

第一章 原子结构与键合

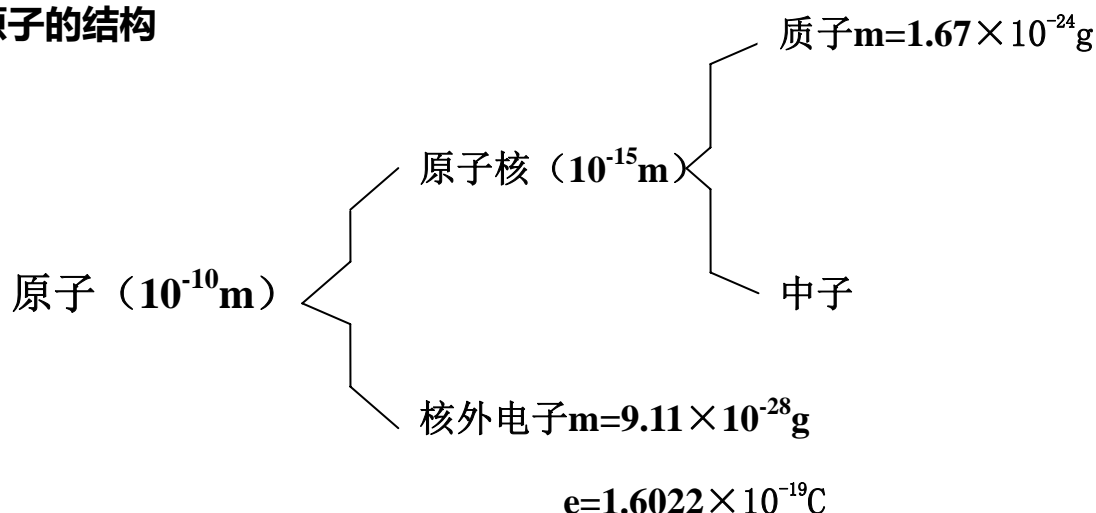
概述：了解物质由原子组成，而组成材料的各元素的原子结构和原子间的键合是决定材料性能的重要因素。

第一节 原子结构

1.物质的组成

物质是由无数微粒按一定方式聚集而成的，这些微粒可能是原子、分子或离子；**分子**是能单独存在且保持物质化学特性的一种微粒；**原子**是化学变化中的最小微粒。

2.原子的结构



3.原子的电子结构

电子的状态和在某处出现的机率可用薛定谔方程的解/波函数来描述，即原子中每个电子的空间位置和能量可用四个量子数来确定：

a 主量子数 (n): 决定原子中电子的能量及与核的平均距离，即

表示电子所处的量子壳层。如 K、L、M...；

b 轨道角动量量子数 (l) : 表示电子在同一壳层内所处的能级，与电子运动的角动量有关。如 s、p、d、f...；

c 磁量子数 (m) : 给出每个轨道角动量量子数的能级数或轨道数，为 $2l+1$, 决定电子云的空间取向；

d 自旋角动量量子数 (s) : 反映电子不同的自旋方向，其值可取 $\pm \frac{1}{2}$ 。

核外电子的排布规则：

a 能量最低原理：电子的排布总是尽可能使体系的能量最低；

b Pauling 不相容原理：在一个原子中，不可能有上述运动状态完全相同的两个电子；

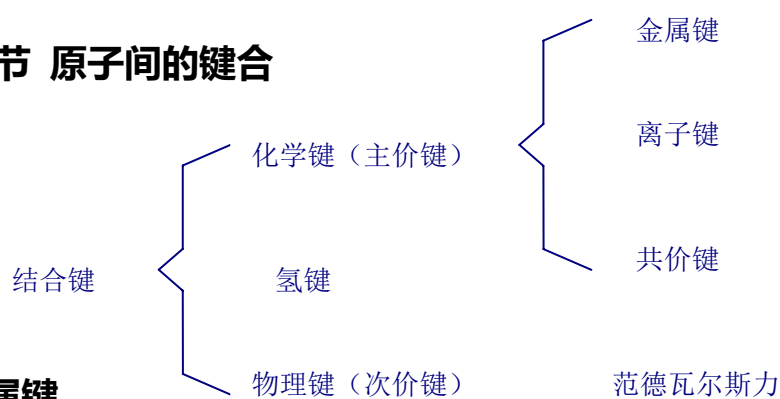
c Hund 规则：在同一个亚层中的各个能级中，电子的排布尽可能分占不同的能级，而且自旋方向相同；

4.元素周期表

元素是具有相同核电荷数的同一类原子的总称；元素的外层电子结构随着原子序数的递增而呈周期性的变化规律称为**元素周期律**；元素周期表是元素周期律的表现形式；元素的性质、原子结构和该元素在周期表中的位置三者之间有着密切的关系。

第二节 原子间的键合

1.金属键



由金属中的自由电子与金属正离子相互作用所构成的键合称金属键。特定：电子共有化、既无饱和性又无方向性。

由于金属键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间的相互位置时，不至于破坏金属键，这就使金属具有良好的延展性，并且由于自由电子的存在，金属一般具有良好的导电和导热性能。

2.离子键

离子键即，正负离子间的相互作用。特定：以离子为结合单元、无饱和性和方向性。

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。但在熔融状态下，正负离子在外电场作用下可以自由运动，此时呈现离子导电性。

3.共价键

原子间通过共用电子对而形成的化学键即为共价键。可分为极性键和非极性键。特点：有方向性和饱和性。

共价晶体中各个键之间都有确定的方位，配位数较小，共价键的结合力极为牢固，故共价晶体具有结构稳定、熔点高、质硬脆等特点。由于束缚在相邻原子间的“共用电子对”不能自由运动，共价结合的材料一般是绝缘体，导电能力较差。

4. 范德瓦尔斯力

分子间力

- 静电力：固有偶极间的相互作用， $F \propto \frac{1}{T^* r^7}$
- 诱导力：固有偶极与诱导偶极间的作用 $F \propto \frac{1}{r^7}$
- 色散力：诱导偶极间的相互作用 $F \propto \frac{1}{r^7}$

特点：次价键、无方向性、无饱和性

5.氢键

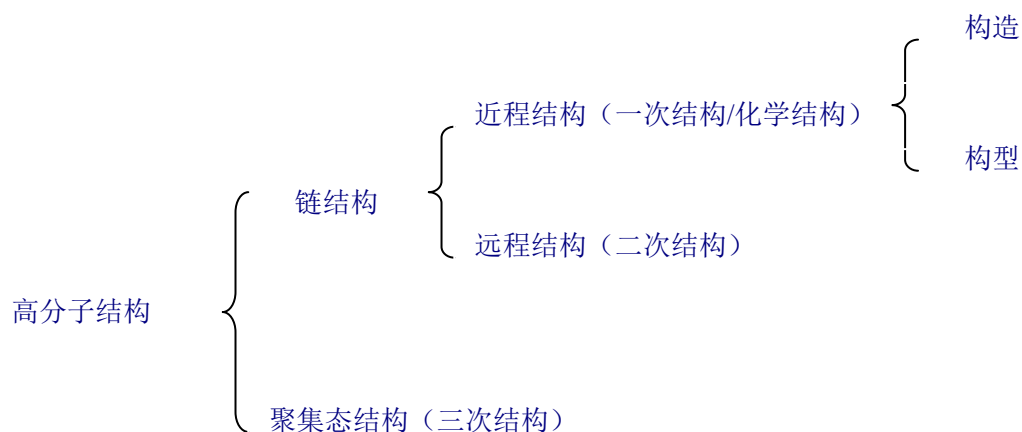
属于极性分子键，存在于HF、H₂O、NH₃等分子间，有饱和性和方向性。

化合物 AB 中离子键所占的比例 IC 近似计算公式

$$IC = [1 - e^{-0.25(x_A - x_B)^2}] \times 100\%$$

式中 x_A 、 x_B 分别为A、B元素的电负性。

第三节 高分子链☆



“构造”：研究分子链中原子的类型和排列，高分子链的化学结构分类，结构单元的链接顺序，链结构的成分，高分子的支化、交联与端基等内容；

“构型”：取代基围绕特定原子在空间的排列规律；

“远程结构”：单个高分子的大小与形态，链的柔顺性及分子在各种环境中所采取的构象；

“聚集态结构”：高分子材料整体的内部结构。包括晶态、非晶态、取向态、液晶态及织态，前四种描述高分子聚集体中分子间是如何堆砌的称三次结构，织态指不同分子间或高分子与添加剂分子间的排列或堆砌结构，又称高次结构。

1.近程结构

构造：结构单元的化学组成：碳链高分子、杂链高分子、元素有机高分子、无机高分子

分子链的几何形态：线型、支化型、交联型、三维网状结构

结构单元的链接方式：

均聚物：头-头链接、头-尾链接、尾-尾链接

共聚物：无规共聚、交替共聚、嵌段共聚、接枝共聚

构型：旋光异构：全同立构、间同立构、无规立构

几何异构：全顺式、全反式、顺反兼有式

2.远程结构

高分子的大小：多分散性

单个高分子的构象：伸直链、折叠链、螺旋链、无规线团

链的柔顺性： $l_p = l \exp(\frac{-\Delta\varepsilon}{RT})$ $\Delta\varepsilon$ ：各种构象间的势垒

均方末端距的计算（表示高分子链的蜷曲程度）

自由结合链：无键角限制，无内旋转势垒

$$\overline{h_{f,j}} = \sqrt{n} * l \quad n: \text{键数} \quad l: \text{键长}$$

自由旋转链：受键角 θ 的限制

$$\overline{h_{f,r}} = \sqrt{n} * l * \sqrt{\frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}} = \sqrt{n} * \cot \frac{\theta}{2} * l$$

等效自由结合链 : (高斯链)

$$\overline{h_0} = \sqrt{n_e} * l_e$$

n_e :链段数

l_e :链段长度

第二章 固体结构

概述：物质聚集状态通常分为气态、液态、固态。固态物质按其原子排列特征又分为晶态和非晶态，前者中原子在空间呈有规律的周期性重复排列，而后者中原子呈无规则排列；材料的性能与材料中各元素的原子结构和键合、原子的排列和运动规律及原子集合体的形貌特征等密切相关，因此，研究固态物质内部结构，即原子排列和分布规律是了解和掌握材料性能的基础，只有这样才能我们从物质内部找到改善和发展新材料的途径。

第一节 晶体学基础

1.空间点阵与晶胞

空间点阵：将理想晶体中的质点抽象为几何点，这些几何点在空间周期性排列所组成的阵列；

晶胞：由空间点阵中选取的基本单元即为晶胞，但必须服从一定的选取规则；

晶胞选取规则：1.选取的平行六面体应能反映出点阵的最高对称性；2.平行六面体中棱和角相等的数目应最多；3.当棱边夹角存在直角时，直角数目应最多；4.在满足上述条件下，平行六面体应具有最小体积。

晶系与布拉维点阵:

晶系	晶胞参数	布拉维点阵	举例
三斜	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	简单三斜	K_2CrO_7
单斜	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	简单单斜，底心单斜	$\beta-S, CaSO_4 \cdot 2H_2O$

正交	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单正交, 底心正交, 体心正交, 面心正交	$\alpha\text{-S, Fe}_3\text{C}$
六方	$a_1 = a_2 = a_3 \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	简单六方	Zn, Cd
菱方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	简单菱方	As, Sb, Bi
四方	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单四方, 体心四方	TiO ₂
立方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	简单立方, 体心立方, 面心立方	Cu, Ag, Au

晶体结构与空间点阵的关系：☆

空间点阵是晶体中质点排列的几何学抽象，用以描述和分析晶体结构的周期性和对称性，由于各点阵的周围环境相同，故它只能由 14 中类型；而晶体结构指晶体中实际质点（原子、分子或离子）的具体排列情况，它们能组成各种类型的排列，因此实际存在的晶体结构是无限的。

2.晶向指数与晶面指数☆

晶向指数 $[uvw]$ 晶向族 $\langle uvw \rangle$ 类似于向量的方向向量

晶面指数 (hkl) 晶面族 $\{ hkl \}$ 类似与平面的法向量

三轴定向与四轴定向之间的转换：

$$[UVW] \quad [uvtw]$$

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

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

晶带：所有平行或相交于某一晶向的晶面构成一个晶带。

晶带定律： $hu + kv + lw = 0$

晶面间距计算公式：

对于简单晶胞如下：

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

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

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

对于复杂晶胞：需考虑附加原子面

体心立方：h+k+l=奇数；面心立方：h、k、l 不全为奇数或不全为偶数；密排六方：h+2k 为三的整数倍，l 为奇数等情况下均有附加原子面。

3.晶体的对称性

对称元素有**宏观和微观**之分

宏观对称元素有：回转对称轴（ L^n ）、对称面（ m ）、对称中心（ i ）、

回转反演轴（ L_i^n ）

微观对称元素有：滑动面（反映+平移）、螺旋轴（旋转+平移）

点群：一个晶体中所有点对称元素的集合，共 32 个

空间群：用以描述晶体中原子组合的所有可能方式，是确定晶体结构的依据，它是通过宏观和微观对称元素在三维空间组合得出的，共 230 个空间群。

4.极射投影

原理：参考球；极点，代表晶向、晶面的直线与参考球的交点；极射面/投影面；投射点；基圆；极射赤道投影、极射平面投影（投影面是否为赤道面）。

乌尔夫网的应用：

标准投影：以平行于晶体的某一晶面的平面作为投影面

立方晶系标准投影图的特点：

- 1.同一经线上的晶面属于同一晶带
- 2.同一纬线上的晶面属于同一晶面族

5.倒易点阵的应用

有关倒易点阵：人们在研究晶体对X射线或电子束的衍射效应时知道，某晶面（ hkl ）能否产生衍射的重要条件就是该面相对于入射束的取向，以及晶面间距 d_{hkl} 。因此，为了从几何上形象地确定衍射条件，人们试图找到一种新的点阵，使该点阵的每一个结点都对应着实际点阵中的一些晶面，即不仅反映该晶面的取向，而且反映晶面间距。具体来说，要求从新点阵原点 O 至任一结点 $P(hkl)$ 的矢量 \overrightarrow{OP} 正好沿实际点阵中（ hkl ）面的法线方向，而 OP 的长度就等于晶面间距的倒数，即 $|\overrightarrow{OP}|=1/d_{hkl}$ 。这样的新点阵就叫**倒易点阵**。

- 1.解释 X-Ray 及电子衍射图像
- 2.研究能带理论
- 3.推导晶体学公式

第二节 金属的晶体结构

1.三种典型金属晶体结构的晶体学特征

晶体结构 参数		FCC/A1	BCC/A2	HCP/A3
点阵参数		a	a	a,c(c/a=1.633)
原子半径/R		$\frac{\sqrt{2}}{4}a$	$\frac{\sqrt{3}}{4}a$	$\frac{a}{2}, \frac{1}{2}\sqrt{\frac{a^2}{3} + c^2}$
晶胞内原子数/n		4	2	6
配位数/CN		12	8	12
致密度/K		0.74	0.68	0.74
四面体 间隙	数量	8	12	12
	大小	0.225R	0.291R	0.225R
八面体 间隙	数量	4	6	6
	大小	0.414R	0.154R<100> 0.633R<110>	0.414R

FCC:face-centred cubic **BCC**:body-centred cubic

HCP:hexagonal close-packed

2.多晶型性

某种元素从一种晶体结构转变为另一种晶体结构的固态相变称为**同素异构转变** ;而某种化合物经历上述的固态相变称为**同分异构转变或多晶型性转变** ;同素异构转变对于金属是否能够通过热处理操作来改变它的性能具有重要意义。

第三节 金属的相结构☆

合金 :指由两种或两种以上的金属或金属与非金属经熔炼、烧结或其它方法组合

而成并具有金属特性的物质。**合金化**的目的是改变和提高金属材料的性能。组成合金的基本的、独立的物质称为**组元**；**相**：指合金中具有同一聚集状态、同一晶体结构和性质并以界面相互隔开的均匀组成部分；**合金相**可分为**固溶体**和**中间相**两大类。

1.固溶体

固溶体指以某一组元为溶剂，在其晶体点阵中溶入其它组元原子所形成的均匀混合的固态溶体。它**最大的特点是保持溶剂的晶体结构类型**；根据溶质在固溶体点阵中的位置可分为置换固溶体和间隙固溶体；按固溶度则分为有限固溶体和无限固溶体；按溶质在固溶体中的排布，则分为有序固溶体和无序固溶体；若按溶剂类型则分为第一类固溶体和第二类固溶体。

