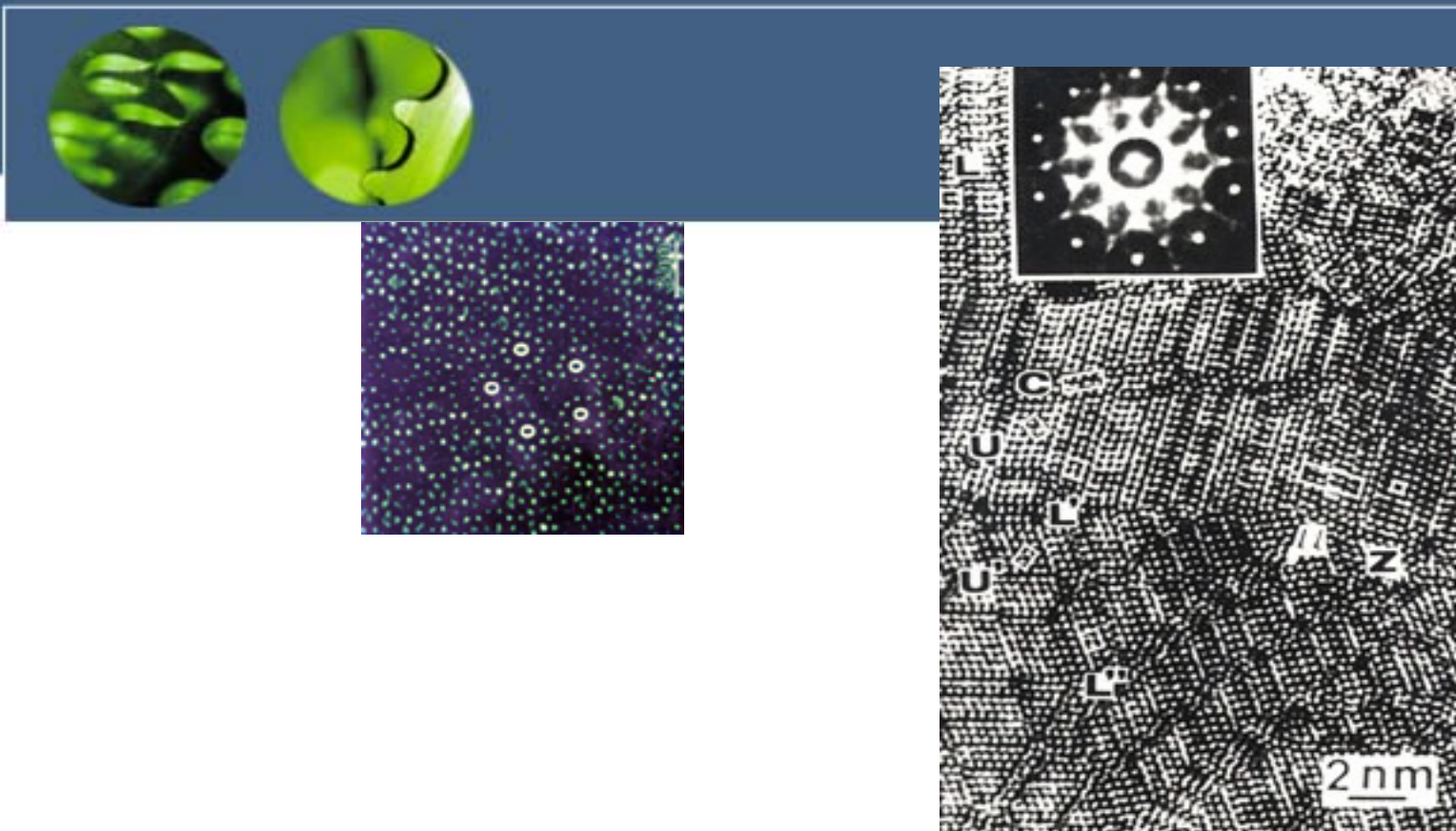
❖ c. 二十面体准晶

可分为A和B两类。A类以含有54个原子的二十面体作为结构单元；B类则以含有137个原子的多面体为结构单元；A类二十面体多数是铝-过渡族元素化合物，而B族极少含有过渡族元素。

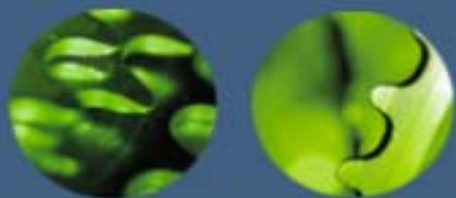


9.2.2 准晶的形成

- ❖ 准晶的形成过程包括形核和生长两个过程，故采用快冷法时其冷速要适当控制，冷速过慢则不能抑制结晶过程而会形成结晶相；冷速过大则准晶的形核生长也被抑制而形成非晶态。此外，其形成条件还与合金成分、晶体结构类型等多种因素有关，并非所有的合金都能形成准晶，这方面的规律还有待进一步探索和掌握。



