

# 第 1 章原子结构和键合

## 1.1 原子结构

### 1.1.1 物质的组成 ( Substance Construction)

物质由无数微粒 ( Particles ) 聚集而成

分子 ( Molecule ) : 单独存在 保存物质化学特性

$d_{H_2O}=0.2nm$   $M(H_2)$  为 2  $M$  ( protein ) 为百万

原子 ( Atom ) : 化学变化中最小微粒

### 1.1.2 原子的结构

原子核 ( nucleus ) : 位于原子中心、带正电  
质子 ( proton ) : 正电荷  $m=1.6726 \times 10^{-27}kg$   
中子 ( neutron ) : 电中性  $m=1.6748 \times 10^{-27}kg$   
电子 ( electron ) : 核外高速旋转, 带负电, 按能量高低排列, 如电子云  
 $m_e=9.109 \times 10^{-31}kg$ , 约为质子的  $\frac{1}{1836}$

### 1.1.3 原子的电子结构

主量子数  $n$  ( the principal quantum number ) :  
决定原子中电子能量和核间距离 ( the energy of the electron ) ,  
即量子壳层, 取正整数 1、2、3、4、5  
用 K、L、M、N..... 表示  
轨道动量量子数  $l_i$  ( the orbital quantum number ) :  
给出电子在同一量子壳层内所处的能级 ,  
与电子运动的角动量有关 ( shape of the electron subshell ) ,  
取值为 0, 1, 2, .....  $n-1$ , 用 s, p, d, f..... 表示  
磁量子数  $m_l$  ( the inner quantum number ) :  
决定原子轨道或电子云在空间的伸展方向 ( spatial orientation of an electron cloud ) ,  
取值为  $-l_i, -(l_i-1), ..... -1, 0, 1, ..... l_i$   
自旋角动量量子数  $s$  ( the spin quantum number ) :  
表示电子自旋 ( spin moment ) 的方向 ,  
取值为  $+\frac{1}{2}$  或  $-\frac{1}{2}$

核外电子排布遵循以下 3 个原则 :

能量最低原理 ( Minimum Energy principle ) 电子总是占据能量最低的壳层  
 $1s - 2s - 2p - 3s - 3p - 4s - 3d - 4p - 5s - 4d - 5p -$   
Pauli 不相容原理 ( Pauli Exclusion principle): 不可能有运动状态完全相同的电子 ,  
 $2n^2$   
Hund原则 ( Hund' Rule) 同一亚层中电子尽量分占不同能级, 自旋方向相同  
全充满  
半充满  
全空

### 1.1.4 元素周期表

同周期元素 : 左  $\xrightarrow[\text{电离能, 失电子能力}]{\text{核电荷, 原子半径, 得电子能力}}$  右, 金属性, 非金属性

同主族元素 : 上  $\xrightarrow[\text{电离能, 失电子能力}]{\text{最外层电子数相同, 电子层数, 原子半径, 得电子能力}}$  下, 金属性, 非金属性

## 1.2 原子间的键合

### 1.2.1 金属键 (Metallic bonding)

典型金属原子结构：最外层电子数很少，即价电子 (valence electron) 极易挣脱原子核之束缚而成为自由电子 (Free electron)，形成电子云 (electron cloud) 金属中自由电子与金属正离子之间构成键合称为金属键

特点：电子共有化，既无饱和性又无方向性，形成低能量密堆结构

性质：良好导电、导热性能，延展性好

### 1.2.2 离子键 (Ionic bonding)

实质：金属原子 带正电的正离子 (Cation)

非金属原子 带负电的负离子 (anion)

特点：以离子而不是以原子为结合单元，要求正负离子相间排列，

且无方向性，无饱和性

性质：熔点和硬度均较高，良好电绝缘体

### 1.2.3 共价键 (covalent bonding)

亚金属 (C、Si、Sn、Ge)，聚合物和无机非金属材料

实质：由二个或多个电负性差不大的原子间通过共用电子对而成

极性键(Polar bonding)：共用电子对偏于某成键原子

非极性键 (Nonpolar bonding)：位于两成键原子中间

特点：饱和性 配位数较小，方向性 (s 电子除外)

性质：熔点高、质硬脆、导电能力差

### 1.2.4 范德华力 (Van der waals bonding)

包括：静电力 (electrostatic)、诱导力 (induction) 和色散力 (dispersive force)

属物理键，系次价键，不如化学键强大，但能很大程度改变材料性质

### 1.2.5 氢键 (Hydrogen bonding)

极性分子键 存在于 HF、H<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub> 中，在分子中占重要地位，

氢原子中唯一的电子被其它原子所共有 (共价键结合)，裸露原子核

将与近邻分子的负端相互吸引 —— 氢桥

介于化学键与物理键之间，具有饱和性

## 1.3 高分子链 (High polymer Chain)

高分子结构 { 链结构 (Chain Structure)  
聚集态结构 (Structure of aggregation state)

高分子链结构 { 近程结构（一次结构）：化学结构，分子链中的原子排列，结构单元的链接顺序，支化，交联等  
 相对分子质量及其分布，链的柔顺性及构象

### 1.3.1 高分子链的近程结构

1.结构单元的化学组成（ the Chemistry of mer units)

2.高分子链的几何形态（ structure )

线性高分子（ linear polymers ）：加热后变软，甚至流动，可反复加工 - 热塑性（ thermoplastic ）

支链高分子（ branched polymers ）：

交联高分子（ crosslinked polymer ）线性天然橡胶用S交联后变强韧耐磨

体型（立体网状）高分子（ network on three - dimensional poly mer)

热塑性：具有线性和支化高分子链结构，加热后会变软，可反复加工再成型

热固性：具有体型（立体网状）高分子链结构，不溶于任何溶剂，也不能熔融，一旦受热固化后不能再改变形状，无法再生

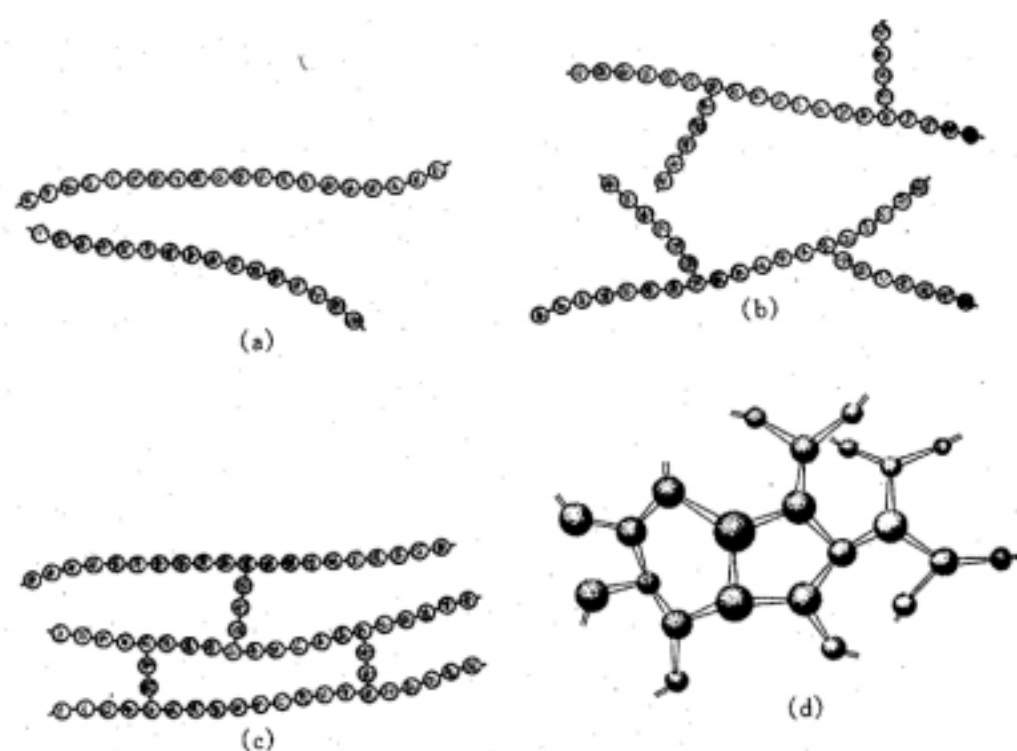


图 1.11 线型(a)、支化(b)、交联(c)和三维网络分子结构(d)示意图

3.高分子链的链接方式

4.高分子链的构型（ Molecular configurations ）

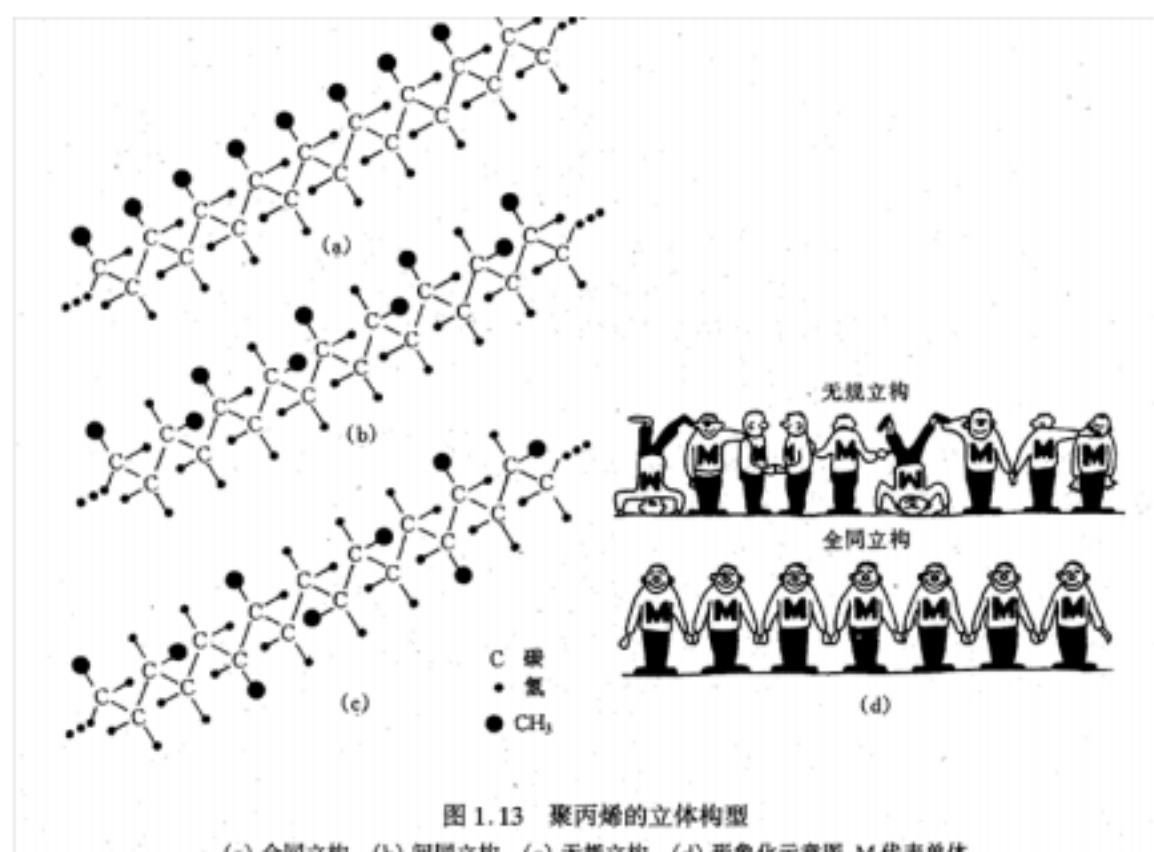


图 1.13 聚丙烯的立体构型  
 (a) 全同立构 (b) 间同立构 (c) 无规立构 (d) 形象化示意图, M代表单体

间同立构 (syndiotactic configurations): R取代基交替地 处在主链平面 两侧 ,  
 即 两旋光异构 单元交替  
 全同立构 (isotactic configurations): R取代基全 处在主链平面一 边 ,  
 即全部由一种旋光异构 体  
 无规立构 (atactic configuration s): R取代基在主 链平面 两侧 不规则 排列

### 1.3.2 高分子链的远程结构

#### 1. 高分子的大小

#### 2. 高分子链的内旋转构象

主链以共价键联结, 有一定键长  $d$  和键角  $\theta$ , 每个单键都能内旋转 (Chain twisting) 故高分子在空间形态有  $m^{n-1}$  ( $m$  为每个单键内旋转可取的位置数,  $n$  为单键数目)

键的内旋转使得高分子存在多种构象

统计学角度高分子链取 伸直 (straight) 构象几率极小, 呈卷曲 (zigzag) 构象几率极大

#### 3. 影响高分子链柔性的主要因素

(the main influencing factors on the molecular flexibility)

高分子链能改变其构象的性质称为柔性 (Flexibility)

主链结构的影响: 起决定性作用, C-O, C-N, Si-O 内旋的势垒比 C-C 低, 从而使聚酯, 聚酰胺、聚胺酯, 聚二甲基硅氧烷等柔性好

取代基的影响: 取代基的极性, 沿分子链排布距离, 在主链上对称性, 体积均有影响

交联的影响: 因交联附近的单键内旋转受阻碍, 交联度大时, 柔性

第 2 章 固体结构

2.1 晶体学基础 ( Basis Fundamentals of crystallography)

晶体结构的基本特征： 原子（或分子、 离子）在三维空间呈周期性重复排列 （ periodic repeated array ） ，即存在长程有序（ long-range order ）  
性能上两大特点： 1.固定的熔点（ melting point ）,2. 各向异性（ anisotropy ）

2.1.1 空间点阵和晶胞

空间点阵的概念  
将晶体中原子或原子团抽象为纯几何点（阵点 lattice point ），即可得到一个由无数几何点在三维空间排列成规则的阵列 — 空间点阵（ space lattice ）  
特征：每个阵点在空间分布必须具有完全相同的周围环境 （surrounding）  
晶胞（ Unite cells ）  
代表性的基本单元（最小平行六面体） small repeat entities  
选取晶胞的原则：  
    )选取的平行六面体应与宏观晶体具有同样的对称性；  
    )平行六面体内的棱和角相等的数目应最多；  
    )当平行六面体的棱角存在直角时，直角的数目应最多；  
    )在满足上条件，晶胞应具有最小的体积。

晶系	布拉菲点阵	晶系	布 拉 菲 点 阵
三斜 Triclinic $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$	简单三斜	六方 Hexagonal $a_1=a_2=a_3 \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ, \alpha_1=\alpha_2=\alpha_3=120^\circ$	简单六方
单斜 Monoclinic $a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	简单单斜 底心单斜	菱方 Rhombohedral $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	简单菱方
		四方（正方） Tetragonal $a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	简单四方 体心四方
正交 Orthorhombic $a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	简单正交 底心正交 体心正交 面心正交	立方 Cubic $a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	简单立方 体心立方 面心立方

2.1.2 晶向指数和晶面指数

1.晶向指数（ Orientation index ）  
求法：

- 1)确定坐标系
- 2)过坐标原点，作直线与待求晶向平行；
- 3)在该直线上任取一点，并确定该点的坐标 (  $x, y, z$  )，若某一坐标值为负，则在其上加一负号。
- 4)将此值化成最小整数  $u, v, w$  并加以方括号  $[u\ v\ w]$  即是。(代表一组互相平行，方向一致的晶向)

晶向族  $\langle u\ v\ w \rangle$ ：具有等同性能的晶向归并而成；

## 2.晶面指数 ( Indices of Crystallographic Plane )

求法：

- 1) 在所求晶面外取晶胞的某一顶点为原点  $o$ ，三棱边为三坐标轴  $x, y, z$
- 2) 以棱边长  $a$  为单位，量出待定晶面在三个坐标轴上的截距。若某一截距为负，则在其上加一负号。
- 3) 取截距之倒数，并化为最小整数  $h, k, l$  并加以圆括号 (  $h\ k\ l$  ) 即是。(代表一组互相平行的晶面；指数相同符号相反晶面互相平行)

晶面族  $\{hkl\}$ ：晶体学等价的晶面总合。

## 3.六方晶系指数 ( Indices of hexagonal crystal system or hexagonal indices )

晶面 } 指数的标定方式与前述相同  
晶向 }

$$\left\{ \begin{array}{l} (h\ k\ i\ l) \quad i = -(h+k) \\ [u\ v\ t\ w] \quad t = -(u+v) \end{array} \right.$$

三指数系统                      四指数系统  
three - index system   four - index system

$$\begin{aligned} (h\ k\ l) &\longleftrightarrow (h\ k\ i\ l) \quad i = -(h+k) \\ [U\ V\ W] &\longleftrightarrow [u\ v\ t\ w] \\ U &= u - t, \quad V = v - t, \quad W = w \\ u &= \frac{1}{3}[2U - V], \quad v = \frac{1}{3}[2V - U], \quad t = -(u+v), \quad w = W \end{aligned}$$

## 4.晶带 ( Crystal zone )

所有相交于某一晶向直线或平行于此直线的晶面构成一个 “晶带”

此直线称为晶带轴 ( crystal zone axis )，所有的这些晶面都称为共带面。

晶带轴  $[n\ v\ w]$  与该晶带的晶面 (  $h\ k\ l$  ) 之间存在以下关系

凡满足此关系的晶面都属于以  $[h\ k\ l]$  为晶带轴的晶带

$$\begin{vmatrix} u_1 & v_1 & w_1 \\ u_2 & v_2 & w_2 \\ u_3 & v_3 & w_3 \end{vmatrix} = 0, \text{ 则三个晶轴同在一个晶面上}$$

$$\begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{vmatrix} = 0, \text{ 则三个晶面同属一个晶带}$$



## 5.晶面间距 ( Interplanar crystal spacing )

$$\text{直角坐标系 } d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}$$

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

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

上述公式仅适用于简单晶胞 ,对于复杂晶胞则要考虑附加面的影响

立方晶系 :

fcc 当 ( hkl ) 不为全奇、偶数时 , 有附加面 :  $d_{hkl} = \frac{1}{2} \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$  , 如 {1 0 0}, {1 1 0}

bcc 当 h + k + l = 奇数时 , 有附加面 : 如 {1 0 0}, {1 1 1}

六方晶系

当 h + 2k = 3n ( n = 0 1 2 3 , ..... ) , l = 奇数 , 有附加面 :

$$d_{hkl} = \frac{1}{2} \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \left( \frac{l}{c} \right)^2}}, \text{ 如 } \{0 0 0\} \text{ 面}$$

通常低指数的晶面间距较大 , 而高指数的晶面间距则较小

### 2.1.3

对称性元素

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{宏观} \left\{ \begin{array}{l} \text{回转对称轴 (n) } 1, 2, 3, 4, 6 \\ \text{对称面 (m)} \\ \text{对称中心 (i)} \\ \text{回转—反演轴 } \bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6} \end{array} \right. \\ \text{微观} \left\{ \begin{array}{l} \text{滑动面 } a, b, c, n, d \\ \text{螺旋轴 } 2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_3, 4_2, 6_1, 6_5, 6_2, 6_4, 6_3 \end{array} \right. \end{array} \right.$$

点群 ( point group ) — 晶体中所有点对称元素的集合

根据晶体外形对称性 , 共有 32 种点群

空间群 ( space group ) — 晶体中原子组合所有可能方式

根据宏观、微观对称元素在三维空间的组合 , 可能存在 230 种空间群 ( 分属于 32 种点群 )

### 2.1.4 极射投影 Stereographic projection

2.2 金属的晶体结构

2.2.1 三种典型的金属晶体结构

表 2.5 三种典型金属结构的晶体学特点

结构特征		晶体结构类型		
		面心立方(A1)	体心立方(A2)	密排六方(A3)
点阵常数		$a$	$a$	$a, c \ (c/a=1.633)$
原子半径 $R$		$\frac{\sqrt{2}}{4}a$	$\frac{\sqrt{3}}{4}a$	$\frac{a}{2} \left( \frac{1}{2} \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}} \right)$
晶胞内原子数		4	2	6
配位数		12	8	12
致密度		0.74	0.68	0.74
间隙	四面体间隙 数量 大小	8 $0.225R$	12 $0.291R$	12 $0.225R$
	八面体间隙 数量 大小	4 $0.414R$	6 $0.154R \langle 100 \rangle$ $0.633R \langle 110 \rangle$	6 $0.414R$

点阵常数 ( lattice parameter )                       $a, c$

原子半径 ( atomic radius )                               $R$

配位数 ( coordination number )                         $N$

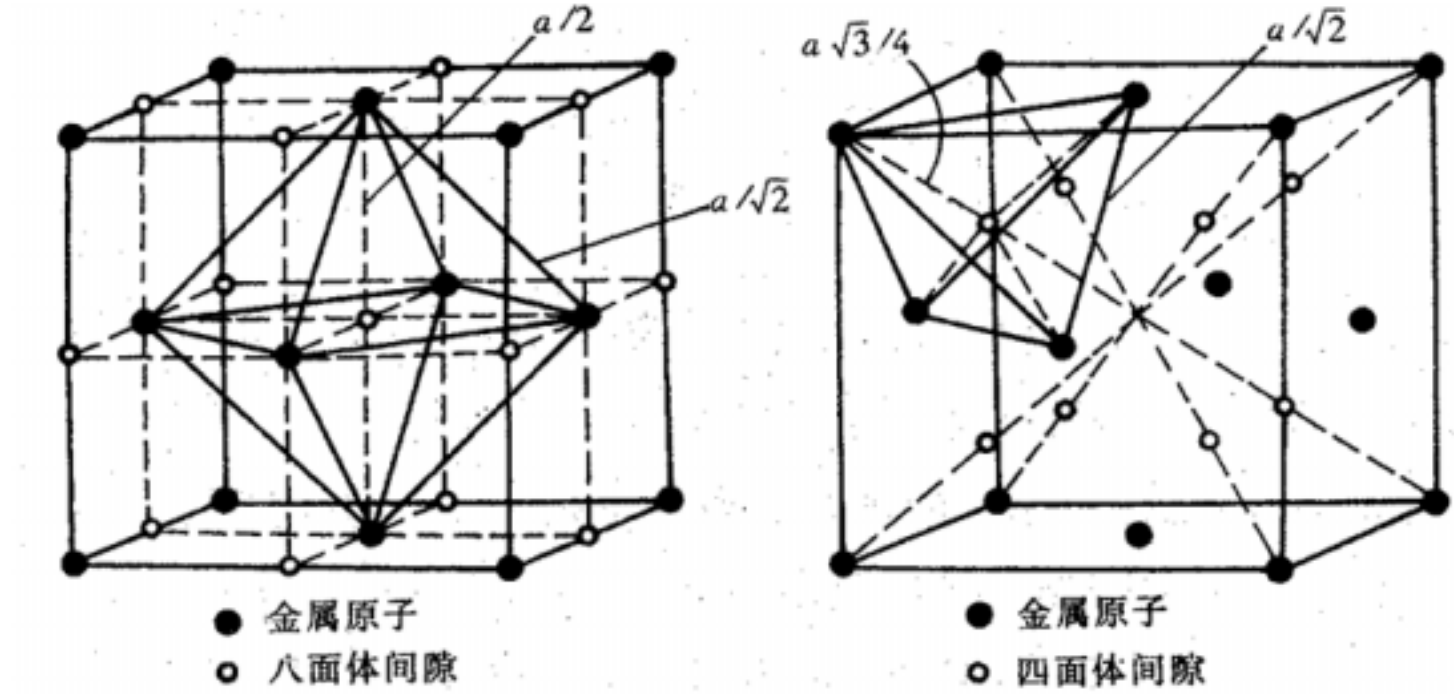
致密度 ( Efficiency of space filling )               $K = \frac{nv}{V} = \frac{n \frac{4}{3} \pi R^3}{V}$

轴比 ( axial ratio )                                       $c/a$

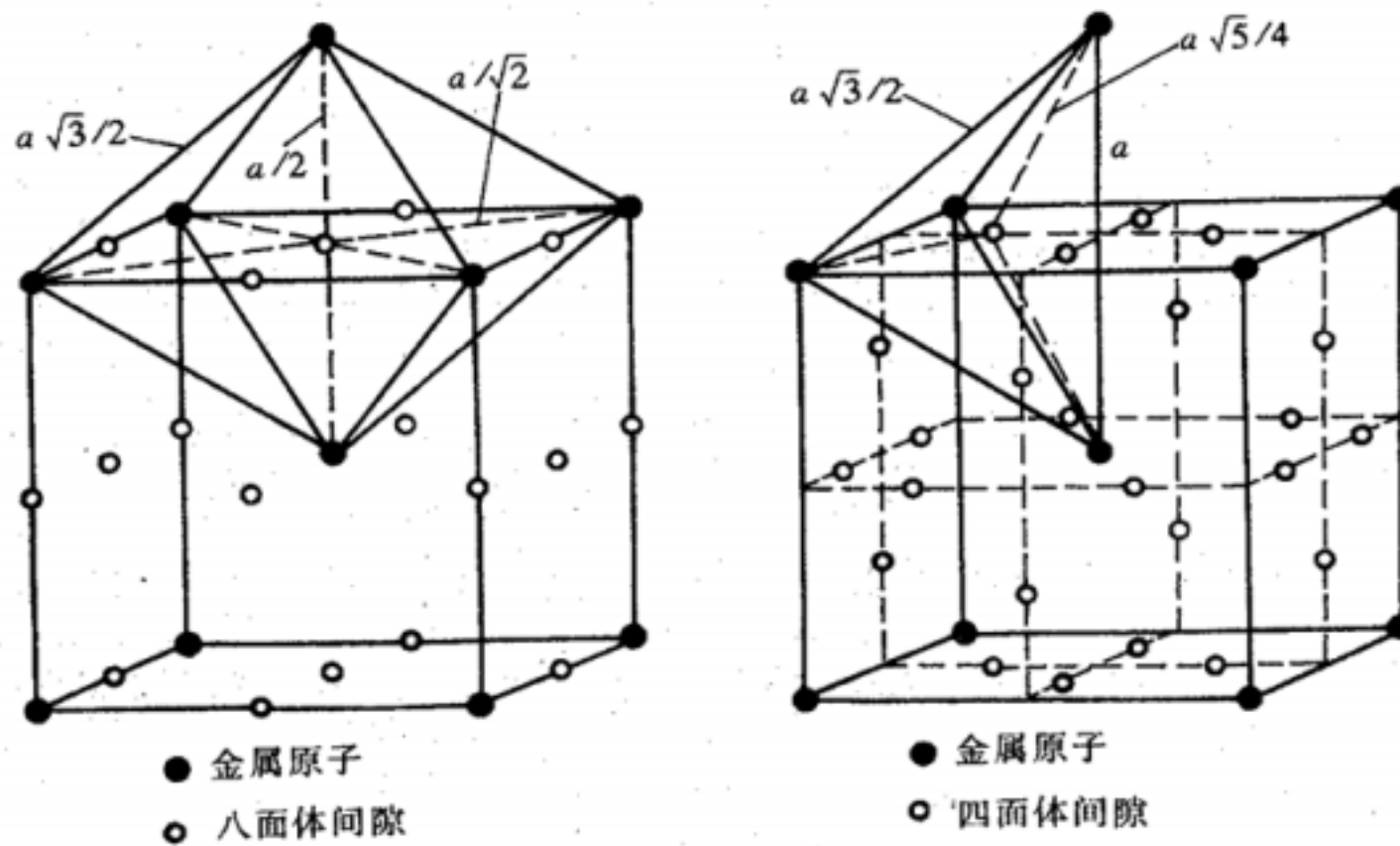
2.2.2 晶体的原子堆垛方式和间隙

fcc , hcp 间隙为正多面体，且八面体和四面体间隙相互独立

bcc                      间隙不是正多面体，四面体间隙包含于八面体间隙之中







### 2.2.3 多晶型转变 ( allotropic transformation ) 同素异构转变

## 2.3 合金的相结构

合金：由两种或两种以上的金属或金属与非金属经熔炼，  
金属特性的物质

合金相 (Phase) { 固溶体 Solid Solution  
中间相 Intermediate phase

### 2.3.1 固溶体 Solid solution

固溶体：溶质原子 (solute atom) 溶入基体 (matrix) 中所形成的均匀结晶相。晶体结构保持基体金属的结构

按溶质原子位置分 固溶体 { 置换固溶体  
Substitutional solid solution  
间隙固溶体  
Interstitial solid solution

按固溶度 (solid solubility) 分 { 无限 complete solubility  
有限 limited

#### 1. 置换固溶体 Substitutional solid solution

溶质原子置换了部分的溶剂原子

影响溶解度的因素：

) 组元的晶体结构 crystal structure of components

晶体结构相同是组元之间形成无限固溶体的必要条件

) 原子尺寸因素 the size factor effect

$r < 14 \sim 15\%$  才有可能形成溶解度较大甚至无限固溶的固溶体

) 化学亲和力 (电负性因素) the electrochemical effect

在不形成化合物的条件下, 电负性差值增大, 溶解度增大

在形成化合物的条件下, 电负性差值增大, 溶解度减小

) 电子浓度 (原子价因素) the relative valency effect

合金中各组元的价电子总和 (  $e$  ) 与组元的原子数总和 (  $a$  ) 之比

$$e/a = \frac{V(100-x) + vx}{100}$$

极限电子浓度 (临界电子浓度) 与溶剂晶体点阵类型有关

对一价溶剂而言 fcc:1.36; bcc:1.48; hcp:1.75

## 2. 间隙固溶体 Interstitial solid solution

间隙固溶体: 溶质原子分布于溶剂晶格间隙而形成的固溶体

溶质原子 (  $R < 0.1\text{nm}$  )

