

2016 年研究生入学考试专业课资料

Graduate Entrance Examination

中国科学技术大学

材料科学基础重点讲义

GEE 考试专业课内部复习材料

学府考研高端辅导专业定制

材料科学基础 总复习

第2章 原子尺度的结构

1. 原子结构
2. 热力学和动力学
Arrhenius (阿累尼乌斯) 方程、激活能
3. 一次键
4. 键的类型对材料工程性能的影响
5. 键-能曲线
键能、平均键长、模量、线膨胀系数
6. 原子的堆垛和配位数
7. 二次键
8. 聚合物分子的结构

第2节 原子结构

一、原子结构

原子核(质子+中子)、核外电子

二、决定原子特性的主要因素

- ☑ 原子序数(质子数或电子数)
- ☑ 原子质量
- ☑ 电子在围绕原子核的轨道中的空间分布
- ☑ 电子的能量
- ☑ 原子得失电子, 形成带电离子的难易程度。

三、电子运动方式

在一定的轨道上绕核运行、电子自旋

四、电子运动的描述方式

电子具有波动性, 服从海森堡测不准原则

运动轨道非固定, 几率最大的分布构成电子云

电子云——统计的形态法描述, 有四个量子数

五、描述原子内电子结构的参量

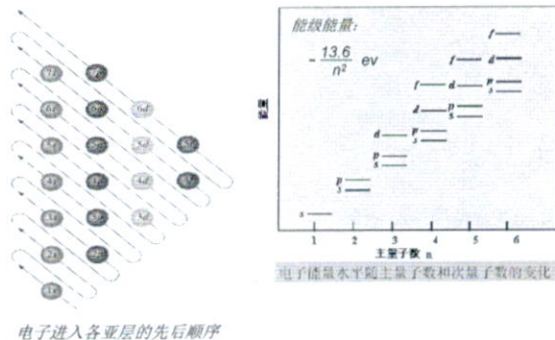
主量子数 n 、轨道量子数 l 、磁量子数 m_l 、

自旋角量子数 m_s

六、电子分布遵循的原则

泡利不相容原理、能量最低原则、洪特(Hund)规则

原子轨道能级的顺序



第3节 热力学和动力学

Arrhenius(阿累尼乌斯)方程

$$\text{反应速率 } k = C \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

$$\text{积分形式: } \ln k = \ln C - \frac{Q}{RT}$$

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

应用范围: 烧结、扩散、腐蚀、化学反应...

符号的物理意义:

C-常数

R-气体常数

Q-过程的激活能

T-绝对温度

求Q和k值

第4节 一次键

结合键分类

一次键(结合力强)
<input type="checkbox"/> 离子键
<input type="checkbox"/> 共价键
<input type="checkbox"/> 金属键
二次键(结合力较弱)
<input type="checkbox"/> 范德华键
<input type="checkbox"/> 氢键
混合键
<input type="checkbox"/> 金属键+共价键
<input type="checkbox"/> 金属键+离子键



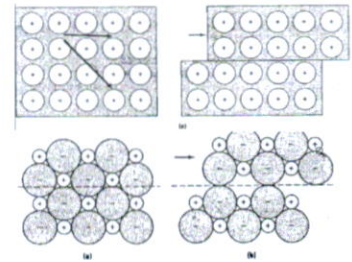
键的类型对材料工程性能的影响

力学性能、电学性能、热学性能等

金属键

离子键

共价键



离子间的相互作用力

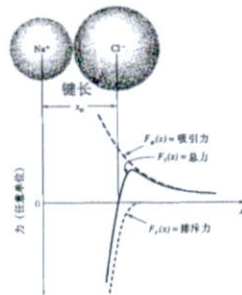
吸引力: $F_a(x) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2 |q|^2}{x^2}$

排斥力: $F_r(x) = -\frac{K}{x^m}$

排斥力的产生原因: 泡利不相容原理

平衡间距 x_0 可通过令力的总和为零来求得。

$$F_a(x) + F_r(x) = 0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2 |q|^2}{x^2} - \frac{K}{x^m}$$



8

第5节 键-能曲线

键-能曲线的作用

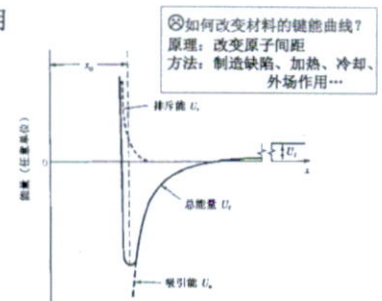
计算:

键能

平均键长

弹性模量

热膨胀系数



$$\text{净功的表达式 } U(x) = U_l - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2 |q|^2}{x} + \frac{C}{x^m}$$

11

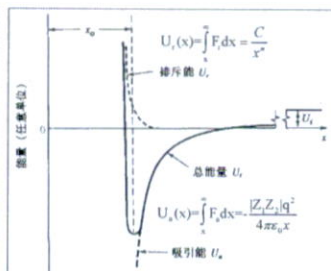
离子晶体的形成能

由中性原子产生离子所必需的能量或功

例如: $\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+$ 电离势为 5.12eV, $\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}^-$ 电子亲和能为 4.02eV, 产生一对孤立 Na^+ 和 Cl^- 所需的净能量(功)为 1.12eV。

吸引力将相距无限远的离子拉向一起所作的功(系统所作的功)

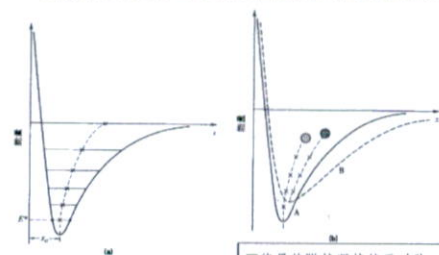
离子靠近时反抗排斥力所作的功(对系统作功)



$$\text{净功的表达式 } U(x) = U_l - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Z_1 Z_2 |q|^2}{x} + \frac{C}{x^m}$$

9

线膨胀系数与键能曲线之间的关系



$$\frac{x_e - x_0}{x_0} = \alpha_{\text{th}} (T - T_0)$$

- ☐ 能量势阱越深越趋于对称
- ☐ 具有高键能的材料(具有深的对称阱的材料)会具有低的 α_{th} 值
- ☐ 高熔点的元素具有强的一次键和低的线膨胀系数。

12

第6节 原子的堆积和配位数

一、离子晶体的配位数

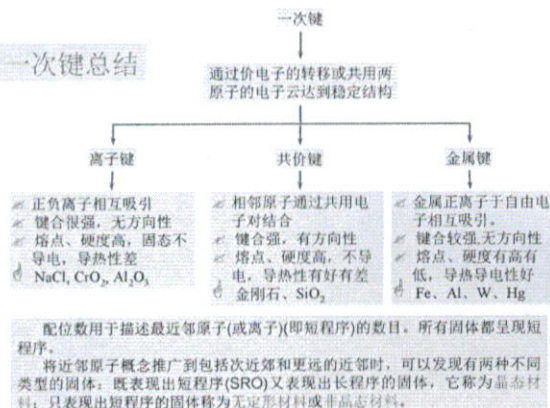
- ☞ **配位数**：最近邻原子的数目 (CN)。
- ☞ 离子晶体中的离子堆积方式必须满足电中性条件。

