

一、固体材料结构

1. 掌握波尔理论和波动力学理论对原子核外电子的运动轨道描述。
 - 波尔理论认为核外电子是在确定的轨道上运动的,符合牛顿定律。
 - 波动力学认为电子具有波粒二象性,电子有可能出现在核外的各个位置,只是出现在不同位置的几率不同。

2. 掌握波粒两相性的基本方程。

$$\lambda = h/mv \quad (\lambda \text{ 为波长, 单位 } m; h \text{ 为普朗克常量 } 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s})$$

m 质量单位 g , v 速度 m/s

3. 掌握离子键、共价键、金属键、分子键和氢键的结构差异。了解结合键与电子分布的关系和键合作力的来源。

• 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。各原子都贡献出其价电子, 次外层为“八电子层”, 形成金属正离子。通过自由电子与正离子间库仑引力而结合。

• 离子键: 得失电子形成正负离子, 外层电子结构成为稳定的八电子层结构。正负离子通过静电引力(库仑引力)而结合。

• 共价键: 由两个或多个电负性相差不大的原子间通过共用电子对而形成的化学键。相邻原子通过共用一对或多对价电子使各原子的外层电子结构都成为稳定的八电子层(或182)结构。

• 分子键(范德瓦耳斯力): 由共价键结合而成双原子的分子, 外层电子结构成稳定的八电子层结构。分子间通过形成瞬时电偶

极矩，产生瞬时电场，而结合。

· 氢键：氢原子核与极性分子间的库仑引力。

4. 掌握影响相结构的因素。

影响合金相结构的主要因素有原子半径、电负性、价电子浓度等。

· 最近邻原子或离子间的距离就等于两个原子或离子半径之和。

· 元素的电负性是表示它在和其他元素形成化合物或固溶体时吸引电子能力的一个参量。

· 价电子浓度(或简称电子浓度)是指合金中每个原子平均的价电子数。

5. 了解不同固溶体的结构差异。

按固溶体在相图中的位置分类：端部~~和~~和中间固溶体

按溶质原子在点阵中的位置分类：置换和间隙固溶体

按固溶度分类：有限和无限固溶体

按各组元原子分布的规律性分：有序和无序固溶体

置换固溶体：当溶质原子溶入溶剂中形成固溶体时，溶质原子占据溶剂点阵的阵点，或者说溶质原子置换了溶剂点阵的部分溶剂原子。(有可能形成无限固溶体，有些不能)由溶解度决定。影响溶解度的几个因素：

a. 晶体结构：晶体结构相同是组元之间形成无限固溶体的必要条件。

b. 原子尺寸：原子半径差 $\Delta r < 15\%$ 时，有利于形成溶解度较大的固溶体。

c. 电负性因素(化学亲和力): 电负性差越大, 倾向于生成化合物而不利于生成固溶体; 生成的化合物越稳定, 则固溶体的溶解度就越小。

d. 原子价(电子浓度) $\frac{e}{a} = 1.4$, 合金在最大溶解度时的电子浓度

e. 温度: 通常 $T \uparrow$, 溶解度 \uparrow

间隙固溶体: 溶质原子分布于溶剂晶格间隙而形成的固溶体。
(间隙固溶体都是有限固溶体)

1. 理解晶体与非晶体、晶体结构与空间点阵的差异

晶体与非晶体在性能上的差异：①晶体溶化时具有固定的熔点，非晶体无固定熔点，存在一个软化温度范围 ②晶体具有各向异性，非晶体为各向同性。

晶体结构与空间点阵的区别：

- 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，由于各阵点的周围环境相同，故它只能有14种类型。
- 晶体结构则是指晶体中实际质点（原子、离子、分子）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. 掌握晶面指数和晶向指数的标注方法和画法。

晶向指数： $[uvw]$

注意① 坐标值化整，加上方括号，某一项为负，则在指数上加“-” $[\bar{1}10]$

② 表示所有相互平行，方向一致的晶向

晶面指数： (hkl)

注意① 取截距，若晶面与坐标轴平行，则截距为 ∞

② 取截距的倒数， $\frac{1}{\infty} = 0$

③ 倒数化整，加上圆括号

3. 掌握立方晶系晶面与晶向平行或垂直的判断。

具有相同指数的晶向与晶面必定是互相垂直的

$$[abc] \perp (abc)$$

4. 掌握立方晶系晶面族和晶向族的展开

晶向族：晶体中因对称关系而等价的各组晶向可归并为一个晶向族，用 $\langle uvw \rangle$ 表示。

$$\text{如：} \langle 111 \rangle = [111] + [\bar{1}11] + [1\bar{1}1] + [11\bar{1}] + [\bar{1}\bar{1}1] + [1\bar{1}\bar{1}] + [\bar{1}1\bar{1}] + [\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$$

晶面族：晶体内晶面间距和晶面上原子分布完全相同，只是空间位向不同的晶面归并为同一晶面族，用 $\{hkl\}$ 表示

$$\text{如：} \{110\} = (110) + (101) + (011) + (\bar{1}10) + (\bar{1}01) + (0\bar{1}1) + (01\bar{1}) + (10\bar{1}) + (1\bar{1}0) + (\bar{1}\bar{1}0) + (\bar{1}0\bar{1}) + (0\bar{1}\bar{1})$$

增补内容：立方晶系指数

· 对晶面指数而言： $(hkl) \Leftrightarrow (h\bar{k}l)$ ； $i = -(h+k)$

· 对晶向指数而言： $[UVW] \Leftrightarrow [uvtw]$

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

$$u = \frac{1}{2}(2U - V), \quad v = \frac{1}{2}(2V - U), \quad t = -(u+v), \quad w = W$$

立方晶系的晶面间距计算公式：

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

5. 掌握面心立方、体心立方、密排六方晶胞中原子数、配位数、堆积系数(致密度)的计算方法

结构特征	晶体结构类型		
	fcc 面心立方(A1)	bcc 体心立方(A2)	hcp 密排六方(A3)
点阵常数	a	a	$a, c (c/a=1.633)$
原子半径(R)	$\frac{\sqrt{2}}{4}a$	$\frac{\sqrt{3}}{4}a$	$\frac{a}{2}(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}})$
晶胞内原子数(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
四面体间隙大小	$0.225R$	$0.291R$	$0.225R$
八面体间隙数量	4	6	6
八面体间隙大小	$0.414R$	$0.154R \langle 100 \rangle$ $0.633R \langle 110 \rangle$	$0.414R$
原子密排面	$\{111\}$	$\{110\}$	$\{0001\}$
密排方向	$\langle 110 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$

原子数:

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

$$bcc: 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$$

$$hcp: 12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3 = 6$$

配位数: 任一原子周围最近邻且等距离的原子数

致密度: 原子体积占总体积的百分数

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

n : 原子数

V : 原子体积 $\frac{4}{3}\pi R^3$

V : 晶胞体积 (6)

对 fcc:

$$K = \frac{nV}{V} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi \cdot \frac{\sqrt{2}^3}{4^3} a^3}{a^3} = 0.74$$

对 bcc:

$$K = \frac{nV}{V} = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi \times (\frac{\sqrt{3}}{4})^3 a^3}{a^3} = 0.68$$

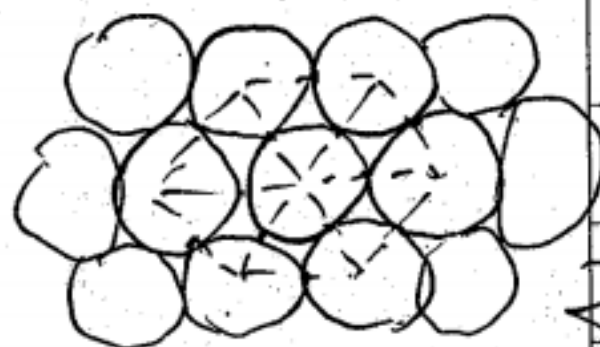
hcp 略. 提示 ($C/a=1.633$, $a=2R$)



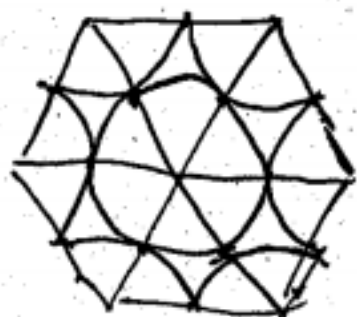
6. 掌握面心立方和密排六方的堆积方式的描述及其它们间的差异

面心立方和密排六方结构的致密度均为 0.74, 是纯金属中最密集的结构。(因为 fcc 与 hcp 中, 密排面上每个原子和最近邻间都是相切的)

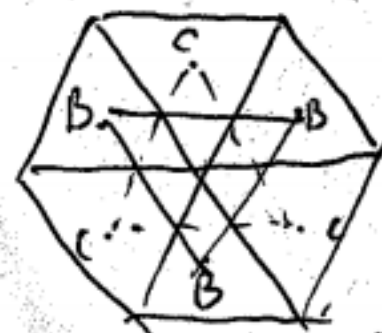
面心立方结构中 $\{111\}$ 晶面与密排六方结构中 $\{0001\}$ 晶面上的原子排列情况完全相同. 如图:



把密排面的原子中心连成六边形的网格, 这个六边形网格又可分为六个等边三角形, 六个三角形中心与原子间的六个空隙中心重合. 从 (b) 可看出这六个空隙可分为 B、C 两组, 每组与邻构成一个等边三角形 (BBB、CCC).



