



材料人考研学院——共享、互助、免费

考研学院官方唯一 QQ:3129115541



北 京 科 技 大 学 材 料 科 学 与 工 程 学 院

材料科学基础 辅导讲义

材料人考研学院出品

<http://www.cailiaoren.com/kaoyan>

新闻频道，考研频道，综合交流，学习与考试，材料检测，行业
与就业分区，生产交流，站务分区

<http://www.cailiaoren.com>

前言

1 招生信息:

北京科技大学材料科学与工程(材料工程)专业有 5 个并列的招生单位, 分别是(按照编号顺序排列):

030 材料科学与工程学院

120 国家材料服役安全科学中心

130 新金属材料国家重点实验室

140 冶金工程研究院

180 新材料技术研究院

各单位均有优势, 因为各招生单位是独立画取复试分数线, 因此考生可以根据自己的兴趣、学习等实际情况选择不同的招生单位。

2 初复试信息:

北科大材料科学与工程(材料工程)专业各招生单位 2015 年研究生考试初、复试科目如下所示, 每年变化不是很大, 以供参考。

030 材料科学与工程学院 2015 年研究生初复试科目简表

专业代码、名称	招生人数	初试科目	复试科目
080500 材料科学与工程	152	804 物理化学 A 或 808 统计物理 或 814 材料科学基础	526 固体物理 或 527 无机材料物理化学 或 528 有机化学 或 529 金属材料与热处理
085204 材料工程(专业学位)	92	804 物理化学 A 或 814 材料科学基础	或 530 粉末冶金学 或 531 塑性加工原理 或 532 材料分析方法

120 国家材料服役安全科学中心 2015 年研究生初复试科目简表

专业代码、名称	招生人数	初试科目	复试科目
080500 材料科学与工程	8	804 物理化学 A 或 808 统计物理 或 814 材料科学基础	526 固体物理 或 527 无机材料物理化学 或 528 有机化学

085204 材料工程(专业学位)	4	804 物理化学 A 或 814 材料科学基础	或 529 金属材料与热处理 或 530 粉末冶金学 或 531 塑性加工原理 或 532 材料分析方法
----------------------	---	----------------------------	---

130 新金属材料国家重点实验室 2015 年研究生初复试科目简表

专业代码、名称	招生人数	初试科目	复试科目
080500 材料科学与工程	56	814 材料科学基础	529 金属材料与热处理
085204 材料工程(专业学位)	10	814 材料科学基础	

140 冶金工程研究院 2015 年研究生初复试科目简表

专业代码、名称	招生人数	初试科目	复试科目
080500 材料科学与工程	14	804 物理化学 A 或 808 统计物理 或 814 材料科学基础	529 金属材料与热处理 或 530 粉末冶金学 或 531 塑性加工原理 或 532 材料分析方法
085204 材料工程(专业学位)	21	804 物理化学 A 或 814 材料科学基础	

180 新材料技术研究院 2015 年研究生初复试科目简表

专业代码、名称	招生人数	初试科目	复试科目
080500 材料科学与工程	88	804 物理化学 A 或 808 统计物理 或 814 材料科学基础	526 固体物理 或 527 无机材料物理化学 或 528 有机化学 或 529 金属材料与热处理 或 530 粉末冶金学 或 531 塑性加工原理 或 532 材料分析方法
085204 材料工程(专业学位)	54	804 物理化学 A 或 814 材料科学基础	

3 本书简介：

本书上篇为北京科技大学材料科学与工程（材料工程）专业研究生入学考试专业课材料科学基础辅导讲义，主要依据上海交通大学胡赓祥的《材料科学基础》第三版、北京科技大学余永宁的《材料科学基础》同时结合北京科技大学宋维锡的《金属学》中的相关内容，对材料科学基础复习知识要点进行整理，内容主要包括材料的微观结构，晶体缺陷，原子及分子的运动，材料的范性形变和再结晶，相平衡及相图，材料的亚稳态。

基于对历年北京科技大学 814 材料科学基础试题内容的分析，本书着重对常考知识点（重点、难点）进行梳理和总结，针对近年来材料科学基础考试内容更加丰富、出题思路更为灵活等特点，列举了潜在考点（未曾考过），并指出不太容易出现在试题中的内容，减轻了考生负担，方便备考。

本书下篇为 07-15 年北科大材料科学基础真题，供大家参考学习。

本书最后附上一篇考研经验贴，祝愿大家 16 考研成功！

4 历年专业课成绩：

材料科学基础历年成绩比较稳定，很少有 130 分以上，大部分在 100-120 分之间。

物理化学前些年考的相对比材料科学基础简单，近几年出题风格有变动，导致专业课成绩不是很高。

统计物理原题较多，大部分同学成绩 120+，考到 140+的同学也很多，但是还要认真复习，以防出题风格变化造成成绩不理想。

声明

本书为材料人网出品，版权归材料人网所有，任何单位、个人均不得在未取得材料人网书面同意情况下复制、出售此书，违者将追究法律责任。读者通过非指定销售途径购买此书，出现任何问题均与材料人网无关。本版为 2015 年 5 月第 2 版，由于编排工作时间紧张，书中难免出现一些纰漏，在此恳请读者见谅，也衷心希望读者能够批评指正，为本书提出您宝贵的修改意见，让我们能够将其完善，为考生提供更好的帮助。如果您对本书有任何意见或建议，请发送邮件至材料人网电子邮箱：xueyuan@cailiaoren.com，材料人网考研学院将尽快与您取得联系。

本声明最终解释权归材料人网所有。

网址：www.cailiaoren.com

邮箱：xueyuan@cailiaoren.com

2015 年 5 月 4 日

致谢

今天是五四青年节，我们的节日。青年一代必将大有可为，也必将大有作为。感谢材料人网考研学院的辅导员，他们都是在学校的师兄师姐，把考研学院一届帮助一届的精神传递下去了，感谢为本书付出心血的龙骑士、黄亮（主编）、毛瑞奇、尚节（15 年辅导员）、杨质（15 年辅导员）、易龙（15 年辅导员）、刘伟（15 年辅导员）、明辉（15 年辅导员）、向远（15 年辅导员）、国华（15 年辅导员）、志飞（16 年辅导员、副主编）、永刚（16 年辅导员、副主编）、晓龙（16 年辅导员）、项龙（16 年辅导员）、奎银（16 年辅导员）、向前（16 年辅导员）、志军（16 年辅导员）、乔晶（16 年辅导员）、林颖（16 年辅导员）等。预祝大家梦想成真，把材料人考研学院互帮互助的精神传递下去。

考研学院官方唯一 QQ：3129115541



考研学院微信公众账号：

考研学院 16 年北科考研群号：392391698



考研学院 16 年北科考研群二维码：

目录

第1章原子结构与键合	10
第2章固体结构	11
2.1 晶体学基础	11
2.1.1 空间点阵和晶胞※※	11
2.1.2 晶向指数和晶面指数	14
2.1.3 晶体的宏观对称性（未考过，了解）	18
2.1.5 倒易点阵	20
2.2 金属的晶体结构	21
2.2.1 三种典型的金属结构※※	21
2.2.2 密堆原理	25
2.2.3 多晶型性	25
2.3 合金相结构	25
2.3.1 固溶体※※	26
2.3.2 中间相（具体内容考的较少）※	27
2.4 离子晶体结构※	28
2.4.1 离子晶体的结构规则※※	29
2.4.2 典型离子晶体结构※※※	32
2.4.3 硅酸盐的晶体结构（未考过，了解）	38
2.5 共价晶体结构	38
2.6 聚合物的晶态结构	38
2.7 准晶态结构☆	38
2.8 液晶态结构☆	38
2.9 非晶态结构※※	39
第3章晶体缺陷	40
3.1.1 点缺陷的形成	40
3.1.2 平衡点缺陷(equilibrium point defect) 及其浓度	43
3.1.3 点缺陷的运动	43
3.2 位错	43
3.2.1 位错的基本类型和特征※※	44
3.2.2 伯氏矢量	47
3.2.3 位错的运动	49
3.2.4 位错的弹性性质	52
3.2.5 位错的生长和增殖	54
3.2.6 实际晶体结构中的位错	55
3.3 表面及界面	57
3.3.1 外表面（略）	57



3.3.2 晶界和亚晶界.....	57
3.3.3 孪晶界（掌握）.....	60
3.3.4 相界.....	60
第4章. 固体中原子及分子的运动.....	62
4.1 表象理论.....	62
4.1.1 菲克第一定律※※.....	62
4.1.2 菲克第二定律※※.....	64
4.1.3 扩散方程的解※※.....	65
4.2 扩散的热力学分析.....	67
4.3 原子理论.....	69
4.3.1 扩散机制.....	69
4.3.2 扩散系数.....	71
4.4 扩散激活能.....	72
4.5 无规则行走与扩散距离.....	73
4.6 影响扩散的因素.....	73
4.7 反应扩散.....	74
4.8 离子晶体中的扩散.....	74
4.9 高分子的分子扩散.....	75
第5章材料的形变和再结晶.....	76
5.1 弹性和粘弹性.....	76
5.1.1 弹性变形的本质.....	76
5.1.2 弹性变形的特征和弹性模量.....	78
5.1.3 弹性的不完整性.....	79
5.1.4 粘弹性.....	81
5.2 晶体的塑性变形※※.....	81
5.2.1 单晶体的塑性变形.....	81
5.2.2 多晶体的塑性变形※.....	89
5.2.3 合金的塑性变形.....	90
5.2.4 塑性变形对材料组织与性能的影响※※.....	93
5.3 回复和再结晶※※.....	95
5.3.1 冷变形金属在加热时的组织与性能变化.....	95
5.3.2 回复.....	97
5.3.3 再结晶.....	98
5.3.4 晶粒长大.....	101
5.3.5 再结晶退火后的组织.....	101
5.4 热变形与动态回复、再结晶.....	102
5.4.1 动态回复与动态再结晶☆.....	102
5.4.2 热加工对金属组织及性能的影响.....	103

5.4.3 蠕变.....	103
5.4.4 超塑性	104
5.5 陶瓷材料变形的特点	104
5.6 高聚物的变形特点	104
第 6 章单组元相图及纯晶体的凝固	105
6.1 相率和单元系相图	105
6.1.1 相率	105
6.1.2 单元系相图	105
6.2 纯晶体的凝固	106
6.2.1 液态的结构	106
6.2.2 晶体凝固的热力学条件	107
6.2.3 形核	107
6.2.3 晶体的长大	110
6.2.4 纯晶体凝固时生长形态	114
6.2.5 纯晶体凝固时获得细晶的方法	114
第 7 章二元相图和合金的凝固	115
7.1 相图表示和测定方法（了解）	115
7.2 热力学基本要点	116
7.2.1 相与相平衡	116
7.2.2 固溶体的自由能-成分曲线（掌握）	117
7.2.3 多相平衡的公切线原理	118
7.2.4 自由能-成分曲线推测相图（掌握）	119
7.3 二元相图分析	121
7.3.1 均晶相图与固溶体凝固	121
7.3.2 共晶相图及其合金凝固	124
7.3.3 包晶相图及其合金的凝固	129
7.3.4 其他类型的二元相图（了解）	132
7.3.5 铁碳合金的组织及其性能	133
7.4 二元凝固理论	140
7.4.1 固溶体的凝固理论	141
7.4.2 共晶凝固理论	143
7.4.3 合金铸锭的组织与缺陷	144
第 8 章 三元相图	148
8.1 三元相图的基础	148
8.2 三元相图中的杠杆定律和重心定律	149
8.3 三元相图的基本类型	152
8.3.1 具有一个低共熔点的三元相图	152
第 9 章材料的亚稳态	155

9.1 材料的亚稳态	155
9.1.1 亚稳态材料的类型（存在形式）	155
9.2 非晶材料	155
9.2.1 非晶态材料的形成（了解）	155
9.2.2 非晶材料的性能（掌握）	156
9.2.3 非晶材料的结构（了解）	156
9.3 固态相变（重点掌握）	157
9.3.1 概述	157
9.3.2 固溶体的脱溶分解	158
9.3.3 脱溶过程中的亚稳相	161
9.3.4 脱溶分解对材料性能的影响	161
9.4 马氏体转变	161
2007 年硕士学位研究生入学考试试题	164
2008 年硕士学位研究生入学考试试题	175
2009 年硕士学位研究生入学考试试题	184
2010 年硕士学位研究生入学考试试题	192
2011 年硕士学位研究生入学考试试题	198
2012 年硕士学位研究生入学考试试题	208
2013 年硕士学位研究生入学考试试题	219
2014 年硕士学位研究生入学试题（回忆版）	232
2015 年硕士学位研究生入学试题“回忆版”	241

上篇

第 1 章原子结构与键合

金属键：由金属中的自由电子与金属正离子相互作用所构成的键合称为金属键。绝大多数金属均是以金属键方式结合，它的特点是电子的共有化，没有方向性和饱和性。※※

离子键：当一正电性元素和一负电性元素相接触时，由于彼此电子一得一失，使它们各自变成正离子和负离子，二者靠静电作用相互结合起来的化学键。大多数盐类、碱类和金属氧化物主要以离子键的方式结合。

共价键：由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。共价键在亚金属（碳、硅、锡、锗等）、聚合物和无机非金属材料中均占有重要地位。

范德华键：由瞬间偶极矩和诱导偶极矩产生的分子间引力所构成的物理键。属于物理键，是一种次价键，没有方向性和饱和性，普遍存在于各种分子之间。

氢键：在 HF, H₂O, NH₃ 等分子间，由于氢原子核外仅有一个电子，在这些分子中氢的唯一电子已被其他原子所共有，故结合的氢端就裸露出带正电的原子，这样它与邻近分子的负端相互吸引，构成氢键。氢键是一种极性分子键，具有饱和性和方向性。

第 2 章 固体结构

2.1 晶体学基础

固体 { 晶体：内部质点在三维空间呈周期性重复排列的固体，即存在长程有序。

非晶体：内部质点不规则排列。

eg：石英 { 单晶：晶体慢慢冷却形成。

玻璃：SiO₂原料熔化，急冷形成。

晶体的基本性质：

- 1.各向异性：**在晶体的不同方向质点的排列一般是不相同的，晶体的性质也随方向的不同而有所差异，此即晶体的各向异性。
- 2.稳定性：**晶体与同种物质的非晶体、液体、气体比较，具有最小内能。晶体是具有格子构造的固体，其内部质点作规律排列。这种规律排列的质点是质点间的引力与斥力达到平衡，使晶体的各个部分处于位能最低的结果。
- 3.自限性：**晶体具有自发地形成封闭的凸几何多面体外形能力的性质。
- 4.对称性：**指晶体的物理化学性质能够在不同的方向或位置上有规律地出现。
- 5.均匀性（均一性）：**晶体内部各个部分的宏观性质是相同的。
- 6.晶面角守恒定律：**属于同种晶体的两个对应晶面之间的夹角恒定不变。

上面是晶体所具有的基本性质，非晶体都不具有，它是晶体与非晶体的本质区别，最主要原因是内部结构的不同。

2.1.1 空间点阵和晶胞※※

空间点阵：将实际晶体结构看成完整无缺的理想晶体，并将其中的每个质点抽象为规则排列于空间的几何阵点，这些几何点在三维空间中呈周期性地规则排列所形成的三维阵列，称为空间点阵。

晶胞：在点阵中取出一个具有代表性的基本单元（最小平行六面体）作为点阵的组成单元，称单胞或基胞。

单位平行六面体的选取：单位平行六面体（单位空间格子）：能代表点阵结构全部特征的最小单位。

1.选取单位平行六面体的原则：

- (1) 选取的单位平行六面体能反映空间点阵的周期性（能堆积成空间点阵）；
 - (2) 在满足上述条件下，应使所选的平行六面体直角尽量多；
 - (3) 在满足上述两个条件下，应使所选的平行六面体体积最小。
- （注意：三条原则有次序，为满足第一个条件有时可以牺牲别的条件。）

2.晶胞参数

描述平行六面体的大小，形状可用六个参数

a、b、c——三条互不平行的棱， α 、 β 、 γ ——棱间夹角

根据 6 个点阵参数间的相互关系，可将全部空间点阵归属于 7 种类型，即 7 个晶系，如表 2.1 。 ❌❌

表 2.1 晶系

晶 系	棱边长度及夹角关系	举 例
三 斜	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	K_2CrO_7
单 斜	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$\beta - S, CaSO_4 \cdot 2H_2O$
正 交	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha - S, Ga, Fe_3C$
六 方	$a_1 = a_2 = a_3 \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	Zn, Cd, Mg, NiAs
菱 方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	As, Sb, Bi
四 方	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\beta - Sn, TiO_2$
立 方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Fe, Cr, Cu, Ag, An

按照“每个阵点的周围环境相同”的要求，布拉菲（BravaisA.）用数学方法推导出能够反映空间点阵全部特征的单位平面六面体只有 14 种，这 14 种空间点阵也称布拉菲点阵，对应 14 种布拉菲点阵的晶胞。表 2.2 为布拉菲点阵。

❌❌

表 2.2 布拉菲点阵

布拉菲点阵	晶 系	布拉菲点阵	晶 系
简单三斜	三 斜	简单六方	六 方
简单单斜 底心单斜	单 斜	简单菱方	菱 方
简单正交 底心正交 体心正交 面心正交	正 交	简单四方 体心四方	四 方
		简单立方 体心立方 面心立方	立 方

选取晶胞的原则：

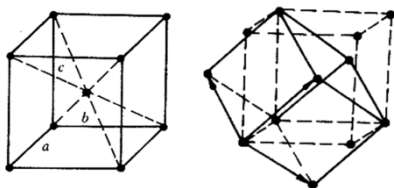
- 1、选取的平行六面体应反映出点阵的最高对称性；
- 2、平行六面体内的棱和角相等的数目应最多；
- 3、当平行六面体的棱边夹角存在直角时，直角数目应最多；
- 4、当满足上述条件时，晶胞应具有最小的体积。

14 种布拉菲点阵的晶胞要会画。※※

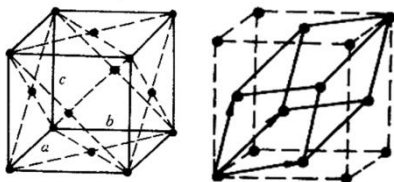
注：晶胞的选取过程中，会遇到同一空间点阵可因选取方式不同而得出不同的晶胞。

eg:

体心立方布拉菲点阵可用简单三斜晶胞表示。



面心立方点阵晶胞也可用简单菱方来表示。



注意： 新晶胞不能充分反映立方晶系的对称性，因此不合适。

晶体与点阵的对应关系： ※※

空间点阵 (空间格子)	平面点阵 (面网)	直线点阵 (行列)	点阵点 (结点)	单位	点阵常数
晶体	晶面	晶棱	结构单元	晶胞	晶胞常数

晶体结构和空间点阵的区别：

晶体结构指的是晶体内部原子实际的排列方式，空间点阵指几何点在三维空间中作周期性地规则排列所形成的三维阵列，是人为的对晶体结构的抽象，其中每一个点都和其他所有点具有相同的环境；两者之间的关系可用“空间点阵+基元=晶体结构”来描述。空间点阵只有 14 种，基元可以是无穷多种，因而构成的具体的晶体结构也是无穷多种。

2.1.2 晶向指数和晶面指数

1. 结点位置表示法：

以结点坐标表示。

基点： 能够重复出整个空间点阵的结点，即基点。对于不同点阵有不同基点。

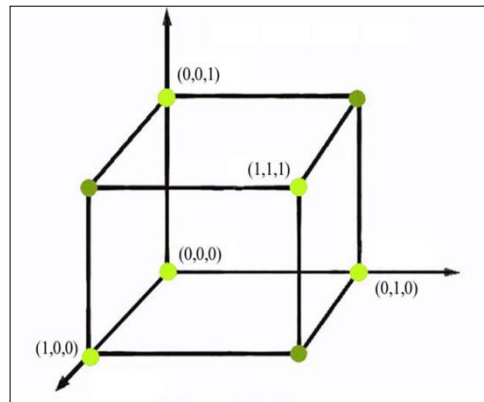
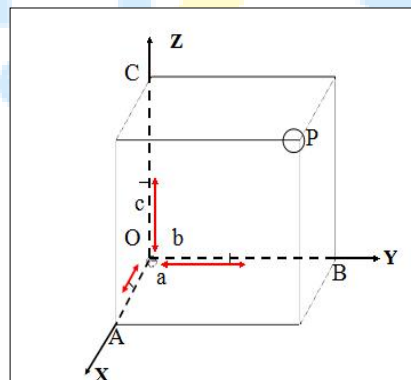
eg： 简单点阵，只有一个基点：000；

体心点阵：两个基点，000， $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ ；

底心点阵：两个基点，000， $1/2 \ 1/2 \ 0$ ；

面心立方：四个基点，000， $1/2 \ 0 \ 1/2$ ， $0 \ 1/2 \ 1/2$ ， $1/2 \ 1/2 \ 0$ 。

立方晶系中阵点坐标：



2. 晶向的表示法

晶向：空间点阵中由结点连成的结点线和平行于结点线的方向。

(1) 代表了晶体中原子列的方向。晶向可用晶向符号表示。

(2) 晶向符号（晶向指数：表示晶向方位符号）确定方法：

a 以晶胞的某一阵点 O 为原点，过原点 O 的晶轴为坐标轴 x、y、z，以晶胞点阵矢量的长度作为坐标轴的长度单位；

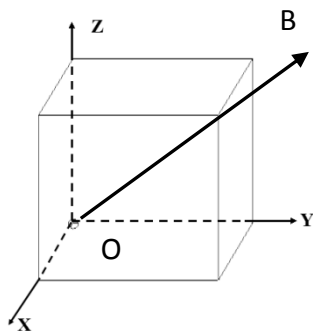
b 过原点 O 作一直线 OP，使其平行于待晶向；

c 在直线 OP 上选取距原点 O 最近的一个阵点 P，确定 P 点的 3 个坐标值；

d 将这 3 个坐标值化为最小整数 u、v、w，加以方括号，[uvw] 即为待晶向的晶向指数。

eg:

OB 的晶向符号为 [111]



要求：1. 给晶向会写晶向符号

2. 给晶向符号会画出晶向。

晶向族：位向不同，质点排列相同的各组晶向，用

<> 表示。如立方晶系体对角线：

$$\langle 111 \rangle = [111] + [\bar{1}11] + [1\bar{1}1] + [\bar{1}\bar{1}1] + [\bar{1}1\bar{1}] + [1\bar{1}\bar{1}] + [\bar{1}\bar{1}\bar{1}] + [11\bar{1}]。$$

3. 晶面的表示方法

(1) **晶面：**一组平行等距的面网（穿过晶体的原子面）

(2) 晶面指数确定方法：

求出晶面在坐标轴 X、Y、Z 上的相应截距 p、q、r；

a. 取截距倒数 $h = \frac{1}{p}$ ， $k = \frac{1}{q}$ ， $l = \frac{1}{r}$ ，(h、k、l 为晶面指数或密勒指数)；

b. 将 h、k、l 化为没有公约数的整数比 $h : k : l = \frac{1}{p} : \frac{1}{q} : \frac{1}{r}$ ，

c. 将 h、k、l 加圆括号 (hkl)。

注意：在求晶面指数时不可将坐标原点选在待定指数的晶面上，以免出现零截距的现象；如晶面与某轴平行，则晶面在此轴上的截距为 ∞ ；如晶面在晶轴上的截距为负数，则在相应的指数上方加以负号。✖

一个面和它的负面是等同的，但一个方向和它的负方向并不相同，但精确的说它们指向相反。✖

对于立方晶体，相同指数的面与方向是垂直的。✖

要求：1.给定晶面会写晶面符号；

2.给定晶面符号会画出晶面。

晶面指数所代表的不是某一晶面，而是代表着一组相互平行的晶面。

晶面族：位相不同，原子排列和晶面间距完全相同的晶面，用 $\{ \}$ 表示，称为晶面族。

eg: 立方晶系 $\{100\} = \{100\} + \{010\} + \{001\} + \{\bar{1}00\} + \{0\bar{1}0\} + \{00\bar{1}\}$

4. 六方晶系指数

通常取四个轴，这比三个轴更为方便，由于选取了四个轴，则晶面符号中有四个指数 $(hkil)$ (平面三个轴，垂直一个轴)， i 指数并非独立， $i = -(h+k)$ 。

晶向指数的确定：晶向指数可用 $[uvw]$ 来表示，

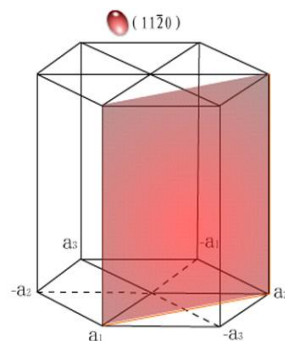
$$u+v=-t.$$

六方晶系中，三轴指数和四轴指数的相互转化：

三轴晶向指数 $[UVW]$

四轴晶向指数 $[uvw]$

$$\begin{cases} U=u-t, & V=v-t, & W=w \\ u=\frac{1}{3}(2U-V), & v=\frac{1}{3}(2V-U), & t=-(u+v), & w=W \end{cases}$$



5. 晶带

所有平行或相交于同一直线的晶面构成一个晶带，此直线称为晶带轴。属此晶带的晶面称为晶带面。

晶带轴 $[uvw]$ 与该晶带的晶面 (hkl) 之间存在以下关系： $hu+kv+lw=0$

凡满足此关系的晶面都属于以 $[uvw]$ 为晶带轴的晶带，故此关系式也称作**晶带定律**。

晶带定律的应用有 3 个：

(1) 相交晶面 $(h_1 k_1 l_1)$ 和 $(h_2 k_2 l_2)$ ，晶带轴 $(u v w)$

$$u : v : w = \begin{vmatrix} k_1 & l_1 \\ k_2 & l_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} l_1 & h_1 \\ l_2 & h_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} h_1 & k_1 \\ h_2 & k_2 \end{vmatrix}$$

即

$$\begin{vmatrix} u & v & w \\ h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \end{vmatrix} = 0$$

(2) 晶向 1 $[u_1 v_1 w_1]$ 和晶向 2 $[u_2 v_2 w_2]$ 所决定的晶面 $(h k l)$ 满足

$$h : k : l = \begin{vmatrix} v_1 & w_1 \\ v_2 & w_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} w_1 & u_1 \\ w_2 & u_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} u_1 & v_1 \\ u_2 & v_2 \end{vmatrix}$$

$$\begin{vmatrix} h & k & l \\ u_1 & v_1 & w_1 \\ u_2 & v_2 & w_2 \end{vmatrix} = 0$$

(3) 三个晶轴 $[u_1 v_1 w_1]$ 、 $[u_2 v_2 w_2]$ 、 $[u_3 v_3 w_3]$

若

$$\begin{vmatrix} u_1 & v_1 & w_1 \\ u_2 & v_2 & w_2 \\ u_3 & v_3 & w_3 \end{vmatrix} = 0$$

则三个晶轴同在一个晶面上。（类似的有三个晶面同属于一个晶带）

6. 晶面间距※※

晶面指数确定了晶面的位向和间距。通常，低指数的面间距较大，而高指数的晶面间距则较小。晶面间距愈大，该晶面上的原子排列愈密集；晶面间距愈小，该晶面上的原子排列愈稀疏。

要求：由晶面指数求面间距 d_{hkl} 。

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

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

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

注意：上述晶面间距计算仅适用于简单晶胞。

复杂晶胞加附加面 $d_{hkl}/2$ ：

体心立方 $h+k+l=$ 奇数

面心立方 hkl 不全为奇数或者不全为偶数

密排六方 $h+2k=3n(n=1, 2, 3, \dots)$, l 为奇数

2.1.3 晶体的宏观对称性（未考过，了解）

1. 几个概念

对称：物体或图形中其相同部分之间有规律重复。

对称条件：a) 物体或图形必须包含若干个彼此相同部分或本身可以被划分若干个彼此相同部分。b) 相同部分必须借助某种特定动作而发生有规律重复。

对称操作：能使对称物体或图形中各个相同部分作有规律重复所进行的动作。

对称要素（对称元素）：进行对称操作时所凭借的几何要素。

2. 宏观对称要素和对称操作

（1）对称轴和旋转

对称轴：是一根通过晶体几何中心的假想直线，晶体绕此轴旋转一定角度后，可使相等部分（晶面、晶棱或角顶）重复。

对称操作：晶体绕轴旋转。符号 L_n ，国际符号 n ，

L —对称轴， n —代表绕 L 旋转一周重复的次数。

α —基准角，使图形复原的最小旋转角。晶体中，对称轴只有 1, 2, 3, 4, 6 次，即 L_1, L_2, L_3, L_4, L_6 ，没有 L_5 和高于 6 次。

(2) 对称面与反映

是一个假想平面,它能把晶体分成互为镜象反映关系的两个相等部分,符号 P , 国际符号 m 。

对称操作: 反映, 尤如照镜子一样。

对称面通常是晶棱或晶面的垂直平分面或者为多面角的平分面, 且必定通过晶体几何中心。

(3) 对称中心和倒反

对称中心: 若晶体中所有的点在经过某一点反演后能复原, 则该点就称为对称中心。晶体中心的一点

对称操作—倒反。符号 C , 国际符号 i 。

晶体可有对称中心, 可没有, 但最多只有一个。

(4) 回转-反演轴与旋转倒反

回转-反演轴: 若晶体绕某一轴回转一定角度, 再以轴上的一个中心点作反演之后能得到复原时, 此轴称为回转-反演轴。又称旋转反伸轴, 符号 L_n , 国际符号 n 。

对称操作—复合操作, 旋转+反伸, 先绕一根直线旋转一定角度后, 再通过该直线上某一点进行倒反。

$Li1, Li2, Li3, Li4, Li6$

注意: 绕某直线旋转一定角度后, 相等部分并未重复, 只有经该直线上一点反伸, 才能使晶体相等部分重复。

晶体的宏观对称元素和对称操作

对称元素	对 称 轴					对称中心	对称面	回转 - 反演轴		
	1次	2次	3次	4次	6次			3次	4次	6次
辅助几何要素	直 线					点	平面	直线和直线上的定点		
对称操作	绕直线旋转					对点反演	对面反映	绕线旋转 + 对点反演		
基转角 $\alpha/(^{\circ})$	360	180	120	90	60			120	90	60
国际符号	1	2	3	4	6	i	m	$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{6}$
等效对称元素						$\bar{1}$	$\bar{2}$	$3+i$		$3+m$

(5) 晶体的 32 种点群及分类

点群：把一个结晶多面体所具有的全部点对称要素以一定的顺序组合排列使成为晶体的对称型。所有晶体能存在的对称型共有 32 种，亦称 32 种点群。

点群表示方法：

用三个位置处的对称要素符号表示；符号顺序表示不同晶向；每一位符号表示该晶向处存在的对称要素。

eg：立方体 $m\bar{3}m$ ，全写 $\frac{4}{m}\frac{\bar{3}}{m}\frac{2}{m}$

第 1 位：立方体棱方向

第 2 位：立方体体对角线方向

第 3 位：立方体面对角线方向

3、晶体的微观对称

1、微观对称要素（元素）和对称操作

(1) 平移轴和平移

沿平移轴移动点阵常数矢量。

(2) 螺旋轴和旋转平移

螺旋轴：晶体结构可借绕螺旋轴回转 $360/n$ 角度同时沿轴平衡一定距离而得到重合，此螺旋轴称为 n 次螺旋轴。螺旋轴是一个假想直线。

对称动作：旋转+轴向平移，晶体中任一部分先绕轴旋转一定角度后，再沿轴平移一定距离，使相等部分重复。

(3) 滑动(移)面和反映平移

是一个假想平面，相应对称操作是反映+滑移，晶体结构中任意部分，先以滑移面为镜面反映，再平行于滑移面进行平移，使相等部分重合。

2.1.4 极射投影

2.1.5 倒易点阵

2.2 金属的晶体结构

2.2.1 三种典型的金属结构※※

三种典型金属结构的晶体学特点（晶胞中原子数、点阵常数和原子半径，致密度和配位数）

结构特征		晶体结构类型		
		面心立方 (A1/fcc)	体心立方 (A2/bcc)	密排六方 (A3/hcp)
点阵常数		a	a	a, c(c/a=1.633)
原子半径 R		$\frac{\sqrt{2}}{4}a$	$\frac{\sqrt{3}}{4}a$	$\frac{a}{2}(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}})$
晶胞内原子数		4	2	6
配位数		12	8 (8+6)	12 (6+6)
致密度		0.74	0.68	0.74
间隙	四面体间隙数量、 大小	8 0.225R	12 0.291R	12 0.225R
	八面体间隙数量、 大小	4 0.414R	6 0.154R<100> 0.633R<110>	6 0.414R

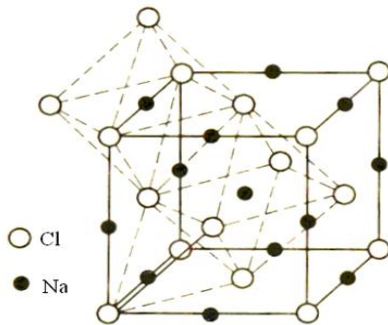
几种常见金属的点阵类型：

面心立方：Al, Cu, γ -Fe；体心立方：Cr, Mo, Cs, α -Fe, δ -Fe；密排六方：Zn, Mg。

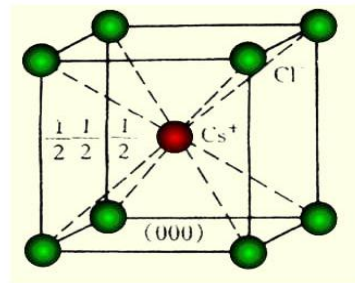
配位数 CN：晶体结构中任一原子周围最近邻且等距离的原子数。

离子晶体配位数：最邻近且等距的异号离子数。

单质配位数：一个原子周围最邻近且等距原子数。



NaCl Na 离子 CN=6



CsCl Cs 离子 CN=8

配位多面体：晶体结构中，对离子晶体结构，正离子周围配位负离子中心连线构成的多面体称配位多面体。

对金属晶体结构：原子周围配位原子中心连线构成的多面体。

致密度：晶体结构中原子体积占总体积的百分数，也叫空间利用率。

球体空间利用率（晶胞中原子体积与晶胞体积的比值）= 紧密系数 = 堆积密度 = 致密度 $K = \frac{nv}{V}$

$$K = \frac{nv}{V}$$

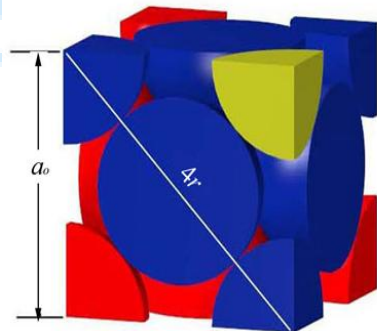
式中： n —晶胞中原子数， v —一个原子体积， V —晶胞体积。

Fcc 晶胞：

$$n = \frac{1}{8} \times 8 + \frac{1}{2} \times 6 = 4$$

$$r = \frac{\sqrt{2}}{4} a$$

配位数 CN=12



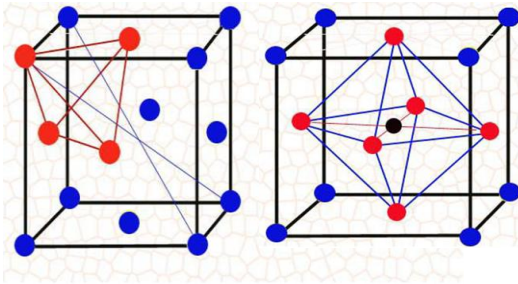
$$\text{致密度: } K = \frac{\text{原子体积}}{\text{晶胞体积}} = \frac{4 \times \frac{4\pi r^3}{3}}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4\pi r^3}{3}}{(2\sqrt{2}r)^3} = 74.05\%$$

原子密排面和密排排方向：密排面{111} 密排方向：<110>。

原子堆垛方式：原子面的空隙是由三个原子所构成的，原子排列较为紧密，原子堆垛方式为 ABCABC.....

间隙有两种：四面体间隙和八面体间隙。

八面体间隙位于晶胞体中心和每个棱边的中点，由 6 个面心原子所围成，间隙数量为 6 个。



面心立方晶格四面体间隙由一个顶点原子和三个面心原子围成，间隙数量为 8 个。四面体间隙为正四面体间隙，间隙半径为顶点原子至间隙中心的距离减去原子半径，原子中心到间隙中心的距离皆为 $\sqrt{3}a/4$ ，所以间隙半径为：

$$\sqrt{3}a/4 - \sqrt{2}a/4 \approx 0.08a$$

面心立方晶格的八面体间隙是由六个面的面心组成的，属于正八面体间隙。间隙半径为顶点原子至间隙中心的距离减去原子半径，原子中心到间隙中心的距离皆为 $a/2$ ，原子半径为 $\sqrt{2}/4 a$ ，所以间隙半径为： $a/2 - \sqrt{2}/4 a \approx 0.146a$

bcc 晶胞：

1. 原子排列：晶胞八个顶角和晶胞体心各有一个原子，晶胞原子数 $n = \frac{1}{8} \times 8 + 1 = 2$

2. 原子半径： $r = \frac{\sqrt{3}}{4} a$

3. 体心立方晶格的致密度为： $k = \frac{nv}{V} = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{2 \times \frac{4}{3} \times \pi (\frac{\sqrt{3}}{4} a)^3}{a^3} \approx 0.68$

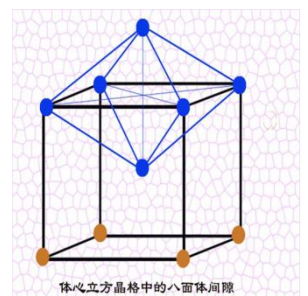
4. 配位数：CN=8.

5. 原子密排面和密排方向：立方体对角面上和体对角形上原子排列最紧密。

密排面： $\{110\}$ 密排方向： $\langle 111 \rangle$

6. 间隙：八面体和四面体间隙

八面体间隙位于晶胞中每个面的中心和每个棱的中心，数量为 6。四面体间隙由两个体心原子和两个顶角原子所围成，数量为有 12。

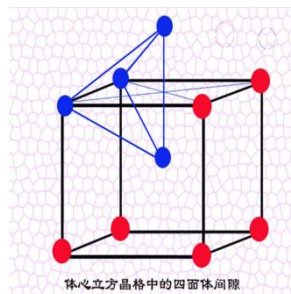


$$a/2 - \frac{\sqrt{3}}{4} a \approx 0.067a$$

八面体间隙间隙半径为顶点原子至间隙中心的距离减去原子半径，原子中心到间隙中心的距离皆为 $a/2$ ，所以间隙半径为

四面体间隙体心立方晶格四面体间隙的棱边长度不全相等，为不对称的间隙.间隙半径为顶点原子至间隙中心的距离减去原子半径，原子中心到间隙中心的距离皆为 $\frac{\sqrt{3}}{4}a$ ，所以间隙半径为

$$\frac{\sqrt{5}}{4}a - \frac{\sqrt{3}}{4}a \approx 0.126a$$



hcp 晶胞:

1.原子排列：正六棱柱体 12 个顶角和上下底中心各有一个原子，正六棱柱体中心有三个原子。

点阵参数： $a_1=a_2=a_3 \neq c$ ， $\alpha=\beta=90^\circ$ ， $\gamma=120^\circ$

2.晶胞中的原子数：在密排六方晶格中，六方柱每个角上的原子均属于六个晶胞所共有，上、下底面中心的原子同时为两个晶胞所共有，再加上晶胞内的三个原子，故晶胞中的原子数为 $\frac{1}{6} \times 12 + \frac{1}{2} \times 2 + 3 = 6$

从上下底面可以看出，两个原子半径即等于晶格常数，所以原子半径，所以原子半径 $r=a/2$ 。

3.CN=12。

4.致密度为：

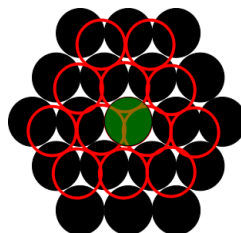
$$k = \frac{nv}{V} = \frac{6 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a}{2}\right)^3}{3\sqrt{2}a^3} \approx 0.74$$

5.原子密排面和密排排方向：

密排面： $\{0001\}$

密排方向： $\langle 11\bar{2}0 \rangle$

6.原子堆垛方式为 ABABAB.....



7.间隙：较为复杂

八面体间隙有 6 个，四面体间隙有 12 个

2.2.2 密堆原理

1.等径球体最紧密堆积※

1) 六方最紧密堆积

圆球是按 ABAB.....层序堆积的，第三层球体排列的位置与第一层球完全相同，重复第一层球的排列方式，将这些圆球的球心联结起来。在这种堆积中可找出六方晶胞，故称六方最紧密堆积。

2) 立方最紧密堆积

将第三层球放在第一层球间另一种空隙 C 位置上与第二层球相互交错，排第四层球时，与第一层球重复，形成 ABCABC.....层序堆积，在这种堆积方式中可找出面心立方晶胞，故称立方最紧密堆积。

2. 不等径球体紧密堆积

大球作紧密堆积，小球填充在其空隙位置中，稍大的填充在八面体空隙中，稍小的填充四面体空隙中，对实际晶体，由于负离子半径比正离子半径大的多，所以负离子作紧密堆积，而正离子填充在四面体和八面体空隙中。

2.2.3 多晶型性

多晶型性：指某些金属在不同温度和压力下具有不同的晶体结构。

多晶型性转变：指金属在外部条件（如 T 和 P）改变时，其内部从一种晶体结构向另一种晶体结构的转变，又称同素异构（同素异性）转变。

例如纯铁：



2.3 合金相结构

合金 (alloy): 由两种或两种以上的金属或金属与非金属经熔炼, 烧结或其它方法组合而成并具有金属特性的物质。组元——组成合金的基本单元。组元可以是金属和非金属, 也可以是化合物。

组织(structure): 材料中的直观形貌, 可以用肉眼观察到, 也可以借助于放大镜、显微镜观察到的微观形貌。分为: 宏观组织: 肉眼或是 30 倍放大镜所呈现的形貌; 显微组织: 显微镜观察而呈现的形貌。

相(phase)----合金中具有同一聚集状态, 同一化学成分、同一晶体结构和性质并以界面相互隔开的均匀组成部分。

2.3.1 固溶体※※

固溶体: 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。

固溶体特点: 保持着溶剂的晶体结构类型。

相关概念区别:

(1) 固溶体与机械混合物

二者有本质区别, 若由 A 和 B 形成固溶体, A 与 B 以原子尺度混合, 是均匀的单相材料; 而 A 和 B 形成机械混合物, 不可能是原子尺度混合, 它们各自保持自身的结构与性质, 不是单相而是二相或多相。

(2) 固溶体与化合物

相同: 均为单相材料。

异同: A 和 B 形成固溶体后, 其结构与主晶体一致, A 与 B 间无确定的摩尔比, 可以在一定范围内波动, 如红宝石。A 与 B 形成化合物 A_mB_n 后, 生成物结构即不同于 A 也不同于 B, 是一种新结构, A 与 B 存在一定摩尔比。

1. 置换固溶体: (代位固溶体) 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。(2001)

影响 (置换固溶体) 固溶度的因素 (详见 P42-44)

A. 晶体结构因素;



- b.原子尺寸因素;
- c.电负性因素;
- d.电子浓度因素。

一般先考虑尺寸因素，再考虑其它因素，另外还会有次要因素影响。

2.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。
影响（间隙固溶体）固溶度的因素（详见 P45）

3.有序固溶体(超结构):

定义:某些成分接近于一定原子比（AB 或 AB₃）的无序固溶体，当从高温缓慢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规则排列状态，即发生有序化，形成有序固溶体。

有序化的基本条件: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。

偏聚和有序化:当同种原子间作用力（吸引）大于异种原子间作用力时，溶质原子易于分区聚拢，形成许多偏聚区；当异种原子间作用力大于同种原子间作用力时，溶质原子易于彼此远离，使紧邻或近邻为溶剂原子，由此出现了小范围内的有序分布。（P46 用结合能解释也行.2001）

4.固溶体性质

- a.点阵常数的变化（溶质与溶剂原子大小不同造成的）
- b.产生固溶强化（由于溶质原子的溶入，使固溶体的强度和硬度升高）
- c.物理和化学性能的变化（电阻率，电阻温度系数，磁导率等等）

2.3.2 中间相（具体内容考的较少）※

中间相:合金中组元之间形成的、与纯组元结构不同的相；在相图的中间区域。（2004）

正常价化合物:指一些金属与电负性较强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。电负性差越大，形成的化合物越稳定。

电子化合物:电子化合物是指主要由电子浓度决定其晶体结构的一类化合物，又称休姆-罗塞里相。凡具有相同的电子浓度，则相的晶体结构类型相同。



间隙相：当非金属（X）和金属（M）原子半径的比值 $r_X/r_M < 0.59$ 时，形成的具有简单晶体结构的相，称为间隙相。

间隙化合物：当非金属（X）和金属（M）原子半径的比值 $r_X/r_M > 0.59$ 时，形成具有复杂晶体结构的相，通常称为间隙化合物。

拓扑密堆相：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 TCP 相。❌❌

特点：

(1)由配位数为 12，14，15，16 的配位多面体堆垛而成。

(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。

间隙固溶体和间隙相比较：

- 1、前者为固溶体，保持溶剂的晶体结构，且溶解度很低；
- 2、后者是中间相（尺寸因素化合物），且 A、B 原子数成比例；
- 3、性能上有很大差异，前者韧、塑性好；后者硬，塑性差；
- 4、共性是两者中的合金组元都在间隙位置，本身尺寸很小。

2.4 离子晶体结构❌

1.离子晶体(ionic crystal)：由正、负离子通过离子键按一定方式堆积起来而形成的。

2.离子半径(ionic radius)：从原子核中心到其最外层电子的平衡距离。

3.离子晶体配位数 CN(coordination number)：最邻近且等距的异号离子数。取决于正负离子的半径比 R^+/R^- ，常见的是 4、6、8。

4.负离子配位多面体：离子晶体中正离子周围与之相配位的负离子中心连线构成的多面体称配位多面体。

5.离子堆积：离子晶体通常由负离子堆积成骨架，正离子按其自身大小居于相应负离子空隙（负离子配位多面体）。

6、四面体空隙：由四个球体围成的空隙，球体中心线围成四面体形

7、八面体空隙：由六个球体围成的空隙，球体中心线围成八面体形。

2.4.1 离子晶体的结构规则※※

A. 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、负离子半径的比值。

r_+/r_-	正离子配位数	负离子多面体形状	实例
0.000~0.155	2	哑铃形	干冰
0.155~0.225	3	三角形	B_2O_3
0.225~0.414	4	四面体	SiO_2
0.414~0.732	6	八面体	$NaCl$ 、 MgO
0.732~1.000	8	立方体	$CsCl$ 、 ZrO_2
1	12	立方八面体、变七面体	Cu

Eg:

NaCl 晶体 $r_{Na^+} = 0.098nm$, $r_{Cl^-} = 0.132nm$, $\frac{r_{Na^+}}{r_{Cl^-}} = 0.541$, $CN = 6$
Cl-在顶角，Na+在中心，形成八面体。

离子极化（了解）

离子极化：在离子紧密堆积时，带电荷的离子所产生的电场必然要对另一离子的电子云发生作用（吸引或排斥），因而使这个离子的大小和形状发生了改变，这种现象叫离子极化。

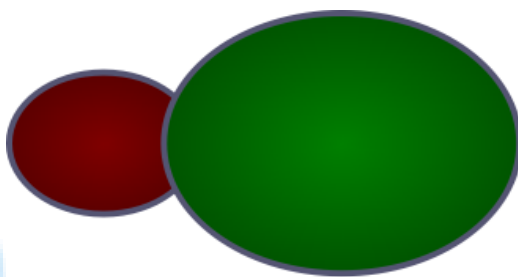
极化有双重作用：自身被极化和极化周围其它离子。极化力—极化周围的离子，反映极化其它离子的能力。

极化率—自身被极化，反映离子被极化的难易程度。

极化率与极化力（自身被极化和极化周围其它离子两个作用）同时存在。一般来说，正离子半径较小，电价较高，极化力表现明显，不易被极化。负离

子则相反，经常表现出被极化的现象，电价小而半径较大的离子（ I^- ， Cl^- ）更加显著。因此，考虑离子间相互极化作用时，一般只考虑正离子对负离子的极化作用。

极化会对晶体结构产生显著影响，主要表现：极化会导致离子间距离缩短，离子配位数降低，同时变形的电子云相互重叠，使键性由离子键向共价键过渡，最终使晶体结构类型发生变化。由于离子极化，正负电荷中心不重合，产生偶极矩。



离子极化作用示意图

Eg: $AgCl$ ， $AgBr$ 和 AgI ，按正负离子半径比预测， Ag^+ 离子的 $CN=6$ ，属于 $NaCl$ 型结构，但实际上 AgI 晶体属于 $CN=4$ 的立方 ZnS 型结构。

原因：离子间很强的极化作用，使离子间强烈靠近，配位数降低，结构类型发生变化。

B. 电价规则，即电中性

在一个稳定的离子晶体结构中，每一个负离子的电价 Z_- 应该

等于（或近似等于）其邻接的各正离子静电键强度 S 的总和 $Z_- = \sum S_i = \sum \left(\frac{Z_+}{CN} \right)_i$

注意：其中 S_i 为第 i 种正离子静电键强度， Z_+ 为正离子的电荷， CN 为其配位数。

Eg:

$NaCl$ 晶体 $r_{Na^+} = 0.098nm, r_{Cl^-} = 0.132nm, \frac{r_{Na^+}}{r_{Cl^-}} = 0.541, CN = 6$

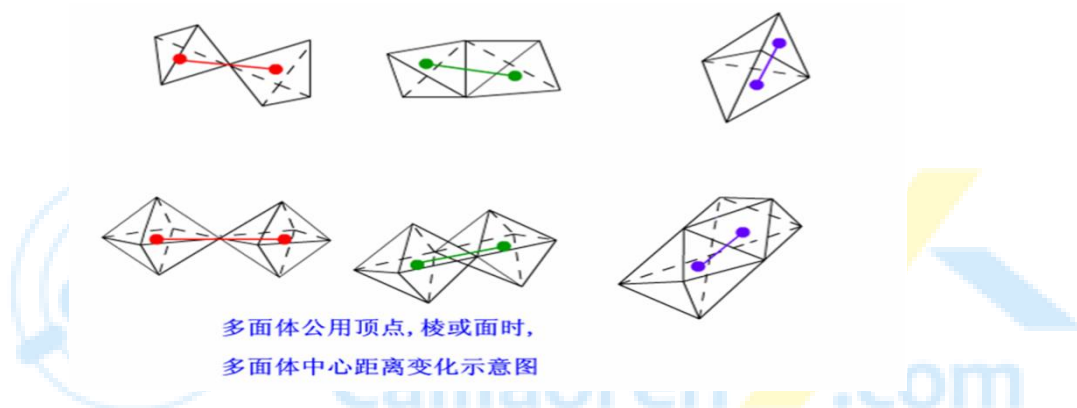
$$Z_- = \sum S_i = \sum \left(\frac{Z_+}{CN} \right)_i$$

, $S=1/6$, $l=1/6 \times i$, $i=6$

C. 负离子多面体共用顶、棱和面的规则

在一配位结构中，配位多面体共用棱，特别是共用面的存在，会降低这个结构的稳定性，特别是对高电价低配位的正离子，这个效应更显著。

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。



D. 不同种类正离子配位多面体间连接规则

在含有一种以上正离子的晶体中，电价大，配位数小的那些正离子之间，有尽量互不结合的趋势（特别倾向于共顶相连）。

eg: 硅酸盐晶体 $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, 存在 $[\text{MgO}_6]$ 八面体, $[\text{SiO}_4]$ 四面体, $\therefore \text{Si}^{4+} - \text{Si}^{4+}$ 斥力 $> \text{Mg}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$ $\therefore [\text{SiO}_4]$ 孤立存在, $[\text{SiO}_4]$ 与 $[\text{MgO}_6]$ 共顶, 共棱相连, 结构才稳定。

E. 节约规则

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。鲍林规则适用范围：适用于结构简单的离子晶体，也适用于结构复杂的离子晶体及硅酸盐晶体。

2.4.2 典型离子晶体结构※※※

按其化学组成为二元化合物和多元化合物。二元化合物主要介绍 AB 型， AB_2 型和 A_2B_3 型化合物；多元化合物主要讨论 ABO_3 型和 AB_2O_4 型。

1.AB 型化合物结构

a.NaCl 型结构

1) 鲍林规则：

(1) 第一规则：

$CN=6$ ，即 Na^+ 和 Cl^- 形成 6 配位的 $[NaCl_6]$ 八面体。

(2) 第二规则：

一个 Cl^- 周围有 6 个 Na^+ ，由于一个 Na^+ 形成一个 $[NaCl_6]$ 八面体，说明有 6 个 $[NaCl_6]$ 共顶相连。

(3) 第三规则：

八面体可共棱共面稳定存在，经实测发现 $[NaCl_6]$ 八面体共棱相连。

无 (4)，(5)。

2) 结构特点：

整个结构是： Cl^- 作立方密堆， Na^+ 占据所有八面体空隙，实际 NaCl 结构是两套面心立方点阵穿插构成，一套是 Na^+ ，一套是 Cl^- 相互在棱边上穿插而成，每个 Cl^- 被 6 个 Na^+ 包围，每个 Na^+ 也被 6 个 Cl^- 包围，因此 NaCl 是立方晶系，面心立方点阵， $Fm\bar{3}m$ 空间群，每个晶胞含有 4 个 NaCl 分子。

3) 属于 NaCl 结构类型的晶体：

MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 CdO 、 MnO 、 FeO 、 CoO 、 NiO ，还有氮化物，碳化物等，氧化物中， O^{2-} 离子相当 Cl^- ，占据 Cl^- 位置。

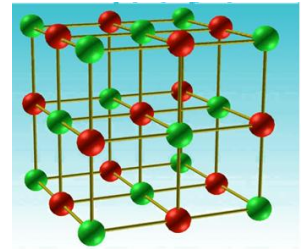
4) 应用扩展

MgO 和 CaO 同属于 NaCl 型结构，二者 $S=1/3$ ，熔点分别为 $2800^\circ C$ 和 $2614^\circ C$ ，但 CaO 在生产中易于水化。可以用晶体结构来说明。

eg: MgO 晶体 $r_{O^{2-}}=0.140nm$ ， $r_{Mg^{2+}}=0.072nm$ ，

1) 用鲍林规则分析晶体结构：

2) 计算点阵常数：



3)画出氧化镁在(100)晶面上的结点和离子排布图;

4)计算氧化镁的密度。

解: 1) 鲍林规则:

(1) 第一规则:

$$r_{\text{Mg}^{2+}}=0.072\text{nm}, r_{\text{O}^{2-}}=0.140\text{nm}$$

$$r_+/r_-=0.072/0.140=0.514 \in (0.414 \sim 0.732),$$

$$n=6,$$

即 Mg^{2+} 和 O^{2-} 形成 6 配位的 $[\text{MgO}_6]$ 八面体

(2) 第二规则:

$$\text{静电键强度 } S=2/6=1/3, 2=1/3 \times i \rightarrow i=6$$

即一个 O^{2-} 周围有 6 个 Mg^{2+} , 由于一个 Mg^{2+} 形成一个 $[\text{MgO}_6]$ 八面体, 说明有 6 个 $[\text{MgO}_6]$ 共顶相连。

(3) 第三规则:

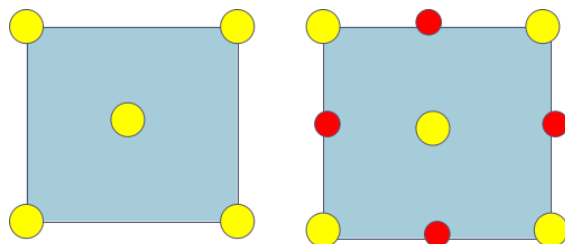
八面体可共棱共面稳定存在, 实际 $[\text{MgO}_6]$ 八面体共棱相连

2)氧化镁的晶体结构如图所示, 由图可知氧化镁的晶格常数

$$a=2(r_{\text{Mg}^{2+}}+r_{\text{O}^{2-}})=2(0.072+0.140)=0.414\text{nm}$$

3)结点排布图 (a)

离子排布图 (b)

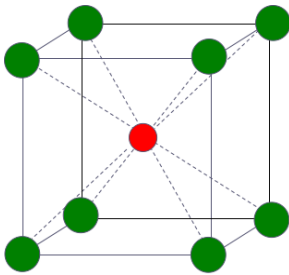


(a) (b)

4)每一个单位晶胞中含有 4 个 Mg^{2+} 及 4 个 O^{2-} , 1mol 的 Mg^{2+} 具有 24g 的质量, 1mol 的 O^{2-} 具有 16g 的质量。

$$\rho = \frac{4\left(\frac{24\text{g}}{6.02 \times 10^{23}} + \frac{16\text{g}}{6.02 \times 10^{23}}\right)}{a^3} = \frac{4(24\text{g} + 16\text{g})}{(0.412 \times 10^{-7} \text{cm})^3 \times 6.02 \times 10^{23}} = 3.83 \text{g/cm}^3$$

b.CsCl 型结构



1) 鲍林规则

(1) 第一规则： $r_{Cs^+} = 0.169nm, r_{Cl^-} = 0.181nm, \frac{r_+}{r_-} = 0.932 > 0.732$ ， $n=8$ ，

$Cs^+—Cl^- \rightarrow [CsCl_8]$ 立方体结构， Cs^+ 在立方体中心， Cl^- 在立方体角顶。

(2) 第二规则： $S = \frac{1}{8}, 1 = \frac{1}{8} \times i, i=8$ ， Cl^- 周围有 8 个 Cs^+ ，8 个 $[CsCl_8]$ 立方体共顶连接

(3) 第三规则：立方体可共棱共面相连，实际 $[CsCl_8]$ 共面相连。

(2) 结构特点

$CsCl$ 晶体结构为 Cl^- 做简单立方堆积， Cs^+ 填充在全部立方体间隙中， $CsCl$ 属立方晶系，简单立方点阵， $Pm\bar{3}m$ 空间群，晶格常数 $a=0.411nm$ ，两套格子穿插而成，相差 $1/2$ 单位， Cl^- 坐标 (000) ， Cs^+ 坐标 $(1/2, 1/2, 1/2)$ ，每个晶胞中含有一个 $CsCl$ 分子。

3) 属于 $CsCl$ 结构类型的晶体有 $CsBr$ ， CsI 。

2.AB₂ 型化合物结构

c. CaF_2 型结构

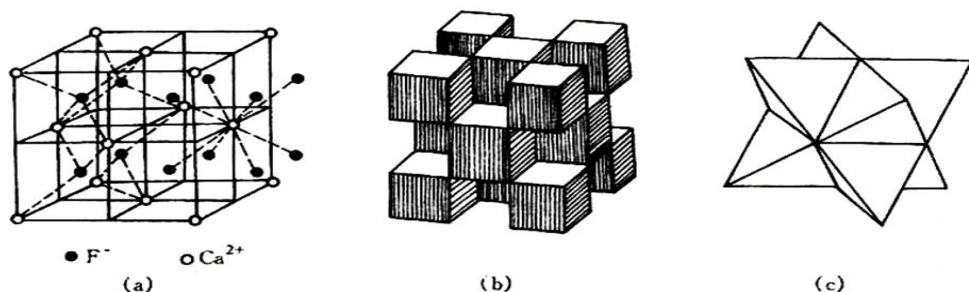


图 2.55 萤石(CaF_2)型结构

(a) 晶胞图 (b) $[\text{CaF}_8]$ 多面体图 (c) $[\text{FCa}_4]$ 多面体图

1) 鲍林规则

(a) $r_{\text{Ca}^{2+}} = 0.099\text{nm}, r_{\text{F}^-} = 0.133\text{nm}$

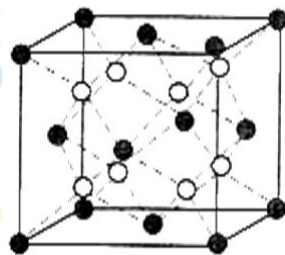
$\frac{r_+}{r_-} = 0.75, 0.732 \sim 1, \text{CN}=8$

$\text{Ca}^{2+}-\text{F}^- \rightarrow [\text{CaF}_8]$ 立方体。

(b) $S = \frac{2}{8} = \frac{1}{4}, 1 = \frac{1}{4} \times i, i = 4, 4 \text{ 个 } [\text{CaF}_8] \text{ 相连。}$

每个 F 同时与 4 个 Ca^{2+} 形成静电键, $[\text{FCa}_4]$ 四面体。

(c) $[\text{CaF}_8]$ 立方体共棱相连。



2) 结构特点, 晶胞选取

Ca^{2+} 作立方堆积, F^- 占据全部四面体空隙, 从空间格子观点看, 两套 F^- 面心立方格子与一套 Ca^{2+} 面心立方格子穿插而成, 晶胞内有 4 个

CaF_2 分子, 立方晶系 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ 空间群, 晶格常数 $a_0 = 0.545\text{nm}$ 。

晶胞内存在巨大孔隙(八面体空隙空着)形成“空洞”利于负离子填隙, 扩散。

3) 结构性能

萤石结构的解理性: 由于萤石结构中有一半的立方体空隙没有被 Ca^{2+} 填充, 所以在 $\{111\}$ 面网上存在着相互毗邻的同号离子层, 其静电斥力起着主要作用, 导致晶体在平行于 $\{111\}$ 面网的方向上易发生解理, 因此萤石常呈八面体解理。

4) 属于萤石型晶体

立方 ZrO_2 、 UO_2 、 ThO_2 、 CeO_2 、 BaF_2 、 PbF_2 、 SnF_2

5)应用

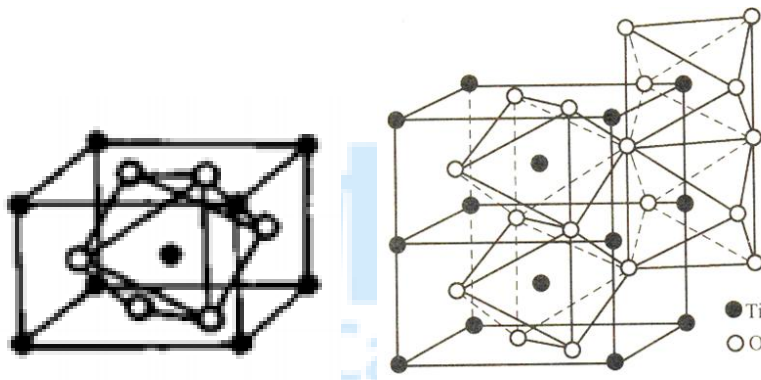
立方 ZrO_2 常被用作测氧传感器探头、氧泵、固体氧化物燃料电池中的电解质材料等，被称作固体快离子导体，因为 ZrO_2 晶体中具有氧离子扩散传导的机制，在 $900\sim 1000^\circ\text{C}$ 间 O^{2-} 电导率可达 0.1S/cm 。

CaF_2 激光基制材料，在玻璃工业中可用作助熔剂和晶核剂。水泥工业中的矿化剂。熔点较低 1410°C ，硬度稍高，为莫氏 4 级，在水中溶解度小。

6)反萤石型结构

一些碱金属氧化物 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 结构中的正、负离子分布刚好与 CaF_2 相反，阳离子占据 F 位置， O^{2-} 占据 Ca^{2+} 位置。

d. TiO_2 型结构



(1) 鲍林规则

(a) $\frac{r_+}{r_-} = 0.45$, $0.414\sim 0.732$, $\text{CN}=6$, $\text{Ti}^{4+}-\text{O}^{2-}\rightarrow[\text{TiO}_6]$ 八面体

(b) $s = \frac{4}{6} = \frac{2}{3}$, $2 = \frac{2}{3} \times i$, $i = 3$

每个 O^{2-} 同时与 3 个 Ti^{4+} 形成静电键，3 个 $[\text{TiO}_6]$ 相连。

(c) 八面体可共棱，共面连接，实际为共顶+共棱相连。

(2) 结构特点：四方晶系，简单四方点阵， $a=b=0.458\text{nm}$ ， $c=0.295\text{nm}$ 。 O^{2-} 近似成六方最紧密堆积， Ti^{4+} 填充半数的八面体空隙中，从空间格子观点看，则是四套 O，两套 Ti 的四方原始格子互相穿插而成，晶胞内有 2 个分子 TiO_2 。

(3) 属于金红石型结构

GeO_2 、 SnO_2 、 PbO_2 、 MnO_2 、 CoO_2 、 MnF_2 、 FeF_2 、 MgF_2 等。

(4) 应用

TiO_2 具有较大的折射率和介电常数，是制备高折射玻璃的原料，在无线电陶瓷中占有重要地位（电容器瓷料），染料（白色）。

除金红石外，还有另外两种变体锐钛矿和板钛矿，结构有一定差别。

3.ABO₃ 型化合物结构

e.CaTiO₃ 型结构

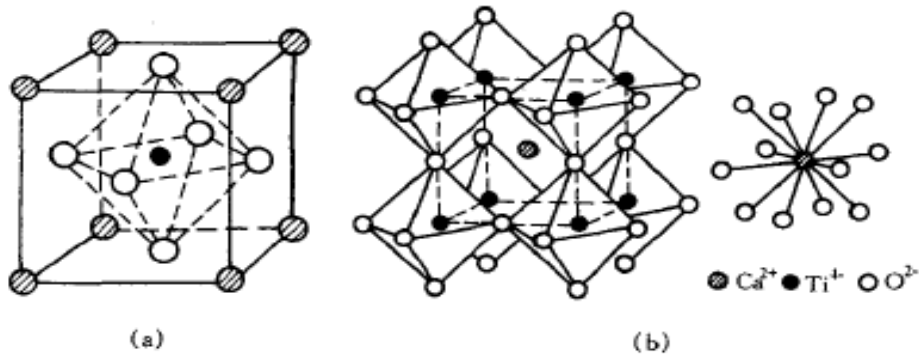


图 2.59 钙钛矿型结构

(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

1) 鲍林规则分析

1) 鲍林规则分析

$$(a) \frac{r_{\text{Ca}^{2+}}}{r_{\text{O}^{2-}}} = \frac{0.106}{0.132} = 0.803, \text{CN} = 8, \text{实际上 CN} = 12, \text{Ca}^{2+} - \text{O}^{2-} \rightarrow [\text{CaO}_{12}] \text{十四面体 (立方八面体)}。$$

面体（立方八面体）。

$$\frac{r_{\text{Ti}^{4+}}}{r_{\text{O}^{2-}}} = \frac{0.064}{0.132} = 0.485, \text{CN} = 6, \text{Ti}^{4+} - \text{O}^{2-} \rightarrow [\text{TiO}_6] \text{八面体}。$$

$$(b) S_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{2}{12} = \frac{1}{6}, S_{\text{Ti}^{4+}} = \frac{4}{6} = \frac{2}{3}, 2 = \frac{1}{6} \times i + \frac{2}{3} \times \beta, \text{实际中, } i=4, \beta=2$$