通过下面的限定条件可以确定正负离子半径比值与所得配位数之间的关系：

- ☞ 正离子与负离子相接触 (钢球假设)
- ☞ 正离子周围的负离子的数目在几何上尽可能多
- ☞ 离子不能相互重叠 (避免产生排斥力)。

对离子材料来说, CN是由几何构型决定的。

一次键总结



二、共价晶体的配位数

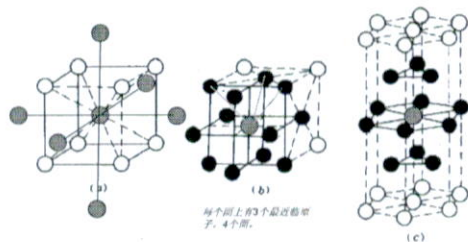
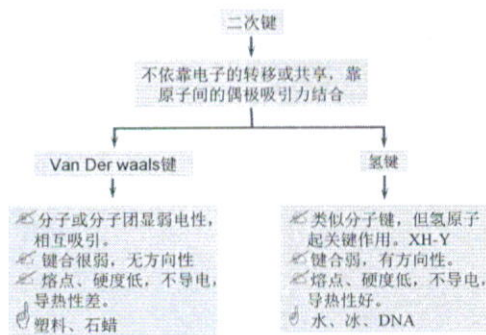
共价键晶体在满足每个原子价键数、价键方向、原子大小要求的同时, 原子间的堆积要尽量紧密。

在共价键结合的材料中, 最近邻数目 (CN) 则是由每个原子的价层中的电子数决定的。 $N_b = 8 - N_v$ 规则

三、金属晶体的配位数

- ☞ BCC: 最近邻8
- ☞ FCC: 最近邻12;
- ☞ HCP: 理想状态12, 非理想状态6+6

第7节 二次键

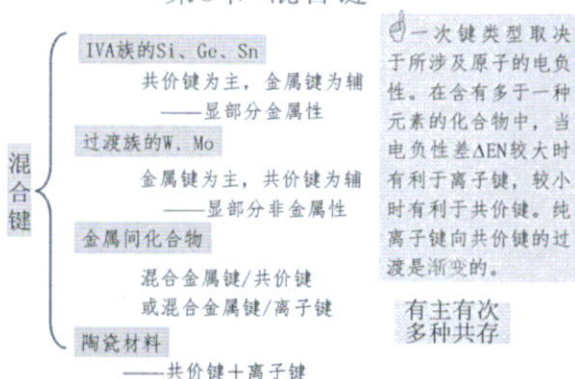


三种晶格的配位数
(a)体心立方 (b)面心立方 (c)密排立方

各种结合键主要特点的比较

类型	作用力来源	键强	形成晶体的特点
离子键 NaCl LiCl	原子得、失电子后形成负、正离子, 正负离子间的库仑引力	最强	无方向性键、高配位数、高熔点、高强度、高硬度、低膨胀系数、塑性较差、固态不导电、熔态离子导电
共价键 金刚石 Si Ge	相邻原子价电子各处于相反的自旋状态, 原子核间的库仑引力	强	有方向性键、低配位数、高熔点、高强度、高硬度、低膨胀系数、塑性较差、固态不导电
金属键	自由电子气与正离子实之间的库仑引力	较强	无方向性键、结构密堆、配位数高、塑性较好、有光泽、良好的导热、导电性
范德瓦耳斯键	原子间瞬时电偶极矩的感应作用	最弱	无方向性、结构密堆、高熔点、绝缘
氢键	氢原子核与极性分子间的库仑引力	弱	有方向性和饱和性

第8节 混合键



19

六、间隙位置及尺寸

七、每个阵点含多个原子的晶体

每个阵点含有两个原子的晶体、

每个阵点有3个原子的晶体、其它晶体结构

八、液晶

九、单晶和多晶材料

十、同素异形体及多型

十一、各向异性性

十二、X射线衍射

第9节 聚合物分子的结构

三、热塑性结构(TP)和热固性结构(TS)

TS结构通常具有三维一次键网络

TP结构只是在共价键聚合链间具有弱的二次键。

TS、TP结构在高温下的表现形式差异很大：TP材料易成型、回收(如PE)。TS材料的高温性能优异，但不易回收(如橡胶)。

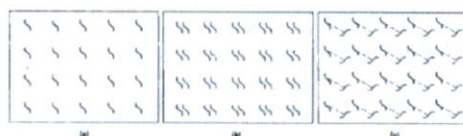
四、聚合物的聚集态结构

晶态结构和非晶态结构的混合物。

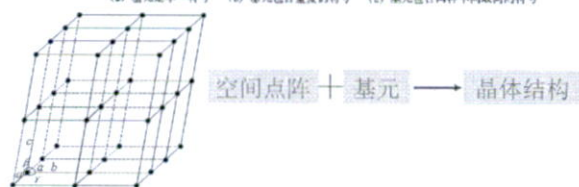
聚合物晶态中总是包含一定量的非晶相

聚合物的聚集态结构不但与大分子链本身的结构有关，而且强烈地依赖于边界条件。

第2节 布拉维点阵和单胞



三种3-D晶格的例子，它们由相同的矩形点阵构成，但基元不同
(a) 基元是单一符号 (b) 基元包含重复的符号 (c) 基元包含两种不同取向的符号



第3章 晶体结构

内容提要

一、布拉维点阵和单胞

二、每个点阵只有一个原子的晶体及六方晶体

BCC、FCC、HCP、配位数

典型晶体结构的重要参量及影响因素

三、密勒指数

阵点的坐标、晶向指数的标定、晶向族、

晶向的矢量表示法、晶面指数的标定、晶面族。

四、六方晶系中的指数

五、晶体结构的密度和堆积因子

线密度、面密度、体密度、原子的堆积因子、

配位数、密排结构、

概念

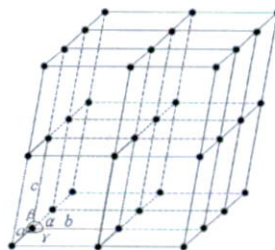
阵点

空间点阵

晶格

晶胞

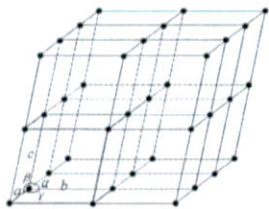
注意：阵点可以是原子或分子的中心，也可以是彼此等同的原子群或分子群的中心，但各个阵点的周围环境必须相同。



晶胞选取规则

- ① 棱边之间尽可能具有最多的直角
- ② 能够反映点阵的对称特征
- ③ 具有最小体积

点阵常数或晶格常数
a、b、c、 α 、 β 、 γ



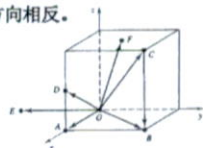
第4节 密勒指数

晶向指数的标定

- ① 建立坐标系，确定两个点的坐标(h_1, k_1, l_1)和(h_2, k_2, l_2)
- ② 把终点坐标减去起点坐标: $h' = h_2 - h_1, k' = k_2 - k_1, l' = l_2 - l_1$
- ③ 去掉 h', k', l' 中的分数，以最小整数值给出指数 h, k, l 。则 $[hkl]$ 就是所求晶向指数。

注意

- ① 晶向指数 $[h\ k\ l]$ 中如果某一个数字为负，则将负号标注在该数的上方。
- ② 一个晶向指数并不表示一个晶向，而是一组相互平行、位向相同的晶向。如果晶向指数的数字相同而正负号相反，则这两个晶向相互平行，但方向相反。



第4节 密勒指数

晶面指数标定

- ① 建立坐标系
- ② 坐标原点的选取要便于确定截距
- ③ 求待定晶面在坐标系中的截距
- ④ 将截距求倒数 $1/x, 1/y, 1/z$ ，并化为最小正整数 h, k, l ，放入 $()$ 中。则 (hkl) 即为所求的晶面指数。如: $1/2, 1, 2/3 \Rightarrow 2, 1, 3/2 \Rightarrow (423)$
- ⑤ 负指数则在其上加一横线。

