

凝固与结晶

1. 为何说液态金属的结构与固态金属相似?
2. 均匀形核和非均匀形核。杨氏公式。临界形核半径和形核功。形核率与过冷度的关系。细化金属和合金的晶粒尺寸可采取的措施及机理。
3. 铸锭三种凝固组织的形态及形成机制。铸锭中的偏析、缩孔与气孔。

金属热处理原理

第一章 奥氏体的形成

1. Fe-Fe₃C 相图, A₁, A₃, A_{cm} 线。奥氏体、铁素体和马氏体的结构和比容大小。
2. 奥氏体晶核的形成和长大机制。共析钢奥氏体形成时各相 C 浓度的分布 (图 1-11) 为何奥氏体化时共析钢中的铁素体总是先消失?
3. 奥氏体的成核率随过热度的增加而增加, 而金属凝固时的成核率随过冷度的增加呈“山型”曲线, 为什么? 为何加热速度越快所形成奥氏体的成分越不均匀?
4. 温度、C 含量和原始组织如何影响奥氏体的形核和长大?
5. 奥氏体晶粒度的概念。影响奥氏体晶粒度的因素有哪些?

第二章 珠光体转变

1. 片状珠光体的形成机理及 C 的扩散机制 (图 2-14)。
2. 珠光体、索氏体和屈氏体的概念。为何冷速越大, 珠光体片层越薄?
3. 对亚共析和过共析钢, C 含量如何影响珠光体转变?
4. 影响珠光体转变的主要合金元素有哪些, 起何作用?
5. 影响珠光体机械性能的主要因素和机制及提高性能可采取的措施。

第三章 马氏体转变

1. 马氏体的晶体结构和转变的主要特点。
2. 马氏体形成热力学: T_m, M_s, A_s, M_f, A_f 的概念。为何钢的马氏体转变有很大的热滞后 (过冷度)?
3. 板条马氏体和片状马氏体的形态、亚结构和性能 (强度、塑性) 特点。C 含量对马氏体形态、M_s 点和 γ_s 的影响。为何 C 含量越高 M_s 点越低, 室温下 γ_s 越多?
4. 奥氏体热稳定化现象和机制。
5. 形状记忆合金的原理。高温相和马氏体相的概念。要设计一个形状记忆合金食管扩张器, 对 A_f 有何要求? 如何操作 (考虑 M_s 温度)?

第四章 贝氏体转变

1. 上贝氏体和下贝氏体的形成温度范围、组织形态和性能特点。
2. 为何说贝氏体转变兼有珠光体和马氏体转变的特点?
3. 上、下贝氏体中铁素体的含 C 量特点: 与珠光体中的铁素体有何不同?
4. 影响贝氏体力学性能的主要因素及机理。

第五章 钢的过冷奥氏体转变图

1. 用金相法如何获得 TTT 图, 如何确定 M 点? 影响奥氏体等温转变的因素: ① 合金元素的影响 (重点 C 含量的影响); ② 奥氏体组织; ③ 加热工艺。
2. 从 TTT 图和 CCT 图可获得哪些信息? 两图有何关系? 对热处理工艺有何指导意义? 对 CCT 图, 可用哪些方法描述冷却曲线 (速度)?
3. C 含量 (分别对亚、过共析钢)、奥氏体晶粒度、奥氏体化温度、夹杂物 (稳定碳化物) 如何影响临界淬火速度?
4. 对亚、过共析钢的 CCT 图, M_s 点的区别及机制 (对比图 5-28 和 5-32)。

第六章 钢在回火时的转变

1. 淬火钢为何要回火? 板条马氏体和片状马氏体在不同温度下回火时发生的组织转变过程。
2. 回火马氏体是何种组织? 与下贝氏体有何异同?
3. 回火屈氏体和回火索氏体各在何阶段形成? 有何区别? 是何种组织? 与过冷奥氏体等温形成的屈氏体和索氏体在形态和性能上有何区别?
4. 高、低碳淬火钢回火时性能的变化规律。高碳淬火钢在 80~300℃ 回火时硬度变化的特点及机制。P240-245
5. 淬火钢低、中、高温回火得到的组织、性能特点及应用。

第七章 析出与时效

1. 何为时效强化现象? 能发生时效强化的合金的相图应具备什么特点? 过饱和度的概念。时效时为何 GP 区总是较平衡相先出现?
2. 时效析出相形状有哪几种? 各在何种情况下出现?
3. Al-Cu 合金固溶时效的工艺步骤。
4. Al-Cu 合金过饱和固溶体的时效析出过程, 析出物的结构、形状及与基体的共格关系。
5. Al-Cu 合金时效时性能的变化及机制 (位错切过和绕过)。

孙Sir

(办公) 83792454

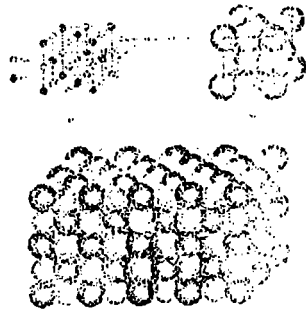
86204906(H)

13851886177

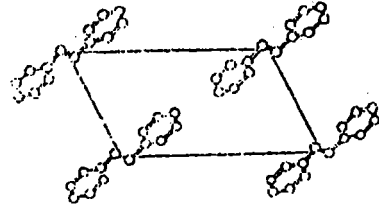
1.2 几何晶体学基本概念

一、空间点阵 (lattice)

1、晶体结构的周期性, 原子排列的规律重复



√ 等同点 晶体中周围环境完全相同的点



√ 基元 表示晶体化学组成的基本单元
如 NaCl 分子

86271462 薛S

晶体结构 = 空间点阵 + 基元 13815883721

2. 空间点阵 不考虑组成晶体原子的具体类型, 用一类等同点来表示晶体结构的空模模型—等同点的集合

空间点阵—晶体结构的几何抽象
例: NaCl 空间点阵—面心立方

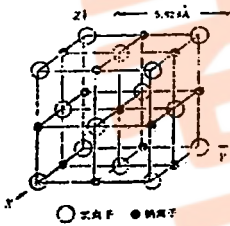
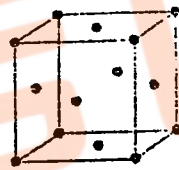


图 1-1-1 氯化钠晶体的内部结构示意图



fcc

3. 结点 (格点、阵点) 空间点阵上的点

√ a. 等同点 (任意一组)

√ b. 基元重心

4. 空间格子 在空间点阵中用三组平行直线把所有的结点连起来 空间格子和空间点阵等同

空间格子

三、晶胞 (unit cell)

1. 晶胞 (阵胞) 空间格子中的平行六面体
晶体结构的基本单元 代表空间点阵

2. 晶胞的选取

※ 固体物理选法 体积最小 只反映周期性

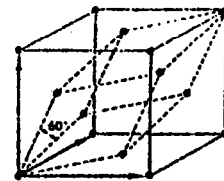
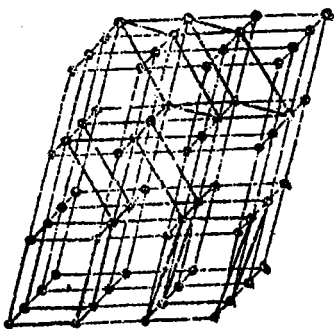


Fig. 4-7. Face-centered cubic lattice showing the unit cell (solid lines) and the primitive rhombohedral cell (dashed lines).



第一章 晶体学基础

Crystallography

1.1 晶体和晶体学

一 晶体

1、晶体和非晶体宏观特征

自然界的固态物质可分为：

- 晶体 Crystal
 - 非晶体 amorphous materials
- a. 晶体：规则的多面体外形 如：钻石、水晶
非晶体：无规则的多面体外形 如：石蜡、玻璃

外形不规则 均一

水晶（晶体）、玻璃（非晶体）均为 SiO_2 但水晶有规则的多面体外形，玻璃没有。

- b. 晶体：有固定的熔点； 水晶 1700°C
非晶体：没有固定的熔点 玻璃没有固定的熔点

- c. 晶体：各向异性 弹性、导电、导热 热膨胀 收缩
- 非晶体：各向同性

多晶体整体上表现为各向同性

在各方向上设计平均分布

2、晶体和非晶体的结构特征

晶体：内部原子按一定的规律排列

非晶体：内部原子排列无规律

3. 理想晶体和非理想晶体

理想晶体 完整无缺（无缺陷）

非理想晶体 有缺陷

点缺陷 线缺陷 面缺陷

4. 晶体结构的分析方法

X射线衍射 (X-ray Diffraction)

电子衍射 中子衍射

X-ray Diffraction

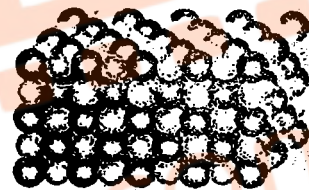
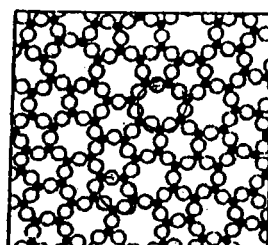
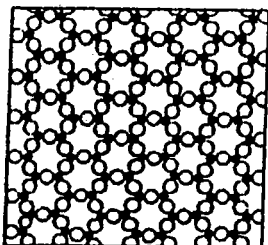


FIGURE 2.4-2 Sodium chloride (NaCl) structure showing the two positions in a unit cell, the full-unit lattice, and the many adjacent unit cells.



无规

5. 晶体学

研究晶体的原子结构

- * 原子结构 研究晶体内部原子（分子、离子、原子团）的排列分布规律（不研究其运动规律）

- * 电子结构 研究内部电子的分布和运动规律
晶体学是许多学科的基础 如：材料、地矿、药物、化学

晶体学也是材料科学中许多后续课程的基础

※ 晶体学选法 同时反映周期性和对称性
Bravais三原则

- 能同时反映空间点阵的周期性和对称性
- 满足a的前提下, 有尽可能多的直角
- 在满足a和b的前提下体积最小。

3 点阵常数 (晶胞参数), 晶胞的定量描述

- ※ 三棱边 a, b, c
- ※ 三棱边夹角 $\alpha (b-c), \beta (c-a), \gamma (a-b)$
- ※ 晶格基矢 $\underline{a} \ \underline{b} \ \underline{c}$ 顺序: 右手法则

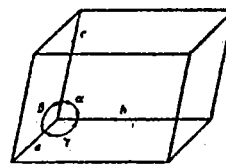


FIGURE 3.1-2 Geometry of a typical unit cell.

三、晶系 (crystal system)

1. 14种Bravais点阵

法国晶体学家Bravais 用严格的数学方法证明
空间点阵只能有14种 ✓

2. 晶系

将14种Bravais空间点阵按点阵常数分类, 可分为七大晶系

四、四类点阵

按结点在晶胞中的位置分为:

- (1) 简单点阵 P, (2) 底心点阵 C,
- (3) 体心点阵 I, (4) 面心点阵 F

晶系	晶胞形状	晶胞参数	晶胞类型	晶胞示意图	晶胞示意图	晶胞示意图	晶胞示意图	晶胞示意图
三斜晶系	三斜晶胞	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	三斜晶胞	三斜晶胞	三斜晶胞	三斜晶胞	三斜晶胞
单斜晶系	单斜晶胞	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	单斜晶胞	单斜晶胞	单斜晶胞	单斜晶胞	单斜晶胞
正交晶系	正交晶胞	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	正交晶胞	正交晶胞	正交晶胞	正交晶胞	正交晶胞
四方晶系	四方晶胞	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	四方晶胞	四方晶胞	四方晶胞	四方晶胞	四方晶胞
立方晶系	立方晶胞	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	立方晶胞	立方晶胞	立方晶胞	立方晶胞	立方晶胞
六方晶系	六方晶胞	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 120^\circ, \gamma = 90^\circ$	六方晶胞	六方晶胞	六方晶胞	六方晶胞	六方晶胞
三方晶系	三方晶胞	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 120^\circ$	三方晶胞	三方晶胞	三方晶胞	三方晶胞	三方晶胞

1.3 晶面指数和晶向指数

一、晶面和晶向

1、晶面 (lattice plane)

空间点阵中三个不在同一直线的点构成一个平面

一组平行的晶面包含点阵所有的阵点

2、晶向 (lattice direction) (晶列)

通过两阵点之间的直线

3、定量表示晶面和晶向的意义

各向异性 结构分析

(需要表征晶体结构内部的不同取向)。

确定方法

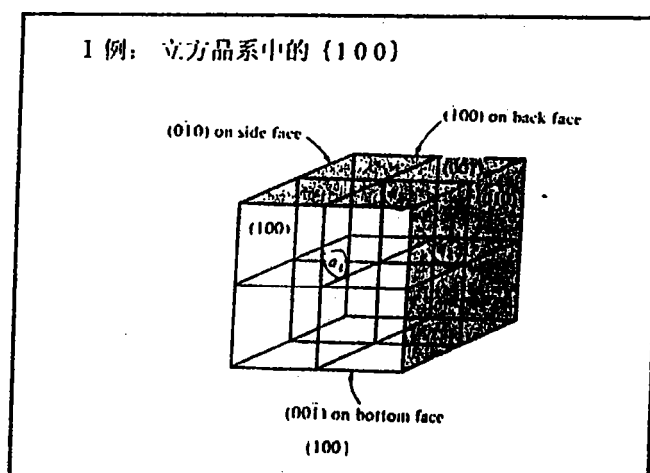
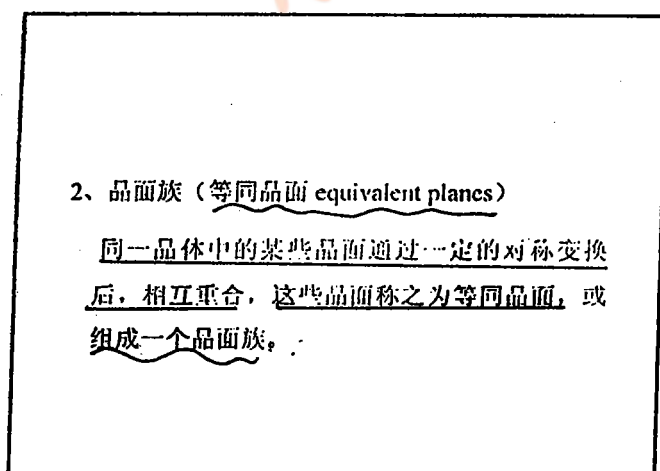
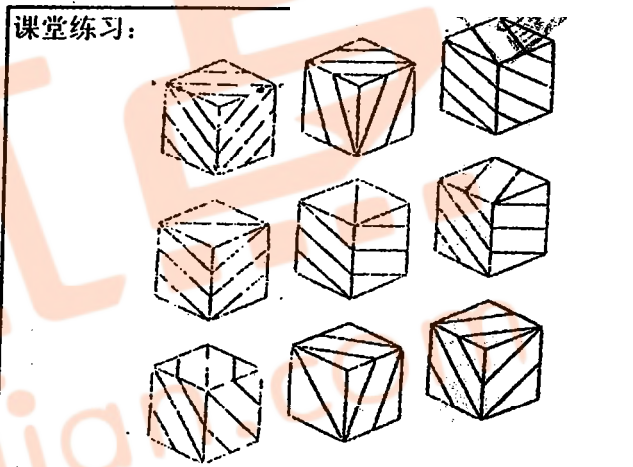
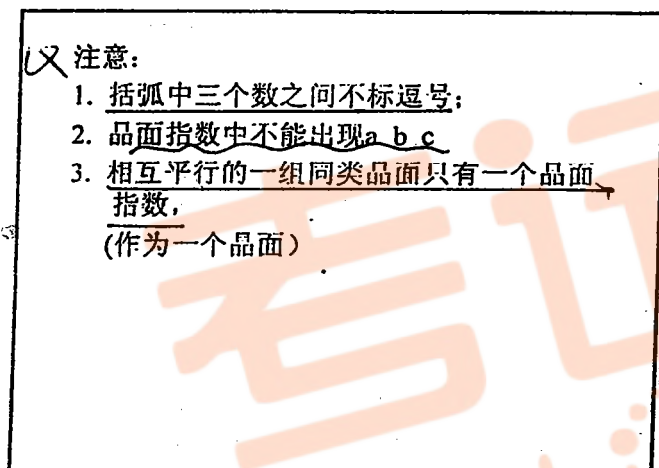
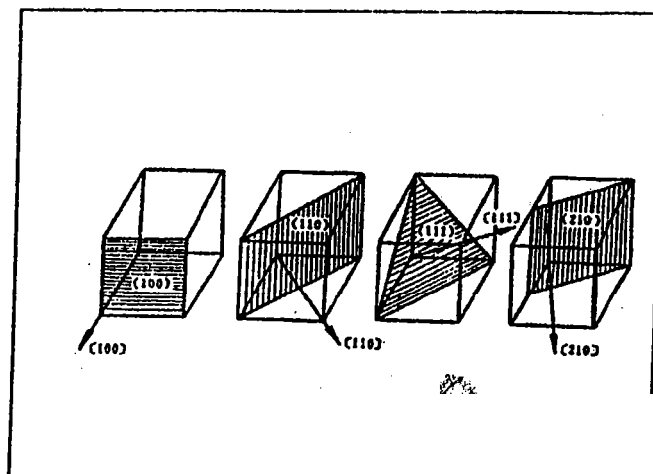
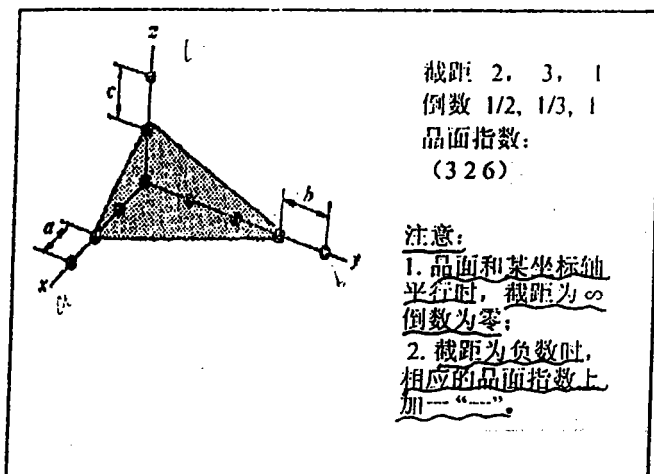
二、晶面指数: 一组平行晶面取向的定量表示

1、定义: 设点阵原点为O, 基矢 $\underline{a}, \underline{b}, \underline{c}$,

a. 取平行晶面中任意一晶面 (一般取最靠近原点的晶面), 量出它在三个坐标轴上的截距, 用 a, b, c 作单位度量;

b. 写出这三个截距的倒数;

c. 将这三个倒数分别乘以分母的最小公倍数, 以将它们化成三个简单整数, 用圆括弧括起通用表达式 (hkl)



上述晶面组成一个晶面族: $\{100\}$

$(100), (010), (001), (\bar{1}00),$
 $(0\bar{1}0), (00\bar{1})$

用同样的方法可证明:

$\{110\}$ 晶面族包括12个晶面: $3^2 \times 2 = 12$

$\{111\}$ 晶面族包括8个晶面: $2^3 = 8$ 题

$\{120\}$ 晶面族包括24个晶面: $3 \times 2 \times 2 = 12$

$\{123\}$ 晶面族包括48个晶面: 6×8

上述结论只适用于立方晶系

$6 \times 4 \times 2$

$3^3 \times 2$

思考题:

*同一晶面族中的晶面上原子排列是否相同? 原子间距是否相同?

*对于其它晶系, 晶面族中晶面数低于立方晶系, 为什么?

如: 正方晶系 $\{100\}$ 有几个晶面? 6

$\{001\}$ 中的晶面是否和 $\{110\}$

相同? 不同.

非等同晶面

三、晶向指数

1. 定义:

- 在一组相互平行的晶向中, 引出过坐标原点的直线;
- 在该直线上选一结点, 量它的坐标值 (用 a, b, c 度量);
- 将三个坐标值同乘或除某数, 将它们化为最简整数, 用方括号括起, 通用表达方式: $[u\ v\ w]$.

这组数称之为该晶向的晶向指数.

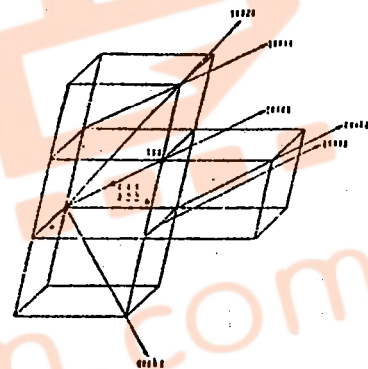
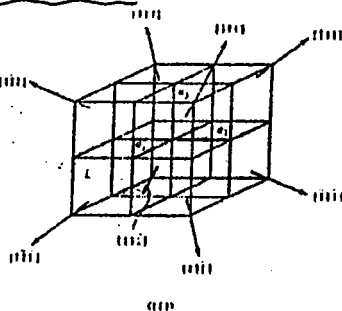


FIGURE 3.2-3 Notation for lattice directions. Note that parallel lines share the same notation. (e.g., $[111]$ share the same notation.)

3. 晶向族 等同晶向

通过对称变换可以互相重合的晶向, 称之为等同晶向, 用 $\langle u\ v\ w \rangle$ 表示.

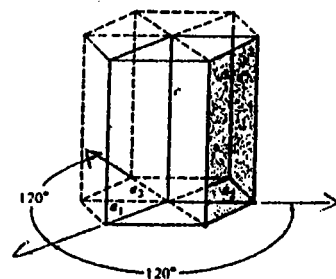


四、六方晶系中的晶面和晶向指数

1. 三轴指数的不足 不能在晶面指数中反映其等同性

如: 六柱面 三轴指数 $(100), (010), (\bar{1}10)$

$(\bar{1}00), (0\bar{1}0), (1\bar{1}0)$

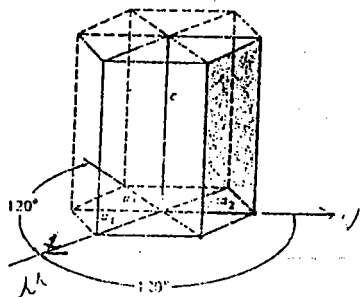


2、四轴坐标系

在 (001) 面 (晶胞底面) 上加一个轴 a_3

三轴 $a \quad b \quad -(a+b) \quad c$

四轴 $a_1 \quad a_2 \quad a_3 \quad c$



3、四轴晶面指数 $(hkl i) \quad i = -(h+k)$

六方晶胞的六柱面的四轴指数: $(10\bar{1}0) \quad (01\bar{1}0)$

$(1\bar{1}00) \quad (\bar{1}010) \quad (0\bar{1}10) \quad (\bar{1}100)$

4、四轴晶向指数

某晶向的三轴指数 $[UVW]$ $[u v w]$

则其四轴指数: $[u v t w] \quad u+v+t=0 \quad [u v t w]$

设: 空间点阵中某一晶向 OK

在三轴坐标系中该矢量可表示为: $OK = Ua + Vb + Wc$

在四轴坐标系中该矢量可表示为: $OK = ua_1 + va_2 + ta_3 + wc$

因为:

$$\bar{a}_1 + \bar{a}_2 + \bar{a}_3 = 0 \quad \checkmark$$

$$u + v + t = 0$$

代入 OK 中得:

$$u = \frac{2}{3}U - \frac{1}{3}V \quad u = \frac{1}{3}(2U - V) \quad U = u - t$$

$$v = \frac{2}{3}V - \frac{1}{3}U \quad v = \frac{1}{3}(2V - U) \quad V = v - t$$

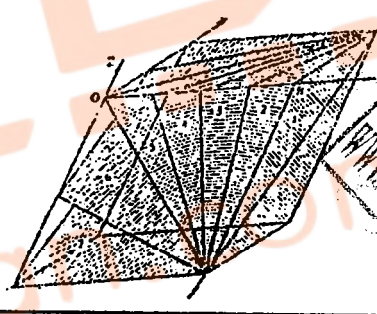
$$t = \frac{1}{3}(U + V) \quad t = \frac{1}{3}(U + V)$$

$$w = W$$

$$W = w$$

1.4、晶带和晶带定理

1、定义: 平行于同一晶向的晶面组成一个晶带, 此晶向为晶带轴, 晶带中各晶面相交于同一直线, 此直线即为晶带轴



例: $(100) \quad (010) \quad (210) \quad (130)$

$(120) \quad (110)$ 均和 Z 轴平行,

因此这些晶面组成一晶带, 晶带轴 $[001]$

又: $(110) \quad (011) \quad (101)$ 不在同一晶带上,

*同一晶带的晶面不一定同一晶面族, 同一晶面族的晶面不一定属同一晶带

2、晶带定理

已知: 晶带轴: $[u v w]$, 晶带中某晶面 (hkl)

则: $hu + kv + hw = 0$

证明: 略 (X射线课程中的倒易点阵)

3、两个公式

(1) 若已知晶带中的两个晶面

$(h_1 k_1 l_1) \quad (h_2 k_2 l_2)$

则晶带轴 $[u v w]$ 为:

$$u = k_1 l_2 - k_2 l_1$$

$$v = l_1 h_2 - l_2 h_1$$

$$w = h_1 k_2 - h_2 k_1$$

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

由两晶面确定晶带轴

由(1)知, 若某一品面同属两个晶带

$$[u_1 v_1 w_1], [u_2 v_2 w_2]$$

则此晶面的晶面指数 $(h k l)$ 是:

$$h = v_1 w_2 - v_2 w_1$$

$$k = w_1 u_2 - w_2 u_1$$

$$l = u_1 v_2 - u_2 v_1$$

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

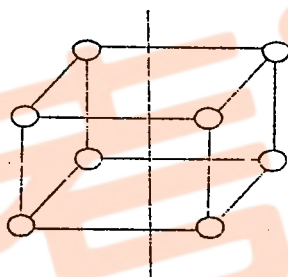
1.5 晶体的对称性 Symmetry

对称是自然界许多物体所具有的特性 例: 人 植物 动物等

对称的表示方法 几何方法,

数学方法——群论

对称的定义: 通过一定的动作, 使物体发生变动, 变动前后物体相对于观察者的位置和形态跟动作前毫无差别 (称之为规律重复或复原), 则称这样的物体具有对称性, 这个动作称之为对称操作或对称变换, 对施加对称变换凭借的几何元素称之为对称操作的对称元素 (symmetry element)。



对称操作 Symmetry operation

宏观 (macroscopic) 4 种

微观 (microscopic) 3 种

一、宏观对称变换

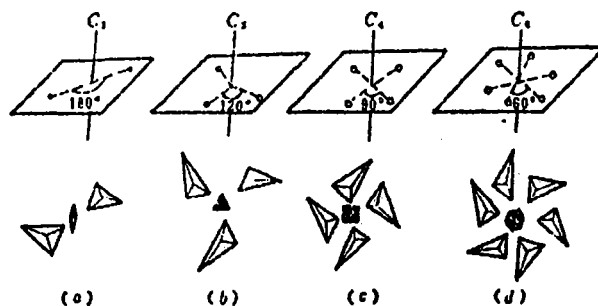
宏观对称性: 物体的对称性可以从其有限大小的外形反映出来

宏观对称变换: 若物体的对称性可以通过在有限大小的空间实施某一对称操作得到反映, 则称此对称操作为宏观对称变换。

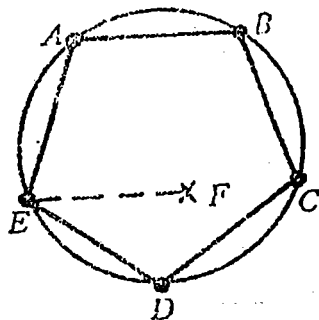
1、旋转 Rotation 将晶体绕某一固定轴转 $2\pi/n$ 角后, 晶体复原, 则称此晶体具有旋转对称性, 此轴为 n 次旋转对称轴, $2\pi/n$ 为基角。

n	基角	国际符号	熊氏符号
1	360°	1	C_1
2	180°	2	C_2
3	120°	3	C_3
4	90°	4	C_4
6	60°	6	C_6

晶体中不可能出现 5、7 及 n 值更高的旋转对称轴



例：晶体中不可能出现5次轴

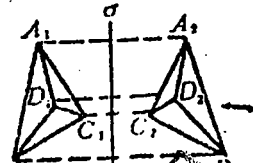
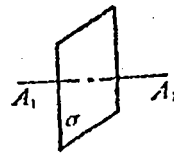


2、镜面对称

【反映】

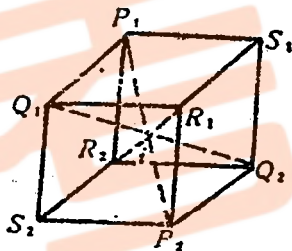
符号 m

若晶体内存在平面，在平面的一方存在一个结点的话，则在平面的另一方必定存在和平面等间距的结点，这种对称性称之为反映，这个面称之为镜面，用 m 表示。



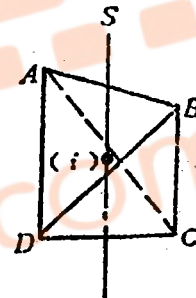
3、反演（对称中心）inversion

晶体内部存在一个点 i ，对任何一个点 P ，若在 Pi 延长线上存在另一点 P' ，且 $Pi = P'i$ ，则称晶体具有反演对称性，点 i 为对称中心，用 i 表示。



4、旋转反演 Rotation-in

晶体内部存在这样一个轴，轴上有一个点，当晶体先绕轴转 $2\pi/n$ ，再以这个点进行反演操作后，晶体复原，则这种变换称之为旋转反演。

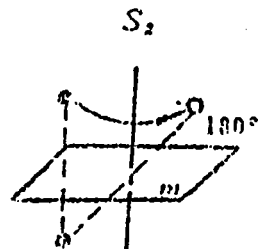


根据旋转角，旋转反演分为：

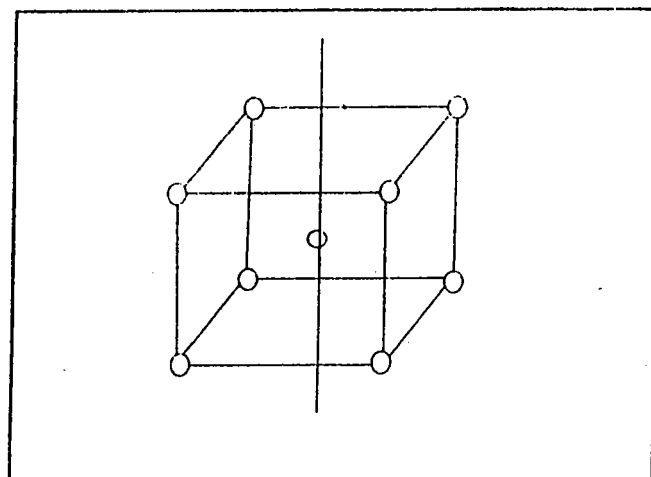
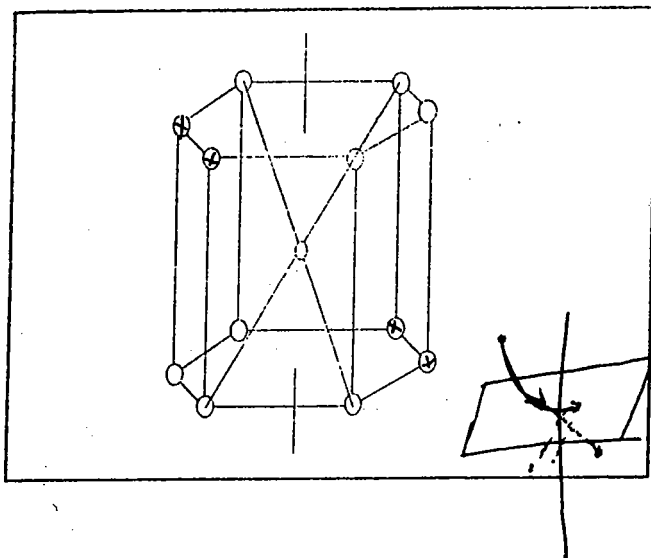
- | | | | | |
|----|-------|---------------|----------------|-----------------|
| 1) | $n=1$ | $a=360^\circ$ | $\bar{1}$ (符号) | 相当与反演； |
| 2) | $n=2$ | $a=180^\circ$ | $\bar{2}$ | 相当于反映； |
| 3) | $n=3$ | $a=120^\circ$ | $\bar{3}$ | $\bar{3}=3+i$; |
| 4) | $n=6$ | $a=60^\circ$ | $\bar{6}$ | $\bar{6}=3+m$ |
| 5) | $n=4$ | $a=90^\circ$ | $\bar{4}$ | 独立的对称元素 |



(a) $\bar{1} = i$



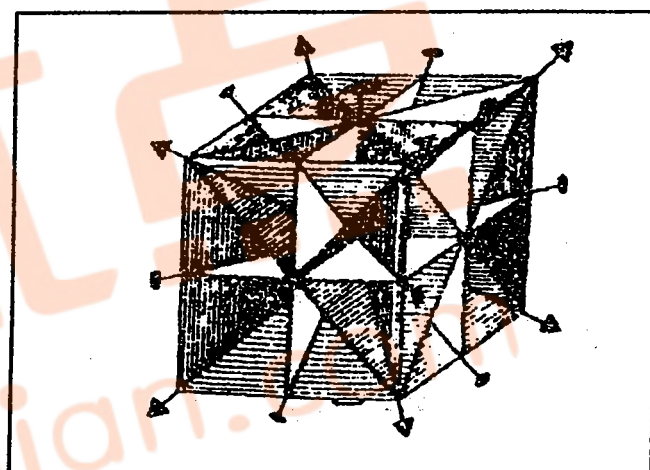
(b) $\bar{2} = m$



小结

旋转	α	反映 \underline{m}	反演 \underline{i}	旋转反演 \underline{n}
1	360°			$\bar{1} = i$
2	180°			$\bar{2} = m$
3	120°			$\bar{3} = 3 + i$
4	90°			$\bar{4}$
4	60°			$\bar{6} = 3 + m$

独立对称元素：
(1)、 $\underline{2}$ 、 $\underline{3}$ 、 $\underline{4}$ 、 $\underline{6}$ 、 \underline{m} 、 \underline{i} 、 $\bar{\underline{4}}$ 、 $\bar{\underline{6}}$ 七(八)种



简单立方对称元素分析

方向	a	a+b+c	a+b
4		3	2
m_1		$i(3)$	m_2

由于a b c 等同，所以晶胞共有对称元素：

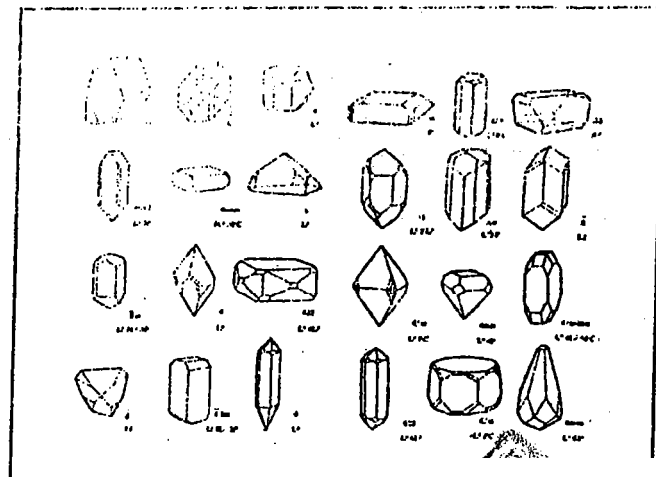
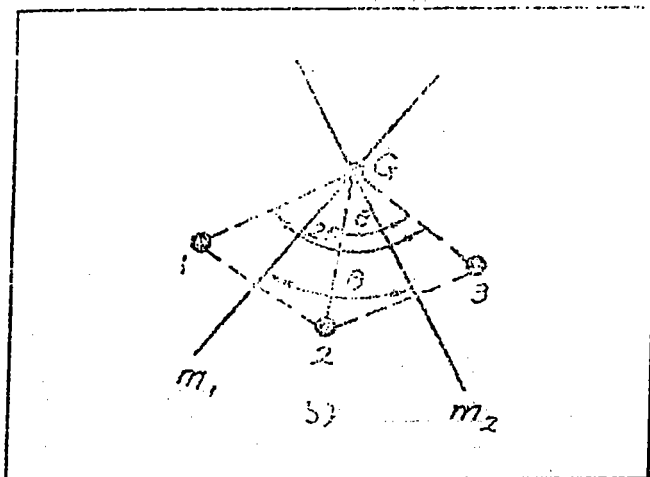
4 / m_1	3
3	4
2 / m_2	6

二、点群 point group

1、对称元素能以一定的规律组合
即可以组合，但不能是任意的

如：两个对称面相交，其交线必是对称轴，
转角 $\theta = 360^\circ/n$ ，
即两对称面相交时，夹角不能是任意的角。

2、七个宏观对称元素的组合方式只能有 32 种
称之为 32 种点群
点：对称元素组合必须至少交于一点
(对称中心)



3、点群的符号

先查表，确定属什么晶系，以定出晶体学方向，然后根据符号定出对称元素

举例说明：立方 $4/m \quad 3 \quad m$

斜方 $2/m \quad 2/m \quad 2/m$

32点群也分属七大晶系，但和点阵是完全不同的两个概念。

点阵是空间群中的一个类型，称之为平移面

晶系	符号	对称元素
立方	1, 2, 3, 4, 6, 8, 12, 24	4C ₃ , 8C ₂ , 6C ₂ , 3C ₄ , 6C ₂ , 3C ₂
六方	1, 2, 3, 4, 6, 12, 24	6C ₆ , 12C ₂ , 8C ₃ , 6C ₂ , 3C ₄ , 3C ₂
四方	1, 2, 4, 8, 16	4C ₄ , 8C ₂ , 2C ₄ , 2C ₂ , 2C ₂
三方	1, 2, 3, 4, 6, 12, 24	6C ₆ , 12C ₂ , 8C ₃ , 6C ₂ , 3C ₄ , 3C ₂
斜方	1, 2, 3, 4, 6, 12, 24	6C ₆ , 12C ₂ , 8C ₃ , 6C ₂ , 3C ₄ , 3C ₂
单斜	1, 2, 3, 4, 6, 12, 24	6C ₆ , 12C ₂ , 8C ₃ , 6C ₂ , 3C ₄ , 3C ₂
正交	1, 2, 3, 4, 6, 12, 24	6C ₆ , 12C ₂ , 8C ₃ , 6C ₂ , 3C ₄ , 3C ₂

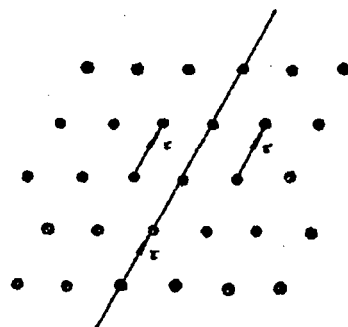
晶系	点阵符号	晶系	点阵符号
立方	1, 2, 3, 4, 6, 12, 24	立方	1, 2, 3, 4, 6, 12, 24
六方	1, 2, 3, 4, 6, 12, 24	六方	1, 2, 3, 4, 6, 12, 24
四方	1, 2, 3, 4, 6, 12, 24	四方	1, 2, 3, 4, 6, 12, 24
三方	1, 2, 3, 4, 6, 12, 24	三方	1, 2, 3, 4, 6, 12, 24
斜方	1, 2, 3, 4, 6, 12, 24	斜方	1, 2, 3, 4, 6, 12, 24
单斜	1, 2, 3, 4, 6, 12, 24	单斜	1, 2, 3, 4, 6, 12, 24
正交	1, 2, 3, 4, 6, 12, 24	正交	1, 2, 3, 4, 6, 12, 24

三、微观对称变换

宏观对称操作+平移

因为存在平移操作，变换必须在无穷大空间进行

1、平移—周期性 对称元素—平移矢量



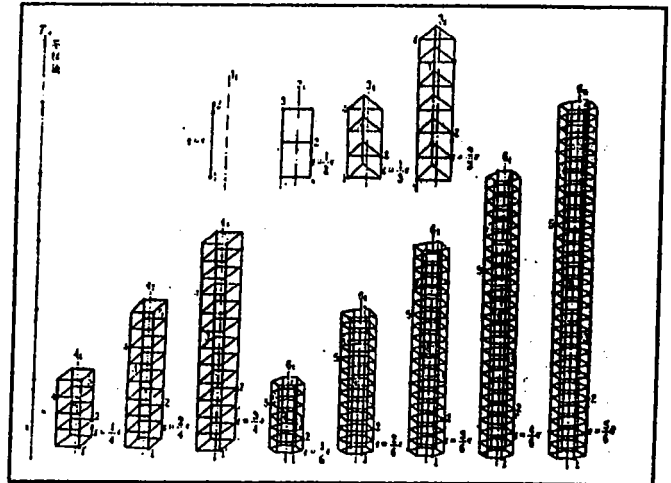
2. 旋转平移 螺旋(Screw axis) 先旋转再平移

旋转角: $2\pi/n$,

平移矢量: $t = p\tau/n$

螺旋轴的种类有: 11种

$n=1$	$t=\tau$	
a. $n=2$ (180°)	$t=\tau/2$	2_1
c. $n=3$ (120°)	$t=\tau/3$	3_1
	$t=2\tau/3$	3_2
d. $n=4$ (90°)	$t=\tau/4$	4_1
	$t=2\tau/4$	4_2
	$t=3\tau/4$	4_3
c. $n=6$ (60°)	$t=\tau/6$	6_1
	$t=2\tau/6$	6_2
	$t=3\tau/6$	6_3
	$t=4\tau/6$	6_4
	$t=5\tau/6$	6_5

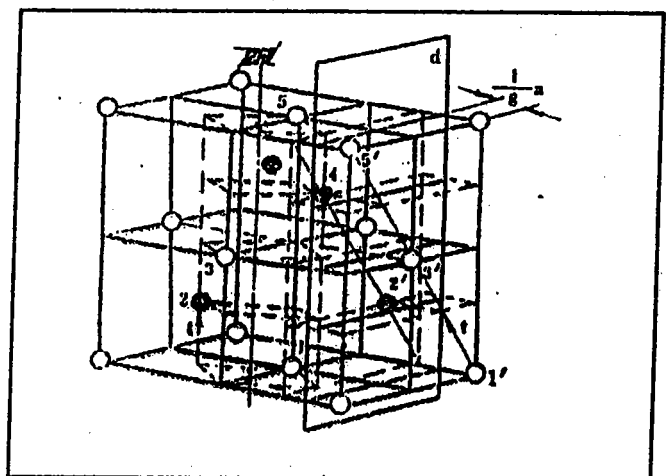
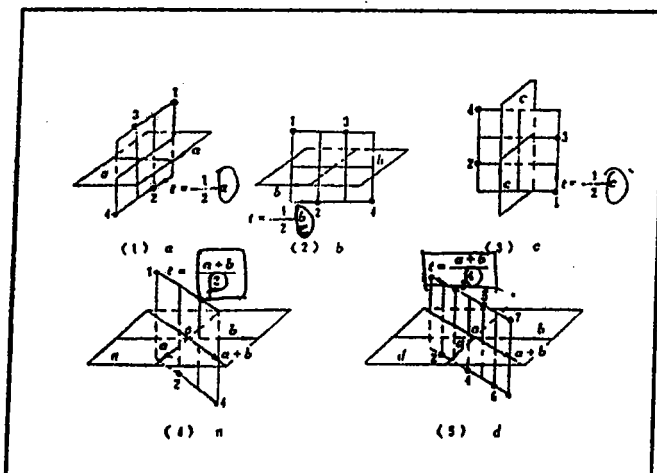
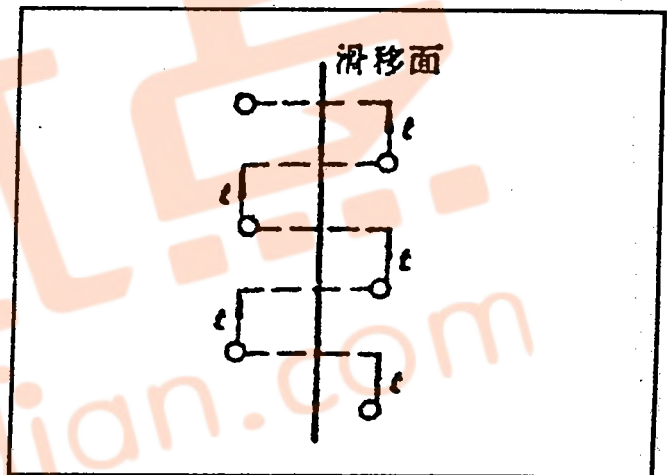


3. 反映-平移 (滑移 slip)

先反映再平移 (滑移矢量)

五种情况:

- a. a型 $t=a/2$;
- b. b型 $t=b/2$
- c. c型 $t=c/2$
- d. n型 $t=a+b/2$ or $t=b+c/2$ or $t=c+a/2$;
- e. d型 $t=a+b/4$ or $t=b+c/4$ or $t=c+a/4$



四、空间群 space group

所有的对称元素组合（宏观和微观），组合方式有230种，称之为230种空间群。

例：金刚石 $O7n-Fd3m$ $O7n$ Schöenflies 符号；

$O7n$ 点群（八面体群）中第七个空间群

F: 表示面心点阵

d: a (第一晶体学方向) 垂直的方向上有d型滑移面

3: 表示在a+b+c (第二晶体学方向) 上有一个三次轴

m: 表示在和a+b (第三晶体学方向) 垂直的方向上有反映面

关于空间群的详细信息可查国际X射线晶体学表

(International Table of X-Ray Crystallography Vol 1)

五、一般结构类型 结构通报符号

在文献上常以这种符号表示

A1—fcc, A2—bcc, A3—hcp, A4—金刚石

B1—NaCl 结构 B2—CeCl 结构

看到这种符号后，要想知道结构，则须查结构通报

其中：A 元素

B AB形化合物

C AB_2 型化合物

D A_mB_n 型化合物

E.....K更复杂的化合物 L 合金

O 有机化合物 S 硅酸盐

1.6 晶体投影 Stereoprojection

晶体投影的意义：

在平面上表示晶体中晶面之间的位向关系

晶体投影的方法：

极射赤面投影

心射赤面投影

一、参考球和极射赤面投影

参考球 晶体投影所凭借的球

投影分连两步：1、球面投影；2、平面投影

1、球面投影

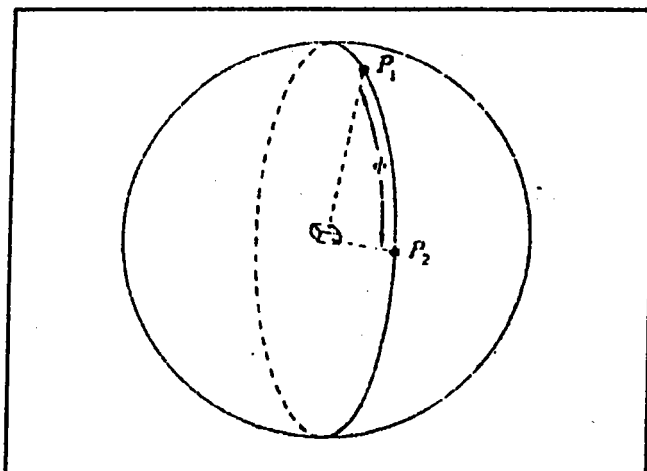
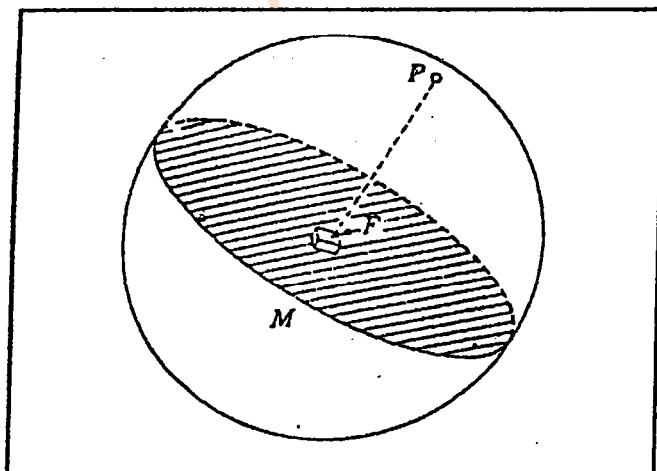
设想有一个空心球，将一块小晶体置于球心

1) 迹式投影 晶面-迹线 晶向-迹点

2) 极式投影 晶面-极点 晶向-极线

(法线和球交点) (法平面和球交线)

一般情况下 晶面用极点，晶向用迹点



3) 球面上点的位置的度量 (表示)

坐标: 赤道、子午面、本初子午面

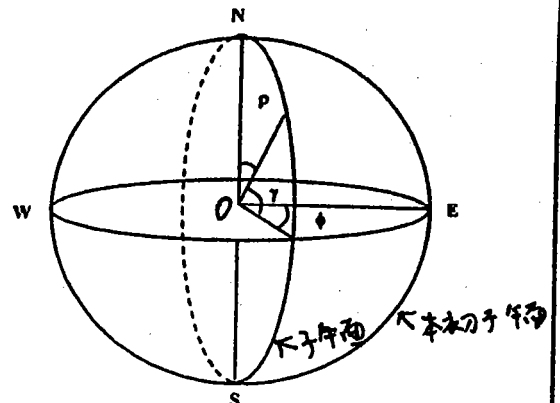
P点的位置:

经度: 过P的子午线 (平面) 和本初子午面之间的夹角 φ

纬度: OP和赤道平面之间的夹角 γ

极距: OP和NS之间的夹角 ρ

$$\rho + \gamma = 90^\circ$$



2、极射赤道投影

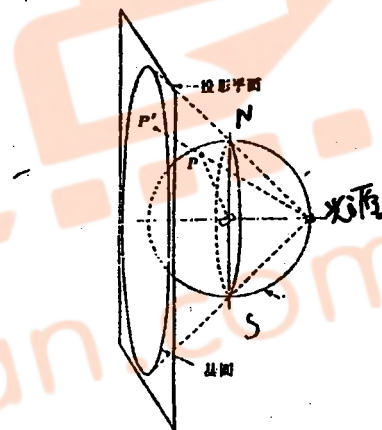
球面上的点 投影到平面上

- 1) 光源置于球面赤道上;
- 2) 在垂直与光源和球心连线方向上置一平面此平面为投影面;
- 3) 做光源和极点之间的连线, 并延长与投影面交于P',

P'即为 P代表的晶面的极射赤道投影

投影面上的基准: 赤道、基圆、NS轴

两半球上的投影: 用不同的符号表示



二、参考球上大圆和小圆的极射赤道投影

大圆: 过球心的平面和球面的交线

小圆: 不过球心的平面和球面的交线

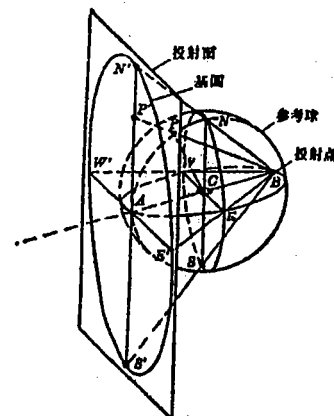
1、大圆的投影

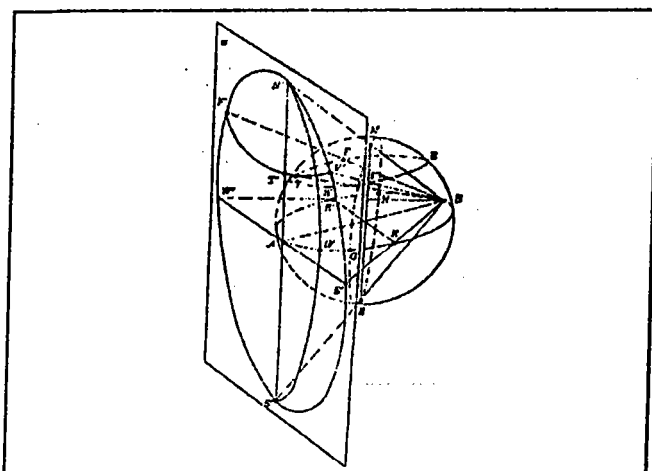
赤道 (equator): 水平直线 WE;

相交于光轴的一组平面: 基圆直径;

子午线大圆: 过NS轴的一组大圆弧;

任一和NS轴斜交的平面所截的大圆: 投影也是一大圆弧, 当它绕此面和赤道大平面的交线转动, 则和某一子午线大圆重合。





2、小圆的投影

垂直于光轴的平面和球交线——同心圆；

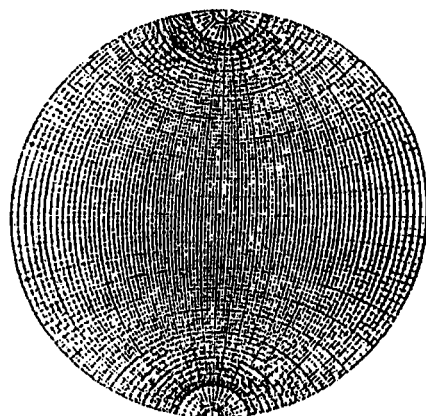
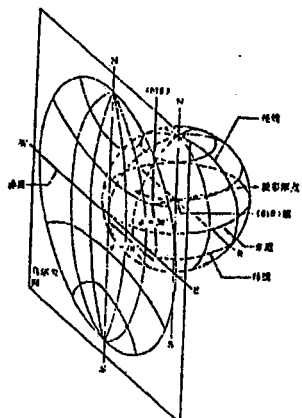
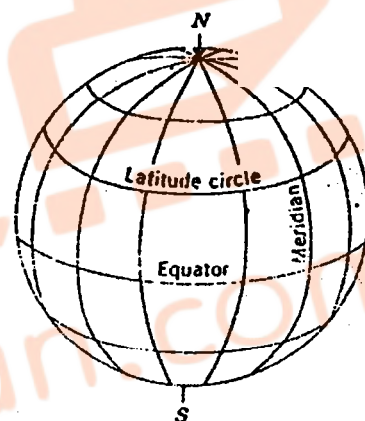
垂直于NS轴的平面和球的交线——纬线

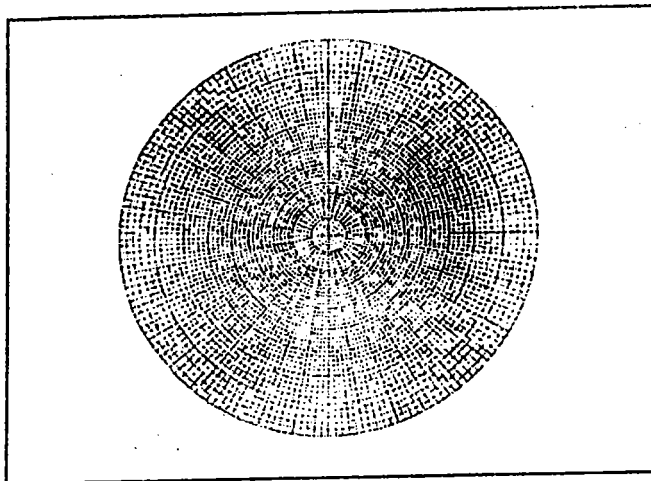
任意小圆——小圆

可证：参考球上任意一个圆弧的投影也是圆弧

三、吴氏网 Wulff net 投影图上的坐标系

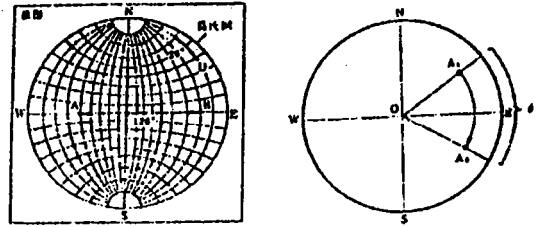
- 1) 参考球的刻度化——建立经纬度网
- 2) 吴氏网 将光源置于赤道上时，经纬度网的极射赤面投影——吴氏网
- 3) 极式网 将光源放在N或S极上时，经纬度网的极射赤面投影——极式网





四、吴氏网的应用

1) 测量晶面之间的夹角



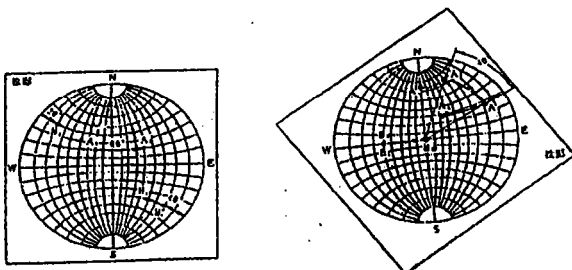
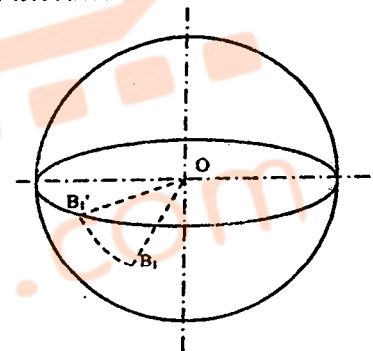
2) 晶体转动

含义：若晶体绕某一轴转一定的角度后，求旋转前后某晶面或晶向的极射赤面投影的变化

注意：旋转轴方向不同，投影变化的方位也不同

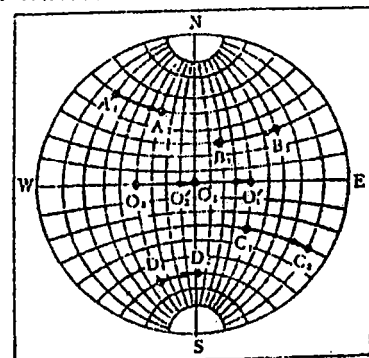
a. 晶体绕投影面的中心（光轴转动）

- b. 晶体绕NS轴转动
- c. 晶体绕投影面上的一个轴转动
- d. 晶体绕一个倾斜轴转动



4) 转换投影面

相当于绕倾斜轴转动的前两步

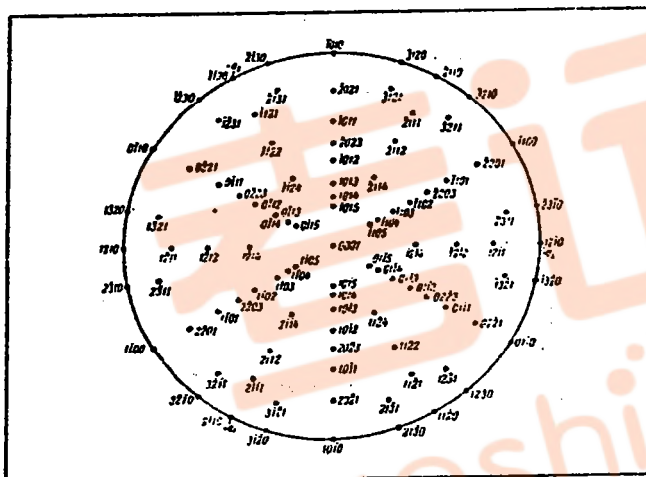


标准投影图的作用:

- 反映晶面间的角(位向)关系;
- 反映各晶带包含的晶面;
- 投影面转换的基础;
- 反映对称性

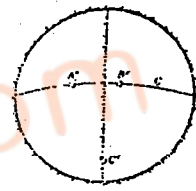
非立方晶系标准投影图的绘制:

- 测点阵常数;
 - 计算晶面间夹角
 - 绘制投影图——计算机作图
- 例: 六方金属铌的标准投影图



七、例题

1) 求两晶面交线(两晶面所属的晶带的晶带轴)的极射赤面投影。



2) 已知晶面在两个已知面交线上的投影, 求此晶面的极射赤面投影

已知: 1、表面 A、B, 夹角 φ ;

2、晶体内某晶面和 A、B 两面的交线 T_A 和 T_B ;

3、A、B 两面的交线 NS;

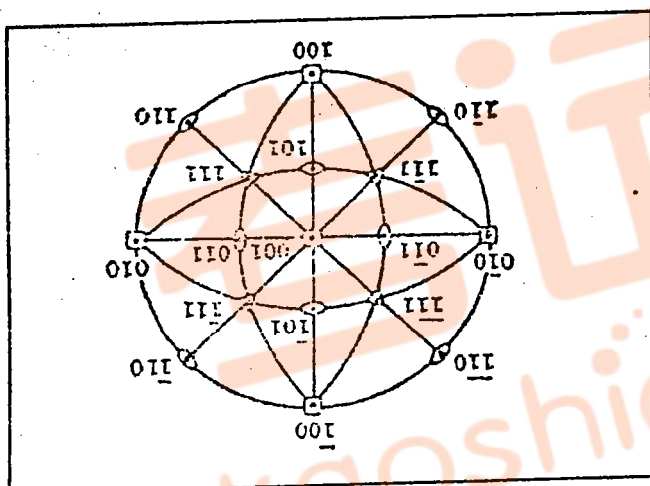
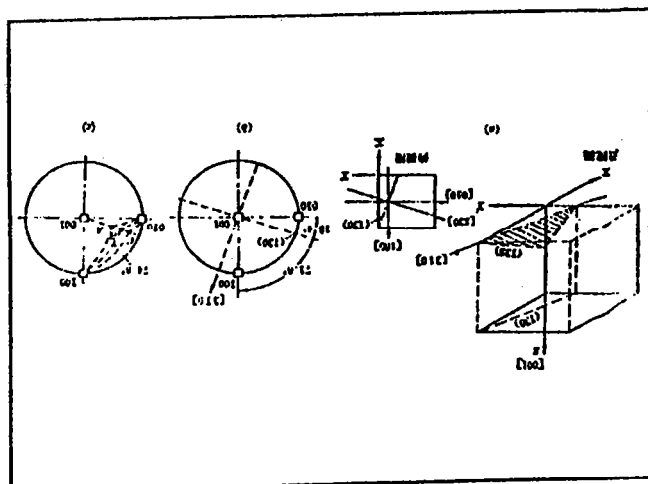
4、 T_A 与 NS 的夹角 ψ_A , T_B 与 NS 的夹角 ψ_B ;

求: 以 A 面为投影面, 标出 C 面的极射赤面投影,

解:

- A 面的极点的投影: 圆心;
A 面迹线的投影: 基圆;
- B 面极点的投影: B' ;
B 面迹线的投影: B' 大圆弧;
- T_A 迹点的投影;
- T_B 迹点的投影;
- C 面迹线的投影;
- C 面极点的投影。

100		[b ₁ b ₂ l ₁]		[b ₁ b ₂ l ₁ l ₂] (是否同) 同的共角 (度)	
100	0	90	90		
110	15	50			
120	34.73	64.43	50		
130	54.73	64.43	50		
140	65.47	65.47	50		
150	68.19	68.19	50		
160	69.46	70.55	50		
170	69.98	71.55	50		
180	70.07	72.45	50		
190	70.17	72.45	90		
200	70.27	74.50	90		
210	70.37	74.50	90		
220	70.47	75.07	90		
230	70.57	75.07	90		
240	70.67	75.07	90		
250	70.77	75.07	90		
260	70.87	75.07	90		
270	70.97	75.07	90		
280	71.07	75.07	90		
290	71.17	75.07	90		
300	71.27	75.07	90		



表上数值, 故确定该点为 (132)。

檢驗每個點和三軸之間的夾角，只有56.69°符合

c. 在[3 1 0]品带上面出上述三点:

Y: 36.70, 57.69, 74.50.

b. 查表求 $\{100\}$ 和 $\{321\}$ 的夹角, 分别

a. 劇 3101 雷的殺戮:

2) 作 (132),

1) 先作 $(\bar{1}\ 3\ 0)$: 查 $(\bar{1}\ 3\ 0)$ 和 (010) 之间的夹角, 根据表可知有三种可能: 90° , 71.6° , 18.4° , 根据晶胞中 (010) 的位置, 可知 (010) 和 $(\bar{1}\ 3\ 0)$ 之间的夹角为 18.40° 。

二、作图:

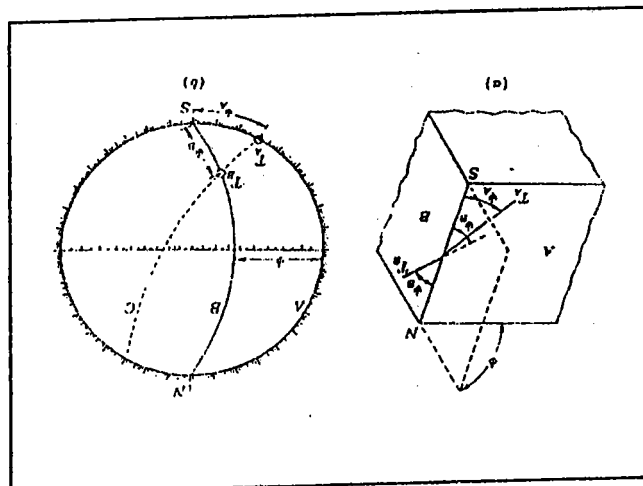
2. (1.30) 和 (1.32) 在标准投影图的第 II 象限。

1. ($\bar{1}30$) 和 ($\bar{1}32$) 双晶带 (310) :

一、分析:

(132) 根草的位点。

例4 在立方晶体的(001)标准投影图上确定



$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{1}{6}\pi d^3$$

第二章 固体材料的晶体结构

1. 晶体中的原子结合 (自学)

2. 元素的晶体结构

一、典型的金属晶体结构

1. 基本特征

	原子数	点阵常数	原子直径	配位数	致密度	密排面和密排方向
fcc A1	4	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma$	$\frac{\sqrt{2}}{2}a$	12	0.74	(111), <110>
bcc A2	2	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma$	$\frac{\sqrt{3}}{2}a$	8	0.68	(110), <111>
hcp A3	6	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	a	12	0.74	(0001), <2110>

↑ 体积占有率

$$4 \times \frac{1}{6}\pi$$

$$2 \times \frac{1}{6}\pi$$

$$6 \times \frac{1}{6}\pi$$

$$6 \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{6}\pi$$



配位数: 晶体中任何一原

致密度: 晶胞中原子体积和晶胞体积之比

fcc:	$v = \frac{4}{3}\pi r^3$	$V = a^3$	$K = 0.74$	} $\frac{\sqrt{2}}{6}$
bcc:	$v = \frac{1}{6}\pi a^3$	$V = a^3$	$K = 0.68$	
hcp:	$v = \frac{1}{6}\pi a^3$	$V = 2a^3$	$K = 0.74$	

$\frac{\sqrt{3}}{8}\pi$

2. 同素异构体 (多晶型性) Allotropy

成分相同, 但结构不同

例: Fe: 912℃以下 α -Fe bcc 体积大 8
912-1394℃ γ -Fe fcc 体积小 12
1394-1538℃ δ -Fe bcc 体积大 8

3. 原子半径

① 从刚球模型可推出原子半径

② 配位数改变时, 原子半径会改变

③ 元素异构转变时原子半径转变, 如Fe: $\gamma \rightarrow \alpha$ 时, 原子半径减小 配位数降低

110 3. $\bar{1}\bar{1}0$
110 3x2

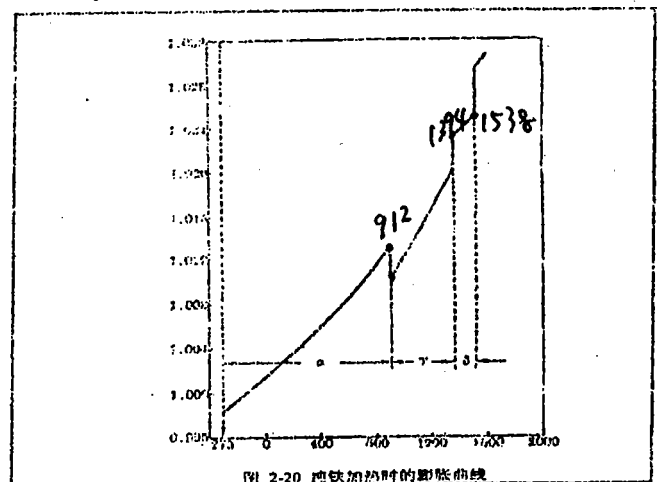


图 2-20 铁加热时的膨胀曲线

~ 李世胜 2004.

4. fcc和hcp 的原子堆积方式

共同点: 1. 密排结构, 配位数和致密度都相同: ¹² ^{0.74}

2. 密排面上的原子排列规律相同。

不同点: 1. 密排面 ^{面密度}: $\frac{1}{6} \times 3 + \frac{1}{2} \times 3 + 1 = 3$

fcc(111); hcp(0001), ^{面密度}:

2. 堆积方式

fcc ABCABCABC.....

hcp ABABABABAB.....

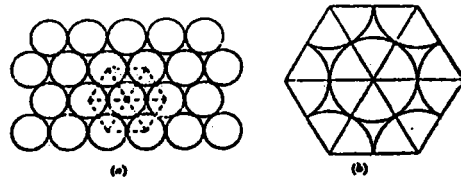


图 2-22 密排面原子排列方式

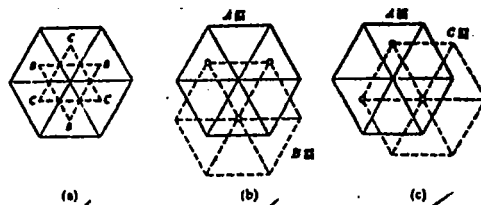


图 2-23 空隙位置和密排面的堆积方法

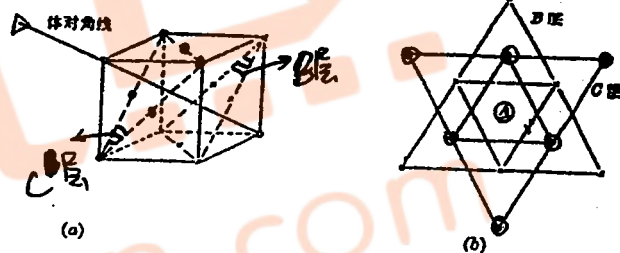
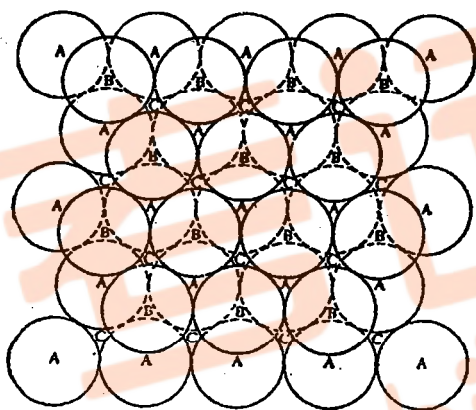


图 2-24 面心立方晶体中的密排面

二、晶体结构中的间隙 Interstitial Voids

致密度 $K < 1$ 说明原子未填满空间, 有间隙

意义: 分析间隙的大小、类型、数量和位置对研究合金的结构、扩散、相变等问题有重要意义。

1. fcc中的间隙

刚球模型

a. 八面体间隙 (octahedral)

位置: 晶胞中心、棱边中点

大小:

$$\frac{r_B}{r_A} = 0.414$$

$$= \sqrt{2} - 1$$

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

$$r_B = \frac{\sqrt{2}-1}{2} a$$

r_B 间隙原子半径

r_A 原子半径

b. 四面体间隙 (tetrahedral) 间隙

位置: $1/4$ 对角线处

大小:

$$\frac{r_B}{r_A} = 0.225$$

$$r_A = \frac{\sqrt{3}-\sqrt{2}}{\sqrt{2}} a$$

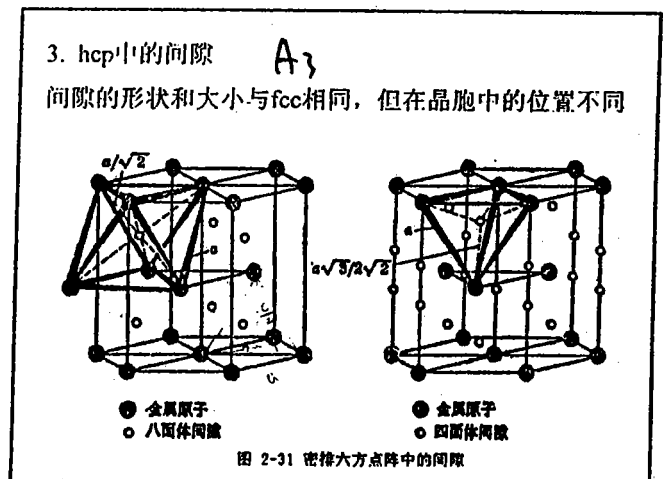
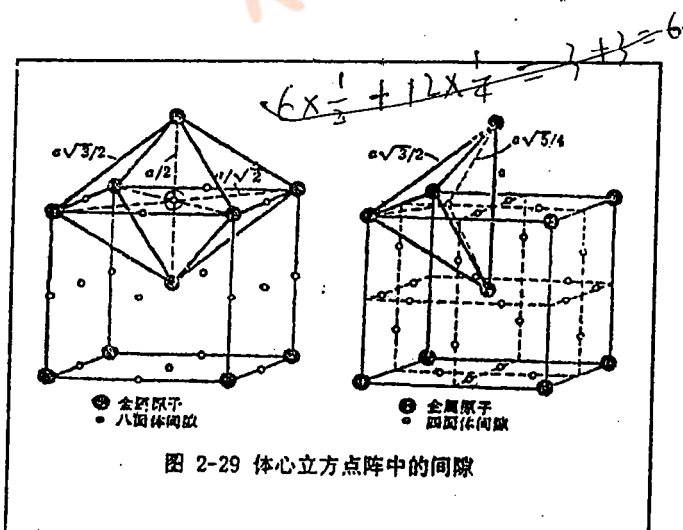
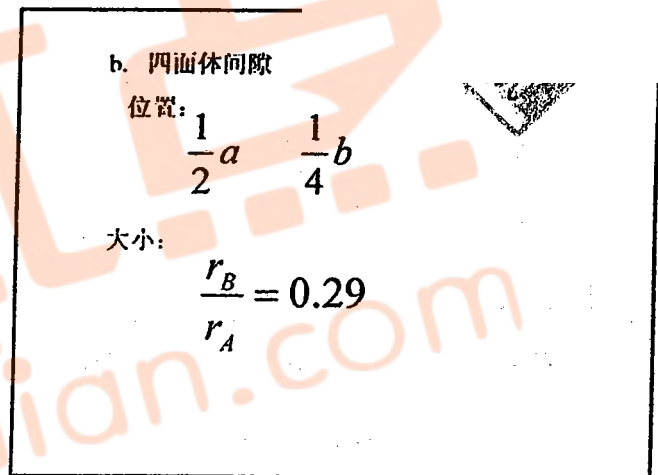
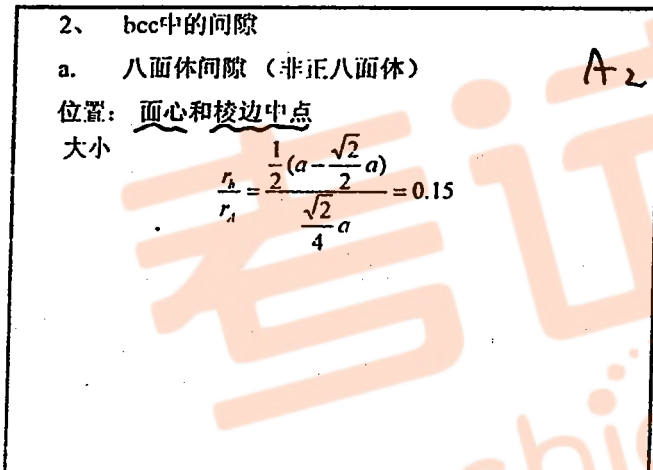
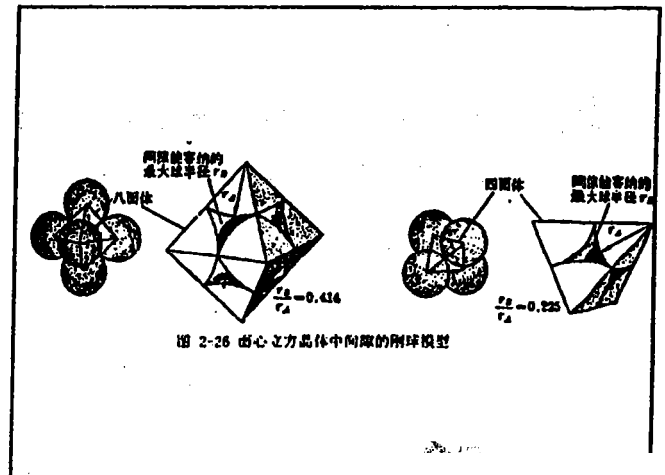
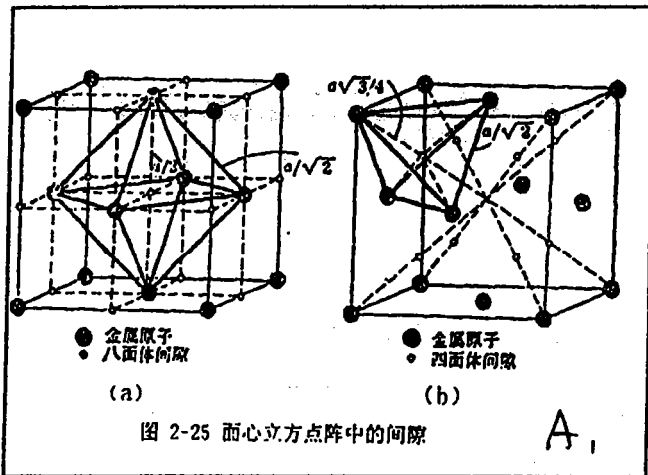
$$r_B = \frac{\sqrt{3}-1}{4} a$$

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



面心. 三轴.

hcp. fcc.



$$\left(\frac{c}{2}\right)^2 + \left(\frac{\sqrt{3}}{3}a\right)^2 = a^2$$

$$\left(\frac{c}{2}\right)^2 = a^2 - \frac{a^2}{3}$$

$$\frac{c^2}{4} = \frac{2}{3}a^2$$

$$c = \frac{2\sqrt{6}}{3}a \approx 1.05a$$

讨论:

$$r_0/r_A > r_0/r_B$$

- fcc, hcp 结构中八面体比四面体易溶入间隙原子
- bcc 的八面体也比四面体易溶入间隙原子, 尽管四面体间隙比八面体间隙大。
- bcc 结构对间隙原子的溶解度小于 fcc 或 hcp。

三、亚金属的晶体结构

亚金属具有一定金属特征的元素称之为亚金属, 主要是元素周期表中的第 IV、V、VI 族元素, 如 C、Sn、Sb、As 等。

8-N 规则 配位数 = 8 - N

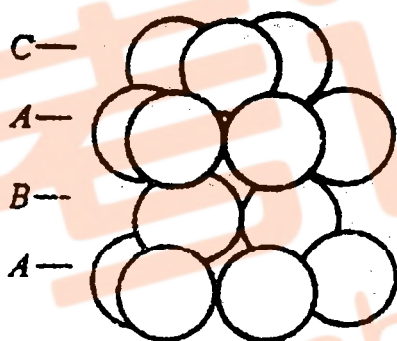
N: 元素在周期表中的族数

如: 金刚石 C 配位数 4 (N=4)

亚金属的晶体结构比一般的金属元素复杂, 可以成这么几种类型:

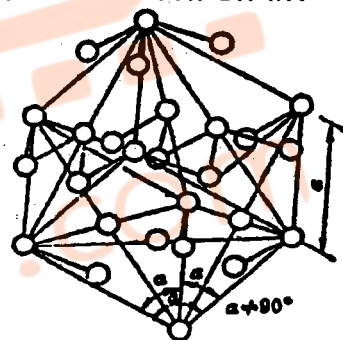
1. 金刚石结构 C, Si, Ge

2. 复杂密排结构 铝系和铜系金属中的许多元素有这种结构, 堆垛顺序: ABAC ABCBCACAB



3. 菱方结构

第 V 族元素 As、Sb、Bi 具有这种结构



5. 正交结构

第 IV 族的 Sn、第 III 族的 In 等。

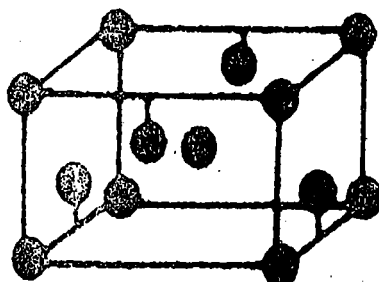


图 2-36 β 锡的晶体结构

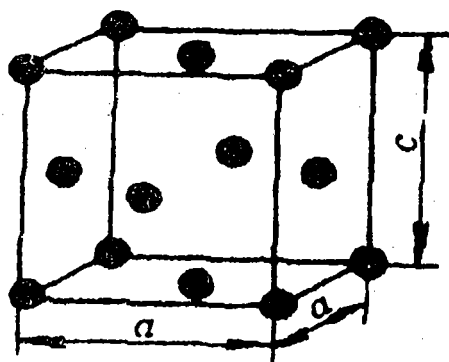


图 2-37 铟的结构

3、合金相的晶体结构

3.1 基本概念

1、合金 alloy

两种或两种以上的元素（金属+金属；金属+少量非金属）组成，并具有金属性质

例：Fe—C合金、Cu—Zn合金

注意：1、A和B的比例不同，合金的结构可能不同；
2、温度变化时合金的结构可能变化。
结构、成分、温度之间的关系——相图

2、制备合金的意义

工业上纯金属（元素）多数用来制备功能材料

如：导线 纯铜（紫铜）

结构材料一般用合金 钢、黄铜、青铜、铝合金、镁合金等

这是因为合金的力学性能比纯金属高得多

教材：p50 表2-12

如：纯铁 强度50MPa

合金钢 强度最高可达 1500MPa以上

3、组元 合金的成分单元，可以是纯元素，也可以是稳定的化合物。

例：Fe—C, Cu—Zn, Fe—Fe₃C, Fe—FeS.

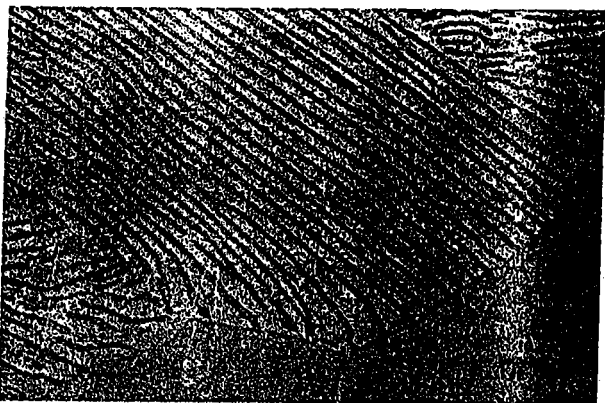
4、相 合金中原子的聚集状态，特定的相具有特定的晶体结构和均匀的化学成分。不同的相成分不同或结构不同

合金可以由一个或多个相组成。

相分成两大类：

1、固溶体：A, B两组元组成，结构同于A 或B

2、中间相：A, B 两组元组成，结构既不同于A，也不同于B



3.2 固溶体

溶剂(A)+溶质(B)——固溶体，结构和溶质相同

溶剂可以是纯组元（第一类固溶体）也可以是化合物（第二类固溶体）。

固溶体的种类：从结构的角度看，固溶体可分为两类：

1、置换固溶体 Substitutional Solid Solution

例：Cu-Zn Cu-Al Fe-Ni

2、间隙固溶体 Interstitial Solid Solution

溶剂原子半径大，溶质原子半径小，溶质原子在溶剂晶体的间隙位置。

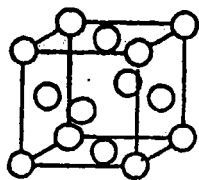


图 2-38 纯铁的晶体结构

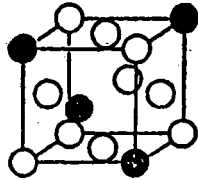


图 2-39 Cu-Ni 置换固溶体

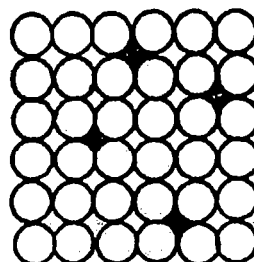
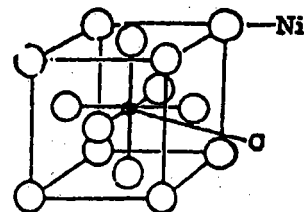


图 2-40 间隙固溶体



一、置换固溶体

溶剂原子被溶质原子置换

溶解度(固溶度) Solubility 溶质在固溶体中的最大百分比

无限固溶体 溶解度为100%

影响固溶度大小的因素:

(1) 晶体结构

a) 形成无限固溶体的必要条件: 晶体结构相同 例: Cu—Ni,

b) 若组元之间不能形成无限固溶体, 组元结构相同, 溶解度就大,

例: Mo, W, V, Cr 在 α -Fe 中的溶解度大, 在 γ -Fe 中溶解度小, 因为这些元素都是 bcc 结构。

Cr 在 α -Fe 中溶解度为 35%, 而在 γ -Fe 中仅 3.2%。

又: Ni 在 γ -Fe 中溶解度为 100%, 在 α -Fe 中仅 10%。

(2) 电负性因素

电负性: 原子吸引电子形成负离子的倾向

周期表中, 从左到右 (同周期) 电负性增大, 从上到下减小。

★ 溶质和溶剂的电负性相差越小, 则溶解度越大; 反之易形成化合物。

原因: 电负性相差大, 则异类原子结合时系统 Gibbs 自由能小, 所以易形成化合物。

(3) 原子尺寸因素

$\Delta r = r_B - r_A / r_A$ Δr 越小, 溶解度越大

若 $\Delta r > 14-15\%$ 时, 溶解度极小

原因: 原子半径相差越大, 形成固溶体时点阵畸变大, 系统能量升高, 系统就不稳定。

例: Al, Ni; γ -Fe; 均为 fcc, 但:

Ni 在 γ -Fe 中完全溶解, 而 Al 在 γ -Fe 中的溶解度很小。

对于弹性模量大的高熔点金属对原子尺寸因素的要求更严

如: 熔点在 2000°C 以上的金属要形成无限固溶体 Δr 须小于 5%。

(4) 原子价因素

对某些固溶体, 溶质原子价越高, 溶解度越小

例: 在 Cu、Ag 合金中, 有些元素的溶解度呈现这样的规律:

	Zn	Ga	Ge	As
Cu	38	20	12	7
	Cd	In	Sn	Sb
Ag	42	20	12	7

从上面两个例子可见:

1) 原子价越高, 溶解度越小;

2) 同价的元素在铜和银中的溶解度相同。

这里的本质因素是电子浓度的影响。

电子浓度:

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

这里: x B(溶质)原子百分比;

A A(溶剂)原子价;

B B(溶质)原子价;

在上述的Cu, Ag (fcc) 合金中,

临界的电子浓度为 $e/a=1.4$, 超过这个值就会形成化合物, 称之为极限浓度。

电子浓度计算涉及原子价, 过渡元素的原子价在化合物中往往不是唯一的, 各个书上分别介绍了一些计算方法, 讲义上介绍的是平均族数, 课上不讲, 自己看。

相对效应: 对于IB族元素 Cu, Ag, Au, 高价元素在它们中的溶解度大于它们在高价元素中的溶解度。

Si 在Cu中溶解度 14%,

Cu在Si中溶解度 2%。

二、间隙固溶体 Interstitial Solid Solution

(1) 形成 金属晶体中溶入第一周期的元素 (H, B, C, N, O等), 这些溶质原子进入溶剂晶格的间隙中, 故称之为间隙固溶体。

(2) 影响固溶度大小的因素

间隙原子 (溶质的大小)

溶剂间隙的大小

例: C 在 δ -Fe中的溶解度为2.11%

但在 α -Fe中的溶解度仅0.02%。

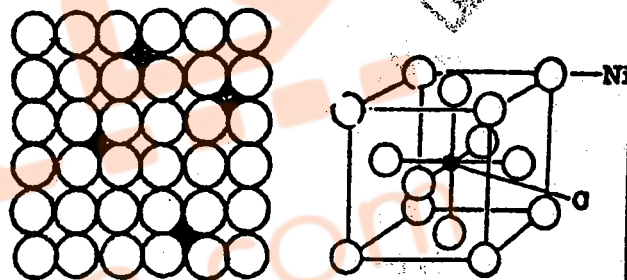


图 2-40 间隙固溶体

间隙的填充率 取决于间隙原子和间隙的相对尺度

例: 在 γ -Fe中八面体间隙若被C占满, 则含C量应为9%, 但实际上 γ -Fe中C的最大含量为2.11%。

原因: $r_c=0.077\text{nm} > r_{\text{间}}=0.0535\text{nm}$

$r_c > r_{\text{间}}$ (点阵畸变), 溶解度降低

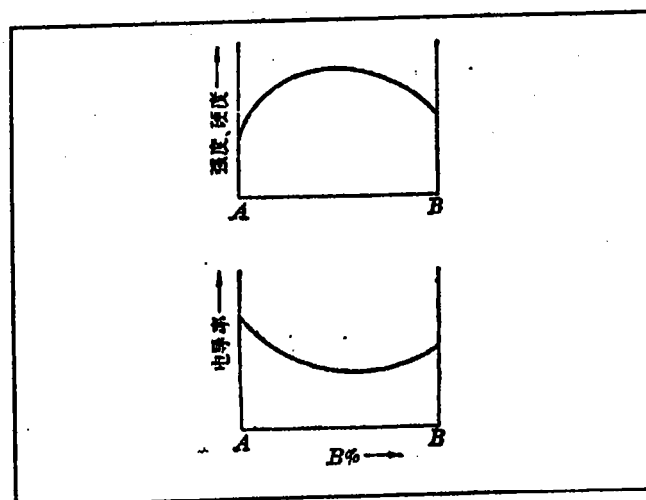
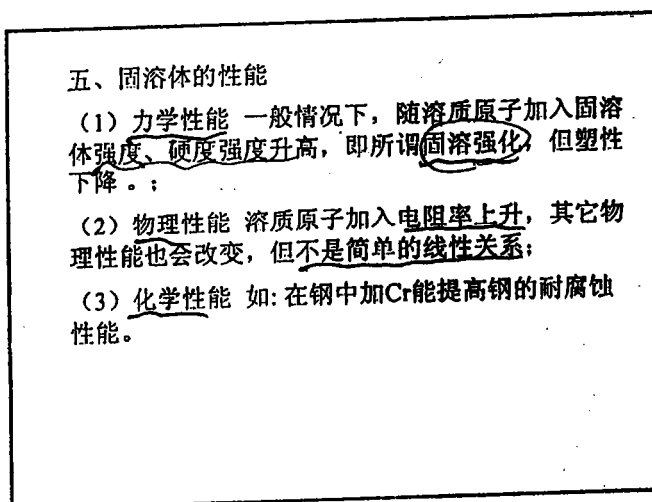
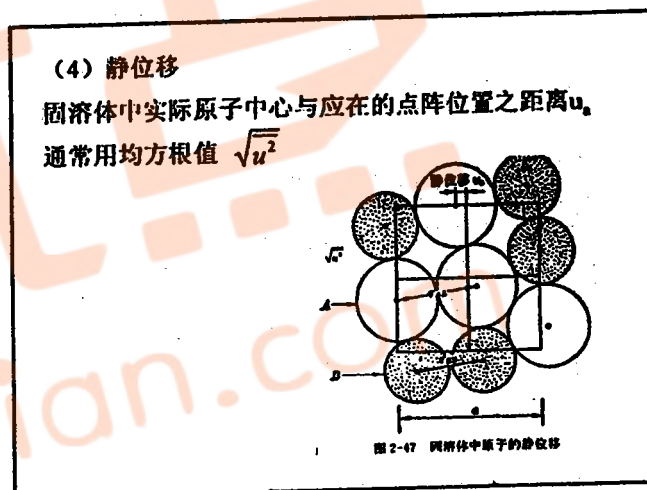
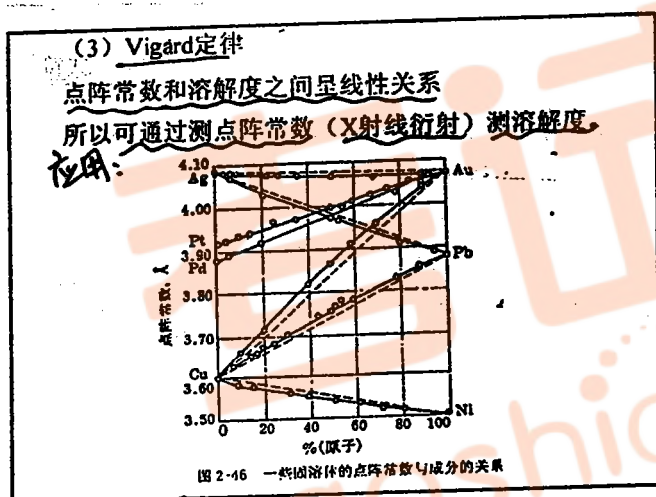
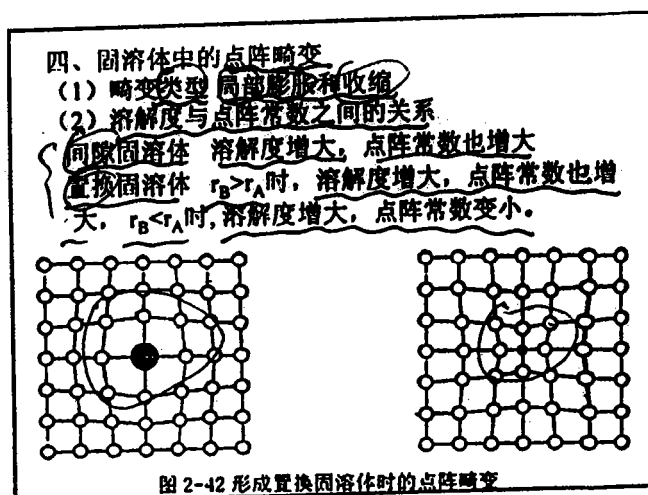
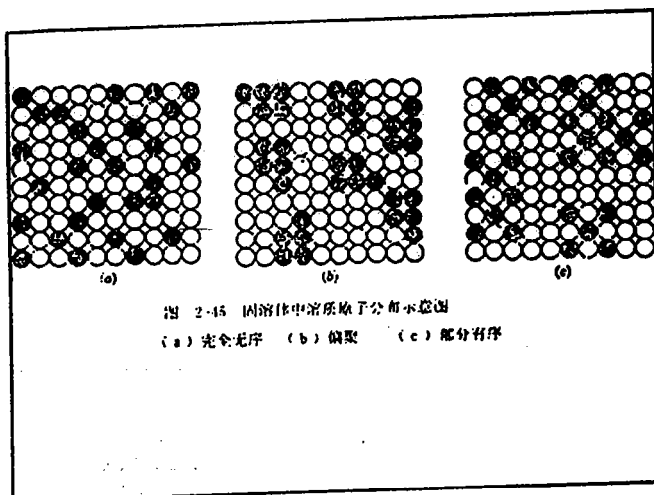
三、固溶体的微观不均匀性

固溶体处于热力学平衡是 (各种宏观条件恒定),

宏观上: 化学成分均匀,

微观上: 溶质原子分布不一定均匀, 可能出现:

- 1) 完全无序 (稀固溶体) 任何一溶剂原子附近溶质原子出现的几率等于溶体中溶质的百分数。
- 2) 偏聚 同类原子结合的倾向大 (同类原子对多);
- 3) 短程有序 同类原子结合的倾向大 (同类原子对多)



3.3、中间相 Intermediate Phase

定义：A、B（一般是指金属元素）两组元组成新相的结构和组元不同，在相图中其位置一般在中间，故称之为中间相。特点：

(1) A、B按一定的比例组合，可用化学分子式表示，

如： Fe_3Al 、 NiAl 、 Fe_3C 、 Cu_9Al_4

从成分的角度可分：标准化学计量成分和非标准化学计量成分

标准化学计量成分：成分严格符合分子式

非标准化学计量成分：成分偏离分子式

(2) 有序结构 溶质和溶剂原子分别在自己位置上

例： NiAl

当成分是非标准化学计量时，可能出现两种情况：

a. 部分溶质（溶剂）占有溶剂（溶质）的原子位置，类似于置换固溶体；

b. 留出空位（如： NiAl ）

有些中间相中可溶入其它原子，称之为第二类固溶体。

(3) 性能不同于组元，但仍保持金属的特性，故又称金属间化合物（Intermetallics）

(4) 结合键可以是离子键、共价键、金属键或几种结合键的混合

分类：1、正常价化合物（compounds in the normal valence）：

2、电子化合物（相）（electron phase）

*3、NiAs型结构（Nickel Arsenide）

4、间隙相和间隙化合物（Interstitial Phase and Compounds）

5、拓扑密堆相（TCP）相（Topological close packed phase）

6、超结构（Superlattice）

一、正常价化合物

(1) 形成 电负性相差大的组元结合而成，分子或符合化合价规律

如： Mg_2Si 、 Mg_2Pb 、 Mg_2Sn 、 Mg_2Ge 、 MgSe 等

（ NaCl 、 SiO_2 等化合物一般不称之为中间相，因为它们不具有金属的特性， ZnS 、 MnS 一般作为中间相）

(2) 结构：与离子晶体（陶瓷）类似

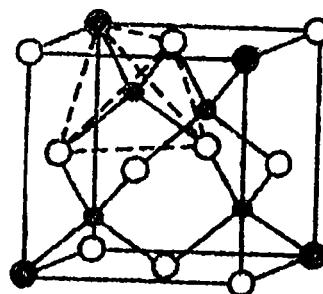
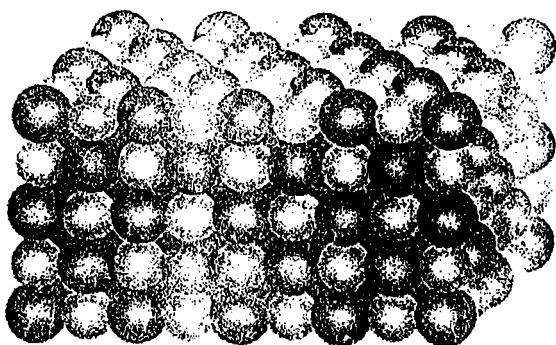
(3) 类型 AB型 NaCl 型（ B_1 ） MgSe

ZnS （闪锌矿）立方（ B_3 ）

（纤锌矿）六方（ B_4 ）（两个六方空插）

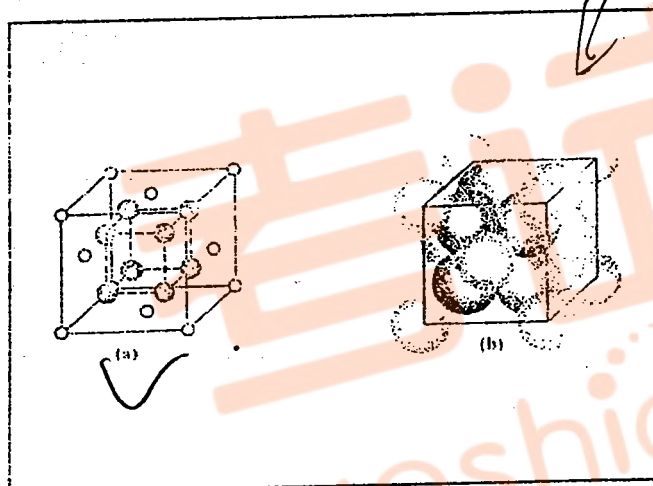
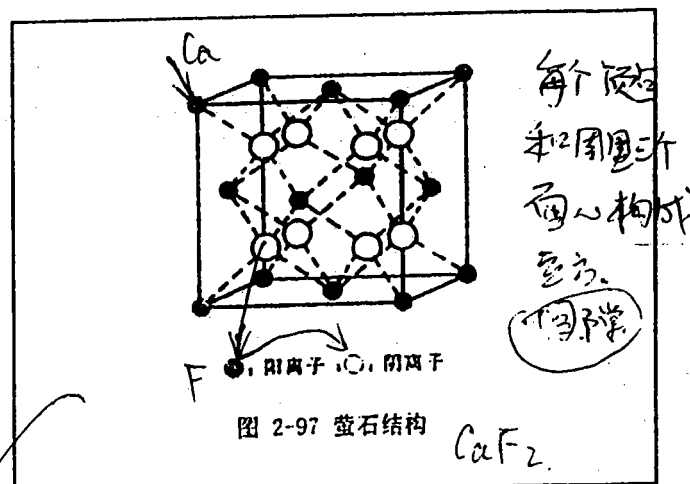
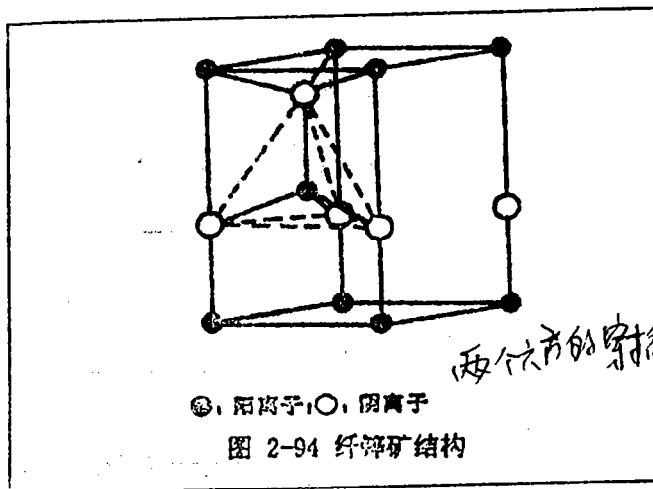
AB_2 （或 A_2B ）型 CaF_2

A_3B_2 型



●，阳离子；○，阴离子

图 2-93 闪锌矿结构



- 1、结合键可以是离子键 (MgSe), 共价键 (Mg_2Zn) 或以金属键为主 (MgPb) 的各种类型。
- 2、性能硬而脆, 少数具有半导体的性质

三、电子化合物 Electron phase 薄膜21

(1) 形成 Au, Ag, Cu 等IB族元素和 Zn, Al, Sn 等元素组成

这些化合物的形成规律反映在电子浓度 e/a 上:

e/a	21/14 (3/2)	21/13	21/12 (7/3)
Cu-Zn	CuZn	Cu_5Zn_8	CuZn_3
Cu-Al	Cu_3Al	Cu_9Al_4	(Ag_5Al_3)
Cu-Sn	Cu_3Sn	$\text{Cu}_{11}\text{Zn}_8$	Cu_3Sn

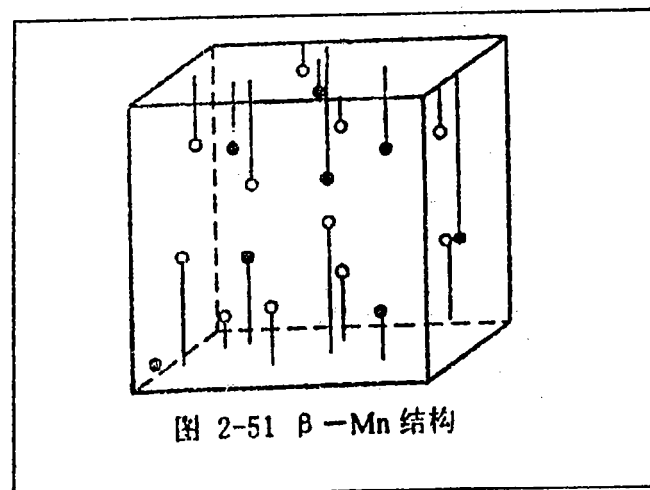
(2) 结构

1	2	3
有序立方	复杂立方	密排六方

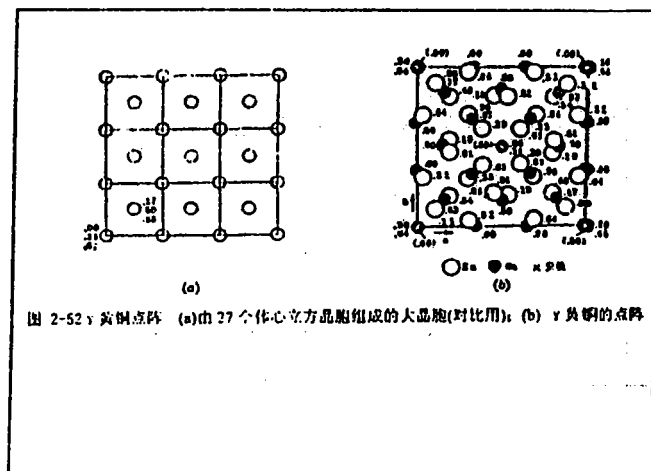
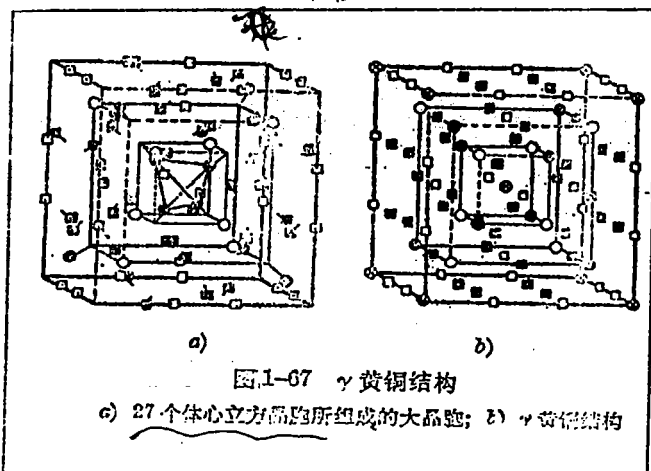
γ -黄铜

密排六方 (ϵ 相)

具有相同 e/a 则具有相同点阵结构



张解9个



三、砷化镍结构

- (1) 形成: 过渡金属与亚金属组成的化合物;
- (2) 结构: 亚金属原子组成密排六方, 金属原子占据四面体间隙位置;
(但并非间隙原子) 看起来是层状结构
- (3) 非标准化学计量成分
金属原子低于50% 留出空位
金属原子高于50% 占据四面体位置

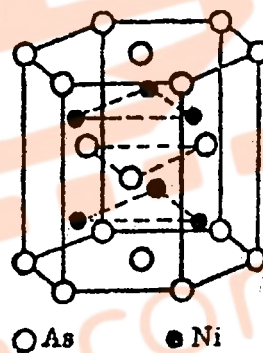


图 2-55 砷化镍结构

四、间隙相和间隙化合物

(1) 形成条件 原子尺寸因素

过渡族元素和原子半径小的 H、C、B、N 等元素形成

设: M 金属元素 X 小半径原子。

若: $r_X/r_M \leq 0.59$ ($\Delta r \geq 41\%$), 间隙相;

$r_X/r_M > 0.59$ ($30\% \leq \Delta r \leq 41\%$), 间隙化合物

(2) 间隙相

- a) 结构特点 M 位于 fcc 或 hcp 的正常原子位置,
X 位于间隙位置

注意: 和间隙固溶体不同: 重点

- (1) 金属原子 (M) 在密排面上不密排, 没有点阵畸变
- (2) 间隙相的结构不同与组元的结构

如: VC NaCl 结构 V 处于 fcc 正常原子位置,

C 处于间隙位置

但是组元: V bcc 结构; C 金刚石或石墨结构

和正常价化合物的不同: 结构可相同, 但不符合化合价规律

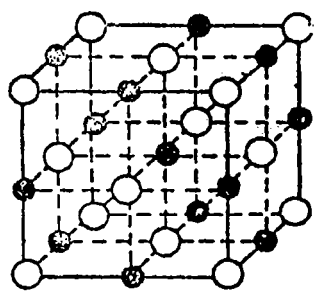
a) b) 结构类型

MX (NaCl), M 正常 fcc 原子位置, X 四面体间隙;

MX (立方 ZnS), M 正常 fcc 原子位置, X 四面体间隙;

MX₂ (CaF₂) 型 M 正常 fcc 原子位置, X 全部四面体间隙;

MX₂ (ZrH₂) 型 M 正常 fcc 原子位置, X 成对进入四面体间隙;
(立方——正方)



○ ▽ ● C NaCl 结构

图 5-56 间隙相 VC 的晶体结构

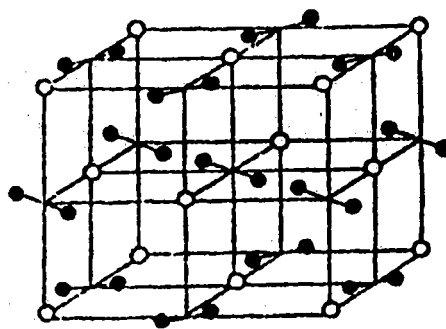


图 2-58 间隙相 ZrH_2 的结构

$M_4X(Fe_4N)$ 型 M 正常 fcc 原子位置, X 只占一个八面体间隙;

M_2X 型 M 正常 hcp 原子位置, X 一半八面体间隙;

c) 成分 可以溶入其它组元 第二类固溶体

如: TiC 中可溶入 ZrC TiC 和 VC 可互溶

d) 结合键 既有共价键又有金属键的性质

e) 用途 表面强化相 工件表面渗 C, N 形成表面强化相 (间隙相),

以提高表面的硬度和耐磨性能。

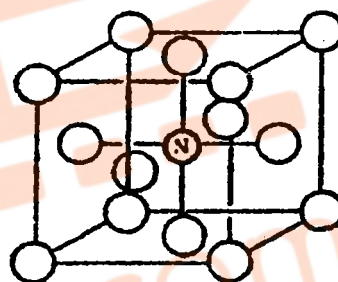


图 2-59 间隙相 Fe_4N 的结构

(3) 间隙化合物 $r_X/r_M > 0.59$ ($30\% \leq \Delta r \leq 41\%$), 形成间隙化合物

Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, W 和 C 易形成间隙化合物

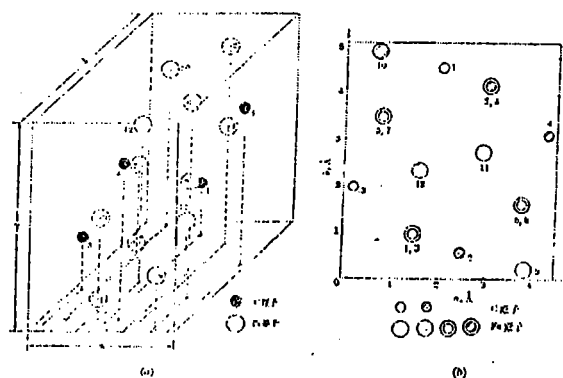
结构复杂 常见的类型有:

Fe_3C 型 DO_{11} 正交 每个晶胞 16 个原子 ($Fe_{12}C_4$);

$M_{23}C_6$ ($Cr_{23}C_6$) D_{8h} 复杂立方, 每个晶胞 116 个原子;

$M_6C(Fe_3W_3)C$ $E9_3$ 复杂立方, 每个晶胞 112 个原子

M_7C_3



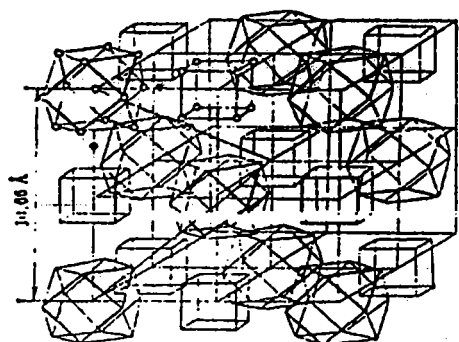


图 2-61 Nb_3C_2 的晶体结构

图

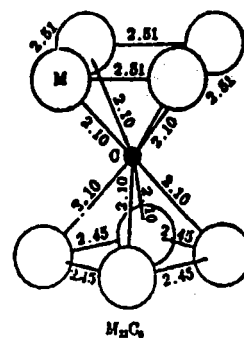


图 2-62 MnC_6 中金属原子和碳原子之间的相互位置

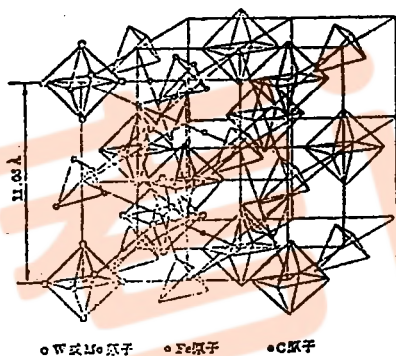


图 2-63 MC 型碳化物- $Fe_3(W,Mo)_2C$ 或 $Fe_3(W,Mo)_2C$ 的晶体结构

五、拓扑密堆相 (TCP Topologically close packed phase)

(1) 特征:

a、两种不同原子组成 AB 或 A_2B

b、密排结构

密排: 几何密排 如: fcc, hcp, 同种原子的密排

拓扑密排 两种不同原子组成, 一大, 一小

c、具有拓扑学的特征

拓扑密堆相的结构复杂, 且一般是有害相

(2) TCP的结构特点和描述方法

可用两种方法描述TCP的结构特征

a. 配位多面体

配位数: 最近的原子数

相邻异类原子

几何密排的配位数为12, 拓扑密排的配位数为12, 14, 15和16, 所以拓扑密排的致密度更高。

配位多面体: 将相邻的原子间用直线连接形成的多面体

fcc, hcp结构的配位多面体是14面体 多面体的面是正三角形和正四边形

TCP相的配位多面体: CN12 20面体 CN14 24面体

CN15 26面体 CN16 28面体

TCP相是全部或部分由这些配位多面体组成, 致密度更高。

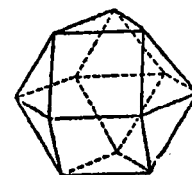
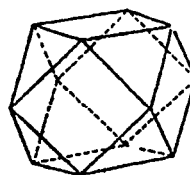


图 2-64 面心立方和密排六方结构的配位多面体

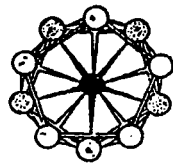
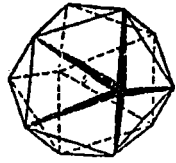
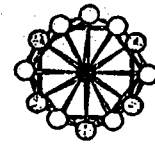
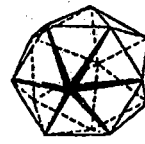
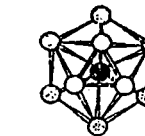


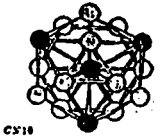
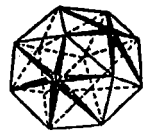
图 2-65 配位数为 12 的 20 面体 (左) 及其在垂直于五次轴平面上的投影 (右)



CN 14



CN 15



CN 16

图 2-66 配位数为 14、15、16 的配位多面体 (左) 及其投影图 (右)

b. 原子密排层

TCP相结构的第二种描述方法是原子密排层方法

四种密排面:

3° 围绕点的是三角形 共6个

6° 围绕点的是六边形 共3个

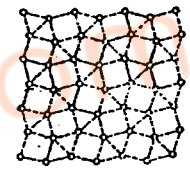
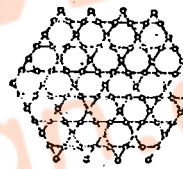
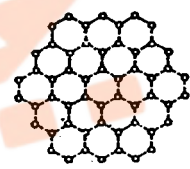
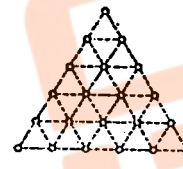
3. 6. 3. 6 围绕点的是三角形、六边形、三角形、六边形

3.4 3.4 围绕点的是三角形、三角形、正方形、三角形、正方形

密排层是A层, 两层密排层中间是大原子, 这样交替堆垛形成TCP相

c. TCP相结构中的间隙

只有四面体间隙, 没有八面体间隙, 所以致密度比几何密排度



(3) 典型的TCP相

a. Laves相 大多数由过渡元素组成 AB_2 型

$r_A/r_B=1.25$ 理论值

$=1.05-1.68$ 实际值

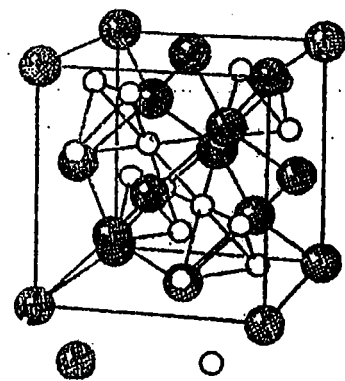
A原子的配位数16 B原子的配位数12

堆垛模型: CN16和CN12两种配位多面体堆垛而成

结构类型: $MgCu_2$ $MgZn_2$ $MgNi_2$

e/a 1.33-1.75 1.8-1.9 1.8-2.0

所以结构还与电子浓度有关。



$MgCu_2$

Mg

Cu

b. σ 相

不锈钢中的有害相

组成: 过渡元素 Fe-Cr, Fe-V 等

分子式: AB, A_xB_y

A原子占高配位数, B原子占低配位数 (12)

