

第一章材料中的原子排列  
第一节原子的结合方式

2 原子结合键

(1) 离子键与离子晶体

原子结合：电子转移，结合力大，无方向性和饱和性；

离子晶体：硬度高，脆性大，熔点高、导电性差。如氧化物陶瓷。

(2) 共价键与原子晶体

原子结合：电子共用，结合力大，有方向性和饱和性；

原子晶体：强度高、硬度高（金刚石）、熔点高、脆性大、导电性差。如高分子材料。

(3) 金属键与金属晶体

原子结合：电子逸出共有，结合力较大，无方向性和饱和性；

金属晶体：导电性、导热性、延展性好，熔点较高。如金属。

金属键：依靠正离子与构成电子气的自由电子之间的静电引力而使诸原子结合到一起的方式。

(3) 分子键与分子晶体

原子结合：电子云偏移，结合力很小，无方向性和饱和性。

分子晶体：熔点低，硬度低。如高分子材料。

氢键：（离子结合） $X-H\cdots Y$ （氢键结合），有方向性，如  $O-H\cdots O$

(4) 混合键。如复合材料。

3 结合键分类

(1) 一次键（化学键）：金属键、共价键、离子键。

(2) 二次键（物理键）：分子键和氢键。

4 原子的排列方式

(1) 晶体：原子在三维空间内的周期性规那么排列。长程有序，各向异性。

(2) 非晶体：———不规那么排列。长程无序，各向同性。

第二节原子的规那么排列

一晶体学根底

1 空间点阵与晶体结构

(1) 空间点阵：由几何点做周期性的规那么排列所形成的三维阵列。图 1-5

特征：a 原子的理想排列；b 有 14 种。

其中：

空间点阵中的点—阵点。它是纯粹的几何点，各点周围环境相同。

描述晶体中原子排列规律的空间格架称之为晶格。

空间点阵中最小的几何单元称之为晶胞。

(2) 晶体结构：原子、离子或原子团按照空间点阵的实际排列。

特征：a 可能存在局部缺陷；b 可有无限多种。

2 晶胞图 1-6

(1) ———：构成空间点阵的最根本单元。

(2) 选取原那么：

a 能够充分反映空间点阵的对称性；

b 相等的棱和角的数目最多；

c 具有尽可能多的直角；

d 体积最小。

(3) 形状和大小

有三个棱边的长度  $a, b, c$  及其夹角  $\alpha, \beta, \gamma$  表示。

(4) 晶胞中点的位置表示（坐标法）。

图 1-7

3 布拉菲点阵

14 种点阵分属 7 个晶系。

4 晶向指数与晶面指数

晶向：空间点阵中各阵点列的方向。

晶面：通过空间点阵中任意一组阵点的平面。

国际上通用米勒指数标定晶向和晶面。

(1) 晶向指数的标定

a 建立坐标系。确定原点（阵点）、坐标轴和度量单位（棱边）。

b 求坐标。  $u', v', w'$ 。

c 化整数。  $u, v, w$ 。

d 加 [ ]。  $[uvw]$ 。

说明：

a 指数意义：代表相互平行、方向一致的所有晶向。

b 负值：标于数字上方，表示同一晶向的相反方向。

c 晶向族：晶体中原子排列情况相同但空间位向不同的一组晶向。用  $\langle uvw \rangle$

表示，数字相同，但排列顺序不同或正负号不同的晶向属于同一晶向族。

(2) 晶面指数的标定

- a 建立坐标系：确定原点（非阵点）、坐标轴和度量单位。
- b 量截距： $x, y, z$ 。
- c 取倒数： $h', k', l'$ 。
- d 化整数： $h, k, l$ 。
- e 加圆括号： $(hkl)$ 。

说明：

- a 指数意义：代表一组平行的晶面；
- b 0 的意义：面与对应的轴平行；
- c 平行晶面：指数相同，或数字相同但正负号相反；
- d 晶面族：晶体中具有相同条件（原子排列和晶面间距完全相同），空间位向不同的各组晶面。

用  $\{hkl\}$  表示。

- e 假设晶面与晶向同面，那么  $hu+kv+lw=0$ ；
- f 假设晶面与晶向垂直，那么  $u=h, k=v, w=l$ 。

(3) 六方系晶向指数和晶面指数

- a 六方系指数标定的特殊性：四轴坐标系（等价晶面不具有等价指数）。
- b 晶面指数的标定

标法与立方系相同(四个截距)；用四个数字  $(hkil)$  表示； $i=-(h+k)$ 。

- c 晶向指数的标定

标法与立方系相同(四个坐标)；用四个数字  $(uvtw)$  表示； $t=-(u+w)$ 。

依次平移法：适合于指数画晶向（末点）。

坐标换算法： $[UVW] \sim [uvtw]$

$$u=(2U-V)/3, v=(2V-U)/3, t=-(U+V)/3, w=W。$$

(4) 晶带

- a ——：平行于某一晶向直线所有晶面的组合。

晶带轴晶带面

- b 性质：晶带用晶带轴的晶向指数表示；晶带面//晶带轴；  
 $hu+kv+lw=0$

- c 晶带定律

凡满足上式的晶面都属于以  $[uvw]$  为晶带轴的晶带。推论：

- (a) 由两晶面  $(h_1k_1l_1)$   $(h_2k_2l_2)$  求其晶带轴  $[uvw]$ ：

$$u=k_1l_2-k_2l_1; v=l_1h_2-l_2h_1; w=h_1k_2-h_2k_1。$$

- (b) 由两晶向  $[u_1v_1w_1]$   $[u_2v_2w_2]$  求其决定的晶面  $(hkl)$ 。

$$H=v_1w_1-v_2w_2; k=w_1u_2-w_2u_1; l=u_1v_2-u_2v_1。$$

(5) 晶面间距

- a ——：一组平行晶面中，相邻两个平行晶面之间的距离。

- b 计算公式（简单立方）：

$$d=a/(h^2+k^2+l^2)^{1/2}$$

注意：只适用于简单晶胞；对于面心立方  $hkl$  不全为偶、奇数、体心立方  $h+k+l=$ 奇数时， $d_{(hkl)}=d/2$ 。

## 2 离子晶体的结构

(1) 鲍林第一规那么（负离子配位多面体规那么）：在离子晶体中，正离子周围形成一个负离子配位多面体，正负离子间的平衡距离取决于正负离子半径之和，正离子的配位数取决于正负离子的半径比。