注意事项

- ① 待定晶面不能通过坐标原点
- ② 当晶面与某晶轴平行时，规定其截距为 ∞ 。
- ③ 当晶面与坐标轴的负方向相交时，截距为负。
- ④ 晶面指数 (hkl) 不是指一个晶面，而是代表一组相互平行的晶面，相互平行晶面间的晶面指数相同，或数字相同而正负号相反。如 (hkl) 与 $(\bar{h}\ \bar{k}\ \bar{l})$ 。
- ⑤ 当晶面的某一点通过坐标原点时，可将坐标系进行平移，以保证截距的获取。

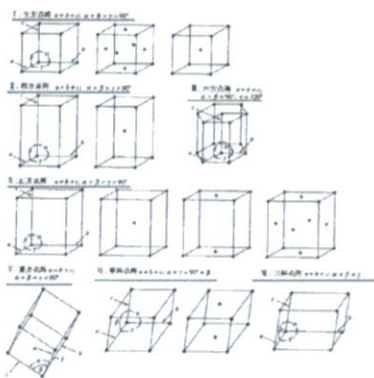
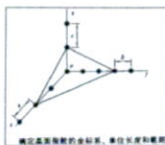
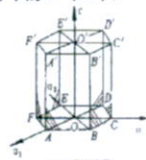


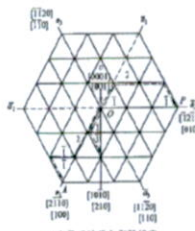
图 3.3 分属 7 种晶系晶体的 14 种布拉维点阵 (每一格半轴单位) 对点阵常数 a, b 和 γ 以及半轴间夹角 α, β, γ 的标注。

第4节 六方晶系中的指数

采用四轴坐标，标定方法按照密勒指数的步骤进行。
($hkil$) 中的 $i = -(h+k)$ 。

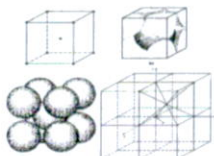


六角晶系晶体的四轴坐标

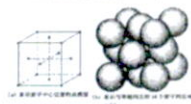


六角晶系的晶面指数标定

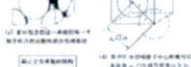
晶面 (图 1-4) 在四个轴上的截距	截距的倒数	晶面指数	晶面族
$ABPA'$	$1, -1, \infty, 0$	$(1\bar{1}0)$	
$BCP'B'$	$1, -1, 0, \infty$	$(1\bar{1}0)$	
$CDP'C'$	$\infty, 1, -1, 0$	$(10\bar{1})$	$\{10\bar{1}\}$
$DEP'D'$	$\infty, 1, 0, -1$	$(10\bar{1})$	
$EFP'E'$	$0, \infty, 1, -1$	$(01\bar{1})$	
$FAP'F'$	$0, \infty, -1, 1$	$(0\bar{1}1)$	



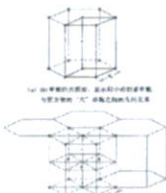
六角晶系晶体的四轴坐标



六角晶系晶体的四轴坐标



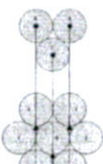
六角晶系晶体的四轴坐标



六角晶系晶体的四轴坐标



六角晶系晶体的四轴坐标



六角晶系晶体的四轴坐标



六角晶系晶体的四轴坐标

第5节 晶体结构的密度和堆积因子

线密度、面密度、体密度

在 BCC、FCC 和 HCP 晶体结构中密排方向及最高密度面

晶体结构	密排方向	最高密度面	最高密度面是否密排面
BCC	$\langle 111 \rangle$	$\{110\}$	否
FCC	$\langle 110 \rangle$	$\{111\}$	是
HCP	a	底面	是

原子的堆积因子

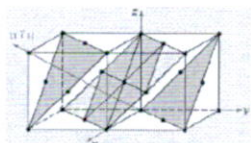
$$K_{FCC} = \frac{4 \cdot \left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)}{a^3} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{\sqrt{2}}{4}a\right)^3}{a^3} = 0.74$$

$$K_{BCC} = \frac{2 \cdot \left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)}{a^3} = \frac{2 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{\sqrt{3}}{4}a\right)^3}{a^3} = 0.68$$

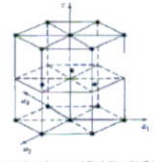
$$K_{HCP} = \frac{6 \cdot \left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)}{3a^3 \cdot c \cdot \sin 60^\circ} = 0.74$$

三种典型的金属的晶体结构小结			
晶体结构类型	fcc	bcc	hcp
晶胞原子数	4	2	6
原子半径	$r = \frac{\sqrt{2}}{4}a$	$r = \frac{\sqrt{3}}{4}a$	$r = \frac{1}{2}a$
配位数	12	8, (8+6)	12, (6+6)
致密度	0.74	0.68	0.74
最密排面	$\{111\}$	$\{110\}$	$\{0001\}$
最密排方向	$\langle 110 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$

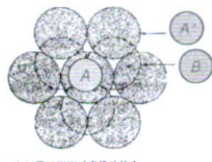
密排结构



(a) 在一个 FCC 单胞中沿 $[111]$ 看的密排面堆积顺序



(b) 在一个 HCP 单胞中沿 c 轴看的密排面堆积顺序



(c) 第二层原子直接堆放在第一层上面的“洞”中心处

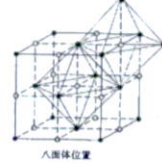
fcc和hcp结构的异同点

- 每一层内的原子排列一样
- 层与层间的堆积顺序不同
- 致密度均为0.74
- fcc的堆积顺序ABCABC...
- hcp的堆积顺序ABAB...

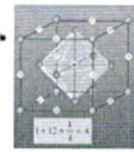


第6节 间隙位置及尺寸

一、fcc晶格中的间隙



八面体位置



四面体位置

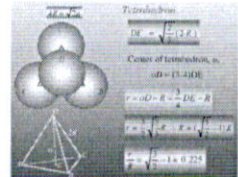
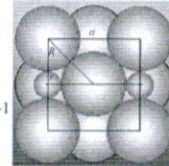
尺寸定义以间隙尺寸可入的球半径 r_i

$$R+r=a/2$$

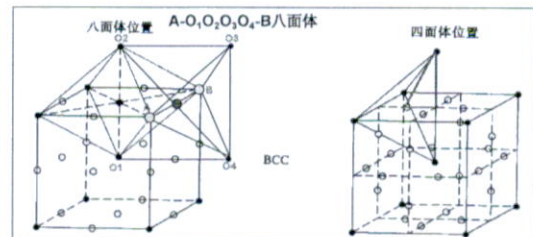
$$2(R+r)^2=(2R)^2$$

$$\sqrt{2}(R+r)=2R$$

$$\frac{r}{R} = \frac{2-\sqrt{2}}{\sqrt{2}} = \sqrt{2}-1 = 0.414$$



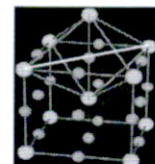
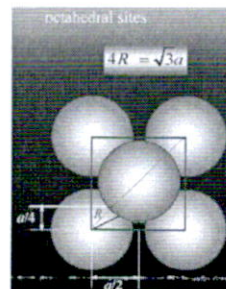
二、bcc结构中的间隙