(c) 八面体可共棱，实际共顶相连。

(d) 对一种以上正离子、电价高，配位数小的正离子特别倾向与共顶相连， $[\text{TiO}_6]$ 共顶相连。

(e) 晶体中不同配位数多面体组成的类型数量倾向最小，Ca 的配位数 12，

[CaO]₁₂]立方八面体一种形状，Ti 的配位数是 6，[TiO₆]八面体一种形状，总数较少。

2) 结构特点

(a) O²⁻和半径较大的正离子 Ca²⁺一起按面心立方最紧密堆积排列；

(b) 较小的正离子 Ti⁴⁺在 O²⁻的八面体中心；

(c) [TiO₆]八面体群互相以顶角相连形成三维空间结构；

(d) Ca²⁺填充于八面体群的空隙中，并被 12 个氧包围。

3) 属于钙钛矿型晶体

BaTiO₃、SrTiO₃、PbTiO₃、PbZrO₃、SrZrO₃ 等。

4) 应用(略)

2.4.3 硅酸盐的晶体结构（未考过，了解）

2.5 共价晶体结构

（*注：暂时可能不考）

2.6 聚合物的晶态结构

（*注：暂时可能不考）

2.7 准晶态结构☆

准晶是准周期性晶体的简称，它是介于晶态和非晶态之间的新的原子聚合状态的固态结构。

这种不符合晶体的对称条件、但呈一定的周期性有序排列的类似于晶态的固体被称为准晶。

2.8 液晶态结构☆



液晶：某些物质在熔融态或被溶剂溶解之后，尽管失去固态物质的刚性，却获得了液体的易流动性，并保留着部分晶态物质分子的各向异性有序排列，形成一种兼有晶体和液体的部分性质的中间态，这种由固态向液态转化过程中存在的取向有序流体称为液晶。

2.9 非晶态结构※※

非晶态物质包括玻璃、凝胶、非晶态金属和合金、非晶态半导体、无定形碳及某些聚合物等。若将它分类的话，非晶态物质可分为玻璃和其他非晶态两大类。所谓玻璃，是指具有玻璃转变点（玻璃化温度）的非晶态固体。玻璃和其他非晶态的区别就在于有无玻璃转变点。

玻璃包括非晶态金属和合金（也称金属玻璃），这是从一种过冷状态液体中得到的。对于有可能进行结晶的材料，决定液体冷却时是否能结晶或者形成玻璃的外部条件是冷却速度，内部条件是粘度。

解析论述※※

液体冷却时形成晶体或非晶玻璃体的内部原因和外部条件是什么？解释为什么金属材料凝固时大多形成晶体，而陶瓷材料易于形成非晶玻璃体？（2011年最后一题。）

- 1、决定液体冷却时是否能结晶或形成玻璃的外部条件是冷却速度，内部条件是粘度。如果冷却速度足够高，任何液体原则上都可以转变为玻璃，如金属玻璃。
- 2、在这方面，金属和陶瓷材料具有很大的区别。金属材料由于其晶体结构比较简单，且熔融时的粘度小，冷却时很难阻止结晶过程的发生，故固态下的金属大多为晶体。
- 3、对于陶瓷材料，分子结构复杂、材料熔融时粘度很大即流体层之间的内摩擦力很大或者是结晶动力学迟缓，冷却时原子迁移扩散困难，则晶体的组成过程很难进行，容易形成过冷液体。随着温度的继续下降，过冷液体的粘度迅速增加，原子间的相互运动变得更加困难，所以当温度降至某一临界温度以下时，即固化成玻璃。

第3章 晶体缺陷

缺陷：通常把晶体点阵结构中周期性势场的畸变称为晶体的结构缺陷。

理想晶体：质点严格按照空间点阵排列。

实际晶体：存在着各种各样的结构的不完整性。

缺陷对材料性能的影响举例：

材料的强化，如钢——是铁中渗碳；陶瓷材料的增韧；半导体掺杂。

根据缺陷的几何形态分四类：

点缺陷：在三维尺寸均很小，只在某些位置发生，约一个或几个原子间距，只影响邻近几个原子。又称零维缺陷，包括空位、间隙原子、杂质和溶质原子。

线缺陷：在二维尺寸小，在另一维尺寸大，可被电镜观察到。

面缺陷：在一维尺寸小，在另二维尺寸大，可被光学显微镜观察到。包括表面、晶界、亚晶界、相界、孪晶界等。

体缺陷：在三维尺寸较大，如镶嵌块，沉淀相，空洞，气泡等。

3.1 点缺陷

3.1.1 点缺陷的形成

点缺陷与材料的电学性质、光学性质、材料的高温动力学过程等有关。

金属晶体中常见的点缺陷有：空位(vacancy)、间隙原子(interstitial atom)、置换原子(substitutional atom)、杂质等。

a. 空位

在晶体中，位于点阵结点上的原子并非是静止的，而是以其平衡位置为中心做热振动。当某一原子具有足够大的振动能而使振幅增大到一定限度时，就可能克服周围原子对它的制约能力，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，称为肖特基缺陷；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，则称为弗伦克尔缺陷；三是跑到其他空位中，使空位消失或使空位移位。

b. 间隙原子

处于晶格间隙中的原子即为间隙原子。另外溶质原子挤入溶剂的晶格间隙中后，也称为间隙原子，他们都会造成严重的晶体畸变。间隙原子也是一种热平衡缺陷，在一定温度下有一平衡浓度，对于异类间隙原子来说，常将这一平衡浓度称为固溶度或溶解度。

c. 置换原子

占据在原来基体原子平衡位置上的异类原子称为置换原子。由于原子大小的区别也会造成晶格畸变，置换原子在一定温度下也有一个平衡浓度值，一般称之为固溶度或溶解度，通常它比间隙原子的固溶度要大的多。

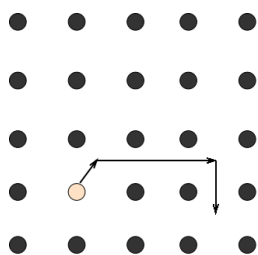
d. 杂质

按产生原因分为：

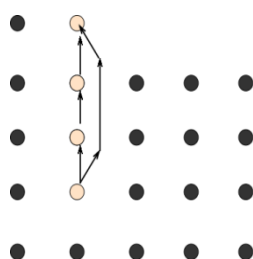
- 1) 热缺陷：亦称本征缺陷，指由热起伏的原因所产生的空位和间隙质点（原子或离子）※
- 2) 杂质缺陷：亦称组成缺陷，是由外来杂质的引入产生的缺陷；
- 3) 电荷缺陷：指质点排列的周期性未受到破坏，但因电子或空穴的产生，使周期性势场发生畸变而产生的缺陷；
- 4) 非化学计量缺陷：指组成上偏离化学中的定比定律所形成的缺陷；
- 5) 辐照缺陷：指材料在辐照之下所产生的结构的不完整性。

热缺陷

定义：热缺陷亦称为本征缺陷，是指由热起伏的原因促使原子脱离点阵位置而形成的点缺陷。



a.单质中弗伦克尔缺陷的形成



b.单质中的肖特基缺陷的形成

(空位和间隙原子成对出现)

类型：弗伦克尔缺陷 (Frenkel defect) 和 肖特基缺陷 (Schottky defect)

形成原因： $T \uparrow$, $E \uparrow$, 热起伏(涨落) \uparrow , $E_{\text{原子}} > E_{\text{平均}}$, 原子脱离其平衡位置 \rightarrow 在原来位置上产生一个空位。热缺陷浓度与温度的关系：温度升高时，热缺陷浓度增加。

2. 杂质缺陷

定义：亦称为组成缺陷，是由外加杂质的引入所产生的缺陷。

特征：如果杂质的含量在固溶体的溶解度范围内，则杂质缺陷的浓度与温度无关。

包括取代式和间隙式。

3. 电荷缺陷

晶体中某些质点个别电子处于激发状态，有的离开原来质点，形成自由电子，在原来电子轨道上留下了电子空穴。

包括：导带电子和价带空穴

4. 非化学计量缺陷

定义：指组成上偏离化学中的定比定律所形成的缺陷。它是由基质晶体与介质中的某些组分发生交换而产生。

特点：其化学组成随周围气氛的性质及其分压大小而变化。是一种半导体材料。

空位的形成能 E_v ：在晶体内取出一个原子放在晶体表面上（但不改变晶体的表面积和表面能）所需的能量。

3.1.2 平衡点缺陷(equilibrium point defect) 及其浓度

$$c = \frac{n_e}{n} = A e^{-\frac{\Delta E_v}{kT}} = A e^{-\frac{Q_f}{RT}}$$

n_e —平衡空位数

n —原子总数

ΔE_v —每增加一个空位能量的变化

k —玻尔兹曼常数, 约为 $8.62 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ 或 $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

T —绝对温度

其中: A 由振动熵决定的系数, 取 1-10, 通常取 1。

$T \uparrow \rightarrow c \uparrow$

3.1.3 点缺陷的运动

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。

例: 空位周围的原子, 由于热激活, 某个原子有可能获得足够的能量而跳入空位中, 并占据这个平衡位置。

这时, 在该原子的原来位置上, 就形成了一个空位。这一过程可能看作空位向邻近阵点位置的迁移。

由于热运动, 晶体中的间隙原子也可由一个间隙位置迁移到另一个间隙位置; 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。

点缺陷的存在也导致晶体性能发生一定的变化。例如: 它使得金属的电阻增加, 体积膨胀, 密度减小, 使离子晶体的导电性改善。

3.2 位错

晶体的线缺陷表现为各种类型的位错。

3.2.1 位错的基本类型和特征※※

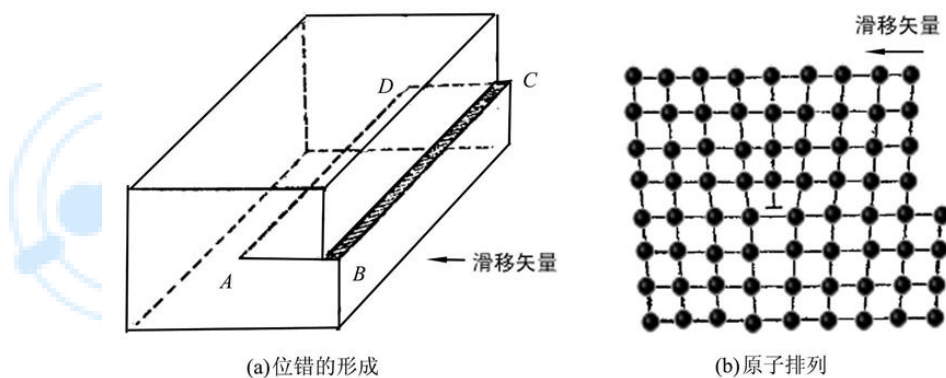
晶体在不同的应力状态下，其滑移方式不同。根据原子的滑移方向和位错线取向的几何特征不同，位错分为刃位错、螺位错和混合位错。

1. 刃位错

1) 形成及定义：

晶体在大于屈服值的切应力 τ 作用下，以 ABCD 面为滑移面发生滑移。AD 是晶体已滑移部分和未滑移部分的交线，犹如砍入晶体的一把刀的刀刃，即刃位错（或棱位错）。

刃型位错形成的原因：



晶体局部滑移造成的刃型位错

2) 几何特征：

位错线与原子滑移方向相垂直；滑移面上部位错线周围原子受压应力作用，原子间距小于正常晶格间距；滑移面下部位错线周围原子受拉应力作用，原子间距大于正常晶格间距。

刃型位错的分类：

分类：正刃位错，“ \perp ”；负刃位错，“ T ”。符号中水平线代表滑移面，垂直线代表半个原子面。

3) 刃型位错的结构特征

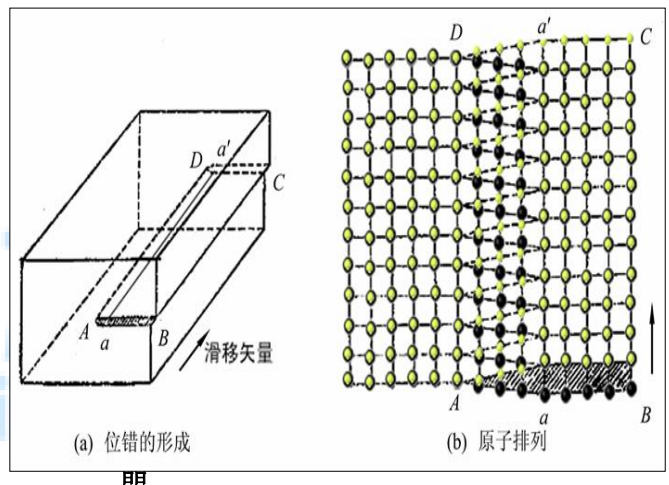
①有一额外的半原子面，分正和负刃型位错；

- ②位错线可理解为是已滑移区与未滑移区的边界线，可是直线也可是折线和曲线，但它们必与滑移方向和滑移矢量垂直；
- ③只能在同时包含有位错线和滑移矢量的滑移平面上滑移；
- ④位错周围点阵发生弹性畸变，有切应变，也有正应变；点阵畸变相对于多余半原子面是左右对称的，其程度随距位错线距离增大而减小。就正刃型位错而言，上方受压，下方受拉。
- ⑤位错畸变区只有几个原子间距，是狭长的管道，故是线缺陷。

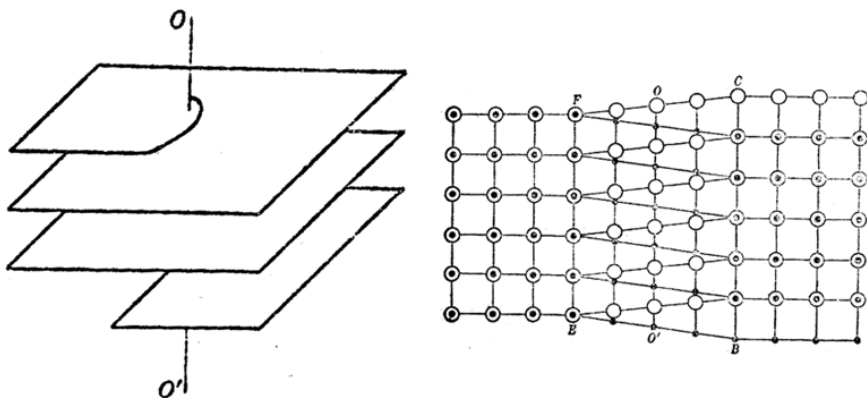
2. 螺位错

1) 形成及定义：

晶体在外加切应力 τ 作用下，沿 ABCD 面滑移，图中 AD 线为已滑移区与未滑移区的分界处。由于位错线周围的一组原子面形成了一个连续的螺旋形坡面，形成螺位错。



体局部滑移造成的螺型位错



(a) 与螺位错垂直的晶面的形状 (b) 螺位错滑移面两侧晶面上原子的滑移情况

2)几何特征：位错线与原子滑移方向相平行；位错线周围原子的配置是螺旋状的。

螺型位错的分类：有左、右旋之分。它们之间符合左手、右手螺旋定则。

3) 结构特征①螺型位错的结构特征无额外的半原子面，分右旋和左旋螺型位错；

②一定是直线，与滑移矢量平行，位错线移动方向与晶体滑移方向垂直；

③滑移面不是唯一的，包含螺型位错线的平面都可以作为它的滑移面；

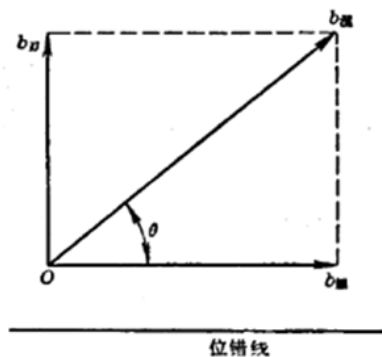
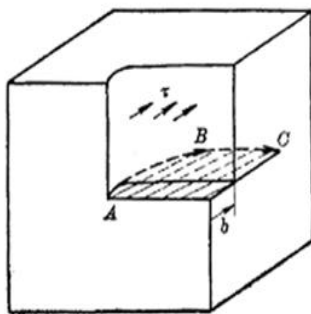
④位错周围点阵也发生弹性畸变，但只有平行于位错线的切应变而无正应变，即不引起体积的膨胀和收缩；

⑤位错畸变区也是几个原子间距宽度，同样是线位错。

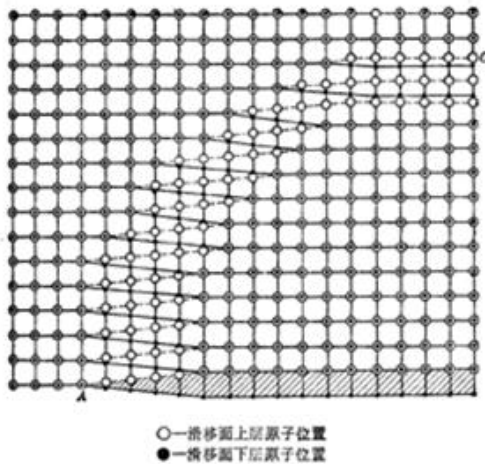
3.混合位错

在外力 τ 作用下，两部分之间发生相对滑移，在晶体内部已滑移和未滑移部分的交线既不垂直也不平行滑移方向（伯氏矢量 b ），这样的位错称为混合位错。如下图所示。

位错线上任意一点，经矢量分解后，可分解为刃位错和螺位错分量。晶体中位错线的形状可以是任意的，但位错线上各点的伯氏矢量相同，只是各点的刃型、螺型分量不同而已。



(a) 混合位错的形成 (b) 混合位错分解为刃位错和螺位错示意图



(c) 混合位错线附近原子滑移透视图

(2) 混合位错特征：混合位错可分为刃型分量和螺型分量，它们分别具有刃位错和螺位错的特征。刃： $\xi \perp b$ ；螺： $\xi // b$ （ ξ 为位错线正向）。

注意：位错线是已滑移区与未滑移区的边界线，所以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。位错环(dislocation loop)是一种典型的混合位错。✖

3.2.2 伯氏矢量

伯氏矢量：晶体中有位错存在时，滑移面一侧质点相对于另一侧质点的相对位移或畸变。

性质：大小表征了位错的单位滑移距离，方向与滑移方向一致，是一个反映位错周围点畸变总累积的物理量。

1. 柏氏回路及柏氏矢量

柏氏矢量是位错的单位滑移距离，由柏氏回路决定的。

柏氏回路：从理想晶体某一点出发，按基本平移矢量方向走，最后又回到出发点，这种回路叫柏氏回路。若回路中无位错，则首尾相连，否则首尾不相连。



2. 柏氏矢量 (Burgers vector) 的确定:

(1) 首先选定位错线的正向(ξ), 例如, 常规定出纸面的方向为位错线的正方向。

(2) 在理想晶体中, 从任一原子出发, 以一定的方向和步数作一右旋回路, 此回路闭合。

(3) 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)以同样的方向和步数作相同的回路, 该回路并不封闭, 由终点向起点引一矢量 \mathbf{b} , 使该回路闭合, 这个矢量 \mathbf{b} 就是实际晶体中位错的柏氏矢量。

注意: 刃型位错滑移面为 ξ 与柏氏矢量所构成的平面, 只有一个; 螺型位错滑移面不定, 多个。

用柏氏矢量判断位错类型:

(1) 刃型位错 $\xi \perp \mathbf{b}$

右手法则: 食指指向位错线方向, 中指指向柏氏矢量方向, 拇指指向代表多余半面子面位向, 向上为正, 向下为负。

(2) 螺型位错 $\xi // \mathbf{b}$

正向(方向相同)为右螺旋位错, 负向(方向相反)为左螺旋位错。

3. 柏氏矢量的特征:

(1) 用柏氏矢量可判断位错的类型。柏氏矢量与位错线垂直者为刃型位错, 平行者为螺型位错, 既不垂直又不平行者为混合位错。

(2) 柏氏矢量反映位错区域点阵畸变总累积的大小。柏氏矢量越大, 位错周围晶体畸变越严重。

(3) 用柏氏矢量可以表示晶体滑移的方向和大小。位错运动导致晶体滑移时, 滑移量大小即柏氏矢量的大小, 滑移方向即为柏氏矢量的方向。

(4) 一条位错线具有唯一的柏氏矢量。它与柏氏回路的大小和回路在位错线上的位置无关, 位错在晶体中运动或改变方向时, 其柏氏矢量不变。

(5) 若位错可分解, 则分解后各分位错的柏氏矢量之和等于原位错的柏氏矢量。汇聚在一点的各位错线, 如果从汇聚点向外的方向定为正向, 则它们的柏氏矢量总和为零。

(6) 位错可定义为柏氏矢量不为零的晶体缺陷, 它具有连续性, 不能中断于晶



体内部。其存在形态可形成一个闭合的位错环，或连接于其他位错，或终止在晶界，或露头于晶体表面。

4. 柏氏矢量的表示法

柏氏矢量的大小和方向可以用它在晶轴上的分量，即点阵矢量 \mathbf{a} 、 \mathbf{b} 和 \mathbf{c} 来表示。

（详见 P93）

同一晶体中，柏氏矢量越大，表明该位错导致点阵畸变越严重，它所处的能量也越高。能量较高的位错通常倾向于分解为两个或多个能量较低的位错：

$\mathbf{b}_1 \rightarrow \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3$ ，并满足 $|\mathbf{b}_1|^2 > |\mathbf{b}_2|^2 + |\mathbf{b}_3|^2$ ，以使系统的自由能下降。

3.2.3 位错的运动

晶体宏观的塑性变形是通过位错运动来实现的。

原因：位错运动是因它沿受力方向改变位置会使系统自由能减少，位错实现运动要求它所受的力足以克服运动阻力。

类型：两种---保守运动和非保守运动。

保守运动是位错在滑移面上的滑动或滑移，滑动和滑移通常是同义的。但严格地说，“滑动”指单个位错的行为而“滑移”指多个位错的行为。

非保守运动是离开滑移面的运动，最本质的非保守运动是位错的攀移，只有刃位错才有攀移运动，并引起位错的半原子面扩大和缩小，因此攀移总是伴随着点缺陷的输运。

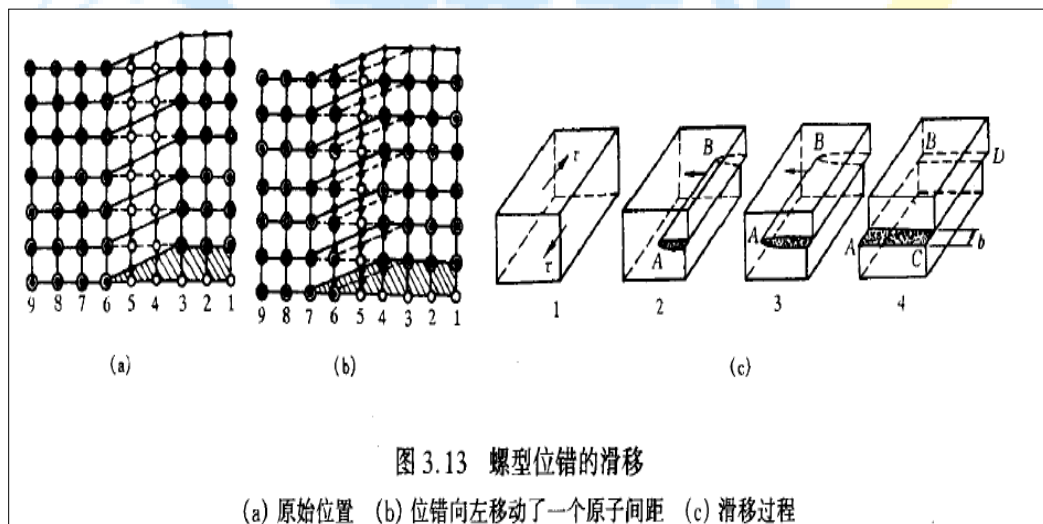
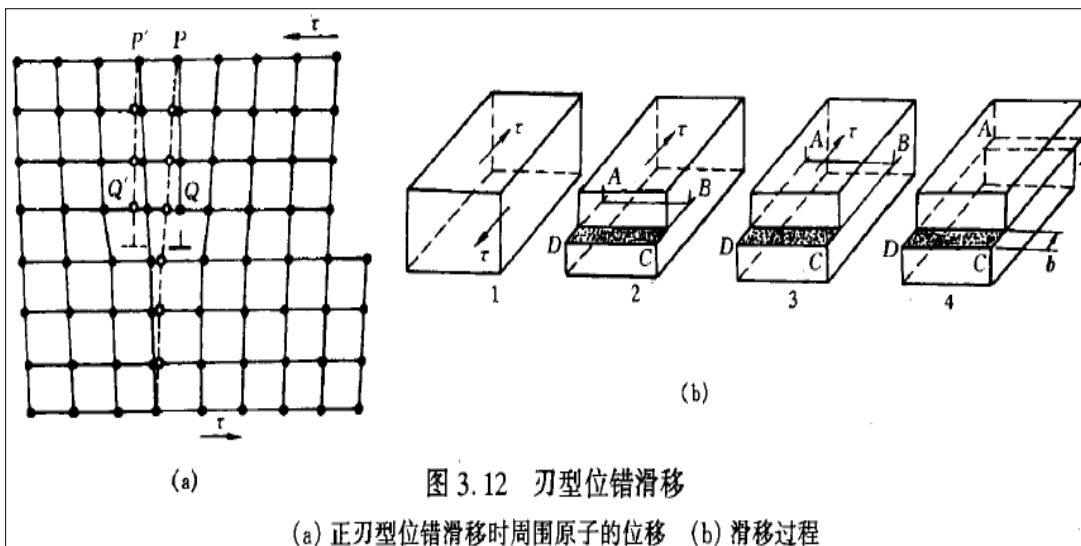
1. 位错的滑移

包括：刃型位错和螺型位错的滑移。

可滑移面：位错线与伯士矢量构成的晶面称为位错的滑移面；

位错的易滑移面：晶体的滑移面通常为晶体中原子的原子密排面，在密排面上，位错的滑移容易进行，所以晶体的滑移面又叫位错的易滑移面。

晶体的位错线并不一定刚好在晶体的滑移面上。



a. 位错滑移的机理

位错在滑移时是通过位错线或位错附近的原子逐个移动很小的距离完成的。

b. 位错的滑移特点

(1) 刃位错滑移方向与外力 τ 及伯氏矢量 b 平行，正、负刃位错滑移方向相反。

(2) 螺位错滑移方向与外力 τ 及伯氏矢量 b 垂直，左、右螺型位错滑移方向相反。

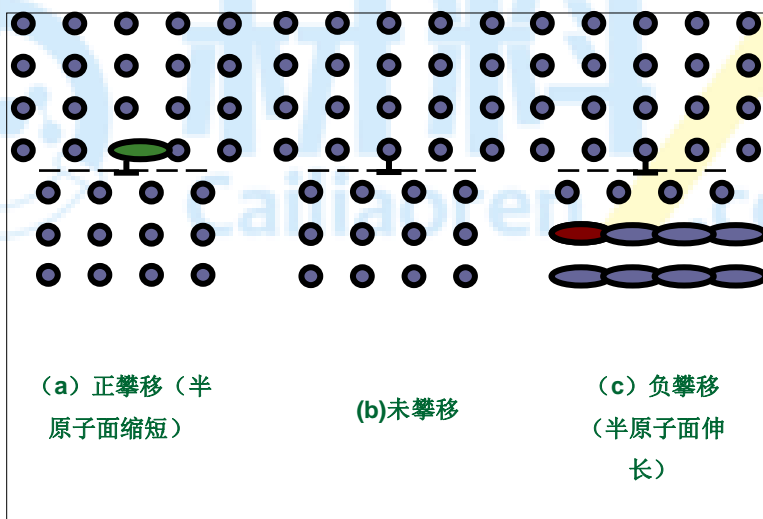
(3) 混合位错滑移方向与外力 τ 及伯氏矢量 b 成一定角度（即沿位错线法线方向滑移）。

(4) 晶体的滑移方向与外力 τ 及位错的伯氏矢量 b 相一致，但并不一定与位错的滑移方向相同。

2.位错的攀移

位错的攀移指在热缺陷或外力作用下，位错线在垂直其滑移面方向上的运动，结果导致晶体中空位或间隙质点的增殖或减少。刃位错除了滑移外，还可进行攀移运动。

攀移的实质是多余半原子面的伸长或缩短。螺位错没有多余半原子面，故无攀移运动。



刃位错攀移示意图

位错的攀移靠原子或空位的转移实现。

正攀移：多余半个原子面向上运动。（原子从多余半原子面下端转移到别处或空位从别处转移到半原子面下端）

负攀移：多余半原子面向下运动。

攀移矢量大小等于滑移面的面间距。

位错的攀移力（使位错发生攀移运动的力）包括：

（1）化学攀移力 F_s ，是指不平衡空位浓度施加给位错攀移的驱动力。

（2）弹性攀移力 F_c ，是指作用于半原子面上的应力分量作用下，刃位错所受的力。

位错攀移的激活能 U_c

由割阶形成的激活能 U_j 及空位的扩散活化能 U_d 两部分所组成。

常温下位错靠热激活来攀移是很困难的。但是，在许多高温过程如蠕变、回复、单晶拉制中，攀移却起着重要作用。位错攀移在低温下是难以进行的，对于大多数材料而言，只有在较高温度下才容易发生。

对于螺型位错，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。

3.运动位错的交割

当位错在滑移面上运动时，会与穿过滑移面的其他位错发生交割。

分类：割阶、扭折

割阶：如形成的曲折线段垂直位错的滑移面上；

扭折：如形成的曲折线段在位错的滑移面上。

P98：割阶硬化

（P96-99 自行掌握）

3.2.4 位错的弹性性质

理论基础：连续弹性介质模型

假设：1.完全服从虎克定律，即不存在塑性变形；

2. 各向同性；

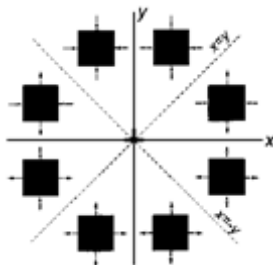
3. 连续介质，不存在结构间隙。

1.位错的应力场（未考过，自行掌握）

刃位错上面的原子处于压应力状态，为压应力场；刃位错下面的原子处于张应

力状态，为张应力场;围绕一个螺位错的晶体圆柱体区域也有应力场存在。围绕一个螺位错的晶体圆柱体区域也有应力场存在，只有切应力分量，切应力分量是轴对称的，正应力分量全为 0，螺位错不引起晶体的膨胀或收缩。刃位错上面的原子处于压应力状态，为压应力场；刃位错下面的原子处于张应力状态，为张应力场;垂直于位错线的任一截面上应力分量均相同。各应力分量的大小与伯氏矢量的模成正比。

熟悉刃型位错周围的应力场方向，单位长度位错的总应变能



刃型位错各应力分量符号与位置的关系

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的增加，这部分能量即为位错的应变能。包括两部分：

$$W_{\text{tot}} = W_{\text{core}} + W_{\text{el}}$$

W_{core} ——位错中心畸变能

W_{el} ——弹性应变能

(1) 位错核心能 W_{core} ，在位错核心几个原子间距 $r_0 = 2|b| = 2b$ 以内的区域，滑移面两侧原子间的错排能即相当于位错核心能。错排能约占位错能的 1/10，可忽略。

(2) 弹性应变能 W_{el} ，在位错核心区以外，长程应力场作用范围所具有的能量，约占位错能的 9/10。

总之：

(1) 位错的弹性应变能 $W_{\text{el}} \propto \ln R$ ，即随 R 缓慢地增加，所以位错具有长程应力场。

(2) 位错的能量是以单位长度的能量来定义的，直线位错更稳定，位错线有



尽量变直和缩短其长度的趋势。

(3) 位错的应变能与 b^2 成正比。

位错的弹性应变能可进一步简化为一个简单的函数式： $W = \alpha G b^2$ 。式中 W 为单位长度位错线的弹性应变能， G 是剪切模量， b 是柏氏矢量， $\alpha = 1/4\pi \ln R/r_0$ 其中 R 是晶体的外径、 r_0 是位错核心的半径，系数 α 由位错的类型、密度（ R 值）决定，其值的范围为 0.5-1.0。

意义：上式表明 $W \propto b^2$ ，故可用柏氏矢量的大小来判断晶体哪些地方最容易形成位错。

3.位错的线张力

位错的总应变能与位错线的长度成正比。为了降低能量，位错线有力求缩短的倾向，故在位错线上存在一种使其变直的线张力 T 。

一条两端固定的位错在切应力 τ 作用下将呈现曲率半径为 r 的弯曲。

近似满足 $\tau = \frac{Gb}{2r}$ 。

4.作用在位错上的力

（了解）

5.位错间的交互作用力

（掌握）

3.2.5 位错的生长和增殖

1.位错密度：单位体积内位错线的总长度 $\rho = L/V$

$$\rho = \frac{n \cdot l}{S \cdot l} = \frac{n}{S}$$

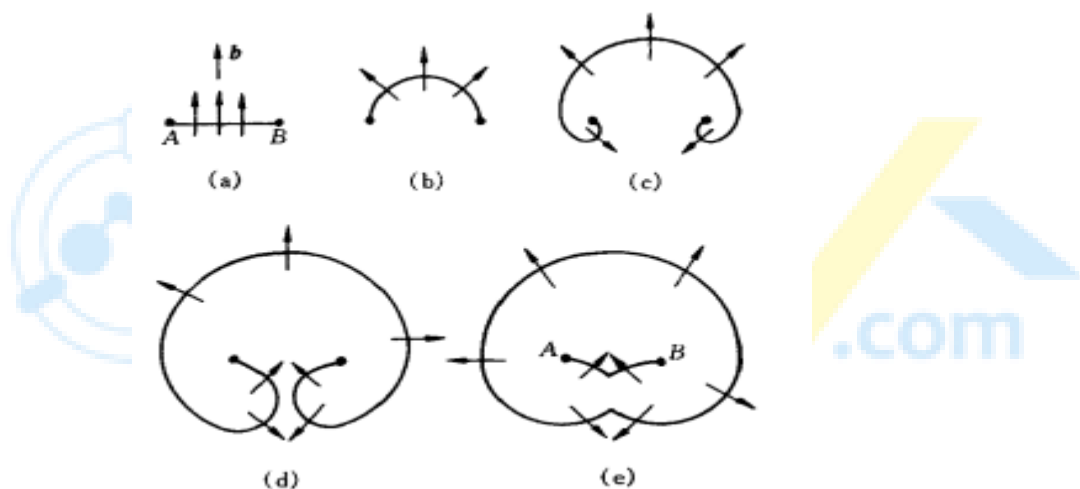
式中 L 为晶体长度， n 为位错线数目， S 晶体截面积。一般退火金属晶体中为 $10^6 - 10^8 \text{cm}^{-2}$ 数量级，经剧烈冷加工的金属晶体中，为 $10^{10} - 10^{12} \text{cm}^{-2}$ 。精心处理和制备的超纯金属单晶体，可低于 10^3cm^{-2}

2.位错的生成

1.晶体生长过程中产生位错

A. 杂质冷凝过程分布不均

- b. 温度、浓度梯度、机械振动影响晶体生长使相邻晶块间有偏转或弯曲形成位相差，形成位错
 - c. 晶体生长过程中相邻晶粒发生碰撞、冷却时体积变化形成热应力，使晶体表面形成台阶或受力变形形成位错。
2. 自高温快凝固及冷却时，形成过饱和空位，空位聚集形成位错。
 3. 在晶体内部的某些界面及微裂纹处，由于热应力和组织应力作用，出现应力集中，产生位错。
3. 增殖：主要方式→弗兰克-里德位错源 (P108) ※※



位错的增殖机制还有很多，例如：双交滑移增殖、攀移增殖等。

3.2.6 实际晶体结构中的位错

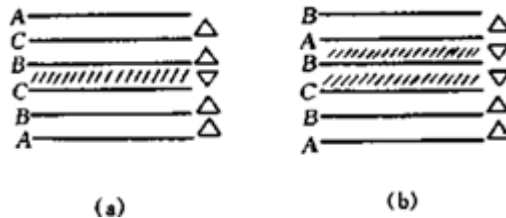
1. 实际晶体中位错的柏氏矢量

- (1) 全位错：通常把柏氏矢量等于点阵矢量或其整数倍的位错称为全位错。
- (2) 不全位错：柏氏矢量不等于点阵矢量整数倍的位错。
- (3) 部分位错：柏氏矢量小于点阵矢量的称为部分位错。

2. 堆垛层错 ※※

堆垛层错：实际晶体结构中，密排面的正常堆垛顺序有可能遭到破坏和错排，称为堆垛层错。

实际晶体结构中，密排面的正常堆垛顺序有可能遭到破坏和错排，如面心立方密排面{111}由“...ABCABCABC...”堆垛变为“...ABCABABC...”，称为堆垛层错，简称层错，分为抽出型层错（如下图）和插入型层错。通常层错能低的金属容易发生层错，如 Mg，Zn 等。



形成层错时几乎不产生点阵畸变，但是它破坏了晶体的完整性和正常的周期性，使电子发生反常的衍射效应，故使晶体的能量有所增加，这部分增加的能量称为**堆垛层错能**。晶体中出现层错的几率与层错能有关，层错能越高则几率越小。

3.不全位错（未考过，掌握）

面心立方结构中，有两种重要的不全位错：肖克利和弗兰克不全位错。

肖克利不全位错的形成：原子运动导致局部错排，错排区与完整晶格区的边界线即为肖克莱不全位错。（结合位错反应理解。可为刃型、螺型或混合型位错。）

弗兰克不全位错的形成：在完整晶体中局部抽出或插入一层原子所形成。（只能攀移，不能滑移。）

4. 位错反应

由于位错间相互作用力的存在，使得位错之间有可能发生相互转化或相互作用，此即位错反应。位错能否发生反应，取决于**两个条件**：

其一，几何条件：必须满足伯氏矢量的守恒性；

其二，能量条件：位错反应必须是一个伴随着能量降低的过程。

5.面心立方晶体中的位错（未考过，了解）

掌握扩展位错：通常把一个全位错分解为两个不全位错，中间夹着一个堆垛层错的整个位错组态称为扩展位错。

6.其他晶体中的位错（未考过，了解）

3.3 表面及界面

界面包括外表面（自由表面）和内界面。

表面是指固体材料与气体或液体的分界面。

内界面可分为晶粒边界和晶内的亚晶界、孪晶界、层错、及相界面。

3.3.1 外表面（略）

3.3.2 晶界和亚晶界

晶界(grain boundary): 多数晶体物质是由许多晶粒所组成，两个空间位向不同的相邻晶粒之间的界面。

亚晶界(subgrain boundary) : 每个晶粒有时又由若干个位向稍有差异的亚晶粒所组成，相邻亚晶粒间的界面称为亚晶界。

晶粒的平均直径通常在 0.015~0.25 μm 范围内，而亚晶粒的平均直径则通常为 0.001 μm 。

确定晶界位置：

(1)两晶粒的位向差 θ

(2)晶界相对于一个点阵某一平面的夹角 φ 。

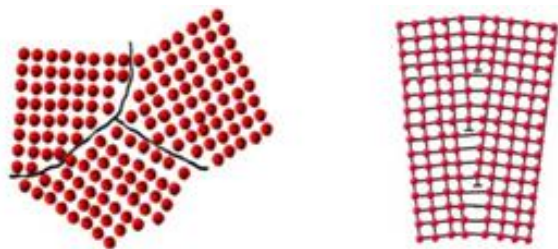
按 θ 的大小分类：

小角度晶界： 相邻晶粒的位向差

$\theta < 10^\circ$ 。亚晶界均属于小角度晶界。

大角度晶界： 相邻晶粒的位向差

$\theta > 10^\circ$ 。多晶体中 90%以上的晶界属于大角度晶界。



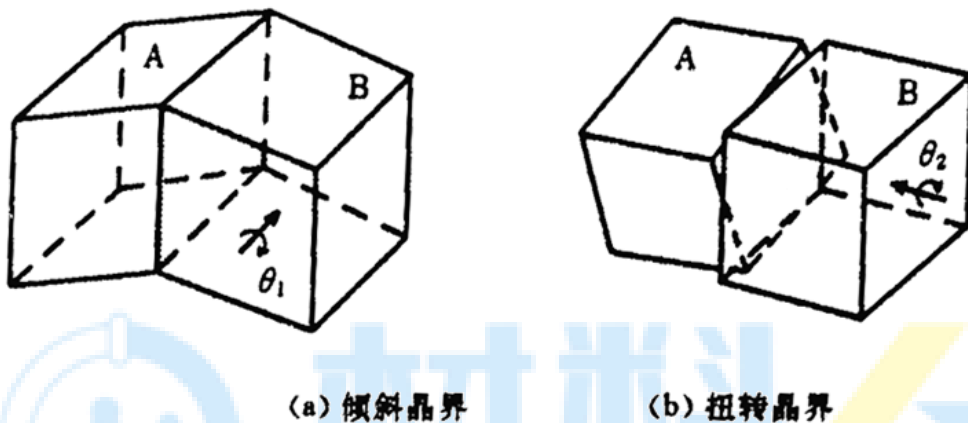
(a) 大角度晶界 (b) 小角度晶界

1.小角度晶界的结构

小角度晶界按形成晶界时的操作不同

倾斜晶界：一个晶粒相对于另一个晶粒以平行晶界的某轴线旋转一定角度所形成的晶界。

扭转晶界：一个晶粒相对于另一个晶粒以垂直晶界的某轴线旋转一定角度所形成的晶界



(1) 最简单的小角度晶界是对称倾斜晶界 (symmetrical tilt boundary)，这种晶界的结构是由一系列平行等距离排列的同号刃位错所构成。

位错间距离 D 、伯氏矢量 b 与取向差 θ 之间满足下列关系

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

由上式知，当 θ 小时，位错间距较大，若 $b=0.25\text{nm}$ ， $\theta=1^\circ$ ，则 $D=14\text{nm}$ ；若 $\theta>10^\circ$ ，则位错间距太近，位错模型不再适应。

(2)不对称倾斜界面：两晶粒不以二者晶界为对称的晶界，看成两组互相垂直的刃型位错排列而成的。

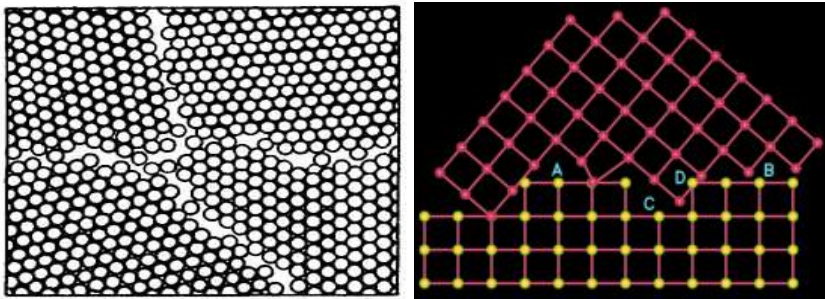
(3)扭转晶界 (twist boundary)：可看成是由互相交叉的螺位错所组成。

2.大角度晶界 (large angle grain boundary) 的结构

实验研究 (如场离子显微镜观察) 表明，大角度晶界两侧晶粒的取向差较大，但其过渡区却很窄 (仅有几个埃)，其中原子排列在多数情况下很不规则，少



数情况下有一定的规律性，因此很难用位错模型来描述。一般大角度晶界的界面能大致在 $0.5\sim 0.6\text{J/m}^2$ 左右，与相邻晶粒的取向差无关。但也有些特殊取向的大角度晶界的界面能比其它任意取向的大角度晶界的界面能低，为了解释这些特殊晶界的性质，提出了大角度晶界的重合位置点阵（coincidence site lattice 即 CSL）模型，O 点阵模型，DSC 点阵模型等。大角度晶界的结构还在研究和讨论中。



3.晶界能

晶界能：形成单位面积界面时，系统的自由能变化（ $\frac{dF}{dA}$ ），它等于界面区单位面积的能量减去无界面时该区单位面积的能量。

小角度晶界的能量主要来自位错能量，小角度晶界的晶界能随着位相差增加而增大。

多晶体的晶界一般为大角度晶界，各种金属大角度晶界能与晶粒间的位相差无关，大体上为定值。

晶界特征：※

- （1）晶界处点阵畸变大，存在晶界能。
- （2）常温下晶界的存在会对位错的运动起阻碍运动，使塑型变形抗力提高，使晶体（材料）的硬度和强度提高。
- （3）晶界处原子具有较高的动能，且晶界处存在大量缺陷。原子在晶界处扩散比晶内快得多。
- （4）固态相变时易在晶界处形成新核。

- (5) 晶界上富集杂质原子多，熔点低，加热时容易过烧。
- (6) 晶界腐蚀速度比晶内快。
- (7) 晶界具有不同于晶内的物理性质。

3.3.3 孪晶界（掌握）

3.3.4 相界

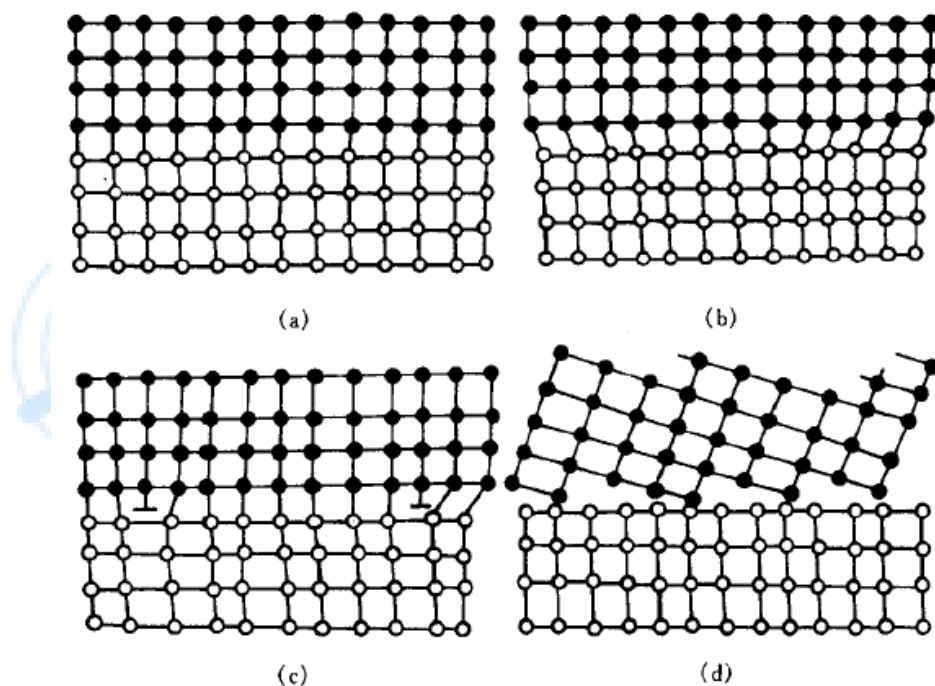


图 3.69 各种形式的相界

(a) 具有完善共格关系的相界 (b) 具有弹性畸变的共格相界
(c) 半共格相界 (d) 非共格相界

相界 (phase boundary): 具有不同结构的两相之间的分界面。

按相界面上原子间匹配程度分为：共格界面、半共格界面、非共格界面

1. 共格界面 (coherent phase boundary) :

共格: 界面上的原子同时位于两相晶格的结点上，即两相的晶格是彼此衔接的，界面上的原子为两者共有。

2.半共格界面 (semi-coherent phase boundary)

特征: 沿相界面每隔一定距离产生一个刃型位错, 除刃型位错线上的原子外, 其余原子都是共格的。所以半共格界面是由共格区和非共格区相间组成。

3.非共格界面 (noncoherent phase boundary)

特征: 原子不规则排列的薄层为两相的过渡层。

这种相界与大角度晶界相似, 可看成是由原子不规则排列很薄的过渡层构成的。

相界能理论上包括两部分, 弹性畸变能和化学交合作用能。弹性畸变能的大小取决于错配度 δ 的大小; 而化学交合作用能则取决于界面上原子与周围原子的化学键结合状况。共格相界, 应变能是主要的; 非共格相界, 界面能以化学能为主, 而且总的界面能较高。



第 4 章. 固体中原子及分子的运动

本章主要介绍固体材料中扩散的一般规律、扩散的影响因素和扩散机制等。

柯肯达尔(kirkendall)效应: 作为界面标志的钨丝竟向纯 Ni 一侧移动了一段距离。经分析, 界面的左侧 (Cu) 含有 Ni 原子, 而界面的右侧 (Ni) 也含有 Cu 原子, 但是左侧 Ni 的浓度大于右侧 Cu 的浓度, 这表明, Ni 向左侧扩散过来的原子数目大于 Cu 向右侧扩散过来的原子数目。过剩的 Ni 原子将使左侧的点阵膨胀, 而右边原子减少的地方将发生点阵收缩, 其结果必然导致界面向右漂移。这就是著名的柯肯达尔(kirkendall)效应。



4.1 表象理论

4.1.1 菲克第一定律※※

扩散过程可分为稳态扩散与非稳态扩散。 $C = f(t, x)$

在稳态扩散中, 单位时间内通过垂直于给定方向的单位面积的净原子数 (称为通量) 不随时间变化, 即任一点的浓度不随时间变化。

$$\frac{dc}{dt} = 0$$

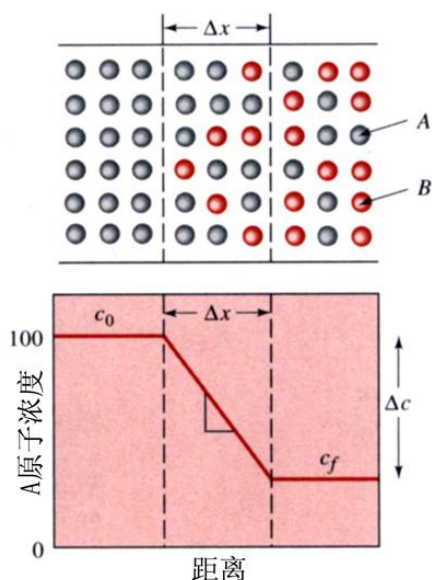
在非稳态扩散中, 通量随时间而变化。

$$\frac{dc}{dt} \neq 0$$

1.菲克第一定律

当固态中存在成分差异时，原子将从浓度高处向浓度低处扩散，扩散中原子的通量与质量浓度梯度成正比，即

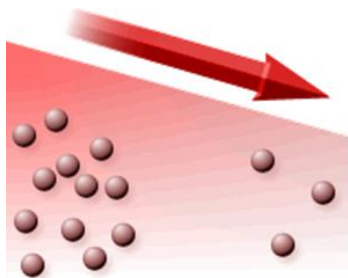
$J = -D \frac{dp}{dx}$ 该方程称为菲克第一定律。



式中： J 为扩散通量，表示单位时间内通过垂直于扩散方向 x 的单位面积的扩散物质质量，单位为 $(\text{kg}/(\text{m}^2 \text{ s})$ 或 $\text{atoms}/(\text{m}^2 \text{ s})$ ；

D 为扩散系数 (m^2/s) ；

ρ 是扩散物质的质量浓度 $(\text{kg}/\text{m}^3$ 或 $\text{atoms}/\text{m}^3)$

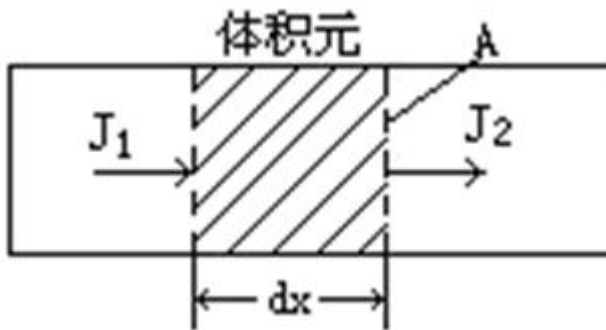


“—”号表示扩散方向为（质量）浓度梯度 dp/dx 或 dC/dx 的反方向，即扩散由高浓度向低浓度区进行。

它仅适应于稳态扩散，即质量浓度不随时间而变化。实际上稳态扩散的情况很少，大部分都是非稳态扩散，这就需要用菲克第二定律。

4.1.2 菲克第二定律※※

大多数扩散过程是非稳态过程，即浓度是随时间而变化的，需要用菲克第二定律处理。



在垂直于物质运动方向 x 上，取一个横截面积为 A ，长度为 dx 的体积元，设流入及流出此体积元的通量为 J_1 和 J_2 ，作质量平衡，可得

流入质量－流出质量＝积存质量

或流入速率－流出速率＝积存速率。

显然：流入速率＝ $J_1 A$

由微分公式可得：流出速率＝ $J_2 A = J_1 A + (\partial(JA)/\partial x)dx$

则积存速率＝ $-(\partial J/\partial x)A dx$

积存速率也可用体积元中扩散物质质量浓度随时间的变化率来表示，因此可得

$$(\partial \rho / \partial t) A dx = -(\partial J / \partial x) A dx$$

$$\partial \rho / \partial t = -\partial J / \partial x$$

将菲克第一定律代入上式，可得：

菲克第二定律： $\partial \rho / \partial t = \partial (D \partial \rho / \partial x) / \partial x$

如果假定 D 与浓度无关，则上式可写为：

$$\partial \rho / \partial t = D \partial^2 \rho / \partial x^2$$

考虑三维扩散情况，并假定 D 是各向同性的，则菲克第二定律普遍式为：

$$\partial \rho / \partial t = D (\partial^2 \rho / \partial x^2 + \partial^2 \rho / \partial y^2 + \partial^2 \rho / \partial z^2)$$

化学扩散：由于浓度梯度所引起的扩散，在扩散过程中，异类原子相对扩散，互相渗透。

自扩散：不依赖浓度梯度，而仅由热振动产生的扩散，如纯金属晶粒长大。由 D_s 表示。

$$D_s = \lim_{\left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \rightarrow 0\right)} \left(\frac{-J}{\partial \rho / \partial x} \right)$$

则自扩散系数的定义：

表示合金中某一组元的自扩散系数是它的质量浓度梯度趋于零时的扩散系数。

4.1.3 扩散方程的解※※

求解方法：

1. 确定方程的初始条件；
2. 确定方程的边界条件；
3. 用中间变量代换，使偏微分方程变为常微分方程；
4. 得到方程的解。

1. 两端成分不受扩散影响的扩散偶

将质量浓度为 ρ_2 的 A 棒和质量浓度为 ρ_1 的 B 棒焊接在一起，焊接面垂直于 x 轴，然后

加热保温不同时间，焊接面($x=0$)附近的质量浓度将发生不同程度的变化，如图 4.3 所示。

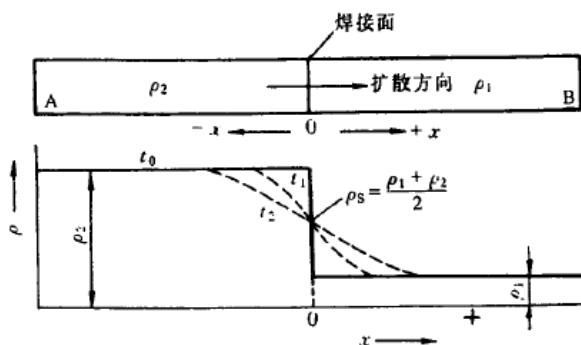


图 4.3 扩散偶的成分—距离曲线

假定试棒足够长以致保证扩散偶两端始终维持原浓度。根据上述情况，



可分别确定方程的初始条件和边界条件:

$$t = 0 \quad \begin{cases} x > 0, & \text{则 } \rho = \rho_1 \\ x < 0, & \text{则 } \rho = \rho_2 \end{cases},$$

$$t \geq 0 \quad \begin{cases} x = \infty, & \text{则 } \rho = \rho_1 \\ x = -\infty, & \text{则 } \rho = \rho_2 \end{cases}.$$

质量浓度 ρ 随距离 x 和时间 t 变化的解析式为

$$\begin{aligned} \rho(x, t) &= \frac{\rho_1 + \rho_2}{2} + \frac{\rho_1 - \rho_2}{2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\beta} \exp(-\beta^2) d\beta \\ &= \frac{\rho_1 + \rho_2}{2} + \frac{\rho_1 - \rho_2}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right). \end{aligned}$$

在界面处 ($x=0$), 则 $\operatorname{erf}(0)=0$, 所以

$$\rho_s = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2}.$$

即界面上质量浓度 ρ_s 始终保持不变。这是假定扩散系数与浓度无关所致, 因而界面左侧的浓度衰减与右侧的浓度增加是对称的。

若焊接面右侧棒的原始质量浓度 ρ_1 为零时, 则(4.7)式简化为:

$$\rho(x, t) = \frac{\rho_2}{2} \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right], \quad (4.8)$$

而界面上的浓度等于 $\frac{\rho_2}{2}$ 。

2. 一端成分不受扩散影响的扩散体

低碳钢高温奥氏体渗碳是提高钢表面性能和降低生产成本的重要生产工艺。此时, 原始碳质量浓度为 ρ_0 的渗碳零件可被视为半无限长的扩散体, 即远离渗碳源的一端的碳质量浓度在整个渗碳过程中不受扩散的影响, 始终保持碳质量浓度为 ρ_0 。根据上述情况, 可列出:

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

边界条件: $t > 0, x = 0, \quad \rho = \rho_s,$

$x = \infty, \quad \rho = \rho_0。$

即假定渗碳一开始, 渗碳源一端表面就达到渗碳气氛的碳质量浓度 ρ_s , 由公式(4.6)可解得:

$$\rho(x, t) = \rho_s - (\rho_s - \rho_0) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)。 \quad (4.9)$$

如果渗碳零件为纯铁($\rho_0 = 0$), 则上式简化为:

$$\rho(x, t) = \rho_s \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right]。 \quad (4.10)$$

3. 衰减薄膜源

在金属 B 的长棒一端沉积一薄层金属 A, 将这样的两个样品连接起来, 就形成在两个金属 B 棒之间的金属 A 薄膜源, 然后将此扩散偶进行扩散退火, 那么在一定的温度下, 金属 A 溶质在金属 B 棒中的浓度将随退火时间 t 而变。令棒轴和 x 坐标轴平行, 金属 A 薄膜源位于 x 轴的原点上。当扩散系数与浓度无关时, 这类扩散偶的方程解是下面的形式:

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

式中 k 是待定常数。通过对上式微分就可知其是非克第二定律(4.3)式的解。

薄膜扩散源随扩散时间衰减后的再分布:

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

4. 成分偏析的均匀化 (了解)

4.2 扩散的热力学分析

菲克第一定律描述了物质从高浓度向低浓度扩散的现象, 扩散结果导致浓度梯度减小, 使成分趋于均匀。但实际上, 物质也可能从低浓度区向高浓度区扩散, 扩散的结果提高了浓度梯度, 这种扩散称为上坡扩散或逆向扩散。如固溶体中某些偏聚。

从热力学分析可知, 扩散的驱动力并不是浓度梯度 $\partial\rho/\partial x$, 而是化学势梯度

$\partial\mu/\partial x$ 。即不管是上坡扩散还是下坡扩散，只要两个区域中 i 组元存在化学势差 $\Delta\mu_i$ 就能产生扩散，直至 $\Delta\mu_i=0$ 。

原子所受的驱动力 F 可从化学势对距离求导得到：

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

扩散原子的平均速度 v 正比于驱动力 F ：

$$v=BF$$

B 为单位驱动力作用下的速度，称为迁移率。

扩散通量等于扩散原子的质量浓度和其平均速度的乘积：

$$J = \rho_i v_i$$

$$\text{由此可得 } J = \rho_i B_i F_i = -\rho_i B_i \frac{\partial\mu_i}{\partial x}$$

$$\text{由菲克第一定律： } J = -D \frac{\partial\rho_i}{\partial x}$$

$$\text{比较上两式可得： } D = \rho_i B_i \frac{\partial\mu_i}{\partial\rho_i} = B_i \frac{\partial\mu_i}{\partial\ln\rho_i} = B_i \frac{\partial\mu_i}{\partial\ln x_i}$$

式中 $x_i = \frac{\rho_i}{\rho}$ 。在热力学中，

$\partial\mu_i = kT\partial\ln a_i$ ， a_i 为组元 i 在固溶体中的活度，

并有 $a_i = r_i x_i$ ， r_i 为活度系数。

$$\text{故上式为 } D = kTB_i \frac{\partial\ln a_i}{\partial\ln x_i} = kTB_i \left(1 + \frac{\partial\ln r_i}{\partial\ln x_i}\right)$$

$\left(1 + \frac{\partial\ln r_i}{\partial\ln x_i}\right)$ 为热力学因子

当 $\left(1 + \frac{\partial\ln r_i}{\partial\ln x_i}\right) = 1$ 时， $D = kTB_i$ (Nernst-Einstein 方程)，表明在理想或稀固溶体

中，不同组元的扩散速率仅取决于迁移率 B 的大小；

当 $(1 + \frac{\partial \ln r_i}{\partial \ln x_i}) > 0$ 时, $D > 0$, 表明组元是从高浓度区向低浓度区迁移的“下坡

扩散”;

当 $(1 + \frac{\partial \ln r_i}{\partial \ln x_i}) < 0$ 时, $D < 0$, 表明组元是从低浓度区向高浓度区迁移的“上坡

扩散”。

综上所述可知, 决定组元扩散的基本因素是化学势梯度, 不管是上坡扩散还是下坡扩散, 其结果总是导致扩散组元化学势梯度的减小, 直至化学势梯度为零。

引发上坡扩散的一些情况: P146

4.3 原子理论

4.3.1 扩散机制

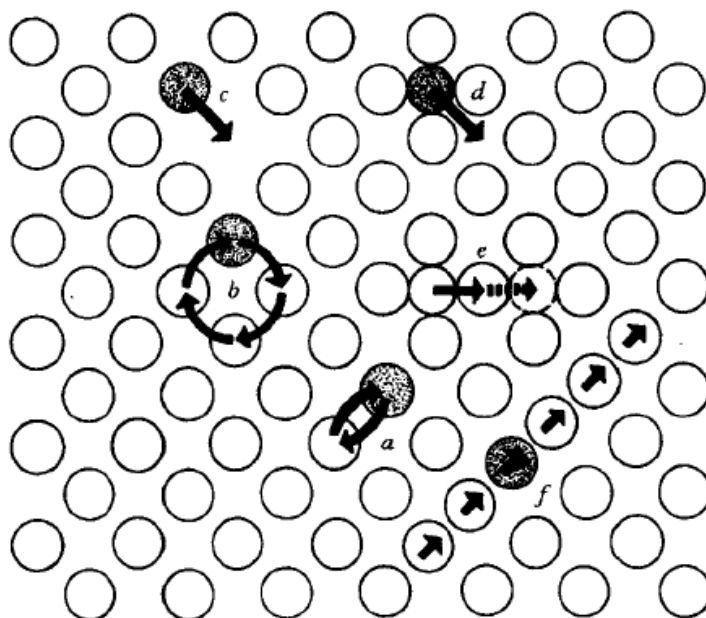


图 4.8 晶体中的扩散机制

a—直接交换 b—环形交换 c—空位 d—间隙 e—推填 f—挤列

1. 交换机制

a 为相邻原子直接交换机制，即相邻两个原子互换位置。这种机制在密堆结构中未必可能，因为它会引起大的畸变和需要太大的激活能；

b 为 4 个原子同时交换，即环形交换。因受到集体运动的约束，这种机制的可能性也不大。（Zener 在 1951 年提出）

因扩散原子是等量互换，这种互换机制不会出现柯肯达尔效应，在金属液体或非晶体中可能容易实现。

2. 间隙机制

原子从一个晶格间隙位置迁移到另一个间隙位置。像 C、N、H 等小溶质原子易以这种方式在晶体中扩散。d 为间隙扩散。

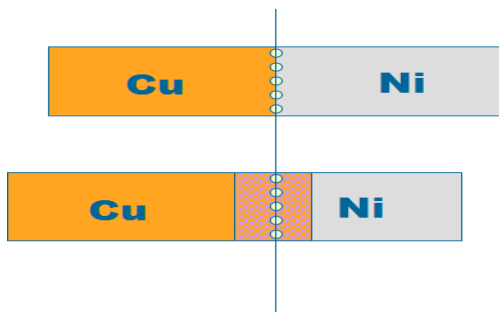


大原子可通过推填机制 interstitialcy(e)和挤列机制 crowdion(f)。

3. 空位机制

晶体中存在空位，使原子迁移容易。c 为空位扩散。

用空位机制解释柯肯达尔效应：



在置换型固溶体中，主要是空位扩散机制在起作用，在间隙固溶体中是间隙扩散机制起主要作用。

（教材中的例子：P147Cu 与 12%Cu-Al 组成的扩散偶）

4. 晶界扩散及表面扩散

多晶体材料，扩散物质可沿三种不同路径进行即晶体内扩散（体扩散），晶界扩散和样品自由表面扩散，并用 D_L 、 D_B 、 D_S 表示三者的扩散系数，且 $D_L < D_B < D_S$ 。由于晶界、表面及位错等都可视为晶体中的缺陷，缺陷产生的畸变使原子迁移比完整晶体内容易，导致缺陷中的扩散速率大于完整晶体内的扩散速率。

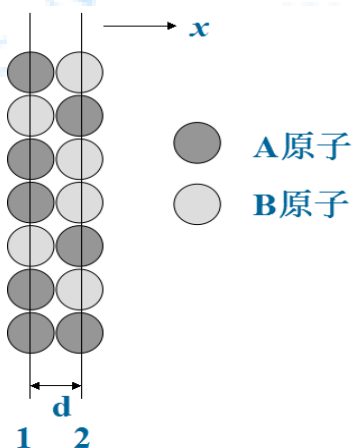
4.3.2 扩散系数

$$D = Pd^2\Gamma$$

表明扩散系数与原子的跃迁频率 Γ 及 d^2P 成正比。

Γ 除了与物质本身的性质有关外，还与温度密切相关。

d^2 和原子跳跃几率 P 取决于固溶体的结构。



对间隙型扩散，其扩散系数为：

$$D = D_0 \exp(-\Delta U/kT) = D_0 \exp(-Q/kT)$$

D_0 为扩散常数； ΔU 是间隙扩散时溶质原子跳跃所需额外的热力学内能，等于间隙原子的扩散激活

能 Q 。

对置换型扩散或自扩散，原子迁移主要是通过空位扩散机制。其扩散系数为：

$$D = D_0 \exp\{(-\Delta U_v - \Delta U)/kT\} = D_0 \exp(-Q/kT)$$

式中 $Q = \Delta U_v + \Delta U$ ，表明置换扩散或自扩散除了需要原子迁移能 ΔU 外还比间隙扩散增加了一项空位形成能 ΔU_v 。

扩散系数的一般表达式为： $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ ，类似阿伦尼乌斯 Arrhenius 公式。

