

第1章 原子结构与键合

1. 原子中一个电子的空间位置用能量用四个量子数来表征:

- (1) 主量子数 n (2) 轨道角量子数 l (3) 磁量子数 m_l

(4) 自旋角动量量子数 s

(1) 主量子数: 决定原子中电子能量以及与核的平均距离。表示电子所处的量壳层。

取值 $n=1, 2, 3, 4, \dots$ 分别对应 K, L, M, N 壳层。

(2) 在同一量壳层内所允许的能级, 与电子的角动量有关。即 $0, 1, 2, \dots, n-1$ 。

如 L 层 $n=2$, 则有 $l=0$ 和 $l=1$ 两个亚层。

l	0	1	2	3	4	...
-----	---	---	---	---	---	-----

能级	s	p	d	f	g	...
----	---	---	---	---	---	-----

(3) 磁量子数: 每个轨道角动量量子数的能级数或轨道数。

每个 l 下的磁量子数总数为 $2l+1$ 。

$l=2$ 时, 磁量子数为 $2 \times 2 + 1 = 5$, 为 $-2, -1, 0, 1, 2$

(4) 反映电子不同的自旋方向, s 取值为 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$, 反映顺时针和逆时针两种自旋方向, 用 " \uparrow " 和 " \downarrow " 表示。

2. 核外电子排布的三个原则

(1) 能量最低原理: 电子的排布总是可能使体系的能量最低。

(2) 泡利不相容原理: 在同一个原子中不可能有运动状态完全相同的两个电子。
不能有上述四个量子数相同的电子。主量子数为 n , 最多容纳 $2n^2$ 个电子。

(3) 洪德规则: 在同一亚层中的各个能级中, 电子的排布尽可能分占不同的能级, 而且自旋方向相同。

当电子排布为全充满, 半充满或全空时, 是比较稳定的, 整个原子能量最低。

未填满的3d能级便发生磁性行为。

3. 原子间的键合

化学键的价键理论

金属键 无饱和性和方向性

离子键 有饱和性和方向性

共价键 有饱和性和方向性

无方向性 (物理键) (以价键理论) : 考德瓦耳斯力 : $R \propto r^{-7}$ 成反比

有方向性和饱和性 (介于化学键和物理键之间) : 色散力 : $R \propto r^{-6}$ 成反比

为什么离子键无方向性?

离子键要求正负离子作相对排列, 并使异号离子之间的吸引力达到最大, 而同号离子间的斥力为最小, 故离子键无方向性和饱和性。

为什么共价键有方向性和饱和性?

除s轨道电子云球形对称外, 其他轨道如p, d等轨道云都有一定的方向性。成键时, 为使电子达到最大程度的重叠, 共价键就有方向性, 键的分布严格服从键的方向性。当一个轨道和另一个轨道重叠时, 就不可能再和第三个轨道重叠了, 成键数共用电子对数目是一定的, 这就是共价键的饱和性。

为什么离子键没有饱和性, p有饱和性和固定?

因为一般离子键材料的相对质量很大, 其总的范德瓦耳斯力甚至超过化学键的键能, 故在去除所有范德瓦耳斯力作用前化学键早已断裂了, 所以离子键没有饱和性, 只有饱和性和固定。

4. 高分子结构

一次结构

二次结构

三次结构

二次结构: 晶态结构, 非晶态结构, 液晶态结构, 取向态结构, 织态结构。
三次结构: 晶态结构, 非晶态结构, 液晶态结构, 取向态结构, 织态结构。
四次结构: 晶态结构, 非晶态结构, 液晶态结构, 取向态结构, 织态结构。

1) 二次结构: 单个分子的结构 ① 伸直链 ② 无规线团 ③ 折叠链 ④ 螺旋链

2) 相结构: 由单元组成, 高分子可分为 ① 橡胶态高分子 ② 结晶态高分子

3) 元素高分子 ④ 梯形和双螺旋高分子。

13) 分子链的几何形态: 线型、支化、交联和三维网状分子结构。

14) 结构单元的连接方式:

① 均聚物: 头-头连接, 尾-尾连接, 头-尾连接 (单烯类单体)

② 共聚物: 头-头连接, 尾-尾连接, 头-尾连接 (双烯类单体)

③ 共轭物: 交替共聚物, 无规共聚物, 嵌段共聚物, 接枝共聚物。

④ 高分子链的构型: (要改变构型必须通过化学键的断裂和重组)

⑤ 旋光异构: 加-CH₃-CH₂-中按R和S排列方式不同, 分为

⑥ 几何异构: 顺式和反式异构。

⑦ 互变异构: 双烯类单体加成: 顺式构型及反式构型。

5. 影响高分子链柔性的主要因素

① 主链结构的影响; ② 侧基的影响; ③ 交联的影响。

④ C-D, C-N, Si-O 柔性比 C-C 好; 五元杂环结构时柔性较好。

⑤ 取代基极性越大, 柔性越好; 但有共轭双键的高分子柔性差。

⑥ 取代基极性越大, 柔性越好; 极性基团越多, 间距越远, 柔性越好。

⑦ 同一碳原子上连两个不同取代基时, 柔性降低; 侧基越大, 柔性越差。

1. 分析AB中各元素的电负性，LC可以近似用下式表示：

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

x_A, x_B 分别为A, B元素的电负性值。

电负性差值越大，离子键所占比例越大。

第2章 晶体结构

1. 晶体选择的原则：

- (1) 选取的平均六面体应反映出点阵的最高对称性；
- (2) 平均六面体内的棱和角相等的数目应最多；
- (3) 当平均六面体的棱边长相等存在自由时，自由角应最多；
- (4) 在满足上述条件的情况下，晶体应具有最小的体积。

2. 七大晶系的十四种布拉维点阵：

- | | | | |
|-----------------|-----------------------|----------------------------|-------------|
| 1) 三斜：简单三斜 | 4) 单斜：简单单斜、底心单斜 | 13) 正交：简单正交、底心正交、体心正交、面心正交 | 15) 四方：简单四方 |
| 2) 四方：简单四方、体心四方 | 17) 立方：简单立方、体心立方、面心立方 | | |

3. 晶面指数 $[UVW]$ ，晶面族 $\{UVW\}$

晶面指数 (hkl) ，晶面族 $\{hkl\}$

- 1) 立方晶系，晶面族 $\{100\}$ 表示与某三个棱平行的面； $\langle 110 \rangle$ 表示某两个棱方向； $\langle 111 \rangle$ 表示三个棱方向。指数看特征，取看走向。

2) 晶面族 $\{hkl\}$ 中的晶面数（高对称性一个）

- ① hkl 三个数均不相等，且都不为零，则有 $3! \times 4 = 24$ 组，如 $\{123\}$
 - ② hkl 有两个数相等，且都不为零，则有 $\frac{3!}{2!} \times 4 = 12$ 组，如 $\{112\}$
 - ③ hkl 三个数均相等，则有 $\frac{3!}{3!} \times 4 = 4$ 组，如 $\{111\}$
 - ④ hkl 中有一个为零，应除以2，则有 $\frac{3!}{2!} \times 4 = 12$ 组，如 $\{120\}$
 - ⑤ 若有两个为零，应除以2，则有 $\frac{3!}{2! \times 2!} \times 4 = 3$ 组，如 $\{100\}$
- 在立方晶系中，具有相同指数的晶面和晶面必定是互相垂直的。

坐标表示



$(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2})$

4. 在晶系中四轴坐标与三轴坐标转化关系

1) 对晶面指数而言, $(hkl) \rightarrow (h'k'l')$ 只需按下列规则

$(hkl) \rightarrow (h'k'l')$ 只需加上 $i = -(h+k)$

2) 对晶面指数而言, $[UVW] \rightarrow [uvtw]$ 的转化关系为

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

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

5. 所有平行或相交于某一直线的晶面构成一个晶带。

此直线称为晶带轴。

晶带轴 $[uvw]$ 与该晶带晶面 (hkl) 之间的关系有以下关系:

$$hu + kv + lw = 0$$

① 若已知两个不平行晶面 $(h_1k_1l_1)$ 和 $(h_2k_2l_2)$, 则其晶带轴的晶面指数

$[uvw]$ 可由下式求得

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

② 若已知晶面 $[u_1v_1w_1]$ 和 $[u_2v_2w_2]$, 则由二晶面决定的晶面指数

(hkl) 为

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

③ 若三个晶面 $[u_1v_1w_1]$, $[u_2v_2w_2]$ 和 $[u_3v_3w_3]$ 满足

$$\begin{vmatrix} u_1 & v_1 & w_1 \\ u_2 & v_2 & w_2 \\ u_3 & v_3 & w_3 \end{vmatrix} = 0$$

④ 若三个晶面满足 $(h_1k_1l_1)$, $(h_2k_2l_2)$ 和 $(h_3k_3l_3)$

$$\begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{vmatrix} = 0$$

体心立方 $h+k+l=奇$
面心立方 h,k,l 不全为奇
简单立方 $h+2k=3n, l$ 为奇

6. 晶面间距:

