

# 第一章 原子结构与结合键

1: 第一节 原子结构

2: 第二节 结合键

## ● 第一节 原子结构

### 1: 微观粒子运动的描述方法

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

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

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

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

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

## 2: 多电子原子结构

原子处于基态时，核外电子排布规律必须遵循以下3条规则：

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

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

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



## ● 第二节 结合键

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

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

- 1: 离子键

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

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

## ● 2: 共价键

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

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

### ● 3: 金属键

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

## ● 4: 范德华键

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

## 5: 氢键

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

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

## 第2章 固体结构



§ 2.1 晶体结构和类型



§ 2.2 金属晶体



§ 2.3 离子晶体



§ 2.4 分子晶体



§ 2.5 层状晶体

## § 10.1 晶体结构和类型

 10.1.1 晶体结构的特征与晶格理论

 10.1.2 晶体缺陷 非晶体

 10.1.3 球的密堆积

 10.1.4 晶体类型



## 2.1.1 晶体结构的特征与晶格理论

### 1. 晶体结构的特征

晶体：由原子、离子或分子在空间按一定规律周期性地重复排列构成的固体。

金刚石

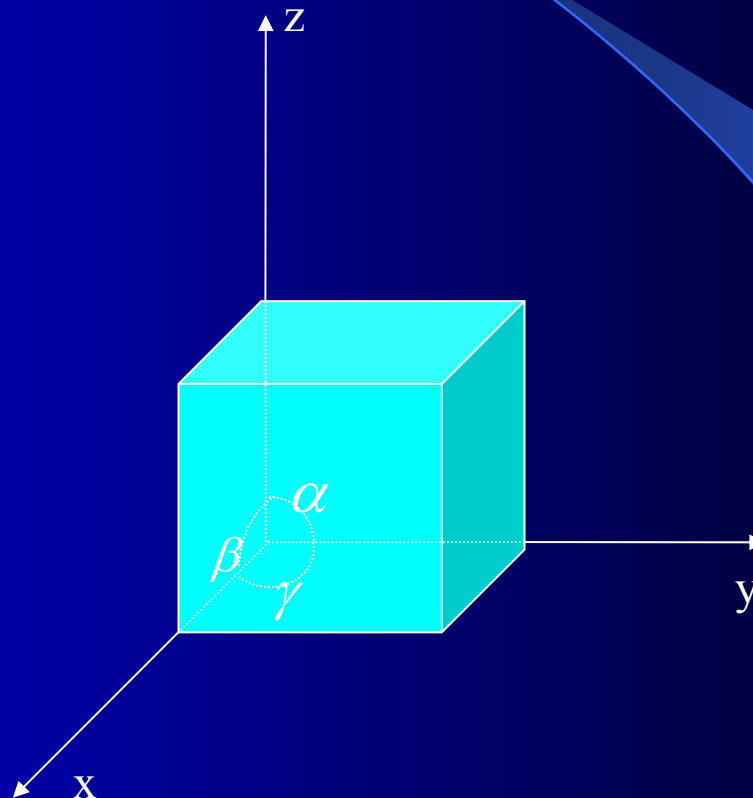


# 晶体宏观特性

- 具有规则的几何外形。
- 呈现各向异性。
- 具有固定的熔点。

# 晶格理论

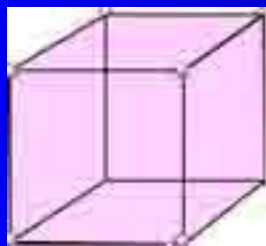
- 晶格
- 晶胞



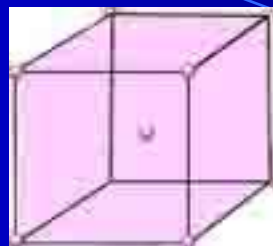
晶胞参数

# 晶格理论

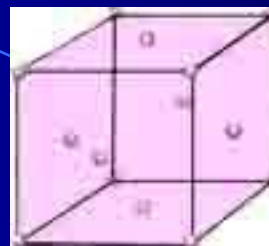
- 如果将三维空间以周期性的方式全部占满，则仅有14种六面体是允许的，称之为14个布拉维晶格。
- 这14种六面体都是平行六面体，按对称性划分，可分为7类，称为7个晶系。▶



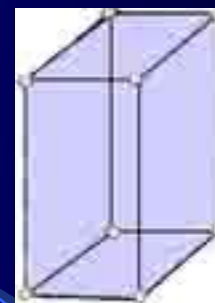
简单立方



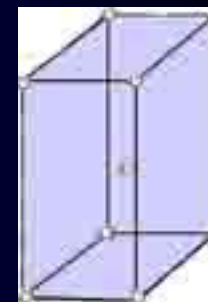
体心立方



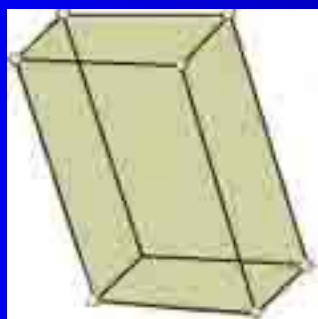
面心立方



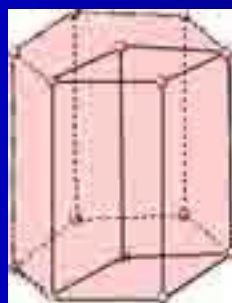
简单四方



体心四方



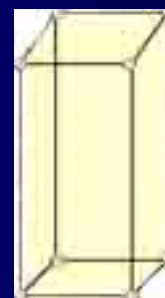
简单三斜



简单六方



简单菱形



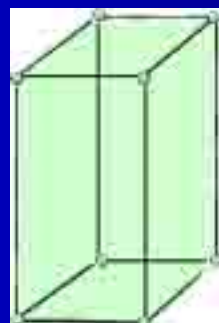
简单正交



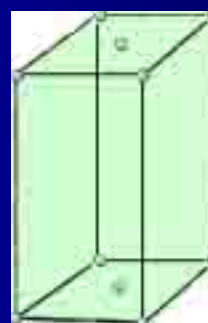
底心正交



体心正交



简单单斜



底心单斜



面心正交



## 七种晶系

晶系	边长	夹角	晶体实例
立方晶系	$a=b=c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$NaCl$
三方晶系	$a=b=c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$Al_2O_3$
四方晶系	$a=b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$SnO_2$
六方晶系	$a=b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$SiO_2$
正交晶系	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$HgCl_2$
单斜晶系	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	$KClO_3$
三斜晶系	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$

## 2.1.2 晶体缺陷 非晶体

➤ 晶体缺陷

本征缺陷 

杂质缺陷 

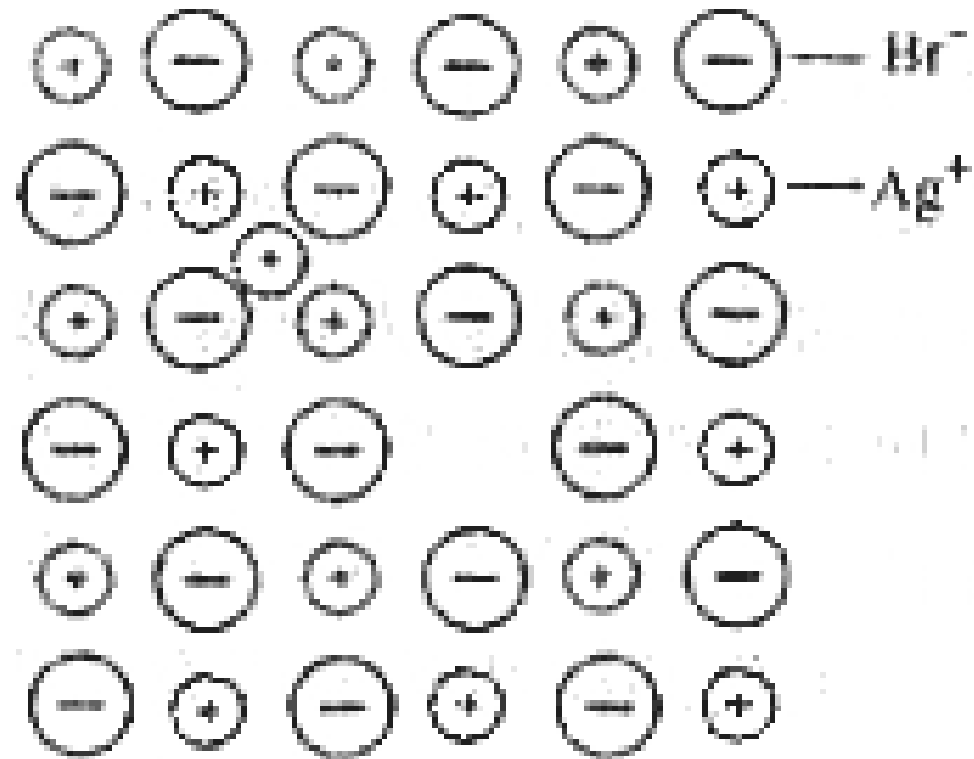
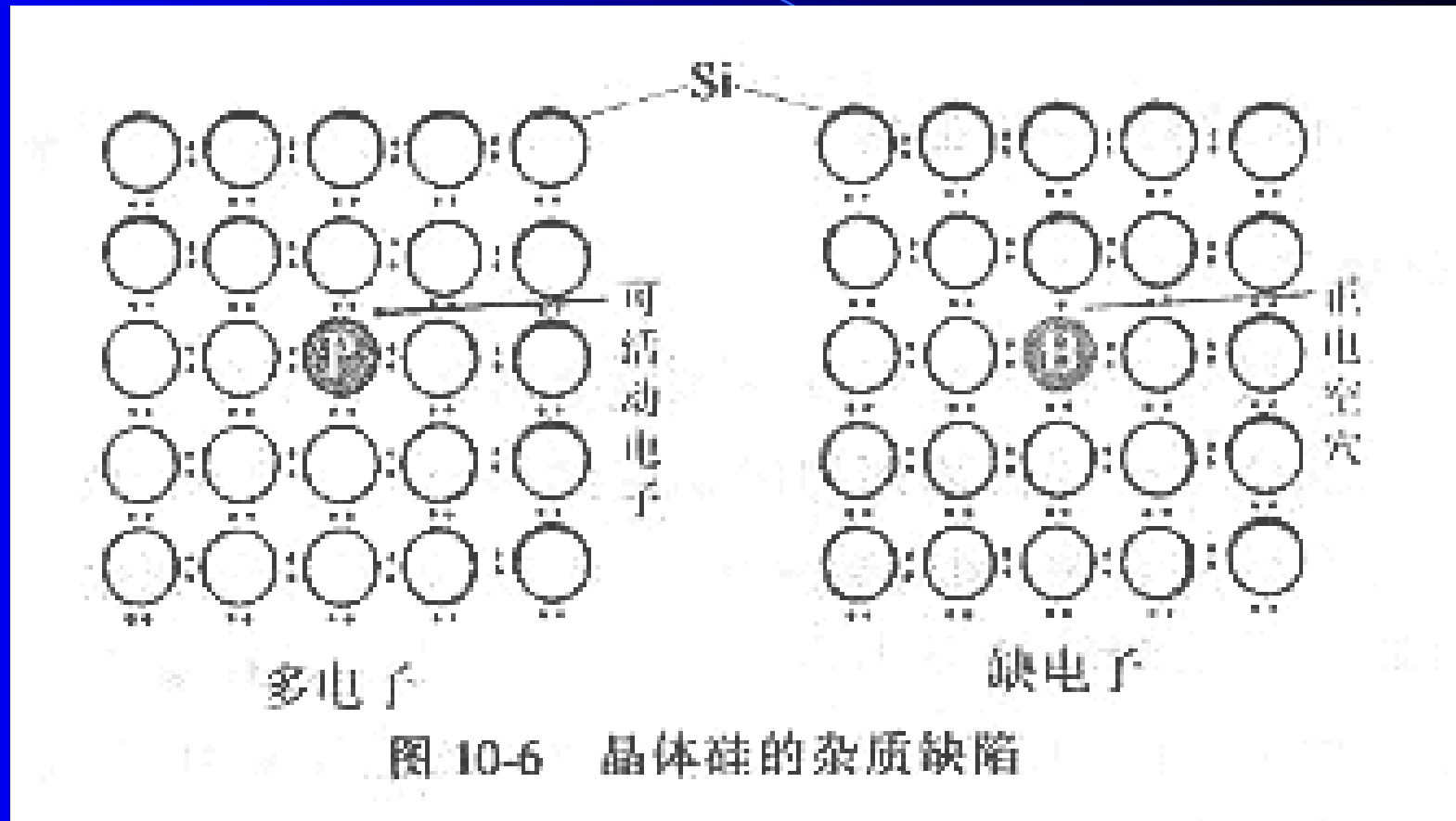


图 10-5  $\text{AgBr}$  晶体的缺陷(本征缺陷)







非晶体: 如玻璃, 沥青, 石蜡, 橡胶  
和塑料等

# 10.1.3

## 球的密堆积

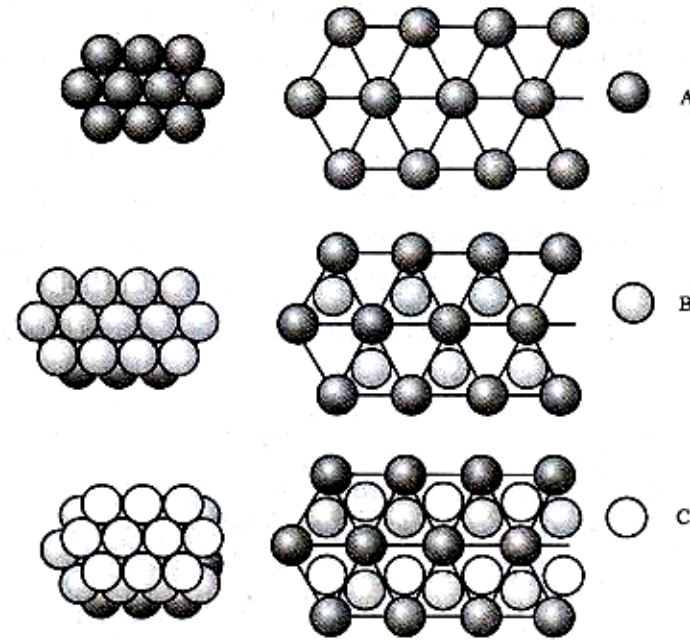


图 10-8 密堆积层

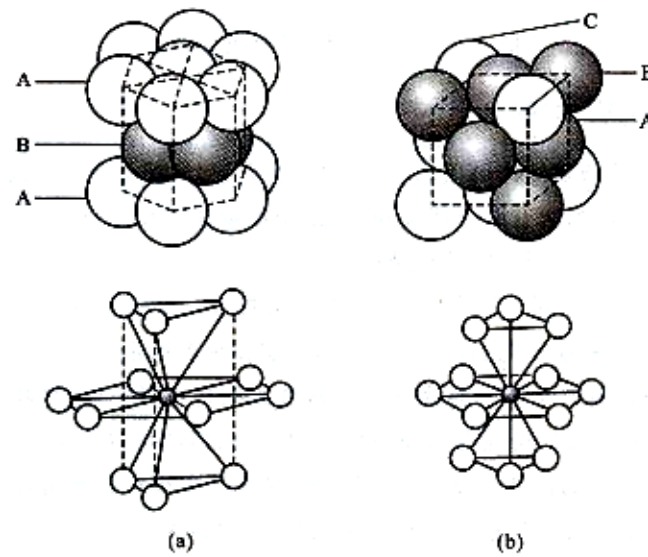


图 10-9 (a) 六方密堆积

(b) 面心立方密堆积

## 10.1.4 晶体类型

	晶格节点粒子	粒子间作用力	物理性质			例
			熔沸点	硬度	熔融导电性	
离子晶体	离子	离子键	高	大	好	NaCl
原子晶体	原子	共价键	高	大	差	金刚石
金属晶体	原子 离子	金属键	高低	大小	好	Cr, K
分子晶体	分子	分子间力	低	小	差	干冰

## § 10.2 金属晶体

- 10.2.1 金属晶体的结构
- 10.2.2 金属键理论
- 10.2.3 金属合金

## 2.2.1 金属晶体结构

金属晶体中粒子的排列方式常见有三种：

原子堆集方式	元素	原子空间利用率
六方密堆积	Be,Mg,Ti,Co,Zn, Cd	74
面心立方密堆积	Al,Pb,Cu,Ag,Au, Ni,Pd,Pt	74
体心立方堆积	碱金属, Ba,Cr,Mo,W,Fe	68

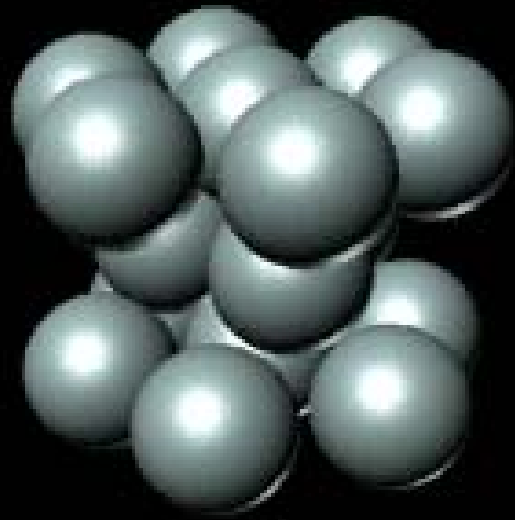
# 金属晶体紧密堆积结构

六方密堆积(hcp)

面心立方密堆积(ccp)

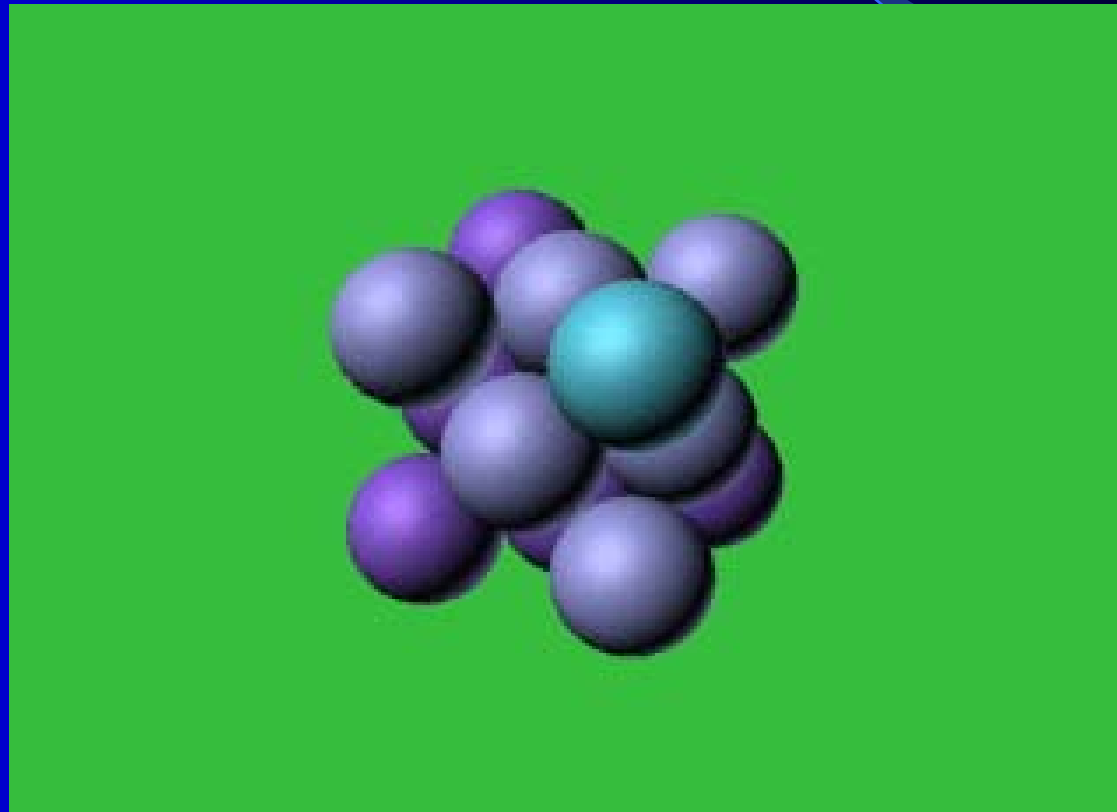
体心立方堆积(bcc)

# 六方密堆积

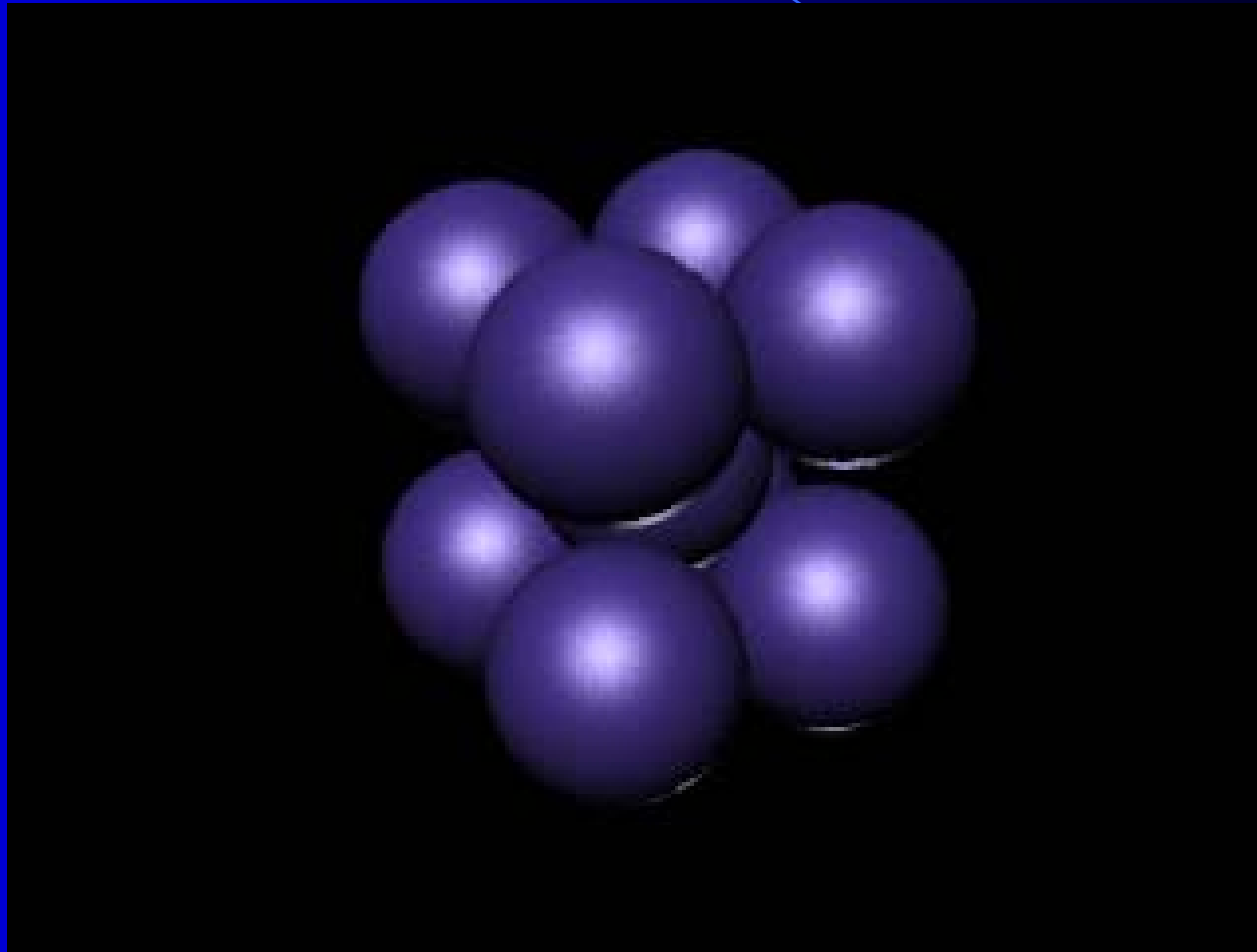




# 面心立方密堆积



# 体心立方堆积



## 10.2.2 金属键理论

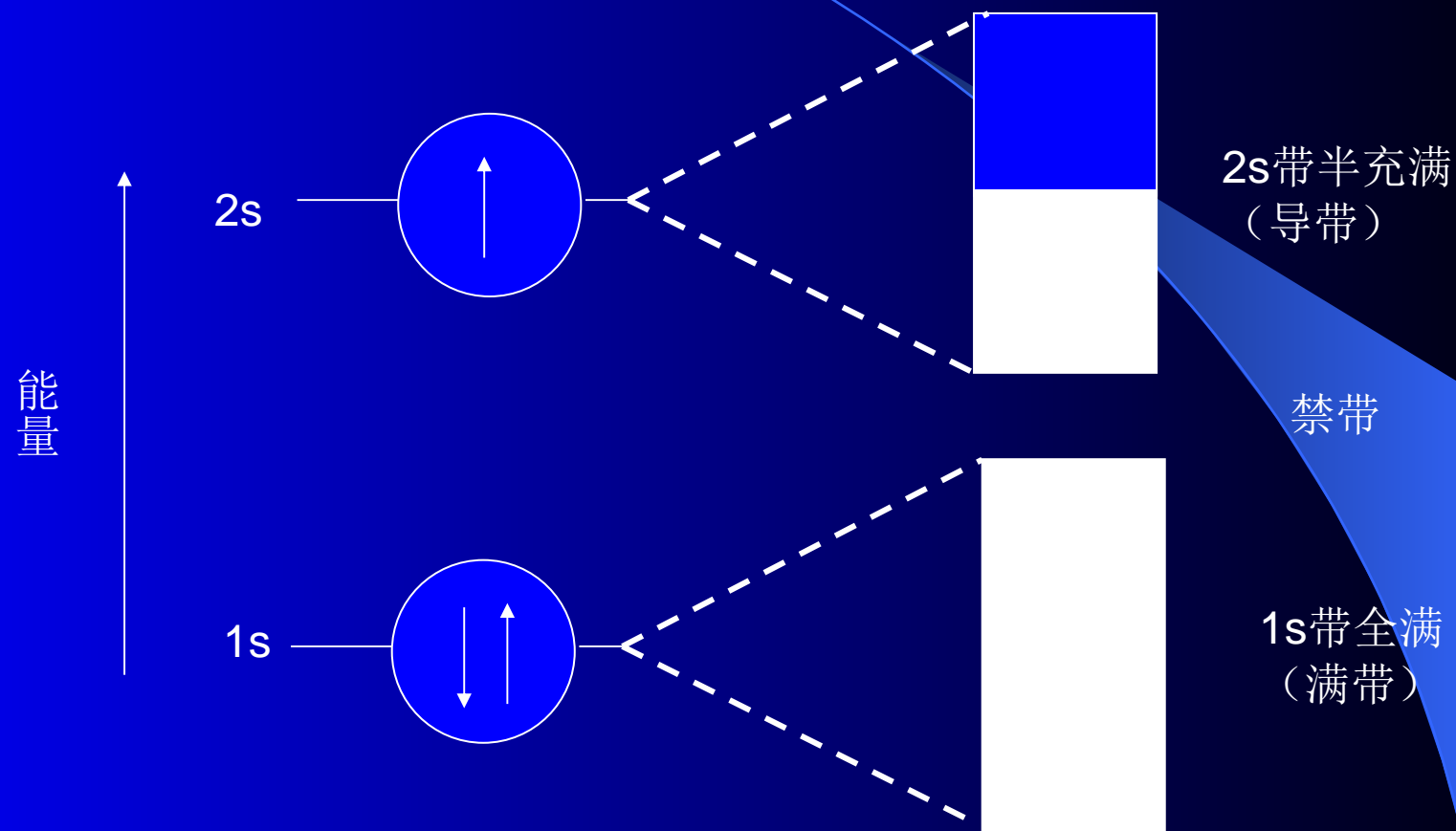
- 电子海模型

电子海模型是将金属描绘成金属正离子在电子海中规则排列。金属原子价电子数目较少，核对价电子吸引力较弱。因此，电子容易摆脱金属原子的束缚成为自由电子，其为整个金属所共有。金属正离子靠这些自由电子的胶合作用构成金属晶体，这种作用就是金属键。电子海模型可以说明金属的特性。如：良好的导电性、导热性、延展性。

## ● 能带理论

能带理论把金属晶体看成为一个大分子。这个分子由晶体中所有原子组合而成。以Li为例，Li原子有1s, 2s两个轨道，两个Li原子有2个1s, 2个2s轨道。按MO法，两个原子相互作用时原子原子轨道重叠，形成成键轨道和反键轨道，这样由原来的原子能量状态变成分子能量状态。晶体中包含原子数愈多，分子状态也愈多。分子轨道如此之多，分子轨道之间的能级差就很小，可看作连成一片成为能带。能带可看成是延伸到整个晶体的分子轨道。

Li原子电子构型是 $1s^2 2s^1$ ，每个原子有3 个电子，  
价电子数是1。



Li能带示意图

由充满电子的原子轨道所形成的较低能量的能带叫做满带，由未充满电子的原子轨道所形成的较高能量的能带，叫做导带。Li原子1s能带是满带，而2s能带是导带。这两种能带之间的能量空隙叫禁带。金属的导电性是靠导带中的电子来体现的。

根据能带结构中禁带宽度和能带中电子填充状况，可把物质分为导体、绝缘体和半导体。

## 10.2.3 金属合金

由金属结构和成键性质决定，其他元素容易掺进某一金属晶体产生称做合金的物质。合金是指含有元素混合物且具有金属特性的物质。

合金可分为取代合金与填隙合金。金属的某原子被另一类似大小的其他金属原子所取代的合金称为取代合金；紧密堆积的金属结构中的某些空隙被小原子占据产生的合金称为填隙合金。

## § 2.3 离子晶体

- 2.3.1 离子晶体的结构
- 2.3.2 晶格能
- 2.3.3 离子极化



# 离子晶体的结构

离子晶体：密堆积空隙的填充

阴离子：大球，密堆积，形成空隙

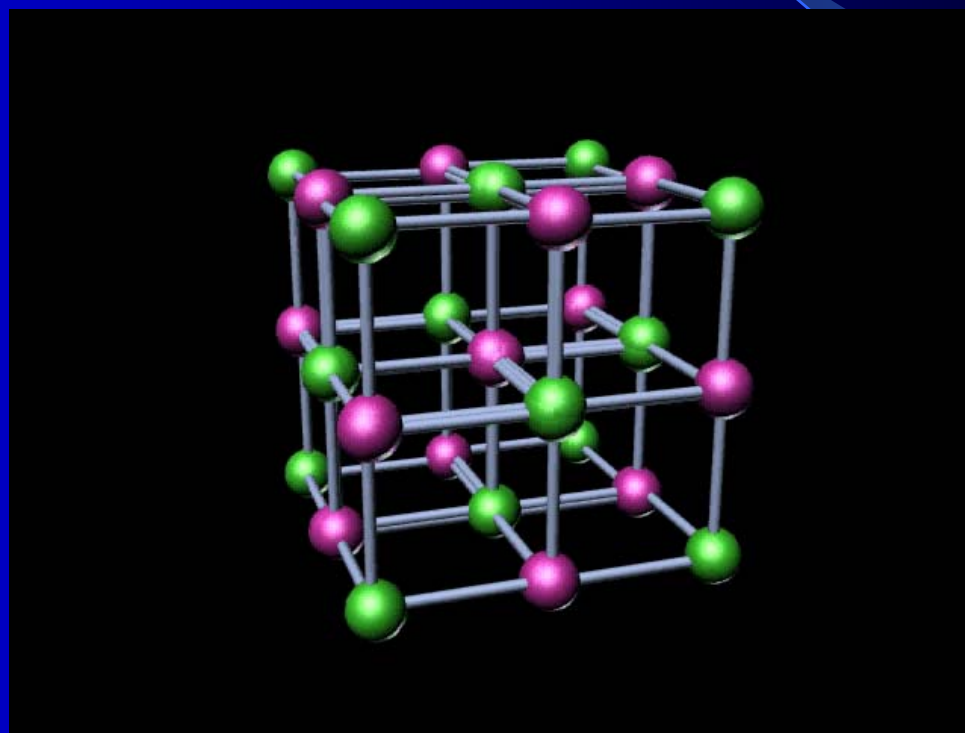
阳离子：小球，填充空隙

规则：阴阳离子相互接触稳定

配位数大稳定

# 三种典型AB型的离子晶体

## 1、NaCl型(面心立方晶格) 6:6配位

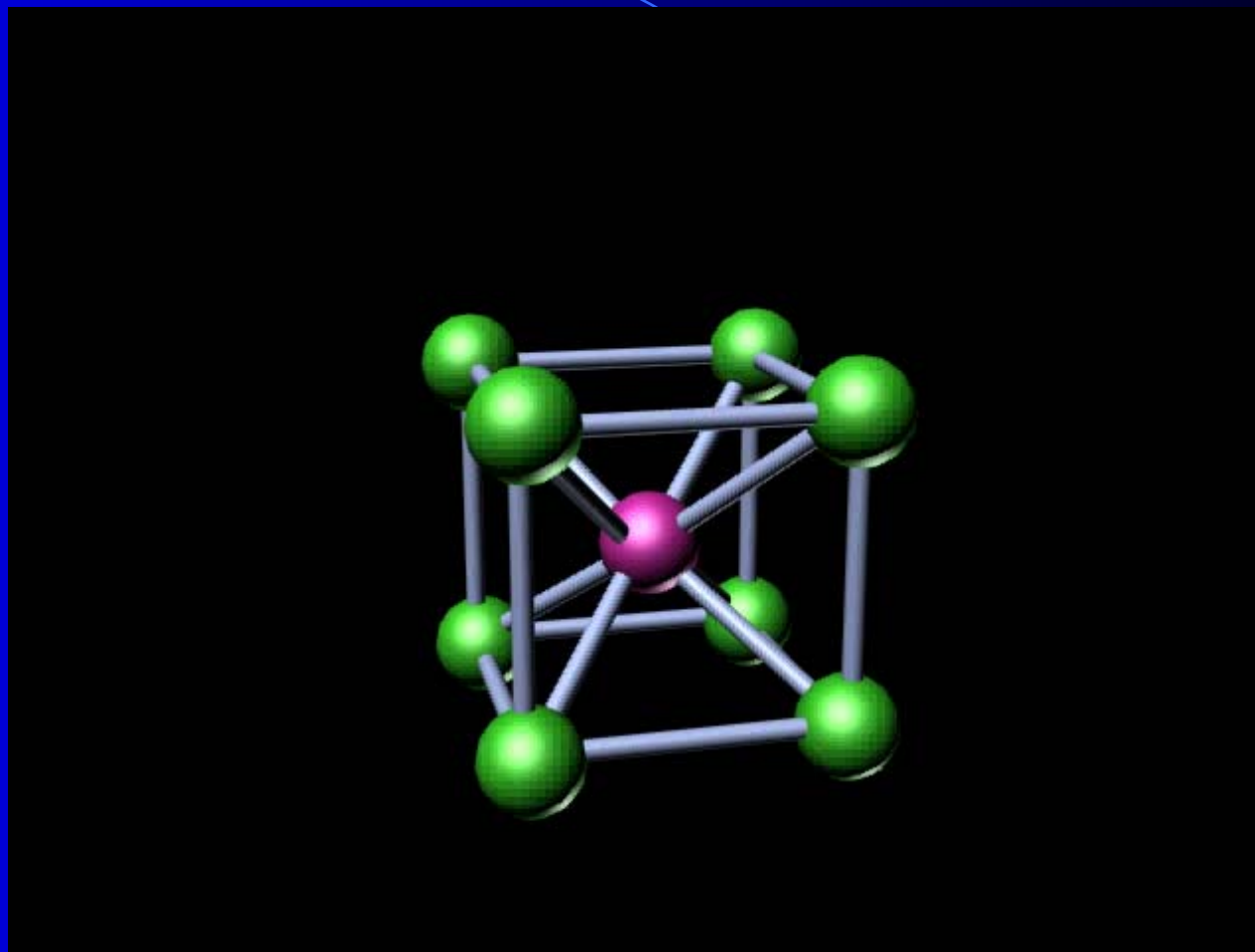


$$\text{Na}^+ : 12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4 \text{个}$$

$$\text{Cl}^- : 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{个}$$

## 2、CsCl型(简单立方晶格)

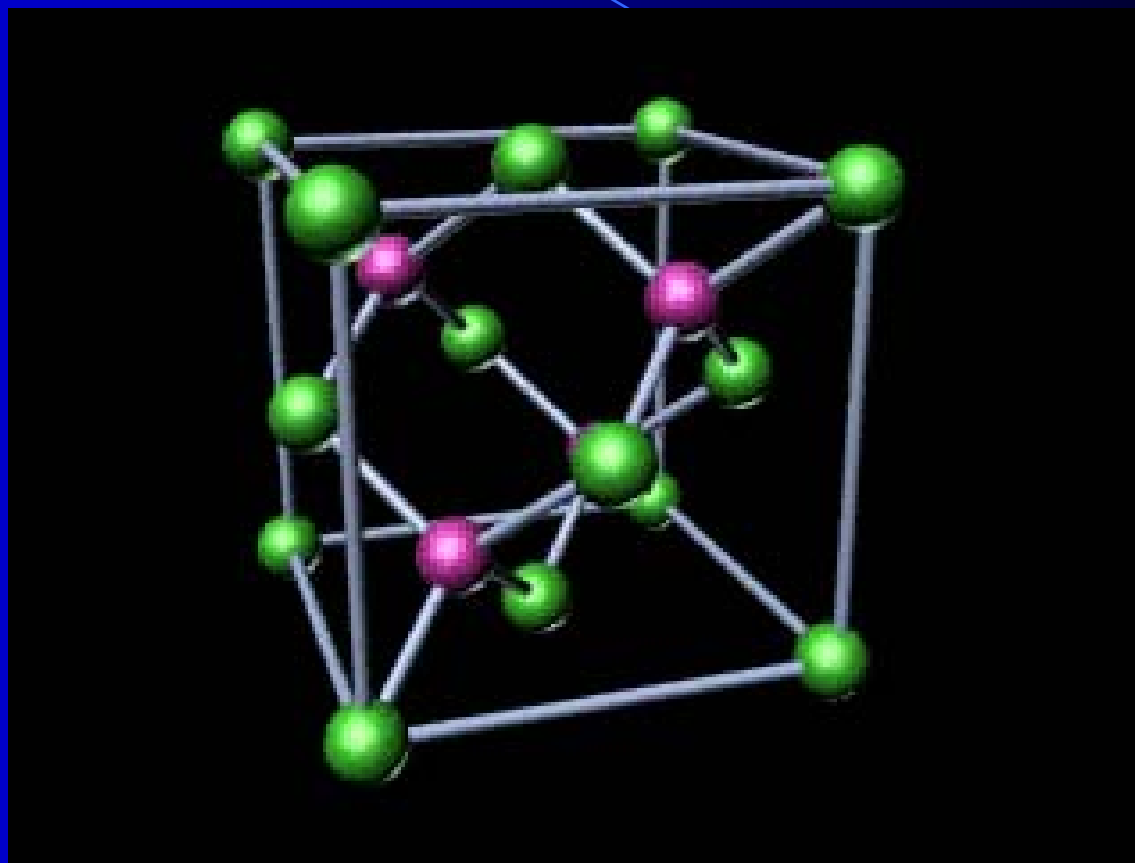
8:8配位



$\text{Cs}^+ : 1\text{个}$

$\text{Cl}^- : 8 \times \frac{1}{8} = 1\text{个}$

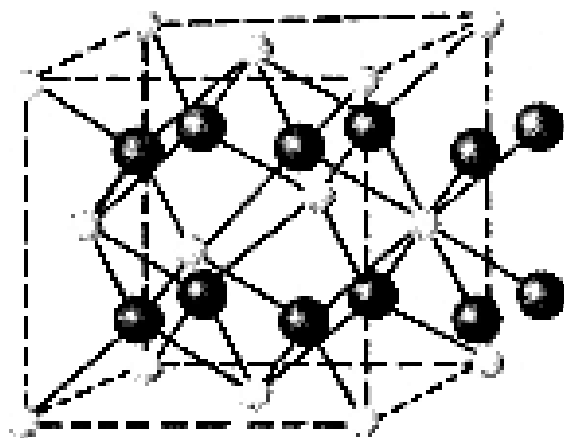
### 3、ZnS型(面心立方晶格立方) 4:4配位



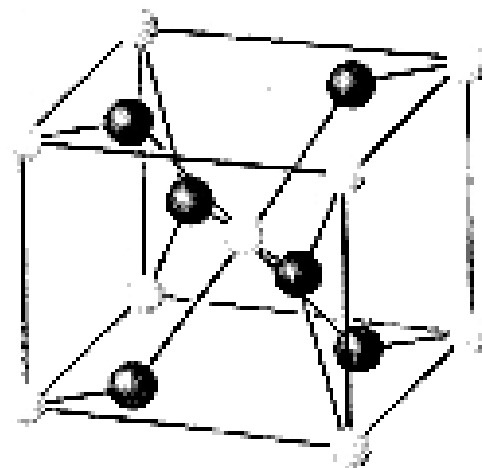
$$\text{Zn}^{2+} : 4\text{个} \quad \text{S}^{2-} : 6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 4\text{个}$$

## 其他类型的离子晶体

AB<sub>2</sub>型（萤石、金红石）、ABX<sub>3</sub>型



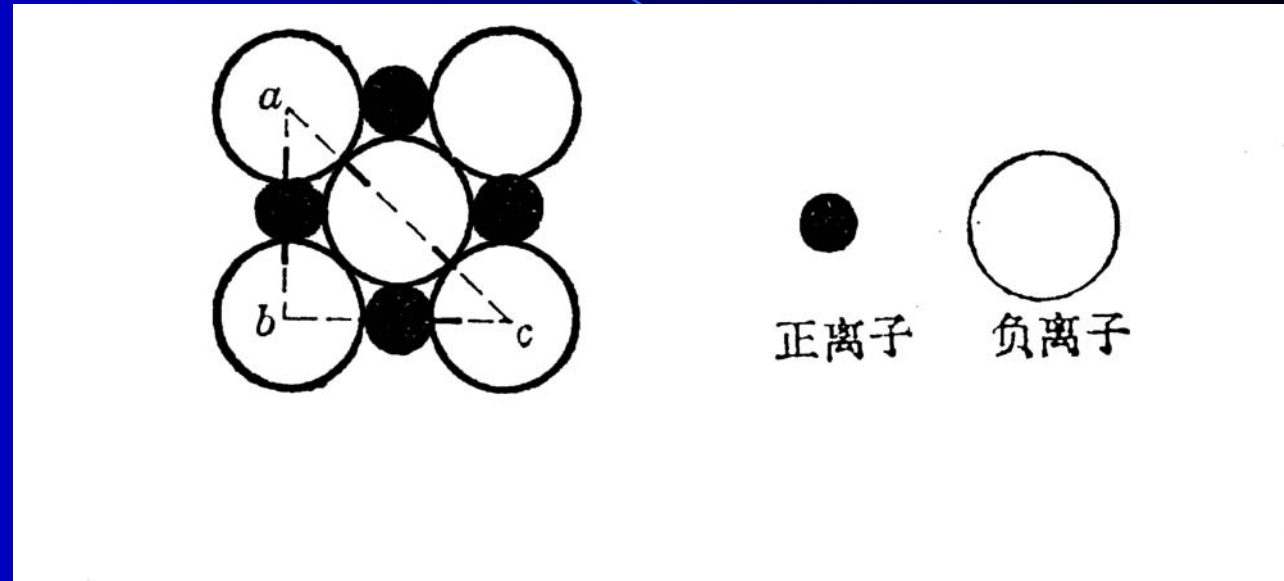
CaF<sub>2</sub> 的结构



金红石结构

## 半径比( $R_+/R_-$ )规则:

NaCl晶体



某一层横截面为:  $(4R_-)^2 = 2(2R_+ + 2R_-)^2$

$$R_+ / R_- = 0.414$$

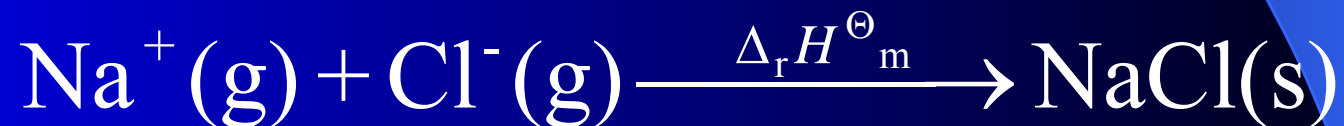
$R_+ / R_- = 0.414$  最理想的稳定结构(NaCl)

半径比规则:

$R_+ / R_-$	配位数	构型
$0.225 \rightarrow 0.414$	4	ZnS型
$0.414 \rightarrow 0.732$	6	NaCl型
$0.732 \rightarrow 1.00$	8	CsCl型
1.00	12	最密堆积

## 晶格能(U)

**定义:**由无限远离的气态正负离子, 形成1mol 离子晶体时所放出的热量, 叫该种晶体的晶格能。

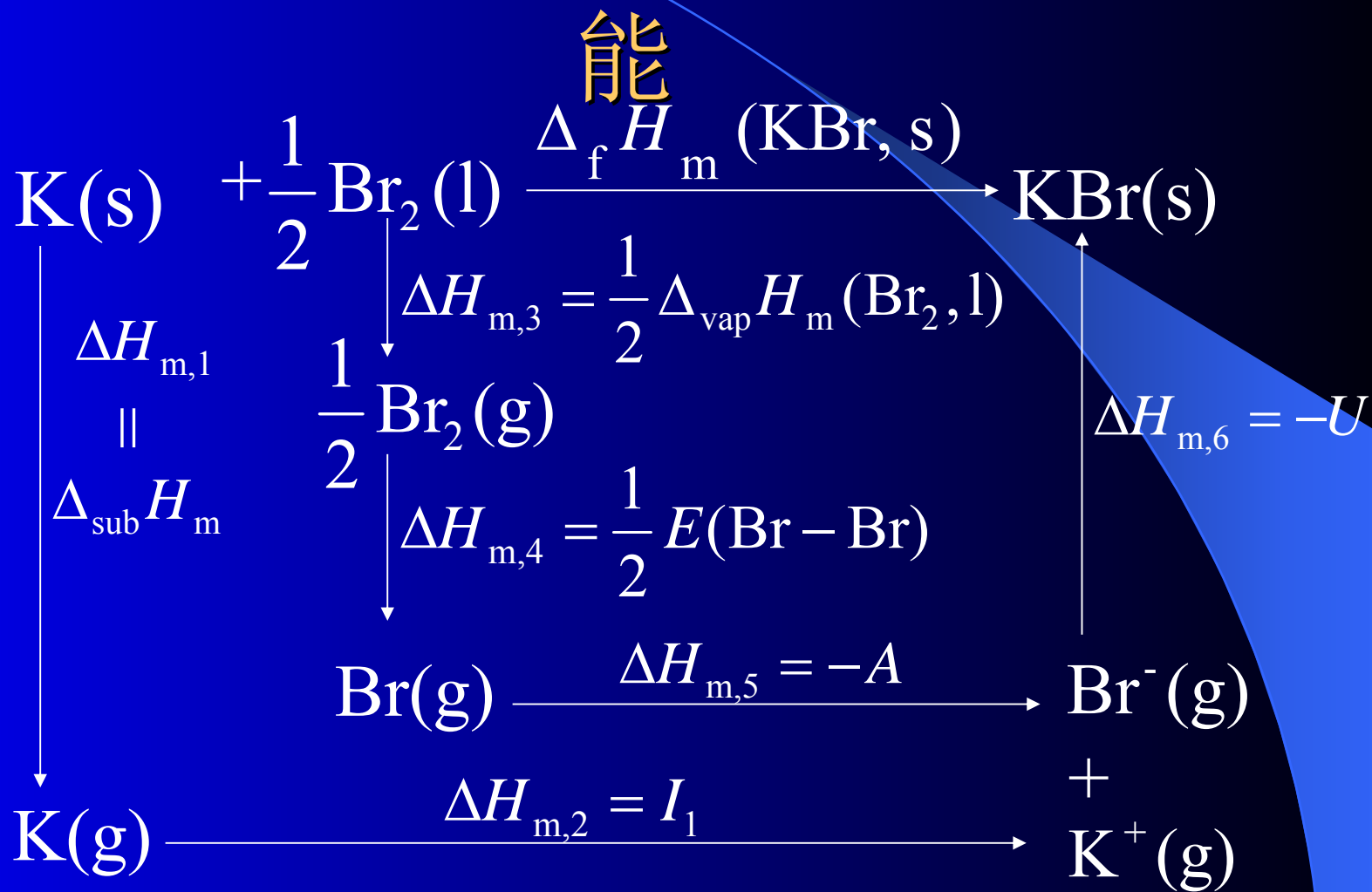


$$\Delta_r H_m^\ominus = -788.1 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$U = 788.1 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



# 利用Born-Haber循环,计算晶格



# 利用Born-Lande公式计算晶格

$$U = \frac{138940 A \overset{\text{能}}{Z_1 Z_2}}{R_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

$R_0$  / pm: 正负离子核间距离

$Z_1 Z_2$ : 正负离子电荷的绝对值

$A$ : Madelang常数, 与晶体类型有关.

$n$ : Born指数, 与离子电子层结构类型有关

$A$ 的取值:

CsCl型  $A=1.763$

NaCl型  $A=1.748$

ZnS型  $A=1.638$

$n$ 的取值:

离子电子 层构型	He	Ne	Ar (Cu <sup>+</sup> )	Kr (Ag <sup>+</sup> )	Xe (Au <sup>+</sup> )
$n$ 值	5	7	9	10	12

# 影响晶格能的因素

## ① 离子的电荷

$Z \uparrow, U \uparrow$  . 例:  $U(\text{NaCl}) < U(\text{MgO})$

## ② 离子的半径

$R \uparrow, U \downarrow$  例:  $U(\text{MgO}) > U(\text{CaO})$

## ③ 晶体的结构类型

## ④ 离子电子层结构类型

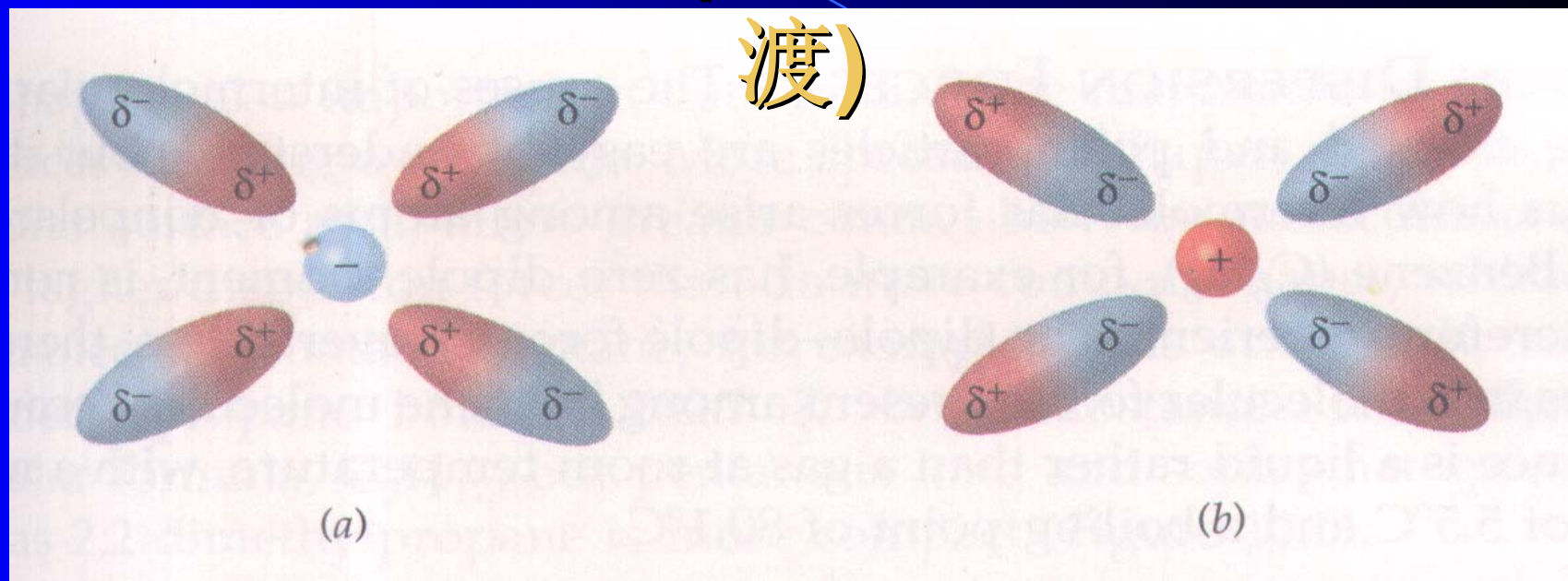
# 晶格能对离子晶体物理性质的影响

	MgO	CaO	SrO	BaO
$R$	小			大
$U$	大			小
熔点	高			低
硬度	大			小

	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
熔点/°C	613	800.8	771	715	646

	BeCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	SrCl <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub>
熔点/°C	415	714	775	874	962

# 离子的极化 (离子键向共价键过渡)



1. 离子的极化率( $\alpha$ )  
描述离子变形性的物理量
2. 离子的极化力( $f$ )  
描述一个离子对其它离子的影响能力

## 离子的极化率 ( $\alpha$ ) 的一般规律

- ① 正离子  $\alpha$  小, 负离子  $\alpha$  大
- ② 负离子:  $R_-$  大,  $\alpha$  大
- ③  $R$  相近, 但电荷不同时  
 负离子:  $Z_-$  大,  $\alpha$  大  
 正离子:  $Z_+$  大,  $\alpha$  小
- ④  $R$  相近,  $Z$  相同时, 与电子构型有关

$(8e^-)$     $(9\sim 17e^-)$     $(18e^-)$     $(18+2e^-)$   
 $\alpha$    小  $\longrightarrow$  大



# 影响离子极化力 $f$ 的相关因素

①  $Z$ 高,  $R_+$ 小,  $f$ 大

②  $Z$ 相同,  $R_+$ 相近, 与电子构型有关。

$f$   $(8e^-)$   $(9\sim 17e^-)$   $(18e^-)$   $(18+2e^-)$   
小  $\longrightarrow$  大

# 离子间的极化作用

举例:  $\text{AgF}$   $\text{AgCl}$   $\text{AgBr}$   $\text{AgI}$

物理 性质 变化	键型	离子键	—————→	共价键
	晶体类型	NaCl型	—————→	ZnS型
	溶解度	大	—————→	小
	化合物颜色	浅	—————→	深
	电导率	大	—————→	小
	金属光泽	弱	—————→	强

## 思考题:

解释碱土金属氯化物的熔点变化规律:

	$\text{BeCl}_2$	$\text{MgCl}_2$	$\text{CaCl}_2$	$\text{SrCl}_2$	$\text{BaCl}_2$
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	405	714	782	876	962

## § 10.4 分子晶体

- 10.4.1 分子的偶极矩和极化率
- 10.4.2 分子间的吸引作用
- 10.4.3 氢键

## 2.4.1 分子的偶极矩和极化率

- 分子的偶极矩 ( $\mu$ ) :  $\mu = q \cdot l$

极性分子

非极性分子

$$\mu \neq 0$$

$$\mu = 0$$

双原子分子: 异核: HX

同核: H<sub>2</sub> N<sub>2</sub> O<sub>2</sub>

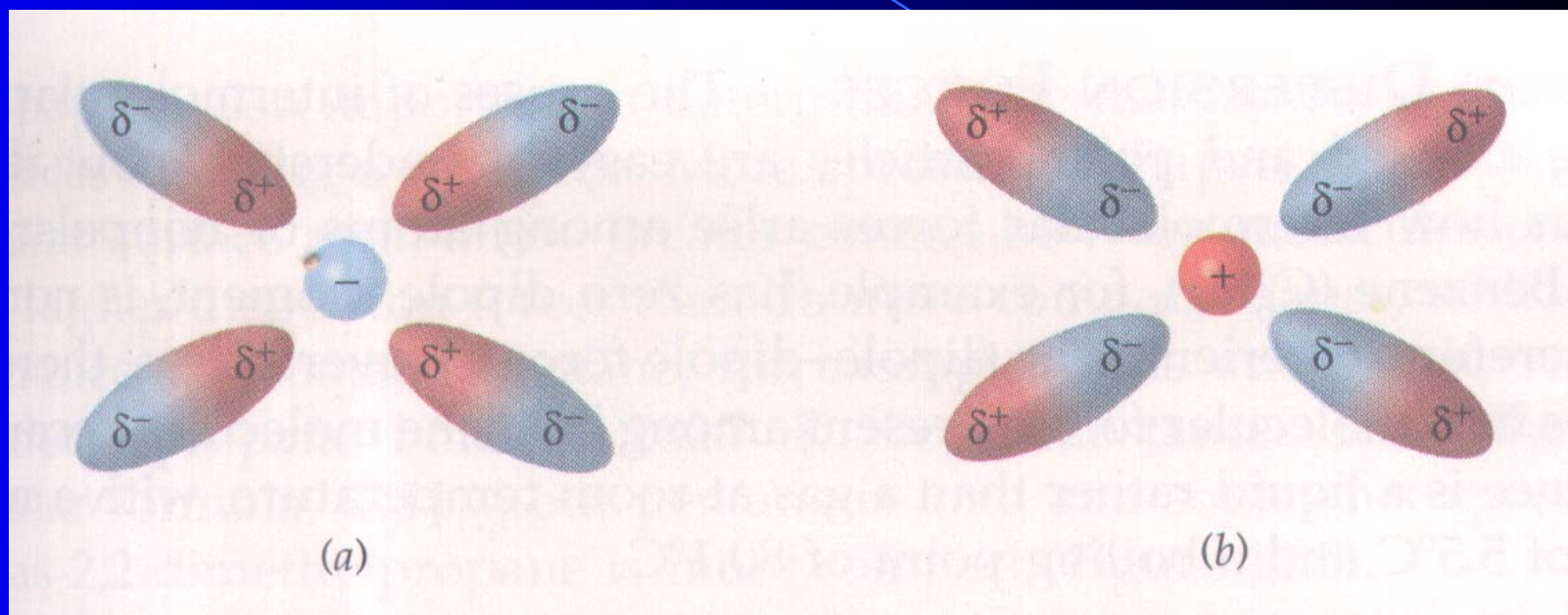
多原子分子:

同核: S<sub>8</sub> P<sub>4</sub>

异核 NH<sub>3</sub>

BF<sub>3</sub> CH<sub>4</sub> CO<sub>2</sub>

## ◆ 分子的极化率



极化：正负电荷中心分化的过程。

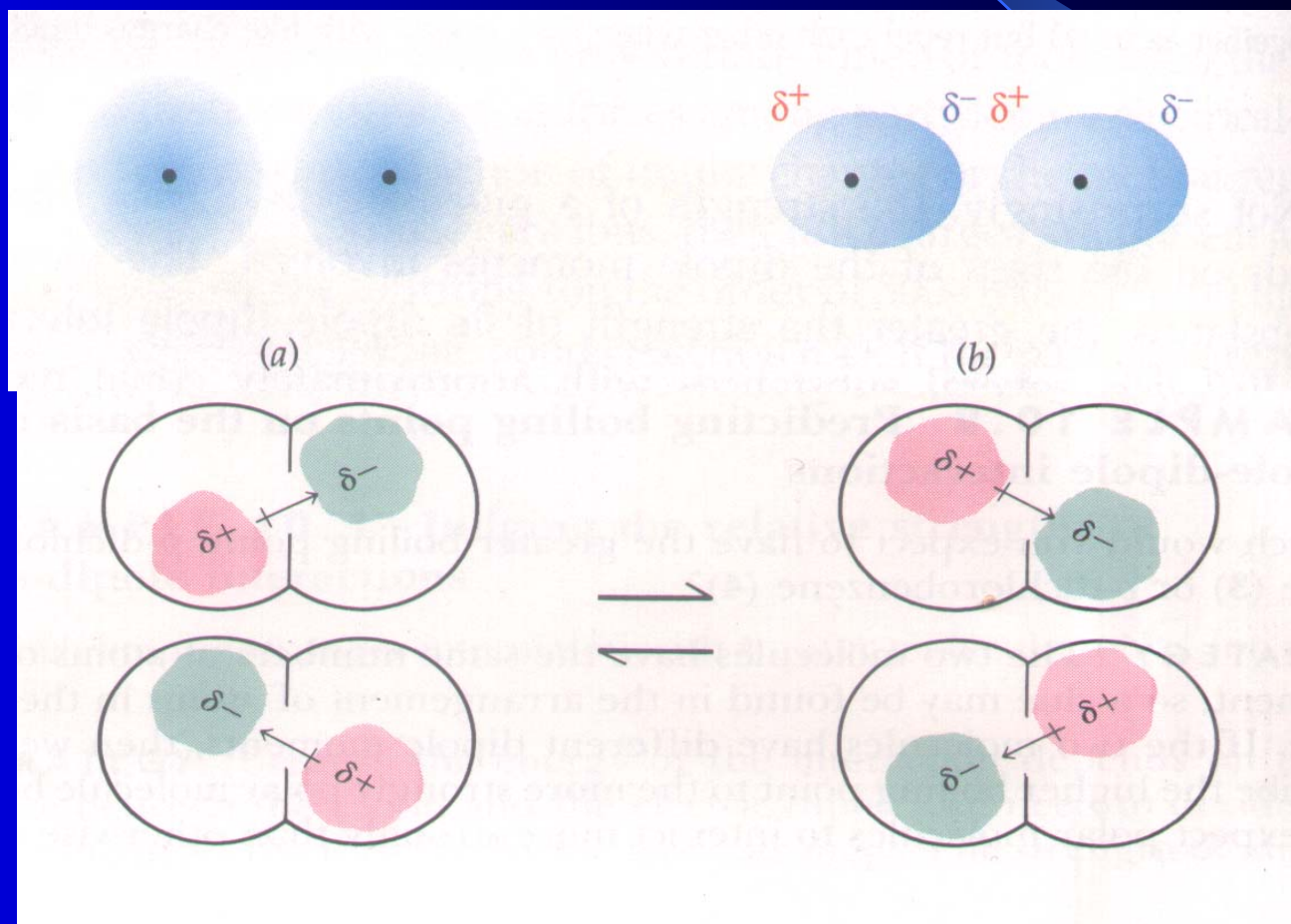
规律：分子越大，极化率越大，分子易变形。

## 2.4.2 分子间的吸引作用

- 色散作用
- 诱导作用
- 取向作用

# 色散作用

- 色散作用：由于瞬时偶极而产生的分子间相互作用。





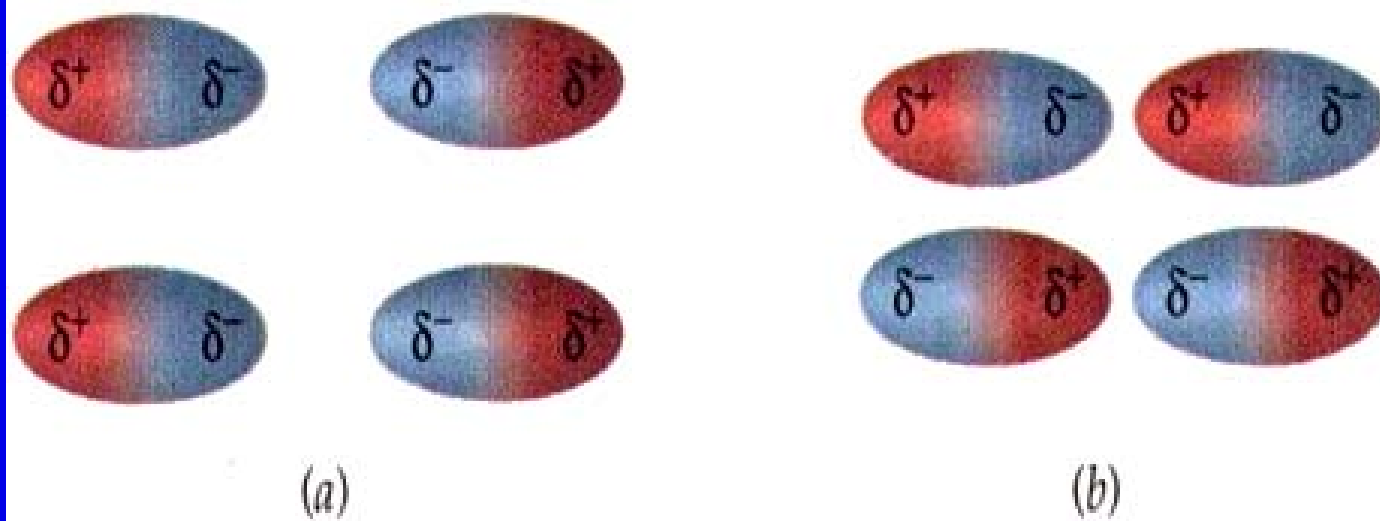
# 诱导作用

- 诱导作用：由于诱导偶极而产生的分子间相互作用。



# 取向作用

- 取向作用：由于极性分子的取向而产生的分子间吸引作用



	色散作用	诱导作用	取向作用
非-非			
非-极	√	√	
极-极	√	√	√

①分子间作用力较弱，没方向性，没饱和性。

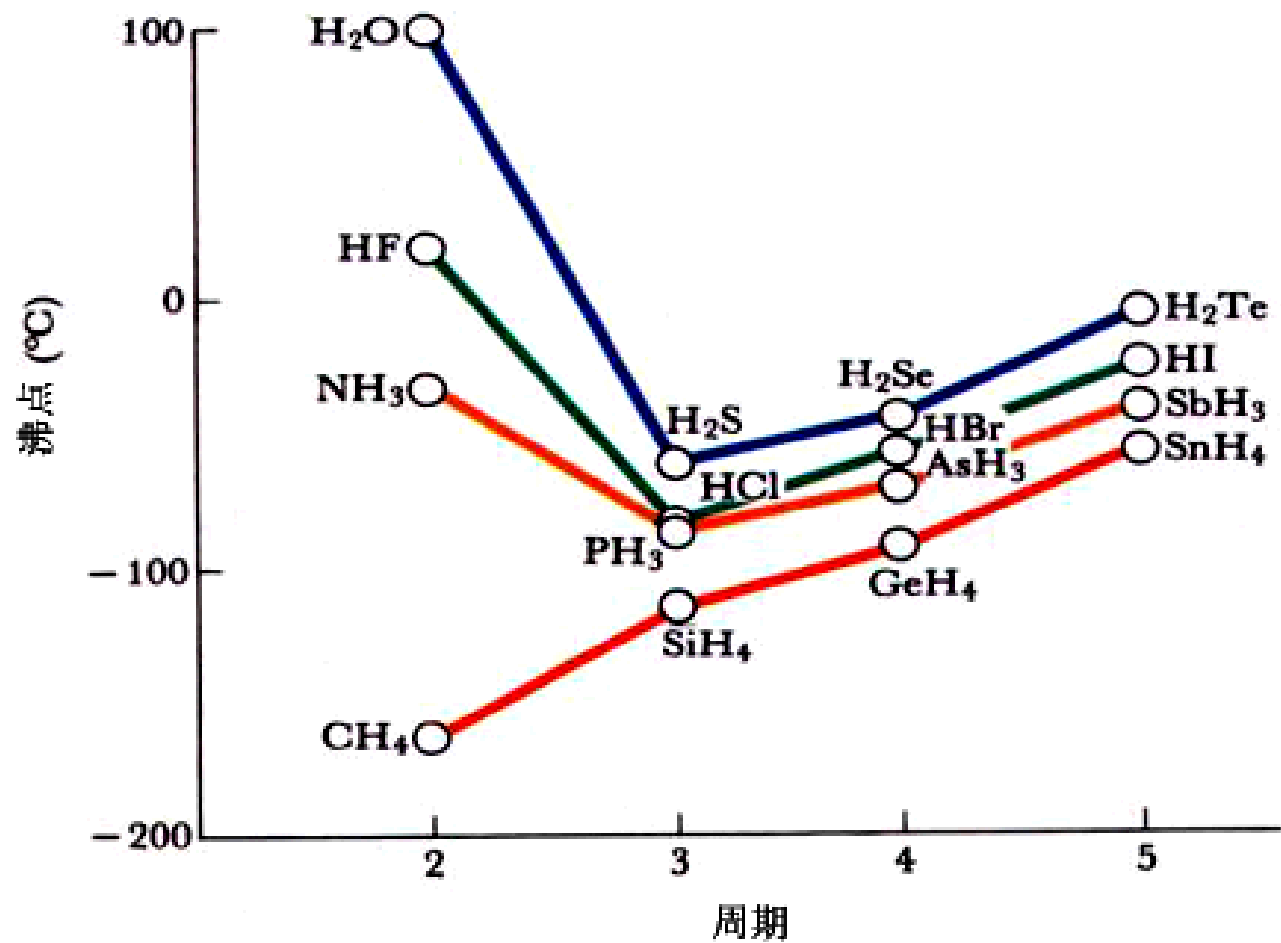
②一般情况： $\alpha \uparrow$  色散作用  $\uparrow$  诱导作用  $\uparrow$

$\mu \uparrow$  取向作用  $\uparrow$

# 分子间作用力对物质物理性质的影响

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
分子量	小	—————→			大
$\alpha$	小	—————→			大
分子间力	小	—————→			大
沸点熔点	小	—————→			大
色散作用	低	—————→			高
水中溶解度	小	—————→			大

# 氢键



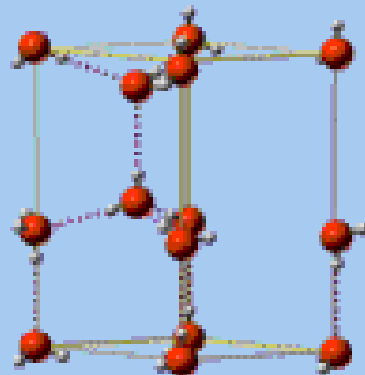
## 氢键的形成:

分子中有H和电负性大、半径小的元素(O, N, F)

### 氢键的特点

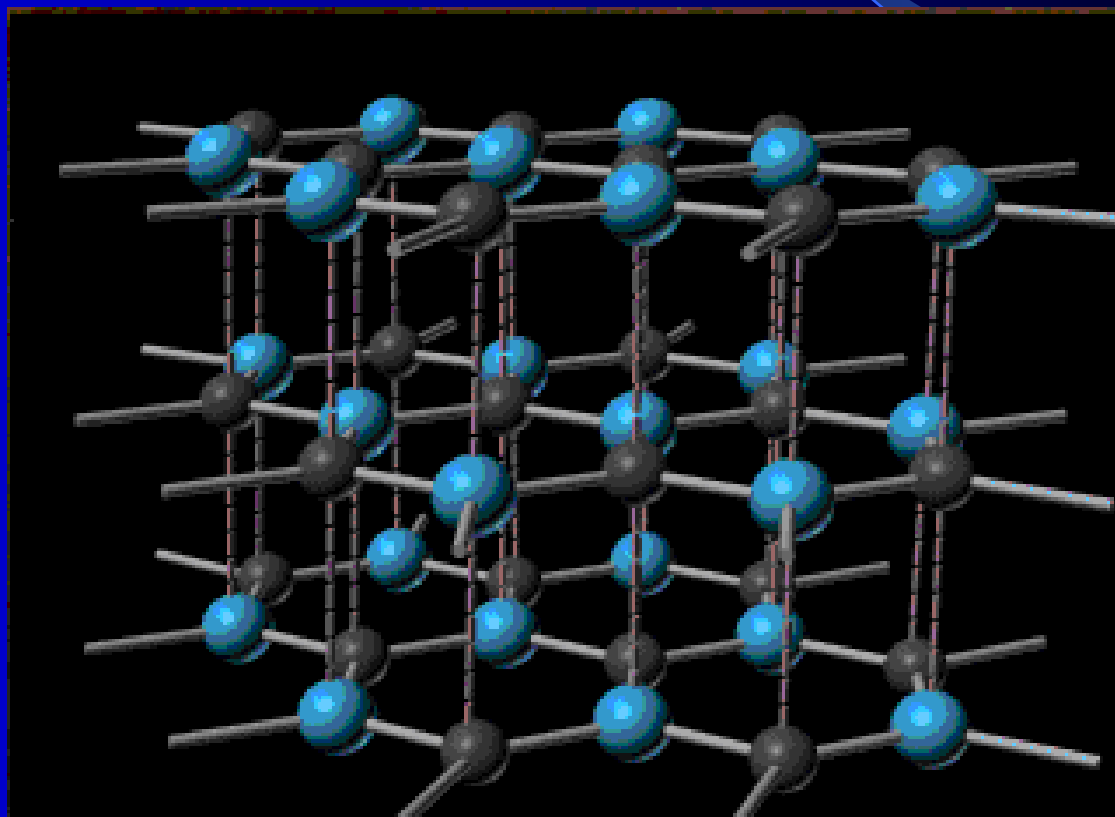
- ① 键长特殊
- ② 键能介于化学键和分子间作用力之间
- ③ 具有饱和性和方向性

# 冰的空间构型



## § 2.5 层状晶体

### 石墨的空间构型





# 第三章 晶体结构缺陷

**引言：**在介绍晶体结构时，为了说明晶体的周期性和方向性，把晶体处理为完全理想状态，实际上晶体中存在着偏离理想的结构，晶体缺陷就是指实际晶体中与理想的点阵结构发生偏差的区域。这些区域的存在，并不影响晶体结构的基本特性，仅是晶体中少数原子的排列特征发生了改变。

缺陷分类

- (1) 点缺陷（零维缺陷）：空位、间隙原子、杂质等
- (2) 线缺陷（一维缺陷）：位错等
- (3) 面缺陷（二维缺陷）：晶界、表面、相界、层错
- (4) 体缺陷（三维缺陷）：沉淀相、孔洞、亚结构等

# 第三章 晶体结构缺陷

## 引言

### 3.1 点缺陷

### 3.2 位错的结构

### 3.3 位错的运动

### 3.4 位错的应力场

### 3.5 位错与晶体缺陷间的交互作用

### 3.6 位错的增殖、塞积与交割

### 3.7 实际晶体中的位错

## 3. 1 点缺陷

晶体中的点缺陷除了包括空位、间隙原子、置换原子外，还包括由这些基本缺陷组成的三维方向上尺寸都很小的复杂缺陷。

### 3. 1. 1 点缺陷的类型

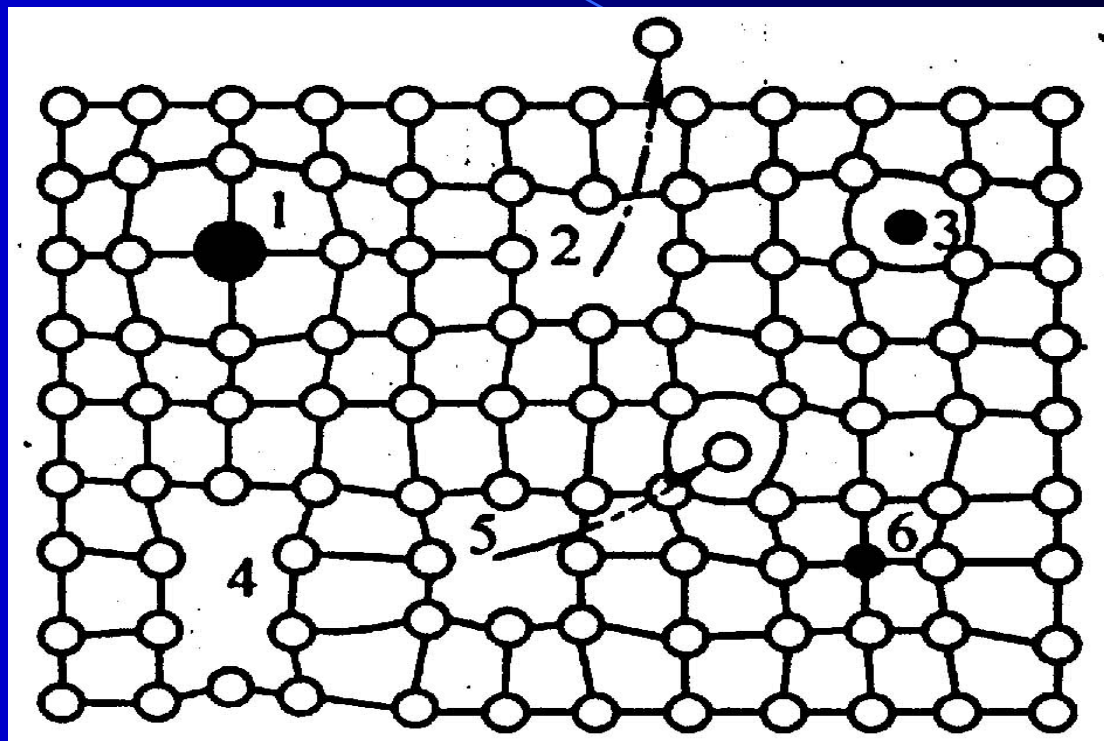


图3.1 晶体中的各种点缺陷

- 1-大的置换原子； 2-肖脱基空位；  
3-异类间隙原子； 4-复合空位；  
5-弗兰克尔空位； 6-小的置换原子

本节讨论的主要是空位和间隙原子。

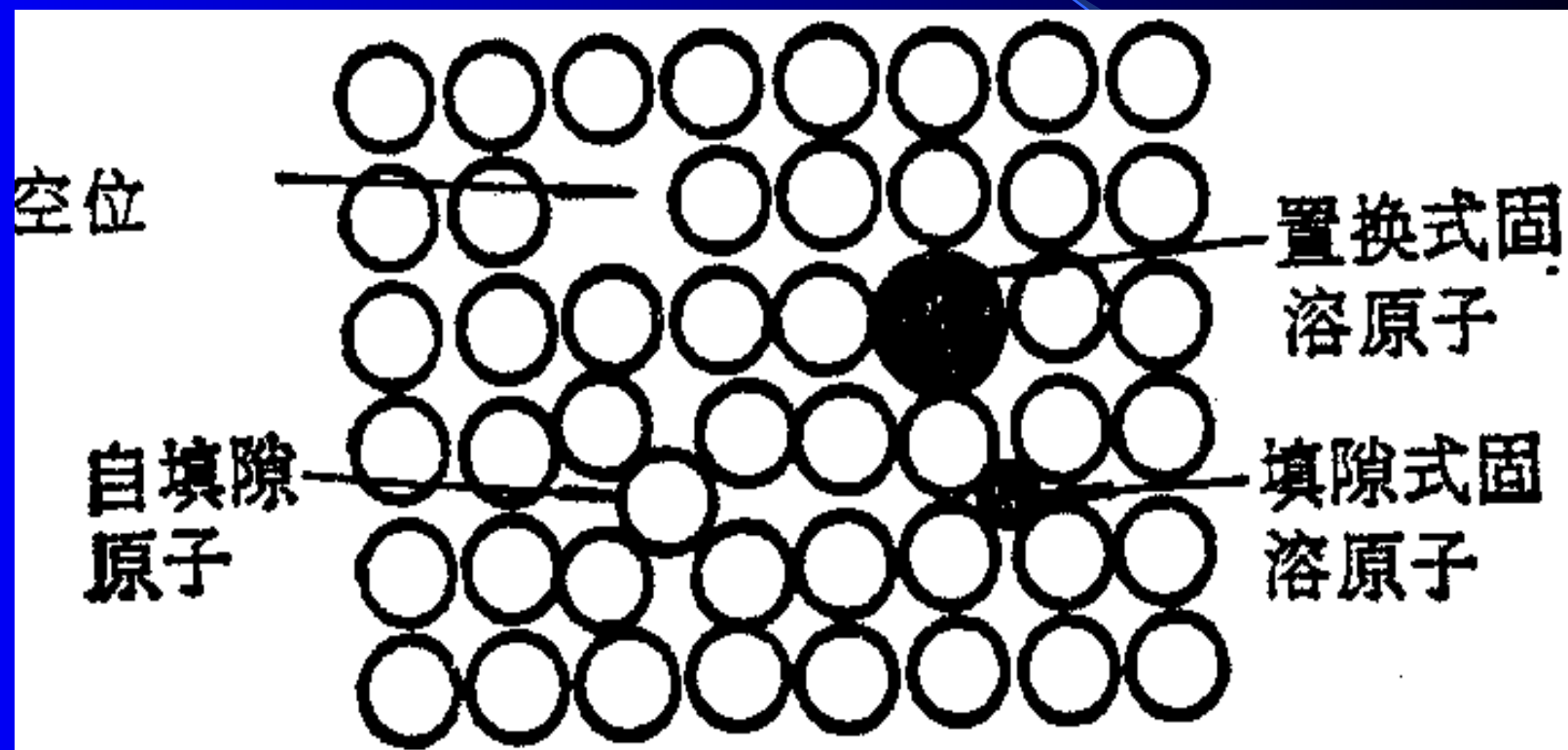
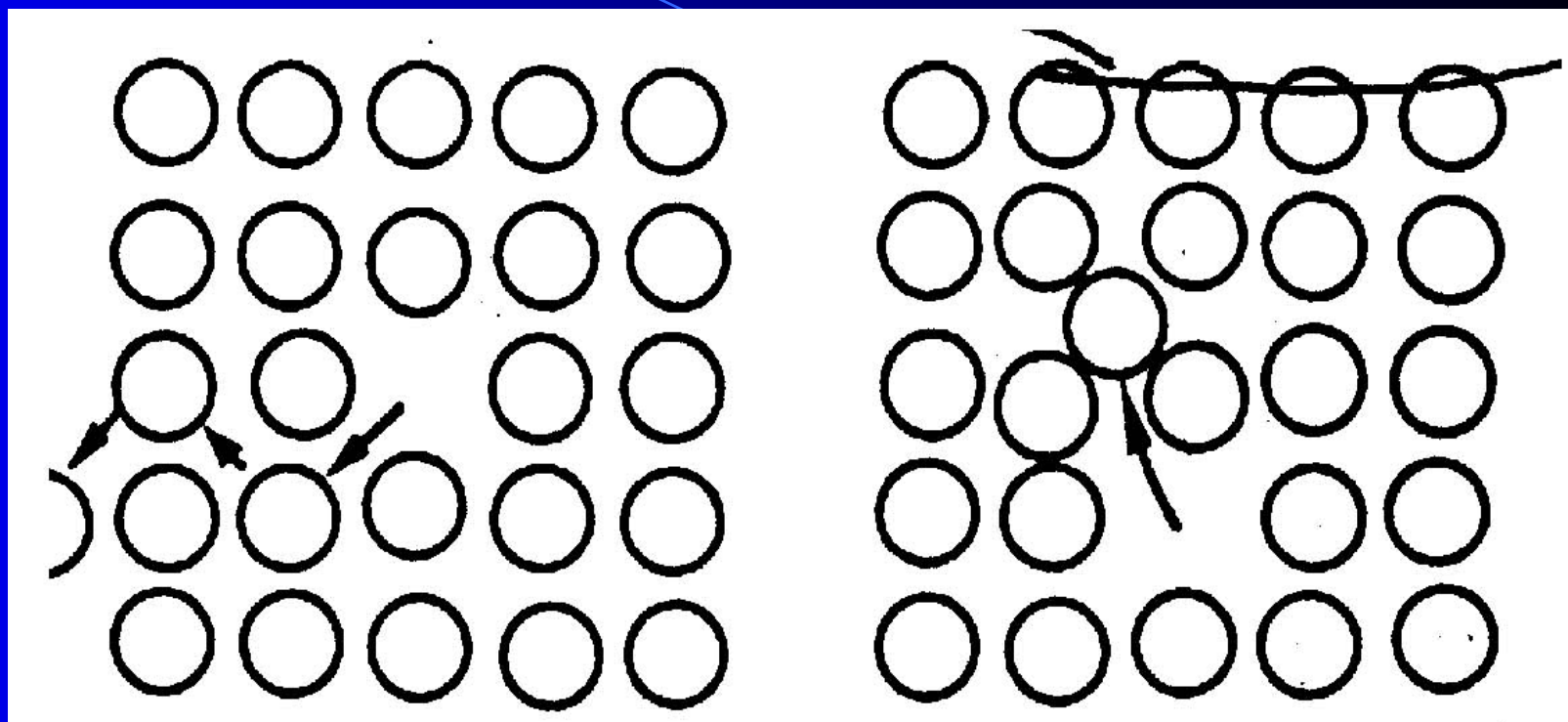


图3.2 晶体中简单点缺陷（示意图）

# 空位的类型



(a) 肖脱基空位 (b) 弗兰克尔空位

图3.3 晶体中的空位



原子作热振动，一定温度下原子热振动能量一定，呈统计分布。在瞬间一些能量大的原子克服周围原子对它的束缚，迁移至别处形成空位。

空位形成引起点阵畸变，亦会割断键力，故空位形成需能量。空位形成能 ( $\Delta E_v$ ) 为形成一个空位所需能量。

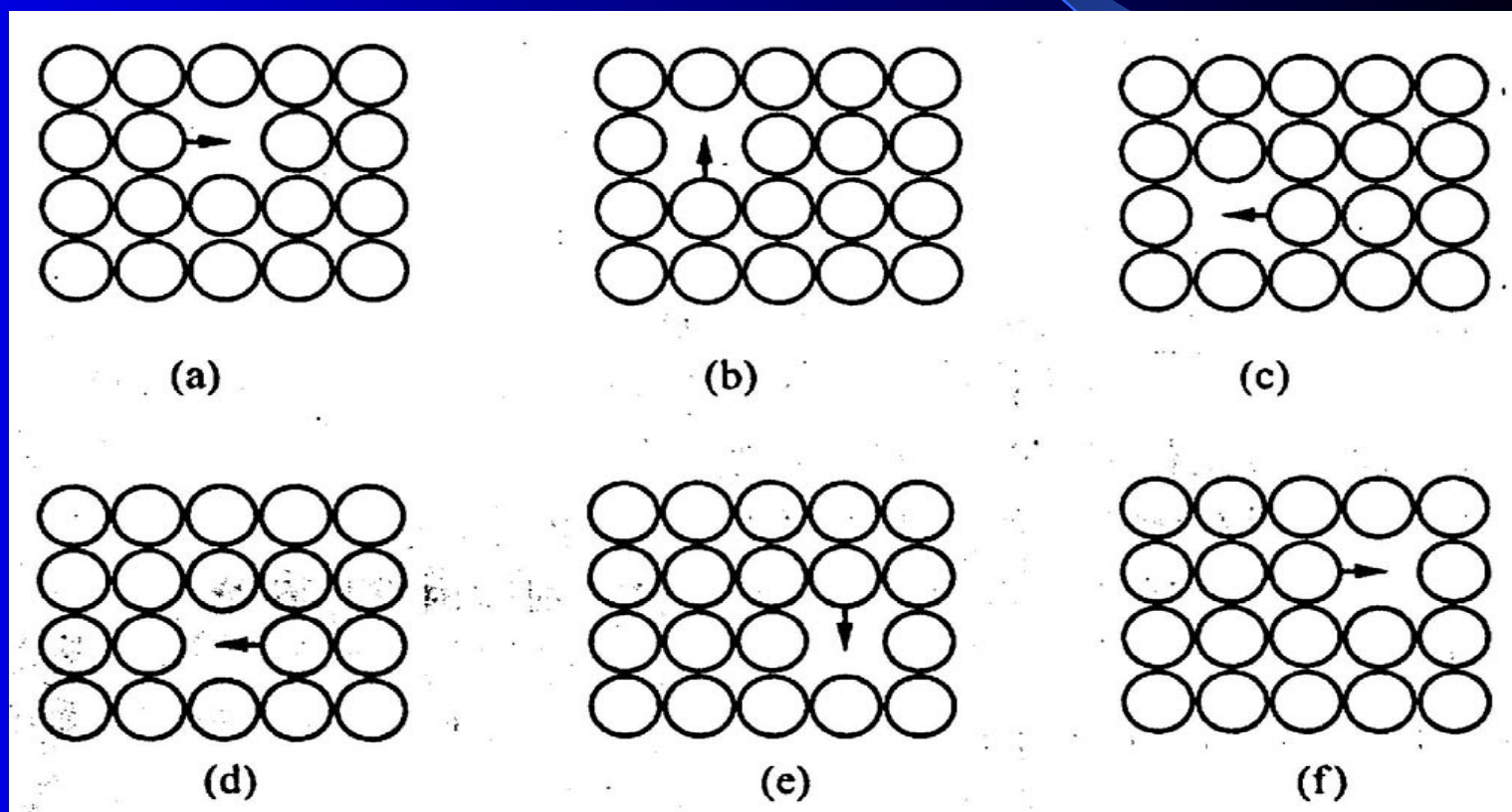


图3.4 空位的移动

## 3. 1. 2 点缺陷的平衡浓度

热力学分析表明：在高于0K的任何温度下，晶体最稳定的状态是含有一定浓度点缺陷的状态。在某一温度下，晶体自由焓最低时随对应的点缺陷浓度为点缺陷的平衡浓度，用 $C_V$ 表示。

在一定温度下，晶体中有一定平衡数量的空位和间隙原子，其数量可近似算出。

设自由能 $F=U-TS$

$U$ 为内能， $S$ 为系统熵（包括振动熵 $S_f$ 和排列熵 $S_c$ ）

空位的引入，一方面由于弹性畸变使晶体内能增加；另一方面又使晶体中混乱度增加，使熵增加。而熵的变化包括两部分：

- ① 空位改变它周围原子的振动引起振动熵 $S_f$ ；
- ② 空位在晶体点阵中的排列可有许多不同的几何组态，使排列熵 $S_c$ 增加。



设在温度T时，含有N个结点的晶体中形成n个空位，与无空位晶体相比

$$\Delta F = n \cdot \Delta E_v - T \cdot \Delta S$$

$$\Delta S = \Delta S_c + n \cdot \Delta S_f$$

n个空位引入，可能的原子排列方式  $\Omega = \frac{(N+n)!}{N! n!}$

利用玻尔兹曼关系，  $S_c = k \cdot \ln \Omega$

化简可得：  $\Delta F = nE_v - T(n\Delta S_f + \Delta S_c)$

$$= nE_v - nT\Delta S_f - kT \left[ \ln(N+n)! - \ln(N)! - \ln(n)! \right]$$

当N和n很大时，可用斯特令近似公式  $\ln(X)! = X \ln X - X$

将上式改写为

$$\Delta F = nE_v - nT\Delta S_f - kT \left[ (N+n) \ln(N+n) - N \ln(N) - n \ln(n) \right]$$

$$\text{令: } d\Delta F / dn = E_v - T\Delta S_f + kT [\ln(n) - \ln(N+n)] = 0$$

$$\therefore C_v = \frac{n}{(N+n)} = \exp(\Delta S_f / k) \cdot \exp(-E_v / kT) = A \exp(-E_v / kT)$$

式中  $A = \exp(\Delta S_f / k)$ ，由振动熵决定，约为  $1 \sim 10$ 。

上式表示的是空位平衡浓度和空位形成能以及温度之间的关系，由于间隙原子的形成能较大，在相同温度下，间隙原子浓度比空位浓度小的多，通常可以忽略不计，所以一般情况下，金属晶体的点缺陷主要是指空位。

若已知 $E_v$ 和 $\Delta S_f$ ，则可由上式计算出任一温度 $T$ 下的浓度 $C_v$ 。  
由上式可得：

- 1) 晶体中空位在热力学上是稳定的，一定温度 $T$ 对应一平衡浓度 $C$
- 2)  $C$ 与 $T$ 呈指数关系，温度升高，空位浓度增大
- 3) 空位形成能 $E_v$ 大，空位浓度小

例如：已知铜中 $E_v=1.7 \times 10^{-19} \text{J}$ ， $A$ 取为1，则

$T$	100K	300K	500K	700K	900K	1000K
$C_v$	$10^{-57}$	$10^{-19}$	$10^{-11}$	$10^{-8.1}$	$10^{-6.3}$	$10^{-5.7}$

例题 Cu晶体的空位形成能 $E_v$ 为0.9eV/atom，或 $1.44 \times 10^{-19}$  J/atom，材料常数A取作1，玻尔兹曼常数 $k = 1.38 \times 10^{-23}$  J/K，计算：

- 1) 在500℃下，每立方米Cu中的空位数目。
- 2) 500℃下的平衡空位浓度。

解：首先确定1m<sup>3</sup>体积内Cu原子的总数（已知Cu的摩尔质量为 $M_{Cu} = 63.54$  g/mol，500℃下Cu的密度 $\rho_{Cu} = 8.96 \times 10^6$  g/m<sup>3</sup>）

$$N = \frac{N_0 \rho_{Cu}}{M_{Cu}} = \frac{6.023 \times 10^{23} \times 8.96 \times 10^6}{63.54} = 8.49 \times 10^{28}$$

1) 将N代入空位平衡浓度公式，计算空位数目 $n_v$

$$\begin{aligned} n_v &= N \exp \frac{-E_v}{kT} = 8.49 \times 10^{28} \exp \frac{-1.44 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23} \times 773} \\ &= 8.49 \times 10^{28} \times e^{-13.5} = 8.49 \times 10^{28} \times 1.37 \times 10^{-6} \\ &= 1.2 \times 10^{23} / m^3 \end{aligned}$$

2) 计算空位浓度

$$C_v = \frac{n_v}{N} = \exp \frac{-1.44 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23} \times 773} = e^{-13.5} = 1.4 \times 10^{-6}$$

即在500℃时，每106个原子中才有1.4个空位。

### 3. 1. 3 点缺陷的运动和作用

空位在晶体中的分布是一个动态平衡，其不断地与周围原子交换位置，使空位移动所必需的能量，叫空位移动能 $E_m$ 。

图3-5所示为空位移动。

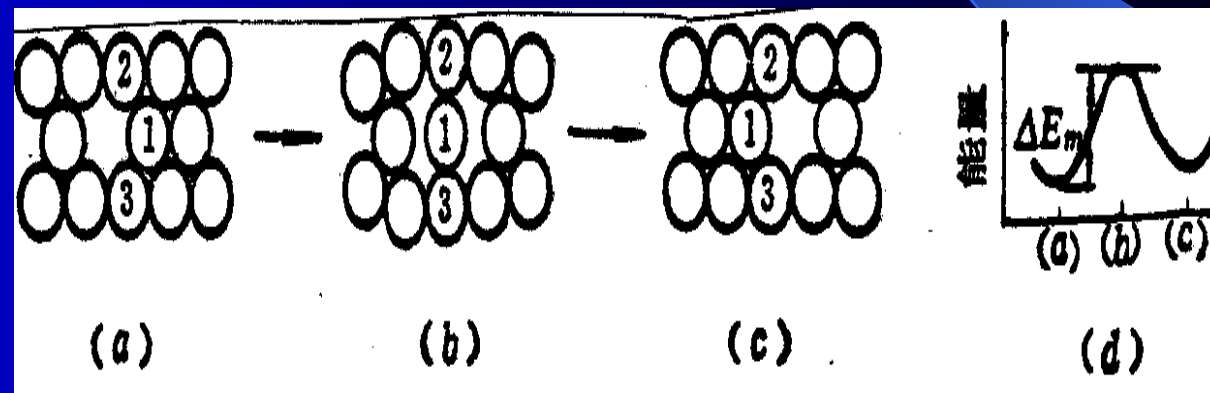


图3.5 空位的移动

在点缺陷运动中，当间隙原子与一个空位相遇时，将落入该空位，使两者都消失，称为**复合**。

点缺陷运动的作用在于：由于空位和间隙原子不断的产生与复合，使得晶体中的原子不停地向别处作不规则地布朗运动，这就是晶体地自扩散，是固态相变、表面化学热处理、蠕变、烧结等过程地基础。

### 3. 1. 4 过饱和点缺陷

给定温度下，晶体中存在一平衡的点缺陷浓度，通过一些方法，晶体中的点缺陷浓度超过平衡浓度。

- 1) 高温淬火把空位保留到室温：加热后，使缺陷浓度较高，然后快速冷却，使点缺陷来不及复合过程。
- 2) 辐照：高能粒子辐照晶体，形成数量相等的空位和间隙原子（原子不断离位而产生）。
- 3) 塑性变形：位错滑移并交割后留下大量的点缺陷。

另外，点缺陷还会聚集成空位片，过多的空位片造成材料区域崩塌而破坏，形成孔洞。



## 3. 1. 5 点缺陷对晶体性质的影响

### 1. 对电阻的影响

空位引起点阵畸变，使传导电子受到散射，产生附加电阻

### 2. 对力学性能的影响

### 3. 对高温蠕变的影响

## 3. 1. 6 点缺陷小结

- 1、点缺陷是热力学稳定的缺陷。
- 2、不同金属点缺陷形成能不同。
- 3、点缺陷浓度与点缺陷形成能、温度密切相关

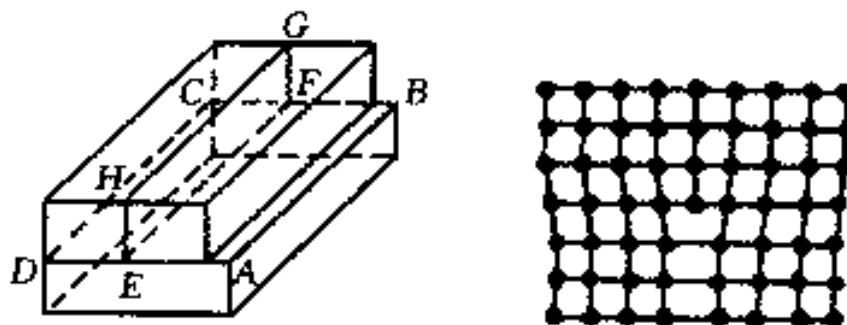
$$\therefore C = \frac{n}{N} = \exp(\Delta S_v / k) \cdot \exp(-\Delta E_v / kT) = A \exp(-\Delta E_v / kT)$$

- 4、点缺陷对金属的物理及力学性能有明显影响
- 5、点缺陷对材料的高温蠕变、沉淀、回复、表面氧化、烧结有重要影响

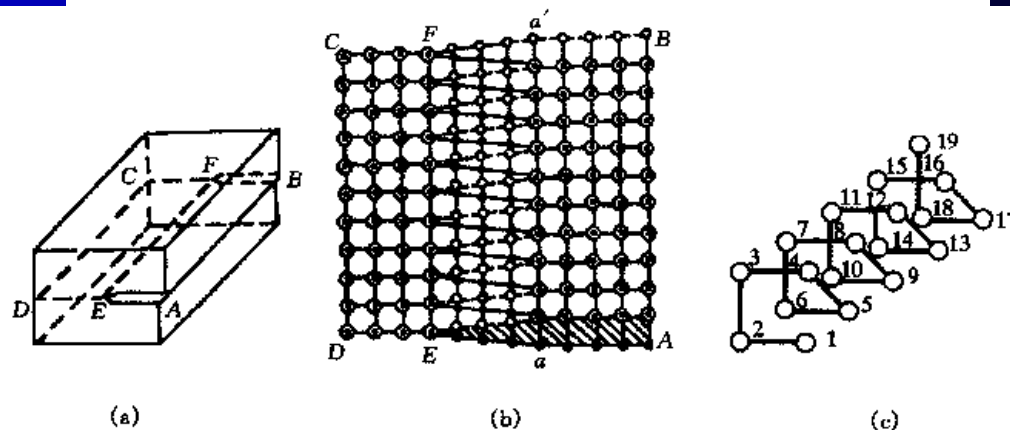
## 3. 2 位错的基本类型及特征

位错理论及其发

刃型位错:



螺型位错:



混合位错

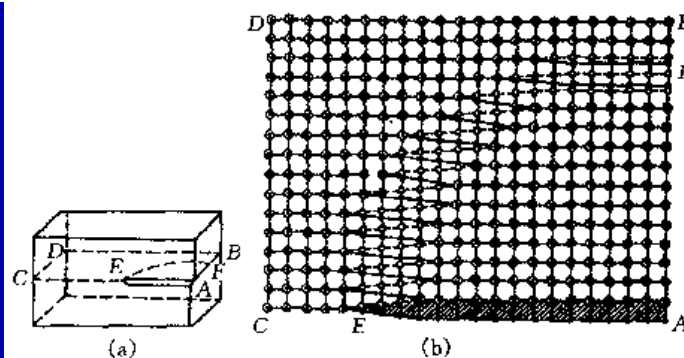


图 3-4 混合型位错

(a) 混合型位错 (b) 混合型位错的原子排列模型

### 3. 2. 1 刃型位错--刃位错结构示意图

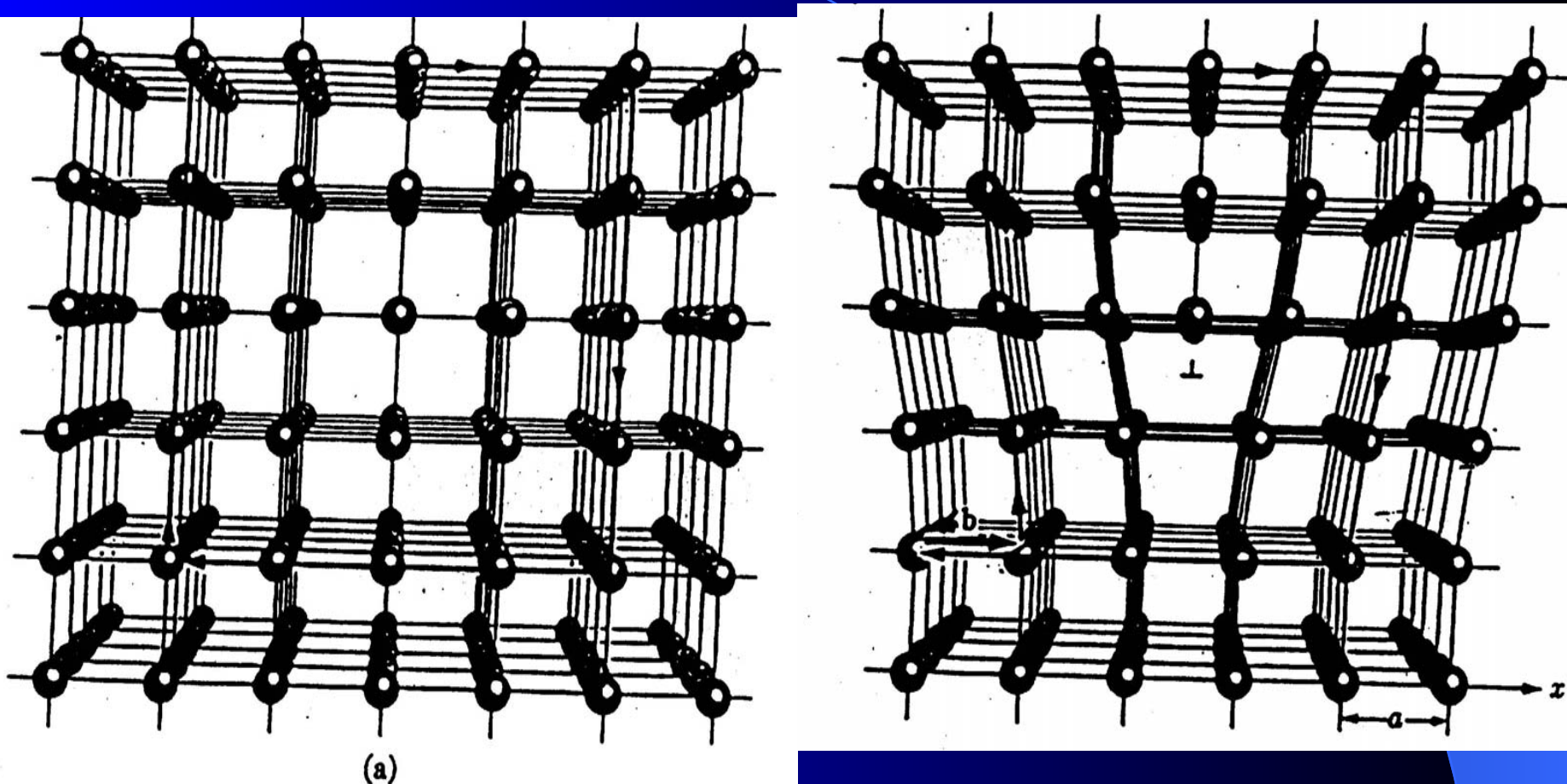


FIG. 20. Description of a dislocation in terms of its Burgers vector. (a) A Burgers circuit in dislocation-free material. (b) The same Burgers circuit passing through dislocation-free material, but encircling a dislocation of unit Burgers vector,  $b$ .

位错线：晶体中已滑移区与未滑移区的边界

正、负刃位错

弹性畸变

基本点如下：

位错宽度，2~5个原子间距

位错是一管道

额外（多余）半原子面

滑移矢量

滑移面

刃位错不一定是直线，

可为纯刃型位错环

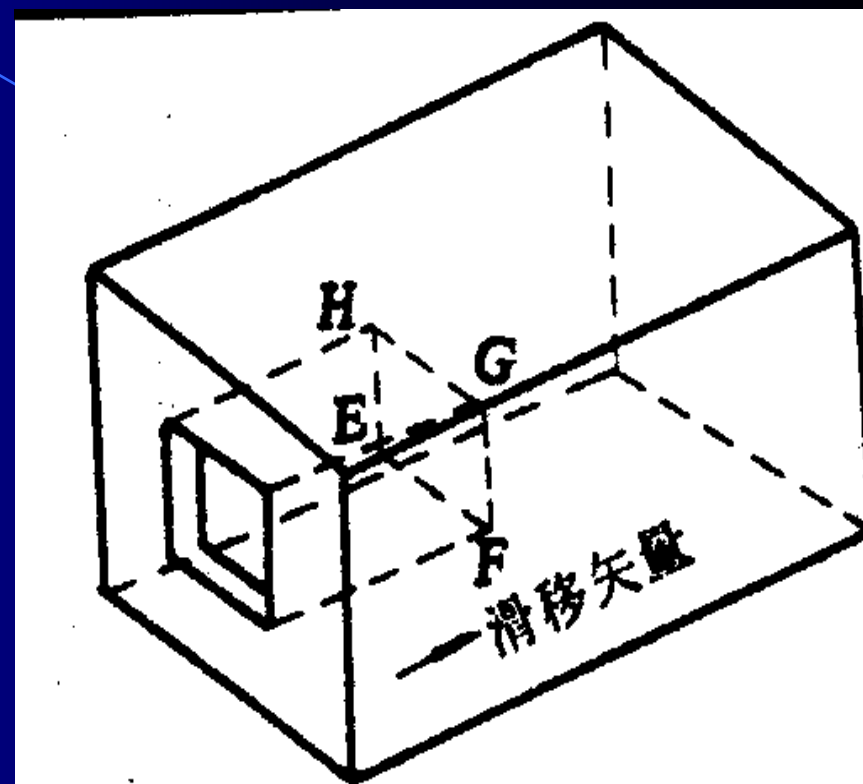


图 6-9 晶体中的纯刃型位错环

刃型位错特征：

1) 刃型位错有一额外半原子面

2) 位错线不一定是直线，可以是折线或曲线，但刃型位错线必与滑移矢量垂直，且滑移面是位错线和滑移矢量所构成的唯一平面。

3) 位错周围的点阵发生弹性畸变，既有正应变，又有切应变 位错是一管道

### 3. 2. 2 螺型位错

图为螺型位错形成模型

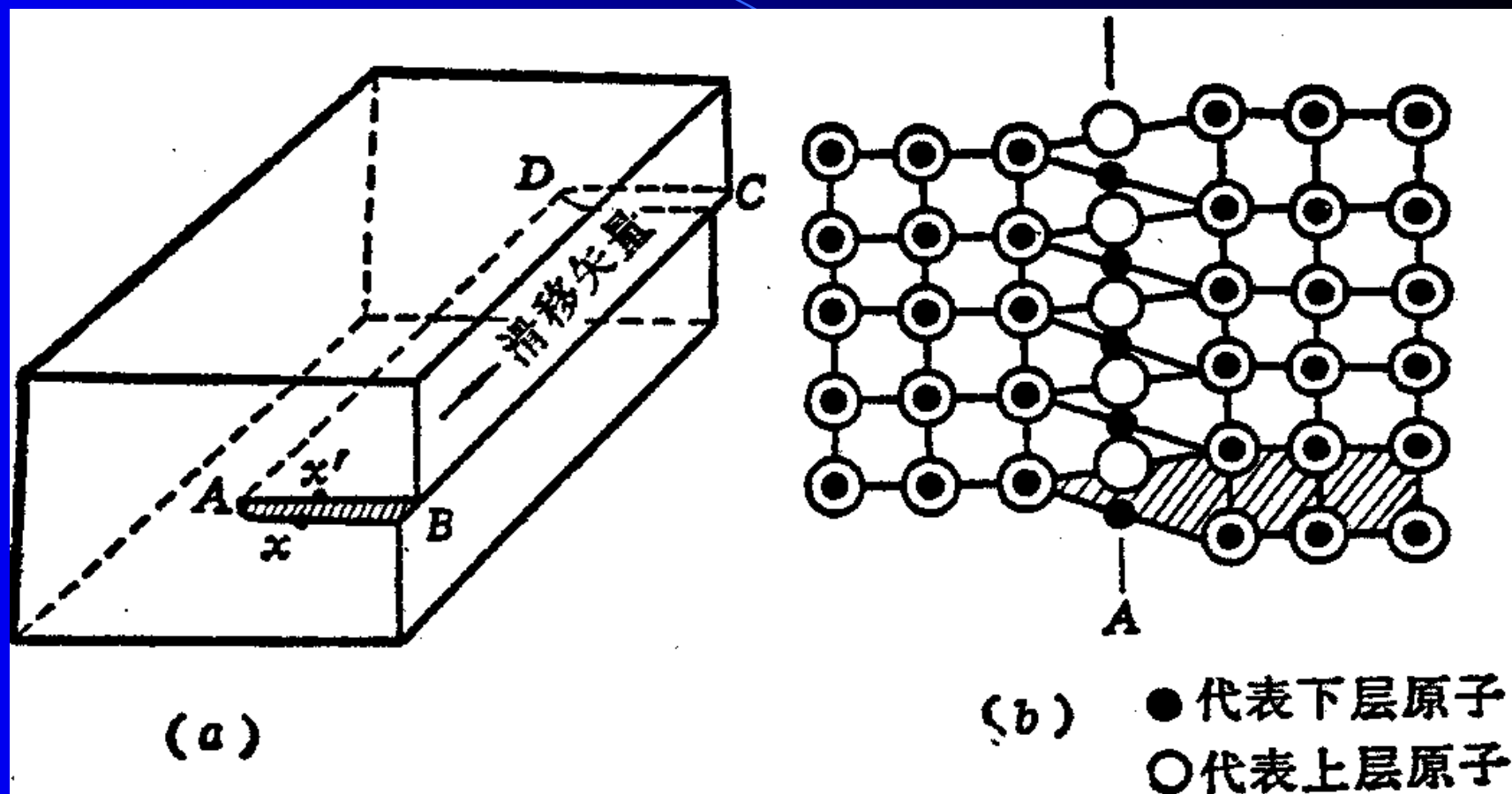


图 6-10 螺型位错模型

(a) 因局部区域切变而产生螺型位错； (b) 螺型位错的结构



## 螺型位错---特征:

- 1) 螺型位错无额外半原子面，原子错排呈轴对称
- 2) 螺型位错与滑移矢量平行，故一定是直线
- 3) 包含螺位错的面必然包含滑移矢量，故螺位错可以有无穷个滑移面，但实际上滑移通常是在原子密排面上进行，故有限
- 4) 螺位错周围的点阵也发生了弹性畸变，但只有平行于位错线的切应变，无正应变（在垂直于位错线的平面投影上，看不出缺陷）
- 5) 位错线的移动方向与晶块滑移方向互相垂直



### 3. 2. 3 混合位错

位错线上任一点的滑移矢量相同，但两者方向夹角呈任意角度，图为混合位错的产生

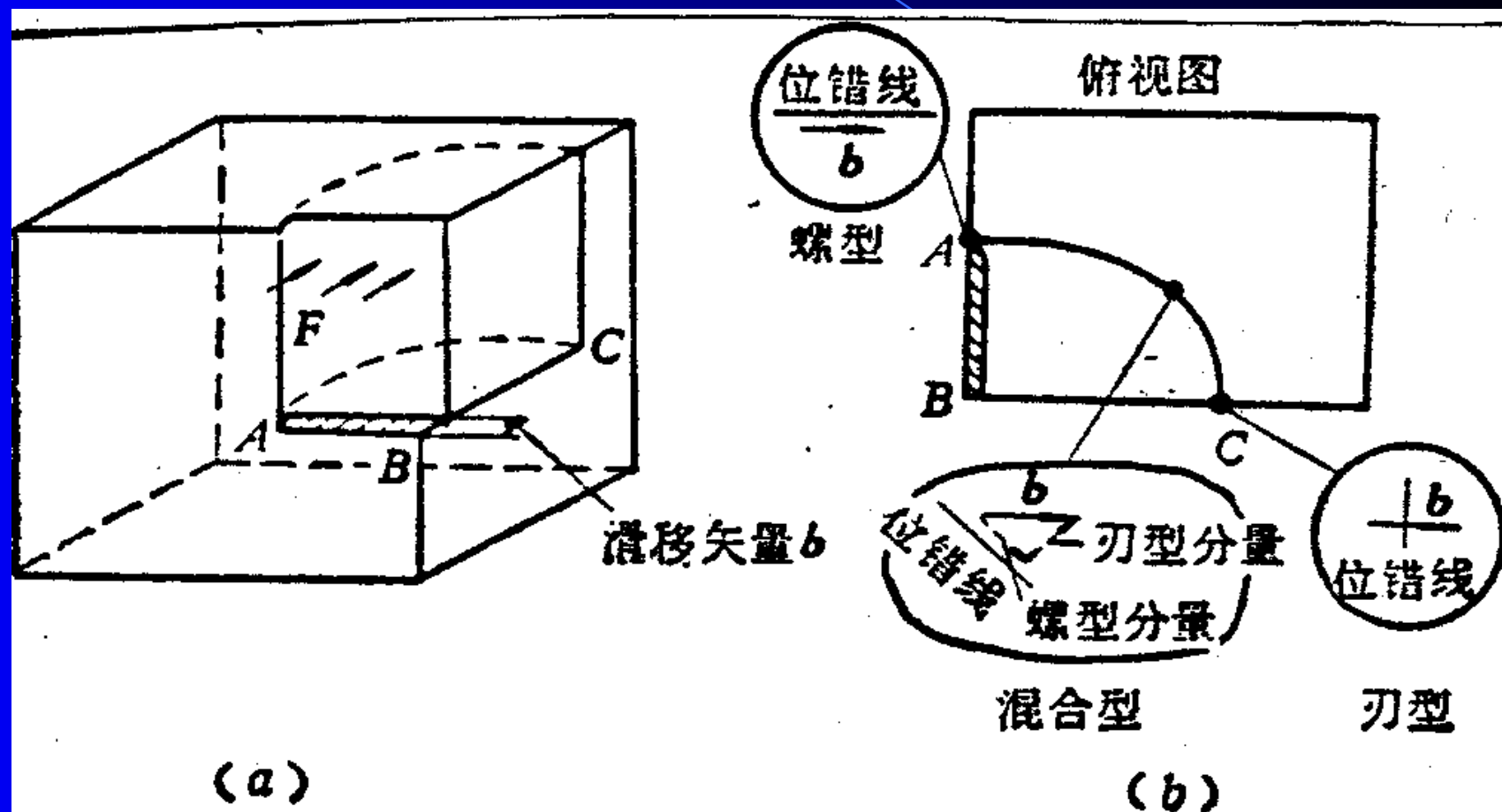


图 6-12 混合位错的产生

### 3.3 柏氏矢量

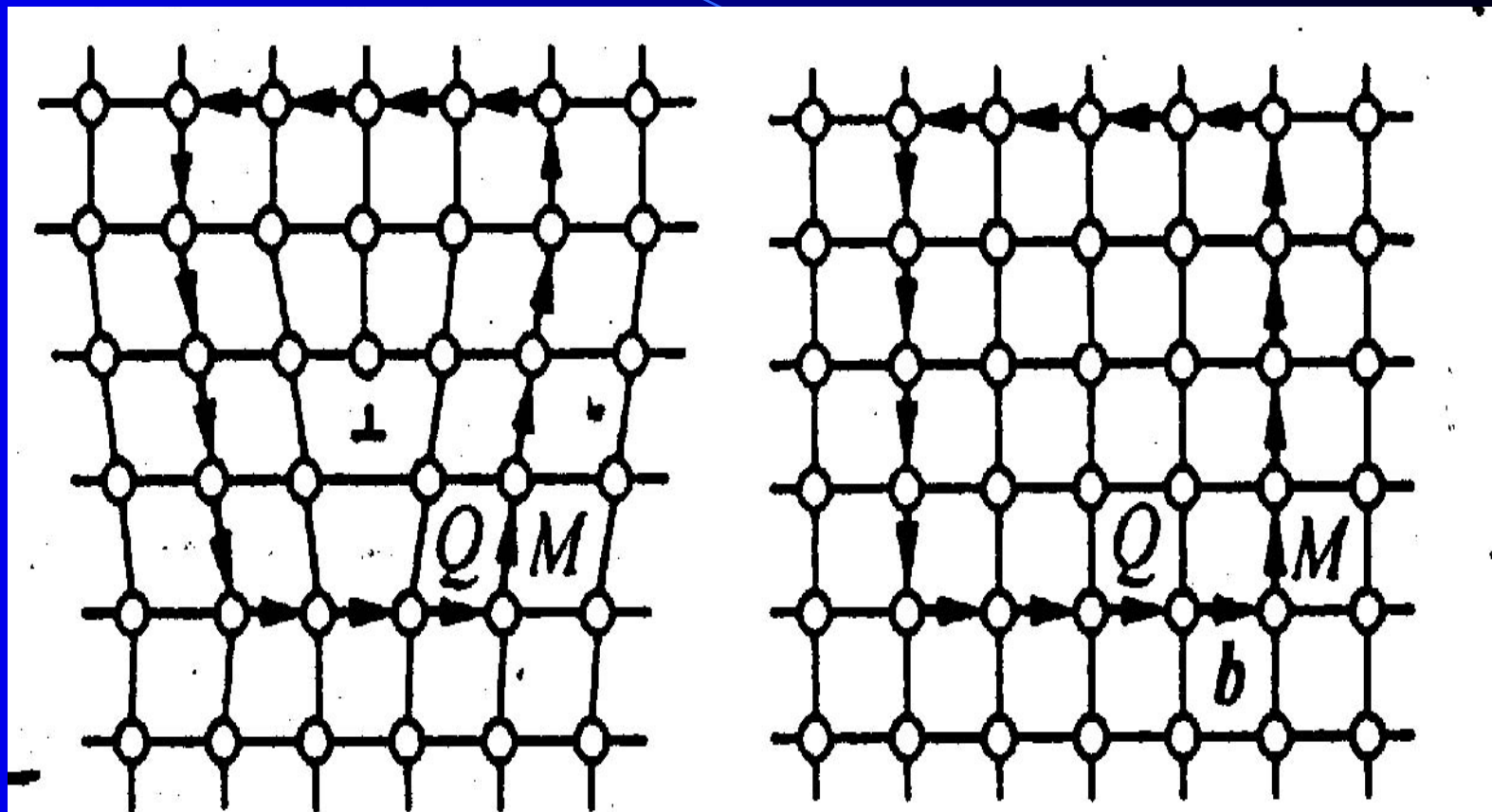
柏氏矢量是描述位错性质的一个重要物理量，1939年Burgers提出，故称该矢量为“柏格斯矢量”或“柏氏矢量”，用 $b$ 表示

#### 1. 柏氏矢量的确定（方法与步骤）

- 1) 人为假定位错线方向，一般是从纸背向纸面或由上向下为位错线正向
- 2) 用右手螺旋法则来确定柏格斯回路的旋转方向，使位错线的正向与右螺旋的正向一致
- 3) 将含有位错的实际晶体和理想的完整晶体相比较

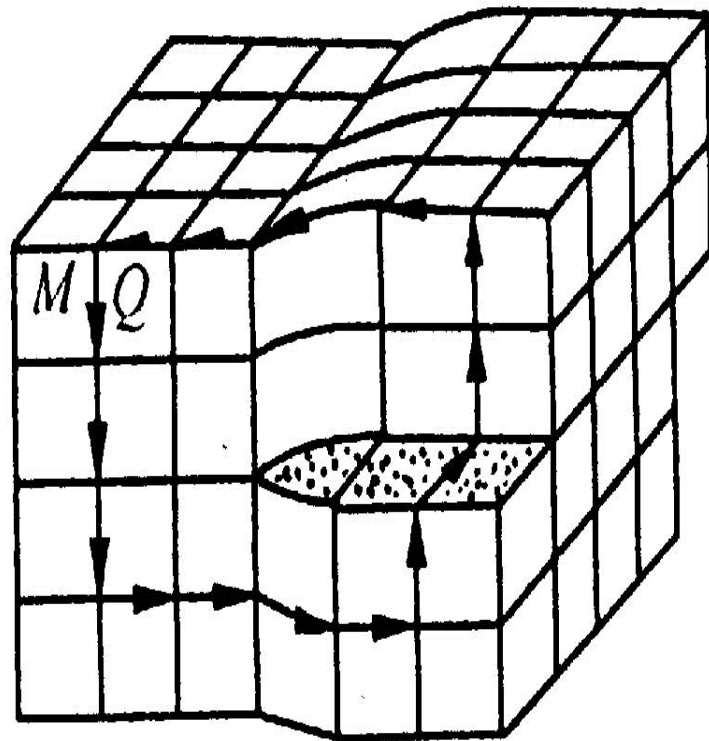
在实际晶体中作一柏氏回路，在完整晶体中按其相同的路线和步伐作回路，自路线终点向起点的矢量，即“柏氏矢量”。

如右图为刃型位错的柏氏回路与柏氏矢量

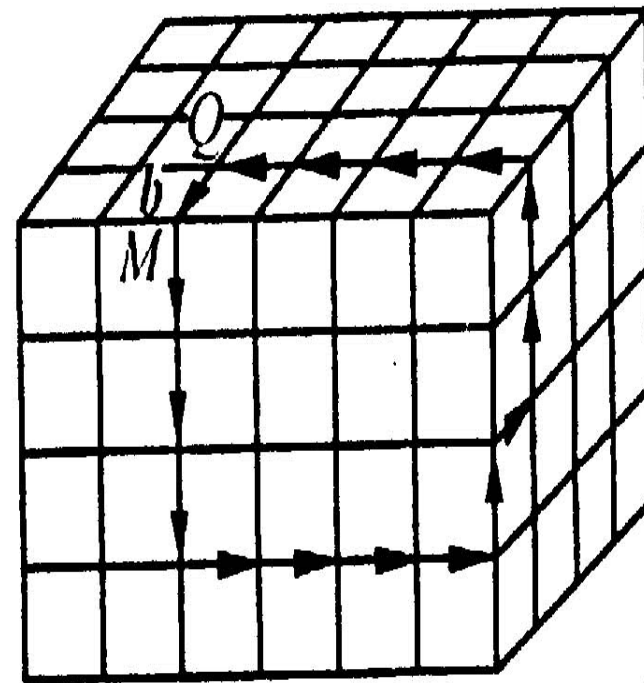


(a)实际晶体的柏氏回路 (b)完整晶体的相应回路

## 图为螺型位错的柏氏回路和柏氏矢量



(a) 实际晶体的柏氏回路



(b) 完整晶体的相应回路

图 1.44 螺型位错柏氏矢量的确定

## 2. 柏氏矢量 $b$ 的物理意义

### 1) 表征位错线的性质

据 $b$ 与位错线的取向关系可确定位错线性质，如图6-16

### 2) $b$ 表征了总畸变的积累

围绕一根位错线的柏氏回路任意扩大或移动，回路中包含的点阵畸变量的总累和不变，因而由这种畸变总量所确定的柏氏矢量也不改变。

### 3) $b$ 表征了位错强度

同一晶体中 $b$ 大的位错具有严重的点阵畸变，能量高且不稳定。

位错的许多性质，如位错的能量，应力场，位错受力等，都与 $b$ 有关。

### 3. 柏氏矢量特征

- 1) 柏氏矢量与回路起点选择无关，也与柏氏回路的具体路径，大小无关
- 2) 几根位错相遇于一点，其方向朝着节点的各位错线的柏氏矢量  $\mathbf{b}$  之和等于离开节点之和。如有几根位错线的方向均指向或离开节点，则这些位错线的柏氏矢量之和值为零

$$\vec{b}_1 = \vec{b}_2 + \vec{b}_3$$

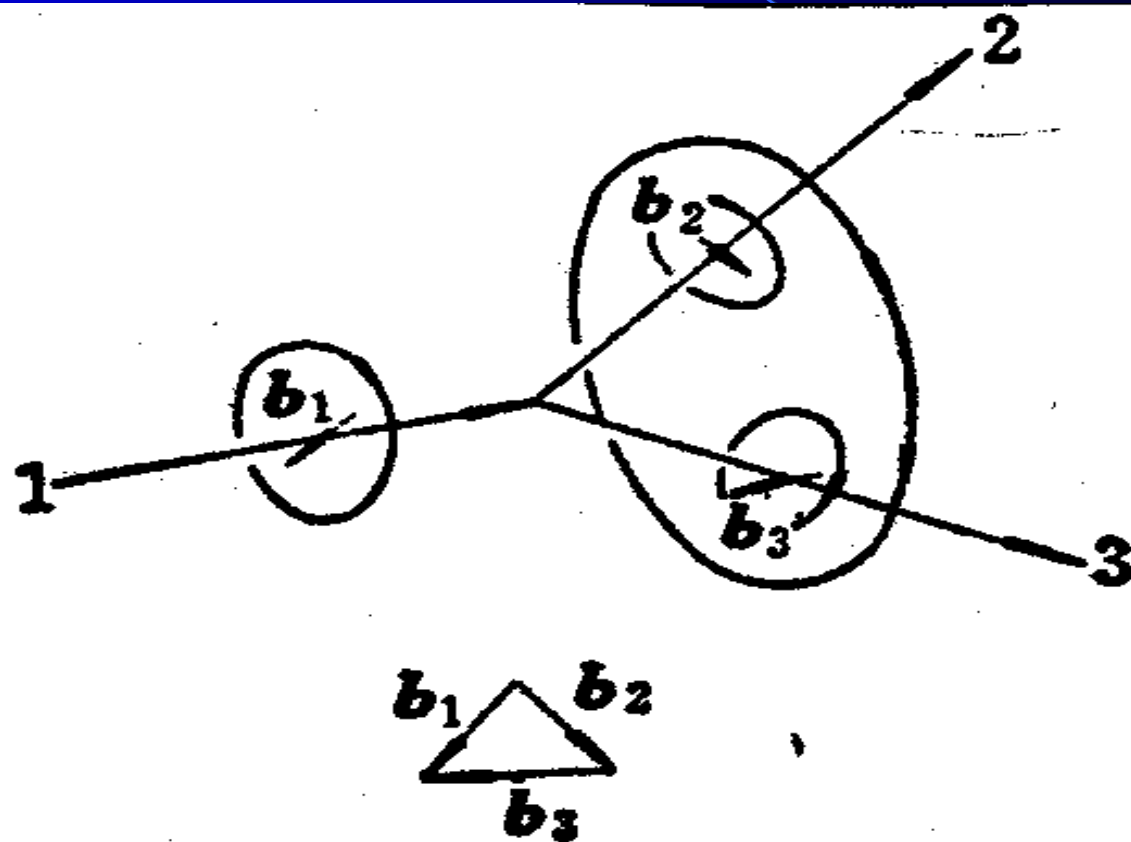


图 6-18 三位错线相遇于一点  $b_1 = b_2 + b_3$

$$\vec{b}_1 + \vec{b}_2 + \vec{b}_3 + \vec{b}_4 = 0$$

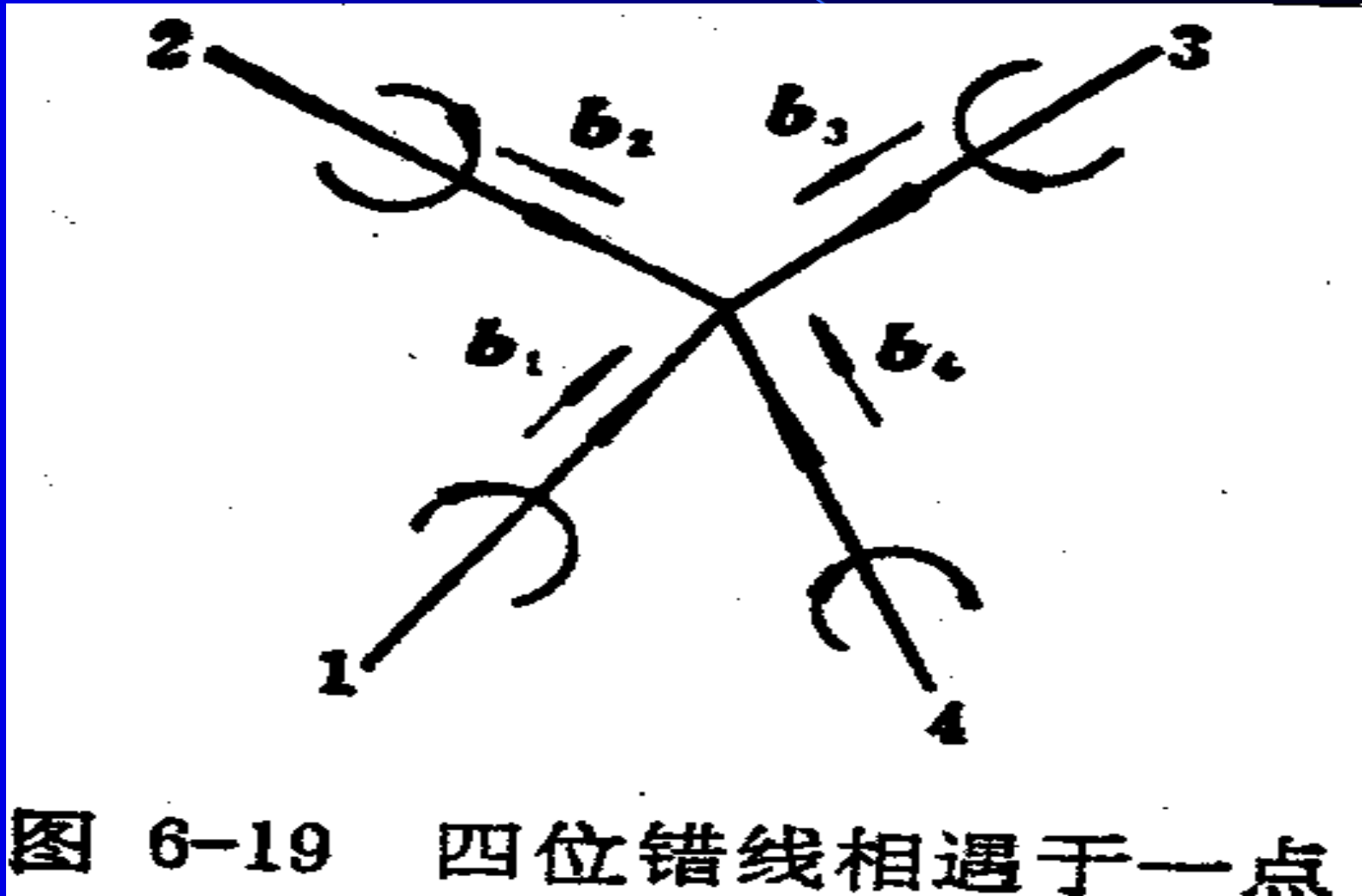


图 6-19 四位错线相遇于一点



## 3. 3 位错的运动

### 3. 3. 1 位错滑移时的晶格阻力

位错的易动性，如图可见，处于1或2处的位错，其两侧原子处于对称状态，作用在位错上的原子互相抵消，位错处于低能量状态

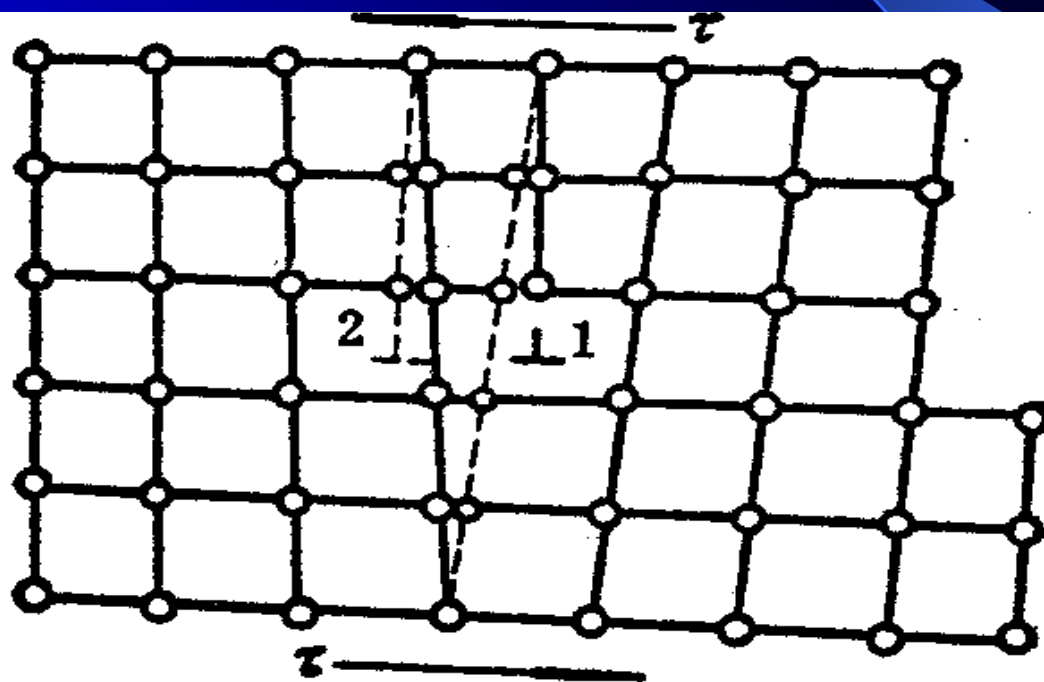


图 6-21 刃型位错滑移时周围原子的动作

位错由1→2经过不对称状态，位错必越过一势垒才能前进。

位错移动受到一阻力——点阵阻力，又叫派—纳力（Peirls-Nabarro），此阻力来源于周期排列的晶体点阵。

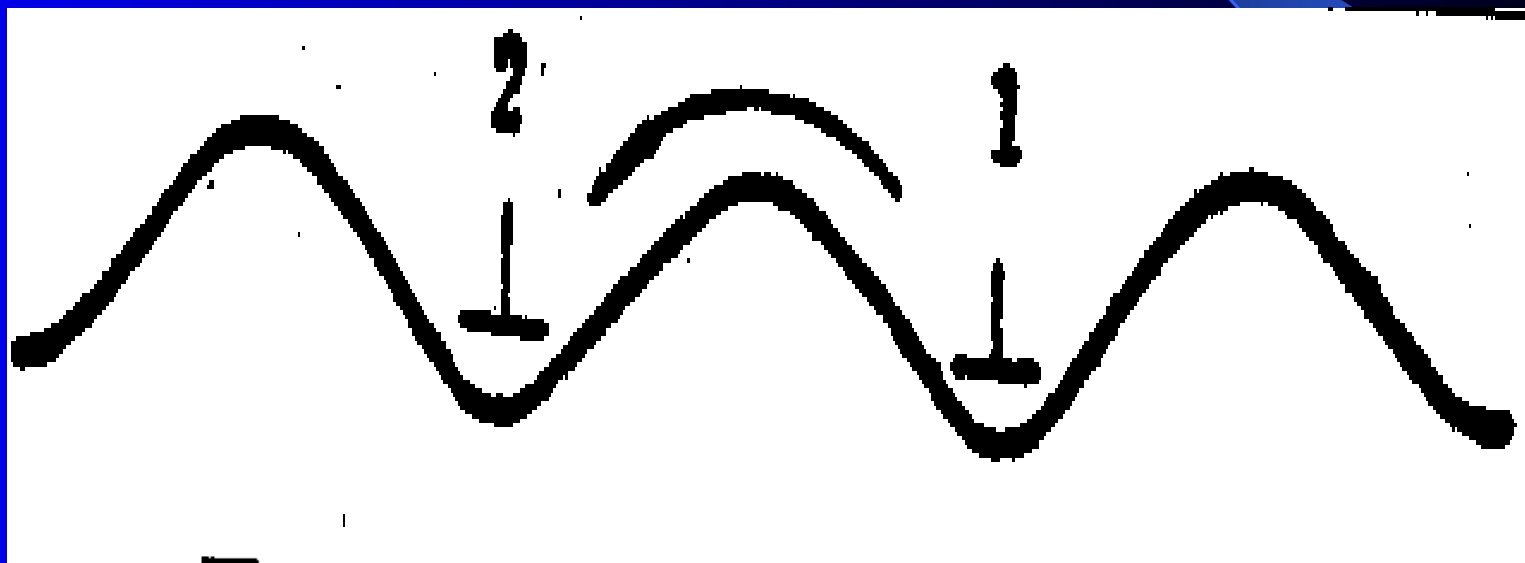


图 6-22 位错移动时势能的变化

派—纳力 ( $\tau_p$ ) 实质上是周期点阵中移动单个位错所需的临界切应力，近似计算得：

$$\begin{aligned}\tau_p &= \frac{2G}{(1-\nu)} \cdot \exp\left(-\frac{2\pi W}{b}\right) \\ &= \frac{2G}{(1-\nu)} \exp\left[-\frac{2\pi a}{(1-\nu)b}\right]\end{aligned}$$

式中**b**为柏氏矢量的模，**G**：切变模量，**v**：泊松比  
**W**为位错宽度， $W=a/1-\nu$ ，**a**为面间距

由此可得：

1) 通过位错滑动而使晶体滑移， $\tau_p$  较小

一般 $a \approx b$ ， $v$ 约为0.3，则 $\tau_p$ 为 $(10^{-3} \sim 10^{-4}) G$ ，仅为理想晶体的 $1/100 \sim 1/1000$ 。

2)  $\tau_p$ 随 $a$ 值的增大和 $b$ 值的减小而下降，在晶体中，原子最密排面其面间距 $a$ 为最大，原子最密排方向其 $b$ 值为最小，可解释晶体滑移为什么多是沿着晶体中原子密度最大的面和原子密排方向进行

3)  $\tau_p$ 随位错宽度减小而增大

可见总体上强化金属途径：一是建立无位错状态，二是引入大量位错或其它障碍物，使其难以运动。

### 3. 3. 2 刃型位错的运动---两种方式：滑移、攀移

#### 1. 滑移

位错线在滑移面上的运动，如右图，位错线移动到晶体表面时，位错即消失，形成柏氏矢量值大小的滑移台阶。

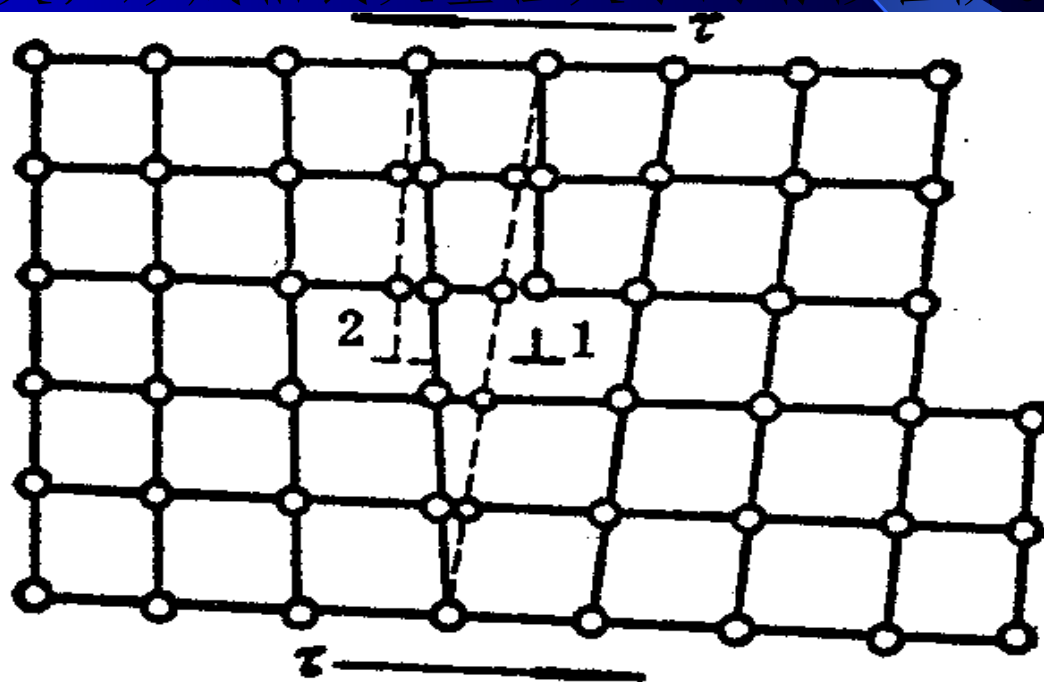
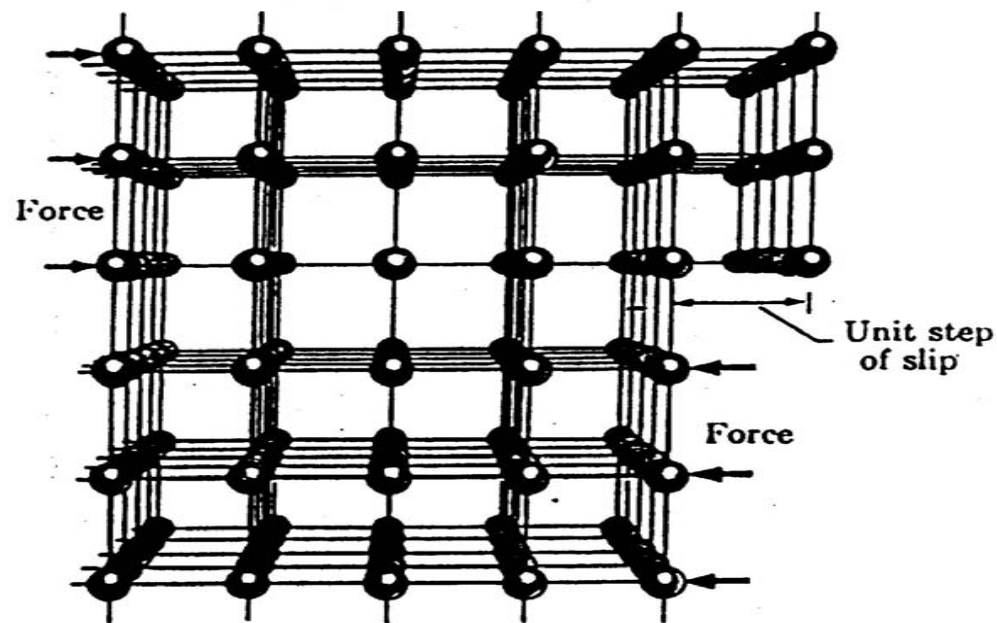
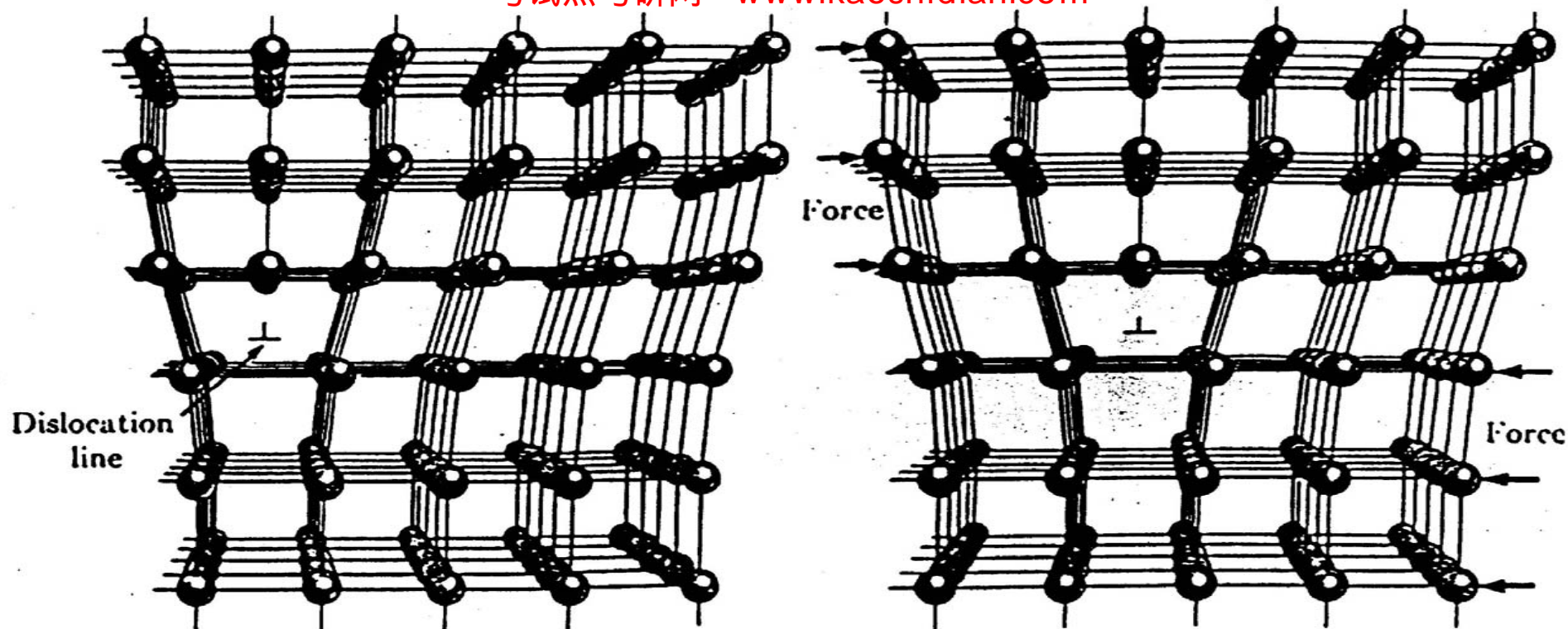


图 6-21 刃型位错滑移时周围原子的动作



The motion of an edge dislocation and the production of a unit step of slip at the surface of the crystal under the action of a shearing force.