$$\text{八面体间隙数: } 6 \times \frac{1}{2} + 12 \times \frac{1}{4} = 6$$

$$\text{四面体间隙数: } 4 \times \frac{1}{2} \times 6 = 12$$

Bcc晶格八面体间隙尺寸的计算方法



$\square \langle 110 \rangle$ 方向

$$2r + 2R = \sqrt{2}a$$

$$\frac{\sqrt{2}}{2}a - R = \frac{4}{\sqrt{6}}R - R$$

$$\frac{r}{R} = \frac{1}{\sqrt{6}} - 1 = 0.633$$

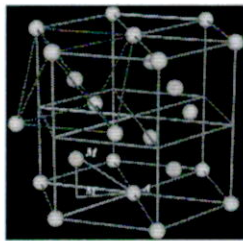
$\square \langle 100 \rangle$ 方向

$$2r + 2R = a$$

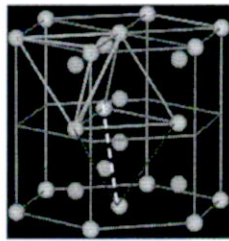
$$\frac{r}{R} = \frac{1}{2}a - R = \frac{2\sqrt{3}}{3}R - R$$

$$\frac{r}{R} = \frac{2\sqrt{3}}{3} - 1 \approx 0.155$$

三、HCP中的间隙



6个八面体间隙



12个四面体间隙

三种晶体结构中间隙特点的总结

三种典型金属晶体中的间隙			
晶体结构类型	间隙类型	间隙数目	间隙大小 (r/R)
fcc	八面体间隙	4	0.414
	四面体间隙	8	0.225
bcc	八面体间隙	6	0.155 <100> 0.633 <110>
	四面体间隙	12	0.291
hcp (c/a = 1.633)	八面体间隙	6	0.414
	四面体间隙	12	0.225

第八节 液晶

液晶态是晶态向液态转化的中间态，既具有晶态的有序性(导致各向异性)，又具有液态的连续性和流动性。

根据形成条件的不同分为：

热致性液晶：受热熔融形成各向异性熔体

溶致性液晶：溶于某种溶剂而形成的各向异性溶液

高分子液晶形成条件

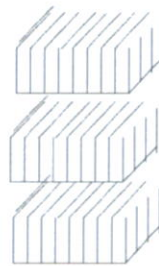
聚合物要形成液晶，必须满足以下条件：

① 分子链具有刚性或一定刚性，并且分子的长度与宽度之比 $R \gg 1$ ，即分子是棒状或接近于棒状的构象。

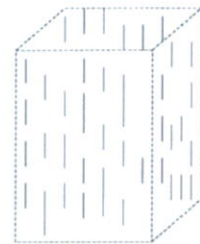
② 分子链上含有苯环或氢键等结构

③ 若形成胆甾型液晶还必须含有不对称碳原子

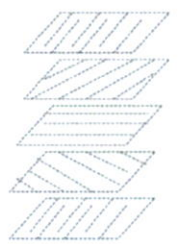
高分子液晶的分类



近晶型



向列型



胆甾型

第7节 每个阵点含多个原子的晶体

一、每个阵点含有两个原子的晶体

1. CsCl结构
2. NaCl结构
3. 钻石立方结构
4. 闪锌矿结构

二、每个阵点有3个原子的晶体

1. 萤石(CaF₂)结构
2. 白石英结构

三、其它晶体结构



(a) 原点与一个Ca²⁺重合



(b) 原点与一个Ti⁴⁺重合

CaTiO₃的钙钛矿型图

晶体缺陷的分类

点缺陷

空位、间隙原子、

置换原子

线缺陷一位错

面缺陷

晶界、相界、孪晶

界、

堆垛层错等

$$N_v = N_T \exp\left(-\frac{Q_v}{RT}\right)$$

$$C_v = \frac{N_v}{N_T} = \exp\left(-\frac{Q_v}{RT}\right)$$

空位平衡浓度主要取决于温度和空位形成能 Q_v ， Q_v 的减少和T的增高将引起空位平衡浓度呈指数关系的增大。

Frankel空位

Schottky空位

离子晶体中的空位及间隙原子

不存在单个孤立的空位或间隙原子

为了保持晶体的电中性，空位只能以与晶体相同的正离子/负离子的空位簇的方式产生。

肖脱基缺陷：电中性的正离子-负离子-空位簇

弗兰克缺陷：以空位/间隙对形式存在的缺陷群。

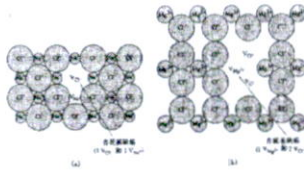


图 1-61 (a) NaCl 晶 (b) NaCl 晶中的肖脱基缺陷 (c) NaCl 晶中的弗兰克缺陷
图中晶体的空位是缺陷 (即空位) 肖脱基缺陷：正离子和负离子空位
肖脱基缺陷 (即空位) 肖脱基缺陷：正离子和负离子空位

形成连续固溶体的Hume-Rothery规则

溶质和溶剂的尺寸差别必须不大于15%

两类原子的电负性必须相当

两类原子的化合价必须相似

两类晶体结构必须是一样的

点缺陷对材料性能的影响

- 使金属的电阻增加
- 体积膨胀(密度减小)
- 使离子晶体的导电性改善
- 过饱和点缺陷，如淬火空位、辐照缺陷等还可以提高金属的屈服强度。
- 提高材料的高温蠕变速率

所谓高温蠕变是金属在一定温度和恒定的应力下发生缓慢而又连续的一种形变。

在离子晶体中的杂质

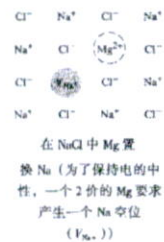
负离子：置换式

正离子：置换式

间隙位置

离子晶体中必须维持电中性条件

不等价离子间的置换会导致：热空位和与杂质浓度相关的额外空位。



空位的总结

- 空位是热力学上稳定的点缺陷，一定的温度对应一定的平衡浓度，偏高或偏低都不稳定。
- 不同金属的空位形成能是不同的，一般高熔点金属的形成能大于低熔点金属的形成能。
- 空位浓度、空位形成能和加热温度之间的关系密切。在相同的条件下，空位形成能越大，则空位浓度越低；加热温度越高，则空位浓度越大。
$$C = \exp[-Q/RT]$$
- 空位对晶体的物理性能和力学性能有明显的影。
- 空位对金属材料的高温蠕变、沉淀析出、回复、表面氧化、烧结等都产生了重要的影响。

第4节 固态扩散

扩散的宏观规律

Fick第一定律、Fick第二定律及其应用、Kirkendall效应、反应扩散

扩散的热力学分析

扩散的微观理论

原子的跃迁与扩散、扩散的微观机制、扩散激活能的测定等。

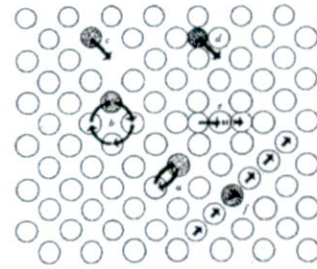
影响扩散的因素

温度、晶体结构、缺陷、元素的性质、扩散物质的浓度

Fick第一定律

扩散中原子的通量与质量浓度梯度成正比, 即

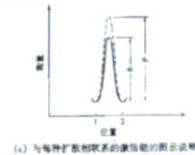
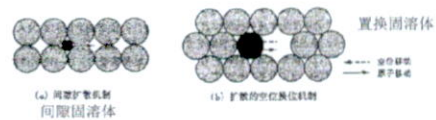
- J 为扩散通量, 表示单位时间通过单位面积垂直于扩散方向 x 的扩散物质质量, 其单位为 $\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$;
- D 为扩散系数, 单位为 cm^2/s ;
- C 是扩散物质的浓度, 其单位为 g/cm^3 。
- 负号表示物质的扩散方向与质量浓度梯度方向相反。
- 公式适用范围: 只适用于浓度梯度 $\partial C/\partial x$ 不随时间变化的稳态扩散。