(2) 鲍林第二规那么（电价规那么含义）：一个负离子必定同时被一定数量的负离子配位多面体所共有。

(3) 鲍林第三规那么（棱与面规那么）：在配位结构中，共用棱特别是共用面的存在，会降低这个结构的稳定性。

## 3 共价键晶体的结构

- (1) 饱和性：一个原子的共价键数为  $8-N$ 。

- (2) 方向性：各键之间有确定的方位

（配位数小，结构稳定）

## 三多晶型性

元素的晶体结构随外界条件的变化而发生转变的性质。

## 四影响原子半径的因素

- (1) 温度与应力

- (2) 结合键的影响

- (3) 配位数的影响（高配位结构向低配位结构转变时，体积膨胀，原子半径减小减缓体积变化。

- (4) 核外电子分布的影响（一周期内，随核外电子数增加至填满，原子半径减小至一最小值。

第三节原子的不规那么排列

原子的不规则排列产生晶体缺陷。晶体缺陷在材料组织控制（如扩散、相变）和性能控制（如材料强化）中具有重要作用。

**晶体缺陷：**实际晶体中与理想点阵结构发生偏差的区域。

（晶体缺陷可分为以下三类。）

**点缺陷：**在三维空间各方向上尺寸都很小的缺陷。如空位、间隙原子、异类原子等。

**线缺陷：**在两个方向上尺寸很小，而另一个方向上尺寸较大的缺陷。主要是位错。

**面缺陷：**在一个方向上尺寸很小，在另外两个方向上尺寸较大的缺陷。如晶界、相界、外表等。

一点缺陷

### 1 点缺陷的类型图 1-31

#### (1) 空位：

肖脱基空位—离位原子进入其它空位或迁移至晶界或外表。

弗兰克尔空位—离位原子进入晶体间隙。

#### (2) 间隙原子：位于晶体点阵间隙的原子。

#### (3) 置换原子：位于晶体点阵位置的异类原子。

### 2 点缺陷的平衡浓度

(1) 点缺陷是热力学平衡的缺陷—在一定温度下，晶体中总是存在着一定数量的点缺陷（空位），这时体系的能量最低—具有平衡点缺陷的晶体比理想晶体在热力学上更为稳定。（原因：晶体中形成点缺陷时，体系内能的增加将使自由能升高，但体系熵值也增加了，这一因素又使自由能降低。其结果是在 G-n 曲线上出现了最低值，对应的 n 值即为平衡空位数。）

#### (2) 点缺陷的平衡浓度

$$C=A\exp(-\Delta E_v/kT)$$

### 3 点缺陷的产生及其运动

#### (1) 点缺陷的产生

平衡点缺陷：热振动中的能力起伏。

过饱和点缺陷：外来作用，如高温淬火、辐照、冷加工等。

#### (2) 点缺陷的运动

（迁移、复合—浓度降低；聚集—浓度升高—塌陷）

### 4 点缺陷与材料行为

(1) 结构变化：晶格畸变（如空位引起晶格收缩，间隙原子引起晶格膨胀，置换原子可引起收缩或膨胀。）

(2) 性能变化：物理性能（如电阻率增大，密度减小。）

力学性能（屈服强度提高。）

二线缺陷〔位错〕

位错：晶体中某处一系列或假设干列原子有规律的错排。

意义：（对材料的力学行为如塑性变形、强度、断裂等起着决定性的作用，对材料的扩散、相变过程有较大影响。）

位错的提出：1926年，弗兰克尔发现理论晶体模型刚性切变强度与实测临界切应力的巨大差异（2~4个数量级）。

1934年，泰勒、波朗依、奥罗万几乎同时提出位错的概念。

1939年，柏格斯提出用柏氏矢量表征位错。

1947年，柯垂耳提出溶质原子与位错的交互作用。

1950年，弗兰克和瑞德同时提出位错增殖机制。

之后，用 TEM 直接观察到了晶体中的位错。

### 1 位错的根本类型

#### (1) 刃型位错

模型：滑移面/半原子面/位错线（位错线⊥晶体滑移方向，位错线⊥位错运动方向，晶体滑移方向//位错运动方向。）

分类：正刃型位错（ $\perp$ ）；负刃型位错（ $\dashv$ ）。

#### (2) 螺型位错

模型：滑移面/位错线。（位错线//晶体滑移方向，位错线⊥位错运动方向，晶体滑移方向⊥位错运动方向。）

分类：左螺型位错；右螺型位错。

#### (3) 混合位错

模型：滑移面/位错线。

### 2 位错的性质

(1) 形状：不一定是直线，位错及其畸变区是一条管道。

(2) 是已滑移区和未滑移区的边界。

(3) 不能中断于晶体内部。可在外表露头，或终止于晶界和相界，或与其它位错相交，或自行封闭成环。

### 3 柏氏矢量

(1) 确定方法 (避开严重畸变区)

- a 在位错周围沿着点阵结点形成封闭回路。
- b 在理想晶体中按同样顺序作同样大小的回路。
- c 在理想晶体中从终点到起点的矢量即为——。
- (2) 柏氏矢量的物理意义
  - a 代表位错，并表示其特征（强度、畸变量）。
  - b 表示晶体滑移的方向和大小。
  - c 柏氏矢量的守恒性（唯一性）：一条位错线具有唯一的柏氏矢量。
  - d 判断位错的类型。
- (3) 柏氏矢量的表示方法
  - a 表示： $\mathbf{b} = a/n[uvw]$ （可以用矢量加法进行运算）。
  - b 求模： $|\mathbf{b}| = a/n[u^2+v^2+w^2]^{1/2}$ 。

#### 4 位错密度

- (1) 表示方法： $\rho = K/V$   
 $\rho = n/A$
- (2) 晶体强度与位错密度的关系（ $\tau - \rho$ 图）。
- (3) 位错观察：浸蚀法、电镜法。

#### 5 位错的运动

- (1) 位错的易动性。
- (2) 位错运动的方式
  - a 滑移：位错沿着滑移面的移动。  
刃型位错的滑移：具有唯一的滑移面  
螺型位错的滑移：具有多个滑移面。  
位错环的滑移：注重柏氏矢量的应用。
  - b 攀移：刃型位错在垂直于滑移面方向上的运动。  
机制：原子面下端原子的扩散——位错随半原子面的上下移动而上下运动。  
分类：正攀移（原子面上移、空位参加）/负攀移（原子面下移、原子参加）。

应力的作用：（半原子面侧）压应力有利于正攀移，拉应力有利于负攀移。

- (3) 作用在位错上的力（单位距离上）  
滑移： $f = \tau b$ ；  
攀移： $f = \sigma b$ 。

#### 6 位错的应变能与线张力

- (1) 单位长度位错的应变能： $W = \alpha Gb^2$ 。  
（ $\alpha = 0.5 \sim 1.0$ , 螺位错取下限，刃位错取上限。）
- (2) 位错是不平衡的缺陷。  
（商增不能抵销应变能的增加。）
- (3) 位错的线张力： $T = \alpha Gb^2$ 。
- (4) 保持位错弯曲所需的切应力： $\tau = Gb/2r$ 。

