

$$\begin{aligned}
 x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_2} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_2} &= x_1 \frac{d \ln \frac{a_1}{x_1}}{dx_2} + x_2 \frac{d \ln \frac{a_2}{x_2}}{dx_2} \\
 &= x_1 \frac{d \ln a_1}{dx_2} + x_2 \frac{d \ln a_2}{dx_2} = 0.
 \end{aligned}
 \quad (3.44)$$

由式 (3.44) 即可得出

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_1 &= - \int_0^{x_2} \frac{x_2}{1-x_2} \cdot \frac{d \ln \gamma_2}{dx_2} dx_2 \\
 &= - \int_0^{x_2} \frac{\ln \gamma_2}{(1-x_2)^2} dx_2 - \frac{x_2}{1-x_2} \ln \gamma_2.
 \end{aligned}
 \quad (3.45)$$

如果对应于不同的 x_2 的 γ_2 值为已知, 则 γ_1 就可以自上面的积分式求出。如果 γ_2 不能表示为解析形式, 积分就要应用图解法。

§ 3.7 合金热力学数据的讨论

关于合金的热力学量的数据, 目前还不很完备, 而且精确度也不高, 但就现有的数据作一些讨论, 对我们理解合金的问题是有帮助的^[8,12,25]。

(a) 形成热 在表 3.1—3.4 中, 按照相图的类型, 分别列了一

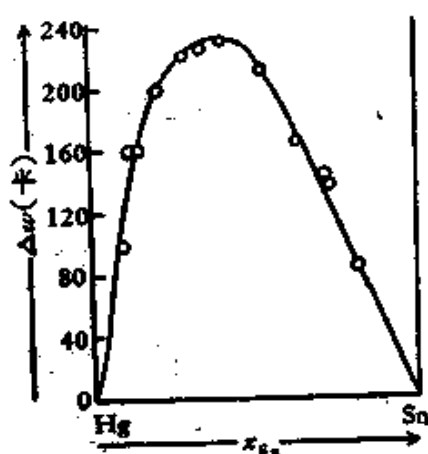


图 3.15 Hg-Sn 系液相中混合热。

部分合金形成热¹⁾的实验数据。在一般情形下, Δw 的数值是成分的函数。通常的液态合金及一部分连续的固溶体, Δw 对 x_2 的曲线接近于一对称的抛物线, 极大值或极小值出现在 $x_2 = 0.5$ 处, 也有些曲线的顶点偏离了中点 (见图 3.15)。在表 3.1 中列出了形成热的极大值

或极小值以及对应的原子成分。从表 3.1 中可看出, 连续固溶体的 Δw 值都很小, 大多数是负值。在

1) 形成热为自纯组元形成一摩尔合金所放出的热量。数值上和合金的累积摩尔混合热 Δw 相同, 但符号相反。

表 3.1 固态连续互溶的合金的形成热^[22]

合金系统	固 态 合 金		液 态 合 金	
	形成热 (千卡/摩尔)	原子成分 (%)	形成热 (千卡/摩尔)	原子成分 (%)
Ag-Au	+0.95	50	+0.43	50
Au-Cu	+1.25	50	—	—
Bi-Sb	—	—	-0.3	50
Pb-Tl	+0.65	80	+0.35	50

液态互溶而在固态溶解度很小的共晶系, Δw 的值也非常小, 大多数是正的, 也有个别合金是负的(见表3.2)。在金属化合物的情形中, Δw 的值都比较大, 都是负的(见表 3.3 及表 3.4), 其中成分范围较宽的相对地又小一些。也有 Δw 值较大的, 这些合金系的液线上在化合物成分出现极大值。成分范围狭窄的, Δw 值一般

表 3.2 共晶系液态的形成热^[22]

合金系统	形成热 (千卡/摩尔)	原子成分 (%)	温 度 (K)	活度系数 γ (成分为零)
Ag-Bi	-1	40	1323	
Ag-Cu	-0.8	45	1473	
Ag-Pb	-1.6	40	1323	
Al-Si	+0.8	50		
Al-Sn	-1.6	40	1073	
Bi-Cd	-1.0			1
Bi-Cu	-1.6	60	1473	
Bi-Hg	-0.2	75		>1
Bi-Sn	+0.15	50		~1
Cd-Zn	-0.5	50		3.5
Hg-Pb	-0.3	30		>1
Hg-Zn	-0.13	50		>1
Pb-Sb	+0.1	50		
Sn-Tl	-0.15	50		2.8
Sn-Zn	-0.8	40	723	5.8
Pb-Sn	-0.3	50		
Cd-Pb	-0.6	40	623	3.5

都很大;个别比较小的,在相图上出现包晶反应,化合物的区域不与液线接触。

表 3.3 中间相(具有一定的溶区)的形成热^[17]

合金系统	固 态 合 金		合 金 相	液 态 合 金	
	形成热 (千卡/摩尔)	原子成分 (%)		形成热 (千卡/摩尔)	原子成分 (%)
Ag-Al	—	—	—	+1.1	30
Ag-Cd	+1.45	—	γ	+0.38	50
Ag-Sb	+1.8	—	$\alpha\text{-Sb} + \epsilon'$	+1.1	35
Ag-Sn	—	—	—	+1.2	35
Ag-Zn	—	—	—	+2.3	50
Al-Cu	+5.2	67	γ	+4.5	65
Au-Cd	+3.9	50	β	+1	50
Cd-Hg	+1.15	50	β	+0.5	50
Cd-Sb	+1.8	50	γ	+0.65	50
Cu-Sn	+1.8	25	$\gamma(\text{Cu}_3\text{Sn})$	+1	33
Cu-Zn	+3.0	60	γ	+2	50
K-Na	—	—	—	-0.05	50

在相图上具有明显的极大值:

Al-Co	+13.5	50	$\beta(\text{CoAl})$	—	—
Al-Mg	+7	57	$\gamma(\text{NiAl})$	+(1-2)	50
Al-Ni	+17	50	β	—	—
Au-Zn	+5.5	50	$\beta(\text{AuZn})$	+4.1	60
Ca-Pb	+15	33	$\gamma(\text{Ca}_3\text{Pb})$	—	—
Ca-Tl	+17	50	$\gamma(\text{CaTl})$	—	—
Cd-Mg	+4.6	50	$\alpha(\text{CdMg})$	—	—
Ni-Sb	+8.0	50	$\gamma(\text{NiSb})$	—	—

表 3.4 中间相(只出现于特定成分)的形成热^[22]

系 统	固 态 合 金			液 态 合 金	
	形成热 (千卡/摩尔)	原子成分 (%)	分子式	形成热 (千卡/摩尔)	原子成分 (%)
在相图上具有明显的极大值					
Al-Ca	+12.8	25	Al ₃ Ca	—	—
Al-Ce	+13.0	33	Al ₃ Ce	—	—
Au-Sn	+4.1	50	AuSn	+3.3	50
Bi-Ca	+23	60	Bi ₂ Ca ₃	—	—
Bi-Li	+14	75	BiLi ₃	—	—
Bi-Mg	+7.3	60	Bi ₃ Mg ₃	+3	60
Bi-Na	+11.4	75	BiNa ₃	—	—
Ca-Si	+5.6	50	CaSi	—	—
Ce-Mg	+6.5	50	CeMg	—	—
Co-Sb	+5	50	CoSb	—	—
Co-Si	+12	50	CoSi	—	—
Fe-Si	+9	50	FeSi	—	—
Hg-K	+6.5	50	HgK	+4	40
Hg-Na	+6.0	33	HgNa	+3.3	50
Li-Pb	+8.4	30	Li ₃ Pb ₂	—	—
Li-Sb	+10	33	Li ₃ Sb	—	—
Li-Tl	+6.4	50	LiTl	—	—
Mg-Pb	+4.2	33	Mg ₃ Pb	+2	33
Mg-Sb	+13.6	40	Mg ₃ Sb ₂	—	—
Mg-Sn	+5.6	33	Mg ₃ Sn	+3.4	40
Mg-Zn	+4.2	57	MgZn ₂	+1.5	60
Na-Sb	+12	25	Na ₃ Sb	—	—
Na-Sn	+6	50	NaSn	—	—
Na-Tl	+4.5	50	NaTl	—	—
Ni-Si	+11.1	33	Ni ₃ Si	+14	40
分解为两个相后熔化					
Au-Sb	+1.3	67	AuSb ₂	+1.3	67
Ca-Cd	+7.5	75	CaCd ₃	—	—
Ca-Zn	+8.7	50	CaZn	—	—
Co-Sn	+3.5	50	CoSn	<0.5	50
Cu-Sb	+(2-3)	50	Cu ₂ Sb + s	+0.8	40
Fe-Sb	+1.2	50	FeSb	—	—
Na-Pb	+5.8	50	NaPb	—	—
Sb-Zn	+2	60	Sb ₃ Zn ₃	+0.75	60

(b) 自由能与活度系数 合金的活度及活度系数可由蒸汽压或电动势的测量求出。在表 3.2 中列出了一些液态合金的数据。在一般的成分,活度系数和 1 相差不大,只有在成分 0 附近才出现和 1 相差较大的值。在一般的共晶系统中, γ 和成分的关系可近似地表示为

$$\ln \gamma_2 = c_1(1 - x_2)^2 + c_2(1 - x_2)^3, \quad (3.46)$$

在有些合金中, $c_2 = 0$ 。

从表 3.2 也可以看出活度系数与混合能间的相互关系。在 Δw 为正值的情形,活度系数都大于 1。表明组元自溶体逸出的倾向要比理想溶体强些。只有 Bi-Pb 系的 γ 值小于零,而 Δw 也为负值。

表 3.5 列出一些由活度系数测量所求出的固态合金的自由能。关于 Ag-Au 固溶体的活度系数有人作过较仔细的研究,银的活度系数和成分的关系(在 200°C) 可以表示为

$$\ln f_{Ag} = -1.5(1 - x_{Ag})^2. \quad (3.47)$$

表 3.5 固态合金的累积克分子自由能⁽¹⁾

合金相	成分	温度 (°C)	克分子自由能 Δf (千卡/摩尔)
Ag-Cd (α 相)	0.444	20	-1.18
Ag-Cd (β' 相)	0.50	20	-1.21
Ag-Cd (β' 相)	0.535	20	-1.22
Ag-Cd (γ 相)	0.575	20	-1.23
Ag-Cd (γ 相)	0.62	20	-1.27
Ag-Cd (δ 相)	0.63	20	-1.17
Ag-Cd (δ 相)	0.80	20	-0.64
Au-Cd (α 相)	0.34	20	-2.73
Au-Cd (β' 相)	0.53	20	-3.8
Au-Cd (γ' 相)	0.63	20	-3.2
Au-Cd (δ 相)	0.70	20	-2.79
Au-Cd (δ' 相)	0.76	20	-2.5
AuCu	0.50	370	-2.0
Au ₂ Cu ₃	0.60	370	-2.0
AuCu ₃	0.75	370	-1.7

§ 3.8 相图的计算

如果合金系统的热力学量的数据很完备,而且准确性很高,相图就可以直接算出。但是由于实测出的热力学量的准确性并不高,依靠它来全面地计算相图并不现实。热力学计算的用处主要在于另一方面:即对于不完全的相图进行外推;对于现有的相图进行校验;或对于某些相图作一些探索性的预测。在这些工作中,常应用自由能的半经验的近似表示式^[26,27]。