① 正交晶系 $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{c^2}}}$

② 立方晶系 ($a=b=c$) $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$

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

修正: 对简单晶胞

① 体心立方, 当 $h+k+l=奇数$ 时; ② 面心立方: 当 h,k,l 不全为奇数或不全为偶数时; ③ 面心立方: $h+k=3n$ ($n=1,2,\dots$), l 为奇数时, 均有修正。以上情况下, 实际的晶面间距须修正。

7. 对称性元素

① 回转对称轴 (n) 1, 2, 3, 4, 6

② 对称面 (m)

③ 对称中心 (i)

④ 螺旋轴 $1, 2, 3, 4, 6$

微视	宏观	晶面	晶面指数	晶面间距
简单立方	简单立方	a, b, c	(h, k, l)	d_{hkl}
体心立方	体心立方	a, b, c	(h, k, l)	d_{hkl}
面心立方	面心立方	a, b, c	(h, k, l)	d_{hkl}

① 平行于 $a/2, b/2, c/2$ 时, 写作 a, b, c 。
② 平行于 $a/2, b/2, c/2$ 时, 写作 a, b, c 。
③ 平行于 $a/2, b/2, c/2$ 时, 写作 a, b, c 。

$T: i \quad C: 2 \quad C_2: m \quad C_3: 3+2 \quad C_4: 4 \quad C_6: 3+6$

8. 经纬度读教; 纬度沿基圆读教。

使用乌尔夫网时, 应使极点位于乌尔夫网经线或赤道, 才能正角度量晶面 (或晶面) 之间的夹角。

位于同一经线上的晶面 (符号), 属于同一晶带。应用乌尔夫网在赤道上向右量出 90° 可求得晶带轴。

9. 晶面 (hkl) 能产生衍射的重要条件是晶面相对入射束的方位和晶面间距 d_{hkl} 应满足布拉格方程: $2d \sin \theta = \lambda$

晶体点阵中的任一晶面 (hkl) 在倒易点阵中, 可用一个相等的倒易点阵 [hkl]^{*} 表示, 从倒易点阵的原点到该倒易点阵的矢量称为倒易矢量 G_{hkl} 。倒易矢量 G_{hkl} 的方向即为晶面 (hkl) 的法线方向, 则模等于晶面间距 d_{hkl} 的倒数。

$$G_{hkl} = h a^* + k b^* + l c^*$$

$$|G_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}}$$

$$a^* = \frac{b \times c}{a \cdot (b \times c)} = \frac{1}{V_0} (b \times c)$$

$$b^* = \frac{c \times a}{a \cdot (b \times c)} = \frac{1}{V_0} (c \times a)$$

$$c^* = \frac{a \times b}{a \cdot (b \times c)} = \frac{1}{V_0} (a \times b)$$

V_0 为点阵中晶胞体积。

密度是指晶体结构中原子体积占总体积的百分数。

fcc A1: Al, Cu, Ni, γ-Fe, β-Co, Au, Ag, Rh, Pt
bcc A2: Cr, V, Mo, α-Fe, β-Ti, Nb, W, β-Zr, Os, Ta, Nb
hcp A3: Be, Mg, Zn, Cd, α-Ti, α-Co, α-Zr, Lu, Re, Os

10. 金属晶体的结合键是金属键, 而金属晶体的主要结合键为共价键。由于共价键具有方向性, 从而使具有较复杂的晶体结构。

11. 面心立方结构 A1, (ABCABC...) 离子晶体 $R = \frac{\sqrt{3}}{4} a$, 晶胞内原子数 $n=4$

CN=12 致密度 $\lambda = 0.74$ 密排面密排面 $\{111\} < 110 \rangle$

四面体间隙 8, 八面体间隙 4.

(2) 体心立方结构 A2 $R = \frac{\sqrt{3}}{4} a$ $n=2$ CN=8 $K=0.68$ 四面体间隙 12, 八面体间隙 6

(3) 密排六方结构 A3 $R = \frac{\sqrt{3}}{4} a$ $n=6$ CN=12 $K=0.74$ 四面体间隙 12, 八面体间隙 6.

密排面密排面 $\{0001\} < 11\bar{2}0 \rangle$

11. 合金组元之间的相互作用及其所形成的合金相的性质主要取决于它们的原子尺寸、原子间距、电子波函数三个因素控制的。

合金相的组成 { 中间相 } 置换固溶体 间隙固溶体 固溶体 金属间化合物 金属相 金属相组成 金属相组成 金属相组成

影响溶解度的因素 (固溶体类型固溶体)。

晶体结构 晶体结构相同 \rightarrow 无固溶体。原子尺寸 $\Delta r < 15\%$ 时, 有利于形成溶解度较大的固溶体。

化学亲和力 (电负性) 电负性相近的元素才能具有大的溶解度。原子价 原子价和原子价之和是“电负度”所决定的。

电负度是合金中价电子数与原子数之比。即 e/a 。金属晶体在原子间的间隙, 原子间的金属键能, 合金相结构和原子间的相互作用。

No.

Date _____

(2) $\frac{e}{\alpha} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$ 三相, hup; $\frac{e}{\alpha} = \frac{\gamma_1}{\gamma_3}$ 三相, 多相力; $\frac{e}{\alpha} = \frac{\gamma_1}{\gamma_c}$, 三相, bcj

解: 同下除本題之同除本題

柞木属的相的种类: I. 拉希斯相; II. 木相; III. 木相; IV. Cr_3Si 相; V. R相; VI. P相.

② 因子负载：一定结构类型对相应一维的涉及。

丁相具有复杂四元结构, $Cl_{A \sim D} \approx 52$ 个晶胞 30 个原子

丁相常压下即可形成，它的存在通常对合金生长能有害。

④ 有序化程度高：分子间作用力大于同类分子间作用力
有序化程度低（有序度参数 S ）

$$S = \frac{1-x_1}{1-x_0}$$

P为A原子正四面体位置(完全有序时)出现A原子的几率
如为A原子在金中的原子数分数。

$P=1$ 时 $S=1$ $P=X_0$ 时 $S=0$

温度升高，流速加快，或者合金成分偏离理想成分时，均不利于得到完全有序结构。

①金属氧化物。

超导电性、特殊电学性质、强磁性、超导材料、耐中子、抗水辐射性能、超弹性和弹性、热电子发射性、快速中子吸收性。

1b. R/R^- 正离子配位数 CN 负离子配位数和形状

$(0, 0.155)$	2	圆锥枕
$[0.155, 0.225)$	3	三角形
$[0.225, 0.414)$	4	四面体
$[0.414, 0.732)$	6	八面体
$[0.732, 1)$	8	立方体
1	12	密七柱

17.

	面	棱	顶点
CCl_4	8	1	正四面体
$NaCl$	6	4	立方体
CH_4	4	4	正四面体

晶面	晶面指数	晶面面积	晶面间距	晶面法线	晶面中心	晶面间距	晶面法线	晶面中心
(100)	$h^2 + k^2 + l^2 = 1$	4	2	晶面堆	晶面堆	晶面堆	晶面堆	晶面堆
(110)	$h^2 + k^2 + l^2 = 2$	4	4	晶面堆	晶面堆	晶面堆	晶面堆	晶面堆
(111)	$h^2 + k^2 + l^2 = 3$	4	4	晶面堆	晶面堆	晶面堆	晶面堆	晶面堆

β - γ 衰变	$C_N^{\pi} = 2$	8	$S_1^{(1)}$ 四面体 + 体内 4 个	O^2 开链 $[SiO_4]$ 四面体
α - AlO_3	$C_N^{\pi} = 6$ $C_N^{\sigma} = 4$	2	四面体非六方堆积	2/3 四面体空隙
Al_2SiO_5	$C_N^{\pi} = 12$ $C_N^{\sigma} = 6$	1	Ca^{2+} 和 Al^{3+} 四面体堆积	$T_1^{(1st)}$ 1/4 四面体空隙

Ca^{2+}	$\text{CN} = 6$	4	$[\text{CaO}]^{2+}$ 作 Δ 排列, d^{2+} 同 $[\text{CaO}]^{2+}$ 离子结合
Mg^{2+}	4, 6, 4	8	面心立方堆积
Mg^{2+}		$1/8$	四面体空隙
Al^{3+}		$1/2$	八面体空隙

18. 硫酸盐分类: 孤岛状、组群状、链状、层状和骨架状。

① 孤立态 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体以孤立态存在。

例：镁橄榄石、锆英石、

例: 簇状配位、络合物、
② 簇群状 $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$ $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$

例：绿泥石、蓝晶石。

例：水不溶，重结晶。

③ 在边求不溶于水的。A. 单链 $[\text{SiO}_3]_n^{2n-}$
B. 双链 $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_n^{6n-}$

例: A. 陶瓷材料, 顽火辉石, 透辉石, 钙辉石, 顽火辉石

6. 透闪石、斜方闪石、石棉、绿帘石、紫帘石、石榴石类矿物。

单键连接结构中由于Si-O键比键间M-O键强,因此这种材料在酸液中的耐腐蚀性能优于单键连接结构。因此,酸液处理成纤维。

④ 层状: $[\text{SiO}_2]_n^{4-}$ 双层结构、三层结构。

例: 高岭土、滑石、叶蜡石、蒙脱石.