正方结构 $a=b, c=0.52a$ 每个晶胞30个原子

具体结构不细讲, 也不作要求

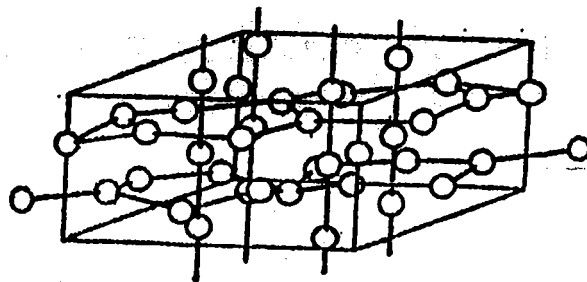


图 2-76 σ 相的晶体结构

六、超点阵 (超结构) superlattice

(1) 有序和无序

无序固溶体: 溶质原子在晶格中的位置是随机的, 可以出现在任何原子位置

有序结构: 溶质和溶剂原子分别占有自己的原子位置

例: CuZn B2结构 Cu在晶胞顶角, Zn在晶胞中心

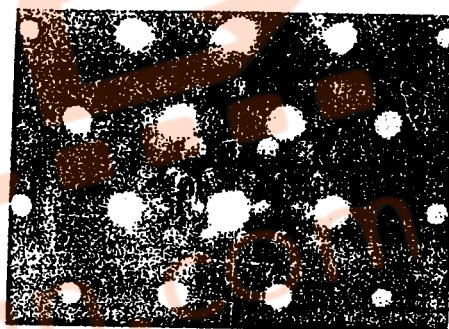
(2) 有序化转变和超点阵

有些固溶体存在一个临界温度 T_c ,

当 $T > T_c$ 时, 无序; $T < T_c$ 时, 有序。

例: Cu_3Au , CuZn, Fe_3Al

“超点阵”名词的由来: 电子衍射斑点



(3) 分类

a. fcc 转变的超结构

Cu_3Au 型 $T_c=390^\circ C$

$CuAu$ I型 $T_c=385^\circ C$

$CuAu$ II型

$CuPt$ 型

b. bcc转变的超结构

$CuZn$ 型 ($FeAl$) $T_c=470^\circ C$

Fe_3Al 型 $T_c=540^\circ C$

c. hcp转变的超结构

Mg_3Cd 型

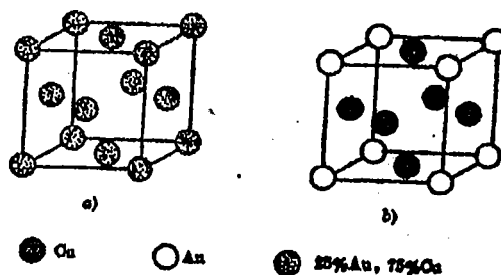
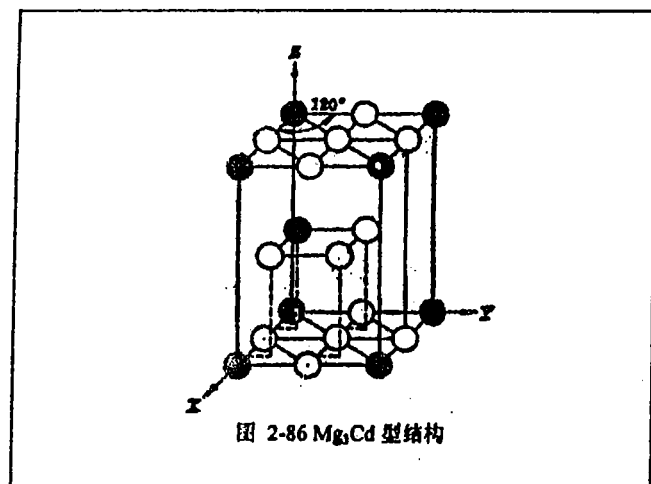
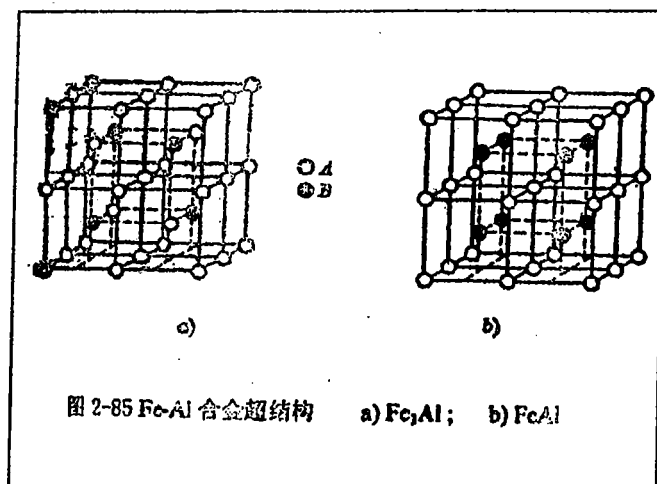
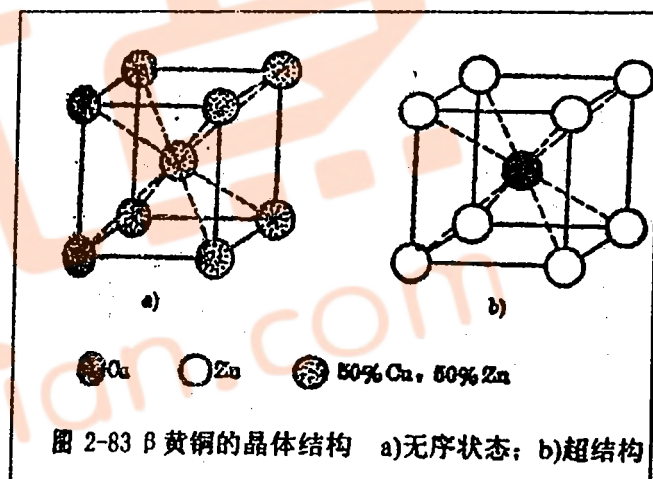
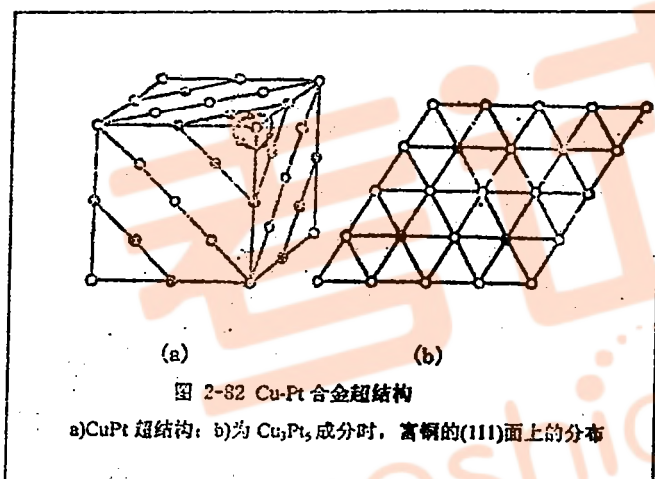
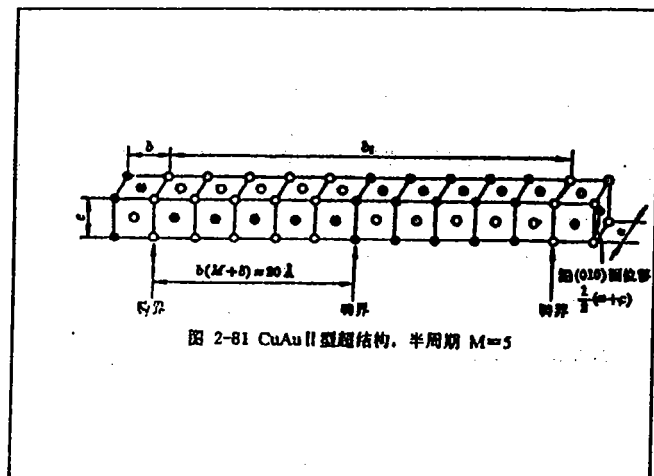
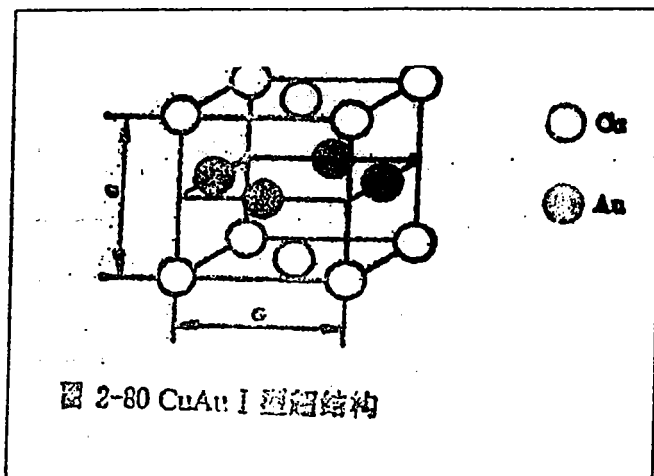


图 2-79 25% Au+75% Cu 合金的晶体结构
(a)无序的固溶体; (b) Cu_3Au I 超结构



(4) 有序度

以上讲述的是理想情况，实际晶体中原子排列可能不是完全有序

因此引入一个参数来描述有序化的程度——长程有序参数 S

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

其中： P ：A原子在正确位置上的几率

X_A ：A原子的原子百分数

所以 $P=1$ 完全有序

$P=X_A$ 无序

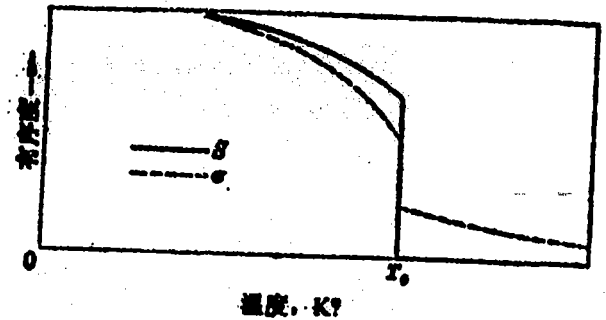


图 2-87 温度对有序度的影响

(5) 反相畴界

有序畴：有序化过程中形成

反相畴界：有序畴长大过程中相遇，形成反相畴界

在反相畴界上原子排列与有序畴内不同

(6) 有序合金的研究和发展 Ni_3Al Fe_3Al

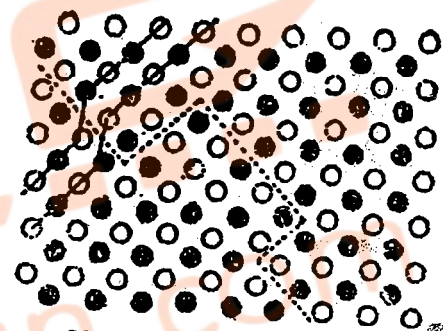
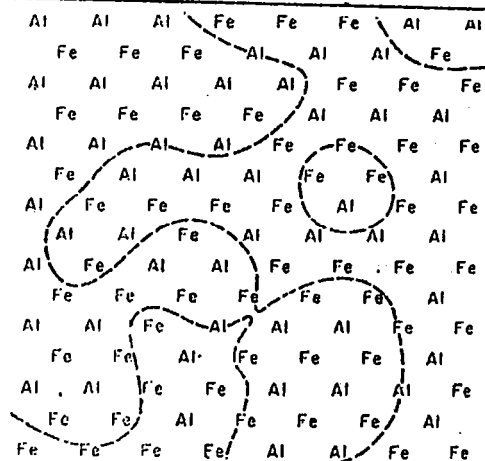
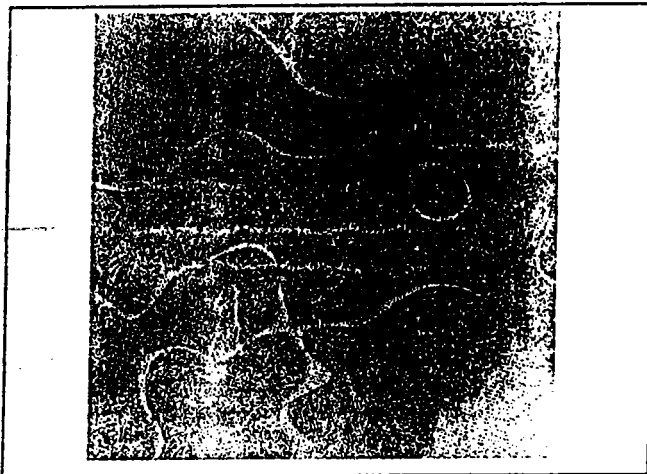


图 2-89 两个反相畴示意图





七、金属间化合物的应用

- 1、超导材料: Nb_3Se 、 Nb_3Al 、 Nb_3Sn 、 V_3Si
- 2、半导体材料: GaAs — ZnSe 、 In-Te — PbSe
- 3、永磁材料稀土元素和Co的化合物
- 4、储氢材料: LaNi_5 、 R_2Mg_{17}
- 5、高温结构材料: Ni_3Al 、 TiAl 、 Fe_3Al
- 6、形状记忆合金: TiNi 、 CuZn

4、陶瓷的晶体结构

一、概述

- 1、无机材料分为两大类：金属与非金属
- 2、无机非金属主要包括：通常概念的陶瓷、玻璃、水泥、和耐火材料

西方国家将无机非金属材料通称陶瓷

在我国以前将无机非金属材料通称硅酸盐，因为这些材料本身或原料中含 SiO_2

- (1) 特性 硬、脆、耐高温、耐腐蚀
- (2) 组织 由三相组成：

- 多晶相 硅酸盐、氧化物、非氧化物 习惯上以主要的晶相命名
- 玻璃相 (非晶相) 低熔点 起粘结作用
- 气相 (气孔) 烧结前是开口孔、烧结后大多数转变闭孔

气孔的存在对陶瓷的性能有害，包括力学、电学、光学、热学性能

(3) 分类

- 结构陶瓷 生活陶瓷、工业陶瓷
- 功能陶瓷 绝缘材料、许多电子器件 (如陶瓷二极管、高温超导)

(4) 原材料

粘土 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

长石 有钾长石 ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) 和

钠长石 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$)

(5) 制备 制胚和烧结

二、离子晶体的结构

陶瓷中的晶相一般是离子晶体

离子晶体 结合键主要是离子键，也可能含共价键的成分

(1) 晶体化学的基本概念

(离子半径、配位数和离子的堆积)

a、离子半径 类同于原子半径，将离子看成是一个带电的球（电子云分布是对称的）

离子半径大小遵循以下规律：

- 原子序数相近时阴离子半径大于阳离子
- 同一周期的阳离子，如： Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} ，价数越大半径越小

二、离子晶体的结构

陶瓷中的晶相一般是离子晶体

离子晶体 结合键主要是离子键，也可能含共价键的成分

(1) 晶体化学的基本概念

(离子半径、配位数和离子的堆积)

a、离子半径 类同于原子半径，将离子看成是一个带电的球（电子云分布是对称的）

离子半径大小遵循以下规律：

- 原子序数相近时阴离子半径大于阳离子
- 同一周期的阳离子，如： Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} ，价数越大半径越小

- 同一周期的阴离子，如： O^{2-} 、 F^- ，价数越大半径越大
- 变价元素离子，如： Mn^{2+} 、 Mn^{4+} 、 Mn^{7+} ，价数越大，半径越小
- 同价离子原子序数越大，半径越大。

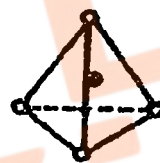
但铜系和镧系例外

b、配位数：最邻近的异号离子数

c、配位多面体：最邻近的离子组成的多面体

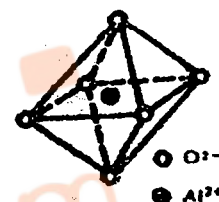
离子晶体中由于正离子的半径小，所以类似于间隙相，正离子位于fcc、hcp、bcc晶格的间隙位置，而负离子位于正常晶格的位置；也可以看成是由正离子为中心的配位多面体堆积而成。

如：硅氧四面体



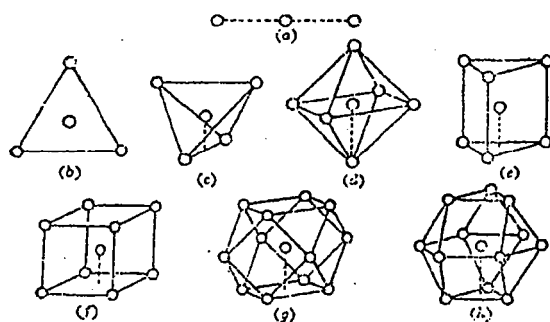
a

铝氧八面体



b

各种形状的配位多面体：



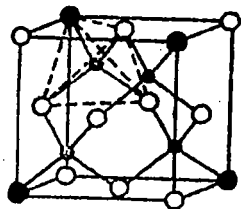
(2) 离子晶体的结构规则 Pouling 规则 (略)

详见教材p51-53

(3) 几种典型的晶体结构

a. MX结构

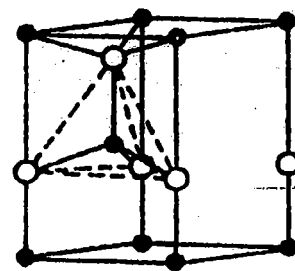
阳离子和阴离子的比位1:1, 配位数有4-4, 6-6, 8-8 (阴阳离子的配位数各为4、6、8)



●, 阳离子; ○, 阴离子
图 2-93 闪锌矿结构

NaCl: 6:6

4:4



●, 阳离子; ○, 阴离子
图 2-94 纤锌矿结构

4:4

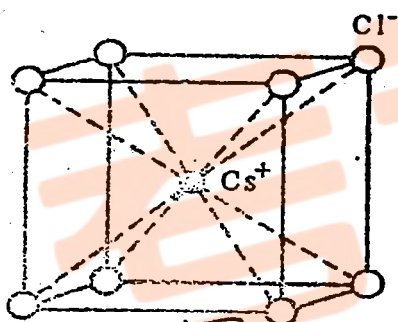
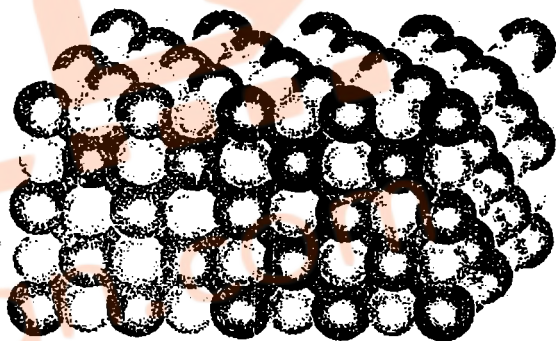


图 2-96 CsCl 结构

8:8

NaCl型



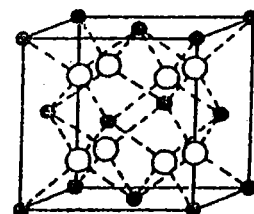
MX结构类型与离子半径有关:

$r_c/r_a > 0.732$ CeCl结构

$0.732 > r_c/r_a > 0.414$ NaCl结构

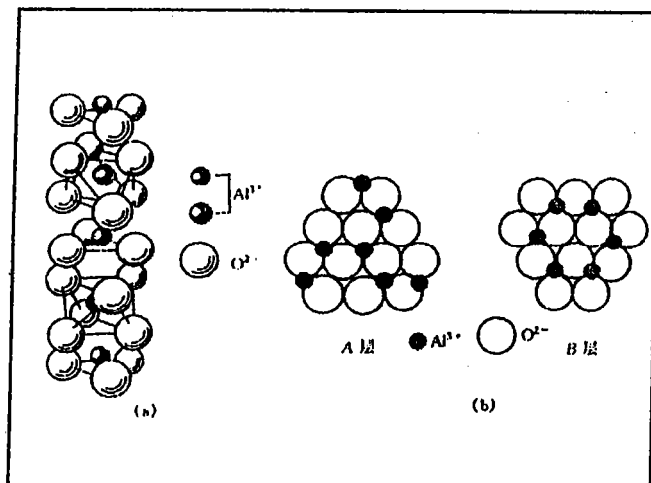
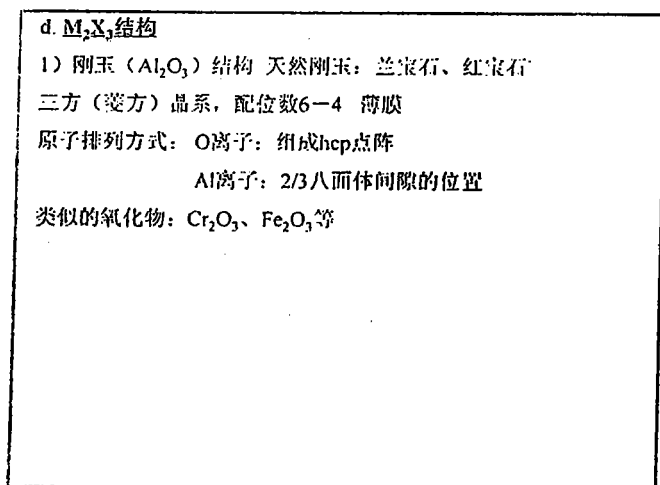
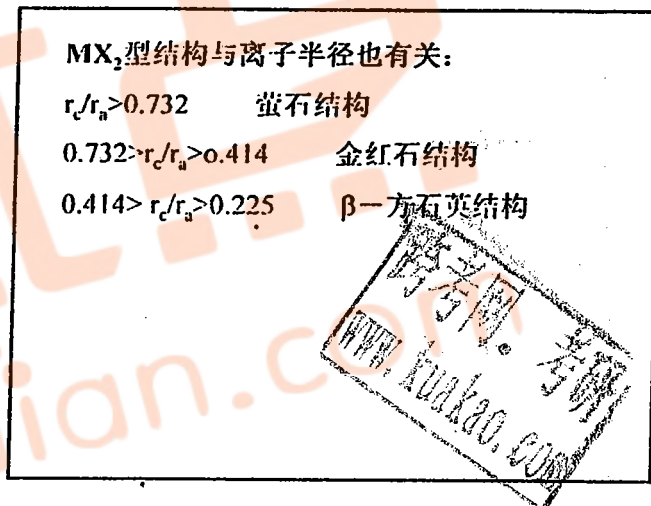
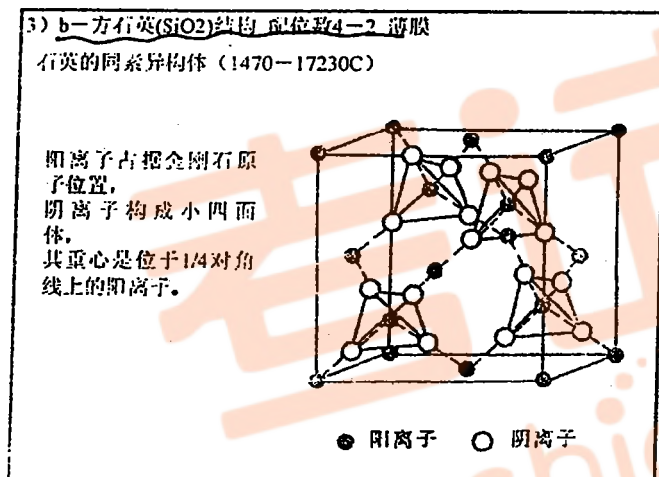
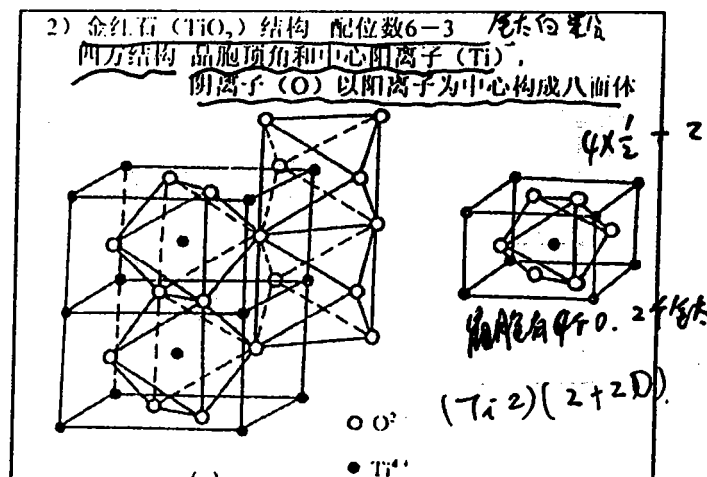
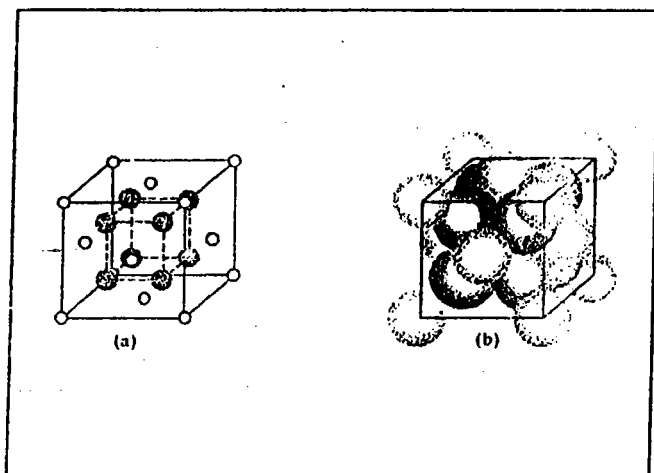
$0.414 > r_c/r_a > 0.225$ 闪锌矿或纤锌矿结构

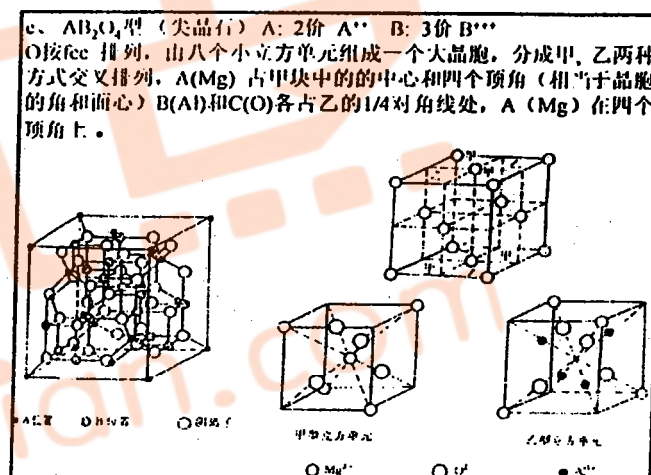
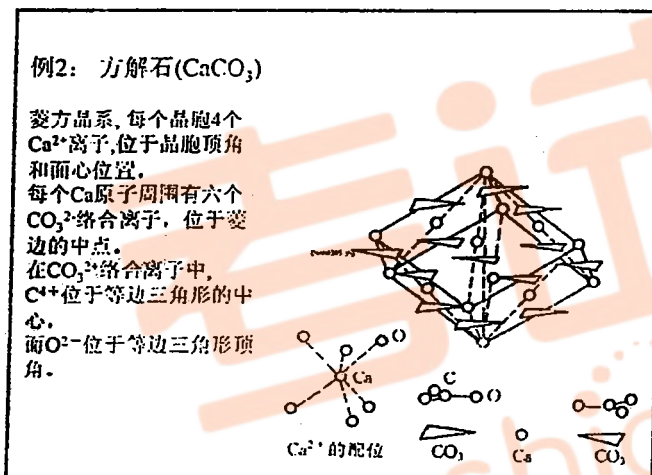
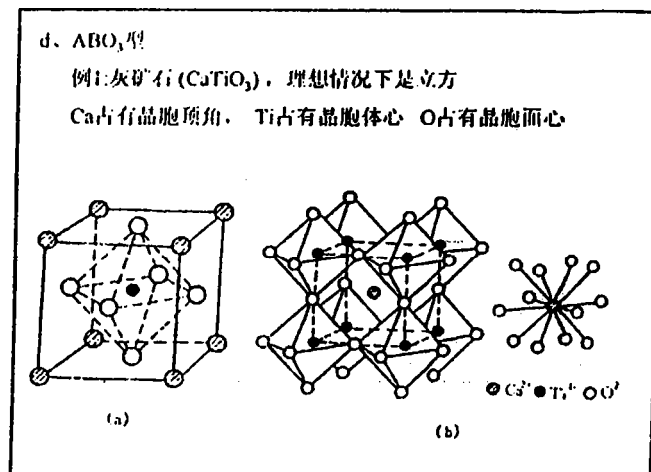
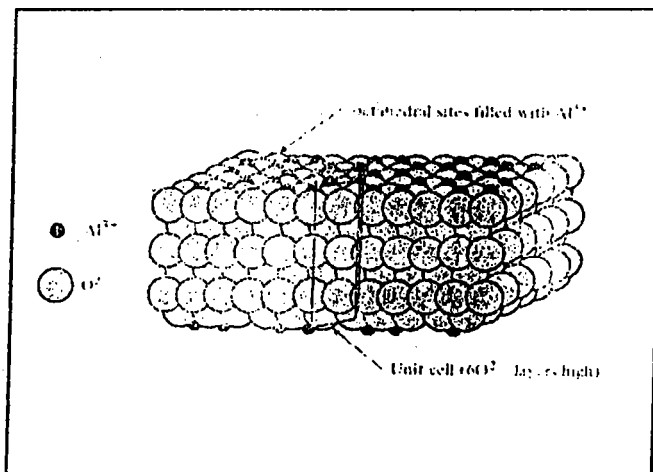
b. MX₂结构 配位数 8-4 例: UO₂ CeO₂



●, 阳离子; ○, 阴离子

图 2-97 萤石结构





三、硅酸盐结构

硅酸盐晶体是地壳中的主要矿物，是水泥、陶瓷、玻璃、耐火材料的主要原料，结构复杂。

结构表示方式有两种：

实验分子式：用组成元素或分子式表示，先是低价氧化物，后是高价氧化物，如：

高岭土： $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，绿宝石： $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$

结构式：表示方法接近于结构

高岭土： $\text{Al}[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_2$ ，绿宝石： $\text{BeAl}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 。

结构特征：

- 基本单元式 $[\text{SiO}_4]$ 四面体，平均间距是0.16nm，小于硅氧半径之和，说明不是纯离子结合，存在共价键成分。
- 每一个氧最多只能被两个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体共有。
- $[\text{SiO}_4]$ 四面体可以孤立存在，也可通过共同顶点连接而存在于结构中。
- Si-O-Si的结合键不形成直线，而是一折线，夹角在 145° 左右。

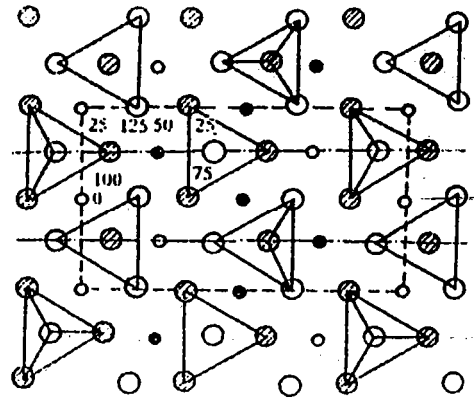
结构类型：岛状、组群状、链状、层状、架状。

每一种结构只举一个例子

(1) 岛状结构

[SiO₄]四面体孤立存在，四面体之间通过其它金属离子连接起来
 镁橄榄石Mg₂[SiO₄]结构 每个晶胞中有8个镁离子，4个硅离子和16个氧离子。

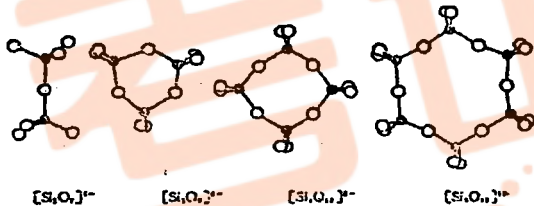
结构特点：硅氧四面体孤立存在，相互之间靠镁离子相连。每一个镁离子周围有六个氧离子，几乎构成一个八面体。氧离子近似地排成六方结构。



(2) 组群状结构

由2、3、4或6个[SiO₄]四面体通过公共的O离子(桥氧)和连接，形成单个的硅氧络阴离子 薄膜。

硅氧络阴离子之间再通过其它金属离子连接，这称之为孤立的有限硅氧四面体群。



例：绿柱石Be₃Al₂[Si₆O₁₈]结构

基本结构单元是六节环，每个环有六个硅氧四面体组成。

环与环之间由Al³⁺和Be²⁺连接。

Al³⁺的配位数为6，与硅氧四面体中的非桥氧形成[AlO₆]八面体，Be²⁺的配位是为4，构[BeO₄]四面体。环与环相叠，上下两层错开30°。从结构上看，在上下叠置的六节环内形成了巨大的通道，可储有K⁺、Na⁺、Cs⁺离子和H₂O分子，使绿柱石结构成为离子导电的载体。

(3) 链状结构

硅氧四面体通过公共氧离子连接，形成一个一维的链，链与链之间再由一个公用的阳离子连接。

代表：辉石 R₂[Si₂O₆]，如顽火辉石 Mg₂[Si₂O₆]，透辉石 CaMg[Si₂O₆]，属单链结构，透闪石，斜方角闪石属双链。

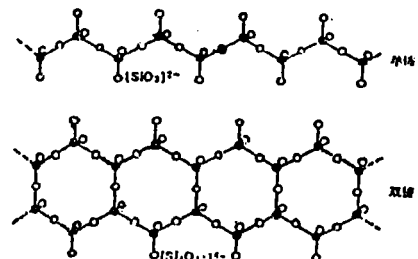


图 2-116 链状硅氧四面体

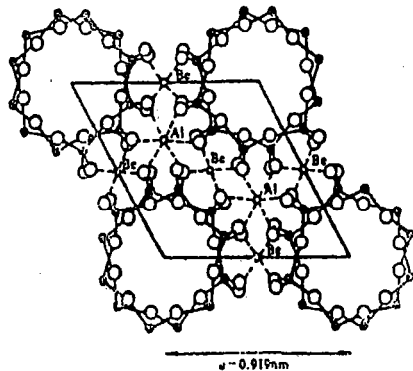


图 2-114 绿宝石结构

(4) 层状结构

基本单元：六个硅氧四面体的某一个面平行于同一平面（如水平面）组成硅氧层，可从中取出一个矩形，化学式 $[\text{Si}_2\text{O}_5]_{2-}^{2-}$ 薄膜

（矩形中有六个硅与临近的矩形公用，所以硅是4，氧的个数也是这样算）

两个专用名词：

活性氧：只用于一价，位于硅氧四面体的顶上，向上；

桥氧：平面上的氧，两价均已用于硅。

硅氧层有两类：1、所有的活性氧都指向同一方向。

2、活性氧更迭的指向上或下

大多数的层状结构硅酸盐矿物都由复网层（双四面体）构成，复网层之间由活性氧与金属离子（ Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} ）连接。

典型的层状结构硅酸盐矿物有：叶腊石、蒙脱石、滑石、白云母、高岭石等。

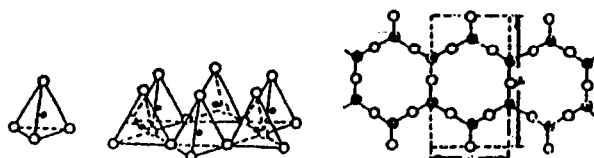
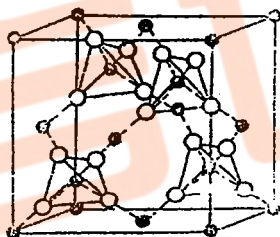


图 2-117 层状硅酸盐中的四面体

(5) 架状结构

有些硅酸盐矿物是架状结构，这种结构中每一个氧都是桥氧，硅四面体 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 之间有桥氧相连，所以整个结构是由 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体连成的骨架。典型结构—石英， SiO_2 。



● 阳离子 ○ 阴离子

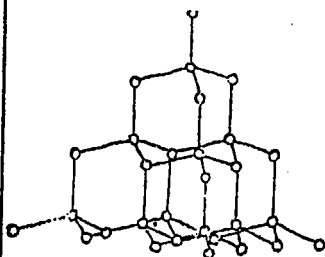
5、共价晶体结构

元素周期表中的第IV、V、VI族元素，如C、Sn、Sb、As等，以及许多无机非金属材料 and 聚合物材料都是共价结合。

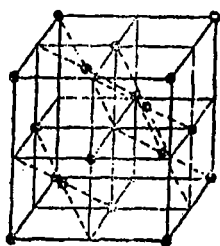
共价晶体服从8-N规则，配位数=8-N，键结构具有饱和性。

1、金刚石结构 C、Si、Ge

ZnS、SiC等结构与金刚石结构类似，也是共价结构。



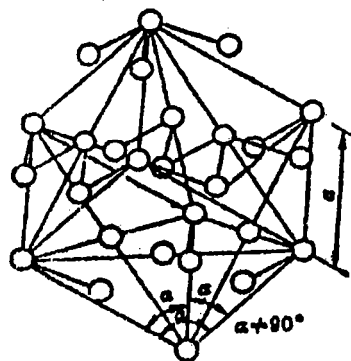
(a)



(b)

2、菱方结构

第V族元素As、Sb、Bi具有这种结构



3、Se（硒）和Te（碲）的晶体结构 正方晶系
配位数为2 原子呈螺旋分布的链状结构

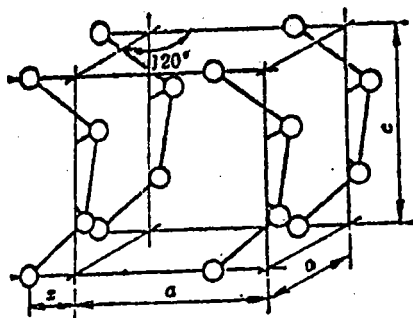


图 2-35 Se 和 Te 的晶体结构

6、非晶态结构

非晶态物质包括：

- 无机玻璃、凝胶
- 金属玻璃（非晶金属）
- 非晶半导体、无定型碳
- 某些聚合物

前三类是无机非晶态物质，后一种是有机非晶态物质。

一、玻璃的结构

- 1) 长程无序 结构与液体（无定形体）相似
- 2) 短程有序 在10nm尺度内呈现有序
- 3) 径向分布函数

以一个原子为中心，作半径为r的球壳，球壳上的原子密度与半径之间的关系为径向分布函数。

$$4\pi r^2 \rho(r)$$

用XRD方法可测定径向分布函数，短程内径向分布函数起伏，说明原子近程有序。

4) 晶子学说 认为玻璃是极细的晶子分布于无定形（非晶中）

5) 无规则网络学说 认为玻璃也是由离子多面体所组成，但多面体的排列没有周期性，这是现在一般比较能为大家接受的学说。

6) 调整剂 在玻璃中加入 Na_2O 、 K_2O 等氧化物可以破坏网络结构，从而改变玻璃的性能。

二、玻璃的生成条件

同样成分的无机物质，冷却时可以形成玻璃体或非晶体

形成玻璃体的条件：

1) 粘度的影响 接近熔点时，液体的粘度大则易形成玻璃体 金属粘度小所以不容易成为玻璃。

2) 冷却条件 冷却速度越高，越容易形成玻璃体

原因都和原子扩散的难易有关，粘度大，原子不易扩散，冷却速度快，原子来不及扩散，所以容易形成玻璃体。

（四）玻璃的种类

分两大类：

1) 结构玻璃

- 纯石英玻璃 耐蚀、耐热、膨胀系数小，但熔点高、价格也高。
 - 硅酸盐玻璃 SiO_2 +其它氧化物（ Na_2O 等）
- 这些氧化物加入可以调节玻璃的熔点和性能。

2) 功能玻璃

- 光导纤维 高纯度石英玻璃纤维（现在也有是有机高分子的）
- 变色玻璃 将卤化银粒子分散在铝硼酸玻璃中，可获光色特性
- 玻璃激光器
- 高导电率玻璃

(五) 玻璃陶瓷和金属玻璃

1) 玻璃陶瓷 实际上是玻璃体(非晶)与大量细晶(陶瓷)的混合物一称之为微晶陶瓷,即玻璃陶瓷。

制备方法: 热处理 加热(形核) 保温(长大)

用于一些高技术产品,如:

$\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃 强度高、耐磨损、耐腐蚀、膨胀系数小,用于望远镜、高级轴承、特种管道等;

$\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃 强度高、电学特性好,用于微波外壳、火箭前锥体等。

2) 金属玻璃 非晶金属

a. 制备 快速冷却

从(相用特种工艺(如蒸发、溅射、PVD等)形成非晶从液相快速冷却 轧辊法、喷雾法

特种工艺 如辐照、冲击波等,形成非晶薄膜

b. 特性

- 强度高、韧性好、耐磨损 用于轮胎(纤维)、管道(高技术领域用)
- 磁学性能(导磁率、磁感应强度)好用于变压器铁心、磁头等
- 耐腐蚀 用于电池电极、海底电缆屏蔽等

考试点
kaoshidian.com

第六章 单组元相图及纯晶体的凝固

单元系：仅有一种元素或稳定化合物的系统称之为单元系 ✓

凝固：系统从液态变成固态的过程

6.1 相平衡和相律

一、相平衡条件

各组分在各相中的化学势相等。

在 c 个组元组成的系统中若有 p 个相则：

$$\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \mu_1^\gamma = \dots = \mu_1^p$$

$$\mu_2^\alpha = \mu_2^\beta = \mu_2^\gamma = \dots = \mu_2^p$$

.....

$$\mu_c^\alpha = \mu_c^\beta = \mu_c^\gamma = \dots = \mu_c^p$$

$$f = p \cdot (c-1) - c(p-1) + 2 = c - p + 2$$

$c \cdot (p-1)$ p 个相 $(c-1)$ 个独立组成

二、相律 系统的自由度与组元数和相数之间的关系

$f = C - P + 2$ 其中： f ：系统自由度； C ：系统组元数； P ：系统相数

在衡压的系统中 ($\Delta P = 0$)，相律可写成：

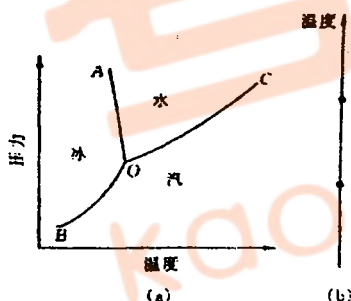
$$f = C - P + 1$$

三、单元系的相图

相图：反映组织（相组成）、温度、压强之间关系的一种工具

对于单元系，若 $\Delta P \neq 0$ ，则： $f = C - P + 2 = 3 - p$ ，最多可出现三相平衡。

例 1：水的相图：



水的相图

此图 (a) 反映了在确定的温度和压力下 H_2O 的相组成，也反映温度和压力变化时相组成的变化。若压强不变，相图是一条直线 (b)。

例 2：纯铁的相图——反映固态下的相转变

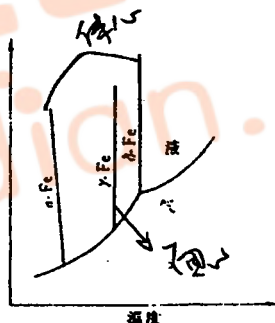
可以看到纯铁在不同温度和压强下发生的相转变

例 3：石英的相图

陶瓷晶体的同素异构转变比金属晶体多，如石英在平衡转变时可能出现 α -石英、 β -石英、 β -鳞石英、 β -方石英、等同素异构体。

对于陶瓷晶体，平衡转变往往很慢，在形成稳定相之前往往会形成亚稳相，若将这些转变也表示在相图中，则相图就会较复杂

石英的各种平衡态和亚稳态转变的温度列于下表中，平衡转变是从左起顺时针转。



纯铁的相图

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{\Delta V T_m}$$

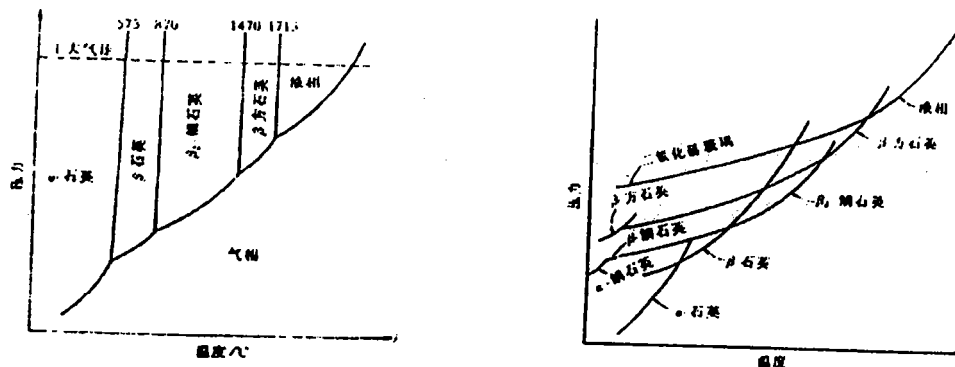


表 6.1 二氧化硅的多晶型转变

高温石英	重建型转变 867°C	高温型磷石英	重建型转变 1470°C	高温方石英
位移型转变 573°C		位移型转变 160°C		位移型转变 200~270°C
低温石英		中间型磷石英		低温方石英
		位移型转变 105°C		
		低温型磷石英		

转变温度：重建型 > 位移型

3.2 纯晶体的凝固

一、 液态结构

表 6.2 由衍射分析得到的液体和固体结构数据的比较

金 属	液 体		固 体	
	原子间距/nm	配位数	原子间距/nm	配位数
Al	0.296	10~11	0.286	12
Zn	0.294	11	0.265 0.294	6 6
Cd	0.306	8	0.297 0.330	6 6
Au	0.286	11	0.288	12

- 1、长程无序，与晶体不同，在液态下，内部的原子不再呈现长程有序结构；
- 2、结构起伏 原子的排列在不断的变化；
- 3、用 X 射线可以测定径向分布函数，从而推出原子间距和配位数，如上表。
一般情况下从固态到液态原子间距增大，配位数减小，但也有少数的元素相反。如非密排亚金属元素 Bi, Sb, Ga, Ge 等

二、 结晶的热力学条件

1、 单元系的自由焓

液态的自由焓： $G_L = H_L - TS_L$

固态的自由焓： $G_S = H_S - TS_S$

由于热焓和熵均可以根据热力学的基本关系式求得：

$$dH = C_p dT$$

$$H = \int_{298}^T C_p dT \quad (\text{取 } 298^\circ\text{K, 即 } 25^\circ\text{C 时 } H=0)$$

$$S = \int_0^T (C_p/T) dT \quad (\text{取 } 0^\circ\text{K 时熵为 } 0)$$

所以可求得 G 与温度的关系曲线

从图中所示的 G-T 曲线可知：

1) G 随温度上升而下降，但 G_L 下降的幅度（曲线的斜率）比 G_S 大，因为液态的熵大：
($G=H-TS$)

2) $T > T_m$ 时， $G_L < G_S$ ，所以系统以液态存在，

3) $T < T_m$ 时， $G_L > G_S$ ，所以系统以固态存在，凝固时的驱动力

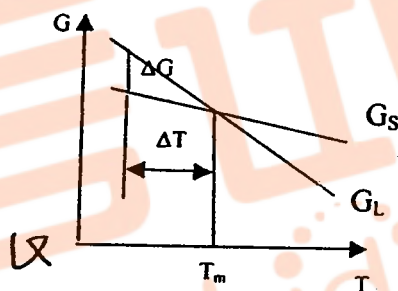
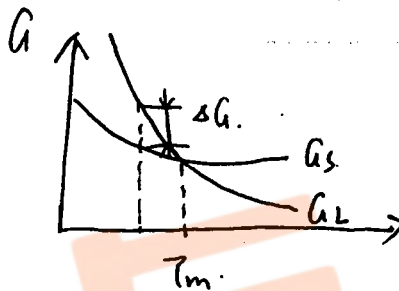
如前所述， $T = T_m$ 时， $G_L = G_S$ 凝固不会进行，只有当 $T < T_m$ 时， $G_S < G_L$ ，凝固过程才得以进行。

$$\Delta G = G_S - G_L$$

令 $\Delta T = T_m - T$ ，称之为过冷度。

只有 $\Delta T > 0$ ，才有 $\Delta G < 0$

所以 $\Delta T > 0$ 是凝固的热力学条件， ΔG 称之为凝固的驱动力。



ΔG 的绝对值越大，凝固的驱动力也就越大。

凝固的热力学条件也可从热力学的基本公式推导：

$$\begin{aligned} \Delta G_v &= G_S - G_L = (H_S - H_L) - T(S_S - S_L) \\ &= \Delta H - T\Delta S \end{aligned}$$

当 $T = T_m$ 时， $\Delta G = 0$

$$\Delta S = \Delta H/T_m = -L_m/T_m \quad (\Delta H = -L_m, L_m = H_L - H_S)$$

其中 L_m 是熔化潜热， $-\Delta S$ 是熔化熵。

在接近 T_m 的温度下 ΔH 、 ΔS 可以认为是常数，

所以： $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -L_m + TL_m/T_m = -L_m(T - T_m)/T_m = -L_m\Delta T/T_m$

如果要 $\Delta G < 0$ ，则必须有 $\Delta T > 0$ ，即必须有过冷度。

三、形核

两种形核方式：

均匀形核：液相内各处同时形核，单位体积内形成的晶核数相同

非均匀形核，借助于模壁、杂质、自由表面等处形核。

实际的形核过程都是非均匀形核

1、 均匀形核

1) 形核功和临界晶核

$$\Delta G = \frac{-L_m \cdot \Delta T}{T_m}$$

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

$T < T_m$ 时 液相内的原子聚合成晶胚，晶胚内原子有序排列
此时系统自由焓发生两方面变化：

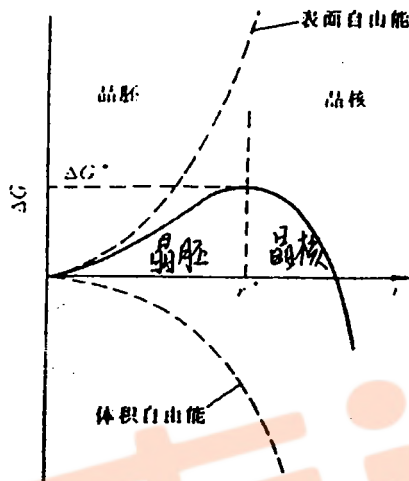
a. 由于 $G_S < G_L$ 所以晶胚形成后系统体积自由能 G_V 减小 $V\Delta G_V$
 $\Delta G_V < 0$

b. 晶胚与液相之间形成界面，导致系统自由能升高

$\therefore \Delta G = V\Delta G_V + A\sigma$ 其中 A 是晶胚面积， σ 是单位面积的界面能

设晶胚为球状， $\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma$

G 随 r 变化的趋势下图。如图所示，存在一个临界点 r^* ，对应的能量变化为 ΔG^*



当 $r < r^*$ 时， r 增大， ΔG 增大，晶核不稳定

$r > r^*$ 时， r 增大， ΔG 减小，晶核稳定长大

\therefore 晶胚的生长分成两个阶段：

$r < r^*$ 时，系统向晶胚提供能量，晶胚长大；

$r > r^*$ 时，晶胚进一步长大时系统能量降低

称 r^* 为临界半径， ΔG^* 为形核功。

计算 r^* 和 ΔG^* ：

$$\text{令 } \frac{d\Delta G}{dr} = 0, \quad \text{则 } 4\pi r^2 \Delta G_V + 8\pi r \sigma = 0$$

$$\text{得: } r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_V} = \frac{2\sigma T_m}{L_m \Delta T} \quad (\Delta G_V = -\frac{L_m \Delta T}{T_m})$$

可见： ΔG_V 越大， r^* 越小

ΔT 越大， r^* 越小

以 r^* 代入 ΔG 表达式中 ($\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma$)

$$\text{则: } \Delta G^* = \frac{16}{3} \frac{\pi \sigma^3}{(\Delta G_V)^2} = \frac{16\pi \sigma^3 T_m^2}{3(L_m \Delta T)^2}$$

可见 ΔT 越大， r^* 越小

$\therefore A^* = 4\pi r^{*2}$ 临界晶核的表面积

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

ΔT 越大， r^* 越小

表面能： $A^* \sigma$

能量转化关系

此式的物理意义：形核功为总表面能的 1/3，靠能量起伏提供。

*思考题：另外 2/3 靠什么提供？**体积自由能变 ΔG_v**

2、形核率 nucleation rate 当晶胚长成临界 r^* ，有两种可能：

1) 继续长大 2) 重溶消失

从理论上讲：临界晶胚增加一个原子，成为稳定长大的晶核；

临界晶胚失去一个原子，重溶消失

引入一个物理量：

形核率：单位时间、单位体积内形成的晶核数。

形核率和两个因子有关：

1、 I_1 形核功因子 $\exp(-\frac{\Delta G^*}{KT})$ ，**驱动力性质**

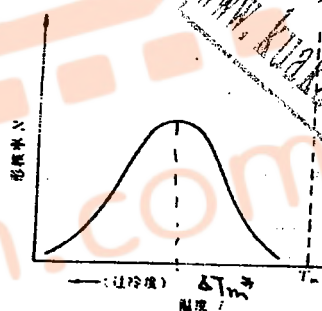
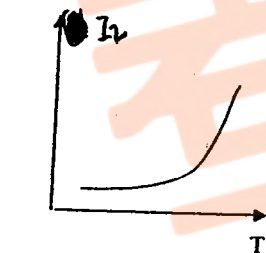
2、 I_2 扩散几率因子 $\exp(-\frac{Q}{KT})$ ，**可动性** 因子

$$N = K \exp(-\frac{Q}{KT}) \exp(-\frac{\Delta G^*}{KT})$$

$$\Delta T \uparrow \rightarrow N \uparrow$$

$$= K I_1 I_2$$

I_2 表征的是原子可动性因素 $T \uparrow, I_2 \uparrow$
 I_1 表征的是驱动力因素 $T \uparrow, I_1 \downarrow$



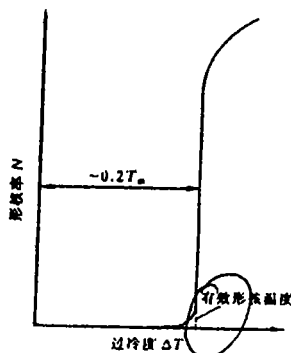
在一般情况下，在可达到的 ΔT 范围内， $T \downarrow, \Delta T \uparrow, N \uparrow$ 。

对于流动性好的液体，形核率于过冷度之间的关系如图所示。在一定的过冷度下形核率随过冷度的上升而增加，达到一定的过冷度时形核率猛增，这个过冷度称之为**有效过冷度 ΔT^*** 。

未能达上图中的峰值结晶完毕。 $\Delta T^* = (0.15 - 0.25) T_m$

I 的最大值在 $\Delta T = 0.2 T_m$ 左右

均匀形核所需的过冷度很大，书上给了一个计算实例，计算铜的均匀形核是的晶核大小，结果是每个晶核内有 692 个原子，说明均匀形核在实际上是很困难的。



0.5

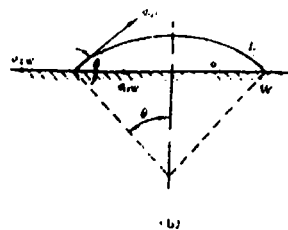
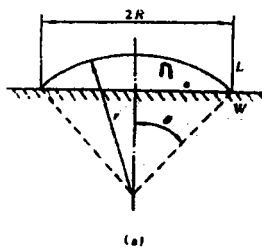
二、非均匀形核 依附于形核位置形核

1、形核功和临界尺寸

晶核形成后系统的能量变化

$$\Delta G = V\Delta G_V + \Delta G_S$$

设晶胚为球冠，



$$V = \pi r^3 \left(\frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{3} \right)$$

$$\Delta G_S = \sigma_{nL} A_{nL} + \sigma_{nw} A_{nw} - \sigma_{Lw} A_{Lw} \quad (\text{教材上用 } \sigma_s)$$

其中下标 n 晶核, L 液相, w 杂质

根据初等几何: $A_{Lw} = A_{nw} = \pi R^2 = \pi r^2 (1 - \cos^2 \theta)$

$$A_{nL} = 2\pi r^2 (1 - \cos \theta)$$

$$\text{又: } \sigma_{Lw} = \sigma_{Ln} \cos \theta + \sigma_{nw}$$

$$\text{得: } \Delta G_S = \pi r^2 \sigma_{nL} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)$$

代入 $\Delta G = V\Delta G_V + \Delta G_S$

$$= \left(\frac{1}{3} \pi r^3 \Delta G_V + \pi r^2 \sigma_{nL} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \right)$$

下面求 r^* 、 ΔG^*

当 $\frac{d\Delta G}{dr} = 0$ 时,

$$r^* = - \frac{2\sigma_{nL}}{\Delta G_V} \quad (\text{前面加负号是因为 } \Delta G_V < 0)$$

代入 ΔG_V 得:

$$\Delta G_{\#}^* = \frac{4\pi\sigma_{nL}^3}{3(\Delta G_V)^2} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta)$$

$$\text{而 } \Delta G_{均}^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_V)^2}$$

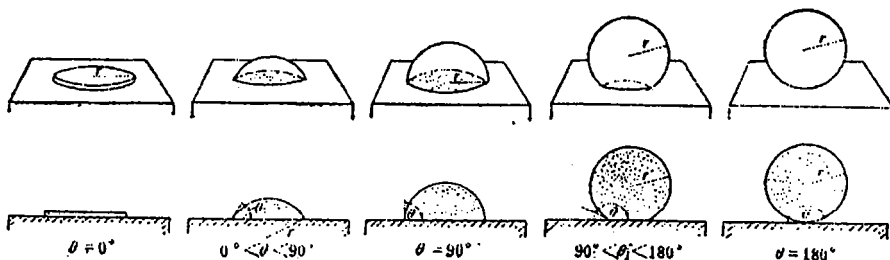
$$\therefore \frac{\Delta G_{\#}^*}{\Delta G_{均}^*} = \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} = S(\theta)$$