五次对称性和准晶相的发现对传统晶体学产生了强烈的冲击，它为物质微观结构的研究增添了新的内容，为新材料的发展开拓了新领域。



Al-Cr-Si系中一个新的六方准晶近似相的电子显微学确定
何战兵 郭可信（中科院电子显微镜重点实验室）

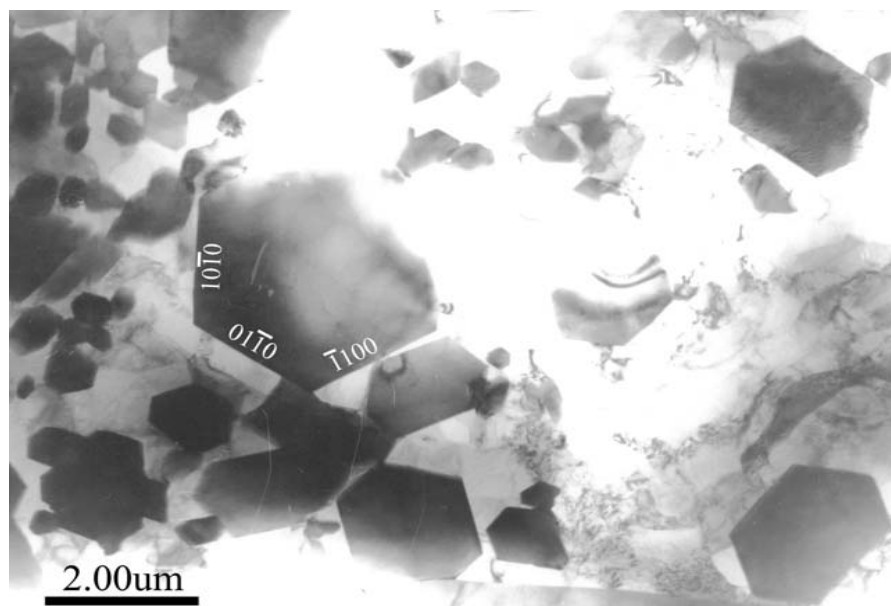
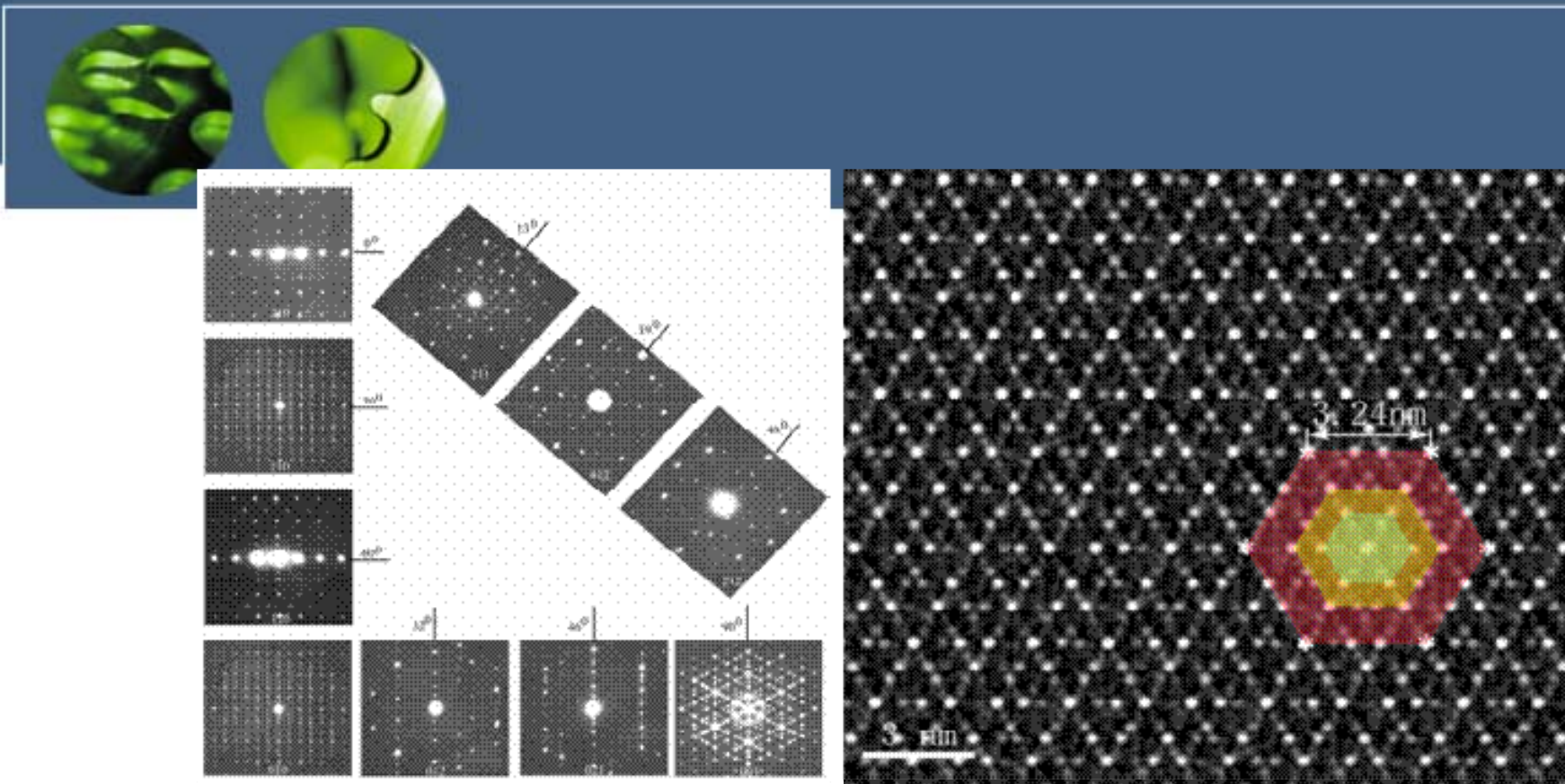
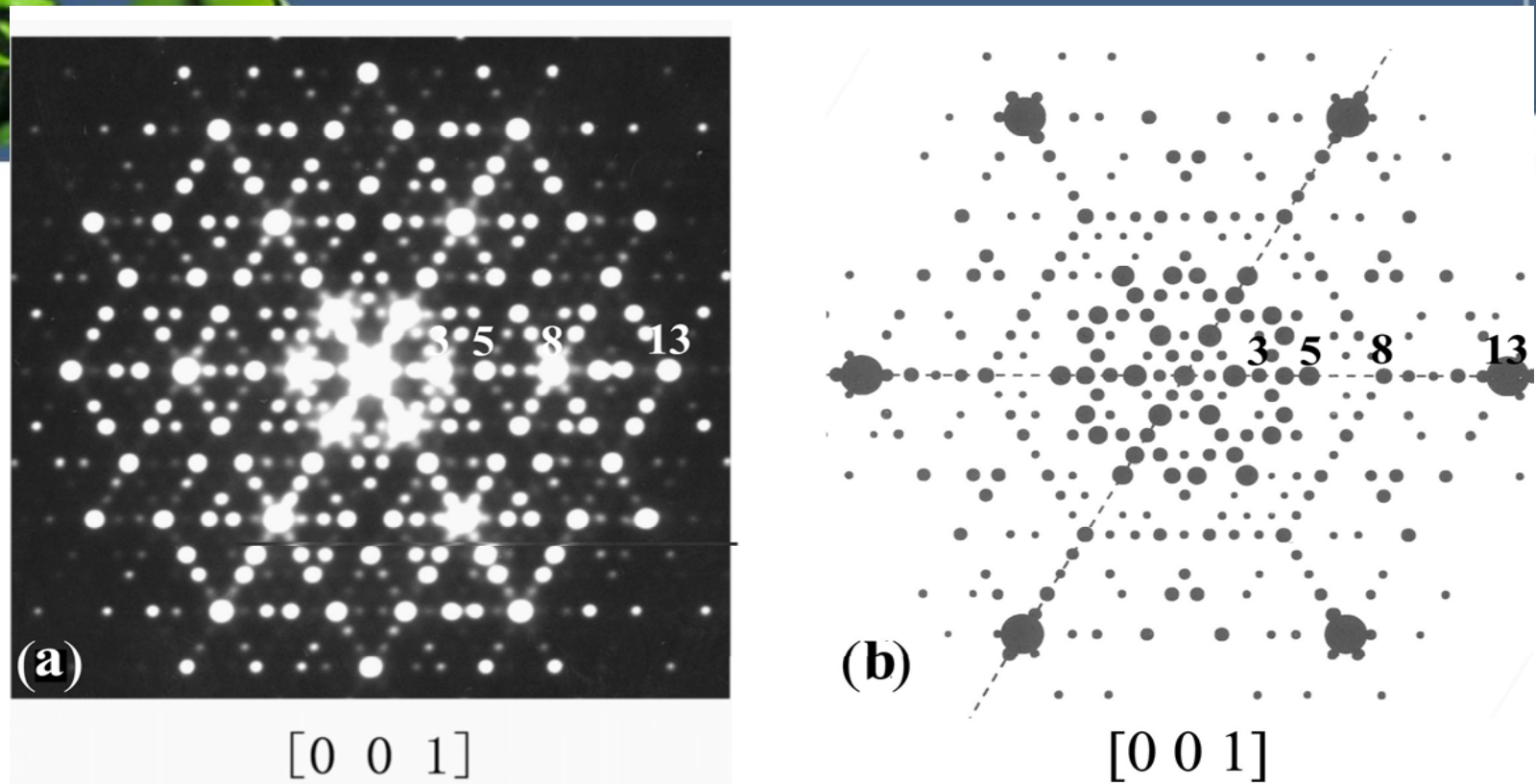