晶体中的扩散机制
a—直接交换 b—间隙交换 c—空位 d—间隙 e—自扩散 f—晶界

扩散系数 $D = D_0 e^{-Q/RT}$

- D 随温度 T 的升高而急剧增大:
- 温度升高, 借助热起伏, 获得足够能量而越过势垒进行扩散的原子的几率增大。
- 温度升高, 空位浓度增大, 有利于扩散。



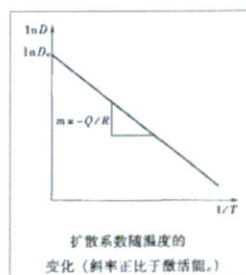
一般来说, 空位扩散激活能 Q_v 高于间隙扩散激活能 Q_i 。因为 Q_v 包括空位形成能及原子移入时的激活能, 而 Q_i 仅是使间隙原子移入间隙位置的能量。

扩散激活能的求解

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

两端取对数得

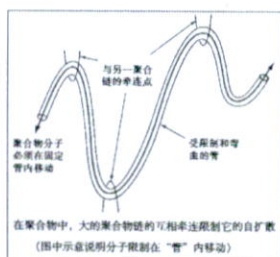
$$\ln D = \ln D_0 + \left(-\frac{Q}{R}\right)\left(\frac{1}{T}\right)$$



离子晶体中的扩散机制

- 为了维持电的中性, 在离子晶体中扩散必须牵涉至少两种带电物(离子和带电的空位)。
- 附加空位对扩散影响的程度取决于这些空位与杂质离子间的结合强度。
- 若空位可以自由地从它取代的杂质原子位置移开, 则可以显著地增加在离子晶体中的扩散速率。

聚合物中的扩散机制



聚合物中分子链上的原子是不能单独移动的，扩散是指热塑性链的移动行为。爬行理论

杂质在非晶态区域扩散比在晶态区域快得多。

$$D = D_0 \exp(-Q/RT)$$

D_0 与高分子链长的平方 L^2 成反比。

影响扩散的因素

1. 温度的影响

根据扩散系数的表达式 $D = D_0 e^{-Q/RT}$

2. 晶体结构的影响

3. 晶体缺陷的影响

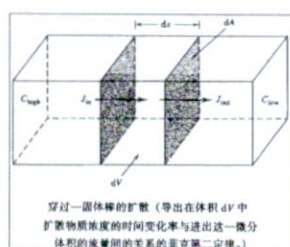
4. 元素性质的影响

组元特性、第三组元的影响

5. 组元浓度

6. 原子扩散类型

菲克(Fick)第二定律



$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) dV = (J_1 - J_2) dA$$

$$dV = dA \cdot dx$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{J_1 - J_2}{dx} = -\frac{\partial J}{\partial x}$$

$$J = -D \left(\frac{dC}{dx} \right)$$

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

关于扩散的总结

扩散的宏观规律

Fick第一定律、Fick第二定律及其应用、

扩散的微观理论

原子跃迁与扩散、扩散微观机制、扩散激活能测定

影响扩散的因素

温度、晶体结构、缺陷、元素的性质、扩散物质的浓度

Fick第二定律的解

半无限大厚板 $\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$

$$\frac{C(x, t) - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

$C(x, t)$ 为在 t 时刻距离扩散界面 x 处的浓度。 C_0 为初始浓度， C_s 为表面浓度 (饱和值，保持恒定)。 erf 为误差函数。

第5章 线、面和体缺陷

内容提要

一、线缺陷

位错理论的产生，位错的基本概念，位错类型，位错线的运动，离子和共价晶体中的位错，位错对材料性质的影响。

二、面缺陷

晶体中的自由表面、晶界、晶界扩散、其他面缺陷

三、体缺陷

四、金属中的强化机制

临界分切应力 τ_{CR} 的计算公式 $\tau = \frac{F}{A} \cos \phi \cos \lambda = \sigma \cos \phi \cos \lambda$

σ 为试棒的拉伸应力。 $\cos \phi \cos \lambda$ 称为取向因子，或称施密特 (Schmid) 因子，取向因子越大，则分切应力越大。

临界分切应力？

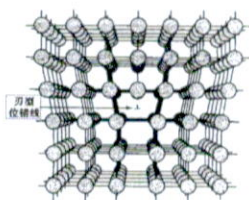
当作用在某滑移系上的分切应力大于临界分切应力时，该滑移系即开始滑移。

Schmid 因子最大的条件

当 $\phi = 45^\circ$ 时 (λ 也为 45°)，取向因子有最大值 $1/2$ ，此时可得到最大分切应力。

硬取向或软取向，晶体不能沿滑移面密排滑移方向上产生滑移变形。

61



柏氏矢量的物理意义

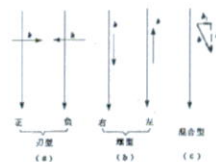
柏氏矢量既表示位错的性质，又表示了位错区域点阵畸变总量的大小和方向。

柏氏矢量表示位错滑移后，晶体上、下部分产生相对位移的方向和大小，即滑移矢量。

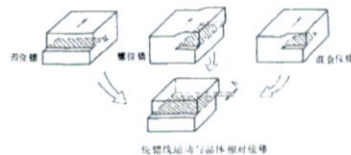
螺型位错具有以下特征

- 螺型位错是原子错排呈轴对称的一种线缺陷
- 螺型位错的位错线 (t) 与滑移矢量 (b) 相平行，只能是直线。
- 螺型位错线的移动方向与晶体滑移方向、应力矢量相垂直。
- 螺型位错无额外半原子面，原子错排是呈轴对称的
- 根据位错线附近呈螺旋形排列的原子的旋转方向不同，螺型位错可分右旋和左旋螺型位错。

- 纯螺型位错的滑移面不是唯一的，凡是包含螺型位错线的平面都可以作为它的滑移面；但实际上，滑移通常是在那些原子密排面上进行。
- 螺型位错线周围的点阵发生了弹性畸变，但是，只有平行于位错线的切应变而无正应变，即不会引起体积膨胀和收缩，且在垂直于位错线的平面投影上，看不到原子的位移，看不出有缺陷。
- 螺型位错周围的点阵畸变随离位错线距离的增加而急剧减少，故它也是包含几个原子宽度的线缺陷。



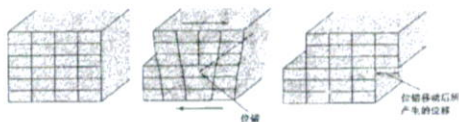
根据位错线与柏氏矢量的方向关系区分位错的类型和性质



65

刃型位错的性质

- 位错线是晶体中已滑移区域和未滑移区域的边界线
- 在刃型位错周围的原子不同程度地偏离了平衡位置，致使周围点阵发生了弹性畸变。
- 位错滑移矢量 b 垂直于位错线，而滑移面是位错线和滑移矢量 b 所构成的位移平面。
- 刃型位错线的形状可以是直线、折线或曲线



位错运动方式

滑移

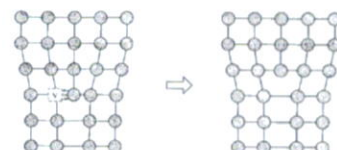
攀移

条件

高浓度的空位

高温

正应力



刃型位错的攀移 (当它吸收空位时位错向上移动一个原子距离。)