层状硅酸盐中, 层内 Si-O 键和 Me-O 键要比层与层之间的键牢固得多, 因此结构易从层间剥离, 形成片状解理。

⑤ 梨状. SiO_2

例：砾、长石、霞石、沸石、

17. 为什么共价晶体中分子间引力比金属型离子型晶体的人?

答: 由于共价晶体中相邻原子通过共用价电子形成稳定的电子满足层结构, 因此, 共价晶体取共同特点是有几个位键服从 $8-N$ 法则。 N 为原子的价电子数, 这就是说晶体中每个原子都有 $8-N$ 个最近邻的原子。这一点就使得共价键结构具有饱和性。另外, 共价晶体中各个键连方向之间都有确定的方向性, 这导致共价晶体中原子的配位数要比金属型和离子型晶体的小。

20. 聚合物的晶态主要有单晶、片晶、球晶、树枝状晶、液晶、纤维状晶和微晶等。

(1) 高分子量: ^从波数在 0.01% 以下的极稀溶液中缓慢结晶

(2) 高分子球晶: 是高分子晶体的一种主要形式;

从溶液或熔体冷却结晶时获得。

球面光学特征：偏光显微镜下可看到黑十字消光图案。

球晶的生长: 多晶片晶 \rightarrow 树枝状开分枝 \rightarrow 球状晶体

3) 高分子材料状态: 温度交低或~~温度~~温度高, 或相对分子质量大

高分子分散成为结晶生长的控制因素。

(4) 高分子溶液也常称为胶体溶液。高聚物溶于水中。

搅拌越快, 结垢加力越大, 系统中伸直纤维体比例越大, 晶体

熔点也增高，
高强度、抗腐蚀、耐疲劳。

(5) 非晶态晶体: 高温高压下结晶

伊直与许多构型高分子中热力学上最稳定和聚集态结构。

21. 为什么聚合物不能形成单晶系?

答：聚合物晶胞中，沿大分子链的方向和垂直于大分子链方向的原子间距是不同的，使得聚合物不能形成立方晶系。

22.

非晶态物质

破墙

非晶态金属
合金

区别在于

有无限精神力量

其他非自來水

第3章 晶体缺陷

1. 晶体缺陷分类

点缺陷 (零维缺陷): 空位、间隙原子、杂质或溶质原子等
 线缺陷 (一维缺陷): 位错
 面缺陷 (二维缺陷): 晶界、相界、亚晶界和堆垛层错。

2. 点缺陷:

肖特基缺陷: 正常晶格结点上的原子迁移到晶体表面或内表面的正常结点位置, 而使晶体内部留下空位。

弗伦克尔缺陷: 正常晶格某点上原子挤入点阵中间隙位置, 而在晶体中^{同时}形成数目相等的空位和间隙原子。

畸变空位: 间隙原子。形成能 E_i : 间隙原子的空位。平衡浓度: n_i
 肖特基缺陷: Frankel 点缺陷。当温度增加时, 肖特基缺陷的浓度会增加。

某原子由于热运动而逸出, 所形成的空位和原子变成或流入到相邻的空位上, 在空位原来位置上留下空位 (正空位), 这种并发的缺陷称为色心 F_{ch} 。
 空位进入相邻空位空位上时发生空位移动称为色心 V_{ch} 。

$$空位平衡浓度 \quad C = \frac{n}{N} = A \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_f}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_f}{kT}\right)$$

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

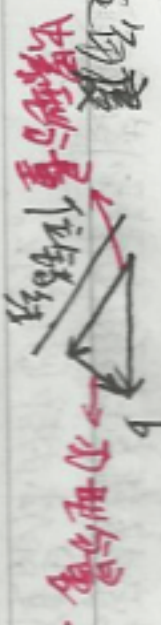
3. 刃位错: ① 正刃位错 "上", 负刃位错 "下", ② 刃型位错线不一定是直线, 且与滑移方向和滑移矢量垂直; ③ 刃型位错滑移面只能有一个 (含位错线, 和滑移矢量); ④ 滑移面的上表面受拉力, 下表面受到压力。

刃型位错

4. 螺型位错: ①无刃面半原子面; ②分为左旋和右旋; ③螺型位错线与滑移面平行, 一定是直线; ④位错线的移动方向与晶体滑移方向互相垂直;
⑤螺型位错滑移面不唯一, 通常取相邻排面上进行; ⑥在垂直于位错线的平面上, 看不到原子位移和位移。

5. 混合位错: 判断位错线(切线)与伯氏矢量的关系

- ①垂直: 刃型位错 ②平行: 螺型位错
③成一定角度



6. 伯氏矢量的应用: ①指出位错面的位错线正方向(刃型位错“上”)

右手法则: 以右手拇指、食指和中指构成直角坐标系。以食指指向为位错线方向, 中指指向为伯氏矢量方向, 则拇指指向为多余半原子面的位置。

位错

螺型位错中, 螺型位错的伯氏矢量与位错线平行。
若 \vec{b} 与 \vec{s} 正交, 则为右螺型位错;
若 \vec{b} 与 \vec{s} 反交, 则为左螺型位错。

7. 同一晶体中, 伯氏矢量越大, 表明该位错导致的原子畸变越严重, 它所能量也越高。能量较高的位错通常倾向于分解为两个或多个能量较低的位错:
 $\vec{b} \rightarrow \vec{b}_1 + \vec{b}_2$, 并满足 $|\vec{b}|^2 = |\vec{b}_1|^2 + |\vec{b}_2|^2$, 以便满足系统的自由能下降。

晶体的塑性变形是通过位错运动来实现的。晶体力学性能如强度、塑性和断裂等均与位错的运动有关。

位错的运动方式: 滑移和攀移。

8. 螺型位错可能会发生交滑移和双交滑移。

刃型位错除了在滑移面上滑移外, 还可以在垂直于滑移面的方向上运动, 即发生攀移。

螺型位错没有多余半原子面, 因此不会发生攀移运动。

刃型位错的攀移多靠原子扩散, 即通过刃型位错的多余半原子面扩大或缩小。

因此, 它可通过物质迁移来实现。一般刃型位错运动引起位错攀移, 刃型位错攀移需要克服的能量更大。晶体中刃型位错点缺陷的存在有利于攀移运动的进行。可以高温淬火、冷变形加工和高温蠕变等。

高温淬火: 冷变形加工、高温蠕变等。

9. 刃型位错: 刃型位错线: 刃型位错

刃型位错: 刃型位错线: 刃型位错

10. ①两个伯氏矢量垂直的刃型位错交割 → 交割所 (刃型位错)

②两个伯氏矢量平行的刃型位错交割 → 交割所 (螺型位错)

③两个伯氏矢量垂直的刃型位错交割 → 刃型位错交割, 螺型位错产生交割

④两个伯氏矢量垂直的螺型位错交割 → 各产生交割 (螺型位错的移动)

交割与原位错线在同一滑移面上, 可随主位错线一道运动, 并不产生

阻力, 而且交割在交割线下方进行。

但交割所与原位错线不在同一滑移面上, 故除非交割所产生攀移, 否则交割所不能随主位错线一道运动, 成为位错运动障碍, 通常称此为交割所硬化。

11. 位错应力场假设: ①晶体是完全弹性体, 即从原子间距起, ②把晶体看成是各向同性的; ③近似认为晶体内部由连续介质所组成, 晶体中不存在空隙。模型型不适用于位错中心, 对位错中心区以外的区域适用。

12. 刃型位错应力场特点: (只有一个切应力)

- 1) 只有切应力分量, 正应力分量为零, 即该位错不引起晶体的膨胀和收缩。
- 2) 刃型位错的应力场是轴对称的; 即与位错等距离的各点, 其切应力值相等, 并随着与位错距离的增大, 应力值减小。

13. 刃型位错应力场特点:

- 1) 同时存在正应力分量与切应力分量, 且各应力分量大小与 G 和 b 成正比, 与 r 成反比, 即随着位错距离的增大, 应力的绝对值减小。
- 2) 各应力分量都是 x, y 的函数, 而与 z 无关。即表明在平行于位错线的直线上, 任一点的应力均相同。
- 3) 刃型位错的应力场对称于多余的半原子面 ($y=0$) 面, 即对称于 y 轴。
- 4) $y=0$ 时 $\sigma_{xx}=\sigma_{yy}=\sigma_{zz}=0$, 说明在滑移面上, 没有正应力, 只有切应力, 而且切应力 τ_{xy} 达到极大值。
- 5) $y>0$ 时, $\sigma_{xx}<0$; 即 $y=0$ 时 $\sigma_{xx}>0$, 说明刃型位错的位错面滑移面上侧为压应力, 滑移面下侧为张应力。
- 6) 在应力场任意位置处, $|\sigma_{xx}|>|\sigma_{yy}|$
- 7) $x \rightarrow \pm\infty$ 时, σ_{xx}, τ_{xy} 均为 0, 说明在自由表面的两条对称角线处, 只有 σ_{xx} , 而且在对称角线的两侧, $\tau_{xy}(\sigma_{xx})$ 及 σ_{yy} 的符号相反。

14. 位错的能量分为两部分, ①位错中心畸变能 E_c ②位错应力场的弹性应变能 E_s (约占总应变能的 $1/10$)