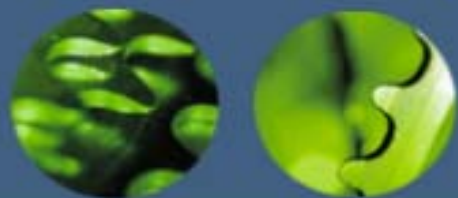
图1: γ -Al₄CrSi相沿[0001]的明场象



- 图2: γ -Al₄CrSi的系列电子衍图
- 图3: γ -Al₄CrSi沿[0001]带轴的高分辨电子显微像

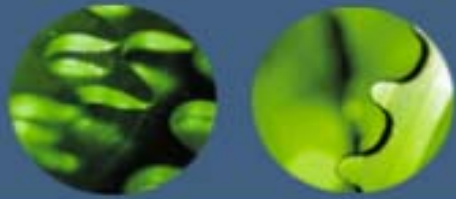


- 图4： 实验上得到的 γ -Al₄CrSi 六方相的 $[0001]$ EDP和模拟的 $[0001]$ EDP。



9.2.3 准晶的性能

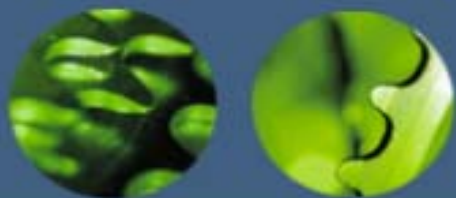
- ❖ 到目前为止，人们尚难以制成大块的准晶态材料，最大的也只是几个毫米直径，故对准晶的研究多集中在其结构方面，对性能的研究测试甚少报道。但从已获得的准晶都很脆的特点，作为结构材料使用尚无前景。
- ❖ 准晶的密度低于其晶态时的密度，这是由于其原子排列的规则性不及晶态严密，但其密度高于非晶态，说明其准周期性排列仍是较密集的。准晶的比热容比晶态大，准晶合金的电阻率甚高而电阻温度系数则甚小，其电阻随温度的变化规律也各不相同。



9.3 非晶态材料

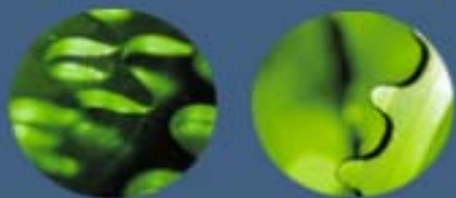
9.1.1 纳米晶材料的结构

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



9.3.2 非晶态的结构

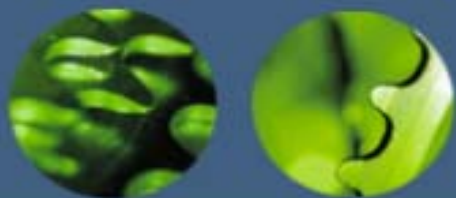
- ❖ 非晶结构不同于晶体结构，它既不能取一个晶胞为代表，且其周围环境也是变化的，故测定和描述非晶结构均属难题，只能统计性地表达之。
- ❖ 在非晶态合金中异类原子的分布也不是完全无序的，如B—B \$ 近邻原子对就不存在，故实际上非晶合金仍具有一定程度的化学序。



9.3.3 非晶合金的性能

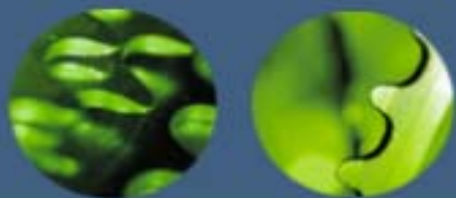
1. 力学性能

- ❖ 非晶合金的力学性能主要表现为**高强度**和**高断裂韧性**。非晶合金的强度与组元类型有关，金属—类金属型的强度高（如 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ 非晶），而金属—金属型则低一些（如 $\text{Cu}_{50}\text{Zr}_{50}$ 非晶）。非晶合金的塑性较低，在拉伸时小于1%，但在压缩、弯曲时有较好塑性，压缩塑性可达40%，非晶合金薄带弯达 180° 也不断裂。



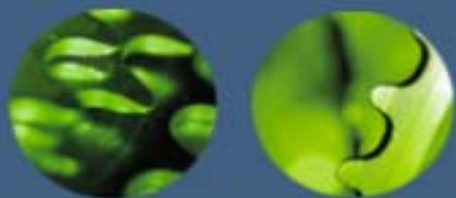
2. 物理性能

- ❖ 非晶合金一般具有高的电阻率和小电阻温度系数。非晶合金最令人注目的是其优良的磁学性能，包括软磁性能和硬磁性能。此外，使非晶合金部分晶化后可获得10~20nm尺度的极细晶粒，因而细化磁畴，产生更好的高频软磁性能。有些非晶合金具有很好的硬磁性能，其磁化强度、剩磁、矫顽力、磁能积都很高，例如 Nd—Fe—B非晶合金经部分晶化处理后（14~50nm尺寸晶粒）达到目前永磁合金的最高磁能积值，是重要的永磁材料。



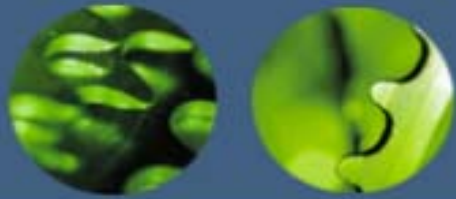
3. 化学性能

- ❖ 许多非晶态合金具有极佳的抗腐蚀性，这是由于其结构的均匀性，不存在晶界、位错、沉淀相。以及在凝固结晶过程产生的成分偏析等能导致局部电化学腐蚀的因素。



9.3.4 高分子的玻璃化转变

- ❖ 非晶态（无定形）高分子可以按其力学性质区分为**玻璃态**、**高弹态**和**粘流态**三种状态。高弹态的高分子材料随着温度的降低会发生由高弹态向玻璃态的转变，这个转变称为**玻璃化转变**。它的转变温度称为**玻璃化温度 T_g** 。如果高弹态材料温度升高，高分子将发生由高弹态向粘流态的转变，其转变温度称为**粘流温度 T_f** 。
- ❖ 影响玻璃化转变温度的因素很多。因为玻璃化温度是高分子的链段从冻结到运动的一个转变温度，而链段运动是通过主链的单键内旋转来实现的，所以凡是影响高分子链柔性的因素，都会对 T_g 产生影响。