如:	H	B	C	N	O
	0.046	0.097	0.077	0.071	0.060

间隙固溶体都是有限固溶体, 且溶解度很小

溶解度不仅与溶质原子大小有关, 溶解度还与溶剂元素的晶格类型密切相关

C 在 -Fe ( bcc ) 0.0218 wt %

-Fe (fcc) 2.11 wt %

## 3. 固溶体的微观不均匀性

长程有序固溶体 —— 超结构

## 4. 固溶体的性质

点阵畸变	点阵常数	间隙原子
固溶强化	HV ,	
物理化学性能		$\mu$ 电极电位
有序化影响	HV	磁性

### 2.3.2 中间相 Intermediate Phase

中间相: 两组元 A 和 B 组成合金时, 除了形成以 A 为基或以 B 为基的固溶体外, 还可以形成晶体结构与 A、B 两组元均不相同的新相。 由于它们在二元相图的位置是位于中间, 故通常把这些相称为中间相。

中间相的特征: 具有不同于组元的晶体结构可用化学分子式表示, 但并不一定符合化合价规律

原子间的结合方式：（金属键 + 其他键）混合，具有金属性



#### 1. 正常价化合物（electrochemical compounds）

M + 、 、 族元素

按化学上的正常原子价规律形成

成分可用分子式来表示：Mg<sub>2</sub>Pb，Mg<sub>2</sub>Sn，Mg<sub>2</sub>Ge，Mg<sub>2</sub>Si

负电性差愈大，化合物愈稳定，愈趋于离子键结合

负电性差愈小，化合物愈不稳定，愈趋于金属键结合

#### 2. 电子化合物

对应于同类分子式的离子化合物结构

特点：凡具有相同电子浓度，则相的晶体结构类型相同

#### 3. 原子尺寸因素化合物 Size factor Compounds

##### (1) 间隙相和间隙化合物 Interstitial Phase and Compounds

原子半径较小的非金属元素占据晶格的间隙，然而间隙相，间隙化合物的晶格与组成他们的任一组元晶格都不相同。他们成分可在一定范围内波动，但组成他们的组元大致都具有一定的原子组成比，可用化学分子式来表示。

##### (2) 拓扑密堆相 Topological close-packed phase

由两种大小不同的原子所构成的一类中间相，其中大小原子通过适当的配合构成空间利用率和配位数很高的复杂结构，具有拓扑学特点。

##### a) 结构特点

大小原子的适当配合，由四面体间隙组成的晶体点阵，配位数可以达到 12、14、15 及 16

配位多面体：把晶体点阵中一个原子周围最近邻原子的中心彼此用

直线连接起来所构成的多面体

特点：凸出的面，呈三角形；每个顶角至少连接五个三角形

##### 原子密堆层

TCP 相可以看作由两种排列不同的原子层相间地组成密集层状结构。主层系由三角形、四边形、六边形组成起来的网状结构。系由原子半径较小组元构成的密堆层；次层则由较大原子组成并分布于主层的大空隙中（由小原子组成三维配位多面体的中心位置）

#### 4. 超结构（有序固溶体）

有序化影响因素：

1. 温度升高，原子热运动提高，S 降低

2. 冷却速度 T<sub>c</sub> 以上温度快速冷却 无序

3. 合金成分 例：对 CuAu 合金 Cu: Au = 3:1 或 1:1 时完全有序

2.4 离子晶体结构 Ionic Crystal

这类晶体是以正离子 ( cation)、负离子 (anions) 为结合单元，即依靠正、负 离子之间的库仑作用结合。例如 NaCl 晶体 Na +、Cl - 为单元结合成的。  
陶瓷材料 (Ceramics)的晶体结构，大多属离子晶体，部分则为共价晶体。  
离子键没有方向性和饱和性  
离子晶体的配位数也较高  
典型结构有四种： AB、AB2、A2B3、AB2O4

2.4.1 离子晶体结构规则

1.Pauling 第一规则 - 负离子配位多面体规则

在离子晶体中，正离子 ( cations ) 的周围形成一个负离子 ( anions)配位多面体，正负离子间的平衡距离取决于离子半径之和，而正离子的配位数则取决于正负离子的半径比。

r+/r-	0~0.155	0.155~0.255	0.255~0.414	0.414~0.732	0.732~1	1
配位数	2	3	4	6	8	12
形状	哑铃状	三角形	四面体	八面体	立方体	立方八面体

2. Pauling 第二规则 - 电价规则

3. Pauling 第三规则 - 负离子多面体共用顶、棱和面规则

在一个配位结构中， 共用棱特别是共用面的存在， 结构稳定性降低。对电价高，配位数低的正离子，此效应尤为显著

4. Pauling 第四规则 - 不同种类正离子多面体间连接规则

在含多种正负离子的离子晶体中， 电价高、配位数低的正离子配位多面体间， 尽量互不结合

5. Pauling 第五规则 - 节约规则

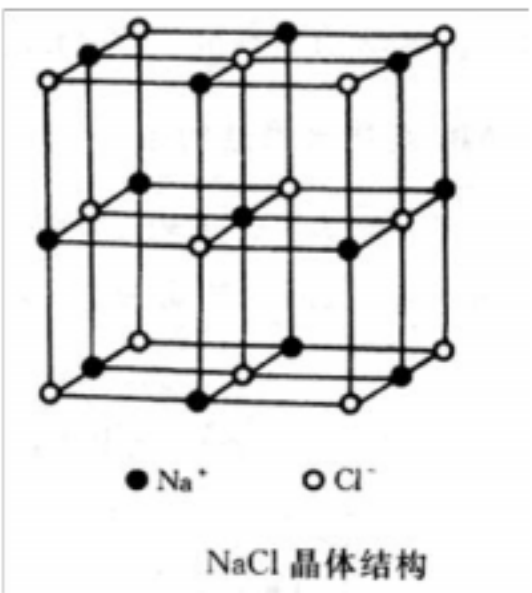
同一晶体同种正离子与同种负离子的结合方式应最大限度的趋于一致

2.4.2 典型的离子晶体结构

1.AB 型化合物结构

CsCl 型结构 ：Cs+ 和 Cl— 各自组成简单立方，套配而成的复式简单立方点阵

NaCl 型结构：由 Na + 和 Cl - 各自组成的两个 fcc 叠加而成的：其中一个不动，而另一个 fcc 的所有阵点都相对于第一个点阵平移一个点阵矢量



2.4.3 硅酸盐 (Silicate)晶体结构

基本特点：

- (1) 基本结构单元 [SiO4]4- 四面体 Silicon-oxygen tetrahedron

- (2) 每个  $O^{2-}$  最多只能为两个  $[SiO_4]^{4-}$  四面体所共有
- (3) 可共用四面体顶点彼此连接成单链、双链或成层状、网状复杂结构，不能共棱和共面连接，且同一类硅酸盐中  $[SiO_4]^{4-}$  四面体间连接只有 1 种
- (4)  $[SiO_4]^{4-}$  四面体中的 Si-O-Si 结合键通常呈键角为  $145^\circ$  的折线。

#### 1. 孤岛状硅酸盐

特点： $[SiO_4]^{4-}$  以孤立态存在，即  $[SiO_4]^{4-}$  只通过与其他正离子连接，而使化合物达到饱和，可以是单一四面体，成对或环状四面体

#### 2. 组群状硅酸盐

特点：通过共用氧而连接成 2 个，3 个，4 个或 6 个硅氧组群。

#### 3. 链状硅酸盐

特点：通过桥氧在一维方向伸展或单链或双链

#### 4. 层状硅酸盐

特点： $[SiO_4]^{4-}$  的某一面在平面内以共用顶点方式连接成六角对称的二维结构即层状结构。

#### 5. 架状硅酸盐

特点：每个  $[SiO_4]^{4-}$  四面体中的氧离子全部都被共用。 $[SiO_4]^{4-}$  四面体连成无限六元环状。

## 2.5 共价晶体结构 Covalent Crystal

### 金刚石结构

碳的价电子数为 4，按 8-N 规则，

其配位数为  $8-4=4$  复杂立方晶体结构

该结构可视为两个面心立方晶胞沿体对角线相对位移  $1/4$  长度穿插而成。碳原子在胞内除按 fcc 排列之外，在相当于 fcc 内四个四面体间隙位置处还各有一个碳原子，故每个晶胞内原子数为 8。

在 SiC 晶体结构与金刚石结构相同，只不过 Si 原子取代了复杂立方晶体结构中位于四面体间隙中的 C 原子。

## 2.6 聚合物晶态结构

当聚合物的一次和二次结构规则简单的以及分子键作用力强的大分子易于形成晶体结构。

与一般低分子晶体相比，聚合物晶体具有不完善、无完全确定的熔点结晶速度慢的特点。

聚合物晶体结构包括晶胞结构、晶体中大分子链的形态以及单晶和多晶的形态等。

### 2.6.1 聚合物的晶体形态

#### 1. 高分子单晶

#### 2. 高分子球晶

#### 3. 高分子树枝状晶

#### 4. 高分子串晶

#### 5. 伸直链晶体

### 2.6.2 聚合物晶态结构模型

基本模型有三种：

1、缨须状胶束模型 - 它认为聚合物结晶中存在许多胶束和胶束间区域，胶束是结晶区，胶束间是非晶区；

2、折叠链模型 - 它认为在聚合物晶体中大分子链是以折叠形式堆砌而成；



3、伸直链模型 - 如聚乙烯和聚四氟乙烯等不带侧基的聚合物在极高压力下缓慢结晶 - 多层片晶，片晶是大分子链系取最紧密伸直链结构。

## 2.7 非晶态 ( Amorphous) 结构

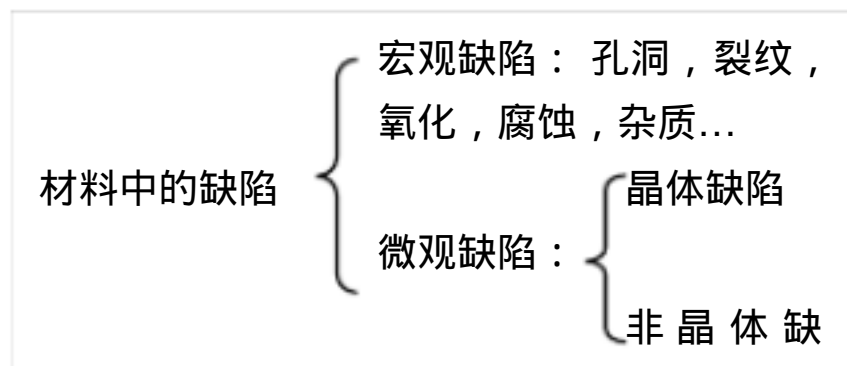
气态和液态物质都是非晶体。

固体的非晶体实际上是一种过冷状态的液体，其原子在三维空间不存在长程的周期性排列。

玻璃是典型例子，故往往将非晶体称为玻璃态。

性能特点： 1.没有固定熔点 2.各向同性

## 第 3 章 晶体缺陷



晶体缺陷：晶体中各种偏离理想结构的区域

根据几何特征分为三类：

- 1.点缺陷 (point defect) 三维空间的各个方向均很小
- 2.线缺陷 (line defect) 在二个方向尺寸均很小
- 3.面缺陷 (plane defect) 在一个方向上尺寸很小

### 3.1 点缺陷

#### 3.1.1 点缺陷的形成

空位：原子有足够大的振动能使振幅增大到一定程度时，就能克服周围原子对它的制约作用，跳离原来的位置，使点阵中形成空结点，称为空位。

原因：热运动：强度是温度的函数

能量起伏 = 原子脱离原来的平衡位置而迁移别处

空位 (**vacancy**)：Schottky 空位，- 晶体表面

Frenkel 空位，- 晶体间隙

色心  $F_{ch}$  电子受激活而逸出，脱离原子核束缚变成载流子进入到负离子的空位上，在其原位留下正孔，这种并发缺陷称为色心  $F_{ch}$

色心  $V_{ch}$  电子受激活而逸出，脱离原子核束缚变成载流子进入到正离子的空位上，在其原位留下负孔，这种并发缺陷称为色心  $V_{ch}$

#### 3.1.2 点缺陷的平衡浓度

$$c = \frac{n}{N} = A \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right)$$

#### 3.1.3 点缺陷的运动

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \exp\left(-\frac{S_m}{k}\right)$$

点缺陷对性能的影响：

1. 电阻增大
2. 提高机械性能
3. 有利于原子扩散
4. 体积膨胀，密度减小

## 3.2 位错

### 3.2.1 位错的基本类型和特征

#### 1. 刃型位错

其形状类似于在晶体中插入一把刀刃而得名。

特征： 1) 有一额外原子面， 额外半原子面刃口处的原子列称为位错线

2) 位错线垂直于滑移矢量，位错线与滑移矢量构成的面是滑移面， 刃位错的滑移面是唯一的。

3) 半原子面在上，正刃型位错； 在下，负刃型位错

4) 刃位错的位错线不一定要直线， 可以是折线， 也可以是曲线， 但位错线必与滑移矢量垂直。

5) 刃型位错周围的晶体产生畸变，上压， 下拉， 半原子面是对称的， 位错线附近畸变大， 远处畸变小。

6) 位错周围的畸变区一般只有几个原子宽 （一般点阵畸变程度大于其正常原子间距的  $1/4$  的区域宽度， 定义为位错宽度， 约 2~5 个原子间距。）

畸变区是狭长的管道， 故位错可看成是线缺陷。

#### 2. 螺型位错

特征： 1) 无额外半原子面， 原子错排是轴对称的

2) 位错线与滑移矢量平行，且为直线

3) 凡是以螺型位错线为晶带轴的晶带由所有晶面都可以为滑移面。

4) 螺型位错线的运动方向与滑移矢量相垂直

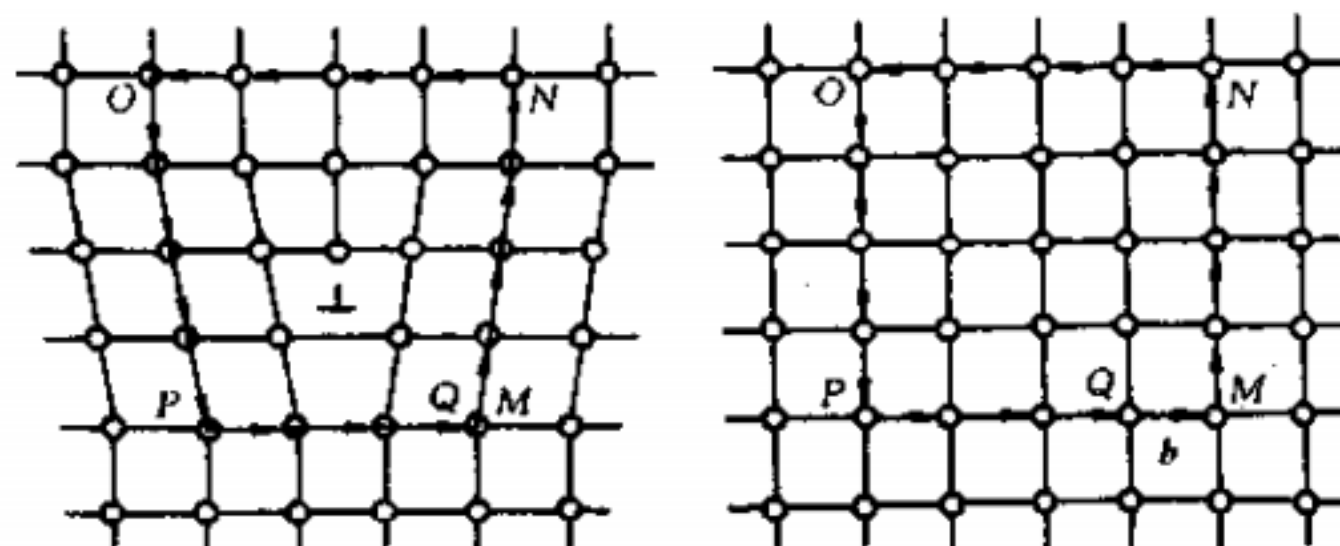
5) 分左（右）螺旋位错

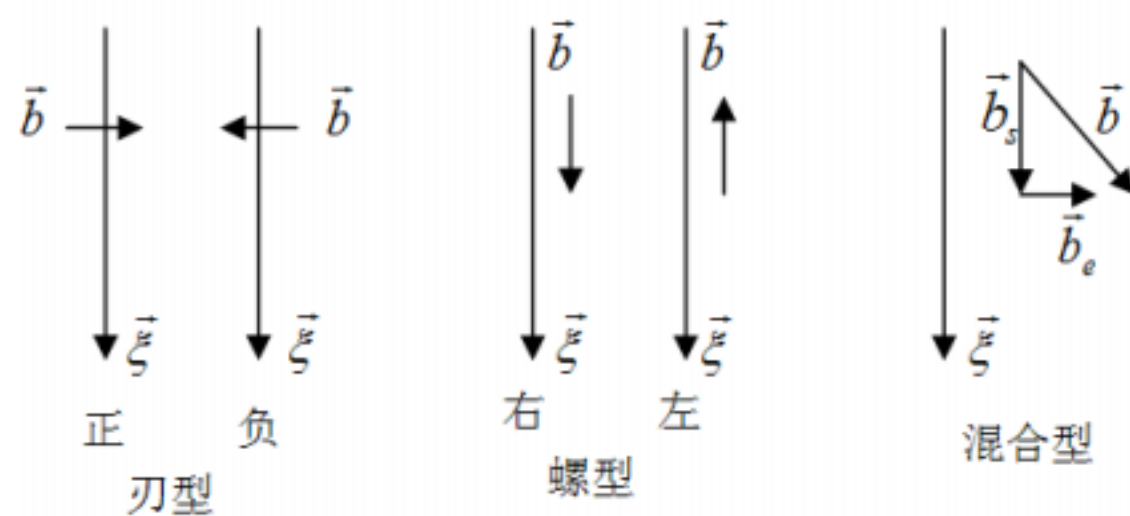
6) 螺型位错也是包含几个原子宽度的线缺陷

#### 3. 混合型

### 3.2.2 伯氏矢量

#### 1. 伯氏矢量的确定





## 2.伯氏矢量的特性

该矢量的方向表示位错运动导致晶体滑移的方向，而该矢量的模表示畸变的程度称为位错的强度。

## 3 柏氏矢量的表示法

在立方晶体中，可用于相同的晶向指数来表示：记为  $\vec{b} = \frac{a}{n} \langle u \ v \ w \rangle$  其中 n 为整数

位错强度  $|\vec{b}| = \frac{a}{n} \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$

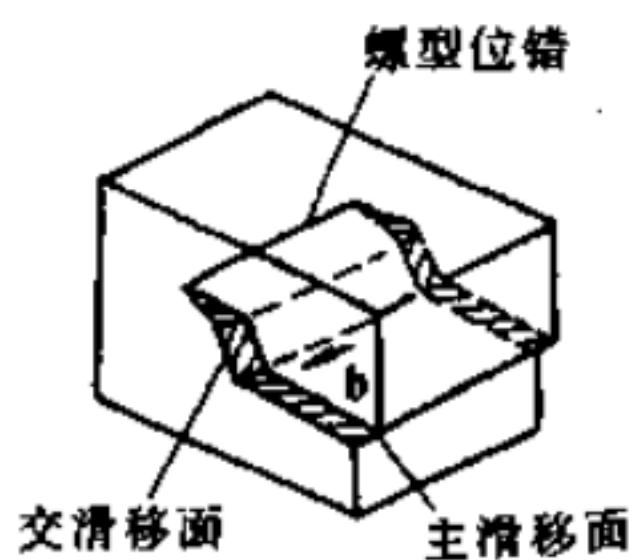
位错合并  $\vec{b}_1 = \frac{a}{n} \langle u_1 \ v_1 \ w_1 \rangle, \quad \vec{b}_2 = \frac{a}{n} \langle u_2 \ v_2 \ w_2 \rangle$

$$\vec{b} = \vec{b}_1 + \vec{b}_2 = \frac{a}{n} [(u_1 + u_2), (v_1 + v_2), (w_1 + w_2)]$$

### 3.2.3 位错的运动

#### 1.位错的滑移

螺形位错的交滑移：从原滑移面转移到与之相交的另一滑移面



螺形位错的双交滑移：

2.位错的攀移

3.位错的交割

### 3.2.4 位错的弹性性质（静力学）

1.位错的应力场

螺型位错的应力场

$$\begin{aligned}\tau_{yz} &= \tau_{zy} = \frac{Gb}{2\pi} \cdot \frac{x}{x^2 + y^2}, \\ \tau_{zx} &= \tau_{xz} = -\frac{Gb}{2\pi} \cdot \frac{y}{x^2 + y^2}, \\ \sigma_{xx} &= \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \tau_{xy} = \tau_{yx} = 0\end{aligned}$$

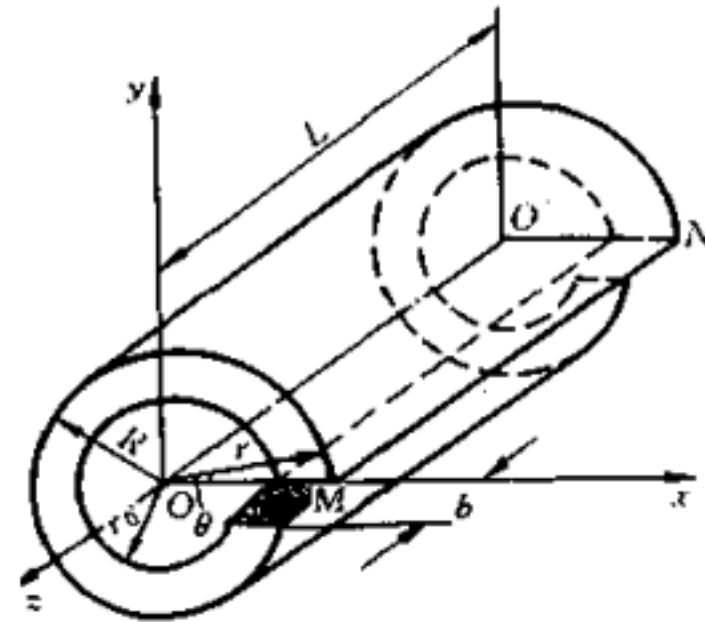
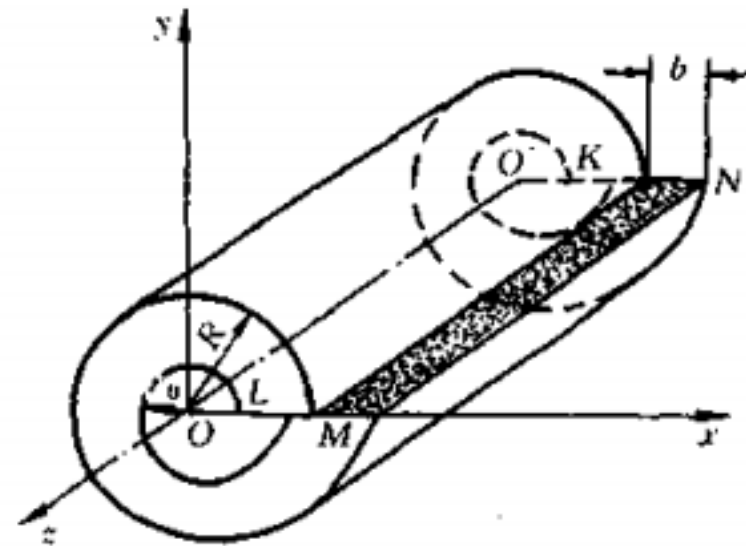


图 3.23 螺型位错的连续介质模型

刃型位错的应力场

直角坐标系：

$$\begin{aligned}\sigma_{xx} &= -D \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2}, \\ \sigma_{yy} &= D \frac{y(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}, \\ \sigma_{zz} &= \mu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}), \\ \tau_{xy} &= \tau_{yx} = D \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}, \\ \tau_{xz} &= \tau_{zx} = \tau_{yz} = \tau_{zy} = 0.\end{aligned}$$



圆柱坐标系：

$$\begin{aligned}\sigma_{rr} &= \sigma_{\theta\theta} = -D \frac{\sin\theta}{r}, \\ \sigma_{zz} &= -\nu(\sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta}), \\ \tau_{r\theta} &= \tau_{\theta r} = D \frac{\cos\theta}{r}, \\ \tau_{rz} &= \tau_{zr} = \tau_{\theta z} = \tau_{z\theta} = 0\end{aligned} \quad D = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)}$$

2.位错的应变能

位错周围点阵畸变引起弹性应力场导致晶体能量增加，这部分能量称为位错的应变能

$$E_e^m = E_e^e + E_e^s = \frac{Gb^2 \sin^2 \varphi}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0} + \frac{Gb^2 \cos^2 \varphi}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0} = \frac{Gb^2}{4\pi K} \ln \frac{R}{r_0}$$

$$K = \frac{1-\nu}{1-\nu \cos^2 \varphi}$$



混合位错角度因素：

螺  $K=1$  刃  $K=1-n$

应变能与  $b^2$  成正比，故具有最小  $b$  的位错最稳定  $b$ ，大的位错有可能分解为  $b$  小的位错，以降低系统能量。

错的存在使晶体处于高能的不稳定状态，可见位错是热力学不稳定的晶体缺陷。

### 3.位错的线张力

$$\tau b = \frac{T}{r} \approx \frac{Gb^2}{2r} \quad \text{或} \quad \tau = \frac{Gb}{2r}$$

### 4.作用在位错上的力

### 5.位错间的作用力

#### a.两平行螺形位错的交互作用

$$f_x = \tau_{yx} \cdot b_2 = \frac{Gb_1 b_2}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2},$$

$$f_y = -\sigma_{xx} \cdot b_2 = \frac{Gb_1 b_2}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2}$$

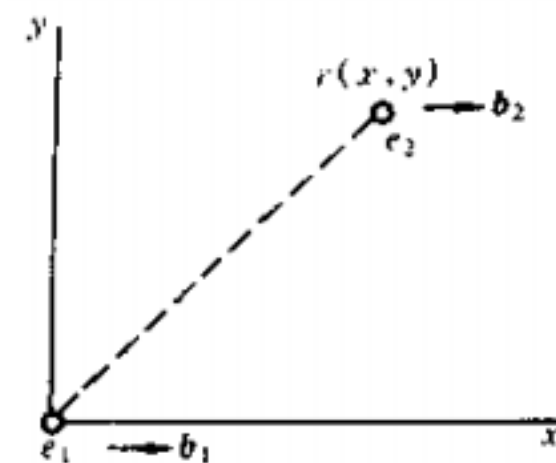
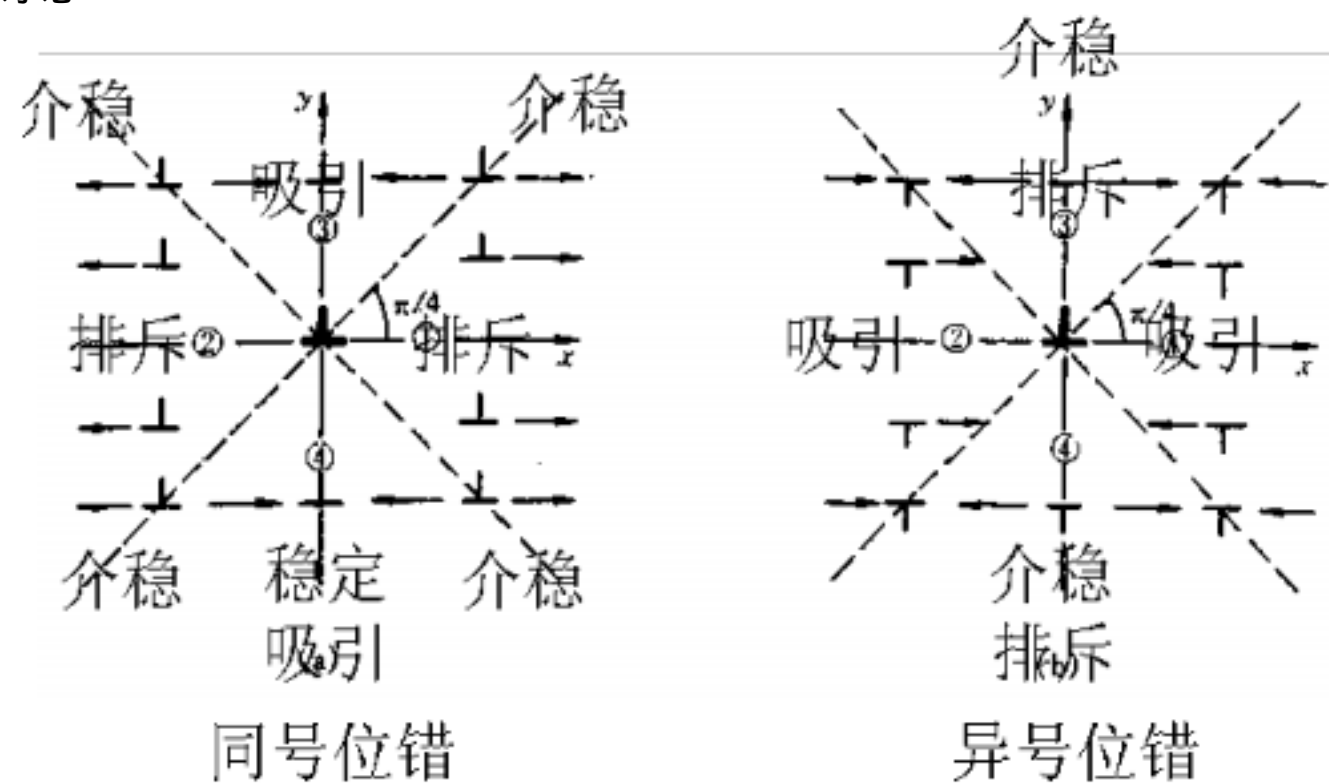