## 2. 攀移----刃型位错垂直于滑移面方向的运动

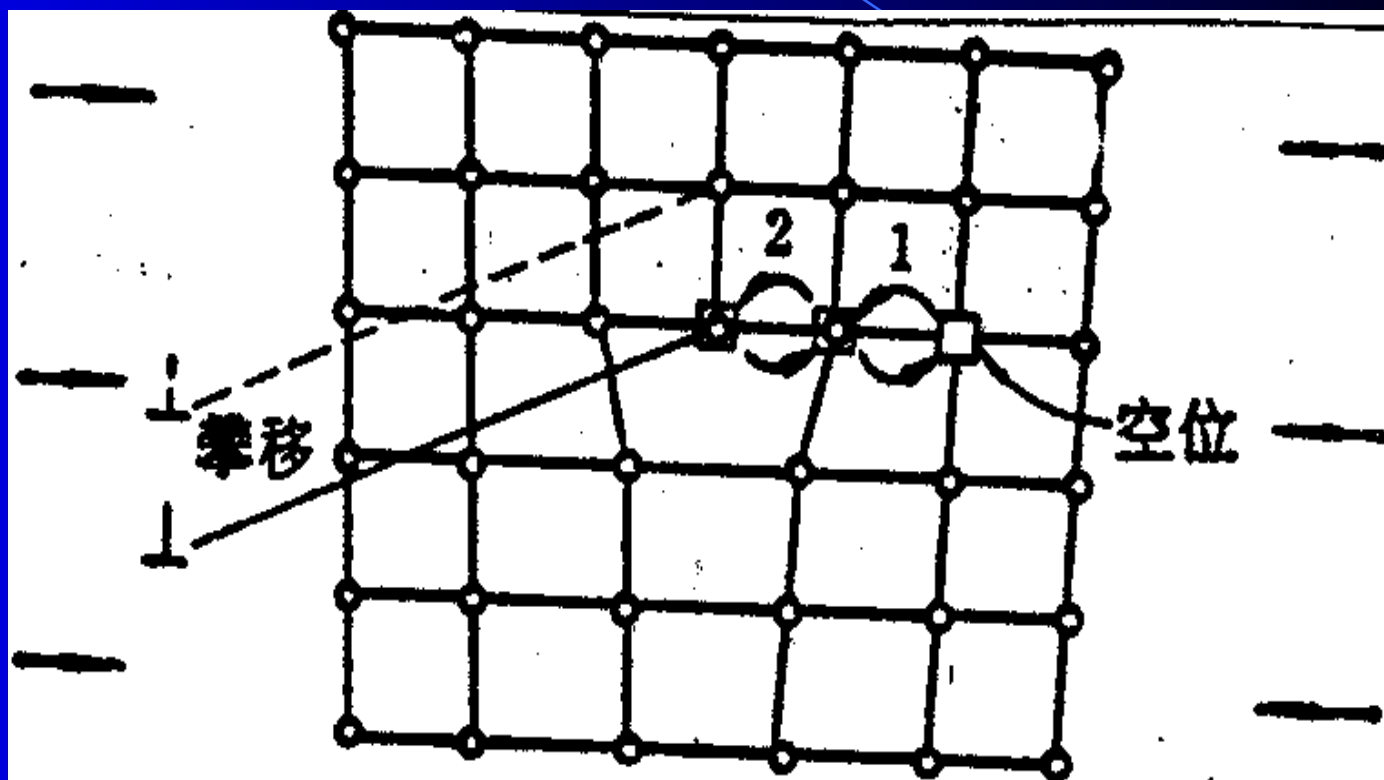


图 6-28 刃型位错攀移示意图

## 正攀移:

额外半原子面下端原子扩散出去，或与空位交换位置，位错线向上运动

## 性质:

空位和原子的扩散，引起晶体体积变化，叫非守恒（非保守）运动

## 影响攀移因素:

- ①温度。温度升高，原子扩散能力增大，攀移易于进行
- ②正应力。垂直于额外半原子面的压应力，促进正攀移，拉应力，促进负攀移



### 3. 3. 3 螺型位错的运动

螺位错无多余半原子面，只能作滑移。图为螺型位错滑移时周围原子的移动情况

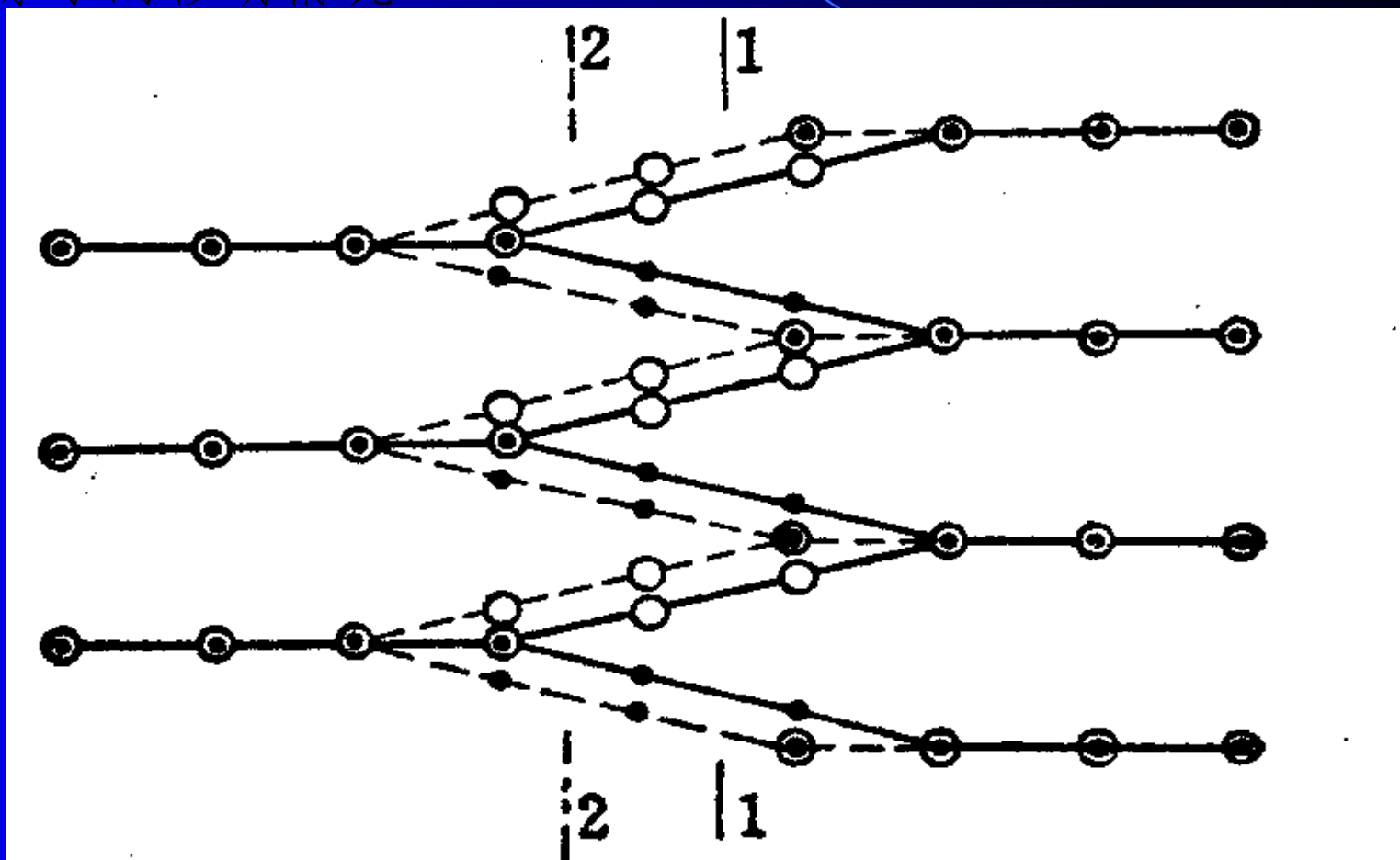
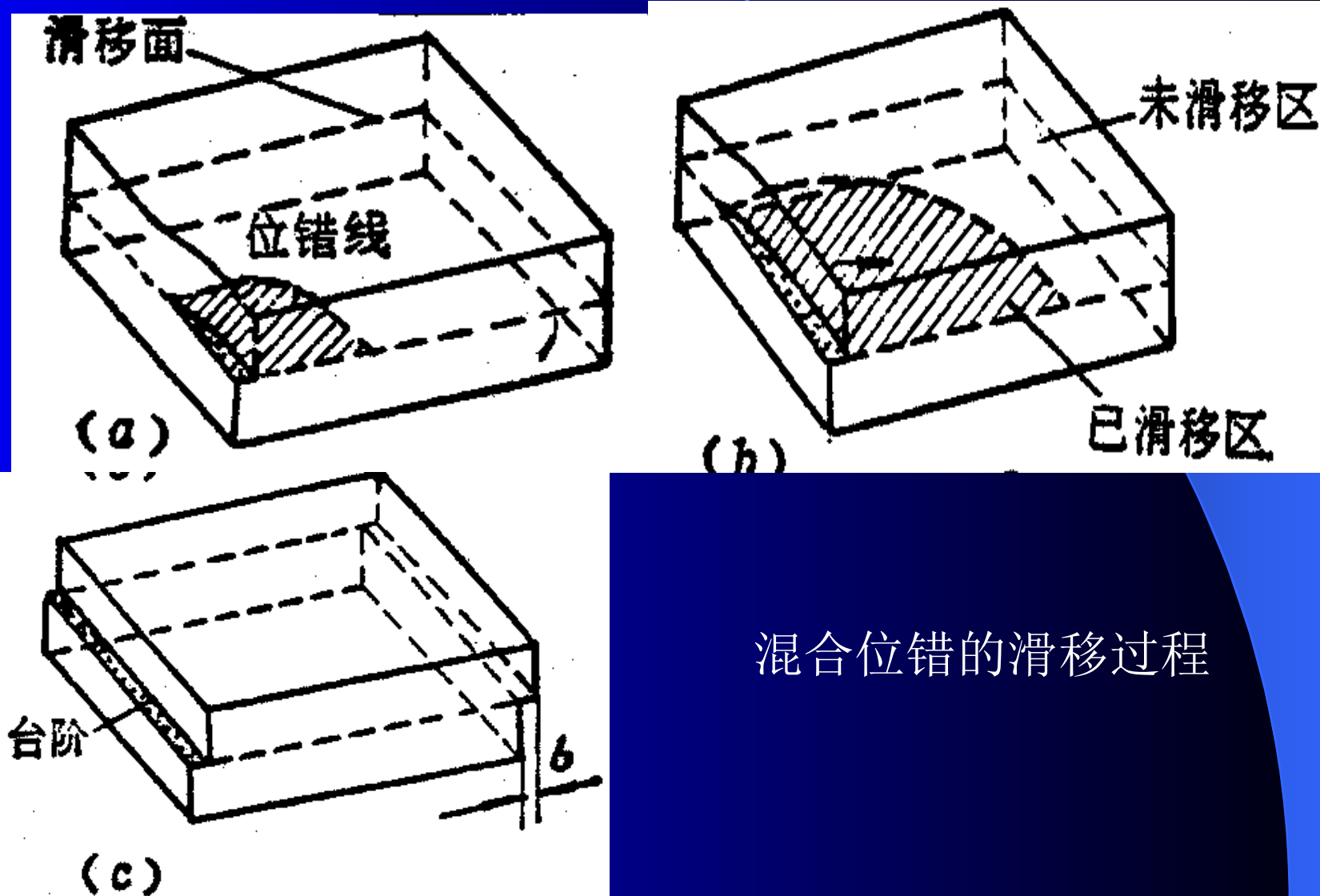


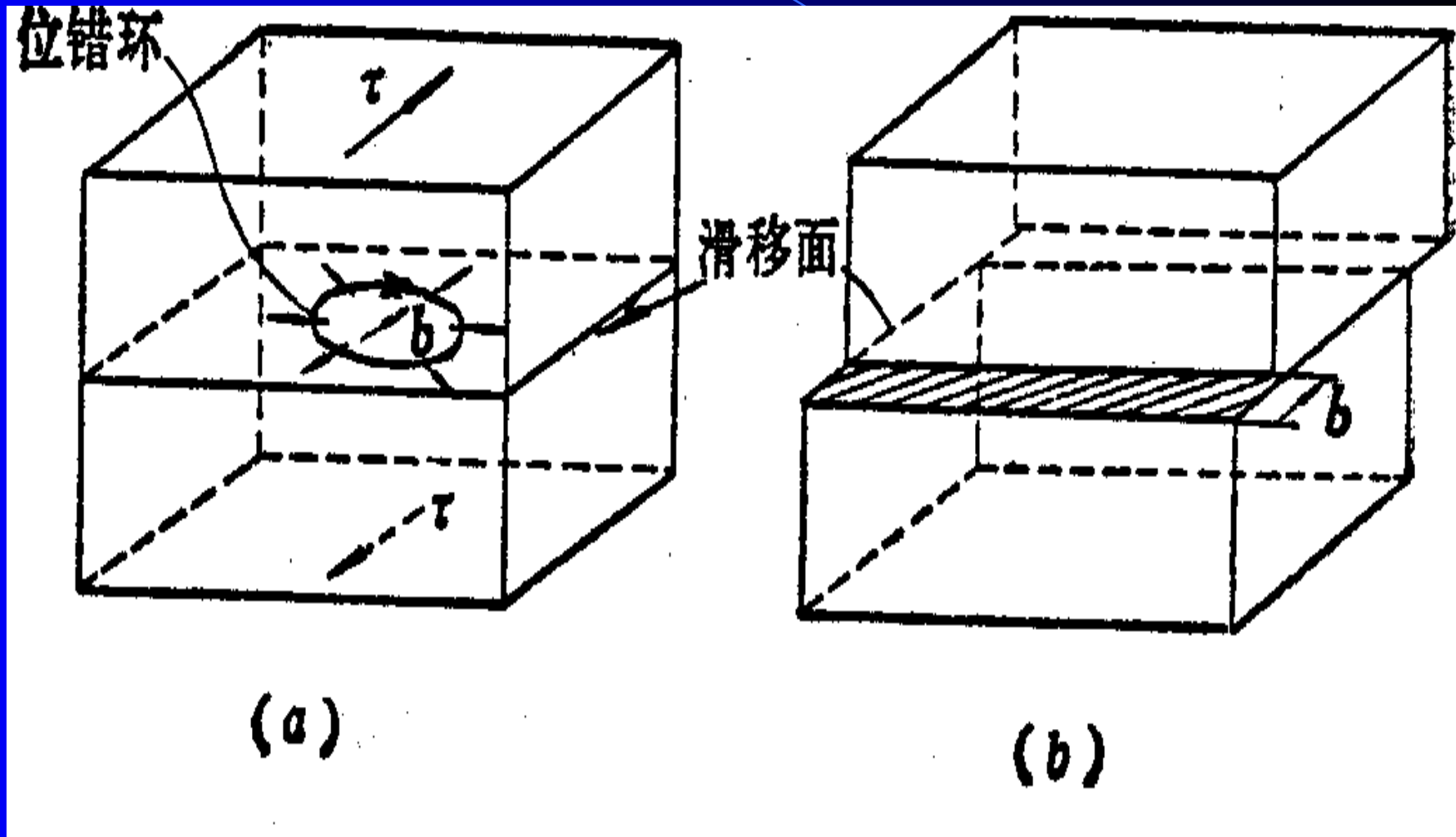
图 6-30 螺型位错滑移时周围原子的移动情况

### 3. 3. 4 混合位错的运动



混合位错的滑移过程

# 位错环的运动



### 3. 5 位错的应力场（位错的弹性行为）

位错的存在，在其周围的点阵发生不同程度的畸变。

中心部分畸变程度最为严重，为位错中心区，这部分超出了弹性应变范围，不讨论。

仅讨论中心区以外的弹性畸变区，借助弹性连续介质模型讨论位错的弹性性质。

### 3. 4. 1 螺型位错应力场

如图，在圆柱体内引入相当于螺型位错周围的应力场，此时沿z轴的切应变变为  $\varepsilon_{\theta z}$ 。从这个圆柱体中取一个半径为r的薄壁圆筒展开，便能看出  $\varepsilon_{\theta z}$

$$\varepsilon_{\theta z} = \frac{b}{2\pi r}$$

$$\tau_{\theta z} = G\varepsilon_{\theta z} = \frac{Gb}{2\pi r}$$

G为切变模量

由于圆柱体只在z方向产生位移，在x、y方向没有位移，所以其余的应力分量均为0，即

$$\sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{zz} = \sigma_{r\theta} = \sigma_{\theta r} = \sigma_{rz} = \sigma_{zr} = 0$$

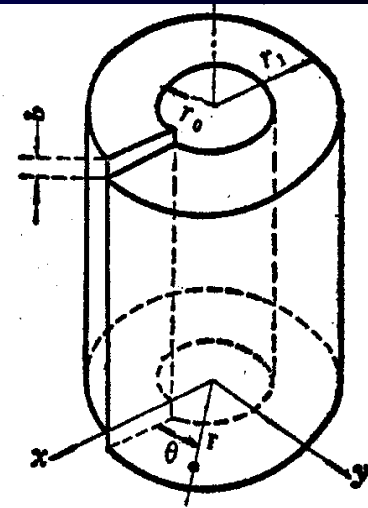


图 6-39 螺型位错周围的应变状态（模拟的）

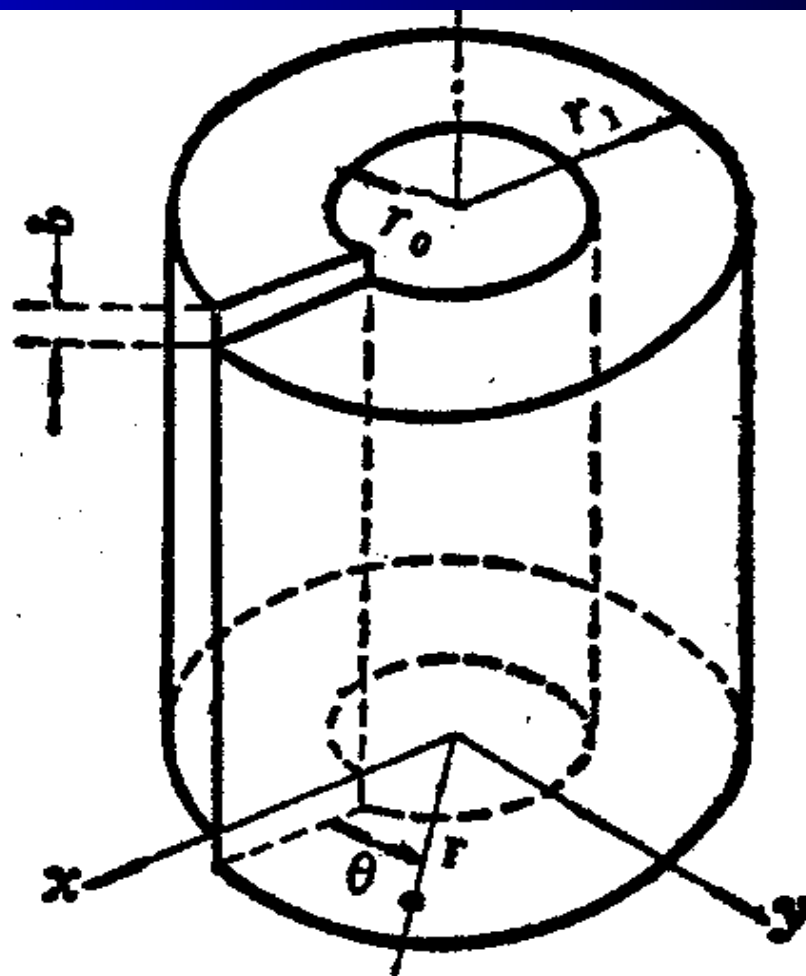


图 6-39 螺型位错周围的应变状态（模拟的）

切应力  $\tau_{\theta_z}, \tau_{z\theta}$  亦可用直角坐标表示:

$$\left\{ \begin{array}{l} \tau_{xz} = \tau_{zx} = \frac{-Gb}{2\pi} \times \frac{y}{x^2 + y^2} \\ \tau_{yz} = \tau_{zy} = \frac{Gb}{2\pi} \times \frac{x}{x^2 + y^2} \\ \tau_{xy} = \tau_{yx} = 0 \end{array} \right.$$

特征: 1) 只有切应力, 无正应力

2)  $\tau$  的大小与  $r$  呈反比, 与  $G$ 、 $b$  呈正比

3)  $\tau$  与  $\theta$  无关, 所以切应力是轴对称的

## 3. 4. 2 刃型位错应力场

设立刃型位错模型，  
由弹性理论求得：

$$\sigma_{xx} = -D \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2}$$

$$\sigma_{yy} = D \frac{y(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}$$

$$\sigma_{zz} = \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy})$$

$$\tau_{xz} = \tau_{zx} = \tau_{yz} = \tau_{zy} = 0$$

$$\tau_{xy} = \tau_{yx} = D \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}$$

；G为切变模量， $\nu$ 为泊松比

$$D = Gb / 2\pi(1 - \nu)$$

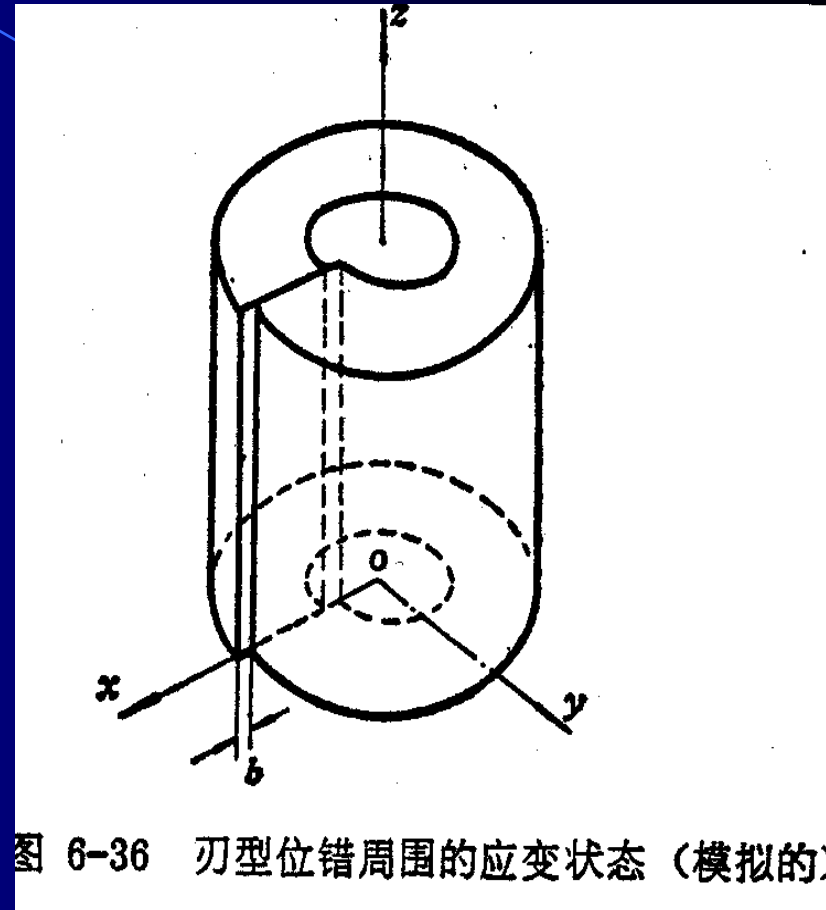


图 6-36 刃型位错周围的应变状态（模拟的）



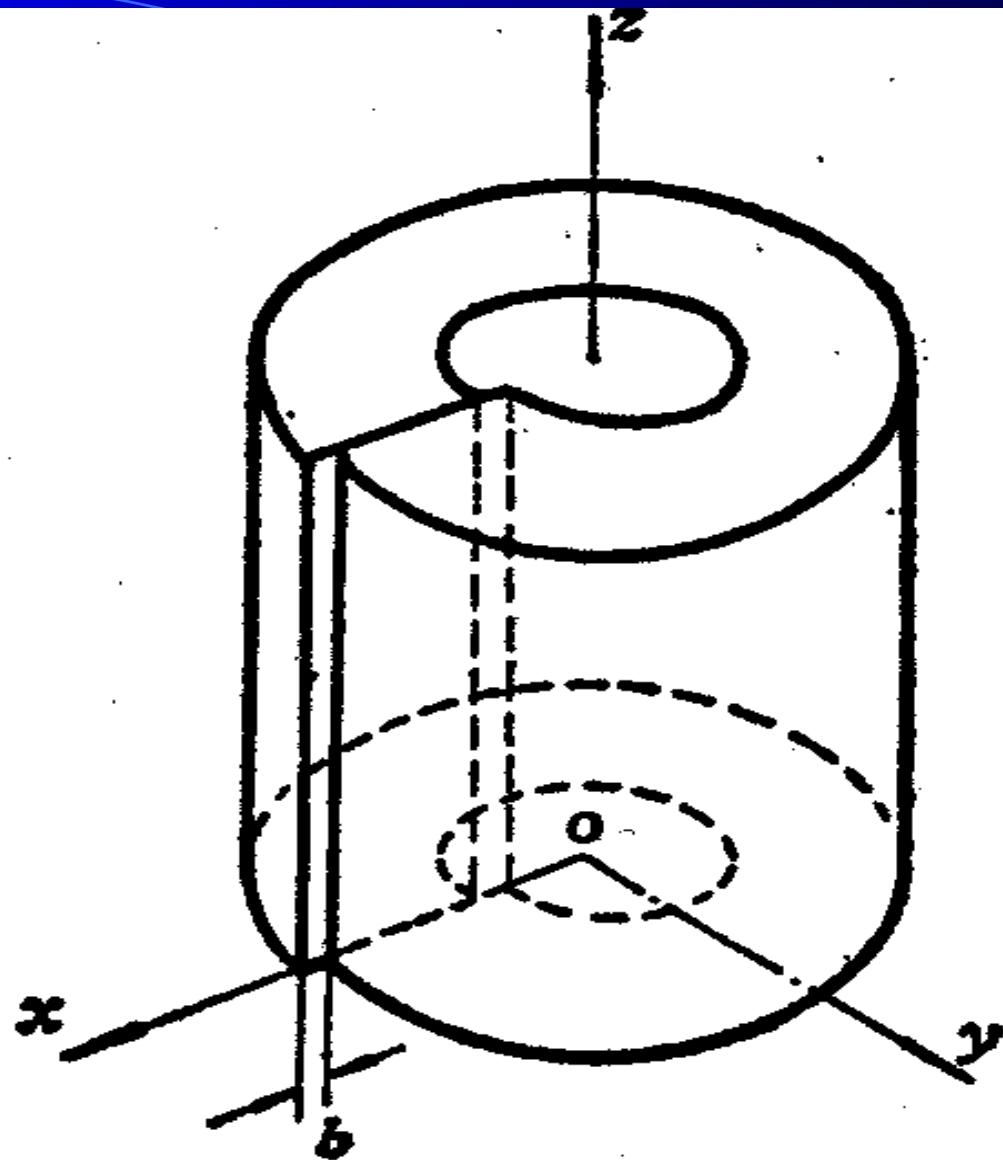
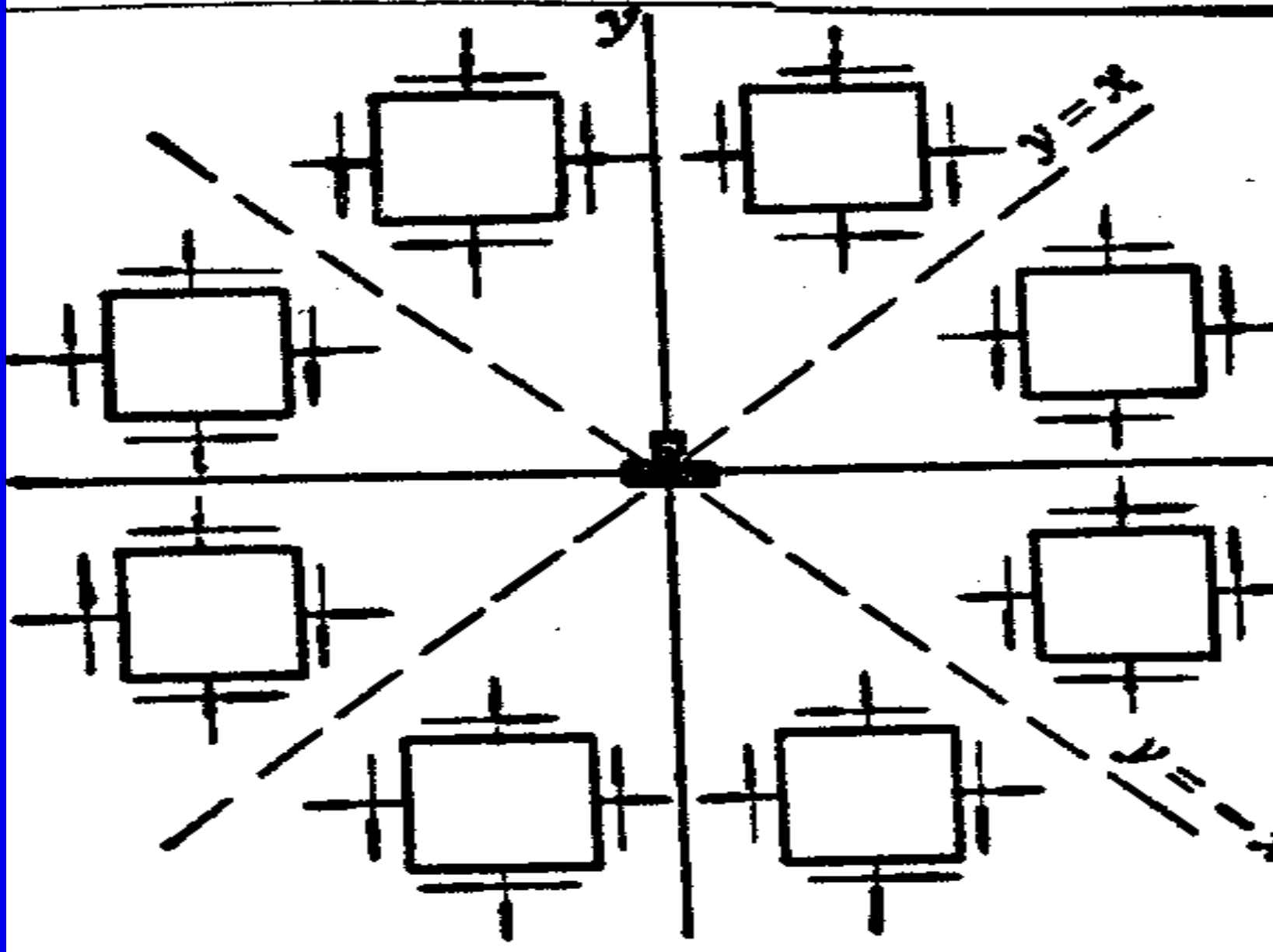


图 6-36 刃型位错周围的应变状态（模拟的）

采用圆柱坐标表示，则为：

$$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} = -D \frac{\sin \theta}{r} \\ \sigma_{zz} = -2D \frac{\nu \sin \theta}{r} \\ \tau_{r\theta} = \tau_{\theta r} = D \frac{\cos \theta}{r} \\ \tau_{z\theta} = \tau_{\theta z} = \tau_{rz} = \tau_{zr} = 0 \end{array} \right.$$

分析以上两式，可了解刃位错周围应力场的特点。并可得出坐标系各区中应力分布



刃型位错周围的应力场

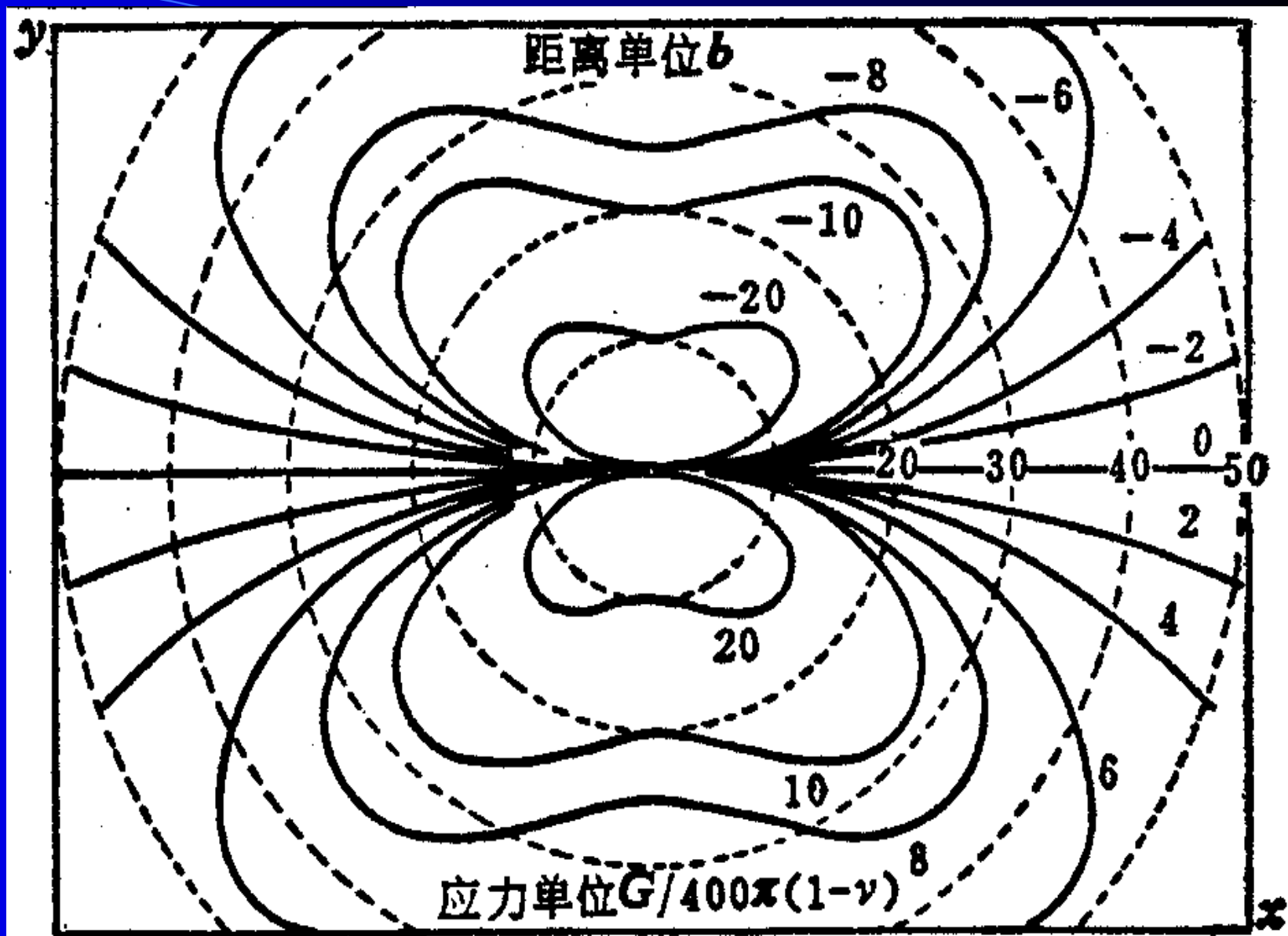


图 6-38 刃型位错在 $x$ - $y$ 面上的 $\sigma_{xx}$ 应力场

## 刃位错周围应力场的特点：

- 1) 应力的大小与 $r$ 呈反比，与 $G$ 、 $b$ 呈正比
- 2) 有正、切应力，同一地点 $|\sigma_{xx}| > |\sigma_{yy}|$ ， $\sigma_{yy}$ 较复杂，不作重点考虑
- 3)  $y > 0$ ,  $\sigma_{xx} < 0$ ，为压应力  
 $y < 0$ ,  $\sigma_{xx} > 0$ ，为拉应力  
 $y = 0$ ,  $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = 0$ ，只有切应力  
 $y = \pm x$ ，只有 $\sigma_{xx}$ 、 $\sigma_{zz}$

### 3. 4. 3 位错的应变能

位错的存在在其点阵周围产生弹性应变与应力，  
储存的能量包括：

$$E \begin{cases} E_e : \text{位错长程应力场的能量} \\ E_\theta : \text{中心区域应变能} \end{cases}, \text{为总应变能的 } \frac{1}{10} \sim \frac{1}{15}, \text{忽略}$$

### 3. 4. 1. 1 螺型位错的应变能

制造一个单位长度的螺位错，做功  $W_S = \int_{r_0}^R \tau_{\theta z} \cdot b \cdot dr$ （虎克定律）。它应等于这个位错应变能  $E_S$ ，即  $W_S = E_S$ 。

式中  $b \cdot dr$  为应变变量，对上式从  $r_0$  到  $R$  进行积分

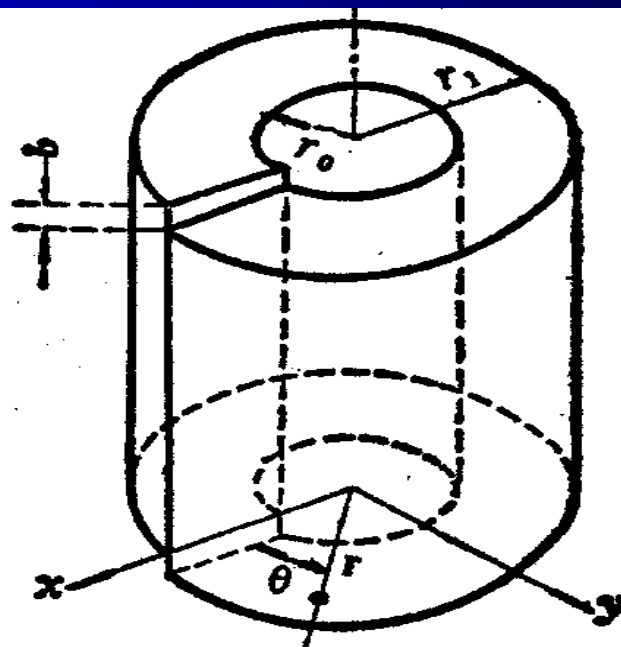


图 6-39 螺型位错周围的应变状态（模拟的）

则

$$W_S = \frac{1}{2} \int_{r_0}^R \tau_{\theta z} \cdot b \cdot dr$$

$$\tau_{\theta z} = \frac{Gb}{2\pi r}$$

则

$$W_S = \frac{1}{2} \int_{r_0}^R \frac{Gb^2}{2\pi r} \cdot dr = \frac{Gb^2}{4\pi} \cdot \ln \frac{R}{r_0}$$

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



### 3. 4. 3. 2 刃型位错应变能

类似可求得单位长度刃型位错应变能

$$E_e = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \cdot \ln \frac{R}{r_0}$$

### 3. 4. 4 混合位错的应变能

任何一个混合位错都可分解为一刃型位错和一个螺型位错，设其柏氏矢量 $\mathbf{b}$ 与位错线交角为 $\theta$ ，则 $b_e = b \sin \theta$ ,  $b_s = b \cos \theta$

$$E_M = E_e + E_s$$

$$= \frac{Gb^2 \sin^2 \theta}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0} + \frac{Gb^2 \cos^2 \theta}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0}$$

$$= \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0} (1 - \nu \cos^2 \theta)$$

## 混合位错的应变能

$$\bullet E_m = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0} (1 - \nu \cos^2 \theta)$$

刃位错  $\theta = 90^\circ$

螺位错  $\theta = 0^\circ$

实际晶体中， $r_0$ 约为埃的量级（约为 $10^{-8}\text{cm}$ ）； $R$ 约为亚晶尺寸，约为 $10^{-3} \sim 10^{-4}\text{cm}$ ， $\nu$ 取 $1/3$

可得单位长度位错应变能 $E = KGb^2$

从以上讨论可得：

- 1)  $E$  与  $b^2$  呈正比， $b$  小则应变能低，位错愈稳定
- 2)  $E$  随  $R$  增大而增加，说明位错长程应力场的能量占主导作用，中心区能量小，可忽略
- 3) 从 (1)、(2)、(3) 式，若取  $R=2000|b|$ ， $r_0=|b|$ ， $E_s=0.6Gb^2$ ， $E_m=0.6\sim0.9Gb^2$ ， $E_e=1.5E_s$ ， $E_e>E_m>E_s$ ，可见在晶体中最易于形成螺型位错。
- 4) 两点间以直线最短，所以直线位错比曲线位错能量小，位错总有伸直趋势

位错存在导致内能升高，同时位错的引入又使晶体熵值增加。由  $F=E_{\text{内}}-TS$ ，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。

## 3. 4. 5 位错的受力

### 3. 4. 4. 1 位错的线张力

为了降低能量，位错有由曲变直，由长变短的倾向。线张力 $T$ 表示增加单位长度位错线所需能量，在数值上等于位错应变能。

$$T = K \cdot Gb^2 \quad (K : 0.5 \sim 1)$$

位错在受力弯曲时，如图

有  $F = 2T \cdot \sin \frac{d\theta}{2}$

$\because d\theta$  很小 故单位

$\therefore F \approx T \cdot d\theta$  弯曲所

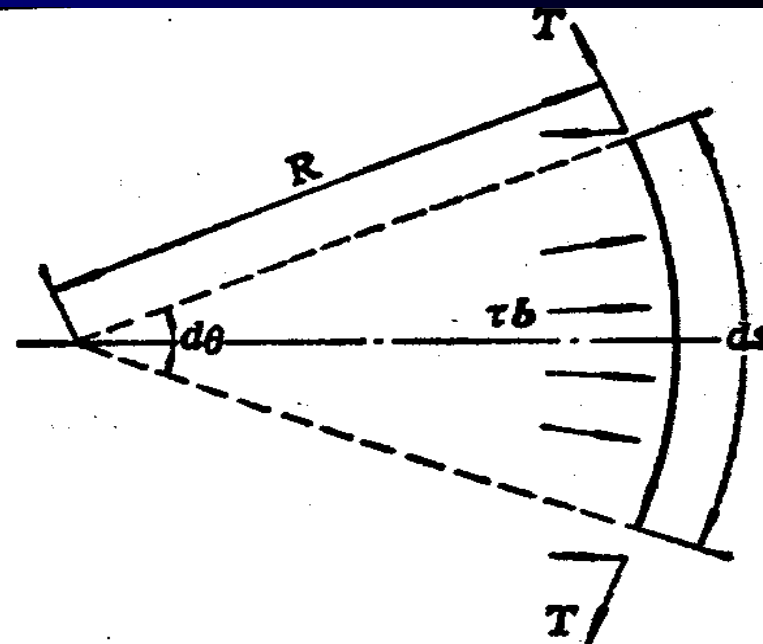


图 6-43 作用在一段弯曲位错线上的力

$$f = \frac{F}{ds} = \frac{T \cdot d\theta}{ds} = \frac{T}{R} = K \cdot \frac{Gb^2}{R}$$

### 3. 4. 4. 2 外力场中位错所受的力

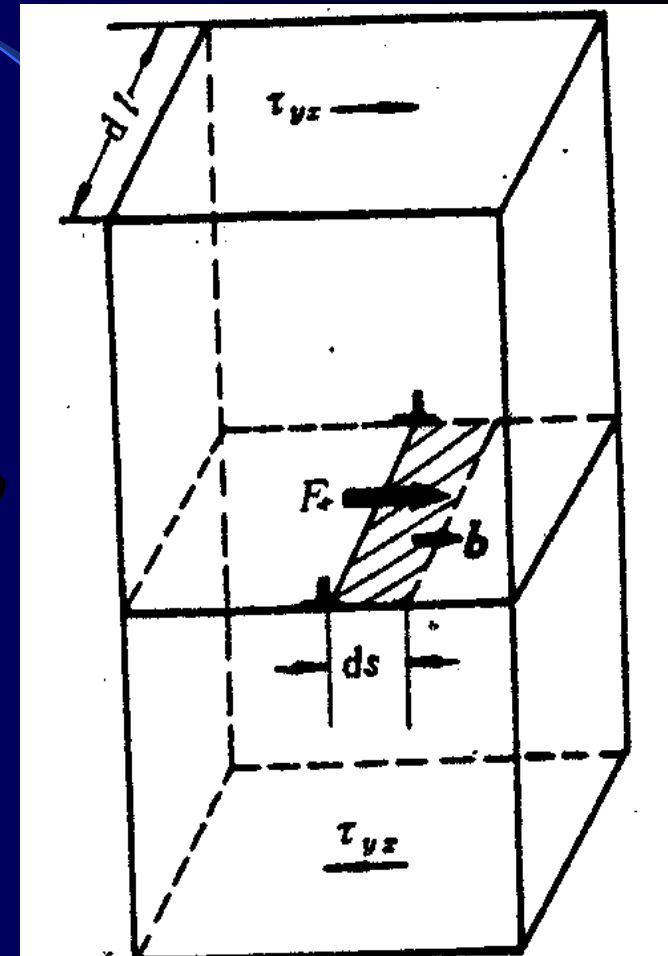
与柏氏矢量平行的切应力可使刃位错沿自身法线方向移动，应用虚功原理，求法向“滑移力”。

如图6-36，设外加应力  $\tau$  使一位错线段  $dl$  在滑移面上没移  $dl$  距离，此线段的运动促使  $dA$  面上边的晶块相对下面的晶块错开了一柏氏矢量  $b$ 。作功

$$dw = (\tau \cdot dA) \times b = \tau dl \cdot ds \cdot b$$

法向力  $F$  作为  $dw' = F \cdot ds$

故作用于单位长度位错线上力为： $F_x = \tau b$  (2)



此力永远与位错线垂直，刃型位错 $F_x$ 与 $\tau$ 同向，螺型位错， $F_x$ 与 $\tau$ 垂直，比较（1）、（2）式

$$\tau b = \frac{T}{R} = \frac{Gb^2}{2R}$$

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

可见平衡条件下，曲率半径 $R$ 越小，即位错越弯曲，所需与之平衡的切应力 $\tau$ 越大。



## 3. 5 位错与晶体缺陷的相互作用

### 3. 5. 1 两平行螺型位错间的交互

右图中坐标原点  $(0, 0)$  处一螺型  
 $b$ ,  $r(x, y)$  处一螺位错  $b'$

则

$$F_r = F_x + F_y = \tau_{yz} \cdot b' - \tau_{xz} \cdot b'$$

$$= \frac{Gbb'}{2\pi} \cdot \frac{x}{x^2 + y^2} + \frac{Gbb'}{2\pi} \cdot \frac{y}{x^2 + y^2}$$

$$x = r \cos \theta, \quad y = r \sin \theta$$

$$\therefore F_r = \frac{Gbb'}{2\pi r} \sqrt{2} \sin(\theta + \frac{\pi}{4})$$

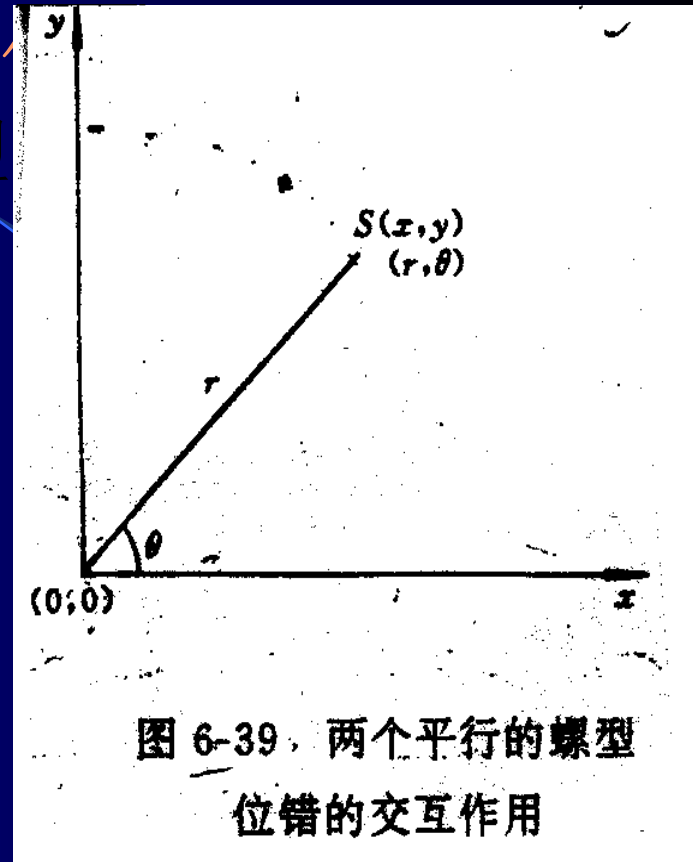
$$|F_r| = \frac{Gb b'}{2\pi r}$$

可见：1)  $\theta = 0^\circ$  或  $90^\circ$  时, ;  $\theta = 45^\circ$ ,  $F_r$  最大,

$$|F_r| = \frac{Gb b'}{2\pi r} \sqrt{2}$$

2)  $b, b'$  同号,  $F_r$  为正值, 两位错相互排斥

3)  $b, b'$  异号,  $F_r$  为负值, 两位错相互吸引



### 3. 5. 2 两个平衡刃型位错之间的相互作用

设有沿 $oz$ 轴的刃位错I和另一处于 $(x, y)$ 并与之平行的同号位错II，柏氏矢量分别为 $b_1$ 、 $b_2$ ，其距离为 $r$ ，可见I会产生一切应力分量 $\tau_{yx}$ 使II受到一滑移力 $F_x$ ，还会产生一正应力分量 $\sigma_{xx}$ 作用于II多余半原子面，使II受到一攀移力 $F_y$ 。

$$\begin{aligned} \text{滑移力 } F_x &= \tau_{yx} \cdot b_2 \\ &= \frac{Gb_1b_2}{2\pi(1-V)} \cdot \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{攀移力 } F_y &= -\sigma_{xx} \cdot b_2 \\ &= \frac{Gb_1b_2}{2\pi(1-V)} \cdot \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \end{aligned}$$

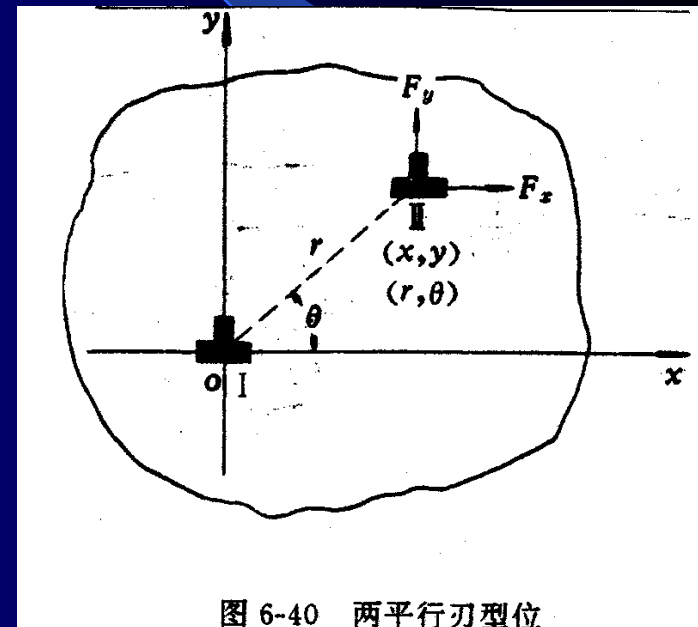


图 6-40 两平行刃型位

根据以上两式可推断出II在不同位置所受到的攀移力和滑移力。

图综合地表示出当 $x \geq 0$ 时，两平行刃位错间的力 $F_x$ 与距离 $x$ 之间的关系（ $y$ 代表两平行位错的垂直距离； $x$ 是两位错的水平距离，以 $y$ 的倍数表示）。

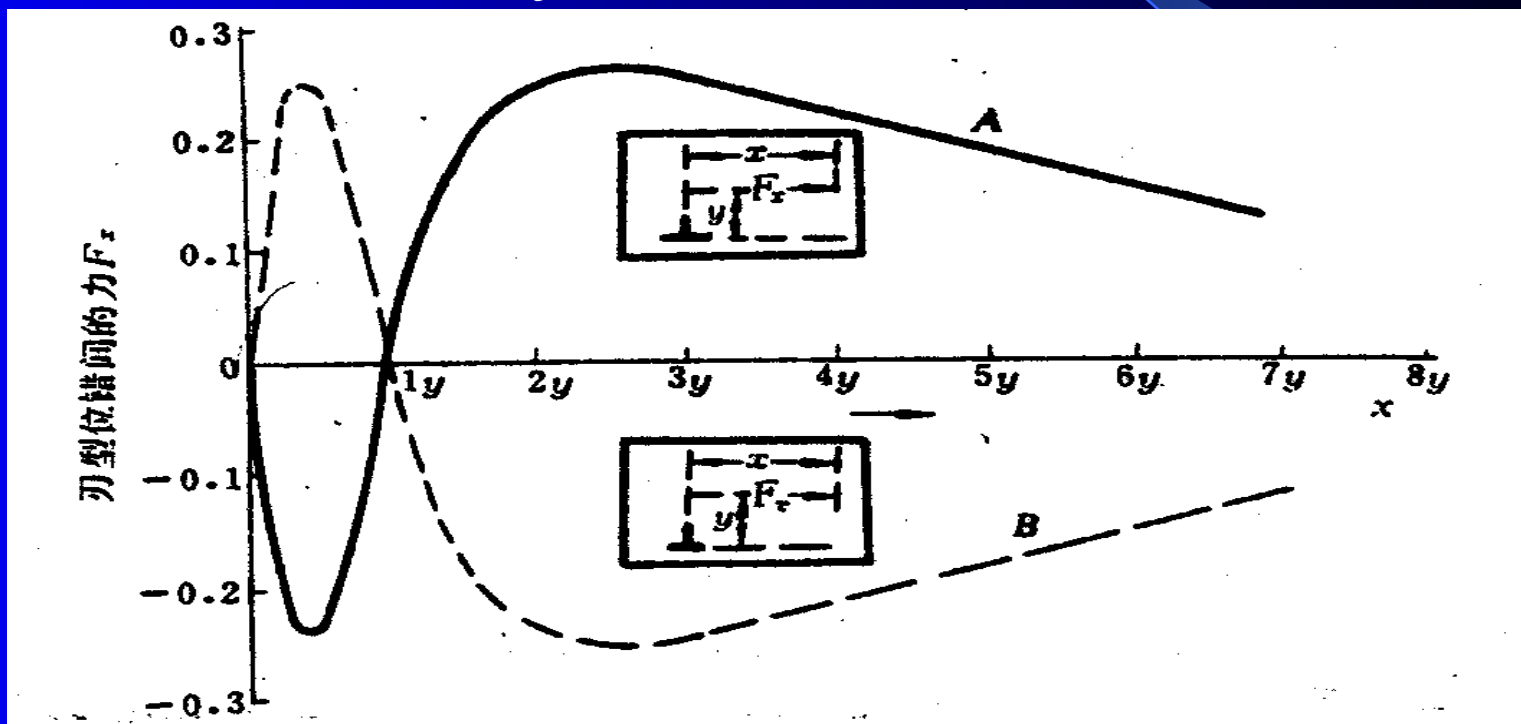


图 6-41 两平行刃型位错间的力

曲线 A 表示同号的位错，曲线 B 表示异号位错， $F_x$  的单位是  $\frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)y}$

$F_y$ 与 $y$ 向， $F_y$ 为正，即指向上，为负即指向下。故可推知，两位错沿 $y$ 轴方向是互相排斥的。

滑移力 $F_x$ 变化规律为：

- ①  $x^2 > y^2$ ,  $F_x$ 指向外，即排斥
- ②  $x^2 < y^2$ ,  $F_x$ 指向内，吸引
- ③  $x=0$ ,  $F_x=0$ ，II处于稳定的平衡位置
- ④  $x=\pm y$ ,  $F_x=0$ ，II处于介稳平衡位置

据此可了解金属退火后亚晶界的形成。

如稳定同号位错沿垂直于滑移面方向排列。小角度晶界、亚晶界即是这样排列的结果。

以上讨论的几点可在图6-42中可见

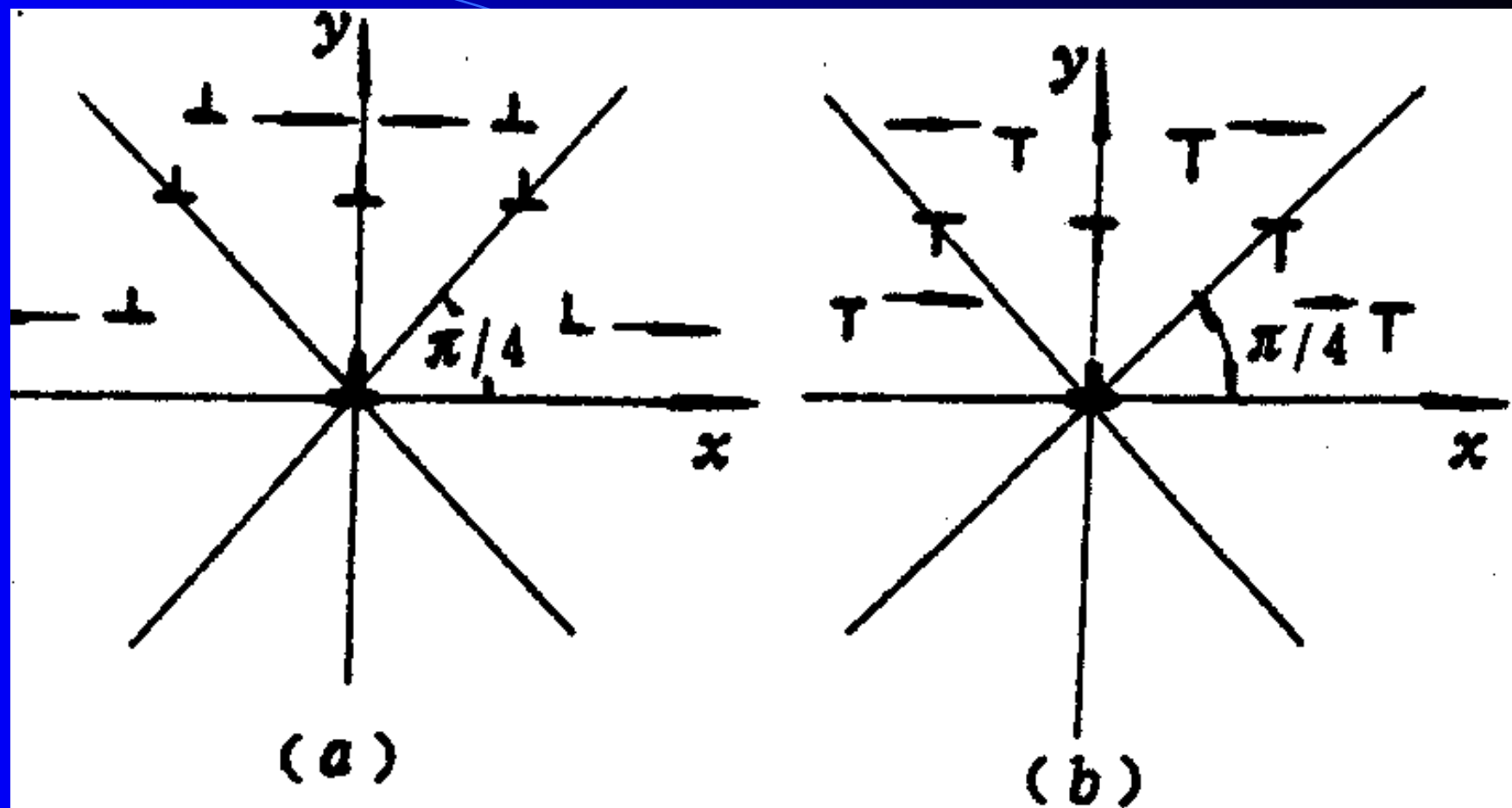


图 6-42 平行刃型位错之间的交互作用

### 3. 5. 3 位错的交截

在滑移面上运动的某一位错，必与穿过此滑移面上的其它位错（称为“位错林”）相交截，该过程即为“位错交截”。

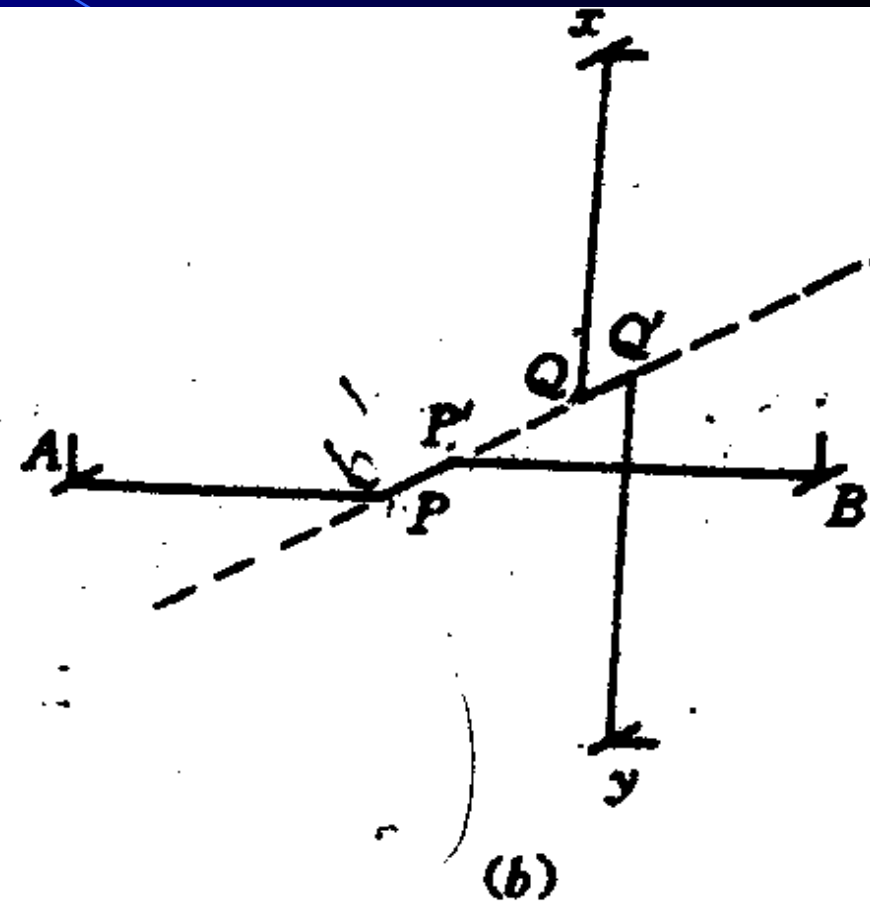
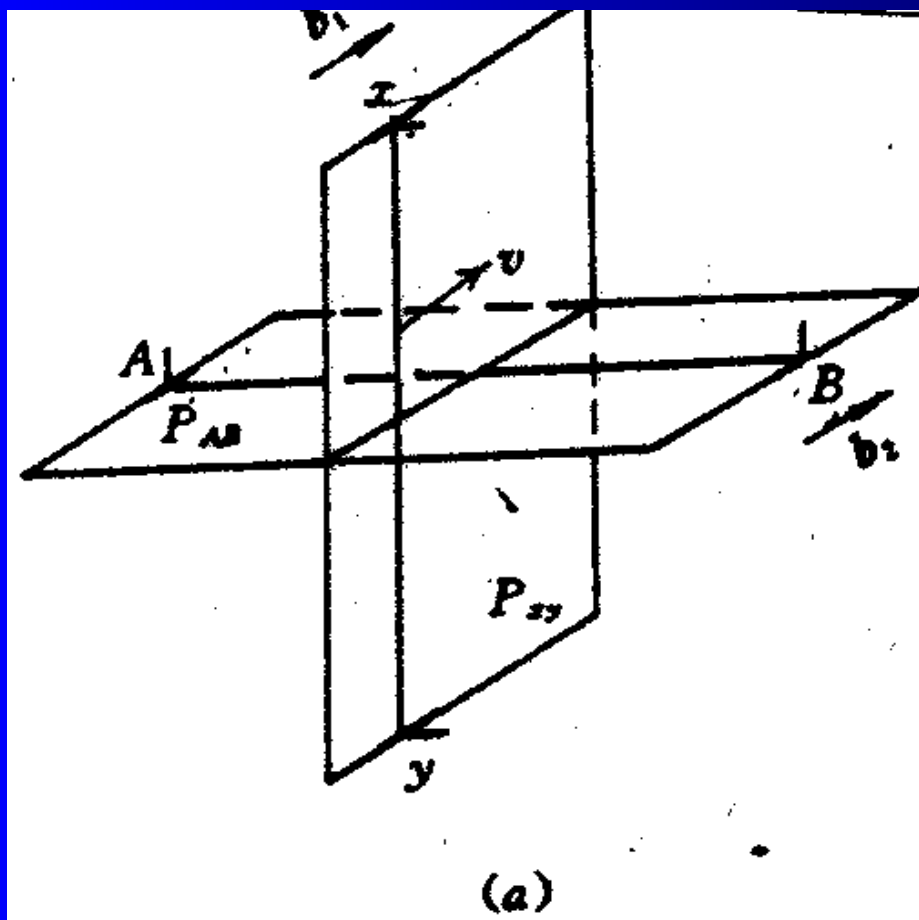
位错相互切割后，将使位错产生弯折，生成位错折线，这种折线有两种：

割阶：垂直滑移面的折线

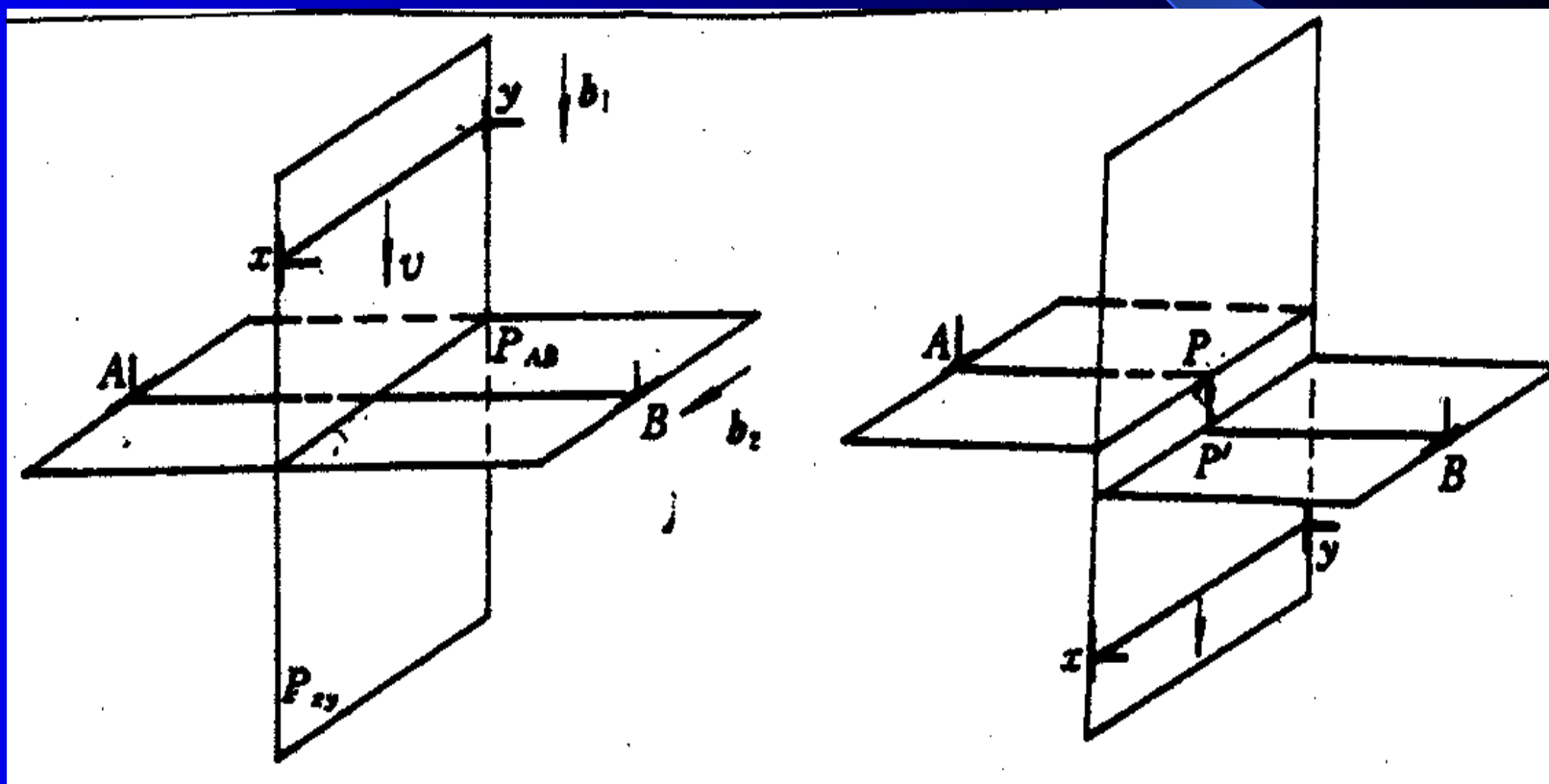
扭折：在滑移面上的折线

# 位错的交截 --- (1) 两根互相垂直刃型位错的交截

a. 柏氏矢量互相平行，产生扭折，可消失



AB, xy两根相互垂直的刃型位错线 $b_1 \perp b_2$ , 交截后各自产生一小段PP'和QQ'的折线, 它们均位于原来两个滑移面上, 同属螺型性质, 为“扭折”。在运动过程中, 这种折线在线张力的作用下可能被拉长而消失。如图



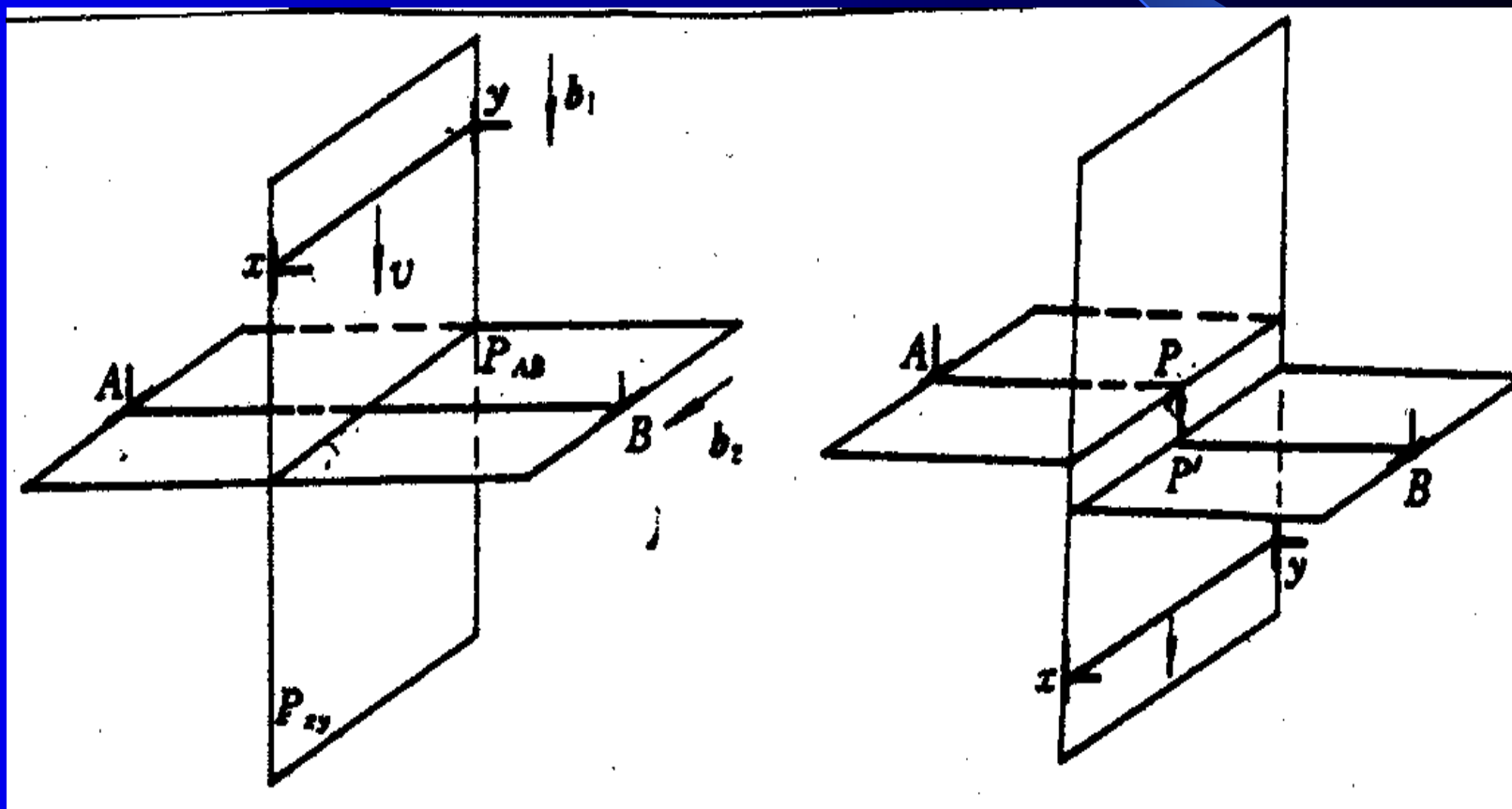


# 位错的交截---

## (1) 两根互相垂直刃型位错的交截

b. 柏氏矢量互相垂直

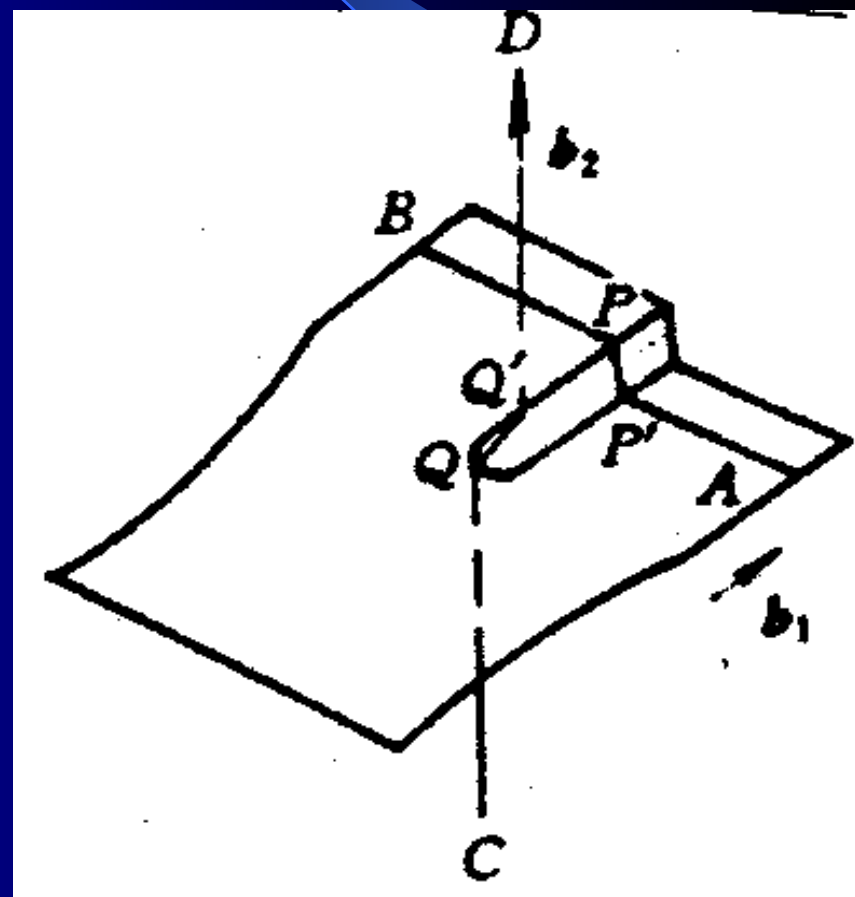
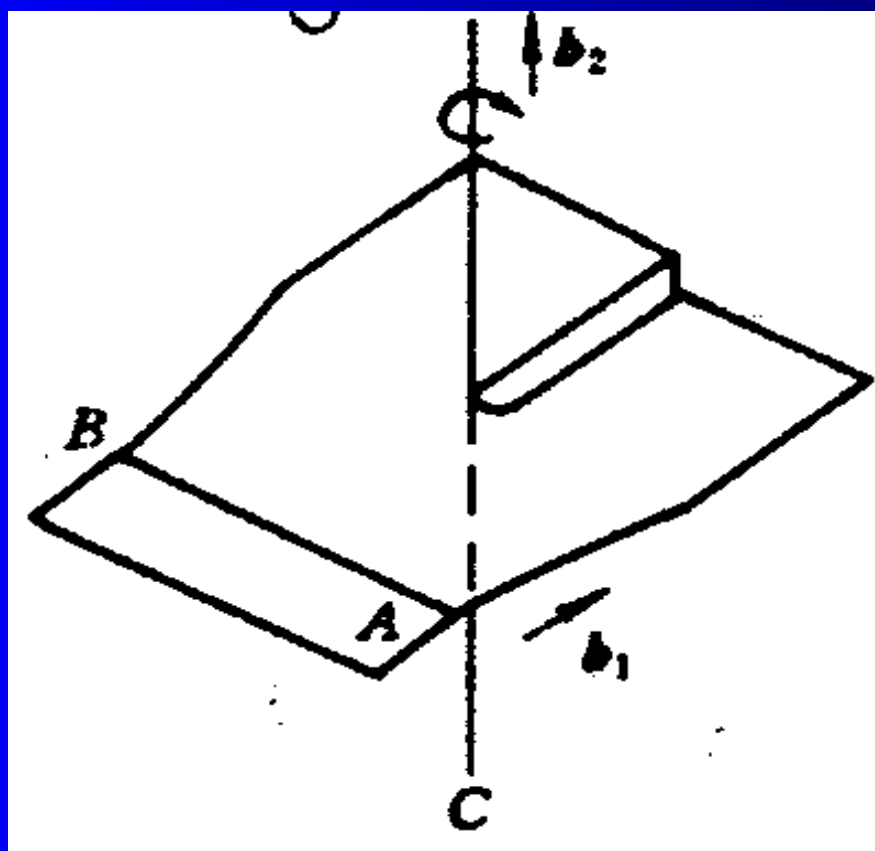
$b_1 \perp b_2$ , 当xy位错线与不动的AB位错交截后, AB产生一个长度与 $b_1$ 相等的刃型割阶PP', PP'折线位于Pxy滑移面上, 是可动的, 即随AB沿着 $b_2$ 所指方向移动, 因 $b_2$ 与xy平行, 故xy不产生折线



## (2) 刃型位错与螺型位错交截

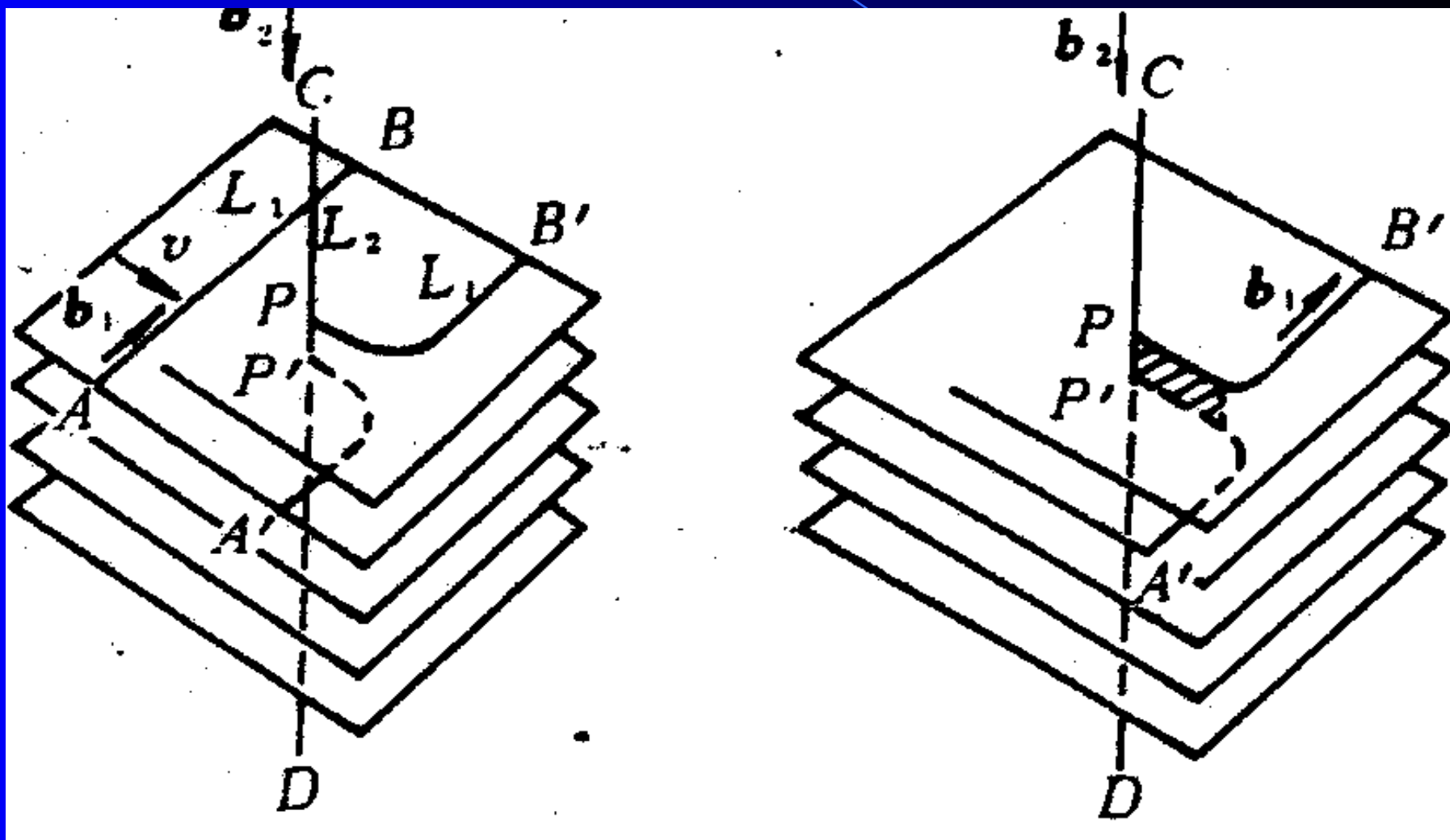
如图，交截之后，AB被分割成为位于相邻两平行平面内的两段位错。中间由刃型割阶PP'相连，其长度与 $b_2$ 相等，但本身柏氏矢量仍为 $b_1$ ，PP'可随AB滑移，但有阻碍。

$Q'Q = b_1$  为扭折，在线张力下可被拉直。



### (3) 两根螺型位错的交截

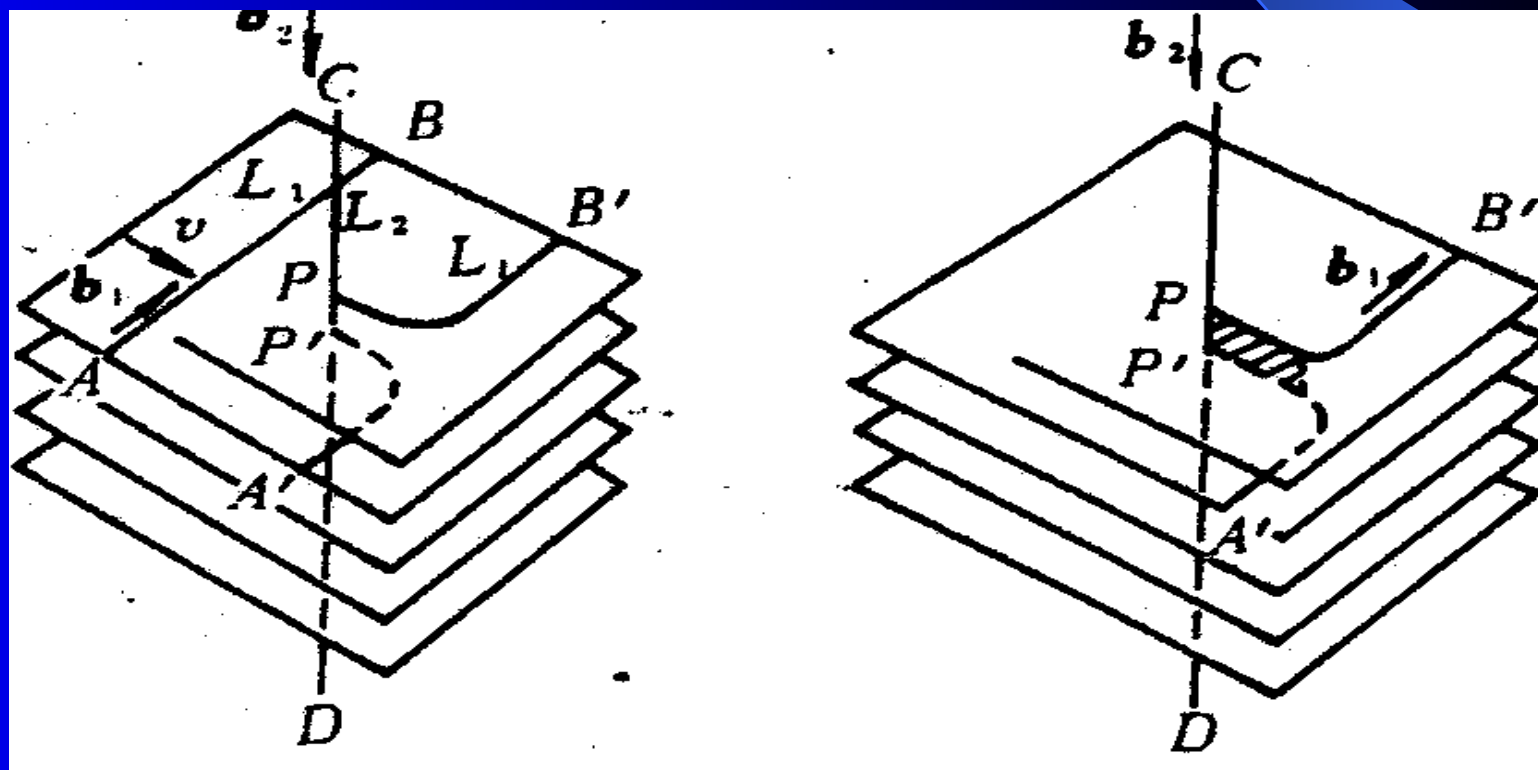
值得注意的一种，如图所示



11与12交截后，两根螺位错各自产生一小段的刃型割阶。

11上割阶PP'，长度为 $b_2$ ，此割阶只能在PP与 $b_1$ 组成的平面内沿 $b_1$ 所指方向滑移，与11滑移方向不一致，不能与11一道运动，只能通过攀移。但攀移在室温下是困难的，故它是11运动的障碍、阻力。

此即金属加工硬化中割阶强化



# 位错交截小结

位错交截后产生“扭折”或“割阶”。

“扭折”可以是刃型、亦可是“螺型”，可随位错线一道运动，几乎不产生阻力，且它可因位错线张力而消失。

“割阶”都是刃型位错，有滑移割阶和攀移割阶，割阶不会因位错线张力而消失。

### 3. 5. 4 位错与点缺陷之间的交互作用

#### 1. 位错与溶质原子的交互作用

点缺陷在晶体中会引起点阵畸变，所产生的应力场可与位错产生弹性的、化学的、电学的、几何的四种交互作用，其中以弹性作用为最重要，下面主要讨论位错与点缺陷弹性交互作用。

固溶体型合金晶体中，既有位错又有溶质原子，两应力场发生交互作用，系统应变能变化的

$$W=W_3-(W_1+W_2)$$

其中 $W_1$ 、 $W_2$ 为位错和溶质原子单独存在时各自应变能， $W_3$ 为交互作用后应变能，可得出

$$W = \frac{4}{3} \cdot \frac{1+V}{1-V} \cdot GbR_0^3 \cdot \varepsilon \cdot \frac{\sin \theta}{r} \cdot \text{错配度}$$

为使溶质原子与位错位置相对稳定，使总应变能降低，必有  $W < 0$ ，且  $|W|$  越大，交互作用越强烈。

若  $\varepsilon > 0$ ，表示溶入的溶质原子引起晶体体积膨胀（溶质原子较溶剂原子半径大），为使  $W < 0$ ，必有  $\pi < \theta < 2\pi$ ，即溶质原子位于刃位错下方（膨胀区）。

若  $\varepsilon < 0$ ，表示溶质原子溶入后晶体体积收缩，为使  $W < 0$ ，必有  $\pi > \theta > 0$ ，溶质原子位于刃位错上方的受压缩部分。

通常把围绕位错而形成的溶质原子聚集物，称为“柯垂耳气团”（Cottrell Atmosphere），这种气团阻碍位错运动，产生强化。用柯氏气团可解释合金中出现的应变时效和屈服点现象。

课外了解“斯诺克气团”（Snoek Atmosphere）

## 2. 位错与空位的交互作用

空位通常被吸引到刃型位错的压缩区，或消失在刃型位错线上，使位错线产生割阶，如右图，空位与位错在一定条件下可互相转化。

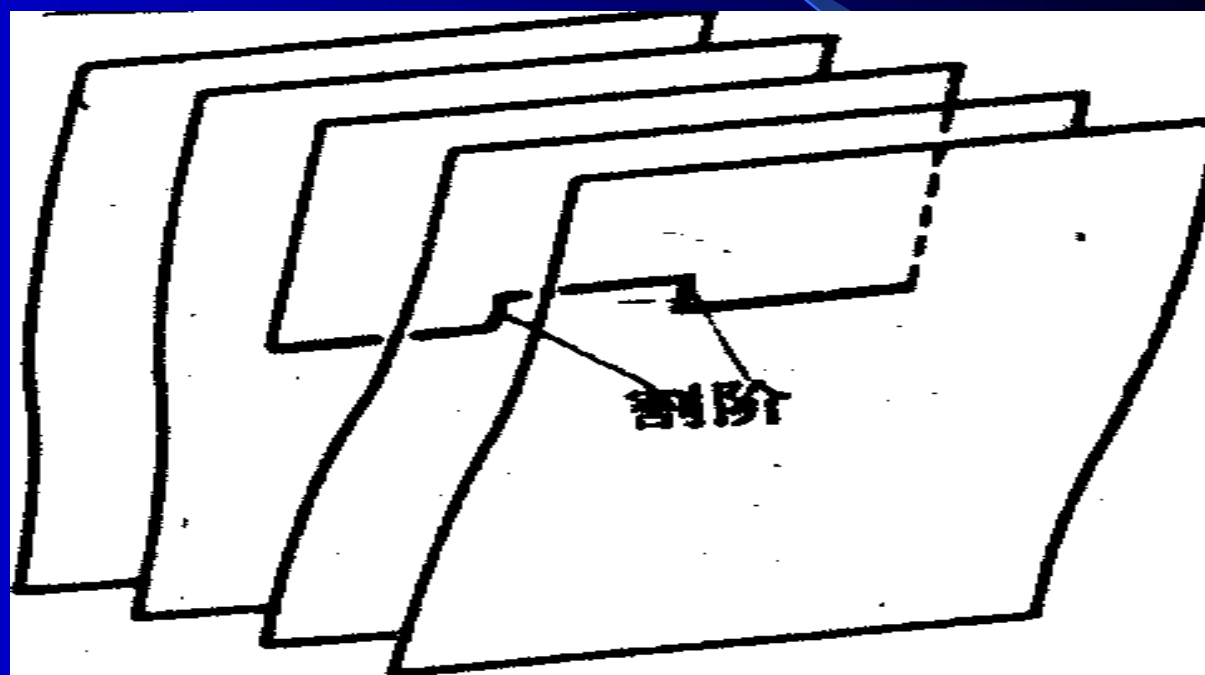


图 6-49 空位被吸引到刃型位错线上产生割阶



过饱和空位可以聚集成空位盘，继而可崩塌成刃型位错环，成为“棱柱位错”

## (1) 空位盘转化成位错环

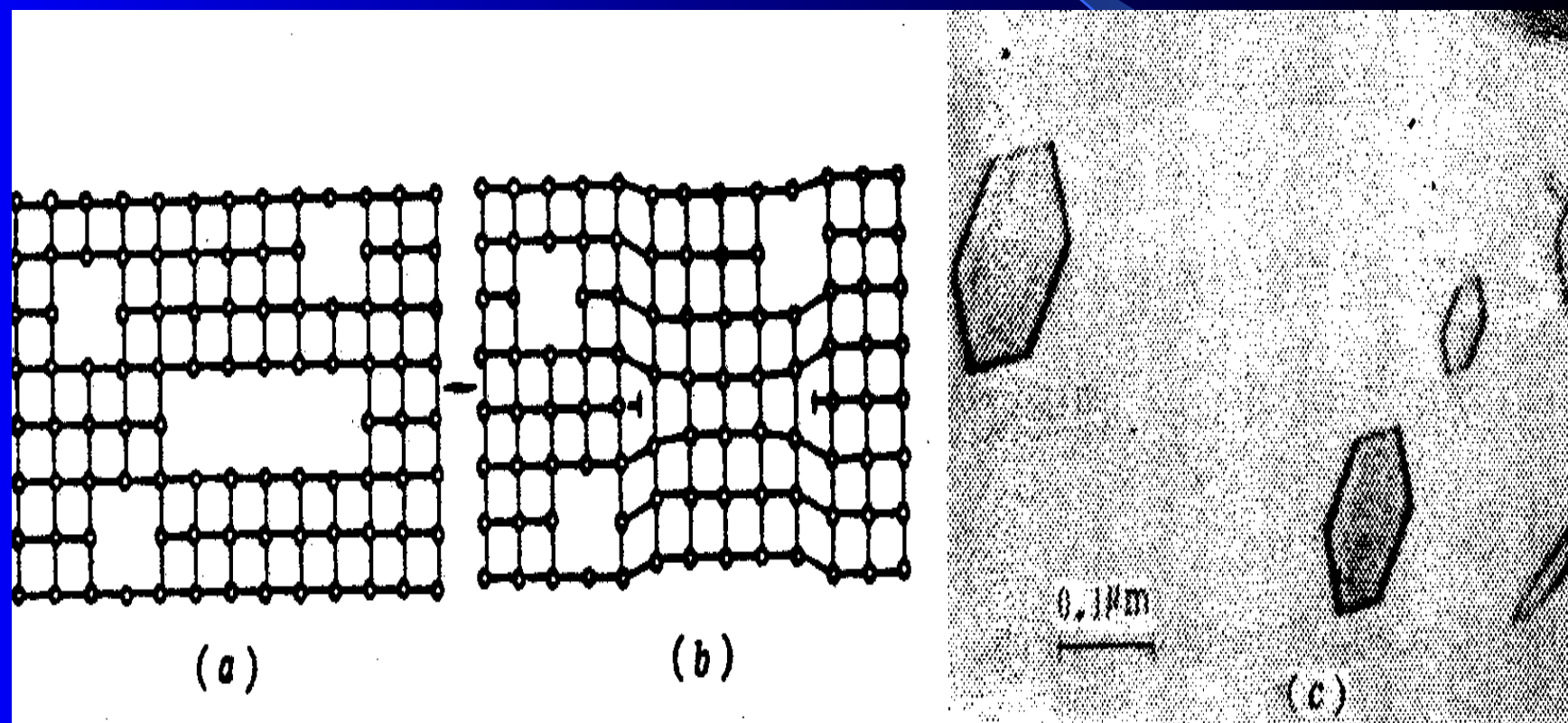
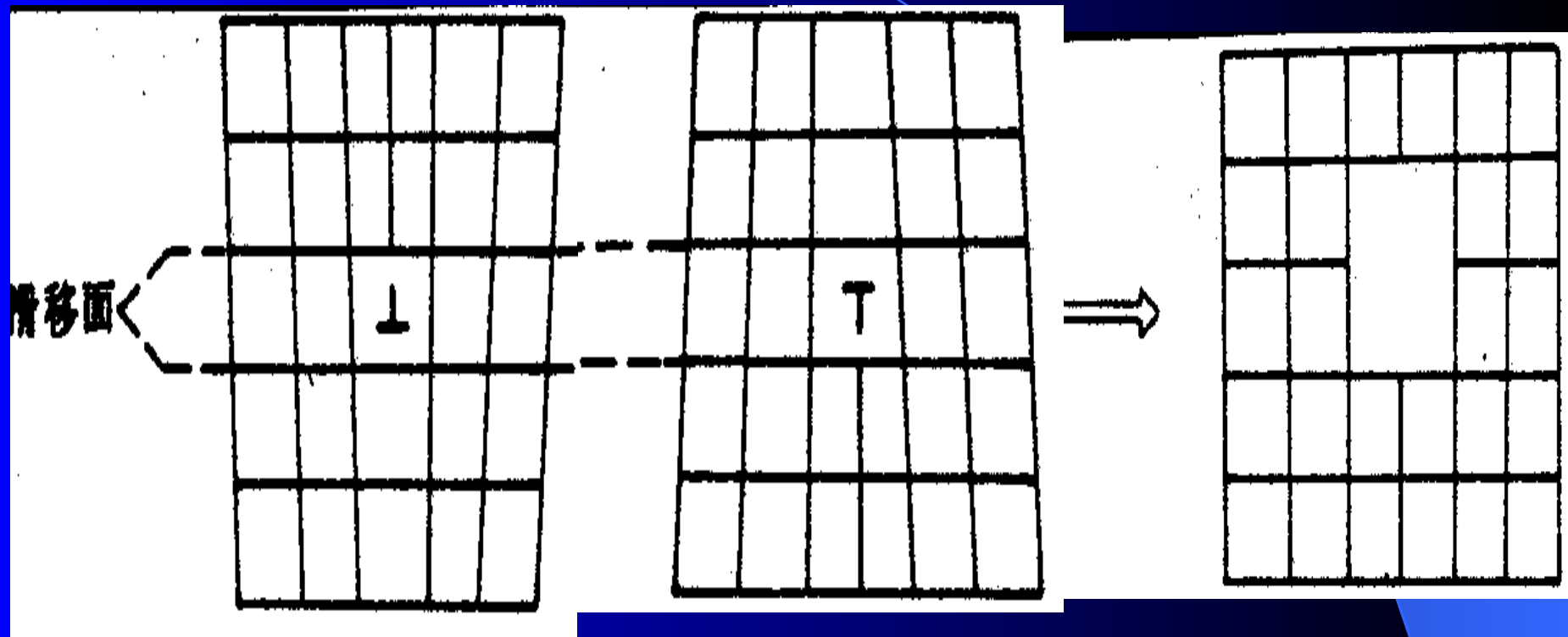


图 6-50 空位盘崩塌成刃型位错环

## 2. 位错与空位的交互作用---位错在运动过程中产生空位 异号刃型位错互毁后产生一串空位



相邻滑移面上异号刃型位错互毁后产生空位

## 2. 位错与空位的交互作用---位错在运动过程中产生空位 异号刃型位错互毁后产生一串空位

两相互垂直的螺型位错经交截后产生刃型割阶，它只能通过攀移跟主位错线一起移动，在割阶后留下一串空位（图6-52），割阶间的位错线是异号刃型位错，吸引互毁后形成位错偶（图6-53）。

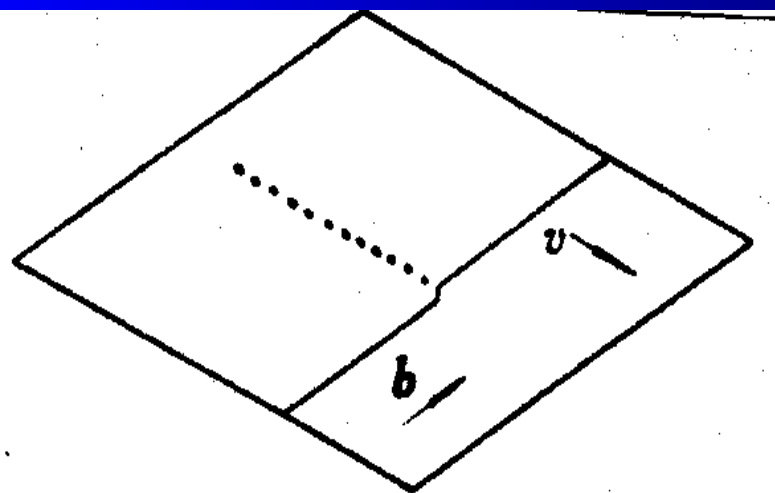


图 6-52 螺型位错拖着一小段割阶共同运动，后面留下一串点缺陷

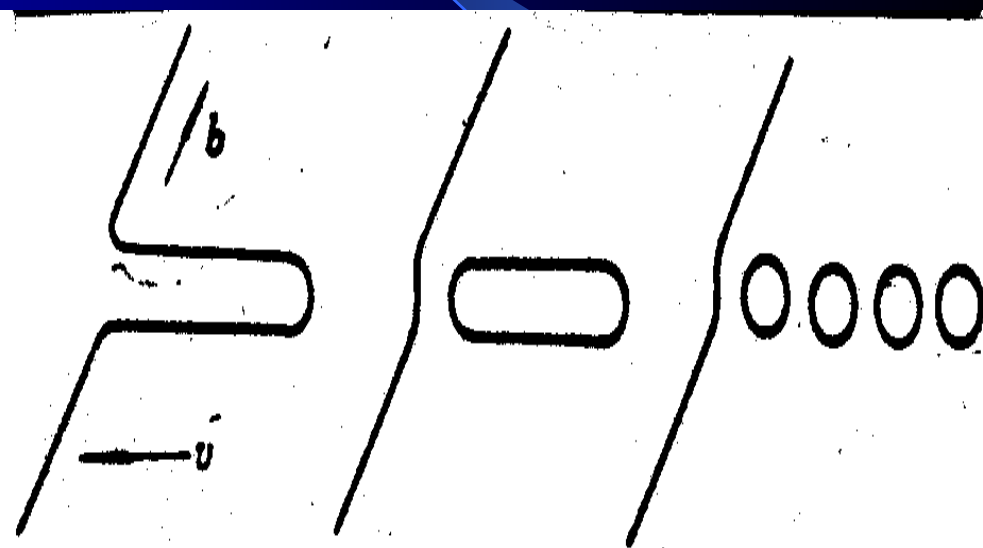


图 6-53 位错偶断裂成位错环



### 3. 6 位错的塞积和增殖

位错运动过程中除遇到其它位错而发生交截外，还可能遇到晶界，孪晶界，相界等障碍物而产生“塞积”现象。

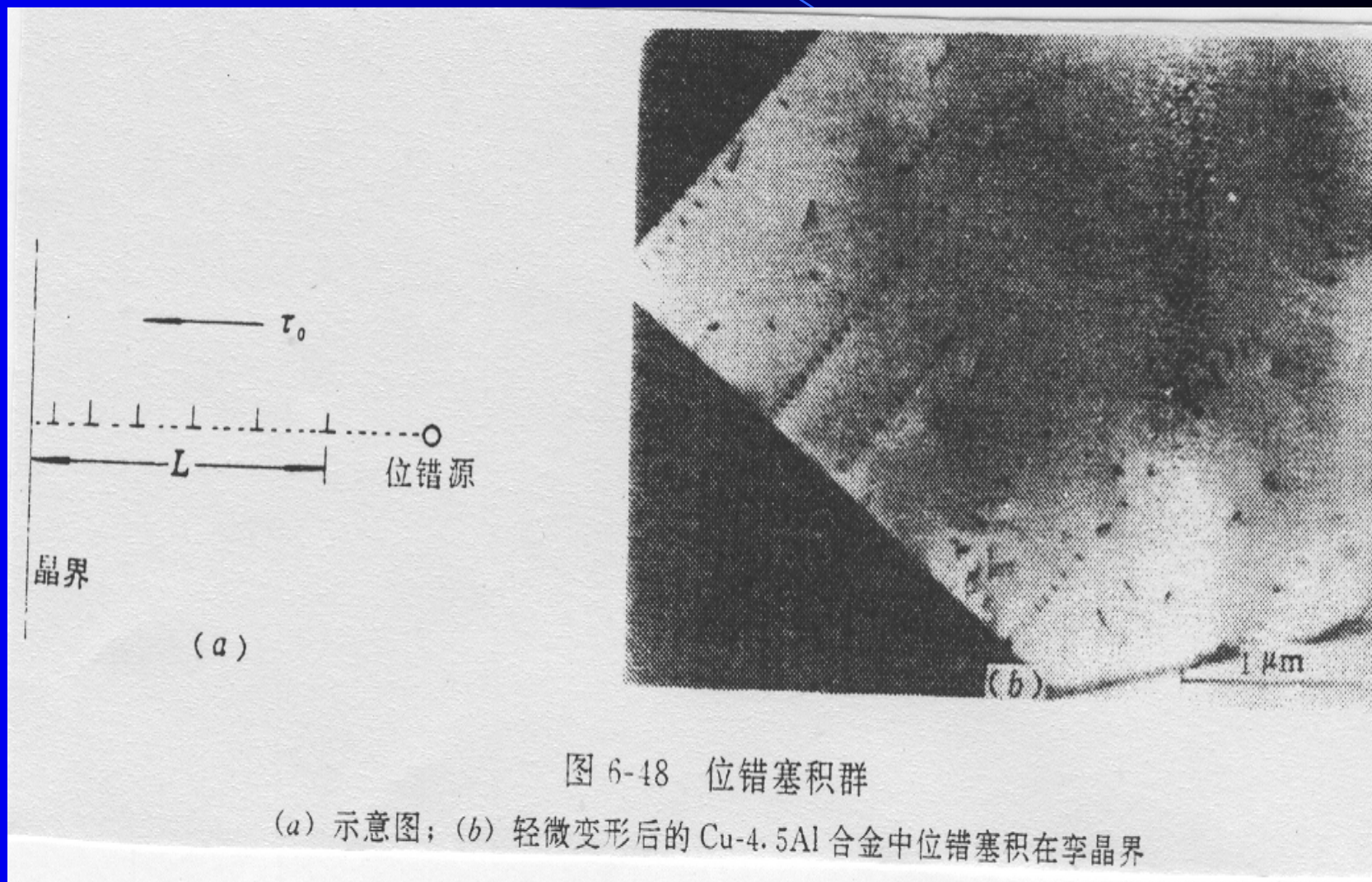


图 6-48 位错塞积群

(a) 示意图；(b) 轻微变形后的 Cu-4.5Al 合金中位错塞积在孪晶界

## 下面就位错塞积现象加以讨论。

1) 刃位错间相互斥力

2) 位错塞积群对位错源的反作用力

此力与塞积群中的位错数目成正比。塞积位错达到 $n$ 后，外加力与塞积群反作用力相平衡，外力不足以开动位错源，这时近似：

$$n = \frac{k \pi \tau_0 l}{Gb}$$

式中  $\tau_0$  为外加分切应力； $l$  为位错源距障碍物的距离； $k = (1 - \nu)$

（注：上式推导见参考书《金属学》，上海交大出版社出版）  
可见， $l$  一定时， $n$  与  $\tau_0$  成正比。

经计算，塞积群中任一位错  $i$  距障碍物的距离  $x_i$  ( $n$  很大时) 为：

$$x_i = \frac{Gb \pi}{16 K \pi \tau_0} (i - 1)^2$$

$x_i$  表示第  $i$  个位错距障碍物的距离，若以  $\frac{Gb \pi}{16 K n \tau_0}$  为  $x_i$  的单位，可见在塞积群中每个位错距障碍物不是等距离排列，而是成指数关系。

## (1) 位错塞积

### 3) 障碍物对塞积群的反作用力

该力超过一定值时，就会把障碍物“冲垮”，这意味着晶体开始发生变形。

按虚功原理计算该反作用力

按虚功原理，若塞积群中 $n$ 个位错在外应力 $\tau_0$ 作用下局部前移了 $dx$ ，外应力作功为 $n \tau_0 \cdot b \cdot dx$ ，障碍物对领先位错反作用力 $\tau b$ 所作功为 $\tau b \cdot dx$ 。

平衡时， $n \tau_0 b \cdot dx = \tau b \cdot dx$

$$\therefore \tau = n \tau_0$$

可见障碍物与领先位错间的作用力是外加分切应力的 $n$ 倍，所以在障碍物处产生很大的应力集中，这样可能出现三种情况。

- a. 使相邻晶粒屈服（即促使相邻晶粒的位错源开动）
- b. 在障碍物前端萌生微裂纹
- c. 障碍物不坚硬时，位错切过



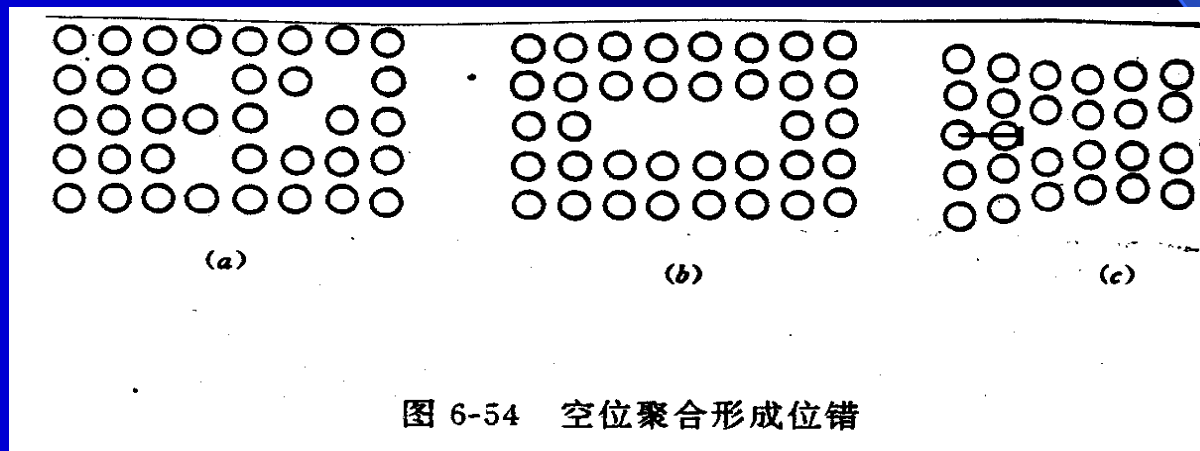
## (2) 位错的萌生与增值

### 晶体中位错的萌生

#### 1. 液体金属凝固时形成位错

枝晶生长过程中受温度梯度、浓度梯度、机械振动和杂质影响而产生内应力，使枝晶发生偏转或弯曲，点阵错排。

#### 2. 过饱和空位转变成位错



#### 3. 局部应力集中形成位错

晶体内部的某些界面和微裂纹附近，由于应力作用使局部区域发生滑移，产生位错。

# 晶体中位错的增殖

退火状态金属的位错密度为 $10^6 \sim 10^8/\text{cm}^2$ 。冷加工状态金属的位错密度为 $10^{10} \sim 10^{12}/\text{cm}^2$ ，说明位错增殖。