影响置换固溶体溶解度的因素：

- ①晶体结构（晶体结构相同是形成置换/无限固溶体的必要条件）
- ②原子尺寸因素
- ③化学亲和力（电负性因素）
- ④原子价/电子浓度 ⑤温度

电子浓度计算公式：

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

A、B:溶剂和溶质的原子价 x:溶质的原子数分数

☆ 对于一价金属溶剂的极限电子浓度分别为：

FCC,1.36;BCC,1.48;HCP,1.75。(08年考过)

形成间隙固溶体的条件：

① $\Delta r > 41\%$ ② 溶质为 H, C, B 等 ③ 溶剂为过渡金属

形成有序固溶体/超结构的条件：

$$\varepsilon_{AB} < \frac{(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB})}{2}$$

ε : 结合能

说明：对于某些成分接近一定原子比的无序固溶体。当它从高温缓冷至某一临界温度时，溶质原子会从统计随机分布状态过渡到占有一定位置的规则排列状态，即发生有序化，形成有序固溶体。

影响固溶体有序化的因素：

① 温度 ② 合金成分（比列） ③ 冷速

2.中间相

中间相：组成合金相的异类原子有固定的比例，所形成的固相晶体结构与所有组元均不相同，且这种相成分多数处在 A 在 B 中的溶解限度和 B 在 A 中的溶解限度之间，即落在相图的中间部位，**根据影响因素可分为：正常价化合物、电子化合物、原子尺寸因素化合物。**

正常价化合物的特点：

I 化学价符合原子价规律 II 电负性差越大，越稳定

III 有明显的金属特性 举例：Mg₂Si

电子化合物特点：

I 电子浓度是决定晶体结构的主要因素 II 可用化学式表示其组成，但不符合化合价规律，成分在一定范围内变化。

III 原子间的结合以金属键为主，有明显的金属特性

举例：γ-黄铜

原子尺寸因素化合物：

根据结构不同可将原子尺寸因素化合物分为间隙相、间隙化合物、拓扑密堆相。前两者组成原子半径差较大，后者原子半径差较小。

间隙相的特点：

① $\frac{r_X}{r_M} < 0.59$ ②简单晶体结构

③结合键为共价键和金属键，高熔点、高硬度，是合金工具钢和硬质合金中的主要强化相。

举例：过渡金属氢化物，过渡金属氮化物，TiC, VC 等。

间隙化合物的特点：

① $\frac{r_X}{r_M} > 0.59$ ②复杂晶体结构

③结合键为共价键和金属键，熔点和硬度均较高，是钢中的主要强化相。

举例：M₃C型、M₇C₃型、M₂₃C₆型、M₆C型，M代表Cr、Fe、W等过渡金属。

拓扑密堆相是由两种大小不同的金属原子所构成，大小原子通过适当的配合形成空间利用率和配位数都很高的复杂结构，具有拓扑特征，又称 TCP 相。特点：

①由配位数为 12、14、15、16 的配位多面体堆垛而成

②呈层状结构 举例：拉弗氏相（Mg 合金中的强化相），σ 相（钢中的脆硬相）

金属间化合物的应用：

超导体，半导体，强磁体，储氢材料，高温材料，耐蚀材料，形状记忆材料等

第四节 离子晶体结构

1.离子晶体的结构规则

I 负离子配位多面体规则：在离子晶体中，正离子的周围形成了一个负离子配位多面体，正负离子间的平均距离取决于离子半径之和，而正离子的配位数则取决于离子半径之比。

离子半径比、配位数与配位多面体的形状之间的关系：

R^+/R^-	正离子配位数	负离子配位多面体
$0 \rightarrow 0.155$	2	哑铃状
$0.155 \rightarrow 0.225$	3	三角形
$0.225 \rightarrow 0.414$	4	四面体
$0.414 \rightarrow 0.732$	6	八面体
$0.732 \rightarrow 1.00$	8	立方体
1.00	12	最密堆积/十四面体

II 电价规则：在一个稳定的离子晶体结构中，每个负离子的电价 Z_- 等于或近似于与临近的各个正离子静电键强度 S 的总和

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

S_i ：第 i 种正离子静电键强度； Z_+ ：正离子电荷；

n ：正离子配位数

III 负离子多面体共用顶、棱和面的规则：在一配位结构中，共用棱，特别是共用面的存在，会降低这个结构的稳定性。对于电价高、配位数低的正离子，此效应尤为显著。

IV 不同类正离子配位多面体间的连接规则：在含有两种以上正离子的

离子晶体中，一些电价较高、配位数较低的正离子配位多面体之间，有尽可能互不结合的趋势。

V 节约规则：在同一晶体中，同种正离子与同种负离子的结合方式应最大限度的趋于一致。

2.典型离子晶体结构

AB 型化合物:

<div>晶体结构 参 数</div>	<i>CsCl 型结构</i>	<i>NaCl 型结构</i>	<i>β-ZnS/闪锌矿型结构</i>	<i>α-ZnS/纤锌矿型结构</i>
点阵结构类型	简单立方	面心立方	面心立方	六方晶系
配位数/CN	8	6	4	4
晶胞内原子数/Z	1	4	4	2
举例	CsBr、 CsI	MgO 、 NiO	CuCl	ZnO

AB₂型化合物:

<div>晶体结构 参 数</div>	<i>点阵类型</i>	<i>阴离子配位数</i>	<i>阳离子配位数</i>	<i>晶胞内原子数</i>	<i>举例</i>
CaF ₂ /萤石型结构	面心立方	4	8	4	C-ZrO ₂
TiO ₂ /金红石型结构	四方晶系	3	6	2	PbO ₂ MnO ₂
β-方石英结构	复杂面心立方	2	4	8	Null

A₂B₃型化合物：

刚玉型结构 (α -Al₂O₃) :菱方晶系 , CN : 4、 6 Z=2

同类结构 : Cr₂O₃ , α -Fe₂O₃。

ABO₃型化合物：

钙钛矿/CaTiO₃型结构：立方晶系 , CN : 12、 6、 6 Z=1

同类结构 : BaTiO₃、 PbTiO₃

方解石/CaCO₃型结构：菱方晶系 , CN : 6 Z=4

AB₂O₄型化合物：

尖晶石/MgAl₂O₄型结构：面心立方点阵 CN : 4、 6、 4 Z=8

同类结构 : ZnFe₂O₄、 MnAl₂O₄。

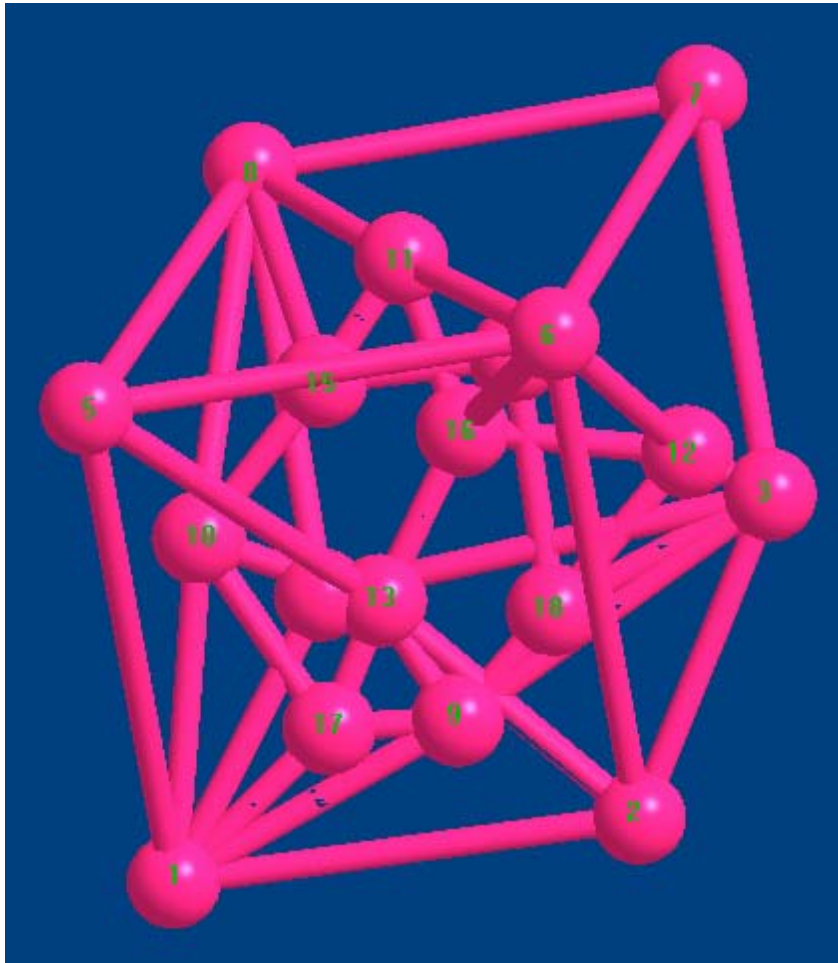
3.硅酸盐的晶体结构

硅酸盐按其晶体结构可分为：孤岛状、组群状、链状、层状和骨架状
(均以[SiO₄]为单元相互连接)

第五节 共价晶体结构

金刚石型结构： 复杂面心立方结构 CN=4 Z=8

代表： α -Sn、 Si、 Ge 等



石墨结构：片层状结构

第六节 聚合物的晶态结构

聚合物的晶态总是包含一定的非晶相

1. 聚合物的晶体形态

聚合物的晶态多种多样，主要有单晶、片晶、球晶、树枝状晶、孪晶、纤维状晶和串晶。

2. 聚合物的晶态结构模型

缨状微束模型、折叠链模型、伸直链模型、串晶结构模型、球晶结构模型、Hosemann 模型

3. 聚合物的晶胞结构

无立方晶系，沿链方向与垂直于链方向原子间距不同，一个分子链可贯穿多个晶胞。

第七节 非晶态结构

非晶态物质具有短程有序的特点，而无晶体的长程有序性。非晶态物质包括玻璃、凝胶、非晶态金属和合金，非晶态半导体，无定形碳及某些聚合物，可非为玻璃和其它非晶态物质。**玻璃指具有玻璃转变点的非晶态固体**，玻璃与其它非晶态区别即在于有无玻璃转变点

☆影响玻璃形成的因素：冷速、黏度。 $T_m - T_g$ 越小的物质越易于形成玻璃（08年考过）

第三章 晶体缺陷

概述：**晶体缺陷**即实际晶体偏离理想晶体结构的情况；根据其几何特征可分为点缺陷、线缺陷、和面缺陷三类。了解晶体缺陷有利于分析和研究对结构敏感的性能的变化规律。相变、扩散、塑性变形、再结晶及氧化、烧结等现象对探索晶体材料中的奥秘和推动材料科学的发展起着重要的作用。

第一节 点缺陷

点缺陷指在三维空间的各个方向尺寸都很小，约为一个或几个原子尺寸，包括**空位、间隙原子、杂质或溶质原子**。

1.点缺陷的形成

肖特基缺陷：离开平衡位置的原子迁移到晶体表面或内表面的正常结点位置而留下的空位；

弗伦克尔缺陷：离开平衡位置的原子挤入点阵的间隙位置，而在晶体中同时形成数目相等的空位和间隙原子。

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

热平衡点缺陷：由于热起伏促使原子脱离阵点位置而形成的缺陷。

过饱和点缺陷：晶体中点缺陷浓度超过点缺陷平衡浓度。

过饱和点缺陷获得的方式：☆

I 高温淬火 II 冷变形加工（塑性变形） III 高能离子辐照

离子晶体中的缺陷：

电荷缺陷：由于电子转移而使晶体内电场发生变化，引起周围势场的畸变，造成晶体的不完整性。

V_{ch} **色心**：电子空穴被束缚在正离子空位上形成的缺陷（呈正电性，用P表示）； F_{ch} **色心**：自由电子被束缚在负离子空位上而形成的缺陷（呈负电性，可用N表示）。

点缺陷存在的原因：热起伏或能量起伏，因此说点缺陷是热力学上稳定的缺陷。☆

2.点缺陷的平衡浓度☆

点缺陷的平衡浓度的计算：

$$C = A \exp\left(-\frac{E_v}{RT}\right) \quad E_v : \text{点缺陷的形成能}$$

点缺陷平衡浓度公式的导出：

由热力学原理可知：在恒温下，系统的自由能满足： $F=U-TS$

S ：总熵值，包括组态熵 S_c 和振动熵 S_f

设由 N 个原子组成的晶体中含有 n 个空位，若形成一个空位所需的能

量为 E_v ，则晶体中含有 n 个空位时，内能的增加为 $\Delta U = nE_v$ ，组态熵变为 ΔS_c ，振动熵变为 $n\Delta S_f$ ，则自由能变为：

$$\Delta F = nE_v - T(\Delta S_c + n\Delta S_f)$$

根据统计热力学：组态熵可表示为 $S_c = k \ln W$ W ：微观状态数

在 n 个空位和 N 个原子组成的晶体中，微观状态数为： $W = \frac{(N+n)!}{N!n!}$

$$\text{则由 } \Delta S_c = k \left[\ln \frac{(N+n)!}{N!n!} - \ln 1 \right] = k [\ln(N+n)! - \ln n! - \ln N!]$$

根据斯特劳林公式 $\ln x! = x \ln x - x$ ，上式可变为：

$$\Delta S_c = k[(N+n) \ln(N+n) - n \ln n - N \ln N]$$

$$\text{则：} \Delta F = n(E_v - T\Delta S_f) - kT[(N+n) \ln(N+n) - n \ln n - N \ln N]$$

平衡时，自由能有最小值，即 $\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial n}\right)_T = 0$

可得： $E_v - T\Delta S_f = kT[\ln(N+n) - \ln n]$ 当 $N \gg n$ 时，上式可近似变为：

$$\ln C \approx \ln \frac{n}{(N+n)} = \frac{T\Delta S_f - E_v}{kT} \implies C \approx \exp\left(\frac{\Delta S_f}{k}\right) * \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right) \quad \text{通常条}$$

件下振动熵的变化不大，可忽略，这样上式的简写就与点缺陷平衡浓度公式相符。

点缺陷平衡浓度的成因：点缺陷一方面导致点阵畸变，使晶体能量升高，降低其稳定性；另一方面增加了原子排列的混乱程度，引起组态熵和振动熵的改变，使熵值增加，提高了晶体的稳定性。当二者的影响达到平衡时就产生了平衡点缺陷。

4. 点缺陷的运动

点缺陷的复合：点缺陷在运动过程中，当一个间隙原子与一个空位相遇时，它将落入该空位，而使二者都消失的过程；

迁移能 (E_m) :点缺陷从一个平衡位置到另一个平衡位置 , 必须得到足够的能量来克服周围势垒的障碍 , 这一增加的能量即为点缺陷的迁移能。

点缺陷迁移能与迁移频率的关系式 :

$$v = v_0 Z \exp\left(\frac{S_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \quad v : \text{迁移频率} \quad v_0 : \text{原子振动频率} \quad Z : \text{原子配位数} \quad S_m : \text{迁移熵} \quad E_m : \text{迁移能}$$

点缺陷的产生和复合的运动是晶体中原子自扩散的基础 , 也是固态相变、表面化学热处理、蠕变、烧结等物理化学过程的基础 ; 点缺陷的存在使金属电阻增加、体积膨胀、密度减小 ; 使离子晶体导电性改善 , 导热性降低 ; 另外过饱和点缺陷由于能增加位错密度 , 故能提高金属的屈服强度。

第二节 位错/线缺陷

1. 位错的基本类型和特征

从几何结构来看 , 晶体中的位错可分为刃型位错和螺型位错

<p>刃型位错的结构特点 :</p> <p>a. 刃型位错有一个额外半原子面</p> <p>b. 刃型位错可理解为晶体中已滑移区与未滑移区的边界线</p> <p>c. 滑移面必定是同时包含位错线和滑移矢量的平面 , 在其它面上不能滑移 (滑移面晶面指数确立依据)</p>	<p>螺型位错的结构特点 :</p> <p>a. 无额外半原子面 , 原子错排呈轴对称分布</p> <p>b. 可分为左螺型和右螺型位错</p> <p>c. 螺型位错线与滑移矢量平行 , 因此一定是直线而且位错线移动方向与晶体滑移方向垂直</p> <p>d. 滑移面不唯一</p>
---	---

d. 位错周围发生的弹性畸变既有切应变又有正应变	e. 点阵畸变仅有切应变
e. 位错周围的过渡区/畸变区的原子具有较高的平均能量	f. 点阵畸变度随距位错线距离的增加而急剧减小