图 3.30 两平行刃型位错间的交互作用

### 两刃位错间作用力的讨论



### 3.2.5 位错的生成和增殖

#### 1.位错的密度

## 2.位错的生成

晶体生长过程中产生的位错：

- 1。成分不同 = 晶块点阵常数不同 = 位错过渡
- 2。晶块偏转、弯曲 = 位相差 = 位错过渡
- 3。晶体表面受到影响 = 台阶或变形 = 产生位错  
快速凝固 = 过饱和空位 = 聚集 = 位错  
热应力和组织应力 = 界面和微裂纹处应力集中 = 局部滑移 = 位错

## 3.位错的增殖

Frank-Read 位错源

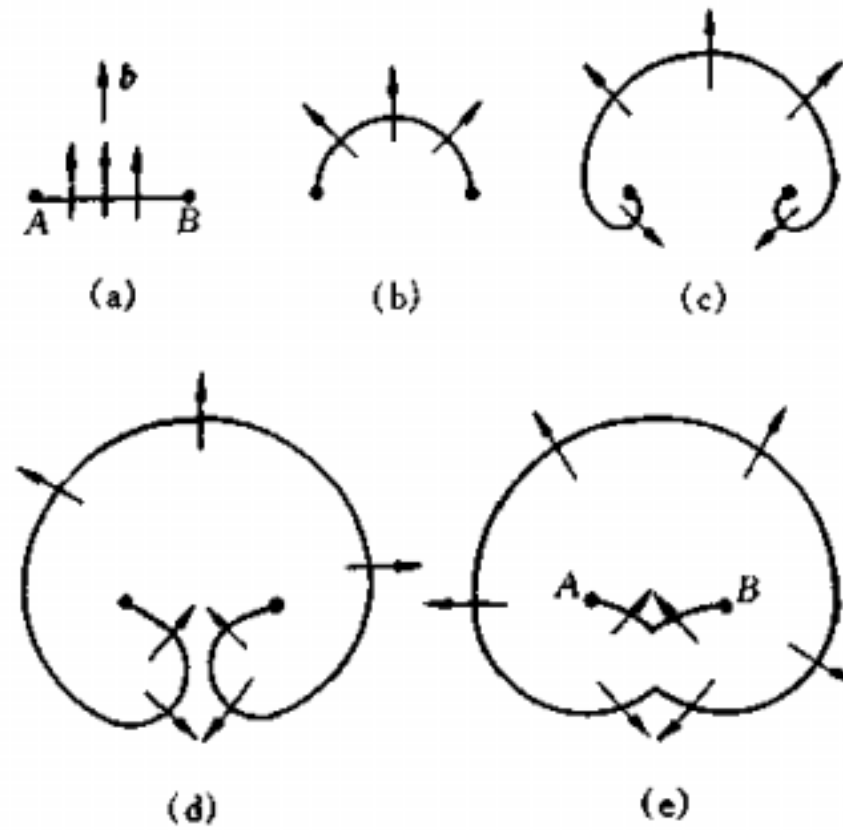


图 3.32 F-R 源动作过程

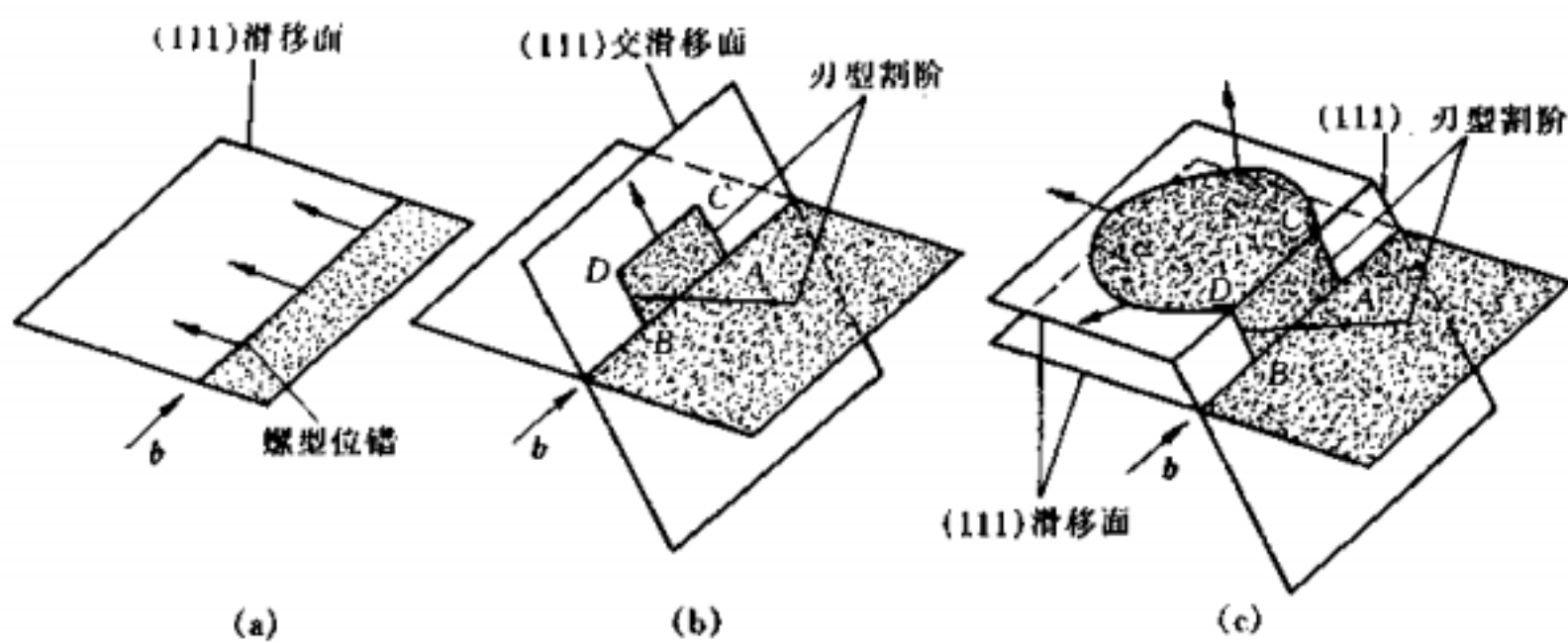


图 3.33 螺型位错通过双交滑移增殖

3.2.6 实际晶体结构中的位错

1.实际晶体中位错的伯氏矢量

典型晶体结构中的单位位错的伯氏矢量

表 3.1 典型晶体结构中单位位错的伯氏矢量				
结 构 类 型	柏 氏 矢 量	方 向	$ b $	数 量
简 单 立 方	$a\langle 100 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	$a$	3
面 心 立 方	$\frac{a}{2}\langle 110 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\frac{1}{2}\sqrt{2}a$	6
体 心 立 方	$\frac{a}{2}\langle 111 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\frac{1}{2}\sqrt{3}a$	4
密 排 六 方	$\frac{a}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	$a$	3

单位位错：伯氏矢量等于单位点阵矢量的位错

全位错：伯氏矢量等于点阵矢量或其整数倍的位错

不全位错：伯氏矢量不等于点阵矢量整数倍的位错

部分为错：伯氏矢量小于点阵矢量

2.堆垛层错

堆垛层错：实际晶体中的密排面的正常堆垛顺序遭到破坏

实际晶体中的堆垛顺序：密排原子面按一定顺序堆垛而成。

面心立方：

密排六方：

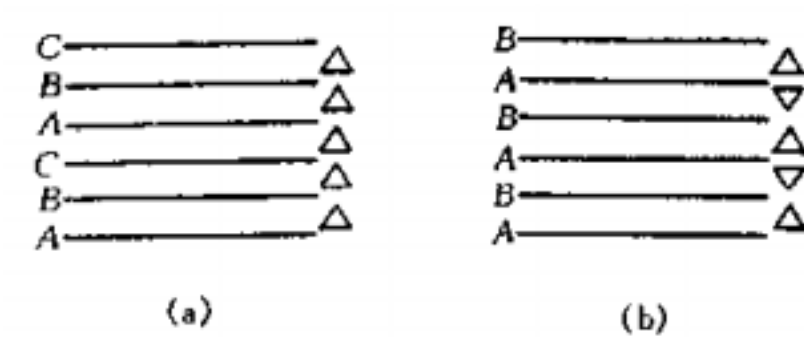


图 3.34 密排面的堆垛顺序  
(a) 面心立方结构 (b) 密排六方结构

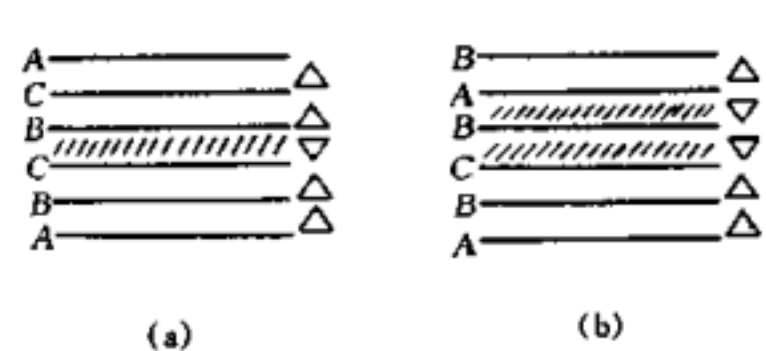


图 3.35 面心立方结构的堆垛层错  
(a) 抽出型 (b) 插入型

特点：一个插入型层错相当于两个抽出型层错

面心立方晶体中存在层错时相当于在其间形成了一薄层的 hcp 晶体结构

3.不全位错

不全位错：堆垛层错与完整晶体的分界线（ b 矢量不等于点阵矢量），不全位错与堆垛层错有关。

Fcc 晶体中两种重要的不全位错：

肖克莱（Schckley）不全位错（可动位错）：

特点：1) b 矢量永远平行于层错面

2) 层错为一平面 => 其边界在一平面内

3) 可以为刃型、螺形、混和位错

4) 滑移的结果是层错面的扩大或缩小。但不能攀移，因它必须和层错始终相连

弗兰克 ( Frank) 不全位错 ( 固定位错 )

- 特点：
- a)  $(a/3)\langle 111 \rangle$  , 纯刃型位错
  - b) 不能在滑移面上滑移, 只能攀移
  - c) 属不动位错 ( sessile dislocation)

#### 4.位错反应

- 1) 几何条件： b 矢量总和不变
- 2) 能量条件：反应降低位错总能量

#### 5.面心立方晶体中的位错

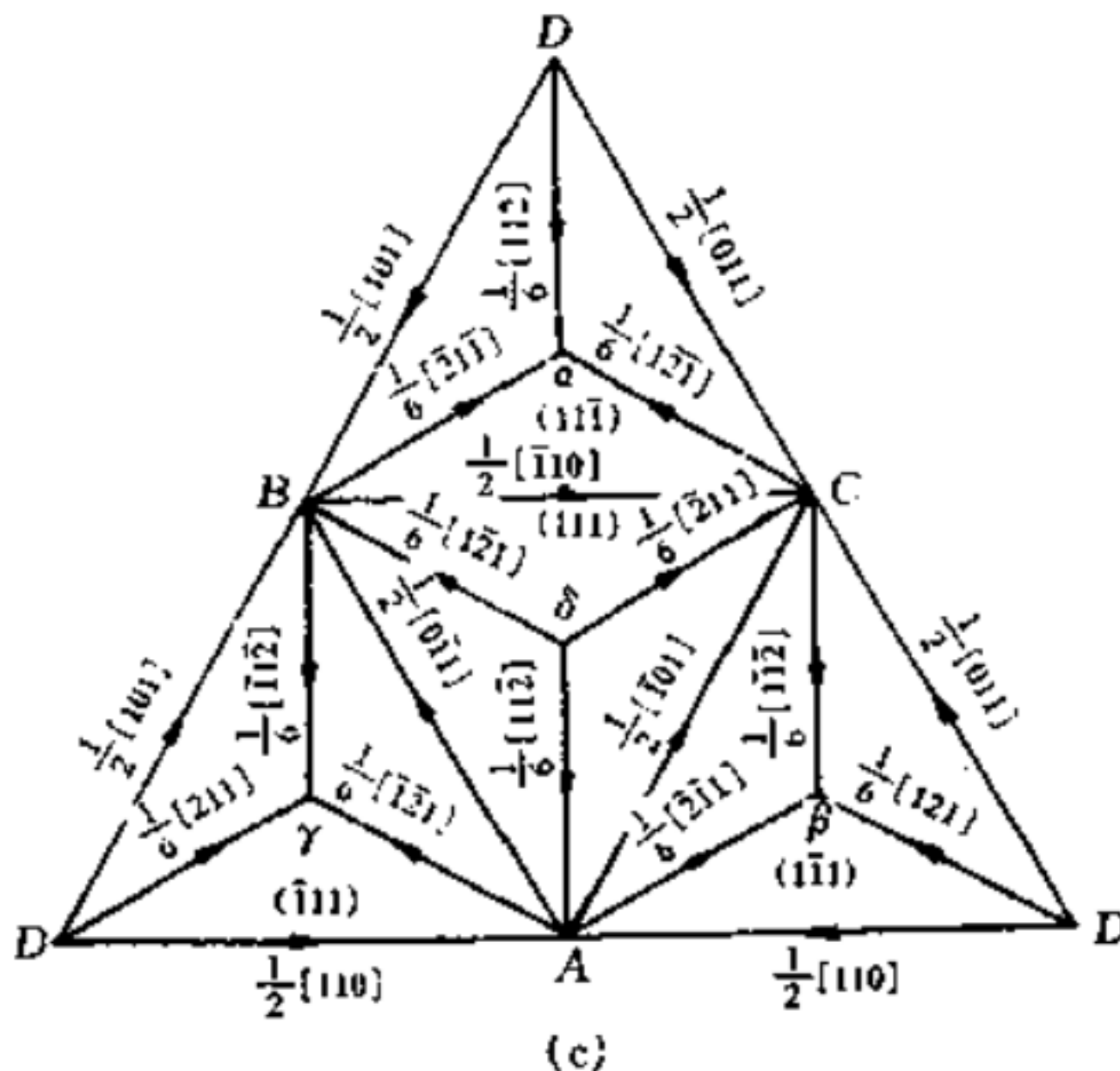
汤普森四面体 ( 1) 四个面即为 4 个可能的滑移面  $(111), (-1,1,1), (1,-1,1), (1,1,-1)$

(2) 6 条棱边代表 12 个晶向, 即 FCC 中所有可能的 12 个全位错的 b 矢量

每个顶点与其中心的连线共代表 24 个  $(a/6)\langle 112 \rangle$  肖克莱不全位错的 b 矢量

4 个顶点到它所对的三角形中点连线代表 8 个  $(a/3)\langle 111 \rangle$  弗兰克不全位错的 b 矢量

4 个面中心相连即为  $(a/6)\langle 110 \rangle$  压杆位错



#### b.扩展位错

一种特殊的位错组态, 系由两个不全位错以及在两个不全位错之间的一片层错所构成。一般由全位错分解而成。

扩展位错：通常把一个全位错分解为两个不全位错中间夹着一个堆垛层错的整个位错组态称为扩展位错

$$\frac{a}{2} [101] \rightarrow \frac{a}{6} [112] + \frac{a}{6} [2\bar{1}1]$$

(1) 扩展位错的宽度：

$$d = \frac{G(\bar{b}_1 \cdot \bar{b}_2)}{2\pi\gamma}$$

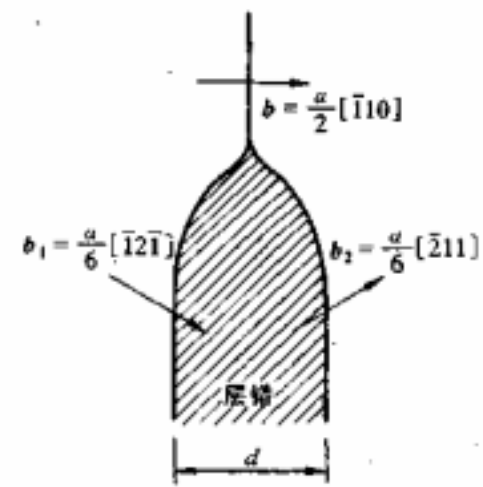
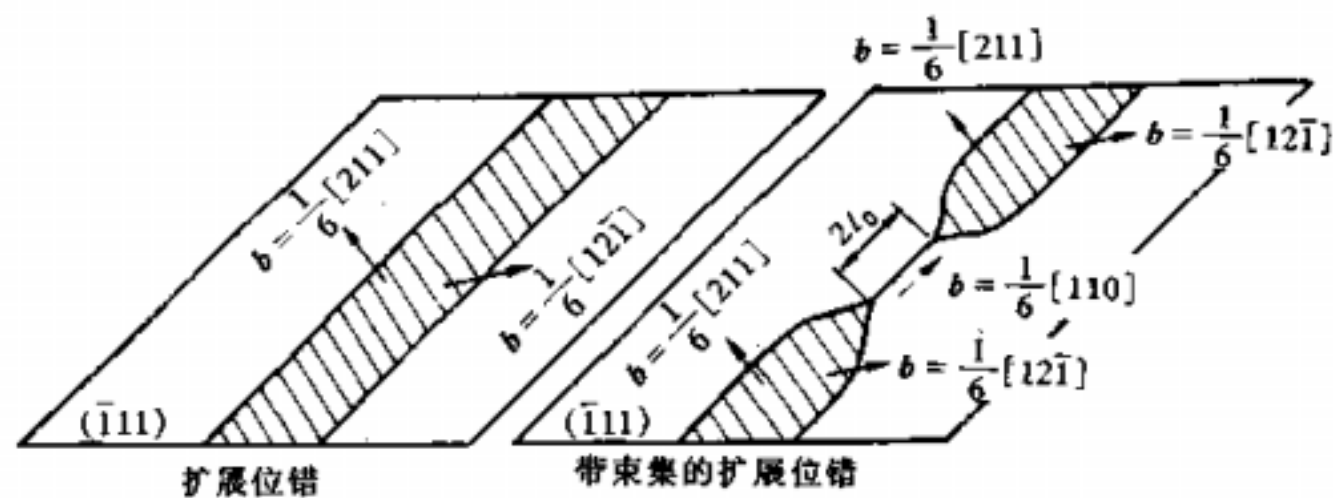
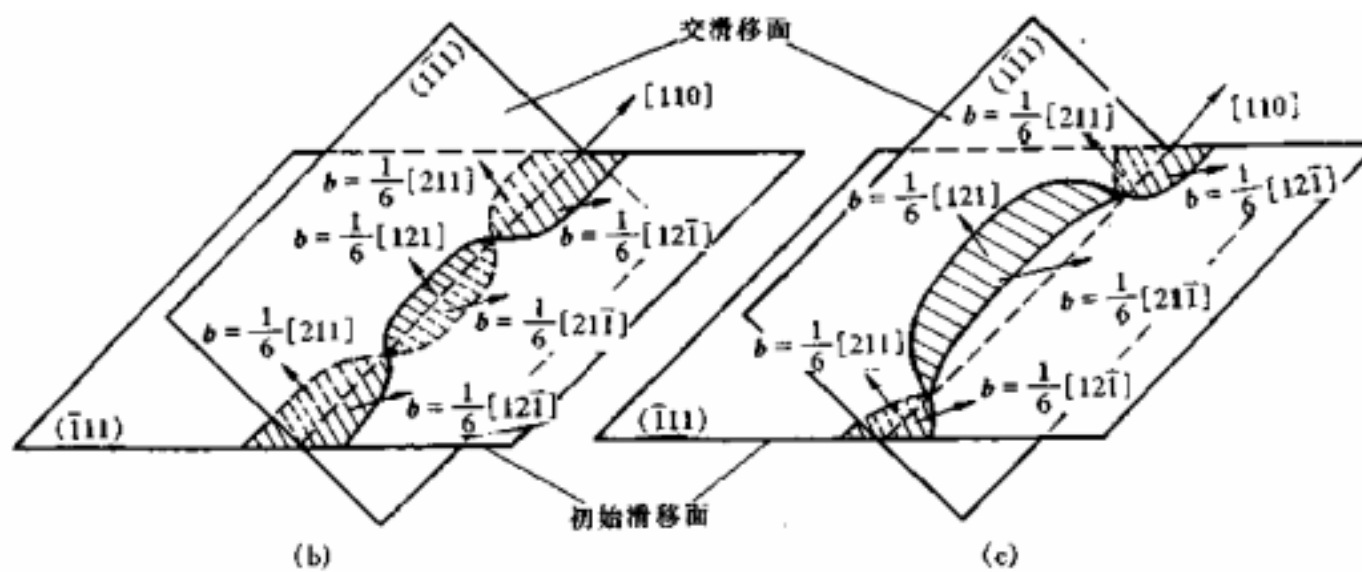


图 3.42 面心立方晶体中的扩展位错

(2) 扩展位错的束集：在外切应力作用下，层错宽度减小至零，局部收缩成原来的全位错：位错扩展的反过程



(3) 扩展位错的交滑移

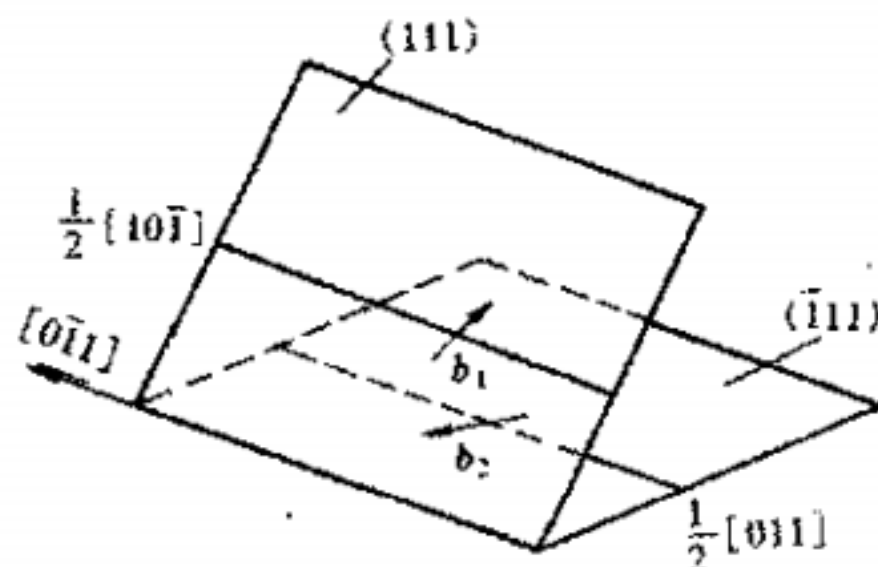


扩展位错 => 束集 => 交滑移 => 重新扩展（在新滑移面上）

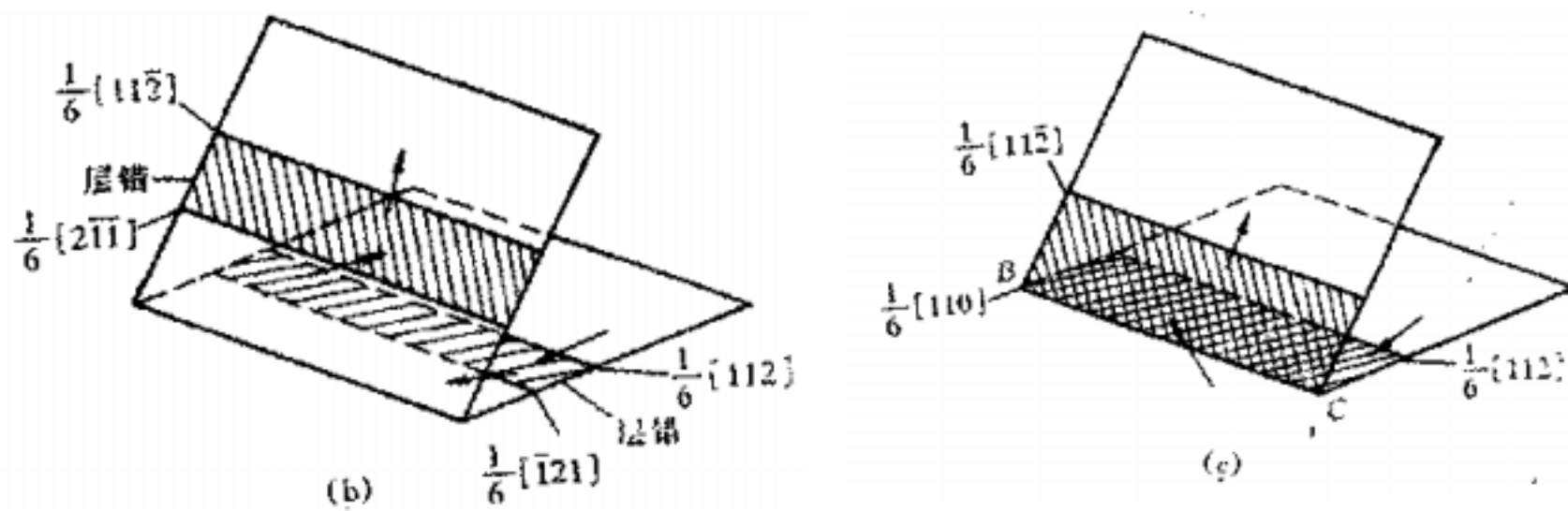
扩展位错的交滑移比全位错困难，层错能越低，扩展位错越宽，交滑移越困难

c. 位错网络

d. 面角位错







面角位错对面心立方的加工硬化可起重大作用

## 6.其他晶体中的位错

### a.体心立方晶体中的位错

单位位错： $(a/2)\langle 111 \rangle$ ，滑移方向  $\langle 111 \rangle$ ，通常可能的滑移面有  $\{110\}$ ， $\{112\}$ ， $\{123\}$ ，随成分、温度及变形速度而异。

交滑移  $\Rightarrow$  滑移线呈波纹形  $\Leftarrow$  层错能高，不易出现扩展位错

滑移切应力的不对称性

$\langle 111 \rangle$ 螺位错的核心具有独特的性质

## 3.3 表面及界面

界面包括：外表面（自由表面）和内界面

表面：固体与气体或液体的分界面

界面：几个原子层厚，原子排列于成分不同于内部

### 3.3.1 外表面

表面能：定义为形成单位面积的新表面所需做的功

### 3.3.2 晶界和亚晶界

晶界：属于同一固相但位向不同的晶粒之间的界面（内界面）

晶界具有 5 个自由度：两晶粒的位相差（3），界面的取向（2）

#### 1.小角度晶界

A 小 角 度 晶 界	{	对称倾斜晶界：由一系列平行的刃形位错所构成
		$D = \frac{b}{2 \sin \frac{\theta}{2}} \quad \text{当 } \theta \text{ 很小时, } \sin \frac{\theta}{2} \approx \frac{\theta}{2} \quad \therefore D = \frac{b}{\theta}$
		不对称倾斜晶界：可看成由两组柏氏向量 $\perp$ 的位错交错排列而成
		$D_{\perp} = \frac{b_{\perp}}{\theta \sin \varphi} \quad D_{\parallel} = \frac{b_{\parallel}}{\theta \cos \varphi}$
		扭转晶界：可看成是由互相交叉的螺型位错所组成

扭转晶界：一般小角度晶界都可看成两部分晶体绕某一轴旋转一角度而形成，

不过该转轴即

不平行也不垂直晶界，故可看成一系列刃位错，螺位错或混合位错的网络组成。

## 2.大角度晶界

大角度晶界：相邻晶粒在交界处的形状不是光滑的曲面，而是由不规则台阶组成的

重合位置点阵

## 3.晶界能

晶界能：形成单位面积晶面时，系统自由能的变化，即  $dF/dA$

晶界的界面能的测量

$$\frac{\gamma_{12}}{\sin \Phi_{12}} = \frac{\gamma_{23}}{\sin \Phi_{23}} = \frac{\gamma_{31}}{\sin \Phi_{31}}$$

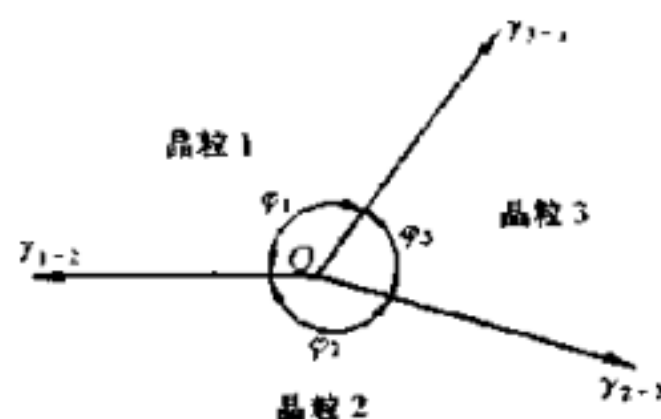


图 3.67 三个晶界相交于一直线  
(垂直于图面)

## 4.晶界特性

- 1) 晶界处点阵畸变大，存在晶界能，故晶粒长大和晶界平直化是一个自发过程
- 2) 晶界处原子排列不规则 阻碍塑性变形 Hb, sb (细晶强化)
- 3) 晶界处存在较多缺陷(位错、空位等) 有利原子扩散
- 4) 晶界能量高 固态相变先发生，d 形核率
- 5) 晶界能高 晶界腐蚀速度