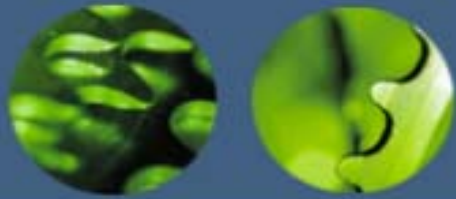
9.4 固态相变形成的亚稳相

9.4.1 固溶体脱溶分解产物

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

1. 脱溶类型：

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

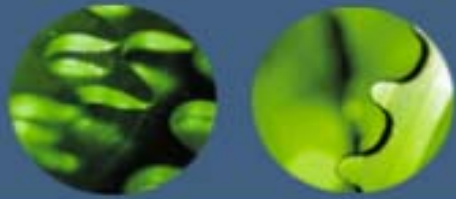


2. 脱溶过程的亚稳相

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

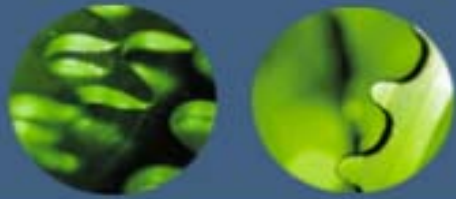
3. 脱溶分解对性能的影响

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

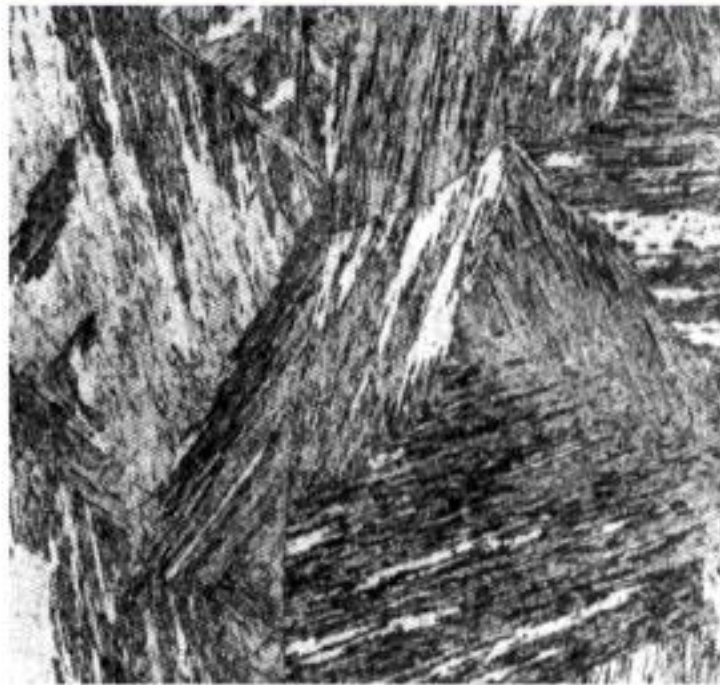


9.4.2 马氏体转变

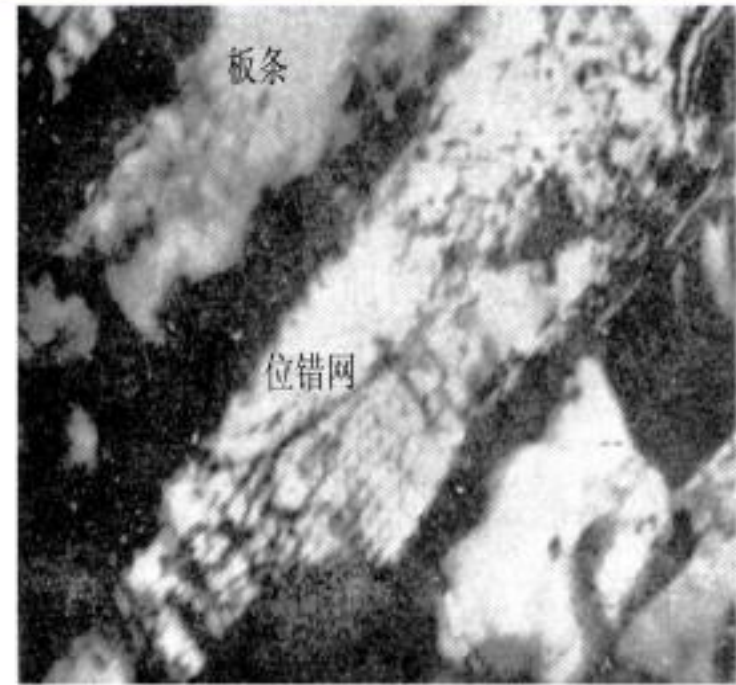
- ❖ 马氏体转变是一类非扩散型的固态相变，其转变产物（马氏体）通常为亚稳相。
- ❖ **马氏体**名称是源自钢中加热至奥氏体（ γ 固溶体）后快速淬火所形成的高硬度的针片状组织，为纪念冶金学家 Martens 而命名。马氏体转变的主要特点是无扩散过程，原子协同作小范围位移，以类似于孪生的切变方式形成亚稳态的新相（马氏体），新旧相化学成分不变并具有共格关系。



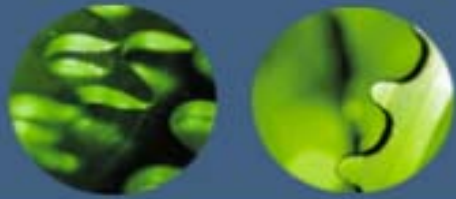
板条马氏体



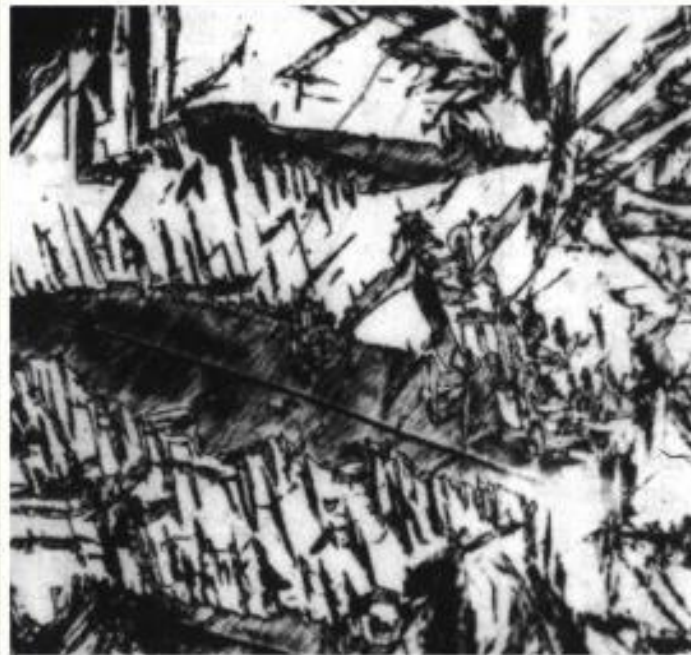
(a) 金相



(b) TEM



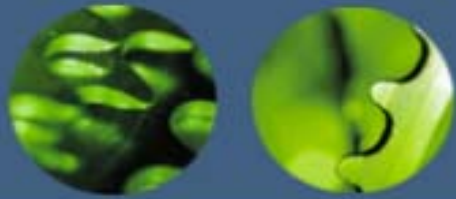
针状马氏体



(a) 金相

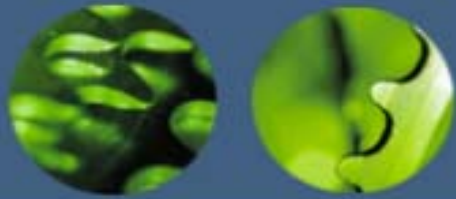


(b) TEM



9.4.3 贝氏体转变

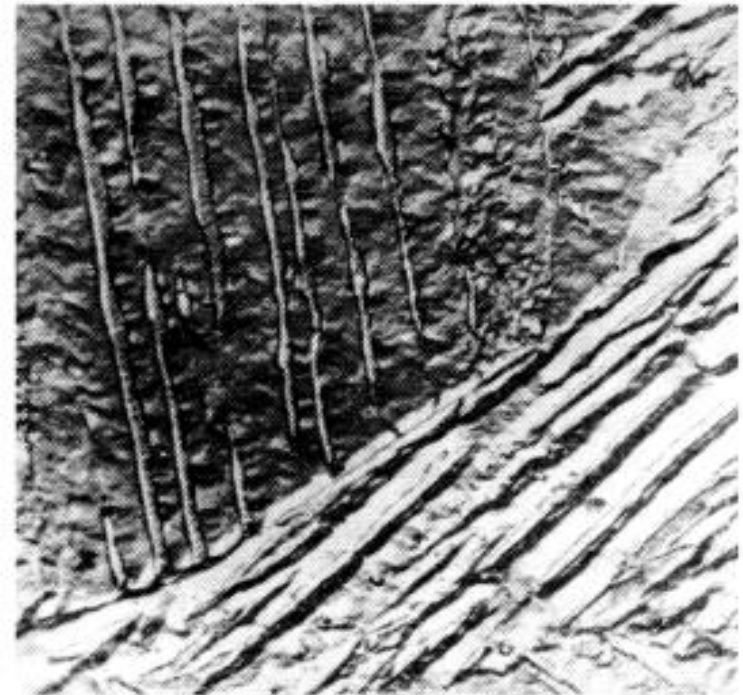
- ❖ 贝氏体组织原先是对钢中过冷奥氏体在中温范围转变成的亚稳产物而称的。贝恩（Bain）和戴文博（Davenport）在1930年测得钢中过冷奥氏体的等温转变动力学曲线并发现在中温保温会形成一种不同于珠光体或马氏体的组织，后人就命名其为贝氏体。
- ❖ 贝氏体的光学组织形貌与其形成温度有关，在较高温度形成的呈羽毛状；温度低时则呈针状，于是把前者称为上贝氏体，后者称为下贝氏体。