讨论: (1) 形核功 与接触角 θ (润湿角) 有关,

当 $\theta = \pi$ 时, $S = 1$ $\Delta G_{\#}^* = \Delta G_{均}^*$, 不润湿,

$\theta = 0$ 时, $S = 0$ $\Delta G_{\#}^* = 0$, 杂质即是晶核

一般情况下 $0 < \theta < \pi$, $0 < \Delta G_{\#}^* < \Delta G_{均}^*$



θ 越小, ΔG^* 越小, 杂质对形核得催化作用越大。

(2) 晶核大小

$$R^* = r \sin \theta$$

$\theta \rightarrow$ 小, $R^* \rightarrow$ 小, 晶核越小

(3) θ 的大小

$$\therefore \sigma_{LW} = \sigma_{Ln} \cos \theta + \sigma_{nw}$$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{LW} - \sigma_{nw}}{\sigma_{Ln}}$$

$\therefore \sigma_{nw}$ 越小, θ 越小。

(4) 基底性质对非均匀形核的影响

a. 晶体结构 晶核与基底的晶体结构相同, 点阵常数接近, 则 σ_{nw} 小, 和这两者之间又一定的位向关系, 点阵匹配好, θ 角小, 易形核。

b. 基底的导电性 基底若有导电性, 则易形核

如: WO, fcc 结构, 和 Au 的结构相同

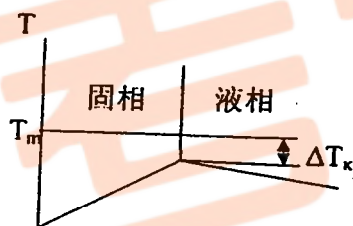
W₂C, 六方结构, 和 Au 的结构不同

但是前者的形核作用不如后者, 原因是后者有导电性

Q Tiller 认为基底的表面能中有一项静电能 γ_e , $|\gamma_e| \uparrow$, 界面能越小。

所以碳化物氧化物对形核促进作用大。

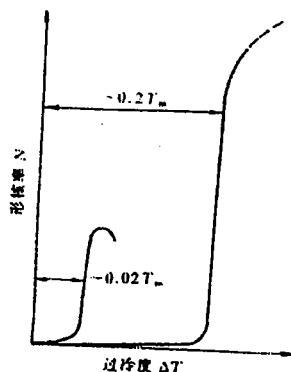
2. 形核率



非均匀形核的形核率取决于形核位置的多少, 一般的工业生产过程中人为地加入形核剂, 以提高形核率。

Q 与均匀形核的区别: (1) 非均匀形核的 I_{\max} 对应的 ΔT 小, (2) I_{\max} 非均匀 $< I_{\max}$ 均匀 (形核位置量有限)

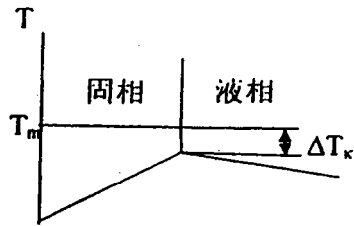
书上给出了纯铜形核的离例子。均匀形核临界晶胚含 692 个原子; 非均匀形核, 临界晶胚含 20 个原子。20 个原子聚集显然比六百多个原子聚集要容易得多。



四、晶体长大

1. 长大的热力学条件

$\Delta T_k \neq 0$
 ΔT_k 动态过冷度 液-固相界面上的过冷度。



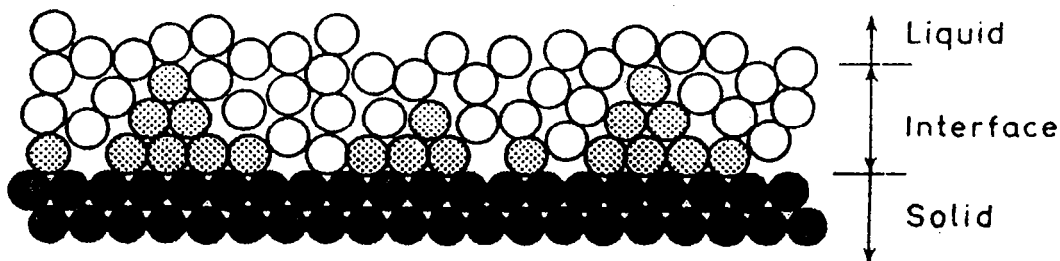
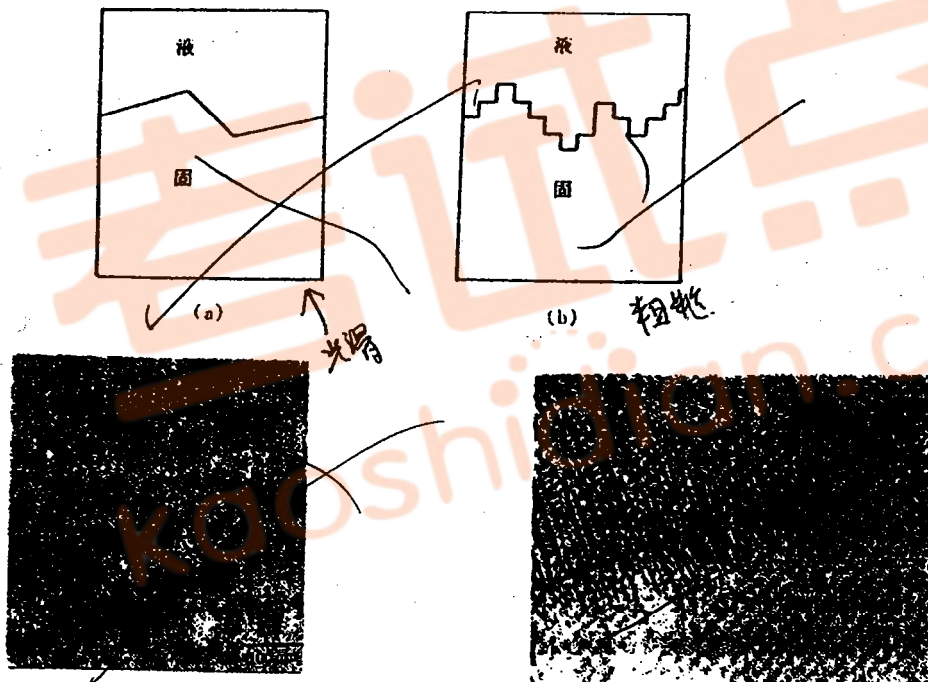
2、液固相界面结构

长大过程的快慢和界面的形貌取决于界面结构

从微观的角度分析，由两种界面结构：

- 1) 微观粗糙结构 宏观上看起来是平滑的
 界面由几个原子层组成，这几层中液固相原子混合
- 2) 微观平滑界面 宏观上看是由小台阶组成（小平面状）

从微观上看液固界线分明，无过渡层



3) Jackson 判据

Jackson 的研究表明，界面能 ΔG_s 和界面结构有关，

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

其中: N_T 界面上的原子位置数; k 波尔兹曼常数;

T_m 熔点温度; x 界面上固相原子的百分数;

$$\alpha = \frac{\xi L_m}{k T_m}$$

其中: L_m 是熔化潜热, L_m/T_m 是熔化熵

可见界面结构与熔化熵有关, 即用原子的混乱程度描述 (定量描述混乱度的物理量是熵),

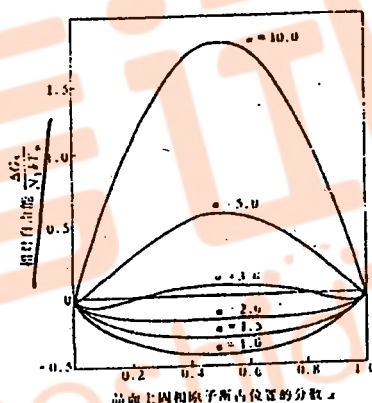
$\xi = \eta/v$ 其中: η 是界面原子的平均配位数

v 是晶体的配位数

$\therefore \eta < v \quad \xi < 1$

Jackson 判据用熵来定量表示什么时候出现微观粗糙界面或光滑界面。

若以 $\frac{\Delta G_s}{N_T k T_m}$ 为纵坐标, 以 x 为横坐标做曲线则可得如下的图形:



从图可见:

- (1) 当 $\alpha < 2$ 时曲线下凹, 有极小值, 且极小值在 $x=0.5$ 左右 (固相原子占 50%), 此时为微观粗糙界面, 金属和低熔化熵的有机物均为此类界面
- (2) 当 $\alpha \geq 2$ 时, 曲线没有极小值, 为微观光滑界面, 无机化合物, 亚金属和半导体均为此类界面

Jackson 判据并不是完善的, 他只考虑了热力学的因素, 未考虑动力学因素。对于过冷度大的情况, 用此判据和试验不符。

3、晶核长大方式和速率

实验表明:

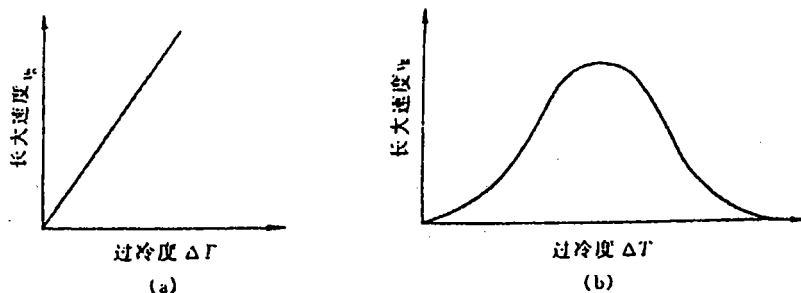
微观粗糙界面 $\Delta T_K = 0.01-0.05^\circ K$

微观光滑界面 $\Delta T_K = 1-2^\circ K$

微观粗糙界面所需的过冷度小, (因为 50% 的原子位置空着), 所以微观粗糙界面迁移快。

长大机制:

- 1) 连续 (垂直) 长大 界面推进方向与界面垂直, (微观粗糙界面),



2) 反覆形成二维晶核

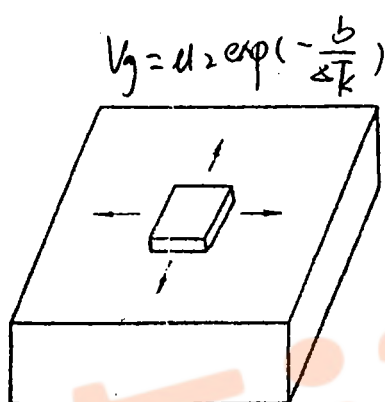


图 6.16 二维晶核机制示意图

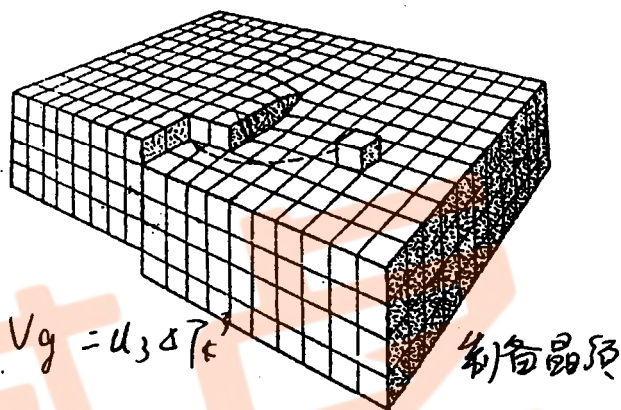


图 6.17 螺型位错台阶机制示意图

3) 依靠位错生长 位错本身形成小台阶

后两种长大速度较慢

五、结晶动力学及凝固后的组织

1、结晶动力学

(1) 动力学方程 定量描述结晶的体积分数与时间之间关系的方程。下面是推导过程：
设：晶粒的半径为 R ，在晶粒与晶粒相遇之前， R 可表示为：

$$R = v_g (t - \tau)$$

其中 v_g 为晶核长大速率， $v_g = dR/dt$ ； τ 为孕育时间。

若设晶核为球形，则每个晶核的体积为：

$$V = \frac{4}{3} \pi v_g^3 (t - \tau)^3$$

根据形核率 N 的定义：

$$N = \frac{\text{单位时间形成的晶核数}}{\text{未转变的体积}}$$

因此在 dt 时间内形成的晶核数为 $N V_u dt$ ，其中 V_u 是未转变的体积，是时间是函数，不易确定，下面换一个思路：

设： V 是系统的总体积，则 $N V dt$ 表示在系统中未转变和已转变的体积中的晶核数。但是已转变的体积中没有晶核，所以将在已转变的体积中的晶核称之为虚拟晶核 (phantom nucleus)，

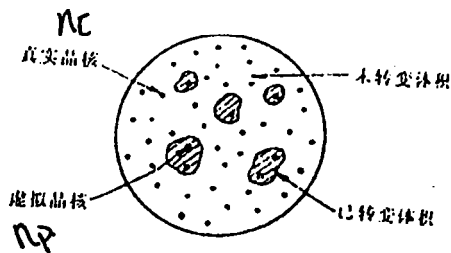


图 6.19 正在转变的体积中的真实晶核和虚拟晶核

定义：假象的晶核数：

$$n_s = n_r + n_v \quad \text{其中 } n_r \text{ 为真实晶核数, } n_v \text{ 为虚拟晶核数;}$$

于是在 t 时间内假象的晶核体积为：

$$V_s = \int_0^t \frac{4}{3} \pi v_g^3 (t - \tau)^3 N V d\tau$$

假象的体积百分数则为：

$$\phi_s = \int_0^t \frac{4}{3} \pi v_g^3 (t - \tau)^3 N d\tau$$

可以设在任一时间，每个真实晶核 ^{5个假象} 虚拟晶核的体积相同，于是有：

$$\frac{dn_r}{dn_s} = \frac{dv_r}{dv_s} = \frac{d\phi_r}{d\phi_s}, \quad (6.38)$$

在 dt 时间内形成的晶核数为 dP , $dn_r = V_r dP$, $dn_s = V dP$.

因为是均匀形核， dP 在系统内处处相等，

所以可得：

$$\frac{dn_r}{dn_s} = \frac{V_r}{V} = \frac{V - V_r}{V} = 1 - \phi_r \quad (6.39)$$

从 6.38 和 6.39 式可知：

$$\frac{d\phi_r}{d\phi_s} = 1 - \phi_r \quad (6.40)$$

该微分方程的解为：

$$\phi_r = 1 - \exp(-\phi_s). \quad (6.41)$$

假设 G 和 N 都与时间无关，且孕育时间 τ 很短，可忽略。则对方程积分可得：

$$\phi_s = \frac{\pi}{3} N v_g^3 t^4 \quad (6.42)$$

将 (6.42) 代入 (6.41) 可得：

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

这就是 Johnson-Mehl 方程，纯晶体凝固的动力学方程。

运用此方程的前提是：均匀形核、 N 及 v_g 为常数，以及孕育时间很短
动力学曲线

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

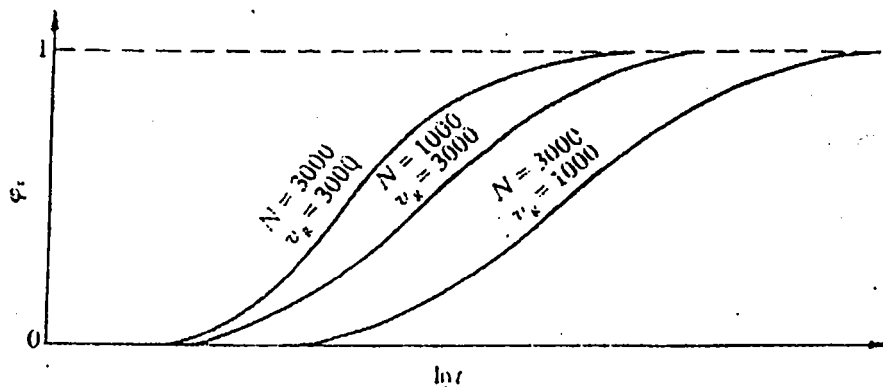


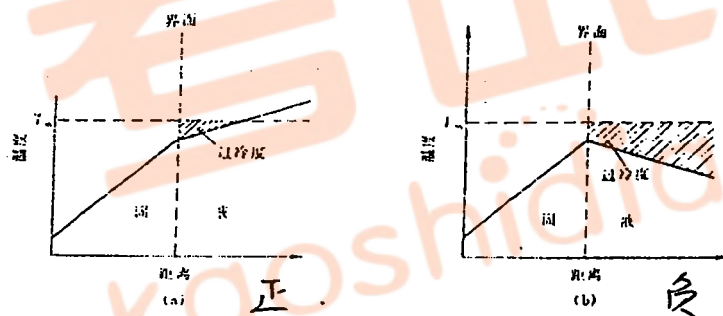
图 6.20 不同 v_k 和 N 值时, 约翰逊-梅尔方程(方程(6.43))的图像
如果 N 与时间有关, Avrami 推导出相应的方程为:

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

称之为 Avrami 方程, 其中 n 为 Avrami 指数。 N 值的大小与相变机制有关, 一般在 1-4 之间。 Avrami 方程不仅可描述结晶过程(液-固相变), 还可描述固态相变。是相变的唯象动力学方程。

2、结晶后晶体的形态(形貌 morphology)

影响形态的因素: 1、界面结构, 2、温度分布
两种温度分布

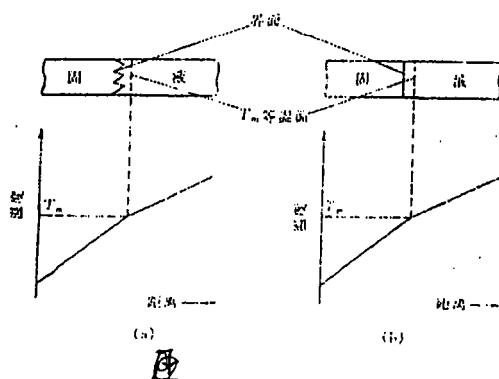


- (1) 正梯度 此时 $dT/dz > 0$, 结晶是产生的热量只能从固相散出, 晶体生长是界面以平面的方式推进。这是因为正梯度前方液相的温度高, 界面前沿有凸起时, 过冷度减小, 生长速度减慢, 所以整个界面是整体推进。

对于小平面状界面整体推进的结果, 界面成小平面状;

对于微观光滑界面, 界面成平面状

- (2) 负梯度



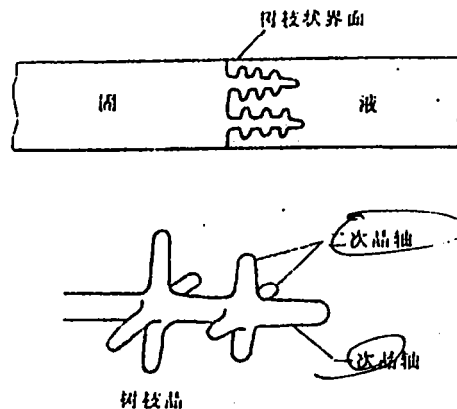


图 6.23 树枝状晶体生长示意图

在负梯度下界面形貌呈树枝状。这是因为在负梯度的情况下界面前沿的液相的温度比界面处低，界面上由于成分起伏，有一处向前凸起时，由于过冷度加大凸起的部分推进速度加快，迅速向前生长，成为主干（一次轴）。同样主干上有凸起是，因前沿过冷度大，会形成枝干（二次轴）。由此类推，不难理解枝晶的形成。

枝晶轴的取向与晶体结构有关

fcc $\langle 100 \rangle$

bcc $\langle 100 \rangle$

hcp $\langle 10\bar{1}0 \rangle$, 和*

只有界面为微观不平界面的单晶（金属）体会形成枝晶，界面为小平面状的界面一般不会形成枝晶。

3、凝固后晶粒大小及其控制

在均匀形核的条件下，用 Johnson 方程可以推导出凝固后的晶粒数可为：

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

可见晶粒的数量与形核率及长大速度有关。形核率高，晶粒越多（细），长大速度越高，晶粒越少（粗）。

因此为了细化晶粒，必需提高形核率，降低长大速度，主要的措施有：

- (1) 增加过冷度 一般条件下，增加过冷度对提高形核率比长大速度更有效；
- (2) 加入形核剂，促进非均匀形核，对于不同的金属采用不同的形核剂（主要是尽可能小的接触角），一般情况下，形核剂与凝固的金属之间晶体结构相同，借助面上原子匹配好，则界面能小，形核效果好。但也不完全如此。
- (3) 振动促进形核
搅拌机械、电磁搅拌、摇动包

第七章 二元系相图及其合金的凝固

I. 二元相图

§1 二元系相图的表示方法

一、二元系的自由度

根据相律: $f=C-P+2$,

一般情况下 $P=0$

$f=C-P+1=3-P$ 系统最大的自由度是 2 (单相平衡)

分别是: T (温度) W (一个组元的浓度)

因此二元相图中, 横坐标是成分 (组元浓度), 纵坐标是温度.

二、成分表示法

二、组元浓度的表示方法:

重量百分数: W_A, W_B , 原子百分数: X_A, X_B ,

$$W_A = \frac{M_A X_A}{M_A X_A + M_B X_B} \times 100\%, \quad W_B = \frac{M_B X_B}{M_A X_A + M_B X_B} \times 100\%;$$

两者之间是可以相互转换的, 设组元的原子量分别为: M_A, M_B ,

$$X_A = \frac{\frac{W_A}{M_A}}{\frac{W_A}{M_A} + \frac{W_B}{M_B}} \times 100\%, \quad X_B = \frac{\frac{W_B}{M_B}}{\frac{W_A}{M_A} + \frac{W_B}{M_B}} \times 100\%$$

三、相图的建立

可以从理论和实验两条途径获得相图

实验: 测临界点 理论: 计算 $G-X$ 曲线 (自由能-成分曲线)

测定临界点的方法: 热分析、X 射线、热膨胀、磁性方法等。如图 1 是用热分析法测相图。

原理都是材料在到达临界点时, 相关的性能或参数有一个突变, 通过测突变点来确定临界点。

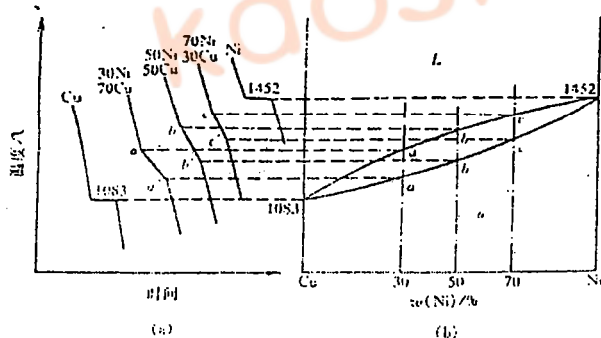


图 1

热分析法

四、相图的使用

以 Al_2O_3 为例说明相图的使用

1、表象点 相图中的任意点称之为表象点, 它表征:

材料的成分、温度、所在的相区

所以相图表示不同成分的材料在不同温度下的状态, 故又称之为状态图

2、相区 单相区、两相区、三相区 (水平线)

3、相变温度 成分坐标 (垂直于横坐标的直线) 与相区边界线的交点对应的温度

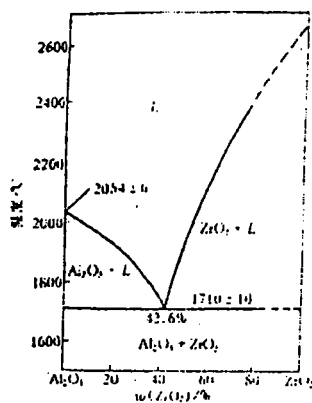


图 7.2 $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ 系相图

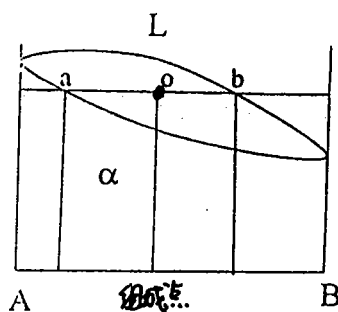


图 3

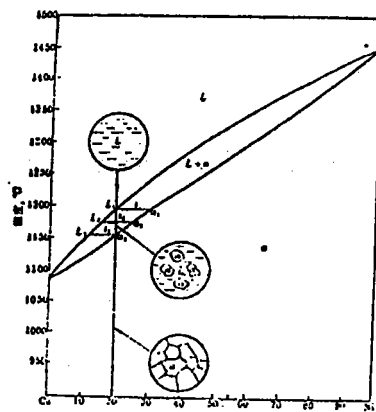


图 4

4. 杠杆定理 计算两相区中各相的相对分数

$$W_L = \frac{ao}{ab}, \quad W_\alpha = \frac{ob}{ab}.$$

§ 2 匀晶相图

一、匀晶相图和匀晶转变

1、匀晶相图 二组元在液态和固态都完全互溶 (图 4)

2、匀晶转变 从液相结晶出单相固溶体的过程

大多数的二元系中都包含匀晶转变, 如图 5。

但只有少数的二元相图是匀晶相

二、平衡转变

$T=T_1$ α 相的成分为 α_1 , $T=T_2$ α 相的成分为 α_2 ; $T=T_3$ α 相的成分为 α_3 。

$\alpha_1 \neq \alpha_2 \neq \alpha_3$ 所以凝固时晶粒内部发生扩散, 见图 6。

B(Ni) 从里向外扩散, A(Cu) 从外向里扩散。

只有充分扩散, 晶粒从里到外成分均匀, 扩散需要时间, 所以只有冷却速度足够慢时才能实现平衡凝固。

注意: 匀晶转变时, 液固相成分不同, 所以形核要靠成分起伏。

平衡凝固三过程: (1) 液相内的扩散, (2) 固相长大, (3) 固相内的扩散

平衡凝固的过程可以用下图 7 表示。

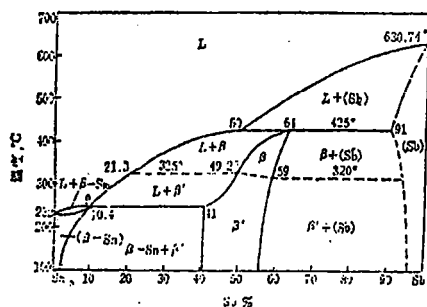


图 5

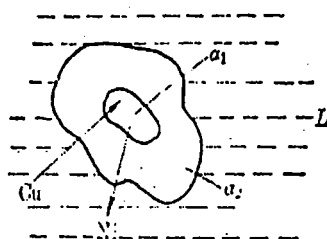


图 6

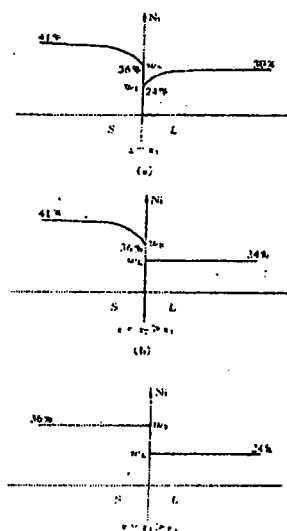


图 7

三、非平衡匀晶转变

匀晶转变与匀晶相图

总的特点：成分不均匀，易形成枝晶偏析，固相线偏离原来位置。(图 8)

平衡转变

非平衡转变

均匀退火

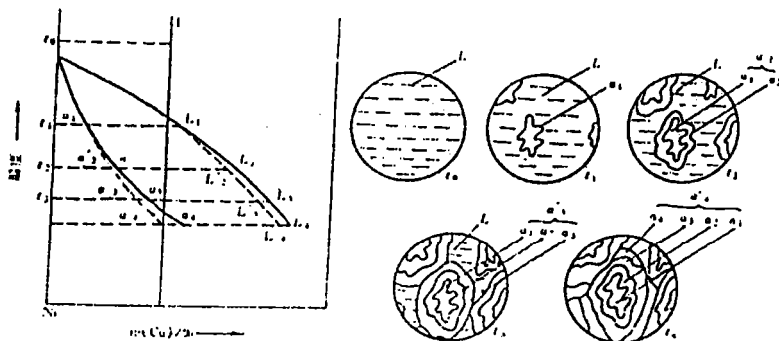


图 8

图 9 中先凝固的部分富 Ni，不易侵蚀，呈现亮白色，成为枝干凝固的部分富 Cu，易被侵蚀，呈现暗黑色，分布于枝间

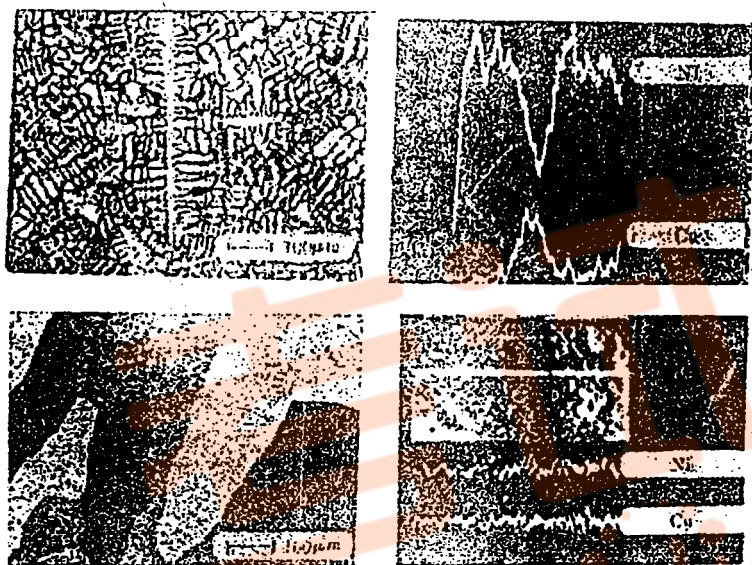


图 9

图 8



图 10

四、具有极大和极小点的匀晶相图 (图 10)

有些匀晶相图具有成分的极大或极小点，凝固时这个成分的材料液固相成分相同，此时少一个自由度。
 $f = C - P$

§ 3 共晶相图

大多数二元系液态下完全互溶，固态下有限互溶，形成的相图有共晶、包晶等。

一、相图分析

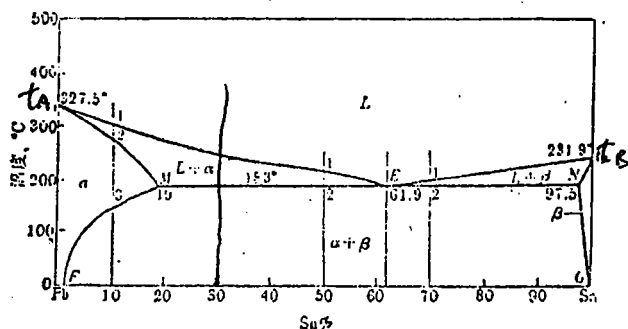


图 11

(1)线：液相线 t_{AE} t_{BE} ，固相线 t_{AM} t_{BN}
溶解度曲线 MF NG
共晶线 MEN

(2)点： t_A t_B E M N

(3)相区：单相区 L α β 两相
区 $L+\alpha$ $L+\beta$ $\alpha+\beta$

三相区 $L+\alpha+\beta$ 自由度为零
($f = C - P + 1 = 3 - 3 + 1 = 0$)

二、相图的基本特征

- (1) 存在共晶反应 $L \rightarrow \alpha + \beta$;
- (2) 共晶点是二元系最低的凝固点;
- (3) 三相区是水平线, 其两侧是两个两相区,
两端点是生成相的成分点 三

二、共晶材料的性能特征

1、铸造性能好, 2、可以作为自生成复合材料, 3、熔点低, 有的可以做焊剂

三、平衡凝固过程及组织

1、单相固溶体 (图 12、图 13)

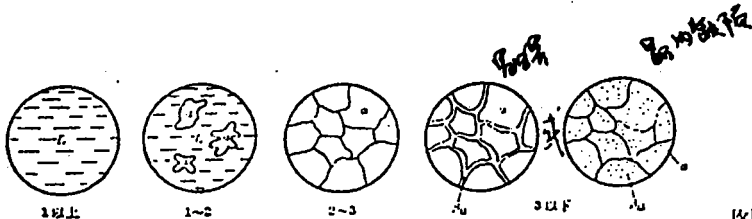


图 12

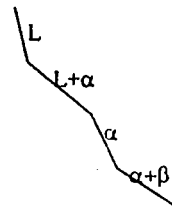


图 13

2、共晶材料 (合金) (图 14)

在 $T=183^{\circ}\text{C}$ 时发生

共晶转变: $L_E - \alpha_M + \beta_N$

合金中各相的相对百分数:

$$\frac{W_{\alpha}}{W_0} = \frac{EN}{MN} = 45.4\% \quad \frac{W_{\beta}}{W_0} = \frac{ME}{MN} = 54.6\% \quad \text{共晶}$$

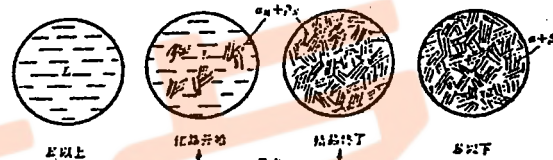


图 14

组织中的 α_{II} , β_{II} 不容易在金相中被辨认 3、亚共晶材料 (图 15、图 17) 液相中先生成 α , 平衡

反应后继续冷却时析出 β_{II} ;

4、过共晶材料 (图 16) 液相中先生成 β , 平衡

反应后继续冷却时析出 α_{II} 。

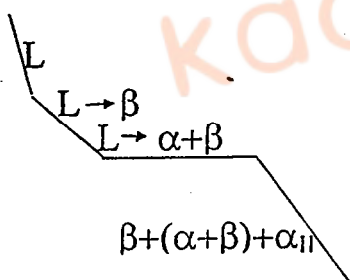


图 16

过共晶

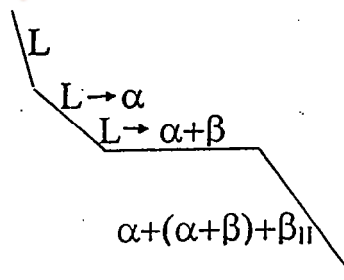


图 17

亚共晶

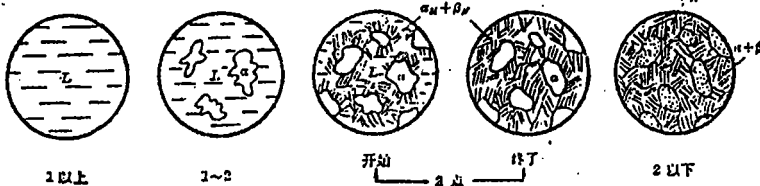


图 17

5、先共晶相的百分数

例: 30%Sn 合金

$$\frac{W_{\alpha}}{W} = \frac{61.9 - 30}{61.9 - 19} \times 100\% = 74.4\% \quad \frac{W_{\alpha+\beta}}{W} = \frac{30 - 19}{61.9 - 19} \times 100\% = 25.6\%$$

四、非平衡凝固过程及组织

1、伪共晶 (coupled zone)

成分偏离共晶成分时却得到 100% 的共晶组织 (图 18)

- 形成原因 凝固时有过冷度 此时液相相对于 α 和 β 都饱和, 所以同时结晶出两相。
- 伪共晶区的形状和位置, 对称型和非对称型 (图 19)
非对称的原因: 两相的熔点不同。伪共晶区偏向于高熔点组元, 这是因为此时共晶点偏向于低熔点组元, 共晶成分和低熔点相接近, 低熔点相容易先生成。
- 共晶成分的亚共晶—伪共晶的另一种形式 (图 20)。

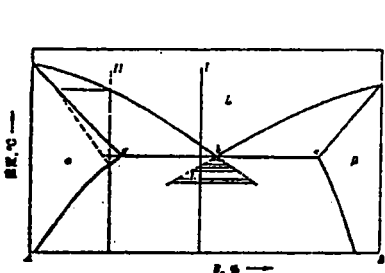


图 18

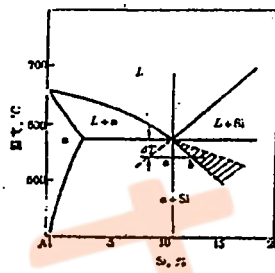


图 20

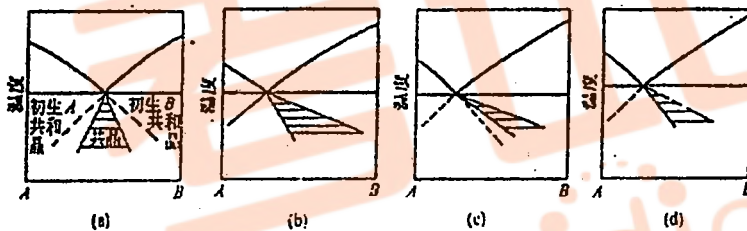


图 19

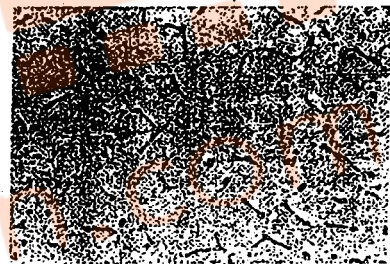


图 21

- 由于偏析引起的亚共晶 成分在非共晶区, 但由于冷却速度快, 引起偏析, 致使冷却到共晶温度时, 凝固过程未结束, 出现共晶组织。
- 离异共晶 (divorced eutectic) 如果亚 (过) 共晶组织中共晶的分数很小, 共晶组织中一相会与先共晶相连在一起, 此时称之为离异共晶。

§ 4 包晶相图

- 特点
 - 两组元固态不完全固溶
 - 含包晶反应 $L + \alpha = \beta$ α 从液相中结晶出来, 又和液相合成 β
典型相图: Pt-Ag、Ag-Sn、Cu-Sn、Cu-Zn

2、相图分析 (图 22)

线: 液相线 AC、BC, 固相线 AP、DB, 溶解度曲线 PE、DF 包晶反应线 PDC;

点: 组元熔点: A、B, 包晶点: D, 包晶反应时各相的成分点: P、C;

相区: 两相区: $L + \alpha$ 、 $L + \beta$ 、 $\alpha + \beta$ 、单相区 L 、 α 、 β , 三相区: $L + \alpha + \beta$

3、包晶相图与共晶相图的区别

- 共晶 一个反应相, 两个生成相;
- 包晶 两个反应相, 一个生成相;
- 共晶反应后液相消失, 包晶反应后液相可能还存在: 即 L 与 α 不共存。

- 共晶相图的液相点在水平线中间，包晶则在—端；
- 共晶反应产物是两相混合物，包晶则是单一固相。

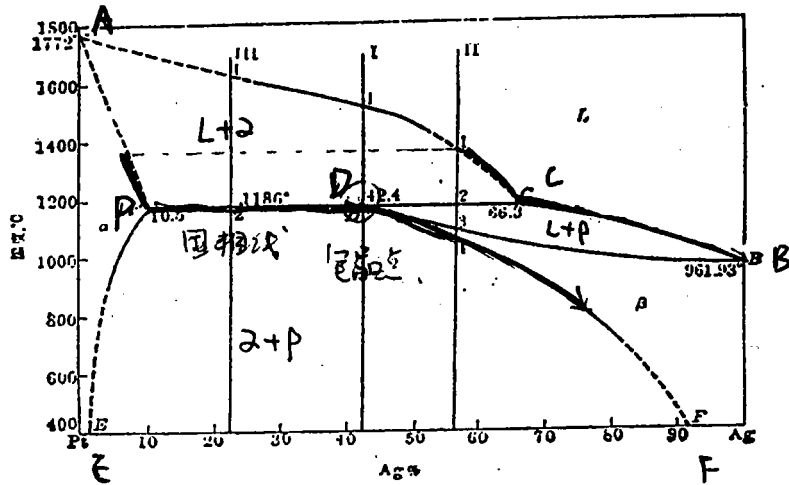


图 22

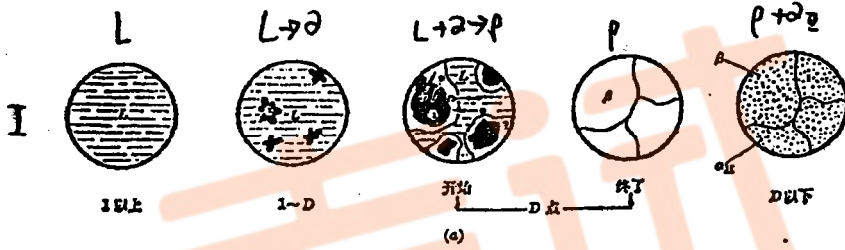


图 23

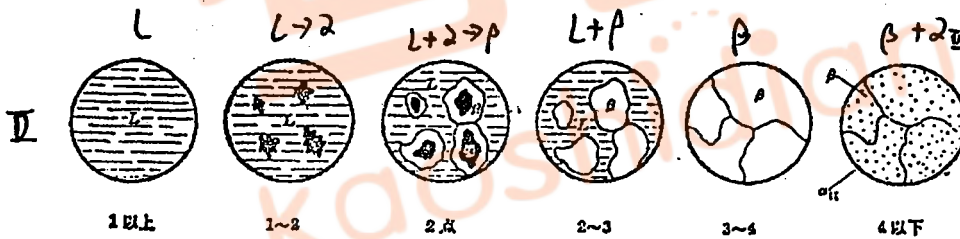


图 25

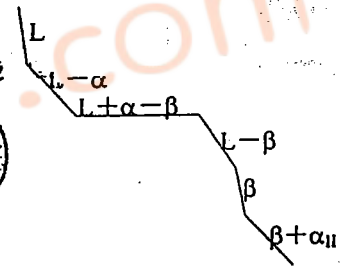


图 26

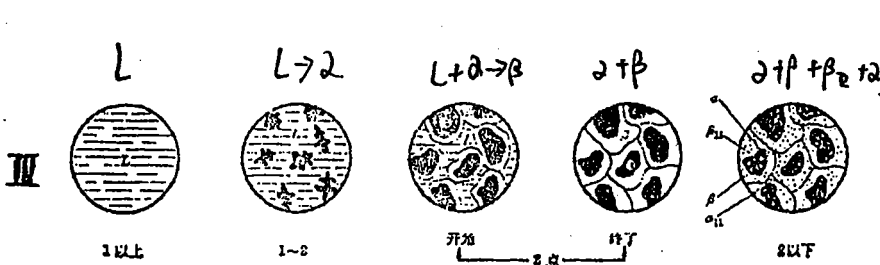


图 27

图 28

二、平衡凝固过程及组织 (图23、图24)

1、标准包晶成分

反应过程伴随扩散，液相中富Ag，α相中富Pt，所以反应时Ag 向里扩散；Pt 从α向外扩散。

包晶反应前两相的相对百分数：

$$W_L = \frac{DP}{PC} \times 100\% = \frac{42.4 - 10.5}{66.3 - 10.5} \times 100\% = 57.3\%$$

$$W_\alpha = \frac{PC}{PC} \times 100\% = \frac{66.3 - 42.4}{66.3 - 10.5} \times 100\% = 42.7\%$$

2、非标准包晶成分

合金 II (图 25、图 26)

合金 III (图 27、图 28, 包晶名词的来源)

三、非平衡条件下的包晶转变

1) 剩余相 固相中扩散慢, 反应来不及进行, 凝固后, 有剩余相。

如: Cu-Sn 合金系中, 含 Cu 35% 的合金 (见教材 p248 图 7.44, Cu-Sn 相图)

415°C $L + \varepsilon = \eta$

227°C $L = \eta' + \theta$

平衡组织 $\eta + (\eta + \theta)$

实际组织 $\varepsilon + \eta + \eta + \theta$

2) 晶内偏析 不该发生包晶反应的合金中出现

四、包晶反应的应用

1、轴承合金

β (软) + α (硬), 耐磨 $\alpha\beta\beta$

2、细化晶粒

如 Al-Ti 系 包晶反应前有大量的 Al_3Ti 颗粒, 可细化晶粒。

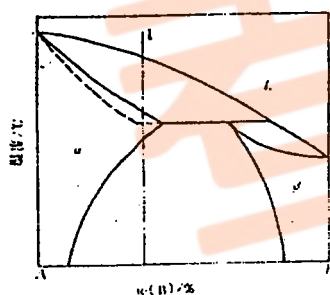


图 29

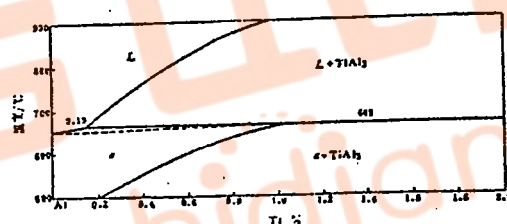


图 30

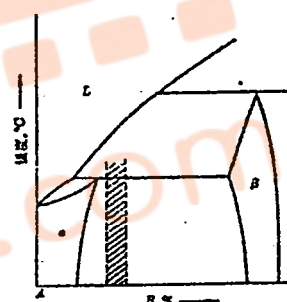


图 31

§5 其它类型的二元合金相图

一、形成稳定化合物的相图

例: Mg-Si 相图, 相当于两个共晶相图化合物 Mg_2Si 的成分固定 (见教材 p245, 图 7.38 Mg-Si 相图)

若化合物成分不固定, 例: Cd-Sb 相图, 以虚线为界, 将相图分成两部分 (见教材 p245, 图 7.38 Cd-Sb 相图)

二、形成不稳定化合物的相图

化合物在一定的温度下会分解, 例: K-Na 相图, 见 p246, 图 7.39。

有时化合物的成分可在一定的范围内波动, 如: Sn-Sb 相图, 见 p246, 图 7.39。

三、具有熔晶转变的相图

$\alpha - \beta + L$ 一相分解成另一固相加液相

共晶型 例: Fe-B 相图 见 p247, 图 7.42 $\delta - L + \gamma$

四、具有偏晶转变的相图

也是共晶型 $L - L_1 + L_2$ 两组元液态不完全互溶, 例: Cu-Pb 相图, 见 p246, 图 7.40

五、具有合晶转变的相图

$L_1 + L_2 - \beta$, 包晶型, 两个固定成分的液相合成一个固相 (组元在液态不互溶)。见 p247, 图 7.41

六、具有固态相变的相图

1、具有共析转变的相图

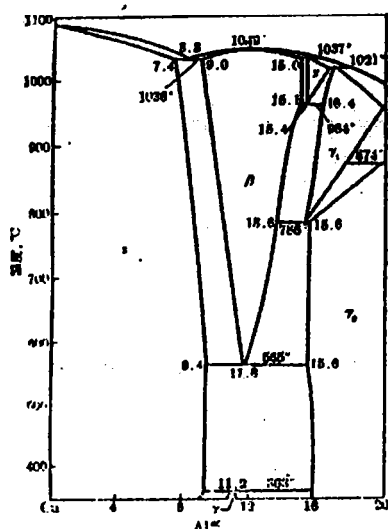
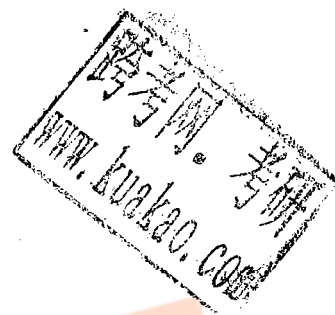


图 32

$\gamma - \alpha + \beta$ 共晶型, 例: Cu-Al 相图

共析: 一个固相分解成另两个固相



2、具有包析转变的相图

包析

两个固相合成另一个固相

例: Fe-B 相图 $\gamma + \text{Fe}_2\text{B} - \alpha$ 见 p247, 图 7.423、具有脱溶(沉淀)转变的相图溶解度随温度降低而减小, 发生脱溶转变, 如共晶相图 Pb-Sn 中有脱溶转变

3、具有多晶型转变(同素异构转变)的相图许多元素(或化合物)具有多晶型性, 反映在它们的相图中有多晶型转变如 Fe 有多晶型性, 与铁组成的二元相图具有多晶型转变,

例: Fe-Ti 相图, 见 p248, 图 7.43

4、具有有序化转变的相图

5、具有磁性转变的相图

有些材料在一定温度下会发生磁性转变, 此温度为居里温度, 反映在相图上是点线, 如: Fe-Cr 相图, 见 p250, 图 7.46.

§6 相图热力学

一、固溶体的自由能—成分曲线

1、固溶体的自由能

设: A、B 两组元组成固溶体, 系统自由焓为 G

若 A、B 两组元混合前的自由焓为 G^0

则混合后的自由焓为: $G = G^0 + \Delta G_m = G^0 + \Delta H_m - T\Delta S_m$

$$G^0 = x_A \mu_A^0 + x_B \mu_B^0$$

其中 H_m 、 S_m 为混合以后引起的热焓和熵的增量

$$\Delta S_m = R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

x_A 、 x_B 分别为 A、B 两组元的摩尔分数, μ_A^0 、 μ_B^0 为组元混合前的化学势; Ω 称之为相互作用参数, R 为气体常数, 在计算 ΔH_m 时只考虑最近邻原子的相互作用

$$\Omega = N_A z (e_{AB} - \frac{e_{AA} + e_{BB}}{2}), \text{ 其中 } N_A \text{ 阿伏加德罗常数, } z \text{ 为配位数,}$$

e_{AA} 、 e_{BB} 、 e_{AB} 分别为 A-A、B-B、A-B 原子对的结合能。

根据上述公式可以求出自由焓和成分的关系曲线:

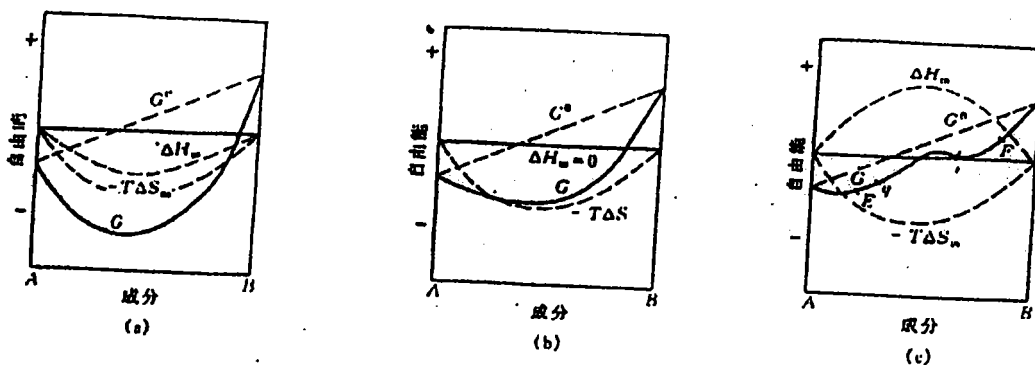


图 33

$\Omega = N_A z (e_{AB} - \frac{e_{AA} + e_{BB}}{2})$ $\Omega < 0$ 时, $H_m < 0$ 异类原子结合能小, 短程有序, 曲线下凹

$\Omega = 0$ 时, $\Delta H_m = 0$ 完全无序, 曲线也下凹

$\Omega > 0$ 时, $H_m > 0$ 同类原子结合能小, 偏聚, 曲线上凸 (图 34)

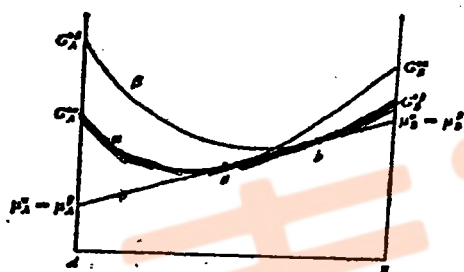


图 34

2. 公切线法则

- 若在某一温度下, 系统有两相 (如 L、 α) 并存, 两相各有自己的 G-X 曲线, 则:
- (1) 这两相的 G-X 曲线有一个公切线, 切点对应的成分为两相平衡时各相的成分;
 - (2) 切点之间的直线部分则是两相平衡时系统的 G-X 曲线。

证明:

A	B
x_{LA}	x_{LB}
x_{aA}	x_{aB}

两相的自由焓:

$$G_L = \mu_A^L x_{LA} + \mu_B^L x_{LB}$$

$$G_a = \mu_A^a x_{aA} + \mu_B^a x_{aB}$$

微分后得:

$$dG_L = \mu_A^L dx_{LA} + x_{LA} d\mu_A^L + \mu_B^L dx_{LB} + x_{LB} d\mu_B^L$$

$$dG_a = \mu_A^a dx_{aA} + x_{aA} d\mu_A^a + \mu_B^a dx_{aB} + x_{aB} d\mu_B^a$$

根据 Gibbs-Duhem 公式 $\sum x_i d\mu_i = 0$

可得:

$$dG_L = \mu_A^L dx_{LA} + \mu_B^L dx_{LB}$$

$$dG_a = \mu_A^a dx_{aA} + \mu_B^a dx_{aB}$$

$$\therefore x_{LB} = 1 - x_{LA} \quad x_{aA} = 1 - x_{aB}$$

$$\therefore dG_L = \mu_A^L dx_{LA} - \mu_B^L dx_{LA}$$

$$dG_a = \mu_A^a dx_{aA} - \mu_B^a dx_{aA}$$

于是:

$$\begin{aligned} dG_I / dx_{L,I} &= \mu_{L,I} - \mu_{H,I} \\ \parallel \quad \parallel \quad \parallel \\ dG_{II} / dx_{L,II} &= \mu_{L,II} - \mu_{H,II} \end{aligned}$$

两相平衡时, 各组元的化学势相等, 所以两式的右边相等, 于是等式左边也相等。

物理意义: 两相平衡时, 两相 $G-x$ 曲线在平衡成分处的切线斜率相等。一公切线法则公切线法则也可用图解法证明, 见教材 p227。

(3) 三相或多相平衡时, 各相的 $G-x$ 曲线之间有一公切线。具有中间相时的 $G-X$ 曲线 两两平衡。

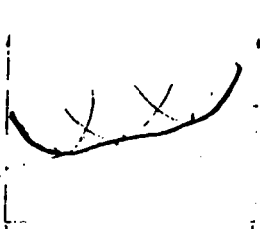


图 35

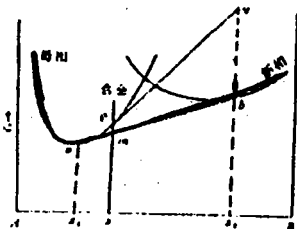


图 36

1、混合物的自由能和杠杆定理

(1) 混合物的自由能

设: 系统处于两相 (α 、 β) 平衡,

系统的自由焓为 G_m , α 、 β 两相的自由焓分别为 G_{m1} , G_{m2}

系统的总摩尔数为 n , α 、 β 两相的摩尔数分别为 n_1 , n_2

又设: 系统为 A、B 组成的二元系, B 组元在 α 、 β 中的摩尔浓度分别为: x_1 , x_2

则: B 组元在 (混合物) 中的摩尔浓度为:

$$x = \frac{n_1 x_1 + n_2 x_2}{n_1 + n_2}$$

混合物的自由焓为:

$$G_m = \frac{n_1 G_{m1} + n_2 G_{m2}}{n_1 + n_2}$$

对以上两式进行数学换算后可得:

$$\frac{G_m - G_{m1}}{x - x_1} = \frac{G_{m2} - G_{m1}}{x_2 - x_1}$$

此式表明系统 (混合物) 的自由能在公切线上。

(2) 杠杆定理 (图 37)

根据

$$x = \frac{n_1 x_1 + n_2 x_2}{n_1 + n_2}$$

可导出:

$$\begin{aligned} \frac{n_1}{n_1 + n_2} &= \frac{x_2 - x}{x_2 - x_1} \\ \frac{n_2}{n_1 + n_2} &= \frac{x - x_1}{x_2 - x_1} \end{aligned}$$

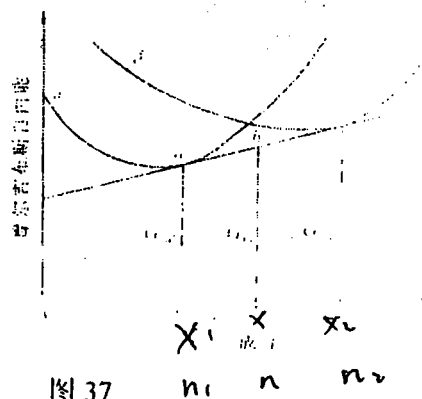


图 37

$$\frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{x_2 - x}{x_2 - x_1}$$

4、从自由焓—成分曲线推测相图。

步骤：

- 1) 求不同温度和成分下系统的自由焓；
- 2) 作不同温度下系统的 G-X 曲线；
- 3) 作各项的 G-X 曲线的公切线，并标出相平衡时各相的成分点；
- 4) 将各点画在同一坐标纸上，从而描出相图。

5、二元相图的几何规律

根据相图热力学可以推出二元相图具有以下规律：

- 1) 相图中所有的线条都代表发生相变的温度和平行相的成分，所以相图中相区界线是相平衡的体现，平衡相的成分必须沿相区界线随温度变化而变化；
- 2) 相区接触法则，相邻相区的相数差为 1，这儿的接触是指线接触，即：两个单相区之间必定是两相区，组成相就是这两个单相区的相；两个两相区之间必定是单相区或三相区；
- 3) 三相平衡区必定是一条水平线，它与三个两相区相邻（线接触），还与三个单相区点接触，三个点表示三相平衡时各平衡相的成分；两个三相区（水平线）之间必定是两相区，其组成相是这两个三相区的共同相；
- 4) 当两相区与单相区的分界线与三相区（水平线）相交时，则分界线的延长线应进入两相区，而不是进入单相区。（例：Fe-B 相图，教材品 247，图 7.42）。

§ 7、根据相图判断材料性能

一、使用性能

教材 p252, 图 7.47

二、工艺性能

教材 p252, 图 7.48

§ 8、实例分析

一、SiO₂—Al₂O₃ 相图

教材 p253 自学

二、Ni—Be 相图（图 38）

三、Al—Mn 相图（图 39）

图 38

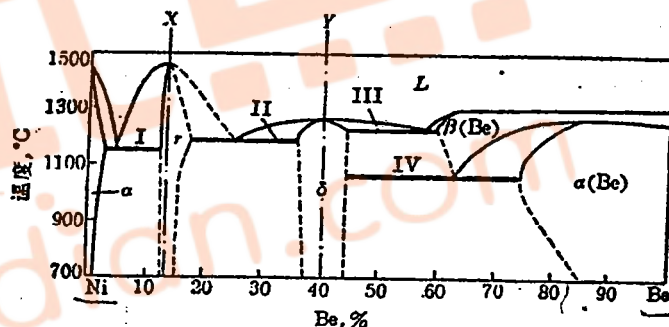
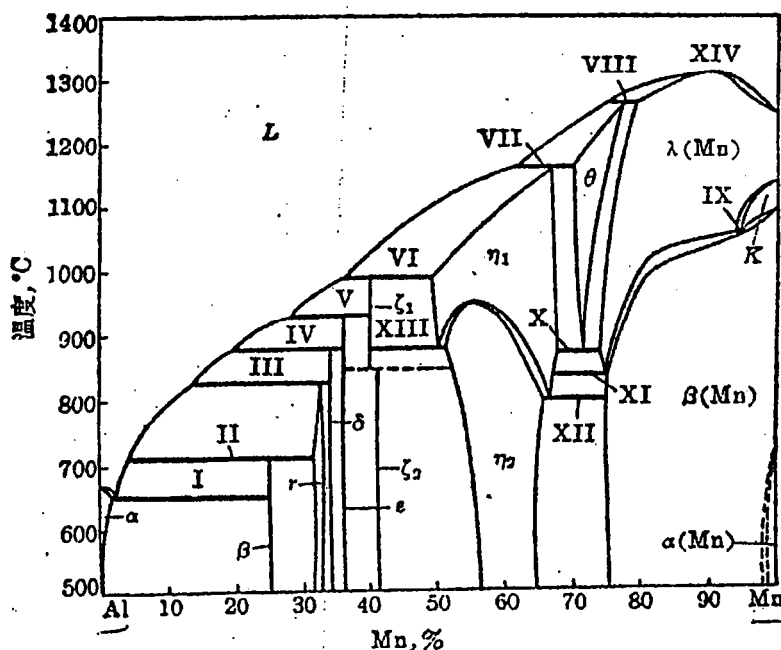