攀移的特点：

通过空位迁移和原子扩散来实现，必然引起晶体体积的变化，称之为非保守运动或非守恒运动。

第3节 面缺陷

在金属晶体中的滑移面和滑移方向

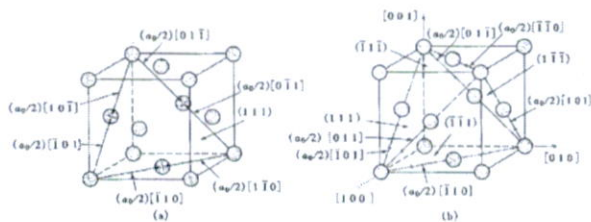
- ☞ 晶体的低温塑性变形方式：位错滑移、孪生
- ☞ 晶体的高温塑性变形方式：位错攀移、晶界滑动
- ☞ 刃型位错的运动方式：滑移、攀移
- ☞ 螺型位错的运动方式：滑移、交滑移

面缺陷：

原子偏离理想状态的区域在二维方向上都较大，而在第三维方向上很小的晶体缺陷。包括晶界、相界、外表面、层错、孪晶面等等。

表面与界面的理论是非常重要的基础理论之一，而且具有广泛的应用价值。

FCC晶体结构中的滑移面和滑移方向



FCC结构的柏氏矢量和滑移系 (a) 一个 FCC 单胞 (显示 $\{111\}$ 滑移面的位置以及在 $\{111\}$ 面上 6 个有效的柏氏矢量。应该注意到柏氏矢量是成对出现的。这样，只有 3 个柏氏矢量是独立的。) (b) 在 FCC 结构中 $\{111\}$ 面族的 4 个面组成的四面体 (在每个面上包含 3 个独立的柏氏矢量。)

- 面缺陷
- 1. 晶界
 - (1) 小角度晶界
 - (2) 大角度晶界
 - (3) 共格孪晶界
 - 2. 相界
 - (1) 共格界面
 - (2) 半共格界面
 - (3) 非共格界面
 - 3. 表面
 - 4. 层错

在 BCC、FCC 和 HCP 系中的主要滑移系

晶体结构	滑移面	滑移方向	滑移系数目
FCC	$\{111\}$	$\langle 110 \rangle$	12
BCC	$\{110\}$ $\{211\}$ $\{321\}$	$\langle 111 \rangle$	12
HCP	基面	a	3

一般来讲，纯金属的塑性取决于其滑移系的数目、这些滑移面是否相交以及其面密度。

- ☞ FCC 结构有 12 个独立并且彼此相交的滑移系，滑移面都是密排面，所以，具有这种结构的材料一般呈现塑性行为。
- ☞ BCC 材料在高温也是呈现良好塑性，但是在某些情况下，会出现低温的低塑性。
- ☞ HCP 金属的滑移复杂得多。

第5节 金属中的强化机制

金属强化的基本原理

- ☐ 消除位错 (如理想晶体、晶须)
- ☐ 充分提高晶体中的位错密度
- ☐ 钉扎位错
- ☐ 提高位错移动的阻力

一、固溶强化

固溶强化的本质：位错被溶质原子气团钉扎而难于启动，增加了位错滑移的阻力。

固溶强化的机理

- ① 溶质原子与位错的弹性交互作用而形成科垂耳(Cottrell)气团，对位错滑移的阻碍作用。
- ② 溶质原子偏聚区和短程有序对位错运动的阻碍作用。
- ③ 溶质原子与扩展位错的化学交互作用而形成铃木气团(溶质原子在堆垛层错内偏聚)，对扩展位错的束集和交滑移的阻碍作用。
- ④ 溶质原子与位错的电交互作用，导致溶质原子在刃位错周围偏聚，这也对位错的滑移产生阻力，引起强化。但其强化效果不很显著。

二、应变硬化

位错密度升高，位错形成缠结，位错的运动能力降低。形成位错胞和亚晶粒。

三、晶粒细化强化

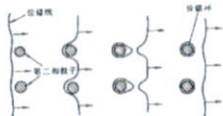
晶粒越细，屈服极限及硬度越高。

- ① FCC晶体在变形量不太大时，晶粒越细，硬化越快，曲线也越陡。但在大变形量时，晶粒度影响就不大了。
- ② 对HCP晶体来说，由于硬化的主要原因是晶界阻碍滑移，故晶粒越细，硬化越快。硬化曲线随着晶粒度减小而急剧上升(变陡)。
- ③ 对BCC晶体来说，硬化曲线的形状主要取决于间隙式杂质元素。

74

四、沉淀硬化

- 不变形颗粒的强化作用
- 可变形颗粒的强化作用



位错绕过第二相粒子的示意图

切割机制



位错切割沉淀粒子的机制

第六章 非晶态与半晶态材料

教学内容

一、玻璃转变温度

二、粘性变性

三、无定形和半晶态聚合物的结构和性质

聚合物分类、摩尔质量及分散度概念、聚合物的构象和构型、决定聚合物结晶度的因素、半晶态的概念，结构与 T_g 的关系。

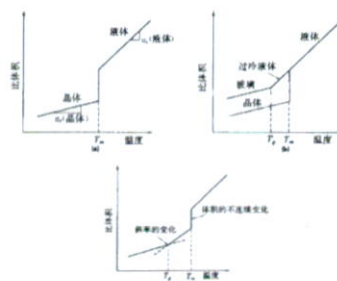
四、玻璃的结构和性质

离子玻璃、共价玻璃、金属玻璃

五、橡胶和弹性体的结构和性质

热固型弹性体、热塑性弹性体、橡胶中的晶化、弹性模量对温度的依存关系。

76

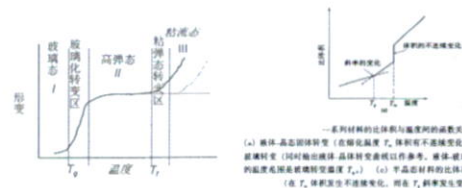


一系列材料的比体积与温度的函数关系
(a) 晶体-晶态固相转变 (在熔化温度 T_m 处有不连续变化) (b) 玻璃-玻璃转变 (同时给出晶体-晶态转变曲线以供参考。晶体-玻璃曲线斜率变化的温度范围是玻璃转变温度 T_g) (c) 半晶态材料的比体积与温度的关系 (在 T_g 处，体积发生不连续变化，而在 T_m 处，斜率发生变化)

由玻璃态向高弹态发生突变的区域叫玻璃化转变区，玻璃态开始向高弹态转变的温度称为玻璃化转变温度(glass temperature)，以 T_g 表示。

$$\alpha_g = \left(\frac{1}{V} \right) \left(\frac{dV}{dT} \right)$$

线膨胀系数 α_g : $\alpha_g \approx 3\alpha_k$



一系列材料的比体积与温度的函数关系
(a) 晶体-晶态固相转变 (在熔化温度 T_m 处有不连续变化) (b) 玻璃-玻璃转变 (同时给出晶体-晶态转变曲线以供参考。晶体-玻璃曲线斜率变化的温度范围是玻璃转变温度 T_g) (c) 半晶态材料的比体积与温度的关系 (在 T_g 处，体积发生不连续变化，而在 T_m 处，斜率发生变化)

当温度升到足够高时，在外力作用下，由于链段运动剧烈，导致整个分子链质量中心发生相对位移，聚合物完全变为粘性流体，其形变不可逆，这种力学状态称为粘流态。高弹态开始向粘流态转变的温度称为粘流温度，以 T_f 表示，其间的形变突变区域称为粘弹态转变区。分子量越大， T_f 越高。交联聚合物由于分子链间有化学键连接，不能发生相对位移，不出现粘流态。