引用最多的位错增殖机制，为F-R源机制（弗兰克-瑞德源），如图

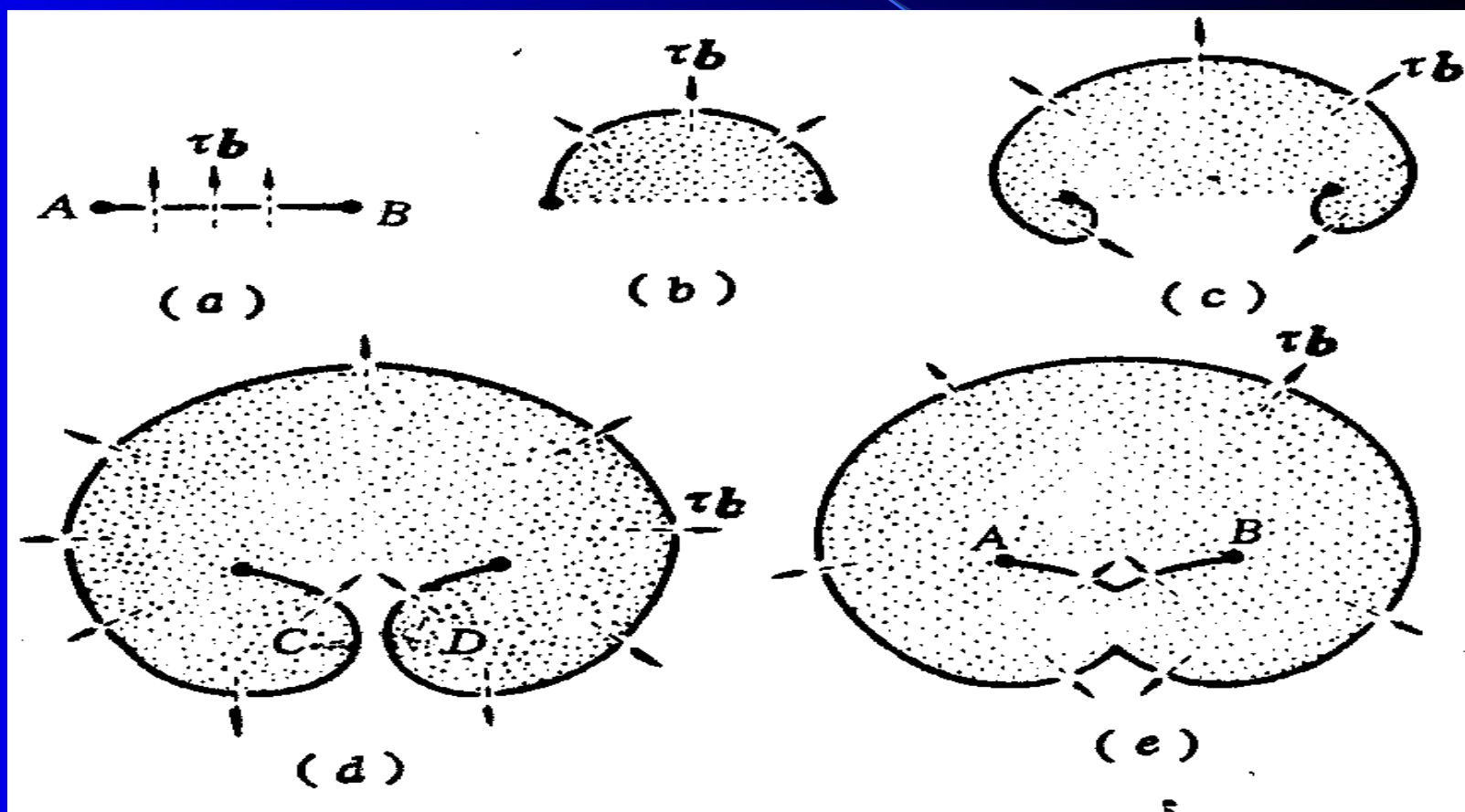


图 6-56 F-R 源的位错增殖机制

AB位错线段两端固定，在外加切应力作用下变弯并向外扩张，当两端弯出来的线段相互靠近时，由于两者分属左、右螺型，抵消并形成一闭合位错环和环内一小段弯曲位错线，然后继续。

已知使位错线弯曲至曲率半径为R时所需切应力  $\tau$  为：
$$\tau = \frac{Gb}{2R}$$

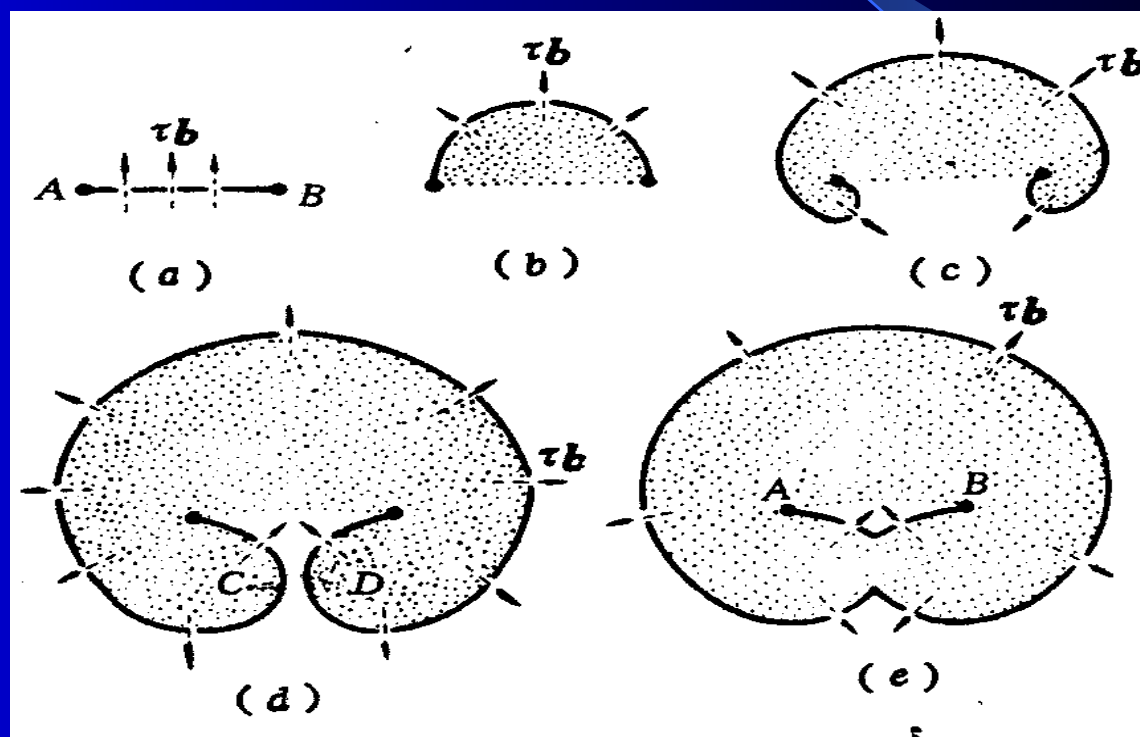


图 6-56 F-R 源的位错增殖机制

开始 $R \rightarrow \infty$ ，故使位错弯曲的外加应力 $\tau$ 很小。  
当变为半园形时， $R=1/2L$ 最小， $\tau$ 最大  
继续外弯时， $R$ 增大， $\tau$ 减小。

$$\therefore \tau_{\max} = \frac{Gb}{2 \cdot \frac{1}{2} L} = \frac{Gb}{L}$$

只有 $\tau > \tau_{\max}$ ，位错才能不断向外扩张，源源不断产生位错环，起到增殖作用。  
还有一些机制，如双交滑移增殖机制等。

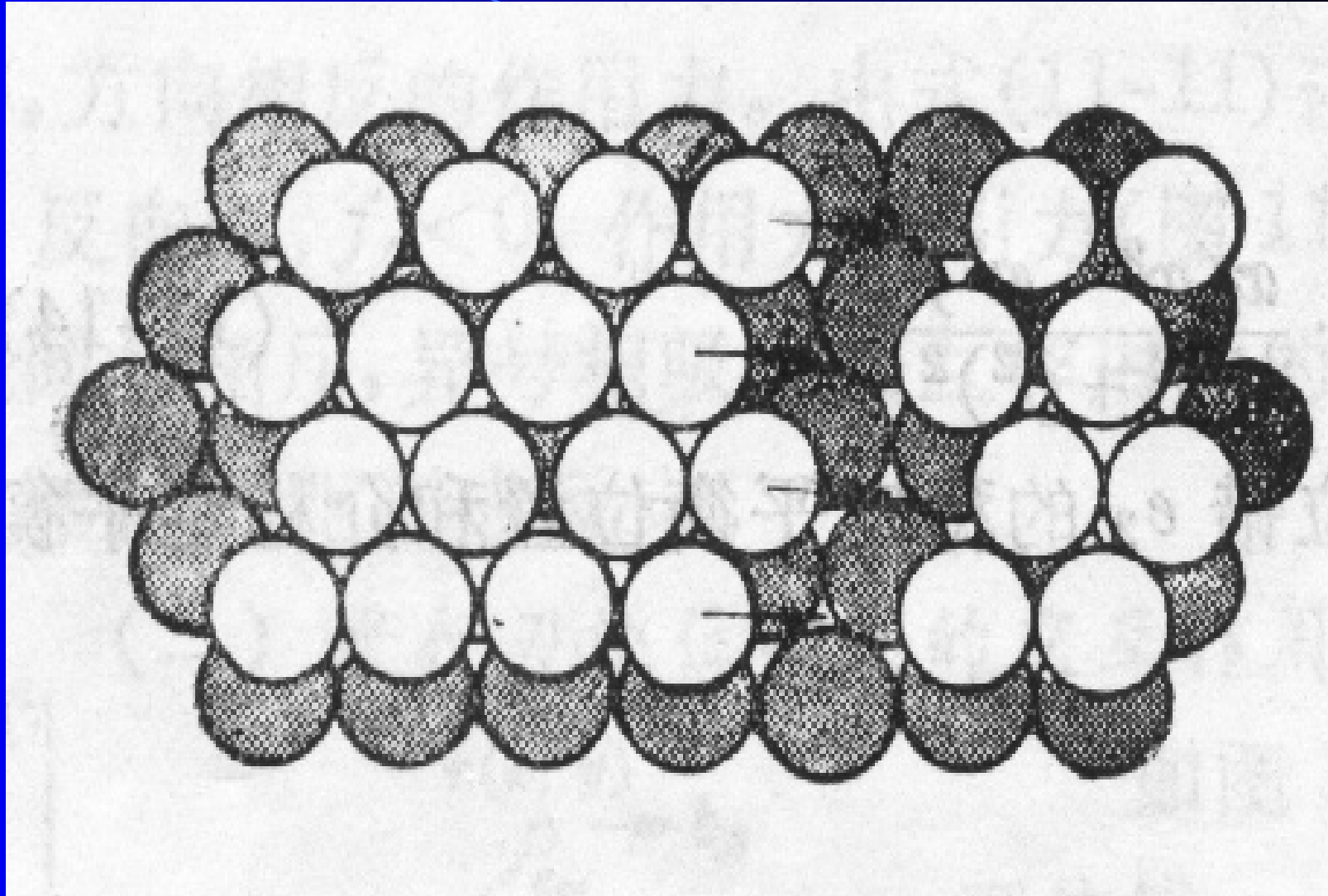
## 3. 7 实际晶体中的位错组态

### 3. 7. 1 实际晶体中位错的柏氏矢量

在简单立方结构中的位错，其  $\mathbf{b}$  总是等于点阵矢量。

实际晶体中根据柏氏矢量的不同，可把位错分为以下几种形式；

- (1)  $\mathbf{b}$  等于单位点阵矢量的称为“单位位错”。
- (2)  $\mathbf{b}$  等于单位点阵矢量的整数倍的为“全位错”
- (3)  $\mathbf{b}$  不等于单位点阵矢量或其整数倍的为“不全位错”或称“部分位错”



FCC全位错原子排列示意图，图面为 $(111)$ 面

柏氏矢量可用数字及符号表示

对fcc晶体,  $[110]$ 是原子最密排的晶向, 此晶向相邻两原子在三个坐标轴上的投影为 $a/2$ 、 $a/2$ 、 $0$ , 故单位位错柏氏矢量:

$$\vec{b} = \frac{a}{2}[110], |\vec{b}| = \frac{\sqrt{2}}{2}a$$

bcc  $\vec{b} = \frac{a}{2}[111] \quad |\vec{b}| = \frac{\sqrt{3}}{2}a$

hcp  $\vec{b} = \frac{a}{3}[11\bar{2}0] \quad |\vec{b}| = a$

柏氏矢量可以相加, 设  $\vec{b} = \vec{b}_1 + 2\vec{b}_2$  其中  $\vec{b}_1[100]$ , 则

$$\begin{aligned}\vec{b} &= \vec{b}_1 + \vec{b}_2 \\ &= a[100] + \frac{a}{2}[\bar{1}11] \\ &= \frac{a}{2}[111]\end{aligned}$$

本节只讨论面心立方金属中的位错

## 3. 7. 2 层错

前面已讨论 fcc 结构晶体，密排面堆垛顺序为 ABCABC.....以“ $\Delta$ ”表示 AB、BC、CA.....次序，用“ $\nabla$ ”表示相反次序，即 BA、CB、AC.....，则 fcc 的正常堆垛顺序为  $\Delta \Delta \Delta \dots\dots$ ，hcp 为  $\Delta \nabla \Delta \nabla \dots\dots$

若在 fcc 中抽走一层 C，则 ABCAB  $\downarrow$  ABCABC

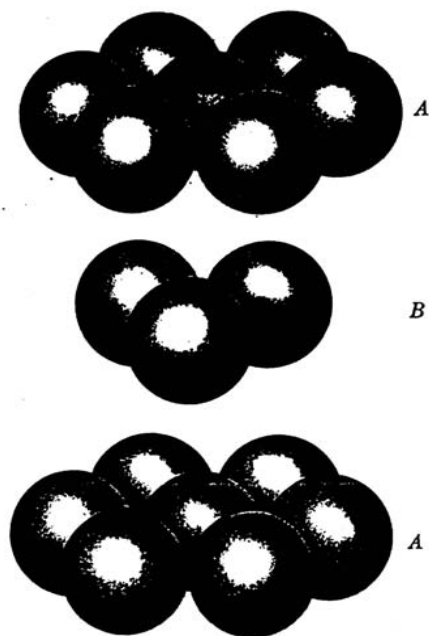
$\Delta \Delta \Delta \Delta \nabla \Delta \Delta \Delta \Delta$

插入一层 A，则 ABCAB  $\downarrow$  A  $\downarrow$  ABCABC

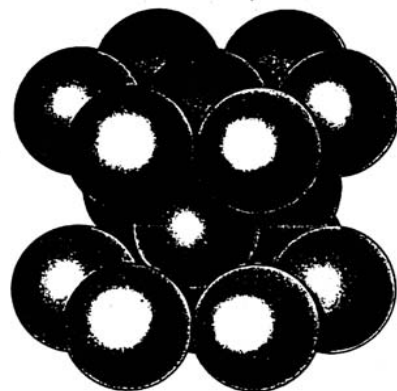
$\Delta \Delta \Delta \Delta \nabla \nabla \Delta \Delta \Delta$

即在“ $\downarrow$ ”处堆垛顺序发生局部错乱，出现堆垛层错，前者为抽出型层错，后者为插入型层错，可见 fcc 晶体中的层错可看成是嵌入了薄层密排六方结构。





HCP 堆垛



FCC 堆垛

层错是一种晶体缺陷，它破坏了晶体排列的周期性，引起能量升高。产生单位面积的层错所需能量为“层错能”。但层错的影响仅表现在次近邻关系，仅引起很少的点阵畸变，故层错能相对晶界能（ $\sim 5 \times 10^{-4} \text{J/cm}^2$ ）很小（如表6-3），层错能愈小，出现层错的几率愈大。层错的边界即为不全位错。

表6-3 某些金属和合金的层错能

金属	Ni	Al	Cu	Au	Ag	黄铜（Zn的 摩尔分数为）	不锈钢
层错能 / $\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$	$4 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-5}$	$7 \times 10^{-6}$	$6.6 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$	$3.5 \times 10^{-6}$	$1.3 \times 10^{-6}$

### 3. 7. 3 不全位错

层错区与完整晶体的交界处，为“不全位错”

1. 肖克莱 (Shockley) 不全位错如图，为fcc晶体的  $(\bar{1}01)$  面，使A层以上原子相对于C层作滑移，使A→B→C→A→B，此时滑移是不均匀的，即滑移中止在晶体内部，这样就在局部地区形成层错。其与完整晶体的交界区域即为Shockley不全位错。

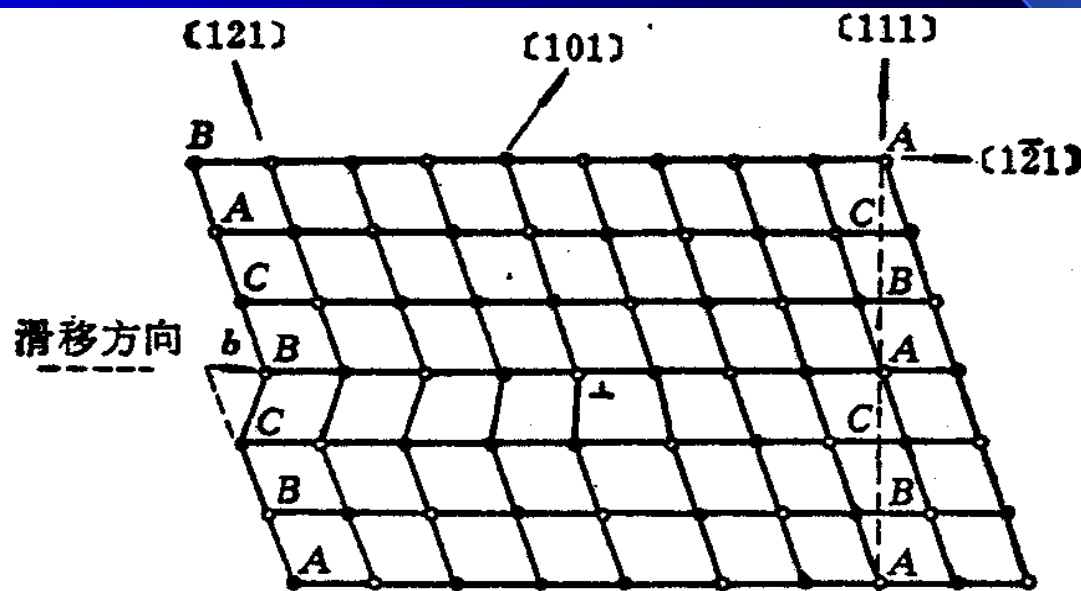
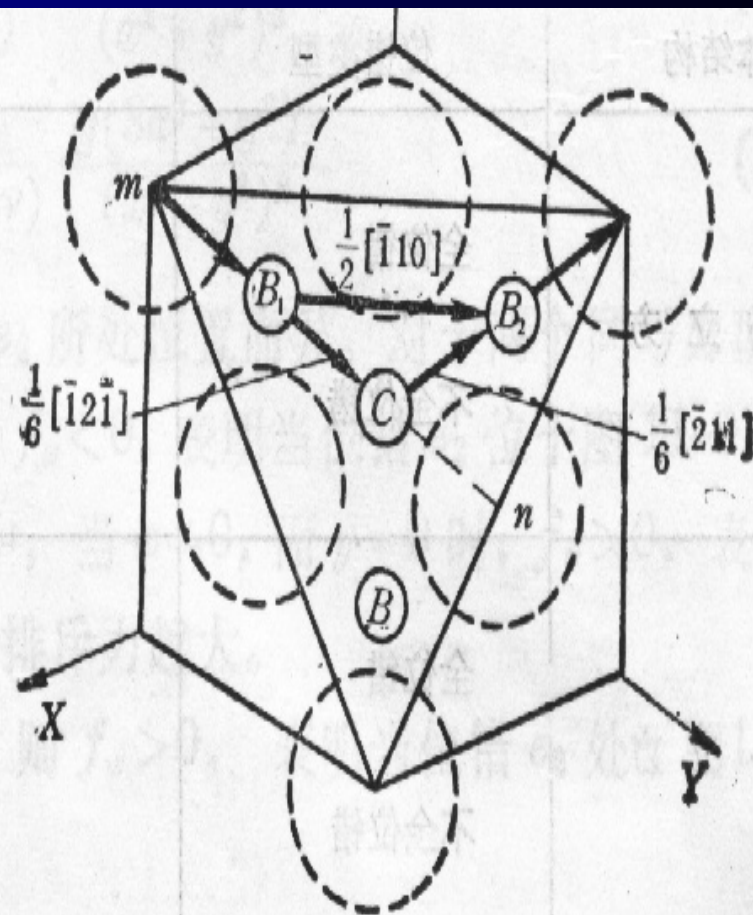
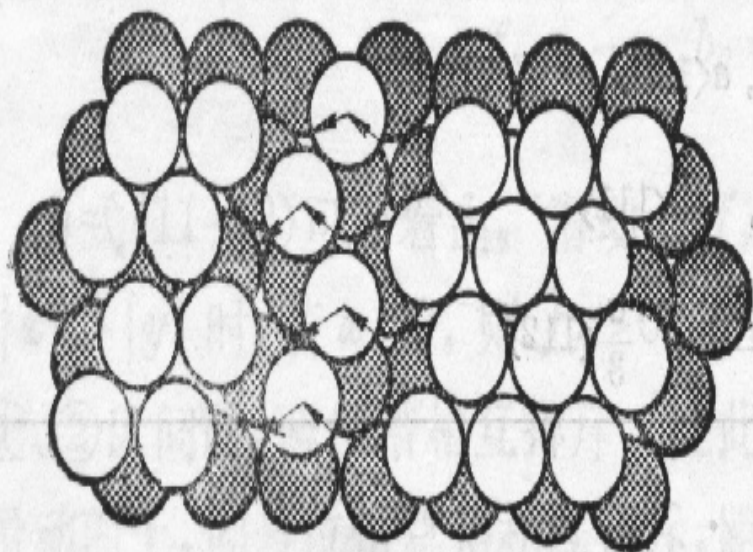


图 6-62 面心立方晶体中的肖克莱不全位错图面  $(\bar{1}01)$  与位错线垂直，层错在不全位错左侧，小黑点和圆圈代表处于不同  $(\bar{1}01)$  面上的原子的投影



**图 11-11** 面心立方晶体中的肖克莱不全位错  
**(a)** 不全位错两侧的堆垛层次； **(b)** 不全位错附近的原子组态  
 (图面为(111)面)

特征：（1）

$$\vec{b} = \frac{a}{6} [1\bar{2}1] \quad |\vec{b}| = \frac{\sqrt{6}}{6} a$$

（2）  $\vec{b} // \{111\}$  且垂直于位错线，为纯刃型，  
也可为纯螺型或混合型

（3）可滑移，不能攀移，即可在具有堆垛层错的  $\{111\}$  面上滑移，引起层错面的扩散或收缩，但不能离开层错面。



## 2. 弗兰克 (Frank) 不全位错

在fcc晶体中插入或抽走一层 (111) 面，就会形成堆垛层错。若插入或抽走的只是一部分，层错与完整晶体边界即所谓“Frank位错”。如图6-60，为插入型弗兰克不全位错（叫正弗兰克不全位错），抽出型如图6-61（叫负弗兰克不全位错）。

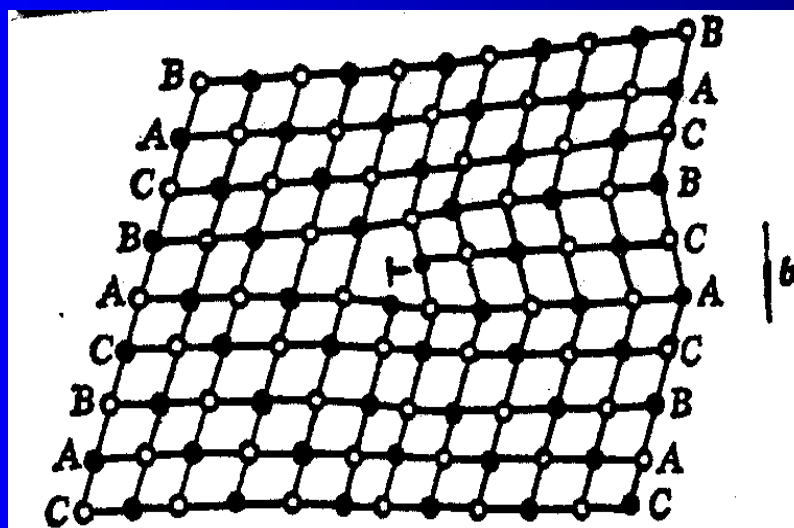


图 6-63 正弗兰克不全位错

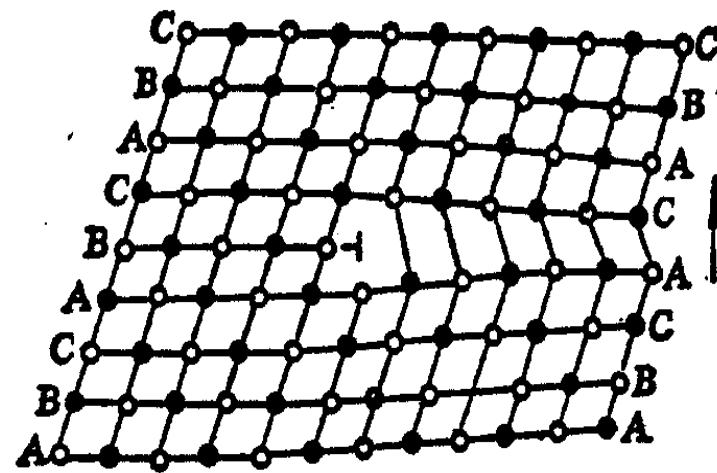


图 6-64 负弗兰克不全位错

正弗兰克位错可由填隙原子聚集成圆盘而形成  
负弗兰克位错可由空位盘崩塌而形成。

特征：1)  $\vec{b} = \frac{a}{3}[111]$ ,  $|\vec{b}| = \frac{\sqrt{3}}{3}a$  与层错面和位错

线垂直，故是纯刃型

2) 只能攀移，而攀移必须借助原子的扩散，  
故运动困难，称为固定位错。

不全位错的柏氏矢量亦可通过柏氏回路的方法  
确定，但回路的起点应选择在层错面上。

## 3. 7. 4 位错反应与扩展位错

### 1. 位错反应

位错除相互作用外，还可能发生分解或合成，即位错反应。位错反应有两个条件。

1) 几何条件：反应前各位错柏氏矢量之和应等于反应后各 $\vec{b}$ 之和

$$\text{即 } \sum \vec{b}_{\text{前}} = \sum \vec{b}_{\text{后}}$$

2) 能量条件：能量降低的过程

$$\because E \propto b^2$$

$$\therefore \sum b_{\text{前}}^2 \geq \sum b_{\text{后}}^2$$

1953年汤普森（N. Thompson）引入参考四面体和一套标记来描述fcc金属中位错反应，如图6-62。将四面体以 $\triangle ABC$ 为底展开，各个线段的点阵矢量，即为汤普森记号，它把fcc金属中重要滑移面、滑移方向、柏氏矢量简单而清晰地表示出来。



# 汤普森 (N. Thompson) 四面体

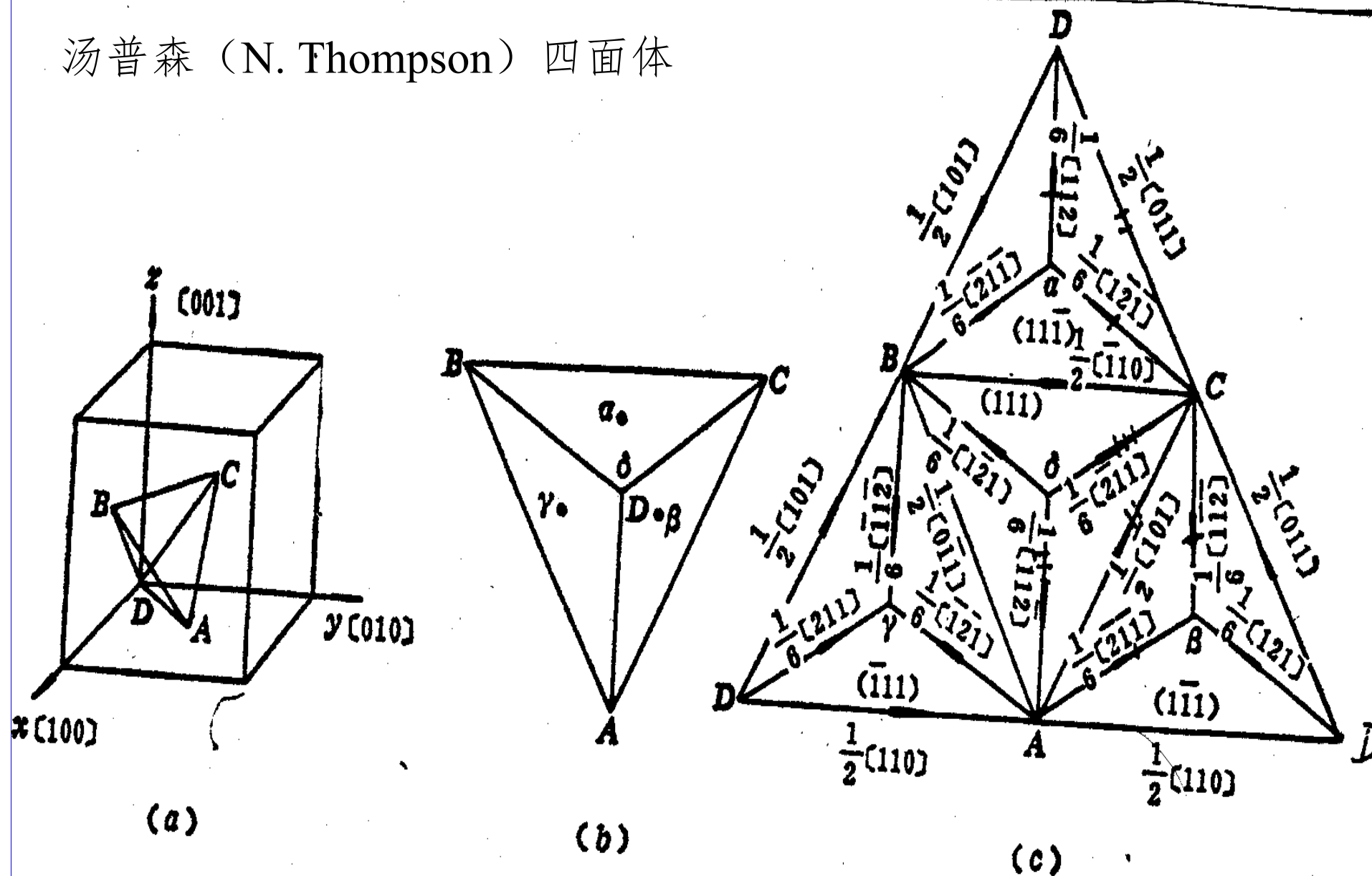


图 6-70 汤普森四面体及汤普森记号

(a) 面心立方晶体中滑移系统所在的四面体; (b) 汤普森四面体; (c) 汤普森记

图中四面体的六个棱AB、DC.....为全位错的柏氏矢量  
 $\langle 110 \rangle$

$a_\alpha$ 、 $b_\beta$ .....为弗兰克不全位错 $\langle 111 \rangle$

$A_\delta$ 、 $D_\gamma$ .....为肖克莱不全位错 $\langle 112 \rangle$

$$(a) = (11\bar{1}) \quad (b) = (1\bar{1}1) \quad (c) = (\bar{1}11)$$

$(d) = (111)$  为fcc中四个可能滑移面。

如： $DA \rightarrow Dr + rA$

即

几何条件：右边两个不全位错的  $b$  在  $x, y, z$  轴上分量代数和  
 等于左边全位错  $b$ 。

能量条件：
$$\Delta E = \frac{a}{2}(b_2^2 + b_3^2 - b_1^2) = -\frac{Ga^2}{12} < 0$$

故反应能进行 
$$\frac{a}{2}[110] \rightarrow \frac{a}{6}[211] + \frac{a}{6}[12\bar{1}]$$

## 2. 扩展位错

一个全位错分解为两个肖克莱不全位错，中间夹着一片层错，它们组合在一起，叫“扩展位错”。

$$\mathbf{b}_1 = \mathbf{b}_2 + \mathbf{b}_3 + \text{层错。}$$

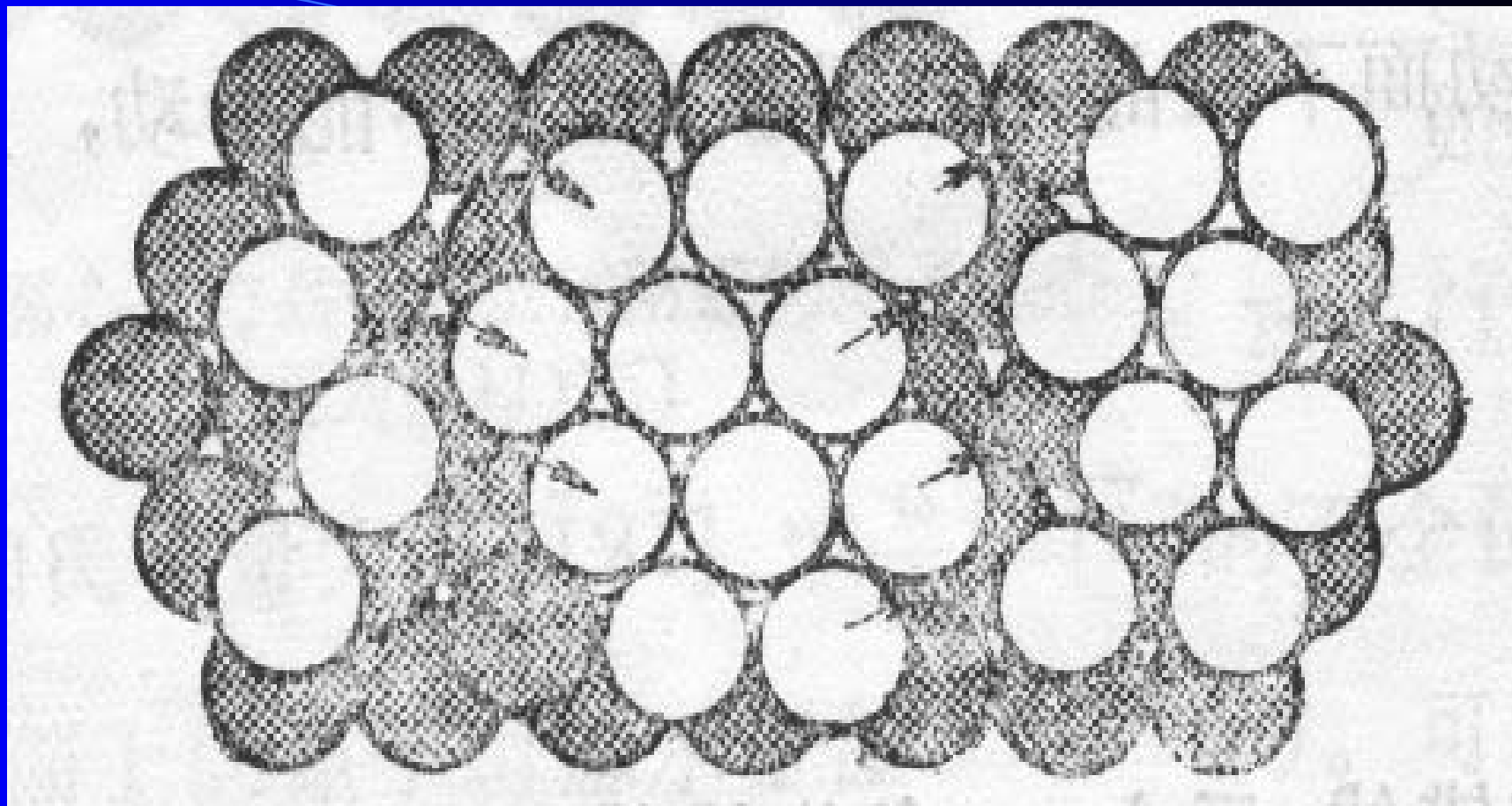


图 11-13 (111)面上的 $\frac{a}{2}[\bar{1}10]$ 全位错分解为 $\frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$ 及 $\frac{a}{6}[\bar{2}11]$ 不全位错的原子组态变化  
(图面为(111))

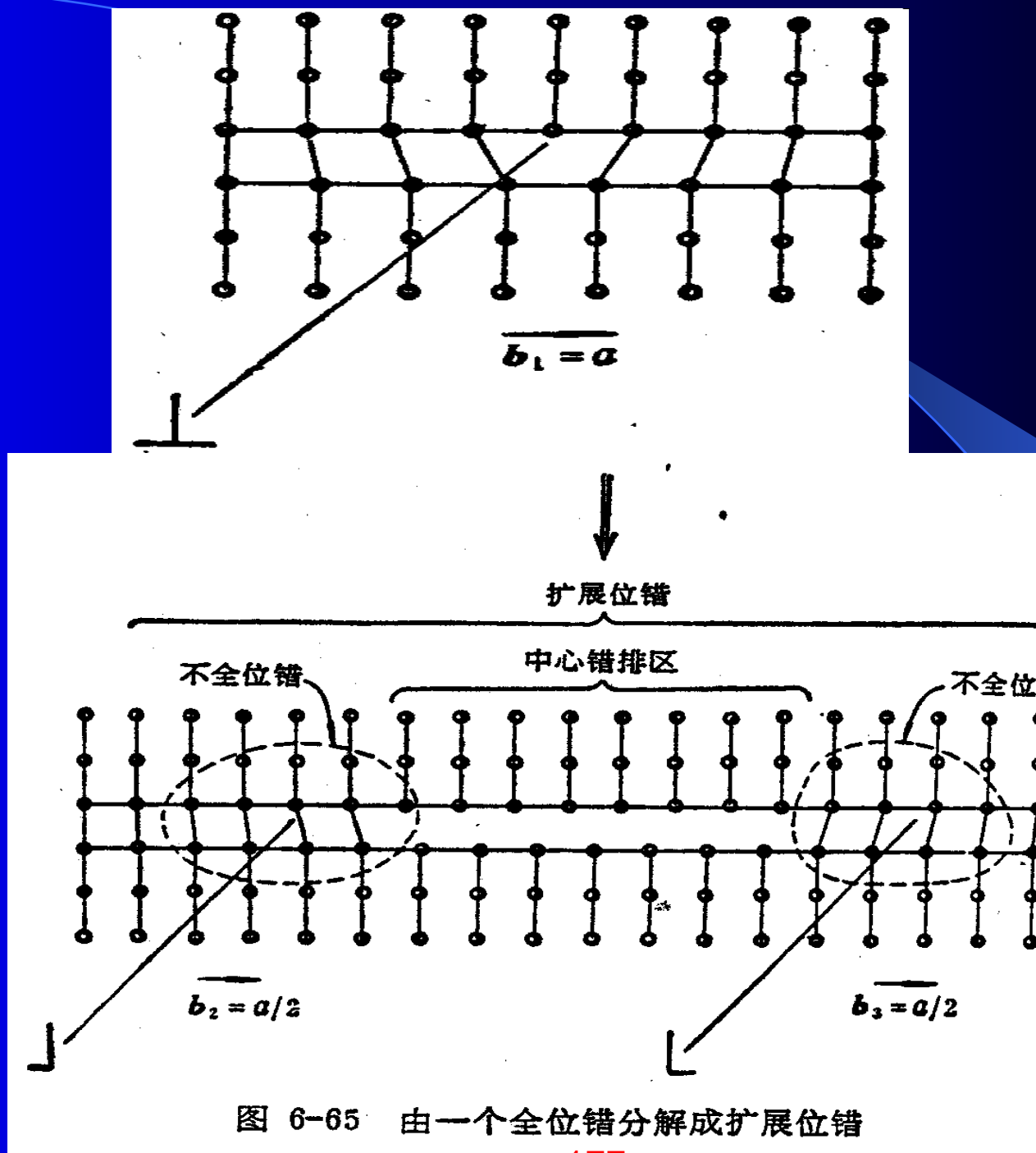
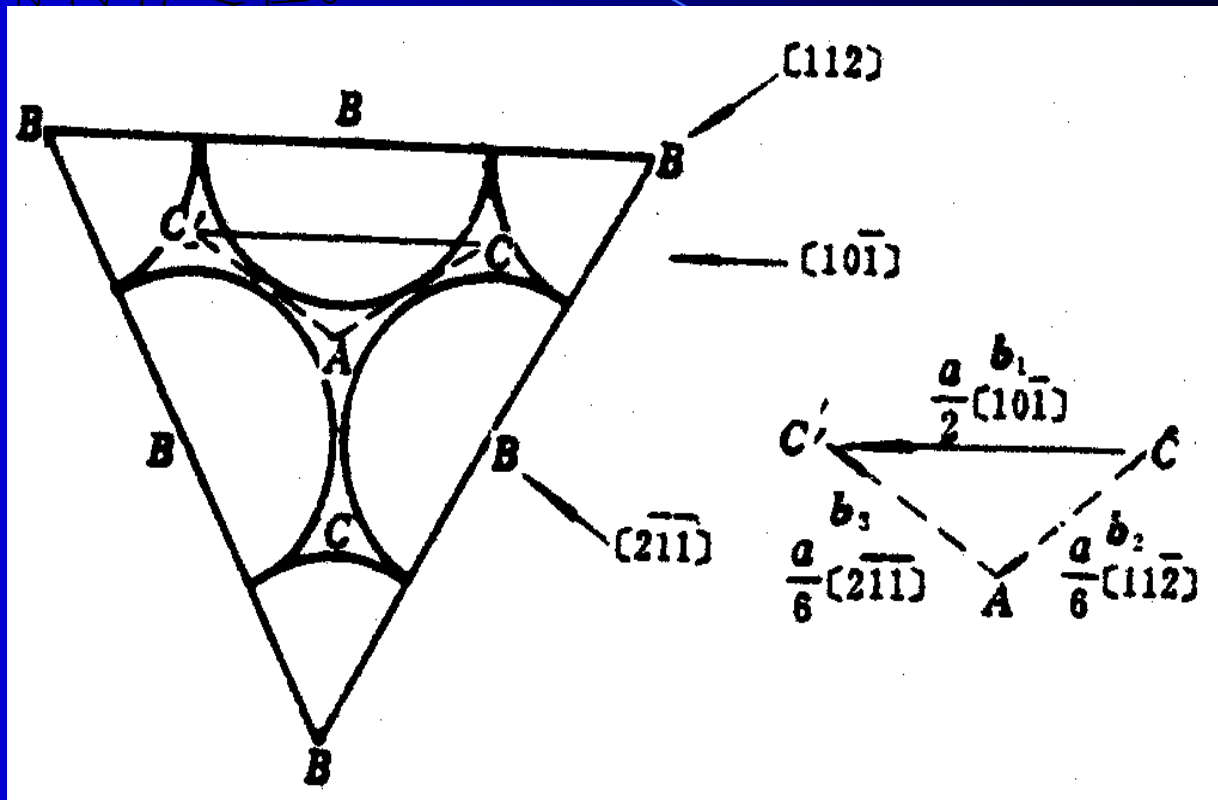


图 6-65 由一个全位错分解成扩展位错



一是由C直接移至C'（即全位错的移动），需提供较高能量。  
另是先从C经一低低谷至A，再滑至C'位置（相当于肖克莱不全位错的滑动），后者平坦，易进行，但两者效果相同，这个过程可表示为：

$$b_1 = b_2 + b_3 \text{ 层错}$$

$$\frac{a}{2}[10\bar{1}] \rightarrow \frac{a}{6}[11\bar{2}] + \frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}]$$

$b_2$ 和 $b_3$ 是两个同符号的位错分量，它们之间互相排斥，存在一个斥力 $F$ ，但层错区具有表面能。增加单位面积的层错所增加的表面能，可看作表面张力。它使层错区变窄，平衡时两者相等。

平衡时：

$$F = \frac{G(\vec{b}_2 \cdot \vec{b}_3)}{2\pi d}$$

$$F \approx r$$

$$\therefore d = \frac{G \cdot (\vec{b}_2 \cdot \vec{b}_3)}{2\pi r} \quad (r \text{ 为层错能})$$

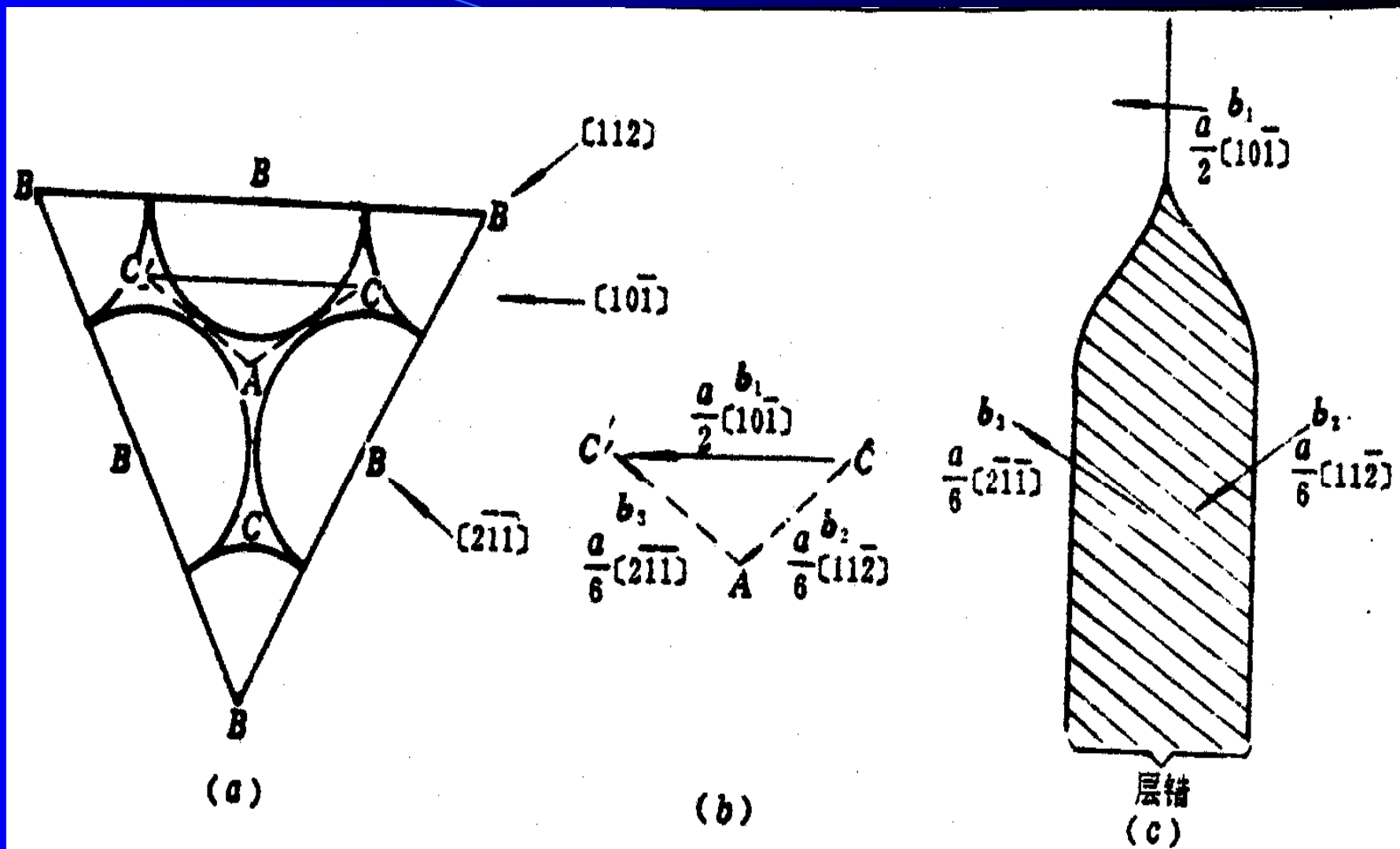


图 6-64 面心立方晶体中的扩展位错



※  $b_2$  与  $b_3$  必定成  $60^\circ$ ，设全位错与其  $b$  夹角为  $\theta$ ，则两个不全位错夹角分别为  $\theta - \pi/6$  及  $\theta + \pi/6$ ， $\theta$  是任意的。二不全位错有刃型和螺型部分，分解后刃错与刃错作用，螺错与螺错作用，则作用力

$$F = \frac{Gb^2}{2\pi d} \cos\left(\theta + \frac{\pi}{6}\right) \cdot \cos\left(\theta - \frac{\pi}{6}\right) \quad (\text{螺错部分})$$

$$+ \frac{Gb^2}{2\pi(1-V) \cdot d} \cdot \sin\left(\theta + \frac{\pi}{6}\right) \cdot \sin\left(\theta - \frac{\pi}{6}\right) \quad (\text{刃错部分})$$

这样可近似可得  $d \approx \frac{Ga^2}{24 \pi r}$

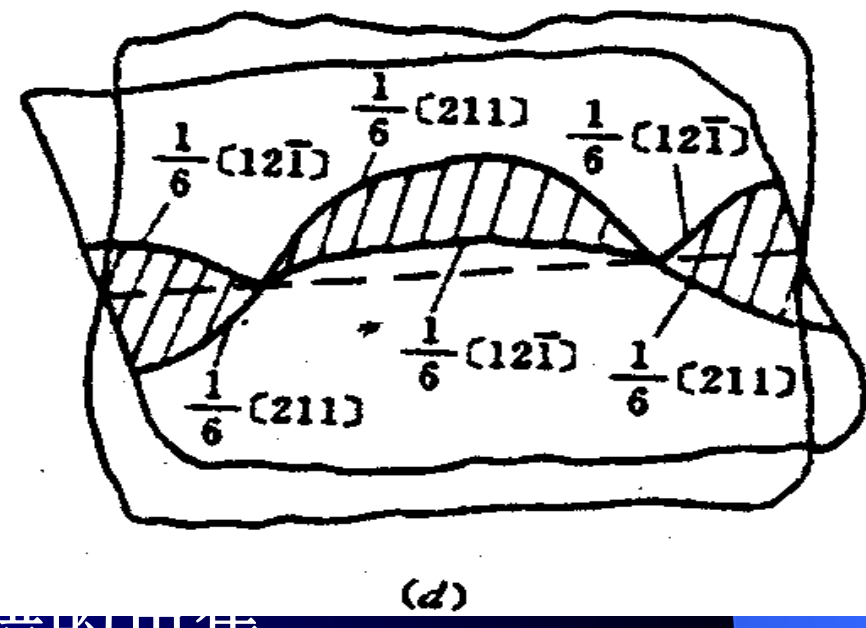
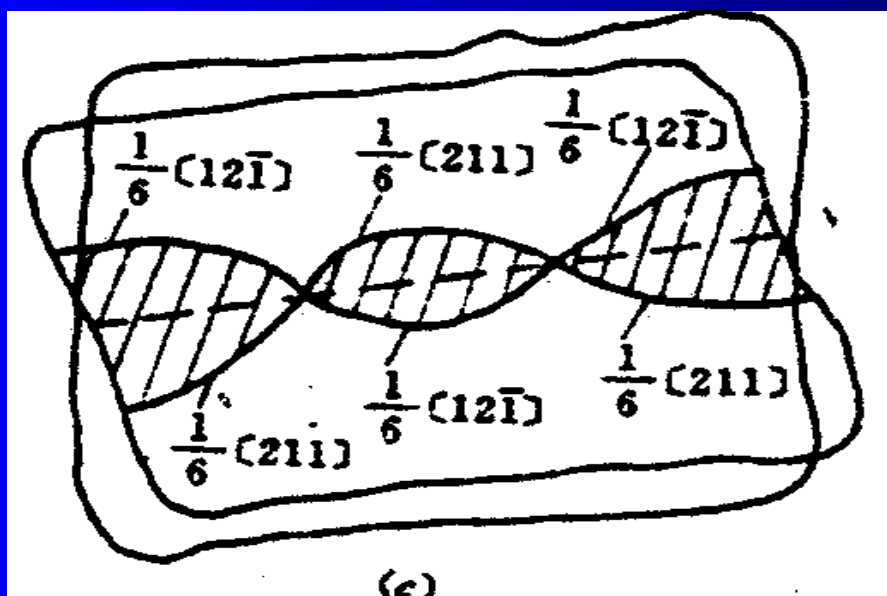
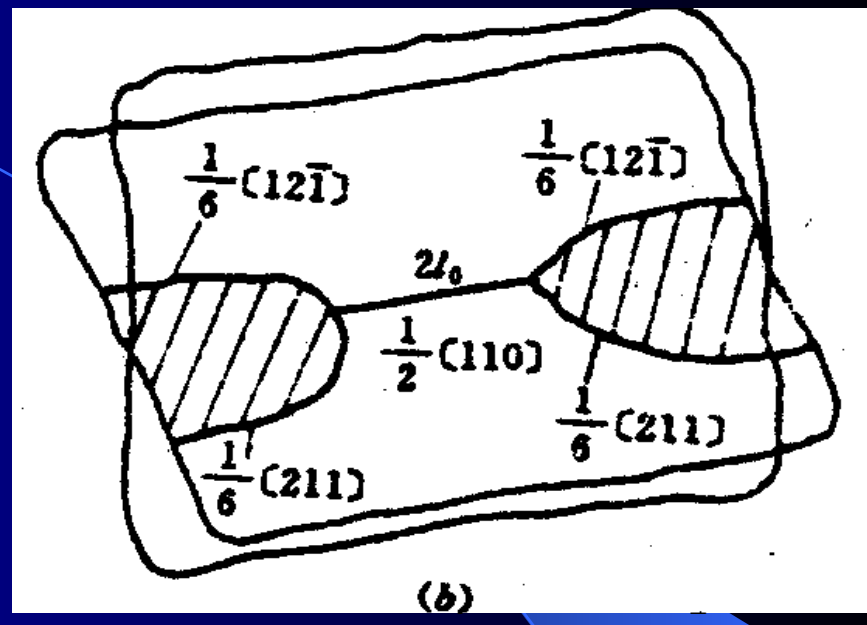
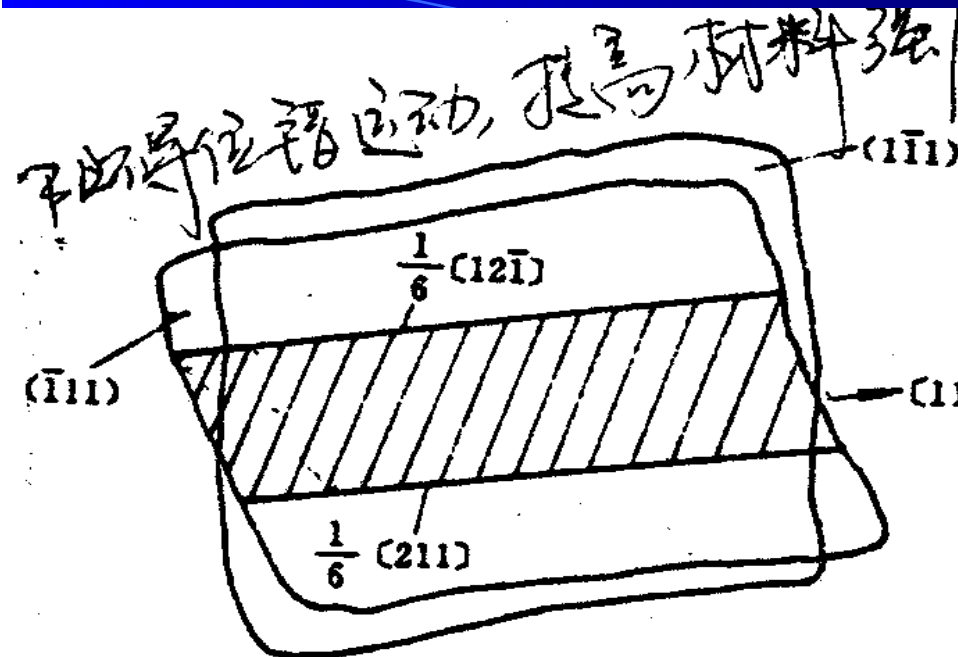
### 3. 位错的束集

肖克莱不全位错只能滑移，不能脱离层错面攀移，故扩展位错亦如此。

$\frac{a}{2}\langle 110 \rangle$ 的螺位错能交滑移，但当其分解为肖克莱不全位错时，都不是纯螺型，不能交滑移，要交滑移，必先收缩成螺型全位错，此即束集（Constriction）。

束集必对抗两个不全位错间斥力作功，故层错区愈宽，愈不易束集，愈难于交滑移。

如Al中易于看到交滑移



扩展位错的聚集

## 4. 铃木气团

溶质原子与扩展位错之间会发生化学交互作用，产生铃木气团。铃木秀次指出，由于扩展位错的层错区具有与周围基体不同的晶体结构（如fcc中层错区属hcp），为保持热力学平衡，溶质原子在层错区浓度与在基体中浓度不同，有的原子偏聚于层错区，减小表面能，使层错区宽度 $d$ 增大，不易于束集，难于交滑移，从而提高合金强度，这种由化学交互作用而产生溶质原子在层错区偏聚，构成了“铃木气团”。

与科垂耳气团比较：

- 1) 铃木气团与温度无关
- 2) 铃木气团与位错类型无关

## 5. Lomer-Cottrell位错

这是fcc晶体中一种很重要的位错反应

Lomer首先讨论fcc晶体中位错反应过程，在汤普森四面体中，如图6-68，C1、C2分别代表处于{111}面平行于BC的位错线，

$$\vec{b}_1 = CA = \frac{a}{2}[10\bar{1}]$$

$$\vec{b}_2 = DC = \frac{a}{2}[011]$$

两位错滑移合并后成为C3

$$DC + CA \rightarrow DA$$

$$\text{即 } \frac{a}{2}[011] + \frac{a}{2}[10\bar{1}] \rightarrow \frac{a}{2}[110]$$

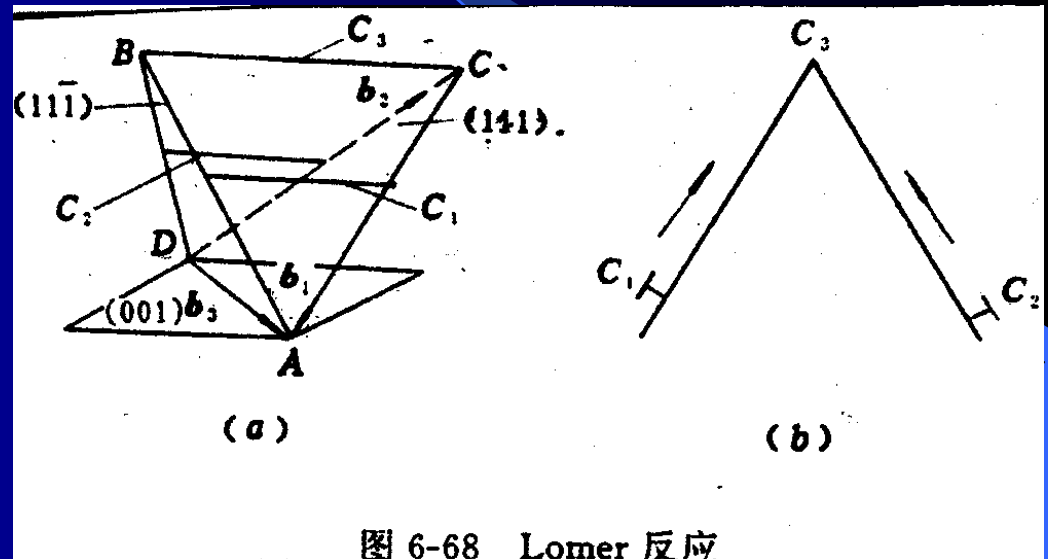
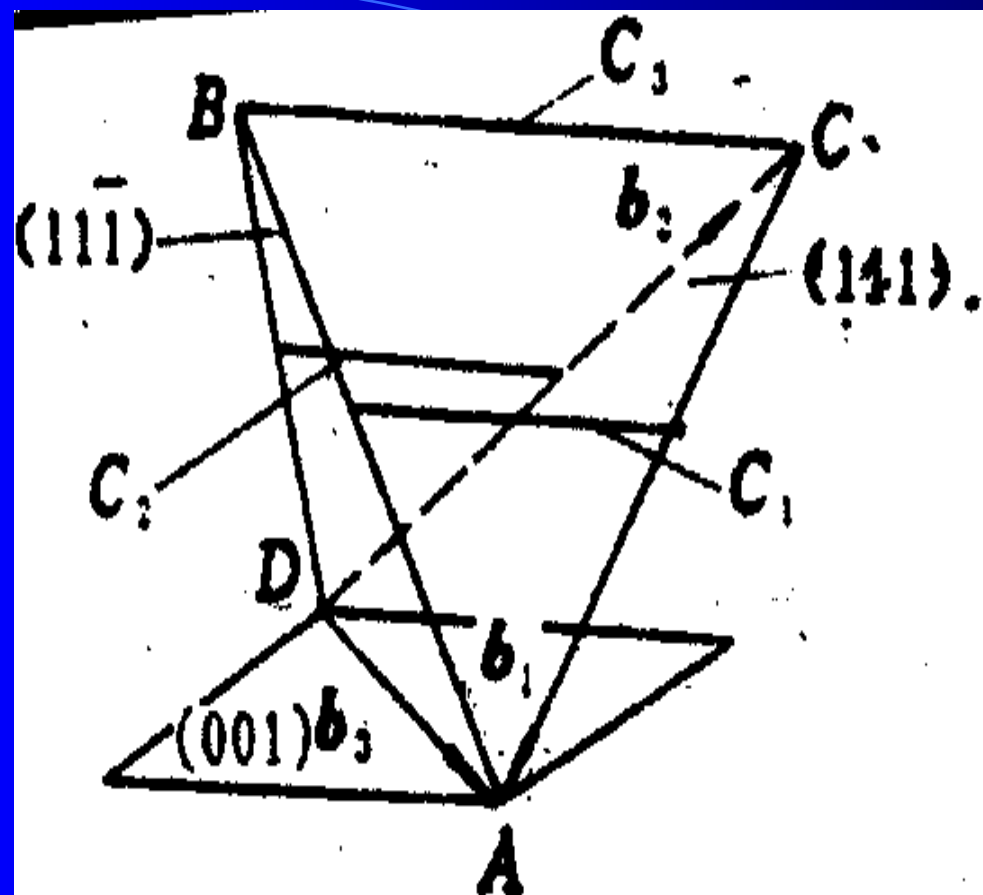
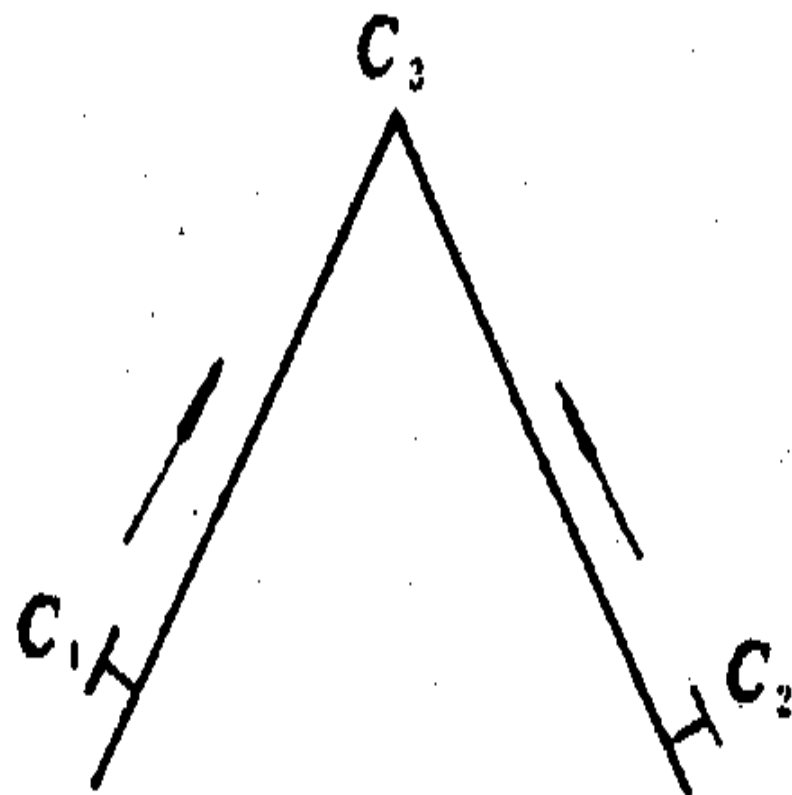


图 6-68 Lomer 反应

此即Lomer反应， $b_3 \perp C_3$ ，故C3为纯刃型位错，但  $b_3$  与C3构成平面为 (001)，故C3为一固定位错。



(a)



(b)

图 6-68 Lomer 反应

随后, Cottrell指出, 层错能不变时, C1、C2又各自分解为扩展位错, 如图6-69所示。

$$CA \rightarrow C\delta + \delta A$$

即

$$\frac{a}{2}[10\bar{1}] \rightarrow \frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}] + \frac{a}{6}[11\bar{2}]$$

$$DC \rightarrow D\alpha + \alpha C$$

即

$$\frac{a}{2}[011] \rightarrow \frac{a}{6}[112] + \frac{a}{6}[\bar{1}21]$$

当每个位错中的一个不全位错达到交截线BC时, 合并并位于BC上。

$$\alpha C + C\delta \rightarrow \alpha\delta$$

即

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

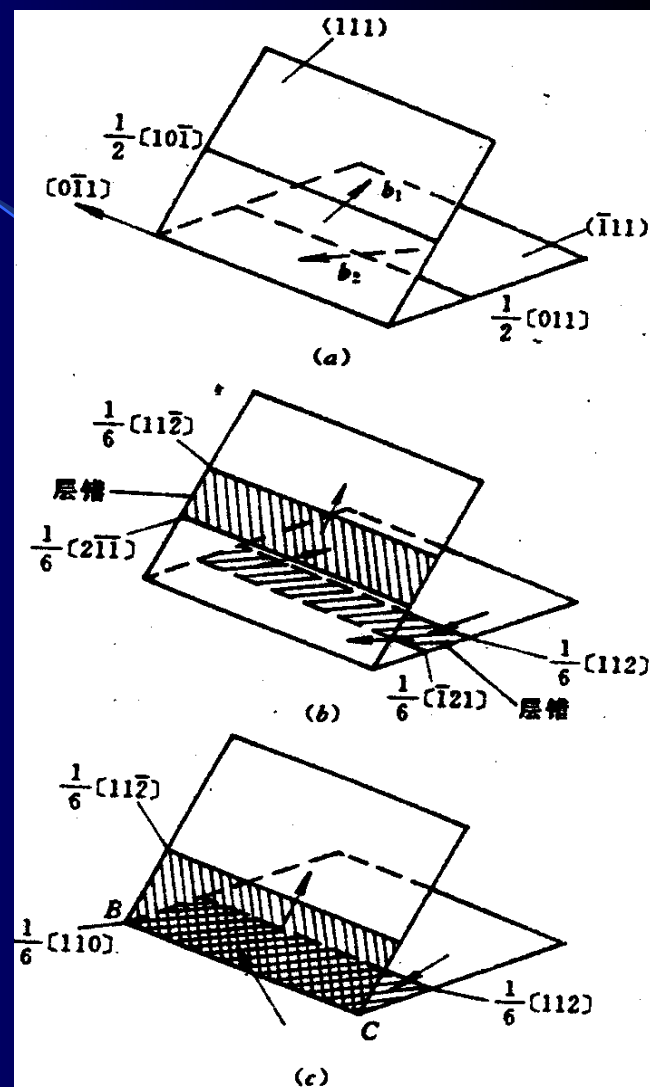
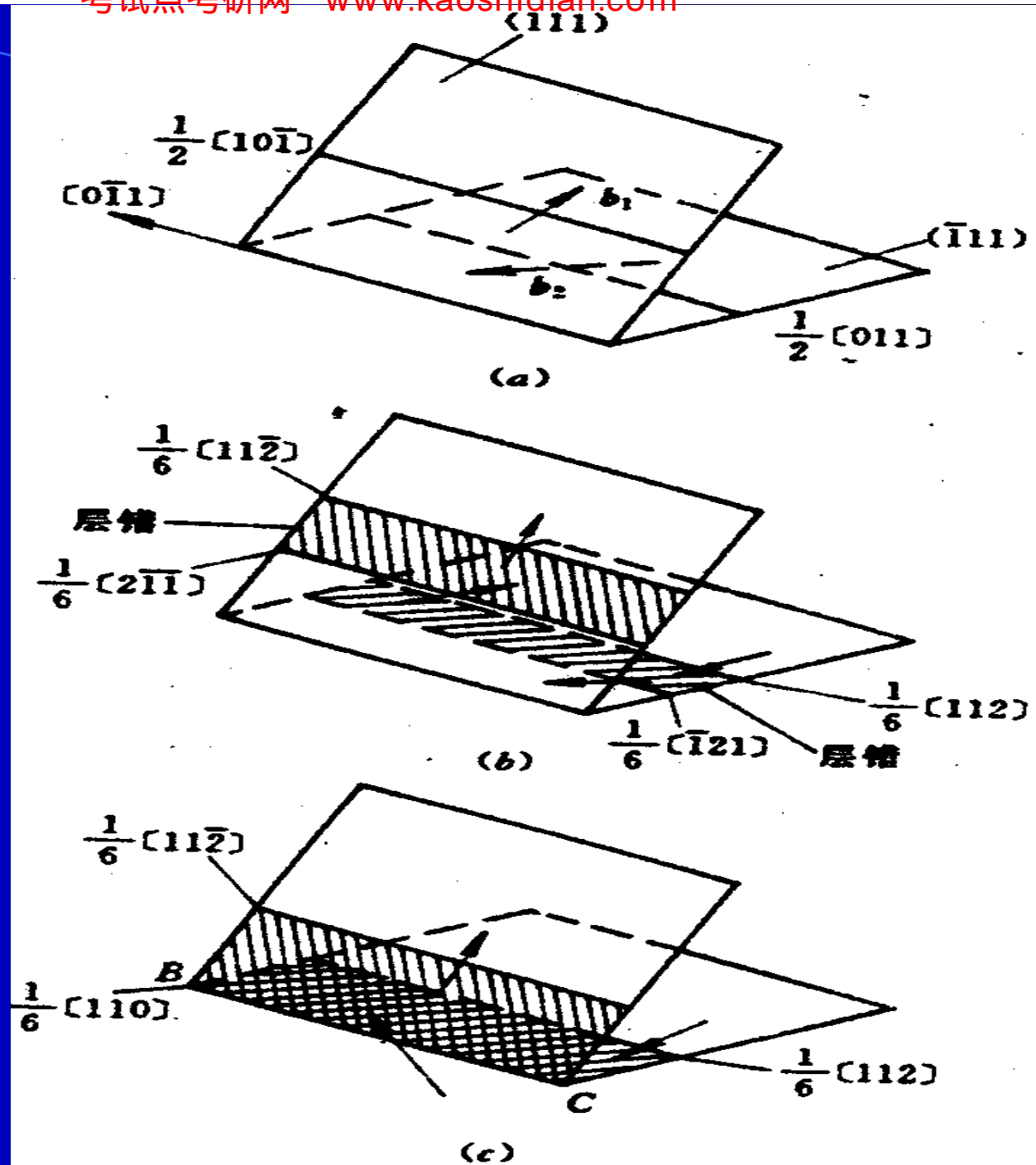


图 6-69 Lomer-Cottrell  
位错的形成过程

# Lomer-Cottrell 反应



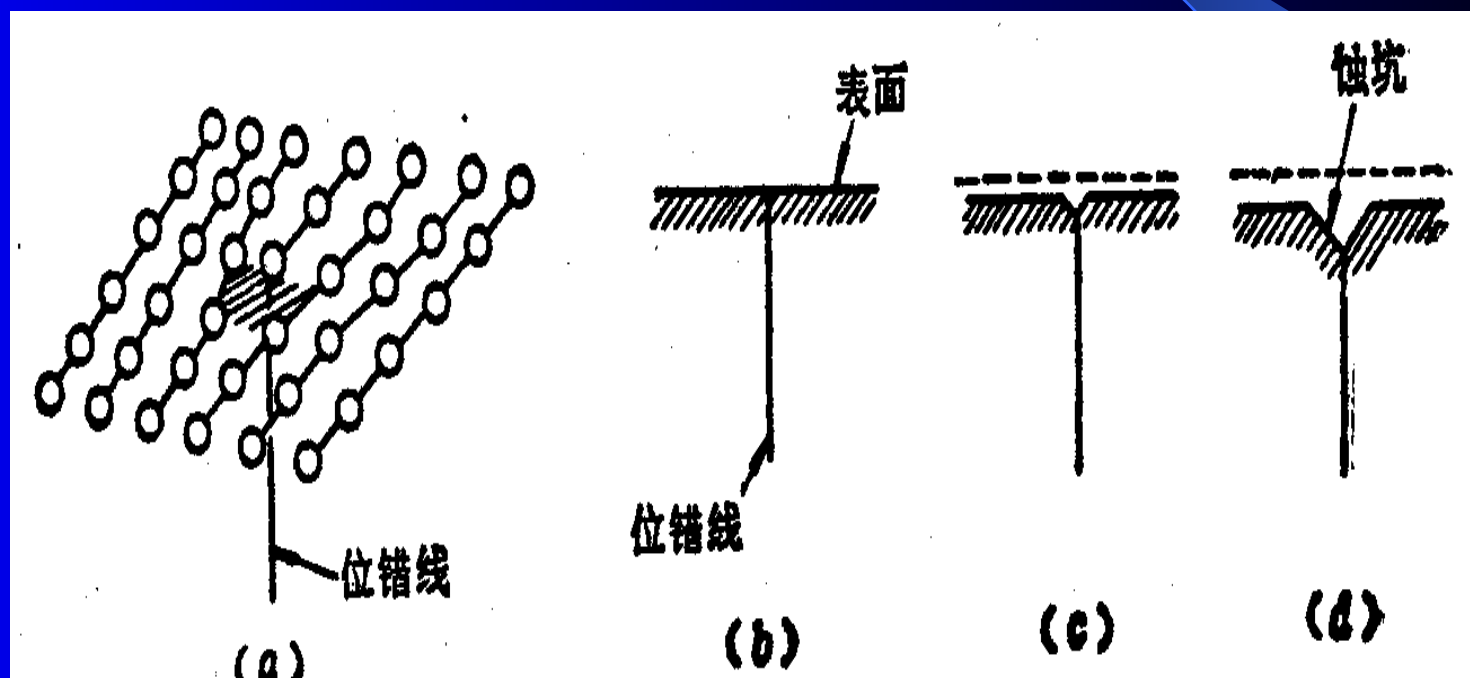


新位错为BC， $b$ 为 $\frac{a}{6}[110]$ ，滑移面为（001），该位错线是不可滑动的，牵制了三个不全位错和两片层错，这样形成于两个{111}面之间的面角上，由三个不全位错和两片层错所构成的组态，为“Lomer-Cottrell位错”（面角位错）。它对fcc金属加工硬化起重要作用。其中 $\frac{a}{6}[110]$ 位错又叫“压杆位错”。

### 3. 7. 5 位错的观测

#### 1. 浸蚀坑法

位错周围有点阵畸变，能量高，在相应化学浸蚀时出现浸蚀坑，原理如图6-70。



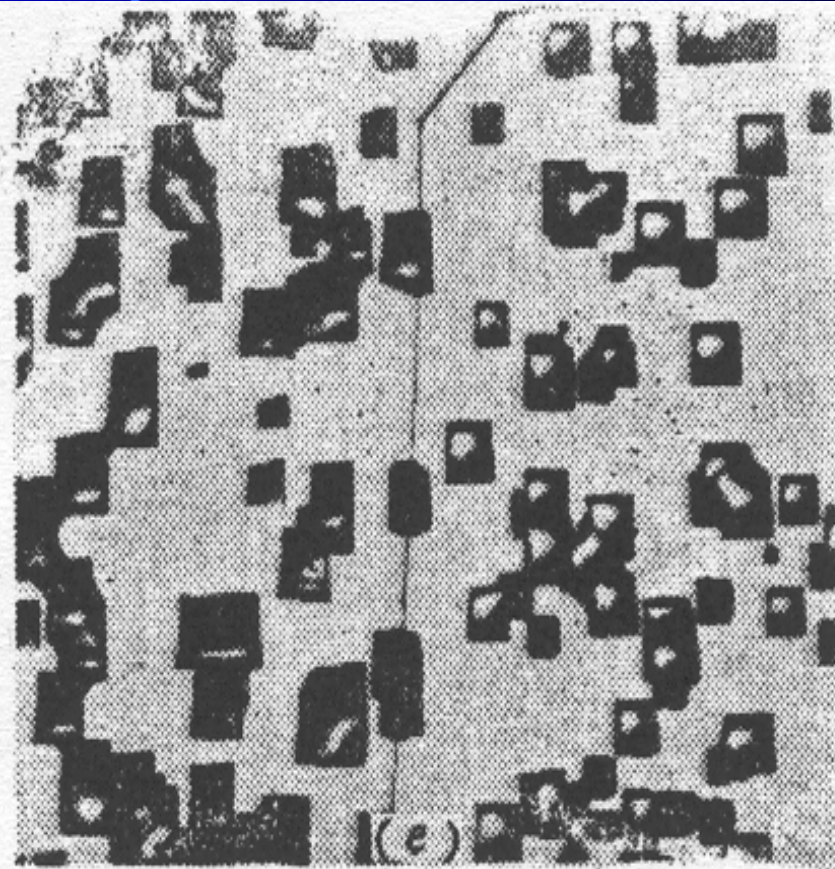


图 6-73 在位错线的表面露头处优先腐蚀形成蚀坑

(a) 位错线露头处出现弹性应变区；(b) 位错线露头；(c) 露头处出现蚀坑；  
(d) 蚀坑在扩大；(e) 纯铝箔的位错蚀坑， $\times 120$

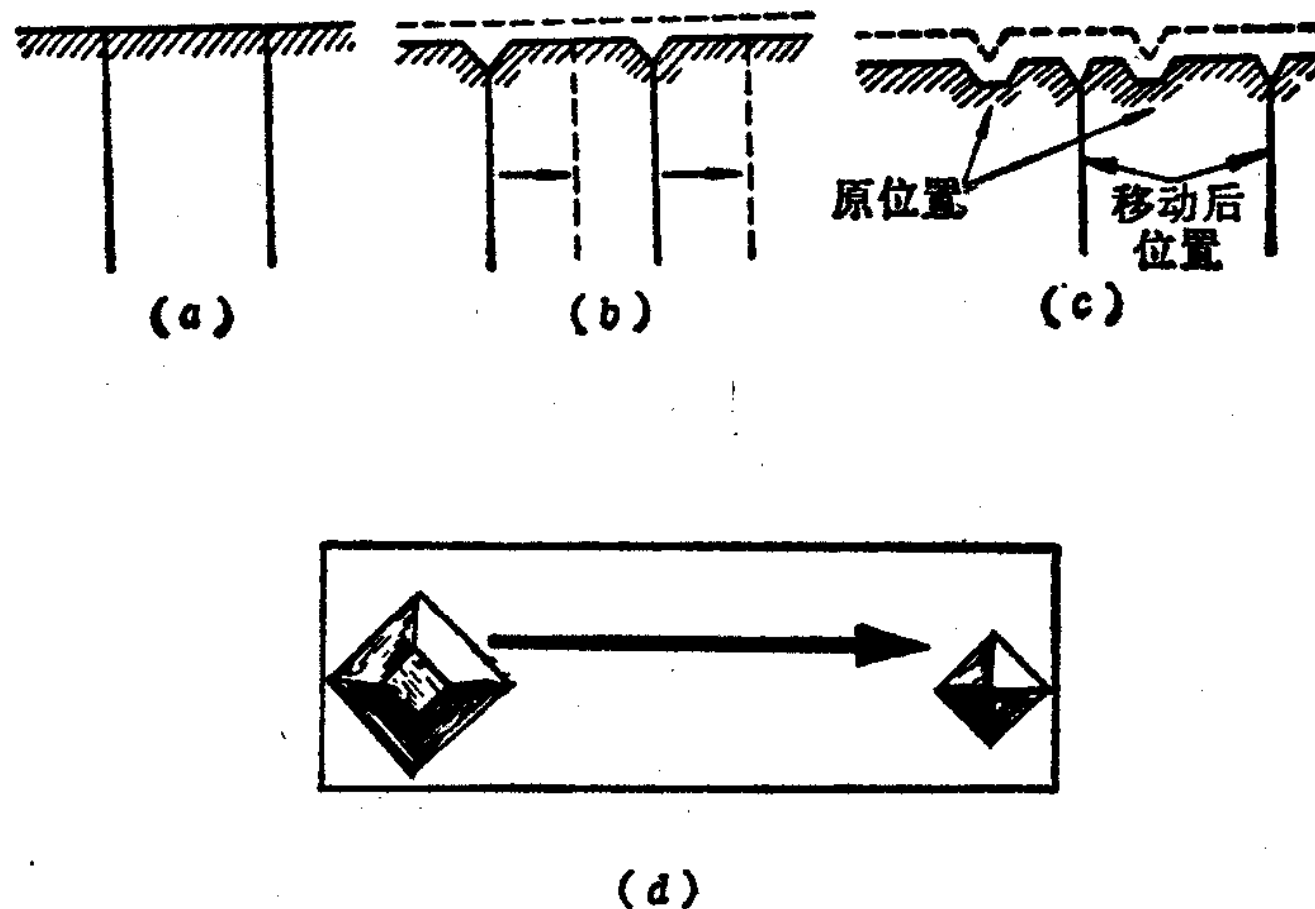


图 6-74 用蚀坑法观察位错的移动

(a) 位错的最初位置；(b) 在最初位置形成蚀坑，再加一应力使之移动；(c) 在位错新到达的位置形成尖底蚀坑，而原来的蚀坑变为平底；(d) 显微镜下直接观察到的位错移动



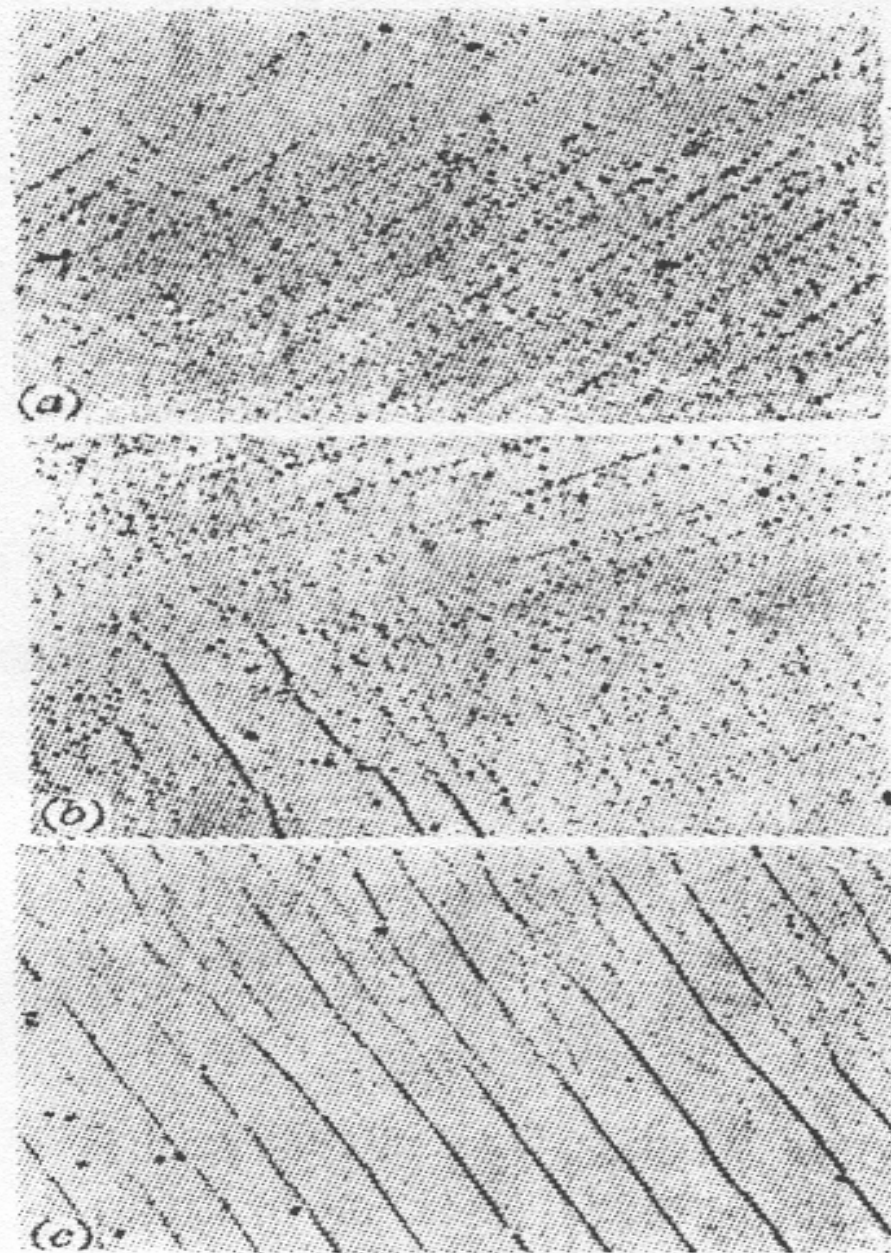


图 9-35 以蚀坑显示的位错排列

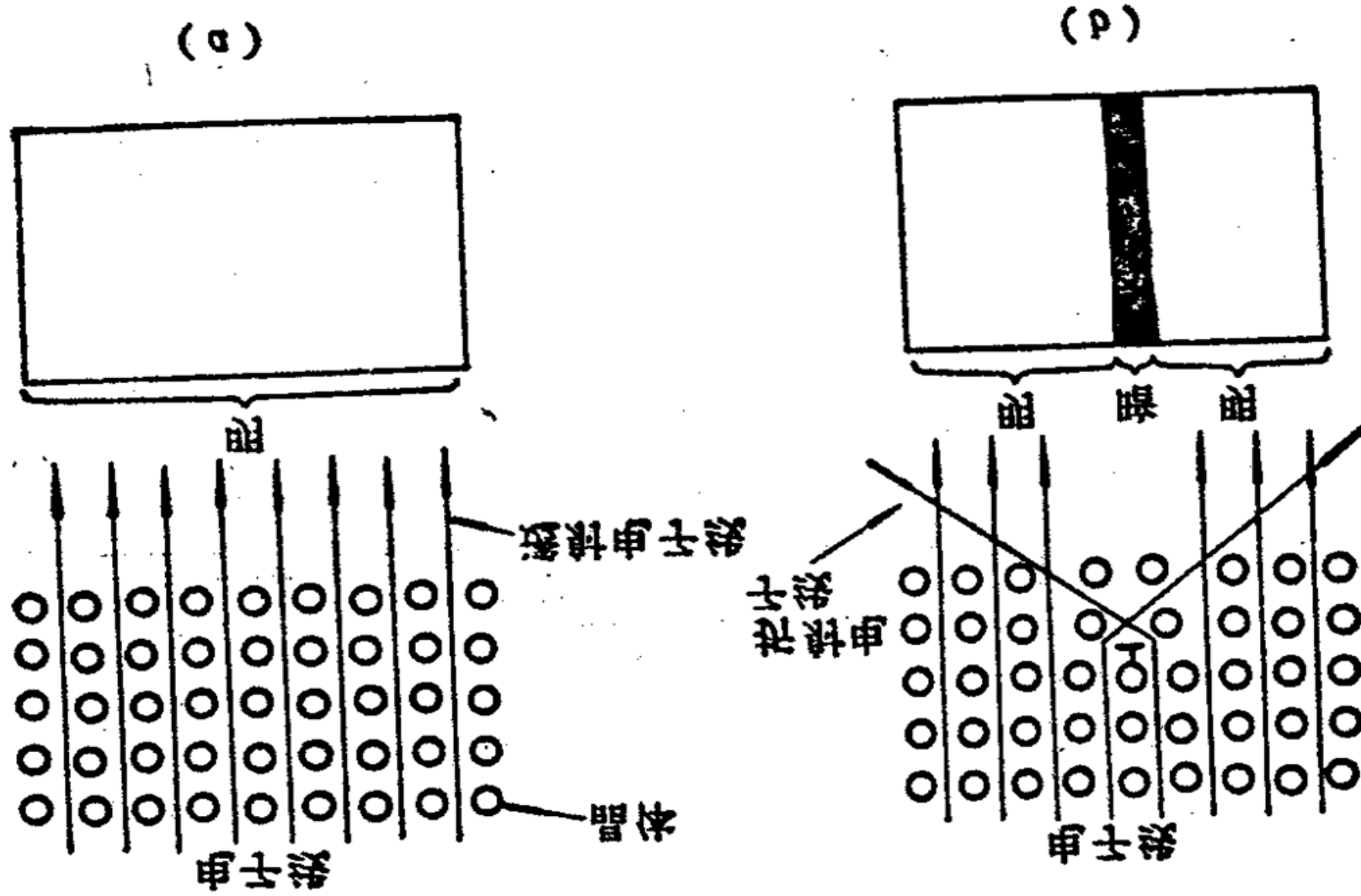
在立方晶系中， $\{111\}$ 面上蚀坑呈三角形， $\{100\}$ 面上呈四方形。

## 2. 透射电镜法

由于位错附近点阵平面发生局部弯曲，那么射入位错附近的电子光束就会发生一定角度的衍射，相应使透射的电子光束减弱，从而使位错线变为黑色线条，下图为18-8不锈钢中多组平行位错和位错网络。

料定向排列 (d) 料定向排列 (a)

图 8-12 示意图定向排列直链串珠 27-8 图



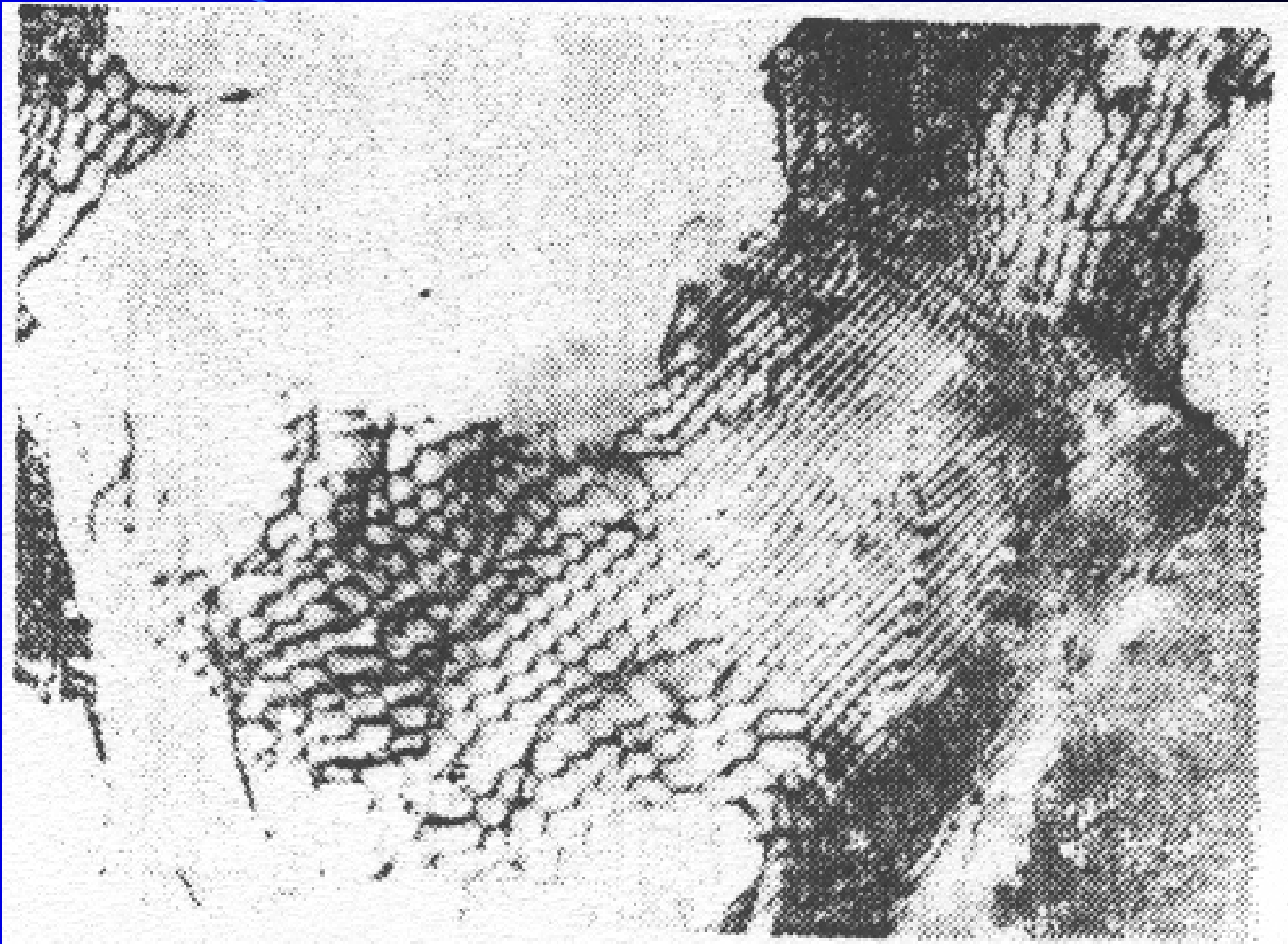
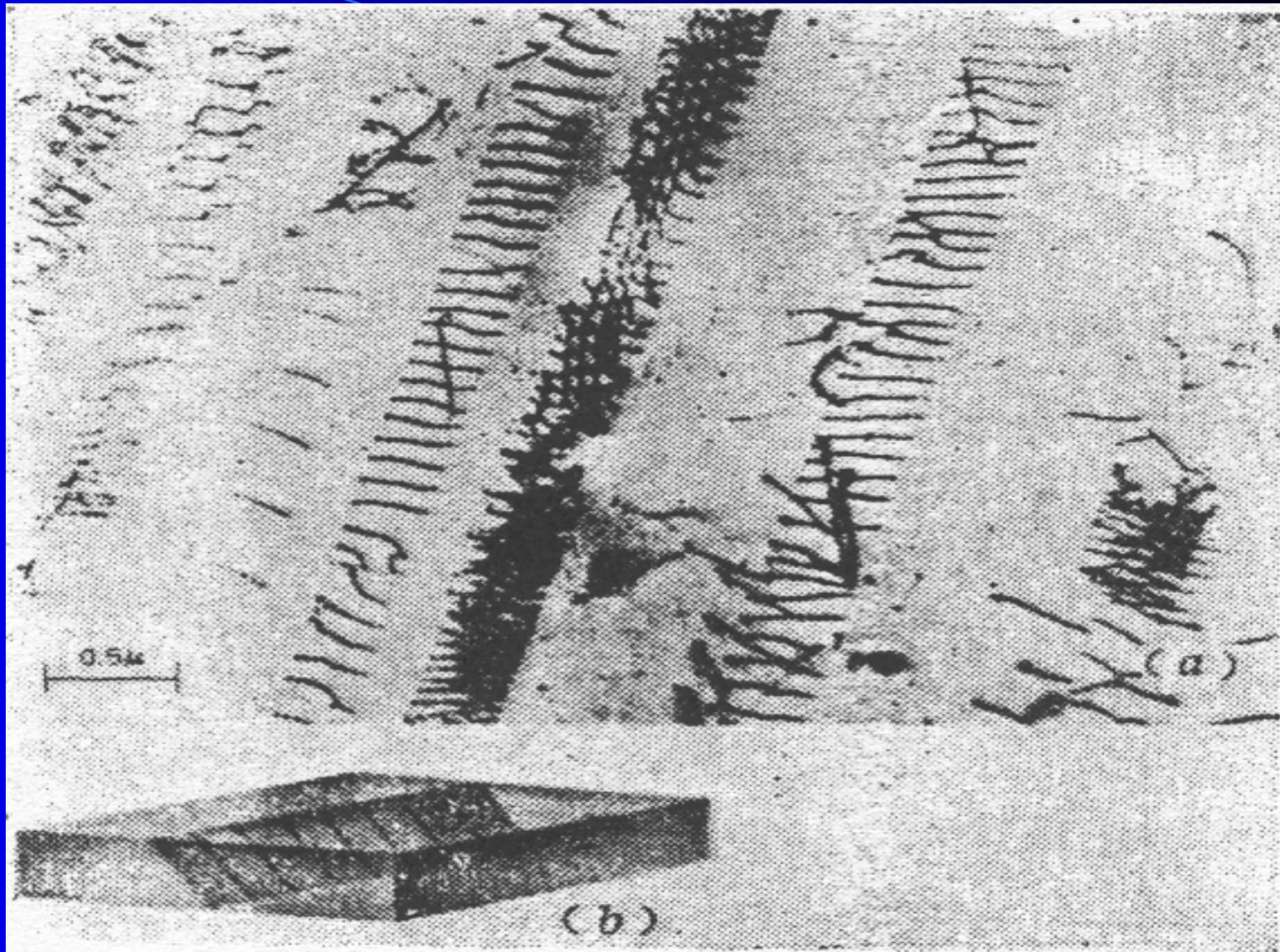
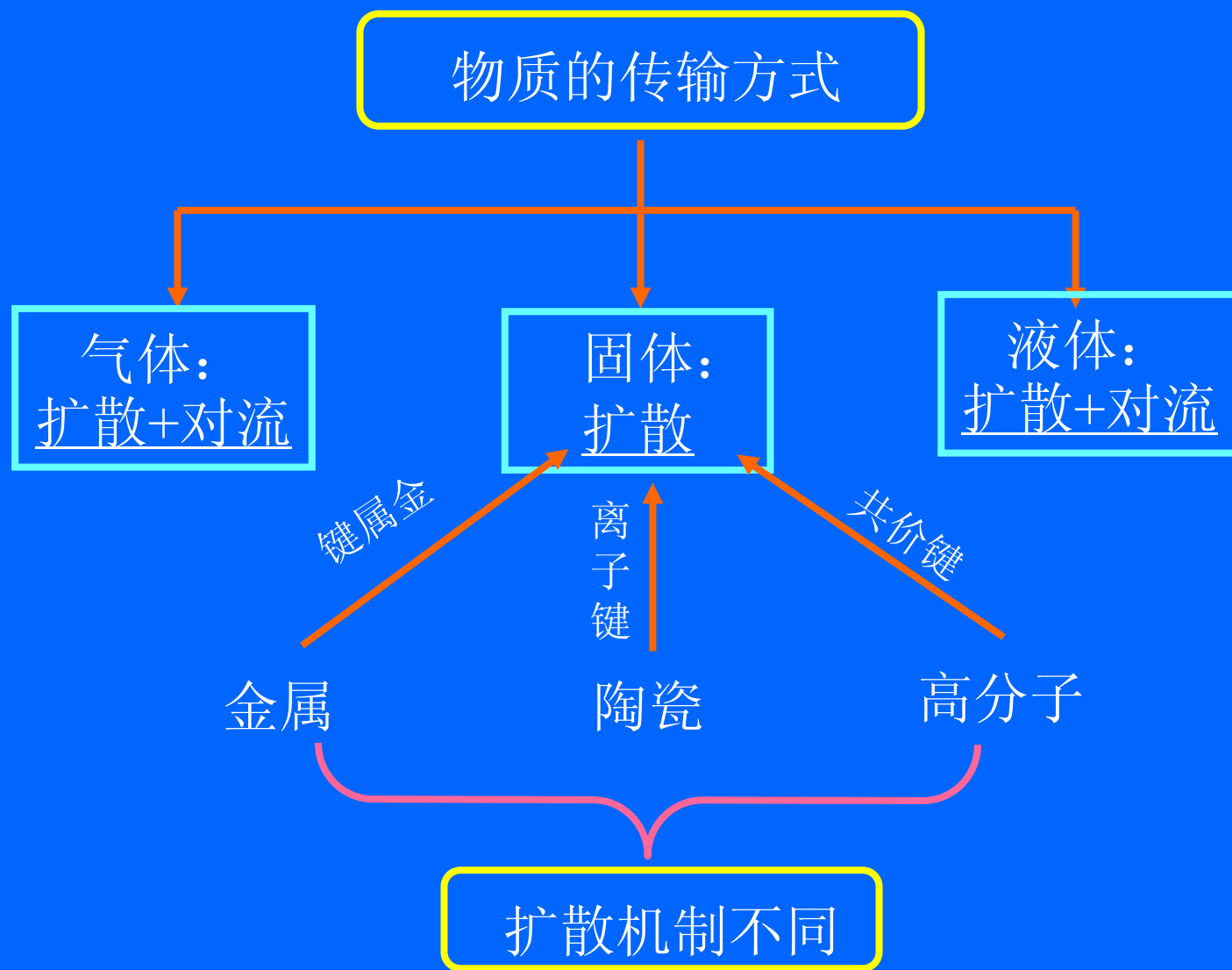


图 6-77 透射电镜观察到的位错网络





6-76 18Cr-8Ni不锈钢中多组平行位错的电镜照片



## 4.1 表象理论(Phenomenological laws)

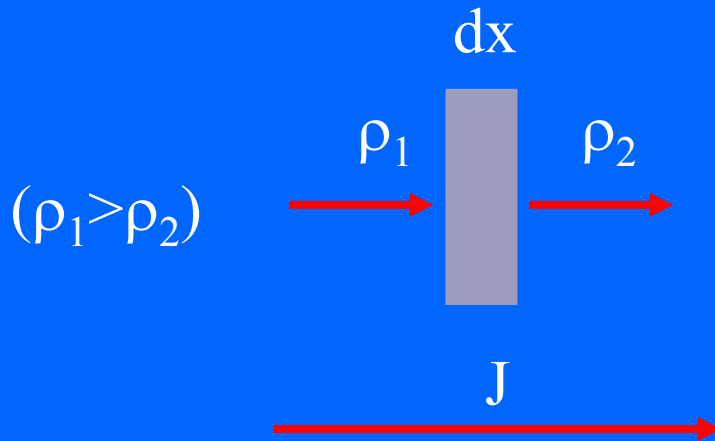
扩散(diffusion): 在一个相内因分子或原子的热激活运动导致成分混合或均匀化的分子动力学过程



## 4.1.1 菲克第一定律(Fick's first law)

稳态扩散

$$\left(\frac{d\rho}{dt} = 0\right)$$



$$J = -D \frac{d\rho}{dx}$$

$J$ : 扩散通量(*mass flux*),  $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$

$D$ : 扩散系数(*diffusivity*),  $\text{m}^2/\text{s}$

$\rho$ : 质量浓度,  $\text{kg}/\text{m}^3$

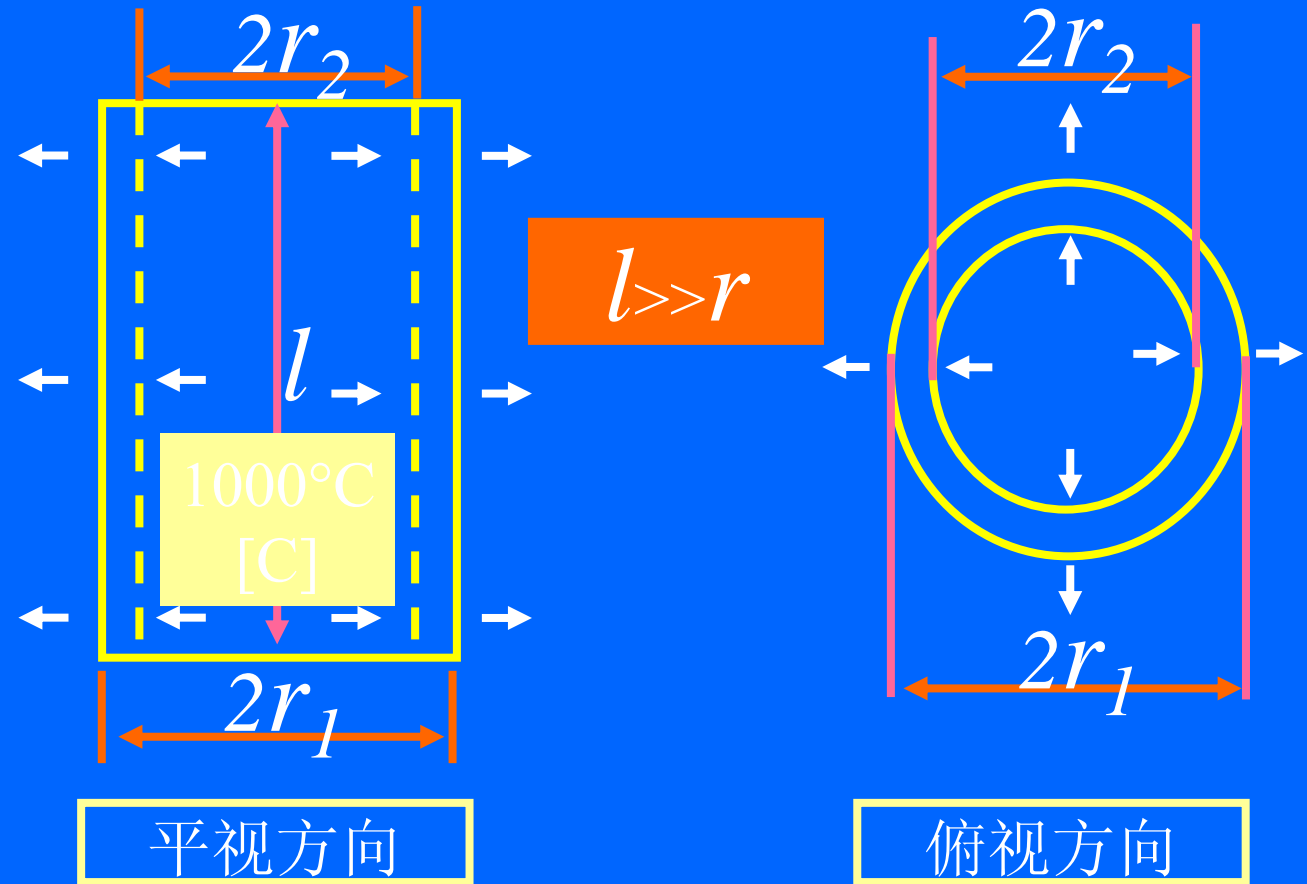
$\frac{d\rho}{dx}$  浓度梯度



## 应用：测定碳在 $\gamma$ -Fe中的扩散系数

图为空心的圆筒，内侧和外侧分别为渗碳和脱碳气氛。

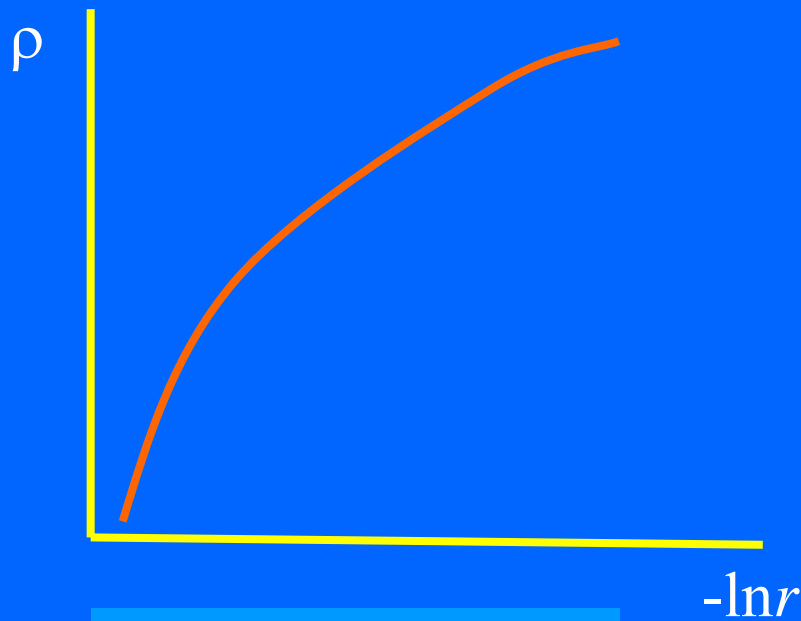
经过一段时间后，筒壁内各点的浓度不再随时间变化，满足稳态扩散条件



稳态时: 单位时间内通过半径为 $r(r_2 \leq r < r_1)$ 的圆柱管壁的碳量为常数:  $q/t$

由菲克第一定律得:  $J = \frac{q}{2\pi r l t} = -D \frac{d\rho}{dr}$

$$\frac{q}{2\pi r l t} = -D \frac{d\rho}{d \ln r}$$



实测的 $\ln r$ 与 $\rho$ 关系

高浓度区

$$\frac{d\rho}{d \ln r} \text{ 小, } D \text{ 大}$$

低浓度区

$$\frac{d\rho}{d \ln r} \text{ 大, } D \text{ 小}$$

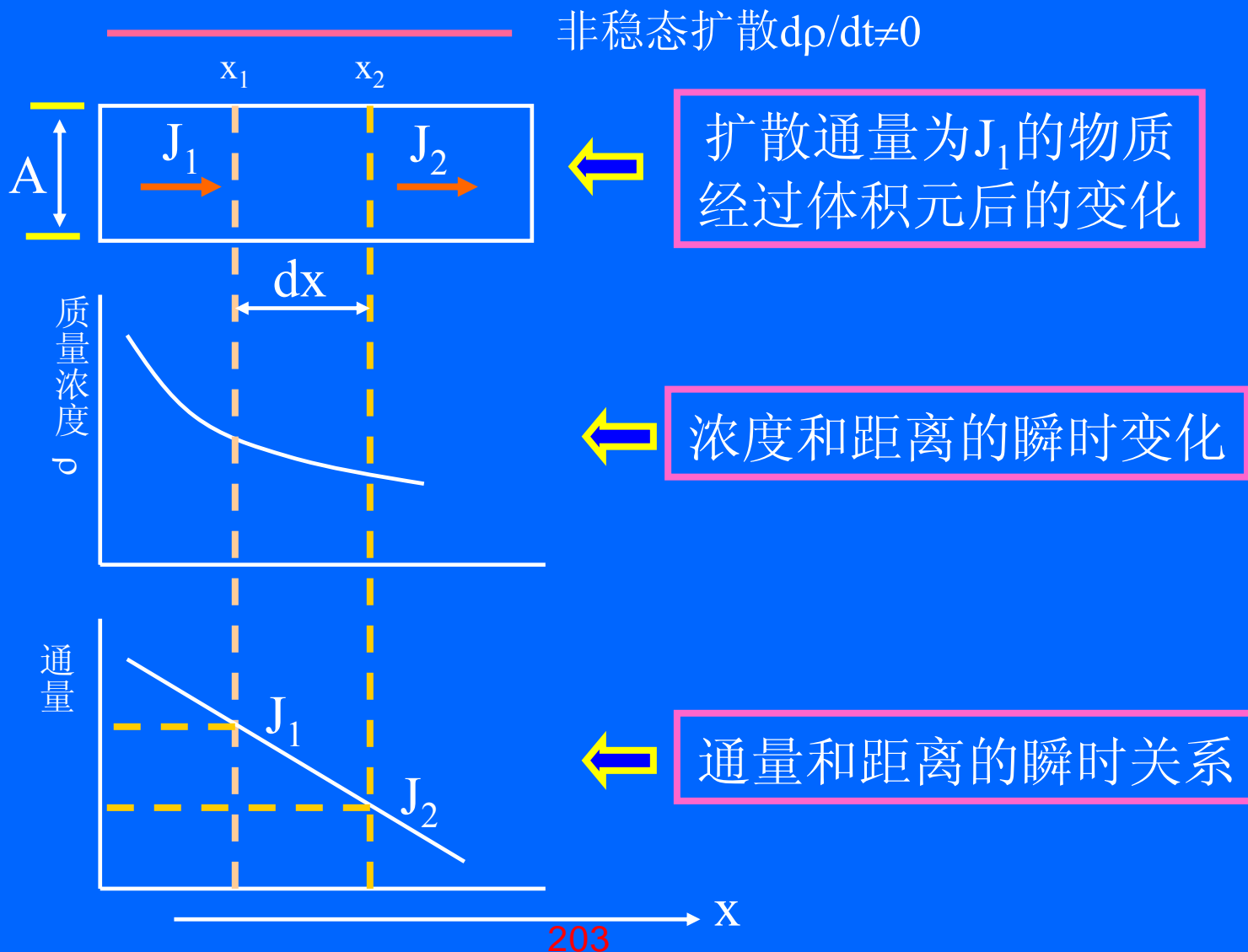
结论:

1. 当 $\ln r$ 与 $\rho$ 呈直线关系时,  $D$ 与碳浓度无关
2. 当 $\ln r$ 与 $\rho$ 为曲线关系时,  $D$ 是碳浓度的函数



## 4.1.2 菲克第二定律(Fick's second law)

推导过程：菲克第一定律+质量守恒



在体积元( $A dx$ )内

积存速率 = 流入速率 - 流出速率

$$\uparrow -\frac{\partial(JA)}{\partial x} dx$$

$$\uparrow J_1 A$$

$$\uparrow J_2 A = J_1 A + \frac{\partial(JA)}{\partial x} dx$$

体积元内扩散物质质量的积存速率：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} A \cdot dx = -\frac{\partial J}{\partial x} A \cdot dx \Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \Rightarrow \frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial \rho}{\partial x} \right)$$



菲克第二定律



若D与浓度无关的情况：

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

对三维各向同性的情况：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \right)$$

菲克定律描述了固体中存在浓度梯度时发生的扩散，称为化学扩散

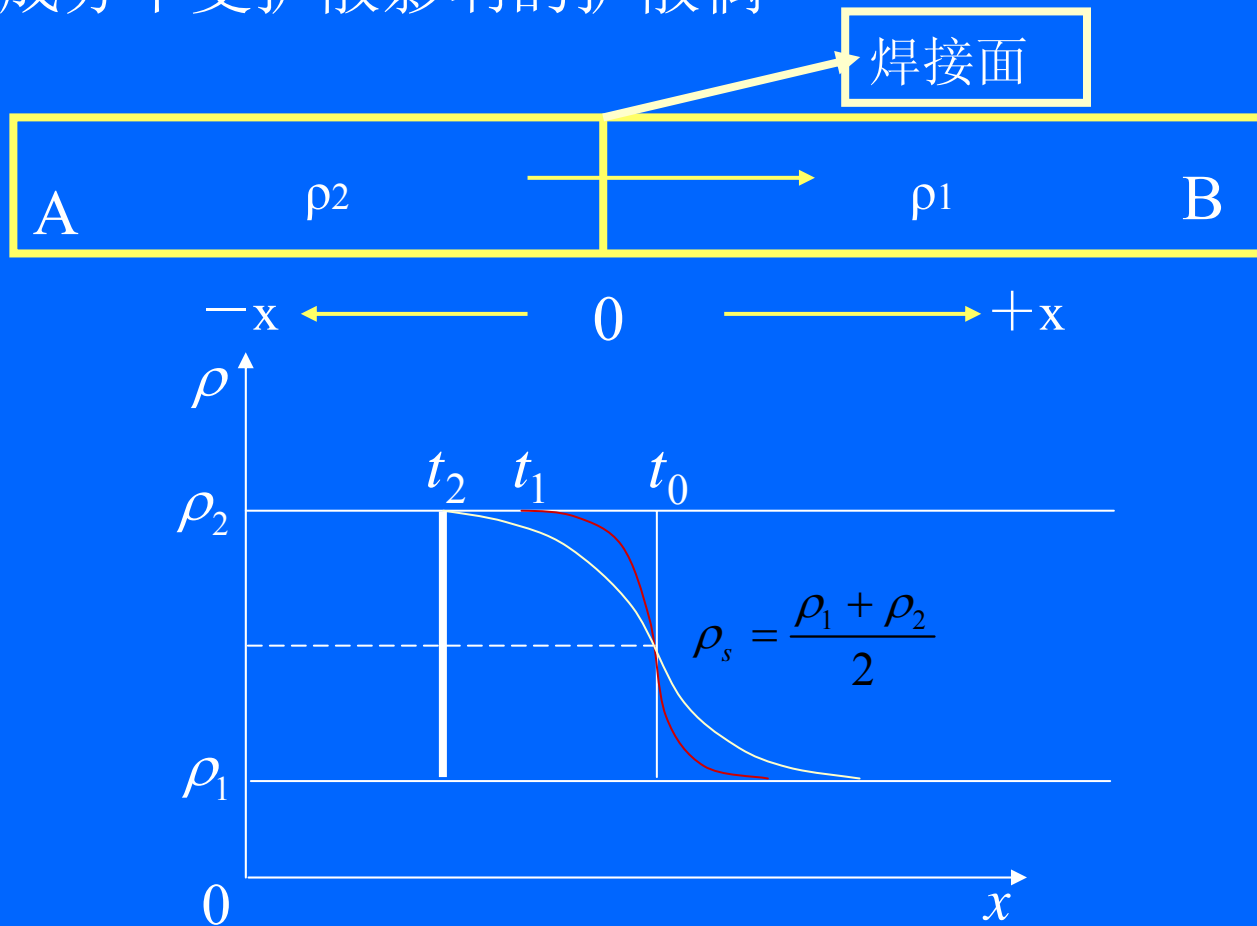
当扩散不依赖于浓度梯度，仅由热振动而引起时，则称为自扩散

定义：自扩散系数  $D_s = \lim_{\frac{\partial \rho}{\partial x} \rightarrow 0} \left( \frac{-J}{\frac{\partial \rho}{\partial x}} \right)$

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

# 扩散方程的解

## 1. 两端成分不受扩散影响的扩散偶



扩散偶的成分距离曲线

初始条件:

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

边界条件:

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

由菲克第二定律

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

和上述边界条件，  
解方程得：

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

式中 $\operatorname{erf}(\beta)$ 为误差函数，可由表查出

## 2. 一端成分不受扩散影响的扩散体

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 $\rho_0$

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

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

$x = \infty$  ,  $\rho = \rho_0$

假定渗碳一开始，渗碳源一端表面就达到渗碳气氛的碳质量浓度 $\rho_s$ ，则：

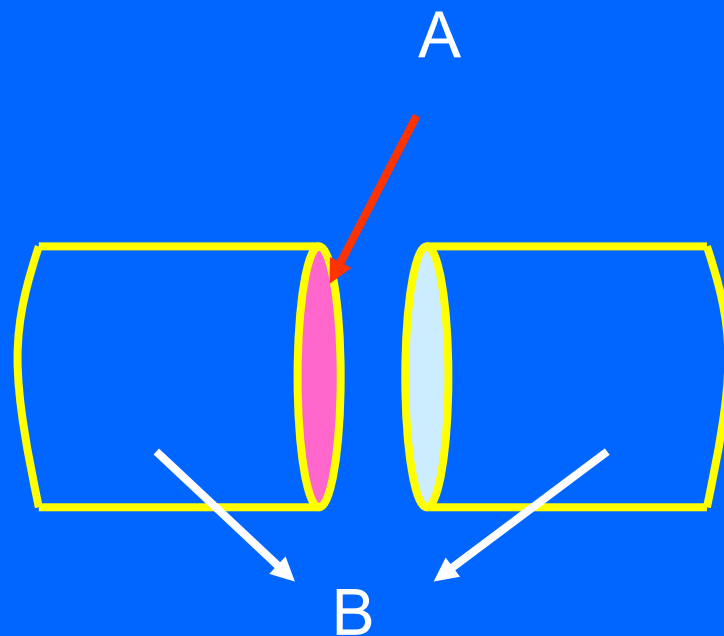
$$\rho(x,t) = \rho_s - (\rho_s - \rho_0) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

如果渗碳零件为纯铁（ $\rho_0=0$ ），则上式简化为：

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

### 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。



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：

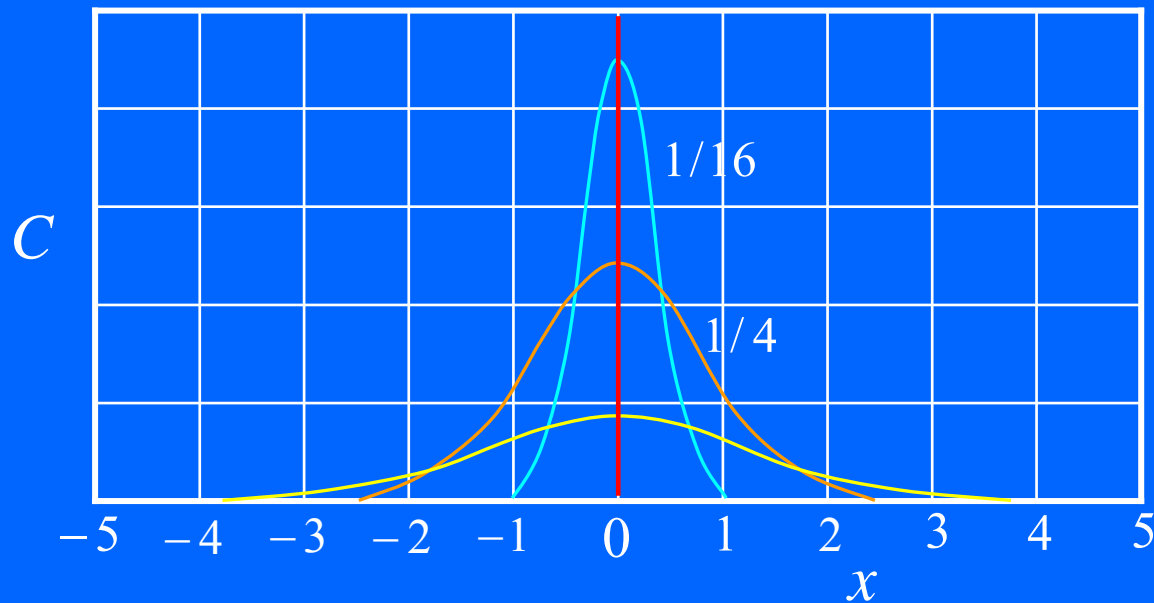
$$\rho = \frac{k}{\sqrt{t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

式中  $k$  是待定常数。通过对上式微分就可知其是菲克第二定律的解



薄膜扩散源随扩散时间衰减后的再分布:

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



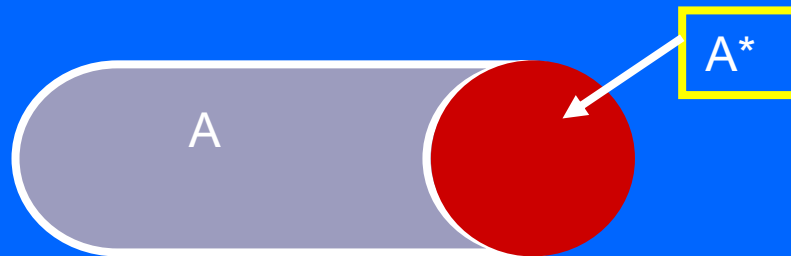
衰减薄膜源扩散后的浓度随距离变化的曲线

如果在金属B棒一端沉积扩散物质A（质量为M），经扩散退火后扩散物质A的质量浓度为上述扩散偶的2倍

即

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

因为扩散物质由原来向左右两端扩散改变为仅向一端扩散  
衰减薄膜扩散源常被用于失踪原子测定金属的自扩散系数。



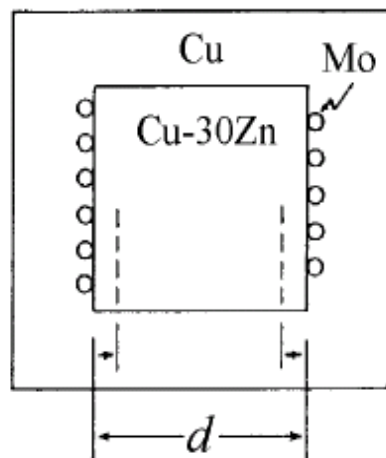
通过测定同位素A\*在没有浓度梯度情况下的扩散系数，就可以得到元素A的自扩散系数

## 4.1.4 置换型固溶体中的扩散

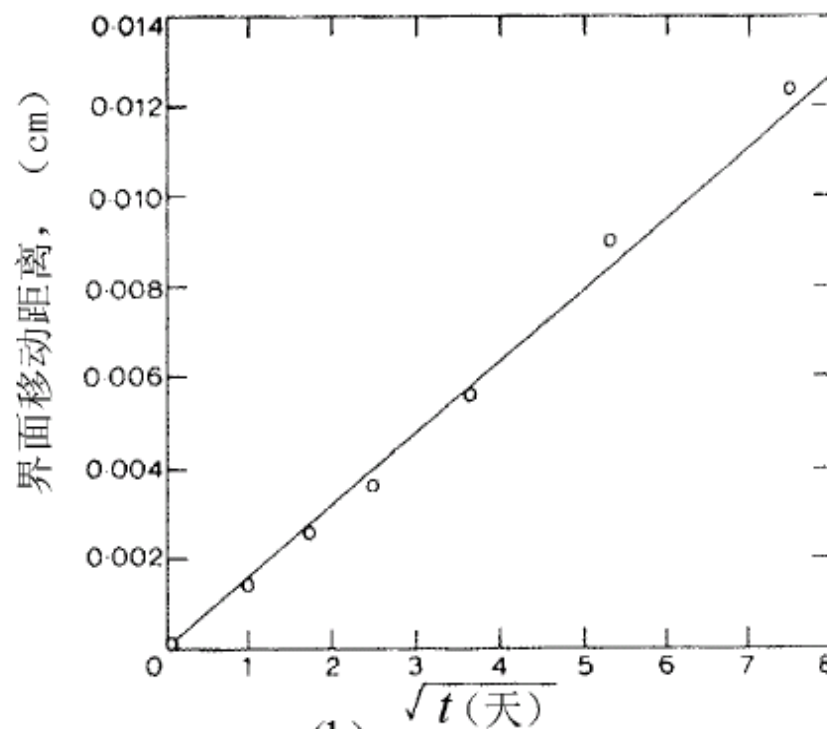
### Kirkendall效应 (1947年发现)



Prof. E. Kirkendall,  
1914-2005



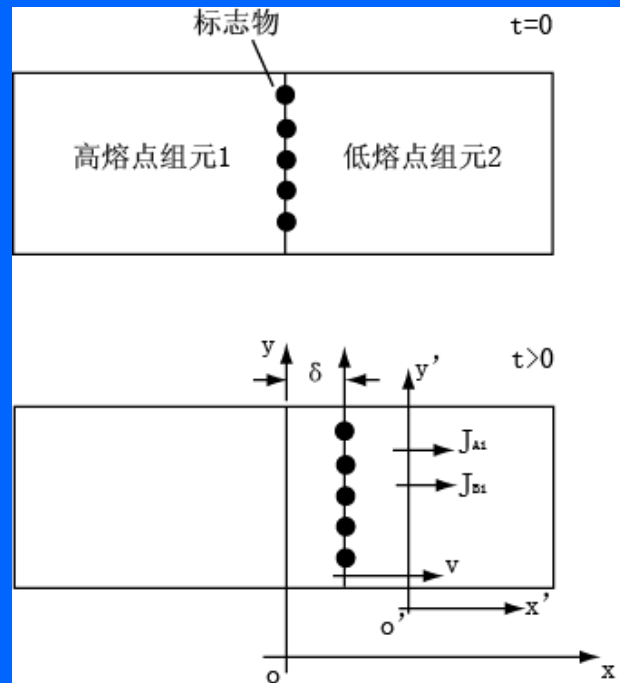
(a)



(b)

原因：两种原子扩散速率的差异

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



在推导  $\bar{D}$ ， $D_1$ ， $D_2$  关系时，假设在扩散过程中，晶格常数不变；晶体中各点的密度不变；横截面的面积不变。本征扩散是相对于动坐标而言的；总的扩散效果为本征扩散和整体变化效果之和。

相对于动坐标系，1，2的本征扩散通量分别为  $J_{11}$ ， $J_{21}$

$$J_{11} = -D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x}$$

$$J_{21} = -D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x}$$

由于 $J_{21} > J_{11}$ ，高熔点一侧有流体静压力，则各晶面连同动坐标系会沿 $x$ 方向平移，相对于固定坐标系，增加了方向相同的两个附加通量 $C_1v$ 和 $C_2v$ 。所以对固定坐标系，总通量为：

$$J_1 = J_{11} + C_1v = -D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} + C_1v = -\bar{D} \frac{\partial C_1}{\partial x}$$

$$J_2 = J_{21} + C_2v = -D_2 \frac{\partial C_2}{\partial x} + C_2v = -\bar{D} \frac{\partial C_2}{\partial x}$$

