导　　论

一、材料科学的重要地位

石器时代 → 青铜器时代 → 铁器时代 → 水泥时代 → 钢时代 → 硅时代 → 新材料时代

七个时代造就材料辉煌

返回

- 现在多数发达国家已经认识到材料研究是至关重要的
- 现在很多著名的材料科学专家都在预测未来材料科学的发展前景，但都不能清楚地描绘新材料时代的具体图像，更不能明确地说明新材料应用于生产时，将给社会生活和经济生活带来何等程度的变化。
- 新材料的开发与应用，对人类社会的文明与经济的发展，有着不可估量的作用

二、各种材料概况

- 按属性分
  - 金属材料（钢铁材料、有色金属）
  - 陶瓷材料 （工程陶瓷、结构陶瓷）
  - 高分子材料（塑料、合成纤维、橡胶）
- 按使用性能分
  - 结构材料
  - 功能材料
- 材料在工业中的应用：
  - 汽车中各种材料的比例
  - 波音767飞机所用的各种材料比例
  - 航天飞机上的先进结构陶瓷

航天飞机上的先进结构陶瓷

play movie

Stop movie

返回

三、材料性能与内部结构的关系

★从材料的内部结构，可分为四个层次：

原子结构

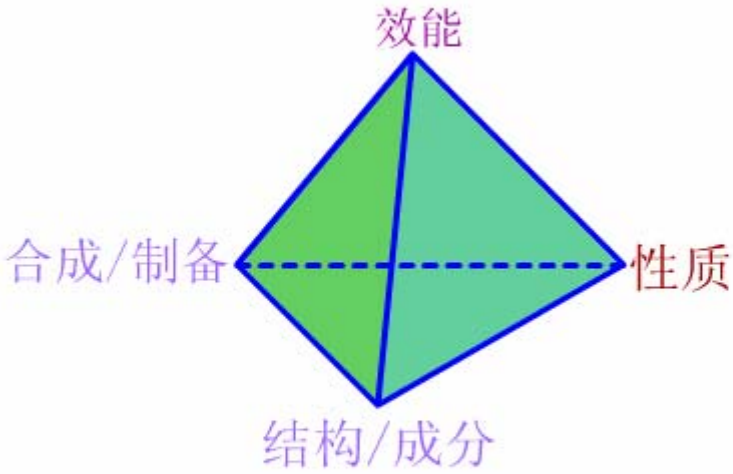
结合键

显微组织

原子排列方式

★材料的五要素 *go*

★材料的四要素



★微观材料学中的三个基础概念

环境[e(enviroment)]、结构[S(Structure)]、性能[P(Property)],从哲学角度考虑,e及S分别是事物变化的外因及内因，P是变化的结果。从这三个基础概念，可总结出两个基本方程：

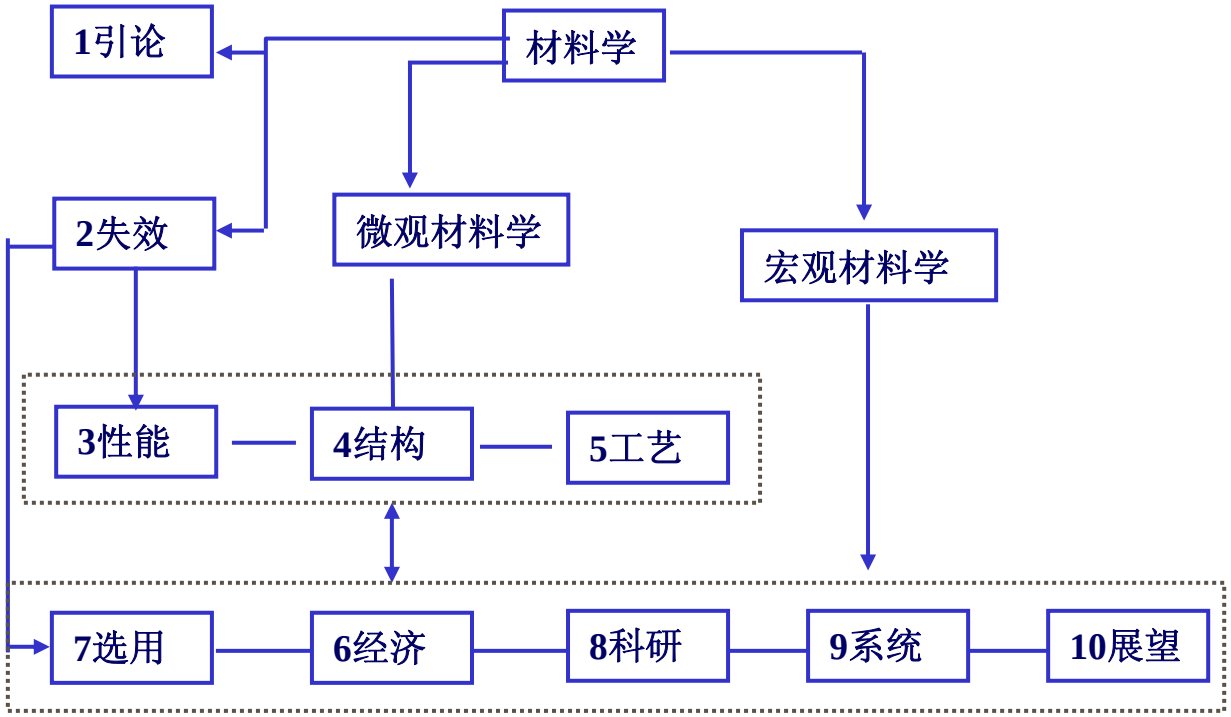
$$P = f(e,S) \qquad S = \{E,R\}$$

E——事物（或系统）内组元（Element）的集合

R——组元间关系（Relationship）的集合

四、材料科学与工程

“材料学的体系”及“材料的应用与发展”



材料按空间尺度从大到小有：宇观→宏观→细观→微观→介观

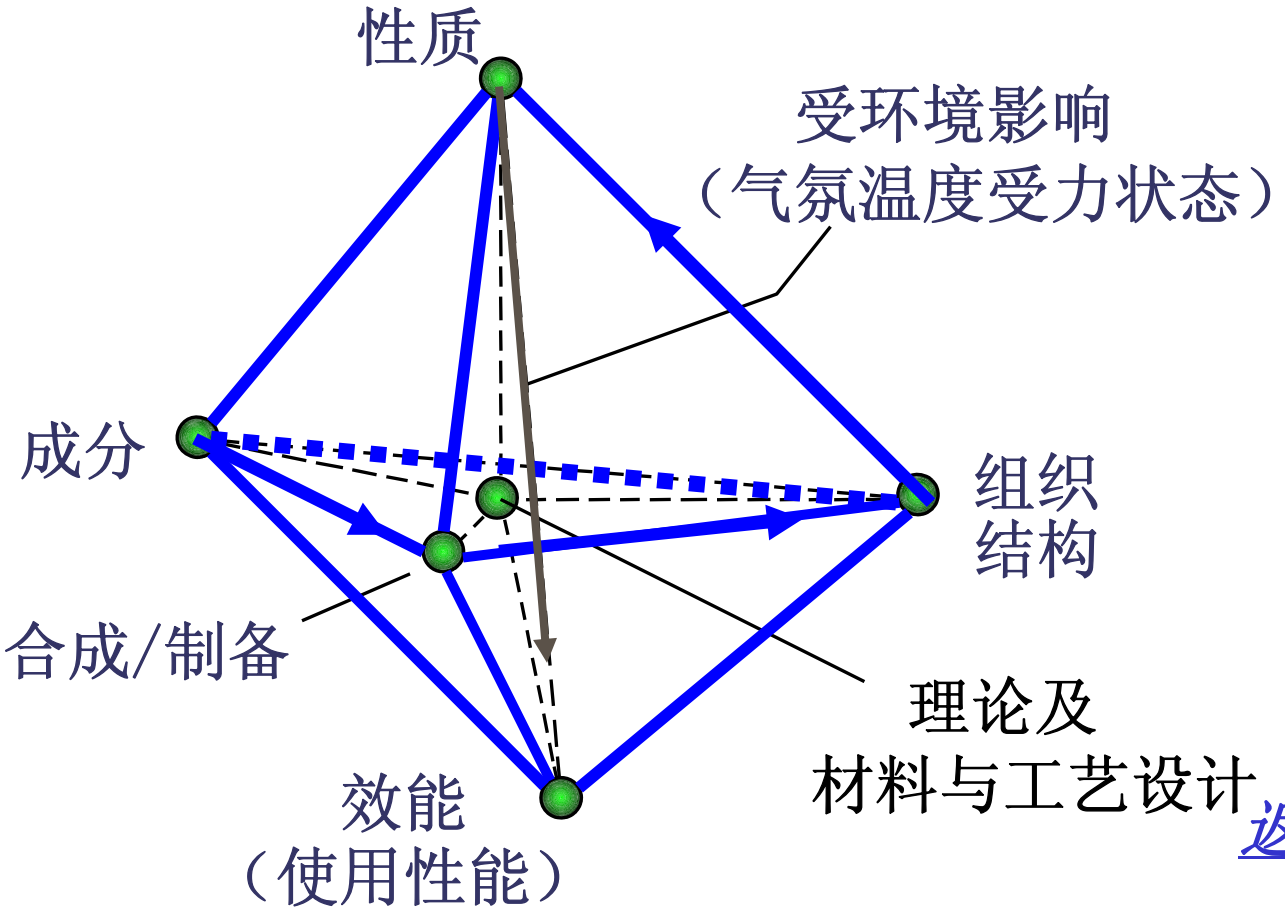
- 材料科学——研究各种材料的结构、制备加工工艺与性能之间关系的科学
- 材料工程——目的在于经济地而又能为社会所能接受地控制材料地结构、性能和形状
- 宏观材料学（**Micro-Materialogy**）——着眼于从整体上分析材料问题。即以材料的整体作为研究对象——系统,考虑它与环境（自然的及社会的）之间的交互作用;

分析在环境的作用下,材料内部宏观组元（各类材料、各种材料）的自组织问题。

微观材料学（**Macro-Materialogy**）——着眼于材料在自然环境（力、热、电、磁、光、化学等）作用下所表现出来的各种*行为*（即性能）,以及这些行为与材料内部结构之间的关系。

“*行为*”——材料的性能,用于表征材料在给定外界条件下的行为。

★材料的五要素



返回

激情时刻

返回目录

返回本章首页

第一章　材料结构的基本知识

- 第一节　原子结构
- 第二节　原子结合键
- 第三节　原子排列方式
- 第四节　晶体材料的组织
- 第五节　材料的稳态结构与亚稳态结构

概　述

不同的材料具有不同的性能，同一材料经过加工也会有不同的性能，这些都归结与内部的结构不同。

结构大致可分为四个层次：原子结构、原子结合键、材料中原子的排列以及晶体材料的显微组织。

返回　下页

第一节　　原子结构

一、原子的电子排列

原子 ——可看成是原子核及分布在核周围的电子组成。

原子核 ——中子和质子组成，核的体积很小，集中了原子的绝大部分质量。

电子——绕着原子核在一定的轨道上旋转质量虽可忽略，但电子的分部却是原子结构中最重要的问题，它不仅决定单个原子的行为，也对工程材料内部原子的结合及某些性能起着决定性作用。

电子运动的轨道：

由四个量子数决定，分别是主量子数、次量子数、磁量子数及自旋量子数。

主量子数——决定电子离核远近和能量高低的主要参数。

次量子数——量子轨道并不一定总是球形的，次量子数反映了轨道的形状，各轨道在原子核周围的角度分布不同。它也影响轨道的能级，按s、d、[illegible]次升高。

磁量子数——确定了轨道的空间取向，以m表示。没有外磁场时，处于同一亚壳层而空间取向不同的电子具有相同的能量，但在外加磁场下，不同空间取向轨道的能量会略有所差别。

自旋量子数——m_s=+1/2，–1/2，表示在每个状态下可以存在自旋方向相反的两个电子。

主量子数 壳层序号	次量子数 亚壳层状态	磁量子数 规第的状态数目	考虑自旋量子数后的状态数目	各壳层 总电子数
1	1s	1	2	2（$=2\times1^2$）
2	2s 2p	1 3	2 6	8（$=2\times2^2$）
3	3s 3p 3d	1 3 5	2 6 10	18（$=2\times3^2$）
4	4s 4p 4d 4f	1 3 5 7	2 6 10 14	32（$=2\times4^2$）

原子核外电子的分部与四个量子数有关，且服从下述两个基本原理：

（1）泡利不相容原理　一个原子中不可能存在有四个量子数完全相同的两个电子。

（2）最低能量原理　电子总是优先占据能量低的轨道，使系统处于最低的能量状态。

二、元素周期表及性能的周期性变化

原子周期律——早在1869年，俄国化学家已发现了元素性质是按原子相对质量的增加而程周期性的变化。这正是由于原子核外电子的排列是随原子序数的增加呈周期性变化。

族——周期表上竖的各列。同一族元素具有相同的外壳层电子数，同一族元素具有非常相似的化学性能。

过渡元素——周期表中部的ⅢB~ⅧB对应着内壳层电子逐渐填充的过程，把这些内壳层未填满的元素称过渡元素。

总结

各个元素所表现的行为或性质一定会呈现同样的周期性变化，因为原子结构从根本上决定了原子间的结合键，从而影响元素的性质。

返回

第二节　原子结合键

键的形成——在凝聚状态下，原子间距离十分接近，便产生了原子间的作用力，使原子结合在一起，就形成了键。

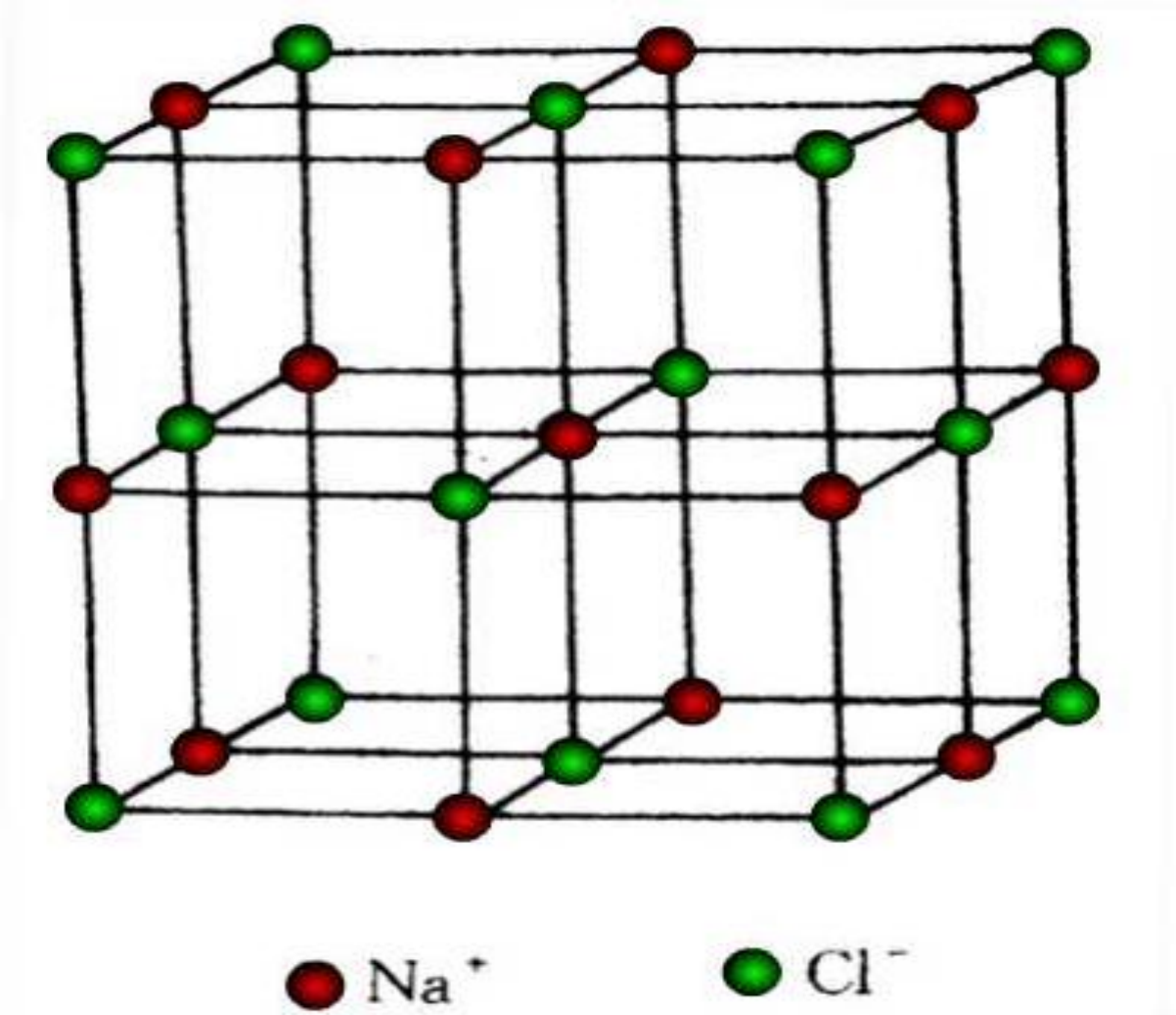
键分为一次键和二次键：

一次键——结合力较强，包括离子键、共价键和金属键。

二次键——结合力较弱，包括范德瓦耳斯键和氢键。

一、一次键

离子键——当两类原子结合时，金属原子的外层电子很可能转移到非金属原子外壳层上，使两者都得到稳定的电子结构，从而降低体系的能量，此时金属原子和非金属原子分别形成正离子和负离子，正负离子间相互吸引，使原子结合在一起，这就是离子键。（如**NaCl**）


Na+
Cl−

共价键——价电子数为4或5个的ⅣA、ⅤA族元素，离子化比较困难，在这种情况下，相邻原子间可以共同组成一个新的电子轨道，由两个原子中各有一个电子共用，利用共享电子对来达到温定的电子结构。这就是共价键。

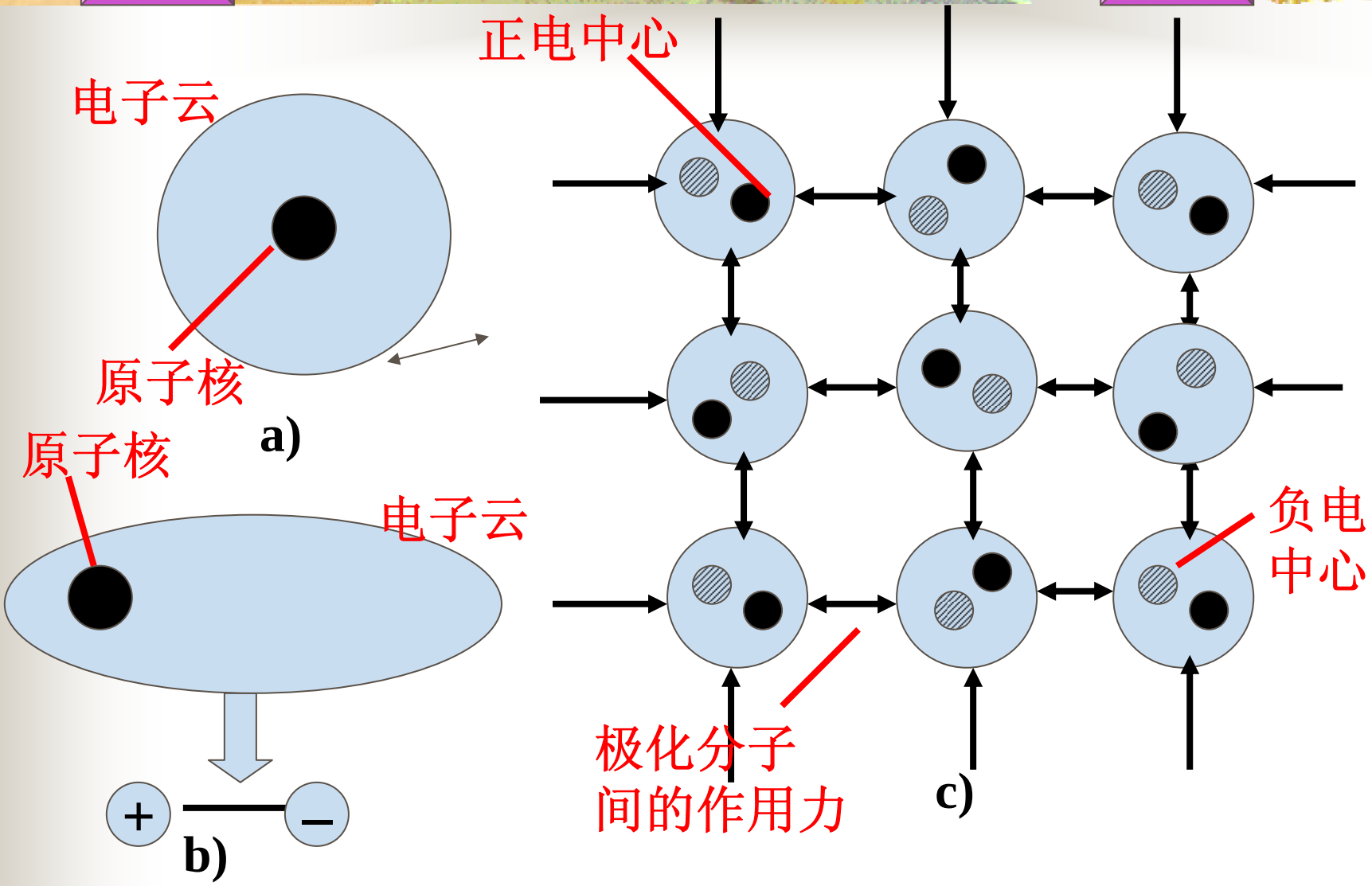
金属键——金属原子很容易失去外壳层电子而具有稳定的电子壳层，形成带正电的阳离子，由正离子和自由电子之间

的相互吸引而结合起来的称金属键。

二、二次键

1、范德瓦耳斯键

当原子和分子相互靠近时，一个原子的偶极矩将会影响另一个原子的电子分布，电子密度在靠近第一个原子的正电荷处更高些，这样使两个原子相互静电吸引，体系就处于较低的能量状态。



a)理论的电子云分布　b)原子偶极矩的产生　c)原子（或分子）间的范德瓦耳斯键结合

2、氢键

氢键的本质与范德瓦耳斯键一样，只是氢原子起了关键作用。氢原子只有一个电子，当氢原子与一个电负性很强的原子X结合成分子时，氢原子的一个电子转移至该原子壳层上；分子的氢离子侧实质上是一个裸露的质子，对另个电负性较大的原子Y表现出较强的吸引力，这样，氢原子便在两

负性很强的原子之间形成一个桥梁，把两者结合起来，形成氢键。所以氢键可表达为：

X–H——Y

三、混合键

实际材料中单一结合键并不多，大部分材料的内部原子结合键往往是各种键的混合。例如：

（1）ⅣA族的Si、Ge、Sn元素的结合

是共价键与金属键的混合。

（2）陶瓷化合物中出现离子键与共价键混合的情况。

四、结合键的本质与原子间距

固体原子中存在两种力：吸引力和排斥力。它们随原子间距的增大而减小。当距离很远时，排斥力很小，只有当原子间接近至电子轨道互相重

叠时斥力才明显增大，并超过了吸引力。在某一距离下引力和斥力相等，这一距离r_0相当于原子的平衡距离，称原子间距。

力（F）核能量（E）之间的转换关系：

$$F = -\frac{dE}{dx}$$

$$E = -\int_0^{\infty} F\,dx$$

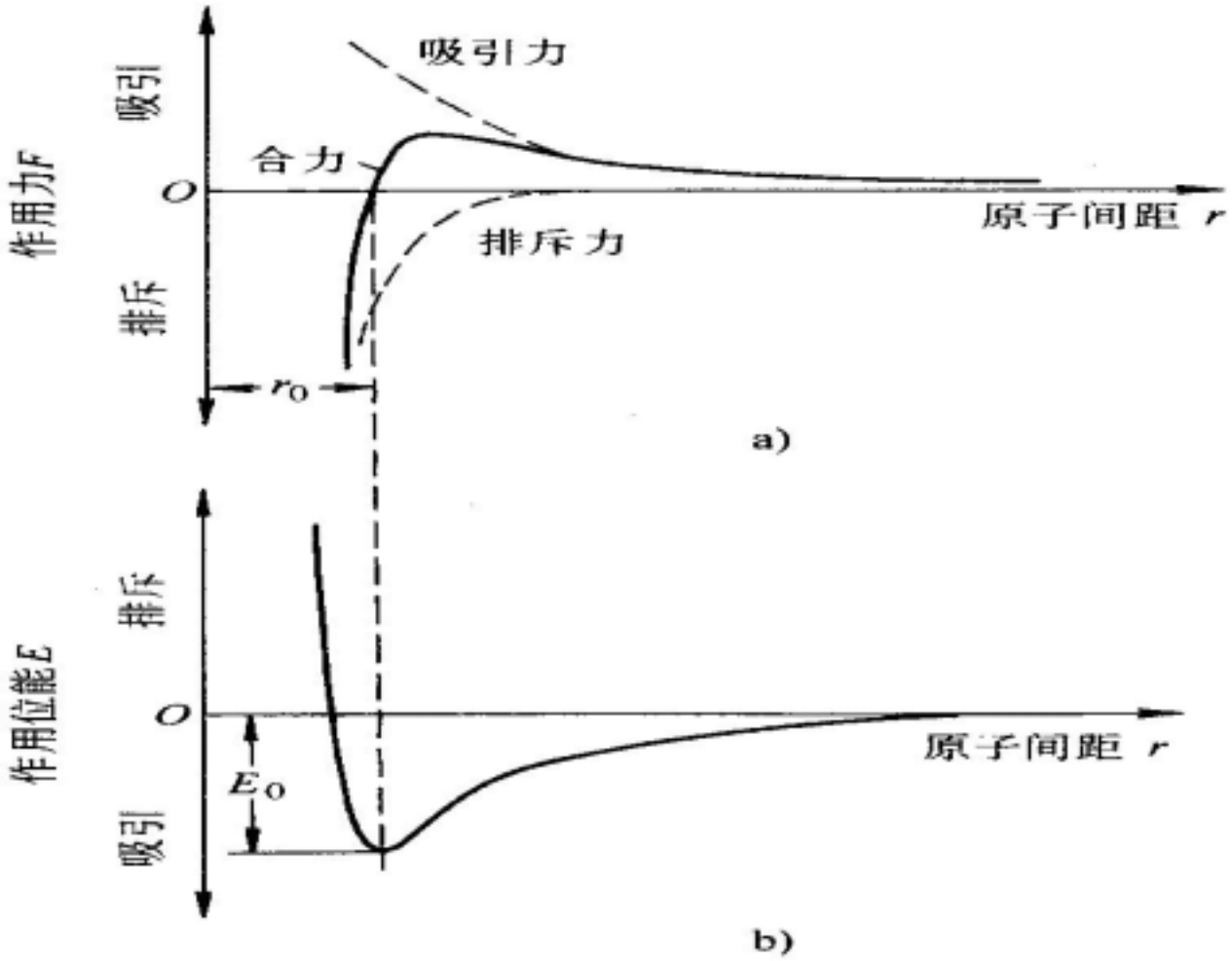


图 1-8　原子间结合力

子间吸引力、排斥力、合力　b）原子间作用位能与原子间距的关系

五、结合键与性能

1、物理性能

（1）熔点的高低代表了材料稳定性的程度。共价键、离子键化合物的熔点很高这是陶瓷材料比金属材料具有更高热稳定性的根本原因。二次键结合的材料熔点一定偏低，如聚合物等。

（2）材料的密度与结合键类型有关。金属有高的密度，陶瓷材料的密度很低

聚合物由于其是二次键结合密度最低。

（3）金属键使金属材料具有良好的导电性和导热性，而由非金属键结合色陶瓷、聚合物均在固态下不导电。

2、力学性能

结合键是影响弹性模量的主要因素。结合键能越大，弹性模量越大，材料的强度越大。

返回

第三节　原子排列方式

一、晶体与非晶体

晶体中原子的排列是有序的，即原子按某种特定方式在三维空间内呈周期性规则重复排列。而非晶体内部原子的排列是无序的。这种排列上的差异造成性能上的不同：

各向异性——晶体由于其空间不同方向上的原子排列不同，沿着不同方向上所

测得的性能数据亦不同这种性质称晶体的各向异性。

各向同性——非晶体在各个方向上的原子排列可视为相同，沿任何方向测得的性能是一致的，表现为各向同性。

从液态到非晶态固体是一个渐变过程，既无确定的熔点，又无体积的突变。这说明非晶态转变只不过是液态的简单冷却过程，随温度的下降，液态的粘

越来越高，当其流动性完全消失时则称固相。

液体向晶体的转变还具有结构转变，这一原子重排过程是通过在液体中不断形成有序排列的小晶核及晶核的逐渐生长实现的。

第四节　晶体材料的组织

材料的组织——指各种晶粒的组合特征，即各种晶粒的相对量、尺寸大小、形状及分布等特征。

一、组织的显示与观察

宏观组织——粗大的组织用肉眼即能观察到。

显微组织——用金相显微镜或电子显微镜观察到的组织。

二、单相组织

单相组织 ——具有单一相的组织，即所有晶粒的组成相同，晶粒结构也相同。

固溶体 ——溶液中各处的成分与结构相同，是单一的相，在固体状态时称为固溶体。

描述单相组织特征的主要有晶粒尺寸与形状。

（1）晶粒尺寸对材料性能有重要影响，细化晶粒可提高材料的强度，还改善材料的塑性和韧性。

（2）晶粒的形状取决于各个核心的生长条件。

等轴晶：若每个核心在各个方向上的生长条件接近，最终得到的晶粒在空

间三维方向上尺度相当。

柱状晶：若在特定的条件下，空间某一方向的生长条件明显优于其它二维方向，最终得到拉长的晶粒形状。（图1-16）

三、多相组织

（图1-17）是两相合金的一种典型组织，两个相的晶粒尺度相

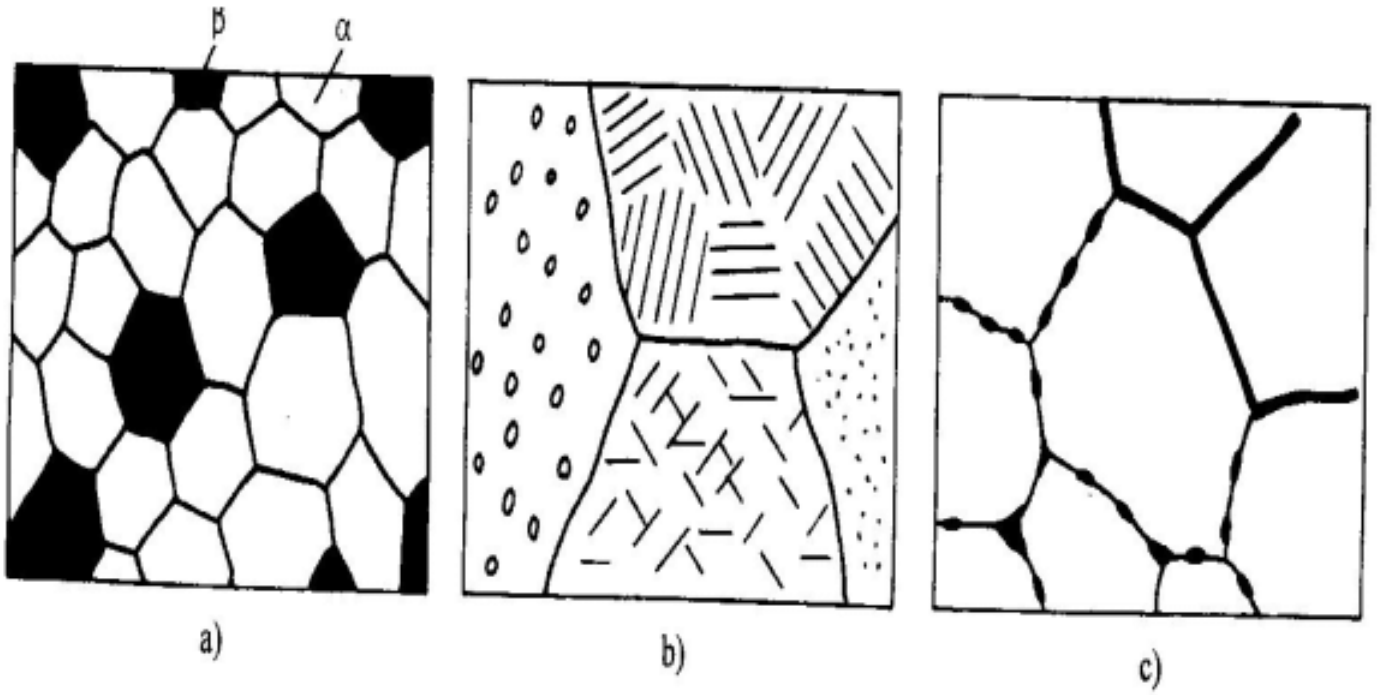


图 1-17 两相组织的一些基本组织形态

两种晶粒各自成为等轴状，两者均匀的交替分布，此时合金的力学性能取决于两个相或两种组织组成物的相对量及各自的性能。以强度为例，材料的强度σ应等于：

$$\sigma = \sigma_1 \phi_1 + \sigma_2 \phi_2$$

σ1、σ2为两个相的强度值；

φ1、φ2为两个相的体积分数。

弥散强化——组织中两个相的晶粒尺度相差甚远，尺寸较细的相以球状、点状、片状或针状等形态弥散地分布于另一相的基体内（图1-17b）。大幅度地提高材料的强度。

第二相在基体相的晶界上分布是一种常见的组织特征（图1-17c）。

返回

第五节 材料的稳态结构与亚稳态结构

稳态结构 ——同一材料在不同条件下可以得到不同的结构，其中能量最低的结构称稳态结构。

亚稳态结构 ——能量相对较高的结构则称亚稳态结构

结构转变的热力学条件：结构形成时必须沿着能量降低的方向进行。

热力学第二定律对这种自发过程的叙述为：只有那些使体系自由能A减小的过程才能自发进行，可表示为：

等温等容 $\Delta A_{T、V}<0$ 自发过程

等温等压 $\Delta G_{T、P}<0$ 自发过程

两种自由能的表达式为：

$A=U-TS$ $G=H-TS$

U——内能

H——焓

S——熵

T——热力学温度

反应速率 v 与热力学温度T之间满足：

$$v = A\exp\frac{-Q}{RT}$$ （图1-18）

R——气体常数；Q——过程的激活能

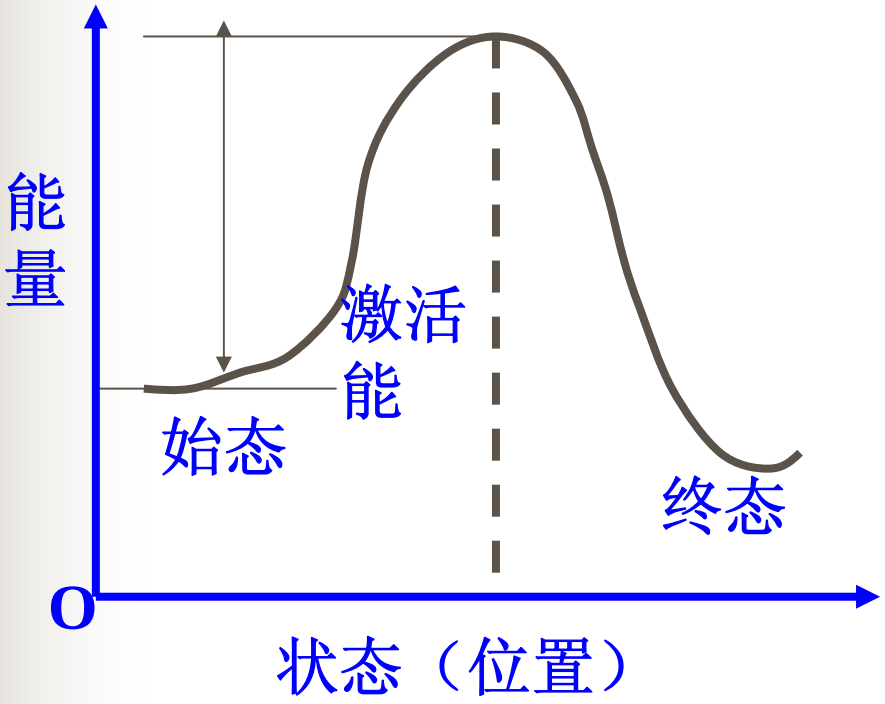


图1-18　激活能的物理意义

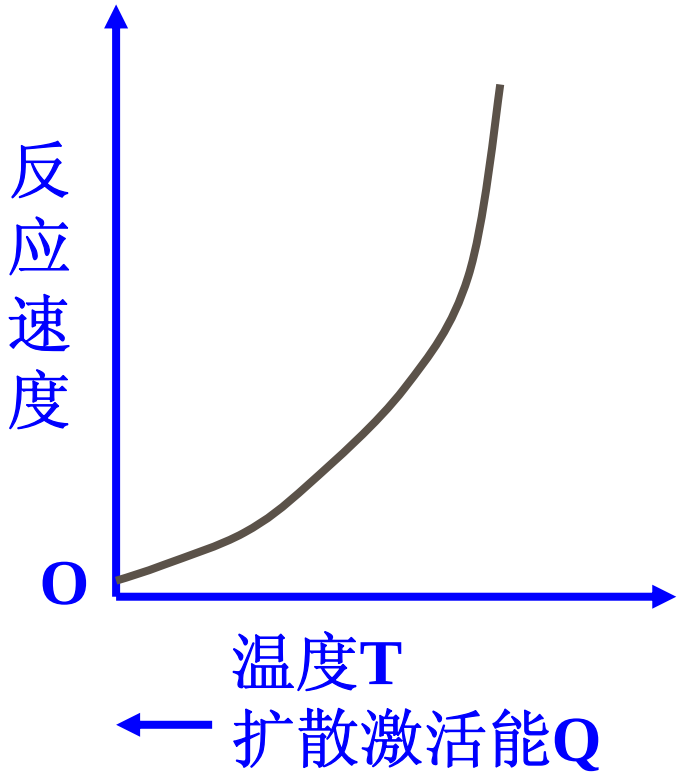


图1-19　反应速率随激活能减小呈指数关系上升

亚稳态结构有可能向稳态结构转变，以达到能量的最低状态，但这一转变必须在原子有足够活动能量的前提下才能实现，在常温下这一转变往往难以进行，因此亚稳态结构仍可以保持相对稳定，甚至长期寸在。

返回

轻松一刻

返回本章

返回目录

高分子材料的结构

第三章　高分子材料的结构

- 高分子材料概述
- 高分子链的结构及构象
- 高分子的聚集态结构
- 高分子材料的性能和结构

第一节 高分子材料概述

一、高分子材料的基本概念

高分子材料是以有机高分子化合物为主要组分的材料。包括人工合成的和天然的两大类。

●高分子化合物（聚合物或高聚物）：有一种或多种简单低分子化合物聚合而成的相对分子质量很大的化合物。高分子化合物具有较好的强度、塑性和弹性等力学性能。

●**聚合度：**高分子化合物的大分子链是由大量链节连成的。大分子链中链节的重复次数。聚合度反映了大分子链的长短和相对分子质量的大小。

●**官能度：**在一个单体上能和别的单体发生键合的位置的数目。但分子的官能度决定了高分子的结构。

●单体：凡是可以聚合生成大分子链的低分子化合物。单体也就是合成聚合物的起始原料，是化合物独立存在的基本单元，是单个分子存在的稳定状态。如聚乙烯的单体是乙烯。

●链节：大分子链中的重复结构单元。即为聚乙 烯分子链的链节。链节的结构和成分代表了分子化合物的结构和成分

●多分散性：高分子化合物中各个分子的相对分子质量不相等的现象。多分散性在低分子化合物中是不存在的，它是高分子化合物的一大特点。高分子化合物的多分散性决定了它的物理和力学性能的大分散度。

●平均相对分子质量：
- 数均相对分子质量
- 重均相对分子质量

小结

高分子材料的主要组分是有机高分子化合物。而高分子化合物则是由一种或多种单体，通过聚合反应形成的相对分子质量很大的化合物。由于高分子化合物的相对分子质量存在多分散性，故通常用以数量或质量为基础的平均相对分子质量表示。

二、高分子材料的合成

●高分子化合物的合成是指把低分子化合物聚合起来形成高分子化合物的过程。其所进行的反应称为聚合反应。

●聚合反应

加聚反应：指由一种或多种单体相互加成而连接成聚合物的反应。

缩聚反应：单体指由一种或多种相互混合而连接成聚合物，同时析出某种低分子物质的反应。

上页

下页

三、高分子材料的分类

下页

分类的原则	类型	特征或举例
按高聚物来源	天然高聚物	如天然橡胶、纤维等
	人造及合成高聚物	如聚乙烯等
按聚合反应的类型不同	加聚高聚物	如聚烯烃等
	缩聚高聚物	如酚醛、环氧高聚物
按高分子的几何结构	线型高聚物	高分子为线型或支链型结构
	体型高聚物	高分子为网状或体型结构
按高聚物的热行为	热塑性高聚物	线型(或支链)分子结构，可熔可溶
	热固性高聚物	体型(或网状)分子结构，不熔不溶

下页 返回

按高聚物的工艺性质	塑料	有固定形状、热稳定性与机械性能
	橡胶	具有高弹性，可作弹性及密封材料
	纤维	单丝强度高，可用作纺织材料
	涂料	涂布于物体表面，可以形成坚固的防护膜
	胶粘剂	能将两种物质粘接在一起，形成牢固的物质
按高聚物的主链结构	碳链高聚物	**—C—C—C—**
	杂链高聚物	**—C—C—C—；—C—C—N—**
	元素有机高聚物	**—O—Si—O—Si—O—**

第二节 高分子链的结构及构象

- 高分子结构的层次

高聚物结构

- 高分子链结构
  - 近程结构
    - 结构单元化学组成
    - 结构单元键接方式
    - 结构单元空间立构
    - 支化与交联
    - 结构单元键接序列
  - 远程结构
    - 高分子链尺寸
    - 高分子链的形态
- 高分子聚集态结构
  - 聚合物非晶态结构
  - 聚合物晶态结构
  - 高分子液晶结构
  - 聚合物取向结构
  - 聚合物多向结构

●高分子链结构单元化学组成

碳链高分子：—C —C —C —C —C—

杂链高分子：—C —C —O —C —C—

元素有机高分子：—O —Si—O—Si —O—

●高分子链结构链接方式

头—尾连接

头—头连接

尾—尾连接

●高分子链结构单元空间构型

- 合同立构
- 间同立构
- 无规立构

上页　下页

●高分子链的几何形状

支化——指链状高分子上出现分支。

交联——指链状高分子之间联接成网络。

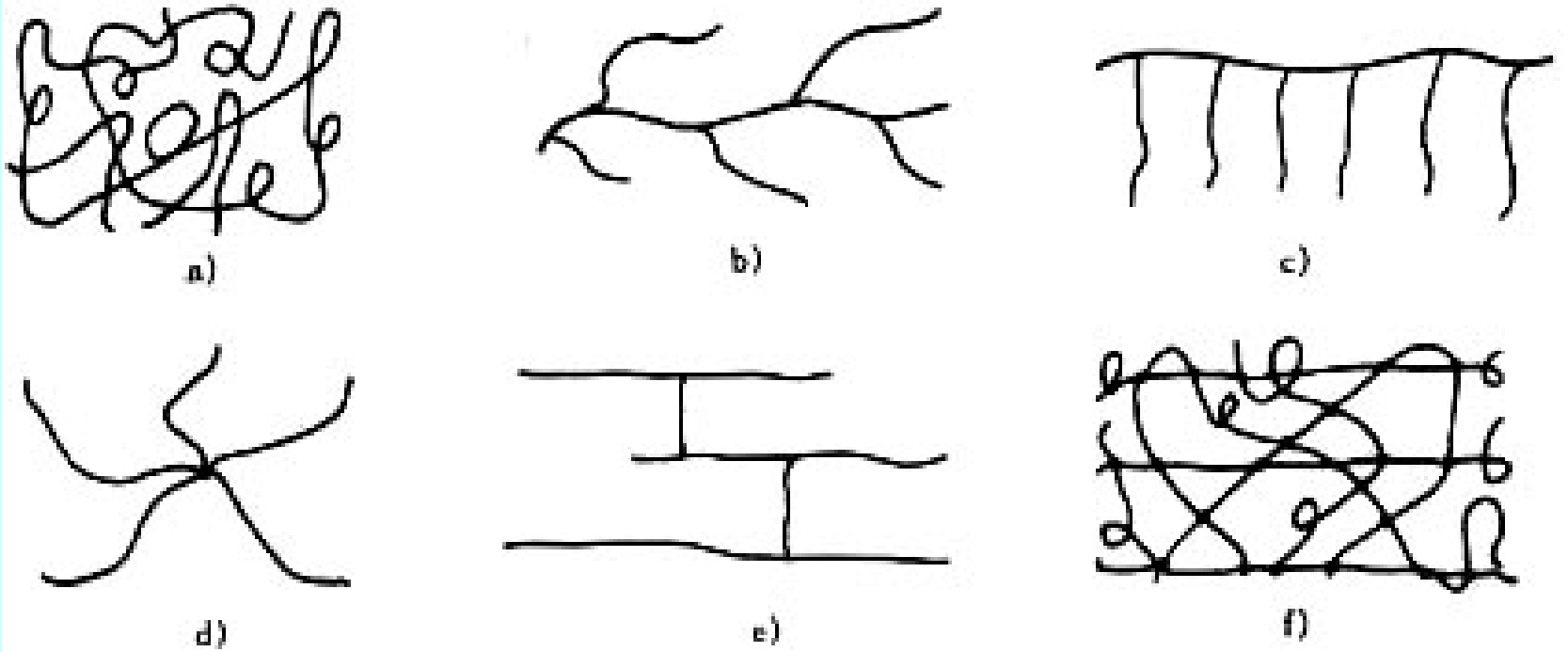


图 3-5 高分子链的结构形态

a）线型 b）支化 c）梳形 d）星形 e）交联 f）体型

上页

下页

●高分子链的构象及柔顺性

构象——由于绕C—C单键内旋转而成的空间排列。

柔顺性——有构象变化获得不同卷曲程度的特性。

第三节 高分子聚集态结构

●聚合物晶态结构 { 缨壮胶束结构 / 折迭链结构

返回 上页 下页

●聚合物非晶态结构 { 无序结构
局部有序结构

●玻璃化温度**Tg**:当一块玻璃冷却到熔点温度以下时,在某一温度范围内它仍是塑性的,但冷却到某个温度时，发生玻璃硬化，此温度即**Tg.**

上页

下页

●聚合物的结晶度与玻璃化温度Tg:

1、结晶度

线型、支化型和交联少的网状高分子聚合物固化时可以结晶，但由于分子链运动较困难，不可能完全的结晶。所谓结晶度就是结晶的程度。

2、分子结构对结晶能力的影响

线型聚合物的结晶能力受分子结构等因素的影响：

（1）结构简单、规整性高、对称性好的高分子容易结晶。

（2）等规聚合物结晶能力强。

（3）缩聚物都能结晶。

（4）高分子链的支化不利于结晶。

第四节 高分子材料的性能与结构

一、高分子材料的主要性能特点

（1）弹性模量和强度都较低，它的力学性能对温度和时间的变化十分敏感，在室温下就有明显的蠕变和应力松弛现象。

（2）从液态凝固后多数呈非晶态，加热到Tg以上温度时，先后发生皮革状、橡胶状的粘弹性变形，温度再高则发生粘流，材料可在此温度内加工成型

（3）高分子材料的主要弱点是容易老化。老化的原因主要是分子链的结构发生了降解和交联。内在因素主要是化学结构、分子链结构和聚集态结构中的各种弱点。对于橡胶是变脆、龟裂、变软和发粘；对于塑料是褪色、失去光泽和开裂。

- 高分子材料
  - 热塑性材料
  - 热固性材料
  - 橡胶

- 热塑性材料：具有线型结构，故具有较好的弹性、塑性，易于加工成型和反复使用。

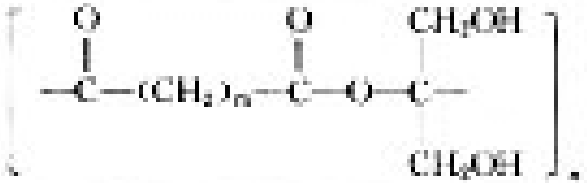
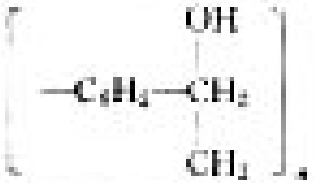
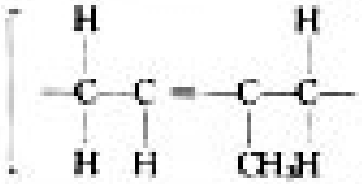
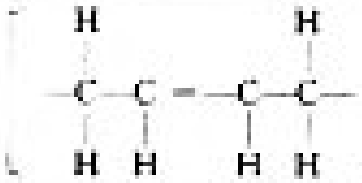
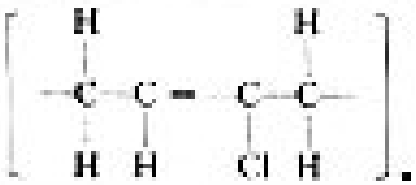
- 热固性材料：由于成型时线型分

子链间产生严重交联而形成了三维网状结构，因而具有较高的硬度和弹性模量，但弹性低，脆性大，材料不能进行塑性加工和反复使用。

●橡胶：由于在成型分子链间形成了少量交联，因而具有较高的弹性。

表 3-1　基本的高分子材料

类别	聚合物（英文缩写）	成　　分	用　　途
热塑性塑料	聚乙烯（PE）	$\left[\begin{matrix} H \\ \vert \\ -C- \\ \vert \\ H \end{matrix}\right]_n$　部分晶体化	管子、膜、瓶子、杯子、包装、电气绝缘
	聚丙烯（PP）	$\left[\begin{matrix} H & H \\ \vert & \vert \\ -C & -C- \\ \vert & \vert \\ H & CH_3 \end{matrix}\right]_n$　部分晶体化	和 PE 用途相同，更耐日晒，更轻，刚度更好
	聚四氟乙烯（PTFE）	$\left[\begin{matrix} F \\ \vert \\ -C- \\ \vert \\ F \end{matrix}\right]_n$　部分晶体化	聚氟隆（塑料王），摩擦系数极低，用作轴承、密封垫、不粘底的炒锅
	聚苯乙烯（PS）	$\left[\begin{matrix} H & H \\ \vert & \vert \\ -C & -C- \\ \vert & \vert \\ H & C_6H_5 \end{matrix}\right]_n$　无定形	廉价，用丁二烯改化后制造耐冲击的聚苯乙烯，用 CO_2 发泡后制造包装材料
	聚氯乙烯（PVC）	$\left[\begin{matrix} H & H \\ \vert & \vert \\ -C & -C- \\ \vert & \vert \\ H & Cl \end{matrix}\right]_n$　无定形	如窗架等建筑用材、唱片，塑化后制造人造革、衣服、袜子
	有机玻璃（PMMA）	$\left[\begin{matrix} H & CH_3 \\ \vert & \vert \\ -C & -C- \\ \vert & \vert \\ H & COOCH_3 \end{matrix}\right]_n$　无定形	透明板和棍子，飞机窗玻璃，汽车挡风玻璃
	尼龙 66	$(-C_6H_{11}NO-)_n$，拉拔后部分结晶化	纺织品，绳子，轴承

热固性塑料	环　　氧		无定形	粘结剂，玻璃纤维复合材料基体
	聚　　酯		无定形	与环氧用途相似，比环氧便宜，可制作薄型制品
	苯酚-甲醛		无定形	电木，性较脆
弹性体	聚异戊二烯		无定形	天然橡胶
	聚丁二烯（丁苯橡胶）		无定形	合成橡胶 汽车轮胎
	聚氯丁烯（氯丁橡胶）		无定形	用于制造耐油的橡胶密封圈

三、改变高分子材料性能的途径

1、改变结晶度。

2、改变侧基的性质。

3、改变主链的结构。

4、共聚：是由两种或两种以上的单体参加聚合而形成聚合物的反应。

5、拉拔强化。

课间休息

返回目录

返回本章首页

退出系统

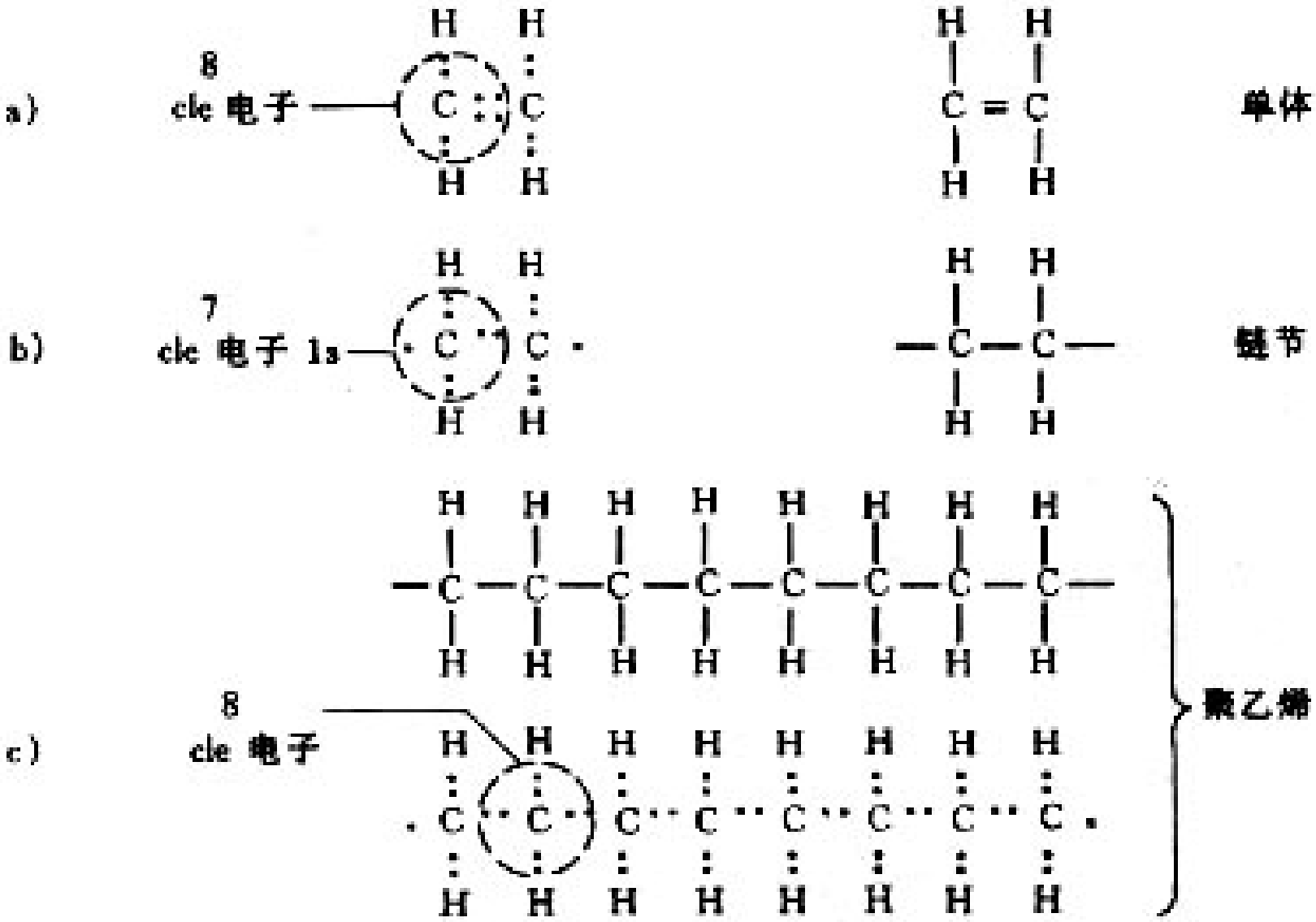


图 3-1　高分子聚乙烯的形成

返　回

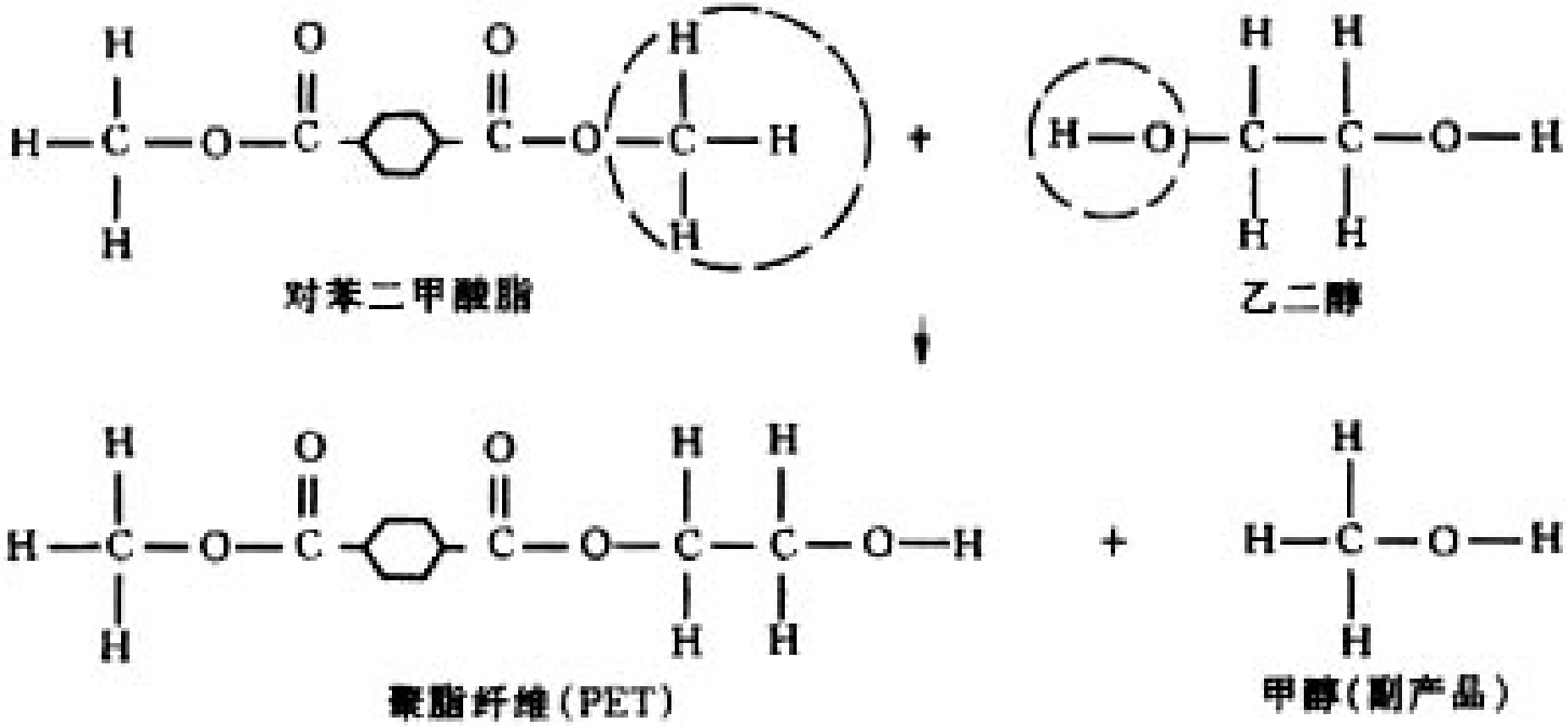


图 3-3 聚酯纤维的缩聚反应（分别从对苯二甲酸酯和乙二醇中去除了 CH_3 和 OH，形成了副产品甲醇）

返 回

a)　　b)

图 3-8　缨状胶束结构模型

a）未受外力拉伸　b）受外力拉伸

返　回

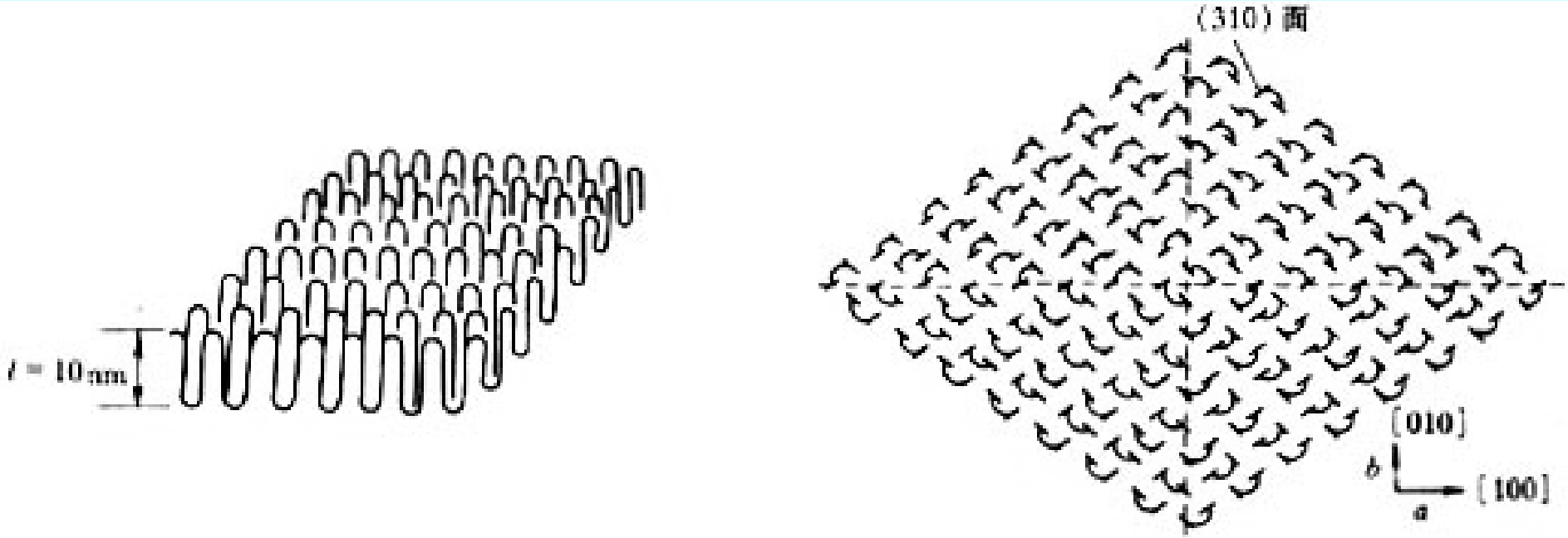
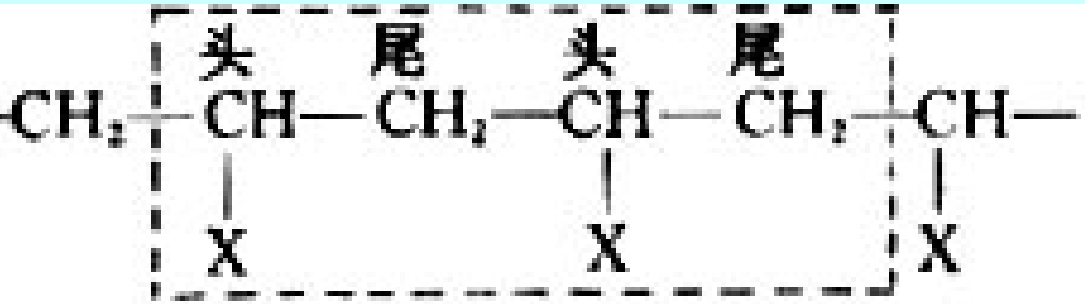


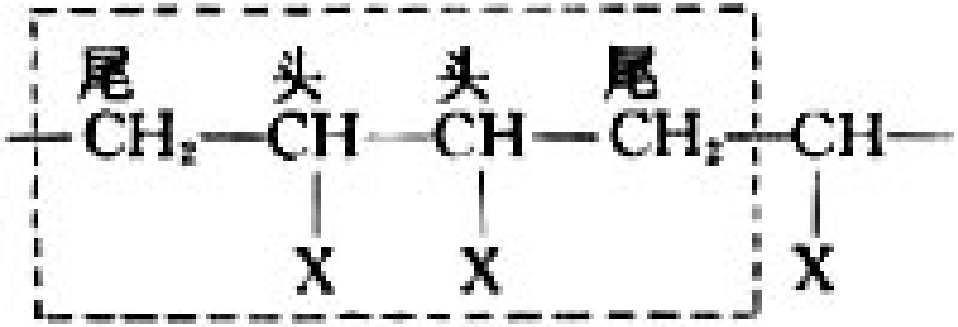
图 3-9　折迭链结构模型

返　回

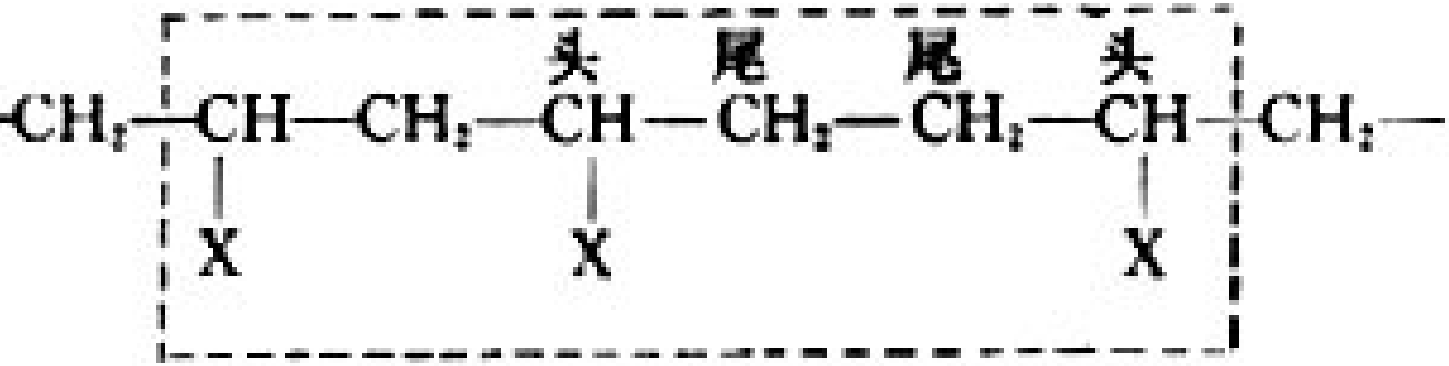
头－尾连接



头－头连接



尾－尾连接



返　回

第一节　材料的相结构

返回本章

下页

在一种金属元素中，有目的地加入一种或几种金属或非金属元素，通过冶金或粉末冶金的方法，所制成的具有金属特性的物质称为合金。合金的性质决定于它的成分、工艺及其显微组织，而成分和工艺在很多情况下，也是通过对显微组织的影响而影响性能的，因此研究合金的显微组织及其形成机制和变化规律是极其重要的

相是合金中具有同一聚集状态，同一晶体结构和性质并以界面相互隔开的均匀组成部分。根据相的结构特点可以归纳为两大类：固溶体及中间相。

一、固溶体

以合金中某一组元作为溶剂，其它组元为溶质，所形成的与溶剂有相同晶体结构、晶格常数稍有变化的固相，称为固溶体。固溶体分为：

（1）置换固溶体

置换固溶体中溶质与溶剂可以有限互溶也可以无限互溶，其溶解度与以下几个因素有关：

<1>尺寸因素　　溶质原子半径与溶剂原子半径之差越大，一个溶质原子引起的点阵畸变能就越大，溶质原子能溶入溶剂中的数量就越少，固溶体的溶解度就越小。相反就越大。

返回　下页

<2>晶体结构因素　组元间晶体结构相同时，固溶度一般都较大，而且有可能形成无限固溶体。若不同只能形成有限固溶体。

<3>电负性差因素　两元素间电负性差越小，越易形成固溶体，而且形成的固溶体的溶解度越大；随两元素间电负性差增大，固溶度减小，当溶质与溶剂的电负性差很大时，往往形成比较稳定

的金属化合物。

<4>电子浓度因素　电子浓度的定义是合金中各组成元素的价电子数总和与原子总数的比值，记作e/a。电子浓度有一极限，超过这一极限，固溶体就不稳定，会形成新相。

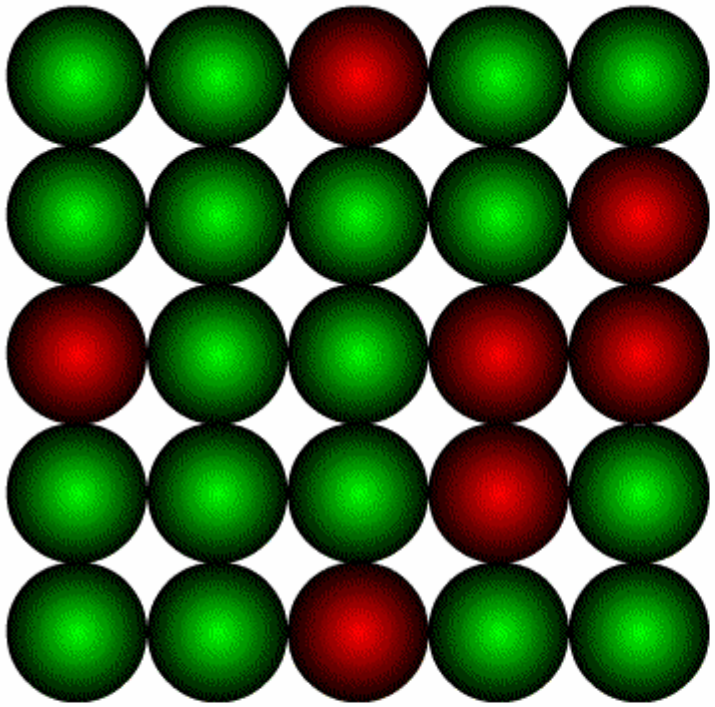
二、间隙固溶体

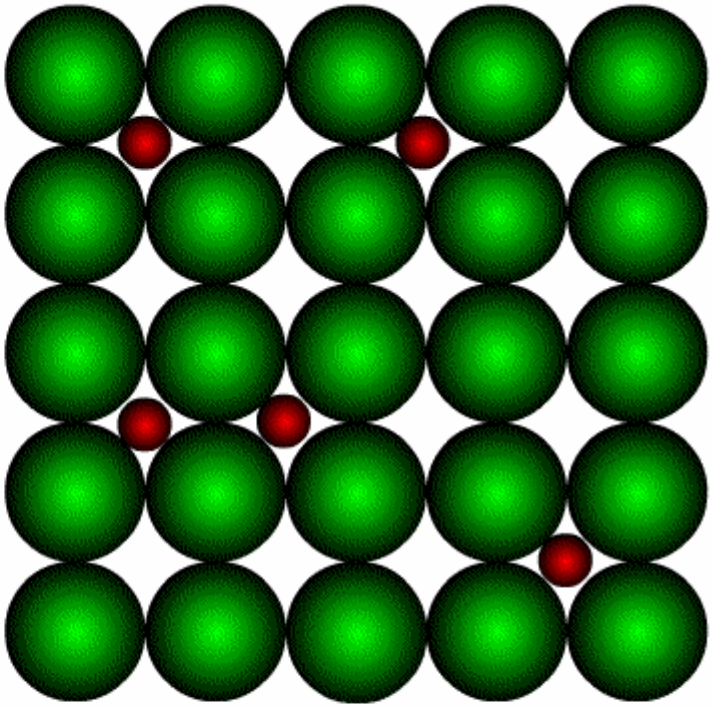
只有原子半径接近于溶剂晶格某些间隙

半径的溶质原子，才有可能进入溶剂晶格的间隙中而形成间隙固溶体。

无论是置换固溶体还是间隙固溶体，均能引起固溶体的硬度、强度升高。对置换式固溶体，溶质原子与溶剂原子的尺寸差别越大，溶质原子的浓度越高，其强化效果就越大。这种由于溶质原子的固溶而引起的强化效应，称为固溶强化。

精彩动画





固溶体类型

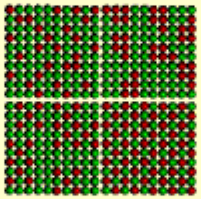
三、陶瓷材料中的固溶方式

与金属为基的固溶体一样，这些无机非金属化合物也可以以置换或间隙的方式溶入一些元素而形成固溶体，有时甚至可以形成无限固溶体。

四、固溶体中溶质原子的偏聚与有序

通常认为，溶质原子在固溶体中的分布是随机的、均匀无序的。事实上，完全无序的固溶体是不存在的，总是在一定程度上偏离完全无序状态，即存在着分部的微观不均匀性。溶质原子在溶剂晶格中的分部状态，主要取决于固溶体中同类原子结合能与异类原子结合能的相对大小。精采动画

上页 下页



固溶体中溶质原子分部示意图

返回 下页

二、中间相

两组元间的相对尺寸差、电子浓度及电负性差都有一溶限，当溶质原子的加入量超过此溶限时便会形成一种新相，这种新相称为中间相。

1、**正常价化合物**：两组元间电负性差起主要作用而形成的化合物，它符合化合的原子价规律。有较高的硬度，脆性很大。如Mg2Si、Mg2Sn、Mg2Pb、MgS、MnS等。

2、**电子化合物**：它们的形成主要是电子浓度起主导作用。也与尺寸因素及组元的电负性差有一定关系。溶点及硬度较高，脆性大。

3、**尺寸因素化合物**：这类中间相的形成主要受组元的相对尺寸所控制。尺寸差别越大，造成的晶格畸变就越大，畸变能也就越高。

第二节 二元相图及其类型

一.相图基本知识

●利用相图可以获取的信息

(1)不同成分的材料在不同温度下存在哪些变化

(2)各稳定相的相对量是多少

(3)成分与温度变化时所可能发生的变化

了解相图的分析和使用方法后，就可以了解合金的组织状态，进而预测合金的性能。另外，可以根据相图来制订合金的锻造和热处理工艺。

组元——组成材料最基本的、独立的物质。

合金——有两种或两种以上的金属、或金属与非金属经熔炼或用其它方法制成的具有金属特性的物质。

相——合金中具有同一聚积状态、内部结构和特性并以界面相互隔开的均匀组成部分。

●相

相——描述系统的状态、温度、压力及成分之间关系的一种图解。所谓相即体系中一切具有相同的物理性能与化学性能的均匀部分，与其它有明显界面分开，超越界面会有性质突变，否则仍为同一相。

对于合金系统来说，要保持物理性能、化学性能相同则要满足：成分相同和结构相同。

●相变——由一个相转变为了另一相的过程。

●相律——$f=C-P+2$

C—系统组元，P——平衡时共存的相数目，f——自由度

后退 下页

●相平衡——$L_{4.3}$==$r_{2.11}$+$Fe_3C_{6.69}$

温度：1148℃

一、相图的基本知识

合金相图是应用图解的方法，表示合金的成分、平衡相状态及外界条件（温度、压力等）之间关系的图线，它是研究合金中的相变规律的基础。

一、单元系相图

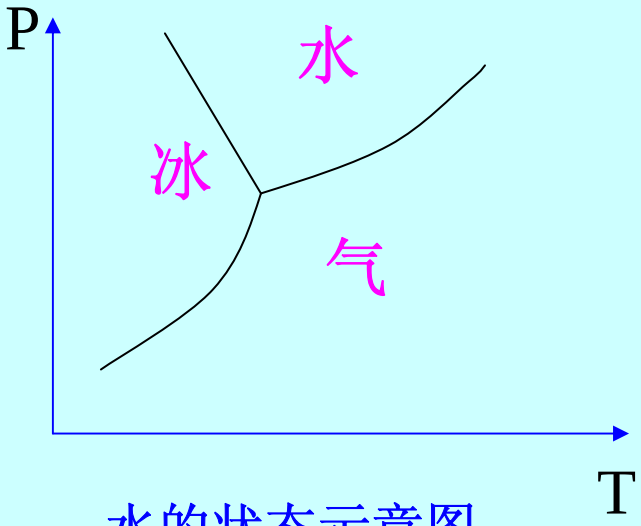
返回 下页

下图是水的相图，在以温度和压力为两坐标的平面图上，表示出水的3种存在状态与温度和压力的关系。（如图）

二、合金的相平衡概念及相律

由于相平衡条件的约束，处于平衡状态的合金中可能存的相数，将受到组元数及外界条件的限制，这种限制可从相平衡的热力学条件推处，这就是相律，即 $f=C-P+2$

返回 下页



水的状态示意图

返回 下页

其中f为系统的自由度数，C为组元数，P为相数。相律表明：在只受外界温度和压力影响的平衡系统中，其自由度数等于组元数与相数之差再加上2。所谓自由度，即指独立可变的因

素，包括各组成相的成分、数量及温度、压力等。在金属及合金的制造和应用过程中，一般都是在常压下进行的，因此常把压力看成一个常数，相律的表达式可写成

$$f=C-P+1$$

返回 下页

相律在相图中的应用

返回 下页

组元数（C）	相数（P）	f=C–P+1	含义
2 二元系	1	2	单相合金，成分和温度都可变
	2	1	两相平衡，成分、相对量和温度等因素中只有一个独立变量
	3	0	三相平衡，三相的成分、相对量及温度都确定
3 三元系	1	3	单相合金其中两个组元的含量及温度三个因素均可变
	2	2	两相平衡，两相的成分、数量及温度中有两个独立变量
	3	1	三相平衡，所有变量中只有一个是独立变量
	4	0	四相平衡所有因素都确定不变

●相图的建立

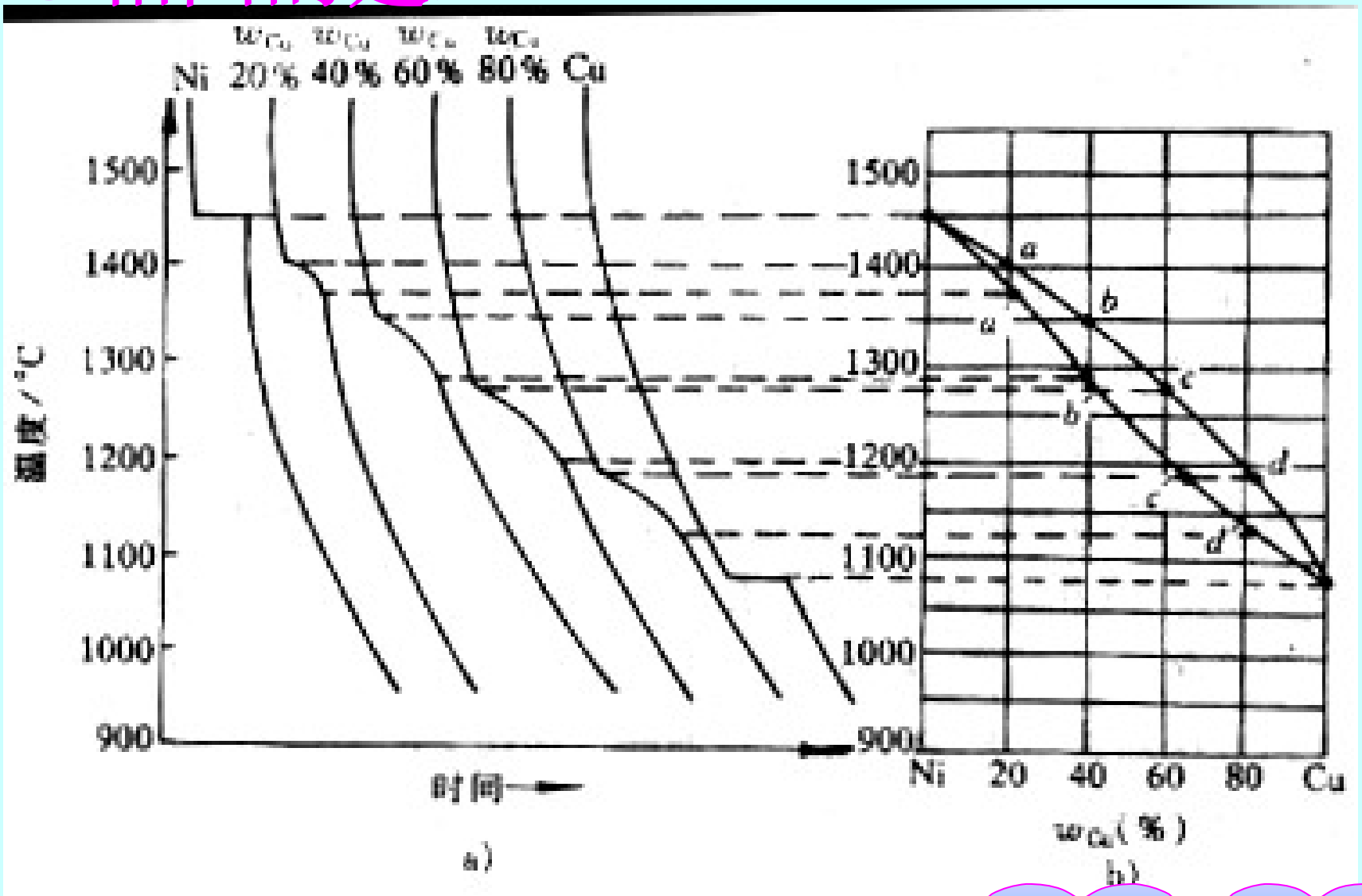
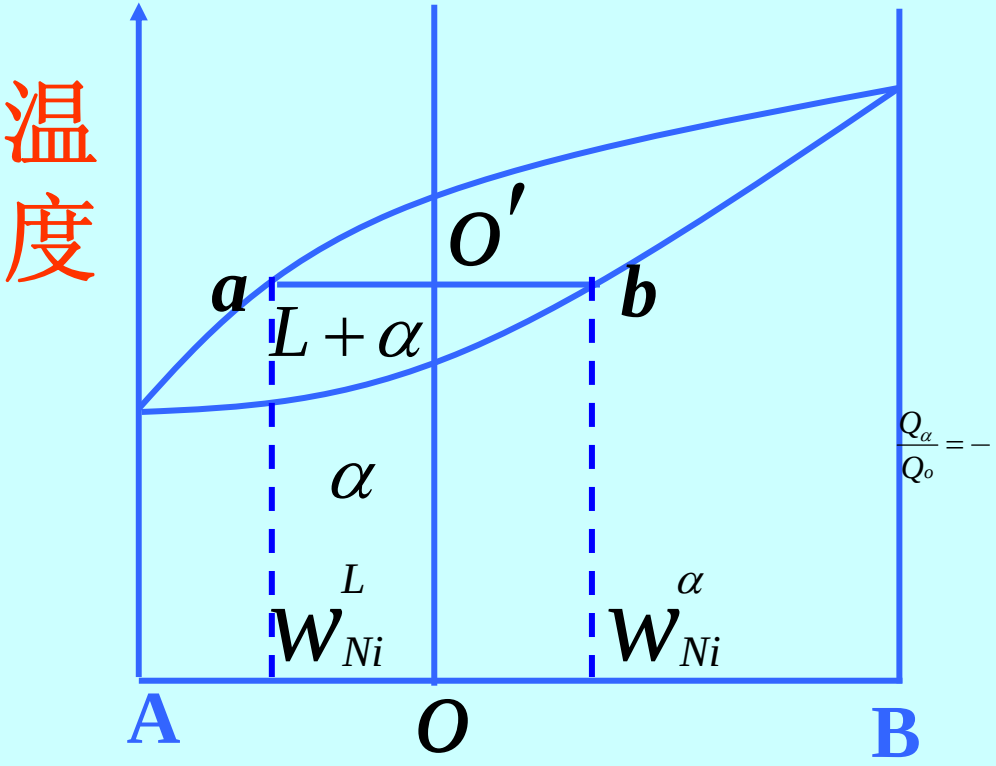
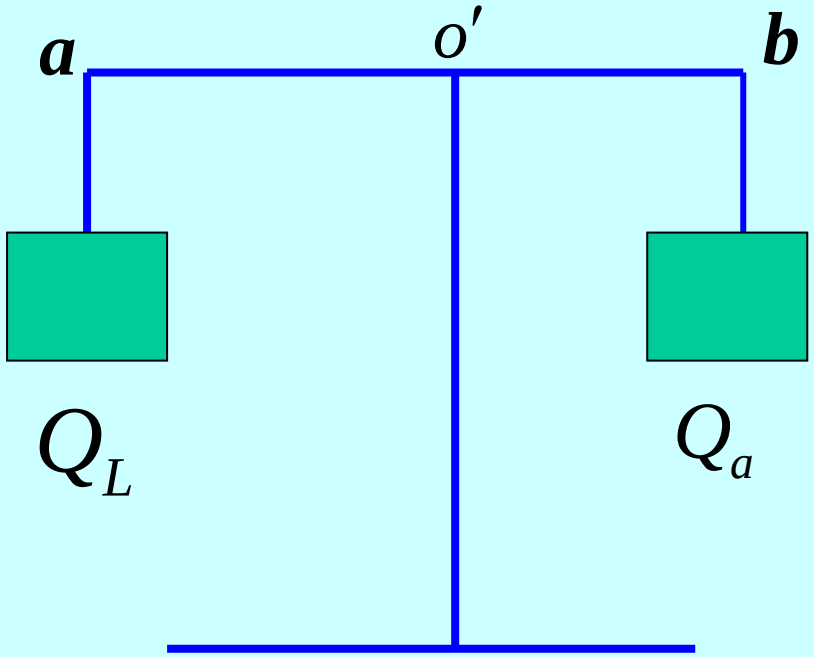