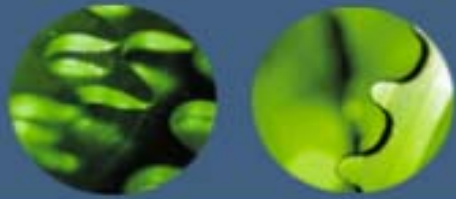
上贝氏体



(a) 金相



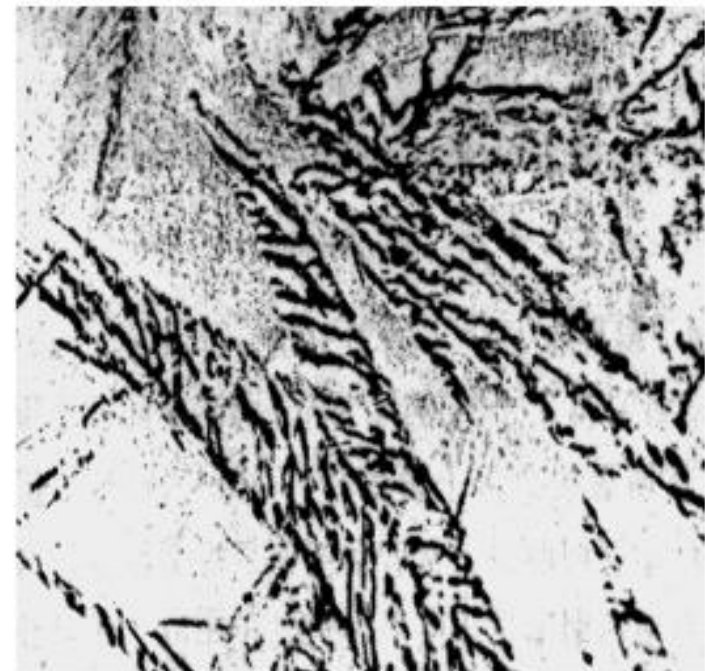
(b) TEM



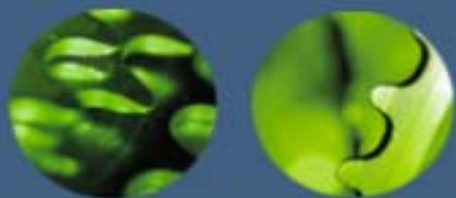
下贝氏体



(a) 金相



(b) TEM



第十章 材料的强化

- 第一节 材料强化基本原理
- 第二节 材料韧化基本原理



韧性是材料变形和断裂过程中吸收能量的能力，它是强度和塑性的综合表现；

强度是材料抵抗变形和断裂的能力，

塑性则表示材料断裂时总的塑变程度。

材料在塑性变形和断裂全过程中吸收能量的多少表示韧性的高低。

金属材料缺口试样落锤冲击试验测得的韧性指标称为冲击韧性。

高分子材料冲击试验的韧性指标通常称为冲击强度或冲击韧度。

第一节 材料强化基本原理

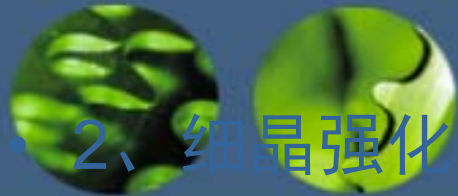
一、金属材料的强化原理

1、固溶强化 纯金属经适当的合金化后强度、硬度提高的现象

根据强化机理可分为无序固溶体和有序固溶体

固溶强化的特点：

- (1) 溶质原子的原子数分数越大，强化作用越大；
- (2) 溶质原子与基体金属原子尺寸相差越大，强化作用越大；
- (3) 间隙型溶质原子比置换原子有更大的固溶强化作用；
- (3) 溶质原子与基体金属的价电子数相差越大，固溶强化越明显。



2、细晶强化

多晶体金属的晶粒通常是大角度晶界，相邻取向不同的晶粒受力发生塑性变形时，部分晶粒内部的位错先开动，并沿一定晶体学平面滑移和增殖，位错在晶界前被阻挡，当晶粒细化时，需要更大外加力才能使材料发生塑性变形，从而达到强化的目的。

霍尔-佩奇公式： $\sigma_s = \sigma + K_y d^{-1/2}$



• 3、位错强化

(1) 晶体中的位错达到一定值后，位错间的弹性交互作用增加了位错运动的阻力。可以有效地提高金属的强度。

流变应力 τ 和位错密度的关系：

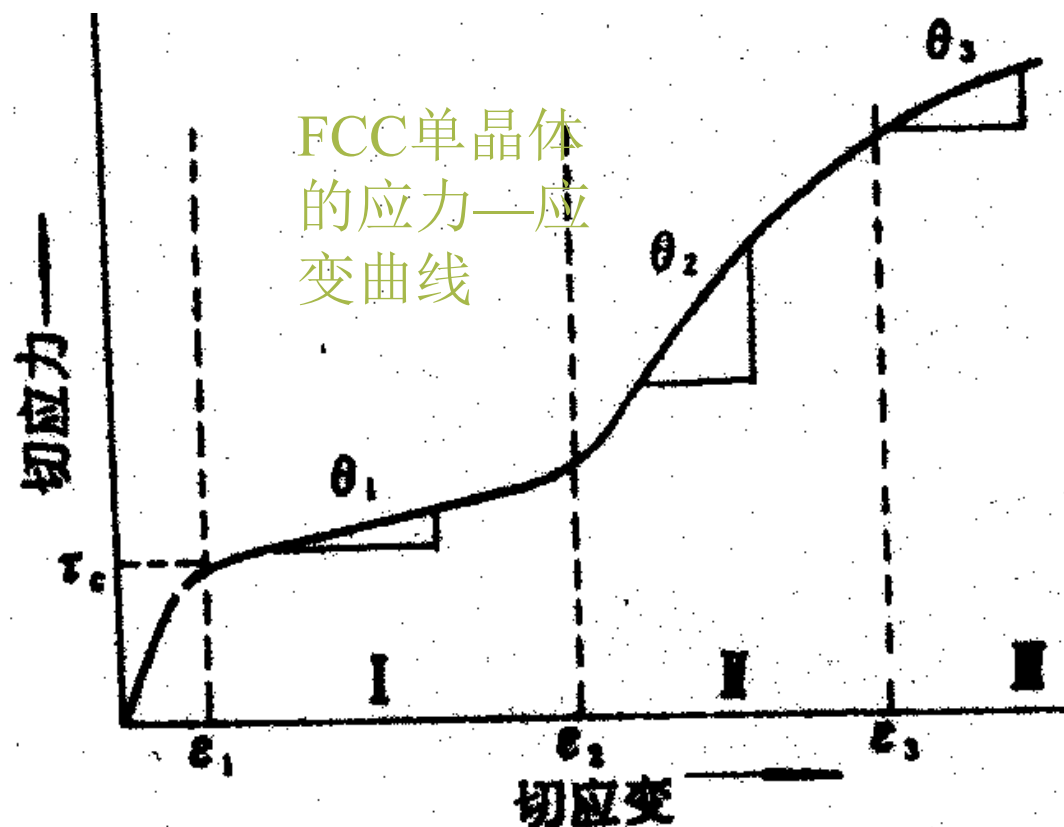
$$\tau = \tau_0 + \alpha G b \rho^{1/2}$$