(a)



(b)

为获得最紧密的堆积, 第二层密排面每个原子落在第一层密排面 (A 层) 每三个原子之间的空隙 (低谷) 上. 这些密排面在空间的堆积方式可以有两种情况, 一种是按 ABAB... 或 ACAC... 的顺序堆积, 这就是密排六方结构; 另一种是按 ABCABC... 或 ACBACB... 顺序堆积, 这就是面心立方结构.

(注: A, 经过怎样的变化, 可以变成 A₃ 结构?)

抽掉 C (即引入一个弗兰克位错)

(7)

1. 掌握缺陷的类型。

根据几何特征, 分为三类:

- (1) 点缺陷: 三维空间的各个方向上尺寸都很小, 尺寸范围为一个或几个原子尺度, 故称零维缺陷 (空位、间隙原子、杂质、溶质原子等)
- (2) 线缺陷: 两个方向上尺寸很小, 另外一个方向上延伸较长, 也称一维缺陷 (位错)
- (3) 面缺陷: 一个方向上尺寸很小, 另两个方向上扩展很大, 也称二维缺陷 (晶界、相界、孪晶界、堆垛层错等)

2. 掌握点缺陷存在的必然性; 掌握点缺陷对晶体性能的影响及其应用。

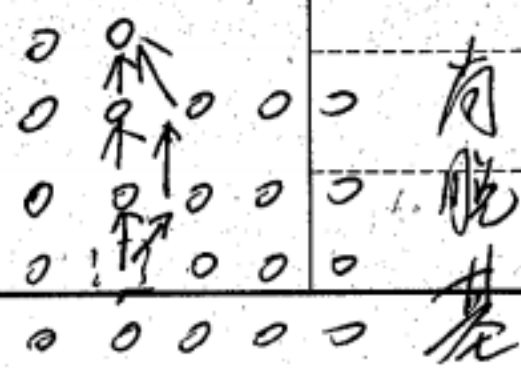
空位: 当某一原子具有足够大的振动能而使振幅增大到一定限度时, 就会克服周围原子对它的制约作用, 跳离原来的位置, 使点阵中形成空结点。

离开平衡位置的原子有三个去处: ① 迁移到晶体表面或内表面的正常结点位置, 使晶体内部留下空位, (称肖脱基空位)。

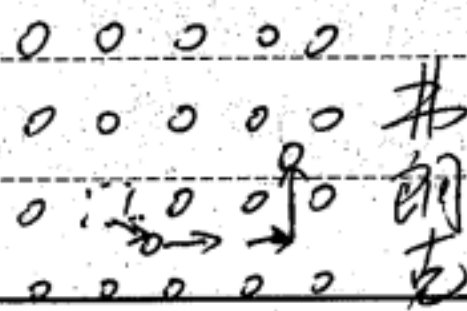
② 挤入点阵的间隙位置, 而在晶体中形成数目相等的空位和间隙原子, (称为弗伦克尔缺陷)

③ 跑到其他空位中, 使空位消失或使空位移位。 (~~间隙原子~~)

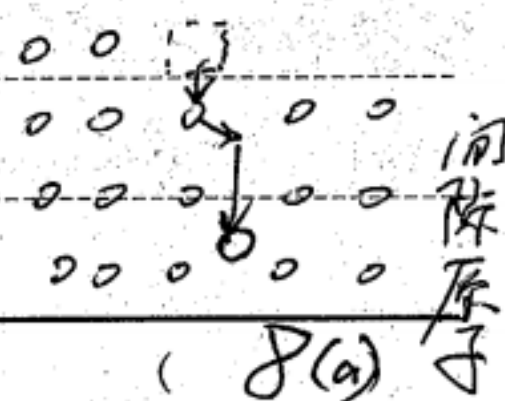
(间隙原子是晶体表面上原子跑到晶体内部的间隙)



(a)



(b)



(c)

为什么说点缺陷(空位, 间隙原子)是一种热力学平衡缺陷?

答: 因为点缺陷的存在, 一方面造成了点阵畸变, 使晶体的内能增加, 降低了晶体的热力学稳定性;

另一方面, 增大了原子排列的混乱程度, 增加了晶体的热力学稳定性。

这两个相互矛盾的因素使晶体中点缺陷在一定温度下有一定的平衡浓度。

点缺陷的存在使得金属的电阻增加, 体积膨胀, 密度减小, 使离子晶体导电性改善。过饱和点缺陷, 如淬火空位、辐射缺陷, 还可以提高金属的屈服强度。

(造成点缺陷的驱动力可以是温度、离子轰击、冷加工等)

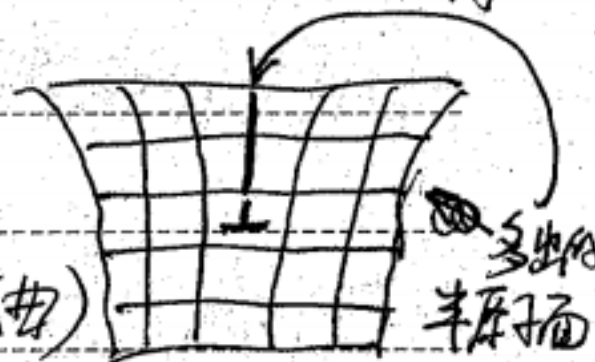
3. 理解位错的几何结构特点

从位错的几何结构来看, 可分为刃型位错和螺型位错。

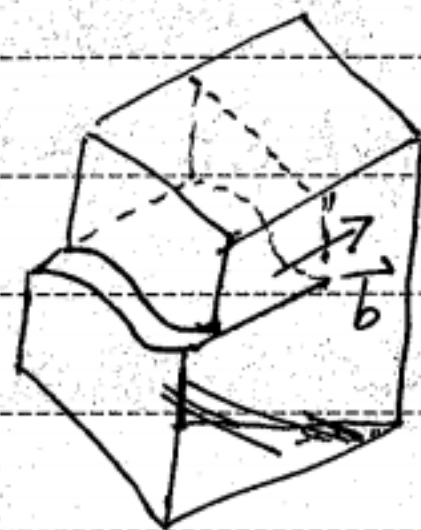
① 刃型位错结构的特点

a. 刃型位错有一个额外的半原子面。一般把多出的半原子面在滑移面上边的称为正刃型位错, 记为“ \perp ”

b. 刃型位错线可理解为晶体中已滑移区与未滑移区的边界线 (不一定为直线, 可直可折可曲) (必与滑移方向垂直, 也垂直于滑移矢量)



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



d. 晶体中存在刃型位错后, 位错周围点阵发生弹性畸变, 既有切应变, 又有正应变。就正刃型位错而言, 滑移面上方点阵受到压力, 下方点阵受到拉力; 负刃型位错与此相反。

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

② 螺型位错具有以下特征

- 螺型位错无额外半原子面，原子位错是呈轴对称的
- 根据位错线附近呈螺旋形排列的原子的旋转方向不同，螺型位错可分为右旋和左旋螺型位错。（右手定则，四指为螺旋方向，大拇指指向外、向内都可，^{垂直于位错}四指顺时针为右旋，四指逆时针为左旋）
- 螺型位错线与滑移矢量平行，一定是直线；位错线移动方向与晶位滑移方向互相垂直。
- 纯螺型位错的滑移面不是唯一的。凡是包含螺型位错线的平面都可以作为它的滑移面，但实际上，滑移通常是在那些原子密排面上进行的。
- 螺型位错线周围的点阵也发生了弹性畸变，但是，只有平行于位错线的切应变而无正应变，则不会引起体积膨胀和收缩，而垂直于位错线的平面投影上，看不到原子的位移，看不出有缺陷。
- 螺型位错周围的点阵畸变随离位错线距离的增加而急剧减少，故它也是包含几个原子宽度的线缺陷。