图 5-9 相图建立的方法原理

上页 下页

●杠杆定律





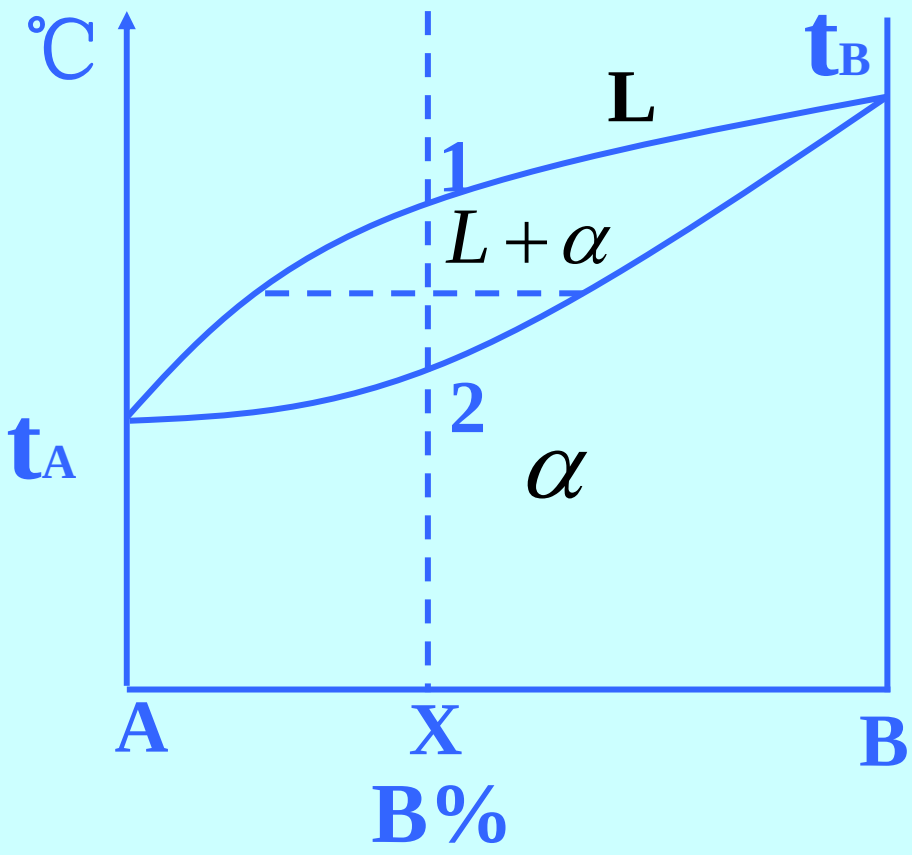
$$\frac{Q_\alpha}{Q_L} = \frac{W_{Ni}^{o} - W_{Ni}^{L}}{W_{Ni}^{\alpha} - W_{Ni}^{o}}$$

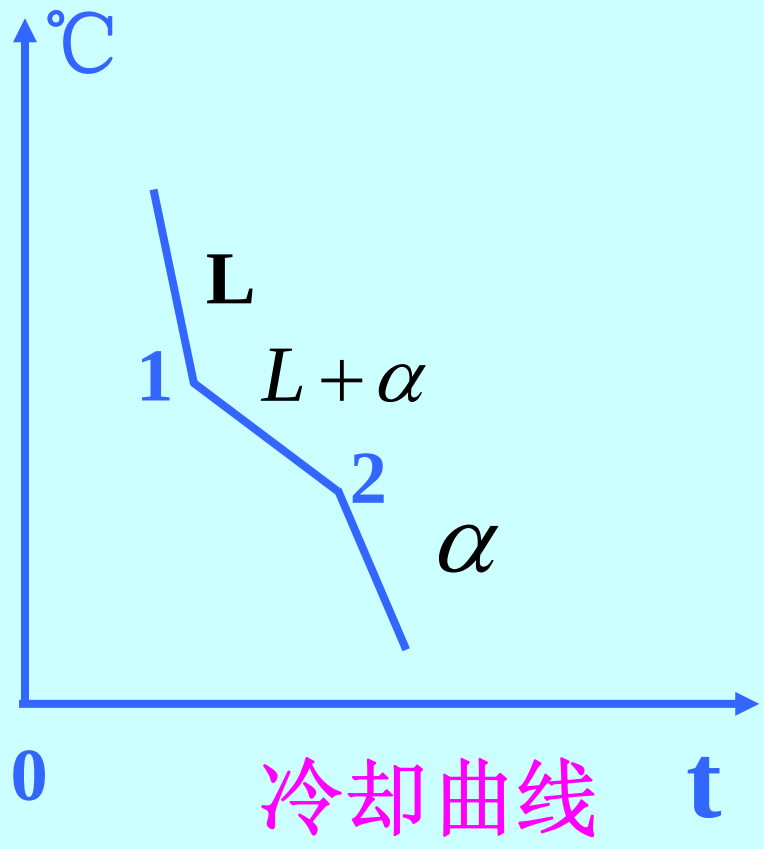
后退 下页

二.二元系相图

1.匀晶相图

后退 下页





冷却曲线

●形成：液态完全互溶，固态完全互溶，即形成 匀晶相图。

●冷凝过程：$L \longrightarrow L+\alpha \longrightarrow \alpha$

图5-15

●组成
- 液相线:合金凝固的开始转变线L=时液相 的平衡成分线 。
- 固相线:合金凝固终了线L=时固相的平衡成分线。

后退 下页

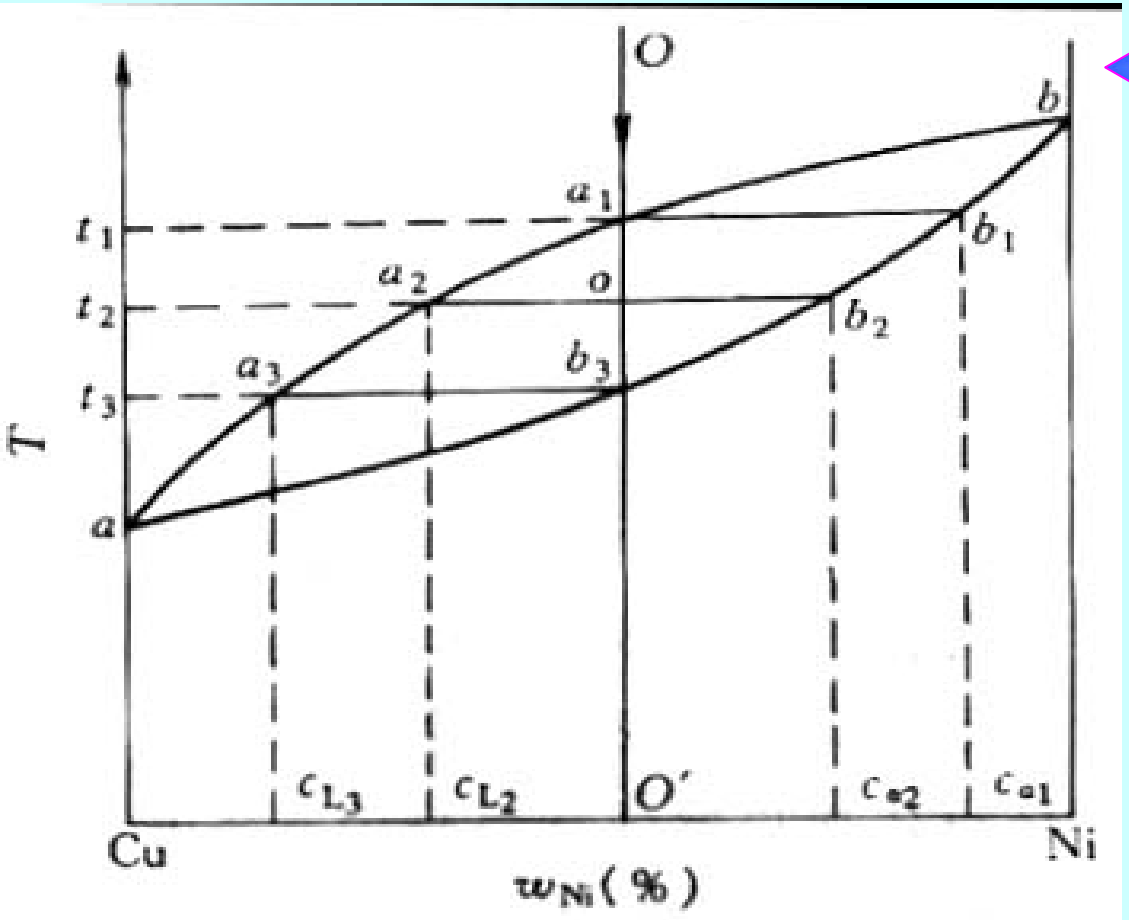


图 5-15　平衡结晶过程分析

返回

●不平衡凝固：出现枝晶偏析(主枝与分枝成分不均匀)图5-16

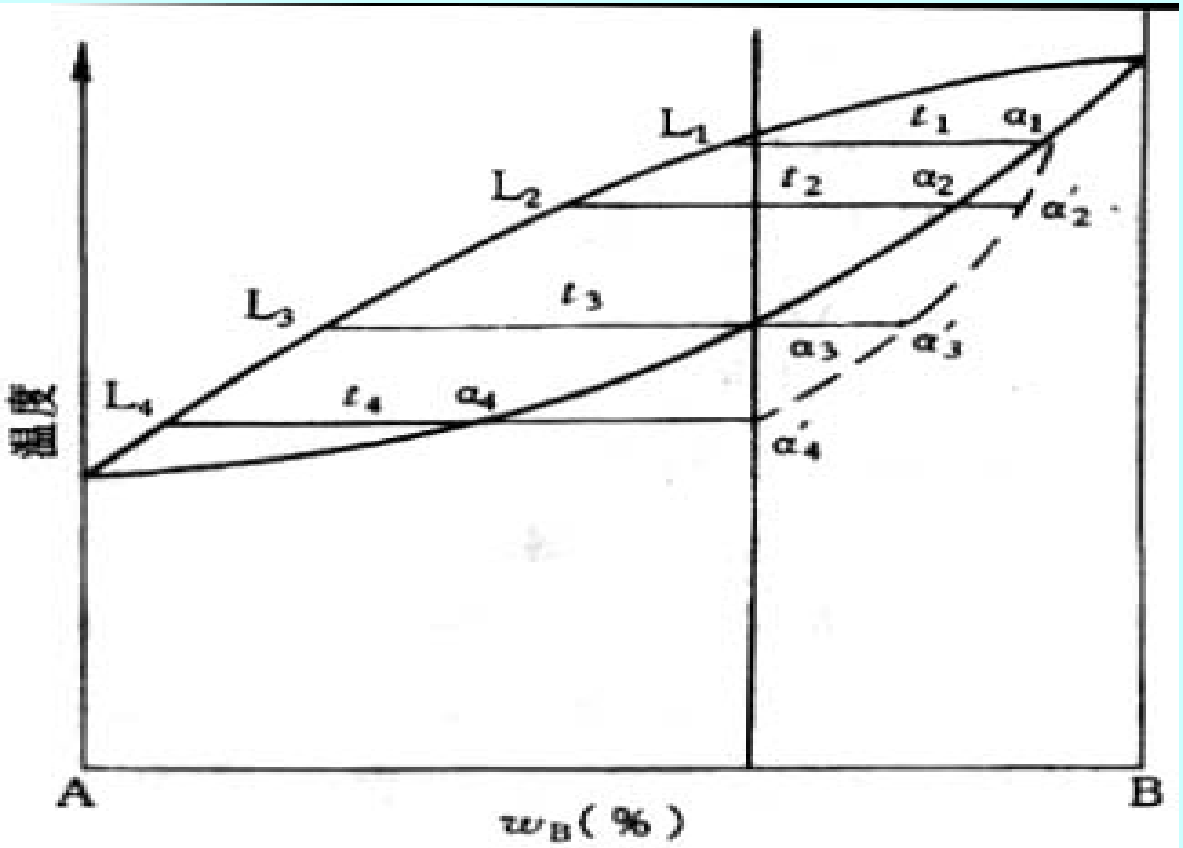


图 5-16　匀晶系合金的不平衡结晶

后退

下页

固溶体与纯金属结晶的不同之处：

（1）固溶体结晶是在一个温度范围内完成的，而纯金属结晶是在恒温下完成的。

（2）合金结晶过程中，结晶出的固相与共寸液相的成分不同，这种结晶称为选分结晶。而纯金属在结晶过程中，固相与液相的成分始终是相同的。

2.共晶相图

●形成：液相完全互溶，固相有限互溶，有共晶反应的相图。

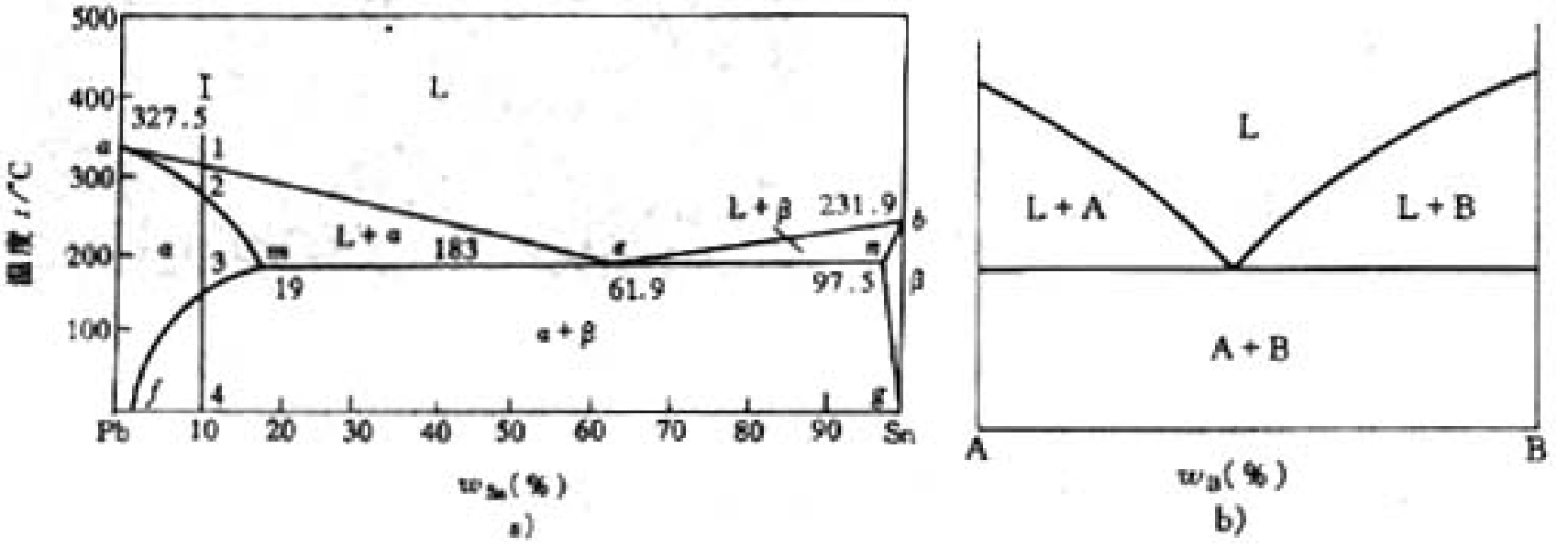


图 5-21 共晶相图

a）固态有限互溶的 Pb-Sn 相图 b）固态不互溶的共晶相图

后退

下页

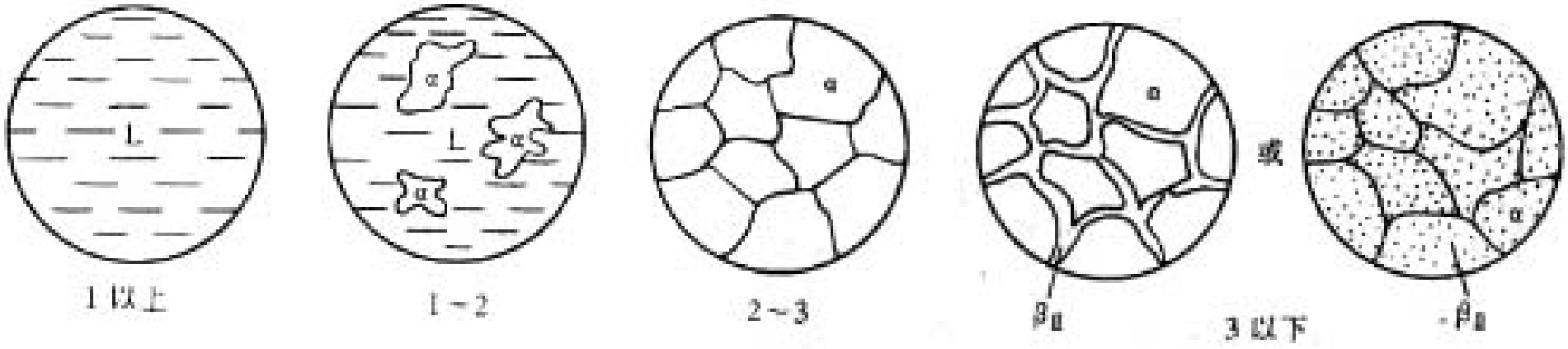


图 5-22 $w_{Sn}=10\%$ 的 Sn-Pb 合金平衡结晶过程

后退 下页

（1）相图分析

后退 下页

液相线：αe 、be

固相线：αm 、bn

mf为Sn在Pb中的固溶度曲线

ng为Pb在Sn中的固溶度曲线

三个单相区：L、α、β

三个两相区：L+α、L+β、α+β。

三个两相区的接触线men为共晶反应线，此线表示三相共存区

（2）共晶转变

在三相共存水平线men上，两条液相线汇交于e点。e点以上是液相区，e点下方是α＋β两相共存区。这说明，相当于e点成分的液相，当冷至三相共存线men时会同时结晶出成分为m的α相与成分为n的β相。

三个单相区：L, α, β

三个两相区：$(L+\alpha), (L+\beta), (\alpha+\beta)$

后退 下页

●共晶反应：$L_c \xrightarrow{t_c} \alpha_m + \beta_n$

●组成
- 固相线：$amcnb$
- 液相线：acb
- $me \Rightarrow \alpha$的溶解度变化线
- $nf \Rightarrow \beta$的溶解度变化线

●凝固过程：

合金1：$L \longrightarrow L + \alpha \longrightarrow (\alpha + \beta) + \alpha$

合金2：$L \longrightarrow L + \beta \longrightarrow (\alpha + \beta) + \beta$

后退

下页

●不平衡凝固

◆伪共晶

在非共晶成分处获得100%的共晶组织，只能在非平衡条件下得到。

如图所示

后退 下页

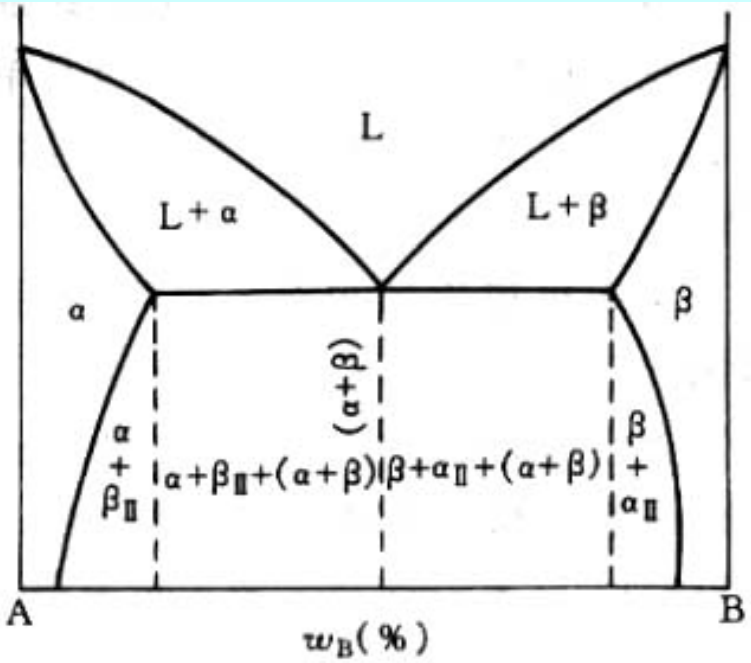


图 5-27　相图的组织组成物

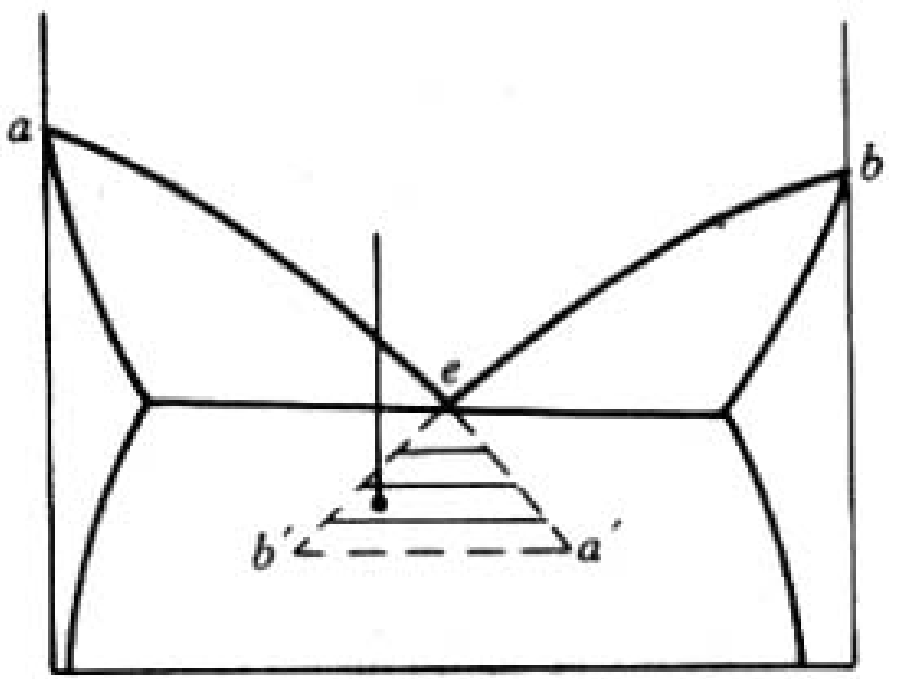


图 5-28　伪共晶区

后退

下页

◆不平衡共晶

m点以左，**n**点以右合金不平衡凝固时出现的共晶组织。

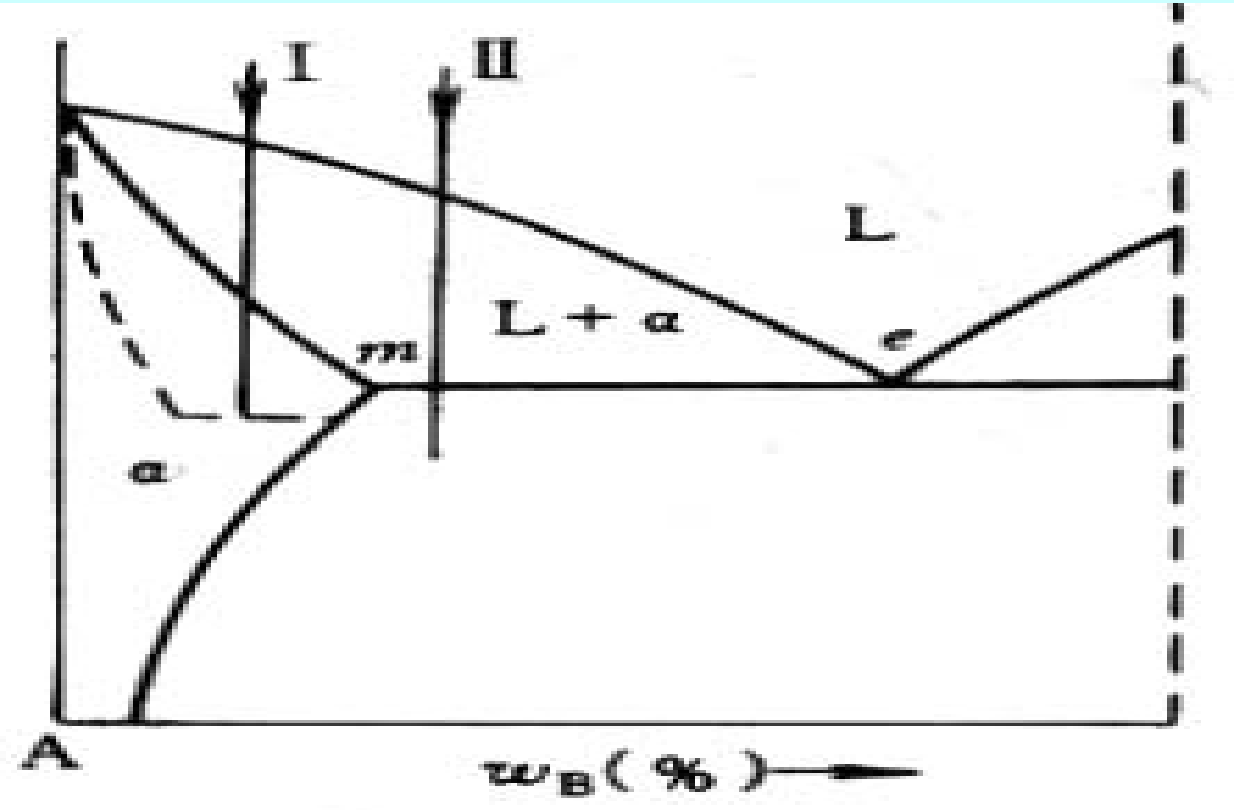


图 5-31 不平衡共晶

后退

下页

◆离异共晶

当初相较多，当发生共晶反应时，与当初相相同的一相优先形核，将另一相推到最后处形成，失去了共晶形貌，即组织为离异组织。

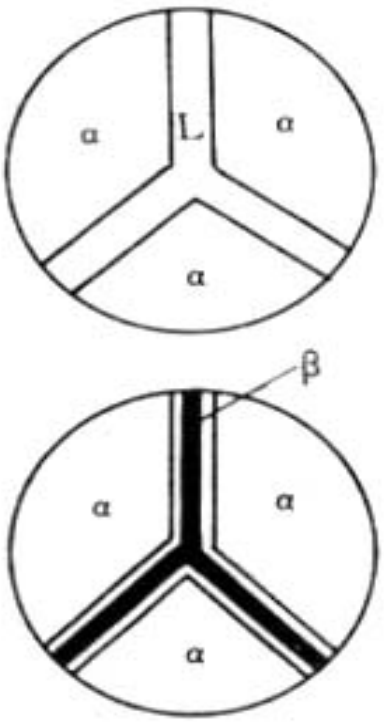


图 5-32　离异共晶形成示意图

上页　下页

●包晶相图

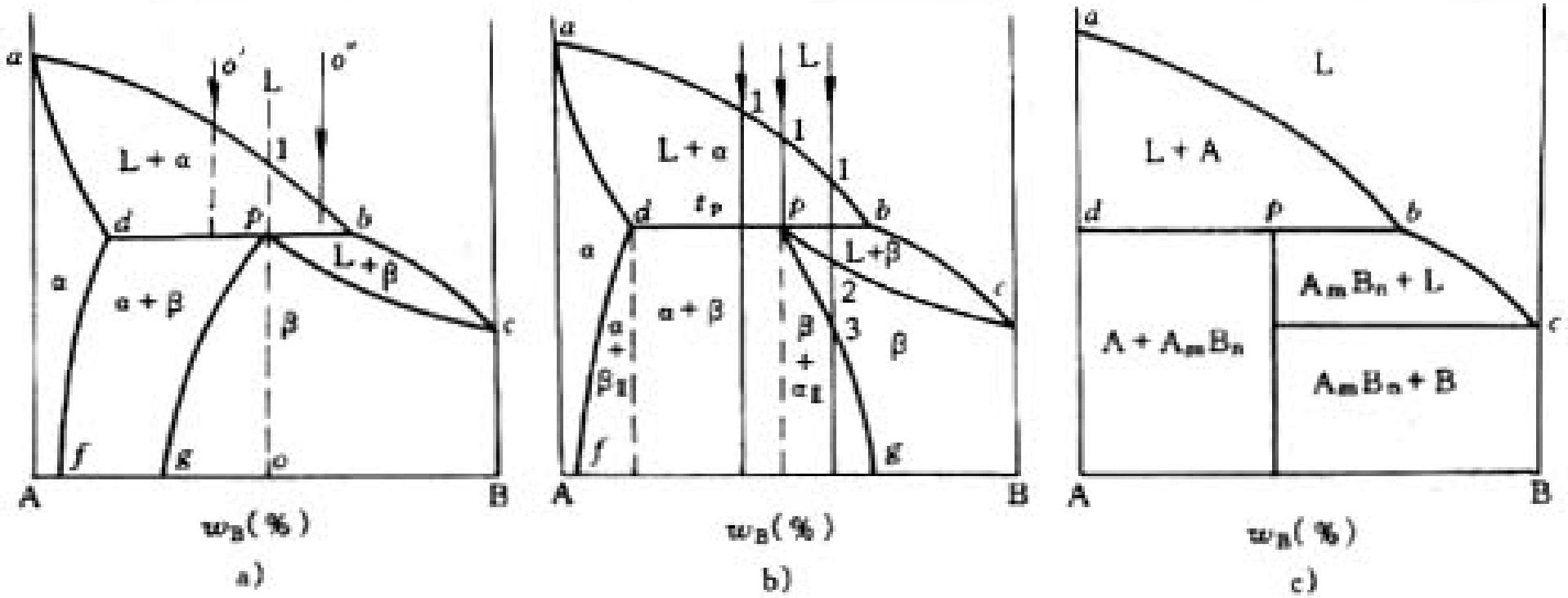


图 5-34　三种类型包晶相图示意图

a）β相固溶度随温度下降而增大　b）β相的固溶度随温度下降而减少

c）A、B两组元固态下互不相溶的包晶相图

后退　　下页

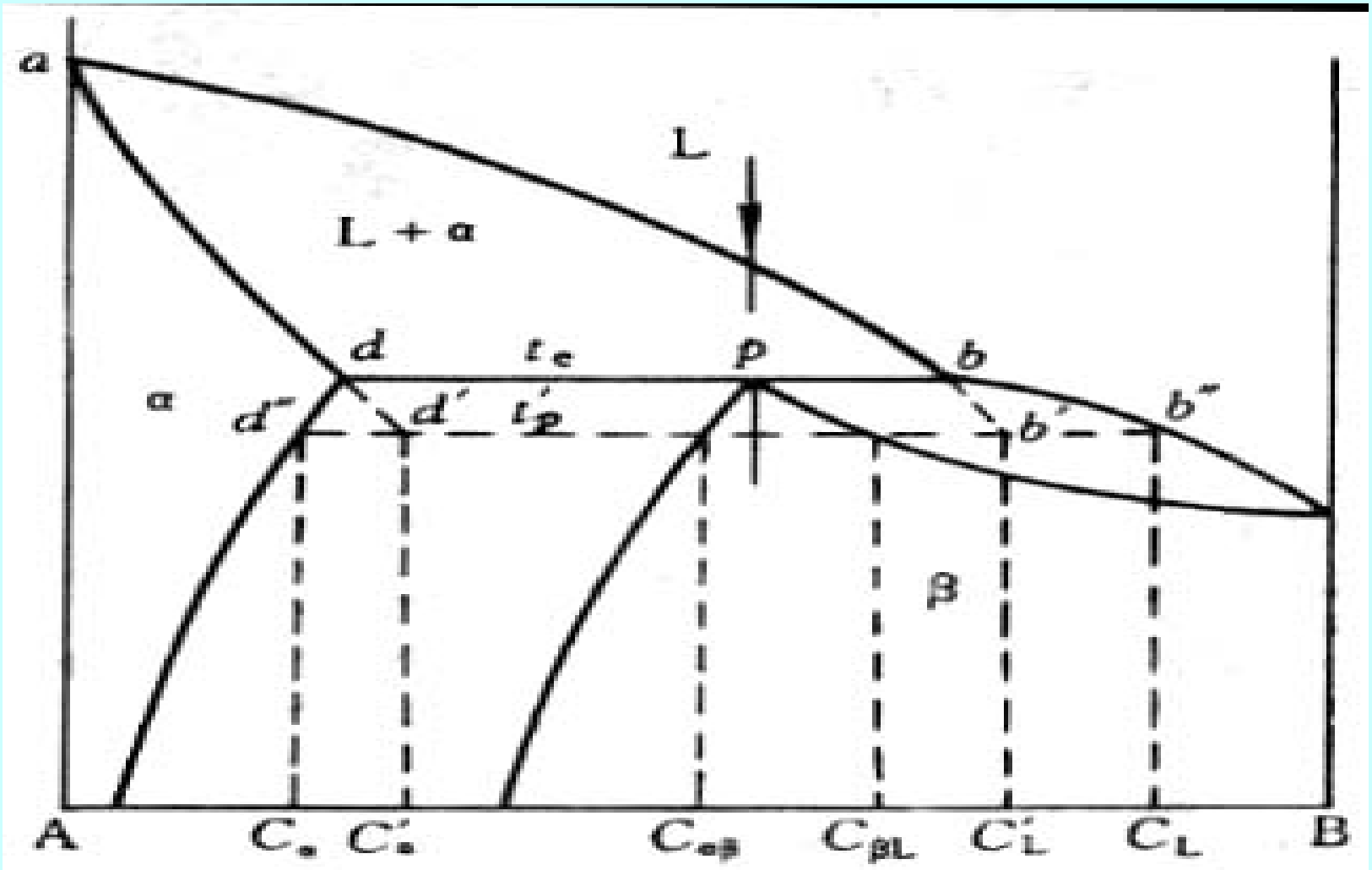


图 5-35 t_p'温度时的相平衡

后退

下页

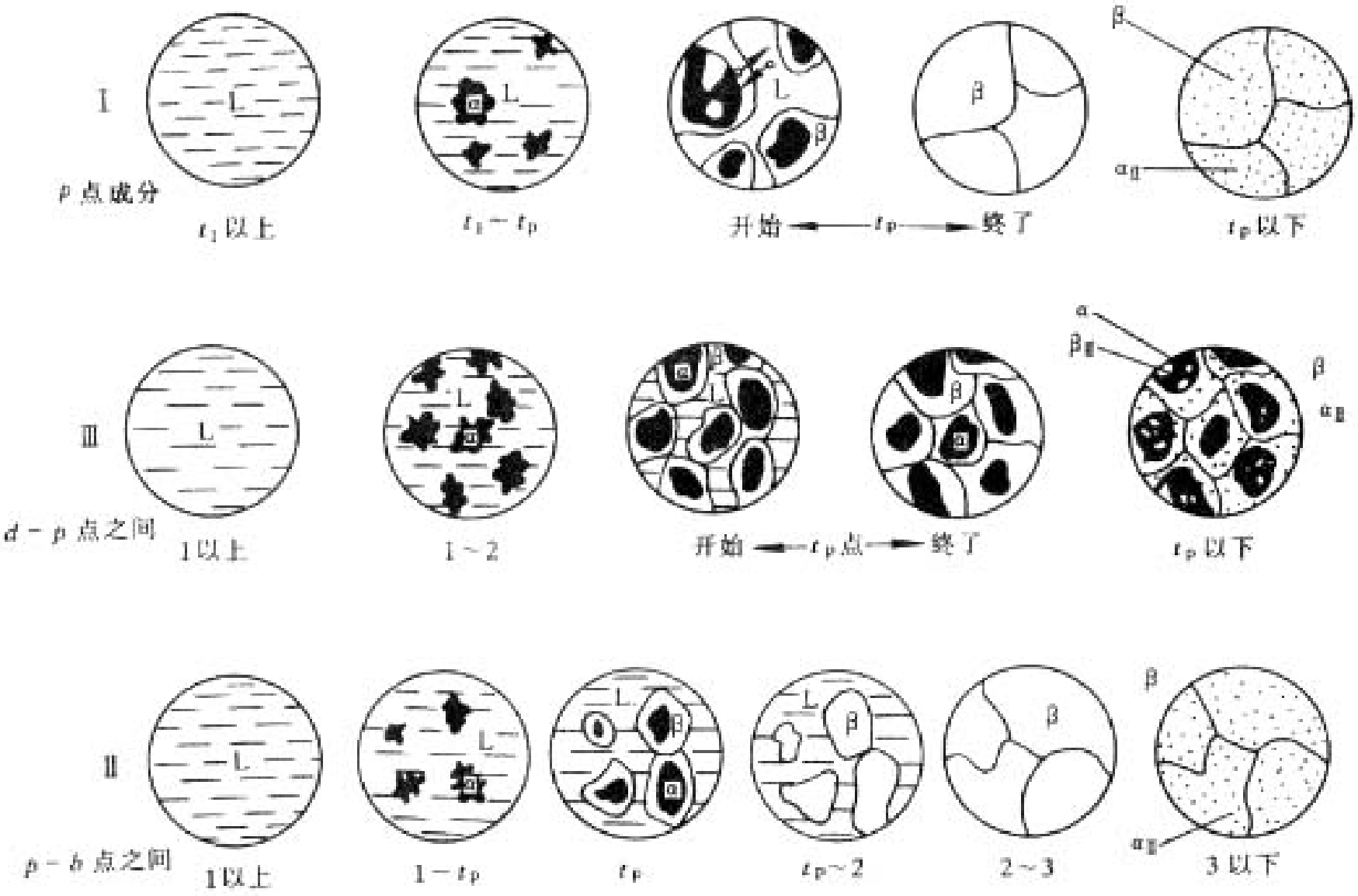


图 5-37　图 5-34b）中所示三合金在冷却过程中组织变化的示意说明

后退　　下页

1.包晶型反应有何特点？与共晶反应相比，你能否总结其规律？

2.分析其冷凝过程，比较平衡与非平 衡凝固的异同？

上页

下页

◆起他类型的二元系相图

（1）熔晶反应：一个固相在某一恒温下分解成一个固相与一个液相的反应。

（2）合晶反应：由两个不同成分的液相在某一恒温下生成一个一定成分的固相的反。应。

（3）偏晶反应：在某一恒温下，由一定成分的液相分解出另一成分的液相，并同时结晶出一定成分的固相的反应。

后退　　下页

（4）共析反应：在某一恒温下，一定成分的固相同时分解成两个成分与结构不同的固相反应。

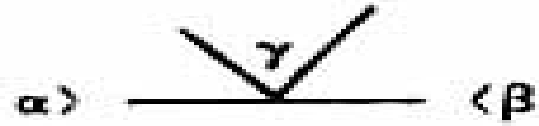
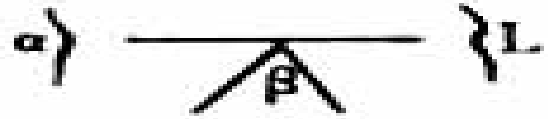
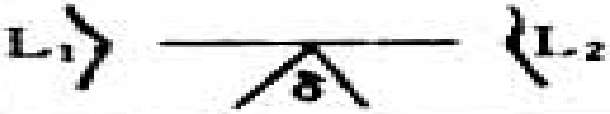
（5）包析反应：两个不同成分的固相，在某一恒温下相互作用生成另一固相的反应。

表5-6是对以上反应类型的总结

上页

下页

表 5-6 二元系各类恒温转变、反应类型和相图特征

恒温转变类型		反应式	相图特征
分解型	共晶转变	$L \rightleftharpoons \alpha + \beta$	
	共析转变	$\gamma \rightleftharpoons \alpha + \beta$	
	偏晶转变	$L_1 \rightleftharpoons L_2 + \delta$	
	熔晶转变	$\delta \rightleftharpoons L + \gamma$	
合成型	包晶转变	$L + \alpha \rightleftharpoons \beta$	
	包析转变	$\gamma + \alpha \rightleftharpoons \beta$	
	合晶转变	$L_1 + L_2 \rightleftharpoons \delta$	

后退 下页

二元相图的分析方法

后退 下页

一、二元相图的一些基本规律

（1）相接触法则：在二元相图中，相邻相区的相数差为1，点接触除外。

（2）在二元相图中，三相平衡一定是一条水平线，该向上一定与3个单相区有点接触，其中两点在水平线的两端，另一点在水平线中间某处，3点对应于3个平衡相的成分，此外该线一定与3个两相区相邻。

（3）两相区与单相区的分界线与水平线相交处，前者的延长线应进入另一个两相区。

四.相图与性能的关系

1、根据相图判断材料的力学性能和物理性能

图5-42所示。

1）对于匀晶系，固溶体的强度和硬度均随溶质组元含量的增加而提高。

2）固溶体的塑性、电导率随溶质含量的增加而降低。

3）电阻随溶质量的增加而增加。

上页　　下页

对于共晶系和包晶系：

1）当两相混合物中两相的大小及分布都较均匀时，材料的性能是两组成相的平均值，即呈线性关系。

2）当共晶组织十分细密，且在不平衡结晶出现伪共晶时，其强度和硬度在共晶成分俯近偏离直线关系而出现峰值。图5-42中虚线所示。

2、根据相图判断合金的工艺性能

合金的铸造性能主要表现为合金液体的流动性、缩空、热裂倾向及成分偏析等。

1）温度间隔和成分间隔越大的合金其流动性越差，分散缩空也越多，凝固后的枝晶偏析也越严重。

2）共晶成分合金流动性好，分散缩空少。（图5-43）。

3）单相固溶体塑性好，变形均匀。

相图与性能的关系

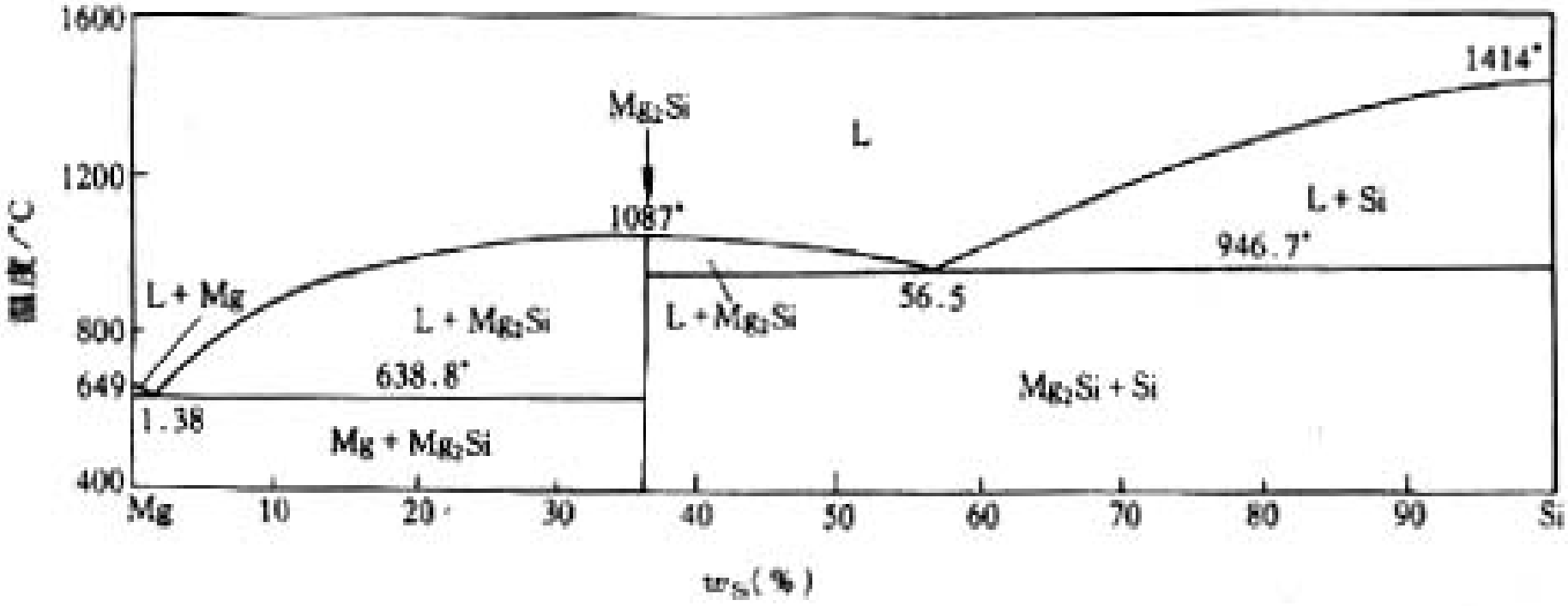


图 5-41 Mg-Si 相图

上页

下页

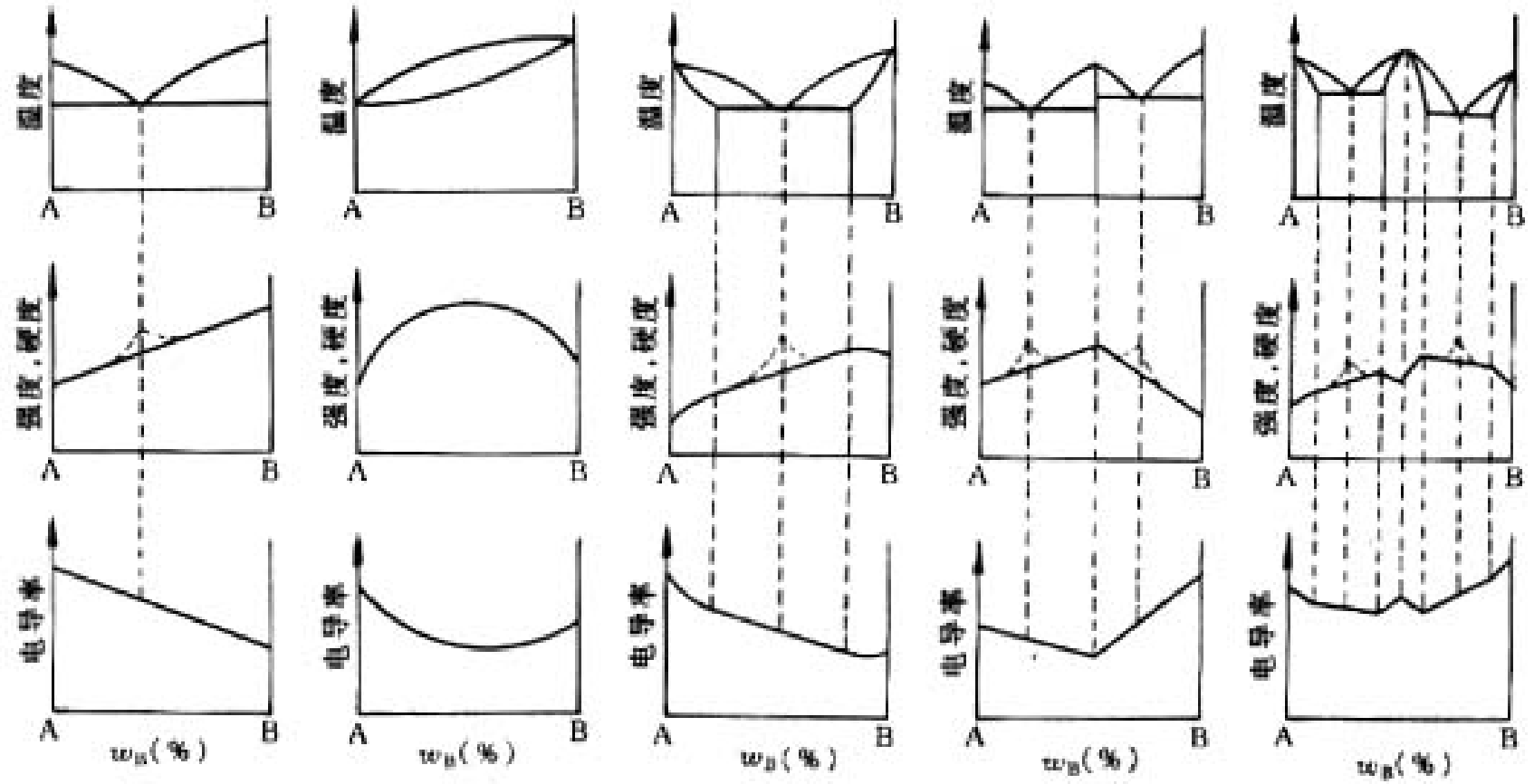


图 5-42 不同类型相图中合金成分与性能的关系

后退

下页

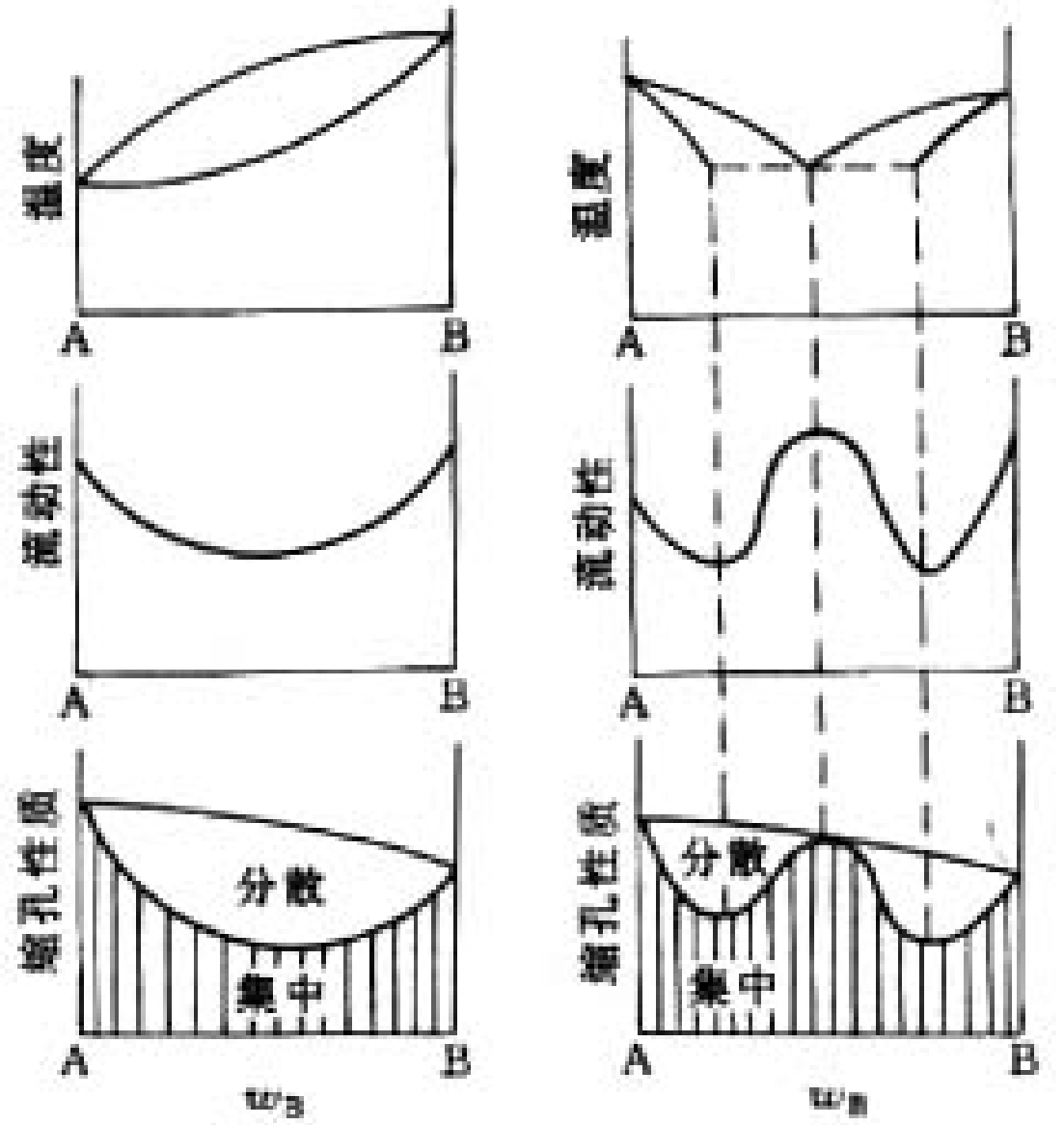


图 5-43　相图与合金铸造性能之间的关系

上页

下页

轻松一刻

返回本章首页

返回目录

第三节　复杂相图分析

一.分析方法步骤

(1)相图中若有稳定中间相，可依此把相图分为几个部分，根据需要选取某一部分进行分析。

(2)根据相区接触法则填写个空白相区。

(3)利用典型成分分析合金的结晶过程及组织转变，并利用杠杆定律分析各相相对量随温度的变化情况。

二、复杂二元相图的分析方法

（1）先看清它的组元，然后找到它的单相区，分清哪些是固溶体，哪些是中间相。

（2）根据相接触法测，检查所有双相区是否填写完全并正确无误，如有疏漏，可将它们完善。

（3）找出所有水平线，分析每一个三相平衡反应是何种类型。

（4）如果相图中存在稳定的化合物，则可把它看成一个组元。

二.复杂相图分析

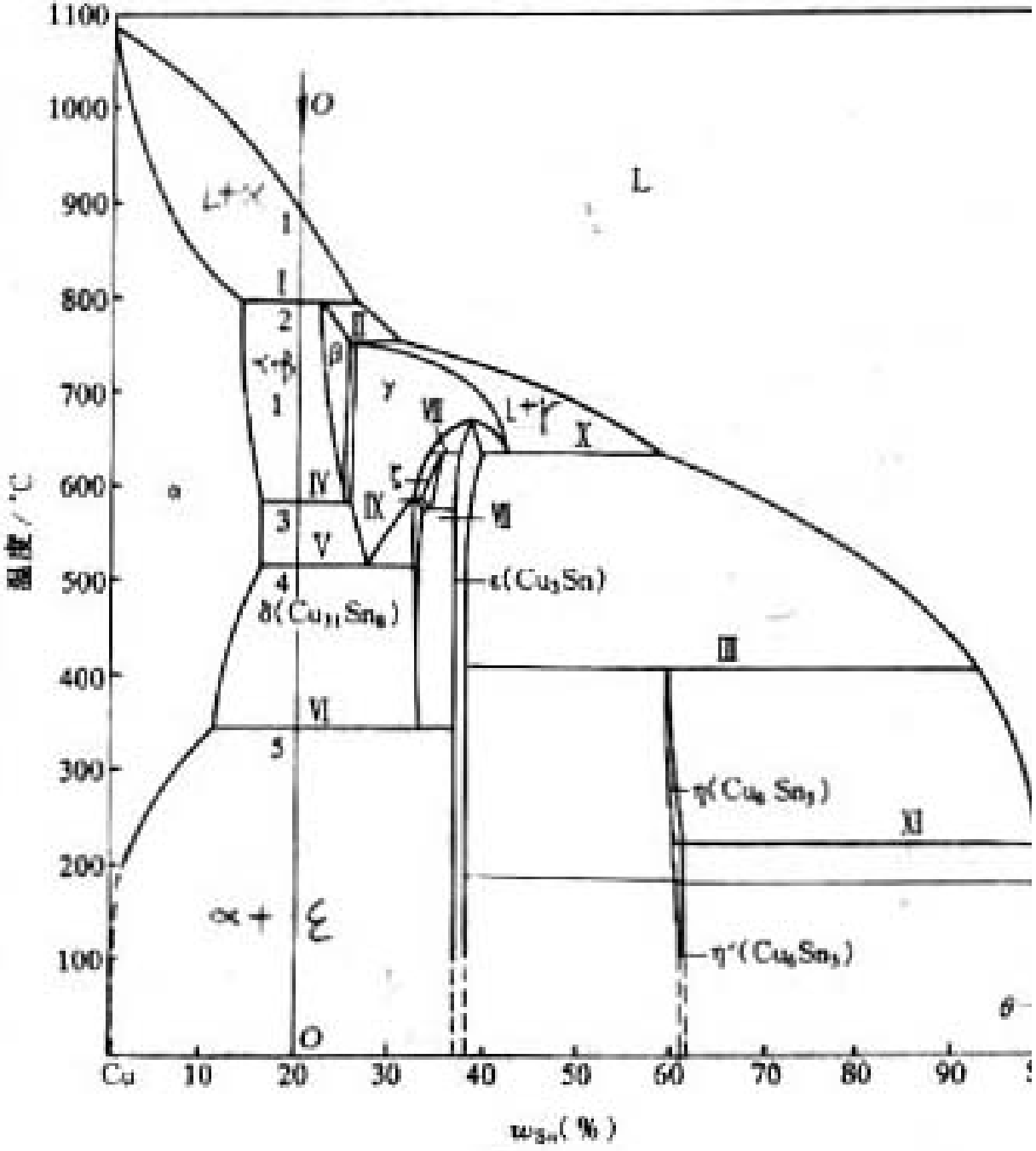
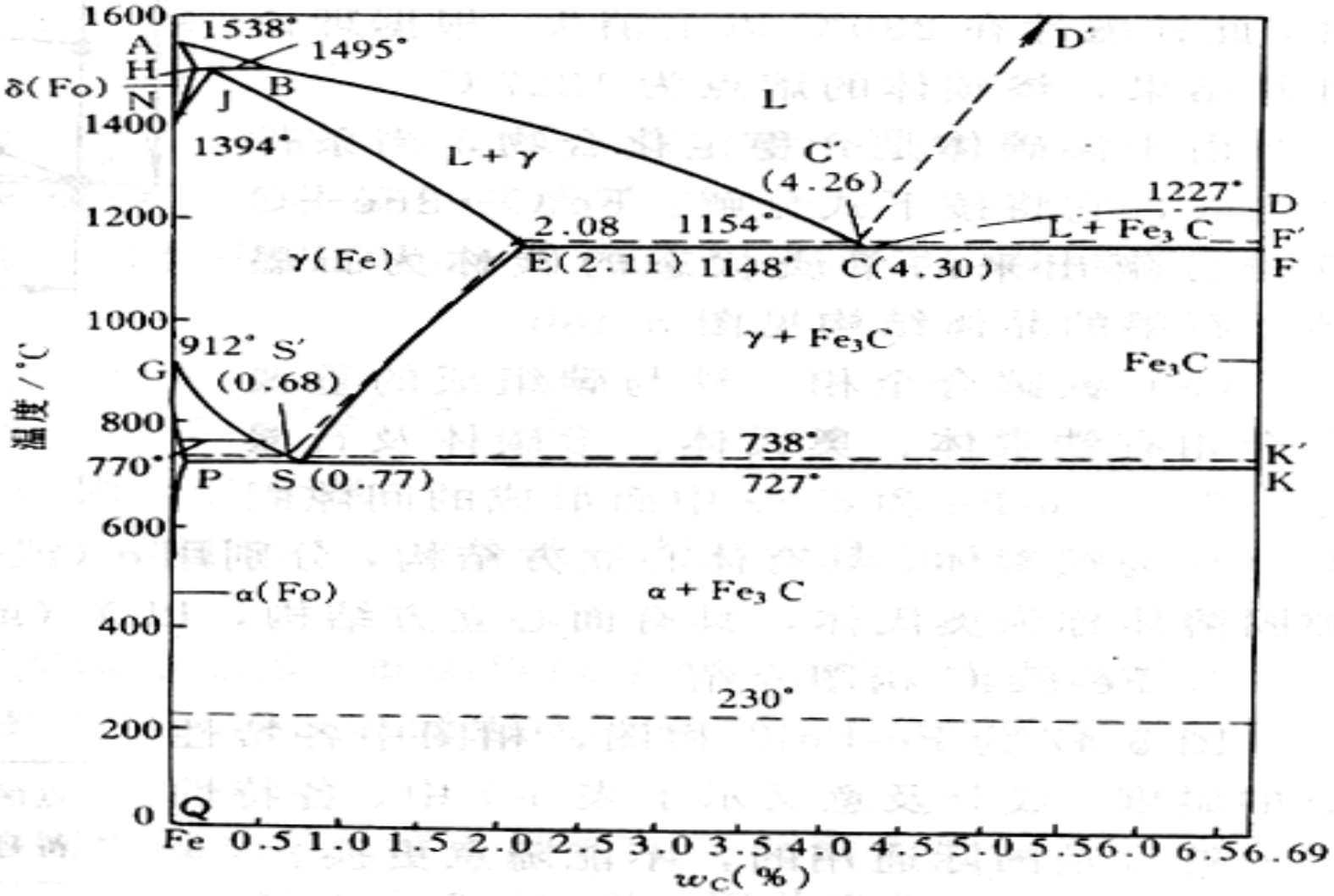


图 5-44 Cu-Sn 相图

后退 下页

●铁碳相图



——— Fe－Fe_3C 相图
—-- Fe_3C 液相线（计算）
---Fe－石墨相图
…… 铁素体的居里温度
— — χ($Fe_{2.2}C$) 转变（计算）

图 5-47　铁-碳相图

后退

下页

三.Fe-Fe$_3$C相图

●分析思路:

$$\alpha - Fe \overset{912\,^{\circ}C}{\Leftrightarrow} r - Fe \overset{1394\,^{\circ}C}{\Leftrightarrow} \delta - Fe$$

%C　　%C　　%C

F　　A　　δ – 铁素体

Fe_3C

P　　L_d

后退　下页

五个基本组织： F, A, Fe_3C, P, Ld

三个重要反应：

$$L_{4.3} \xrightarrow{1148°C} r_{2.11} + Fe_3C_{6.69}$$

$$r_{0.77} \xrightarrow{727°C} \alpha_{0.0218} + Fe_3C_{6.69}$$

$$L_{0.53} + \delta_{0.09} \xrightarrow{1495°C} r_{0.17}$$

五条特征线：

Acm(ES线)、A_3(GS线)、A_1(PSK线)、PQ线、A_4

冷凝过程 → 利用杠杆定律求相对量

C %对碳钢性能的影响 → 实际应用

后退 下页

一、五个单相

（1）液相；

（2） δ -相：碳在α -Fe中的固溶体，称高温铁素体，体心立方结构，在1394ºC以上存在；

（3） γ 相：碳在γ -Fe中的固溶体，称为奥氏体，常用A表示，面心立方结构，在727ºC以上存在，在1148ºC时有最大的碳溶解度为2.1%；

（4） α 相：碳在α -Fe中的固溶体，称为铁素

（体，体心立方，在912ºC以下存在，在

后退 下页

727°C时碳溶解度最大为0.02%，在室温下，仅为0.008%常用F表示；

5）Fe_3C：中间相，属于间隙相，复杂正交结构，称为渗碳体。

二、三条水平线

（1）HB线　包晶转变　$L+\delta \xlongequal{1495^{o}C} \gamma$

（2）EF线　共晶转变　$L \xlongequal{1148^{o}C} \gamma + Fe_3C$　共晶体称为莱氏体。

（3）PK线　共析转变　$\gamma \xlongequal{727^{o}C} \alpha + Fe_3C$共析体称为珠光体。

后退　下页

三、ES线

ES线是γ相中碳的溶解度极限，这是一条很重要的线，在1148ºC时，γ中碳的溶解度最高，达2.11%，随温度下降，溶解度大幅度减小，727ºC时仅0.77%。

四、Fe3C的形成条件

（1）含碳4.3%至6.69%的合金凝固时在液相线CD以下，从液体中结晶出Fe_3C，称为一次渗碳体，记作Fe_3C_I;

（2）含碳0.77%至2.11%的合金，从γ相冷却低于ES线时，由于γ相中碳过饱和，从而从γ相中析出Fe_3C称为二次渗碳体，记为Fe_3C_{II};

（3）含碳0.008%至0.02%的α相，当冷至PQ线以下时，从过饱和的α相中析出的Fe_3C称为三次渗碳体，记作Fe_3C_{III}。三次渗碳体由于数量及少，一般可以忽略。

四、典型合金的平衡凝固过程和显微组织

（1）共析成分（0.77%C）的Fe-C合金（共析钢）

当冷至BC线以下时，从液相中结晶出γ相，至BE线结晶完成，当γ相继续冷却至727ºC时，

发生共析分解：$\gamma \xrightarrow{727^\circ C} \alpha + Fe_3C$，直至室温，共析体也称为珠光体（P），典型形貌是层片状，P中α和Fe_3C两相的相对量可通过杠杆定理来求得，即

$$\alpha / Fe_3C = \frac{6.69—0.77}{0.77—0.02} = 7.87$$

（2）共晶成分Fe-C合金（共晶铸铁，4.3%C）

共晶合金冷至1143ºC时发生共晶反应，$L \xrightarrow{1143^oC} \gamma + Fe_3C$，共晶产物为莱氏体（L

中的γ相含碳量为**2.11%**，这是γ相中最高的碳溶解度，随温度下降，γ相中碳溶解度大大降低，因此从γ相中析出**Fe_3C_{II}**，剩余γ相中的含碳量沿**ES**线变化，直到**727°C**，γ相中含碳量达到**0.77%**，这时发生共析分解：

$$\gamma \xlongequal{727^\circ C} \alpha + Fe_3C,$$

形成珠光体。由此可见，室温下的莱氏体是（**Fe_3C_{II}+P**）+ **Fe_3C**，的机械混合物，与共晶产物已有区别，室温莱氏体常记作**La′**。莱氏体中的γ和**Fe_3C**两相相对量可用杠杆定理求得，即

$$\gamma = \frac{6.69-4.3}{6.69-2.1} = 51.9\%$$

$$Fe_3C = \frac{4.3-2.1}{6.69-2.1} = 48.1\%$$

莱氏体中的γ相冷至室温过程中又转变为Fe_3C_{II}和P两部分，这两部分相对量也可通过杠杆定理求得，即

$$P = \frac{6.69-2.1}{6.69-0.77} = 77.5\%$$

$$Fe_3C_{II} = \frac{2.1-0.77}{6.69-0.77} = 22.5\%$$

显示在整个莱氏体中

$$P=0.775\times0.519=40.2\%$$

$$Fe_3C_{II}=0.225\times0.519=11.7\%$$

（3）亚共析钢的凝固过程

含碳量< 0.77%的Fe-C合金为亚共析钢。这种合金在凝固时，一部分在高温区可能产生包晶转变，由于对以后的结晶过程影响不大，分析时从略，凝固结束时得到全部γ相，当冷至GS线时，一部分γ相转变为α，进入

α + γ 两相区，随温度降低，两相平衡成分分别沿**GP**和**GS**线变化，至**727ºC**，剩余 γ 相含碳量达**0.77%**，因此产生共析反应，最后得到**F+P**的组织。设某亚共析钢的含碳量为**C**，则该钢室温组织中的 α 和**P**两部分的相对量可用杠杆定理求出，即

$$\alpha = \frac{0.77-C}{0.77-0.02}$$

$$P = \frac{C-0.02}{0.77-0.02}$$

(4)过共析钢的凝固过程

含碳量> 0.77%至 2.11%之间的Fe-C合金为过共析钢，凝固过程较简单，从略，其室温组织为P+ Fe_3C_{II}。

（5）亚共晶铸铁的凝固过程

含碳量在2.11%至4.3%之间为亚共晶铸铁，当冷至液相线BC以下时开始结晶出γ相，在（L+ γ）两相区中，L、 γ的平衡成分分别沿BC和JE线变化，当达到1148ºC时，剩余液相成分为4.3%，因此产生共晶反应，

$$L \xlongequal{1148^{o}C} \gamma + Fe_3C$$

再继续冷却时， **La** 变为**La′**，而先共晶结晶出的γ相也和莱氏体中的γ相一样转变成**P+ Fe_3C_{II}**，因此亚共晶铸铁的室温组织为**La′ +P+ Fe_3C_{II}**。令合金成分为**3%C**，则室温组织中各部分的相对量为

$$La' = \frac{3 - 2.1}{4.3 - 2.1} = 40.9\%$$

$$Fe_3C_{II} = \frac{2.1 - 0.77}{6.69 - 0.77} \times 59.1\% = 13.3\%$$

$P=1-La'-Fe_3C_{II}=45.8\%$

(6)过共晶铸铁

这种铸铁含碳量在4.3%至6.69%之间，室温组织为$La'+Fe_3C_I$。

●铁碳合金中的相及组织

珠光体P——F与 Fe_3C的机械混合物，强度、硬 度较高。

铁素体F(α)——C在-Fe中的间隙固溶体，体心立 方结构,强度低塑性忍性好、钢中软忍相。

δ铁素体——C在-Fe中的间隙固溶体，体心立方结构，与性能相似

渗碳体Fe_3C ——间隙化合物，具有复杂晶体结构。很硬、很脆塑忍性几乎为零。钢中强化相，其粗细程度、分布状态对钢的性能影响很大。

奥氏体A(r)——C在r-Fe中的间隙固溶体，面心立方结构，塑性好，具有顺磁性。

莱氏体Ld——r与Fe_3C机械混合物。

后退　　下页

$Fe-Fe_3C$ 中各主要点的温度，含碳量及意义

点的符号	温度 ℃	含碳量 wc	说明
A	1538	0	纯铁熔点
B	1495	0.53%	包晶反应时液态合金的浓度
C	1148	4.30%	共晶点，$L_C \rightarrow \gamma_E + Fe_3C$
D	1227	6.69%	渗碳体熔点（计算值）
E	1148	2.11%	碳在 γ-Fe 中的最大溶解度
F	1148	6.69%	渗碳体
G	912	0	α-Fe$\rightleftharpoons$γ-Fe 同素异构转变点（A_3）
H	1495	0.09%	碳在 δ-Fe 中的最大溶解度
J	1495	0.17%	包晶点，$L_B + \delta_H \rightarrow \gamma_J$
K	727	6.69%	渗碳体
N	1394	0	γ-Fe$\rightleftharpoons$δ-Fe 同素异构转变点（A_4）
P	727	0.0218%	碳在 α-Fe 中的最大溶解度
S	727	0.77%	共析点，$\gamma_S \rightarrow \alpha_P + Fe_3C$
Q	室温	0.0008%	碳在 α-Fe 中的溶解度

后退 下页

●含碳量对钢的组织和性能的影响

亚共析钢：随含碳量增加，珠光体量增加，钢的强度、硬度增加，塑性韧性降低。

过共析钢：随含碳量增加，二次渗碳体量增加，钢的强度增加，而塑性、韧性降低，但含碳量小于**1.0%**时，强度增加，而含碳量大于**1.0%**时，强度减小。

图5-63 铁碳合金的成分与组织的关系

图5-64 含碳量对平衡状态下弹力学性能的影响

后退　　下页

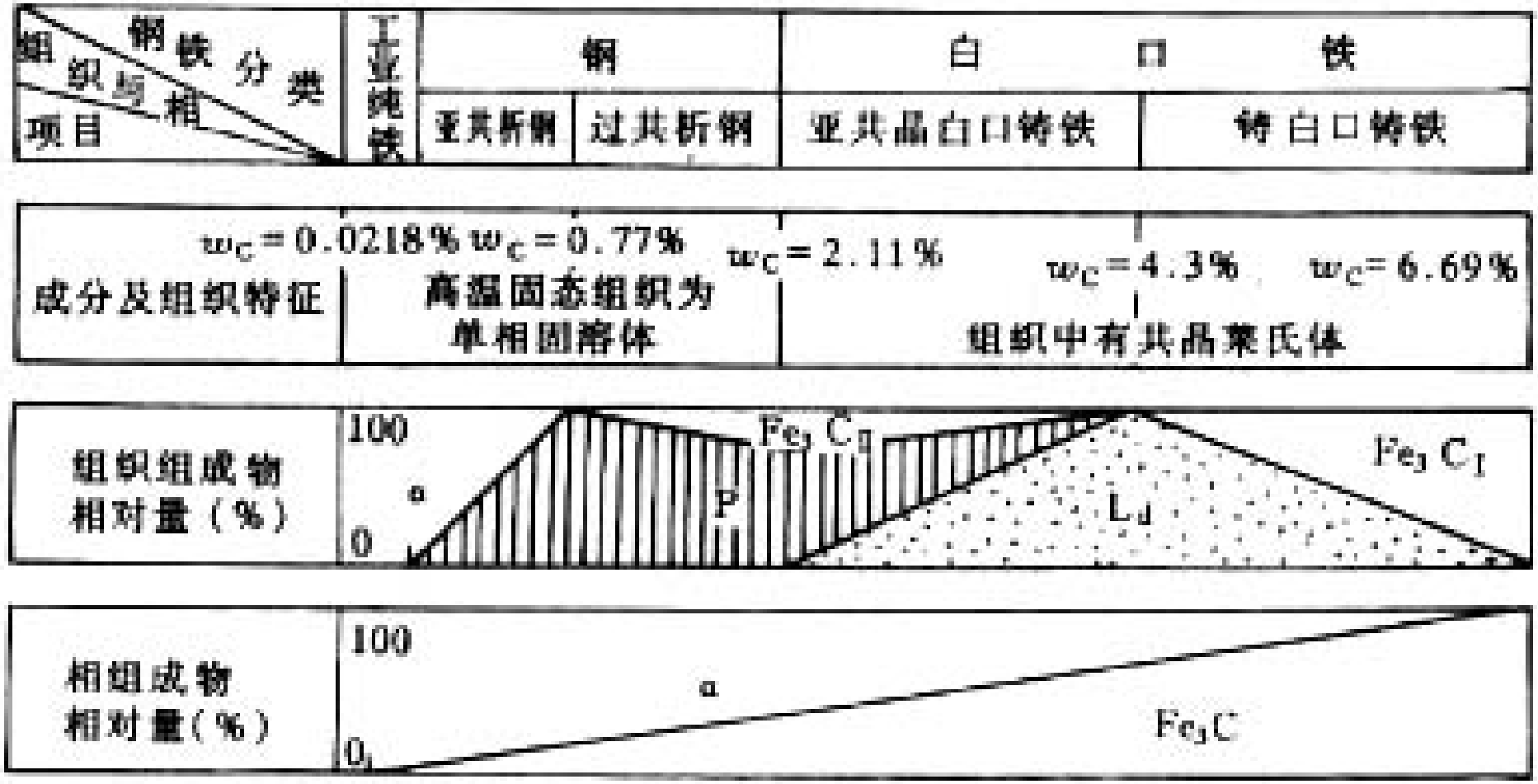


图 5-63　铁碳合金的成分与组织的关系

返回

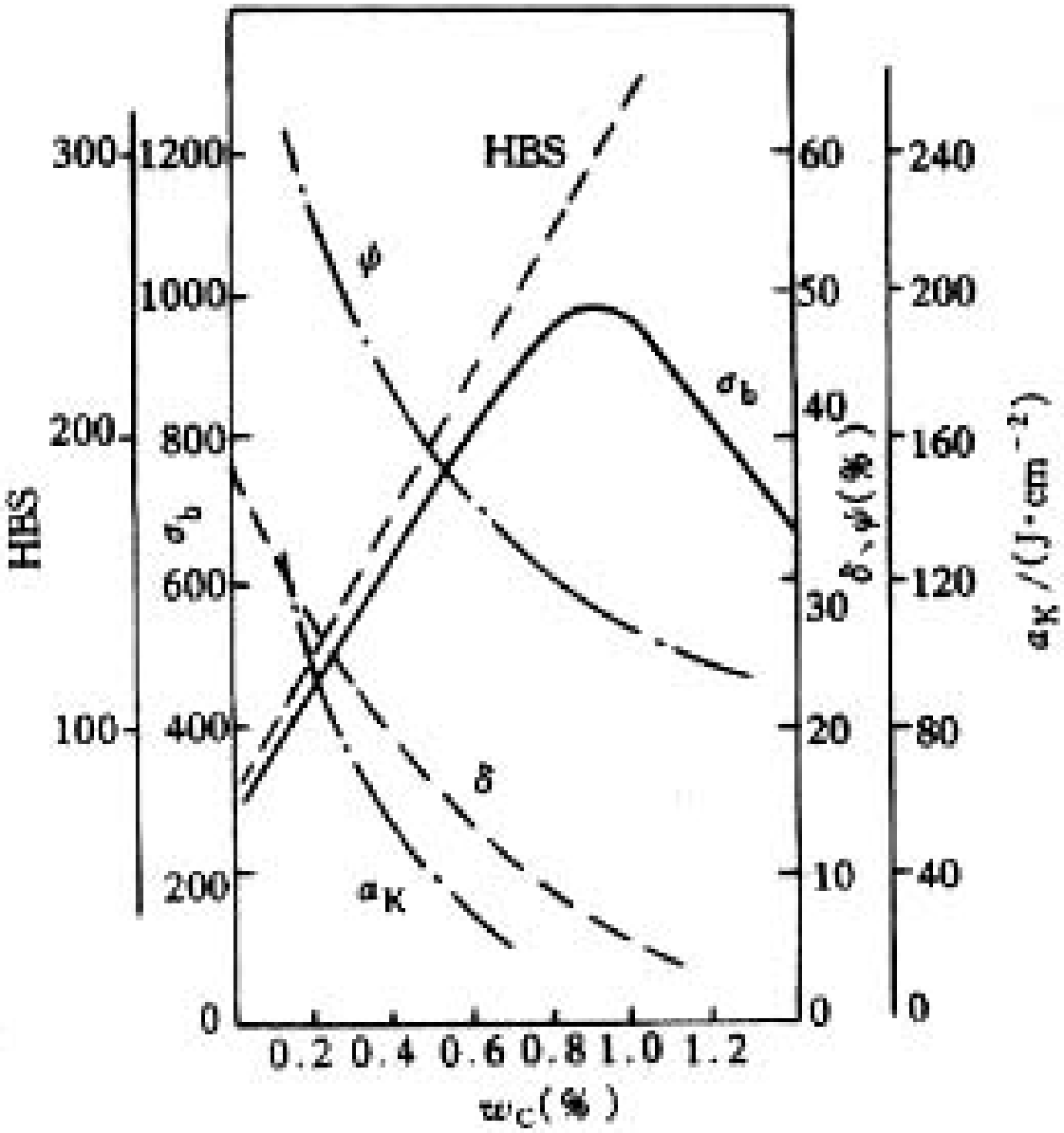


图 5-64 含碳量对平衡状态下碳钢力学性能的影响

返回
下页

●铁碳相图应用

1.依据 Fe-C相图临界点，确定热处理工艺；

2.依据Fe-C相图，研究新的工艺方法，提高材料强韧性；

(1)深冷处理

(2)确定相变超塑性在焊接工艺上的加热温度对钢材、上限温度超过相变点(50-100) ℃

(3)提高表面化学热处理效果

后退 下页

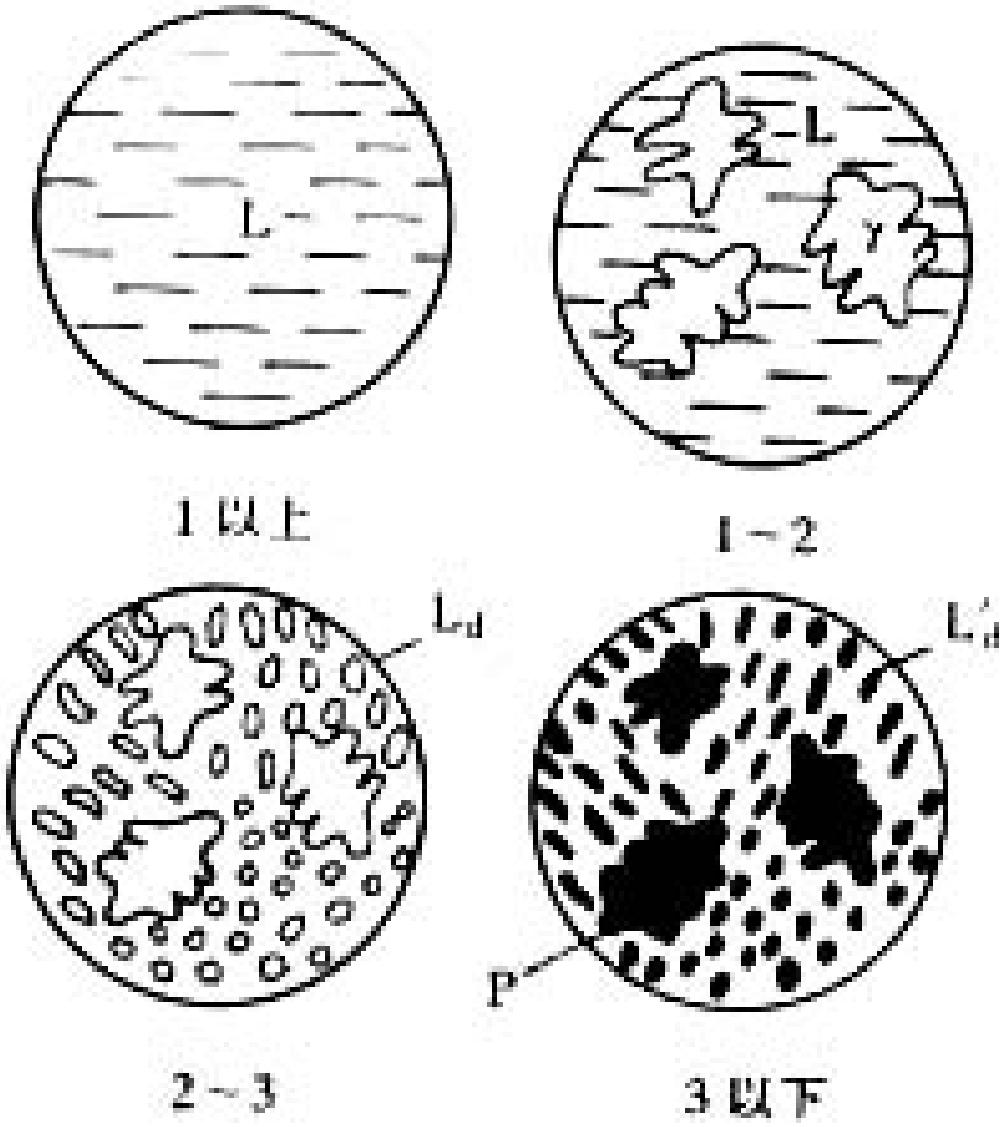


图 5-59 w_C=3.0%的白口铸铁结晶过程示意图

后退

下页

本节思考题

后退 下页

1.在bcc中的溶碳量一般低于在fcc中的溶碳量，为什么？

2.为什么只画出Fe-Fe3C相图，而不画出Fe-C相图？

3.比较Fe-Fe3C系及Fe-C系哪个更稳定？

4.为什么Fe-C相图平衡线位于Fe-Fe3C相图平衡线左边，且成分点相同时,Fe-C平衡温度要高于Fe-Fe3C平衡温度?