培莱-赫许公式

（2）加工硬化

定义：金属经冷加工变形后，其强度、硬度增加、塑性降低。

单晶体的典型加工硬化曲线： $\tau \sim \theta$ 曲线的斜率 $\theta = d\tau / d\theta$ 称为“加工硬化速率”



曲线明显可分为三个阶段：

I. 易滑移阶段：发生单滑移，位错移动和增殖所遇到的阻力很小， θ 很低，约为 $10^{-4}G$ 数量级。

II. 线性硬化阶段：发生多系滑移，位错运动困难， θ 远大于 θ_I ，约为 $G/100—G/300$ ，并接近于一常数。

III. 抛物线硬化阶段：与位错的多滑移过程有关， θ 随应变增加而降低，应力应变曲线变为抛物线。

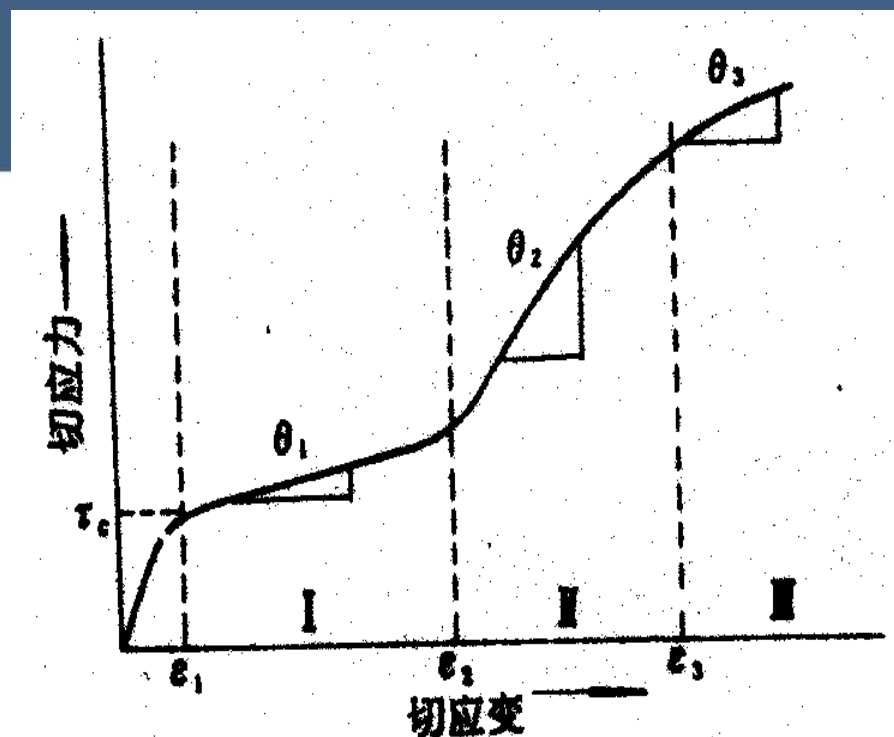


图 8-52 面心立方金属单晶体的典型应力-应变曲线

4、沉淀相颗粒强化

当第二相以细小弥散的微粒均匀分布在基体相中时，将产生显著的强化作用，通常将微粒分成不可变形的和可变形的两类。

(1) 可变形微粒的强化作用——切割机制

· 适用于第二相粒子较软并与基体共格的情形



图 7-40 位错切割粒子的机制

强化作用主要决定于粒子本身的性质以及其与基体的联系，主要有以下几方面的作用：

- A. 位错切过粒子后产生新的界面，提高了界面能。
- B. 若共格的粒子是一种有序结构，位错切过之后，沿滑移面产生反相畴，使位错切过粒子时需要附加应力。
- C. 由于粒子的点阵常数与基体不一样，粒子周围产生共格畸变，存在弹性应变场，阻碍位错运动。
- D. 由于粒子的层错能与基体的不同，扩展位错切过粒子时，其宽度会产生变化，引起能量升高，从而强化。
- E. 由于基体和粒子中滑移面的取向不一致，螺型位错线切过粒子时必然产生一割阶，而割阶会妨碍整个位错线的移动。