图 39



四、铁碳相图

自学

课堂讨论题：

- 1、在 Fe-Fe₃C 相图中有几个三相平衡反应？写出这些三相平衡反应式，并标出平衡反应的温度和各相成分。
- 2、分别写出工业纯铁、亚共析钢、共析钢、过共析钢、亚共晶铸铁、共晶铸铁和过共晶铸铁的成分范围。
- 3、画出共析钢在平衡冷却时的热分析曲线，并计算在 727°C 时珠光体中共析铁素体和共析渗碳体的百分数。
- 4、画出成分为 Fe-0.4%C 的亚共析钢的平衡冷却曲线和它在 730°C 和 720°C 时的组织示意图。并计算在室温下该钢中珠光体和先共析铁素体的百分数。
- 5、画出成分为 Fe-1.2%C 的过共析钢的平衡冷却曲线和它在 730°C 和 720°C 时的组织示意图。计算在室温下该钢中珠光体和二次渗碳体的百分数。
- 6、画出共晶铸铁在平衡冷却时的热分析曲线，并计算在 1148°C 时莱氏体中奥氏体和渗碳体的百分数。
- 7、画出成分为 Fe-3.5%C 的亚共晶铸铁的平衡冷却曲线，计算在室温下该钢中莱氏体（变态莱氏体）的百分数。
- 8、画出成分为 Fe-5.0%C 的过共晶铸铁的平衡冷却曲线。
- 9、说明以下术语的含义：
珠光体、莱氏体、变态莱氏体、铁素体、奥氏体、渗碳体、三次渗碳体、二次渗碳体、一次渗碳体（初生渗碳体）、共析渗碳体、共晶渗碳体。

10、计算在 Fe-Fe₃C 相图中可能出现的二次渗碳体和三次渗碳体百分数的最大值。

1. 3个：1495°C 包晶转变： $L_B + \delta_H = \gamma_J$ (奥氏体！)

1148°C 共晶转变： $L_C \rightarrow \gamma_E + Fe_3C$ (奥氏体 + 渗碳体)

727°C 共析转变： $\gamma_S \rightarrow \alpha_P + Fe_3C$ (铁素体 + 渗碳体！)

2. ①工业纯铁, $w(C) < 0.0218\%$ ②亚共析钢, $0.0218\% < w(C) < 0.77\%$ ③共析钢, $w(C) = 0.77\%$

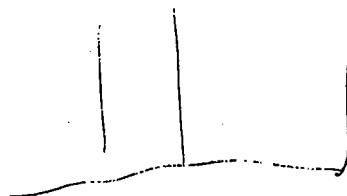
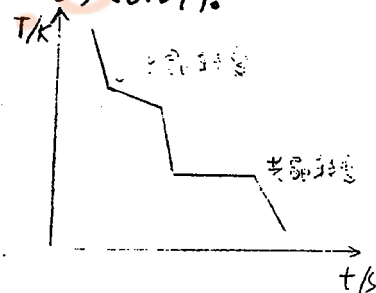
④过共析钢, $0.77\% < w(C) < 2.11\%$ ⑤亚共晶白口铸铁 $2.11\% < w(C) < 4.30\%$

⑥共晶白口铸铁, $w(C) = 4.30\%$, ⑦过共晶白口铸铁, $4.30\% < w(C) < 6.69\%$

$$3. \quad 2\% = \frac{6.69 - 0.77}{6.69 - 0.0008} \times 100\% = 88\%$$

$$Fe_3C\% = 100\% - 88\% = 12\%$$

4.



$$\frac{2.11 - 0.77}{6.69 - 2.11} + \frac{0.77 - 0.01}{6.69 - 0.01}$$

$$\frac{0.0218}{6.69}$$

课堂讨论题答案:

√1、在Fe-Fe₃C相图中有几个三相平衡反应? 写出这些三相平衡反应式, 并标出平衡反应温度三相平衡反应温度和各相成分。

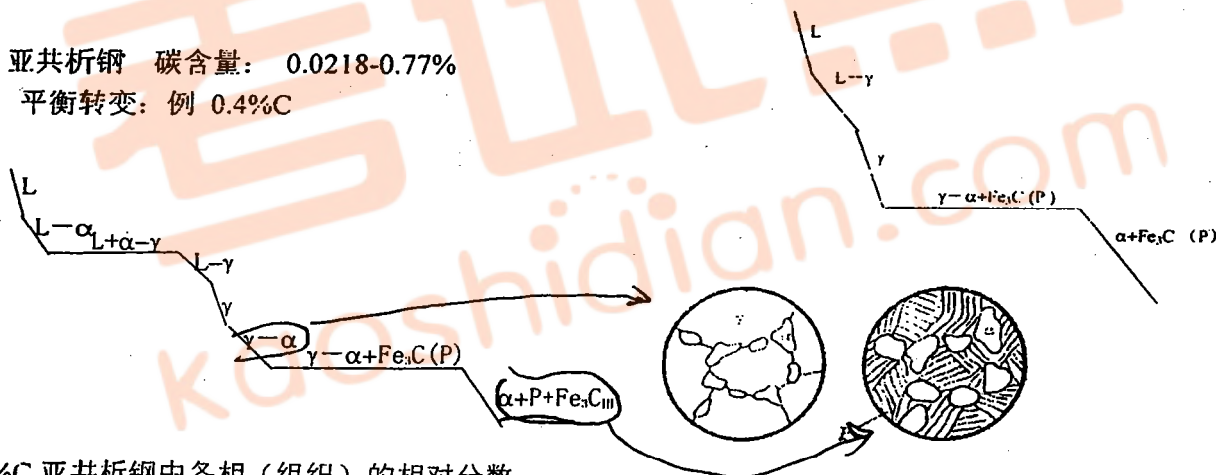
HJB 1495°C	$L_{0.53} + \alpha(0.09) = \gamma_{0.17}$	包晶
CF 1148°C	$L_{4.3} = \gamma_{2.11} + Fe_3C$	共晶 (莱氏体 L _d)
PSK 727°C	$\gamma_{0.77} = \alpha_{0.0218} + Fe_3C$	共析 (珠光体 P)

√2、工业纯铁: C% < 0.0218,
 亚共析钢: 0.0218 < C% < 0.77
 共析钢: C% = 0.77
 过共析钢: 0.77 < C% < 2.11
 亚共晶铸铁: 2.11 < C% < 4.30
 共晶铸铁: C% = 4.30
 过共晶铸铁: C% > 4.30

√3、共析钢 室温组织 珠光体(α + Fe₃C)(P) 形貌: 片状
 珠光体中铁素体和渗碳体的相对百分数:
 α和 Fe₃C 的相对分数:

$$\alpha\% = \frac{6.69 - 0.77}{6.69 - 0.0218} \times 100\% = 88\% \quad Fe_3C\% = 1 - 88\% = 12\%$$

√4、亚共析钢 碳含量: 0.0218-0.77%
 平衡转变: 例 0.4%C



0.4%C 亚共析钢中各相 (组织) 的相对分数:

727°C 时, 先共析

$$\alpha\% = \frac{0.77 - 0.40}{0.77 - 0.0218} \times 100\% = 49\%$$

室温下,

$$\alpha\% = \frac{6.69 - 0.0218}{6.69} \times 0.49 \times 100\% = 48.84\%$$

$$P\% = \frac{0.40 - 0.0218}{0.77 - 0.0218} \times 100\% = 51\%$$

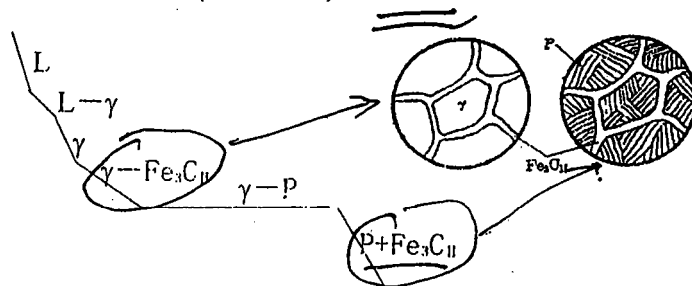
$$Fe_3C\% = (49 - 48.84)\% = 0.16\%$$

√5、过共析钢 含碳 0.77-2.11%

典型合金的凝固过程, 例: 1.2%C 过共析钢
 各相百分数:

$$P\% = \frac{6.69 - 1.2}{6.69 - 0.77} \times 100\% = 92.7$$

$$Fe_3C_{II}\% = 1 - 92.7\% = 7.3\%$$



6、共晶铸铁

含碳量为 4.3% 的 Fe-C 合金

共晶反应 $L \rightarrow \gamma + \text{Fe}_3\text{C}$ (L_d)

莱氏体 (L_d) 中的渗碳体为共晶渗碳体

莱氏体中各相的含量:

$$\gamma\% = \frac{6.69 - 4.3}{6.69 - 2.11} = 52\%$$

$$\text{Fe}_3\text{C}_{\#} = 1 - 52\% = 48\%$$

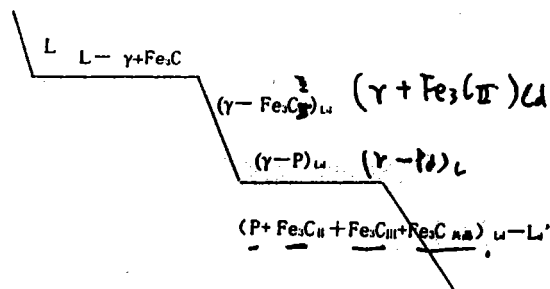
平衡冷却过程:

共晶合金的室温组织称之为变态莱氏体

用 L_d' 表示。共晶和共析组织中的二次和

三次渗碳体在金相显微镜中很难与共晶

和共析渗碳体区别, 所以一般不再另外标注。



7、亚共晶白口铸铁

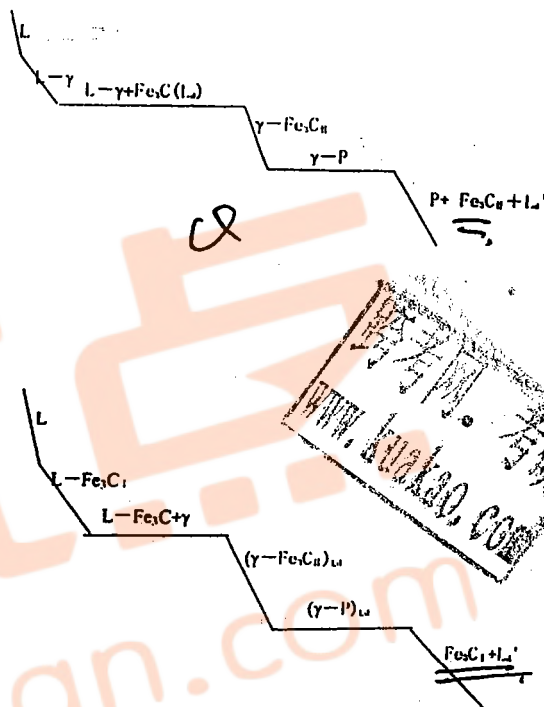
含碳量在 2.11% - 4.3 之间,

$$L_d' \% = \frac{3.5 - 2.11}{4.30 - 2.11} \times 100\% = 63.47\%$$

8、过共晶白口铸铁 含碳量大于 4.3% 很少见

平衡转变:

Fe_3C_I 称之为一次渗碳体, 初生相



9、珠光体: Fe-Fe3C 二元系中共析反应 ($\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$) 的产物

莱氏体: Fe-Fe3C 二元系中共晶反应 ($L \rightarrow \gamma + \text{Fe}_3\text{C}$) 的产物

变态莱氏体: 莱氏体的室温组织

铁素体: C 在 α 铁中的固溶体

奥氏体: C 在 γ 铁中的固溶体

渗碳体: Fe_3C

三次渗碳体: 从铁素体中析出的渗碳体

二次渗碳体: 从奥氏体中析出的渗碳体

一次渗碳体: 先共晶渗碳体 (在液相中结晶)

共析渗碳体: 共析反应生成的渗碳体

共晶渗碳体: 共晶反应生成的渗碳体

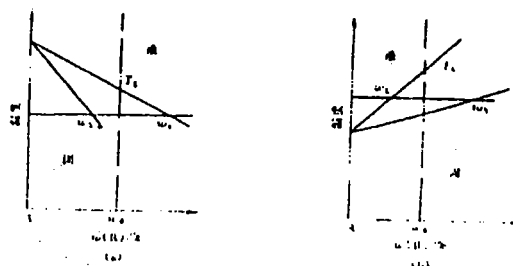
第七章 二元相图及其合金的凝固

II 二元合金的凝固

§ 8 固溶体的凝固

一、正常凝固

$$k_0 = \frac{w_S}{w_L}$$



1、平衡分配系数

图 1

$k_0 < 1$

$k_0 > 1$

凝固时固相中的溶质浓度和液相中的溶质浓度之比,若相图中液相线和固相线均为直线,则 k_0 为常数。

2、一维凝固模型

一维模型是指液-固界面只向空间一个方向推进,因为是单相固溶体,因此转变是匀晶转变。

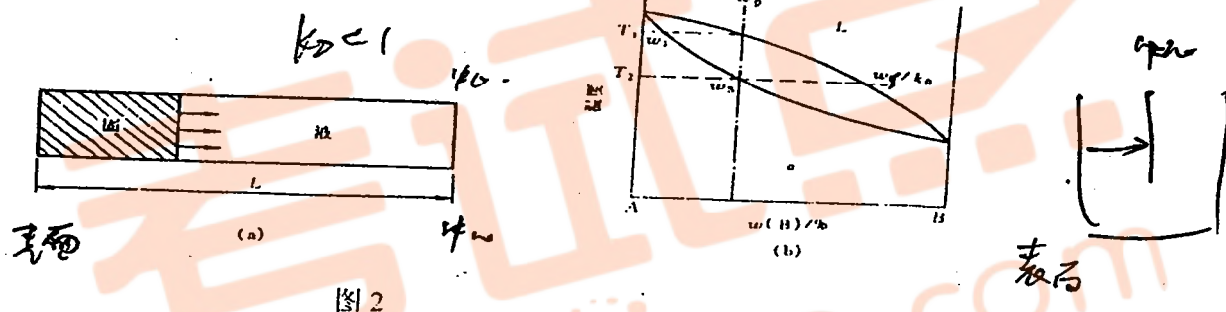


图 2

设: (1) 液相成分是均匀的;

(2) 液-固相界面是平直界面;

(3) k_0 为常数;

(4) 忽略固相内部的扩散;

(5) 固相和液相的密度相同

3、正常凝固方程 (图 3)

设凝固过程在一个园棒内进行, 棒的截面积为 A ,

长度为 L 。取棒中一个体积元 Adx , 其质量为 dM ,

凝固前: $dM = \rho_L Adx$

凝固后: $dM = \rho_S Adx + \rho_L A(L-x-dx)$

其中: ρ_L 、 ρ_S 表示在液相和固相中溶质的质量浓度。

由于质量守恒,

$$\rho_L Adx = \rho_S Adx + \rho_L A(L-x-dx)$$

忽略二阶微分, 可得:

$$d\rho_L = \frac{(\rho_L - \rho_S)dx}{L-x}$$

等式两边同除以 ρ_L , 可得:

$$\frac{d\rho_L}{\rho_L} = \frac{(1-k_0)dx}{L-x} \quad \left(\frac{\rho_S}{\rho_L} = \frac{w_S}{w_L} = k_0 \right)$$

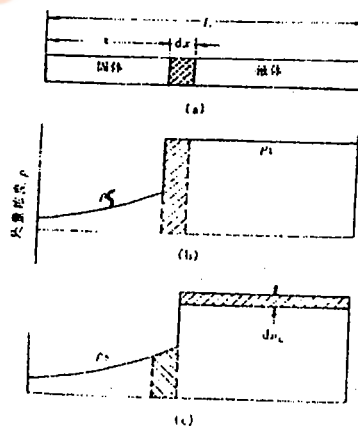


图 3

将上式积分,

得:

$$\int_{\rho_0}^{\rho_L} \frac{d\rho_L}{\rho_L} = \int_0^x \frac{(1-k_0)dx}{L-x} \quad \rho_L = \rho_0 \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k_0-1}$$

因为:

可得正常凝固方程:

$$\frac{\rho_S}{\rho_L} = k_0 \quad \rho_S = \rho_0 k_0 \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k_0-1}$$

图4为浓度分布曲线,反映了正常凝固时的成分偏析,这种偏析无法用退火消除。

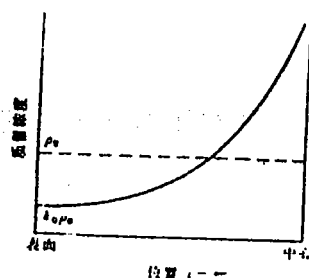


图4 成分偏析

二、区域熔炼

1、什么是区域熔炼

一维推进式的熔炼和凝固

2、凝固方程(第一次熔炼)

设有一个一维模型,截面积为 $A=1$, 液相和固相的质量浓度分别为 ρ_L, ρ_S ,

$$\rho_L = \frac{\text{液相中的溶质质量}}{\text{液相体积}} = \frac{m}{V} = \frac{m}{l}$$

式中 m 为体积元 l 中的溶质质量

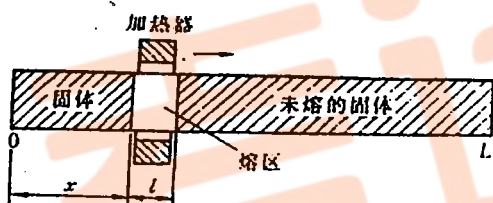


图5

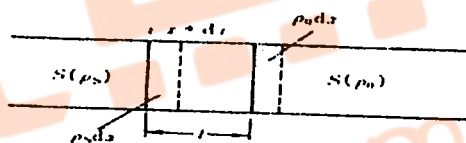


图6

$$\rho_L = \frac{m}{l}$$

$$\rho_S = k_0 \rho_L$$

$$(\rho_S = k_0 \rho_L = k_0 m/l)$$

$$= k_0 m/l$$

当熔区推进 dx 后, 熔区中溶质的增量 dm 为:

$$dm = m(x+dx) - m(x)$$

$$dm = (\rho_S l - \rho_S dx + \rho_0 dx) - \rho_S l = \rho_0 dx - \rho_S dx = \left(\rho_0 - \frac{k_0 m}{l}\right) dx$$

移项后积分,

得:

$$\int \frac{dm}{\rho_0 - \frac{k_0 m}{l}} = \int dx$$

$$\left(-\frac{l}{k_0}\right) \ln\left(\rho_0 - \frac{k_0 m}{l}\right) = x + A$$

当 $x=0$ 时, $m=\rho_0 l$:

$$\therefore A = -\frac{l}{k_0} \ln \rho_0 (1-k_0)$$

将 A 代入原式得:

$$\rho_S = \rho_0 \left[1 - (1-k_0)e^{-\frac{k_0 x}{l}}\right] \quad (7-11)$$

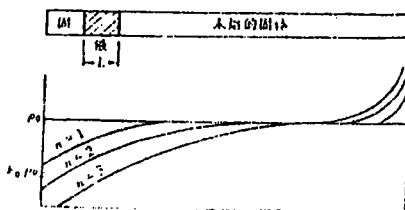


图7

上式为第一次区域熔炼的凝固方程，不适用与第二次及多次熔炼。在一次熔炼的基础上可以推导出多次熔炼 ($n=1, 2, 3, \dots$) 的凝固方程。区域熔炼的用途是材料提纯。在半导体材料制备时，用多次区域熔炼的方法可以获得高纯度材料。熔炼的次数越多，纯度越高。

三、有效分配系数和非正常凝固

1、液相中的溶质分布和边界层

- 液相中溶质原子分布不可能均匀
- 界面上的层流和边界层的建立
- 边界层对凝固过程产生影响

2、有效分配系数

$$k_e = \frac{(\rho_s)_i}{(\rho_l)_H}$$

有效

$$k_0 = \frac{(\rho_s)_i}{(\rho_l)_i}$$

平衡

(平衡分配系数)

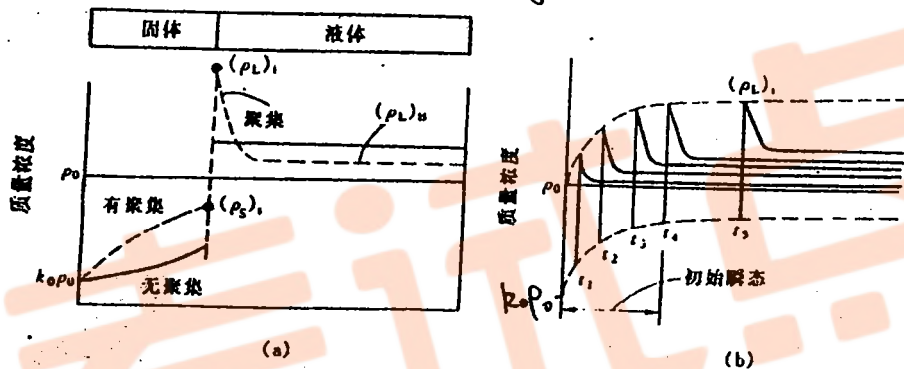


图 8

K_e 表达式的推导:

设: 液-固界面处为坐标原点,

液流方向以从液相流向固相为正;

溶质原子扩散方向以从界面向液相扩散为正,

由于对流和扩散造成的溶质原子由边界层向液相迁移的总通量为:

$$J = -R\rho_L - D \frac{d\rho_L}{dz} \quad R \text{ 为液体的流速, } D \text{ 为扩散系数。}$$

对 z 求偏导数得:

$$\frac{\partial J}{\partial z} = -R \frac{\partial \rho_L}{\partial z} - D \frac{\partial^2 \rho_L}{\partial z^2}$$

$$\therefore \frac{\partial \rho_L}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial z},$$

代入上式可得:

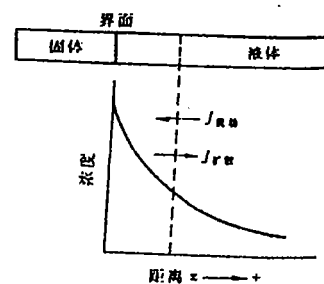
$$R \frac{\partial \rho_L}{\partial z} + D \frac{\partial^2 \rho_L}{\partial z^2} = \frac{\partial \rho_L}{\partial t} = 0$$

边界层建立后, 内部的浓度梯度基本不变, 因此等式右边等于0, 方程成为常微分方程。
方程的通解为:

$$\rho_L = P_1 + P_2 e^{-Rz/D} \quad (7.14)$$

待定系数 P_1 、 P_2 可由边界条件求出:

图9



$$P_2 = (\rho_L)_H \left/ \left(\frac{k_0}{1-k_0} + e^{-R\delta/D} \right) \right. \quad (7.21)$$

$$P_1 = (\rho_L)_H \left(\frac{k_0}{1-k_0} \right) \left/ \left(\frac{k_0}{1-k_0} + e^{-R\delta/D} \right) \right. \quad (7.22)$$

将 P_1 、 P_2 代入方程通解可得：

$$\rho_L = (\rho_L)_H \left(\frac{k_0}{1-k_0} + e^{-Rz/D} \right) \left/ \left(\frac{k_0}{1-k_0} + e^{-R\delta/D} \right) \right. \quad (7.23)$$

当 $z=0$ 时， $\rho_L = (\rho_L)_i$

$$\begin{aligned} (\rho_L)_i &= (\rho_L)_B \left(\frac{k_0}{1-k_0} + 1 \right) \left/ \left(\frac{k_0}{1-k_0} + e^{-R\delta/D} \right) \right. \\ &= (\rho_L)_B / [k_0 + (1-k_0)e^{-R\delta/D}] \end{aligned} \quad (7.24)$$

由于边界上建立了局部平衡， $(\rho_S)/(\rho_L)_i = k_0$ ，根据有效分配系数的定义， $k_e = (\rho_S)/(\rho_L)_B$ ，代入上式可得：

$$k_e = \frac{k_0}{k_0 + (1-k_0)e^{-R\delta/D}} \quad (7.25)$$

式中 R 为液流速度（界面移动速度）， D 为扩散系数， δ 为边界层厚度。

3、三种状态

a. $k_e = 1$ ($R=0$ ，完全不混合)

此时 $(\rho_S)_i = (\rho_L)_B = \rho_0$ ，凝固速度大，液相中溶质原子来不及扩散，边界层厚 ($0.01 \sim 0.02 \text{mm}$)，凝固后成分均匀。

b. $k_e = k_0$ ($R=0$)，完全混合

此时 $(\rho_L)_i = (\rho_L)_B$ ，相当于正常凝固，没有边界层存在。

c. $k_0 < k_e < 1$ ，部分混合

此时液相中有混合，但不充分，有边界层存在，厚度在 0.001m 。

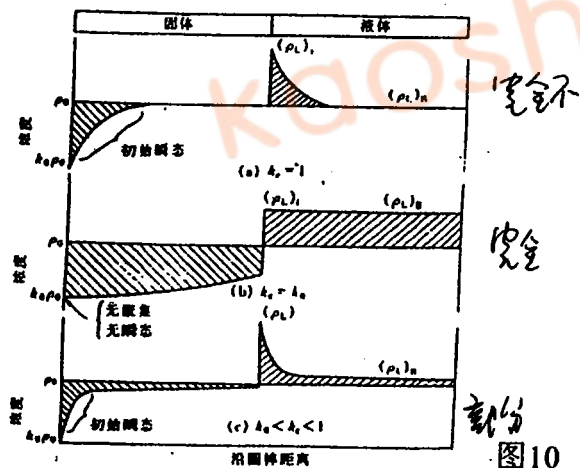


图10

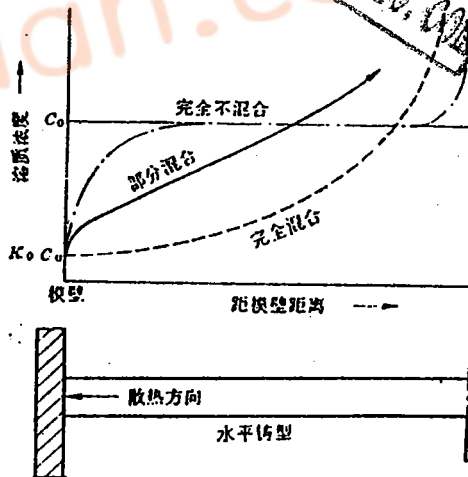


图11

四、成分过冷

1、成分过冷区的形成

纯元素凝固时过冷度取决于铸锭内部的温度分布

固溶体凝固时过冷度取决于：

- a/ 温度分布； b/ 浓度分布，因为浓度不同，熔点不同。

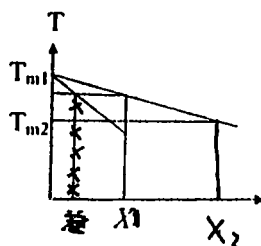


图12

成分过冷:

由于边界层中溶质原子分布不均匀而引起的过冷度的变化。

成分过冷区的形成可以用图13说明

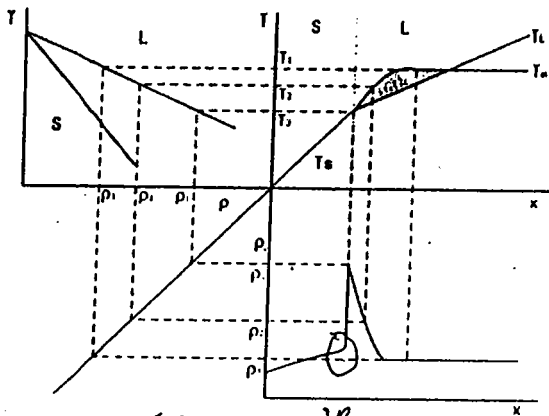


图 13

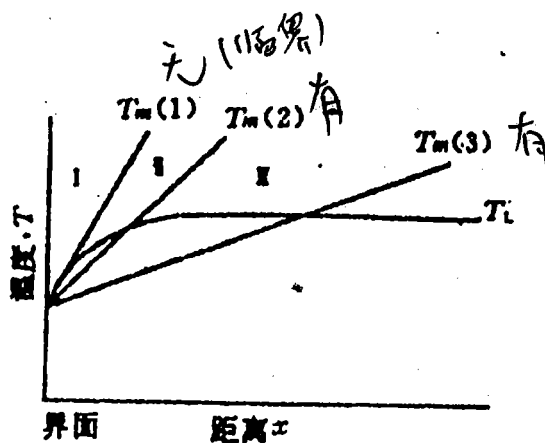


图 14

2、形成成分过冷区的临界条件

(1) 影响成分过冷区大小的因素:

● 边界区中溶质原子的浓度分布;

● 相图中液相线的斜率; (T_m)

● 铸锭中的温度分布。

(2) 成分过冷临界条件的定性描述

当铸型内的温度分布曲线的斜率大于或等于边界区熔点曲线切线时, 铸锭内没有成分过冷 (图14)。

(3) 成分过冷临界条件的定量描述

a. 边界层成分和相应的熔点曲线的数学表达式

根据推导 κ_e 过程中所得的通解:

$$\rho_L = P_1 + P_2 e^{-Rz/D} \quad (7.14)$$

将边界条件 $z=0, \rho_L = \rho_0/k_0$; $z = \infty, \rho_L = \rho_0$ (完全不混合) 可得 $P_1 = \rho_0$, $P_2 = \rho_0(1-k_0)/k_0$, 代入上式则得:

$$\rho_L = \rho_0 \left(1 - \frac{1-k_0}{k_0} e^{-Rz/D} \right)$$

等式两边同除以固溶体密度, 则,

$$w_L = w_0 \left(1 - \frac{1-k_0}{k_0} e^{-Rz/D} \right) \quad \text{边界层成分} \quad (7.26)$$

若设相图中液相线和固相线均为直线, 则: $T_L = T_A - mw_L$ (7.27)

将 w_L 代入, 得

$$T_L = T_A - mw_0 \left(1 - \frac{1-k_0}{k_0} e^{-Rz/D} \right) \quad \text{熔点分布} \quad (7.28)$$

将上述推导结果画成曲线, 则得图15中的(c) 和(d)。

b. 铸型中温度分布曲线的数学表达式

设界面处的温度为 T_1 , 边界层中的温度梯度为 G , 则在距界面 z 处的温度为:

$$T = T_1 + Gz$$

m 代表 what? 一个参数

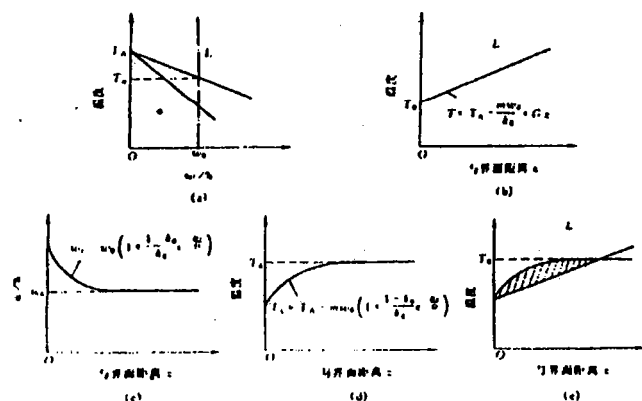


图15

对于完全不混合的情况，液-固界面处的固相质量分数为 w_0 ，液相的质量分数为 w_0/k_0 ， T_i 为 $z=0$ 时的 T_L ，于是可得：

$$T_i = (T_L)_{z=0} = T_A - mw_L = T_A - \frac{mw_0}{k_0}, \quad (7.30)$$

因此，

$$T = T_A - \frac{mw_0}{k_0} + Gz, \quad (7.31)$$

c. 临界条件

从图可知成分过冷的临界条件为：

$$\left. \frac{dT_L}{dz} \right|_{z=0} = G$$

对(7.28)式求导数，可得当 $z=0$ 时，

$$\left. \frac{dT_L}{dz} \right|_{z=0} = mw_0 \frac{1-k_0}{k_0} \frac{R}{D} \quad (7.33)$$

$$G = \frac{Rmw_0}{D} \frac{1-k_0}{k_0} \quad (7.34)$$

此式即为成分过冷的临界条件。因此要产生成分过冷必须有：

$$G < \left. \frac{dT_L}{dz} \right|_{z=0} \quad \text{即} \quad \frac{G}{R} < \frac{mw_0}{D} \frac{1-k_0}{k_0} \quad (7.35)$$

等式中左边是受外界条件控制的因数，右边则是反映固溶体性质的参数。

*影响成分过冷区大小的因数为：

- k_0 (液-固相线之间距)，液-固相线之间距越大， k_0 越小，则，成分过冷区越大；
- m (液相线斜率)， m 越大，成分过冷区越大；
- D (扩散系数)， D 越小，成分过冷区越大；
- G ，铸型中的温度梯度越小，成分过冷区越大；
- R ，凝固速度越高，界面移动速度 (R) 也越大，成分过冷区越大。

说明：(1) 以上是在 $k_e=1$ 条件下求得，若 $k_0 < k_e < 1$ ，推导过程需修正，但基本规律相同；

(2) $k_e=k_0$ 时，没有成分过冷。

3、成分过冷对晶体生长形态的影响

- 成分过冷度很小或没有成分过冷，平直界面；
- 成分过冷度较大时，胞状晶；
- 成分过冷度很大时，树枝晶。

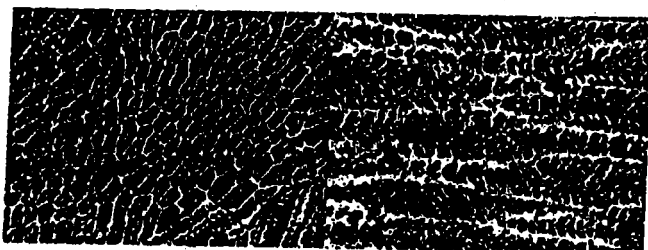


图 18

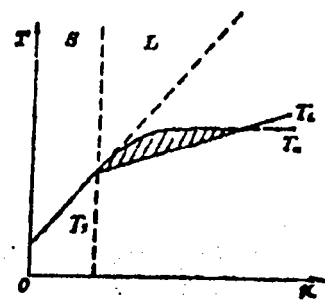


图 4-36 成分过冷示意图

图 16

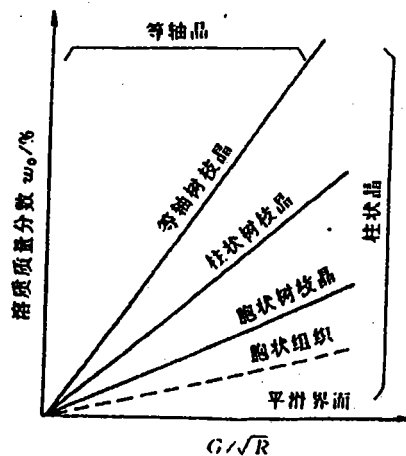


图 17

小结：前面讲述的是单相固溶体的凝固，重点是两个基本概念和相关的内容：

1、边界层

什么是边界层？什么情况下会形成边界层？如何根据边界层区分正常凝固和非正常凝固？描述边界层存在与否的参数（平衡分配系数 k_0 和有效分配系数 k_e ）是如何定义的？根据 k_e 的大小不同可以将凝固过程分为哪三种典型情况？

2、成分过冷

成分过冷是之什么情况下形成的过冷？在单相固溶体凝固时成分过冷是怎样形成的？形成成分过冷的临界条件是什么？它与哪些因素有关？成分过冷如何决定单相固溶体中的晶粒的形貌？

§ 9 共晶凝固

一、共晶组织分类及形成机理

共晶形貌多姿多彩，最常见的有片状和棒状

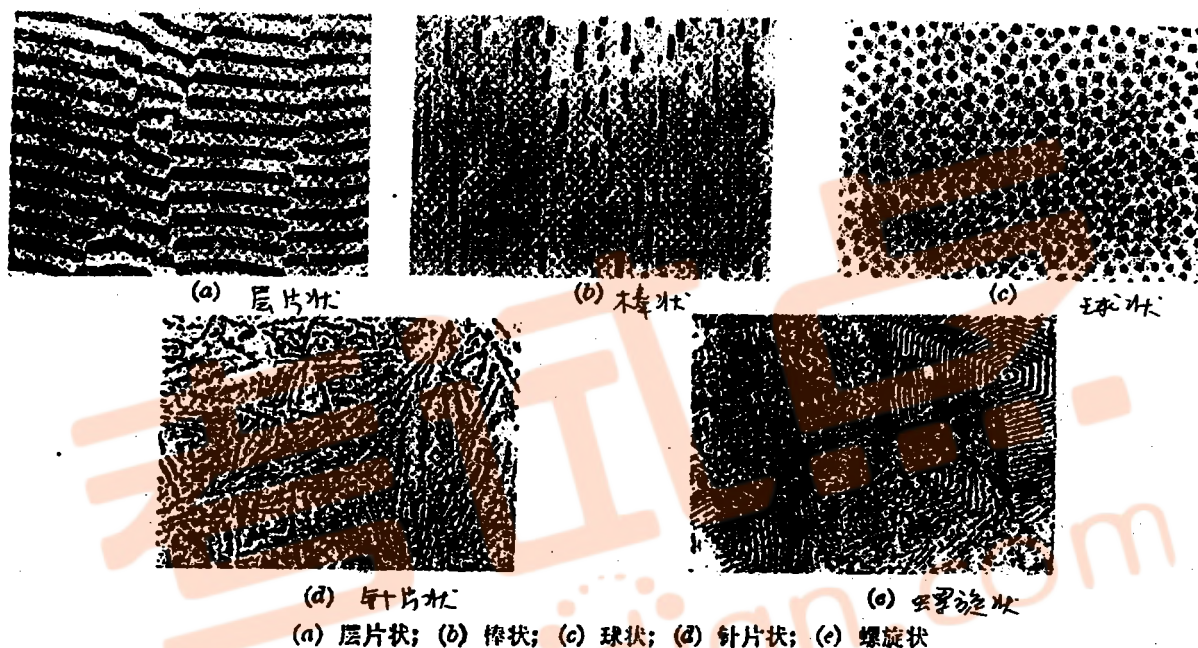


图 19

按界面结构分类：

1、金属—金属型（粗糙—粗糙界面）共晶

共晶两相均为金属，两相的液—固界面均为微观粗糙界面，两相元均是金属的共晶系属这种类型；

2、金属—非金属型（粗糙—光滑界面）共晶

共晶两相中一相为金属（或合金），另一相为非（或亚金属）

金属相的液—固界面均为微观粗糙界面，非金属（或亚金属）相的液—固界面均为微观光滑界面；

3、非金属—非金属型（光滑—光滑界面）共晶

共晶两相均为非金属，很少研究。

1、金属—金属型共晶

(1) 形貌

主要是片状或棒状，影响形貌的主要因素有两个：

● 两相的相对体积分数

减小界面能。

计算表明当两相中的一相体积分数小于27.6%时易形成棒状，此时形成棒状共晶的界面积小，反之形成片状，计算方法详见教材 p274-275；

● 两相之间的界面能

若两相之间有固定的位向（取向）关系，则形貌一般是片状，

因为此时界面上原子的匹配好，界面能低。

如在 $\text{Al}-\text{CuAl}_2$ 共晶中两相之间有如下位向关系，则形成片状共晶。

$$(111)_{\text{Al}} // (211)_{\text{CuAl}_2}$$

$$[\bar{1}01]_{\text{Al}} // [\bar{1}20]_{\text{CuAl}_2}$$

(2) 片状共晶形成机理

a. 形核 搭桥机制

- 在一定的过冷度 ΔT_E 下，有一相先形核；
- 另一相依附与第一相形核；
- 同一相的共晶片通过搭桥形成。

b. 长大 原子垂直于界面的扩散

片状共晶长大时每一片的液-固相界面上，固相要排出溶质（溶剂）原子，因此扩散是沿与片界面垂直的方向进行。这种扩散方式为邻近片的生长提供了所需的原子，使长大过程得以进行。

c. 片间距 λ

片状共晶的片间距 λ 是个重要参数，它对共晶材料的性能有重要影响，决定 λ 大小的主要因素是过冷度，过冷度大，凝固速度高，片间距小，共晶的强度高，符合 Hall-Patch 公式。

$$\lambda = \frac{k}{\sqrt{R}}$$

式中 R 为凝固速度，

k 为常数，取决于合金本身。

$$\sigma = \sigma^* + m\lambda^{\frac{1}{2}}$$

σ^* 是与合金本身性质相关的常数；

m 为常数， σ 是合金屈服强度

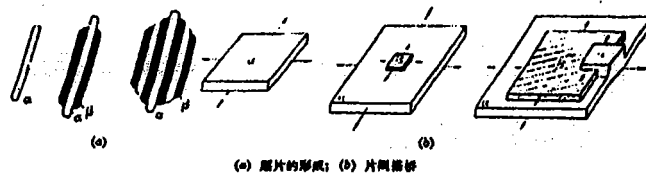


图20

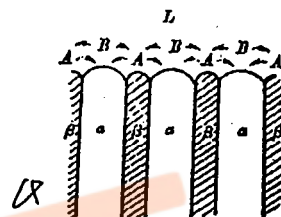


图21



2. 金属-非金属型共晶

(1) 形貌

多姿多彩，如：针状、骨骼状、螺旋状等

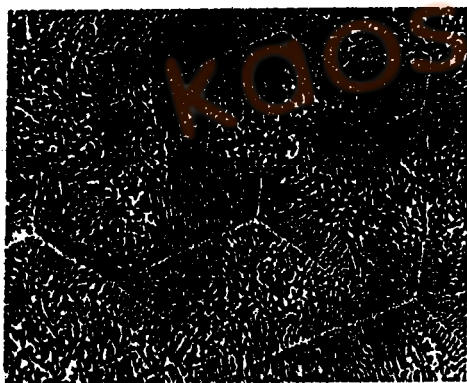


图22 Bi-Pb 共晶

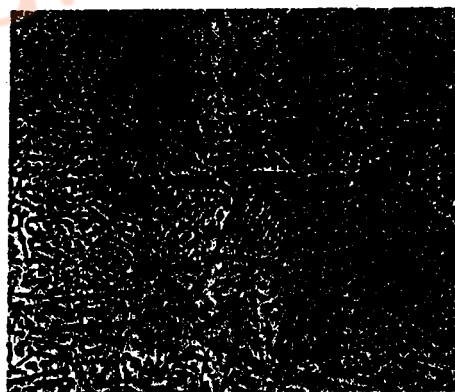


图23 Al-Si 共晶

(2) 复杂形貌的形成机理

共晶两相结晶前沿（液-固界面）过冷度（动态过冷度、成分过冷）不同。

二、片层生长动力学 可自学，不作要求

三、共晶界面的稳定性

用成分过冷理论解释共晶界面的不稳定性

1. 纯二元共晶

对于金属—金属型共晶两相结晶前沿的动态过冷度均很小，不会因溶质聚集而产生成分过冷，因此界面稳定。如果凝固时铸型的过冷度 (T_D) 大，也有产生成分过冷的可能。

对于金属—非金属型共晶。两相结晶时前沿动态过冷度不同，动态过冷度大的一相前沿易形成溶质原子聚集，形成成分过冷，因而形成枝晶。

2、含杂质的二元共晶

杂质原子容易在结晶前沿聚集，促使成分过冷的形成，因而可能生长成枝晶。

3、伪共晶

非共晶成分得到共晶组织

从凝固的角度，形成伪共晶的必要条件：

- 结晶前沿的界面上成分接近共晶成分；凝固时溶质原子积聚，容易实现。
- 共晶片生长过程中要界面保持平直界面，不形成枝晶，要求没有很大的成分过冷区。



图24

√§10 铸锭（件）的组织与缺陷

一、典型的铸锭（件）宏观组织

通常有三个晶区：

1、表层细晶区

靠模壁，强烈过冷导致在模壁上的非均匀形核

2、柱状晶区

模型温度升高，过冷度减小，晶粒垂直与模壁生长。

两种形式：

平直界面 纯金属

树枝晶 固溶体

立方金属柱状晶的长轴取向为 $\langle 100 \rangle$ 方向，

称之为铸造组织。

3、中心等轴晶区

在铸锭的心部形成粗大的等轴晶（不是球状，但各个方向上的尺度在同一数量级上。

形成原因：

- 成分过冷 随柱状晶向中心推进，成分过冷区扩展至铸锭中心部位。由于过冷，中心部位大量形核；
- 熔液对流 金属液注入铸锭后，温度分布不均匀，靠外壁部位温度低，中心部位温度高，形成对流，致使细晶被卷入；
- 枝晶局部被重熔产生籽晶，二次晶的根部细容易被熔掉致使枝晶落。

4、影响铸锭组织的因素

- 浇铸速度 速度高有利于柱状晶形成
- 铸型的散热条件 散热快，冷却速度高，有利于柱状晶形成 定向散热也有利于柱状晶形成
- 熔液成分 纯度高有利于柱状晶形成 柱状晶过于发达时会形成穿晶，不利于后续加工。

5、铸锭组织对性能的影响

- 柱状晶区过大不利于后续的形变加工
- 柱状晶会导致铸锭或铸件的各向异性，尤其是形成铸造组织；

二、铸造缺陷

1、缩孔（见教材 p283 图 7.93）

● 集中缩孔

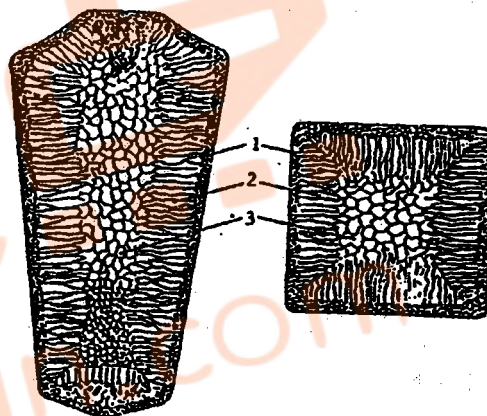


图25

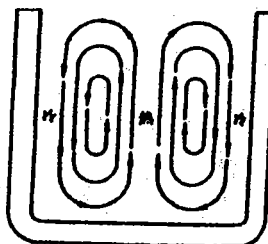


图26

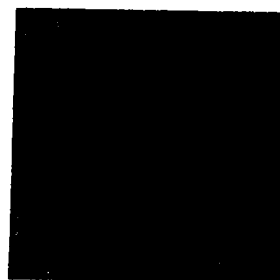


图27

- 分散缩孔 疏松 对铸锭的性能有害

缩孔的形式与凝固方式有关，壳状凝固不易形成疏松，糊状凝固容易形成疏松，固相线—液相线之间距离越大，越易形成糊状凝固，导致疏松。（见教材 p283 图 7.94）

2. 偏析

偏析的分类：

- 宏观偏析：正常偏析、反偏析、比重偏析
- 显微偏析：胞状偏析、枝晶偏析、晶界偏析

(1) 宏观偏析

- 正常偏析 按前面所述的凝固规律形成的偏析

对于 $k_0 < 1$ 的情况，铸锭心部溶质浓度高，提高冷却速度有利于减轻正常偏析

- 反偏析 心部浓度比外部高 ($k_0 < 1$)

不常见，机理也不是很清楚

通常认为反偏析的形成条件有两个：

■ 凝固过程中形成的树枝晶间有间隙，溶质原子通过间隙从心部流向外部

■ 凝固时液相内析出气体，心部气压高，促使液流从内向外

- 比重偏析 初生相密度小，上浮

如亚共晶材料中形成的先共晶相，如果其密度小于液相，则会上浮，导致比重偏析
提高冷却速度可减轻比重偏析

(2) 显微偏析

- 胞状偏析 成分过冷较小时形成胞状组织，胞间溶质原子聚集，形成胞状偏析。

- 枝晶偏析 成分过冷度较大时形成枝晶，枝晶间溶质原子富集，形成枝晶偏析。

- 晶界偏析，溶质原子富集在最后凝固的晶界部分，形成晶界偏析。结晶速度低的合金晶界偏析倾向大。
显微偏析对后续的热加工不利，可以通过均匀化退火予以消除。



图 28



图 29

第八章 三元相图

§ 1 基本概念

三元系：三个组元组成的合金系

独立变量：温度 T 组元浓度 X_A, X_B ($X_C=1-X_A-X_B$) (≤ 1)

三元相图的几何形状：

完整的三元相图：空间三维模型，

实用三元相图：平面图（截面面图和投影图）

一、三元相图的成分表示方法

1、等边三角形（图 1）

● 成分三角形

● 三角形中的点如何表示成分

$$X_A = Ca, X_B = Ab, X_C = Bc,$$

$$\text{可证： } X_A + X_B + X_C = 100\%$$

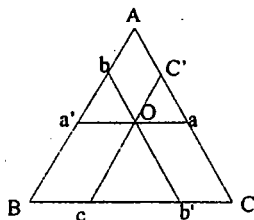


图 1

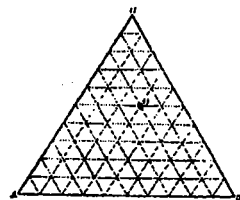


图 2

● 网格三角形（图 2）

用途：相当于坐标纸。已知三件形中某一点的位置，可用网格三角形测出该点对应的材料的成分

● 成分三角形中的特殊的点和线（图 3）

➤ 顶点：纯组元 ✓

➤ 平行于三角形某边的直线：此材料中和边相对的组元含量相等 ✓

α ➤ 过三角形顶点的直线：对应的材料中两组元浓度比相等 ✓ 学会图 5（相似三角形）

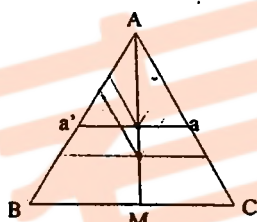


图 3

$$\frac{X_B}{X_C} = \frac{CM}{BM}$$

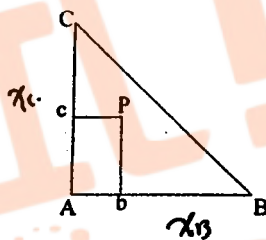


图 4

2、直角三角形表示法（图 4）

P 点的成分： $X_B = Ab, X_C = Ac, X_A = 1 - X_B - X_C$

3、其它表示法

(1) 等腰成分三角形 (2) 局部图形

二、自由能—成分曲面和公切面法则

1、三元相图中的相律 ✓

$$f = C - P + 1 \quad \because C = 3 \quad \therefore f = 0 \text{ 时, } P = 4 \checkmark$$

最多只能是四相平衡； $\Delta p = 0$

$P = 1$ 时， $f = 3$ ， 有三个自由度 ✓

因此自由能与成分的关系要用空间曲面表示。（图 5）

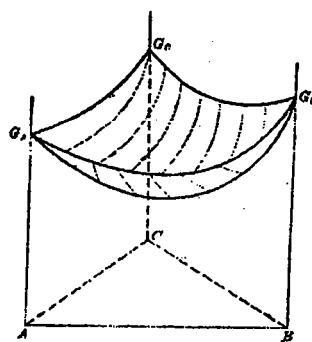


图 5

2、公切面法则

● 两相平衡

公切面可在自由能—成分曲面上滚动，得到一对共轭曲线，这对曲线上的点是一一对应的，对应点之间的连线称之为连接线（图 6）

● 三相平衡 公切面是唯一的 ✓（图 7）

● 四相平衡 有公切面，四点共面 ✓

多看几遍

三、杠杆定理和重心法则

1、杠杆定理

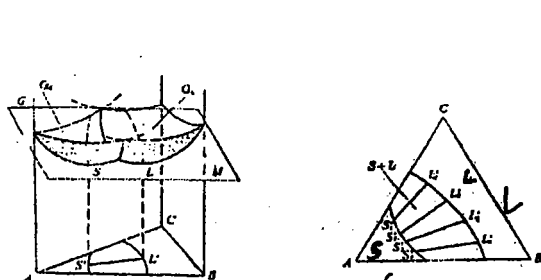


图 6

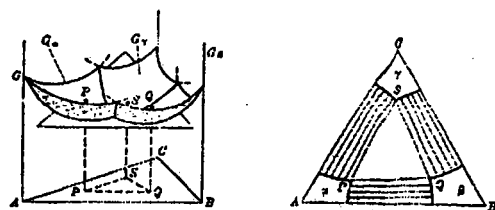


图 7

(1) 共线法则

当三元系处于两相平衡时，此两相的成分点和材料的成分点位于成分三角形的同一直线上。此线即为连接线。(图 6)

(2) 杠杆定理 (图 8)

成分三角形中有一点 O，该点代表的材料由两相组成，

其中：a 点表示 α 相的成分，b 点表示 β 相的成分

则：两相的百分数分别为：

$$\alpha\% = \frac{ob}{ab} \quad \beta\% = \frac{oa}{ab}$$

√ 2. 重心法则 (图 9)

三元系中 O 点代表的材料由三相组成，三相的成分点分别为：p(α)、Q(β)、S(γ)

$$W_\alpha = \frac{OM}{PM} \times 100\%$$

$$W_\beta = \frac{OR}{QR} \times 100\%$$

$$W_\gamma = \frac{OT}{ST} \times 100\%$$

重心法则也可用行列式表示

§ 2 三元匀晶相图

在液态和固态三组元完全固溶

如：Ag-Au-Pt Cu-Ni-Pt 等三元系

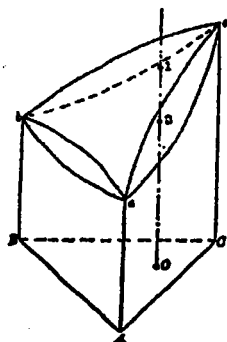
一、立体模型 (图 10)

三个侧面：三个匀晶相图 √

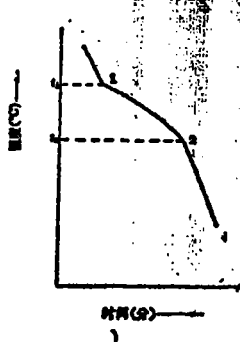
三侧面之间：一对共轭曲面 √

共轭曲面之间 L+α 两相区 √

上凸曲面——液相面 下凹曲面——固相面 √

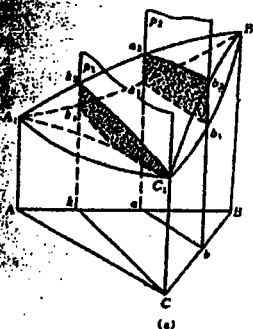


(a) 模型

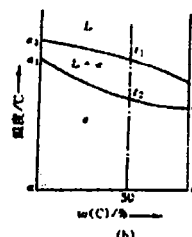


(b) 冷却曲线

图 10



(a)



(b)

图 11

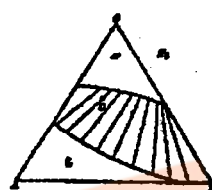
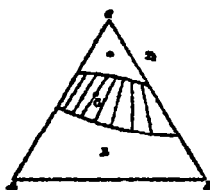
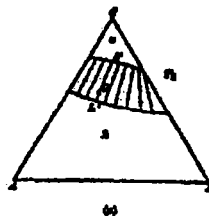
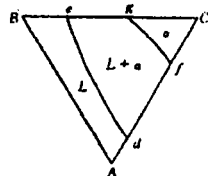
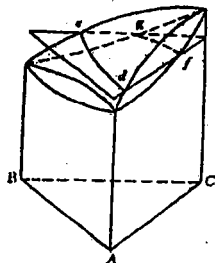
二、垂直截面 (图 11)

三元相图的垂直曲面有两种形式:

- 1、固定某一组元含量: 类似于二元匀晶相图, 但两端不封口, 且两端不代表组元。✓
- 2、截面通过三角形某一顶点 一端封口。✓

✓ 垂直截面的用途: 确定在截面范围内的材料组织和相变温度。

注意 (1) 不能用杠杆定理; ✓ (2) 使用前必须弄清垂直截面测定的条件。✓ 哪一组成分团定



新自由主义
现实主义

图 12

三、水平截面 (图 13)

T = 常数 在某一温度下用平行于底面三角形底的平面截立体模型, 得到水平截面。

对匀晶相图, 只有在液相面与固相面之间的水平截面才有意义。

- 1、连接线: 共轭曲线对应点的连线
自由焓—成分曲面公切面切点连线
- 2、用途: 计算两相平衡时各相的相对百分数。
- 3、连接线的确定: 实验测定。

五、等温线投影图 (图 14)

✓ 垂直截面的缺陷: 限于某一组元固定的材料 ✓

✓ 水平截面的缺陷: 限于某一固定温度

✓ 投影图: 反应不同温度的状态, 将不同水平截面上的液相线和固相线分别投影到两个成分三角形内, 得到等温线投影图。

用途: 研究凝固过程、开始凝固温度 → 结晶完成温度

六、组元在固态时有限固溶的匀晶相图

有些组元之间在固态下有限固溶, 此时相图中会出现两相区, 它由溶解度曲面包围而形成。

- 1、一对组元有限固溶 一对共轭曲面 (图 15、16)
- 2、两对组元有限固溶 两对共轭面 (图 19)
- 3、三对组元有限固溶 三对共轭面 (图 20)