5. Fe-C稳定系，但常按Fe-Fe3C相图冷凝，却不是按Fe-C系，这是为什么？

6.依所讲Fe-Fe3C系思路，分析冷凝过程，会计算各种条件下的相及组织相对量。

激情时刻

返回本章首页

返回目录

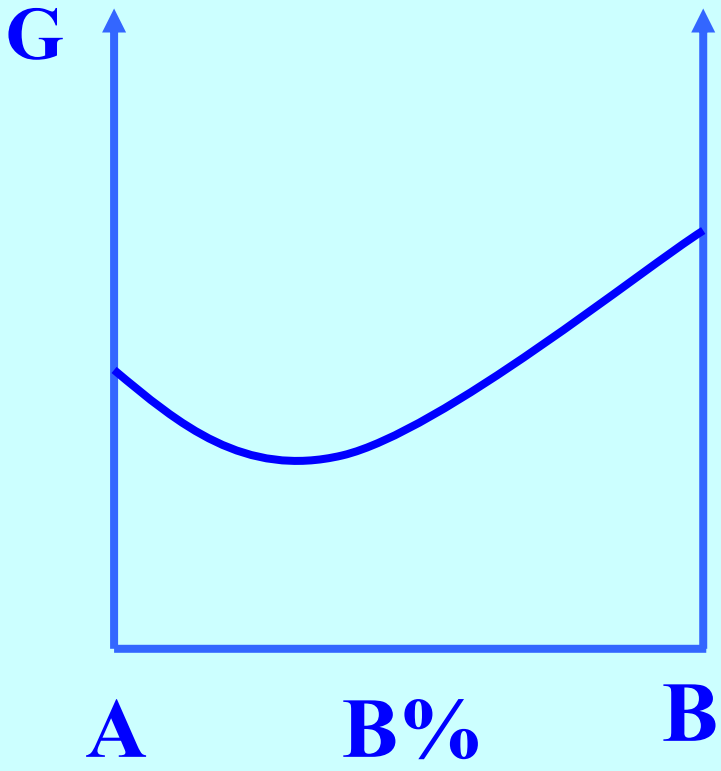
第四节　相图的热力学基础

一．G-X曲线

对于理想溶体，$\Delta Hm=0$

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

$$RT(x_A \ln xA+x_B \ln x_B)$$



后退　　下页

二、相平衡条件

1、化学位

化学位可视作组元从某相中逸出的能力,组元i在某相中化学位越高,它相化学位较低的一相转移倾向越大,当组元i在各相的化学位相等时,即处于平衡状态。组元i在相j中的化学位可用下式表示

$$\mu_i^{(j)} = \frac{\partial G_i}{\partial x_i}$$

如图溶液的成分为x，可过曲线上与此成分对应点作切线，与纵轴的交点a、b的吉布斯自由能值便是组元A、B再成分为x溶体中的化学位。

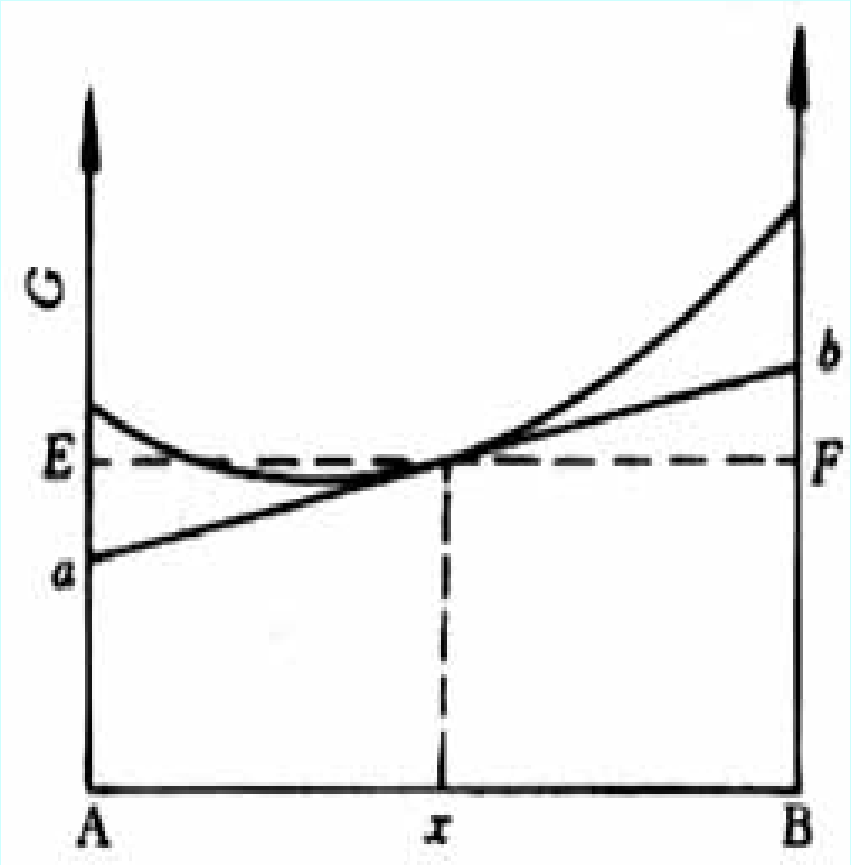


图 5-68 由切线求 μ_A、μ_B

后退 下页

2、相图中的相平衡

（1）多相平衡条件

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \mu_i^{(3)} = \cdots = \mu_i^{(k)}$$

若组元在各相中的化学位不相等，这个组元就会从化学位高的相中向化学位低的相发生迁移，使系统的自由能降低，直到它在各相中的化学位相等为至，可见，溶液中化学位梯度是物质迁移的驱动力。

（2）一元系统的相平衡

1）两相平衡　　$f=C-P+2$，其中$f=1$，两相平衡共存的关系在p–T图上表现为一曲线。

纯物质的两相平衡包括L–S、S–G、L–G、S–S等。

2）三相平衡　　$f=0$，在p–T图上表现为一个点，即三相点。

3）二元系统的相平衡公切线法则

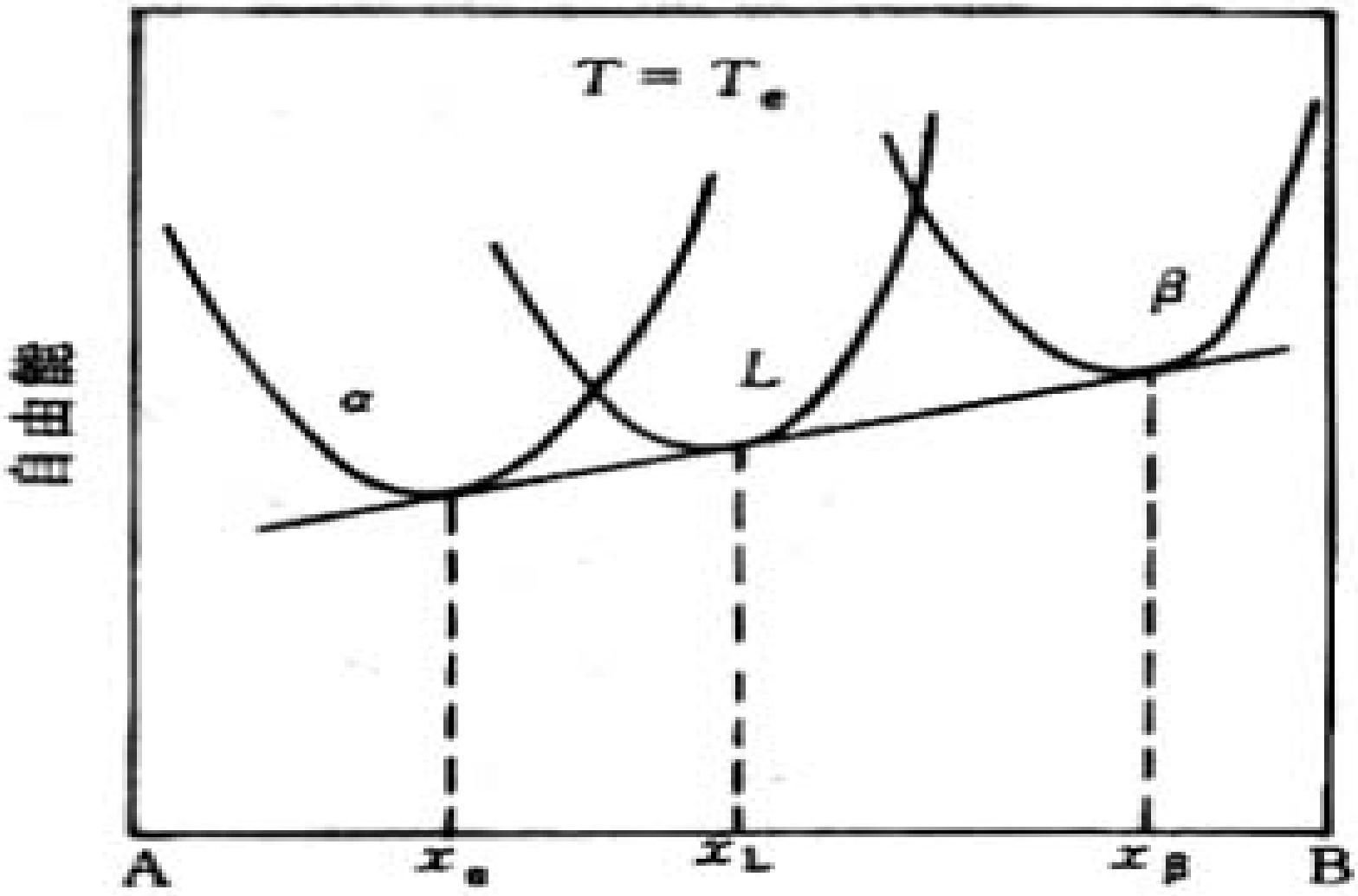


图 5-71　公切线法则的图示三相平衡

三．G曲线与相平衡

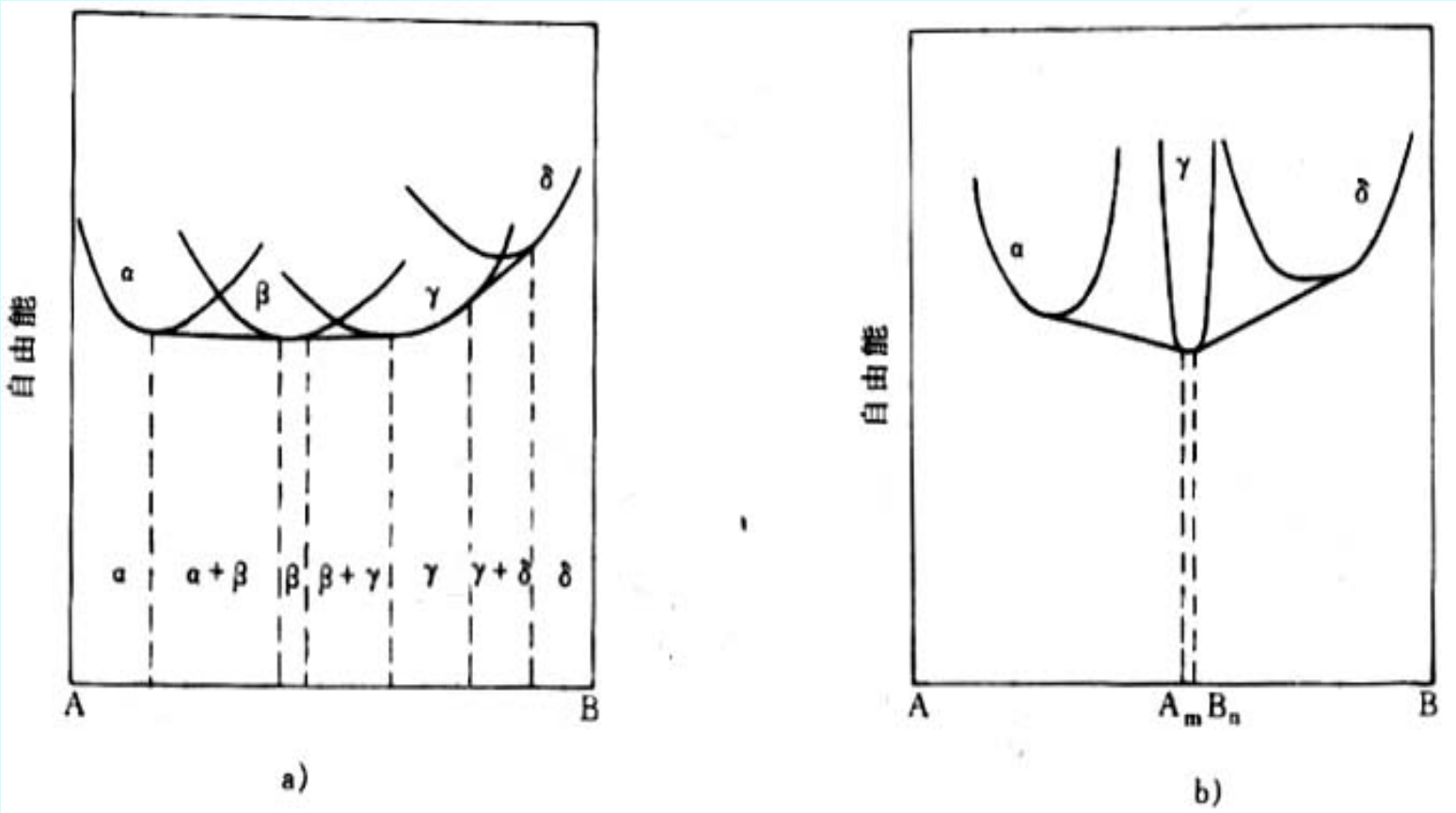


图 5-72 有中间相存在时的吉布斯自由能曲线

a）中间相占有一定的浓度范围 b）中间相具有固定不变的成分

后退 下页

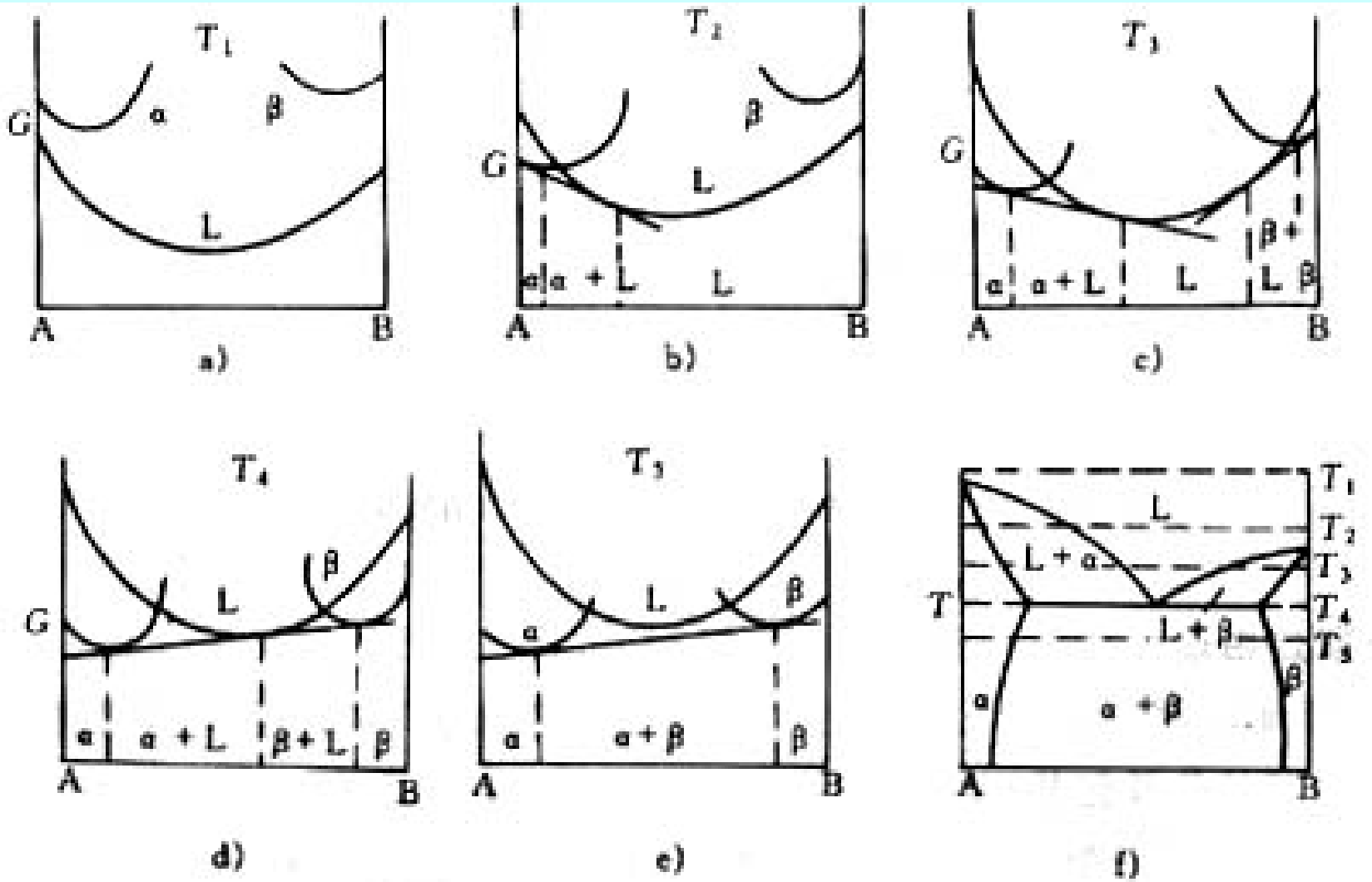


图 5-74 简单共晶相图的吉布斯自由能曲线图

后退

下页

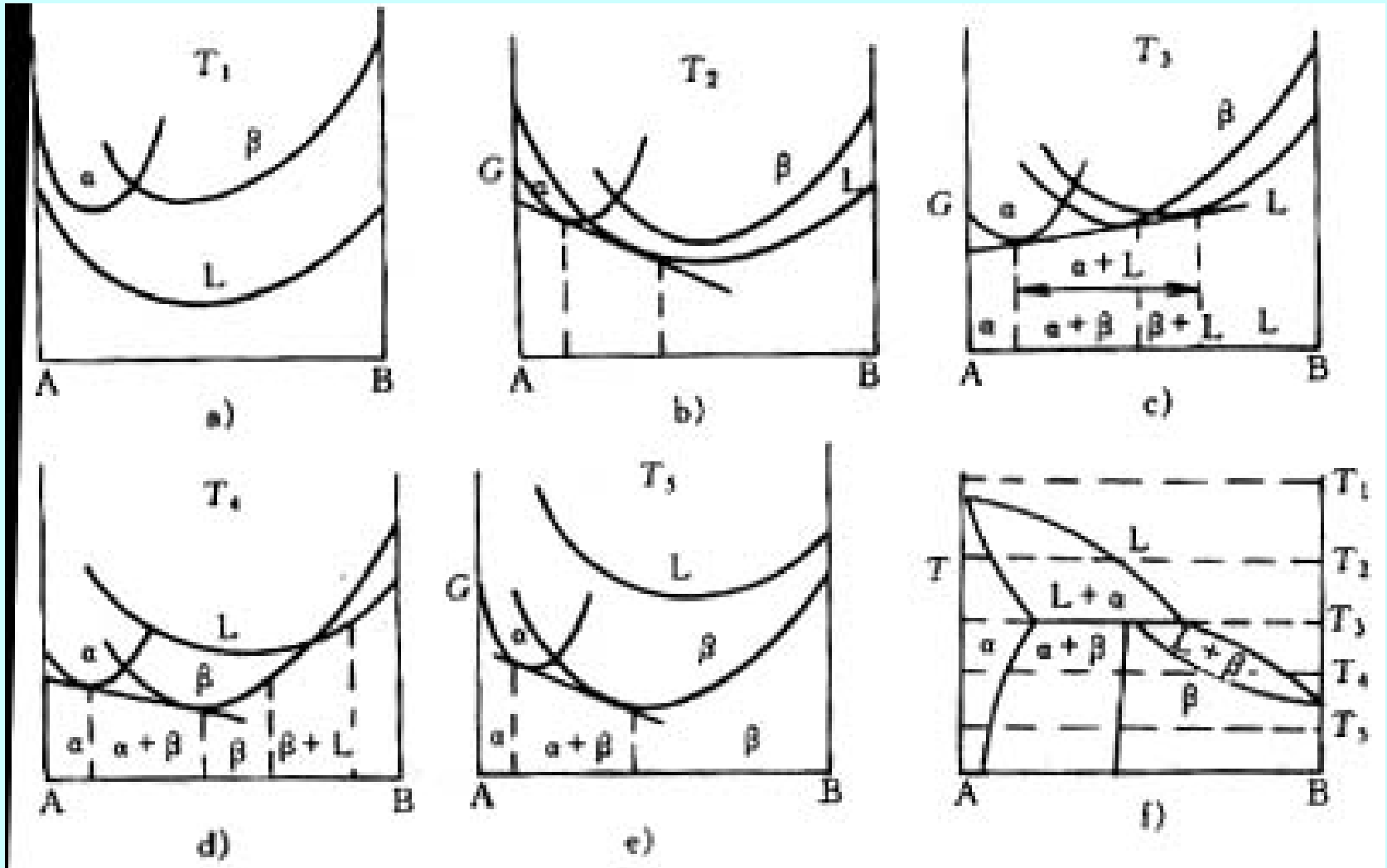


图 5-75　包晶相图的吉布斯自由能曲线图

后退

下页

第五节 三元系相图及其类型

一、三元相图表示方法

●等边三角形法

图5-77，以其三个顶点表示三个纯组元；三边各定为100%，分别代表三个二元素A-B、B-C和C-A的成分；位于三角形内部的点代表三

元系的成分，且

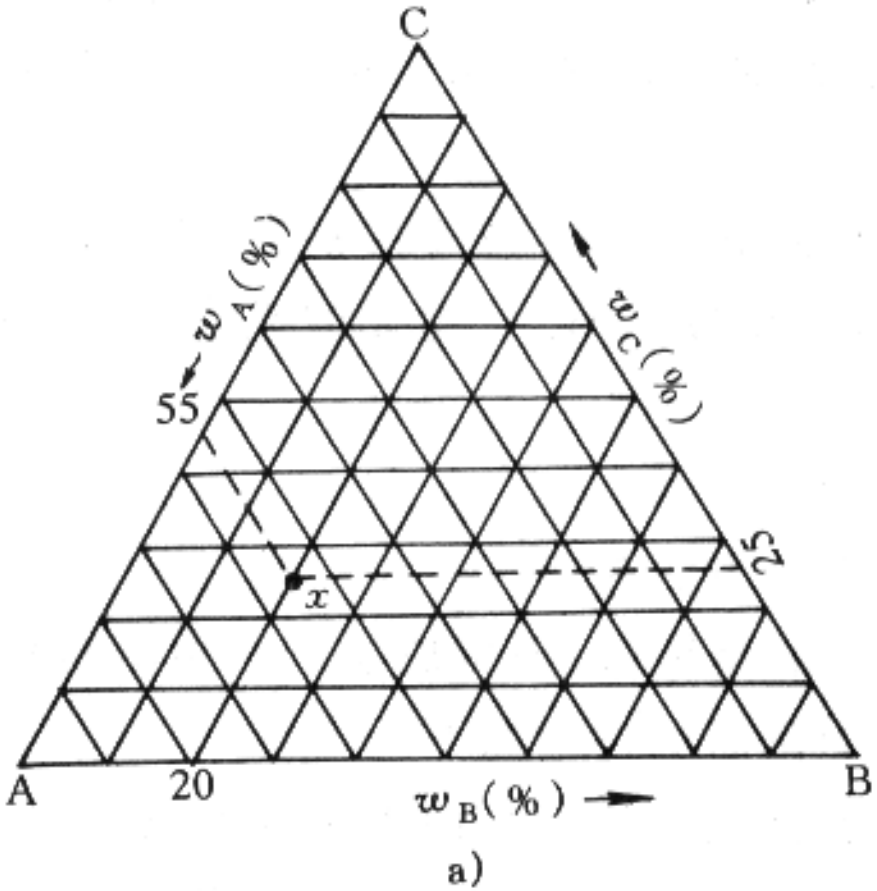
$x_a + x_b + x_c = AB = BC = CA = 100\%$

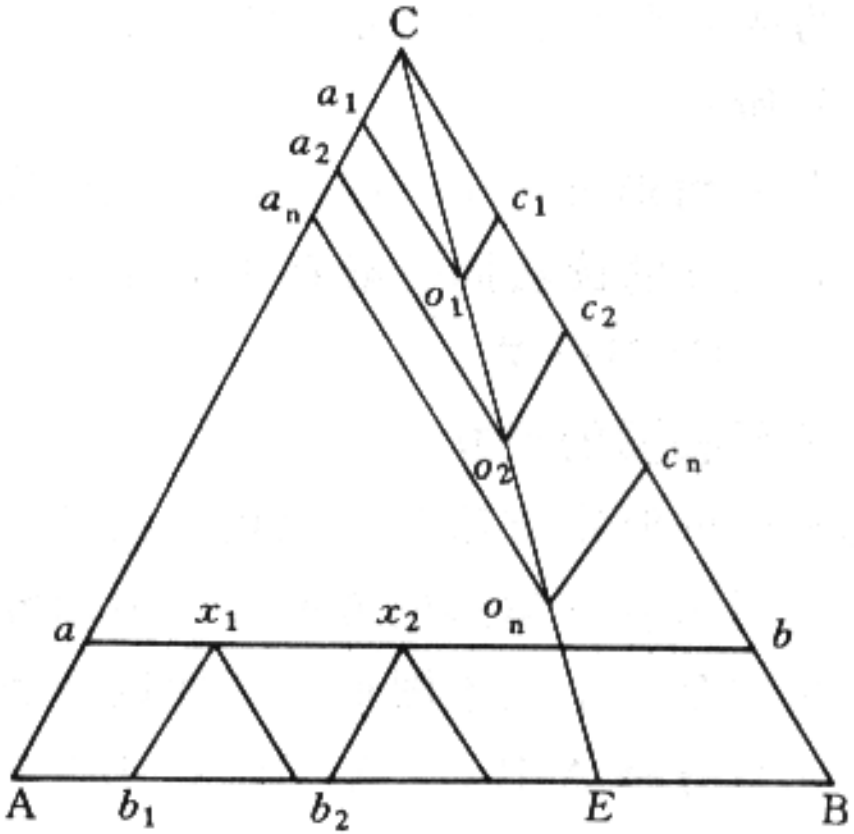
两条特殊意义的线：

（1）平行于三角形某一边的直线位于该线上的材料，它们所含的、由这条边对应顶点所代表的组元量均相等。如图5-78中ab线上的两种材料 x_1、 x_2的C组元含量相等：

后退

下页





利用成分三角形网络标定合金 x 成分　　成分三角形中两条特殊直线

图5-78　成分三角形中两条特殊直线

后退　　下页

$x_1b_1 = x_2b_2 = x_nb_n$

（2）通过三角形顶点的任一直线。位于该直线上的三元系材料，它们所含的由另两个顶点所代表的两组元含量之比是一定值。图5-78中CE线上的各种成分。

●等腰三角形法

后退

下页

三元系中以两个组元为主，而第三组元的浓度很低，可用等腰三角形。

●直角三角形法

三元系中以一个组元为主，其余两个组元的浓度都相当低时，可用直角三角形法。如图**5-79**。

后退

下页

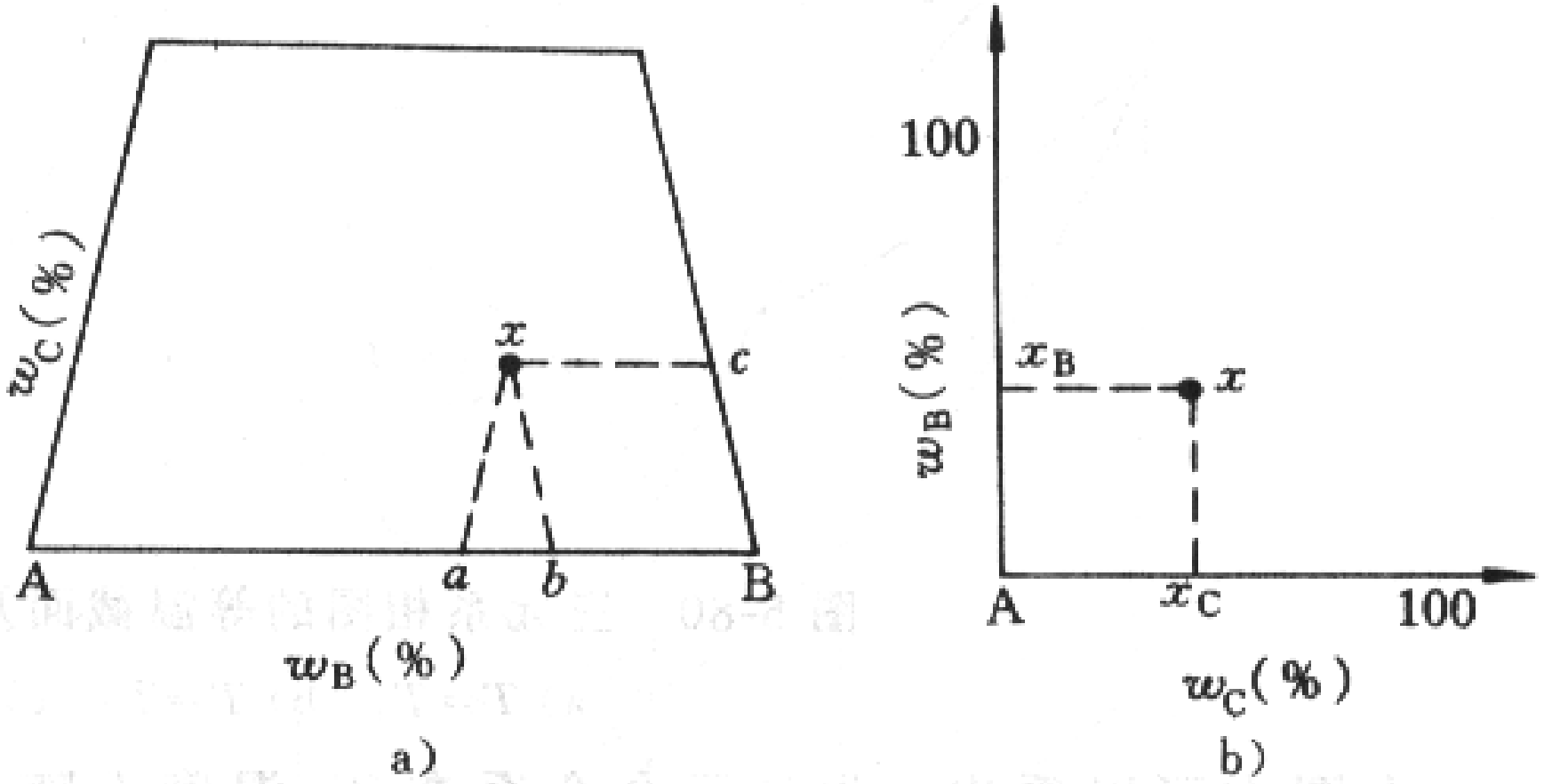


图5-79 三元相图成分的其它表示方法

a)等腰三角形法　　b)直角三角形法

后退　　下页

二、三元相图的建立

三元合金在T1温度下成分不同出现三个相区：

曲线$s_1s'_1$右侧为固相α相区；

曲线$l_1l'_1$左侧为液相区；

两曲线之间为L+α两相区。

对于三元合金系，当：

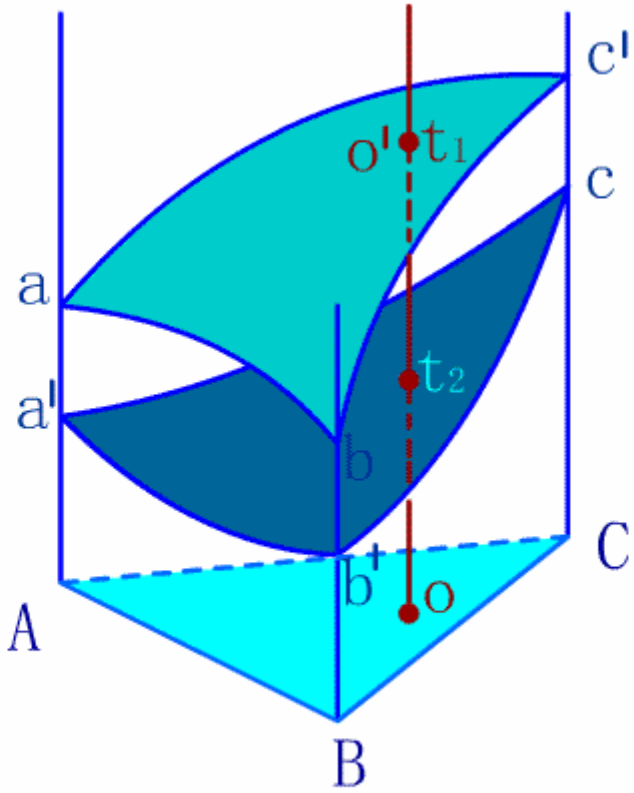
- ΔP=1时，n=2即相邻相区为面接触
- ΔP=2时，n=1即相邻相区为线接触
- ΔP=3时，n=0即相邻相区为点接触

后退

下页

三、三元匀晶相图

后退 下页



Play movie

Stop movie

$$W_{\beta} = \frac{on}{mn} \times 100\%$$

$$W_{\alpha} = \frac{mo}{mn} \times 100\%$$

后退

下页

3、匀晶相图的平衡结晶过程分析

四　具有两相共晶反应的三元系相图

（１）相图分析（图５－８８所示）

１）面及相区

液相面：**abe′e，ce′e.**

固相面**aa′b′b，cc′d.**

液固两相区**aa′b′e′eab**为**L**＋α两相区

ce′edc′e′为**L**＋β两相区.

后退　　下页

后退 下页

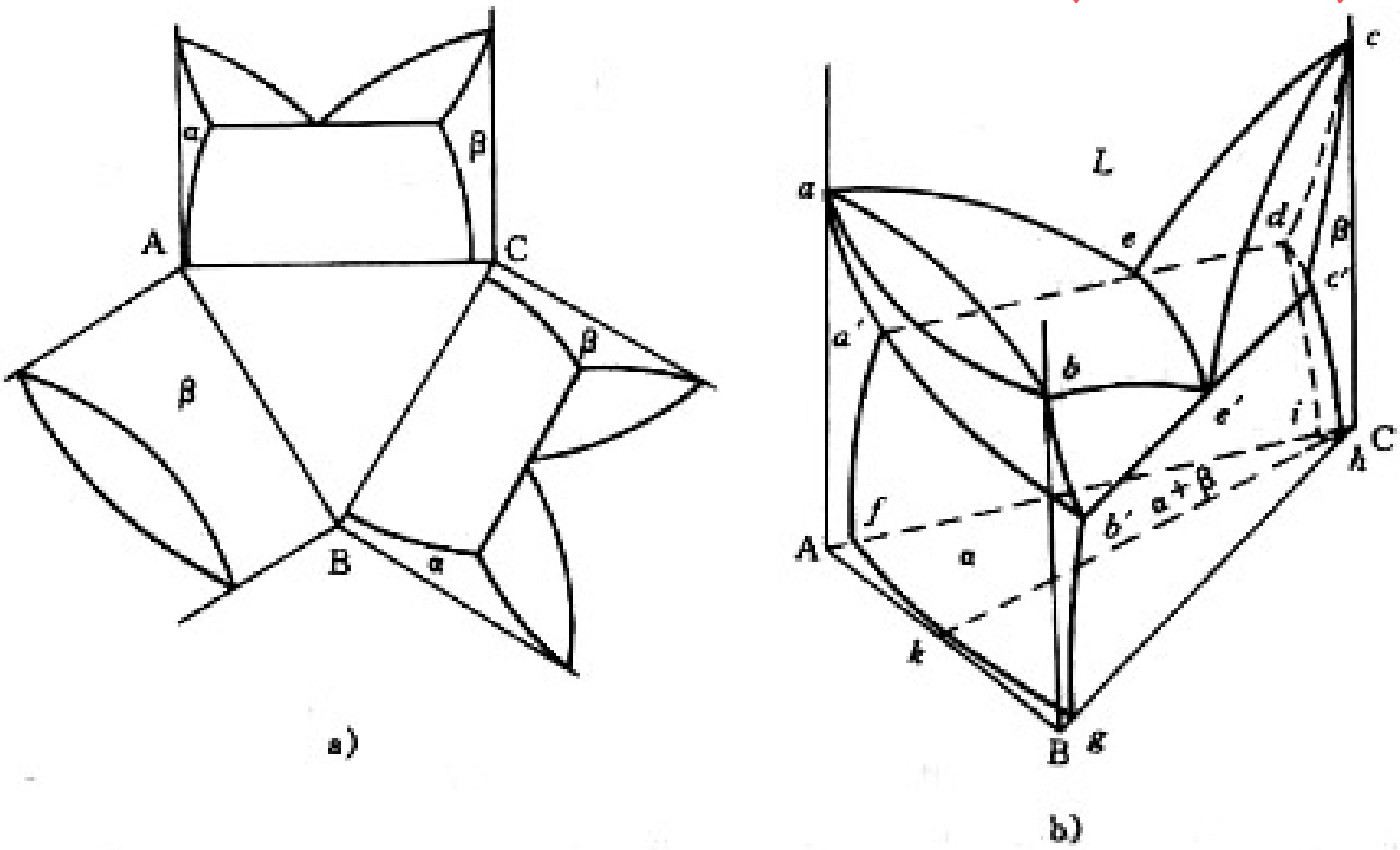


图 5-88 具有共晶型三相平衡的三元相图

（２）相接触情况及三相区.

三个单相区：L＋α，L＋β，α＋β．两相区与单相区是以面相连；三相区与两相区为面接触，与单相区是以线相连的.

2、三相平衡及三相平衡反应

三元系中三相平衡时f＝４－３＝１．若温度给定，三个共存相的成分都不可变.

后退　　下页

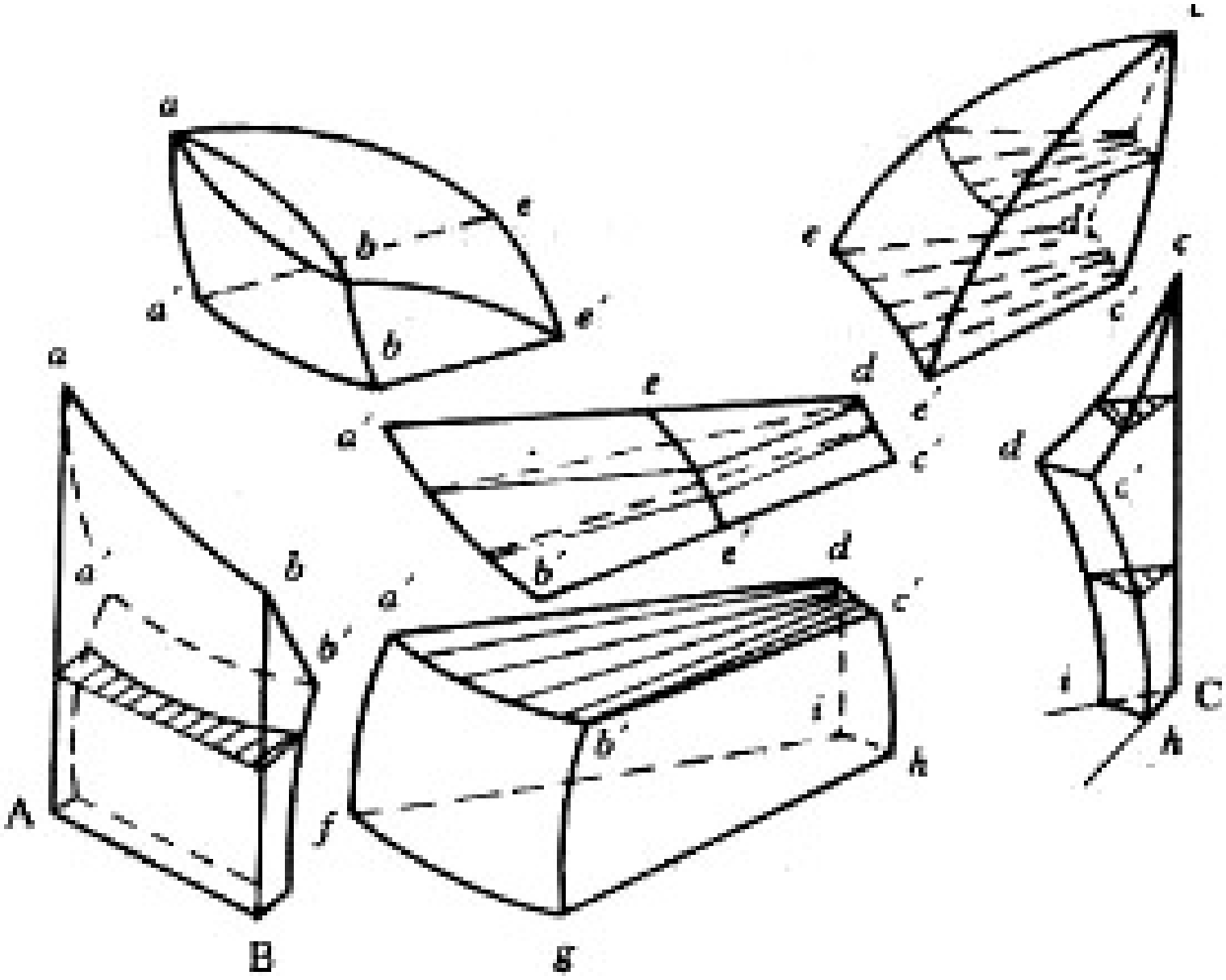


图 5-89　具有共晶型三相平衡反应相图的分离图

后退

下页

（1）重心法则　　处于三相平衡的合金，其成分点必位于共轭三角形的重心位置．有以下平衡关系：

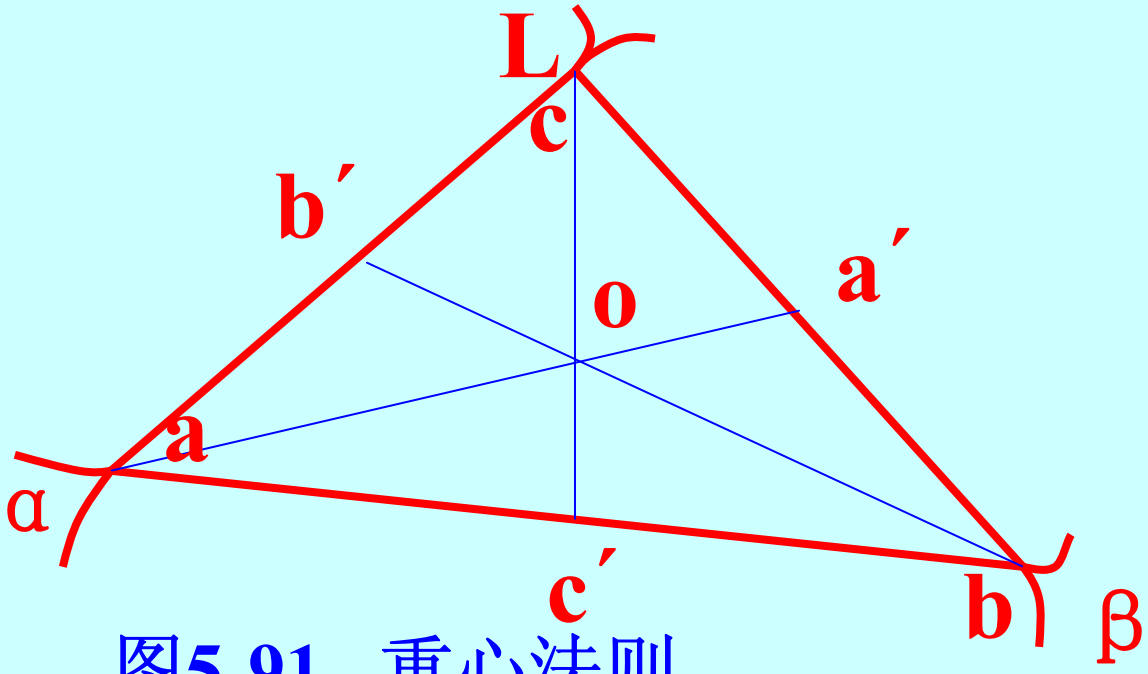


图5-91　重心法则

后退　　下页

$$\frac{W_\alpha}{W_o} = \frac{oa'}{aa'} = W_\alpha$$

$$\frac{W_\beta}{W_o} = \frac{ob'}{bb'} = W_\beta$$

$$\frac{W_L}{W_o} = \frac{oc'}{cc'} = W_L$$

后退

下页

（2）三相平衡反应

两种类型：

类共晶反应：$L \longrightarrow (\alpha + \beta)$ 分解型

类包晶反应：$L + \alpha \longrightarrow \beta$ 合成型

如图5-93所示。

后退

下页

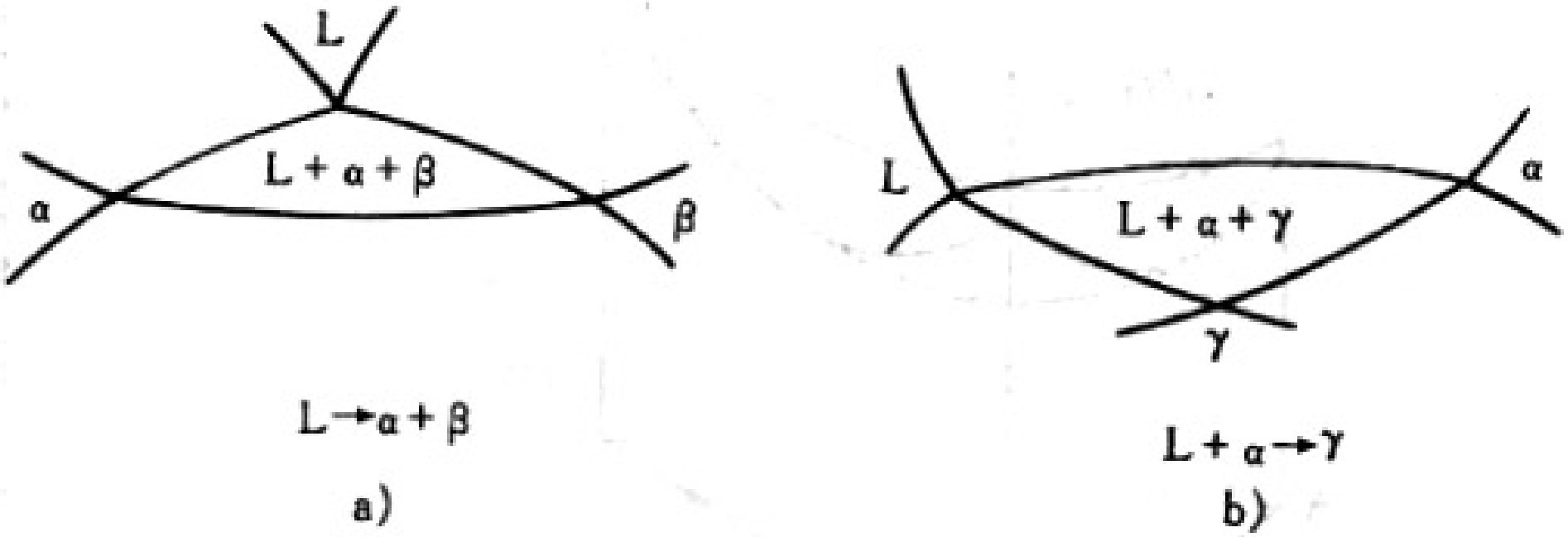


图 5-93　变温截面截取的两种不同形状的三相区

a）共晶反应三相区　b）包晶反应三相区

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

后退　　下页

五、三元系中的相平衡分析

1、吉布斯自由能-成分曲面

三元系的自由能扩展为一个内凹的空间曲面。如图5-95所示。

2、三元系中两相平衡及公切面

如图5-96所示。

后退

下页

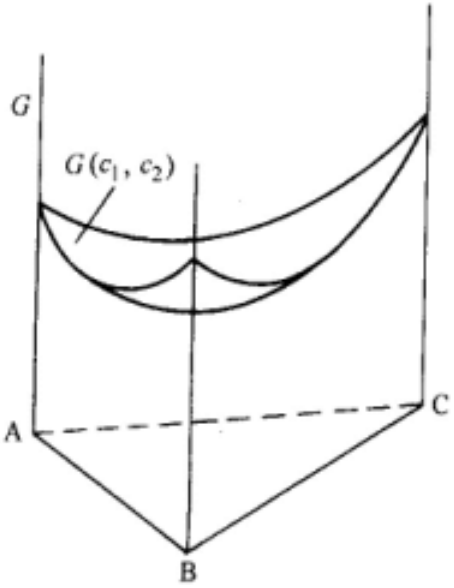


图 5-95　三元系中的吉布斯自由能曲面

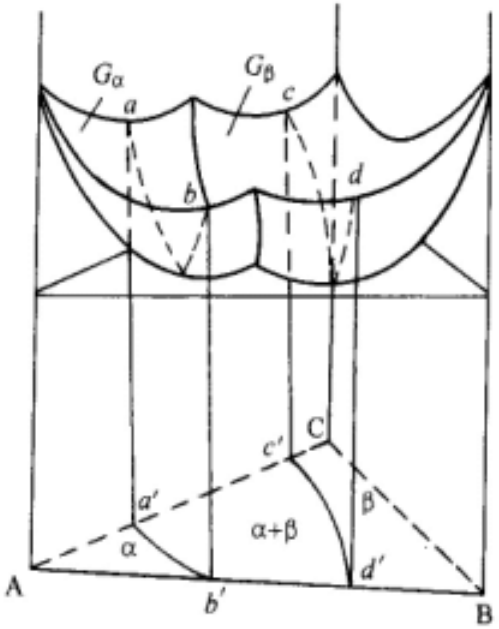


图 5-96　三元系中两相平衡时吉布斯自由能的公切面

3、三元系三相平衡及共轭三角形

如图5-97所示

4、三元系四相平衡与四相平衡平面

如图5-98所示

六、具有四相平衡反应的三元系相图

（1）四相区及周围相区的接触

后退

下页

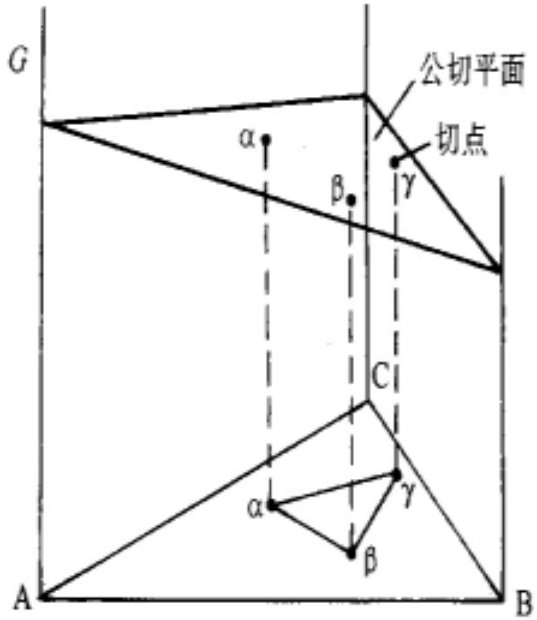


图 5-97　三元系中三相平衡吉布斯自由能曲面的公切平面

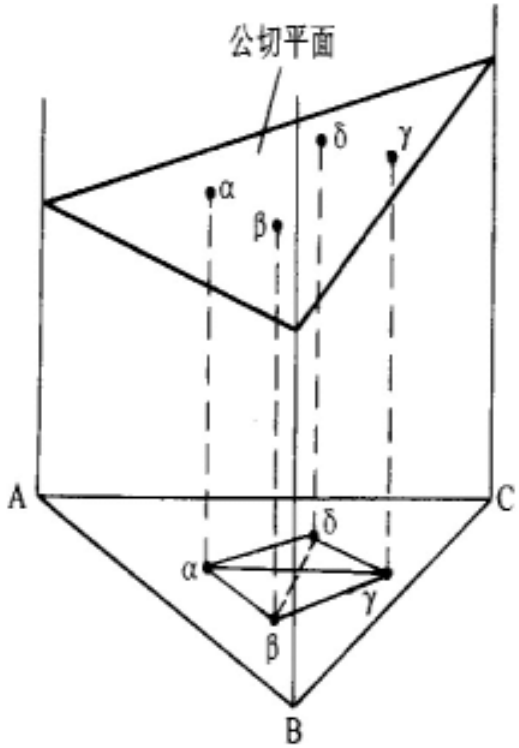


图 5-98　四相平衡的公切平面

1）四相区与三相区的接触：面接触

①共轭三角形U+V+R、V+R+Q、U+R+Q组成四相平面的上表面，U+V+Q组成下表面；

②共轭三角形U+V+Q 、U+V+R、组成四相平面的上表面， V+R+Q、U+R+Q组成下表面；

③共轭三角形U+V +Q 组成四相平面的上+ 表面， U+V+R、 V+R+Q、U+R+Q组成下表面；

后退

下页

2）与两相区的接触：线接触

六个两相区：U+V、V+Q、Q+U、U+R、R+V、R+Q。

3）与单相区的衔接：点接触

四个单相区：U、V、Q、R。

（2）四相平衡反应

1）共晶型：

$$R \overset{T}{\rightleftharpoons} (Q+V+U)$$

后退

下页

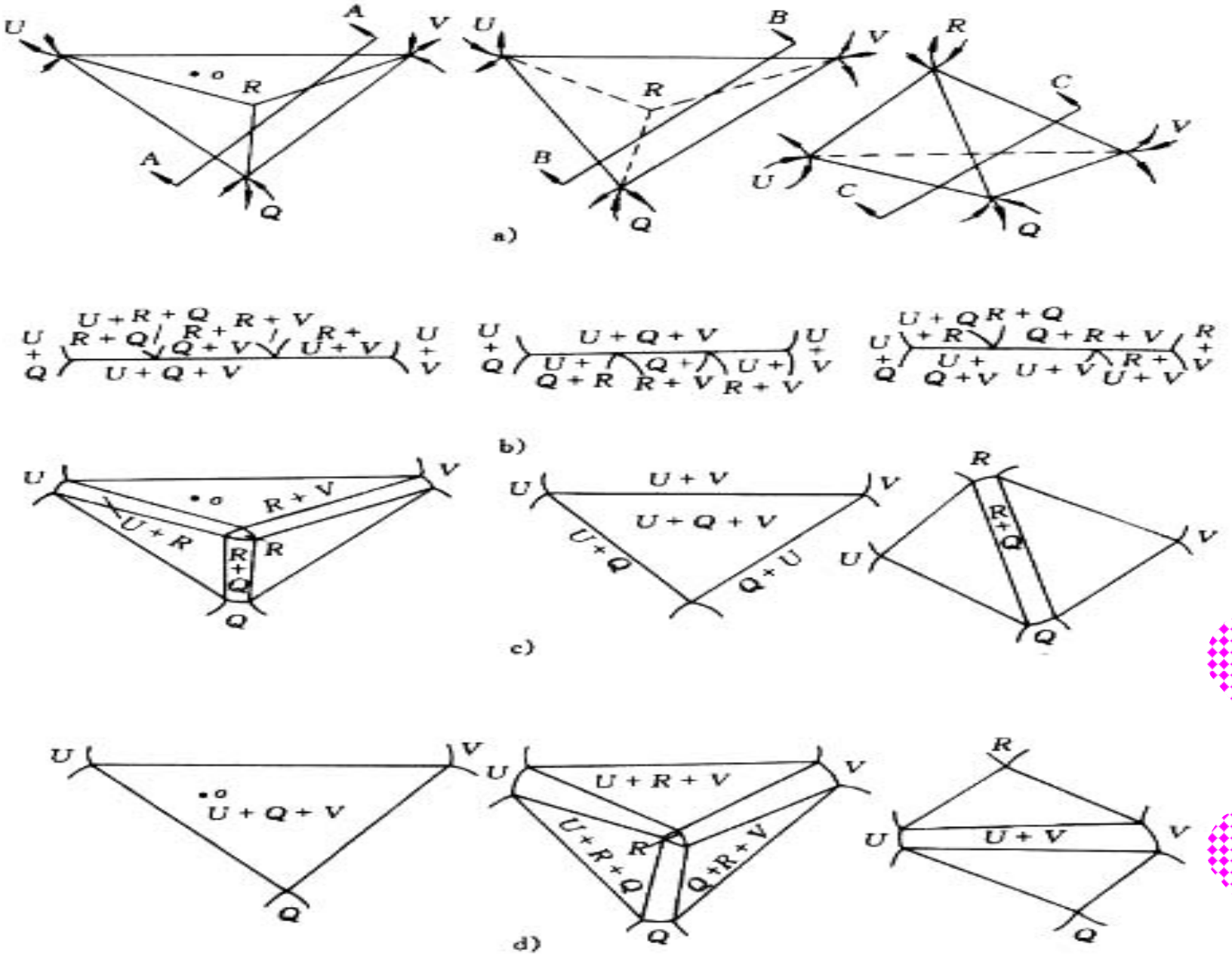


图 5-100　四相平衡平面的水平及垂直截面及相邻相区

a）三种四相平面上的截面位置　b）*A*—*A* 垂直截面；*B*—*B* 垂直截面；*C*—*C* 垂直截面

c）四相平衡面以上附近温度的水平截面　d）四相平衡平面以下附近温度的水平截面

后退

下页

2）包晶型反应：

$$R+Q \overset{T}{\rightleftharpoons} U+V$$

3）双包晶型：

$$U+V+Q \rightleftharpoons R$$

2、具有共晶型四相平衡反应的三元系相图（图5-103）

后退

下页

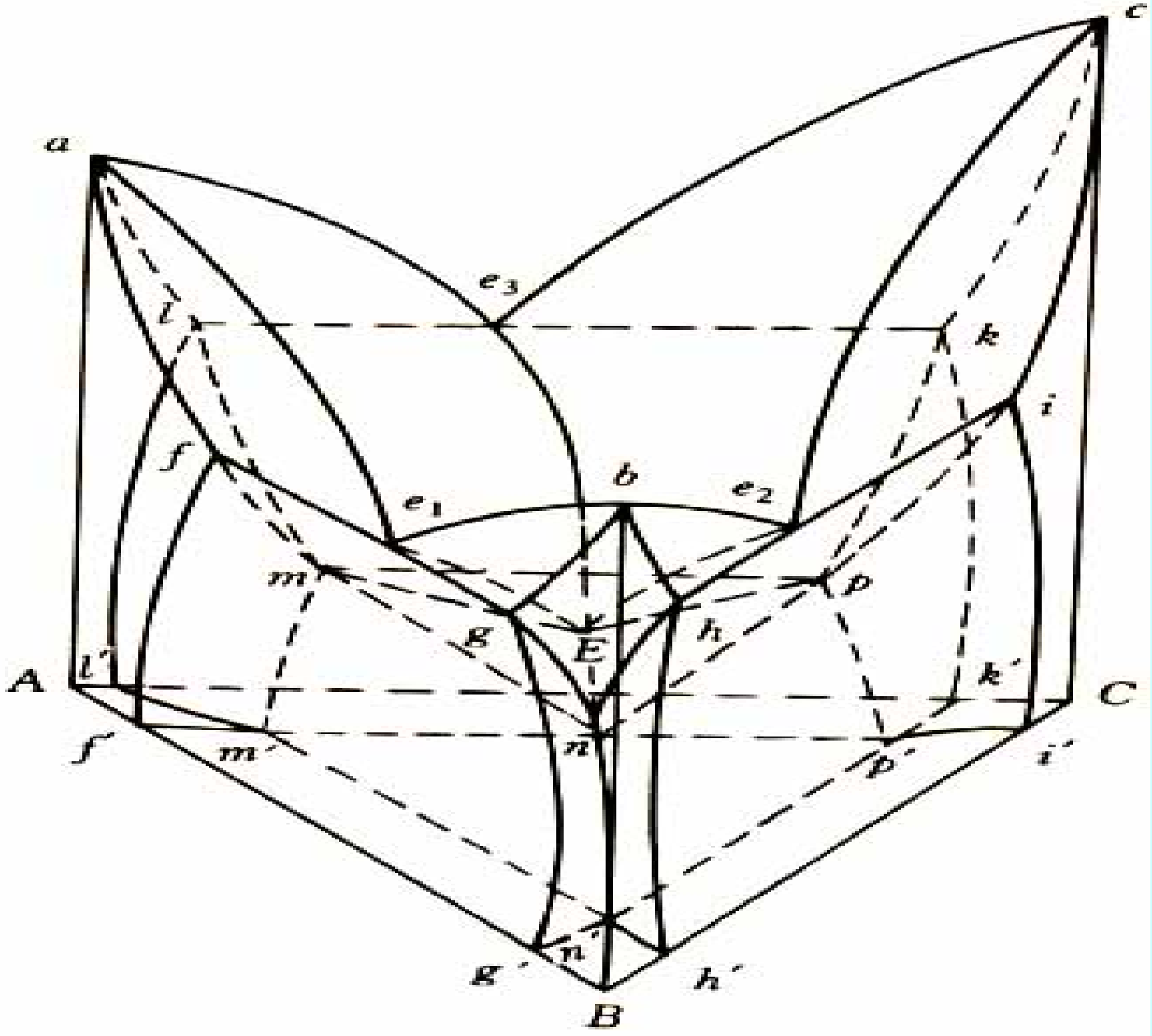


图 5-103　组元在固态有限溶解的共晶相图

后退

下页

1）相图分析：

液相面：ce_3Ee_2c、ae_1Ee_3a、be_2Ee_1b。固相面：cipkc、afmla、bgnhb。

固溶度曲面：$ff'm'mf$、$ll'm'ml$、$gg'n'ng$、$hh'n'nh$、$ii'p'pi$、$kk'p'pk$。液相线：e_1E、e_2E、e_3E。

成分变温线：mm'、nn'、pp'。

后退　　下页

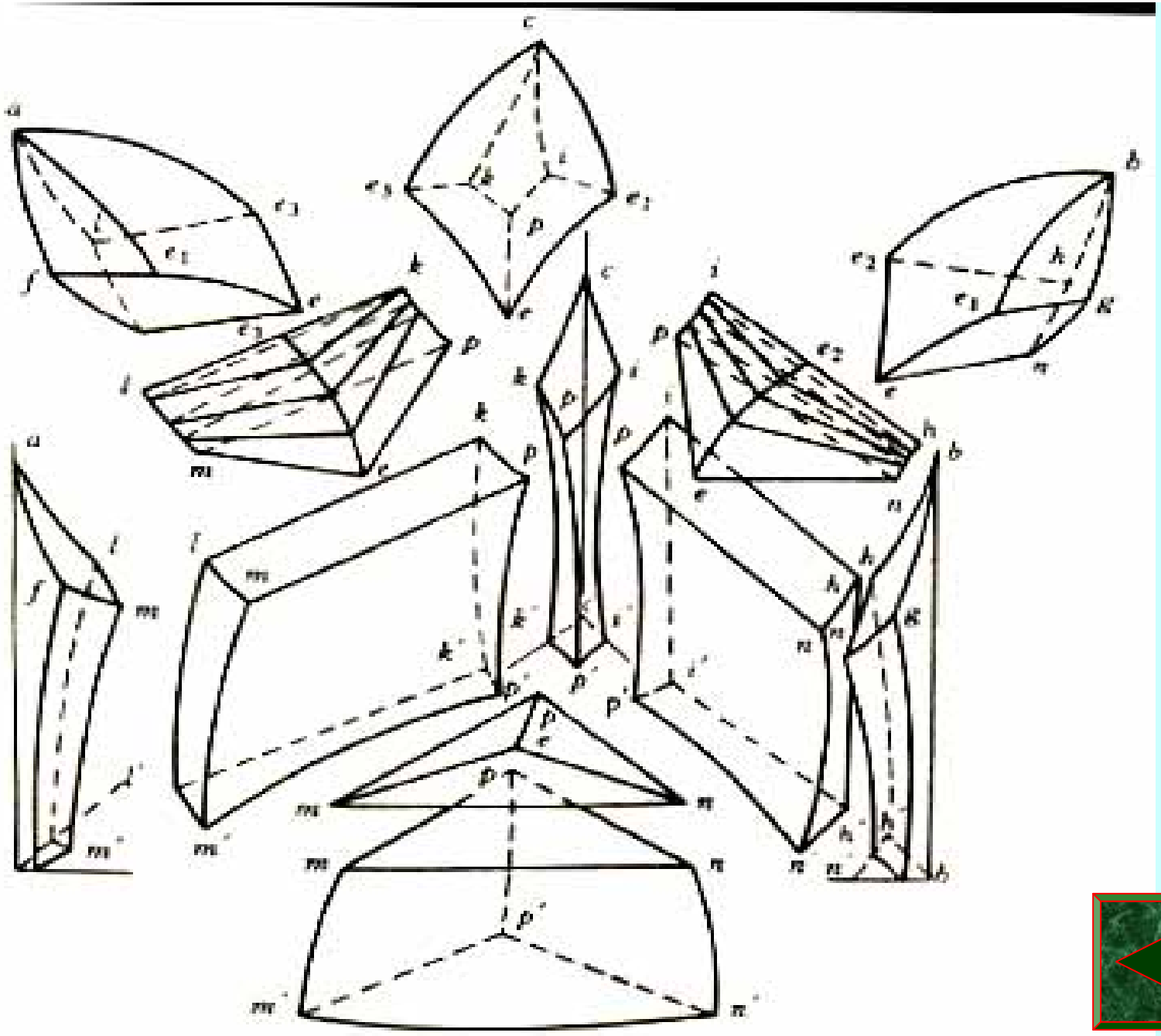


图 5-106　具有共晶型四相平衡反应相图的分离图

图5-106为立体分解图

2）相图中的相区

- 四个单相区： L、α、β、ν
- 六个两相区：

$L+\alpha$、$L+\beta$、$L+\nu$、$\alpha+\beta$、$\alpha+\nu$、$\beta+\nu$

- 四个三相区：

$L+\alpha+\beta$、$L+\beta+\nu$、$L+\alpha+\nu$、$\alpha+\beta+\nu$

- 一个四相平衡：

$$L \longrightarrow L+\alpha+\beta$$

水平截面：

可用杠杆定律及重心法则求相对量、某温度下相的状态。

垂直截面：

不能用杠杆定律及重心法则求相对量、不同温度下的冷凝过程。

投影图： 分析冷凝过程，室温下的组织。

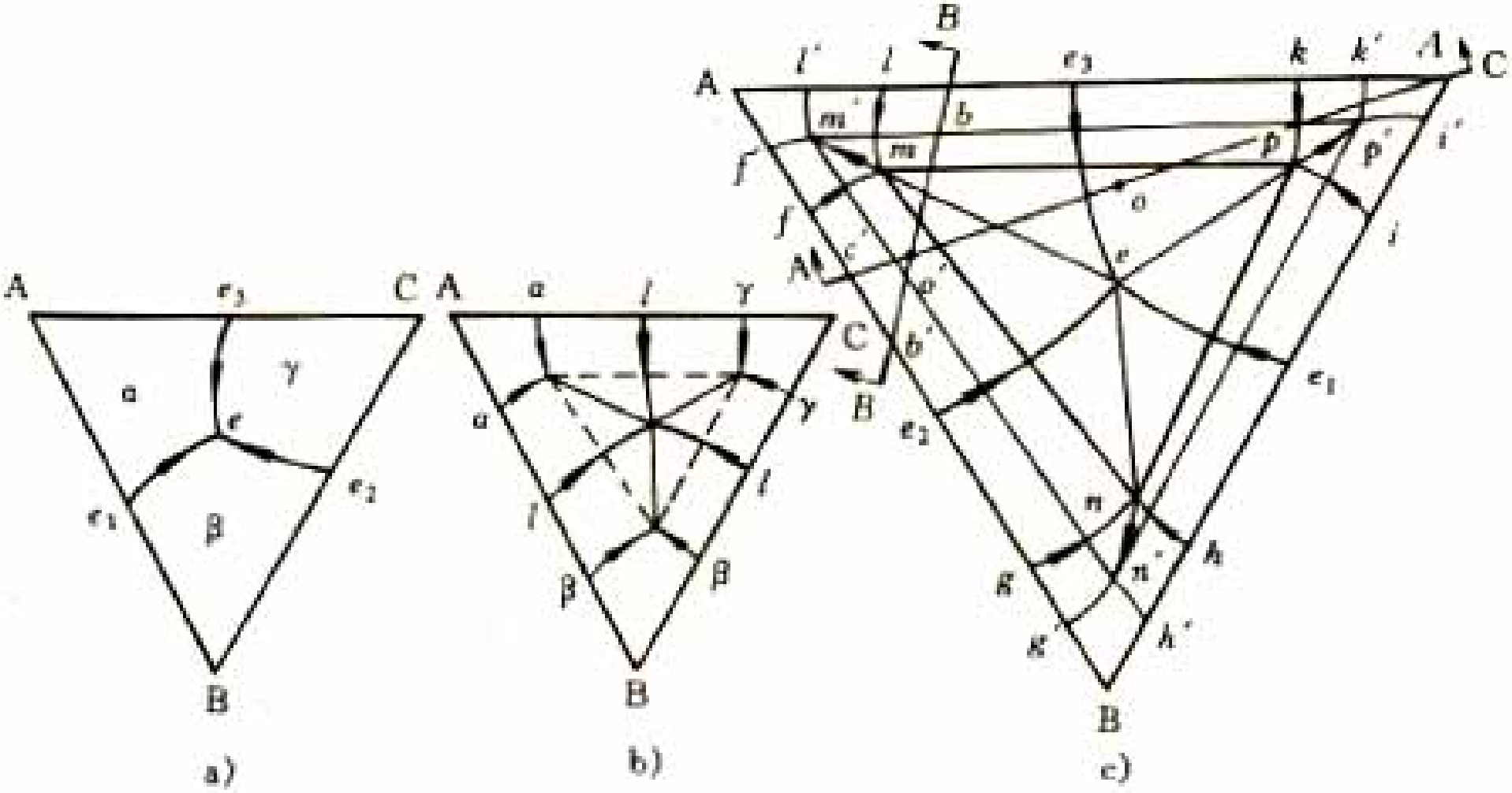


图 5-107　具有共晶型四相平衡反应相图的投影图

a）液相区投影　b）三相区投影　c）完整投影图

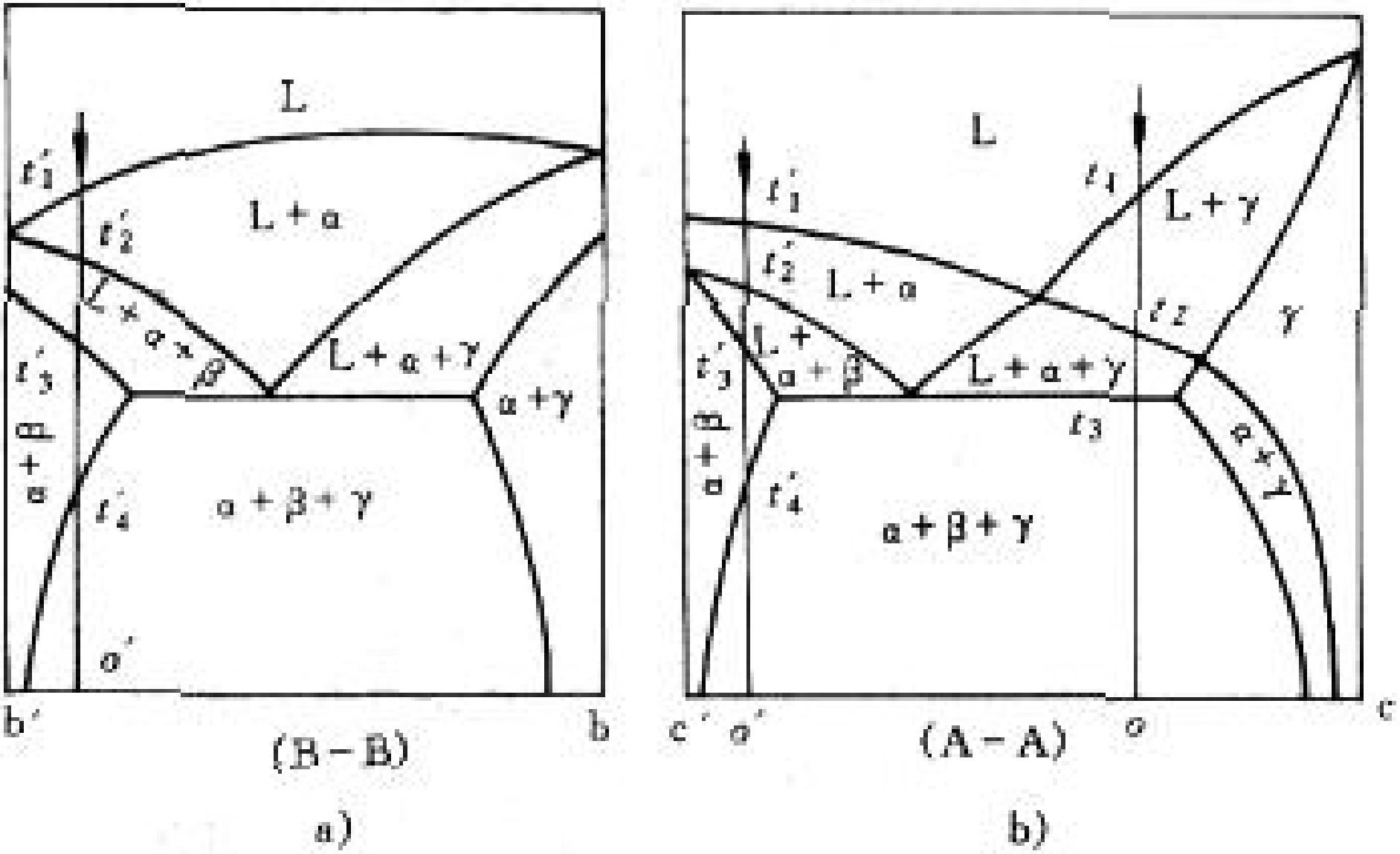


图 5-108　投影图上 A—A 及 B—B 变温截面

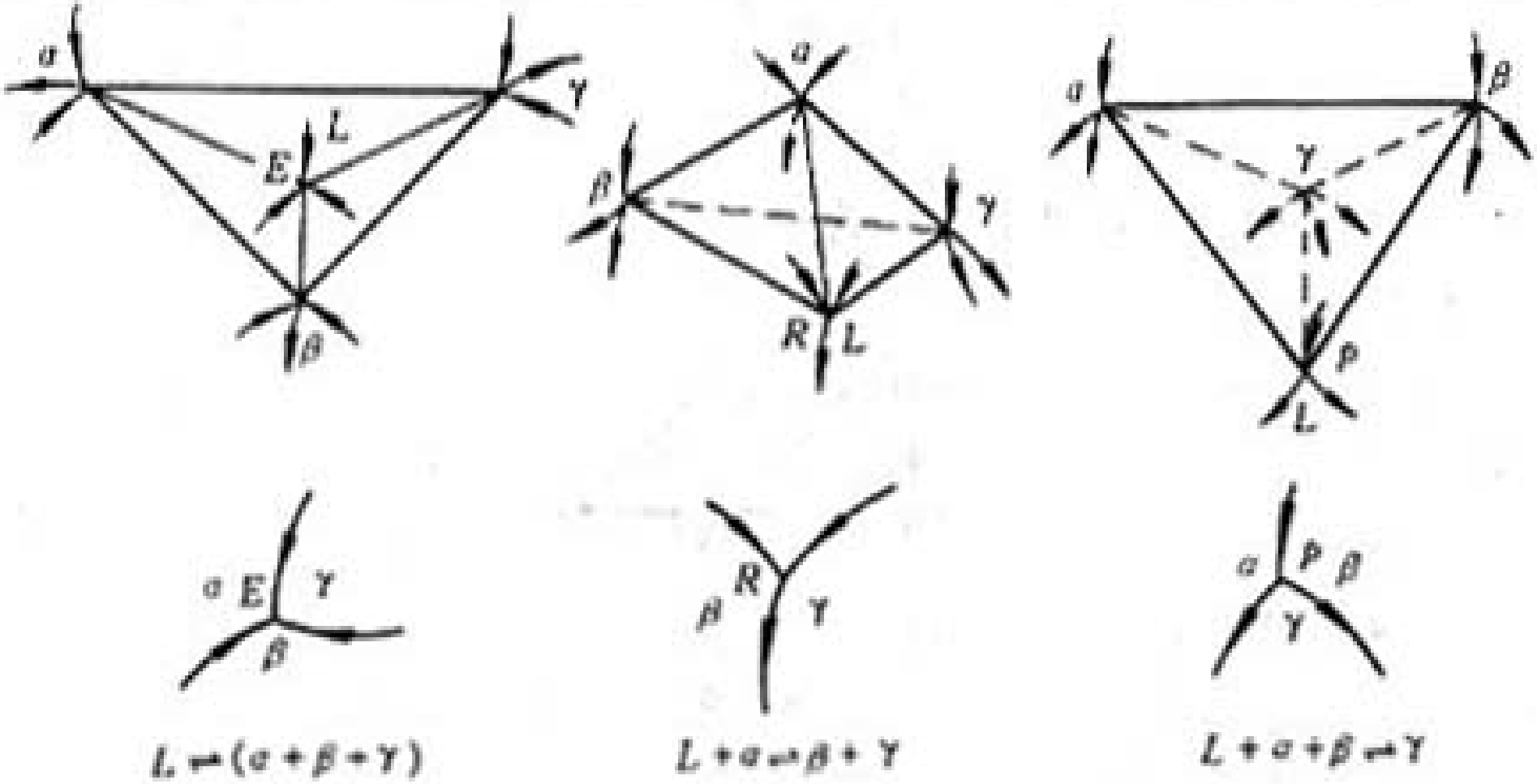


图 5-111　不同类型的四相平衡反应液相线的走向规律

四、三元相图举例

步骤：

1）首先确定是垂直、水平或投影图，然后具体分析；

2）找水平线，判断其四相平衡反应类型，并写出反应式；

3）分析合金的冷凝过程；

4）在水平截面上运用杠杆定律、重心法则求相对量；

5）给出室温下的组织，说明合金在一定条件下的特征、 组织，预测性能。

1、三元系变温截面图分析

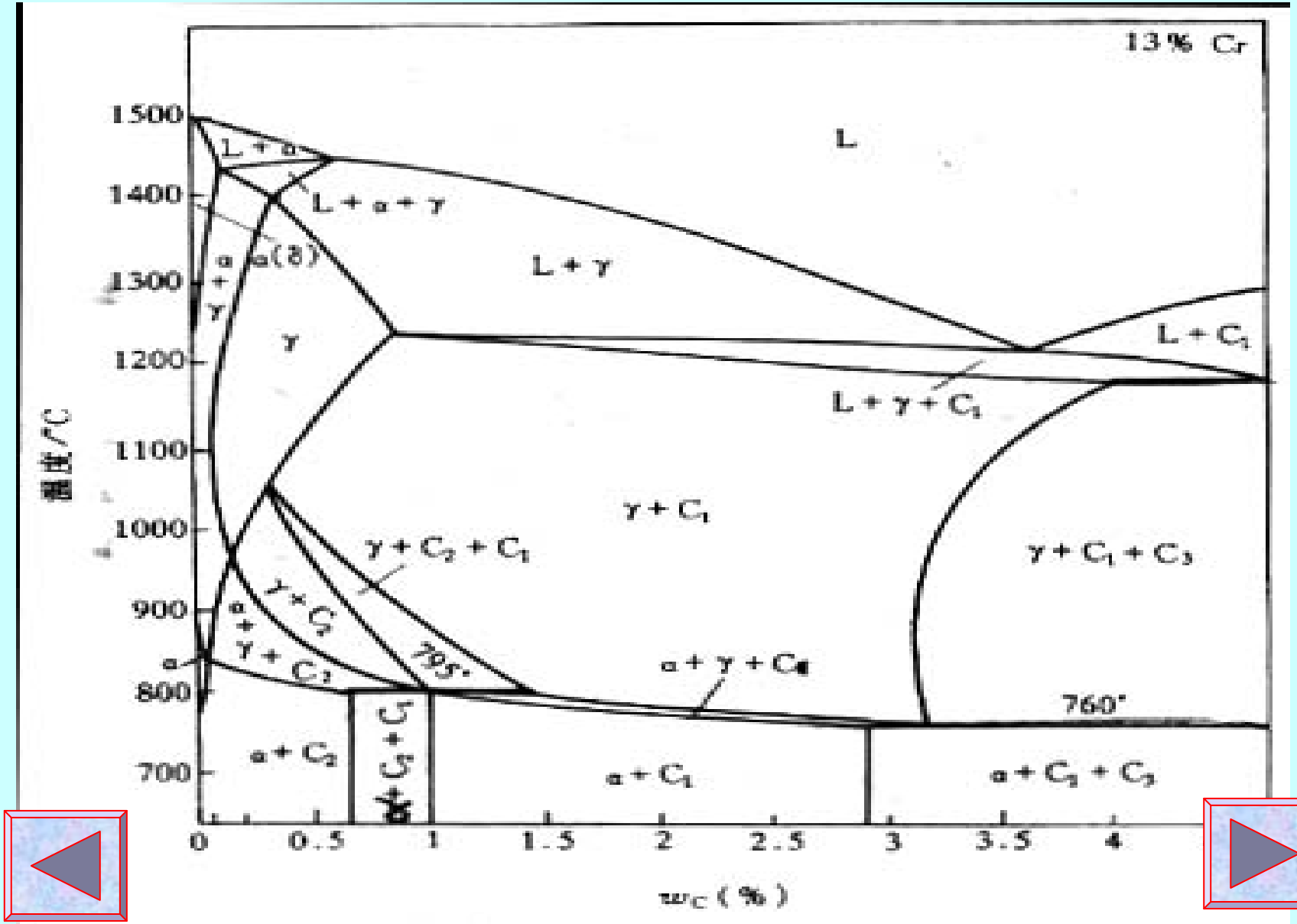


图 5-113　w_{Cr}为 13% 的 Fe-Cr-C 三元系的垂直截面

六个单相区：α、γ、C_1、C_2、C_3、L

八个三相区：L+α+γ、L+γ+C_1、γ+C_1+C_2、γ+C_1+C_3、α+γ+C_1、α+γ+C_2、α+C_1+C_2、α+C_1+C_3

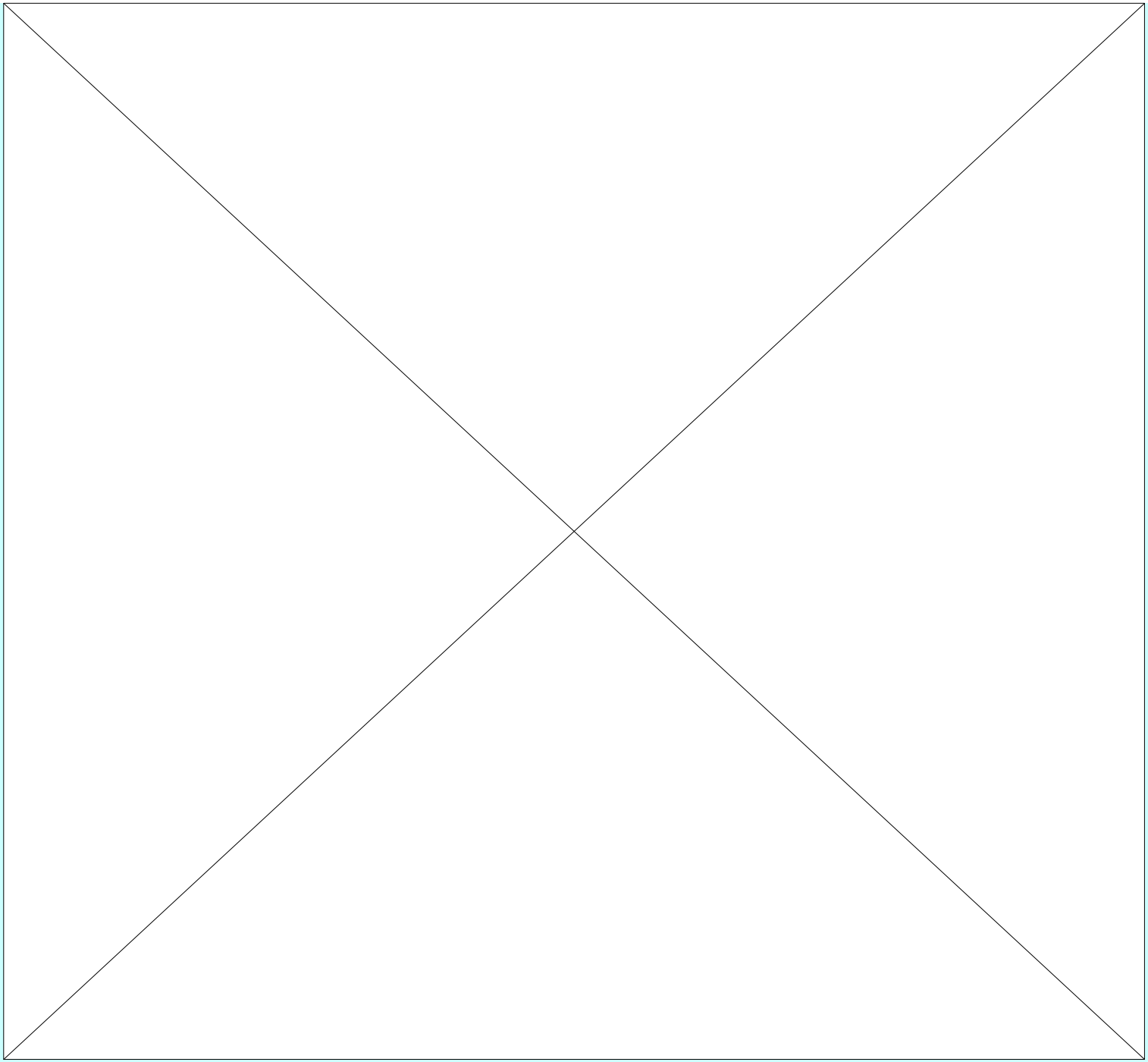
本节思考题

1.有关材料相结构及相图的基本概念？
2.固容体与中间相的结构与性能？
3.二元相图及铁碳相图的分析与讨论。
4.三元相图的分析方法？
5.二元相图与三元相图的异同？