位错的连续性：

一根位错线不能终止于晶体内部，而只能露头于晶体表面（包括晶界），若其终止于晶体内部，则必须与其它位错线相连，或在晶体内部形成封闭曲线（位错环）

2.伯氏矢量

伯氏矢量的确立步骤：

- ①选定位错线正方向
- ②逆时针作伯氏回路
- ③连接终点至起点的有向线段即为伯氏矢量

伯氏矢量的物理意义：

伯氏矢量是一个反映位错周围点阵畸变总积累的物理量；其方向表示位错的性质和位错的取向，即位错运动导致晶体滑移的方向；其大小表示畸变程度，称位错强度；

伯氏矢量的守恒性：

伯氏矢量与伯氏回路的选取无关；一根位错线具有唯一的伯氏矢量。

3.位错的运动

位错的基本运动形式：攀移和滑移

攀移和滑移运动的特点：

<p>滑移：守恒性运动；刃型位错滑移面唯一，螺型位错滑移面不唯一；</p> <p>螺型位错的交滑移和双交滑移：对于螺型位错，由于所有含位错线的晶面均可成为其滑移面，因此，当某一螺型位错在原滑移面上受阻时，有可能从原滑移面转移到与之相交的另一个滑移面上继续滑移，这一过程称交滑移；如果交滑移后的位错再转回到与原滑移面平行的滑移面上继续运动，则称为双交滑移。</p>	<p>攀移：非守恒性运动，仅限于刃型位错；</p> <p>攀移运动的实质：构成刃型位错的多余半原子面的扩大或缩小，通常可通过原子或空位的扩散来实现，因此，过饱和点缺陷的存在将有利于位错的攀移。</p>
---	--

运动位错的交割：当运动位错相交时，由于切割作用会产生小段位错，当该小段位错位于原滑移面时，称为**扭折**；垂直与原滑移面时称**割阶**；根据位错线与伯氏矢量的关系知：刃型位错的割阶部分仍为刃型位错，而扭折部分为螺型位错；螺型位错的割阶部分和扭折部分均为刃型位错。

典型位错的交割：

- I 两个伯氏矢量相互垂直的刃型位错交割产生割阶；
- II 两个伯氏矢量相互平行的刃型位错交割产生扭折；
- III 两个伯氏矢量相互垂直的刃型位错和螺型位错交割，刃型位错产生割阶，螺型位错产生扭折；
- IV 两个伯氏矢量相互垂直的螺型位错交割产生割阶。

不论割阶还是扭折，都使原位错线变长，能量增加，形成时需要供给能量，因此，交割过程对位错运动有阻碍作用。由于扭折与原位错线在同一滑移面上，可随主位错线一起运动，几乎不产生阻力，而且扭折在线张力的作用下易于消失，但割

阶则与原位错线不在同一滑移面上，故除非产生攀移，否则割阶就不能随主位错线一道运动，成为位错运动的障碍，通常称此为割阶硬化；对于带割阶的螺型位错的运动可分为三种情况：第一种.割阶高度为一个或两个原子间距，运动后留下一排点缺陷；第二种.大型割阶（20nm 以上），割阶无法运动，原位错在原滑移面上独立滑移；第三种.大小介于上述二者之间的割阶，位错虽不能拖着割阶运动，但在外力的作用下，割阶之间的位错线弯曲，位错前进，在其后面留下一对拉长的异号刃型位错线段（位错偶），为降低应变能，位错偶会分解成小的位错环，而位错线仍回复到原来带割阶的状态，这也是形成位错环的机理之一。

4.位错的弹性性质

弹性连续介质模型的弹性假设：

①晶体为完全弹性体，服从胡克定律；②把晶体看为各向同性（即 G 均一）；③近似认为晶体内部由连续介质组成，晶体中没有空隙（即晶体中的应力、应变、位移等量是连续的，可用连续函数表示）。

位错的应力场：

螺型位错应力场的特点：

①只有切应力分量，无正应力分量；②切应力分量只与 r 有关；

柱坐标： $\tau_{\theta z} = \tau_{z\theta} = \frac{Gb}{2\pi r}$ ；

直角坐标： $\tau_{yz} = \tau_{zy} = \frac{Gb}{2\pi} \cdot \frac{x}{x^2 + y^2}$ ； $\tau_{zx} = \tau_{xz} = -\frac{Gb}{2\pi} \cdot \frac{y}{x^2 + y^2}$ 。

刃型位错应力场的特点：

①同时存在正应力分量和切应力分量；②各应力分量都是 x 、 y 的函数，与 z 无关；③刃型位错应力场对称于多余半原子面；④滑移面上

无正应力，只有切应力；⑤滑移面上侧为压应力，下侧为张应力。

柱坐标： $\sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} = -\frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\sin\theta}{r}$ ； $\sigma_{zz} = -\nu(\sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta})$ ；

$$\tau_{r\theta} = \tau_{\theta r} = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\cos\theta}{r}。$$

直角坐标： $\sigma_{xx} = -\frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2}$ ； $\sigma_{yy} = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{y(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}$ ；

$$\sigma_{zz} = \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \quad \tau_{xy} = \tau_{yx} = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}。$$

位错的应变能：位错周围点阵畸变引起的弹性应力场导致晶体能量的增加，这部分能量称**位错的应变能**，通常包括 E_c ：位错中心畸变能和 E_e ：位错应力场引起的弹性应变能，由于 E_c 约为位错能量的1/10-1/15，通常予以忽略。

单位长度刃型位错应变能： $E_e^e = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \cdot \ln \frac{R}{r_0}$ ；

单位长度螺型位错应变能： $E_e^s = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0}$ ；

单位长度混合位错的应变能： $E_e^m = \frac{Gb^2}{4\pi K} \cdot \ln \frac{R}{r_0}$ ， $K = \frac{1-\nu}{1-\nu \cos^2 \varphi}$ ， φ 为位错线与伯氏矢量的夹角。

对于实际晶体，一般认为 r_0 与 b 的值相近，约 $10^{-10}m$ ， R 为位错应力场的最大作用范围，由于亚结构和位错网络的存在，一般取 $R = 10^{-6}m$ ，因此 $E = aGb^2$ ， $a = 0.5 \sim 1$ 。对于常见金属材料 ν 约为 $\frac{1}{3}$ ，故 $\frac{E_e^s}{E_e^e} = \frac{2}{3}$ ，故螺型位错的弹性应变能约为刃型位错弹性应变能的 $\frac{2}{3}$ ，位错能量是

以位错线单位长度的能量定义的，为减小能量，位错线有尽量变直并缩短其长度的趋势；位错的存在，虽然会使晶体的熵值增加，但内能增加更多，即位错的存在会使晶体处在高能的不稳定状态，因此，位错是热力学上不稳定的晶体缺陷。

位错的线张力： $T = kGb^2$ ， k 约为 $0.5 \sim 1$

位错的线张力是以单位长度位错线的能量表示，但一定长度位错线的线张力具有力的量纲： $G:\text{Pa} \quad b^2:\text{m}^2 \quad \Longleftrightarrow T:\text{N/m}$

作用在位错上的力：

滑移力： $F_d = \tau b$ ；攀移力： $F_y = -\sigma b$ 。

位错间的交互作用力：

①.两平行螺型位错的交互作用；

$f_r = \frac{Gb_1b_2}{2\pi r}$ ，同号相斥，异号相吸；

②两平行刃型位错间的交互作用

攀移力： $f_r = \tau_{\theta r} \cdot b_2 = \frac{Gb_1b_2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\sin\theta}{r}$ ，

滑移力： $f_y = \sigma_{xx} \cdot b_2 = \frac{Gb_1b_2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\sin\theta}{r}$ 。

补充：对于互相平行的螺型位错与刃型位错之间，由于二者的伯氏矢量相互垂直，各自的应力场均没有使对方受力的应力分量，彼此不相互作用。若平行的位错有混合位错时，可将其分解为刃型和螺型分量后再求解。

5.位错的生成与增殖

位错密度即单位体积晶体中位错线长度 $\rho = \frac{L}{V} \text{ cm}^{-2}$ 或观察面中位错线的条数 $\rho = \frac{n}{A}$ 。

晶体中位错的可能来源：

- ①晶体生长过程中产生的位错；
- ②淬火形成的过饱和空位聚集形成的位错；
- ③应力集中引起晶体滑移产生的位错。

位错的增殖机制：

- ①弗兰克-里德源增殖机制；②双交滑移增殖机制。

开动弗兰克-里德源的临界切应力：☆

$$\tau_c = \frac{Gb}{L}$$

6.实际晶体结构中的位错☆

通常把伯氏矢量等于点阵矢量的位错称“**单位位错**”；把伯氏矢量等于点阵矢量或其整数倍的位错称“**全位错**”；把伯氏矢量不等于点阵矢量整数倍的位错称“**不全位错**”；伯氏矢量小于点阵矢量的位错称“**部分位错**”。

实际晶体中的位错必须符合晶体的**结构条件**和**能量条件**；其中**结构条件**指：伯氏矢量必须是连接一个原子平衡位置到另一个平衡位置；**能量条件**指：由于位错能量正比于 b^2 , b 越小，越稳定，即单位位错应该是最稳定的位错。

堆垛层错与不全位错的关系：如果原子的正常堆垛出现差错，即形成堆垛层错。它可以通过原子曾的**滑移**、**抽出**或**插入**形成。而当堆垛层错终止在晶体内部时，就会产生层错与完整晶体的交界线，该交界线

即为不全位错的位错线。即可认为不全位错是堆垛层错的边缘。

形成层错时，几乎不产生点阵畸变，但它破坏了晶体的完整性和正常的周期性，使电子发生反常的衍射效应，故使晶体的能量有所增加，这部分增加的能量称“堆垛层错能 $\gamma(J/cm^2)$ ”。层错能的大小直接晶体中出现层错的几率和退火孪晶出现的几率，并决定扩展位错的宽度。

面心立方晶体中位错的特点：

	全位错	弗兰克 不全位错	肖克莱 不全位错	面角位错
伯氏矢量	$\frac{a}{2}\langle 110 \rangle$	$\frac{a}{3}\langle 111 \rangle$	$\frac{a}{6}\langle 112 \rangle$	$\frac{a}{6}\langle 110 \rangle$
可能的位错类型	刃型、螺型、 混合型	刃型	刃型、螺型、 混合型	刃型
位错线形状	任意	平面曲线	平面曲线	一般为直线
可能运动方式	滑移、攀移	只能攀移	只能滑移	不能运动
成因	—	抽出或插入 型层错形成	滑移型层错形成	—

位错反应：位错之间的相互转化即为位错反应。

位错反应必须遵循的条件①几何条件：反应前后伯氏矢量守恒；②能量条件：位错反应向能量减小的方向进行。

汤普森四面体：面心立方格子的一顶点和相邻三面中心的连线组成。

- ① 四面体的四个面为 4 个可能的滑移面 $\langle 111 \rangle$ ；
- ② 四面体的六个棱代表 12 个晶向即面心立方晶体中全位错的 12 个

可能的伯氏矢量 $\frac{a}{2}\langle 110 \rangle$;

③ 每个面顶点与其中心的连线代表 24 个 $\frac{a}{6}\langle 112 \rangle$ 型滑移矢量, 它们相

当于面心立方晶体中可能的 24 个肖克莱不全位错的伯氏矢量;

④ 4 个顶点与对面中心的连线代表 8 个 $\frac{a}{3}\langle 111 \rangle$ 型滑移矢量, 它们相当

于面心立方晶体中可能的 8 个弗兰克不全位错的伯氏矢量;

⑤ 4 个面心的连线为 12 个 $\frac{a}{6}\langle 110 \rangle$ 型滑移矢量是压杆位错的一种。

扩展位错: 一个全位错分解为两个不全位错, 中间夹着一片堆垛层错的整个位错组态称**扩展位错**。当扩展位错的局部受到某种障碍时, 扩展位错在外切应力作用下, 其宽度将会缩小, 甚至重新收缩成原来的全位错, 称为**扩展位错束集**。

扩展位错宽度计算: $d = \frac{Gb_1b_2\cos\theta}{2\pi\gamma}$ (用于两个纯螺型位错)

对于其它各种情况可根据 $f = \gamma$ 推导得出。 f : 位错间的斥力

面角位错: (Lomer-cottrell/洛玛-柯垂尔位错)

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**位错组态**。形成过程如下:

$$\begin{cases} \frac{a}{2}[10\bar{1}] = \frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}] + \frac{a}{6}[11\bar{2}] \\ \frac{a}{2}[011] = \frac{a}{6}[112] + \frac{a}{6}[\bar{1}21] \end{cases} \longrightarrow \frac{a}{6}[\bar{1}21] + \frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}] \rightarrow \frac{a}{6}[110] , \text{其中 } \frac{a}{6}[110] \text{ 为}$$

压杆位错。

第三节 表面及界面/面缺陷

界面包括外表面和内界面。**表面**指固体材料与气体或液体的分界面, 它与摩擦、磨损、氧化腐蚀、偏析、催化、吸附现象及光学、微电子学等密切相关。而**内界面**可分为晶粒边界和晶内亚晶界、孪晶界、层错及相界面等。

1.外表面

晶体表面单位面积自由能的增量称为**表面能** $\gamma(J/m^2)$,亦可理解为产生单位面积新表面所作的功, $\gamma = \frac{dW}{dS}$;表面能也可用单位长度上的表面张力 $T(N/m)$ 表示。表面能与晶体表面原子排列致密程度有关,原子密排面具有最小的表面能,此外,表面能亦与晶体表面曲率有关。当其它条件相同时,曲率越大,表面能也越大,表面能的这些性质对晶体生长、固态相变中新相的形成都起着重要作用。

2.晶界与亚晶界

属于同一固相但位相不同的晶粒之间的界面称为**晶界**;相邻亚晶粒之间的界面称为**亚晶界**。晶粒的平均直径在 $0.15 \sim 0.25\text{mm}$ 范围内,而亚晶粒的平均直径则为 0.001mm 数量级。根据位相差 θ 大小可将晶界分为两类:**小角度晶界** ($\theta < 10^\circ$) 和**大角度晶界** ($\theta > 10^\circ$)。

晶界结构:小角度晶界可分为**对称倾斜晶界**、**不对称倾斜晶界**、**扭转晶界** (**重合晶界**)。它们均有位错构成,**对称倾斜晶界**模型是通过相邻两晶粒向两侧对称各旋转 $\theta/2$ 形成的,特点是晶界平行于旋转轴,只有一个自由度 θ ,本质上,该倾斜晶界是由平行排列的同号刃型位错组成的位错墙,晶界上位错密度越大,位相差越大;**不对称倾斜晶界**是在对称倾斜晶界的基础上,将晶界向一侧晶粒中旋转 φ 形成的,有两个自由度 θ 和 φ ,本质上,该倾斜晶界是由两组位错线相互平行、滑移面相互垂直,相间分布的刃型位错组成;**扭转晶界**模型是将相邻两晶粒绕旋转轴转 θ 角形成,特点是晶界与旋转轴垂直,只有一个自由度 θ ,扭转晶界是由两组相互交叉的螺型位错组成。

一般来说,小角度晶界都可看做是由两部分晶体绕某一旋转轴旋转一定角度而形成的,只不过其旋转轴既不平行、亦不垂直于晶界,对于这样任意小角度晶界,可看作由一系列刃型位错、螺型位错或混合位错的网络所构成。

大角度晶界的结构复杂,其中的原子排列较不规则,不能用位错模型来描述,目前较为公认的模型为常温或低温下的晶界符合重合位置点阵模型,该模型认为晶界上有一部分原子仍处在两晶粒的重合阵点上,但它不能解释两晶粒处于任意位相差的晶界结构(仅适用于特定的少数位相)。