玻璃态、高弹态和粘流态称为聚合物的力学三态。

固体和液体对切应力的响应

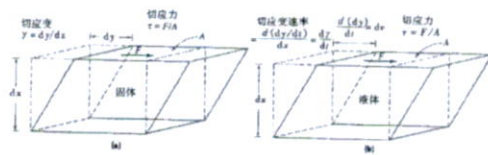


图 6-3 固体和液体对所加切应力的响应比较

(a) 固体，切应力 τ 产生常量的切应变 γ (b) 液体，切应力 τ 产生常量的切应变速率 dy/dt

固体: $\tau = G\gamma = G\partial y/\partial x$

液体: 位移随时间连续变化，位移速率正比于切应力 τ

$$\tau \propto \frac{d}{dx} \left(\frac{dy}{dt} \right) \Rightarrow \tau \propto \frac{d}{dt} \left(\frac{dy}{dx} \right) \Rightarrow \tau = \eta \frac{dy}{dt} = \eta \dot{\gamma} \quad \text{牛顿粘性定律}$$

聚合物的构象及构型

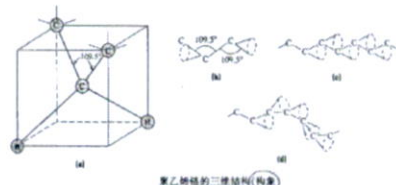


图 6-4 聚合物的构象及构型 (a) 在 PE 中 C-C-C 的键角 (b) 相对于近邻 C 原子，侧基有固定位置，但它们的设置仅限于处在一个特定的旋转轴上 (c) 如果在侧基轴上所有 C 原子处在同一平面，则形成平面上的锯齿状构象 (d) 性更一般(低能)构象是无规线团构象

构象：指有一定构造的分子通过单键旋转而形成的各原子或原子团在空间的排布。由于单键的旋转，使连接在碳上的原子或原子团在空间的排布位置随之发生变化，所以构造式相同的化合物可能有许多构象。它们之间互为构象异构体。

聚合物的分类

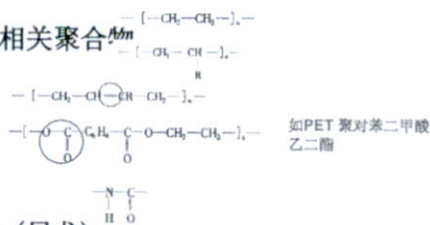
□ 乙烯基相关聚合 $[-CH_2-CH-]_n$

□ 橡胶 $[-CH_2-CH(R)-CH_2-CH(R)-]_n$

□ 聚脂

□ 聚酰胺 (尼龙)

□ 其它聚合物



如 PET 聚对苯二甲酸乙二酯

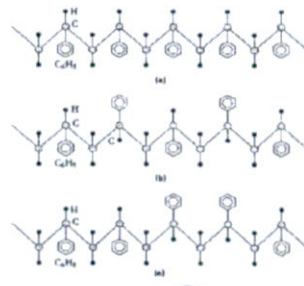


图 6-5 聚苯乙烯的构型示意图 (a) 全同立构 (b) 间同立构 (c) 无规立构 (注意: C_6H_5 环实际上比示意图中给出的大得多)

描述侧基之间关系的术语

构型

- 全同立构：所有侧基都在分子的一侧
- 间同立构：侧基在分子两侧交替出现
- 无规立构：侧基在分子两侧随机出现

按分子间键合类型：

□ 热塑性聚合物 (TP)：分子链间有二次键

□ 热固性聚合物 (TS)：在主链上有一次键

决定聚合物结晶度的因素

热固性聚合物不会结晶。

热塑性聚合物部分结晶的能力取决于分子是否容易移动并有效地堆垛在一起形成长程有序的难度。

影响聚合物链堆垛效率的因素：

- 侧基的尺寸
- 链分支的程度
- 立构规整度
- 重复单元的复杂性
- 平行链段之间二次键合程度

离子玻璃

大多数易于形成玻璃的组分都会具有高粘度熔体的特点,表明在过冷熔体中原子的重排列发生得很慢。

氧化物玻璃形成的扎卡赖亚森(Zachariasen)规则

- 氧化物玻璃网络由氧的多面体组成
- 在玻璃网络中每一个氧原子的配位数应为2(即 $CN(O)=2$)
- 在玻璃网络中每一个金属原子的配位数应是3或4[即 $CN(M)=3$ 或4]。
- 氧化物多面体是以顶点而不是以棱和面共享连接的
- 每一个多面体最低限度必需有三个顶点与其他多面体连接

网络修饰物

满足扎卡赖亚森规则的氧化物能形成大面积的三维玻璃网络,称之为网络形成氧化物或简称网络形成体。

其它的称作网络修饰体的氧化物不能形成大的一次键网

网络形成体	网络修饰体
SiO_2	Li_2O
CaO	K_2O
B_2O_3	Na_2O
P_2O_5	CaO
Al_2O_3	MgO
	BaO
	CaF_2
	ZnO
	PbO

88

热固性弹性体

对热塑性聚合物进行一定程度(轻度)的交联,可以得到弹性体。弹性性能取决于交联程度。

交联是链之间的共价键,交联允许结构在去掉应力后恢复到原来的缠绕构型。

热塑性弹性体

热塑性聚合物具有可以反复熔化和固化的性质。在热塑性聚合物中的分子是不交联的。

嵌段共聚物:链中含有单体嵌段的材料。

一组链段不论它是晶体或是玻璃,只要在使用温度下是刚性的,就称之为硬链段。在使用温度下高度柔顺或像流体的称之为软链段。

88

第7章 相平衡与相图

教学内容

1. 相平衡、相图的基本概念
2. 单元相图
3. 二元系中的相平衡
4. 共晶相图
5. 包晶相图
6. 偏晶相图
7. 复杂相图
8. 包含固-固反应的相平衡
9. 三元系中的相平衡

89

金属玻璃的制备原理

制备非晶合金的途径

- ☞ 选择具有低的临界冷速的合金系
- ☞ 发展快速冷却的技术

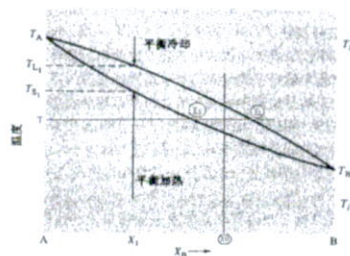
实现快冷的条件

- ☞ 减少系统凝固时放出的潜热
- ☞ 增大体和环境的传热速度。

根据这两个要求,只能减小同时凝固的熔体的体积,增大熔体的散热表面积,并采用散热极快的环境体系。

87

杠杆定律



理想二元同晶型系统

共晶合金

- ☞ 共晶
- ☞ 亚共晶
- ☞ 过共晶
- ☞ 端际固溶体
- ☞ 共晶点
- ☞ 共晶转变
- ☞ 共晶组织

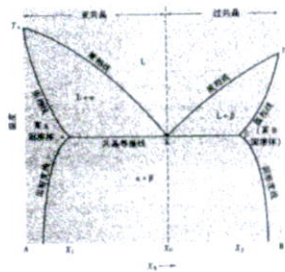
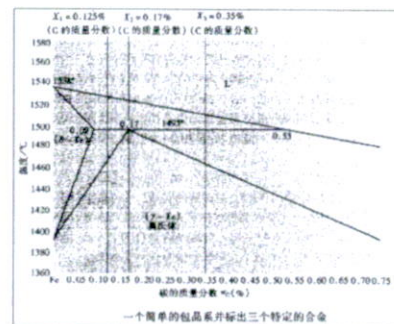
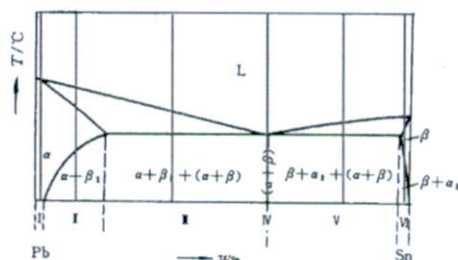