课间休息

返回本章首页

返回目录



第八章 材料的变形与断裂

- 概述
- 金属变形概述
- 金属的弹性变形
- 滑移与孪晶变形
- 单晶体的塑性变形
- 多晶体的塑性变形
- 纯金属的变形强化
- 合金的变形与强化

- 冷变形金属的组织与性能
- 金属的断裂
- 冷变形金属的回复阶段
- 冷变形金属的再结晶
- 金属的热变形、蠕变与超塑性
- 陶瓷晶体的变形
- 高分子材料的变形

后退

概　　述

- 材料的变形
  - 弹性变形：E,实质，原子结合力大，熔点高，则E越大
  - 塑性变形
    - 滑移：晶体滑移系
      - 滑移面
      - 滑移方向
    - 孪生：
      - 孪生面
      - 孪生方向
- 单晶体的塑性变形
  - $\tau_c = \sigma_s \cos\varphi \cdot \cos\lambda$
  - 单系滑移、多系滑移、交滑移

返回

后退　下页

第一节 金属变形概述

金属材料的一个重要特点是在具有高强度的同时还具有优良的塑性，也就是说在高温和常压下，金属材料可以在外力作用下改变形状而不破坏，从而具有优越的加工成型性能。同时在塑性变形的过程中，金属内部的组织和亚结构发生着一系列的变化，导致其强度、韧性等力学性能的变化。

金属的塑性和强度是两个十分重要的概念。屈服强度就是指材料抵抗塑性变形的能力。

金属在外力作用下的行为可通过应力-应变曲线来描述，一般分为三个阶段：

（1）弹性变形：去除应力后，形变完全恢复，在弹性范围中，材料服从虎克定律。

（2）塑性变形：去除应力后，形变不能完全恢复，留有部分永久变形，即金属中的部分原子离开原平衡位置，产生永久位移。

（3）断裂。

金属中的塑性变形可通过如下几种方式来完成：①滑移；②孪生；③晶界滑动；④扩散性蠕变。

第二节 金属的弹性变形

●弹变特点
- 单值性：
- 可逆性
- 变形量小

●在正应力下 $\sigma = E\varepsilon$，
在切应力下 $\tau = G\gamma$

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

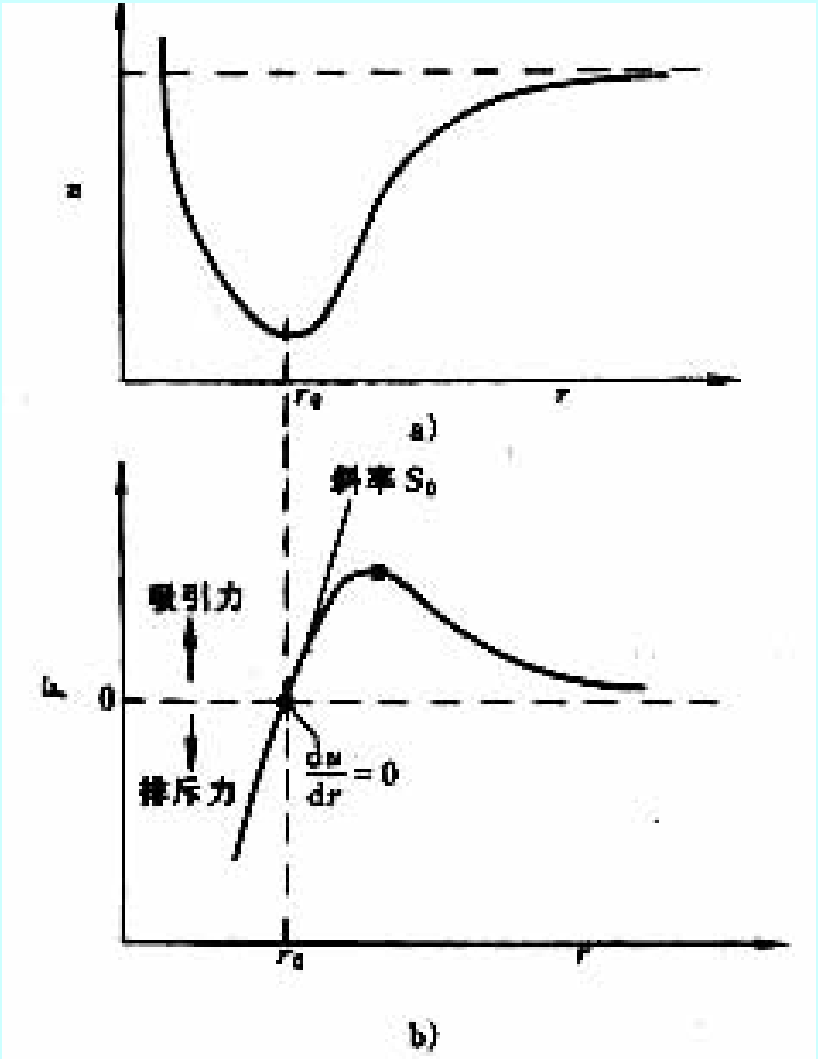


图 8-2 结合能、作用力与原子间距离的关系
a）结合能与间距 b）作用力与间距

后退 下页

●弹性模量E、G是一重要的物理的和力学的参量。

①弹性模量是原子间结合力的反映和度量。所以它是一个对组织不敏感的性能指标。E越大，则弹性变形越难。

②它在工程技术上标示材料的刚度。

第三节　滑移与孪晶变形

一、滑移机制

●滑移是位错在切应力作用下运动的结果。

●滑移都是沿着滑移面和该面上的滑移方向进行。

●滑移的位错机制

$$\tau_{P-N} = \frac{2\pi G}{1-\nu} e^{-\frac{2\pi a}{(1-\nu)b}}$$

后退　下页

其中， a — 原子间距， b — 柏氏矢量

ν — 泊松系数

1）a越大，即原子面间距大，τ_{P-N} 越小，表示点阵阻力小，说明原子面间距越大，位错运动阻力小，而a增大的面即原子最密排面。

2） $b\downarrow\rightarrow\tau_{P-N}\downarrow$ **，即说明原子排列越紧密，其位错运动阻力小。**

后退 下页

3）fcc及沿基面{0001}滑移的hcp,其 τ_{P-N} 最低，沿 $\{1\bar{1}00\}$ 及 $\{101\bar{1}\}$ 滑移的hcp的 τ_{P-N} 增高；bcc的 τ_{P-N} 随温度降低而急剧增高。

4）τ_{P-N} 大小本质上取决于晶体结构和键的方向性。

5）τ_{P-N} 大小顺序：
fcc<bcc和沿楞柱面滑移的fcp<共价键或离子键晶体

6)当活动滑移系上的分切应力超过临界值，也就是说足以克服派-纳力时，位错开始滑动，即开始产生滑移。

后退 下页

当滑移不断进行时，试样中的晶面会发生偏转，将出现两个相交的滑移系同时滑动，显然两个不同滑移系上的位错将产生相互的作用，这些作用可能有几种形式：

（1）位错相互交割，可能形成割阶，而螺位错的割阶是不可动的从而限制了某些位错的可动性，并形成位错网络。

（2）许多位错的相互交割，形成更复杂的位错缠结。

（3）在不同滑移面的交线上，通过位错反应形成固定位错，在被定扎的位错后面产生位错的塞积，它将阻碍后续位错的继续运动。

二、滑移面及滑移方向

●为什么滑移面都是原子最密排面，滑移方向都是最密排方向？

后退 下页

●三种典型金属的滑移面及滑移方向

后退 下页

晶格点阵类型	滑移面	滑移方向	滑移系
fcc	$\{111\}$	$\langle 110\rangle$	**12个**
bcc	$\{110\}$ $\{112\}$ $\{123\}$	$\langle 111\rangle$	**48个**
hcp	$\{0001\}$ $\{10\bar{1}1\}$ $\{1\bar{1}00\}$ $\{\bar{1}2\bar{1}0\}$	$\langle 11\bar{2}0\rangle$	**3个**

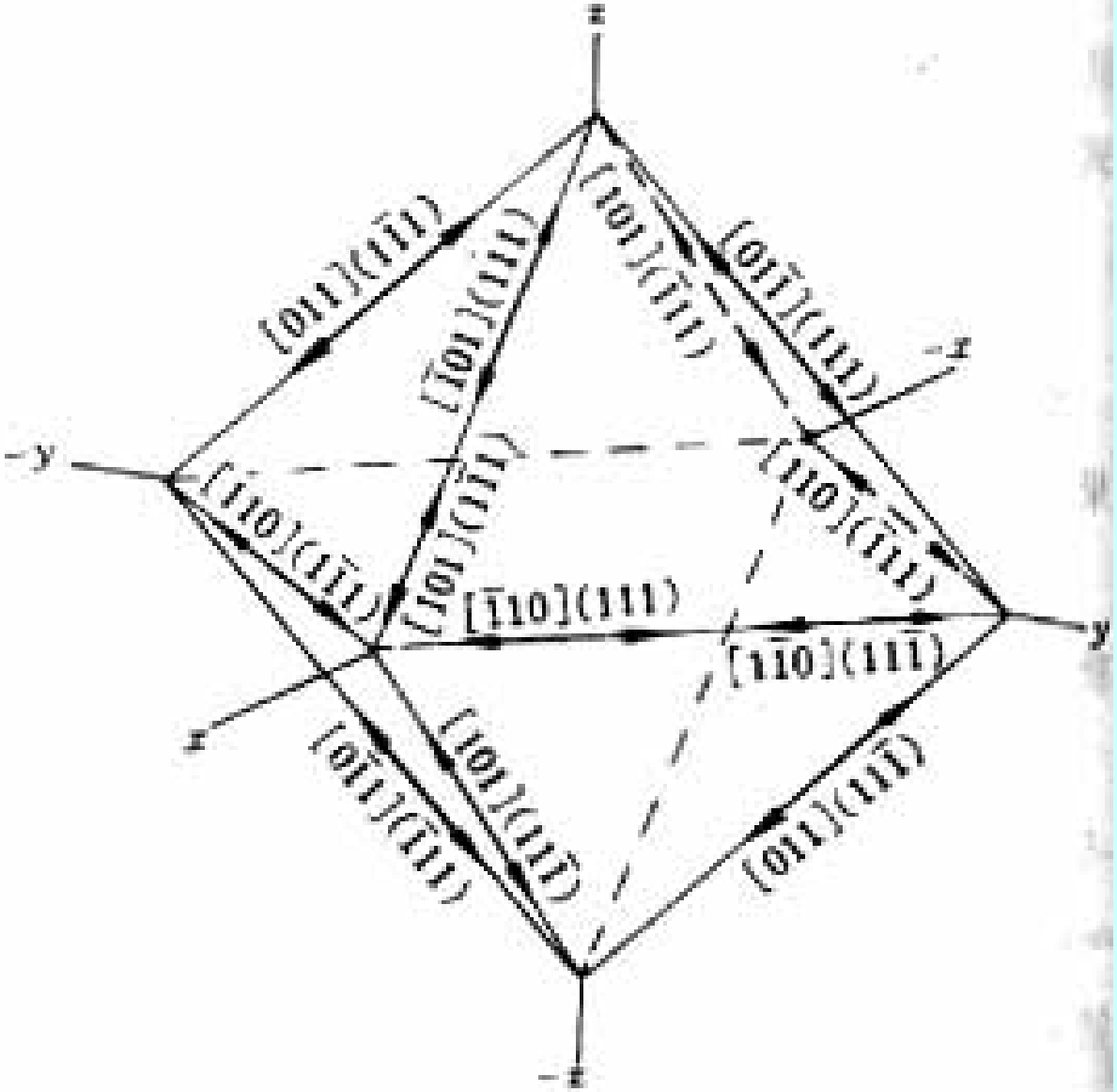


图 8-6　面心立方金属〔110〕〔111〕的 12 个滑移系

后退　下页

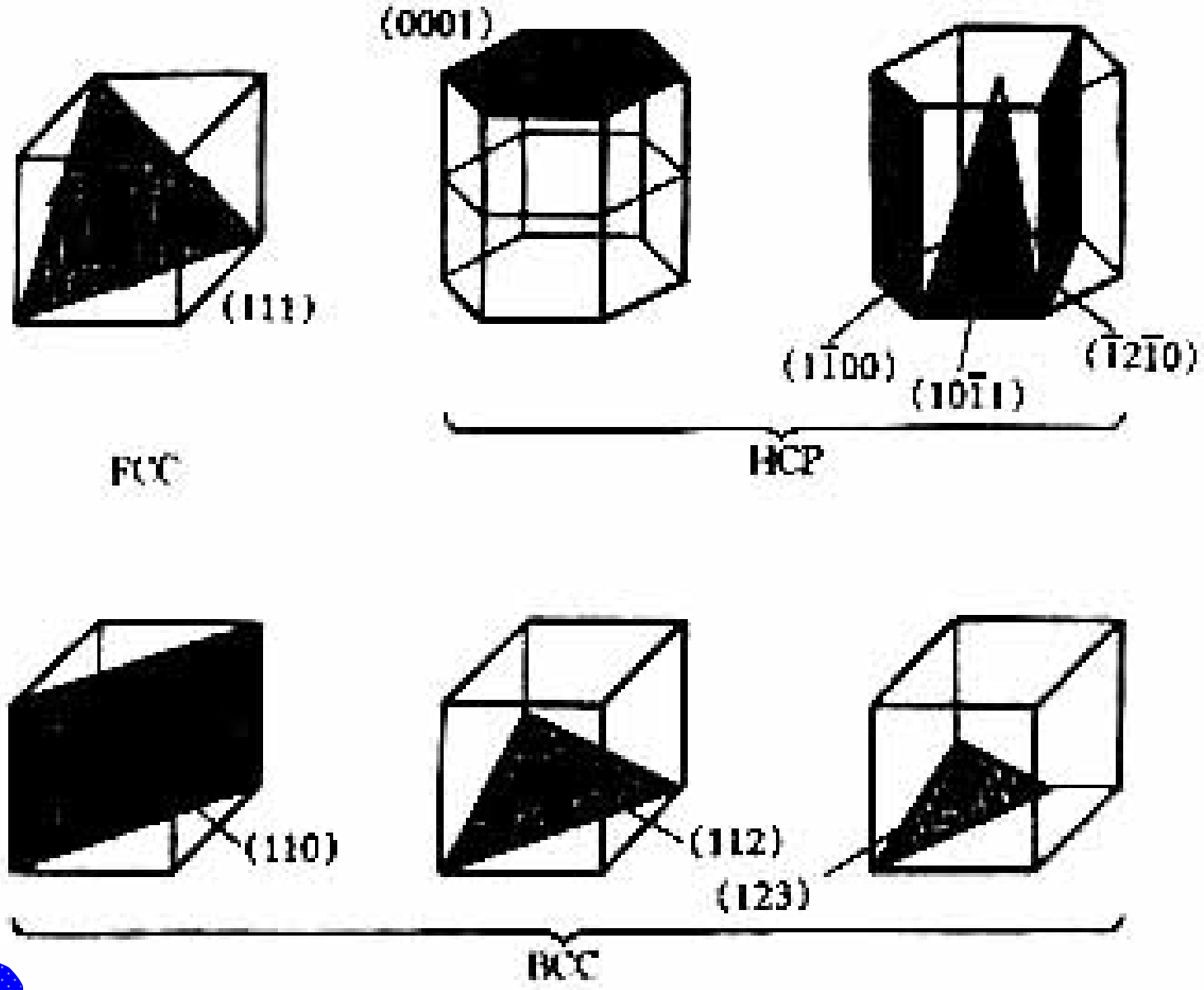


图 8-7 三种晶体结构滑移系的比较

后退

下页

三、孪晶变形

后退 下页

孪晶变形特点：

1.孪晶变形有镜面对称的孪晶，孪晶也沿一定的孪晶面及晶向方向，如：fcc中,孪晶面（111），孪晶方向 $[11\bar{2}]$；

2.孪晶中原子移动受严格限制，同一晶面原子移动距离相等；

3.孪晶变形速度很快，形变过程与声波在晶体中的传播速度相近；

4.孪晶变形量很小，但由于孪晶造成位向改变，故孪晶发生后可能有利于滑移；

面心立方晶体的孪生变形

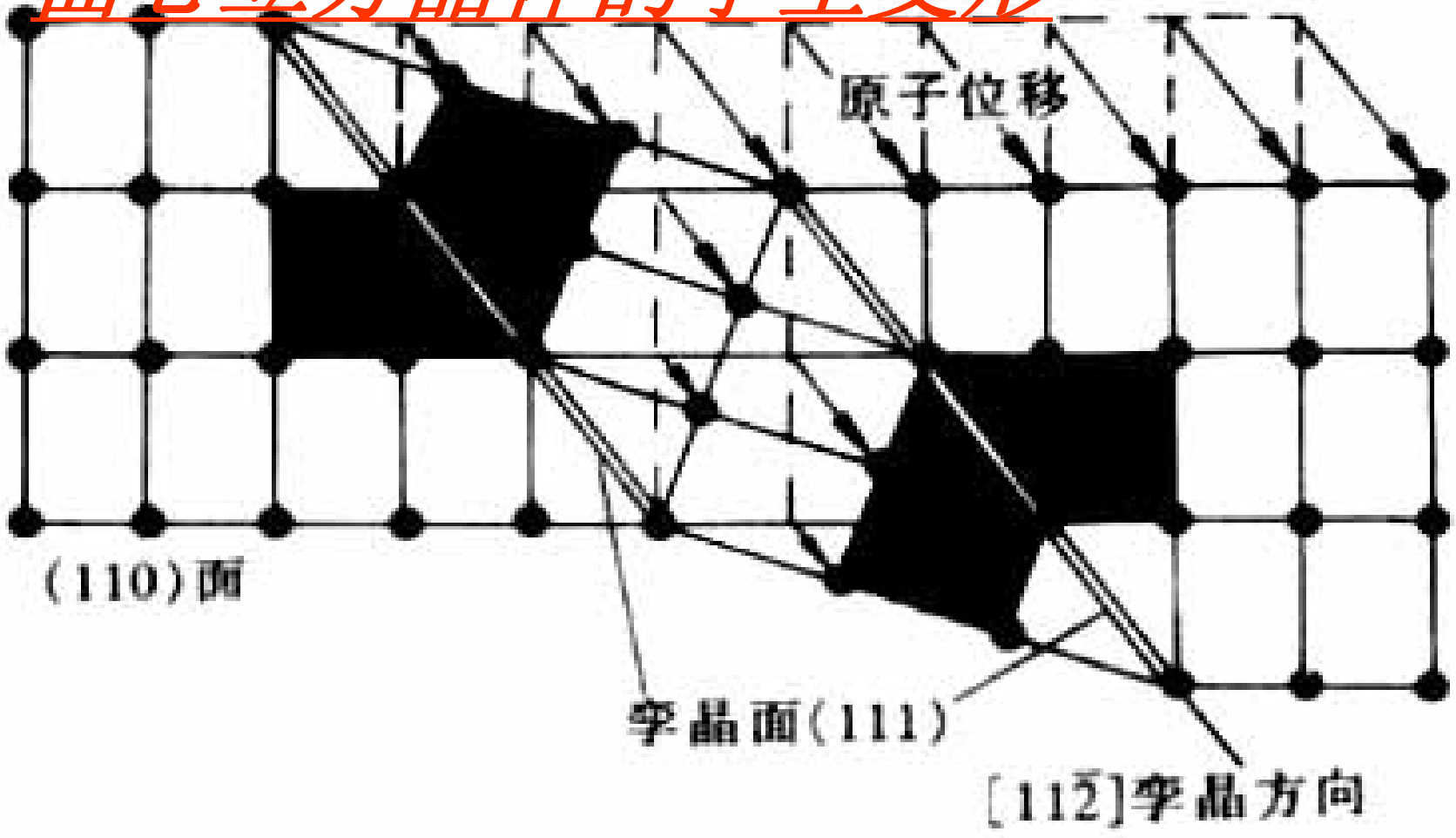


图 8-8　面心立方晶体的孪晶变形

后退　下页

●孪晶与滑移的区别

滑移	孪晶
(1)一部分晶体沿滑移面相对于另一部分晶体作切变，切变时原子移动的距离是滑移方向原子间距的整数倍。	(1)一部分晶体沿孪晶面相对于另一部分晶体作切变，切变时原子移动的距离不是滑移方向原子间距的整数倍。
(2)滑移面两边晶体的位相不变。	(2)孪晶面两边晶体的位相不同，成镜向对称。

●孪生与滑移的区别(续)

滑移	孪晶
(3)滑移所造成的台阶经抛光后，即使再侵蚀也不会重现。	(3)由于改变了晶体的位向，因而孪晶经抛光和侵蚀后仍能重线。
(4)滑移面是一种不均匀的切变，它只集中在某一些晶面上大量进行，而各滑移带之间的晶体并未发生滑移。	(4)孪晶是一种均匀切变，而在切变区内与孪晶面平行的每一层原子面均相对于其相邻晶面沿孪生方向位移了一定距离。

●孪生与滑移的区别(续)

滑移	孪晶
（5）滑移过后，除了不全位错运动会在滑移面上造成层错外，一般在滑移面上不留下任何痕迹	（5）而发生孪晶后，在晶体内部将出现孪晶和孪晶界。
（6）滑移的应力应变曲线比较平滑	（6）孪晶的应力应变曲线将产生锯齿形变化

第四节　单晶体的塑性变形

对于单晶体而言，其塑性变形中，滑移是位错在切应力作用下滑移面及滑移方向进行，其滑移必须满足临界分切应力定律，即

一、施密特定律

$$\tau_c = \sigma_c \cos\phi \cos\lambda$$

图8-10

后退　下页

即当在滑移面的滑移方向上，分切应力达到某一临界值 τ_c 时，晶体就开始屈服 $\sigma = \sigma_s$，位错就开始滑移。

ϕ —滑移面法线方向与外力夹角

λ —滑移面方向与外力夹角

后退

下页

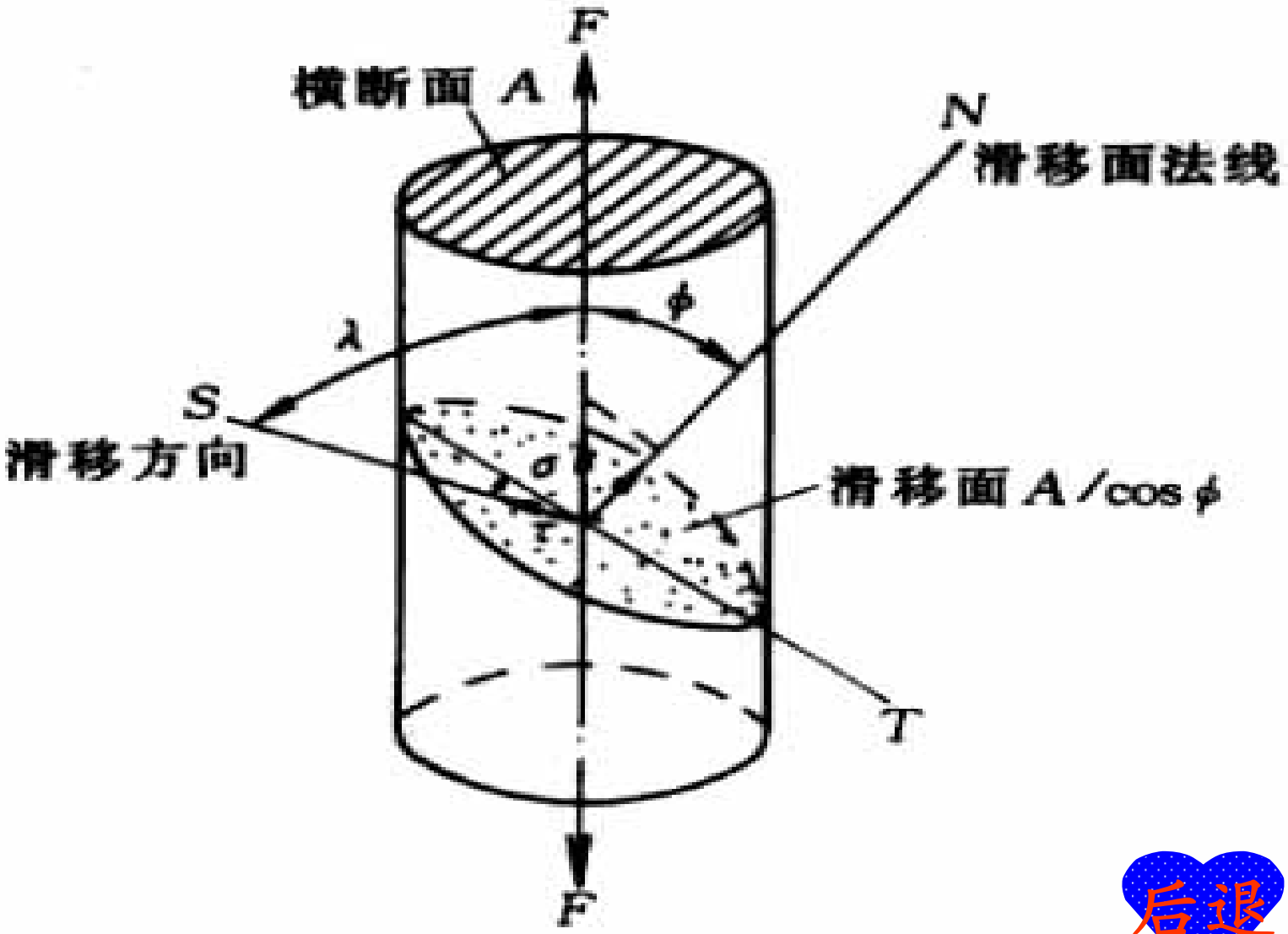


图 8-10　在单晶体某滑移系上的分切应力

后退　下页

例题

如在面心立方晶胞[001]上施加一69MPa的应力，试求滑移系(111) $[\bar{1}01]$

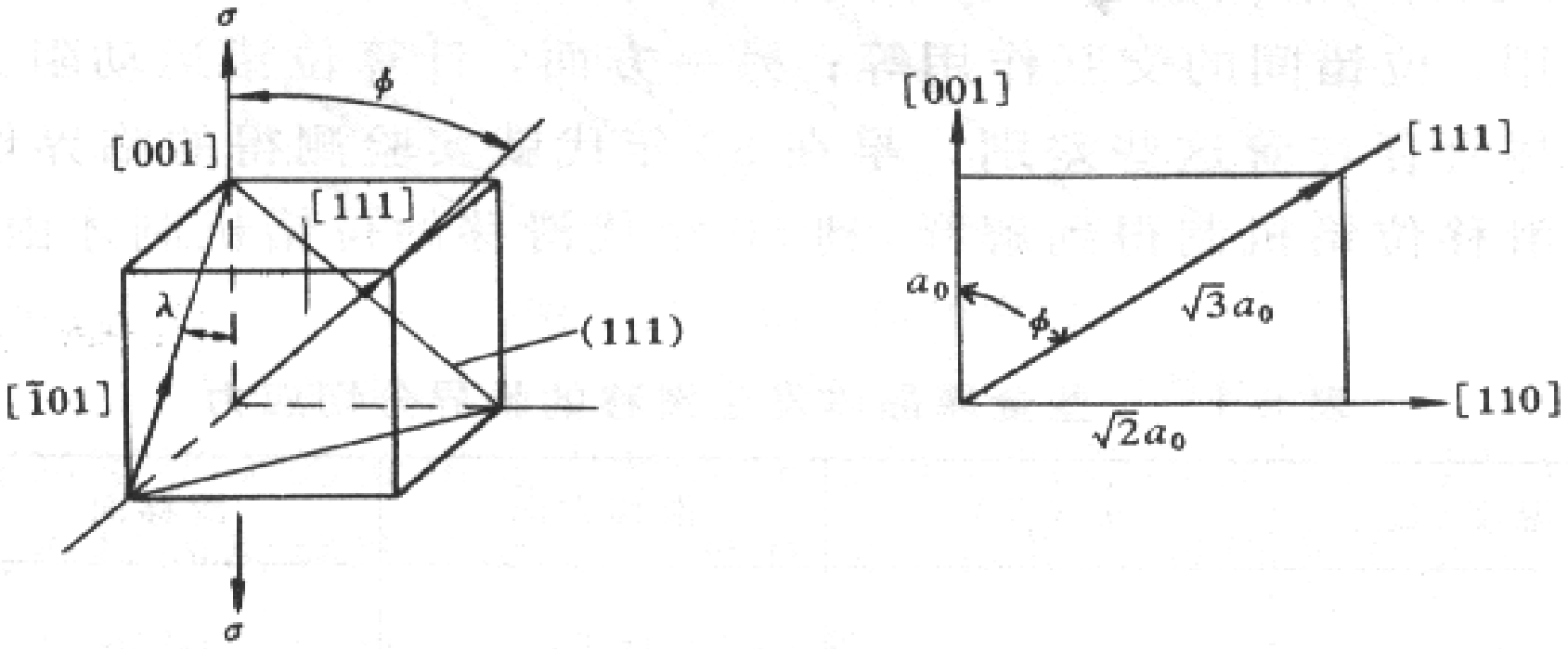


图 8-11 滑移系（111）[$\bar{1}$01] 上的分切应力

后退

下页

解：确定该滑移系对拉力轴的相对取向，先画出上图。可以看出，滑移方向和拉力轴的夹角 $\lambda = 45$度, $\cos\lambda = 0.707$，滑移面的法线和拉力轴的夹角为 ϕ,

$$\cos\phi = a_0 / \sqrt{3} a_0$$

由施密特定律

$$\tau_c = \sigma_c \cos\phi \cos\lambda$$

$$= 69 \cdot \frac{1}{\sqrt{3}} \cdot 0.707\ MPa = 28.1 MPa$$

后退 下页

二、单滑移、多滑移、交滑移

●单滑移：当只有一个滑移系统上的分切应力最大并达到 τ_c 时，只发生单滑移，其位错在滑移过程中不会与其它位错交互作用，故加工硬化很弱。

●多滑移：当有几个滑移系统上的分切应力最大并达到 τ_c 时，就发生多滑移。比如fcc中，{111}为滑移面,<110>为滑移

方向,4个{111}面构成八面体,当拉力轴为[001]时,就有8个滑移系具有相同的施密特因子，故可同时达到，同时动作。

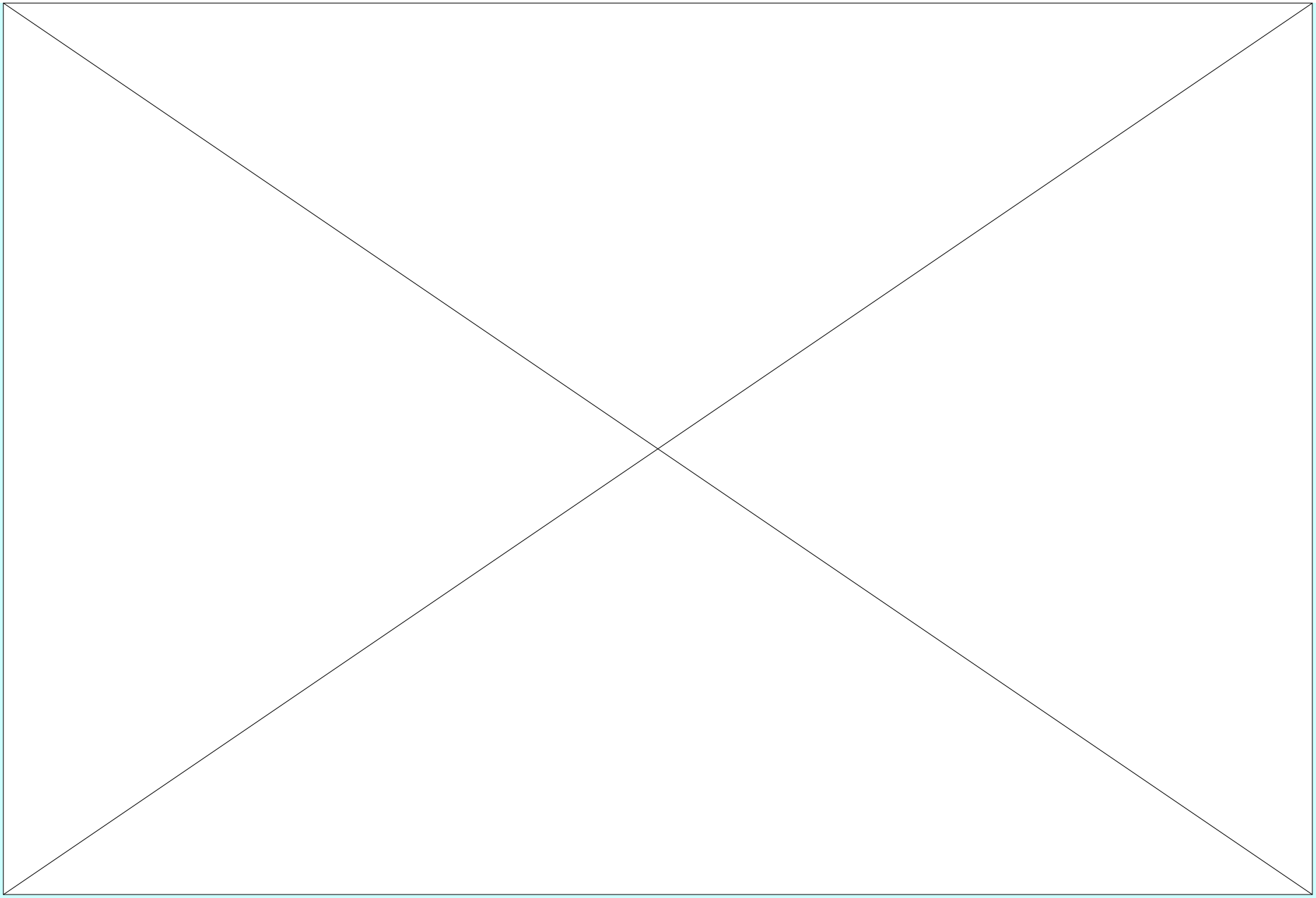
●交滑移：当螺位错在某一滑移面上运动受阻，会转到另一滑移面上继续滑移，滑移方向不变。

●扩展位错的交滑移：首先扩展位错会先束集，然后交滑移到另一滑移面，再分解为两个不完美位错，中间夹一层错；层错能大，则d减小，扩展位错易于交滑移。

●*螺位错的交滑移*

●*扩展位错的交滑移*

返回　后退　下页



返回

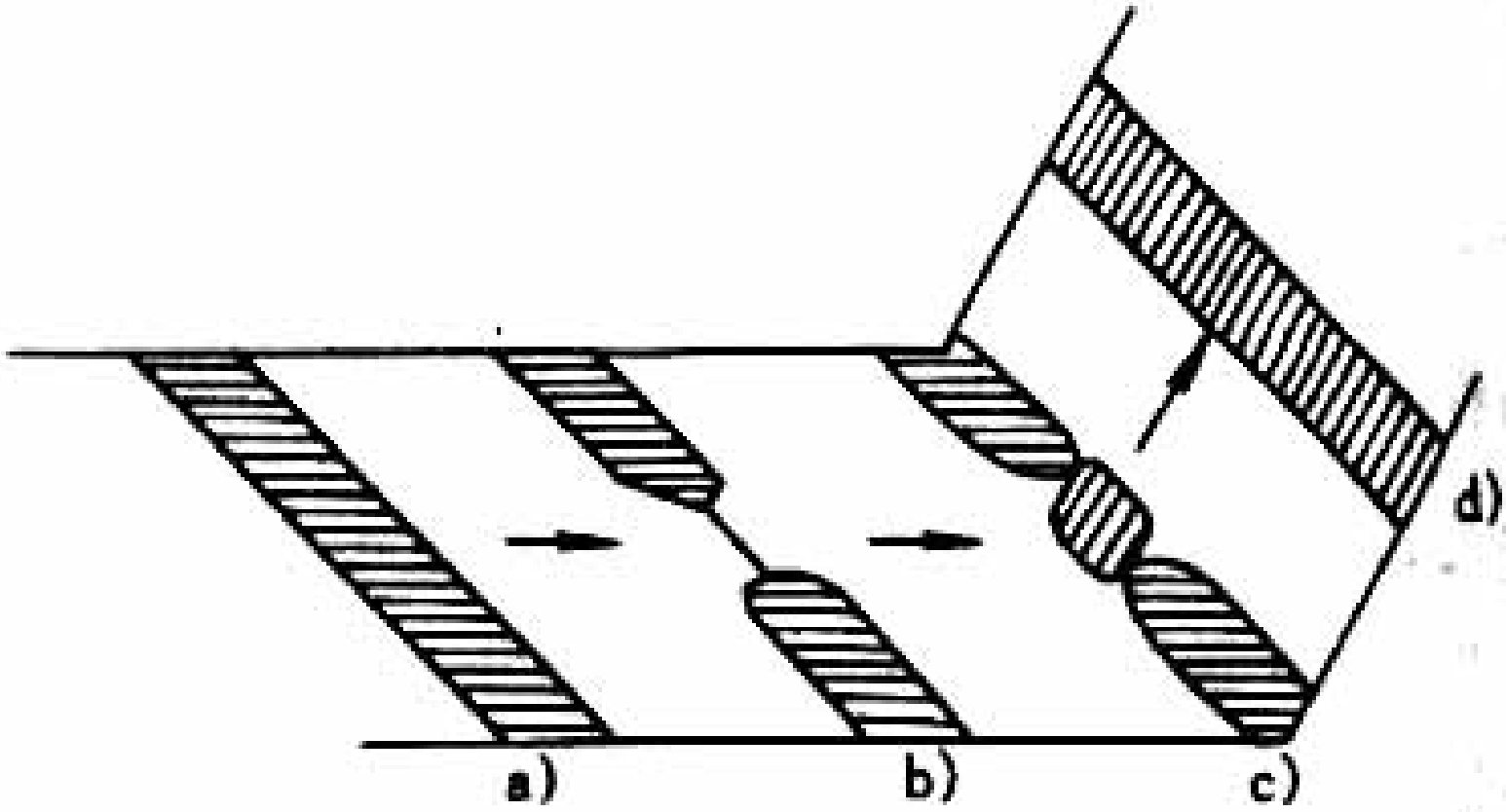


图 8-16　扩展位错进行交滑移示意图

返回

第五节　多晶体的塑性变形

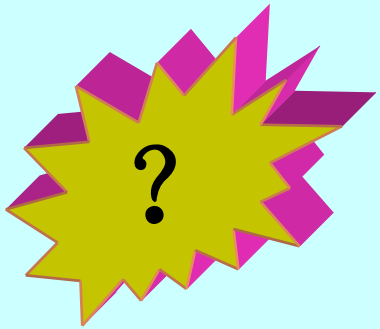
一、晶界和晶体位向对塑性变形的影响

晶界：晶粒越多，晶界越多，位错运动阻力越大。

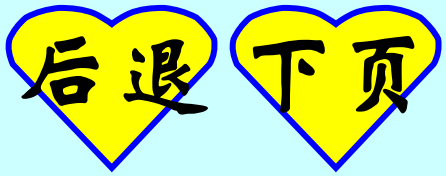
晶粒位向差：位向差越大，则位错运动阻力越大。

为了满足多晶体变形协调，至少应有5个独立的滑移系动作。

二、晶粒大小对材料强度与塑性的影响（细晶强化）



为什么晶粒越细，材料的强度、硬度增大，塑性、韧性下降？



分析

由 $\sigma_{ys} = \sigma_0 + k_y d^{-\frac{1}{2}}$ 可知

晶粒直径 $d \downarrow \rightarrow \sigma_{ys} \uparrow$

晶粒小 ⇒ 晶界多 ⇒ 位错运动阻力↑ 强度↑

晶粒小 ⇒ 塑变分散在较多的晶粒上，不易造成应力集中，断裂前有较大塑变量。

返回

后退 下页

第六节　纯金属的变形强化

一、位错的交割

- 两位错交叉通过的行为，即为位错交割。
  - 扭折：交割形成的位错台阶仍在原滑移面上。扭折的形成有利于提高位错的易动性，扭折一般不阻碍位错的滑移。
  - 割阶：交割形成的位错滑移面不在原滑移面上
    - 可动割阶
    - 不可动割阶

后退　下页

可动割阶

当割阶的滑移方向与原位错滑移方向一致时，可随原位错一起滑移，只增加位错运动的阻力，并不防碍位错的滑移。

不可动割阶

当割阶的滑移方向与原位错滑移方向不一致时，不能随原位错一起滑移，明显增加位错运动的阻力，甚至对位错起钉扎作用。

- 不论原位错属于什么类型，割阶的最终状态一定是刃型位错。
- 刃位错被交割所产生的割阶最终一定是可动割阶

  螺位错被交割所产生的割阶最终一定是不可动割阶
- *位错交割*

后退 下页

由于位错交割形成割阶，造成位错运动增大，故强度提高。

问题 认真理解扭折与割阶的概念极其形成过程。

二、位错反应

两个滑移面上的位错相遇，在一定条件下可发生位错反应，形成一个不动位错。

- 在面心立方金属中，一个全位错可分为两个不全 位错，中间夹一层错。

$$(1\bar{1}1)\text{面}:\frac{1}{2}[10\bar{1}]\rightarrow\frac{1}{6}[21\bar{1}]+\frac{1}{6}[1\bar{1}2]$$

$$(\bar{1}11)\text{面}:\frac{1}{2}[0\bar{1}1]\rightarrow\frac{1}{6}[1\bar{1}2]+\frac{1}{6}[\bar{1}\bar{2}1]$$

- 两组不全位错在两滑移面的 交线上相遇，形成一不动位错（又称梯杆位错）。它象一个压杆，压在两个滑移面上，使得另两个肖克莱位错也难以运动，这种位错结合，称为洛麦尔-柯垂尔锁

图8-18 由于两滑移面的交割方向为 $[\bar{1}\bar{1}0]$，而位错的 $b=\frac{\bar{a}}{6}[1\bar{1}0]$ ，为韧位错，其滑移面应为组成，故该位错的滑移面为(001),并不是fcc的滑移面，故为不动位错，由于位错 $[\bar{1}\bar{1}0]$与$\frac{1}{6}[\bar{1}\bar{1}0]$为不动位错，造成其运动阻力增大，故强度增大。

三、位错的增殖

1.F-R源

作用于弯曲位错线上的外加切应力：

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

R—位错线弯曲半径

后退 下页

●图8-19

CD位错两端被钉扎，当其受切应力作用时,会发生弯曲由前面所介绍的知识,弯曲严重两处位错必为异号位错,相互抵消,使位错线形成了位错环而扫出晶体，CD位错在线张力的作用下拉直继续重复该过程，直到受阻而停止。

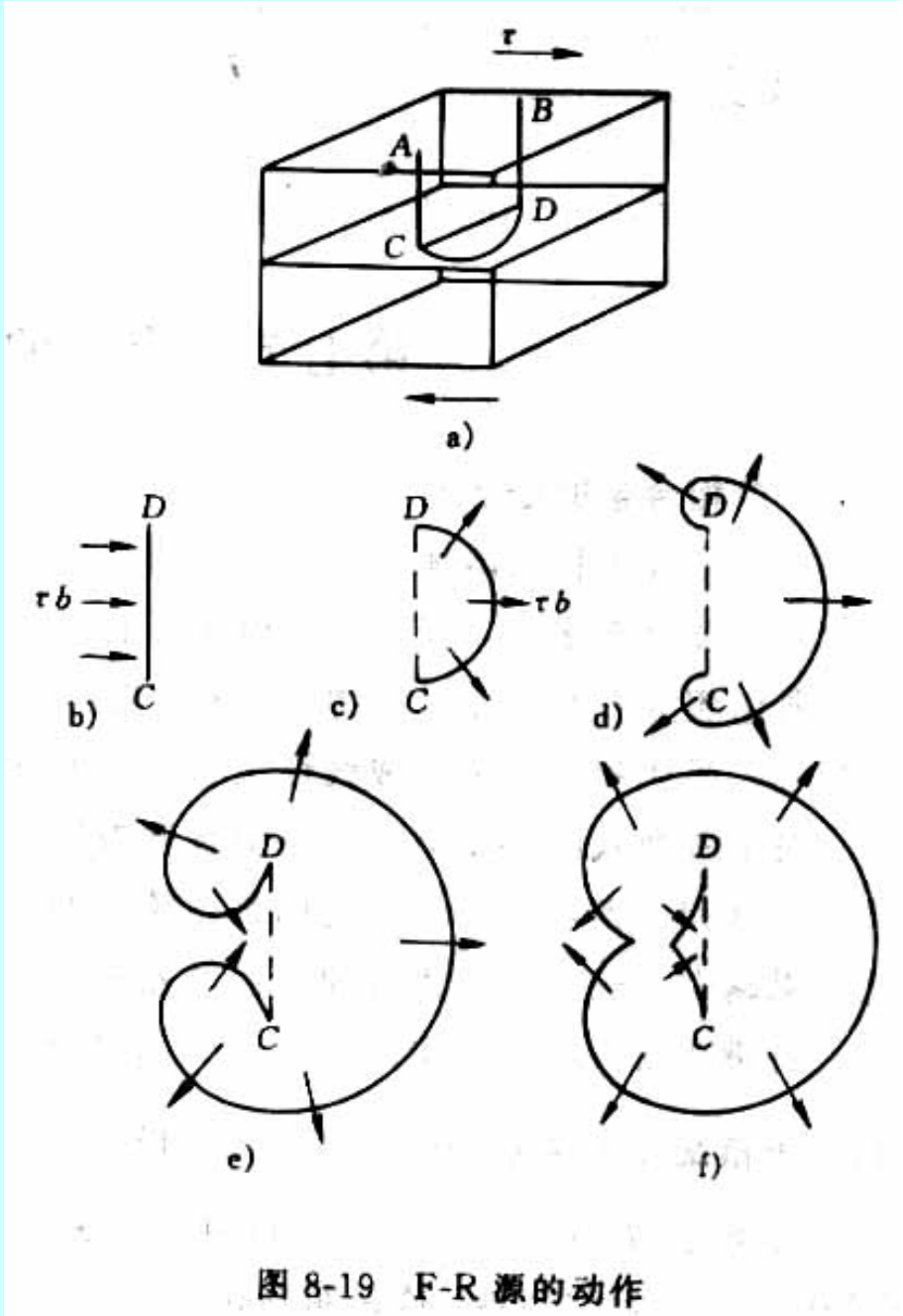


图 8-19 F-R 源的动作

后退 下页

?

1）为什么CD位错线会弯曲，且形成位错环？

2）位错环不断放出，是否满足能量守恒？

3）为什么F-R源会使材料强度增大？

4）金属强化的本质是什么？

后退 下页

2.双交滑移机制

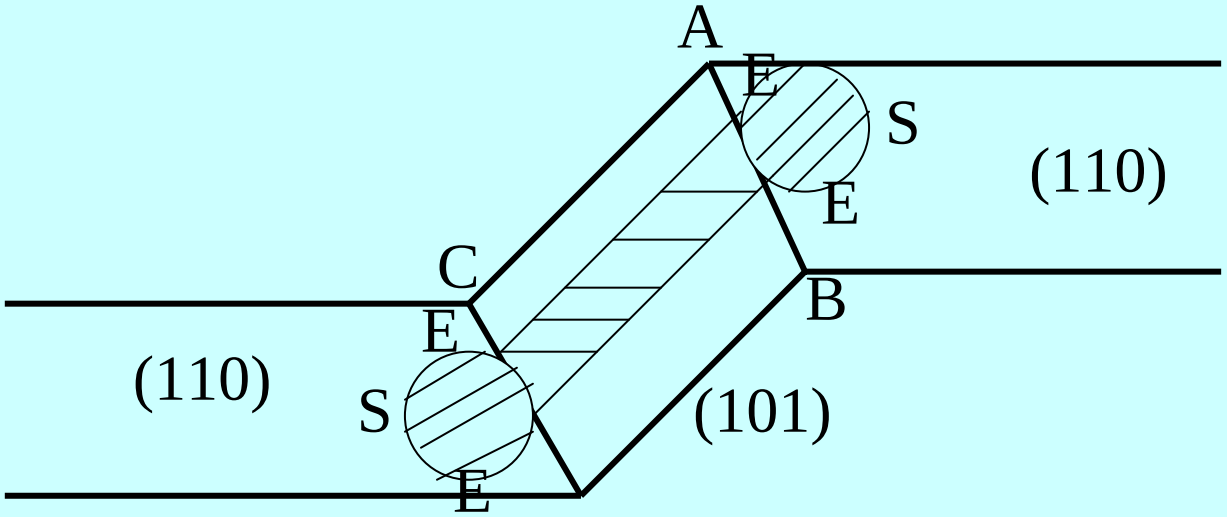


图8-21　体心立方铁的双交滑移

返回

后退 下页

第七节　合金的变形与强化

一、单相合金的变形与强化

固溶强化：合金在形成单相固溶体后，变形时的临界切应力都高于纯金属。

固溶强化机理是什么？

思路

溶质原子偏聚到位错周围形成柯氏气团使位错被钉扎，位错运动必须甩脱柯氏气团，使材料强度提高。

后退　下页

二、低碳钢的屈服和应变时效

后退 下页

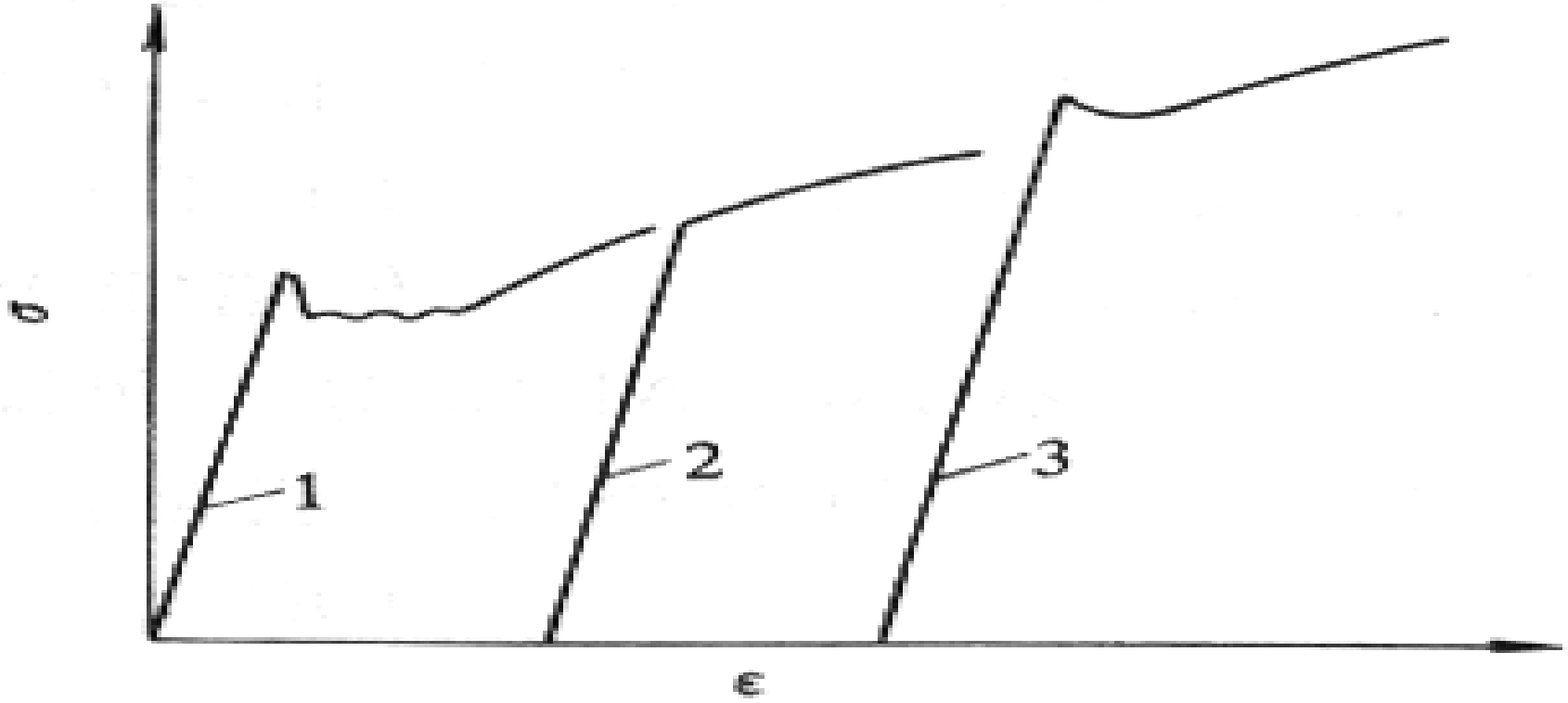


图 8-25　低碳钢的拉伸试验

1—预塑性变形　2—去载后立即再行加载；

3—去载后放置一段时期或在 200℃

加热后再加载

例题 试求退火钢中形成饱和柯氏气团的碳浓度。

解:(1)退火碳钢中的位错密度为$10^8/cm^2$，即在$1cm^3$的体积中有$10^8 cm$长的位错线。

(2) $\alpha-Fe$ 的点阵常数 $\alpha=2.86\,\mathring{A}$，每一晶胞中有2个铁原子，故 $1cm^3$体积内的铁原子数为：

$$n_0=\frac{2\times 1cm^3}{(2.86\times 10^{-8}cm)}=8.55\times 10^{22}$$

(3)1cm长的位错线上铁原子数为：

$$n_1=\frac{1cm}{2.86\times 10^{-8}cm}=4.03\times 10^{7}$$

后退 下页

因位错线长为 $10^{8}\ cm$，故位错线上总的铁原子数为

$$n_2 = 10^{8} n_1 = 4.03\times10^{7}\times10^{8} = 4.03\times10^{15}$$

(4)偏聚于位错线下方的碳原子总数为：

$$n_c = n_2 = 4.03\times10^{15}$$

故形成饱和柯氏气团的碳浓度为 $\dfrac{n_c}{n_{Fe}} = \dfrac{n_2}{n_0}$，即：

$$x_c = \frac{4.03\times10^{15}}{8.55\times10^{22}} = 4.7\times10^{-4}\%$$

后退 下页

三、第二相对合金变形的影响

1.弥散强化机理？

第二相不会变形：饶过机制　图8-27

第二相变形：切过机制　图8-26

2.切过与绕过机制为什么使合金强化？

思考

后退　下页

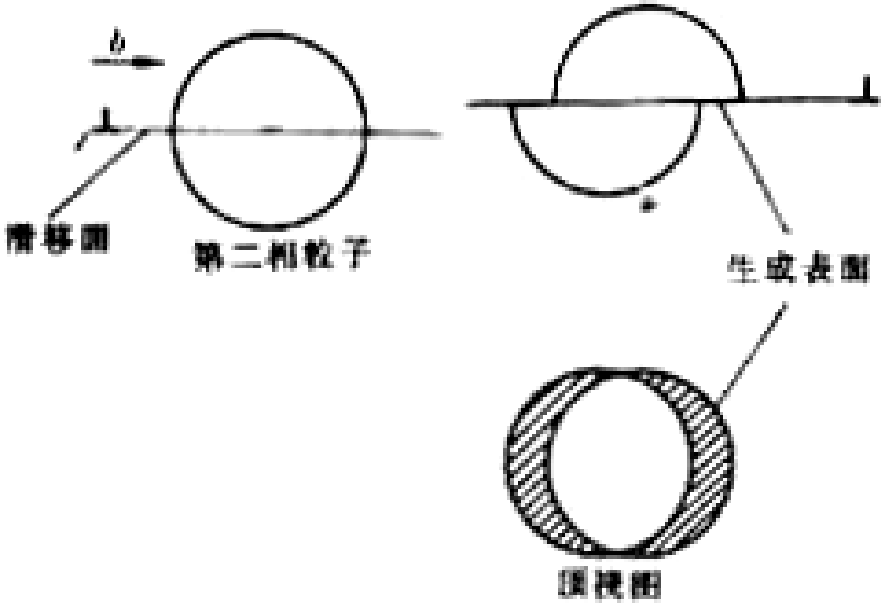


图 8-26　位错切过粒子示意图

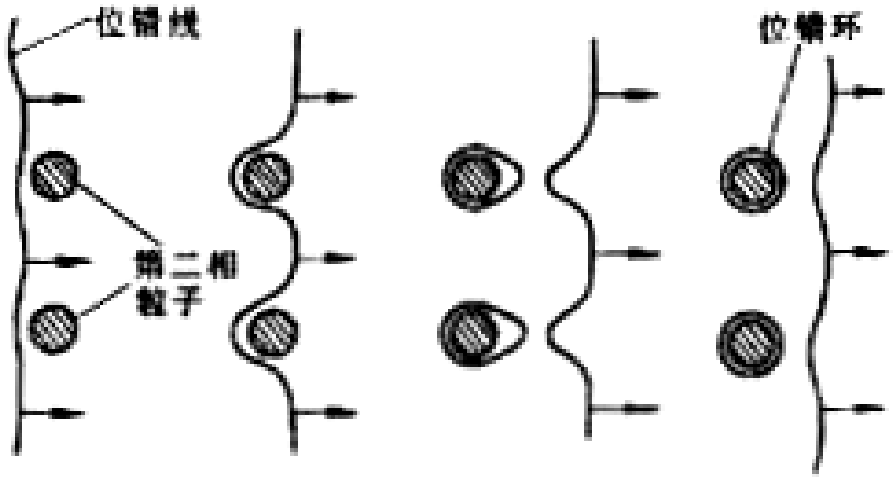


图 8-27　位错绕过第二相粒子的示意图

返回

1.可变形颗粒之强化作用

- 图8-26当位错扫过滑移面所遇颗粒为可变形时，该颗粒就会发生变形，即滑移面上下错动了一个原子间距，这可能产生一系列使体系能量增高的结果。
- 1）切应力颗粒部分与基体晶体相接，因为常数不同，故产生一部分错排能。
- 2）增加了相界面积，故界面能增加。

后退 下页

3）若颗粒为有序结构，破坏有序结构后产生反相畴界，故增加一部分反相畴界能。

4）造成粒子周围应力场与位错应力场作用，阻碍位错运动。

位错切过颗粒周围是能量上升过程，因而位错扫过该颗粒是一个克服阻力做功过程，因而使位错滑移困难，塑变不易进行，合金强化。

2.不可变形颗粒之强化机制

- 图8-27，当位错扫过滑移面所遇颗粒为不可变形时，位错会绕过该颗粒，继续运动。
- 位错绕过颗粒时就会发生弯曲，弯曲严重时，使位错两端相遇，为异号位错抵消，位错继续向前运动而留下一个位错环。
- 由于使位错发生弯曲是一个使位错伸长，因而能量增高，即使位错运动困难，故合金就被强化。

返回

后退 下页

第八节　冷变形金属的组织与性能

一、冷变形金属的力学性能

金属的冷变形如金属经冷轧薄板、拉丝和深冲零件等。随着变形的增加，金属的屈服强度和抗拉强度在不断提高，特别是屈服强度升高很快，导致屈强比增大，塑性降低。

二、冷变形金属的组织

- 经拉拔和冷轧后晶粒沿着拉拔和轧制方向伸长。

- 变形量很大时，晶界变得模糊不清。
- 在变形很强时，对层错能高的或较高的金属如铁铝和铜，由于大量的位错增殖和易于交滑移，可形成明显的位错胞状结构。在位错胞的内部，位错密度很低，大量的位错都缠结在位错胞壁。

三、形变织构

- 原来的各个晶粒是任意取向的，现在由于晶粒的转动使各个晶粒的取向趋于一致，这就形成了晶体的择优取向，把它称为形变织构。

- 形变织构的形成会使材料具有强烈的各向异性。

四、残余应力（*残余应力的分类*）

- 金属冷变形时，由于各部分变形的程度不同，变形后在金属内部残存应力。分为宏观应力和显微应力。
- 当残余应力为拉应力时会降低材料强度。如通过喷丸、表面滚压使表面产生残余压应力。可抵消工作载荷下部分的拉应力，这对提高表面疲劳强度是很有效的。

分　类	产生原因	平衡范围	X射线衍射特征
第一类残余应力(宏观应力、体应力)	由不均匀的外部作用引起	在物体的整个体积或大尺寸范围内处于平衡	X射线衍射线条发生位移
第二类残余应力(微观应力、组织应力)	由显微组织的不均匀性引起	在一个或几个晶粒范围内处于平衡	X射线衍射谱线宽化
第三类残余应力(超微观应力)	由位错的不均匀分布引起	在晶界或滑移面附近不多的范围内处于平衡	衍射线强度减低

返回

第九节　金属的断裂

一、理论断裂强度

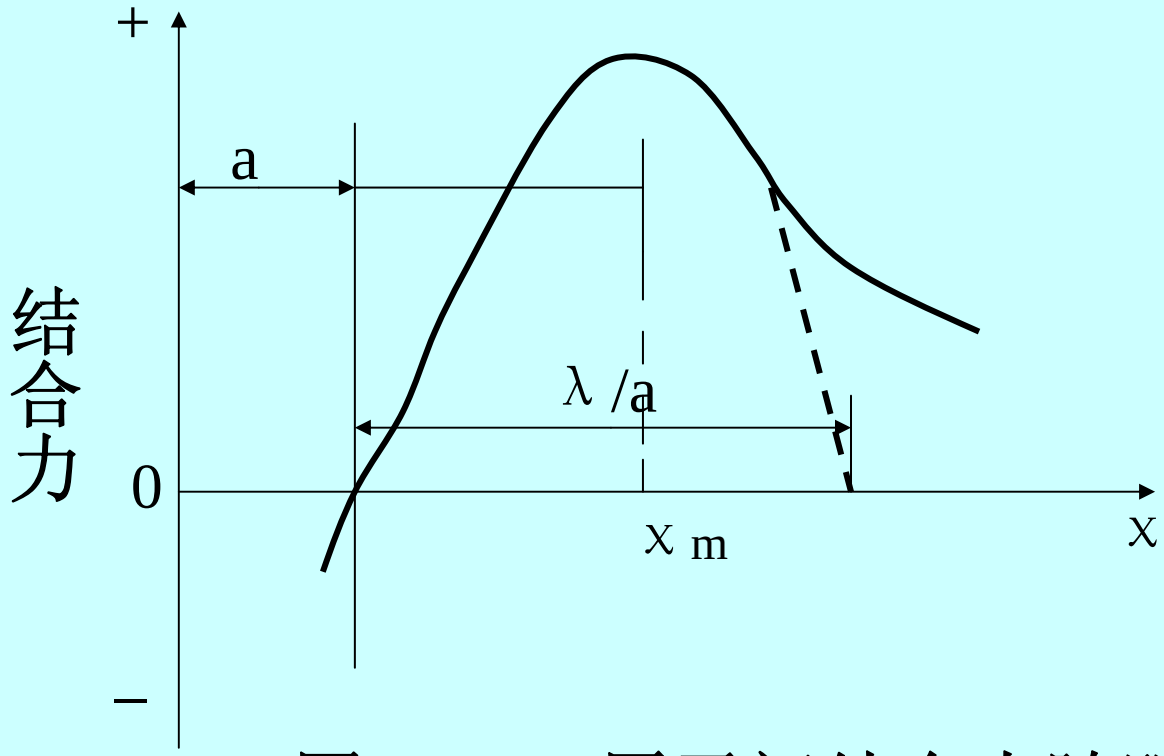


图8-32　原子间结合力随距离变化示意图

后退　下页

理论断裂强度：

$$\sigma_c = \left[\frac{E\gamma}{a}\right]^{1/2}$$

γ ——表面能　　a——原子间距

二、实际断裂强度

为什麽金属的实际断裂强度要比理论断裂强度低得多？

后退　下页

这是因为材料内部存在有裂纹。金属中的裂纹多半是由变形的不均匀和变形受到阻碍，产生了很大的应力集中，当应力集中达到了理论断裂强度才开始萌生裂纹。断裂应力和裂纹尺寸的关系

$$\sigma = \left(\frac{2\gamma E}{\pi c}\right)^{1/2}$$

若一脆性材料在受载前就已存在裂纹，将会大大降低断裂强度。将此式与理论断裂强度比较，若$c=10^4a$，实际断裂强度就只有理论值的1/100。

返回 后退 下页

第十节　冷变形金属的回复阶段

冷变形金属在加热时先后经历了回复、再结晶和晶粒长大三个阶段。在再结晶阶段，从组织上看是以产生无畸变的新晶核，然后在变形金属基体内长大，形成大角度晶界的新晶粒为标志的；从性能上看是以力学性能和物理性能产生急剧变化为标志的。在再结晶过程未进行之前，一个相当宽的温度范围都属于回复阶段。

一、回复阶段性能与组织的变化

1）宏观内应力经过低温加热后大部分去除，而微观应力仍然残存。

2）电阻率 $\Delta\rho/\rho$ 降低。

3）硬度和流变应力的变化随金属不同而异。

4）显微组织至少在光学显微镜下看不出有任何变化，在高温回复时，在电镜下可看到晶粒内的胞状位错结构转变为亚晶。

二、回复动力学

三、回复机制

1）低温时。回复主要与点缺陷的迁移有关。冷变形时产生大量的点缺陷——空位与间隙原子，它们的形成主要是集多滑移后位错的交割，在螺位错上带有刃型割阶运动产生的。

2）温度较高时。会发生位错运动和重新分布。滑移面上位错相遇时，异号位错会消

失；如两个为刃型位错会形成空位或间隙原子，位错密度也略有降低。

3）在高温回复时。刃型位错可获得足够的能量产生攀移。高温时攀移和扩散是互为因果的。（图8-35）

4）位错反应形成亚晶。

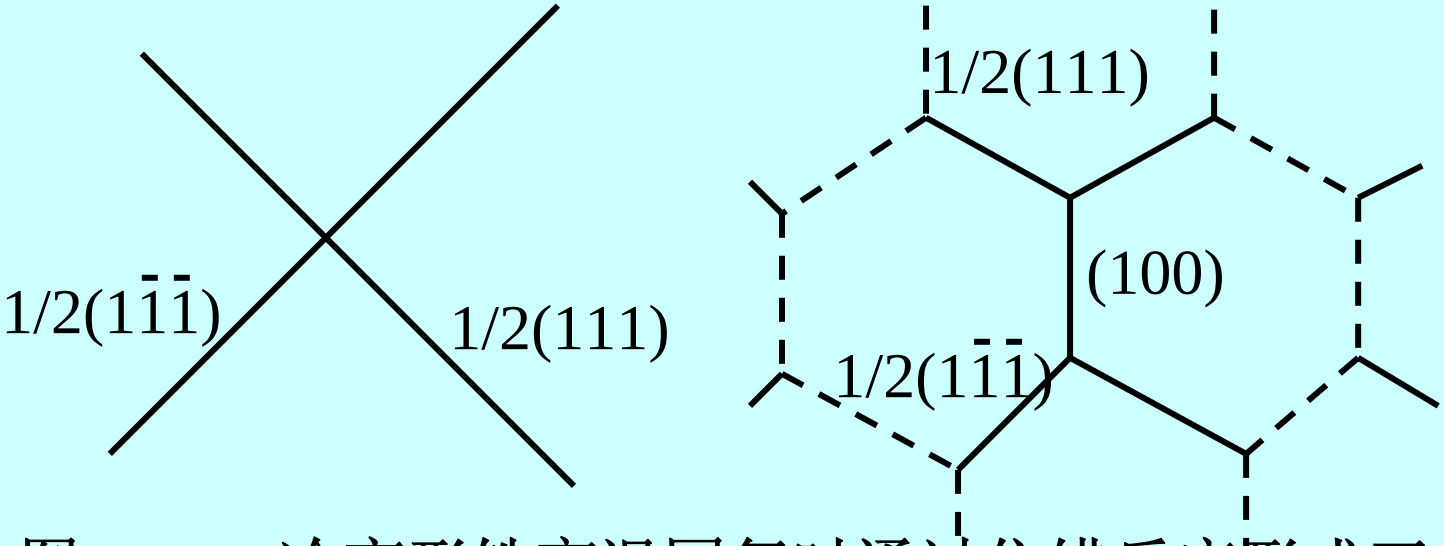


图8-36　冷变形铁高温回复时通过位错反应形成亚晶

后退

下页

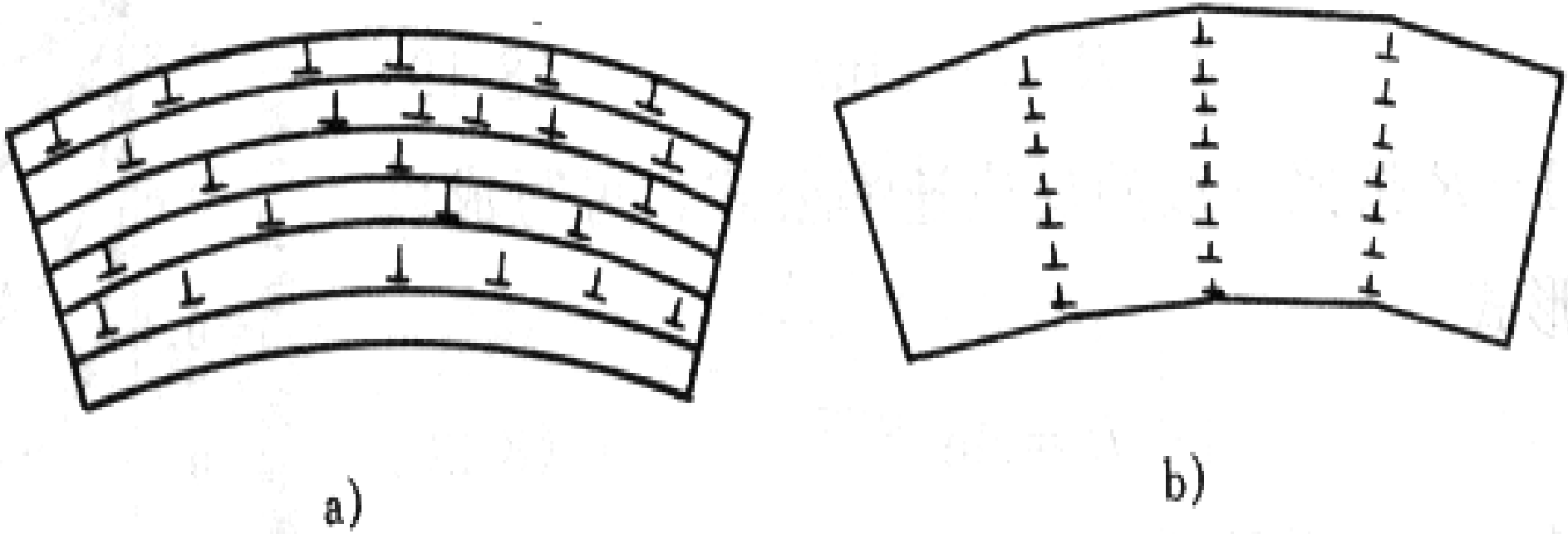


图 8-35　多边化前、后刃型位错的排列情况

a）多边化前　b）多边化后

返回

低温回复：空位及间隙原子对消，使点缺陷浓度降低，从而使其电阻率发生变化。

中温回复：同一滑移面上的异号位错通过滑移面相互抵消使位错密度减小，

残余内应力释放。

高温回复：滑移面上的异号位错通过攀移相互抵消，并排列成能量最低的位错墙，即多边形化 。

返回

后退 下页

第十一节　冷变形金属的再结晶

一、再结晶

残余内应力释放，在畸变处形成再结晶新晶粒由于组织变化，加上位错密度降低，位错易动，故造成加工硬化现象消除。

三、*金属塑性变形、回复、再结晶、晶粒长大的比较*

三、影响再结晶的因素

1）在给定温度下发生再结晶需要一个最小变形量，称为临界变形度。低于此变形度，不能再结晶。

2）变形度越小，开始再结晶的温度就越高。意味着临界变形度随退火温度的升高而减小。

3）再结晶后的晶粒大小主要决定于变形程度。变形量越大，再结晶后的晶粒越细。

4）微量杂质元素可明显地升高再结晶

阶段	金属塑性变形	回复
发生温度		较低温度(<0.4T熔)
转变机制	基本过程：孪生、滑移、各种强化机理	原子活动能力小,点缺陷和位迁移引起晶内变化
组织变化	沿变形方向拉长为纤维状组织	显微组织无变化
结构变化	位错密度增加,位错由易动变为难动	点缺陷及位错密度有所减低,位错易动性增加
性能变化	产生加工硬化即强度硬度增加,塑性韧性降低	强度硬度基本没变化,塑性略有升高,但内应力和电阻率明显下降

度或推迟再结晶过程的进行。

5）第二相的影响。当第二相尺寸较大间距较宽时，再结晶核心能在其表面产生。当第二相尺寸很小且又密集时，则会阻碍再结晶的进行。

6）原始晶粒越细，或退火时间增长，都会降低再结晶温度。

四、再结晶后的晶粒长大

1、晶粒的正常长大。

阶段	再结晶	晶粒长大
发生温度	较低温度(>0.4T熔)	较高温度
转变机制	原子扩散能力大,新晶粒在严重变形区形核,长大直到全部变成细小而均匀的等轴晶,但无严格类型转变	再结晶晶粒中,大晶粒吞并小晶粒，晶界位移
组织变化	新的等轴晶粒	晶粒明显长大
结构变化	亚结构粗化,位错密度下降且易动	
性能变化	加工硬化完全消失	性能变化，尤其是塑性明显下降

返回

本章思考题

1.回复、再结晶的驱动力？
2.为什么点缺陷能度降低，电阻率降低？
3.为什么再结晶新晶粒在畸变最严重的部位形成？
4.为什么再结晶的晶粒尺寸和变形度的关系不是线性关系？
5.影响再结晶的因素有哪些？
6.回复、再结晶的工程应用？
7.金属塑性变形后组织结构、性能的变化？
8.金属回复、再结晶后的组织、性能变化？

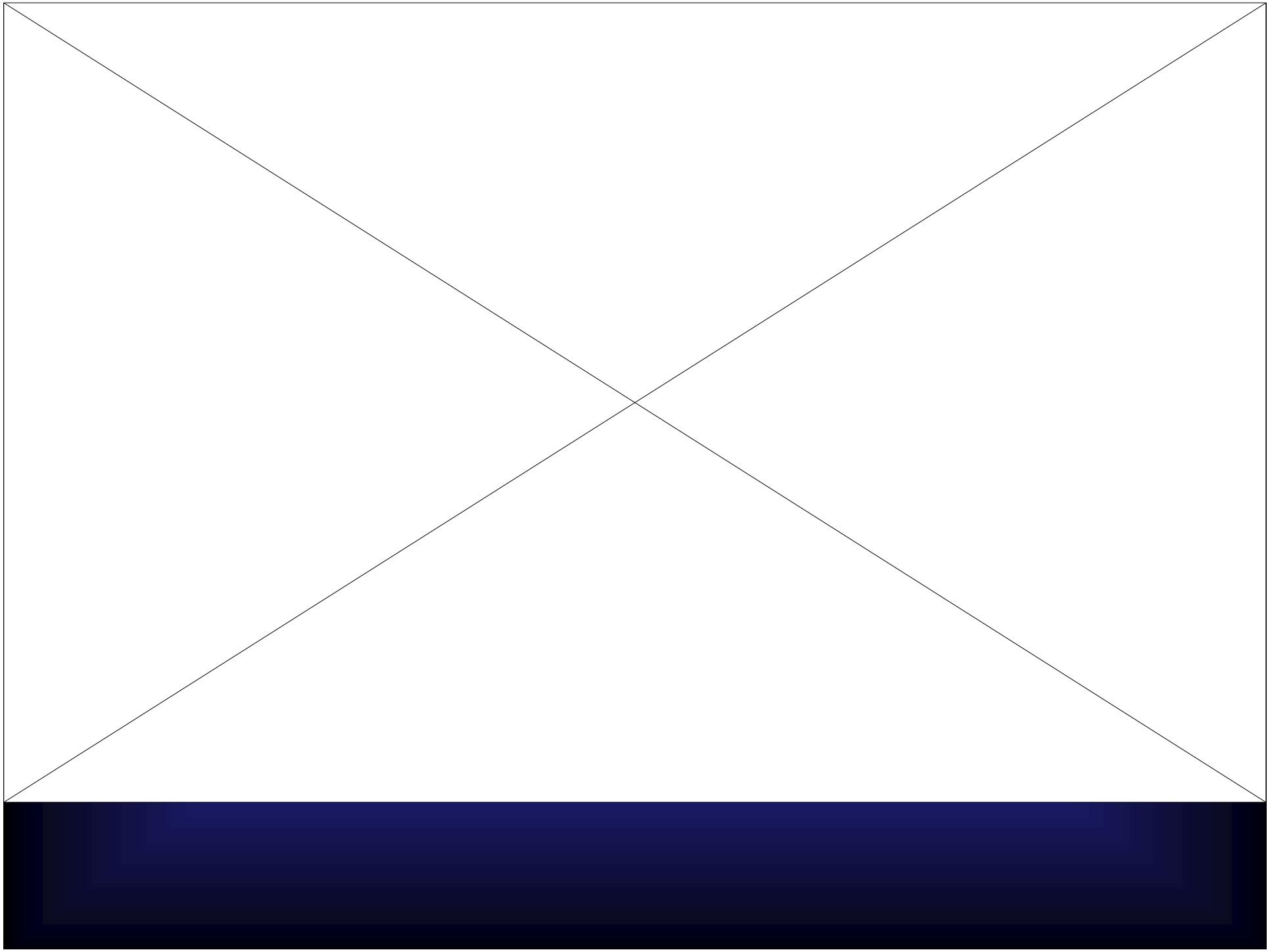
返回

返回

轻松时刻

返回本章首页

返回目录



第一章 材料中的晶体结构

- 晶体学基础
- 纯金属的晶体结构
- 离子晶体的结构
- 共价晶体的结构

第一节 晶体学基础

一、晶体学分类及晶体的概念和特征

晶体学（Crystallography)：以晶体为研究对象的自然科学。

- 晶体学
  - 晶体生成学(Crystallogeny)
  - 几何结晶学(Geometrical Crystallography)
  - 晶体结构学 (Crystallogy)
  - 晶体化学(Crystallochemistry)
  - 晶体物理学(Crystallophysics)
- 晶体学
  - 经典晶体学
  - 近代晶体学
- 晶体、非晶体、液晶、准晶的概念及其基本特征

二、晶体结构与空间点阵

●晶体结构

指晶体中的原子、离子或分子的具体排列。它们能组成各种类型的排列，即不同的原子即使排列相同仍属不同的晶体结构，相同原子的不同排列方式晶体结构是不同的，因此，存在的晶体结构可能是无限多种的。

注意

后退 下页

空间点阵

由几何点在三维空间作周期性的规则排列所形成的三维阵列。为了便于研究晶

中原子在空间分布的几何规律，先不去考虑具体的原子或分子，而把它们抽象为一个几何点，称为结点或阵点 。并不是晶体中的每一个质点都必定与空间点阵

空间点阵的基本特征

每一个阵点的周围空间均具有等同的环境。等同环境——当我们对每一个阵点从相同方向观察时，均呈现完全同样的景象，如果把连接任意两个近邻阵点的矢量起点放到第三个阵点上来，则此矢量的终点必落在第四个阵点上。

三、晶胞

将阵点用一系列相互平行的直线连接起来形成空间格架，即为晶格。构成晶格的最基本单元称为晶胞(简单晶胞和复杂晶胞)。选择晶胞应满足一定的原则：

(1)要能充分反应整个空间点阵的对阵性.