#### 7 位错的应力场及其与其它缺陷的作用

- (1) 应力场  
螺位错： $\tau = Gb/2\pi r$ 。（只有切应力分量。）  
刃位错：表达式（式1-9）  
晶体中：滑移面以上受压应力，滑移面以下受拉应力。  
滑移面：只有切应力。
- (2) 位错与位错的交互作用  
 $f = \tau b$ ,  $f = -\sigma b$ （刃位错）。  
同号相互排斥，异号相互吸引。（到达能量最低状态。）
- (3) 位错与溶质原子的相互作用  
间隙原子聚集于位错中心，使体系处于低能态。  
柯氏气团：溶质原子在位错线附近偏聚的现象。
- (4) 位错与空位的交互作用  
导致位错攀移。

#### 8 位错的增殖、塞积与交割

- (1) 位错的增殖：F-R源。
- (2) 位错的塞积  
分布：逐步分散。  
位错受力：切应力作用在位错上的力、位错间的排斥力、障碍物的阻力。
- (3) 位错的交割  
位错交割后结果：按照对方位错柏氏矢量（变化方向和大小）。  
割阶：位错交割后的台阶不位于它原来的滑移面上。  
扭折：——位于——。

对性能影响：增加位错长度，产生固定割阶。

## 9 位错反响

(1) 位错反响：位错的分解与合并。

(2) 反响条件

几何条件： $\Sigma b_{前} = \Sigma b_{后}$ ；反响前后位错的柏氏矢量之和相等。

能量条件： $\Sigma b_{前}^2 > \Sigma b_{后}^2$ ；反响后位错的总能量小于反响前位错的总能量。

## 10 实际晶体中的位错

(1) 全位错：通常把柏氏矢量等于点阵矢量的位错称为全位错或单位位错。

(实际晶体中的典型全位错如表 1-7 所示)

(2) 不全位错：柏氏矢量小于点阵矢量的位错。

(实际晶体中的典型不全位错如表 1-7 所示)

(3) 肖克莱和弗兰克不全位错。

肖克莱不全位错的形成：原子运动导致局部错排，错排区与完整晶格区的边界线即为肖克莱不全位错。(结合位错反响理解。可为刃型、螺型或混合型位错。)

弗兰克不全位错的形成：在完整晶体中局部抽出或插入一层原子所形成。(只能攀移，不能滑移。)

(4) 堆垛层错与扩展位错

堆垛层错：晶体中原子堆垛次序中出现的层状错排。

扩展位错：一对不全位错及中间夹的层错称之。

### 三面缺陷

面缺陷主要包括晶界、相界和外表，它们对材料的力学和物理化学性能具有重要影响。

## 1 晶界

(1) 晶界：两个空间位向不同的相邻晶粒之间的界面。

(2) 分类

大角度晶界：晶粒位向差大于 10 度的晶界。其结构为几个原子范围内的原子的混乱排列，可视为一个过渡区。

小角度晶界：晶粒位向差小于 10 度的晶界。其结构为位错列，又分为对称倾侧晶界和扭转晶界。

亚晶界：位向差小于 1 度的亚晶粒之间的边界。为位错结构。

孪晶界：两块相邻孪晶的共晶面。分为共格孪晶界和非共格孪晶界。

## 2 相界

(1) 相界：相邻两个相之间的界面。

(2) 分类：共格、半共格和非共格相界。

## 3 外表

(1) 外表吸附：外来原子或气体分子在外表上富集的现象。

(2) 分类

物理吸附：由分子键力引起，无选择性，吸附热小，结合力小。

化学吸附：由化学键力引起，有选择性，吸附热大，结合力大。

## 4 界面特性

(1) 界面能会引起界面吸附。

(2) 界面上原子扩散速度较快。

(3) 对位错运动有阻碍作用。

(4) 易被氧化和腐蚀。

(5) 原子的混乱排列利于固态相变的形核。

## 第二章固体中的相结构

### 合金与相

## 1 合金

(1) 合金：两种或两种以上的金属，或金属与非金属经一定方法合成的具有金属特性的物质。

(2) 组元：组成合金最根本的物质。(如一元、二元、三元合金)

(3) 合金系：给定合金以不同的比例而合成的一系列不同成分合金的总称。

## 2 相

(1) 相：材料中结构相同、成分和性能均一的组成局部。(如单相、两相、多相合金。)

(2) 相的分类

固溶体：晶体结构与其某一组元相同的相。含溶剂和溶质。

中间相(金属化合物)：组成原子有固定比例，其结构与组成组元均不相同的相。

### 第一节固溶体

按溶质原子位置不同，可分为置换固溶体和间隙固溶体。

按固溶度不同，可分为有限固溶体和无限固溶体。

按溶质原子分布不同，可分为无序固溶体和有序固溶体。

## 1 置换固溶体

(1) 置换固溶体：溶质原子位于晶格点阵位置的固溶体。

(2) 影响置换固溶体溶解度的因素

a 原子尺寸因素

原子尺寸差越小，越易形成置换固溶体，且溶解度越大。

$$\Delta r = (r_A - r_B) / r_A$$

当 $\Delta r < 15\%$ 时，有利于大量互溶。

b 晶体结构因素

结构相同，溶解度大，有可能形成无限固溶体。

c 电负性因素

电负性差越小，越易形成固溶体，溶解度越大。

d 电子浓度因素

电子浓度  $e/a$  越大，溶解度越小。 $e/a$  有一极限值，与溶剂晶体结构有关。一价面心立方金属为 1.36，一价体心立方金属为 1.48。

(上述四个因素并非相互独立，其统一的理论的是金属与合金的电子理论。)

2 间隙固溶体

(1) 影响因素：原子半径和溶剂结构。

(2) 溶解度：一般都很小，只能形成有限固溶体。

3 固溶体的结构

(1) 晶格畸变。

(2) 偏聚与有序：完全无序、偏聚、局部有序、完全有序。

4 固溶体的性能

固溶体的强度和硬度高于纯组元，塑性那么较低。

(1) 固溶强化：由于溶质原子的溶入而引起的强化效应。

(2) 柯氏气团

(3) 有序强化

### 第二节 金属间化合物

中间相是由金属与金属，或金属与类金属元素之间形成的化合物，也称为金属间化合物。

1 正常价化合物

(1) 形成：电负性差起主要作用，符合原子价规那么。

(2) 键型：随电负性差的减小，分别形成离子键、共价键、金属键。

(3) 组成： $AB$  或  $AB_2$ 。

2 电子化合物 (电子相)