对称倾斜晶界模型中位错间距 (D) 与伯氏矢量 (b) 之间的关系式:

$$D = \frac{b}{2 \sin \frac{\theta}{2}} \quad \text{当}\theta\text{很小时} \quad D \approx \frac{b}{\theta} \quad (\text{曾与晶面间距公式结合在一起})$$

考察过) ☆

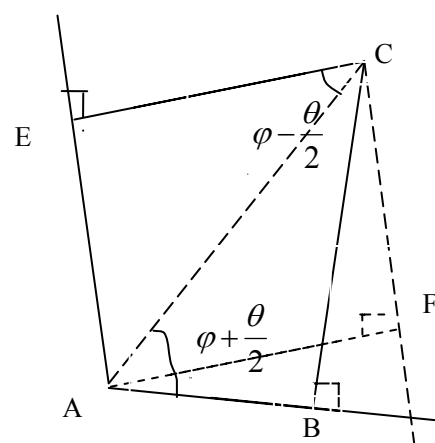
不对称倾斜晶界模型中位错间距 (D) 与伯氏矢量 (b) 之间的关系式:

导出过程如下 :

由 $CF \parallel AE, AF \parallel CE$, 故 AC 晶界上单位长度

纵向排布的 \perp 型位错数为 ρ_{\perp}

$$\begin{aligned} \rho_{\perp} &= \frac{EC - AB}{b_{\perp}} = \frac{1}{b_{\perp}} \cdot \left(\frac{EC}{AC} - \frac{AB}{AC} \right) \\ &= \frac{1}{b_{\perp}} \left[\cos\left(\varphi - \frac{\theta}{2}\right) - \cos\left(\varphi + \frac{\theta}{2}\right) \right] = \frac{2}{b_{\perp}} \sin \frac{\theta}{2} \cdot \sin \varphi \end{aligned}$$



当 θ 很小时, $\sin\theta/2 \approx \theta/2$

$$D_{\perp} = \frac{1}{\rho_{\perp}} = \frac{b_{\perp}}{2 \sin \frac{\theta}{2} \cdot \sin \varphi} = \frac{b_{\perp}}{\theta \cdot \sin \varphi}$$

同理可得： $\rho_{\parallel} = \frac{BC - AE}{b_{\parallel}} = \frac{1}{b_{\parallel}} \cdot [\sin(\varphi + \frac{\theta}{2}) - \sin(\varphi - \frac{\theta}{2})]$

$$= \frac{\theta \cos \varphi}{b_{\parallel}}$$

$$D_{\parallel} = \frac{b_{\parallel}}{\theta \cos \varphi}$$

晶界能：形成单位面积晶界面时，系统自由能的变化 ($\frac{dF}{dA}$)，它等于界面区单位面积的能量减去无界面时，该区单位面积的能量；小角度晶界能量主要来源于位错能量，而位错密度又决定于晶粒间的位相差。

小角度晶界能与晶粒位相差间的关系式：

$$\gamma = \gamma_0 \theta (A - \ln \theta) \quad \text{式中 } \gamma_0 = \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)} \text{ 为常数, } A: \text{积分常数, 取决于位}$$

错中心的原子错排能 (此式仅适用于小角度晶界)。

三叉晶界平衡关系式：

$$\frac{\gamma_{1-2}}{\sin \varphi_3} = \frac{\gamma_{2-3}}{\sin \varphi_1} = \frac{\gamma_{1-3}}{\sin \varphi_2} \quad (\text{可通过矢量三角形结合正弦定律证得})$$

晶界特性：

- ①晶界处点阵畸变大，存在晶界能；
- ②晶界处原子排列不规则，因此常温下，晶界对位错存在阻碍作用；
- 高温下，晶界具有一定的粘滞性；

- ③晶界处原子偏离平衡位置，具有较高的动能，并且晶界处存在较多的缺陷，故晶界处原子的扩散速度比晶内快得多；
- ④由于晶界能量较高，原子活动能力大，故新相易于在晶界处优先形核；
- ⑤由于成分偏析和内吸附现象，特别是晶界富集杂质原子的情况下，晶界处熔点往往偏低；
- ⑥由于晶界能量较高，原子处于不稳定状态，以及杂质富集的缘故，晶界腐蚀的速度一般较快。

3. 孪晶界

孪晶指两个晶体沿一个公共晶面构成镜面对称的位相关系，这两个晶体称为孪晶，此公共晶面称**孪晶面**；孪晶的形成与堆垛层错有密切关系。

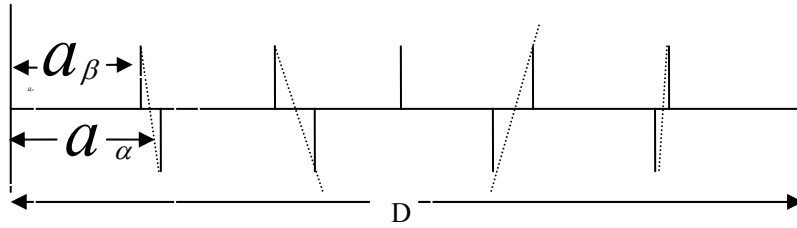
4. 相界

相界指：具有不同结构的两相之间的分界面；从理论上讲，**相界能**包括两部分，即弹性畸变能和化学交互作用能；弹性畸变能的大小取决于错配度 δ ，而化学交互作用能 $\varphi - \frac{\theta}{2}\varphi + \frac{\theta}{2}$ 则取决于界面上原子与周围原子的化学键合状况；对于共格相界畸变能是主要的，对于非共格界面，化学能占主要部分，但从相界能来看，从共格到部分共格到非共格，相界能依次增加。

错配度与位错间距的关系式： $D = \frac{a_\beta}{\delta}$ ， a_β ： β 相的点阵常数；

$$\delta = \frac{a_\alpha - a_\beta}{a_\alpha} \quad (\text{错配度})$$

公式导出过程：



如上图所示：存在 $\frac{D}{a_\beta} - \frac{D}{a_\alpha} = 1$ ，将其变形即可得： $D = \frac{a_\alpha \cdot a_\beta}{a_\alpha - a_\beta} = \frac{a_\beta}{\frac{a_\alpha - a_\beta}{a_\alpha}}$ ；

令 $\delta = \frac{a_\alpha - a_\beta}{a_\alpha}$ 即得 $D = \frac{a_\beta}{\delta}$ 。

第四章 固体中原子及分子的运动

概述：物质的迁移可通过对流和扩散两种方式进行，在气体和液体中的物质迁移

一般是通过对流和扩散来实现的；但由于固体中无法对流，扩散则是固体物质的唯一物质迁移方式。**扩散**是固体材料的一个重要现象，诸如金属铸件的凝固及均匀化退火、冷变形金属的回复与再结晶、陶瓷或粉末冶金烧结、材料的固态相变、高温蠕变，以及各种表面处理等都于扩散密切相关。固体中的物质迁移属于动力学范畴，固体按原子的键合情况可分为金属（金属键）、陶瓷（离子键）和高分子（共价键）材料。不同键合情况导致固体中原子的运动方式不同。研究扩散有两种方法：①**表象理论**-根据所测量的参数面描述物质传输的速率和数量等；②**原子理论**-扩散过程中原子是如何迁移的。

第一节 表象理论

1.菲克第一定律

$$J = -D \frac{d\rho}{dx} \quad J (\text{kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}): \text{扩散通量, 表示单位时间内通}$$

过垂直于扩散方向 x 的单位面积的质量 $D (\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}): \text{扩散系数}$

ρ ($kg \cdot m^{-3}$): 扩散物的质量浓度 负号表示扩散方向与质量浓度方向相反, 此公式仅适用于稳态扩散 (即质量浓度不随时间改变)

2.菲克第二定律

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (D \frac{\partial \rho}{\partial x}) \quad \text{当 } \rho, D \text{ 无关时, 可简化为: } \frac{\partial \rho}{\partial x} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}$$

该公式的导出原理: 第一定律+质量守恒定律

过程: 在垂直于物质运动方向 x 上, 取一个横截面积为 A 、长度为 dx 的体积元, 设流入和流出此体积元的通量分别为 J_1 和 J_2

则有: 积存质量=流入质量-流出质量, 积存速率=流入速率-流出速率

设流入速率为 $J_1 A$, 由微分公式得 $J_2 A = J_1 A + \frac{\partial(J, A)}{\partial x} \cdot dx$, 即积存速率 $= -A \frac{\partial J}{\partial x} dx$ 另外积存速率也可以用体积元内扩散物质质量随时间的

变化速率表示:

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

将第一定律代入即可。

化学扩散: 指由浓度梯度引起的扩散

自扩散: 指不依赖于浓度梯度, 仅由热振动而产生的扩散。

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

3.扩散方程的解 (注: 此处均假设 ρ, D 无关) ☆

误差函数解 (两端成分不受扩散影响的扩散偶):

导出过程: ① 引入中间变量 $\beta = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$ 代入第二定律得通解

$$\rho = A_1 \int_0^\beta \exp(-\beta^2) d\beta + A_2$$

②由初始条件 $t=0, \begin{cases} x > 0, & \rho = \rho_1 \\ x < 0, & \rho = \rho_2 \end{cases}$ 边界条件 $t \geq 0, \begin{cases} x = \infty, & \rho = \rho_1 \\ x = -\infty, & \rho = \rho_2 \end{cases}$ 定 A_1, A_2 。

③引入误差函数 $\text{erf}(\beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta \exp(-\beta^2) d\beta$

④得出误差函数解：
$$\rho(x, t) = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2} + \frac{\rho_1 - \rho_2}{2} \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

注：由此可得一端成分不受影响的扩散体的解。解此类题问题的关键为第一步即通解的得出。

格林函数解（高斯解/衰减薄膜源）：

$$\rho(x, t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad \text{此公式精确适用的条件：} t > \frac{w^2}{2D}, w : \text{扩散源的浓度}$$

此公式的应用：示踪原子法测金属的自扩散系数，M：扩散物质单位面积的质量。

正弦解（成分偏析的均匀化）：

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

由此公式可得出给定温度下，均匀化退火时间与枝晶间距或晶粒大小的关系：
$$t = A \frac{\lambda^2}{D}$$

4. 置换型固溶体中的扩散

柯肯达尔效应：由于置换固溶体中溶质和溶剂原子扩散系数的不同，

导致扩散偶中标记面的迁移现象。说明：在柯肯达尔现象中标记面向 D 大者移动，空位亦向 D 大者移动。

达肯方程的导出：☆

①由 v_t (原子相对于标记的速率) = v_m (标记速率) + v_D (原子扩散速率) 可得 $J_1 = \rho_1 \cdot v_{t_1} = \rho_1 v_m + \rho_1 v_{D_1}$; $J_2 = \rho_2 v_{t_2} = \rho_2 v_m + \rho_2 v_{D_2}$ 。

②由 $\rho v_D = D \frac{d\rho}{dx}$, 且标记面净通量为零得 : $J_1 + J_2 = 0 \implies$

$$v_m(\rho_1 + \rho_2) = D_1 \frac{d\rho_1}{dx} + D_2 \frac{d\rho_2}{dx}$$

③由 $x_1 = \frac{\rho_1}{\rho}$, $x_2 = \frac{\rho_2}{\rho}$, $x_1 + x_2 = 1$ 得 : $v_m = D_1 \frac{dx_1}{dx} + D_2 \frac{dx_2}{dx}$, 式中 x_i 为组分 i 的摩尔分数。

④将 $1 - x_i$ 代入上式得 : $v_m = (D_2 - D_1) \frac{dx_2}{dx}$; 将上式代入

$$J_1 = \rho_1 v_m + \rho_1 v_{D_1} \quad \text{得} \quad :$$

$$J_1 = x_1(D_1 - D_2) \frac{d\rho_1}{dx} - D_1 \frac{d\rho_1}{dx} = -(D_1 x_2 + D_2 x_1) \frac{d\rho_1}{dx} = -\bar{D} \frac{d\rho_1}{dx} ; \text{同理可}$$

$$\text{得 : } J_2 = -\bar{D} \frac{d\rho_2}{dx} \implies \bar{D} = D_1 x_2 + D_2 x_1$$

$$\implies \text{达肯方程 : } \begin{cases} v_m = D_1 \frac{dx_1}{dx} + D_2 \frac{dx_2}{dx} \\ \bar{D} = D_1 x_2 + D_2 x_1 \end{cases} \quad \bar{D} : \text{互扩散系数}$$

5. ρ, D 相关时，扩散方程的解 (玻尔兹曼-侯野图解法)

①引入参变量 $\eta = \frac{x}{\sqrt{t}}$ 将偏微分方程 $\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial(D \frac{\partial \rho}{\partial x})}{\partial x}$ 转换为全微分方程 :

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

②解此全微分方程得： $D(\rho_1) = -\frac{1}{2t} \frac{dx}{d\rho} \int_0^{\rho_1} x d\rho$, 此式中所有未知数均

可通过一定 t 时的 $\rho - x$ 曲线求得，关键是确定 $x = 0$ 的坐标面。

③侯野面 ($x = 0$) 的确定原则，扩散偶中通过侯野面的两组元的反向通量相等。

第二节 原子理论

1. 扩散机制

固体中原子的扩散机制有：①交换机制(直接交换机制、互交换机制)

②间隙机制③空位机制④晶界扩散和表面扩散，多晶材料中存在体扩散 (D_L) 晶界扩散 (D_B) 表面扩散 (D_S) 后两者又称短路扩散 (缺陷中进行的扩散)。说明：柯肯达尔效应最重要的意义就是支持

空位扩散机制

2. 原子跳跃和扩散系数

原子跳跃频率 (Γ) 和扩散系数 (D) 的关系式：

$$D = P d^2 \Gamma \quad P: \text{原子跳跃频率} \quad d: \text{跳跃步长}$$

间隙扩散机制中，扩散系数的表达式：

$$D = P d^2 \nu Z \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta U}{kT}\right) \quad \Delta U: \text{扩散内能又称扩散激活能} (Q)$$

(扩散激活自由能之内能部分) Z ：间隙配位数

说明：上式中可令 $D_o = P d^2 \nu Z \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \longrightarrow D = D_o \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$

空位扩散机制中扩散系数表达式：

$$D = P d^2 \nu Z_o \exp\left(\frac{\Delta S_v + \Delta S}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta U_v + \Delta U}{kT}\right)$$

对比二式知空位扩散中除需扩散迁移能，还需扩散形成能

因此可将二式均写成 $D = D_o \exp(-\frac{Q}{RT})$ 形式，但对不同的扩散机制 D_o 、 Q 代表的含义不同。

注：由 $D = D_o \exp(-\frac{Q}{RT}) \implies \ln D = \ln D_o - \frac{Q}{RT}$ 根据 $\ln D - \frac{1}{T}$ 线性关系可求知 D_o 和 Q ，进而推断扩散机制，扩散系数只与扩散机制和材料相关， D 具有温度敏感性，温度越高， D 越敏感。

第三节 扩散热力学分析

扩散的驱动力为化学势梯度，决定上坡扩散和下坡扩散。

扩散热力学因子的导出： $1 + \frac{\partial \ln r_i}{\partial \ln x_i}$

① 由扩散的驱动力为化学势梯度 $F = -\frac{\partial \mu}{\partial x}$ ，扩散的平均速率 $v = BF$

② 由扩散通量的两种形式相等得 $\rho v = -D \frac{\partial \rho_i}{\partial x} = -\rho_i B_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x}$

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

③ 将 $\partial \mu_i = kT \partial \ln a_i = kT \partial \ln r_i + kT \partial \ln x_i$ 代入上式得

$$D = kT B_i \left(\frac{\partial \ln r_i + \partial \ln x_i}{\partial \ln \rho_i} \right), \text{ 又因 } \partial \ln \rho_i = \partial \ln x_i \implies D = kT B_i \left(1 + \frac{\partial \ln r_i}{\partial \ln x_i} \right)$$