(a) 溶解限曲线 固溶体(或溶液)中溶解限曲线可以由规则溶体(regular solution)近似地导出:其基本假定为溶体的混合熵和理想溶体相同,而混合能 Δu (在凝固系统中,它和混合热 Δu 的差异可以忽略),近似地表示为对称的抛物线

$$\Delta u = cx_2(1 - x_2), \quad (3.48)$$

这里的 c 为一常数。因此自由能为

$$\begin{aligned} \Delta f &= cx_2(1 - x_2) + RTx_2 \ln x_2 \\ &+ RT(1 - x_2) \ln (1 - x_2). \end{aligned} \quad (3.49)$$

在式(3.34)中以 $y = \Delta f$ 代入,可求出

$$\Delta f_2 = c(1 - x_2)^2 + RT \ln x_2. \quad (3.50)$$

而从活度系数的关系可以求出

$$RT \ln \gamma_2 = c(1 - x_2)^2. \quad (3.51)$$

从§3.7中实验结果的讨论中可以看出,这种规则溶体可以近似地代表一些合金的情况。至于其理论上的根据,将在第五章中进行讨论。

如果 c 是正值, Δf 相对于 x (在以下, x_2 都改写为 x)的曲线将如图3.16的形式。在 $T < c/2R$ 的范围内,曲线具有两个极小值,其切线是水平的,而且和 $x = 1/2$ 对称。在临界点 T_c ,

$$T_c = \frac{c}{2R}. \quad (3.52)$$

两极小值汇合在 $x = 1/2$ 处。当 $T > c/2R$,曲线上 $\partial^2 \Delta f / \partial x^2$ 处处都大于零,只存在一个极小值。公切点决定于

$$\frac{\partial \Delta f}{\partial x} = 0 \quad (3.53)$$

的条件(图 3.16 中的 c_1, c_2)。因而可从式 (3.49) 导出溶解限曲线的方程,即

$$RT = \frac{c(1-2x)}{\ln[(1-x)/x]},$$

或

$$\frac{x}{1-x} = e^{-c(1-2x)/RT}. \quad (3.54)$$

对应的相图见图 3.17。溶解限曲线对于 $x = 1/2$ 是对称的。溶解间隙的宽度随温度的上升而减小,到临界点 T_c , 合并于 $x = 1/2$ 。在 T_c 以上就是无限互溶了。

图 3.16 中自由能曲线的转折点,可以根据

$$\frac{\partial^2 \Delta f}{\partial x^2} = 0$$

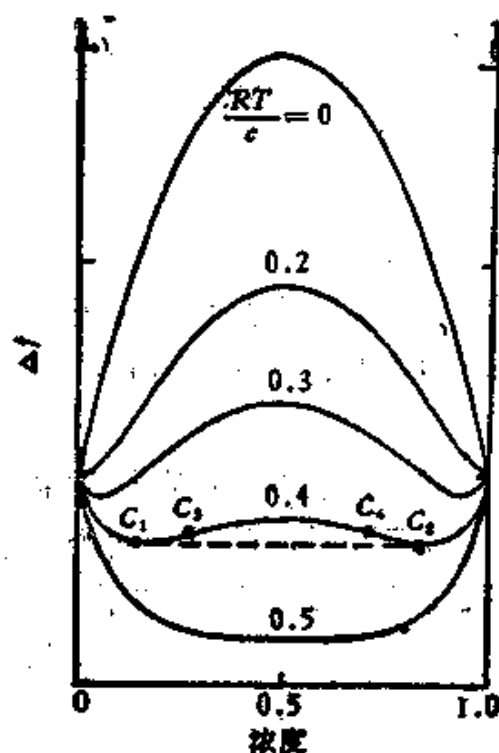


图 3.16 规则固溶体不同温度的自由能曲线。

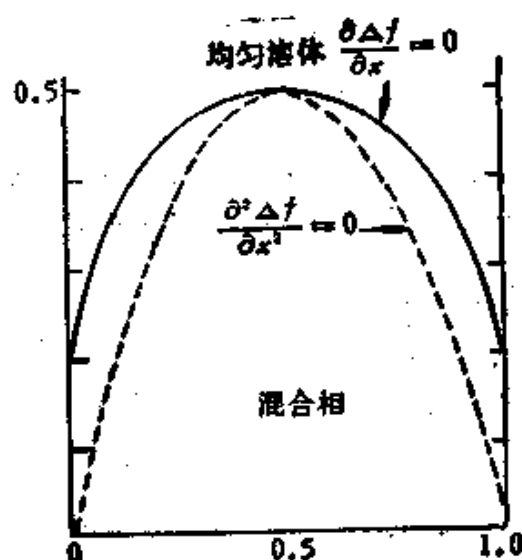


图 3.17 规则固溶体的溶解限与旋节线。

的条件定出(图3.16中的 c_3, c_4), 这样, 可求出旋节线 (spinodal) 为

$$x(1-x) = \frac{RT}{c}, \quad (3.55)$$

在图 3.17 中用虚线来表示。旋节线对于合金的脱溶沉淀有相当重要的影响, 在后面的章节中将要进行讨论。

虽然有些合金系(例如面心立方的 Ir-Pd) 的溶解限曲线和式 (3.54) 大致符合, 但多数表现出一些偏差。有些合金系中曲线是不对称的, 峰值不在 $x = 1/2$ 处(例如 Au-Ni 系等)。有些合金系中受到其他相的干扰: 例如 Al-Zn 系中面心立方相的溶解间隙在富锌这边受到六方相干扰, 而更多的合金系(如 AgCu 系) 未达到 T_c 时就熔化了。

在溶解度很小的情形, $1-x \approx 1-2x \approx 1$, 式 (3.54) 可简化为

$$x = c^{-1/(RT)}. \quad (3.56)$$

溶解度和温度的关系是按照指数函数的形式, 而常数 c 近似等于组元 2 的溶解热 Δw_2 。

根据实验测定的铝合金的固溶度的数据, 将固溶度的对数相对于绝对温度的倒数画出^[28], 即如图 3.18 所示。得出的是一系列的直线, 符合于式 (3.56) 所预期的结果。但外推到 $(1/T) \rightarrow 0$,