4.4 扩散激活能

克服势垒所需的额外能量统称为扩散激活能，

一般以 Q 表示。

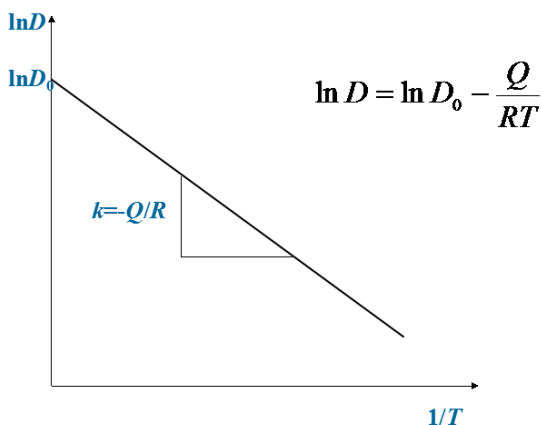
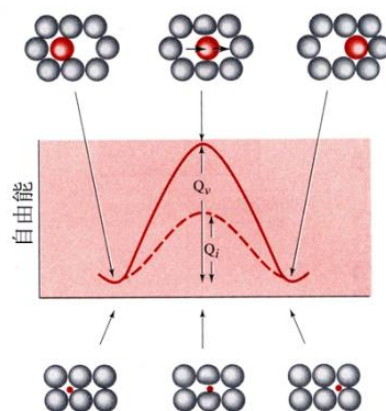
扩散系数的一般表达式为： $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ 。

将上式两边取对数有：

$$\ln D = \ln D_0 - Q/RT$$

由实验值确定 $\ln D$ 与 $1/T$ 的关系，如图4.15，直线斜率为 $-Q/R$ 值，纵轴截距为 $\ln D_0$ 值，

$Q = -R \tan \alpha$ （其中： $\tan \alpha = \Delta \ln D / \Delta (1/T)$ ）。



扩散系数与温度的关系

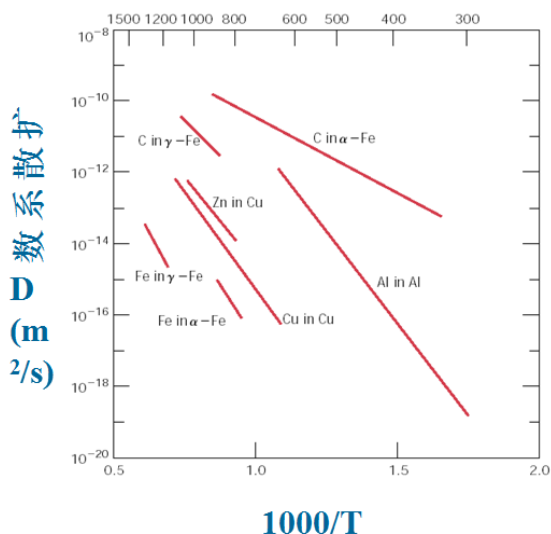
4.5 无规则行走与扩散距离

(未考过)

4.6 影响扩散的因素

1. 温度

温度越高，原子热激活能量越大，越易发生迁移，扩散系数越大。



2. 固溶体类型

不同类型的固溶体，原子的扩散机制不同，间隙扩散激活能比置换扩散激活能小得多。扩散速度也快得多。

不同溶质原子在 γ -Fe 中的扩散激活能

溶质原子类型	置换型						间隙型		
扩散激活能 (kJ/mol)	Al	Ni	Mn	Cr	Mo	W	N	C	H
	184	282.5	276	335	247	261.5	146	134	42

3. 晶体结构

结构不同的固溶体对扩散元素的溶解限度不同，造成浓度梯度不同，会影响扩散速率。如同一种元素在 α -Fe 中的扩散系数比在 γ -Fe 中的大，其原因是体心立方结构的致密度(0.68)比面心立方结构的致密度(0.74)小，原子较易迁移。在温度及成分一定的条件下任一原子在密堆点阵中的扩散要比在非密堆点阵中的扩散慢。

4. 晶体缺陷

若以 Q_L 、 Q_B 和 Q_S 分别表示晶内、晶界和表面扩散激活能； D_T 、 D_B 和 D_S 分别表示晶内、晶界和表面的扩散系数，则一般规律是： $Q_L > Q_B > Q_S$ ，所以 $D_S > D_B > D_T$ 。即晶界、表面和位错等缺陷对扩散起着快速通道的作用，这是由于晶体缺陷处点阵畸变较大。原子处于较高的能量状态，易于跳跃，故各种缺陷处的扩散激活能均比晶内扩散激活能小，加快了原子的扩散。

5. 化学成分

第三组元对二元合金扩散原子的影响较为复杂，可能提高其扩散速率，也可能降低，或者几乎无作用。具体情况具体分析。

6. 应力的作用

应力越大，原子扩散的驱动力越大，原子扩散的速度越大。扩散系数的大小与组元特性有关，海城溶质的浓度有关。

4.7 反应扩散

当某种元素通过扩散，自金属表面向内部渗透时，若该扩散元素的含量超过基体金属的溶解度，则随着扩散的进行会在金属表面形成中间相（也可能是另一种固溶体），这种通过扩散形成新相的现象称为反应扩散或相变扩散。

如铁在 1000℃ 氧化，生成 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeO 等氧化层。

（教材中的例子：P156-157 Fe-N 相图）

原子扩散：在扩散过程中基体晶格始终不变，没有新相产生。

4.8 离子晶体中的扩散

(未考过)

4.9 高分子的分子扩散

(未考过)

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

解：可以用半无限长棒的扩散来解：

$$0.4 = 0.9 - (0.9 - 0.2)\text{erf}\left(\frac{0.5 \times 10^{-3}}{2\sqrt{1.28 \times 10^{-11} \cdot t}}\right)$$

$$\text{erf}\left(\frac{69.88}{\sqrt{t}}\right) = \frac{0.9 - 0.4}{0.9 - 0.2} = 0.7134 \quad \text{查表得到} \quad \frac{69.88}{\sqrt{t}} = 0.755$$

$$\therefore t = 8567\text{s} = 143\text{min} = 2.38\text{hr} \quad (2:23)$$

例二：上例中处理条件不变，把碳含量达到 $0.4\%\text{C}$ 处到表面的距离作为渗层深度，推出渗层深度与处理时间之间的关系，层深达到 1.0mm 则需多少时间？

解：因为处理条件不变

$$\text{所以} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \text{ 为常数, 即 } \frac{x_1}{\sqrt{D_1 t_1}} = \frac{x_2}{\sqrt{D_2 t_2}}$$

在温度相同时，扩散系数也相同，因此渗层深度与

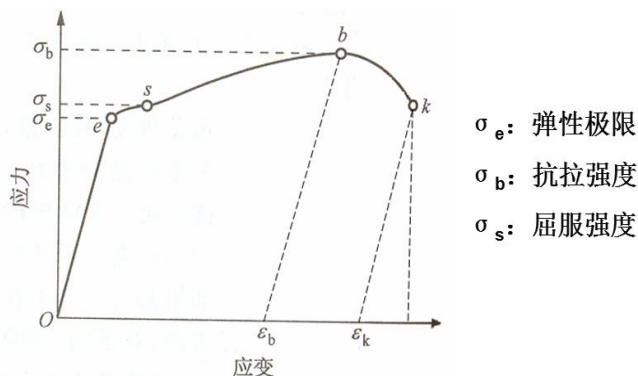
处理时间之间的关系： $x \propto \sqrt{t}$

因为 $x_2/x_1=2$ ，所以 $t_2/t_1=4$ ，这时的时间为

$$34268\text{s}=9.52\text{hr}$$

第 5 章材料的形变和再结晶

低碳钢的工程应力—工程应变曲线



GB/T228-2002 金属材料室温拉伸试验方法

弹性极限 σ_e : 弹性极限—试样产生完全弹性变形时所能承受的最大拉应力。

弹性模量 E : 单纯弹性变形过程中应力与应变的比值。

$$E = \sigma / \epsilon$$

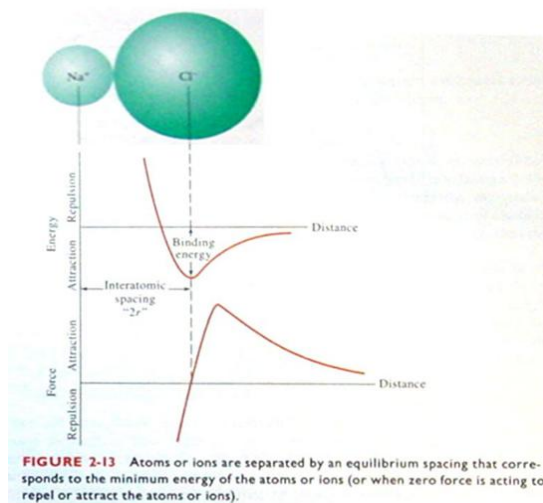
弹性模量代表着原子离开平衡位置的难易程度，是表征晶体中原子间结合力强弱的物理量。

5.1 弹性和粘弹性

5.1.1 弹性变形的本质

1. 金属原子间的键合特点：

结合力与结合能



原子间必须保持一定的平衡距离，这是固态金属中的原子趋于规则排列的重要原因。

2. 拉伸性能：

弹性模量 E

单纯弹性变形过程中应力与应变的比值。

$$E = \sigma / \varepsilon$$

E 共价键 $> E$ 金属键和离子键 $> E$ 分子键

工程上，弹性模量是刚度的度量。如钢的 E 只是铝的 3 倍，则钢的弹性变形只是铝的 1/3。

屈服强度 σ_s ：

对于拉伸曲线上有明显的屈服平台的材料，塑性变形硬化不连续，屈服平台所对应的应力即为屈服强度，记为 σ_s

$$\sigma_s = P_s / A_0$$

对于拉伸曲线上没有屈服平台的材料，塑性变形硬化过程是连续的，此时将屈服强度定义为产生 0.2% 残余变形时的应力，记为 $\sigma_{0.2}$ 。

$$\sigma_s = \sigma_{0.2} = P_{0.2} / A_0$$

抗拉强度 σ_b ：

定义为试件断裂前所能承受的最大工程应力，以前称为强度极限。取拉伸图上的最大载荷，即对应于 b 点的载荷除以试件的原始截面积，即得抗拉强度之值，记为 σ_b

$$\sigma_b = P_{\max} / A_0$$

延伸率：

材料的塑性常用延伸率表示。测定方法如下：拉伸试验前测定试件的标距 L_0 ，拉伸断裂后测得标距为 L_k ，然而按下式算出延伸率

$$\delta = \frac{L_k - L_0}{L_0} \times 100\%$$

断面收缩率 ψ ：

断面收缩率 ψ 是评定材料塑性的主要指标。

材料分类：按材料在拉伸断裂前是否发生塑性变形，将材料分为脆性材料和

塑性材料两大类。脆性材料在拉伸断裂前不产生塑性变形，只发生弹性变形；塑性材料在拉伸断裂前会发生不可逆塑性变形。

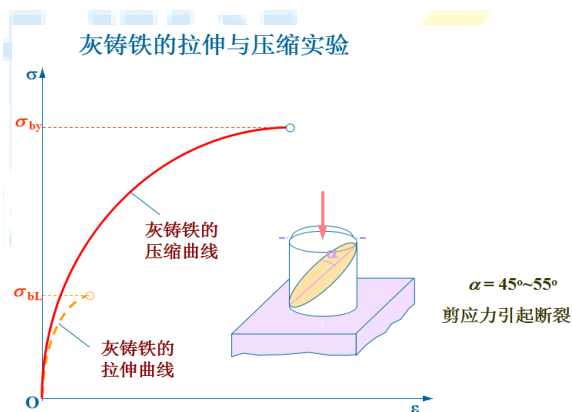
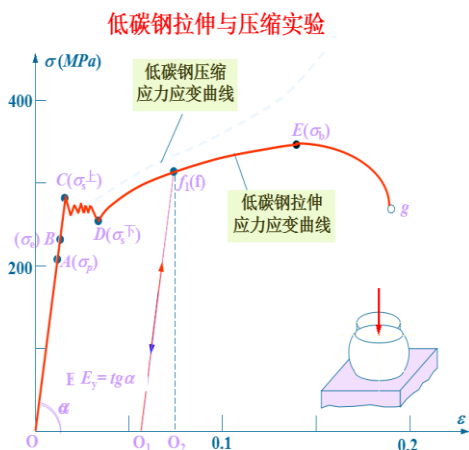
高塑性材料在拉伸断裂前不仅产生均匀的伸长，而且发生颈缩现象，且塑性变形量大。低塑性材料在拉伸断裂前只发生均匀伸长，不发生颈缩，且塑性变形量较小。

塑性材料和脆性材料力学性能比较：

塑性材料→延伸率 $\delta > 5\%$ →断裂前有很大塑性变形→抗压能力与抗拉能力相近→可承受冲击载荷，适合于锻压和冷加工

脆性材料→延伸率 $\delta < 5\%$ →断裂前变形很小→抗压能力远大于抗拉能力→适合于做基础构件或外壳

材料的塑性和脆性会因为制造方法工艺条件的改变而改变



5.1.2 弹性变形的特征和弹性模量

1. 弹性变形特征

(1) 变形是可逆的；

(2) 应力与应变保持单值线性函数关系，服从 Hooke 定律：

正应力下： $\sigma = E\varepsilon$ ，

切应力下： $\tau = G\gamma$ 。（ G ——切变模量； γ ——切应变。

(3)弹性变形量随材料的不同而异。多数金属材料弹性变形量小，而橡胶类高分子材料的弹性变形量大。

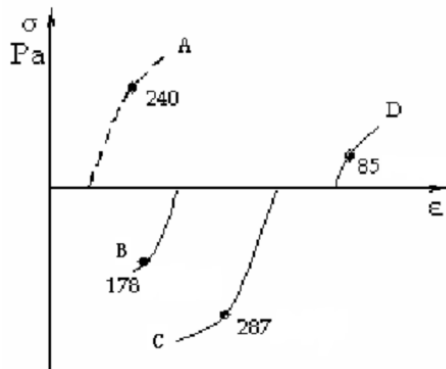
对晶体材料而言，其弹性模量是各向异性的。单晶体中，不同晶向上的弹性模量差别很大，沿着原子最密排的晶向弹性模量最高，而沿着原子排列最疏的晶向弹性模量最低。多晶体因各晶粒任意取向，总体呈各向同性。

弹性模量是材料刚度的量度。

5.1.3 弹性的不完整性

工程上应用的材料为多晶体，内部存在各种类型的缺陷，弹性变形时，可能出现加载线与卸载线不重合、应变的发展跟不上应力的变化等现象，称为弹性的不完整性，包括包申格效应、弹性后效、弹性滞后和循环韧性等。

1. 包申格效应



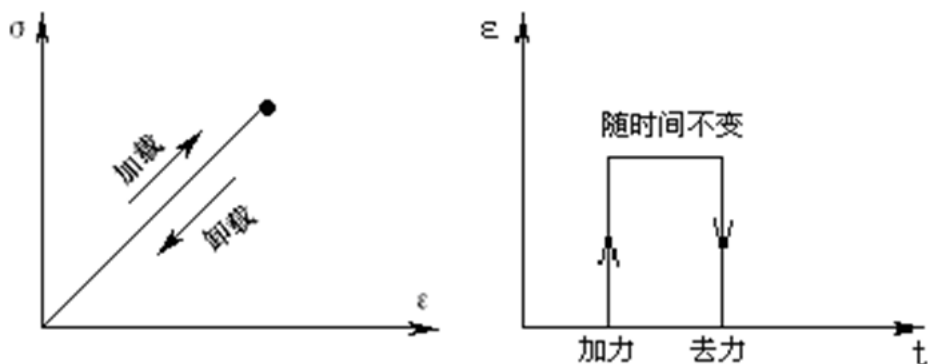
退火轧制黄铜在不同载荷下弹性极限的变化。

可见：B、C 为同向加载， $\sigma_e \uparrow$ ；C、D 为反向加载， $\sigma_e \downarrow$ 。

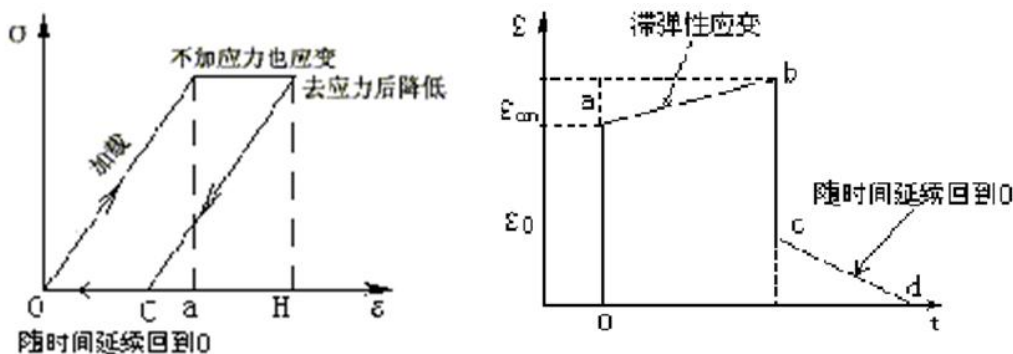
材料经预先加载产生少量塑性变形，然后同向加载则 σ_e 升高，反向加载则 σ_e 降低的现象，称为包申格效应。

2. 弹性后效

理想晶体：



实际金属：

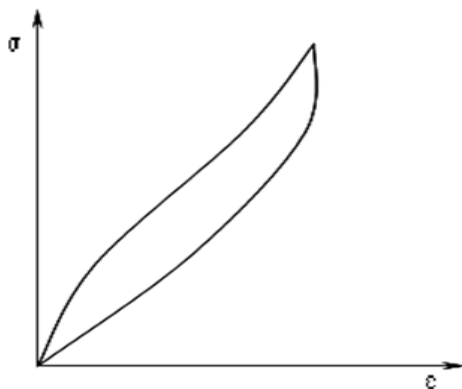


这种在弹性极限 σ_e 范围内，应变滞后于外加应力，并和时间有关的现象称为弹性后效。

3. 弹性滞后

由于应变落后于应力，在 $\sigma-\epsilon$ 曲线上使加载线与卸载线不重合而形成一封闭回线，称为弹性滞后。

弹性滞后表明：加载时消耗于材料的变形功大于卸载时材料恢复所释放的变形功，多余的部分被材料内部所消耗，称为内耗（internal friction），大小=弹性滞后环面积。



实际应用的金属材料有的要求高内耗，有的要求低内耗，如制作钟、乐器的材料，要求低内耗，消振能力低，声音好听；制作机座、汽轮机叶片材料，要求高内耗，以消除振动。

5.1.4 粘弹性

变形形式除了弹性变形、塑性变形外还有一种粘性流动。（高分子材料）

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

一些非晶体，甚至多晶体，在比较小的应力时可以同时表现出弹性和粘性，这就是**粘弹性现象**。

5.2 晶体的塑性变形※※

常温或低温下，单晶体塑性变形（plastic deformation）方式：

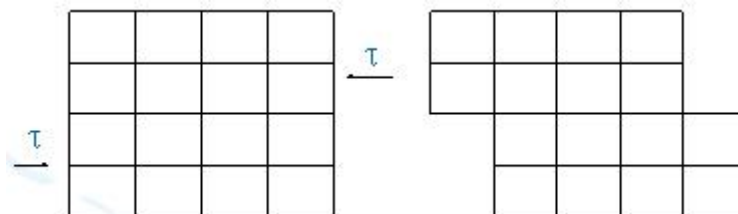
1. 滑移（slip） 2. 孪生（twining） 3. 扭折（link）

扩散性变形及晶界滑动和移动等方式主要见于高温形变。

5.2.1 单晶体的塑性变形

1. 滑移

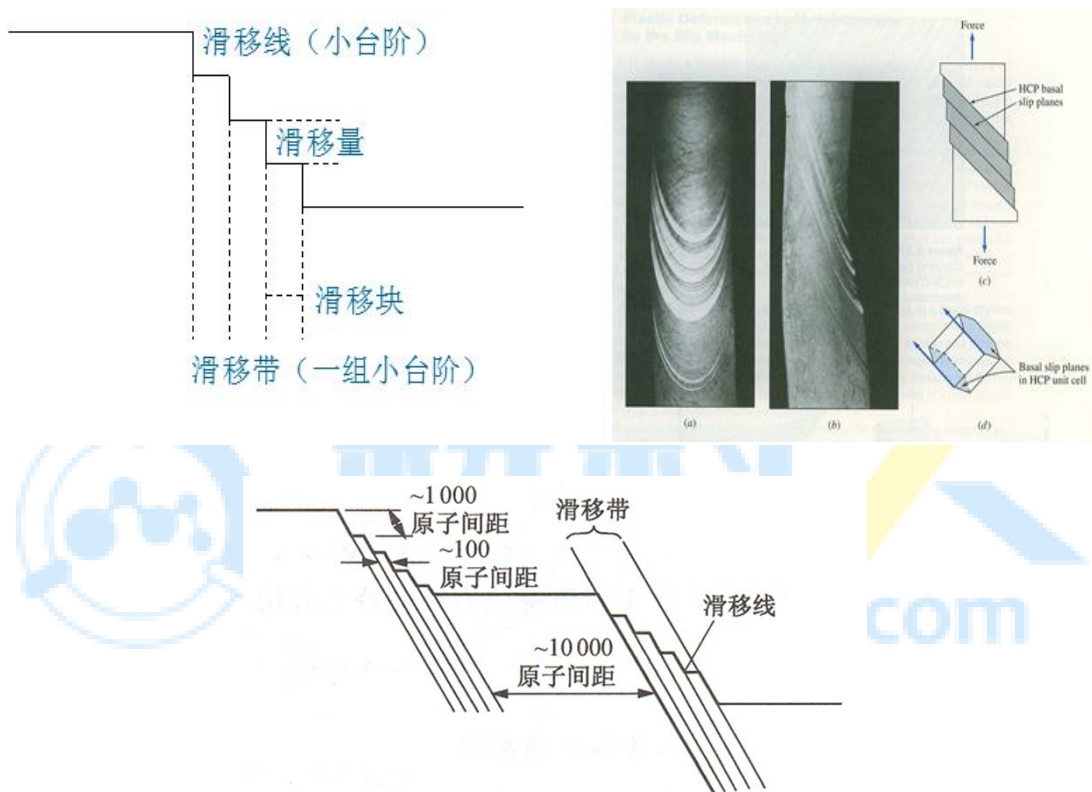
在切应力作用下，晶体的一部分沿着一定晶面（滑移面）和一定晶向（滑移方向）相对另一部分发生相对位移的现象。



完整晶体 完整晶体

a. 滑移的特点：

- (1) 滑移后，晶体的点阵类型不变；
- (2) 晶体内部各部分位向不变；
- (3) 滑移量是滑移方向上原子间距的整数倍；
- (4) 滑移后，在晶体表面出现一系列台阶。



滑移带形成示意图

滑移发生的晶面称为**滑移面(slip plane)**，通常为晶体的最密排晶面；滑移滑动的方向称为**滑移方向(slip direction)**，通常也为晶体的最密排方向；一种滑移面和该面上的一个滑移方向构成一个可以滑移的方式称为“**滑移系(slip system)**”。可用 $\{hkl\}\langle uvw \rangle$ 来表示。

b. 常见金属滑移系

晶体结构	金属		滑移面	滑移方向
FCC	Al、Cu、Ag、Au、Ni		{111}	$\langle 101 \rangle$
BCC	-Fe		{110}, {112}, {123}	$\langle 111 \rangle$
	Mo, W (于 0.08-0.24Tm)		{112}	$\langle 111 \rangle$
	K		{123}	$\langle 111 \rangle$
	Nb		{110}	$\langle 111 \rangle$
晶体结构	金属	滑移面	滑移方向	c/a
HCP	Mg	{0001}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	1.623
		{11 $\bar{2}2$ }	$\langle 10\bar{1}0 \rangle$	
		{10 $\bar{1}1$ }	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	
	Cd	{0001}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	1.886
	Zn	{0001}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	1.856
		{11 $\bar{2}2$ }	$\langle 11\bar{2}\bar{3} \rangle$	

滑移面和滑移方向往往是金属晶体中原子排列最密的晶面和晶向。这是因为原子密度最大的晶面其晶面间距最大，点阵阻力最小，因而容易沿着这些面发生滑移；至于滑移方向为原子密度最大的方向是由于最密排方向上的原子间距最短，即位错 b 最小。

c.滑移的临界分切应力※

不是有切应力作用就能产生滑移，只有在滑移面上沿滑移方向的分切应力达到一定值时，才能发生滑移。能引起滑移的最小分切应力称为**临界分切应力**，用 τ_k 表示。

设单晶体中只有一组滑移面，试样横截面积



为 A ，轴心拉力为 F ，滑移面的法线
与 F 夹角

为 φ ，滑移方向与 F 的夹角为 λ ，滑移
面面积

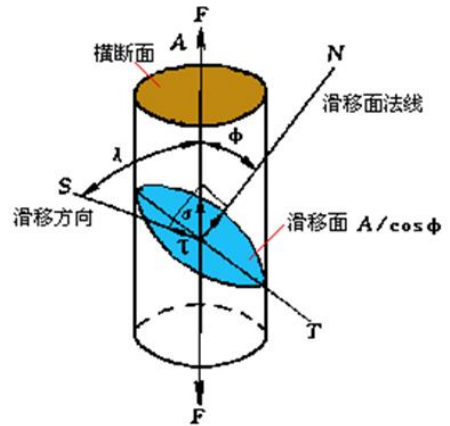
$$A' = A / \cos \varphi.$$

外力在滑移面上沿滑移方向的切向分力为：

$$F\tau = F \cos \lambda$$

外力在滑移方向上的分切应力：

$$\begin{aligned} \tau &= F\tau / A' = F \cos \lambda / (A / \cos \varphi) \\ &= F \cos \lambda \cos \varphi / A \end{aligned}$$



单晶体某滑移系上的分切应力

$F/A = \sigma$ ，当滑移系中的分切应力达到其临界分切应力值而开始滑移时， σ
 $= \sigma_S$ ，此时 $\tau = \tau_k$ ，所以 $\tau_k = \sigma_S \cos \lambda \cos \varphi$

$\cos \lambda \cos \varphi$ 称为取向因子或施密特因子。

施密特定律：滑移系开动所需要的最小分切应力是与外力取向无关的常数。

单向拉伸：

当外力与滑移面平行 ($\varphi = 90^\circ$) 或垂直 ($\lambda = 90^\circ$) 时，取向因子最小， σ_S 为无
限大，不可能产生滑移，此时的位向称为**硬取向**；

当滑移方向位于外力与滑移面法线所组成的平面，且 $\varphi = 45^\circ$ 时，取向因子最大，
 σ_S 最小，容易滑移，此时的位向称为**软取向**。

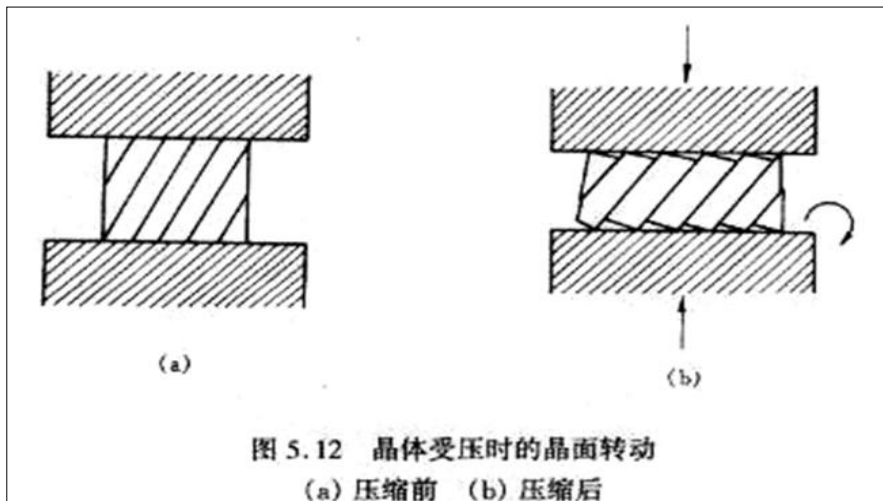
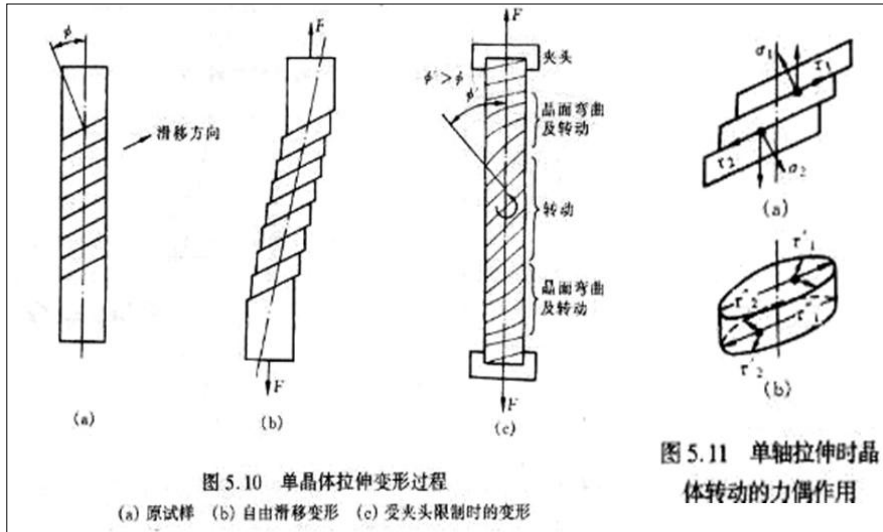
d. 滑移时晶面的转动：

单晶体滑移时，除滑移面发生相对位移外，还伴随着晶面的转动。

拉伸时，晶体转动力求使滑移系转到与力轴平行的方向；

压缩时，晶体转动力求使滑移系转到与力轴垂直的方向。

由于晶体的转动，使原来有利于滑移的晶面滑移到一定程度后，变成不
利于滑移的晶面；而原来不利于滑移的晶面，则可能转到有利于滑移的方向
上，参与滑移。所以，滑移可在不同的滑移系上交替进行，其结果造成晶体
的均匀变形。



e. **多系滑移**：晶体的滑移在两组或者更多的滑移面上同时进行或交替地进行，从而产生多系滑移。**交滑移**：晶体在两个或多个不同滑移面上沿着某个共同的滑移方向进行的滑移。

螺位错的交滑移：螺位错从一个滑移面转移到与之相交的另一滑移面的过程；

螺位错的双交滑移：交滑移后的螺位错再转回到原滑移面的过程。

滑移的表面痕迹：

a. 单滑移：单一方向的滑移带；

b. 多滑移：相互交叉的滑移带；

c.交滑移：波纹状的滑移带。

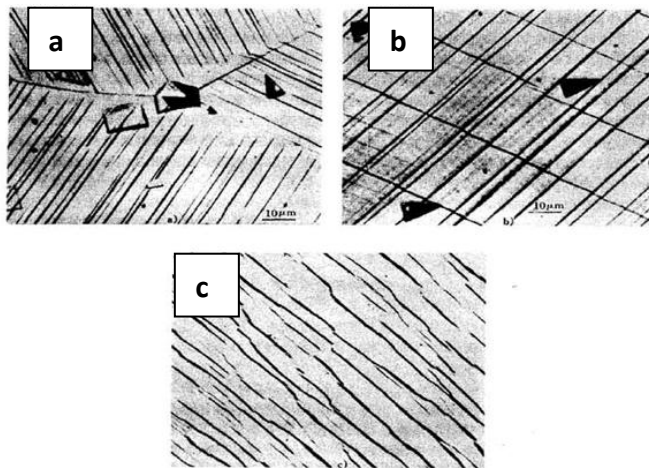


图 8-13 铝晶体的滑移
a) 单滑移 100× b) 多滑移 100× c) 交滑移 200×

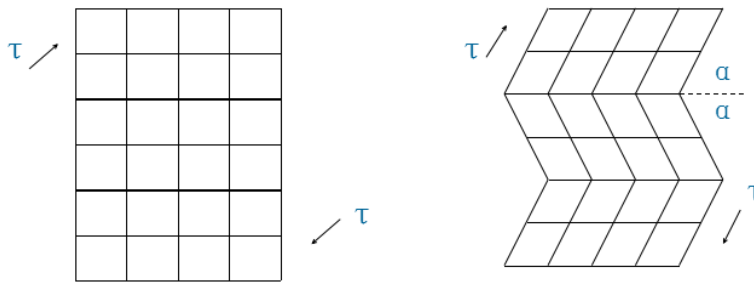
f. 滑移的位错机制

晶体滑移并不是晶体的一部分相对于另一部分沿着滑移面作刚性整体位移，而是借助位错在滑移面上的运动来逐步进行的。当移动到晶体外表面时，晶体沿其滑移面产生了位移量为一个 b 的滑移。

- 1、晶体滑移是借助位错在滑移面上运动来逐步进行的。
- 2、位错运动首先要克服 $P-N$ 力。
- 3、位错运动还需克服位错之间的交互作用，割阶和扭折对位错的钉扎作用，点缺陷的气团钉扎。

2. 孪生

在切应力作用下，晶体的一部分以一定的晶面(孪生面)为对称面和一定的晶向(孪生方向)与另一部分发生相对切变的现象。



完整晶体孪生

1. 孪生的特点：

- 1) 点阵类型不变但晶体位向发生变化，呈镜面对称；
- 2) 孪生是一种均匀切变，每层原子面的位移量与该原子面到孪生面的距离成正比，其相邻原子面的相对位移量相等，且小于一个原子间距，即孪生时切变量是原子间距的分数倍；
- 3) 孪生是在切应力作用下发生的，并通常出现于滑移受阻而引起的应力集中区，因此，孪生所需的临界切应力要比滑移时大得多。

2. 孪晶的形成

在晶体中形成孪晶的主要方式有三种：其一是通过机械变形而产生的孪晶，也称**变形孪晶**或**机械孪晶**。它的特征通常呈透镜状或片状；其二为生长孪晶，它包括晶体自气态（如气相沉积）、液态（液相凝固）或固体中长时间形成的孪晶；其三是变形金属在其再结晶退火中形成的孪晶，也称退火孪晶，它往往以相互平行的孪晶面为界横贯整个晶粒，是在再结晶过程总通过堆垛层错的生长形成的。它实际上也应属于生长孪晶，是从固体中生长过程中形成。

变形孪晶的生长同样可分为形核和长大两个阶段。晶体变形时先是以极快的速度爆发出薄片孪晶，常称之为形核，然后通过孪晶界扩展来使孪晶增宽。

3. 对称性低滑移系少的密排六方金属如 Cd、Zn、Mg 等往往容易出现孪生变形。

bcc 结构金属及高层错能的 fcc 结构金属，如 Cu ($\gamma_{SEF} \sim 80 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$)、Al ($\gamma_{SEF} \sim 170 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$) 等形变的主要机制是滑移，在低的形变温度或高的形变速率下才可能发生孪生。

低层错能 ($\gamma_{\text{SEF}} \sim 20 \text{ mJm}^{-2}$) 的 fcc 金属和合金如银、黄铜、奥氏体不锈钢等形变时很易发生孪生。

(P181 孪生的位错机制→了解)

3. 滑移与孪生的区别:

		滑移	孪生
相同点		1 均匀切变; 2 沿一定的晶面、晶向进行; 不改变结构。	
不同点	晶体位向	不改变 (对抛光面观察无重现性)。	改变, 形成镜面对称关系 (对抛光面观察有重现性)
	位移量	滑移方向上原子间距的整数倍, 较大。	小于孪生方向上的原子间距, 较小。
	对塑变的贡献	很大, 总变形量大。	有限, 总变形量小。
	变形应力	有一定的临界分切压力	所需临界分切应力远高于滑移
	变形条件	一般先发生滑移	滑移困难时发生
	变形机制	全位错运动的结果	分位错运动的结果

3. 扭折

对那些既不能进行滑移也不能进行孪生的地方, 为了使晶体的形状与外力相适应, 当外力超过某一临界值时晶体将会产生局部弯曲, 这种变形方式称为扭折, 见图 5.20。

扭折是一种协调性变形, 它能引起应力松弛, 使晶体不致断裂。扭折后, 晶体取向与原取向不再相同, 有可能使该区域内的滑移系处于有利取向, 而发生滑移。

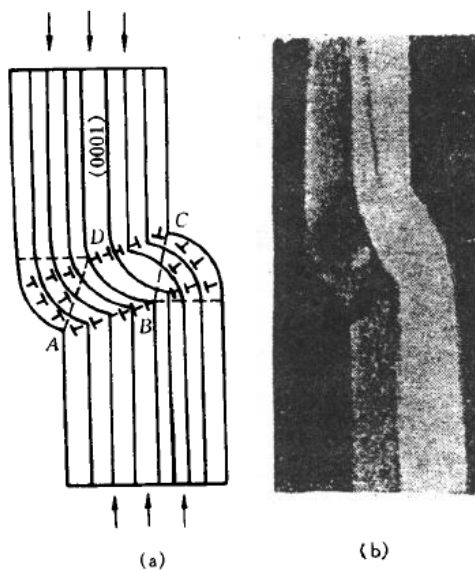


图 5.20 单晶镉被压缩时的扭折
(a) 扭折示意图 (b) 镉单晶中的扭折带



5.2.2 多晶体的塑性变形※

1. 晶粒在变形中的作用

1) 晶粒取向对多晶体塑性变形的影响

主要表现在各晶粒变形过程中的相互制约和协调性。

在外力作用于多晶体时，各晶粒并非同时开始变形，处于有利位相的晶粒首先发生滑移，处于不利位相的晶粒还未开始滑移。而且，不同位相晶粒的滑移系取向也不相同，故滑移系不可能从一个晶粒直接延续到另一个晶粒中，需要与邻近的晶粒互相协调配合，每个晶粒不只是在取向最有利的单滑移系上进行滑移，还必须在几个滑移系其中包括取向并非有利的滑移系上进行，其形状才能相应的做各种改变。

2) 晶粒尺寸对多晶体塑性变形的影响

多晶体的屈服强度 σ_S 与晶粒平均直径 d 的关系可用著名的霍尔-佩奇 (Hall-Petch) 公式表示：

$$\sigma_S = \sigma_0 + Kd^{-1/2}$$

式中， σ_0 反映晶内对变形的阻力，相当于单晶体的屈服强度； K 反映晶界对变形影响系数，与晶界结构有关。

由此可知： $\sigma_S \propto d^{-1/2}$ 即 $d \downarrow$, $\sigma_S \uparrow$ ，细晶强化。

实验表明：晶粒越细，不仅强度高，而且塑韧性也好。强度高，是因为晶粒细，单位面积上的晶粒数多，晶界的总面积大，每个晶粒周围不同取向的晶粒数多，对塑性变形的抗力大，即**细晶强化**；塑韧性好，是因为晶粒细，单位体积中的晶粒数越多，变形可在更多的晶粒中发生，且比较均匀，减少了应力集中，使金属发生很大的塑性变形也不断裂。

2. 晶界在变形中的作用

主要作用是提高变形抗力（高温时对变形的阻力较小）。

(1) 晶界的特点：原子排列不规则；分布有大量缺陷。

(2) 晶界对变形的影响：滑移、孪生多终止于晶界，极少穿过。

晶粒之间变形的传播

位错在晶界塞积→应力集中→相邻晶粒位错源开动→相邻晶粒变形→塑变。

晶粒之间变形的协调性

- (1) 原因：各晶粒之间变形具有非同时性。
 - (2) 要求：各晶粒之间变形相互协调。（独立变形会导致晶体分裂）
 - (3) 条件：独立滑移系 5 个。（保证晶粒形状的自由变化）
- (P183-185 仔细阅读)

5.2.3 合金的塑性变形

合金是在纯金属的基础上又加入其它元素，使相结构发生了变化，也改变了基体金属的变形抗力，使强度、硬度提高，塑韧性降低。

1. 单相固溶体合金的塑性变形

溶质原子对合金塑性变形的影响主要表现在**固溶强化**作用上。

a. 固溶强化：溶质原子的存在及其固溶度的增加，使基体金属的变形抗力提高。

机理：运动的位错与溶质原子之间的交互作用的结果。

效果：提高强度、降低塑韧性。

影响固溶强化的因素：

- 1) 溶质原子的原子数分数越高，强化作用也越大，特别是当原子数分数很低时，强化效应更为显著。
 - 2) 溶质原子与基体金属的原子尺寸相差越大，强化作用也越大。
 - 3) 间隙型溶质原子比置换原子具有较大的固溶强化效果。
 - 4) 溶质原子与基体金属的价电子数相差越大，固溶强化作用越显著，固溶体的屈服强度随合金电子浓度的增加而提高。
- 固溶强化是多方面因素共同作用的结果。

b. 屈服现象与应变时效※※

柯氏气团：通常把溶质原子与位

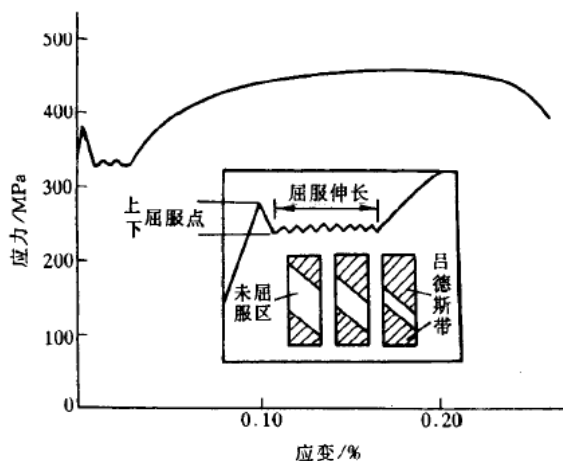


图 5.31 低碳钢退火态的工程应力-应变曲线及屈服现象

错交互作用后，在位错周围偏聚的现象称为气团，是由柯垂尔首先提出，又称柯氏气团。

C、N 间隙溶质原子在位错附近与位错发生弹性交互作用形成柯垂尔气团，受柯垂尔气团钉扎的位错需要更大的应力使它们摆脱气团，出现上屈服点，而一旦挣脱气团之后位错的运动就比较容易，因此应力减小，形成下屈服点。开动的位错产生塑性变形逐渐转移到其它未发生塑性变形的区域，产生不均匀塑性变形（吕德斯带）。

如何避免上屈服点和下屈服点的出现

防止方法：去除 C，N（IF 钢）；

预变形使位错摆脱钉扎。

（P187 要重点看，尤其最后一段→屈服现象的本质）

应变时效（注：尚未考过）

退火状态低碳钢拉伸试样超过屈服点发生少量塑性变形卸载，然后立即重新加载拉伸，不再出现屈服点。但是若不采取上述方案，将预变形试样室温下放置几天或经 200℃ 左右短时加热后再拉伸，屈服现象又复出现。称为应变时效。

Cottrell 气团理论解释为卸载后放置时间较长或经时效则溶质原子已经通过扩散而重新聚集到位错周围形成了气团，故屈服现象又复出现。

2. 多相合金的塑性变形

多相合金与单相固溶体合金的不同之处是除基体相外，还有第二相存在，第二相的数量、尺寸、形状和分布不同，使多相合金的塑性变形更加复杂。

(1) 脆的第二相呈不连续的网状分布在晶界上，使塑韧性大大降低。

(2) 第二相在晶粒内部呈片层状分布，使其强度、硬度比基体金属要高得多，使塑韧性下降。

(3) 第二相在晶粒内呈弥散点状分布，使硬度和强度大大提高，对塑韧性影响不大。这是最有利的分布，这种由于第二相呈点状弥散分布在基体内，使其强度、硬度明显升高的现象叫弥散强化。

第二相粒子的强化作用是通过其对位错运动的阻碍作用而表现出来的。

第二相粒子分为：不可变形粒子和可变形粒子。

1) 不可变形粒子的强化作用见图 5.34 所示。

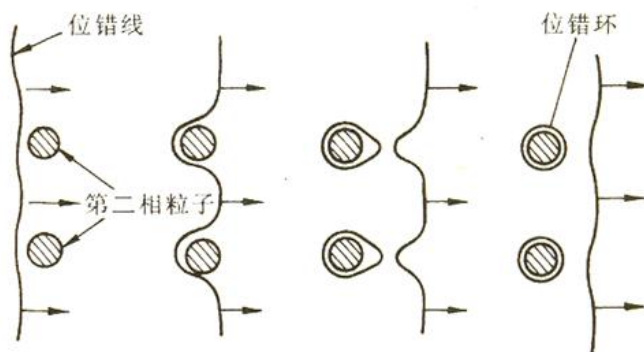


图 5.34 位错绕过第二相粒子示意图

粒子越多，间距越小，强化作用越明显。

2) 可变形粒子的强化作用见图 5.35 所示。

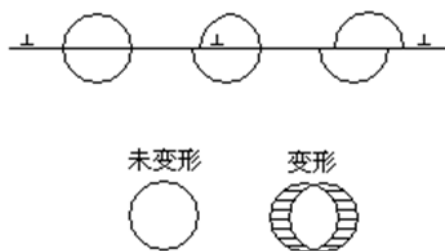


图 5.35 位错切割粒子的示意图

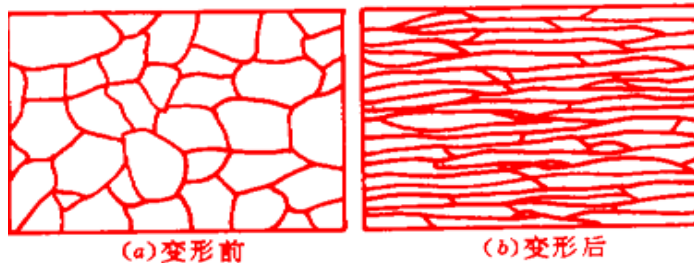
强化作用如下：

- 1) 位错切过粒子时，出现新的表面，界面能升高；
- 2) 位错切过粒子时，产生反相畴界，引起能量升高；
- 3) 位错切过粒子时，引起原子错排，需要额外做功；
- 4) 位错切过粒子时，产生弹性应力场，阻碍位错运动；
- 5) 位错切过粒子时，产生割阶，阻碍位错运动。

5.2.4 塑性变形对材料组织与性能的影响※※

1. 显微组织的变化

随着变形量的增加，原来的等轴晶粒将逐渐沿其变形方向伸长，出现各向异性。



变形前后晶粒形状变化示意图

2. 亚结构的变化

经一定量的塑性变形后，晶体中的位错线通过运动与交互作用，形成位错缠结（见图 5.36b），进一步增加变形量时，大量位错发生聚集，并由缠结的位错组成胞状亚结构（见图 5.36d），随着变形量的增加，变形胞的数量增多，尺寸减小。

形变 \uparrow \rightarrow 位错密度 \uparrow ($10^6 \rightarrow 10^{11-12}$) \rightarrow 位错缠结 \rightarrow 胞壁 \rightarrow 亚晶。

3. 性能的变化

产生**加工硬化**即金属材料经冷加工变形后，强度、硬度显著提高，而塑性、韧性下降的现象。产生原因：变形量不大时，晶界附近产生位错堆积；随变形量增加，位错之间产生交互作用，出现缠结现象，使晶粒破碎成为亚晶粒；变形越大，晶粒越碎，亚晶界增多，位错密度增大，变形抗力增大，表现出：强度、硬度升高，塑韧性降低，即产生了加工硬化。

加工硬化是强化材料的一种主要手段。如拖拉机的履带，铁路的道叉等都是利用加工硬化来提高硬度及耐磨性的。但有时也会使进一步加工带来困难。如钢板冷轧、钢丝冷拔等过程中，需安排中间退火工艺，消除加工硬化。

金属单晶体典型应力应变曲线（塑性变形部分）由 3 阶段组成：

I 阶段——易滑移阶段：当 τ 达到晶体的 τ_c 后，应力增加不多，便能产生相当大的变形。此段接近于直线，其斜率 θ_I ($\theta = d\tau/d\gamma$ 或者 $\theta = d\sigma/d\varepsilon$) 即加工硬化率低，一般 θ_I 为约 10^{-4} 数量级 (G 为材料切边模量)。

II 阶段——线性硬化阶段：随着应变增加，应力线性增长，此段也呈直线，且斜率较大，加工硬化十分显著， $\theta_{II} \approx G/300$ ，近乎常数。

III 阶段——抛物线硬化阶段：随应变增加，应力上升缓慢，呈抛物线型， θ_{III} 逐渐下降。

对于 A1 (FCC) 和 A2 (BCC)，其晶体滑移系很多，很容易出现多系滑移，其应力应变曲线出现典型的三阶段加工硬化现象。只是当含有微量杂质原子的体心立方晶体，因杂质与位错发生交互作用产生屈服效应，曲线有所变化，出现屈服平台。对于 A3 (hcp)，其滑移系很少，若形变时取向合适，滑移限制在基面上滑移，这样就只有一组平行的滑移面滑移，第一阶段很长（如右图），往往第二阶段还未充分发展时就已发生断裂。

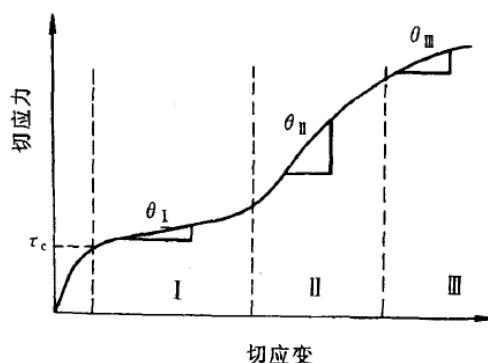


图 5.40 单晶体的切应力-切应变曲线
显示塑性变形的三个阶段

4. 形变织构

由于变形而使晶粒具有择优取向的组织，称为**形变织构**。

有两种类型：

拔丝时形成的织构称为**丝织构**，其主要特征为各晶粒的某一晶向趋于平行于拉拔方向。

轧板时形成的织构称为**板织构**，其主要特征为各晶粒的某一晶面和晶向分别趋于平行轧制面和轧制方向。

形成织构引起各向异性。织构有有利的一面，也有有害的一面。

如生产上可利用织构提高硅钢片某一方向的导磁率（硅钢片 $\langle 100 \rangle$ ，方向最易磁化，织构可减少铁损。电机、变压器铁芯）；

在冲压薄板件时，它会带来不均匀的塑性变形，而产生“制耳”现象，这是不希望产生的。

5. 残余应力

残余应力是一种内应力，在工件中处于自相平衡状态，其产生是由于工件内部各区域变形不均匀及相互间的牵制作用所致。

(1) 宏观残余应力：是工件不同部分的宏观变形不均引起的。

(2) 微观残余应力：是晶粒或亚晶粒之间的变形不均产生的。

(3) 点阵畸变：是工件在塑性变形中形成的大量点阵缺陷（如空位、间隙原子、位错等）引起的。

内应力的产生，使材料变脆，耐蚀性降低。

5.3 回复和再结晶※※

5.3.1 冷变形金属在加热时的组织与性能变化

金属和合金经塑性变形后，由于空位、位错等结构缺陷密度的增加，以及畸变能（晶体缺陷所储存的能量）的升高将使其处于热力学不稳定的高自由能状态，具有自发恢复到变形前低自由能状态的趋势，但在室温下，因温度低，原子活动能力小，恢复很慢，一旦受热，温度较高时，原子扩散能力提高，组织、性能会发生一系列变化。这一变化过程随加热温度的升高可表现为三个阶段：

回复：指新的无畸变晶粒出现之前所产生的亚结构和性能变化的阶段。

在此阶段，

组织：由于不发生大角度晶界的迁移，晶粒的形状和大小与变形态相同，仍为纤维状或扁平状。

性能：强度与硬度变化很小，内应力、电阻明显下降。

（**回复**是指冷塑性变形的金属在（较低温度下进行）加热时，在光学显微组织发生改变前（即在再结晶晶粒形成前）所产生的某些亚结构和性能的变化过程。）

再结晶：指出现无畸变的等轴新晶粒逐步取代变形晶粒的过程。

在此阶段，

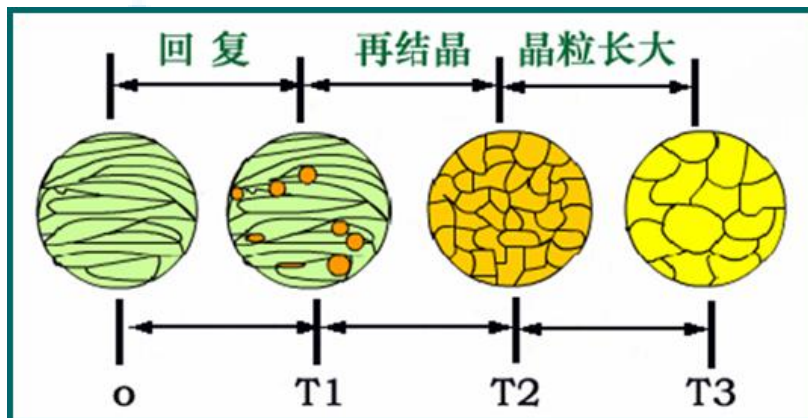
组织：首先在畸变度大的区域产生新的无畸变晶粒的核心，然后逐渐消耗周围的变形基体而长大，直到变形组织完全改组为新的、无畸变的细等轴晶粒为止。

性能：强度与硬度明显下降，塑性提高，消除了加工硬化，使性能恢复到变形前的程度。

晶粒长大：指再结晶结束之后晶粒的继续长大。

在此阶段，在晶界表面能的驱动下，新晶粒相互吞食而长大，最后得到较稳定尺寸的晶粒。

显微组织的变化：



回复阶段：显微组织仍为纤维状，无可见变化。

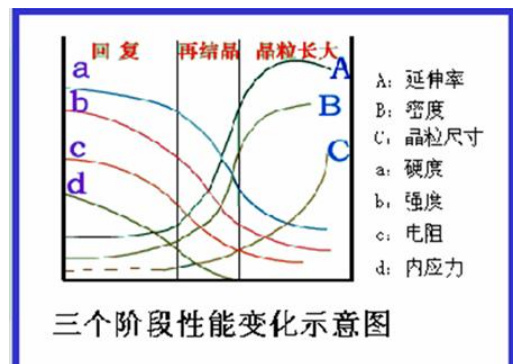
再结晶阶段：变形晶粒通过形核长大，逐渐转变为新的无畸变的等轴晶粒。

晶粒长大阶段：晶界移动，晶粒粗化，达到相对稳定的形状和尺寸。

性能变化：(P197)

回复阶段：

强度、硬度略有下降，塑性略有提高；密度变化不大，电阻明显下降。



再结晶阶段：

强度、硬度明显下降，塑性明显提高；密度急剧升高。

晶粒长大阶段：

强度、硬度继续下降，塑性继续提高；粗化严重时下降。

5.3.2 回复

1.回复动力学

P198 图 5.47 同一变形程度的多晶体铁在不同温度退火时，屈服强度的回复动力学曲线

特点：1.没有孕育期；2.在一定温度下，初期的回复速率很大，随后即逐渐变慢，直至趋近于零；3.每一温度的恢复程度有一极限值，退火温度越高，这个极限值也越高，而达到此一极限值所需的时间则越短；4.预变形量越大，起始的回复速率也越快，晶粒尺寸减小也有利于回复过程的加快。

2.回复机制

1.低温回复：主要与点缺陷的迁移有关。

2.中温回复：主要与位错的滑移有关。

3.高温回复：刃型位错产生攀移。

攀移：①使滑移面上不规则的位错重新分布，垂直排列成墙，降低了位错的弹性畸变能；②形成沿垂直滑移面方向排列并具有一定取向差的位错墙，产生亚晶，即多边化结构。

多边化的产生条件：①塑性变形使晶体点阵发生弯曲；②在滑移面上有塞积的同号刃型位错；③需要加热到较高的温度，使位错能产生攀移运动。

从回复机制可以理解：

回复过程中电阻率的明显下降主要是由于：过量空位的减少和位错应变能的降低；内应力的降低主要是由于晶体内弹性应变的基本消除；硬度及强度下降不多是由于位错密度下降不多，亚晶还较细小。

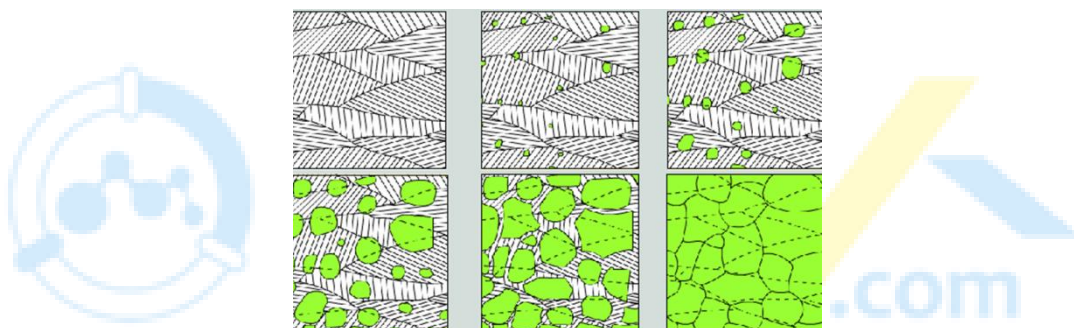
5.3.3 再结晶

1. 再结晶过程

冷变形后的金属加热到一定温度后，在原变形组织中重新产生了无畸变的新晶粒，而性能也发生了明显的变化并恢复到变形前的状况，这个过程称为再结晶。

再结晶是一种形核和长大过程，即通过在变形组织的基体上产生新的无畸变再结晶晶核，并通过逐渐长大形成等轴晶粒，从而取代全部变形组织的过程。

a.形核再结晶晶核是现存于局部高能量区域内的，以多边化形成的亚晶为基础形核。



再结晶过程示意图

无畸变的晶粒取代变形晶粒的过程。

形核有三种机制：

- 1) 晶界弓出形核机制：**对变形度较小的金属，多以这种方式形核。
- 2) 亚晶合并机制：**在变形程度较大且具有高层错能的金属中，多以这种机制形核。
- 3) 亚晶迁移机制：**在变形度很大的低层错能金属中，多以这种机制形核。

b.长大

长大：晶核形成之后，借界面的移动而向周围畸变区域长大，直到全部形成无畸变的等轴晶粒为止，再结晶即告完成。界面迁移的推动力是无畸变的新晶粒与周围畸变的母体之间的应变能差。



2.再结晶动力学

以经冷轧的纯铜为例，特点：再结晶过程有一孕育期，且再结晶开始时的速度很慢，随之逐渐加快，至再结晶的体积分数约为 50% 时速度达到最大，最后又逐渐变慢，这与回复动力学有明显的区别。

（P202-203 阅读，了解）

3. 再结晶温度及其影响因素

再结晶温度：冷变形金属开始进行再结晶的最低温度称为再结晶温度。

对纯金属： $T_{\text{再}} = 0.4T_{\text{熔}} \text{ (K)}$

$$K = ^\circ\text{C} + 273$$

如：**Fe：** $T_{\text{熔}} = 1538^\circ\text{C}$

$$T_{\text{再}} = 0.4(1538 + 273) - 273 = 451.4^\circ\text{C}$$

一般再结晶退火温度比 $T_{\text{再}}$ 要高出 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ ，**目的：**消除加工硬化现象。

影响再结晶温度的因素有：

- 1.变形程度：**随冷变形程度增加，储能增多，再结晶的驱动力增大，再结晶容易发生，再结晶温度低。当变形量达到一定程度， $T_{\text{再}}$ 趋于一定值。
- 2.原始晶粒尺寸：**原始晶粒越细小，晶界越多，有利于形核；另外，晶粒越细小，变形抗力越大，变形储能高，再结晶驱动力越大，容易发生再结晶，使 $T_{\text{再}}$ 降低。
- 3.微量溶质原子：**微量溶质原子可显著提高 $T_{\text{再}}$ ，原因是溶质原子与位错和晶界间存在着交互作用，使溶质原子在位错及晶界处偏聚，对位错的滑移与攀移和晶界的迁移起阻碍作用，不利于再结晶的形核和长大，阻碍再结晶过程，因而使 $T_{\text{再}}$ 提高。
- 4.第二相粒子：**既可提高 $T_{\text{再}}$ ，也可降低 $T_{\text{再}}$ 。当第二相粒子尺寸和间距都较大时，变形中阻碍位错运动，提高变形储能，提高再结晶驱动力，易发生再结晶，使 $T_{\text{再}}$ 降低；当第二相粒子尺寸和间距都很小时，阻碍位错重排构成亚晶界，阻碍晶界迁移，阻碍了再结晶，使 $T_{\text{再}}$ 提高。
- 5.再结晶退火工艺参数：**加热速度过慢或极快，均使 $T_{\text{再}}$ 再升高（过慢有足够的时间回复，点阵畸变度降低，储能减小，使再结晶驱动力减小， $T_{\text{再}}$ 再升高；极快因各温度下停留时间过短而来不及形核与长大，使 $T_{\text{再}}$ 再升高）。保温时间

越长，T 再越低。

3. 再结晶后的晶粒大小

再结晶后的晶粒大小 d 取决于形核率 N 和长大速率 G ，它们之间有下列关系：

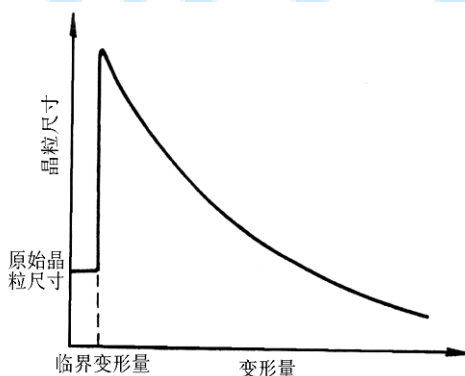
$$d = C(G/N)^{1/4} \quad C \text{ 为系数}$$

可见： $N \uparrow$ ， $G \downarrow$ ， $d \downarrow$ 。即凡影响 N 、 G 的因素，均影响再结晶后的晶粒大小。

影响再结晶后晶粒大小的因素：※

(1) 变形度：

①当变形程度很小时，晶粒大小没有变化，因为变形量过小，造成的储存能不足以驱动再结晶。②当变形量达到一定值时，再结晶后的晶粒特别粗大，把这个变形量称为“临界变形量”，一般金属的临界变形量为 2~10%。因为金属在临界变形量下，只部分晶粒破碎，大部分晶粒未破碎，此时，晶粒不均匀程度很大，最易大晶粒吞并小晶粒，故晶粒很容易粗化。③当变形量大于临界变形量之后，再结晶后晶粒细化，且变形量越大，晶粒越细化。因为变形量越大，驱动形核和长大的储存能不断增加大，且形核率增大较快，使 G/N 变小，因此细化。



(2) **退火温度**：提高退火温度，使再结晶速度加快，晶粒长大。

(3) **原始晶粒**：越小，越均匀，则变形后晶粒破碎程度越均匀，再结晶后的晶粒越细。

(4) **合金元素和不熔杂质**：越多，会阻碍再结晶晶粒长大，则再结晶晶粒越细小。



(5) **加热速度**：越快，再结晶温度越高，推迟再结晶形核和长大过程，所以再结晶晶粒细小。

5.3.4 晶粒长大

再结晶后，再继续保温或升温，会使晶粒进一步长大。

1.正常晶粒长大：表现为大多数晶粒几乎同时逐渐均匀长大。是靠晶界迁移，相互吞食而进行的，它使界面能减小，是一个自发过程。

晶粒界面的不同曲率是造成晶界迁移的直接原因，实际上晶粒长大时，晶界总是向着曲率中心的方向移动，并不断平直化。因此，晶粒长大过程就是“大吞并小”和凹面变平的过程。在二维坐标中，晶界平直且夹角为 120° 的六边形是一维晶粒的最终稳定形状。

2.异常晶粒长大：表现为少数晶粒突发性的不均匀长大。是出现少数较大的晶粒优先快速成长，逐步吞食掉其周围的大量小晶粒，最后形成非常粗大的组织，使力学性能大大降低，称为二次再结晶。

发生异常晶粒长大的基本条件：正常晶粒长大过程被分散相微粒、织构或表面的热蚀沟等所强烈阻碍。

其驱动力来自界面能的降低，而不是来自应变能。

5.3.5 再结晶退火后的组织

1.再结晶退火后的晶粒大小

再结晶退火后的晶粒大小主要取决于预先变形度和退火温度。通常，变形度越大，退火后的晶粒越细小，而退火温度越高，则晶粒越粗大。

2.再结晶织构

通常具有变形织构的金属经再结晶后的新晶粒若仍具有择优取向，称为再结晶织构。

再结晶织构形成机制：（了解）

1、定向生长理论



2、定向形核理论

3.退火孪晶

某些面心立方金属和合金如铜及铜合金、镍及镍合金和奥氏体不锈钢等冷变形后经再结晶退火后会出现退火孪晶，原因是因为这些金属层错能低，满足孪晶生长的能量条件。

面心立方的孪晶面为 $\{111\}$ 。形成退火孪晶需在堆垛过程中发生层错，即又正常的...ABCABC...改变为...ABBACBACABABC...，其中与两面为共格孪晶界面，其间的晶体则构成一退火孪晶带。

退火孪晶的形成机制：

一般认为退火孪晶是在晶粒生长过程中形成的。形成退火孪晶必须满足能量条件，层错能低的晶体容易形成退火孪晶。

5.4 热变形与动态回复、再结晶

冷热加工的划分

小于再结晶温度的加工称为冷加工；大于再结晶温度的加工称为热加工。

5.4.1 动态回复与动态再结晶☆

热加工中回复与再结晶分为两类：一类在变形终止或中断后，保温或冷却过程中进行，称为静态回复和静态再结晶（前面讨论的属于此类）。另一类是与变形同时发生的回复与再结晶过程，称为动态回复与动态再结晶。

1.动态回复

动态回复引起的软化过程是通过刃位错的攀移、螺位错的交滑移、异号位错对消，使位错密度降低的结果。动态回复过程中，变形晶粒不发生再结晶，仍保持沿变形方向伸长，呈纤维状。

2.动态再结晶

动态再结晶也是形核和核长大过程。动态再结晶后得到等轴晶粒组织，晶粒内部由于继续承受变形，有较高的位错密度和位错缠结存在，这种组织比静

态再结晶组织有较高的强度和硬度。

(P214-216 掌握)

5.4.2 热加工对金属组织及性能的影响

除了铸件和烧结件外，几乎所有的金属材料在制成制品的过程中均必须经过热加工。

1.改善铸态金属及合金的组织及性能

- ①热加工可使气孔、疏松焊合，提高致密度；
- ②热加工可消除或减轻铸锭组织、成分不均匀性；
- ③热加工可使粗大组织破碎并均匀分布，细化晶粒。所以热加工可提高力学性能。