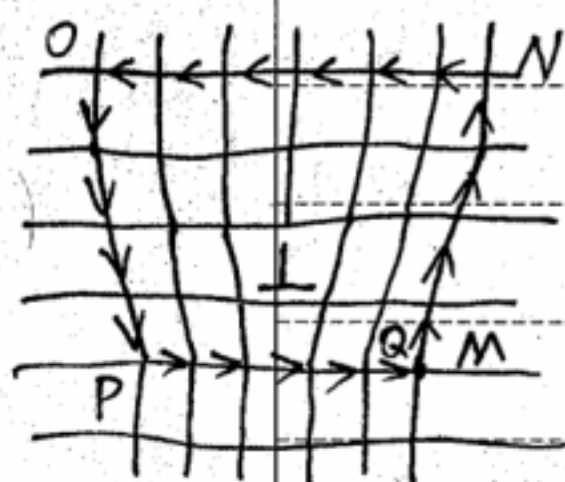
4. 掌握柏氏矢量的求法

柏氏矢量可通过伯氏回路来确定。步骤如下：

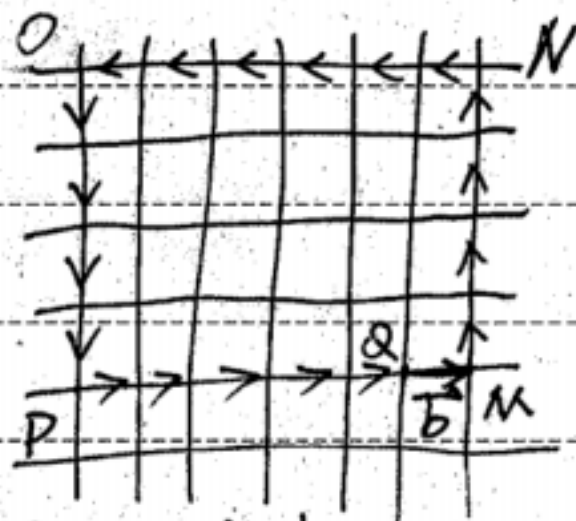
- 首先选定位错线的正向（↑），常规定出纸面的方向为位错线的正方向。

① 在实际晶体中，从任一原子出发，围绕位错（避开位错线附

近的严重畸变区)以一定的步数作一右旋闭合回路(柏氏回路)
 13. 在完整的该晶体中按同样的方向和步数作相同的回路,该回路并不封闭,由终点向起点引一矢量 \vec{b} ,使该回路闭合,该矢量即实际晶体中位错的柏氏矢量。



a
实际晶体柏氏回路

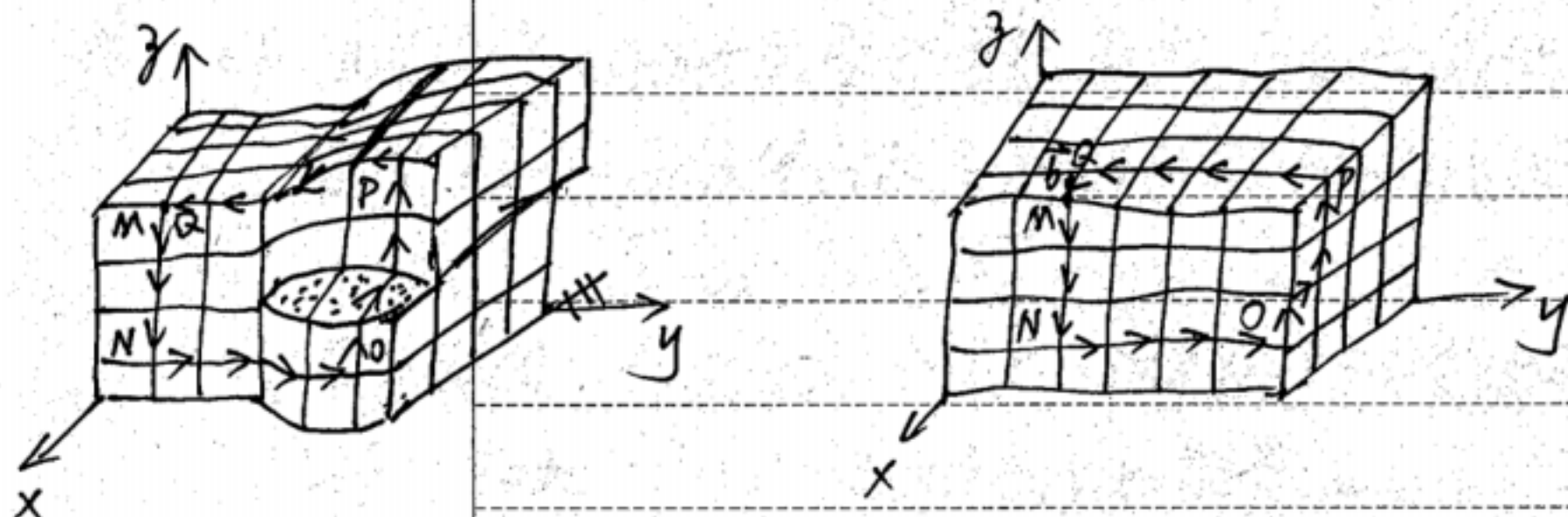


b
完整晶体柏氏回路

(刃型位错柏氏矢量的确定)

由图可知刃型位错的柏氏矢量与位错线垂直,这是刃型位错一个重要特征。刃型位错的正负,可借助右手法则来确定,即用右手的好指、食指和中指构成直角坐标,以食指指向位错线方向(通常沿纸面向外),中指指向柏氏矢量的方向,则拇指的指向即为半原子面的方向,且规定拇指向上者为正刃型位错;反之为负刃。

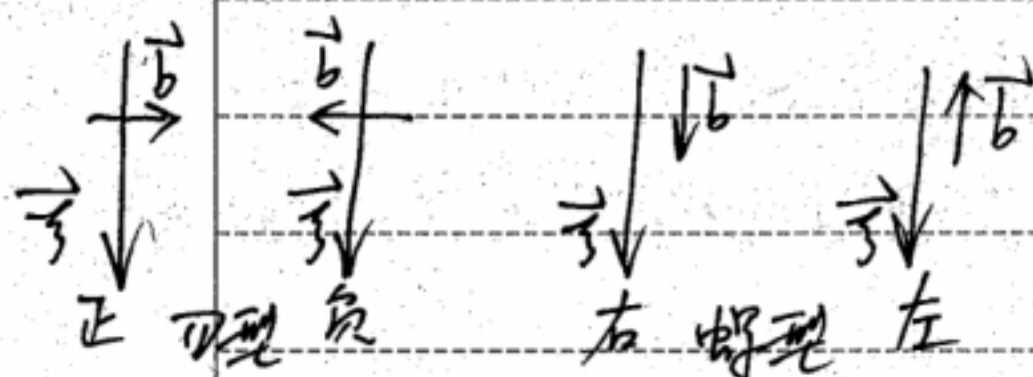
螺旋位错的柏氏矢量也可按同样的方法加以确定。螺旋位错的柏氏矢量与位错线平行，且规定 \vec{b} 与 \vec{s} 正向平行为右螺旋位错， \vec{b} 与 \vec{s} 反向平行者为左螺旋位错。



(螺旋位错柏氏矢量的确定)

实际晶体柏氏回路

完整晶体柏氏回路



刃型位错: $\vec{b} \cdot \vec{s} = 0$

右螺旋位错: $\vec{b} \cdot \vec{s} = b$

左螺旋位错: $\vec{b} \cdot \vec{s} = -b$

5. 掌握用位错应变能进行位错运动趋势分析方法

掌握位错与溶质原子的交互作用

掌握位错与位错的交互作用

掌握位错运动形式

略

6. 掌握位错反应的判断

位错之间相互转化(分解或合并)称为位错反应

位错反应能否进行, 决定于是否满足以下两个条件:

- (1) 几何条件: 柏氏矢量守恒性要求, 反应后诸位错的柏氏矢量和应该等于反应前诸位错的柏氏矢量和, 即

$$\sum \vec{b}_b = \sum \vec{b}_a$$

- (2) 能量条件: 位错反应必须是一个伴随着能量降低的过程。为此, 反应后各位错的总能量应小于反应前各位错的总能量。位错能量正比于 $|\vec{b}|^2$

$$\sum |\vec{b}_b|^2 < \sum |\vec{b}_a|^2$$

(注: $\vec{b} = \frac{a}{n} \langle uvw \rangle$, a 为点阵常数,

$$\text{故 } |\vec{b}|^2 = \frac{a^2}{n^2} (u^2 + v^2 + w^2)$$

7. 了解弗兰克不全位错和肖克莱不全位错的形成。

- 将柏氏矢量等于滑移方向原子间距整数倍的位错称为全位错。
- 将位错矢量小于滑移方向的原子间距称为不全位错。
- 如果在完整 fcc 晶体的 $\{111\}$ 面间插入或抽出半个原子面, 这样形成的层错边界就是弗兰克不全位错。
- 在面心立方晶体的 (111) 面上, 把任意一层原子面以上的部分晶体沿 $[111]$ 方向作相对滑移, 滑移距离为 $\frac{a}{6}$, 结果在晶体内部的局部地方产生了堆垛方式为 "ABCABABC" 的错排面。——即层错, 层错的边界就是肖克莱不全位错。

1. 理解固体中的扩散现象及其与原子运动的关系, 掌握扩散第一定律和第二定律适用的场合及其对相应的扩散过程进行分析的方法。

在固体中, 扩散是唯一的物质迁移方式, 其原子或分子由于热运动从一个位置不断地迁移到另一个位置 (从高密度处向低密度处扩散)

· 菲克第一定律: 扩散中的原子的通量与质量浓度梯度成正比

$$\text{即 } J = -D \frac{dp}{dx}$$

J 为扩散通量, 表示单位时间内通过垂直于扩散方向 x 的单位面积的扩散物质质量, 单位为 $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$, D 为扩散系数, 单位为 m^2/s , p 是扩散物质的质量浓度, 单位 kg/m^3 , 式中负号表示物质的扩散方向与质量浓度梯度 $\frac{dp}{dx}$ 方向相反, 即表示物质从高的质量浓度区向低的质量浓度区方向迁移。

菲克第一定律描述了一种稳态扩散, 即质量浓度不随时间而变化。

大多数扩散过程是非稳态扩散过程, 某点的浓度是随时间而变化的。这类过程可以由菲克第一定律结合质量守恒条件推导出菲克第二定律来处理。

在垂直于物质运动的方向 x 上, 取一个横截面面积为 A , 长为 dx 的体积元, 设流入及流出此体积元的通量分别为 J_1 和 J_2 , 作质量平衡, 可得

$$\text{流入质量} - \text{流出质量} = \text{积存质量}$$

$$\text{流入速率} - \text{流出速率} = \text{积存速率} \quad (14)$$

显然, 流入速率 $= J_1 A$, 由微分公式: 流出速率 $= J_2 A + J_1 A + \frac{\partial(AJ)}{\partial x} dx$
 则积存速率 $= -\frac{\partial}{\partial x} AJ dx$ 。该积存速率也可用体积元中扩散物质质量浓度随时间的变化率来表示, 因此可得

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} AJ dx = -\frac{\partial}{\partial x} AJ dx$$

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

将菲克第一定律代入上式, 得 $\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} (D \frac{\partial \rho}{\partial x})$

该方程称为菲克第二定律。如果假定 D 与浓度无关, 上式可简化为 $\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}$

2. 掌握几种重要的扩散机制适用的对象。

① 交换机制: 即两个相邻原子互换位置。目前, 尚没有实验结果验证在金属和合金中的这种交换机制。

② 间隙机制: 原子从一个晶格中间隙位置迁移到另一个间隙位置。像氢、碳、氮等这类小的间隙型溶质原子易以这种方式在晶体中扩散。

③ 晶格中空位机制: 晶体中存在着空位, 在一定温度下有一定的平衡空位浓度, 温度越高, 则平衡空位浓度越大。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扩散机制。(柯肯达尔效应最重要意义之一, 就是支持空位扩散机制)

④ 晶界扩散及表面扩散:

对于多晶材料, 扩散物质可沿三种不同路径进行, 即晶内扩散(或称体扩散), 晶界扩散和表面扩散, 分别用 D_L 、 D_B 和 D_S 表示三者扩散系数。则有 $D_L < D_B < D_S$ 。由于晶界、表面及位错等都可视为

晶体中的缺陷，缺陷产生的畸变使原子迁移比在完整晶体内容易，导致这些缺陷中的扩散速率大于完整晶体内的扩散，常把这些缺陷中的扩散称为“短路”扩散。

3. 了解柯肯达尔效应的意义

柯肯达尔效应：扩散偶中由于扩散系数不同而引起对接面移动的现象。

意义：首先，柯肯达尔效应直接否定了置换固溶体扩散的换位机制，支持了空位机制。

另外，柯肯达尔效应还说明，在扩散系统中，每种元素都有自己的扩散系数。

4. 掌握温度和晶体结构对扩散的影响。

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，扩散系数也越大。 $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$

$$D_{1200} = 2.0 \times 10^{-5} \exp\left(\frac{-140 \times 10^3}{8.314 \times 1200}\right) = 1.61 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$D_{1300} = 2.0 \times 10^{-5} \exp\left(\frac{-140 \times 10^3}{8.314 \times 1300}\right) = 4.74 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$$

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的多，因此，钢件表面热处理在获得同样渗层浓度时，渗C、N比

溶C或Al等金属的周期短。

③. 晶体结构.

结构类型: 面心立方的扩散系数小于体心立方

间隙原子类型: 间隙原子扩散系数大于置换原子

对称性: 晶体对称性越低, 则扩散各向异性越明显

④. 晶体缺陷.

D_L, D_s, D_B 分别表示晶内、表面和晶界的扩散系数, Q_L, Q_s, Q_B 分别表示晶内、表面和晶界扩散激活能, 则一般规律为:

$Q_L > Q_B > Q_s$ 所以 $D_s > D_B > D_L$

晶界、表面和位错等对扩散起着快速通道的作用, 这是由于晶体缺陷处点阵畸变较大, 原子处于较高的能量状态, 易于跳跃, 故各种缺陷处的扩散激活能均比晶内扩散激活能小, 加快了原子的扩散。

⑤. 化学成分. [溶质浓度、第三组元(杂质)]

⑥ 应力的作用 若合金内部存在应力梯度, 应力会提供原子扩散的驱动力。

五. 相图

1. 掌握相律的描述和计算, 及其对相平衡的解释.

从相平衡条件可知, 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.

$$f = C - P + 2$$

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

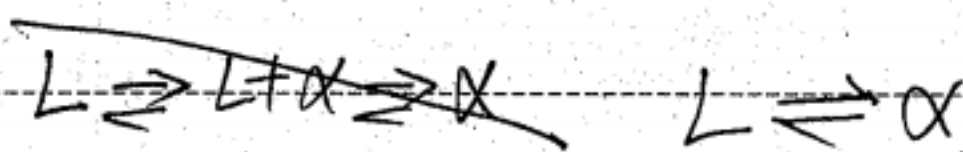
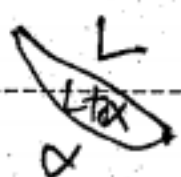
对于不含气相的凝聚体系, 压力在通常范围的变化对平衡的影响极小, 一般可认为是常量, 故此相律可写成下列形式

$$f = C - P + 1$$

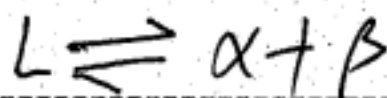
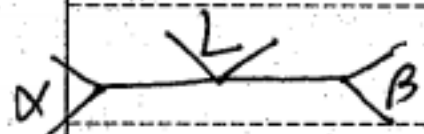
相律给出了平衡状态下体系中存在的相数与组元数及温度、压力间的关系.

2. 掌握二元合金中匀晶、共晶、包晶、共析、二次相析出等转变的图形、反应式.