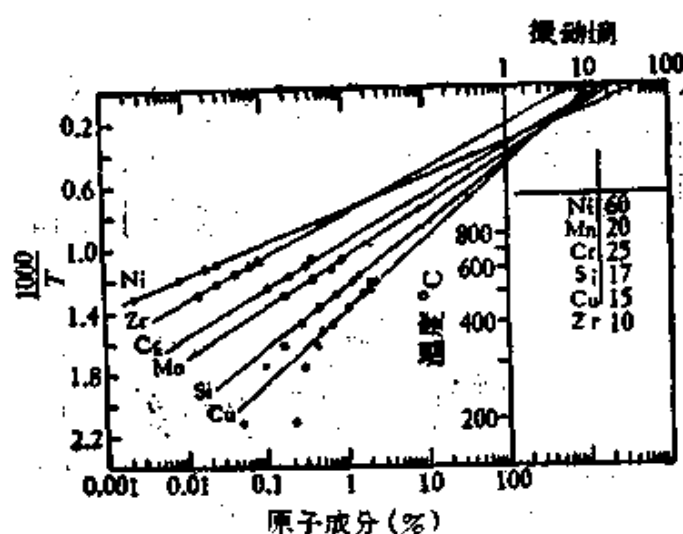


图 3.18 不同金属在铝中的溶解度。

溶解度并不等于 1. 这个结果表明式 (3.56) 应修正为

$$x = K e^{-(\epsilon/RT)}, \quad (3.57)$$

对于不同的溶质原子, 指数项前的因素 K 可能具有不同的数值. 曾讷 (C. Zener) 利用了形成固溶体的振动熵的变化来解释这个问题^[20].

为了说明不对称的溶解限曲线, 并使从自由能曲线导出的结果更符合于实际的相图, 有人将克分子自由能表示式推广为^[20]

$$f = RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] + x(1-x)(c_1 + c_2x + c_3x^2 + \dots), \quad (3.58)$$

c_1, c_2, \dots 等系数一般是温度的线性函数, 可以从实验溶解限曲线推导.

(b) 固-液相平衡 下面我们讨论两个不同相(例如液相与固相)的平衡问题, 仍旧从规则溶体近似出发^[26]. 固相的自由能还是用式 (3.49) 来表示, 但计算液相自由能的零点应和固相的相同. 假定两组元的固相比热和液相比热相同, 因此液相的自由能的近似表示式中应附加一线性项, 即

$$(T_1 - T)S_1(1-x) + (T_2 - T)S_2x,$$

这里的 T_1, T_2 表示两组元的熔点, S_1 及 S_2 表示纯组元的溶解熵. 因此固相与液相的自由能分别为

$$\left. \begin{aligned} \Delta f &= cx(1-x) + RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)], \\ \Delta f' &= c'x(1-x) + RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \\ &\quad + (T_1 - T)S_1(1-x) + (T_2 - T)S_2x. \end{aligned} \right\} \quad (3.59)$$

根据复相平衡的条件, 各相中的化学势(即偏摩尔自由能)应相等, 即

$$\left. \begin{aligned} (\Delta f_1)_{x=x'} &= (\Delta f_1)_{x=x''}, \\ (\Delta f_2)_{x=x'} &= (\Delta f_2)_{x=x''}, \end{aligned} \right\} \quad (3.60)$$

这里的 x' 及 x'' 表示平衡相处的固相与液相的成分. 利用式 (3.59) 及式 (3.34) 计算出 $\Delta f_1, \Delta f_2, \Delta f'_1, \Delta f'_2$ 的表示式, 再代入式 (3.60), 即得到相图固线成分 x' 与液线成分 x'' 所满足的方程

$$T \left[R \ln \left(\frac{x''}{x'} \right) - S_2 \right] + c'(1-x'')^2 - c(1-x')^2 + T_2 S_2 = 0, \quad (3.61a)$$

$$T \left[R \ln \left(\frac{1-x''}{1-x'} \right) - S_1 \right] + c'x''^2 - cx'^2 + T_1 S_1 = 0. \quad (3.61b)$$

改变这组方程中的参数 T_1 、 T_2 、 S_1 、 S_2 、 c 、 c' ，即可求出各种不同类型的相图，例如选择 $T_1 = 1200^\circ\text{C}$ ， $T_2 = 500^\circ\text{C}$ ， $q_1 = T_1 S_1 = 2400$ 卡/摩尔， $q_2 = T_2 S_2 = 2000$ 卡/摩尔， $c' = 0$ ，单纯改变 c 的

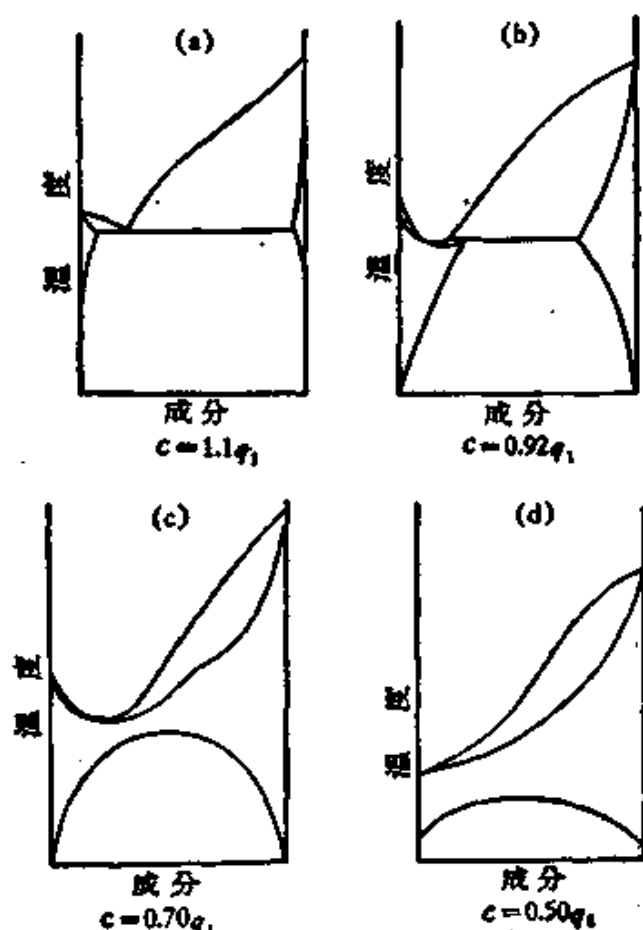


图 3.19 不同参数所计算出的相图。

数值，就得出如图 3.19 所示的一系列的相图，在外形上有很大的差异。从这里可以体会到，尽管实际的相图类型很多，外观上差异很大，容易使人眼花缭乱；但实质上是由少数参量所控制的，由量