亚晶界：每个晶粒有时又由若干个位向稍有差异的亚晶粒所组成，相邻亚晶粒间的界面称为亚晶界。

事实上每个晶粒中还可分成若干个更为细小的亚晶粒(0.001mm)，亚晶粒之间存在着小的位相差，相邻亚晶粒之间的界面成为亚晶界。亚晶粒更接近于理想的单晶体。

位相差一般小于 2 度，属于小角度晶界，具有晶界的一般特征。

### 3.3.3 孪晶界 Twin boundary

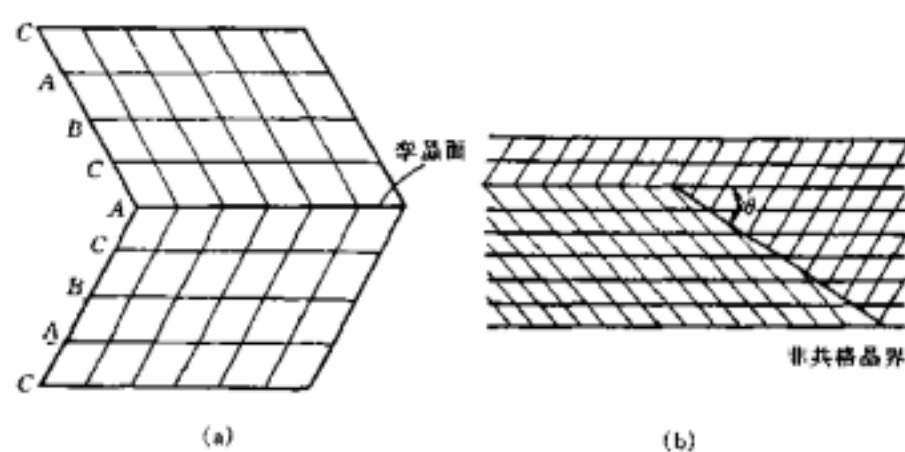
孪晶——指两个晶体(或一个晶体的两部分)沿一个公共晶面构成对称的位相关系，这两个晶体就称为孪晶，这个公共的晶面即成为孪晶面

共格孪晶界：即孪晶面，其上的原子同时位于两侧晶体点阵的节点上，为两者共有。无畸变的完全共格界面，界面能(约为普通晶界能 1/10)很低很稳定

非共格孪晶界：孪晶界相对于孪晶面旋转一角度，其上的原子只有部分为两者共有，原子错排较严重，孪晶能量相对较高，约为普通晶界的 1/2

孪晶的形成：

- 1.形变孪晶：连续的  $(1/6)\langle 112 \rangle$  类型的滑移
- 2.生长孪晶
- 3.退火孪晶



孪晶的形成与堆垛层错密度相关，如 fcc 的 {111} 面发生堆垛层错时为 ABCACBACBA

CAC 处为堆垛层错

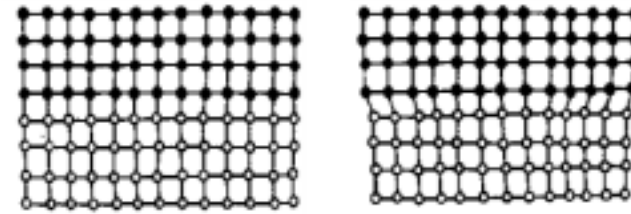
孪晶与层错密切相关 一般层错能高的晶体不易产生孪晶

### 3.3.4 相界

相界 : 具有不同结构的两相之间的分界面称为相界

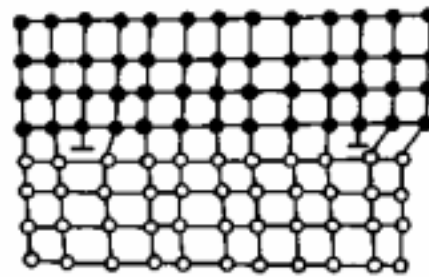
共格界面 : 界面上的原子同时位于两相晶格的

的节点上，弹性畸变



半共格相界 : 两相结构相近而原子间距相差较大时，  
部分保持匹配

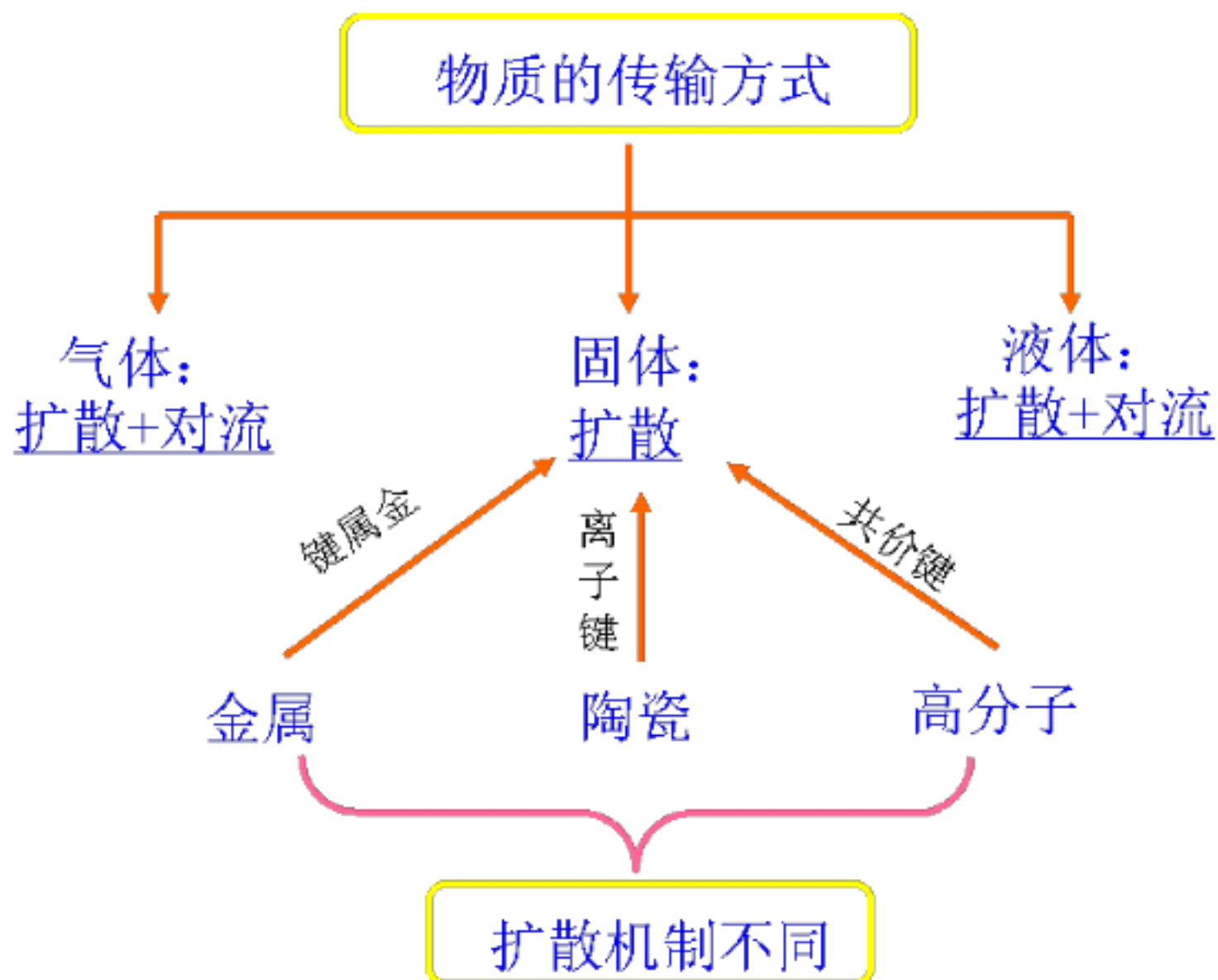
错配度 :  $\delta = \frac{a_\alpha - a_\beta}{a_\alpha}$



位错间距 :  $D = a_\beta / \delta$

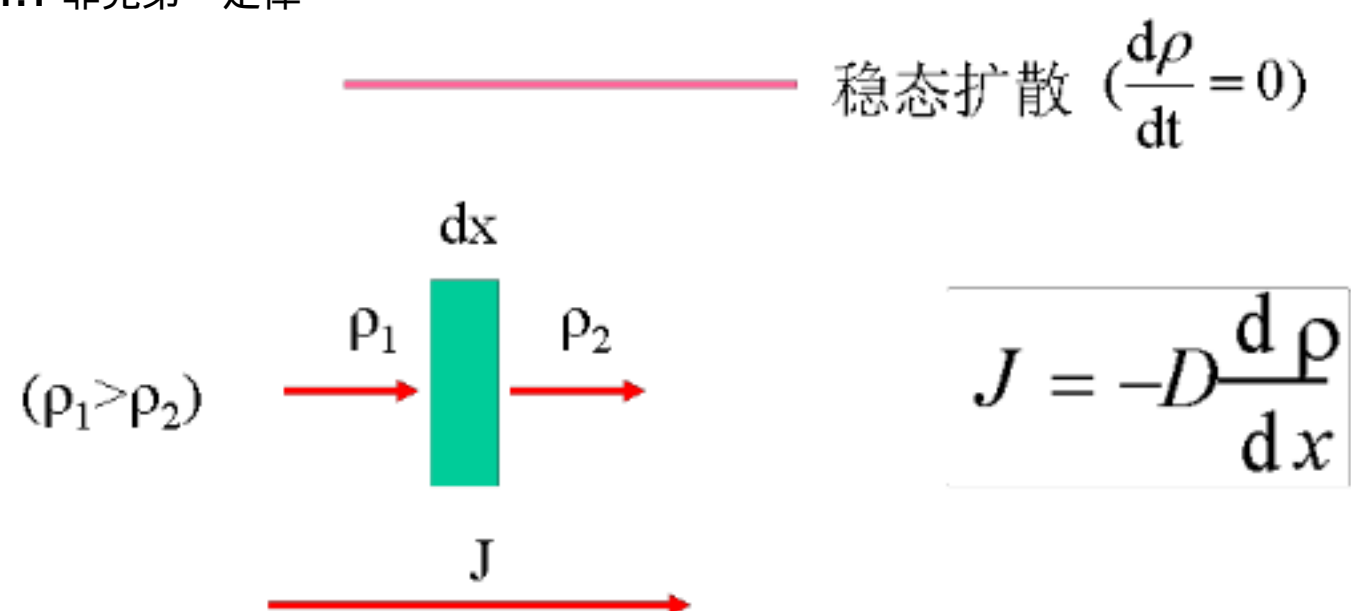
非共格相界 : 两相在界面处的原子排列相差很大，相界与大角度晶界相似

## 第 4 章 固体中原子及分子的运动



### 4.1 表象理论（扩散的宏观规律）

#### 4.1.1 菲克第一定律



$J$ : 扩散通量(mass flux),  $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$

$D$ : 扩散系数(diffusivity),  $\text{m}^2/\text{s}$

$\rho$ : 质量浓度,  $\text{kg}/\text{m}^3$

$\frac{d\rho}{dx}$ : 浓度梯度

#### 4.1.2 菲克第二定律

#### 4.1.3 扩散方程的解

##### 1. 两端成分不受扩散影响的扩散偶

##### 2. 一端成分不受扩散影响的扩散体

#### 3 衰减薄膜源

#### 4.成分偏析的均匀化

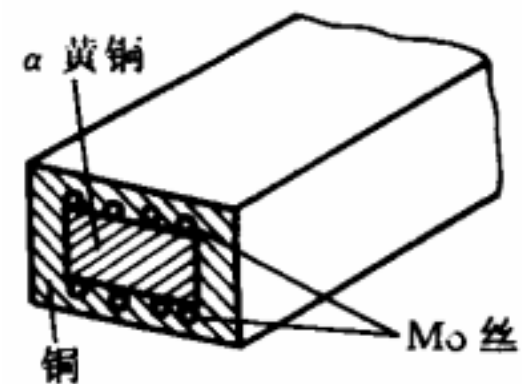
固溶体合金在非平衡凝固条件下，晶内会出现枝晶偏析，由此对合金性能产生不利的影响。通常需通过均匀化扩散退火来削弱这种影响。这种均匀扩散退火过程中组元浓度的变化可用菲克第二定律来描述。

#### 4.1.4 置换型固溶体中的扩散

对于置换型溶质原子的扩散，由于溶剂与溶质原子的半径相差不会很大，原子扩散时必须与相邻原子间作置换，且两者可动性大致属于同一数量级，因此，必须考虑溶质和溶剂原子的不同扩散速率。



这种由于 Cu、Zn 不同的扩散速率导致钼丝移动的现象叫柯肯达尔效应。  
相同的现象也出现在 Ag-Au , Ag-Cu , Au-Ni , Cu-Al 等扩散偶中。



#### 4.1.5 扩散系数 $D$ 与浓度相关时的求解

侯野面：扩散偶中通过它的两组元的反向通量相等 (通量等，方向反，净通零 )

## 4.2 扩散的热力学分析

$$D = kTB_i \frac{\partial \ln \alpha_i}{\partial \ln x_i} = kTB_i \left(1 + \frac{\partial \ln r_i}{\partial \ln x_i}\right)$$

$$D = kTB_i$$

## 4.3 扩散的原子理论

### 4.3.1 扩散机制

1. 交换机制
2. 间隙机制
3. 空位机制
4. 晶界扩散及表面扩散

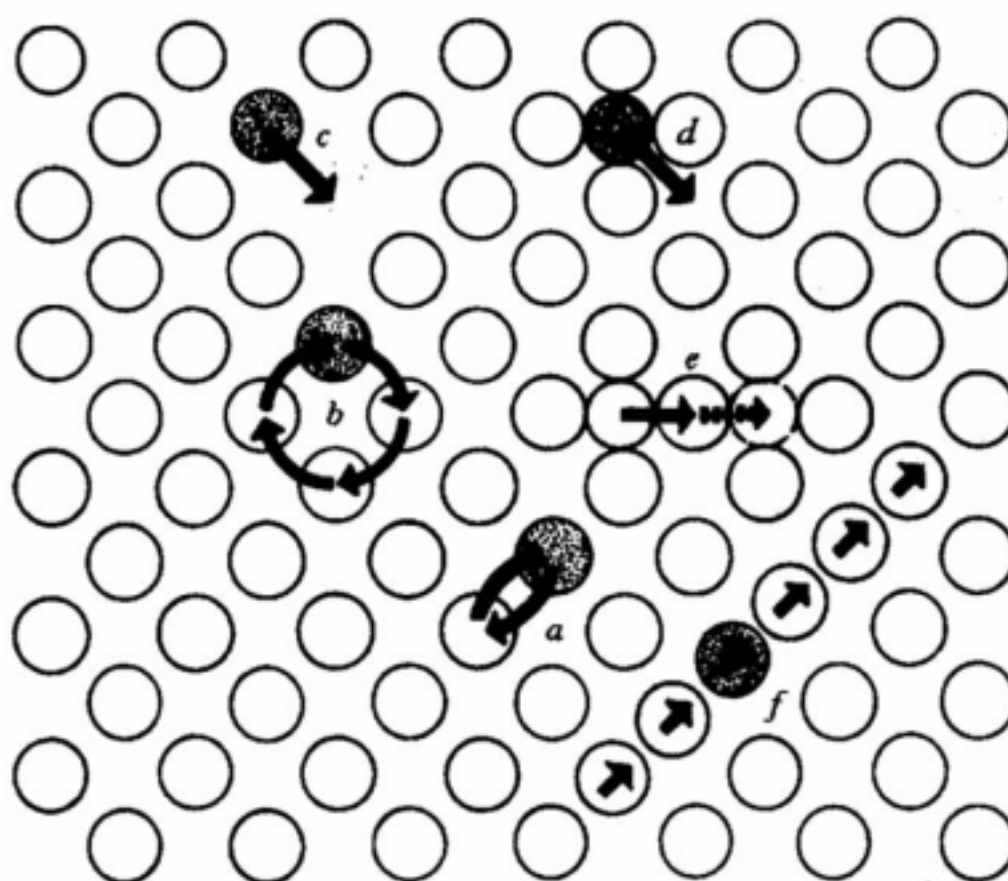


图 4.8 晶体中的扩散机制  
a—直接交换 b—环形交换 c—空位 d—间隙 e—推填 f—挤列

### 4.3.2 原子跳跃和扩散系数

$$D = P d^2 \Gamma$$

对于间隙型扩散

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta U}{kT}\right) = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{kT}\right) \quad Q = \Delta U$$

对于置换扩散或自扩散，扩散机制是空位机制，因此还需考虑空位的形成能。

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta U_v - \Delta U}{kT}\right)$$

由此可知：置换扩散除需要原子迁移能外，还比间隙扩散增加了一项空位形成能。

阿累尼乌斯方程：

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

## 4.4 扩散激活能

通过对阿累尼乌斯方程两边求导，有

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{RT}$$

一般认为  $D_0$  与  $Q$  和温度  $T$  无关，因此  $\ln D$  与  $1/T$  呈线性关系，通过对  $\ln D$  与  $1/T$  作图如图所示，则图中直线斜率即为  $-Q/R$ 。

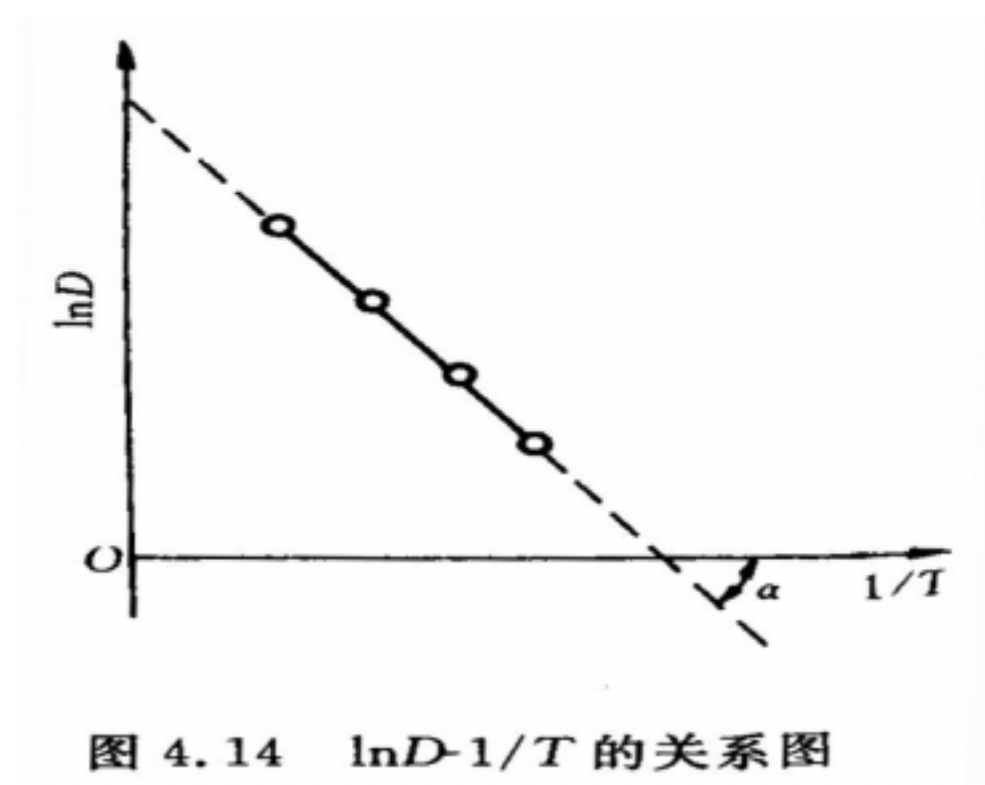


图 4.14  $\ln D-1/T$  的关系图

## 4.5 无规行走与扩散距离

原子的平均迁移值（扩散距离）还与跳跃次数  $n$  的平方根成正比：

$$\sqrt{R_n^2} = \sqrt{nt} \quad n = \Gamma t$$

## 4.6 影响扩散的因素

### 1. 温度

温度是影响扩散速率的主要因素，温度越高，原子热激活能越大，扩散系数越大。

### 2. 固溶体类型

不同类型的固溶体，原子的扩散机制是不同的。

间隙固溶体中溶质原子的扩散速度要高于置换固溶体中的溶质原子。

### 3. 晶体结构

晶体结构对扩散的主要体现以下几方面：

溶质在致密度低的晶体中的扩散速率大于致密度高的晶体；

固溶体溶解度大，有利于促进扩散；

晶体的对称性越低，扩散各向异性越显著。

### 4. 晶体缺陷

晶界、表面和位错等晶体缺陷对扩散起着快速通道的作用，这是由于晶体缺陷处点阵畸变较大，原子处于较高的能量状态，易于跃迁，故扩散激活能较小。

### 5. 化学成分

不同金属的自扩散激活能与熔点、熔化潜热、体积膨胀或压缩系数相关，熔点高的金属自扩散激活能大。

扩散系数与溶质的浓度有关。

第三组元可能提高也可能降低二元合金原子扩散速度，或者几乎无作用，特别应注意第三组元引起的上坡扩散，如下图所示：

### 6. 应力的作用

## 4.7 反应扩散

反应扩散：通过扩散形成新相的现象。

4.8 离子晶体中的扩散

离子扩散只能依靠空位来进行，而且空位的分布也有其特殊性。由于分开一对异类离子将使静电能大大增加，为了保持局部电荷平衡，需要同时形成不同电荷的两种缺陷：肖脱基型空位和弗兰克尔型空位。  
肖脱基型空位——等量阳离子和阴离子空位的无序分布。

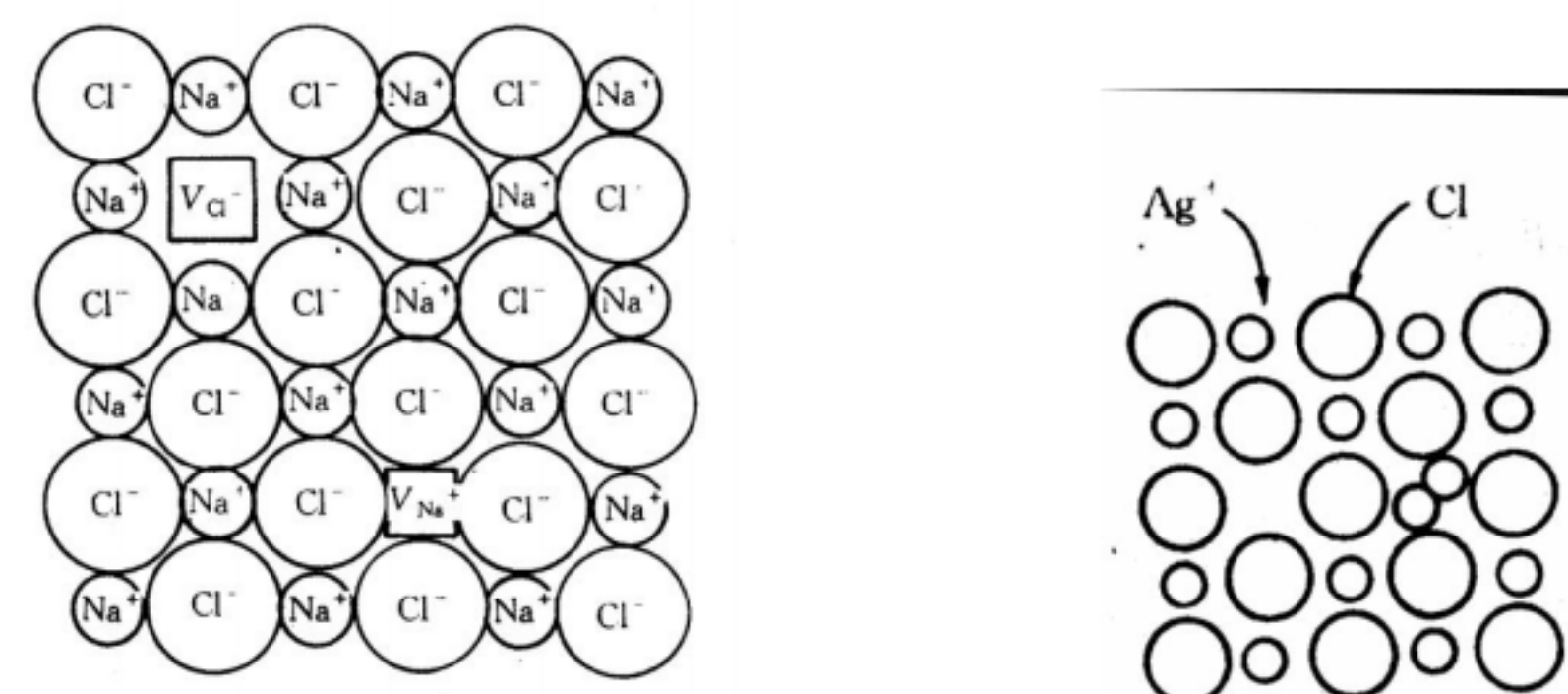


图 3.3 NaCl 点阵中(100)面上离子位置及空位分布的示意图

弗兰克尔型空位——形成阳离子空位或阴离子空位的电荷将由形成间隙阳离子或间隙阴离子来补偿，这种无序态的缺陷组合被称为弗兰克尔型空位。

4.9 高分子的分子运动

高分子的聚合方法  
高分子是一种以共价键连接大量重复结构单元所形成的长链结构为基础的化合物。  
高分子是由分子链组成的。分子链中的原子之间、链节之间的相互作用是强的共价键结合。这种结合力为分子链的主价力，它的大小取决于链的化学组成。分子链之间的相互作用是弱的范德华力和氢键。这类结合力为次价力，约为主价力的 1% ~ 10%。但因为分子链特别长，故总的次价力常常超过主价力。

4.9.1 分子链运动的起因及其柔顺性

- 1.单键内旋导致分子在空间中的不同形态——构象；
- 2.单键内旋越自由，高分子链可动性（柔顺性）越好；
- 3. 链段 是高分子独立运动的基本单元；
- 4.链段的长度 ( l<sub>p</sub>)可以表征高分子链的柔顺性。

$$l_p = l \exp(\frac{\Delta \epsilon}{kt})$$

高分子的分子运动大致可分为大尺寸单元和小尺寸单元两种。前者是指整个高分子链，后者是指链段或链段以下的小运动单元。

4.9.3 分子的运动方式及其结构影响因素

单键内旋转或链段的柔顺性取决于高分子的结构和其所处的环境（温度、压力、介质等）。

影响高分子链柔顺性的结构因素主要有以下三方面：

#### 1. 主链结构

主链全由单键组成时，因单键可内旋转，使分子链显示出很好的柔顺性。

主链中含有芳杂环时，由于它不能内旋转，所以柔顺性很差，刚性较好，能耐高温。

带有双键的高分子链不能内旋转，但柔顺性增大。

#### 2. 取代基的特性

取代基极性的强弱对高分子链的柔顺性影响很大。取代基的极性越强，高分子链的柔顺性越差。

取代基的对称性对柔顺性也有显著影响。对称分布将使柔顺性增大。

#### 3. 链的长度

高分子链的长度和分子量相关，分子量越大，分子链越长。若分子链很短，可以内旋转的单键数目很少，分子的构象很少，必然出现刚性，所以低分子物质都没有柔顺性。如果链比较长，单键数目较多，整个分子链可出现众多的构象，因而分子链显示出柔顺性。不过，当分子量增大到一定数值，也就是说，当分子的构象数服从统计规律时，分子量对柔顺性的影响就不存在了。

#### 4. 交联的影响

交联较少，交联点间的长度大于链段的长度，有好的柔顺性；

交联较多，交联点间的长度小于链段的长度，不存在柔顺性。

#### 5. 结晶度

### 4.9.3 高分子不同力学状态的分子运动解说

高分子链的几何形状主要有线型、支化型和体型（三维网状）等三类。高分子的聚集态结构主要有晶态结构、非晶体结构、取向态结构、液晶态结构，以及织态结构。

#### 1. 线型非晶态高分子的三种力学状态

根据试样的力学性质随温度变化的特征，可把线型非晶态高分子按温度区域划分为三种不同力学状态：玻璃态、高弹态和粘流态，如下图所示：

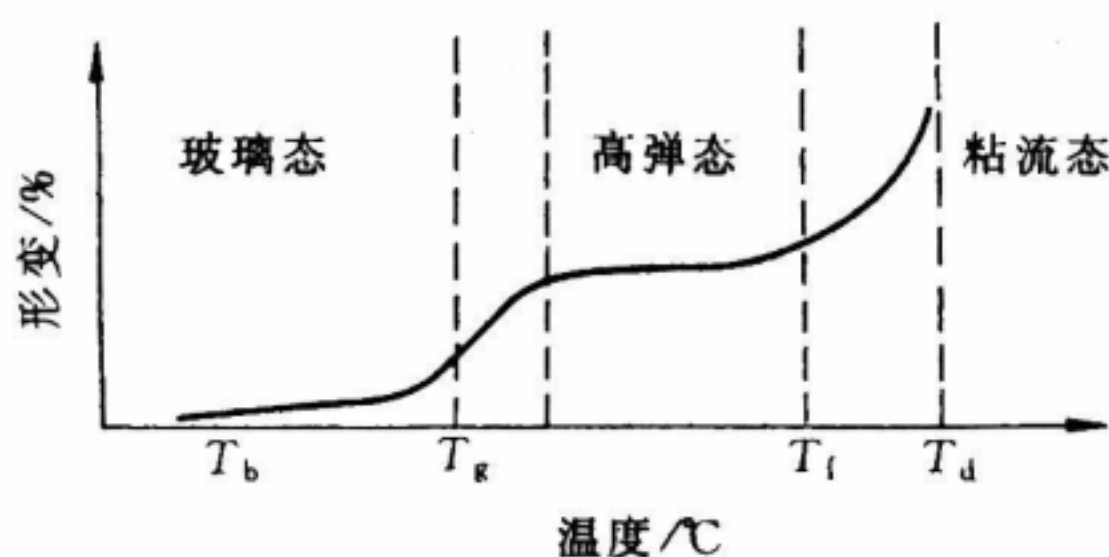


图 4.25 线型非晶态高分子的形变-温度曲线

#### 2. 体型非晶态高分子的力学状态

#### 3. 结晶高分子的力学状态

结晶高分子的力学行为将受到晶区和非晶区的共同影响，其力学状态将随分子量的不同而发生变化，主要特点是，它的高弹态可分为皮革态和橡胶态。



# 第 5 章 材料的形变和再结晶



材料不同，其弹、塑性性能差异很大  
塑性变形，对锻、轧、拉、挤有重要作用，对铸造、热处理则 要尽量避免

## 5.1 弹性和粘弹性

5.1.1 弹性变形的本质  
弹性变形：指外力去除后能够完全恢复的那部分形变（可逆性）  
本质：可从原子间结合力的角度来了解之

5.1.2 弹性变形的特征和弹性模量  
应力 -应变关系 (Stress-Strain behavior)  
虎克定律 (Hooke ' s law)