(1) 形成：电子浓度起主要作用，不符合原子价规那么。

(2) 键型：金属键 (金属-金属)。

(3) 组成：电子浓度对应晶体结构，可用化学式表示，可形成以化合物为基的固溶体。

3 间隙化合物

(1) 形成：尺寸因素起主要作用。

(2) 结构

简单间隙化合物 (间隙相)：金属原子呈现新结构，非金属原子位于其间隙，结构简单。

复杂间隙化合物：主要是铁、钴、铬、锰的化合物，结构复杂。

(3) 组成：可用化学式表示，可形成固溶体，复杂间隙化合物的金属元素可被置换。

4 拓扑密堆相

(1) 形成：由大小原子的适当配合而形成的高密排结构。

(2) 组成： $AB_2$ 。

5 金属化合物的特性

(1) 力学性能：高硬度、高硬度、低塑性。

(2) 物化性能 具有电学、磁学、声学性质等，可用于半导体材料、形状记忆材料、储氢材料等。

### 第三节 陶瓷晶体相

1 陶瓷材料简介

(1) 分类：**结构陶瓷** (利用其力学性能)：强度 (叶片、活塞)、韧性 (切削刀具)、硬度 (研磨材料)。

**功能陶瓷** (利用其物理性能)

精细功能陶瓷：导电、气敏、湿敏、生物、超导陶瓷等。

功能转换陶瓷：压电、光电、热电、磁光、声光陶瓷等。

结合键：离子键、共价键。

硅酸盐陶瓷：主要是离子键结合，含一定比例的共价键。可用分子式表示其组成。

2 硅酸盐陶瓷的结构特点与分类

(1) 结构特点

a 结合键与结构：主要是离子键结合，含一定比例的共价键。硅位于氧四面体的间隙。

b 每个氧最多被两个多面体共有。氧在两个四面体之间充当桥梁作用，称为氧桥。

(2) 结构分类

- a 含有限 Si-O 团的硅酸盐，包括含孤立 Si-O 团和含成对或环状 Si-O 团两类。
- b 链状硅酸盐：Si-O 团共顶连接成一维结构，又含单链和双链两类。
- c 层状硅酸盐：Si-O 团底面共顶连接成二维结构。
- d 骨架状硅酸盐：Si-O 团共顶连接成三维结构。

#### 第四节 分子相

### 1 基本概念

(1) 高分子化合物：由一种或多种化合物聚合而成的相对分子质量很大的化合物。又称聚合物或高聚物。

#### (2) 分类

按相对分子质量：分为低分子聚合物 (<5000) 和高分子聚合物 (>5000)。

按组成物质：分为有机聚合物和无机聚合物。

### 2 化学组成

(以氯乙烯聚合成聚氯乙烯为例)

(1) 单体：组成高分子化合物的低分子化合物。

(2) 链节：组成大分子的结构单元。

(3) 聚合度  $n$ ：大分子链中链节的重复次数。

### 3 高分子化合物的合成

#### (1) 加聚反响

a 概念：由一种或多种单体相互加成而连接成聚合物的反响。(其产物为聚合物)

b 组成：与单体相同。反响过程中没有副产物。

#### c 分类

均聚反响：由一种单体参与的加聚反响。

共聚反响：由两种或两种以上单体参与的加聚反响。

#### (2) 缩聚反响

a 概念：由一种或多种单体相互混合而连接成聚合物，同时析出某种低分子化合物的反响。

#### b 分类

均缩聚反响：由一种单体参加的缩聚反响。

共缩聚反响：由两种或两种以上单体参加的缩聚反响。

### 4 高分子化合物的分类

(1) 按性能与用途：塑料、橡胶、纤维、胶黏剂、涂料等。

(2) 按生成反响类型：加聚物、缩聚物。

(3) 按物质的热行为：热塑性塑料和热固性塑料。

### 5 高分子化合物的结构

#### (1) 高分子链结构 (链内结构，分子内结构)

##### a 化学组成

##### b 单体的连接方式

均聚物中单体的连接方式：头-尾连接、头-头或尾-尾相连、无轨连接。

共聚物中单体的连接方式：

无轨共聚：ABBABBABA

交替共聚：ABABABAB

嵌段共聚：AAAABBAAAABB

接枝共聚：AAAAAAAAAA

```

      B   B
      B   B
      B   B
  
```

##### c 高分子链的构型 (按取代基的位置与排列规律)

全同立构：取代基 R 全部处于主链一侧。

间同立构：取代基 R 相间分布在主链两侧。

无规立构：取代基 R 在主链两侧不规则分布。

##### d 高分子链的几何形状：线型、支化型、体型。

#### (2) 高分子的聚集态结构 (链间结构、分子间结构)

无定形结构、局部结晶结构、结晶型结构 (示意图)

### 6 高分子材料的结构与性能特点

- (1) 易呈非晶态。
- (2) 弹性模量和强度低。
- (3) 容易老化。
- (4) 密度小。
- (5) 化学稳定性好。

#### 第五节 玻璃相

### 1 结构：长程无序、短程有序

- (1) 连续无轨网络模型。
- (2) 无规密堆模型。
- (3) 无轨那么线团模型。

## 2 性能

- (1) 各向同性。
- (2) 无固定熔点。
- (3) 高强度、高耐蚀性、高导磁率（金属）。

### 第三章凝固与结晶

凝固：物质从液态到固态的转变过程。假设凝固后的物质为晶体，那么称之为结晶。

凝固过程影响后续工艺性能、使用性能和寿命。

凝固是相变过程，可为其它相变的研究提供根底。

#### 第一节材料结晶的根本规律

### 1 液态材料的结构

结构：长程有序而短程有序。

特点（与固态相比）：原子间距较大、原子配位数较小、原子排列较混乱。

### 2 过冷现象

- (1) 过冷：液态材料在理论结晶温度以下仍保持液态的现象。（见热分析实验图）
- (2) 过冷度：液体材料的理论结晶温度( $T_m$ ) 与其实际温度之差。

$\Delta T = T_m - T$  （见冷却曲线）

注：过冷是凝固的必要条件（凝固过程总是在一定的过冷度下进行）。

### 3 结晶过程

- (1) 结晶的根本过程：形核—长大。（见示意图）
- (2) 描述结晶进程的两个参数

形核率：单位时间、单位体积液体中形成的晶核数量。用  $N$  表示。

长大速度：晶核生长过程中，液固界面在垂直界面方向上单位时间内迁移的距离。用  $G$  表示。

#### 第二节材料结晶的根本条件

### 1 热力学条件

- (1)  $G-T$  曲线（图 3-4）

a 是下降曲线：由  $G-T$  函数的一次导数（负）确定。

$dG/dT = -S$

b 是上凸曲线：由二次导数（负）确定。

$d^2G/d^2T = -C_p/T$

c 液相曲线斜率大于固相：由一次导数大小确定。

二曲线相交于一点，即材料的熔点。

- (2) 热力学条件

$\Delta G_v = -L_m \Delta T / T_m$

a  $\Delta T > 0$ ,  $\Delta G_v < 0$ —过冷是结晶的必要条件（之一）。

b  $\Delta T$  越大,  $\Delta G_v$  越小—过冷度越大, 越有利于结晶。

c  $\Delta G_v$  的绝对值为凝固过程的驱动力。

### 2 结构条件

结构起伏（相起伏）：液态材料中出现的短程有序原子集团的时隐时现现象。是结晶的必要条件（之二）。

#### 第三节晶核的形成

均匀形核：新相晶核在普及母相的整个体积内无轨那么均匀形成。

非均匀形核：新相晶核依附于其它物质择优形成。

### 1 均匀形核

- (1) 晶胚形成时的能量变化

$$\begin{aligned} \Delta G &= V \Delta G_v + \sigma S \\ &= (4/3) \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \sigma \quad (\text{图 3-8}) \end{aligned}$$