共轭面之间可以是互相独立, 也可能相交 ✓

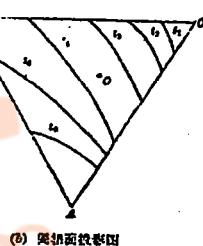


图 14

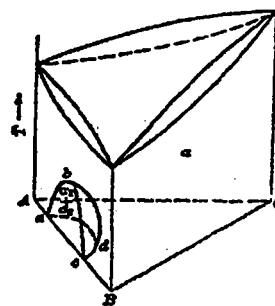


图 15

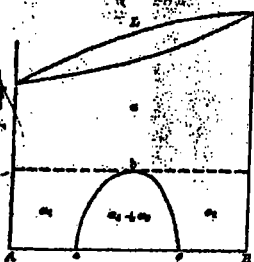


图 16

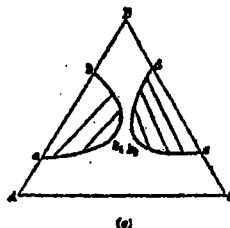
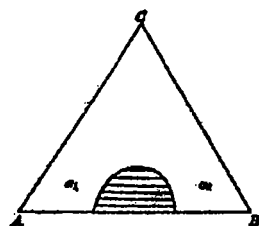
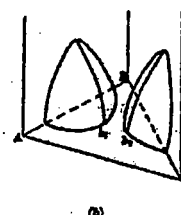
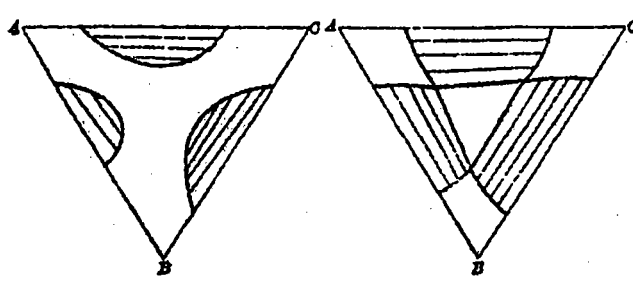


图 17



表



互不相溶

相图

图 18

§3 三相平衡三元系

一、三相平衡区

空间模型: (图 19)

三棱边是曲线的三棱柱, 三条棱边称之为单变量线。

用水平面去切空间模型—三角形

所以水平截面上的三相区是三角形(边是直线)

二、几种典型的三相平衡三元系

1、两个共晶、一个匀晶二元系组成的三元系

(1) 空间模型 (图 20, 21)

• 曲面

> 液相面 空间模型中最上面的两个曲面

$(T_A T_C e_1 e)$, $(T_B e e_1)$

> 固相面 图中画阴影线的面

$(T_A T_C a_1 a)$, $(T_B b b_1)$

> 溶解度曲面

$(a a_1 c_1 c)$, $(b b_1 d_1 d)$

> 三相区界面

$L \rightarrow \alpha + \beta$

$(a a_1 e_1 e)$, $(b b_1 e_1 e)$, $(a a_1 b_1 b)$

• 相区 反应开始面 终止面

> 单相区 三个: L 相区, α 相区, β 相区

> 两相区 三个: $L + \alpha$, $L + \beta$, $\alpha + \beta$

> 三相区: $L + \alpha + \beta$

三相区 (图 22) 的上下端封闭为直线:

$(a e b)$, $(a_1 e_1 b_1)$

三相区的反应开始面:

$(a e e_1 a_1)$, $(e e_1 b_1 b)$

三相区的反应终止面:

$(a a_1 b_1 b)$

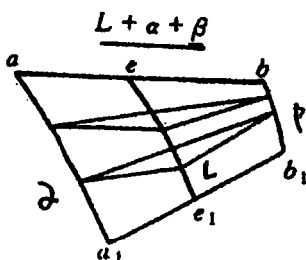
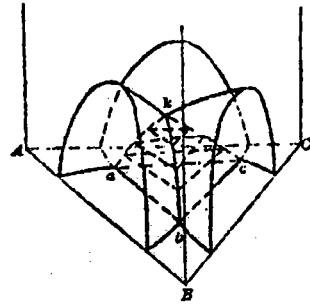


图 22



三相平衡

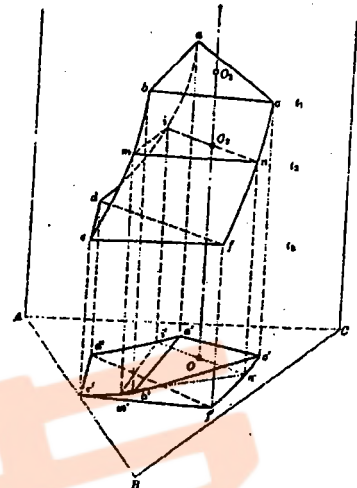


图 19

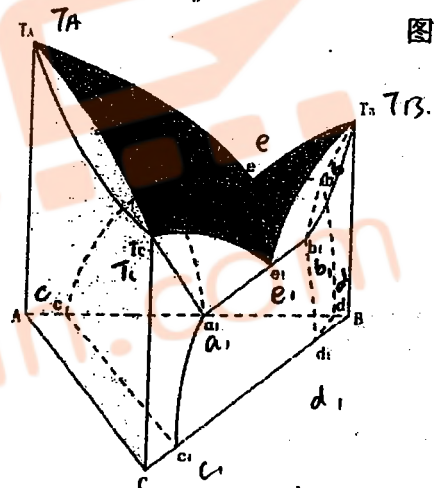


图 20

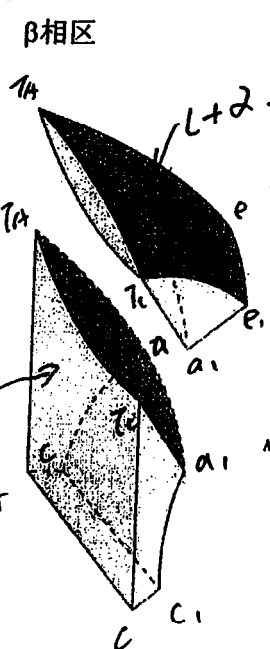
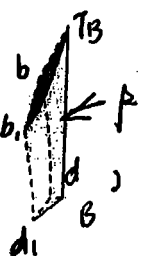


图 21



(2) 投影图 (图 23)

- 将空间模型中的单变量线投影到底面成分三角形
- 从投影图可以看出在三相区内温度变化时, 各相成分变化的走向
- 从投影图可以看出三相区的投影, 从而对成分进行区划
- 根据投影图可以做出各种成分的热分析曲线示意图

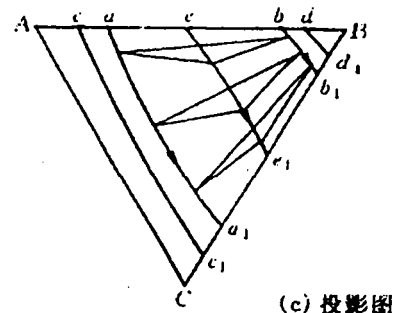


图 23

(3) 水平截面 (图 24)

截面的高度不同, 所得的截面也不同。

用水平截面可以得知在相应温度下各相区的成分范围, 以及各种成分的材料在此温度下的组成相。

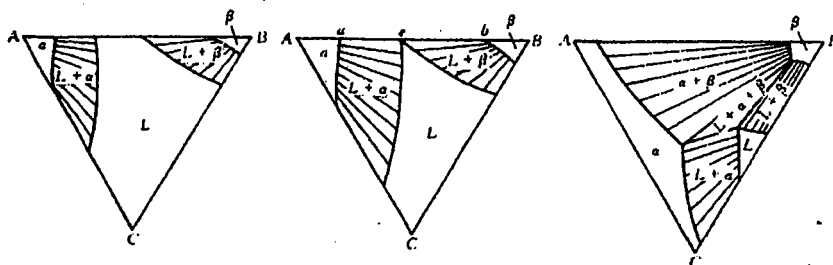


图 24

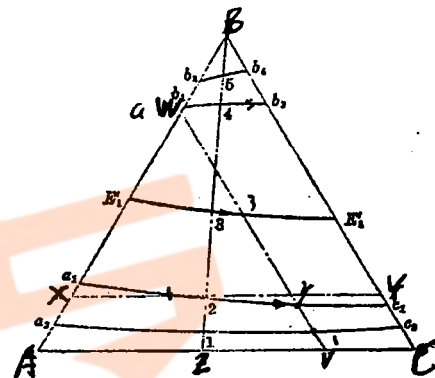


图 26

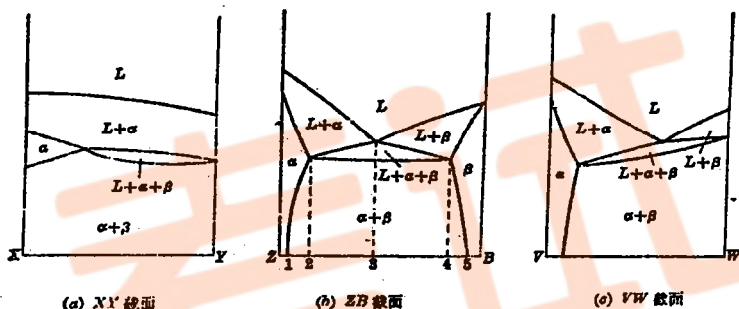


图 25

(4) 垂直截面 (图 25)

- 可以根据需要在不同的位置 (图 26) 截得垂直截面
- 用垂直截面可以准确地得到截面成分范围内各成分材料在各温度下的组成相

对于三元相图, 不能在垂直截面上用杠杆定理

三、其它类型三相平衡三元系

1、两包晶、一匀晶构成的三元相图 (图 27)

2、一共晶、一包晶、一匀晶构成的三元相图

三相区分成两部分 (图 28)

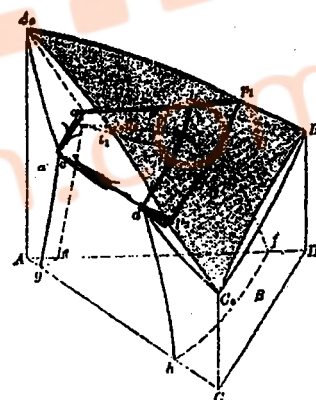


图 27

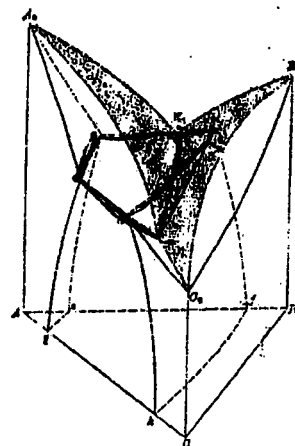


图 28

§ 4 三元共晶相图

特点:

- 1、AB BC CA 均为二元共晶系
- 2、发生 $L \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$ 四相平衡共晶反应
- 3、四相平衡反应温度小于各二元系三相平衡反应温度

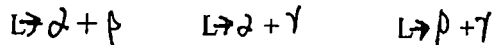
一、空间模型 (图 29)

曲面

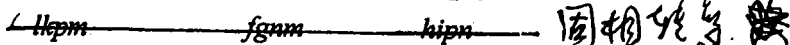
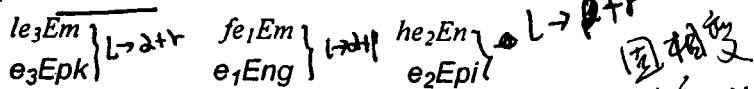
1. 液相面 ae_1Ee_3 be_1Ee_2 ce_3Ee_2

2. 固相面 $afml$ $bgnh$ $ckpi$

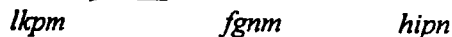
√3、三相共晶反应区界面



反应开始面:



反应终止面

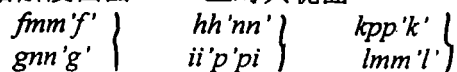


4、四相平衡面



5、溶解度曲面

三对共轭面



相区

- 3个 1、单相区 L α β γ
 6个 2、两相区 $\alpha + \beta$ $\beta + \gamma$ $\gamma + \alpha$ $L + \alpha$ $L + \beta$ $L + \gamma$

- 4个 3、三相区 $L + \alpha + \beta$ $L + \beta + \gamma$ $L + \gamma + \alpha$ $\alpha + \beta + \gamma$
 三相区的特点: 上端封闭为一条直线, 下端与四相区相接接口为三角形
 在 $\alpha + \beta + \gamma$ 相区发生的反应如图 30

- 4、四相平衡区 $mnpabc$ 发生四相平衡反应: $L_E \rightarrow \alpha_a + \beta_b + \gamma_c$ $L_E \rightarrow \alpha_m + \beta_n + \gamma_p$

图 31 为空间模型中个相区的分解图

三棱台区域发生互析反应

二、水平截面 (图 32)

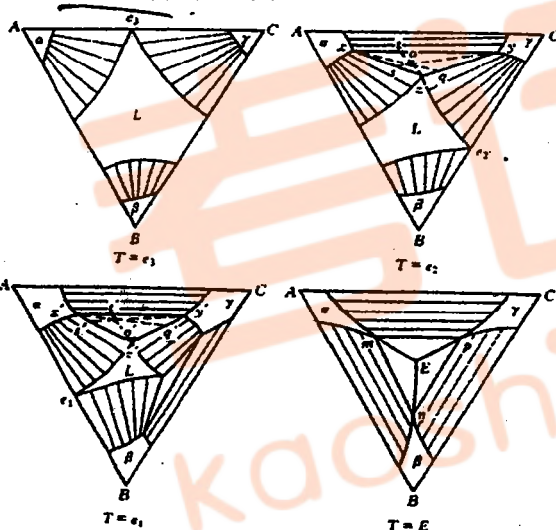


图 32

三、垂直截面 (图 33、34)

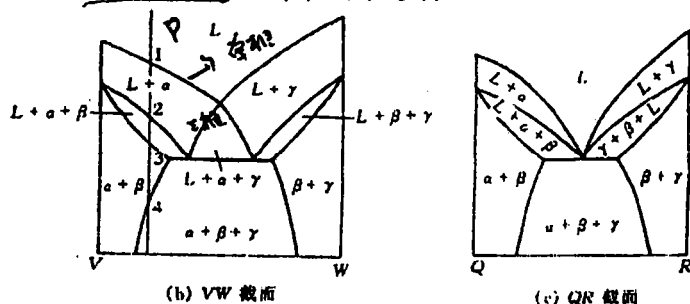


图 33

按图 34 所示方位截三元相图空间模型所得的垂直截面如图 33 所示。

四、综合投影图 (图 35)

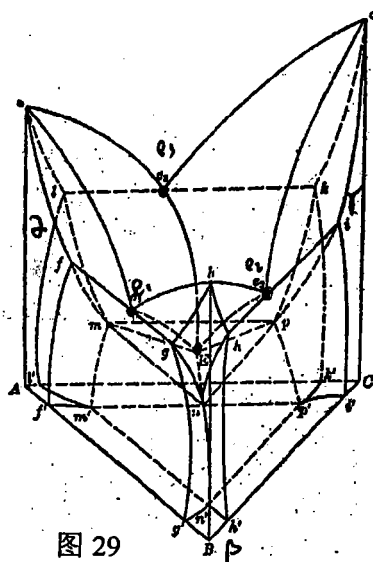
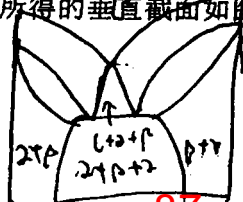


图 29

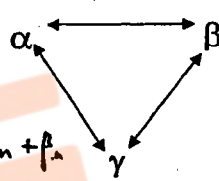


图 30

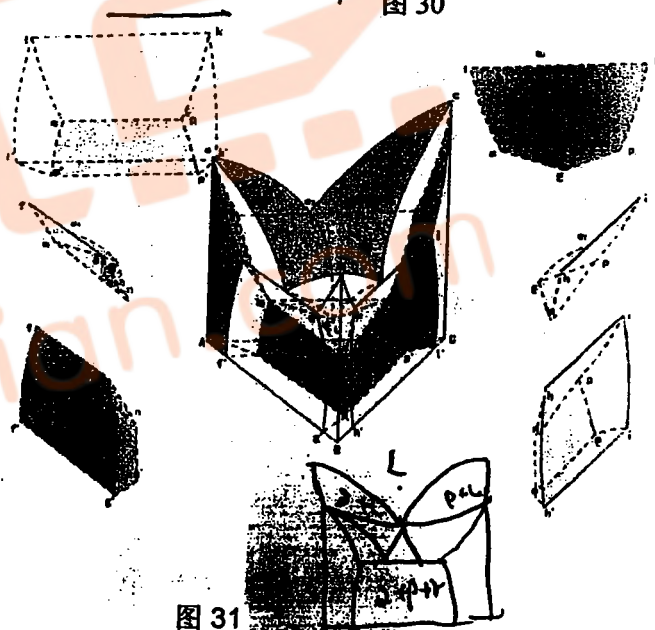


图 31

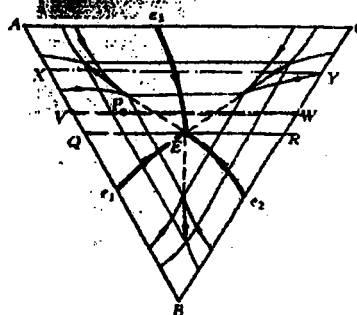


图 34

共晶 固相转变 三相区
 7-9 三相区

8-6

CP

1、作法：将每个三相区的三条棱边（单变量线）投影到成分三角形

- 可得到各个面的投影
 - 可得到各相区的投影
 - 各种成分的平衡冷却过程
 - 组织分区图（图 36）
- 典型成分的热分析曲线：

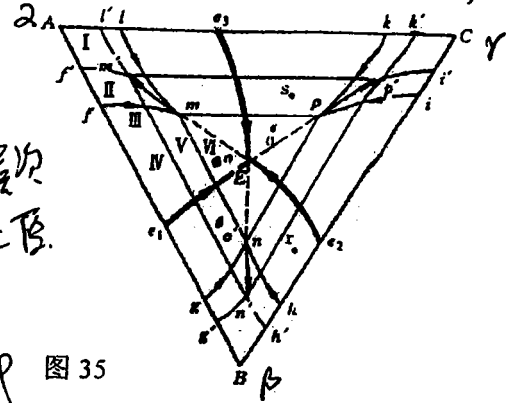


图 35

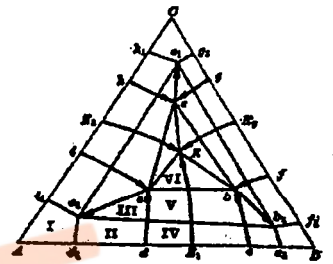
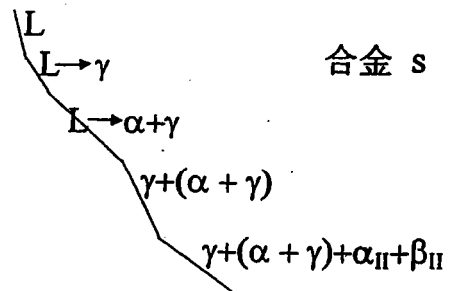
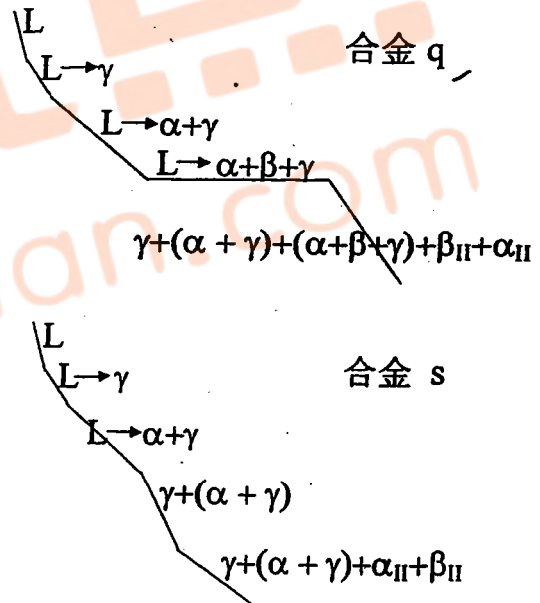
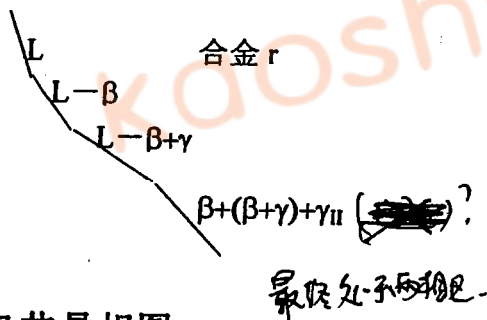
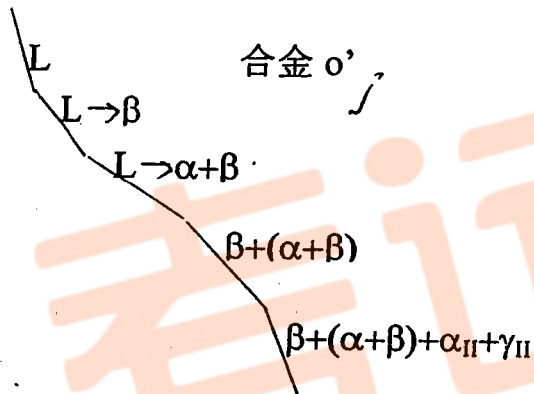
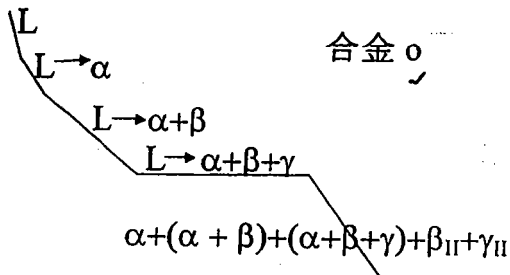


图 36

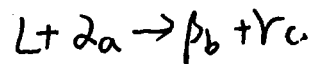
图 5-128 组织分区图
I— α ; II— $\alpha+\beta$; III— $\alpha+\beta+\gamma$;
IV— $\alpha+(\alpha+\beta)$;
V— $\alpha+(\alpha+\beta)+\text{少量}\gamma$;
VI— $\alpha+(\alpha+\beta)+(\alpha+\beta+\gamma)$



§ 5 包共晶相图

一、概述

- 包共晶反应 $L_0 + \alpha_a \rightarrow \beta_b + \gamma_c$ 从反应相看像共晶，从生成相看像包晶许多三元系中有包共晶反应，如 Cu-Sn-Zn, Cu-Al-Ni 等
- 四相反应区——四边形
- 四相反应区上、下方均与三相平衡区相接，(图 37)
上方的两个三相平衡区可能是：
 - $L \rightarrow \alpha + \beta$ $L + \alpha \rightarrow \gamma$
 - $L \rightarrow \alpha + \beta$ $L \rightarrow \alpha + \gamma$



> $L + \alpha \rightarrow \beta$ $L + \alpha \rightarrow \gamma$

下方:

$\alpha + \beta + \gamma$

$L + \beta + \gamma$ 可能是: $L \rightarrow \beta + \gamma$ 或 $L + \beta \rightarrow \gamma$

即无论是上方和下方各种搭配都可能, 关键是包共晶反应的温度必须在两个二元系的三相平衡反应温度之下, 在另一个二元系的三相平衡反应温度之上。

四相平衡反应面的上下接口如图 38 所示。

二、典型实例一: 包晶+共晶——包共晶——共晶+三固相 (图 39)

1、空间模型

1) 液相面 ✓

A_0E_2Pp B_0E_1Pp $C_0E_2PE_1$

2) 固相面 ✓

A_0dai B_0ebf C_0hcg

3) 三相平衡区界面 ✓

$L + \alpha + \beta$ 相区

上端封口, 下端 ΔabP $L + \alpha \rightarrow \beta$

$dpPa$ (开始)

$deba$ (终止) $pPbe$ (终止) $L + \beta \rightarrow \gamma$

$L + \alpha + \gamma$ 相区

上端封口, 下端 ΔaPc $L \rightarrow \alpha + \gamma$

$(L + \alpha \rightarrow \beta) \rightarrow iaPE_2$ (开始) $hcPE_2$ (开始) $L + \beta \rightarrow \gamma$

$iach$ (终止) $\alpha + \gamma$

$L + \beta + \gamma$ 相区

上端 ΔcPb , 下端封闭成一条直线 $L \rightarrow \beta + \gamma$

$C + \gamma \rightarrow gE_1Pc$ (开始) fe_1Pb (开始) $L + \beta$

$cgfb$ (终止) $\beta + \gamma$

$\alpha + \beta + \gamma$ 相区

上端 Δabc , 下端 $\Delta a_1b_1c_1$

三个侧面 aa_1c_1c aa_1b_1b bb_1c_1c

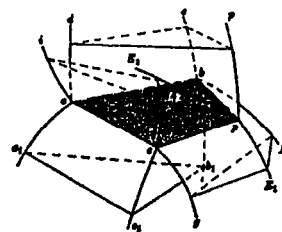


图 4-14 包共晶转变平面上下两侧的三相平衡棱柱

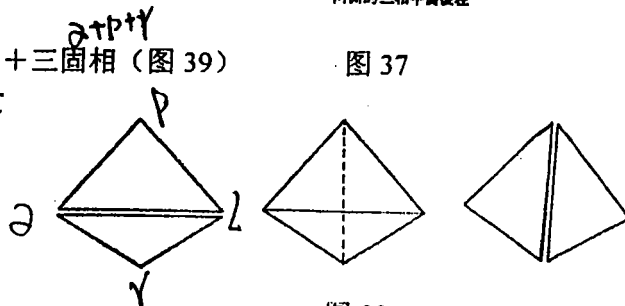


图 37

图 38

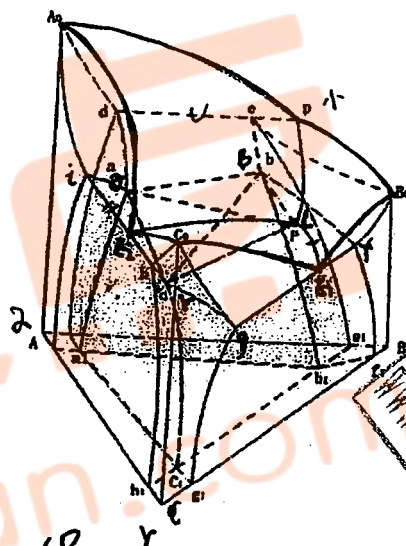


图 39

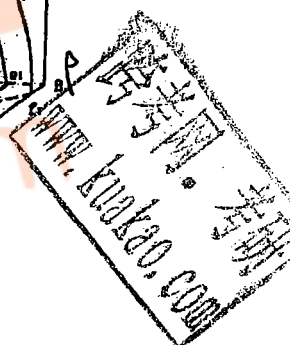
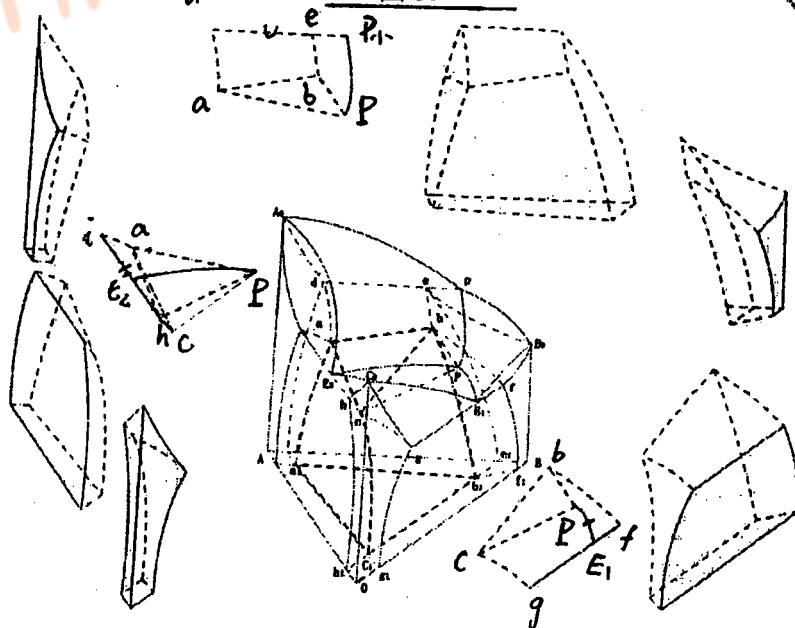


图 40 是空间模型中个相区的分解图

图 40



二、截面图

1、垂直截面 不同位置的截面不同 (图 41)

2、水平截面 不同高度的截面不同 (42)

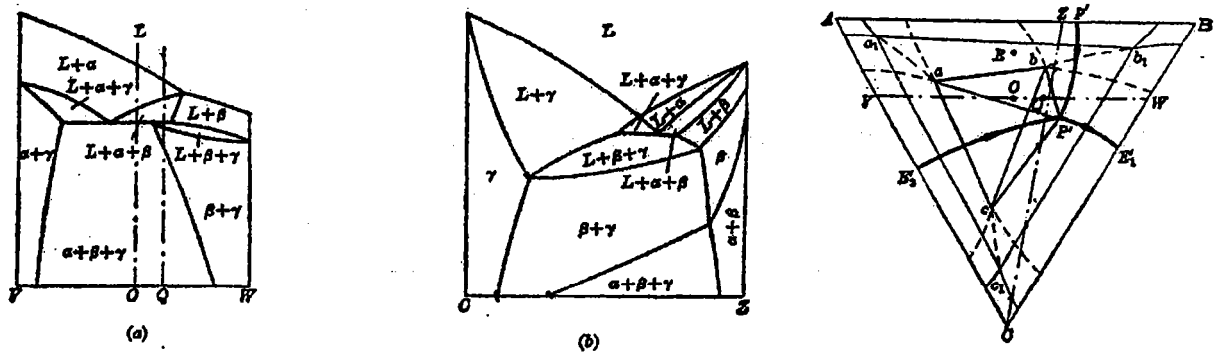


图 41

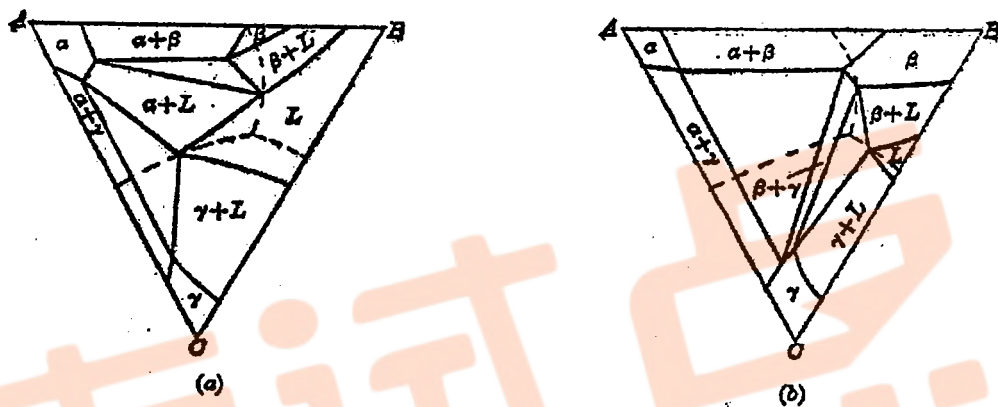


图 42

三、综合投影图 (图 43)

四、典成分的平衡冷却过程分析

(先根据投影图做, 再对照垂直截面验证)

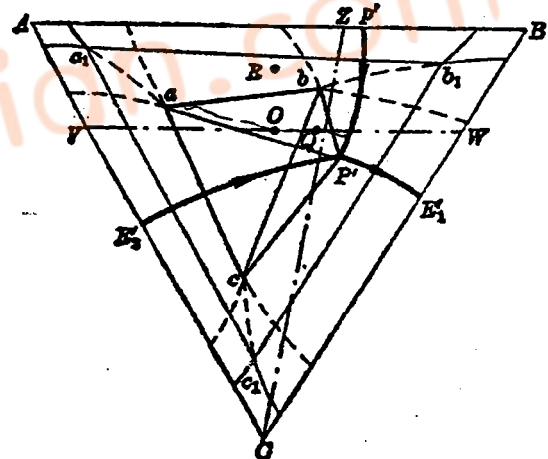
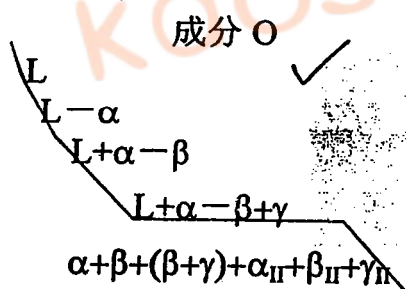
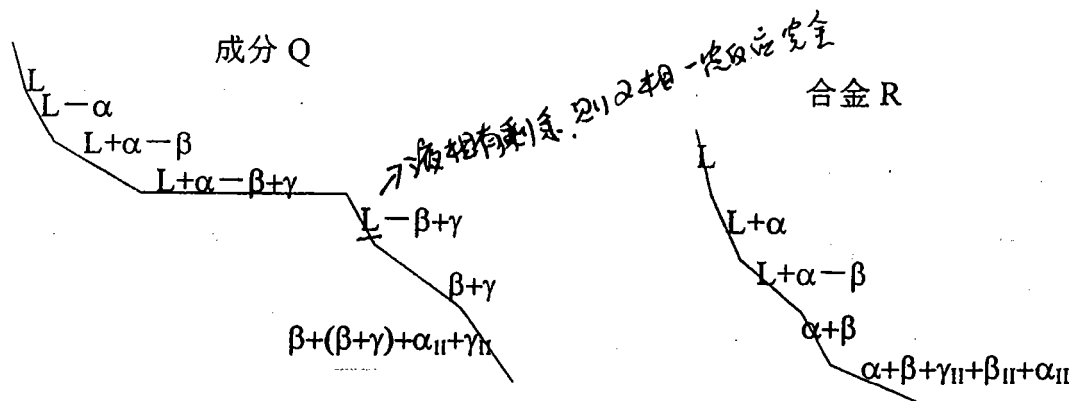


图 43



五、其它类型的包共晶相图

- 1、包晶+共晶——包共晶——包晶+三固相 (图 44)
- 2、包晶+包晶——包共晶——共晶+三固相 (图 45)
- 3、共晶+共晶——包共晶——共晶+三固相 (图 46)

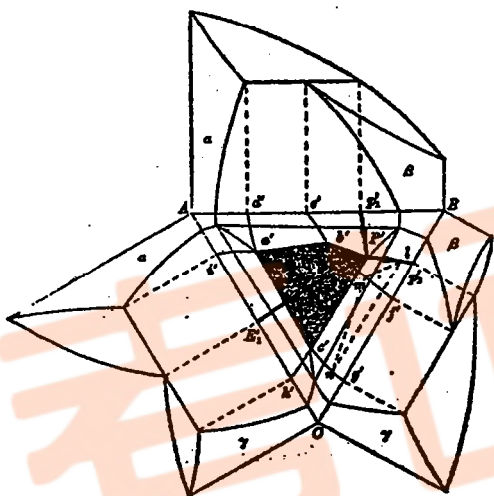


图 44

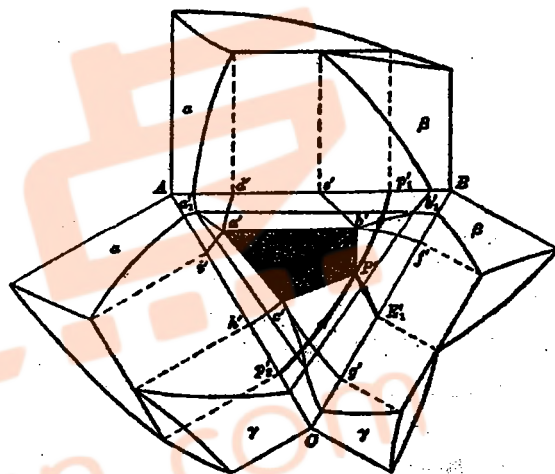


图 45

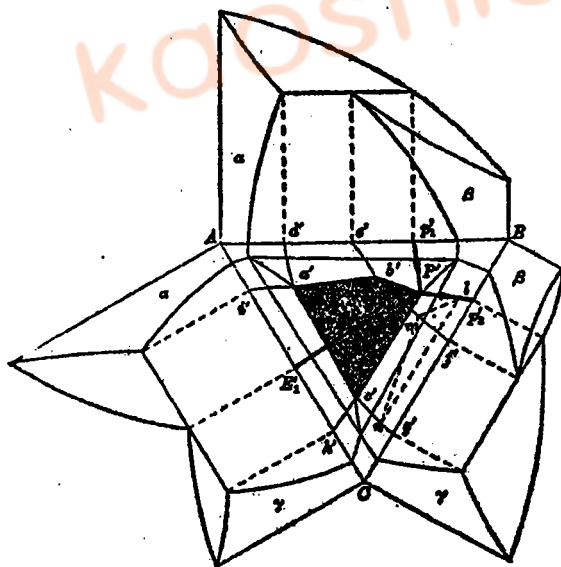


图 47

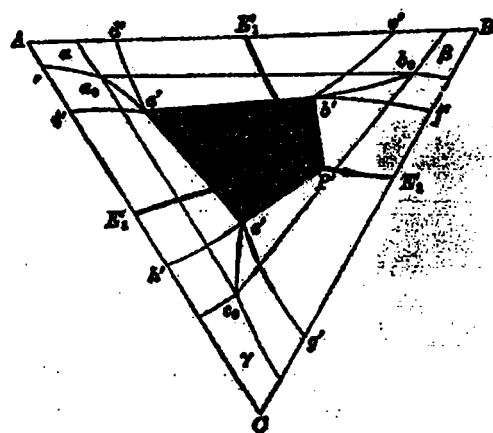


图 46

四、 从二元相图推测三元相图的投影图（草图）
（图 47）

§ 6 三元包晶相图

一、特点 （图 48）

- 1、存在四相平衡包晶反应 $L_p + \alpha_a + \beta_b \rightarrow \gamma_c$
 - 2、四相平衡区的上方一个三相平衡区，下方三个三相平衡区
- $$\begin{array}{l} L + \alpha + \beta \dots\dots L + \alpha + \beta - \gamma \dots\dots\dots L + \alpha + \gamma \\ L + \beta + \gamma \\ \alpha + \beta + \gamma \end{array} \left\{ \begin{array}{l} L + \alpha \rightarrow \gamma \\ L + \beta \rightarrow \gamma \end{array} \right.$$
- 上
- $L \rightarrow \alpha + \beta$

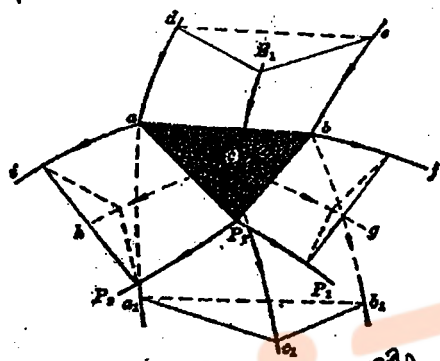


图 48

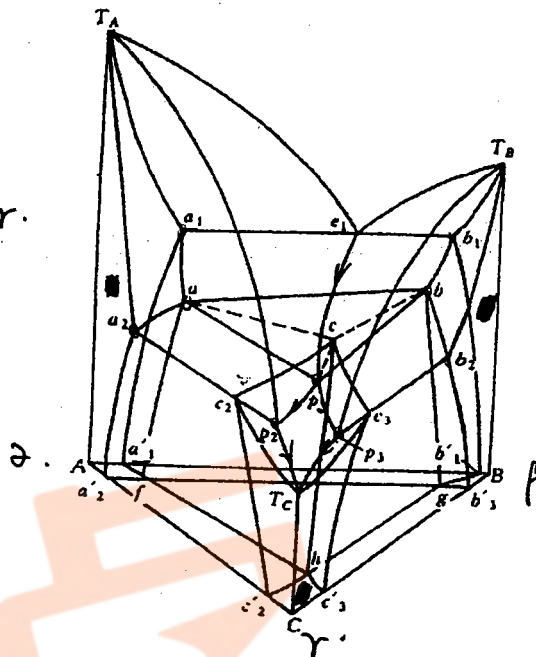


图 49

二、空间模型（图 49）

相区界面

- 1、液相面 $T_A e_1 p p_2$ $T_B e_1 p p_3$ $T_C p_2 p p_3$ ✓
- 2、固相面 $T_a a_1 a a_2$ $T_b b_1 b b_2$ $T_c c_2 c c_3$ ✓
- 3、溶解度曲面 $(a a_1 a_1' f, b b_1 b_1' g)$ $(b b_2 b_3' g, c c_3 c_3' h)$ $(a a_2 a_2' f, c c_2 c_2' h)$ ✓
- 4、三相平衡区界面
 $L + \alpha + \beta$ ($a_1 a p e_1$ 开, $b_1 b p e_1$ 开, $a b a$ 终) $L \rightarrow \alpha + \beta$
 $L + \gamma + \alpha$ ($a a_2 p_2 p$ 开, $a_2 a c c_2$ 终, $p_2 p c c_2$ 终) $L + \alpha \rightarrow \gamma$
 $L + \beta + \gamma$ ($b_2 b p p_3$ 开, $b_2 b c c_3$ 终, $p_3 p c c_3$ 终) $L + \beta \rightarrow \gamma$
 $\alpha + \beta + \gamma$ ($a c h f, a b g f, b c h g$)

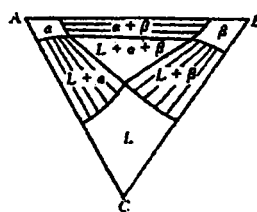
5、四相平衡区 $\Delta a p b$

三、截面图

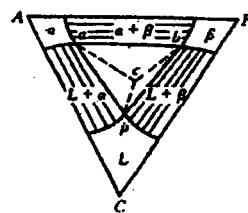
- 1、水平截面（图 50）✓
- 2、垂直截面（图 51）✓

四、投影图（图 52）

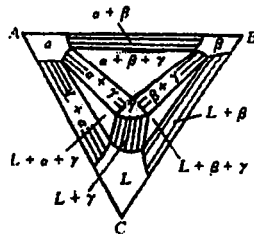
五、 典型合金平衡冷却过程 一练习题



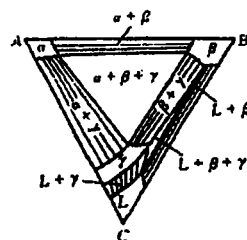
(a) $e_1 > T > p$



(b) $T = p$



(c) $p > T > p_1$



(d) $p_3 > T > p_3$

图 50

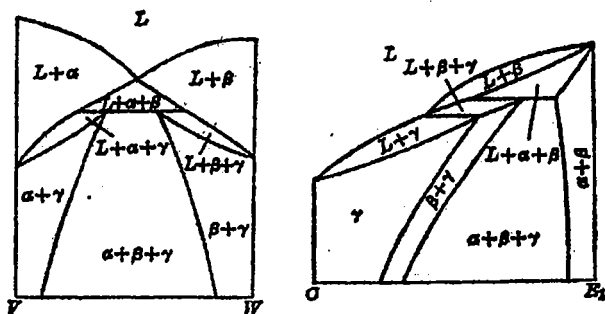


图 51

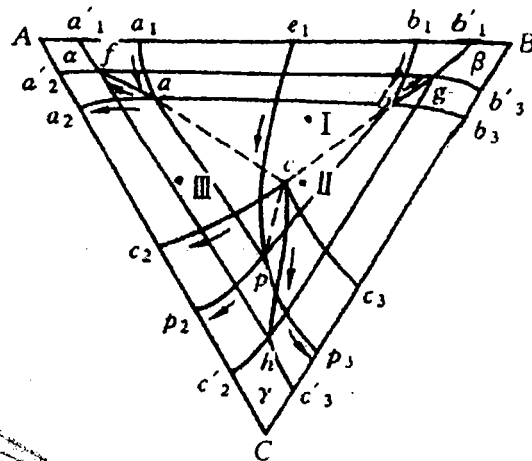


图 52

§ 7 三元系中的四相平衡小结

一、立体模型中的四相平衡区 (图 53)

	形状	上方	下方
共晶	三角形	三个三相平衡棱柱	一个三相平衡棱柱
包共晶	四边形	二个三相平衡棱柱	二个三相平衡棱柱
包晶	三角形	一个三相平衡棱柱	三个三相平衡棱柱

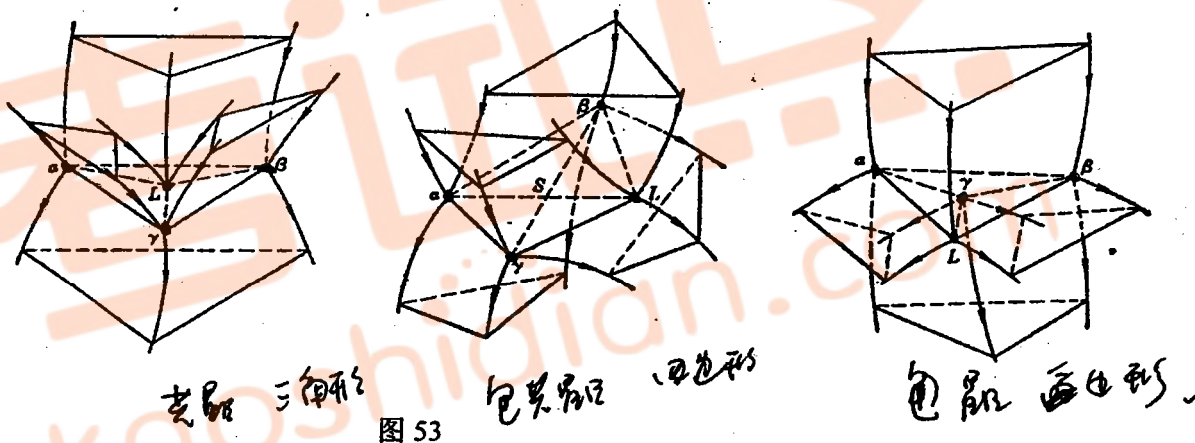


图 53

二、投影图中的四相平衡区

1、形状 与空间模型中相同

2、单变量线及走向在投影图中一般只有液相线标出箭头 (走向)

- 四相平衡区共有 4 个点，每个点上有三条单变量线
- 从液相线走向可判别四相平衡区的类型并写出反应式 (图 54)

■ 三箭头向里，共晶。

■ 两箭头向里，一箭头向外，包共晶

■ 一箭头向里，两箭头向外，包晶

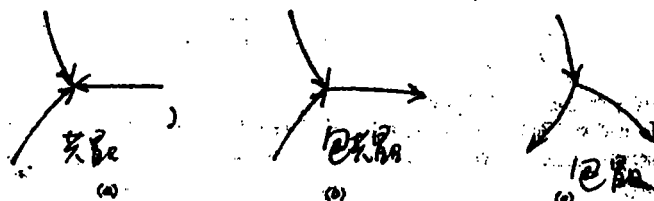


图 54

图 5-131 由液相面投影图判断四相平衡转变的类型

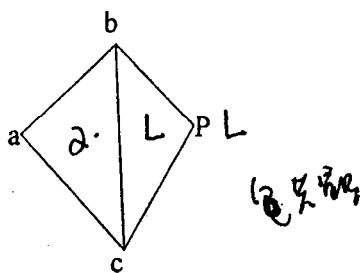


图 55

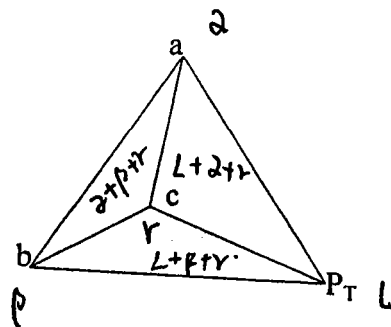


图 56

3、反应剩余相

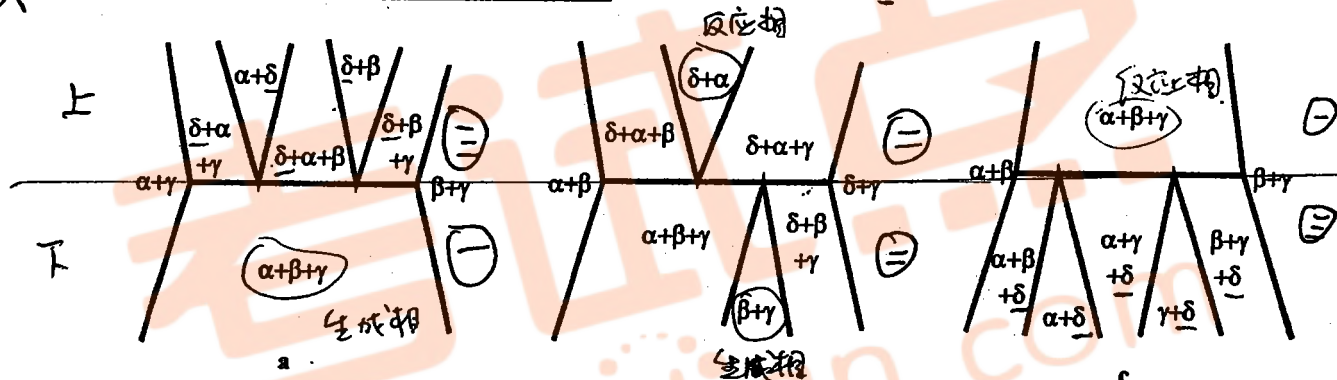
- $\left\{ \begin{array}{l} \text{共晶} \\ \text{包共晶 (图 55)} \\ \text{包晶 (图 56)} \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{无液相剩余} \\ \triangle abc \text{ 4相剩余,} \\ \text{除了 } P_T \text{ 点外, 都有剩余相} \end{array}$
- $\triangle Pbc$ L 相剩余。
- 三个小三角形内分别是: $\alpha+\beta+\gamma$, $L+\beta+\gamma$, $L+\gamma+\alpha$

三、垂直截面上的四相平衡区

1、水平线

2、根据水平线不一定能写出反应式 \checkmark

3、只有水平线上下共有四个三相区时才能确定四相反应的类型 \checkmark (图 57)



一般 $\delta \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$

图 57 $\delta + \alpha \rightarrow \beta + \gamma$

$\alpha + \beta + \gamma \rightarrow \delta$

四、相区接触法则：相邻相区相数差为 1

- 1、空间模型 面接触 的相邻相区相数差为 1
- 2、截面图 线接触 的相邻相区相数差为 1
- 3、截面图中每相区界线交点上有四条线通过
- 4、热分析曲线上相邻相区相数差为 1。

§ 8、形成稳定化合物的相图

形成稳定化合物时通常可将相图划分为数个，以化合物为组元。

1、二元系形成稳定化合物 (图 58)

2、形成三元稳定化合物 (图 59)

手册上的三元相图只是分割后的子相图，如 Fe-C-P 三元系中的 Fe-Fe₃C-Fe₃P 相图。所以只需知道分割的概念就可以了

如果形成化合物的相图中有两个以上的四相平衡反应，且四相区在投影图上重叠，则相图不能分割。

(教材 p316, 图 8.31)

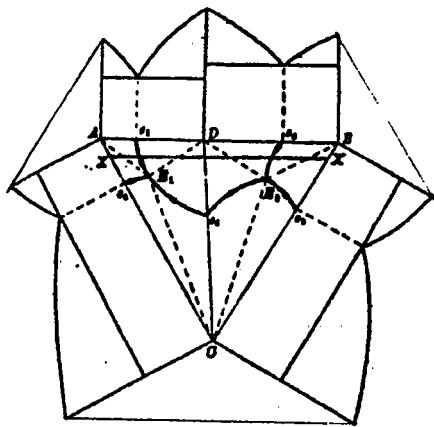


图 5-133 一组二元系中形成稳定化合物的三元合金相图

图 58

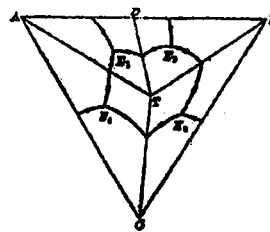
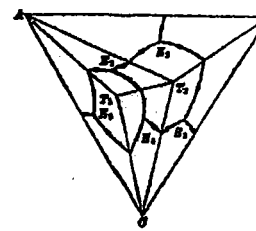


图 59



§ 9 实用三元相图分析

实用三元相图可能很复杂，可能有多个四相反应

一、垂直截面

分析和使用垂直截面的要点：

1、相图的测定条件

2、四相区是水平线，但水平线不一定是四相区；

② 只有和三相区相连的水平线才是四相区；

从垂直截面上的水平线不一定能判断四相平衡反应的型，只有水平线上下与四个三相区相邻才能判别反应的类型。

3、三相区 形状不规则

一般情况下不能从垂直截面判断三相平衡反应的类型，只有在一些特殊情况下，才能判别。(图 60)

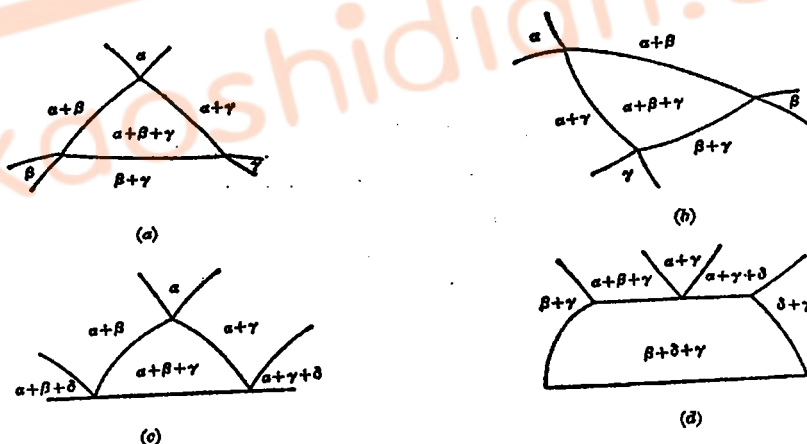


图 60

例 1 Fe-C-Si 相图 (教材 p317, 图 8.32)

两个垂直截面，含硅量分别是 2.4% 和 4.8%，不含四相平衡反应

1、Si 量升高时，共晶点和 γ 相的含 C 最大值点左移

2、从图可确定三相平衡反应的类型是共晶型。

用途：工业上的球铁都含少量硅，故含硅 2.4% 的垂直截面常用，可以确定热处理工艺如：球铁低温正火：提高强度

加热至三相区，保温，组织为 $\alpha+\gamma+\text{C}$ (石墨)；

冷却时 γ 按亚稳态相图转变 成为珠光体；

所以室温组织为：铁素体+珠光体+石墨。

例 2 Fe-C-Cr 相图的垂直截面，13% Cr (教材 p317, 图 8.33))

四相平衡区三个：
 1175°C $L+C_1+\gamma+C_2$ ($L+C_1 \rightarrow \gamma+C_2$) 记不出
 795°C $\gamma+C_2+\alpha+C_1$ ($\gamma+C_2 \rightarrow \alpha+C_1$) 记得
 760°C $\gamma+C_1+\alpha+C_3$ ($\gamma+C_1 \rightarrow \alpha+C_3$) 记不出

只有在 795°C 的反应能写出四相平衡反应的反应式，其它两个反应不能从这个截面确定反应式。

三相平衡反应区八个：其中只有 3 个能写出反应式。分别是：

$L+\alpha+\gamma$: $L+\alpha \rightarrow \gamma$, $\alpha+\gamma+C_2$: $\gamma \rightarrow \alpha+C_2$, $L+\gamma+C_1$: $L \rightarrow \gamma+C_1$

其它五个分别是： $\alpha+\gamma+C_1$ $\gamma+C_2+C_1$ $\gamma+C_1+C_3$ $\alpha+C_2+C_1$ $\alpha+C_1+C_3$ 。

二、水平截面

用途：1) 各种成分在给定温度下相组成

2) 用重心法则计算各相百分数

特点：1) 三相区是三角形

2) 两相区和三相区相连边界是直线与单相区相连边界是曲线

例 1: Fe-C-Cr 水平截面 (教材 p318, 图 8.34) 对比 1150°C , 850°C 两个截面

注意：从水平截面不能反映三相或四相反应的类型

例 2 Fe-C-N 相图水平截面 (教材 p319, 图 8.35)

565°C 有一个四相平衡反应： $\gamma-\alpha+\gamma'+C$

在略低于或高于四相平衡反应温度都可进行氮化处理，但得到的组织不同。

三、液相面投影图

例：Al-Cu-Mg 液相面投影图 (教材 p319, 图 8.36)

用于：1) 确定初生相

2) 确定四相平衡反应的类型：

E_T $L \rightarrow \alpha\text{-Al}+\theta+S$

P_1 $L+\theta \rightarrow S+T$

P_2 $L+S \rightarrow \alpha\text{-Al}+T$

E_U $L \rightarrow \alpha\text{-Al}+\beta+T$

三、综合投影图

1、Al-Cu-Mg 投影图 (部分, 教材 p320, 图 8.37) 图中有 7 个四相平衡反应：

1、四边形 $P_{13}SUV$ $L+U=S+V$ SUV 为固相面

2、四边形 $P_{12}SV\theta$ $L+V=S+\theta$ $S\theta V$ 为固相面

3、三角形 $P_{13}QU$ $L+U+Q=S$ QUS 为固相面

4、四边形 P_2TQS $L+Q=S+T$ TQS 为固相面

5、三角形 $\alpha_3S\theta$ $L=\alpha_{Al}+T+S\theta$ 6、四边形 $P_1TS\alpha_2$ $L+S=\alpha_1+T$ α_2TS 为固相面

7、三角形 $\alpha_1T\beta$ $L=\alpha_{Al}+\beta+T$

2、Al-Mg-Si 投影图 (教材 p321, 图 8.38)

相图不完整，不能反映教材上所述的内容，两个四相平衡反应：

$LET_1=\alpha+Mg_2Si+Si$; $LET_2=\alpha+Mg_2Si+Mg_5Al_8$ (Al_3Mg_2)

3、MgO-SiO₂-Al₂O₃ 投影图 (教材 p321, 图 8.39)

从液相线走向可以反应四相反应的类型并写出反应式 (教材 p322, 表 8.3)

4、Fe-Fe₃C-Fe₃P 相图 (图 65)