①单位长度刃型位错的应变能 $E_s^e = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0}$

②单位长度螺旋型位错的应变能 $E_s^s = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0}$

③混合位错的应变能 $E_s^m = \frac{Gb^2}{4\pi k} \ln \frac{R}{r_0}$

其中 $k = \frac{1-\nu}{1+\nu}$ $k \approx 1 \sim 0.75$ φ 为伯氏矢量与位错线夹角。总结上, 可将单位长度位错总应变能值化为

$$E = \alpha G b^2$$

其中, α 为与 n, ν 因素有关的系数, 其值约为 $0.5 \sim 1$ 。

15. 位错应变能的几个结论:

1) 位错应变能由两部分: E_c 和 E_s , 但位错中心畸变能 E_c 很小, 常忽略; 而位错的弹性应变能 $E_s \propto \ln \frac{R}{r_0}$, 它随 r 缓慢增加, 所以具有长程应力场。

2) 位错应变能与 b 成正比。因此从能量观点看, 晶体中具有最小 b 的位错应变能最低, 而大的位错可能分解为小的位错, 以降低系统能量。由此也可解释

解为滑移方向总是沿着原子密排方向的。

3) $E_s^s/E_s^e = 1-\nu$, 常金属材料约为 $1/3$, 故螺旋型位错的弹性应变能约为刃型位错的 $1/3$ 。

4) 位错的能量是以位错线单位长度能量定义的, 故其还与位错线形状有关。由于两点间直线最短, 故直线位错应变能比弯曲位错的小, 即更稳定。因此位错有尽量变直和缩短趋势, 且趋向于滑移。

5) 位错在晶体会使体系内能 \uparrow , 当然也会使熵 \uparrow , 但个有限, 可忽略。因此位错的形成使晶体总自由能 \uparrow 的个有限状态, 可见位错是热力学上不稳定而动力学稳定的。

一条两端固定的杆在切应力作用下将呈曲线变形。

(2) 剪力 $F_y = -\sigma_b$ ，作用在单位长度刃型位错上的剪力 F_y 的方向和位错线移动方向一致，也垂直于位错线。它是作用在多余半原子面上的正应力，它的方向与 b 平行。它表示 σ 为拉应力时向下， σ 为压应力时

同數位數。

单位方	体方	数量
$a < 100$	a	3
$\frac{a}{2} < 110$	$\frac{a}{2}$	b
$\frac{a}{2} < 111$	$\frac{a}{2}$	4
$\frac{a}{2} < 1120$	a	3

定排方 $\frac{a}{3} \in (1, 20)$ a 3

体心立方 $\frac{a}{2} < 111 > \frac{\sqrt{3}a}{2} \cdot 4$

面心立方 $\frac{a}{2} \langle 110 \rangle$ $\frac{\sqrt{2}a}{2}$ b

简单方 $a < 100$ a 3

做同数

...

电压切点为 $U_c = U$

Gb

力量. 做好这个及主作。

組之也，由「何月何日」何字所來。

所喜相親

一、二、三、四、五、六、七、八、九、十、十一、十二、十三、十四、十五、十六、十七、十八、十九、二十、二十一、二十二、二十三、二十四、二十五、二十六、二十七、二十八、二十九、三十、三十一、三十二、三十三、三十四、三十五、三十六、三十七、三十八、三十九、四十、四十一、四十二、四十三、四十四、四十五、四十六、四十七、四十八、四十九、五十、五十一、五十二、五十三、五十四、五十五、五十六、五十七、五十八、五十九、六十、六十一、六十二、六十三、六十四、六十五、六十六、六十七、六十八、六十九、七十、七十一、七十二、七十三、七十四、七十五、七十六、七十七、七十八、七十九、八十、八十一、八十二、八十三、八十四、八十五、八十六、八十七、八十八、八十九、九十、九十一、九十二、九十三、九十四、九十五、九十六、九十七、九十八、九十九、一百。

[illegible]

所以此竹如方竹之類

44

相对位置互换。

I_x 与上述同名端时相

此處應有字不暇錄

20.

2. 肾系膜下血肿, 为破裂面, 才

當此作錯e,的明粉由file

11. 2. 1954

Date .

[illegible]

25. 体心立方晶体的密排面 $\{100\}$ 和 $\{110\}$ 的堆垛顺序只能是 ABCABC... 故这两组密排面上不可能有堆垛层错。但 $\{112\}$ 堆垛顺序是周期性的，可产生堆垛层错。

形成层错时几乎不产生点阵畸变，但它破坏了晶体的完整性，正常的周期性，使电子发生反常的衍射效应，故使晶体的能量有所增加。称之为“堆垛层错能”，晶体中出现的层错的几率与层错能有关，层错能越高则几率越小。

26. 层错与空位型晶体的边界就是肖克利位错。纯金属型或合金型位错，即使是纯金属型的肖克利不全位错也不能攀移，这是因为它没有合适的层错相联系，若进行攀移，势必离开此层错面，故不可能进行。

27. 与抽出型层错联系的不全位错称为弗兰克不全位错，与抽出型层错联系的不全位错称为正弗兰克不全位错。

它们的伯氏矢量 $b = \frac{a}{2} \langle 111 \rangle$ ，且都垂直于 $\{111\}$ ，但方向相反。弗兰克位错属抽出型位错。这种位错不能在滑移面上进行滑移运动，否则将使其离开所有的层错面，但能面过点阵点的运动与层错面进行攀移，使层错面扩大或缩小。

弗兰克不全位错 \rightarrow 不可动位错或固定位错。
肖克利不全位错 \rightarrow 可动位错。

28. 位错运动的条件：

(1) 几何条件：反应后诸位错的伯氏矢量之和必须等于反应前诸位错的伯氏矢量和。

(2) 能量条件：反应后各位错的总能量必须小于反应前各位错的总能量。

$$\sum |b_i|^2 < \sum |b_j|^2$$

29. 面心立方晶体 (面心立方晶体)

(1) 四面体 4 个面即为 4 个可能的滑移面： $\{111\}$, $\{1\bar{1}1\}$, $\{11\bar{1}\}$, $\{1\bar{1}\bar{1}\}$

(2) 四面体的 6 个棱边代表 12 个滑移，即为面心立方晶体中 12 个可能的伯氏矢量；

(3) 每个面的顶点与其中心的连线代表 24 个 $\frac{1}{6} \langle 112 \rangle$ 型的滑移矢量，它们本身为面心立方晶体中可能的 24 个肖克利不全位错的伯氏矢量。
(4) 4 个顶点到它相对的三角形中心的连线代表 8 个 $\frac{1}{2} \langle 111 \rangle$ 型的滑移矢量，它们相当于面心立方晶体中可能的 8 个弗兰克不全位错的伯氏矢量。
(5) 4 个面中心相连，即 $\alpha\beta, \alpha\gamma, \alpha\delta, \beta\delta$ 为 $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$ 是压杆位错。

30. 扩展位错的性质：

两个不全位错之间的斥力 $f = \frac{Gb_i \cdot b_j}{2\pi r}$
式中 r 为两个不全位错的间距。当层错的表面张力与不全位错的斥力达到平衡时，两个不全位错的间距 r 即为扩展位错的宽度 d ，即

$$\gamma = f = \frac{Gb_i \cdot b_j}{2\pi d} \quad r = d = \frac{Gb_i \cdot b_j}{2\pi \gamma}$$

扩展位错交滑移比全位错的交滑移要困难得多。

层错能越低，扩展位错越宽，束集越困难，交滑移越不容易。

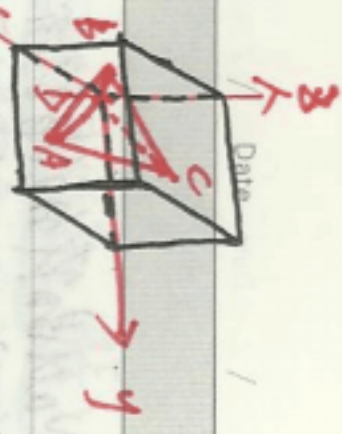
31. 体心立方晶体可能滑移面有 $\{110\}$, $\{112\}$ 和 $\{123\}$ ，由于滑移面很多，因而易于发生交滑移，即使滑移线呈螺旋形。

体心立方易发生交滑移，说明它的层错能很高，因而不易出现位错。

密排六方，当 $\frac{c}{a} > 1.633$ 时，滑移面为 $\{0001\}$ ，反之 $\{10\bar{1}0\}$ 或 $\{1011\}$

对层错能小的晶体，可得到 $\frac{1}{2} \langle 1120 \rangle \rightarrow \frac{1}{2} \langle 10\bar{1}0 \rangle + \frac{1}{2} \langle 0110 \rangle$

上述两式为肖克利不全位错的伯氏，它们之间有一片层错，构成刃型位错。



32. NaCl晶体的滑移系是 $(110) < [1\bar{1}0]$, 对于最密排面 (100) , 由于

正、负离子成对穿过滑移面, 静电作用很强, 一般不能滑移。

NaCl晶体中单位位错的伯氏量 $b = \frac{a}{2} < (110)$ (即系相邻同类离子的最短距离)。

33.