此式又称**爱因斯坦—能斯特方程**。

可能引起上坡扩散的其它因素：

① 弹性应力作用 ② 晶界内吸附 ③ 场不均一性（温度场、电场等）

第四节 无规行走与扩散距离

原子跃迁的均方根位移与步长的关系： $\sqrt{R_n^2} = \sqrt{nd}$

注：此式常用于与 $D = Pd^2 \Gamma$ 结合求均方根位移与时间的关系式

$$\sqrt{R_n^2} = \sqrt{6Dt}$$

第五节 影响扩散的因素☆

1. **温度**：影响扩散速率的主要因素，作用对象 D
2. **固溶体类型**：影响扩散机制，进而影响 D
3. **晶体结构**：晶体结构不同、致密度不同、溶质溶解度不同，进而影响浓度梯度；晶格各向异性决定了扩散系数的各向异性。
4. **晶体缺陷**：影响扩散激活能；晶界、表面、位错等缺陷起着快速通道的作用，利于晶体扩散，但**由于位错与间隙原子发生交互作用，也可能减慢扩散**（所以位错在间隙固溶体中阻碍扩散，在置换固溶体中促进扩散）；晶界扩散也呈各向异性。
5. **化学成分**：基体组元的特性决定其结合键的强弱进而影响激活能；溶质浓度直接影响扩散系数；第三组元或杂质可改变原子化学势梯度。
6. **应力作用**：应力可以提供扩散驱动力，外加应力使材料内产生弹性应力梯度，促使原子向点阵伸长的部分迁移。

反应扩散：扩散过程中牵涉相变的扩散；在 n 元系的反应扩散层中，渗层组织中最多可存在 n-1 相共存，因为欲使扩散持续进行，必有

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial x} \neq 0。$$

第六节 离子晶体中的扩散（陶瓷）

在金属和合金中，原子结合是以金属键方式，因此，扩散原子可以跃迁进入临近的任何空位和间隙位置。陶瓷中的原子结合以离子键为

主，在离子晶体中，扩散离子只能进入具有同电荷的位置。在离子晶体中缺陷的产生是以保持电荷中性为条件的，因此需要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组成的肖特基缺陷及一个阳离子空位和一个阳离子间隙原子组成的弗仑克尔缺陷。当化合物中离子化合价发生变化时或在化合物中掺杂的离子，化合价不同于化合物中的离子时，为了保持电荷中性，就会出现阳离子空位或阴离子空位。

离子晶体中电导率与扩散系数的关系（高温）：☆

$$\text{间隙机制：} \frac{\sigma}{D_T} = \frac{c q_i^2}{kT} \quad \text{空位机制：} \frac{\sigma}{D_T} = \frac{c q_i^2}{f kT}$$

c : 单位体积内某种离子数 q_i : 离子电荷

σ : 电导率 f : 空位机制扩散相关因子 ($f < 1$)

说明：由于离子晶体中，离子键结合能一般大于金属键结合能，故扩散激活能较大；另外，由于半径大小的缘故，阳离子的扩散系数通常大于阴离子

第七节 高分子的分子运动

1. 分子链运动的起因及其柔顺性

分子链的运动起因于主链中单键的内旋转；由于单键内旋转导致了原子排列方式不断变换，产生了分子在空间的不同形态，称为构象；单键的内旋转是导致高分子链蜷曲构象的原因，内旋转越自由，蜷曲的趋势越大，表明高分子链柔顺性越好。

可用链段长度表征高分子链的柔顺性： $l_p = l \exp\left(\frac{\Delta \varepsilon}{kT}\right)$ 而链的静态柔顺

性则可用链段长度与整个分子链长度之比 x 表示：
$$x = \frac{l_p}{L} = \frac{l \exp(\frac{\Delta \varepsilon}{kT})}{nl}$$

2.分子的运动方式及其结构影响因素

高分子是通过链段的逐步跃迁来实现整个大分子链的位移

影响分子链柔顺性的结构因素：

①主链结构②取代基特性③链的长度④交联度⑤结晶度

3.高分子不同力学状态的分子运动解说

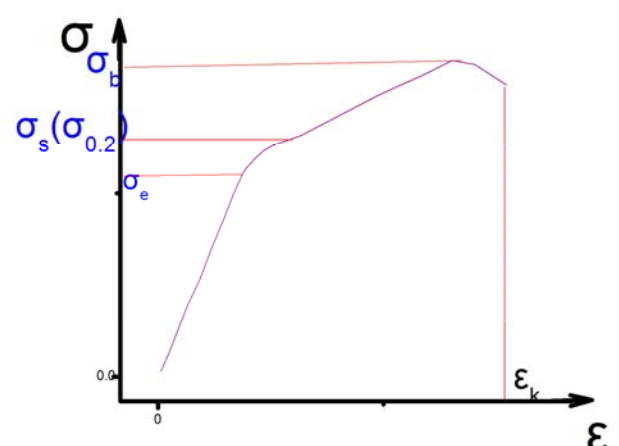
对于**线型非晶态高分子**，在玻璃化转变温度 T_g 以下呈**玻璃态**，其原因是热能只能激活比链段更小的运动单元，如：链节、侧基等，而当温度高于 T_g 而小于粘流温度 T_f 时，热能只能激活链段及链段以下单元运动，此时呈现**高弹态**，但热能尚不能激活高分子链整体运动；只有当温度高于 T_f 时，整个分子链出现相对位移，才呈现**粘流态**。

对于**体型非晶态高分子**，由于它是一种立体网状交联结构，分子链不能产生相对质心运动，因此无粘流态，仅有玻璃态和高弹态，并且随着交联度的增大，可能不出现高弹态。完全结晶的高分子是不存在的，事实上，都会有相当部分的非晶区存在。**不完全结晶高分子**的高弹态被分为橡胶态和**皮革态**（以 T_m 为界， $T_m—T_g$ 间为皮革态）。

形变温度曲线(热机械曲线)：用于分析高分子力学状态的曲线。

第五章 材料的形变和再结晶

概述：材料经变形后，不仅其外形和尺寸发生变化，还会使其内部组织和有关性能发生变化，使其处在自由焓较高的状态；分析研究材



料在外力作用下的塑性变形过程、机理、组织结构与性能的影响规律，各种内外因对变形的影响及变形材料在加热过程中产生回复和再结晶现象，不仅对正确选择控制材料的加工工艺，保证产品质量是十分必要的，而且对合理使用材料，研制和发展新材料也是很重要的。

第一节 材料受力情况下的力学行为

材料受力后要发生变形，外力较小时发生**弹性变形**，外力较大时产生**塑性变形**，而当外力过大时就会产生断裂，右图为碳钢在单向拉伸时的应力(σ)—应变(ε)曲线。 σ_e : **弹性极限**； $\sigma_s(\sigma_{0.2})$: **屈服强度**； σ_b : **抗拉强度（断裂强度）**。

材料的变形形式有：弹性变形、塑性变形、黏性流动。

第二节 弹性变形和黏弹性

1. 弹性变形

弹性变形指外力去除后能够完全恢复的那部分变形；其**本质**是原子间的相互作用在平衡位置附近的体现。

弹性变形的主要特征：

- ①理想的弹性变形是可逆变形；
- ②在弹性变形范围内，其应力与应变之间都保持单值线性函数关系，即服从胡克定律；
- ③材料的最大弹性变形量随材料不同而异。

胡克定律： $\sigma = E\varepsilon$, $\tau = G\gamma$, $G = \frac{E}{2(1+\nu)}$,

ν **为泊松比**，表征材料的侧向收缩能力，在拉伸试验中指材料的横向

收缩率与纵向伸长率的比值,对于金属材料一般在 0.25 ~ 0.35 之间;

弹性模量 (E): 表征原子间结合力强弱的物理量,是组织结构不敏感参数,添加少量合金元素或进行各种加工处理都不能对某种材料的弹性模量产生明显的影响。工程上,弹性模量是材料刚度的度量。

2.弹性的不完整性☆

弹性的不完整性: 在弹性变形时,可能出现加载线与卸载线不重合,应变的发展跟不上应力的变化等有别于理想弹性变形特点的现象。弹性不完整性现象包括包申格效应、弹性后效、弹性滞后和循环韧性等。

包申格效应考察预变形对弹性极限的影响,常见于多晶金属材料;**弹性后效 (滞弹性)**考察恒应力下的应变滞后现象($\xi-t$);**弹性滞后**考察连续周期性应力下的应变滞后现象($\sigma-t$);加载时消耗于材料的变形功与卸载时材料恢复所释放的变形功的差值称“**内耗**”,其大小可用弹性滞后环的面积度量。

3.黏弹性

黏性流动指非晶态固体和液体在很小的外力作用下,会发生没有确定形状的流变,并且在外力去除后,形变不能回复;黏弹性变形既与时间有关,又具有可回复的弹性变形的性质,即具有弹性和黏性两个方面的特征。

牛顿黏性定律: $\sigma = \eta \cdot \frac{d\varepsilon}{dt}$ $\frac{d\varepsilon}{dt}$: 应变速率; η : 黏度系数 (Pa · S);

反映流体的内摩擦力大小,即流体流动的难易程度。

解释黏弹性的模型: ☆

①麦克斯韦 (Maxwell) 模型: $\sigma(t) = \sigma_0 \exp(-\frac{Et}{\eta}) = \sigma_0 \exp(-\frac{t}{\tau})$ $\tau = \frac{\eta}{E}$

称松弛常数。此式用于解释松弛现象。

②瓦依特 (Voigt) 模型: $\sigma(t) = E\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$ 此式用于描述蠕变回复、弹性后效和弹性记忆等过程。

模型的导出过程:

1. Maxwell 模型的导出:



根据胡克定律、牛顿黏性定律有 $\sigma = E\varepsilon$, $\sigma = \eta \cdot \frac{d\varepsilon}{dt}$ \Rightarrow

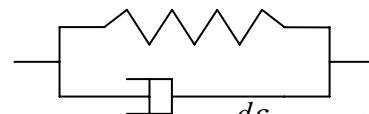
$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\sigma/dt}{E} , \quad \frac{d\varepsilon}{dt} = \sigma/\eta \quad \text{。 对 串 联 型 有 } \begin{cases} \varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \\ \frac{d\varepsilon}{dt} = 0 \end{cases} \Rightarrow$$

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{d\varepsilon_1}{dt} + \frac{d\varepsilon_2}{dt} = 0 ; \quad \frac{d\sigma/dt}{E} + \sigma/\eta = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{E}{\eta} \cdot dt \quad \text{对上式积}$$

分: $\int_{\sigma_0}^{\sigma} \frac{d\sigma}{\sigma} = \int_0^t -\frac{E}{\eta} \cdot dt$ 得 $\sigma = \sigma_0 \exp(-\frac{E}{\eta}t)$ 令 $\tau = \frac{\eta}{E}$ 上式即为麦克斯韦模

型公式。

2. Voigt 模型的导出:



根据胡克定律、牛顿黏性定律 $\sigma = E\varepsilon$, $\sigma = \eta \cdot \frac{d\varepsilon}{dt}$ 对并联型有

$$\begin{cases} \varepsilon = \varepsilon_1 = \varepsilon_2 \\ \sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \end{cases} \quad \sigma(t) = E\varepsilon + \eta \frac{d\varepsilon}{dt}$$

第三节 晶体的塑性变形

1. 单晶体的塑性变形

单晶体的常温和低温变形方式有: 滑移、孪生、扭折; 高温变形有:

扩散性变形和晶界滑动与移动 (多指多晶体)。

滑移

对滑移带和滑移线的观察解释晶体塑性变形的不均匀性；一个滑移面和此面上的一个滑移方向合起来叫做一个**滑移系**；**滑移的临界分切应力**：当外力的分切应力达到一个临界值，某一滑移系会优先发生滑移，此分切应力即为滑移的**临界分切应力**。

滑移变形的特点：①非均匀性切变；②晶面滑动过程中伴随有晶面转动。

滑移的临界分切应力定律： $\tau_c = \frac{F}{A} \cos \phi \cos \lambda = \sigma_s \cos \phi \cos \lambda$ ☆

σ_s ：正应力/宏观起始屈服强度， $\cos \phi \cos \lambda$ 为施密特因子， ϕ 为 F 与滑移面法向的夹角， λ 为滑移方向与 F 的夹角。

说明：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、纯度及温度等因素有关。

多系滑移：在两组或两组以上的滑移面上同时进行的滑移现象。

单晶体滑移过程中的晶面滑动现象：①单晶体受拉伸时，滑移面向平行与轴向方向移动；②单晶体受压变形时，滑移面向垂直于轴向方向移动。

滑移的位错机制：☆

晶体滑移并不是晶体的一部分相对于另一部分沿滑移面作刚性运动，而是借助于位错在滑移面上的运动来逐步进行的。

位错运动的阻力：点阵阻力（P-N 力）、位错交互作用力、位错交割产生的扭折和割阶对位错的钉扎作用、位错与其它晶体间的交互作用。

P-N 力计算：☆

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

式中： d ：滑移面间距； b ：滑移方向上的原子间距； ν ：泊松比； $W = \frac{d}{1-\nu}$ ：位错宽度。

孪生

孪生变形的特点：①均匀切变；②通常发生于滑移受阻的应力集中区；③孪晶的两部分晶体形成镜面对称的位相关系。

解析：通常，对称性低，滑移系少的密排六方金属，如 Cd、Zn、Mg 等往往容易出现孪晶变形。与滑移相比，孪生本身对晶体变形量的直接贡献是较小的，但是，由于孪晶的形成，改变了晶体的位相，使其中某些原处于不利的滑移系转换到有利于发生滑移的位置，从而可以激发进一步的滑移和晶体变形，孪晶是通过**位错增殖的极轴机制**形成的。

密排结构金属发生孪生时，孪晶面和孪生方向分别如下：

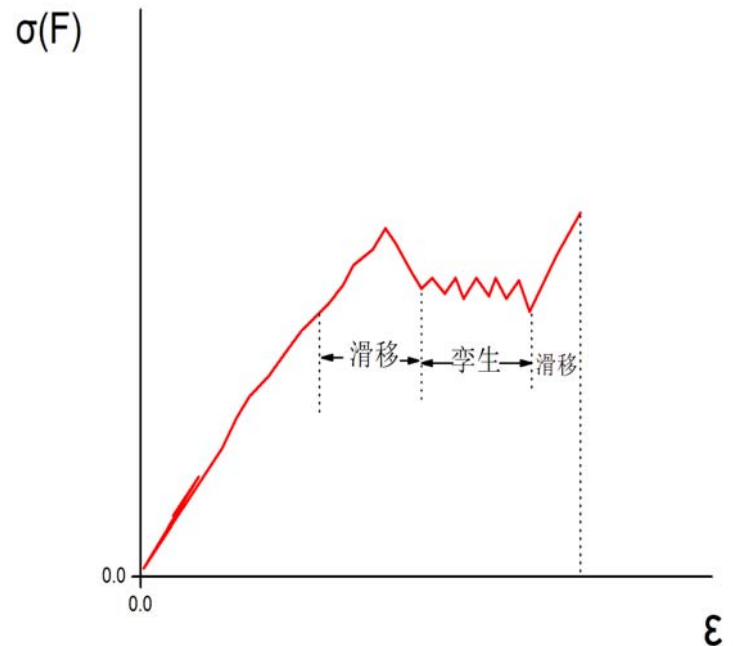
Fcc: $\{111\}$ ， $\langle 11\bar{2} \rangle$ ；Hcp: $\{10\bar{1}2\}$ ， $\langle \bar{1}011 \rangle$ ；Bcc: $\{112\}$ ， $\langle 111 \rangle$ 。

根据孪晶的形成原因孪晶可分为：**机械孪晶**（通过变形产生，又称变形孪晶，呈**透镜状或片状**）、**生长孪晶**（自母相中生长形成的）、**退火孪晶**（再结晶过程中通过堆垛层错的生长形成的，它往往以相互平行的孪晶面为界横贯整个晶粒，即**界面平整**）。

单晶材料拉伸曲线特点及其

成因：

孪生变形过程可分为形核和扩展两个阶段，晶体变形时，先以极快的速度爆发出薄片孪晶（通常称为晶核），然后孪晶界面扩展开来使孪晶增宽。一般情况下，孪晶形核所需应力远高于扩展所需应力，故当孪晶出现时就伴随以载荷下降的现象。