的差异, 引起了质的改变。

当 x' 及 x'' 很小, 可自式 (3.61b) 中略去它们的平方项, 即得

$$\ln \frac{1-x''}{1-x'} \simeq x' - x'' = \frac{(T - T_1)S_1}{RT}, \quad (3.62)$$

亦可换写为

$$q_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) = R(x' - x''). \quad (3.63)$$

这个关系表明了杂质对于熔点的影响: 如果 $x'' > x'$, 将使熔点下降; 反之, 如果 $x'' < x'$, 则将使熔点上升。液线与固线的斜率可以表示为

$$\frac{d(x' - x'')}{dT} = \frac{T_1 S_1}{RT^2} = \frac{q_1}{RT^2}, \quad (3.64)$$

这就是范托夫 (Van't Hoff) 公式, 可用来检验相图中固线与液线的初始斜率。

(c) 铁素体与奥氏体的平衡 处理固态中结构不同的两种相之间的多型性转变, 也可以套用上述的处理液-固相平衡的方法。合金钢中铁素体与奥氏体间的平衡问题, 在实践中和理论中都非常重要, 特别值得注意, 我们知道, 纯铁于 910°C 产生 $\alpha \rightarrow \gamma$ 相

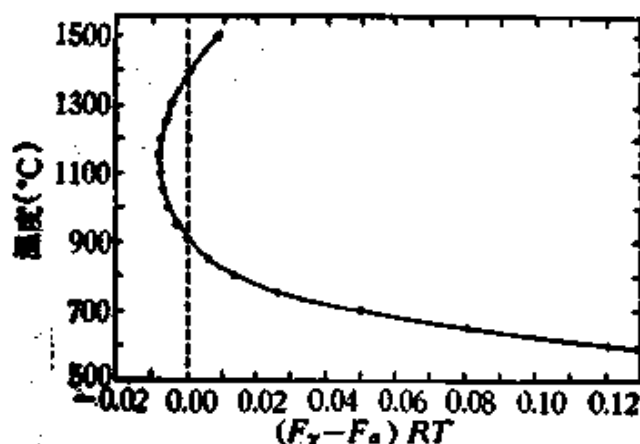


图 3.20 纯铁中 $f_\gamma - f_\alpha$ 随温度变化的关系。

变, 而在 1400°C 产生逆向的转变 $\gamma \rightarrow \alpha$ 。根据一些实验数值, 可以估计 γ 相与 α 相间自由能的差值 $f_\gamma - f_\alpha$ 随温度变化的关系, 如

图 3.20 所示。可以看出，在 910—1400℃ 之间， $f_r - f_o$ 是负值；而在其余的温度是正值。用 $f_r - f_o$ 代替式 (3.61b) 中的 $(T_1 - T)S_1$ ，并略去 x 的二次项，即求得 α 相与 γ 相的周界所对应的合金成分 x_α, x_γ 所满足的方程

$$\ln \left[\frac{(1 - x_\alpha)}{(1 - x_\gamma)} \right] \simeq x_\gamma - x_\alpha = \frac{f_r - f_o}{RT}. \quad (3.65)$$

我们即可以根据图 3.20 求出 $\alpha + \gamma$ 两相区的宽度。要解出 x_γ 及 x_α ，还缺一个方程，可以从式 (3.61a) 中略去一些项，并改写为

$$\ln \left(\frac{x_\gamma}{x_\alpha} \right) = - \frac{Q}{RT} + h, \quad (3.66)$$

其中 Q 与 h 为两个参数。在一般的计算中，常略去 h ，只考虑参数 Q 的影响。奥耳森 (W. Oelsen) 与韦佛 (F. Wever) 对于不同 Q 值 (正或负) 计算了一系列的 α - γ 相界^[60]：当 Q 为负值，相图上形成了开放的 γ 区，溶质原子的添加，使下转变温度下降，上转变温度上升 (图 3.21 (a))；当 Q 为正值，情形正好相反，形成闭合的 γ 区 (图 3.21 (b))。这两种情况就对应于铁合金相图的两种基本类型。一般情形下可以根据实测出的相图来推算溶质原子的 Q 值。在相界测定有困难的某些系统 (例如铁-镍系， γ 相界伸展到温度较低的区域，极难建立平衡)，就倒过来利用上述关系，根据热力学数据来推算相界。