外表面: 自由表面 (与基底相100%界面)

晶面

内表面: 晶粒边界

晶内亚晶界、亚晶界、位错及相界面。

由于成分偏聚和表面吸附的作用, 位错及表面成分与体内不一。

表面能与晶内表面排列致密程度有关, 原子密排的表面具有最小的表面能。若以原子密排面作表面时, 晶体的能量最低, 最稳定, 所以自由晶体暴露在外表面通常是低表面能原子密排面。

晶体表面能还与晶体表面曲率有关。其他条件相同时, 曲率越大, 表面能也越大。

→ 这是一种内表面

34. 属于同一晶体但位向不同的晶粒之间的界面称为晶界, 而每个晶粒有时又由若干个位向稍有差异的亚晶粒所组成, 亚晶粒之间的界面称为亚晶界。

一般晶粒点阵中的晶界具有三个自由度。

位错间距为 $D = \frac{b}{\rho}$

晶界

小角度晶界 { 位错模型: 可看成一系列位错位错构成。
大角度晶界 { 重合晶界: 可看成晶格交叉的螺旋位错构成, 自由位错

大角度晶界 { 大角度晶界模型: 重合位错点阵。

35. 晶界能应比形成单位面积界面时, 系统的自由能变化 (σ_{GB})。

小角度晶界的能量主要来自位错的能量, 而位错密度又决定于晶粒间的位向差, 所以, 小角度晶界能 γ 也和位向差 θ 有关。

$$\gamma = \gamma_0 \theta (A - B \theta)$$

γ_0 为 $\frac{\sigma_b}{a \sin \theta}$, A 为积分常数, 取决于位错中心原子与晶格间的能量。

小角度晶界能随位向差增加而增大。 (只适用于小角度晶界)

大角度晶界的晶界能一般为大角度晶界, 与晶粒位向差无关, 大体上为定值。

36. 晶界是指两个晶体 (或一个晶体的两部分) 沿一个公共晶面形成镜面相对的位向关系。这两个晶体就称为“孪晶”, 此公共晶面就称为晶面。

晶界 { 共格型晶界: 界面能很低 (原子排列能 10^4), 很稳定, 与晶粒的晶界 { 非共格型晶界: 只有两部分原子为两部分所共有, 因而原子排列较平整, 这种型晶界的能量比共格型晶界高 (普通 10^6)

一般晶界能高的晶体不易产生孪晶。

37. 晶体不同结构的两相之间的分界面称为“相界”。

共格相界

相界面 { 半共格相界: 相界面上会出现一些位错。

非共格相界: 与大角度晶界相似

共格相界 错配度 $\delta = \frac{a_\alpha - a_\beta}{a_\beta}$

a_α 和 a_β 分别为两相晶面间距或晶格常数, 且 $a_\alpha > a_\beta$ 。

则位错间距 $D = \frac{a_\beta}{\delta} = \frac{a_\alpha a_\beta}{a_\alpha - a_\beta}$ 。

δ 很小, D 很大 \rightarrow 共格相界。

δ 很大, D 很小 \rightarrow 非共格相界。

28. 木相界能包括: 弹性畸变能及化学能。

弹性畸变能大小取决于错配度, 而化学交互作用则取决于界面上原子与周围原子的化学键结合状况。

对于木晶界, 应变能是主要的; 对于非共木晶界, 其界面能以化学能为主。

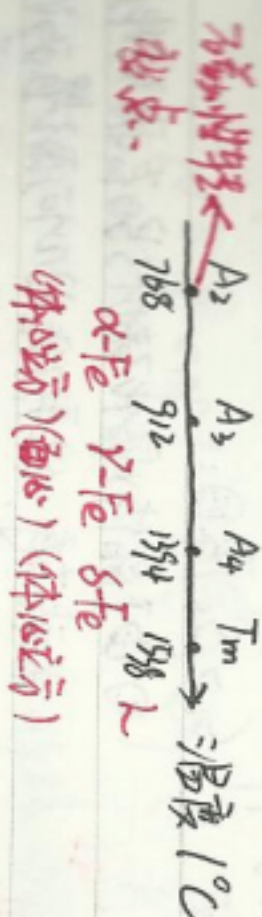
相界能比较: 非共木晶界 > 共木晶界 > 共木晶界。

弹性畸变能: 取决于错配度。

化学交互作用能: 取决于界面原子与周围原子的化学键结合状况。

木相图

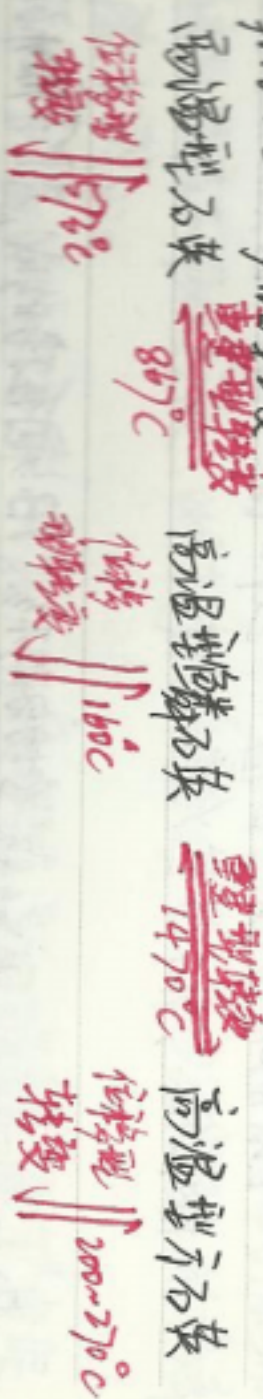
1. 纯铁的木相图 (压力不变)



2. 讨论木相图分界线斜率的正负 (或无负) 可用克劳方程

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V_m}$$

3. 二价铁石的多种转变



低温型石英

中间型石英

高温型石英

低温型石英

4. 亚稳态结构

特征: 原子排列长程有序, 短程有序, 结构有序。

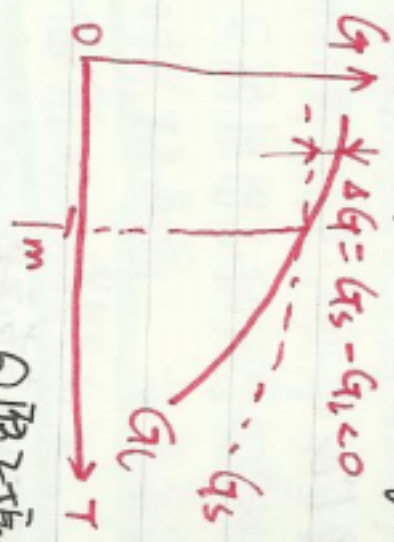
原子间距: 液体 < 固体

原子配位数: 液体 (8~11) < 密排晶体

特殊例子: 非密排结构晶体 (Sb, Bi, Ga, Ge 等)

冷却时配位数增大, 形成有序结构, 略为收缩

5. $G = H - TS$ $dG = Udp - SdT$ $dG/dT = -S < 0$



设单位体积自由能变化为 ΔG_v

$\Delta G_v = G_S - G_L = (H_S - H_L) - T(S_S - S_L) = -L_m - T\Delta S_m$
 $\Delta S_m = -\frac{L_m}{T_m}$ $\therefore \Delta G_v = -\frac{L_m \Delta T}{T_m}$
 L_m 为熔化热, 正值. $\Delta T = T_m - T$ 即冰点与实际凝固点之差值, T_m 为正常冰点.

① 由于晶体熔化破坏了晶体中原子排列的长程有序, 使原子间距 (约) 增大的程度比晶体增加, 因而增加了熵值, 熵增。

b. 晶体凝固

均匀形核: 原子团直接形成, 不受外来原子或界面的影响。
 非均匀形核: 原子团在液相中依附于外来表面或杂质形成。
 长大: 开始形成条件: 正冷条件, 杂质或界面。

均匀形核驱动力: 自由能降低 ($\Delta G_v < 0$): 液态聚集态 \rightarrow 晶态排列

阻力: 表面自由能增加: 晶胚在液相中形成新表面

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

1. 临界半径

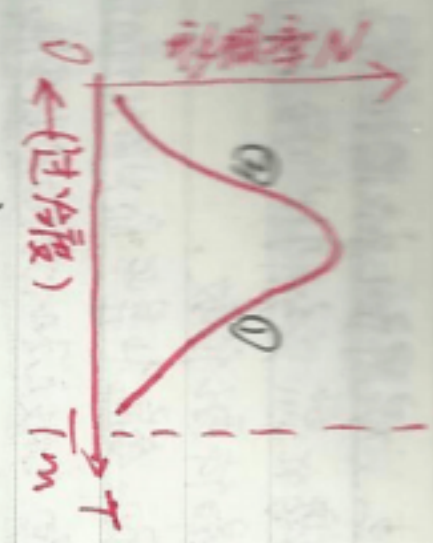
$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v} = \frac{2\sigma \cdot T_m}{L_m \Delta T}$

1. 临界晶核表面能

$A^* = 4\pi (r^*)^2 = \frac{16\pi \sigma^2}{\Delta G_v} \Rightarrow \Delta G^* = \frac{1}{3} A^* \sigma$