扭折

扭折变形的特点：

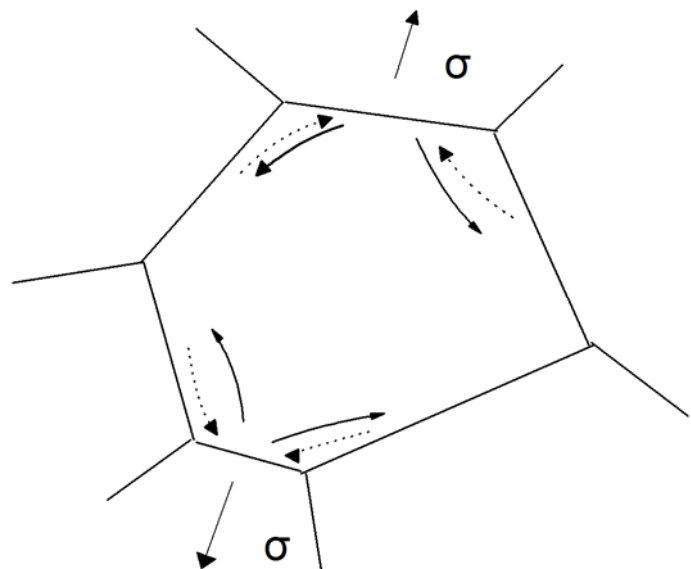
协调性变形、能引起应力松弛，使晶体不致断裂。

扭折常见于 hcp 金属的 (0001) 面。

扩散性变形和晶界滑动（高温变形由于其特点又称蠕变，应结合蠕变

复习）

扩散性变形过程：当多晶体两端有拉应力，与力轴垂直的晶界受拉，平行的受压。由于晶界本身是空位的源和湮没阱，垂直于



力轴方向上的晶界空位浓度高，形成能低，而平行于力轴的晶界空位浓度低，从而在晶粒内部形成空位浓度梯度，空位沿如图示实线方向运动，原子沿虚线方向运动，从而使晶体产生伸长的塑性变形（注：多见于：高温，多晶体）。

晶界滑动总是沿最大切应力方向进行，主要靠晶界位错源产生的固有位错进行，与温度和晶界形貌等因素有关。

2.多晶体的塑性变形

多晶体塑性变形的特点：

①晶界阻碍；②晶粒变形的相互协调与制约。

晶粒取向问题：多晶体塑性变形时，要求每个晶粒至少有五个独立的滑移系；对滑移系甚多的面心立方和体心立方晶体能满足此条件，故它们的多晶体塑性较好。相反，密排六方金属，由于其滑移系少，晶粒间的应变协调性很差，其多晶体塑性变形能力很低。

晶界影响：室温下，晶界对滑移有阻碍作用，表现为**细晶强化**。☆

细晶强化关系式（Hall-petch 公式）： $\sigma_s = \sigma_0 + k \cdot d^{-\frac{1}{2}}$ ，式中 σ_0 反映晶内对变形的抗力，相当于极大单晶的屈服强度； k 反映晶界对变形的影响系数，与晶界结构有关。

说明：Hall-petch 公式还可应用于计算

- ① 亚晶粒大小或两相片状组织的层片间距对屈服强度的影响；
- ② 塑性材料的流变应力与晶粒大小之间的关系；
- ③ 脆性材料的脆断应力与晶粒大小之间，以及金属材料的疲劳强度，硬度与晶粒大小之间的关系。

由于多晶材料在高温存在晶界滑动和扩散性变形,多晶材料中往往存在一“等强温度 T_e ”。低于 T_e 时,晶界强度高于晶粒内部,否则,得到相反的结果。

3.合金的塑性变形☆

合金按组成相不同可分为：单相固溶体合金和多相固溶体合金。

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**作用,提高了塑性变形的阻力,此外,有些固溶体会出现明显的**屈服点**和**应变时效**现象。

固溶强化关系式： $\tau = \frac{d\tau}{dc} \cdot x$ 或 $\sigma_s = A \frac{x}{a_0^2 b}$ 式中： $\frac{d\tau}{dc}$ 为点阵畸变引

起临界分切应力的增量； x 为溶质原子的原子数分数； a_0 为溶剂晶体的点阵常数； b 为位错的伯氏矢量； A 为常数。

影响固溶强化的因素：☆

①溶质原子质量分数越大强化作用越大,特别对低质量分数者,强化效应更显著;(可从固溶强化关系式中得到印证)

②溶质原子与基体金属的原子尺寸相差越大,强化作用越大;

③间隙型溶质原子比置换型溶质原子具有较大的固溶强化效果,且由于间隙原子在体心立方晶体中的点阵畸变属非对称性的,故强化作用大于面心立方晶体的强化效果,但间隙原子固溶度很有限,故实际的强化作用也有限;

④溶质原子与基体金属的价电子数相差越大,固溶强化作用越显著,

即固溶体的屈服强度随合金的电子浓度的增加而提高。

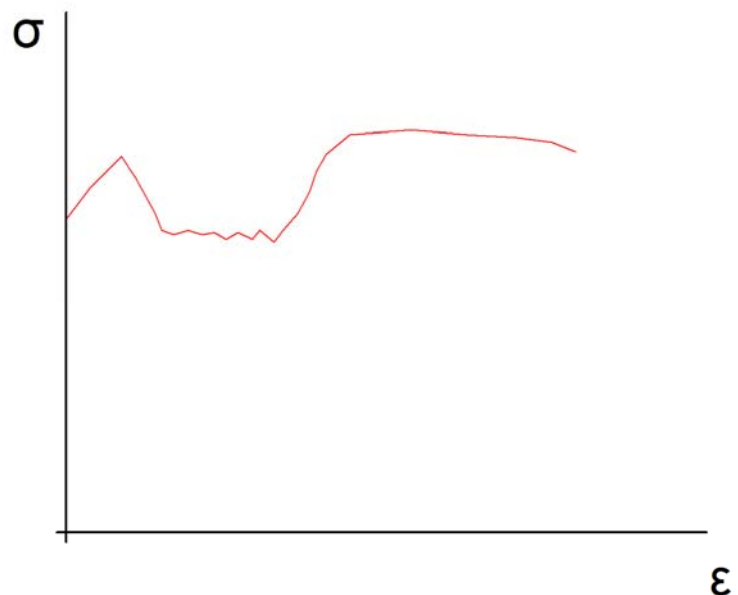
固溶强化的实质：☆

固溶强化是由于多方面的作用,主要有溶质原子与位错的**弹性交互作用**（柯垂尔气团）、**化学交互作用**（铃木气团）和**静电交互作用**,以及固溶体产生塑性变形时,位错运动改变了溶质原子在固溶体结构中以短程有序或偏聚形式存在的分布状态,从而引起系统能量的升高,由此也增加了滑移变形的阻力。

解释图中低碳钢（固溶体）应力—应变曲线中的上下屈服现象

低碳钢应力—应变曲

线出现锯齿形平台是由于低碳钢中的碳是间隙原子,它与铁素体中的位错交互作用而形成溶质原子气团,即所谓的柯垂尔气团,该气团的形成使体系处于低能量的稳定状态,因而它对位错有钉扎



作用,尤其是在体心立方晶体中,间隙溶质原子和位错的交互作用很强,位错被牢牢的扎钉扎住,在一般的应力作用下位错不能脱钉,故必须在更大的应力作用下才能产生新的位错或使位错脱出气团的钉扎而移动,这就形成了上屈服点,而一旦挣脱后,位错的运动所需应

力没有开始那么大，因此出现下屈服点和水平台阶。

多晶体塑性变形中产生的铝德斯带与单晶体塑性变形中滑移带的区别

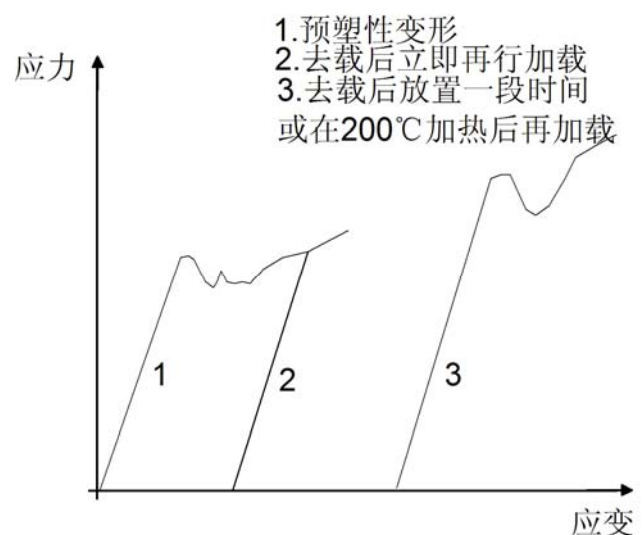
铝德斯带是由许多晶粒协调变形的结果，即铝德斯带穿过了试样横截面上的每个晶粒，而其中的每个晶粒内部则仍按各自的滑移系进行滑移变形；而单晶体中的滑移带仅限于单个晶粒内部。

说明：由于铝德斯带为不均匀变形，往往导致工件表面粗糙不平，产生“制耳”，实际加工过程中，常采用**对材料施加一定的预变形**（越过屈服现象），消除屈服现象及屈服点处的不均匀变形（织构也可能引起不均匀变形）。☆

柯垂尔(Cottrell)气团理论、位错增殖理论在解释屈服和时效中的应用

柯垂尔(Cottrell)气团理论：起

始屈服的产生是由于溶质原子聚集在位错周围形成 Cottrell 气团，对位错产生强烈的钉扎作用所致；当卸载后即重新加载，由于位错已挣脱气团的钉扎，故无屈服现象；若卸载后放置较长时间或经过时效，则溶质原子已通过扩散而重新聚集到位错周围形成气团，故屈服现象又复出现。



说明：时效：即通过淬火得到的亚稳过饱和固溶体在室温或较高温度

下保持时所发生的脱溶过程，常用于有溶解度变化的合金的强化。

位错增殖理论: ☆

由位错理论得知： $\dot{\epsilon}_p \propto \rho_m \cdot v \cdot b$ 式中： $\dot{\epsilon}_p$ 为材料塑性变形的应变速率； ρ_m 为晶体中可动位错的密度； v 为位错运动的平均速率； b 为位

错的伯氏矢量；(其中 $v = \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^{m'}$, 式中： τ 为位错受到的有效切应力；

τ_0 为位错作单位速度运动所需的应力； m' 为与材料有关的应力敏感指数。)

在拉伸试验中， $\dot{\epsilon}_p$ 由试验机夹头的运动速度决定，近于恒速，在起始塑变时，晶体中的位错密度很低，或虽有大量位错，但被钉扎住， ρ_m 很低，此时要维持一定的 $\dot{\epsilon}_p$ ，势必 v 增大，而要使 v 增大，就需要提高 τ ，此即为上屈服点应力较高的原因。然而当塑性变形开始后，位错迅速增殖， ρ_m 增大， v 下降，于是 τ 下降，产生了屈服降落，此即为下屈服点应力较低的原因。

多相合金的塑性变形

聚合型合金的塑性变形（两相晶粒尺寸相近）：这类合金在发生塑性变形时，滑移往往首先发生在较软相中，如较强相体积分数小时，塑变基本上是在较软相中进行；只有当第二相为较强相，且体积分数大于 30% 时，才能起明显的强化作用；若聚合型合金中，一相为塑性相，另一相为脆硬相，则合金在塑变中所表现的性能，不仅取决于第二相的相对数量，而且与其形状、大小和分布密切相关。

弥散分布型合金的塑性变形（两相晶粒尺寸相差较大）：这类合金中

第二相粒子的强化作用主要表现在对位错的阻碍作用。根据粒子的硬度情况，通常分为可变形粒子强化（**沉淀强化**）和不可变形粒子强化（**弥散强化**）。

① **沉淀强化**：沉淀强化机制较复杂，总的来说表现在以下几个方面

I.位错切过粒子，使界面能升高（新界面产生）；II.反向畴界的产生，使能量升高；III.新界面产生导致原子错排，给位错的运动带来困难；IV.由于沉淀相粒子与基体相粒子取向不一致。位错切过时会产生割阶，将阻碍位错的进一步运动。

说明：对于沉淀强化，通常沉淀粒子是通过时效处理，从过饱和固溶体中析出的，沉淀相与基体相之间的界面通常为共格界面，或近似共格界面，要想改变这种低能量的稳定状态，势必要消耗一定的能量，表现在屈服强度上，即使基体得到强化（ σ_s 得到提高）。

②**弥散强化的奥罗万(Orowan)机制**：运动位错与弥散相粒子相遇时，要绕过粒子，势必位错线要弯曲变长，而使位错弯曲的应力与曲率半径满足 $\tau = \frac{Gb}{2R}$ ，而 $2R = L$ （粒子间距），当粒子越多，粒子越小， L 越小， τ 越大，强化效果越明显。★

5. 塑性变形对材料组织和性能的影响

显微组织的变化：经塑性变形的金属，除每个晶粒内部出现大量的滑移带和孪晶带外，随变形度的增加，原始等轴晶粒将沿变形方向伸长，当变形量很大时，沿变形方向将出现“**纤维组织**”。

亚结构的变化：变形晶体中的位错及其分布状态等亚结构的变化主要可借助透射电子显微镜（TEM）分析。在少量塑变的金属内将出现位

错缠结；进一步加大变形量，对于**高层错能金属**将出现**胞状亚结构**，其中高密度的位错缠结主要位于胞的周围，构成胞壁，而对于**低层错能合金**将出现大量的**位错塞积群**，构成复杂的**位错网络**。

性能的变化：金属材料经过冷加工变形后，强度、硬度显著提高，而塑性很快下降，即产生加工硬化。

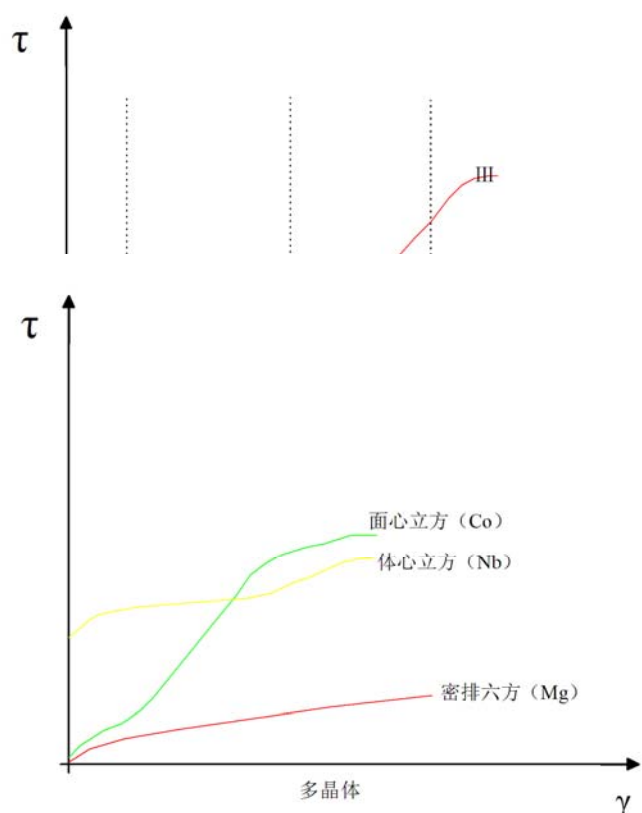
说明：加工硬化是强化金属的一种重要途径，特别是对那些不能通过热处理强化的材料，如纯金属以及某些合金，如奥氏体不锈钢等，主要是借助冷加工实现强化的。

加工硬化关系式： $\tau = \tau_o + aGb\sqrt{\rho}$ 式中： τ 为加工硬化前后所需要的切应力； τ_o 为与材料有关的常数，常取 0.3 ~ 0.5； G 为切变模量； b 为位错的伯氏矢量； ρ 是位错密度。★

实验已证实，塑变中位错密度的增加及其所产生的钉扎作用是导致加工硬化的决定性因素。

释并比较单晶体和多晶体加工硬化曲线的区别：

单晶体塑性变形能力具有明显的各向异性，而多晶体塑性变形能力呈各向同性；单晶体加工硬化曲线可分为三个阶段，而多晶体通常不完全具备此三个阶段，而且其硬化曲线更陡，即单晶体的应力应变水平低于多晶体；无论是单晶体



还是多晶体，塑变过程中位错密度的增加及其所产生的钉扎作用是引起加工硬化的决定性因素。

补充：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，塑变通常使金属材料电阻率增高、电阻温度系数下降、磁导率下降；热导率也有所下降、铁磁材料的磁滞损耗和矫顽力增大。