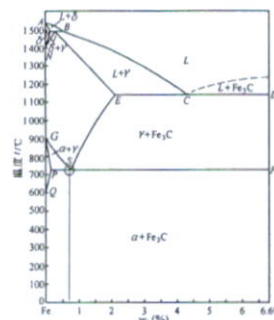
图 7-14 一个二元共晶相图以及用于描述共晶系各区域相关的术语



91



共晶相图中组织区分析

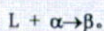


以相组表示的快硬相图

$L = \alpha + \beta$ (共晶)
 $L + \beta = \alpha$ (包晶)
 $L = L_c + \alpha$ (偏晶)
 $\gamma = \alpha + \beta$ (共析)
 $\gamma + \beta = \alpha$ (包析)
 $\alpha = \alpha_1 + \beta$ (单析)

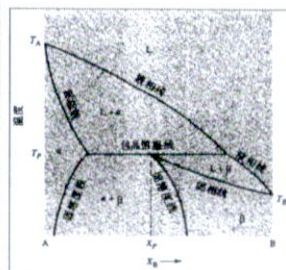
包晶反应

一个液体L与一个固相在恒定温度下转变成另外一个成分不同的固相的过程。



合金系: Fe-C, Cu-Zn,

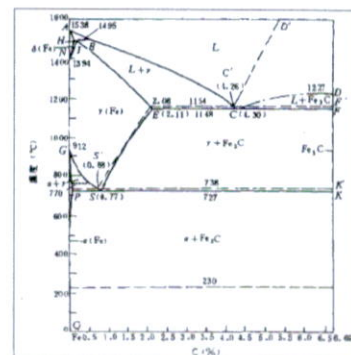
Ag-Sn, Ag-Pt



六、Fe-C相图

- ① 一次渗碳体: 从液态合金中结晶析出的共晶深碳体, 其形态呈粗大较规则的板片状。
- ② 二次渗碳体: 从奥氏体中析出的渗碳体称之为二次渗碳体, 一般在奥氏体晶界呈网状分布。
- ③ 三次渗碳体: 从α-Fe中析出的渗碳体, 沿奥氏体晶界分布。

铁素体、奥氏体、渗碳体



莱氏体 (Ld)

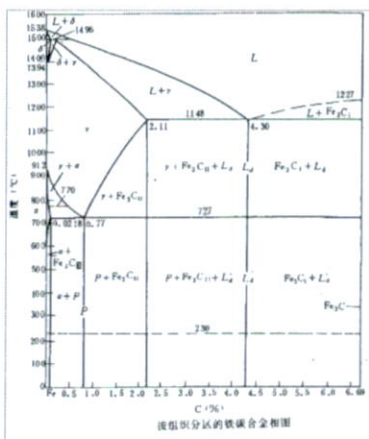
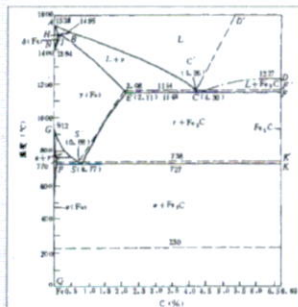
γ 相和 Fe_3C 相的机械混合物，其形态为 γ 相颗粒均匀分布在 Fe_3C (I)基体上。

变态莱氏体 (Ld')

由珠光体和 Fe_3C 相的机械混合物，其形态为珠光体颗粒均匀分布在 Fe_3C (II)基体上。

珠光体

铁素体和渗碳体组成的机械混合物。其形态为两相混合物，呈片层相间。



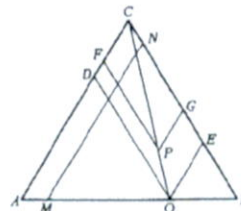
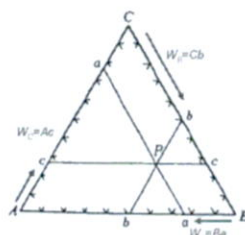
Ld: $\gamma + \text{Fe}_3\text{C}_I$
Ld': 室温莱氏体
($\text{Fe}_3\text{C}_{II} + \text{P}$) + Fe_3C_I

各种三相平衡反应的特征

类型特征	转变名称	反应式	相图特征
分解	共晶转变	$L \xrightarrow{T} a + \beta$	
	偏晶转变	$L \xrightarrow{T} a + L'$	
	共析转变	$\gamma \xrightarrow{T} a + \beta$	
	熔晶转变	$\gamma \xrightarrow{T} a + L$	
合成	包晶转变	$L + a \xrightarrow{T} \beta$	
	合晶转变	$L_1 + L_2 \xrightarrow{T} a$	
	包析转变	$\gamma + a \xrightarrow{T} \beta$	

三元相图的表示方法

等边三角形表示法



□ 平行于三角形某一边的直线上的任一点，都含有等量的对面顶点组元。

□ 三角形一顶点与其对边上任一点连线上的所有成分点代表的一组三元合金中，两组元含量的比值保持不变。

98

101

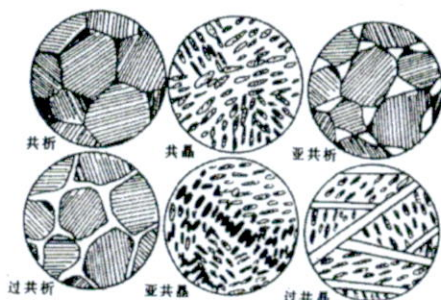
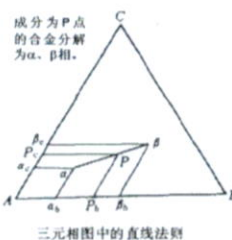


图 5-24 Fe-C 合金典型组织示意图

当某三元合金处于两相平衡时，该合金的成分和两平衡相的成分在成分三角形中一定在同一条直线上。这一规律称为直线法则或三点共线法则。在三元相图中，两相区中两平衡相成分的连线称为共轭直线。

注意：在三元合金的两相区中，其相率 $f=2$ ，因此除了温度 T 外，两相的成分中还有一个不确定因素。只有通过实际检测出某个相的成分后才能根据杠杆定理计算出另外一个相的成分。



三相平衡时成分及相对量(重心法则)

在三元系的三相区中其相律 $f=1$ ，因此只要温度确定，其余的参数均可确定。也就是说三相平衡相的成分及相对含量都可以确定。在成分三角形中，三相平衡区一定是一个直边三角形，三个顶点即三相平衡相成分，处于三相区的合金的成分必定在该三角形内。

根据上述杠杆定理可得

$$\frac{W_\alpha}{W_{(\beta+\gamma)}} = \frac{Pa}{P\alpha}$$

$$\text{或 } \frac{W_\alpha}{W_\beta} = \frac{P\alpha}{\beta\alpha} \quad \frac{W_\beta}{W_\gamma} = \frac{P\beta}{\gamma\beta}$$

$$\text{同理可得 } \frac{W_\gamma}{W_\beta} = \frac{P\gamma}{\beta\gamma}$$

成分为P点的合金分解为 α 、 β 、 γ 相。