式中， $v$ 为 $x$ 处晶面的平移速度； $C_1$ ， $C_2$ 分别为 $x$ 处组元1和组元2的浓度。

根据扩散中晶体各点密度不变的条件，有 $C_1(x)+C_2(x)=$ 常数，故  $\frac{\partial C_1}{\partial x} = -\frac{\partial C_2}{\partial x}$

由上面三式，可得：

$$(C_1 D_2 + C_2 D_1) \frac{\partial C_1}{\partial x} = \bar{D} (C_1 + C_2) \frac{\partial C_1}{\partial x}$$

$$\frac{C_1}{C_1 + C_2} D_2 + \frac{C_2}{C_1 + C_2} D_1 = \bar{D}$$

即  $\bar{D} = D_1 x_2 + D_2 x_1$ ， $x_1$ ， $x_2$ 分别为组元1，2在合金中的摩尔分数。

利用 $J_1 = -J_2$ ，得晶面（标志面）的迁移速度

$$\left. \begin{aligned} v &= (D_1 - D_2) \frac{\partial x_1}{\partial x} \\ v &= (D_2 - D_1) \frac{\partial x_2}{\partial x} \end{aligned} \right\}$$

该式与 $\bar{D} = D_1 x_2 + D_2 x_1$  此式合称为达肯公式。 $D_1$ 和 $D_2$ 分别为组元1，2在浓度梯度下的扩散系数，称为分扩散系数（亦称偏扩散系数和本征扩散系数）； $\bar{D}$ 为综合扩散系数（亦称化学扩散系数和互扩散系数）。



达肯对柯肯达尔效应进行了唯象的解释，他把漂移看作类似流体运动的结果。标记漂移的速度表达式为：

$$v = (D_1 - D_2) \frac{\partial x_1}{\partial x}$$

或

$$v = (D_2 - D_1) \frac{\partial x_2}{\partial x}$$

式中的 $x_1$ 和 $x_2$ 分别表示组元1和组元2的摩尔分数。

由上式可知，当组元1和组元2的扩散系数 $D_1$ 和 $D_2$ 相同时，标记漂移速度为零。达肯引入互扩散系数  $\bar{D}$ ，并有

$$\bar{D} = D_1 x_2 + D_2 x_1$$

置换固溶体中的组元扩散通量仍具有菲克第一定律的形式：

$$\begin{aligned} J_1 &= -\bar{D} \frac{d\rho_1}{dx} \\ J_2 &= -\bar{D} \frac{d\rho_2}{dx} \end{aligned} \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} J_1 &= -\bar{D} \frac{d\rho_1}{dx} \\ J_2 &= -\bar{D} \frac{d\rho_2}{dx} \end{aligned}} \right\}$$

只是用互扩散系数  $\bar{D}$  来代替两种原子的扩散系数  $D_1$  和  $D_2$ 。在上式中， $J_1$  和  $J_2$  的扩散方向是相反的

## 4.1.5 扩散系数 $D$ 与浓度相关时的求解

前面的求解中，假设扩散系数  $D$  与浓度无关，而实际上  $D$  往往随浓度而变化。例如，在奥氏体中，间隙原子碳的浓度增加，则其扩散系数  $D$  也随之增加。

因此菲克第二定律应写成下式：

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

设无限长的扩散偶,其初始值为

$$\text{当 } t = 0 \text{ 时 对 } x > 0, \quad \rho = \rho_0$$

$$x < 0, \quad \rho = 0$$

玻尔兹曼引入参量  $\eta$ , 使偏微分方程变为常微分方程:

令

$$\eta = \frac{x}{\sqrt{t}}$$

$$\text{则} \quad \frac{d\rho}{dt} = \frac{d\rho}{d\eta} \frac{d\eta}{dt} = -\frac{x}{2t^{3/2}} \frac{d\rho}{d\eta}$$

$$\frac{d\rho}{dx} = \frac{d\rho}{d\eta} \frac{d\eta}{dx} = \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{d\rho}{d\eta}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x}(D \frac{\partial \rho}{\partial x}) &= \frac{\partial}{\partial x}(\frac{D}{\sqrt{t}} \frac{\partial \rho}{\partial \eta}) = \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{\partial}{\partial \eta}(D \frac{\partial \rho}{\partial \eta}) \frac{\partial \eta}{\partial x} \\ &= \frac{1}{t} \frac{d}{d\eta}(D \frac{\partial \rho}{\partial \eta})\end{aligned}$$

代入菲克第二定律得：

$$-\frac{\eta}{2} \frac{d\rho}{d\eta} = \frac{d}{d\eta}(D \frac{\partial \rho}{\partial \eta})$$

即

$$-\frac{\eta}{2} d\rho = d(D \frac{\partial \rho}{\partial \eta})$$

此时，初始条件变为：

当 $t=0$ 时，

若 $\eta = +\infty$ ，则 $\rho = \rho_0$ ；

若 $\eta = -\infty$ ，则 $\rho = 0$

$$-\frac{1}{2} \int_0^{\rho_1} \eta d\rho = \int_0^{\rho_1} d\left(D \frac{d\rho}{d\eta}\right) = \left[D \frac{d\rho}{d\eta}\right]_{\rho=0}^{\rho=\rho_1}$$

$$= \left(D \frac{d\rho}{d\eta}\right)_{\rho=\rho_1} - \left(D \frac{d\rho}{d\eta}\right)_{\rho=0} \quad *$$

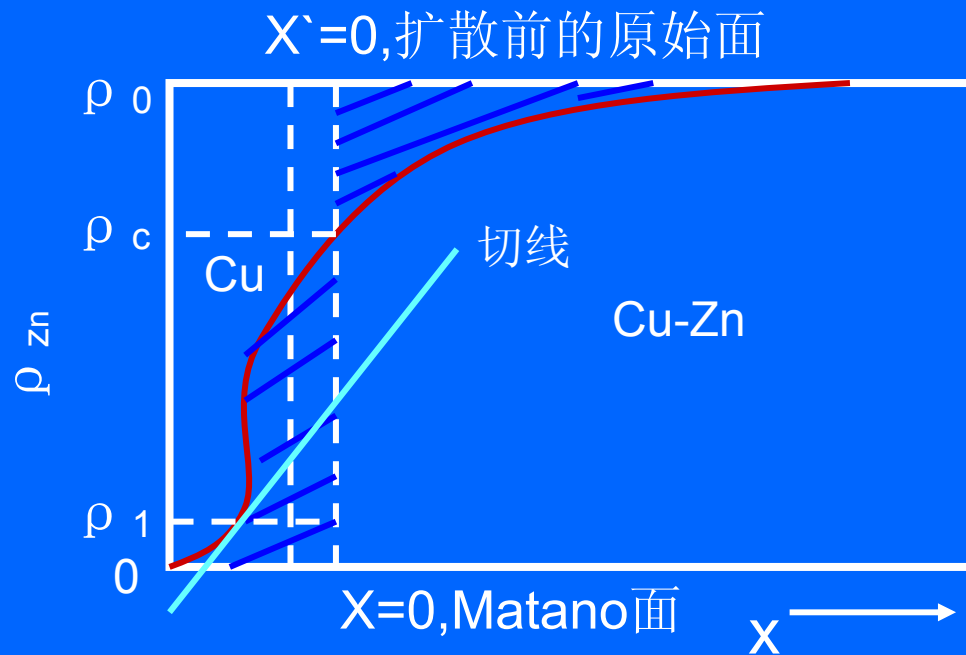
式中

$$\left(D \frac{d\rho}{d\eta}\right) = \left(D \frac{d\rho}{dx} \frac{dx}{d\eta}\right) = \left(D \sqrt{t} \frac{d\rho}{dx}\right)$$

因为当  $\rho = 0$  时,  $\frac{d\rho}{dx} = 0$

则  $\left(D \frac{d\rho}{d\eta}\right)_{\rho=0} = 0$

(\*) 式可化为:  $-\frac{1}{2} \int_0^{\rho_1} \eta d\rho = \left(D \frac{d\rho}{d\eta}\right)_{\rho=\rho_1}$



铜---黄铜扩散偶

将  $\eta = \frac{x}{\sqrt{t}}$  和  $(D \frac{d\rho}{d\eta}) = (D \frac{d\rho}{dx} \frac{dx}{d\eta}) = (D\sqrt{t} \frac{d\rho}{dx})$  代入上式

$$-\frac{1}{2} \int_0^{\rho_1} \frac{x}{\sqrt{t}} d\rho = D(\rho) \sqrt{t} \left( \frac{d\rho}{dx} \right)_{\rho=\rho_1}$$

所以

$$D(\rho_1) = -\frac{1}{2t} \left( \frac{dx}{d\rho} \right)_{\rho=\rho_1} \times \int_0^{\rho_1} x d\rho$$

式中  $\left. \frac{dx}{d\rho} \right|_{\rho=\rho_1}$  是  $\rho = \rho_1$  处斜率的倒数,  $\int_0^{\rho_1} x d\rho$  是积分面积

倂野确定了 $x=0$ 的平面位置,称为倂野面

$$-\frac{1}{2} \int_0^{\rho_0} \eta d\rho = \int_0^{\rho_0} d\left(D \frac{d\rho}{d\eta}\right)$$

$$= \left(D \frac{d\rho}{d\eta}\right)_{\rho=\rho_0} - \left(D \frac{d\rho}{d\eta}\right)_{\rho=0}$$

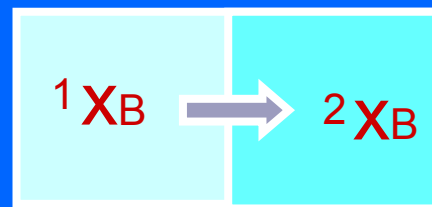
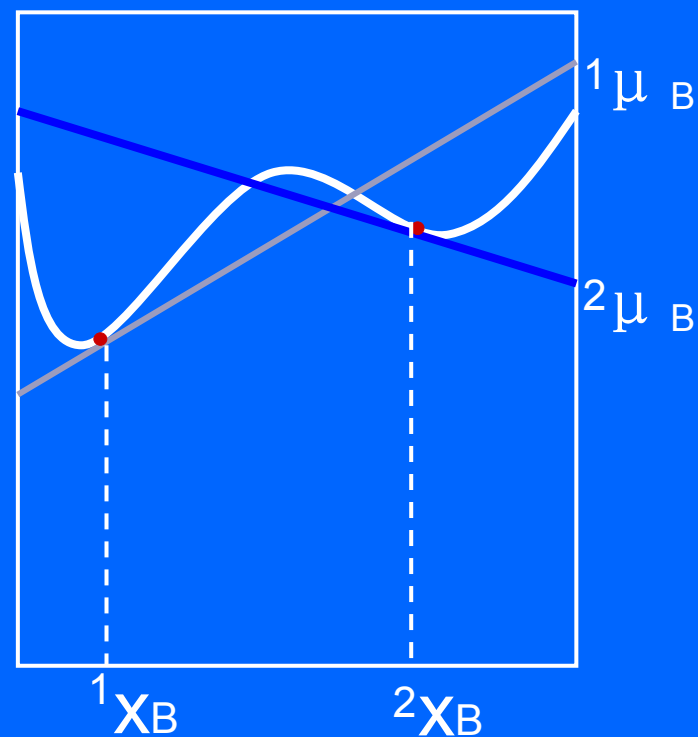
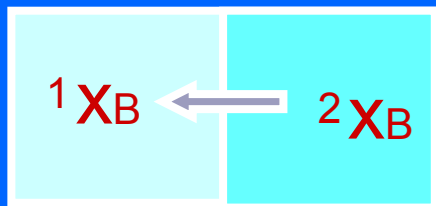
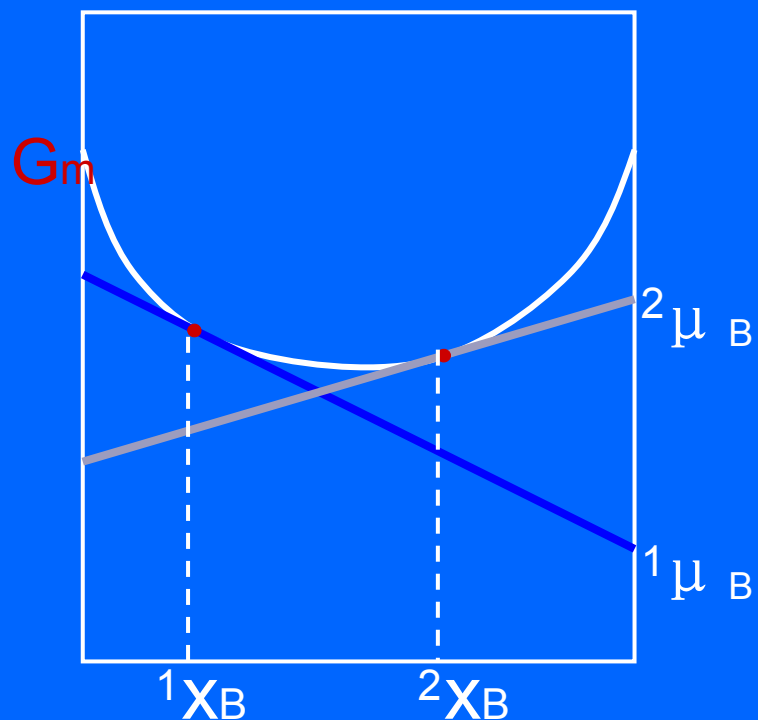
$$= \left(D \frac{d\rho}{d\eta}\right)_{\rho=\rho_0} - \left(D \frac{d\rho}{d\eta}\right)_{\rho=0} = 0$$

因为当 $\rho = \rho_0$ 或 $\rho = 0$ 时,  $\frac{d\rho}{dx} = 0$ ,所以上式两项均为零,由此得到

$$\int_0^{\rho_0} \eta d\rho = \frac{1}{\sqrt{t}} \int_0^{\rho_0} x d\rho = 0$$



## 4.2 扩散的热力学分析



在热力学中，化学势表示每个i原子的自由能，即

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

原子所受的驱动力

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

扩散原子的平均速度：

$$v = BF$$

扩散通量等于扩散原子的质量浓度和其平均速度的乘积

$$J = \rho_i v_i$$

由此可得

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

由菲克第一定律：

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

可得：

$$x_i = \frac{\rho_i}{\rho}, \partial \mu_i = kT \ln a_i$$

$$D = kTB_i$$

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

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

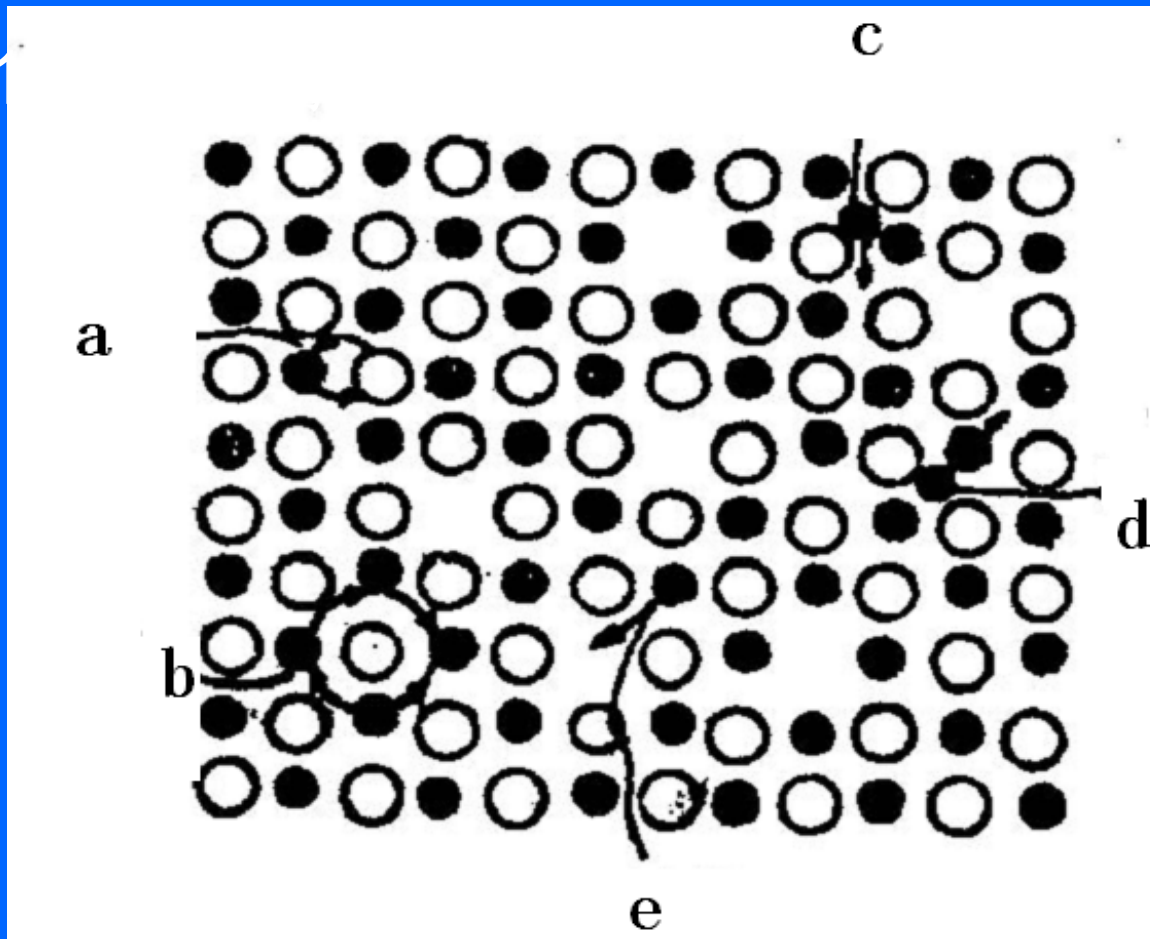
**原因：**从热力学分析可知，扩散的驱动力并不是浓度梯度，而应是化学势梯度，由此不仅能解释通常的扩散现象，也能解释“上坡扩散”等反常现象。决定组元扩散的基本因素是化学势梯度，不管是上坡扩散还是下坡扩散，其结果总是导致扩散组元化学势梯度的减小，直至化学势梯度为零

### 引起上坡扩散还可能有以下一些情况：

- 1).弹性应力的作用。晶体中存在弹性应力梯度时，它促使较大半径的原子跑向点阵伸长部分，较小半径原子跑向受压部分，造成固溶体中溶质原子的不均匀分布。
- 2).晶界的内吸附。晶界能量比晶内高，原子规则排列较晶内差，如果溶质原子位于晶界上可降低体系总能量，它们会优先向晶界扩散，富集于晶界上，此时溶质在晶界上的浓度就高于在晶内的浓度。
- 3).大的电场或温度场也促使晶体中原子按一定方向扩散，造成扩散原子的不均匀性。

# 4.3 扩散的原子理论

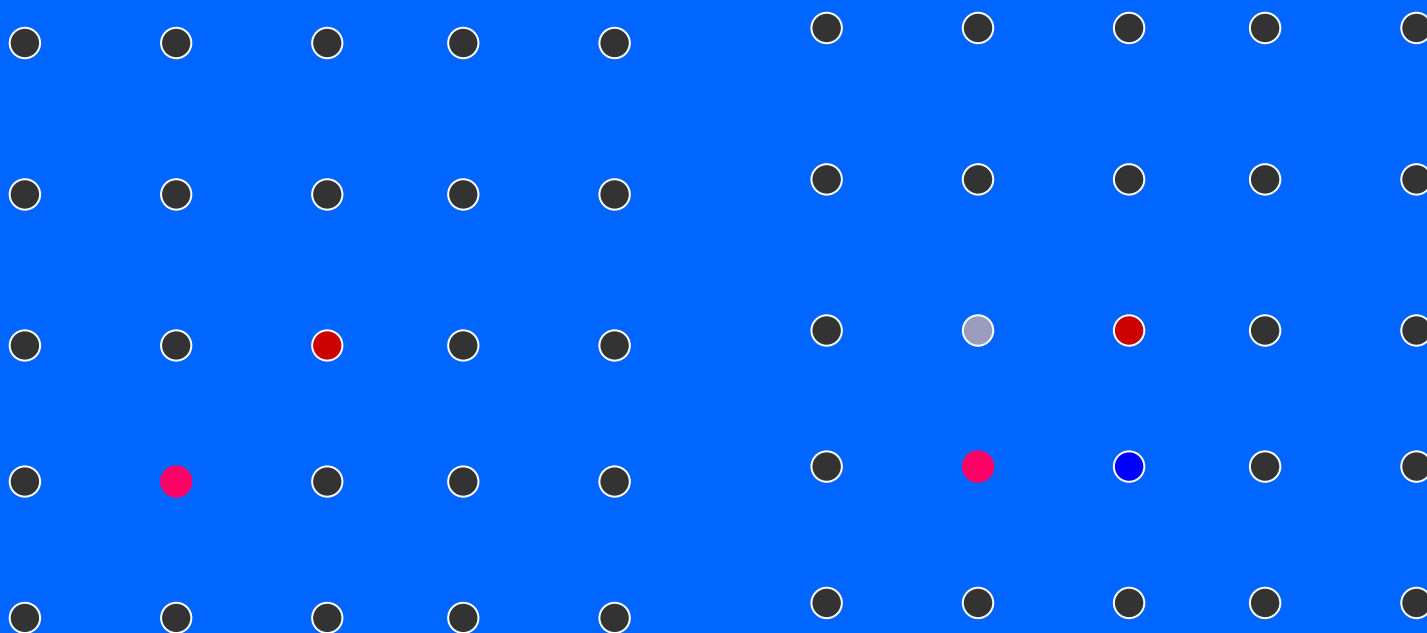
## 4.3.1



(a) 直接交换； (b) 环形交换； (c) 间隙； (d) 推填； (e) 空位

## 1. 交换机制

相邻原子的直接交换机制是两个相邻原子互换了位置。4个原子同时交换，其所涉及到的能量远小于直接交换

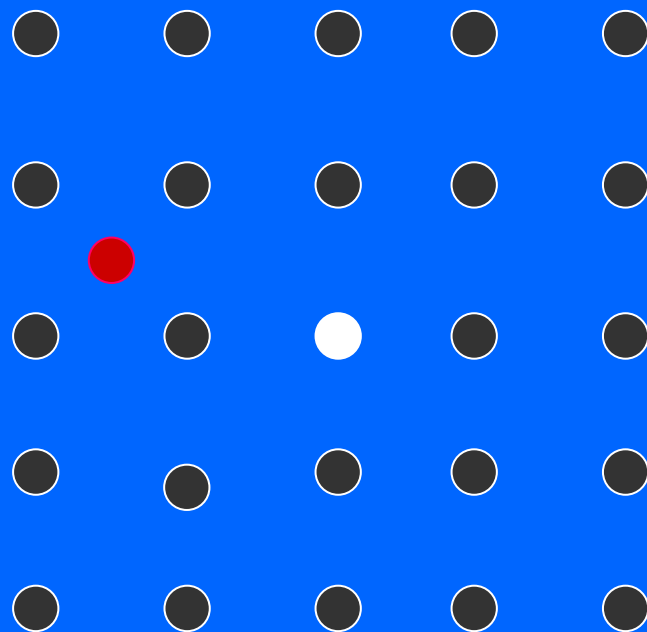


(a) 直接交换

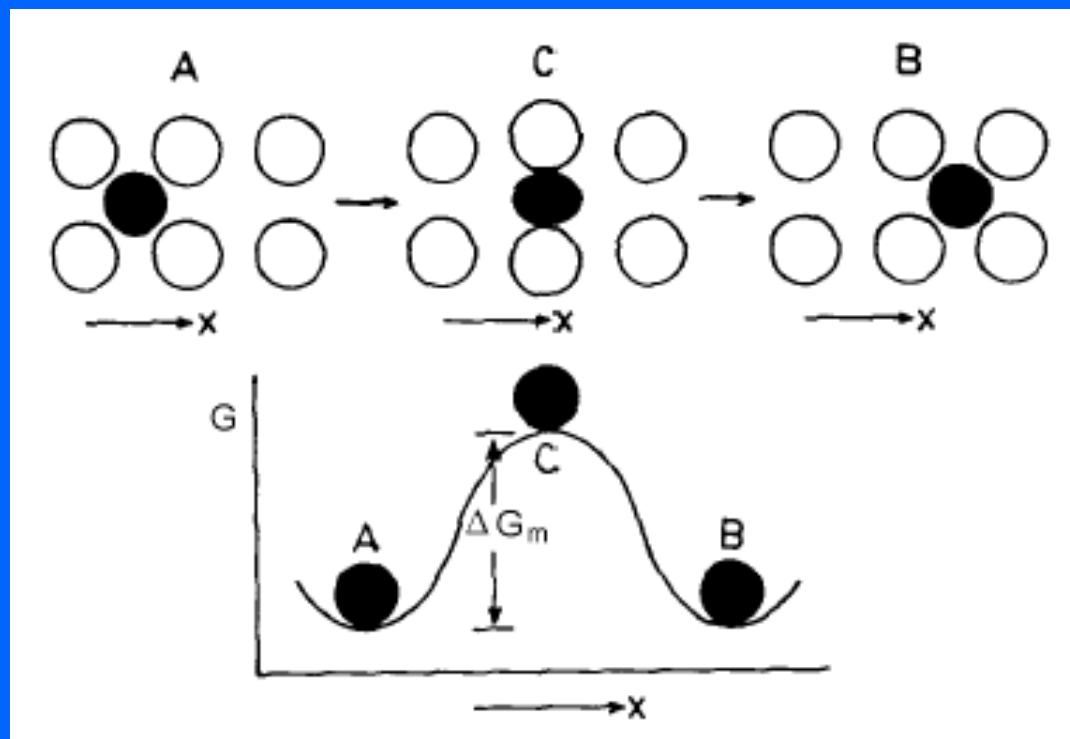
(b) 环形交换

## 2. 间隙机制

在间隙扩散机制中（如图），原子从一个晶格中间隙位置迁移到另一个间隙位置。



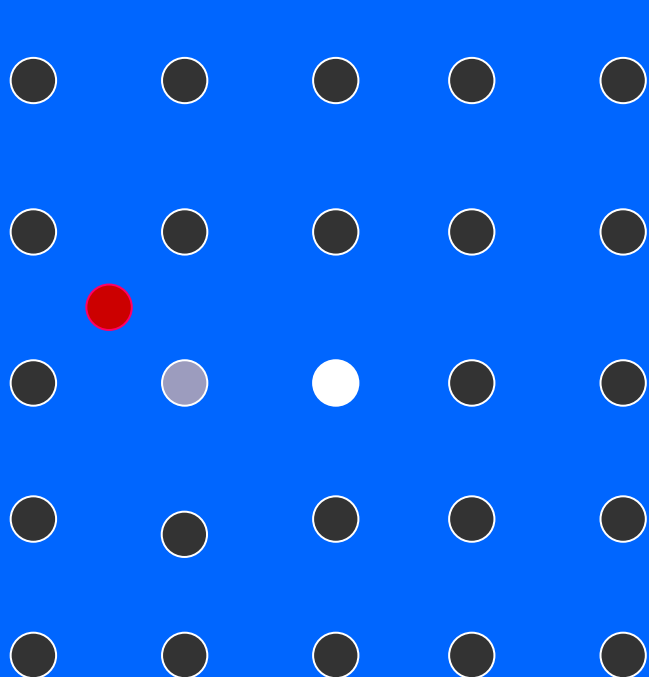
(c) 间隙机制



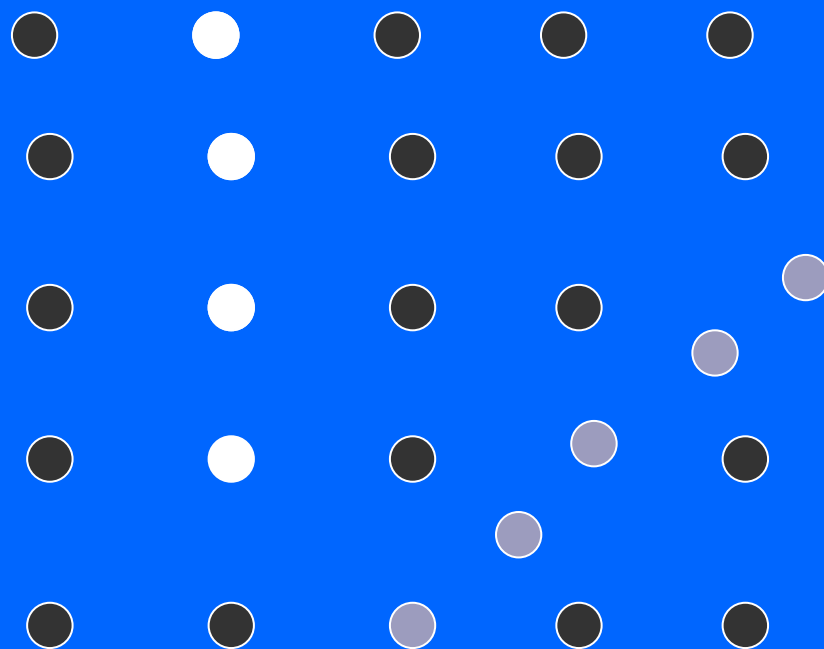
间隙扩散要引起很大畸变，所以需要很大的能量



由于前面的间隙机制要有很大的畸变，所以又提出了推挤机制和挤列机制



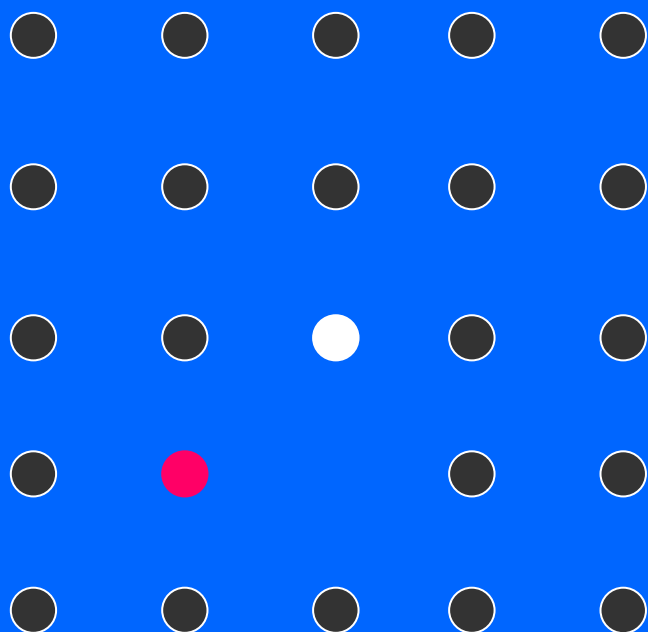
(d) 推挤



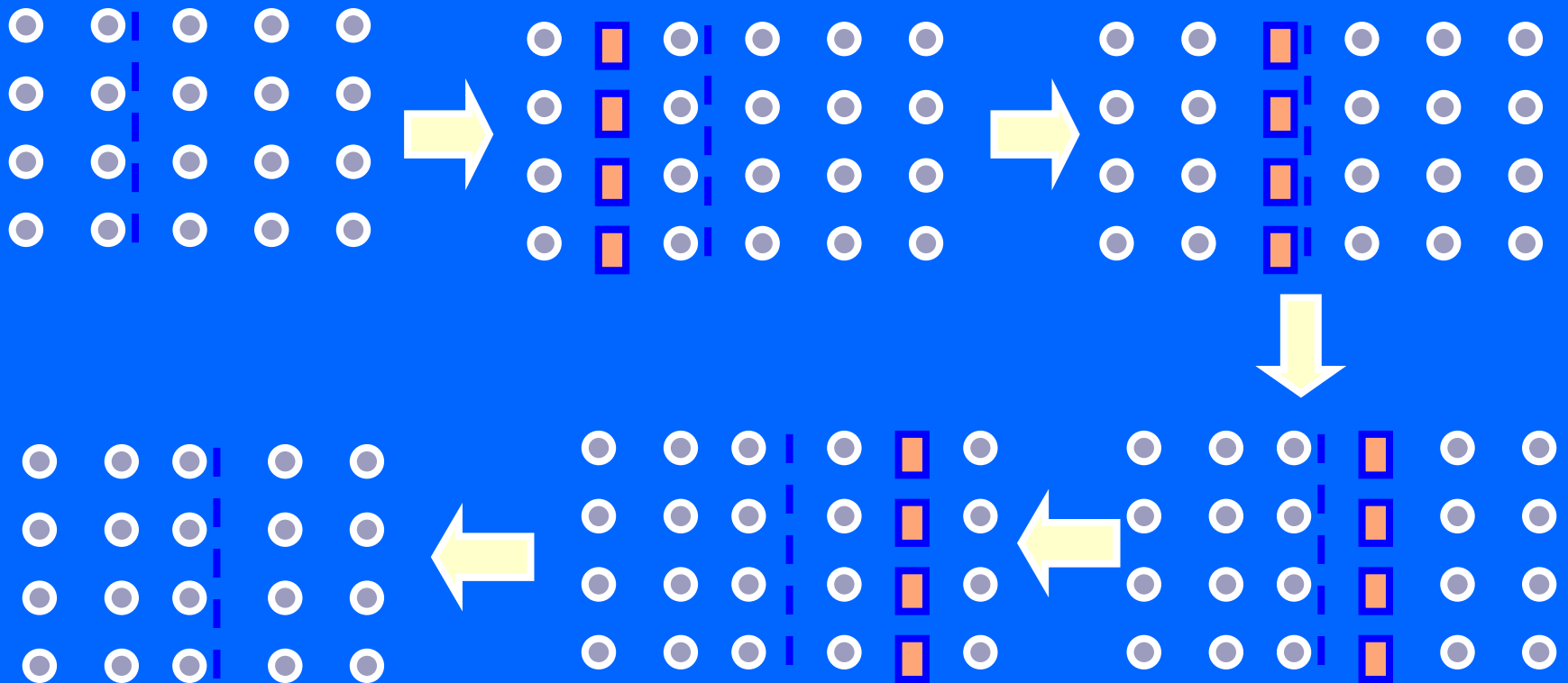
(e) 挤列

### 3. 空位机制

晶体中存在着空位。这些空位的存在使原子迁移更容易，故大多数情况下，原子扩散是借助空位机制



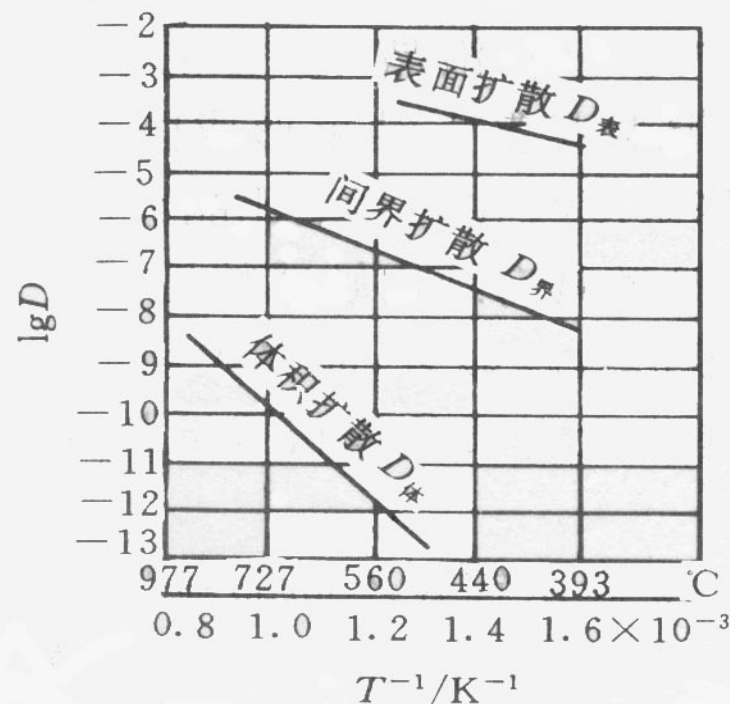
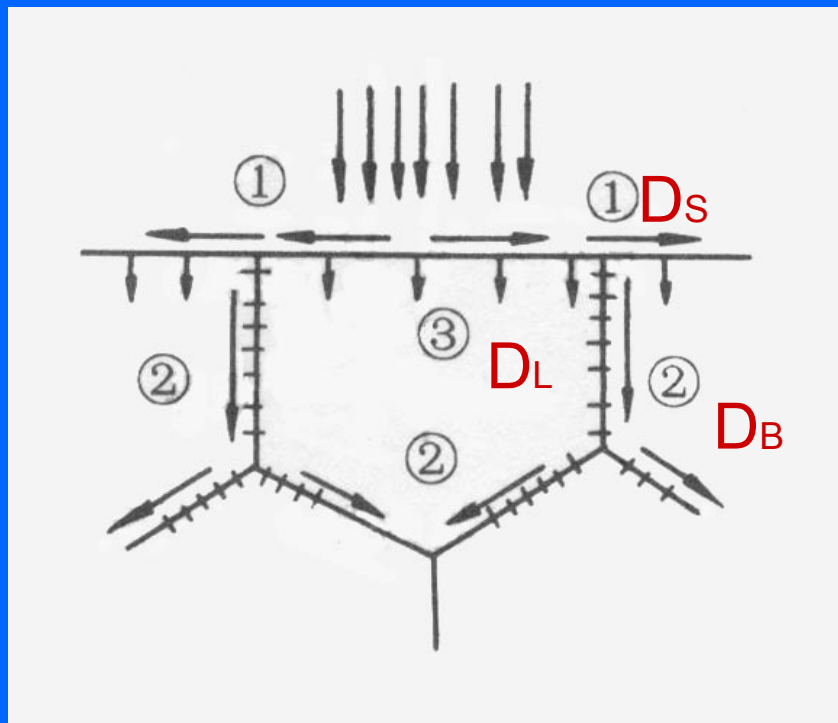
(c) 空位机制示意图



标记漂移产生的示意图

(圆点：原子；方块：空位；虚线：标记)

## 4. 晶界扩散及表面扩散



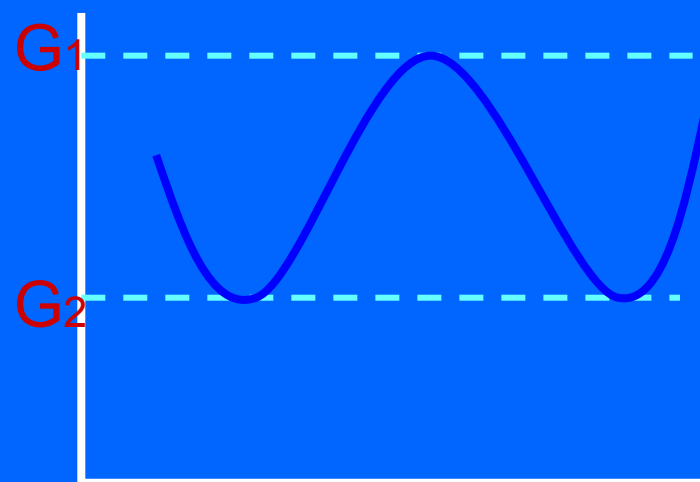
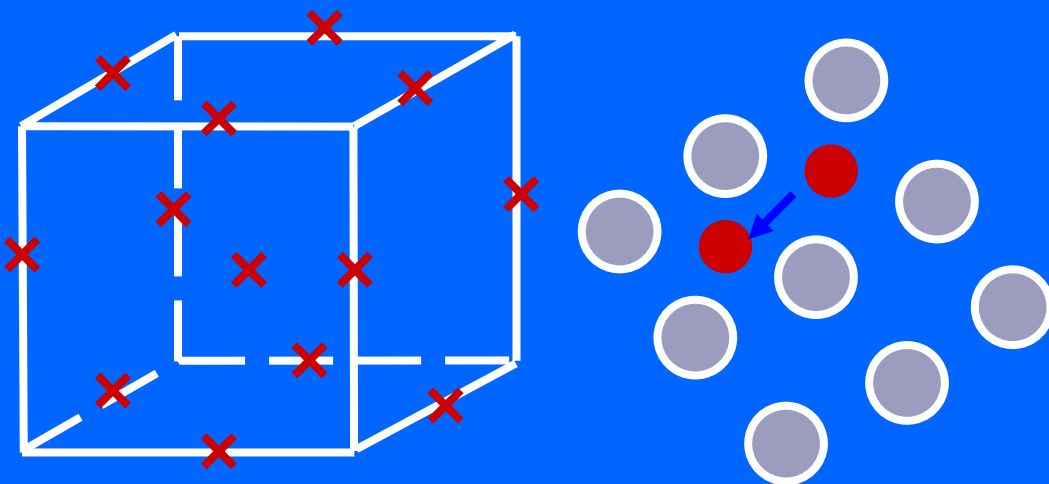
$$D_L < D_B < D_s$$

“短路”扩散：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，导致这些缺陷中的扩散速率大于完整晶体内的扩散速率。

## 4.3.2 原子跳跃和扩散系数

### 1. 原子跳跃频率

以间隙固溶体为例，溶质原子的扩散一般是从一个间隙位置跳跃到其近邻的另一个间隙位置



面心立方结构的八面体间隙及（100）晶面

241

原子的自由能与其位置的关系

根据麦克斯韦-波尔兹曼统计分布定律，在 $N$ 个溶质原子中，自由能大于 $G_2$ 的原子数为：

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

自由能大于 $G_1$ 的原子数：

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

则

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

由于 $G_1$ 处于平衡位置，即最低自由能的稳定状态，故  $n(G > G_1) \approx N$

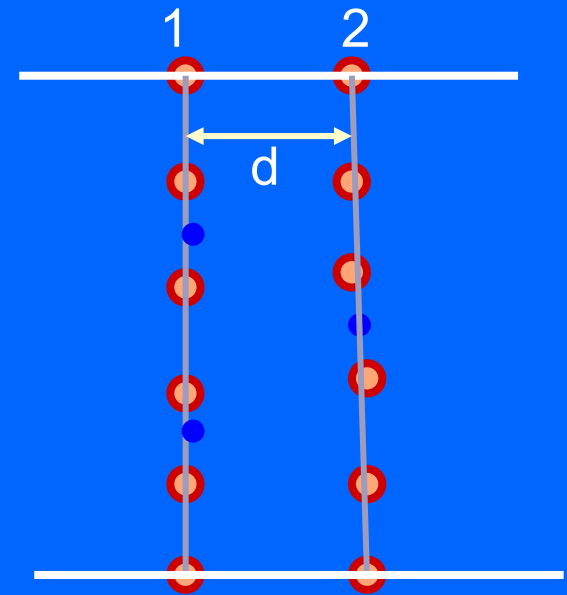
上式变为：

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

假定晶面1和晶面2的面积为单位面积，分别由 $n_1$ 、 $n_2$ 个原子。从一个晶面跳到另一个晶面的几率为 $P$ ，则在 $\Delta t$ 时间内

$$N_{1-2} = n_1 P \Gamma \Delta t$$

$$N_{2-1} = n_2 P \Gamma \Delta t$$



如果 $n_1 > n_2$ ，在晶面2上得到间隙溶质原子的净值

$$N_{1-2} - N_{2-1} = (n_1 - n_2) P \Gamma \Delta t$$

即

$$\frac{(N_{1-2} - N_{2-1}) A_r}{N_A} = \frac{(N_{1-2} - N_{2-1}) P \Gamma \Delta t A_r}{N_A} = J \Delta t$$

设两晶面间距为 $d$ ，可得质量浓度为

$$\rho_1 = \frac{n_1 A_r}{N_A d}$$

$$\rho_2 = \frac{n_2 A_r}{N_A d}$$

晶面2上的质量浓度可由微分公式写出：

$$\rho_2 = \rho_1 + \frac{d\rho}{dx} \cdot d$$

由上面的式子可得：

$$\rho_2 - \rho_1 = \frac{1}{d} (n_2 - n_1) \frac{A_r}{N_A}$$

$$\rho_2 - \rho_1 = \frac{d\rho}{dx} \cdot d$$



对比上两式得：

$$n_2 - n_1 = \frac{d\rho}{dx} \bullet d^2 \bullet \frac{N_A}{A_r}$$

所以：

$$J = (n_2 - n_1)P\Gamma \frac{A_r}{N_A} = -d^2 P\Gamma \frac{d\rho}{dx}$$

上式和菲克第一定律比较，可得：

$$D = Pd^2\Gamma$$

式中前两项取决于固溶体的结构，而  $\Gamma$  除了于物质本身性质有关，还与温度有关。

## 2.扩散系数

对于间隙型扩散，设原子的振动频率为 $\nu$ ，溶质原子最邻近的间隙位置数为 $z$ （即间隙配位数），则 $\Gamma$ 应是 $\nu$ ， $z$ ，以及具有跳跃条件的原子分数 $\exp(-\Delta G/kT)$ 的乘积，

即：

$$\Gamma = \nu z \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)$$

因为

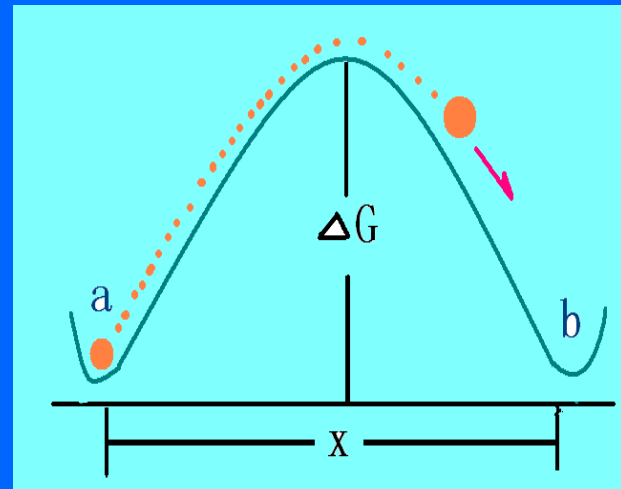
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \approx \Delta U - T\Delta S$$

所以

$$\Gamma = \nu z \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta U}{kT}\right)$$

代入  $D = Pd^2\Gamma$

得：  $D = d^2P\nu z \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta U}{kT}\right)$



$$\text{令} \quad D_0 = d^2 P v z \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right)$$

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

式中 $D_0$ 称为扩散常数； $\Delta U$ 是间隙扩散时溶质原子跳跃所需额外的热力学内能，该迁移能等于间隙原子的扩散激活能 $Q$

在固溶体中的置换扩散或纯金属中的自扩散中，原子的迁移主要是通过空位机制

温度T时晶体中平衡空位摩尔分数

$$X_v = \exp\left(\frac{-\Delta U_v}{kT} + \frac{\Delta S_v}{k}\right)$$

式中  $\Delta U_v$  为空位形成能， $\Delta S_v$  为熵增值。

若配位数为  $Z_0$ ，则原子周围最近邻空位分数为

$$Z_0 X_v = Z_0 \exp\left(\frac{-\Delta U_v}{kT} + \frac{\Delta S_v}{k}\right)$$

设扩散原子跳入空位所需的自由能  $\Delta G \approx \Delta U - T \Delta S$

则

$$\Gamma = \nu Z_0 \exp\left(\frac{-\Delta U \nu}{kT} + \frac{\Delta S \nu}{k}\right) Z_0 \exp\left(\frac{-\Delta U}{kT} + \frac{\Delta S}{k}\right)$$

代入  $D = P d^2 \Gamma$

$$\text{得: } D = d^2 P \nu Z_0 \exp\left(\frac{\Delta S \nu + \Delta S}{k}\right) \exp\left(\frac{-\Delta U \nu - \Delta U}{kT}\right)$$

$$\text{令 } D_0 = d^2 P \nu Z_0 \exp\left(\frac{\Delta S \nu + \Delta S}{k}\right)$$

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

$$Q = \Delta U \nu + \Delta U$$

间隙扩散机制和空位扩散机制的扩散系数都遵循阿累尼乌斯 (Arrhenius) 方程

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

式中， $R$ 为气体常数，其值为 $8.314\text{J}/(\text{mol K})$ ； $Q$ 代表每摩尔原子的激活能， $T$ 为绝对温度。由此表明，不同扩散机制的扩散系数表达形式相同，但 $D_0$ 和 $Q$ 值不同。

## 4.4 扩散激活能

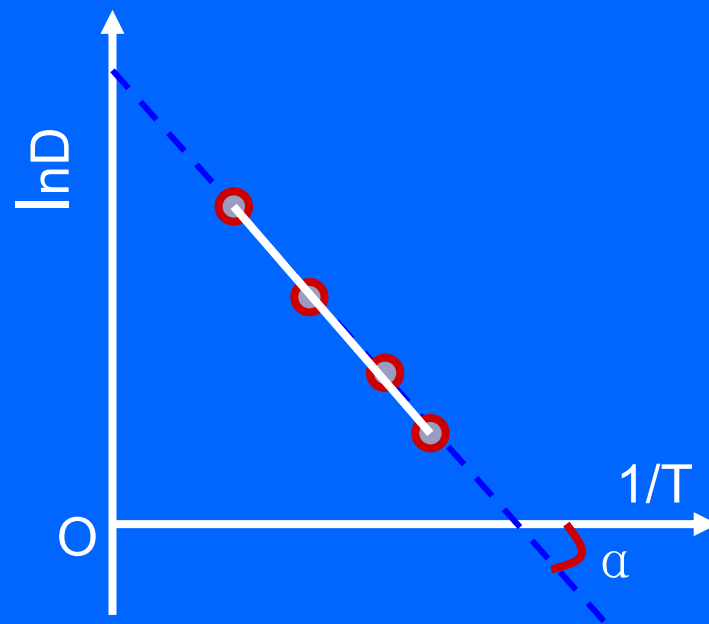
当晶体中的原子以不同方式扩散，所需的扩散激活能 $Q$ 值是不同的。在间隙扩散机制中， $Q = \Delta U$ ；在空位扩散机制中， $Q = \Delta U + \Delta U_v$ 。除此外，还有晶界扩散、表面扩散、位错扩散，它们的扩散激活能是各不相同的，因此，求出某种条件的扩散激活能，对于了解扩散的机制是非常重要的

扩散系数

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

两边取对数，则有

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{RT}$$



$\ln D - 1/T$ 的关系图

## 4.5 无规则扩散行走与扩散距离

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

设想一个原子做 $n$ 次跳跃，并以矢量 $\vec{r}_i$ 表示各次跳跃，从原点到原子的最终位置的长度和方向用矢量 $\vec{R}_n$ 来表示

$$\vec{R}_n = \vec{r}_1 + \vec{r}_2 + \vec{r}_3 + \cdots + \vec{r}_n = \sum_{i=1}^n \vec{r}_i$$



为求 $\overrightarrow{R_n}$ 的模,将上式做点乘,即

$$\begin{aligned} R_n^2 = \overrightarrow{R_n} \bullet \overrightarrow{R_n} &= \overrightarrow{r_1} \bullet \overrightarrow{r_1} + \overrightarrow{r_1} \bullet \overrightarrow{r_2} + \overrightarrow{r_1} \bullet \overrightarrow{r_3} + \cdots + \overrightarrow{r_1} \bullet \overrightarrow{r_n} \\ &\quad + \overrightarrow{r_2} \bullet \overrightarrow{r_1} + \overrightarrow{r_2} \bullet \overrightarrow{r_2} + \overrightarrow{r_2} \bullet \overrightarrow{r_3} + \cdots + \overrightarrow{r_2} \bullet \overrightarrow{r_n} \\ &\quad + \cdots \\ &\quad + \overrightarrow{r_n} \bullet \overrightarrow{r_1} + \overrightarrow{r_n} \bullet \overrightarrow{r_2} + \overrightarrow{r_n} \bullet \overrightarrow{r_3} + \cdots + \overrightarrow{r_n} \bullet \overrightarrow{r_n} \end{aligned}$$

$$\text{可得 } R_n^2 = \sum_{i=1}^n \overrightarrow{r_i} \bullet \overrightarrow{r_i} + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \overrightarrow{r_i} \bullet \overrightarrow{r_{i+1}} + \cdots$$

$$= \sum_{i=1}^n \overrightarrow{r_i}^2 + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \overrightarrow{r_i} \bullet \overrightarrow{r_{i+j}}$$

因为  $\vec{r}_i \bullet \vec{r}_{i+j} = |\vec{r}_i| |\vec{r}_{i+j}| \cos \theta_{i,i+j}$ ,  $\theta_{i,i+j}$  是这两个矢量之间的夹角, 于是

$$R_n^2 = nr^2 + 2r^2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \theta_{i,i+j}$$

平均值  $\overline{R_n^2} = nr^2 \left( 1 + \frac{2}{n} \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \theta_{i,i+j} \right)$

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

$$\overline{R_n^2} = nr^2$$

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

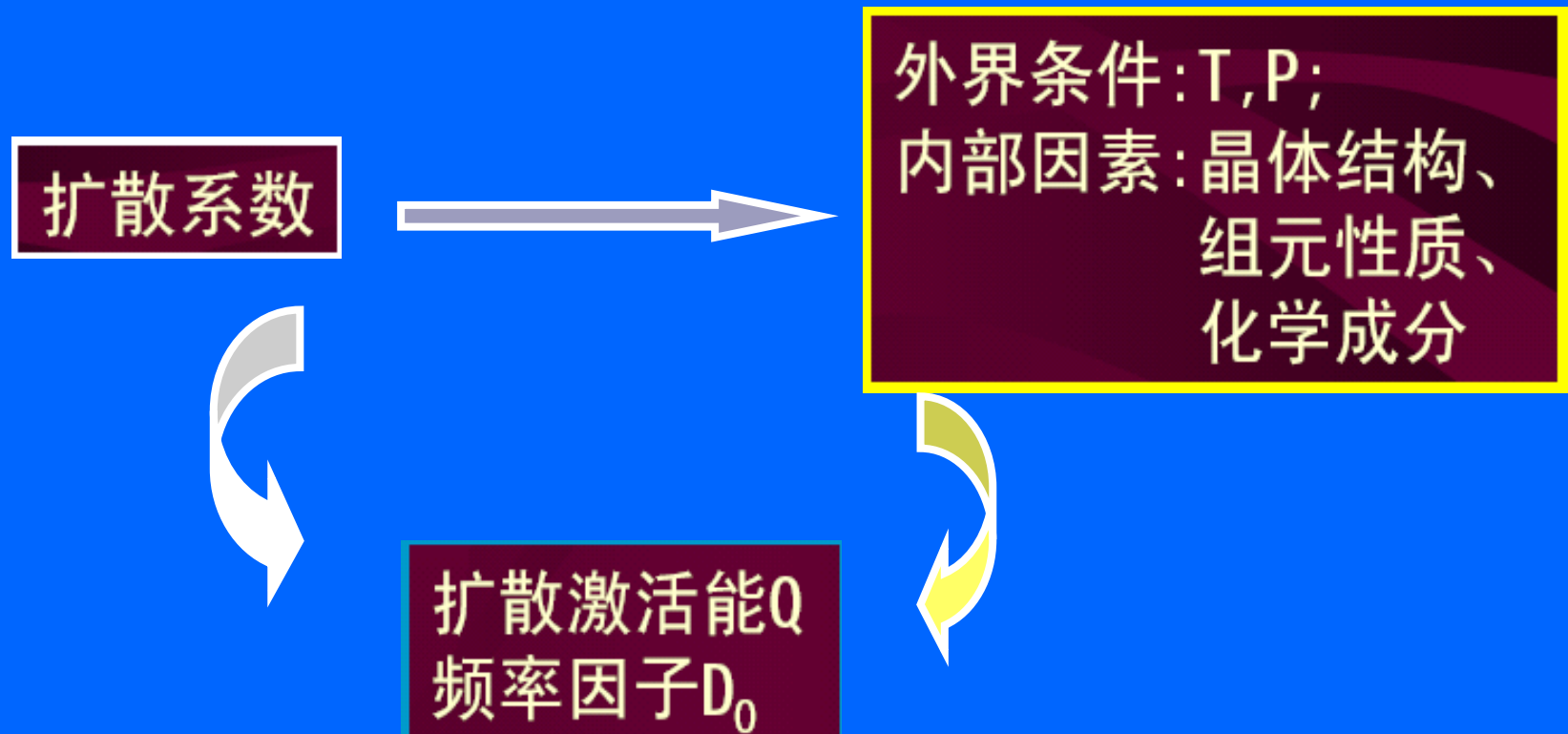
由上式可见，原子的平均迁移值与跳跃次数 $n$ 的平方根成正比。式中 $r$ 即为原子跃迁的步长，跃迁频率  $\Gamma = n / t$ ，代入上式，得

$$\overline{R_n^2} = \frac{6n}{\Gamma} D = 6Dt$$

$$\text{或} \quad \sqrt{\overline{R_n^2}} = 2.45\sqrt{Dt}$$

由上式可知一个原子的平均位移和它跃迁的次数的平方根成正比，而  $n = \Gamma t$ ，由此可见，原子平均位移对温度非常敏感。例如  $\gamma$  铁在  $925^\circ\text{C}$  渗碳了  $4\text{h}$ ，碳原子每秒跃迁  $1.7 \times 10^9$  次，其在  $\gamma$  铁八面体跃迁的步长为  $0.253\text{nm}$ ，则碳原子总迁移路程约为  $6.2\text{km}$ ，而实际上渗碳厚度约为  $1.3\text{mm}$ ，这是原子扩散以无规则跃来的结果。假如在  $20^\circ\text{C}$  进行上述同样的处理，碳原子每秒只能跃迁  $2.1 \times 10^{-9}$  次，总迁移路程减至为  $1.25 \times 10^{-6}\text{km}$ ，而平均位移为  $1.4 \times 10^{-9}\text{mm}$ ，渗碳厚度几乎等于零。

## 4.6影响扩散的因素



# 1. 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

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \longrightarrow \ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{k} \cdot \frac{1}{T}$$

$$\frac{\partial \ln D}{\partial (1/T)} = \frac{\partial \ln D_0}{\partial (1/T)} - \frac{Q}{k}$$



## 2. 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。



### 3. 晶体结构

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

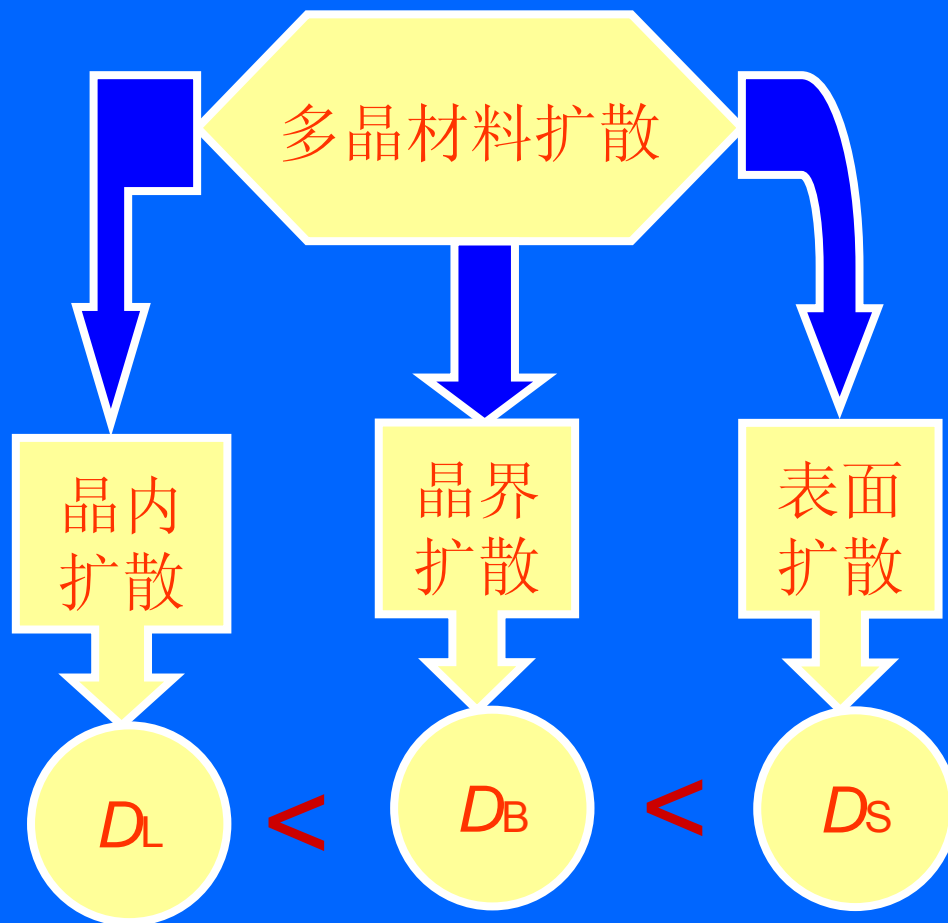
合金元素在不同结构的固溶体中: 例如900℃时, 在置换固溶体中, 镍在 $\alpha\text{-Fe}$ 比在 $\gamma\text{-Fe}$ 中的扩散系数高1400倍

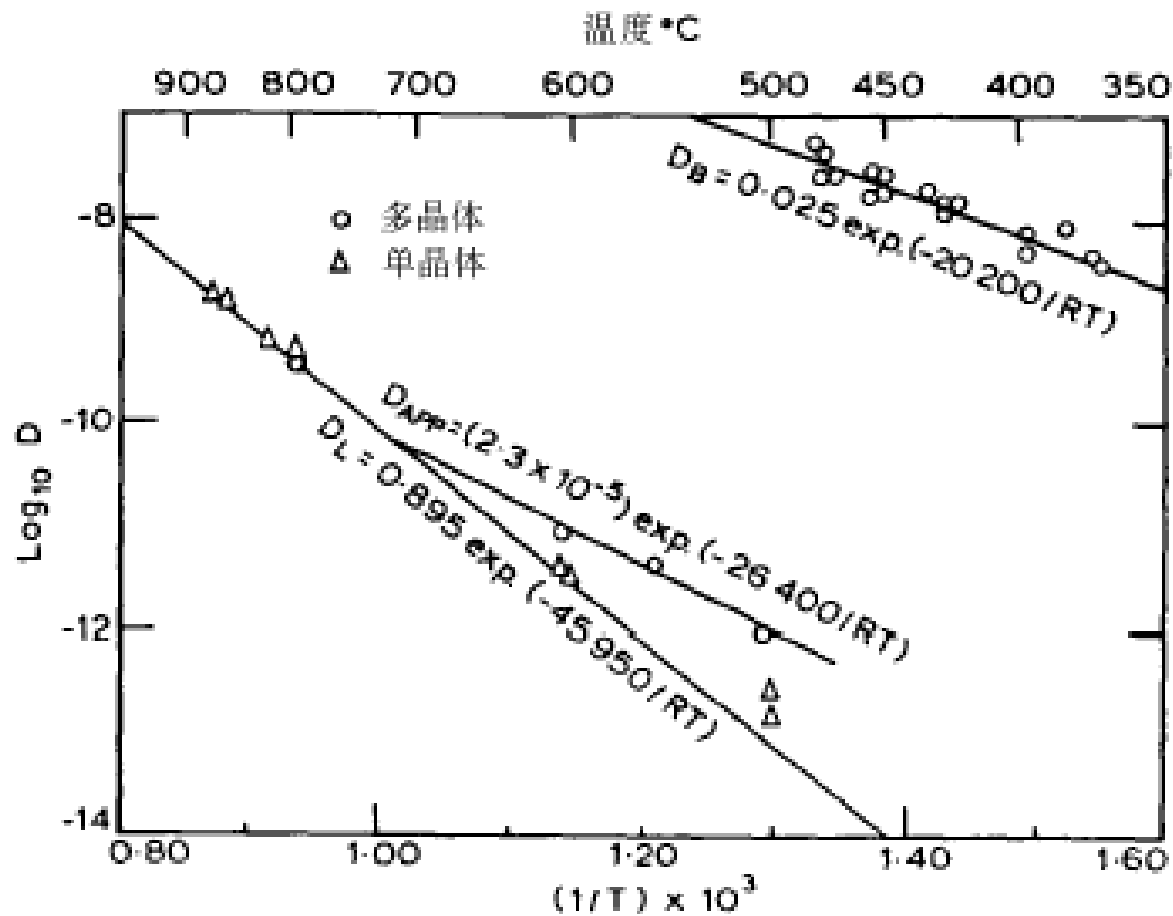
晶体致密度: 所有元素在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的扩散系数都比在 $\gamma\text{-Fe}$ 中大

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

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

## 4. 晶体缺陷





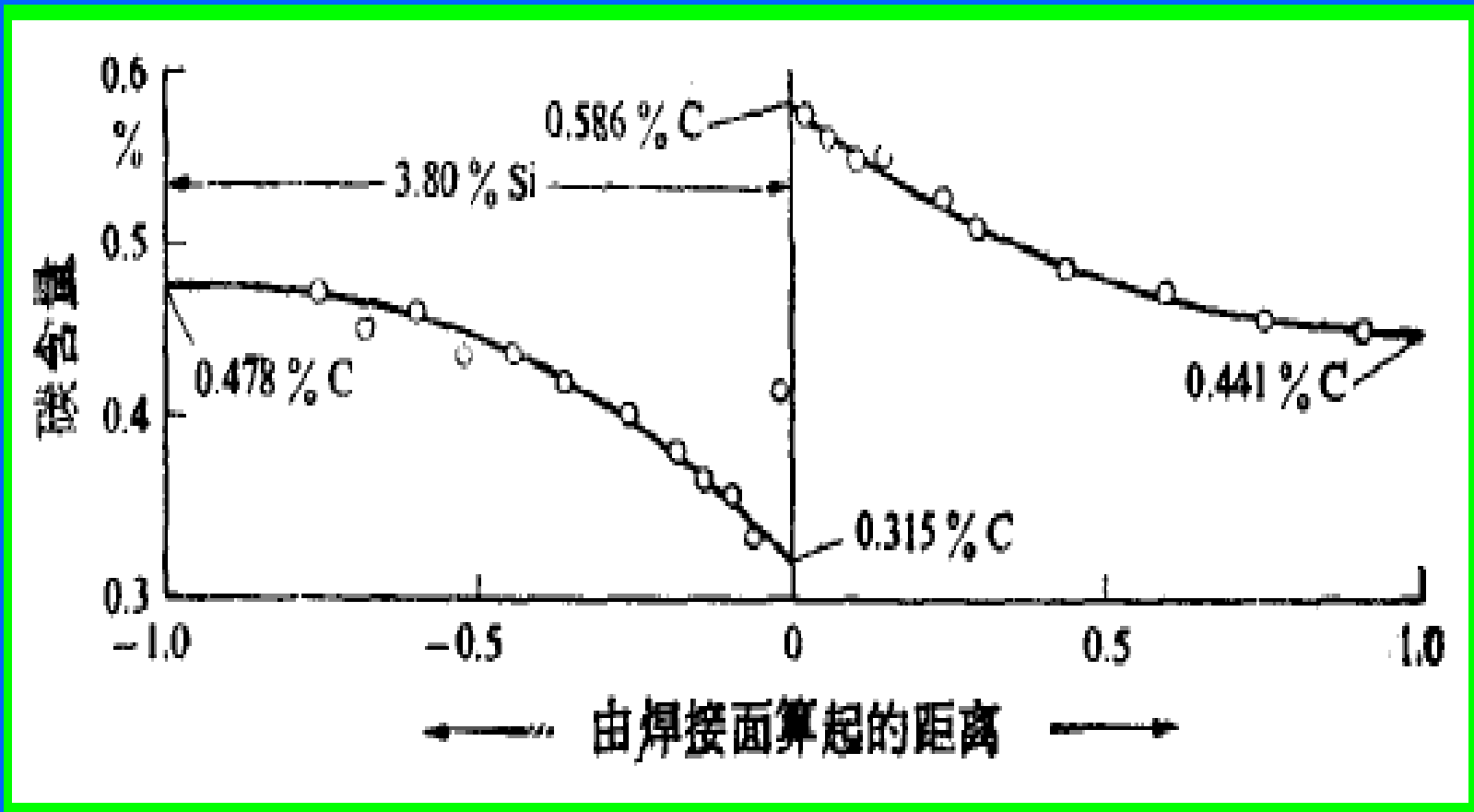
Ag的自扩散系数D与1/T的关系

## 5. 化学成分

不同金属的自扩散激活能与其点阵的原子间结合力有关，因而与表征原子间结合力的**宏观参量**相关，熔点高的金属的自扩散激活能必然大。

熔点、熔化潜热、体积膨胀或压缩系数

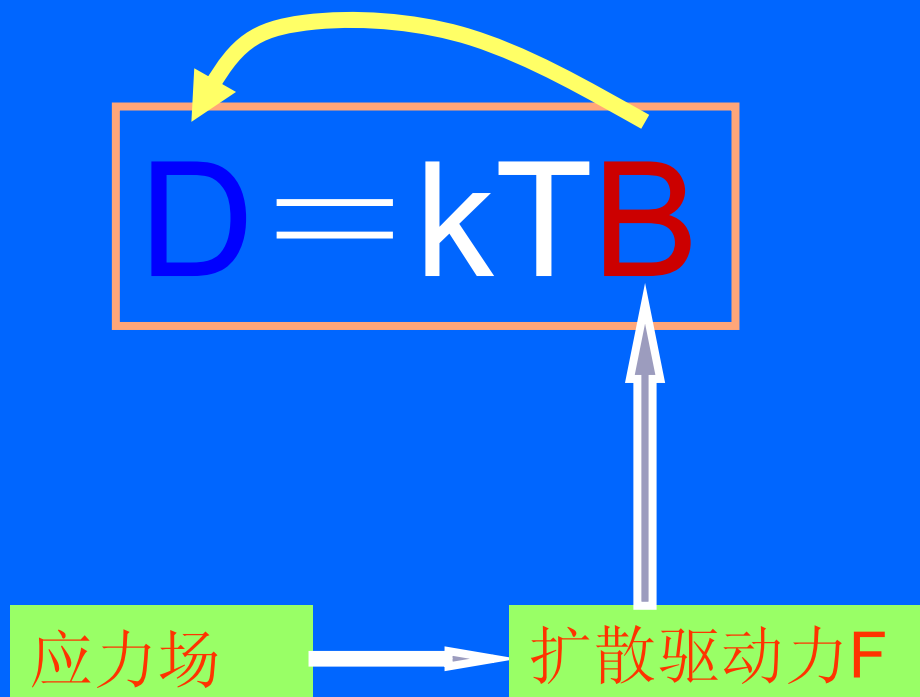
扩散系数大小除了与上述的组元特性有关外，还与溶质的浓度有关，无论是置换固溶体还是间隙固溶体均是如此。



扩散偶在扩散退火13d后碳的浓度分布

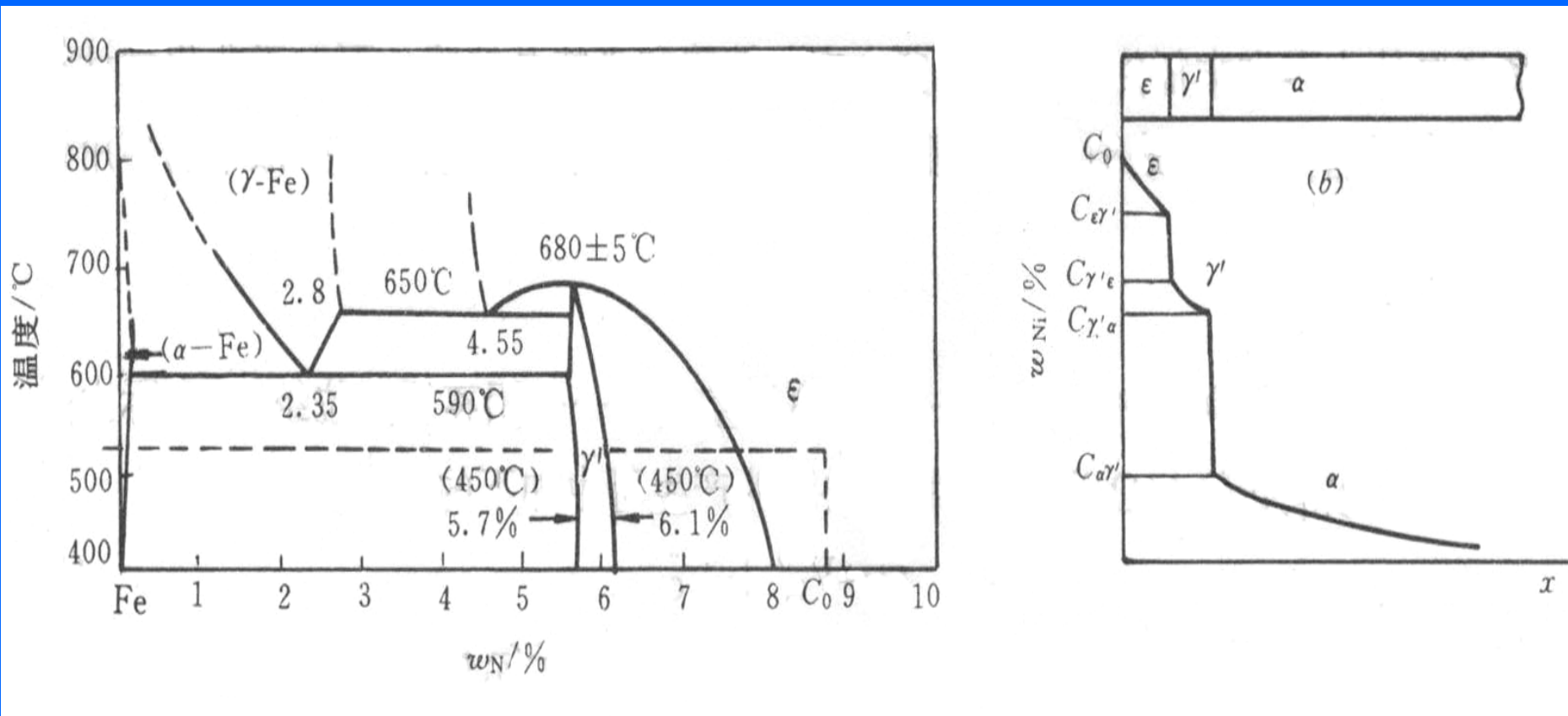
## 6. 应力的作用

如果合金内部存在着应力梯度，那么，即使溶质分布是均匀的，但也可能出现化学扩散现象



## 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层形成中间相（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。



铁氮相图以及纯铁氮化后的表层氮质量和组织



## 4.8 离子晶体中的扩散

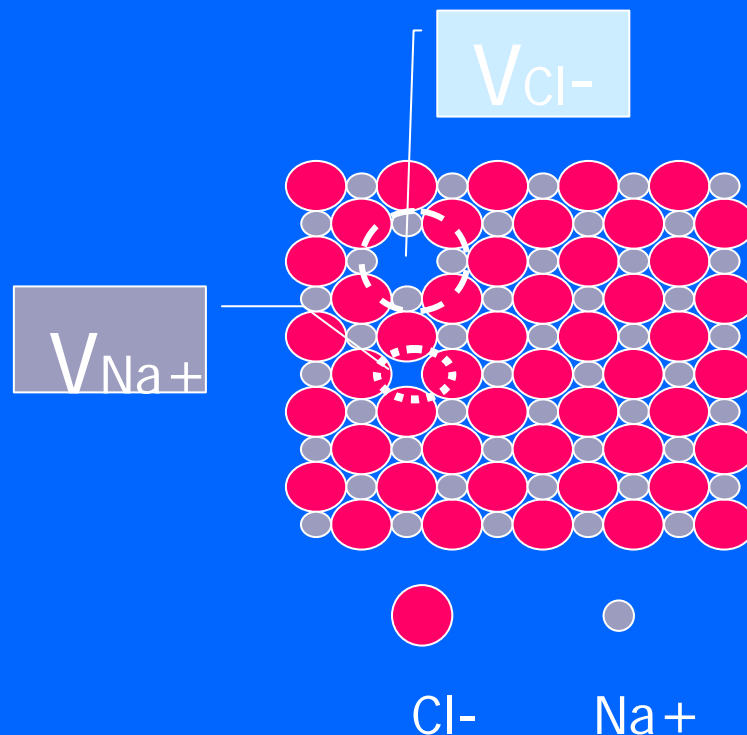
金属和合金

原子可以跃迁进入邻近的任何空位和间隙位置

离子晶体

只能进入具有同样电荷的位置并且只能通过空位扩散

由于分开一对异类离子将使静电能大大增加，为了保持局部电荷平衡，需要同时形成不同电荷的两种缺陷，如一个阳离子空位和一个阴离子空位。形成等量的阳离子和阴离子空位的无序分布称为肖脱基（**Schottky**）型空位



平衡时

$$(x_{va})(x_{vc}) = A \exp\left(\frac{-\Delta G_{va} - \Delta G_{vc}}{RT}\right)$$

$$= A \exp\left(\frac{-\Delta G_s}{RT}\right)$$

式中  $\Delta G_s$  为形成一对肖脱基空位的形成能；

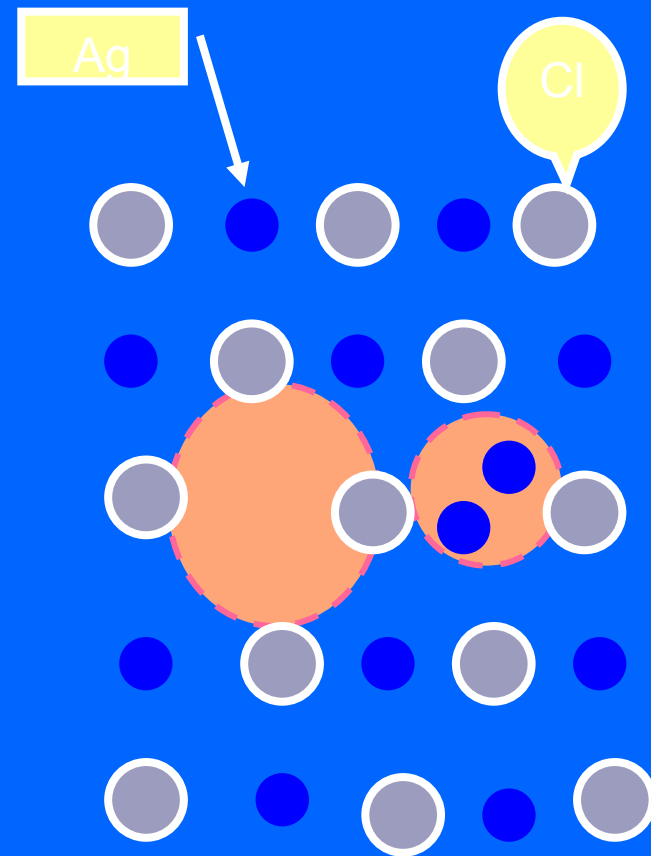
$A$  为振动熵决定的系数，

一般可以不考虑，认为  $A=1$

弗伦克儿（**Frenkel**）型无序态：  
当形成一个间隙阳离子所需的能量  $\Delta G_{iv}$  比形成一个阳离子空位能  $\Delta G_{vc}$  小很多时，则形成阳离子空位的电荷通过形成间隙阳离子来补偿。

平衡态时：

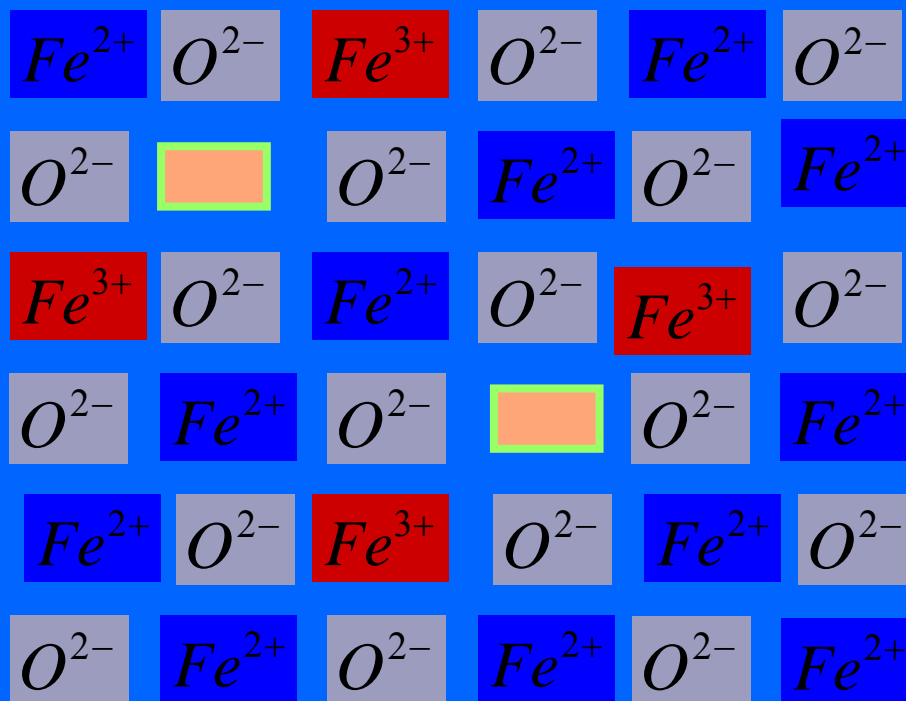
$$(x_{ic})(x_{vc}) = \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right)$$



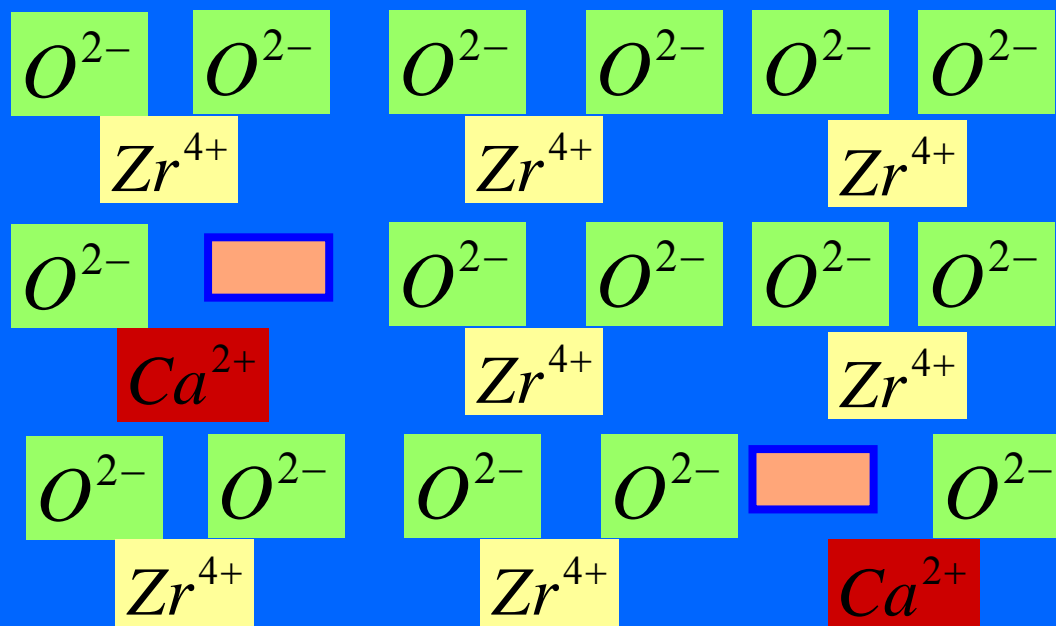
Frankel 缺陷

当化合物中离子的化合价发生变化时也会出现与上面两种缺陷类似的情况。

例如方铁石（FeO）中部分  $Fe^{2+}$  被氧化成  $Fe^{3+}$  离子



添加CaO作为ZrO<sub>2</sub>的稳定剂，低价的  $Ca^{2+}$  离子置换高价  
的  $Zr^{4+}$ ，为了保持电中性，必须出现相应的氧离子缺陷



**离子导体：**当高温时离子比紧束缚的电子更容易活动，电导是由离子的定向扩散而实现的。

在应用同位素原子测量扩散系数 $D_T$ 时，若单位体积上某类型的离子数为 $c$ ，离子电荷为 $q_i$ 时，则扩散系数 $D_T$ 与电导率 $\sigma$ 存在下列关系式：

间隙扩散机制：

$$\frac{\sigma}{D_T} = \frac{c q_i^2}{k T}$$

空位扩散机制：

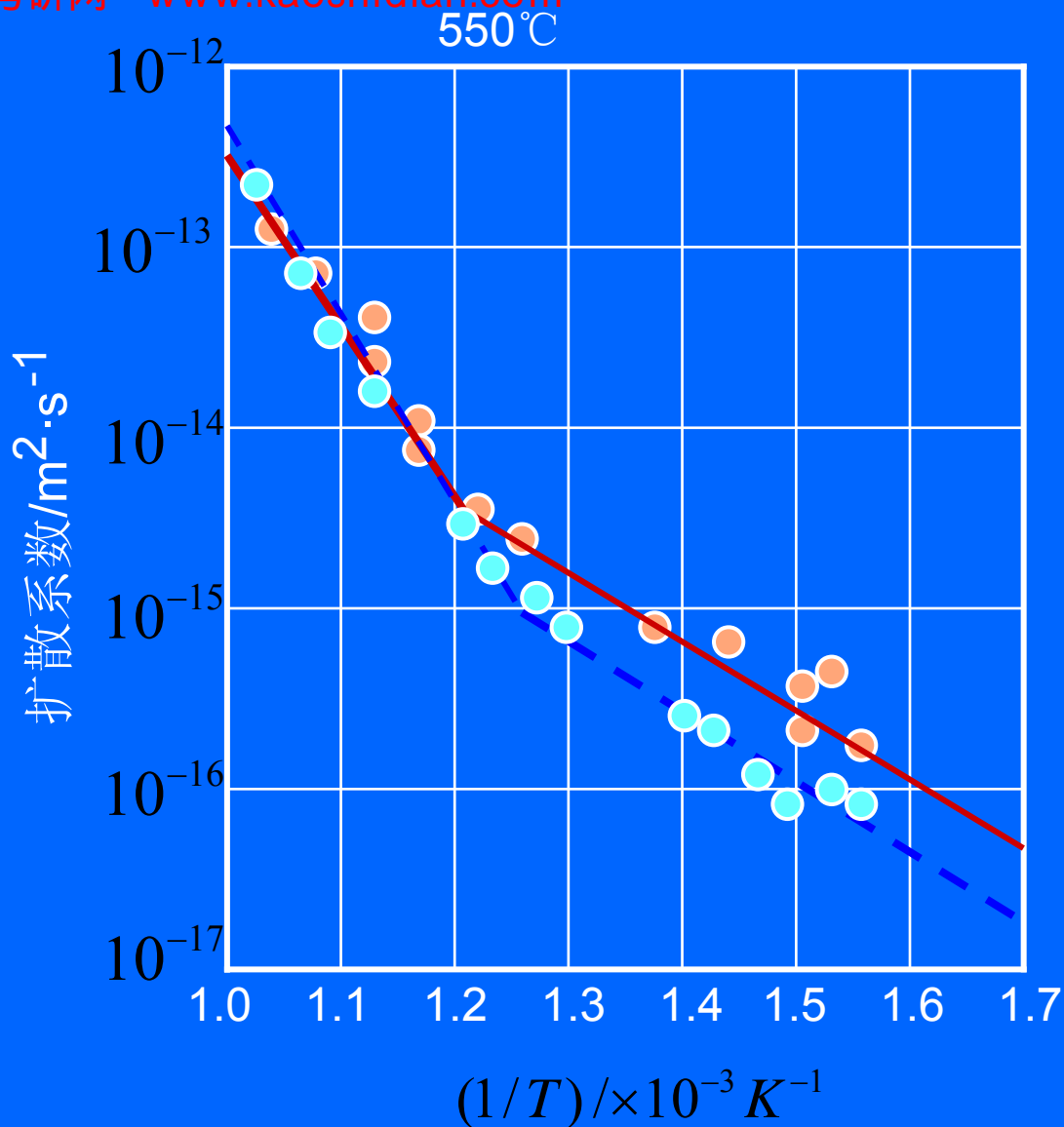
$$\frac{\sigma}{D_T} = \frac{c q_i^2}{f k T}$$

$f$ 为空位机制扩散的相关因子 ( $f < 1$ )

如图表示NaCl种异同位素测定的扩散系数, 以及由公式计算的Na离子的扩散系数对温度的系.

NaCl种由Na离子带运电荷, 由空位机制进行扩散( $f=0.78$ ).

550°C以上两者符合的很好, 在550°C以下由于不同于Na原子价的杂质存在, 两者出现明显偏差



NaCl中Na的扩散系数对1/T的关系

## 5 材料的形变和再结晶

材料在加工制备过程中或是制成零部件后的工作运行中都要受到外力的作用。材料受力后要发生变形，外力较小时产生弹性变形；外力较大时产生塑性变形，而当外力过大时就会发生断裂。因此研究材料的变形规律及其微观机制，分析了解各种内外因素对变形的影响，以及研究讨论冷变形材料在回复再结晶过程中组织、结构和性能的变化规律，具有十分重要的理论和实际意义。



# 本章讲授的主要内容

## 晶体的塑性变形

- 单晶体的塑性变形
- 多晶体的塑性变形
- 合金的塑性变形
- 塑性变形对材料组织与性能的影响

## 回复和再结晶

- 冷变形金属在加热时的组织与性能变化
- 回复
- 再结晶
- 晶粒长大
- 再结晶组织与退火孪晶

# 5.1 晶体的塑性变形

## 塑性加工

- 金属材料获得铸锭后，可通过塑性加工的方法获得一定形状、尺寸和机械性能的类型材、板材、管材或线材。
- 塑性加工包括锻压、轧制、挤压、拉拔、冲压等方法。
- 金属在承受塑性加工时，当应力超过弹性极限后，会产生塑性变形，这对金属的结构和性能会产生重要的影响。

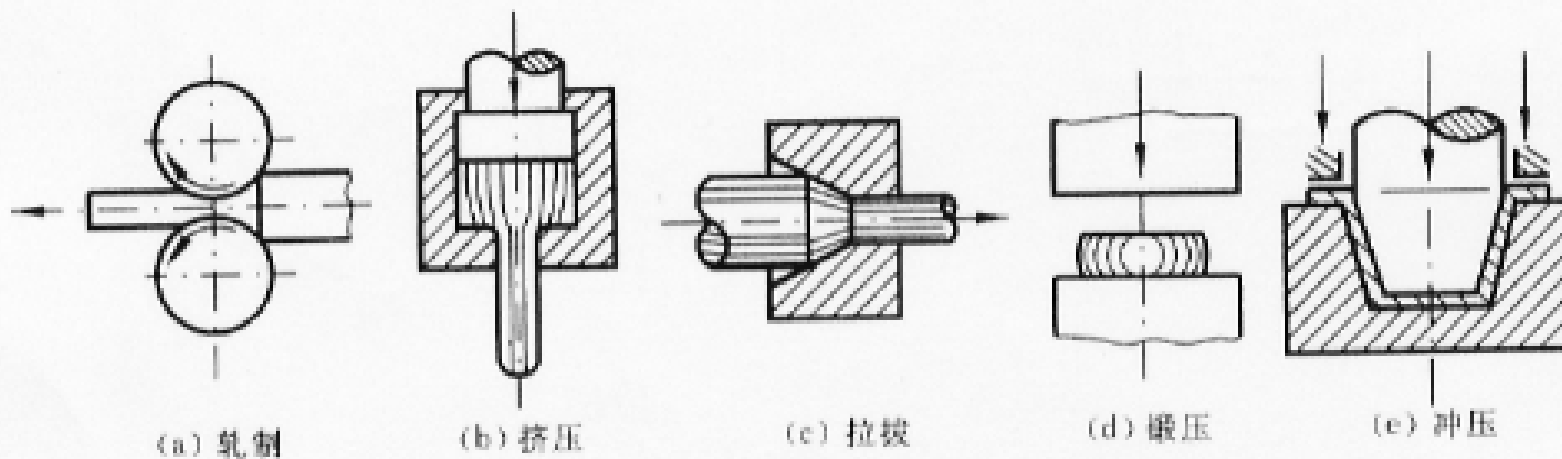


图 2-42 压力加工方法示意图

## 5.1.1 单晶体的塑性变形

单晶体: 滑移      孪生      扭折

### 滑移

滑移是晶体在切应力的作用下，晶体的一部分沿一定的晶面(滑移面) 的一定方向(滑移方向)相对于另一部分发生滑动。



# 滑移的特点

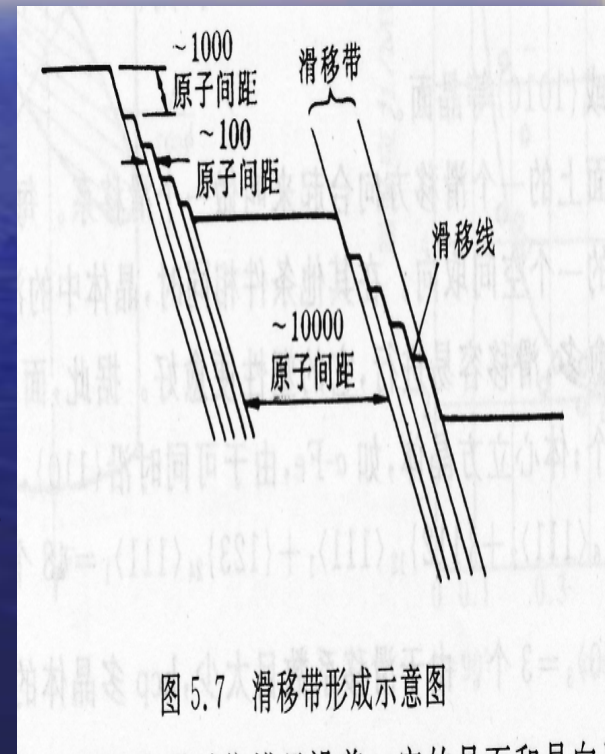
## ●滑移线

为了观察滑移现象，可将经良好抛光的单晶体金属棒试样进行适当拉伸，使之产生一定的塑性变形，即可在金属棒表面见到一条条的细线，通常称为滑移线。

## ●与滑移带

高倍分析发现：在宏观及金相观察中看到的滑移带并不是单一条线，而是由一系列相互平行的更细的线所组成的，称为滑移带。

对滑移线的观察也表明了晶体塑性变形的不均匀性，滑移只是集中发生在一些晶面上，而滑移带或滑移线之间的晶体层片则未产生变形，只是彼此之间作相对位移而已。



# 滑移的特点

## ●滑移是晶体内部位错在切应力作用下运动的结果

滑移并非是晶体两部分沿滑移面作整体的相对滑动，而是通过位错的运动来实现的。在切应力作用下，一个多余半原子面从晶体一侧到另一侧运动。即位错自左向右移动时，晶体产生滑移。由于位错每移出晶体一次即造成一个原子间距的变形量，因此晶体发生的总变形量一定是这个方向上的原子间距的整数倍。

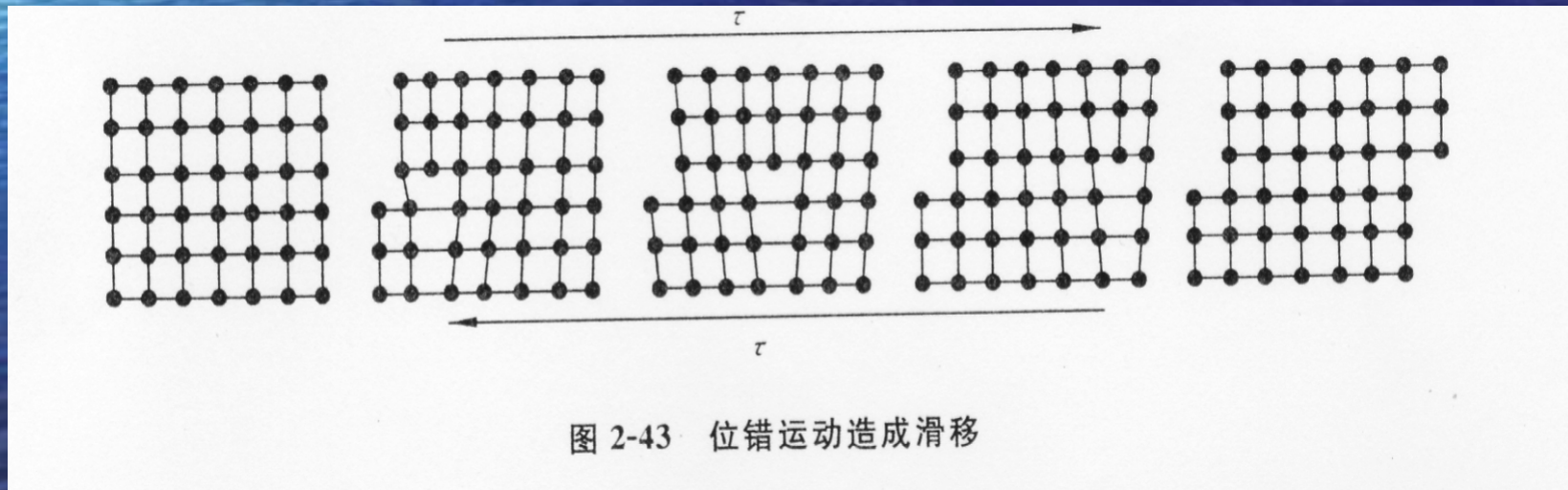


图 2-43 位错运动造成滑移



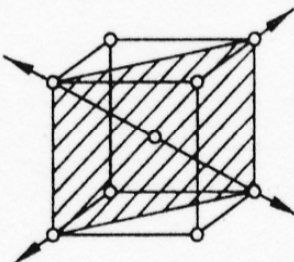
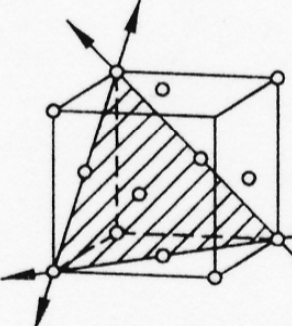
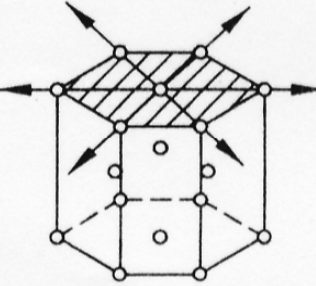
# 滑移的特点

## ●滑移系

塑性变形时位错只沿着一定的晶面和晶向运动，这些晶面和晶向分别称为“滑移面”和“滑移方向”——滑移系

晶体结构不同，其滑移面和滑移方向也不同。

表 2-4 金属三种常见晶格的滑移系

晶格	体心立方晶格		面心立方晶格		密排六方晶格	
滑移面	$\{110\} \times 6$		$\{111\} \times 4$		$\{0001\} \times 1$	
滑移方向	$\langle 111 \rangle \times 2$		$\langle 110 \rangle \times 3$		$\langle 11\bar{2}0 \rangle \times 3$	
滑移系	$6 \times 2 = 12$		$4 \times 3 = 12$		$1 \times 3 = 3$	

# 滑移的特点

- 滑移的临界分切应力

晶体的滑移是在切应力作用下进行的，但其中许多滑移系并非同时参与滑移，而只有当外力在某一滑移系中的分切应力达到一定临界值时，该滑移系方可以首先发生滑移，该分切应力称为滑移的临界分切应力。

滑移的临界分切应力是一个真实反映单晶体受力起始屈服的物理量。其数值与晶体的类型、纯度，以及温度等因素有关，还与该晶体的加工和处理状态、变形速度，以及滑移系类型等因素有关。

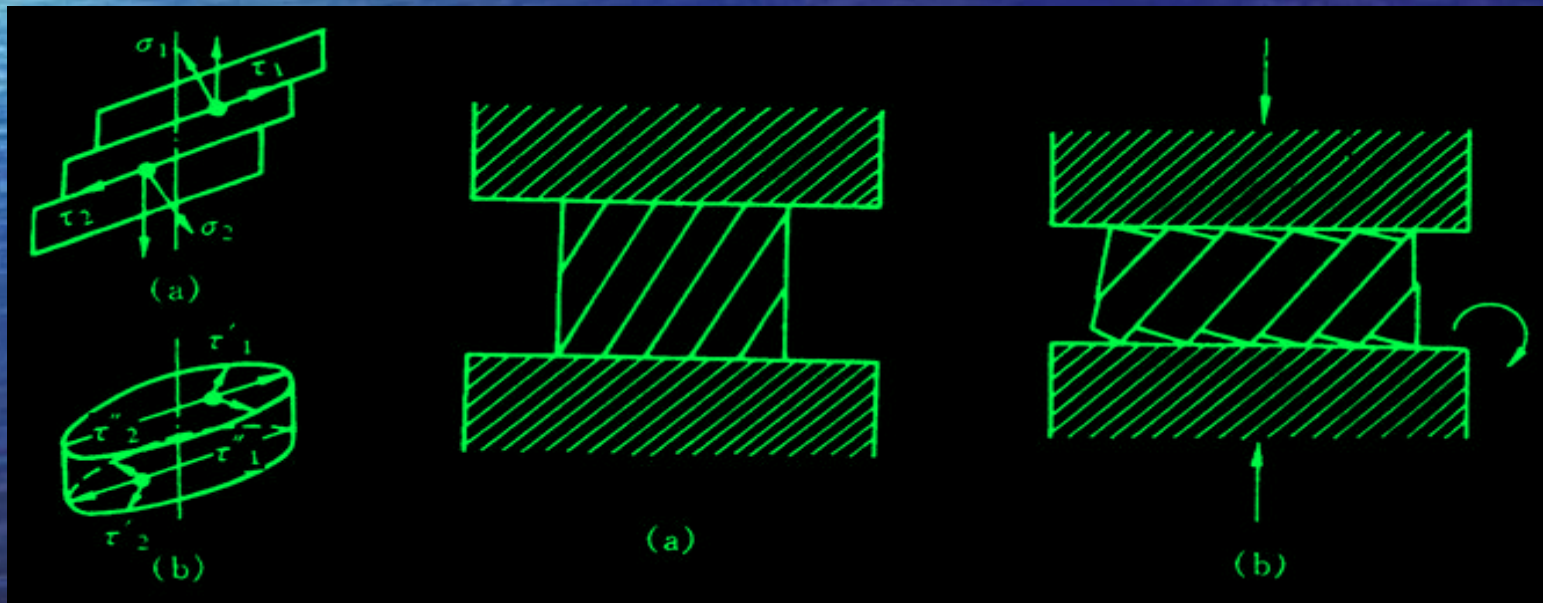


# 滑移的特点

## ●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，往往伴随着晶面的转动，对于只有一组滑移面的hcp，这种现象尤为明显。

晶体受压变形时也要发生晶面转动，但转动的结果是使滑移面逐渐趋于与压力轴线相垂直。





# 滑移的特点

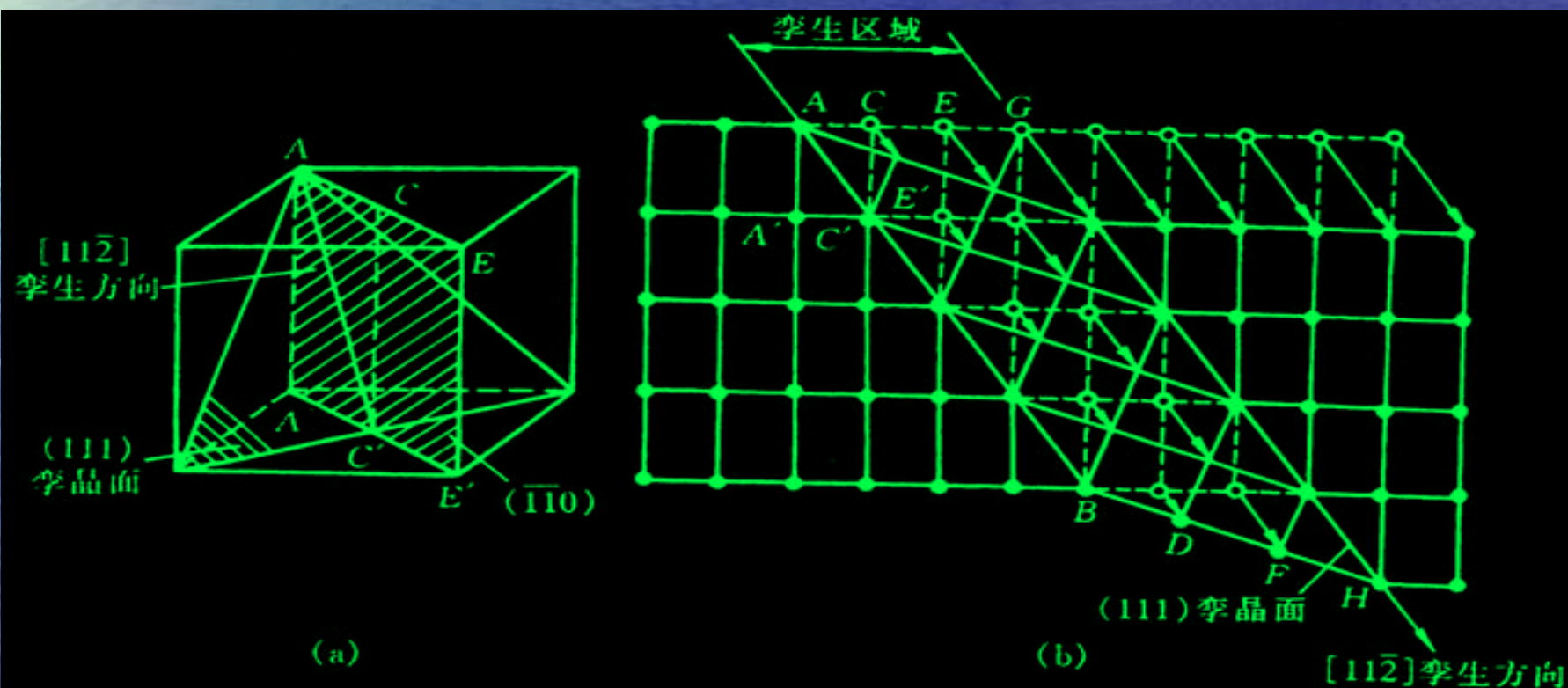
- 多系滑移

对于具有多组滑移系的晶体，滑移首先在取向最有利的滑移系（其分切应力最大）中进行，但由于变形时晶面转动的结果，另一组滑移面上的分切应力也可能逐渐增加到足以发生滑移的临界值以上，于是晶体的滑移就可能在两组或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。

# 孪生

孪生是塑性变形的另一种重要形式，它常作为滑移不易进行时的补充。

## ●孪生变形过程





## • 孪生的特点

(1) 孪生变形也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) 孪生是一种均匀切变，即切变区内与孪晶面平行的每一层原子面均相对于其毗邻晶面沿孪生方向位移了一定的距离，且每一层原子相对于孪生面的切变量跟它与孪生面的距离成正比。

(3) 孪晶的两部分晶体形成镜面对称的位向关系。

## • 孪晶的形成      孪晶的主要方式有三种：

一是通过机械变形而产生的孪晶，也称为“变形孪晶”或“机械孪晶”，它的特征通常呈透镜状或片状；

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）或固体中长大时形成的孪晶；

三是变形金属在其再结晶退火过程中形成的孪晶，也称为“退火孪晶”，它往往以相互平行的孪晶面为界横贯整个晶粒，是在再结晶过程中通过堆垛层错的生长形成的。

通常，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。



# 讨论：滑移和孪生的比较

## 相同方面

- 从宏观上看二者都是晶体在剪应力作用下发生的均匀剪切变形。
- 从微观上看二者都是晶体塑性形变的基本方式，是晶体的一部分相对于另一部分沿一定的晶面和晶向平移。
- 从变形机制看二者都是晶体中位错运动的结果。
- 二者都不改变晶体结构。

## 不同方面

- 滑移不改变位向，即晶体中已滑移部分和未滑移部分的位向相同。孪生则改变位向，即已孪生部分(孪晶)和未孪生部分(基体)的位向不同，而且两部分具有特定的位向关系(对称关系)。
- 滑移时原子的位移是沿滑移方向的原子间距的整数倍，而且在一个滑移面上的总位移往往很大。但孪生时原子的位移小于孪生方向的原子间距。
- 滑移时只要晶体有足够的塑性，切变可以为任意值。但孪生时切变是一个确定值(由晶体结构决定)，且一般都较小。因此滑移可以对晶体的塑性变形有很大的贡献，而孪生对塑性变形的直接贡献则非常有限。虽然由于孪生引起位向变化，可能进一步诱发滑移，但总的来说，如果某种晶体的主要变形方式是孪生，则它往往比较脆。



## 不同方面

- 虽然从宏观上看，滑移和孪生都是均匀切变，但从微观上看，孪生比滑移变形更均匀，因为在孪生时每相邻两层平行于孪生面的原子层都发生同样大小的相对位移。而滑移时，相邻滑移线间的距离达到数百埃以上，相邻滑移带间的距离则更大，但滑移只发生在滑移线处。滑移线之间及滑移带之间的区域均无变形，故变形是不均匀分布的。
- 滑移过程比较平缓，因而相应的拉伸曲线比较光滑、连续。孪生往往是突然发生的，甚至可以听见急促的响声，相应的拉伸曲线上出现锯齿形的脉动。
- 滑移和孪生发生的条件往往不同。晶体的对称度越低，越容易发生孪生。此外，变形温度越低，加载速率越高(如冲击加载)，也越容易发生孪生。

# 不同方面

- 滑移有确定的(虽然是近似的)临界分切应力, 而孪生是否也存在着确定的临界分切应力则尚无实验证据, 但一般来说, 引起孪生所需的分切应力往往高于滑移的临界分切应力。
- 滑移是全位错运动的结果, 孪生则是分位错运动的结果。



# 如何根据变形后的样品表面形貌来区别孪晶、滑移带

比较可靠的识别方法是，先将变形后的样品表面磨光或抛光，使变形痕迹(孪晶、滑移带)全部消失。再选用适当的腐刻剂腐蚀样品表面，然后在显微镜下观察。如果看不到变形痕迹(即样品表面处处衬度一样)，则该样品原来的表面形变痕迹必为滑移带。这是因为滑移不会引起位向差，故表面各处腐蚀速率相同，原来光滑的平面始终保持平面，没有反差。如果在腐蚀后的样品表面上重新出现变形痕迹，则它必为孪晶。因为孪晶内的位向是不同于周围未变形区域的，因而其腐蚀速率也不同于未变形区，故在表面就出现衬度不同的区域。

### (3) 扭折

由于各种原因，晶体中不同部位的受力情况和形变方式可能有很大的差异，对于那些既不能进行滑移也不能进行孪生的地方，晶体将通过其他方式进行塑性变形。

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，变形区域则称为扭折带。扭折变形与孪生不同，它使扭折区晶体的取向发生了不对称性的变化。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。并且通过晶体取向的改变是滑移系处于有利取向，进一步产生滑移。



## 5.1.2 多晶体的塑性变形

工程上使用的金属绝大部分是多晶体。多晶体中每个晶粒的变形基本方式与单晶体相同。但由于多晶体材料中存在单晶体所不具备的晶体学特征，包括：晶粒位向不同、晶粒大小不同、晶界，因此着重讨论这些特征对变形的影响。

# 晶粒取向的影响

- 晶粒取向的影响，主要表现在各晶粒变形过程中的相互制约和协调性。
- 多晶体中每个晶粒位向不一致。一些晶粒的滑移面和滑移方向接近于最大切应力方向(软位向)，另一些晶粒的滑移面和滑移方向偏离最大切应力方向(硬位向)。在发生滑移时，软位向晶粒先开始。当位错在晶界受阻逐渐堆积时，其他晶粒发生滑移。因此多晶体变形时晶粒分批地逐步地变形。
- 但多晶体中每个晶粒都处于其他晶粒包围之中，它的变形必然与其邻近晶粒相互协调配合，不然就难以进行变形，甚至不能保持晶粒之间的连续性，会造成空隙而导致材料的破裂。
- 为了使多晶体中各晶粒之间的变形得到相互协调与配合，多晶体塑性变形时要求每个晶粒至少能在5个独立的滑移系上进行滑移。
- 滑移系甚多的面心立方和体心立方晶体能满足这个条件，故它们的多晶体具有很好的塑性；相反，密排六方晶体由于滑移系少，晶粒之间的应变协调性很差，所以其多晶体的塑性变形能力可低。



# 晶界的影响

为了研究晶界的力学行为，有人将同样的多晶  $\alpha$ -Fe 试样分别在室温和高温下进行拉伸试验。这些试样的晶界都近似垂直于试样轴。试验结果发现，在室温下拉伸时，靠近晶界处试样的直径变化很小，远离晶界处则直径显著减小。在高温下拉伸时情况恰好相反：晶界附近试样显著变细，远离晶界处则变化很小，如图所示。

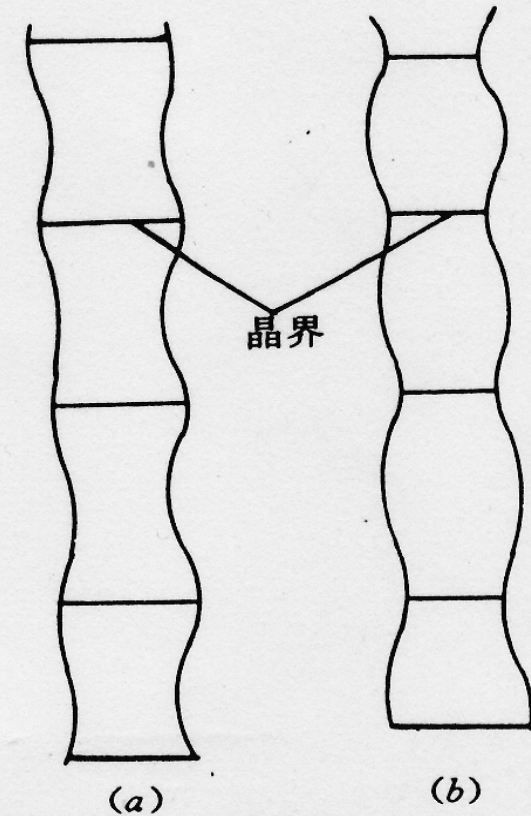


图 3-27 多晶  $\alpha$ -Fe 的拉伸  
试验结果  
(a)室温 (b)高温

试验表明，低温或室温下，晶界强而晶粒本身弱；高温下则相反。这样就必然存在着一个温度，在此温度下晶界和晶粒本身强度相等。这个温度便称为等强温度。

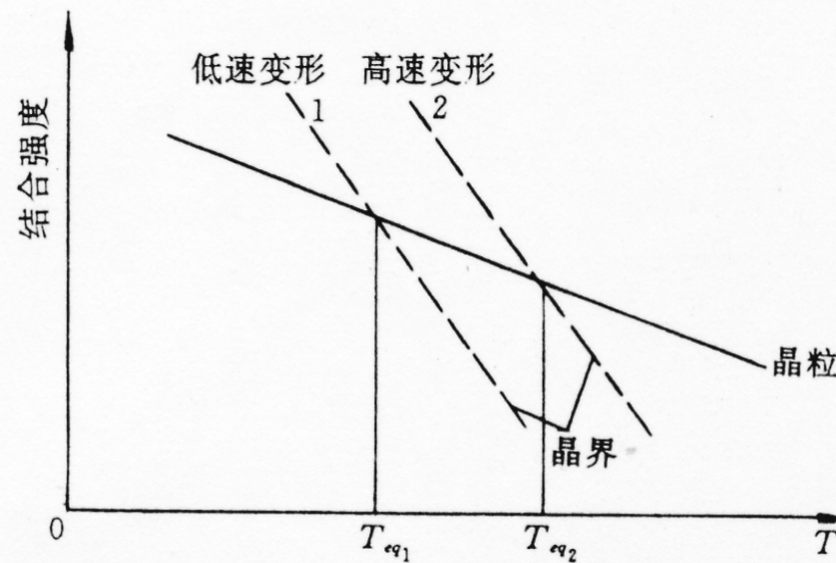


图 3-28 晶界和晶粒的强度随温度的变化



# 晶界在多晶体塑性形变中的作用

## ●协调作用

多晶体在塑性形变时各晶粒都要通过滑移或孪生而变形。但由于多晶体是一个整体，各晶粒的变形不能是任意的，而必须相互协调，否则在晶界处就会裂开。晶界正是起着协调相邻晶粒的变形的作用。由于协调变形的要求，在晶界处变形必须连续，亦即两个相邻晶粒在晶界处的变形必须相同。

# 晶界在多晶体塑性形变中的作用

## ●障碍作用

在低温或室温下变形时，由于晶界比晶粒强，故滑移主要在晶粒内进行。它不可能穿过晶界而在相邻晶粒内进行。可见，晶界限制了滑移。另一方面，由于晶界内大量缺陷的应力场，使晶粒内部（特别是靠近晶界区）滑移更困难，或者说，需要更高的外加应力才能滑移。这就是晶界的障碍作用。



# 晶界在多晶体塑性形变中的作用

- 促进作用

在高温下变形时，由于晶界比晶粒弱，故除了晶粒内滑移外，相邻两个晶粒还会沿着晶界发生相对滑动，此称为晶界滑动。晶界滑动也造成晶体宏观塑性变形，但变形量往往远小于滑移和孪生引起的塑性变形。

# 晶界在多晶体塑性形变中的作用

## ●起裂作用

一方面，由于晶界阻碍滑移，此处往往应力集中；另一方面，由于杂质和脆性，第二相往往优先分布于晶界，使晶界变脆；这样在变形过程中裂纹往往起源于晶界。此外，由于晶界处缺陷多，原子处于能量较高的不稳定状态，在腐蚀介质作用下，晶界往往优先被腐蚀(晶间腐蚀)，形成微裂纹。



# 晶粒度的影响

- 所谓晶粒度就是指晶粒的大小。它可以用单位体积材料中的晶粒数或单位截面面积内的晶粒数来度量。但较方便的表示方法是將晶粒近似地看成是球形，把各球形晶粒的平均直径 $d$ 作为晶粒度的度量。
- 晶粒度对晶体的各种性能都有影响，而影响最大的是变形过程的力学性能，特别是对屈服极限的影响。一般来说，晶粒越细，阻碍滑移的晶界便越多(或晶界面积越大)，屈服极限也就越高。
- 大多数金属的屈服极限和晶粒度符合Hall-Petch公式。精细的实验表明，具有明显屈服点的金属特别符合该公式，而没有明显屈服点的FCC金属则不甚符合。除了屈服极限外，金属的硬度和晶粒度也有一定的关系。

# 多晶体塑性形变的微观特点

和单晶体的塑性形变相比，多晶体的塑性形变有三个突出的微观特点，即：多方式、多滑移和不均匀。

## •多滑移

和单晶体不同，多晶体变形时开动的滑移系统不仅仅取决于外加应力，而且取决于协调变形的要求。理论分析表明，为了维持多晶体的完整性，即在晶界处既不出现裂纹，也不发生原子的堆积，每个晶粒至少要有五个滑移系统同时开动，虽然这些系统的分切应力并非都最大。实验观察也证明，多滑移是多晶体塑性形变时的一个普遍现象。



## ●多方式

多晶体的塑性形变方式除了滑移和孪生外，还有晶界滑动和迁移，以及点缺陷的定向扩散。

滑移和孪生是室温和低温下塑性形变的重要方式，此时外加应力超过晶体的屈服极限。

晶界滑动和迁移是高温下的塑性形变方式之一，此时外加应力往往低于该温度下的屈服极限。试样会发生随时间不断增加的缓慢的塑性变形(蠕变)，其微观变形方式主要就是晶界滑动和迁移。

如果试验温度非常高，而外加应力非常低，还可能出现由于点缺陷的定向扩散而引起的塑性变形(亦称扩散蠕变)。在这种情况下，由于温度极高，间隙原子和空位等点缺陷的迁移率很大，在外加应力作用下它们将发生定向扩散：间隙原子运动到和拉应力垂直的晶面之间，使晶体沿拉应力方向膨胀，或者空位运动到和压应力垂直的晶面上，使晶体沿压应力方向收缩。

## ●不均匀

和单晶体相比，多晶体的范性形变更加不均匀。除了更多系统的多滑移外，由于晶界的约束作用，晶粒中心区的滑移量也大于边缘区（即晶界附近的区域）。在晶体发生转动时中心区的转角也大于边缘区，因此多晶体变形后的组织中会出现更多、更明显的滑移带、形变带和晶面弯曲，也会形成更多的晶体缺陷。

以上讨论了多晶体塑性形变的三个基本特点。由于这些特点，特别是多滑移和变形的不均匀性，又派生出其它特点。包括：①产生内应力；②出现加工硬化；③形成纤维组织（即杂质和第二相择优分布）和择优取向（织构）。



## 5.1.3 合金的塑性变形

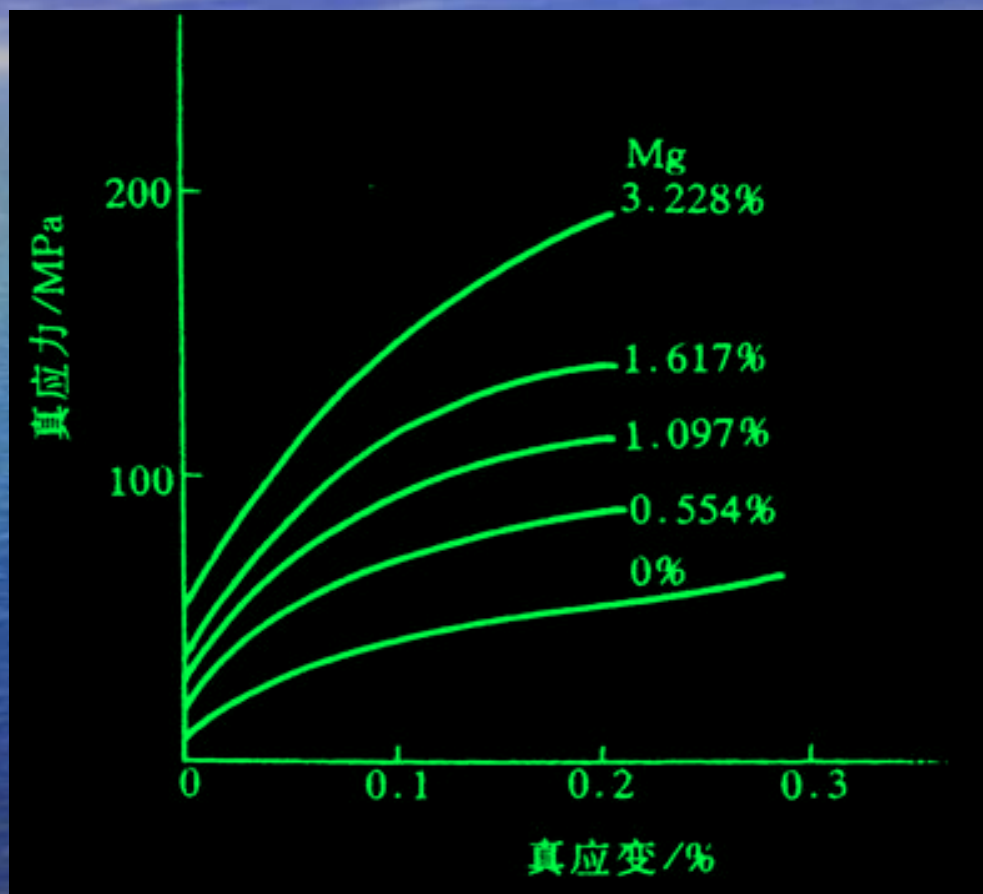
按合金组成相不同，主要可分为单相固溶体合金和多相合金，它们的塑性变形又各具有不同特点。

### 1. 单相固溶体合金的塑性变形

和纯金属相比最大的区别在于单相固溶体合金中存在溶质原子。溶质原子对合金塑性变形的影响主要表现在固溶强化，提高塑性变形阻力，此外，部分固溶体会出现明显的屈服点和应变时效现象。

## ●团溶强化

溶质原子的存在及其固溶度的增加，使基体金属的变形抗力随之提高。



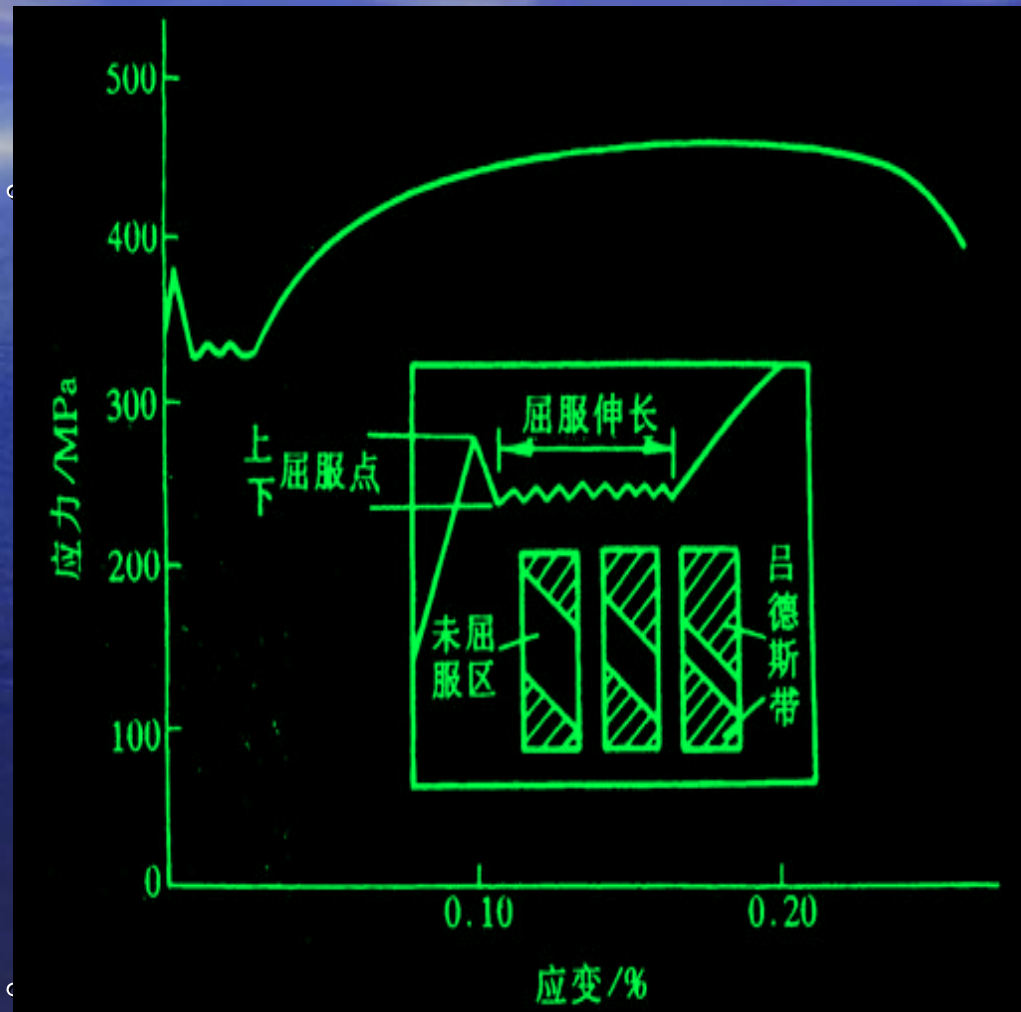


不同溶质原子所引起的固溶强化效果存在很大差别。

- 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的强化效应更为显著。
- 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。
- 间隙型溶质原子比置换原子具有较大的固溶强化效果。
- 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。