2. 形成“流线”和带状组织※※

夹杂物一般沿晶界分布，热加工时，晶粒变形，夹杂物也变形，晶粒发生再结晶形成等轴晶粒，而夹杂仍沿变形方向呈纤维状分布，这种夹杂的分布叫“**流线**”。出现流线使性能出现明显的各向异性，因此热加工时应力求使工件具有合理的流线分布。

复相合金中的各个相，在热加工时沿着变形方向交替地呈带状分布，这种组织称为“**带状组织**”。

带状组织往往是由于枝晶偏析或夹杂物在压力加工过程中被拉长所造成的。

防止方法：

- 1 不在两相区变形；
- 2 减少夹杂元素含量。
- 3 正火处理或高温扩散退火+正火处理。

5.4.3 蠕变

蠕变：是指在某温度下恒定应力（通常小于屈服极限）下所发生的缓慢而连续的塑性流变现象。

对金属晶体，通常 $T > 0.3T_m$ 时，蠕变现象才比较明显。

蠕变曲线 and 蠕变机制（了解）

5.4.4 超塑性

材料在一定条件下进行热变形，可获得伸长率达 500%-2000% 的均匀塑性变形，且不发生缩颈现象，材料的这种特性称为**超塑性**。

（具体内容了解）

5.5 陶瓷材料变形的特点

（未考过）

5.6 高聚物的变形特点

（未考过）

第 6 章单组元相图及纯晶体的凝固

6.1 相率和单元系相图

6.1.1 相率

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。

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，这种限制可有吉布斯相率表示。平衡条件下，系统的自由度（ f ）、组元数（ c ）和平衡相数（ p ）之间的关系，其数学表达式为：

$$f = c - p + 2$$

f —体系的自由度，指不影响体系平衡状态的独立可变参数的数目（自由度是指系统在保持平衡状态和相数不变的前提下，能够在一定范围内任意独立改变的因素（温度、压力、成分等）的数目）。

2--指温度和压力，压力一般可以认为是常量

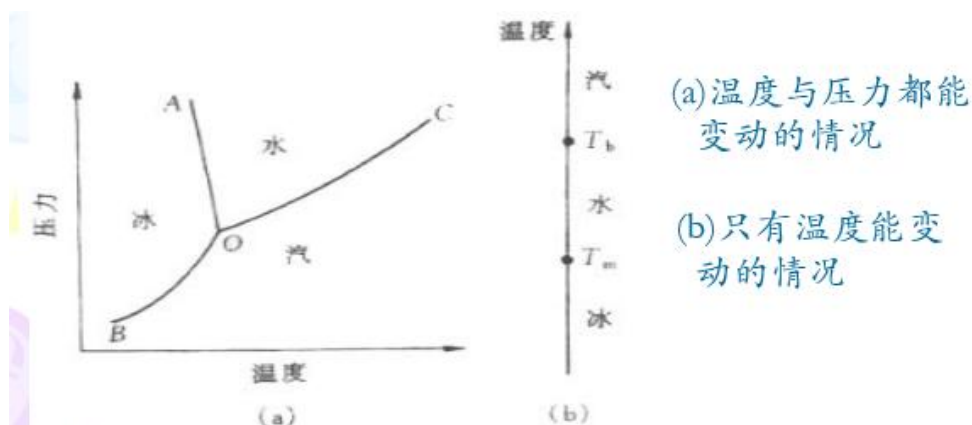
当系统的压力为常数时，相律可写为：

$$f = c - p + 1$$

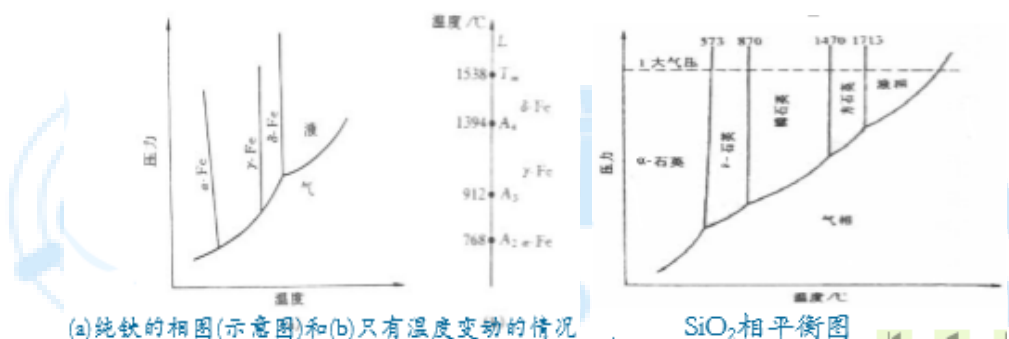
6.1.2 单元系相图

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

在单元系中，除可以出现气、液、固之间的转变外，还可能出现固态中的同素异构转变，例如纯铁相图。



除了纯金属具有同素异构转变外，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。如在硅酸盐材料中，用途最广、用量最大的 SiO_2 在不同温度及压力下可有 4 中晶体结构。



6.2 纯晶体的凝固

凝固是由液相至固相的转变。如果凝固后的固体是晶体，我们又称之为结晶。

6.2.1 液态的结构

- 1、液体中原子的平均距离比固体略大。
- 2、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 之间。
- 3、液态结构中原子是长程无序，短程有序，并且短程有序原子团并不是固定不变的，而是一种此消彼长的稳定结构，称为结构起伏。



6.2.2 晶体凝固的热力学条件

在等温等压条件下，过程自发进行的方向是体系自由能降低的方向。自由能可以用下式表示： $G=H-TS$ 。式中， H 是焓； T 是热力学温度； S 是熵，可推得： $dG=Vdp-SdT$ 。在等压时， $dp=0$ ，故上式简化为： $dG=-SdT$ ，由于熵 S 恒为正值，所以自由能随温度增高而减小。

在一定温度下，晶体从一相转化为另一相的自由能变化为：

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

令液相到固相转变的单位体积自由能变化为 ΔG_v ，则

$$\Delta G_v = G_s - G_L,$$

式中， G_s ， G_L 分别为固相与液相单位体积自由能，由 $G=H-TS$ ，可得：

$$\Delta G_v = (H_s - H_L) - T(S_s - S_L)。$$

由于恒压下， $\Delta H_p = H_s - H_L = -L_m$ ， $\Delta S_m = S_s - S_L = (-L_m / T_m)$ 。

式中， L_m 是熔化热，表示固相转变为液相时，体系向环境中吸热。，定义为正值； ΔS_m 为固溶体的熔化熵，它主要反映固体转变成液体时组态熵的增加。

由上式整理后可得：

$$\Delta G_v = (-L_m \Delta T) / T_m$$

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，实际温度应低于熔点 T_m ，即需要过冷度。

6.2.3 形核

晶体凝固时通过形核和长大过程进行的，即固相核心的形成与晶核生长至液相耗尽为止。晶体的形核分为均匀形核和非均匀形核两类。

(1) 均匀形核

新相晶核是在母相中均匀生成，不受杂质粒子的影响，金属晶核从过冷液相中以**结构起伏**为基础直接涌现自发形成。

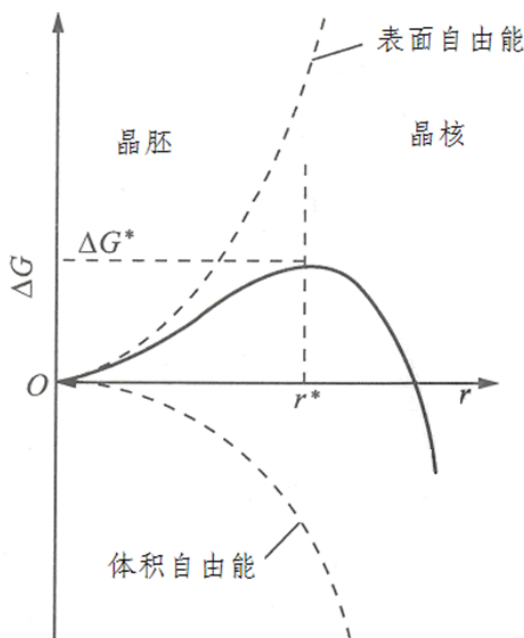
A、形核时的能量变化和临界晶核

在过冷液态金属中以**结构起伏**为基础，先形成**晶胚**，晶胚**能否形成**晶核，由两方面的自由能变化所决定：当过冷的液体中出现晶胚时，**一方面**由于在这个区域中原子由液态的凝聚状态转变为晶态的排列状态，使体系的自由能降低，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；在液态中，晶核形成的体积应变能可以在液相中完全释放掉，故在凝固中不考虑这项阻力。

出现一个晶胚时总的自由能变化，用 ΔG 表示：

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma, \text{ 式中 } \sigma \text{ 为比表面能。}$$

ΔG 随 r 的变化曲线如下图：



曲线有一最大值，用 ΔG^* 表示。与 ΔG^* 相对应的晶胚半径称为**临界晶核半径**，用 r^* 表示。 $\Delta G = 0$ 的晶核半径用 r_0 表示。

$r < r^*$ 的晶胚，因为一切自发过程都朝着 $\Delta G \downarrow$ 的方向进行， $r < r^*$ 的晶胚长大，使 $\Delta G \uparrow$ ，只有重新熔化才能使 $\Delta G \downarrow$ 。这种尺寸的晶胚不稳定，**瞬时出现，又瞬时消失，不能长大。**

$r > r^*$ 的晶胚，因为长大，使 $\Delta G \downarrow$ 能自发进行。所以一旦出现，**不再消失，能长大成为晶核。**

临界半径可以通过求极值获得，令 $d\Delta G/dr = 0$ ，得：

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

由 $\Delta G_v = (-L_m \Delta T) / T_m$ 得：

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

可见， r^* 与 ΔT 成反比，即 $\Delta T \uparrow$ ， $r^* \downarrow$ ，形核的几率越大，晶核数目也增

多。当液相处于熔点 T_m 时，即 $\Delta T = 0$ ，则 $r^* = \infty$ ，故不会发生凝固。 $r^* - \Delta T$ 关系曲线如下图。



图 5.7 $r^* - \Delta T$ 关系曲线

将临界形核半径代入自由能公式中，可得到临界形核功：

$$\begin{aligned}\Delta G^* &= -\frac{4}{3}\pi r^{*3} \frac{2\sigma}{r^*} + 4\pi r^{*2}\sigma \\ &= \frac{1}{3}4\pi r^{*2}\sigma = \frac{1}{3}A^*\sigma\end{aligned}$$

由此可见，形核的临界晶核自由能任然是增加的 ($\Delta G^* > 0$)，其增加值相当于表面能的 $1/3$ ，即形成临界晶核时，体积自由能 ΔG_v^{L-S} 。只能补偿 $2/3$ 表面能 ΔG_A ，还有 $1/3$ 的表面能必须由系统的能量起伏来提供。

能量起伏：系统能量是各小体积能量的平均值，是一定的。各小体积能量并不相等，有的高、有的低，总是在变化之中。系统中各微小体积的能量偏离系统平均能量的现象，称为能量起伏。

总之，均匀形核是在过冷液相中靠**结构起伏**和**能量起伏**来实现的。

B、形核率

单位时间、单位体积液相中形成的晶核数目（晶核数目/ $\text{cm}^3 \cdot \text{s}$ ）。

形核率受两个因素控制：**形核功因子**和**原子扩散几率因子**。

均匀形核所需的过冷度较大，均匀形核难度较大。

（2）非均匀形核

新相优先在母相中存在的杂质、液相中的固态现成界面或容器表面上形核过程。

实际金属的结晶多以非均匀形核为主，但研究均匀形核可以从本质上揭示形核规律，而且这种规律又适用于非均匀（异质/非自发）形核。

非均匀形核规律和均匀形核基本相同，所不同的是：依附于固态现成表面上形核，界面能 \downarrow ，结晶阻力 \downarrow ，所需的形核功小了。

非均匀形核的临界曲率半径推到得：

$$r^* = - \frac{2\sigma_{al}}{\Delta G_v}$$

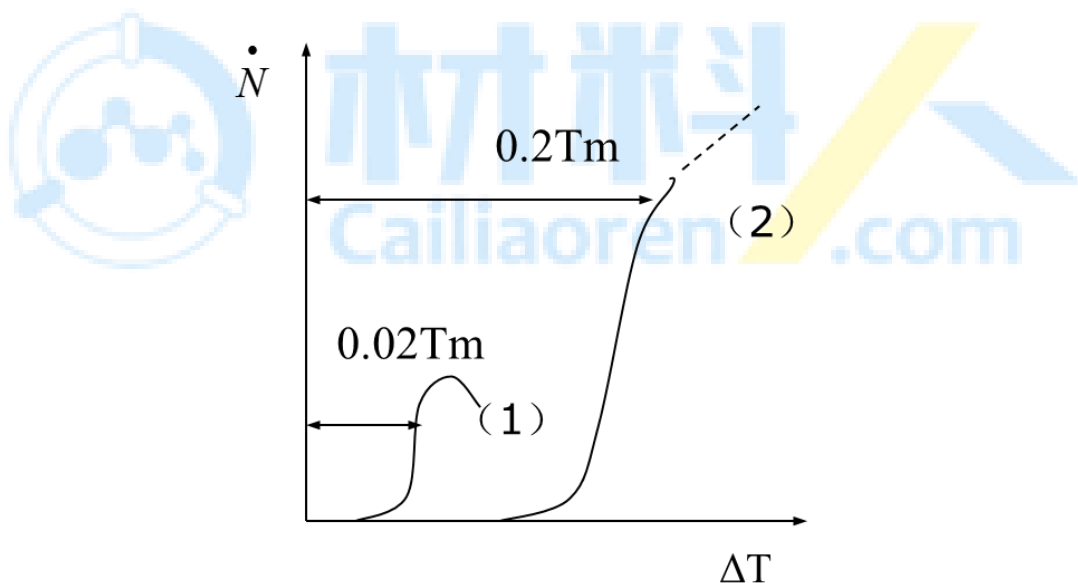
非均匀形核时，临界球冠的曲率半径与均匀形核时临界球形晶核半径公式相同。将此曲率半径代入形核功公式可得非均匀形核形核功公式：

$$\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^* \left(\frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \right) = \Delta G_{hom}^* f(\theta)$$

θ 在 $0-180^\circ$ 之间变化。当 $\theta=180^\circ$ 时， $\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^*$ （相当于均匀形核），

型壁对形核不起任何作用，当 $\theta=0$ 时， $\Delta G_{het}^* = 0$ ，非均匀形核不需要做功。

在 $0-180$ 之间，非均匀形核所需形核功小于均匀形核功，故过冷度较均匀形核时小。下图为均匀形核和非均匀形核过冷度变化的对比图。



6.2.3 晶体的长大

对一个晶核的发展过程来说，稳定晶核出现后，马上就进入了长大阶段。晶体长大宏观上看：是晶体界面向液相中的逐步推移；微观上看：是原子由液相中扩散到晶体表面上。

所以晶体长大是有条件的：

①要求液相能不断地向晶体扩散，供应原子。

②要求晶体表面能不断并牢固地接纳原子。

一般来说，原子的供应是不困难的，而晶体表面接纳原子的方式会由于晶体表面情况不同而不同，就出现了不同的晶体长大机制。

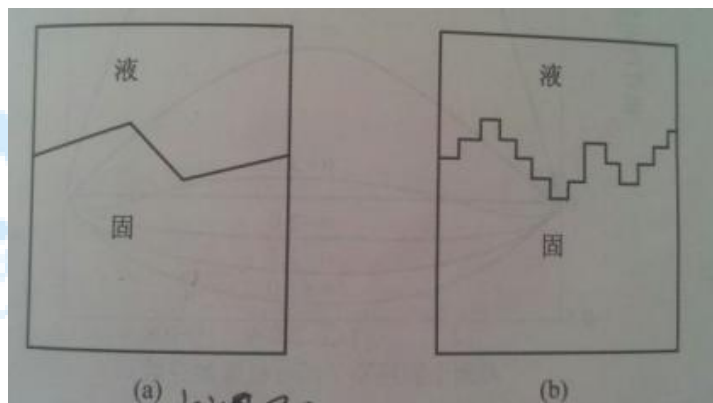
1、固、液界面的构造

按原子尺度，把固液界面的构造分为粗糙界面和光滑界面两类，a 为光滑界面，b 为粗糙界面。

在光滑界面之上是液相，以下为固相，固相的表面为基本完整的原子密排面，液-固两相截然分开，所以从微观上看是光滑的，但在宏观上他往往由不同取向的小平面所组成，故成折线状，这类界面也成为小平面界面。

粗糙界面可以认为是在固液界面之间的界面从微观来看是高低不平的，存在几个原子层厚度的过渡层，在过渡层中大约有约为半数的位置为固相原子所占据。但由于过渡层很薄，因此从宏观上看界面平直，不出现曲折的小平面。

杰克逊界面定量模型（了解）

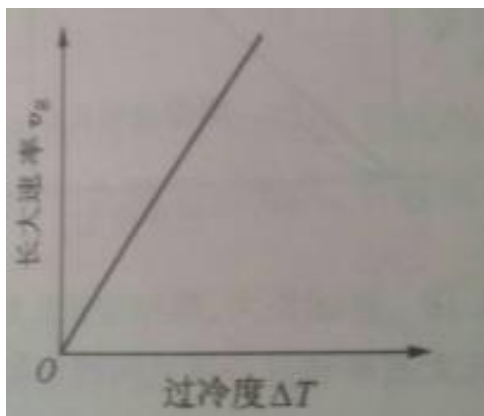


2、晶体的长大方式和长大速率

A、连续长大

在粗糙界面上，液相原子可以连续、垂直地向界面添加，界面的性质永远不会改变。从而使界面迅速的向液相推移，这种长大方式称为垂直长大方式，它的长大速度较快，与 ΔT 成正比，大多数金属晶体均以这种方式长大，长大速率和过冷度关系示意图如下。

$$V_g = K_1 \Delta T$$

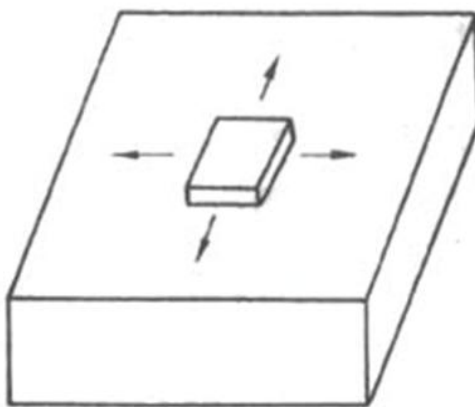


B、二维晶核长大

当固液界面为光滑界面时，晶体长大只能依靠二维晶核，即依靠 L 中的结构起伏和能量起伏，使一定大小的原子集团，落到光滑界面上，形成具有一个原子厚度并且大于临界半径的晶核，即为二维晶核。二维晶核形成后，四周出现了台阶，L 中的原子靠边缘长上去，长满后再形成一个二维晶核再扩展，见下图。这种长大方式中晶核长大随时间是不连续的，平均长大速率由下式决定：

$$V_g = K_2 e^{-B/\Delta T}$$

式中 K_2 和 B 均为常数。当 ΔT_k 很小时， V_g 非常小，这是因为二维形核功非常大。二维晶核也必须达到一定的临界尺寸后才能进一步长大扩展。

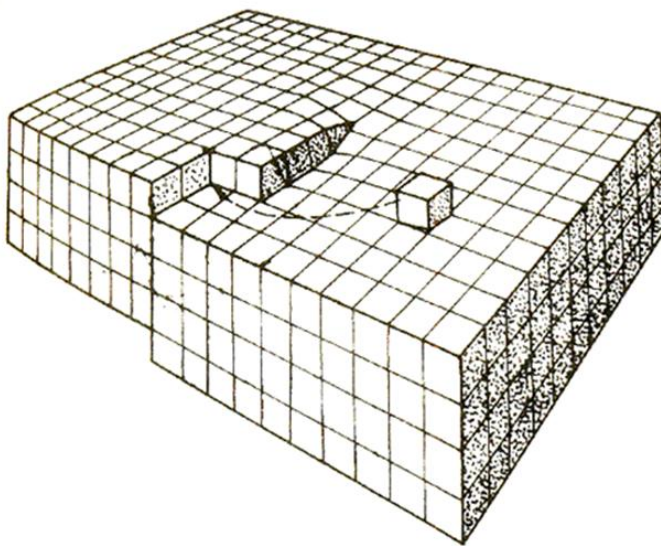


二维晶核长大机制示意图

C、借螺位错长大

实际金属都不是理想晶体，内部存在着各种缺陷。在实际晶体光滑界面上若存在螺型位错是，垂直于位错线的表面呈现螺旋形台阶，且不会消失。

因为原子很容易填充台阶，而当一个面的台阶备原子进入后，又出现螺旋台阶。在最接近位错线处，只需要加入少量原子就可以完成一周，而离位错线较远处需要较多的原子加入。这样就使晶体表面呈现由螺旋形台阶形成的圈线。借螺位错长大的模型示意图如下：



这种方式长大的平均速率为：

$$V_g = K_3 \Delta T^2$$

三种长大机制中长大速率 v_g 和过冷度的关系可有以下图表示。

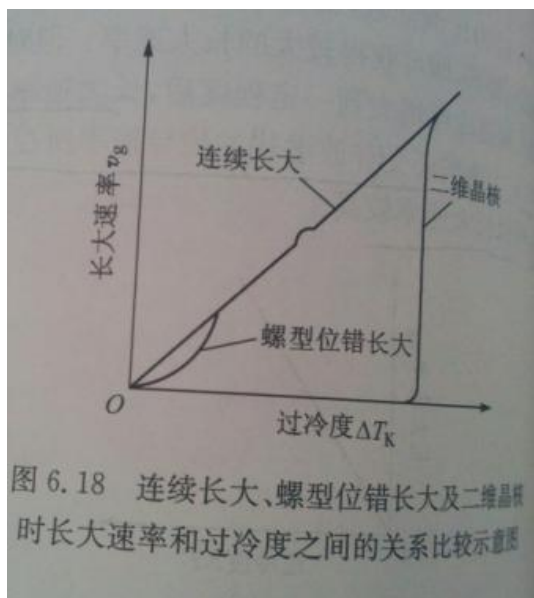


图 6.18 连续长大、螺型位错长大及二维晶核时长大速率和过冷度之间的关系比较示意图

6.2.4 纯晶体凝固时生长形态

纯晶体的凝固生长形态不仅与液-固界面的微观结构有关，而且取决于界面温度前沿液相中的温度分布情况。

A、在正温度梯度下。

正温度梯度是指随着离开液-固界面的距离 Z 的增大，液相温度 T 随之升高的情况，即 $\frac{dT}{dz} > 0$ 。此情况下，结晶潜热只能够通过固相而散出，相界的

推移速度受固相传热速度所控制。当界面上偶有突出长大部分伸入到 T 较高的 L 中时，它的长大速度会↓，甚至会停止。而周围晶体会很快赶上来，突出部分消失，恢复到平面状态。

1、若是光滑界面结构的晶体，其生长形态成台阶状，组成台阶的平面是晶体的一定晶面。

2、若是粗糙界面结构的晶体时，其生长形态成平面状，界面与液相等温而平行。

B、在负温度梯度下。

负温度梯度是指液相温度随着离液-固界面的距离的增大而降低，即 $\frac{dT}{dz} < 0$ 。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，界面上的结晶潜热既可以通过固相也可以通过液相而散失，界面推移不仅仅由固相的传热速度所控制。这种情况下长大中如有突出部分，必然伸到 T 较低的 L 中而继续长大，它的长大速度比周围更迅速，而且又会生长出新的枝晶，导致枝晶方式长大。

树枝状生长在具有粗糙界面的物质中表现最为显著，而对于具有光滑界面的物质来说，在负的温度梯度下虽然也会出现数值状生长的倾向，但往往不是非常明显。

6.2.5 纯晶体凝固时获得细晶的方法

- 1、增加凝固的过冷度。
- 2、加入形核剂。
- 3、震动促进形核。

第 7 章二元相图和合金的凝固

7.1 相图表示和测定方法（了解）

二元相图是平面图形，纵轴表示温度，横轴表示成分，多以质量分数表示。

二元相图中两种成分表达方式的换算：

$$\left. \begin{aligned} w_A &= \frac{A_{rA}x_A}{A_{rA}x_A + A_{rB}x_B}, \\ w_B &= \frac{A_{rB}x_B}{A_{rA}x_A + A_{rB}x_B}, \end{aligned} \right\}$$

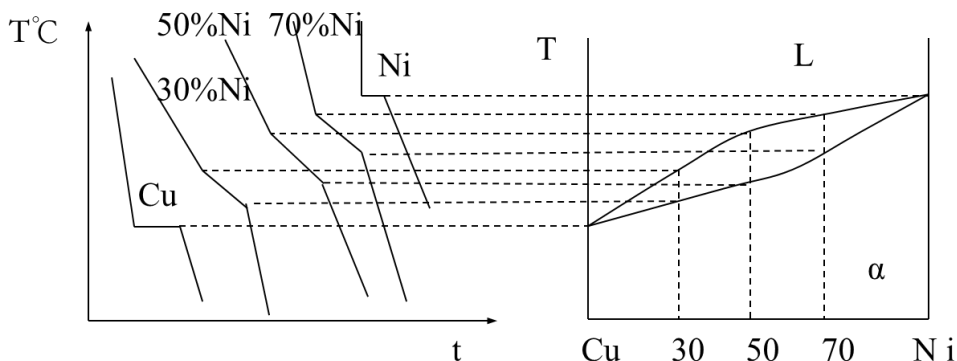
$$x_A = \frac{w_A/A_{rA}}{w_A/A_{rA} + w_B/A_{rB}},$$

$$x_B = \frac{w_B/A_{rB}}{w_A/A_{rA} + w_B/A_{rB}},$$

二元相图的测定方法-热分析法

以现以 Cu—Ni 二元合金为例，用热分析法测定临界点绘制二元相图。方法步骤如下：

- ①配一系列不同成分的合金；
- w(Ni): 0% 30% 50% 70% 100%
- ②测出它们的冷却曲线，得到临界点；
- ③把这些点标在 T-成分坐标上
- ④把各相同意义的点连接成线，就得到 Cu-Ni 二元相图。



7.2 热力学基本要点

7.2.1 相与相平衡

1、相 (Phase)

在一个系统中，成分、结构相同，性能一致的均匀的组成部分叫做相，不同相之间有明显的界面分开，该界面称为相界面。

注意：相在物理性能和化学性能上是均匀的。

相界面和晶界的区别。

2、组元 (Component)

组元通常是指系统中每一个可以单独分离出来，并能独立存在的化学纯物质，在一个给定的系统中，组元就是构成系统的各种化学元素或化合物。

3、组元 (Component)

组元通常是指系统中每一个可以单独分离出来，并能独立存在的化学纯物质，在一个给定的系统中，组元就是构成系统的各种化学元素或化合物。

4.吉布斯相律 (Gibbs Phase Rule)

处于热力学平衡状态的系统中自由度与组元数和相数之间的关系定律，通常简称为相律。

只考虑温度和压力对系统平衡状态的影响：

$$F=C-P+2$$

凝聚系统：

$$F=C-P+1$$

式中：F 是自由度数；C 是组成材料系统的独立组元数；P 是平衡相的数目。

7.2.2 固溶体的自由能-成分曲线（掌握）

利用固溶体的准化学模型，即三点假设：

1. 对混合焓 ΔH_m 作近似处理；
2. 混合后的体积变化 $\Delta V_m=0$ ；
3. 只考虑混合熵（排列方式不同引起的），不考虑振动熵（温度引起的）。由此得固溶体的自由能为：

$$G = \underbrace{X_A \mu_A^0 + X_B \mu_B^0}_{G^0} + \underbrace{\Omega X_A X_B}_{\Delta H_m} + \underbrace{RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)}_{-T\Delta S_m}$$

X_A 、 X_B ：摩尔分数； μ_A^0 、 μ_B^0 ：摩尔自由能； R ：气体常数。

Ω ：相互作用参数，表达式为：

$$\Omega = N_A Z [e_{AB} - (e_{AA} + e_{BB}) / 2]$$

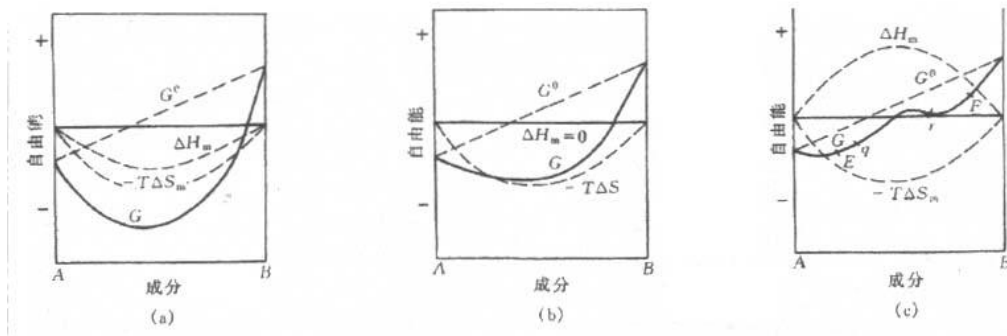
N_A ：阿伏伽德罗常数； Z ：配位数； e_{AB} 、 e_{AA} 、 e_{BB} ：分别为 A-B、A-A、B-B 对组元的结合能。

可见： G 是 G^0 、 ΔH_m 和 $-T\Delta S_m$ 三项综合的结果， Ω 不同作出任意给定温度下的固溶体自由能—成分曲线不同，见下图。

(a) $\Omega < 0$ ： $e_{AB} < (e_{AA} + e_{BB}) / 2$ ，AB 相互吸引，形成短程有序分布，此时 $\Delta H_m < 0$ ；在整个成分范围内，曲线为 U 形。

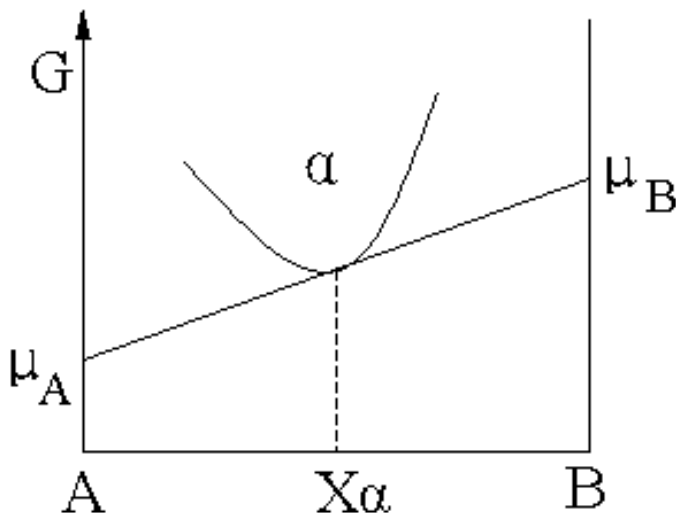
(b) $\Omega = 0$ ： $e_{AB} = (e_{AA} + e_{BB}) / 2$ ，组元配置是随机的此时 $\Delta H_m = 0$ 为理想固溶体；曲线也是 U 形的。

(c) $\Omega > 0$ ： $e_{AB} > (e_{AA} + e_{BB}) / 2$ ，AB 对结合不稳定，形成偏聚状态，此时 $\Delta H_m > 0$ 。



7.2.3 多相平衡的公切线原理

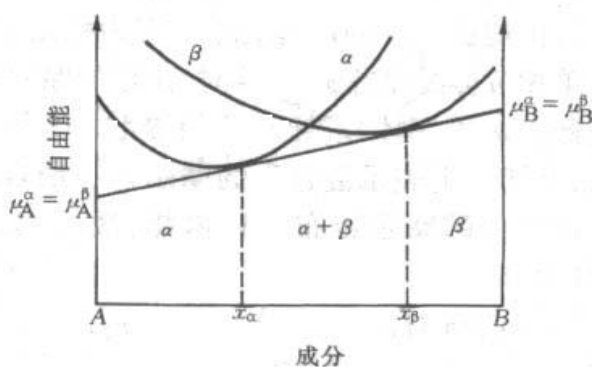
任一相的 $G-X$ 曲线上每一点的切线两端分别与纵坐标轴相截 A 轴截距 μ_A 为 A 组元在固溶体成分为切点成分时的化学势。B 轴截距 μ_B 为 B 组元在固溶体成分为切点成分时的化学势。



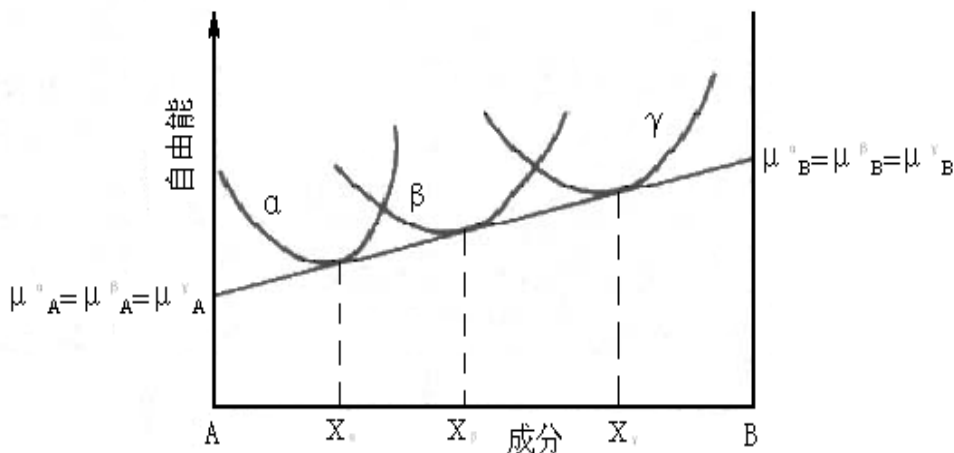
α, β 两相平衡时，热力学条件为：

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

即两组元在两相中的化学势相等。因此，两相平衡时的成分由两相 $G-x$ 曲线的公切线确定，见下图。



α, β, γ 三相平衡时，热力学条件是： $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta = \mu_A^\gamma, \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta = \mu_B^\gamma$ 三相的切线斜率相等，即为它们的公切线，切线所示的成分表示 α, β, γ 平衡时的成分切线，与 A、B 轴的截距是 A、B 组元的化学势，见下图。



而混合物的摩尔自由能为： $G_m = \frac{n_1 G_{m1} + n_2 G_{m2}}{n_1 + n_2}$ ，

① $x \leq x_1$ 时， $G_{m\alpha} < G_{m\beta}$ ， α 稳定，体系处于单相 α 状态。

② $x \geq x_2$ 时， $G_{m\alpha} > G_{m\beta}$ ， β 稳定，体系处于单相 β 状态。

③ $x_1 < x < x_2$ 时， $(\alpha + \beta)$ 的 $G_m < G_{m\alpha}$ 或 $G_{m\beta}$ ， $(\alpha + \beta)$ 稳定。

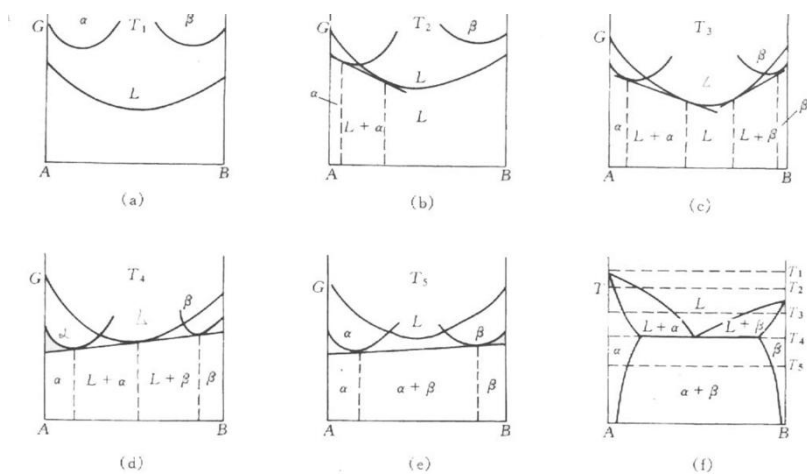
$$n_1 = \frac{x_2 - x}{x_2 - x_1}$$

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

杠杆法则：两相的相对量随成分 x 而变。

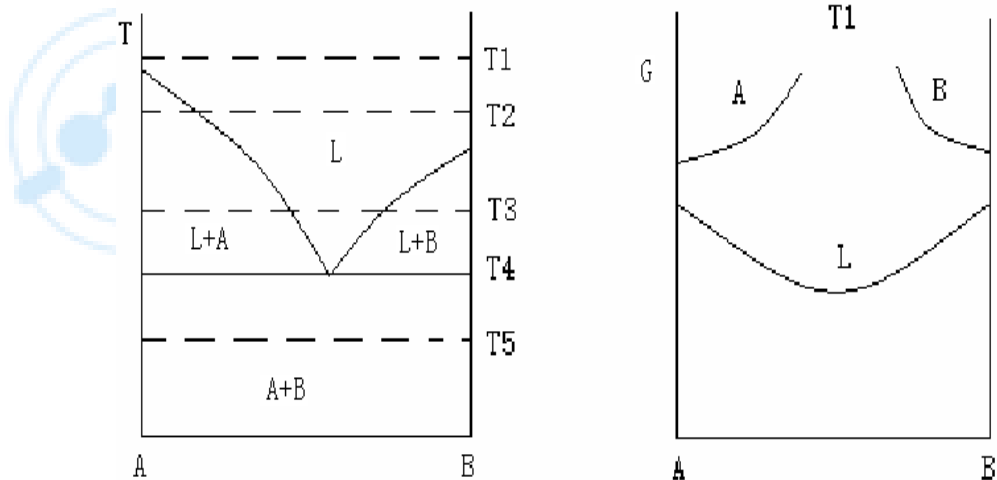
7.2.4 自由能-成分曲线推测相图（掌握）

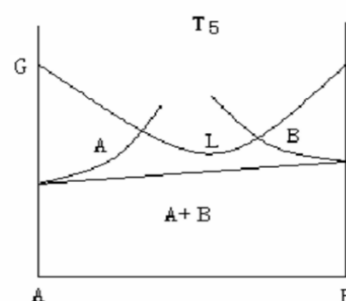
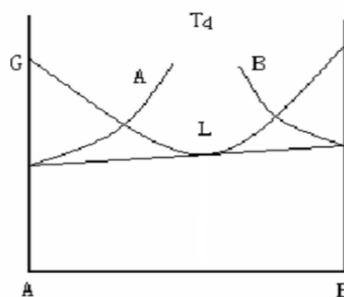
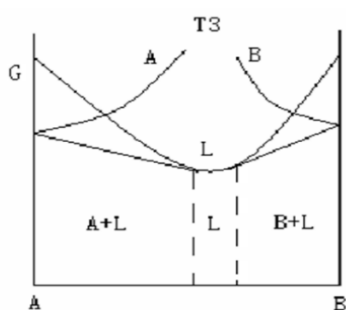
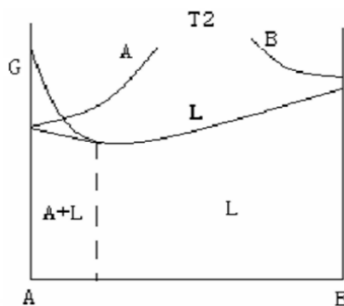
根据二元系不同温度下的自由能—成分曲线可画出二元系相图。



由 5 个不同温度下的自由能—成分曲线得 A、B 两组元形成的共晶系相图。

练习：已知相图如下，画出 T_1 、 T_2 、 T_3 、 T_4 、 T_5 各温度下的自由能—成分曲线。





二元相图的几何规律（掌握）

- 1、相图中的线代表发生相转变的温度和平衡相的成分，且平衡相成分沿线随温度变化。
- 2、两个单相区之间一定有一个两相区，两个两相区之间一定有一个单相区或三相水平线隔开。即在二元相图中，相邻相区的相数差为1（点接触除外），称为相区接触法则。
- 3、二元相图中，三相平衡为一条水平线，表示为恒温反应。点→平衡相成分。
- 4、当两相区与单相区的分界线与三相等温线相交，其延长线应进入两相区。

7.3 二元相图分析

7.3.1 均晶相图与固溶体凝固

1、均晶相图

两组元在液态、固态均能无限互溶的二元系所组成的相图称为均晶相图。

均晶转变：由液相结晶出单相固溶体的过程称为均晶转变。

以 Cu-Ni 二元合金相图为例说明均晶相图。

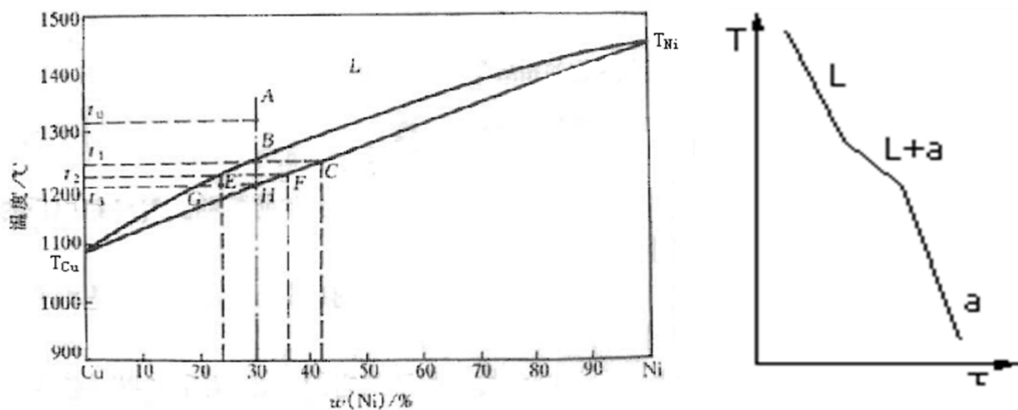


图5.10 Cu-Ni相图

点: T_{Cu} 、 T_{Ni} 分别为 Cu、Ni 熔点。

线: $T_{Cu}BT_{Ni}$ 为液相线。 $T_{Cu}CT_{Ni}$ 为固相线。

区: L、L+α、α

2、固溶体的平衡凝固

平衡结晶: 在极缓慢冷却条件下进行的结晶。

以含 30%Ni 合金为例分析结晶过程:

t_1 以上为 L;

t_1 时, $L \rightarrow \alpha$, 成分分别为: B、C。

t_2 时, 成分为: E、F。

随 $T \downarrow$, 固溶体成分沿固相线变化, 液体成分沿液相线变化。

t_3 时, 结晶终了。得到与合金成分相同的固溶体。

固溶体的结晶过程也是形核和长大的过程。固溶体在形核时, 即需要结构起伏 (以满足晶核大小超过一定临界值的要求), 又需要能量起伏 (以满足新相对形核功的要求), 此外还需要成分起伏 (由于其结晶时, 结晶出的 α 成分与 L 成分不同)。

成分起伏: 在微小体积内成分偏离平均成分的现象 (掌握)。

固溶体合金的结晶特点:

1. 异分结晶: 结晶出的晶体与母相化学成分不同。

2. 结晶需要一定的温度范围。

平衡凝固时组织变化示意图:

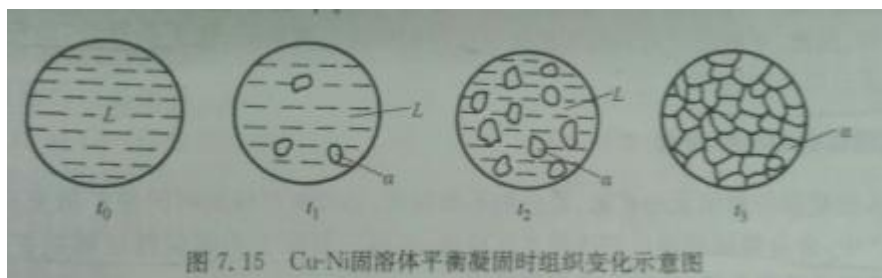


图 7.15 Cu-Ni 固溶体平衡凝固时组织变化示意图

3、固溶体的非平衡凝固

偏离平衡条件的结晶。在实际生产中，由于冷却速度较快，内部原子的扩散过程落后于结晶过程，使合金的成分均匀化来不及进行，使凝固偏离了平衡条件，这称为非平衡凝固。

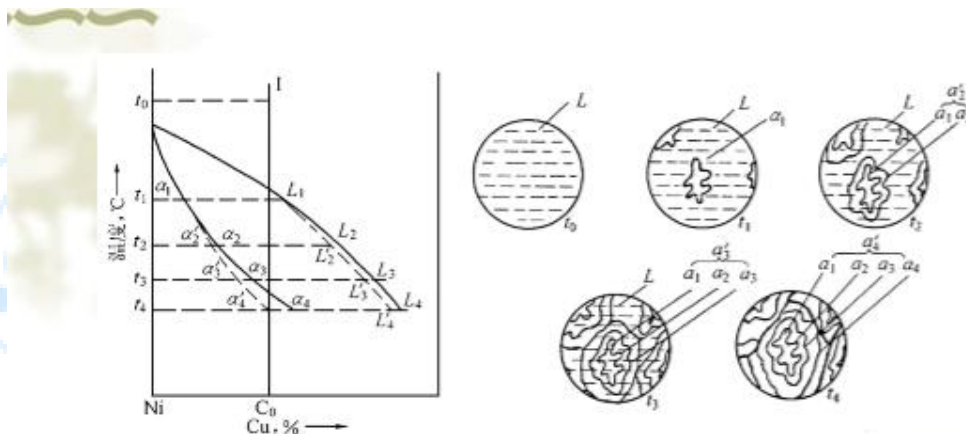


图5.12 固溶体在不平衡凝固时液、固两相的成分变化及组织变化示意图

合金 1:

t_1 时, $\alpha \rightarrow \alpha_1, L \rightarrow L_1$

t_2 时, $\alpha_2 \rightarrow \alpha_2', L_2 \rightarrow L_2'$

t_3 时, $\alpha_3 \rightarrow \alpha_3', L_3 \rightarrow L_3'$

t_4 时, $\alpha_4 \rightarrow \alpha_4', L_4 \rightarrow L_4'$

非平衡凝固导致先结晶部分与后结晶部分成分不同，这种一个晶粒内部或者一个枝晶间的化学成分不同的现象，叫做**枝晶偏析**或**晶内偏析**。各个晶粒之间化学成分不均匀的现象叫做**晶间偏析**。

枝晶偏析是非平衡凝固的产物，在热力学上是不稳定的，可以通过均匀化退火消除。

枝晶偏析的大小影响因素：

1) 液相线与固相线间的水平距离(成分间距) \uparrow ，先后结晶的成分差别 \uparrow ，

偏析严重。

- 2) 溶质原子的扩散能力 \uparrow ，偏析 \downarrow 。
- 3) 冷却速度 \uparrow ，偏析 \uparrow 。

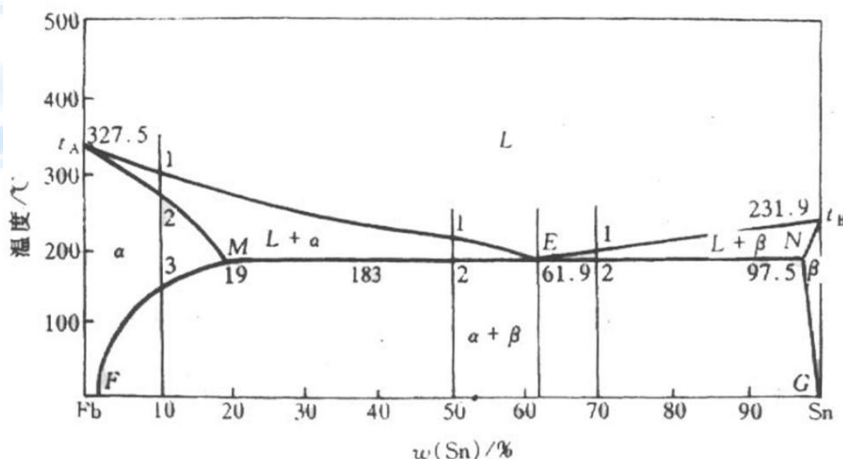
7.3.2 共晶相图及其合金凝固

1、共晶相图

组成共晶的两组元液态时无限互溶，固态时有限固溶或完全不溶，且发生共晶转变，形成共晶组织的二元系相图。

共晶铸造的重要优点：

- 1) 比纯组元熔点低，简化了熔化和铸造的操作。
- 2) 共晶合金比纯金属有更好的流动性，其在凝固之中防止阻碍液体流动的枝晶的形成，从而改善铸造性能
- 3) 恒温转变减少了铸造缺陷，比如偏聚和缩孔。
- 4) 共晶凝固可以获得多种形态的显微组织，尤其是规则排列的层状或杆状共晶组织。



以 Pb—Sn 共晶凝固为例说明二元相图凝固过程。

点： t_A ：Pb 的熔点。

t_B ：Sn 的熔点。

E：共晶点。成分为 E 的合金为共晶合金。

α ：是 Sn 溶于 Pb 的固溶体。

β ：是 Pb 溶于 Sn 的固溶体。

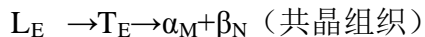
线：AEB：液相线；

AMENB：固相线；

MF：Sn 在 Pb 中的固溶度曲线；

NG: Pb 在 Sn 中的固溶度曲线;

MEN 水平线: 共晶线。凡位于此线上的合金均发生共晶反应:



这种: 由固定成分的 L 中 (在固定的温度之下) 同时结晶出两种成分、结构均不同的固相反应, 称为共晶反应。

成分位于 M—E 之间的合金称为亚共晶合金。

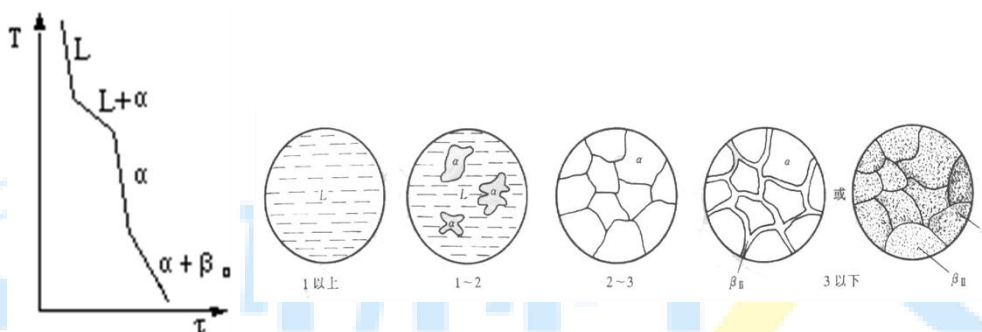
成分位于 E—N 之间的合金称为过共晶合金。

区: 三个单相区: L、 α 、 β

三个两相区: L+ α 、L+ β 、 α + β

2、共晶合金的平衡凝固

1) W(Sn)<M 点的合金: 见下图 w(Sn)=10%, 凝固后的示意图如下。



室温下, α 和 β_{II} 的相对量, 可用杠杆定律求出:

$$w_{\alpha} = \frac{4G}{FG} \times 100\%$$

$$w_{\beta} = \frac{F4}{FG} \times 100\%$$

平衡时室温下的组织:

成分在 M 和 F 点之间的合金, 平衡凝固过程和上述合金相似, 凝固至室温时的平衡组织均为 $\alpha + \beta_{II}$, 只是两相的相对含量不同。而成分位于 N 和 G 点之间的合金, 平衡凝固过程与上述合金基本相似, 但是室温下的组织为 $\beta + \alpha_{II}$ 。

2) 共晶凝固, $\omega(\text{Sn}) = 61.9\%$ 的合金为共晶合金, 该合金从液态缓冷至 183°C 时, 液相直接结晶出 α 和 β 两种固溶体, 这一过程在恒温下进行, 直至凝固结束。

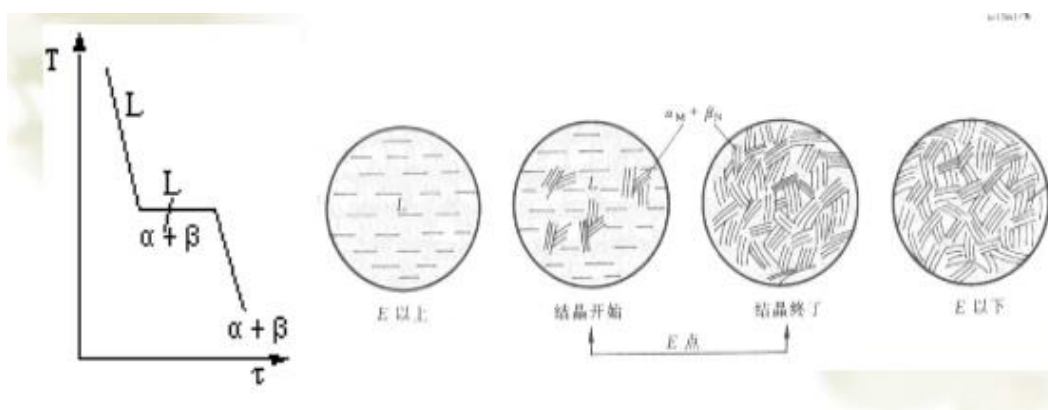
在此温度下 α 和 β 的含量可有杠杆定律计算得出：

$$w_{\alpha} = \frac{EN}{MN} \times 100\%$$

$$w_{\beta} = \frac{ME}{MN} \times 100\%$$

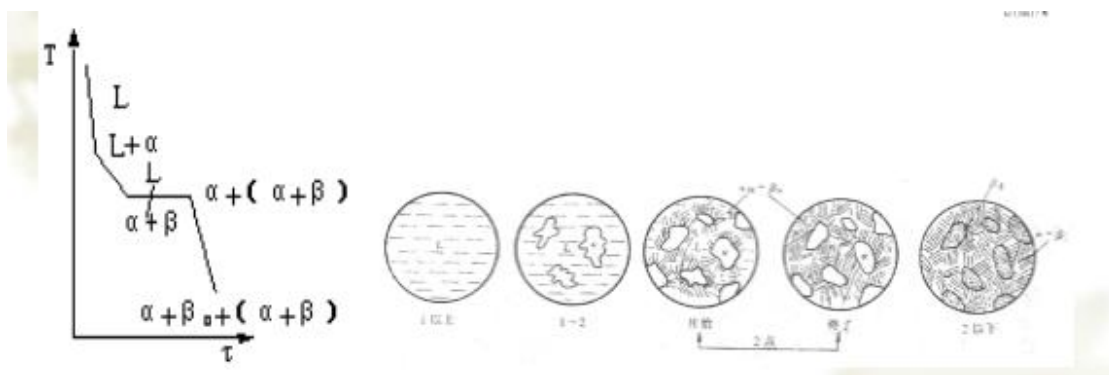
继续冷却时，共晶体中的 α 和 β 相将各自沿着 MF 和 NG 溶解度曲线变化而改变其溶解度，从 α 和 β 中析出 α_2 和 β_2 。

共晶合金凝固示意图如下：



3) 亚共晶凝固

成分在 ME 两点之间的合金称为亚共晶合金，次成分的合金低于共晶成分而只有部分液相可以结晶成共晶体。亚共晶合金凝固示意图如下。



室温下合金的成分为 $\alpha_{初} + (\alpha + \beta) + \beta_2$ 。

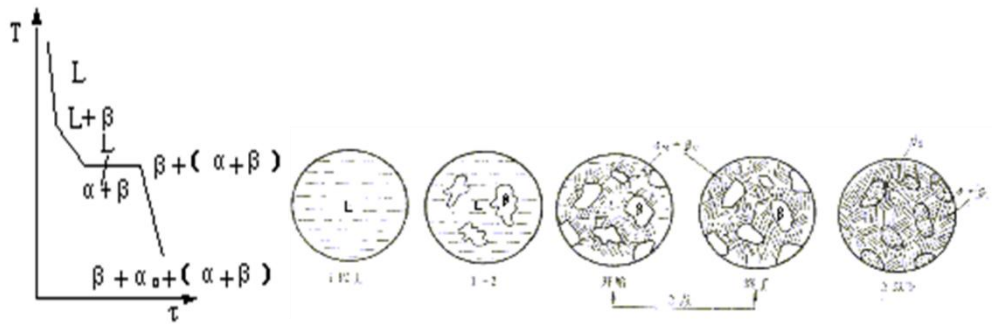
5) 过共晶合金



合金成分位于 E、N 两点之间的合金称为过共晶合金。其凝固过程与亚共析合金相似，只是初生相是 β 固溶体而不是 α 固溶体。室温下，

过共晶凝固的组织为： $\beta_{初} + (\alpha + \beta) + \alpha_{\square}$ 。

过共晶凝固示意图如下：



由以上分析可知： α 、 β 、 α_{II} 、 β_{II} 、 $(\alpha + \beta)$ 在显微组织中均能清楚地区分开，是组成显微组织的独立部分，称为组织组成物。从相的本质看，它们都是由 α 和 β 两相组成，所以 α 、 β 两相称为合金的相组成物。

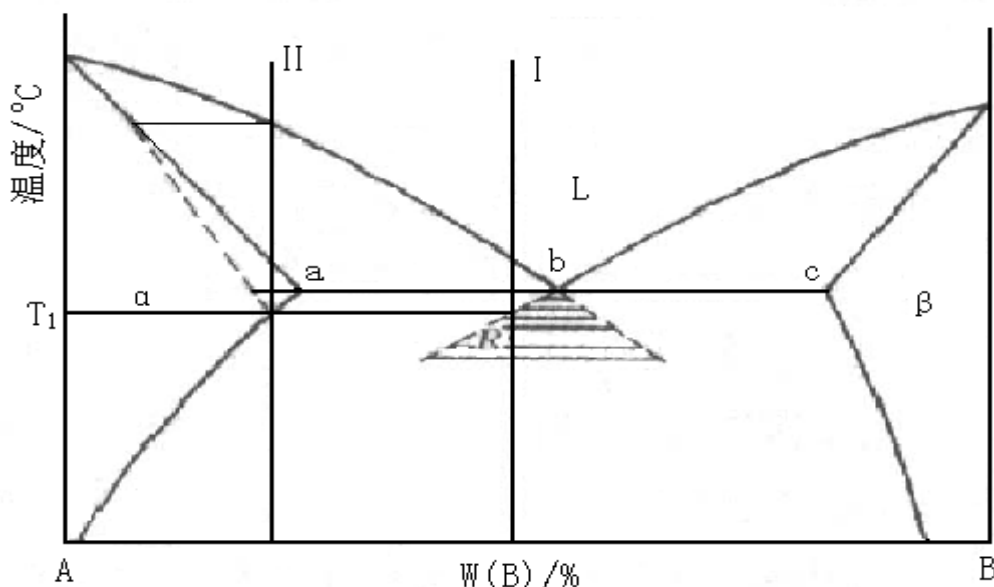
3、共晶合金的非平衡凝固

在实际生产条件下， $v_{冷}$ 较快，原子扩散过程不能充分进行，使结晶后的组织与平衡组织有很大的差别。

a、伪共晶

在非平衡凝固条件下，某些亚共晶或过共晶成分的合金也能得到全部的共晶组织，这种有非共晶成分得到的共晶组织称为伪共晶。

例如合金 I：平衡冷到室温得 $\alpha + (\alpha + \beta) + \beta_{II}$ 。快冷得伪共晶 $(\alpha + \beta)$



非平衡结晶时，合金过冷度较大，当过冷至共晶温度以下，则液相对 α 相的饱和极限沿 AE 延长线变化。而液相相对 β 相的饱和极限则沿 BE 延长线变化。

如亚共晶合金 I

当 $V_{\text{冷}}$ 较快时，合金冷至 T_1 才开始结晶。此时，L 中同时饱和着 α 、 β ，因此同时结晶，L 全部转变为 $(\alpha+\beta)$ 共晶组织。

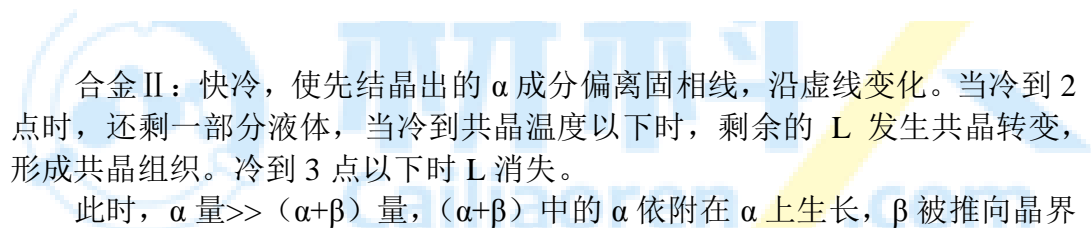
由共晶成分附近的非共晶成分的合金，经快冷后得到全部的共晶组织，称为伪共晶。影线区，称为伪共晶区。

注：伪共晶的组织形态与共晶相同，但成分不同。

B、离异共晶

先结晶相的量 \gg 共晶组织的量，使共晶组织中与先结晶相相同的那一相，依附在先结晶相上生长，剩下的另一相则单独在晶界处凝固，从而使共晶组织特征消失，这种两相分离的共晶称为离异共晶。离异共晶可以在平衡条件下获得，也可在不平衡条件下获得。如：

合金 I：缓冷得 $\alpha + (\alpha+\beta)$ ， α 量 $\gg (\alpha+\beta)$ 量，使 $(\alpha+\beta)$ 中的 α 依附在先结晶的 α 上生长，而 β 则存在于晶界处，产生了离异共晶。

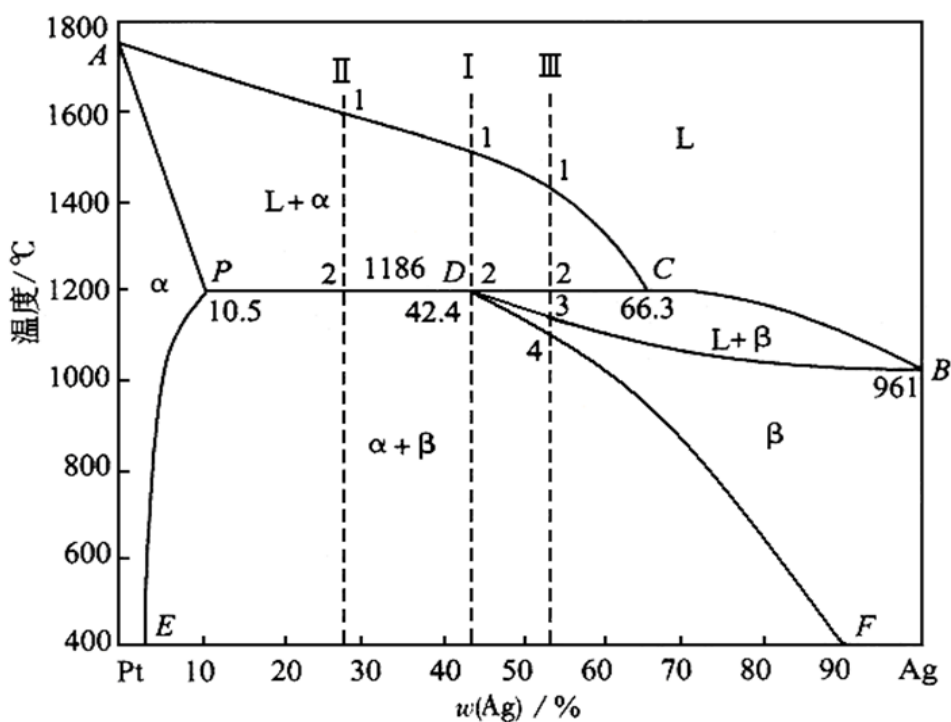


此时， α 量 $\gg (\alpha + \beta)$ 量， $(\alpha + \beta)$ 中的 α 依附在 α 上生长， β 被推向晶界出凝固，产生了离异共晶。

1、包晶相图

两组元液态时无限互溶，固态时有限互溶，并发生包晶转变的二元系相图中，已结晶的固相与剩余液相反应形成另一固相的恒温转变。

以 Pt-Ag 合金为例，其相图为：



点: A: Pt 的熔点

B: Ag 的熔点

P: 包晶点。具有 P 点成分的合金为包晶合金。

线: ACB: 液相线

ADPB: 固相线

DE: Ag 溶于 Pt 的固溶度曲线

PF: Pt 溶于 Ag 的固溶度曲线

DPC: 水平线, 叫包晶线, 在此线上的合金均发生

包晶反应: $L_C + \alpha_D = \beta_P$

区: 三个单相区: L、 α 、 β

α : Ag 溶于 Pt 中的固溶体。

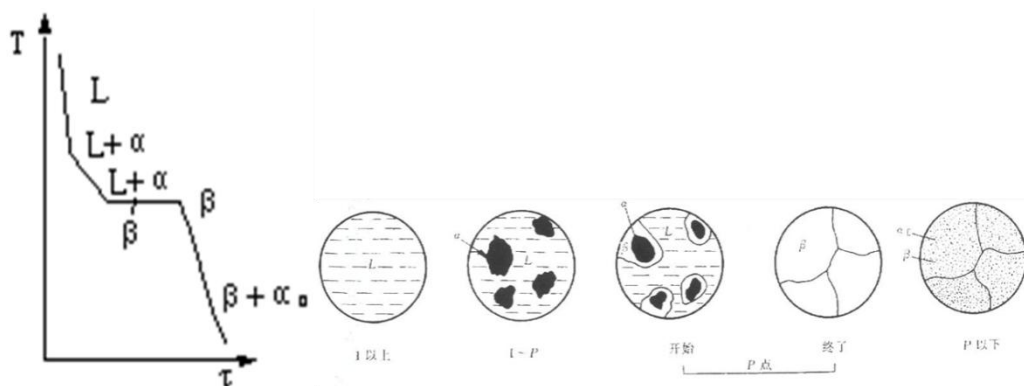
β : Pt 溶于 Ag 中的固溶体。

三个两相区: $L+\alpha$ 、 $L+\beta$ 、 $\alpha+\beta$ 。

2、包晶合金的平衡凝固

a、包晶合金 (合金 I)

合金 I 自高温向低温凝固时, 凝固步冷曲线和示意图如下。



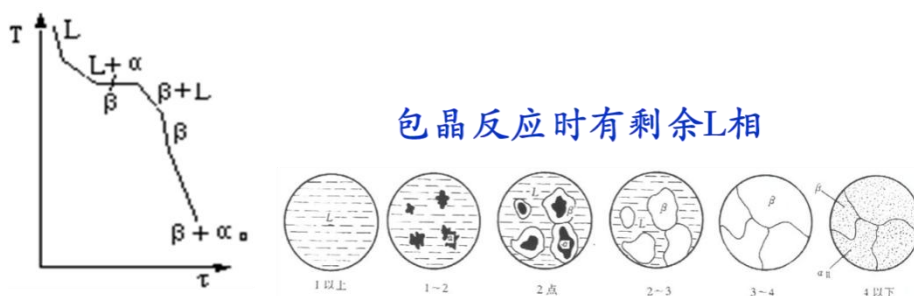
在开始进行包晶反应时的两相相对量可有杠杆法则求出：

$$w_L = \frac{DP}{DC} \times 100\% = 57.3\% \quad w_a = \frac{PC}{DC} \times 100\% = 42.7\%$$