形变组织：在塑变中，随变形量的增加，各个晶粒的滑移面和滑移方向都向主变形方向转动，逐步使多晶体中原来取向不同的晶粒在空间取向上呈现一定的规律性，这一现象称**择优取向**，这种组织状态称**形变组织**。由于加工方式不同组织可分为两类：拔丝时形成的组织称**丝组织**，轧板时形成的组织称**板组织**。

残余应力：塑变中外力所作的功大部分转化为热，还有一小部分以畸变能的形式储存于材料内部称为**储存能**，其具体表现形式为：**宏观残余应力、微观残余应力、点阵畸变**，其产生是由于工件内各区域变形的不均匀性及相互间的牵制作用所致。第一类内应力，又称宏观残余应力，它是由工件不同部分宏观变形不均匀性引起，其应力平衡范围包括整个工件；第二类内应力（微观残余应力），它是由晶粒和亚晶粒之间的变形不均匀性引起，作用范围与晶粒尺寸相当；第三类内应力（点阵畸变），由于工件在塑变中形成的大量点阵缺陷引起的，变形金属中储能绝大部分（80%~90%）用于形成点阵畸变，其作用范围为几十至几百个纳米。☆

第四节 回复和再结晶

1. 冷变形金属在加热时的组织与性能变化

经冷变形的金属材料将处于热力学不稳定的高自由能状态,对其加热时,将发生回复、再结晶和晶粒长大等过程,恢复到变形前的低自由能状态。

通常**退火过程**可分为：**回复、再结晶和晶粒长大**三个阶段。**回复**指新的无畸变晶粒出现之前所产生的亚结构和性能变化阶段；**再结晶**指出现无畸变的等轴新晶粒逐步取代变形晶粒的过程；**晶粒长大**指再结晶结束后，晶粒的继续长大。

退火各阶段显微组织的变化★

回复阶段：由于未发生大角度晶界的迁移，所以晶粒形状和大小与变形态相同，仍保持纤维状或扁平状，从光学纤维组织上几乎看不出变化；

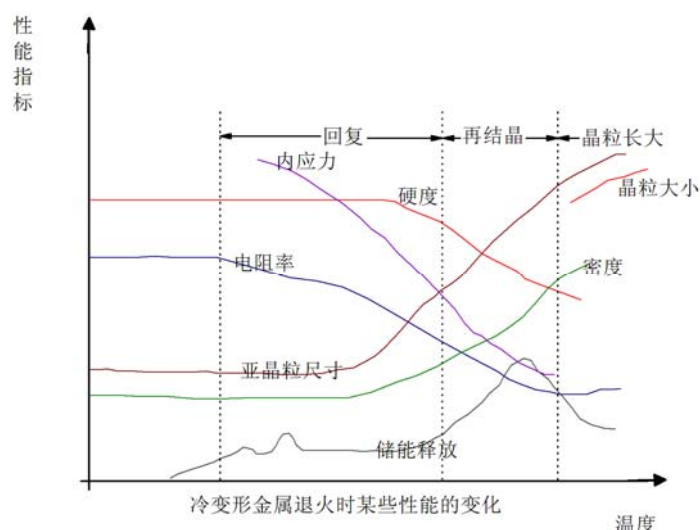
再结晶阶段：首先在畸变度大的区域产生新的无畸变晶粒核心，然后逐渐消耗周围变形基体而长大，直到形变组织完全改组为新的无畸变的细等轴晶粒为止；

晶粒长大阶段：在晶界表面能的驱动下，新晶粒相互蚕食长大，从而得到该条件下一个稳定的尺寸。

退火各阶段各种性能参数的变化★

强度和硬度：回复

强度和硬度：回复阶段，变形金属仍保持很高的位错密



度，强度和硬度变化很小，再结晶后，由于位错密度显著下降，强度和硬度明显下降；

电阻：由于电阻率与晶体点阵中的点缺陷有关，点缺陷所引起的点阵畸变会使传导电子发生散射，提高电阻率，且点缺陷的散射作用比位错所引起的更强烈。所以，回复阶段电阻率的明显下降就标志在此阶段点缺陷的浓度明显减少；

内应力：回复阶段大部分或全部的宏观内应力可消除，而微观内应力只有通过再结晶方可全部消除；

亚晶粒尺寸：回复前期几乎不变，后期接近再结晶时，亚晶尺寸显著增大；

密度：回复和再结晶阶段密度均显著提高，前者因为点缺陷降低，后者因为位错减少；

储能的释放：回复阶段应力松弛较小，储存能释放较小，再结晶阶段储存能释放达到高峰；

2. 回复

回复率：回复过程对材料性能的影响占整个退火过程对材料性能的影响程度。

回复过程的特点：☆

①无孕育期；

②给定温度下，回复速率逐渐减慢直至趋于零；

③每一温度下，回复程度有一极限值，退火温度越高，回复程度越大，回复速率越快；

④预变形量越大，起始回复速率越快；晶粒尺寸减小也有利于回复过程的加快。

回复动力学公式的导出☆：

回复过程满足一级反应，根据唯象动力学有： $\frac{dx}{dt} = -cx$ （式中 t 为加热时间； x 为冷变形导致的性能增量经加热后残留的分数； c 为与材料和温度有关的比例常数， c 值与温度之间具有典型的热激活过程特点，可用 Arrhenius 方程描述，即 $c = c_0 \exp(-\frac{Q}{RT})$ ， Q 为激活能； c_0 为仅与材料有关的比例常数）。

根据上两式则有： $\frac{dx}{x} = -c_0 \exp(-\frac{Q}{RT}) \cdot dt$

对上式积分得： $\int_{x_0}^x \frac{dx}{x} = -c_0 \exp(-\frac{Q}{RT}) \cdot \int_0^t dt \Rightarrow \ln \frac{x}{x_0} = -c_0 \exp(-\frac{Q}{RT}) \cdot t$

当回复程度相同时，即 $\ln \frac{x}{x_0}$ 一定，令 $A = \ln A_0 = \ln(\frac{\ln \frac{x}{x_0}}{-c_0})$

则上式又可转化为： $A_0 = \exp(-\frac{Q}{RT}) \cdot t \Rightarrow A = \ln t - \frac{Q}{RT}$

此式即为常说的回复动力学方程（描述回复时间/速率与回复温度的关系）。

回复机制的讨论

低温回复：此阶段主要与**点缺陷的迁移**有关，点缺陷运动的激活能较低，它们可迁移至晶界或表面，可通过空位与位错的交互作用、空位的复合，以及空位聚集成空位对、空位群和空位片—崩塌成位错环而消失，从而减小点缺陷的密度；

中温回复：此阶段主要发生位错移动和重新排布，与**位错的滑移**有关。

如，同一滑移面上异号位错相吸而抵消，位错偶极子的两条位错线相消；

高温回复 ($0.3T_m$)：此阶段与**位错的攀移**有关。此阶段位错通过滑移和攀移等多变化过程形成亚晶。具体来说即①滑移面上布规则的位错重新排布，刃型位错垂直排列成墙（这种排布可以显著降低位错的弹性畸变能，与储能的释放有关）；②沿垂直于滑移面方向上，刃型位错排布呈一定取向的位错墙即小角度亚晶界，以及由此产生的亚晶（多变化结构）。

说明：多变化的驱动力主要来自应变能的降低。

多变化过程产生的条件①塑变使晶体点阵发生弯曲；②滑移面上存在塞积的同号刃型位错；③需提供促使刃型位错发生攀移的较高温度。

补充：回复过程电阻率的明显下降，主要由于过量空位的减少；内应力的降低主要由于晶体内弹性应变能的基本消除；硬度和强度下降不多则是由于位错密度下降不多，亚晶较细；

回复退火的作用主要是去应力，使冷加工金属在基本上保持加工硬化状态的条件下，降低其内应力，以避免变形并改善工件的耐蚀性。

3. 再结晶

再结晶过程：再结晶是一种形核和长大过程，但再结晶晶核不是新相，其晶体结构并未改变，其形核过程有晶界弓出形核机制和亚晶形核机制，而后者又分为亚晶合并机制和亚晶迁移机制。

说明：再结晶分为形核和长大两个阶段，此两个阶段的驱动力均为储存能或应变能，因为此过程中还存在畸变区，应与再结晶后的晶粒张

大阶段区分开来。

晶界弓出形核热力学☆

对**变形度较小（20%以下）的金属**，多以此方式形核，即应变诱导晶界形核。储存能的释放提供驱动力，界面能的增加则为阻力。

即： $\Delta G = -E_s + \gamma \frac{dA}{dV}$ ，其中 E_s 可由形核前后位错密度变化来表征，

即 $E_s = Gb^2(\rho_1 - \rho_0)$ ，对于冷变形金属 $\rho_1 \gg \rho_0$ ，则有 $E_s \approx Gb^2\rho_1$ ，

而 $\gamma \frac{dA}{dV}$ 对任一曲面可表示为 $\gamma(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2})$ ，对于球面可表示为 $\frac{2\gamma}{r}$ ：

弓出形核的条件为 $\Delta G < 0$ ：即 $E_s \geq \frac{2\gamma}{r}$

亚晶形核

此种机制多在大的变形度下发生，对于**形变度较大**且具有**高层错能**的金属，多以**亚晶合并机制**形核，在回复后形成的亚晶，其临近亚晶边界上的位错网络通过解离、拆散，以及位错的攀移和滑移，逐渐转移到周围其它亚晶界上，从而导致相邻亚晶边界的消失和亚晶的合并；对于**形变度较大的低层错能金属**，由于位错易于扩展，不易于滑移和攀移，多发生**亚晶迁移机制**形核。从以上分析可知，无论是哪种形核方式，亚晶的多少直接决定形核率的大小，而变形度大的金属会产生更多的亚晶，有利于形核，这也是导致再结晶晶粒随形变度的增加而减小的缘故。

再结晶动力学

再结晶动力学方程☆

Johnson-Mell equation: $\varphi_R = 1 - \exp(-\frac{\pi \dot{N} \dot{G}^3 t^4}{3})$

此式适用于均匀形核、晶核为球形、形核率 \dot{N} 和长大速率 \dot{G} 不随时间改变，式中 φ_R 为再结晶体积分数

$$\text{Avrami equation: } \varphi_R = 1 - \exp(-B t^k) \Rightarrow \lg \ln \frac{1}{1 - \varphi_R} = \lg B + k \lg t$$

等温温度对再结晶速率的影响： $v = A \exp(-\frac{Q}{RT})$ ，而 $v \propto \frac{1}{t}$ ，则有

$$\frac{1}{t} = A' \exp(-\frac{Q}{RT}) \Rightarrow \ln \frac{1}{t} = \ln A' - \frac{Q}{RT}$$

对不同温度下产生同一再结晶程度温度和时间关系式：

$$\frac{t_1}{t_2} = \exp[\frac{Q}{R}(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})]$$

再结晶温度及其影响因素

再结晶温度的多种定义：①冷变形金属开始再结晶时的最低温度（可由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降低 50% 时所对应的温度）；②工业定义：经大量变形的冷变形金属（ $\geq 70\%$ ），经 1h 退火完成再结晶（ $\varphi_R \geq 95\%$ ）所对应的温度（最低温度）；③经验再结晶温度： $T_R = 0.35 \sim 0.4 T_m$ 注：此处 T 指热力学温度。

再结晶温度的影响因素：

- ① 变形程度：变形程度越大，再结晶驱动力越大，再结晶温度越低，同时等温退火时，再结晶速度也越快；但形变量增大到一定程度，再结晶温度就基本上温度不变了（给定温度下，发生再结晶，需要一个最小的变形量，即**临界变形量**）。
- ② 原始晶粒尺寸：原始晶粒尺寸越细小，则形变的抗力越大，冷变形后储存能越高，再结晶温度越低。

- ③ 微量溶质原子：由于微量溶质原子与位错及晶界间存在交互作用，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长大，阻碍了再结晶过程，因而能显著提高再结晶温度。
- ④ 第二相粒子：第二相粒子的存在既可能促进再结晶，也可能抑制再结晶，这主要取决于第二相粒子的大小及其分布；当第二相粒子尺寸较大，间距较宽，有利于形核；当第二相粒子尺寸很小又密集时，类似于溶质原子，则不利于再结晶形核与长大。
- ⑤ 退火工艺参数：加热速度、加热温度与保温时间等

再结晶后的晶粒大小及其影响因素

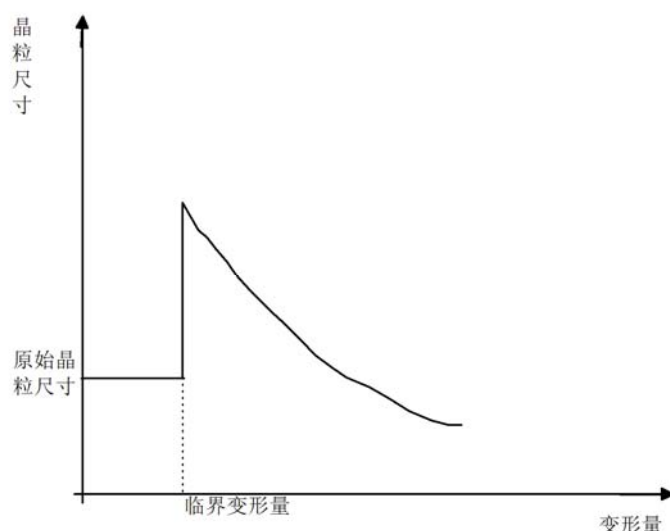
根据 Johnson-Mell equation 可以证明再结晶后晶粒尺寸 d 与 \dot{N} 和 \dot{G} 之

间存在着下列关系：
$$d = k \cdot \left(\frac{\dot{G}}{\dot{N}} \right)^{\frac{1}{4}}$$

由此可见凡是影响形核率 \dot{N} 和长大速率 \dot{G} 的因素，均影响再结晶的晶粒大小。

① 变形度对再结晶后晶粒大小的影响：

当变形度很小时，晶粒尺寸即为原始晶粒尺寸（储存能不足以驱动再结晶，所以晶粒大小不变）；当变形度增至一定值时，畸变能已足以引起再结晶，



但由于形变度不大， \dot{N}/\dot{G} 较小，因此得到特别大晶粒。通常把对应于再结晶后得到特别粗大的晶粒的变形度称为“**临界变形度**”，一般金属的临界变形度约为 2%~10%；当变形量大于临界变形度之后，驱动形核和长大的储存能不断增大，而且 \dot{N} 增大较快， \dot{N}/\dot{G} 变大，因此，随后的变形度越大，晶粒越细；

②退火温度对再结晶后晶粒大小的影响：

由于退火温度对 \dot{N}/\dot{G} 影响微弱，故退火温度对刚完成再结晶时晶粒尺寸的影响微弱，但提高退火温度可使再结晶的速度显著加快，临界变形度数值变小，且在晶粒长大阶段，温度越高，晶粒越粗。

4. 晶粒长大

晶粒长大按其特点可分为：晶粒正常长大和晶粒异常长大（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；后者表现为少数晶粒突发性的不均匀长大；但二者的驱动力均为界面能的降低。

正常晶粒长大：晶粒长大为自发过程，就整个系统而言，晶粒长大的驱动力是降低其总界面能。就个别晶粒而言，晶粒界面的不同曲率是造成晶界迁移的直接因素（晶粒长大时，晶界总是向着曲率中心的方向移动，并不断平直化，即晶粒长大过程就是“大吞小”和凹面变平的过程）。

恒温下发生晶粒正常长大时，平均晶粒直径与保温时间的关系：

$\overline{D_t^2} - \overline{D_0^2} = k't$ 式中 D_0 、 D_t 为长大前后的直径； k' 为常数（与温度有关）。

由于 $D_t \gg D_0$ ，上式可以简化为 $\overline{D_t} = \sqrt{k'} \cdot t^{\frac{1}{2}}$ 。但当金属中存在阻碍晶

界迁移的因素时， t 的指数要小于 $\frac{1}{2}$ 。

由于晶粒长大是通过大角度晶界迁移来实现的，所以所有影响晶界迁移的因素均对有所影响。

正常晶粒长大的影响因素：

①温度：上式中 k' 可表示为 $k' = A \exp(-\frac{Q_m}{RT})$ ，因为晶界迁移是一个需要克服能垒的热激活过程。

②分散相粒子：晶界迁移能及其所决定的晶粒长大速度，不仅与分散相粒子的尺寸有关，而且受单位体积内第二相粒子的数量影响，通常第二相颗粒体积分数一定的情况下，颗粒越细，其数量越多，晶界迁移所受的阻力也越大，故晶粒长大速度随第二相颗粒的细化而减小。