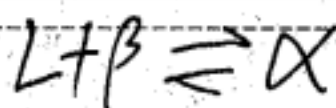
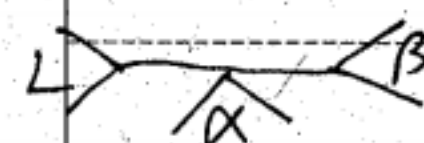
• 匀晶:



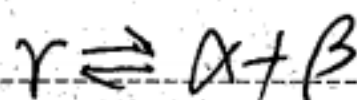
• 共晶:



• 包晶:



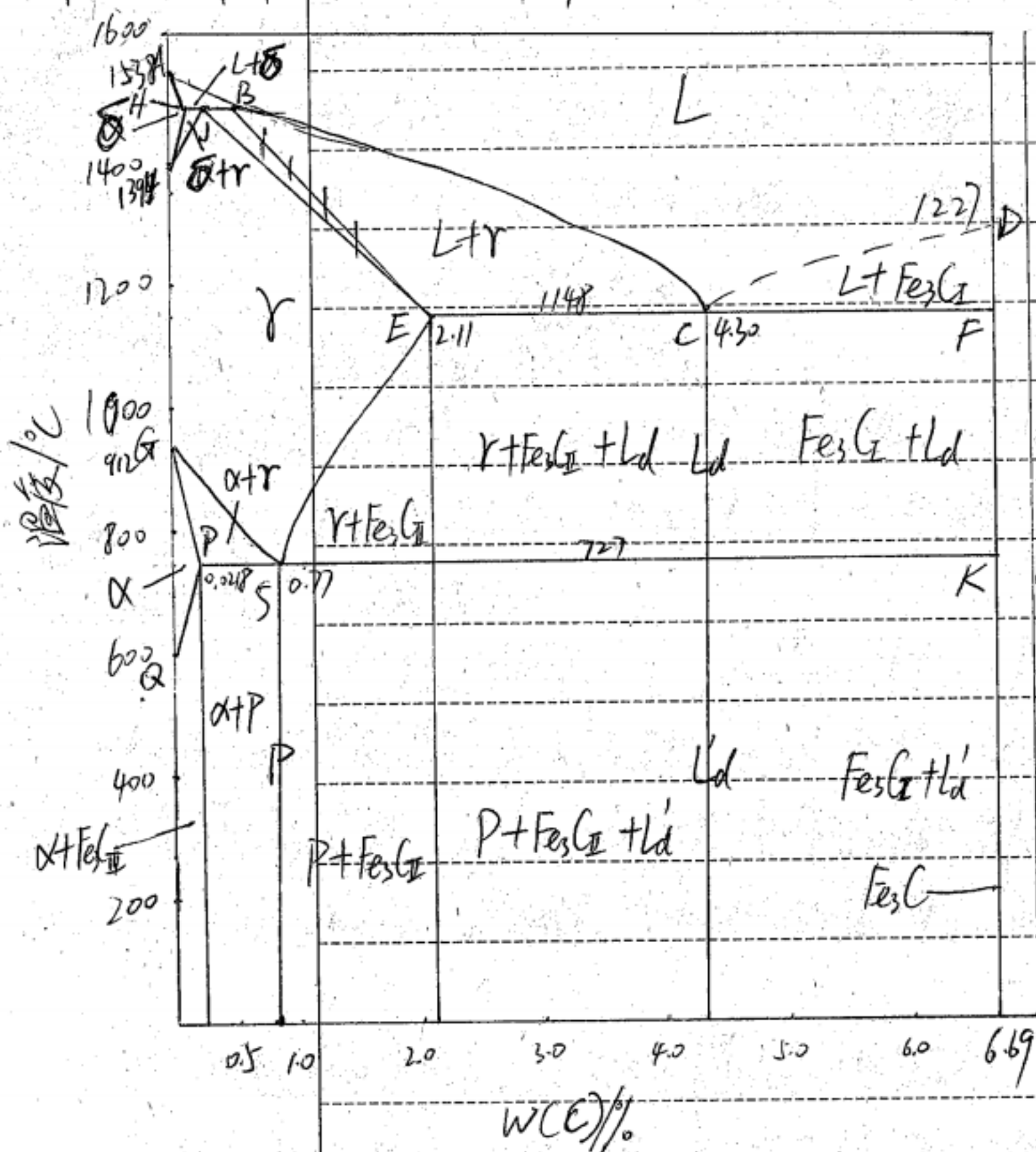
• 共析:



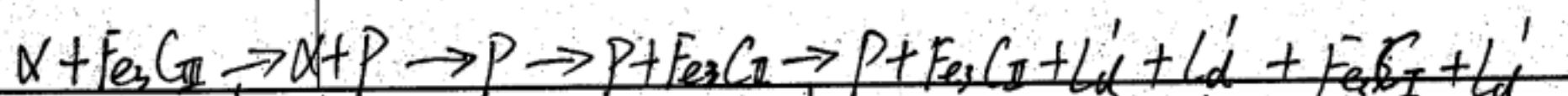
• 二次相析出:

3. 掌握二元典型合金的平衡结晶过程分析、冷却曲线。(略)
4. 掌握二元合金中匀晶、共晶、共析、二次相析出的平衡相和平衡组织名称、相对量的计算。(略)

5. 掌握铁-碳相图及典型合金的平衡冷却曲线分析、反应式、平衡相计算、平衡组织计算、组织示意图绘制。



随含碳量增加，铁碳合金组织发生以下变化：



工业纯铁 0.008 亚共析钢 过共析钢 2.11 亚共晶白口铸铁 4.3 过共晶白口铸铁

• 碳在钢的四种存在形式：
① 碳原子溶于 α -Fe形成的固溶体，称为铁素体(F、 α ，体心立方结构)

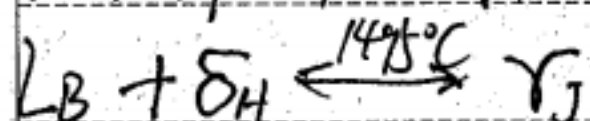
② 与铁原子形成复杂结构的化合物 Fe_3C (渗碳体，正交点阵)

③ 溶于 γ -Fe形成的固溶体，称为奥氏体(γ 、A，面心立方结构)

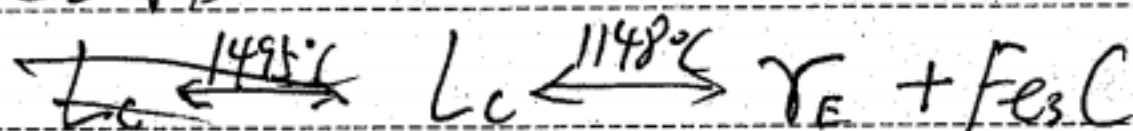
④ 溶于 δ -Fe形成间隙固溶体称为 δ 铁素体(体心立方)

Fe- Fe_3C 相图中几条特征线：

1) 包晶转变水平线HJB。在 1495°C 恒温下，含碳量为0.53%的液相与含碳量为0.09%的 δ 铁素体发生包晶反应，形成含碳量为0.17%的奥氏体。反应式为



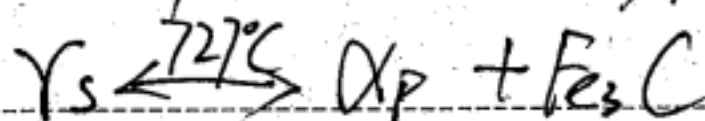
2) 共晶转变水平线ECF。在 1148°C 的恒温下，由含碳量4.3%的液相转变为含碳量2.11%的奥氏体和渗碳体组成的混合物。反应式为：



共晶转变形成的奥氏体与渗碳体的混合物，称为莱氏体(L_d)

凡是含碳量在2.11%-6.69%范围内的合金，都要进行共晶转变。(由于渗碳体很脆，所以莱氏体是塑性很差的组织)

3) 共析转变水平线PSK。在 727°C 恒温下，由含碳量0.77%的奥氏体转变为含碳量0.0218%的铁素体与渗碳体组成的混合物。



共析转变的产物为珠光体(P)，共析温度常用 A_1 表示。凡是含碳量大于0.0218%的铁素体铁碳合金都将发生共析转变。20

根据铁碳相图中获得的不同组织特征,将铁碳合金按含碳量划分种类:

- (1) 工业纯铁: 含碳量 $W_C < 0.0218\%$
- (2) 共析钢: 含碳量 $W_C = 0.77\%$
- (3) 亚共析钢: $W_C = 0.0218\% - 0.77\%$
- (4) 过共析钢: $W_C = 0.77\% \sim 2.11\%$
- (5) 共晶白口铸铁: $W_C = \cancel{2.11\%} 4.30\%$
- (6) 亚共晶白口铸铁: $W_C = \cancel{2.11\%} - 4.30\%$
- (7) 过共晶白口铸铁: $W_C = 4.30\% \sim 6.69\%$

(1) 工业纯铁

相组成: α, Fe_3C

$$W_\alpha = \frac{6.69 - X}{6.69} 100\%$$

$$Fe_3C = 1 - W_F$$

(2) 亚共析钢:

相组成: α, Fe_3C

$$W_\alpha = \frac{6.69 - X}{6.69 - 0.0218} 100\%$$

$$W_{Fe_3C} = 1 - W_F$$

组织组成物: F, P (Fe_3C 忽略不计)

$$W_F = \frac{0.77 - X}{0.77 - 0.0218} 100\%$$

$$W_P = \frac{X - 0.0218}{0.77 - 0.0218} 100\%$$

(3) 共析钢:

相组成: α, Fe_3C

$$W_\alpha = \frac{6.69 - 0.77}{6.69 - 0.0218} 100\% = 88.7\%$$

$$W_{Fe_3C} = 1 - 88.7\% = 11.3\% \quad 21$$

组织组成物: P

(4) 过共析钢:

相组成物: α , Fe_3C

$$W_\alpha = \frac{6.69 - X}{6.69 - 0.0218} 100\% \quad W_{\text{Fe}_3\text{C}} = \frac{X - 0.0218}{6.69 - 0.0218} 100\%$$

组织组成物: P , Fe_3C_I

$$W_{\text{Fe}_3\text{C}_I} = \frac{X - 0.77}{6.69 - 0.77} 100\% \quad W_P = \frac{6.69 - X}{6.69 - 0.77}$$

(5) 亚共晶铸铁

相组成: α , Fe_3C

$$W_\alpha = \frac{6.69 - X}{6.69 - 0.0218} 100\% \quad W_{\text{Fe}_3\text{C}} = \frac{X - 0.0218}{6.69 - 0.0218} 100\%$$

组织组成物: P , Fe_3C_I , L_d

$A_{\text{共晶}} \rightarrow P + \text{Fe}_3\text{C}_I$

$$W_{\text{共晶}} = \frac{4.3 - X}{4.3 - 2.11}$$

$$W_{L_d} = \frac{2.11 - X}{4.3 - 2.11}$$

$$P = \frac{6.69 - 2.11}{6.69 - 0.77} \cdot W_{\text{共晶}}$$

$$\text{Fe}_3\text{C}_I = \frac{2.11 - 0.77}{6.69 - 0.77} W_{\text{共晶}}$$

(6) 共晶白口铸铁

相组成: α , Fe_3C

$$W_\alpha = \frac{6.69 - 4.3}{6.69 - 0.0218} 100\% = 35.7\%$$

$$W_{\text{Fe}_3\text{C}} = \frac{4.3 - 0.0218}{6.69 - 0.0218} 100\% = 64.3\%$$

组织组成物: L_d

(7) 过共晶白口铸铁

相组成: α , Fe_3C

$$W_\alpha = \frac{6.69 - X}{6.69 - 0.0218} 100\% \quad W_{\text{Fe}_3\text{C}} = \frac{X - 0.0218}{6.69 - 0.0218} 100\%$$

组织组成物: L_d , Fe_3C_I

$$W_{\text{Fe}_3\text{C}_I} = \frac{X - 4.3}{6.69 - 4.3} 100\%, \quad W_{L_d} = \frac{6.69 - X}{6.69 - 4.3} 100\%$$

7. 掌握简单三元合金的相平衡分析, 冷却曲线分析, 截面图分析(略)
8. 定性地掌握单相固溶体自由能的求解方法, ~~了解相平衡~~ 掌握单相固溶体自由能表达式, 掌握固溶体的自由能-成分曲线形式, 掌握混合相自由能表达式, 了解相平衡表达式, 掌握相平衡公切线法则。

固溶体自由能:

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

$$\Omega = N_A z (e_{AB} - \frac{e_{AA} + e_{BB}}{2})$$

X_A 、 X_B 分别表示 A、B 组元的摩尔分数, μ_A^0 、 μ_B^0 分别表示 A、B 组元在 T(K) 温度时的摩尔自由能, R 是气体常数, Ω 为相互作用参数, N_A 为阿伏伽德罗常数, z 为配位数, e_{AA} , e_{BB} 和 e_{AB} 分别为 A-A, B-B, A-B 对组元的结合能。

- (1) 当 $\Omega < 0$, 即 $e_{AB} < (e_{AA} + e_{BB})/2$ 时, A-B 对的能量低于 A-A 和 B-B 对的平均能量, 所以固溶体的 A、B 组元互相吸引, 形成短程有序分布, $\Delta H_m < 0$ 。
- (2) $\Omega = 0$, 即 $e_{AB} = (e_{AA} + e_{BB})/2$, A-B 对能量等于 A-A 和 B-B 对的平均能量, 组元的配置是随机的, 为理想固溶体, $\Delta H_m = 0$ 。
- (3) $\Omega > 0$, 即 $e_{AB} > (e_{AA} + e_{BB})/2$, A-B 对结合不稳定, A、B 组元倾向于分别聚集起来, 形成偏聚, $\Delta H_m > 0$ 。

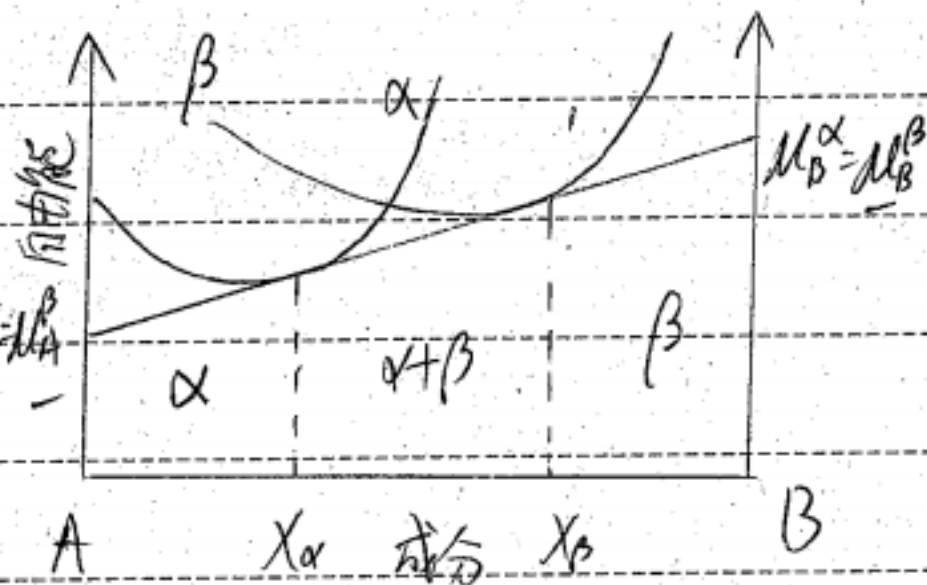
在任一相的吉布斯自由能-成分曲线上每一点的切线，其两端分别与纵坐标相截，与A组元的截距表示A组元在固溶体成分为切点成分时的化学势 μ_A 。二元系中，当两相（例如为固相 α 和固相 β ）平衡时，热力学条件为 $\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta$ ， $\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta$ ，即两组元分别在两相中的化学势相等，因此，两相平衡时的成分由两相自由能-成分曲线的公切线所确定。

$\bar{A}B=1$

$$\frac{dG_\alpha}{dx} = \frac{\mu_B^\alpha - \mu_A^\alpha}{\bar{A}B} = \mu_B^\alpha - \mu_A^\alpha$$

$$\frac{dG_\beta}{dx} = \frac{\mu_B^\beta - \mu_A^\beta}{\bar{A}B} = \mu_B^\beta - \mu_A^\beta$$

切线斜率相等



六、金属的凝固

1. 了解液体结构的描述及其与固体结构的差异

液态金属的原子大部分是无序、混乱地分布，但是在微小区域内存在着有序、规则的排列，为短程有序。

与固体结构的差异：

1) 液体中原子间的平均距离比固体中略大

2) 液体中原子的配位数比密排结构晶体的配位数小。

3) 液态中原子排列混乱度增加。

2. 掌握凝固的基本过程和基本条件

基本过程：形核与长大

条件：等 T 等 P 时，物质总是自发地从高自由能状态转变为低自由能状态。液态金属凝固时，只有固态自由能低于液态的自由能时，凝固才能进行。

3. 了解均匀形核过程的热力学分析，掌握临界晶核半径、临界形核功概念。

$$G = H - TS$$

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

令液相到固相转变的单位体积自由能变化为 ΔG_v

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

$$\text{恒压下, } \Delta H_p = H_s - H_L = -L_m \quad L_m \text{ 为溶化热}$$

$$\Delta S_m = S_s - S_L = \frac{-L_m}{T_m} \quad T_m \text{ 为理论熔点}$$

$$\Rightarrow \Delta G_v = -\frac{L_m \Delta T}{T_m} \quad \Delta T = T_m - T \quad (25)$$

要使 $\Delta G_v < 0$, 则 $\Delta T > 0$, 即 $T < T_m$.