包晶反应结束后，液相和 α 相反应正好全部转变为 β 固溶体。

b、过包晶合金（合金Ⅱ）

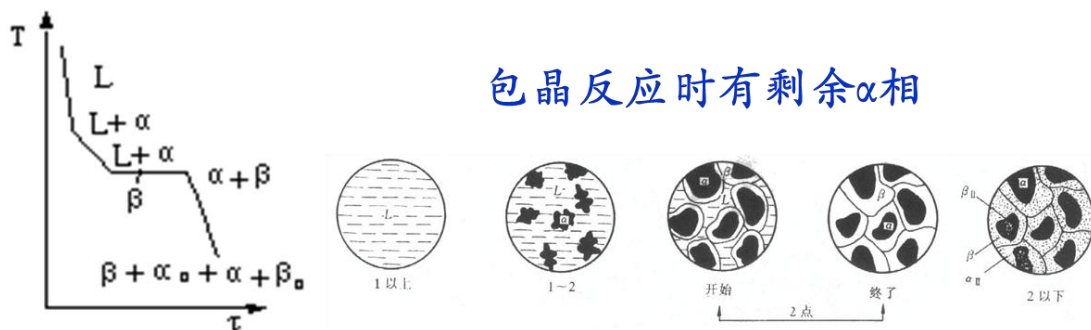
合金Ⅱ缓冷至包晶转变前的结晶过程与上述包晶成分合金相同，由于Ⅱ中的合金液相的相对含量大于包晶转变所需的相对量，故包晶转变完成后，剩余液相在继续冷却的过程中，将按照匀晶转变方式继续结晶出 β 相，其成分沿着 CB 液相线变化，而 β 相的成分沿着 PB 线变化，直至 t_3 温度全部凝固结束， β 相合金成分为元合金成分。室温下该合金凝固的平衡组织为 $\beta + \alpha$ ，该合金凝固过程示意图如下。



C、亚包晶合金（合金Ⅲ）

该合金在包晶反应前与上述凝固过程相似，包晶转变前合金中 α 相的相对量大于包晶反应所需的量，故在包晶反应后，除了新形成的 β 相外，还有剩

余的 α 相存在。包晶温度以下， α 相析出 β ， β 相析出 α ，故室温下平衡组织为： $\alpha+\beta+\alpha'+\beta'$ 。合金III的凝固示意图如下：



3、包晶的非平衡凝固（了解）

这种：由于包晶转变不能充分进行而产生的化学成分不均匀的现象，称为包晶偏析。消除方法：扩散退火。

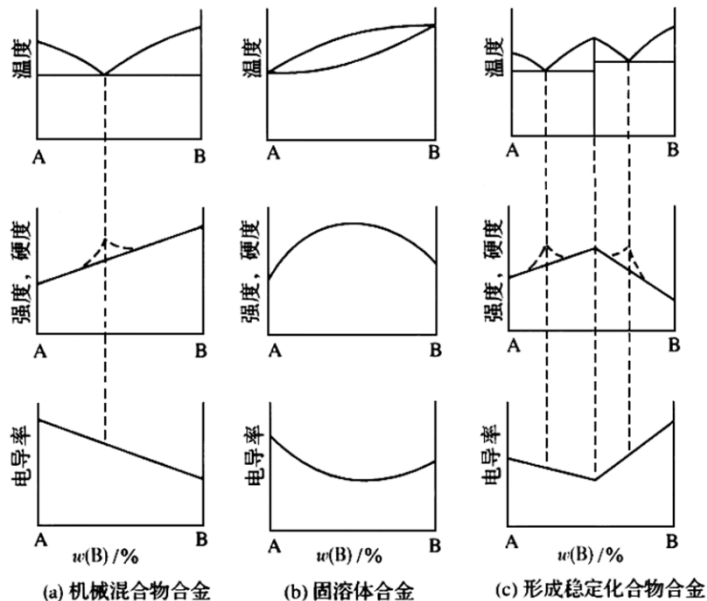
条幅分解：混溶间隙的固相转变通过没有形核阶段的不稳定分解称为调幅分解。

7.3.4 其他类型的二元相图（了解）

复杂二元相图分析方法：

恒温转变类型		反应式	图型特征
共晶式	共晶转变	$L \rightleftharpoons \alpha + \beta$	$\alpha \text{---} \frac{L}{\text{V}} \text{---} \beta$
	共析转变	$\gamma \rightleftharpoons \alpha + \beta$	$\alpha \text{---} \frac{\gamma}{\text{V}} \text{---} \beta$
	偏晶转变	$L_1 \rightleftharpoons L_2 + \alpha$	$L_2 \text{---} \frac{L_1}{\text{V}} \text{---} \alpha$
	熔晶转变	$\delta \rightleftharpoons L + \gamma$	$\gamma \text{---} \frac{\delta}{\text{V}} \text{---} L$
包晶式	包晶转变	$L + \beta \rightleftharpoons \alpha$	$L \text{---} \frac{\beta}{\text{V}} \text{---} \alpha$
	包析转变	$\gamma + \beta \rightleftharpoons \alpha$	$\gamma \text{---} \frac{\beta}{\text{V}} \text{---} \alpha$
	合晶转变	$L_1 + L_2 \rightleftharpoons \alpha$	$L_2 \text{---} \frac{L_1}{\text{V}} \text{---} \alpha$

根据相图判别合金的使用性能。



形成两相混合物的合金，性能是两组成相性能的平均值（性能与成分呈线性变化）。固溶体的性能随合金成分呈曲线变化。

根据相图判别合金的工艺性能

共晶合金：熔点低，流动性好，易形成集中缩孔，合金致密，铸造性能好。

固溶体合金：强度低，塑性好，变形均匀，压力加工性能好。

7.3.5 铁碳合金的组织及其性能

研究铁与碳的相互作用，以便认识铁碳合金的本质，了解铁碳合金的成分、组织与性能的关系。Fe 与 C 可形成一系列化合物，实际应用含 C 量不超过 5%，所以只研究 Fe-Fe₃C 部分。

1、Fe-Fe₃C 相图

碳在铁中可能有四种存在形式：a、碳原子溶于 α -铁中形成的固溶体，称为铁素体（体心立方）。b、碳溶于 γ -铁中形成的固溶体，称为奥氏体（面心立方）。c、碳与铁原子形成复杂结构的化合物 Fe₃C（正交结构），称为渗碳体。d、碳以石墨形式的稳定相存在（六方结构）。通常情况下，铁碳合金是按照 Fe-Fe₃C 系进行转变的，其中 Fe₃C 是亚稳相，在一定条件下可以分解为铁和石墨。

2 铁碳相图中的基本相及平衡反应

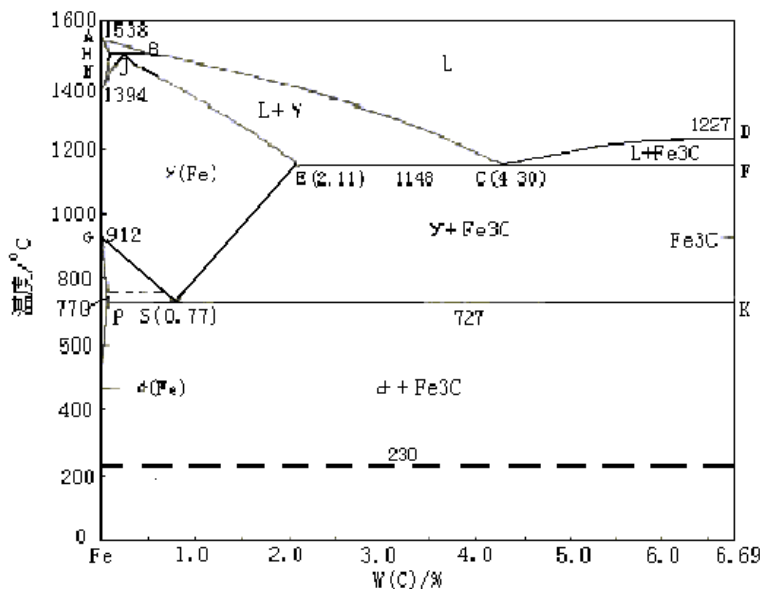
1) 液相 (L)：Fe、C 的液溶体。

2) δ 相: C 溶于 δ -Fe 中形成的间隙固溶体, 存在于高温, 又称 δ 铁素体。
 $C_{\max}\% = 0.09\%$

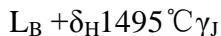
3) γ 相: C 溶于 γ -Fe 中形成的间隙固溶体, 称奥氏体。用 γ 或 A 表示。
 $C_{\max}\% = 2.11\%$

4) α 相: C 溶于 α -Fe 中形成的间隙固溶体, 称铁素体。用 α 或 F 表示。
 $C_{\max}\% = 0.0218\%$

5) Fe_3C 相: 它是 Fe 与 C 形成的间隙化合物, 也叫渗碳体, 含碳量 6.69%。



HJB 包晶转变线, 在 1495°C 恒温下, 发生包晶转变:

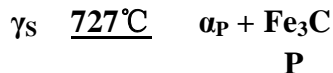


ECF 共晶转变线, 在 1148°C 恒温下, 发生共晶转变:



L_d 共晶转变所形成的奥氏体和渗碳体的混合物称为莱氏体, 用符号 L_d 表示。

PSK 共析转变线, 在 727°C 恒温下, 发生共析转变:



共析转变的产物称为珠光体, 用 P 表示, 此线常用 A_1 表示。

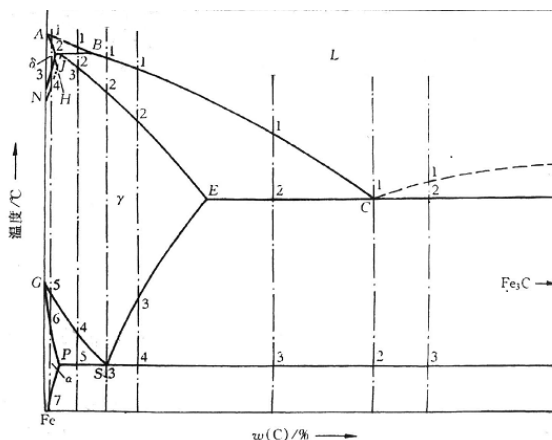
三条析出线:

CD 线: 是 C 在 L 中的固溶度曲线, 当 T 低于此线时从 L 中结晶出 Fe_3C , 此线为一次渗碳体的开始析出线。

ES 线: 是 C 在 A 中的固溶度曲线, 当 T 低于此线时, 要从 A 中析出 Fe_3C , 此线是二次渗碳体的开始析出线, 也叫 A_{cm} 线。

PQ 线: 是 C 在 F 中的固溶度曲线, 随 T↓从 F 中析出 Fe_3C , 此线为三次渗碳体的开始析出线。

3、铁碳合金的平衡组织及其凝固过程



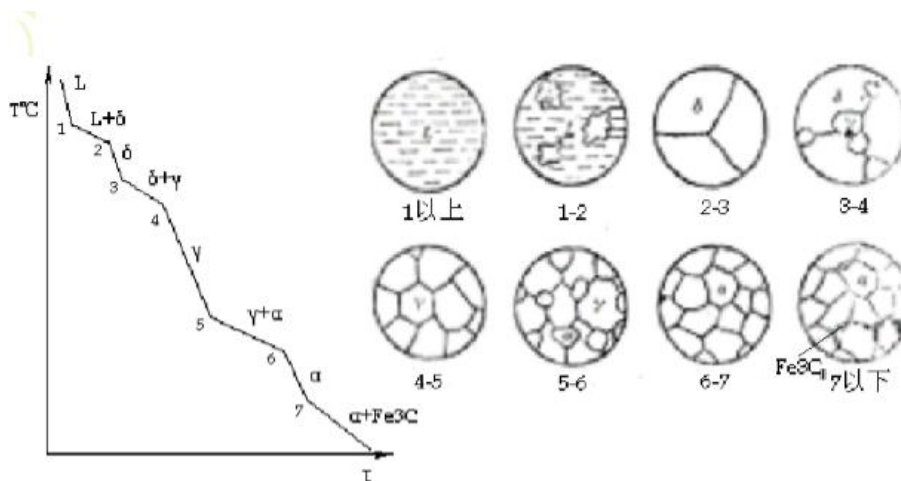
典型铁碳合金冷却时的组织转变过程分析

铁碳合金按照含碳量分为七个类型:

- ① 工业纯铁, $w(C) < 0.0218\%$;
- ② 共析钢, $w(C) < 0.77\%$
- ③ 亚共析钢, $0.0218\% < w(C) < 0.77\%$
- ④ 过共析钢, $0.77\% < w(C) < 2.11\%$
- ⑤ 共晶白口铸铁, $w(C) = 4.3\%$
- ⑥ 亚共晶白口铸铁, $2.11\% < w(C) < 4.5\%$
- ⑦ 过共晶白口铸铁, $4.3\% < w(C) < 6.69\%$

现对每一种合金分析其平衡凝固过程及其室温组织

(1) $w(C) = 0.01\%$ 的合金 (工业纯铁), 此合金在相图上的位置如铁碳相图中的①其平衡凝固示意图如下。



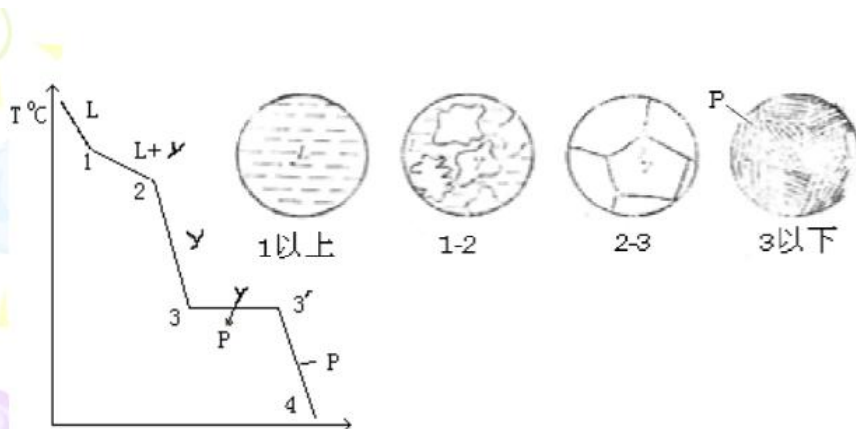
合金溶液冷至 1-2 点之间，由均晶转变 $L \rightarrow \delta$ 结晶出 δ 固溶体。2-3 点之间为单相固溶体 δ 。继续冷却，在 3-4 点之间发生多晶转变 $\delta \rightarrow \gamma$ ，奥氏体相不断在 δ 相的晶界上形核并长大，直至 4 点结束，合金全部转变成单相奥氏体，并保持到 5 点温度以上。冷至 5-6 点之间又发生多晶型转变 $\gamma \rightarrow \alpha$ ，变为铁素体。其同样在奥氏体晶界上优先形核并长大，并保持到 7 点温度以上。当温度下降到 7 点以下时，将从铁素体中析出三次渗碳体 Fe_3C_{III} 。工业纯铁室温组织图 7.52 所示。

(2) $\omega(C) = 0.77\%$ 的合金（共析钢）。此合金在相图上的位置为②。其凝固示意图如下图。合金溶液在 1-2 点按照均晶转变结晶出奥氏体。在 2 点凝固结束后全部转化为单相奥氏体，并保持到 3 点温度以上。当温度冷却到 3 点时，发生共析反应， $\gamma_{0.77} \rightarrow \alpha_{0.0218} + Fe_3C$ ，转变结束后奥氏体全部转化为珠光体，珠光体是铁素体和渗碳体的层片交替重叠的混合物，珠光体中的渗碳体称为共析渗碳体。当温度继续冷却，从铁素体中析出少量 Fe_3C_{III} 与共析渗碳体长在一起无法辨认，其室温组织如图 7.53。

在室温下，珠光体中的铁素体和渗碳体的含量可以用杠杆法则求得：

$$\omega(\alpha) = \frac{6.69 - 0.77}{6.69 - 0.0008} \times 100\% = 88\% \quad \omega(Fe_3C) = 100\% - 88\% = 12\% = \frac{0.77 - 0.0008}{6.69 - 0.0008} \times 100\%$$

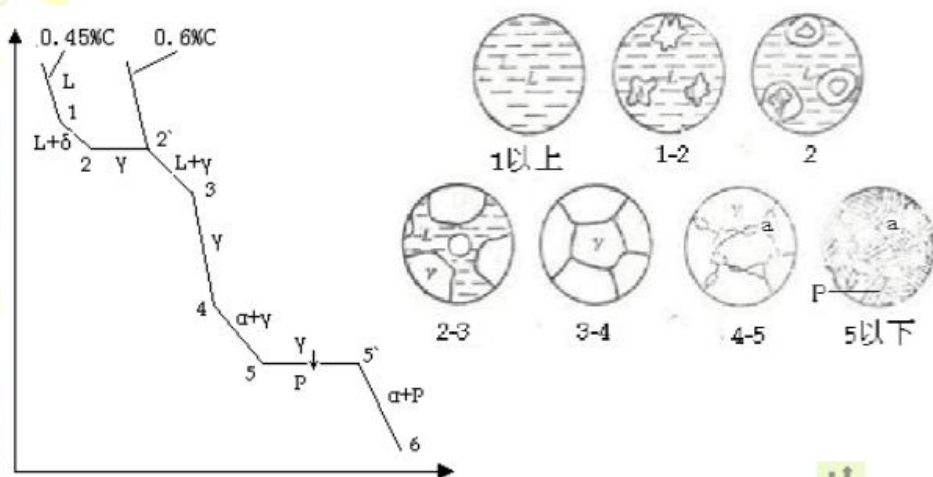
上式中 $\omega(C) = 0.0008\%$ 为铁素体在室温下碳溶解度的极限。



在图 7.53 中，珠光体照片中白色片状为铁素体，黑色薄片是渗碳体，渗碳体不易侵蚀而凸出，在透射电镜下，铁素体相和渗碳体相的形态和层片宽度都很清晰。

在共析转变时，珠光体中任意一相-铁素体或者渗碳体优先在奥氏体晶界上形核并以薄片状形态长大，通常情况下，渗碳体作为领先相优先在奥氏体晶界上形核并长大，导致周围奥氏体中贫碳，有利于铁素体晶核在渗碳体两侧形成，这样就形成了由铁素体和渗碳体组成的珠光体晶核。珠光体的层片间距随着冷却速度的增大而减小，珠光体层片越细，其强度越高，韧性和塑性也越好。层片状珠光体经适当的退火处理，则可以得到球状珠光体，球状珠光体的韧性和塑性高于层状珠光体，但强度稍差。

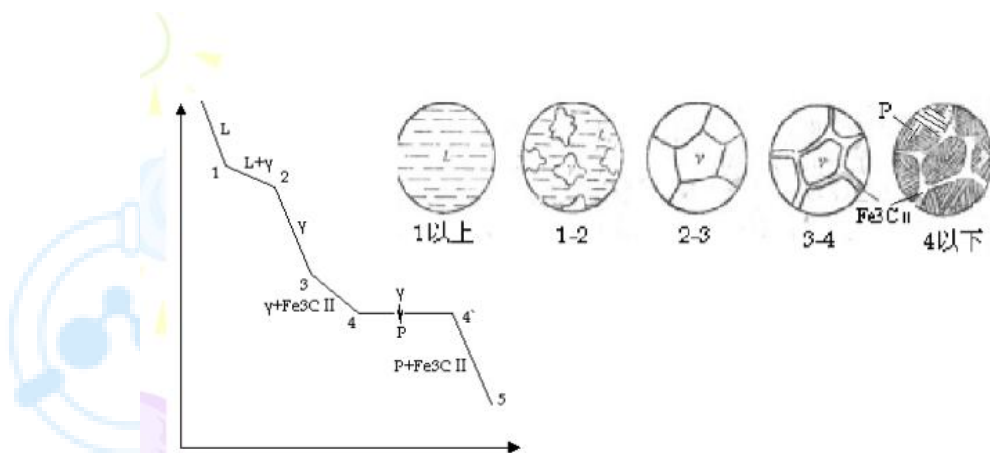
(3) $\omega(C) = 0.4\%$ 的合金（亚共析钢）。此合金在铁碳相图中的③位置。其凝固示意图如下。



合金在 1-2 点之间，按照匀晶转变结晶出 δ 固溶体。冷却至 2 点时发生包

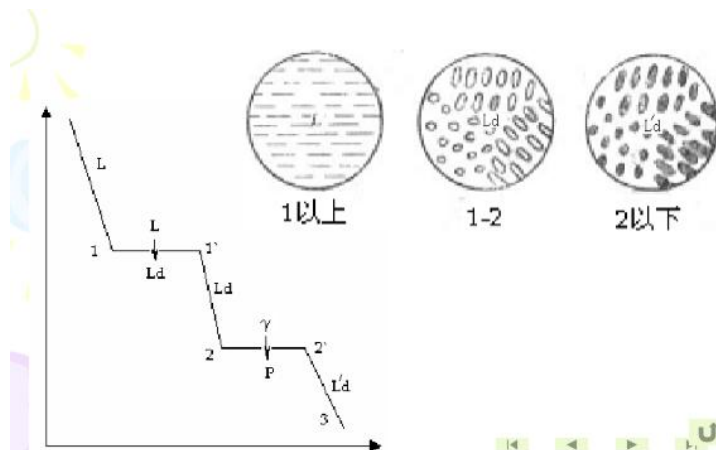
晶反应： $L_{0.53} + \delta_{0.09} \rightarrow \gamma_{0.17}$ 。由于合金的碳含量大于包晶点的成分（0.17%），所以包晶转变结束后，还有剩余的液相。包晶反应结束后，在 2-3 点之间，液相继续凝固成奥氏体，温度降至 3 点，合金全部转变 $\omega(C) = 0.4\%$ 的奥氏体，继续冷却，单相的奥氏体不变，直至冷却到 4 点，在 4 点开始析出铁素体。随着温度的继续下降，铁素体不断增多，其含碳量沿着 GP 线变化，而剩余奥氏体的含碳量则沿着 GS 线变化。当温度继续下降到 5 点，剩余奥氏体的碳含量 $\omega(C) = 0.77\%$ ，开始发生共析转变成珠光体。在 5 点一下，先共析铁素体中将析出三次渗碳体，但其数量很少，一般可以忽略。该合金室温组织由先共析铁素体和珠光体组成。

（4） $\omega(C) = 1.2\%$ 的合金（过共析刚）。此合金在相图上的位置是铁碳相图中的④位置。其凝固过程示意图如下图。



合金在 1-2 点之间按照均晶过程结晶出单相奥氏体。冷却至 2 点时开始出奥氏体中析出二次渗碳体，直至 4 点位置，此期间奥氏体的成分沿着 ES 线变化，因 Fe_3C_{II} 沿着奥氏体晶界析出，故呈网状分布。当冷却到 4 温度时，奥氏体的 $\omega(C)$ 降为 0.77%，因而反生恒温下的共析转变，最后组织为网状的二次渗碳体和珠光体，组织如图 7.57。

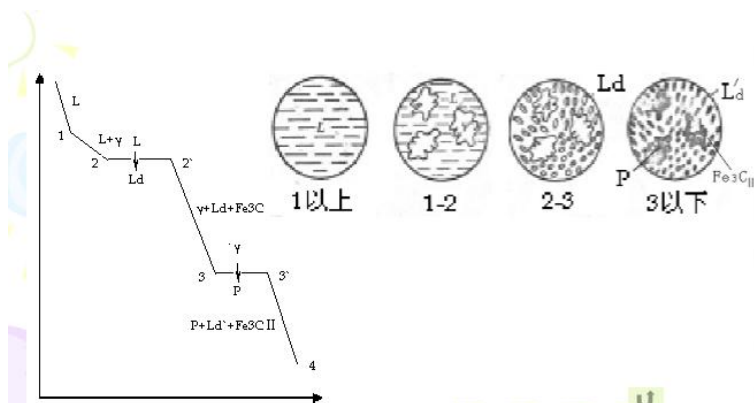
（5） $\omega(C) = 4.3\%$ 的合金（共晶白口铸铁），此合金在相图中的位置在铁碳相图中的⑤，合金的凝固示意图如下图。



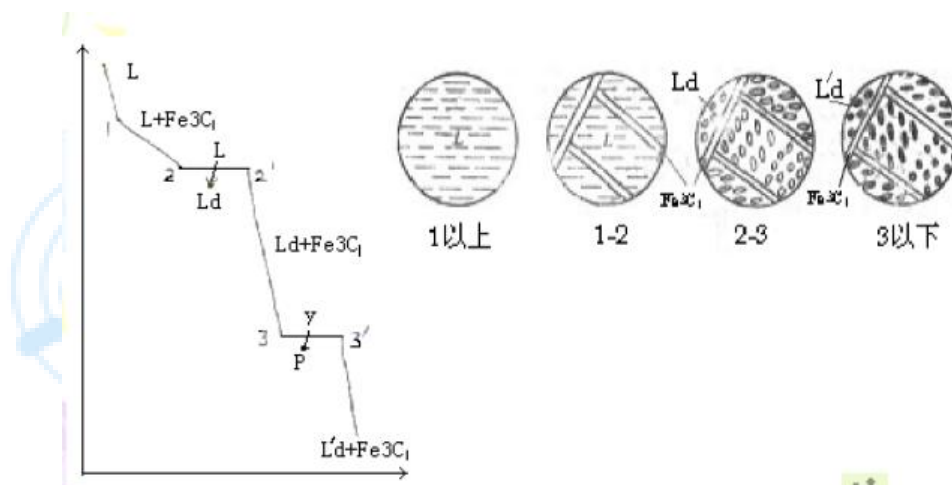
合金溶液冷却至 1 点时，发生共晶转变： $L_{4.3} \rightarrow \gamma_{2.11} + Fe_3C$ ，此共晶合金称为莱氏体 (L_d)。继续冷却，在 1-2 点之间，共晶合金中的奥氏体不断析出二次渗碳体，二次渗碳体通常依附在共晶渗碳体上而不能分辨，二次渗碳体的相对含量可由杠杆法则计算得出 (11.8%)。当温度下降到 2 点时，共晶奥氏体的含碳量降至 0.77%，此时在恒温下发生共析转变，形成珠光体。忽略 2 点以下析出的 Fe_3C_{III} ，最后得到的组织是室温的莱氏体，称为变态莱氏体，用 L'_d 表示，他保持原来莱氏体的形态，只是共晶奥氏体已转变称为珠光体。显微组织如图 7.58。

(6) $\omega(C) = 3.0\%$ 的合金 (亚共晶白口铸铁)。此合金的在铁碳相图中的⑥位置，其凝固过程如下图。

合金溶液在 1-2 点凝固时结晶出奥氏体，此时液相成分沿着 BC 线变化，而奥氏体的成分沿着 JE 线变化。当温度达到 2 点时，初生奥氏体 $\omega(C)$ 为 2.11%，液相 $\omega(C)$ 为 4.3%，此时发生共晶转变，生成莱氏体。在 2 点以下，初生奥氏体 (或称先共晶奥氏体) 和共晶奥氏体中都会析出二次渗碳体，奥氏体成分随之沿着 ES 线变化。当温度降至 3 点时，所有奥氏体都发生共析转变而成为珠光体。其室温显微组织如图 7.59，图中树枝状的大块黑色组成体是由先共晶奥氏体转变成的珠光体，其余部分是变态莱氏体，由先共晶奥氏体中析出的二次渗碳体依附在共晶渗碳体上而难以分辨。



(7) $\omega(\text{C}) = 5.0\%$ 的合金 (过共析白口铸铁)。此合金的凝固示意图如下图, 合金在铁碳相图中的位置为⑦。



合金溶液冷却至 1-2 点之间时结晶出渗碳体, 先共晶相为一次渗碳体, 它不是以树枝状方式生长, 而是以条状形态生长, 其余转变同共晶白口铸铁转变相同。过共晶白口铸铁的室温组织为一次渗碳体和变态莱氏体, 显微组织如图 7.60 所示。

综上所述, 铁碳合金在室温下的平衡组织均由铁素体和渗碳体两相组成, 铁素体是软韧相, 而渗碳体是硬脆相。渗碳体是一种强化相, 但当渗碳体分布在晶界上时, 特别是形成连续的网状分布时, 则合金的强度和韧性显著下降。

注: 此部分显微组织照片图例参考《材料科学基础》-上海交通大学第三版。

7.4 二元凝固理论

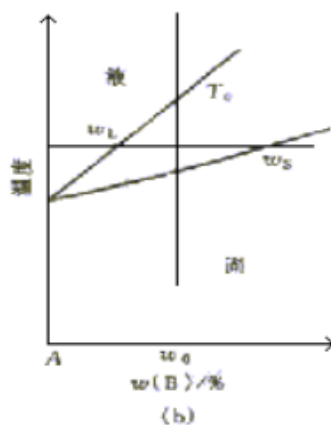
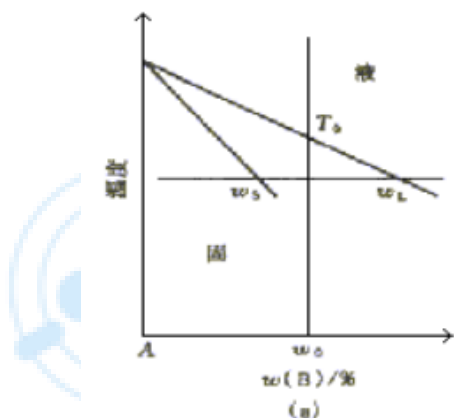


7.4.1 固溶体的凝固理论

1、正常凝固（了解）

由于二元合金中第二组元的加入，溶质原子要在液、固两相中发生重新分布，重新分布的程度用于平衡分布系数 K_0 表示。 $K_0 = \omega_s / \omega_L$ ，即平衡凝固时固相的质量分数与液相质量分数之比。

如下图所示 K_0 的两种情况。(a) 图是 $K_0 < 1$ 的情况，表示随溶质 \uparrow ，合金凝固 $T_{\text{开始}}$ 和 $T_{\text{终结}} \downarrow$ 。(b) 图是 $K_0 > 1$ 的情况， $\omega_s > \omega_L$ 表示随溶质 \uparrow ，合金凝固 $T_{\text{开始}}$ 和 $T_{\text{终结}} \uparrow$ 。 $k_0 \rightarrow 1$ 表示合金凝固时重新分布的溶质成分与原合金成分接近，即重新分布的程度小。

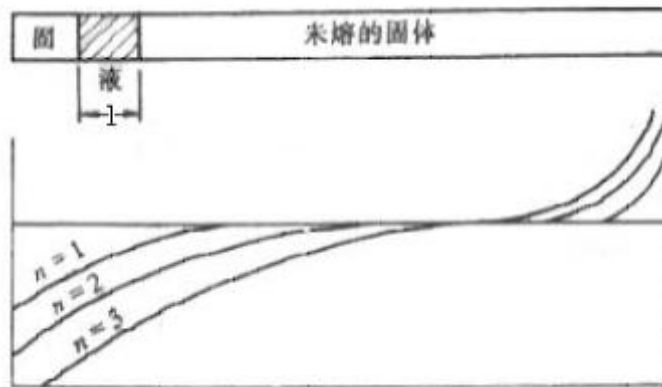


2、区域熔炼（概念掌握）

正常凝固是将质量浓度为 ρ_0 的固溶体合金，整体融化 \rightarrow 定向凝固。

区域熔炼是将质量浓度为 ρ_0 的固溶体合金，局部融化 \rightarrow 局部凝固。

对多次区域熔炼，其溶质分布见下图，由图可知：当 $k_0 < 1$ 时，凝固前端部分的溶质浓度随着熔炼次数的增加而不断降低，后段部分不断的富集，这使固溶体经区域熔炼后的前端因溶质的减少而得到提纯，因此区域熔炼又称为区域提纯。



区域提纯是利用固溶体凝固理论的一个突出成就，是通过固定的感应加热器来加热移动的圆棒来实现的。正常凝固与区域熔炼比较：正常凝固也起提纯作用，但整体熔化破坏了前次提纯效果，所以用正常凝固提纯远不如区域熔炼。

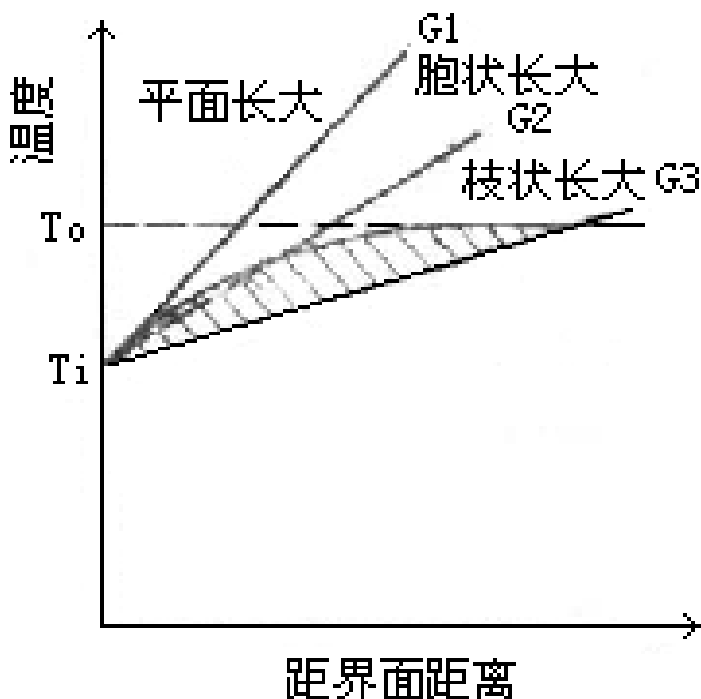
3、合金凝固中的成分过冷

A、成分过冷的形成

固溶体合金凝固时，由于液相中溶质分布发生变化而改变了凝固温度，它可由相图中的液相线来确定，因此，将界面前沿液体中的实际温度低于由溶质分布所决定的凝固温度时产生的过冷，叫成分过冷。它能否产生取决于液—固界面前沿液体中的溶质浓度分布和实际温度分布。

B、成分过冷对合金生长形态的影响

纯金属晶体的形态主要受 T 梯度的影响（正温度梯度以平面方式长大，负温度梯度以枝晶方式长大）。固溶体合金的形态，除了受 T 梯度影响外，主要受成分过冷的影响。下图为温度梯度及成分过冷对晶体生长形态的影响。



L- α 界面前沿没有成分过冷，晶体呈平面生长。长大速度完全由散热条件控制。

L- α 界面前沿有较小的成分过冷，晶体呈胞状生长。当界面的偶然突出部分可伸入到 ΔT 较小区域长大，但并不能很快向前长大，当其尚未形成枝晶时，其他部分也以一定速度向前生长，结果形成凹凸不平的胞状结构。

L- α 界面前沿有较大的成分过冷时，呈枝状生长。因界面上偶然有突出部分就会很快的在过冷液相中长大，并在侧面产生分枝，形成树枝状组织。

7.4.2 共晶凝固理论

共晶组织是由液相同时结晶出两个固相得到的，共晶组织形态众多，但可归类为：层片状、棒状、球状、针状和螺旋状，见下图典型的共晶组织形态。

主要讨论层片状或棒状共晶的生长形态。共晶组织可以划分为 3 类：

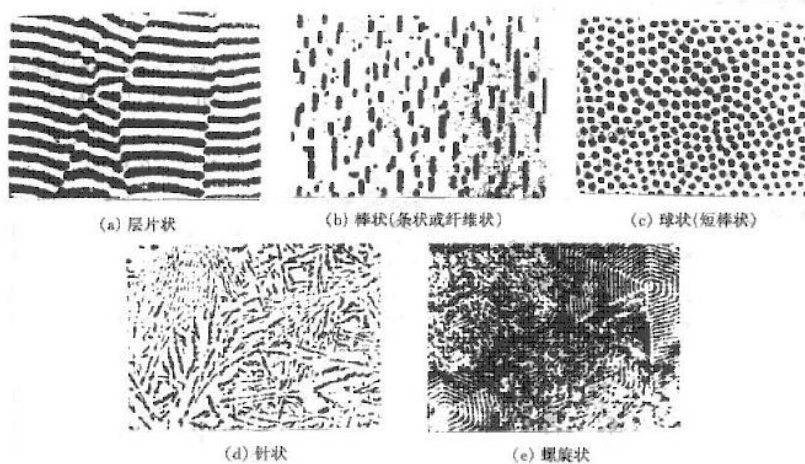
- (1) 金属-金属型（粗糙-粗糙界面）。由金属-金属组成的共晶。
- (2) 金属-非金属型（粗糙-光滑界面）。由金属-非金属组成，其中非金属在凝固时，其液固界面为光滑界面。
- (3) 非金属-非金属型（光滑-光滑界面）。

金属-金属型共晶合金以层状或者棒状生长主要取决于共晶中两组成相

的相对量和共晶中两组成相配合时的单位面积界面能。

如果棒间或片间中心距相同，且两相中的一相体积小于 27.6% 时，有利于形成棒状共晶，反之有利于形成层片状共晶。

如果共晶中一相体积分数在 27.6% 以下时，就要看降低界面能还是降低单位面积界面能更有利于降低体系的能量。若为前者，有利于形成棒状共晶；若为后者，有利于形成层片状共晶。



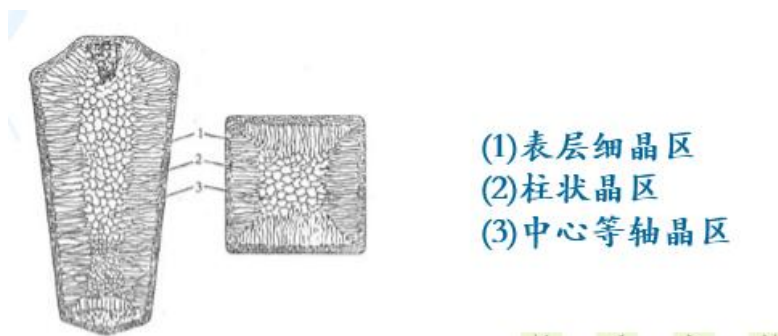
典型的共晶组织形态

7.4.3 合金铸锭的组织与缺陷

实际生产中，液态金属或合金是在锭模或锭型中进行结晶的，结晶规律与前面讲的相同，但由于冷却条件不同，使铸锭组织有自己的特点。

1、铸锭的宏观组织

典型铸锭的宏观组织由三个晶区组成



A、表层细晶区

高温 $L \rightarrow$ 铸锭，由于铸模 T 低，与模壁接触的 L 受到急冷， ΔT 很大；同



时摸壁对形核有促进作用。因此，靠近摸壁的液相中，形成大量的晶核并向各向生长，很快彼此相遇，形成一薄层很细的等轴晶粒。

细晶区晶粒细小，组织致密，机械性能好。

B、柱状晶区

细晶区形成后：1) 模壁被液态金属加热；2) 细晶区与模壁形成一空气层，造成散热困难；3) 细晶区形成放出大量的结晶潜热。三个因素使铸模温度升高，液态金属冷却速度减慢。但在结晶前沿液体中有适当的过冷度，这一 ΔT 不能形核，但有利于晶粒长大；另外， \perp 模壁方向散热快，使晶轴与模壁 \perp 的晶粒沿其反方向，向 L 中长大。不与模壁 \perp 的晶粒长大到一定程度，遇到其他晶粒而不再长大，最后形成彼此平行，粗大而致密的柱状晶区。

C、中心等轴晶区

中心等轴晶区的形成大致有三种观点。成分过冷、溶液对流、枝晶局部重熔产生孪晶，在此三种观点均要求熟记贯通。

随着柱状晶的发展，经散热，铸锭中心部分的液态金属的温度全部降至熔点以下，再加上杂质等因素的影响，会在整个剩余液体中同时形核，由于此时散热已失去方向性，晶核在 L 中可以自由生长，形成了中心等轴晶区。

等轴晶区各晶粒的取向各不相同，其性能也没有方向性，一般铸锭、铸件都要求得到此组织。

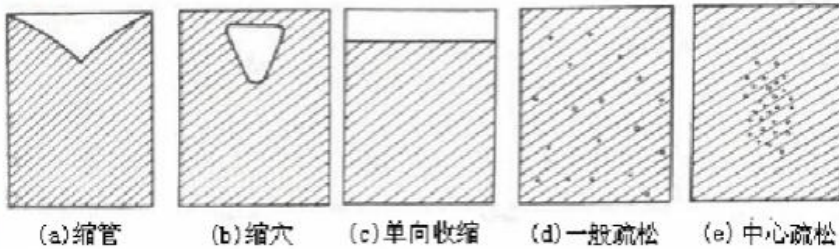
注：铸锭的宏观组织与浇注条件有关，条件变化可改变：①三晶区的相对厚度；②晶粒大小；③甚至不出现三晶区。通常，快的冷却速度，高的浇注温度，定向散热，有利于柱状晶形成；相反，慢的冷却速度，低的浇注温度，加形核剂或搅动，有利于中心等轴晶形成。

柱状晶与等轴晶各有优缺点，根据需要调整浇注条件，得到所需组织。**柱状晶**组织致密，磁感应是各向异性的，这种铸造组织可以提高合金的力学性能。柱状晶的缺点是相互平行的柱状晶接触面，尤其是相邻垂直的柱状晶区交界面较为脆弱，并常聚集易熔杂质和非金属夹杂物。**等轴晶**无择优取向，没有脆弱的分界面，同时不同的晶粒彼此咬合，裂纹不容易扩展，故获得细小的等轴晶粒可以提高逐渐的性能，但等轴晶的致密度不如柱状晶。

2、铸锭的缺陷

A、缩孔

铸锭结晶时，先结晶的体积收缩，可由没结晶的 L 补上，而最后结晶的得不到 L 的补充就形成了缩孔。缩孔分为：**集中缩孔**：有缩管，缩穴和单向收缩。**分散缩孔**：也叫疏松，有一般疏松和中心疏松。下图为几种形式的缩孔。



B、偏析

偏析是指铸锭的化学成分的不均匀性。铸锭在不同程度上存在着偏析，是由合金在凝固过程中的特点决定的。铸锭的偏析包括宏观偏析和显微偏析。

宏观偏析

(1) 正常偏析

当合金的分配系数 $k_0 < 1$ 时，先凝固的外层中溶质含量较后凝固的内层低，因此合金铸锭中心所含的溶液溶质质量浓度较高的现象是凝固过程中的正常现象，这种偏析称为正常偏析。

正常偏析的程度与铸锭的大小、冷却速度及结晶过程中液体的混合程度有关。正常偏析一般难以避免，可以通过热加工和扩散退火处理使其得以改善。

(2) 反偏析

与正常偏析相反，即在分配系数 $k_0 < 1$ 的合金铸锭中，溶液溶质的质量浓度在铸件中的分布是表层比中心高。反偏析形成的原因是铸锭中心部位应当富集的溶质元素，由于铸锭在凝固时发生收缩而在直径之间产生空隙，加上温度的降低，液体内气体析出而形成高压，是铸锭中心溶质质量浓度较高的液体沿着柱状晶之间的渠道被压向铸件表层，形成反偏析。

反偏析的控制方法：扩大铸件内部中心等轴晶带，阻止柱状晶的发展，使富集的溶质液体不易从中心排向表层；减小液体中的气体含量。

(3) 比重偏析

由于初生相与溶液密度相差悬殊，轻者上浮，重者下沉，从而导致上下成分不均。

防止比重偏析的方法有：增大铸件的冷却速度，使初生相来不及上浮或者下沉；加入第三种合金元素，形成熔点较高的、密度与液相相接近的树枝晶化合物，在结晶初期形成树枝骨架，以阻挡密度小的相上浮或密度大的相下沉。

微观偏析

(1) 胞状偏析

合金成分过冷度较小时，固溶体晶体呈胞状方式生长，当分配系数 $k_0 < 1$ ，在胞壁处富集溶质； $k_0 > 1$ ，在胞壁处溶质贫化，这称为胞状偏析。由于胞体的尺寸一般较小，成分波动范围较小，因此很容易通过均匀化退火消除胞状偏



析。

(2) 枝晶偏析

非平衡凝固造成的，使先凝固的枝干与后凝固的枝干间的成分不均匀。枝晶偏析通常集中在一个晶粒内部。

影响枝晶偏析的程度主要因素有：凝固速度越大，晶内偏析越大；偏析元素在固溶体中的扩散能力越小，则晶内偏析越严重；凝固温度的范围越宽，晶内偏析越严重。

(3) 晶界偏析

由于溶质原子富集在最后凝固的晶界部分而造成的。 $k_0 < 1$ 的合金，在凝固时，使液相富含溶质组元，又当相邻晶粒长大至相互接触时，把富含溶质的液体集中在晶粒之间，凝固成为具有溶质偏析的晶界。

影响晶界偏析程度的因素大致有：溶质含量越高，偏析越严重；非树枝晶长大使晶界偏析的程度增加；结晶速度慢使溶质原子有足够的时间扩散并富集在液-固界面之间前沿的液相中，从而增加晶界的偏析程度。

晶界偏析往往容易引起晶界的断裂。控制晶界偏析的方法有：控制溶质的含量；适当加入第三种元素来减小晶界偏析的程度。



第 8 章 三元相图

8.1 三元相图的基础

三元相图的特点：

- (1) 完整的三元相图是一个三维的立体模型。
- (2) 三元系统中可以发生思想平衡转变，由相率可以知道三元系统中最大的相数为 4，三元系统中四相平衡区是一个恒温的水平面。
- (3) 在三元系统中，出了单相区和两相平衡区外，三元相图中的三相平衡区也占有一定的空间。

8.1.1 三元相图的表示方法

A、等边成分三角形

如图 8-1 为三元相图的等边三角形表示方法，三角形的三个顶点 A、B、C 分别表示 3 个组元，三角形的边分别表示 3 个二元系的成分坐标，因此三角

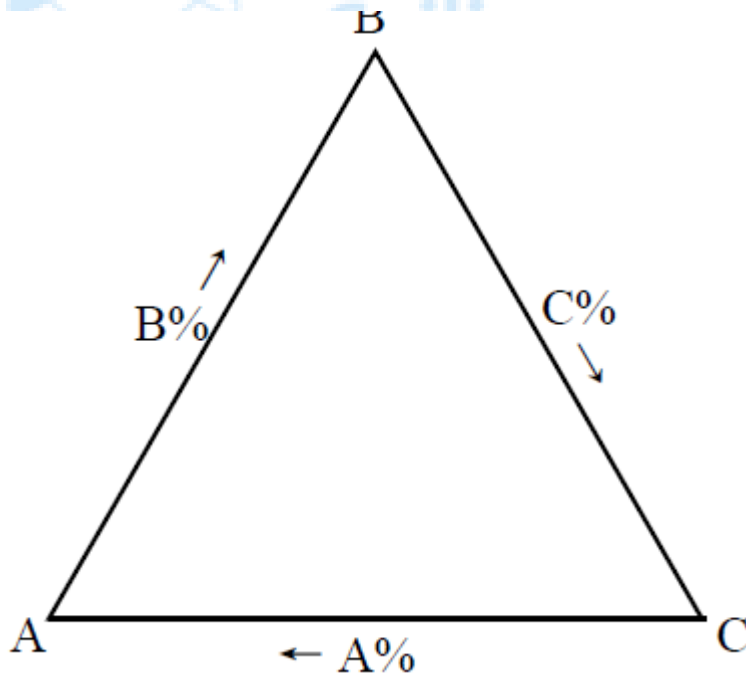


图 8-1 浓度三角形

形内的任一点都代表三元系的某一成分。

等边三角形浓度的确定方法如图 8-2。

- 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。

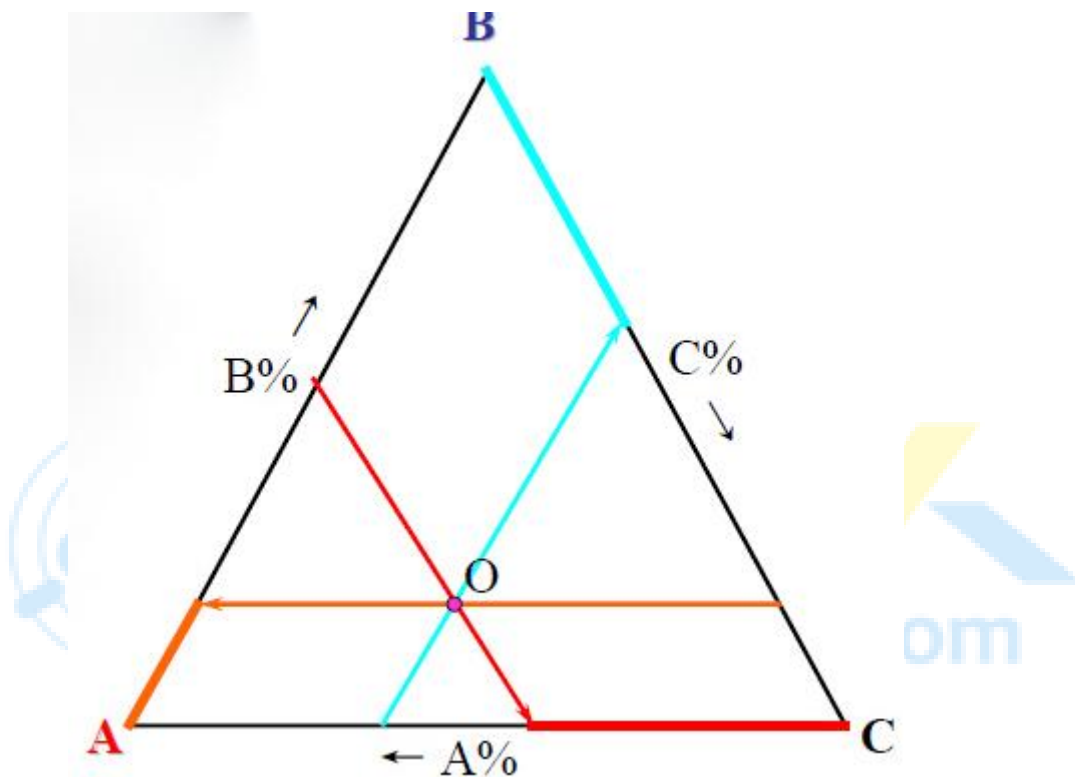


图 8-2 浓度的确定

凡是成分点位于等边三角形内任意一点 O 的直线上，他们所含有的与此线相对应顶角代表的组元的质量分数相等。

凡是成分点位于通过三角形某一顶点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比值相等。

8.2 三元相图中的杠杆定律和重心定律

A、直线法则

在一定温度下的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，如图 8-3 所示，O 处成分的合金，在 T 下，处于 α 、 β 两相平衡，则 aob 在一条直线上，且 O 位于 ab 之间，

这就是直线法则。

B、杠杆定律

投影到任何一边上，按二元杠杆定律计算得：

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

此即为三元系的杠杆定律。

由直线法则和杠杆定律可以得出：当给定材料在一定温度下处于两相平衡状态时，若其中一相成分给定，另一相的成分点必在两已知成分点连线的

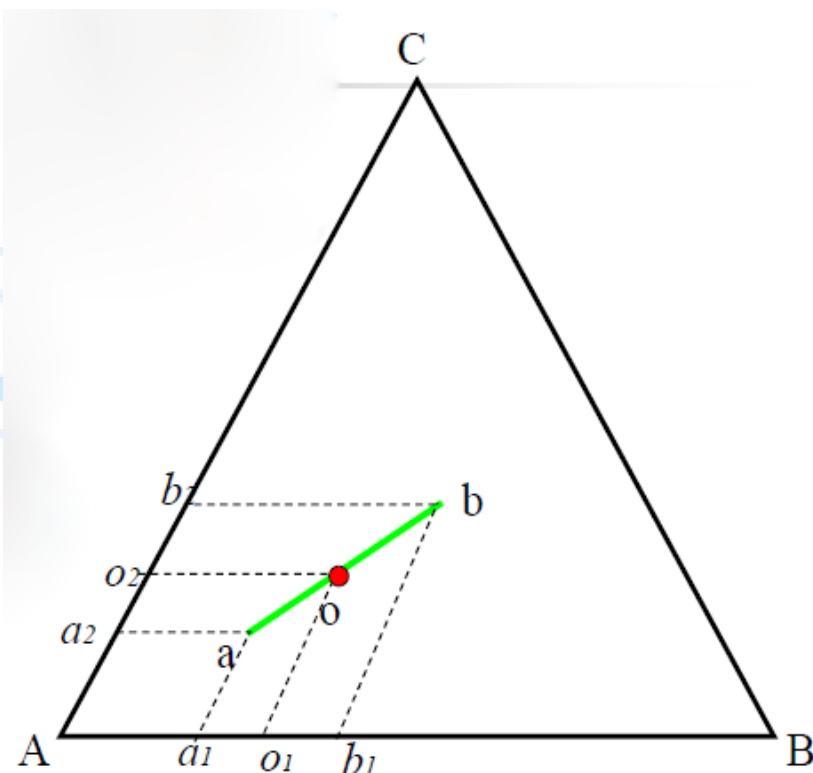


图 8-3 直线法则

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两线上。

C、重心定律

当一个相完全分解成三个新相时，或是一个相在分解成两个新相的过程中，他们之间的成分和含量的关系必须符合重心定律。

如图 8-4，O 点为合金的成分点，P、Q、S 分别为三个平衡相 α 、 β 、 γ 的

成分点。计算合金中各相相对含量时，可以设想先把三相中的任意两相 α 和 γ 混合成一体，然后再把这个混合体和 β 相混合成合金 O 。根据直线法则，则 α - γ 混合体的成分点应在 PS 线上，同时又必在 β 相和合金 O 的成分点连线 QO 的延长线上，由此可以确定， QO 延长线和 PS 线的交点 R 便是 α + γ 混合体的成分点，由杠杆定律可以得出 β 相的质量分数 w_β ， w_α ， w_γ 。

$$w_\alpha \% = \frac{w_\alpha}{w_R} = \frac{Rd}{ad} \times 100\%$$

$$w_\beta \% = \frac{w_\beta}{w_R} = \frac{Re}{\beta e} \times 100\%$$

$$w_\gamma \% = \frac{w_\gamma}{w_R} = \frac{Rf}{\gamma f} \times 100\%$$

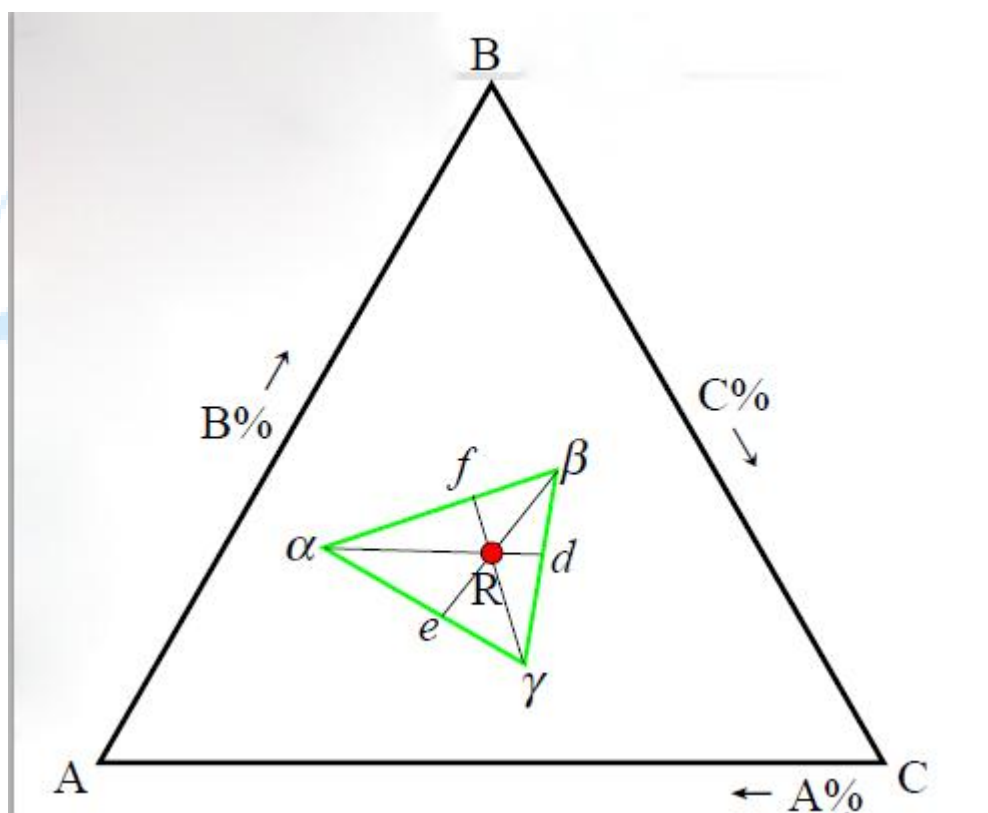


图 8-4 三元相图的重心定律

图中 O 点正好位于三角形 PQS 的质量重心，此即为三元系合金的重心定律。

8.3 三元相图的基本类型

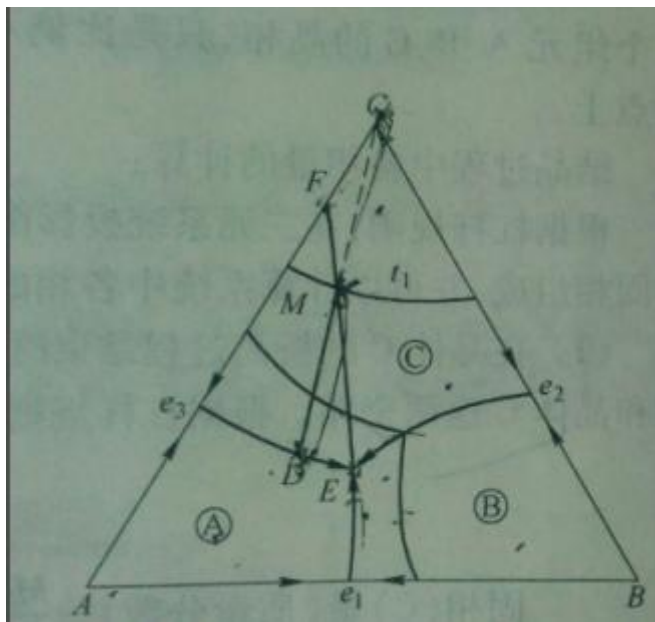


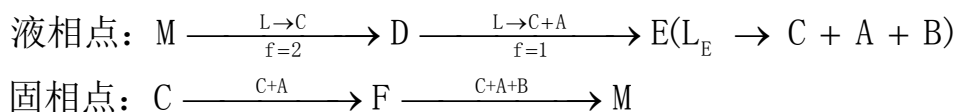
图 8-5 具有一个低共熔点的三元相图

8.3.1 具有一个低共熔点的三元相图

这类三元相图的特点：

- 1、液相完全互溶
- 2、固相完全不互溶
- 3、液相无分层现象
- 4、只有一个三元低共熔点

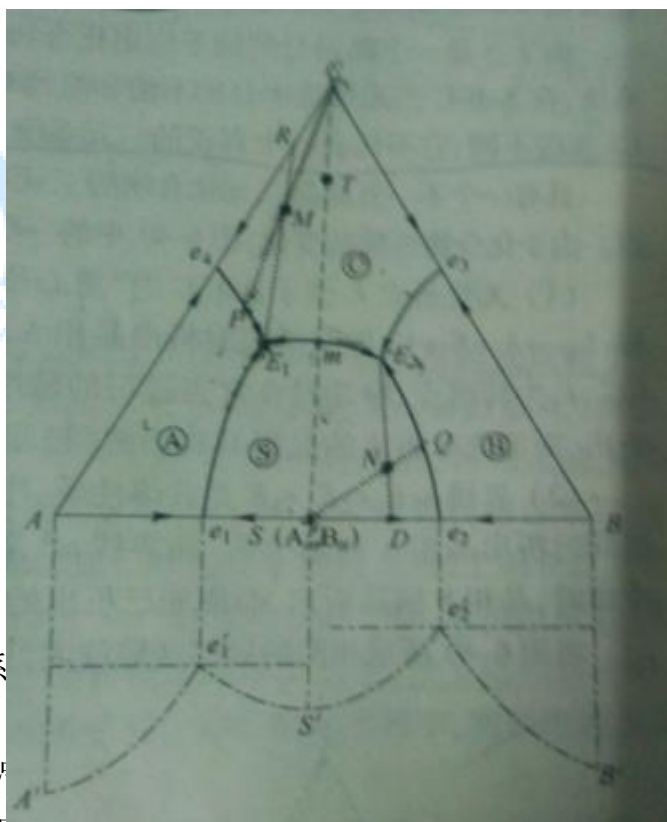
具有一个低共熔点的三元相图组成如图 8-5，此类相图的 M 点析晶过程可以表示为：



由 M 点的析晶过程可以得出以下结论：

- 在结晶过程中各相的含量可以由杠杆定律计算得出。

在三元系统中某两个组元间生成的化合物称为二元化合物，因此二元化合物的组成点在浓度三角形的某一条边上。具有一个一致熔融二元化合物的三元系统的三元相图如图 8-6 所示。

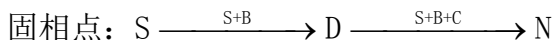
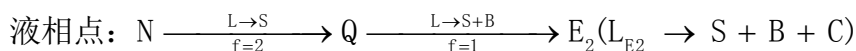


固相

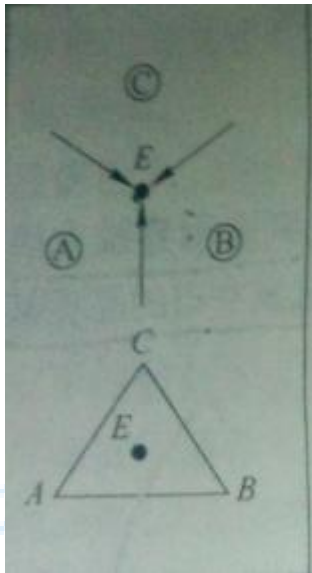
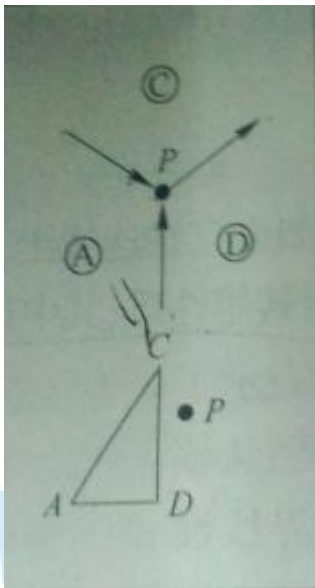
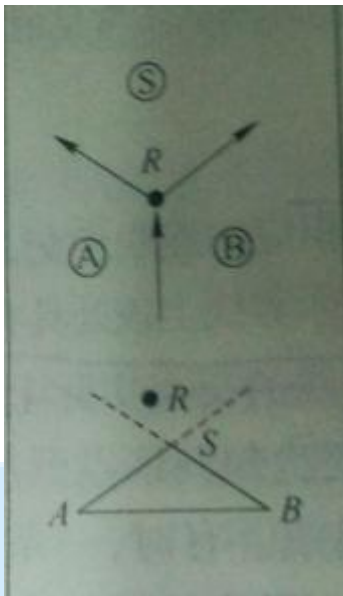
 $S + C)$

图 8-6 具有一个一致熔融二元化合物的三元系统相图

对



以上为两种常见的三元相图类型。对于三元相图中无变量点的判定，可以总结如表 8-1.