7. 形核率: 设形核功为 ΔG^* $\exp(-\frac{\Delta G^*}{kT})$ 和原子扩散几率 $\exp(-\frac{Q}{kT})$

$N = K \exp(-\frac{\Delta G^*}{kT}) \cdot \exp(-\frac{Q}{kT})$ Q : 原子越过液-固相界面的活化能



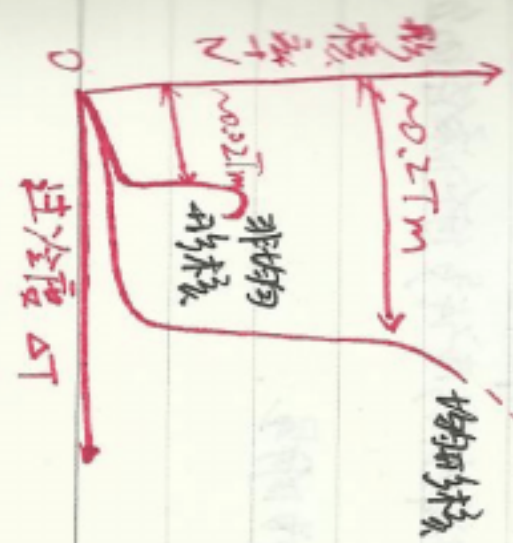
① 扩散控制

过冷度继续增加, 虽然所需形核半径继续减小, 但由于原子在较低温度下难以扩散, 此时形核率受扩散控制, 形核率随之减小。

对液体流动液体 (金属) 形核率随温度降低其值 T^* 时突然显著增大, T^* 称为有效形核温度. $\Delta T^* \approx 0.2 T_m$. 高黏滞性液体, 均匀形核速率很小. 常压下在有效形核温度附近。

8. 非均匀形核

$\Delta G = (\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma_L) f(\theta)$
 $r^* = -\frac{2\sigma_L}{\Delta G_v}$ $\Delta G_{het}^* = \Delta G_{hom}^* f(\theta)$
 $f(\theta) = \frac{2-3\cos\theta + \cos^3\theta}{4}$ $0 < 180^\circ$ 时, $\Delta G_{het}^* < \Delta G_{hom}^*$



非均匀形核需要合适的“基底”, 随着基底晶核的增多而减少, 在基底“减少到一定程度时, 将使形核率降低。

9. 在波线 假波 液-固两相在界面处于局部平衡时，界面结构是界面原子

N个原子 随机排列 具有N个原子位置的固-液界面时，

自由能相对变化 $\frac{\Delta G_s}{N k T_m} = \alpha x(1-x) + x \ln x + (1-x) \ln(1-x)$

k为玻尔兹曼常数， T_m 是熔点， x 是界面上被固相原子占据的位

置分数。 $\alpha = \frac{z L_m}{k T_m}$ ，其中 L_m 为熔化热， $z = \eta / \nu$ 且 $\nu < 1$ 。其中，

η 为界面原子的平均配位数， ν 为晶体配位数。

$\alpha \approx 2$ 时，液-固界面为粗糙界面。金属和某些低熔点合金的有机化合物

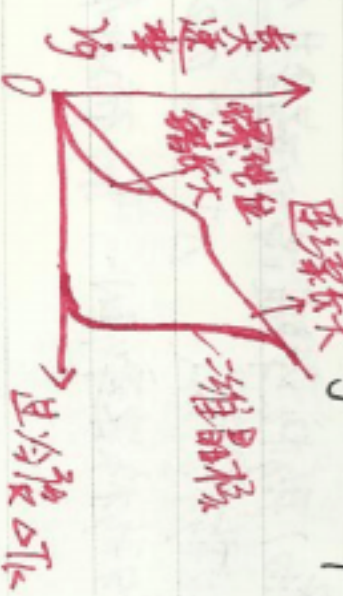
$\alpha > 2$ 时，液-固界面为光滑界面。多数无机化合物及金属和半导体。

10. 晶体长大方式：连续长大、二维晶核、三维晶核长大。

$V_g = U_1 \Delta T$

$V_g = U_2 \exp(-\frac{b}{\Delta T})$

$V_g = U_3 \Delta T^2$



对无机化合物或有机化合物熔体结晶
木材等，
连续长大如图



11. (1) 正温度梯度下，结晶潜热只能通过固相而散出，相界面的推移速度受固相传热速度所控制。晶体生长以接近平面状向前推移

若光滑界面结构晶体，生长状态为平面状（光滑界面）

若粗糙界面结构晶体，生长状态为平面状（粗糙平面）。

以负温度梯度下，液-固界面不能保持平面状而会形成许多伸向液体相的本

示为树枝状结晶。

树枝状生长在粗糙界面（金属）结晶最为明显。

α 值大的物质，仍保持为小平面特征。



12. 金属铸件晶粒为目的，可采用的途径。

1. 正常凝固合金 2. 形核剂的作用 3. 振动促形核。

铸件：凝固中只存在一个晶核；

制备方法，垂直提拉法

1. 尖端形核法

铸件金属的制备方法：离心急冷法和定向凝固法

增加过冷度

形核剂作用

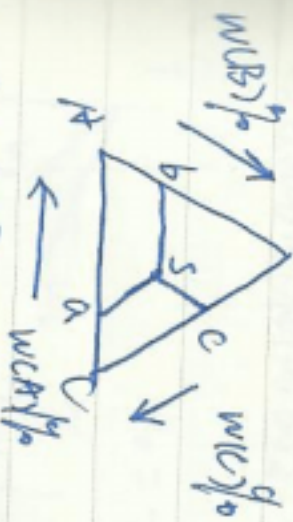
振动促进形核

三元相图

1. 四相平衡区 \rightarrow 恒温水平面。

三元相图 \rightarrow 上有一度的空间。

2. 三元成分三角形表示方法。



所有 Bq 线上组成满足。

$$w_A/w_C = C_A/A_C$$

所有 eq 线上组成满足
 w_B 相等。

3. 三元相图的垂直截面不能应用直线法求取两相的质量分数，也不能用杠杆定律计算两相的相对量。

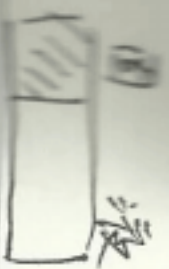
4. 三元相图

直线法则：在一定温度下三元材料两相平衡时，材料成分点及其两个平衡相的成分点必然位于成分三角形内的一条直线上。

杠杆定律：质量重心。

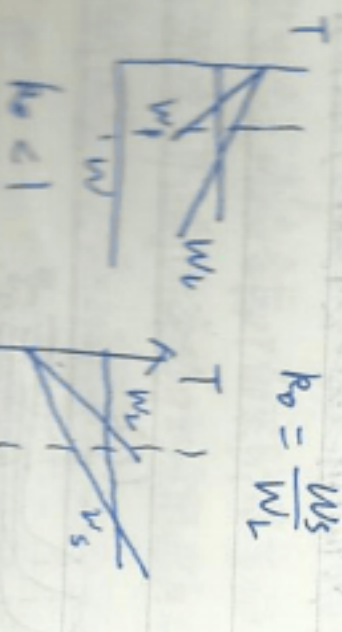
5. 三元相图每个相邻相区的相数差 1 (点接触除外)。

除截面截到四相平衡面上的相成分点外，截面图中每个两相界线交点上必定有两条相界线相交，这也是判断截面是否正确的一个法则之一。



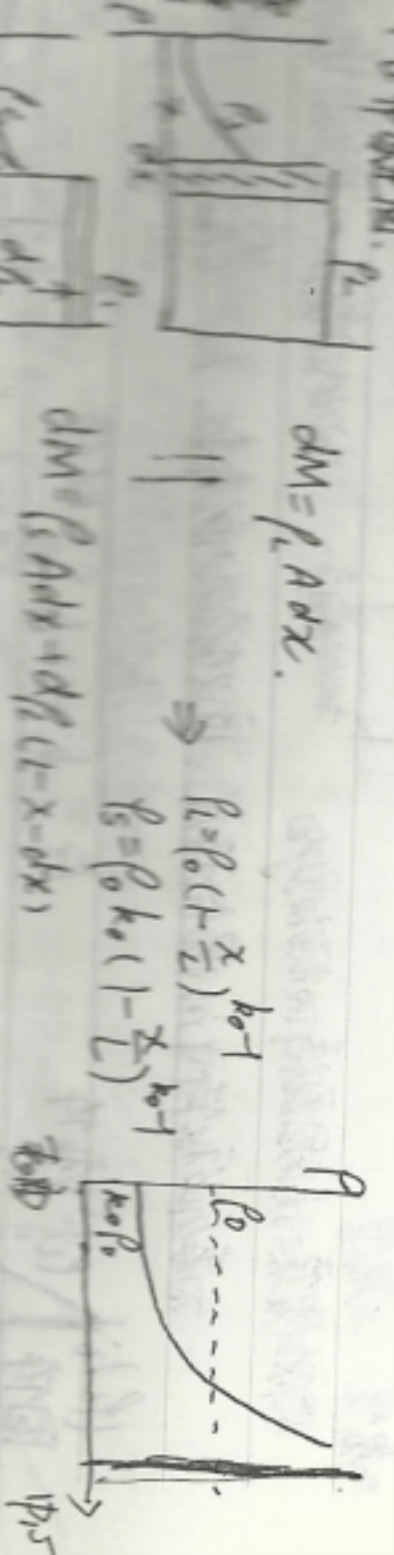
1. 固液相非平衡凝固时, 假设条件:

- ① 液相成分在任何时候都是均匀的;
- ② 液-固界面处始终保持着这种局部平衡, 即在界面处满足 k_0 为常数;
- ③ 忽略固相内部的扩散;
- ④ 固相和液相密度相同;



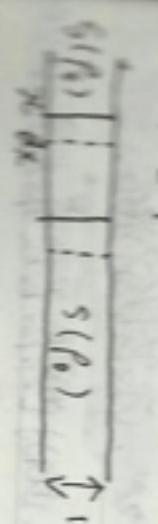
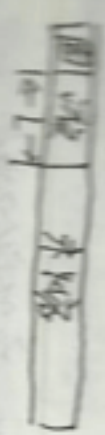
$k_0 < 1$, 溶质 ↑ 时合金凝固开始温度 ↓
 $k_0 > 1$, 溶质 ↑ 时合金凝固开始温度 ↑
 $k_0 = 1$, 合金凝固时成分分布的溶质成分与合金成分越接近 (重量成分的不均匀度越小)

与合金成分越接近 (重量成分的不均匀度越小)



$$\frac{C}{C_0} = \frac{w_s}{w_l} = k_0$$

2. 区域凝固时:



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

$$= (\rho_L - \rho_S) dx + \rho_0 dx - \rho_L dx$$

$$= \rho_0 dx - \rho_S dx$$

$$\beta = \rho_0 (1 - (1 - k_0) e^{-\frac{k_0 x}{L}})$$

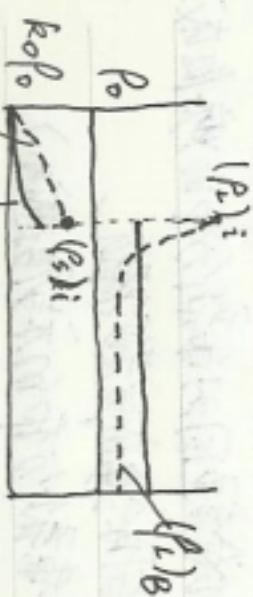
$$\rho_S = \rho_0 (1 - (1 - k_0) e^{-\frac{k_0 x}{L}})$$

P3: 为同能系为系统时液体分布?

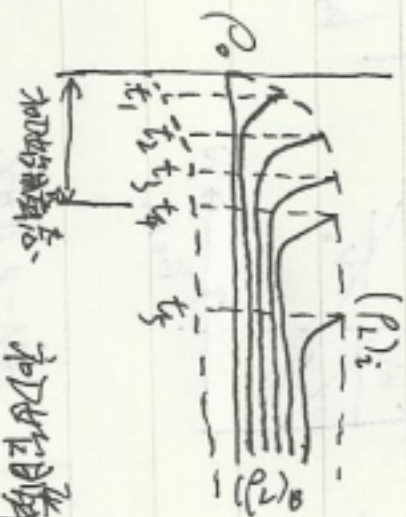
Key: 液体可通并扩散到液体中, 尤其是对流速度低, 液体在液体中扩散均匀分布。液体完全具有低密度和高密度存在自然对流。

界面方向不可能出现对流, 液体在通过缓慢的扩散方式穿过界面, 才能传输到液体中去。

图1 液体



有聚集 无聚集
液体的聚集对系统固体的形成有影响



为表示液体中的混合程度, 定义有效扩散系数 $k_e = \frac{(P_s)_i}{(P_0)_B}$

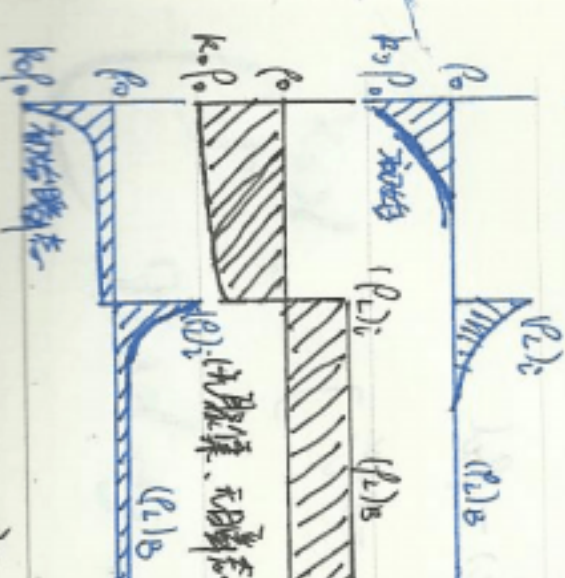
$$k_e = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0)e^{-R\delta/D}}$$

其中 $k_0 = (P_s)_i / (P_0)_B$

R为液体流动速度, D为扩散系数



图2 液体



$k_e = 1$: 液体完全混合, $R \rightarrow \infty$. 液体完全混合。
液体在液体中扩散, 此时世界层厚度最大, 为 $100\mu m$ 。
 $k_e = k_0$: 液体完全不混合, $R \rightarrow 0$. 完全混合。
液体在液体中扩散, 使世界层不变化, 液体完全混合。
 $k_0 < k_e < 1$: 介于两者之间, 个数为混合。世界层外液体在液体中有时进行扩散。
世界层厚度 δ 约为 $1mm$ 。
有扩散和 k_0 不同时间液体分布情况。

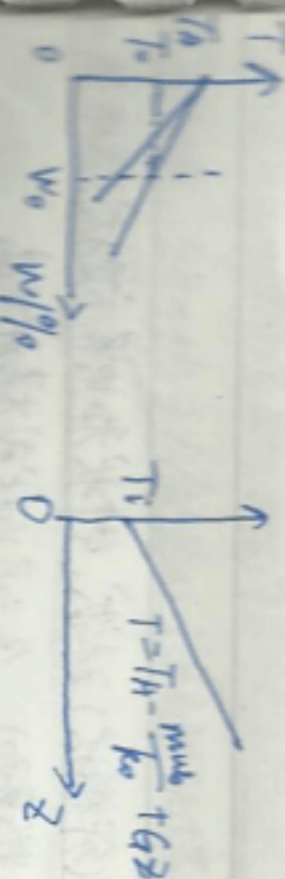
结论: 当希望获得最大程度的混合时, 液体 k_e 尽可能接近 k_0 , 即 $R\delta/D$ 尽可能小。

即要求一个小的世界层厚度 δ 和高的液体混合, 以减小 δ 。

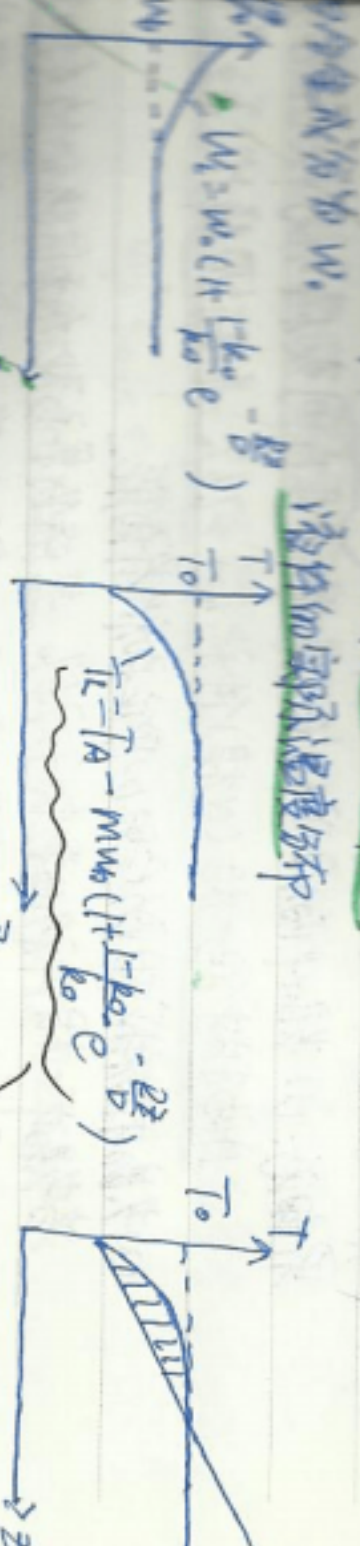
2. 液体在液体中扩散, 要求 $k_e = 1$ 。要求高的界面速度和无限混合以得到最大 δ 值。(液体在液体中扩散, 要求 $k_e = 1$ 。要求高的界面速度和无限混合以得到最大 δ 值。)