在实际合金中，起主要作用的往往是1~2种。

·增大粒子尺寸或增加体积分数有利于提高强度。

(2) 不可变形微粒的强化作用——奥罗万机制（位错绕过机制）

· 适用于第二相粒子较硬并与基体界面为非共格的情形。

使位错线弯曲到曲率半径为 R 时，所需的切应力为 $\tau = Gb / (2R)$

设颗粒间距为 λ ，则 $\tau = Gb / \lambda$ ， $\therefore R_{\min} = \lambda / 2$

只有当外力大于 Gb / λ 时，位错线才能绕过粒子。

减小粒子尺寸（在同样的体积分数时，粒子越小则粒子间距也越小）或提高粒子的体积分数，都使合金的强度提高。

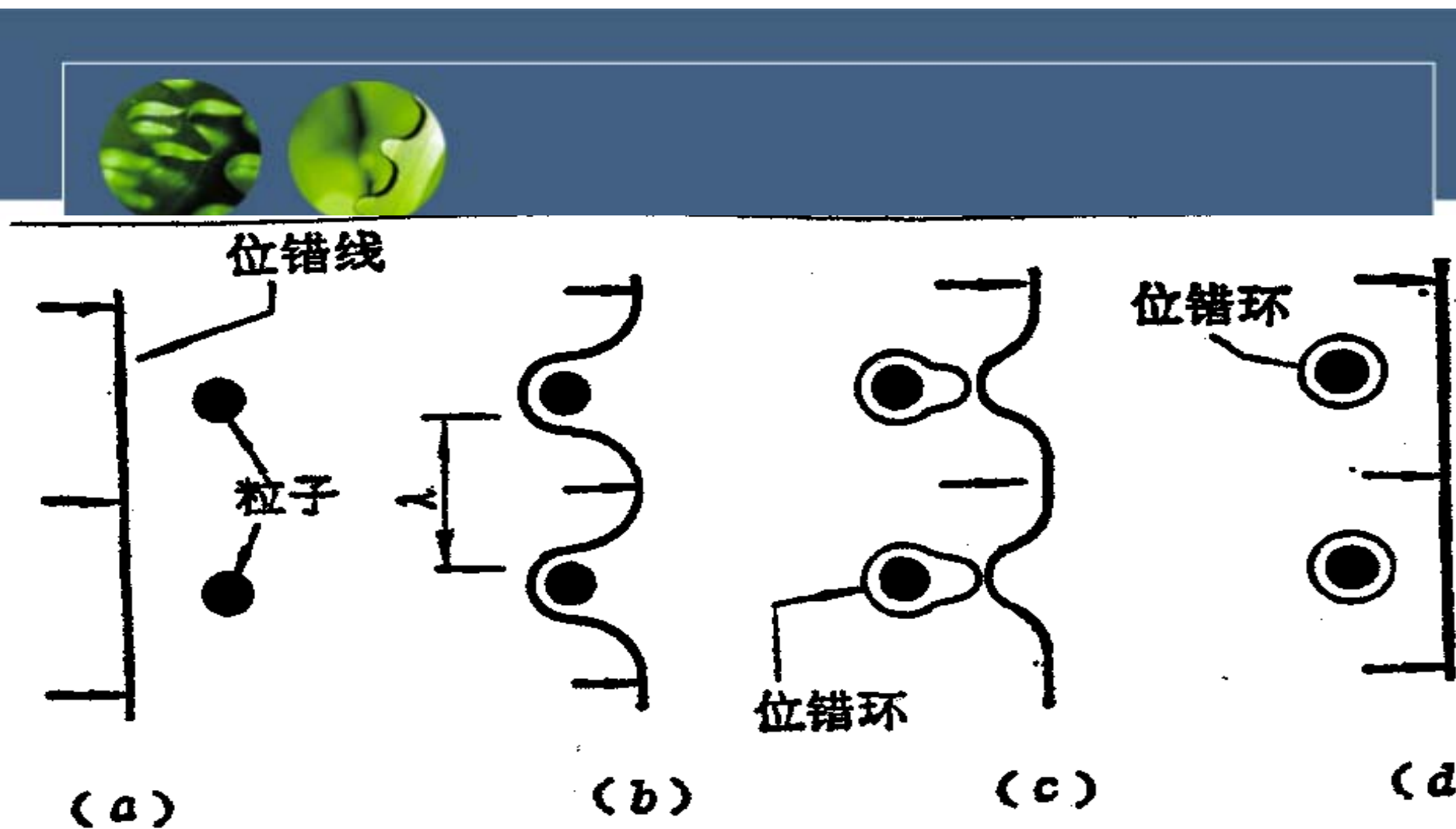


图 7-39 位错绕过第二相粒子的机制

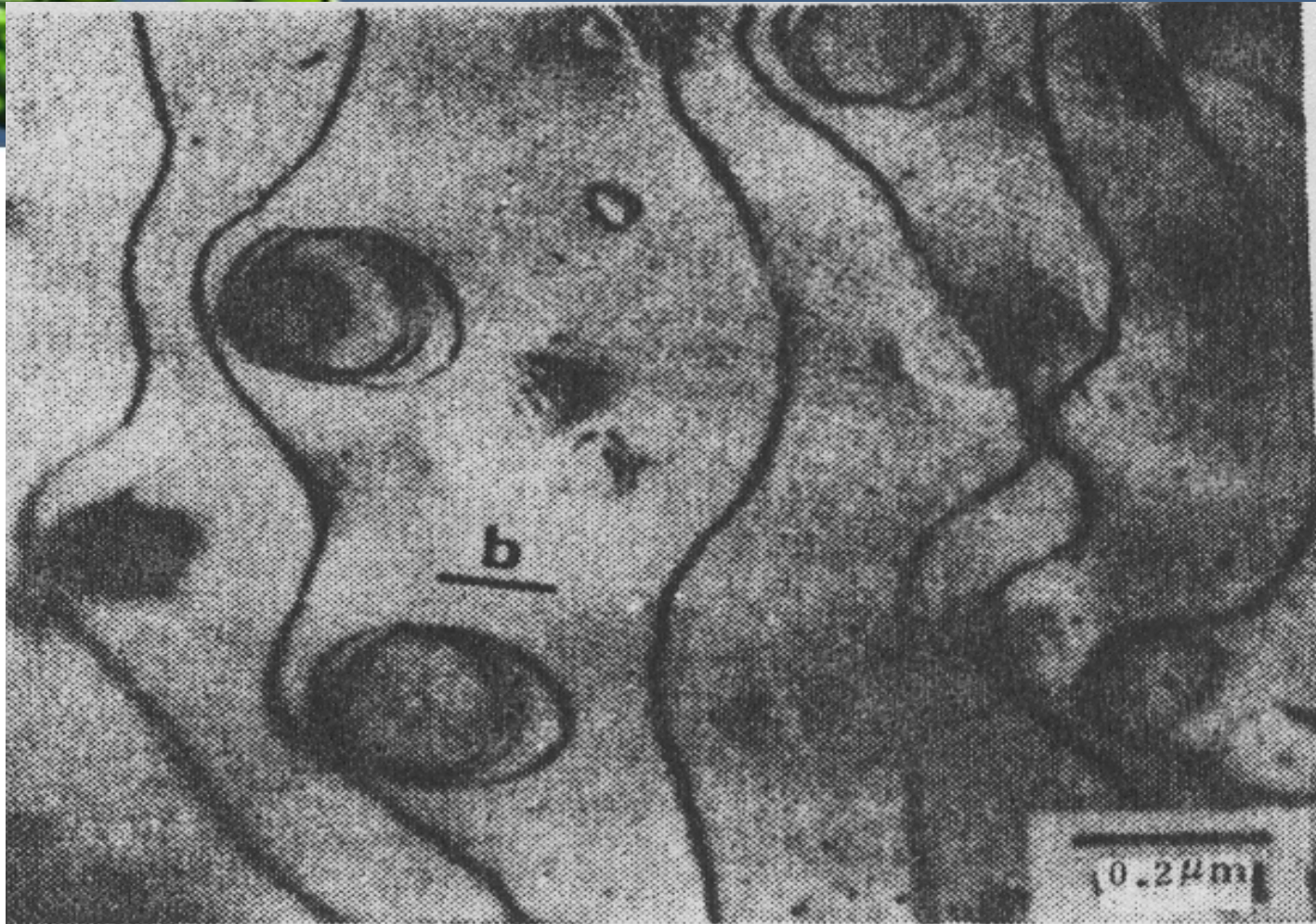
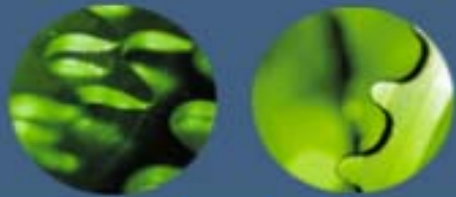


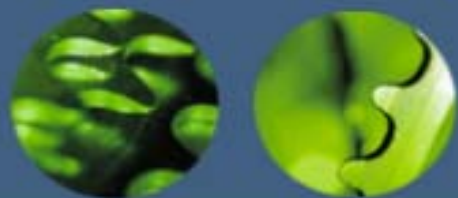
图 8-44 Ni 合金中位错绕过 Ni_3Al 相的电镜照片



- (3) 粗大的沉淀相群体的强化作用

由两个相混合组成的组织的强化主要是由于：

- ① 纤维强化；
- ② 一个相对另一个相起阻碍塑性变形的作用，从而导致另一个相更大的塑性形变和加工硬化，直到未形变的相开始形变为止；
- ③ 在沉淀相之间颗粒可由不同的位错增殖机制效应引入新的位错。



- 二、高聚物的强化原理

高聚物的强化方法：

- (1) 引入极性基 链上极性部分越多，极性越强，键间作用力越大；
- (2) 链段交联 随着交联程度的增加，交联键的平均距离缩短，使材料的强度增加；
- (3) 结晶度和取向 高聚物在高压下结晶或高度拉伸结晶性高聚物，可使材料的强度增加；
- (4) 定向聚合。



第二节 材料的韧化基本原理

• 一、金属材料的韧化原理

改善金属材料韧性断裂的途径是：

- ① 减少诱发微孔的组成相，如减少沉淀相数量
- ② 提高基体塑性，从而可增大在基体上裂纹扩展的能量消耗；
- ③ 增加组织的塑性形变均匀性，这主要为了减少应力集中；
- ④ 避免晶界的弱化，防止裂纹沿晶界的形核与扩展；
- ⑤ 金属材料的各种强化