后退

下页

(2)在满足(1)的基础上，晶胞要具有尽可能多的直角.

(3)在满足(1) (2)的基础上.所选取的晶胞体积最小.

晶胞的选取是综合考虑了以下三点：

（1）晶胞中相等的边和直角最多。

（2）体积尽可能小。

（3）最能反映该点阵的对称特征。

注：

在所有实际晶体物质中，原子和分子在空间中作规则排列的。其排列方式都可以被归于某种布拉

菲空间点阵类型。只是把阵点换成一定的原子或分子或原子团。对纯金属而言，最为简单，金属的原子（或正离子）中心占据着阵点的位置，对于化合物则比较复杂。因此晶体结构与空间点阵的联系，但又是两个不同的概念。

●晶胞的表示方法：

晶胞的形状由 α、β 、γ 决定，晶胞的大小由**a,b,c**决定

$$\overrightarrow{OA}=\vec{r}_{uvw}=u\vec{a}+v\vec{b}+w\vec{c}$$

$\vec{r}$:从原点到某一阵点的矢量

uvw :表示阵点**A**的坐标

$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$, :三个点阵矢量(基矢)

x, y, z :晶轴

不同晶体的晶胞，其大小和形状可能不同。

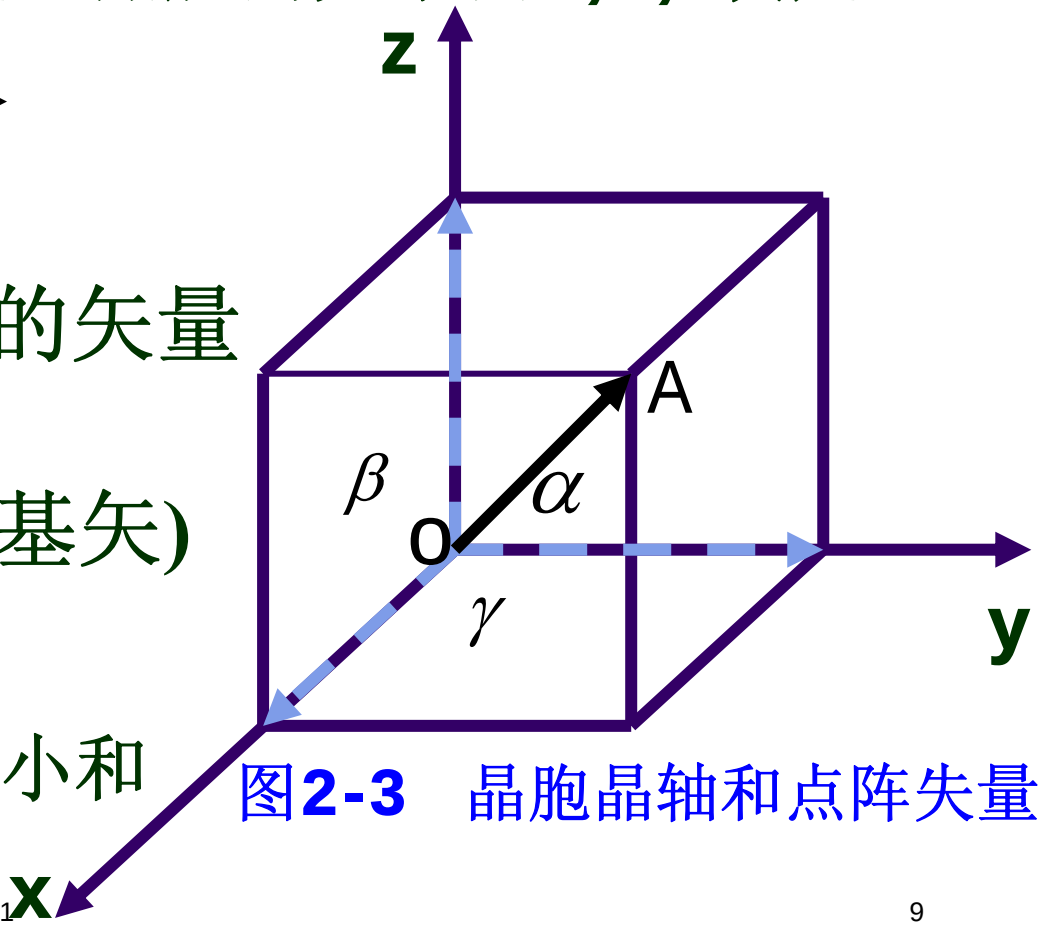


图2-3 晶胞晶轴和点阵失量

四、晶系和布拉菲点阵

布拉菲点阵	晶系	棱边长度与夹角关系
简单立方 体心立方 面心立方	立方	$a=b=c$，$\alpha=\beta=\gamma=90°$
简单四方 体心四方	四方	$a=b\neq c$，$\alpha=\beta=\gamma=90°$
简单菱方	菱方	$a=b=c$，$\alpha=\beta=\gamma\neq 90°$
简单六方	六方	$a=b$，$\alpha=\beta=90°$，$\gamma=120°$
简单正交 底心正交 体心正交 面心正交	正交	$a\neq b\neq c$，$\alpha=\beta=\gamma=90°$
简单单斜 底心单斜	单斜	$a\neq b\neq c$，$\alpha=\beta=90°\neq\gamma$
简单三斜	三斜	$a\neq b\neq c$，$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90°$

精彩动画

后退

下页

返回

总结

（1）在反应对称性的前提下，有且仅有14种空间点阵

（2）空间点阵与晶体结构的区别在于空间点阵各阵点的周围环境相同

（3）不同晶体结构可属同一点阵，而相似的晶体结构又可能属于不同的空间点阵

（4）晶系的分类只考虑晶胞的形状与大小，而空间点阵的分类考虑晶胞的形状与大小，以及阵点的具体排列

五、晶向及晶面指数

晶向——连接晶体中任意原子列的直线方向

晶面——晶体中原子组成的平面。

●晶向指数确定的步骤

1.建立坐标系，令坐标原点在待标晶向上

2.找出该晶向上除原点以外的任意一点的坐标 x, y, z

3.将 x, y, z 化成互质整数 u , v , w .要求

$$u:v:w=x:y:z$$

4.将三数置于中括号内，就得到晶向指数 $[uvw]$

●确定晶向指数时，坐标原点不一定非选在晶向上，若原点不在待标晶向上，那就需要找出该晶向上 (x_1, y_1, z_1)和(x_2, y_2, z_2) 两点的坐标 $(x_1 - x_2)$ $(y_1 - y_2)(z_1 - z_2)$，然后将三个数化成互质整数 uvw，并使之满足：

$$u : v : w = (x_1 - x_2) : (y_1 - y_2) : (z_1 - z_2)$$

后退 下页

注意 晶向指数

（1）一个晶向指数 $[uvw]$ 代表着相互平行、方向一致的所有晶向

（2）晶体中原子排列情况相同但空间位向不同的一组晶向称为晶向族，用 $\langle uvw \rangle$ 表示。

（3）如果不是立方晶系，改变晶向指数的顺序所表示的晶向可能不是等同的。例如：

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

后退 下页

●晶面指数的确定步骤：

晶面指数是表示晶体中点阵平面的指数，由晶面与三个坐标轴的截距值所决定。

（1）建坐标　图2-6所示，以晶胞的某一阵点为原点，以过原点的晶轴为坐标轴，以点阵常数a、b、c为三个坐标轴的长度单位，建立坐标系。应注意坐标原点的选取应便于确定截距，且不应选在待定晶面上。

（2）求截距　求出待定晶面在三个坐标轴上的截距。若该晶面与某坐标轴平行，则截距为∞。

（3）取倒数　取三个截距值的倒数。

（4）化整并加圆括号　将上述三个截距的倒数化为最小整数h、k、l，并加圆括号，即得待定晶面的晶面指数（hkl）。如果晶面在坐标轴上的截距为负值，则将

负号标注在相应指数的上方。

注：对于晶面指数需作如下说明：①晶面指数（*hkl*）不是一个晶面，而是代表着一组相互平行的晶面；②平行晶面的晶面指数相同，或数字相同而正负号相反，如（*hkl*）与（*hkl*）；③晶体中具有等同条件而只是空间位向不同的各组晶面称为晶面族，用{*hkl*}表示。

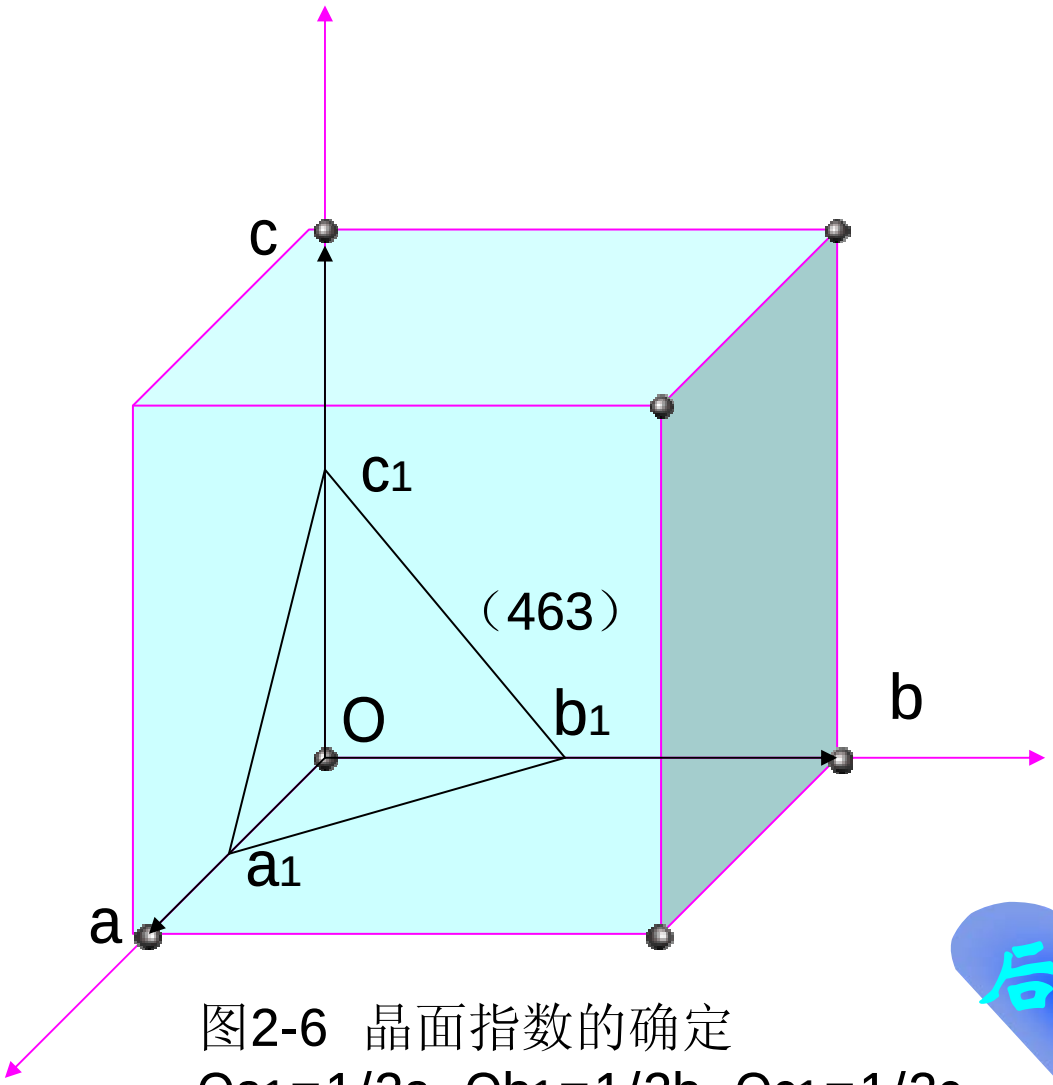


图2-6 晶面指数的确定

$Oa_1=1/2a$ $Ob_1=1/2b$ $Oc_1=1/2c$

后退 下页

在确定密勒指数时，还需规定几点：

（1）该晶面不能通过原点，因为这时截距为零，其倒数是无意义的，这时应选择与该晶面平行但不过原点的面来确定晶面指数或把坐标原点移到该面之外；

（2）当晶面与某晶轴平行时，规定其截距为∞，则截距的倒数为零.

(3)当晶面与坐标轴的负方向相交时，截距为负，该指数的负号最后标在数字的上方。

（4）由于任一晶面平移一个位置后仍然是等同的晶面，因此指数相同而符号相反的晶面指数是可以通用的。

后退

下页

晶面指数

说明

后退

（1）(hkl) 不是指一个晶面，而是代表着一组相互平行的晶面

（2）晶体中具有等同条件而只是空间位向不同的各组晶面称为晶面族用$\{hkl\}$表示，例如：

$$\{112\}=(112)+(\bar{1}12)+(1\bar{1}2)+(11\bar{2})+(121)+(\bar{1}21)+(1\bar{2}1)$$
$$(12\bar{1})+(211)+(\bar{2}11)+(2\bar{1}1)+(21\bar{1})$$

共12个等价面

$$\{123\}=(123)+(\bar{1}23)+(1\bar{2}3)+(12\bar{3})+(132)+(\bar{1}32)+(1\bar{3}2)+(13\bar{2})$$
$$+(213)+(\bar{2}13)+(2\bar{1}3)+(21\bar{3})+(231)+(\bar{2}31)$$
$$+(2\bar{3}1)+(23\bar{1})+(312)+(\bar{3}12)+(3\bar{1}2)+(31\bar{2})$$
$$+(321)+(\bar{3}21)+(3\bar{2}1)+(32\bar{1})$$

共24个等价面

下页

（3）确定是否同族晶面,不能只看晶面指数的数字是否相同,还要看晶面的面间距和原子密度是否相等.如果它们不相等,尽管晶面指数的数字相等,也不是性质相同的等同晶面,而不属于同族晶面。

●晶面指数和晶向指数

说 明

(1)参考坐标系通常都是右手坐标系,坐标系可以平移，但不能转动,否则在不

后退 下页

能转动，否则在不同坐标系下定出的指数就无法相互比较。

(2)晶面指数和晶向指数可为正数，也可为负数，但负号应在数字上方

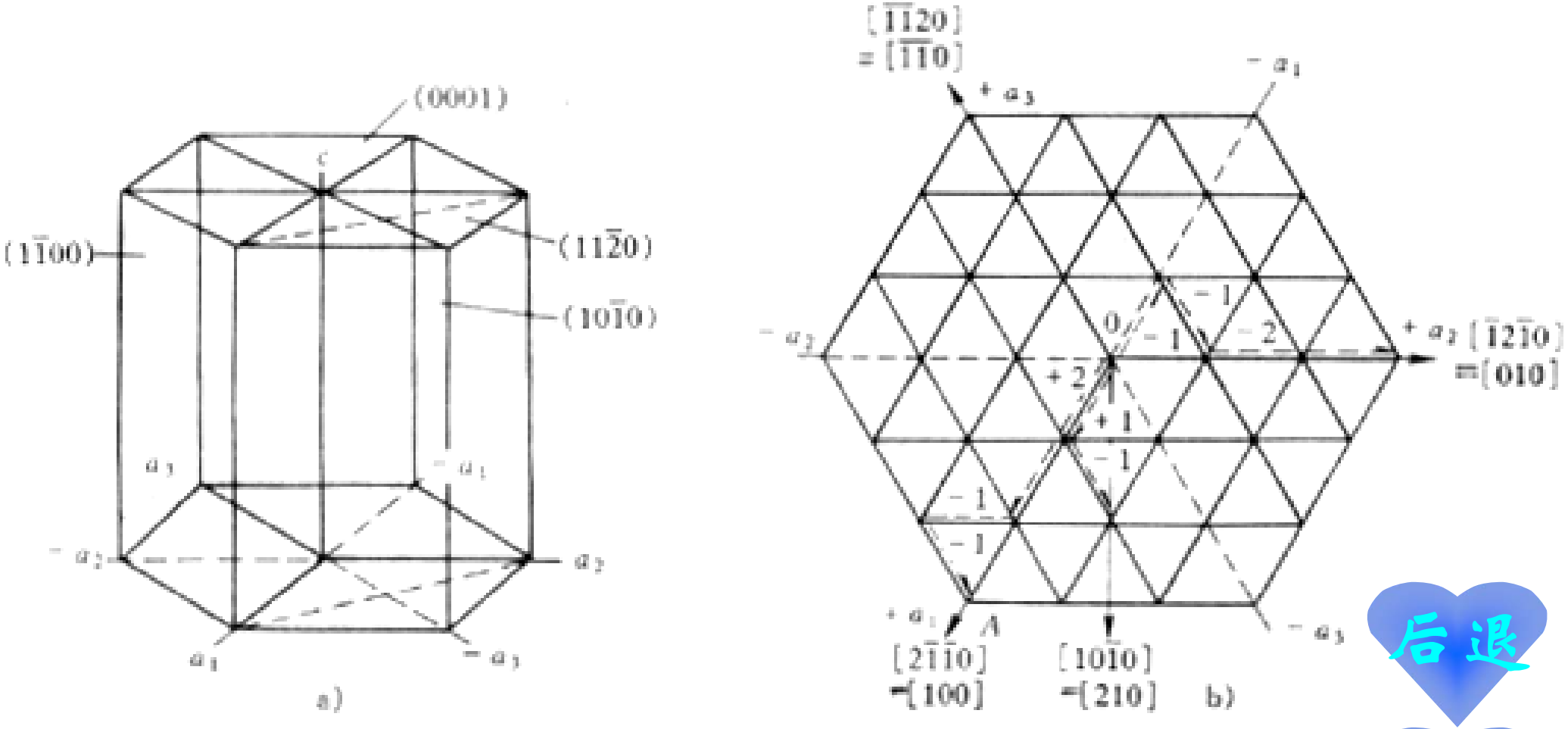
(3)若各指数同乘以异于零的数n，则晶面位

向不变，晶向则或是同向（**n>0**）或是反向**(n<0)**,但是，晶面间距和晶向长度都会改变,除非**n=1**。

(4)对立方晶系而言，同指数的晶面和晶 向互相垂直，即**(*hkl*)** ⊥ **[*uvw*] ,*h=u k=v l=w***

后退 下页

●六方晶系的晶向和晶面指数



六方晶系的晶面指数（**a**）和晶向指数（**b**）

晶向标定——指数看特征，正负看走向

后退

下页

六. 晶面间距

后退 下页

晶面间距是指相邻两个平行晶面之间的垂直距离。

正方晶系 $d_{hkl} = 1/\left[(h/a)^2 + (k/b)^2 + (l/c)^2\right]^{1/2}$

四方晶系 $d_{hkl} = 1/\left[(h^2 + k^2)/a^2 + (l/c)^2\right]^{1/2}$

立方晶系 $d_{hkl} = a/[h^2 + k^2 + l^2]^{1/2}$

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

以上公式用于复杂晶胞时，应视情况而对晶面间距加以修正，如在体心立方和面心立方中，**d{001}**不是**a**而是**a/2**，在面心立方中**d{110}**不是√**2a/2**而是√**2a/4**。

七. 晶带

- 晶带—相交和平行于某一晶向直线的所有晶面的组合，此直线叫晶带轴，晶带中的晶面称为共带面。
- 对于晶带轴$[UVW]$与该晶带中任一晶面(hkl)之间存在下列关系：$uh+vk+wl=0$
- 已知两不平行晶面$(h_1\ \ k_1\ \ l_1)$，$(h_2\ \ k_2\ \ l_2)$由其决定的晶带轴$[UVW]$为：

$$u=k_1l_2-k_2l_1, v=h_2l_1-h_1l_2, w=h_1k_2-h_2k_1$$

- 已知两不平行晶向$[u_1v_1w_1]$与$[u_2v_2w_2]$，则由其决定的晶面指数(hkl)由下式求得：

$$h=v_1w_2-v_2w_1,\quad k=w_1u_2-w_2u_1,\quad l=u_1v_2-u_2v_1$$

后退 下页

例题：在一个面心立方晶胞中画出[012]和[1$\bar{2}$3]晶向。

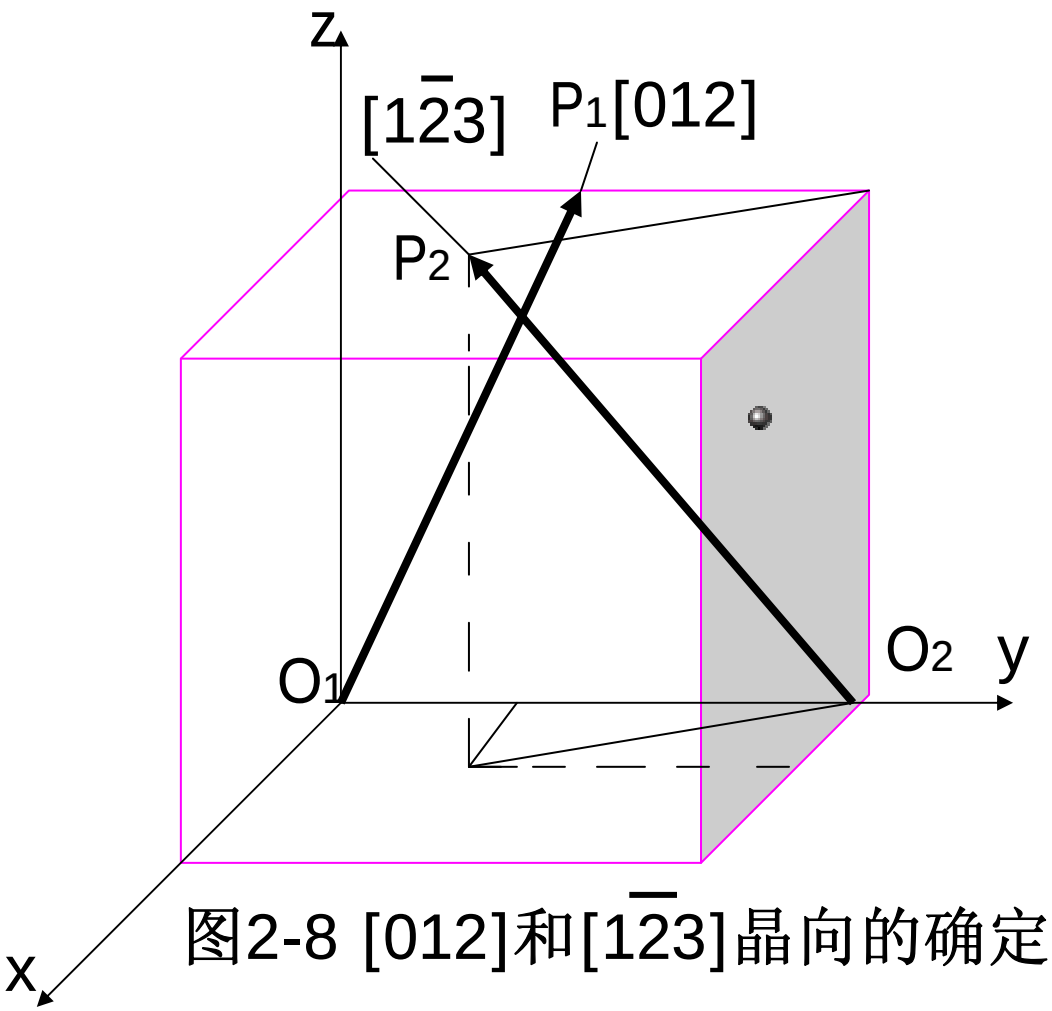


图2-8 [012]和[1$\bar{2}$3]晶向的确定

例题：在一个面心立方晶胞中画出(012)和$(1\bar{2}3)$晶面。

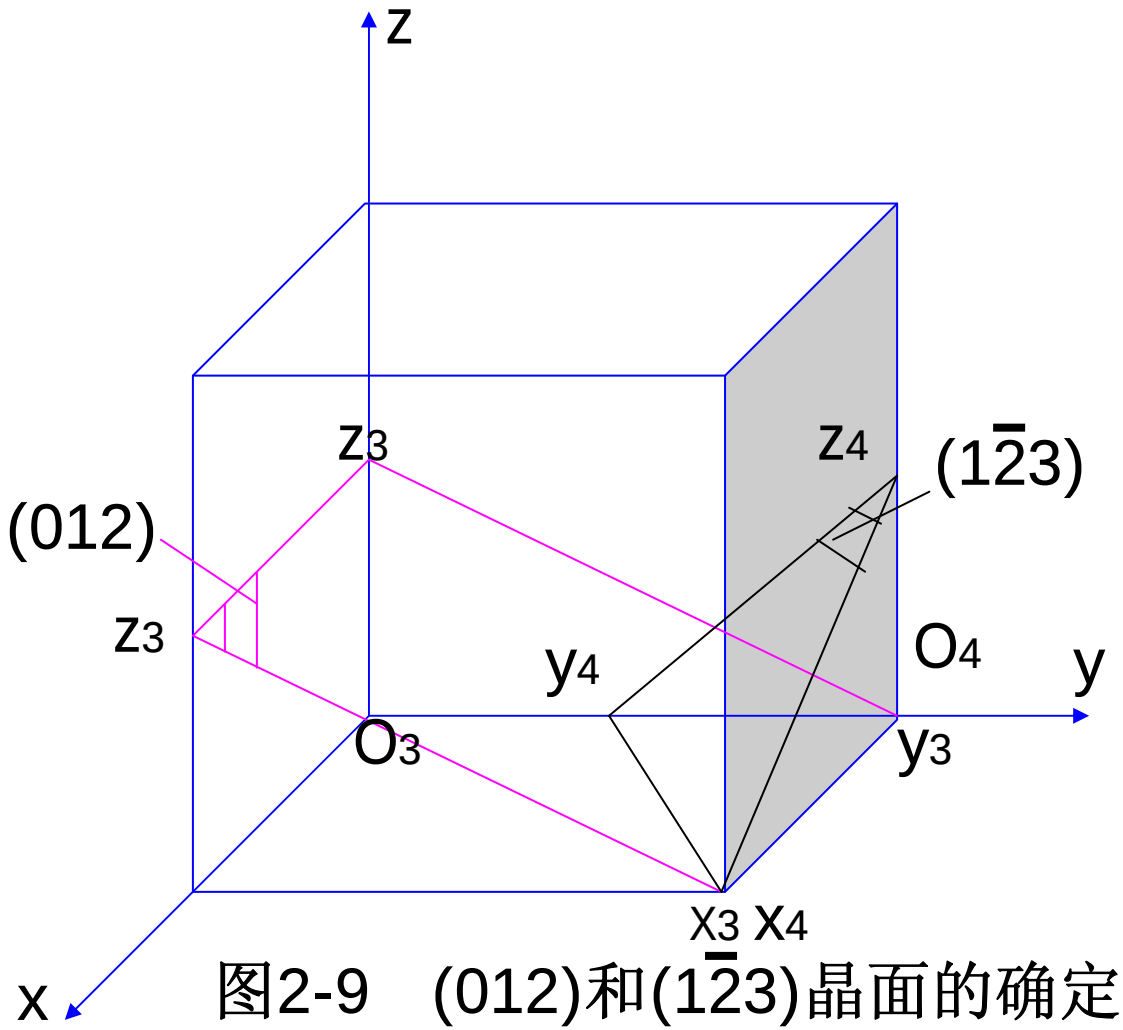


图2-9　(012)和$(1\bar{2}3)$晶面的确定

在实际晶体中，立方晶系最为普遍，因此晶带定理有非常广泛的应用。

（1）可以判断空间两个晶相和两个晶面是否垂直；

（2）可以判断某一晶相是否在某一晶面上（或平行于该晶面）；

（3）若已知晶带轴，可以判断哪些晶面属于该晶带；

（4）若已知两个晶带面为（$h_1k_1l_1$）

和（$h_2k_2l_2$），则可用晶带定理求出晶带轴；

5）已知两个不平行的晶向，可求出过这两个晶相的晶面；

（6）已知一晶面和晶面上的任一晶向，可求出该面上与该晶向垂直的另一晶向；

（7）已知一晶面及其在面上的任一晶向，可求出该晶向且垂直于该晶面的另一晶面

后退 下页

八、晶面与晶向之间的夹角

两晶面（$h_1k_1l_1$）与（$h_2k_2l_2$）：

$$\cos\alpha = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2}\sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}}$$

两晶向[$u_1v_1w_1$]与[$u_2v_2w_2$]：

$$\cos\alpha = \frac{u_1u_2 + v_1v_2 + w_1w_2}{\sqrt{u_1^2 + v_1^2 + w_1^2}\sqrt{u_2^2 + v_2^2 + w_2^2}}$$

晶面（hkl）与晶向[uvw]：

$$\sin\alpha = \frac{hu + kv + lw}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}}$$

后退

下页

研究晶体的化学组成与晶体结构及晶体的物理、化学性质间关系的规律性

晶体化学

研究天然及人工晶体的发生，成长和变化的过程与机理，以及控制和影响它们的因素

晶体生成学

研究晶体外表几何多面体的形状以及期间的规律性

几何结晶学

研究晶体的各项物理性质及其产生的机理

晶体物理学

研究晶体内部结构中质点排布的规律性，以及晶体结构的不完善性

晶体结构学

返回

近代晶体学

- 1912年德国劳厄（Max.von Laue）用X射线作年英国布拉格父子(W.H.Bragg和W.L.Bragg)和俄国吴里夫推导出了X射线衍射的最基本公式，即布拉格公式，极大地推动了晶体结构的分析工作。

- 1913光源，用晶体作光栅，进行照射实验，进而发现了X射线在 晶体中的衍射现象。

返回

- 20年代以后人们收集射线图谱，测量各种有代表性无机物和结构简单的有机物的晶体结构，60年代人们已能测定蛋白质大分子的晶体结构，现代测量工具及计算机使晶体结构分析的精度和速度都大大提高。
- 1669年丹麦斯泰诺（Nicolaus Steno）发现晶体面角守恒定律。
- 1801年法国赫羽依（Rene Just Hauy）发现晶体学基本定律,即有理指数定律。

返回

经典晶体学

◆ **1809**年沃拉斯通（**William Hyde Wollaston**）设计出反射测角仪,使测量精度得到提高从而开始了大量测量晶体外形以推断内部结构的工作。

◆ **1805~1809**年德国韦斯（**Christian Samuel Weiss**）总结出晶体对称定律。

◆ **1818~1839**年韦斯和英国米勒（**William Hallowes Miller**）确定了沿用至今的晶面符号.

返回

◆ 1830年德国黑萨尔（L.F.Ch.Hessel）推导出了经典晶体学,描述晶体外形对称性的32种点群。

◆ 1885~1890年首先是德国费德罗夫,然后是德国熊夫利斯（Arthuris.Moritz Schoflies）推导出了描述晶体结构对称性德230种空间群。到了19世纪的末期晶体结构的点阵理论已基本成熟，为后来的晶 体结构分析奠定了理论基础。

返回

- 晶体:结构基元（原子，分子，离子等）具有三维长程有序排列的一切固体物质。
- 晶体的基本特征：

晶体的不完整性（存在各种晶体缺陷）
晶体存在的普遍性
晶体的基本共性(均匀性、各向异性、自限性、对称性、具有固定熔点)
晶体的转化
晶态的稳定性

后退 下页

晶体的转化、 晶态的稳定性

●晶体材料：半导体晶体、磁性单晶薄膜、光学晶体X射线、单色器用晶体、激光晶体、光电晶体、硬制晶体、绝缘晶体。

●非晶体：一个结构基元在较小范围内与其邻近的结构基元间保持着有序的排列，而没有长程有序的排列的固体物质。

●非晶体的基本特征：

后退 下页

●非晶体的基本特征：

- 没有固定的熔点
- 各向同性
- 没有规则稳定的几何外形
- 没有内在的晶界或相界

●液晶：液晶介于固态与液态之间的各向异性的流体，是一种有特定分子结构的有机化合物凝聚体。通常固态有机晶体被加热后变成各向同性的透明液体。但某些固体有机化合物加热至T1温度后变成黏稠状而稍微有些浑浊的各向异性液体。

●液晶的基本特征：

具有液体的流动、粘滞、变形等性质

具有晶体的某些特性(如光学各向异性、压电、旋光和热效应以及电磁效应等)

●准晶(Quasicrystal)：具有5次或其它旋转对称性的、类似晶体的物质。

●准晶的基本特征：

后退 下页

有相应的非寻常电子衍射花样(发现准晶的依据)

无长程平移对称性，没有单一的晶体单胞

目前只在合金系统中发现(非单质，不同原子尺寸配合可成准晶)

多数为合金的非平衡状态(急冷造成不稳定或亚稳定状态)

硬度高、耐腐蚀，可应用于工程材料

返回

课间休息

返回本章

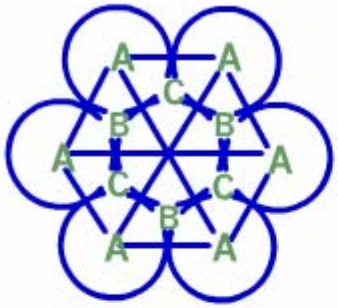
返回首页

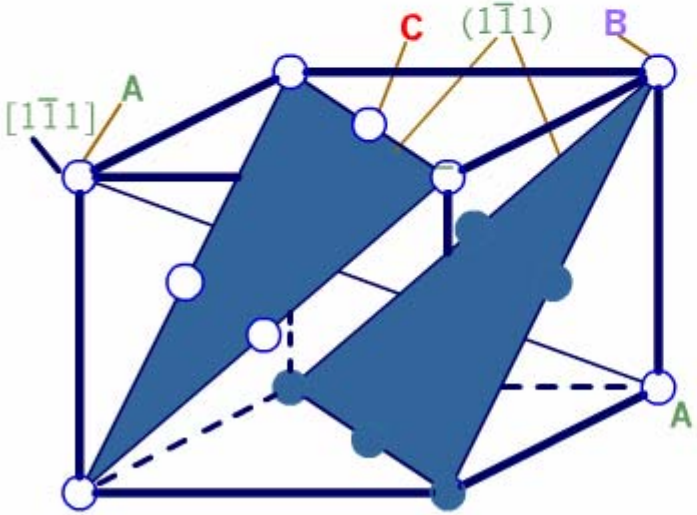
第二节 纯金属的晶体结构

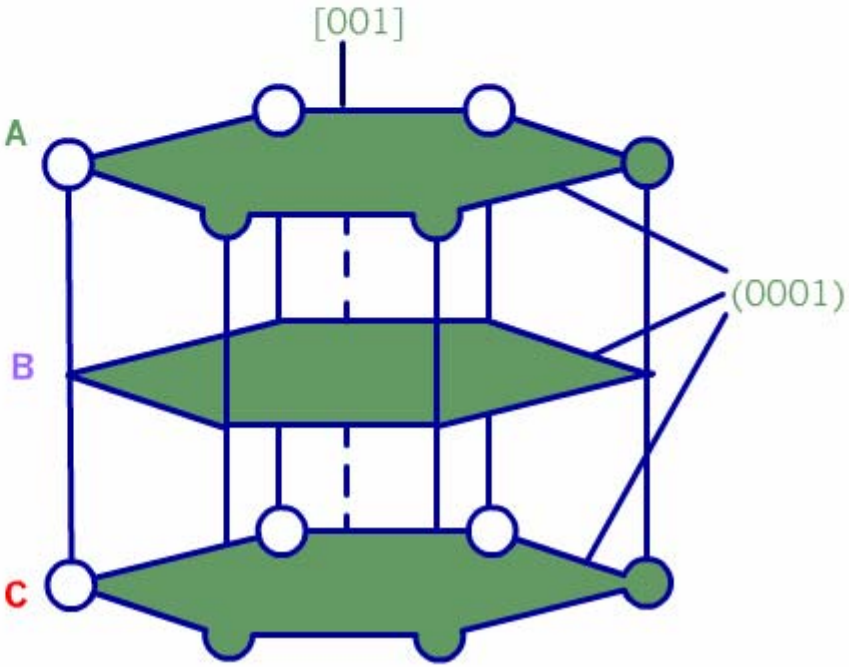
一、典型金属的晶体结构

- 面心立方结构
- 体心立方结构
- 密排六方结构

（1）．原子堆垛方式







三种典型金属晶体结构的特征

晶体类型	原子密排面	原子密排方向	晶胞中的原子数	配位数	致密度
A1（fcc）	{111}	<110>	4	12	0.74
A2（bcc）	{110}	<111>	2	8（8+6）	0.68
A3（hcp）	{0001}	$<11\bar{2}0>$	6	12	0.74

后退 下页

（2）、点阵常数

晶胞的棱边长度**a**、**b**、**c**称为点阵常数。单位是**nm1nm=10^{-9} m**

体心立方结构（a=b=c)　　a=4(√3/3）r

面心立方结构（a=b=c)　　a=2(√2）r

密排六方结构（a=b≠c)　　a=2r

（3）、晶胞中的原子数

每个晶胞所含的原子数（**N**）可用下式计算：

$$N=N_i+N_f/2+N_r/m$$

N_i、**N_f**、**N_r**分别表示位于晶胞内部、面心和角顶处的原子数；为晶胞类型参数，立方晶系的**m=8**，六方晶系的 **m=6**。

（4）、配位数和致密度

（1）配位数　　晶体结构中任一原子周围最邻近且等距离的原子数（CN）。

（2）致密度　　晶体结构中原子体积占总体积的百分数（K），如以一个晶胞来计算，则致密度就是晶胞中原子体积与晶胞体积之比值即

$$K=n\upsilon/V$$

式中，n是一个晶胞中的原子数；υ是一个原子的体积，$\upsilon=(4/3)\pi r^3$；V是晶胞的体积。三种典型晶体结构的配位数和致密度见（表2-2）

（5）．晶体结构中的间隙

●面心立方结构中的间隙：

八面体　　四面体

●体心立方结构中的间隙：

八面体　　四面体

●密排六方结构中的间隙：

八面体　　四面体

●三种典型晶体结构中的间隙比较

后退

下页

晶体类型	间隙类型	一个晶胞内的间隙数	原子半径 r_A	间隙半径 r_B	r_B/r_A
A1(fcc)	正四面体	**8**	$a\sqrt{2}/4$	$\left(\sqrt{3}-\sqrt{2}\right)a/4$	**0.225**
	正八面体	**4**		$\left(2-\sqrt{2}\right)a/4$	**0.414**
A2(bcc)	四面体	**12**	$a\sqrt{3}/4$	$\left(\sqrt{5}-\sqrt{3}\right)a/4$	**0.291**
	扁八面体	**6**		$\left(2-\sqrt{3}\right)a/4$	**0.155**
A3(hcp)	四面体	**12**	$a/2$	$\left(\sqrt{6}-2\right)a/4$	**0.225**
	正八面体	**6**		$\left(\sqrt{2}-1\right)a/2$	**0.414**

总结

- ❖fcc和hcp都是密排结构，而bcc则是比较“开放”的结构；
- ❖fcc和hcp金属中的八面体间隙大于四面体间隙，故这些金属中的间隙元素的原子必位于八面体间隙；
- ❖fcc和hcp晶体中的八面体间隙远大于bcc中的八
- ❖面体或四面体间隙,因而间隙原子在fcc和hcp中的溶解度往往比在bcc中的大得多；

- **fcc**和**hcp**晶体中的八面体间隙大小彼此相等,四面体间隙大小也相等,其原因在于这两种晶体的原子堆垛方式非常相象 。
- **Bcc**中四面体间隙大于八面体间隙，因而间隙原子应占据四面体间隙位置,但另一方面,由于**bcc**的八面体间隙是不对称的,即使上述间隙原子占据八面体间隙位置，也只引起距间隙中心为**a/2**的两个原子显著偏离平衡位置，其余四个原子则不会显著偏离其平衡位置，因而总的点阵畸变不大，因此，有些间隙原子占据四面体间隙，有些则处于八面体间隙。

二、多晶型性

在周期表中，大约有四十多种元素具有两种或两种以上的晶体结构。当外界条件改变时，元素的晶体结构可以发生转变，把金属的这种性质称为多晶型性。这种转变称为多晶型转变或同素异构转变。

三、晶体结构中的原子半径

原子半径并非固定的，除与温度、压力等外界条件有关外，还受结合键、配位数以及外层电子结构等因素的影响。

（1）温度与压力的影响

当温度改变时，由于原子热振动及晶体内点阵缺陷平衡浓度的变化，都会使原子间距产生改变，因而影响到原子半径的大小。

（2）结合键的影响

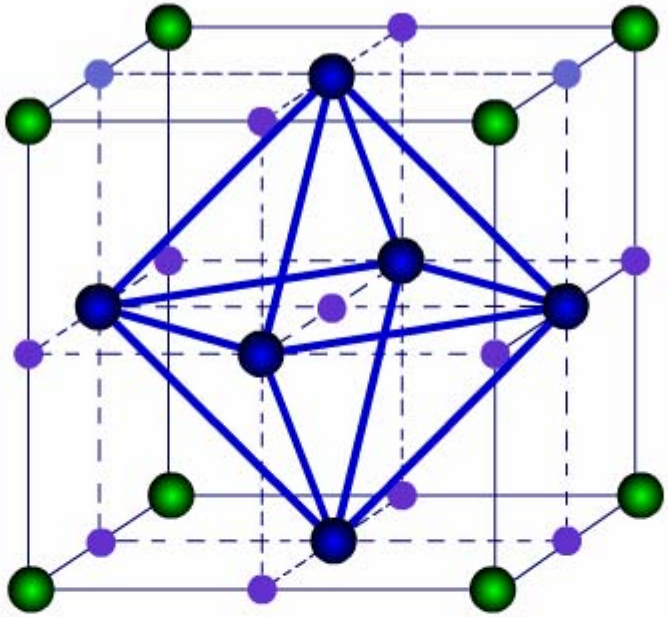
晶体中原子的平衡间距与结合键的类型及其结合键的强弱有关。离子键与共价键是较强的结合键，故原子间距相应较小；而范德瓦尔斯键键能最小，因此原子间距最大。

（3）配位数的影响

晶体中原子排列的密集程度与原子半径密切相关。当金属自高配位数结构向低配位数结构发生同素异构转变时，随着致密度的减小和晶体体积的膨胀，原子半径将同时产生收缩，以求减少转变时的体积变化。

（4）原子核外层电子结构的影响

各元素的原子半径随原子序数的递增而呈现周期性变化的特点。



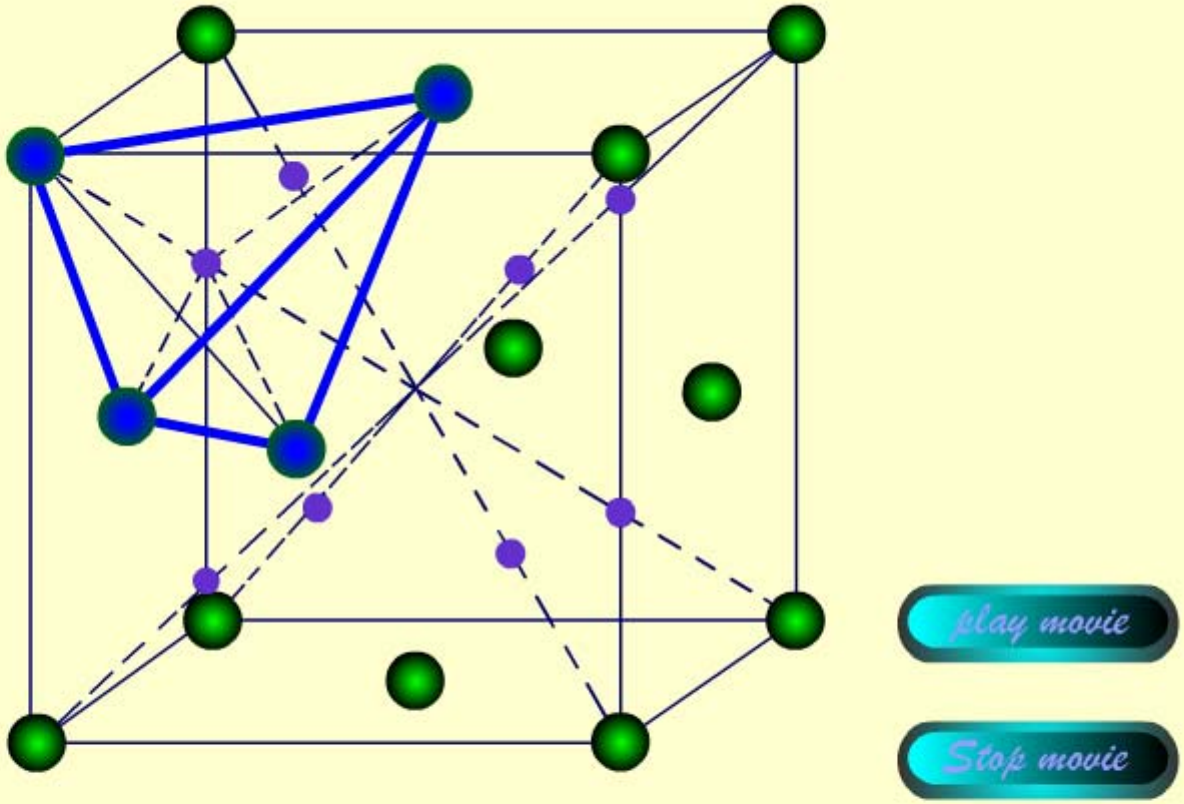
面心立方八面体间隙

play movie

Stop movie

面心立方八面体间隙

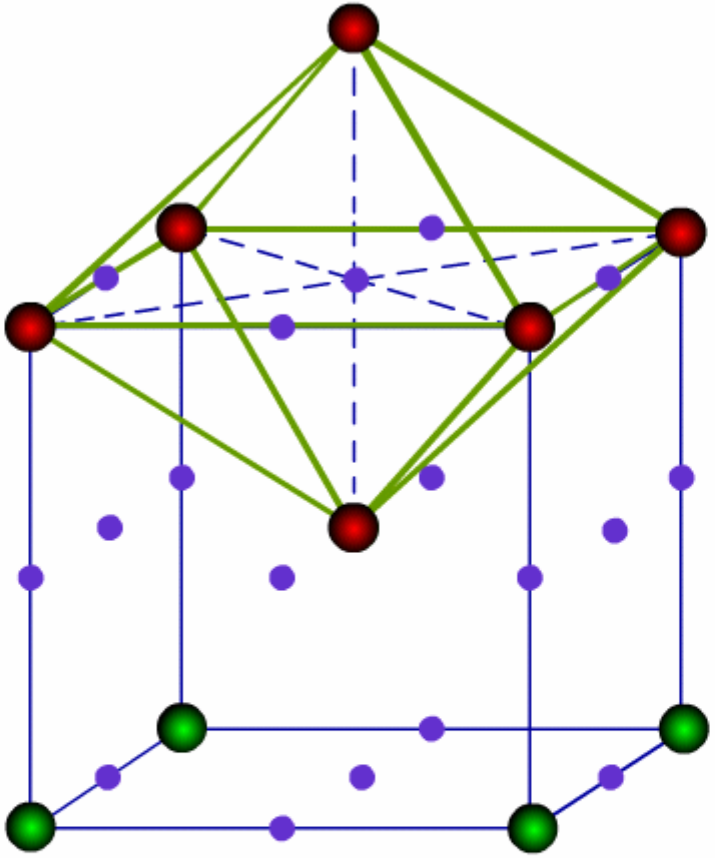
返回



面心立方四面体间隙

面心立方四面体间隙

返回



play movie

Stop movie

体心立

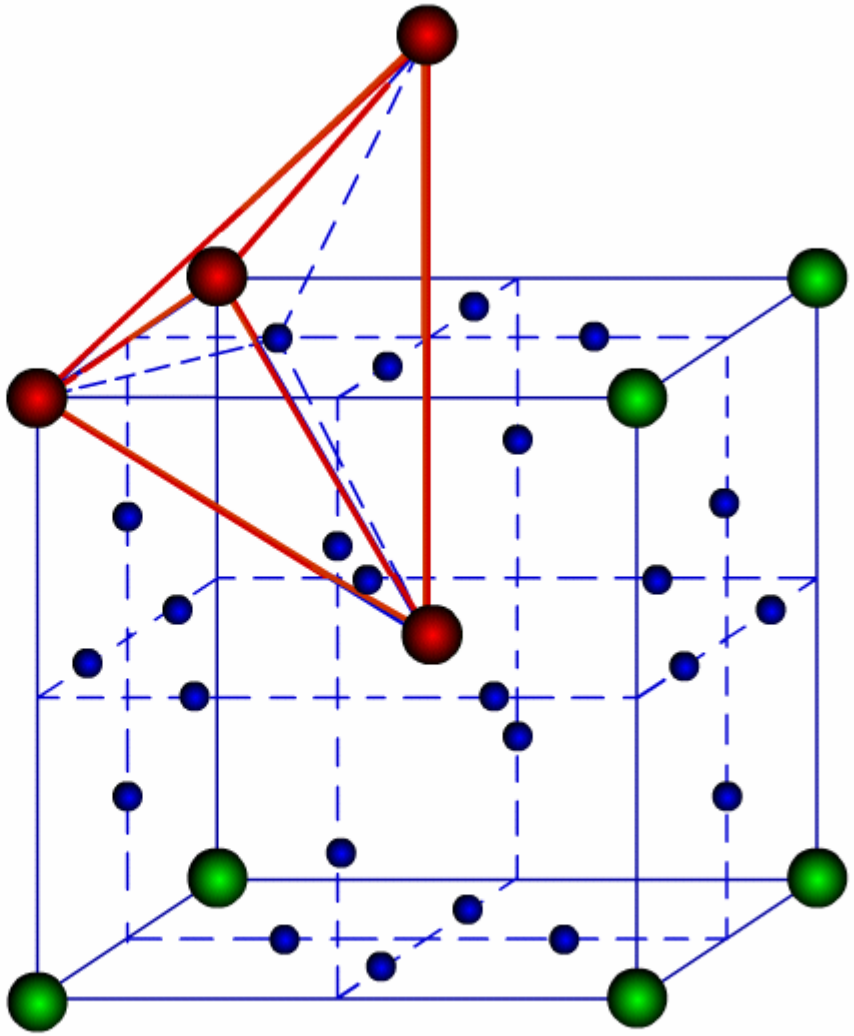
体心立方八面体间隙

返回

心立
方体

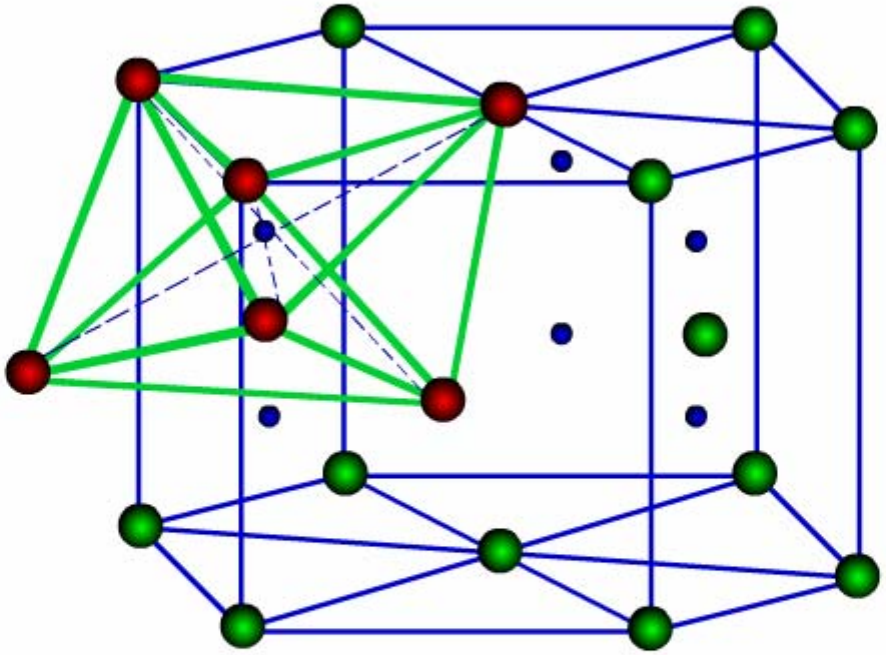
play movie

Stop movie



体心立方四面体间隙

返回

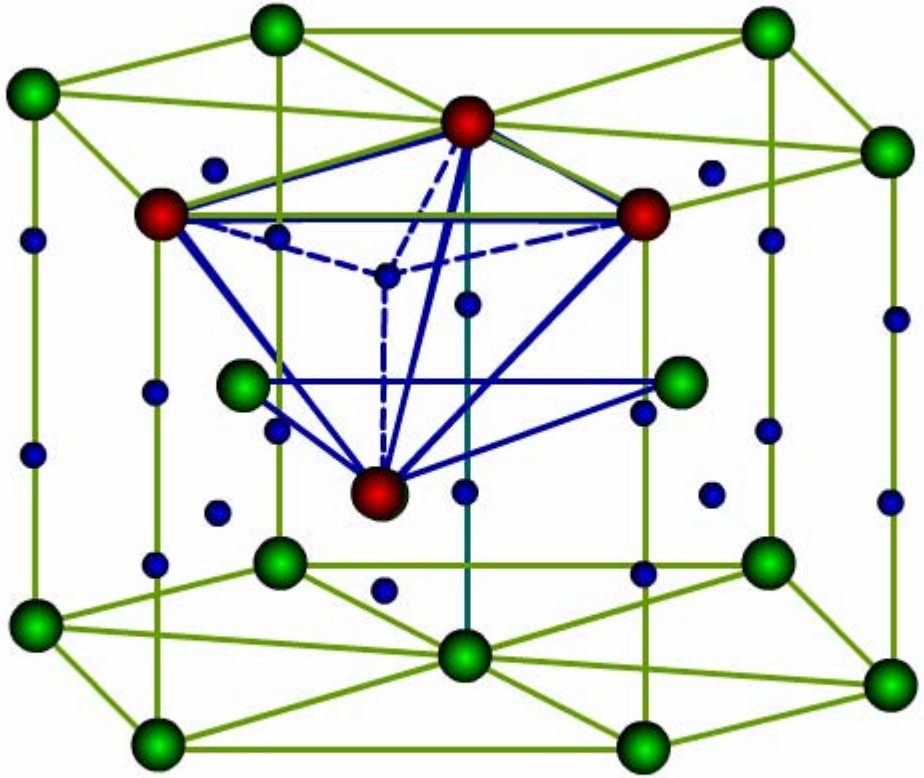


密排六方八面体

play movie　　Stop movie

密排六方八面体间隙

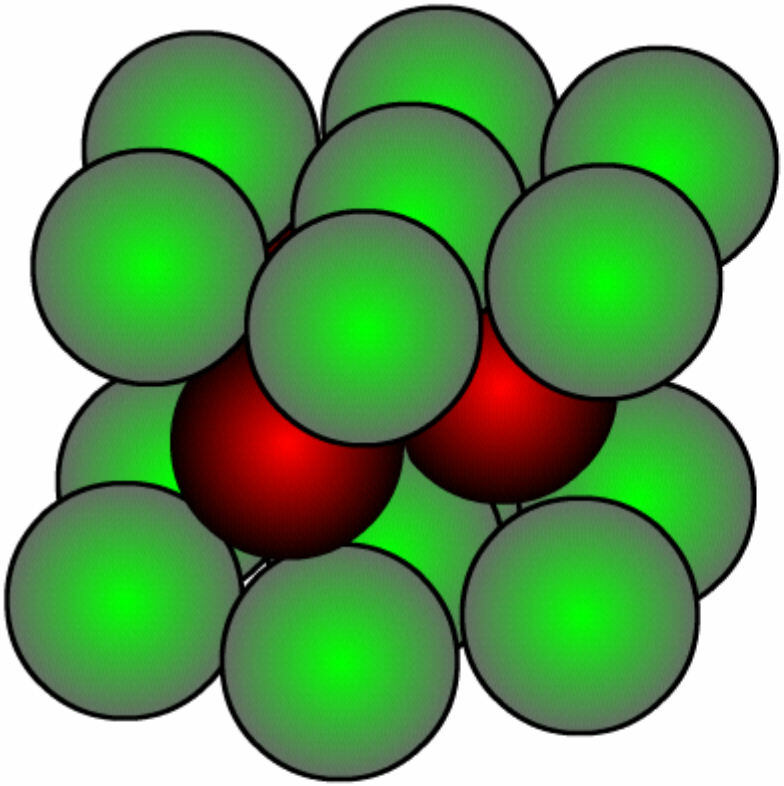
返回

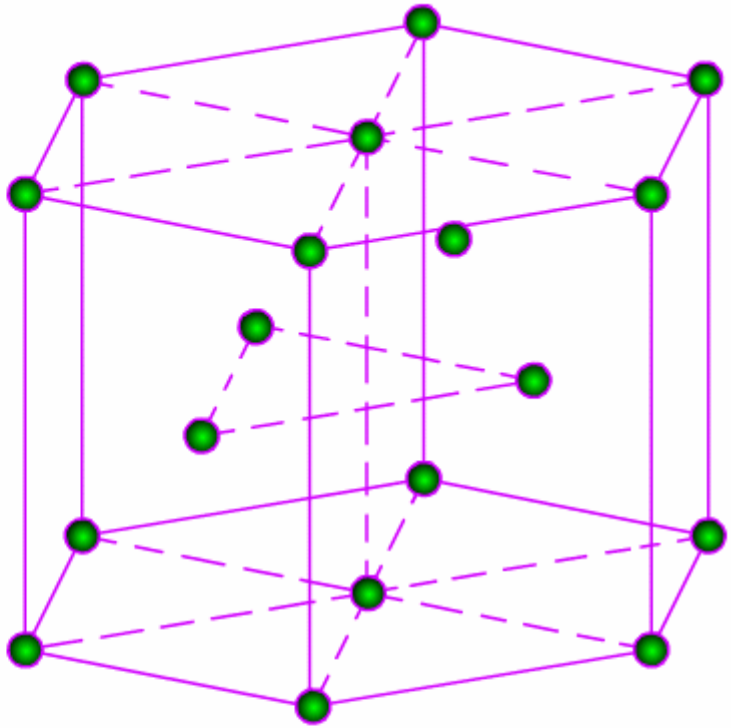


密排六方四面体间隙

密排六方四面体间隙

返回



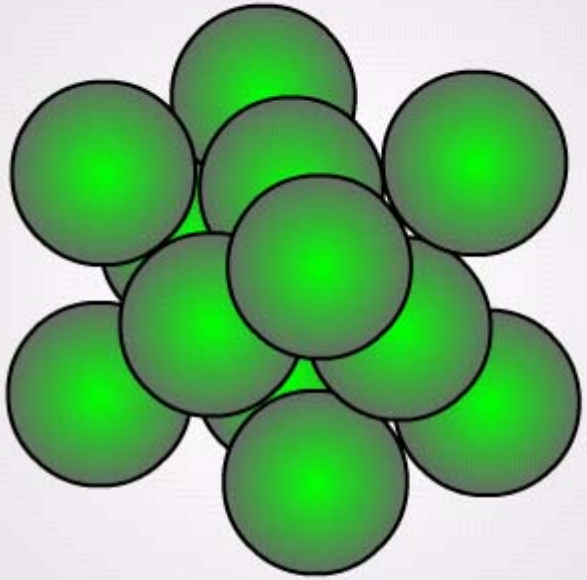


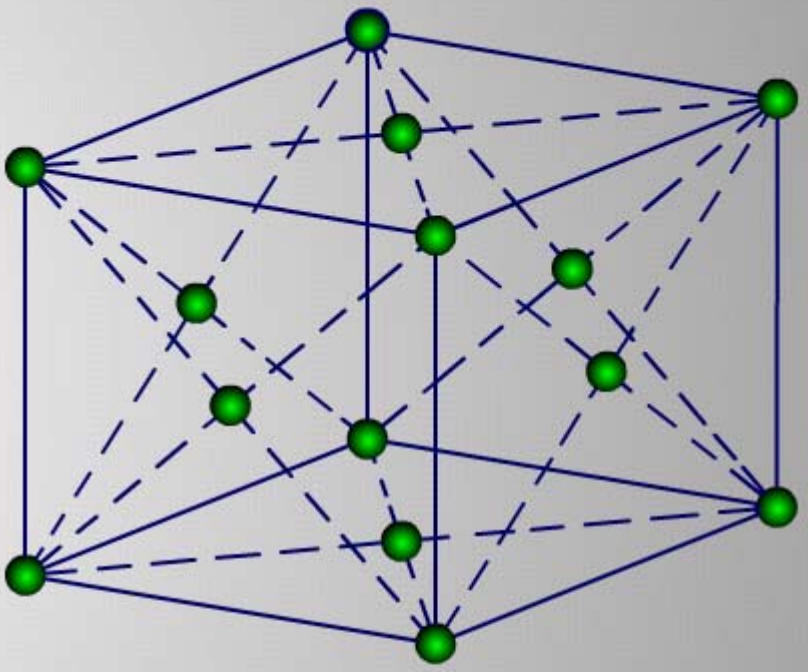
密排六方晶体结构

play movie　　Stop movie

密排六方结构

返回



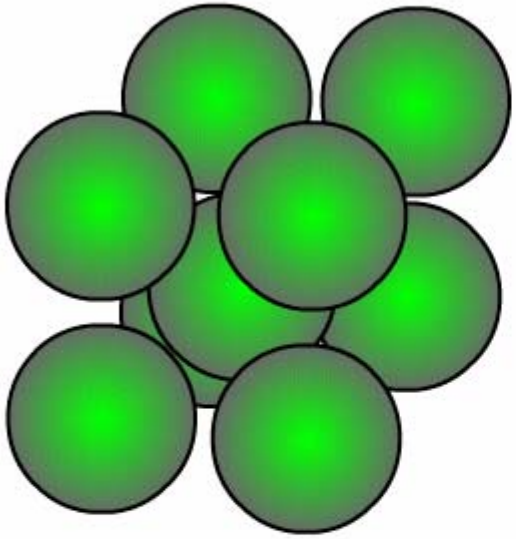


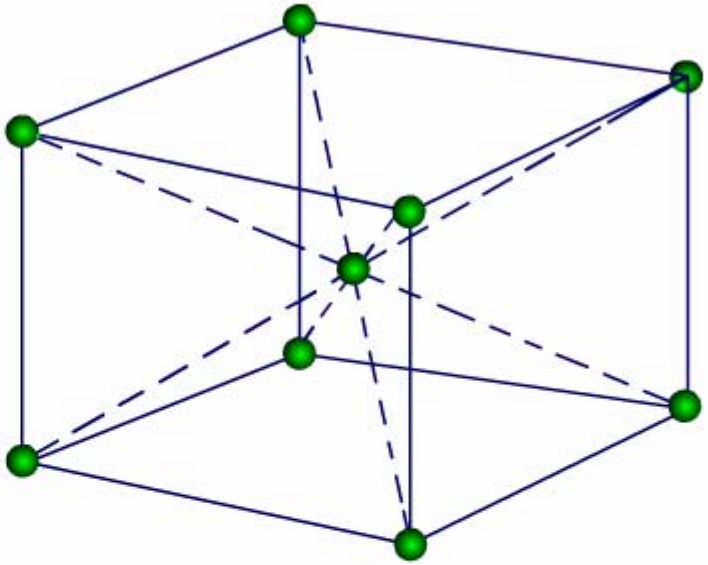
面心立方晶体结构

play movie　　Stop movie

面心立方结构

返回



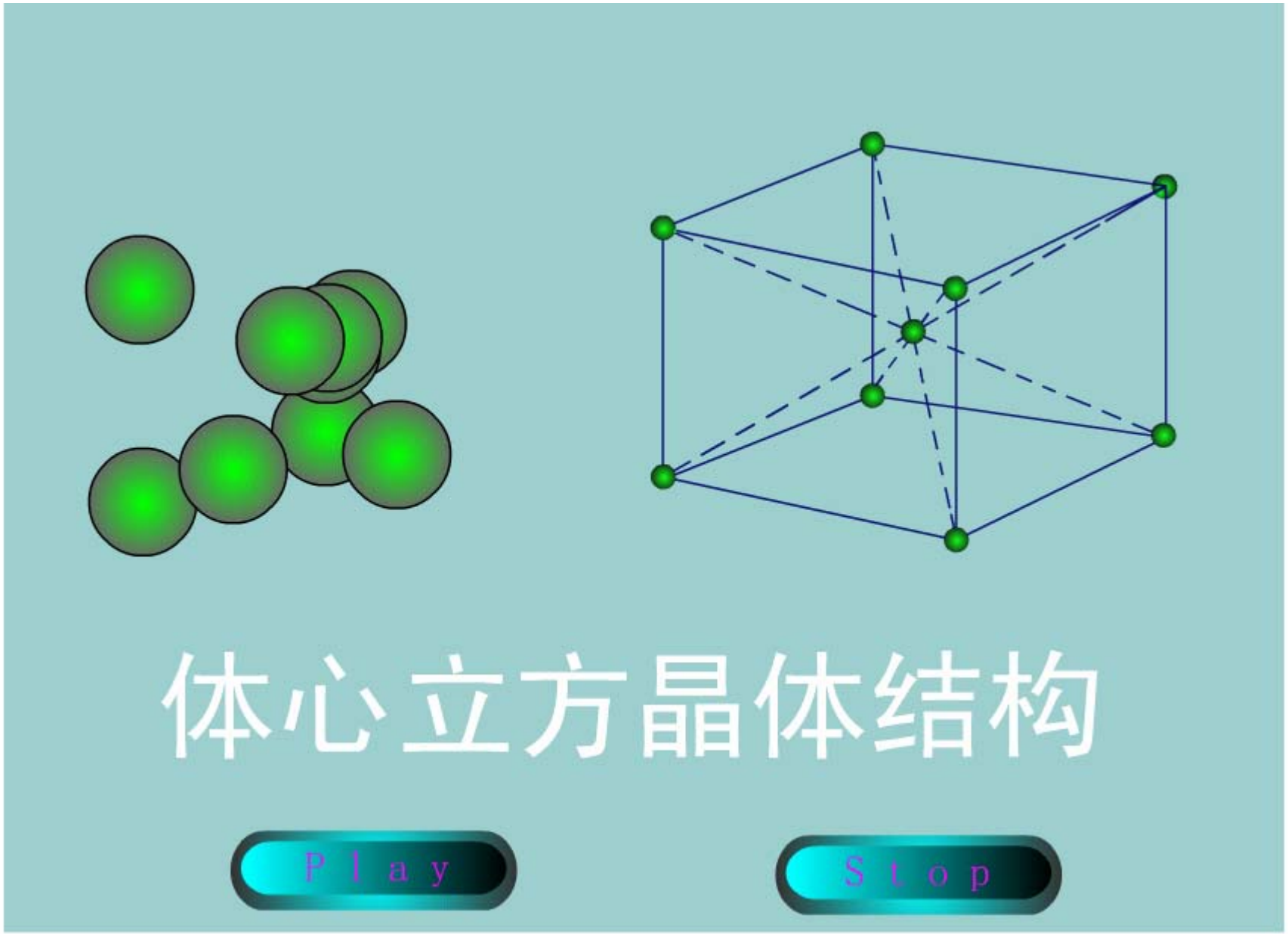


体心立方晶体结构

play movie　　Stop movie

体心立方结构

下页　返回



体心立方结构

返回

课间休息

返回本章　返回首页

第三节 离子晶体的结构

离子键：正负离子静电引力相互结合起来的结合键 。

共价键：相邻原子通过共用一对或几对价电子使各原子的外层电子结构成为稳定的八电子层结构，这种结合键即为共价键。

金属键：各原子都贡献出共价电子而变成外层为八电子层的金属正离子，这些价电子在金属正离子之间自由地运动，成为若干离子实相关的电子，从而把金属结合起来，这就是金属键结合的金属晶体。

一次键：结合力较强的离子键、共价键和金属键

二次键：结合力较弱的分子键和氢键

- 各种晶体的性能

金属晶体：以金属键结合的晶体即为金属晶体。金属晶体具有较好的塑性、任性，有一定的熔点；具有良好的导电性、导热性，有金属光泽；具有正的电阻温度系数。

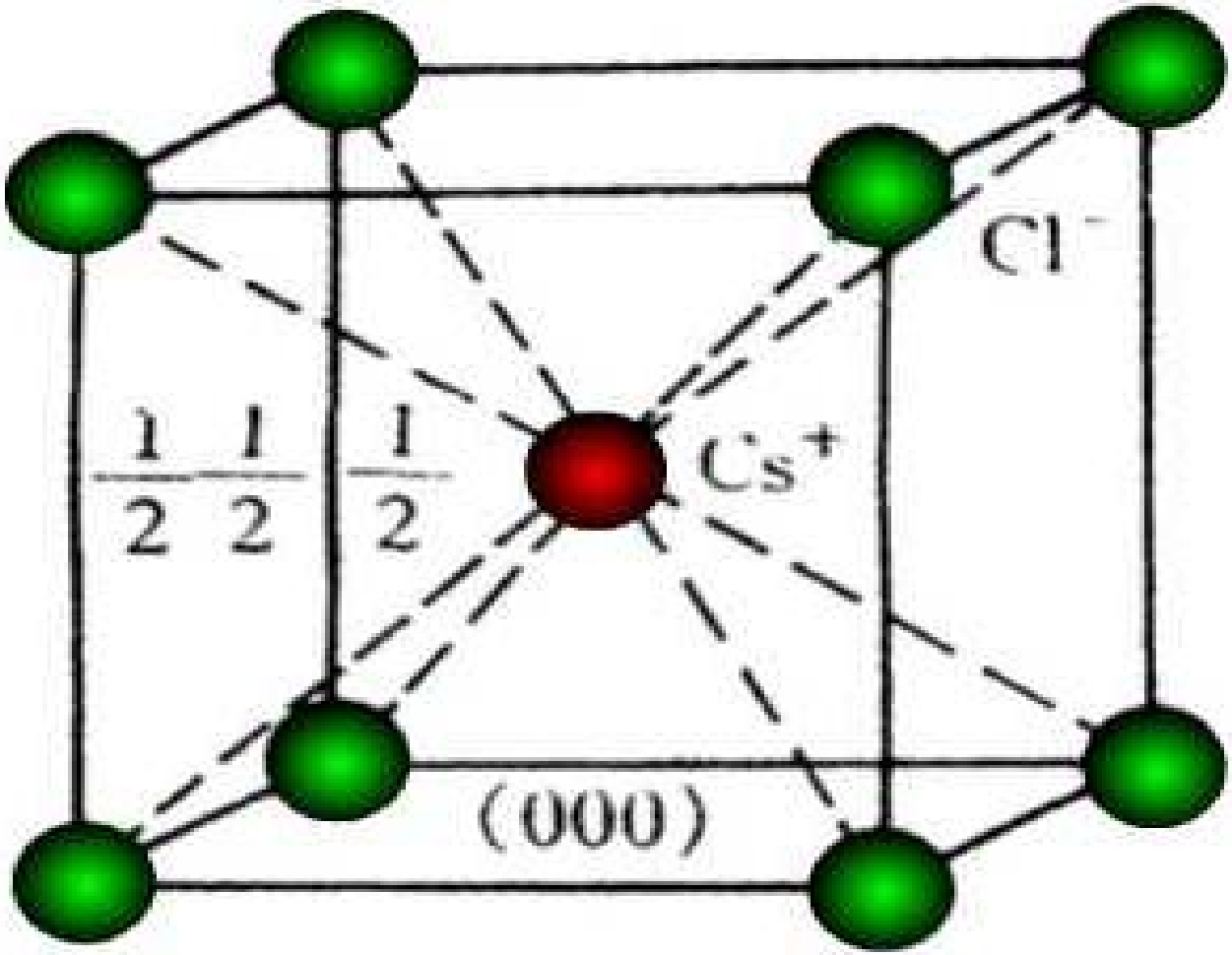
离子晶体：以离子键结合的晶体即为离子晶体。离子晶体具有硬度高、强度大、熔点和沸点高、热膨胀系数较小、脆性大、绝缘和透明等特性,如**NaCl**型、**CsC**型、立方**ZnS**、**CaF_2**型、六方**ZnS**等 。

图

一、离子晶体的主要特点

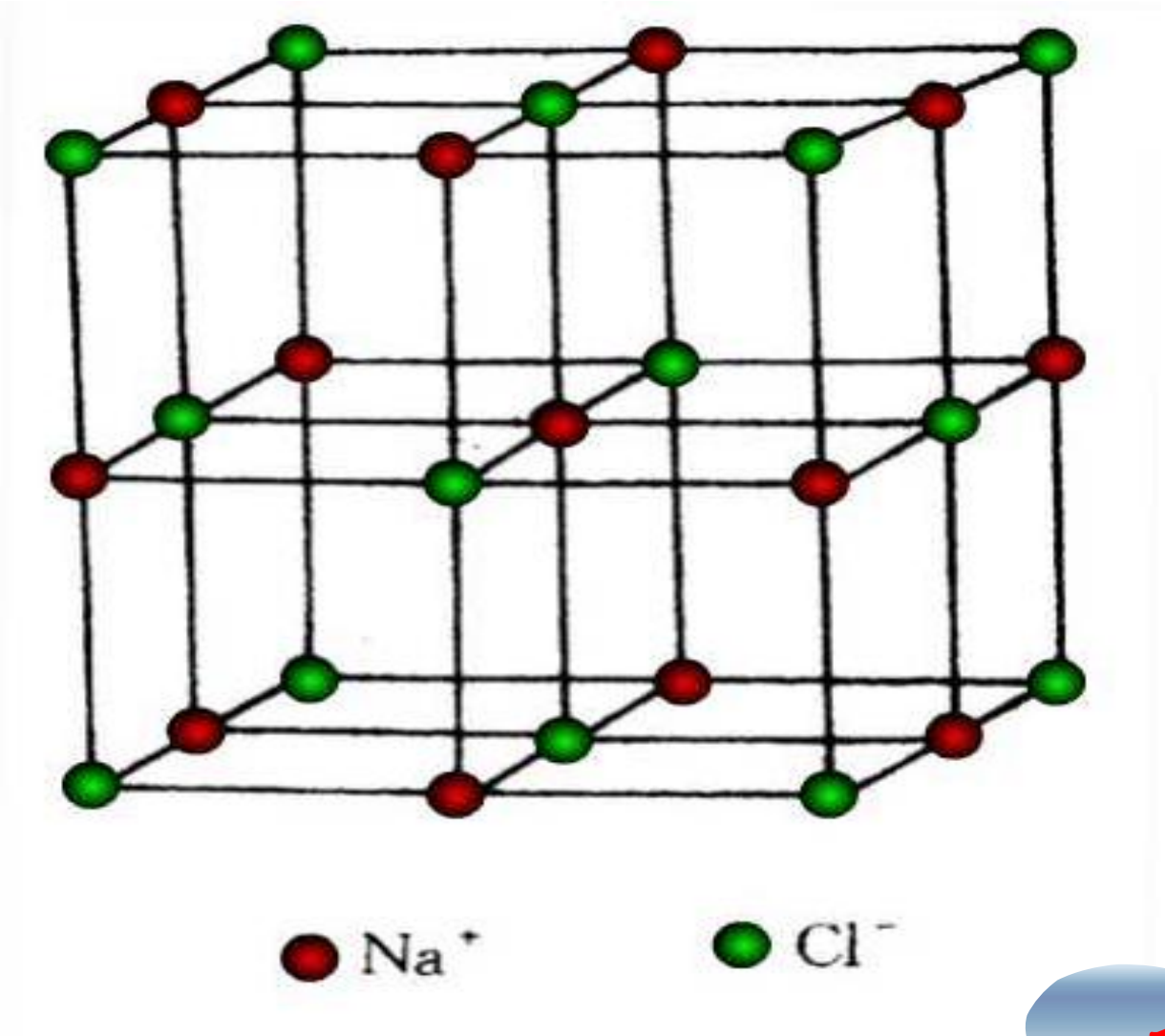
离子晶体是由正负离子通过离子键按一定方式堆积起来而形成的。离子晶体的硬度高、强度大、溶点和沸点高、热膨胀系数

后退 下页



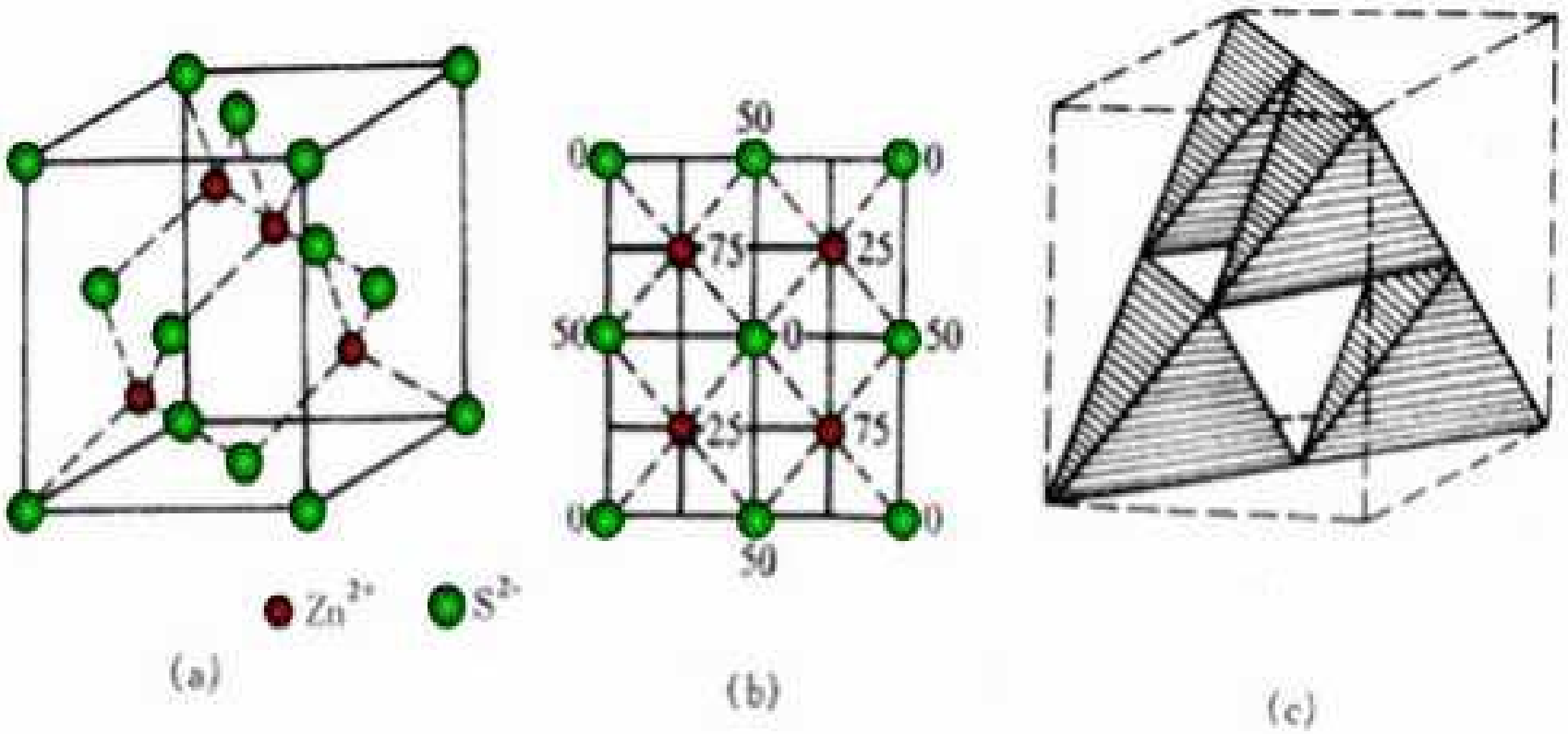
CsCl型

返回



NaCl型

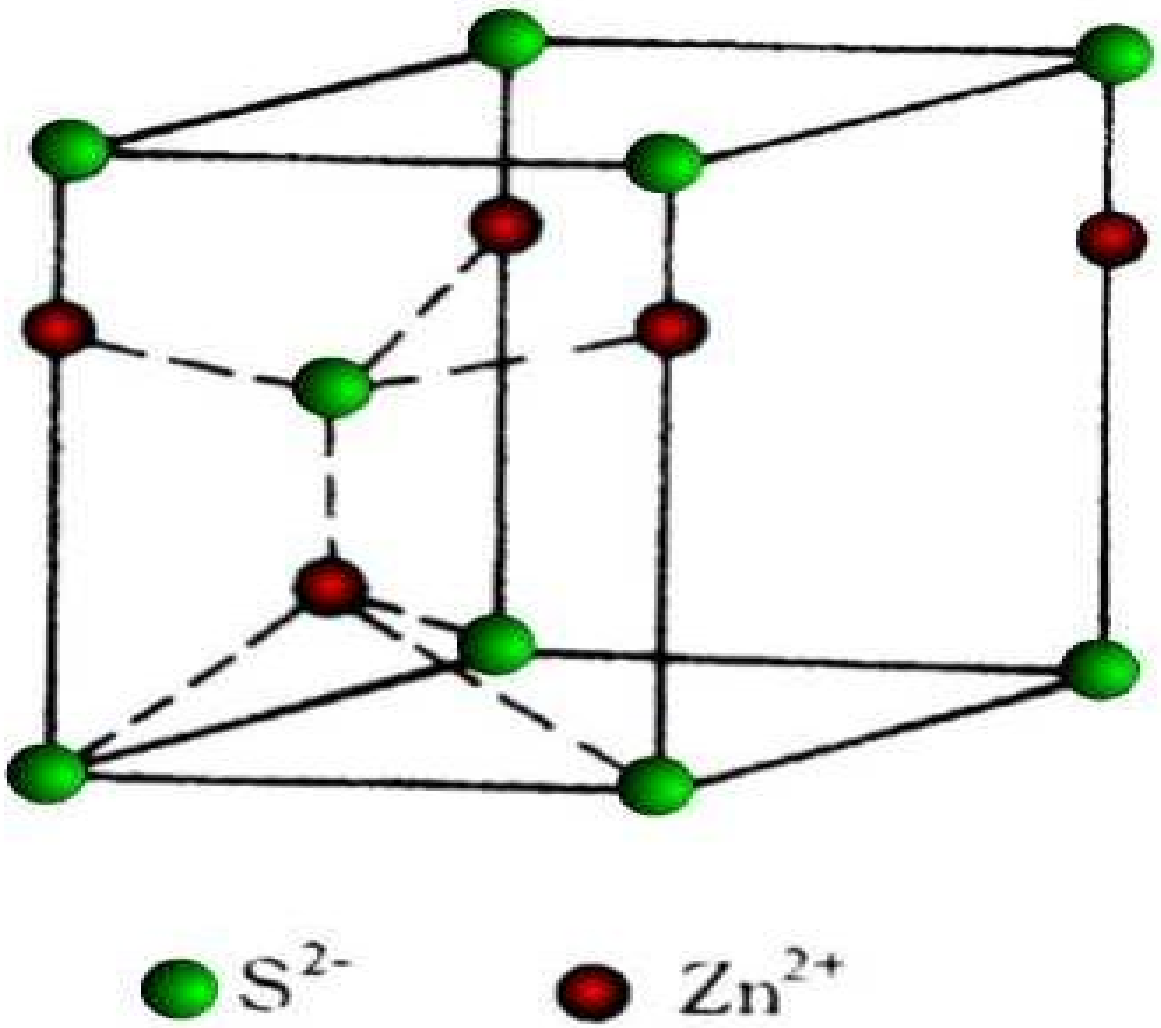
返回



(a) 晶胞结构 (b) (001)面上的投影图 (c) 多面体图

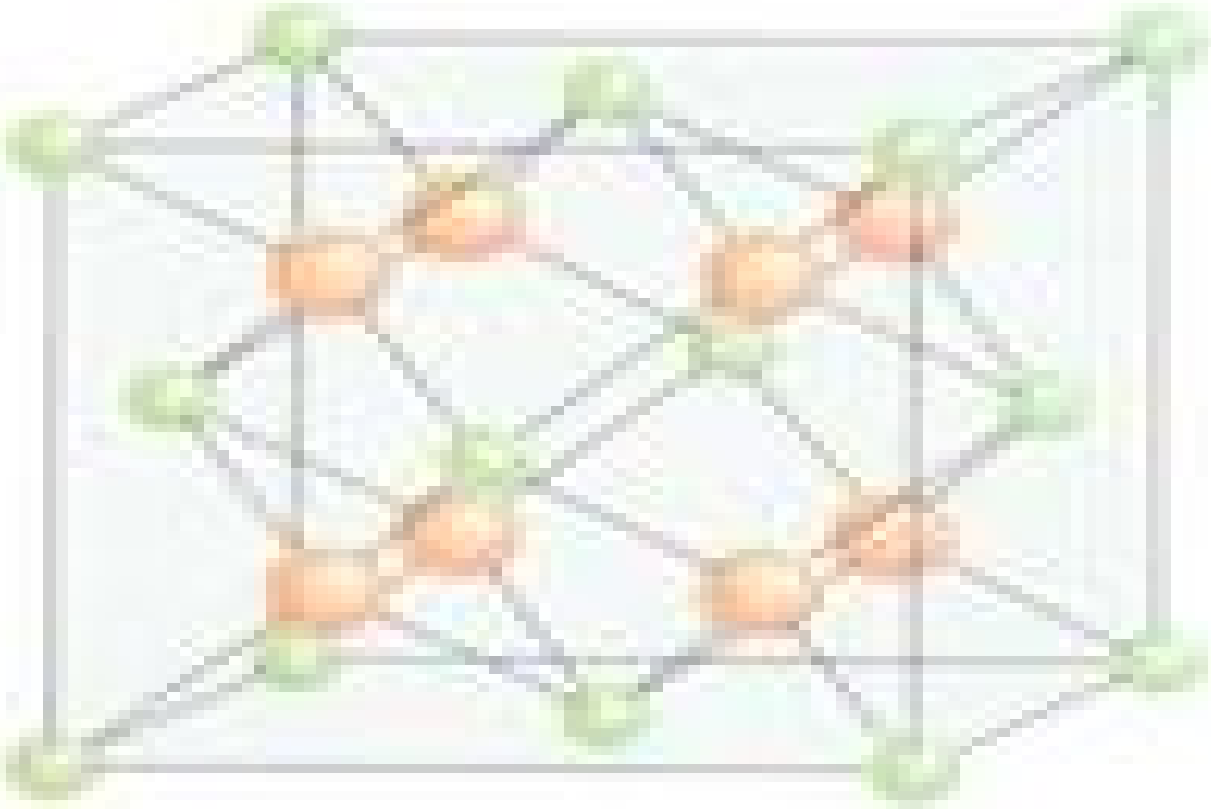
立方ZnS型

返回



六方ZnS型

返回



CaF_2 晶体结构

CaF_2型

返回

小，但脆性大；有良好的绝缘性；典型的离子晶体往往是无色透明的。

二、离子半径、配位数和离子的堆积

（1）离子半径　指从原子核中心到最外层电子的平衡距离。一般所了解的离子半径是指离子在晶体中的接触半径，即以晶体中邻近的正负离子中心的距离作为正负离子半径之和。正负离子间的平衡距离R0等于球状正离子的半径R+与球状负离子半径R-之和。