性质	低共熔点	双升点	双降点
图例			
相平衡关系	$L \rightleftharpoons A+B+C$ 三固相共析晶 共熔	$L(P) + A \rightleftharpoons D+C$, 远离 P 点的晶体(A)转熔	$L(R) + A+B \rightleftharpoons S$, 远离 R 点的两晶相(A+B)转熔
判别方法	E 点对应的副三角形之内构成重心位置关系	P 点在对应的副三角形之外构成交叉位置关系	R 点在对应的副三角形之外构成共轭位置关系

第 9 章材料的亚稳态

9.1 材料的亚稳态

材料亚稳态的概念：材料处于自由能最低的状态时，材料处于平衡状态，但由于其他因素，材料会以高于平衡态时的自由能状态存在，即处于非平衡的亚稳态。

9.1.1 亚稳态材料的类型（存在形式）

- (1) 细晶组织
- (2) 高密集度晶体缺陷的存在
- (3) 过饱和固溶体
- (4) 由晶态化为非晶态
- (5) 发生非平衡转化，生成与原先结构不同的亚稳新相

9.2 非晶材料

9.2.1 非晶态材料的形成（了解）

1、非晶态可由气相、液相快冷形成，也可在固态直接形成（如离子注入、高能粒子轰击、高能球磨、电化学或化学沉积、固相反应等）

快冷形成非晶合金的影响因素：

(1) 冷却速度：

能够抑制结晶过程实现非晶化的最小冷速称为临界冷速（ R_c ）。纯金属：临界冷速为 10^{12} - 10^{13} K/s，急冷方法难实现，故不能形成非晶态；

合金：临界冷速一般小于 10^7 K/s，急冷方法能获得非晶态。

(2) 合金成分：

在共晶成分附近，即凝固温度较低、液相黏度较高的情况下易形成非晶。

2、晶体材料在高能辐照或机械驱动等作用下也会发生非晶化转变

由原先的有序结构转变为无序结构，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。

机械研磨非晶化的两种方法（掌握）



- (1) 机械合金化: 纯组元元素粉按合金成分比例混合后进行高能球磨形成非晶合金。
- (2) 晶态合金粉末经高能球磨后转变为非晶态合金。

9.2.2 非晶材料的性能（掌握）

1. 力学性能

主要表现为高强度和高断裂韧性。

2. 物理性能

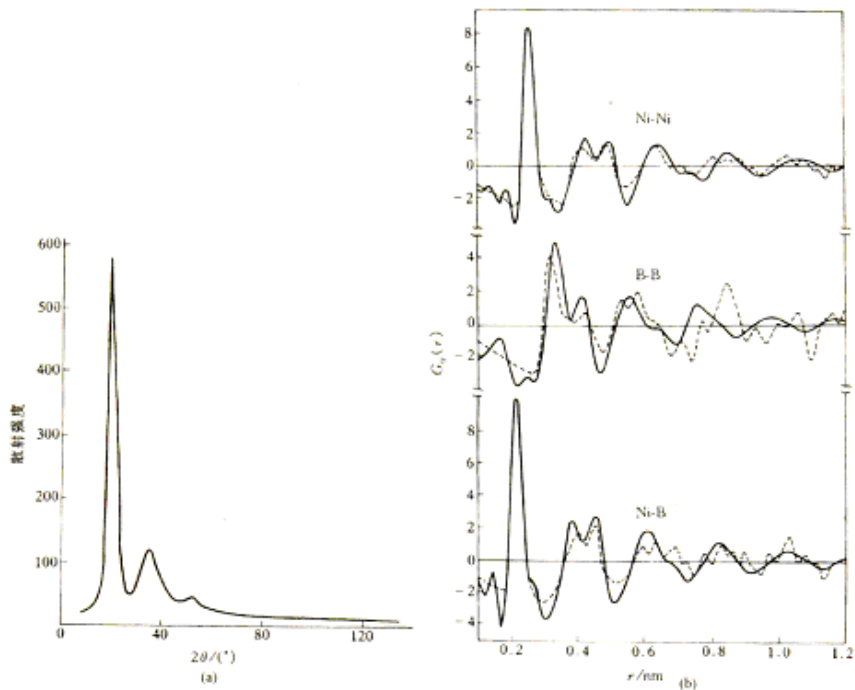
一般具有高的电阻率和小电阻温度系数；优良的磁学性能，包括软磁性能和硬磁性能。

3. 化学性能

具有极佳的抗腐蚀性。

9.2.3 非晶材料的结构（了解）

非晶体材料为长程无序结构。常用的分析方法是用 X 射线或中子散射得出的散射强度谱求出其“径向分布函数”，但径向分布函数不能区别不同类型的原子，故对合金应分别求得每类原子对的“部分原子对分布函数”，如二元合金中存在着三类原子对： $A-A$ ， $B-B$ ， $A-B$ ，故需根据 A ， B 两种原子的不同散射能力至少进行三次散射实验分别求出部分原子对分布函数，见下图。



9.3 固态相变（重点掌握）

9.3.1 概述

从热力学角度，固态相变可以分为两类（掌握）

1、一级相变

指相变时新相 α 和旧相 β 的化学势相等，而化学势的一次偏导不相等。一级相变过程中，材料的熵值和体积将发生变化。

2、二级相变

指材料在发生相变过程中，新旧两相的化学势相等，其一阶偏导亦相等，但二阶偏导不相等。

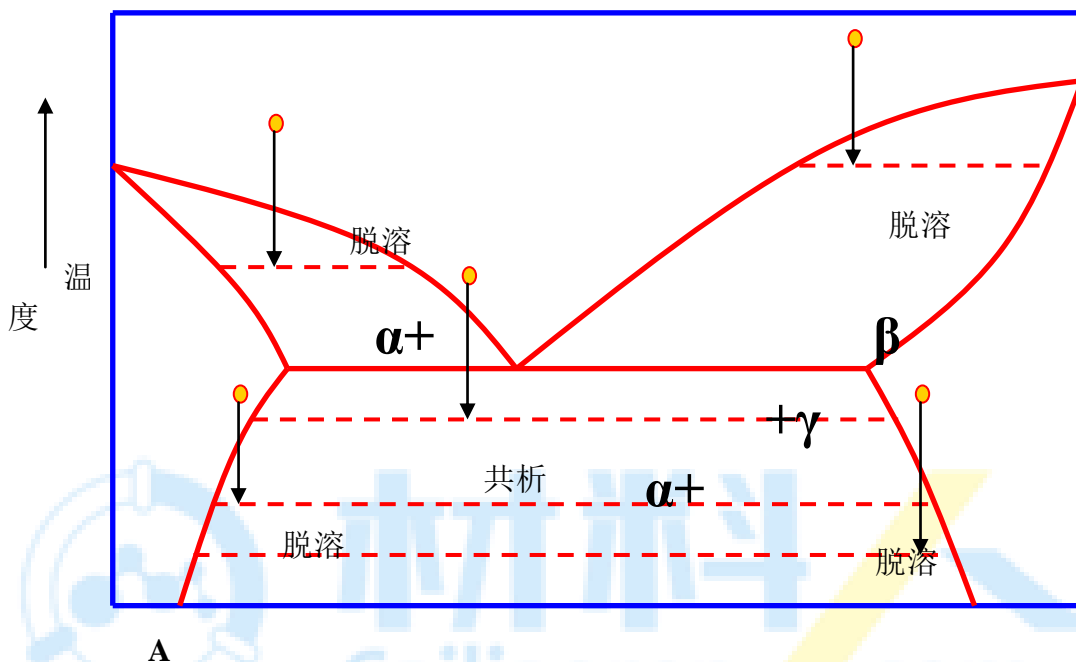
二级相变过程中，熵值和体积不发生变化，而比定压热熔、压缩系数、和膨胀系数发生改变

固态相变多数为形核和长大方式。形核和长大不仅有**界面能**，还需克服彼此之间体积差而产生的**应变能**，故固态相变往往不能达到平衡状态，而是通过非平衡转变为**亚稳相**。

9.3.2 固溶体的脱溶分解

1、脱溶的含义

脱溶是从过饱和固溶体中分离出一个新相的过程。这个过程是由温度变



化引起的，见下图。

脱溶是自发进行的过程，脱溶转变后材料体系的自由能降低。

2.脱溶转变的方式

A 形核-长大方式

(1) 连续脱溶

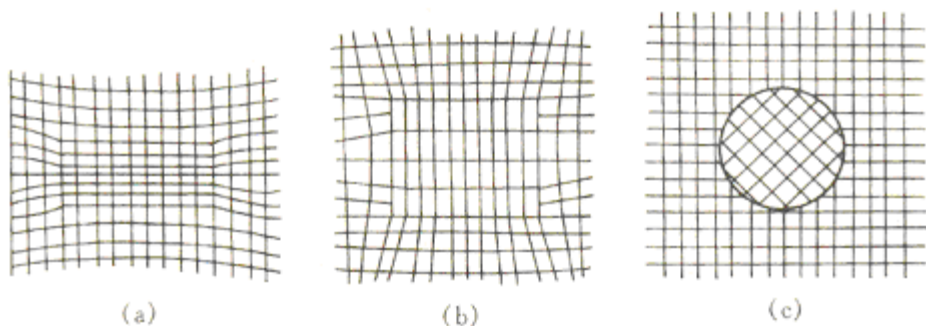
新相晶核在母相中各处同时发生，随机形成，母相的浓度随之均匀变化，但母相晶粒外形及位向不改变。其中，脱溶想均匀分布基体上时为均匀脱溶，而脱溶相优先析出于局部地区，如晶界、孪晶界、滑移带等处时为不均匀脱溶（原因是这些地区是晶体缺陷处，能够为这些位置提供有利的形核位置）。

脱溶相与基体界面的三种关系

a 新相与母相结构和点阵常数相近，即错配度很小，保持共格关系，界面能低，见下图 a；

b 错配度增大，界面处弹性应变能增大，包含一些位错调节错配以降低应变能，形成部分共格界面，见下图 b；

c 错配度很大，形成非共格界面，界面能高，见下图 c。



脱溶相与基体界面的关系示意图

(a) 与基体完全共格 (b) 部分共格 (c) 非共格

脱溶相的形状与界面处的应变能关系

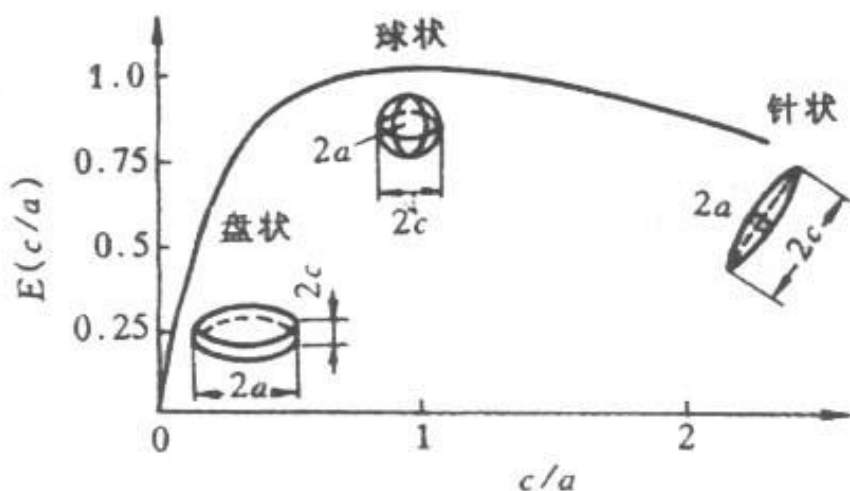
1、对共格或半共格界面的脱溶相，应变能取决于错配度。错配度 \uparrow ，应变能 \uparrow 。

错配度甚小时，共格脱溶相趋于形成球形粒子，以求的最小的界面面积，即界面能最小。

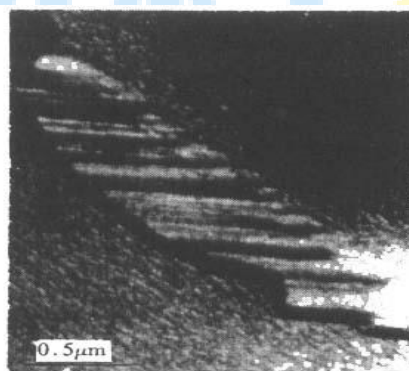
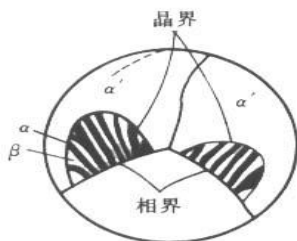
错配度增大时，共格脱溶相以立方形状分布于体，使错配度最小的晶面相匹配，减小应变能。

错配度更大时，共格脱溶相呈薄片状，使错配度最小的晶面占到最大的界面来减小应变能。

2、对于非共格界面的脱溶相，虽不存在共格效应，析出时将受到周围基体的约束而产生弹性应变。脱溶相粒子的形状也与应变能有关，片状最小，针状次之，球状最大，但究竟以何中形状还要考虑表面能。故非共格脱溶相的形状是由应变能和表面能综合作用的结果。



(2) 不连续脱溶从饱和的基体中以胞状形式同时析出包含有 α 与 β 两相的产物，其中 α 相是成分有所改变的基体相，而 β 相则是脱溶新相，两者以层状相间分布，通常形核于晶界并向某侧晶粒生长，转变区形成的胞状领域与为转变的基体有明晰的分界面，基体成分在分界面处突变且取向也往往有改变。



(a) (b) 图 9.41 不连续脱溶示意图

B、不形核方式分解（调幅分解）

调幅分解是自发脱溶过程，不需要形核，而是通过溶质原子的上坡扩散形成的结构形同而成分成周期性波动的纳米尺度共格畴，以连续变化的溶质富集区与贫化区彼此交替地均匀分布于整体中，调幅分解的基质是原子的上坡扩散。

9.3.3 脱溶过程中的亚稳相

典型的 Al-4.5%Cu 合金的脱溶过程分析（也即合金的时效过程）

Al-Cu 合金经时效处理后的脱溶惯序： $G.P.区-\theta''$ （或称 $G.P.\square$ ）- θ' - θ （即 $CuAl_2$ ）。

脱溶过程中，各亚稳相的形态特征。

9.3.4 脱溶分解对材料性能的影响

1、取决于脱溶相的形态、大小、数量和分布等。均匀脱溶对性能有利，有明显的强化作用，称为“时效强化”或“沉淀强化”；局部脱溶，沿着晶界析出，对性能有害，使材料塑性下降，呈现脆化，强度也因此下降。

时效强化过程中硬度和时效时间的关系曲线（重点掌握）

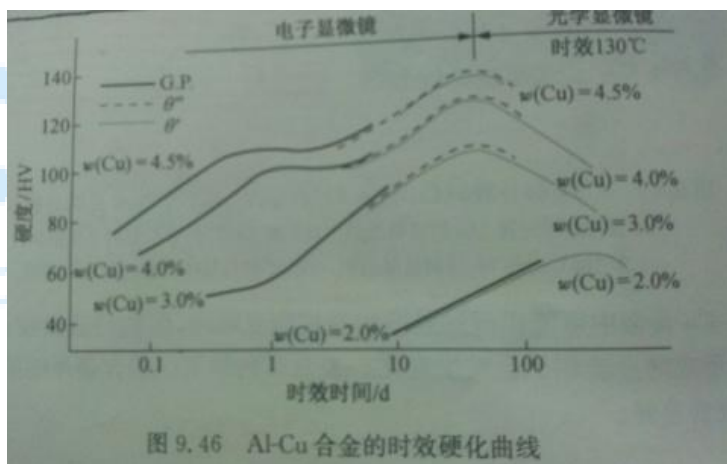


图 9.46 Al-Cu 合金的时效硬化曲线

调幅分解也导致材料的性能变化，所形成的精细组织使硬度、强度增高。

2、时效初期电子散射几率增加，电阻上升；过时效基体中溶质原子贫化，电阻下降。磁性也因时效而变化。软磁材料由于脱溶相阻碍磁畴壁移动，磁导率下降；硬磁材料脱溶相的弥散度越大，反迁移越困难，矫顽力越大，剩磁也越大。

调幅分解对合金的磁学性能的影响也是明显的。

9.4 马氏体转变

马氏体(M): C 溶入 α -Fe 中形成的过饱和固溶体，因转变温度低($<230^\circ C$)，



Fe、C 原子均不扩散,属于非扩散性相变。

马氏体转变特征

1、无扩散相变,因转变温度 T 低,原子活动能力很低,所以转变是在无扩散的条件下进行的,新相 M 和母相 γ (奥氏体)具有完全相同的化学成分。

2、切变共格性,见下图马氏体片形成时产生浮凸。在抛光的表面上划有直线刻痕,发生 M 转变后,划痕由直线变为折线,但无弯曲和中断现象。说明 M 是切变方式形成的,且 M 与母相 γ 保持共格。

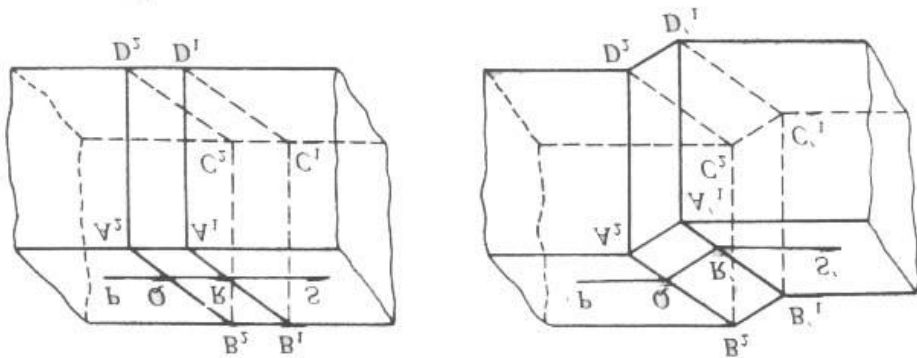


图 9.7 马氏体片形成时产生浮凸示意图

3、新旧相化学成分不变并具有共格关系,由于 M 转变时新相和母相始终保持切变共格性,因此 M 转变后新相与母相之间存在确定的位向关系。新相与母相之间有惯析面。

4、在一个温度范围内进行, M 转变是 T 的函数,与 τ 无关。即随 $T \downarrow$, 转变量 \uparrow 。 T 一旦停止 \downarrow , M 转变立即停止。

5、 M 转变具有不完全性, M 转变不能进行到底,总有一部分保留下来,这种在 M 转变过程中被保留下来的 A ,叫残余 A (奥氏体)。用 A' 表示。

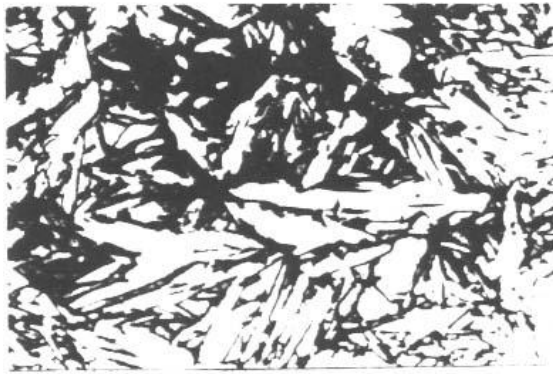
6、转变速度极快,形成一片 M 只需 10^{-7} 秒,瞬间形成,瞬间长大,一旦形成,不再生长。

马氏体的形态

片状 M : 高碳钢淬火后获得的,也叫高碳 M 。

板条 M : 低碳钢淬火后获得的,也叫低碳 M 。

- 1、片状马氏体,光学显微镜下,呈针状或竹叶状。立体形状:双凸透状。先大后小不能穿过, M 的大小取决于 A 晶粒大小。下图为高碳马氏体的形貌图。



2、板条状马氏体，光镜下：呈板条状，见图 9.11 低碳钢中马氏体形貌。立体形态：为椭圆截面的柱状晶体，M 条细而长，一束束平行分布并成一定角度。电镜下：M 内存在大量位错亚结构，又叫位错 M。性能：强而韧，因为形成温度较高 ($>200^{\circ}\text{C}$)，条内有高密度位错，条与条成小角度晶界。下图为低碳钢中的板条状马氏体



两种马氏体的形成条件（了解）

1) 含碳量

实验证明：

含碳量 $<0.2\%$ 的低碳钢，淬火后得板条 M。

含碳量 $>1.0\%$ 的高碳钢，淬火后得片状 M。

含碳量在 $0.2\sim1.0\%$ 之间得板条 M+片状 M。

(2) 合金元素

一般规律：除 Co、Al 外，其他元素溶入 A，均能 $\downarrow M_s$ ，促进片状 M 的形成。

(3) 形成 $T > 200^{\circ}\text{C}$ ，主要形成板条 M。

$< 200^{\circ}\text{C}$ ，主要形成片状 M。

下篇

北京科技大学

2007 年硕士学位研究生入学考试试题

=====

试题编号: 814 试题名称: 材料科学基础

适用专业: 材料科学与工程材料工程(专业学位)

说明: 所有答案必须写在答题纸上, 做在试题或草稿纸上无效。

=====

一、简答

调幅分解

过饱和固溶体在一定温度下分解成结构相同、成分不同的两个相的过程。

调幅分解是自发的脱溶过程, 它不需要形核, 其成分在拐点线之间, 母相的任何涨落都会导致吉布斯自由能的减小, 系统自动地分解为富 A 和富 B 的两部分, 通过上坡扩散两部分的成分连续变化, 直至达到形成成分不同、结构相同的两个相的过程。

再结晶温度

形变金属在一定时间内 (一般 1h) 刚好完成再结晶的最低温度。

再结晶温度不像结晶或其它的相变温度那样确定不变, 它受许多因素影响, 可以随条件的不同而在一个相当宽的范围内变化。通常所说的再结晶温度是指在规定的时间内 (如一个小时) 达到规定程度 (如 94%) 的最低温度。即再结晶温度包含时间和再结晶量两个因素在内。

晶体缺陷

在含缺陷的晶体中, 对称性破坏的、原子失去了周期性有序排列的局部区域称为晶体缺陷。包括点缺陷、线缺陷、面缺陷、体缺陷。

晶体缺陷: 实际晶体中原子组合 (原子, 分子, 离子或原子团) 的不规



则性、不完整性，统称为晶体缺陷。

马氏体相变

其过程遵循无扩散、切变方式的相转变。

影响扩散的因素

温度：温度是影响扩散速率的最主要因素。温度越高，原子热激活能量越大，越易发生迁移，扩散系数越大，满足 $D = D_0 e^{-Q/RT}$ 的指数关系；

固溶体类型：不同类型的固溶体，原子的扩散机制是不同的。间隙固溶体的扩散激活能一般均较小，例如，C、N 等溶质原子在铁中的间隙扩散激活能比 Cr、Al 等溶质原子在铁中的置换扩散激活能要小得多，因此，钢件表面热处理在获得同样渗层浓度时，渗 C、N 比渗 Cr 或 Al 等金属的周期短。

晶体缺陷：如表面、晶界和晶内，它们是扩散的快速传输通道，其中 $D_{\text{表面}} > D_{\text{晶界}} > D_{\text{晶内}}$ ，这是由于晶体缺陷处点阵畸变较大，原子处于较高的能量状态，易于跳跃，故各种缺陷处的扩散激活能均比晶内扩散激活能小，加快了原子的扩散；

第三组元：可对二元扩散有不同影响，如 Mo、W 降低 C 在 $\gamma\text{-Fe}$ 中的扩散系数；Co、Si 加速 C 的扩散；Mn、Ni 影响不大

晶体结构：低对称性的晶体结构，存在扩散系数的各向异性，如六方晶体结构晶体，平行与垂直于基面 $\{0001\}$ 的扩散系数不同

熔点：同一合金系，同一温度下熔点高的合金扩散慢，熔点低的合金扩散快

空位浓度：空位机理是扩散过程的重要机理，凡是能够提高空位浓度的有效方法，都能加速扩散；

布拉菲点阵

除考虑晶胞外形外，还考虑阵点位置所构成的点阵。

A1 和 A3 晶体结构中原子的堆垛方式

A1 堆垛方式：密排面以...ABCABC...的方式堆垛

A3 堆垛方式：密排面以...ABABAB...的方式堆垛

金属键

自由电子与原子核之间静电作用产生的键合力。

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，它保持溶剂的晶体结构类型。

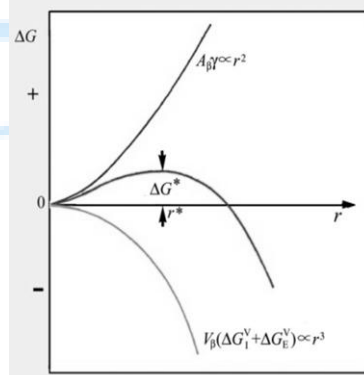
二、从热力学方面分析金属晶体均匀形核时临界晶核的形成过程。（15 分）

考察知识点：相变均匀形核的热力学条件。

解题思路：在母相中通过涨落发展形成的原子集团，若能长成稳定（或亚稳定）的结构，或者核心达到一定的尺寸，便可以成为新相的核心。这个过程的驱动力是新旧相的自由能差，阻力是新增的界面能和弹性应变能，但是驱动力只能补偿临界核心界面能的一部分，形成稳定核心还需额外的能量（形核势垒），这部分能量为临界核心形成功。

参考解析：

凝固过程中液相中存在结构起伏、形成时聚时散的短程有序原子集团，其为可能的晶胚。在过冷液体中出现晶胚有三方面的能量变化：（1）由于新相形成使系统自由能降低，降低量为 $V_{\beta}\Delta G_V = \frac{4}{3}\pi r^3\Delta G_V$ ，这是相变的驱动力；（2）另一方面由于晶胚构成新的表面，又会引起表面自由能的升高，增加量为 $A_{\beta}\gamma = 4\pi r^2\gamma$ ，这是相变的阻力；



（3）因新相和母相的比容差别引起的畸变能 $V_{\beta}\Delta G_E = \frac{4}{3}\pi r^3\Delta G_E$ 。故总的自由能变化为：

$$\Delta G = V_{\beta}\Delta G_V + A_{\beta}\gamma + V_{\beta}\Delta G_E = \frac{4}{3}\pi r^3\Delta G_V + 4\pi r^2\gamma + \frac{4}{3}\pi r^3\Delta G_E$$

ΔG 随 r 变化曲线如右图所示， ΔG 在 r^* 达到最大值，当 $r < r^*$ 时，其长大会使自由能增加，晶胚不稳定，最终熔化消失； $r > r^*$ 时，晶胚长大会使自由能降低，从而成为稳定的晶核。故晶胚只有达到临界半径才能成为稳定晶核。

$$\text{由 } \frac{d\Delta G}{dr} = 0, \text{ 可得, } r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V + \Delta G_E}, \quad \Delta G^* = -\frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_V + \Delta G_E)^2}$$

把过冷度与驱动力的关系代入临界核心半径和临界核心形成成功的式子，并且把其中的摩尔转变焓 ΔH_0 换成体积转变焓 $\Delta H'_0$ ，得临界晶核 r^* 和临界晶核形成功 ΔG^* 与过冷度间的关系：

$$r^* = \frac{2\gamma T_0}{\Delta T \Delta H'_0 + T_0 \Delta G_E}, \quad \Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3 T_0^2}{3(\Delta H'_0 \Delta T + T_0 \Delta G_E)^2}$$

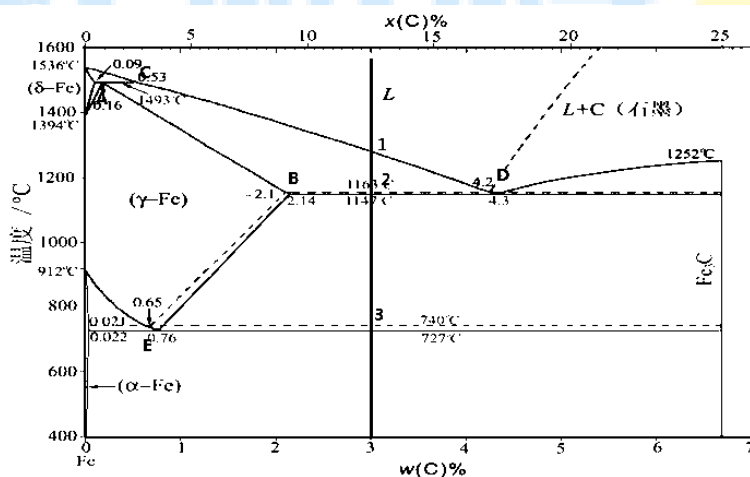
ΔT 加大， r^* 和 ΔG^* 也相应减小。由于球状临界晶核的表面积为

$$A^* = 4\pi(r^*)^2 = 16\pi\gamma^3 T_0^2 / (\Delta H'_0 \Delta T + T_0 \Delta G_E)^2$$

$$\text{所以 } \Delta G^* = \frac{1}{3} \gamma A^*$$

即均匀形核时母相和新相体积吉布斯自由能之差只能补偿界面能的 2/3，余下的 1/3 表面吉布斯自由能只能靠母相中能量分布的涨落提供。

三、分别画出铁碳相图和 3.0%C 亚共晶白口铸铁从液相冷却室温是组织转变示意图，并计算在室温时各组织的相对量。（20 分）



考察知识点：铁碳相图，组织转变示意图，杠杆定律

解题思路：铁碳相图历来是北科材料基考研中的重点，包括对杠杆定律的考察等等。对于铁碳相图要做到能在没有任何参考的情况下自己可以熟练地画出来，包括重点点对应的碳含量、温度，各区域对应的相和组织等等。对于组织转变过程要特别注意先共晶、先共析相的变化情况，对于杠杆定律不要弄混是求相还是组织的含量。

参考解析：

组织转变过程：

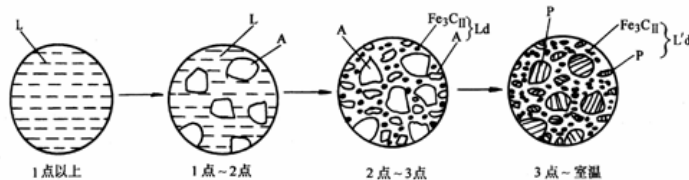
液态合金缓冷到 1 点时，从液相中析出先共晶奥氏体 γ ，随温度的降低， γ 不断析出，其成分沿着 AB 线变化，液相成分沿着 CD 线变化；

温度缓冷至 2 时，液相成分为共晶成分，发生共晶反应析出莱氏体（奥氏体+渗碳体）

继续降低温度，奥氏体将沿着 BE 线变化，析出二次渗碳体

当温度降至 3 时，成分为 0.77C 的奥氏体转化为珠光体，莱氏体转变为变态莱氏体（即低温莱氏体）。

组织转变示意图



室温的组织为珠光体、二次渗碳体、变态莱氏体

计算组织相对量：

变态莱氏体的量即共晶形成的莱氏体的相对量为 $\frac{3.0-2.14}{4.30-2.14} = 39.8\%$

先共晶奥氏体的量为 $1-39.8\%=60.2\%$

则从先共晶奥氏体中析出的二次渗碳体的量为 $60.2\% \times \frac{2.14-0.76}{6.69-0.76} = 14.0\%$

则珠光体相对量为 $60.2\%-14.0\%=46.2\%$

四、论述扩散第一定律及对“上坡扩散”现象的解释。（10分）

考察知识点：扩散第一定律，上坡扩散

解题思路：扩散第一定律描述在某处扩散流量与此处的浓度梯度成正比，其间的比例系数就是扩散系数 D ，表征扩散的速率。上坡扩散说明扩散的驱动力本质上不是浓度梯度而是化学位梯度，只是很多情况下二者是一致的。这几年对上坡扩散或者与之相关的调幅分解的考察比较频繁，复习的时候要多注意一下。

参考解析：



在扩散过程中，物质的扩散流量，即单位时间内通过单位横截面所输送的物质质量与其横跨这一截面的浓度梯度成正比。扩散方向与浓度梯度的方向相反，扩散向浓度减小的方向进行。

在一维下， $J = -Ddc/dx$ ； D 为扩散系数。

对“上坡扩散”现象的解释：

从普遍意义上来说，扩散之所以产生是由于存在化学位梯度，只是一般条件下化学位梯度与浓度梯度一致。则第一定律变为了另一种形式： $J = -M \frac{\partial u}{\partial x}$ ，

因为化学位即摩尔自由能，即 $u = \frac{\partial G_i}{\partial n_i} = \rho \frac{\partial G_i}{\partial C_i}$ (C_i 为体积浓度)，两边取偏导得 $\frac{\partial u}{\partial x} = \rho \frac{\partial^2 G_i}{\partial C_i \partial x}$ ，则 $J = -M\rho \frac{\partial^2 G}{\partial^2 C} \cdot \frac{\partial C}{\partial x}$

与菲克第一定律比较得： $D = M\rho \frac{\partial^2 G}{\partial^2 C}$

所以，当 $\frac{\partial^2 G}{\partial^2 C} > 0$ 时，自由能成分曲线为凹曲线， J 与 $\frac{\partial C}{\partial x}$ 的方向相反，即扩散向着浓度减小的方向进行，正符合菲克定律；

而当 $\frac{\partial^2 G}{\partial^2 C} < 0$ 时，自由能成分曲线为凸曲线， J 与 $\frac{\partial C}{\partial x}$ 的方向一致， $D < 0$ ，表现为组员是从低浓度向高浓度区域迁移的“上坡扩散”。

综上所述，决定扩散的本质因素是化学位梯度，不管是“上坡扩散”还是“下坡扩散”，其结果都是导致扩散组员化学势的减少，直至化学势梯度为零。

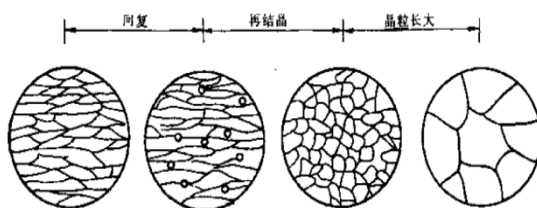
五、分析冷变形金属或合金的回复与再结晶过程及相关性能变化。(15分)

考察知识点：回复和再结晶

解题思路：本题主要是从各阶段组织的变化（包括位错密度、点缺陷密度等）入手来理解组织的变化对性能产生哪些影响，对相关的内容需要能够清晰的理解和记忆。回复、再结晶相关的知识点几乎是每年必考，包括回复、再结晶的概念，回复再结晶过程中相关组织性能的变化，驱动力，再结晶的一些基本的规律，回复再结晶动力学，再结晶形核的两种机制，二次再结晶。（注意：关于“动态回复和动态再结晶”已有多年来未考，而且是上交第三版相对于第二版新增了这部分内容，这是比较重要的知识点，复习的时候要特别注意。）

参考解析：

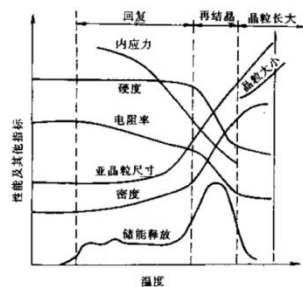
回复是指新的无畸变的晶粒出现之前所产生的亚结构和性能变化的阶段，在回复阶段，由于不存在大角度界面的迁移，晶粒形状和大小不发生变化，仍保持着纤维状或扁平状；再结晶是指出现无畸变的等轴晶粒逐步取代变形晶粒的过程，在再结晶阶段，首先是在畸变大的区域产生新的无畸变晶粒的核心，然后逐渐消耗周围的变形基体而长大，直到形变组织完全改组为新的、无畸变的细等轴晶为止。



性能变化：

A. 强度和硬度：回复阶段的硬度变化很小，约占总变化的 1/5，而再结晶阶段则下降较多。冷变形金属在退火过程中的性能和能量变化。

其主要是与金属中的位错机制有关，回复阶段变形金属仍保持很高的位错密度，而发生再结晶后，则由于位错密度显著降低，故强度和硬度明显下降。



- B. 电阻：变形金属的电阻在回复阶段已表现出明显的下降趋势。因为电阻率与晶体点阵中的点缺陷（如空位、间隙原子等）密切相关。点缺陷所引起的点阵畸变会使传导电子产生散射，提高电阻率。因此，再回复阶段点缺陷浓度明显减小致使电阻率明显下降。
- C. 内应力：在回复阶段，大部分或全部的宏观内应力可以消除，而微观内应力则只有通过再结晶可全部消除。
- D. 亚晶粒尺寸：在回复的前期，亚晶粒尺寸变化不大，但在后期，尤其在接近再结晶时，亚晶粒尺寸就显著增大。
- E. 密度：变形金属的密度在再结晶阶段发生急剧增高，显然除与前期点缺陷数目减小有关外，主要是再结晶阶段中位错密度显著降低所致。
- F. 储能的释放：当冷变形金属加热到足以引起应力松弛的温度时，储能就被

释放出来。回复阶段各材料释放的储存能量均较小，再结晶晶粒出现的温度对应于储能释放曲线的高峰处。

六、写出所附 Pd-Zr 相图 (Fig.1) 中的不变反应。(10 分)

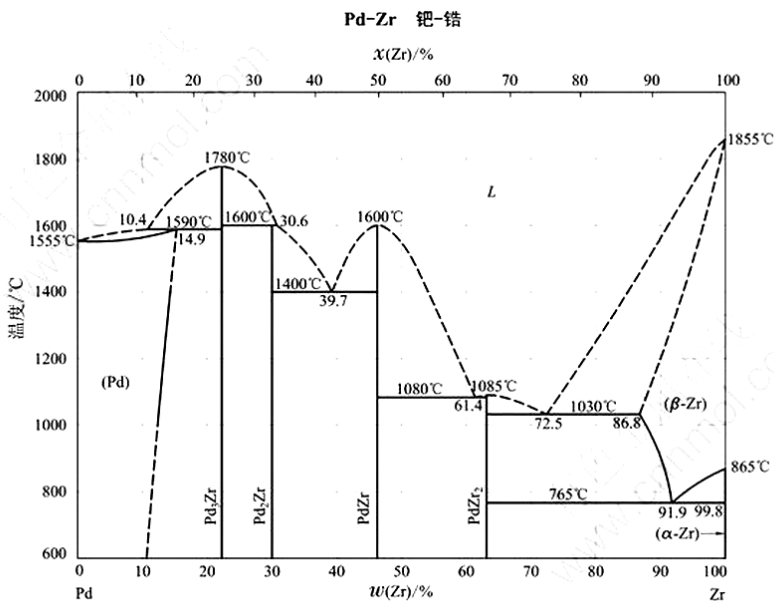


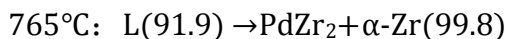
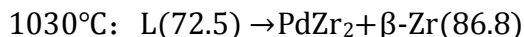
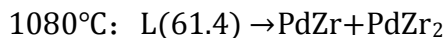
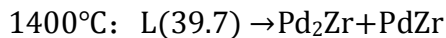
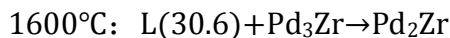
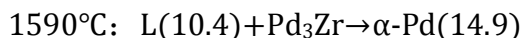
图 Pd-Zr 钯-锆二元合金相图

考察知识点：二元相图，不变反应

解题思路：找二元相图的不变反应就是找相图中的“横线”，同理，三元相图的不变反应就是找相图里面的“横面”，即底面的平行面。

参考解析：

不变反应：



七、分别画出点阵常数为 θ ，具有 Al 晶体结构金属的八面体间隙、四面体间

隙位置及最密排晶面原子的排列情况。(15 分) (仅统考生做, 单考生不做)

考察知识点: FCC (A1) 结构

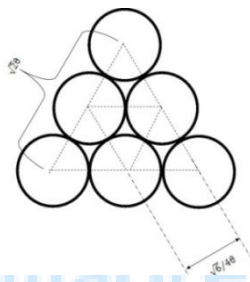
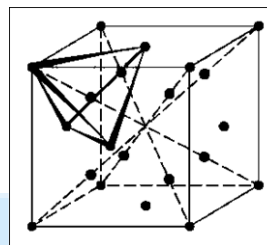
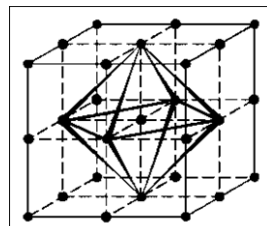
解题思路: 区分面心立方和体心立方八面体间隙、四面体间隙位置的不同。

参考解析:

八面体间隙: 八面体间隙中心位置是 $1/2 \ 1/2 \ 1/2$ 及其等效位置 (即晶胞各个棱的中点), 一个晶胞有 4 个八面体间隙位置。

四面体间隙: 四面体间隙中心位置是 $1/4 \ 1/4 \ 1/4$ 及其等效位置 (即中心到各顶点的线段的中点), 一个晶胞有 8 个四面体间隙位置。

{111}面原子排列情况:



八、讨论具有 A1、A2 和 A3 结构金属单晶体类型的应力、应变曲线特点。(15 分) (仅统考生做, 单考生不做)

考察知识点: 单晶应力应变曲线

解题思路: 把握应力应变曲线三阶段位错增殖萌生的变化情况和与之对应的应变硬化率的变化。注意 A1、A2 和 A3 由于结构的不同导致的性能的显著的差异。注意由于柯垂尔气团导致的 BCC 应力应变曲线的屈服平台的现象。

参考解析:

金属单晶体典型应力应变曲线 (塑性变形部分) 由 3 阶段组成:

I 阶段——易滑移阶段: 当 τ 达到晶体的 τ_c 后, 应力增加不多, 便能产生相当大的变形。此段接近于直线, 其斜率 $\theta_I (\theta = d\tau/d\gamma \text{ 或者 } \theta = d\sigma/d\epsilon)$

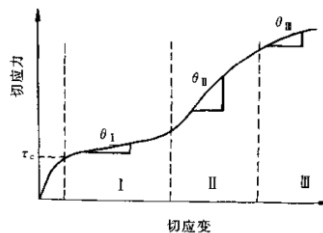


图 5.40 单晶体的切应力-切应变曲线
显示塑性变形的三个阶段

即加工硬化率低，一般 θ_I 为约 10^{-4} 数量级（ G 为材料切边模量）。

II 阶段——线性硬化阶段：随着应变增加，应力线性增长，此段也呈直线，且斜率较大，加工硬化十分显著， $\theta_{II} \approx G/300$ ，近乎常数。

III 阶段——抛物线硬化阶段：随应变增加，应力上升缓慢，呈抛物线型， θ_{III} 逐渐下降。

对于 A1 (FCC) 和 A2 (BCC)，其晶体滑移系很多，很容易出现多系滑移，其应力应变曲线出现典型的三阶段加工硬化现象。只是当含有微量杂质原子的体心立方晶体，因杂质与位错发生

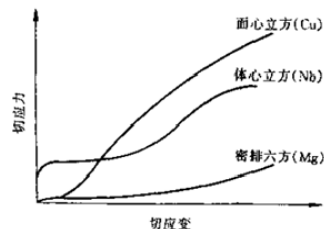


图 5.41 典型的面心立方、体心立方和密排六方金属单晶体的应力-应变曲线

交互作用产生屈服效应而是曲线有所变化，出现屈服平台。对于 A3 (hcp)，其滑移系很少，若形变时取向合适，滑移限制在基面上滑移，这样就只有一组平行的滑移面滑移，第一阶段很长（如右图），往往第二阶段还未充分发展时就已发生断裂。

九、分析金属铸锭的低倍组织、常见缺陷及形成原因。（30 分）（仅单考生做）

考察知识点： 铸锭三晶区，宏观偏析

解题思路： 典型铸锭结构包含激冷区、柱状区和等轴晶区，可能由于浇注温度、模具冷却能力和是否搅拌或添加形核剂等因素各晶区大小有所变化。铸锭内外或上下在凝固过程中由于平衡分配系数 < 1 、凝固体积收缩、密度等等而导致化学成分的不均匀性。

参考解析：

1、铸锭的一般组织特征：三个晶区

细晶粒外壳（激冷层）：沿模壁一薄层液体中产生大量晶核，形成细小的等轴晶粒。区域很窄。

柱晶区：粗大的长柱状晶粒，紧接细晶外壳，定向结晶的产物。

等轴晶区：较粗大的各方向尺寸近乎一致的晶粒，位于铸锭心部。

2、常见缺陷

常见缺陷有宏观偏析（如正常偏析、反常偏析、比重偏析），带状组织以及缩孔、疏松、气泡等。

3、形成原因

正常偏析：指 $k_0 < 1$ ，按合金的分配系数先析出的含溶质低，后凝固的含溶质多。因铸锭尺寸大，由表面到中心成分不均匀，偏析出现在宏观尺度上，称宏观偏析。

反常偏析：仍遵守分配系数关系，只是形成大量枝晶后，富集溶质的液相会沿枝晶间的通道逆向回流到先凝固的铸锭表面附近，造成由表面到中心成分分布的反常。

比重偏析：是凝固时，固相与液相比重不同，而沉积或漂浮，从而造成铸锭下端与上端成分的不均匀，也是宏观尺度。

缩孔、疏松、气泡：大多数金属凝固时发生体积收缩，若无液态金属补充，则形成收缩孔洞。缩孔是凝固从外向内进行，由于收缩液体水平面持续下降最后形成一个空洞；疏松是枝晶缝隙处在液体流入之前就完全凝固了，形成细小的空洞；气泡是合金凝固时，液体中因溶入的气体过饱和而析出，形成气泡，或者是凝固时发生化学反应形成气泡。

北京科技大学

2008 年硕士学位研究生入学考试试题

=====

试题编号: 814 试题名称: 材料科学基础

适用专业: 材料科学与工程材料工程(专业学位)

说明: 所有答案必须写在答题纸上, 做在试题或草稿纸上无效。

=====

一、简述题

扩散第一定律

在扩散过程中, 物质的扩散流量, 即单位时间内通过单位横截面所输送的物质质量与其横跨这一截面的浓度梯度成正比。扩散方向与浓度梯度的方向相反, 扩散向浓度减小的方向进行。

位错

是晶体内的一种线缺陷, 其特点是沿一条线方向在几个原子半径范围内原子有规律地发生错排; 这种缺陷用一线方向和一个柏氏矢量共同描述。

二次再结晶

再结晶结束后正常长大被抑制而发生的少数晶粒异常长大的现象。

再结晶完成后, 晶粒长大表现出的反常现象。少数区域的晶粒优先快速长大, 逐步吞食其周围的大量小晶粒中, 形成非常粗大的组织。

晶体结构和空间点阵

晶体是由结构基元在空间呈规则的三维周期排列而形成的。若把每个基元抽象为一个点, 这些点具有完全相同的几何环境和物理环境, 称为等同点。由构成晶体的结构基元抽象出来的等同点在三维空间中的周期排列称为空间点阵。空间点阵中的各个点又叫做阵点

晶体结构指的是晶体内部原子实际的排列方式; 空间点阵是在空间由点排列成的无限阵列, 其中每一个点都和其他所有点具有相同的环境; 两者之间的关系可用“空间点阵+基元=晶体结构”来描述。空间点阵只有 14 种, 基

元可以是无穷多种，因而构成的具体的晶体结构也是无穷多种。

二级相变

相变时，两相的化学势相同，化学势的一阶偏微商也相等，即相变时无体积、熵（焓）的突变，但化学势的二阶偏微商不相等。这类相变称为二级相变。因为化学势的二阶偏微商可用膨胀系数、压缩系数及比热容来表达，故相变时有膨胀系数、压缩系数及比热容的突变。合金的磁性转变及有序无序转变也属于二级相变。

孪生

晶体受力后，以产生孪晶的方式进行的切变过程叫孪生。

成分过冷

在合金的凝固过程中，由于液相中溶质分布发生变化而改变了凝固温度，将界面前沿液体中的实际温度低于由溶质分布所决定的凝固温度时产生的过冷叫做成分过冷。

堆垛层错

实际晶体结构中，密排面的正常堆垛顺序有可能遭到破坏和错排，如面心立方密排面 $\{111\}$ 由“...ABCABCABC...”堆垛变为“...ABCABABC...”，称为堆垛层错，简称层错。

凝固界面微观结构

凝固界面微观结构从原子尺度来说分为粗糙界面和光滑界面。

光滑界面为基本完整的原子面，液固两相截然分开，从微观上看是光滑的，宏观上往往是由不同位向的小平面组成，呈折线状。

粗糙界面，固液两相之间界面从微观来看是高低不平的，存在几个原子层厚度的过渡层，过渡层内半数的位置为固相原子所占据。但由于过渡层很薄，宏观来看界面显得平直，不出现曲折小平面。

凝固界面微观结构

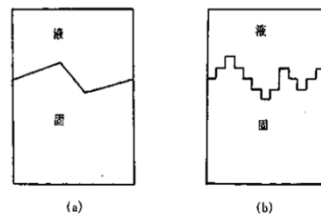


图 6.13 液-固界面示意图
 (a) 光滑界面 (b) 粗糙界面

滑移系开动所需的最小分切应力；它是一个定值，与材料本身性质有关，与外力取向无关。

使单晶体中的滑移系启动的分切应力值。在滑移面的滑移方向上，只有当分切应力的值达到或超过某一特定的大小以后，沿这一滑移系才能开始滑移，这个特定的值就是临界分切应力。

二、叙述相平衡，相平衡条件和相律的基本概念。（20 分）

考察知识点：相平衡，相律

解题思路：注意相平衡的条件是在等温等压下。相律是基本规律之一，任何相图都必须遵从相律。北科材料科基对于相平衡、相律的考察还比较少，都是概念性的，算是一个较冷的考点。

参考解析：

相平衡：多相系统中当相与相之间达到物理和化学的平衡，不随时间而变化，则称系统达到相平衡。

相平衡的热力学条件是各相的温度和压力相等（即等温等压条件下），任一组分在各相中的化学势相等，体系此时的总摩尔吉布斯自由能最小。

吉布斯相律是处于热力学平衡状态的系统中，自由度与组元数和相数之间关系的规律，简称相律。

形式为： $F=C-\varphi+2$ ，若忽略压力的影响有： $F=C-\varphi+1$ 。（ C 为组元数， φ 为相数， F 为自由度）

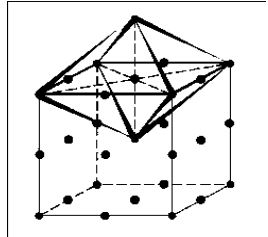
三、分别画出点阵常数为 a 、具有 A2 晶体结构纯金属的八面体间隙、四面体间隙位置及（110）晶面原子的排列情况。（20 分）

考察知识点：BCC（A2）结构

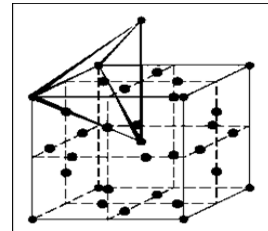
解题思路：本题与 2007 年第 7 题是姊妹题，不同的只是结构，考点完全一样，从这也可以看出北科每年几乎都有一点原题或者改编题。这里同样要注意区分 A1 和 A2 结构的间隙位置的不同，注意原子排列示意图里面各个线段长度的标注，自己经常画一画加深印象。会不会考 A3 呢？还从来没有考过，A3 的四面体间隙和八面体间隙的位置都要稍微复杂些，如果有所担心的话可以注意一下。

参考解析：

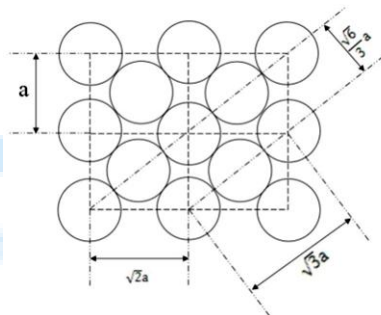
八面体间隙位置位于晶胞立方体棱边的中心及立方体 6 个面的中心。即 $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ 及其等效位置。一个晶胞内有 6 个八面体间隙。（它不是正八面体而在一个方向略受压缩的扁八面体）



四面体间隙中心的坐标是 $(\frac{1}{2} \frac{1}{4} 0)$ 以及等效位置。每个晶胞有 12 个四面体间隙。

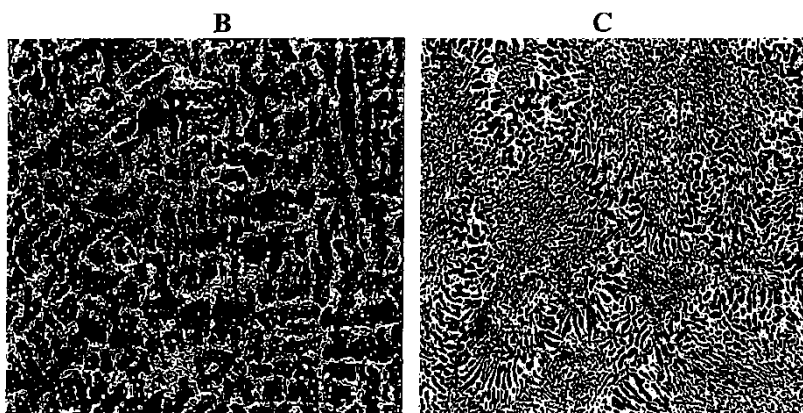
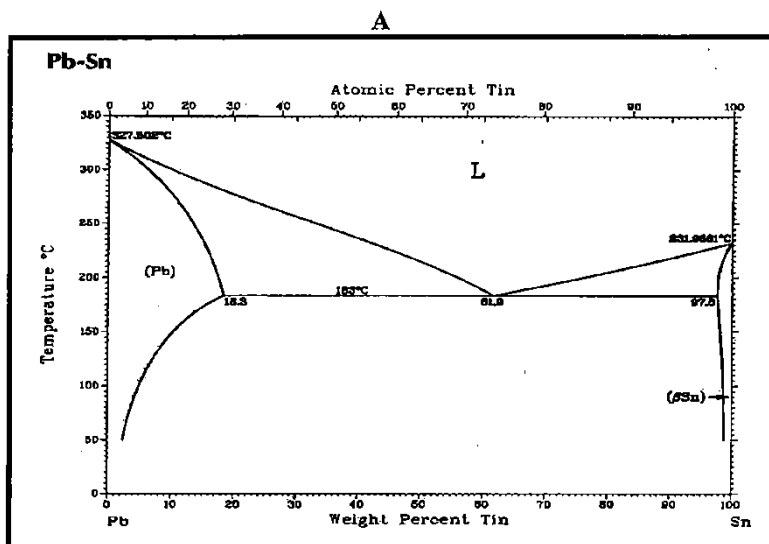


(110) 晶面原子排列情况



四、根据所附图 A 为 Pb-Sn 二元相图，B 和 C 是成分为合金（1）38.1%Pb+61.9%Sn 或（2）70%Pb+30%Sn 合金缓冷时的金相组织，回答下述问题：

- 1、B 和 C 合金成分分别是（1）和（2），还是（2）和（1）；
- 2、分析 B 和 C 合金金相组织形态和形成过程；
- 3、分别计算 B 和 C 合金在室温组织相对量。（30 分）



考查知识点：二元相图，组织转变过程，杠杆定律

解题思路：共晶组织一般是呈指纹状的均匀的片层状组织，而先共晶组织含有枝晶状的先共晶相。本题是对二元相图最基础和最常见的考察。注意到 2012 年材料基试题对相图的考察大大加强，可能与出题的李长荣老师的研究方向就是相图有一定关系，所以读者一定要熟练理解相图，夯实基础。还有就是三元相图，2011 年考察过三元相图的不变反应，所以对三元相图的复习不能松懈。

参考解析：

- 1、 B 是 (2)，C 是 (1)。从 B、C 组织来看，C 组织更加均匀，为典型共晶组织，B 组织中含有先共晶相。

2、B 组织形态特征：由先共晶的 (Pb) 枝晶及 (Pb) 中析出的二次 β -Sn 点状组织和片层分布的共晶组织。

3、对于 B:

$$\text{共晶组织含量为: } \frac{30-18.3}{61.9-18.3} = 26.8\%$$

从相图上来看, 室温 (按 50°C 来考虑) 时 (Pb) 中的 Sn 含量为 $w_{\text{Sn}}=2\%$, β -Sn 中的 $w_{\text{Sn}}=98.5\%$

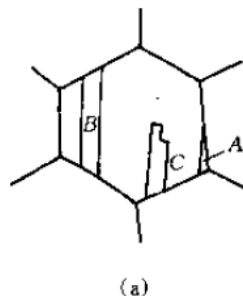
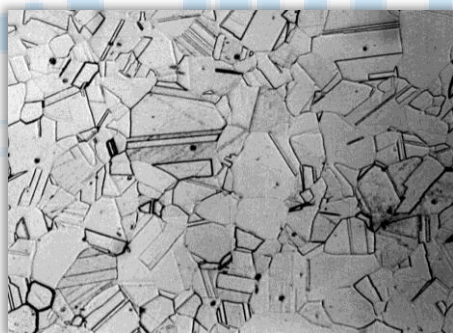
$$\text{则有 (Pb) 含量为: } w_{(\text{Pb})} = (1-26.8\%) \times \frac{98.5-18.3}{98.5-2} = 60.8\%$$

$$\text{二次 } \beta\text{-Sn 含量为: } 1-26.8\%-60.8\%=12.4\%$$

对于 C:

共晶组织为 100%。

五、下图是黄铜 (Cu-Zn 合金), 经压缩量为 60% 的冷变形后, 在 750°C 保温 30 分钟后形成的组织, 试分析形成原因及过程。(20 分)



考察知识点：退火孪晶

解题思路：某些面心立方金属和合金如铜及铜合金、镍及镍合金和奥氏体不锈钢等冷变形后经再结晶退火后会出现退火孪晶，原因是因为这些金属层错能低，满足孪晶生长的能量条件。有些同学第一次看到题目可能比较懵，不知道是退火孪晶，所以做题要仔细分析，复习的时候知识点也要全面复习到。

参考解析：

面心立方的孪晶面为 $\{111\}$ 。形成退火孪晶需在堆垛过程中发生层错，即又正常的 ...ABCABC... 改变为 ...AB \bar{C} BACBACAB \bar{C} ABC..., 其中 \bar{C} 与 \bar{C} 两面为共格孪

晶界面，其间的晶体则构成一退火孪晶带。

退火孪晶一般是在晶粒生长过程中产生的，形成退火孪晶必须满足能量条件，孪晶界面能 γ_T 和界面能 γ_o 的比值 γ_T/γ_o 很小时易于产生退火孪晶，对于层错能 γ_T 比较小的晶体， γ_T/γ_o 很低，容易产生退火孪晶；反之，若孪晶界面能较高，则一般不易产生退火孪晶。

六、讨论金属单晶体和多晶体的典型应力-应变曲线特点。（20 分）

考察知识点：单晶应力应变曲线

解题思路：本题与 2007 年第 8 题也很类似。关键是把握应力应变曲线三阶段位错增殖萌生的变化情况和与之对应的应变硬化率的变化。注意由于结构的不同导致的性能的显著的差异。注意由于柯垂尔气团导致的 BCC 应力应变曲线的屈服平台的现象。多晶体注意一般没有第 I 阶段。

参考解析：

金属单晶体典型应力应变曲线（塑性变形部分）由 3 阶段组成：

I 阶段——易滑移阶段：当 τ 达到晶体的 τ_c 后，应力增加不多，便能产生相当大的变形。此段接近于直线，其斜率 θ_I ($\theta = d\tau/d\gamma$ 或者 $\theta = d\sigma/d\varepsilon$) 即加工硬化率低，一般 θ_I 为约 10^{-4} 数量级 (G 为材料切变模量)。

II 阶段——线性硬化阶段：随着应变增加，应力线性增长，此段也呈直线，且斜率较大，加工硬化十分显著， $\theta_{II} \approx G/300$ ，近乎常数。

III 阶段——抛物线硬化阶段：随应变增加，应力上升缓慢，呈抛物线型， θ_{III} 逐渐下降。

各晶体实际曲线因晶体结构、晶体位向、杂质含量，以及实验温度等因素的不同而不同，但总的来说，基本特征相同，只是各阶段的长短通过位错的运动、增殖和交互作用而受影响，甚至某一阶段不再出现。对于 A1 (FCC) 和 A2 (BCC)，其晶

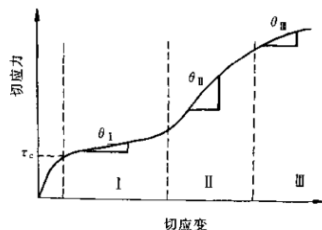


图 5.40 单晶体的切应力-切应变曲线
显示塑性变形的三个阶段

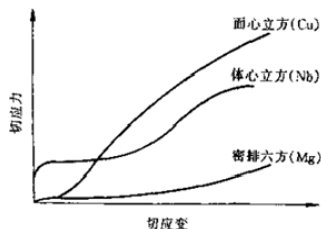


图 5.41 典型的面心立方、体心立方和密排六方
金属单晶体的应力-应变曲线

体滑移系很多，很容易出现多系滑移，其应力应变曲线出现典型的三阶段加工硬化现象。只是当含有微量杂质原子的体心立方晶体，因杂质与位错发生交互作用产生屈服效应而是曲线有所变化，出现屈服平台。对于 A3 (hcp)，其滑移系很少，若形变时取向合适，滑移限制在基面上滑移，这样就只有一组平行的滑移面滑移，第一阶段很长（如右图），往往第二阶段还未充分发展时就已发生断裂。

多晶体的塑性变形由于晶界的阻碍作用和晶粒之间的协调配合要求，各晶粒不可能以单一滑移系动作而必然有多组滑移系同时作用，因此多晶体的应力应变曲线不会出现单晶曲线的第 I 阶段，而且其硬化曲线通常更陡，细晶粒多晶体在变形开始阶段尤为明显。

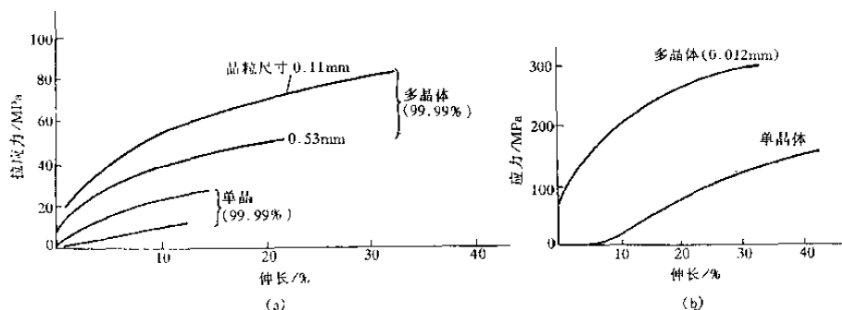
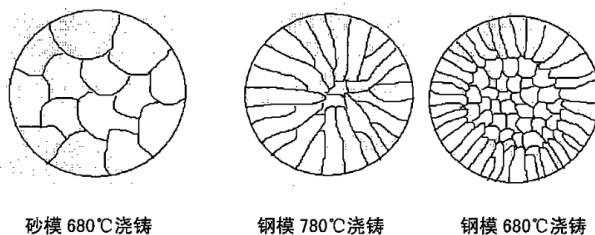


图 5.42 单晶与多晶的应力-应变曲线比较(室温)
(a) Al (b) Cu

七、下图为在不同浇铸条件下纯铝铸锭组织示意图，分析外界条件对铸锭组织的影响。（30 分）



(a)

(b)

(c)

考查知识点：铸锭凝固，三晶区

解题思路：a、c 对比可以看出模具导热能力对三晶区的影响，b、c 对比可以



看出浇注温度对最终三晶区组织的影响。

参考解析：

图 a 所示沙模导热慢，并且浇铸温度较低（比熔点高 22°C ），不易造成浇铸熔体中大的温度梯度，整体均匀冷却，全部形成粗大等轴晶；图 b 所示金属模导热快，并且浇注温度高（比熔点高 100°C ），因此在铸模中会有大的温度梯度，故形成全部柱状晶；图 c 所示虽然金属模导热快，但是浇注温度较低，比熔点高 22°C ，冷却条件介于 a 和 b 之间，并且凝固时，存在一定的正温度梯度，形成柱状晶，最后中心区域整体过冷，形成中心等轴晶。



北京科技大学

2009 年硕士学位研究生入学考试试题

试题编号： 814 试题名称： 材料科学基础

适用专业： 材料科学与工程材料工程(专业学位)

说明：所有答案必须写在答题纸上，做在试题或草稿纸上无效。

一、从下面所示 A 和 B 原子排列示意图抽象出其二维空间点阵，并选取出最具有代表性的晶胞，写出其计量成分式（或分子式）。（20 分）（注：假设 A、B 原子半径相等，相邻原子之间相切）

```

ABABABABABABABAB
BABABABABABABABA
ABABABABABABABAB
BABABABABABABABA
ABABABABABABABAB
BABABABABABABABA
ABABABABABABABAB
BABABABABABABABA
ABABABABABABABAB
BABABABABABABABA
    
```

考察知识点：晶体结构和点阵

解题思路：最具有代表性的晶胞在同等对称条件下优先为单胞而非复式单胞，所以不是 5 个 B（或 A）组成的正方形。

参考解析：

```

ABABABABABABABAB
BABABABABABABABA
ABABABABABABABAB
BABABABABABABABA
ABABABABABABABAB
BABABABABABABABA
ABABABABABABABAB
BABABABABABABABA
ABABABABABABABAB
BABABABABABABABA
    
```

典型二维空间点阵

最具有代表性的晶胞



（注：最具有代表性的晶胞在同等对称条件下优先为单胞而非复式单胞）

二维空间点阵中每一个点代表一个结构基元，一个结构基元由一个 A 和一个 B 组成

二、讨论具有面心立方(A1)和密排六方(A3)晶体结构的金属其原子排列特点，如：异同点、结构相关性等，并预测两金属因结构不同在机械性能上可能存在哪些区别，说明其原因。(20分)

考查知识点：FCC(A1)和HCP(A3)晶体结构，结构对性能的影响

解题思路：A1与A3由于密排面堆垛方式的不同导致的塑形的显著差异，是二者最显著的差异。

参考解析：

异：面心立方(A1)晶体FCC按ABCABC方式堆垛；密排六方(A3)晶体HCP按ABABAB方式堆垛。

同：二者致密度没有差异，皆为紧密堆垛的致密度0.74；密排面原子排列相同；

面心立方有12个滑移系，而密排六方只有3个滑移系，滑移系多说明金属能够更好得协调外力作用，塑性较好；反之塑性较差，则A1金属一般塑性好，A3塑性较差。

三、叙述常见的晶体缺陷。(10分)

考察知识点：晶体缺陷

解题思路：按缺陷造成的畸变范围来分类各种缺陷，其中位错是最重要的缺陷。注意掌握概念。

参考解析：

按缺陷引起的畸变范围的大小，可把缺陷分为点缺陷、线缺陷、面缺陷、体缺陷。

- A. 点缺陷引起的严重畸变局限在几个原子半径的范围内，如空位，间隙原子，杂质原子；
- B. 线缺陷引起的严重畸变范围是线性的，即线的长度很长，而在线的周围严重畸变的范围只涉及几个原子半径的距离，如各类位错。
- C. 面缺陷引起的严重畸变是面型的，即面的面积很大，而在面两侧严重畸变的范围只有几个原子的厚度，如晶界、相界、孪晶界等

D. 体缺陷引起的严重畸变是直径约为几十或几百个原子半径的球体积

四、讨论纯金属或者合金结晶时的生长形貌。(15分)(提示:从液-固界面的微观结构和界面前沿液相中的温度分布两方面来考虑)

考查知识点:液、固界面微观结构,组分过冷,凝固界面形貌

解题思路: 本题的题目很大,不容易答得非常完整,需分别在正、负两种温度梯度下讨论,每种温度梯度下再分粗糙界面和光滑界面讨论。对于液、固界面微观结构可参考 2008 年第 1(9) 关于液-固界面微观结构的具体分析。本题的核心答题要点是理解组分过冷的概念、形成原因和条件及其对生长形貌的影响,此处是一个重要考点。

参考解析:

1、纯金属凝固时的生长形貌

纯金属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。温度分布可能有 2 种情况:正的温度梯度和负的温度梯度。

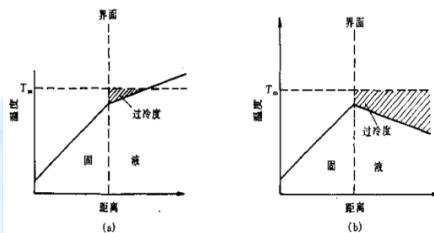


图 6.21 两种温度分布方式
(a) 正梯度 (b) 负梯度

(1) 在正温度梯度下,即 $dT/dz > 0$, 晶体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会赶上来,使凸起部分消失,这一过程使液固界面保持稳定的平面状态。

a、若是光滑界面结构的晶体,其生长形态呈台阶状,组成台阶的平面式晶体的一定的晶面,液固界面自左向右推移,虽与等温面平行,但小平面却与溶液等温面呈一定角度。

b、若是粗糙界面结构的晶体,其生长形态呈平面状,界面与液相等温而平行。

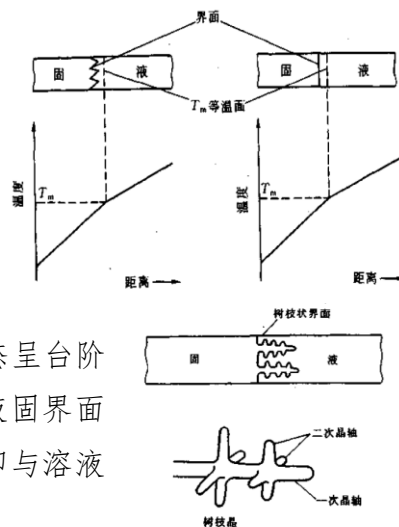


图 6.23 树枝状晶体生长示意图



(2)在负温度梯度下,即 $dT/dz < 0$ 。在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,可能产生负的温度梯度。如果部分相界面生长凸到前面的液相中,则能处于温度更低(即过冷度更大)的液相中,使凸出部分的生长速度增加而进一步伸向液体中。这种情况下液固界面就不可能保持平面状而形成许多伸向液体的分枝,这些分枝有可能长出二次晶枝、三次晶枝等等,称为树枝晶。