## ●屈服现象

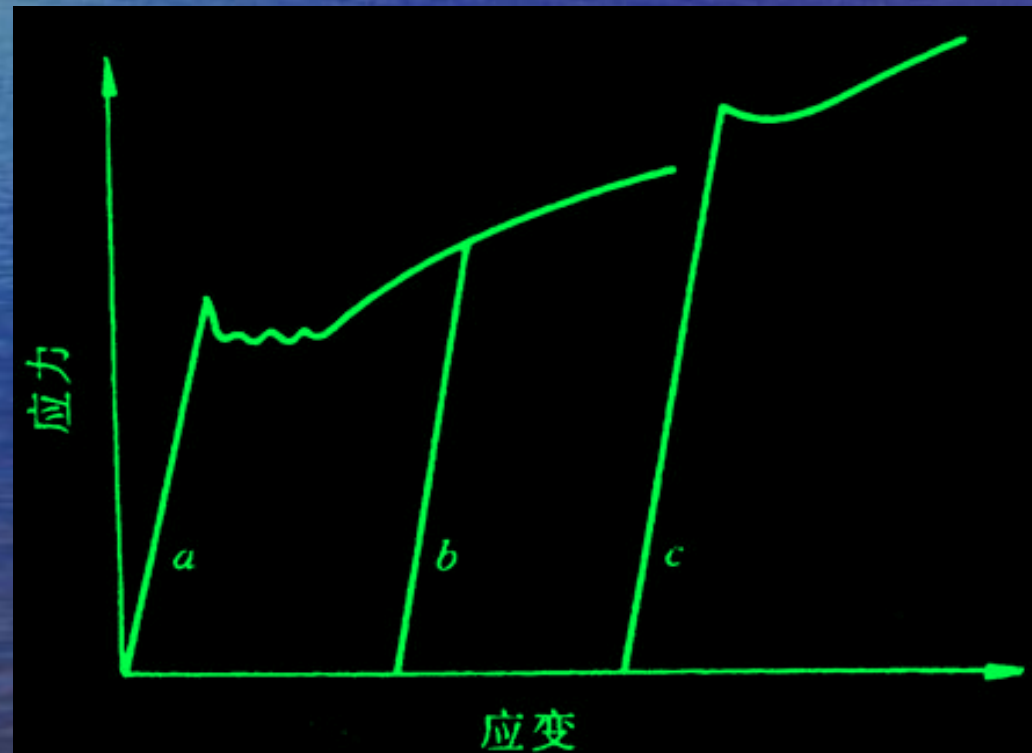
图为低碳钢典型的应力-应变曲线，与一般拉伸曲线不同，出现了明显的屈服点。当应力达到上屈服点时，首先在试样的应力集中处开始塑性变形，并在试样表面产生一个与拉伸轴约成 $45^\circ$ 交角的变形带—吕德斯（Lüders）带，与此同时，应力降到下屈服点。随后这种变形带沿试样长度方向不断形成与扩展，从而产生拉伸曲线平台的屈服伸长。当屈服扩展到整个试样标距范围时，屈服延伸阶段就告结束。





## ●应变时效

当退火状态低碳钢试样拉伸到超过屈服点发生少量塑性变形后（曲线a）卸载，然后立即重新加载拉伸，则可见其拉伸曲线不再出现屈服点（曲线b），此时试样不发生屈服现象。如果不采取上述方案，而是将预变形试样在常温下放置几天或经 $200^{\circ}\text{C}$ 左右短时加热后再行拉伸，则屈服现象又复出现，且屈服应力进一步提高（曲线c），此现象通常称为应变时效。



## 2. 多相合金的塑性变形

由于第二相的数量、尺寸、形状和分布不同，基体相的结合状况不一、第二相的形变特征与基体相的差异，使得多相合金的塑性变形更加复杂。

根据第二相粒子的尺寸大小可将合金分成两大类：若第二相粒子与基体晶粒尺寸属同一数量级，称为聚合型两相合金；若第二相粒子细小而弥散地分布在基体晶粒中，称为弥散分布型两相合金。



- 聚合型合金的塑性变形

当组成合金的两相晶粒尺寸属同一数量级，且都为塑性相时，则合金的变形能力取决于两相的体积分数。

实验证明，这类合金在发生塑性变形时，滑移往往首先发生在较软的相中，如果较强相数量较少时，则塑性变形基本上是在较弱的相中；只有当第二相为较强相，且体积分数 $\varphi$ 大于30%时，才能起明显的强化作用。

## ●弥散分布型合金的塑性变形

当第二相以细小弥散的微粒均匀分布于基体相中时，将产生显著的强化作用。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。通常可将第二相粒子分为“不可变形的”和“可变形的”两类。

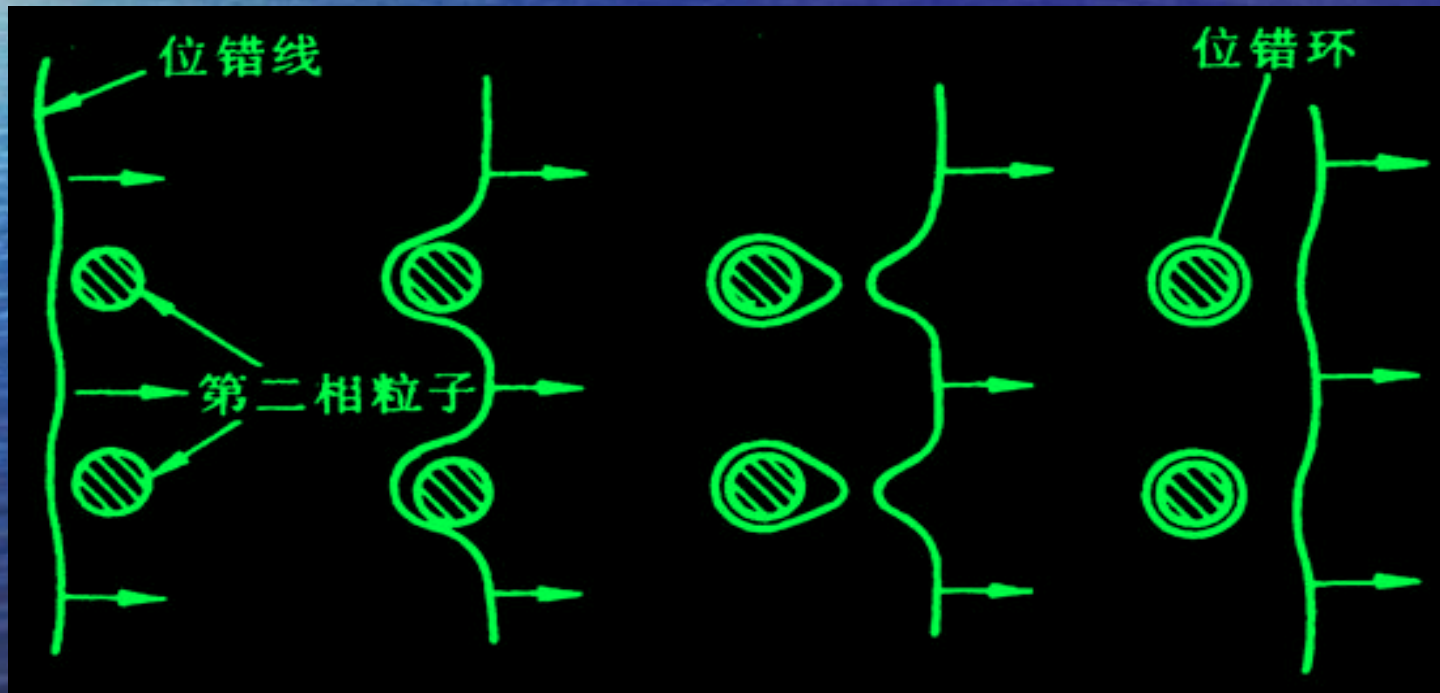
### (1) 可变形微粒的强化作用

当第二相粒子为可变形微粒时，位错将切过粒子使之随同基体一起变形。在这种情况下，强化作用主要决定于粒子本身的性质，以及与基体的联系，其强化机制甚为复杂。



## (2) 不可变形粒子的强化作用

当运动位错与其相遇时，将受到粒子阻挡，使位错线绕着它发生弯曲。随着外加应力的增大，位错线受阻部分的弯曲更剧，以致围绕着粒子的位错线在左右两边相遇，于是正负位错彼此抵消，形成包围着粒子的位错环留下，而位错线的其余部分则越过粒子继续移动。显然，位错按这种方式移动时受到的阻力是很大的，而且每个留下的位错环要作用于位错源一反向应力，故继续变形时必须增大应力以克服此反向应力。该位错绕过障碍物的机制通常称为奥罗万机制。

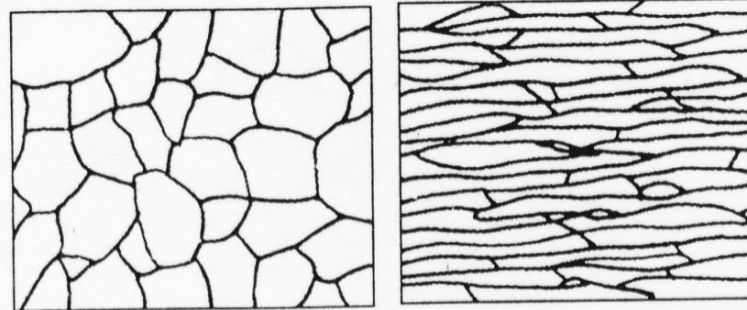




## 5.2.4 塑性变形对材料组织与性能的影响

### ●纤维组织形成

金属发生塑性变形后，晶粒发生变形，沿形变方向被拉长或压扁。当变形量很大时，晶粒变成细条状(拉伸时)，金属中的夹杂物也被拉长，形成纤维组织。



(a) 变形前

(b) 变形后

图 2-48 变形前后晶粒形状变化示意图

## 5.2.4 塑性变形对材料组织与性能的影响

### ●亚结构形成

金属经大的塑性变形时，由于位错的密度增大和发生交互作用，大量位错堆积在局部地区，并相互缠结，形成不均匀的分布，使晶粒分化成许多位向略有不同的小晶块，而在晶粒内产生亚晶粒。

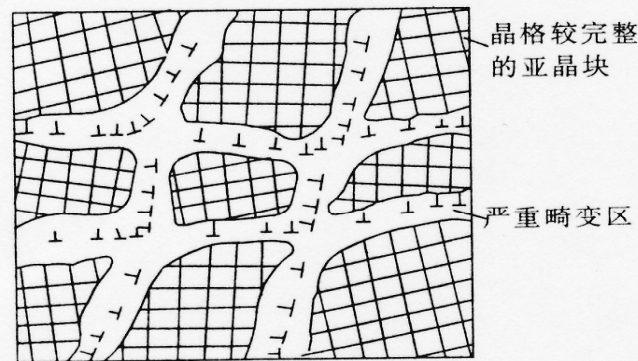


图 2-49 金属经变形后的亚结构



## 5.2.4 塑性变形对材料组织与性能的影响

### ●形变织构产生

金属塑性变形到很大程度时，各个晶粒的滑移面和滑移方向都要向主形变方向转动，逐渐使多晶体中原来取向互不相同的各个晶粒在空间取向上呈现一定程度的规律性，这一现象称为择优取向，这种组织状态则称为形变织构。形变织构随加工变形方式不同主要有两种类型：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大致与拔丝方向相平行；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同轧面与轧向相平行。

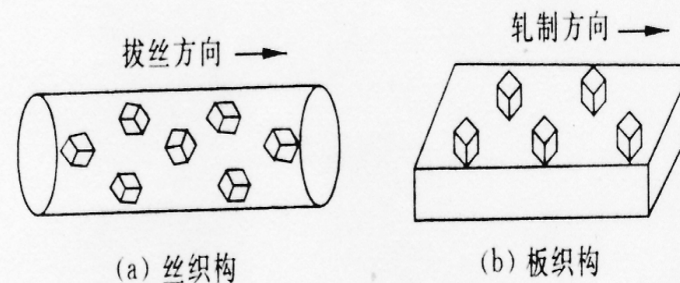


图 2-50 形变织构示意图

## 5.2.4 塑性变形对材料组织与性能的影响

### • 残余应力

塑性变形中外力所作的功除大部分转化成热之外，还有一小部分以畸变能的形式储存在形变材料内部。这部分能量叫做储存能。按照残余应力平衡范围的不同，可将其分为三种：

(1) 第一类内应力，又称宏观残余应力，它是由工件不同部分的宏观变形不均匀性引起的，故其应力平衡范围包括整个工件。这类残余应力所对应的畸变能不大，仅占总储存能的0.1%左右。

(2) 第二类内应力，又称微观残余应力，它是由晶粒或亚晶粒之间的变形不均匀性产生的。其作用范围与晶粒尺寸相当。这种内应力有时可达到很大的数值，甚至可能造成显微裂纹并导致工件破坏。

(3) 第三类内应力，又称点阵畸变。其作用范围是几十至几百纳米，它是由于工件在塑性变形中形成的大量点阵缺陷。变形金属中储存能的绝大部分（80%~90%）用于形成点阵畸变。这部分能量提高了变形晶体的能量，并导致塑性变形金属在加热时的回复及再结晶过程。



## 5.2.4 塑性变形对材料组织与性能的影响

### ● 各向异性

由于纤维组织和形变组织的形成，使金属的性能产生各向异性。如沿纤维方向的强度和塑性明显高于垂直方向的。具有形变组织的金属，在随后的再结晶退火过程中极易形成再结晶组织。用有组织的板材冲制筒形零件时，由于在不同方向上塑性差别很大，零件的边缘出现“制耳”。

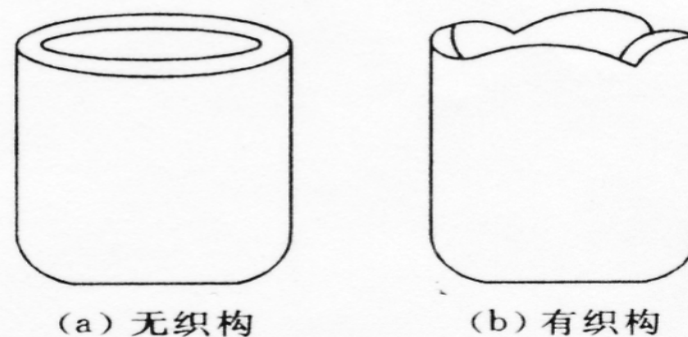


图 2-52 因织造成深冲制品的制耳示意图

## 5.2.4 塑性变形对材料组织与性能的影响

### ●理化性能的变化

经塑性变形后的金属材料，由于点阵畸变，空位和位错等结构缺陷的增加，使其物理性能和化学性能也发生一定的变化。如塑性变形通常可使金属的电阻率增高，增加的程度与形变量成正比。另外，塑性变形后，金属的电阻温度系数下降，磁导率下降，热导率也有所降低，铁磁材料的磁滞损耗及矫顽力增大。



## 5.2.4 塑性变形对材料组织与性能的影响

### ●加工硬化

金属发生塑性变形，随变形度的增大。金属的强度和硬度显著提高，塑性和韧性明显下降。这种现象称为加工硬化，也叫形变强化。产生加工硬化的原因是：金属发生塑性变形时，位错密度增加，位错间的交互作用增强，相互缠结造成位错运动阻力的增大，引起塑性变形抗力提高。另一方面由于亚晶界的增多，使强度得以提高。

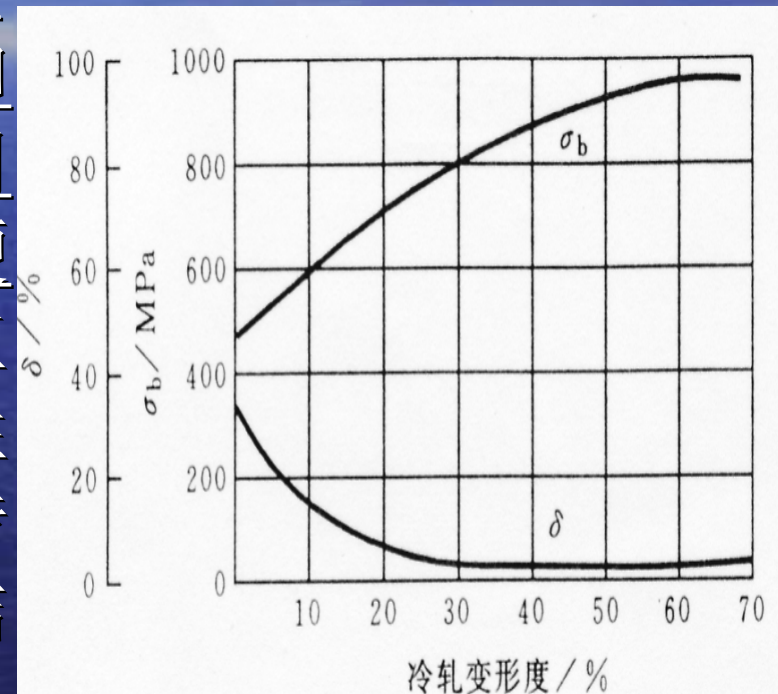


图 2-51 低碳钢的加工硬化现象



# 讨论：加工硬化的影响因素

## ●变形温度

一般，温度越高，屈服极限越低，硬化速率也越小。具体的影响还和金属种类有关。例如，对FCC晶体，温度主要影响硬化速率，对屈服极限影响不大。对BCC晶体，情况恰好相反。屈服极限随着温度降低而急剧增加，硬化速率则与温度关系不太大。对hcp晶体，温度升高则屈服极限显著降低。

## ●变形速度

原子热运动(或称热激活)会促进塑性变形，而热运动不但和温度有关，而且和变形速度有关。因此，增加变形速度就相当于降低温度，因为二者都抑止了原子的热运动。

# 讨论：加工硬化的影响因素

## ●晶粒度

晶粒越细，屈服极限及硬度越高。此外，晶粒度对拉伸曲线也有影响。FCC晶体在变形量不太大时，晶粒越硬化越快，曲线也越陡。在大变形量时晶粒度影响就不大了，因为此时即使是晶粒大的试样也发生显著的多滑移，硬化也很严重。对HCP晶体来说，由硬化的主要原因是晶界阻碍滑移，故晶粒越细，硬化越快硬化曲线随着晶粒度减小而急剧上升(变陡)。BCC晶体硬化曲线的形状主要取决于间隙式杂质元素。

## ●合金元素

合金元素的效果取决于它的数量、形态和分布。一般来说弥散分布的细小沉淀相的强化效果最大，固溶强化次之。形成粗大的沉淀相时，强化效果最差。



# 讨论：加工硬化在生产实际中的意义

- 不利方面

1) 由于金属在加工过程中塑性变形抗力不断增加。使金属的冷加工需要消耗更多的功率；

2) 由于应变硬化使金属变脆，因而在冷加工过程中需要进行多次中间退火，使金属软化,能够继续加工而不致裂开；

3) 有的金属(如铌)尽管某些使用性能很好，但由于难解决加工问题，其应用受到很大限制。

# 讨论：加工硬化在生产实际中的意义

## • 有利方面

1) 有些加工方法要求金属必须有一定的加工硬化。例如，在用金属板材冲压成杯子时，起初板的塑性变形只发生在模口处，只有板材发生硬化，进一步的塑性变形才会相继在其它部位发生，最后冲压成杯。金属的拉伸过程(如拉丝)也要求金属线材在模口处能迅速硬化。

2) 可以通过冷加工控制产品的最后性能。例如，某些不锈钢冷轧后的强度可提高一倍以上。冷拉的钢丝绳强度高，表面光洁。工业上广泛应用的铜导线，由于要求导电性好，不允许加合金元素，加工硬化是提高其强度的唯一办法。

3) 有些零部件在工作条件表面会不断硬化，以达到表面耐冲击、耐磨损的要求。例如，铁路的道岔由于经常受列火车轮的冲击和磨损，必须具有很高的冲击韧性和表面硬度。近年来有人采用爆炸硬化的办法对道岔进行预处理，这样可使表面硬度提高两倍。不过由于经济方面的原因，爆炸变形方法主要还是用于宇航工业，在普通工业中应用尚少。



## 5.3 回复和再结晶

经塑性变形的材料具有自发恢复到变形前低自由能状态的趋势。当冷变形金属加热时会发生回复、再结晶和晶粒长大等过程。了解这些过程的发生和发展规律，对于改善和控制金属材料组织和性能具有重要的意义。

## 5.3.1 冷变形金属在加热时的组织与性能变化

冷变形后材料经重新加热进行退火之后，其组织和性能会发生变化。观察在不同加热温度下变化的特点可将退火过程分为回复、再结晶和晶粒长大三个阶段。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变化的阶段；再结晶是指出现无畸变的等轴新晶粒逐步取代变形晶粒的过程；晶粒长大是指再结晶结束之后晶粒的继续长大。



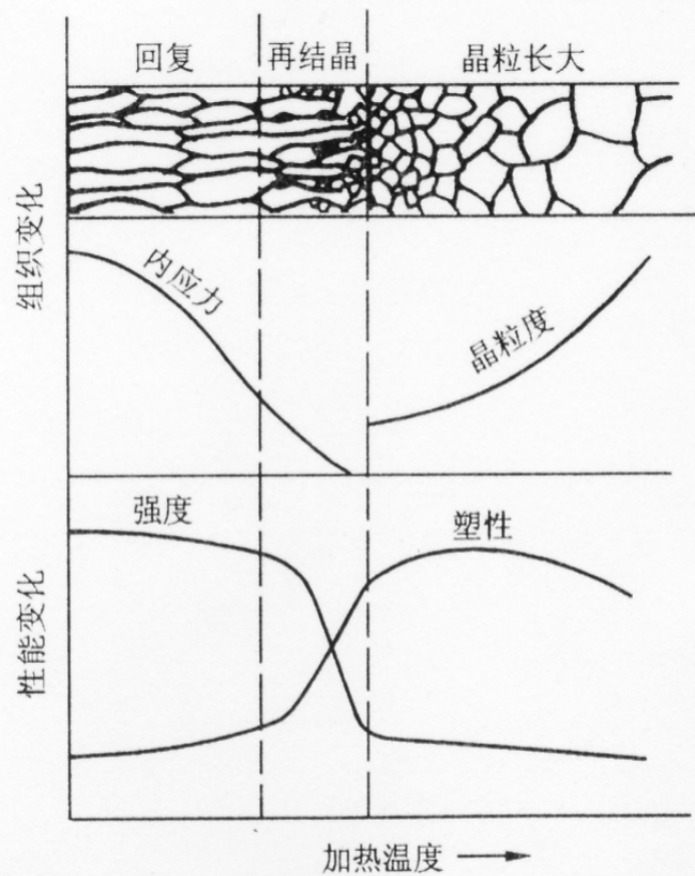


图 2-53 变形金属加热时组织和性能变化示意图

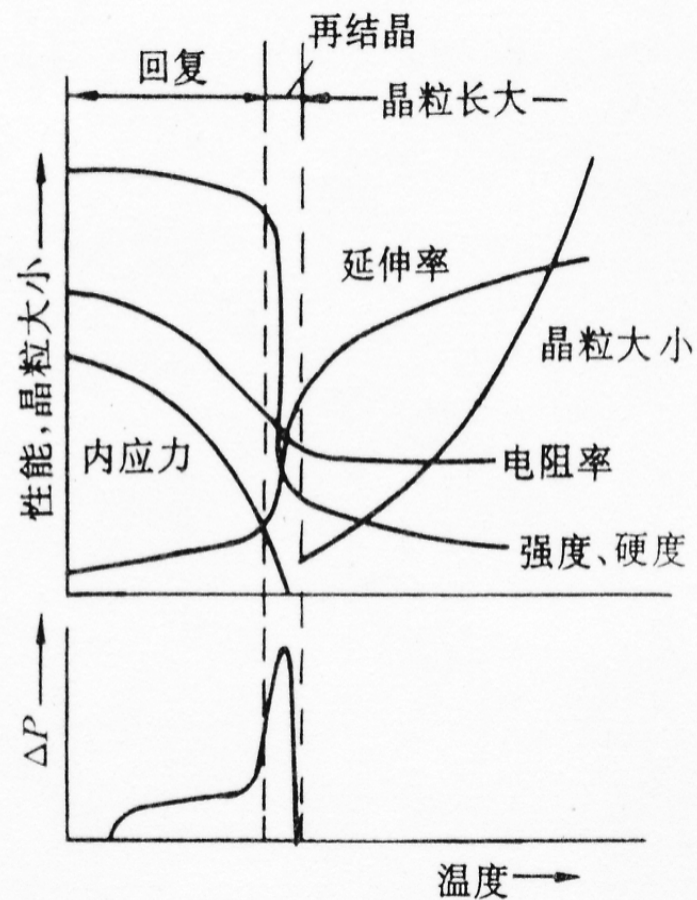


图 10-1 冷变形金属加热时的变化



## 5.3.2 回复

回复是冷变形金属在退火时发生组织性能变化的早期阶段。回复过程的特征：

- 原子扩散能不很大，只是晶粒内部位错、空位、间隙原子等缺陷通过移动、复合消失而大大减少，而晶粒仍保持变形后的形态，变形金属的显微组织不发生明显的变化。
- 回复过程使变形引起的宏观一类应力全部消除，微观二类应力大部消除；
- 回复过程中一般力学性能变化不大，强度、硬度仅稍有降低，塑性稍有提高，某些物理性能有较大变化，电阻率显著降低，密度增大。
- 变形储能在回复阶段部分释放。回复时释放储能在总储能中所占比例不等，某些研究指出，在高纯金属中仅占3%，但在某些合金中可至25%，甚至高达70 %。

# 回复过程机制

回复过程所发生的变化与其内部的结构变化有关，因而回复可区分为低温回复、中温回复和高温回复三段。

## (1)低温回复

这个阶段回复主要与空位变化有关。由于空位的消失引起某些物理性能显著的变化。电阻率降低。密度增大，而对力学性能则不发生影响。

## (2)中温回复

中温回复涉及异号位错的对消和位错密度的变化。同一滑移面上的异号位错在热激活作用下，相互吸引、会聚而消失，不在同一滑移面上的异号刃型位错则通过空位凝聚消除半原子面或空位逃逸制造半原子面而消失。由于位错密度的变化将对力学性能有所影响。

## (3)高温回复

高温回复的主要机制是多边形化。因原始变形状态位错组态不同，有两类多边形化。第一类叫稳定多边形化，第二类为再结晶前多边形化。（图5-48）



# 回复的应用

回复主要用于去应力，去除冷变形工件中的应力，防止变形和开裂。如深冲黄铜弹壳，在残余应力和外界腐蚀性气氛的联合作用下，会发生应力腐蚀、沿晶间开裂，冷冲后于 $260^{\circ}\text{C}$ 退火消除应力，可防止应力腐蚀的发生。从图可以看出，经这样退火后，内应力可大部分消除，而强度、硬度基本不变。此外，用冷拉钢丝卷制弹簧，在卷成之后，要在 $250^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ 退火，以降低内应力并使其定形。铸件、焊件在生产过程中产生应力，也利用回复进行去应力退火。

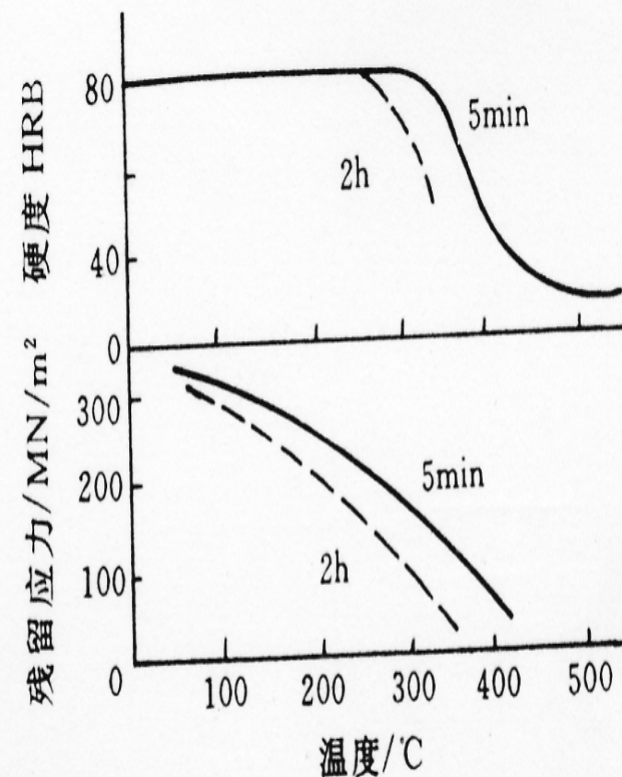


图 10-8 冷加工黄铜经加热后的硬度及内应力变化

### 5.3.3 再结晶

变形后的金属在较高温度加热时，由于原子扩散能力增大，被拉长(或压扁)、破碎的晶粒通过重新生核、长大变成新的均匀、细小的等轴晶。这个过程称为再结晶。特征：

- 变形金属再结晶后，金属的强度和硬度明显降低，而塑性和韧性大大提高，加工硬化现象被消除；
- 内应力全部消失，物理、化学性能基本上恢复到变形以前的水平；
- 再结晶生成的晶粒的晶格类型与变形前、变形后的晶格类型均一样。



# 再结晶过程

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。

## ●形核

(1) 晶界弓出形核 变形程度较小（一般小于20%）的金属，其再结晶核心多以晶界弓出方式形成。

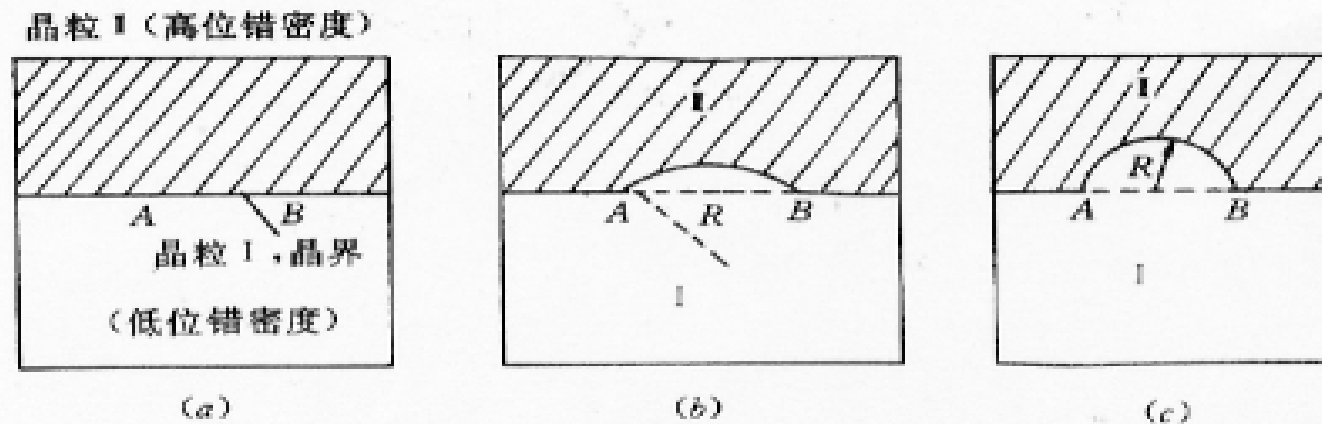


图 10-9 再结晶晶界弓出形核示意图

## (2) 亚晶转动、聚合机制

形变量较大或材料层错能较高时，通过再结晶前多边形化，形成较小的亚晶，亚晶界曲率不大，不易迁移，但某些亚晶界中位错可通过攀移和交滑移而迁出，使亚晶界消失，相邻亚晶转动，位向接近而聚合成为更大的亚晶，达到形核的临界尺寸时，即成为再结晶核心，亚晶转动聚合形核机制如图所示。

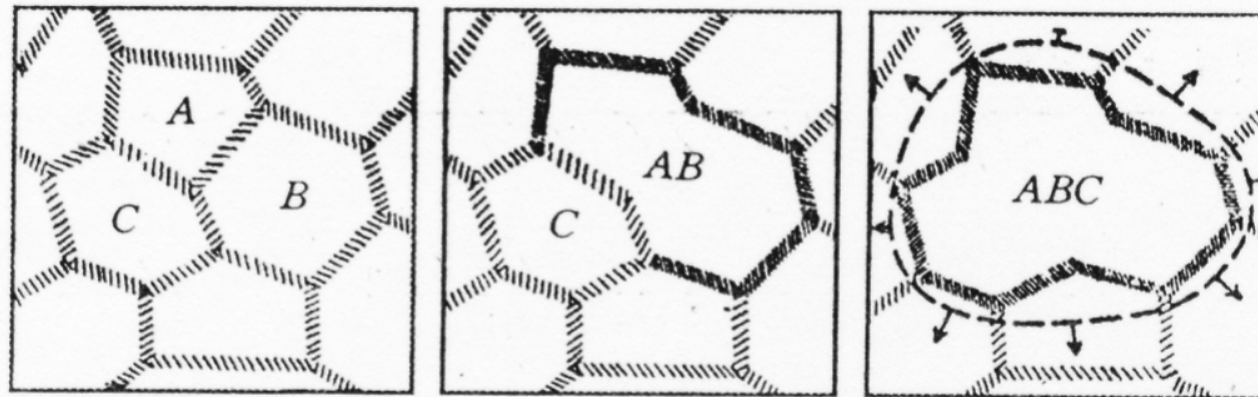


图 10-10 亚晶转动、聚合模型



### (3) 亚晶迁移机制

当形变量很大，或材料层错能较低时，再结晶核心也是在再结晶前多边形化所产生的无应变较大亚晶的基础上形成的。由于变形大，位错密度高，亚晶界曲率大，易于迁移。亚晶迁移中清除并吸收其扫过区相邻亚晶的位错，使亚晶界获得更多位错，与相邻亚晶取向差增大变为大角晶界，当大角界面达到临界曲率半径，便成为稳定再结晶核心。

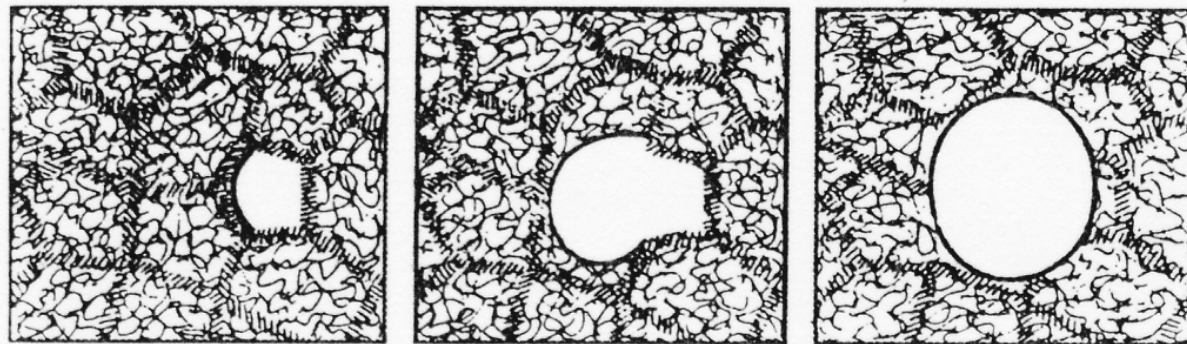


图 10-11 亚晶界迁移、亚晶长大形核模型

2、3两机制都是依靠亚晶粒的粗化来发展为再结晶核心的。亚晶粒本身是在剧烈应变的基体只通过多边化形成的，几乎无位错的低能量地区，它通过消耗周围的高能量区长大成为再结晶的有效核心，因此，随着形变度的增大会产生更多的亚晶而有利于再结晶形核。这就可解释再结晶后的晶粒为什么会随着变形度的增大而变细的问题。



## ●再结晶形核率

再结晶形核率指单位时间、单位体积形成的再结晶核心数目。影响因素：

- 1)变形程度 预先变形量愈大，形核率愈大。
- 2)材料纯度 材料纯度低，杂质原子多，对形核率有两方面影响，一方面阻碍变形，使变形储能增大，增加形核率；另一方面因杂质原子在界面处偏聚，阻碍形核时的界面迁移并且杂质钉扎位错，阻碍位错攀移和亚晶的长大，使再结晶核心不容易形成。而降低形核率。
- 3)晶粒大小 晶粒细小，增大变形阻力，相同变形量下，位错塞积、畸变区增多，储能增高；晶界面积大，生核区域多，这两个因素均使形核率增大。
- 4)温度 再结晶温度升高，位错攀移容易，亚晶界容易迁移长大，亚晶也容易转动、聚合，发展成为再结晶核心，从而使形核率增大，

- 长大

再结晶核心形成后，在变形基体中长大，实质是具有临界曲率半径的大角界面(晶界或亚晶界)向变形基体迁移，消耗变形基体，直至再结晶晶粒相碰，变形基体全部消失。



## 再结晶温度及其影响因素

变形后的金属发生再结晶的温度是一个温度范围，并非某一恒定温度。冷变形金属开始进行再结晶的最低温度称为再结晶温度，它可用金相法或硬度法测定，即以显微镜中出现第一颗新晶粒时的温度或以硬度下降50%所对应的温度，定为再结晶温度。

再结晶温度并不是一个物理常数，它不仅随材料而改变，同一材料其冷变形程度、原始晶粒度等因素也影响着再结晶温度。

# 再结晶温度及其影响因素

## ●变形程度的影响

随着冷变形程度的增加，储能也增多，再结晶的驱动力就越大，因此再结晶温度越低，同时等温退火时的再结晶速度也越快。对工业纯金属，经强烈冷变形后的最低再结晶温度  $T_R/K$  约等于其熔点  $T_m/K$  的  $0.35 \sim 0.4$ 。

## ●原始晶粒尺寸

在其他条件相同的情况下，金属的原始晶粒越细小，则变形的抗力越大，冷变形后储存的能量较高，再结晶温度则较低。

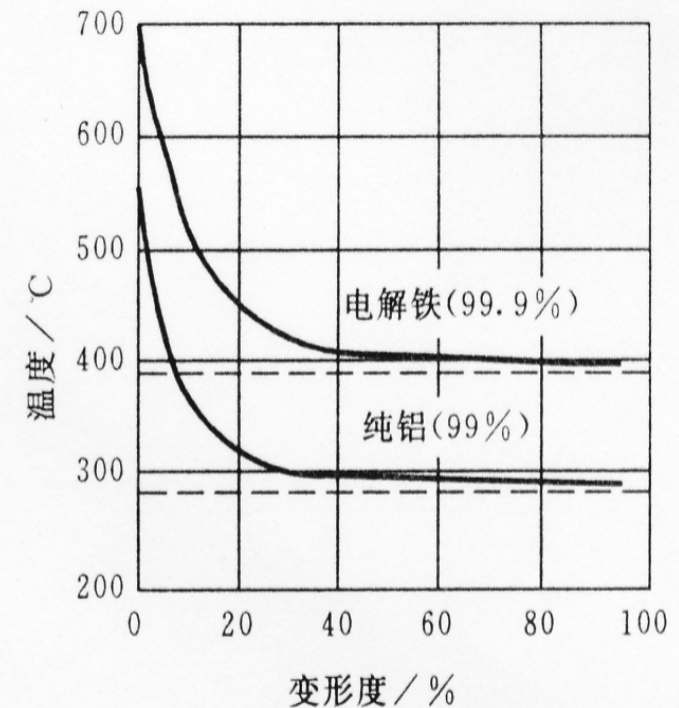


图 2-54 预先变形度对金属再结晶温度的影响



# 再结晶温度及其影响因素

- 微量溶质原子

微量溶质原子的存在对金属的再结晶有很大的影响。微量溶质原子存在显著提高再结晶温度的原因可能是溶质原子与位错及晶界间存在着交互作用，使溶质原子倾向于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着阻碍作用，从而不利于再结晶的形核和核的长大，阻碍再结晶过程。

- 第二相粒子

第二相粒子的存在既可能促进基体金属的再结晶，也可能阻碍再结晶。

# 再结晶温度及其影响因素

- 再结晶退火工艺参数

加热速度、加热温度与保温时间等退火工艺参数，对变形金属的再结晶有着不同程度的影响。若加热速度过于缓慢时，再结晶温度上升。变形程度和退火保温时间一定时，退火温度愈高，再结晶速度愈快。



# 影响再结晶后的晶粒大小的因素

## a. 变形度的影响

当变形程度很小时，造成的储存能不足以驱动再结晶，所以晶粒大小没有变化。当变形程度增大到一定数值后，此时的畸变能已足以引起再结晶，但由于变形程度不大，因此得到特别粗大的晶粒。通常，把对应于再结晶后得到特别粗大晶粒的变形程度称为“临界变形度”，当变形量大于临界变形量之后，变形度愈大，晶粒愈细化。

## b. 退火温度的影响

提高退火温度可使再结晶晶粒的长大速度加快。

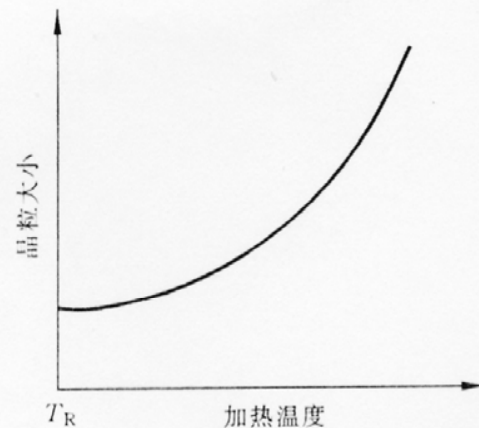


图 2-55 再结晶退火加热温度对晶粒度的影响

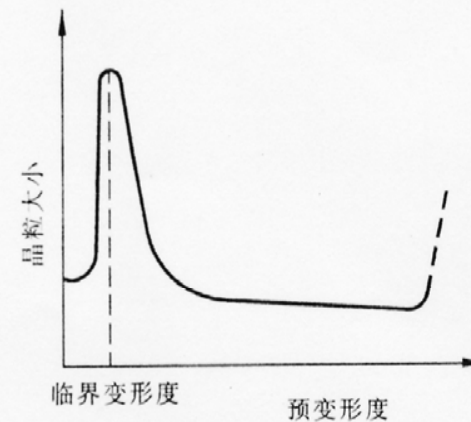


图 2-56 预先变形度与再结晶晶粒度的关系

# 再结晶全图

为了综合地表达加热温度和预先变形度对再结晶晶粒度的影响，可将其建成一立体的所谓“再结晶全图”，如图所示，它对于制定塑性加工和再结晶退火工艺具有重要意义。

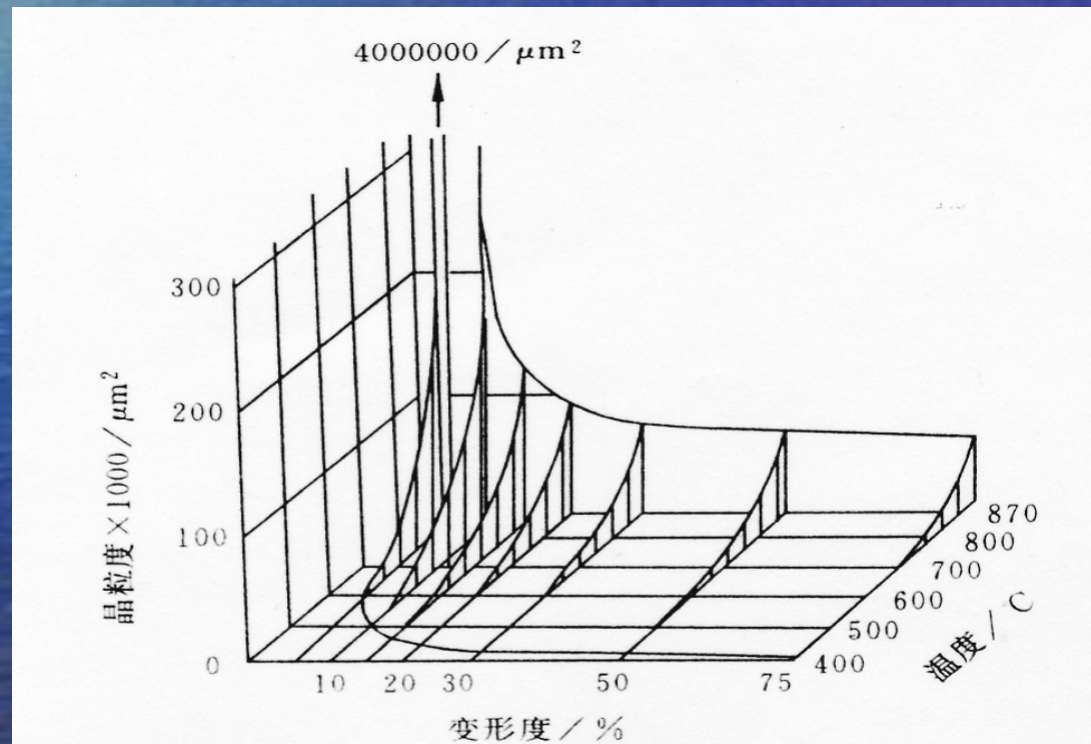


图 2-57 纯铁的再结晶全图



## 5.3.4 晶粒长大

再结晶结束后，材料通常得到细小等轴晶粒，继续提高加热温度或延长加热时间，将引起晶粒明显长大，使金属的强度、硬度、塑性、韧性等机械性能显著降低。一般情况下晶粒长大是应当避免的现象。

对晶粒长大而言，晶界移动的驱动力通常来自总的界面能的降低。晶粒长大按其特点可分为两类：正常晶粒长大与异常晶粒长大（二次再结晶），前者表现为大多数晶粒几乎同时逐渐均匀长大；而后者则为少数晶粒突发性的不均匀长大。

# 正常晶粒长大

正常晶粒长大是在再结晶完成后继续加热或保温过程中，在界面曲率驱动力的作用下，晶粒发生均匀长大的过程。表现为晶粒尺寸分布均匀，连续增大，随温度升高，晶粒的平均尺寸增大。



# 正常晶粒长大

## 影响因素

- 温度

温度影响界面迁移速度，温度愈高，界面迁移速度愈大，因而晶粒长大速度也越快。

- 保温时间

正常晶粒长大时，一定温度下，平均晶粒直径随保温时间的平方根而增大。

- 第二相粒子

第二相粒子对界面迁移有约束力，会阻碍界面迁移、晶粒长大。晶粒长大的极限平均直径决定于第二相粒子的尺寸及其体积分数。粒子尺寸愈小，粒子的体积分量愈大，极限的平均晶粒尺寸也愈小。

## 异常晶粒长大（二次再结晶）

异常晶粒长大是在一定条件下，继晶粒正常、均匀长大后发生的晶粒不均匀长大的过程。长大过程中，晶粒尺寸相差悬殊，少数几个晶粒（核心）择优生长，逐渐吞并周围小晶粒直至这些择优长大的晶粒互相接触，周围细小晶粒消失，全部形成粗大晶粒，过程结束，如图所示。

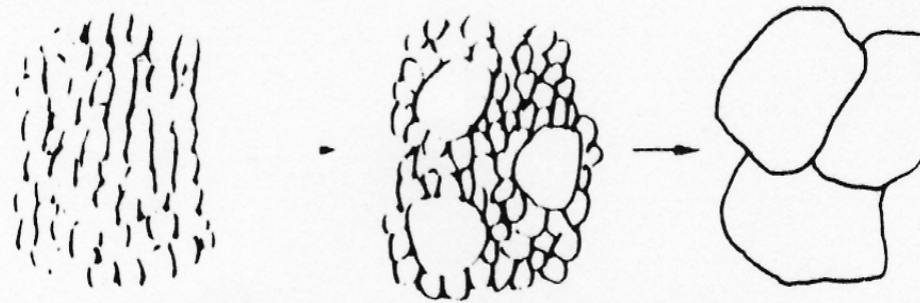


图 10-27 晶粒不均匀长大示意图



## 异常晶粒长大的条件

- 稳定的基体
- 有利晶粒

正常再结晶基体中存在少数有利长大的晶粒可作为二次再结晶的核心，这些有利长大的晶粒有以下几种情况：

- 1) 具有有利尺寸
- 2) 具有有利位向
- 3) 具有有利表面
- 4) 具有有利能量

- 高温加热

只有在高温加热条件下，具有有利长大晶粒的稳定基体中，第二相粒子溶解，创造了晶粒长大的条件。此时，具有有利条件的晶粒以明显高于其他部分的速率迅速长大，吞并其他小晶粒，形成粗大晶粒。

## 5.3.5 再结晶组织与退火孪晶

### 再结晶组织

具有变形组织的金属经再结晶后的新晶粒若仍具有择优取向，称为再结晶组织。

再结晶组织与原变形组织之间可存在以下三种情况：

- (1) 与原有的组织相一致；
- (2) 原有组织消失而代之以新的组织；
- (3) 原有组织消失不再形成新的组织。



# 再结晶组织形成机制

## ●定向形核理论

认为再结晶时的核心具有与形变基本相同的位向，这些定向晶核靠消耗变形基体的生长形成再结晶晶粒因此具有与形变基体相同的组织。再结晶核心与形变基体有相同位向是由于再结晶生核靠晶界弓出、亚晶界迁移长大的机制中所形成的核心都与形变基体有相同的位向，因此，在有形变组织存在时，必然产生定向晶核。定向形核理论可以说明与变形组织相同的再结晶组织的形成，但不能解释再结晶中形成新的组织。

## ●定向长大理论

定向长大理论是依据在恒定驱动力作用下，晶界迁移速度与晶界两侧晶粒间的位向差有关而提出的。认为再结晶形成的核心具有多种位向，但核心的长大速度取决于变形基体与晶核的位向差，具有某些特殊位向差的晶核可通过消耗变形基体而迅速长大，并抑制其他位向晶核的长大，从而形成与形变组织不同的再结晶组织。定向长大理论可以解释再结晶过程中不同于形变组织的再结晶组织的形成，但不能说明形变组织的形成。

## 5.3.5 再结晶组织与退火孪晶

### 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，其晶粒中会出现退火孪晶。三种典型的退火孪晶形态：

- ①为贯穿晶粒的完整退火孪晶；
- ②为一端止于晶内的不完整退火孪晶；
- ③为晶界交角处的退火孪晶。

形成机制：认为退火孪晶是在晶粒生长过程中形成的。当晶粒通过晶界移动而生长时，原子层在晶界角处（111）面上的堆垛顺序偶然错堆，就会出现一共格的孪晶界并随之而在晶界角处形成退火孪晶。

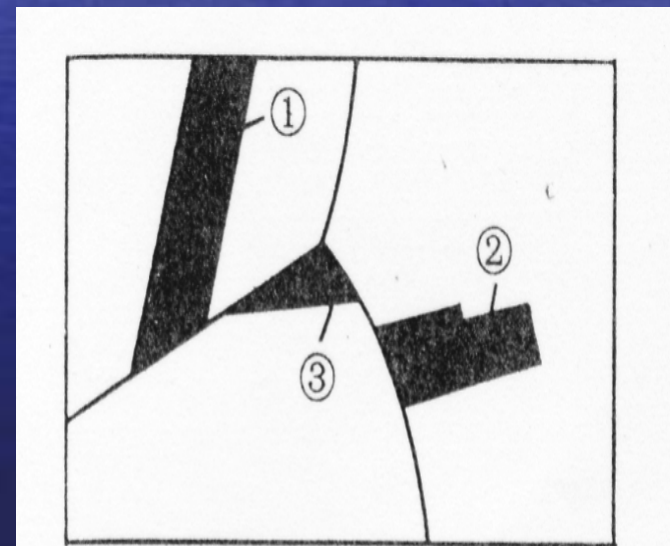


图 10-30 退火孪晶形态示意图



## 第六章

# 单组元相图及纯晶体的凝固

# 基本概念

- 单组元晶体（纯晶体）：由一种元素或化合物构成的晶体。
- 单元系：有单组元晶体构成的体系。
- 相变：对于纯晶体材料而言，随着温度和压力的变化，材料的组成相随之而变化，从一种相到另一种相的转变
- 凝固：由液相至固相的转变过程。
- 结晶：如果凝固后的固体是晶体，则凝固过程为结晶。
- 固态相变：由不同固相之间的转变。
- 单元系相图：表示了热力学平衡条件下所存在的相与温度和压力之间的对应关系，这些相变的规律可借助相图直观简明地表示出来理解，这些关系有助于预测材料的性能。

## 本章内容：

- 将从相平衡的热力学条件出发来理解相图中相平衡的变化规律。
- 纯晶体的凝固热力学和动力学问题，
- 内外因素对晶体生长形态的影响，

## 第一节 单元系相变的热力学及相平衡

### 一、基本术语

组元 (C)：组成一个体系的基本单元。

单质（元素）和化合物

相 (P)：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。

通常把具有 $n$ 个组元都是独立的体系称为 $n$ 元系  
组元数为一的体系称为单元系。

一杯水

组元数  $C=3$ （玻璃、水、气氛）

相数  $P=3$ （玻璃、水、气氛）

混凝土

组元数  $C=4$ （水泥、沙、石子、钢筋）

相数  $P=4$ （水泥、沙、石子、钢筋）

## 二、相平衡概念

如果一个多相体系（即 $P>1$ ），宏观上没有任何物质从一相转移到另一相的现象，就称为相平衡体系。

$$v_{\text{出}} = v_{\text{入}}$$

1. 平衡后各相的温度相同  $T^{\alpha} = T^{\beta} = T^{\gamma} = \dots T^{\phi}$

2. 各相的压力相等  $p^{\alpha} = p^{\beta} = p^{\gamma} = \dots p^{\phi}$

3. 任一物质在含有该物质的各相中化学势相等

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} = \mu_i^{\gamma} = \dots = \mu_i^{\phi}$$

处于平衡状态下的多相（ $P$ 个相）体系，每个组元（共有 $C$ 个组元）在各相中的化学势都必须彼此相等。



### 三、自由度

自由度-----在没有旧相消失，没有新相产生的情况下，体系的**可变因素**称为自由度，用符号 **$f$** 表示。

- 水单相时：g、l、s       **$f=2$**       T、P
- 水两相共存：s+l, l+g, s+g       **$f=1$**        $T \propto kP$
- 水三相共存：s+g+l       **$f=0$**       特定一点  
**特定的T、P** ( $T = 273.16 \text{ K}$ ,  $P = 610.62 \text{ Pa}$ )

## 四、相律

- 处于平衡状态的多元系中可能存在的相数将有一定的限制。这种限制可用吉布斯相律表示之。
- 相律解决的是在一个相平衡体系中，有 **C** 个独立组分数，分布在 **P** 个相中，要描述该体系的整个状态时，要知道多少个独立的可变因素 **f**---自由度数。

$$f = C - P + 2$$

- f**为体系的自由度。它是指不影响体系平衡状态的独立可变参数（如温度、压力、浓度等）的数目；
- 对于不含气相的凝聚体系，压力在通常范围的变化对平衡的影响极小，一般可认为是常量。因此相律可写成下列形式：

$$f = C - P + 1 \quad (\text{等温或等压时})$$

- 等温**且**等压时：

$$f = C - P$$

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



**例1：1 mol H<sub>2</sub> (g)的性质可以用几个变量进行描述它的性质？**

根据吉布斯的相律公式：

$$f = C - P + 2$$

这里  $C = 1$ ， $P = 1$ ，所以， $f = 2$   
即可以用**2**个变量进行描述它的性质

**例2：水加热到100℃沸腾，求系统的自由度 $f$ 。**

**解：  $f = C - P + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$**

水100℃沸腾，两相平衡，压力是固定的  
(**101.325 kPa**)，故温度、压力、浓度没有一个量可以变，  
若变将使旧相消失，改变原“宏观状态”。

## 五、单组元相律

将相律应用单组分系统，则

$$F = 1 - P + 2 = 3 - P, (C = 1)$$

因  $P \geq 1, F \geq 0$ , 所以  $3 \geq P \geq 1$

$P=1, F=2$ , 双变量.  $P=2, F=1$ , 单变量.  $P=3, F=0$ , 无变量.

将相律运用于单组元 ( $K=1$ ) 系统, 得

$$f = K - P + 2 = 3 - P$$

- 若  $P=1$ , 则  $f=2$ , 单组元单相双变量( $T$ 和 $p$ )系统;
- 若  $P=2$ , 则  $f=1$ , 单组元两相单变量( $T$ 或 $p$ )系统;
- 若  $P=3$ , 则  $f=0$ , 单组元三相无变量系统;
- 单组分系统平衡共存的相数最多为3 (此时  $f=0$ );

# 单组元相律

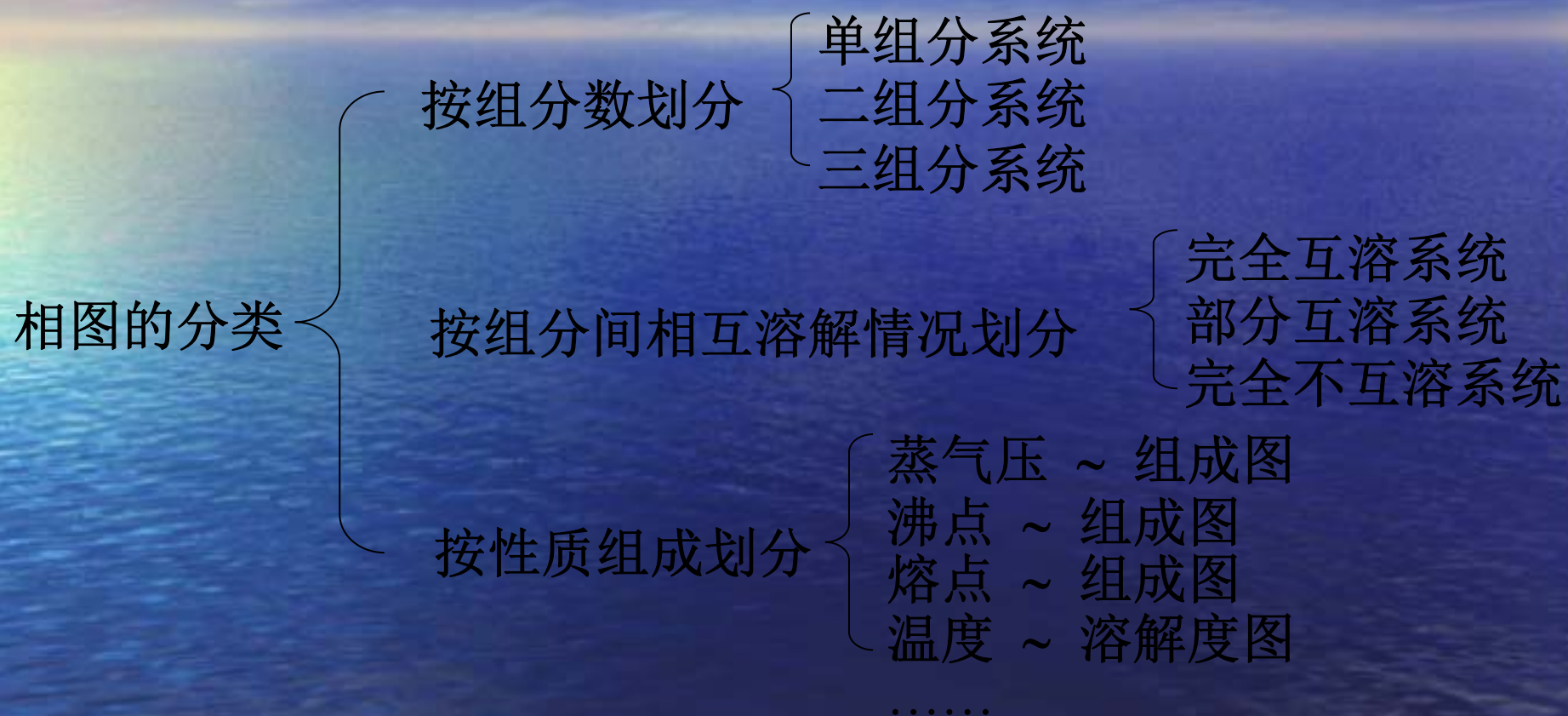
双变量系统	单变量系统	无变量系统
冰 水 水蒸气	冰 $\rightleftharpoons$ 水 冰 $\rightleftharpoons$ 水蒸气 水 $\rightleftharpoons$ 水蒸气	冰 $\rightleftharpoons$ 水蒸气 $\rightleftharpoons$ 水
面	$p = f(T)$ 线	点

单组元系统最大自由度最大为 **2** (此时  $P = 1$ ), 故单组分相图可用  $p - T$  平面图来表示。

## 六、单元系相图

- 表达多相体系的状态如何随温度、压力、组成等性质变化而变化的图形，称为**相图**。
- 单元系相图是通过几何图形描述由单一组元构成的体系在不同温度和压力条件下所可能存在的相及多相的平衡。单组元相图可用  $p-T$  平面图来表示  
**例如：**水的相图





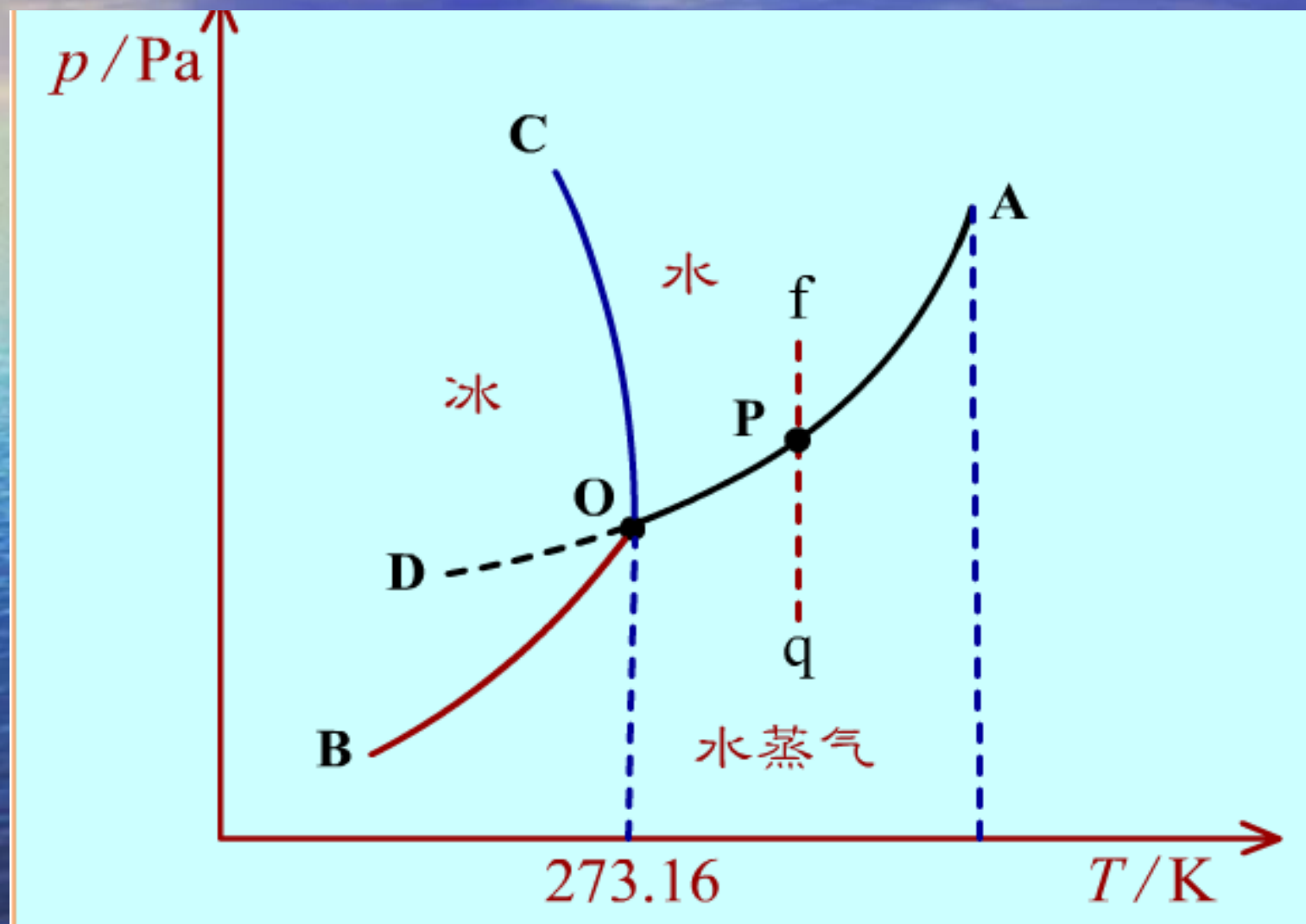
# 水的平衡相图

## 1. H<sub>2</sub>O 的相平衡实验数据

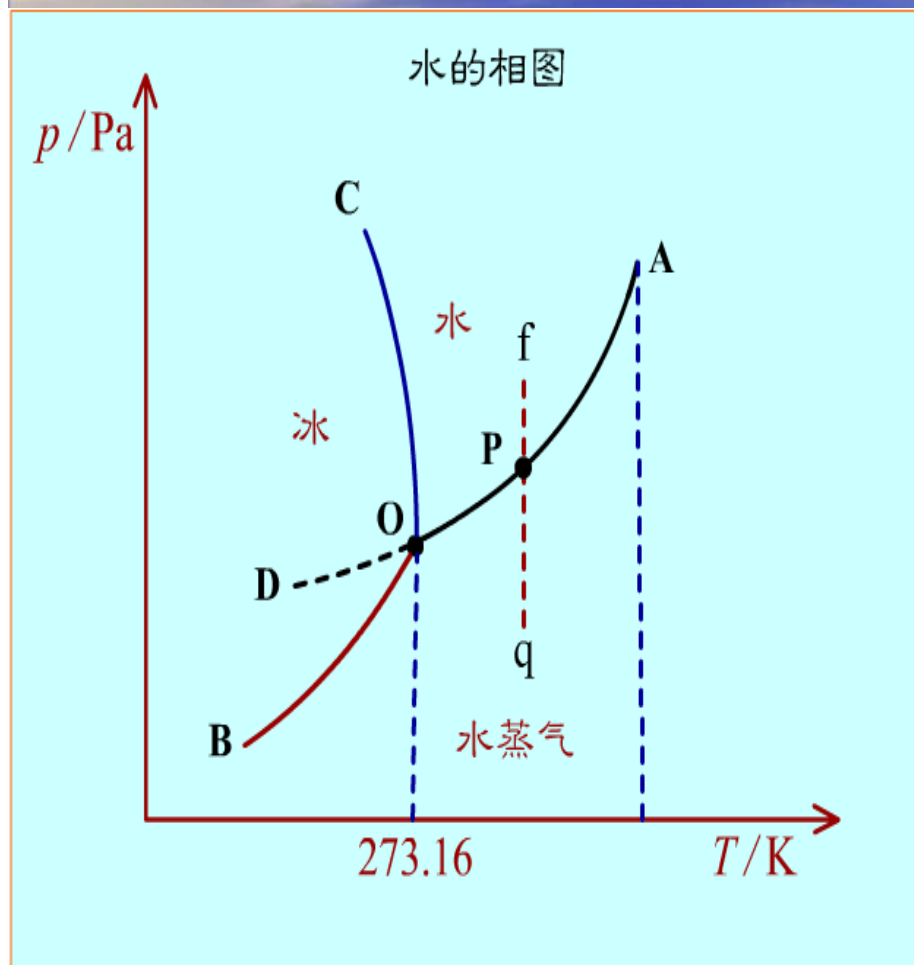
$t / ^\circ\text{C}$	两相平衡			三相平衡
	水或冰的饱和蒸汽压/Pa		平衡压力/MPa	平衡压力/Pa
	水 $\rightleftharpoons$ 气	冰 $\rightleftharpoons$ 气	冰 $\rightleftharpoons$ 水	冰 $\rightleftharpoons$ 水 $\rightleftharpoons$ 气
-20	—	103.4	199.6	—
-15	(190.5)	165.2	161.1	—
-10	285.8	295.4	115.0	—
-5	421.0	410.3	61.8	—
0.01	611.0	611.0	$611.0 \times 10^{-6}$	611.0
20	2337.8	—	—	—
60	19920.5	—	—	—
99.65	100000	—	—	—
100	101325	—	—	—
374.2	22119247	—	—	—



## 2. 水的相图

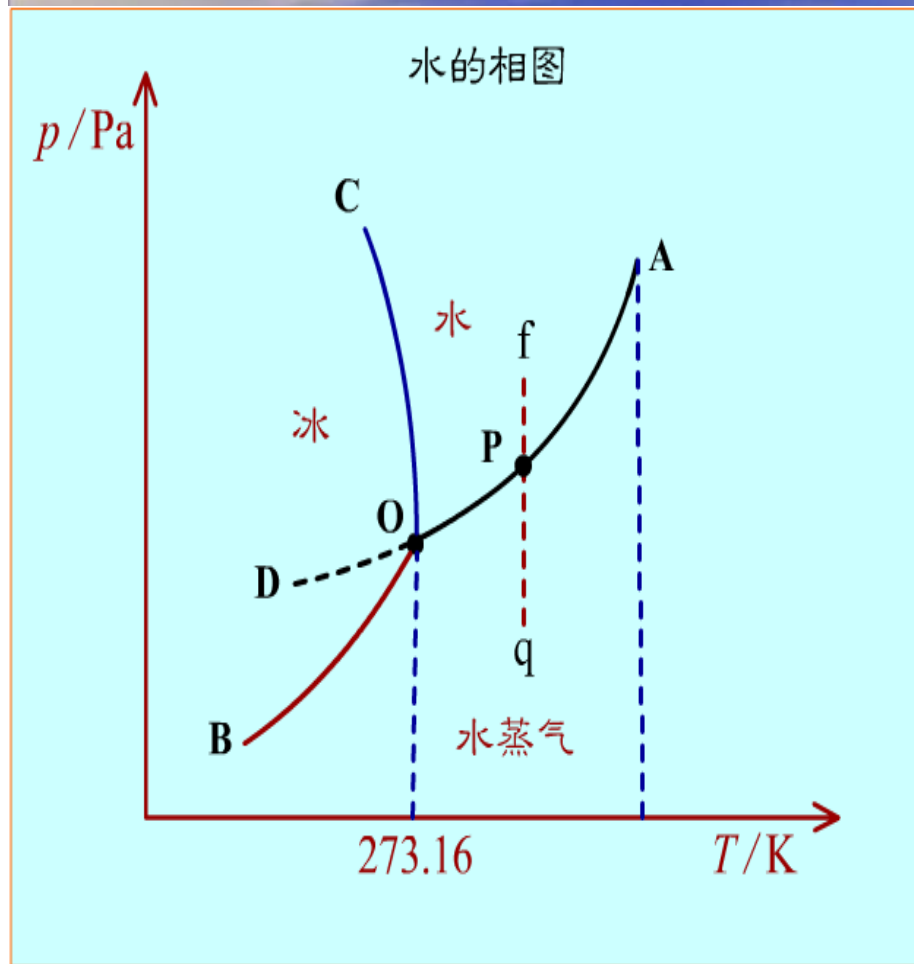


## 水的相图分析



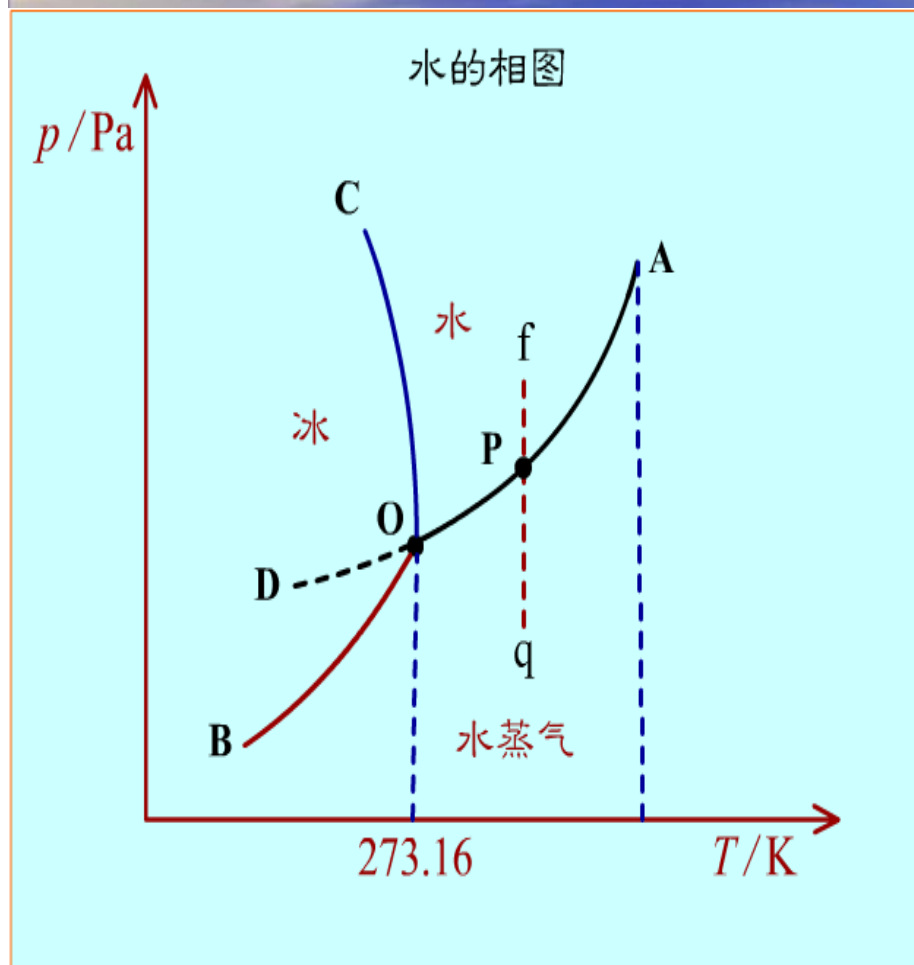
- **三个单相区** 在气、液、固三个单相区内， $P = 1$ ，则  $f = 2$ ，温度和压力独立地有限度地变化不会引起相的改变。
- **三条两相平衡线**  $P = 2$ ，则  $f = 1$ ，压力与温度只能改变一个，指定了压力，则温度由体系自定。

## 水的相图分析



- **OA** 是气-液两相平衡线，即水的蒸气压曲线。它不能任意延长，终止于**临界点**。临界点 ( $T=664\text{K}$ ,  $p=2.2 \times 10^7\text{Pa}$ )，这时**气-液界面消失**。高于临界温度，不能用加压的方法使气体液化。

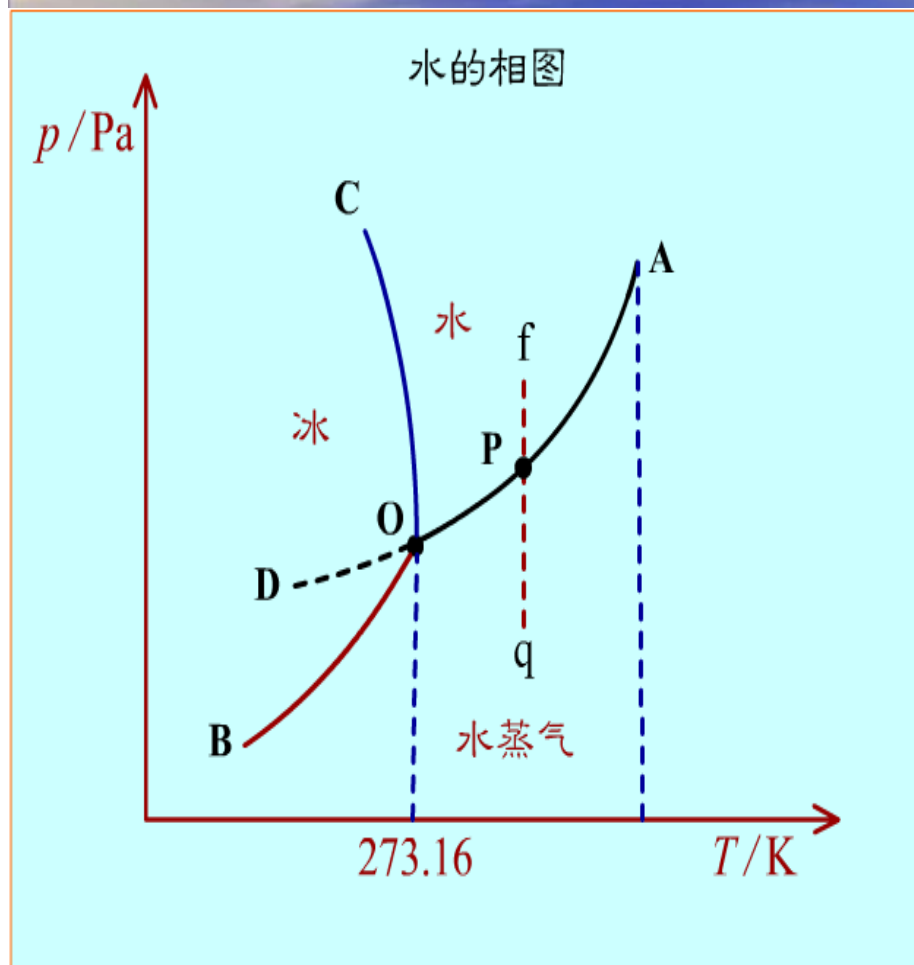
## 水的相图分析



- **OB** 是气-固两相平衡线，即冰的升华曲线，理论上可延长至  $0\text{ K}$  附近。
- **OC** 是液-固两相平衡线，当C点延长至压力大于  $2 \times 10^8 \text{ Pa}$  时，相图变得复杂，有不同结构的冰生成。

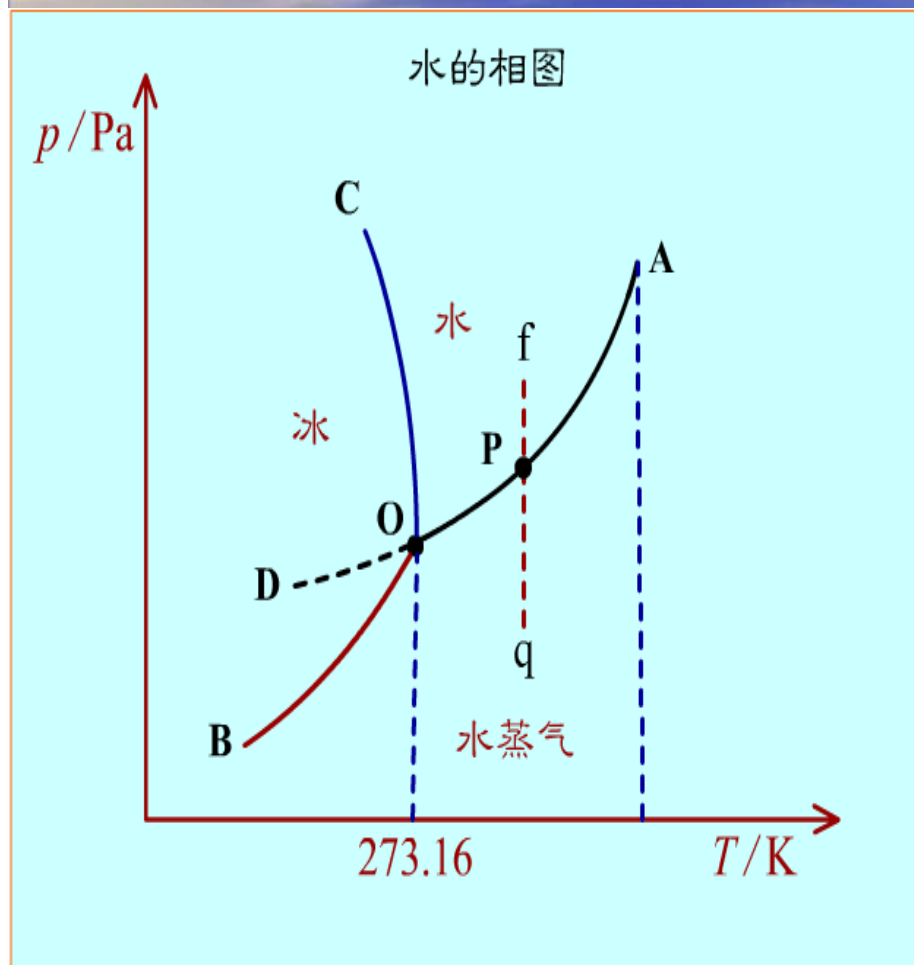


## 水的相图分析



- **OD** 是**AO**的延长线，是过冷水和水蒸气的介稳平衡线。因为在相同温度下，过冷水的蒸气压大于冰的蒸气压，所以**OD**线在**OB**线之上。过冷水处于不稳定状态，一旦有凝聚中心出现，就立即全部变成冰。

## 水的相图分析



- **O 点** 是 **三相点** (triple point)，气-液-固三相共存， $P = 3$ ，则  $f = 0$ 。三相点的温度和压力皆由体系自定。
- **$\text{H}_2\text{O}$**  的三相点温度为  $273.16 \text{ K}$ ，压力为  $610.62 \text{ Pa}$ 。

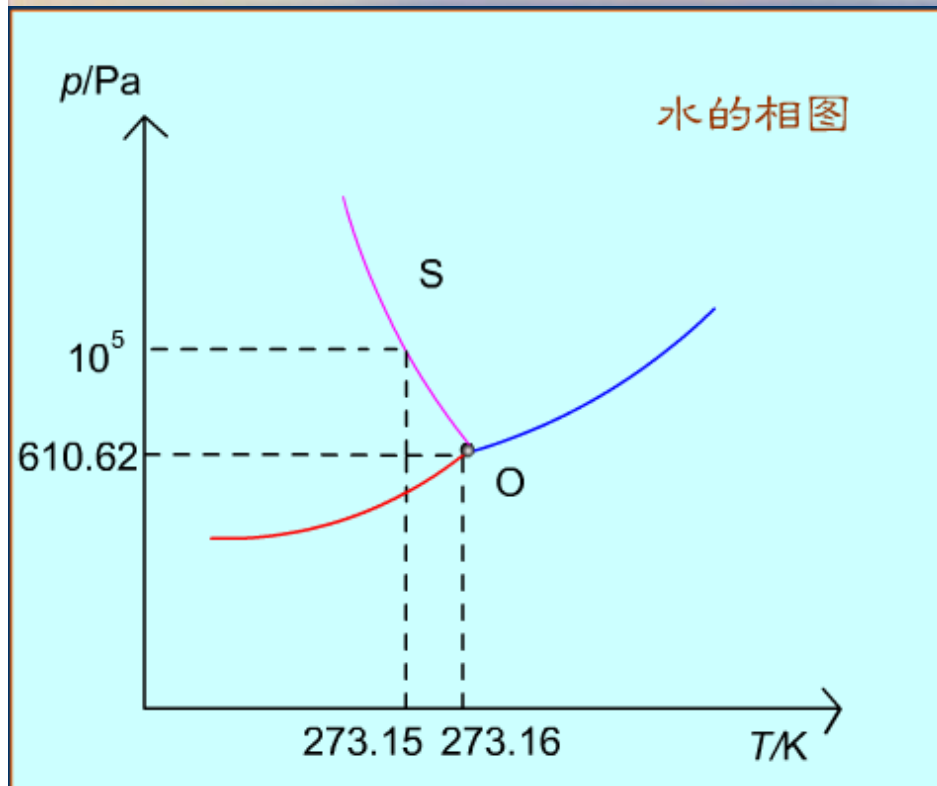


## 0点：H<sub>2</sub>O的三相点

- 在20世纪30年代初这个三相点还没有公认的数据。
- 1934年我国物理化学家黄子卿等经反复测试，测得水的三相点温度为0.00981℃。
- 1954年在巴黎召开的国际温标会议确认此数据，此次会议上规定，水的三相点温度为273.16 K。
- 1967年第13届CGPM(国际计量大会)决议，热力学温度开尔文(K)是水三相点热力学温度的1/273.16。

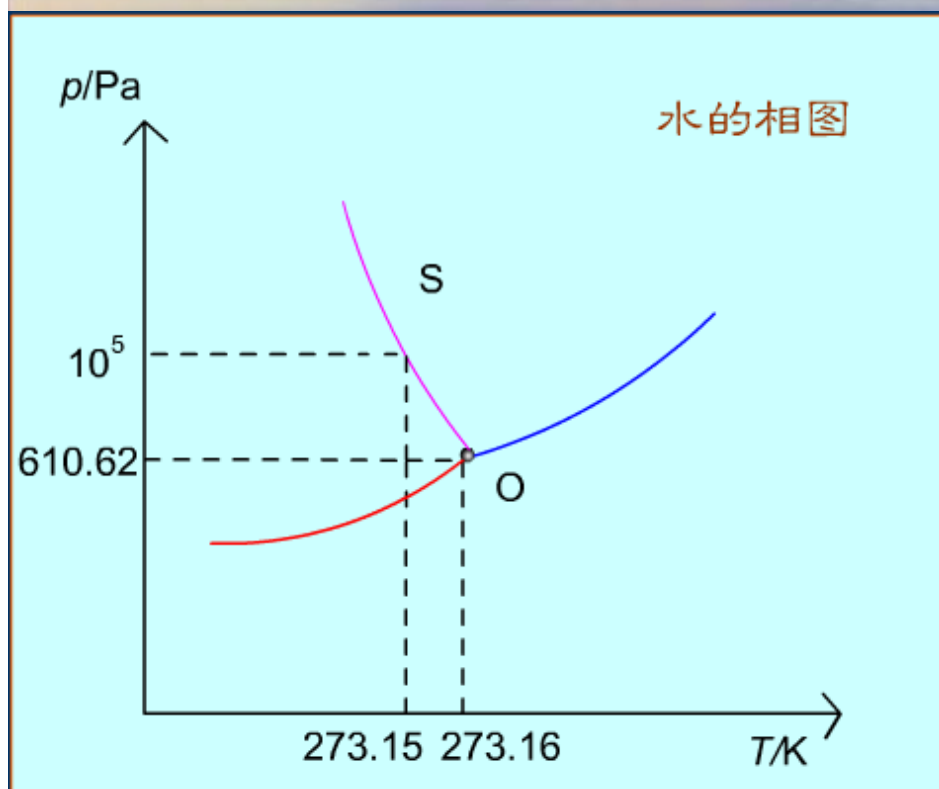
# 关于水相图的几个问题

## ● 水的三相点与冰点的区别



- **三相点**是物质自身的特性，不能加以改变，如 $\text{H}_2\text{O}$ 的三相点温度为  $273.16 \text{ K}$ ，压力为  $610.62 \text{ Pa}$
- **冰点**是在大气压力下，水、冰、气三相共存。当大气压力为  $10^5 \text{ Pa}$  时，冰点温度为  $273.15 \text{ K}$ ，改变外压，冰点也随之改变。

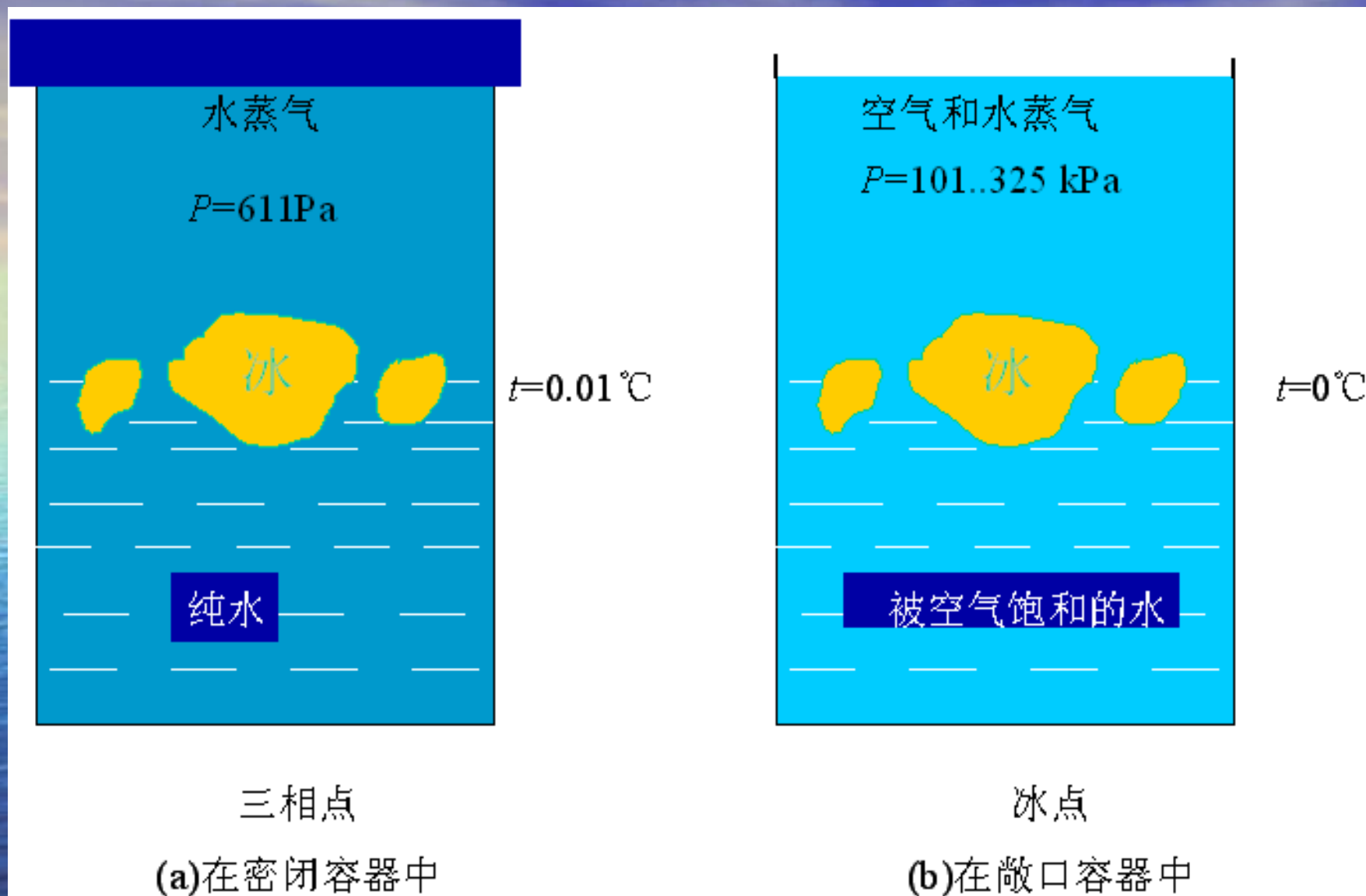
# 水的三相点与冰点的区别



冰点温度比三相点温度低 $0.01\text{K}$ 是由两种因素造成的:

(1) 因外压增加, 使凝固点下降 $0.00748\text{ K}$

(2) 因水中溶有空气, 使凝固点下降 $0.00241\text{ K}$



$H_2O$ 的三相点与冰点的区别



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

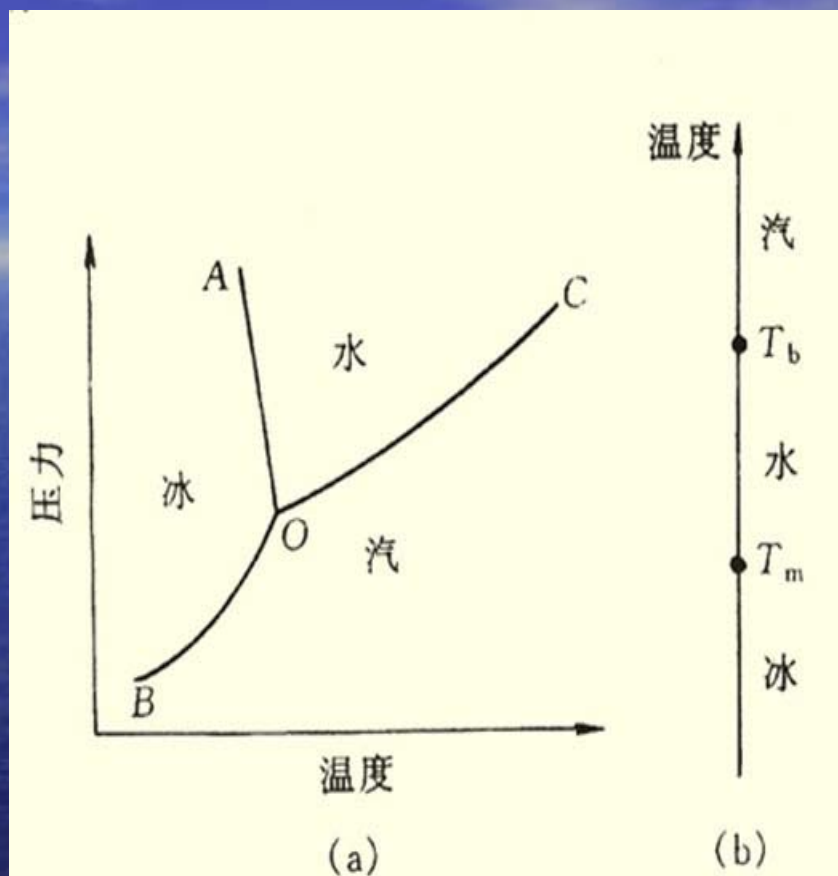
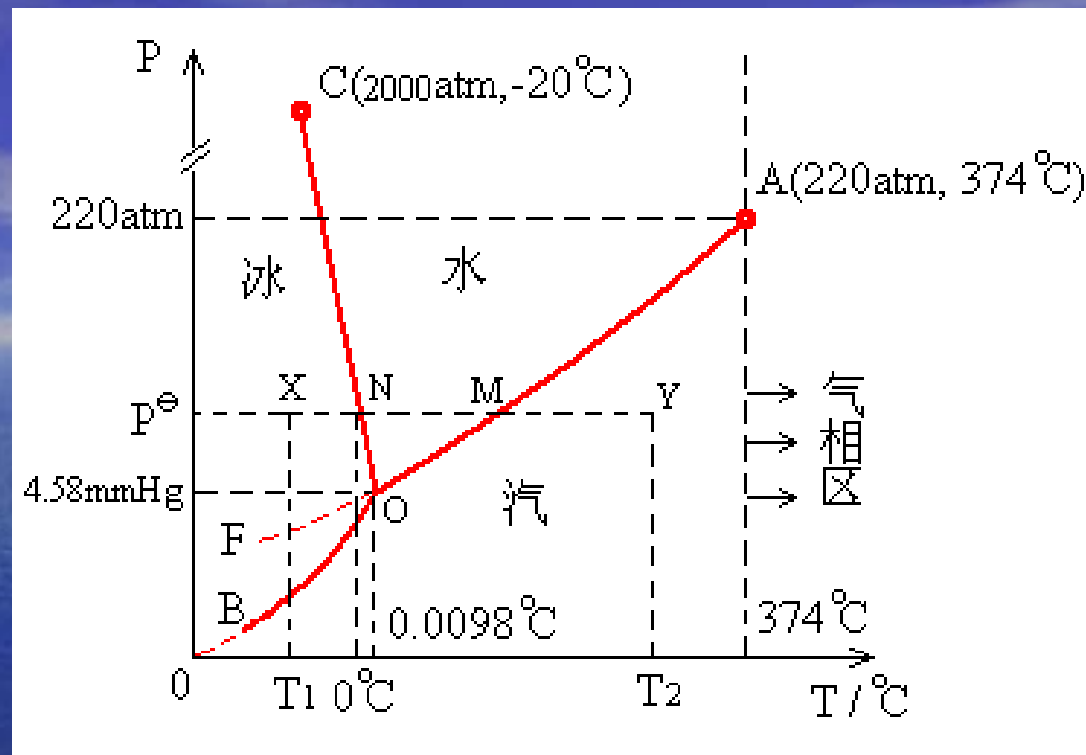


图 6.1 H<sub>2</sub>O 的相图  
 (a) 温度与压力都能变动的情况  
 (b) 只有温度能变动的情况

● 关于几条重要的线

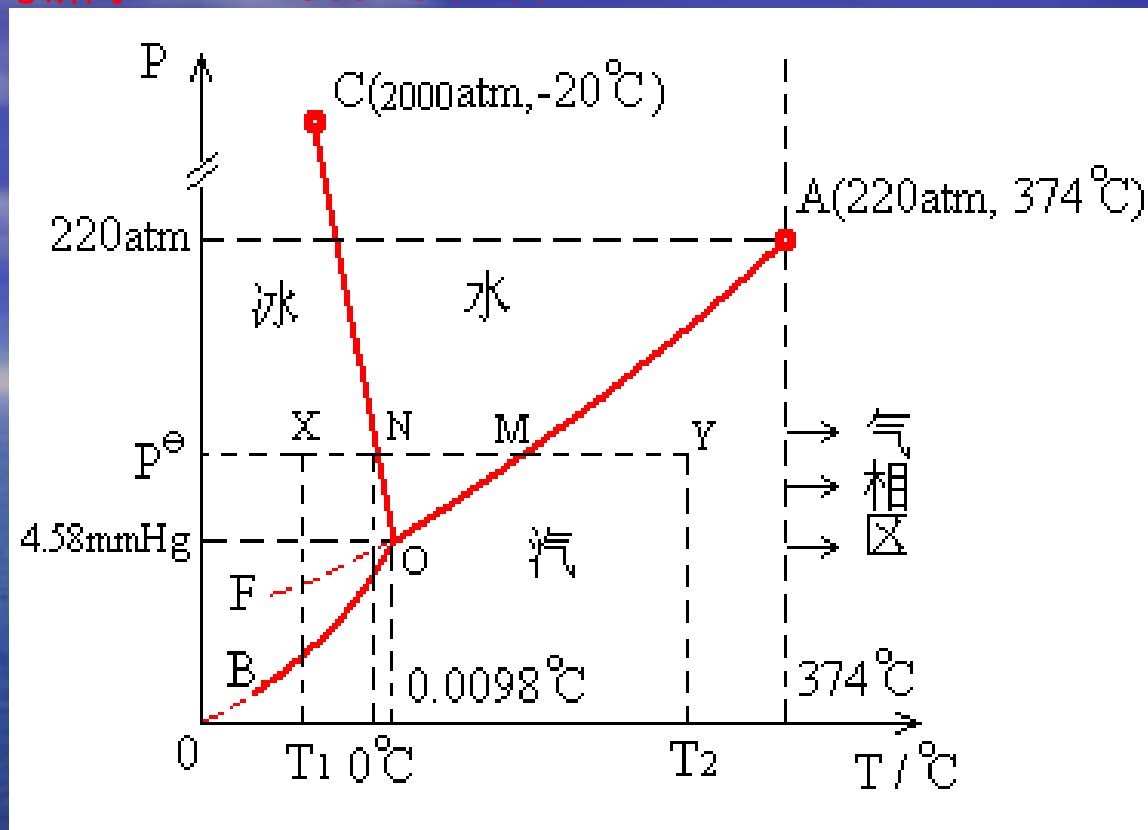
1) 水的蒸气压曲线 OA 向右上不能无限地延伸，只能延伸



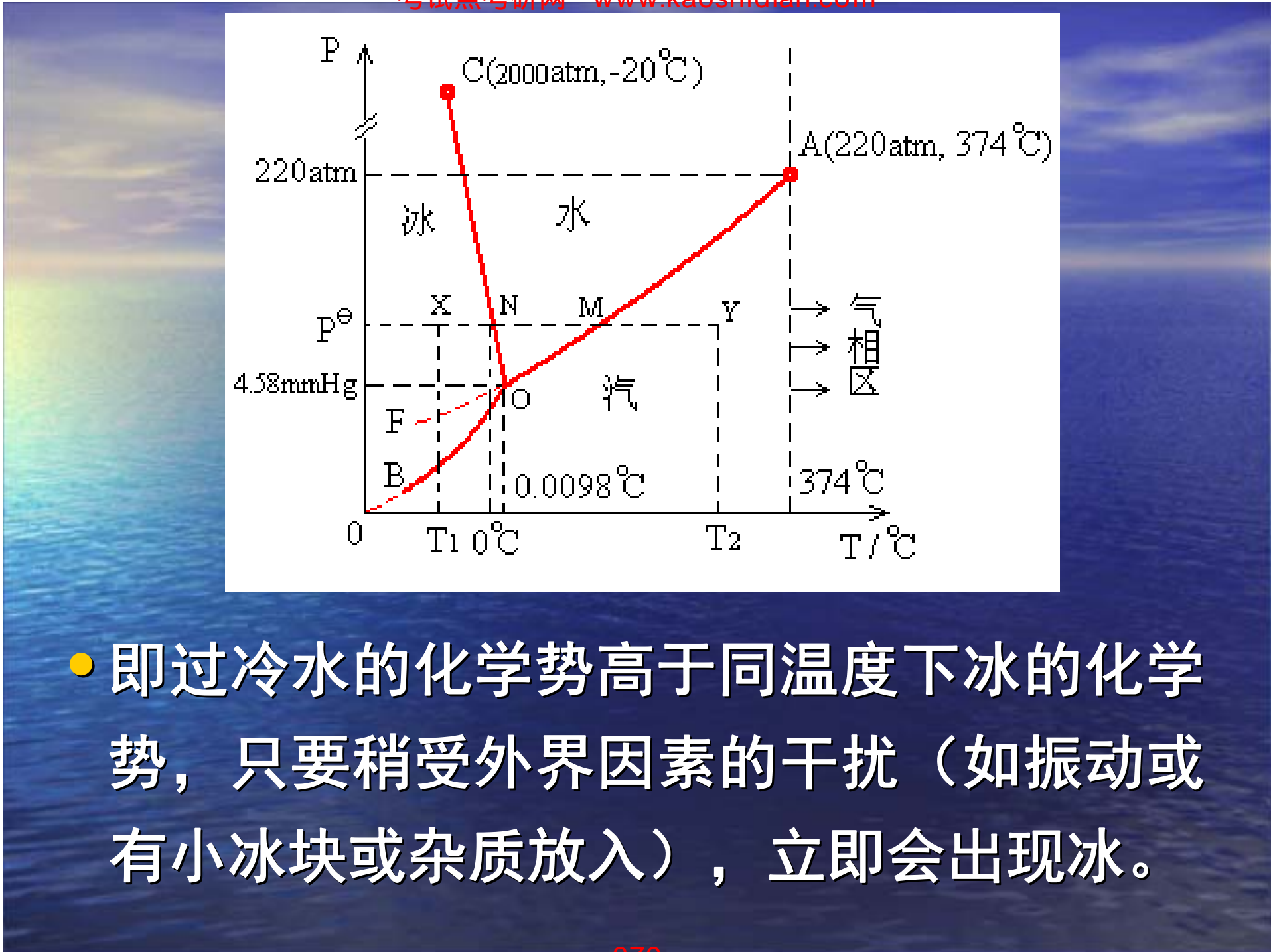
到水的临界点（即温度为 374°C，压力为 220 atm）。在此点以外，汽-水分界面不再能确定，液体水不能存在。



- OA 线往左下延伸到三相点“O”以下的OF线是可能的，这时的水为过冷水。



- OF 线为不稳定的液-汽平衡线（亚稳态）。
- 从图中可以看出，OF 高于 OB 线，此时水的饱和蒸气压大于同温下的冰的饱和蒸汽压。



- 即过冷水的化学势高于同温度下冰的化学势，只要稍受外界因素的干扰（如振动或有小冰块或杂质放入），立即会出现冰。



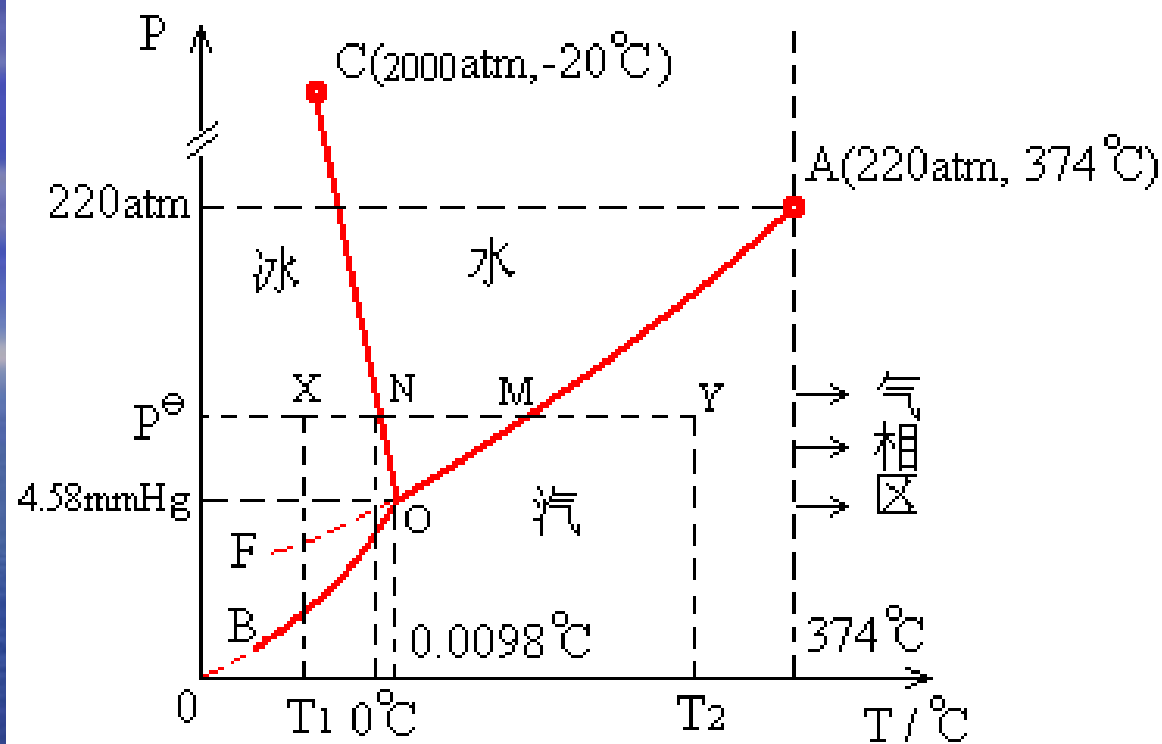


吉林树挂 [  $\text{H}_2\text{O} (\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} (\text{s})$  ]

- 2) OB线向左下可延伸到无限接近绝对零度。
- 根据克拉贝龙方程，冰-汽平衡曲线符合：

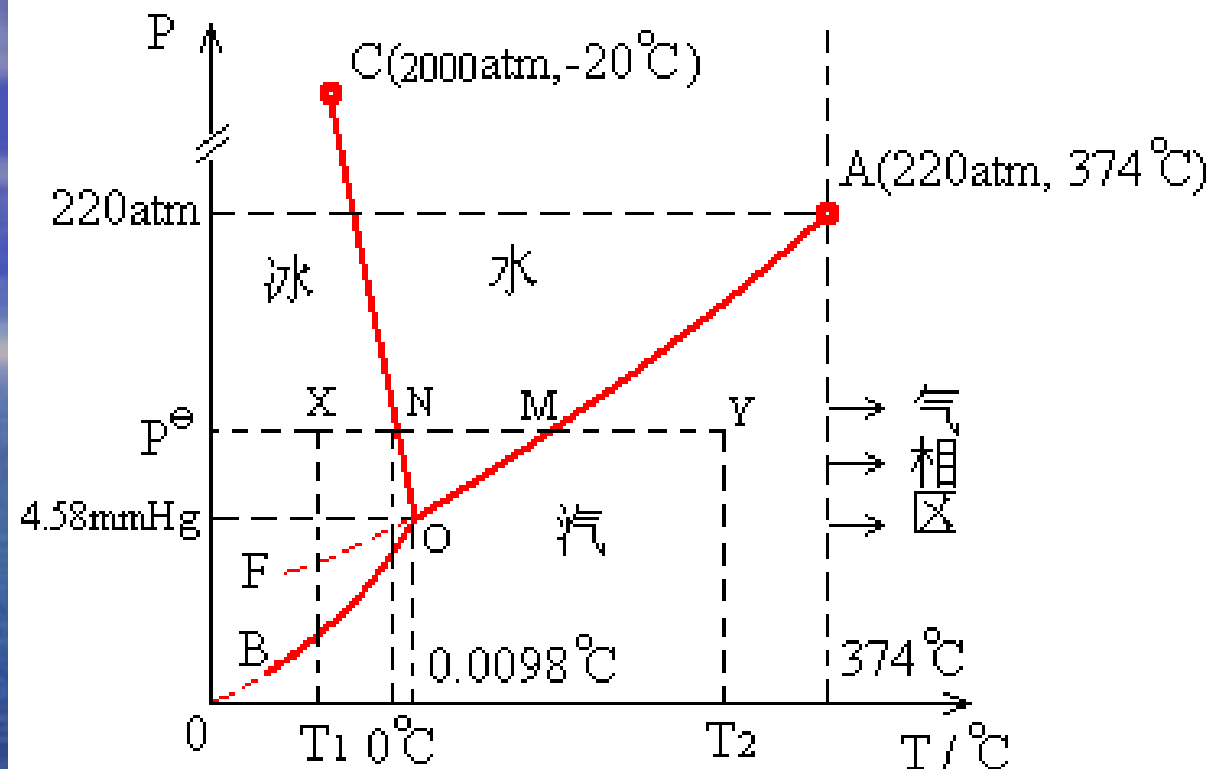
$$\ln P = -\frac{\Delta_v H_m}{RT} + K$$

( $\Delta_v H_m$ : 冰的摩尔汽化热)

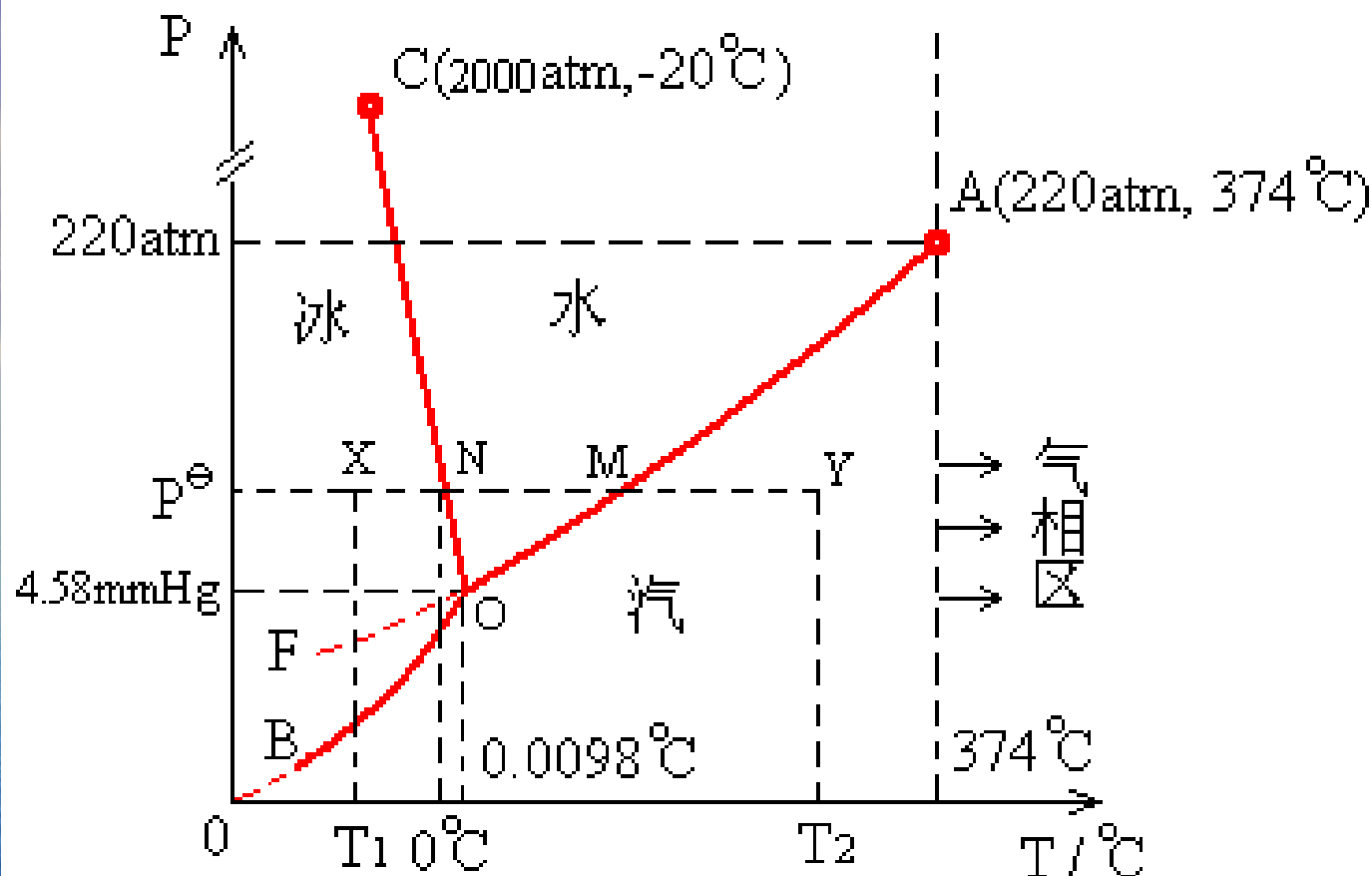




$$\ln P = -\frac{\Delta_v H_m}{RT} + K$$

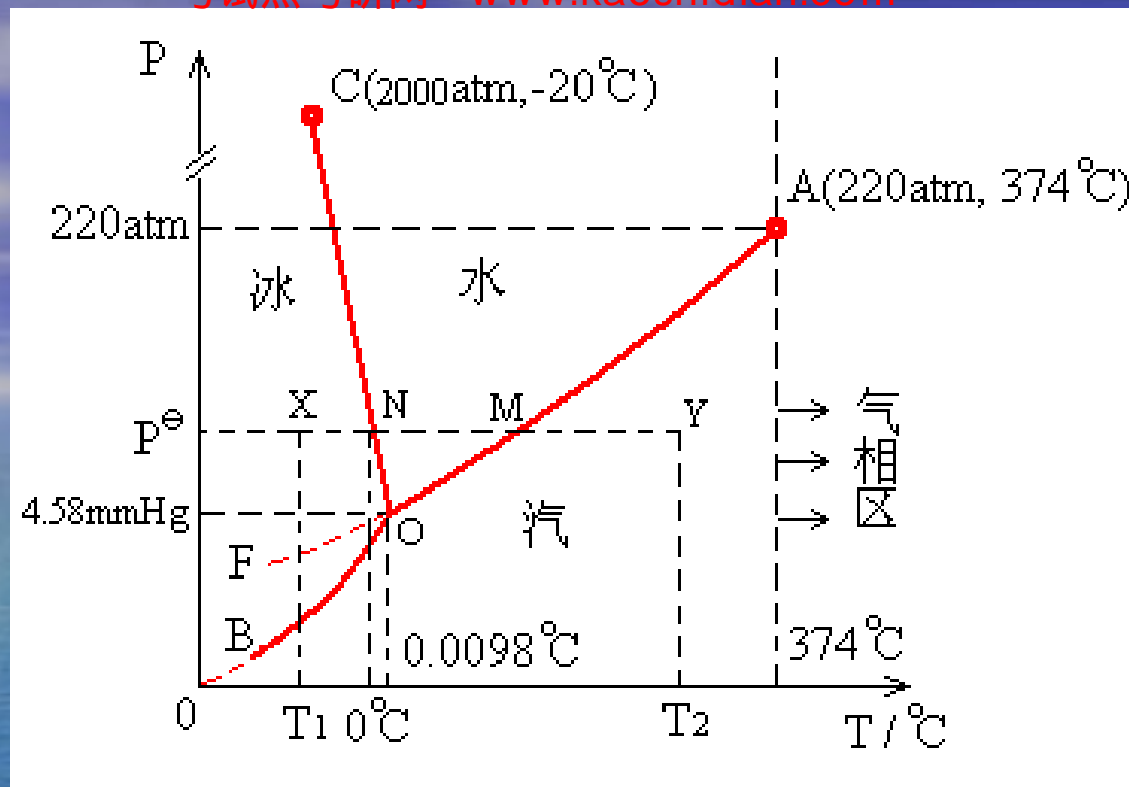


- 当  $T \rightarrow 0$  时,  $\ln P \rightarrow -\infty$ , 即  $P \rightarrow 0$ ,
- $\therefore$  OB 线理论上可无限逼近坐标原点, 只是实验上尚未有能力达到。

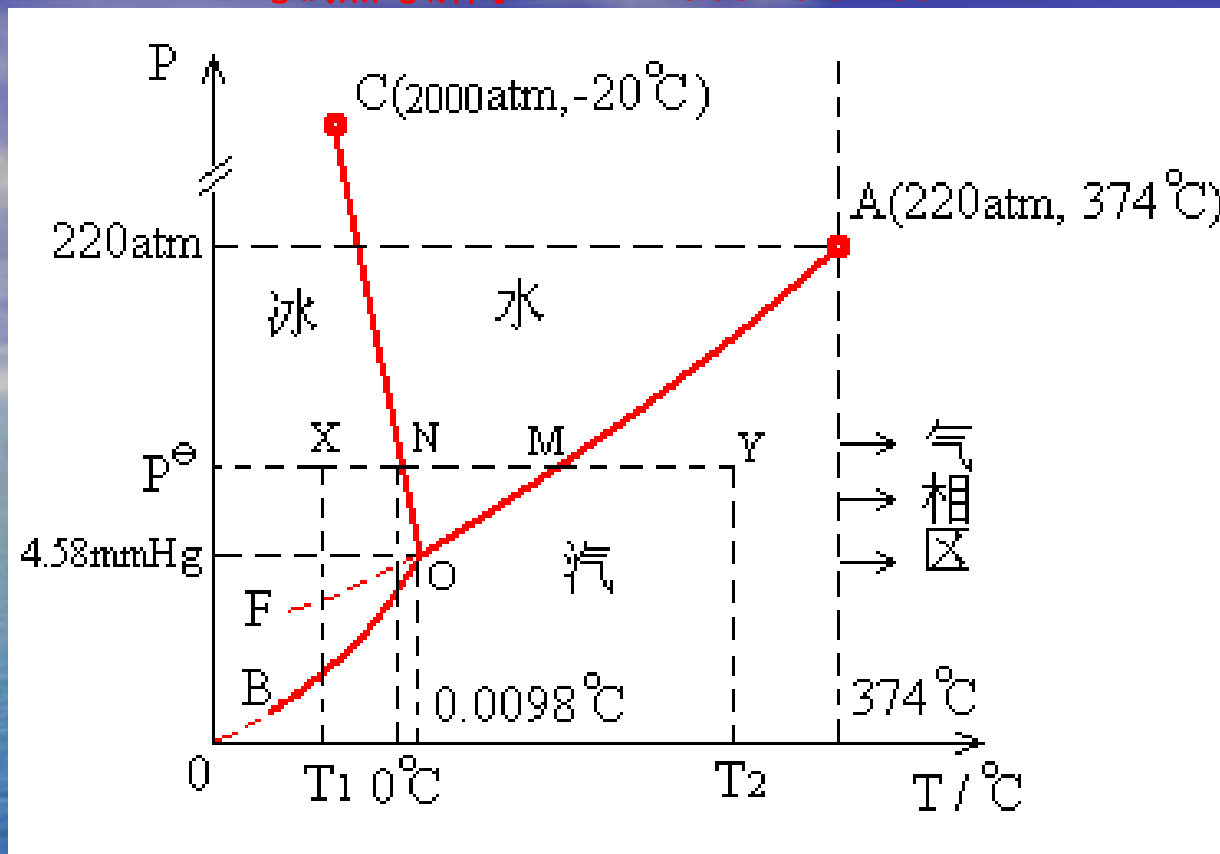


- OB 线向右上不能超过“O”点延伸，因为不存在过热冰。

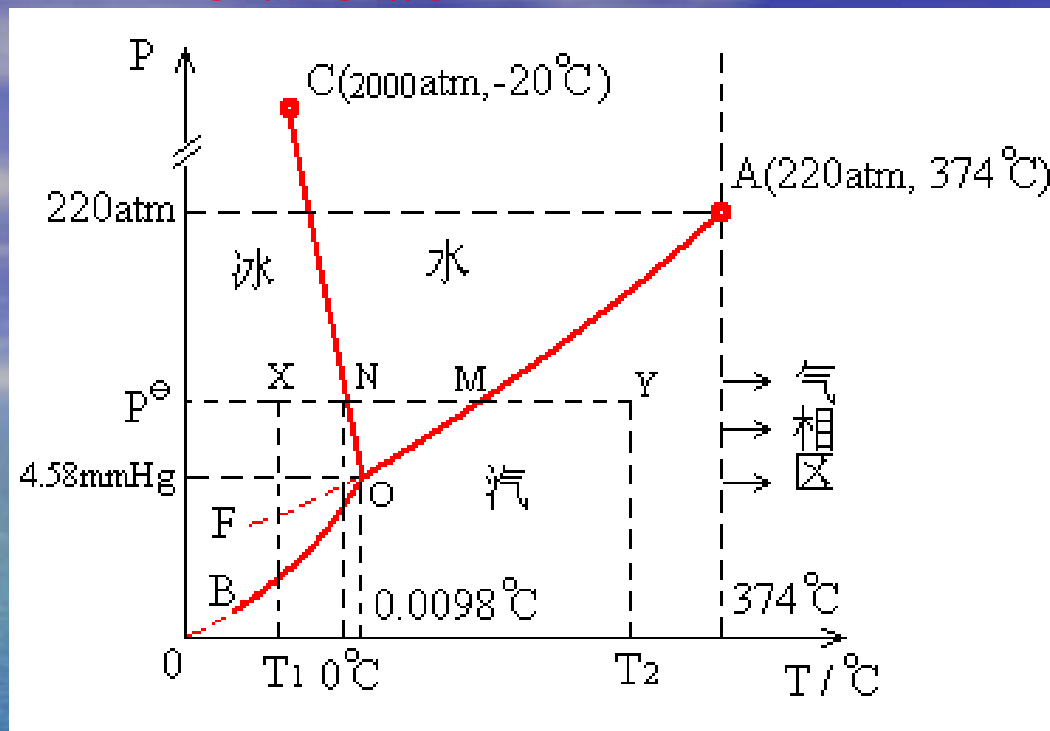




- 冰→水，熵增过程，混乱度增加过程，无时间滞后，所以不存在过热冰。
- 水→冰，熵减过程，有序度增加过程，有可能时间滞后，所以存在过冷水。



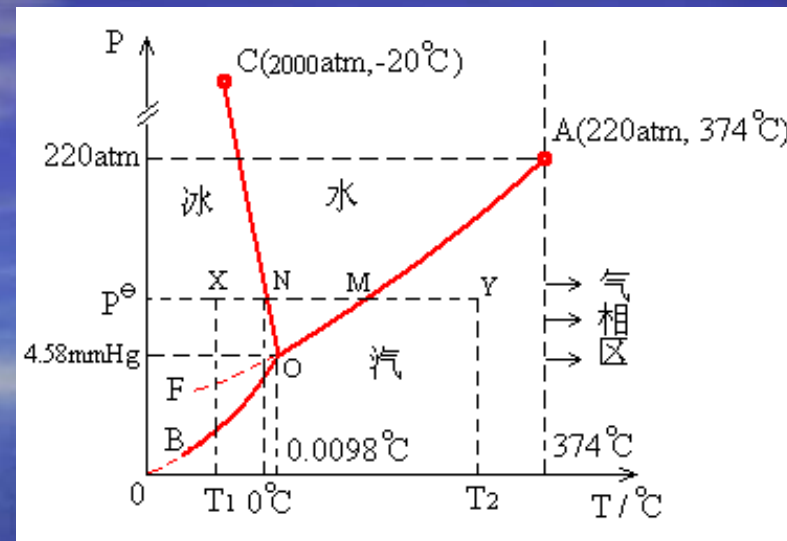
3) OC 线向上可延伸到 2000 atm 和  $-20^{\circ}\text{C}$  左右，如果压力再高，则将出现其它的固态冰晶型了。



- 从图中可以看出，OC线的斜率是负值，这说明随着压力的增加，水的冰点将降低；
- 例如三相点压力 $4.58\text{mmHg}$ 下的冰点为 $0.01^\circ\text{C}$ ，而 $1\text{atm}$ 大气中的冰点为 $0^\circ\text{C}$ 。

这是由于克拉贝龙方程：

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_f H_m}{T \Delta V_{m, \text{冰} \rightarrow \text{水}}}$$



中， $V_{m, \text{水}} < V_{m, \text{冰}} \Rightarrow \Delta V_{m, \text{冰} \rightarrow \text{水}} < 0$ ,

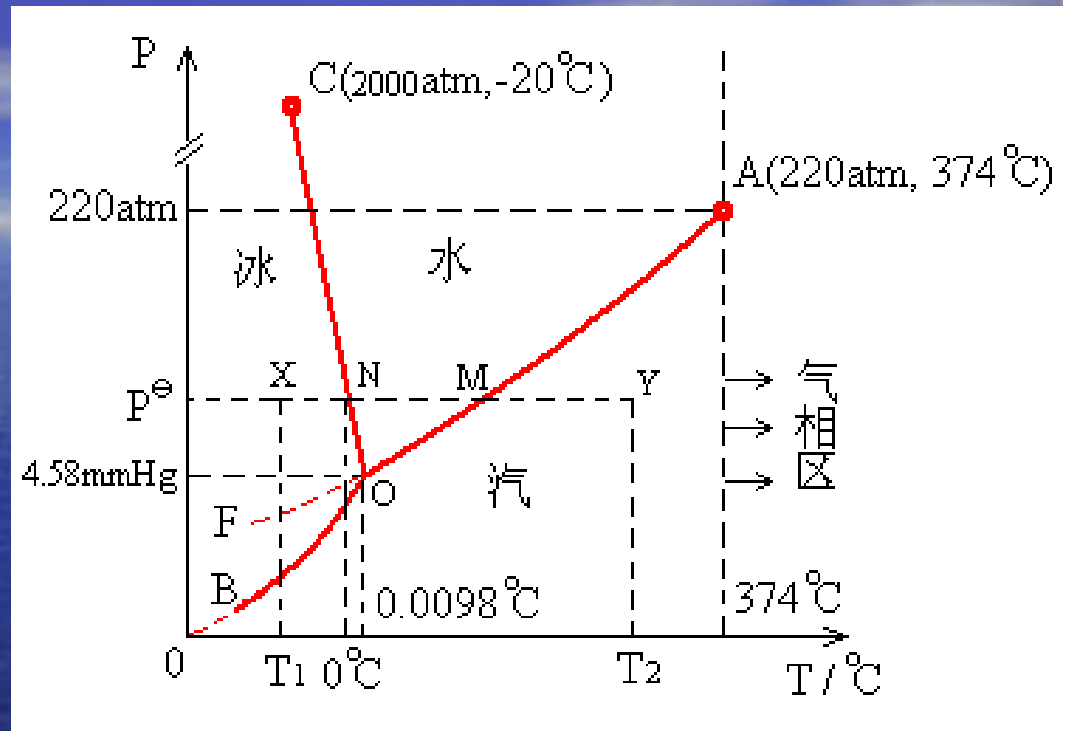
即：
$$\frac{dP}{dT} < 0$$

因此，OA、OB、OC 线的斜率可用克拉贝龙方程定量计算。



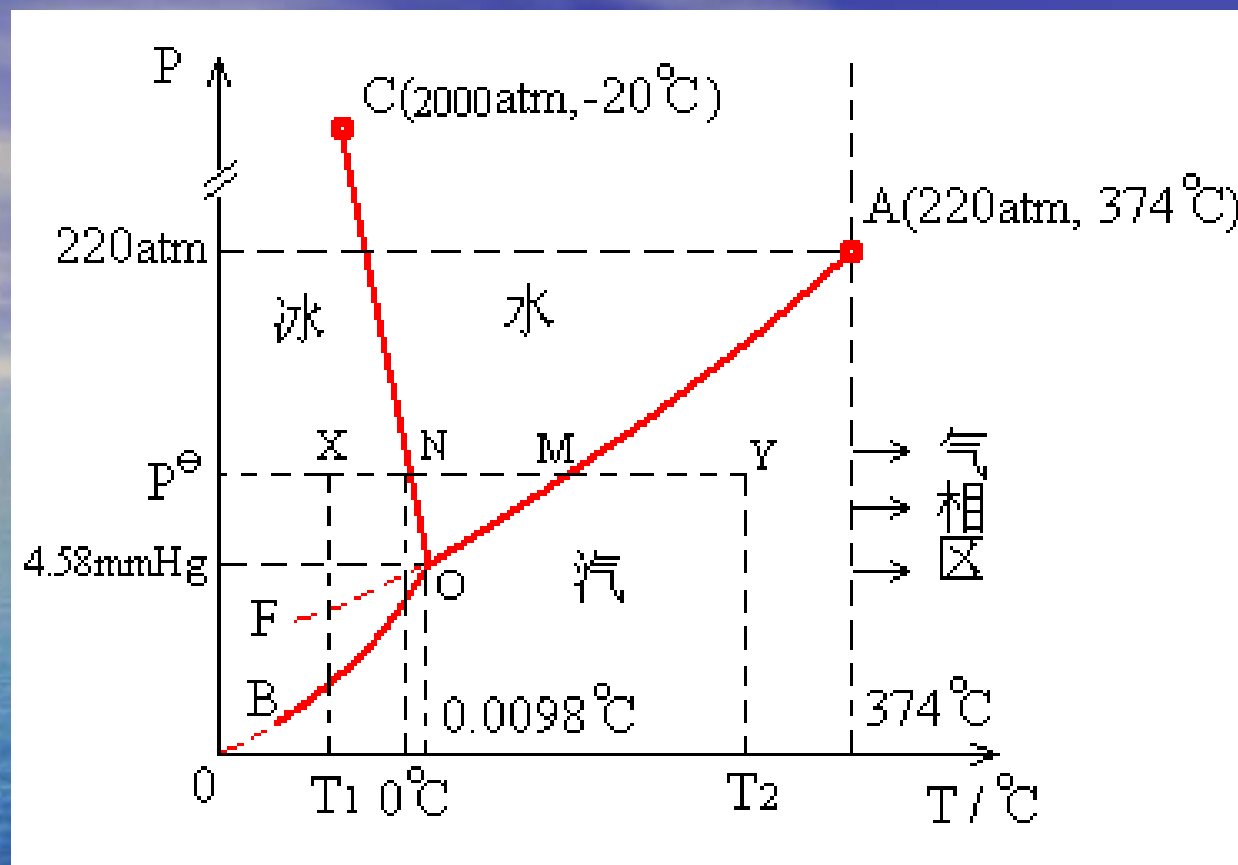
### 3. 相图的利用

- 利用相图可以指出，体系的某个状态函数在变化时，状态将发生什么变化。



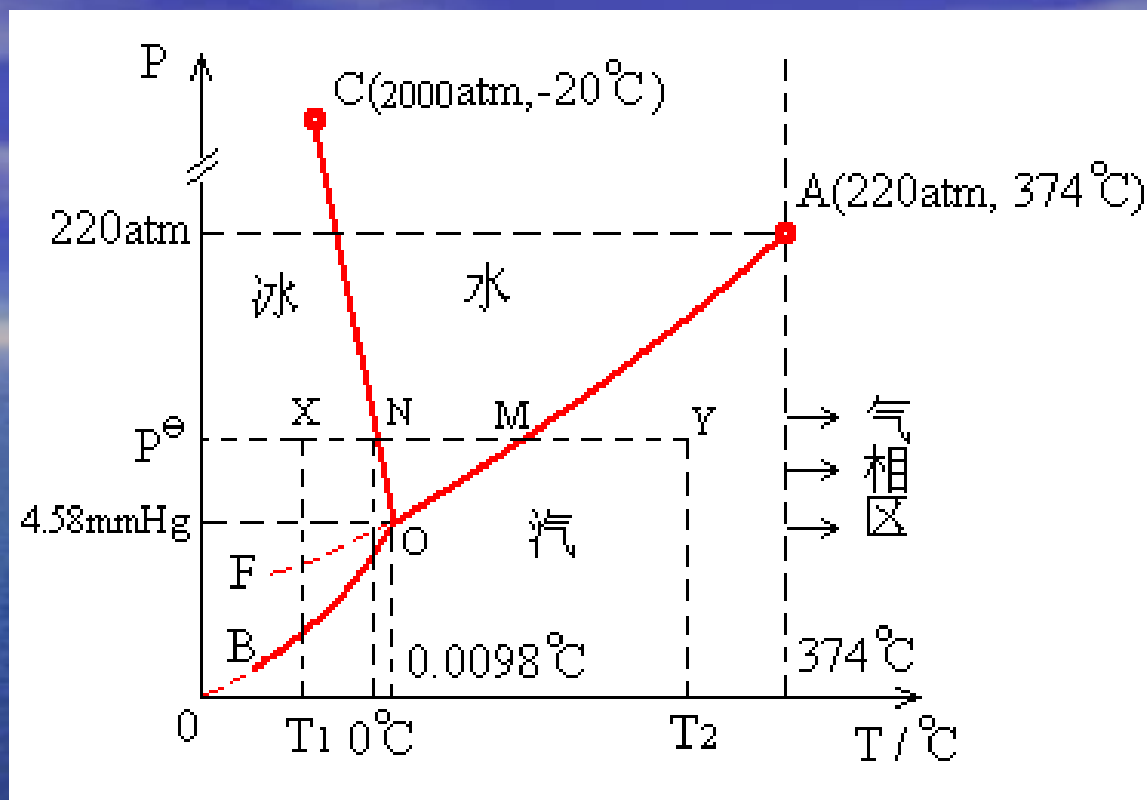
- 例如：  $P^\ominus$  (760mmHg) 下，将温度为  $T_1$  的冰加热到  $T_2$ ，体系将发生什么变化呢？