弹性模量 E (Elastic modulus)：表征晶体中原子间结合力强弱的物理量，反映原子间的结合力,是组织结构不敏感参数。对晶体而言，系各向异性  
沿原子最密排的晶向 Emax 沿原子最疏的晶向 Emin  
工程上 E 系材料刚度的度量  
弹性变形量随材料不同而异

### 5.1.3 弹性的不完整性

- 1. 包申格效应 ( Bauschinger effect )  
经预先加载产生少量变形 ( <4% )  
而后同向加载则  
而后反向加载则
- 2. 弹性后效 ( Elastic after - effect )  
在弹性极限 范围内，应变滞后于外加应力，并和时间有关的现象
- 3. 弹性滞后 ( Elastic lag )  
由于应变落后于应力，在 曲线上加载曲线与卸载线不重合，而形成一封闭回线
- 4. 循环韧性

5.1.4 粘弹性  
粘弹性现象：一些非晶体，有时甚至多晶体，在比较小的应力时可以同时表现出弹性和粘性  
既与时间有关，又具有可回复的弹性变形性质高分子材料的重要力学特性之一

## 5.2 晶体的塑性变形

### 5.2.1 单晶体 ( Single Crystal ) 的塑性变形

#### 1. 滑移 ( Slip )

##### a. 滑移线和滑移带

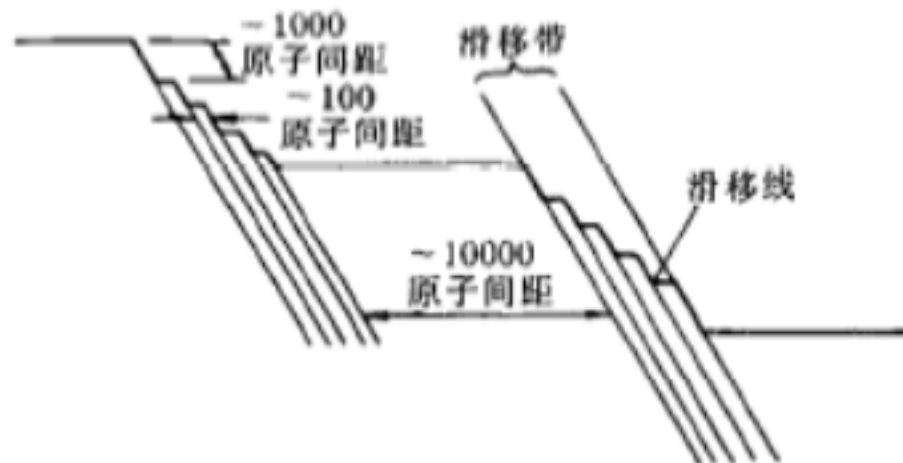
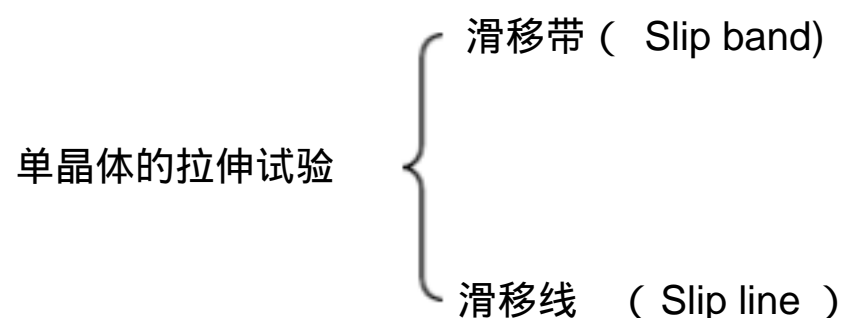


图 5.7 滑移带形成示意图

##### b. 滑移系

滑移面和滑移方向往往是晶体中原子排列最密的晶面和晶向，这是因为原子密度最大的晶面其面间距最大，点阵阻力最小

fcc :	滑移面 {111}	滑移方向 <110>	
bcc:	< T <sub>m</sub> /4	{112}	
	T <sub>m</sub> /4 ~ T <sub>m</sub> /2	{110}	<111>
	0.8T <sub>m</sub>	{123}	
hcp:	{0001}	<1120>	c/a 1.633
	{0001}, {1010}, {1011}	<1120>	c/a 1.633

滑移系 : 晶体中一个滑移面和该面上一个滑移方向组成

晶体结构不同，滑移系的数目不同 ( Number of slip systems )

fcc : {111} 有四组，而每个 (111) 面上共有三个 [110]，故共有  $4 \times 3 = 12$  个滑移系

bcc : {110} 面共有 6 组，每个 {110} 上有 2 个 <111> 方向

12 组 {112} 1 个

24 组 {123} 1 个

故共有  $6 \times 2 + 12 \times 1 + 24 \times 1 = 48$  个滑移系

hcp : 1 个 (0001) 面 3 个

一般滑移系愈多，滑移过程中可能采取的空间取向也就愈多，这种材料的塑性就愈好。

##### c. 滑移所需临界分切应力

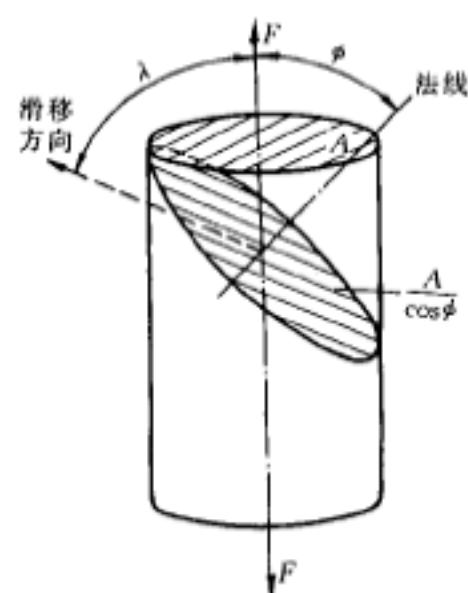


图 5.8 计算分切应力的分析图

##### d. 晶体在滑移时的转动



### e. 多系滑移

外力下，滑移首先发生在分切应力最大，且 的滑移系 - 原始滑移系（primary slip system）上。但由于伴随晶体转动 → 空间位向变化 → 另一组原取向不利（硬取向）滑移系逐渐转向比较有利的取向（软取向），从而开始滑移，形成两组（或多组）滑移系同时进行或交替进行，称为多系滑移。

综上所述，滑移变形的特点：

- ）滑移变形系不均匀的切变，它只集中在某些晶面上；
- ）滑移结果两部分晶体产生相对移动，移动的距离 =  $nb$ ，仍保持晶体学的一致性；
- ）沿着一定的晶面和晶向进行，滑移系较多的材料为（fcc）一般具有较好塑性；
- ）在切应力作用下，且  $\tau > \tau_c$ ；
- ）滑移同时，滑移面和滑移方向将发生转动；
- ）实质位错沿滑移面的运动过程

### f. 滑移的位错机制

派-纳（P-N）力：位错运动时需要越过一个势垒，即会遇到点阵阻力

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

## 二 孪生

滑移系较少的 hcp，或在低温下或者当滑移受阻时晶体会以另一种变形方式——孪生变形进行

### a. 孪生变形过程

孪生是在切应力作用下沿特定的晶面与晶向产生的均匀切变。发生孪生的区域称为孪晶带（twin band）。

变形与未变形两部分晶体合称为孪晶

均匀切变区与未切变区的分界面称为孪晶界

孪生面的移动方向称为孪生方向

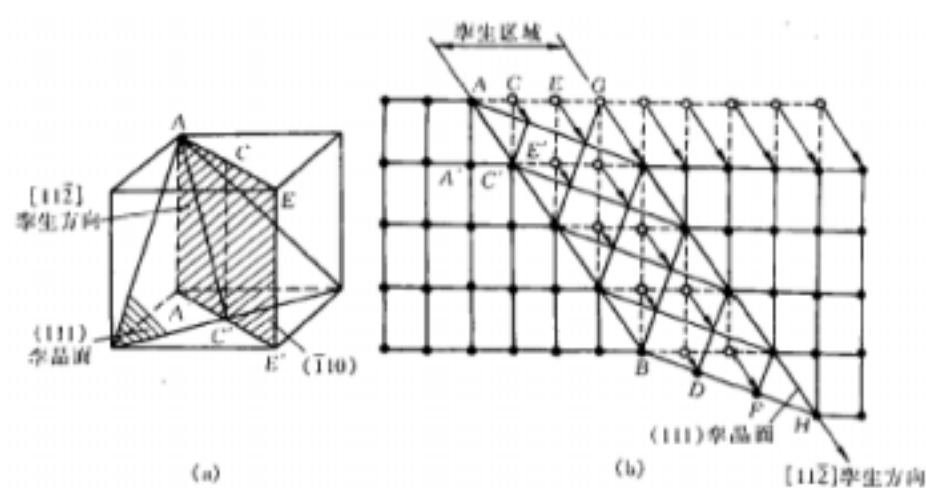


图 5.16 面心立方晶体孪生变形示意图

不同晶体结构往往有不同孪生面和孪生方向：

- fcc：{111}<112>                      hcp:{1012}<1011>
- bcc: {112}<111>

b.孪生的主要特点：

- ) 孪生是均匀切变，
- ) 相对移动距离不是孪生方向的原子间距的整数倍，孪生面两边晶体位向不同成镜面对称；
- ) 切变区内与孪生面平行的每一层原子面均相对其邻面沿孪生方向位移了一定距离，且每一层原子相对于孪生面的切变量和它与孪生面的距离成正比；
- ) 孪生改变了晶体取向，因此出现孪晶的试样经重新抛光，腐蚀后仍能显现出来。
- ) 在切应力作用下，且  $\tau > \tau_c$  但  $\tau_c(\text{孪生}) > \tau_c(\text{滑移})$
- ) 实质借助一个不全位错运动而成，存在形核与长大过程。

c.孪晶的形成

{ 变形（机械）孪晶：变形产生 呈透镜状或片状  
生长孪晶：晶体生长过程中形成  
退火孪晶：退火过程中形成

变形孪晶的生长大致可分为 { 形核 两个阶段  
长大

孪生临界切应力比滑移的大得多，只有在滑移很难进行的条件下才会发生。

### 3. 扭折 Kink

为了使晶体的形状与外力相适应，当外力超过某一临界值时，晶体将会产生局部弯曲，即出现扭折现象。

扭折区晶体的取向发生了不对称变化。

扭折是为适应外力而发生的不均匀局部塑性变形方式，对变形起一定的协调作用，使应力得到松弛，使晶体不致发生断裂。另外由于扭折引起晶体的再取向，即有可能使扭折带区域中的滑移系处于有利取向，促使晶体形变能力进一步发挥。

造成扭折的原因是滑移面的位错在局部地区集中，从而引起的晶格弯曲。

### 5.2.2 多晶体的塑性变形

多晶体变形要受到晶界和相邻不同位向晶粒的约束。周围晶粒同时发生相适应的变形来配合。一般多晶体为多系滑移，高的加工硬化率，变形抗力增大，强度显著提高。

#### 1.晶粒取向的影响

外力  $F$  作用下，处于有利取向晶粒先开始滑移，处于不利取向晶粒还未开始滑移，变形不均匀，为保持连续性，周围晶粒变形必须相互制约，相互协调。

多晶体塑性变形时要求至少有 5 个独立的滑移系进行滑移。

fcc, bcc 滑移系多 塑性好

hcp 滑移系少 塑性差

## 2. 晶界的影响

多晶体塑性变形的另一个特点是晶界对变形过程的阻碍作用。对只有 2~3 个晶粒的试样拉伸后呈竹节状。

因晶界（尤其是大角晶界）处原子排列不规则，点阵畸变严重，再加上晶界两侧的晶粒取向不同，滑移面和滑移方向彼此不一致之缘故。

### 晶粒大小对机械性能的影响

晶粒愈细、晶界愈多 强化效应 - 细晶强化  
细晶具有良好的综合机械性能。

Hall-Petch 公式：

$$\sigma_s = \sigma_0 + Kd^{\frac{1}{2}}$$

低温时：晶界强度 > 晶内强度

加上晶界两侧晶粒位向差影响

晶界对滑移有阻滞作用

高温时则不同，有两种不同的变形机制：

（1）晶粒沿晶界滑动（晶界滑动机制）

当  $T > T_m/2$  时，以晶粒沿晶界的相对滑移方式进行

$T$  扩散能力，且原子沿晶界扩散速率  $\gg$  沿晶内的。

故高温时晶界似流体一样，呈现粘滞性 变形抗力

沿晶界滑移

（2）扩散性蠕变机制

蠕变：在一定  $t$  或  $( > 300^\circ\text{C} )$  下，当应力大于某一值时，即使外力不再增加，而塑性变形随时间延长而会缓慢地增加现象。

## 5.2 . 3 合金的塑性变形

### 1. 单相固溶体合金的塑性变形

#### a. 固溶强化

固溶强化影响因素

溶质原子的浓度 —— 固溶强化因素

$r_x/r_m$  相差愈大 —— 固溶强化

间隙原子强化效果比置换原子的强

溶质原子与基体金属的价电子数相差愈大，固溶强化效果愈显著

#### b. 屈服现象与应变时效

## 1.屈服现象

拉伸曲线应力突然下降的点称上屈服点：试样开始屈服，发生明显的塑性变形。在试样表面观察到与纵轴（拉伸轴）约呈  $45^\circ$  的应变痕迹——吕德斯带（Lüders band）它与试样的未变形部分有明显的界线。它与滑移带不同，Lüders band 穿过了试样横截面上的各个晶粒。它是一种宏观可见皱纹，也称表面桔皮，在冲压产品中需避免。

应力平台的应力点称为下屈服点，在几乎是恒定的应力下发生的延长称为屈服伸长。应力平台上每一个波动对应于一个新的形变带，即新 Lüders band，当 Lüders band 扩展至试样整个长度后，屈服伸长阶段就告结束，应力又随应变单调增加，开始均匀塑性变形阶段。

### 屈服现象机理

#### 屈服现象机理

溶质原子与位错之间的交互作用（Cottrell 气团）来解释位错的钉扎作用。位错运动必须挣脱这气团，因而所需应力较高——上屈服点；一旦挣脱气团的钉扎后便能在较低应力下运动——下屈服点。

### 位错增殖理论

## 2.应变时效

对具有明显屈服现象的材料而言，屈服  
塑变 卸载 拉伸 无屈服现象

室温停留几天或 150 °C 时效 拉伸  
屈服现象

而且上屈服点比原来升高，这种现象称为应变时效

不难想象，此时屈服现象的重新产生是由于在室温停留或时效时溶质原子（C、N）通过扩散重新聚集到位错附近，重新形成 Cottrell 气团之故。

## 2. 多相合金的塑性变形

### a. 聚合型合金的塑性变形

a) 两相晶粒尺寸属同一数量级且均为塑性相，合金的变形决定于两相的体积分数

这类合金在发生形变时，滑移往往首先发生在较软的相中，当较强相数量小时，则塑性变形基本上在较弱相中；只有当第二相较强时，且占有一定体积分数（如  $f_2 > 0.3$ ）才能起明显的强化作用。

b) 一相为塑性相，另一相为脆性相时，则合金的机械性能在很大程度上取决于硬脆相的存在数量及其形状、大小和分布情况。

钢中  $\text{Fe}_3\text{C}$  存在数量和形貌就是明显一例

### b.弥散分布型合金的变形

当第二相以细小弥散的微粒均匀分布于基体相中时，将会产生显著的强化作用。

#### 1>不可变形粒子的强化作用

当运动位错与其相遇时，将受到粒子阻挡，位错线绕着它发生弯曲，随着外加应力，位错线弯曲更剧，最后形成包围着粒子的位错环留下，而位错线的其余部分则越过粒子继续运动。

根据位错理论可知，为使位错弯曲所需的切应力为：

$$\tau = \frac{Gb}{2R} = \frac{Gb}{\lambda}$$

位错弯曲曲率半径      粒子间距

当第二相微粒愈弥散即粒子间距  $\downarrow$  强化作用

#### b) 可变形微粒的强化作用

位错可切过微粒，使之随同基体一起变形。

强化机制：

位错切过粒子 产生新的表面积 总界面能

当粒子为有序结构时，位错切过会打乱滑移面上下的有序排列，产生反相畴界 总能量

第二相粒子与基体的晶体点阵不同，位错切过粒子后在其滑移面上引起原子的错排，需额外做功，给位错运动带来困难

粒子周围的弹性应力场与位错会产生交互作用，对位错运动产生阻碍

基体与质点滑移面取向并不一致，故切过后，必然产生一割阶 阻力

基体与质点层错能不同，当扩展位错切过后，其宽度会发生变化，引起能量升高

### 5.2.4 塑性变形后组织与性能的变化

#### 1. 显微组织变化

晶粒形状变化 纤维状组织 —— 强烈冷变形的特征

#### 2. 亚结构变化

胞状亚结构：变形晶粒是由许多 “胞” 所组成，各个胞之间有着微小的取向差，高密度缠结位错主要集中在胞的周围地带构成 “胞壁”，而胞内位错密度很低。且随变形量  $\uparrow$ ，胞数量  $\uparrow$ ，尺寸  $\downarrow$

变形材料中胞状亚结构形成不仅与变形量有关，还决定于材料类型：

对于层错能较高晶体，易形成胞状亚结构

对于层错能较低晶体，位错通常分解为较宽的扩展位错 交滑移困难，位错可移动性  $\downarrow$ ，一般此类材料冷变形后胞状亚结构不明显

#### 3. 性能变化

##### a. 加工硬化 Work Hardening

塑性变形后在性能上最为突出的是强度（硬度）显著提高，塑性迅速下降，这就是加工硬化现象

加工硬化是材料强化的一个重要的途径，特别是对于那些不能采取热处理手段来强化的材料，同时由于材料具有加工硬化特性，形变才得以传递和扩展使整个零件在宏观上能够均匀变形。

加工硬化现象与位错间的交互作用有关

钉扎（割阶、林位错、面角位错、位错缠结）

继续变形发生困难，必须加大应力才能继续变形 加工硬化

影响加工硬化的因素：

晶体结构：fcc, bcc 滑移系较多，易于产生多系滑移，位错常易于发生交截，加工硬化率较大，而 hcp 滑移系较少，加工硬化率小；另外多晶体的加工硬化率比单晶体高

变形速率和变形温度的影响

溶质原子的影响：一般溶质原子（常指置换原子）加入可增大加工硬化率

晶粒大小的影响：一般细晶粒材料加工硬化率要大于粗晶粒材料

#### b. 其它性能



塑性变形使金属的电阻率升高，电阻温度系数下降、导磁率下降、导热系数下降、磁滞损耗、矫顽力升高

塑变使扩散过程加速，腐蚀速度加快

塑变通常使金属材料的密度下降，但对含有铸造缺陷（如气孔、疏松等）的金属经塑性变形后可能使密度上升

塑变使弹性模量升高

#### 4.形变织构

单向塑性变形时，多晶体中原为任意位向的各个晶粒经转动后会使得各个晶粒的取向趋于一致，这个过程称为“择优取向”，择优取向后的晶体结构称为“织构”(Texture)——变形织构以区别退火织构和再结晶织构。

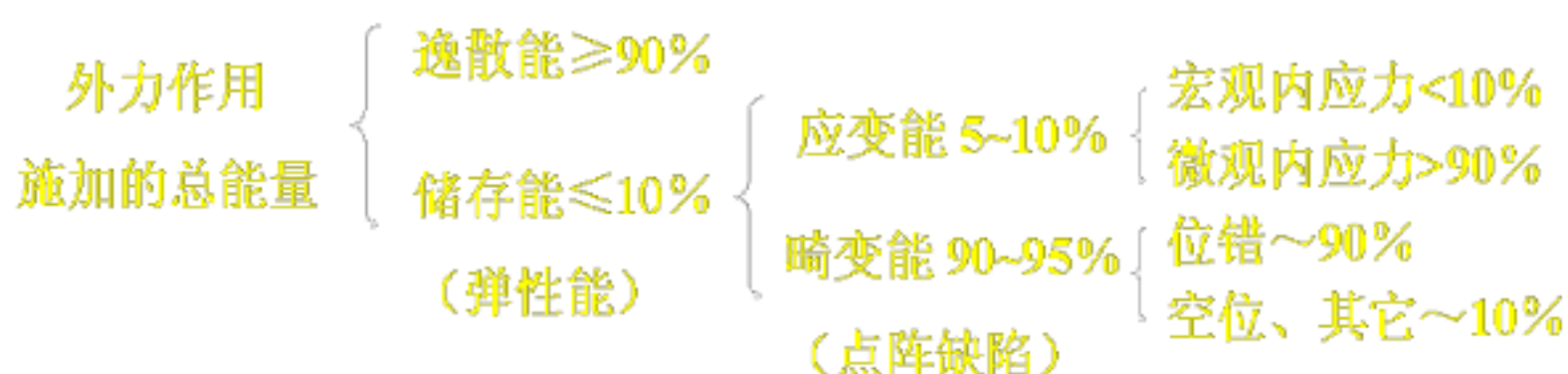
1. 丝织构：拉丝时形成的织构，其特点：各个晶粒的某一晶向与拉拔方向平行或接近平行，用 $\langle uvw \rangle$ 表示，如冷拔铁丝织构为 $\langle 110 \rangle$ 织构

2. 板织构：轧制时形成，其特征：多个晶粒的某一晶向趋向于与轧向平行，用 $\{ hkl \} \langle uvw \rangle$ 表示，如冷轧黄铜 H70 具有 $\{110\} \langle 112 \rangle$ 织构，织构造成材料各向异性是板材及线材生产中极其重要也是人们极其关心的问题。

织构有利有弊。

#### 5.残余应力

残余应力 - 不均匀变形所致



根据内应力平衡范围分为：

1. 第一类内应力 —— 宏观内应力，它为各部分形变量不同，去除外力后，应变恢复不均所致

2. 第二类内应力 —— 微观内应力，其作用范围与晶粒尺寸为同一数量级多晶体的变形量是不均匀的，晶粒间、每个晶粒内部的不同部分应变量是不等的，当外力去除后，各个晶粒的应变恢复也是不等的，第二类内应力产生

3. 第三类内应力 —— 点阵畸变，由于点阵缺陷所致，它使变形材料处于热力学不稳定状态，从而导致变形材料加热时的回复及再结晶过程

### 5.3 回复和再结晶

塑性变形 系统的能量 -自发趋势 回复再结晶

回复 在较低温度下变形材料的显微组织基本上未发生变化，多边化

再结晶 新的无畸变等轴小晶粒代替变形组织

晶粒长大 细小新晶粒通过互相吞并长大而形成稳定的尺寸



### 5.3.1 冷变形金属在加热时的组织与性能变化

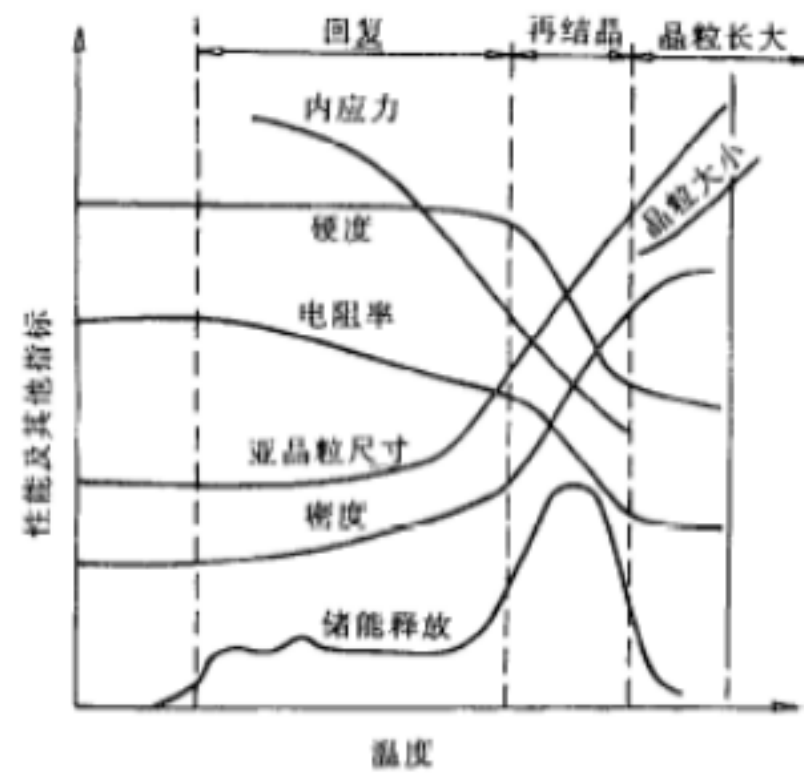


图 5.46 冷变形金属退火时某些性能的变化

### 5.3.2 回复

驰豫过程      无孕育期

回复的初始阶段去除硬化的程度较快，随着时间的延长， $\sigma_{\text{res}}$  回复的程度就减弱了，而且， $\sigma_{\text{res}}$  随变形量越大，起始回复速率也越快。

## 回复机制

## 1.低温回复

点缺陷变化

- 迁移至表面或晶界
- 与间隙原子复合
- 与位错交互作用
- 聚集成空位片
- 崩塌

## 表现

## 2. 中温回复

位错滑移      位错重新组合以及异号位错互相抵消

### 3. 高温回复

刃型位错可获得足够能量产生攀移  
位错排列成墙  
多边化结构

### 5.3.3 再结晶

t<sub>2</sub>，在变形组织的基体上就会产生新的无畸变再结晶晶核，并逐渐长大形成等轴晶粒，从而取代变形组织，该过程就成为再结晶过程。

再结晶——无晶体结构和化学成分的变化，不属于相变。

### a.再结晶的形核

## 再结晶的转变驱动力 —— 晶体的弹性畸变能

可预料晶核必然产生于高畸变能区域：大角度晶界、相界面、孪晶或滑移带界面上

## 再结晶的形核机制

### 1.晶界弓出形核

变形量较小（ <20% ）多晶体，其再结晶核心往往以晶界弓出方式形成或称应变导致的晶界迁移，凸出形变程度较小时，多晶粒间变形不均匀性而导致多晶粒内位错密度不同。为了降低系统的自由能，再结晶时，通过晶界迁移原来平直的晶界会向位错密度大的晶粒内凸出，在其前沿扫过的区域内通过吞食畸变亚晶的方式形成无畸变的再结晶晶核。

### 2.亚晶形核

当变形度较大（ >20% ）时，形成位错缠结组成的胞状结构 多边形化 亚晶，借助亚晶作为再结晶的核心，其形核机制为：

1)亚晶迁移机制：通过亚晶界的移动，吞并相邻的形变基体和亚晶而生长

2)亚晶合并机制：通过两亚晶之间亚晶界的消失，使两相邻亚晶合并而生长位错网络解离、拆散以及位错的攀移与滑移

亚晶无论以那种方式生长，包围着它的一部分亚晶界的位向差必然会越来越大，最后构成了大角度晶界。大角度晶界一旦形成，由于它较亚晶界具有大的多的迁移率，故可以迅速移动，而在其后留下无畸变的晶体——再结晶核心。

### b.再结晶动力学

$$\phi_R = 1 - \exp\left(-\frac{\pi N G^3 t^4}{3}\right) \quad \left| \quad \frac{t_1}{t_2} = e^{-\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} \right|$$

### c.再结晶温度

冷变形材料开始进行再结晶的最低温度称为再结晶温度，它可以用不同的方法来测定。

1) 金相法：从显微镜中观察到第一个新晶粒或者晶界因凸起形核而出现锯齿状边缘的退火温度为 TR。

2) 硬度法：以硬度 - 退火温度曲线上硬度开始显著降低的温度定为 TR，有时也将该曲线上软化 50%的退火温度定为 TR。

TR （ 0.35-0.4 ） Tm

### d.影响再结晶的主要因素

1.变形程度的影响

2.原始晶粒尺寸

3.微量溶质原子

4.第二相粒子

5 再结晶退火工艺参数

### e.再结晶后的晶粒大小

1.变形度的影响

2.退火温度的影响

### 5.3.4 晶粒长大

冷变形材料在完成再结晶后继续加热时会发生晶粒长大

再结晶晶粒长大      正常长大  
异常长大——二次再结晶

### 1.晶粒的正常长大 Normal Grain Growth

再结晶完成后，晶粒长大是一自发过程，因为它总是力图使界面自由能变小，所以晶粒长大的驱动力是来自晶界移动后体系总的自由能的降低。就个别晶粒长大的微观过程而言，晶粒

界面的不同曲率是造成晶界迁移的直接原因，实际上，晶粒长大时，晶界总是向着曲率中心的方向移动。

#### 晶粒的稳定形状

为了降低界面能

晶粒长大

晶粒不断平直化

向其曲率中心方向迁移

晶粒趋向稳定形状

第三章 晶界一节曾指出 三晶粒交合处各晶界的表面张力与晶界角存在下述平衡关系：

#### 影响晶粒长大的因素

1)温度

2)分散相粒子

弥散的第二相质点对于阻碍晶界移动起着重要的作用。当运动的晶界迁移到第二相质点（设为球形）时，第二相质点对晶界的移动产生一阻力，拖住晶界使之不向前移动。

$$D_{\text{lim}} = \frac{4r}{3\phi}$$

3) 晶粒间的位向差

晶界的界面能决定于相邻晶粒间的位相差。小角度晶界的界面能小于大角度晶界的，而驱使界面移动的力又与界面能成正比。因此，前者的迁移速度要小于后者。

4)杂质和微量合金元素

溶解原子都能阻碍晶界移动，特别是晶界偏聚现象显著的元素，其作用更大。一般认为被吸附在晶界上的溶质原子会降低晶界的界面能，能拖住晶界使之不易移动

#### 2.异常晶粒长大（二次再结晶）

晶粒的异常长大又称不连续晶粒长大或二次再结晶，是一种特殊的晶粒长大现象，通常发生于一次再结晶后经正常晶粒长大的基体中。其特点为少数晶粒迅速长大，使晶粒之间的尺寸差别显著增大，直到这些迅速长大的晶粒完全接触为止。