极限晶粒直径公式： $\overline{D}_{\lim} = \frac{4r}{3\phi}$ ，式中 ϕ 为单位体积合金中分散相粒子所占的体积分数； r 为分散相粒子的半径。

③晶粒间的位相差：由于晶粒间的位相差影响晶界类型，进而影响晶界能和相应的扩散系数，最终影响晶界迁移速度。

④杂质和微量合金元素：由于微量杂质原子与晶界的交互作用及其在晶界区域的吸附，形成了一种阻碍晶界迁移的气团，从而随杂质原子含量的增加，显著降低了晶界迁移的速度，但微量杂质原子对某些具有特殊位相差的晶界迁移速度的影响较小，可能由于该晶界结构不利于杂质原子的吸附。

异常晶粒长大（二次再结晶）：异常晶粒长大又称不连续的晶粒长大，

其发生的基本条件是**正常晶粒长大过程被分散相粒子、织构或表面热蚀沟等所强烈阻碍**，当一次再结晶组织被**继续加热**时，上述阻碍因素一旦被消除，少数特殊晶界将迅速迁移，导致少数晶粒变大，而大晶粒界面通常是凹向外侧的，因此在晶界能的驱动下，大晶粒将继续长大，直至相互接触形成二次再结晶组织。二次再结晶为非形核过程，不产生新晶核，而是以一次再结晶后的某些特殊晶粒作为基础而长大的。

说明：再结晶阶段和回复阶段的驱动力均为冷变形金属内部的储存能而晶粒长大阶段的驱动力来自界面能的降低，由于再结晶退火可以消除冷加工的影响，故其在实际生产中起着重要的作用。

5. 再结晶退火后的组织

再结晶退火后的晶粒大小：由前面的讨论知，变形度和退火温度影响再结晶后晶粒大小。若将三者的关系绘制成三维图形，即为静态再结晶全图，此图对指定冷变形金属材料的退火工艺规范，控制其晶粒尺寸有很好的参考价值。

再结晶织构：通常将具有形变织构的金属经过再结晶后形成的新晶粒仍具有的择优取向称为再结晶织构。关于其形成机制，一般认为有定向生长理论和定向形核理论。

退火孪晶：一般认为退火孪晶的形成与晶粒生长过程中发生堆垛层错有关，因此，层错能的高低直接决定能否形成退火孪晶。

第五节 热变形与动态回复、再结晶

工程上将再结晶温度以上的加工称为“**热加工**”；而把再结晶温度以下而又不加

热的加工称为**冷加工**；至于**温加工**，其变形温度低于再结晶温度却高于室温（即需加热）。在热加工中，因变形而产生的加工硬化过程与动态回复和再结晶所引起的软化过程是同时存在的，热加工后金属的组织 and 性能取决于二者之间的抵消程度。

1. 动态回复与动态再结晶

动态回复：通常**高层错能金属**，亚组织中的位错密度较低，剩余的储存能不足以引起动态再结晶，动态回复是此类金属热加工中起主导作用的软化机制。

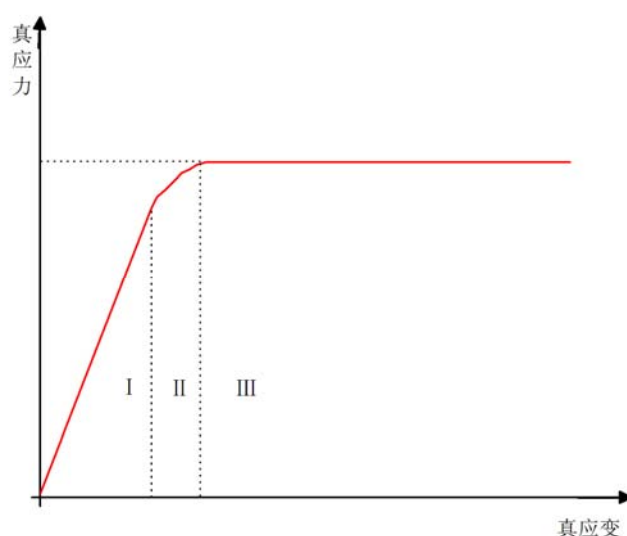
动态回复时应力—应变曲线及其回复机制

I 微应变阶段：随应变量的增加，位错增殖，位错密度增加，开始形成位错缠结和胞状亚结构，即开始出现加工硬化；

II 均匀应变阶段：由于变形温度较高，为回复过程提供了热激活条件，通过刃型位错的攀移，螺型位错的交滑移，位错

结点的脱钉，以及随后在新滑移面上异号位错相遇而发生的抵消过程，将减小位错的密度，即“加工硬化”部分被动态回复所引起的“软化”所抵消；

III 稳态流变阶段：加工硬化与动态回复作用接近平衡，加工硬化率为零，即位错的增殖速率与消亡速率达到平衡。



动态回复时的组织结构：晶粒沿变形方向伸长呈纤维状，但晶粒内部却保持等轴亚晶的无应变结构。

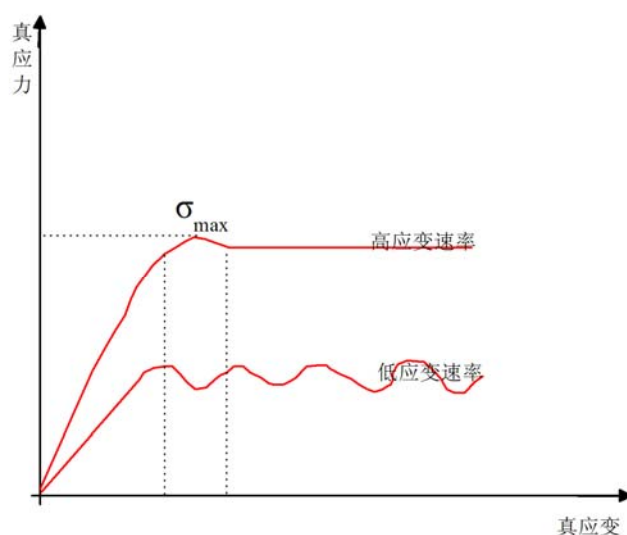
动态再结晶：对于**底层错能金属**，扩展位错较宽，难以通过交滑移或攀移来进行动态回复，发生动态再结晶的倾向较大。

动态再结晶时应力—应变曲线及其机制

I 微应变加工硬化阶段：应力随应变的增加而迅速增加，不发生动态再结晶；

II 动态再结晶开始阶段：已出现再结晶软化作用，但加工硬化仍占主导地位；

III 稳态流变阶段：加工硬化与动态再结晶软化达到平衡，动态再结晶也是通过形核和长大完成的，其形核方式与应变速率



率 $\dot{\varepsilon}$ 及由此引起的位错组态有关。低应变速率下，以晶界弓出的方式形核；高应变速率下以亚晶聚集方式形核。对于低应变速率下，稳态流变曲线出现波动，主要与变形所引起的加工硬化和动态再结晶引起的软化交替周期性变化有关。

说明：当温度恒定时，随增 $\dot{\varepsilon}$ 加，动态再结晶的应力—应变曲线向上、向右移动， σ_{\max} 对应的 ε 增大；当 $\dot{\varepsilon}$ 恒定时，随温度的升高，应力—应变曲线向下、向左移动， σ_{\max} 所对应的 ε 减小。

动态再结晶的组织结构：稳态流变期间，晶粒呈等轴状，晶界呈锯齿状，在电镜下还可看到晶粒内还包含着被位错所分割的亚晶。

补充：动态再结晶后的晶粒大小与流变应力成反比，应变速率越小，变形温度越高，则动态再结晶后的晶粒越大，而且越完整，因此控制应变速率、温度、每道次变形的变形量、时间间隔以及冷速，就可以调整热加工材料的晶粒度和强度。此外，溶质原子的存在常常阻碍动态回复，而有利于动态再结晶的发生；在热加工时形成的弥散分布的沉淀物，能稳定亚晶粒，阻碍晶界移动，减缓动态再结晶的进行，有利于获得细小的晶粒。

2. 热加工对组织性能的影响

① 热加工对室温力学性能的影响（热加工的用途）

热加工不会使金属材料发生加工硬化，但能消除铸造中的某些缺陷，如，将气孔、疏松焊合；改善夹杂物和脆性物的形状、大小和分布，部分消除某些偏析，将粗大的柱状晶、树枝晶变为细小、均匀的等轴晶，其结构使材料的致密度和力学性能有所提高。因此，金属材料经热加工后比铸态具有较佳的力学性能。

“亚组织强化”：金属热加工时，通过对动态回复的控制，使亚晶细化，这种亚组织可借助适当的冷速使之保留到室温，具有这种组织的材料，其强度比动态再结晶的金属高，通常把形成亚组织而产生的强化称为亚组织强化。室温下，金属的屈服强度 σ_s 与亚晶的平均直径 d 满足 $\sigma_s = \sigma_0 + k d^\rho$ ，式中 σ_0 为不存在亚晶界时单晶的屈服强度； k 为常数； ρ 对多数金属约为 $1 \sim 2$ 。

② 热加工材料的组织特性

热加工时，由于夹杂物、偏析，第二相和晶界，相界等随应变量增大逐渐沿变形方向延伸，在经过浸蚀的宏观磨面上出现**流线**或热加工**纤维组织**；复相合金中各个相，在热加工中沿变形方向交替地呈带状分布，这种组织称为“**带状组织**”。无论是加工流线，还是带状组织均使材料的力学性能呈现各向异性。

消除和预防带状组织的措施：Ⅰ 不在两相区变形；Ⅱ 减小夹杂物元素的含量；Ⅲ 可用正火处理或高温扩散退火加正火消除之。

3. 蠕变

所谓**蠕变**是指在某温度下，恒定应力下所发生的缓慢而连续的塑性流变现象；材料蠕变过程可用**蠕变曲线**来描述；蠕变过程最重要的参数是**稳态蠕变速率** $\dot{\epsilon}_s$ ，因为蠕变寿命和总的伸长均取决于它。

稳态蠕变速率关系式：
$$\dot{\epsilon}_s = c \sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

式中 Q 为蠕变激活能； c 为材料常数； n 为应力指数，对高分子材料为 1~2，对金属为 3~7； σ 为应力。

说明：蠕变现象可看作在应力作用下的原子流扩散，扩散过程起决定性作用。

蠕变机制：由前面的知识知低温下的变形以滑移和孪生为主，而对于 $>0.3T_m$ 的高温，则有其它的变形机制，如，位错蠕变（回复蠕变）：以刃型位错的攀移起主导作用；至于更高温度（大于 $0.9T_m$ ）下的扩散蠕变和晶界滑动蠕变可参看前面的高温变形方式。

4. 超塑性

材料在一定条件下,进行加热变形,可获得延伸率达到 500%~2000% 的均匀塑性变形,而且不发生颈缩现象,材料的这种特性称为**超塑性**。

材料获得超塑性的条件①具有等轴细小的两相组织,晶粒直径小于 $10\mu m$,而且在超塑性获得的过程中,晶粒不显著长大;②超塑性变形在 $0.5\sim 0.65T_m$ 温度范围内进行;③低的应变速率 $\dot{\epsilon}$,一般在 $10^{-2}\sim 10^{-4}s^{-1}$ 范围内,以保证晶界扩散过程得以顺利进行。

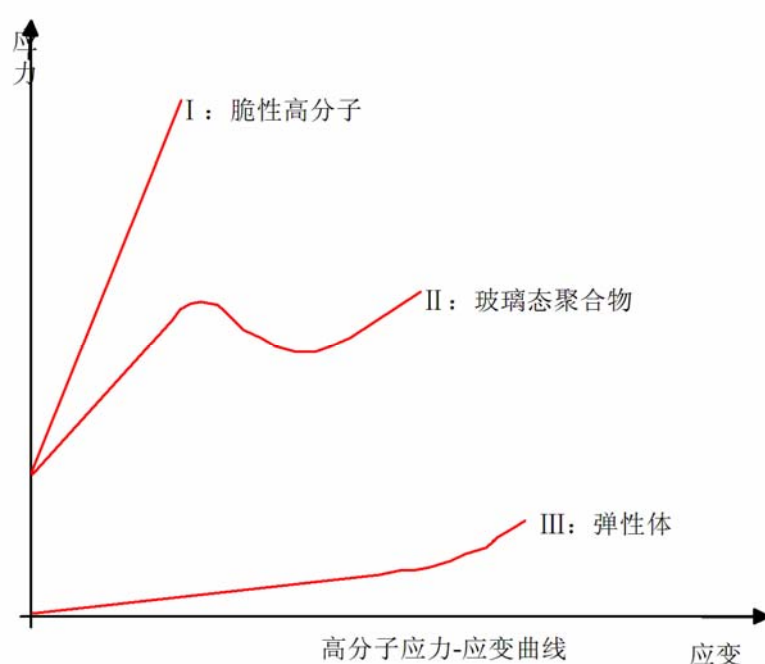
第六节 陶瓷材料塑性变形的特点

总的来说,相对于金属材料和高分子材料而言,陶瓷材料显得硬而脆,这是由其原子之间的键合类型所决定的。陶瓷材料原子通常是由离子键,共价键所构成的。对于**共价键合陶瓷**,原子之间是通过共用电子对形式进行键合的,具有方向性和饱和性,并且其键能相当高。塑性变形时,位错的运动势必会破坏原子之间的共价键合,其点阵阻力很大,因此,共价键合的陶瓷表现为硬而脆的特性;而对于**离子键合的陶瓷材料**则分为两种情况:单晶体(如 $NaCl, FeO$ 等)在室温压应力下,可承受较大的塑性变形,然而对于离子键合的多晶陶瓷,往往很脆,且易在晶界形成裂纹,这是因为离子晶体要求正负离子相间排列。在外力作用下,当位错运动一个原子间距时,由于存在巨大的同号离子的静电库仑斥力,致使位错沿垂直于或平行于离子键方向很难运动。但若位错沿 45° 方向运动,则在滑移过程中,相邻晶面始终由库仑力保持相吸,因此具有相当好的塑性。然而,多晶体陶瓷变形时,要求相邻晶粒变形相互协调,相互制约,由于陶瓷滑移系较少而难以实现,以致在晶界产生开裂现象,最终导致脆断。另一方面,烧结合

成的陶瓷材料，在加热或冷却过程中，由于热应力的存在，往往导致显微裂纹的产生；由于腐蚀等因素也会在其表面形成裂纹，因此，在陶瓷材料中先天性裂纹或多或少的总是存在的。在外力的作用下，在裂纹尖端会产生严重的应力集中。按弹性力学估算，裂纹尖端的最大应力可达到理论断裂强度（ σ_m ）；何况陶瓷晶体中可动性位错较少，位错运动又困难，故一旦达到屈服强度往往就脆断了。当然在拉伸或压缩的情况下，陶瓷材料的力学特性也有明显的不同，通常陶瓷的压缩强度总是高于抗拉强度。

第七节 高聚物的变形特点

材料在发生屈服之前发生断裂，即**脆性断裂**



结合图 2 描述结晶高分子应力应变过程：

第一阶段：应力随应变线性的增加，试样被均匀的拉长，伸长率达百分之几到百分之十几，随后

进入屈服，过屈服点后，许多聚合物均发生应变软化现象；

第二阶段：试样的截面突然变得不均匀，出现一个或几个细颈，即发生颈缩现象，

在此阶段，细颈和非细颈部

分的截面积分别保持不变，而细颈区不断扩展，非细颈区不断缩短，直至整个试样变细为止；

第三阶段：应力随应变的增加而增加，直至断裂。

解释高聚物在单向拉伸试验中细颈截面积保持基本不变的现象：

很多高聚物在塑变中往往出现均匀变形的不稳定性。如结晶高分子单向拉伸时的颈缩现象，在整个过程中应力几乎不变。这是因为超过屈服强度后，试样产生塑性变形，并在颈缩处出现加工硬化。XRD 分析证明，高聚物中的大分子无论是晶态还是非晶态，随变形度的增加，都逐渐发生了沿外力方向的定向排列，由于键的方向性，在产生定向排列后发生了应变硬化。