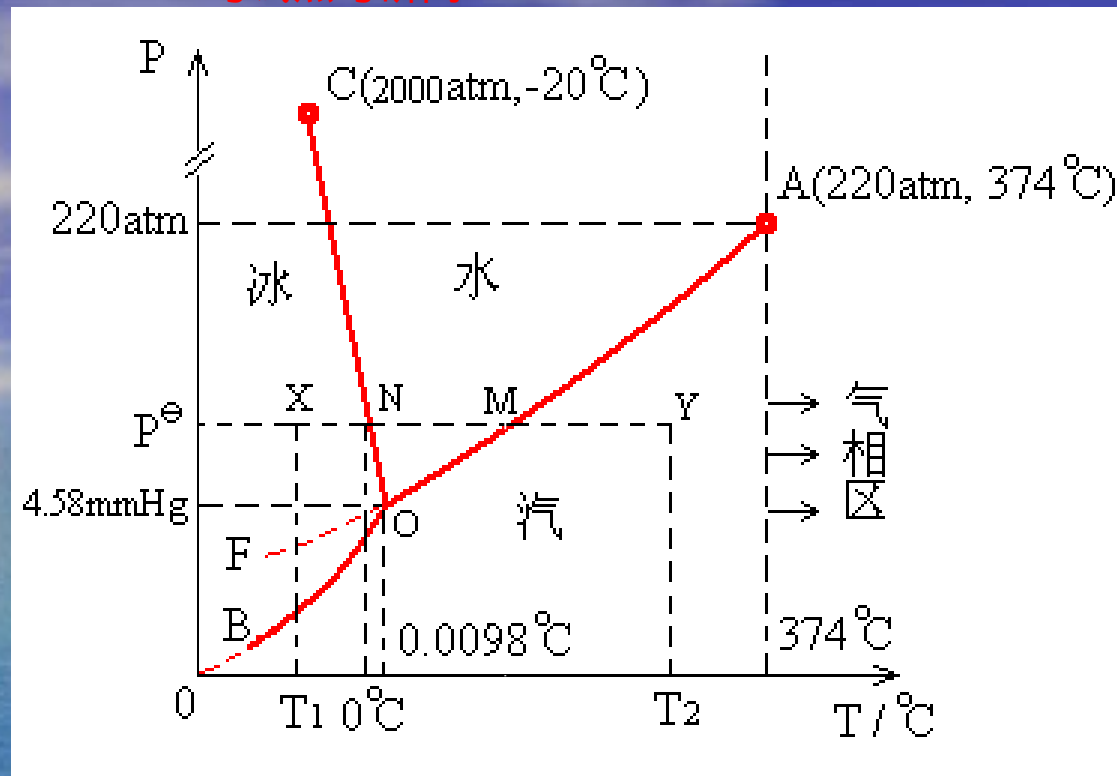


- $T_1, P^{\ominus}$  时体系状态点在 X, 在恒定压力下, 将体系加热到温度  $T_2$ , 体系的状态将沿 XY 线而变化。

- 由图可以看出，当温度升高到N点时，冰就开始熔化，此时温度保持不变。



- $\therefore$  此时  $f = C - \phi + 1 = 1 - 2 + 1 = 0$
- 温度保持  $T = 0^\circ\text{C}$ ，直到冰全部变成水为



- 然后水温继续升高，到达 M 点时，开始汽化，这时的温度又保持不变 ( $T = 100^{\circ}\text{C}$ )，直到全部水变为汽为止；
- 水汽的温度最后可继续升高到  $T_2$ 。

# 关于水的自然现象

- 在青藏高原烧开水
- 下雨
- 下雪
- 下冰雹
- 霜
- 雾凇
- 冰凌
- 雨夹雪
- 六月雪

## 七、多结构转变

### 1. 三态同素异构转变

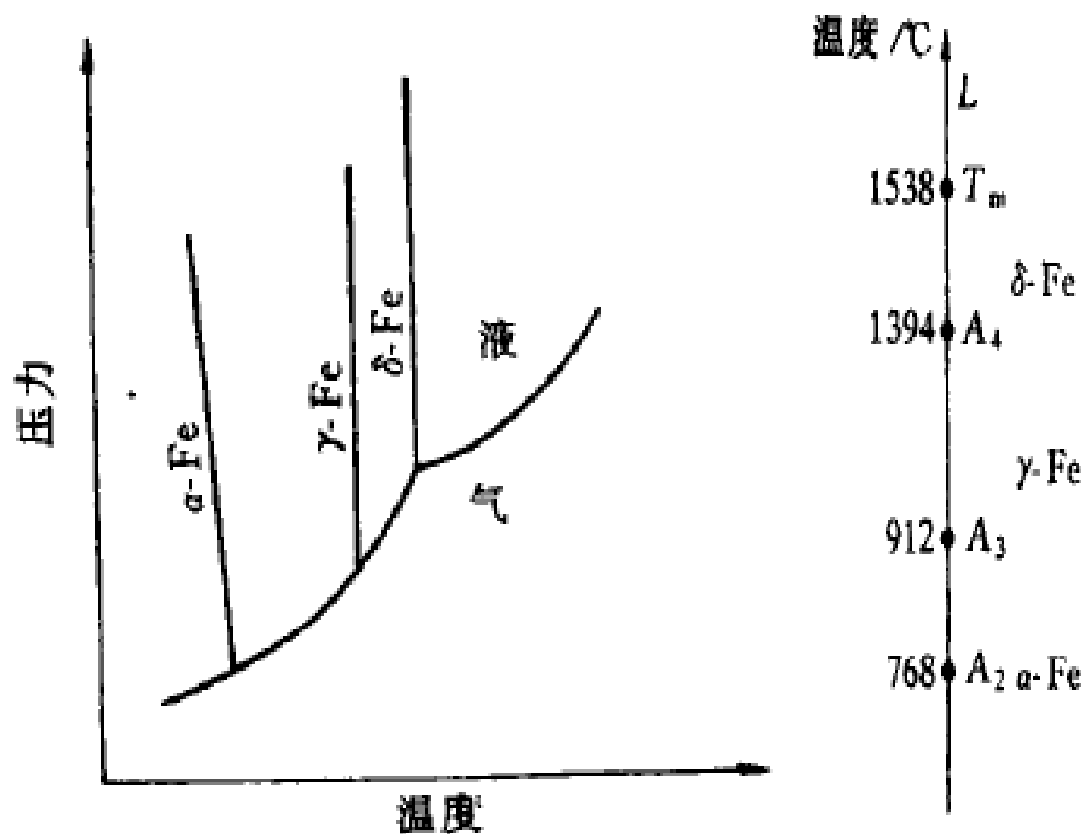
在气、液、固三相之间的转变

### 2. 固态中的同素异构转变

例如：纯铁的同素异构转变

### 3. 化合物的同分异构转变或多晶型转变。

例如： $\text{SiO}_2$ ，全同聚丙烯

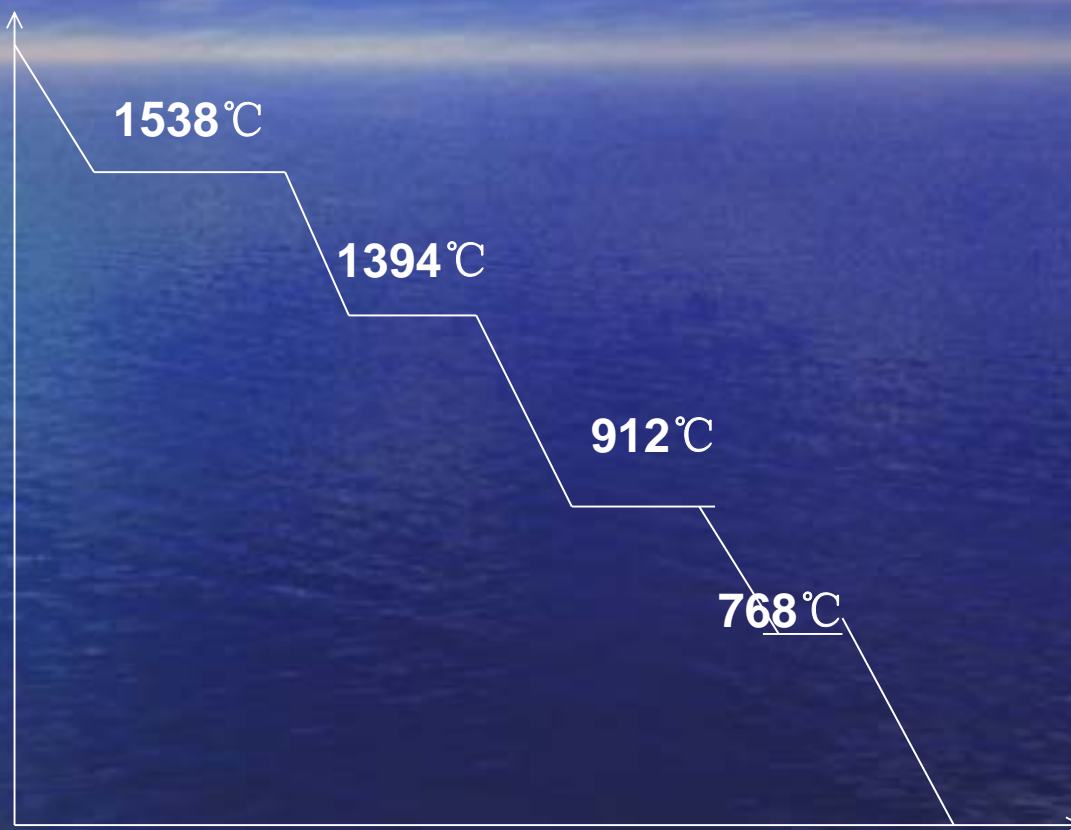
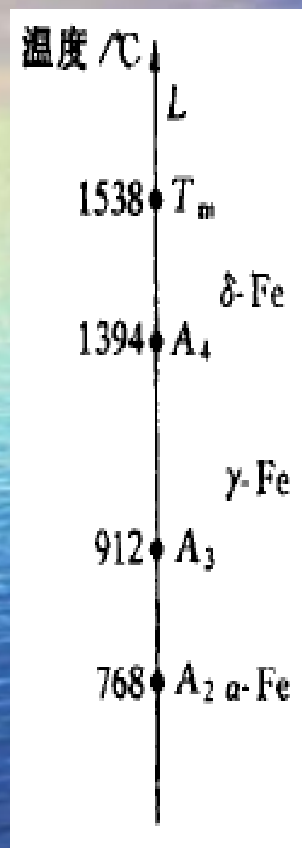


(a) 纯铁的相图(示意图)

(b) 只有温度变动的情况



# 纯铁的同素异构转变

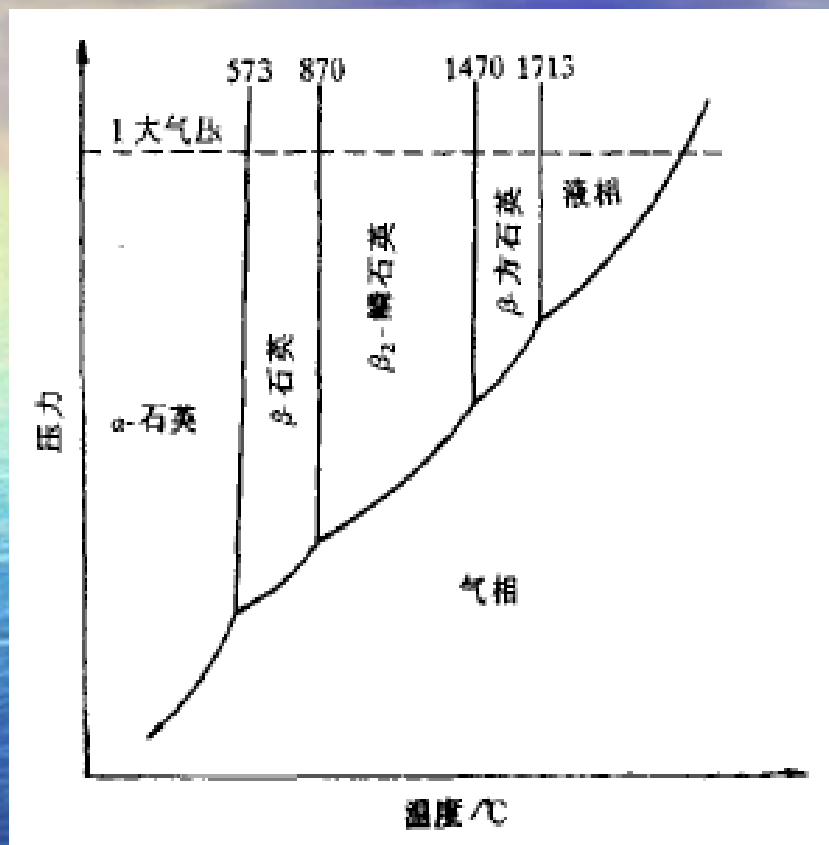


纯铁液体  $\xleftrightarrow{1538^{\circ}\text{C}}$   $\delta\text{-Fe}$   $\xleftrightarrow{1394^{\circ}\text{C}}$   $\gamma\text{-Fe}$   $\xleftrightarrow{912^{\circ}\text{C}}$   $\alpha\text{-Fe}$

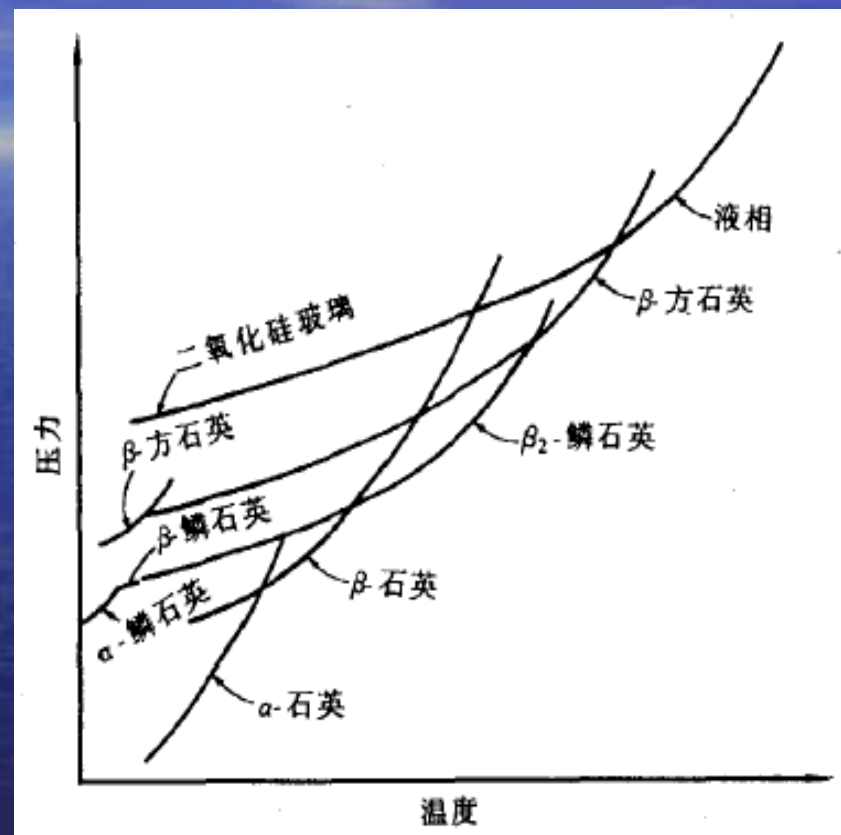
(体心立方晶格)

(面心立方晶格)

(体心立方晶格)



SiO<sub>2</sub> 相平衡图

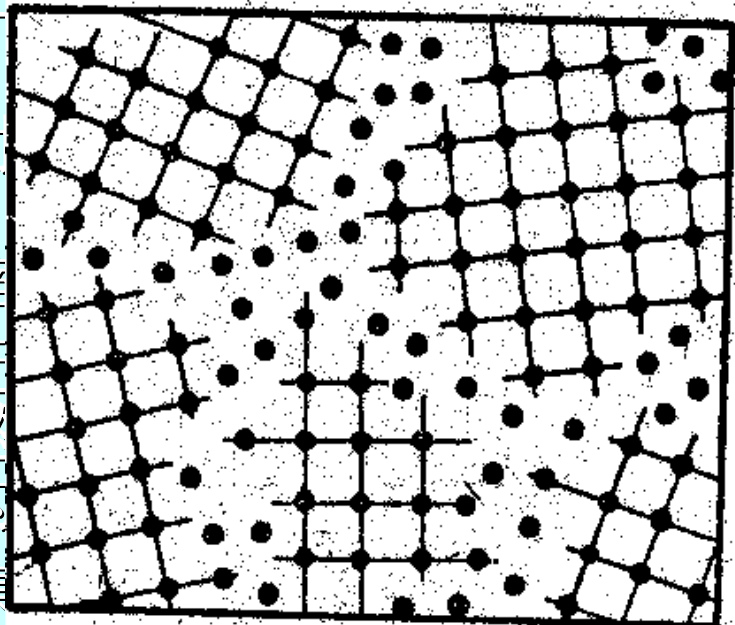


包含在 SiO<sub>2</sub> 系统中出现亚稳相的相图

## 第二节 纯晶体的凝固

### 一、液态金属的结构

- 液体中原子间的平均距离比固体中略大；
- 液体中原子的配位数比密排结构晶体的配位数减小，通常在8~11的范围内；
- 上述两点均导致熔化时晶体如 Sb, Bi, Ga, 故熔化时体积略为收缩
- 从长程来说是无序、无序，子某一瞬间是接近晶态，程有序”现象称为“结构”
- 这种短程有序的原子集一定尺寸的晶胚就可能成为晶核。



非结构的  
而增大，

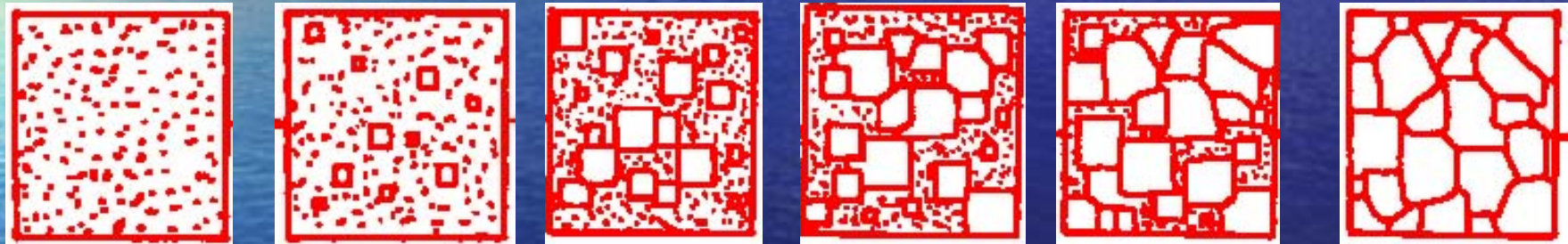
围内，原  
散的“短

下，大于



## 二、纯金属的结晶过程

液态金属的结晶过程是一个形核及核长大的过程。当液态金属冷却至熔点以下，经过一定时间的孕育，就会涌现一批小晶核，随后这些晶核按原子规则排列的各自取向长大，与此同时又有另一批小晶核生成和长大，直至液体全部耗尽为止。

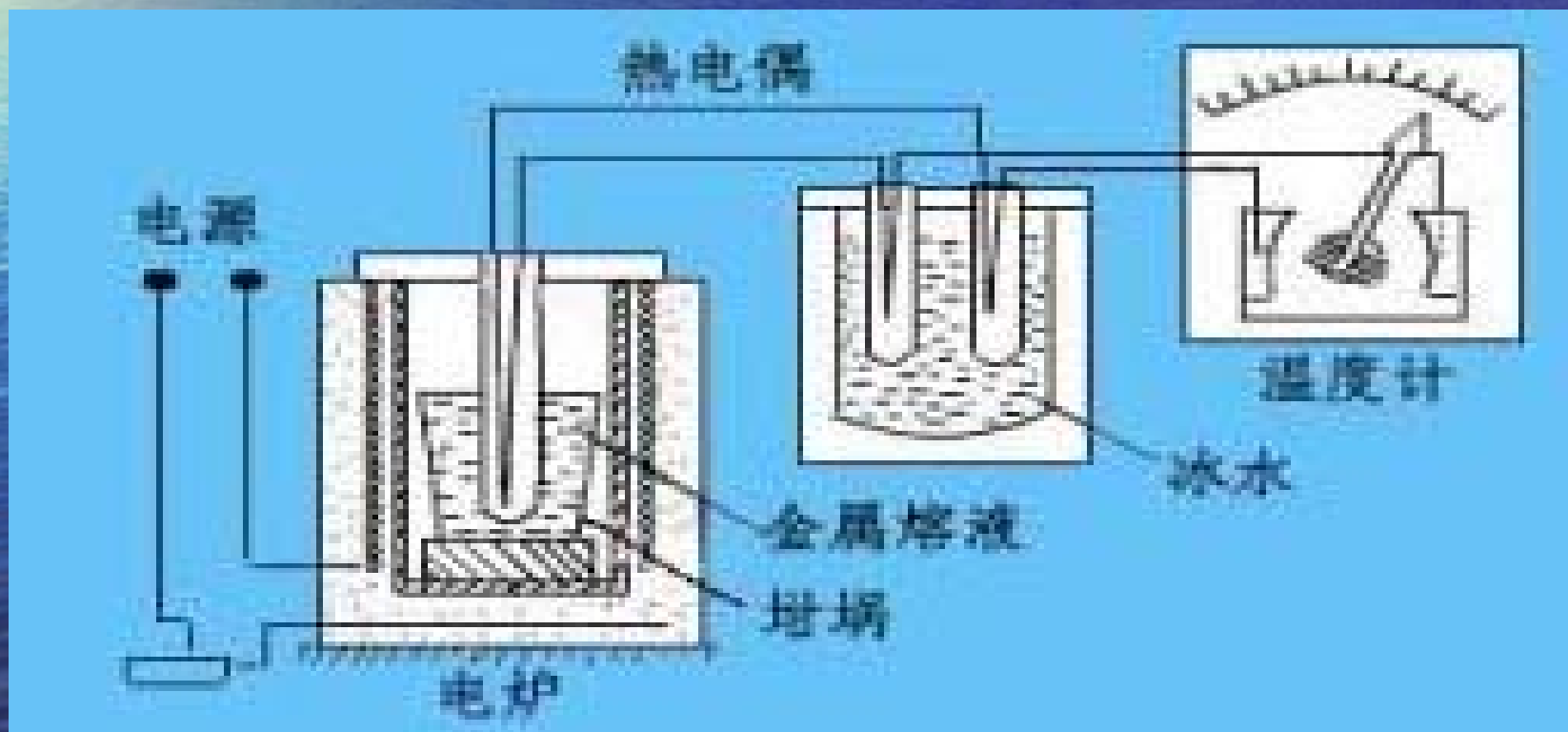


每个晶核长大至相互接触后，形成外形不规则的小晶体叫做晶粒，由多个这样的小晶粒则组成了多晶体。晶粒之间的界面即为晶界。其中由一个小晶核生成的晶粒称为单晶体。

### 三、结晶的过冷现象

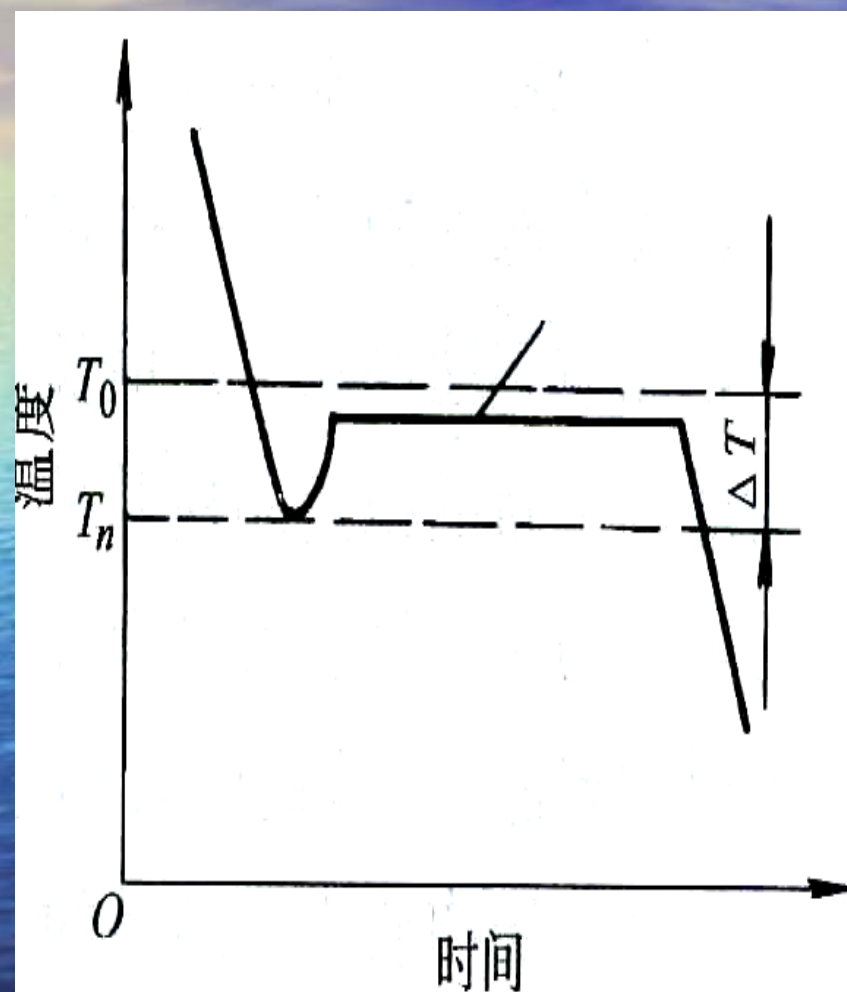
采用热分析装置，将熔化的金属缓慢冷却，并将冷却过程中的温度和时间记录下来，就得到温度—时间关系曲线即冷却曲线。

从冷却曲线可见，纯金属的实际结晶温度( $T_n$ )低于理论结晶温度( $T_m$ )，即结晶过程是在存在一个过冷度  $\Delta T$  ( $\Delta T = T_m - T_n$ )的条件下进行的。





## 金属熔液凝固时的过冷现象



过冷：金属的实际开始凝固温度 $T_n$ 总是低于理论凝固温度 $T_m$ 的现象。

过冷度( $\Delta T$ )：理论凝固温度与实际开始凝固温度之差,即 $T_m - T_n$ 。

## 四、结晶的热力学条件

晶体的凝固通常在常压下进行，从相律可知，在纯晶体凝固过程中，液固两相处于共存，自由度等于零，故温度不变。

按热力学第二定律，在等温等压下，过程自发进行的方向是体系自由能降低的方向。

根据液固金属自由能  $G$  与温度关系曲线， $G_L = G_S$  所对应的温度  $T_m$  即理论平衡结晶温度，当  $T < T_m$  时， $G_S < G_L$  两者之差值即为结晶的驱动力。过冷度越大，结晶的驱动力也越大，过冷是结晶的热力学条件。

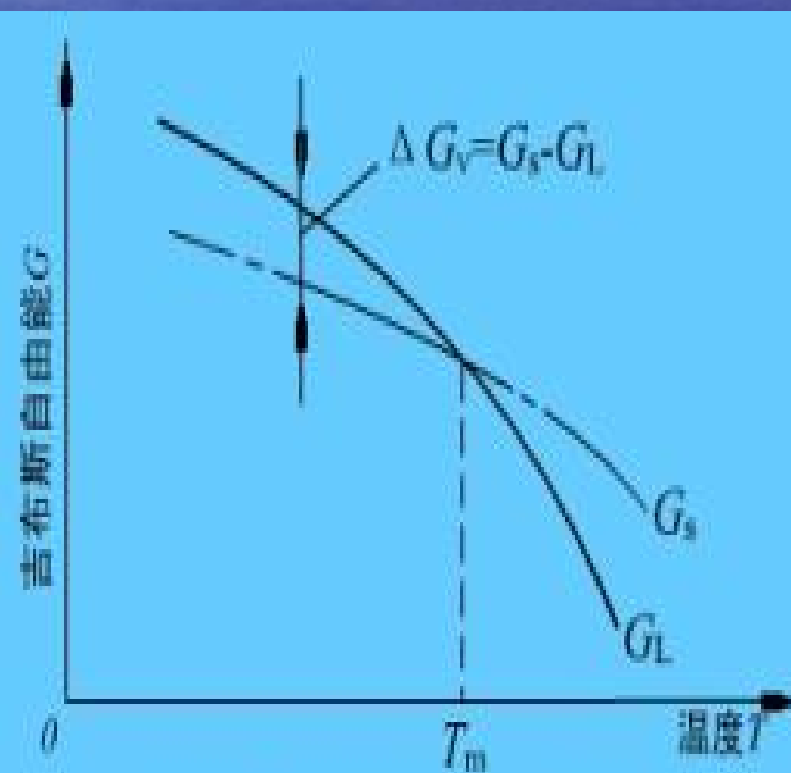


图5-3 液态和固态的吉布斯自由能-温度曲线

在一定温度下，从一相转变为另一相的体积自由能变化为

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

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

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

## 五、形核规律

形核方式有两种

- 一种是均匀形核，即新相晶核在母相内自发地形成；
- 另一种是非均匀形核，即新相晶核在母相与外来夹杂的相界面处优先形成。

工程实际中材料的凝固主要以非均匀形核方式进行，但均匀形核的基本规律十分重要，它不仅是研究晶体材料凝固问题的理论基础，而且也是研究固态相变的基础。

## 1. 均匀形核

均匀形核（均质形核）是指在均匀单一的母相中形成新相结晶核心的过程。

### (1) 均匀形核的能量条件

在过冷的液态金属中，晶胚形成的同时，体系自由能的变化包括转变为固态的那部分体积引起的自由能下降和形成晶胚新表面引起的自由能的增加。假设单位体积自由能的下降为  $\Delta G_v$  ( $\Delta G_v < 0$ )，比表面能为  $\sigma$ ，晶胚假设为球体，其半径为  $r$ ，则晶胚形成时体系自由能的变化为：

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



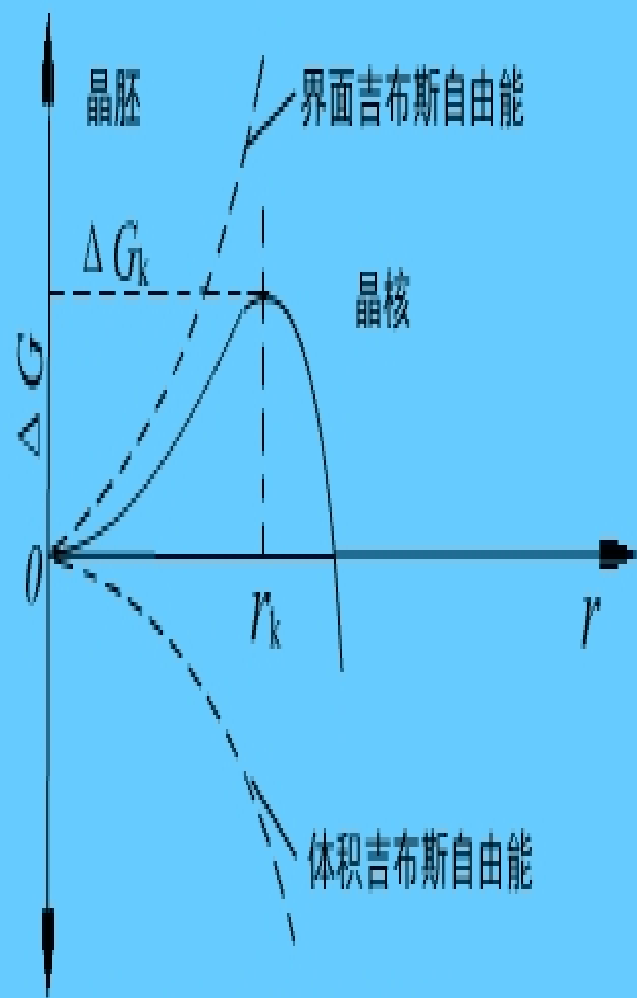


图5-5 晶核半径与  $\Delta G$  的关系

当  $r < r_c$  时，晶胚的长大使系统自由能增加，晶胚不能长大。当  $r > r_c$  时，晶胚的长大使系统自由能降低，这样的晶胚称为临界晶核， $r_c$  为临界晶核半径。

$$r_c = \frac{2\sigma T_m}{L_m \Delta T}$$

可见，过冷度  $\Delta T$  越大， $r_c$  越小，即形核的机率增加。形成临界晶核需要的能量称为临界晶核形核功  $\Delta G_c$ ，即

$$\Delta G_c = \frac{1}{3} A_c \sigma$$

上式表明，形成临界晶核时也、固相之间的自由能差只能供给所需要的表面能的三分之二，另外的三分之一则需由液体中的能量起伏来提供。

## (2)形核率 $N$

通常称单位时间、单位体积液体中形成的晶核数量称为形核率。用 $N$ 表示 ( $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ )。

形核率 $N$ 受两个矛盾的因素控制，一方面随过冷度增大， $r_c$ 、 $\Delta G_c$ 减小，有利于形核；另一方面随过冷度增大，原子从液相向晶胚扩散的速率降低，不利于形核。形核率可用下式表示：

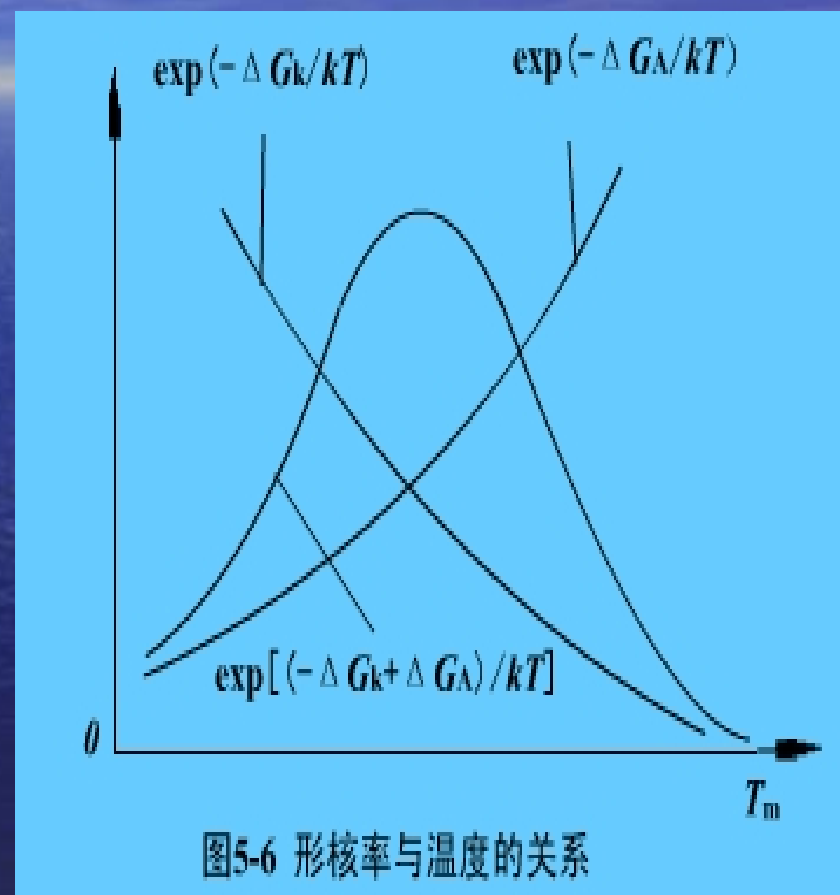
$$N = N_1 N_2 = K_v e^{\frac{\Delta G_c}{RT}} e^{-\frac{\Delta G_A}{RT}}$$

(式中  $N$  为总形核率， $N_1$  为受形核功影响的形核率因子； $N_2$  是受扩散影响的形核率因子。

$\Delta G_c$ 是形核功， $\Delta G_A$ 是扩散激活能

## $N_1$ 、 $N_2$ 与 $\Delta T$ 的关系曲线

- 当  $\Delta T$  不大时，形核率主要受形核功因子控制；
- $\Delta T$  增大，形核率增大；
- 在  $\Delta T$  非常大时，形核率主要受扩散因子的控制，随  $\Delta T$  增加，形核率降低。



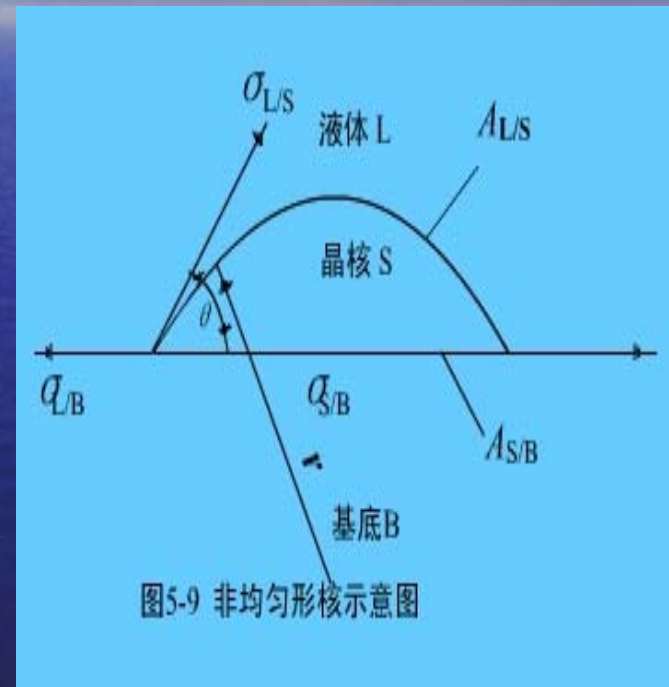
## 2 非均匀形核

假定固相晶胚  $\alpha$  以球冠状形成于基底  $B$  的平面上，设固相晶核表面的曲率半径为  $r$ ，晶核与基体面的接触角为  $\theta$ ，球冠底圆半径为  $R$ 。

当晶核形成时，体系增加的表面能为  $\Delta G_s$ ，

$$\Delta G_s = A_{\alpha L} \sigma_{\alpha L} + A_{\alpha W} \sigma_{\alpha W} - A_{\alpha W} \sigma_{LW}$$

式中  $A_{\alpha L}, A_{\alpha W}$  分别为晶核  $\alpha$  与液相  $L$  及  $B$  之间的界面积； $\sigma_{\alpha L}, \sigma_{\alpha W}, \sigma_{LW}$  分别为各相应界面的表面能，在其相交点处，表面张力达到平衡。



$$\sigma_{LW} = \sigma_{\alpha L} \cos \theta + \sigma_{\alpha W}$$

晶核形成时，体系总的自由能变化为：

$$\Delta G = (4\pi r^3 \Delta G_v / 3 + 4\pi r^2 \sigma_{\alpha L}) (2 - 3\cos \theta + \cos^3 \theta) / 4$$

与均匀形核表达式相比，可以看出，两者仅差一个系数

$$\Delta G_{\text{非}} = \Delta G_{\text{均}} \left( \frac{2 - 3\cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \right)$$

在  $(0, \pi)$  之间  $(2 - 3\cos \theta + \cos^3 \theta)$  恒小于1即非均匀形核功很小，在很小的  $\Delta T$  下即可形核。而且， $\theta$  角越小，润湿越好，则 越小。越易生核。

$$\therefore \cos \theta = \frac{\sigma_{LW} - \sigma_{\alpha W}}{\sigma_{\alpha L}}$$

$\therefore \sigma_{\alpha W}$  越小，则  $\theta$  越小，越易生核

总之，非均匀形核比均匀生核容易。



已知纯铜的凝固温度  $T_m = 1356\text{K}$  ,  $\Delta T = 236\text{K}$  , 熔化热  $L_m = 1628 \times 10^6 \text{J/m}^3$  ,  
比表面能  $\sigma = 177 \times 10^{-3} \text{J/m}^2$  ,

$$r^* = \frac{2\sigma T_m}{L_m \Delta T} = \frac{2 \times 177 \times 10^{-3} \times 1356}{1628 \times 10^6 \times 236} = 1.249 \times 10^{-9} \text{m}$$

铜的点阵常数  $a_0 = 3.615 \times 10^{-10} \text{m}$  ,

晶胞体积为  $V_L = (a_0^3) = 4.724 \times 10^{-29} \text{m}^3$  ,

而临界晶核的体积为  $V_c = \frac{4}{3} \pi r^{*3} = 8.157 \times 10^{-27} \text{m}^3$  ,

则临界晶核中的晶胞数目为  $n = \frac{V_c}{V_L} \approx 173$  。

因为铜是面心立方结构,每个晶胞中有 4 个原子,因此,一个临界晶核的原子数目为 692 个原子。几百个原子自发地聚合在一起成核的几率很小,故均匀形核的难度较大。

计算其非均匀形核时临界晶核中的原子数。

球冠体积为

$$V_{\text{cap}} = \frac{\pi h^2}{3}(3r - h),$$

式中,  $h$  为球冠高度, 假定取为  $0.2r$ ; 而  $r$  为球冠的曲率半径, 取铜的均匀形核临界半径  $r^*$ 。

$V_{\text{cap}} = 2.284 \times 10^{-28} \text{m}^3$ , 而  $V_{\text{cap}}/V_L \approx 5$  个晶胞,

最终每个临界晶核约有 20 个原子。

由此可见, 非均匀形核中临界晶核所需的原子数远小于均匀形核时的原子数, 因此可在较小的过冷度下形核。

## 六、 长大规律

### 1液—固界面的微观结构

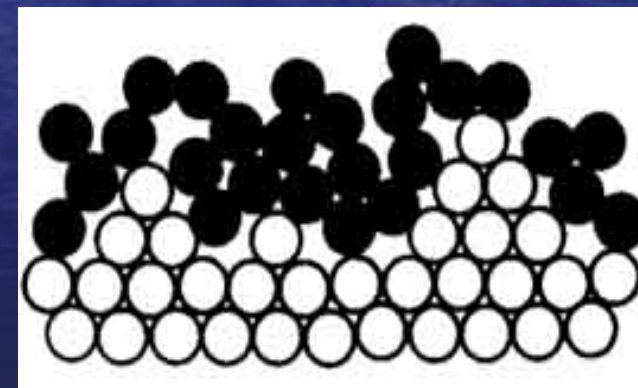
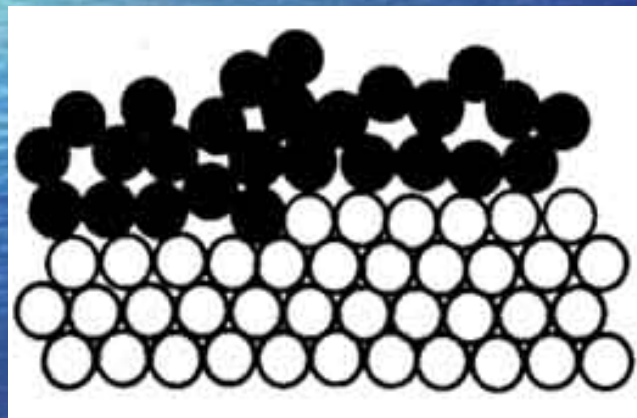
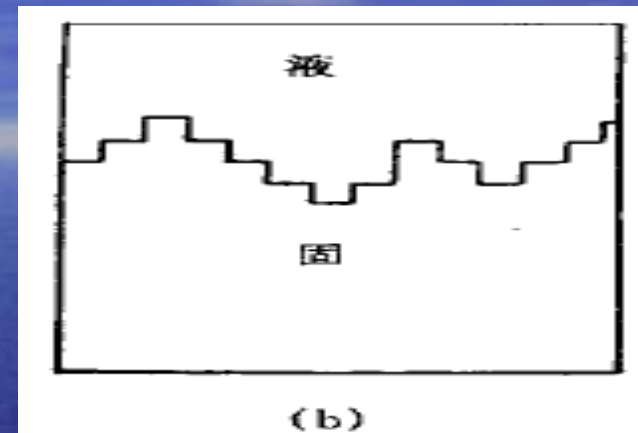
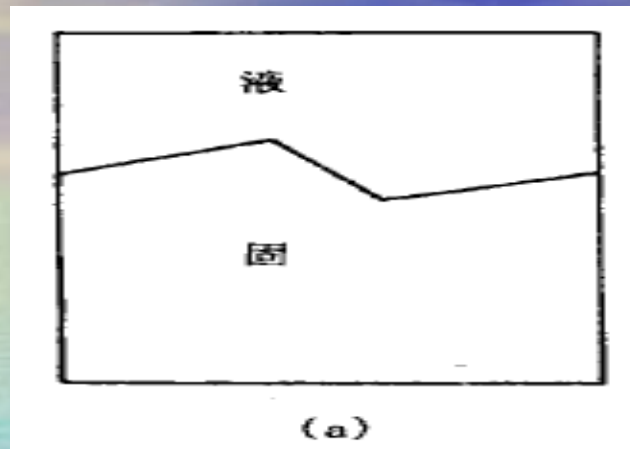
液-固的微观结构有光滑界面和粗糙界面两种。

- 光滑界面液固两相截然分开，固相表面为基本完整的光滑的原子密排面，但宏观是由若干曲折小平面组成，因此又称为小平面界面。

- 粗糙界面在微观上高低不平，有几个原子间距厚度的过渡层，从宏观上看界面平整光滑，又称为非小平面界面，常用的金属都是粗糙界面。

粗糙界面长大      平滑界面长大

## 液-固界面示意图



(a) 光滑界面 (b) 粗糙界面



## 2 晶核的长大机制

晶核长大（液固界面向液相移动）所需的过冷度称为动态过冷度，用  $\Delta T_K$  表示。

### （1）粗糙界面材料的长大机制

- 粗糙面的界面结构，许多位置均可作为原子着落，液相扩散来的原子很容易被接纳与晶体连接起来。
- 生长过程中仍可维持粗糙面的界面结构。只要原子沉积供应不成问题，可以不断地进行“连续长大”。
- 其生长方向为界面的法线方向，即垂直于界面生长。

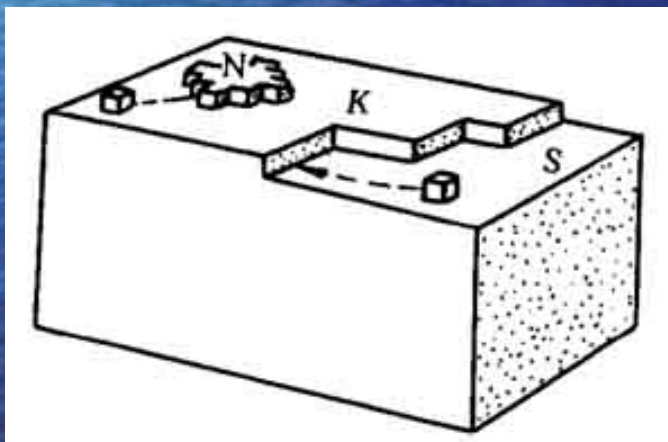


## (2) 光滑界面材料的长大机制

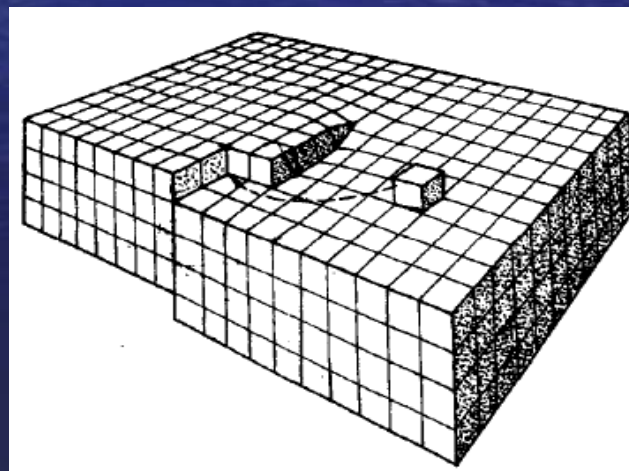
(a) 二维晶核长大机制

(b) 依靠晶体缺陷长大机制.

光滑界面长大采取倒向, 不连续长大, 生长率很小.



平滑界面晶核长大机制



螺型位错台阶机制

### 3 纯金属的生长形态

纯金属凝固的生长形态，取决于固-液界面的微观结构和界面前沿的温度梯度。

(1) 在正温度梯度下

- 正的温度梯度指的是随着离开液-固界面的距离 $z$ 的增大，液相温度 $T$ 随之升高的情况，即 $dT/dz > 0$ 。

- 在这种条件下，结晶潜热只能通过固相而散出，相界面的推移速度受固相传热速度所控制。

- 晶体的生长以接近平面状向前推移，这是由于温度梯度是正的，当界面上偶尔有凸起部分而伸入温度较高的液体中时，它的生长速度就会减缓甚至停止，周围部分的过冷度较凸起部分大而会赶上来，使凸起部分消失，这种过程使液-固界面保持稳定的平面形态。

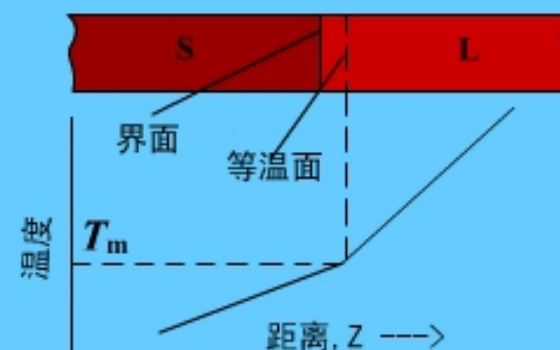
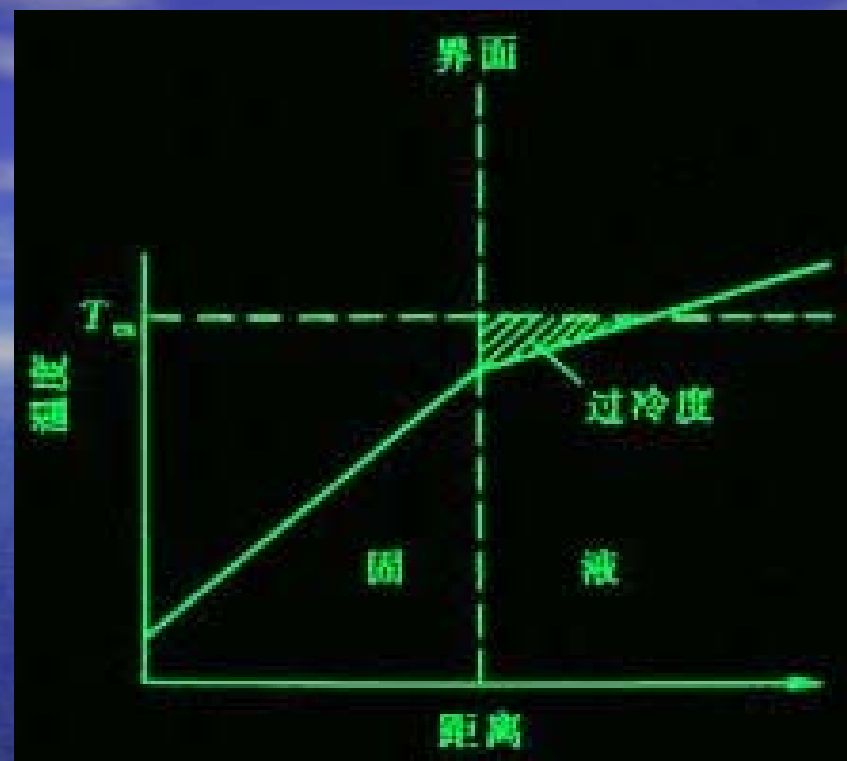


图5-10 正温度梯度下生长方式

## (2)在负温度梯度下

●负的温度梯度是指液相温度随离液-固界面的距离增大而降低，即 $dT/dz < 0$ 。

●当相界面处的温度由于结晶潜热的释放而升高，使液相处于过冷条件时，则可能产生负的温度梯度。

●此时，相界面上产生的结晶潜热即可通过固相也可通过液相而散失。相界面的推移不只由固相的传热速度所控制，在这种情况下，如果部分的相界面生长凸出到前面的液相中，则能处于温度更低（即过冷度更大）的液相中，使凸出部分的生长速度增大而进一步伸向液体中。

●在这种情况下液-固界面就不可能保持平面状而会形成许多伸向液体的分枝（沿一定晶向轴），同时在这些晶枝上又可能会长出二次晶枝，在二次晶枝再长出三次晶枝。

●晶体的这种生长方式称为**树枝生长或树枝状结晶**。

树枝状生长时，伸展的晶枝轴具有一定的晶体取向，这与其晶体结构类型有关，

例如：面心立方  $\langle 100 \rangle$

体心立方  $\langle 100 \rangle$

密排六方  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$

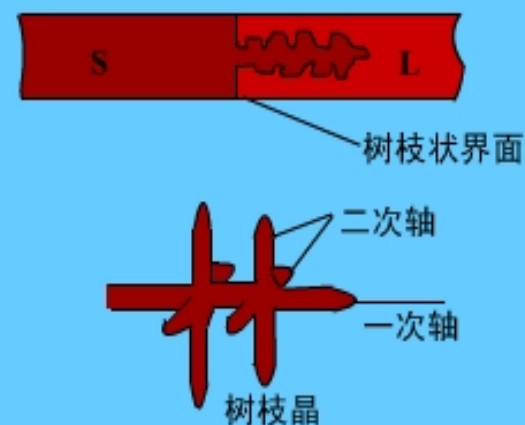
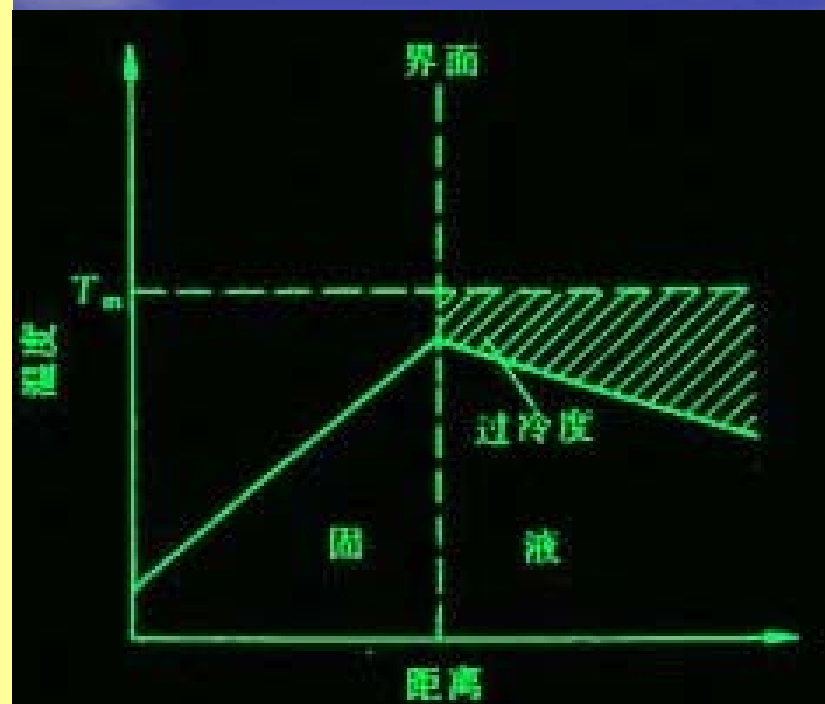
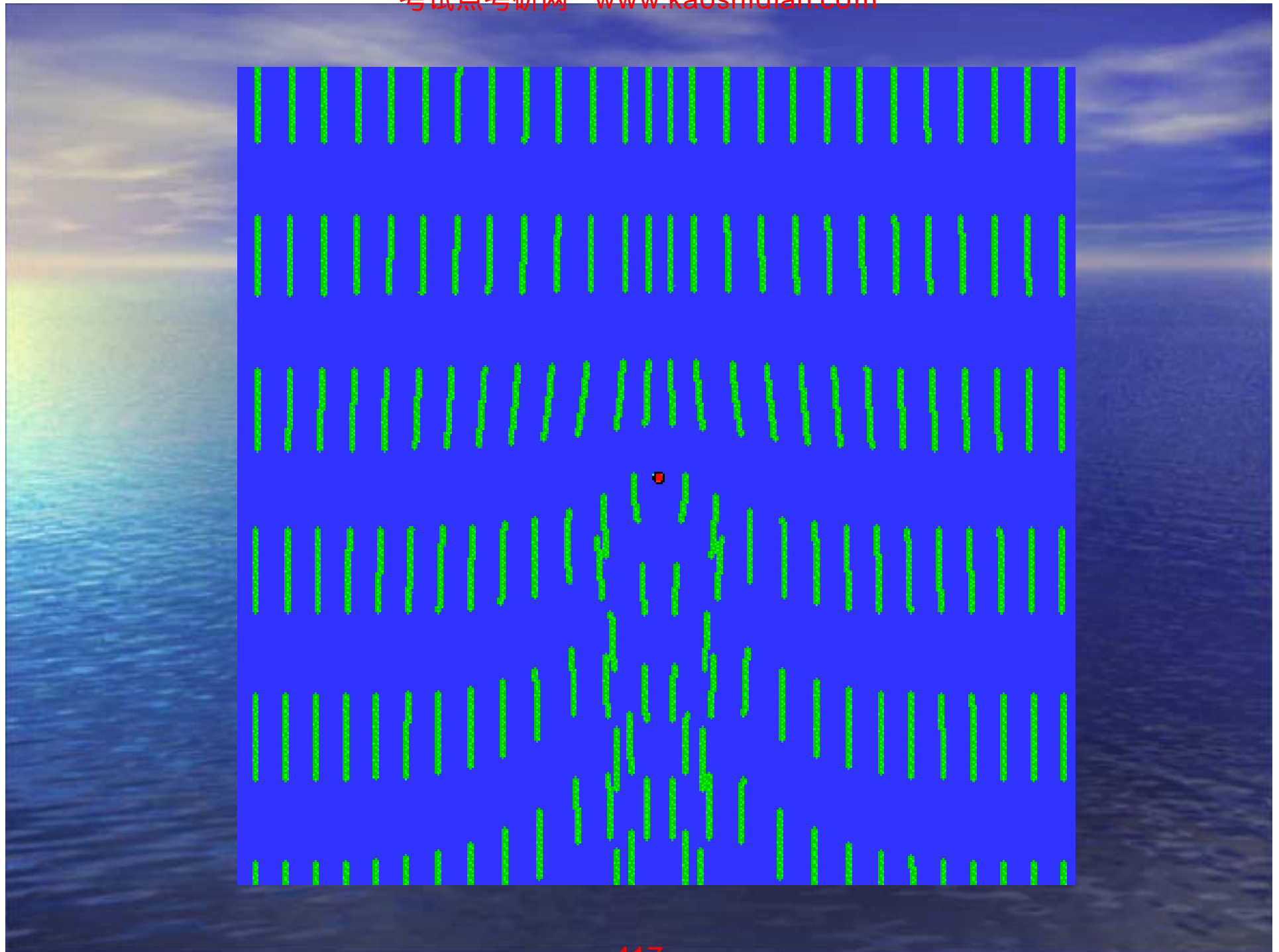


图5-11 负温度梯度下生长方式





## 七 结晶理论的某些实际应用

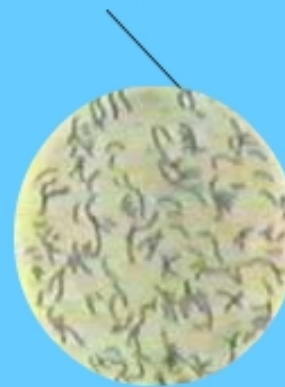
### 1. 细化金属晶粒的技术措施

1. 提高过冷度

2. 变质处理 加入难熔杂质（称变质剂）作为非均匀形核核心，如铝及铝合金中加入锆和钛，钢液中加入钛，锆，钒，锆铁水中加入Si-Ca合金。

3. 附加振动

变质处理后晶粒细化



未变质处理晶粒粗大

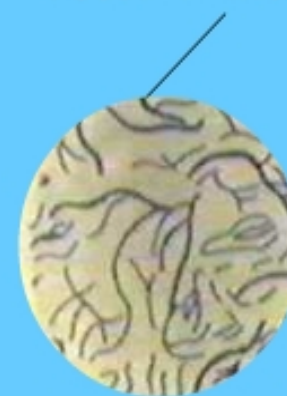


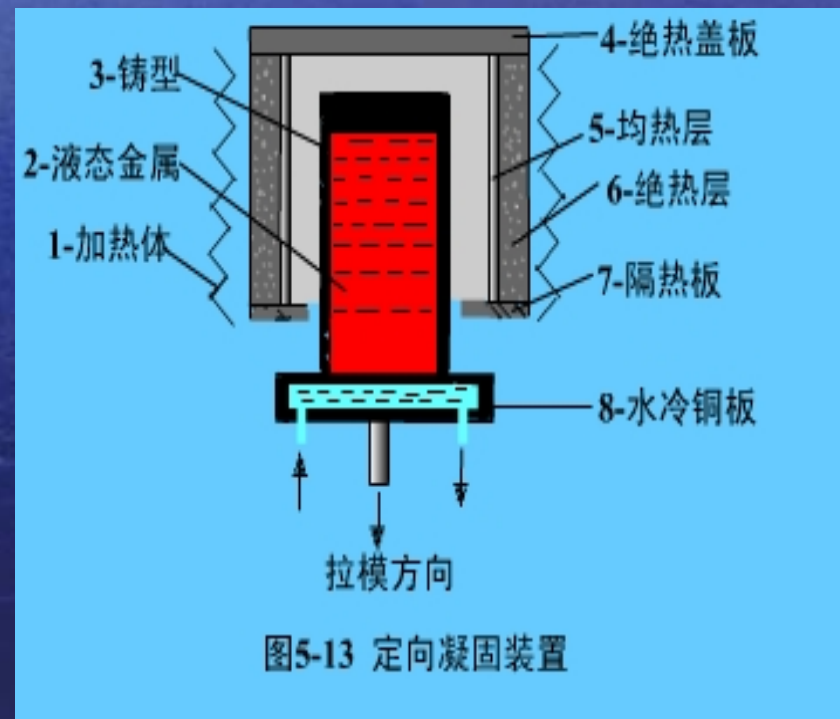
图5-12 变质与未变质处理的对比



## 2. 定向凝固技术

定向凝固技术是通过单向散热，使凝固从铸件一端开始，沿陡峭的温度梯度方向逐步发生，获取方向性的柱状晶或层片共晶的一种凝固技术。定向凝固有下降功率法和快速逐步凝固法。

定向凝固方法，下降功率法和快速逐步凝固法。



### 3 急冷凝固技术

急冷凝固技术是设法将熔体分割成尺寸很小的部分，增大熔体的散热面积，再进行高强度冷却，使熔体在短时间内凝固以获得与模铸材料结构组织，性能显著不同的新材料的凝固方法。

急冷凝固方法按工艺原理可分为三类，即模冷技术，雾化技术和表面快热技术。

### 4 单晶体的制备

单晶体制备的基本原理是设法使液体结晶时只有一个晶核形成并长大。它可以是事先制备好的籽晶，也可以是在液体中形成的晶核。

制备单晶体有两种方法:

1.垂直提拉法

2.尖端形核法

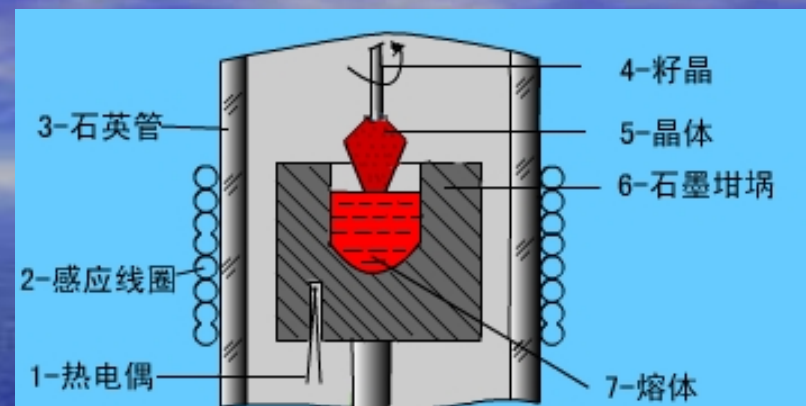


图5-14 垂直提拉法

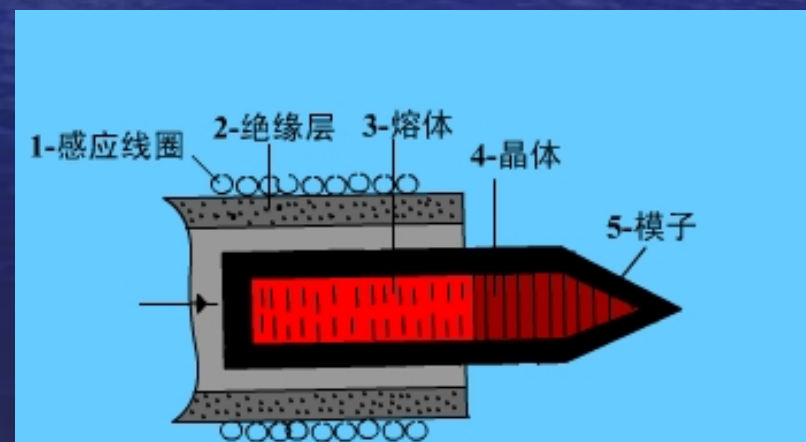


图5-15 尖端形核法



# 材料科学基础

## 第7章 二元相图及其合金的凝固

## 第7章 二元相图及其合金的凝固

7.1 相图的表示和测定方法

7.2 相图热力学的基本要点

7.3 二元相图分析

7.4 二元合金的凝固理论



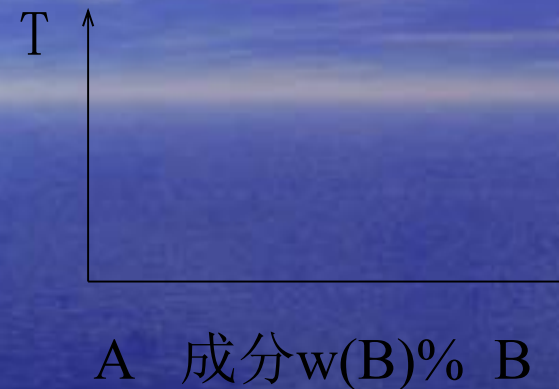


★ 二元相图是研究二元体系在热力学平衡条件下，相与温度、成分之间关系的有力工具，它已在金属、陶瓷以及高分子材料中得到广泛的应用。

★ 利用相图可了解到不同成分的合金在不同温度下的平衡状态，存在哪些相，相的成分及相对含量以及在加热或冷却时，可能发生哪些转变等。

## ➤ 7.1 相图的表示和测定方法

- ✦ 6.1.1 表示方法:  
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



- ✦ 6.1.2 测定方法

二元相图是根据各种成分材料的临界点绘制的，临界点表示物质结构状态发生本质转变的相变点。测定材料临界点的方法有：热分析法、膨胀法、电阻法、金相法、X射线法、结构分析等。

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:

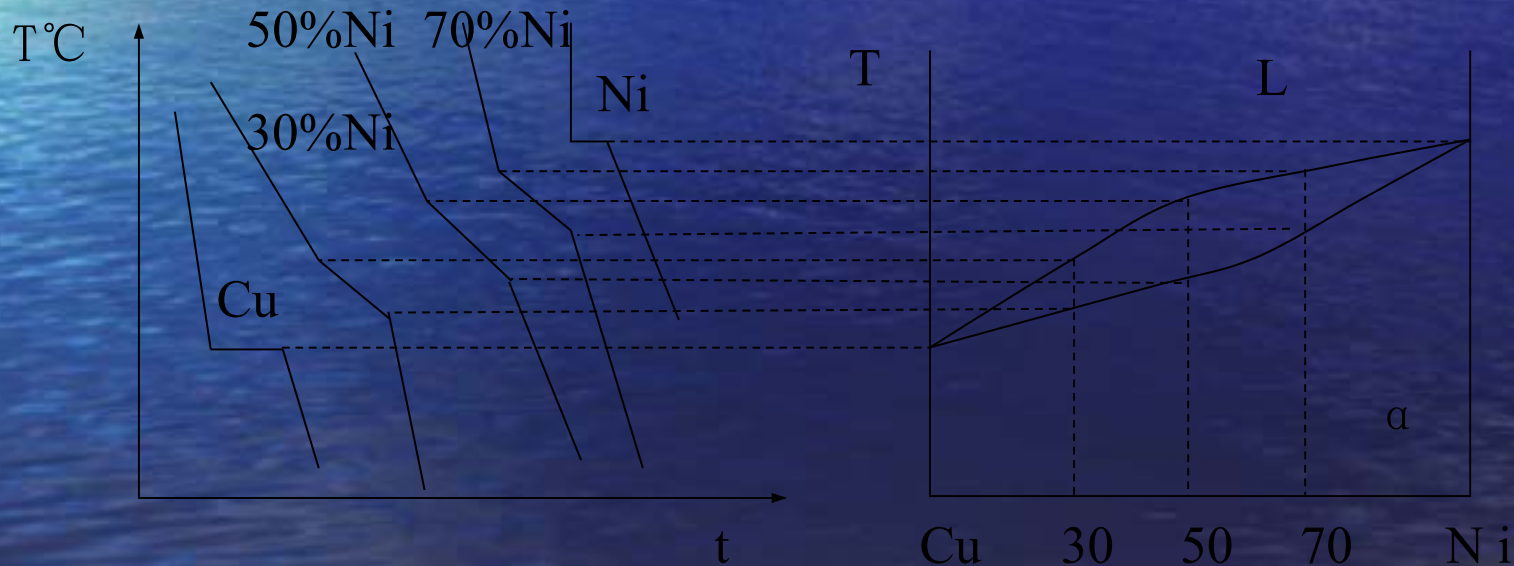
①配一系列不同成分的合金;

$w(\text{Ni}): 0\% \quad 30\% \quad 50\% \quad 70\% \quad 100\%$

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。



- 由凝固开始温度连接起来的相界线称**液相线**
- 由凝固终结温度连接起来的相界线称**固相线**
- 由相界线划分出来的区域称相区。在二元相图中，有单相区和双相区。根据相律可知：

$$f = c - p + 1 = 3 - p$$

- ✦ 在单相区内：  $f = 2$ ，说明：  $T$ 、 $P$  成分都能独立变化。
- ✦ 在两相区内：  $f = 1$ ，说明： 只有一个独立变量， $T$  变成分变； $T$  不变成分不变。
- ✦ 若三相共存：  $f = 0$ ，说明： 不存在可变因素三相平衡只能处于一条等温线上。



## ★ 7.2 相图热力学的基本要点

### ➤ 6.2.1 固溶体的自由能—成分曲线

利用固溶体的准化学模型

1. 对混合焓  $\Delta H_m$  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)。

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;  $\mu_A^0$ 、 $\mu_B^0$ : 摩尔自由能;  $R$ : 气体常数。

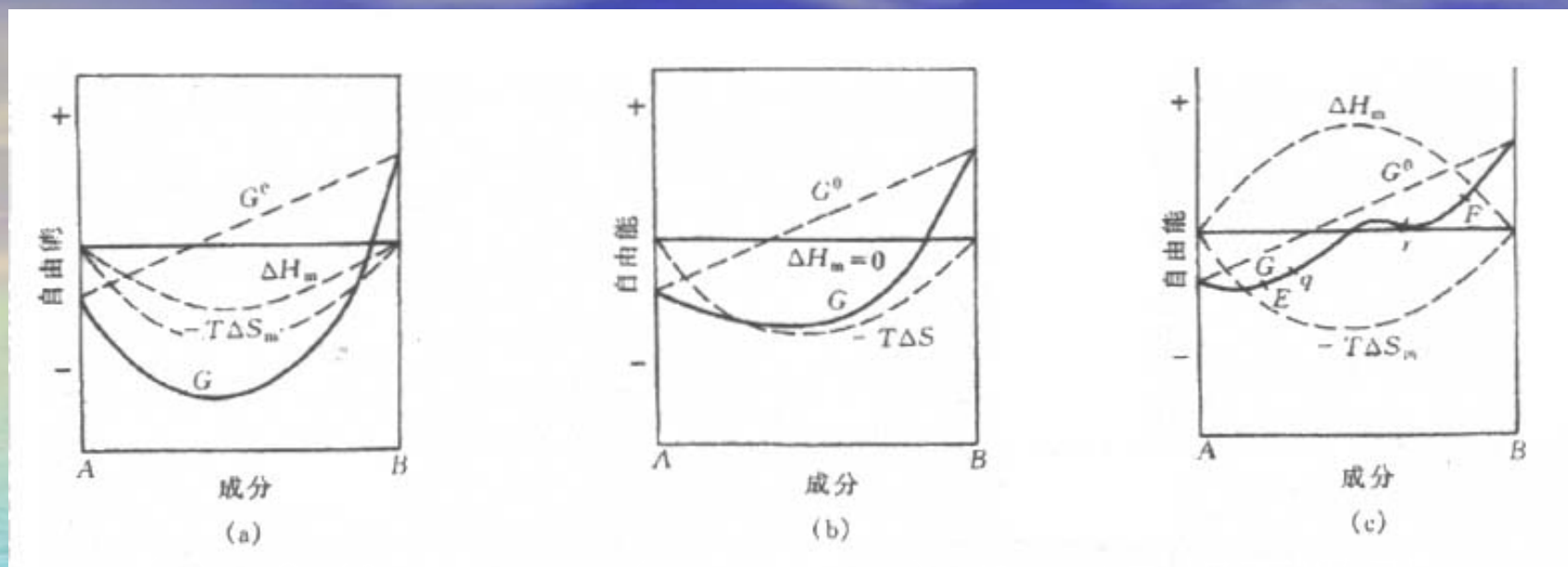


$\Omega$ ：相互作用参数，表达式为：

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

$N_A$ ：常数；  $Z$ ：配位数；  $e_{AB}$ 、 $e_{AA}$ 、 $e_{BB}$ ：结合能。

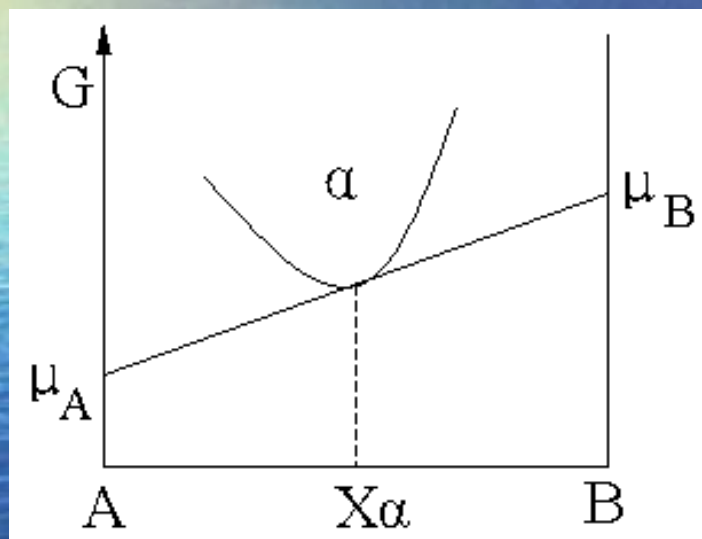
➤ 可见： $G$ 是 $G^0$ ， $\Delta H_m$ 和 $-T \Delta S_m$ 三项综合的结果， $\Omega$ 不同作出任意给定温度下的固溶体自由能—成分曲线不同，见下图。



- (a)  $\Omega < 0$ :  $e_{AB} < (e_{AA} + e_{BB}) / 2$ , AB相互吸引, 形成短程有序, 此时  $\Delta H_m < 0$ ;
- (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;
- (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  $\Delta H_m > 0$ 。



## 6.2.2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  $\mu_A$  为A组元在固溶体成分为切点成分时的化学势。

B轴截距  $\mu_B$  为B组元在固溶体成分为切点成分时的化学势。



$\alpha$ ， $\beta$  两相平衡时，热力学条件为：

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

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，见图6.4。

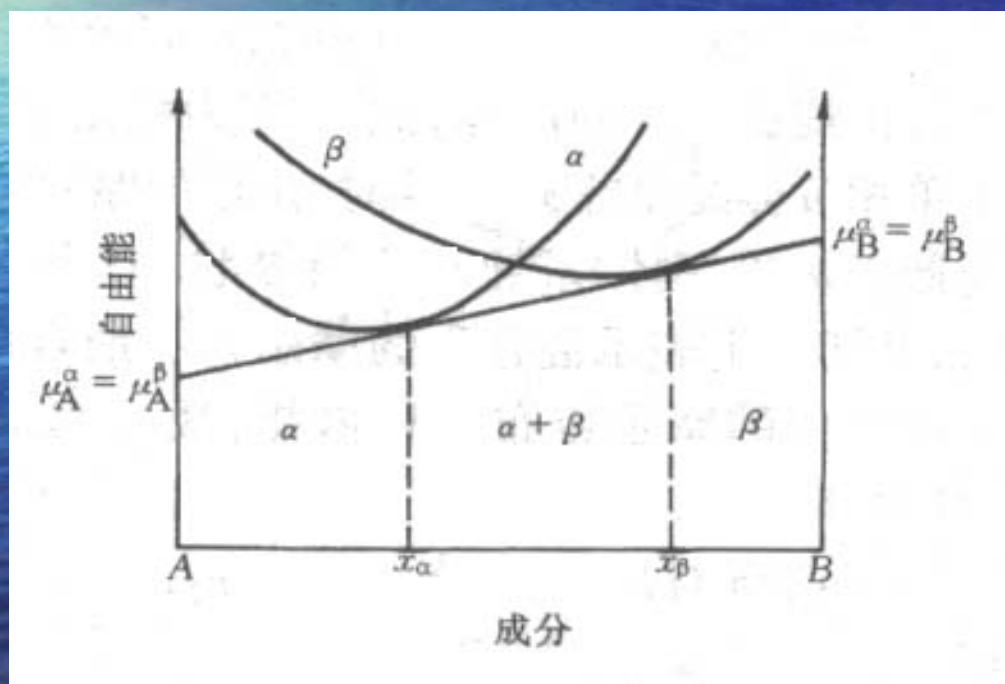
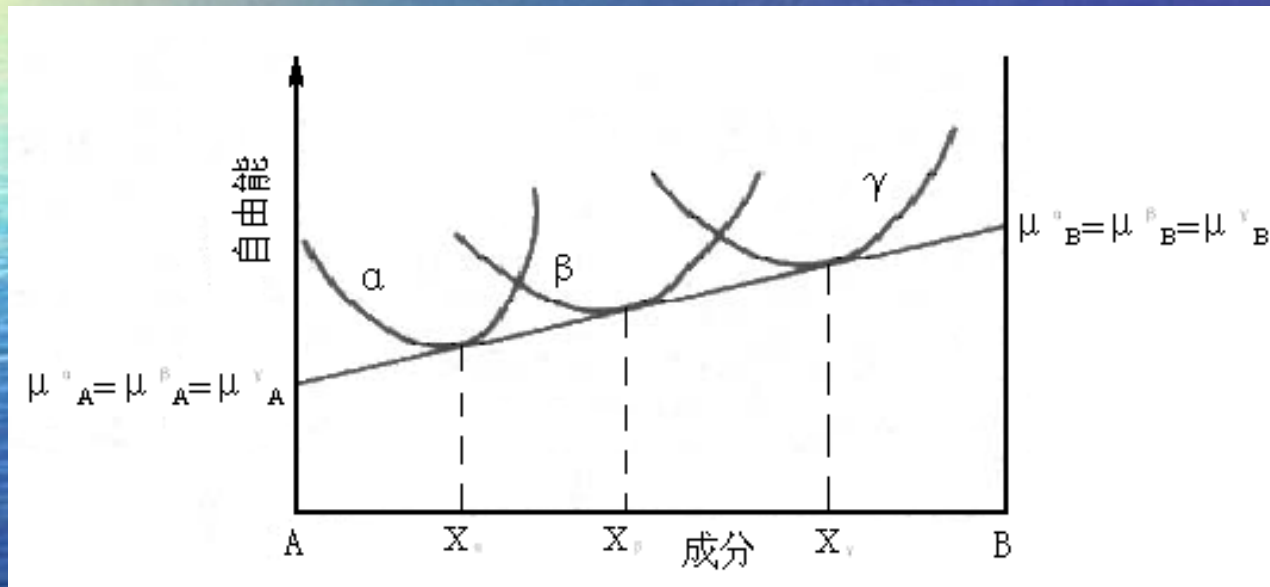


图6.4 两相平衡的自由能曲线图

α、β、γ三相平衡时，热力学条件是： $\mu^{\alpha}_A = \mu^{\beta}_A = \mu^{\gamma}_A$ ， $\mu^{\alpha}_B = \mu^{\beta}_B = \mu^{\gamma}_B$  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，见图6.5。



6.5 二元系中三相平衡时的自由能-成分曲线

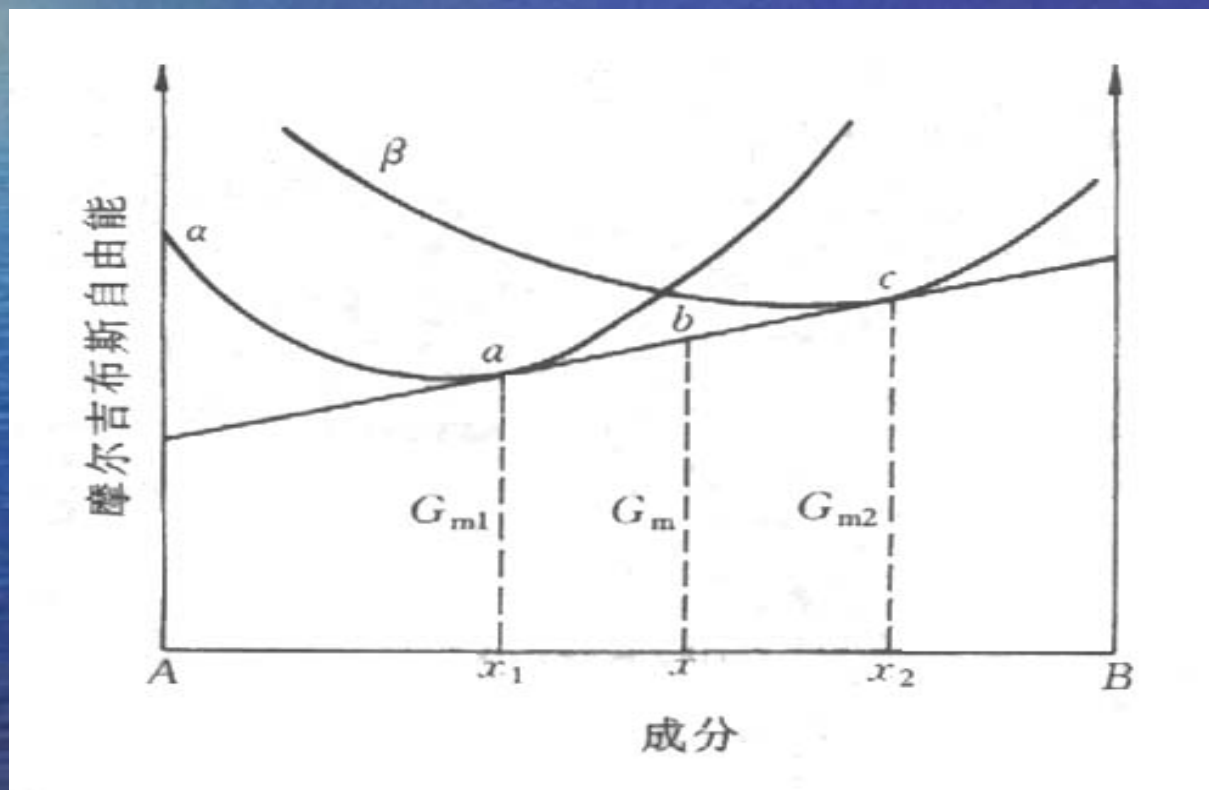
➤分析可知：多相平衡时，利用公切线，可确定多相平衡时的成分及A、B组元的化学势。



### ➤ 6.2.3 混合物的自由能和杠杆法则

- ✧ A、B两组元形成  $\alpha$ 、 $\beta$  两相：  
 $\alpha$  相的量为  $n_1$  摩尔，摩尔自由能为  $Gm_1$   
 $\beta$  相的量为  $n_2$  摩尔，摩尔自由能为  $Gm_2$
- ✧ 设  $\alpha$  相中B组元的摩尔分数为  $x_1$   
 $\beta$  相中B组元的摩尔分数为  $x_2$
- ✧ 则混合物中B组元的摩尔分数为：
$$x = \frac{n_1 x_1 + n_2 x_2}{n_1 + n_2}$$
- ✧ 而混合物的摩尔自由能为：
$$Gm = \frac{n_1 Gm_1 + n_2 Gm_2}{n_1 + n_2}$$
- ✧ 由上面两式可得：
$$\frac{Gm - Gm_1}{x - x_1} = \frac{Gm_2 - Gm}{x_2 - x}$$

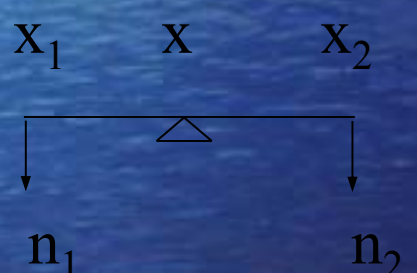
↕ 此式表明：混合物的摩尔自由能 $G_m$ 与两相 $\alpha$ 、 $\beta$ 的摩尔自由能 $G_{m1}$ 、 $G_{m2}$ 在同一直线上，且 $x$ 位于 $x_1$ 和 $x_2$ 之间，该直线为 $\alpha$ 、 $\beta$ 两相平衡时的公切线，见下图。



## ➤讨论:

- ✧ ①  $x \leq x_1$  时,  $G_{m_\alpha} < G_{m_\beta}$ ,  $\alpha$  稳定, 体系处于单相  $\alpha$  状态。
- ✧ ②  $x \geq x_2$  时,  $G_{m_\alpha} > G_{m_\beta}$ ,  $\beta$  稳定, 体系处于单相  $\beta$  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。

➤ 两相平衡:  $n_1(x - x_1) = n_2(x_2 - x)$       $n_1 + n_2 = 1$



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

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

为杠杆法则, 两相的相对量随成分  $x$  而变。



### ➤ 6.2.4 用自由能—成分曲线推测相图

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。

见图6.7，根据公切线可求出体系在某一温度下平衡相的成分。从  $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$ 、 $T_4$ 、 $T_5$  下的自由能—成分曲线可得A、B两组元完全互溶的相图。

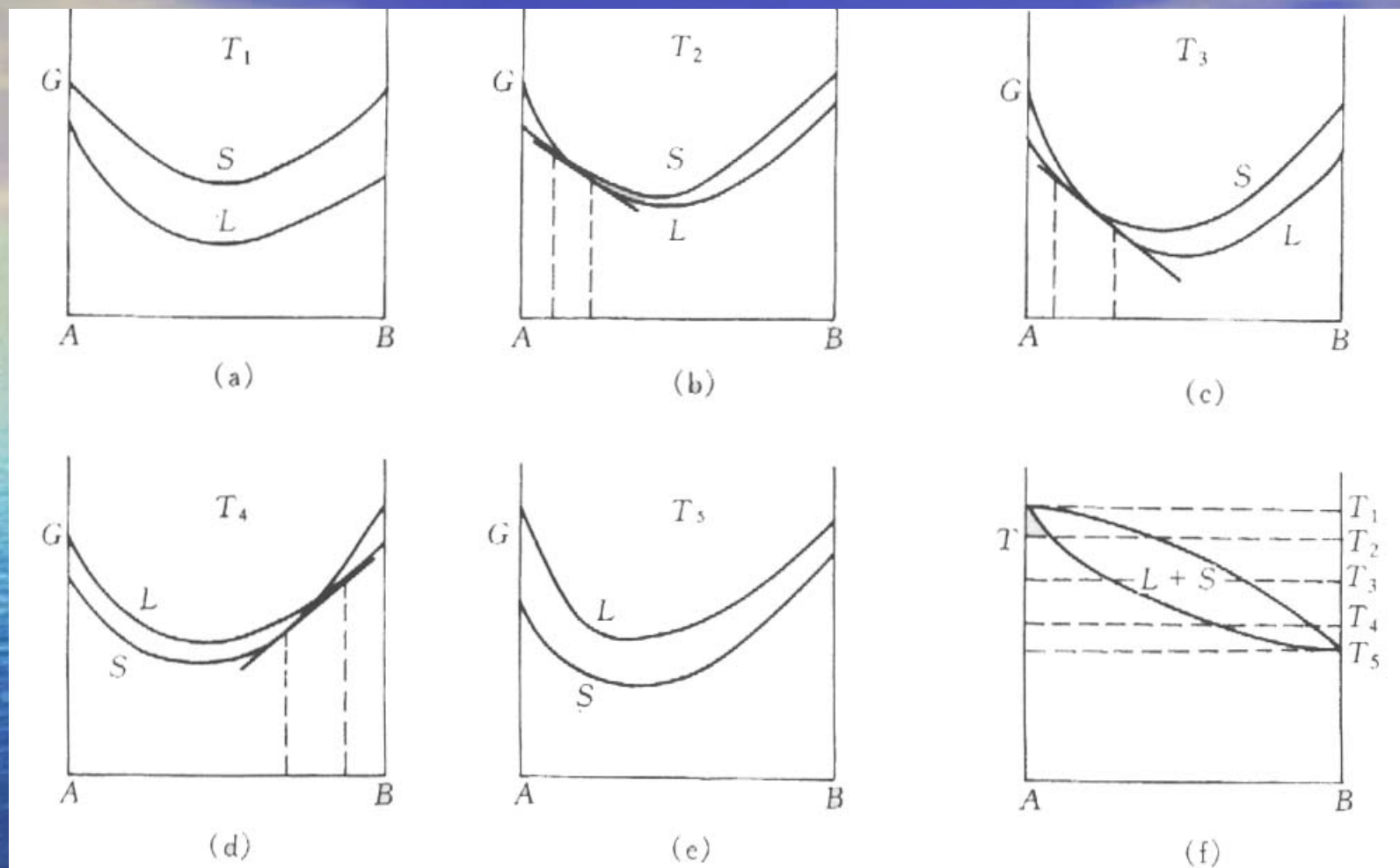


图6.7由一系列自由能曲线求得两组元互相完全溶解的相图



图6.8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。

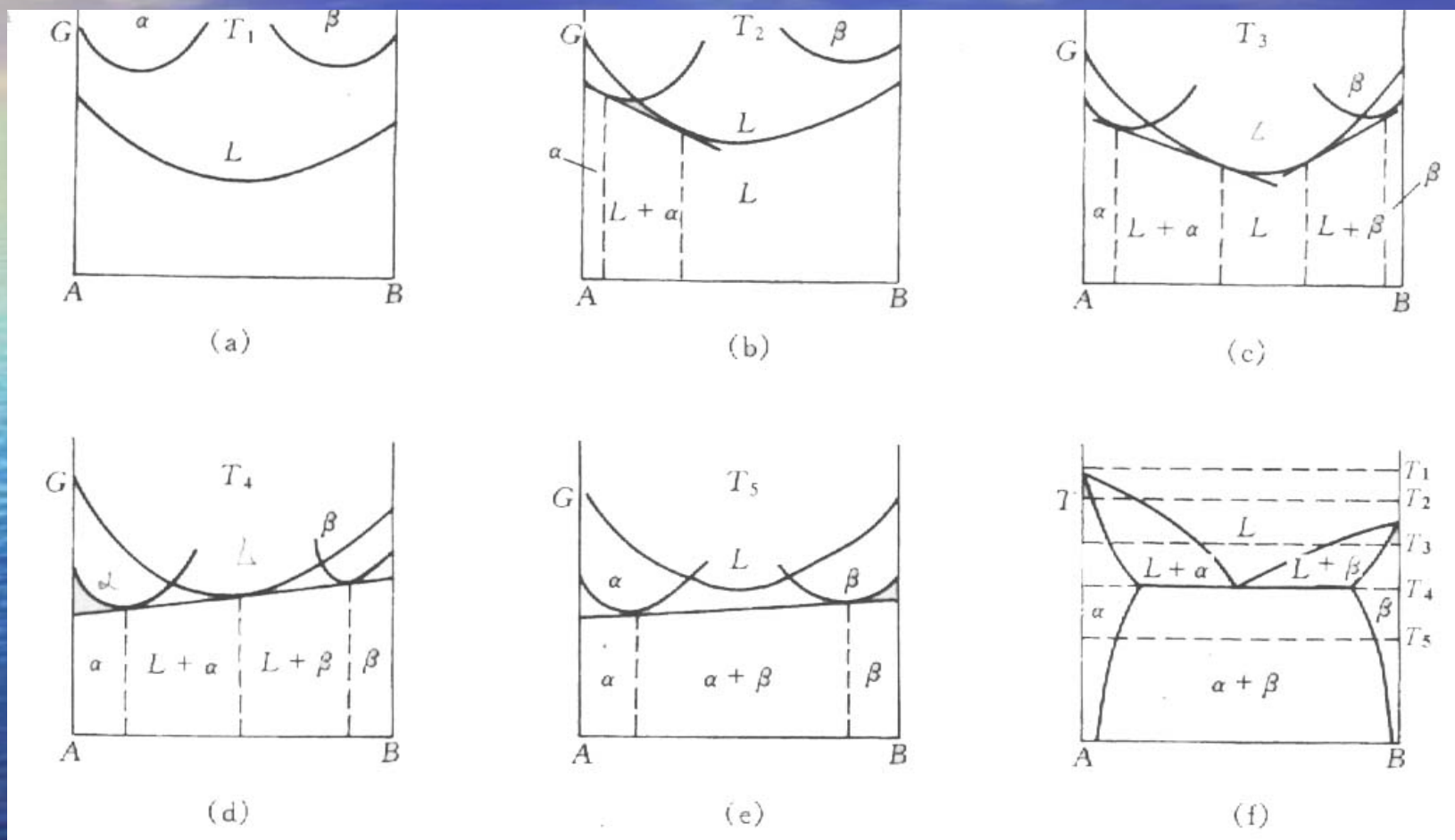


图6.8由一系列自由能曲线求得两组元组成共晶系的相图

图6.9为包晶相图与自由能—成分曲线的关系。

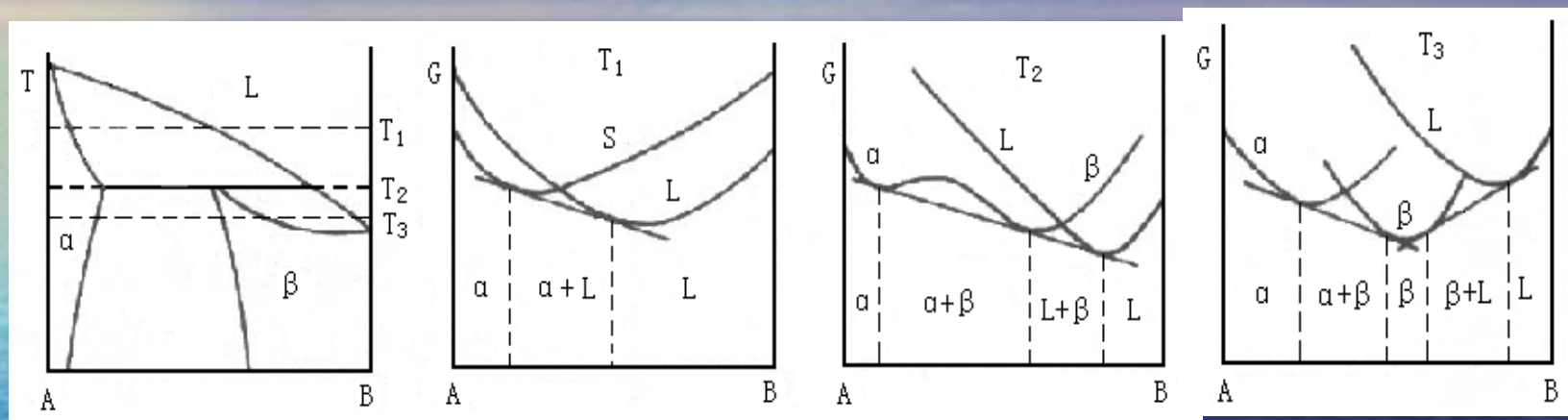
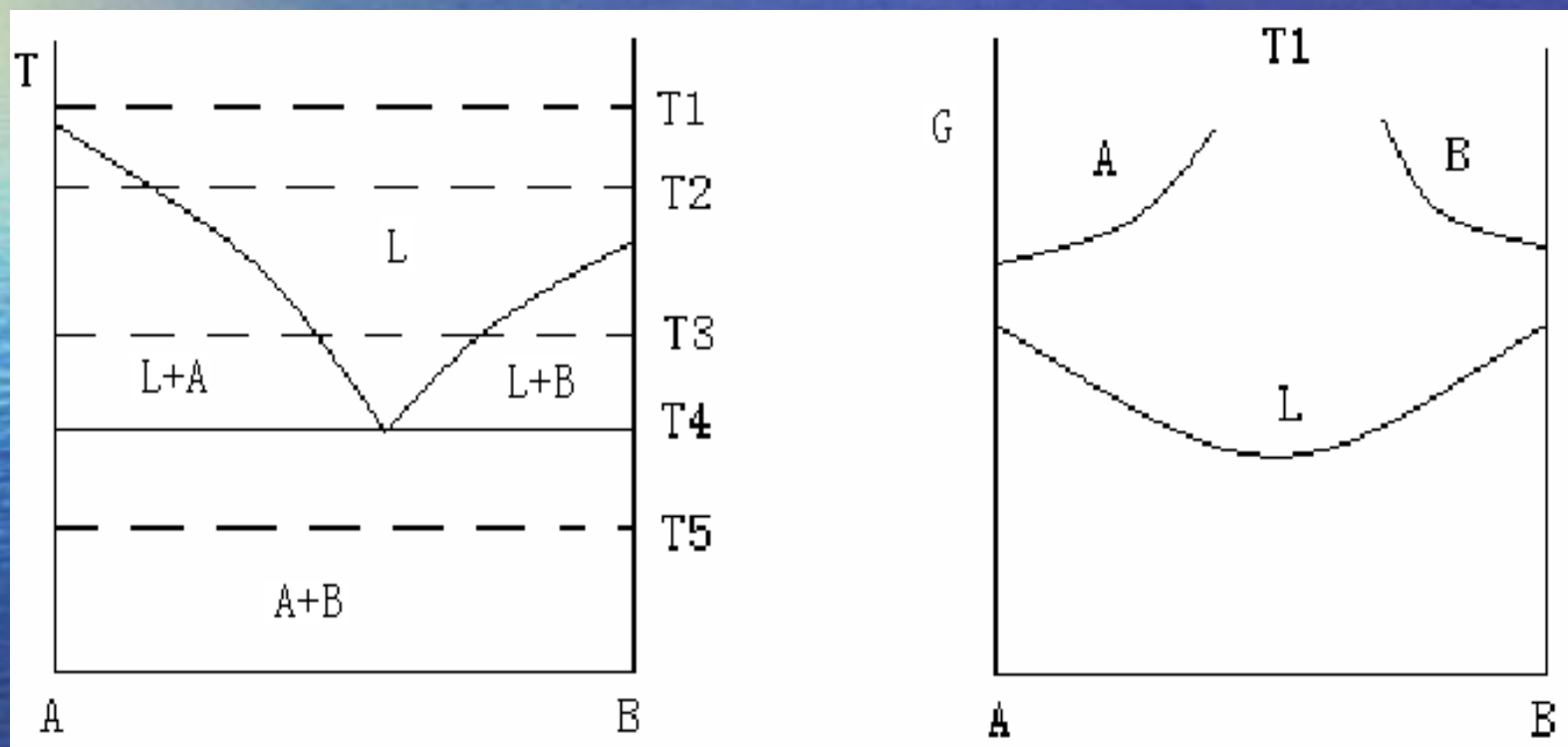


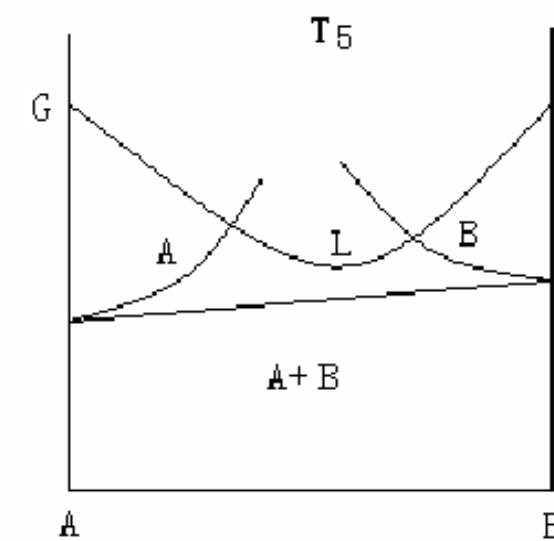
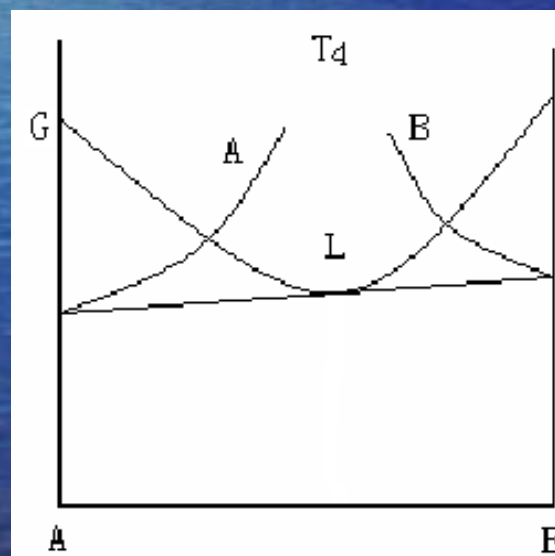
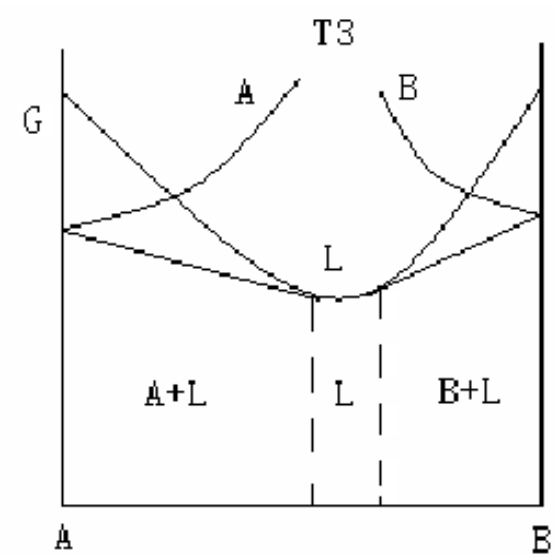
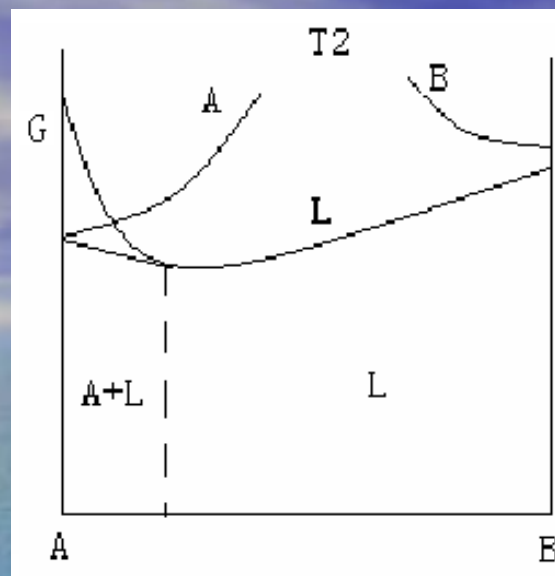
图6.9 包晶相图与自由能的关系

要求:

已知自由能—成分曲线→相图;  
已知相图→某一T下, 自由能—成分曲线。

练习：已知相图如下，画出T1、T2、T3、T4、T5各温度下的自由能—成分曲线。







## ➤ 6.2.5 二元相图的几何规律(P231)

- 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。即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、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。



## ★ 6.3 二元相图分析

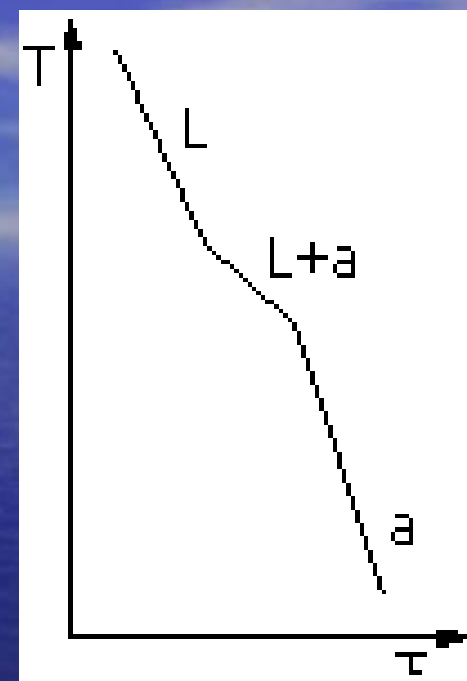
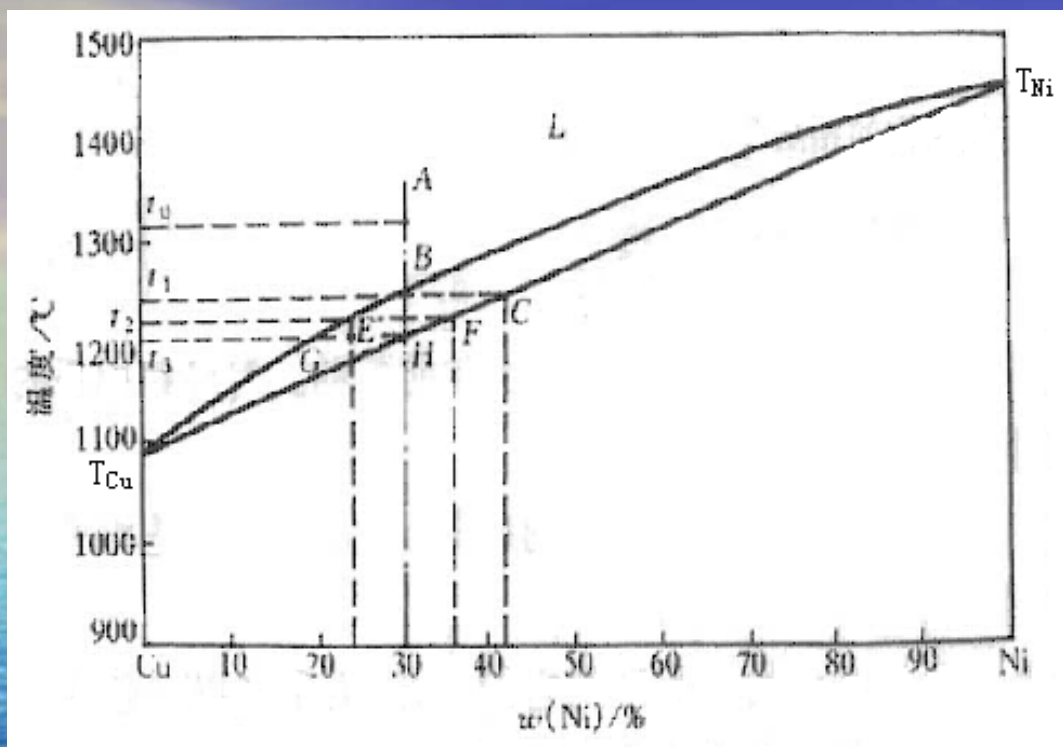
以匀晶、共晶和包晶相图为主要研究对象，讨论二元系在平衡凝固和非平衡凝固下的成分与组织的关系。

### ➤ 6.3.1 匀晶相图与固溶体凝固

两组元在液态、固态均能无限互溶的二元系所组成的相图。

#### ➤ 一、相图分析

由液相结晶出单相固溶体的过程称为**匀晶转变**。  
如：二元合金：Cu-Ni, Au-Ag, Au-Pt。二元陶瓷  
NiO-CoO, CoO-MgO, NiO-MgO都只发生匀晶转变。  
以Cu-Ni二元合金相图为例，见**图6.12**。



30%Ni合金

图6.12 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+a、a

## ➤ 二、固溶体的平衡结晶

**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 $\alpha$ 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。

★ **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。

➤ **三、固溶体的不平衡结晶**

**不平衡结晶**：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。因此，在结晶过程中，每一温度下的固溶体的平均成分都偏离相图上固相线所对应的成分见下图。



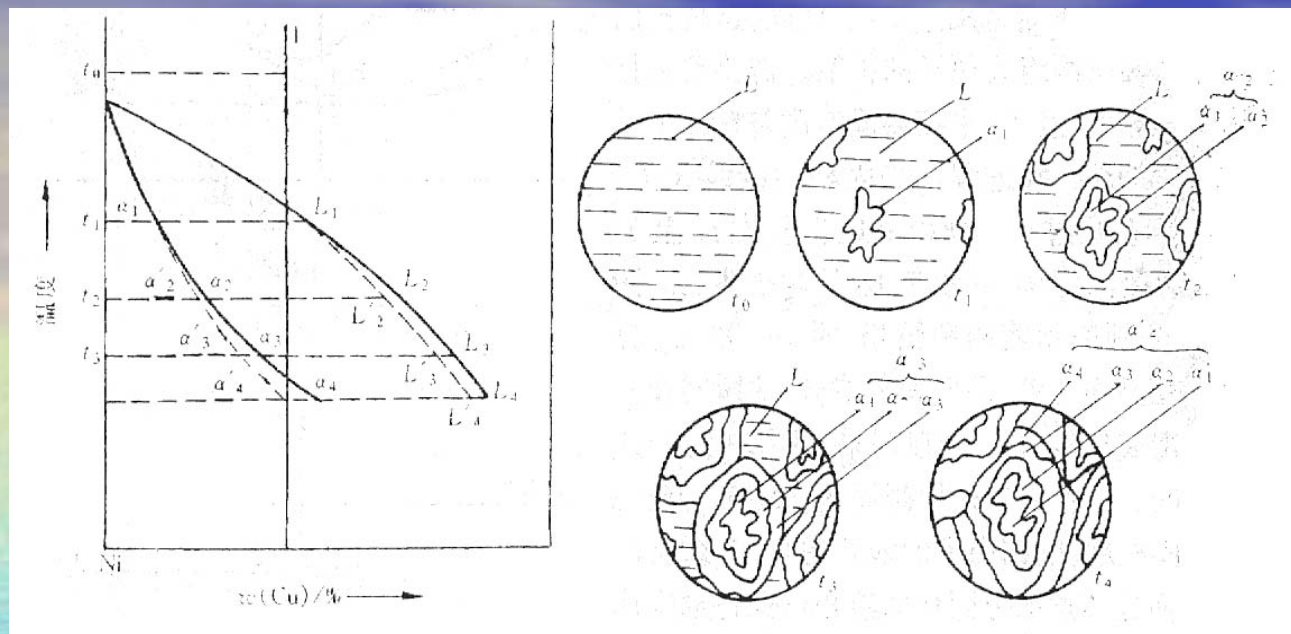
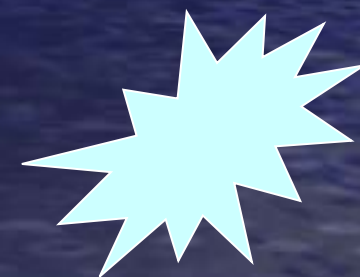


图6.17 固溶体在不平衡凝固时液、固两相的成分变化及组织变化示意图

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,  $\alpha_4 \rightarrow \alpha_4'$ ,  $L_4 \rightarrow L_4'$





➤ 非平衡态凝固，先结晶的部分与后结晶的部分成分不同，这种：

一个晶粒内或一个枝晶间化学成分不同的现象，叫**枝晶偏析**或**晶内偏析**。各晶粒之间化学成分不均匀的现象叫**晶间偏析**。

➤ 偏析的大小取决于：

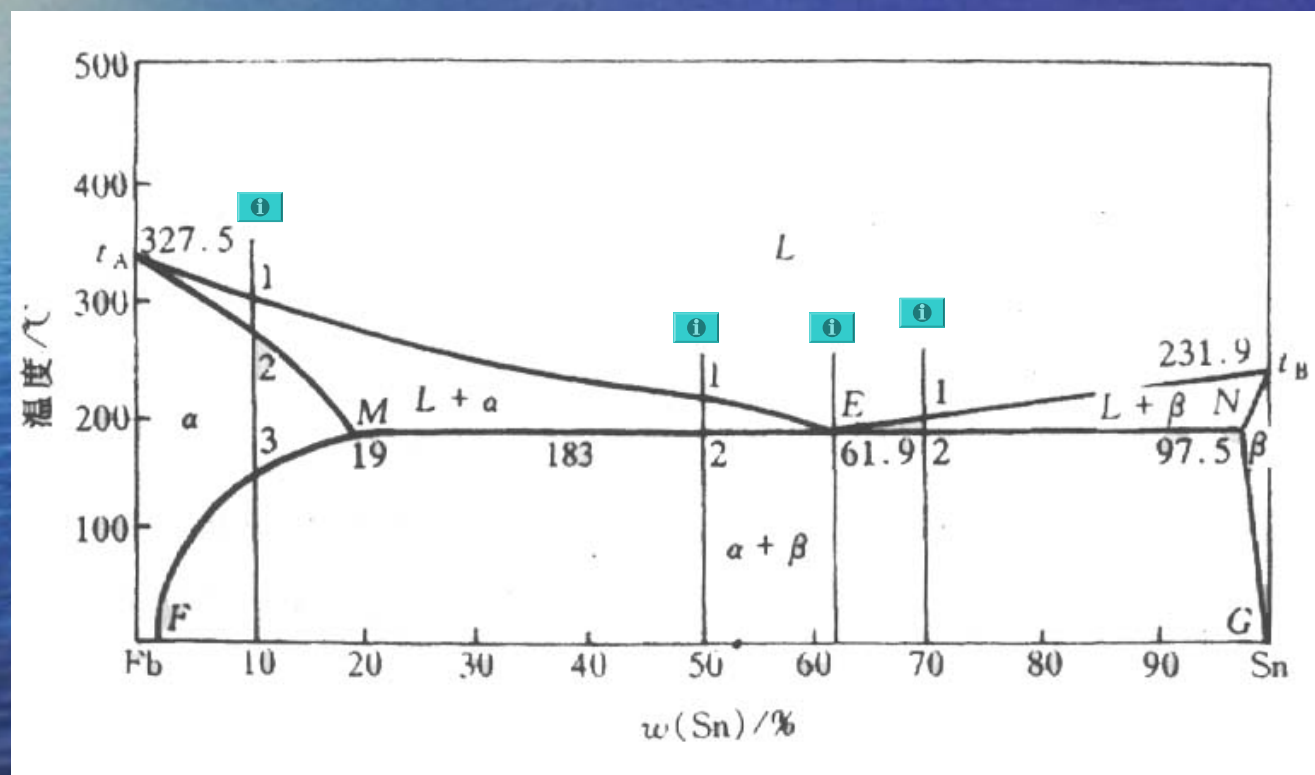
- 1) 液相线与固相线间的水平距离(成分间距)  $\uparrow$ ，先后结晶的成分差别  $\uparrow$ ，偏析严重。
- 2) 溶质原子的扩散能力  $\uparrow$ ，偏析  $\downarrow$ 。
- 3) 冷却速度  $\uparrow$ ，偏析  $\uparrow$ 。

➤ 消除方法：扩散退火（在固相线以下较高温度过长时间的保温，使原子扩散充分，使之转变为平衡组织）

## ➤ 6.3.2 共晶相图及其合金的结晶

两组元在液态时无限互溶，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。

➤ 一、相图分析（以Pb—Sn为例，见下图）





➤ 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**。  
 {  $\alpha$ : 是Sn溶于Pb的固溶体。  
 $\beta$ : 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**。

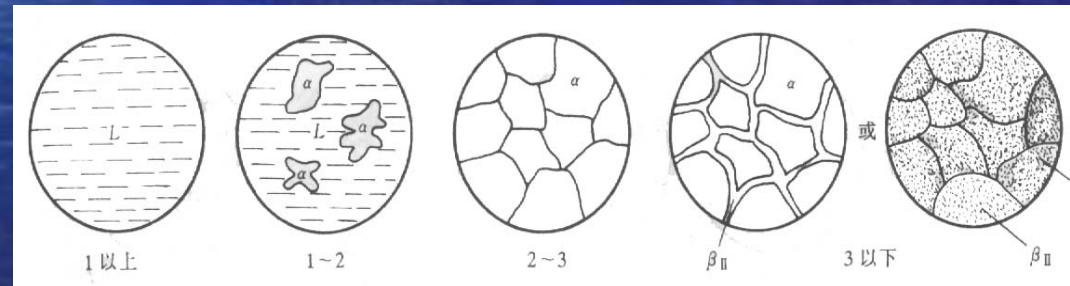
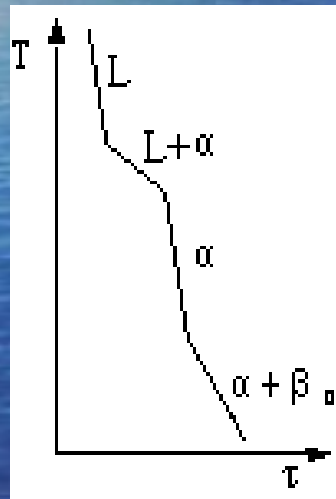
成分位于E—N之间的合金称为**过共晶合金**。

区： 三个单相区：L、 $\alpha$ 、 $\beta$

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

## ➡ 二、典型合金的平衡结晶及组织

1. W(Sn)<M点的合金： 见下图 w(Sn)=10%

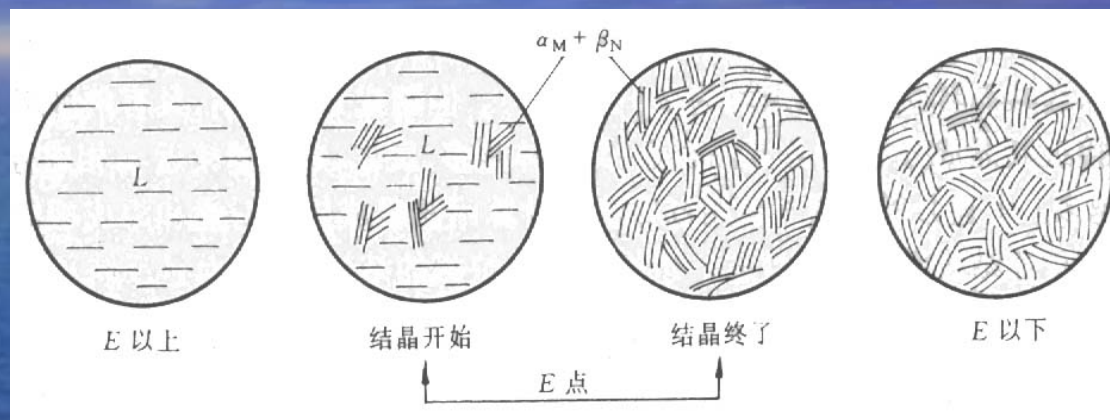
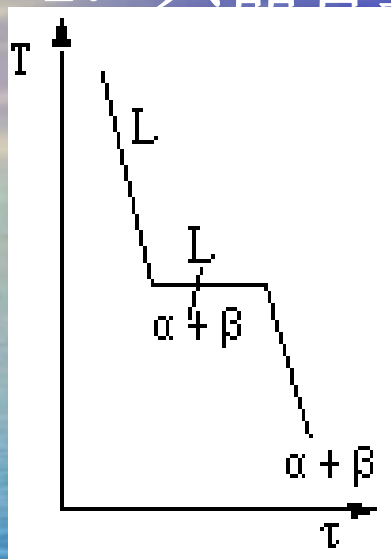


室温下， $\alpha$  和  $\beta_{II}$  的相对量，可用杠杆定律求出：

$$W_{\alpha} = \frac{4G}{FG} \times 100\% \quad W_{\beta} = \frac{F4}{FG} \times 100\%$$



## ➤ 2. 共晶合金:



不同T下， $\alpha$ 、 $\beta$  的相对量可用杠杆定律计算:

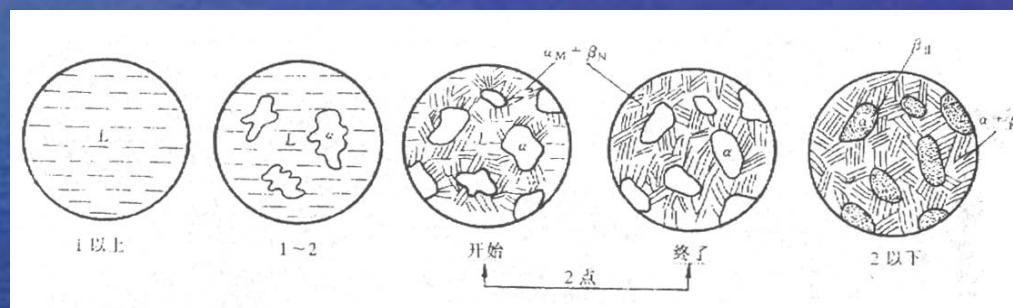
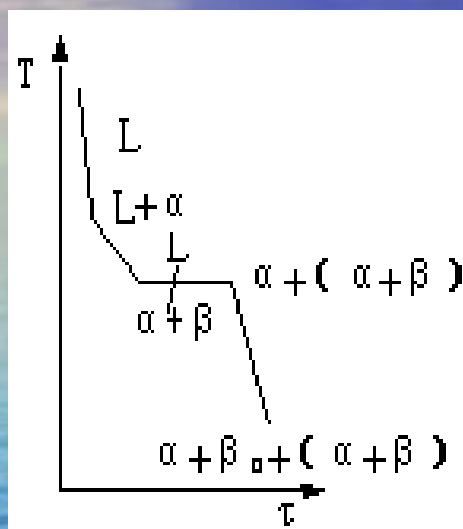
$$T_E \text{ 稍下: } w_\alpha = \frac{EN}{MN} \times 100\% \quad w_\beta = \frac{ME}{MN} \times 100\%$$

$$\text{室温: } w_\alpha = \frac{E'G}{GF} \times 100\% \quad w_\beta = \frac{FE'}{GF} \times 100\%$$





### ➤ 3. 亚共晶合金:



$T_E$  稍下:

组织组成物的相对量:  $(\alpha + \beta)$ ,  $\alpha$

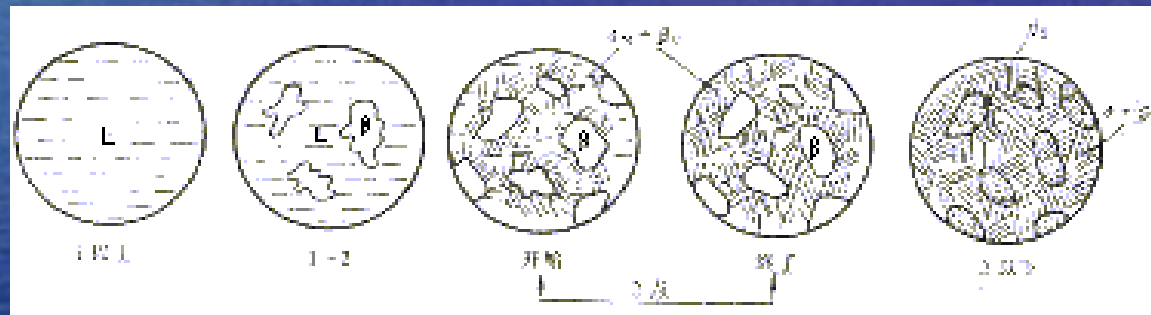
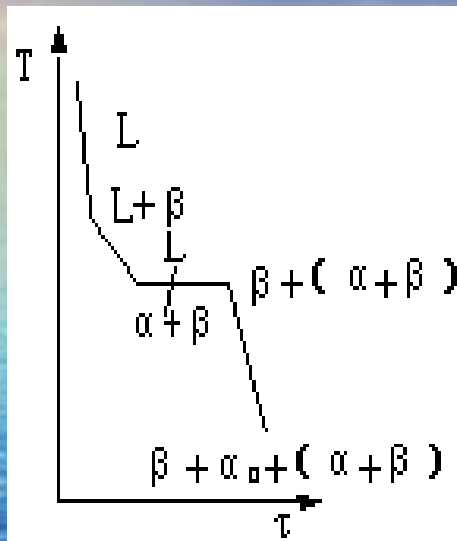
$$W_{(\alpha + \beta)} = \frac{M2}{ME} \times 100\% \quad W_{(\alpha)} = \frac{2E}{ME} \times 100\%$$