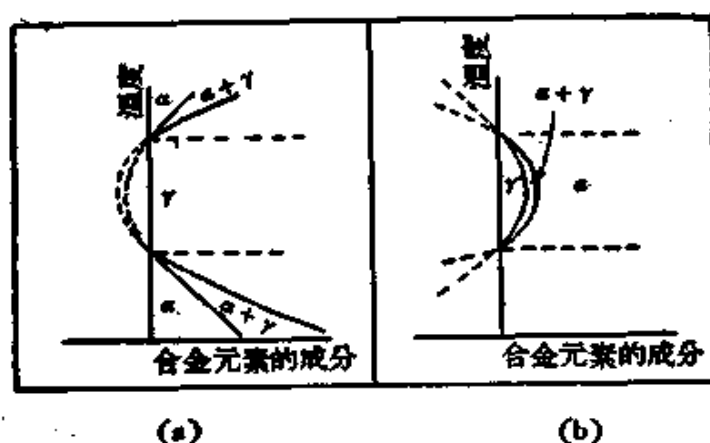


图 3.21 铁合金相图的两种基本类型。

(a) 开放的 γ 区；(b) 闭合的 γ 区。

在铁-钴系及铁-铬系，出现反常的情况：钴的添加使两个转变温度都上升；而铬的添加则使两者都下降。这些问题需要应用更深入的理论来处理，这里就不细述^[21,22]。

也可以将上述计算相界的方法推广到三元系合金，基本原理是类似的，但情况要复杂得多，详情可以参看文献[26,31]。

(c) 利用电子计算机的相图计算 近年来，电子计算机的应用使计算相图的工作有所发展，计算的精确度也大为提高。图3.22为根据热力学数据所算出的Al-Zn的相图(虚线)和相图的实验值(实线)吻合得很好^[32]。有关这方面的问题请参阅文献[33]。

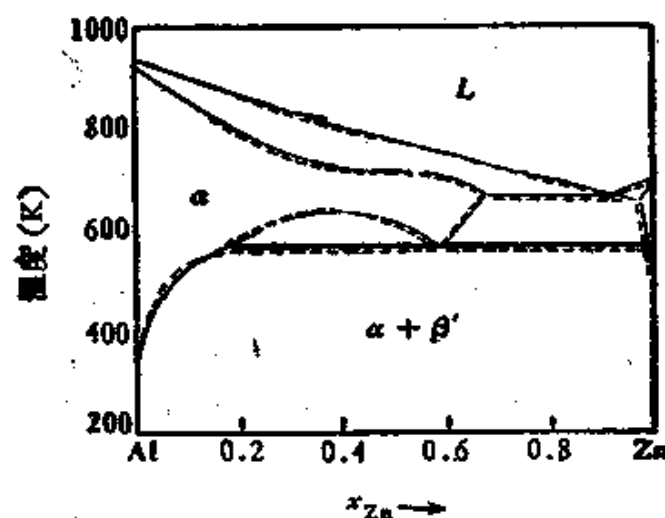


图 3.22 Al-Zn 系的相图(计算相图与实验相图的对比)。

第四章 合金的结构

I 固 溶 体

固溶体可以在一定的成分范围内存在。用金相显微镜来检查,它是均匀的,其物理性能与点阵参数随成分作连续的变化。以纯金属为基的固溶体称为初级固溶体;以化合物为基的称为次级固溶体。固溶体的晶体结构及其基底金属(或化合物)基本相同。实际使用的金属材料,绝大多数是以固溶体为基质的。因此,对固溶体的研究有很重要的实践意义。这里重点讨论的是初级固溶体的晶体结构与一些经验规律。进一步的理论说明留在第五章中讨论。

§ 4.1 固溶体的基本类型

根据溶质原子在点阵上的情况,可以将固溶体分为三类:一类是替代式的,溶质原子替代了母相点阵上的溶剂原子(见图 4.1 (a));另一类是填隙式的,溶质原子填充在母相点阵中的间隙位置(见图 4.1 (b));还可以设想一种固溶体,通常是以化合物为

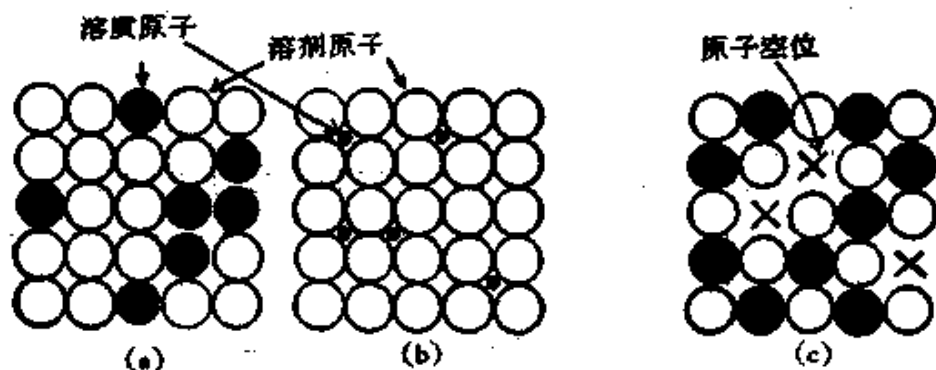


图 4.1 固溶体的三种类型。

(a) 替代式固溶体; (b) 填隙式固溶体; (c) 缺位式固溶体。

基的,在点阵中某一类原子出现空缺,它的成分和理想的化合物成分发生偏离,这一类固溶体被称为缺位式的(见图 4.1 (c)).

根据固溶体点阵参数精密测量的结果,参照了密度的数据,就可确定固溶体所属的类型。晶胞中的平均原子数 n 可以表示为

$$n = \frac{\rho}{A \times 1.65 \times 10^{-24}} v_p, \quad (4.1)$$

式中的 v_p 为晶胞的体积, ρ 为密度, A 为固溶体的平均原子量,而常数 1.65×10^{-24} 为氧原子质量的 $1/16$ 。有了 ρ 及 v_p 的数据,即可确定 n 的数值。另一方面,也可以根据晶体结构的类型确定晶胞中在点阵上的坐位数 n_0 。如果 $n = n_0$ (在实验误差范围内),表示所有的原子正好占满了点阵上的坐位,就是替代式固溶体;如果 $n > n_0$, 势必有一部分原子在间隙位置,因而是填隙式的;但如果 $n < n_0$, 则点阵中出现空位,就是缺位式的。