- (2) 临界晶核

$$\begin{aligned} d\Delta G/dr &= 0 \\ r_k &= -2 \sigma / \Delta G_v \end{aligned}$$

临界晶核：半径为  $r_k$  的晶胚。

- (3) 临界过冷度

$$r_k = -2 \sigma T_m / L_m \Delta T$$

临界过冷度：形成临界晶核时的过冷度。  $\Delta T_k$ 。

$\Delta T \geq \Delta T_k$  是结晶的必要条件。

- (4) 形核功与能量起伏

$$\Delta G_k = S_k \sigma / 3$$

临界形核功：形成临界晶核时需额外对形核所做的功。

能量起伏：系统中微小区域的能量偏离平均能量水平而上下不一的现象。（是结晶的必要条件之三）。

(5) 形核率与过冷度的关系

$$N=N_1.N_2 \quad (\text{图 } 3-11, 12)$$

由于  $N$  受  $N_1.N_2$  两个因素控制，形核率与过冷度之间是呈抛物线的关系。

## 2 非均匀形核

(1) 模型：外来物质为一平面，固相晶胚为一球冠。

(2) 自由能变化：表达式与均匀形核相同。

(3) 临界形核功

计算时利用球冠体积、外表积表达式，结合平衡关系  $\sigma_{lw} = \sigma_{sw} + \sigma_{sl}\cos\theta$  计算能量变化和临界形核功。

$$\Delta G_{k\neq} / \Delta G_k = (2-3\cos\theta + \cos^3\theta) / 4$$

a  $\theta = 0$  时， $\Delta G_{k\neq} = 0$ ，杂质本身即为晶核；

b  $180^\circ > \theta > 0$  时， $\Delta G_{k\neq} < \Delta G_k$ ，杂质促进形核；

c  $\theta = 180^\circ$  时， $\Delta G_{k\neq} = \Delta G_k$ ，杂质不起作用。

(4) 影响非均匀形核的因素

a 过冷度：( $N-\Delta T$  曲线有一下降过程)。(图 3-16)

b 外来物质外表结构： $\theta$  越小越有利。点阵匹配原理：结构相似，点阵常数相近。

c 外来物质外表形貌：外表下凹有利。(图 3-17)

### 第四节 晶核的长大

## 1 晶核长大的条件

(1) 动态过冷

动态过冷度：晶核长大所需的界面过冷度。（是材料凝固的必要条件）

(2) 足够的温度

(3) 适宜的晶核外表结构。

## 2 液固界面微结构与晶体长大机制

粗糙界面（微观粗糙、宏观平整—金属或合金从来可的界面）：垂直长大。

光滑界面（微观光滑、宏观粗糙—无机化合物或亚金属材料的界面）：二维晶核长大、依靠缺陷长大。

## 3 液体中温度梯度与晶体的长大形态

(1) 正温度梯度（液体中距液固界面越远，温度越高）

粗糙界面：平面状。

光滑界面：台阶状。

(2) 负温度梯度（液体中距液固界面越远，温度越低）

粗糙界面：树枝状。

光滑界面：树枝状—台阶状。

### 第五节 凝固理论的应用

## 1 材料铸态晶粒度的控制

$$Z_v = 0.9(N/G)^{3/4}$$

(1) 提高过冷度。降低浇铸温度，提高散热导热能力，适用于小件。

(2) 化学变质处理。促进异质形核，阻碍晶粒长大。

(3) 振动和搅拌。输入能量，破碎枝晶。

## 2 单晶体到额制备

(1) 根本原理：保证一个晶核形成并长大。

(2) 制备方法：尖端形核法和垂直提拉法。

## 3 定向凝固技术

(1) 原理：单一方向散热获得柱状晶。

(2) 制备方法。

## 4 急冷凝固技术

(1) 非晶金属与合金

(2) 微晶合金。

(3) 准晶合金。

## 第四章 二元相图

相：（概念回忆）

相图：描述系统的状态、温度、压力及成分之间关系的图解。

二元相图：

### 第一节 相图的根本知识

## 1 相律

(1) 相律：热力学平衡条件下，系统的组元数、相数和自由度数之间的关系。

(2) 表达式:  $f=c-p+2$ ; 压力一定时,  $f=c-p+1$ 。

(3) 应用

可确定系统中可能存在的最大平衡相数。如单元系 2 个, 二元系 3 个。

可以解释纯金属与二元合金的结晶差异。纯金属结晶恒温进行, 二元合金变温进行。

## 2 相图的表示与建立

(1) 状态与成分表示法

状态表示: 温度—成分坐标系。坐标系中的点—表象点。

成分表示: 质量分数或摩尔分数。

(2) 相图的建立

方法: 实验法和计算法。

过程: 配制合金—测冷却曲线—确定转变温度—填入坐标—绘出曲线。

相图结构: 两点、两线、三区。

## 3 杠杆定律

(1) 平衡相成分确实定 (根据相率, 假设温度一定, 那么自由度为 0, 平衡相成分随之确定。)

(2) 数值确定: 直接测量计算或投影到成分轴测量计算。

(3) 注意: 只适用于两相区; 三点 (支点和端点) 要选准。

### 第二节二元匀晶相图

## 1 匀晶相图及其分析

(1) 匀晶转变: 由液相直接结晶出单相固溶体的转变。

(2) 匀晶相图: 具有匀晶转变特征的相图。

(3) 相图分析 (以 Cu-Ni 相图为例)

两点: 纯组元的熔点;

两线: L, S 相线;

三区: L,  $\alpha$ , L+ $\alpha$ 。

## 2 固溶体合金的平衡结晶

(1) 平衡结晶: 每个时刻都能到达平衡的结晶过程。

(2) 平衡结晶过程分析

① 冷却曲线: 温度—时间曲线;

② 相 (组织) 与相变 (各温区相的类型、相变反应式, 杠杆定律应用。);

③ 组织示意图;

④ 成分均匀化: 每时刻结晶出的固溶体的成分不同。

(3) 与纯金属结晶的比拟

① 相同点: 根本过程: 形核—长大;

热力学条件:  $\Delta T > 0$ ;

能量条件: 能量起伏;

结构条件: 结构起伏。

② 不同点: 合金在一个温度范围内结晶 (可能性: 相率分析, 必要性: 成分均匀化。)

合金结晶是选分结晶: 需成分起伏。

## 3 固溶体的不平衡结晶

(1) 原因: 冷速快 (假设液相成分均匀、固相成分不均匀)。

(2) 结晶过程特点: 固相成分按平均成分线变化 (但每一时刻符合相图);

结晶的温度范围增大;

组织多为树枝状。

(3) 成分偏析: 晶内偏析: 一个晶粒内部化学成分不均匀现象。

枝晶偏析: 树枝晶的枝干和枝间化学成分不均匀的现象。

(消除: 扩散退火, 在低于固相线温度长时间保温。)