（2）配位数　　正负离子的配位数主要取决于正、负离子的半径比，根据半径比选取不同的配位数。

（3）离子的堆积　　离子晶体通常看成是由负离子堆积成骨架，正离子则按其自身的大小，居留于相应的负离子空隙——负离子配位多面体中。

三、典型离子晶体的结构

见图

●几种典型的离子晶体与共价晶体的晶体结构

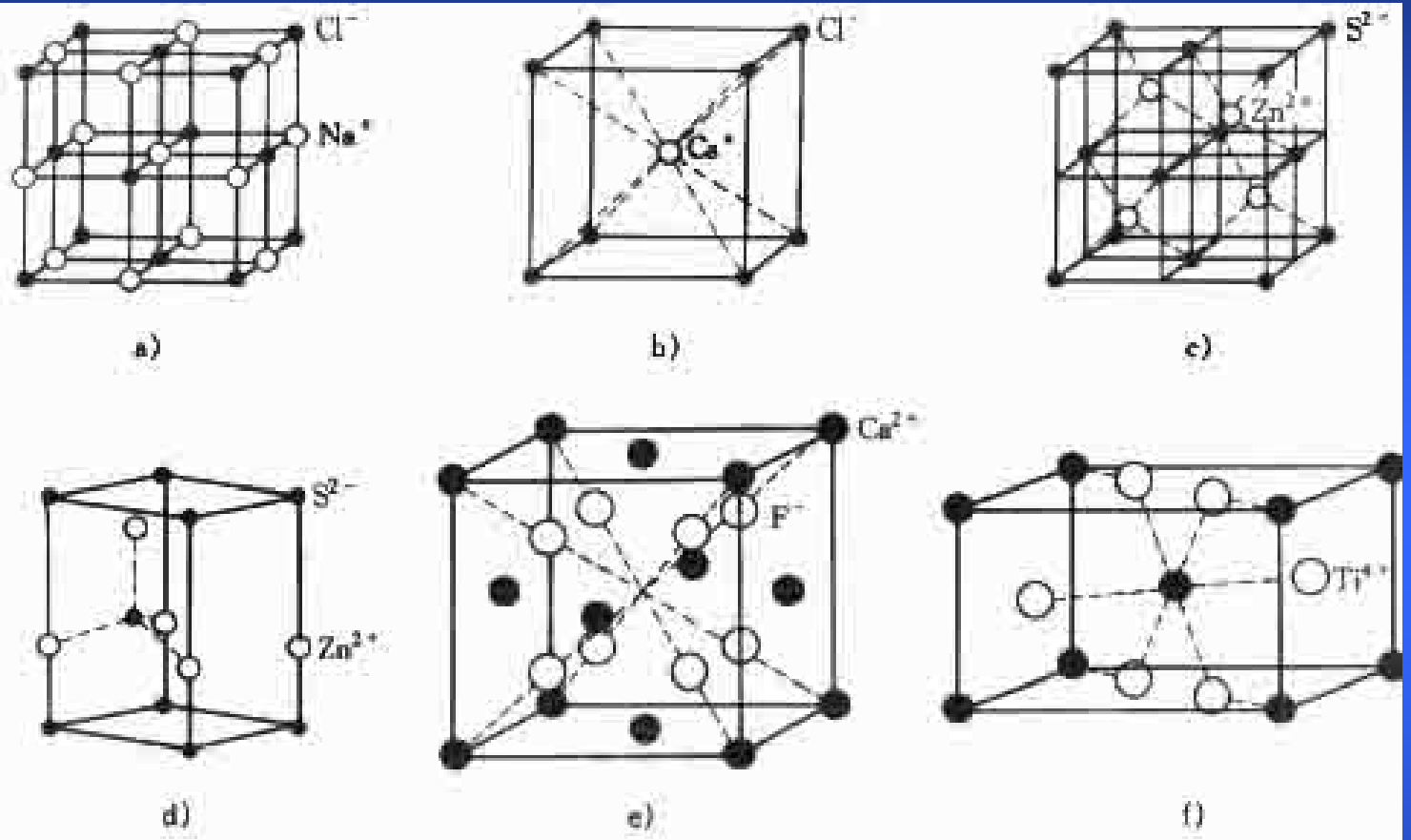


图 2-23 典型二元离子晶体的结构

a) NaCl 型 b) CsCl 型 c) 立方 ZnS 型 d) 六方 ZnS 型 e) CaF_2 型 f) 金红石 TiO_2 型

返回本章

第四节　共价晶体的结构

一、共价晶体的特点：

以共价键结合的晶体即为共价晶体。共价晶体具有强度高、硬度高、脆性大、熔点和沸点高、挥发性低、导电能力较差和结构稳定等特性，如金刚石型、**ZnS**型**(AB)**、**SiO_2**型**(AB_2)**。

二、典型共价晶体的结构

金刚石的结构见图**2-25**

白硅石的结构见图**2-26**

后退　下页

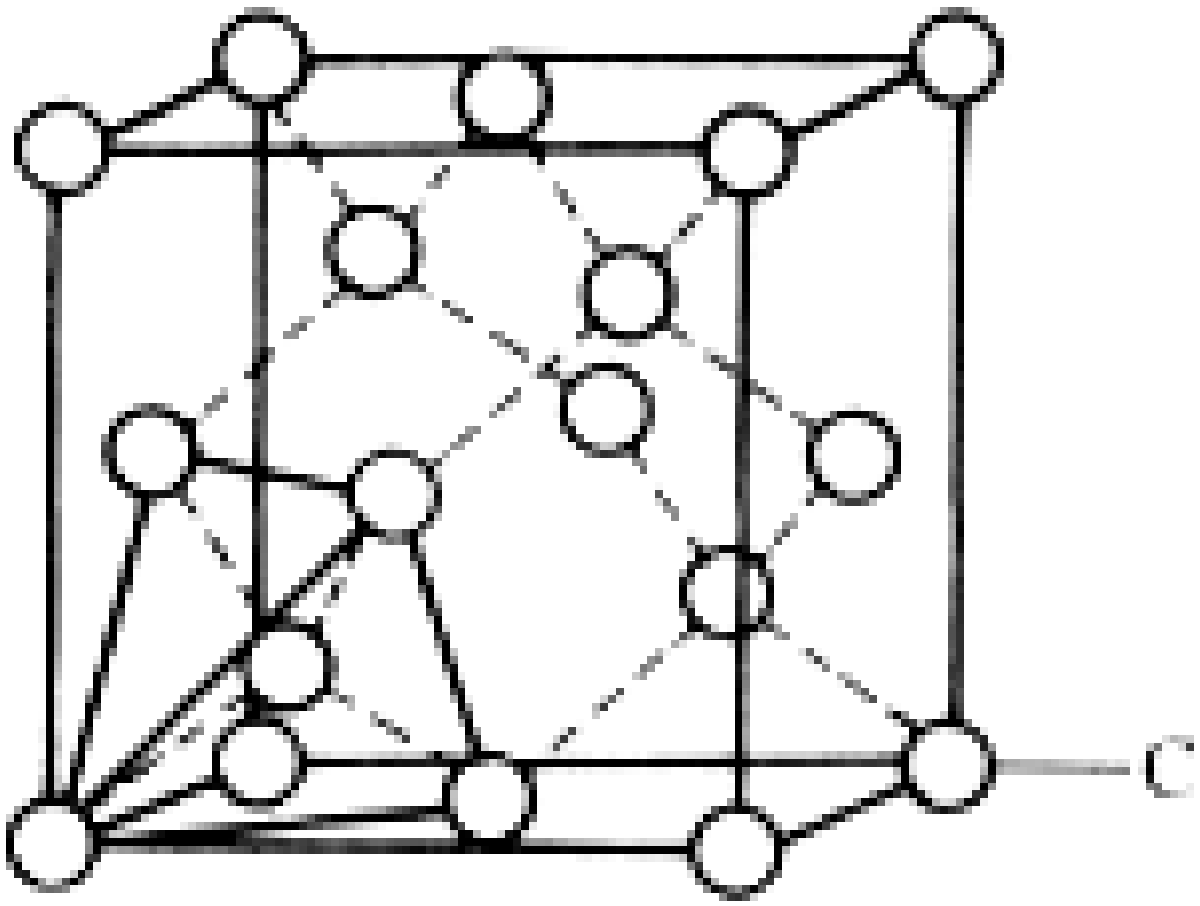


图 2-25　金刚石的结构

返回

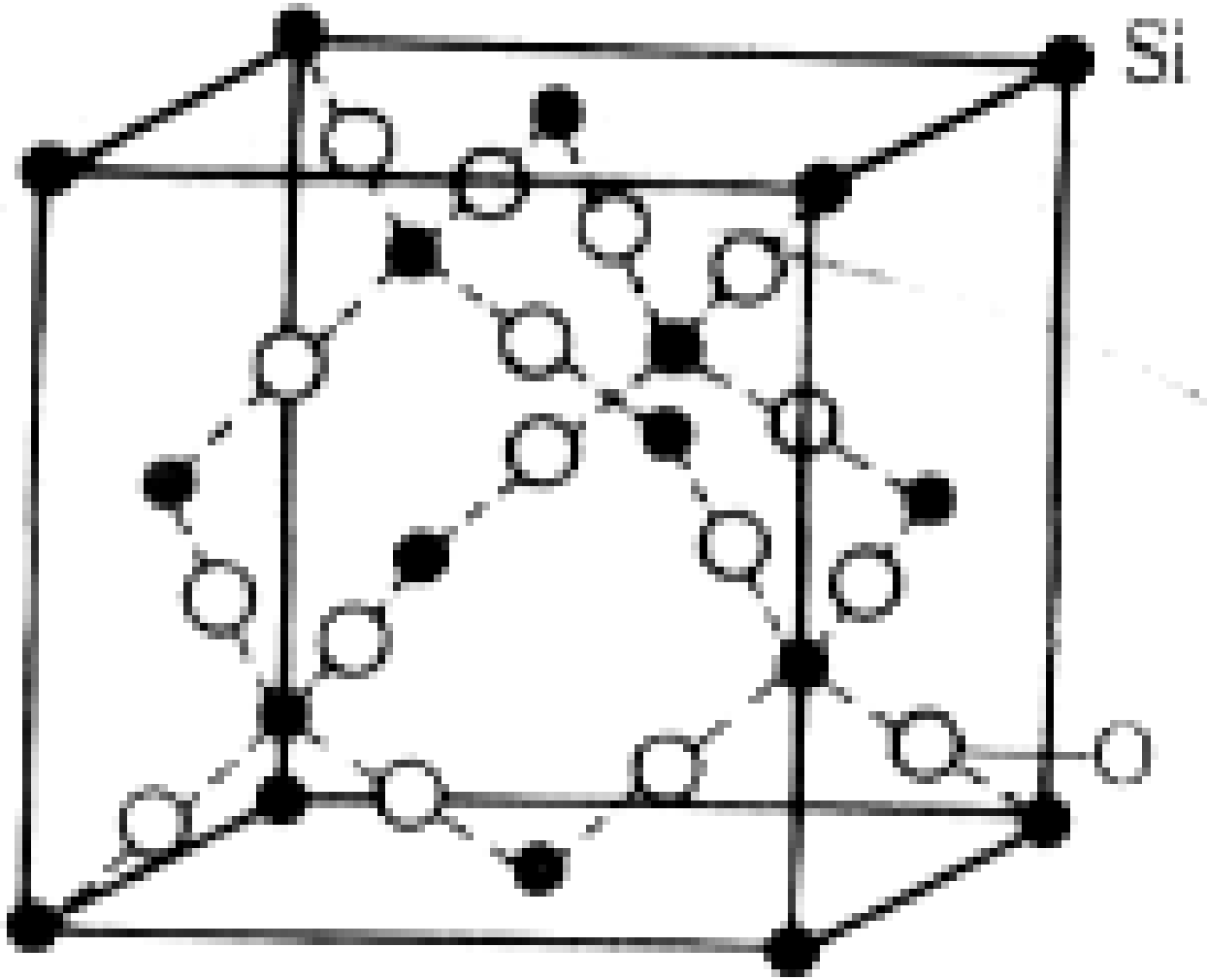


图 2-26　白硅石（SiO_2）的结构

返回

●陶瓷材料

金属与非金属元素之间的化合物所构成的多晶体固体材料。

陶瓷材料
- 离子晶体（MgO、Al_2O_3）
- 共价晶体（Si_3N_4、SiC）

●硅酸盐的晶体结构

◆硅酸盐的基本结构单元——硅酸根（SiO_4^{4-}）四面体。

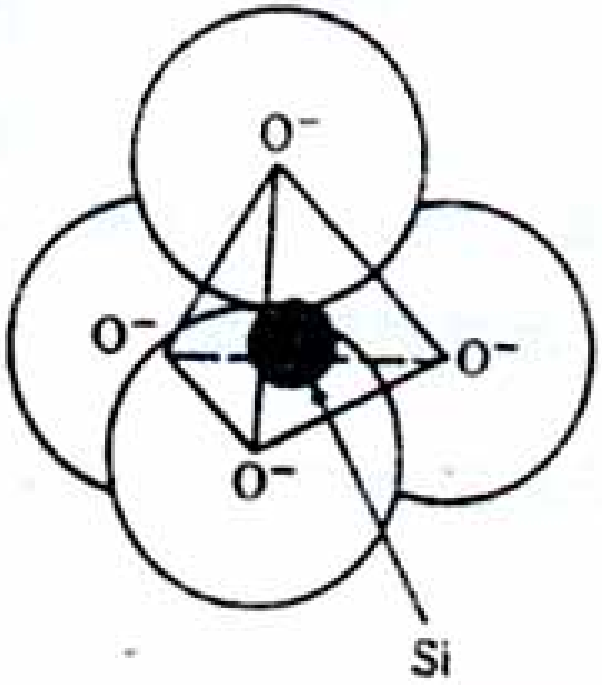


图 3.10 SiO_4^{4-} 四面体

后退

下页

◆硅酸盐结构

<u>岛状结构单元</u>：当一个个SiO_4^{4-}四面体通过与其它正离子连接在一起时，就形成了岛状的硅酸盐结构。

<u>双四面体结构单元</u>：当硅酸盐中的SiO_4^{4-}四面体不是孤立存在，而是通过共用一个或更多的O^{2-}离子而连接在一起。

<u>环状结构单元</u>：当每个SiO_4^{4-}四面体有两个顶角的氧离子为相邻两个四面体共有时，就会形成环状单元。

<u>链状结构单元</u>：环状结构单元包含无穷多的四面体，形成无限伸长的直链状。

<u>层状结构单元</u>:当每个**SiO44-**四面体同一个平面**3**个顶角的氧离子分别为**3**个相邻四面体所共有时，就会形成层状结构单元。

后退 下页

◆硅酸盐结构特点

结构中Si^{4+}键，而它们是通过连接起来的;

结构是以硅氧四面体为结构的基础;

每一个只能连接2个硅氧面体;

硅氧四面体只能共顶连接，而不能共棱和共面连接。

后退 下页

本章思考题

1.晶体结构与空间点阵的异同？

2.全面理解晶系、布拉菲点阵、晶向与晶面指数、晶带、晶面间距得概念？

3.三种典型金属的晶体结构。

4.离子晶体与共价晶体有哪些特性？

课间休息
返回本章首页
返回目录

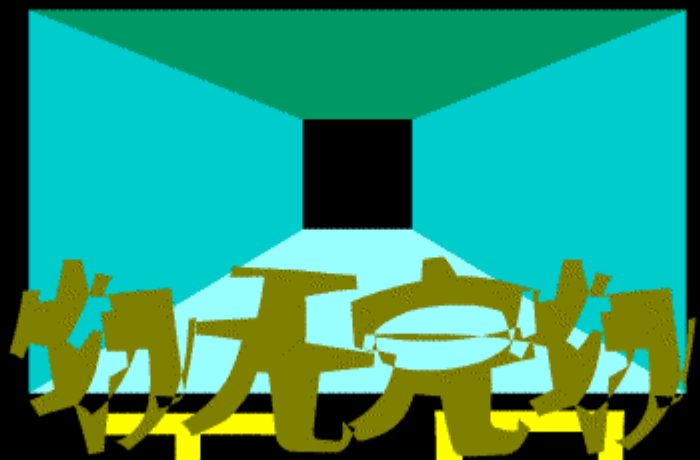
名词解释：
晶体结构：指晶体中的原子、离子或分子的具体排列。
空间点阵：由几何点在三维空间作周期性的规则排列所形成的三维阵列。
配位数：晶体结构中任一原子周围最邻近且等距离的原子数（CN）。
致密度：晶体结构中原子体积占总体积的百分数（K），如以一个晶胞来计算，则致密度就是晶胞中原子体积与晶胞体积之比值即 $K=n\upsilon/V$ 式中，n 是一个晶胞中的原子数；υ 是一个原子的体积，$\upsilon=(4/3)\pi r^3$；V 是晶胞的体积。三种典型晶体结构的配位数和致密度见
晶带：—相交和平行于某一晶向直线的所有晶面的组合，此直线叫晶带轴，晶带中的晶面称为共带面。（两个定律）

晶向——连接晶体中任意原子列的直线方向
晶向指数确定的步骤

1.建立坐标系，令坐标原点在待标晶向上
2.找出该晶向上除原点以外的任意一点的坐标 x，y，z
3.将 x,y,z 化成互质整数 u,v,w
4.将三数置于中括号内，就得到晶向指数[u v w]

晶面指数是表示晶体中点阵平面的指数，由晶面与三个坐标轴的截距值所决定。
（1）建坐标　　图 2-6 所示，以晶胞的某一阵点为原点，以过原点的晶轴为坐标轴，以点阵常数 a、b、c 为三个坐标轴的长度单位，建立坐标系。应注意坐标原点的选取应便于确定截距，且不应选在待定晶面上。

晶面: 晶体中原子组成的平面。
晶面指数：表示晶体中点阵平面的指数，由晶面与三个坐标轴的截距值所决定。
（1）建坐标　　图 2-6 所示，以晶胞的某一阵点为原点，以过原点的晶轴为坐标轴，以点阵常数 a、b、c 为三个坐标轴的长度单位，建立坐标系。应注意坐标原点的选取应便于确定截距，且不应选在待定晶面上。



金无足赤

第四章 晶体缺陷

- 概述
- 点缺陷
- 位错的基本概念
- 位错的能量与交互作用
- 晶体中的界面

概 述

- 晶体缺陷
  - 点缺陷
    - 空位
    - 间隙原子与杂质原子
  - 线缺陷:位错
    - 刃型: $\vec{t} \perp \vec{b}$
    - 螺型: $\vec{t} \parallel \vec{b}$
    - 混合型: $\vec{t} \wedge \vec{b}$
  - 面缺陷
    - 界面
      - 晶界
      - 亚晶界
      - 孪晶界
      - 相界
    - 表面
    - 堆垛层错

前边讨论的大都是理想的晶体结构，在理想的晶体结构中，所有的原子都处于规则的晶体学位置上，也就是平衡位置上。但人们很早就发现在实际晶体中，并不是那麽完整无缺的，原子的排列不可能绝对规则和完整，总是存在着偏离完整性的区域，对此称为晶体缺陷。根据晶体缺陷的几何形态特征，一般将它分为三类：点缺陷、线缺陷和面缺陷。

（1）点缺陷　它在三维空间各方向上尺寸都很小，亦称为零维缺陷，如空位间隙原子和异类原子等。

（2）线缺陷　亦称一维缺陷，在两个方向上尺寸很小，主要是位错。

（3）面缺陷　在空间一个方向上尺寸很小，另外两个方向上尺寸较大的缺陷，如晶界、相界等。

第一节 点缺陷

一． 点缺陷类型

●空位，间隙原子：肖脱基空位及间隙原子、弗兰克缺陷（图）

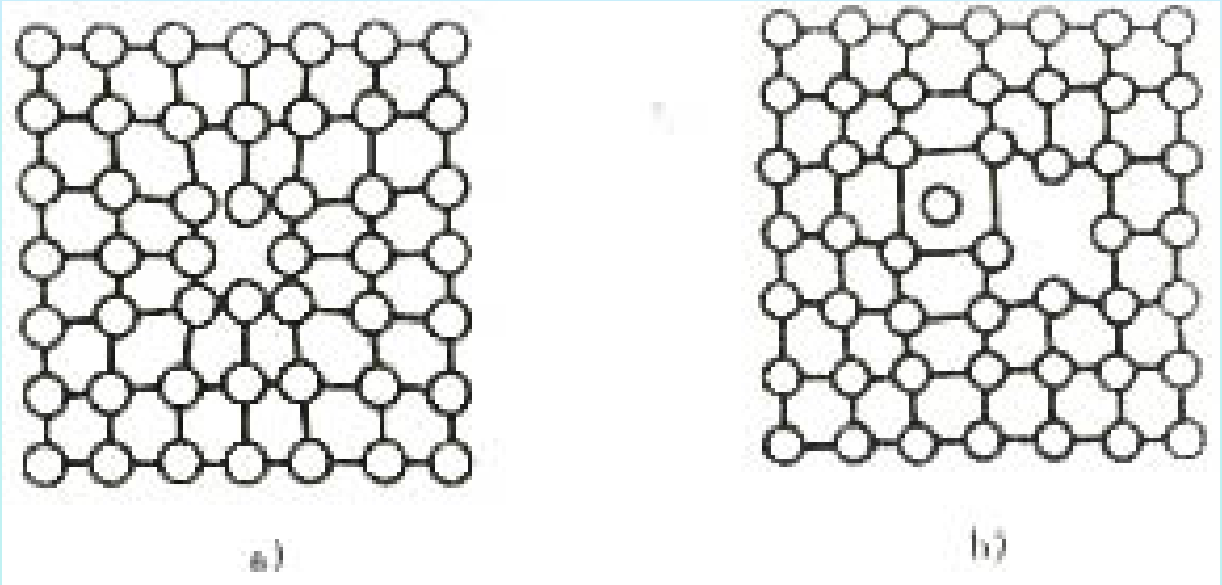
二、点缺陷的产生

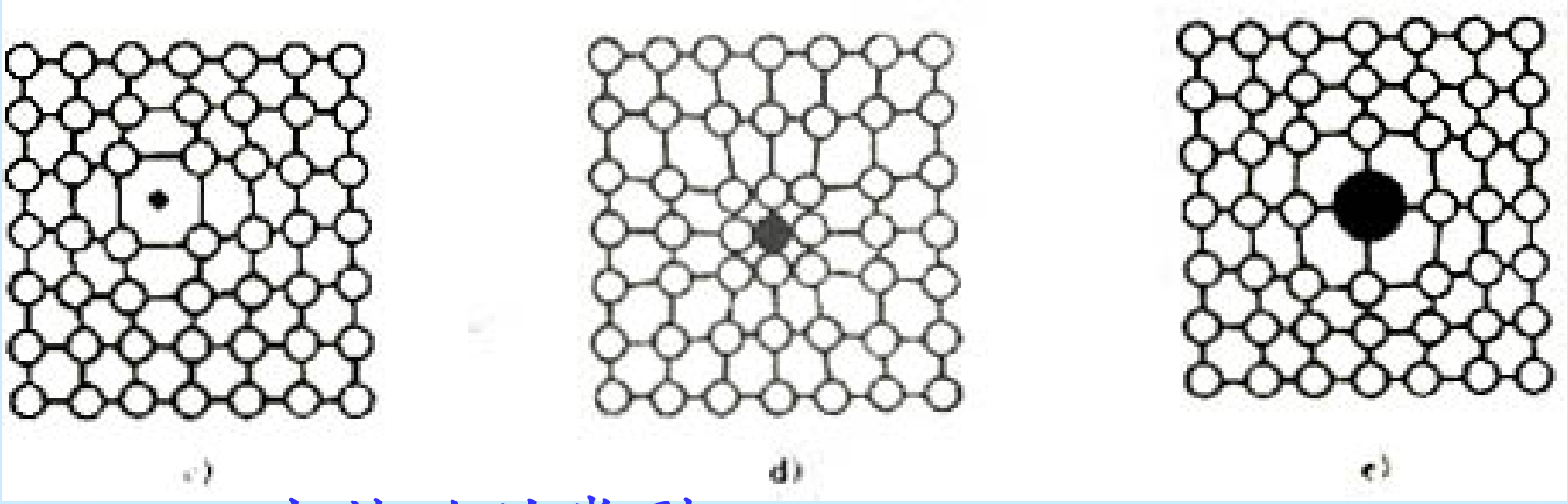
1、平衡点缺陷及其浓度

●空位及间隙原子在热力学上是平衡浓度为：

$$\frac{n_e}{N} = A \cdot \exp\left(-\frac{u}{kT}\right) = Ce$$

上页 下页





点缺陷的类型

其中Ce为某一种类型点缺陷的平衡浓度，*N*为晶体的原子总数，*A*为材料常数，*T*—热力学温度，*k*—玻尔兹蔓常数，*u*—该类型缺陷的形成能。

熵值的增加随缺陷数量的变化是非线性的，（如图4-3）所示少量点缺陷的存在使熵增快速增加，继续增加点缺陷使熵增变化逐渐变缓。ΔU和ΔS这两项相反作用的结果使自由能变化ΔA

的走向如图4-3的中间曲线所示，先随晶体中缺陷数目的增多，自由能逐渐降低，然后又逐渐增高，这样体系中在一定温度下存在着一个平衡的点缺陷浓度，在该浓度下体系的自由能最低。也就是说由热振动产生的点缺陷属于热力学平衡缺陷，晶体中存在这些缺陷使自由能是降低的；相反，如果没有这些却陷，自由能反而升高。

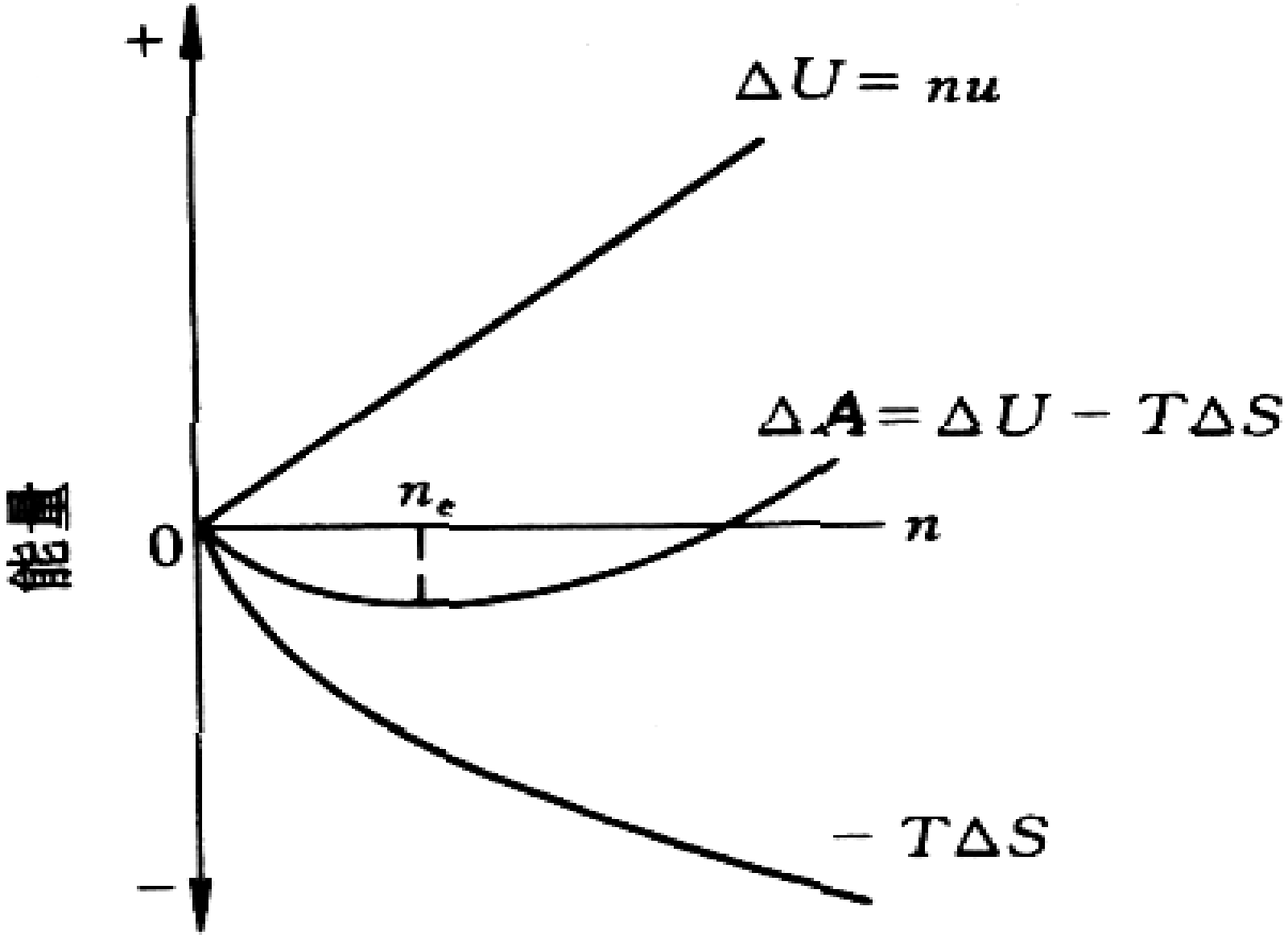


图 4-3　自由能随点缺陷数量的变化

返回

例题

Cu晶体的空位形成能$u_{v=}$0.9ev/atom或1.44*10^{-19}J/atom材料常数*A*取作1,*k*=1.38*10^{-23}.

计算:

1)在５００℃下，每立方米中的空位数目;

2) ５００℃下的平衡空位浓度 。

解：首先确定1m^{3}体积内原子Cu原子总数（已知Cu的摩尔质量M_{Cu}=63.54g/mol,500 ℃下Cu的密度为８.96*10^{6}g/m^3）.

$$N=\frac{N_0\rho_{cu}}{Mcu}=\frac{6.023\times10^{23}\times8.96\times10^{6}}{63.54m^3}$$

上页

下页

1)将*N*代入，计算空位数目*n*e

$$n_e = N \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{u_v}{kT}\right) = N \cdot \exp\left(-\frac{u_v}{kT}\right)$$

$$= 8.49 \times 10^{28} \cdot \exp\left(\frac{-1.44 \times 10^{-19}}{1.38 \times 10^{-23} \times 773} / m3\right)$$

$$= 1.2 \times 10^{23} / m^3$$

上页

下页

2)计算空位浓度

$$Ce = \frac{ne}{N}\exp\frac{-1.44\times10^{-19}}{1.38\times10^{-23}\times773}$$

$$= e^{-13.5}$$

$$= 1.4\times10^{-6}$$

即在５００°C时，每10^6个原子中才有１.４个空位。

上页　　下页

2、过饱和点缺陷的产生

有时晶体中点缺陷的数目会明显超过平衡值，这些点缺陷称为过饱和点缺陷。产生过饱和点缺陷的原因有高温淬火、辐照、冷加工等。

三、点缺陷及材料行为

空位和间隙原子的运动是晶体内原子扩散的内部原因，原子（或分子）的扩散就是靠点缺陷的运动而实现的。材料加工工艺中不少过程都是以扩散作为基础的，如改变表面

成分的化学热处理、成分均匀化处理，退火与正火、时效硬化处理、表面氧化及烧结等过程无一不与原子的扩散相联系，如果晶体中没有缺陷，这些工艺将无法进行。

点缺陷还可以造成金属物理性能与力学性能的变化。

①引起电阻的增加，晶体中存在点缺陷。

时破坏了原子排列的规律性，使电子在传导时的散射增加，从而增加了电阻。

②空位的存在使晶体的密度下降，体积膨胀。

③空位的存在及其运动是晶体高温下发生蠕变的重要原因之一。

④高温快速冷却时保留的空位，或经辐照处理后空位，这些过量空位往往沿一些晶面聚集，形成空位片，或它们与其他晶体缺陷发生交互作用，因而使材料强度有所提高，但同时也引起显著的脆性

第二节 位错的基本概念

一. 位错概念的引入

★**1926**年 **Frank**计算了理论剪切强度，与实际剪切强度相比，相差 3～4 个数量级，当时无法解释，此矛盾持续了很长时间 。

★**1934**年 **Taylor**在晶体中引入位错概念，将位错与晶体结构、晶体的滑移联系起来解释了这种差异 。

上 页　　下 页

★ **1939年 Burgers提出柏氏矢量b以表征位错的特征，阐述了位错弹性应力场理论。**

★**1947年 Cottrell发表了溶质原子与位错间交互作用的研究报告 。**

★**1950年 Frank and Reed同时提出了位错萌生机制。**

★ **1957年 公布了世界上第一张位错照片。**

★今天，位错理论已经成为塑性变形及强化的理论基础

二、位错类型

刃型位错

$\vec{\tau} \perp \vec{b}$

刃型位错原子模型

刃型位错的局部滑移

螺型位错

$\tau \parallel b$

晶体的局部滑移

螺型位错的原子组态

混合型位错：

$\vec{\tau} \wedge \vec{b}$

晶体的局部滑移

混合型位错的原子组态

上页 下页

螺型位错与刃型位错的区别

（1）螺型位错中不存在多余半原子面，而是垂直于位错线的原子平面发生了螺旋状的扭曲。

（2）螺位错线的**b**与其位错线相平行，而刃位错线的**b**与其位错线相互垂直，这是区别螺位错与刃位的主要依据。

（3）螺型位错可分为左螺型位错和右螺型位错，与正负刃位错不同，左右螺型位错是不能相互转化的，不管从哪个。

方向看，旋转的方向是不会变的。

刃型位错、螺型位错和混合位错在本质上的共同点:

（4）螺位错与刃位错的滑移运动有一个重要的差别，即刃位错有确定的滑移面

（1）它们都是线缺陷;

（2）它们都可以在外力的作用下发生滑移运动，而且运动的结果都是在位错线滑移过的区域之中，造成了上下两半晶

晶体整体相对位移过一个**b**的距离，这一点是非常重要的。

位错的易动性

据位错模型不难看出，晶体中有了位错，滑移就十分容易进行。由于位错处原子能量高，不太稳定，因此在切应力作用下原子很容易位移，把位错推进一个原子距离。（图**4-12**）

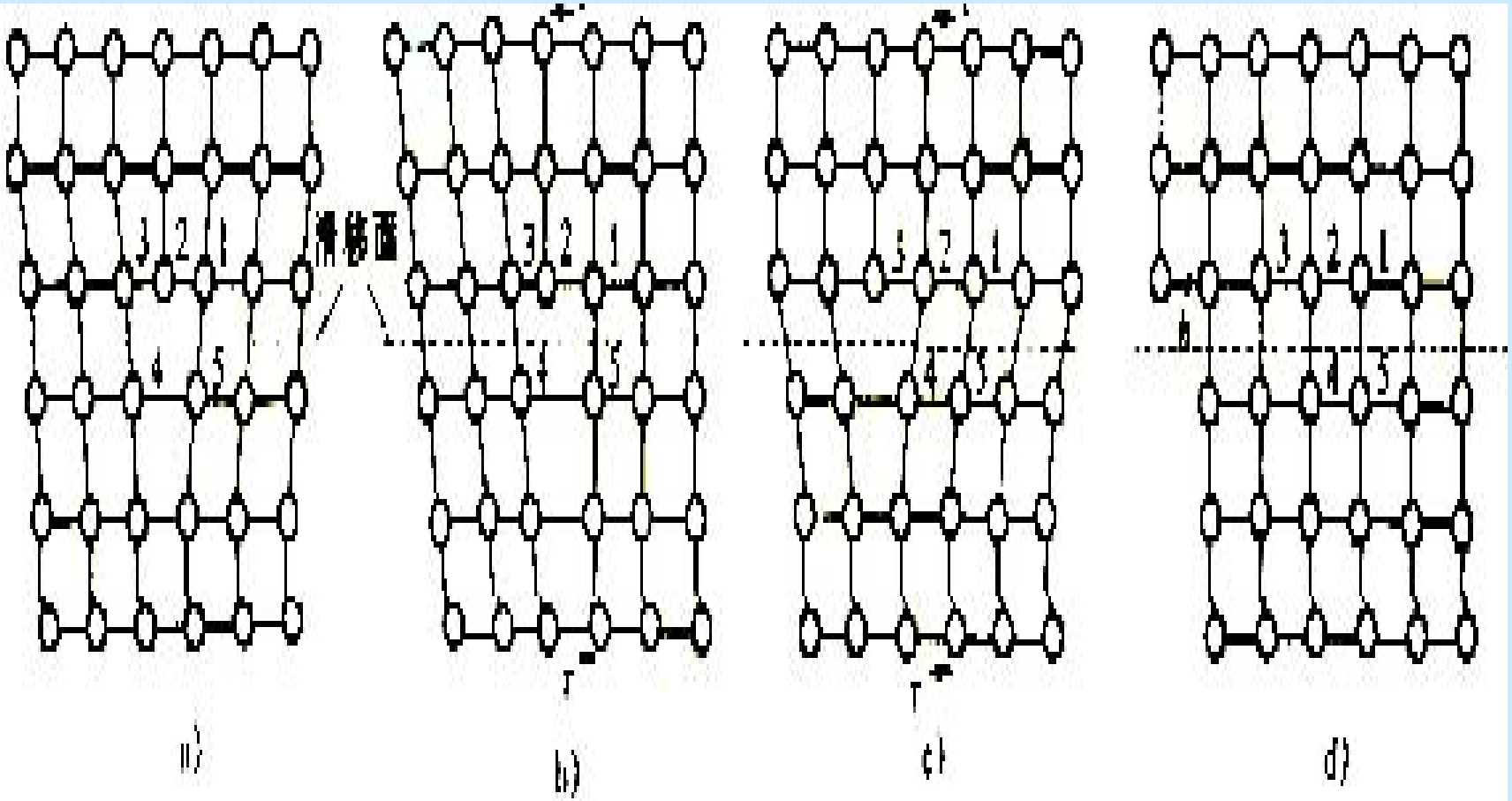


图 4-12 刃位错的滑移过程

上页 下页

位错就是按照这一方式逐渐前进，最终便离开了晶体，此时左侧表面形成了一个原子间距大小的台阶，同时在位错移动过的区域内，晶体的上部相对于下部也位移了一个原子间距。当很多位错移出晶体时，会在晶体表面产生宏观可见的台阶，使晶体发生塑性应变。显然按位错滑移的方式塑变要比两个相邻原子面整体相对运动容易得多，因此晶体的实际强度比理论强度低得多。

三. 柏氏矢量

后退 下页

●位错是b不为零的晶体缺陷，在完全晶体中做与含缺陷的晶体封闭回路相同的回路，终点指向始点的矢量即为b（柏氏回路）。

●柏氏矢量确定方法：图4-14

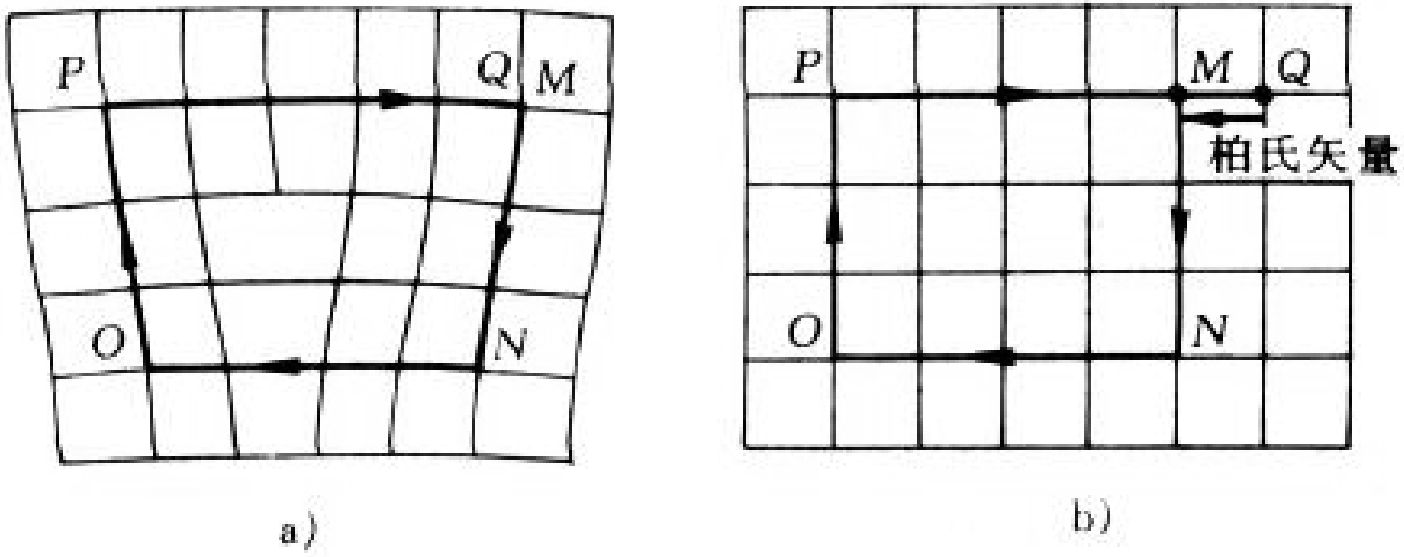


图 4-14 刃位错柏氏矢量的确定

a）含位错晶体的柏氏回路 b）理想晶体的柏氏回路

柏氏矢量的物理意义

一般认为它代表着位错中心晶格畸变的总和，这种表述有一定的道理，但比较含混且不易理解。其实把柏氏矢量的物理意义理解为该位错线运动后能够在晶体中引起相对位移量，这种表述十分明确，而且更能反映位错的本质问题，因为位错存在的意义不仅限于它是一种晶体缺陷引起了晶格的局部畸变，更重要的是它的运动会引起晶体的宏观形变。

柏氏矢量是一个十分重要的概念:

（1）一条位错线可以是弯曲的任意形状，因为位错线的各个部分可以是不同性质的位错，但是它们的柏氏矢量缺顶只有一个，处处相同。

（2）如果有几条位错线相交于一点，如果把所有位错线的方向都设定为指向交点（或相反），则每条位错线的**b**矢量之和为零。

●柏氏矢量表示方法

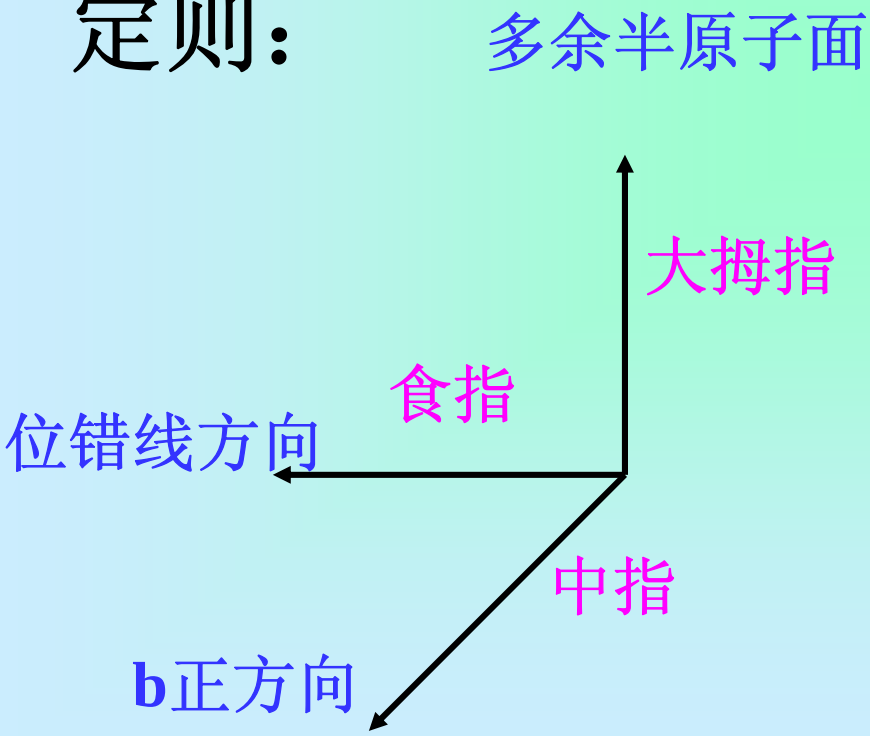
位错是柏氏矢量不为零的晶体缺陷

一般表达式： $\vec{b} = \frac{a}{n}\langle uvw \rangle$

模(即位错强度)： $\left|\vec{b}\right| = \frac{a}{n}\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$

上 页　　下 页

注：b矢量有大小，是一个原子间距，也有方向，它的方向与所选定的位错线的方向有关，一旦位错线的方向规定以后，b矢量的方向不能任意。可用右手定则：



上页 下页

四. 位错的运动

上页 下页

●思路：位错运动相当于位错的有力的结果，运用虚功原理，可得到作用于单位位错长度上的作用力的大小和方向 。

●作用在位错上的力
- 大小：$F = \tau b$
- 方向：$\vec{F} \perp \vec{t}$

●位错运动

- 刃型位错
  - 滑移
  - 攀移
- 螺型位错
  - 滑移
  - 交滑移

1、位错的滑移

位错的滑移是在切应力下进行的，只有当滑移面上的切应力分量达到一定值后位错才能滑移。刃、螺位错滑移特征的不同之处在于：

（1）开动位错运动的切应力方向不同，使刃型位错运动的切应力方向必须与位错线垂直；而使螺型位错运动的切应力方向却是与螺型位错平行的。

（2）位错运动方向与晶体滑移方向之间的关系不同，不论是刃型

或螺型，它们的运动方向总是与位错线垂直的，而位错通过后，晶体所产生的滑移方向就不同了，对于刃位错，晶体的滑移方向与位错运动方向是一致的，而螺位错引起的晶体滑移方向与位错运动方向垂直。

位错环的滑移特征，如图4-20，位错在滑移面上自行封闭形成位错环，位错环的柏氏矢量正好处于滑移面上，所以可以理解为

滑移面上圆形区域内沿着柏氏矢量方向局部滑移，位错环就是滑移区与未滑移区的边界。

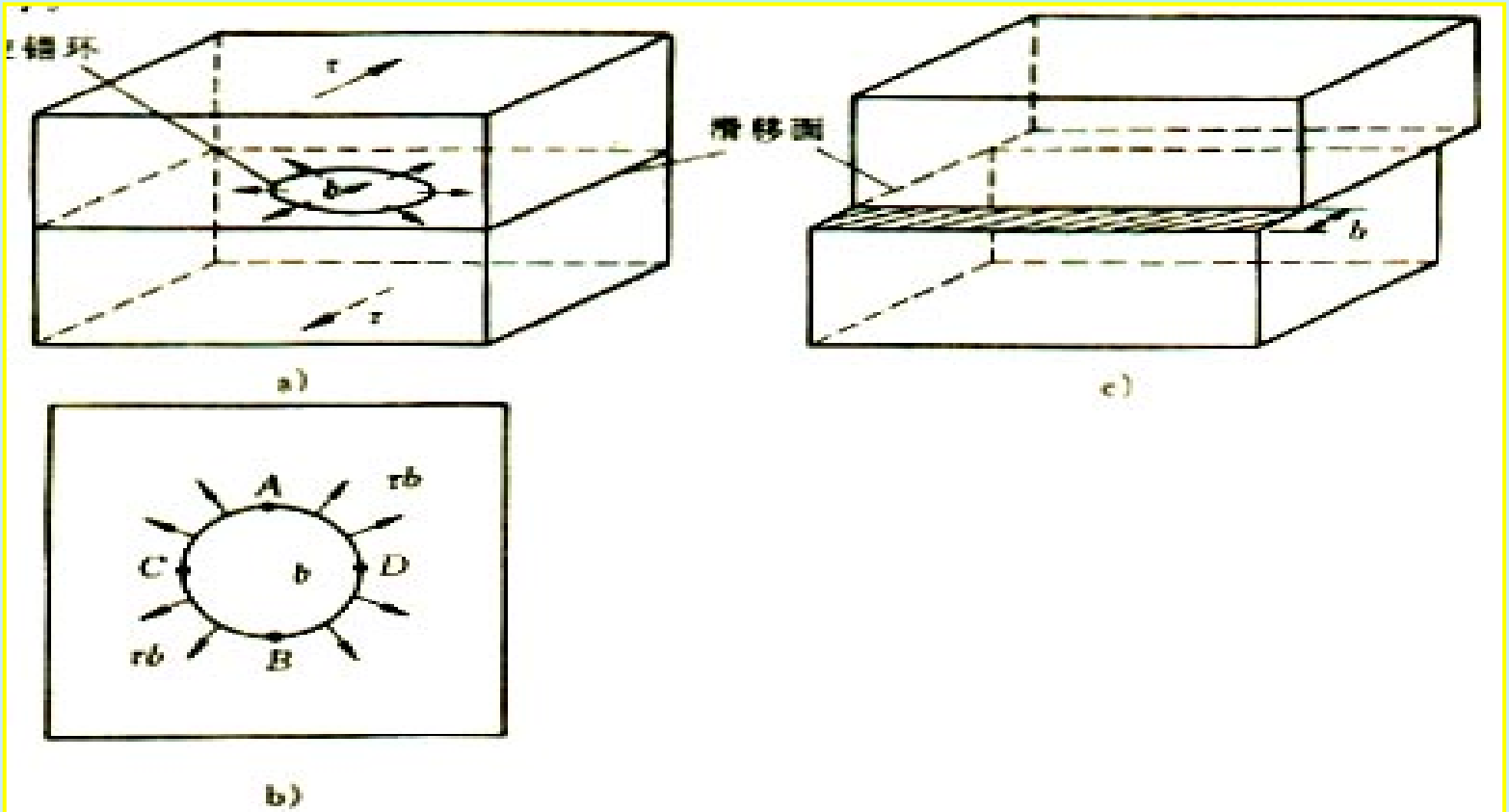


图 4-20 位错环的滑移

后退 下页

2、位错的攀移

只有刃位错才能发生攀移运动，螺型位错是不会攀移的。攀移的本质是刃型位错的半原子面向上或向下移动，于是位错线也就跟着向上或向下运动，因此攀移时位错线的运动方向正好与柏氏矢量垂直。

攀移是通过原子的扩散来实现的。攀移是位错线并不是同步向上或向下运

攀移是位错线并不是同步向上或向下运动，因此攀移时位错线的运动方向正好与柏氏矢量垂直。

攀移是通过原子的扩散来实现的。攀移是位错线并不是同步向上或向下运动，而是原子逐个的加入，

所以攀移时位错线上带有很多台阶

上页

下页

刃型位错的运动

一、滑移运动

（1）使刃位错线产生滑移运动的力是作用在滑移面上且平行于b的切应力，滑移面由位错线和b确定；

（2）在上述切应力作用下，位错线在滑

滑移面上向着垂直于位错线的方向运动，位错线的方向于外切应力平行，但在同一切应力作用下，正负刃位错的运动方向相反；

（3）刃位错运动的结果使位错线扫过区上下两半晶体产生一其值为**b**的相对位移，位移的方向完全取决于外切应力，位移方向与位错线方向平行，也与**b**方向平行，但不能单纯由位错线的运动方

上页

下页

方向或b的方向来确定晶体的相对运动方向。

二、攀移运动

刃型位错线在垂直于滑移面的方向上的运动称为攀移运动。

（1）攀移运动一定伴随着原子的扩散，从位错多余半原子面扩散出去的原子，可能成为间隙原子，或跃入空位，因此

可以说正攀移将使晶体中的空位浓度降低，负攀移则会使空位浓度增大。

（2）刃位错的攀移运动是比较难于进行的，只有在高温下，原子扩散能力很强，或空位浓度很大的情况下，攀移运动才是可能的。外加应力可以促进刃位错的攀移运动，压应力有利于正攀移，拉应力有利于负攀移。

滑移面上向着垂直于位错线的方向运动，位错线的方向于外切应力平行，但在同一切应力作用下，正负刃位错的运动方向相反；

（3）刃位错运动的结果使位错线扫过区上下两半晶体产生一其值为**b**的相对位移，位移的方向完全取决于外切应力，位移方向与位错线方向平行，也与**b**方向平行，但不能单纯由位错线的运动方

（3）对攀移运动起作用的是正应力，而且是垂直作用在多余半原面上的正应力分量，或着说平行于b的正应力分量。

（4）刃位错的攀移运动同样会引起晶体的宏观变形，因为位错线正攀移所经过的区域中，少了一排原子，则整个晶体将缩短一个原子层（一个b），而负攀移使晶体中多出一排原子，则整个晶体将伸长一个b。

螺型位错线的运动

一、滑移运动

（1）引起螺位错滑移运动的力是平行于b的切应力，位错线的滑移面不能由位错线和b来确定，因位b和位错线是平行的。

（2）位错线的运动方向依然是在滑移面上垂直于位错线的方向。

上页　　下页

（3）位错线运动的结果使位错线扫过区上下两半晶体产生其值为

B的相对位移，位移的方向完全取决于外切应力方向，位移方向与位错线的运动方向垂直，但与**b**平行。

二、交滑移

如果由于某种原因，螺位错在某一平面上的滑移运动受阻，那麽只要应力条件

具备，它可以绕过障碍向另一个滑移面上继续滑移，称为交滑移。螺位错交滑移时，滑移面改变了，但**b**矢量不变。

混合位错的运动

对于混合位错，在切应力作用下，位错运动的方向也是处垂直于位错线。处

上页

下页

●位错的滑移特征

上页 下页

类型	柏氏向量	位错线运动方向	晶体滑移方向	切应力方向	滑移面个数
刃型	垂直于位错线	垂直于位错线	与 $\vec{b}$ 一致	与 $\vec{b}$ 一致	唯一
螺型	平行于位错线	垂直于位错线	与 $\vec{b}$ 一致	与 $\vec{b}$ 一致	多个
混合	与位错线成一定角度	垂直于位错线	与 $\vec{b}$ 一致	与 $\vec{b}$ 一致	

3、作用在位错上的力

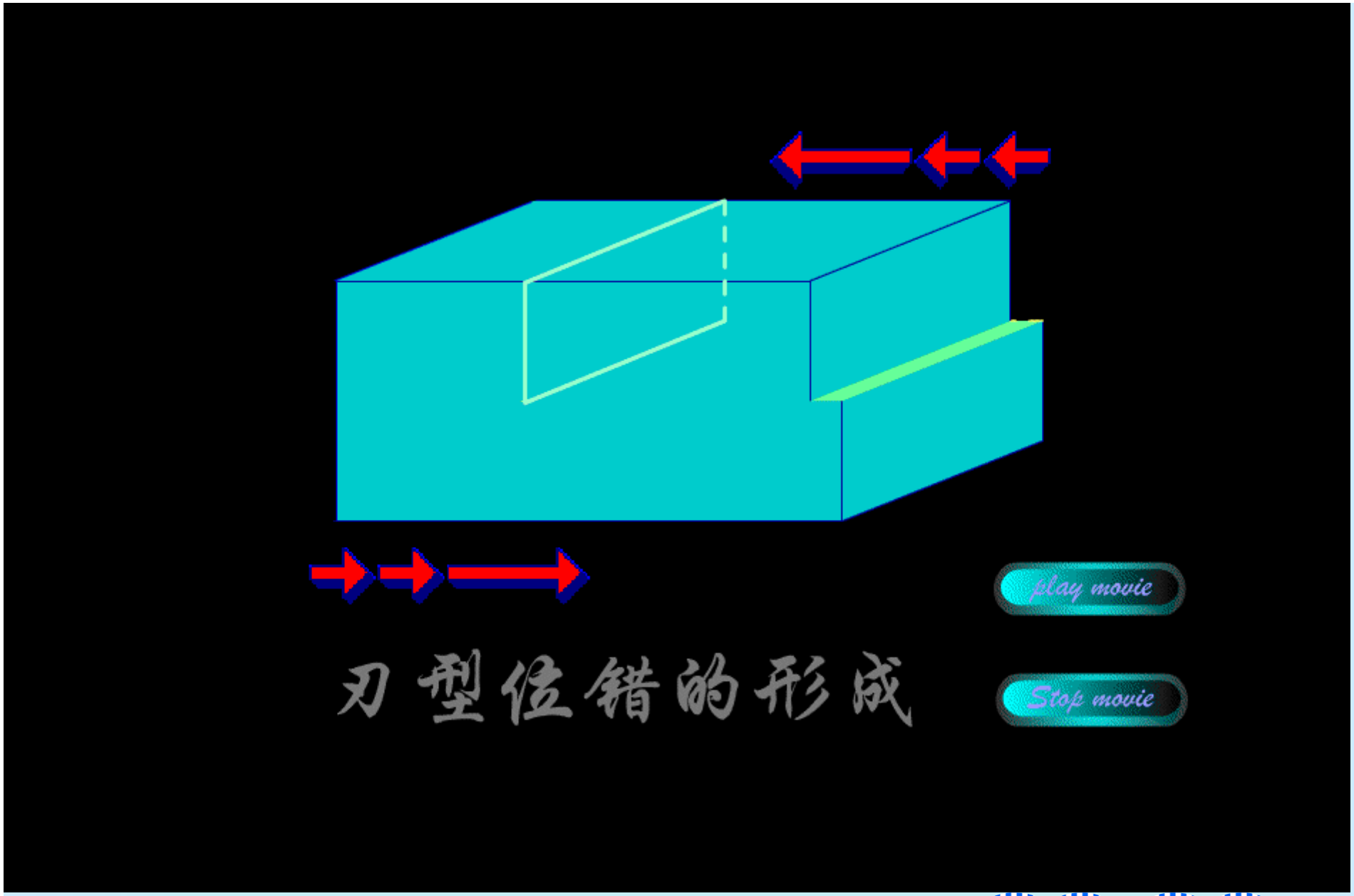
上页 下页

$$F_d = \frac{F}{dl} = \tau b$$

式中Fd为作用于单位长度位错线上的力，方向垂直于位错线，即指向位错运动方向。对于攀移

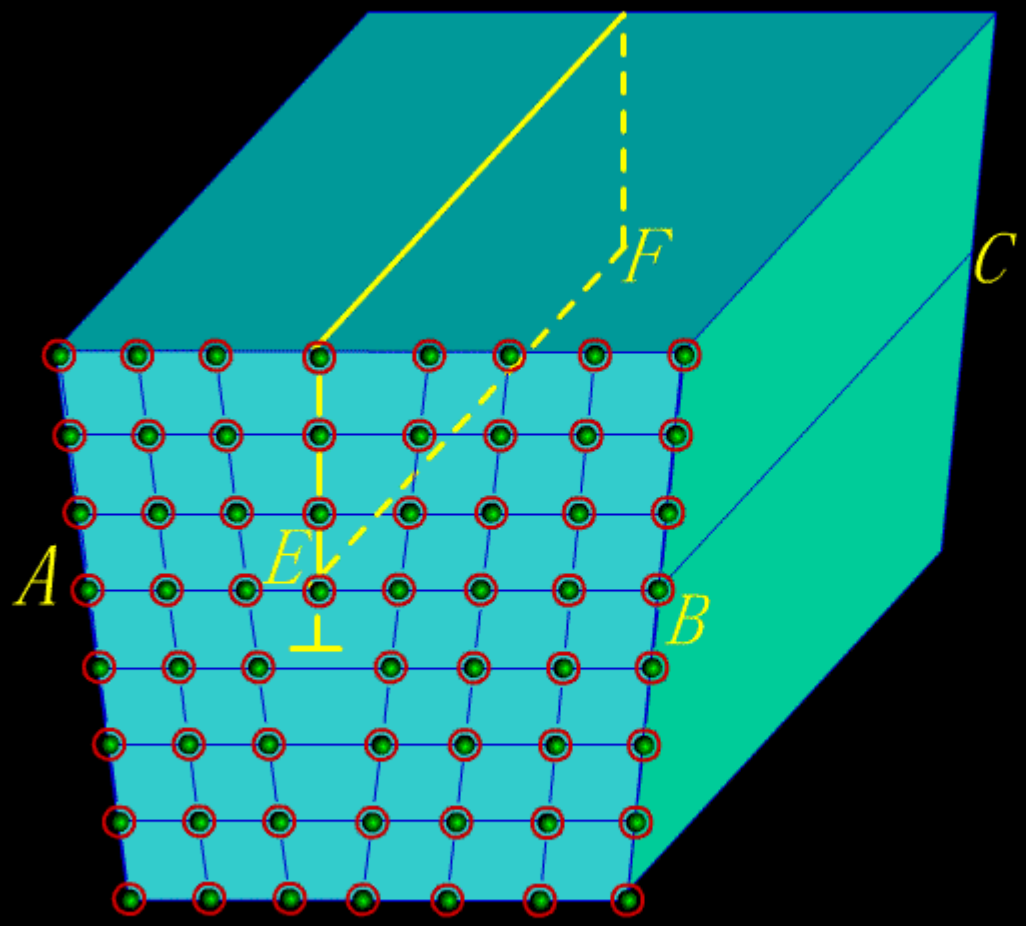
$$F_d = \sigma b$$

其中σ为使攀移进行的正应力。



刃型位错的形成

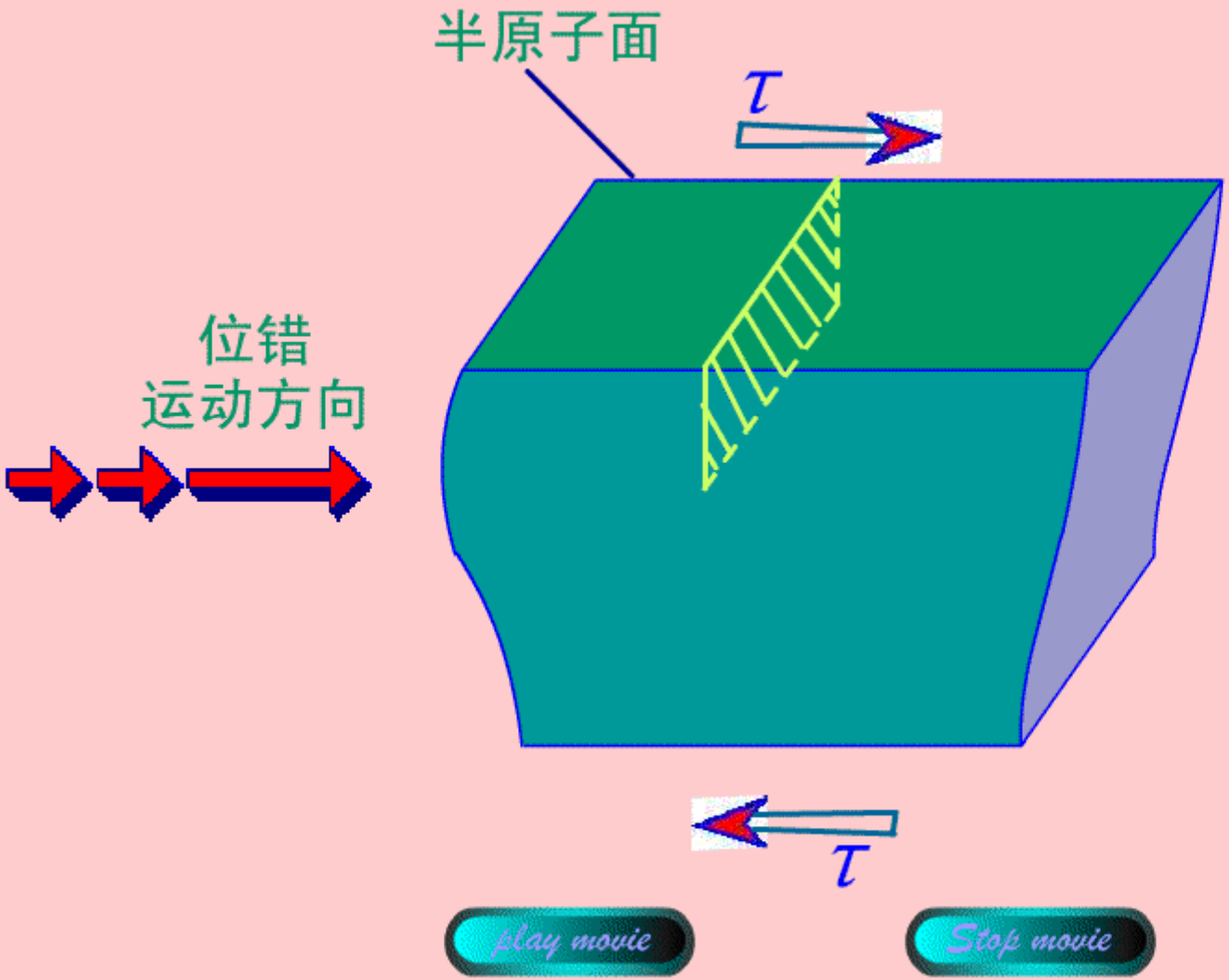
返回 下页



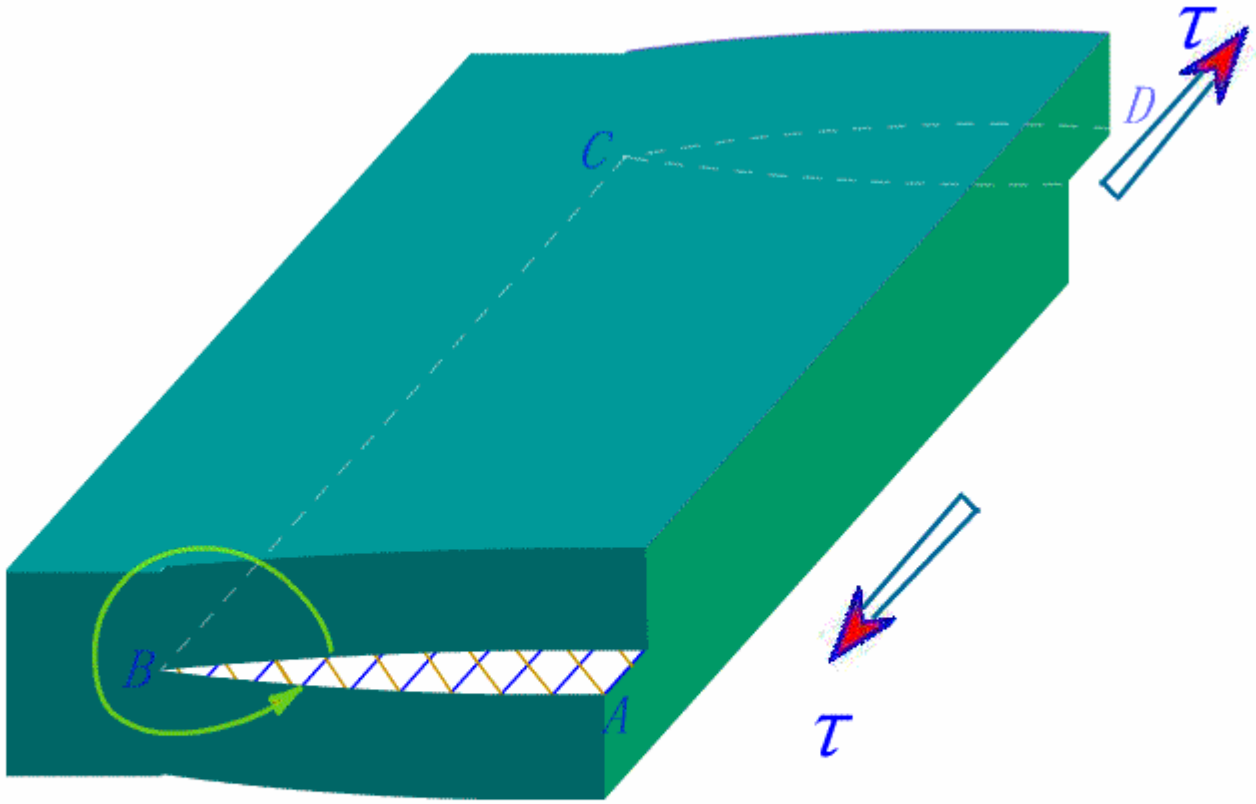
刃型位错的

刃型位错的原子模型

返回 下页



刃型位错的运动方向



螺型位错

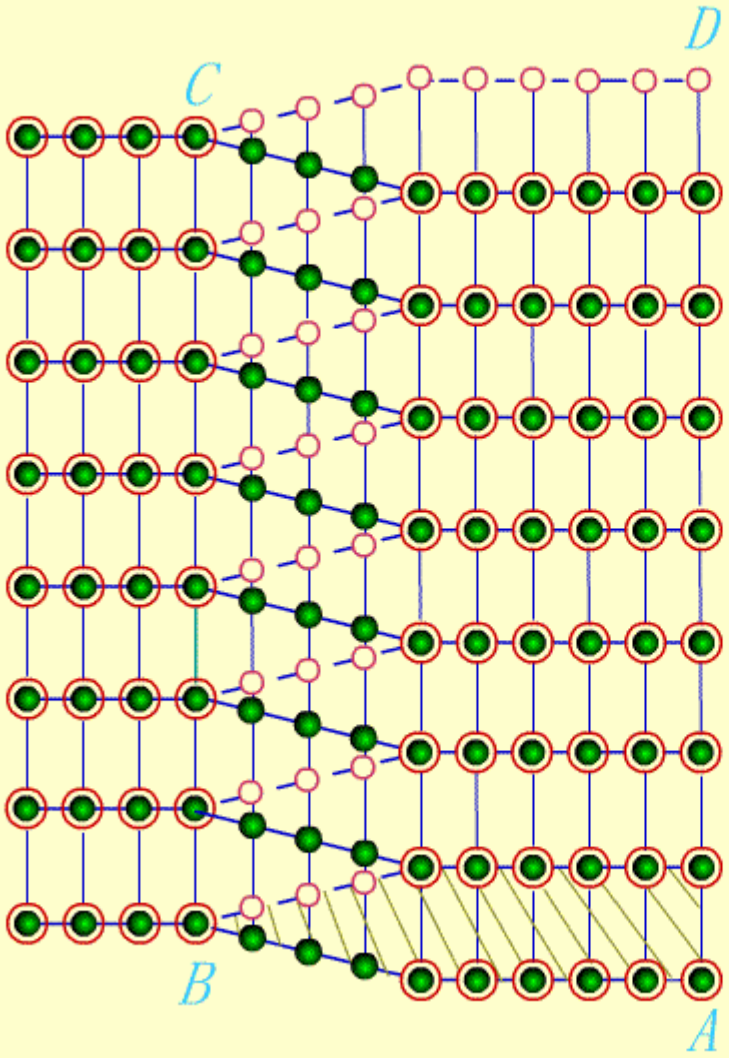
同样精彩

Play movie

Stop movie

螺型位错

返回 下页

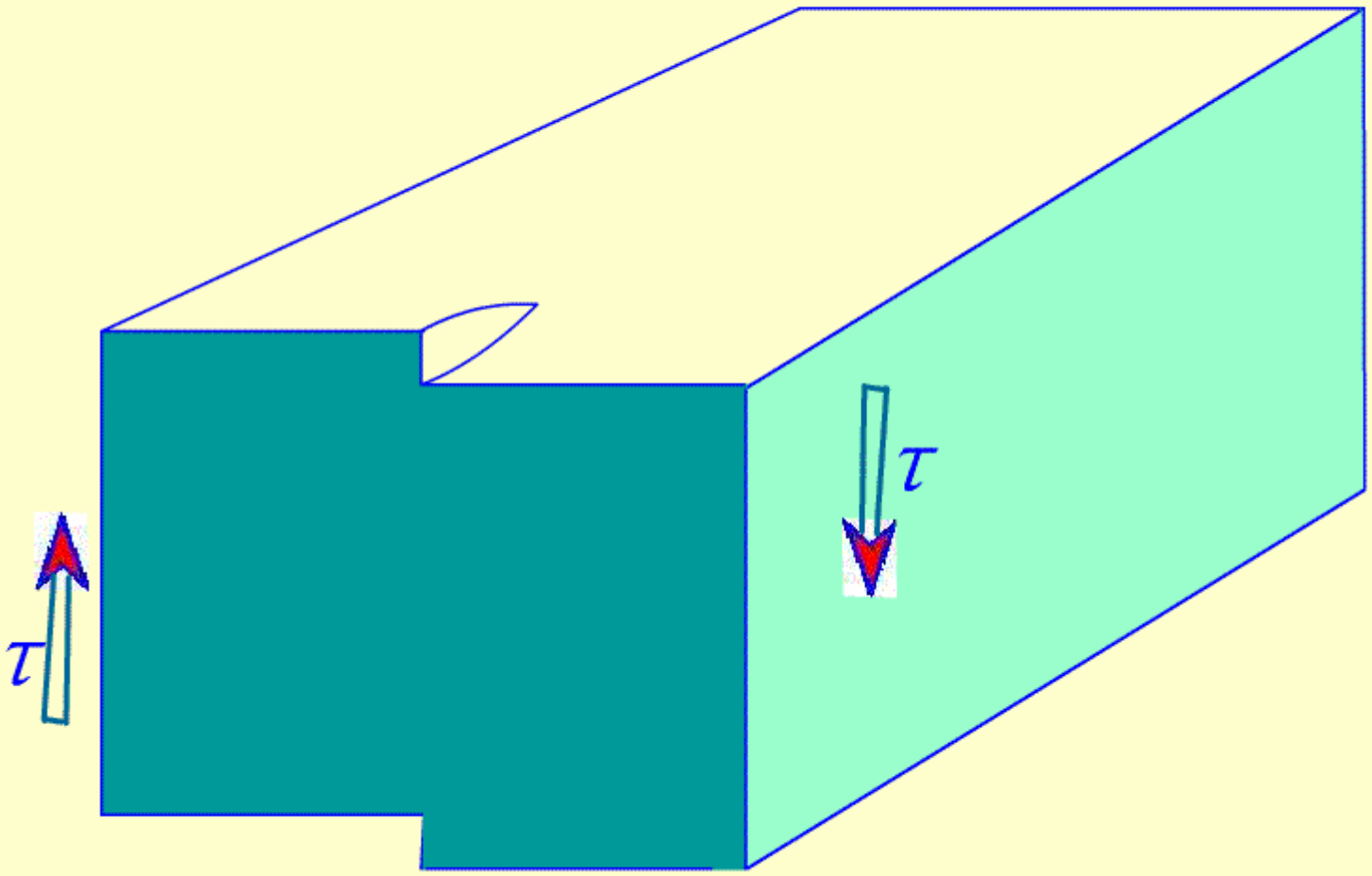


● 上层原子

○ 下层原子

螺型位错的原子组态

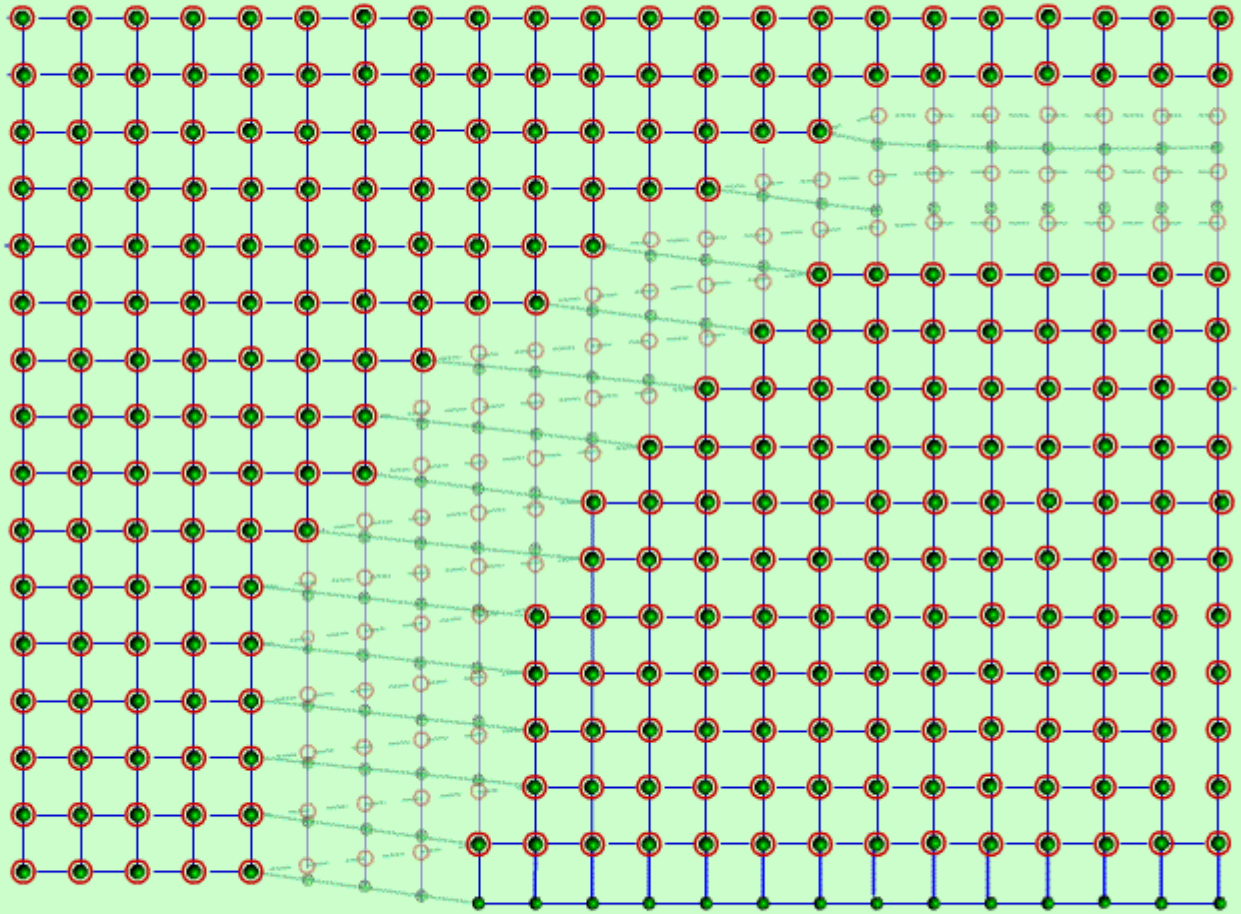
返回 下页



螺型位错的运动

混合位错

混合位错的原子组态



混合位错的原子组态

五. 位错密度

垂直于单位面积上位错的数目：$\rho = \dfrac{n}{A}$

退火材料的 $\rho = 10^8/m^2$,冷加工金属 $\rho = 10^{12}/m^2$,可见金属材料大量塑变后，位错密度增加 。

位错密度与材料强度有什么关系？如何解释？举例说明。

上 页

下 页

激情时刻

返回目录

返回本章首页

第三节 位错的能量及交互作用

一. 位错的应变能

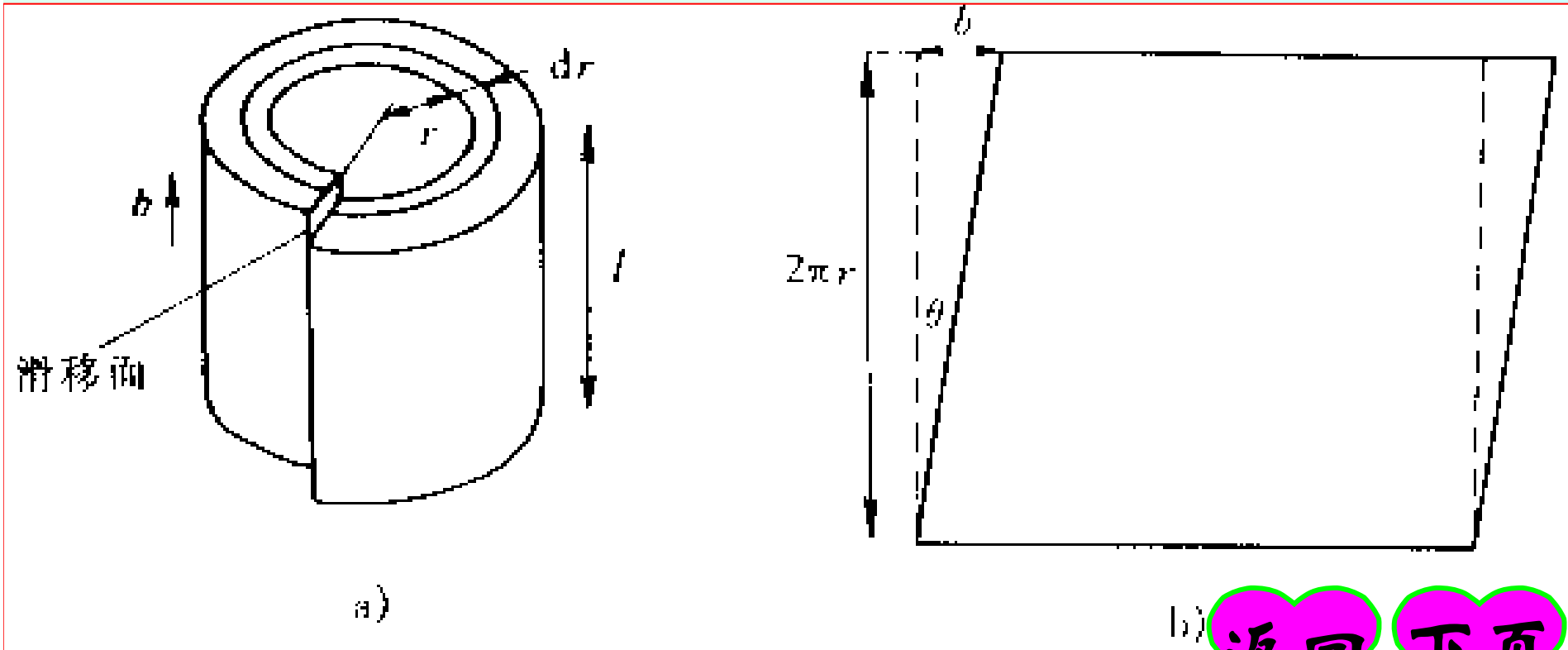


图 4-27 圆柱体内螺位错的形成

返回 下页

单位长度刃、螺位错的应变能：

刃型位错：

$$W=\frac{Gb^2}{\Delta\pi(1-\nu)}\cdot\ln\frac{r_1}{r_0}$$

螺型位错：

$$W=\frac{Gb^2}{\Delta\pi}\cdot\ln\frac{r_1}{r_0}$$

r0—位错内部半径　**r1**—位错在晶体中的影响范围

上页　下页

螺位错周围的切应变应为：

$$\nu = \frac{b}{2\pi r}$$

其中**2πr**为周向长度，**b**为总的剪切变形量，γ为各点的切应变。

螺型位错周围的切应力应为：

$$\tau = \frac{Gb}{2\pi r}$$

其中**G**为材料的切变模量。

上页

下页

总结

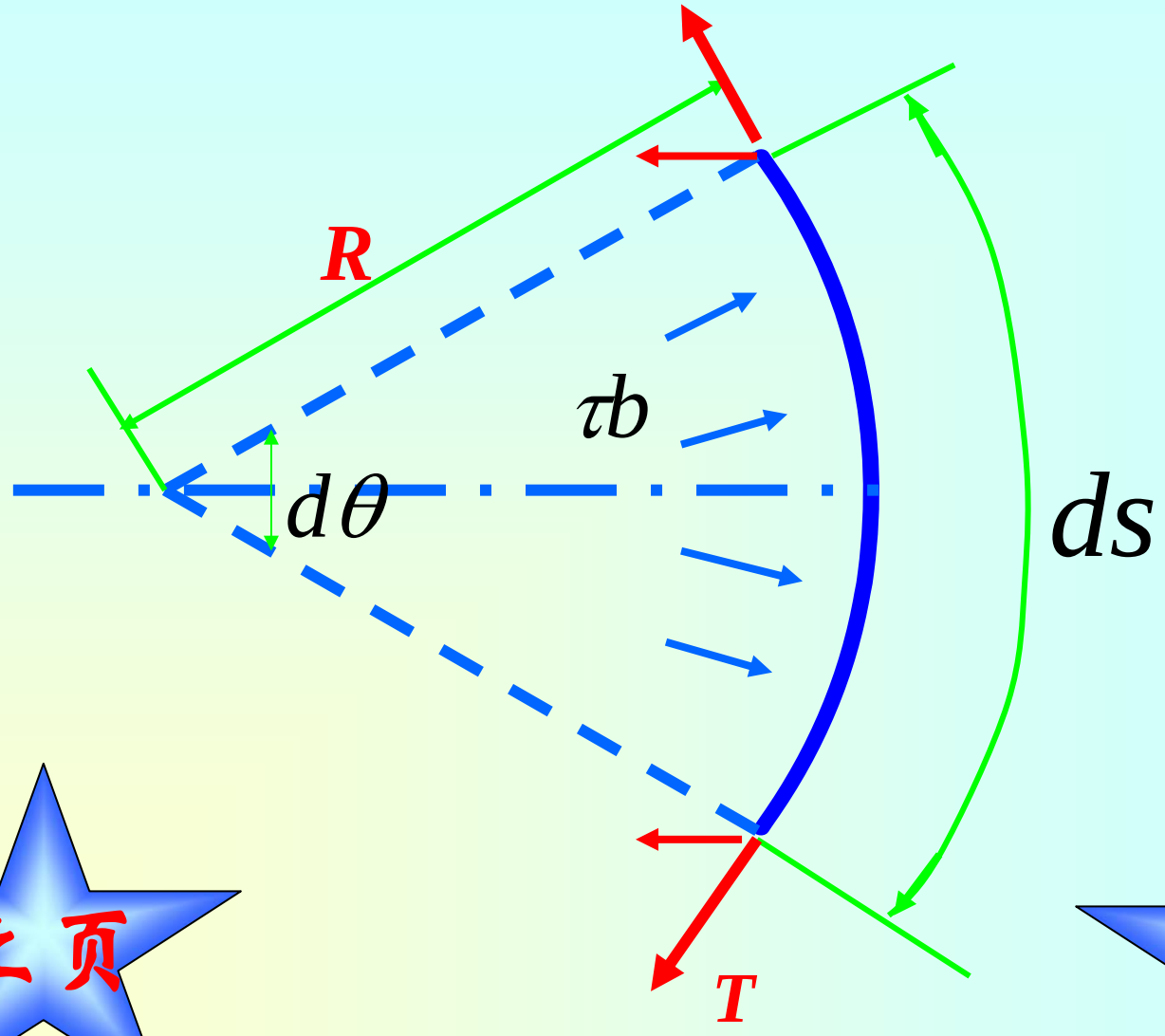
上页 下页

无论是刃型、螺型还是混合型位错，均有：

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

a常取**0.5~1.0**，螺型位错取**0.5**，刃型位错取**1.0**，即位错的能量与切变模的平方成正比，所以柏氏矢量的模是影响位错能量的最重要因素

二、位错线张力



上页

下页

平衡时，位错上的作用力与线张力在水平方向上相等，即：

$$\tau b \cdot ds = 2T \sin\frac{d\theta}{2}$$

$$\because ds = R \cdot d\theta, d\theta\text{很小时}, \sin\frac{d\theta}{2} = \frac{d\theta}{2}, \text{所以}$$

$$\text{取}\alpha = \frac{1}{2}, \text{则：} \quad \tau \cdot b = \frac{Gb^2}{2R}$$

$$\therefore \tau \cdot = \frac{Gb}{2R}$$

由此可知，保持位错线弯曲所需的切应力与曲率半径成反比，这一关系式对位错运动及增殖有重要意义。

上页 下页

三、位错的应力场及与其它缺陷的交互作用

1.位错的应力场

●螺位错：

$$\sigma = \begin{bmatrix} 0 & 0 & \sigma_{xz} \\ 0 & 0 & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & 0 \end{bmatrix}$$

$$\sigma_{xz} = \sigma_{zx} = -\frac{Gb}{2\pi} \cdot \frac{y}{x^2 + y^2}$$

$$\sigma_{yz} = \sigma_{yz} = \frac{Gb}{2\pi} \cdot \frac{y}{x^2 + y^2}$$

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \sigma_{xy} = \sigma_{yx} = 0$$