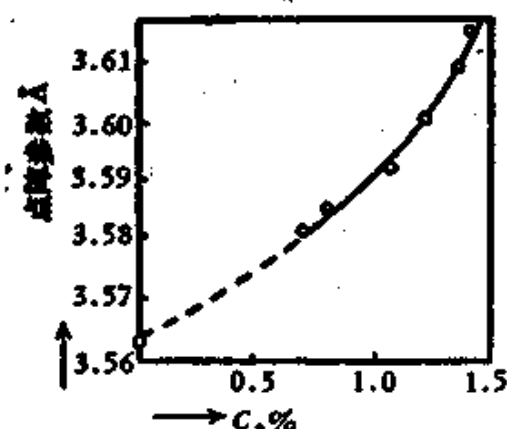


图 4.2 奥氏体的点阵参数。

另外,溶质原子含量对点阵参数的影响,随了固溶体类型的不同,显示出三种不同的情况: 填隙式固溶体恒使点阵参数加大,即使溶质原子的半径小于溶剂原子的半径,也是如此(见图 4.2); 同样的组元如果形成替代式固溶体,将使点阵参数变小,这个差异也可用来判断固溶体究竟属于哪一类;在缺位式固溶体的情形,点阵参数随了溶质原子成分的增加而减少(见图 4.3)。

替代式固溶体的点阵参数随溶质原子的成分作连续的变化。溶质原子的半径大于溶剂原子的,将使点阵参数随成分而加大;否则将引起点阵参数的缩减。费伽 (Vegard) 在离子晶体固溶体的研究中,得出了点阵参数 a 与固溶体成分 x 的线性关系

$$a = a_1 + (a_2 - a_1)x, \quad (4.2)$$

这里的 a_1 及 a_2 分别表示溶剂及溶质原子的点阵参数。这个关系

在文献中被称为费伽定律。从图中可以看出，金属固溶体的实际情况和费伽定律多少有些差异，有时甚至有很显著的差异（例如图 4.4 中 Au-Ag 合金的情形），只有在稀溶液中费伽定律才能成立。

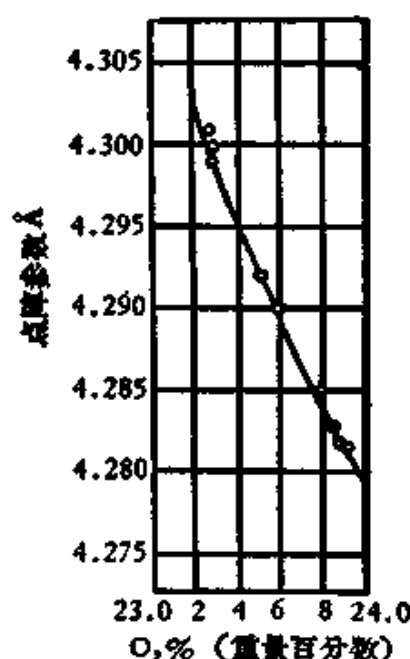


图 4.3 维氏体的点阵参数。

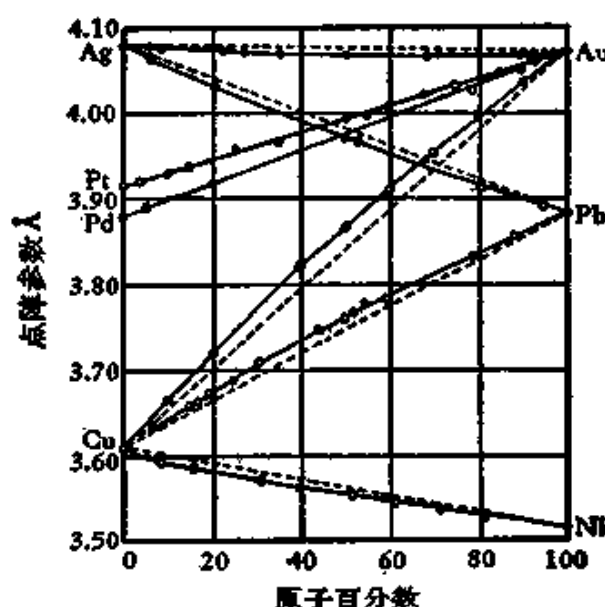


图 4.4 连续互溶的替代式固溶体的点阵参数。

§ 4.2 形成替代式固溶体的一些经验规律

根据大量的实验数据，可以总结出形成替代式固溶体的一些经验规律。下面就原子尺寸、化学亲和力及价电子三个因素进行讨论。

(a) 原子尺寸因素 原子半径不同的两种金属形成固溶体时，使晶体的点阵产生畸变。半径比愈大，则对固溶体的形成愈不利。休谟-饶塞里等总结了银基及铜基固溶体的数据，提出了以下的经验规律：当溶剂原子与溶质原子的半径比超过 14~15% 时，尺寸因素不利于大量固溶体的形成，溶解度应该很小。如果半径比在上述范围内，则尺寸因素有利于大量固溶体的形成，但是否真正形成大量的固溶体，还要看其他的因素是否有利。在其他的合金系中，尺寸因素对于溶解限的影响也是普遍成立的。图 4.5 表