相组成物的相对量:  $\alpha$ ,  $\beta$

$$W_{(\alpha)} = \frac{N2}{MN} \times 100\% \quad W_{(\beta)} = \frac{M2}{MN} \times 100\%$$



## ➤ 4. 过共晶合金:



$T_E$  稍下:  $\beta$ 、 $(\alpha + \beta)$  的相对量

$$W_{\beta} = \frac{E2}{EN} \times 100\%$$

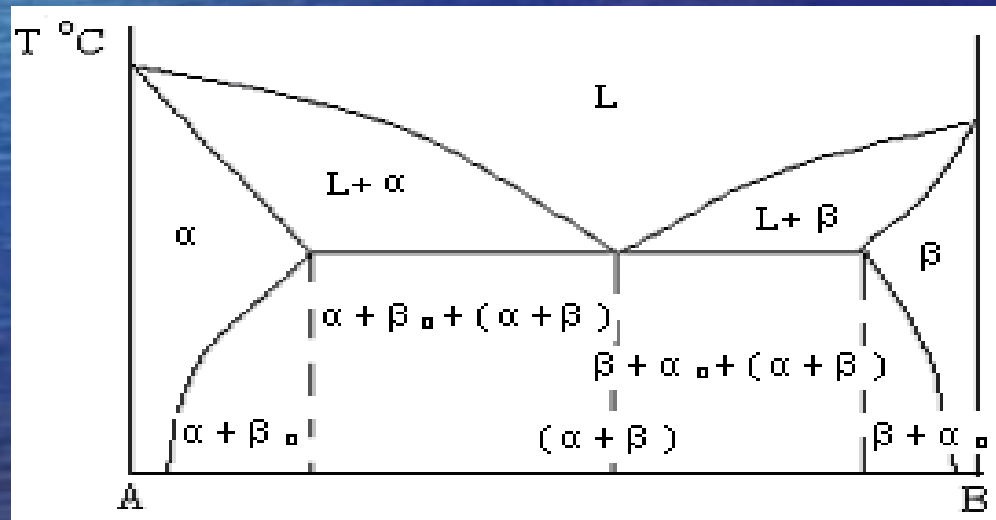
$$W_{(\alpha + \beta)} = \frac{2N}{EN} \times 100\%$$





由以上分析可知： $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\alpha_{II}$ 、 $\beta_{II}$ 、 $(\alpha + \beta)$  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  $\alpha$  和  $\beta$  两相组成，所以  $\alpha$ 、 $\beta$  两相称为合金的**相组成物**。

为分析研究组织方便，将平衡结晶后的组织填写在相图上。这样便于了解任一合金在任一温度下的组织状态及结晶过程中的组织变化。





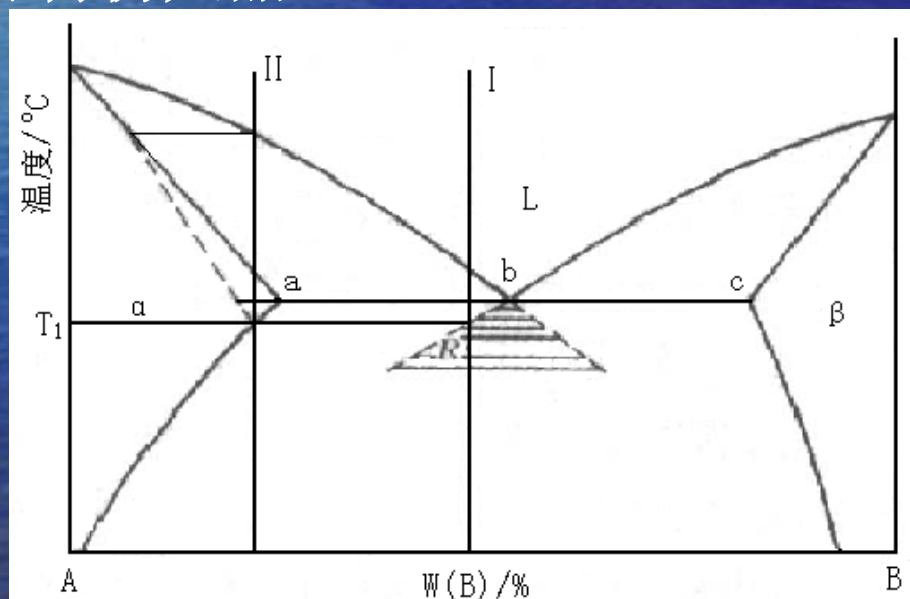
### ➤ 三、不平衡结晶及组织

在实际生产条件下， $V_{\text{冷}}$  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。

#### ➤ 1. 伪共晶 见下图合金的不平衡凝固

合金 I：平衡冷到室温得  $\alpha + (\alpha + \beta) + \beta_{\text{II}}$

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  $\alpha$  相的饱和极限沿AE延长线变化。而液相相对  $\beta$  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  $\alpha$ 、 $\beta$ ，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。

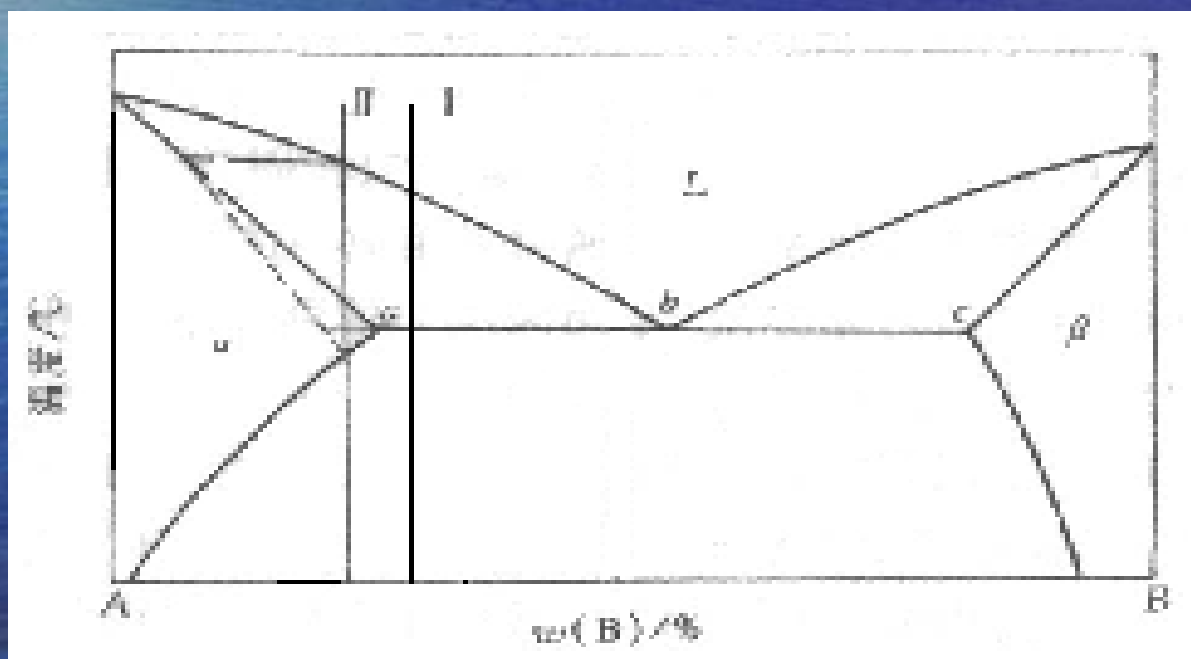
注：伪共晶的组织形态与共晶相同，但成分不同。





## ➤ 2. 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  $\alpha + (\alpha + \beta)$ ， $\alpha$  量  $\gg (\alpha + \beta)$  量，使  $(\alpha + \beta)$  中的  $\alpha$  依附在先结晶的  $\alpha$  上生长，而  $\beta$  则存在于晶界处，产生了离异共晶。

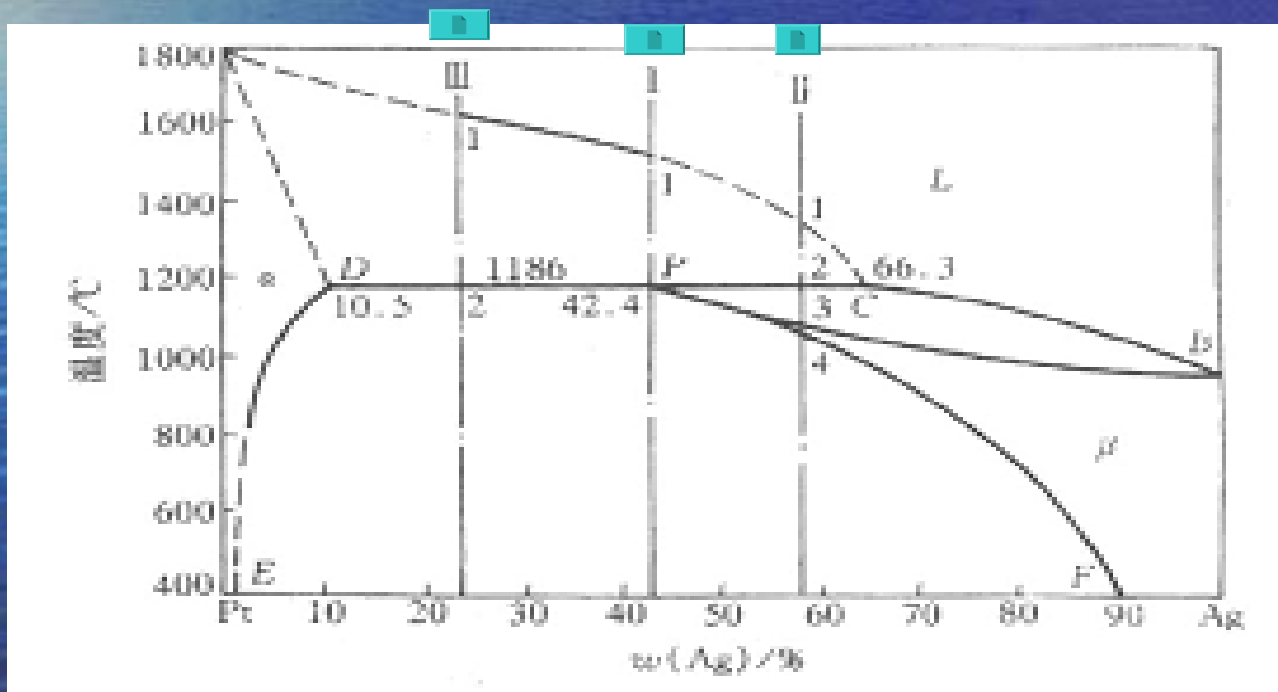
★ 合金 II：快冷，使先结晶出的  $\alpha$  成分偏离固相线，沿虚线变化。当冷到 2 点时，还剩一部分液体，当冷到共晶温度以下时，剩余的 L 发生共晶转变，形成共晶组织。冷到 3 点以下时 L 消失。  
此时， $\alpha$  量  $\gg (\alpha + \beta)$  量， $(\alpha + \beta)$  中的  $\alpha$  依附在  $\alpha$  上生长， $\beta$  被推向晶界处凝固，产生了离异共晶。

### ➤ 6.3.3包晶相图及其合金的结晶

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。

#### ➤ 一、相图分析

以Pt-Ag合金为例

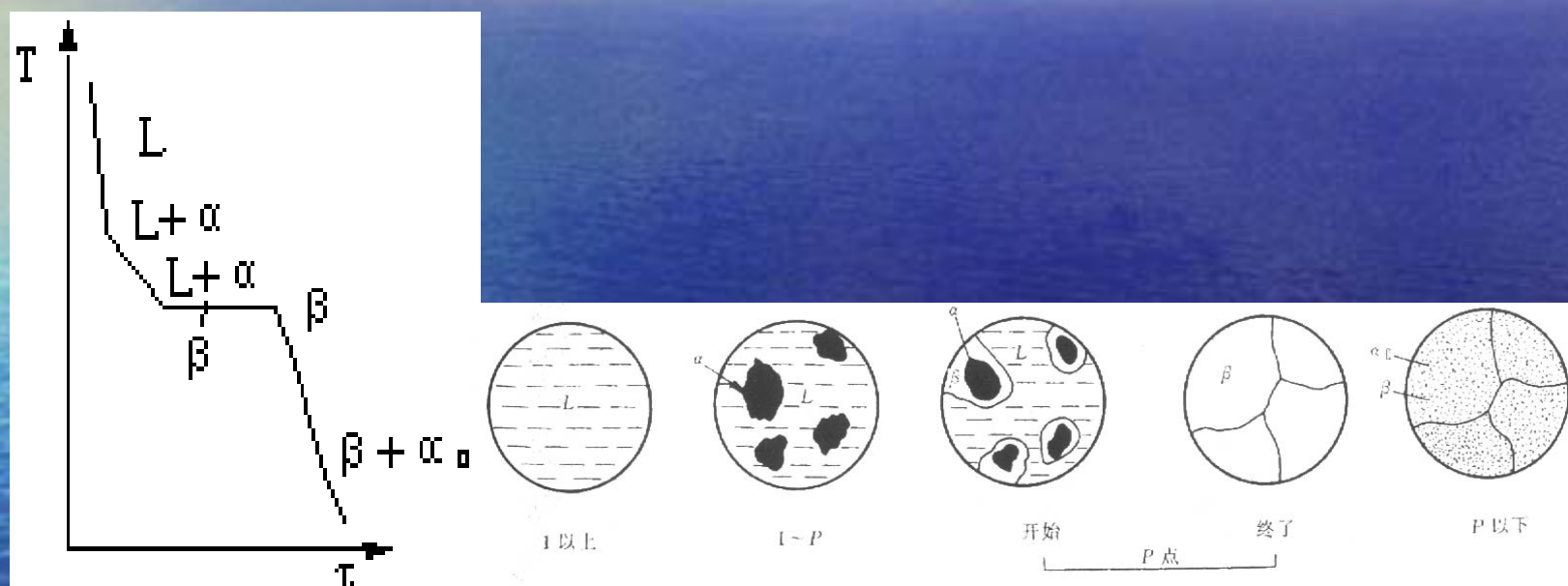




- 点： A: Pt的熔点  
B: Ag的熔点  
P: 包晶点。具有D点成分的合金为包晶合金。
- 线： ACB: 液相线  
ADPB: 固相线  
DE: Ag溶于Pt的固溶度曲线  
PF: Pt溶于Ag的固溶度曲线  
DPC: 水平线，叫包晶线，在此线上的合金均发生包晶反应： $L_C + \alpha_D = \beta_P$   
这种：在一定的T下，由一定成分的固相与一定成分的液相作用，形成另一个一定成分固相的反应叫包晶反应。
- 区： 三个单相区： L、 $\alpha$ 、 $\beta$   
 $\alpha$ ： Ag溶于Pt中的固溶体。  
 $\beta$ ： Pt溶于Ag中的固溶体。  
三个两相区：  $L + \alpha$ 、 $L + \beta$ 、 $\alpha + \beta$ 。

## ➤ 二、典型合金的平衡结晶过程及组织

### 1. 包晶合金（合金 I）



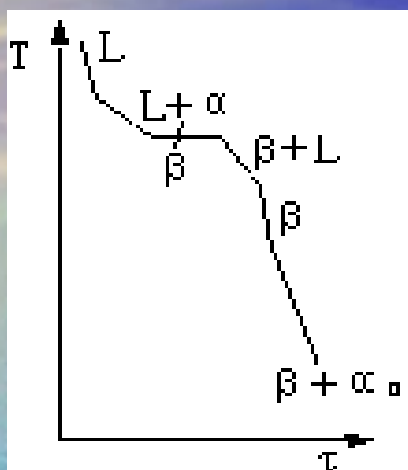
$T_p$ 稍上，L、 $\alpha$  可用杠杆定律求出：

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

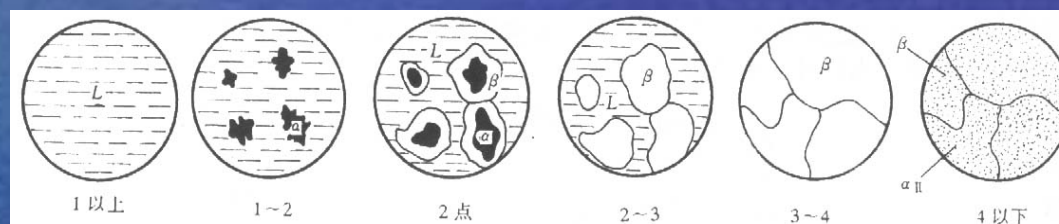




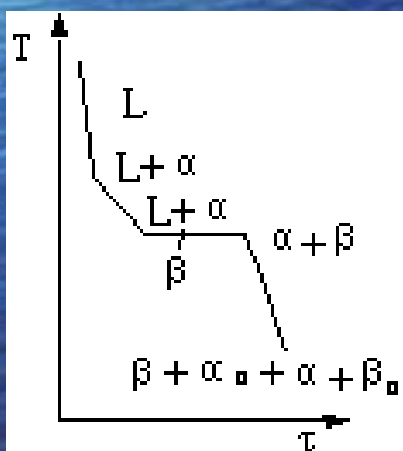
## ➤ 2. 过包晶合金（合金II）



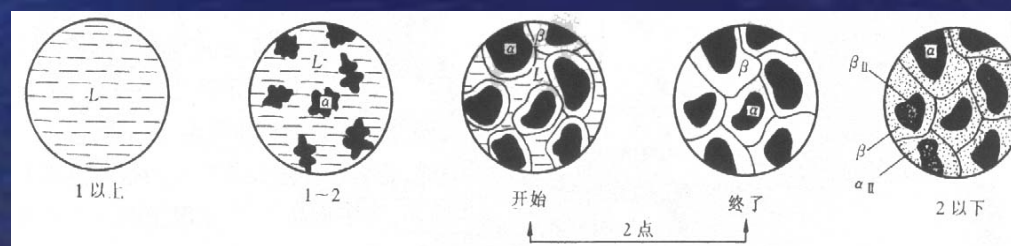
包晶反应时有剩余L相



## ➤ 3. 亚包晶合金（合金III）



包晶反应时有剩余 α 相



### 三、不平衡结晶及组织



包晶反应:  $\alpha_{Pt} > \beta_{Pt} > L_{Pt}$   $\alpha_{Pt} \longrightarrow \beta$   
L中扩散

$\alpha_{Ag} < \beta_{Ag} < L_{Ag}$   $L_{Ag} \quad \beta \longrightarrow \alpha$  中扩散

一般: 固溶体扩散  $V \ll$  液相中的扩散  $V$ , 因而包晶转变  $V$  是非常缓慢的。

但实际中,  $V_{冷}$  比较快, 扩散来不及进行或进行不完全, 因而得到不平衡组织。  
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。

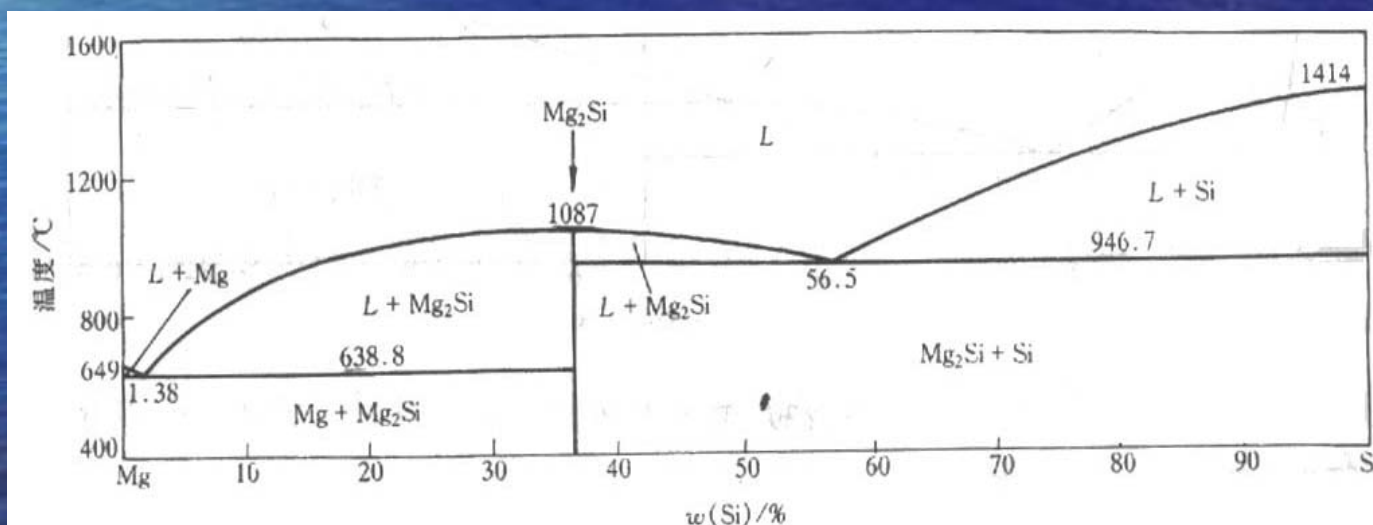




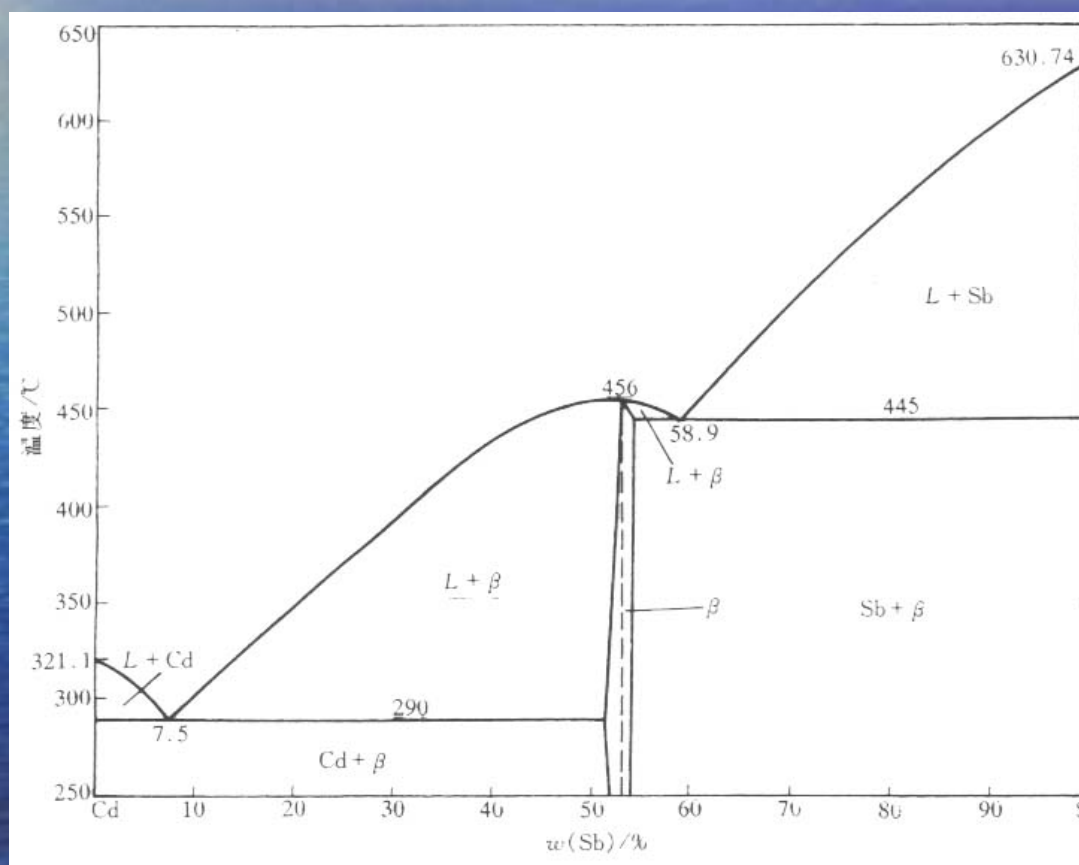
## 6.3.4 其他类型的二元相图

- 1. 具有化合物的二元相图
- a. 形成稳定化合物的相图

没有溶解度的化合物在相图中是一条垂直线，可把他看作一个独立的组元把相图分为两个独立部分。见图 7.37p245。  $\text{Mg}_2\text{Si}$  可看作一个独立组元把  $\text{Mg-Si}$  相图分为  $\text{Mg-Mg}_2\text{Si}$  和  $\text{Mg}_2\text{Si-Si}$  两个独立二元相图。



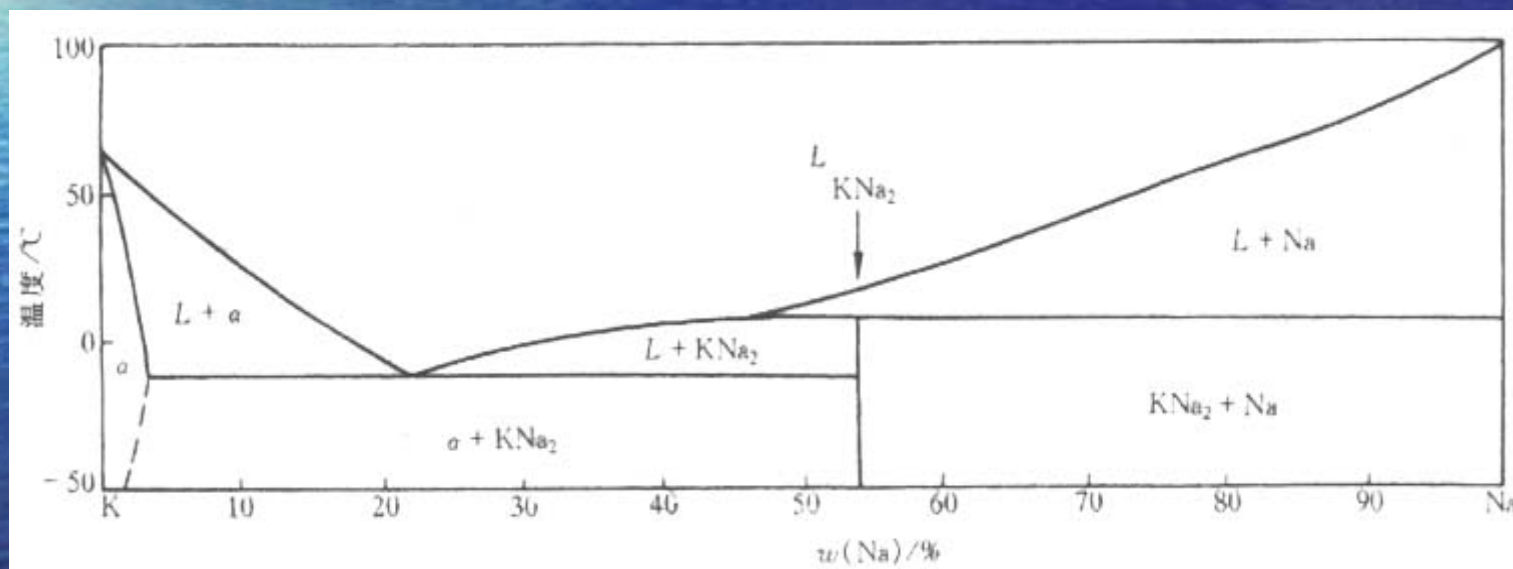
有溶解度的化合物在相图中有一定的成分范围，见图7.38p245。β相有一定的成分范围。从熔点作垂线也可把相图分为两个独立相图。



## b. 形成不稳定化合物的相图

见图7.39p246。不稳定化合物 $\text{KNa}_2$ 加热到 $6.9^\circ\text{C}$ 发生分解： $\text{KNa}_2 \rightarrow \text{K} + \text{Na}$

注意：不稳定化合物不能作为组元将整个相图划分为两部分。

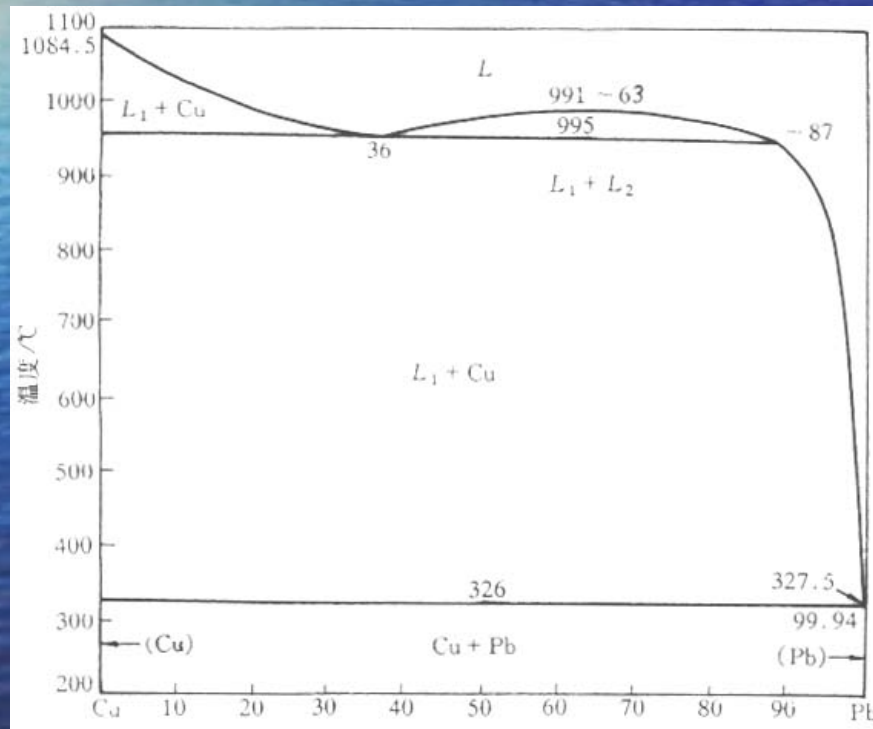




## 2. 具有偏晶转变的相图

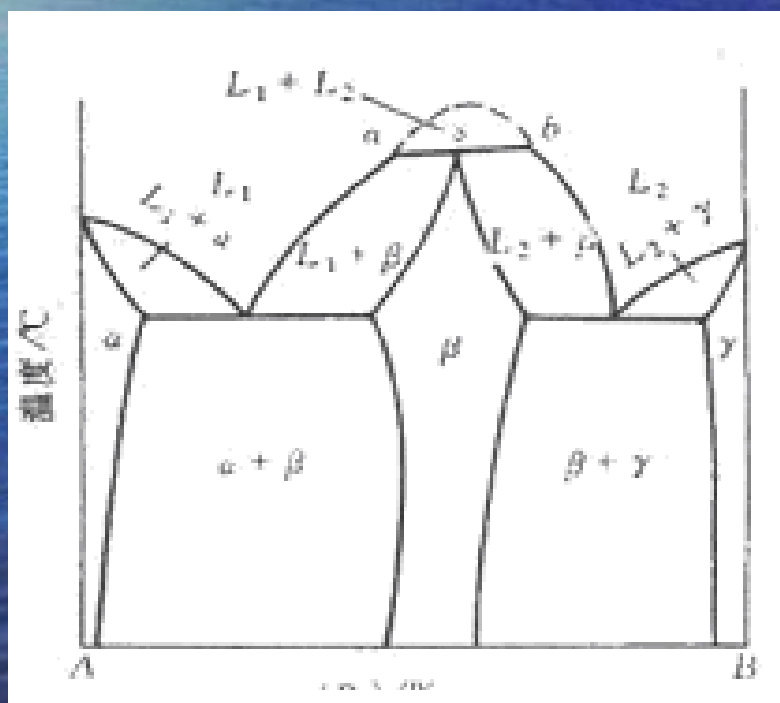
- 由一个液相 $L_1$ 分解为一个固相和另一个成分的液相 $L_2$ 的恒温转变，见图7.40p246。在 $955^\circ\text{C}$ 发生偏晶转变：  

$$L_{36} \rightarrow \text{Cu} + L_{87}$$
- $955^\circ\text{C}$ 等温线为偏晶线， $W(\text{Pb})=36\%$ 的点为偏晶点。



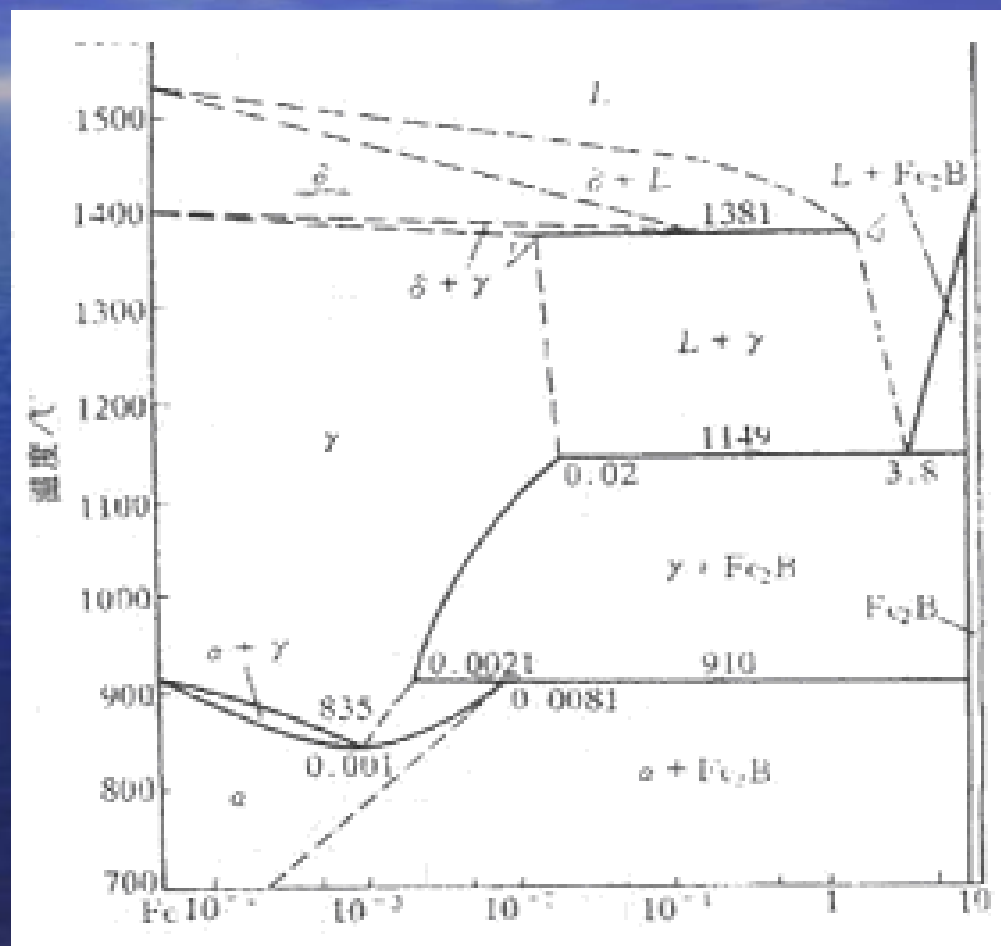
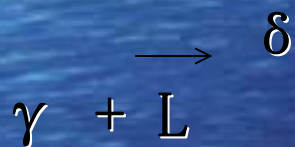
### 3. 具有合晶转变的相图

- 由两个成分不同的液相 $L_1$ 和 $L_2$ 相互作用形成一个固相，见图7.41p247。
- 在 $asb$ 温度发生合晶转变：



## 4. 具有熔晶转变的相图

- 由一个固相恒温分解为一个液相和另一个固相。见图 7.42p247Fe-B相图。
- 在1381℃发生熔晶转变：

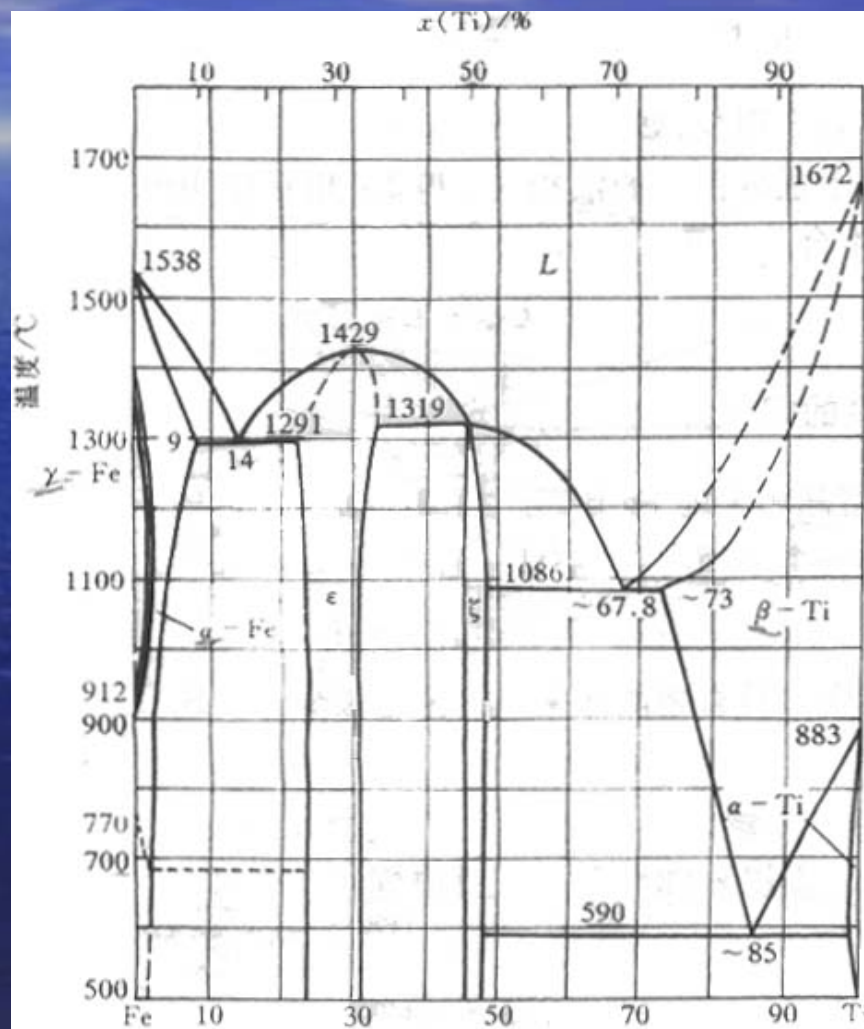




## 5. 具有固态转变的二元相图

- a. 具有固溶体多晶型转变的相图
- 体系中组元有同素异构转变时，形成的固溶体常有多晶型转变。见图 7.43p248Fe-Ti相图，Fe、Ti均发生同素异构转变，所以Ti边有

$\alpha$  相，  $\rightarrow \beta$  相  
 $\rightarrow \rightarrow$   
 Fe边有  $\delta$   $\gamma$   
 $\alpha$  的固溶体多晶型转变。



- b. 具有共析转变的相图

由一个固相在恒温下转变为另外两个固相。见图7.44 p248 Cu-Sn相图，有四个共析转变：



- c. 具有包析转变的相图

一个固相与另一个固相反应形成第三个固相的恒温反应。见图7.44 p248 Cu-Sn相图，有两个包析转变：



- d. 具有脱溶过程的相图

固溶体的固溶度随T↓而不断减少的过程。见图7.44左下角。α的最大溶解度在350℃为11%Sn，随T↓而↓。



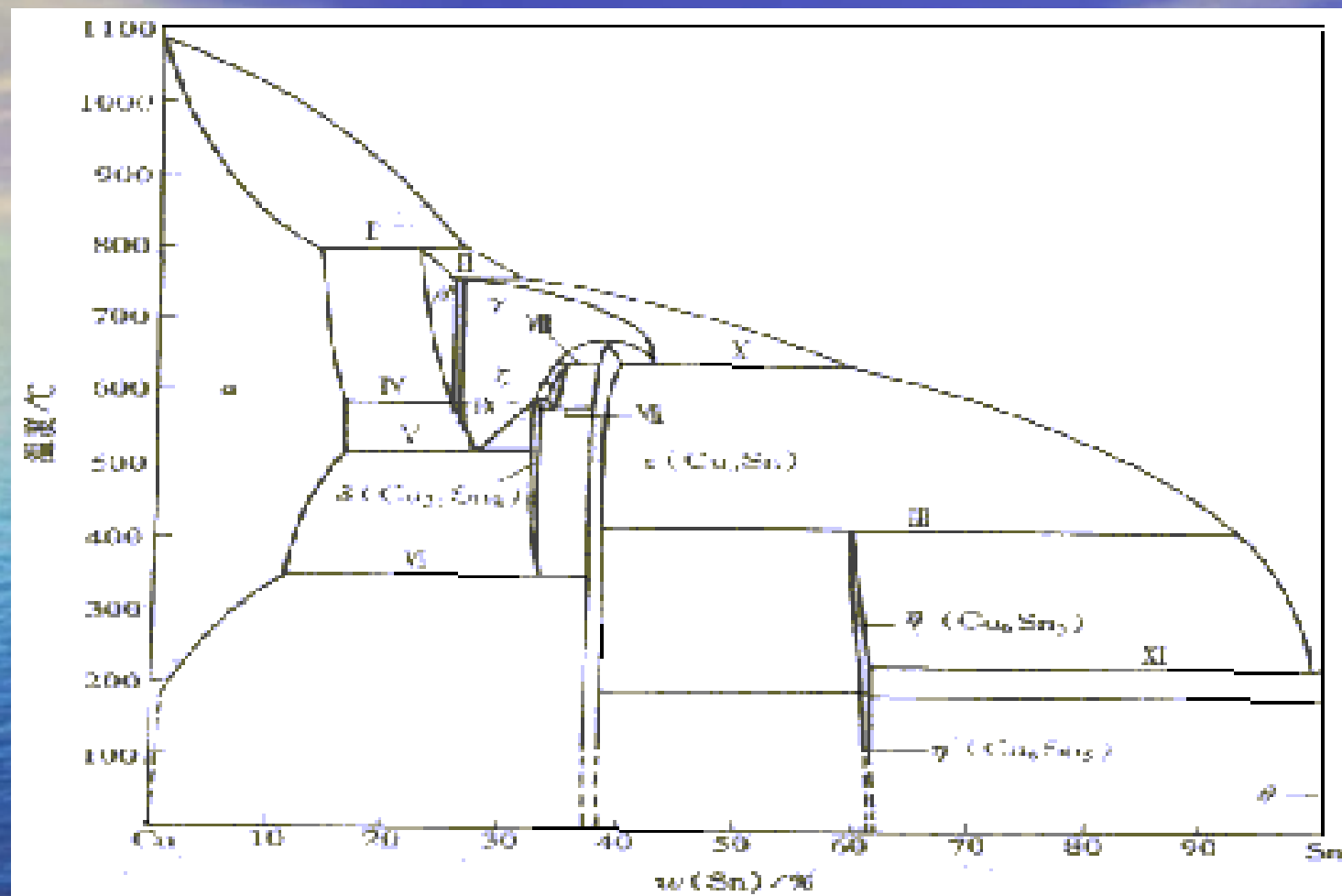


图7.44 Cu-Sn相图



### 6.3.5 复杂二元相图的分析方法

- 先看相图中是否有稳定的化合物，如有，把相图分为几个区域分析。
- 根据相区接触法则，区别各相区。
- 找出三相共存水平线，分析恒温转变类型，见 表7.1 p250。
- 应用相图分析可分析合金随T改变而发生相变和组织变化，用杠杆法则可求出两相的相对量。
- 相图只给出体系在平衡条件下存在的相和相对量。
- 可用相律来判断相图的建立是否有误。

表7.1 二元系各类恒温转变图型

恒温转变类型	反应型	图型特征
共晶式	<p>共晶转变</p> <p>共析转变</p> <p>偏晶转变</p> <p>包晶转变</p>	$L \rightleftharpoons \alpha + \beta$ $\gamma \rightleftharpoons \alpha + \beta$ $L_1 \rightleftharpoons L_2 + \alpha$ $\delta \rightleftharpoons L + \gamma$
包晶式	<p>包晶转变</p> <p>包析转变</p> <p>合晶转变</p>	$L + \beta \rightleftharpoons \alpha$ $\gamma + \beta \rightleftharpoons \alpha$ $L_1 + L_2 \rightleftharpoons \alpha$



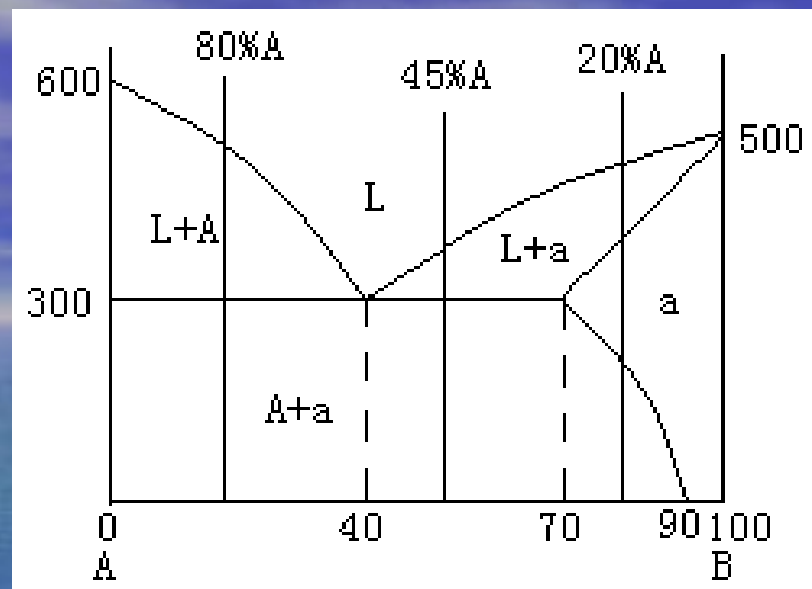


## 思考题:

1、已知A（熔点 $600^{\circ}\text{C}$ ）与B（熔点 $500^{\circ}\text{C}$ ）在液态无限互溶，在 $300^{\circ}\text{C}$ 时A溶于B的最大溶解度为30%，室温时为10%，但B不溶于A；在 $300^{\circ}\text{C}$ 时含40%B的液态合金发生共晶反应，现要求：

①作出A-B合金相图；

②分析20%A，45%A，80%A合金的结晶过程，并确定室温下组织及相组成物的相对量。



2、一个二元共晶反应如下： $L(75\%B) \rightarrow \alpha(15\%) + \beta(95\%)$

求：①含50%B的合金凝固后：

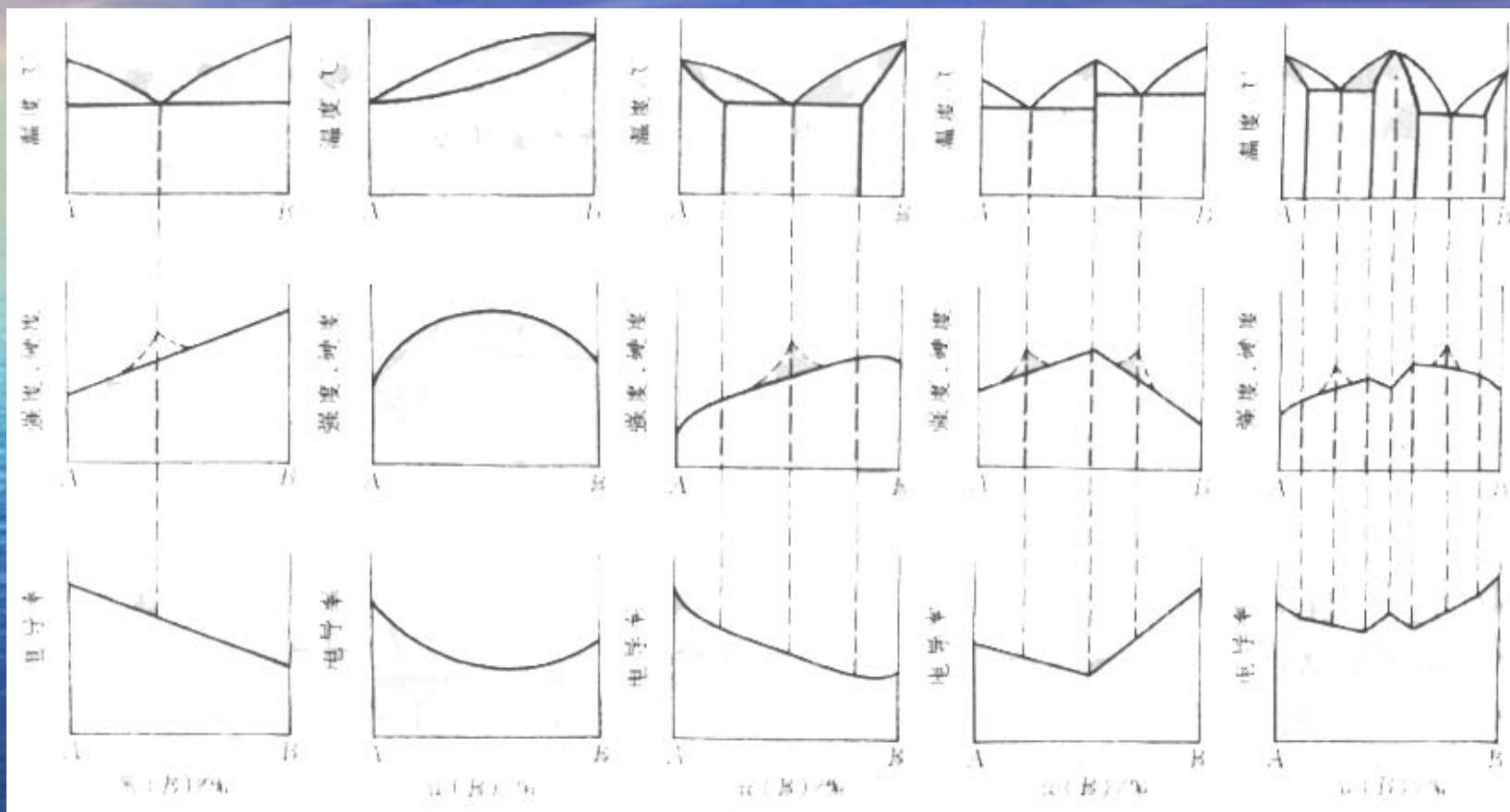
- 初晶  $\alpha$  与共晶体 ( $\alpha + \beta$ ) 的质量分数。 ( $w_{\alpha}=42\%$ ,  $w_{(\alpha+\beta)}=58\%$ )
- $\alpha$  相与  $\beta$  相的质量分数。 ( $w_{\alpha}=56\%$ ,  $w_{\beta}=44\%$ )

②若共晶反应后  $\beta$  初晶 和 ( $\alpha + \beta$ ) 共晶 各占一半，问该合金成分如何？ (85%B)



## ➡ 6.3.5 根据相图推测合金的性能

### 1、根据相图判断合金的使用性能



相图与合金硬度、强度及电导率之间的关系

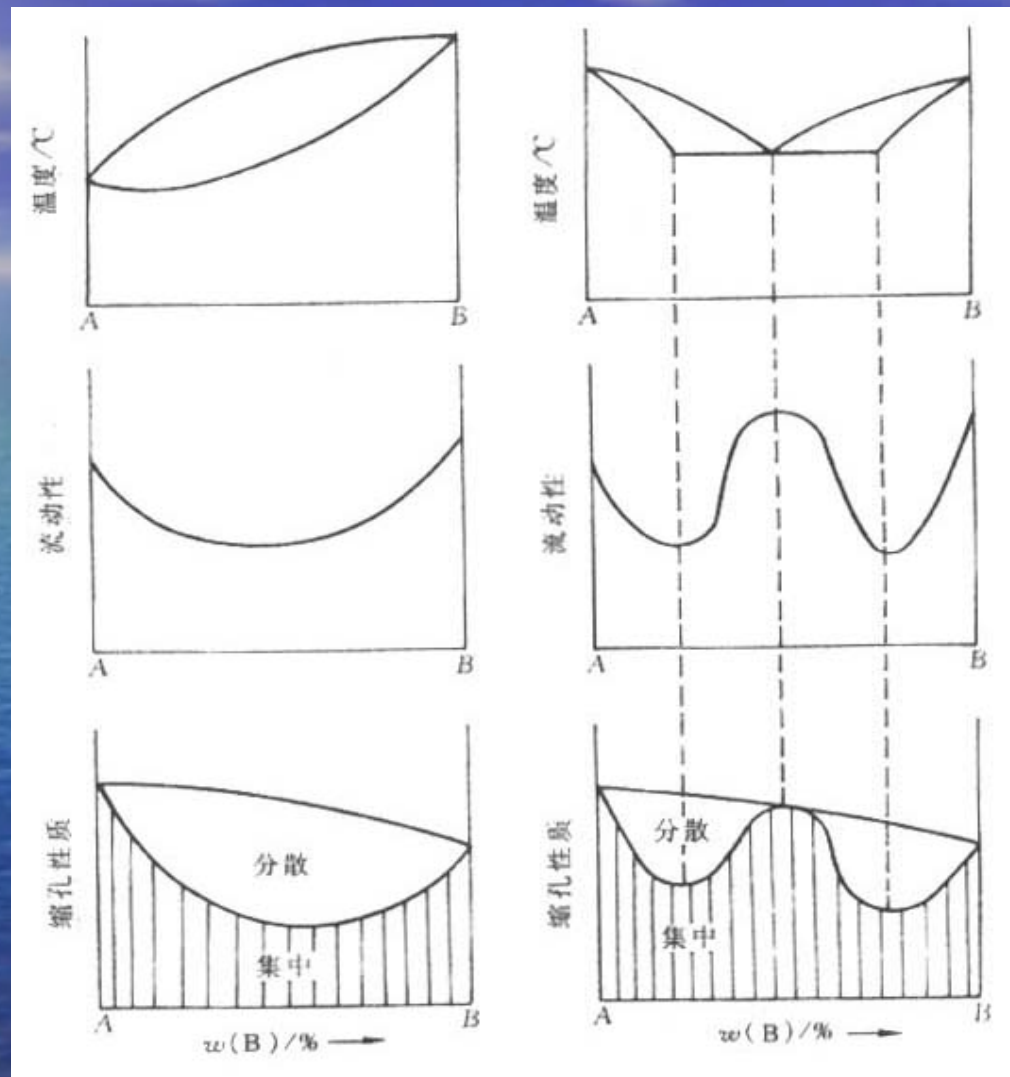
形成两相混合物的合金，性能是两组成相性能的平均值（性能与成分呈线性变化）。固溶体的性能随合金成分呈曲线变化。

★ 2、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。





相图与流动性、缩孔性之间的关系

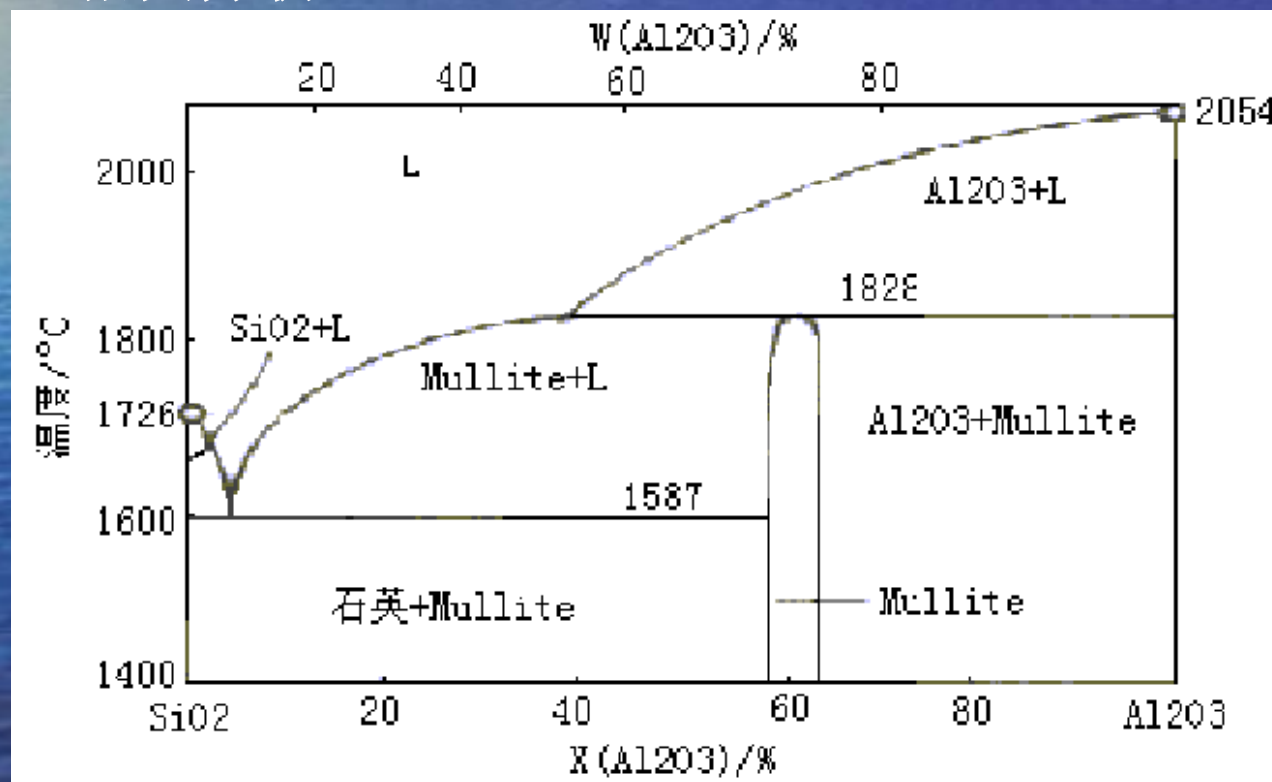


## ➡ 6.3.6 二元相图实例分析

### 1、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系相图

它对陶瓷和耐火材料的研究十分重要，见下图。

(1) 相图分析：





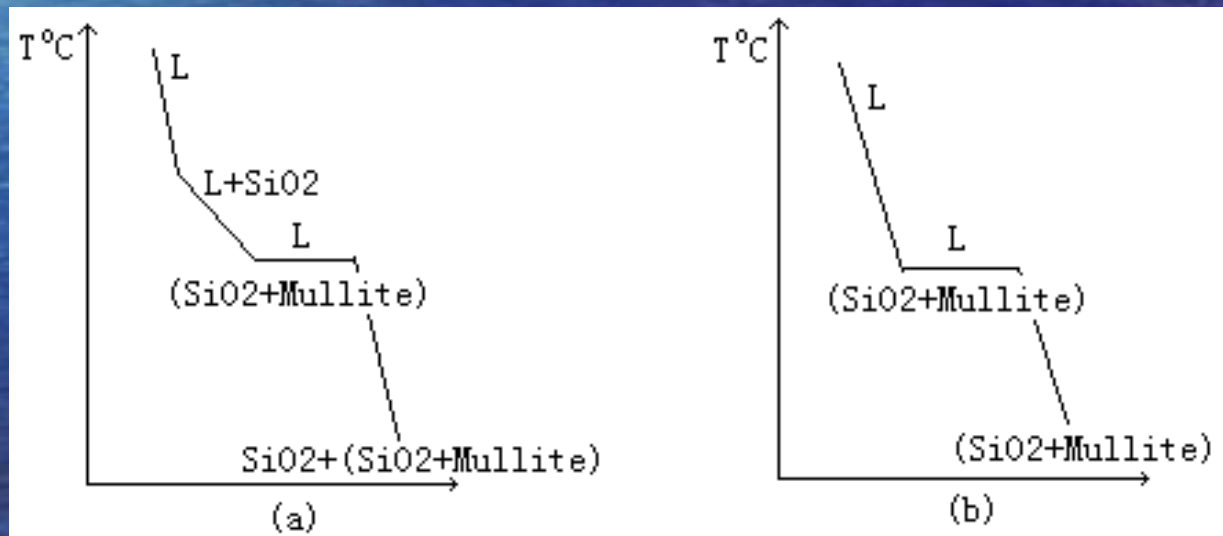
有三个化合物： $\text{Al}_2\text{O}_3$ ：熔点： $2054^\circ\text{C}$ ；  
 $\text{SiO}_2$ ：熔点： $1726^\circ\text{C}$ ；  
 莫来石( $\text{Al}_3\text{Si}_2$ )：熔点： $1828^\circ\text{C}$ 。

有两个恒温转变：共晶转变： $\text{L} \xrightarrow{1587^\circ\text{C}} \text{SiO}_2 + \text{莫来石}$

包晶转变： $\text{L} + \text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{1828^\circ\text{C}} \text{莫来石}$

(2) 结晶过程分析：

a、 $w(\text{Al}_2\text{O}_3) < 10\%$  的陶瓷（亚共晶）





b、 $w(\text{Al}_2\text{O}_3) = 10\%$  的陶瓷（共晶）

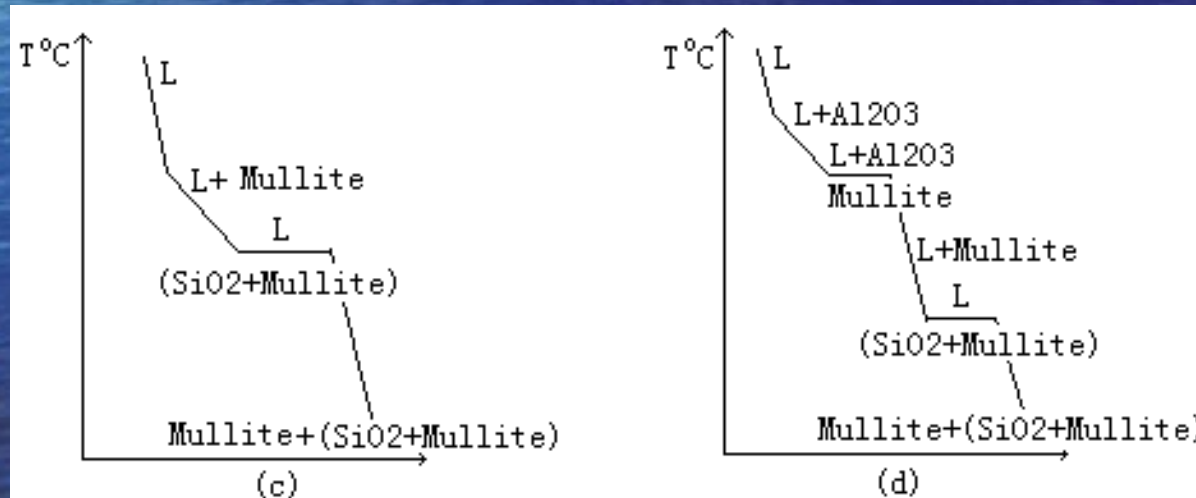
共晶体中两相相对量可采用杠杆法则计算。

$$\frac{72 - 10}{72 - 0} \text{SiO}_2\% = \quad \times 100\% = 86\%$$

$$\frac{10 - 0}{72 - 0} \text{Mullite}\% = \quad \times 100\% = 14\%$$

共晶转变后随 $T \downarrow$   $\text{SiO}_2$ 同分异构转变。

c、 $10\% < w(\text{Al}_2\text{O}_3) < 55\%$  的陶瓷（过共晶）



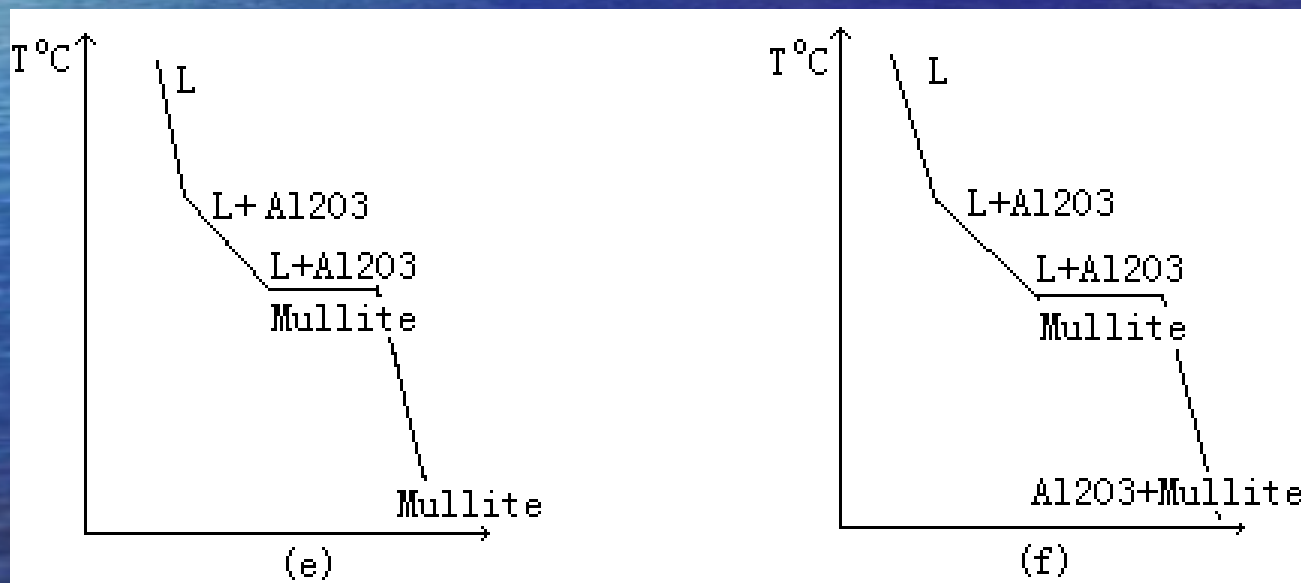
初生莫来石的最大相对量:

$$\text{莫来石}\% = \frac{55-10}{72-10} \times 100\% = 72.5\%$$

共晶反应后,  $\text{SiO}_2$  同分异构转变。

d、 $55\% < w(\text{Al}_2\text{O}_3) < 72\%$  的陶瓷见图 (d)

e、 $72\% < w(\text{Al}_2\text{O}_3) < 78\%$  的陶瓷



取包晶成分 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为75%，则包晶反应所需的L和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的相对量为：

$$L\% = \frac{100 - 75}{100 - 55} \times 100\% = 55.6\%$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 100\% - 55.6\% = 44.4\%$$

f、 $w(\text{Al}_2\text{O}_3) > 78\%$ 的陶瓷。见图(f)

在 $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 二元系中，不同的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量对应常用的耐火材料制品：硅砖 $w(\text{Al}_2\text{O}_3)$ 为0.2~1.0%，粘土砖为35~50%，高铝砖为60~90%。



# 第8章 三元相图

## 第一节 相图基本知识

### 1 三元相图的主要特点

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

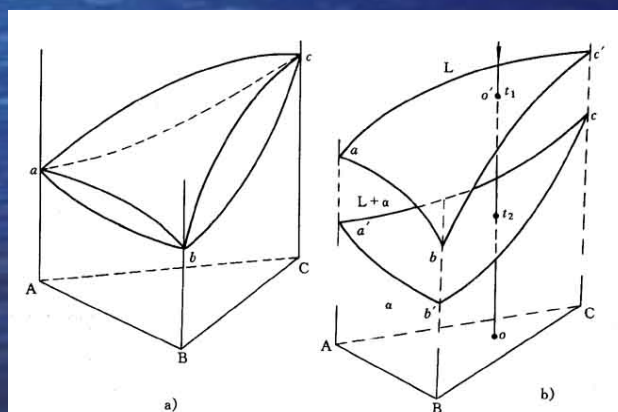


图 5-81 三元相图分析

a) 三元匀晶相图 b) 三元匀晶相图中的液相面及固相面

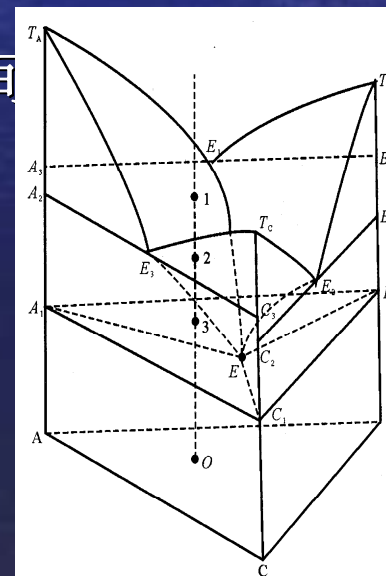


图 4-91 三元共晶相图

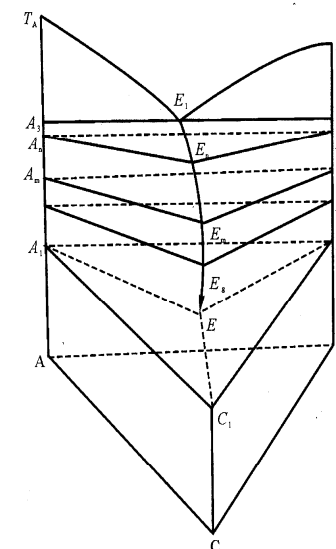


图 4-92 三相平衡区与两相平衡面

# 第一节 相图基本知识

## 2 成分表示法—成分三角形（等边、等腰、直角三角形）

- (1) 已知点确定成分；
- (2) 已知成分确定点。

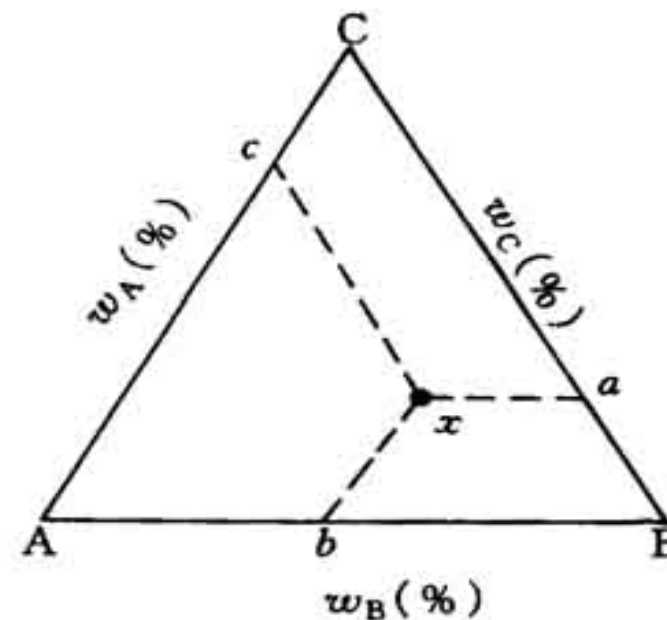


图 5-77 三元系浓度的标定



# 第一节 相图基本知识

## 3 成分三角形中特殊的点和线

- (1) 三个顶点：代表三个纯组元；
- (2) 三个边上的点：二元系合金的成分点；
- (3) 平行于某条边的直线：其上合金所含由此边对应顶点所代表的组元的含量一定。
- (4) 通过某一顶点的直线：其上合金所含由另两个顶点所代表的两组元的比值恒定。

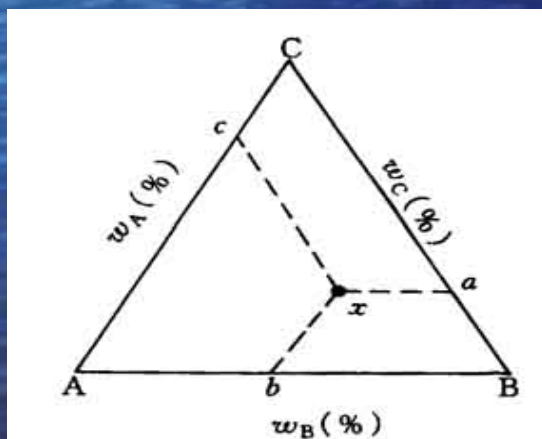


图 5-77 三元系浓度的标定

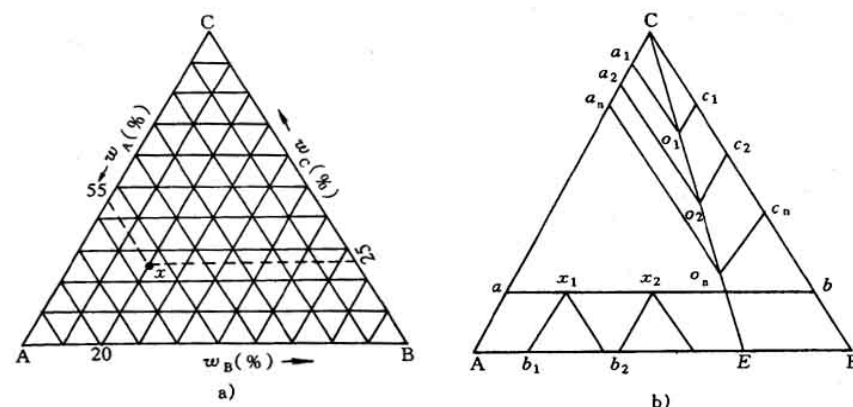


图 5-78 成分三角形中的两条特殊直线  
a) 利用成分三角形网格标定合金  $x$  成分 b) 成分三角形中两条特殊直线

# 第一节 相图基本知识

## 4 四相平衡转变的类型

(1) 共晶转变:  $L_0 \xrightarrow{T} \alpha a + \beta b + \gamma c;$

(2) 包晶转变:  $L_0 + \alpha a + \beta b \xrightarrow{T} \gamma c;$

(3) 包共晶转变:  $L_0 + \alpha a \xrightarrow{T} \beta b + \gamma c;$

还有偏共晶、共析、包析、包共析转变等。



# 第一节 相图基本知识

## 5 共线法则与杠杆定律

(1) 共线法则：在一定温度下，三元合金两相平衡时，合金的成分点和两个平衡相的成分点必然位于成分三角形的同一条直线上。

(由相率可知，此时系统有一个自由度，表示一个相的成分可以独立改变，另一相的成分随之改变。)

(2) 杠杆定律：用法与二元相同。

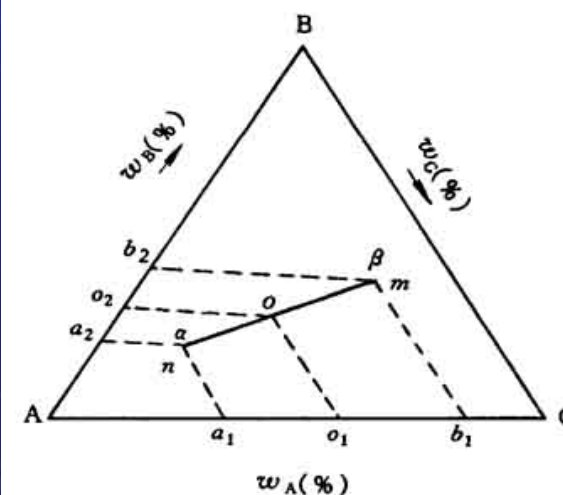


图 5-83 杠杆定律证明

# 第一节 相图基本知识

## 5 共线法则与杠杆定律

### 两条推论

(1) 给定合金在一定温度下处于两相平衡时，若其中一个相的成分给定，另一个相的成分点必然位于已知成分点连线的延长线上。

(2) 若两个平衡相的成分点已知，合金的成分点必然位于两个已知成分点的连线上。

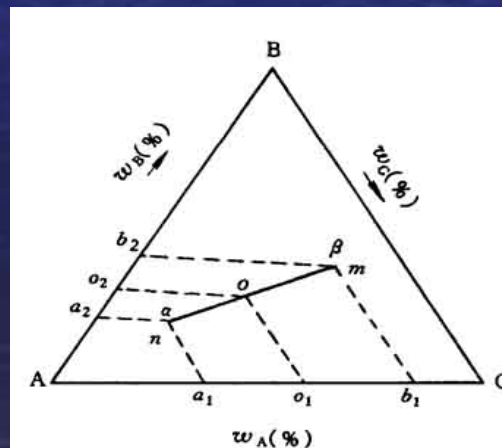


图 5-83 杠杆定律证明



# 第一节 相图基本知识

## 6 重心定律

在一定温度下，三元合金三相平衡时，合金的成分点为三个平衡相的成分点组成的三角形的质量重心。（由相率可知，此时系统有一个自由度，温度一定时，三个平衡相的成分是确定的。）

平衡相含量的计算：所计算相的成分点、合金成分点和二者连线的延长线与对边的交点组成一个杠杆。合金成分点为支点。计算方法同杠杆定律。

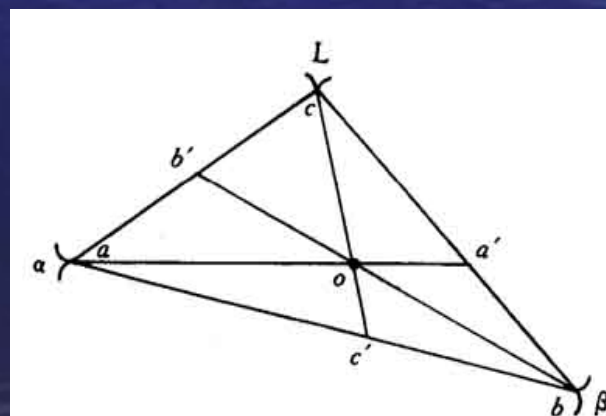


图 5-91 重心法则证明



## 第二节 三元匀晶相图

### 1 相图分析

点:  $T_a, T_b, T_c$ -三个纯组元的熔点;

面: 液相面、固相面;

区:  $L, \alpha, L + \alpha$ 。

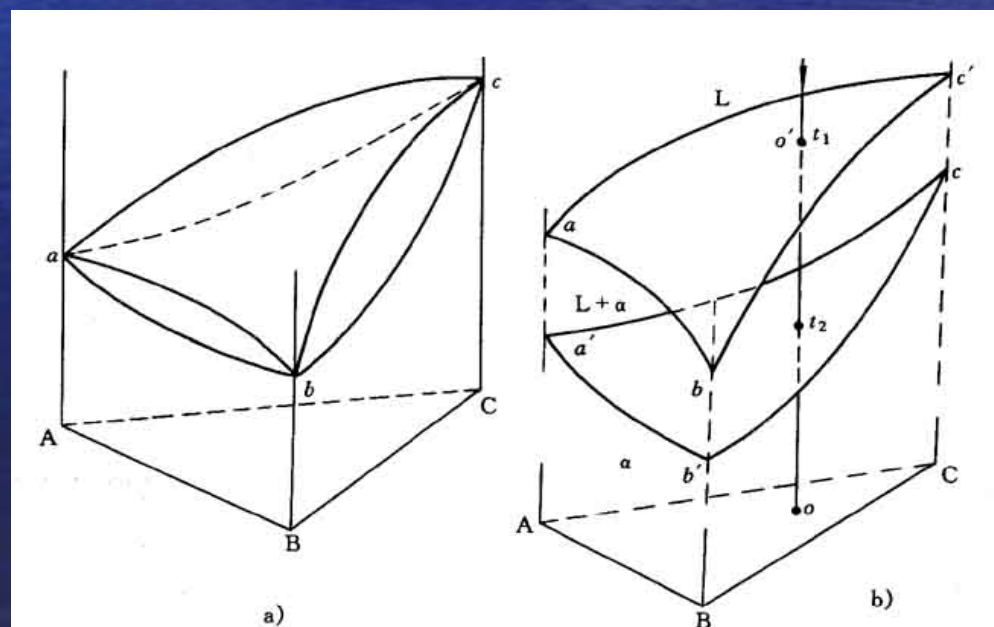


图 5-81 三元相图分析

a) 三元匀晶相图 b) 三元匀晶相图中的液相面及固相面

## 第二节 三元匀晶相图

### 2 三元固溶体合金的结晶规律

液相成分沿液相面、固相成分沿固相面，呈蝶形规律变化。  
(立体图不实用)

共轭线：平衡相成分点的连线。

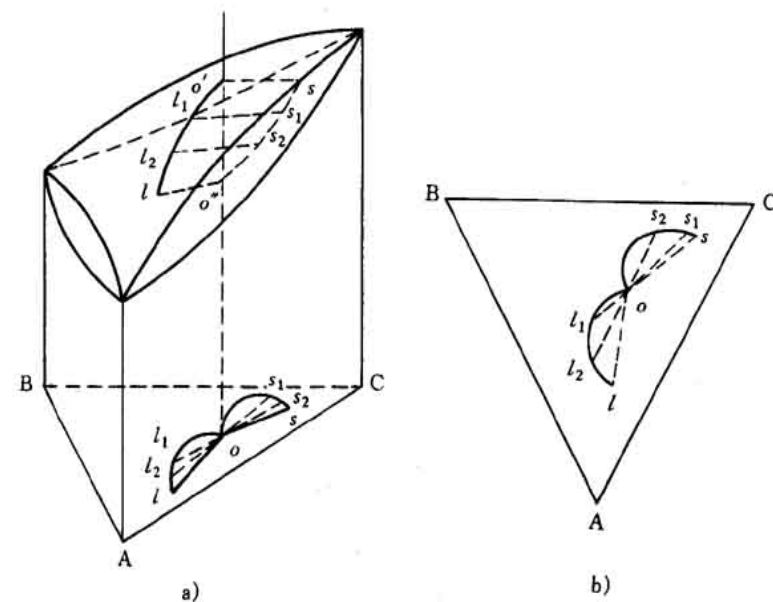


图 5-84 共轭线随温度变化的示意图及投影图

a) 结晶过程中液相、固相成分变化迹线 b) 蝴蝶形迹线



## 第二节 三元匀晶相图

### 3 等温界面（水平截面）

(1) 做法：某一温度下的水平面与相图中各面的交线。

(2) 截面图分析

3个相区： $L, \alpha, L + \alpha$ ；

2条相线： $L_1L_2, S_1S_2$ （共轭曲线）；

若干连接线：可作为计算相对量的杠杆（偏向低熔点组元；可用合金成分点与顶点的连线近似代替，过给定合金成分点，只能有唯一的共轭连线。）

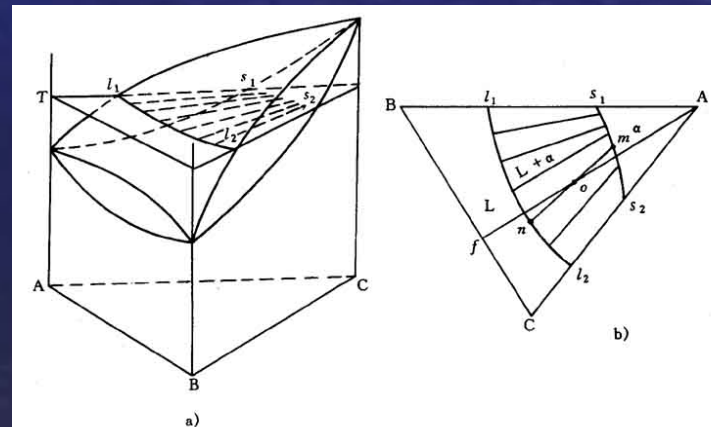


图 5-82 三元匀晶相图的等温截面

a) 在  $T$  温度作等温截面 b) 等温截面上的共轭连线

## 第二节 三元匀晶相图

### 4 变温截面（垂直截面）

(1) 做法：某一垂直平面与相图中各面的交线。

(2) 二种常用变温截面

经平行于某条边的直线做垂直面获得；

经过某一顶点的直线做垂直面获得。

(3) 结晶过程分析

成分轴的两端不一定是纯组元；

注意 液、固相线不一定相交；

不能运用杠杆定律（液、固相线不是成分变化线）。

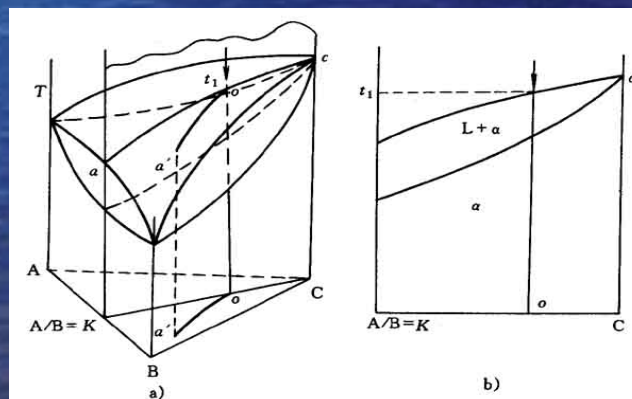


图 5-85 三元相图的变温截面

(图 a 中 A/B=K 直线)

a) 三元相图 b) 变温截面图

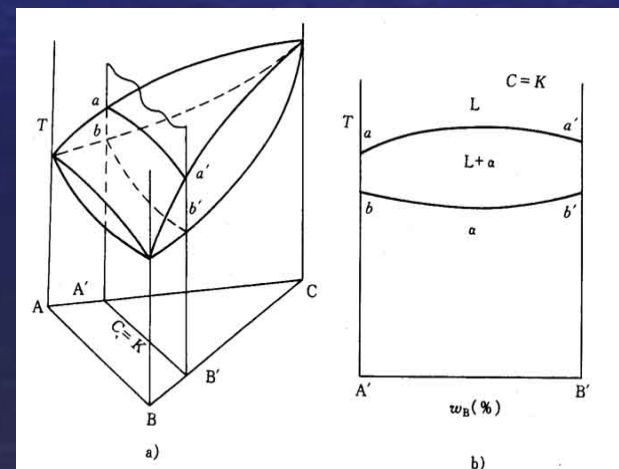


图 5-86 沿 C=K 的变温截面



## 第二节 三元匀晶相图

### 5 投影图

(1) 等温线投影图：可确定合金结晶开始、结束温度。

(图4-87)

(2) 全方位投影图：匀晶相图不必要。



## 第三节 三元共晶相图

### 一 组元在固态互不相溶的共晶相图

#### (1) 相图分析

点：熔点；二元共晶点；三元共晶点。

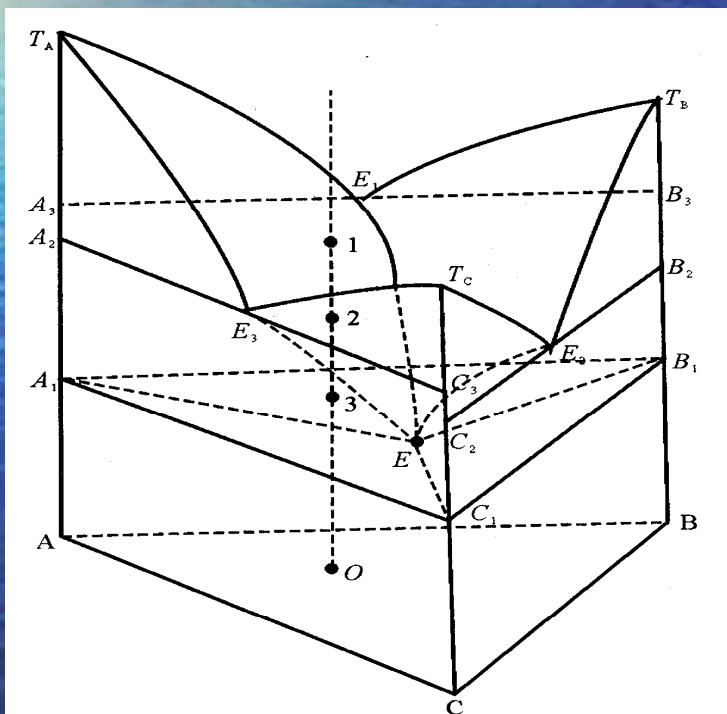


图 4-91 三元共晶相图

线： **EnE**

两相共晶线

液相面交线

两相共晶面交线

液相单变量线

液相区与两相共晶面交线

# 第三节 三元共晶相图

## 一 组元在固态互不相溶的共晶相图

### (1) 相图分析

面：  
液相面  
固相面  
两相共晶面  
三相共晶面

区：  
两相区：3个  
单相区：4个  
三相区：4个  
四相区：1个

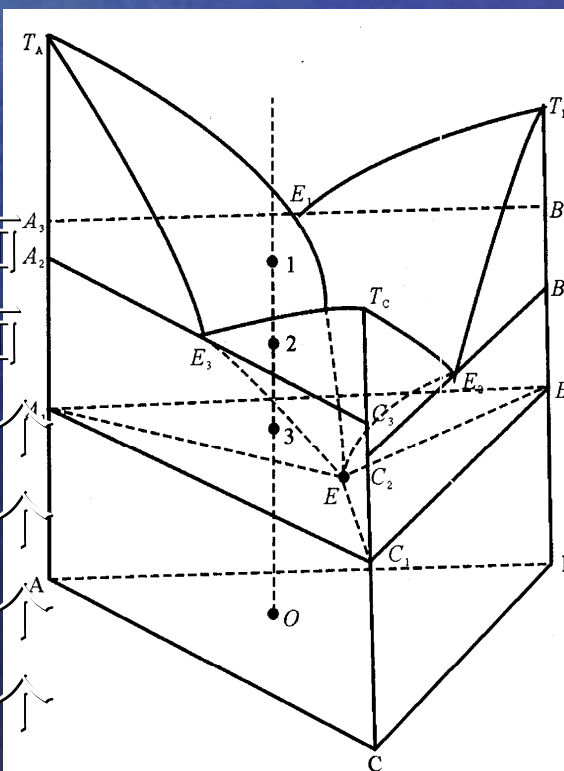


图 4-91 三元共晶相图

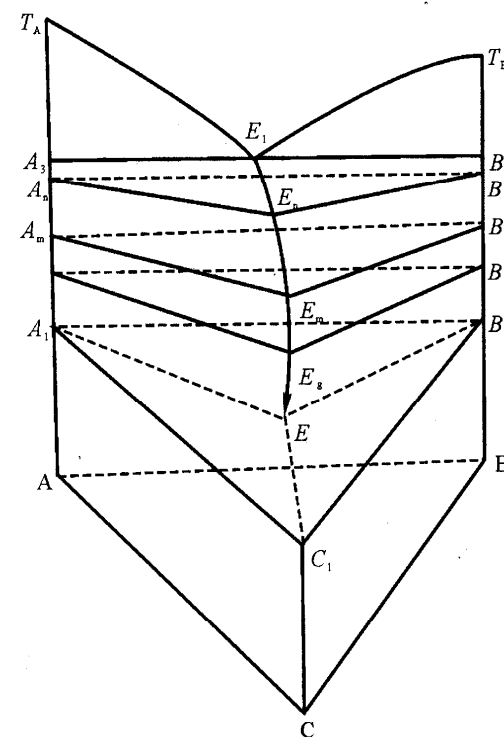


图 4-92 三相平衡区与两相平衡面

## 第三节 三元共晶相图

### 二 组元在固态有限溶解的共晶相图

#### (1) 相图分析

点：熔点；二相共晶点；三相共晶点。

线：  $E_nE$  { 两相共晶线  
液相面交线  
两相共晶面交线  
液相单变量线  
液相区与两相共晶面交线  
固相单变量线

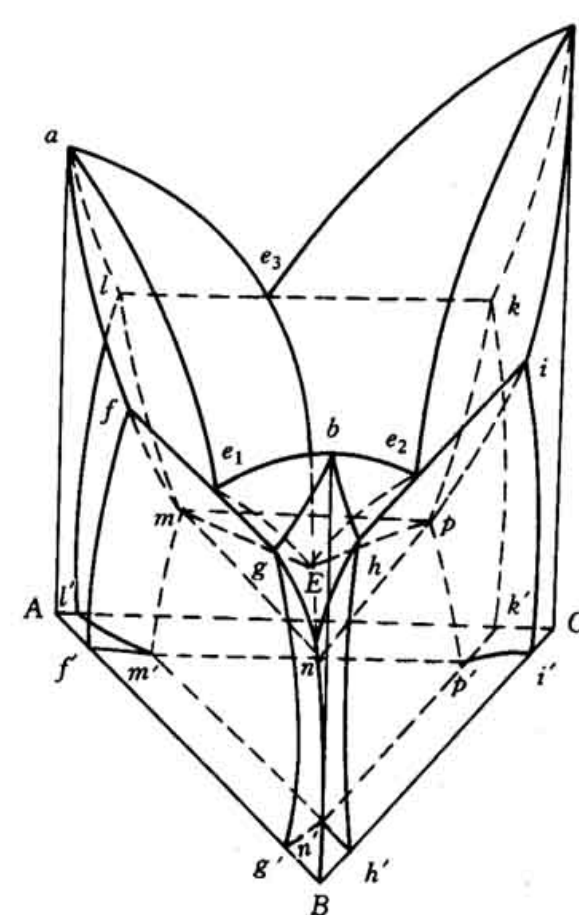


图 5-103 组元在固态有限溶解的共晶相图



## 第三节 三元共晶相图

### 二 组元在固态有限溶解的共晶相图

#### (1) 相图分析

面:	液相面
	固相面(组成)
	二相共晶面
	三相共晶面
	溶解度曲面: 6个
区:	两相区: 6个
	单相区: 4个
	三相区: 4个
	四相区: 1个

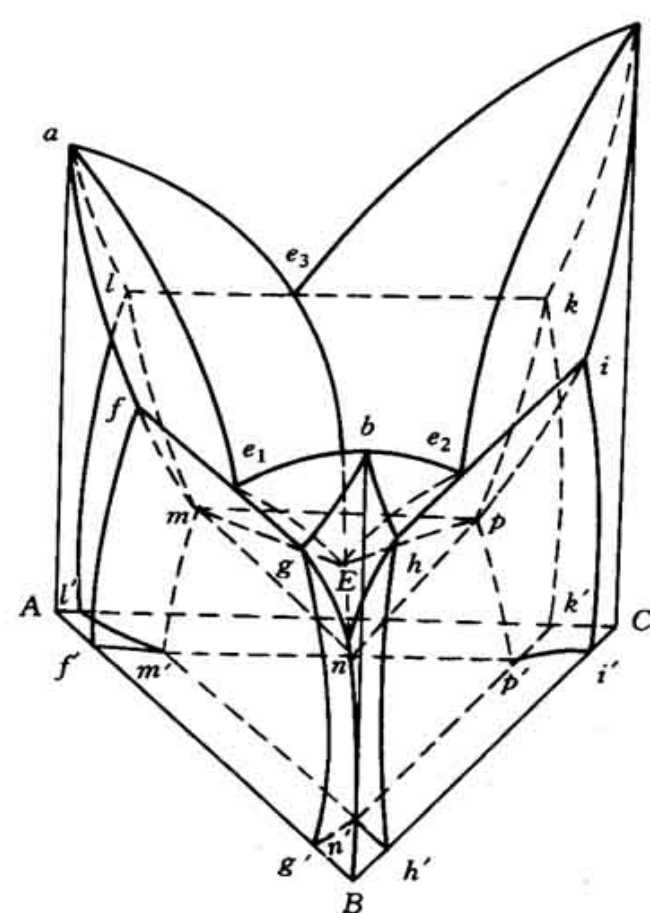


图 5-103 组元在固态有限溶解的共晶相图

# 第三节 三元共晶相图

## 二 组元在固态有限溶解的共晶相图

### (1) 相图分析

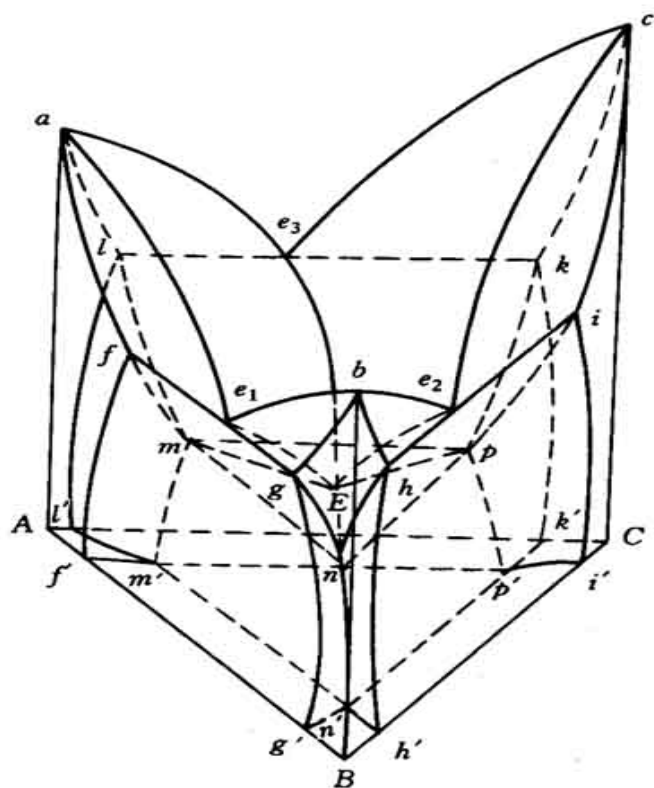


图 5-103 组元在固态有限溶解的共晶相图

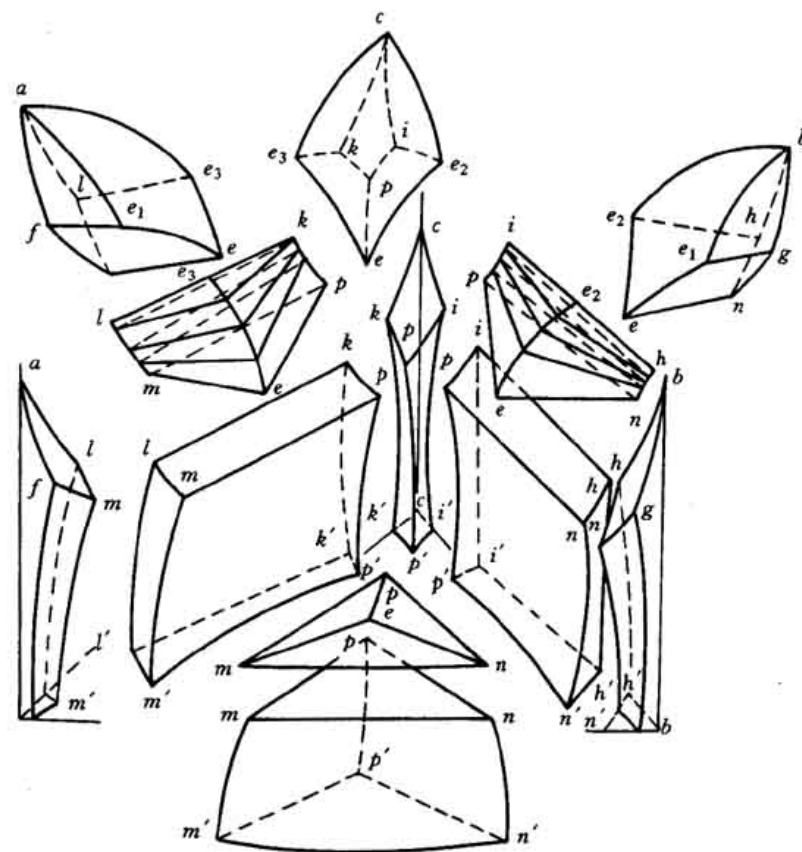


图 5-106 具有共晶型四相平衡反应相图的分离图



# 第三节 三元共晶相图

## 二 组元在固态有限溶解的共晶相图

### (2) 等温截面

应用：可确定平衡相及其成分；可运用杠杆定律和重心定律。

三相平衡区是直边三角形  
 两相区与之线接（水平截面与棱柱面交线）  
 单相区与之点接（水平截面与棱边的交点，表示三个平衡相成分。）

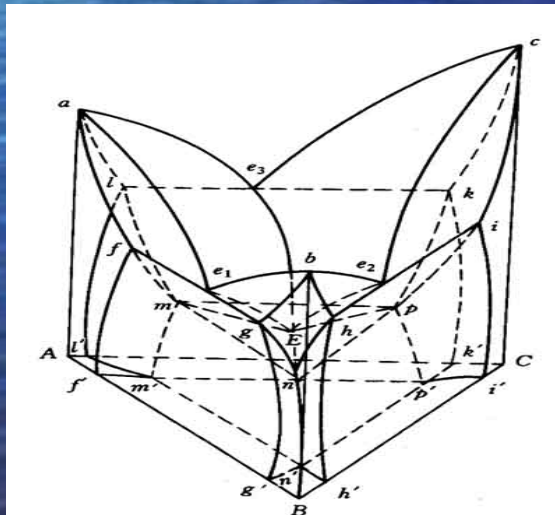


图 5-103 组元在固态有限溶解的共晶相图

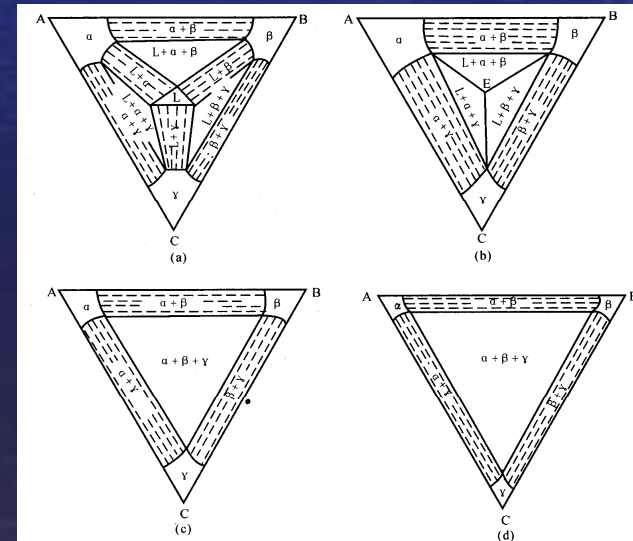


图 4-101 三元共晶相图的等温截面图  
 (a)  $T > T_E$  (b)  $T = T_E$  (c)  $T < T_E$  (d) 室温

# 第三节 三元共晶相图

## 二 组元在固态有限溶解的共晶相图

### (2) 等温截面

相区接触法则：{ 相率相区的相数差1；  
单相区/两相区曲线相接；  
两相区/三相区直线相接。

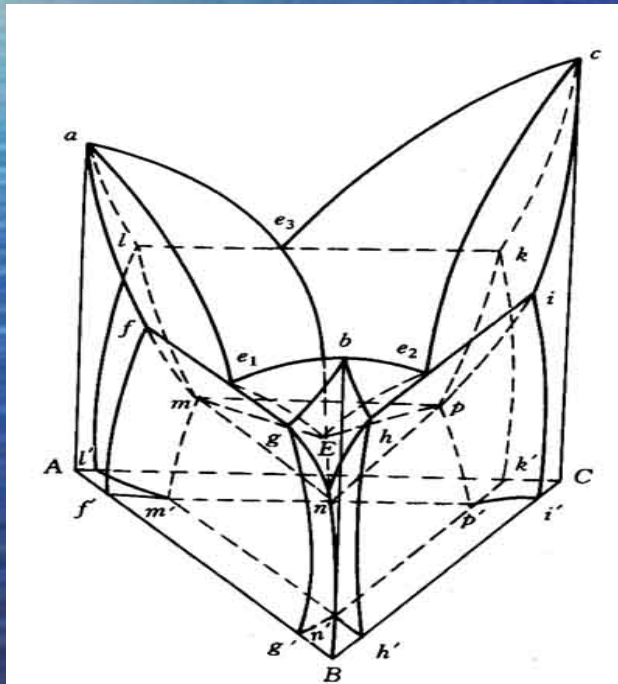


图 5-103 组元在固态有限溶解的共晶相图

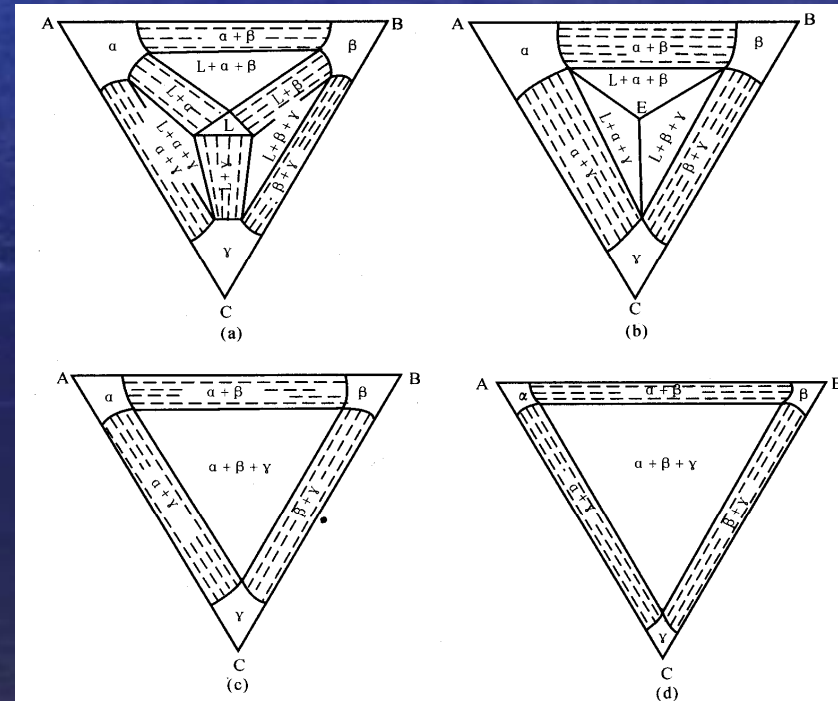


图 4-101 三元共晶相图的等温截面图  
(a)  $T_{E1} > E > T_{E1}$ ; (b)  $T = T_{E1}$ ; (c)  $T < T_{E1}$ ; (d) 室温



## 第三节 三元共晶相图

### 二 组元在固态有限溶解的共晶相图

#### (3) 变温截面

3个三相区

共晶相图特征：水平线

1个三相区

三相共晶区特征：曲边三角形。

应用：分析合金结晶过程，确定组织变化。

局限性：不能分析成分变化。（成分在单变量线上，不在垂直截面上）

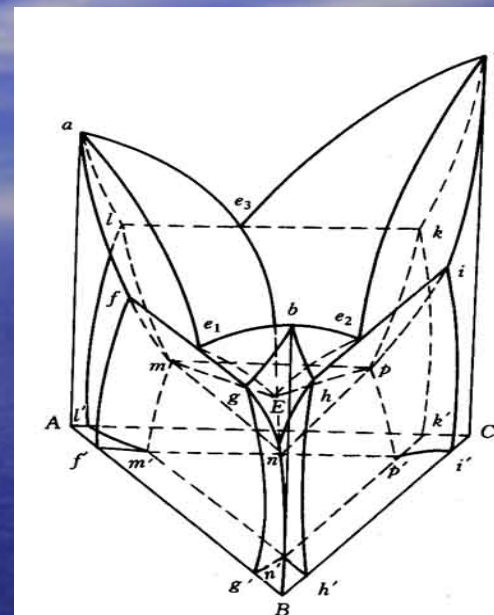


图 5-103 组元在固态有限溶解的共晶相图

# 第三节 三元共晶相图

## 二 组元在固态有限溶解的共晶相图

(4) 投影图 { 合金结晶过程分析;  
相组成物相对量计算 (杠杆定律、重心定  
律)  
组织组成物相对量计算 (杠杆定律、重心定  
律)

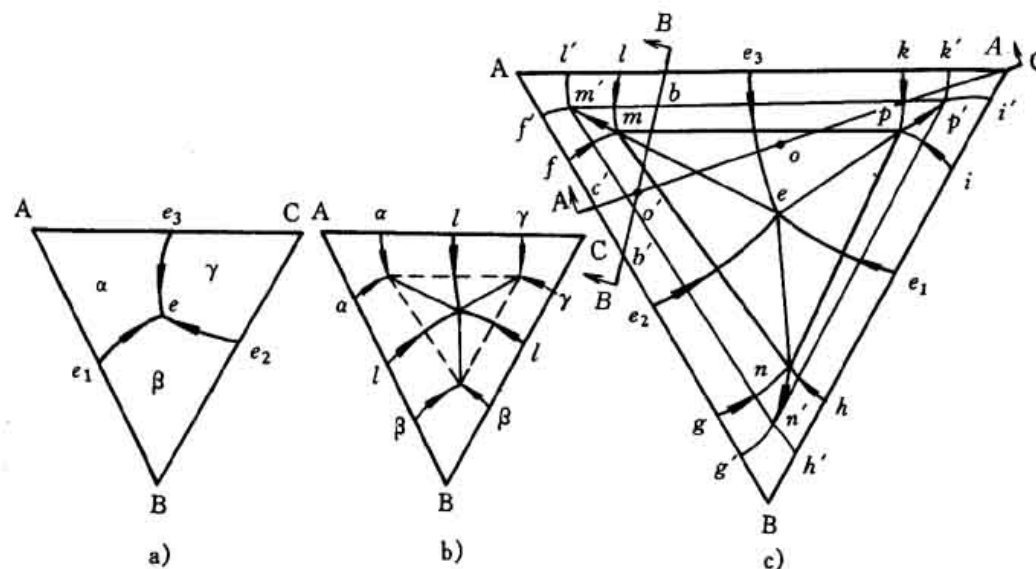


图 5-107 具有共晶型四相平衡反应相图的投影图

a) 液相区投影 b) 三相区投影 c) 完整投影图



# 第四节 三元相图总结

## 二 组元在固态有限溶解的共晶相图

1 两相平衡 { 立体图：共轭曲面。  
等温图：两条曲线。

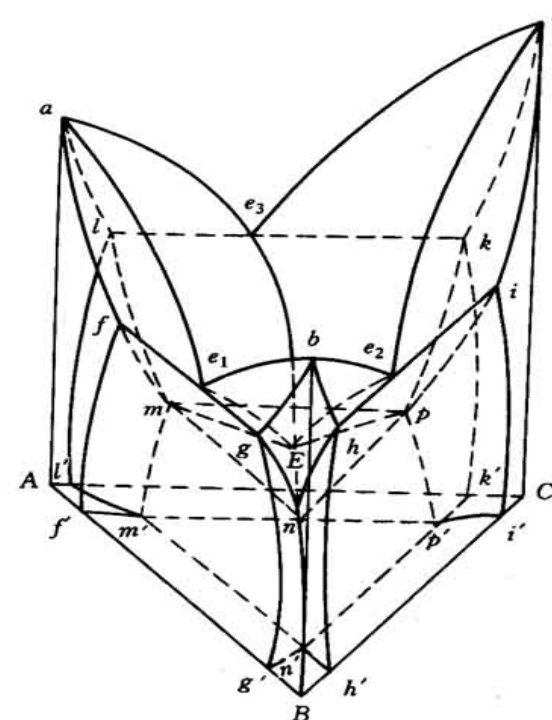
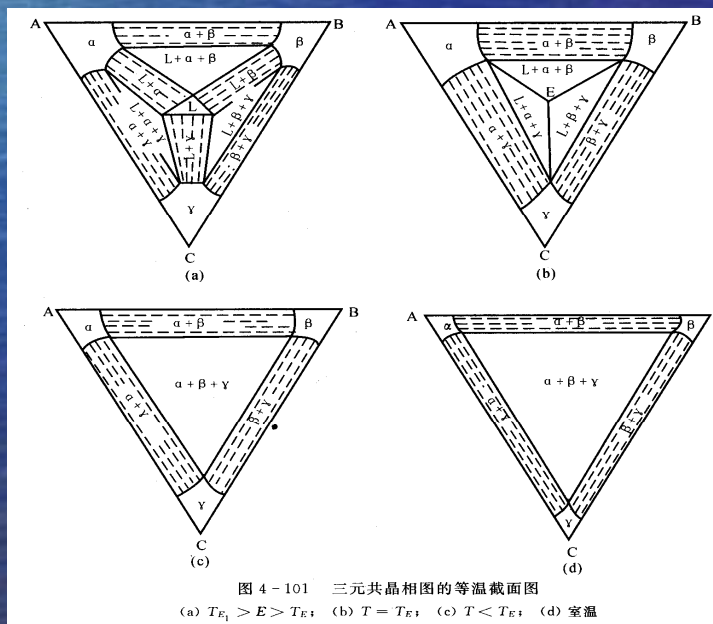


图 5-103 组元在固态有限溶解的共晶相图



# 第四节 三元相图总结

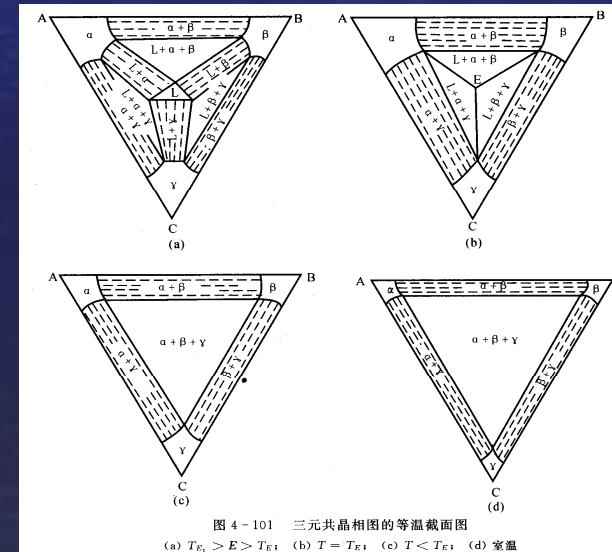
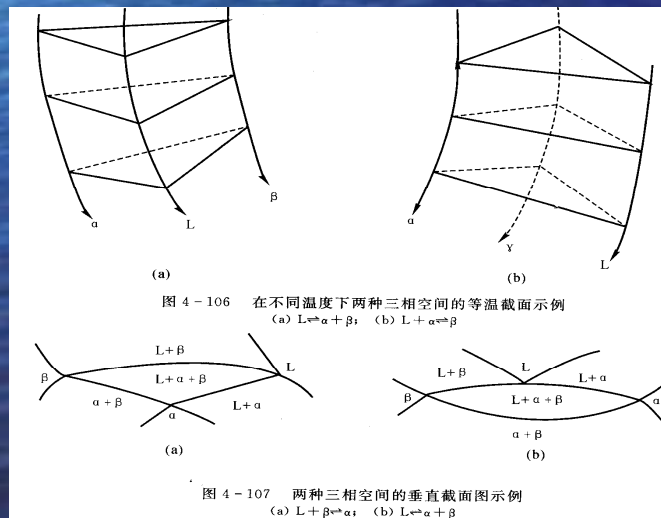
## 二 组元在固态有限溶解的共晶相图

2 三相平衡

立体图：三棱柱，棱边是三个平衡相单变量线。  
 等温图：直边三角形，顶点是平衡相成分点。  
 垂直截面：曲边三角形，顶点不代表成分

包、共晶转变判断

根据参加反应相：后生成。  
 根据居中单相区：上共下包。



## 第四节 三元相图总结

二 组元在固态有限溶解的共晶相图

### 3 四相平衡

(1) 立体图中的四相平衡

类型：{ 共晶转变  
包共晶转变  
包晶转变

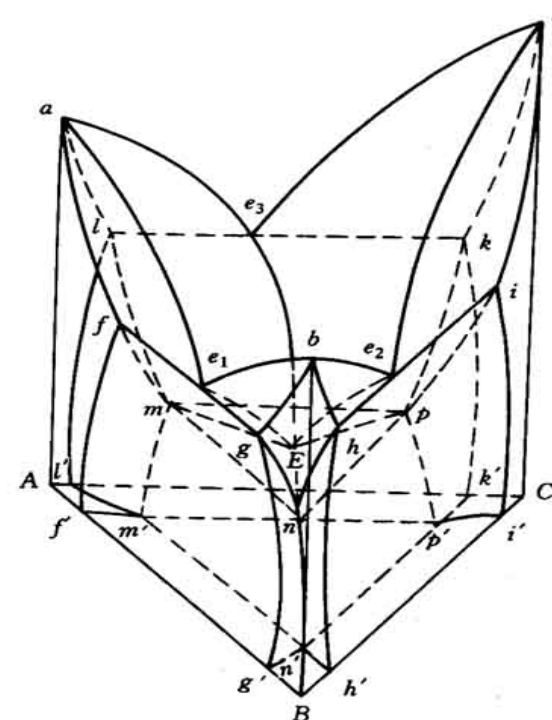


图 5-103 组元在固态有限溶解的共晶相图

相区邻接（四相平衡面）{ 与4个单相区点接触；  
与6个两相区线接触；  
与4个三相区面接触。

# 第四节 三元相图总结

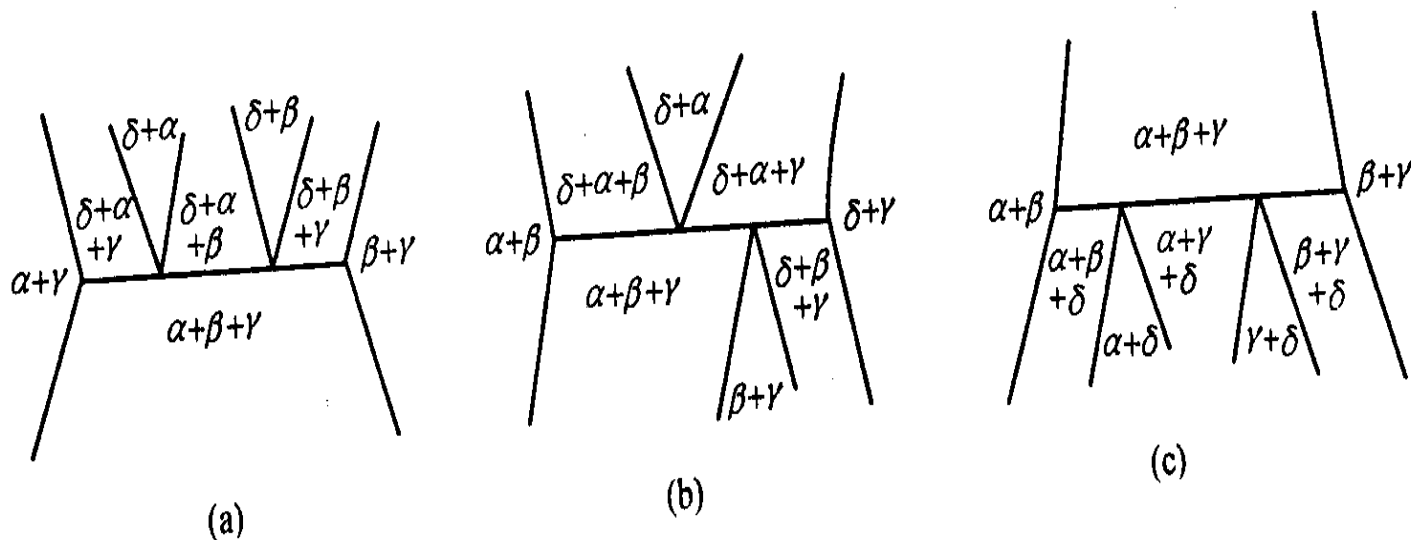
## 二 组元在固态有限溶解的共晶相图

### 3 四相平衡

#### (2) 变温截面中的四相平衡

四相平衡区：上下都有三相区邻接。

条件：邻接三相区达4时；  
判断转变类型      类型：共晶、包共晶、包晶。





## 第四节 三元相图总结

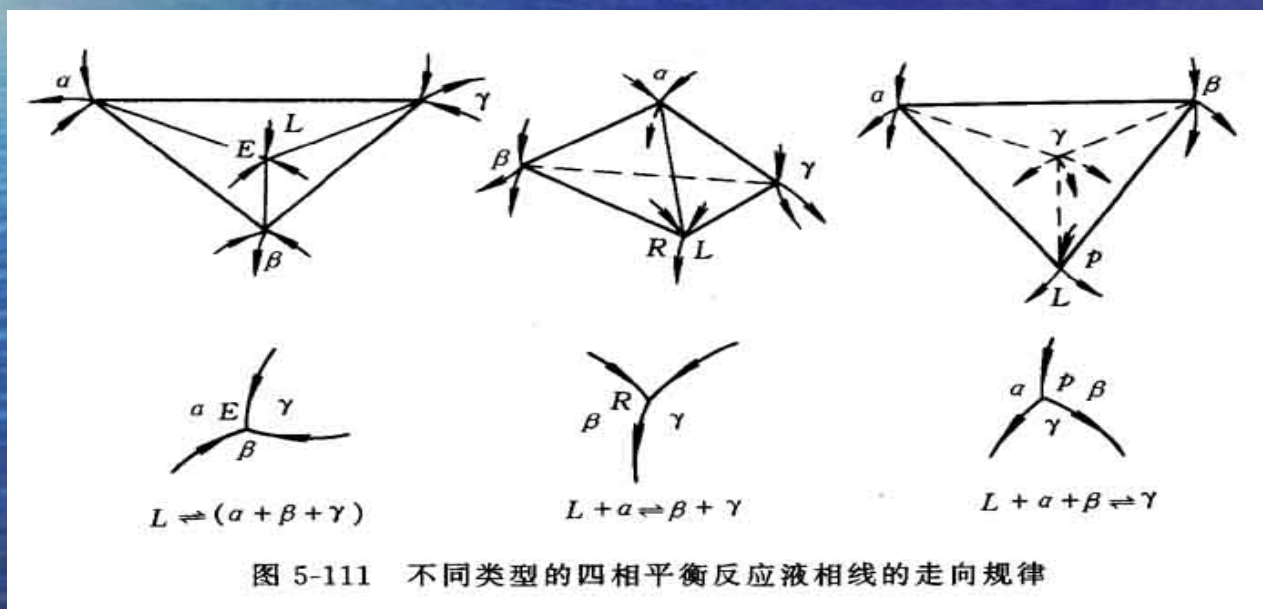
### 二 组元在固态有限溶解的共晶相图

#### 3 四相平衡

##### (3) 投影图中的四相平衡

根据12根单变量判断；

根据液相单变量判断。



共晶转变

包共晶转变

包晶转变

## 第四节 三元相图总结

### 二 组元在固态有限溶解的共晶相图

#### 4 相区接触法则

相邻相区的相数差1（各种截面图适用）。

#### 5 应用举例



# 第九章 材料的亚稳态

(自学为主)

- **稳态**：体系自由能最低的平衡状态。
- **亚稳态**：体系高于平衡态时自由能的状态的一种非平衡。

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



## 非平衡的亚稳态大致有以下几种类型：

### (1) 细晶组织

当组织细小时，界面增多，自由能升高，故为亚稳状态。

### (2) 高密度晶体缺陷的存在

晶体缺陷使原子偏离平衡位置，晶体结构排列的规则性下降，故体系自由能增高。

### (3) 形成过饱和固溶体

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

### (4) 发生非平衡转变，生成具有与原先不同结构的亚稳新相

例如钢及合金中的马氏体、贝氏体，以及合金中的准晶态相等。

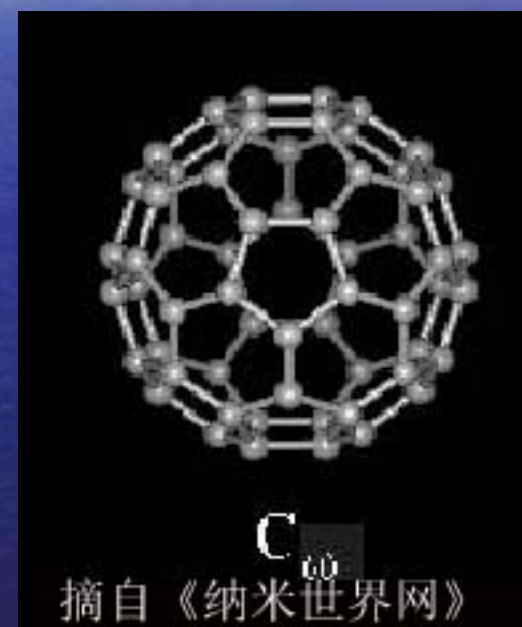
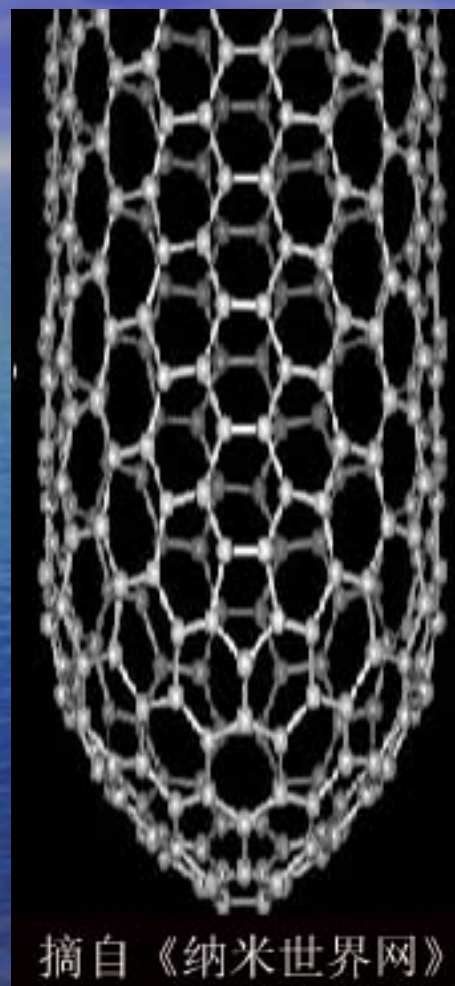
### (5) 由晶态转变为非晶态，由结构有序变为结构无序，自由能增高。

# 9.1 纳米晶材料

## 9.1.1 纳米晶材料的结构

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







## 9.1.2 纳米晶材料的性能

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

## 9.1.3 纳米晶材料的形成

纳米晶材料可由多种途径形成，主要归纳于以下四方面。

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



## 9.2 准晶态

### 9.2.1 准晶的结构

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

#### ❖ a. 一维准晶

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

#### ❖ b. 二维准晶

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

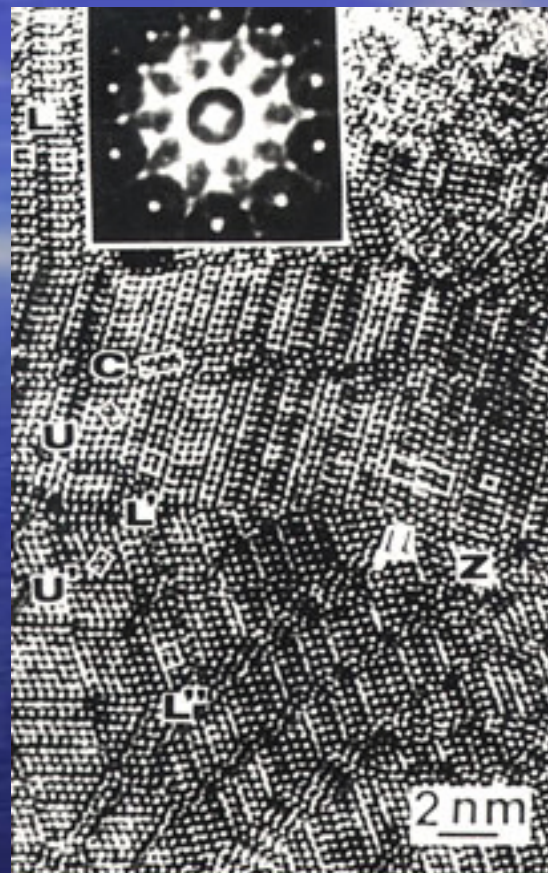
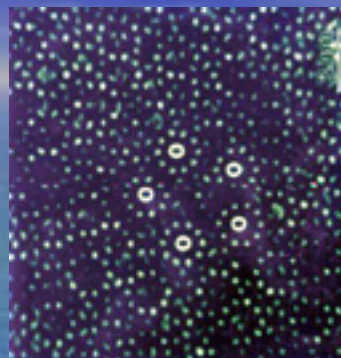
#### ❖ c. 二十面体准晶