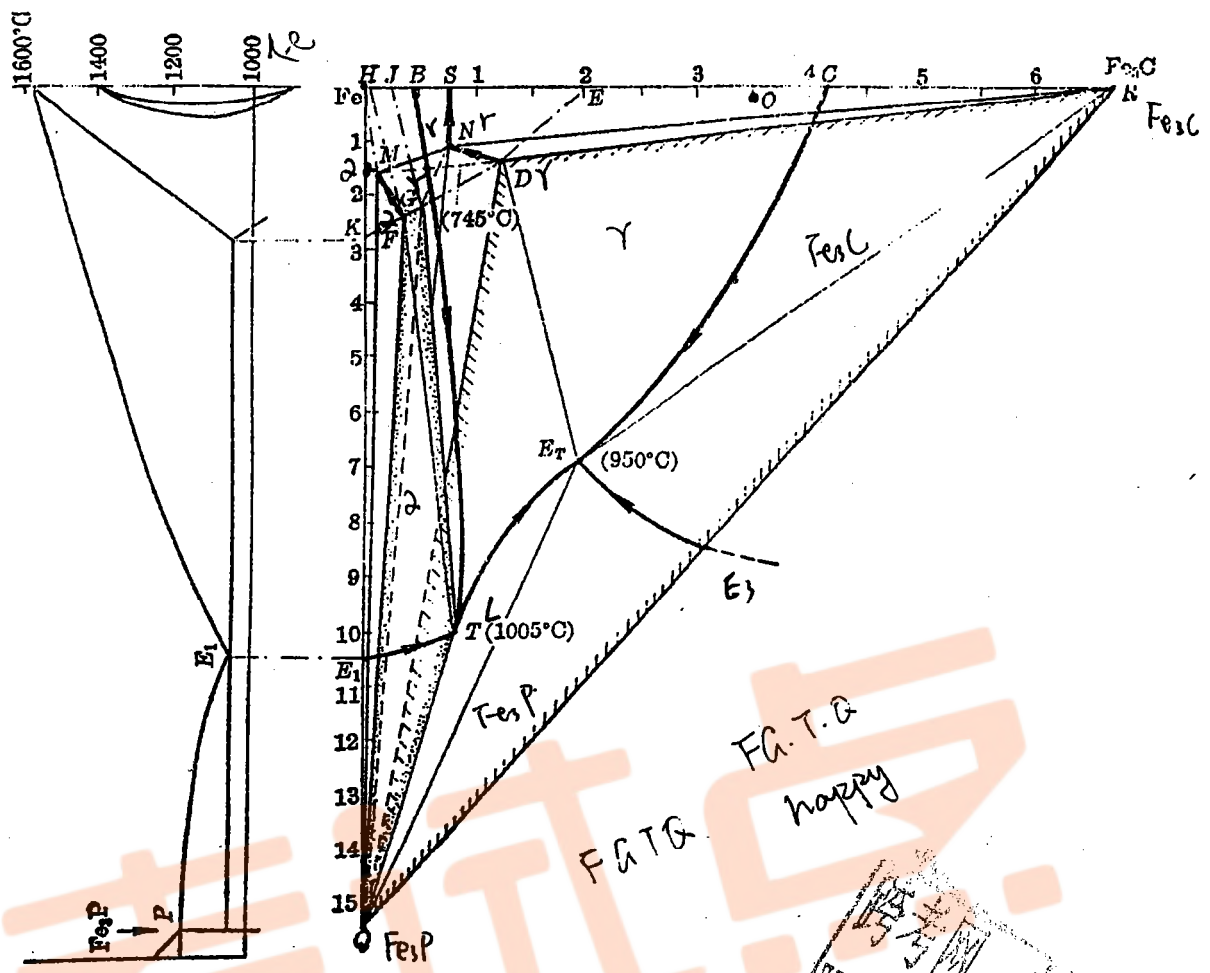


图 61

1、四相平衡反应

系统有三个四相平衡反应:

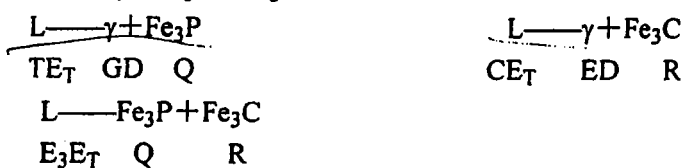
- 1) 四边形 FG T Q 1005°C $L + \alpha \rightarrow \gamma + Fe_3P$
 $T \quad F \quad G \quad Q$
- 2) $\triangle DQR$ 950°C $L \rightarrow \gamma + Fe_3P + Fe_3C$
 $E_T \quad D \quad Q \quad R$
- 3) 四边形 MNRQ 745°C $\gamma + Fe_3P \rightarrow \alpha + Fe_3C$
 $N \quad Q \quad M \quad R$

2、三相平衡反应

- 1) $L + \alpha \rightarrow \gamma + Fe_3P$ 之上:



- 2) $L \rightarrow \gamma + Fe_3P + Fe_3C$ 之上



- 3) $\gamma + Fe_3P \rightarrow \alpha + Fe_3C$ 之上



4) $\gamma + \text{Fe}_3\text{P} = \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ 之下
 $\gamma \xrightarrow{\text{MH}} \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ (珠光体)
 NS MH R
 $\alpha + \text{Fe}_3\text{C} + \text{Fe}_3\text{P}$

5) $L \xrightarrow{\text{DN}} \gamma + \text{Fe}_3\text{P} + \text{Fe}_3\text{C}$ 之下
 $\gamma \xrightarrow{\text{Q}} \text{Fe}_3\text{P} + \text{Fe}_3\text{C}$
 DN Q R

6) $L + \alpha \xrightarrow{\text{GN}} \gamma + \text{Fe}_3\text{P}$ 之下
 $\gamma + \text{Fe}_3\text{P} \xrightarrow{\text{FM}} \alpha$
 GN Q FM
 $L \xrightarrow{\text{TE}_T} \gamma + \text{Fe}_3\text{P}$
 TE_T GD Q

习题课

1. 习题 4

2. 在图 62 所示的三元相图的垂直界面中写出三个四相平衡区中发生的四相平衡反应的反应式

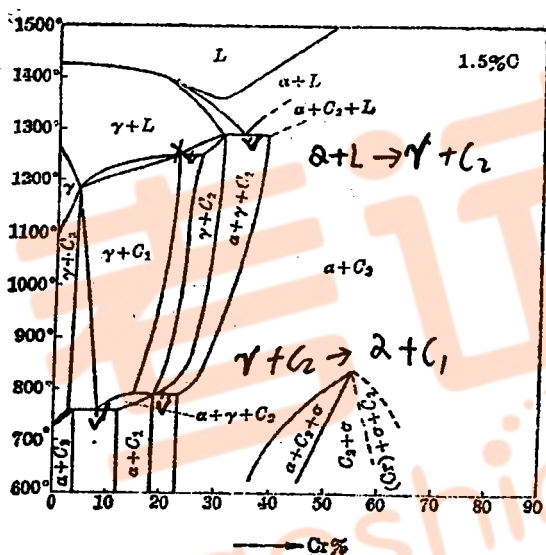


图 62

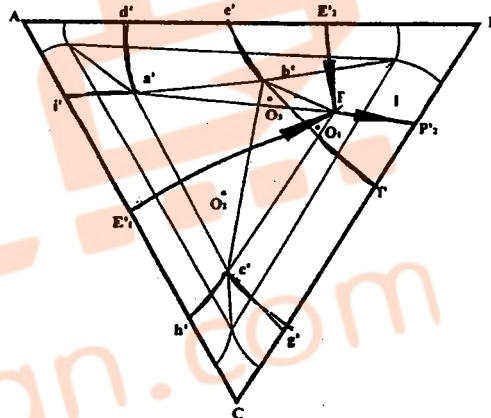


图 63

3. 根据图 63 所示的三元相图的投影图, 回答以下问题: (1) 该相图中的四相平衡区在什么范围内? (用字母表示) (2) 组成该三元系的三个二元系中是否都有三相平衡反应? 若有, 则写出每个二元系中三相平衡反应的反应式; (3) 用热分析曲线表示图中成分 O_1 、 O_2 、 O_3 的合金在平衡冷却过程中发生的组织转变, 并写出室温下的平衡组织。

4. 根据所示的投影图 (图 64), 用热分析曲线表示图中成分为 I、II、III 的材料在平衡冷却过程中发生的组织转变, 并写出室温下的平衡组织。

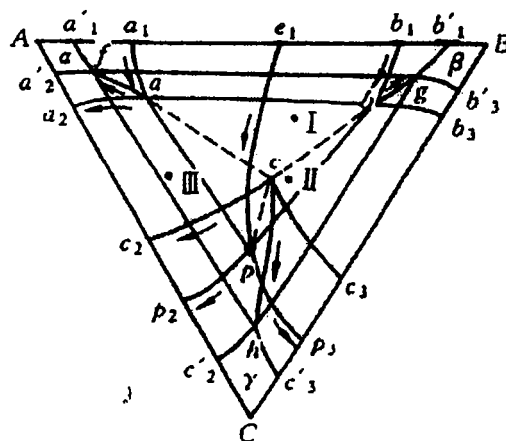


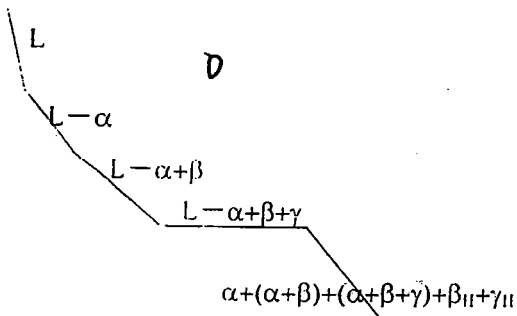
图 64

课堂练习答案

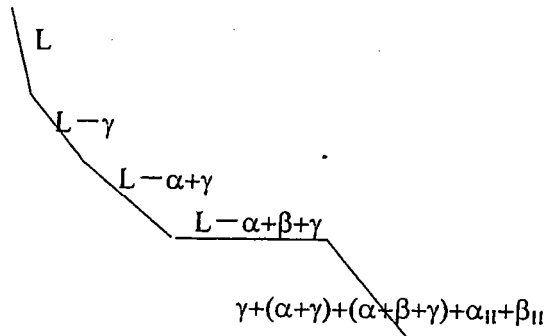
1、习题 4:

可能出现两种组织:

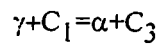
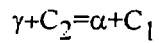
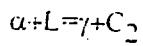
(1)



(2)



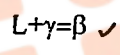
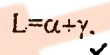
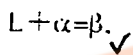
✓ 2. 四相平衡反应:



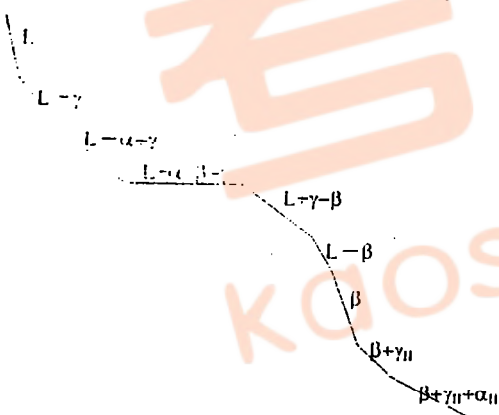
3、

1) 四边形 $a'b'p'c'$ ✓

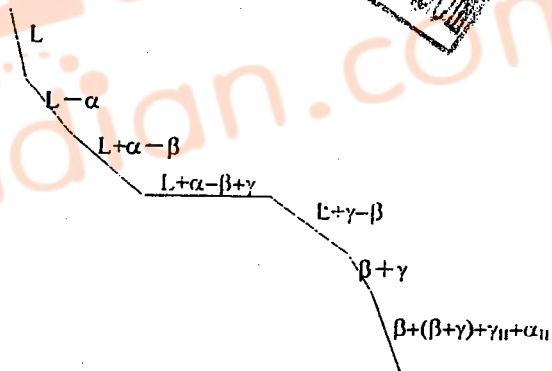
2) 有三相平衡反应:



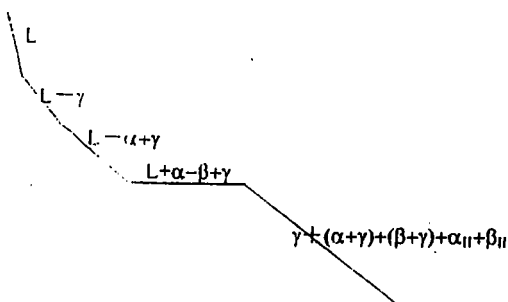
O_1 ✓



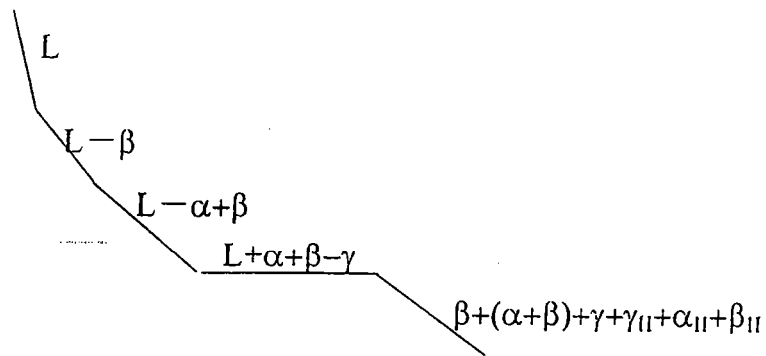
O_3 ✓



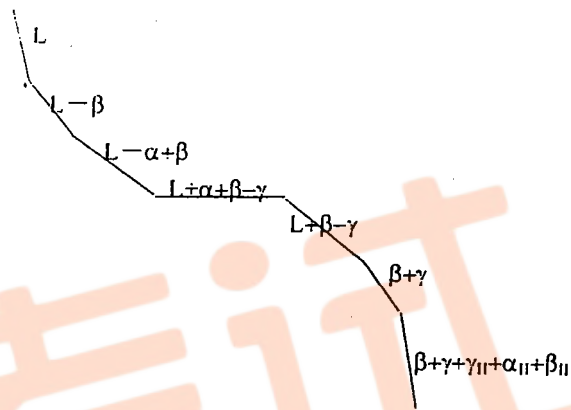
O_2 ✓



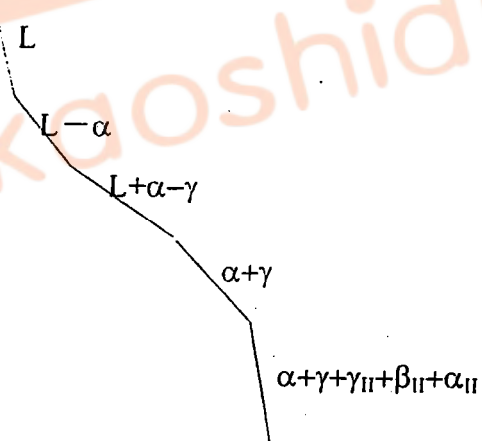
4、
I



II



III



第九章 固态材料的亚稳态

亚稳态的概念：从热力学的角度，亚稳态是指系统能量不是处于最小值而是处于一个数学上的极小值（教材图 9.1），而稳定态时能量处于最小值。同一成分的材料在稳定态和亚稳态的性能可以完全不同。而服役中的材料往往是亚稳态，因此研究亚稳态的材料在学术上和实用上均有重要意义。

从结构的角度，亚稳态可分为：

- 1、细晶组织 多晶体本是亚稳态，但由于自然界大多数晶体物质是多晶，故一般的多晶不再此处讨论。这里指的细晶组织是指晶粒尺寸很小的固态材料，如纳米晶体；
- 2、内部存在高密度晶体缺陷的固态材料，缺陷的存在是系统能量升高，脱离了稳定态。包括有有序合金的无序状态；
- 3、过饱和固溶体；
- 4、非晶态；
- 5、平衡转变形成的亚稳相。

9.1 纳米晶体材料

材料的几何尺寸，或者是多晶材料内部的晶粒尺寸在 $1-100\text{nm}$ 范围内称之为纳米材料。

按纳米材料在空间三维方向的尺寸，可分为：

- 1、零维纳米材料（纳米颗粒或粉末）；
- 2、一维纳米材料 纳米线、纳米棒、纳米管
- 3、二维纳米材料 纳米薄膜

一、纳米材料的结构

1、纳米晶体材料

在多晶体中若晶粒尺寸小到 100nm 以下，晶界所占的体积分数很高（教材图 9.2）。当晶粒尺寸为 $1-10\text{nm}$ 时，晶界体积分数约为 50%。大量的晶界存在，系统能量升高，成为非平衡态。

晶界上原子排列与晶内不同，因此密度也不同，对于双晶，晶界的相对密度是 $75-90\%$ ，纳米晶晶界更多，晶粒更小，原子排列更是显著地不同于晶内。

用正电子寿命测试显示：晶粒越小，正电子寿命越长（教材图 3），表示晶界中的自由体积增加。对于同样成分同样晶粒尺寸的纳米材料，晶界上的原子排列也可能不同，因此晶体材料的性能也不同。

2、纳米非晶材料

纳米高分子聚合物材料，纳米层状结构（教材图 9.4）

纳米玻璃材料 纳米玻璃珠+界面层（教材图 9.5）

3、纳米复合材料

如果纳米材料内部有两相，则称为纳米复合材料如：

a) 金属-金属纳米复合材料

例如：Ag-Fe 纳米复合材料，按相图 Ag 与 Fe 两者不溶，但在纳米复合材料中却呈现一定的溶解度，溶质原子分布于界面或界面附近（教材图 9.6）；用机械合金化方法制备（机械化学反应）

b) 纳米晶-非晶复合材料 超细晶和非晶组成 纳米级的金属或半导体嵌在非晶中（教材图 9.7）

c) 纳米晶界掺杂 （教材图 9.8）

例如：Bi 掺于 Cu 纳米晶中；Ga 掺于 W 纳米晶中。

二、纳米材料的性能

当尺寸到纳米级是材料的性能发生巨大的变化，变化的机理是：

(1) 小尺寸效应

当超细粒子的尺寸于光波的波长、德布罗意波长、超导态的相干长度、波的透射深度等表征材料物理性能的深度相当或更小时，晶体的周期性被破坏，材料的许多物理性能（光、电、磁、热力学）等性能发生改变，称之为小尺寸效应。

如：光吸收显著增强；磁的有序态向无序态转变；声子谱发生改变；超导相向正常相转变等。

(2) 表面效应

颗粒越小，表面原子数增加，材料的自由能升高，使材料极其不稳定，因此金属的纳米粒子在空气中会燃烧，无机的纳米粒子暴露在空气中会吸附气体，并与气体反应。

(3) 量子尺寸效应

固体中的电子的能量分布在能带上，能带中能级的间距很小，因此可以看做是连续的，当粒子尺寸下降到一定值时，电子的能带中的能级由准连续变为离散能级（不连续），粒子越小，能级间距越大；

上述现象称之为量子尺寸效应。

能带从连续到不连续，即是能级间距分裂，当能级间距大于热能、磁能、静电能、静磁能、光子能量或超导态的凝聚能时，纳米微粒的物理性能（磁、光、声、电及超导性能）发生很大的变化。

如 Ag 纳米微粒直径小于 24nm 时在温度为 1K⁰ 时，会变为绝缘体

(4) 宏观量子隧道效应

隧道效应：微观粒子具有粒子性，又具有波动性，它能贯穿势垒，称之为隧道效应。

宏观量子隧道效应：一些宏观物理量，如：磁化强度。量子相干器中的磁通量也具有隧道效应，则称之为宏观量子隧道效应。

量子效应和宏观量子隧道效应是未来微电子器件的基础，它确定现存的微电子器件进一步微型化的极限。

从表教材 9.1 可以看出纳米晶与常规的多晶及非晶在性能上的不同。

1、力学性能 纳米晶的强度远高于多晶，如 Fe-1.8C，多晶的强度为 700MPa，而纳米晶强度为 8000MPa。

又如：Cu 纳米晶屈服强度大大提高（教材图 9.9）。

当纳米颗粒为增强体制备复合材料时，纳米颗粒的大小对材料性能有显著的影响：

如：在 Ni-Al 合金中 Ni₃Al 析出相的颗粒尺寸对材料性能有显著影响（教材图 9.10），

在硬质合金中如果 WC 是纳米晶，硬度和耐磨性能均有大幅度提高。

对于陶瓷材料纳米化后可以提高材料塑性。如纳米 TiO₂ 可以在室温下塑性变形。

(2) 物理性能

纳米材料有许多奇特的物理性能，这是为什么纳米材料称为当今材料科学热点的原因。如：

a、特殊的电学性能

一般的金属纳米化导电率降低，甚至有导体变为绝缘体

但纳米半导体 纳米硅薄膜的导电率高于多晶硅 3 个数量级, 高于非晶硅 5 个数量级

b、特殊的热学性能纳米化后使熔点降低, 如银的熔点 670°C , 而纳米银的熔点低于 100°C , 用超细银粉作成的导电浆料可以低温烧结, 可使导电薄膜均匀覆盖面积大;

钨是高熔点金属, 在钨中加入 0.5% 的纳米镍, 可使烧结温度从 3000°C 降至 1200°C 以致可以在较低的温度下烧制大功率半导体管的基片。

c、磁学性能小尺寸的超微颗粒的磁性于大块材料不同, 大块铁的矫顽力约为 80 安/米, 当颗粒尺寸减小至 20nm 以下时, 矫顽力可增加 1 千倍, 颗粒尺寸减小至 6nm 时, 矫顽力降为 0, 呈现超顺磁性。利用高矫顽力可以作成高储存密度的磁记录粉, 用于磁带、磁盘、磁卡, 利用超顺磁性可以制成磁性液体。

d、特殊的光学性能

颗粒小于光波的波长时, 所有的金属粉失去光泽, 变成黑色。尺寸越小, 颜色越黑。这主要是因为界面多, 反射率大大降低。利用这个特点可以制备高效率的光热、光电转换材料。可以高效地将太阳能转变为热能、电能等。

三、纳米材料的形成 ✓

制备纳米材料的方法很多, 目前采用的方法可以归纳成四类:

- 1、从非晶转化 ✓
- 2、强塑性变形 (高能球磨、反复变形) 或造成局域原子迁移 (高能辐照、火化刻蚀等) 使之产生高密度缺陷
- 3、蒸发、溅射 (物理气相沉积、化学气相沉积) ✓
- 4、沉淀反应 如溶胶-凝胶(Sol-Gel 法), 热处理时效 ✓
- 5、气相反应法 ✓
- 6、高压低温烧结 ✓

9.2 准晶 (quasicrystal) 态

1984 年 Shechtman 在 $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ (Al_6Mn) 激冷相中首先发现了具有五次对称性的 20 面体, 引起物理和材料学界的轰动, 在整个微观结构中这种 20 面体不能完整地呈周期性排列, 即具有局部的五次对称性 (教材图 9.12), 这种结构的材料称之为准晶。

准晶的定义: 内部的原子排列具有 5(或 8、10、12)次对称轴, 但不具有周期性结构的固体材料称之为准晶 (quasicrystal)。

一、准晶的结构

准晶不同于晶态, 也不同于非晶态。不具有完整的周期性 (平移对称性), 但是原子排列仍具有一定的规律性, 且呈长程的取向性的有序分布, 被认为是一种准周期性排列。

1、基本结构单元:

二元: 两种菱形, 一种宽菱形 (72° 、 108°), 一种窄 (36° 、 144°), 教材图 9.13。

三元: 由上述菱形构成的六面体, 教材图 9.14。

2、类型

(1) 一维准晶 在一个方向上具有准周期性, 而其它方向上呈周期性, 如 Al-Cu 系中的一些合金

(2) 二维准晶 由准周期的原子周期地堆垛而成, 可以有八边形 (八次旋转对称)、十边形、十二边形,

呈

见教材图 9.15。

(3) 二十面体 (三维) 准晶

分为 A 类和 B 类, A 类的基本单元是由 54 个原子组成的 20 面体 (教材图 9.17 和下图), B 类的基本单元是由 137 个原子组成的多面体。

二、准晶的形成

大多数准晶是亚稳相, 少数是稳定态:

1、形成途径

快速冷却、气相沉积、离子注入

准晶的形成过程也包括形核和长大两个阶段, 所以冷却速度必需控制得当, 过大成为非晶, 过小成为晶态。

从非晶转化 在一定的温度下将某些非晶加热, 可转化非晶为准晶。

2、准晶的转变

亚稳态的准晶在加热时会转变成晶态, 转化是个热激活过程, 但是稳态的准晶不会转变。

三、准晶的性能

由于目前的技术可获得的准晶尺寸很小, 因此对准晶的性能研究不多。目前知道的一般特性有:

1. 密度低 低于晶态, 高于非晶态

2. 比热容大

3. 电阻率高、电阻温度系数低

9.3 非晶态材料

本节讨论的非晶是指在常温下平衡态是晶态, 而亚稳态是非晶的材料。主要是指金属。

一、非晶态的形成

亚稳态的非晶可以从液相或气相通过快冷形成, 也可在固相通过一些特种工艺条件 (离子注入、高能粒子轰击、高能球磨、化学沉积、固相反应) 形成。

✓ 从液相形成

(1) 玻璃化温度

T_f 平衡凝固温度 ✓

从教材图 9.18 可见, 当液体在温度下降时, 性能会发生变化。在正常的冷却速度下, 当温度降至 T_f 以下时, 液相结晶成为平衡态的晶态物质。 T_f 是平衡凝固温度。

T_g 玻璃化温度 ✓

当冷却速度很大时, 结晶过程来不及进行。温度降到 T_g 以下时, 转化成固态, 这称之为玻璃态。 T_g 为玻璃化温度。它不是一个热力学参数, 而是一个取决于动力学因素的参数, 它可以在一定的范围内变化。

从图可以看出, 在玻璃态下, 自由能、高于晶态, 故为亚稳态。

液相结晶是体积突变, 但玻璃化转变是时体积不是突变, 因此非晶又称为过冷液体。

玻璃化的定压比容高于晶态, 这和熵变有关。

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT$$



对液相和固相时的 C_p 分别在 T_r 及 T_g 区间积分, 可知玻璃态在 T_g 是的结晶潜热显著低于 T_r 的熔化潜热, 因此, 形成非晶时液相高的比热容是与其冷却过程熵的下降(即大的熵变 ΔS_m) 直接相关的 ($\Delta H_g = T_g \Delta S_m$)。

(2) 非晶化的条件

● 临界冷却速度 R_c

只有当冷却速度低于一定值时结晶过程才能被抑制, 这个一定值称为临界冷却速度, 用 R_c 表示。

对于纯金属, R_c (如 Ag, Cu, Ni, Pb) 在 10^{12} ~ 10^{13} K/s, 目前的技术难以实现, 因此做不出非晶的纯金属。目前能制备的非晶金属都是金属间化合物。

临界冷速的大小与 T_r/T_g 比的大小有关, 此值越大, R_c 越低, 越不易形成非晶。(教材图 9.20)

● 化学成分 (教材图 9.9)

非晶转化除了与冷速有关以外, 还与成分相关。

不同的合金系形成非晶的可能性大小不同, 有的合金系容易形成, 有的则不易形成

对于某个特定的合金系, 一般只是在某一成分范围内能形成非晶, 范围的大小和冷却速度相关。一般在共晶区域附近, 且该合金系有金属间化合物。

非晶形成的可能性与成分关系的本质因素目前尚不清楚。从经验规律发现形成非晶熔体之间要有较大的原子半径差异, 至少有 15%。经验公式是:

$$X_B^{\min} (V_B - V_A) \approx 0.1, \text{ 其中 } X_B^{\min} \text{ 表示形成非晶时 B 组元的最小原子百分数, } V_B \text{ 与 } V_A \text{ 是原子体积。}$$

对于有些成分的材料可以做成大块非晶, 如 Mg-Y-Mn-Zn。

(3) 激冷的工艺方法

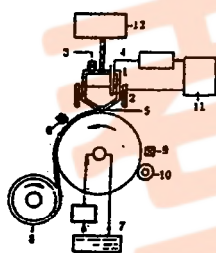


图2-2 单辊法示意图
1—喂料槽 2—原料加入口 3—原料喂料器 4—电炉 5—出口
6—喂料器 7—冷却水系统 8—喂料器 9—喂料器 10—喂料器 11—喂料器 12—喂料器

单辊法

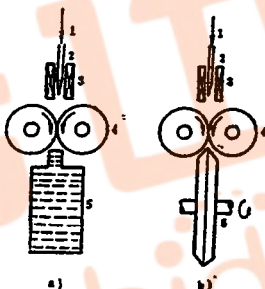


图2-10 非晶粉末制造设备示意图
a) 水冷型 1.5 b) 旋转式
1—喂料 2—喂料 3—喂料 4—喂料 5—喂料

制粉

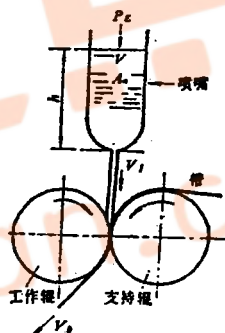


图2-14 轧辊-冷却带法的示意图

双辊法

2、从固相形成

从固相也可形成非晶态。如晶态材料在高能辐照或高能球磨等条件下也转变未能非晶态。原因是在制备非晶的工艺条件下, 晶体内部产生大量缺陷, 导致系统能量升高, 发生非晶转变。下面以高能球磨为例, 分析转变过程。

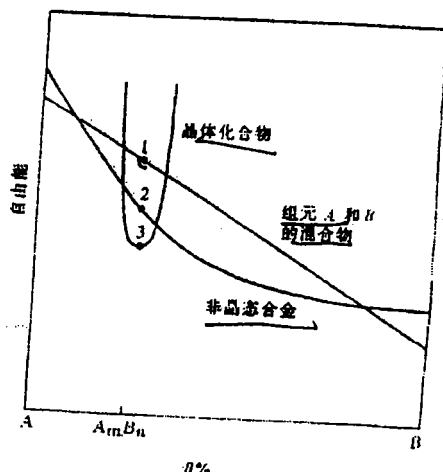
(1) 机械合金化 (MA)

用合金粉球磨后形成合金称之为机械合金化。用机械合金化形成非晶合金的条件为:

- 热力学条件 组元有负的混合焓, 这样形成非晶后系统自由能降低, 形成晶体、非晶和混合物的能量对比从下图可见。

但是对于有些系统混合焓为正, 也能形成非晶。原因是球磨过程中晶粒不断细化, 成为纳米晶。界面的增多导致能量升高, 促使向非晶转化。其晶化过程往往由动力学因素受阻。

- 动力学条件 高扩散系数和不对称扩散偶。



在教材图 9.21 中在成分为 A_mB_n 时，形成晶态的自由能最低，但是由于动力学因素（如扩散系数），晶化过程受到抑制。相反，球磨导致的缺陷在动力学和热力学两个方面为非晶化提供了条件。

(2) 机械研磨

与机械合金化不同，机械研磨用的是合金粉，在研磨过程中不发生反应。从热力学的角度分析，形成非晶的条件是：

$$G_c + \Delta G_0 > G_a$$

其中 G_c 是晶态时的自由能； G_a 是非晶态的自由能， ΔG_0 是研磨过程中由于缺陷的产生导致的能量增加

缺陷包括：位错、界面（细晶化导致大量新的界面形成）、无序（反位缺陷，金属间化合物的原子位子互换），其中后两项起主要作用。

二、非晶的结构

1. 描述非晶结构的方法

非晶由于不是长程有序结构，因此其结构不能用空间点阵来描述。通常非晶的结构只能同统计的方法描述，在试验上是测定非晶中原子的径向分布函数，定义为：

$$G(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_0]$$

$$G(r) = 4\pi r [\rho(r) - \rho_0]$$

其中：

$G(r)$ 是在距离原子 r 处出现其它原子的几率；

$\rho(r)$ 是距离为 r 处单位体积中的原子数目

ρ_0 为整体材料中的原子平均密度

2. 测定径向分布函数的方法

用 X 射线方法可以测定径向分布函数

三、非晶合金的性能

非晶的性能与晶态材料有很大的差异。

1. 力学性能

- 强度高 可以达到超高强材料的数量级，强度与组元有关，金属—金属非晶的强度相对低一些，而金属—类金属组成的非晶强度非常高；

- 塑性差，尤其是拉伸时的塑性很低，但弯曲和压缩时塑性尚可；非晶薄带可弯成180°；
- 形变方式：
 - ✓ 大应力下应变不均匀，沿最大分切应力方向形成切变带；
 - ✓ 小应力下应变以蠕变方式进行，蠕变速率很低；
 - ✓ 高温（接近玻璃化温度 T_g ）时非晶合金甚至可热加工变形，此时合金呈粘滞性均匀流变。
 - ✓ 有些非晶合金在远低于晶化温度下加热会脆化，原因是脆化温度的提高。

2、物理性能

与晶态合金相比，非晶合金具有完全不同的物理性能，如：

- 电阻率高，电阻温度系数小；✓
- 独特的磁学性能，✓有些非晶软磁性能好，易被磁化，磁矫顽力低涡流损失小；有些则是很好的硬磁材料，磁化强度、剩磁、矫顽力磁能积高。

磁4、

3、化学性能

耐腐蚀✓

四、非晶材料的应用

非晶合金的应用正在日益扩大目前的应用主要是在以下几个方面：

1、非晶磁性材料

如：配电变压器铁芯 与硅钢片相比能量损失少60%

电机的转子

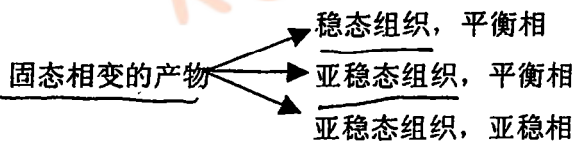
磁头

2、非晶半导体材料

3、非晶超导材料

9.4 固态相变和亚稳态

固态相变 从固相到固相的转变



位错形核
析散

固态相变的分类：

固态相变可分为两大类：扩散型相变和非扩散型相变

一、扩散型相变

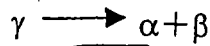
扩散型相变有五种：

1、脱溶转变 新相从母相中沉淀析出

$\beta \rightarrow \alpha$

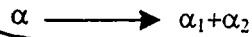
脱溶相变一般都是经过形核和长大两个过程，与结晶过程相似。

2、共析分解



典型实例：珠光体转变

3、调幅分解



特征：1、 α 、 α_1 、 α_2 结构相同，点阵常数不同

2、没有形核过程

3、成分分布呈调幅波

形成条件：G-X 曲线的拐点内（化学调幅），如图 1、2、3。）

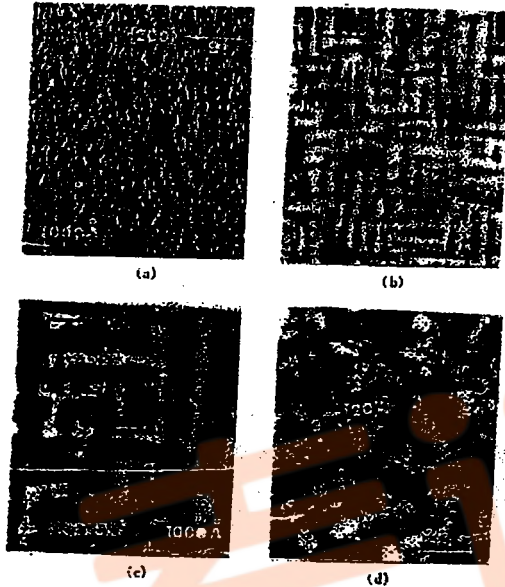
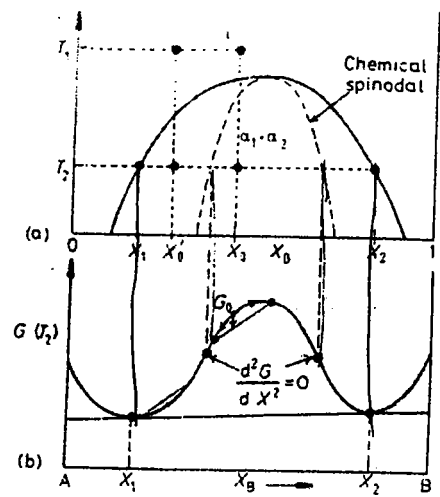


图2

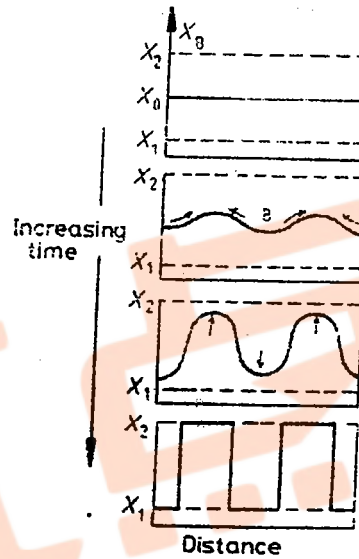
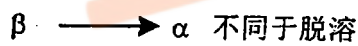
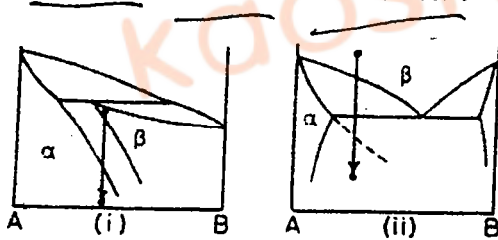


图3

4、块状转变 (图4、图5)



晶界形核，快速长大，形貌无规则



(图 4)

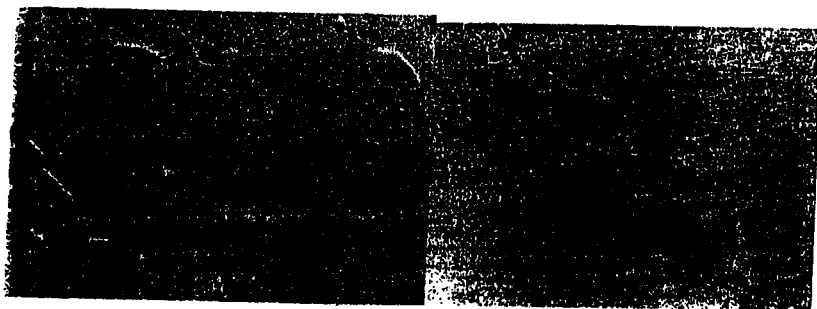


图5

5、有序化转变

分两种类型 (图6):

一种有形核 (有序畴) 长大过程属一级相变 (图7), 另一种没有形核长大过程 (图8), 属二级相变

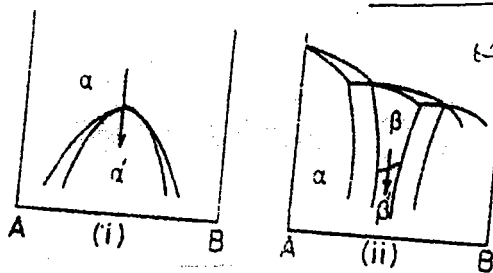


图 6



图 7 也核



图 8

二、脱溶相变和脱溶相变中的亚稳相

1、连续脱溶和非连续脱溶

(1) 连续沉淀

一般情况下脱溶是以连续沉淀的方式进行的

连续脱溶的形核大多数是非均匀形核 (因为晶体内部存在大量缺陷), 形核借助于缺陷, 因此可能的形核位置有, 晶界、位错、和空位。
如: 高温合金中的 γ' 相。(教材图 9.36)

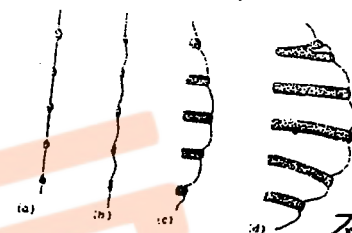


图 9

脱溶相呈均匀分布一般不是均匀形核,

(2) 少数合金系中可能出现非连续沉淀, 最典型的 Mg 合金
特征: 晶界形核、垂直于晶界生长、和母相晶界一起迁移。
非连续沉淀往往是有害相。



图 10

2、界面的共格性

沉淀向和母相之间的界面可以是: 共格、半共格、非共格 (图 11)

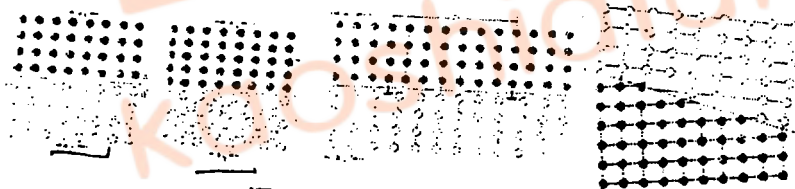


图 11

共格程度越高、界面越稳定、越不易长大

3、脱溶产生的亚稳相

脱溶相变的产物可能是平衡相, 也可能是亚稳相。

如 Al-Cu 合金时效时, 温度不同, 析出相不同。(图 12)

平衡析出相应是 θ 相, 时效温度在 400° 以上 (视含 Cu 量而定)。

当时效温度降低时析出的相可能是 GPZ、 θ'' 、 θ' 相, 称之为过渡相 (如教材图 9.45)。

图 13 是 Cu-Al-Ni 合金中的 GP 区。

过渡相的结构与平衡相不同, 与基体的位向关系及界面结构也不同 (如图 14)。

平衡了 400°C CuZn
 θ'' 、 θ'

考考网. 考考
www.kaokao.com

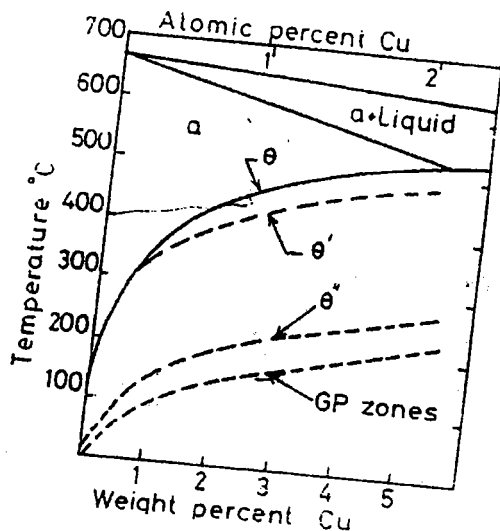


图12

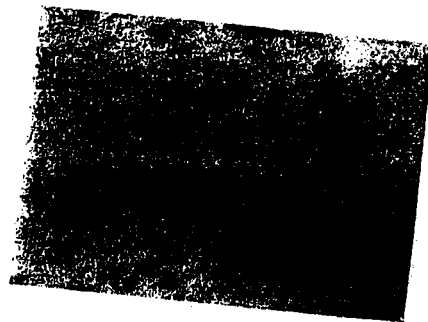


图13

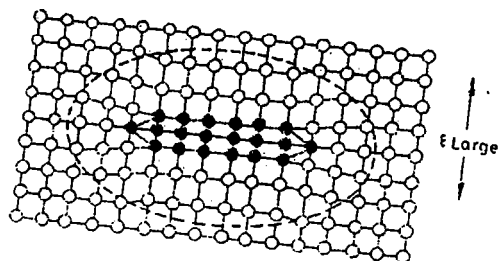


图14

(1) 亚稳相的结构

如图 15 所示

θ'' 、 θ' 和 θ 均为正方结构，但点阵常数不同。

θ'' 、 θ' 在 (001) 原子排列和点阵常数 (a) 均与基体相同，所以在 (001) 面上能与基体共格。 θ 虽也是正方结构，但由于点阵常数于基体完全不同，所以与基体之间是非共格关系。

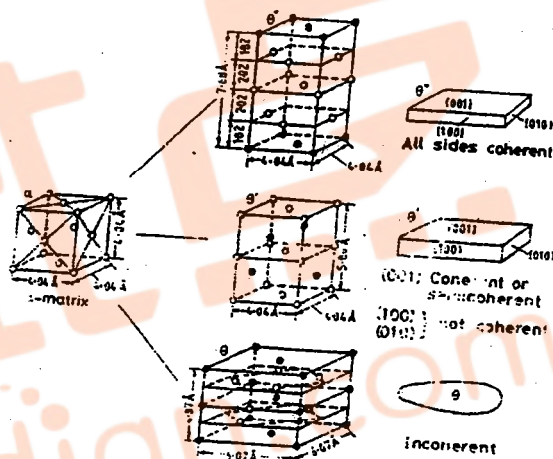


图 15

(2) 形成亚稳相的热力学条件 (图 16)

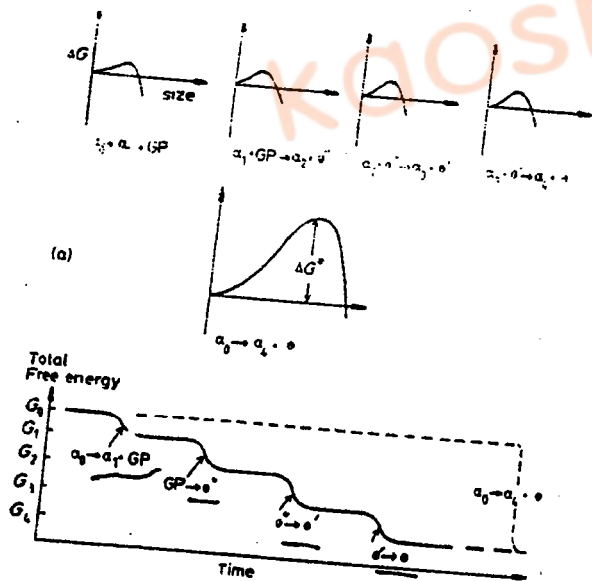


图 16

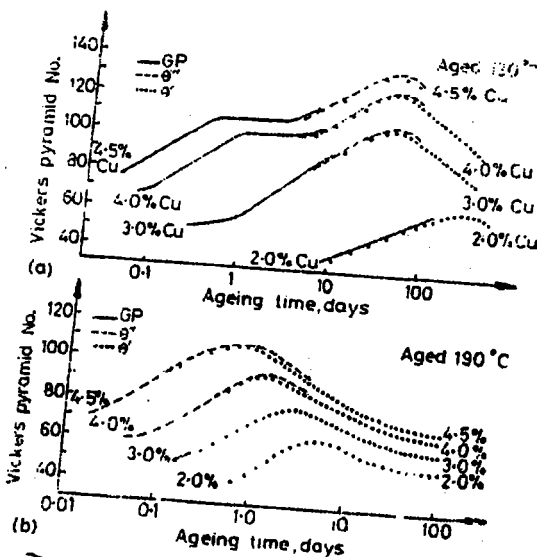


图 17

GP, θ'' , θ' , θ

(3) 脱溶分解对合金性能的影响 图 17

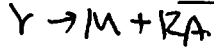
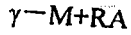
三、马氏体相变

非扩散型相变，亚稳相 位错

黑色和有色金属中均有马氏体相变

1、基本特征

- (1) 反应速度快 10^{-7} s 时间内横跨奥氏体晶粒
- (2) 对于钢中的马氏体 反应结束后总有残余奥氏体存在:



- (3) 奥氏体转变为马氏体后 C 原子过饱和在马氏体中

2、马氏体晶体学 (概论)

- (1) 形貌 (图 18)

对于钢中的马氏体，含碳量不同，形貌也不同



图 18

一般描述: 低碳: 板条状、高碳: 片状。

(2) 惯习面

形成马氏体后表面有浮凸，表明相变过程中发生形变

在相变过程中，奥氏体和马氏体有一个公共的不变面—惯析面

但是含碳量不同，惯析面不同，

低碳钢: $\{111\}$

中高碳钢 (0.6—1.4%C), $\{225\}$

高碳钢 (>1.4%C), $\{259\}$

*惯析面所标的指数是奥氏体的晶面指数

- (3) 由于有惯析面，就有固定的位向关系，

但位向关系也随碳含量变化而变。

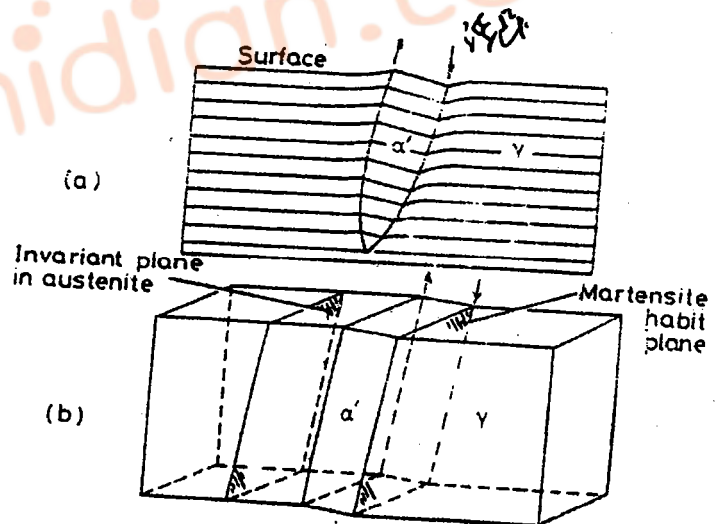
12

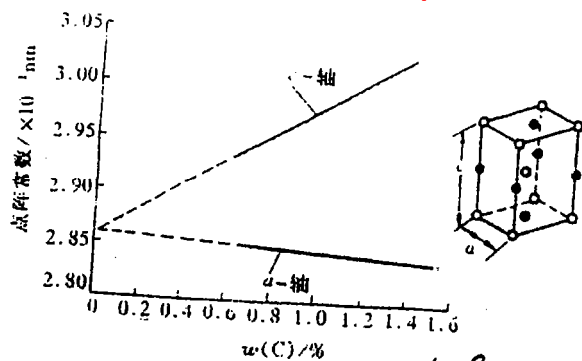
- (4) 马氏体的晶体结构—体心正方 (四方)，其点阵常数随碳含量变化而变

图 19

1.4% 碳 - 四方

体心四方





(5) Bain 模型 (图 20)

取两个奥氏体晶胞 (fcc):

- 以 $[110]$ 和 $[1\bar{1}0]$ 为新坐标系的 x 、 y 轴, z 轴方向不变, 画晶胞;
- 在 z 轴方向压缩 20%, 在 a 和 b 的方向上个伸长 12%, 就成为马氏体晶胞

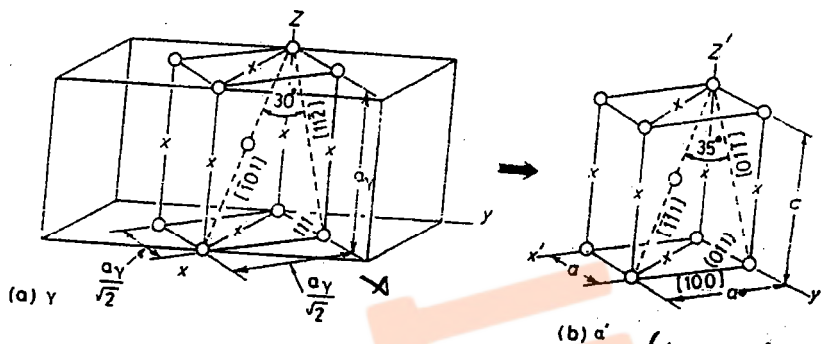


图 20

成功之处: 能解释马氏体和奥氏体的位向关系

缺点: 不能解释相变中的不变面 (图 21)

(6) 唯象理论

为了解释不变面相变机制中引入切变, 这样不变面实际上是一个表象面, 而不是真正意义上的晶面

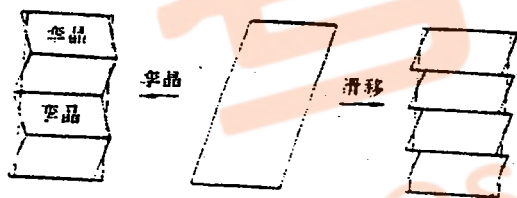


图 22

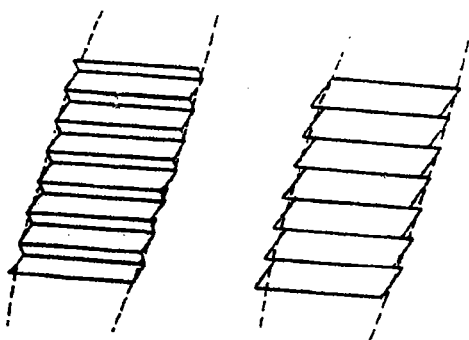


图 23

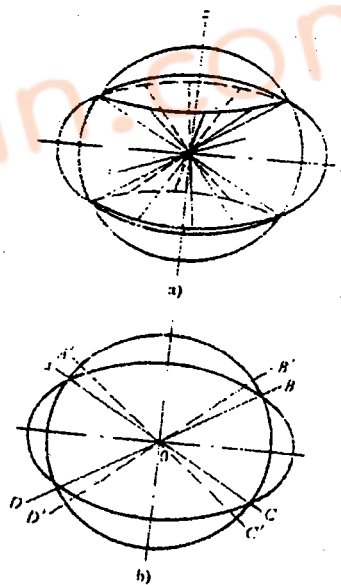


图 21

3. 相变动力学

- (1) 相变温度 M_s 相变起始温度 (对于钢 M_s 与碳含量有关)
 M_f 相变终止温度

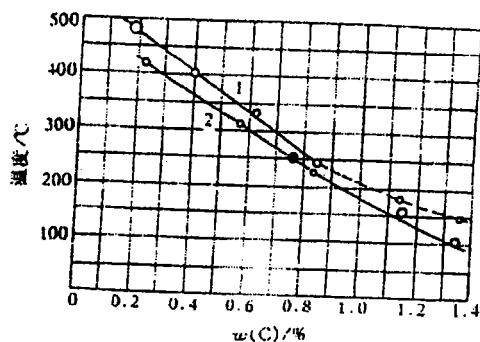


图 24

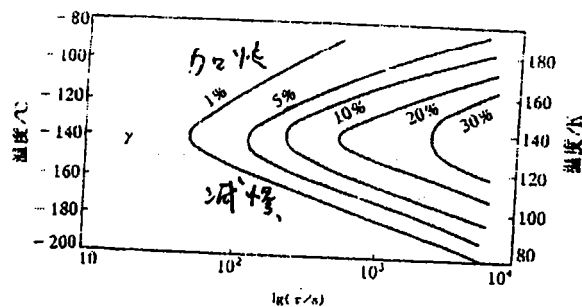


图 25

- (2) 等温淬火条件下得到的马氏体 (图 25)

- (3) 马氏体的形核

非均匀形核

借助于位错形核

- (4) 长大

板条状马氏体长大 小台阶机制 位错形核 (图 26)

片状马氏体长大 切变孪晶

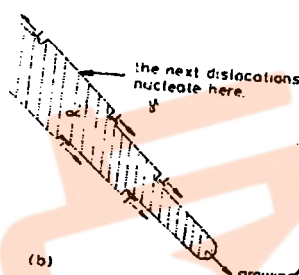


图 26

4. 热弹性马氏体

- (1) 定义, 母相和马氏体之间能互逆转换的马氏体称

即母相冷却得到马氏体, 马氏体加热直接到母相

钢中的马氏体不是热弹性马氏体, 因为钢中的马氏体含碳。

加热不能直接得到马氏体。

最早得到热弹性马氏体的是 Cu-Al-Ni 系 (图 27)



图 27

- (2) 互逆转变的特征

马氏体转变和奥氏体转变温度不一致,

存在温度滞后现象。(教材图 9.57)

特征:

滞后

- 相变驱动力小 热滞小 (A_s-M_s 小)
- 马氏体与母相的相界面能作正、逆向迁移
- 形状应变为弹性协作性质, 即弹性能的储存提供逆相变的驱动力。

热弹性马氏体的最典型实例:

Ni-Ti 系, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni

马氏体相变. - 可逆性

有些合金只具有上述部分特点，称之为半热弹性转变。

(3) 应力诱发马氏体 (教材图 9.58)

转变在 M_s 温度以上， M_d 温度以下，对材料施加应力 (伴随有应变)，会导致马氏体转变

(4) 形状记忆效应 (教材图 9.59、图 9.60)

冷却得到马氏体，此时不发生宏观变 (自协同效应，相变应力在宏观上相互抵消)，然后施加外力使其变形，加热时，由于逆转变只有一个途径，故会使形状恢复原状。

对形状记忆合金进行训练，可以获得双向效应。

应用：支架 (医学)；太空天线 (航天)。(图 28、图 29)

四、贝氏体相变 (亚稳组织)

钢的共析分解产物也是铁素体 + 渗碳体，但形貌和性能均与珠光体不同由 Bain 发现，称之为贝氏体。

(1) 动力学曲线 (教材图 9.61)

贝氏体转变由等温淬火得到，温度在珠光体转变温度之下， M_s 之上。

(2) 组织形貌

分上贝氏体和下贝氏体，形貌不同，形成温度不同，形成机理也不同。

- 上贝氏体，形成温度较高 (350°C) 以上，条状，碳化物呈纤维状，转变有孕育期 (教材图 9.62)

- 下贝氏体在较低温度 (350°C 以下) 下获得，针状，内部有位错亚结构，碳化物为亚稳态的 ϵ 碳化物 (教材图 9.63)

(3) 性能

强度比一般的珠光体钢高，下贝氏体的强度比上贝氏体高，塑性和韧性也好 (因为碳化物细)。含碳量低的钢上贝氏体也具有较好的塑性和韧性。

应用：贝氏体钢：工具、模具

贝氏体铸铁：曲轴、缸套

(4) 贝氏体转变的机制

上贝氏体 一般认为是扩散型相变

下贝氏体 有两派观点：扩散型相变和非扩散型相变

一、晶体学

1. 画出立方晶系中所有的 $\{110\}$ 和 $\{111\}$ 晶面。
2. 画出立方晶系中具有下列指数的晶面和晶向： (130) 、 $(\bar{2}11)$ 、 $(1\bar{3}1)$ 、 $(\bar{1}\bar{1}2)$ 、 $(3\bar{2}\bar{1})$ ； $[210]$ 、 $[1\bar{1}1]$ 、 $[\bar{3}21]$ 、 $[1\bar{2}\bar{1}]$ 。
3. 试在完整的六方晶系的晶胞中画出 $(10\bar{1}2)$ 晶面和 $[11\bar{2}0]$ 、 $[\bar{1}101]$ 晶向，并列出具 $(10\bar{1}2)$ 晶面族中所有晶面的晶面指数。

二、二元相图

1. 含铜 55%及 60%的铜镍合金在 1250°C 都处于 $L + \alpha$ 两相平衡状态，试分别求出平衡条件下这两个合金在 1250°C 时 L 和 α 的成分及它们的重量分数。
2. 结合铅-锡相图画出含锡 40%的铅锡合金的冷却曲线示意图，分别求此合金共晶转变结束后共晶组织和初生相、 α 相和 β 相所占的重量分数。
3. 结合铂-银相图画出含银 25%的铂银合金冷却曲线示意图，求此合金包晶转变结束后 α 、 β 二平衡相的重量分数。
- ✓ 4. 写出铁钛合金相图（图 1）中二相区内的相及图中各三相区内发生的平衡转变的反应式。画出含钛 60%的铁钛合金的冷却曲线示意图。