1) 二次再结晶的驱动力是来自界面能或表面能的降低，而不是来自应变能，所以它比一次再结晶的驱动力要小的多。

2)二次再结晶并不需要重新形核，它是以一次再结晶后的某些特殊晶粒作为基础而长大的，因此，严格说它是特殊条件下的晶粒长大过程，而非再结晶。

3)只有正常晶粒长大受阻的情况才产生二次再结晶，阻碍正常晶粒长大的主要因素有

4)二次再结晶的动力学类似于一次再结晶的动力学，也有一孕育期

5)二次再结晶完成时也产生明显的织构，但它与一次的不同

#### 5.3.5 再结晶退火后得组织

##### 1.再结晶退火后的晶粒大小 Grain Size

取决于 预先变形程度： % 退火后晶粒  
退火温度： t 晶粒

##### 2.再结晶织构 Recrystallization Textures

冷变形金属在再结晶过程中形成的织构称再结晶织构。它与退火织构不同，因不发生再结晶的回复退火也能形成基本上与变形织构相同的退火织构。

再结晶织构与原变形织构之间的关系存在一下情况：

- a) 晶粒取向保持与原有织构一致
- b) 原有织构消失而代之以新的织构
- c) 原有织构消失不再形成新的织构。

定向形核理论 Oriented Nucleation Theory

当变形量较大并产生变形织构时，因各亚晶的位向相近，而使再结晶形核具有择优取向，长大形成再结晶织构（与原变形织构位向一致）

定向生长理论 Oriented Growth Theory

认为再结晶的晶粒取向大都是无规则的，只有某些具有特殊位向的晶核才可能迅速向变形基体中长大形成再结晶织构。因晶界的移动速度取决晶界两侧晶粒间的位相差，当基体存在变形织构时，其中大多数晶粒取向是相近的，晶粒不易长大，而某些与变形织构呈特殊位向关系的再结晶晶核，其晶界则具有很高的迁移速度。故发生择优生长，并通过逐渐吞食其周围变形基体达到互相接触，形成与原变形织构取向不同的再结晶织构。

### 3.退火孪晶

f.c.c. 结构的 Cu 及 Cu 合金，镍及镍的合金和奥氏体不锈钢等在再结晶退火组织中，常在其晶粒内部出现片状孪晶——退火孪晶

## 5.4 高聚物的力学行为

与金属材料相比，高分子材料的力学性能具有

高弹性和低弹性模量： $\epsilon_e$ (橡胶)~1000%，

$E$ :0.1~100MPa 为金属的  $1/10^3$

低强度： $\sigma_b$ =20~100MPa

粘弹性：弹性变形和粘性流动同时并存，时间因素应考虑

塑性变形  $\epsilon_p$  是粘性流动（分子链相对滑动），而不是靠滑移产生

## 第 6 章 单组元相图及纯晶体的凝固

### 6.1 单元系相变的热力学及相平衡

#### 6.1.1 相平衡条件和相律

处于平衡状态的多元系中可能存在的相数可用 吉布斯相律 表示之：

$$f = C - P + 2$$

式中， $f$  为体系自由度数， $C$  为体系组元数， $P$  为相数，  
2 表示温度和压力二个变量。

在常压下：

$$f = C - P + 1$$

#### 6.1.2 单元系相图

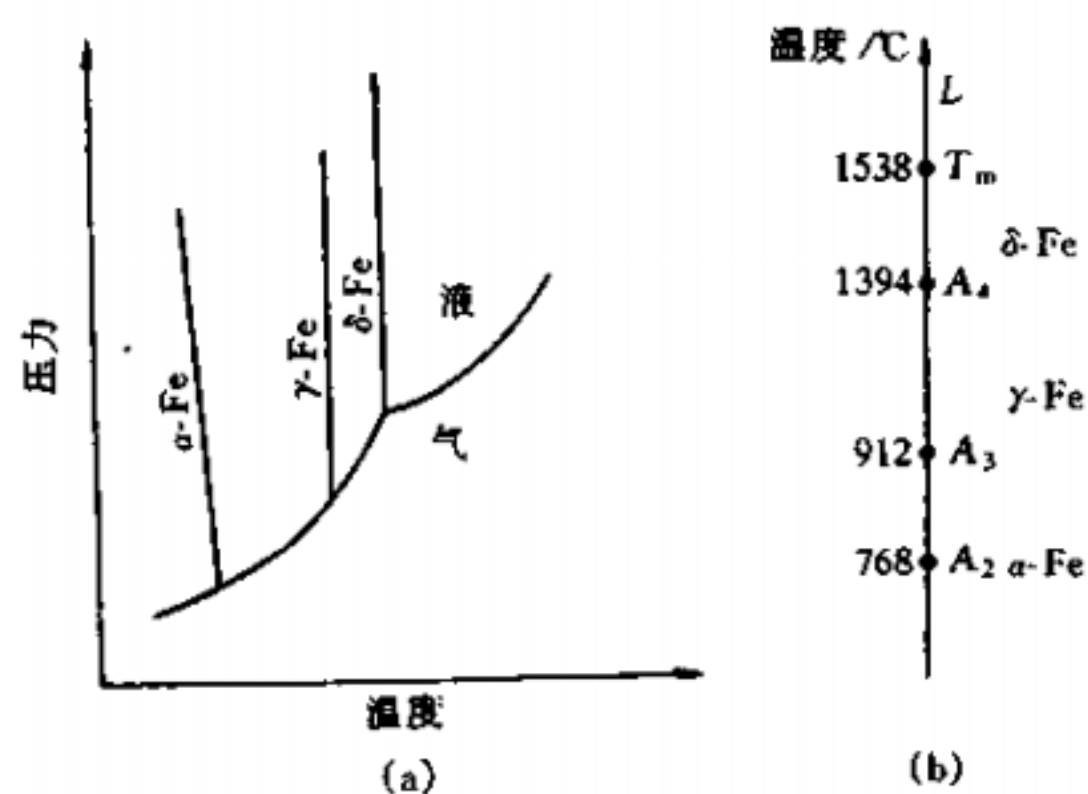


图 6.2 (a) 纯铁的相图(示意图)和  
(b) 只有温度变动的情况

上述相图中的曲线所表示的两相平衡时的温度和 压力的定量关系，可由克劳修斯 (Clausius) 一克拉珀龙 (C1apeyron) 方程决定，即

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

有些物质在稳定相形成前，先形成自由能较稳定相高的亚稳相

## 6.2 纯晶体的凝固

### 6.2.1 液态结构

液体中原子间的平均距离比固体中略大；液体中原子的配位数比密排结构晶体的配位数减小；

液态结构的最重要特征是原子排列为长程无序，短程有序，存在结构起伏。

### 6.2.2 晶体凝固的热力学条件

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

### 6.2.3 形核

晶体的凝固是通过形核与长大两个过程进行的，形核方式可以分为两类：

1) 均匀形核 (Homogeneous nucleation)

2) 非均匀形核 (Heterogeneous nucleation)

#### 1. 均匀形核

a. 晶核形成时的能量变化和临界晶核

假定晶胚为球形，半径为  $r$ ，当过冷液中出现一个晶胚 (Embryo) 时，总的自由能变化  $G$  应为

$$\Delta G = \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \sigma \quad (1)$$

由  $d\Delta G/dr = 0$  可得晶核临界半径

$$r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v} \quad (2)$$

(\*) 代入 (2)，得

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

由式可知，过冷度  $\Delta T$  越大，临界半径则越小，则形核的几率越大，晶核数目增多。

(2) 代入 (1)，得临界形核功

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

(\*) 代入 (3)，得

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



已知 (2)，临界晶核表面积为

代入 ( 3 )，得

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

因此，形成临界晶核时体积自由能的减少只能补偿表面能的 2/3

**b. 形核率**

形核率受两个因素的控制，即形核功因子 (  $\exp(-G^*/kT)$  ) 和原子扩散的几率因子 (  $\exp(-Q/kT)$  ) ，因此形核率为

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

对于高粘滞性的液体，均匀形核速率很小，以致常常不存在有效形核温度  
结论：均匀形核的难度较大。

**2. 非均匀形核**

由于均匀形核难度较大，所以液态金属多为非均匀形核。

非均匀形核时的临界晶核半径：

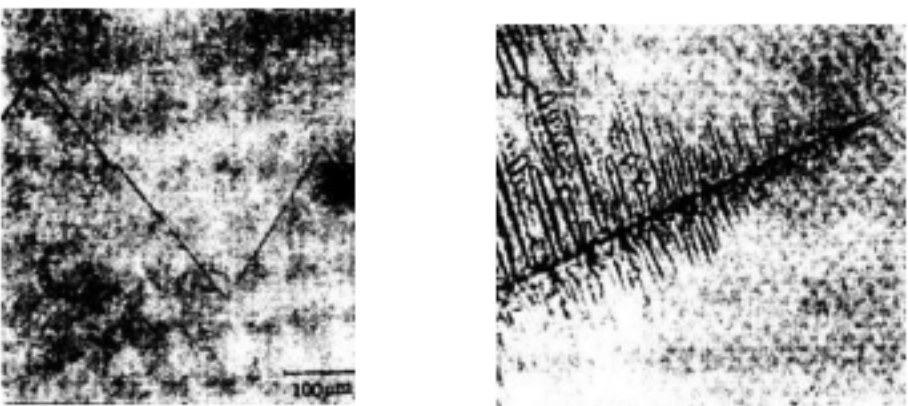
$$r^* = -\frac{2\sigma_a}{\Delta G_v}$$

通常情况下，非均匀形核所需的形核功小于均匀形核功，故非均匀形核所需的过冷度较均匀形核时小。

**6.2.4 晶体长大**

**1. 液—固界面的构造**

晶体凝固后呈现不同的形状，可分为小平面形状和非小平面形状两种：



按原子尺度，把相界面结构分为粗糙界面和光滑界面两种，如下图所示：

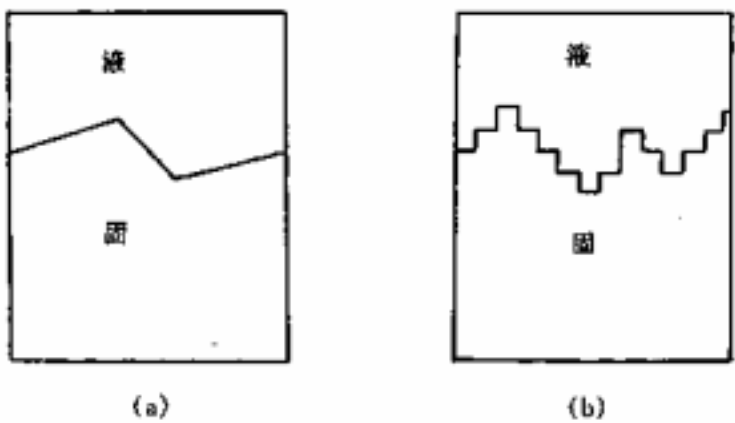


图 6.13 液—固界面示意图  
(a) 光滑界面 (b) 粗糙界面

上述是两种界面微观的示意图，它们的宏观特征与微观特征是有差异的。

2. 晶体长大方式和生长速率

晶体的长大方式可有连续长大、二维形核、螺型位错长大等方式。

a. 连续长大 ( Continuous growth)

b. 二维形核 ((Two-dimensional nucleation)

二维形核的生长方式由于其形核较大，因此实际上甚少见到。

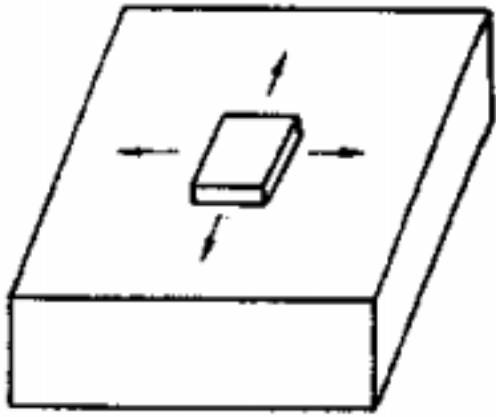


图 6.16 二维晶核机制示意图

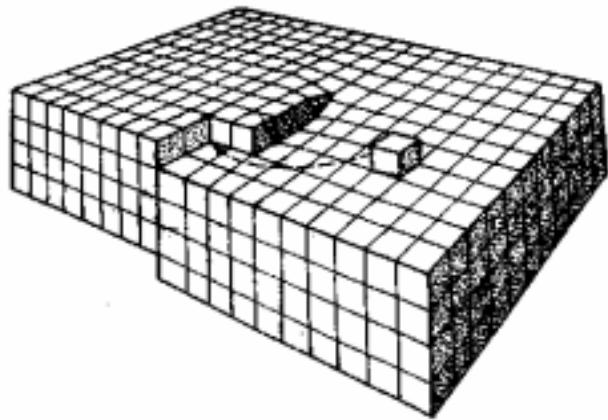


图 6.17 螺型位错台阶机制示意图

c.藉螺型位错生长 (Growth at the step of screw dislocation)

6.2.5 结晶动力学及凝固组织

1.结晶动力学

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

上式为约翰逊 -梅尔 (Johnson-Mehl) 结晶动力学方程，并可用于再四个条件（均匀形核，N 和 Vg 为常数，以及小的 值）下的任何形核与长大的转变，如再结晶。

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

阿弗拉密方程是描述结晶和固态相变中转变动力学的唯象方程。

2.纯晶体凝固时的生长形态

纯晶体凝固时的生长形态不仅与液—固界面的微观结构有关，而且取决于界面前沿液相 中 的温度分布情况，温度分布可有两种情况：正的温度梯度和负的温度梯度，分别如图 6 . 21(a)，(b)所示。

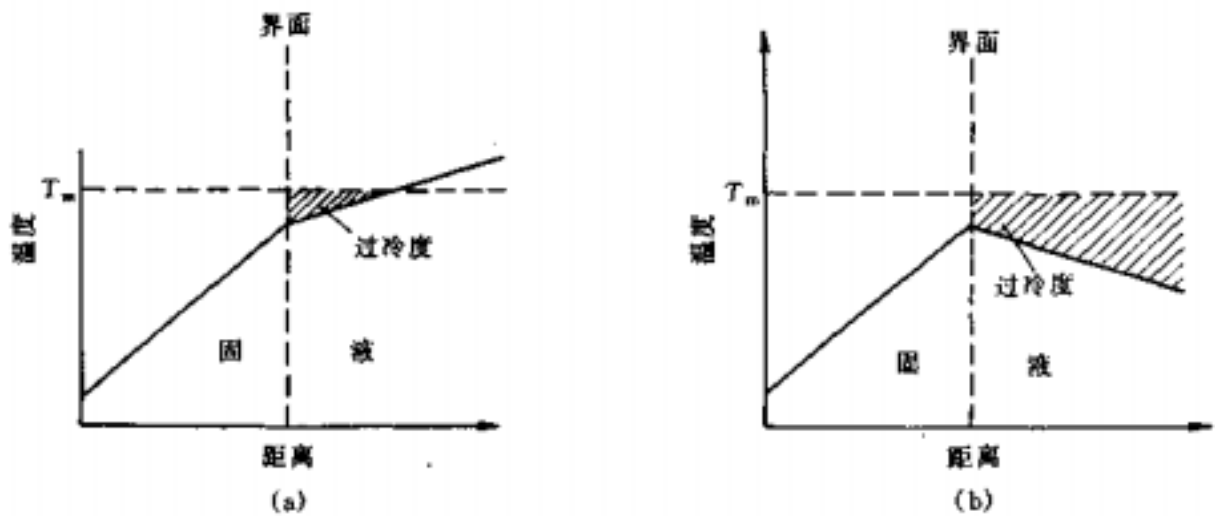


图 6.21 两种温度分布方式  
(a) 正梯度 (b) 负梯度

a.在正的温度梯度下的情况

(1)若是光滑界面结构的晶体，其生长形态呈台阶状，如图 6.22 (a) 所示；

(2)若是粗糙界面结构的晶体，其生长形态呈平面状，如图 6.22 (b) 所示；

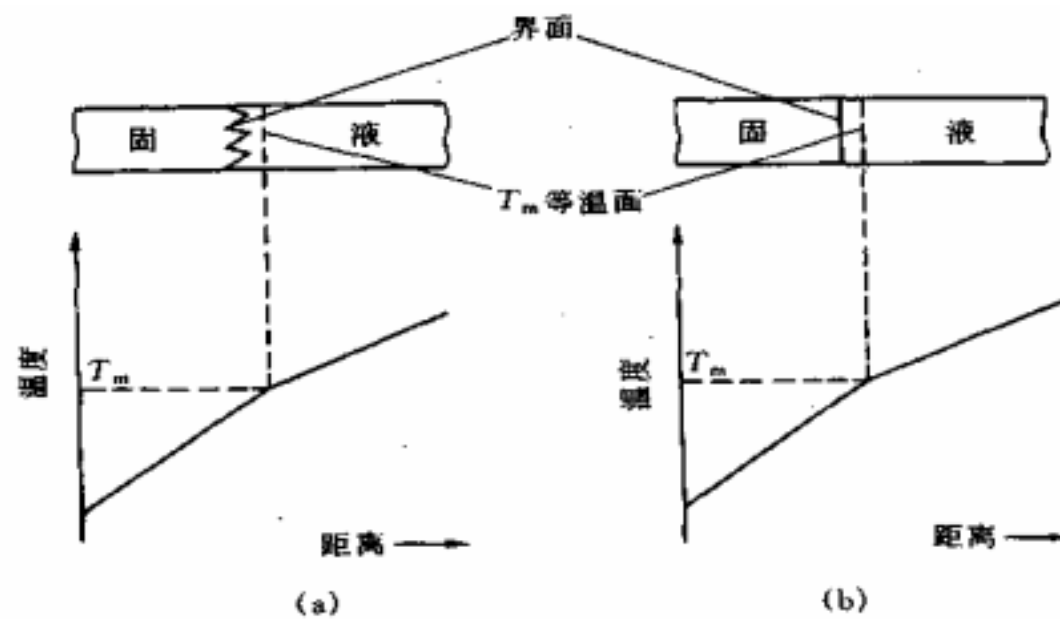


图 6.22 在正的温度梯度下观察到的两种界面形态  
(a) 台阶状(光滑界面结构的晶体) (b) 平面状(粗糙界面结构的晶体)

b.在负的温度梯度下的情况

晶体的生长方式为树枝状生长或树枝状结晶。

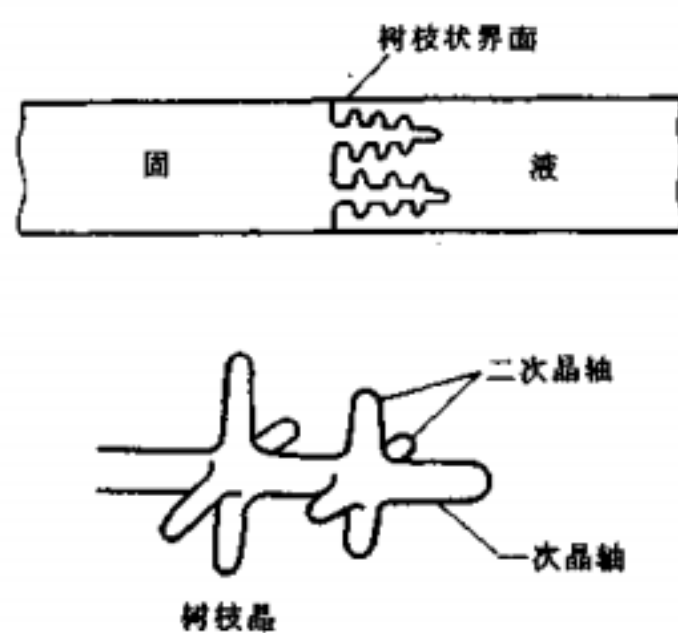


图 6.23 树枝状晶体生长示意图

## 6.2.6 凝固理论的应用举例

材料的晶粒大小对材料的性能有重要的影响。细化晶粒可以采用以下几个途径：

- 增加过冷度
- 加入形核剂
- 振动促进形核

## 6.4 高分子的结晶特征

### 1.相似性

1)形核需要过冷度，冷速越快，过冷度越大，球晶的尺寸越小，密度也越大。

球晶由多层片晶分叉，以捆束状形式逐渐形成。

2)高分子的结晶过程包括形核与长大两个过程。

3)非均匀形核所需的过冷度较均匀形核小。形核剂能有效地提高行核率

4). 高分子的等温结晶转变量也可用阿弗拉密方程来描述。

阿弗拉密方程为

$$\phi_u = \frac{V_t - V_\infty}{V_0 - V_\infty} = e^{-kt^n}$$

## 2. 差异性

结晶的不完全性

影响结晶度的因素

- 1). 链的对称性（聚乙烯、聚氯乙烯）。 2). 链的规整性（全同、间同、无规立构聚丙烯）。
- 3). 共聚效应（无规、交替、嵌段、接枝共聚）。 4). 链的柔顺性（苯环、支化、交联）。

由热力学方法可导出熔点和晶片厚度之间的关系：

$$T_{m,l} = T_{m,\infty} \left( 1 - \frac{2\sigma_e}{l\Delta H} \right)$$

晶片越厚，熔点越高

## 第 7 章 单组元相图及纯晶体的凝固

### 7.1 相图的表示和测定方法

二元相图中的成分在国家标准有两种表示方法：质量分数（ $w$ ）和摩尔分数（ $x$ ），两者换算如下：

$$\left. \begin{aligned} w_A &= \frac{A_{rA}x_A}{A_{rA}x_A + A_{rB}x_B}, \\ w_B &= \frac{A_{rB}x_B}{A_{rA}x_A + A_{rB}x_B}, \end{aligned} \right\}$$

$$\left. \begin{aligned} x_A &= \frac{w_A/A_{rA}}{w_A/A_{rA} + w_B/A_{rB}}, \\ x_B &= \frac{w_B/A_{rB}}{w_A/A_{rA} + w_B/A_{rB}}. \end{aligned} \right\}$$

在二元相图中有单相区和两相区。由相律可知，二元系最多只能三相共存，且在相图上为水平线。

### 7.2 相图热力学的基本要点

#### 7.2.1 固溶体的自由能 - 成分曲线

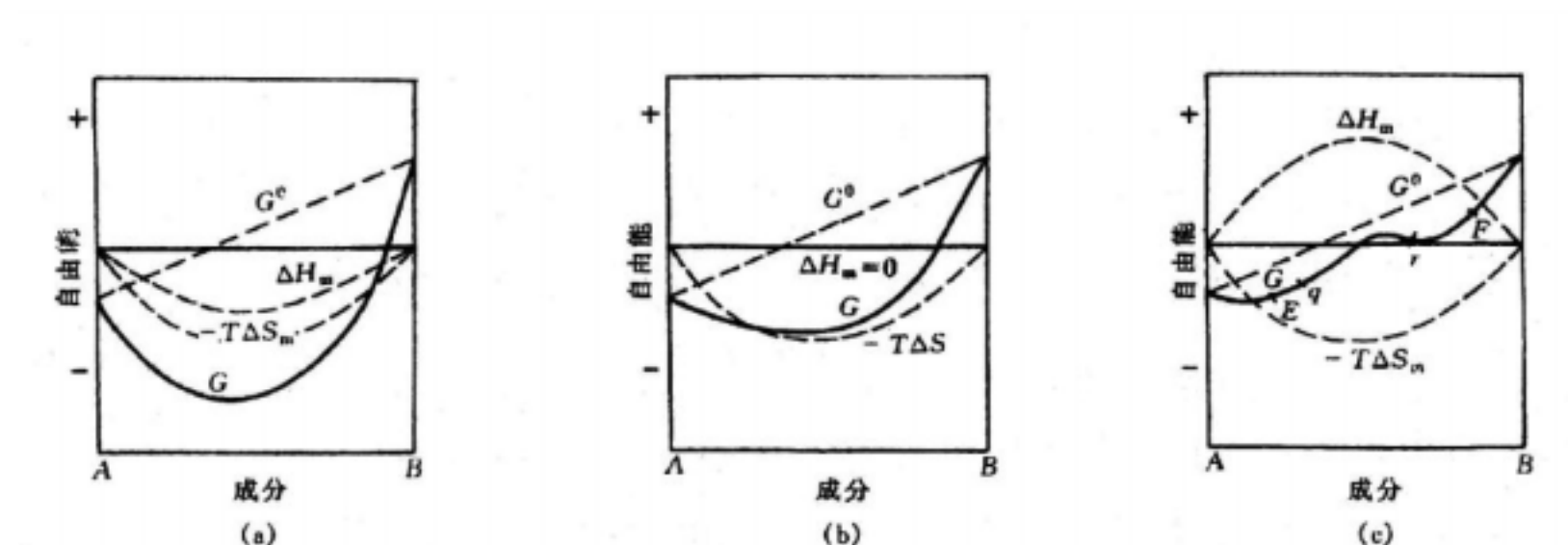


图 7.3 固溶体的自由能 - 成分曲线示意图

(a)  $\Delta H_m < 0$  (b)  $\Delta H_m = 0$  (c)  $\Delta H_m > 0$

相互作用参数的不同，导致自由能—成分曲线的差异，其物理意义为：

1. 当  $\Delta H_m < 0$ ，由(7.4)式可知，A—B 对的能量低于 A—A 和 B—B 对的平均能量，所以固溶体的 A，B 组元互相吸引，形成短程有序分布，在极端情况下会形成长程有序，此时  $H_m < 0$ 。
2. 当  $\Delta H_m = 0$ ，A—B 对的能量等于 A—A 和 B—B 对的平均能量，组元的配置是随机的，这种固溶体称为理想固溶体，此时  $H_m = 0$ 。
3. 当  $\Delta H_m > 0$ ，A—B 对的能量高于 A—A 和 B—B 对的平均能量，意味着 A—B 对结合不稳定，A，B 组元倾向于分别聚集起来，形成偏聚状态，此时  $H_m > 0$ 。

### 7.2.2 多相平衡的公切线原理

两相平衡时的成分由两相自由能—成分曲线的公切线所确定，如图 7.4 所示。

$$\left. \begin{aligned} \frac{dG_{\alpha}}{dx} &= \frac{\mu_B^{\alpha} - \mu_A^{\alpha}}{AB} = \mu_B^{\alpha} - \mu_A^{\alpha} \\ \frac{dG_{\beta}}{dx} &= \frac{\mu_B^{\beta} - \mu_A^{\beta}}{AB} = \mu_B^{\beta} - \mu_A^{\beta} \end{aligned} \right\}$$