二、高聚物的韧化原理

1、增塑剂 与冲击韧性

添加增塑剂使分子间作用力减小，链段以至大分子易于运动，则使得高分子材料的冲击韧性提高。但某些增塑剂在添加量较少时，有反增塑作用，反使冲击韧性下降

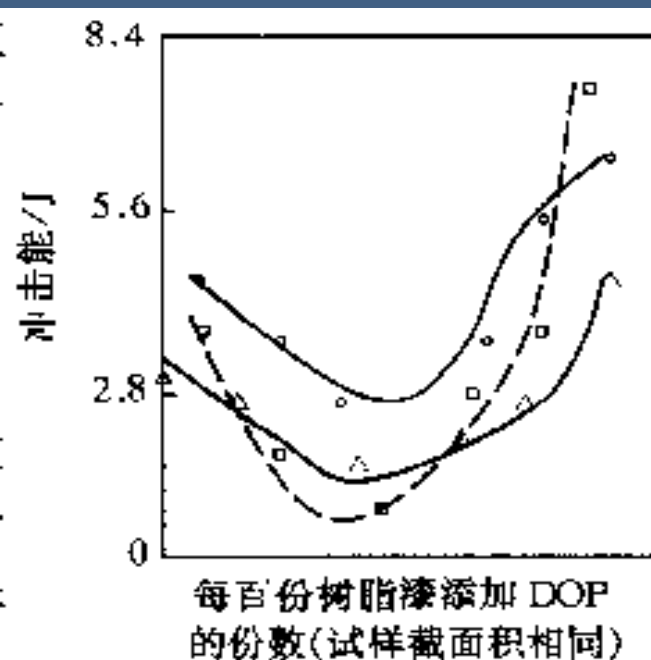


图 10-9 增塑剂邻苯二甲酸二辛脂(DOP)对冲击强度的影响
 □—聚氯乙烯 ○—氯乙烯-偏二氯乙烯共聚物 △—氯乙烯-醋酸乙烯共聚物

2、分子结构、相对分子量与冲击韧性

热塑性塑料的大分子结构及分子间力是决定材料性能的主要因素，这两个因素若使堆砌密度小。玻璃化温度低时，则冲击韧性就高，大分子链的柔顺

性好，可提高结晶性高分子材料的结晶能力，而结晶度高常使冲击韧性下降。

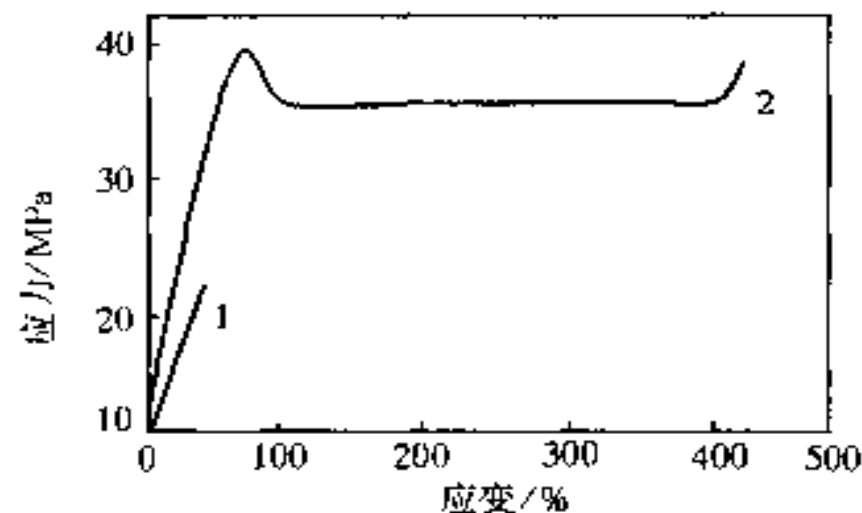


图 10-10 球晶大小对聚丙烯
应力—应变的影响
1—大球晶 2—小球晶

- 提高相对分子质量对高聚物冲击韧性的作用会因长分子链的缠结而削弱，因为分子链的缠结、交联会降低其柔性，在温度和拉伸速率一定的条件下，高聚物的相对分子质量有一临界值 M_c ，当相

对分子质量大于 M_c 时高聚物为韧件，反之为脆性。

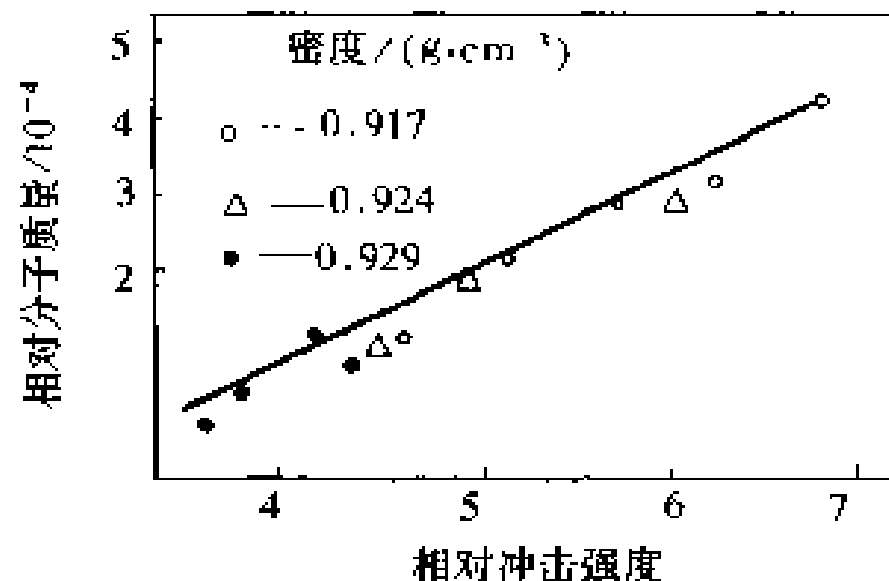
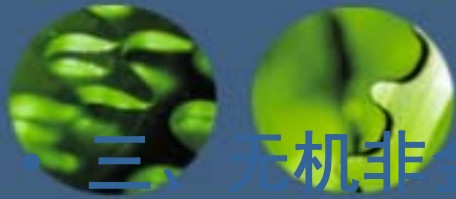


图 10-11 平均相对分子质量对低密度聚乙烯冲击强度的影响



• 三、无机非金属材料 的 韧化机理

陶瓷的主要增韧机制有相变增韧和微裂纹增韧：

1、相变增韧

处于陶瓷基体内的 ZrO_2 存在着m- ZrO_2 与 t- ZrO_2 的可逆相变特性，晶体结构的转变伴有3%—5%的体积膨胀。 ZrO_2 颗粒弥散分布于陶瓷基体内，当材料受到外力作用时，基体对 ZrO_2 的压抑作用得到松弛， ZrO_2 颗粒即发生四方相到单斜相的转变，并在基体内引发微裂纹，从而吸收了主裂纹扩展的能量，达到提高断裂韧性的效果。

• 2、微裂纹增韧

基体内的微裂纹使主裂纹的应力场发生改变，使主裂纹的方向发生改变，增加裂纹的途径，从而消耗更多的能量，达到增韧的目的。

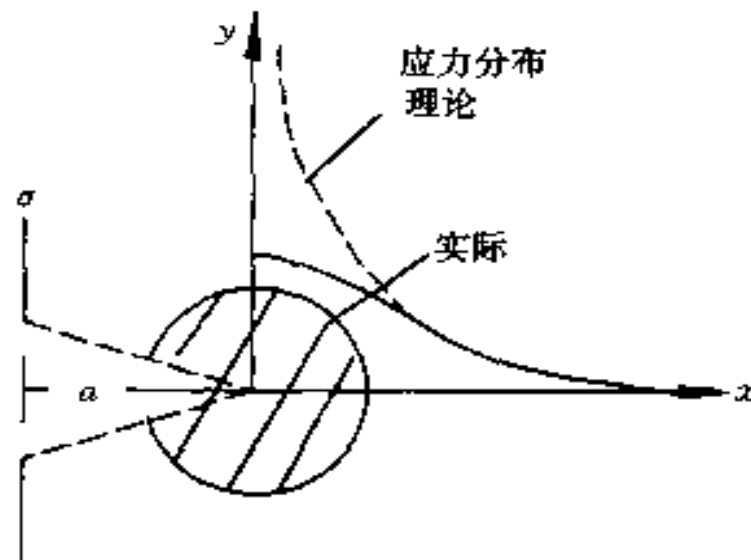


图 10-12 微裂纹区导致主裂纹尖端
应力重新分布