26

ΔT 为过冷度. 晶体凝固热力学条件表明,
需有过冷度.

形核过程中的驱动力是体积自由能(G_v)的下降,阻力是面积自由能(σ)的上升。

假定晶胚为球形,半径为 r ,当过冷液中出现一个晶胚时,总的自由能变化为: $\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma$

ΔG 是是 r 的函数。

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 0 \Rightarrow r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v}$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_v)^2}$$

$$A^* = 4\pi(r^*)^2 = \frac{16\pi\sigma^2}{\Delta G_v^2}$$

$$\Delta G^* = \frac{1}{3}A^*\sigma$$

4. 掌握影响凝固过程的因子分析,及其对凝固后晶本固体的形貌和晶粒大小的影响。

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

N 形核率。

G 晶体长大速率。

形核率: 形核率 N 越大,单位时间内形成的晶核数 P 越多,晶粒越细。

晶体长大速率: 晶体长大速率 V_g 越大,晶粒越粗。

(细化晶粒的措施):

①. 增加过冷度 ΔT , 使形核率 N 迅速增加, 且比晶体长大速率 V_g 更快。

② 加入形核剂, 提高形核率, 使晶粒细化。

③ 振动: 一方面提供形核所需要的能量, 另一方面可以使正在生长的晶核破裂, 增加更多的晶核, 从而细化晶粒。 (27)

(减少枝晶)。

5. 掌握固溶体在不平衡结晶过程中溶质原子在液相和固相中的分布的定量及定性的描述 (略)

6. 了解成分过冷的概念及其对晶粒形貌的影响。

在不平衡凝固时, 由于液相中溶质分布不均匀引起的过冷叫成分过冷。

成分过冷的临界条件 $G = \frac{RmW_0}{D} \cdot \frac{1-k_0}{k_0}$

$\frac{G}{R} < \frac{mW_0}{D} \cdot \frac{1-k_0}{k_0}$ 时, 产生成分过冷。

在无成分过冷时: 固溶体晶粒以平直界面式生长, 形成稳定的平直界面。

在小的成分过冷: ~~平~~平界面不稳定, 界面上偶尔凸起, 进入过冷液体, 可以长大。但因过冷区窄, 凸起距离不大, 不产生侧向分枝, 发展不成枝晶, 而形成胞状界面。最后出现胞状结构, 其纵截面为长条形, 横截面为六角形。

在大的成分过冷时, 液相很大范围处于过冷状态, 类似大温度梯度条件。此时, 晶粒以树枝状方式长大, 长成树枝晶。

七. 金属的塑性变形

1. 掌握金属的应力应变曲线、屈服强度(屈服应力)、抗拉强度(抗拉应力)的概念和计算

金属在外力(载荷)作用下,首先发生弹性形变,载荷增加到一定值后,除了发生弹性形变外,同时还发生塑性形变,即弹塑性形变。继续增加载荷,塑性形变也将逐渐增大,直至金属发生断裂。

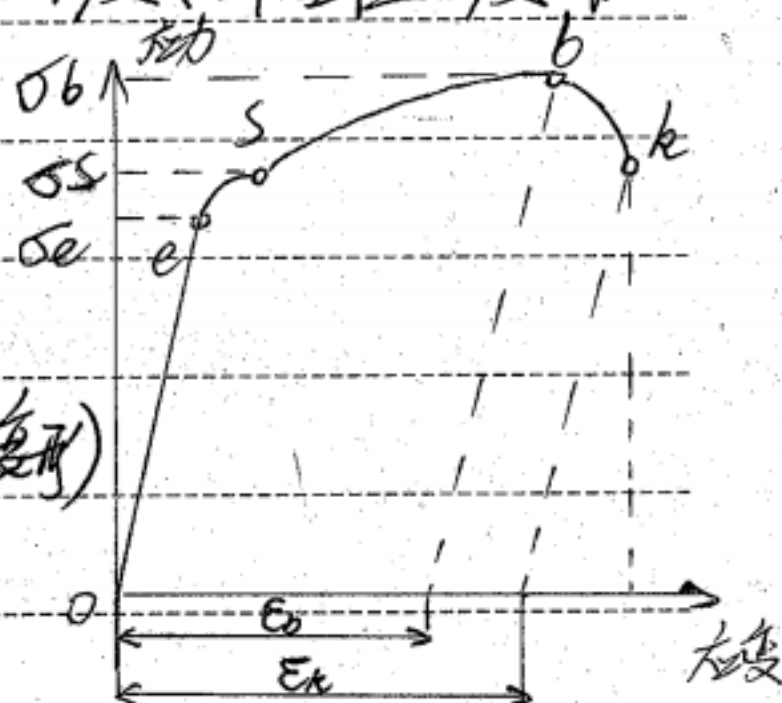
金属在外力作用下的形变过程可分为弹性形变、弹塑性形变和断裂3个连续的阶段。

oe为弹性形变,

ek为弹塑性变形阶段(es屈服塑性变形,

sb均为塑性变形, bk不均匀的塑性变形)

k点为断裂点)



$$\text{应力: } \sigma = \frac{P}{A_0}$$

$$\text{应变: } \epsilon = \frac{L - L_0}{L_0}$$

(A_0 原始截面积, P 为载荷, L 为试样变形后的长度, L_0 为试样原始标距长度)

σ_e 弹性极限: 材料保持完全弹性形变所能允许的最大应力

σ_s 屈服强度: 材料抵抗微量塑性形变的抗力

σ_b 抗拉强度: 材料的最大均匀塑性形变抗力

σ_k 条件断裂强度: 材料对塑性形变的极限抗力

补充: 延伸率 $\delta = \frac{L_k - L_0}{L_0} \times 100\%$ (L_0 原始长度 L_k 形变后长度)

断面收缩率 $\psi = \frac{F_0 - F_k}{F_0} \times 100\%$ (F_0 原始横截面积, F_k 形变后—)

$$\text{真实应力: } \sigma_i = \frac{P}{A_i}$$

$$\text{真实应变: } \epsilon = \ln\left(\frac{L}{L_0}\right)$$

2. 掌握金属弹性变形的概念、虎克定律的应用和计算

弹性变形是指外力去除后能够完全恢复的那部分形变。

$$\sigma = E \epsilon$$

σ 、 τ 正应力、切应力。

(物理量)

$$\tau = G \gamma$$

E 、 G 重要物理力学参数，分别为弹性模量与切变模量

$$G = \frac{E}{2(1+\mu)}$$

μ 泊松比，表征材料侧向收缩能力

金属发生弹性变形的难易程度取决于作用力—原子间距曲线的斜率 S_0 ，即：

$$S_0 = \frac{dF}{dr} = \frac{d^2U}{dr^2}$$

$$F = S_0(r - r_0)$$

单位面积内原子键数为 $\frac{1}{r_0^2}$ ，改写上式为

$$\frac{F}{r_0^2} = \frac{S_0}{r_0} \cdot \frac{(r - r_0)}{r_0}$$

$$\text{即 } \sigma = \frac{S_0}{r_0} \epsilon$$

$$E = \frac{S_0}{r_0}$$

弹性模量是原子结合强弱的反映

3. 掌握金属塑性变形、滑移、位错运动之间的关系

塑变的主要方式是滑移，滑移是由于位错运动而实现的。

4. 掌握滑移系、分切应力、临界分切应力的概念和计算

• 塑性变形时位错只沿着一定的晶面和晶向运动，一个滑移面和该面上的一个滑移方向组成一个滑移系。

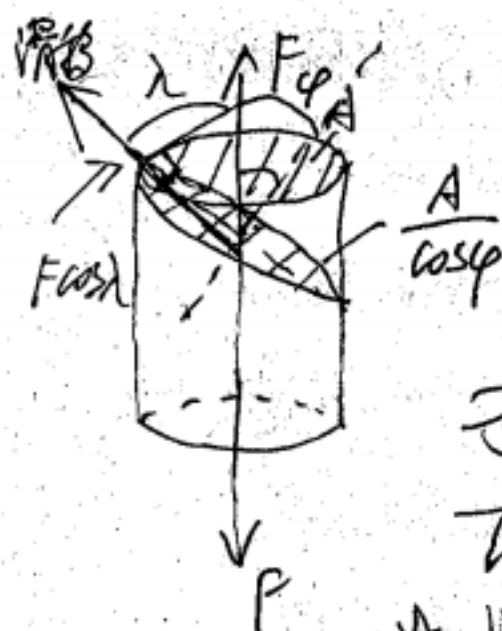
• 滑移面和滑移方向往往是金属晶体中原子排列密排的晶面和晶向。这是因为原子的密排面间距最大，点阵阻力最小，因而容易沿着这些面发生滑移；滑移方向为原子密排方向是由于密排方向上原子间距最短，即位错的柏氏矢量 b 最小。