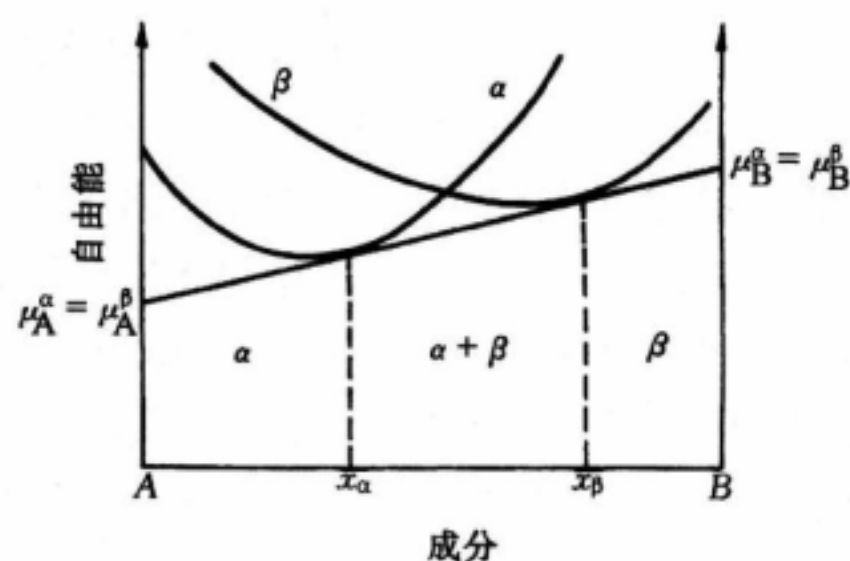


图 7.4 两相平衡的自由能曲线

对于二元系在特定温度下可出现三相平衡，如图 7.5 所示：

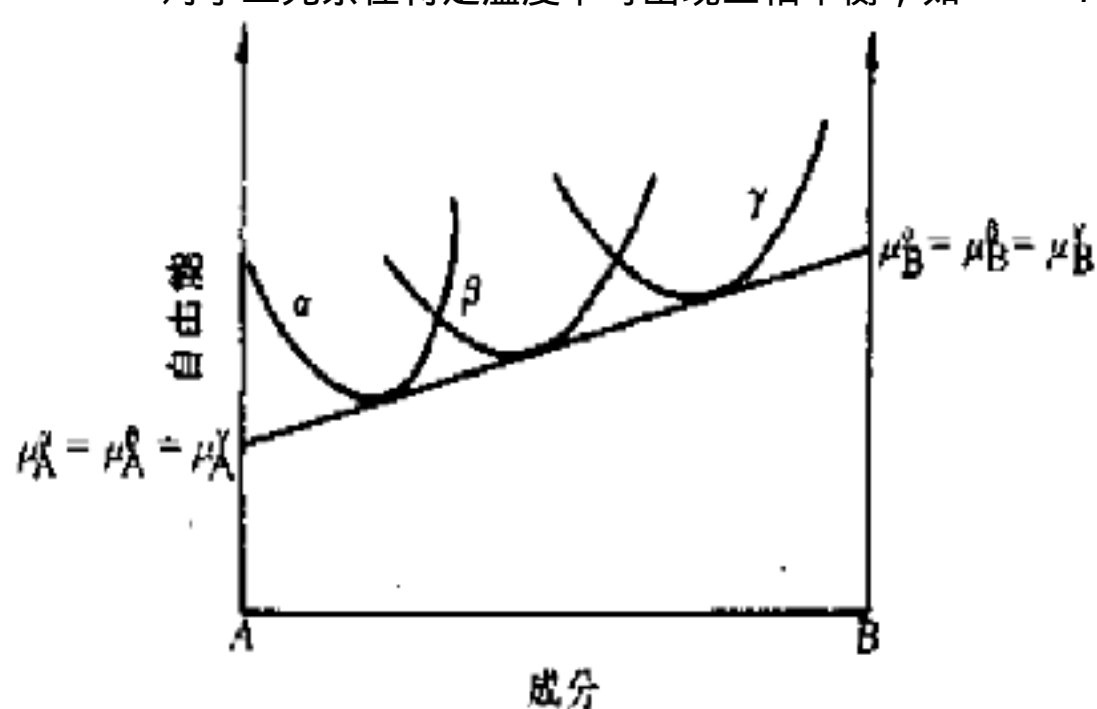


图 7.5 二元系中三相平衡时的自由能—成分曲线

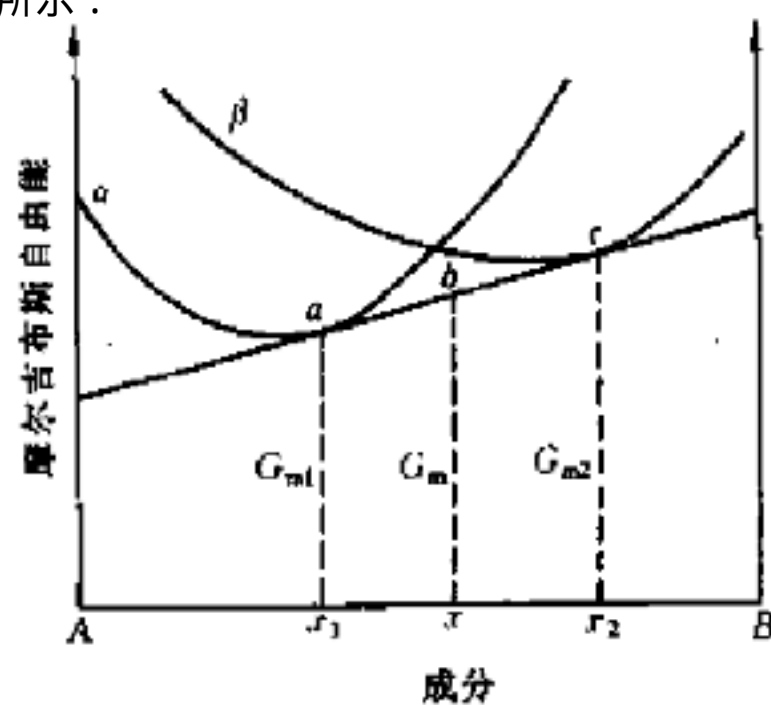


图 7.6 混合物的自由能

### 7.2.3 混合物得自由能和杠杆法则

混合物中 B 组元的摩尔分数为：

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

而混合物的摩尔吉布斯自由能为

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

由上两式可得：

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

上式表明，混合物的摩尔吉布斯自由能  $G_m$  应和两组成相的摩尔吉布斯自由能  $G_{m1}$  和  $G_{m2}$  在同一直线上。该直线即为两相平衡时的共切线，如图 7.6 所示。



两平衡相共存时，多相的成分是切点所对应的成分  $x_1$  和  $x_2$ ，即固定不变。此时，可导出：

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

此称为杠杆法则，在  $x_1$  和  $x_2$  两相共存时，可用杠杆法则求出两相的相对量， $x_1$  相的相对量为  $\frac{x_2 - x}{x_2 - x_1}$ ， $x_2$  相的相对量为  $\frac{x - x_1}{x_2 - x_1}$ ，两相的相对量随体系的成分  $x$  而变。

7.2.4 从自由能—成分曲线推测相图

7.2.5 二元相图的几何规律

根据热力学的基本原理，可导出相图应遵循的一些几何规律，由此能帮助我们理解相图的构成，并判断所测定的相图可能出现的错误。

- (1) 相图中所有的线条都代表发生相转变的温度和平衡相的成分，所以相界线是相平衡的体现，平衡相成分必须沿着相界线随温度而变化。
- (2) 两个单相区之间必定有一个由该两相组成的两相区把它们分开，而不能以一条线接界。两个两相区必须以单相区或三相水平线隔开。
- (3) 二元相图中的三相平衡必为一条水平线，表示恒温反应。
- (4) 当两相区与单相区的分界线与三相等温线相交，则分界线的延长线应进入另一两相区内，而不会进入单相区内。

7.3 二元相图分析

7.3.1 匀晶相图和固溶体凝固

1. 匀晶相图

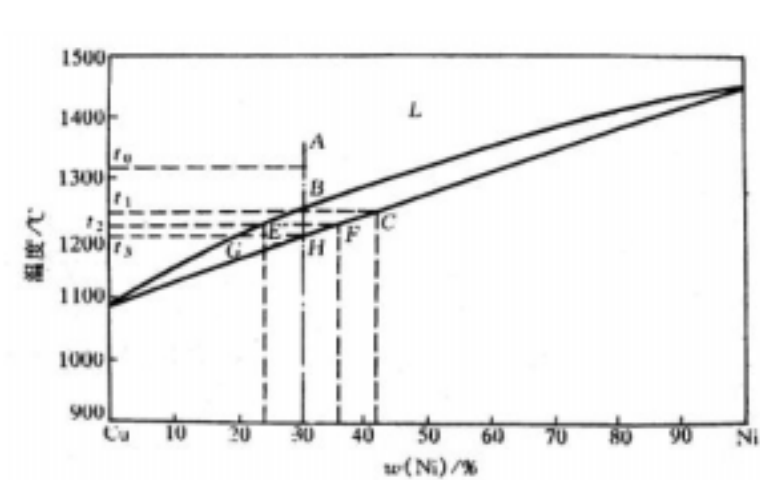


图 7.12 Cu-Ni相图

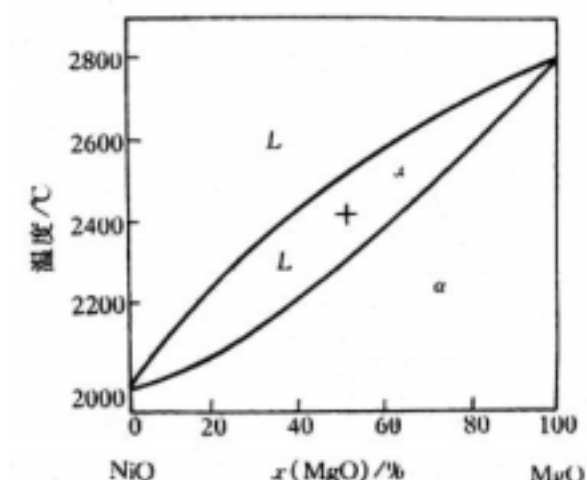


图 7.13 NiO-MgO相图

平衡凝固是指凝固过程中的每个阶段都能达到平衡，即在相变过程中有充分时间进行组元间的扩散，以达到平衡相的成分。现以 (Ni) 为 30% 的 Cu-Ni 合金 (见图 7.12) 为例来描述平衡凝固过程。该合金整个凝固过程中的组织变化示于图 7.15 中。

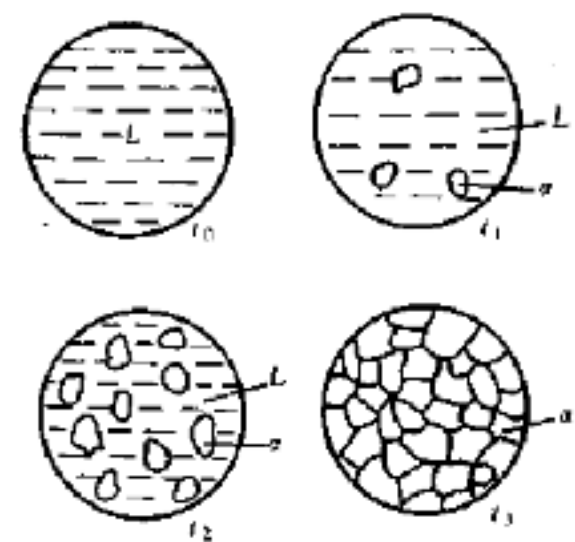


图 7.15 Cu-Ni固溶体平衡凝固时组织变化示意图

### 3. 固溶体非平衡凝固

在工业生产中，合金溶液浇铸后的冷却速度较快，使凝固过程偏离平衡条件，称为非平衡凝固。

固溶体通常以树枝状生长方式结晶，非平衡凝固导致先结晶的枝干和后结晶的枝间的成分不同，故称为枝晶偏析。

### 7.3.2 共晶相图及其合金凝固

#### 1. 共晶相图 (the eutectic phase diagram)

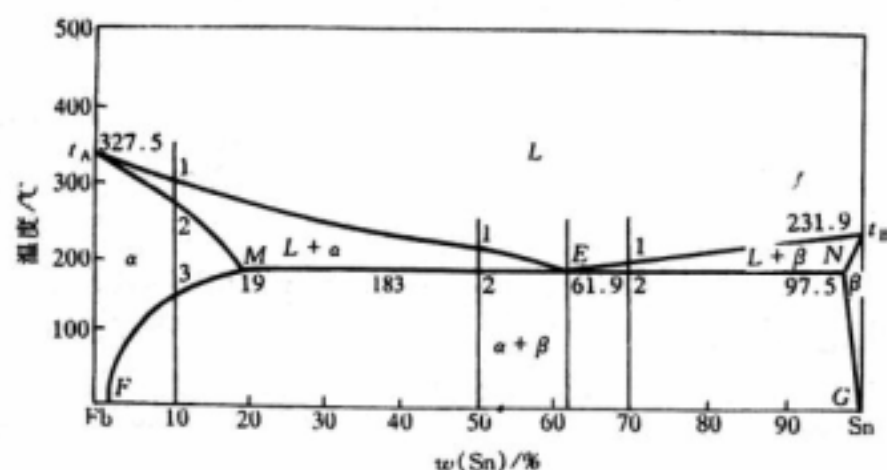


图 7.20 Pb-Sn 相图

该共晶反应可写成：
$$L_E \rightarrow \alpha_M + \beta_N$$

#### 2. 共晶合金的平衡凝固及其组织

现以 Pb-Sn 合金为例，分别讨论各种典型成分合金的平衡凝固及其显微组织。

##### a. (Sn) < 19% 的固溶体合金 (solid solution alloys)

图 7.21 为 (Sn) = 10% 的 Pb-Sn 合金平衡凝固过程示意图。

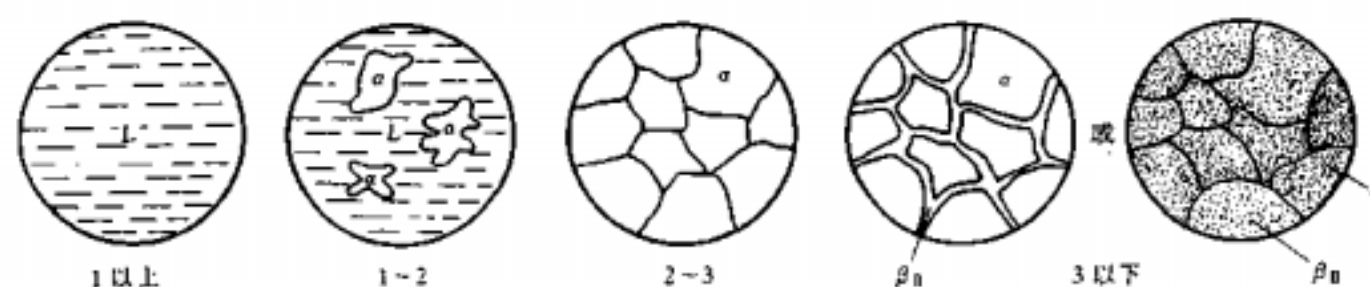


图 7.21  $w(\text{Sn}) = 10\%$  的 Pb-Sn 合金平衡凝固示意图

##### b. 共晶合金 (a eutectic alloy)

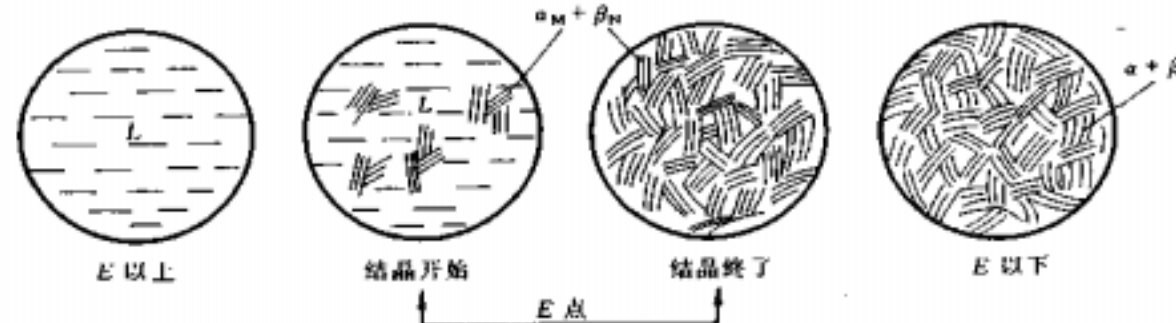


图 7.23 Pb-Sn 共晶合金平衡凝固过程示意图

##### c. 亚共晶合金 (hypoeutectic alloys)

现以 (Sn) = 50% 的 Pb-Sn 合金为例，分析其平衡凝固过程 (见图 7.24)

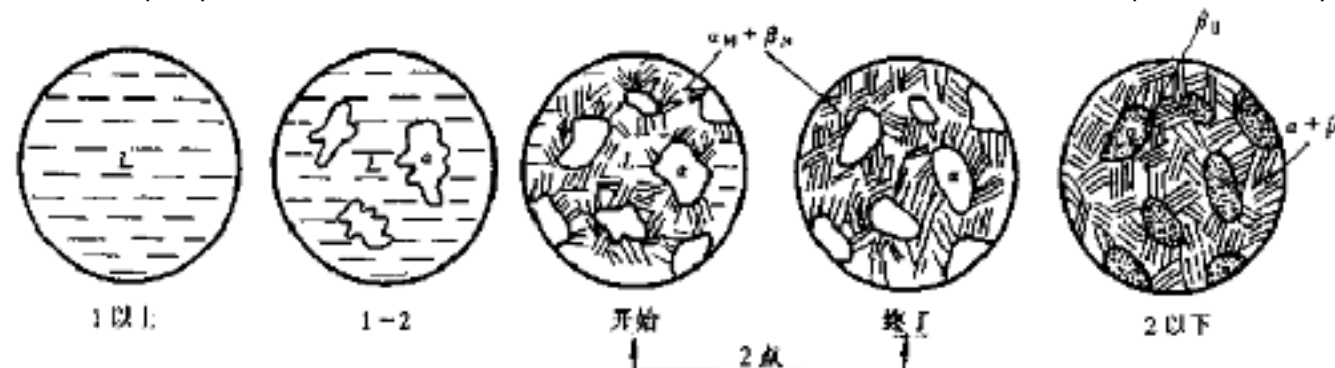


图 7.24 亚共晶合金的平衡凝固示意图

d. 过共晶合金 ( hypereutectic alloys )

### 3. 共晶合金的非平衡凝固

#### a. 伪共晶

在非平衡凝固条件下，某些亚共晶或过共晶成分的合金也能得全部的共晶组织，这种由非共晶成分的合金所得到的共晶组织称为伪共晶

#### b. 离异共晶 (Divorced eutectic)

平衡和非平衡条件下均能得到

### 7.3.3 包晶相图及其合金凝固

#### 1. 包晶相图

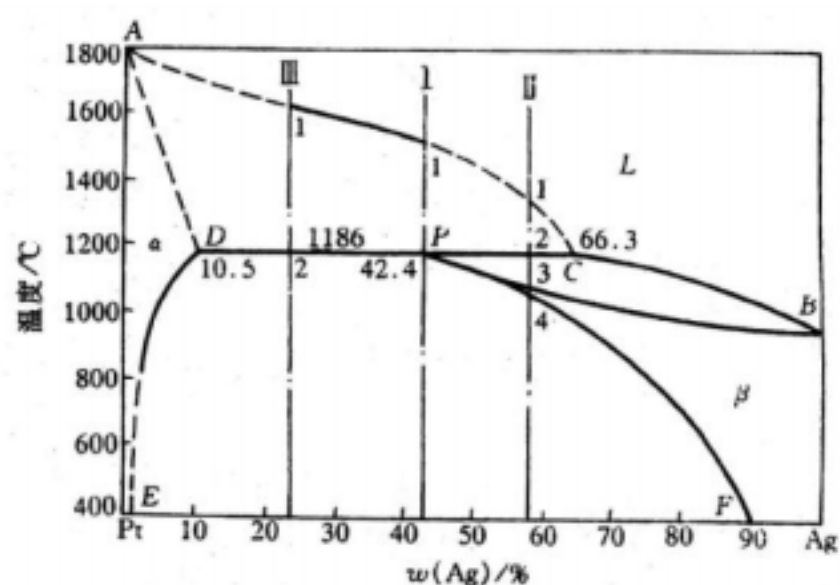


图 7.30 Pt-Ag 合金相图

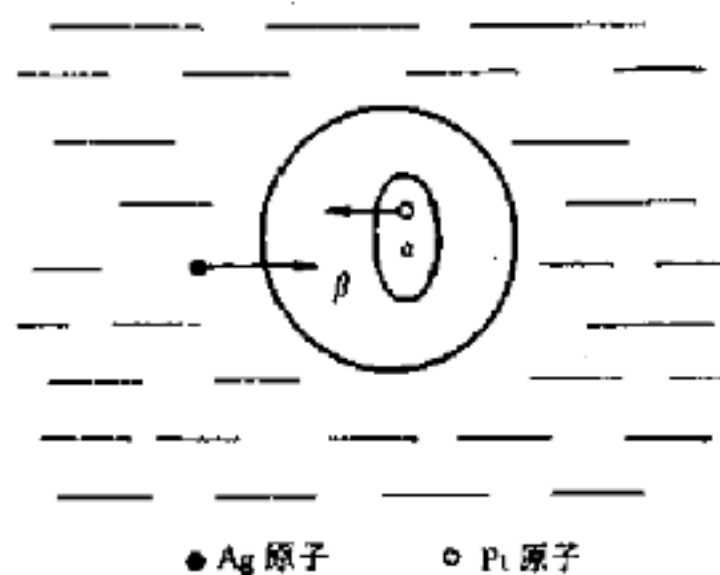


图 7.32 包晶反应时原子迁移示意图

#### 2. 包晶合金的凝固及其平衡组织

##### a. (Ag) 为 42.4% 的 Pt-Ag 合金 (合金 I)

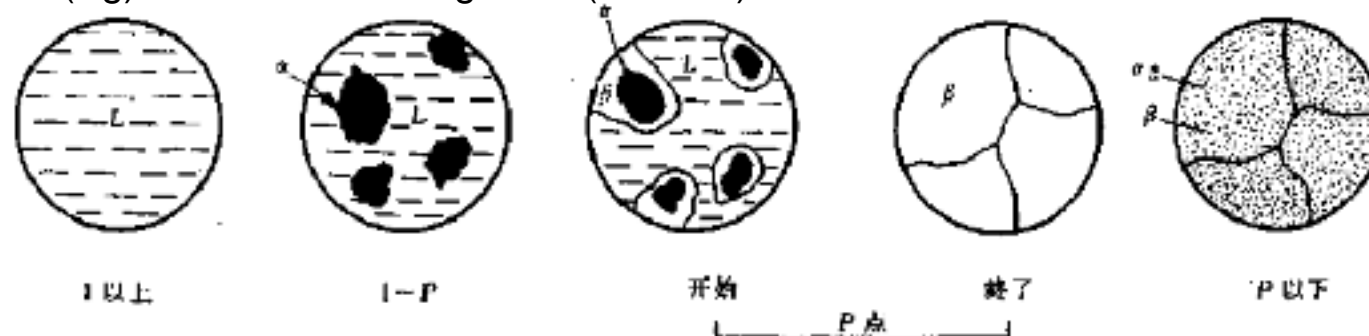


图 7.31 合金 I 的平衡凝固示意图

##### b. 42.4% < (Ag) < 66.3% 的 Pt-Ag 合金 (合金 II)

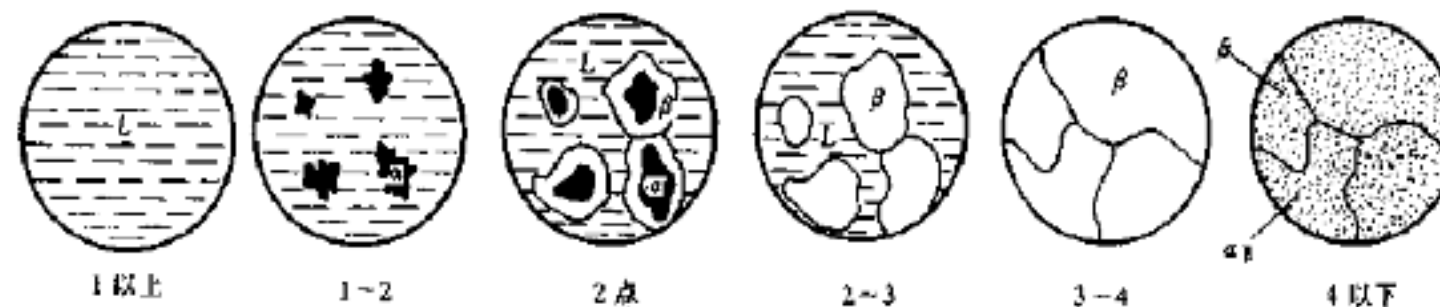


图 7.33 合金 II 的平衡凝固示意图

##### c. 10.5% < (Ag) < 42.4% 的 Pt-Ag 合金 (合金 III)

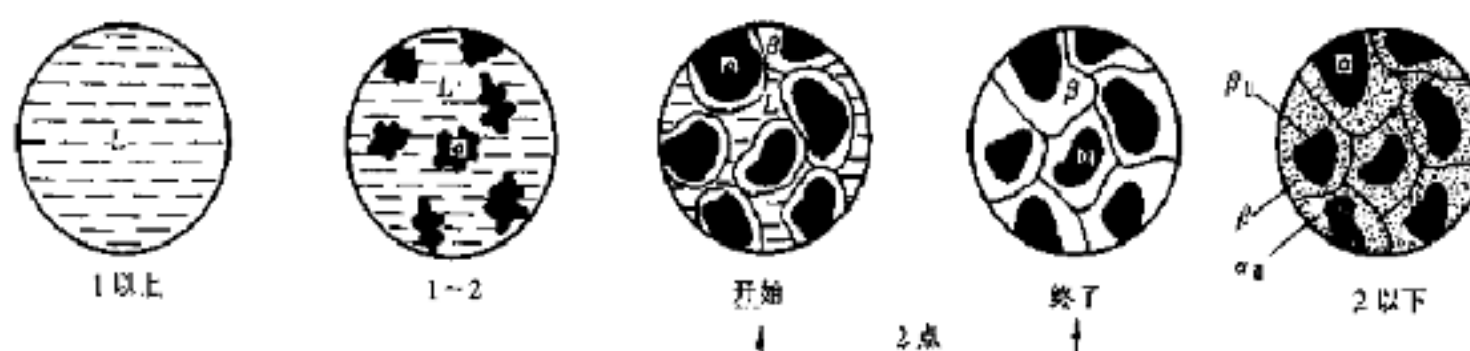


图 7.34 合金 III 的平衡凝固示意图

3．包晶合金的非平衡凝固

实际生产中的冷速较快，导致包晶反应的不完全性，形成包晶反应的非平衡组织。

7.3.4 溶混间隙相图与调幅分解

在不少的二元合金相图中有溶混间隙，如 Cu - Ph，Cu - Ni，An - Ni，Cu-Mn 和二元陶瓷合金中的 NiO-CoO，SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等。图中的溶混间隙显示了两种液相不相混溶性。

溶混间隙转变可写成  $L \rightarrow L_1 + L_2$ ，或  $1 + 2$ ，后者在转变成二相中，其转变方式可有两种，一种是通常的形核长大方法，需要克服形核能垒；另一种是通过没有形核阶段的不稳定分解，称为调幅分解。

7.3.5 其他类型的二元相图

7.3.6 复杂二元相图的分析方法

表 7.1 二元系各类恒温转变图型

恒 温 转 变 类 型		反 应 型	图 型 特 征
共 晶 式	共 晶 转 变	$L \rightleftharpoons \alpha + \beta$	
	共 析 转 变	$\gamma \rightleftharpoons \alpha + \beta$	
	偏 晶 转 变	$L_1 \rightleftharpoons L_2 + \alpha$	
	熔 晶 转 变	$\delta \rightleftharpoons L + \gamma$	
包 晶 式	包 晶 转 变	$L + \beta \rightleftharpoons \alpha$	
	包 析 转 变	$\gamma + \beta \rightleftharpoons \alpha$	
	合 晶 转 变	$L_1 + L_2 \rightleftharpoons \alpha$	

7.3.7 根据相图推测合金的性能

7.3.8 二元相图实例分析（铁碳合金的组织及其性能）

Fe-Fe<sub>3</sub>C 相图

碳在钢铁中存在的四种形式：

碳原子溶于  $\alpha$ -Fe 形成的铁素体

碳原子溶于  $\gamma$ -Fe 形成的奥氏体

与铁原子形成复杂结构的化合物 Fe<sub>3</sub>C 渗碳体

以游离态石墨稳定相存在

三个三相恒温转变：

1495℃：包晶转变  $L_B + \delta_H \rightarrow \gamma_J$

1148 : 共晶转变  $L_c \rightarrow \gamma_E + Fe_3C$

727 : 共析转变  $\gamma_S \rightarrow \alpha_P + Fe_3C$

Fe-Fe<sub>3</sub>C 相图中三条重要的固态转变线

GS 线：奥氏体开始析出铁素体或铁素体全部溶入奥氏体的转变线，称此温度为 A3 温度。

ES 线：碳在奥氏体中的溶解度曲线，此温度为 Acm 温度。

PQ 线：碳在铁素体中的溶解度曲线。

此外，图中 770 的水平线表示铁素体的磁性转变温度，常称为 A2 温度。 230 的水平线表示渗碳体的磁性转变温度。

每种类型合金平衡凝固时的转变过程和室温组织

(C)=0.01% 的合金 (工业纯铁 )

室温下平衡组织为  $\alpha + Fe_3C$

(C)=0.77% 的合金 (共析钢 )

室温下平衡组织为珠光体 P

(C)=0.40% 的合金 (亚共析钢 )

室温下平衡组织为  $\alpha + P$

(C)=1.2% 的合金 (过共析钢 )

室温下平衡组织为  $P + Fe_3C$

(C)=4.3% 的合金 (共晶白口铸铁 )

室温下平衡组织为变态莱氏体  $Ld' (P + Fe_3C)$

(C)=3.0% 的合金 (亚共晶白口铸铁 )

室温下平衡组织为变态莱氏体  $Ld' + P + Fe_3C$

(C)=5.0% 的合金 (过共晶白口铸铁 )

室温下平衡组织为变态莱氏体  $Ld' + Fe_3C$

C 在钢铁中的各种相总结：

1. 铁素体：C 原子溶于  $\alpha$  形成的固溶体，称为铁素体 ( BCC )
2. 奥氏体：C 原子溶于  $\gamma$  形成的固溶体，称为奥氏体 ( FCC )
3. 渗碳体：C 原子与铁原子形成复杂结构的化合物 ( 正交点阵 )，称为渗碳体
4. C 也可能以游离态石墨 ( 六方结构 ) 稳定相存在
5. 莱氏体：奥氏体和渗碳体的机械混合物
6. 珠光体：铁素体和渗碳体的机械混合物，它是铁素体渗碳体的层片交替重叠的混合物  
珠光体中的渗碳体称为共析渗碳体。
7. 变态莱氏体 室温莱氏体