2、合金凝固时生长形貌

(1)液相前沿负温度梯度时,和纯金属情况相同,界面可凸出长大,并可能呈树枝状长大。

(2)温度梯度为负时,由于界面前沿溶质富集,相应液相凝固点降低,这种由于界面前沿液体中的实际温度低于由溶质分布所决定的凝固温度时产生的过冷,成为组分过冷。存在组分过冷时,使得平直界面的偶然扰动凸出可以持续长大。界面前沿的组分过冷区大小取决于实际温度场温度梯度 dT/dx 和熔点分布曲线在界面处的 dT_L/dx ,只有 $dT_L/dx > dT/dx$ 才会存在组分过冷。

a、组分过冷不大时,过冷区较小,凸起部分不可能有较大伸展,使界面形成胞状组织。

b、若组分过冷区非常大,凸出部分就能继续向过冷液相中生长,同时侧面产生分枝,形成二次枝晶轴,进而再长出三次枝晶轴,这样界面为树枝状组织。

c、另外还有介于平面状和胞状之间的平面胞状晶核介于胞状和树枝状之间的胞状树枝晶。

五、利用铁碳相图和扩散的基本知识给出低碳钢进行渗碳处理工艺的制定原则,如:渗碳温度、时间等确定依据。(15分)(提示:零件表面碳含量约为1.0%及一定厚度的渗碳层)

考察知识点: 扩散方程在渗碳过程中的应用

解题思路: 本题从题意可以看出是一端成分不受扩散影响的扩散体,因为渗层相对于工件尺寸小得多,工件尺寸近似看做无限大,远离渗碳源一端的碳浓度不变。方程里面包含误差函数,可以结合误差函数表查出 $\text{erf}(\frac{x}{2\sqrt{Dt}})$ 的值,

从而推导出来渗透时间

参考解析:

一般方法是将工件放入渗碳气氛中或者固体介质中,而后进行加热、保温,使其发生扩散。此时原始碳质量浓度 ρ_0 的渗碳零件可被视为半无限长的扩散体,即远离渗碳源一端碳质量浓度在整个渗碳过程中不受扩散的影响,始终保持碳质量浓度为 ρ_0 。

渗碳温度:一般情况下在奥氏体区进行渗碳, T 因大于 912°C ,也不应太高

此时扩散系数 $D=D_0\exp(-Q/RT)$, (D_0 为频率因子, Q 为扩散激活能, R 为玻尔兹曼常数)

初始条件为: $t=0, x \geq 0, \rho=\rho_0$

边界条件为: $t>0, x=0, \rho=\rho_s$

$$X=\infty, \rho=\rho_0$$

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

$$\text{即 } \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = \frac{\rho_s - \rho(x,t)}{\rho_s - \rho_0} = \frac{w_s - w(x,t)}{w_s - w_t} = \frac{1.0\% - w(x,t)}{1.0\% - w_t}$$

若渗碳零件为纯铁,则 $\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) = 1 - 100w(x,t)$, ($\operatorname{erf}(\beta)$ 是误差函数,可用误差函数表查出)

从而得出在某一渗碳温度下,在 x 距离深处碳浓度达到 $w(x,t)$ 时所需的时间 t

六、解释低碳钢的典型应力-应变曲线出现的屈服现象,探讨上、下屈服点与材料的临界分切应力之间的关系。(20分)

考察知识点: 应力应变曲线,上下屈服点效应,临界分切应力

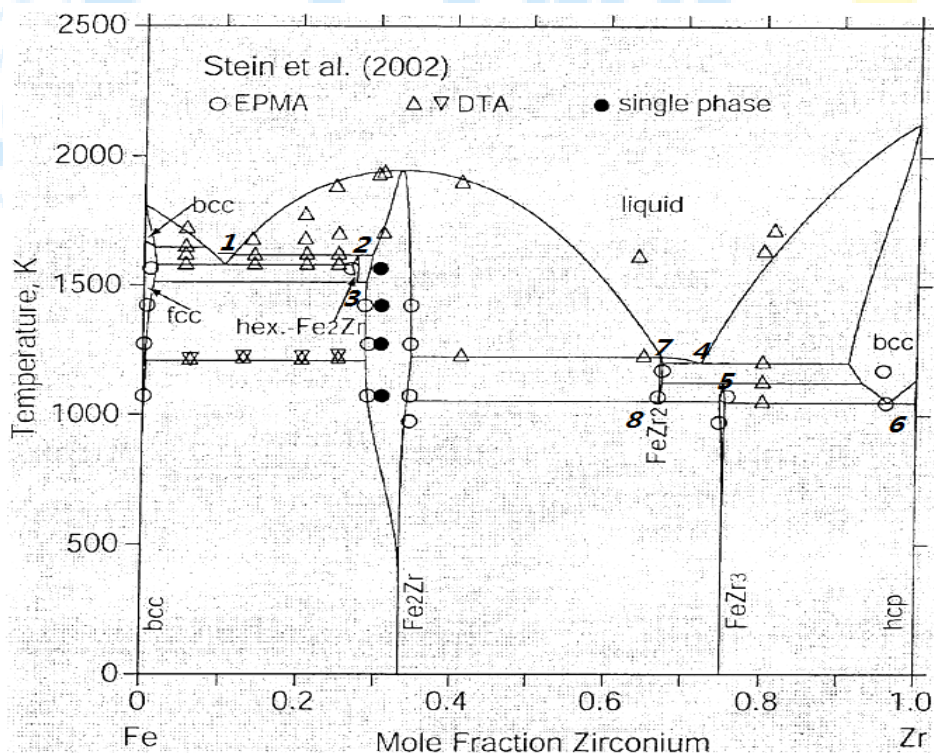
解题思路: 低碳钢是体心立方结构,间隙原子或者空位聚集在位错周围松弛了各自的弹性应变,形成一种低能、稳定的结构,即形成了柯垂尔气团。柯氏气团是形成上下屈服点效应的主要原因。屈服现象容易使钢件塑性变形不均匀,形成吕德斯带的表面缺陷,这是不希望得到的,常通过采用预应变或加入 V 、 Nb 、 Ti 等元素形成 IF 钢来改善。

参考解析：

解释屈服现象：C、N 间隙原子在位错附近与位错发生弹性交互作用，形成柯垂尔气团，这是一种低能、稳定的状态，表现为气团对位错的钉扎。要摆脱气团则自由能升高，需要更大的应力，出现上屈服点；而一旦位错摆脱气团后运动便比较容易，可以在一个低应力水平下运动，出现下屈服点。

屈服点和临界分切应力关系（注意：此处个人观点，仅供参考）：上屈服点 $>$ 临界分切应力，下屈服点 $<$ 临界分切应力。上屈服点由于气团钉扎作用致使应力增大，必须高于临界分切应力位错才能开动；下屈服点要开动新的滑移系，必须应力继续上升，达到临界分切应力后又下降，表现为屈服平台的上下波动，因此下屈服点小于临界分切应力。

七、写出下面所附 Fe-Zr 相图（引自 Calphad, vol.32, p637-649, 2008）中的三相反应

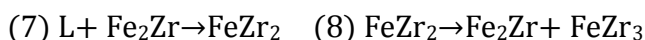
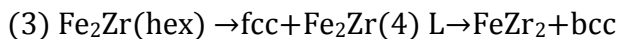
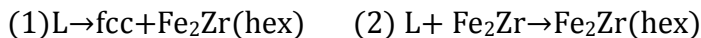


考察知识点：二元相图，不变反应

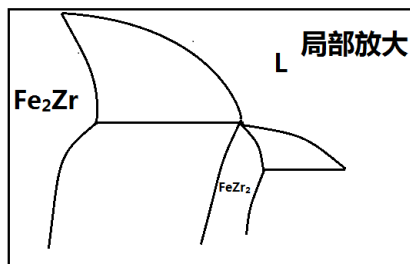
解题思路：找不变反应即找“横线”，注意不要遗漏一些细节不太清楚的反应。

参考解析：

三相反应：



注：(7)处三相反应的局部放大图



八、分别指出凝固、脱溶、再结晶和二次再结晶等几个转变过程的驱动力和阻碍力。

考察知识点：凝固、脱溶、再结晶、二次再结晶

解题思路：本题是相变及固态转变的综合问题。相变的驱动力都是新、旧相的自由能差，再结晶不属于相变，驱动力是畸变能，二次再结晶是晶粒的非正常长大，驱动力是减少的界面能。

参考解析：

转变过程	驱动力	阻碍力
凝固	液、固自由能差	形成新界面的界面能
脱溶	新相、母相的自由能差	界面能、弹性应变能
再结晶	形变金属体系未被释放的畸变能	晶界能
二次再结晶	减少的界面能	(参考：晶粒长大过程中界面能的增加,或者是原子的扩散激活能)

九、写出扩散第一定律的表达式，说明表达式各符号的意义，并解释 Fe-C 合金和 Fe-C-Si 合金构成的扩散偶中出现的“上坡扩散”现象。(参考 2007 年第 4 题，及《金属学》181 页)



考察知识点：扩散第一定律，上坡扩散

解题思路：扩散第一定律描述在某处扩散流量与此处的浓度梯度成正比。上坡扩散说明扩散的驱动力本质上不是浓度梯度而是化学位梯度，只是很多情况下二者是一致的。这几年对上坡扩散考察得比较多，要熟练掌握。

参考解析：

在扩散过程中，物质的扩散流量，即单位时间内通过单位横截面所输送的物质质量与其横跨这一截面的浓度梯度成正比。扩散方向与浓度梯度的方向相反，扩散向浓度减小的方向进行。

在一维下， $J = -Ddc / dx$ ； D 为扩散系数。

对“上坡扩散”现象的解释：

Fe-C-Si 合金相对于 Fe-C 合金，添加了 Si 元素，提高了碳在铁中的化学位。从普遍意义上来说，扩散之所以产生是由于存在化学位梯度，只是一般条件下化学位梯度与浓度梯度一致。则第一定律变为了另一种形式： $J = -M \frac{\partial u}{\partial x}$ ，

因为化学位即摩尔自由能，即 $u = \frac{\partial G_i}{\partial n_i} = \rho \frac{\partial G_i}{\partial C_i}$ (C_i 为体积浓度)，两边取偏导得 $\frac{\partial u}{\partial x} = \rho \frac{\partial^2 G_i}{\partial C_i \partial x}$ ，则 $J = -M \rho \frac{\partial^2 G}{\partial^2 C} \cdot \frac{\partial C}{\partial x}$

与菲克第一定律比较得： $D = M \rho \frac{\partial^2 G}{\partial^2 C}$

所以，当 $\frac{\partial^2 G}{\partial^2 C} > 0$ 时，自由能成分曲线为凹曲线， J 与 $\frac{\partial C}{\partial x}$ 的方向相反，即扩散向着浓度减小的方向进行，正符合菲克定律；

而当 $\frac{\partial^2 G}{\partial^2 C} < 0$ 时，自由能成分曲线为凸曲线， J 与 $\frac{\partial C}{\partial x}$ 的方向一致， $D < 0$ ，表现为组元是从低浓度向高浓度区域迁移的“上坡扩散”。

综上所述，决定扩散的本质因素是化学位梯度，不管是“上坡扩散”还是“下坡扩散”，其结果都是导致扩散组元化学势的减少，直至化学势梯度为零。

北京科技大学

2010 年硕士学位研究生入学考试试题

=====

试题编号: 814 试题名称: 材料科学基础

适用专业: 材料科学与工程材料工程(专业学位)

说明: 所有答案必须写在答题纸上, 做在试题或草稿纸上无效。

=====

一、分析发生下列现象的原因 (30 分)

低碳钢应力-应变曲线的屈服现象 (10 分)

低碳钢在一定条件下变形时, 应力-应变曲线的大致规律是首先发生线性弹性变形, 达到屈服时发生塑性变形直至断裂。特殊的地方在于应力-应变曲线上常常出现上下屈服点, 这与 c 间隙原子对位错的钉扎作用有关。滑移启动时抗力较大 (上屈服点), 这主要是间隙原子聚集在位错上 (柯氏气团) 钉扎了位错; 滑移进行时抗力较小 (下屈服点), 位错一旦摆脱了钉扎后便不受影响。

金属及合金凝固时形成树枝状晶 (10 分) (参考 2009 年第 4 题)

金属及合金由液体变为固体的过程称为凝固, 凝固包含形核和晶体长大的过程。金属晶体凝固时具有粗糙型固液界面且各向异性较弱, 形貌主要受温度场控制。在负温度梯度下, 粗糙界面的金属局部一旦有突出, 便深入过冷区以树枝状快速伸向液体形成枝晶; 固溶体合金的凝固, 成分过冷 (包括由温度引起的过冷和浓度引起的过冷) 变大, 生长速率变大, 成分过冷区域的范围增加, 界面由胞状转为枝晶生长。

上坡扩散 (5 分) (参考 2009 年第 9 题)

与一般的扩散方式不同, 扩散向着高浓度方向 (即和浓度梯度相同的方向) 而进行, 说明扩散驱动力不是浓度梯度而是化学位梯度。如 Si 在碳钢中的扩散。

二次再结晶（5分）

物质发生回复再结晶结束后，在再结晶晶粒的长大阶段正常长大过程被抑制而发生少数晶粒异常长大的现象。

二次再结晶是一种晶粒的异常长大，发生异常晶粒长大的基本条件是正常晶粒长大过程被某些抑制因素（如弥散相抑制，织构抑制，厚度抑制等）所阻碍。继续延长退火时间，加热到更高温度，局部地方晶粒会摆脱抑制而发生快速长大，不断吞并周围正常的晶粒，直到相互接触为止。

二、在面心立方结构的金属中（111）面上运动着柏氏矢量为 $b=a/2[\bar{1}10]$ 的位错，位错线方向也是 $[\bar{1}10]$ ，请在单胞中画出（111）晶面和 $[\bar{1}10]$ 晶向，并说明该位错属于什么类型？如果该位错的运动受到阻碍后，请判断是否有可能转移到 $(\bar{1}11)$ 、 $(1\bar{1}1)$ 、 $(11\bar{1})$ 各晶面上继续运动？为什么？

考察知识点：位错，交滑移

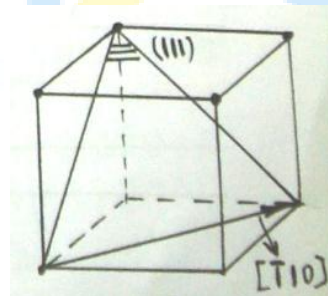
解题思路： \vec{t} 与 \vec{b} 垂直是刃型位错， \vec{t} 与 \vec{b} 平行是螺形位错。交滑移只能从包含位错的几个滑移面之间发生。

参考解析：

图：画出一个FCC单胞在（111）上画一条 $\langle 110 \rangle$ 直线即可（如右图）。

位错类型为螺型位错，因为位错线方向和柏氏矢量的方向平行（右螺）。

位错运动受阻后，可能转移到 $(11\bar{1})$ 晶面继续运动，不能转移到 $(\bar{1}11)$ 、 $(1\bar{1}1)$ 上继续运动。因为螺形位错，其包含位错线的晶面都可成为其滑移面，当其在滑移面受阻时，有可能转移到与之相交的另一滑移面继续运动，即交滑移。易知只有 $(11\bar{1})$ 包含位错线，则位错只可能转移到 $(11\bar{1})$ 面上去



三、以含 Al-4wt%Cu 合金为例，给出其经过不同固溶时效工艺处理后的脱溶贯序；定性说明各阶段脱溶相的尺寸及分布特点、与母相的界面匹配关系及其强化效果等。（20分）

考察知识点：脱溶，脱溶贯序，时效硬化

解题思路：脱溶分解在足够的过饱和下，有完全的脱溶贯序：先析出一系列亚稳相然后再析出稳定相，过渡析出物有很强的强化效果，位错通过 GP 区和 θ'' 需要额外的应力，使合金的硬度上升，当 θ' 长大的时候，它们的间距变大，位错可以在脱溶物之间拱弯绕过，硬度开始降低。脱溶问题也是重点之一。

参考解析：

固溶体的脱溶过程主要是指过饱和的固溶体不断形成一个成分不同的新相，母相则由过饱和状态逐渐变为饱和状态，当母相完全饱和时脱溶即宣告结束。脱溶贯序过程：GP 区 $\rightarrow \theta'' \rightarrow \theta' \rightarrow \theta$

其中 GP 区是铜原子富集区： θ'' 、 θ' 是四方结构亚稳相，圆盘状，沿基体的 $\{100\}$ 面析出，具有共格/半共格界面，与基体存在特定的取向关系； θ 是四方结构稳定相，不规则形状。脱溶强化时存在时效硬化曲线，硬度随时间变化先增大到达峰值后逐渐降低，硬度峰值大多位于 θ'' 充分发展阶段， θ' 出现后硬度开始下降；合金饱和度越大，硬化开始越早所达到峰值越大。

四、讨论晶体结构和空间点阵之间的关系。（15 分）

考察知识点：晶体结构，空间点阵

解题思路：晶体结构是具有物质内容的空间点阵结构，每个结构基元的相应等同原子可以作为等同点抽象构成点阵。

参考解析：

晶体结构指的是晶体内部原子实际的排列方式；空间点阵是在空间由点排列成的无限阵列，其中每一个点都和其他所有点具有相同的环境；

两者之间的关系可用“空间点阵+基元=晶体结构”来描述。

空间点阵只有 14 种，基元可以是无穷多种，因而构成的具体的晶体结构也是无穷多种。

五、与液态结晶过程相比，固态相变有什么特点？这些特点对固态相变后形成的组织有什么影响？（15 分）

考察知识点：固态相变，凝固

解题思路：固态相变本身属于相变，遵循着共同的相变规律（如驱动力，动力学等等），还具有自身的特殊性，如新旧相之间的密度不同导致存在弹性应变能，又如为减少长大阻力而出现的惯习现象等等。

参考解析：

液态相变和固态相变两者的相同点：(1) 都是相变，由形核、长大组成；(2) 临界形核半径、临界形核功形式相同，(3) 转变动力学也相同，(4) 相变的驱动力都是新旧两相化学位差。

不同点：(1) 固态相变阻力多了应变能一项，造成固态相变的临界半径和形核功增大；(2) 新相可以以亚稳态方式出现，存在共格半共格界面，特定的取向关系，非均匀形核。(3) 生长方面出现惯习现象，形成特殊的组织形态，如片状组织；亚稳态的出现减小相变阻力。

六、叙述离子晶体的结构规则（15 分）**考察知识点：鲍林规则**

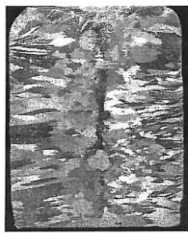
解题思路：离子晶体中离子的稳定排列是最低能量的排列，正负离子达到最大静电引力和最小静电斥力，这就是鲍林规则。

参考解析：

离子晶体的结构规则主要是(1)负离子配位多面体规则；(2)电价规则，即电中性；(3)负离子多面体共用顶、棱和面的规则；(4)不同种类正离子配位多面体间连接规则；(5)节约规则。(具体见上海交大版《材料科学基础》P51-52 页)

七、分析形成下列不同铸态组织的可能原因，并说明要得到细小的等轴晶，可采取哪些办法？（20 分）

(a)



(b)

考察知识点：铸锭三晶区

解题思路：等轴晶区的形成需要游离到中心的自由细晶体作为籽晶，可以通过搅拌来破碎枝晶得到游离细晶，或者加入形核剂作为形核的靠背，或者降

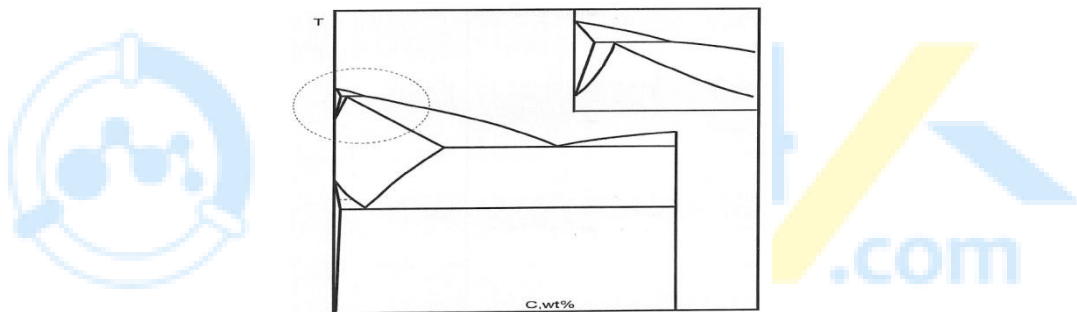
低浇铸温度防止游离细晶重新熔化等等方法来促使等轴晶的形成。

参考解析：

两图的铸态组织都包括细晶区，柱状晶区和等轴晶区。两幅图的不同主要是等轴晶区和柱状晶区的范围不同，前图柱状晶区范围大，等轴晶区小；后图与之相反。

造成这种差异主要是合金组分和搅拌、孕育剂等的加入，浇注温度等有关。合金的熔点低，利于等轴晶的形成；浇铸温度低。温度梯度越小，搅拌加孕育剂等都有利于等轴晶的形成。

八、参考下面提供的示意图，画出按组织分区的 Fe-Fe₃C 相图，写出各三相反应，并说明分别为 1.0wt%C 和 3.0wt%C 的铁碳合金经过缓慢冷却在相关三相反应完成后形成的各组织特点。（20 分）

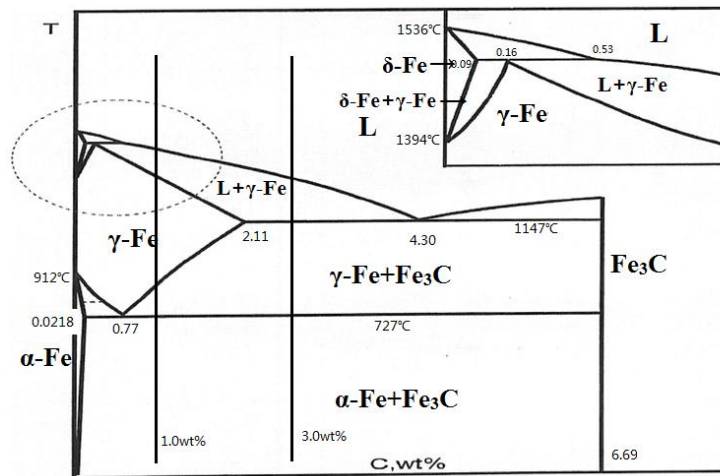


考察知识点：铁碳相图，三相反应

解题思路：此题便要求同学们能够熟记铁碳相图各个点的成分及温度和各区间的相。铁碳相图画出来以后，其他的问题还是比较容易入手的。

参考解析：

Fe- Fe₃C 相图如图所示：



三相反应：

包晶反应： $L(0.53\%C) + \delta\text{-Fe}(0.09\%C) \rightarrow \gamma\text{-Fe}(0.17\%C)$

共晶反应： $L(4.3\%C) \rightarrow \gamma\text{-Fe}(2.11\%C) + \text{Fe}_3\text{C}(6.69\%C)$

共析反应： $\gamma\text{-Fe}(0.77\%C) \rightarrow \alpha\text{-Fe}(0.02\%C) + \text{Fe}_3\text{C}(6.69\%C)$

1.0%的钢由液相冷却时先进入 L+ γ 奥氏体两相区，形成枝晶或等轴状 γ 奥氏体相，然后进入奥氏体单相区；当温度降至 A_{cm} 线时开始从 $\gamma\text{-Fe}$ 中析出二次渗碳体相，奥氏体成分沿着 A_{cm} 线变化，直至共析成分点 0.77wt%C，在共析温度发生共析反应： $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe} + \text{Fe}_3\text{C}$ 。剩余的奥氏体转变为珠光体，最后的组织是珠光体+网状二次渗碳体。

3.0%的铁碳合金（铸铁）共晶后组织为莱氏体加先共晶奥氏体，缓冷后的室温组织为珠光体、二次渗碳体和变态莱氏体。树枝状分布的黑色区域是由先共晶奥氏体转变成的珠光体。其周围一圈白色组成物是由先共晶奥氏体析出的二次渗碳体，其余部分为变态莱氏体。

北京科技大学

2011 年硕士学位研究生入学考试试题

=====

试题编号: 814 试题名称: 材料科学基础

适用专业: 材料科学与工程材料工程(专业学位)

说明: 所有答案必须写在答题纸上, 做在试题或草稿纸上无效。

一、名词解释(5 分/题, 共 40 分)

空间点阵

晶体是由结构基元在空间呈规则的三维周期排列而形成的。若把每个基元抽象为一个点, 这些点具有完全相同的几何环境和物理环境, 称为等同点。由构成晶体的结构基元抽象出来的等同点在三维空间中的周期排列称为空间点阵。空间点阵中的各个点又叫做阵点

指几何点在三维空间作周期性的规则排列所形成的三维阵列, 是人为的对晶体结构的抽象。

临界分切应力

滑移系开动所需的最小分切应力; 它是一个定值, 与材料本身性质有关, 与外力取向无关。

使单晶体中的滑移系开动的分切应力值。在滑移面的滑移方向上, 只有当分切应力的值达到或超过某一特定的大小以后, 沿这一滑移系才能开始滑移, 这个特定的值就是临界分切应力。

滑移系

晶体中一个滑移面及该面上的一个滑移方向的组合称一个滑移系。

堆垛层错

实际晶体结构中, 密排面的正常堆垛顺序有可能遭到破坏和错排, 如密排面 $\{111\}$ 由 ABCABC 堆垛变为 ABCABABC..., 称为堆垛层错, 简称层错。

调幅分解（参考上交《材料科学基础》398 页）

过饱和固溶体在一定温度下分解成结构相同、成分不同的两个相的过程。

调幅分解是自发的脱溶过程，它不需要形核，其成分在拐点线之间，母相的任何涨落都会导致吉布斯自由能的减小，系统自动地分解为富 A 和富 B 的两部分，通过上坡扩散两部分的成分连续变化，直至达到形成成分不同、结构相同的两个相的过程。

脱溶

一个固溶体体系在高温时是单相（未饱和），因为溶解度一般随温度降低而降低，这个单相体系冷却到低温时变成不稳定的过饱和固溶体，若条件允许，它将会发生过饱和固溶体脱溶分解，从 α 母相中产生 β ， β 的产生和长大过程就叫脱溶。可用反应式： $\alpha_{\text{过饱和}} \rightarrow \alpha_{\text{饱和}} + \beta$ 来表示。

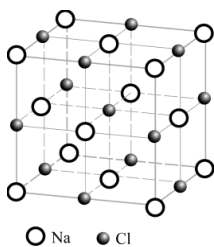
上坡扩散（参考 2009 年第 9 题）

溶质原子从低浓度向高浓度处扩散的过程称为上坡扩散。表明扩散的驱动力是化学位梯度而非浓度梯度。

再结晶温度

形变金属在一定时间（一般 1h）内刚好完成再结晶的最低温度。它是一个动力学的概念。

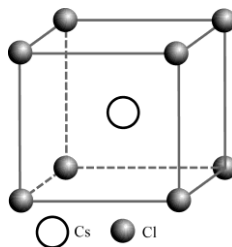
二、分别给出下列离子晶体的布拉菲点阵类型和下面晶胞中正、负离子的个数。（下图中的点阵参数均为 $a=b=c$ ， $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ）（15 分）



NaCl

FCC 面心立方简单立方

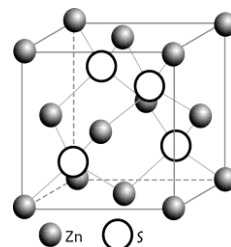
正：4 负：4



CsCl

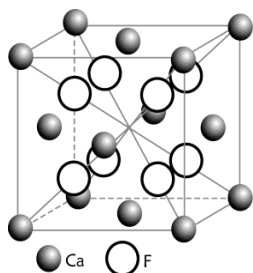
FCC 面心立方

正：1 负：1



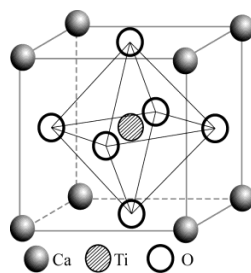
ZnS

正：4 负：4



FCC 面心立方简单立方

正：4 负：8



正：1+1 负：3

三、写出面心立方结构和体心立方结构金属的密排面(或相对密排面)的晶面指数、画出密排面(或相对密排面)上原子的具体排列情况，并在晶胞中标出所有八面体间隙的位置。(15分) (本题是2007年第7题与2008年第3题的综合)

考察知识点：FCC (A1) 和 BCC (A2) 晶体结构

解题思路：本题是2007年第7题与2008年第3题的综合，这种题目每年都会有一题，考察的内容不外乎是四面体、八面体间隙位置及其半径，密排面原子排列，体密度、面密度、线密度，画出晶面晶向等等，还是比较容易的。

参考解析：

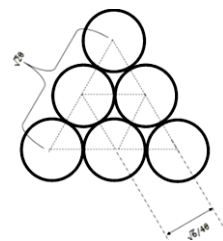
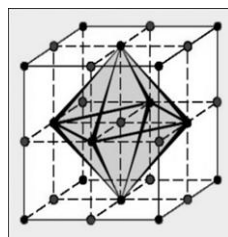
1、面心立方：密排面晶面指数{111}

密排面原子排列状况：

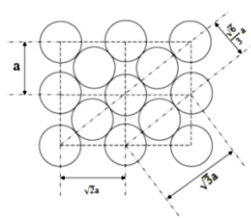
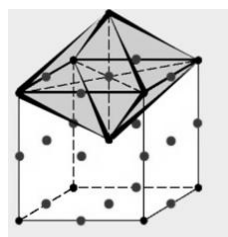
八面体间隙：八面体间隙中心位置是 $1/2, 1/2, 1/2$ 及其等效位置(即晶胞各个棱的中点)，一个晶胞有4个八面体间隙位置。

2、体心立方：密排面：{110}，相对密排面{112}、{123}。密排面原子排列情况：

八面体间隙位置：位于晶胞立方体



隙位置。



棱边的中心及立方体 6 个面的中心。即 $(\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0)$ 及其等效位置。一个晶胞内有 6 个八面体间隙。(它不是正八面体而在一个方向略受压缩的扁八面体)

四、组元 A 和组元 B 的熔点分别为 1000°C 和 700°C ，室温时 B 在 A 的固溶体 α 中的固溶度是 $x_B=0.05$ ，A 在 B 的固溶体 β 中的固溶度是 $x_A=0.10$ ；在 700°C 时有一个三相平衡，在此温度 α 固溶体的成分是 $x_B=0.1$ ，一个成分为 $x_B=0.30$ 的合金在稍高于 700°C 时存在 50% α 相和 50%液相，在稍低于 700°C 时则存在液相和化合物 A_3B 两相；在 500°C 时存在另一个三相平衡，液相 ($x_B=0.65$) 分解为化合物 A_3B 和 β 固溶体 ($x_B=0.85$) 两相。试构造一个合理的 A-B 二元相图。(15 分)

考察知识点：二元相图的绘制

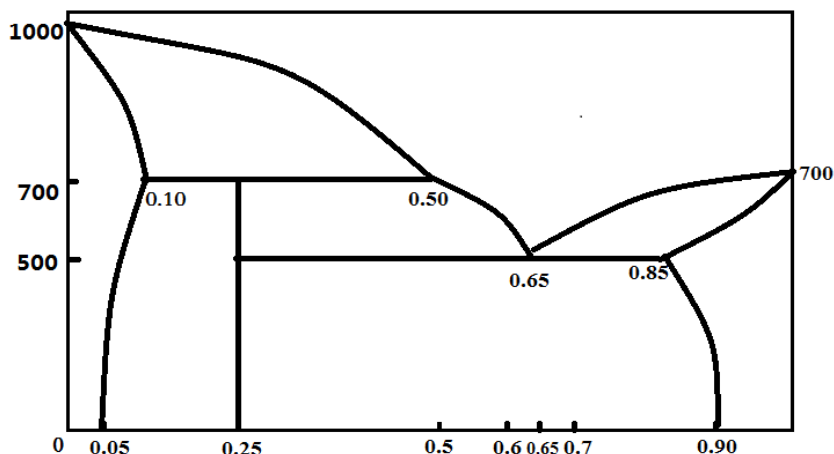
解题思路：绘制二元相图的关键是根据相的成分或者杠杆定律等方法抓住几个关键点的成分和温度，如共晶点、包晶点等，然后再根据反应式来定出曲线。

参考解析：

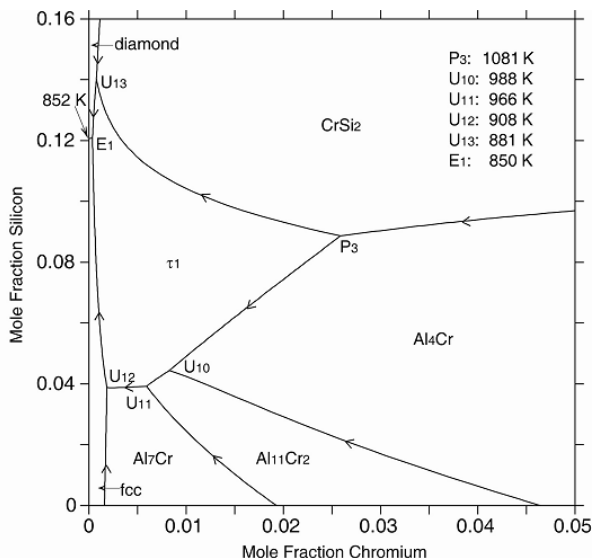
由一个成分为 $x_B=0.30$ 的合金在 700°C 存在 50% α 和 50%的液相，通过杠杆定律可得液相成分为 0.50

化合物成分 A_3B 对应着 $x_B=0.25$ 的相

由以上分析，结合题中数据及条件，构造相图如下：



五、根据下面的 Al-Cr-Si 体系的局部液相面投影图，写出该图中的四相不变反应式。(15 分)(引自 J. Phase Equili. Diff. 2009,30(5):462-479)



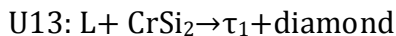
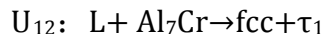
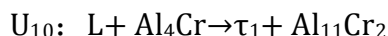
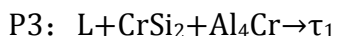
考察知识点：三元相图，不变反应

解题思路：本题是北科材料基考研试题中第一次出现涉及到三元相图的题目，虽然仍是抽象成了直角成分坐标，但是说明以后对三元相图的考察还是可能的，复习的时候三元相图那部分可以不作为重点，但是基本的内容还是要有个大概的了解。三元相图中四项不变反应有三种，通过下表来说明：

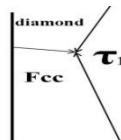
转变类型	$L \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$	$L + \alpha \rightarrow \beta + \gamma$	$L + \alpha + \beta \rightarrow \gamma$
液相面交线的投影			

参考解析：

四项不变反应式：



E1 点局部放大图如右：



六、按热力学参数变化特征，固态相变可以分为一级相变和二级相变两类。阐述发生一级相变和二级相变时热力学参数的变化特征及相关性质的变化特

点。(10 分)

考察知识点：一级相变，二级相变

解题思路：一阶偏微商有突变的是一级相变，二阶偏微商有突变的事二级相变，以此类推……

参考解析：

按相变时热力学参数变化的特征分类，把相变分为一级相变和高级相变（二级、三级……）。

在相变时两相的化学势相等，但化学势的一阶偏微商不相等，这类相变称为一级相变。因为化学势的一阶偏微商可能是体积、熵（和焓），所以发生这类相变时体积、熵（和焓）有突变。晶体的凝固、升华、熔化以及金属和合金中大多数固态相变都属于一级相变。

相变时，两相的化学势相等，化学势的一阶偏微商也相等，但化学势的二阶偏微商不相等，这类相变称为二级相变。因为化学势的二阶偏微商可能是材料的压缩系数、膨胀系数及比热容来表达，所以相变时有比热容、膨胀系数和压缩系数的突变。磁性转变、有些合金中的有序、无序转变及超导态转变等属于二级相变。

七、从热力学（能量）角度分析纯金属在凝固过程中均匀形核时的临界晶核形成过程。(10 分)（参考 2007 年第 2 题）

考察知识点：凝固形核的热力学条件。

解题思路：本题几乎是参考 2007 年第 2 题的原题了，不同的是此题是凝固，没有弹性应变能。在母相中通过涨落发展形成的原子集团，若能长成稳定（或亚稳定）的结构，或者核心达到一定的尺寸，便可以成为新相的核心。这个过程的驱动力是新旧相的自由能差，阻力是新增的界面能，但是驱动力只能补偿临界核心界面能的一部分，形成稳定核心还需额外的能量（形核势垒），这部分能量为临界核心形成功。

参考解析：

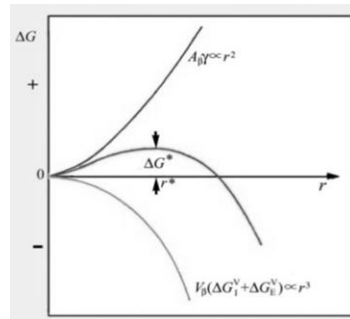
凝固过程中液相中存在结构起伏、形成时聚时散的短程有序原子集团，其为可能的晶胚。在过冷液体中出现晶胚有两方面的能量变化：（1）由于新

相形成使系统自由能降低,降低量为 $V_{\beta}\Delta G_V = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V$,这是相变的驱动力;(2)

另一方面由于晶胚构成新的表面,又会引起表面自由能的升高,增加量为 $A_{\beta}\gamma = 4\pi r^2\gamma$,这是相变的阻力。液固相变,体积应变能完全释放掉,其值为零。故总的自由能变化为:

$$\Delta G = V_{\beta}\Delta G_V + A_{\beta}\gamma = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2\gamma$$

ΔG 随 r 变化曲线如右图所示, ΔG 在 r^* 达到



最大值,当 $r < r^*$ 时,其长大会使自由能增加,晶胚不稳定,最终熔化消失; $r > r^*$ 时,晶胚长大会使自由能降低,从而成为稳定的晶核。故晶胚只有达到临界半径才能成为稳定晶核。

$$\text{由 } \frac{d\Delta G}{dr} = 0, \text{ 可得, } r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V}, \quad \Delta G^* = -\frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_V)^2}$$

把过冷度与驱动力的关系代入临界核心半径和临界核心形成成功的式子,并且把其中的摩尔转变焓 ΔH_0 换成体积转变焓 $\Delta H'_0$,得临界晶核 r^* 和临界晶核形成成功 ΔG^* 与过冷度间的关系:

$$r^* = \frac{2\gamma T_0}{\Delta T \Delta H'_0}, \quad \Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3 T_0^2}{3(\Delta H'_0 \Delta T)^2}$$

ΔT 加大, r^* 和 ΔG^* 也相应减小。由于球状临界晶核的表面积为

$$A^* = 4\pi(r^*)^2 = 16\pi\gamma^3 T_0^2 / (\Delta H'_0 \Delta T)^2$$

$$\text{所以 } \Delta G^* = \frac{1}{3}\gamma A^*$$

即均匀形核时母相和新相体积吉布斯自由能之差只能补偿界面能的 2/3,余下的 1/3 表面吉布斯自由能只能靠母相中能量分布的涨落提供。

八、简述金属和合金回复与再结晶概念,并讨论在回复与再结晶过程中组织与性能的变化情况。(10 分)

考察知识点: 回复和再结晶

解题思路: 本题与 2007 年的第 5 题也很类似,所以仔细研究历年的题目还是很重要的。本题主要是从各阶段组织的变化(包括位错密度、点缺陷密度等)入手来理解组织的变化对性能产生哪些影响,对相关的内容需要能够

清晰的理解和记忆。

参考解析：

回复指新的无畸变晶粒出现之前所产生的亚结构和性能变化的阶段。

再结晶指的是冷变形后的金属加热到一定温度之后，在原变形组织中重新产生了无畸变的新晶粒，而性能也发生了明显的变化并恢复到变形前的状态，这个过程称为再结晶。（指出现无畸变的等轴新晶粒逐步取代变形晶粒的过程）

随退火温度的升高或退火时间的延长，形变组织中的位错缠结演变为亚晶，亚晶进行合并并长大；在形变不均匀区内发生再结晶形核及长大，无位错的等轴再结晶晶粒取代长条状高位错密度的形变晶粒；随后是晶粒正常长大；储存能逐渐释放，特别是再结晶阶段释放的最显著。

性能变化：

强度和硬度：回复阶段的硬度变化很小，约占总变化的 $1/5$ ，而再结晶阶段则下降较多。其主要是与金属中的位错机制有关，回复阶段变形金属仍保持很高的位错密度，而发生再结晶后，则由于位错密度显著降低，故强度和硬度明显下降。

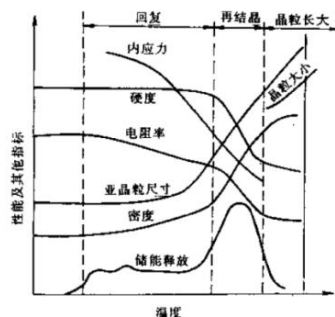
电阻：变形金属的电阻在回复阶段已表现出明显的下降趋势。因为电阻率与晶体点阵中的点缺陷（如空位、间隙原子等）密切相关。点缺陷所引起的点阵畸变会使传导电子产生散射，提高电阻率。因此，再回复阶段点缺陷浓度明显减小致使电阻率明显下降。

内应力：在回复阶段，大部分或全部的宏观内应力可以消除，而微观内应力则只有通过再结晶可全部消除。

亚晶粒尺寸：在回复的前期，亚晶粒尺寸变化不大，但在后期，尤其在接近再结晶时，亚晶粒尺寸就显著增大。

密度：变形金属的密度在再结晶阶段发生急剧增高，显然除与前期点缺陷数目减小有关外，主要是再结晶阶段中位错密度显著降低所致。

冷变形金属在退火过程中的性能和能量变化。



储能的释放：当冷变形金属加热到足以引起应力松弛的温度时，储能就被释放出来。回复阶段各材料释放的储存能量均较小，再结晶晶粒出现的温度对应于储能释放曲线的高峰处。

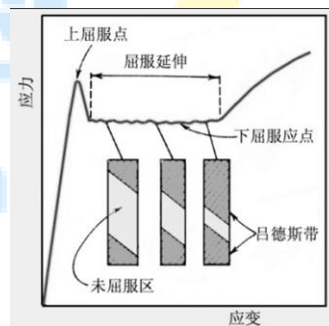
九、讨论点缺陷与位错的交互作用及对位错运动的影响。这种交互作用在低碳钢应力-应变曲线和材料加工过程中会出现什么现象？有何防止方法？（10分）

考察知识点：应力应变曲线，上下屈服点效应

解题思路：低碳钢是体心立方结构，间隙原子或者空位聚集在位错周围松弛了各自的弹性应变，形成一种低能、稳定的结构，即形成了柯垂尔气团。柯氏气团是形成上下屈服点效应的主要原因。屈服现象容易使钢件塑性变形不均匀，形成吕德斯带的表面缺陷，这是不希望得到的，常通过采用预应变或加入 V、Nb、Ti 等元素形成 IF 钢来改善。

参考解析：

C、N 间隙溶质原子在位错附近与位错发生弹性交互作用形成柯垂尔气团，受柯垂尔气团钉扎的位错需要更大的应力使它们摆脱气团，出现上屈服点，而一旦挣脱气团之后位错的运动就比较容易，因此应力减小，形成下屈服点。开动的位错产生塑性变形逐渐转移到其它未发生塑性变形的区域，产生不均匀塑性变形（吕德斯带）。



如何避免上屈服点和下屈服点的出现：

防止方法： 去除 C、N（IF 钢）；预变形使位错摆脱钉扎。

因为出现上下屈服现象的原因是 C、N 作为间隙溶质原子在位错形成柯垂尔气团，避免这一现象出现的方法是采取预应变，应变超过下屈服点的应变，这时位错摆脱溶质钉扎，工件已进入均匀变形阶段，然后立刻进行最终变形，不再出现上下屈服现象。另一种方法是：加入 V、Nb、Ti 等微量合金元素，它们与 C、N 原子有很强的亲和力，把 C、N 固定在化合物中，制成无间隙原子钢，即 IF 钢，从而避免加工时出现上下屈服现象，使工件不出现吕德斯带表面缺陷。

吕德斯带形成的原因

对于某些材料，形变一旦在某一局部区域开始发生，这里就立即表现出软化的效果来，形变就因而在这里集中并可进行到一定的程度。这样就会使这个形变区和未形变区的交界处由于产生较大的应力集中也跟着而屈服，形变也就因而逐步地由此循环扩展到相邻的地区中；但在较远的区域仍可以不发生形变。一般说来，形变总是首先开始于试样或工件的应力集中区域，而形成狭窄的条带状的形变区，称之为吕德斯带。

十、液体冷却时形成晶体或非晶玻璃体的内部原因和外部条件是什么？解释为什么金属材料凝固时大多形成晶体，而陶瓷材料易于形成非晶玻璃体？(10分)

考察知识点：非晶态形成条件

解题思路：非晶态转变实现了原子从非定域性到定域性的转变（固化），而原子被冻结在无序结构中，保留了液体的无序。若晶体结构非常复杂，液体粘度很高，使得其晶化能力很低，则容易形成非晶玻璃体。本题是北科材料基考研中第一次涉及到非晶态材料的问题，复习的时候也需稍微注意一下。

参考解析：

决定液体冷却时是否能结晶或形成玻璃的外部条件是冷却速度，内部条件是粘度。如果冷却速度足够高，任何液体原则上都可以转变为玻璃，如金属玻璃。

在这方面，金属和陶瓷材料具有很大的区别。金属材料由于其晶体结构比较简单，且熔融时的粘度小，冷却时很难阻止结晶过程的发生，故固态下的金属大多为晶体；

对于陶瓷材料，分子结构复杂、材料熔融时粘度很大即流体层之间的内摩擦力很大或者是结晶动力学迟缓，冷却时原子迁移扩散困难，则晶体的组成过程很难进行，容易形成过冷液体。随着温度的继续下降，过冷液体的粘度迅速增加，原子间的相互运动变得更加困难，所以当温度降至某一临界温度以下时，即固化成玻璃。

北京科技大学

2012 年硕士学位研究生入学考试试题

=====

试题编号: 814 试题名称: 材料科学基础

适用专业: 材料科学与工程材料工程(专业学位)

说明: 所有答案必须写在答题纸上, 做在试题或草稿纸上无效。

=====

一、简答题 (8 分/题, 共 40 分)

1. 写出七种晶系的名称及点阵参数之间的关系;

晶系	棱边长度及夹角关系
三斜晶系	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$
单斜晶系	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
正交晶系	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
六方晶系	$a_1 = a_2 = a_3 \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
菱方晶系	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
四方晶系	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
立方晶系	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

2. 简述临界分切应力的概念;

临界分切应力是使单晶体滑移系开动所需的最小分切应力, 在滑移面的滑移方向上, 只有当分切应力的值达到或超过某一特定的大小以后, 沿这一滑移系才能开始滑移; 临界分切应力是一个定值, 与材料本身性质有关, 与外力取向无关。

3. 给出一级相变和二级相变的分类原则和相变特征;

在相变时两相的化学势相等, 但化学势的一阶偏微商不相等, 这类相变



称为一级相变。因为化学势的一阶偏微商可能是体积、熵（和焓），所以发生这类相变时体积、熵（和焓）有突变。晶体的凝固、升华、熔化以及金属和合金中大多数固态相变都属于一级相变。

相变时，两相的化学势相等，化学势的一阶偏微商也相等，但化学势的二阶偏微商不相等，这类相变称为二级相变。因为化学势的二阶偏微商可能是材料的压缩系数、膨胀系数及比热容来表达，所以相变时有比热容、膨胀系数和压缩系数的突变。磁性转变、有些合金中的有序、无序转变及超导态转变等属于二级相变。

4. 分析金属或合金的结晶形态；

（1）纯金属凝固时的生长形貌

纯金属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。温度分布可能有 2 种情况：正的温度梯度和负的温度梯度。

在正温度梯度下，即 $dT/dz > 0$ ，晶体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会赶上来，使凸起部分消失，这一过程使液固界面保持稳定的平面状态。

a、若是光滑界面结构的晶体，其生长形态呈台阶状，组成台阶的平面式晶体的一定的晶面，液固界面自左向右推移，虽与等温面平行，但小平面却与溶液等温面呈一定角度。

b、若是粗糙界面结构的晶体，其生长形态呈平面状，界面与液相等温而平行。

在负温度梯度下，即 $dT/dz < 0$ 。在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，可能产生负的温度梯度。如果部分相界面生长凸到前面的液相中，则能处于温度更低（即过冷度更大）的液相中，使凸出部分的生长速度增加而进一步伸向液体中。这种情况下液固界面就可能保持平面状而形成许多伸向液体的分枝，这些分枝有可能长出二次晶枝、三次晶枝等等，称为树枝晶。

(2) 合金凝固时生长形貌

液相前沿负温度梯度时, 和纯金属情况相同, 界面可凸出长大, 并可能呈树枝状长大

温度梯度为正时, 由于界面前沿溶质富集, 相应液相凝固点降低, 这种由于界面前沿液体中的实际温度低于由溶质分布所决定的凝固温度时产生的过冷, 成为组分过冷。存在组分过冷时, 使得平直界面的偶然扰动凸出可以持续长大。界面前沿的组分过冷区大小取决于实际温度场温度梯度 dT/dx 和熔点分布曲线在界面处的 dT_L/dx , 只有 $dT_L/dx > dT/dx$ 才会存在组分过冷。

- A. 组分过冷不大时, 过冷区较小, 凸起部分不可能有较大伸展, 使界面形成胞状组织
- B. 若组分过冷区非常大, 凸出部分就能继续向过冷液相中生长, 同时侧面产生分枝, 形成二次枝晶轴, 进而再长出三次枝晶轴, 这样界面为树枝状组织。
- C. 另外还有介于平面状和胞状之间的平面胞状晶核介于胞状和树枝状之间的胞状树枝晶。

5. 给出再结晶温度的定义。

再结晶温度是形变金属在一定时间 (一般 1h) 内刚好完成再结晶的最低温度, 它不像结晶或其它的相变温度那样确定不变, 它受许多因素影响, 可以随条件的不同而在一个相当宽的范围内变化。通常所说的再结晶温度是指在规定的时间内 (如一个小时) 完成再结晶或再结晶达到规定程度 (如 95%) 的最低温度。即再结晶温度包含时间和再结晶量两个因素在内。

二、纯 Cu 晶体在常温下的点阵常数为 $a=0.3615\text{nm}$:

1. 指出其晶体结构类型和配位数 (3 分);
2. 简略计算 Cu 原子半径、原子致密度和两类间隙半径 (6 分);
3. 画出 Cu 原子在 (111) 晶面的分布情况, 并计算其晶面间距和原子在

晶面上的致密度（6分）。（共15分）

参考解析：

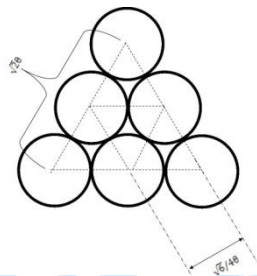
1、晶体结构类型：面心立方（或者 FCC，A1，cF4），配位数：12

2、原子半径： $r = \frac{\sqrt{2}}{4}a = 0.1278\text{nm}$ 原子致密度： $\eta = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot 4}{a^3} = 0.74$

四面体间隙半径： $r_{\text{Te}} = \frac{\sqrt{3}}{4}a - r = 0.0287\text{nm}$

八面体间隙半径为 $r_{\text{Oc}} = \frac{1}{2}[a - 2r] = \frac{1}{2}\left[a - \frac{\sqrt{2}}{2}a\right] = 0.0529\text{nm}$

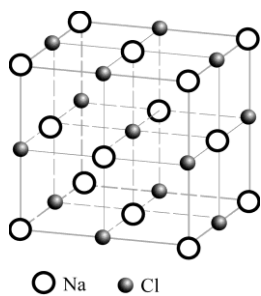
3、{111}面原子排列情况：



面密度为 $\frac{2\pi R^2}{\frac{1}{2}\sqrt{2}a \cdot \sqrt{2}a \cdot \sin 60^\circ} = 0.906$

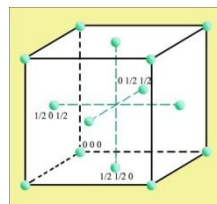
晶面间距为 $d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} = \frac{a}{\sqrt{3}} = 0.2087\text{nm}$

三、分别画出下列离子晶体的布拉菲点阵（下图中的点阵参数均为 $a=b=c$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ）。（10分）

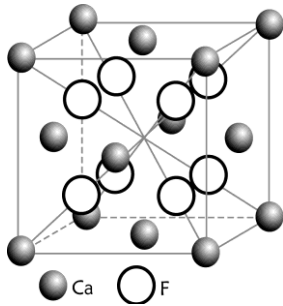


NaCl

布拉菲点阵为：

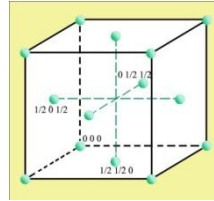


面心立方

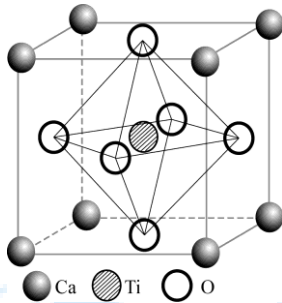


CaF₂

布拉菲点阵为：

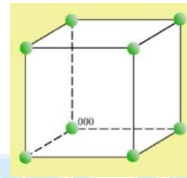


面心立方



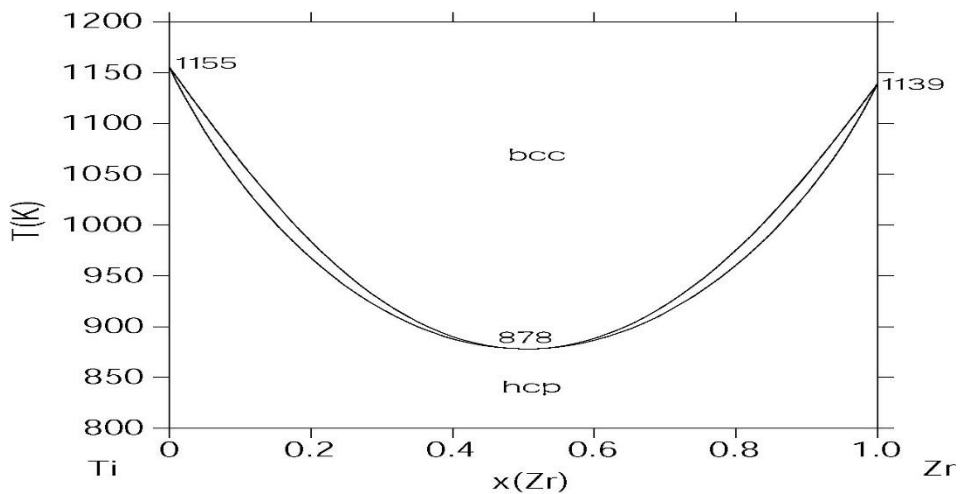
CaTiO₃

布拉菲点阵为：

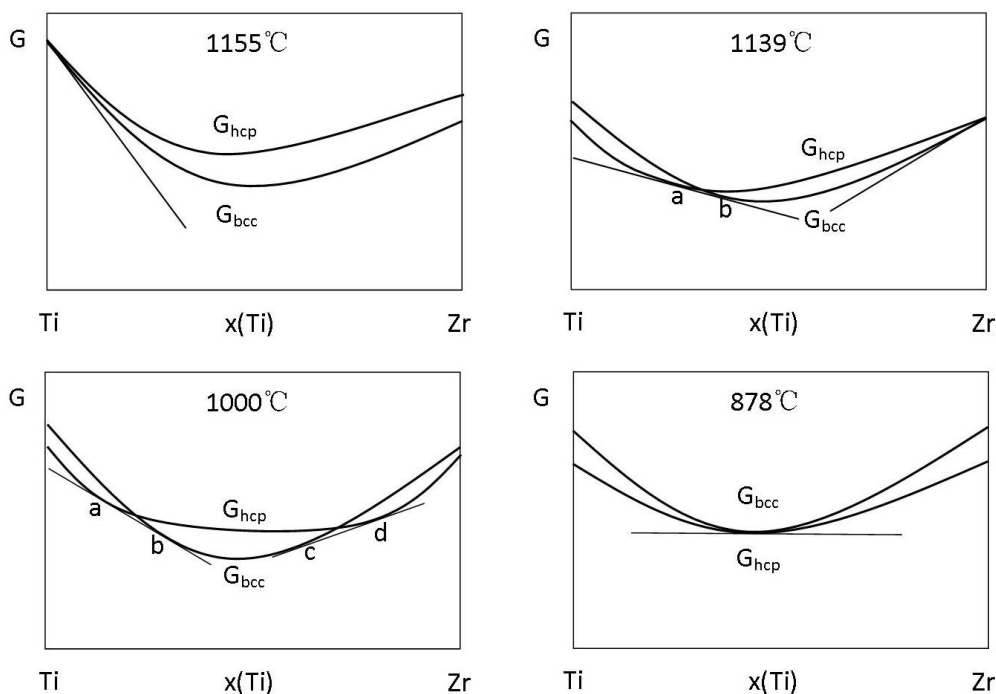


简单立方

四、示意画出下面的 Ti-Zr 体系中 bcc 和 hcp 相在 1155、1139、1000 和 878K 时的 Gibbs 自由焓-成分曲线。(15 分)



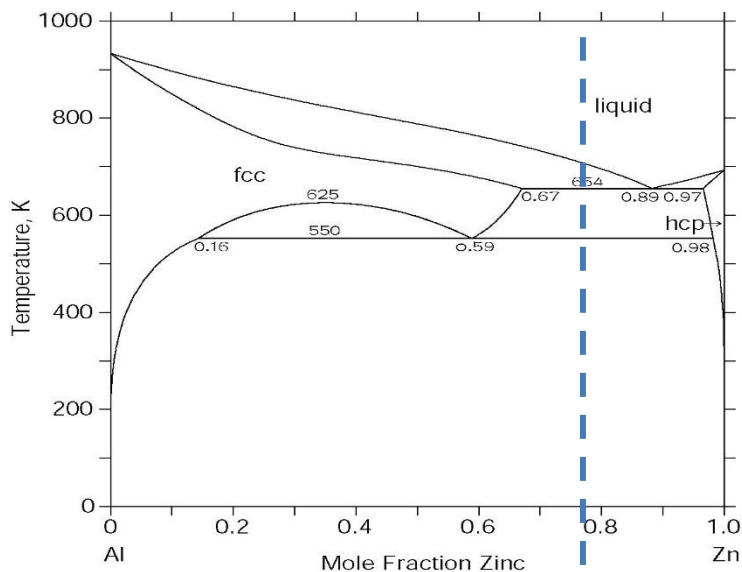
参考解析：



五、根据下面的 Al-Zn 相图,

1. 写出其中的三相反应式 (4 分) ;
2. 画出 $x(\text{Zn})=0.80$ 合金的缓慢冷却曲线, 并写出各阶段相对应的组织 (8 分) ;
3. 画出上述合金缓慢冷却到室温时的组织示意图, 并计算各组织组成物的相对含量 (8 分)。

(共 20 分)

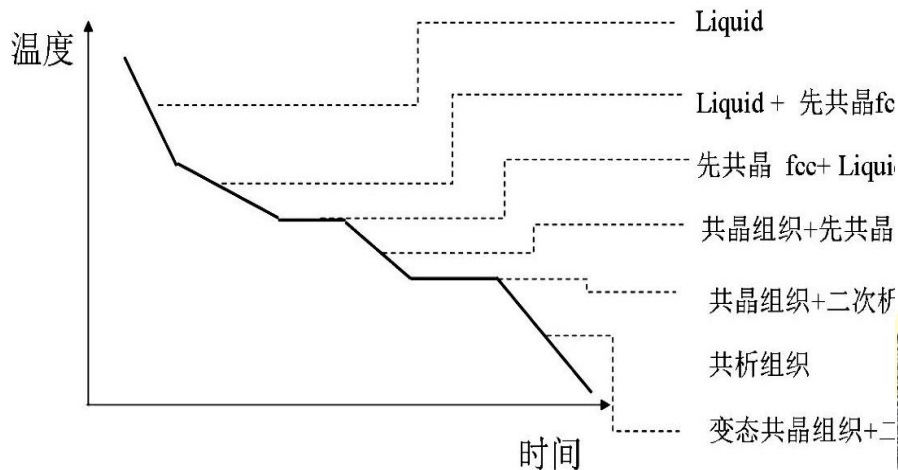


参考解析：

1、Liquid(0.89) \rightarrow fcc(0.67) + hcp(0.97)

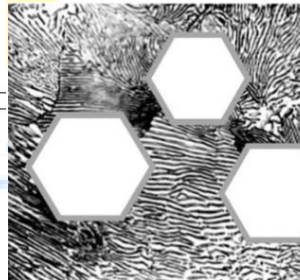
Fcc(0.59) \rightarrow fcc(0.16) + hcp(0.98)

2、



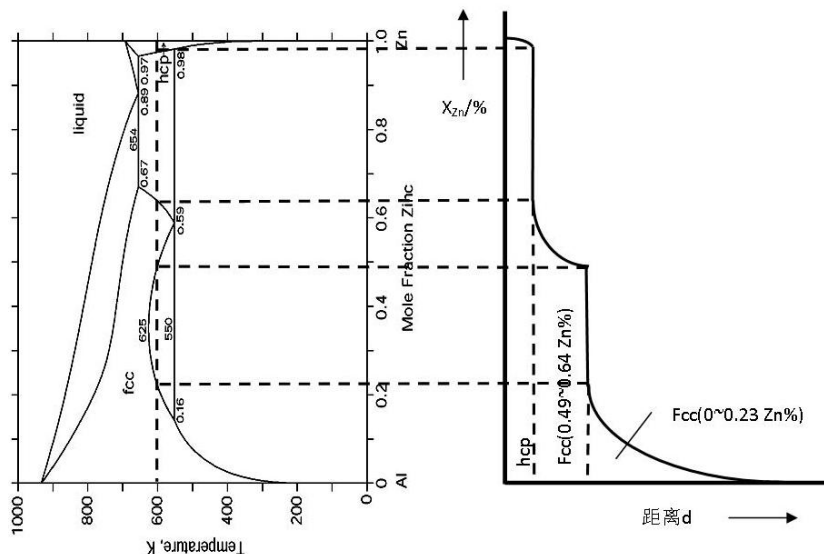
3、在室温时，变态共晶组织含量为 $\frac{0.8-0.67}{0.89-0.67} = 0.591$ ，所以先共晶 fcc 含量为 $1-0.591=0.409$ ，从而二次析出的 hcp 含量为

$0.409 \times \frac{0.67-0.59}{0.98-0.59} = 0.084$ ，从而可知共析组织含量为 $0.409-0.084=0.325$ 。

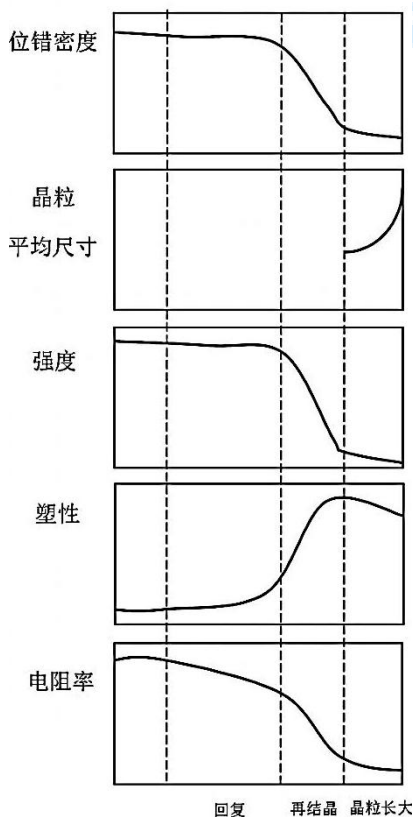


六、根据上面的 Al-Zn 相图, 将纯 Al 和 Zn 形成扩散偶, 在 600K 长时间保温, 示意画出扩散层中 $x(\text{Zn})$ 随扩散距离 d 的变化曲线及相应出现的物相。(10 分)

参考解析：



七、一个多晶体试样经变形后，在再结晶温度以上退火，请画出位错密度、晶粒（不包括亚晶）平均尺寸、强度、塑性以及电阻率随退火时间变化的示意图（把各种变化分别画一个图，注意它们的对应关系），并对其作出简单说明。（10分）



回复过程中可能发生位错的对消和重排，使位错密度有些下降，但是由于没有大角度界面的迁移，仍然保持者较高的位错密度。

再结晶结束前试样中存在纤维组织，晶界不明显；

再结晶结束后晶粒长大阶段平均尺寸显著增大

回复阶段的强度变化很小，而再结晶阶段则下降较多。其主要是与金属中的位错机制有关，回复阶段变形金属仍保持很高的位错密度，而发生再结晶后，则由于位错密度显著降低，故强度明显下降。

回复阶段,变化不大;再结晶阶段由于新的无变形等轴晶粒的形成塑性上升;晶粒粗化后塑性又有所下降。

变形金属的电阻在回复阶段已表现出明显的下降趋势。因为电阻率与晶体点阵中的点缺陷(如空位、间隙原子等)密切相关。点缺陷所引起的点阵畸变会使传导电子产生散射,提高电阻率。因此,再回复阶段点缺陷浓度明显减小致使电阻率明显下降。

八、叙述金属或合金塑性变形的主要方式,并分别写出 Al 和 Mg 合金的滑移系,同时说明每种合金经拉伸变形后的显微组织形貌特征及产生原因。(10 分)

参考解析:

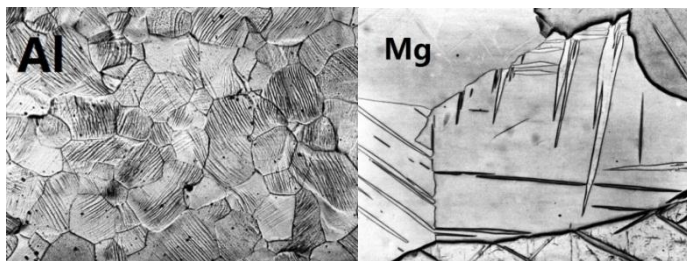
塑性变形的主要方式:滑移,孪生(严格说还有扭折)

Al 合金滑移系: $\{111\}\langle\bar{1}10\rangle$

显微组织形貌特征:滑移带。因为 Al 是面心立方,滑移系比较多,晶体变形主要以滑移为主。

Mg 合金滑移系: $\{0001\}\langle2\bar{1}\bar{1}0\rangle$ (也可能有 $\{10\bar{1}0\}\langle2\bar{1}\bar{1}0\rangle$,取决于 c/a 的值)