面心立方晶体的滑移系共有 $\{111\}_4 \langle 110 \rangle_3 = 12$ 个。体心立方晶体的滑移系最多，除 12 个密排面构成的 6 个滑移系外，非密排面 $\{112\}$ 与 $\{123\}$ 也是其滑移面，因此共有 $\{110\}_6 \langle 111 \rangle_2 + \{112\}_6 \langle 111 \rangle + \{123\}_4 \langle 111 \rangle = 48$ 个。不能断定体心立方晶体的塑性最好，只有当某一滑移系上的分切应力达到临界值后才会产生滑移。

材料的塑性好坏除与滑移系多少有关外，还与杂质对变形的影响，加工硬化的影响，屈服强度的高低等因素有关。

只有分切应力达到一定临界值时，该滑移系才可以首先发生滑移，该分切应力称为滑移的临界分切应力。

如图：设有一截面积为 A 的圆柱形单晶体试样，在轴向拉力 F 作用下产生变形。单晶体的滑移面法线方向和拉力轴夹角为 φ ，滑移方向与拉力轴夹角为 λ ，滑移面



面积为 $A/\cos\varphi$ ，而力 F 在滑移方向分力为 $F\cos\lambda$ ，于是，外力在该滑移面沿滑移方向的分切应力

$$T = \frac{F}{A} \cos\lambda \cos\varphi \quad \left(\frac{F\cos\lambda}{A/\cos\varphi} \right)$$

式中 F/A 为试样拉伸时横截面上的正应力，当 $F/A = \sigma_s$ (屈服极限) 时，晶体开始滑移，因此，临界分切应力 T_c 为

$$T_c = \sigma_s \cos\lambda \cos\varphi \quad (\text{重要! } T_c \text{ 与 } \sigma_s \text{ 成正比})$$

此式为施密特定律，即当在滑移面的滑移方向上，分切应力达到某一临界值 T_c 时，晶体开始屈服。

$$\cos\theta = \frac{|x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2|}{\sqrt{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2} \cdot \sqrt{x_2^2 + y_2^2 + z_2^2}}$$

当 $\varphi = 90^\circ$ 或当 $\lambda = 90^\circ$ 时， σ_s 均为无限大，这就是说当滑移 $\lambda = 90^\circ$ 时。

移面与外力方向平行,或者使滑移方向与外力方向垂直的情况下不可能产生滑移;而当滑移方向位于外力方向与滑移面所组成的平面上,且 $\varphi=45^\circ$ 时,取向因子达到最大值($\cos\varphi \cdot \cos\lambda=0.5$), σ_s 最小,即以最小的拉应力就能达到发生滑移所需的分切应力值。(对体心立方金属,它是不服从施密特定律的)

5. 掌握形变强化、细晶强化、第二相强化、固溶强化的概念、

分析、应用

- 形变强化(加工硬化): 晶体经过变形后,强度、硬度上升,塑性、韧性下降的现象称为加工硬化。随着变形的进行,晶体内位错数目增加,位错产生交互作用,使位错可动性下降,强度上升。
- 细晶强化: 由于晶粒细化导致晶体强度、硬度上升,塑性、韧性下降的现象叫细晶强化。由于晶粒细化,使晶界数目增加,导致位错开动或运动容易受阻,使强度上升;又由于晶粒细化,使变形更均匀,使应力集中更小,所以细晶强化在提高强度的同时,并不降低塑性与韧性。
- 第二相强化: 由于第二相的存在,导致晶体强度、硬度上升,塑性、韧性下降的现象。由于第二相的存在,导致位错移动困难,从而使强度上升。
- 固溶强化: 由于溶质原子的存在,导致晶体强度、硬度增加,塑性、韧性下降的现象叫固溶强化。由于溶质原子的存在,导致晶体阻碍或定扎了位错的运动,导致强度的升高。

6. 掌握金属经过冷变形后组织结构和力学性能的变化。

金属塑性变形后, 组织变化包括晶粒和亚结构的变化, 其中, 晶粒被拉长, 形成纤维组织; 亚结构细化, 缺陷数目大大增加。另外, 畸变能也大大增加。性能变化包括力学性能和物理化学性能, 力学性能变化为强度、硬度上升, 塑性、韧性下降, 物理化学性能变化为电阻率上升。

八、回复与再结晶

1. 掌握回复、再结晶、晶粒长大的概念和作用。

冷变形金属在重新加热后组织、结构和性能变化的各种过程，就是回复、再结晶和晶粒长大的过程。

• 回复：是指冷变形金属加热时，尚未发生光学显微组织变化前的微观结构及性能变化的过程。

• 再结晶：当变形金属经高于回复温度加热时，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，而性能也发生了明显的变化，并恢复到完全软化状态，该过程称为再结晶。

• 晶粒长大：再结晶阶段刚刚完成时，得到的是无畸变的等轴晶粒。再结晶初始晶粒，随着加热温度的升高或保温时间的增长，晶粒之间就会互相吞并而长大，这种现象称为晶粒的长大。

2. 掌握再结晶温度的概念，及其影响因素

再结晶温度：经过严重的冷变形（变形度在70%以上）的金属，在约一个小时的保温时间内能够完成再结晶（>95%转变量）的温度。

影响再结晶温度的因素：

A. 变形程度的影响。随着冷变形度的增加，储存能也越多，再结晶的驱动力就越大，因此再结晶温度越低。当变形量增大到一定的程度后，再结晶温度就基本上稳定不变了。

b. 原始晶粒尺寸: 其他条件相同的情况下, 金属的原始晶粒越细小, 变形的抗力越大, 冷变形后储存的能量越高, 再结晶温度则较低。

c. 微量溶质原子: 微量溶质原子存在, 与位错及晶界存在交互作用, 使溶质原子倾向于在位错及晶界处偏聚, 对位错的滑移和晶界的迁移起着阻碍作用, 不利于再结晶, 使再结晶温度显著提高。

d. 第二相粒子: ① 当第二相粒子尺寸较大, 间距较宽时 ($>1\mu m$), 再结晶核心能在其表面产生, 从而促进再结晶。
② 当第二相粒子尺寸很小且又密集时, 会阻碍再结晶的进行。

e. 再结晶退火工艺: 若加热速度过于缓慢时, 变形金属在加热过程中有足够的时间进行回复, 使点阵畸变度降低, 储存能减小, 从而使再结晶驱动力减小, 再结晶温度上升。但是, 极快速度的加热也会因在各温度下停留时间过短而未及形核与长大, 而致使再结晶温度升高。

3. 掌握冷变形金属经过加热, 保温后组织结构和力学性能的变化。

在回复阶段, 从变形金属的显微组织看不出任何变化, 晶粒仍保持纤维状或扁平状变形组织。

在再结晶阶段, 首先在变形的晶粒界面上出现许多新的小

晶粒，它们是通过形核与长大形成的，随着时间的延长，新晶粒出现并不断长大，即以新的无畸变等轴小晶粒不断代替变形组织。

在晶粒长大阶段，细小晶粒互相吞并长大，直至形成较稳定的尺寸。

性能变化的规律：

① 强度与硬度的变化（力学方面变化）

在回复期间硬度只发生较小变化，再结晶阶段下降较多。

强度与硬度明显下降，塑性、韧性大大提高。因为再结晶后，位错密度显著降低。

② 电阻的变化：回复阶段点缺陷密度显著地减小，而点缺陷可对电子产生散射，提高电阻率，故回复过程中变形金属电阻率明显下降。

③ 密度的变化：金属密度在再结晶阶段发生急剧增高，主要是再结晶阶段中位错密度显著降低所致。

④ 内应力的变化：

金属经塑性变形所产生的内应力在回复阶段基本得到消除，但其中的微观应力只有通过再结晶方可全部消除。

⑤ 亚晶粒尺寸变化

在回复前期，亚晶粒尺寸没有多大变化，在回复后期，尤其在接近再结晶时，亚晶粒尺寸明显增大。