## 4 稳态凝固时的溶质分布

(1) 稳态凝固: 从液固界面输出溶质速度等于溶质从边界层扩散出去速度的凝固过程。

(2) 平衡分配系数: 在一定温度下, 固、液两平衡相中溶质浓度的比值。

$$k_0 = C_s / C_l$$

(3) 溶质分布: 液、固相内溶质完全混合 (平衡凝固) — a;

固相不混合、液相完全混合 — b;

固相不混合、液相完全不混合 — c;

固相不混合、液相局部混合 — d。

(4) 区域熔炼 (上述溶质分布规律的应用)

## 5 成分过冷及其对晶体生长形态的影响

(1) 成分过冷: 由成分变化与实际温度分布共同决定的过冷。

(2) 形成: 界面溶质浓度从高到低—液相线温度从低到高。

(图示: 溶质分布曲线—匀晶相图—液相线温度分布曲线—实际温度分布曲线—成分过冷区。)

(3) 成分过冷形成的条件和影响因素

条件:  $G/R < mC_0(1-k_0)/Dk_0$

合金固有参数:  $m, k_0$ ;

实验可控参数:  $G, R$ 。

(4) 成分过冷对生长形态的影响

(正温度梯度下)  $G$  越大, 成分过冷越大—生长形态: 平面状—胞状—树枝状。

### 第三节二元共晶相图及合金凝固

共晶转变: 由一定成分的液相同时结晶出两个一定成分固相的转变。

共晶相图: 具有共晶转变特征的相图。

(液态无限互溶、固态有限互溶或完全不溶, 且发生共晶反响。)

共晶组织: 共晶转变产物。(是两相混合物)

1 相图分析(相图三要素)

(1) 点: 纯组元熔点; 最大溶解度点; 共晶点(是亚共晶、过共晶成分分界点)等。

(2) 线: 结晶开始、结束线; 溶解度曲线; 共晶线等。

(3) 区: 3个单相区; 3个两相区; 1个三相区。

2 合金的平衡结晶及其组织(以 Pb-Sn 相图为例)

(1)  $W_{Sn} < 19\%$  的合金

① 凝固过程(冷却曲线、相变、组织示意图)。

② 二次相(次生相)的生成: 脱溶转变(二次析出或二次再结晶)。

③ 室温组织( $\alpha + \beta_{II}$ )及其相对量计算。

(2) 共晶合金

① 凝固过程(冷却曲线、相变、组织示意图)。

② 共晶线上两相的相对量计算。

③ 室温组织( $\alpha + \beta + \alpha_{II} + \beta_{II}$ )及其相对量计算。

(3) 亚共晶合金

① 凝固过程(冷却曲线、相变、组织示意图)。

② 共晶线上两相的相对量计算。

③ 室温组织( $\alpha + \beta_{II} + (\alpha + \beta)$ )及其相对量计算。

④ 组织组成物与组织图

组织组成物: 组成材料显微组织的各个不同本质和形态的局部。

组织图: 用组织组成物填写的相图。

3 不平衡结晶及其组织

(1) 伪共晶

① 伪共晶: 由非共晶成分的合金所得到的完全共晶组织。

② 形成原因: 不平衡结晶。成分位于共晶点附近。

③ 不平衡组织

由非共晶成分的合金得到的完全共晶组织。

共晶成分的合金得到的亚、过共晶组织。(伪共晶区偏移)

(2) 不平衡共晶

① 不平衡共晶: 位于共晶线以外成分的合金发生共晶反响而形成的组织。

② 原因: 不平衡结晶。成分位于共晶线以外端点附件。

(3) 离异共晶

① 离异共晶: 两相别离的共晶组织。

② 形成原因

平衡条件下, 成分位于共晶线上两端点附近。

不平衡条件下, 成分位于共晶线外两端点附。

③ 消除: 扩散退火。

4 共晶组织的形成

(1) 共晶体的形成

成分互惠—交替形核

片间搭桥—促进生长

两相交替分布

共晶组织

(2) 共晶体的形态

**粗糙—粗糙界面:** 层片状(一般情况)、棒状、纤维状(一相数量明显少于另一相)

**粗糙—平滑界面:** 具有不规则或复杂组织形态(由于两相微观结构不同)

所需动态过冷度不同, 金属相任意长大, 另一相在其间隙长大。可得到球状、针状、花朵状、树枝状共晶体。

非金属相与液相成分差异大。形成较大成分过冷, 率先长大, 形成针状、骨骼状、螺旋状、蜘蛛网状的共晶体。

(3) 初生晶的形态:

金属固溶体: 粗糙界面—树枝状; 非金属相: 平滑界面—规则多面体。

#### 第四节 二元包晶相图

包晶转变：由一个特定成分的固相和液相生成另一个特点成分固相的转变。

包晶相图：具有包晶转变特征的相图。

##### 1 相图分析

点、线、区。

##### 2 平衡结晶过程及其组织

###### (1) 包晶合金的结晶

结晶过程：包晶线以下，L,  $\alpha$  对  $\beta$  过饱和—界面生成  $\beta$ —三相间存在浓度梯度—扩散— $\beta$  长大—全部转变为  $\beta$ 。