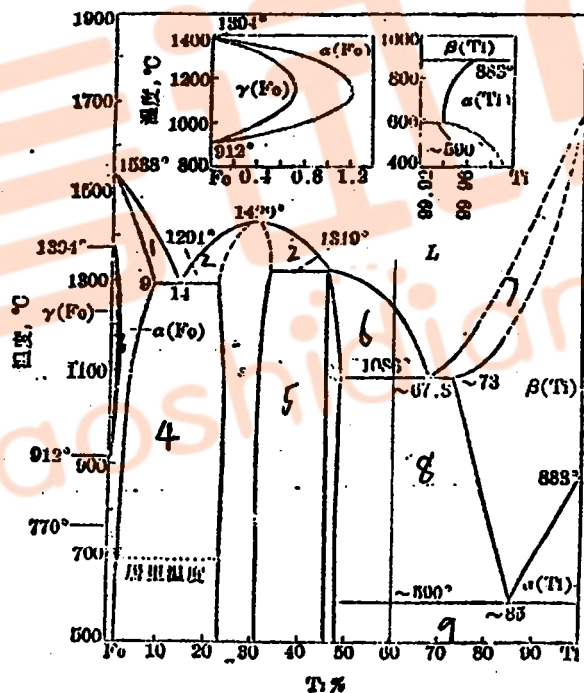


图 1 Fe-Ti 相图

✓ 5. 铜铝相图的富铜端和铜锡相图分别如图 2 与 3 所示。问：

- (a) 铜锡系在平衡状态下可形成几种固溶体和几种中间相？
- (b) 这两个相图各表示了几个恒温转变？写出它们的反应式。

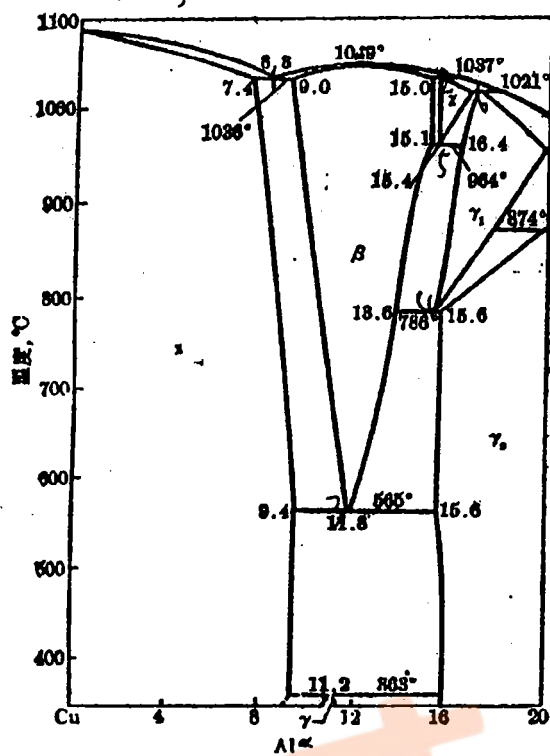


图 2 Cu-Al 相图

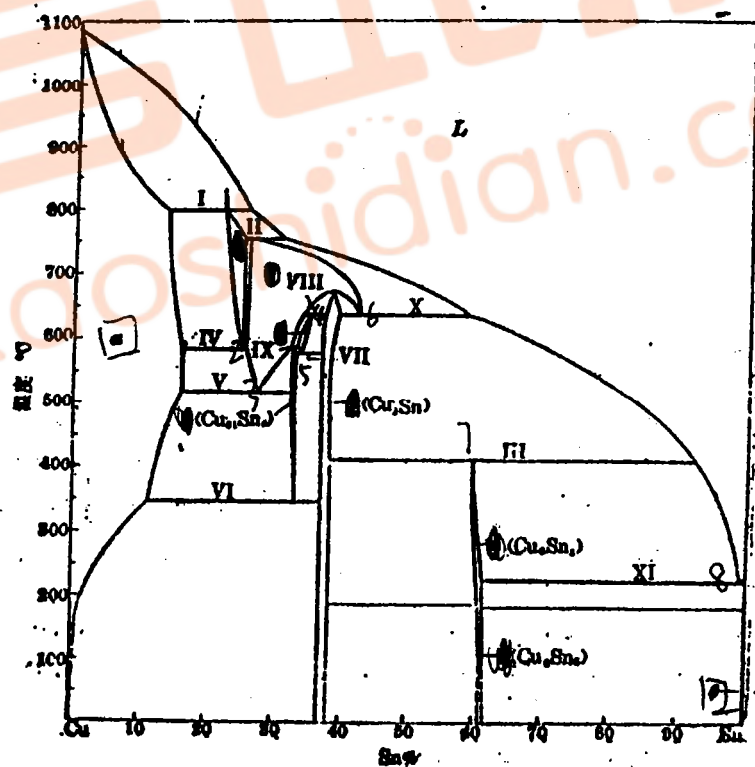


图 3 Cu-Sn 相图

6. 根据下列数据绘制概略的钼铼相图：钼的熔点是 2623°C ；铼的熔点是 3186°C 。以 α 表示钼基固溶体， β 表示铼基固溶体。钼和铼可形成中间相 σ 和 x ，它们的分子式依次是 $\text{Mo}_{45}\text{Re}_{55}$ 和 $\text{Mo}_{23}\text{Re}_{77}$ 。钼铼具有下列恒温反应：

- (1) $\text{L} (80\%\text{Re}) + \beta (92\%\text{Re}) \xrightarrow{2525^{\circ}\text{C}} \sigma (83.5\%\text{Re})$ 包晶
- (2) $\text{L} (66\%\text{Re}) \xrightarrow{2444^{\circ}\text{C}} \sigma (68\%\text{Re}) + \alpha (59.5\%\text{Re})$ 共晶
- (3) $\sigma (82.5\%\text{Re}) + \beta (94\%\text{Re}) \xrightarrow{1853^{\circ}\text{C}} x (85.5\%\text{Re})$
- (4) $\sigma (74.5\%\text{Re}) \xrightarrow{1152^{\circ}\text{C}} \alpha (43\%\text{Re}) + x (85.5\%\text{Re})$

7. 分析含碳量 0.2%、0.4% 及 1.2% 的铁碳合金按亚稳系统从液态平衡冷却到室温的转变过程。用冷却曲线说明各阶段的组织，并画出各合金在 730°C 和 720°C 显微组织的示意图。

8. 析含碳 3.5% 的铁碳合金按亚稳系统从液态平衡冷却到室温的转变过程，并计算各组织组成物在室温下的重量分数及各组成相的重量分数。

9. 别计算铁碳合金中二次渗碳体与二次石墨的最大可能含量。

10. 计算变态莱氏体中共晶渗碳体、二次渗碳体和共析渗碳体的含量。

三、三元相图

1. 在教材图 5-142 中标出含 5%Cu、5%Mg 的合金和含 20%Cu、20%Mg 的合金的成分点，并注出上述合金的初生相和开始凝固温度。

2. 利用教材上图 5-140 画出下列合金由液态平衡冷却时的热分析曲线示意图：

- (1) 13%Cr、0.4%C； (2) 13%Cr、2%C。

3. 利用教材图 5-141 读出 1150° 时含 Cr15%、含 C3.5% 合金的平衡组织。

4. 利用教材图 5-128，指出成分位于 ΔcEb 中的合金在室温下可能由哪几种组织，并画出相应的热分析曲线的示意图。

5. A-B-C 三组元素在液态无限互溶，而固态有限互溶，三元系在固态只含 α 、 β 、 γ 三个相。A、B、C 的熔点分别为： 900°C 、 1200°C 和 1000°C 。系统在下列温度和成分处有恒温反应：

温度 $^{\circ}\text{C}$	L			α		
	A	B	C	A	B	C
1100		35	65			
1000	70	30	✓	50	50	✓
950	45	20	35	50	40	10
800	50		50	80		20
温度 $^{\circ}\text{C}$	β			γ		
	A	B	C	A	B	C
1100		93	7		55	45
1000	10	90	✓			
950	12	80	8	10	45	45
800				30		70

各相的溶解度为:

固溶体	溶解度			
	945℃			室温
α	50%A	40%B	10%C	60%A, 35%B, 5%C
β	12%A	80%B	8%C	3%A, 95%B, 2%C
γ	10%A	45%B	45%C	5%A, 40%B, 55%C

求: ①系统的综合投影图;

②说明每个恒温反应的类型;

③描述成分为 A-30%、B-55%、C-15%的合金凝固过程并计算这合金在 945℃各相的相对百分比;

④描述成分为 A-20%、B-35%、C-45%的合金的凝固过程。

根据 Fe-Fe₃C-Fe₃P 三元合金相图的投影图 (教材图 5-143)

①单独画出该三元系液相面的投影图;

②指出该三元系中液相直接析出的单一固体;

③列式说明这三个元素中可能出现那些有液相参与的三相平衡反应。

由上题图, 画出 Fe-Fe₃C-Fe₃P 三元系四相平衡反应面投影图,

①列式说明三个四相平衡反应面上发生的转变, 式中应指明各平衡相发生转变的温度;

②指出发生包共晶转变的合金中有哪些在包共晶转变终了后仍有剩余液相, 并说明这些合金继续冷却时还会发生哪些转变。

根据第 7 题的相图, 列式说明 Fe-Fe₃C-Fe₃P 三元系中的合金在下列温度范围内发生那些无液相参与的三相平衡转变:

①1005℃~745℃; ②950℃~745℃; ③745℃~725℃

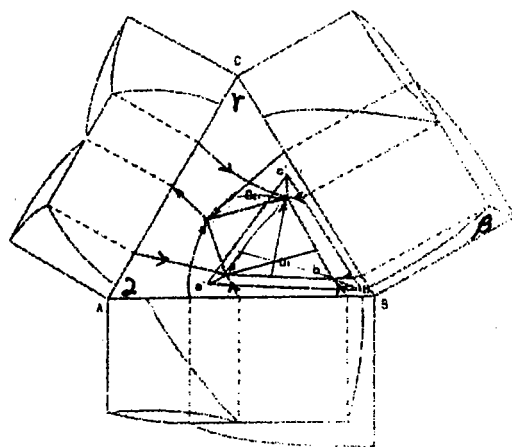
第八章习题答案

6、1) 如图

2) 恒温反应

1100°C	$L + \beta \rightleftharpoons \gamma$ ✓
1000°C	$L + \beta \rightleftharpoons \alpha$ ✓
950°C	$L + \beta \rightleftharpoons \alpha + \gamma$ ✓
800°C	$L \rightarrow \alpha + \gamma$ ✓

3)



L
L - β

$L + \beta \rightarrow \alpha$
 $L + \beta \rightarrow \alpha + \gamma$

β 有剩余

$\beta = \alpha - (\alpha - \gamma) + \gamma = \alpha + \gamma$

$$\alpha\% = \frac{PO_1}{aP_1} = \frac{1.3}{2.8} \times 100\% = 46\%$$

$$\beta\% = \frac{P_2O_1}{P_2b} = \frac{0.8}{2.7} \times 100\% = 30\%$$

$$C\% = \frac{P_3O_1}{P_3C} = \frac{0.6}{2.5} \times 100\% = 24\%$$

4)

L - β

L + $\beta \rightarrow ?$

L $\rightarrow \gamma$

L $\rightarrow \alpha + \gamma$

$\gamma + (\alpha + \gamma) + \alpha_{II}$

7、1) 相图中粗实线

2) α , γ , Fe_3C , Fe_3P

3) $L + \alpha \rightarrow \gamma$

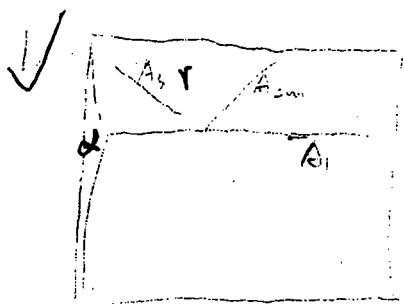
$L \rightarrow Fe_3P + \alpha$

$L \rightarrow Fe_3P + Fe_3C$

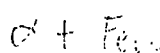
$L \rightarrow \gamma + Fe_3P$

$L \rightarrow \gamma + Fe_3C$

第一章 奥氏体的形成



铁素体



奥氏体

马氏体

2021.10.10

件：功 复杂材料

0.77%

件心区

高心区

比赛： $\alpha' > \alpha > \gamma$

2/ Fe Fe₃C

奥氏体是铁碳合金中的一种组织，在铁碳合金中，奥氏体是面心立方晶格，而铁素体和渗碳体都是体心立方晶格。奥氏体的形成是一个扩散过程，其形成速度受温度、成分和原始组织的影响。

1) 奥氏体形成过程：在铁素体和渗碳体共存的情况下，奥氏体的形成是一个两相扩散过程。首先，奥氏体在铁素体中形成，然后向渗碳体区域扩散。

成分：奥氏体形成过程中，碳的扩散是关键。奥氏体的碳含量越高，其形成速度越快。

结构：奥氏体的形成是一个两相扩散过程，其形成速度受温度、成分和原始组织的影响。

能量：奥氏体的形成是一个吸热过程，其形成速度受温度、成分和原始组织的影响。

奥氏体形成

奥氏体形成过程中，碳的扩散是关键。奥氏体的碳含量越高，其形成速度越快。奥氏体的形成是一个两相扩散过程，其形成速度受温度、成分和原始组织的影响。奥氏体的形成是一个吸热过程，其形成速度受温度、成分和原始组织的影响。

奥氏体的形成速度随过冷度的增加而增加，但过冷度过大时，奥氏体的形成速度反而会下降。这是因为过冷度过大时，奥氏体的形成是一个两相扩散过程，其形成速度受温度、成分和原始组织的影响。

1) 奥氏体形成温度升高时，一方面因温度T的增大使奥氏体形成速率V以指数关系迅速增加，另一方面因ΔGv增加，因而使晶核形成功W减小。另外，原子扩散速率加快，不仅有利于铁素体向奥氏体溶解，而且也促使渗碳体溶解，从而也加速奥氏体形成。

2) 出现峰值是因为在过冷度较小时，形核率主要受形核率因子控制，随过冷度增加，所需临界晶核半径减小，因此形核率迅速增加，并达到峰值；随后当过冷度继续增大时，尽管所需临界晶核半径继续减小，但由于原子在较低温度下难于扩散，形核率受扩散的几率因子所控制，即过峰值后，随温度的降低，形核率随之减小。

3) 随加热速度的增加，转变温度相应的提高，转变温度范围增大。与铁素体相平衡的奥氏体碳浓度随奥氏体形成温度升高而减小，与渗碳体相平衡的奥氏体碳浓度，则随奥氏体形成温度升高而增大。如果碳化合物来不及充分溶解，C原子及合金元素来不及充分扩散，即使奥氏体中碳及合金元素浓度不均匀。

4. 温度、C含量和原始组织均可影响奥氏体形成速度和大小。

1) 温度: 温度升高 奥氏体形成速度加快, 且成核率增加的幅度比长大速度为大。(温度升高最强)

2) 碳含量高: 增加了碳化物数量, 增加了铁素体和溶碳体的相界面, 增加了奥氏体^①成核部位多

因而在相同加热温度下奥氏体成核率增加。加^②扩散距离减小, 因此增大了奥氏体形成速度。

同时, 随着奥氏体中碳含量增加, C和Fe原^③扩散系数增加, 增大了形成速度。

3) 原始组织: ^④碳化物分散度愈大, 相界面愈多, 成核率便愈大, ^⑤珠光体层间距愈小, 奥氏体

体中^⑥C浓度梯度愈大, 扩散速度愈快; 碳化物分散度大使C原^⑦扩散距离缩短, 奥氏体

晶粒长大速度增加。所以, 原始组织愈细, 奥氏体形成速度愈快。

原始组织^⑧中碳化物形状也有影响: 片状珠光体相界面大, 溶碳体较薄, 易于溶入, 所以

奥氏体容易形成。所以片状碳化物奥氏体形成速度较粒状为大。

✓ 奥氏体晶粒度的概念: 影响奥氏体晶粒度的因素:

1) 起始晶粒度: 是指在临界温度以上, 奥氏体形成刚刚开始, 其晶粒刚刚开始长大时的晶粒大小。(取决于奥氏体成核率及长大速度)

2) 实际晶粒度: 指在某一加热温度下所得到的晶粒尺寸。实际晶粒度表示^①2号

钢试样加热时的晶粒大小。(加热温度越高, 保温时间越长, 实际晶粒度越粗)

3) 本质晶粒度: 是根据标准试验方法, 在930±10℃保温足够时间(2-8小时)后测定钢中晶粒大小。(表示一定条件下晶粒的长大倾向)

1) 温度愈高, 保温时间愈长, 奥氏体晶粒将愈粗大。

2) 加热速度愈大, 过热度愈大, 奥氏体实际形成温度愈高, 可获得细小^②的起始晶粒度。但温度高而晶粒度小, 奥氏体易长大, 因此不能长时间保温, 否则晶粒反而易粗大。

3) 在一定碳含量范围内, C在奥氏体中扩散速度及Fe的自扩散速度均增大, 奥氏体晶粒随碳含量增加而增大; 碳含量超过限量后, 形成二次渗碳体, 阻碍奥氏体晶粒长大, 因此使奥氏体晶粒长大倾向减小。

4) 脱氧剂及合金元素影响:

Al脱氧的钢含^③AlN, 弥散析出在^④晶界上, 阻碍晶界移动, 防止晶粒长大。

Si、Mn脱氧的钢没有阻碍晶粒长大的作用。

VB族和VB族元素, 是^⑤强碳、氮化物形成元素, 弥散分布在晶界, 使晶粒难以长大。还有V、Mo。

5) 原始组织的影响:

原始组织愈细, 碳化物分散度愈大, 奥氏体起始晶粒度愈小, 所得奥氏体起始晶粒就愈小。但起始晶粒度愈小, 晶粒长大倾向愈大, 宜采用快速加热、短期保温工艺。

★ 第二章 珠光体转变

✓ 片状珠光体的形成机理及C的扩散机制:

发生珠光体转变时,其晶核多半产生在奥氏体的晶界上晶界交叉处更有利于珠光体晶核形成,或是在晶体缺陷如位错比较密集的区域。

珠光体形成过程包含着两个同时进行的进程,一是C的扩散,以生成高碳的渗碳体和低碳的铁素体另一是晶作点阵的重构由面心立方的奥氏体转变为体心立方的铁素体和正交晶系的渗碳体 形成片状晶核,一方面为成长渗碳体提供C原子面心立方晶面析出渗碳体需要的原子扩散距离

✓ 珠光体 索氏体 屈氏体的区别,如何冷速区分,珠光体片层间距

普通片状珠光体 指在光学显微镜下所观察到呈羽毛状渗碳体和铁素体片层状分布的组织,片层间距大约在150~450nm之间 150~450nm。

索氏体 珠光体形成温度较低,在放大倍率不大的光学显微镜下能观察到铁素体和渗碳体的组织,电子显微镜下,其片层间距 约在80~150nm之间 80~150nm

屈氏体 更低温度下形成的片层间距约30~80nm的极细片状珠光体,光学显微镜下很难辨认其层状特征。 30~80nm

冷却速度大,珠光体形成温度低,C的扩散速度减慢,C原子迁移较大的距离困难,容易形成片层间距较小的珠光体。 冷却↑→C扩散速度↓→短程扩散→片层间距变小。

3/对亚共析和过共析钢,C含量如何影响珠光体转变?

亚共析钢中,随钢中碳含量增高,过冷奥氏体向珠光体转变区域的先共析铁素体析出期

孕育期增长,析出速度减慢珠光体形成孕育期随之增长,形成速度随之减慢需扩散距离的C

过共析钢中,碳含量越高,提供渗碳体晶核的几率越大,(C在奥氏体中扩散系数越大)

则先共析渗碳体析出的孕育期缩短,析出速度增大,珠光体形成孕育期随之缩短,形成速度随之增大

4/影响珠光体转变的主要合金元素,有哪些,起何作用?

除Co以外,所有常用合金元素皆使珠光体鼻子右移,先共析铁素体鼻子右移。

除Ni以外,所有常用合金元素皆使这两个鼻子移向高温区域 why

常用元素还有 Si, Mo, Mn, W, Co, B, V, Ti, Zr, Nb, Ta。

5/影响珠光体机械性能的主要因素和机制及提高性能可采取的措施。

与珠光体片层间距 珠光体团的直径,珠光体中铁素体片的亚晶粒尺寸和原始奥氏体晶粒有密切

1) 原始奥氏体晶粒粗大,将使珠光体团直径增大,但对片层间距影响较小。

珠光体团直径由其成核率和晶体长大速度之比决定的

珠光体片层间距主要是由相变时能量的变化和C的扩散决定的。

2) 2个支撑团直拉和层间距越小, 强度越高, 塑性越大

层间距小, 相界面多, 抗塑性变形能力高, 且铁素体、珠光体片薄, 钢塑性变形能力增大

珠光体团拉直径减小, 单位体积内珠光体片层排列方向增多, 每一片层有利于塑性变形的

尺寸减小, 局部发生大量塑性变形引起应力集中的可能性减小, 因而既增高了强度

又提高了塑性

3) 2个支撑团在连续冷却中形成, 引起层间距不一, 抗塑性变形能力不同, 容易出现应力集中, 造成强度和塑性降低

4) 有非珠光体组织出现时, 受其组织类型、数量和分布的影响

5) 片状珠光体比粒状珠光体具有较多的相界面, 其硬度、强度较低, 塑性较高

6) 通过热处理改变钢中的珠光体中碳化物形态, 粗细和分布可以控制钢的强度和塑性

7) 正火处理, 就是使高碳钢获得细片状珠光体(索氏体)组织, 而后再经淬火冷处理, 获得高硬度

8) 珠光体组织进行塑性变形加工, 可以大幅度提高钢的强度, 细片状珠光体较粗粒状珠

光体具有更高的塑性变形强化效果

9) 进行合金化处理, 添加能使其强化的元素, 如 Cr.

★ 第三章 马氏体转变

✓ 马氏体的晶体结构和转变的主要特点

马氏体晶体结构: 体心立方晶格 $\gamma \rightarrow \alpha$ 只有晶格转变

1) 马氏体形成和碳含量的关系: 含碳量升高, 马氏体转变温度 M_s 增大, M_f 减小, 正火度 C/α 增大

正火度 C/α 可用来分析马氏体碳含量

2) 新形成马氏体的异常正火度, 异常低正火度和异常高正火度

3) C原子在马氏体晶格中的位置及其分布: 扁八面体空隙中

马氏体转变的主要特点: 5条

1) 切变共格和表面浮凸现象, 共格界面界面能比非共格界面小, 弹性应变能大

2) 马氏体转变的无扩散性: 马氏体转变前后 C 浓度不变, 且转变可在低温下进行, 速度极快

3) 具有一定位向关系和惯习面

4) 马氏体转变是在一个温度范围内进行的

马氏体转变开始后, 必须在不断降低温度的条件下, 转变才能进行

5) 马氏体转变的可逆性



T_0 : 奥氏体和马氏体两相热力学平衡温度 $\rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ 无扩散性相变的相平衡温度

M_s : 奥氏体和马氏体两相自由能之差达到相变所需的最小驱动力时的温度 (形成马氏体时)

A_s : 意义与 M_s 同

M_d : 奥氏体如在 M_s 以上温度塑性变形, 会诱发马氏体转变而引至 M_s 点上升引至 M_d 点 (形成马氏体)

A_d : (形成奥氏体点)

1) 钢和铁合金中马氏体形成时, 除形成新的界面而消耗能量外, 因相变时比容增大和维持其二类共格而需要消耗弹性应变能以外, 还需要克服奥氏体的切变阻力而做功。同时, 马氏体形成时, 不仅发生宏观的均匀切变, 使周围奥氏体发生塑性变形, 产生表面浮凸, 而且还有微观的不均匀切变。

正马氏体产生滑移和孪生, 形成高密度的位错和细小孪晶。因此马氏体相变热 (焓变) 是由于这种相变的相变特性而引起额外的能量消耗所造成的。

2) 板条马氏体和片状马氏体的形成亚结构和中性层 (滑移、塑性) 特点。C 含量对马氏体形成 M_s 点和 T_0 的影响, 为何 C 含量越高 M_s 点越低, 室温下 T_0 越高。

1) 板条状马氏体 (块状马氏体 / 位错马氏体 / 群集状马氏体)

显微组织由许多亚群的板条所组成, 其亚结构主要是位错。由若干板条群组成, 每个板条群由许多又小又大的相同板条组成。这些板条, 在大的平行于 α/γ 界面的一面上排列。马氏体板条, 有高密度孪生的位错。此外, 板条内还有数量不多的相变孪晶。

2) 片状马氏体 (透镜状马氏体 / 针状马氏体 / 竹叶状马氏体 / 孪晶型马氏体)

空间上呈双凸透镜片状, 其亚结构主要是孪晶。组织特征为片间不平齐, 在成分均匀的奥氏体晶粒内, 冷至稍低于 M_s 点时, 形成的第一片马氏体, 将贯穿整个奥氏体晶粒, 而将晶粒割成两半, 而以后形成的马氏体大小, 将受限制, 片的大小, 取决于奥氏体晶粒大小。相变产物是片状马氏体的重要特征。

强度取决于碳含量及组织亚结构 (包括回火时效强化), 韧性取决于其亚结构。

低碳型马氏体具有相当高的强度和良好的韧性。

高碳的孪晶型马氏体具有高的强度, 但韧性很差。

1) 碳含量 $< 0.3\%$ 时板条马氏体, $> 1\%$ 时为片状马氏体, $0.3 \sim 1\%$ 时为混合型。

含碳量增加 M_s 点降低, 当低于某一温度时, 容易产生相变孪晶, 因而便形成片状马氏体。

2) 碳含量增加 M_s 点降低, C 在钢中形成固溶体, 对奥氏体和 α 相均有固溶强化作用, 因而增大了马氏体转变的切变阻力, 使相变驱动力增大。同时, C 还是稳定奥氏体的元素, 它们降低 $\gamma \rightarrow \alpha$ 转变的平衡温度 T_0 , 故强烈地降低 M_s 点。

它们降低 $\gamma \rightarrow \alpha$ 转变的平衡温度 T_0 , 故强烈地降低 M_s 点。

3) 碳含量增加, M_s 降低, 转变过冷度减小, 残留奥氏体量增加。

$$C \uparrow \rightarrow M_s \downarrow \rightarrow \Delta T \downarrow \rightarrow V_R \uparrow$$

★ 第四章 贝氏体转变

✓ 上贝氏体和下贝氏体的形成温度范围组织形态和性能特点

1) 上贝氏体: 形成温度较高 B_s 以下, 一般为 550°C 以下 $\sim 350^\circ\text{C}$.

是一种两相组织, 由铁素体和渗碳体所组成, 成束的大致平行的铁素体板条自奥氏体晶界的一侧或两侧向奥氏体晶粒内部长大, 渗碳体 (有时有残留奥氏体) 分布于铁素体板条之间。

上贝氏体的铁素体板条宽 (大于珠光体片层间距), 塑性变形抗力低, 且裂纹易于传播, 特别是铁素体板条间不连续分布的条状渗碳体, 在外力作用下易脆断, 故韧性差。

2) 下贝氏体: 低温贝氏体, 形成温度低于上贝氏体。

是一种两相组织, 由铁素体和碳化物组成, 形成多数在晶界上, 也有相当数量在奥氏体晶粒内部。下贝氏体立体的形状呈片状 (透镜状), 绝大多数下贝氏体以“分枝”形式分布, 下贝氏体碳化物是细片状或颗粒状, 排列成行, 约以 $55^\circ \sim 60^\circ$ 的角度与下贝氏体长轴相交, 且仅分布在铁素体内部。

下贝氏体片状铁素体较细薄, 片内有较高密度的位错, 且碳化物弥散分布其中, 故下贝氏体有较高韧性和强度, 转变温度越低, 片层越细, Fe_3C 分布越弥散, 其韧性和强度越高。

2. 为什么说贝氏体转变兼有珠光体和马氏体转变的特点?

1) 与马氏体形成时一样, 贝氏体形成时, 其中铁素体也与相奥氏体保持第二类共格关系, 即依靠切变来维持第二类共格关系, 所以有表面浮凸现象。

2) 贝氏体中铁素体和母相奥氏体间存在一定的晶体学位向关系, 这种关系与马氏体-奥氏体间晶体学位向关系相近的。

而上述两点正是马氏体转变的基本特征, 上贝氏体中铁素体的形态和亚结构与低碳马氏体相同, 这一点也说明贝氏体中铁素体可能是按马氏体转变而形成的。

3) 贝氏体中碳化物的分布状况是随形成温度而异的, 上贝氏体中碳化物一般分布在铁素体之间, 而上贝氏体中的碳化物则分布在铁素体内部。低碳钢中, 当贝氏体形成温度较高时 (接近 B_s 点) 也可能形成不含碳化物的无碳化物贝氏体。

由母相的奥氏体变为一般是两相组织 (铁素体和碳化物) 这一点则说明贝氏体转变时伴随有 C 原子扩散。

因此说贝氏体转变兼有珠光体和马氏体转变的特点。

✓ 奥氏体热稳定性现象和关系

海大对因缓慢令印时中经济引显更民性提高,而使张津转安退降的艰苦努力 在历史上

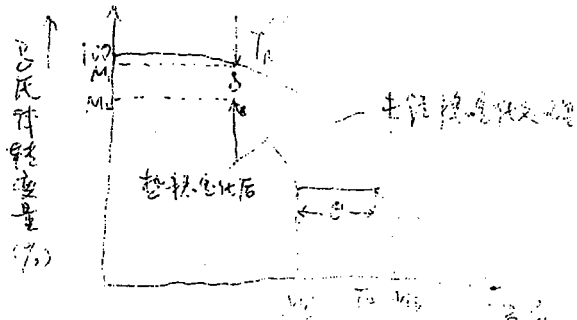
在100℃以下，温度停留一段时间后，再继续冷却。

呂氏体转变并不立即恢复,而须冷至 M_s 温度才重新

形成呂氏洋.即要端高 $E(O=TA-M)$ 度.与正常情

设下连泵冷却相比, 同样温度 (T_R) 下, 耗热量少:

$S = (M, -M)$, S 是大小与排列温度有关

[illegible]

1750 年 8 月 12 日 倫敦時報 刊載：1750 年

5. 五、六月份综合考核：商品相不照民市相和理会管统计一月份、二月份、三月份

7 扩强整, 对印布机常机, 如行 陈作, 无底, 信方:

18. 在下列各题中, 若 $\lim_{x \rightarrow 0} f(x) = 0$, $\lim_{x \rightarrow 0} g(x) = 0$, 则 $\lim_{x \rightarrow 0} \frac{f(x)}{g(x)}$ 的值是 ()

自二十世紀初葉以來，歐洲各國的社會主義運動，已不復像過去那樣，只限於政治範圍之內，而擴展到經濟、文化、教育、藝術等各個方面。

男：王有良，汉族，出生于1942年12月，现年67岁，住四川省南充市顺庆区，初中文化，无业。

[illegible]

黄泉味之俗万通注。也此意既指我中书所引考个高氏法要律制论说也。

这种病症于下时最重，因此又被称为“下焦病”，即恢复原形状，

常言道说：先栽一种树，后结子心。万物相宜，良如现。此物之合。

在以上时间或制成需要与槽车等给料时 全年将集降量已测以下

将其变形收缩成很细很小心一块。在 A 以下降管。使用时将管送入食管中。所留

As :-

交付回

母相冷却 \rightarrow 若干氏体变体 \rightarrow 分布不均匀 \rightarrow 尽可能抵消各自应力场

→ 弹性应变能最小 → 宏观变形小.

低温相变 \rightarrow 施加应力 \rightarrow 变体择优长大 \rightarrow 变体重新取向 \rightarrow 形状改变 \rightarrow 磁致伸缩

\hookrightarrow (外力足够大, \rightarrow 单晶 & 多晶)

→ 形状是不变 → 加热到 T_f 以上 → 热弹性形变能恢复至原来形状

→ 转变为等效位相的等效相 → 恢复原状

3. 上下贝氏体中铁素体的含C量特点, 与珠光体中的铁素体有何不同?

随着形成温度降低, 铁素体中C的过饱和度增加。

由于其C原子扩散距离小于珠光体中C原子扩散距离, 且有共格切变, 因此其C含量高于珠光体。

4. 影响贝氏体力学性能的主要因素及机理。

1) 强度

① 贝氏体中铁素体的晶粒大小:

贝氏体中铁素体的晶粒越细, 对位错运动的阻力越大, 贝氏体的强度也就越高。

② 碳化物的弥散度和分布状况

碳化物的弥散强化对下贝氏体强度的贡献是相当大的, 但对上贝氏体的作用弱得多。原因在于上贝氏体中碳化物分布状况不良, 它分布在铁素体板条间。

③ C的固溶强化

随着形成温度降低, 铁素体中C的过饱和度增加, C的固溶强化作用也越来越显著。

C固溶强化原因部分是由于C原子和刃型位错间的相互作用, 形成柯氏气团所致。

④ 合金元素的固溶强化:

合金元素溶于贝氏体的铁素体中, 对贝氏体的强度是有作用的, 但比C的固溶强化作用还要

⑤ 位错密度:

无碳化物贝氏体、上贝氏体和下贝氏体中~~铁素体~~铁素体的位错密度都比较高, 其中以

下贝氏体中铁素体的位错密度为甚。位错对贝氏体强度是有贡献的, 但上面①②③④方面是主要原因。上贝氏体形成温度降低, ①贝氏体中铁素体碳含量增加, ②铁素体晶粒变细, ③碳化物弥散度也增加, 这三方面都使贝氏体强度增加。

2) 硬度: 贝氏体硬度与形成温度关系与强度类似, 随形成温度的降低硬度增加。

3) 韧性: 上贝氏体中碳化物主要分布于铁素体板条间, 上贝氏体板条束中的铁素体和碳化物分布有明显方向性, 且铁素体和碳化物尺寸均较大, 所以这种组织状态对裂纹扩展阻力甚小, 铁素体板条甚至可能成为裂纹扩展的通路, 所以其不仅强度低, 而且韧性差。

下贝氏体由于碳化物弥散分布, 抗冲击值明显提高, 韧性优于上贝氏体。

第五章 钢的过冷奥氏体转变图

✓ 用金相法如何获得 TTT 图 如何确定 M_s 点! 影响奥氏体等温转变的因素: 试样 → 奥氏体化 → 恒温保温 (保温) → 金相法

1) 金相法是把同一原始状态的小试片 ($\phi 10 \sim 15 \text{ mm}$, 厚 1.5 mm) 加热到奥氏体化区域, 保温 (通常 15 分钟) 以获得比较均匀的奥氏体, 而后置于选定的恒温浴 (或金属) 浴中冷却, 等温保持一定时间 (从几秒到几天) 后迅速取出试片, 并在盐水中淬冷, 然后用金相法 (辅以 X 射线衍射法) 确定在给定温度下经一定时间等温后转变产物类型和转变百分数, 将结果绘成曲线。

2) 测 M_s 点: 将奥氏体化的试片迅速投入预先估计的 M_s 点转变开始温度的热浴中, 保持 2~3 分钟后, 再将试片移到温度比第一个热浴高 $20 \sim 30^\circ \text{C}$ 的热浴中保持 2~3 分钟, 最后淬入盐水中。如果第一个热浴温度高于 M_s 点, 则两个热浴中都不会发生转变, 淬入盐水中获得亮白色的淬火马氏体。如果第一个热浴温度低于 M_s , 将有部分过冷奥氏体变为贝氏体, 在随后的热浴保持时将成为回火贝氏体, 剩余部分淬冷时成为马氏体, 显微组织为暗黑色回火马氏体和白色的淬火马氏体。

① 多次调整热浴温度使试片经处理后的组织几乎全部是淬火马氏体和少量回火马氏体, 这时第一个热浴温度可近似代表钢的 M_s 点。

3) ① 合金元素的影响:

一般地说, 除 Co 以外, 常用合金元素都增加过冷奥氏体的稳定性, 推迟转变和降低转变速度, 使等温曲线右移, 延长过冷奥氏体转变开始和终止的时间。不过合金元素只有固溶于奥氏体中才起上述作用, 否则, 由于存在未溶的碳化物或夹杂物, 它们将起非均匀形核的作用, 促使过冷奥氏体转变, 导致等温转变曲线左移。

1) 碳化物形成元素: 影响与碳相似, 减慢珠光体和贝氏体形成, 降低 M_s 点。Ni, Mn, Cr

2) 不碳化物形成元素: 多数减慢铁素体转变形成作用大于减慢贝氏体形成作用, 同时降低 M_s 点。

1. C 的影响: 亚共析钢 铁素体转变部分随碳含量增加而右移, 但碳含量从 0.3% 增加到 1% 时, 推迟转变的作用很小, 碳含量大于 1.2% 时, 铁素体转变曲线随碳含量增加左移, 而对贝氏体转变部分, 都随碳含量增加而右移, 碳对降低 M_s 和 M_f 点作用最大。

2. Cr, Ni, Mn, W, Mo, B 都使奥氏体降低 M_s 点, 使曲线右移。

3. Co: Co 含量增加高温转变开始线左移, 低温转变开始线右移, 提高 M_s 点。

② 奥氏体晶粒尺寸影响:

粗奥氏体晶粒会(通过)过冷奥氏体向珠光体转变, 粗大的奥氏体晶粒显著推迟珠光体转变, 但对贝氏体转变影响小于珠光体。由于奥氏体晶界为珠光体转变提供成核位置, 所以奥氏体晶粒粗大, 晶界总面积减少, 即减少成核位置, 从而推迟珠光体转变, 而贝氏体转变中所需的以相晶核则不一定在晶界上形核, 因而奥氏体晶粒尺寸对贝氏体转变影响较小。

⑤ 原始组织、加热温度和保温时间的影响。

原始组织越细，越容易得到较均匀的奥氏体，使等温转变曲线右移， M_s 点降低。

原始组织相同，提高奥氏体化温度或延长奥氏体化时间，将促进碳化物溶解，成分均匀和奥氏体晶粒长大，也会使等温曲线右移。

2. 从TTT图和CCT图可获得哪些信息？两图有何关系？对热处理工艺有何指导意义？
对CCT图，可用哪些方法描述冷却曲线（速度）？

1) TTT图：奥氏体形成温度范围，不同温度不同冷却时间铁素体、珠光体、贝氏体的转变情况，不同温度下等温转变产物的硬度。

CCT图：钢在不同冷却条件下的转变过程产物和硬度。

2) CCT图是连续冷却图，实际形成温度 \leq TTT图，因此曲线偏向下方。（ P_{crit} 点）

3) 由TTT图反映过冷奥氏体等温转变的规律，可直接用来指导等温热处理工艺的制定，但实际热处理往往是在连续冷却条件下进行的，如普通淬火、正火和退火等，用TTT图分析连续冷却转变只是粗略的估计，有时甚至得出错误的结果。

4) ① $800 \sim 500^\circ\text{C}$ 范围内的平均冷却速度

② 距端淬试样水冷端的距离，端淬试样是把标准圆棒试样奥氏体化后放入装量中喷水，试样上各点相当于一定冷却速度，并且随距水冷端距离增加其冷却速度降低。

③ 冷却时间：从奥氏体化温度冷至 500°C 所需时间。

④ 圆棒直径：不同直径圆棒空冷时，如果奥氏体化温度相同，其心部冷却速度只与圆棒直径有关。

3. C含量（分别对亚、过共析钢），奥氏体晶粒度，奥氏体化温度，夹杂物（稳定碳化物）如何影响临界淬火速度 V_c 。

临界冷却速度：连续冷却中，使过冷奥氏体不析出共析铁素体（亚共析钢）、共析碳化物（过共析钢）或高于 A_{cm} 奥氏体化或不转变为珠光体、贝氏体的最低冷却速度分别称为抑制共析铁素体、共析碳化物、珠光体和贝氏体的临界冷却速度。

1) C含量：低碳钢C含量增高， V_c 显著降低，从0.3% C~1.0% C， V_c 降低不多，71.0%， V_c 升高。

2) 奥氏体晶粒度：奥氏体晶粒尺寸增大， V_c 降低，对珠光体转变影响较大，对贝氏体转变影响小。

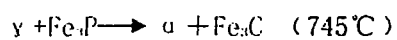
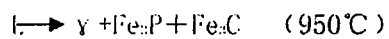
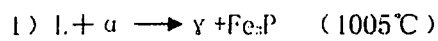
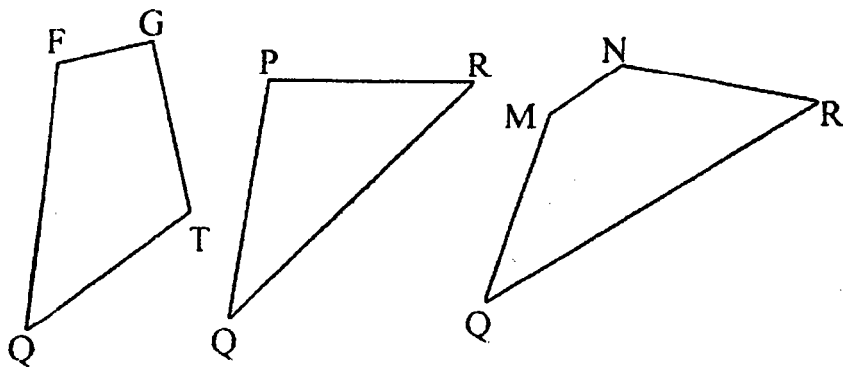
3) 奥氏体化温度：多数钢在高温加热时，会使奥氏体晶粒增大，促使碳化物及其他非金属夹杂物溶入和奥氏体成分均匀化，这将推迟过冷奥氏体的扩散型转变和降低 V_c 。

4) 奥氏体中非金属夹杂物和稳定碳化物。

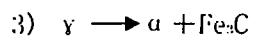
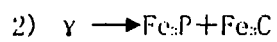
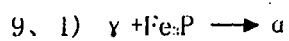
硫化物、氧化物、氮化物及难溶入奥氏体的稳定碳化物者阻碍加热保温时奥氏体晶粒的长大，并且淬火时可以使非马氏体组织的形成，从而增大 V_c 。

奥氏体：

8、



2) Δ GQT 中成分反应后有液相剩余, 继续冷却发生 $L \rightarrow \gamma + Fe_3C$



考试点
kaoshidian.com

4. 对亚共析钢的CCT图, M_s 点的区别和判

在以较低速度冷却时要析出先共析相。亚共析钢由于铁素体析出, 先共析成分的未转变的过冷奥氏体碳含量增高, 导致随后马氏体开始转变温度 (M_s) 降低; 过共析成分的奥氏体在较慢速度下冷却时, 若在马氏体转变前析出碳化物 (或发生一部分珠光体转变), M_s 升高。

★ 第六章 钢在回火时的转变

✓ 淬火钢为何要回火? 板条马氏体和片状马氏体在不同温度下回火时发生的组织转变由:

1) 钢淬火后获得的组织, 主要是马氏体和马氏体加残留奥氏体。室温下, 两种组织都处于亚稳状态, 并处于向铁素体加渗碳体 (碳化物) 稳定状态转化, 回火就是采用加热手段,

使亚稳定的淬火组织, 向相对稳定的回火组织转化的工艺过程。

2) 板条马氏体的晶内内部存在大量位错, C 原子倾向于在位错线附近, 造成 C 原子富集区。这样, 回火位置弹性变形小, 屈服降低。

片状马氏体主要亚结构是孪晶亚结构, 没有足够位错线储存间隙 C 原子。室温下亚稳马氏体 C 原子

★ 在某晶面上富集成比平均碳浓度高的一小片亚结构, 但稳定性比位错线上富集的小。

回火温度	组织转变类型	回火时组织随温度变化		回火产物
		板条状 (位错) 马氏体	片状 (孪晶) 马氏体	
80~200℃	马氏体分解	马氏体中 C 原子偏聚在位错线附近的间隙位置	1) 从马氏体中析出 ϵ -碳化物 2) 马氏体正方度下降, 碳含量降低	回火马氏体
200~300℃	残留奥氏体转变	无 γ_r 或 γ_r 极少 (含 δ)	残留奥氏体转变为回火马氏体或贝氏体	回火马氏体
350~400℃	碳化物类型的转变	1) 马氏体中 C 原子全部析出, 在马氏体内或晶界上形成渗碳体 2) α 相保持板条状形态	1) ϵ -碳化物分解, 形成 χ -碳化物 大碳化物再转变为渗碳体 2) α 相中孪晶亚结构消失	回火屈氏体
400~700℃	α 相的回复再结晶, 渗碳体聚集而球化	1) 片状渗碳体球化 2) α 相回复, 位错密度降低 3) α 相以下 α 相基本上仍保持板条状或片状形态 4) 在 600℃ 以上时球状渗碳体聚集粗化, α 相再结晶成为等轴状晶粒		回火索氏体

✓ 回火马氏体是何种组织? 与下贝氏体有何异同?

回火马氏体是一种 α 相与 ϵ -Fe₃C 混合物 (回火马氏体中碳化物, 常较下贝氏体中碳化物均匀, 过饱和度较下贝氏体中大。)

✓ 回火屈氏体和回火索氏体是在何阶段形成? 有何区别? 是何种组织? 与过冷奥氏体等温形成的屈氏体和索氏体在形态和性能上有什么区别?

屈氏体和索氏体都是片层间距很细的珠光体, 其强度较高, 韧性较好。

(四) 索氏体比索氏体具有较高的综合机械性能。而针状体都是铁素体和渗碳体的混合物，但渗碳体形状不同。索氏体中渗碳体呈片状，在外力作用下铁素体易于应力集中而产生裂纹，较易断裂。回火索氏体中的渗碳体为粒状，受冲击应力集中程度小，裂纹不易产生，塑性、韧性较高，而弥散的粒状渗碳体可以阻碍位错运动，因此塑性变形抗力较大。

4. 高低碳淬火钢回火时性能的变化规律。高碳钢在 $80 \sim 300^\circ\text{C}$ 硬度变化特点及低碳钢：硬度：随温度升高，硬度逐渐降低。 200°C 以下，硬度变化不大。 $P_{240-245}$ 屈服强度弹性极限 塑性随温度升高而增高（低于 250°C ），高于 250°C ，强度塑性 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 间强度和硬度显著降低，塑性回升。 $400 \sim 700^\circ\text{C}$ 间硬度随温度升高而降低，塑性逐渐增高。 韧性： 400°C 以下，温度升高，冲击韧性和断裂韧性随之降低。

高碳钢： 300°C 以下回火未能消除淬火内应力，都是脆性断裂，难以制定性能指标。 350°C 左右有最大弹性极限。

高于 300°C 回火其机械性能变化规律与低碳钢回火情况相似

硬度： 100°C 以下，形成富碳区，与低碳钢富碳区相比，且尺寸较大 } 硬度稍有提高。
 200°C 以下，析出大量细小碳化物，有较大弥散强化作用

$200 \sim 300^\circ\text{C}$ ，与残留奥氏体含量有密切关系。马氏体回火温度升高而硬度逐渐降低 \leftrightarrow 奥氏体转变为回火马氏体或贝氏体而硬度升高。

矛盾作用使硬度从缓慢降低到保持恒定（取决于奥氏体量）

高于 300°C ，碳化物逐渐析出和随时间聚集长大，球化及以相同度再结晶，硬度降低但仍较低碳钢为高。

5. 淬火钢低、中、高温回火得到的组织、性能特点及应用。

① 低温回火（ $150 \sim 250^\circ\text{C}$ ）降低钢中残余应力，同时保持高硬度和耐磨性

回火组织主要是回火马氏体，用于高碳钢工具、滚动轴承等。

② 中温回火（ $350^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ ）具有一定韧性，同时具有较高弹性极限和屈服强度。

回火组织是回火马氏体，用于各种弹簧和锻模。

③ 高温回火（ $500 \sim 650^\circ\text{C}$ ）——调质，获得高强度、硬度和塑性、韧性良好配合的

综合力学性能。回火组织是回火索氏体，用于重要结构零件。

（量具）

④ 尺寸稳定性处理（ $100 \sim 150^\circ\text{C}$ ） $10 \sim 15\%$ 以上，保持高硬度和尺寸稳定性。精密件

第七章 析出与时效

1. 何谓时效强化现象? 能发生时效强化的合金的相图应具有什么特点? 过饱和的概念, 时效时为何 G.P. 区总是较平衡相先出现?

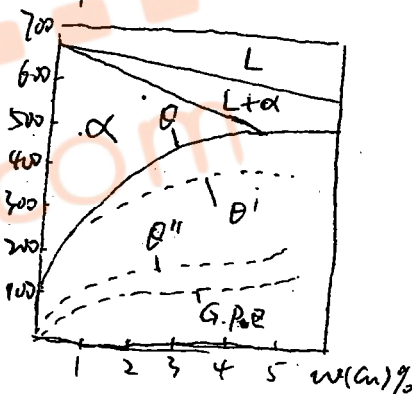
① 时效强化: 过饱和固溶体中第二相析出过程中合金硬度或强度逐渐升高的现象。

条件: 能发生时效: 1. 能形成有限固溶体; 2. 其固溶度随温度降低而减小。

② 过饱和度: 超过平衡浓度的程度。

③ G.P. 区与基体相是完全共格的, 成核和长大所需界面能较小, 而形成平衡相所需界面能较大, 但平衡相与基体相非共格的, 成核和长大所需界面能较大。
此外, G.P. 区与基体相固溶度差最小, 因而较易通过扩散来成核和长大。

2. 时效析出相形状有哪几种, 各在何种情况下出现。
形状有四种: 薄片状 (通常圆盘状), 球状, 立方状 和 针状。 (取决于界面能和应变能)
半位差值不大于 3% 时, 析出时应变能较小, 界面能较大占主导地位, 界面能趋于最小, \rightarrow 球状
原子半位差大于 5% 时, 弹性应变能处于主导地位, 析出物 \rightarrow 薄片状
针状析出物, 弹性应变能比圆盘状大比球状小。



3. Al-Cu 合金固溶时效的工艺步骤 (仅供参考)

见有 Cu-Al 合金平衡相图一角。

① 将合金加热使其处于 α 区

② 选择不同速度进行冷却, 高温慢冷 $\alpha \rightarrow \theta$

过冷度或过饱和度不同: $\alpha \rightarrow \text{G.P.区} \rightarrow \theta'' \rightarrow \theta' \rightarrow \theta$

③ 置于不同过冷度 α 中溶质析出

4. Al-Cu 合金过饱和固溶体的时效析出过程, 析出物的结构、形状与基体的共格关系。

α (Al 基过饱和固溶体) \rightarrow G.P. 区 $\rightarrow \theta''$ 相 $\rightarrow \theta'$ 相 $\rightarrow \theta$ 相 (平衡相 CuAl_2 相)

G.P. 区: 溶质原子聚集区, 与基体结构相同, 圆盘状 Cu 原子层, 完全共格。

θ'' : 正方点阵, 中间 100% Cu, 向外一层 100% Al, 再向外由 Cu-Al 混合层结构, 成分相当于 Al_2Cu 圆盘状, 完全共格。

θ' : 正方点阵, 尺寸较大, 部分共格。

θ : 正方点阵, 点阵常数与 θ'' 或 θ' 相差甚大, 块状, 非共格。

15. Al-Cu合金时效时性能的变化及机制 (位错切过和绕过)

① G.P.区 和 θ'' 相弥散度很大, 尺寸很小, 具有临界屈服应力较大而加工强化率较小的特点。
G.P.区和 θ'' 相弥散度大, 尺寸小, 强度低, 位错是切过它们, 而基体中弹性应力场与位错运动有阻碍作用因而强化; θ'' 临界屈服应力大于 G.P.区, θ'' 相结构与基体结构相差较大, 位错切过 θ'' 时 位错畸变严重, 引起较大化学强化作用, 更主要的是因为 θ'' 相周围基体中弹性应力场较大。

② θ' 相 与 G.P.和 θ'' 相比, 临界屈服应力较小, 而加工强化率较大。
Crowan 机理: θ' 相间距大, 位错运动时易于绕过它们, 所需应力较小, 但会在 θ' 相周围形成 位错环, 使后续位错难以绕过 θ' , \rightarrow 加工强化率较高。

③ θ 相: 加工硬化率较大, 临界屈服应力更小。
也是 Crowan 机理, θ 间距更大, 位错更易绕过 \rightarrow 临界屈服应力小。

★ 凝固与结晶

1. 所谓液态金属的结构与固态金属相似! (原子间距、键键、近程有序、远程无序)。
① 金属熔化前后体积仅变化 3%~5% 左右, 表明熔化前后 原子间距 变化不大。

② 金属熔化潜热 (L_m) 远小于气态潜热 (L_g), 表明熔化时近邻原子间 结合键 破坏较少。

③ 熔化熵 $\Delta S_m = L_m/T_m$ 比固态时 ΔS 由金属到 T_m 间变化有较大增加。

表明液态金属原子排列 无序度 增加。

④ 衍射分析结果: T_m 附近液态 原子间距 比固态稍大, 配位数 比密排结构稍小, 为 8~10。
故液体膨胀, 对非密排结构配位数反而增加, 液体膨胀。

衍射分析函数表明原子排列 长程有序, 长程无序, 短程有序由于热运动而有结构。

2. 均匀形核和非均匀形核, 杨氏公式, 临界形核半径和临界形核功, 形核率和过冷度的关系, 细化金属晶粒尺寸可采取的措施。

① 均匀形核: 液体中原子由于热起伏, 温度在 T_m 以下时, 液相中 热起伏 的程现有序原子集团可能成为均匀形核的“胚芽”或晶胚, 其原子是规则排列。

形成临界晶核所需表面能, 由液相中 原子起伏 补充, 它由微团间作用力所平衡。

② 非均匀形核: 由于外界因素, 如杂质颗粒或铸型内壁等促进 结晶 晶核的形成。
依附于这些已存在的表面可使形核界面能降低, 因而形核可在较小过冷度下发生。

② 杨氏公式 $G_{LW} = G_{SL} \cos \theta + G_{LV}$

④ 临界形核半径: $r^* = -\frac{2G_{SL}}{\Delta G_V}$ ΔG_V 单位体积自由能变化
均匀形核与非均匀形核半径相同

形核功: 形成临界晶核所需功

均匀形核: $\Delta G_{hom}^* = \frac{16\pi G^3}{3(\Delta G_V)^2} = \frac{16\pi G^3 T_m^2}{3(L_m \Delta T)^2} = \frac{1}{3} A^* G$

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

$\theta = 180^\circ$ 为均匀形核 $\theta = 0^\circ$ 完全不润湿, 不需形核功 $0 < \theta < 180^\circ$ $\Delta G_{het}^* < \Delta G_{hom}^*$

⑤ 形核率与过冷度 度形核率因子 $\exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right)$ 和原子扩散几率因子 $\exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$ 控制
随过冷度增加, 形核率出现峰值。

(由于过冷度较小时, 形核率受形核率因子控制, 随过冷度增加, 所需临界形核半径减小, 因此形核率迅速增加并达到最高值; 随过冷度连续增大, 尽管所需临界形核半径减小, 但原子在低温下难于扩散, 此时受扩散几率因子控制, 形核率随之减小)

⑥ 细化金属晶粒措施

① 增加过冷度: 过冷度增加, 形核率与晶粒长大速度均增加, 但形核率增加快, 从而细化晶粒。但只适合于铸件或薄件。

② 加入形核剂: 加入细小形核剂(孕育剂、变质剂)构成非均匀形核基底。要有小接触面, 要求晶核和基底结构点阵常数接近, 减小界面能。

③ 振动作用可获得细小晶粒。提高液相形核率(动态形核), 使生长晶粒破碎, 提供更多结晶核心。机械振动、电磁振动、超声振动。(极晶破碎)

3 铸造三种组织形态及形成机制。铸造中偏析、缩孔和气泡。

① 细晶区: 与铸型接触的熔体产生强烈的过冷, 形成大量的晶核, 异质形核。

② 柱状晶区: 型壁被加热, 熔体冷却变慢, 熔体散热垂直于铸型, 此时只有一维轴。(生长最快的晶向)垂直于铸型的晶粒才优先发展, 形成柱状晶。

③ 中心等轴晶区: 次轴以铸型中温度梯度最大的方向优先发展, 形成柱状晶。

成分过冷理论: 柱状晶前沿熔体成分过冷, 形成大量等轴晶。

晶粒卷入理论: 型壁急冷使晶粒卷入铸型中心。

晶体下坑形核理论: 铸件液面形成小晶体下坑。

枝晶漂移理论: 柱状晶是枝状生长时部分枝干熔断或外力作用下破碎, 漂移到柱状晶前沿形成核心。

① 偏析:

(宏观偏析)

1. 正常偏析 (正偏析) 合金分配系数 $k < 1$, 先凝固的外层中溶质元素含量较内层低。

2. 反偏析: 铸件中心富集的溶质在铸件凝固收缩时, 沿树枝晶间隙吸出 (压出)。

铸件外层, 形成反偏析。

3. 比重偏析: 组成相与铸件间比重差引起的一种宏观偏析。由于溶质分凝, 先凝固固

相发生上浮或下沉。

措施: 加快凝固速度; 加第三种元素, 形成熔点较高比重和熔体接近的化合物, 减小密度差。

(显微偏析)

1. 胞状偏析: 当成分过冷较小时, 固溶体晶体呈胞状生长, $k < 1$ 时, 胞壁处将富集溶质。

可用均匀化退火消除。

2. 枝晶偏析 (晶内偏析) 一次晶、二次晶中溶质含量低, 枝晶间溶质含量高, 可用

均匀化退火减轻。

3. 晶界偏析: 晶界向前推移过程中溶质也被向前推移造成富集。

② 缩孔

缩孔类型



缩孔



缩孔



单向收缩

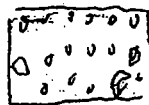


一般疏松



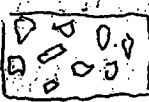
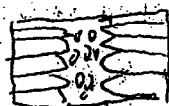
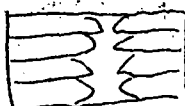
中心疏松

凝固方式对缩孔的影响



壳状凝固 (具有窄的凝固温度范围)

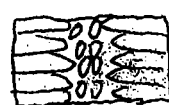
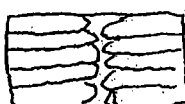
液相温度梯度较高 (形成集中缩孔)



糊状凝固 (具有宽的凝固温度范围)

液相温度梯度较低

形成分散缩孔或疏松)



壳状凝固

壳状-糊状 糊状凝固

混合凝固