螺位错周围的晶格应变是简单的纯剪切，而且应变具有径向对称性，其大小仅与离位错中心的距离r成反比，所以切应变与切应力可简单地表达为：

小结

$$\nu = \frac{b}{2\pi r} \qquad \tau = \frac{Gb}{2\pi r}$$

1）只有切应力而无正应力，所以无体积变化；

2）应力的大小与　成反比，与　　成正比；

3）切应力是轴对称的；

4）应力场公式不是用于位错中心。

上页　下页

●刃位错

刃位错的应力场要复杂得多，由于插入一层半原子面，使滑移面上方的原子间距低于平衡间距，产生晶格的压缩应变，而滑移面下方则发生拉伸应变。压缩和拉伸正应变是刃位错周围的主要应变。

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0 \\ \sigma_{zz} & \sigma_{xy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{bmatrix}$$

$$\sigma_{xx} = -D \cdot \frac{y\left(3x^2 + y^2\right)}{\left(x^2 + y^2\right)^2}$$

$$\sigma_{yy} = -D \cdot \frac{y\left(3x^2 - y^2\right)}{\left(x^2 + y^2\right)^2}$$

$$\sigma_{zz} = \nu \cdot \left(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}\right)$$

$$\sigma_{xy} = \sigma_{yx} = D \cdot \frac{x\left(3x^2 - y^2\right)}{\left(x^2 + y^2\right)^2}$$

$$\sigma_{xz} = \sigma_{zx} = \sigma_{yz} = \sigma_{zy} = 0$$

其中 $D = \dfrac{Gb}{2\pi\left(1-\nu\right)}$

上页 下页

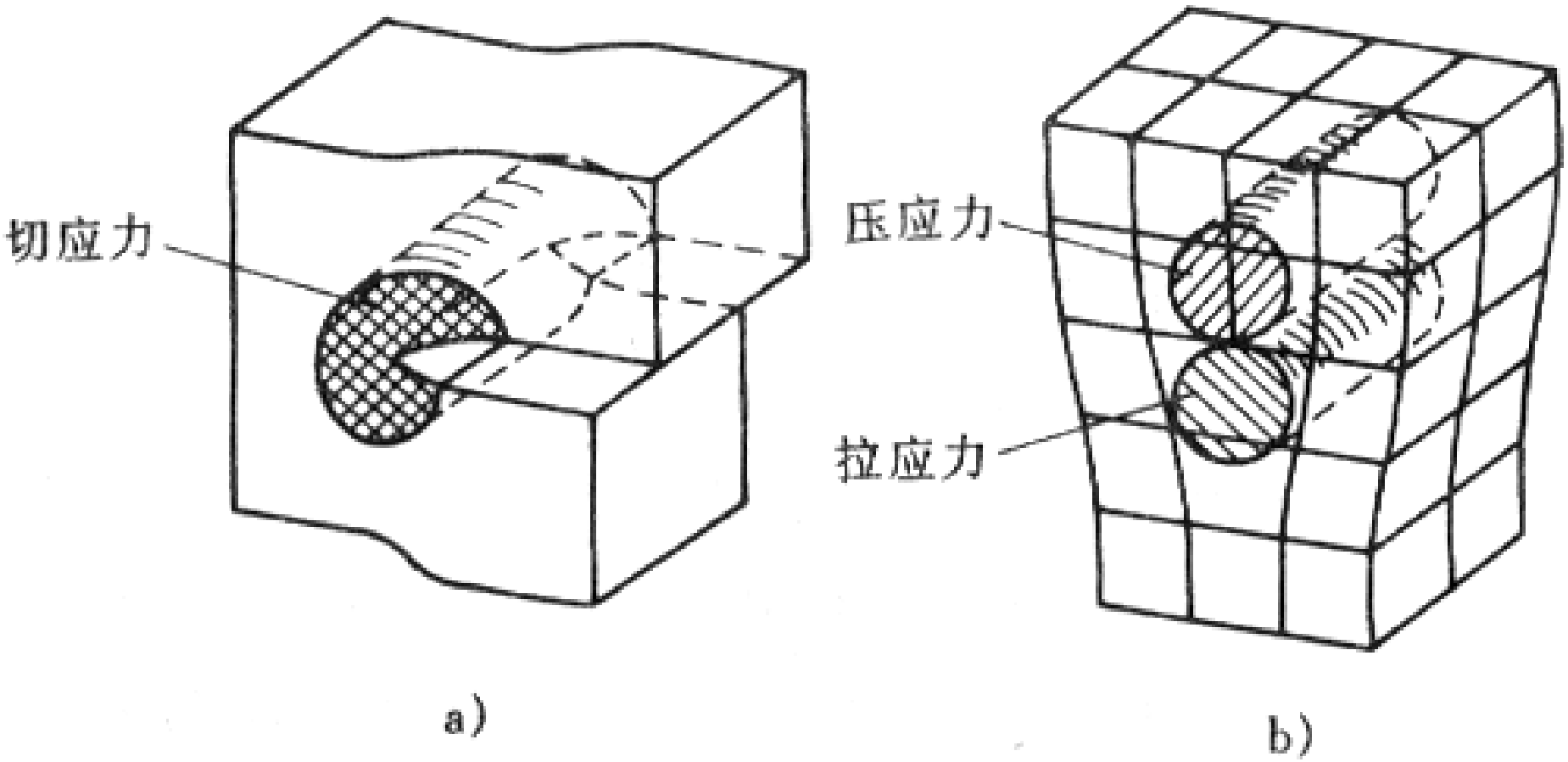


图 4-31　位错的应力场

a）螺位错　b）刃位错

上页　下页

小结：

1）既有切应力，又有正应力，最大切应力 处于滑移面上；

2）应力的大小与 成反比，与 成正比；

3）应力场对称于多余半原子面；

4）应力场是“上压下拉”。

上页

下页

2.位错与点缺陷的交互作用

当晶体内同时含有位错和点缺陷时，两者之间会发交互作用。

●柯氏气团：对位错起钉扎作用——固溶强化

●空位与位错也会发生交互作用，使位错发生攀移，这在高温下显得十分重要。

●通过***动画***说明溶质原子的交互作用

上页 下页

3.位错与其它位错的交互作用

“同号相斥，异号相吸”

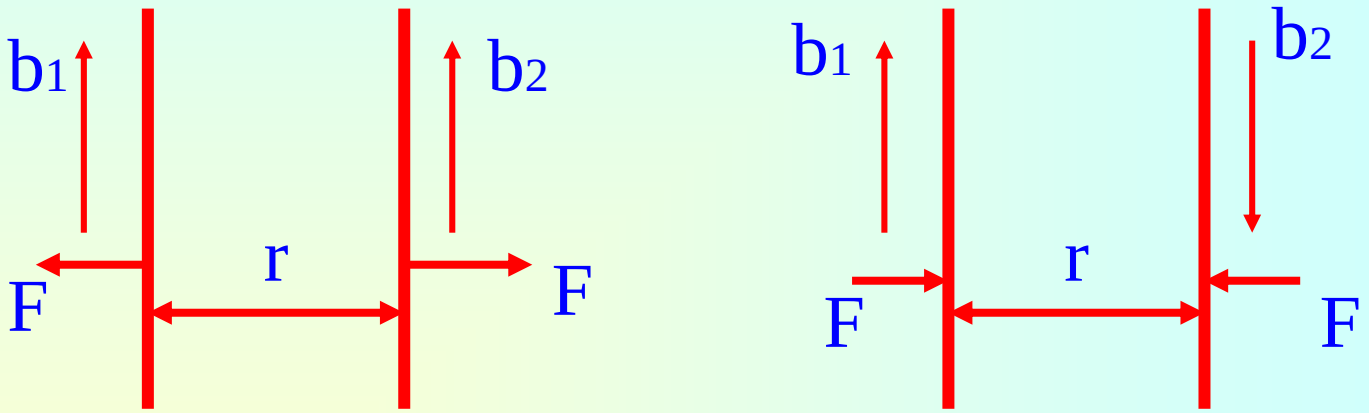


图4-33　平衡螺型位错之间的交互作用力

上 页　　下 页

四．位错的合成与分解

●位错反应的两个条件

几何条件：Σb前$=\Sigma b$后，即反应前后位错在三维方向的矢量之和必须相等

能量条件：Σb^2前$=\Sigma b^2$后，即位错反应后应变能必须降低，这是反应进行的驱动力

上页 下页

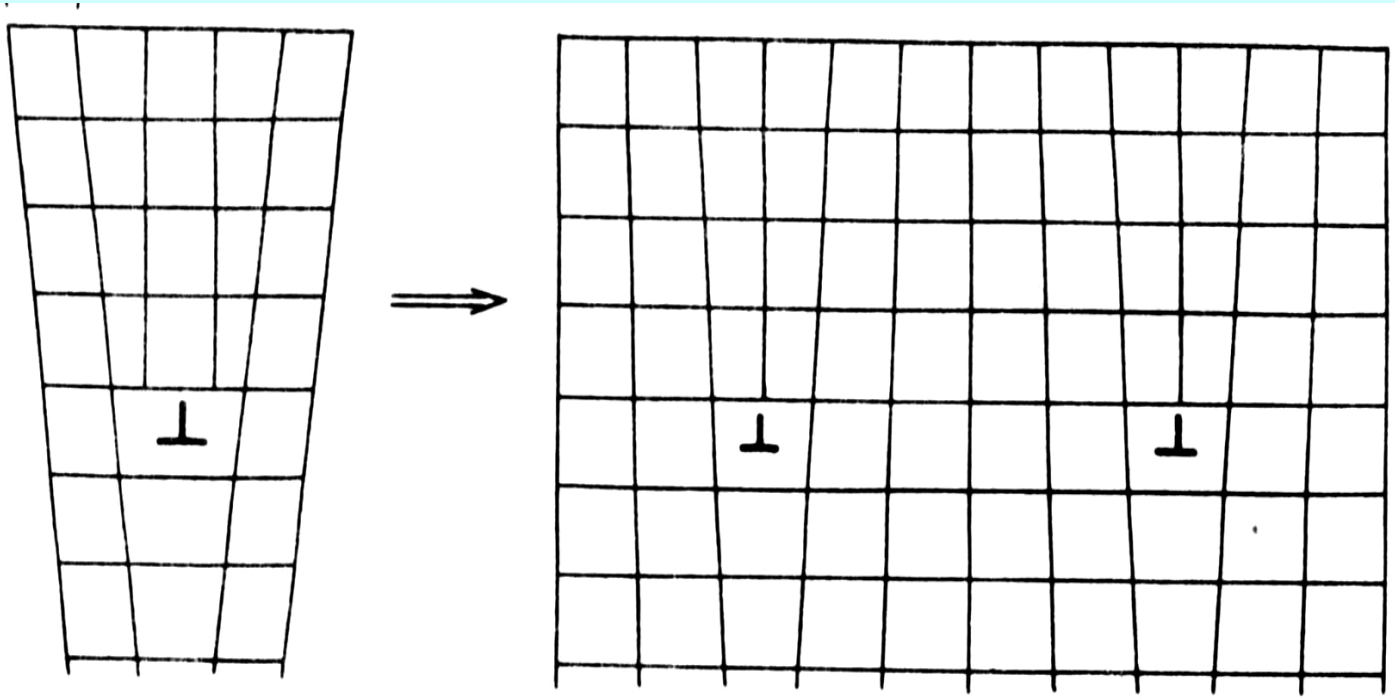


图 4-35　大位错分解为小位错的情况

上页

下页

●判断位错反应能否进行

$$a[100]+a[010]\longrightarrow\frac{a}{2}[111]+\frac{a}{2}[11\bar{1}]$$

几何条件：

反应前：$a[100]+a[010]=a[110]$

反应后：$\frac{a}{2}[111]+\frac{a}{2}[11\bar{1}]=a[110]$

上页 下页

能量条件：

$$\text{反应前}:\sum b^2=\left(a\sqrt{1^2+0+0}\right)^2+\left(a\sqrt{0+1^2+0}\right)^2=2a^2$$

$$\text{反应后}:\sum b^2=\left(\frac{a}{2}\sqrt{1^2+1^2+1^2}\right)^2+\left(\frac{a}{2}\sqrt{1^2+1^2+(-1)^2}\right)^2=2a^2$$

此反应满足几何与能量条件，故反应成立。

上页 下页

●实际晶体中位错的柏氏矢量

上页

单位位错或全位错——位错的 $\vec{b}$ 与连接点阵中最近邻两个原子的点阵矢量相等

下页

不全位错——$\vec{b}$ 小于点阵矢量的位错

晶体类型	最密排方向	单位位错	不全位错
fcc	$\langle 110 \rangle$	$\frac{a}{2}\langle 110 \rangle$	$\frac{a}{6}\langle 112 \rangle$ $\frac{a}{3}\langle 111 \rangle$
bcc	$\langle 111 \rangle$	$\frac{a}{2}\langle 111 \rangle$	$\frac{a}{3}\langle 111 \rangle$ $\frac{a}{8}\langle 110 \rangle$
hcp	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	$\frac{a}{2}\langle 11\bar{2}0 \rangle$	$\frac{c}{2}\langle 0001 \rangle$

3.fcc中全位错的分解及扩展位错

扩展位错——又两个不全位错，中间夹一层错的位错组态。

扩展位错宽度d—— $d=\dfrac{G(b_1\cdot b_2)}{2\pi r}$

层错能r↑→扩展位错宽度d↓

→位错易于束集→易于交滑移

例：$\dfrac{a}{2}[110]\longrightarrow\dfrac{a}{6}[\bar{1}21]+\dfrac{a}{6}[\bar{2}11]$

上页 下页

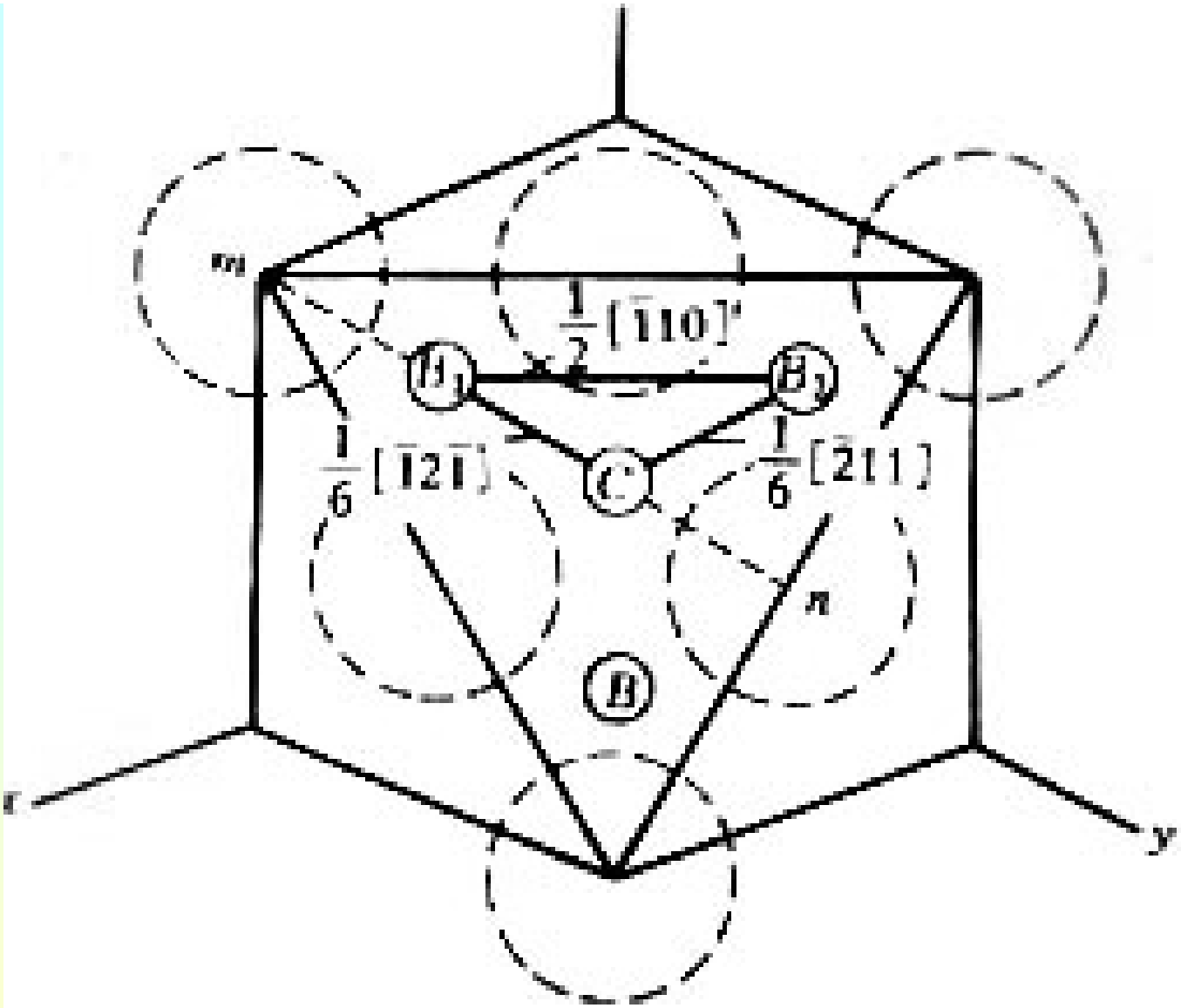
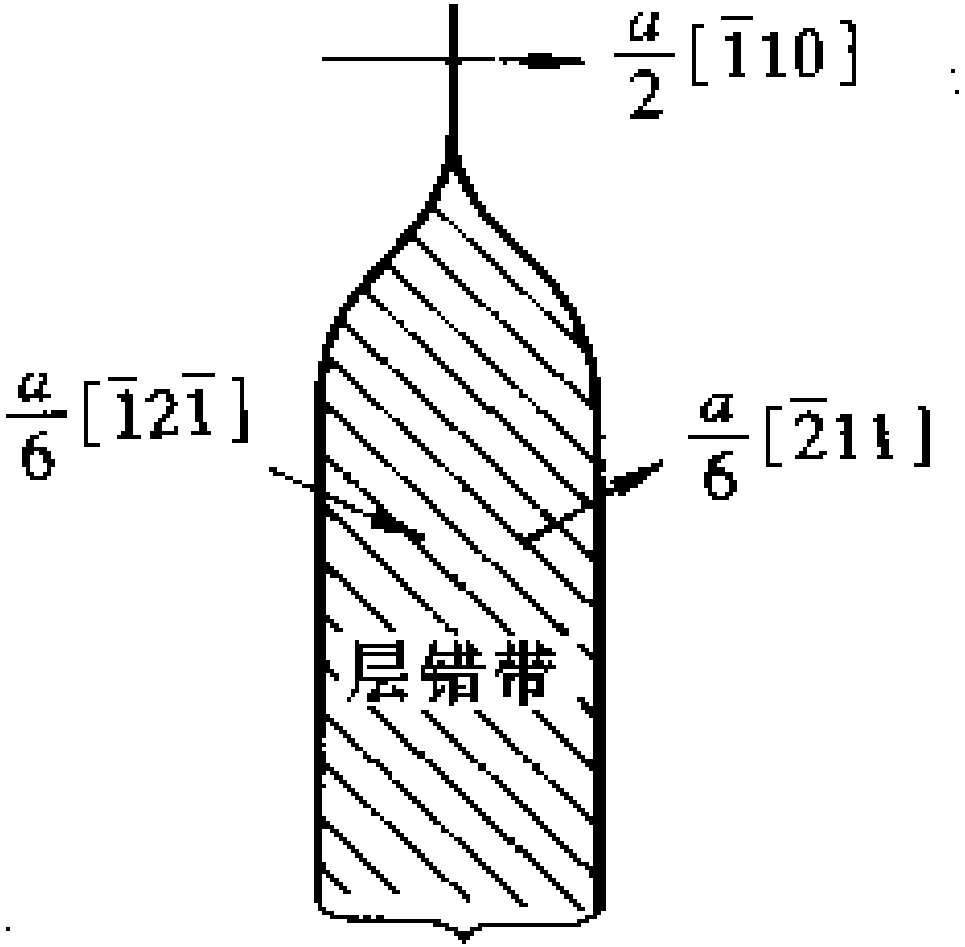


图 4-36　位错反应 $\frac{a}{2}[\bar{1}10] \rightarrow \frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}] + \frac{a}{6}[\bar{2}11]$ 中各个柏氏矢量之间的关系

上页

下页



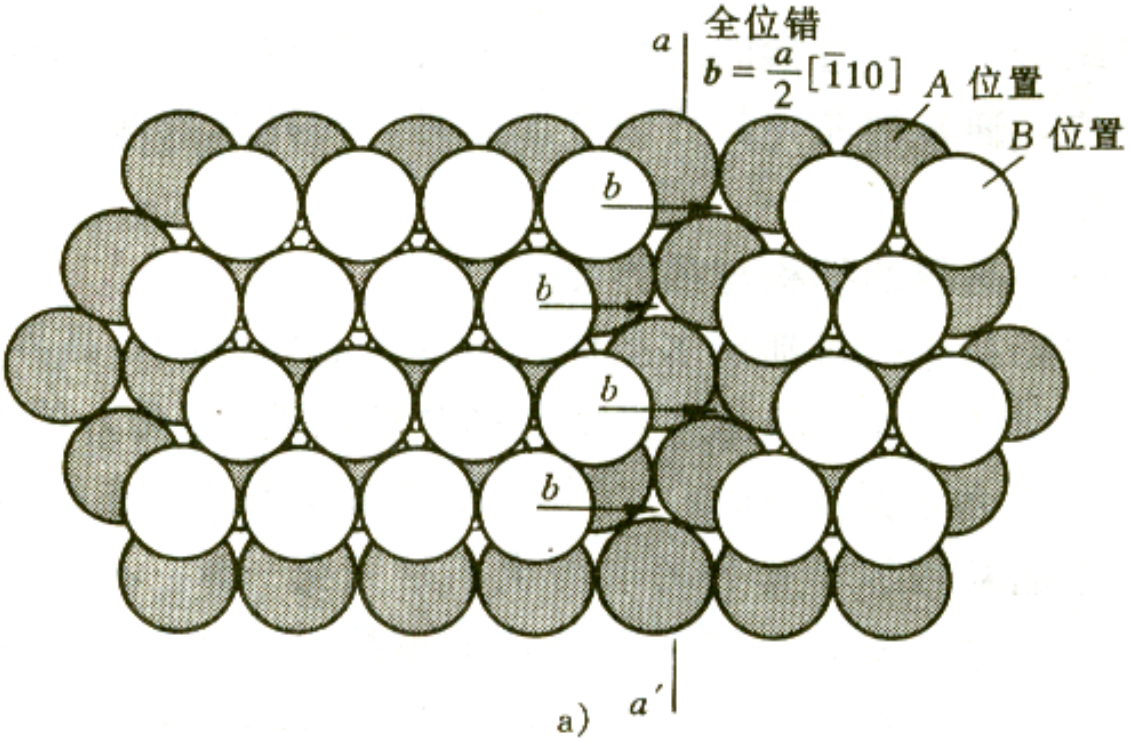
(111) 面上的扩展位错

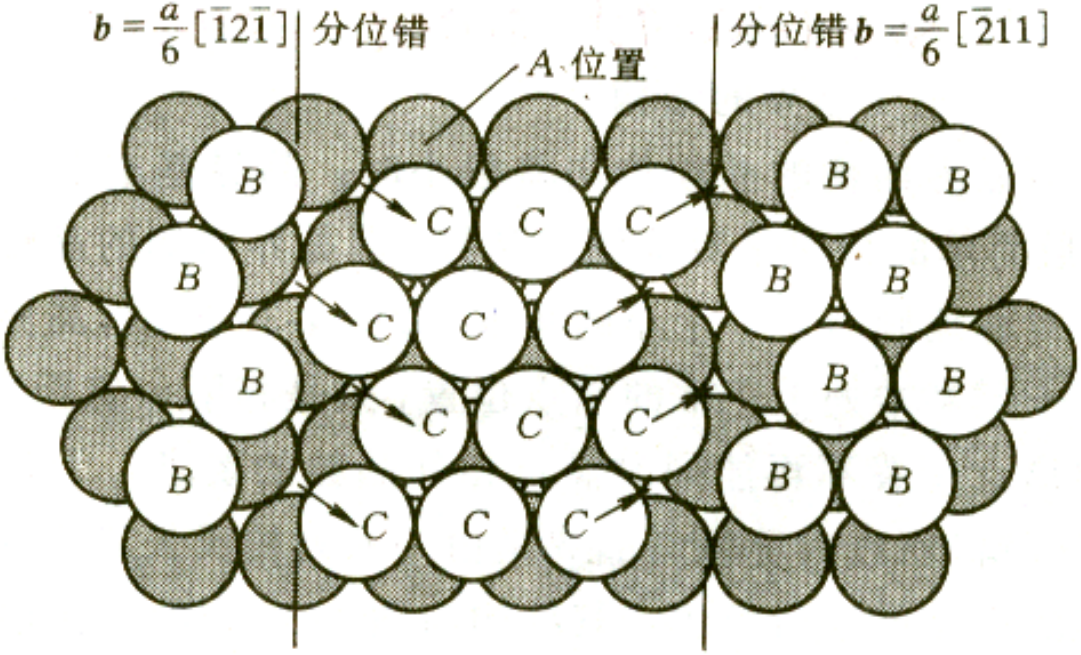
图 4-37　分位错及其中间的层错带

上页

下页

面心立方晶体全位错与分位错的滑移





上页 下页

小结

上页 下页

1)位错实际上并不是跟线，而是具有一定宽度的管道；

2)位错线是晶体中已滑移区与未滑移区的边界；

3)位错线周围的点阵发生弹性畸变，其能量比其它地区高，并发生应力场，此应力场对晶体中的溶质原子或其它缺陷将发生交互作用，对金属和合金的性能将发生影响；

4)位错运动不能引起晶体结构的变化，只能引起晶体缺陷组态与分布的变化；

5)刃位错有一额外半原子面，位错线呈任意形状；螺型位错无额外半原子面，其位错线一定是直线；

6)位错的滑移面就是位错线与它的柏氏矢量构成的晶面，即滑移面；而一定晶体的滑移面，是指该晶体的原子

密排面，即易滑移面；位错的可滑移面不一定是晶体的易滑移面，当两个滑移面重合时，滑移才容易进行。

第四节 晶体中的界面

晶体材料中存在很多界面，同一种相的晶粒与晶粒的边界，不同相之间的边界以及晶体的外表面等。晶面也是晶体缺陷，属面缺陷。

一、晶界的结构与晶界能

根据晶界两侧晶粒位向差（θ角）的不同，可把晶界分为：

小角度晶界（θ<10°）

大角度晶界（θ>10°）

1、小角度晶界的结构

当晶界两侧的晶粒位向差很小时，晶界基本上由位错组成。最简单的是对称倾斜晶界，即晶界两侧的晶粒相对于晶界。

对称倾斜了一个小的角度。所有的小角度晶界均由位错组成，晶界上的位错密度随位向差增大而增加。

2、大角度晶界

当晶粒间的位向差增大到一定程度后，位错已难以协调相邻晶粒之间的位向差，所以位错模型不能适应大角度晶界。大角度晶界相当于两晶粒之间的过

度层，是仅有2~3个原子厚度的薄层，原子排列相对无序，也比较稀疏些。

3、晶界能

晶界能：原子偏离了平衡位置，相对于晶体内部，晶界处于较高的能量状态，高出的那部分能量。记作γG。

上页 下页

小角度晶界能 $\gamma_G = \gamma_0 \theta (B - \ln \theta)$

式中 γ_0为材料常数 $\gamma_0 = \dfrac{Gb}{4\pi(1-\upsilon)}$，

G为切变模量，B为柏氏矢量，为泊松比，B为积分常数，取决与位错中心的错排能。

上页 下页

●金属界面的分类

★外部表面：表面的结构、成分和性质均与晶体内部不同，表面能多以表面表示。

★内在界面

晶界：位向不同的相邻晶粒间的界面

晶内的孪晶界：平均直径**0.001mm**，每个晶粒内相邻亚晶粒间界面。

晶内的亚晶界：晶体中一部分原子以每一界面为共有面而与令一部分原子呈晶面对称排列时， 称为孪晶，孪晶之间的界面即为孪晶界。

晶内的层晶界：堆垛层错是一种典型的共格界面

晶内的相界：两相间的界面

上页

下页

●结构

共格界面：两晶粒的原子在界面上完全相互匹配

半共格界面：界面两侧两相点阵结构相近而原子间距相差较大

外共格界面：两相原子在界面上无任何匹配关系

●性质

界面能——单位面积界面的自由焓r

大角度晶界的r>小角度晶界的r

外共晶格界面的r>半共晶格界面的r>共晶格界面的r

上页

下页

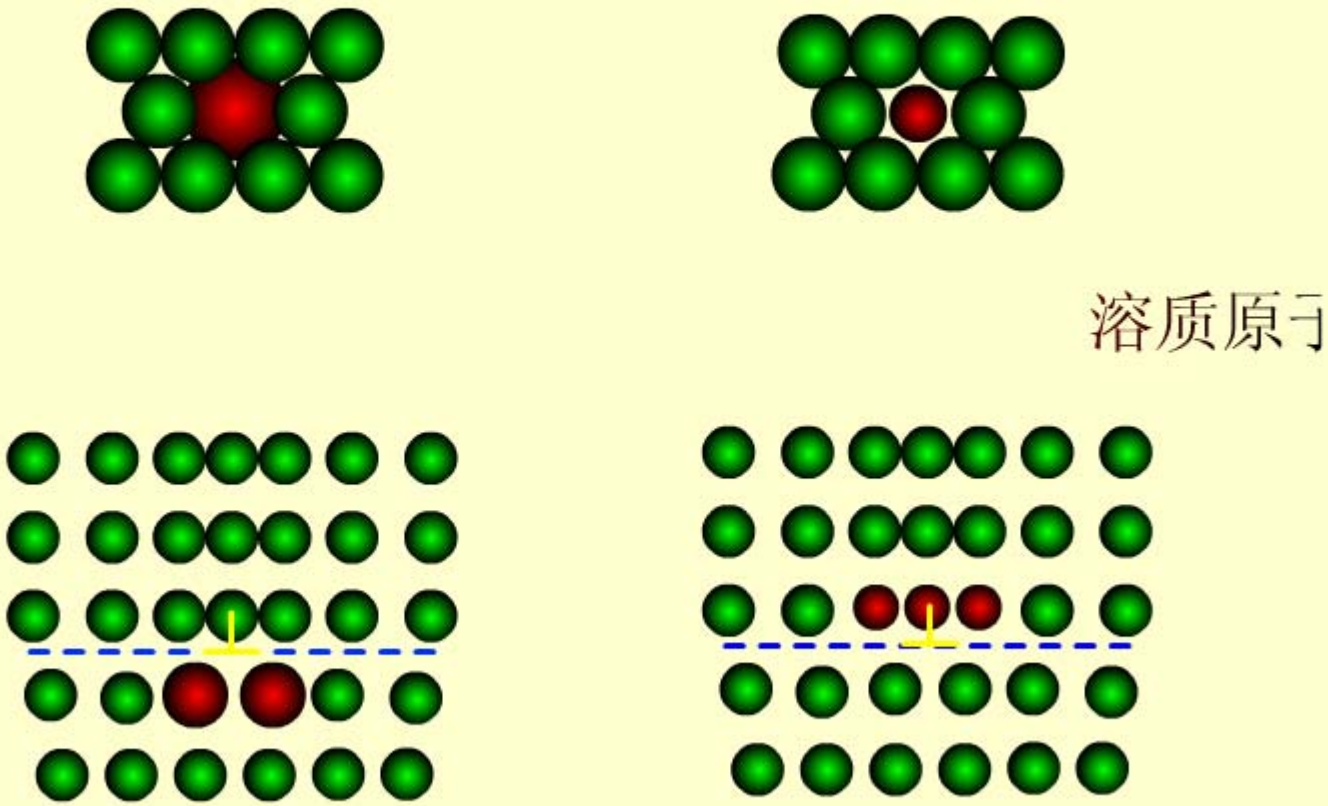
本章思考题

1.各种晶体缺陷地异同?
2.晶体滑移与位错运动的关系?
3.位错的应变能?
4.位错与点缺陷的交互作用?
5.位错间的交互作用?
6.位错的分解与合成?
7.晶体中的界面?

轻松一刻

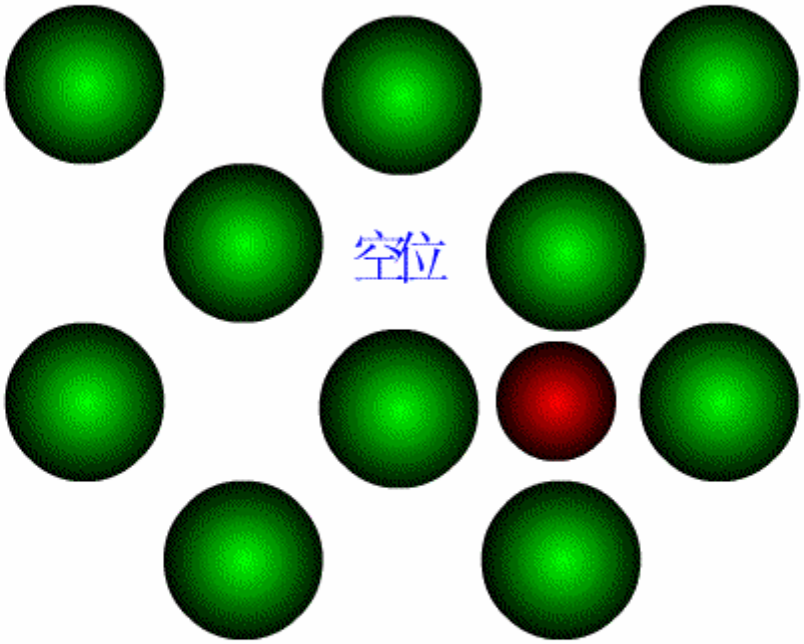
返回本章首页

返回目录



返回

溶质原子与位错的交互作用


空位

第七章 材料中的原子扩散

- 概述
- 扩散定律及其应用
- 扩散机制
- 影响扩散的因素及扩散驱动力
- 几个特殊的有关扩散的实际问题
- 固态相变中的形核
- 固态相变的晶体成长

返回

下页

概　述

- 扩散 $\begin{cases} \text{唯象方法——唯象理论（宏观规律）} \\ \text{微观方法——原子理论（微观理论）} \end{cases}$

- 唯象理论：既不考虑扩散系统的具体结构，也不考虑扩散扩散原子的迁移机构，把扩散系统看成是连续的介质，通过建立和求解微分方程、研究扩散过程中扩散物质的浓度时间和空间坐标的变化及扩散物质的迁移规律，或反过来根据唯象的结果和关系求解唯象系数（扩散系数）。

原子理论

通过研究扩散系数介质的结构和扩散原子的迁机构，用统计物理学的方法建立扩散原子的微观行为（如跃迁频率、跃迁距离等）和宏观参量（如扩散系数、浓度、温度等）之间的关系，并反过来根据这些关系和实验结果了解扩散介质的结构、缺陷及行为等。

固态扩散

固体中由于原子的热运动所造成的物质传输过程。在晶体中，原子在其平衡位置上作快速热振动，若因某种原因（如温度升高）使一些原子能量增大到足以克服周围原子的束缚，这些原子就可以在热振动过程中跃迁到邻近的位置上去如果这种跃迁不断地继续下去就形成舞质的传输。

第一节 扩散定律及其应用

一、扩散现象

- 纯金属中的自扩散
- 间隙固溶体中的间隙原子扩散
- 置换固溶体中的溶质介质和溶剂原子的互扩散
- 大量原子迁移的宏观效果就是扩散

二、Fick第一定律

后退 下页

在稳态扩散（$\frac{dc}{dt}=0$）的条件下，单位时间内通过垂直于扩散方向的单位截面面积的扩散物质的通量 $J(g\cdot cm^{-2}$或原子数 $\cdot cm^{-2}\cdot s^{-1})$ 与浓度梯度成正比。

$$J=-D\frac{dc}{dx}$$

C — 溶质原子的浓度

$(g\cdot cm^{-3}$或原子数 $\cdot cm^{-3})$

D — 扩散系数 $cm^{2}\cdot s^{-1}$

反映扩散能力和决定扩散过程的重要，“-”表示扩散方向与x方向相反,即扩散浓度由高处向低处的方向进行。

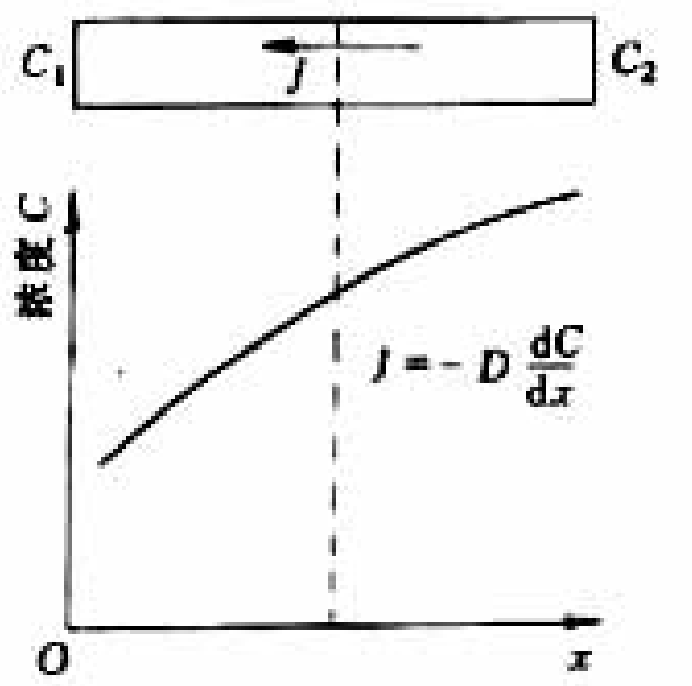


图 7-1 溶质原子的流动方向与浓度梯度的关系

二、Fick第二定律

质量平衡关系：

（在微小体积中积存的物质）
=（留入的物质量）***J1***-
（留出的物质量）***J2***

$$J2 = J1 + \left(\frac{dJ}{dx}\right)_x \cdot dx$$

$$= -D\left(\frac{dc}{dx}\right)_x + \left(\frac{dJ}{dx}\right)_x \cdot dx$$

$$\frac{dc}{dt} = \frac{J_1 - J_2}{dx}$$

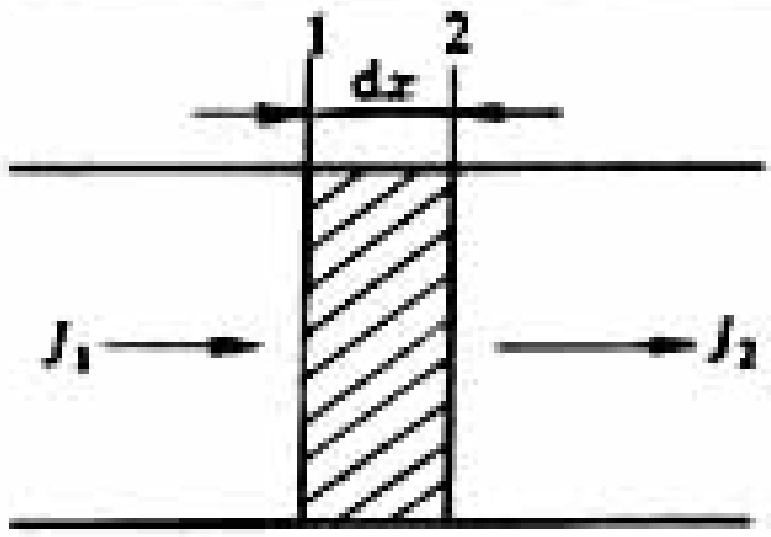


图 7-2 扩散通过微小单元的情况

后退 下页

扩散第二定律

$$\frac{\partial c}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x}\left(D\frac{\partial c}{\partial x}\right)$$

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

D — 常数

$$\frac{\partial c}{\partial t}=D\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)c$$

四、扩散方程的应用

误差函数解

1.无限长棒的扩散第二方程解

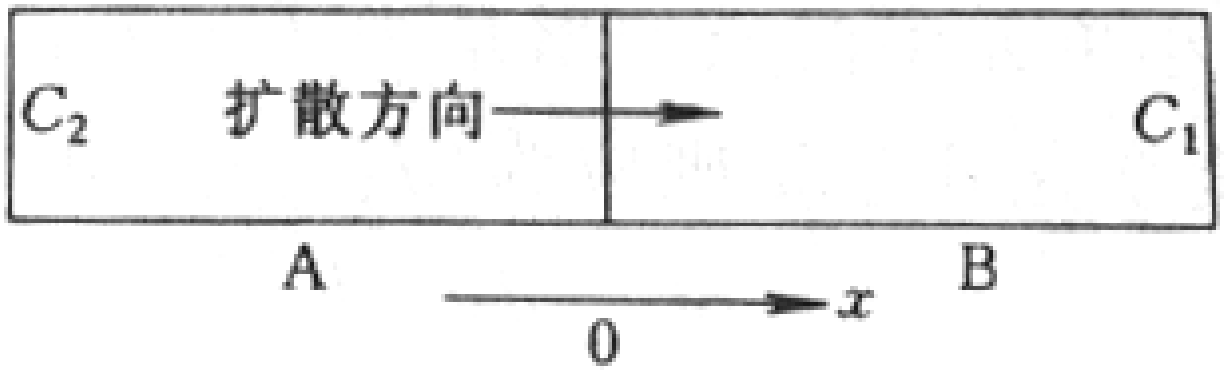
设有两根很长且截面均匀的合金棒，棒A1浓度C2，棒B浓度C1（C2>C1），将两棒对焊，其焊面垂直于x轴，然后加热进行扩散。

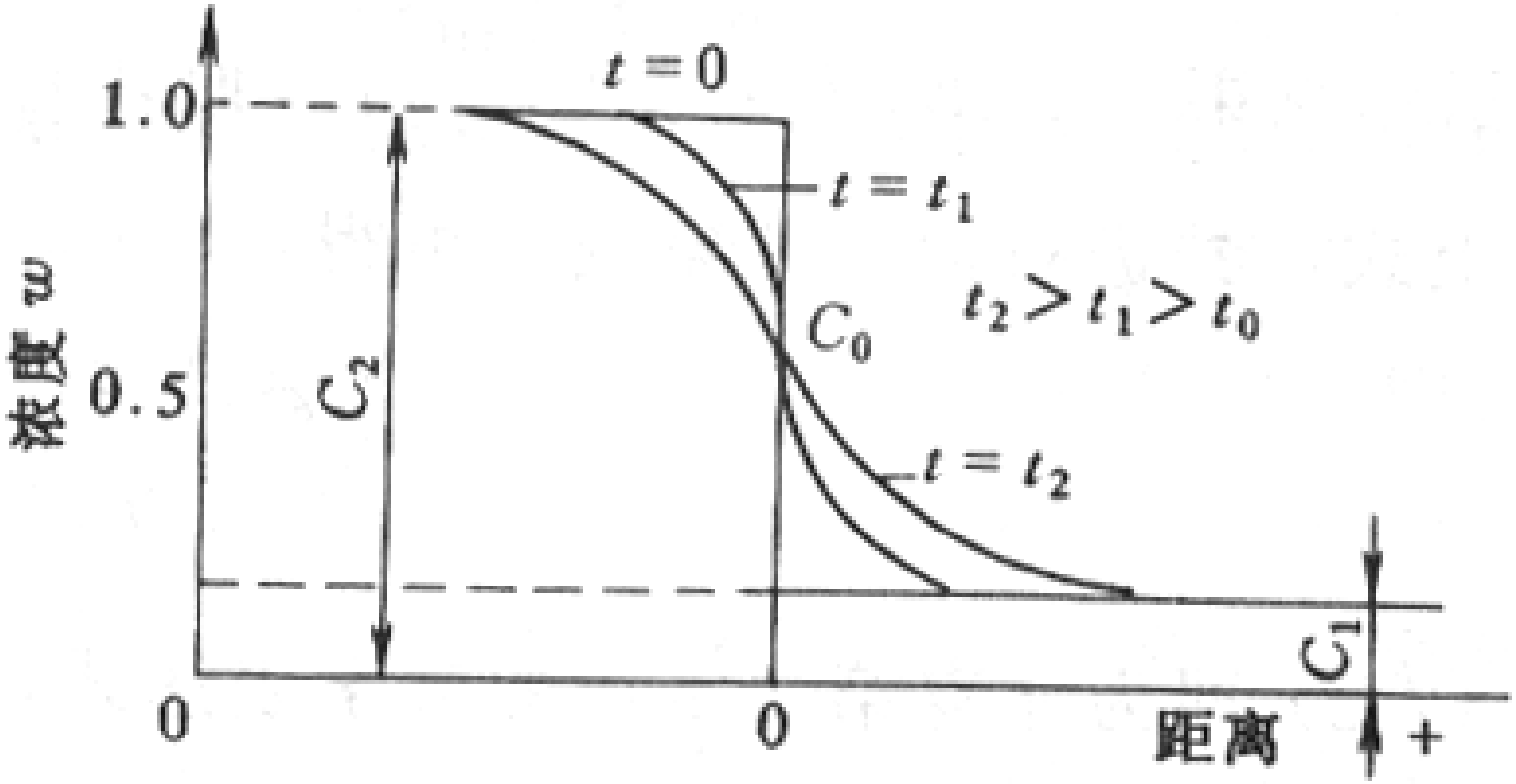
初始条件：$t=0,\begin{cases} x>0,\text{则}C=C1 \\ x<0,\text{则}C=C2 \end{cases}$

边界条件：$t\geqslant 0,\begin{cases} x=\infty,\ \text{则}C=C1 \\ x=-\infty,\text{则}C=C2 \end{cases}$

后退 下页

扩散偶中非稳态扩散





下页

返回

由扩散 第二定律 $\dfrac{\partial c}{\partial t}=D\dfrac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ 求解微分方程，得到

$$C=f(x,t)=\frac{C_1+C_2}{2}-\frac{-C_1+C_2}{2}erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

$$=\frac{C_1+C_2}{2}-\frac{C_2-C_1}{2}erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

其中$erf(\beta)=erf(\dfrac{x}{2\sqrt{Dt}})=\dfrac{2}{\sqrt{\pi}}\displaystyle\int_0^{\beta}e^{-\beta^2}d\beta$为误差函数

$erf(\infty)=1$，$erf(-\beta)=-erf(\beta)$，不同值可查表。

后退 下页

说明

（1）可确定不同时间t和距界面厚度不同处x的浓度 $C=f(x,t)$;

（2）当距离界面x处的浓度为一不确定值时，则扩散所需时间t将与层深x2成正比关系；

（3）当x=0时，$\beta=0, C=\frac{C_1+C_2}{2}$ 即在扩散过程中界面上的浓度恒定不变；

（4）如扩散偶之一不存在原子浓度时，C1=0，则：

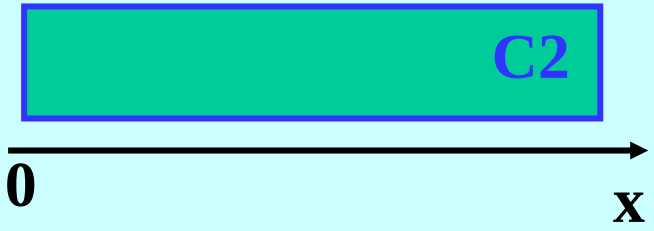
$$C=\frac{C2}{2}\left[1-erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right]$$

2.半无限长棒的扩散方程解

后退 下页

初始条件：t=0,C=C2

边界条件：$t \geqslant 0$, $\begin{cases} x=\infty, \text{则} C=C1 \\ x=0, \text{则} C=C2 \end{cases}$



其解：$C = C_1 - (C_1 - C_2) erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$

钢铁的渗碳即可作为半无限长棒处理，对于初始含量碳为C2的工件，置于温度为T的渗碳气氛中，在扩散过程中初始保持工件表面的碳浓度为C1,且C1>C2，则距表面x处的碳浓度即可用上述解。

3.在渗碳问题中，常规定碳浓度作为渗碳层的界限，令此给定值为**C0**，距表面为**x**处，则：

$$C = C_1 - (C_1 - C_2) erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

$$C_0 = C_1 - (C_1 - C_2) erf\left(\frac{x_0}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

即：$$\frac{C_1 - C_0}{C_1 - C2} = erf\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

后退 下页

式中左边为已知量，查表**7-1**，反查求得 $\frac{x_0}{2\sqrt{Dt}}$ 的数值，设 $x_0 / 2\sqrt{Dt} = \eta$,则渗碳层厚度：

$$x = 2\eta\sqrt{Dt}$$

表明渗层厚度与渗碳时间及扩散系数**D**的平方根成正比。

例题

有一20钢齿轮气体渗碳，渗碳层的温度是927℃，炉内渗碳气氛控制使工件表面含碳量ω_c为0.9%，试计算距表面0.5mm处含碳量ω_c达到0.4%时所需的时间。假定碳在927 ℃时的扩散系数为$D=1.28\times10^{-11}$ $m^2.s^{-1}$

第二节 扩散机制

一、扩散的微观机制概述

空位机制

间隙机制

自间隙机制

原子跃迁的距离： $\overline{R} = \sqrt{\Gamma t r}$

二、互扩散和柯肯达尔效应

由于原始界面的移动，界面移向原子扩散速率较大的一方，这种现象称为柯肯达而效应。

后退 下页

三、扩散系数的计算：

$$D = \alpha^2 \mathrm{P}\Gamma$$

Γ — 原子的跳动频率，取决与原子本性和温度。

P — 跳迁方向几率

α — 跃迁距离

四、扩散激活能

- 间隙扩散激活能 $D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{KT}\right)$

  空位扩散激活能 $D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{KT}\right)$

D0 — 扩散常数

ΔE — 间隙扩散激活能。代表间隙扩散时间隙溶质原子跳动所需的额外内能

ΔE_f —空位形成能

Δ **Em**—空位扩散时溶质原子与空位交换位置（即溶质原子跳动）所需的能量。

●置换型溶质的扩散激活能>间隙型溶质的扩散激活能.

第三节 影响扩散的因素与扩散驱动力

一、影响扩散的因素

1、D_0、Q、T的影响

扩散系数D可用下式表示：

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

D——扩散常数，***Q***——扩散激活能

R——气体常数，***T***——热力学温度

影响因素 $\left\{\begin{array}{l}\text{内因：组织、结构、化学成分}\\ \text{外因：温度、应力、压力、介质}\end{array}\right.$

2、影响激活能Q的主要因素

（1）扩散机制

（2）晶体结构

（3）原子结合力

（4）合金成分

一、温度

温度是影响扩散系数的最主要因素，D与T成指数关系，随着温度的升高，扩散系数急剧增大，扩散加剧，这是由于：

（1）温度增高，原子振动能增加，借助于能量 起伏而越过势垒进行迁移的原子几率越大。

（2）温度增高，金属内部的空位浓度提高，有 利于扩散。

二、固溶体类型

$D_{间} > D_{置}$

故间隙溶质原子的扩散比置换溶质原子的扩散快得多。例如：**927℃，C在r-Fe中的扩散激活能Q=140000J/mol,而Ni为Q=283000J/mol,**显然要小得多，故生产中要获得相同的渗层，渗**C**、**N**要比渗金属如**Cr**、**Al**的周期短。

三、晶体结构类型

1.有些金属存在同素异构转变，当它们的晶体结构改变后，扩散系数也随之改变。例如：

Fe在**912** ℃发生 $\alpha - Fe \Leftrightarrow r - Fe$ 转变时，**α–Fe**的自扩散系数大约是 $r - Fe$ 中自扩散系数的**245**倍。

2.所有元素在中的扩散系数都比在中的大。例如：

后退 下页

900℃时，**Ni**在$\alpha - Fe$中的扩散系数比 $r - Fe$ 中扩散系数约大**1400**倍。

527 ℃时，**N**在$\alpha - Fe$中的扩散系数比$r - Fe$ 中扩散系数约大**1500**倍。

原因：$\alpha - Fe \rightarrow bcc \rightarrow$ 致密度***K***小

$\downarrow$

原子紧密堆垛，结构中空隙大，原子较易扩散。

$r - Fe \rightarrow fcc \rightarrow$ 致密度***K***大

后退 下页

四、晶体缺陷

在金属及合金中，扩散既可以在晶内进行，也可以沿外表面、晶界、相界及位错线进行。

1.对一定的晶体结构来说，表面扩散最快，晶界次之，亚晶界又次之，晶内扩散最慢，即扩散速度：晶内>亚晶界>晶界>表面。

2.原子沿位错、空位等缺陷处的扩散比完整晶体的内部扩散要容易得多。

五、化学成分

1.加入合金元素影响合金熔点时的情况当加入合金元素使合金的熔点降低时，则该合金元素会使在任何温度下的扩散系数。

2.合金元素对碳在**r-Fe**中扩散系数的影响

（**1**）形成碳化物的元素，如**W**、**Mo**、**Cr**等，由于它们和碳的亲和力较大，能够强烈碳的扩散，因而降低碳的扩散系数。

（2）不能形成稳定碳化物,但易溶解于碳化物中的元素，如锰（**Mn**）、它们对碳的扩散系数影响不大。

（3）不形成碳化物而溶于固溶体中的元素,如钴（**Co**）、镍（**Ni**）、硅（**Si**）等，它们的影响个不相同。**Co**、**Ni**提高碳的扩散系数,**Si**则降低碳的扩散系数。

六、扩散理论新的研究方法及应用

1.在化学热处理中的应用

（1）微机控制扩散过程

（2）扩散速度问题快速深层渗氮技术的应用

（3）提高表面化学热处理效果在相变点A1或A3时循环加热,材料表面处于活化状态，具有极大扩散能力,显著提高化学热处理的渗入效果。

2.材料中与扩散现象相关过程的扩散规律分析如：分析单晶成长过程中的分凝特性及扩散规律。

3.半导体材料锗和硅，当中渗硅时，可提高其性能。

本章思考题

1.试说明钢渗碳为什么在奥氏体状态下进行而不在铁素体状态下进行？

2.说明晶体中的原子扩散机制？

3.举例说明扩散规律在冶金生产过程和热处理工艺中的应用。

4.指明Fick第二定律数学表达式的适用条件？

●扩散驱动力：化学位梯度

$$D_i = M_i kT\left[1+\frac{d\ln\gamma_i}{d\ln C_i}\right]$$

可见，当$\left[1+\frac{d\ln\gamma_i}{d\ln C_i}\right]>0$，**Di**为正值，即为通常的下坡扩散。

当$\left[1+\frac{d\ln\gamma_i}{d\ln C_i}\right]<0$，**Di**为负值，即为上坡扩散。

第四节 有关扩散的实际问题

- 反应扩散：伴随有相变过程的扩散
- 反应扩散取决于两个因素 { 反应速度 / 原子扩散速度
- 若由原子扩散控制，则反应扩散厚度与时间呈抛物线关系。若由反应控制，则反应扩散层厚度与时间呈直线关系。

一、离子晶体的扩散

离子晶体中主要有两种缺陷，对于主要是肖特基缺陷的扩散类似于金属中的空位扩散机制（图**7-14c**）；对于主要是弗兰克缺陷，则被称为自间隙机制（图**7-14a**、**b**）。自间隙机制与金属中的间隙机制不同，它是先产生间隙式的阳离子，使邻近的处于正常点阵位置的阳离子移位，然后挤入间隙；金属中间隙原子的扩散，一直是在正常的间隙空位中跳动。

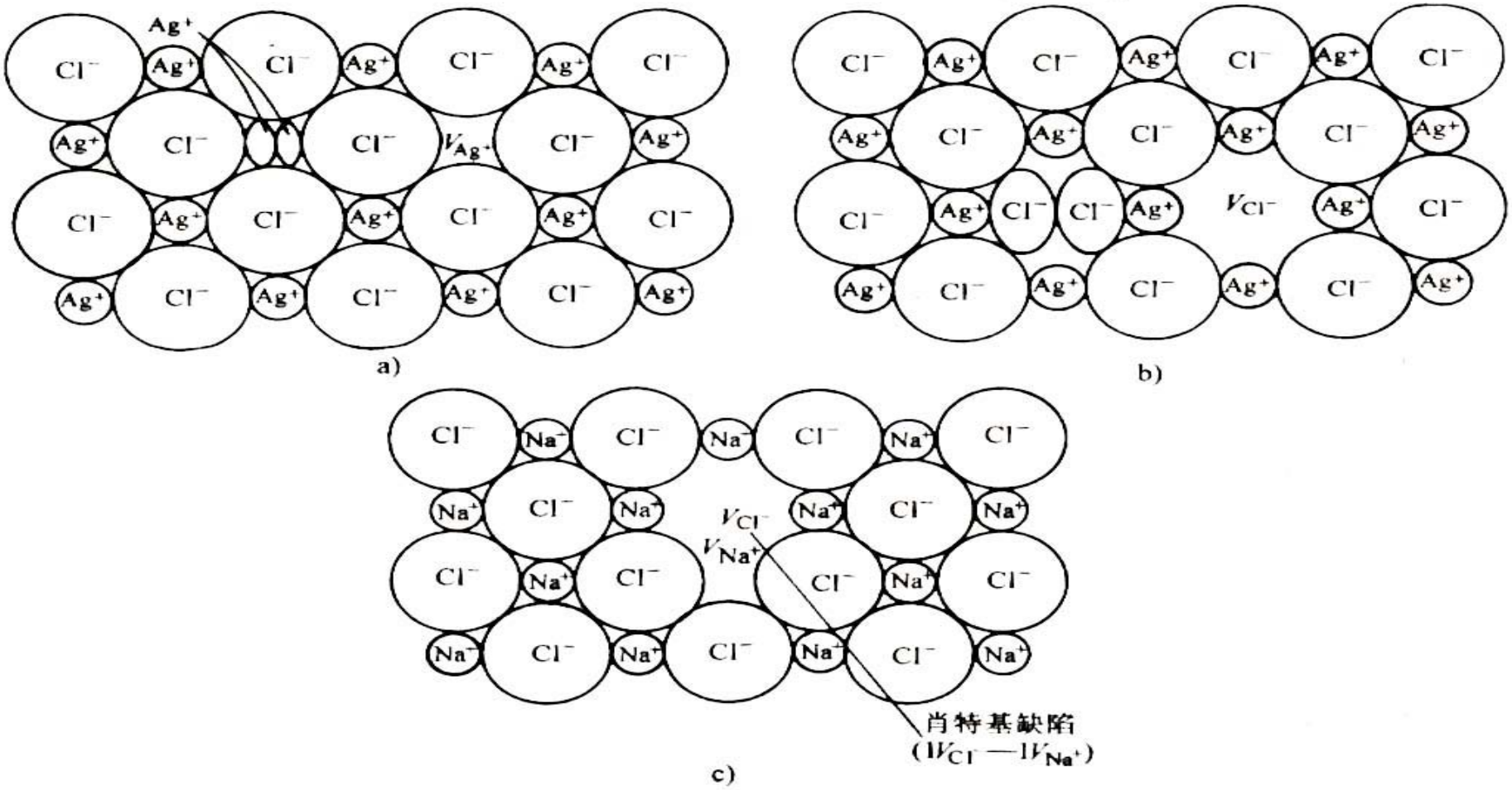


图 7-14　离子晶体的点缺陷弗兰克缺陷

——间隙离子/空位对，AgCl

a) Ag^+—V_{Ag^+}　b) Cl^-—V_{Cl^-}

肖特基缺陷——空位/空位对，NaCl　c) V_{Cl^-}—

后退　下页

二、烧结

烧结过程如下：将压实的粉末加热到高温，在初期，相互接触的颗粒开始逐渐形成颈的连接（图7-15）烧结初期主要是表面扩散，后期主要是晶界扩散。烧结速率主要取决于两个因素：①粉末原材料的颗粒粗细；②原子的扩散速率，这决定于温度

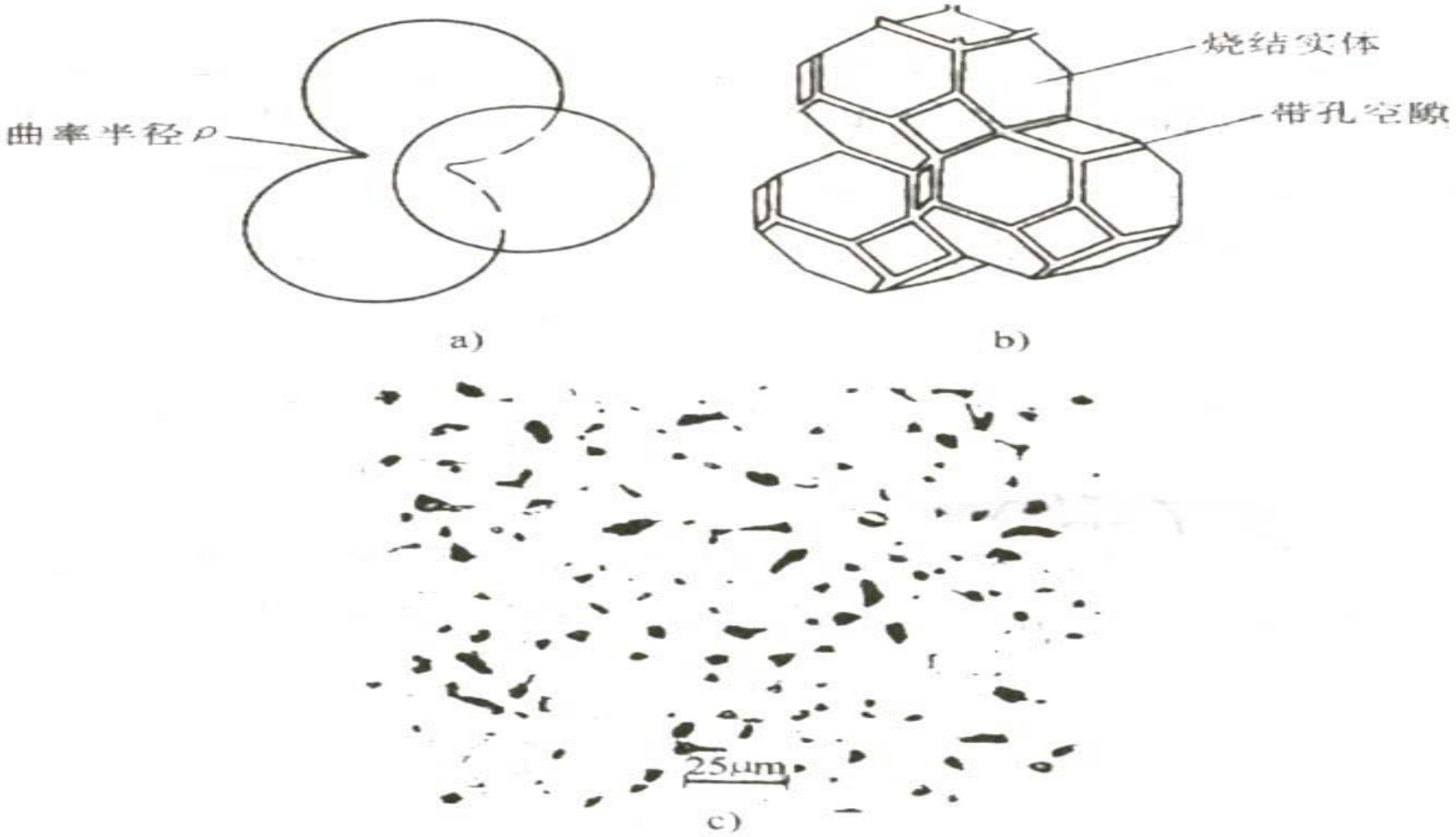


图 7-15　烧结过程示意

a）初期颗粒连接成颈　b）中期形成筛网状

c）后期空隙分布在晶界或角隅处

第五节　固态相变中的形核

一、固相的相界面

1、共格晶面：新相与母相在界面上原子匹配很好，最理想的情况是两相的晶体结构相同，晶格常数也相等，两者能实现完全的共格，界面能也最小（图7-16a）。如fcc与hcp的共格晶面如图7-17。

2、半共格界面（图7-16b）。

3、非共格界面（图7-16c）。

后退　下页

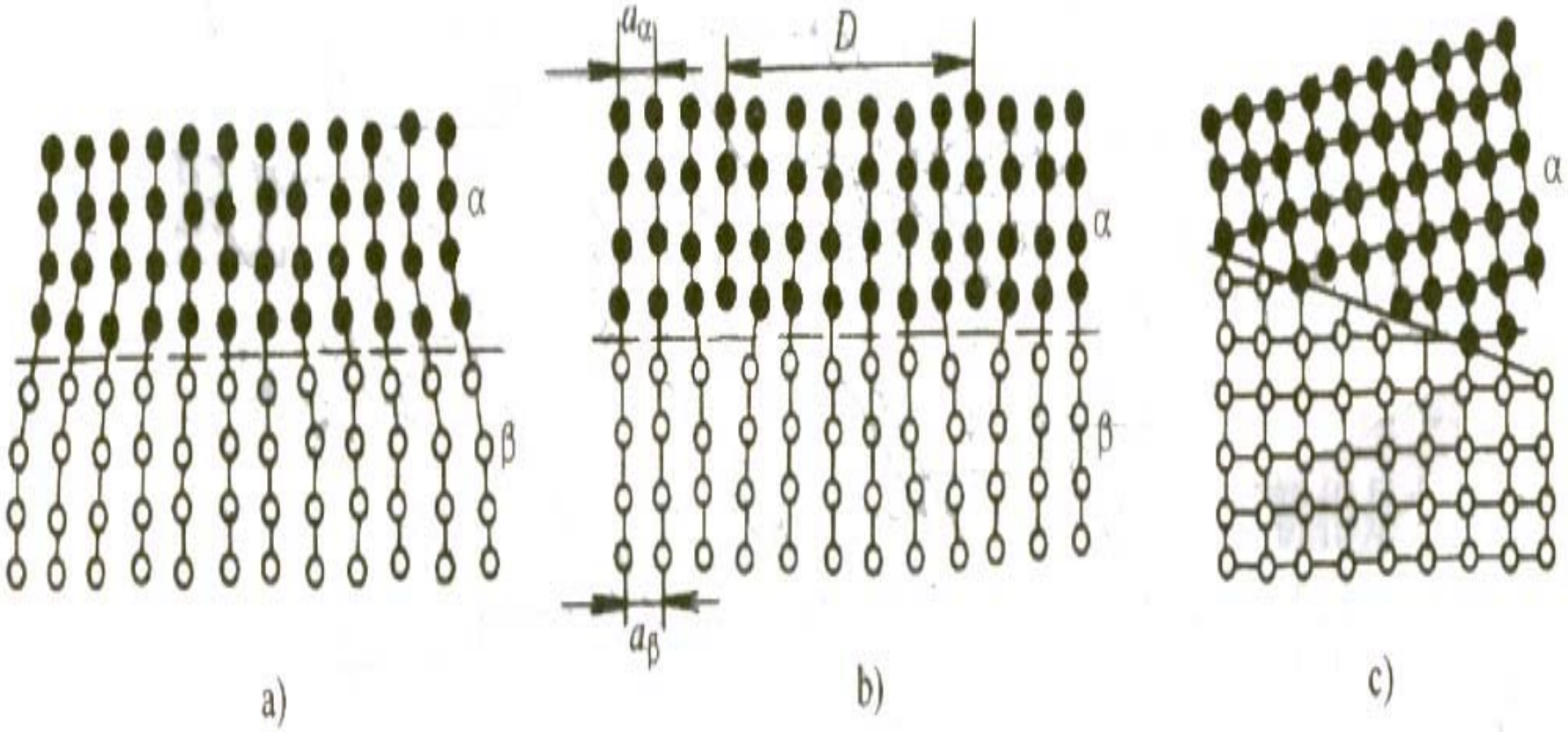


图 7-16　三种界面示意图

a) 共格界面　b) 半共格界面　c) 非共格界面

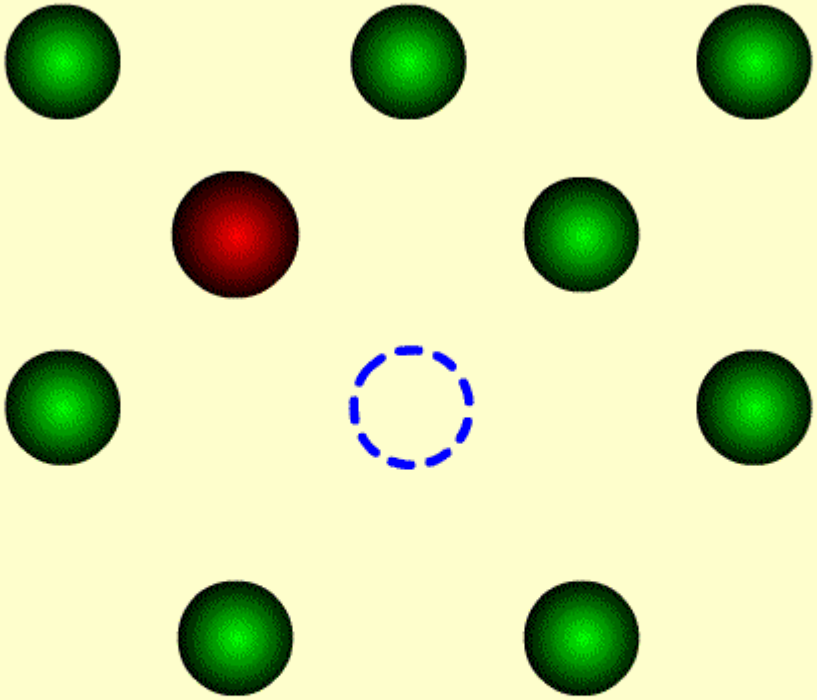
第六节　固态相变的晶体成长

一、扩散控制长大

设合金的成分为C_0，现从母相α中析出新相β，新相富含溶质原子，成分为C_β，最初形成的新相为板状或厚片状，两相在界面上的平衡浓度为**Ce**。板条要加厚，其生长速度决定于界面的迁移速度，必须在界面上获得溶质原子的供应，这就要求母相源源不断地把溶质原子输送到界面上，这种通过长程扩散使新相得以长大的方式叫扩散控制长大。

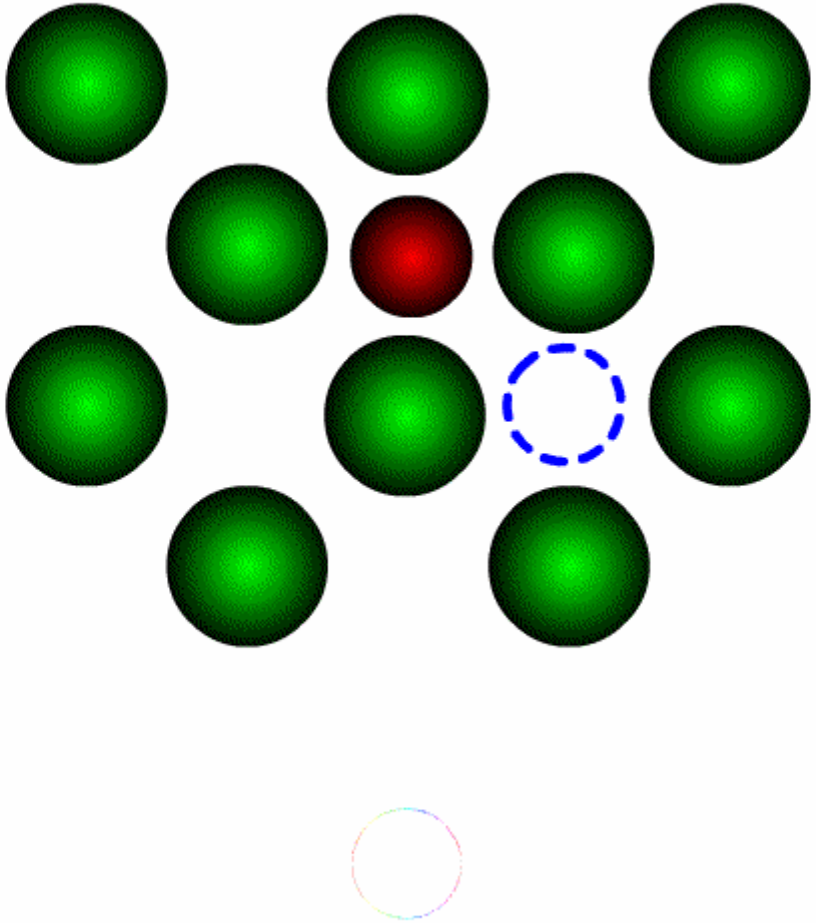
二、界面控制长大

界面控制长大即新相生长时界面迁移速度很慢，母相中溶质原子相对地说，总是能随时扩散到界面上保证溶质原子的供应，因而，新相的长大最终取决于界面反应速度。



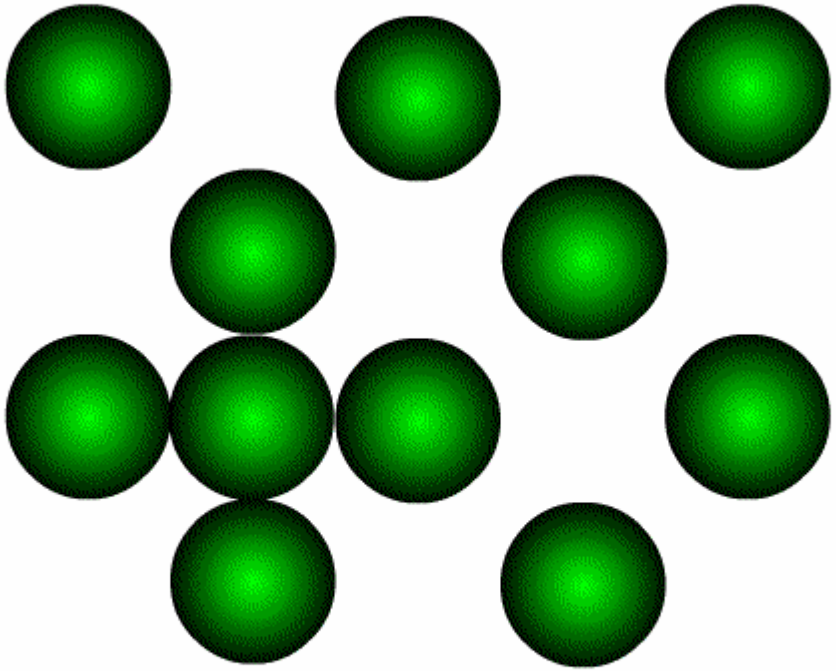
晶体点阵中的空位机制

返回



晶体点阵中的间隙机制

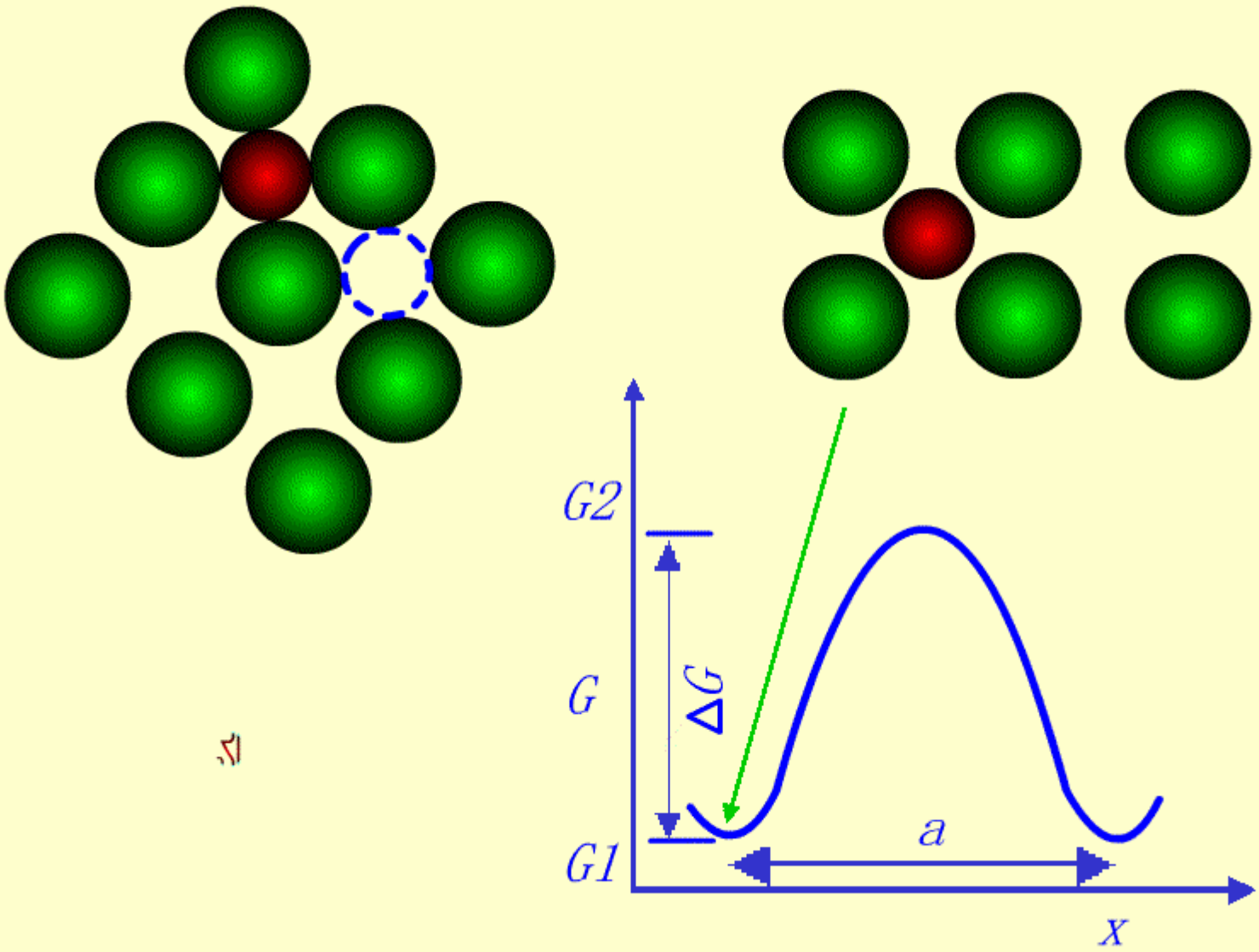
返回



自间隙机制

晶体点阵中的自间隙机制

返回



扩散的激活能

返回

轻松一刻

返回本章首页

返回目录

材料的凝固

第六章 材料的凝固

- 概述
- 晶核的形成
- 晶体的生长
- 固溶体合金的凝固
- 共晶合金的凝固
- 制造工艺及凝固组织

返回

下页

概述

材料由液态到固态的转变过程称为凝固。金属及合金一般都要经过熔炼与铸造，也就是说要经过由液态转变为固态的凝固过程。金属及合金的结晶组织对其性能以及随后的加工有很大的影响，而结晶组织的形成与结晶过程密切相关。因此，了解有关金属和合金的结晶理论和结晶过程，不仅对控制

铸态组织，提高金属制品的性能有重要的指导作用，而且也有助于理解金属及合金的固态相变过程。

合金在极快冷速下可呈非晶态；玻璃的凝固为非晶态；热固性塑料、橡胶冷凝后为非晶态；热塑性塑料有些为非晶态，有些为部分晶态。材料的凝固与气相沉积是目前制备材料的两种主要类型。

- 纯金属的凝固
  - 过冷现象
  - 凝固过程
    - 形核
      - 均匀
      - 非均匀
    - 长大
      - L-S界面微观结构
        - 粗糙
        - 光滑
      - 生产形态
        - 胞状
        - 树枝状

- 固溶体的凝固
  - 平衡凝固
  - 非平衡凝固:成分过冷
    - 原因
    - 临界条件

上页 下页

- 共晶合金的凝固
  - 形成
  - 形态
- 铸锭组织
  - 表面细等轴晶
  - 柱状晶
  - 中心粗等轴晶

晶体材料熔液凝固的基本规律

一、液态金属的结构

●固体是由许多晶粒组成的，液体则是由许多原子集团所组成。在原子集团内保持固体的排列特征，而在原子集团之间的结合受到很大的破坏。

●长程无序，近程范围存在着接近于晶态的原子排列情况（近程有序排列）。

●所有原子集团都处于瞬息万变状态，时聚时散，此起彼伏。

●结构起伏：液态金属中各种结构不稳定现象。

●浓度起伏：各原子集团之间成分的不同的现象。

●能量起伏：液态金属中各原子之间能量的不同和各个原子集团间尺寸的不同的现象或指体系中每个微小体积所具有的能量偏离体系平均能量水平而大小不一的现象。

二、金属过冷现象的结晶（图）

热分析实验表明，纯金属实际开始结晶温度T总是低于平衡结晶温度Tm（理论结晶温度），这种现象称为过冷。实际结晶温度T与平衡结晶温度Tm的差ΔT称为过冷度。

过冷度的大小可由在一定条件下所测定的，冷却曲线来确定。当冷却到理论结晶温度Tm以下的某一温度时，

液态金属开始结晶，由于结晶潜热的释放，冷却曲线出现温度回升。当所释放的结晶潜热正好补偿系统向外界散失的热量时，结晶过程将在一恒定温度下进行，直到结晶结束，在冷却曲线上表现为一个水平段（图6–1α）。这个水平段所对应的温度就是金属的实际结晶温度T，T与Tm的差值即是金属在该冷却条件下的过冷度。

过冷度的大小与金属的性质、纯度以及冷却速度有关，不同金属的过冷倾向不同，金属的纯度越高，冷却速度越大，则过冷度就越大。

在及其缓慢冷却条件下，水平段的温度与理论结温度相差甚小，故可把缓慢冷却曲线水平段所对应的温度看作是平衡结晶温度Tm（图6–1b）。

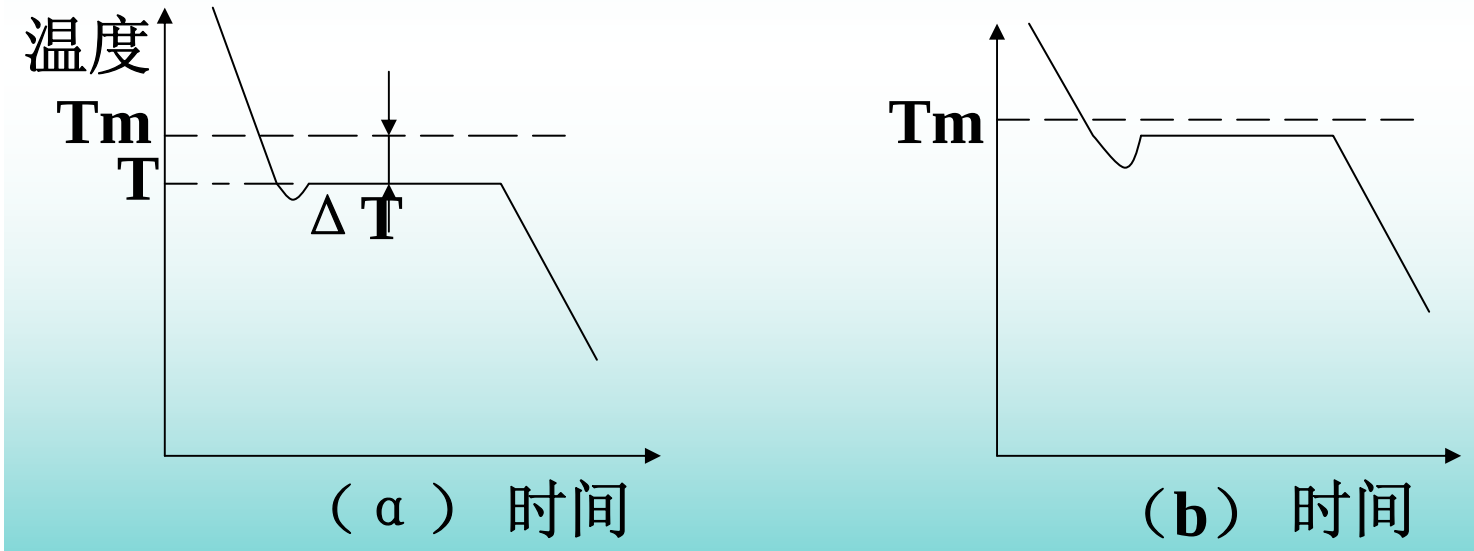


图6–1　纯金属结晶的冷却曲线

三.凝固的热力学条件

驱动力 $\Delta Gv = \Delta Hv - T\Delta Sv = (Hs - H_L) - T(Sv - S_L)$

$\Theta \quad Lm = HL - Hs$.