室温组织： $\beta$  或  $\beta + \alpha_{II}$ 。

###### (2) 成分在 C-D 之间合金的结晶

结晶过程： $\alpha$  剩余；

室温组织： $\alpha + \beta + \alpha_{II} + \beta_{II}$ 。

##### 3 不平衡结晶及其组织

**异常  $\alpha$  相** 导致包晶偏析（包晶转变要经  $\beta$  扩散。包晶偏析：因包晶转变不能充分进行而导致的成分不均匀现象。）

**异常  $\beta$  相** 由不平衡包晶转变引起。成分在靠近固相、包晶线以外端点附件。

##### 4 包晶转变的应用

(1) 组织设计：如轴承合金需要的软基体上分布硬质点的组织。

(2) 晶粒细化。

#### 第五节 其它类型的二元相图

自学内容

#### 第六节 铁碳合金相图

##### 一 二元相图的分析和使用

###### (1) 二元相图中的几何规律

① 相邻相区的相数差 1（点接触除外）—相区接触法那么；

② 三相区的形状是一条水平线，其上三点是平衡相的成分点。

③ 假设两个三相区中有 2 个相同的相，那么两水平线之间必是由这两相组成的两相区。

④ 单相区边界线的延长线应进入相邻的两相区。

###### (2) 相图分析步骤

① 以稳定的化合物分割相图；

② 确定各点、线、区的意义；

③ 分析具体合金的结晶过程及其组织变化

注：虚线、点划线的意义—尚未准确确定的数据、磁学转变线、有序—无序转变线。

###### (3) 相图与合金性能的关系

① 根据相图判断材料的力学和物理性能

② 根据相图判断材料的工艺性能

铸造性能：根据液固相线之间的距离  $X$

$X$  越大，成分偏析越严重（因为液固相成分差异大）；

$X$  越大，流动性越差（因为枝晶兴旺）；

$X$  越大，热裂倾向越大（因为液固两相共存的温区大）。

塑性加工性能：选择具有单相固溶体区的合金。

热处理性能：选择具有固态相变或固溶度变化的合金。

##### 二 铁—碳合金相图

###### 1 组元和相

(1) 组元：铁—石墨相图： $Fe, C$ ；

铁—渗碳体相图： $Fe-Fe_3C$ 。

相： $L, \delta, A(\gamma), F(\alpha), Fe_3C(K)$ 。（其定义）

###### 2 相图分析

点：16 个。

线：两条磁性转变线；三条等温转变线；其余三条线： $GS, ES, PQ$ 。

区：5 个单相区，7 个两相区，3 个三相区。

**相图标注：**相组成物标注的相图。

组织组成物标注的相图。

3 合金分类：工业纯铁（ $C\% < 0.0218\%$ ）、碳钢（ $0.0218 < C\% < 2.11\%$ ）、铸铁（ $C\% > 2.11\%$ ）

###### 4 平衡结晶过程及其组织

(1) 典型合金（7 种）的平衡结晶过程、组织变化、室温组织及其相对量计算。

(2) 重要问题： $Fe_3C_I, Fe_3C_{II}, Fe_3C_{III}$  的意义及其最大含量计算。

$L_d-L_d'$  转变。

二次杠杆的应用。

### 5 含碳量对平衡组织和性能的影响

(1) 对平衡组织的影响 (随 C%提高)

组织:  $\alpha + Fe_3C_{III}L_d \rightarrow \alpha + Fe_3C_I$ ;

相:  $\alpha$  减少,  $Fe_3C$  增多;

$Fe_3C$  形态:  $Fe_3C_{III}$  (薄网状、点状)  $\rightarrow$   $Fe_3C_I$  (粗大片状)。

共析  $\rightarrow Fe_3C$  (层片状)

$Fe_3C_{II}$  (网状)

共晶  $Fe_3C$

(2) 对力学性能的影响  $\rightarrow$

强度、硬度升高, 塑韧性下降。

(3) 对工艺性能的影响

适合锻造:  $C% < 2.11%$ , 可得到单相组织。

适合铸造:  $C% \sim 4.3%$ , 流动性好。

适合冷塑变:  $C% < 0.25%$ , 变形阻力小。

适合热处理:  $0.0218 \sim 2.11$ , 有固态相变。

### 第七节相图的热力学解释

图示讲解

### 第八节铸锭组织及其控制

#### 1 铸锭组织

(1) 铸锭三区: 表层细晶区、柱状晶区、中心等轴晶区。

(2) 组织控制: 受浇铸温度、冷却速度、化学成分、变质处理、机械振动与搅拌等因素影响。

#### 2 铸锭缺陷

(1) 微观偏析

(2) 宏观偏析

正偏析

反偏析

比重偏析

(3) 夹杂与气孔

夹杂: 外来夹杂和内生夹杂。

气孔: 析出型和反应型。

(4) 缩孔和疏松

形成: 凝固时体积缩小—补缩缺乏—形成缩孔。

分类: 集中缩孔 (缩孔、缩管) 和分散缩孔 (疏松, 枝晶骨架相遇, 封闭液体, 造成补缩困难形成。)

## 第五章三元相图

### 第一节总论

#### 1 三元相图的主要特点

(1) 是立体图形, 主要由曲面构成;

(2) 可发生四相平衡转变;

(3) 一、二、三相区为一空间。

#### 2 成分表示法—成分三角形 (等边、等腰、直角三角形)

(1) 点确定成分;

(2) 成分确定点。

#### 3 成分三角形中特殊的点和线

(1) 三个顶点: 代表三个纯组元;

(2) 三个边上的点: 二元系合金的成分点;

(3) 平行于某条边的直线: 其上合金所含由此边对应顶点所代表的组元的含量一定。

(4) 通过某一顶点的直线: 其上合金所含由另两个顶点所代表的两组元的比值恒定。

#### 4 平衡转变的类型

(1) 共晶转变:  $L_0 \xrightarrow{T} \alpha + \beta + \gamma + c$ ;

(2) 包晶转变:  $L_0 + \alpha \xrightarrow{T} \beta + \gamma + c$ ;

(3) 包共晶转变:  $L_0 + \alpha \xrightarrow{T} \beta + \gamma + c$ ;

还有偏共晶、共析、包析、包共析转变等。

#### 5 共线法那么与杠杆定律

(1) 共线法那么: 在一定温度下, 三元合金两相平衡时, 合金的成分点和两个平衡相的成分点必然位于成分三角形的同一条直线上。(由相率可知, 此时系统有一个自由度, 表示一个相的成分可以独立改变, 另一相的成分随之改变。)

(2) 杠杆定律: 用法与二元相同。

两条推论

(1) 给定合金在一定温度下处于两相平衡时, 假设其中一个相的成分给定, 另一个相的成分点必然位于成分点连线的延长线上。

(2) 假设两个平衡相的成分点，合金的成分点必然位于两个成分点的连线上。

### 6 重心定律

在一定温度下，三元合金三相平衡时，合金的成分点为三个平衡相的成分点组成的三角形的质量重心。(由相率可知，此时系统有一个自由度，温度一定时，三个平衡相的成分是确定的。)

**平衡相含量的计算：**所计算相的成分点、合金成分点和二者连线的延长线和对边的交点组成一个杠杆。合金成分点为支点。计算方法同杠杆定律。

### 第二节三元匀晶相图

#### 1 相图分析

点：Ta, Tb, Tc-三个纯组元的熔点；

面：液相面、固相面；

区：L,  $\alpha$ , L+ $\alpha$ 。

#### 2 三元固溶体合金的结晶规律

液相成分沿液相面、固相成分沿固相面，呈蝶形规律变化。

(立体图不实用)

#### 3 等温界面 (水平截面)

(1) 做法：某一温度下的水平面与相图中各面的交线。

(2) 截面图分析

3 个相区：L,  $\alpha$ , L+ $\alpha$ ；  
2 条相线：L<sub>1</sub>L<sub>2</sub>, S<sub>1</sub>S<sub>2</sub> (共轭曲线)；

假设干连接线：可作为计算相对量的杠杆 (偏向低熔点组元；可用合金成分点与顶点的连线近似代替)。

#### 4 变温截面 (垂直截面)

(1) 做法：某一垂直平面与相图中各面的交线。

(2) 二种常用变温截面经平行于某条边的直线做垂直面获得；  
经通过某一顶点的直线做垂直面获得。

(3) 结晶过程分析

成分轴的两端不一定是纯组元；

注意液、固相线不一定相交；

不能运用杠杆定律 (液、固相线不是成分变化线)。

#### 5 投影图

(1) 等温线投影图：可确定合金结晶开始、结束温度。

(2) 全方位投影图：匀晶相图不必要。

### 第三节三元共晶相图

一组元在固态互不相溶的共晶相图

(1) 相图分析点：熔点；二元共晶点；三元共晶点。

两相共晶线

液相面交线

线：EnE 两相共晶面交线

液相单变量线

液相区与两相共晶面交线

液相面

固相面

面：两相共晶面

三元共晶面

两相区：3 个

区：单相区：4 个

三相区：4 个

四相区：1 个

(2) 等温截面

应用：可确定平衡相及其成分；可运用杠杆定律和重心定律。

是直角三角形

三相平衡区两相区与之线接 (水平截面与棱柱面交线)