液体在液体中扩散, 要求 $k_e = 1$ 。要求高的界面速度和无限混合以得到最大 δ 值。

液体在液体中扩散, 要求 $k_e = 1$ 。要求高的界面速度和无限混合以得到最大 δ 值。



液体在液体中扩散, 要求 $k_e = 1$ 。要求高的界面速度和无限混合以得到最大 δ 值。



液体在液体中扩散, 要求 $k_e = 1$ 。要求高的界面速度和无限混合以得到最大 δ 值。

液体在液体中扩散, 要求 $k_e = 1$ 。要求高的界面速度和无限混合以得到最大 δ 值。

液体在液体中扩散, 要求 $k_e = 1$ 。要求高的界面速度和无限混合以得到最大 δ 值。

液体在液体中扩散, 要求 $k_e = 1$ 。要求高的界面速度和无限混合以得到最大 δ 值。

液体在液体中扩散, 要求 $k_e = 1$ 。要求高的界面速度和无限混合以得到最大 δ 值。

小结: 1) w_0, m, k, n 均使 ΔT 范围增大, 有利于成分过冷。

2) 扩散系数 D 越大, 在界面中溶质越容易聚集, 有利于成分过冷。

3) 金属-非金属界面越大, 对一定的合金和凝固速度, 成分过冷增加。

4) $k=1$ 时, 溶质完全混合, 液-固界面前沿没有溶质聚集, 不会出现成分过冷。

5) 由于成分过冷, 可使合金在一定的温度梯度下凝固时得到树枝状组织 (胞状组织), 而在纯金属凝固中, 则得到同样粗细的晶粒。因为在凝固时将溶质浓度不均匀度下, 成分过冷是合金凝固时产生枝晶的重要原因。

共晶组织可分为片状、棒状 (纤维状)、球状、针状和虫状等。

1. 金属-金属型共晶 (粗晶粒-粗晶粒界面): 多为层片状或棒状共晶。

影响因素: 长大速度、结晶前温度梯度、界面能。

界面能: (1) 共晶中两相成相的相对量。层片间距或棒状间距中心距离 λ 相同, 且两相中有一相 (α 相) 体积小于 27.6%, 利于形成棒状, 反之层片状。

(2) 共晶中两相不相配时的单位面积界面能。

当共晶中一相体积分数小于 27.6%, 若降低界面能, 有利于降低体系总能量, 倾向于得到棒状共晶; 若降低单位面积界面能, 则有利于降低体系总能量, 倾向于形成层片状共晶。

1° 共晶中 α 和 β 相交替生长主要是通过横向组织的扩散来实现的。

2° 层片状共晶组织的粗细, 一般以层片间距 λ 表示。结晶前溶质浓度越大, 则凝固速度 R 越大, 而 R 与 λ 的关系为 $\lambda = \frac{K}{R}$ 。合金凝固速度 R 越大, 层片间距 λ 越小, 共晶组织越细。

3° Hall-Petch 公式 $\sigma = \sigma^* + m \lambda^{-1/2}$

σ 为屈服强度, σ^* 为与材料有关的常数, m 为常数。

2. 金属-非金属型共晶 (片状、骨状)

金属-非金属界面前沿溶质相的动力学过冷度约为 200°C, 非金属型光滑界面前沿溶质相的动力学过冷度约为 100°C。但 Al-Si 系共晶界面过冷度, 主要来源于成分过冷, 而不是动力学过冷。生长方式是由两相的质点分布和成分过冷所决定。在金属-非金属型共晶中适当加入第三组元, 共晶组织可发生很大变化。

eg. Al-Si 合金加入少量铜或铅可使 (β-Si) 相细化, 分枝增多; 铸铁中加入少量镁和稀土元素, 使片状石墨球化, 称为“变质处理”。

共晶生长为何界面是平直的?

共晶生长中, 由于溶质在合金液相中扩散很快, 使液-固界面前沿溶质浓度梯度减小, 从而形成成分过冷。

层片生长的动力学

共晶合金凝固时, 释放出来的单位体积自由能 $\Delta G_B = \Delta S_f \Delta T_E$ 。

$$\Delta G_B = \Delta G_d + \frac{2\gamma_{\alpha\beta}}{s} \quad s: \text{层片间距}, \Delta G_d \text{ 为扩散需要自由能}$$

$$\Delta G_B = \Delta G_d + \frac{2\gamma_{\alpha\beta}}{s} \quad \Delta G_d = \Delta S_f \Delta T_E \left(1 - \frac{s_{min}}{s}\right)$$

$$\Delta G_B + \Delta G_d + \Delta G_s \Rightarrow \Delta S_f \Delta T_E = \Delta S_f \Delta T_d + \Delta S_f \Delta T_s$$

$$\Delta G_B + \Delta G_d + \Delta G_s \Rightarrow \Delta S_f \Delta T_E = \Delta S_f \Delta T_d + \Delta S_f \Delta T_s$$

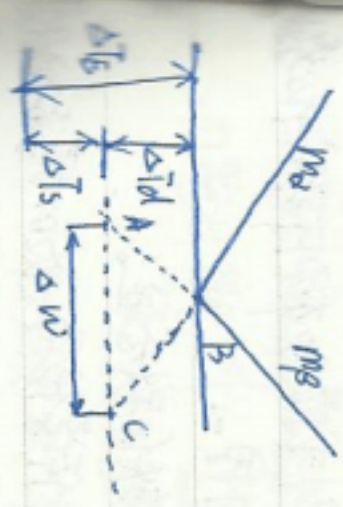
扩散成分 $\Delta w = \Delta T_d \left(\frac{1}{m_\alpha} + \frac{1}{m_\beta} \right)$

$$R = \left(\frac{1}{m_\alpha} + \frac{1}{m_\beta} \right) \frac{4\gamma_{\alpha\beta} D}{\Delta S_f (w_{Eut})} \cdot \frac{1}{s_{opt}}$$

$$\Rightarrow s_{opt} = \frac{k}{R}$$

间距 s_{opt} 随 R 增大而减少。

常见的规则共晶片间距约为 1~3 μm。



力界面的稳定性.

1. 二元共晶: ① 对于金属-金属型合金

放在正侧温度梯度下, 平衡系数很小, 个例性明显成分过冷,

②对于金属-非金属材料,可能由于金属生长应力,一个阶段会出现木材收缩。

聚合在较高的温度下, 会造成较大的收缩, 造成较大的内应力, 造成较大的变形。

2. 含杂质的二硫化磷：如果杂质量较小，成分符合 $2P_2S_5 + 3P_4$ ，

如果质量足够多，就可形成恒星并生长。

3. 二元仿晶: 仿晶的成分在 10% 和 10% 之间。

为合金凝固过程有规则的进行, 必须使合金中 α 和 β 相的浓度

国际界面前临的液体混合燃料在甘

② 平直界面上各点元枝晶生长
→ 可由平直上各点生长

$$C_{CR} = mR(w_e - w_b) / D$$
 成本节约的现值流出

③ 伪虫卵区指出无很小的温度梯度，在高冷温度下，可以获得伪虫卵组织的成分范围。

1. 领导件 100 件 100 件 100 件

[illegible]

快的一个速度。高加说，这像是一个巨大的

缓慢冷却，使溶液温度加入溶质直到饱和。(结晶)

1. 材料的特点要组织致密, “铸造结构”也可被利用。

“植物纤维” → 植物纤维的合金。

⑤可用来提高合金力学性能

出典: 相模野村杉田屋茶屋西土留屋ハノミヤ(ハノミヤ)

与珠江三角洲东江和韩江等江的干流地区交通较为畅通。

零件使用时的应力分布图。图中显示了零件在受压时的应力分布情况，标注了“受压”和“受拉”区域。

	正腎偏利	石炭酸	附片偏利
麻油	反偏利	No	枝晶偏利
水楊酸		Date	昇平偏利

在 400°C 以上时，无结晶析出，而在 100°C 的晶粒生长阶段，结晶度
为 27%，可认为是材料不纯，因此结晶度不如木材高。

合体的泳一因开重前泳的泳并中如能直不有或合并全

状,造成双偏析的形式。当木材横纹纤维细胞壁木质化时,纤维细胞壁和纤维腔内形成双偏析,从纤维腔和纤维壁形成双偏析的宏观偏析,而纤维腔内形成双偏析。

① 正常偏析 (区域偏析): 正常偏析, 正偏析和比重偏析。

② 反偏析。 $k_0 < 1$ 的合金铸锭时，凝固后溶质在铸锭中的分布不均匀。

木料状态：合金钢用温度比用铁大，加件中途有气体时，有不利

② 比重偏析：在气态上浮，液体上浮，导致上下成分不均匀。

↓ 大量的合金溶入
使合金凝固

防止反应：增大材料的热稳定性，或加入第三种合金元素。

显微组织偏析：胞状偏析、枝晶偏析和晶界偏析。

①胞状偏析：凝固过程中，固液界面处溶质富集，形成胞状组织。

$k_0 < 1$, 细胞处于营养限制, $k_0 > 1$ 细胞处于富营养化, "细胞拥挤"。
因为细胞体积小, 细胞通过均分化进行消亡。

③晶界偏析：由于液相凝固速度，凝固温度越大，偏析元素在固溶体中的扩散能力越小，晶粒凝固温度范围越宽，晶内偏析越严重。

增加因素:

枝

溶质含量越高, 粘度越大; 非树胶长大使细胞壁纤维素度增加; 结晶速度缓慢使溶质分子有足够的时间打散并聚集在液-固界面附近的液相中, 增加晶界倾斜程度。