$\therefore H_S - H_L = -Lm$

当 $T = Tm$ 时 .$\Delta Gv = 0$.

液态和固态的吉布斯自由能-温度曲线

上页 下页

$$\Delta G_V = 0.H_S - H_L - Tm(S_V - S_L) = 0$$

$$S_V - S_L = \frac{H_S - H_L}{T_m} = -\frac{L_m}{T_m}$$

$$\therefore \Delta G_V = -L_m + T \cdot \frac{L_m}{T_m} = \frac{-L_m(T_m - T)}{T_m}$$

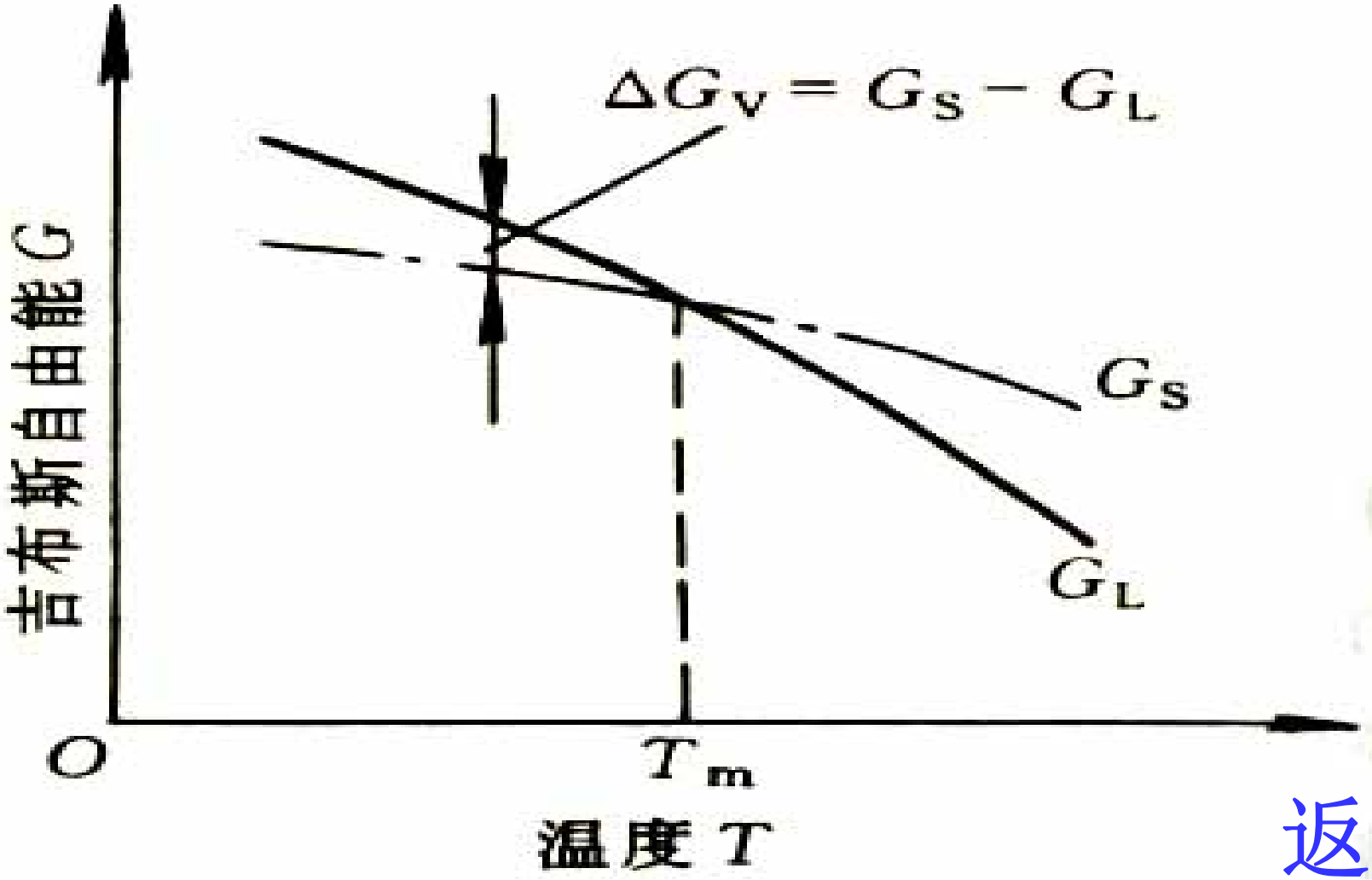
要使 $\Delta G_V < 0.\Theta\ Lm, Tm > 0.\therefore Tm - T > 0$

即 $Tm > T$

表示实际晶体温度总是低于理论结晶温度，必须过冷。

上页

下页



返回

图 6-1　液态和固态的吉布斯自由能-温度曲线

三.过冷现象

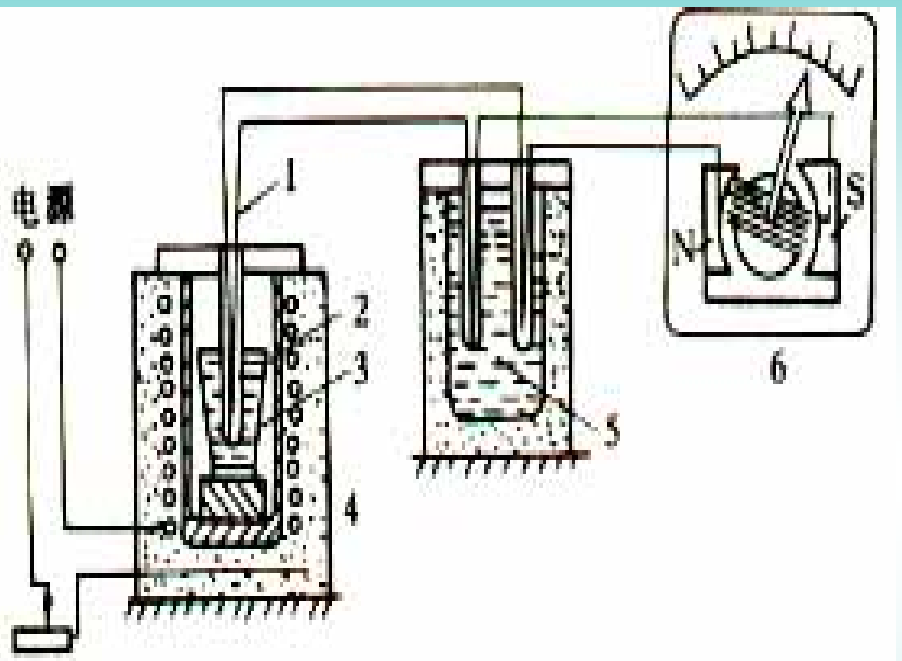


图 6-2 热分析实验装置示意图

1—热电偶 2—坩埚 3—金属 4—电炉

5—冰水 6—温度计

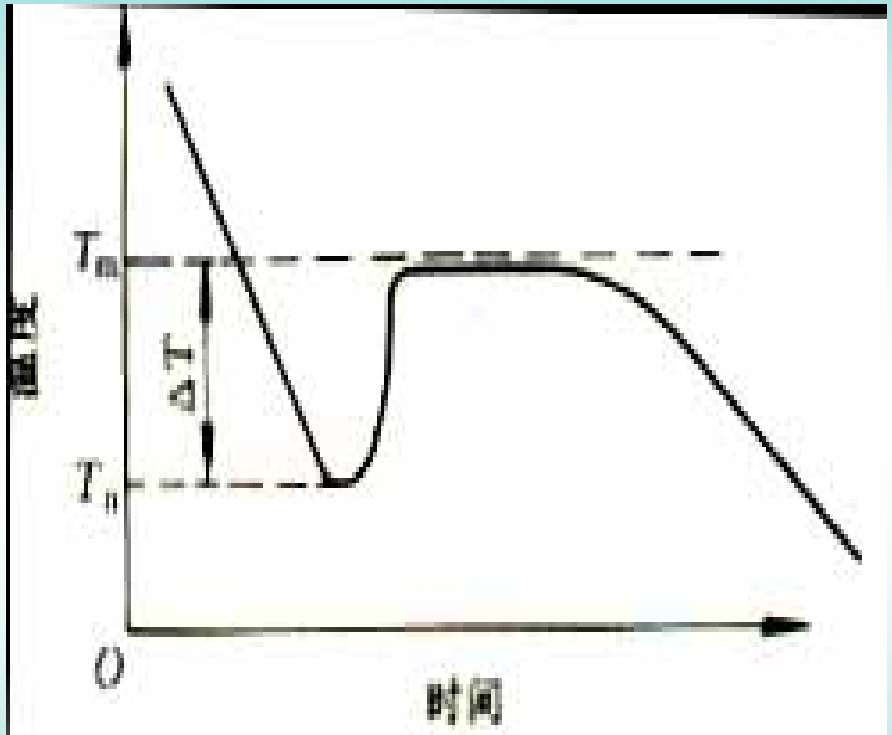


图 6-3 纯金属的冷却曲线

后退

下页

四.结晶的一般过程

当液态金属冷却到熔点Tm以下的某一温度开始结晶时，在液体中首先形成一些稳定的微小晶体，称为晶核。随后这些晶核逐渐长大，与此同时，在液态金属中又形成一些新的稳定的晶核并长大。整个结晶过程就是晶核的不断形成和不断长大、由小到大由局部到整体的发展过程。最后各晶体彼此接触。液体完全消失，形成了

固态金属的晶粒组织。每一个晶核长大成为一个外形规则的晶粒，晶粒之间的界面程为晶界。（如图）

因此，液态金属的结晶过程是由形核和长大两个基本过程所形成，并且这两个过程是同时进行的。液态金属结晶时所形成的晶核越多，结晶后的晶粒就越细小，反之晶粒则粗大。

上页　下页

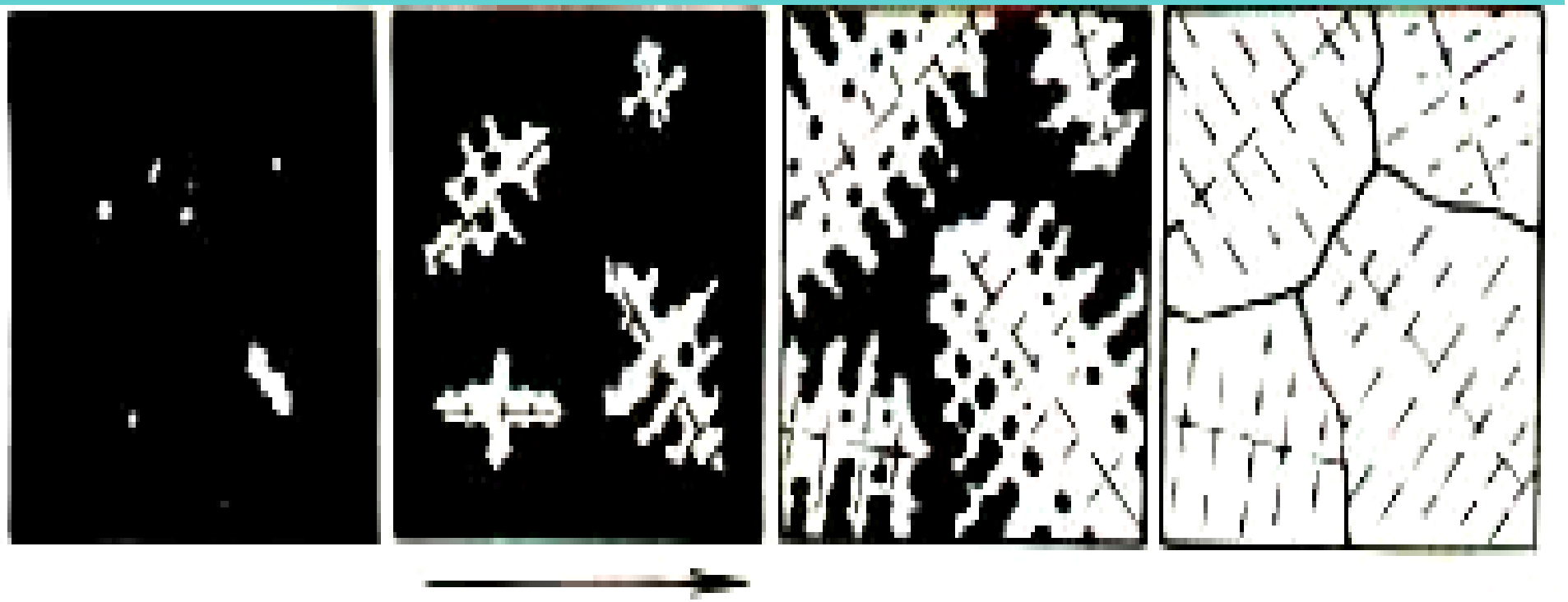


图 6-1 结晶过程示意图

上页 下页

第一节 晶核的形成

一.均匀形核：在均一的液相中靠自身的结构起伏和能量起伏形形成新相核心的过程。

假设形成一球形的晶核，即合金由液态晶核为球形的固相晶核，其能量变化为：

$$\Delta G = \Delta GV \cdot V + \sigma \cdot A \quad = \Delta GV \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 + \sigma \cdot \Delta \pi r^3$$

当 $\frac{d_{\Delta G}}{d_{\Delta r}} = 0$, 可得到 $r_k = -\frac{2\sigma}{\Delta G_V}$ （临界晶核半径）

上页 返回 下页

即$\Delta T\uparrow\rightarrow r_k\downarrow$

表示容易形核，临界晶核半径小

又形核的形核功

$$\Delta G_k=\frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_V)^2}=\frac{16\pi\sigma^3 Tm^2}{3(Lm\cdot\Delta T)^2}$$

即$\Delta T\uparrow\rightarrow\Delta Gk\downarrow$形核功小，易于形核。

上页 下页

$$\Theta\ r_k = -\frac{2\sigma}{\Delta G_V} \rightarrow Ak = \Delta\pi(r_k)^2 = \frac{16\pi\sigma^2}{\Delta G_V{}^2}$$

$$\rightarrow \Delta G_k = \frac{16\pi\sigma^3 T_m{}^2}{3(Lm\cdot\Delta T)^2} = \frac{1}{3}Ak\cdot\sigma$$

说明

L-S的体积自由能差可补偿临界晶核所需表面能的**2/3**，而另外**1/3**则依靠液体中存在的能量起伏来补偿

晶核半径与△**G**之间的关系

上页 下页

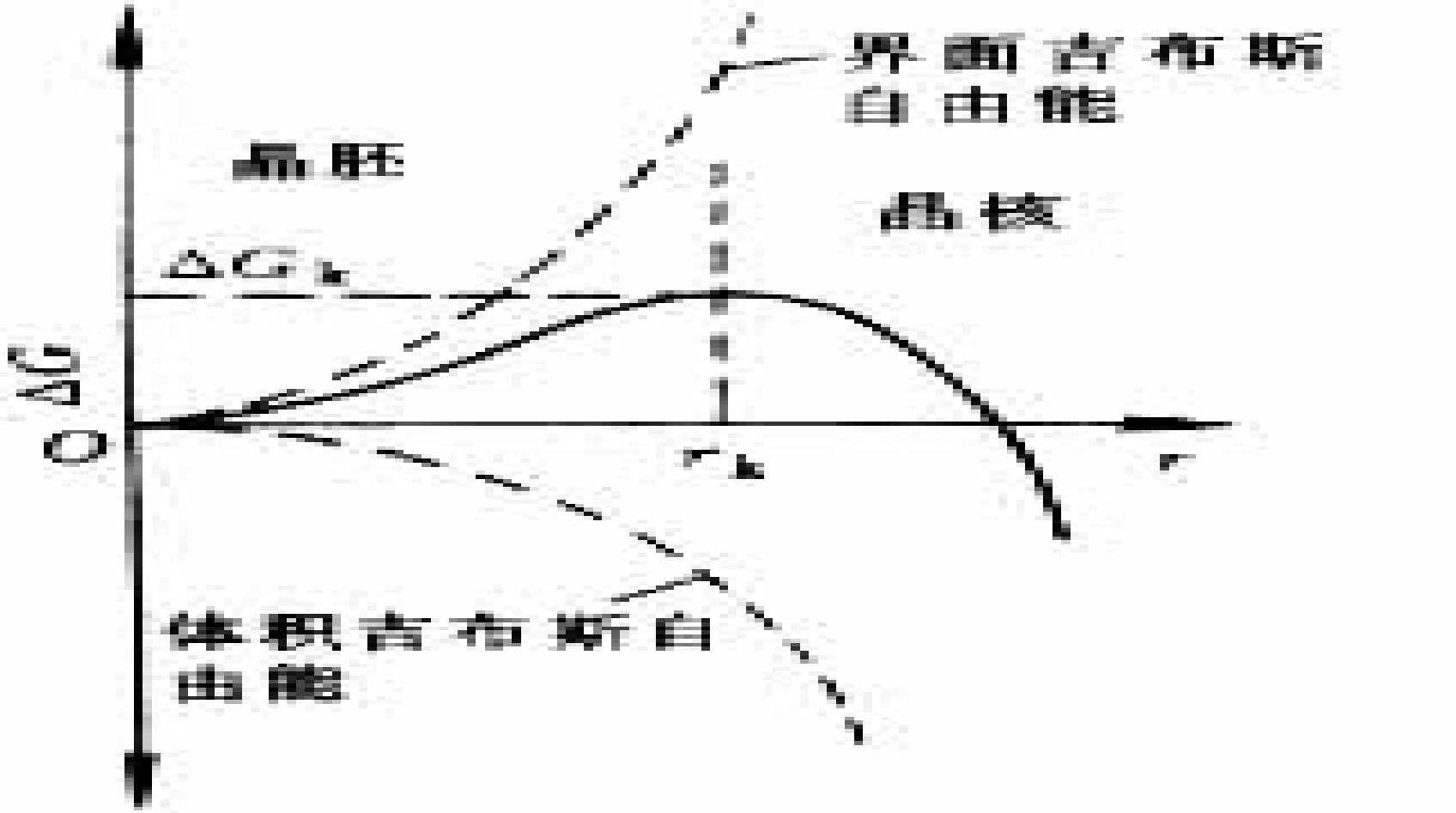


图 6-2 晶核半径与ΔG的关系

返回

下页

二.非均匀形核

依附于液相中某种固体表面（外来杂质表面或容器壁）上形成的过程。

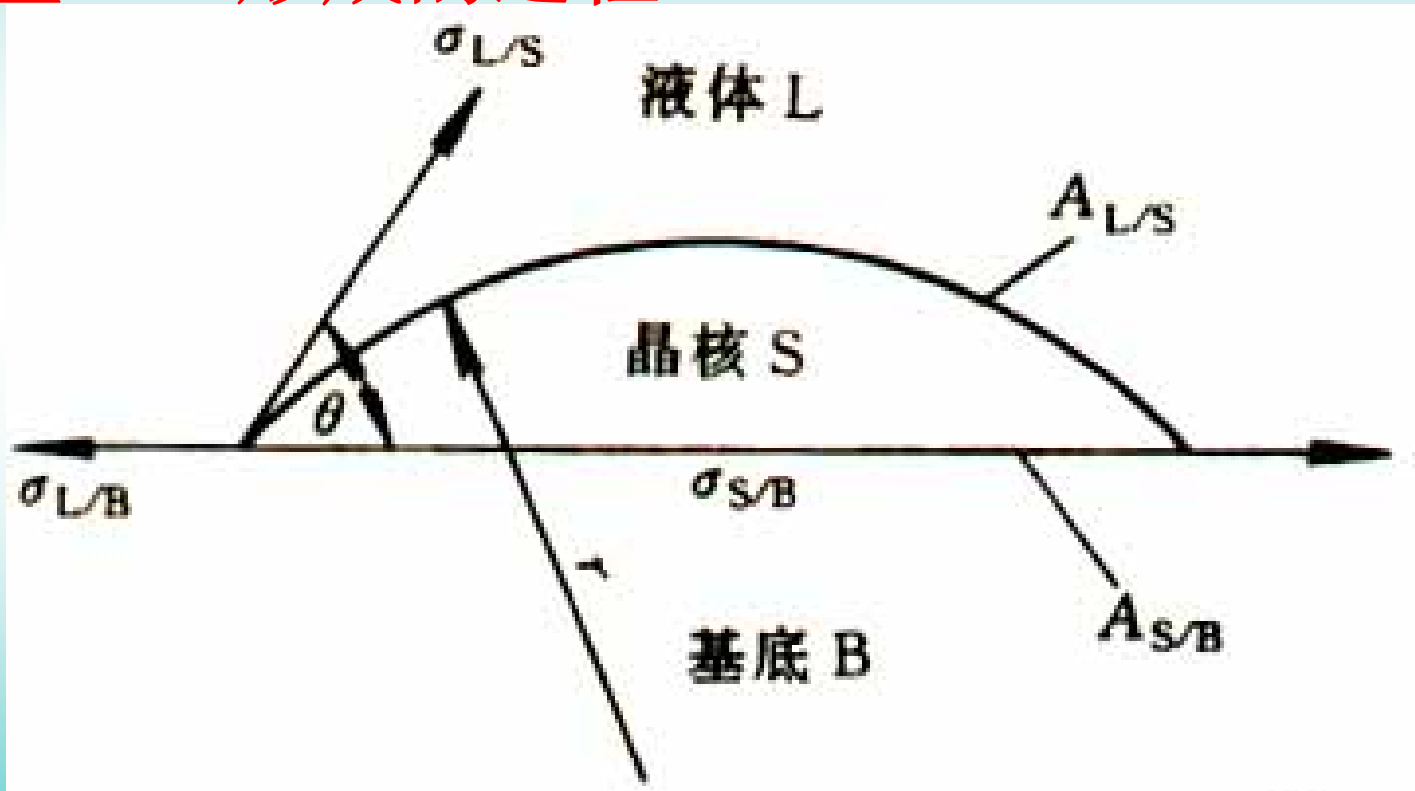


图 6-5 非均匀形核示意图

上页

下页

$$\Delta G = \Delta G_V \cdot V + \Delta\left(\sum A\sigma\right)$$

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

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

$$A_{S/B} = \pi r^2 \sin^2\theta$$

表面张力平衡：

$$\sigma_{L/B} = \sigma_{S/B} + \sigma_{L/B}\cos\theta$$

上页 下页

$$\Delta(\sum A\sigma) = \sigma_{L/S}A_{L/S} + (\sigma_{S/B} - \sigma_{L/B})A_{S/B}$$

$$= \pi r^2 \sigma_{L/S}(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)$$

$$\Delta G_{非} = \Delta G_{匀} \cdot \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4}$$

由 $\frac{d(\Delta G)}{dr}$ 可求得： $r_k = \frac{2\sigma}{\Delta G_V}$

$$\Delta G_k{}' = \Delta G_k \cdot \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4}$$

上页 下页

由此可得到下列结论：

⑴ 非均匀与均匀形核相比，具有相同的临界半径，随$\Delta T\uparrow, r_k$和ΔG_k均下降，有利形核。

（2） $0<\theta<\pi$ ，$0<\dfrac{2-3\cos\theta+\cos^3\theta}{4}<1$ ，因此，

当$\theta=\pi$时，$\Delta G_k'=\Delta G_k$ ，说明固体基底可视为现成晶核。

当$\theta=0$时，$\Delta G_k=0$ ，表明固体不起非均匀形

的基底作用。

（3）若基底界面不是平面，而是一曲面，表明当θ角和临界角半径相同时，晶核的体积为在基底凹面 最小，平面居中，凸面较大。可见凹面对形核的促进作用效能最高。

三.形核率:单位时间单位体积中所形成的晶核数

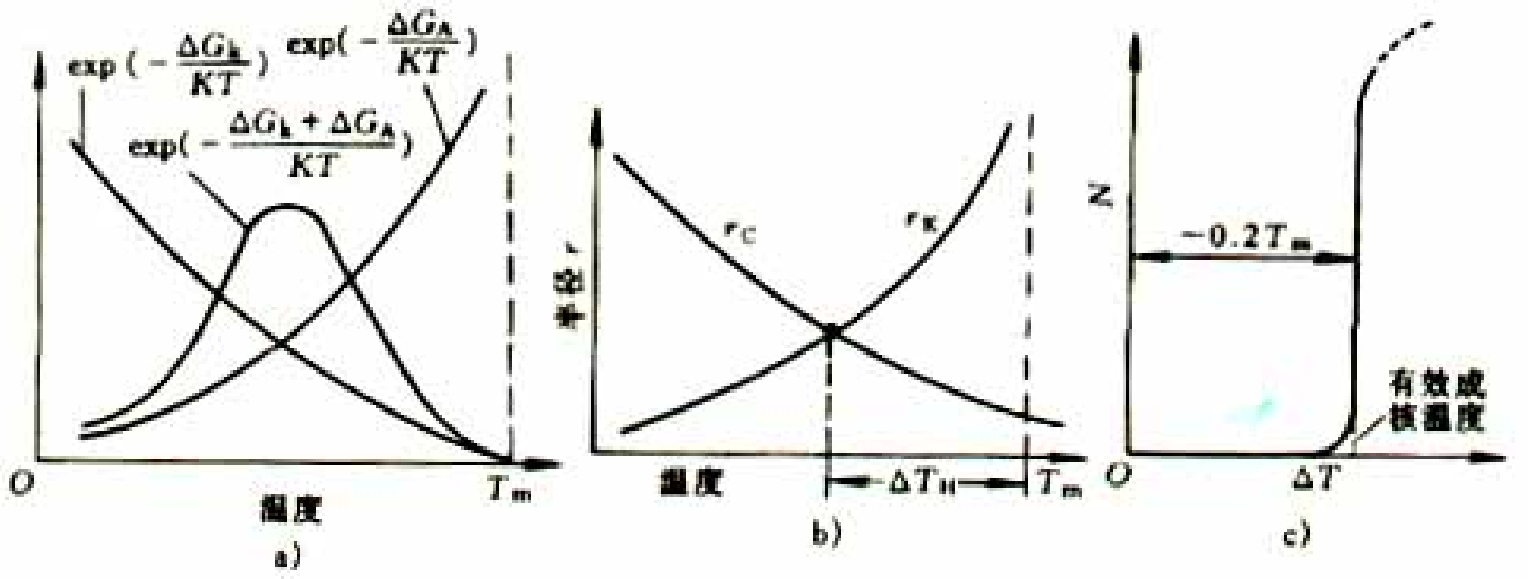


图 6-3 形核率与过冷度的关系

a) 影响因素 b) 临界过冷度 c) 形核率

上页 下页

$$N = KV \cdot e^{-\frac{\Delta G_k}{RT}} \cdot e^{-\frac{\Delta G_A}{RT}}$$

K_V –比例常数

ΔG_k – 形核功

ΔG_A – 激活能

R – 气体常数

T – 绝对常数

上页 下页

形核率N为单位时间、单位体积所形成的晶核数目。

对于均匀形核，形核率受两个方面的因素所控制，即获得能量起伏的几率因子N_1和原子扩散因子N_2。

在过冷度较小时，形核率主要受N_1所控制。随过冷度增加，N_1增大，形核率迅速增加；但当过冷度很大时，形核率主要受所N_2控制；随过冷度进一部增大，N_2下降，形核率也迅速降低。

对于非均匀形核，由于其形核功要比均匀形核小得多，因此，可以在较小的过冷度下获得很高的形核率。由于非均匀形核主要是依附再杂质或模壁等表面形成，因而非均匀形核的最大值取决于液态金属中可作为基底的固态粒子的种类和数量。

第二节　晶体的生长

一.液-固界面的微观结构

粗糙界面——L-S原子并不完全分离，排列高高低低，粗糙不平。

光滑界面——L-S原子分开，排列成平整的原子平面。

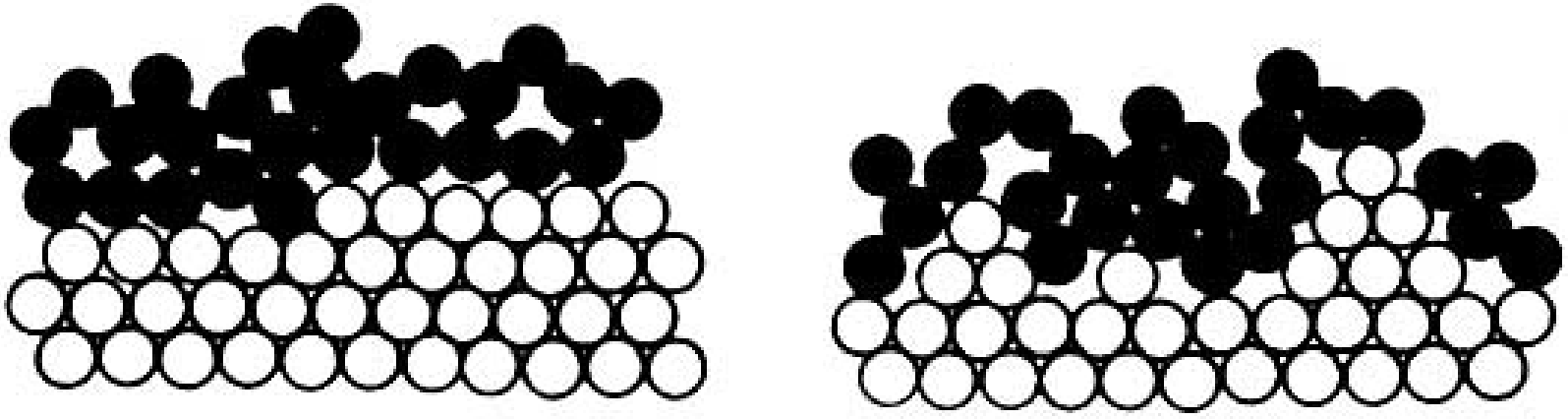


图 6-9　固/液界面的微观结构示意图

a）平滑型界面　b）粗造型界面

上页

下页

一、材料的熔化熵对晶体生长的影响

熔化熵是表征材料晶体生长特性的基本参数，用 $\Delta S_f/k=\frac{\Delta H_f}{kTe}$ 表示。式中 $\Delta S_f=Ss-S_L$， k为玻尔兹曼常数， ΔH_f为熔化热，T_e为理论凝固温度。

（1） $\frac{\Delta H_f}{kTe}<2$ （这种类型的界面在晶体生长时，液态原子可在界面上的任意位置转移到固相，导致晶体的连续生长。其生长速度 $v=k\Delta T$， k是个很大的比例常数

2）$\frac{\Delta H_f}{kTe}$ =2~3.5液固界面只有一个原子层厚，通常称为光滑界面，界面上有许多台阶和扭折，液态原子只有附着于台阶和扭折上才能生长沿着台阶侧向生长的方向。当原子铺满了这一单原子层时生长即暂时停止，等到表面再产生新台阶再继续生长；但当晶体表面存在有螺型位错便能源源不断地提供生长台阶。

（3）$\frac{\Delta H_f}{kTe} \approx 10$

生长速度很慢只能靠在液固界面上不断地二维形成才得以生长，这类材料的凝固过程，很大程度地取决于形核速度而不是生长速度。

二.温度对晶体生长的影响

粗糙界面
- 正温度梯度：平面状生长
- 负温度梯度：枝晶生长

上页 下页

光滑界面 { 正温度梯度：一系列小台阶
负温度梯度：多面体

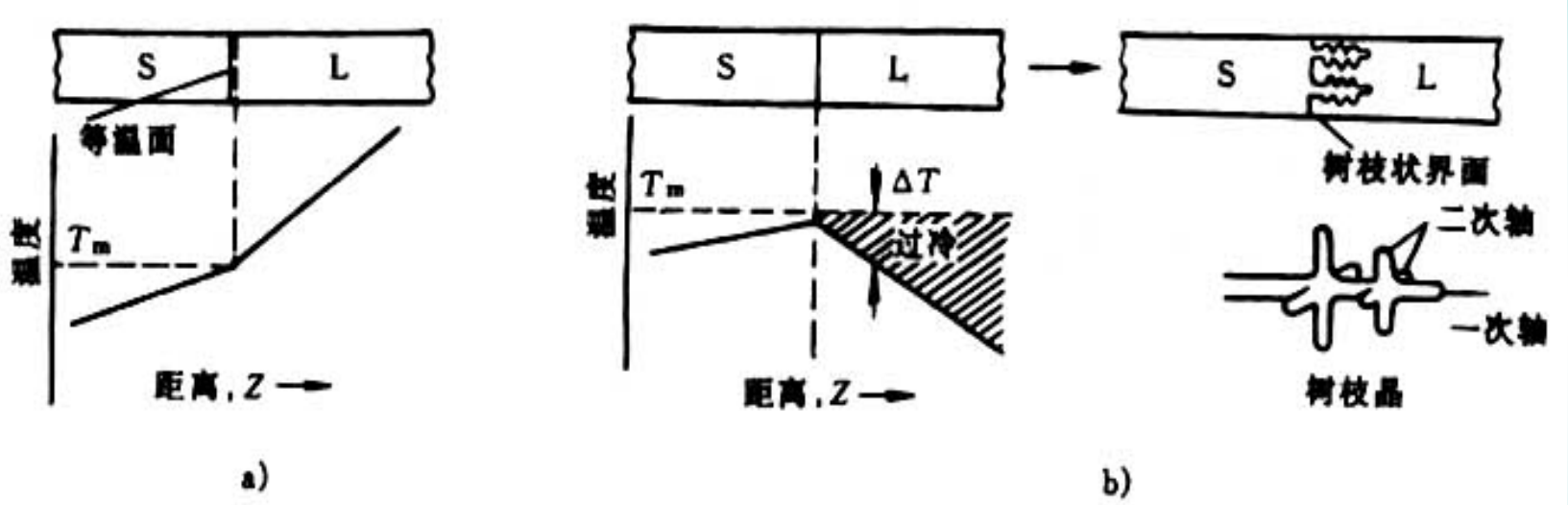


图 6-10 粗糙界面晶体生长与温度梯度

a）正温度梯度下生长方式 b）负温度梯度下生长方式

为什么会形成这样的形态？

上页 下页

在正的温度梯度下，呈平面状生长。

（1）对于粗糙界面的晶体，其生长界面以垂直长大方式推进。由于前方液体温度高，生长界面只能随前方液体的逐渐冷却而均匀地向前推移。整个液固相界面保持稳定的平面状态，不产生明显的突起。界面上的温度相同并保持不变，由于粗糙界面的推移所需要能量较小，因此，大多数金属的动态过冷度相当小，晶体的生长界面与等温线几乎重合。

（2）对于光滑界面结构的晶体，其生长界面以小平面台阶生长方式推进。小平面台阶的扩展同样不能伸入到前方温度高于等温线的液体中去，因此从宏观看液固相界面似与等温线平行，但小平面与等温线呈一定角度。

在负的温度梯度下，呈树枝状生长。

晶体生长界面一旦出现局部凸出生长，由于前方液体具有更大的过冷度而使其生长速度增加。在这种情况下，生长界面就不

保持平面状而会形成许多伸向液体的结晶轴。

（1）对于粗糙界面结构的金属晶体，以树枝状方式生长。

（2）对于光滑界面结构的晶体，仍以平面生长为主，某些具有小平面的树枝状结晶特征。

第三节　固溶体合金的凝固

一、合金凝固的三种典型情况

1、平衡凝固

平衡分配系数：

$$K_0 = \frac{C_S}{C_L} = \frac{L-S\text{平衡时固相平衡成分}}{L-S\text{平衡时液相平衡成分}}$$

$$K > 1 \text{或} K < 1$$

平衡时固溶体的成分是均匀的。

上页　　下页

2、不平衡凝固

（1）固相内无扩散，液相内能达到完全均匀化，因为是不平衡凝固，所以平衡分配系数不是整个固相和液相在成分上的平衡分配，而是局部平衡，是指在界面上液固两相必须保持一定的溶质分配。

（2）固相内无扩散，液相内只有扩散没有对流溶质原子只能部分混合。

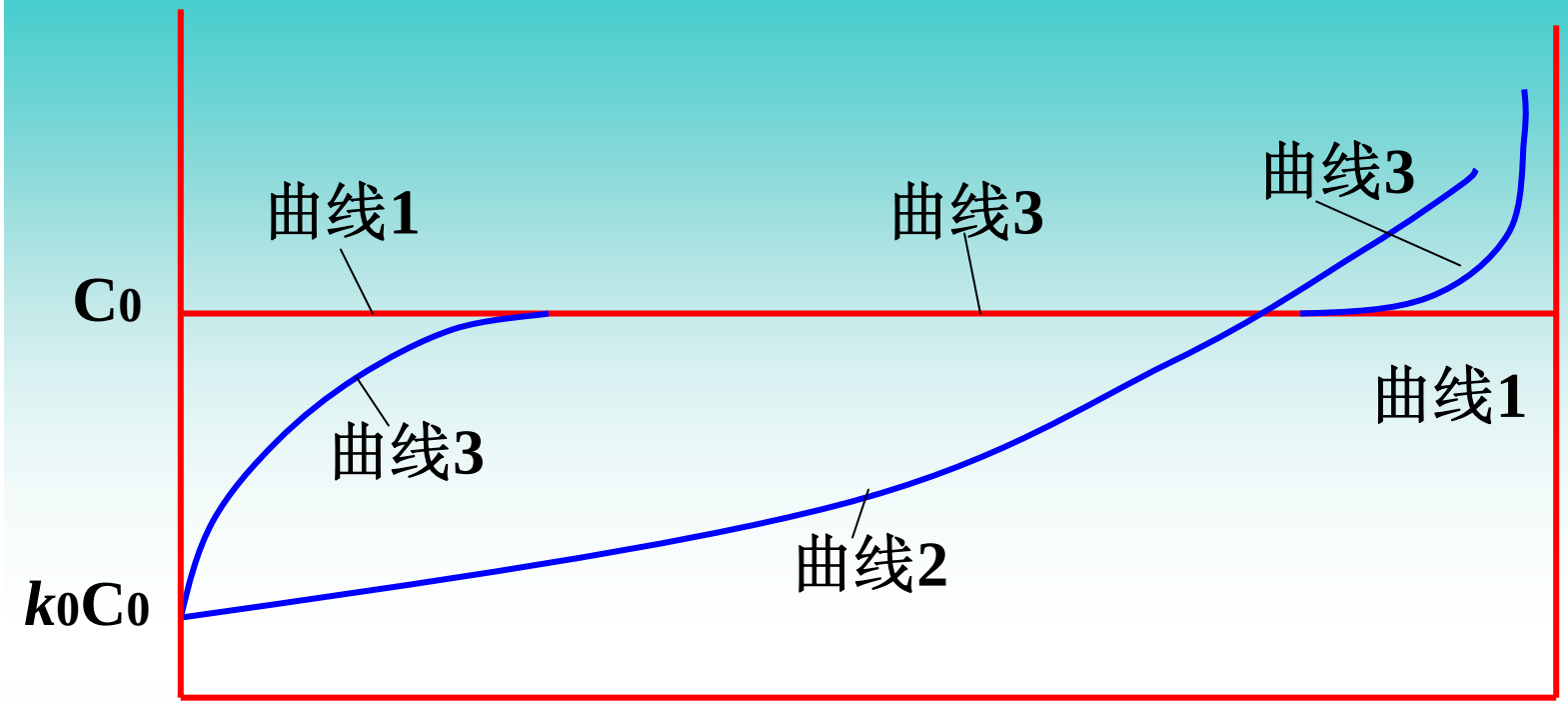


图6-16　合金凝固三种情况的溶质分部曲线比较

曲线1——平衡凝固　　曲线2——不平衡凝固，液体内溶质能均匀混合　　曲线3——不平衡凝固，液体内只有扩散无对流

上页　下页

二、固溶体的稳态凝固

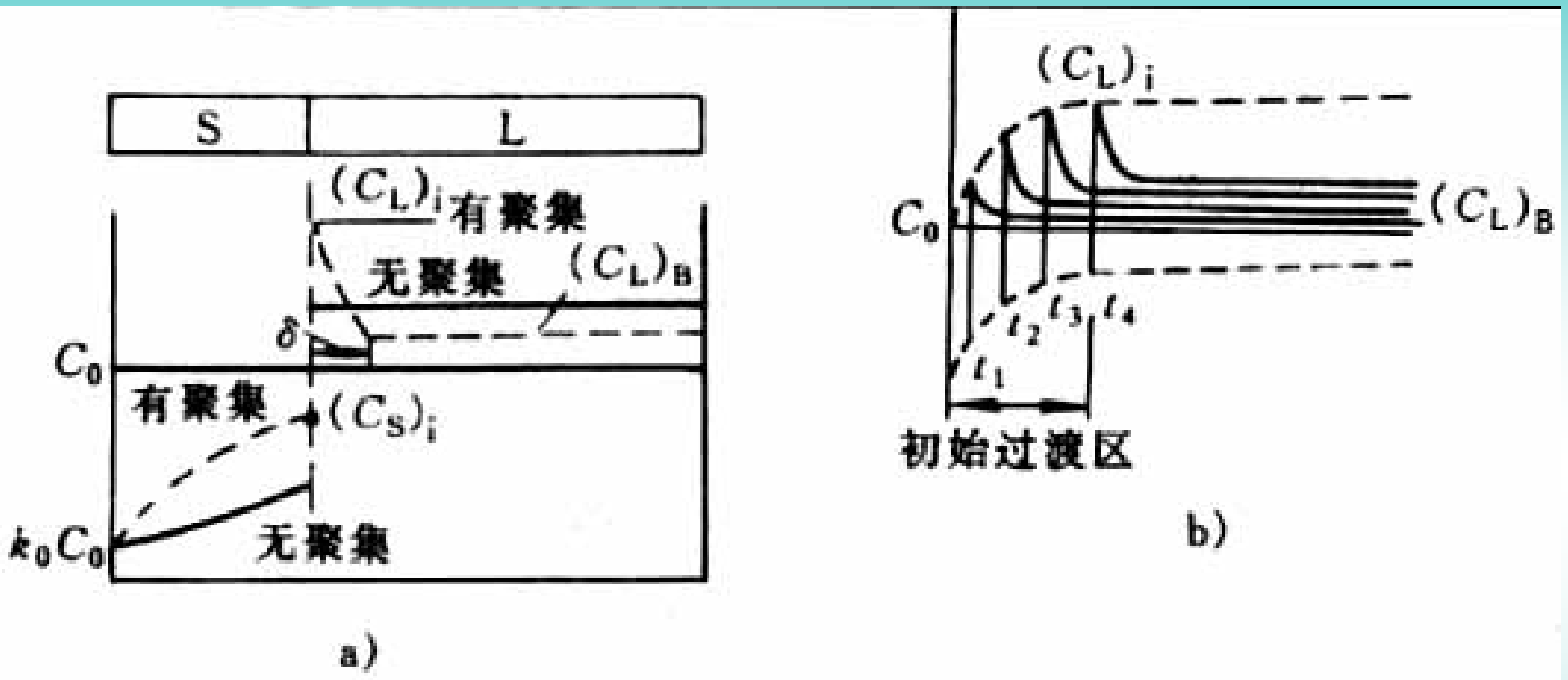


图 6-17 凝固过程中溶质的聚集现象

a）成分分布 b）边界区建立过程

上页

下页

液相中溶质原子完全混合：

$$C_S = k_0 C_0 (1 - \frac{x}{L})^{k_0 - 1}$$

液相中溶质原子部分混合：

$$C_S = k_e C_0 (1 - \frac{x}{L})^{k_e - 1}$$

液相中溶质原子依靠扩散来混合：

$$C_L(x) = C_0 \left[1 + \frac{1 - k_0}{k_0} \exp(-\frac{R_x}{D}) \right]$$

上页

下页

有效分配系数：

$$k_e = \frac{\text{凝固时}S-L\text{界面处固相的浓度}C_S}{\text{边界层以外的液体平均浓度}(C_L)}$$

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

$R-$凝固速度　$D-$扩散系数　$\delta-$边界层厚度

图

下页

上页　下页

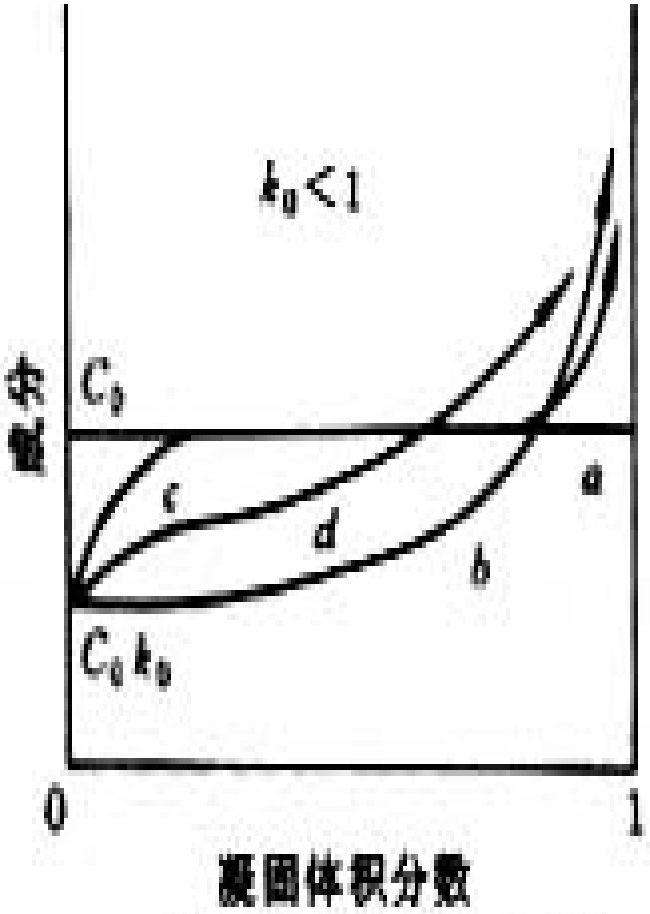


图 6-18 合金凝固后的溶质分布曲线

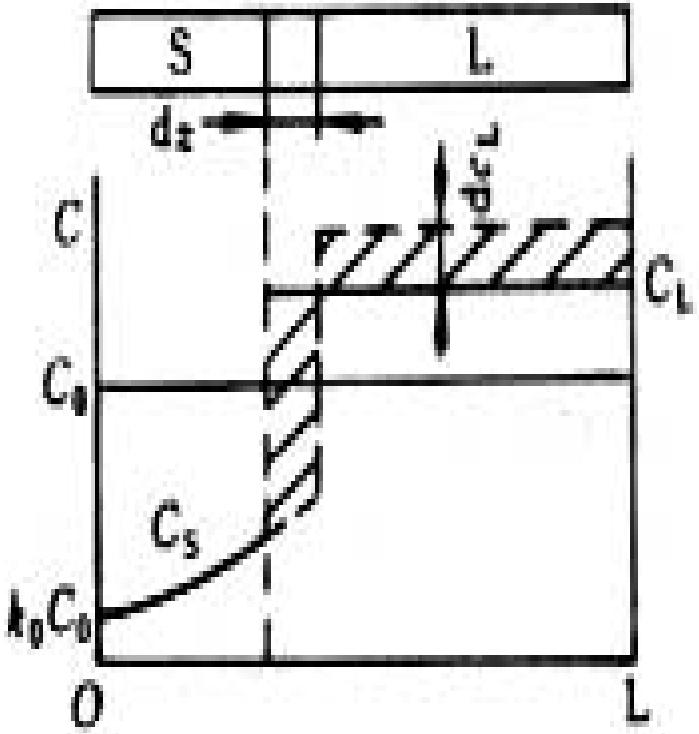


图 6-19 液体混合均匀凝固时溶质的分布

上页 下页

例题

试证明在液体充分混合，固体成分基本不变时，C_0成分的合金($K_0<1$)试棒单向凝固后的分布方程为：$C_S(x)=k_0C_0(1-\frac{x}{L})^{k_0-1}$.

证明：设固体中溶质分布为$C_S(x)$,则这时液体的溶质浓度为$C_L(x)=C_S(x)/k_0$,凝固后，排放溶质质量为：$[C_L(x)-C_S(x)]\cdot A\cdot dx$,而液相中增加的溶质量为：$dCL(x)\cdot A\cdot(L-x-dx)$.因为：

$$[C_L(x)-C_S(x)]\cdot A\cdot dx=dC_L(x)\cdot A\cdot(L-x-dx)$$

略去$dC_L(x)\cdot dx\cdot A$项，得：

$$\frac{dC_S(x)}{k_0}\cdot A\cdot(L-x)=\left[\frac{dC_S(x)}{k_0}-C_S(x)\right]\cdot A\cdot dx$$

$$dC_S(x)\cdot A\cdot(L-x)=C_S(x)\cdot(1-k_0)dx$$

$$\frac{dC_S(x)}{C_S(x)}=\frac{(1-k_0)dx}{L-x}$$

$$\int_{k_0C_0}^{C_S}\frac{dC_S(x)}{C_S(x)}=-(1-k_0)\int_0^x\frac{dx}{L-x}$$

$$\ln\frac{C_S(x)}{k_0C_0}=(k_0-1)\ln(1-\frac{x}{L})$$

固溶质的分配关系为：

$$C_S(x)=k_0C_0\left(1-\frac{x}{L}\right)^{k_0-1}$$

上页 下页

三、成分过冷

1.成分过冷的概念：在合金正常凝固时在液固相界面前沿液体中存在着溶质偏聚，导致了界面前沿液体溶点的改变。合金液体的熔点随着溶质浓度的变化由相图中的液相线确定。在**Ko<1**的情况下，液体熔点随溶质浓度的提高而下降。界面前沿过冷的产生将不仅取决于界面前沿液体中实际温度的分布，还与溶质浓度的分布有关，这种与液体中溶质浓度相关的过冷称成分过冷。

- 纯金属凝固——热温过冷
- 合金凝固　——成分过冷

成分过冷是由成分变化与实际温度分布共同决定的。成分过冷大小及分布的基本因素是凝固时界面前沿液体的溶质浓度与实际温度的分布状况。

2.成分过冷的产生

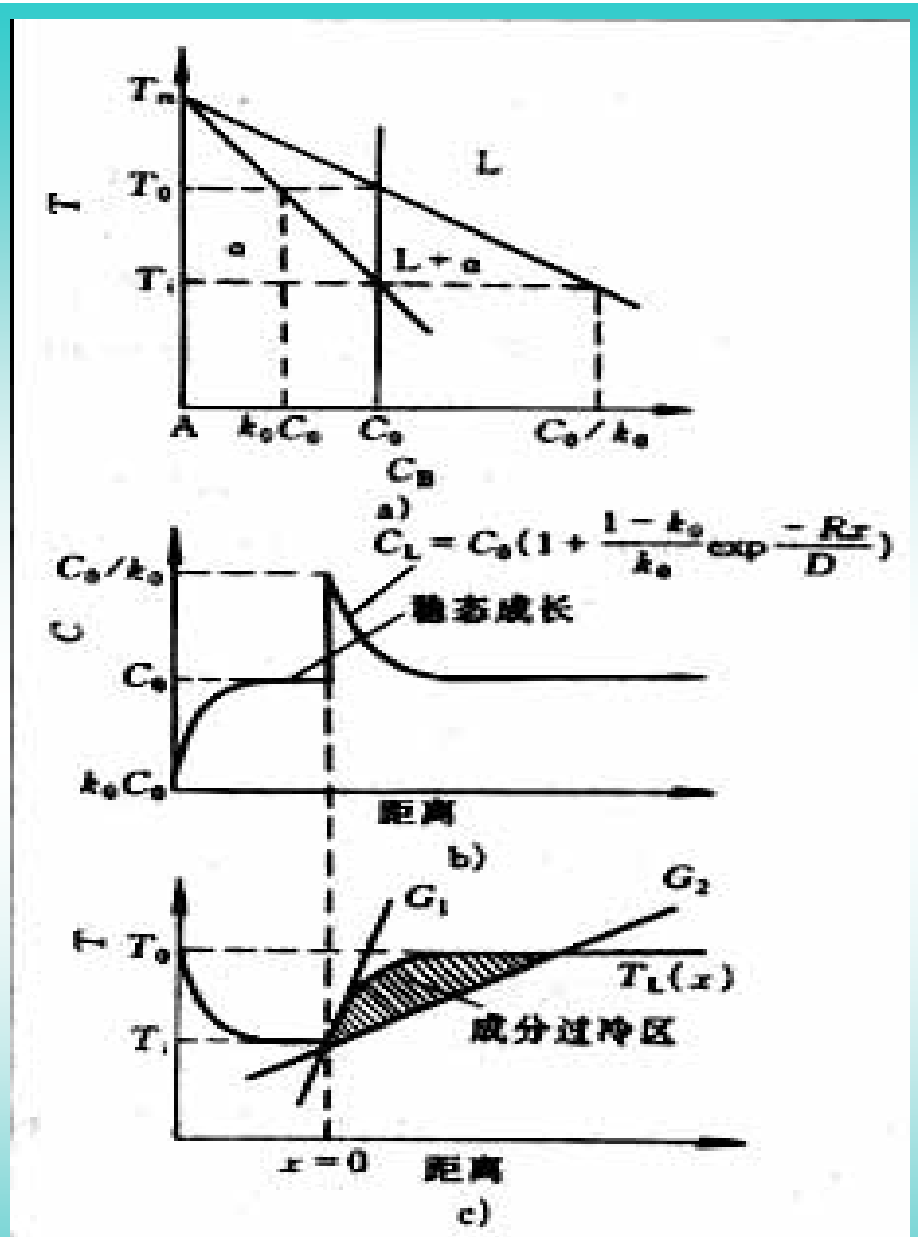


图 6-20 成分过冷的产生示意图

a) 相图 b) 成分分布 c) 成分过冷区

上页 下页

3.出现成分过冷的临界条件

上页 下页

$$T_L = Tm - mC_L$$

$$T_L = Tm - mC_0\left[1 - \frac{1-k_0}{k_0}\exp\left(-\frac{Rx}{D}\right)\right]$$

$$T_i = Tm - mC_0 / k_0$$

$$T_L = T_i + \frac{mC_0(1-k_0)}{k_0}\left(1 - \exp\frac{-Rx}{D}\right)$$

下页

$$T = T_i - mGx$$

$$\Downarrow$$

$$T_i + Gx < T_i + \frac{mC_0(1-k_0)}{k_0}\left(1-\exp\frac{-Rx}{D}\right)$$

$$\Downarrow$$

临界条件：$\dfrac{G}{R} < \dfrac{mC_0}{D} \cdot \dfrac{1-k_0}{k_0}$

影响成分过冷的因素

合金性质：

$m\uparrow; C_0\uparrow; D\downarrow; K_0\downarrow \rightarrow$ 产生成分过冷倾向增大

外界条件：

$G\downarrow; R\uparrow \rightarrow$ 产生成分过冷倾向增大

上页 下页

三、成分过冷及其对晶体长大形状的影响

当成分过冷区大时，晶体的树枝状生长能得到完善的发展；当成分过冷区较小时，生长的晶体表面前沿只能稍稍突向伸展于液体中，小的成分过冷区限制了它的生长，不能形成树枝状。这叫胞状生长。形成的胞状结构在横截面上呈规则的六角形，在纵截面上则为一组平行的棒状晶体，但每个晶体中间突起两侧凹陷，中间部分先凝固并把杂质排向两侧，这叫显微的胞状偏析。

如图

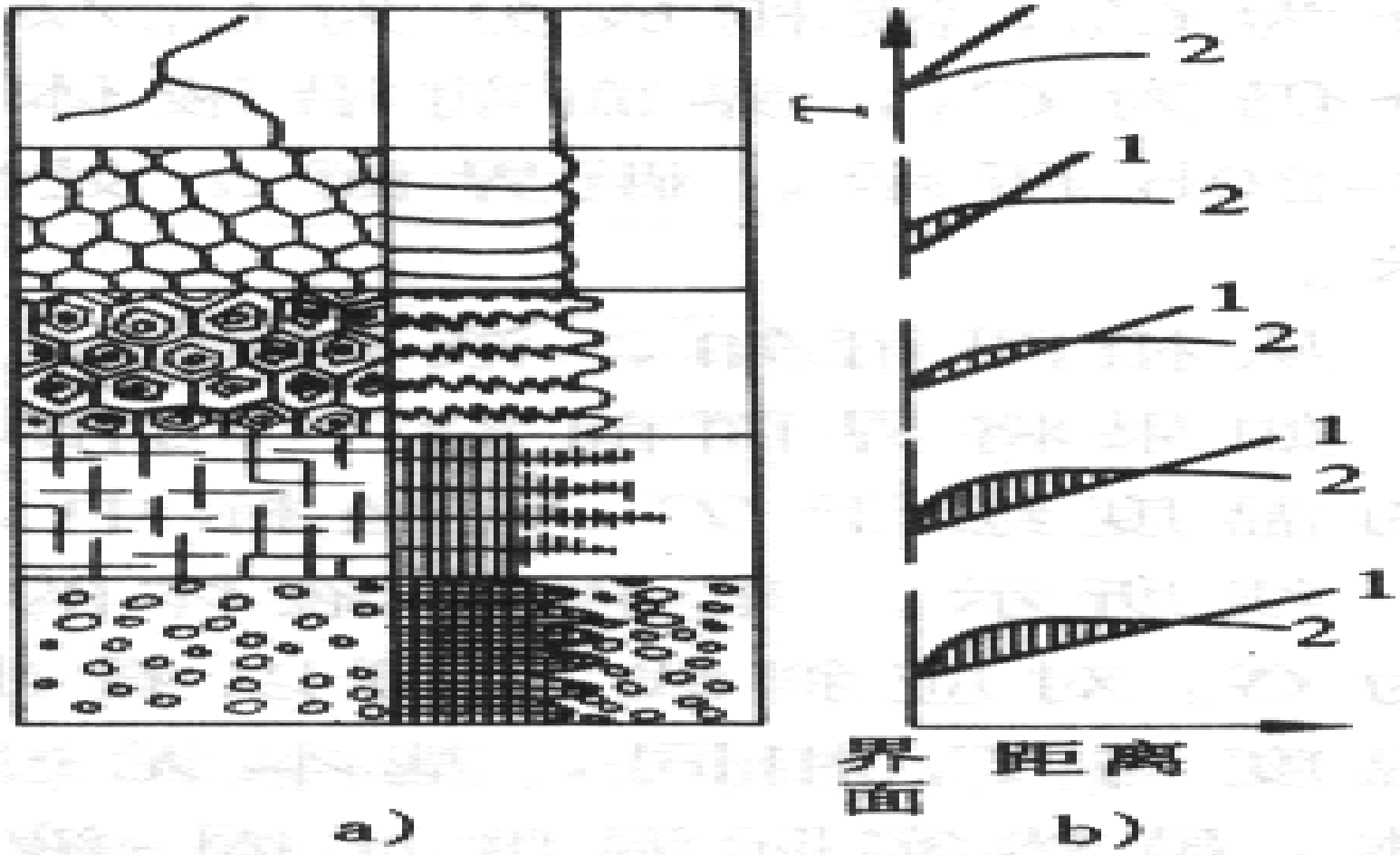


图 6-21 成分过冷大小对固液界面形状的影响

上页 返回 下页

第四节 共晶合金的凝固

一、共晶体的形成

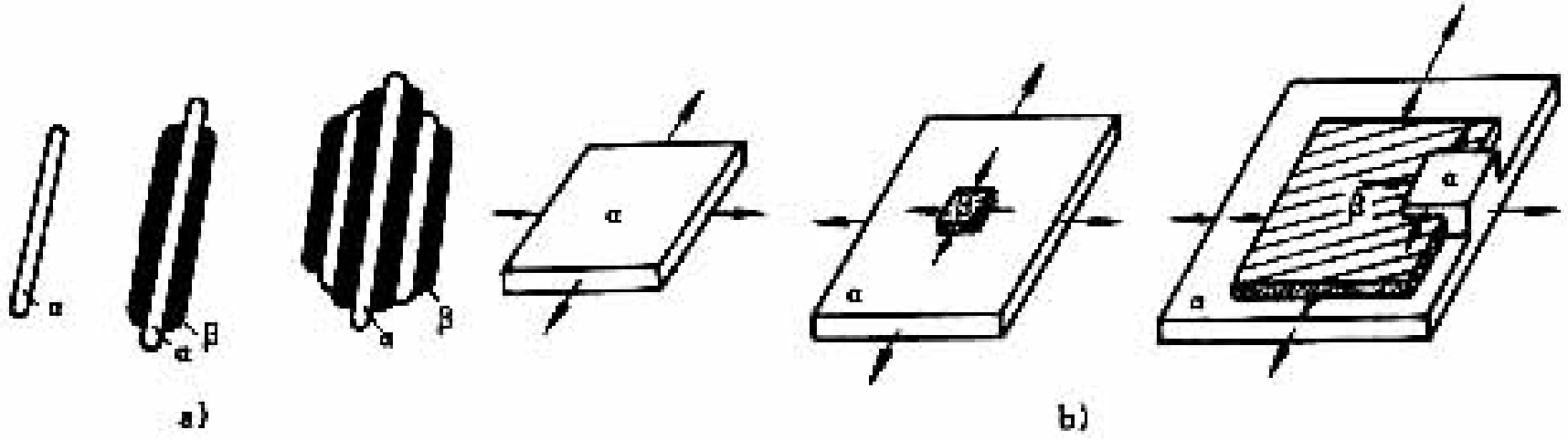


图 6-22 交替形核

a) 交替形核 b) 搭桥机制

合金的凝固过程
- 形核
  - 交替
  - 搭桥
- 长大相互促进的并列成长

上页

下页

在一定过冷度下，先析出（假如α），若α相为以**A**为溶剂，**B**为溶质的固溶体，则**B**组元被排出，使α周围液相β，则β相依附形核，同理形成这样反复互相促进，交替形核，α与β也可以搭桥共同形核。

共晶体的长大为两相的相互促进的并列成长,共晶成长的原子扩散是靠两相不断成长来维持的,因此每一相成长都受另一相的影响,只有两相同时存在共同成长才成为共晶凝固.

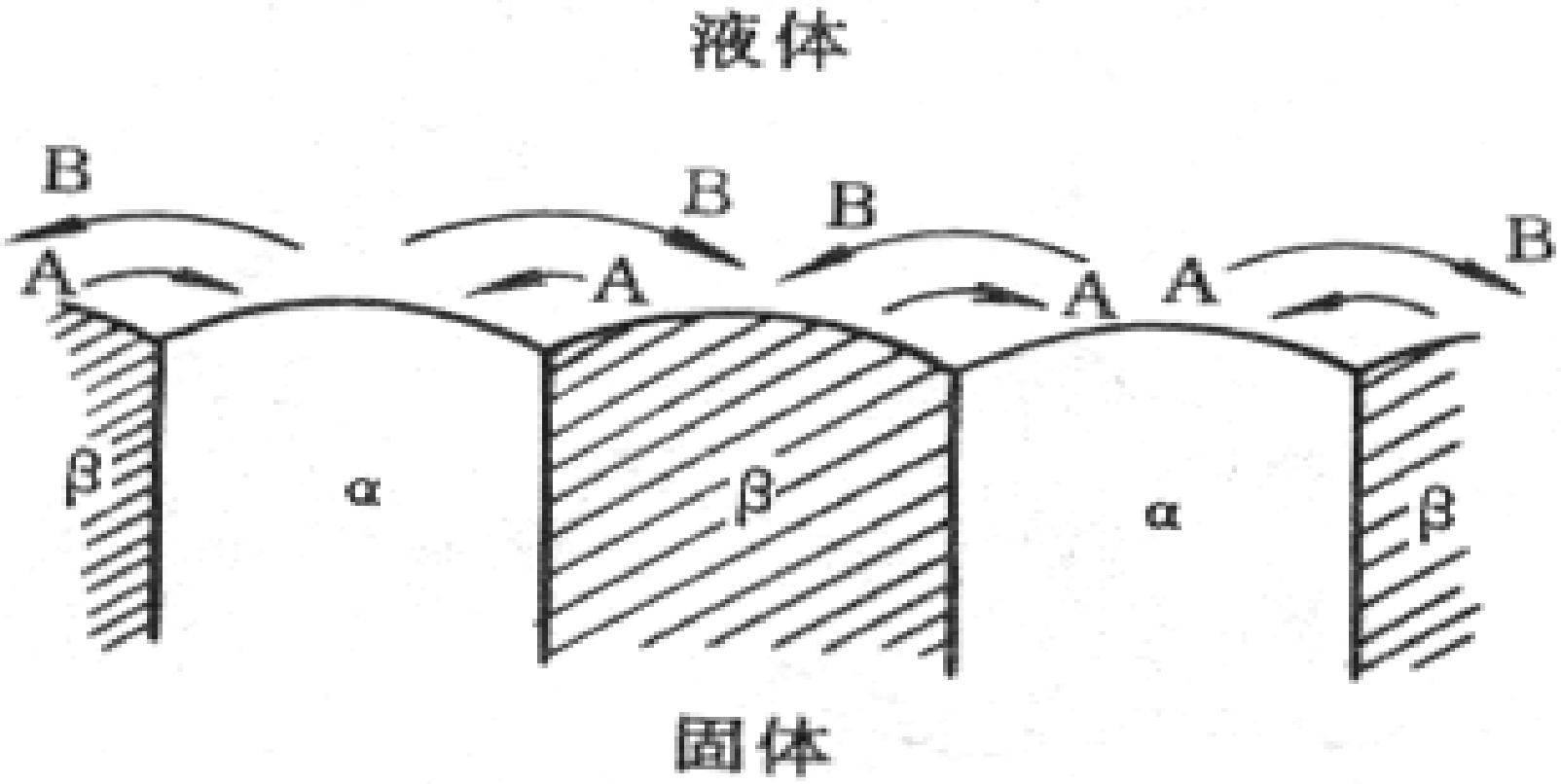


图 6-23　共晶体的长大

后退　下页

二、共晶体的结构

◆共晶体的形态基本特征

两相交替排列,但两相的形态却是多种多样的,如层片状、棒状、球状、花朵状、树枝状、螺旋状、针状。

◆按共晶两相凝固生长时液-固相界面的性质来分

- 粗糙-粗糙界面（金属-金属型）
  - 层片状
  - 棒状
- 粗糙-光滑界面（金属-非金属型）：不规则或复杂的组织形态,如树枝状、针片状和骨骼状。

◆第三组元对共晶组织的影响——胞状

◆共晶合金中的初生形态

初生晶为金属固溶体——树枝状
初生晶为非金属固溶体——多面体

上页 下页

三、杂质对共晶生长的影响

1、杂质对第一类共晶生长的影响

杂质对片层状共晶生长的影响（1）杂质可使纯共晶的平面式生长变为胞状生长。（2）杂质的影响还可使片状共晶结构变为棒状共晶。

2、杂质对第二类共晶生长的影响

在第二类共晶中，当加入少量的杂质时共晶组织就有显著的改变。（1）在**Al–Si**共晶合金中加入少量的钠盐，使粗大的片状

或针状的共晶Si变得很细且有较多的分枝；另外，还有少量的铝初生晶出现。

在Fe–C共晶中（1）在灰铸铁中加入铈或镁合金时，可使片状石墨变为球状。

四、偏离共晶成分的合金凝固

材料的性能除取决于两

上页 下页

外，还取决于两相的体积比例及两相的形状。如凝固生长时，**G/R**小于临界值，产生成分过冷，会形成胞状或树枝状组织，只有**G/R**大于临界值才能得到棒状结构的共晶。当C_0成分的合金接近于C_E时，易获得片状结构的共晶。

后退　返回　下页

第五节　制造工艺与凝固组织

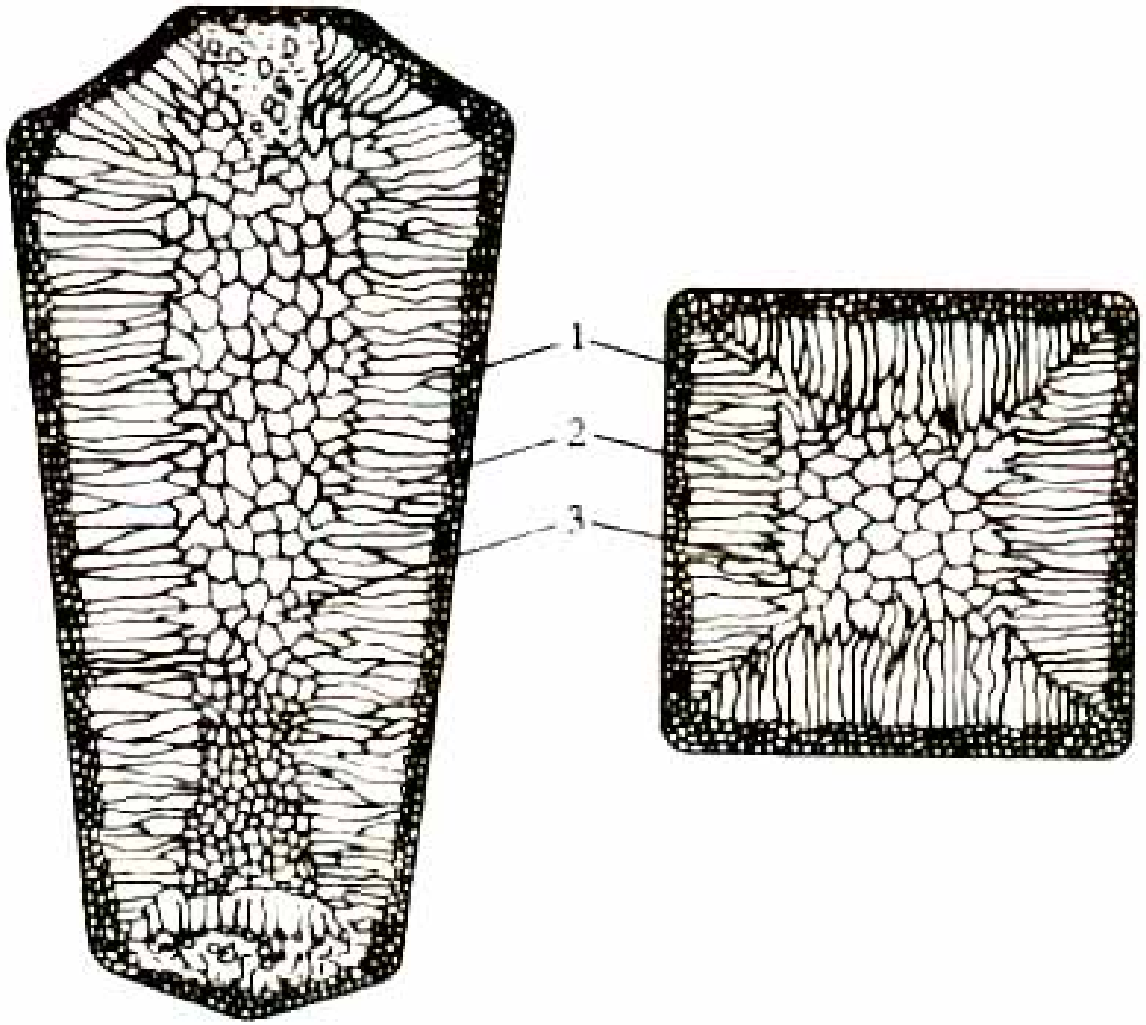


图 6-27　铸锭的三个晶区示意图

1—细晶区　2—柱状晶区　3—中心等轴晶区

后退

下页

表面细等轴晶：△T增大，各方向散热条件相同，N增大。

枝状晶：垂直于型腔壁，散热快，长大速度快。

中心粗等轴晶：△小，各方向的散热条件相同。

问题

三区形成原理？

后退 下页

三区形成原理：

（1）表面细晶区：当高温液体浇入铸模后，液体受到强烈冷却获得很大的过冷，又由于模壁是非均匀形核的有利位置，因而在模壁表面上产生大量晶核，这些晶核迅速长大至相互接触便形成表面细晶区。

（2）柱状晶区：在细晶区形成的同时，模壁开始受热升温，加上结晶潜热的释放使液体的过冷程度减小形核率迅速降低，只有细晶区中已形成的晶体向液体中长大。由于沿

垂直模壁方向的散热最快，而且细晶区中各晶粒的结晶位向不同，所以只有那些与散热方向平行的晶粒能够继续优先向液体深处伸长，从而形成粗大的大致与模壁垂直的柱状晶区。

（3）中心等轴晶区：随着柱状晶的生长，固体层不断加厚，模壁垂直的散热速度减慢，柱状晶的生长速度也相应减慢同时，由于溶质的重新分布，

液固界面前沿的液体中产生成分过冷，并随着柱状晶的生长而增大。当成分过冷增大到一定程度时，在柱状液固界面前沿的液体中形成许多新的晶核，并沿各方向长大，这样阻碍了柱状晶的生长并形成粗大的等轴晶区。

本章思考题

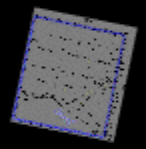
1.液态金属的结构有何特点？
2.凝固的热力学条件？
3.结晶的一般过程是什么？
4.分析比较均匀形核与非均匀形核时能量变化、临界尺寸、形核功以及外界条件对形核率的影响？
5.晶体结构和温度分布对晶体生长形态的影响？
6.成分过冷及其影响因素以及对结晶组织的影响？
7.说明铸锭组织形成三个晶区的原因？

后退 下页

轻松一刻

返回目录

返回本章首页



第五章 材料的相结构及相图

- 材料的相结构
- 二元相图及其类型
- 复杂相图分析
- 相图的热力学基础
- 三元相图及其类型