单相区与之点接 (水平截面与棱边的交点，表示三个平衡相成分。)

(3) 变温截面

应用：分析合金结晶过程，确定组织变化

局限性：不能分析成分变化。(成分在单变量线上，不在垂直截面上)

合金结晶过程分析：

(4) 投影图相组成物相对量计算 (杠杆定律、重心定律)

组织组成物相对量计算 (杠杆定律、重心定律)

## 二组元在固态有限溶解的共晶相图

### (1) 相图分析

点：熔点；二元共晶点；三元共晶点。

两相共晶线

液相面交线

线：EnE 两相共晶面交线

液相单变量线

液相区与两相共晶面交线

固相单变量线

液相面

固相面：由匀晶转变结束面、两相共晶结束面、三相共晶结束面组成。

面：两相共晶面

三元共晶面

溶解度曲面：6个

两相区：6个

区：单相区：4个

三相区：4个

四相区：1个

### (2) 等温截面

应用：可确定平衡相及其成分；可运用杠杆定律和重心定律。

是直边三角形

三相平衡区两相区与之线接（水平截面与棱柱面交线）

单相区与之点接（水平截面与棱边的交点，表示三个平衡相成分。）

相率相区的相数差1；

相区接触法那么：单相区/两相区曲线相接；

两相区/三相区直线相接。

### (3) 变温截面

3个三相区

共晶相图特征：水平线

1个三相区

三相共晶区特征：曲边三角形。

应用：分析合金结晶过程，确定组织变化

局限性：不能分析成分变化。（成分在单变量线上，不在垂直截面上）

合金结晶过程分析：

### (4) 投影图相组成物相对量计算（杠杆定律、重心定律）

组织组成物相对量计算（杠杆定律、重心定律）

## 第四节三元相图总结

立体图：共轭曲面。

1 两相平衡

等温图：两条曲线。

立体图：三棱柱，棱边是三个平衡相单变量线。

2 三相平衡等温图：直边三角形，顶点是平衡相成分点。

垂直截面：曲边三角形，顶点不代表成分

根据参加反响相：后生成  
包、共晶转变判断根据居中单相区：上共下包。

3 四相平衡

#### (1) 立体图中的四相平衡

共晶转变

类型：包共晶转变

包晶转变

与4个单相区点接触；

相区邻接（四相平衡面）与6个两相区线接触；

与4个三相区面接触。

共晶转变：上3下1（三相区）；

反响类型判断（以四相平衡面为界）包共晶转变：上2下2；

包晶转变：上1下3。

#### (2) 变温截面中的四相平衡

四相平衡区：上下都有三相区邻接。

条件：邻接三相区达4时；

判断转变类型类型：共晶、包共晶、包晶。

- (3) 投影图中的四相平衡
  - 根据 12 根单变量判断；
  - 根据液相单变量判断
  - 共晶转变包共晶转变包晶转变

- 4 相区接触法那么
  - 相邻相区的相数差 1 (各种截面图适用)。
- 5 应用举例

## 第六章固体中的扩散

### 第一节概述

#### 1 扩散的现象与本质

- (1) 扩散：热激活的原子通过自身的热振动克服束缚而迁移它处的过程。
- (2) 现象：柯肯达尔效应。
- (3) 本质：原子无序跃迁的统计结果。(不是原子的定向移动)。

#### 2 扩散的分类

- (1) 根据有无浓度变化
  - 自扩散：原子经由自己元素的晶体点阵而迁移的扩散。(如纯金属或固溶体的晶粒长大。无浓度变化。)
  - 互扩散：原子通过进入对方元素晶体点阵而导致的扩散。(有浓度变化)
- (2) 根据扩散方向
  - 下坡扩散：原子由高浓度处向低浓度处进行的扩散。
  - 上坡扩散：原子由低浓度处向高浓度处进行的扩散。
- (3) 根据是否出现新相
  - 原子扩散：扩散过程中不出现新相。
  - 反响扩散：由之导致形成一种新相的扩散。

#### 3 固态扩散的条件

- (1) 温度足够高；
- (2) 时间足够长；
- (3) 扩散原子能固溶；
- (4) 具有驱动力：化学位梯度。

### 第二节扩散定律

#### 1 菲克第一定律

(1) 第一定律描述：单位时间内通过垂直于扩散方向的某一单位面积截面的扩散物质流量 (扩散通量 J) 与浓度梯度成正比。

(2) 表达式： $J = -D(dc/dx)$ 。(C—溶质原子浓度；D-扩散系数。)

(3) 适用条件：稳态扩散， $dc/dt=0$ 。浓度及浓度梯度不随时间改变。

#### 2 菲克第二定律

一般： $\partial C/\partial t = \partial(D\partial C/\partial x)/\partial x$

二维：

(1) 表达式特殊： $\partial C/\partial t = D\partial^2 C/\partial x^2$

三维： $\partial C/\partial t = D(\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2)C$

稳态扩散： $\partial C/\partial t = 0, \partial J/\partial x = 0$ 。

(2) 适用条件：

非稳态扩散： $\partial C/\partial t \neq 0, \partial J/\partial x \neq 0 (\partial C/\partial t = -\partial J/\partial x)$ 。

#### 3 扩散第二定律的应用

##### (1) 误差函数解

适用条件：无限长棒和半无限长棒。

表达式： $C = C_1 - (C_1 - C_2)\text{erf}(x/2\sqrt{Dt})$  (半无限长棒)。

在渗碳条件下：C: x,t 处的浓度； $C_1$ :外表含碳量; $C_2$ :钢的原始含碳量。

##### (2) 正弦解

$$C_x = C_p - A_0 \sin(\pi x/\lambda)$$

$C_p$ :平均成分； $A_0$ : 振幅  $C_{\max} - C_p$ ； $\lambda$ :枝晶间距的一半。

对于均匀化退火，假设要求枝晶中心成分偏析振幅降低到 1/100, 那么：

$$[C(\lambda/2,t) - C_p]/(C_{\max} - C_p) = \exp(-\pi^2 Dt/\lambda^2) = 1/100。$$

### 第三节扩散的微观机理与现象

#### 1 扩散机制

间隙—间隙；

(1) 间隙机制平衡位置—间隙—间隙：较困难；

间隙—篡位—结点位置。

(间隙固溶体中间隙原子的扩散机制。)

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/915233002212011211>