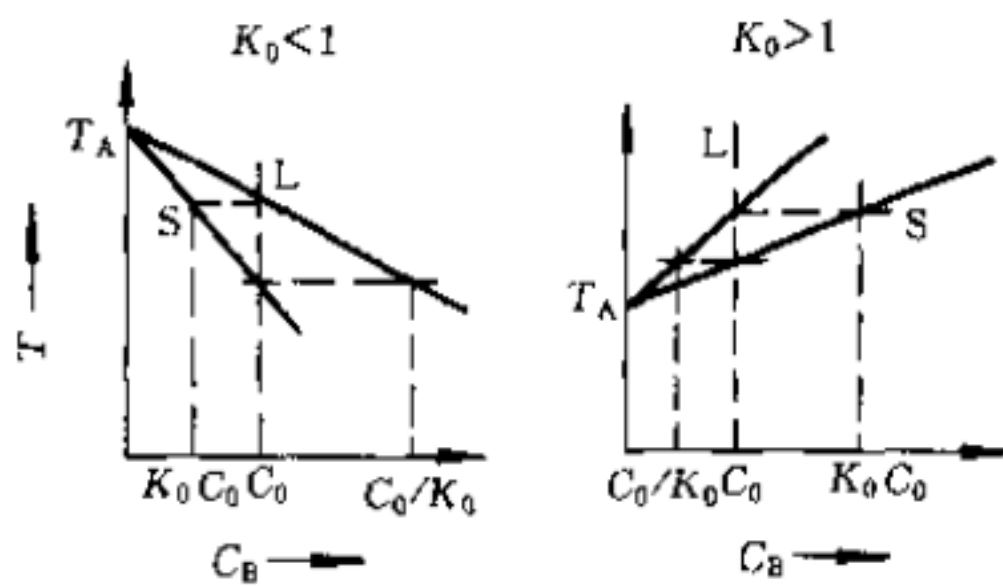
## 7.4 单相固溶体合金铸锭的凝固

### 7.4.1 固溶体的凝固理论

#### 1. 正常凝固

平衡分配系数

合金凝固时溶质原子要发生重新分布，重新分布的程度可用平衡分配系数  $k_0$  表示。

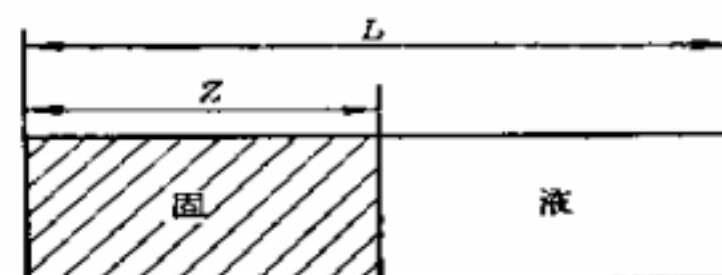


下面进行定向凝固的研究

在平衡凝固条件下：

则在任何时间已凝固的固相成分是均匀的，凝固终结时的固相成分就变成原合金成分。

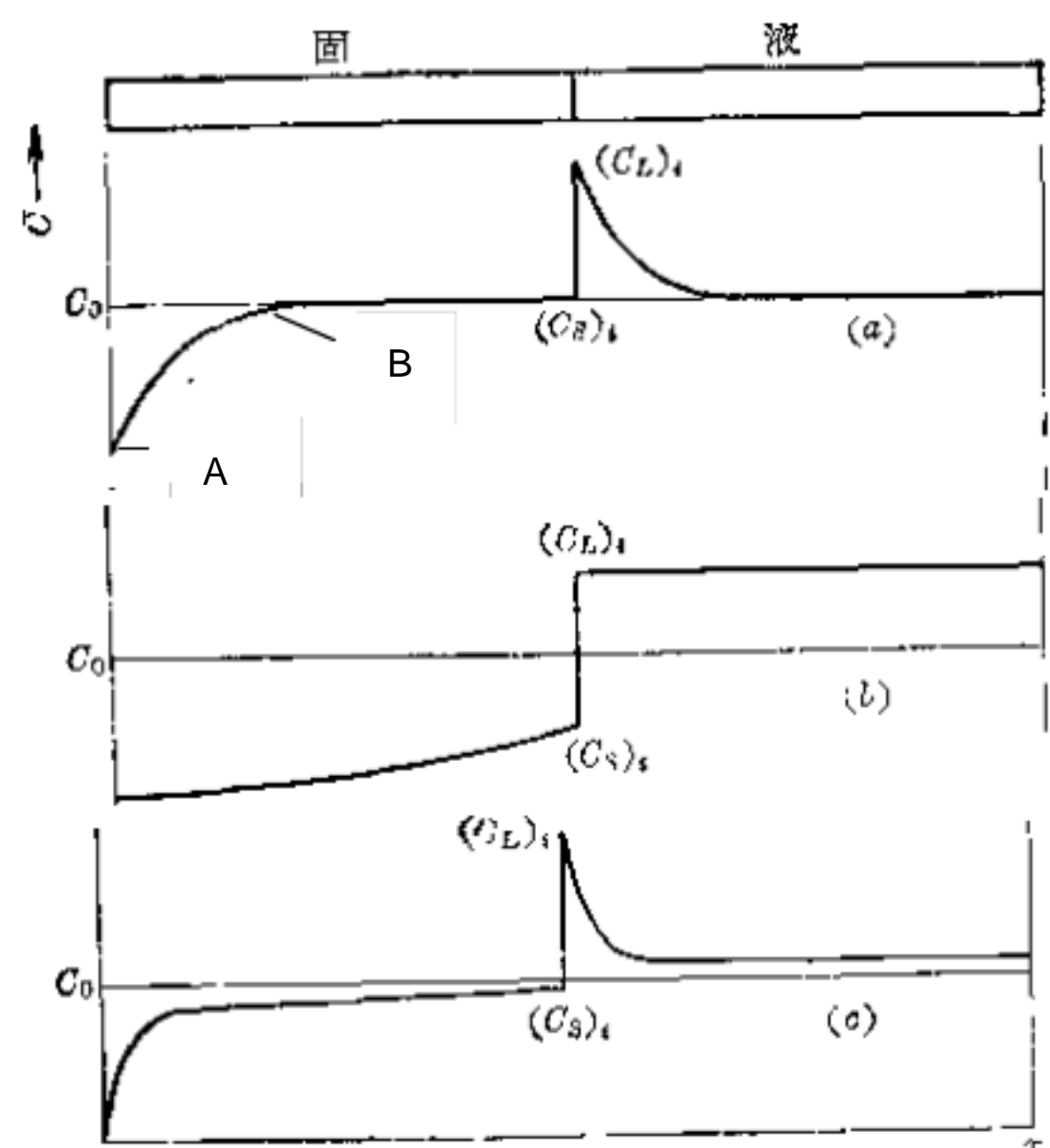
在非平衡凝固时：





## 2.区域熔炼

## 3.表征液体混合程度的有效分配系数 $k_e$



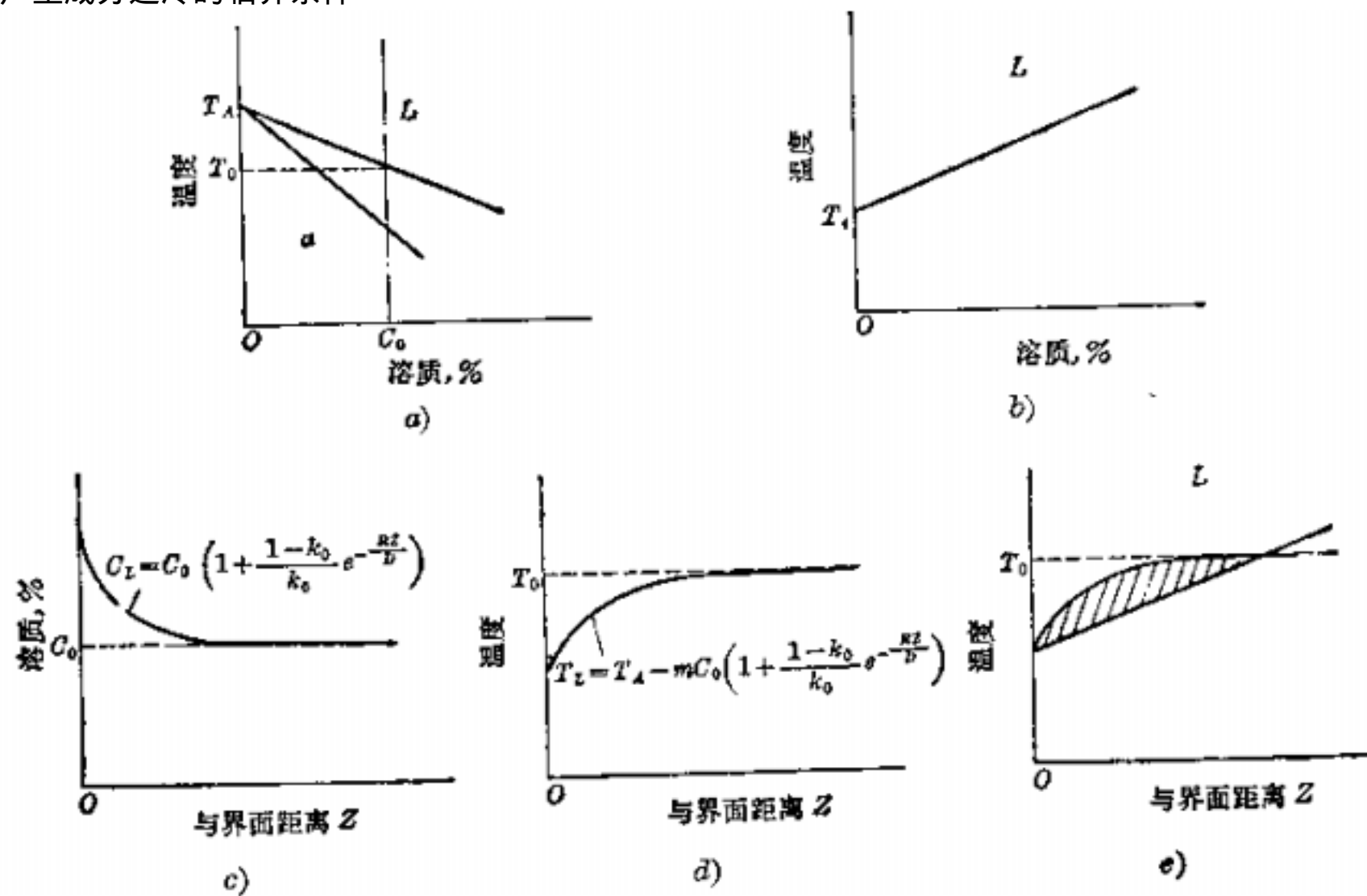
#### 4.合金凝固中的成分过冷

##### a.成分过冷的概念：

纯金属的凝固时，其理论凝固温度（ $T_m$ ）不变。当液态金属中的实际温度低于  $T_m$  时，就引起过冷，这种过冷称为热过冷。

在合金凝固时（液相部分或完全混合）由于边界层液相溶质分布发生变化，从而引起前沿液相凝固温度变化，与实际温度分布共同决定的过冷。

##### b.产生成分过冷的临界条件



#### 影响成分过冷的因素

(1) 合金本身：( GR, 成份过冷增大)

液相线越陡，合金含溶质浓度越高，液体中扩散系数越小， $K_0 < 1$  时  $K_0$  值越小或  $K_0 > 1$  时  $K_0$  值越大，都会促使成分过冷倾向增大。

(2) 外界条件：温度梯度越小，凝固速度越快，则使成分过冷倾向增大

c. 成分过冷对晶体生长形态的影响

1. 介于平面状与胞状之间的平面胞状晶

2. 成分过冷区较小，凸起部分不可能有较大伸展，界面形成胞状组织。

3. 介于胞状与树枝状晶之间的胞状树枝晶

4. 界面前沿的成分过冷区甚大，则凸出部分能继续伸向过冷液相中生长，同时在侧面长出分枝，形成二次轴，在二次轴上再长出三次轴等，形成树枝状晶。

#### 7.4.2 共晶凝固理论

共晶组织是由液相相同时结晶出两个固相得到的

1. 共晶的组织分类及其形成机制

(1) 金属 - 金属型 (粗糙 - 粗糙界面)

大多是层片状或棒状共晶

(2) 金属 - 非金属型 (粗糙 - 光滑界面)

组织通常形态复杂，如针片状，骨骼状等

(3) 非金属 - 非金属型 (光滑 - 光滑界面)

2. 层片生长动力学

### 3.共晶界面的稳定性

#### a.纯二元共晶

#### b.含杂质的二元共晶

#### c.二元伪共晶

### 7.4.3 合金铸锭的组织与缺陷

#### 1.铸锭的宏观组织

##### a.表层细晶区

型壁温度低，产生强烈过冷，且型壁可作为非均匀形核的基底，因此形成大量晶核。

##### b.柱状晶区

型壁加热升温，剩余液体冷却变慢，并且结晶还释放潜热，因此细晶区前沿液体的过冷度减小，形核困难。只有现有晶体生长，且一次轴垂直于型壁的优先生长，形成柱状晶区。

对于合金来说，当柱状晶前沿液体中有较大成分过冷区时，柱状晶便以树枝状方式生长。（铸铁凝固时大部分结晶潜热可由液相散失）

##### c.中心等轴晶区

#### 2.铸锭的缺陷

##### a.缩孔

由于金属凝固时发生体积收缩，使铸锭内形成的收缩孔洞集中缩孔

一般控制在冒口处

分散缩孔（疏松）

##### b.偏析

指化学成分的不均匀性。合金在不同程度上存在着偏析。

宏观偏析

（1）正常偏析（正偏析）正常凝固

对于合金 ( $K_0 < 1$ ) 铸锭凝固后, 外层固溶体溶质含量低于内层溶质含量为正常偏析  
正常偏析一般无法避免

根据三种混合方式 : 液相混合越充分, 凝固后铸件内外溶质差别越大, 成分偏析越严重, 应减弱液相的混合, 减小正常偏析。

#### (2) 反偏析 (负偏析) --反常凝固

对于合金 ( $K_0 < 1$ ) 铸锭凝固后, 外层固溶体溶质含量比内层溶质含量高为反偏析

形成原因:

原来铸件中心地区的富集溶质元素的熔液, 由于铸件凝固时发生收缩而在树枝晶之间产生空隙 (此处为负压)。

加上温度的降低, 使熔液中的气体析出而增大压强, 把铸件中心溶质浓度较高的液体沿着柱状晶之间时“渠道”吸至 (压至) 铸件的外层, 形成反偏析。

#### (3) 比重偏析

这是由组成相与熔液之间比重的差别所引起的一种宏观偏析。如对亚共晶或过共晶合金来说如果先共晶相与熔液之间比重相差较大, 凝固时先共晶相可能上浮或下沉从而导致铸件中组成相上下分布及成分不均匀, 产生比重偏析。

预防措施: (1) 增大铸件的冷速, 使先共晶来不及上浮或下沉。 (2) 加入第三种合金元素, 形成熔点较高的、比重与浓相接近的树枝状化合物使之首先结晶阻止偏析相的浮沉。

微观偏析 (显微偏析)

晶内偏析 (枝晶偏析)

非平衡结晶中, 枝晶与枝晶间先凝固与后凝固的固溶体中含溶质的量不同, 从而形成晶粒内部的化学成分不均匀的现象。

胞状偏析: 胞壁即胞内化学成分不均匀的现象

成分过冷较小时, 合金形成胞状组织, 在胞壁与胞内存在成分偏析

$K_0 < 1$  胞壁溶质富集  $K_0 > 1$  胞内溶质富集

晶界偏析

溶质原子富集 ( $k_0 < 1$ ) 在最后凝固的晶界部分而造成的。

## **7.5 高分子合金概述**

### **7.5.1 高分子合金的相容性**

### **7.5.2 高分子体系的相图及测定方法**

### **7.5.3 高分子合金的制备方法**

1.加聚反应

2.缩聚反应

3.物理共混法（机械共混法）

4.化学共混法

a.共聚-共混法

b.互穿聚合物网络（IPN）

### **7.5.4 高分子合金的形态结构**

1.单相连续结构

2.两相连续结构

### **7.5.5 高分子合金性能与组元的一般关系**

### **7.5.6 高分子及其合金的主要类型**



## 第 8 章 三元相图

### 8.1 三元相图基础

三元相图的基本特点为：

- (1) 完整的三元相图是三维的立体模型。
- (2) 二元系中可以发生 3 相平衡转变。由相律可以确定二元系中的最大平衡相数为 3，而三元系中的最大平衡相数为 4。三元相图中的四相平衡区是恒温水平面。
- (3) 根据相律得知，三元系三相平衡时存在一个自由度，所以三相平衡转变是变温过程，反映在相图上，三相平衡区必将占有一定空间，不再是二元相图中的水平线。

#### 8.1.1 三元相图成分表示方法

##### 1. 等边成分三角形

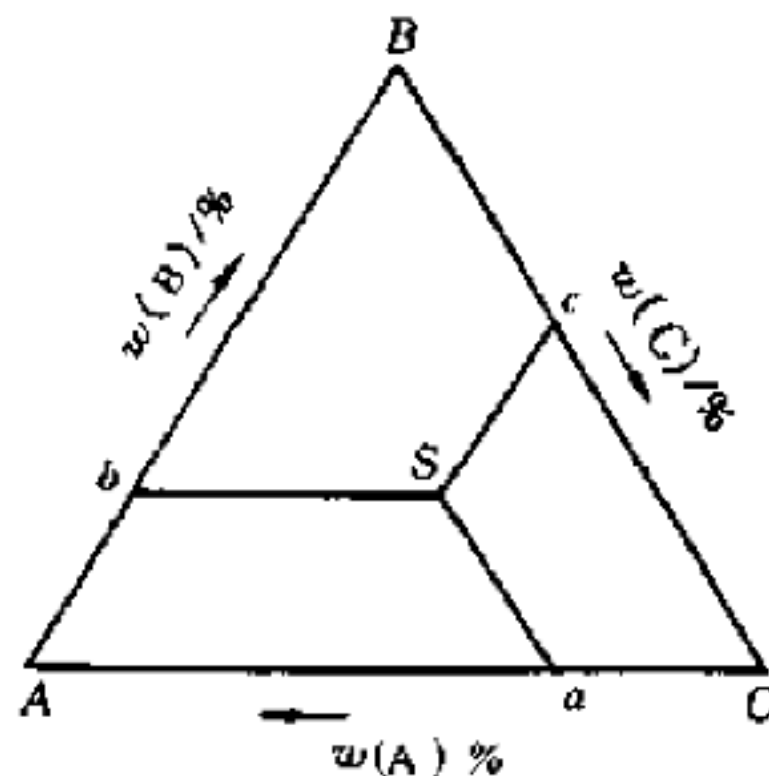


图 8.1 用等边三角形表示三元合金的成分

##### 2. 等边成分三角形中的特殊线

- (1) 等含量规则——平行于三角形任一边的直线上所有合金中有一组元含量相同，该直线为直线所对顶角上的元素。（根据成分的确定方法）
- (2) 等比例规则（背向线规则）——通过三角形顶点的任何一直线上的所有合金，其直线两边的组元含量之比为定值。

##### 3. 成分的其他表示法

#### 8.1.2 三元相图的空间模型

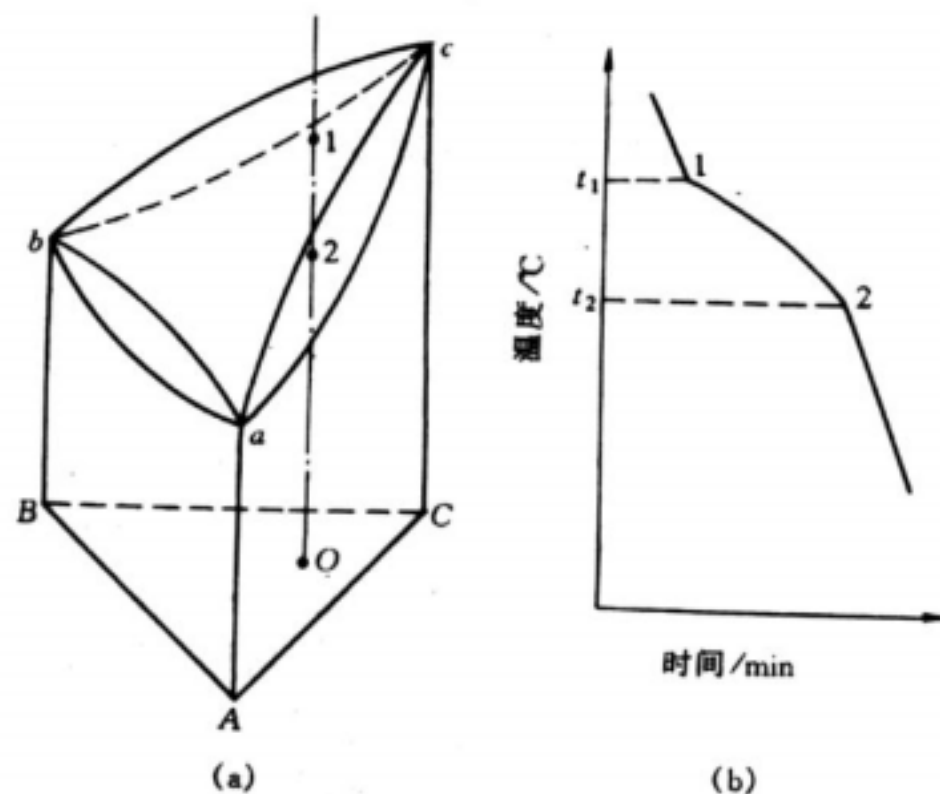


图 8.6 三元匀晶相图及合金的凝固  
(a) 相图 (b) 冷却曲线

### **8.1.3 三元相图的截面图和投影图**

#### **1.水平截面**

#### **2.垂直截面**

#### **3.三元相图的投影图**

### **8.1.4 三元相图中的杠杆定律及重心定律**

## 8.2 固态不溶解的三元共晶相图

图 8.16 所示的投影图中，粗线  $e_1E$ ， $e_2E$  和  $e_3E$  是 3 条共晶转变线的投影，它们的交点是三元共晶点的投影。

利用这个投影图分析合金的凝固过程，不仅可以确定相变临界温度，还能确定相的成分和相对含量

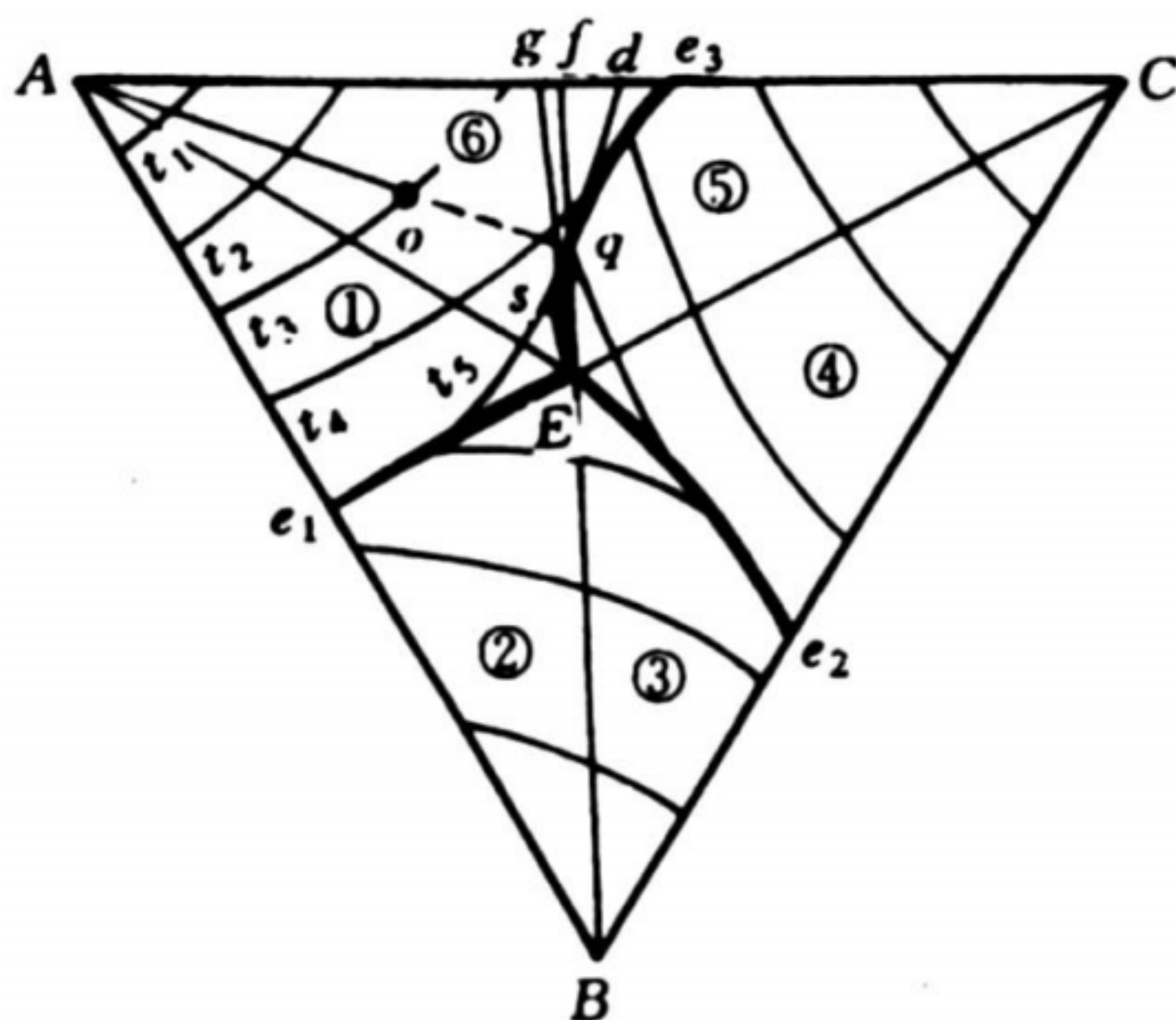


图 8.16 在固态完全不溶的  
三元共晶相图投影图

### 8.3 固态有限互溶的三元共晶相图

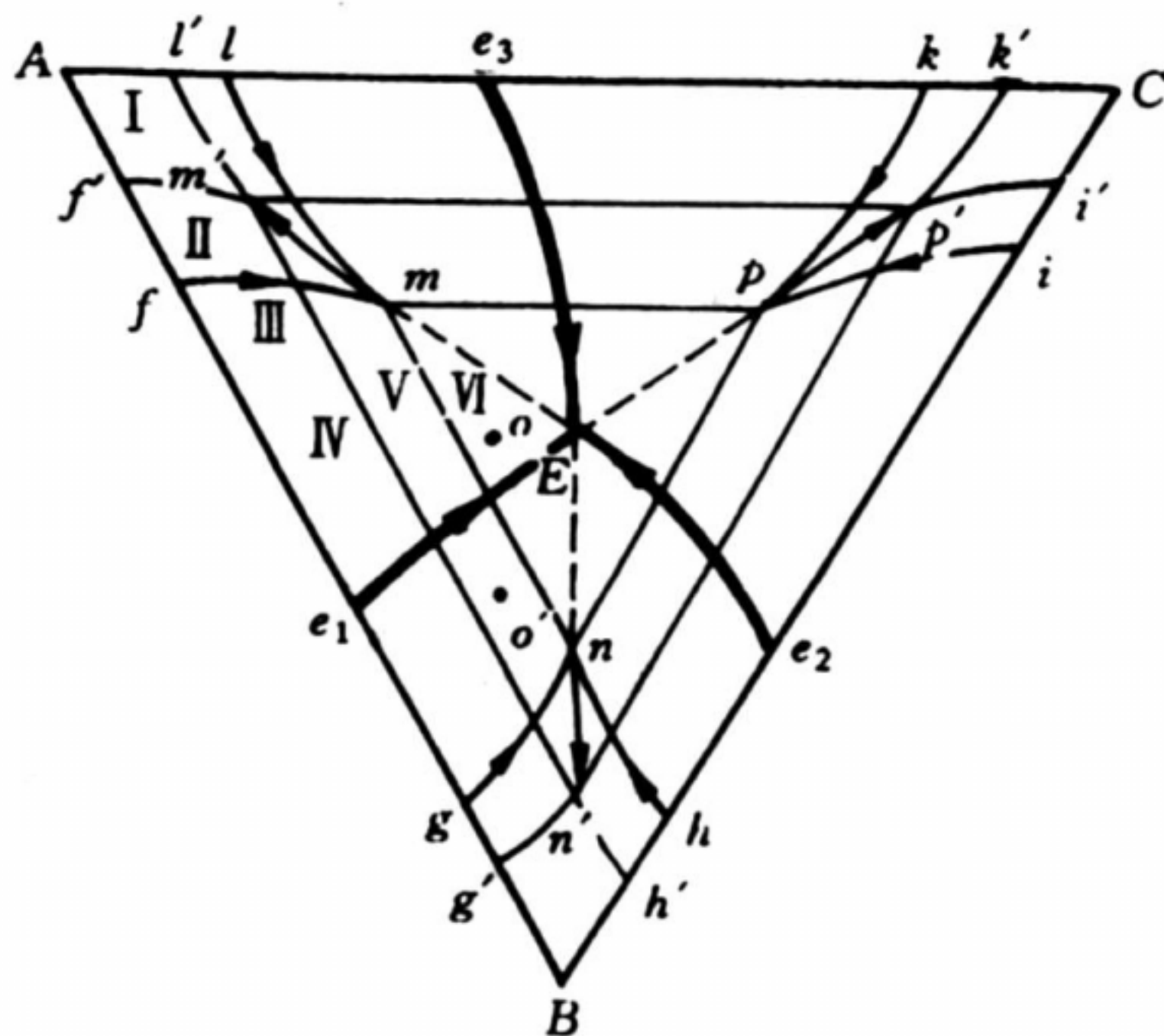


图 8.19 三元共晶相图的投影图