显微组织形貌特征:孪晶。Mg 是密排六方,滑移系很少,金相下主要是孪晶。



九、共析转变是典型的扩散型固态转变,指出其转变的驱动力和阻力,并讨论共析成分合金转变完成后可能出现的典型组织形态。(10 分)

参考解析:

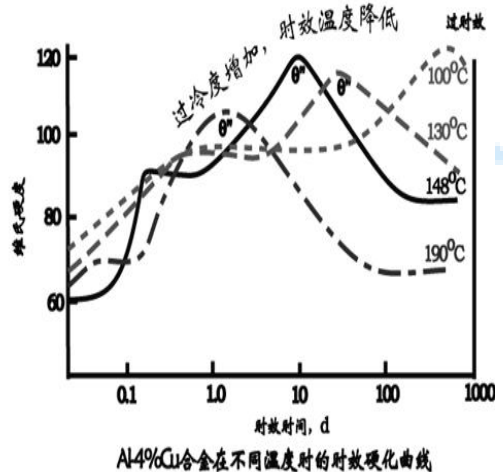
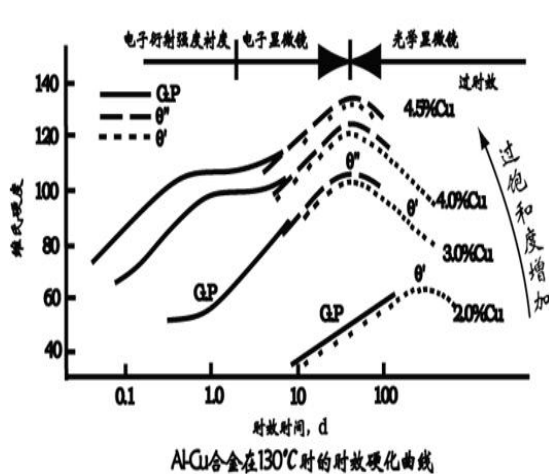
1、共析转变驱动力:新相和母相的自由能差

阻力：形成新界面的界面能和新相引起的弹性应变能

2、共析成分合金转变完成后典型组织形态片状珠光体和粒状珠光体。

片状珠光体为两相层片状交替排列的片层状组织，当奥氏体化温度较高时，由均匀的奥氏体转变而成的；粒状珠光体碳化物颗粒和基体形成的组织，奥氏体向珠光体转变时，如果奥氏体化温度较低，加热时间较短，奥氏体成分不够均匀，在奥氏体中尚有未溶解的残留碳化物或者许多微小的高浓度碳的富集区。这种不均匀的奥氏体在缓慢冷却时，未溶解的残留渗碳体将是现成的晶核。

十、结合下面给出的 Al-Cu 合金时效硬化曲线，讨论在不同成分和热处理条件下可能出现的脱溶贯序，各阶段脱溶相的大小、形状和分布特点、与母相的界面关系及强化效果。(10 分)



1、Al-4.5%Cu 合金固溶处理后，出现的完整的脱溶贯序为：过饱和固溶体 \rightarrow GP 区 $\rightarrow \theta'' \rightarrow \theta' \rightarrow \theta$ 。

由图可以看出，只有在过饱和度大（过冷度很大）时，才可能获得 GP 区和过渡相的完整析出贯序。

时效温度低时，出现硬度的峰值比较高，但需要的时间比较长。时效温度越高，扩散速度加快，析出加快，但过饱和度减小，脱溶驱动力也减小，有可能析出的贯序不完全，GP 区或亚稳相可能不出现。

2、其中 GP 区是铜原子富集区，呈圆盘状，直径约 10nm，平行于{100}面析出，与{100}面共格：

θ'' 、 θ' 是四方结构亚稳相，正方结构，圆盘状，沿基体的{100}面析出，具有共格/半共格界面，与基体存在特定的取向关系，即 $(001)\theta''// (001)\alpha$ ， $[100]\theta''// [100]\alpha$ ；

θ 是四方结构稳定相，不规则形状，没有一个面能与基体良好匹配。

3、时效强化主要靠 GP 区和 θ'' 相，因两者很细小、弥散，与基体有共格或半共格界面，强化效果好；随着 θ' 的形成和 θ'' 的逐渐溶解，粒子之间间距变大，位错有可能在脱溶物之间拱弯绕过，硬度开始下降；析出 θ 以及 θ 聚集长大后，硬度便大幅度下降。



北京科技大学

2013 年硕士学位研究生入学考试试题

试题编号: 814 试题名称: 材料科学基础 (共 4 页)

适用专业: 材料科学与工程

说明: 所有答案必须写在答题纸上, 做在试题或草稿纸上无效。

一、简答题 (8 分/题, 共 40 分)

1. 超点阵;

参考解析:

对某些成分接近于一定原子比的无序固溶体中, 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, 这种有序固溶体成为超结构获超点阵。

2. 玻璃化转变温度;

参考解析:

如果材料从液体冷却的冷却速率很大, 冷却时可以避开结晶, 则在熔点温度以下以过冷液体形式继续冷却, 当液体冷却到某一温度后, 体积-温度曲线将发生转折, 自由体积不再变化, 变成玻璃态, 曲线发生转折的温度称为玻璃化转化温度。

3. 伪共晶;

参考解析:

在非平衡凝固状态下，某些亚共晶或者过共晶成分的合金也能够得到全部的共晶组织，这种由非共晶成分的合金所得到的共晶组织称为伪共晶。

4. 脱溶；

参考解析：

当固溶体因温度变化等原因而呈过饱和状态时，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。

5. 二次再结晶。

参考解析：

细小的一次再结晶组织被继续加热时，阻碍正常晶粒长大的因素开始消除，少数特殊晶界将迅速迁移，这些晶粒一旦长大到超过她周围的晶粒时，他的晶界就会开始向外迁移而扩大，结果他就越长越大，直至相互接触为之，形成二次再结晶。

二、图 1 是立方 ZnS 结构示意图，回答以下问题（共 20 分）：

1. Zn^{2+} 的负离子配位数是多少？
2. Zn^{2+} 占据以 S^{2-} 密排结构的间隙位置，写出 Zn^{2+} 占有位置的坐标；
3. 计算 ZnS 结构的晶格常数(已知 Zn^{2+} 和 S^{2-} 的离子半径分别为 0.06 nm 和 0.18 nm)；
4. 计算 ZnS 结构的致密度。

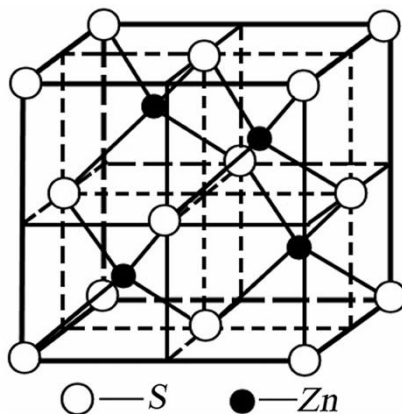


图 1 立方 ZnS 结构示意图（第二题图）

参考解析：

1. Zn^{2+} 的负离子配位数是 4。
2. Zn^{2+} 占有位置的坐标为：1/4,1/4,1/4; 3/4,3/4,1/4; 3/4,1/4,3/4; 1/4,3/4,3/4;
3. 在立方闪锌矿中，小尺寸粒子 Zn^{2+} 处在由大尺寸离子 S^{2-} 构成的四面体结构中，以此结构计算晶格常数，如图。

$$\frac{3}{4} \cdot O'D = \text{Zn}^{2+} \text{ 离子半径} + \text{S}^{2-} \text{ 离子半径}$$

$$AD^2 = O'D^2 + O'A^2$$

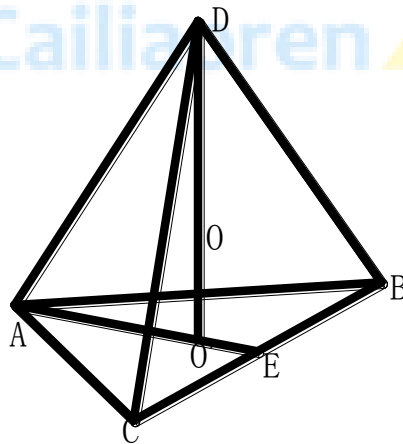
$$AO' = \frac{2}{3} AE$$

$$2AD^2 = \text{晶格常数}^2$$

由此算的晶格常数为：0.5542

4. 致密度为晶体结构中原子体积与晶胞体积之比。

$$K = \frac{(4 \cdot \text{Zn}^{2+} \text{ 体积} + 4 \cdot \text{S}^{2-} \text{ 体积})}{\text{晶胞体积}} = 55.4\%$$



- 三、图 2 是在同一滑移面上三组相互平行的相距为 d 的直位错，它们的柏氏矢量 \mathbf{b} 的模相等，箭头指向是柏氏矢量 \mathbf{b} 和位错线 \mathbf{t} 的方向。问每组的位错之间是相互吸引还是相互排斥，为什么？（共 15 分）

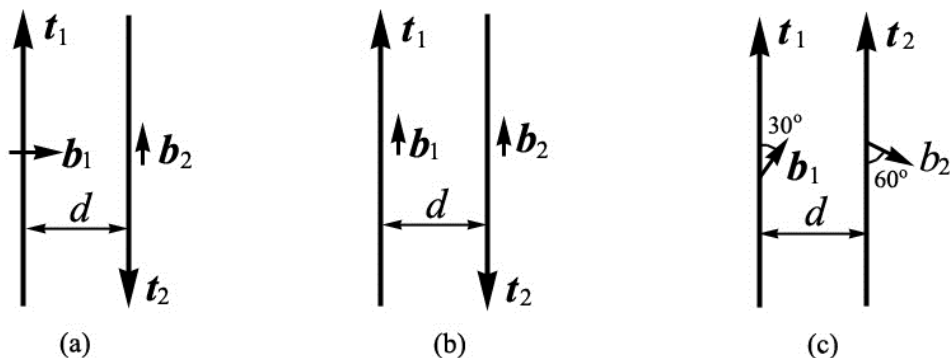


图 2 三组相互平行的直位错及其柏氏矢量（第三题图）

参考解析

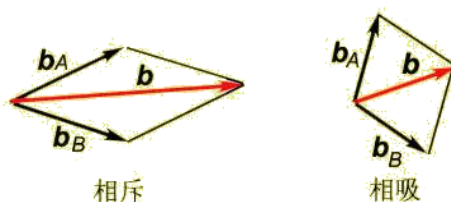
(a) 组位错为刃型位错和螺位错的相互作用，平行的刃位错和螺型位错的应流场没有重叠的分量，所以他们之间没有交互作用，故 (a) 组位错之间没有作用力，既不排斥也不吸引。

(b) 组位错为相互平行的螺位错之间的作用，之间的作用力为相互排斥。并行螺位错之间的作用力 $f_r = \frac{Gb_1b_2}{2\pi r}$ ，其大小与两位错强度的乘积成正比，与两位错间距成反比，当 b_1 与 b_2 同向时， $f_r > 0$ ，两位错之间为排斥力，当 b_1 与 b_2 异向时， $f_r < 0$ ，两位错之间为吸引力，而图 (b) 中两螺位错的柏氏矢量相互平行，故相互排斥。

(c) 混合位错的相互作用可以看成是螺位错分量和刃型位错分量的叠加，所以两平行混合位错间的交互作用可直接看成是其螺型分量之间以及刃型分量之间交互作用之和。(c) 中两螺型位错分量逆向，故其分量作用力是相互吸引，两个刃型位错分量为同号位错，且在同一滑移面上，故其分量作用为排斥，而且间距越小，排斥力越大，故 (c) 中位错相互吸引后在某一位置稳定，即排斥力与吸引力平衡。

注：若只想了解两位错是相斥还是相吸，简单的判别方法就是考察 2 个位错叠加前后的能量是增加还是减小，如果能量增加，这 2 个位错是相斥的，反之是相吸的。设柏氏矢量分别为 b_A 和 b_B 的两个位错，根据柏氏矢量守恒，

合成后的位错柏氏矢量为 $b=b_A+b_B$ 。因为位错单位长度能量分别正比于柏氏矢量的平方，因此若 $b_A^2 + b_B^2 > b^2$ ，则两个位错合成在能量上有利，因此是相吸的；若 $b_A^2 + b_B^2 < b^2$ ，则两个位错合成在能量上不利，因此是相斥的。几何上来看，若 b_A 与 b_B 交角是锐角，则两位错相斥；若 b_A 与 b_B 交角是钝角，则两位错相吸。



由此可判断 (a) (c) 组位错没有相互作用力，既不吸引也不排斥；(b) 组相互排斥。

四、示意画出图 3 所示的 A-B 体系中各相在 T1、T2、T3 和 T4 温度时的 Gibbs 自由焓-成分曲线。(共 10 分)

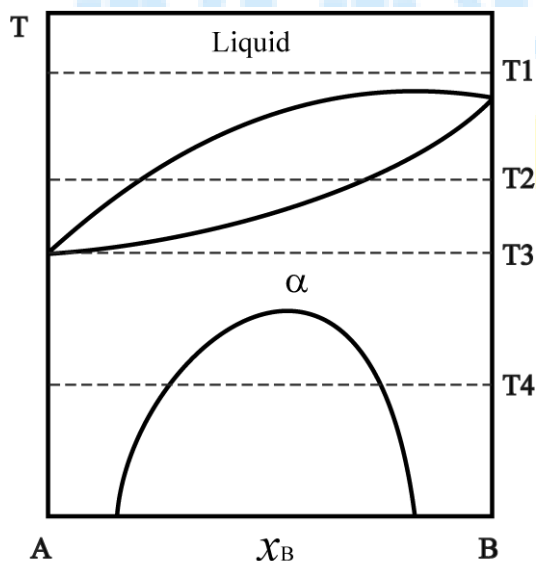
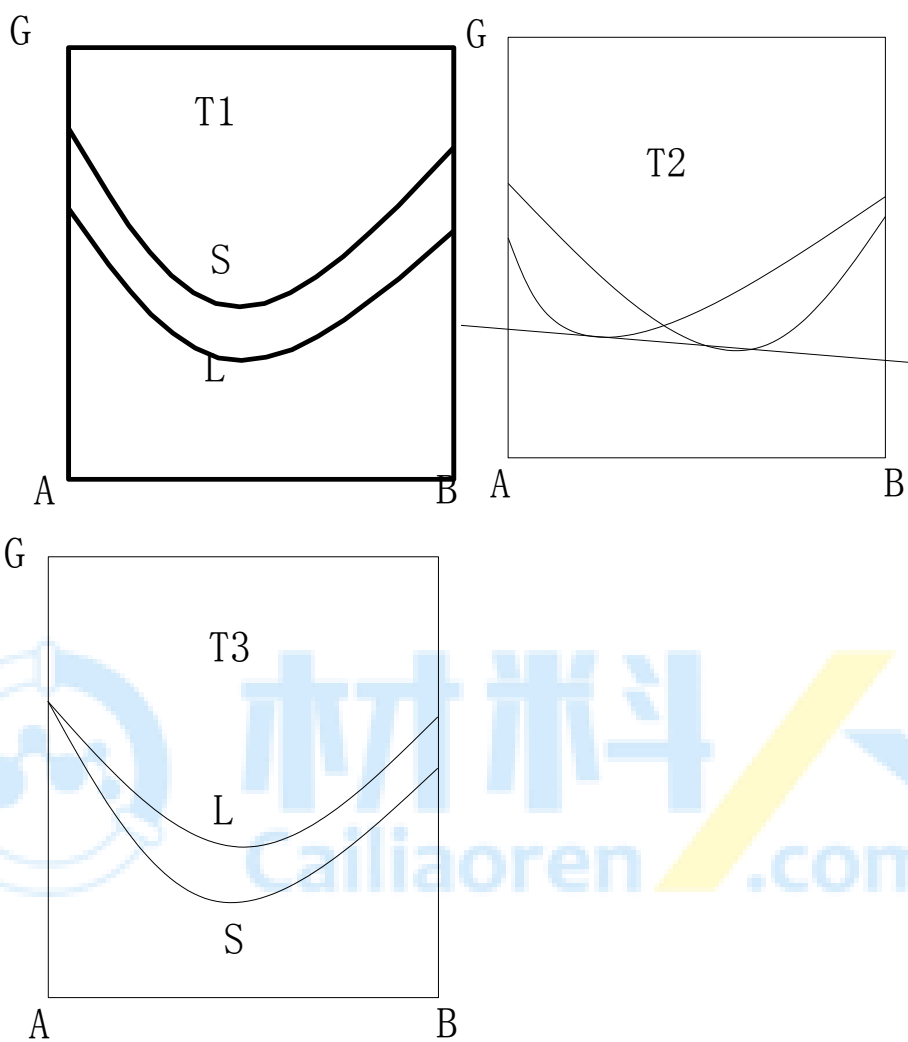
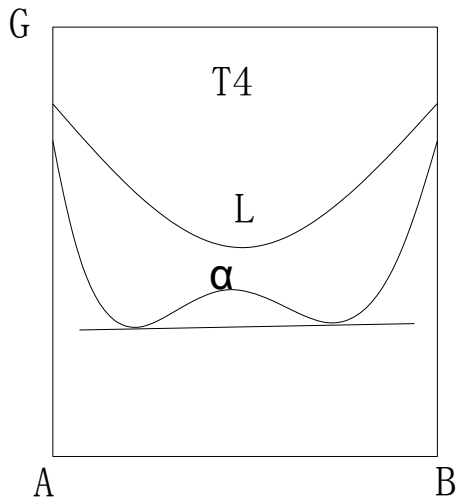


图 3 A-B 二元合金相图（第四题图）

参考解析：





五、图 4 为某三元合金系在 T_1 和 T_2 温度下的等温截面。若 $T_1 > T_2$, 确定此合金系中存在哪种类型的三相平衡反应？说明判断理由，并写出三相反应式。(共 10 分)

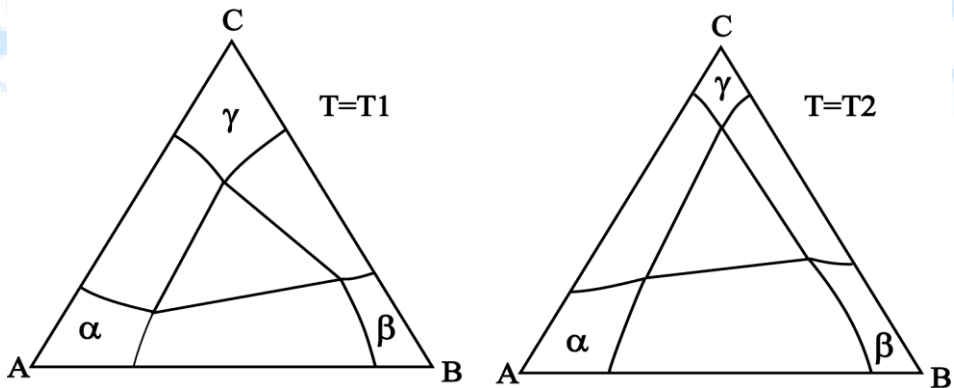


图 4 A-B-C 三元系等温截面（第五题图）

参考解析

四相反应： $L + \gamma \rightarrow \alpha + \beta$

类型：固态有限互溶的三元共晶相图。

判断理由：当温度降低时，低共熔点向 γ 相区移动， γ 相减少， α 和 β 相增加，因此可能存在转熔反应。

六、由材料 A 和 B 组成双层平板，A 板厚度为 L ，B 板厚度为 $2L$ ，如图 5 所

示。扩散组元在 A 板一侧表面的浓度为 $c=c_0$ (常数)，在 B 板一侧表面的浓度一直保持为 $c=0$ 。假设：扩散组元不与 A 和 B 形成新相；在 A 和 B 中扩散系数均为常数，分别是 D_1 和 D_2 ；扩散组元在 A/B 界面浓度保持连续；A 和 B 相互之间不扩散。求扩散在稳态时的扩散流量。(共 15 分)

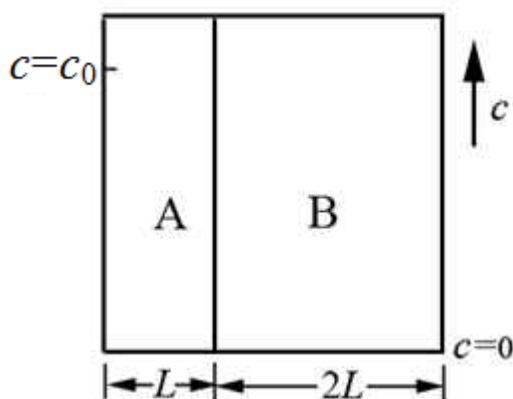


图 5 A 和 B 组成双层平板示意图（第六题图）

参考解析

设在 A-B 界面处扩散组元浓度为 c_1 ，

由扩散第一定律而知，对于在 A 中的扩散，

$$\text{扩散通量 } J = -D_1 (c_0 - c_1) / L \quad (1)$$

在 B 中的扩散，

$$\text{扩散通量 } J = -D_2 (c_1 - c) / 2L \quad (2)$$

由式 (1) (2) 得：

$$D_1 (c_0 - c_1) / L = D_2 (c_1 - c) / 2L$$

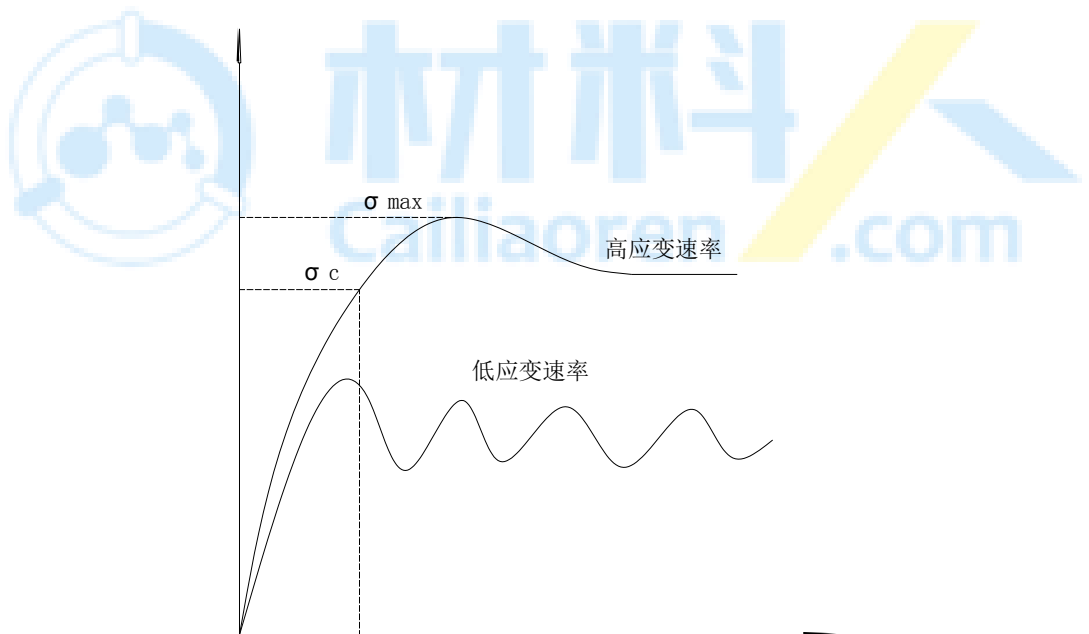
$$\text{解得： } c_1 = 2D_1 c_0 / (2D_1 + D_2) \quad (3)$$

将 (3) 代入 (1) 得： $J = -D_2 \frac{D_1 c_0}{(2D_1 + D_2) L}$ ，负号表示扩散方向与浓度梯度方向相反。

七、什么是动态回复?什么是动态再结晶?分别画出在相同温度时高、低应变速率下动态回复和动态再结晶的真应变—真应力曲线示意图,并给出简单解释。(共 10 分)

参考解析

回复是指新的无畸变晶粒出现之前所产生的亚结构和性能的变化阶段,再结晶是指无畸变的等轴新晶粒逐步取代变形晶粒的过程。在热加工过程中,晶粒变形的同时伴随着回复、再结晶过程,这种变形同时的回复再结晶过程称为动态回复和动态再结晶。



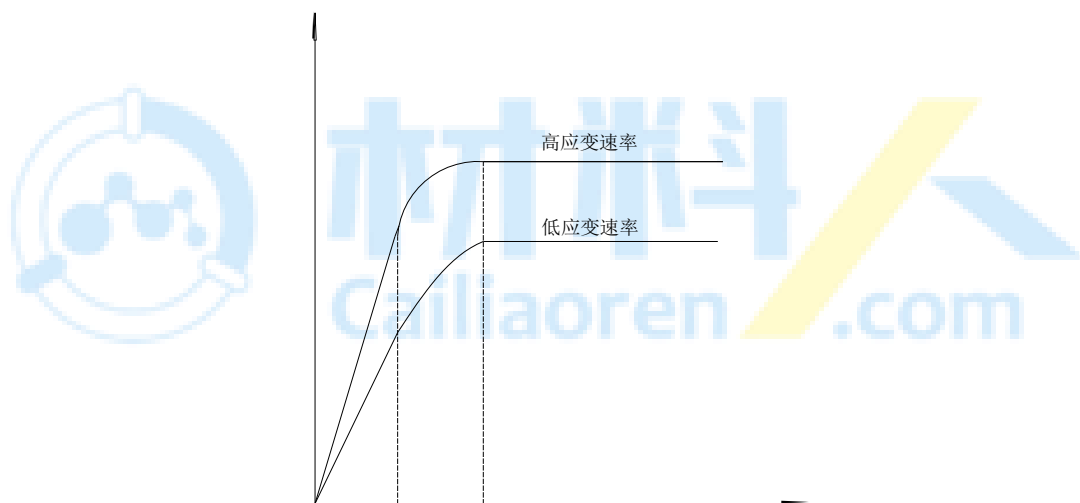
动态再结晶的真应变—真应力曲线示意图

金属发生动态再结晶时真应变—真应力曲线分为三个阶段。

首先是变形加工硬化阶段，在此阶段应力随应变增加而迅速增加，不发生动态再结晶。

其次是动态再结晶阶段，在达到最大应力 σ_{\max} 之前，动态再结晶开始出现软化作用，但加工硬化仍占主导地位，当达到最大应力之后，再结晶加快，应力随应变增加而有所下降。

最后是稳态流变阶段，在此工程中加工硬化与动态再结晶引起的软化作用达到动态平衡，真应变—真应力曲线趋于成直线。



动态回复的真应变—真应力曲线示意图

动态回复过程真应变—真应力曲线同样也分为三个阶段。

- (1) 微应变阶段，此阶段应力增加很快，开始出现加工硬化。
- (2) 均匀应变阶段，此阶段真应变—真应力曲线曲线斜率逐渐减小，材料开始均匀塑性变形，同时出现动态回复，加工硬化部分被动



态回复引起的软化所抵消。

- (3) 稳态流变阶段，加工硬化与动态回复作用接近平衡，加工硬化率趋于零，真应变—真应力曲线趋于稳定状态。

在高应变速率下，稳态流变阶段位错密度较高，亚晶尺寸较小，达到稳态时的应力和应变也较大。在低应变速率下，相同的位错增值积累条件下有更多的时间进行动态回复，所以稳态流变阶段的位错密度较低，亚晶尺寸较小，达到稳态时的应力应变较小。在低应力情况下，变形引起的加工硬化与动态再结晶产生的软化交替进行，因此最后的稳态流变阶段出现周期性波动变化。

八、常温下单相合金塑性变形有哪些主要方式，说明拉伸变形后相应的显微组织形貌特征。(共 10 分)

参考解析

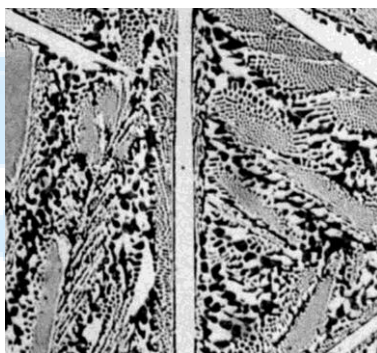
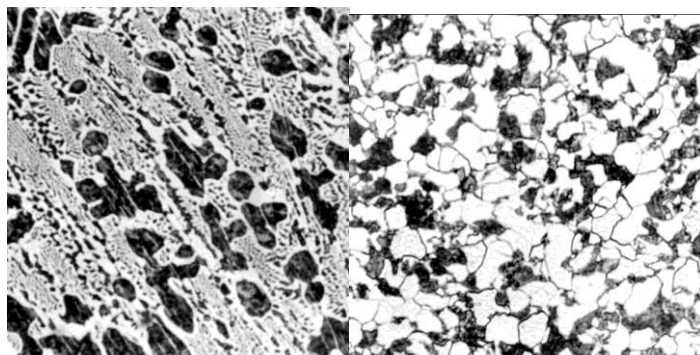
单相合金的塑性变形方式主要有滑移、孪生、扭折。

经拉伸变形后，材料的显微组织发生明显的改变。每个晶粒内部出现大量的滑移带或孪晶带，随着变形度的增加，原来的等轴晶粒逐渐沿其变形方向伸长。当变形量增加到很大时，形成纤维组织。经一定量的拉伸变形后，晶体中的位错线通过运动与交互作用，开始呈现纷乱的不均匀分布，并形成位错缠结。进一步增加变形度时，大量位错发生聚集，并由缠结的位错组成胞状亚结构。此时，变形晶粒是由许多这种胞状亚结构组成，各胞之间存在微小的位向差。

九、图 6 为 3 个不同成分 (0.45%C, 3.4%C, 4.7%C) 的铁碳合金缓冷凝固组

织（硝酸酒精浸蚀样品），回答以下问题（共 20 分）。

1. 说明每个图对应的是哪个成分的合金，为什么？
2. 分析图 6(c)中组织的凝固过程，并计算该合金中白色长条状组织的重量相对量。



(a)

(b)

(c)

图 6 铁碳合金缓冷凝固组织（第九题图）

参考解析

1. (a) 图对应的是 3.4%C 含量的铁碳合金，(b) 图对应的是 0.45%C 含量的铁碳合金，(c) 图对应的是 4.7%C 含量的铁碳合金。

从 (a) 图中可以看出有大块的黑色组成物，其是由先共晶奥氏体转变成珠光体，周围组织为变态莱氏体，因此其为 3.4%C 含量的铁碳合金。

从 (b) 图中可以看出组织为先共析铁素体和珠光体，先共析铁素体成等轴状，与后产生的珠光体均匀分布，故为 0.45% 碳含量的亚共析钢。

图 (c) 中的板条状为一次渗碳体，以板条状形态生长，板条状渗碳体周围为变态莱氏体组织，故其为过共晶白口铸铁，其为 4.7% 碳含量的铁碳合金。

2. 白色长条状组织为一次渗碳体组织，根据铁碳相图及杠杆原则计算，

$$\text{白色条状组织百分含量 } \omega = \frac{4.7\% - 4.3\%}{6.69\% - 4.3\%} \times 100\% = 16.74\%$$



北京科技大学

2014 年硕士学位研究生入学试题（回忆版）

==

试题编号： 814 名称： 材料科学基础（共4页）适用专业： 材料科学与工程

说明：所有答案必须写在答题纸上，做在试题或草稿纸上无效。

==

一、简答题(6分/题，共30分)

1. 再结晶温度；

参考解析：再结晶温度 ($T_{\text{再}}$) 不像结晶或其他相变温度那样能够严格确定不变，它受着很多因素的影响，可以随条件的不同而在一个相当宽的范围内变化。通常所说的 $T_{\text{再}}$ 是指在规定时间内（例如一小时）能够完成再结晶，或再结晶达到规定程度（例如 95%）的最低温度。即 $T_{\text{再}}$ 本身包含着温度和再结晶量两个因素在内。

2. 相平衡条件；

参考解析：

(1) 热力学判定条件：自由能最小。

(2) 相率判定：处于平衡状态的多元系存在的相数将有一定的限制，满足吉布斯相率： $f=C-P+2$ 。

3. 上坡扩散；

参考解析：在界面上，扩散是向着高浓度方向（即和浓度梯度相同的方向）而进行的，它与菲克第一定律所指的方向正好相反，所以称为上坡扩散。上坡扩散说明扩散的驱动力不是浓度梯度，而是其化学位梯度。

4. 空间点阵；

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。

2. 在一定的过冷度条件下，固相的自由能低于液相的自由能，当在此过冷液体中出现晶胚时，一方面原子从液态转变为固态将使系统的自由能降低，它是结晶的驱动力；另一方面，由于晶胚构成新的表面，形成表面能，从而使系统的自由能升高，它是结晶的阻力。若晶胚的体积为 V ，表面积为 S ，液、固两相单位体积自由能差为 ΔG_p ，单位面积的表面能为 σ 则系统自由能的总变化为 $\Delta G_{\text{总}} = -V\Delta G_p + S\sigma$ ，现设液体中出现一个晶核，其形状为球体，球半径为 r ，那么可得 $\Delta G_{\text{总}} = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_p + 4\pi r^2 \sigma$ 。临界形核半径 $R^* = -2\sigma / \Delta G_p$ 。由于非均匀形核比均匀形核的界面能较低，即相变的阻力减小了，因而晶核所要求的临界尺寸以及所需要的形核功也小了。

3. 固态金属熔化时不一定出现过热。如熔化时，液相若与气相接触，当有少量液体金属在固相表面形成时，就会很快覆盖在整个表面（因为液体金属总是润湿同一种固体金属），在熔化时，自由能的变化 $\Delta \gamma$ （表面） < 0 ，即不存在表面能障碍，也就不必过热。实际金属多属于这种情况。如果固体金属熔化时液相不与汽相接触，则有可能使固体金属过热，然而，这在实际上是难以做到的。

4. 不能。经典形核理论中的形核能来自于外界，而再结晶形核能除了外界提供，其自身的各种位错等缺陷也会提供能量。

三、分别回答后述几个问题：1、晶体缺陷主要有哪几种？2、其中点缺陷主要有哪两种？有哪些方法或手段可以提高其数量？3、当点缺陷扩散到刃位错周围时会出现什么现象？位错的运动受到怎样的影响？4、如果点缺陷扩散到一般大角晶界上，又会出现什么现象？晶界的运动受到怎样的影响？（20分）

参考解析：1. 根据缺陷相对于晶体的尺寸，或其影响范围的大小，可将它分为以下几类：（1）点缺陷，其特征是三个方向的尺寸都很小，不超过几个原子间距。例如各种溶质原子及其所引起的周围畸变区，还有空位、间隙原子以

及这几类点缺陷的复合体。(2) 线缺陷, 其特征是缺陷在两个方向上的尺寸很小, 而第三个方向上的尺寸却很大, 甚至可以贯穿整个晶体。属于这一类的主要是位错。(3) 面缺陷, 其特征是缺陷在一个方向上的尺寸很小, 而其余两个方向的尺寸则很大, 晶体的外表面及各种内表面——一般晶界、孪晶界、亚晶界、相界及层错等属于这一类。(4) 体缺陷, 其特点是缺陷在三个方向的尺寸都比较大, 例如固溶体内的偏聚区, 分布极弥散的第二相超显微微粒, 以及一些超显微空洞。

2. 点缺陷主要包括空位和间隙原子。空位或间隙原子在每一个温度都有一个相应的平衡浓度。温度愈高其平衡浓度也将愈大。通过由高温激冷、冷加工、高能粒子轰击以及氧化等方法, 可使它们的浓度显著高于平衡浓度, 即达到过饱和程度。

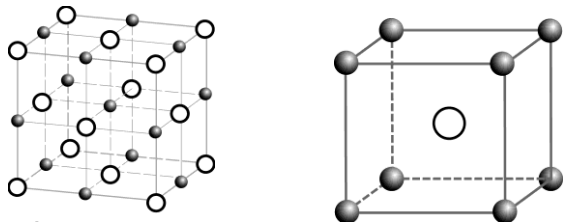
3. 由于应力的相互作用, 各种间隙原子和尺寸较大的代位原子易于被吸引而跑到正刃型位错的下半部分, 或负刃型位错的上半部分而集聚起来; 对于尺寸较小的代位原子和空位来说, 正相反, 它们大多易集聚在刃型位错的另一半。正因为如此, 刃型位错往往总是携带着大量的溶质原子, 形成所谓“柯氏气团”。当出现柯氏气团时, 必须施加比正常位错运动为高的应力, 才能使位错运动开来, 这就是上屈服点的由来。位错移动一定距离后, 就会摆脱开气团的阻力而在正常的应力下运动, 这就是下屈服点出现的原因。

4. 出现内吸附现象, 点缺陷在晶内的畸变能往往大于它在各种界面上的畸变能, 因而容易被吸附到晶界处。由于大量缺陷的存在, 使晶界能量进一步升高, 晶界处原子活性高, 动能大, 扩散速度快, 促进晶界运动。

四、图为由 A、B 原子组成的一个晶体单胞, 点阵参数 $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$; 1、如果 A、B 原子可以占据所有可能的位置, 该晶胞对应哪种布拉菲点阵? 2、如果 A 只在 (0,0,0) 位置, B 只在 $(1/2, 1/2, 1/2)$ 位置, 又对应哪种布拉菲点阵? 3、下列单质及化合物中哪些具有上面涉及到的晶体结构? Mg, α -Fe,

γ -Fe, Cu, CuZn, Cu_3Zn , CsCl 4、两种情况下 $\langle 100 \rangle$ 的面间距各是多少, 用点阵常数表示。可能的位错柏氏矢量又分别是什么? 5、各结构对应的强度及塑性相对高低可能是怎样的? 给出理由。(20 分)

(图为一体心立方单胞中间的原子为 A, 四周的为 B)



参考解析:

1. 体心立方

2. 简单立方

3. α -Fe 体心立方, γ -Fe 面心立方, Mg 密排六方, Cu 面心立方, CsCl 简单立方, CuZn 简单立方点阵, Cu_3Zn 密排六方点阵。

4. 简单立方 $\langle 100 \rangle$ 面间距为 a , 可能位错柏氏矢量为 $a(1,0,0)$; 体心立方 $\langle 100 \rangle$ 面间距为 $0.5a$, 可能位错柏氏矢量为 $0.5a(1,1,1)$ 。

5. 一般对于同一材质的材料而言, 其强度和塑性与位错发生滑移的势垒以及其发动的数量有关。而位错滑移的势垒与位错柏氏矢量的平方成正比。滑移越难, 强度越高, 塑性越强。假定点阵构成一个半径为 r 的圆, 则体心立方点阵与简单立方点阵其最短位错滑移矢量大小均为 $2r$ (自行计算), 但是体心立方滑移体系相比简单立方滑移体系较少。因此可以一般的认为, 体心立方点阵材料强度高与简单立方, 但塑性低于简单立方。

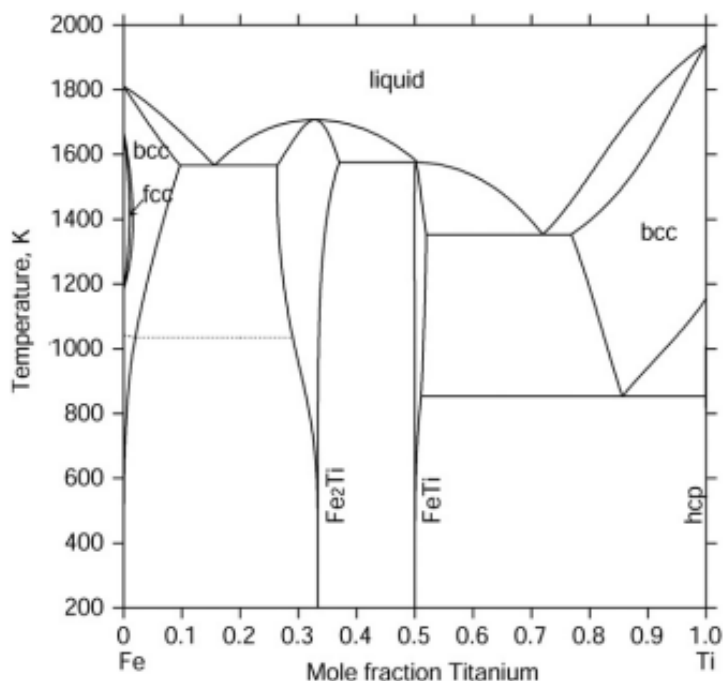
五、下图是低碳钢热轧板带状组织的金相和扫描电镜图片, 从凝固、热加工及冷却相变等方面分析带状组织的形成原因及可能的控制方法。(15 分)

参考解析: 复相合金中的各个相, 在热加工时沿着变形方向交替呈带状分布, 这种组织称为“带状组织”, 例如, 低碳钢经热轧后, 珠光体和铁素体常沿轧向呈带状或层状分布, 构成“带状组织”, 对于高碳高合金钢, 由于存在较多的共晶碳化物, 因而在加热时也呈带状分布。带状组织往往是由于枝晶偏析

或夹杂物在压力加工过程中被拉长所造成的，另外一种是在铸锭中存在偏析，压延时偏析区沿变形方向伸长呈条带状分布，冷却时，由于偏析区成分不同而转变为不同的组织。

带状组织的存在也将引起性能明显的各向异性，尤其是在同时兼有纤维状夹杂物的情况下，其横向的塑性冲击韧性显著降低。为了防止和消除带状组织，一是不在两相区变形；二是减少夹杂物元素的含量；三是可用正火处理或者高温扩散退火加正火处理消除之。

六、根据下面所附的 Fe-Ti 相图【CALPHAD.38(2012)155-160】，写出该体系随着温度的降低所涉及到的三相反应；同时示意画出由大块纯铁和纯钛制作的扩散偶在 1000K 保持足够多长时间后，扩散层中的成分分布曲线，并标注相对应的相。（20 分）

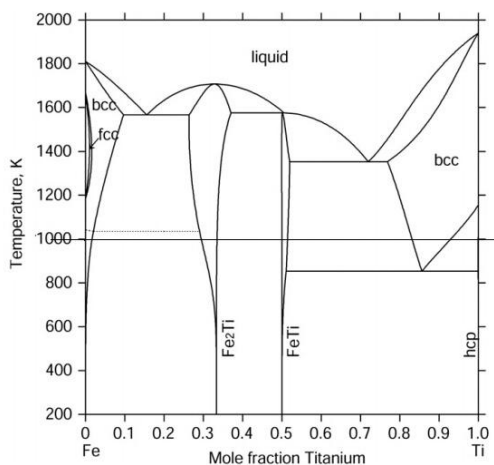


参考解析：

三相反应： $L \rightarrow \text{bcc-Fe} + \text{Fe}_2\text{Ti}$;

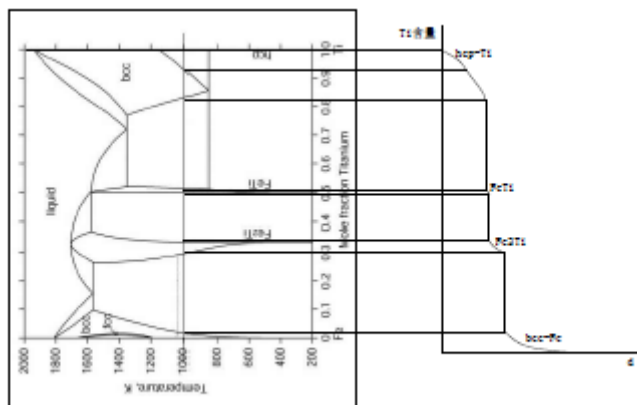
$L \rightarrow \text{FeTi} + \text{bcc-Ti}$;

$\text{bcc-Ti} \rightarrow \text{hcp-Ti} + \text{FeTi}$ 。



1000℃温度线如上图所示。

扩散层中的成分分布曲线如下图：



七、分析铝铜合金中以铝为基的过饱和 α 固溶体在不同温度进行退火时发生的脱溶过程。（10 分）

参考解析：设选取合金 Al—4%Cu，加热到 α 区（例如 520℃）使其均匀化，然后分别以不同的速度进行冷却，随过饱和度（或过冷度）的不同，Al—Cu

合金的脱溶过程可以发生很大变化。脱溶序列可表示为 $\alpha \rightarrow \text{GP 区} \rightarrow \theta'' \rightarrow \theta' \rightarrow \theta$ ，GP 区大多在过饱和度较大或过冷度较大的条件下形成，为 Cu 原子的偏聚区，形状近似盘状，与母相完全共格，GP 区大多是比较均匀的弥散分布在 α 基体中。当时效温度较高时，例如在 100°C 以上进行时效，脱溶过程就会进一步向前发展，而达到 θ'' 阶段，甚至 θ' 和 θ 阶段。 θ'' 其结构属于四方点阵，成圆片状，与基体呈共格界面，大多均匀分布在基体中。随着 θ'' 的产生和发展，GP 区便逐渐减少而消失。只要时效温度合适，随着时间的延续，脱溶过程将会进一步向前发展，而达到 θ' 相的形核和长大阶段。 θ' 的结构也属于四方点阵，与基体为半共格面， θ' 的分布大多是很不均匀的。脱溶过程的进一步发展是 θ 相的形核和成长。 θ 相也属四方点阵，与基体 α 间的界面已完全失掉了共格关系，最易沿原晶界或相界面生核和发展。从 Al—4%Cu 合金在不同温度的时效硬化曲线图中可以看出，时效温度越低，所达到的硬度峰值将越大；升高温度，则适得其反。但从时效速度来看，时效温度越高，时效进行的越快。

八、块体非晶形成能力（GFA）判据研究目前是一个非常活跃的领域，A.Inoue[Acta Mater.,48(2002)279]总结的块体非晶合金成分经验规则：1）多于三种元素组成的多元合金体系 2）构成合金体系的元素原子尺寸差较大，主要元素之间的尺寸差比高于 12% 3）三个主要组元之间的混合焓为负值等得到非晶研究者的广泛认同。从非晶形成热力学、动力学、原子结构及堆垛拓扑关系等方面讨论 Inoue 规则为何具有较好的适应性。（15 分）

参考解析：

- （1）热力学角度，Gibbs 自由能差： $\Delta G(T) = \Delta H_F - T\Delta S_F$ ，其中 ΔH_F 为熔化焓， ΔS_F 为熔化熵。合金组元数的增多无疑使 ΔS_F 增值，导致紧密的随机堆垛的程度的增加，而紧密的随机堆垛结构有利于 ΔH_F 值的减小和液/固相界面能的增大，因而具有大的玻璃形成能力的合金都是三个以上组元的合金系。



- (2) 从结晶动力学方面考虑，各组成元素之间具有大于 12% 的原子尺寸差异和负的混合热，都能够增加固液界面能，抑制结晶形核，也增大了长程范围内原子重排的困难性，抑制了晶粒生长，晶化能力大大降低。（或从过冷度角度解释——过冷度 ΔT_x 也反映了形核率的大小和长大速率的快慢。过冷度大的合金在宏观上表现出较小的形核率和较慢的长大速率。而在过冷区间内，过冷液体结晶过程中形核率越小和长大速率越慢的合金的非晶形成能力越大。）
- (3) 原子结构及密堆角度，在多组元体系中，原子尺寸的差别和负的混合热导致了超过冷液体中的随机堆垛结构密集程度增加，而紧密的随机堆垛结构会导致高的液固界面能并且会增加原子重排的阻力，这就抑制了原子的扩散而形成非晶。这种紧密的随机堆垛结构即为拓扑密堆结构。



北京科技大学

2015 年硕士学位研究生入学试题“回忆版”

==

试题编号： 814 名称： 材料科学基础（共4页）适用专业： 材料科学与工程

说明：所有答案必须写在答题纸上，做在试题或草稿纸上无效。

==

一、解释下列术语并进行选择，每题 6 分

1. 电子化合物： MgCu_2 相和 CuZn 相哪个是电子化合物？

电子化合物：

电子浓度决定晶体结构的一类化合物，具有相同的电子浓度，则相的晶体结构类型相同。电子化合物虽可用化学分子式表示，但不符合化合价规律，其成分在一定范围内变化，可视为以化合物为基的固溶体。电子化合物中原子间的结合方式以金属键为主，具有明显的金属特性。

 CuZn 是电子化合物

2. 脱溶惯序： Al-2\%Cu 和 Al-4\%Cu 哪个脱溶速度快？

脱溶惯序：

脱溶即当固溶体由于温度变化等原因而成过饱和固溶体时，将自发的发生分解过程，其所含的过饱和溶质原子通过扩散而形成新相析出。脱溶分解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而来。典型的 Al-4.5\%Cu 合金固溶处理后时效时，其沉淀相是按 $\text{G.P.区} \rightarrow \theta'' \text{区}$ （或称 G.P.II ） $\rightarrow \theta' \rightarrow \theta$ （即 CuAl_2 ）的顺序进行。

 Al-4\%Cu 脱溶速度快

3.玻璃化温度：冷速越快，玻璃化温度还是越低？

玻璃化温度：

如果材料从液体冷却的冷速很大，冷却时可以避开结晶，则在熔点温度以下以过冷液体形式继续冷却，当液体冷却到某一温度后，体积-温度曲线将发生转折，自由体积不再变化，变为玻璃态，曲线发生转折的温度称为玻璃化温度。玻璃是具有玻璃化温度的非晶态固体。

越高

4.组分过冷：其他参数固定时，液相扩散系数大的合金容易出现组分过冷还是扩散系数小的？

组分过冷：

即成分过冷，结晶过程中界面前沿液体的实际温度低于由溶质分布所决定的凝固温度所产生的过冷。

扩散系数小的

5.施密特因子（取向因子）：FCC 金属沿<100>方向拉伸的施密特因子大还是沿<124>取向因子大？

施密特因子：

外力在滑移面沿滑移方向的分切应力 $\tau = F/A \cos\phi \cos\lambda$ ，式中 A 为圆柱形单晶体的横截面积，F 为轴向拉力， ϕ 为滑移面法线与外力 F 中心轴的夹角， λ 为滑移方向与外力 F 的夹角，当滑移系中的分切应力达到其临界分切应力值 τ_c 而开始滑移时，则 F/A 为宏观上的起始屈服强度 σ_s ， $\cos\phi \cos\lambda$ 称为取向因子或施密特因子，取向因子越大，则分切应力也越大。

沿<124>

6.形变织构：织构的表示方式是 $\{hkl\}\langle uvw \rangle$ 还是 $\langle uvw \rangle$ ？

形变织构：

塑性变形中，随着变形程度的增加，各个晶粒的滑移面和滑移方向都要向主形变方向转动，逐步使多晶体中原来取向互不相同的各个晶粒在空间取向上呈现一定程度的规律性，这一现象称为择优取向，这种组织状态称为形变织构。简言之，多晶体形变过程中出现的晶体学取向择优的现象。

丝织构用 $\langle uvw \rangle$ 表示；板织构用 $\{hkl\}\langle uvw \rangle$ 表示

7.聚合物的构型：无规线团模型和全同立构，哪个是描述构型的术语？

聚合物的构型：

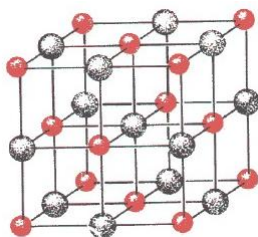
单体通过聚合反应相互连接构成链状聚合物，由化学键固定的原子空间排布方式称为构型。

全同立构

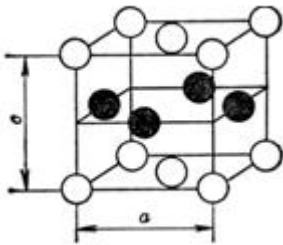
二、晶体结构，20 分

1.如图为两种 A-B 二元合金相晶胞（类似于 NaCl 和 CuAu 结构），分别抽象出其空间点阵并写出结构基元。

答：



A 图空间点阵为面心立方结构，结构基元包含 4 个 A 原子和 4 个 B 原子。

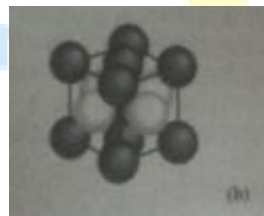
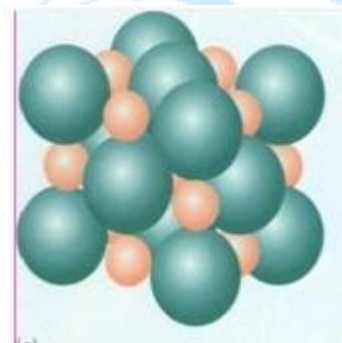


B 图空间点阵为底心立方结构，结构基元为 2 个 A 原子和 2 个 B 原子。

2.对图 1a，用原子（离子）半径表达相互的点阵常数 a ，给出晶胞中的原子（离子）个数，指出小原子（或正离子）的配位数是多少？

答：设大原子半径为 R_1 ，小原子半径为 R_2 ，点阵常数为 $a=2R_1+2R_2$ ，晶胞中包含 4 个 A 原子，4 个 B 原子，小原子的配位数为 6。

3.分别指出两种合金 A、B 原子完全无序占位时的晶体结构？并说明原因。



左图合金无序占位时晶体结构为简单立方，A、B 原子无序占位时，即两原子等效，则左图有八个完全相同的简单立方结构构成。

右图合金无序占位时晶体结构为面心立方，A、B 原子无序占位时，将 A、B 两原子等效，整体构成面心立方结构。

三、晶体缺陷

1.在点线面三种晶体缺陷中，它们在晶体中的出现都是热力学稳定的吗？为什

么？

答：不都是热力学稳定的。

点缺陷如空位、间隙原子、杂质或溶质原子是热力学稳定的。

点缺陷只是温度的函数，当温度一定，点缺陷的多少是一定的，因此，认为整体上点缺陷在热力学上是稳定的。

线缺陷如位错是不稳定缺陷。

(1) 位错使晶体的内能提高，但是熵增十分有限，不稳定缺陷

(2) 通过估算得出，因应变能而引起系统自由能的增加，远大于熵增加而引起系统自由能的减小。故位错与空位不同，它在热力学上是不稳定的。

面缺陷如晶界、相界、孪晶界和堆垛层错是不稳定缺陷。

晶界处点阵畸变大，存在晶界能，晶界处原子排列不规则，原子偏离平衡位置，具有较高的动能，因此属于不稳定缺陷。

2.各举出一个例子分别说明如何在晶体中大量引入这些缺陷？

答：

点缺陷：高温淬火，冷变形加工，高能粒子辐射

线缺陷：塑性变形

面缺陷：

3.滑移和孪生的异同点？

答：①滑移时，晶体两部分相对于滑移面的切变量是原子间距的整数倍。孪生切

变量是原子间距的分数值，并且各晶面相对于孪生面的切边量是和它与孪生

面

距离成正比的。

- ②滑移后整个晶体位向没有改变。孪生则使孪晶部分的位向与基体呈对称，是晶体取向发生了改变；
- ③孪生发生的条件比滑移苛刻，只能沿着确定的晶面晶向进行定量切变
- ④孪生所需的切应力比滑移大许多倍；
- ⑤孪生经常在高应力集中处形核，孪生“形核”所需要的应力远比使孪生长大（位错滑动）的大，因而出现孪生时应力-应变曲线会有突然下降；
- ⑥孪生对晶体进行切边的直接贡献比滑移要少得多，而且孪生的机会比滑移也小得多。

滑移	孪生
不均匀	均匀
位移大小为原子间距的整数倍	可为分数值
易滑移面、易滑移方向	孪生面、孪生方向
本质为位错沿滑移面产生	本质为不全位错的增值机制

1.点缺陷与线缺陷，点缺陷与面缺陷，线缺陷与面缺陷相遇会发生什么？

答：点缺陷与线缺陷相遇时，即间隙原子和尺寸较大的代位原子易于被吸引而跑到刃型位错的下半部分，刃型位错携带着大量的溶质原子，形成所谓的柯氏气团。出现柯氏气团时，必须施加比正常位错运动更高的应力，才能使位错运动开来，这就是上屈服点形成的原因。位错移动一定距离后，会摆脱开气团的阻力而在正常的应力下运动，这就是下屈服点出现的原因。

点缺陷扩散到一般大角度晶界上，出现内吸附现象，使晶界能量进一步升高，晶界处原子活性高，动能大，扩散速度快，促进晶界运动。

线缺陷与面缺陷相遇，即位错扩展到晶界、孪晶界会产生全位错。



四、固体中的原子及分子的运动

1. 写出菲克第一定律的内容及式中字母的含义以及单位。

答: 内容是指扩散中原子的通量与质量浓度梯度成正比, 即 $J = -D \times d\rho/dx$ 。式中, J 为扩散通量, 表示单位时间内通过垂直于扩散方向 x 的单位面积的扩散物质质量, 其单位为 $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, D 为扩散系数, 其单位为 m^2/s , ρ 是扩散物质的质量浓度, 其单位为 kg/m^3 。式中的负号表示物质的扩散方向与质量浓度梯度方向相反, 即物质从高的浓度区向低的质量浓度区方向迁移。

菲克第一定律描述了一种稳态扩散, 即质量浓度不随时间而变化。

2. 一块厚度为 d 的薄板, 在 T_1 温度下两侧的浓度分别为 C_1 、 C_0 ($C_1 > C_0$), 当扩散达到稳态后, 若扩散系数为常数 (此题为菲克扩散定律的计算题, 具体记不清了, 可参考 13 年第六大题)

3. 影响扩散的因素以及如何影响。

答: ①温度, 温度是影响扩散速率的最主要因素。温度越高, 原子扩散越快。
②固溶体类型, 间隙固溶体与置换固溶体相比, 扩散激活能较小, 扩散速率更快。
③晶体结构, 体心立方结构的扩散系数大于面心立方结构, 原因是由于体心立方结构的致密度较小, 原子较易迁移。同时, 晶体的各向异性也对扩散有



影响，晶体的对称性越低，扩散各向异性越显著。

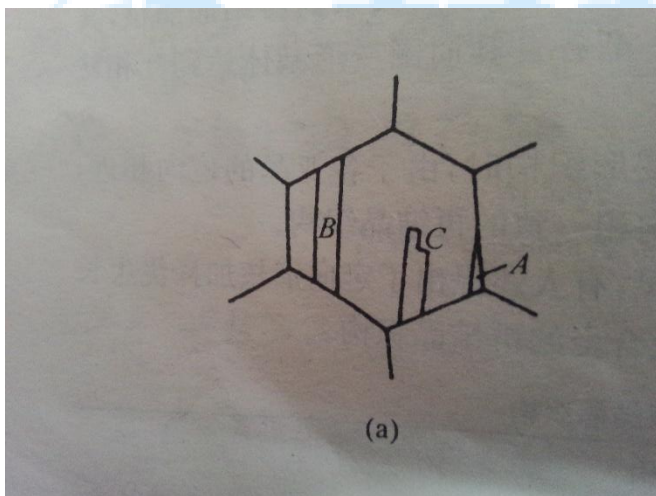
④晶体缺陷，晶界、表面和位错等对扩散起着快速通道的作用，由于晶体缺陷处点阵畸变较大，原子处于较高的能量状态，易于跳跃，故各种缺陷处的扩散激活能均比晶内扩散激活能小，加快了原子的扩散。

⑤化学成分，某些第三组元的加入不仅影响扩散速率而且影响扩散方向。

⑥应力作用，若合金内部存在应力梯度，应力就会提供原子扩散的驱动力。

五、材料的形变和再结晶。

退火孪晶的图像及轧制温度

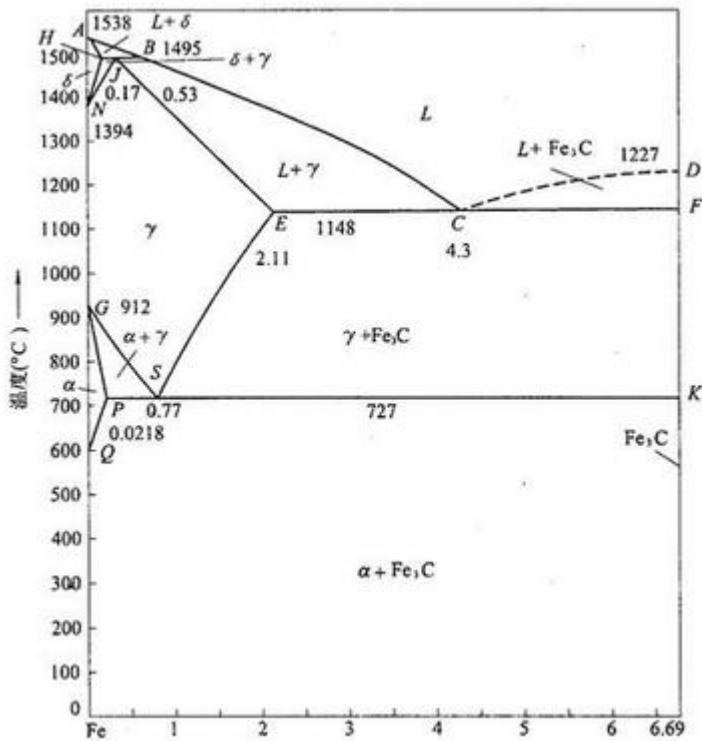


冷变形后经再结晶退火，晶粒中会出现图示的退火孪晶。图中 A，B，C 代表 3 种典型的退火孪晶形态。A 为晶界交角处的退火孪晶；B 为贯穿晶粒的完整退火孪晶；C 为一端终止于晶内的不完整退火孪晶。



五、相图

画出铁碳二元相图，写出其中的等温反应，画出某温度下的扩散图。



包晶转变: $L_{(0.09)} + \delta_{(0.53)} = \gamma_{(0.17)}$ 1495°C

共晶反应: $L(4.3) = \gamma(2.11) + \text{Fe}_3\text{C}(6.69)$ 1148°C

共析反应: $\gamma(0.77) = \alpha(0.0218) + \text{Fe}_3\text{C}(6.69)$ 727°C

附录

守得住寂寞，经得起繁华

考研已经过去 3 个多月了，就在前几天，4 月 3 号初试和复试总成绩排名公布的那一刻，悬着的心终于落下来了。细细回味考研路上的这多半年岁月，五味杂陈。在这里把一些自己的感受和经验与大家分享，希望对你们能有所帮助。

一、北科大材料的一些基本情况：

北科的材料是很知名的，就业也很不错，将来可在钢厂、汽车厂以及航空航天院等，虽然北科仅是 985 平台，但报考材料的人仍然非常多。北科凭借其良好的声誉和地理优势，吸引着大量学子报考。北科欢迎你，期待你成为贝壳材子。

二、复习建议：

公关课方面相信已经有很多帖子介绍了，在此不做累赘，主要说一下专业课。

北科专业课书籍推荐

名称	主编	出版社	复习建议
材料科学基础(第三版)	胡赓祥等	上海交通大学出版社	书中的每一章每一节都要认真看，所有的内容都有可能是考点，至少要看 3 遍，第一遍看到不会的做标记跳过，下一遍看的时候搞懂它，3 遍课本后开始对照真题剖析重要考点，重点记忆。之后再通读课本，这时已经很快了，构建知识体系，全面把握知识点。
金属学（第二版）	宋维锡	冶金工业出版社	结合上交的书来看
材料科学基础复习参考室（白皮）	材料人	材料人考研学院	这本书总结的很好，了解报考情况，梳理知识点。
材料科学基础	余永宁	高等教育出版社	近三年的考题基本都能在这本书找到原型

三、辅导班：

视个人情况而定，如果觉得自己自制能力差，报班是个不错的选择，跟着辅

导老师复习会比较系统，把握好进度。但对于一些人来说，上辅导课可能就是浪费时间，不如自己复习有效率。但政治一定是要报个班的，考前冲刺班，这个非常重要。

四、网络资源：

一些考研辅导老师的微信、微博、QQ 每天都会发送一些知识点，晚上躺在床上浏览一下，也会充实很多，你会感觉到你不是一个人在战斗。我把自己知道的列出来，你们可以加一下。

微信公众号：考研政治蒋中挺、考研政治徐明德、wdtangjiafeng

QQ：576728297（英语何凯文）

微博：蒋中挺（会发送一些短的教学视频） 何凯文

另外大家可以下载一个考研帮的 APP，里面会有一些好的帖子和复习心得（晚上躺在床上看）

五、复习的地点：

我当时是每天去图书馆刷座位的，早上 6 点开门放座，很快座位就没了。这样的好处就是你可以每天都能督促自己早起，让自己有紧迫感，去的迟的话，就只能跑到教室里被上课的同学拈来拈去了。也有一些人占了考研座，不必担心没地复习了，但容易松懈，有时候偷个懒，复习时间就打折了。建议每天还是早早去图书馆复习，环境好，另外那种早出晚归的感觉会让你很充实。

六、心态：

怎么形容呢，刚开始复习的时候是比较焦虑的，当时正赶上在外地实习一个多月，实习期间也没心思复习，直至 7 月份实习完才开始真正进入复习状态，当时真的是 0 基础，数学课本没看，英语单词没背，那些准备考研的人都已经复习了好几个月了，这一点大家千万不要学我，从现在开始，也就是 4 月份，开始着手准备数学和英语，数学看课本包括同济第五版的上下两册以及线性代数。英语背诵考研单词，理解长难句。由于准备的比较迟，复习初期是很焦躁的，天气炎热，复习状态很差，坚持下去就好了，刚开始都会遇到这样的问题，复习没状态，一定要坚持，既然选择了这条路，就要耐得住寂寞。

七、择校、学硕或专硕、要不要签一份工作保底：

在考研路上还会伴随着纠结的情绪。择校方面，综合各方面的因素，比如往年的录取分数线、地理位置、将来的就业等等，适合自己最重要，但一定要比你的本科院校强，一旦决定了就不要轻易改变，踏踏实实的走下去。学硕还是专硕看你是将来侧重于科研还是实践了，近几年国家对专硕重视程

度增大，学费和学硕一样，不过有些院校还是很高，了解院校的时候一定要了解清楚。就北科而言，学硕专硕都是两年半，学费一样，唯一的一点区别就是专硕不能直博。签工作方面，我的建议是既然选择了考研，神马都是浮云。每年到了 10 月份，大量的单位来袭，这时有些人就开始躁动了，就想着我可以先签一个工作，考上的话我就违约去读研究生，实际不然。当你签了工作了，你整个复习心态就变了，最终的结局也只能是中途放弃考研选择就业，我们宿舍的两个哥们就是这样。所以，不要去关注就业，坚持到最后，你就胜利了。

八、研友：

如果是一个宿舍的并且是那种学霸级别的那真真的是极好的，我当时的研友是我们宿舍的一个哥们，他放弃保研资格，最终考上了上交的材料，对我帮助特别大，一个好的研友能督促你养成良好的习惯，一些学习上的问题也能帮你解决，最好两个人，不要多。另外选择那些乐观积极的研友，人的情绪是有感染性的，考研本身就是一件枯燥的事情，一个乐观的研友会给你很多动力。

最后，祝愿大家圆梦！

材料人网助力材料领域人才成长
考研学院——共享、互助、免费

材料人网使用手册-考研：

<http://www.cailiaoren.com/article-3021-1.html>