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

## 9.2.2 准晶的形成

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





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



# Al-Cr-Si系中一个新的六方准晶近似相的电子显微学确定

何战兵 郭可信（中科院电子显微镜重点实验室）

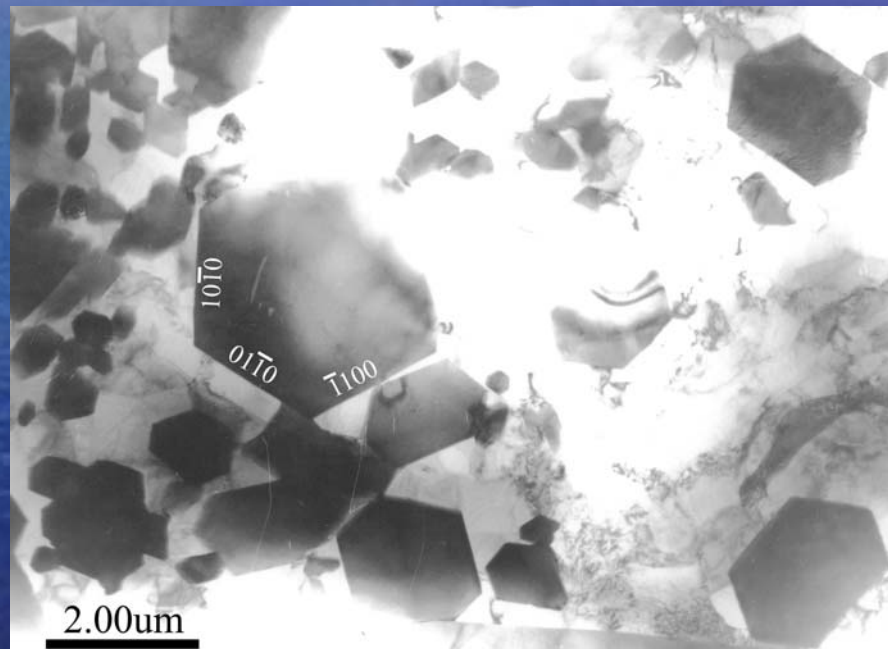
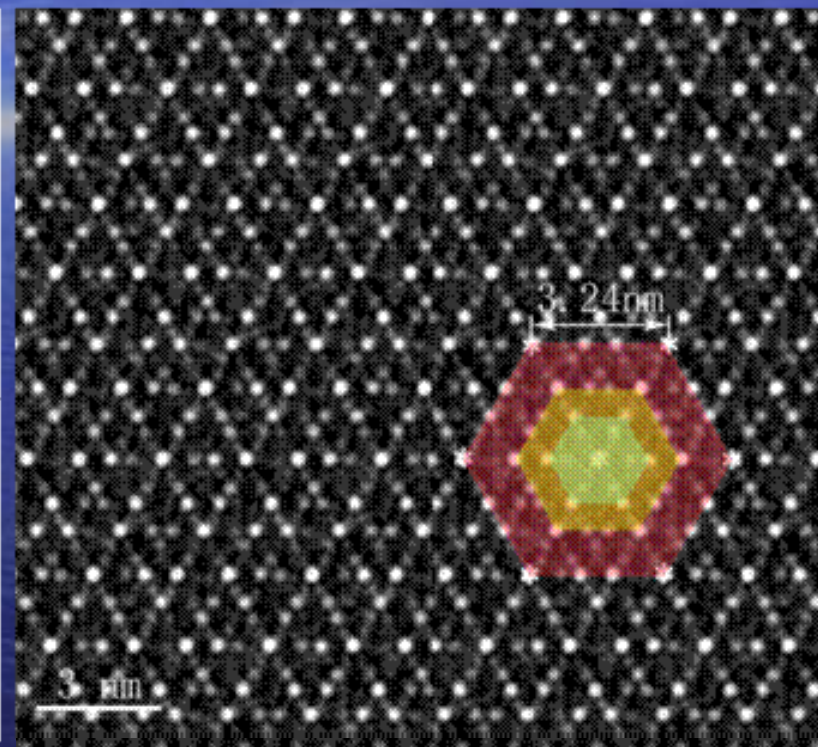
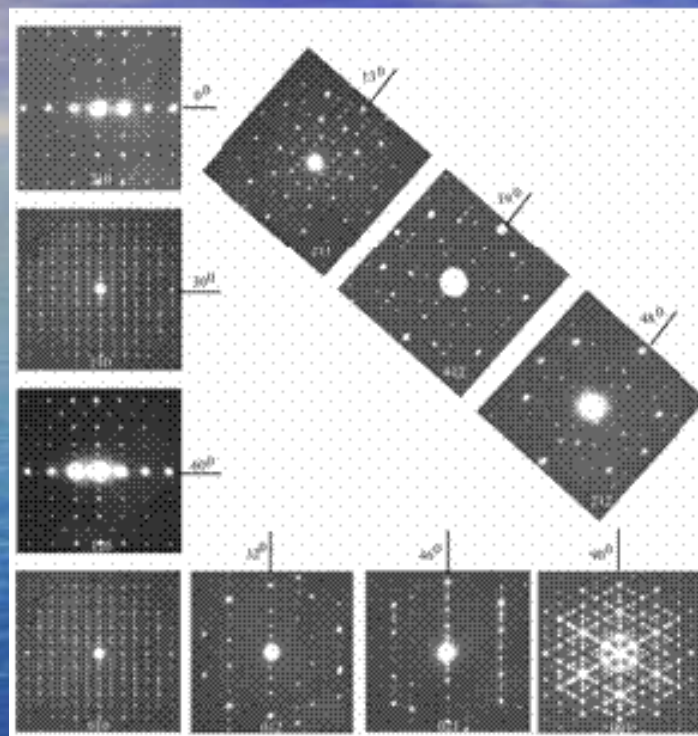
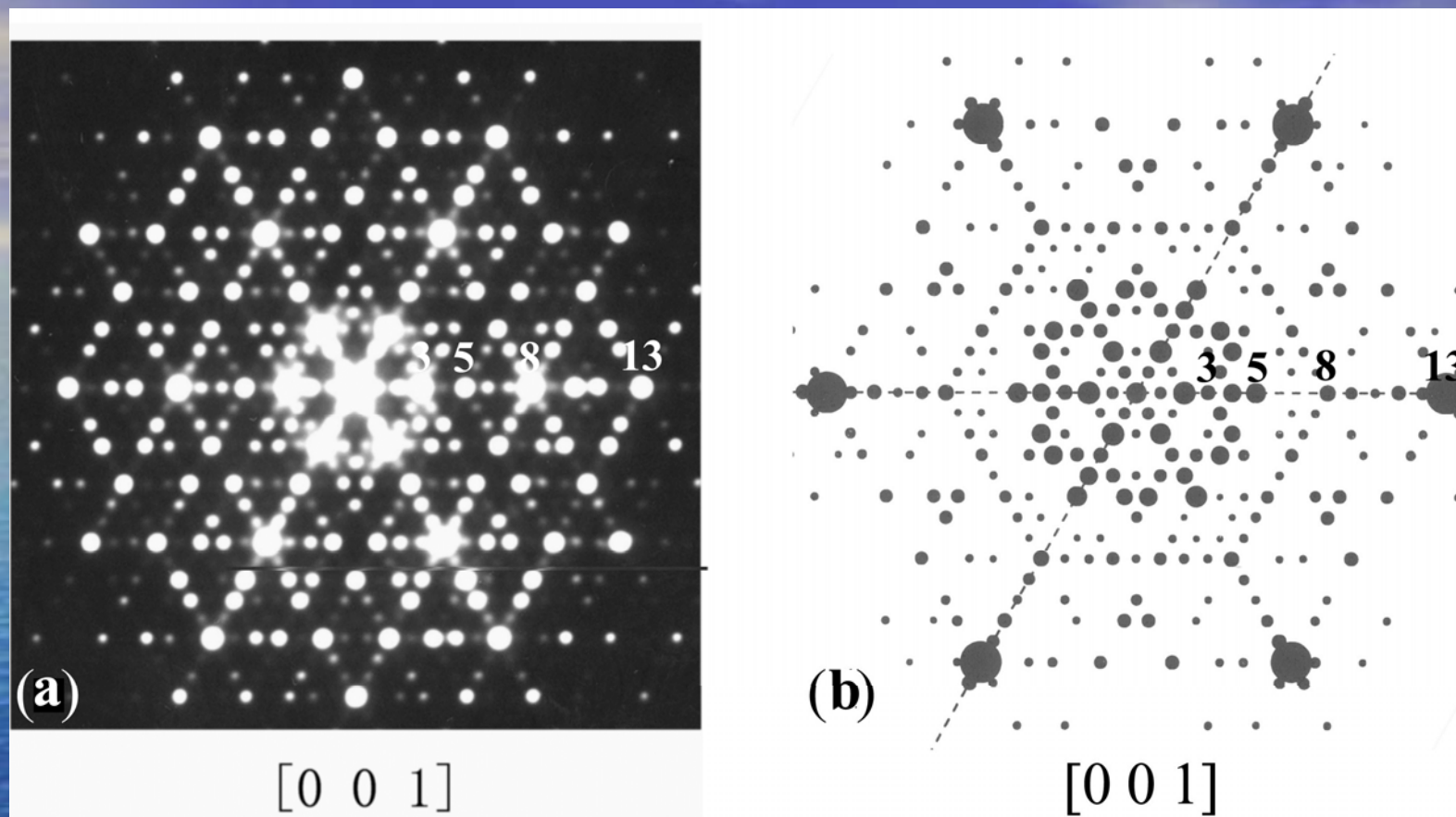


图1:  $\gamma$ - $\text{Al}_4\text{CrSi}$ 相沿 $[0001]$ 的明场象



- 图2:  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>CrSi的系列电子衍图
- 图3:  $\gamma$ -Al<sub>4</sub>CrSi沿[0001]带轴的高分辨电子显微像





- 图4： 实验上得到的 $\gamma$ -Al<sub>4</sub>CrSi 六方相的 $[0001]$ EDP和模拟的 $[0001]$ EDP。

## 9.2.3 准晶的性能

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



## 9.3 非晶态材料

### 9.1.1 纳米晶材料的结构

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

## 9.3.2 非晶态的结构

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



### 9.3.3 非晶合金的性能

#### 1. 力学性能

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

## 2. 物理性能

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



### 3. 化学性能

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

## 9.3.4 高分子的玻璃化转变

- ❖ 非晶态（无定形）高分子可以按其力学性质区分为玻璃态、高弹态和粘流态三种状态。高弹态的高分子材料随着温度的降低会发生由高弹态向玻璃态的转变，这个转变称为玻璃化转变。它的转变温度称为玻璃化温度 $T_g$ 。如果高弹态材料温度升高，高分子将发生由高弹态向粘流态的转变，其转变温度称为粘流温度 $T_f$ 。
- ❖ 影响玻璃化转变温度的因素很多。因为玻璃化温度是高分子的链段从冻结到运动的一个转变温度，而链段运动是通过主链的单键内旋转来实现的，所以凡是影响高分子链柔性的因素，都会对 $T_g$ 产生影响。



## 9.4 固态相变形成的亚稳相

### 9.4.1 固溶体脱溶分解产物

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

#### 1. 脱溶类型：

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

## 2. 脱溶过程的亚稳相

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

## 3. 脱溶分解对性能的影响

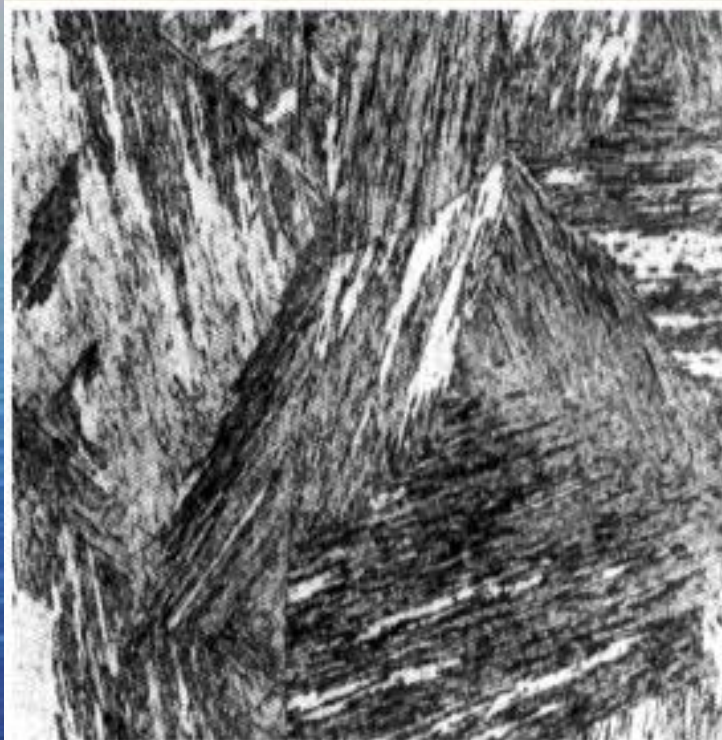
- ❖ 脱溶分解对材料的力学性能有很大的影响，其作用决定于脱溶相的形态、大小、数量和分布等因素。一般来说，均匀脱溶对性能有利，能起到明显的强化作用，称为“时效强化”或“沉淀强化”；而局部脱溶，尤其是沿着晶界析出（包括不连续脱溶导致的胞状析出），往往对性能有害，使材料塑性下降，呈现脆化，强度也因此下降。



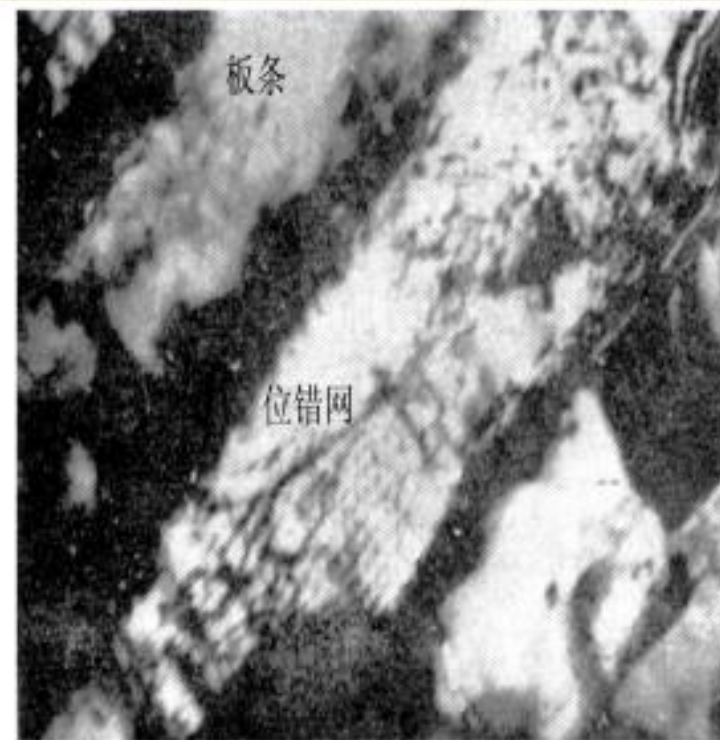
## 9.4.2 马氏体转变

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

# 板条马氏体



(a) 金相



(b) TEM



# 针状马氏体



(a) 金相



(b) TEM

### 9.4.3 贝氏体转变

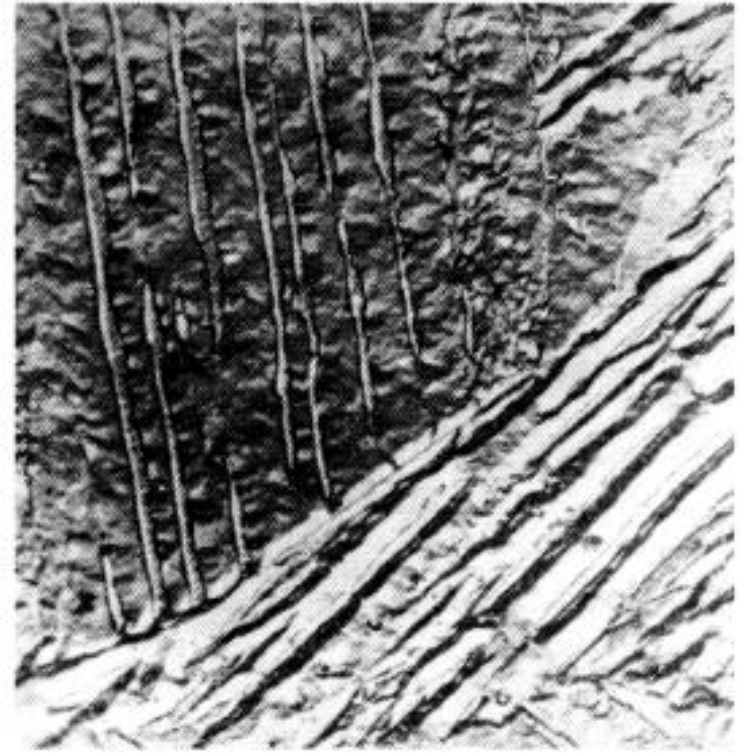
- ❖ 贝氏体组织原先是对钢中过冷奥氏体在中温范围转变成的亚稳产物而称的。贝恩（Bain）和戴文博（Davenport）在1930年测得钢中过冷奥氏体的等温转变动力学曲线并发现在中温保温会形成一种不同于珠光体或马氏体的组织，后人就命名其为贝氏体。
- ❖ 贝氏体的光学组织形貌与其形成温度有关，在较高温度形成的呈羽毛状；温度低时则呈针状，于是把前者称为上贝氏体，后者称为下贝氏体。



# 上贝氏体



(a) 金相



(b) TEM

# 下贝氏体



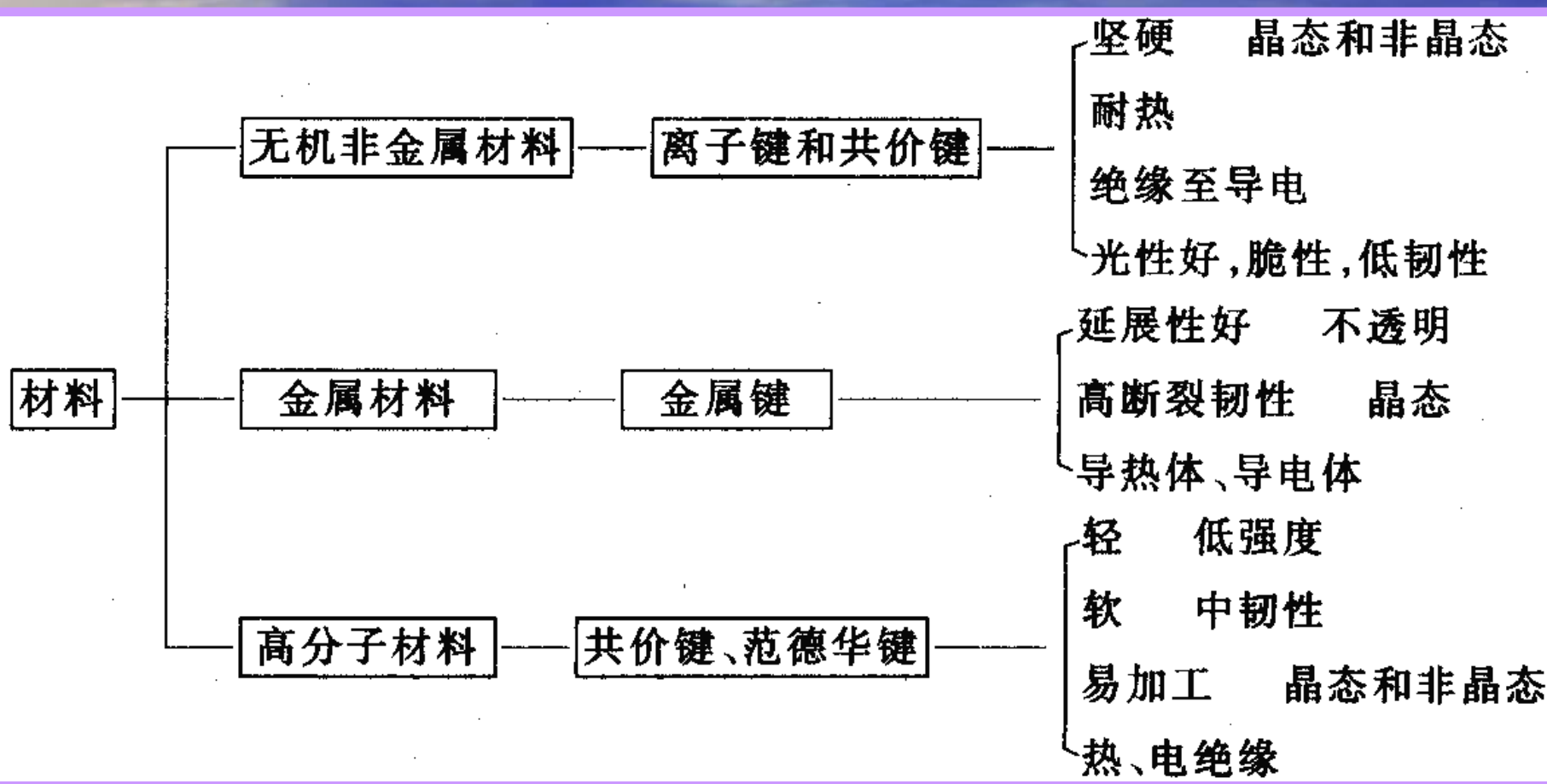
(a) 金相



(b) TEM



# 第10章 材料的性能





# 本章主要内容

## 材料的几类主要性能:

- 化学性能
- 力学性能
- 热性能
- 电性能
- 磁性
- 光学性能

## 学习目的:

1. 了解材料的各类性能;
2. 学习一些材料性能的特征及测试方法;
3. 加深理解材料结构与性能的关系。

# 10.1 化学性能

## Chemical Performance

——材料抵抗各种介质作用的能力

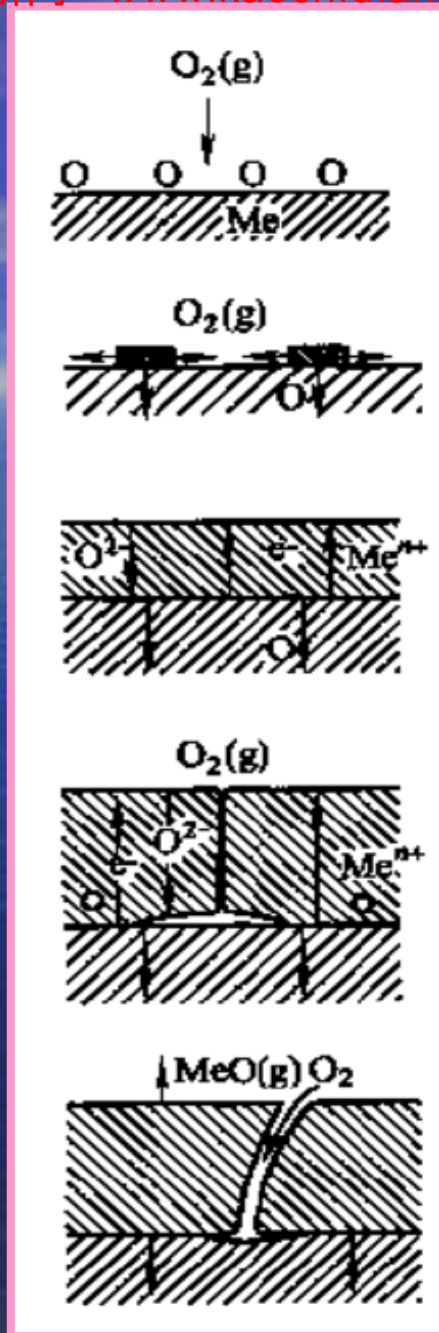




# 10.1.1 耐氧化性

## (1) 化学锈蚀

金属氧化反应的主要过程示意图



吸附

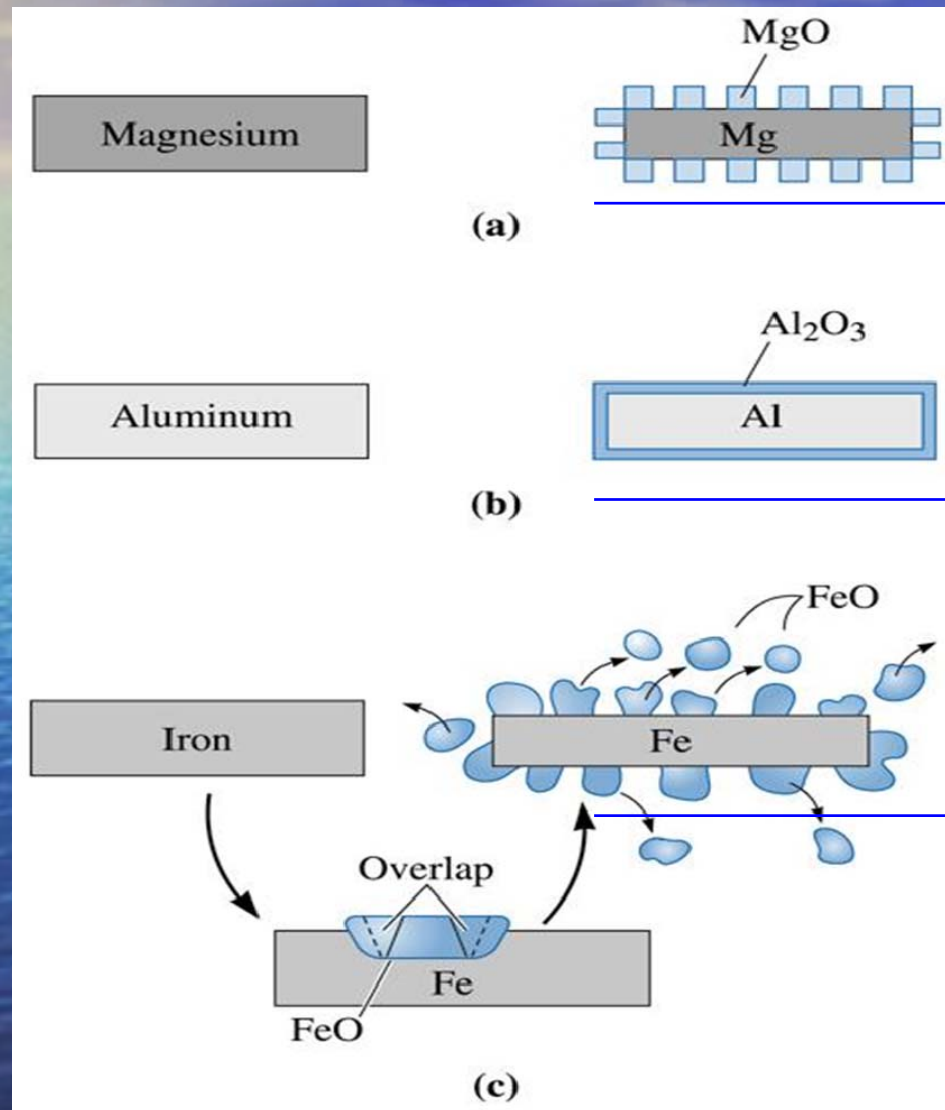
氧化物成核 生长  
氧溶解

氧化膜生长  
内氧化

缝隙  
孔洞  
微裂纹

宏观裂纹

## 几种金属的表面氧化膜对比



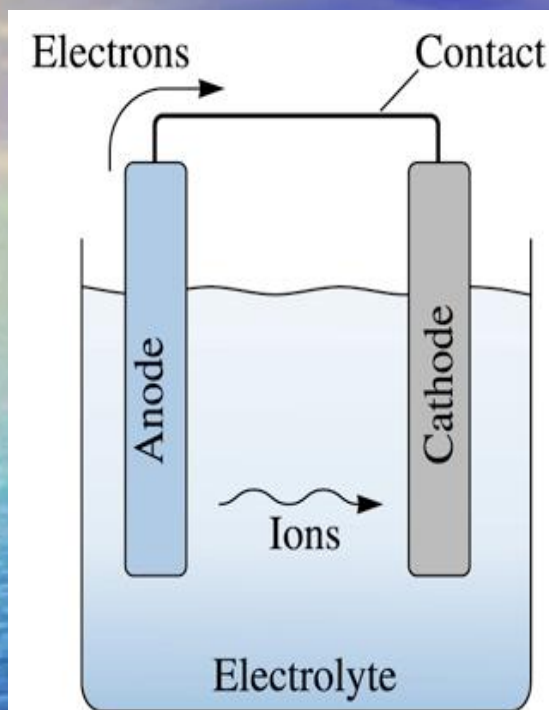
多孔氧化膜

致密氧化膜

松散氧化膜

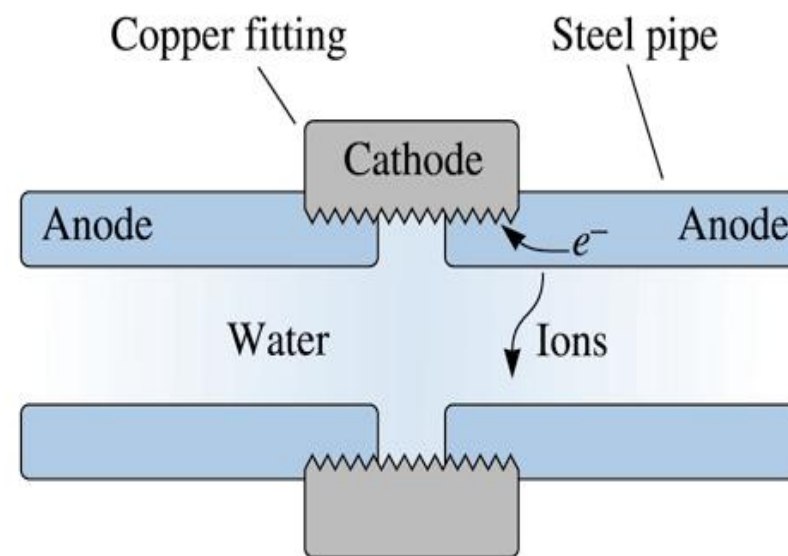


## (2) 电化学腐蚀



(a)

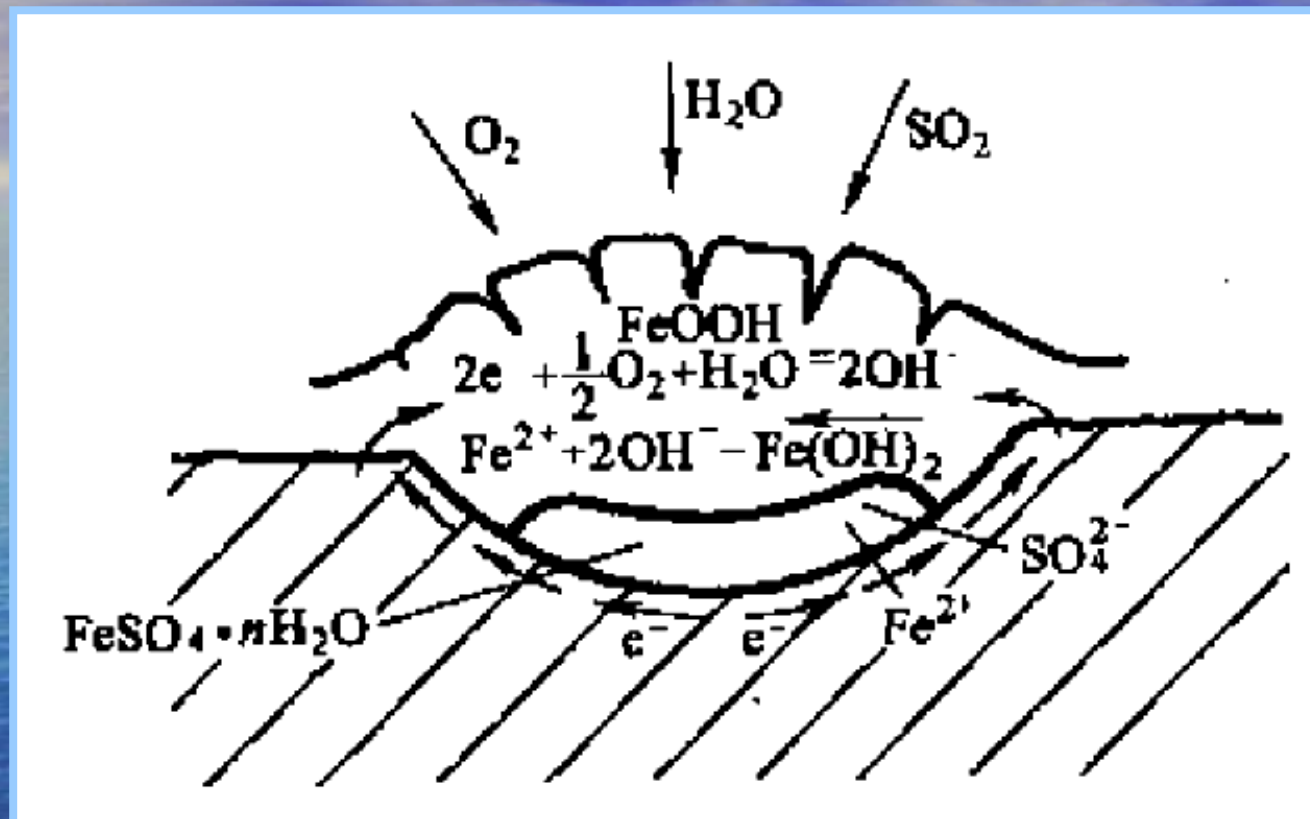
**simple electrochemical cell**



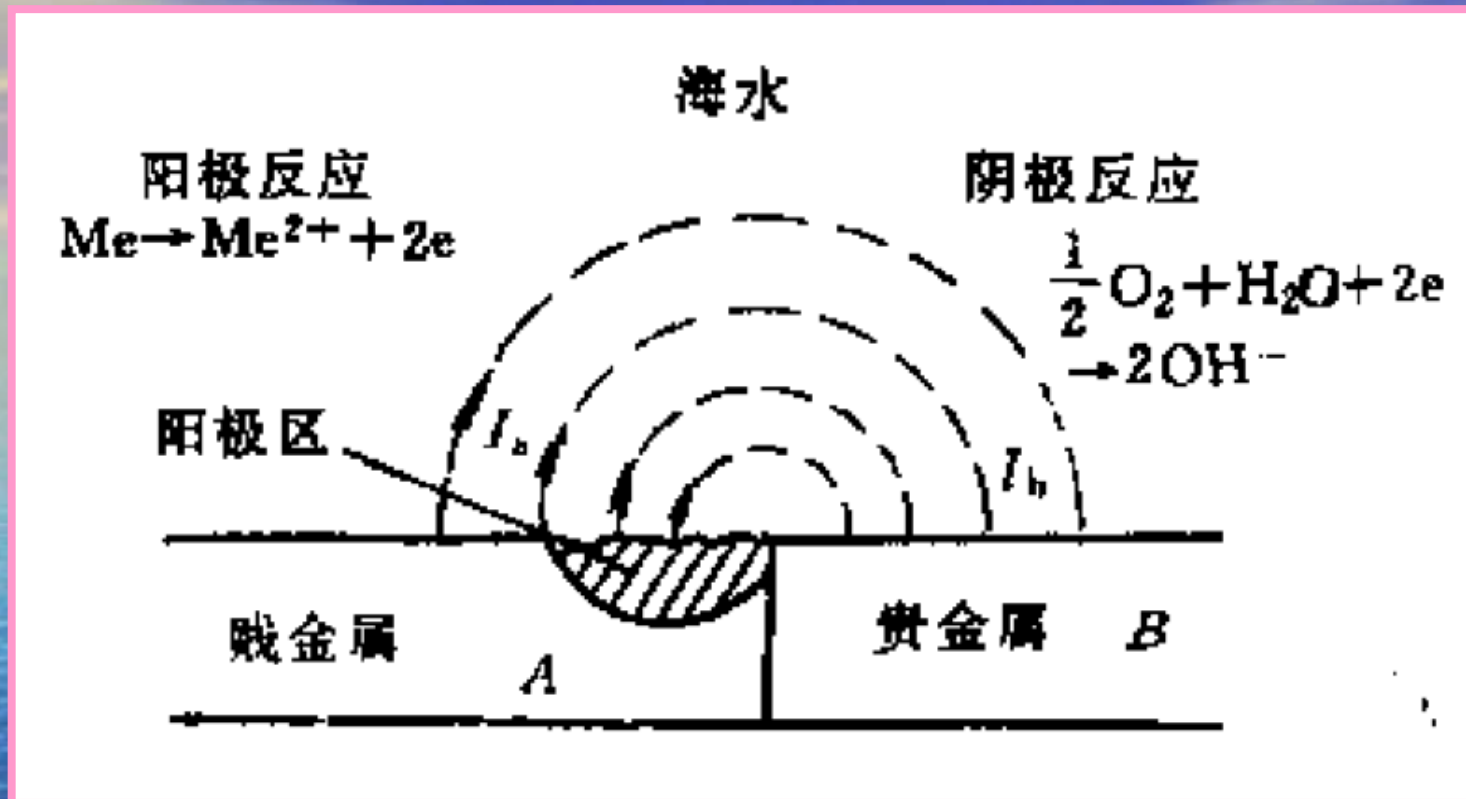
(b)

**corrosion cell between  
a steel water pipe and a  
copper fitting**

## (2) 电化学腐蚀

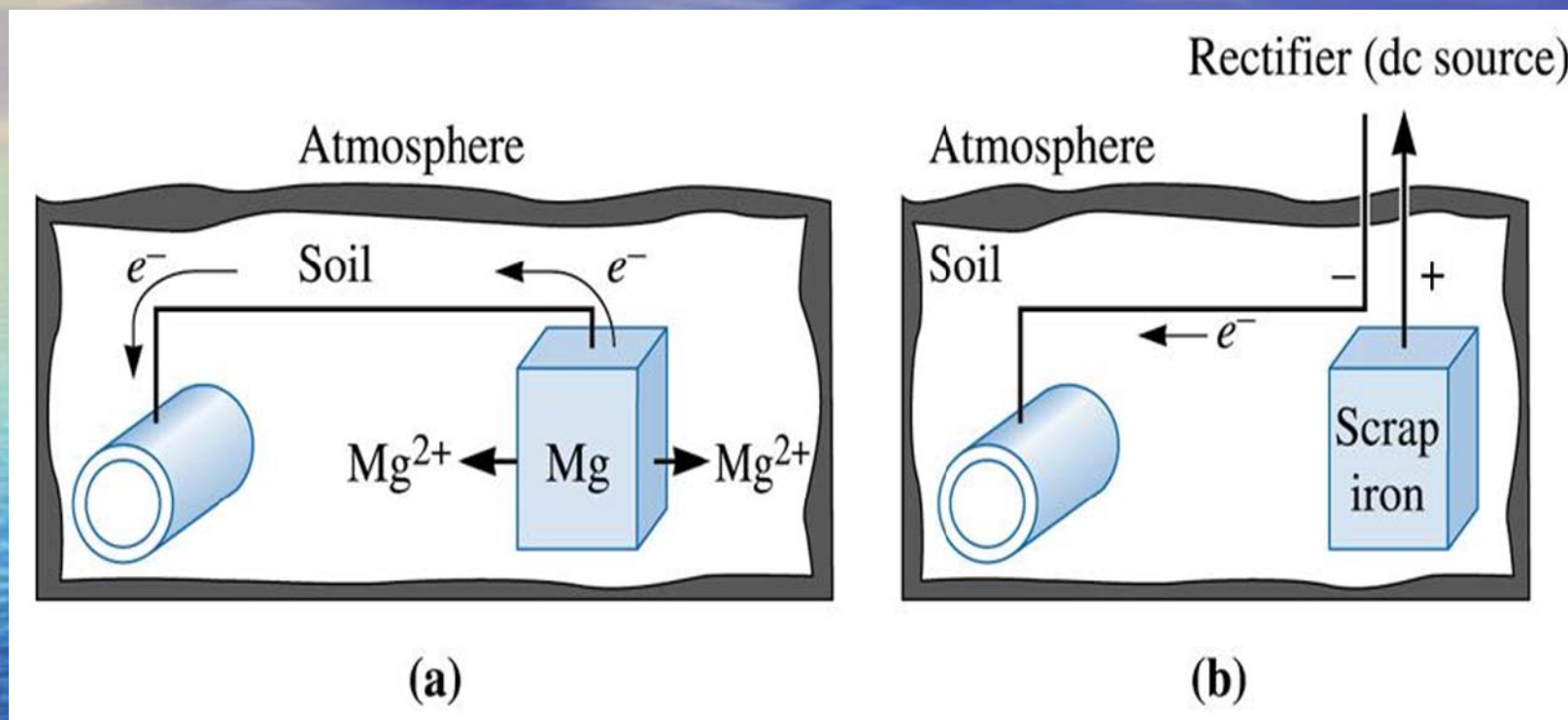


$\text{SO}_2$ 气体对铁的侵蚀过程



海水对金属的侵蚀示意图

## 电化学防锈——牺牲阳极法



Cathodic protection of a buried steel pipeline



# 思考：

- 为什么有的金属（如铝）比较活泼，但在空气中很稳定？
- 为什么在潮湿环境下金属材料容易生锈？
- 材料应用中有哪些防锈方法？

## 10.1.2 耐酸碱碱性

耐酸材料

以酸性氧化物 $\text{SiO}_2$ 为主

大多数金属氧化物都是碱性氧化物，相应的材料表现出较强的耐碱性，而易受酸侵蚀或溶解。

耐碱材料

## 金属的耐酸碱碱性

- 主要是高温下浓碱液的腐蚀问题
- 镍铬铸铁中加入稀土，降低镍含量，可以降低材料成本，又可以保证合金铸铁良好的耐碱蚀性。

**耐蚀机理：**碱蚀后稀土高镍铬铸铁表面生成完整、致密的 $\gamma\text{-(Fe, Cr)}_2\text{O}_3$ 氧化膜和 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{FeCl}_3$ 等附着物，使材料本体受到保护。



# 高分子材料:

化学稳定性好, 耐酸耐碱



(3) Chemical stability of polymers

- 主链原子以共价键结合
- 长分子链对反应基团的保护
- 电绝缘性, 无电化学腐蚀



### 3.1.3 耐有机溶剂性

(2) Chemical stability of polymers

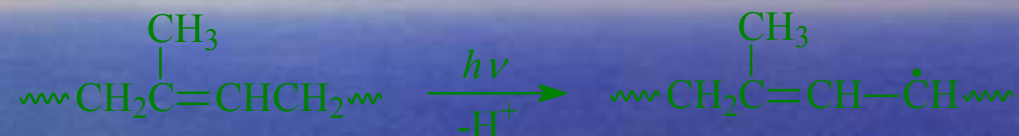
- 金属材料 and 无机非金属材料有好的耐有机溶剂性能；
- 热塑性高分子材料一般由线形高分子构成，很多有机溶剂都可以将其溶解；
- 交联型高分子在有机溶剂中不溶解，但能溶胀，使材料体积膨胀，性能变差；
- 不同的高分子材料，其分子链以及侧基不同，对各种有机溶剂表现出不同的耐受性；
- 组织结构对耐溶剂性也有较大影响。
  - 例如，作为结晶性聚合物，聚乙烯在大多数有机溶剂中都难溶，因而具有很好的耐溶剂性。

## 10.1.4 耐老化性

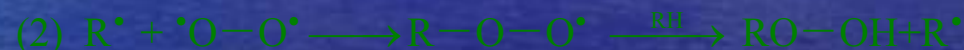
(2) Chemical stability of polymers

### ——高分子材料面临的问题

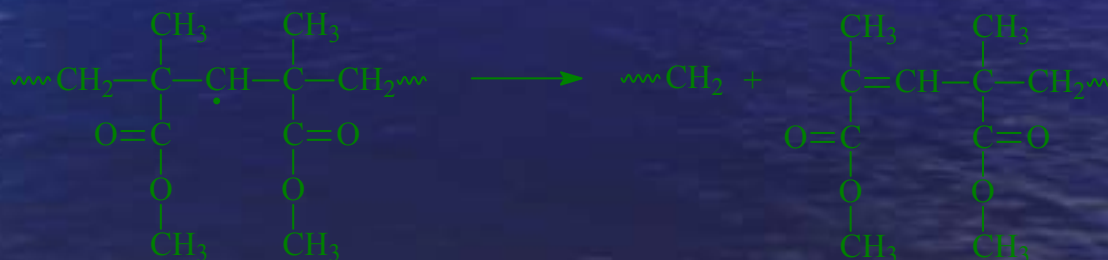
- 光照下形成自由基：



- 氧气的参与：



- 自由基形成后导致链的断裂（降解）：





## 结构与耐老化性

(2) Chemical stability of polymers

- 羰基容易吸收紫外光，因此含羰基的聚合物在太阳光照射下容易被氧化降解。
- 聚四氟乙烯有极好的耐老化性能
  - 氟原子与碳原子形成牢固的化学键；
  - 氟原子的尺寸大小适中，一个紧挨一个，能把碳链紧紧包围住。
- 分子链中含有不饱和双键、聚酰氨的酰氨键、聚碳酸酯的酯键、聚砷的碳硫键、聚苯醚的苯环上的甲基等等，都会降低高分子材料的耐老化性。

## 耐老化性的提高

(2) Chemical stability of polymers

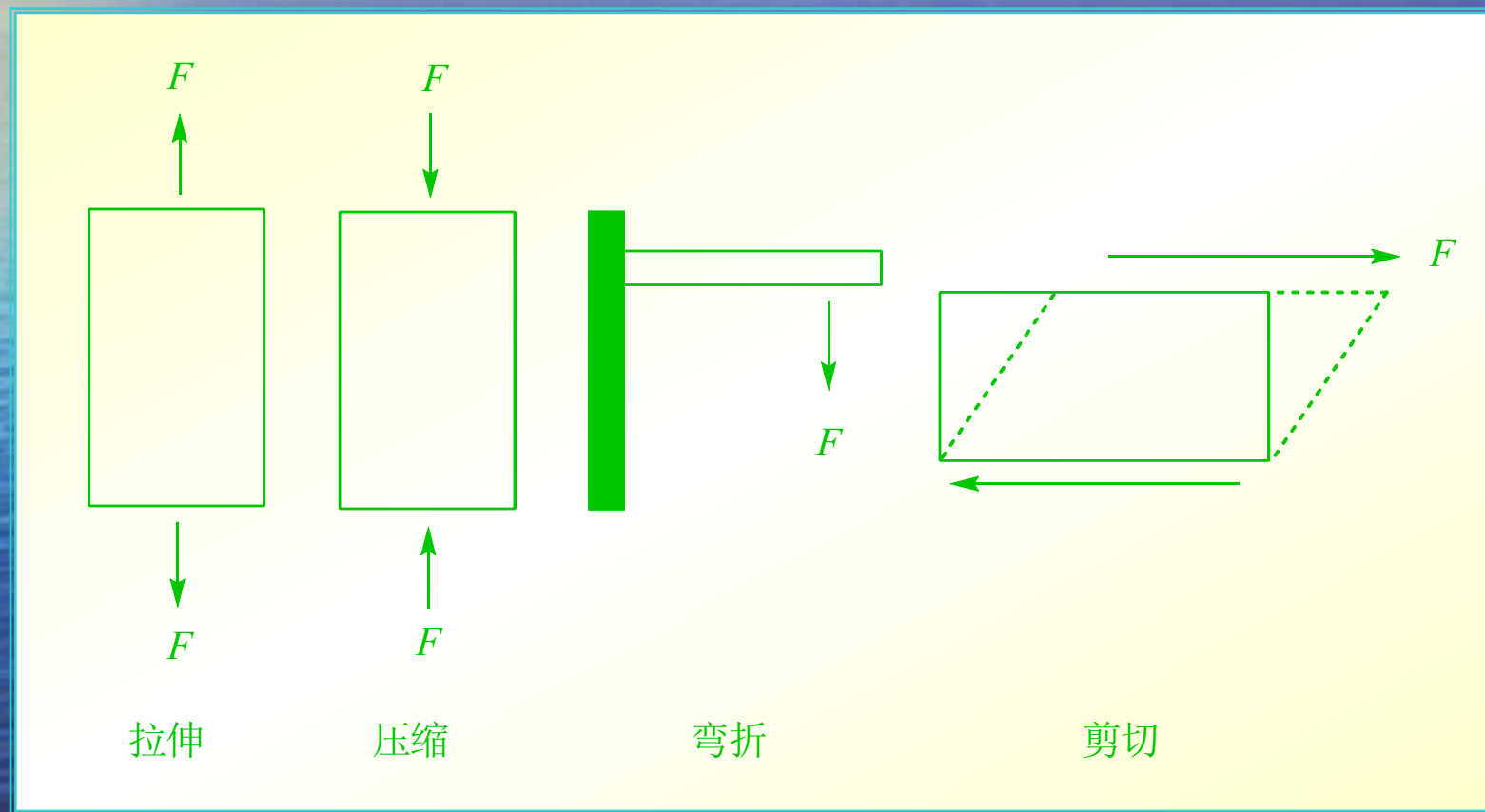
- 改进聚合物分子结构
- 加入适当助剂
  - 抗氧化剂
  - 光屏蔽剂
  - 紫外线吸收剂
  - 淬灭剂



# 10.2 力学性能

## Mechanical Property

——材料抵受外力作用的能力



## 10.2.1 材料的强度(Strength)

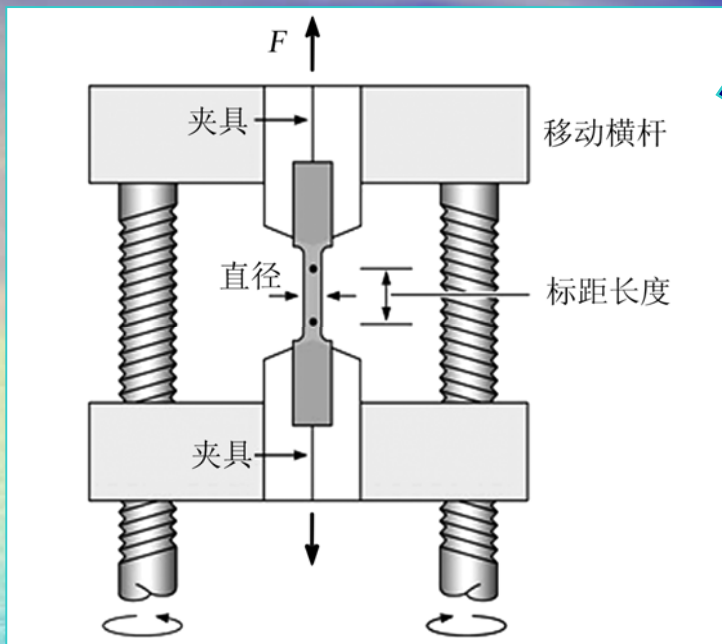
- 拉伸强度
- 弯曲强度
- 冲击强度

- 应力stress

$$\sigma = F / A_0$$

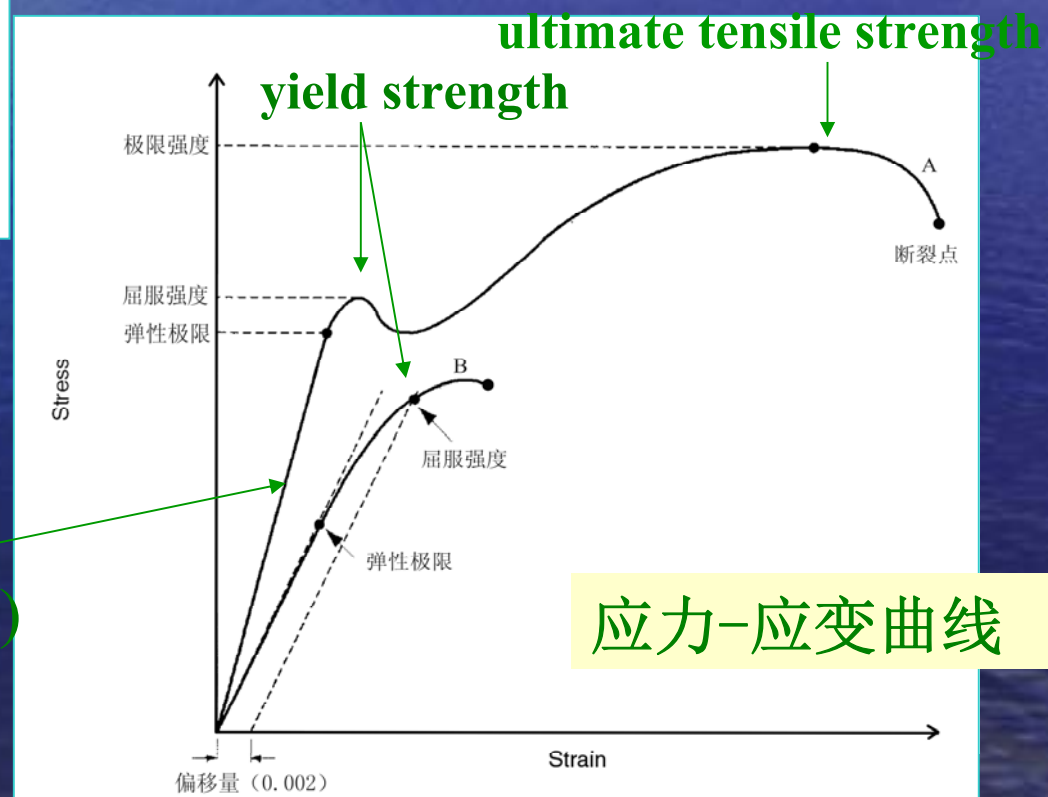
- 应变strain

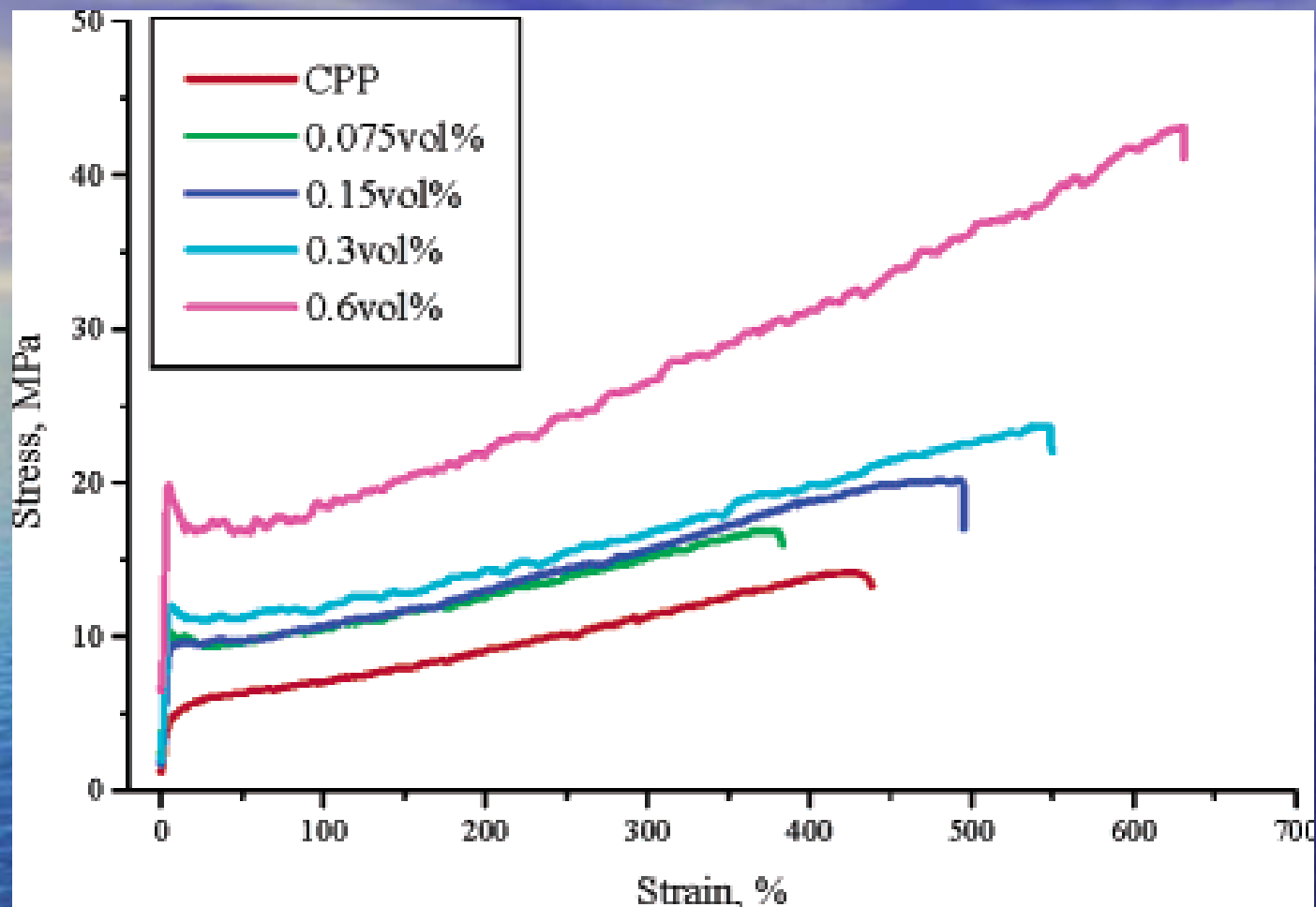
$$\varepsilon = (l - l_0) / l_0$$



## 样品拉伸试验

$$\sigma = E\varepsilon \quad (\text{Hooke's Law})$$





*J. AM. CHEM. SOC.* 2004, 126, 10226-10227



## 延展性或塑性的表征

- 延伸率  $\delta$   
elongation

$$\delta = \frac{l_f - l_0}{l_0} \times 100\%$$

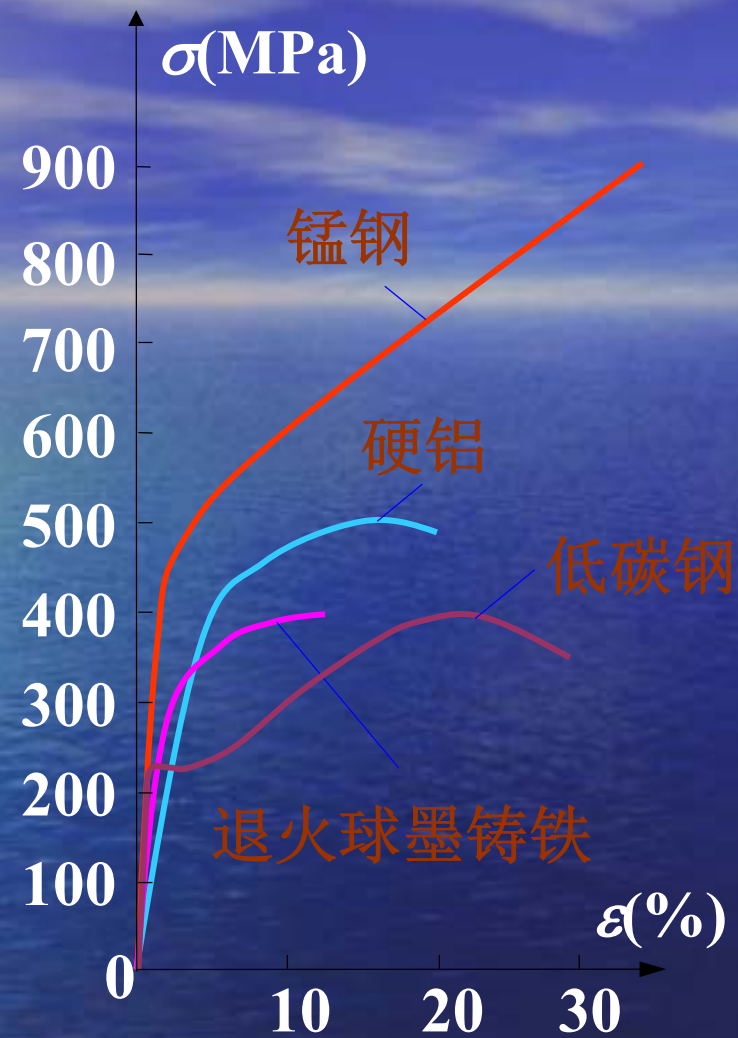
$\delta < 5\%$ :  
脆性材料

- 断面收缩率  $\psi$   
reduction of area

$$\psi = \frac{A_0 - A_f}{A_0} \times 100\%$$

## 材料的一些力学性能特点:

- 很多金属材料既有高的强度，又有良好的延展性；
- 多晶材料的强度高于单晶材料；
  - 这是因为多晶材料中的晶界可中断位错的滑移，改变滑移的方向。通过控制晶粒的生长，可以达到强化材料的目的。
- 固溶体或合金的强度高于纯金属；
  - 杂质原子的存在对位错运动具有牵制作用。
- 多数无机非金属材料延展性很差，屈服强度高。
  - 源于共价键的方向性





## 3.2.2 材料的硬度 (hardness)

——材料局部抵抗硬物压入其表面的能力的量度

材料弹性、塑性、强度和韧性等力学性能的综合指标

- 布氏硬度 (Brinell hardness)

$$HB = \frac{F}{(\pi/2)D(D - \sqrt{D^2 - D_f^2})}$$

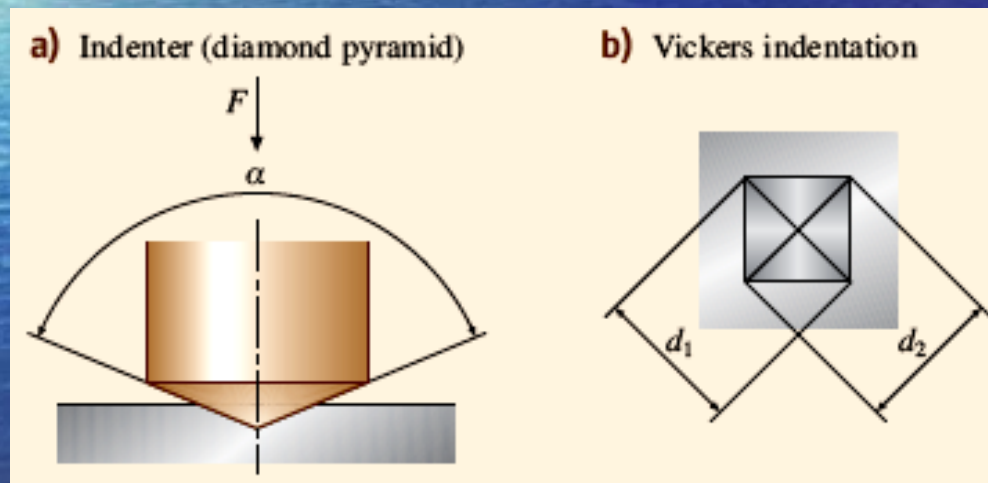
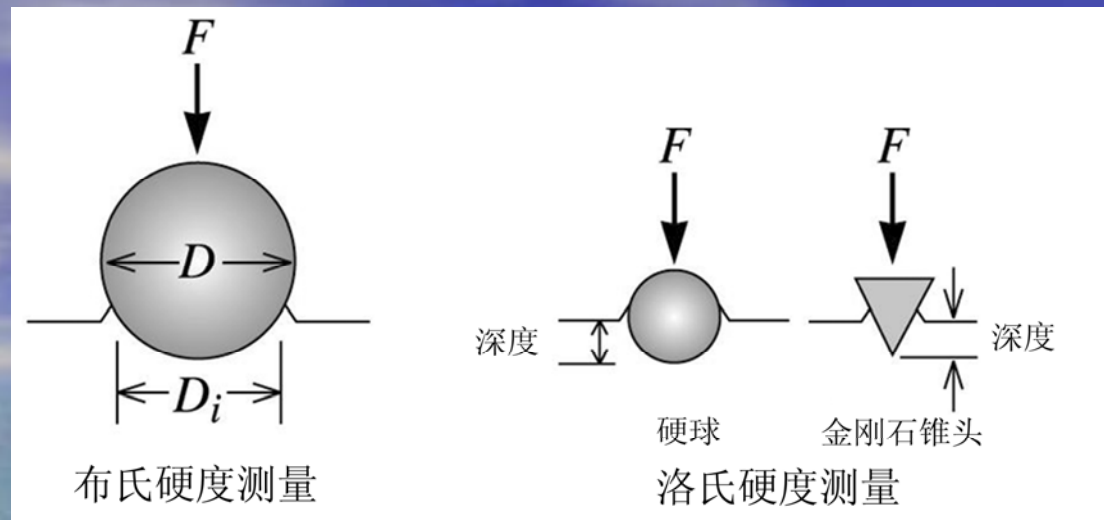
- 洛氏硬度 (Rockwell hardness)

$$HR = (K - h) / 0.002$$

- 维氏硬度 (Vickers hardness)

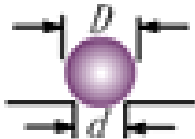



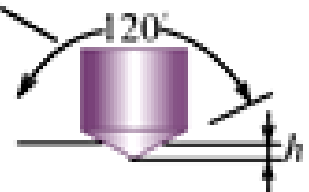

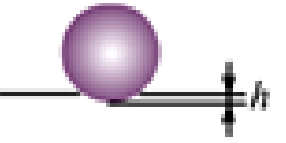

$$HV = 0.189 F / d^2$$





维氏硬度测量

# 硬度试验

实验	压头	压头形状		硬度计算公式	备 注
		侧视图	顶视图		
布氏 硬度	10mm钢球或 碳化钨球			$HB = \frac{2P}{\pi D [D - \sqrt{D^2 - d^2}]}$ (p为载荷)	0.25D<d<0.6D有效
维氏 (显微) 硬度	金钢石棱锥			$HV = 1.854P/d_1^2$ (p为载荷)	维氏硬度与显微硬度所用载荷不同
洛氏 硬度	金钢石圆锥 直径 $\frac{1}{16}, \frac{1}{8}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$ in. (HRA或HRC)			$HR = \frac{K-h}{0.002}$ (K为常数)	应用范围  HRA 70-85  HRB 25-100  HRC 20-67
	钢球 (HRB)				

## 各种材料的硬度特征:

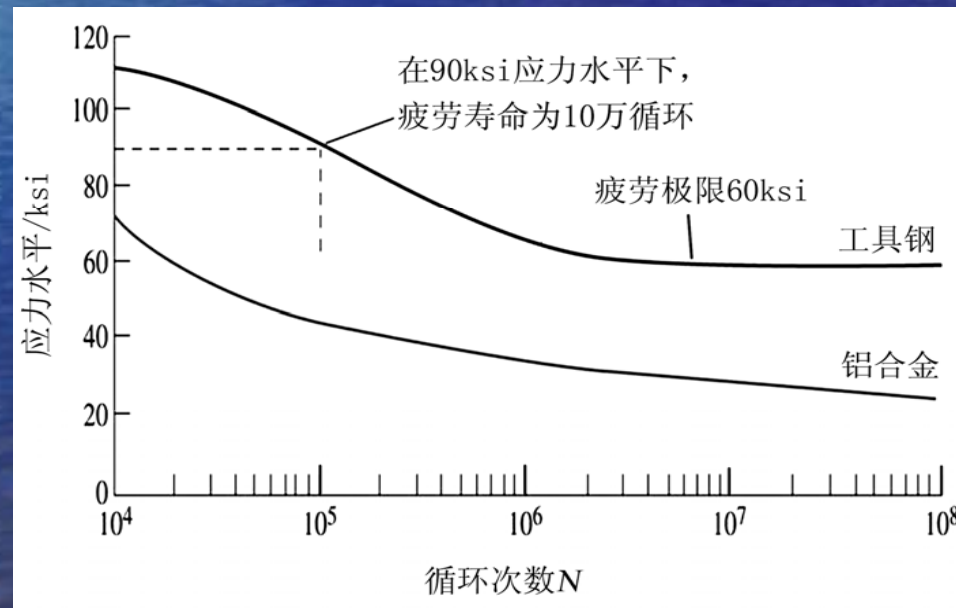
- 由共价键结合的材料如金刚石具有很高的硬度，这是因为共价键的强度较高；
- 无机非金属材料有较高硬度
  - 离子键和共价键的强度均较高；
  - 当含有价态较高而半径较小的离子时，所形成的离子键强度较高（因静电引力较大），故材料的硬度更高。
- 金属材料形成固溶体或合金时可显著提高材料的硬度。
- 高分子材料硬度通常较低
  - 分子链之间主要以范德华力或氢键结合，键力较弱



# 10 疲劳性能

## ——材料抵抗疲劳破坏的能力

- **疲劳 (fatigue)**：材料在循环受力（拉伸、压缩、弯曲、剪切等）下，在某点或某些点产生局部的永久性损伤，并在一定循环次数后形成裂纹、或使裂纹进一步扩展直到完全断裂的现象。





## 3.3 热性能

# Thermal Property

- 热容 (heat capacity)
- 热膨胀 (thermal expansion)
- 热传导 (thermal conduction)

## 10.3.1 热容 (heat capacity) ——1mol物质升高1K所需要的热量

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

- 定压热容  $C_p$ 
  - 晶体材料较高温度下：  
 $C_p = 3R = 24.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。
  - 极低温度下： $C_p \propto T^3$
- 定容热容  $C_v$

## 10.3.2 热膨胀 thermal expansion

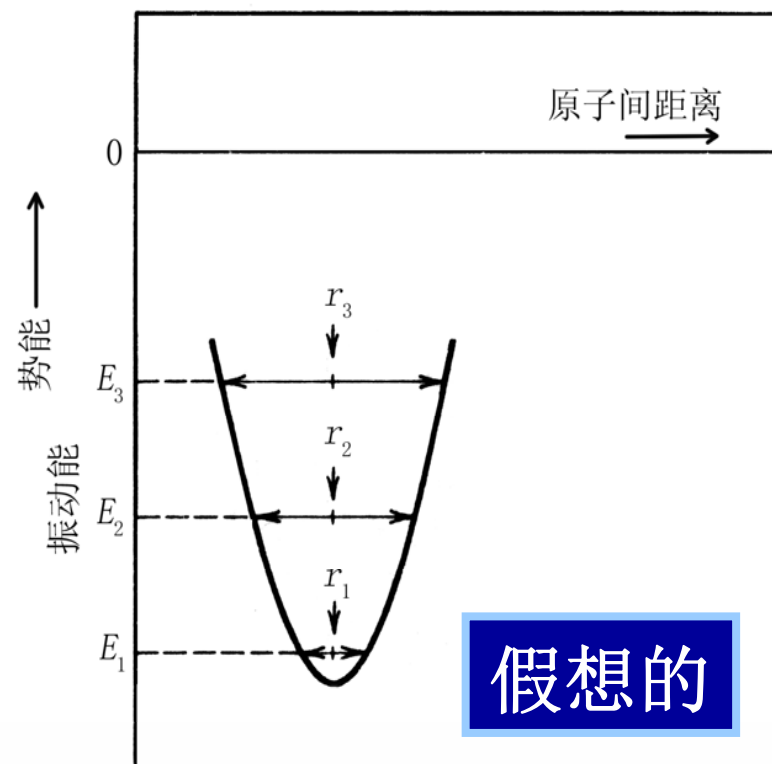
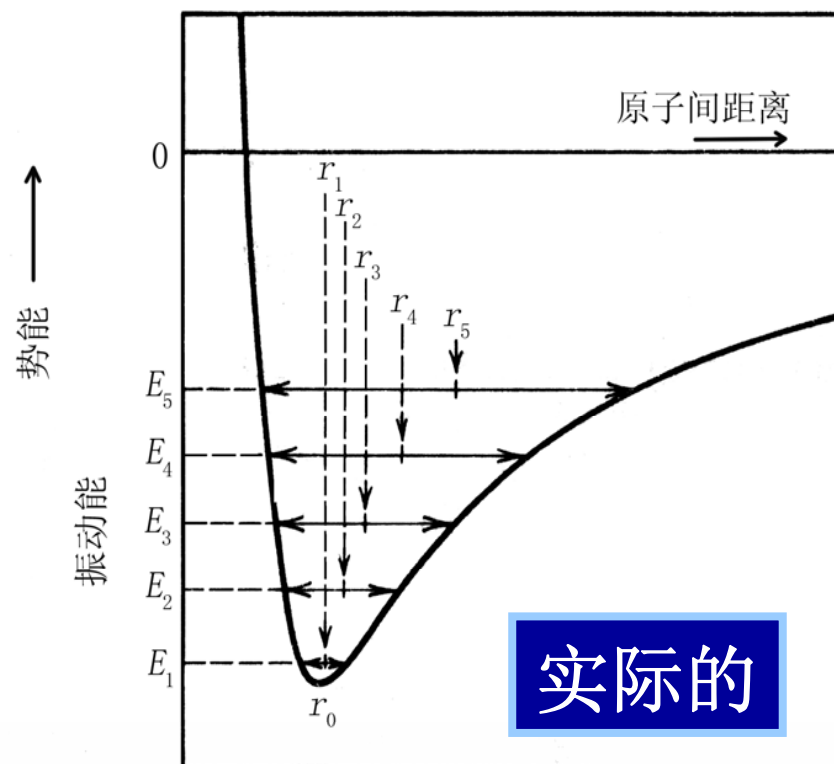
- 膨胀系数 $\alpha$ : 温度变化1K时材料尺度的变化量。
- 线膨胀系数 $\alpha_l$ 和体积膨胀系数 $\alpha_v$

$$\alpha_l = \left( \frac{1}{l} \right) \left( \frac{\partial l}{\partial T} \right)_p$$

$$\alpha_v = \left( \frac{1}{V} \right) \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$



# 热膨胀现象解释

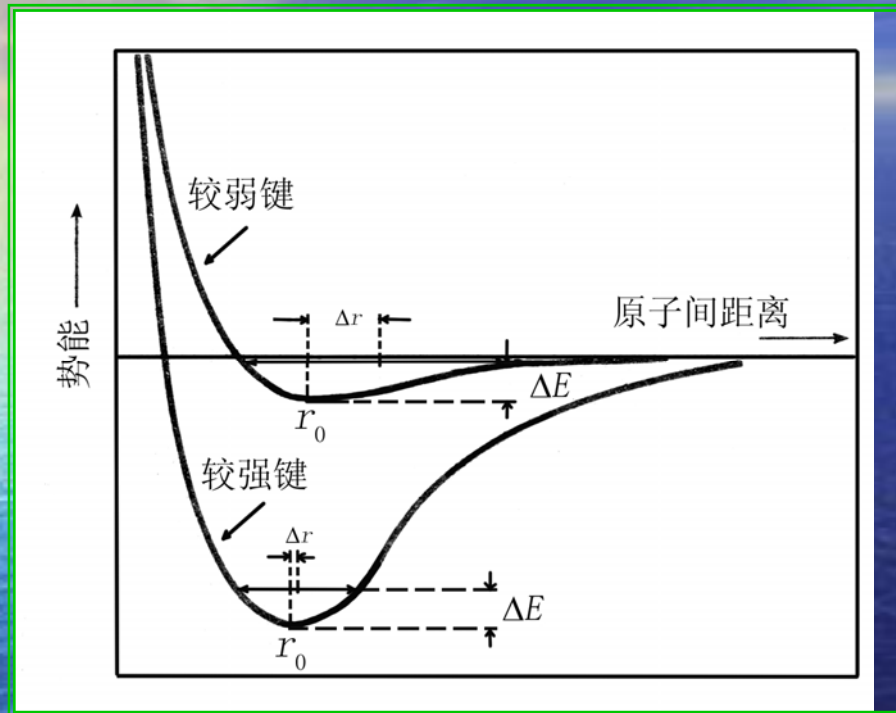


## 势能—原子间距离曲线



# 膨胀的差异

——原子间的键合力越强，则热膨胀系数越小。



## 键强与热膨胀

- 金属和无机非金属材料的热膨胀系数较小；
- 聚合物材料则较大。

### 10.3.3 热传导 (*thermal conduction*)

Examples

——热量从系统的一部分传到另一部分或由一个系统传到另一个系统的现象

- 热量通量  $q$  :

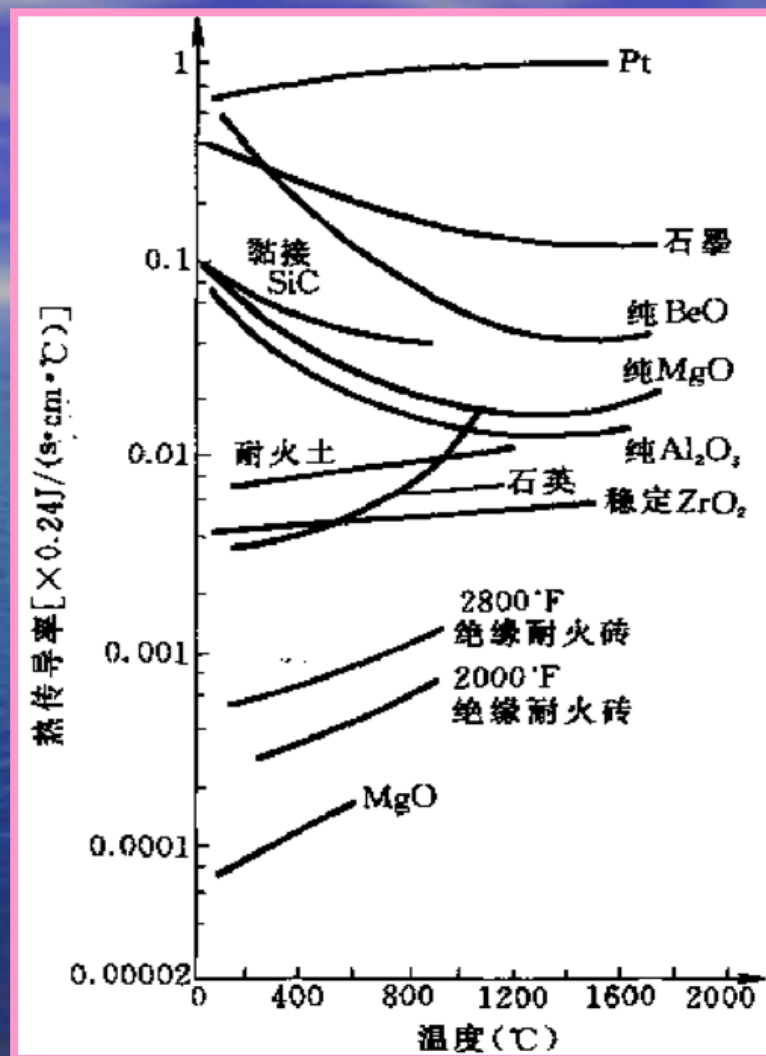
$$q = -\lambda \frac{dT}{dx}$$

- 热导率  $\lambda$ : 表征物质热传导性能的物理量。
  - 单位:  $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , 或  $\text{cal}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
  - $1 \text{ cal}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 4.2 \times 10^2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

# 各种材料的导热率

- 金属材料有很高的热导率
  - 自由电子在热传导中担当主要角色；
  - 金属晶体中的晶格缺陷、微结构和制造工艺都对导热性有影响；
  - 晶格振动
- 无机陶瓷或其它绝缘材料热导率较低。
  - 热传导依赖于晶格振动（声子）的转播。
  - 高温处的晶格振动较剧烈，再加上电子运动的贡献增加，其热导率随温度升高而增大。
- 半导体材料的热传导：
  - 电子与声子的共同贡献
  - 低温时，声子是热能传导的主要载体。
  - 较高温度下电子能激发进入导带，所以导热性显著增大。
- 高分子材料热导率很低
  - 热传导是靠分子链节及链段运动的传递，其对能量传递的效果较差。







## 3.4 电性能

### Electrical Property

——材料被施加电场时所产生的响应行为

➤ 导电性

➤ 介电性

➤ 铁电性

➤ 压电性

# 10.4.1 导电性能

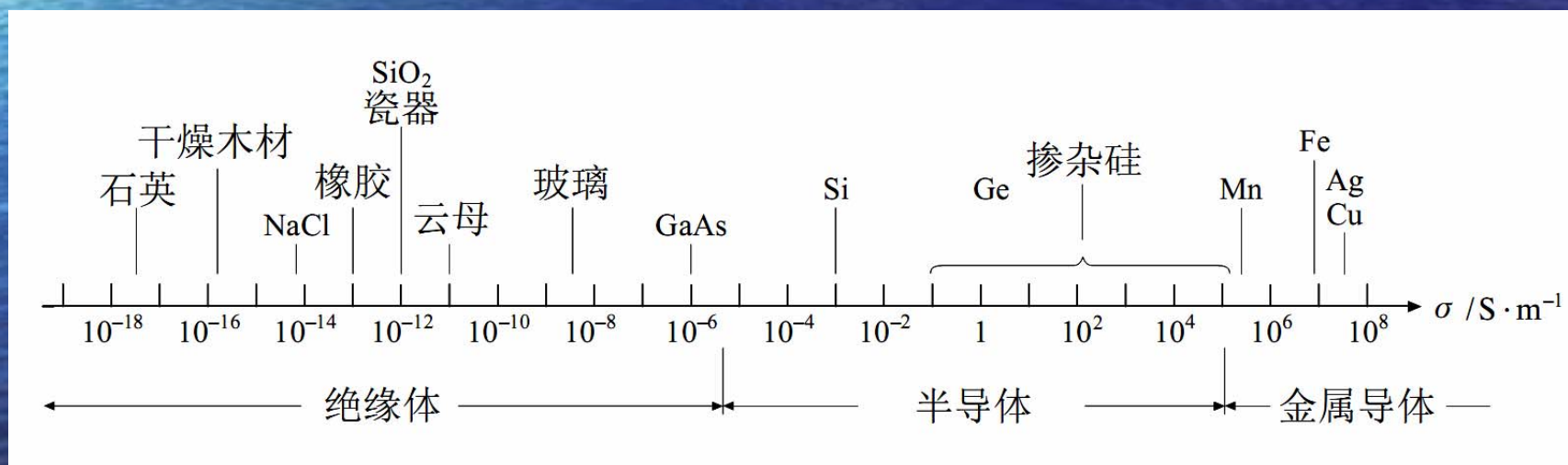
## Electrical Conductivity

金属：导体、半导体（半导体金属砷、碲等）

陶瓷：绝缘体、半导体

高分子材料：绝缘体、半导体、导体

其它：硅、锗（半导体），石墨（导体）



电阻:

$$R = \rho \left( \frac{l}{A} \right)$$

电阻率:  $\rho$

电导率:  $\sigma = 1/\rho$

2.1.3.5 Electrical property

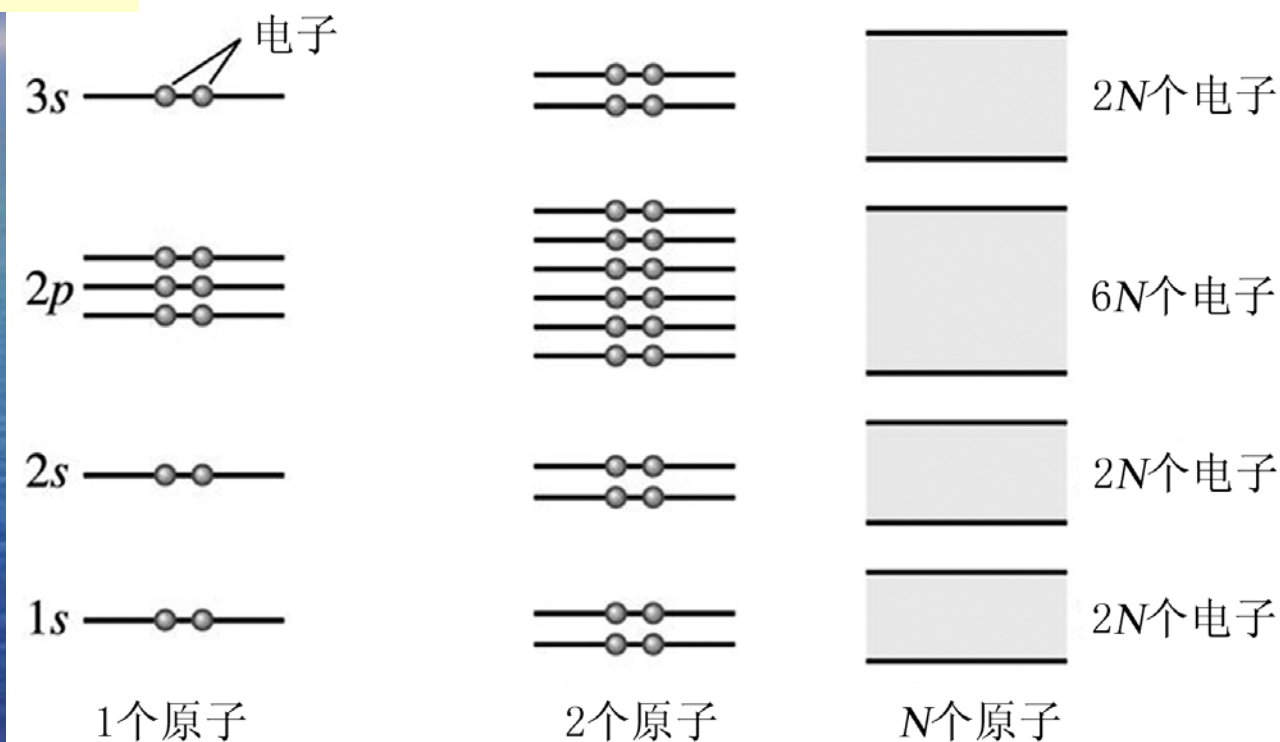
$$\sigma = nZ_e\mu$$

要增加材料的导电性，关键是增大单位体积内载流子的数目（ $n$ ）和使载流子更易于流动（增大 $\mu$ 值）。



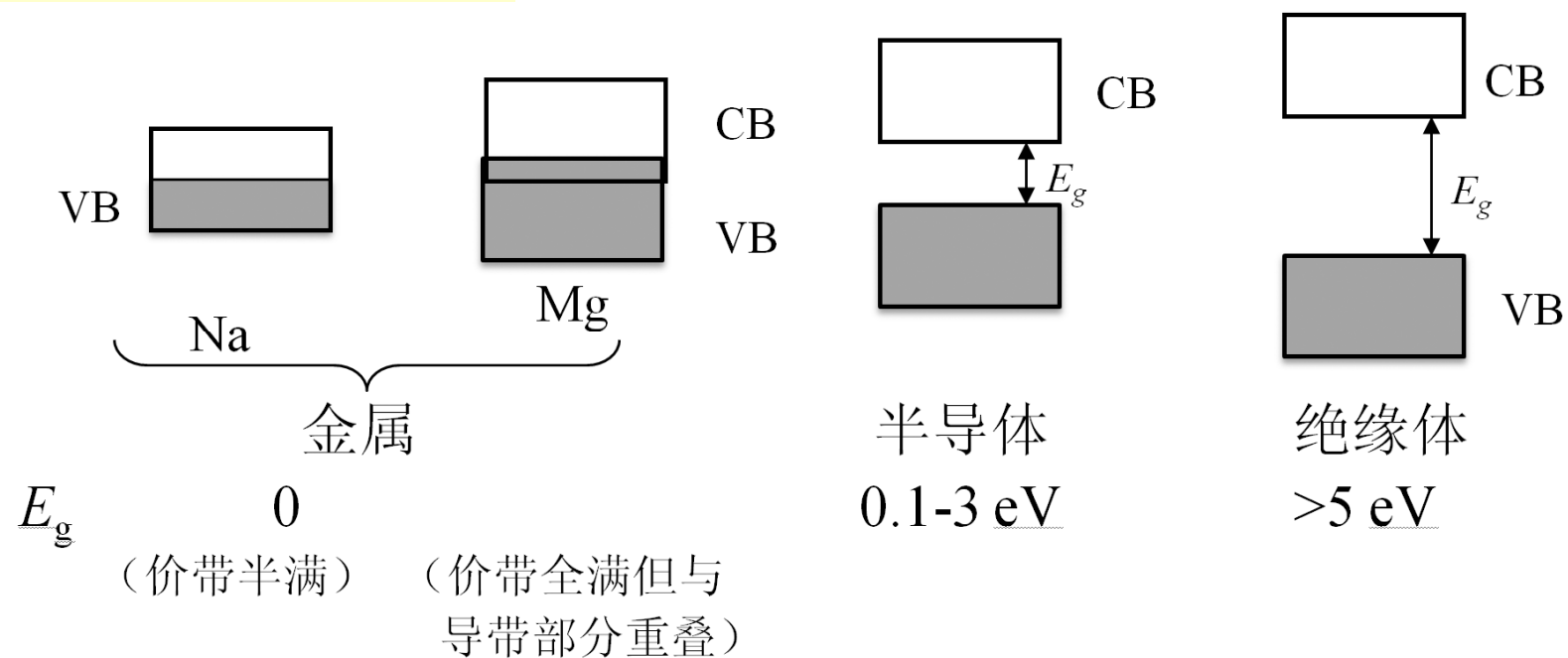
# 能带理论 (Band Theory)

## 能带的形成





## 各种材料的能带结构



## 10.4.2 介电性能

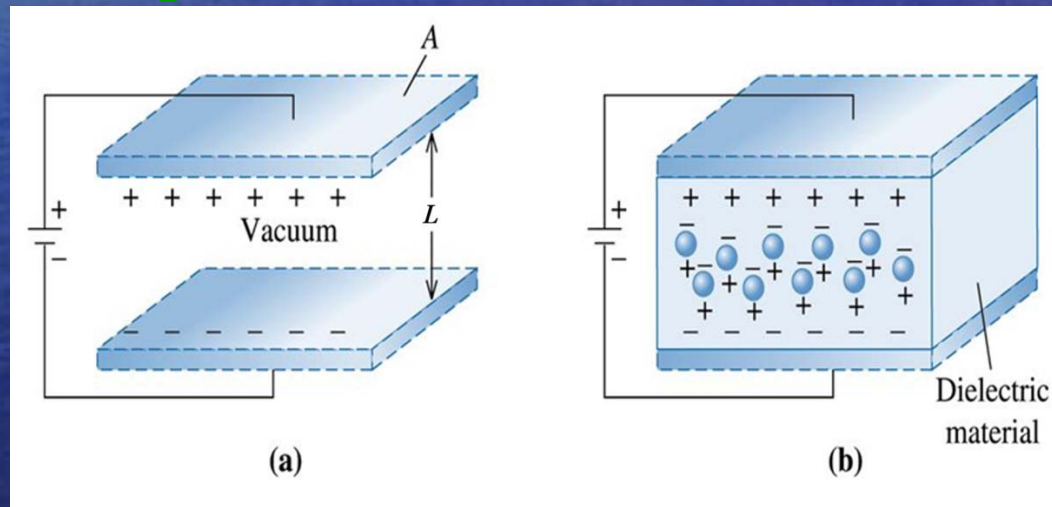
# Dielectric Property

电容 $C$  (capacitance) —— 电荷量 $q$ 与电压 $V$ 的比值:

$$C = q/V$$

平板电容计算:

$$C = \epsilon (A/L)$$



- $\epsilon$ : 介电常数, 表征材料极化和储存电荷的能力;
- 相对介电常数 $\epsilon_r$ :

$$\epsilon_r = \epsilon / \epsilon_0$$

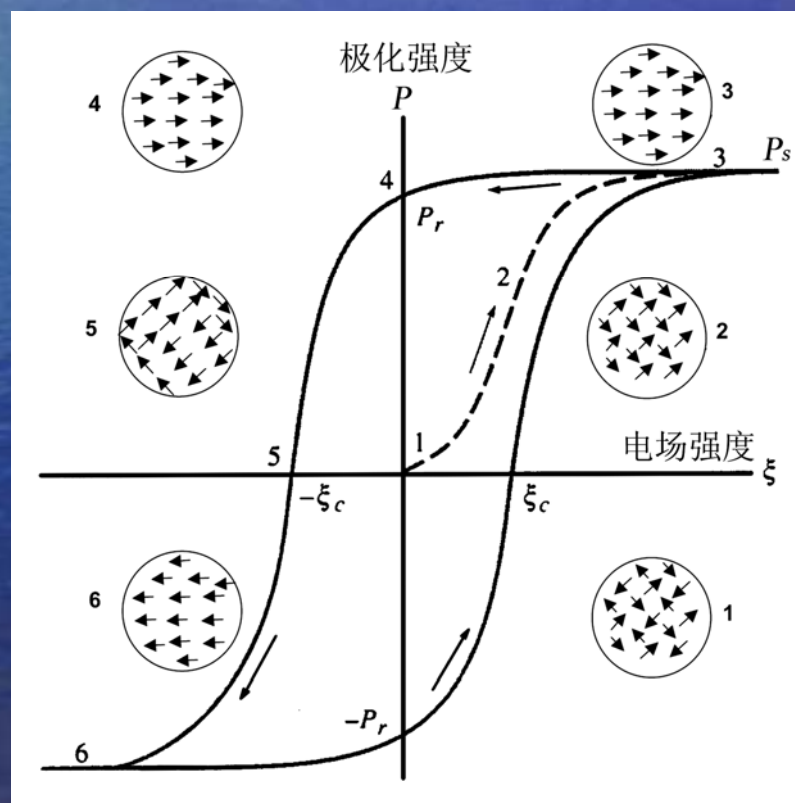
## 某些介电材料的性能

材 料	介电常数 $\epsilon_r$		介电损耗 $\tan\delta$ ( $10^6\text{Hz}$ )	介电强度 $\times 10^6 /$ $\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$
	60Hz	$10^6\text{Hz}$		
聚甲醛	7.5	4.7		12
聚乙烯	2.3	2.3	2.3	20
聚四氟乙烯	2.1	2.1	$< 2 \times 10^{-4}$	
聚苯乙烯	2.5	2.5	$1 \sim 3 \times 10^{-4}$	20
聚氯乙烯(无定形)	7	3.4	0.04~0.14	40
橡胶	4	3.2	$10^{-2}$	20
环氧树脂		3.6		
熔融氧化硅	3.8	3.8	$2 \times 10^{-4}$	
钠钙玻璃	7	7	$5 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2}$	10
氧化铝	9	6.5	$10^{-3} \sim 10^{-4}$	6
钛酸钡		3000	$10^{-2}$	12
TiO <sub>2</sub>		14~110	$2 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3}$	8
云母		7		40

# 10.4.3 铁电性与压电性

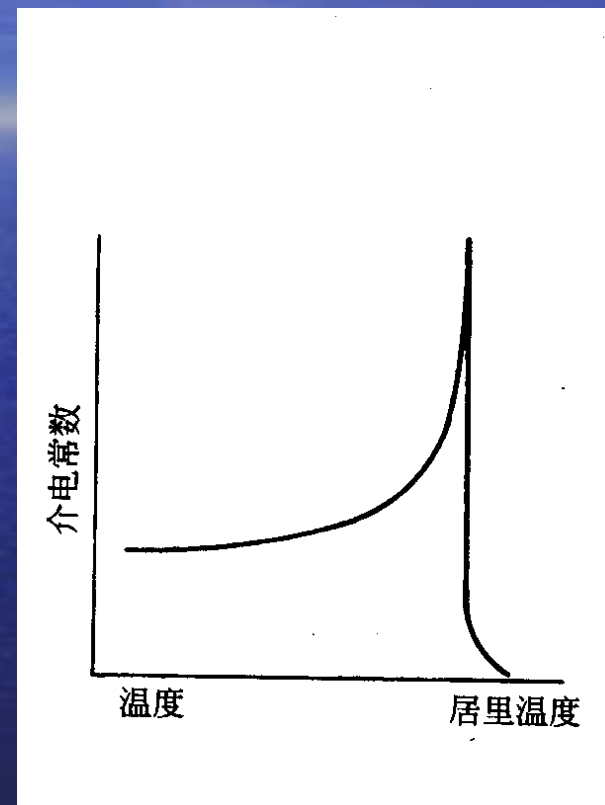
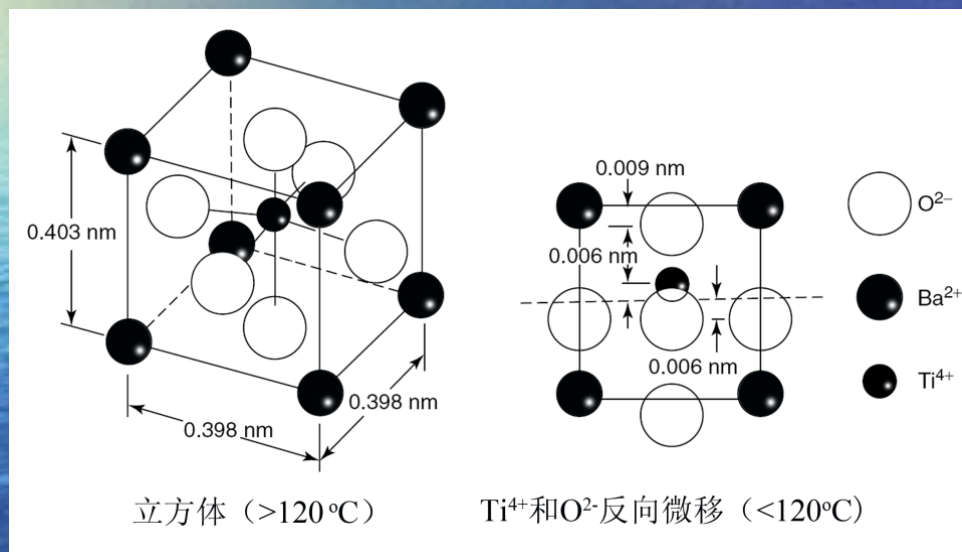
## Ferroelectricity and Piezoelectricity

铁电性——材料在除去外电场后仍保持部分极化状态



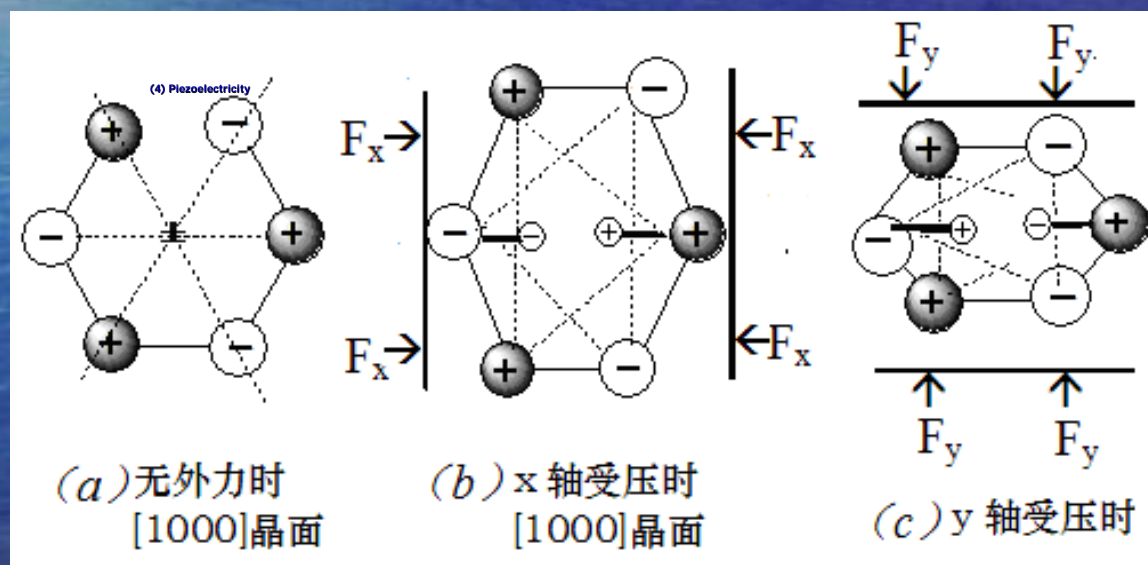


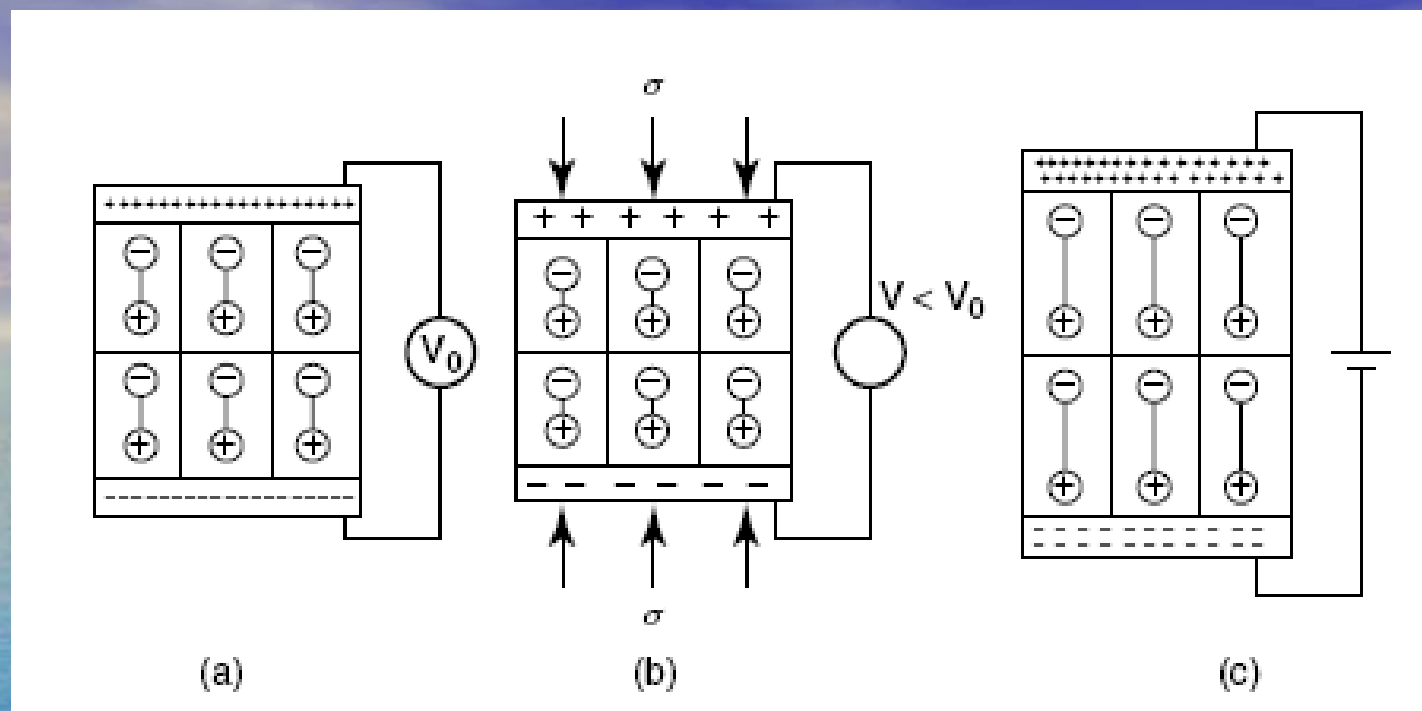
# 居里温度 $T_c$ Curie temperature



# 压电性 Piezoelectricity

外力  $\rightarrow$  极化  $\rightarrow$  电场





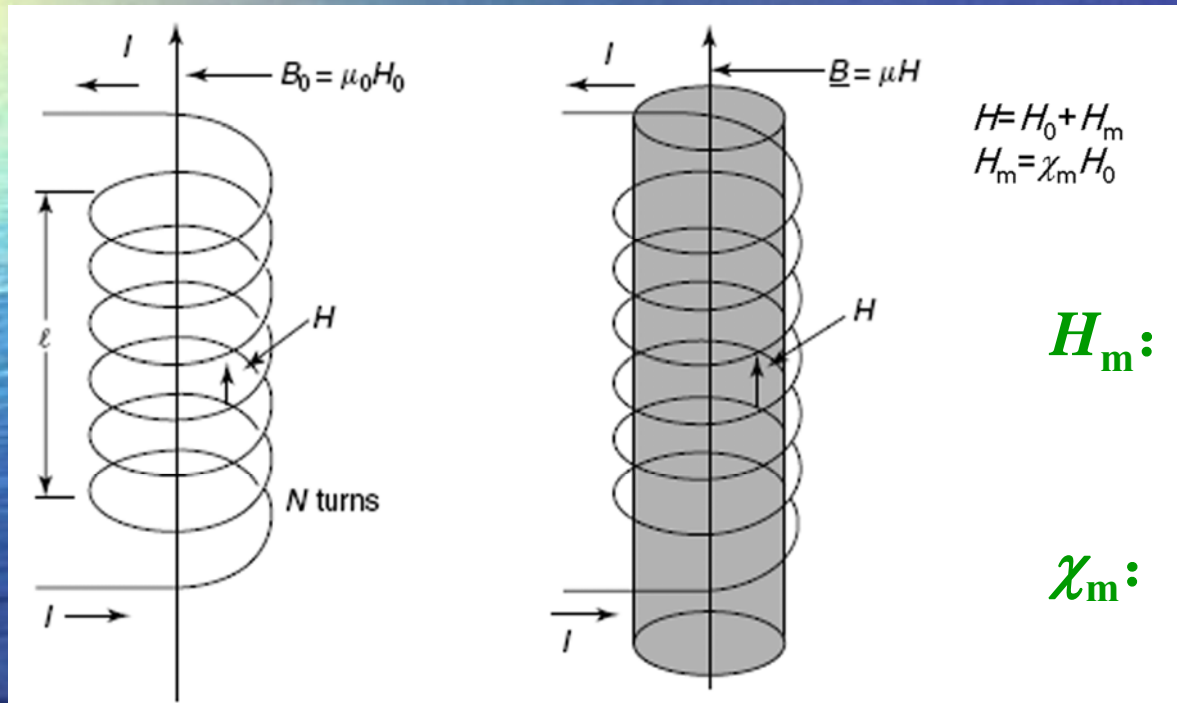
- (a) 施加一定电压
- (b) 施加压力 $\sigma$ ，产生反向电压，导致两端电压下降
- (c) 施加较大电压，材料产生变形

常用的压电陶瓷： $\text{BaTiO}_3$ 、 $\text{PbTiO}_3$ 、 $\text{PbZrO}_3$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

## 10.5 磁性

# Magnetic Property

### 10.5.1 磁性基本概念



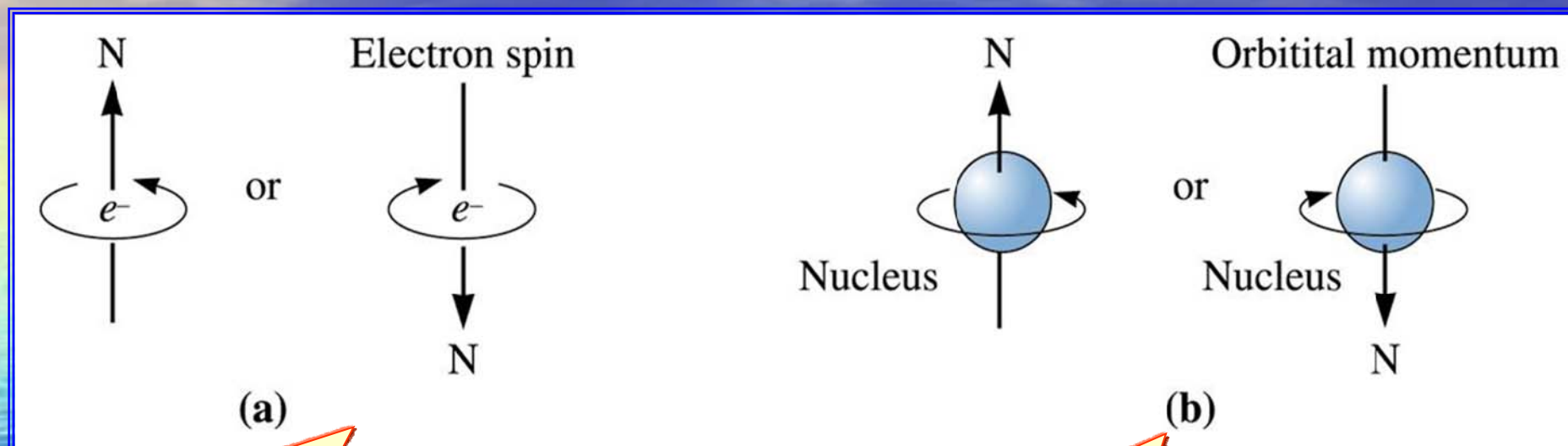
$H_m$ : 磁化强度  
magnetization

$\chi_m$ : 磁化率  
magnetic susceptibility



# 磁性的来源——磁偶极子

## magnetic dipoles



The spin of the electron produces a magnetic field with a direction dependent on the quantum number  $m_s$

Electrons orbiting around the nucleus create a magnetic field around the atom

## 10.5.2 磁性的种类

- 反磁性 (diamagnetism)

$$\chi_m < 0$$

- Hg、Cu、Ag、Pb
- 金刚石、MgO、NaCl
- 绝大多数高分子材料

磁场撤去后  
磁效应消失

- 顺磁性 (paramagnetism)

$$\chi_m > 0$$

- 含有非零角动量原子 (例如过渡金属) 的材料。

$$\chi_m \propto T^{-1} \text{ (居里定理)}$$

- 一些非过渡金属 (例如Al)。

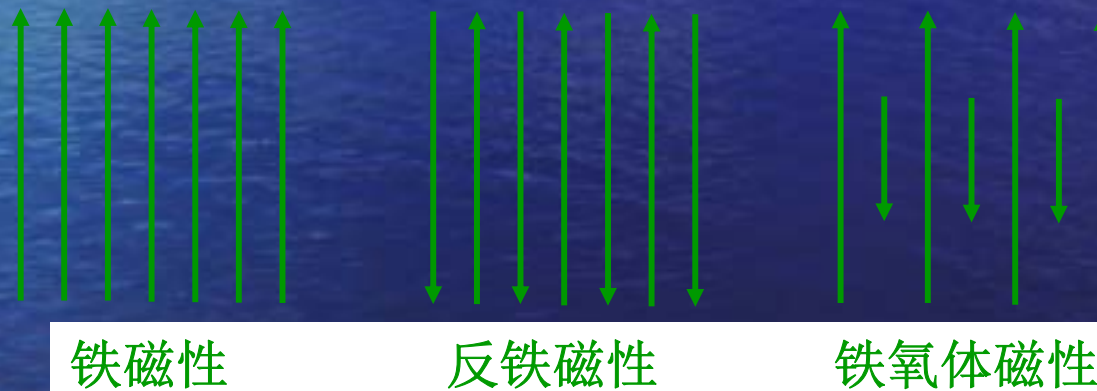
$$\chi_m \text{ 与 } T \text{ 无关}$$

- 铁磁性 (ferromagnetism)
  - 在不太强的磁场中，就可以磁化到饱和状态。
  - 铁磁居里温度  
ferromagnetic Curie temperature

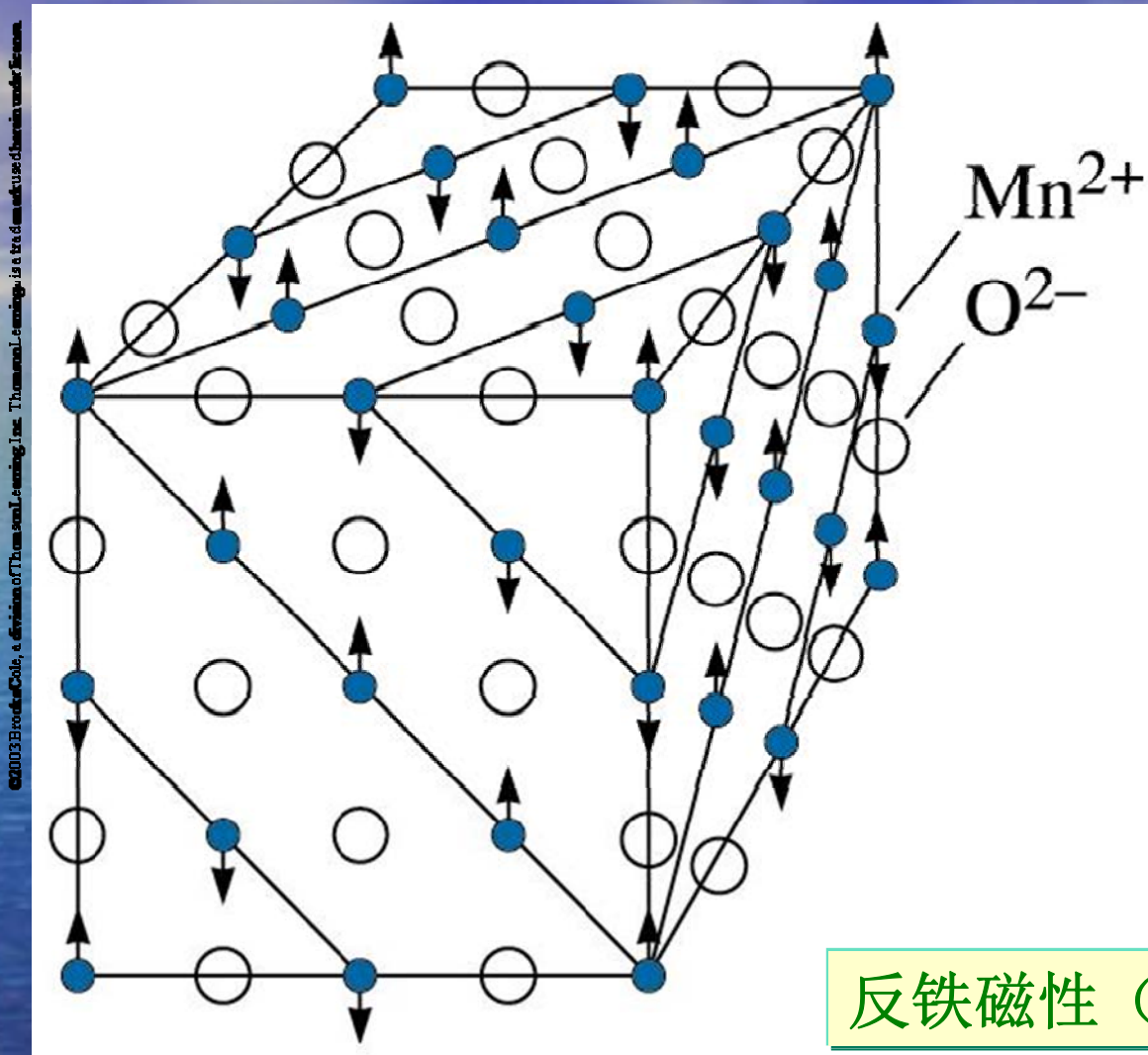
Unpaired 3d electrons	Atom	Number of electrons	Electronic configuration 3d orbitals					4s electrons
3	V	23						2
5	Cr	24						1
5	Mn	25						2
4	Fe	26						2
3	Co	27						2
2	Ni	28						2
0	Cu	29						1



- 反铁磁性 (antiferromagnetism)
  - 在外电场作用下, 相邻磁矩反向排列。
  - Mn、Cr
- 铁氧体磁性 (ferrimagnetism)
  - 不同的磁矩反平行排列时, 在一个方向呈现出净磁矩。
  - 代表: 磁铁矿  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

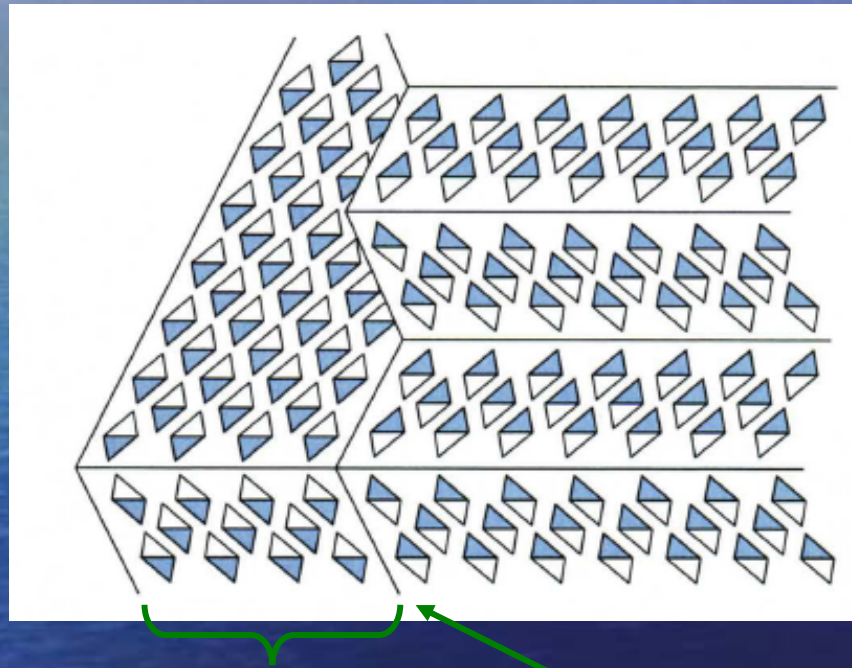






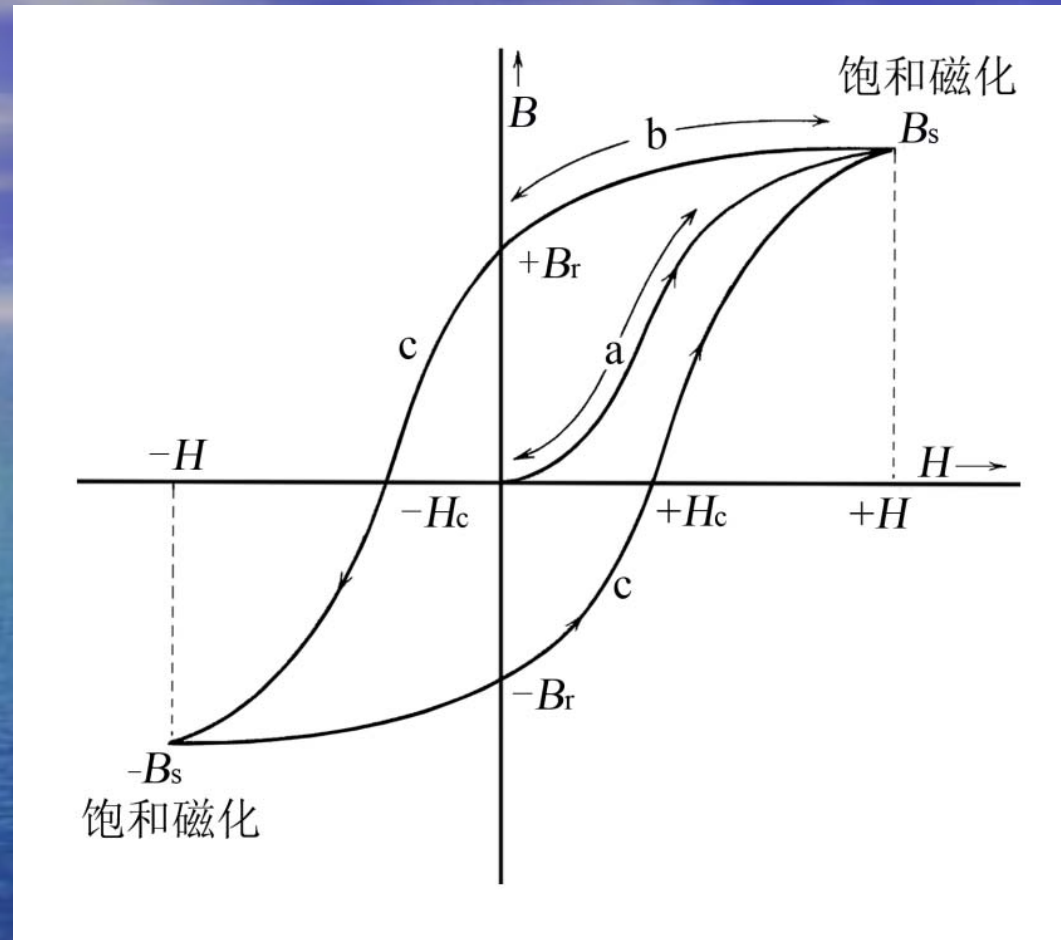
## 10.5.3 磁畴和磁化曲线

磁畴——自旋磁矩在一个个微小区域内“自发地”整齐排列起来而形成的磁化小区域。



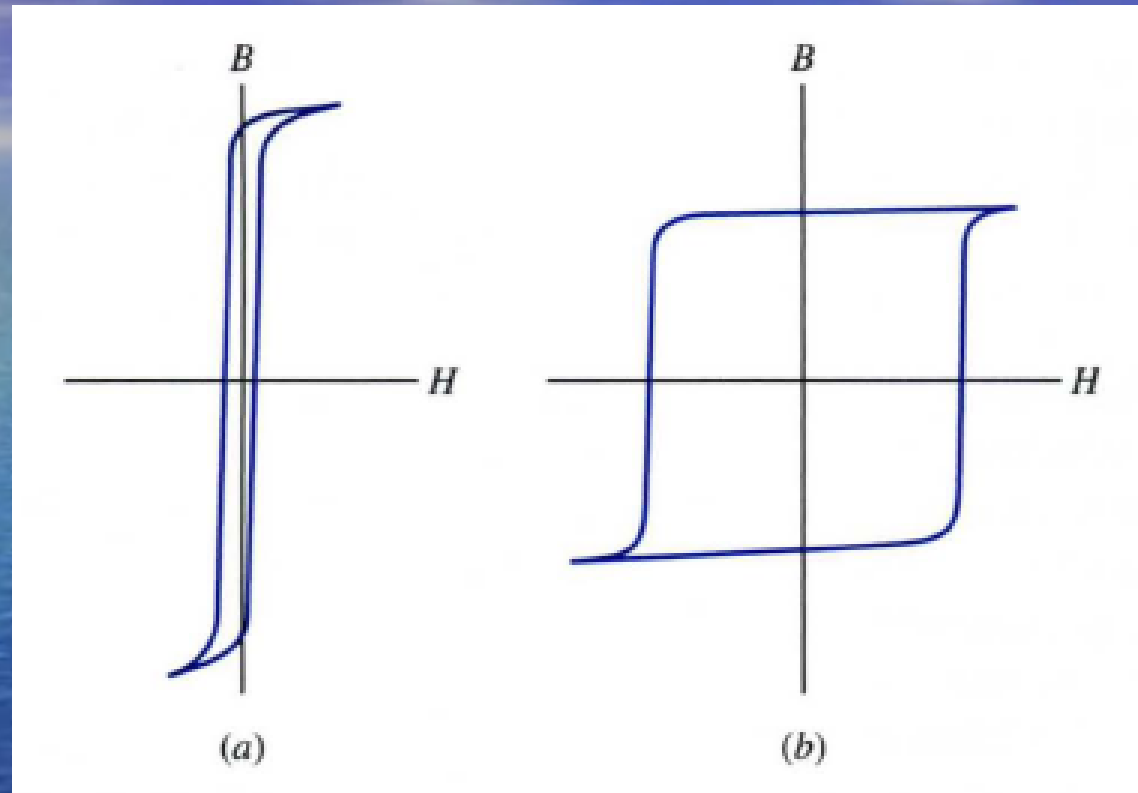
磁畴  
Magnetic Domain

磁畴壁  
Magnetic Domain Wall



## 磁滞回线 hysteresis loop





软磁材料

硬磁材料



# 10.6 光学性能

## Optical Property

- 光的吸收和透过
- 光的反射和折射
- 材料的颜色

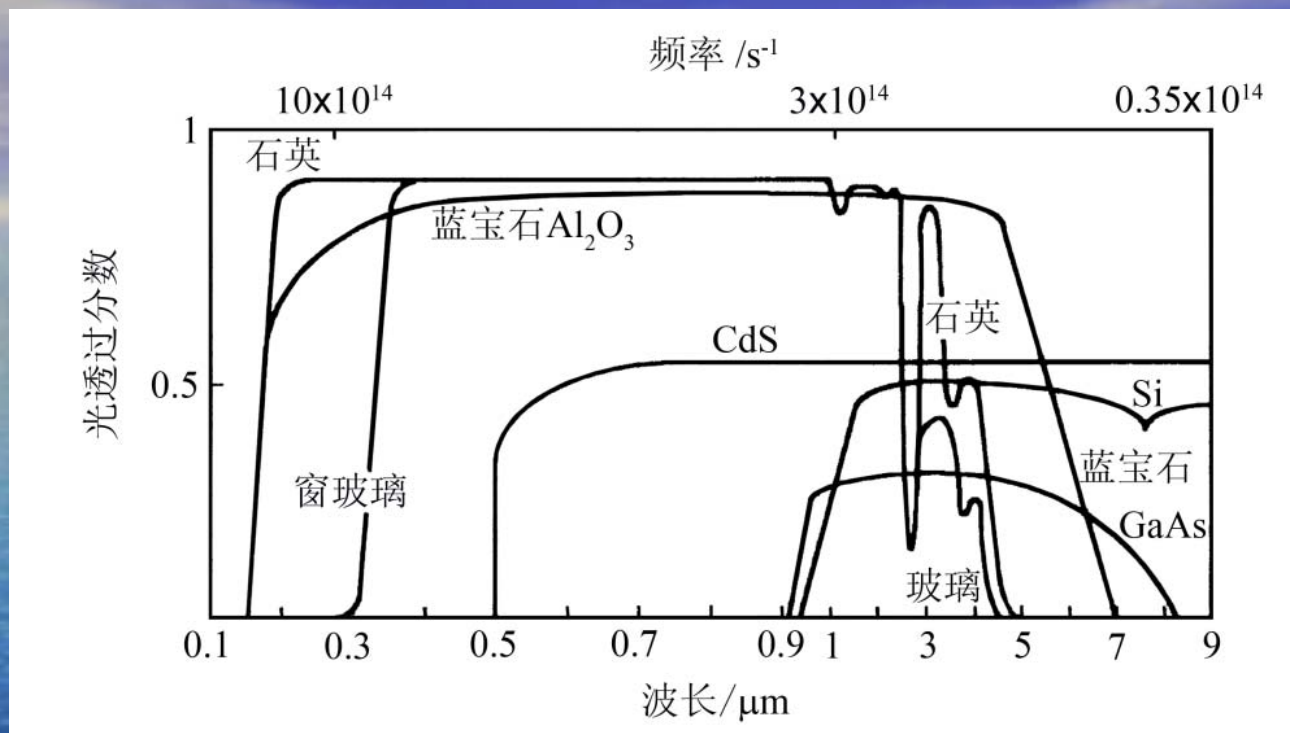
## 10.6.1 光的吸收和透过

- 金属材料：不透明；
- 半导体和其它非金属材料：取决于能隙 $E_g$ ；

$$E(\text{eV}) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.62 \times 10^{-34} (\text{J} \cdot \text{s}) \times 3 \times 10^8 (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})}{\lambda(\text{nm}) \times 10^{-9}} \times 6.242 \times 10^{18} (\text{eV} \cdot \text{J}^{-1}) = \frac{1240}{\lambda(\text{nm})}$$

$$380\text{nm} \Leftrightarrow 3.26\text{eV}$$

- 晶格热振动：对长波区的可见光和红外光产生吸收；
- 高分子材料：无定形透明，结晶影响透明性（晶粒对光的散射）



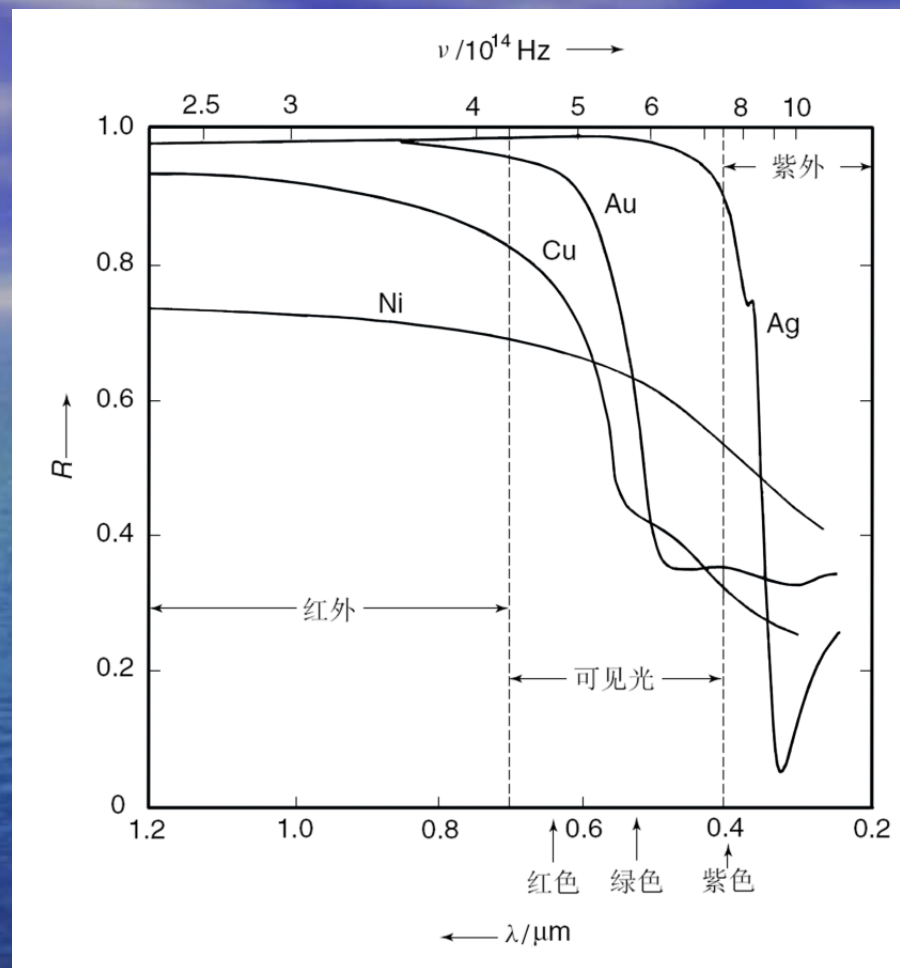
几种无机材料的光透过曲线



## 10.6.2 光的反射和折射

- 金属材料：强反射（金属光泽）；
  - 电子吸收光能后激发到较高能态，随即又以光波的形式释放出能量回到低能态
- 无机非金属材料：主要受介质的折射率差影响；
  - 当光线从一种介质入射另一种介质时，介质的折射率差别越大，反射就越强。
- 材料的折射率受其结构影响
  - 单位体积中原子的数目越多，或结构越紧密，则光波传播受影响越大，从而折射率越大。
  - 原子半径越大(极化率大)，折射率就越大。





几种金属材料的反射率随光波波长变化曲线

## 10.6.2 材料的颜色

- 金属材料：颜色取决于其反射光的波长；
- 无机非金属材料：颜色通常与光吸收特性有关；