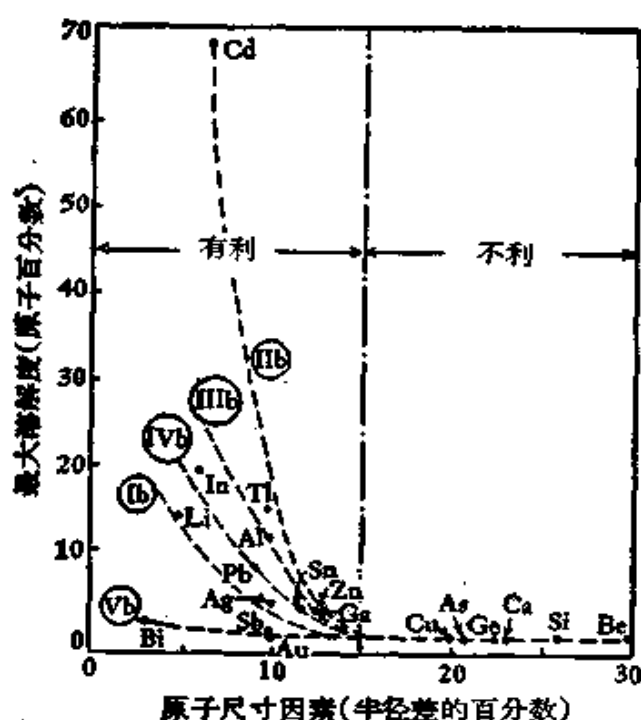


图 4.5 原子尺寸因素对金属在镁中溶解度的影响。

示了镁基合金的溶解限度与尺寸因素的关系。可以明显看出，不利的尺寸因素限制了溶解度；但也应注意到，即使尺寸因素有利，也不一定形成大量的固溶体，还要看其他的因素是否有利。因此，尺寸因素只能作为两种金属是否形成固溶体的初步判据。另外，从图 4.5 上可以看出，周期表上各族元素的溶解限是落在光滑的曲线上，这就反映了尺寸因素以外的化学因素的影响。

(b) 化学亲和力因素 现在我们进一步考虑当尺寸因素处于有利条件下影响固溶体形成的其他因素。最容易想到的一种情况是两种元素的化学亲和力很强，它们往往形成稳定的化合物，而不形成固溶体。

图 4.6 中的曲线 p 表示了固溶体的自由能曲线(假想的)，而曲线 q 表示化合物的自由能曲线。公切线的

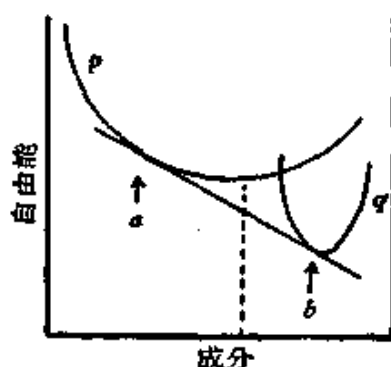


图 4.6 化合物对溶解限的影响。

条件决定了固溶体的溶解限。如果金属化合物愈稳定，自由能曲线 q 就愈低，相应的溶解限(图中的 a 点)将朝向成份更小的方向移动。

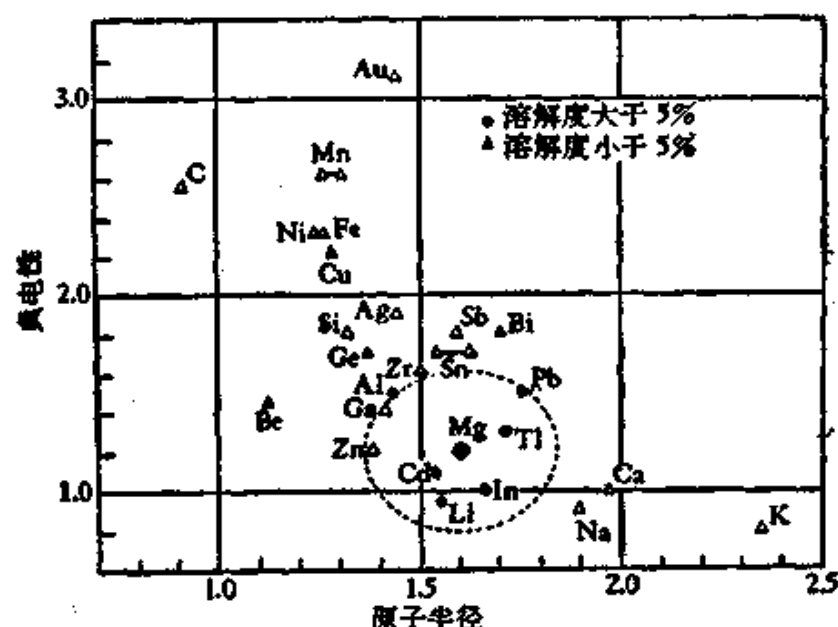


图 4.7 金属在镁中的溶解度^[14]。

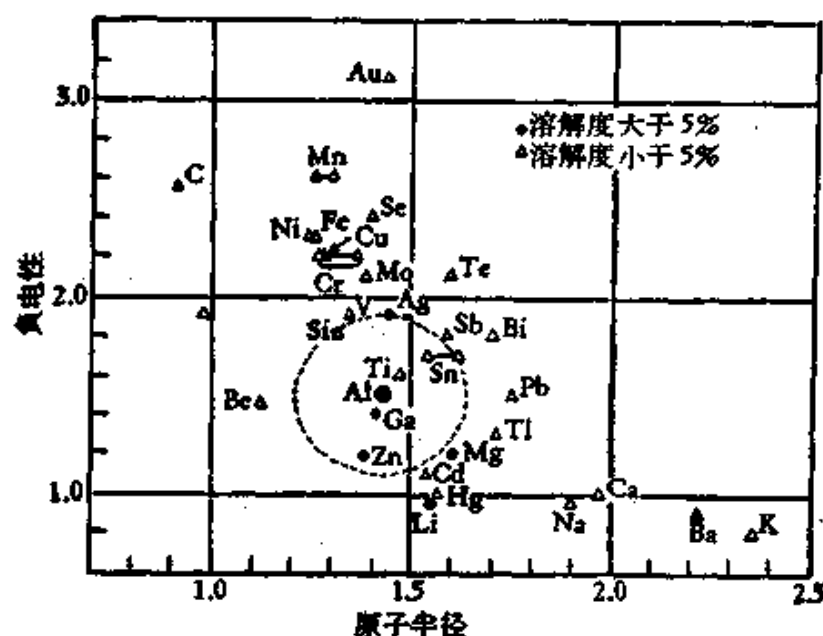


图 4.8 金属在铝中的溶解度^[11]。

按照泡令(参看 §2.2), 两种元素电负性差值的大小就标志了化学亲合力的强弱。因此, 电负性差值大的元素不易形成大量的固溶体。图 4.7 至图 4.9 表示了电负性因素和尺寸因素结合起来

对固溶体溶解限的影响。从图 4.7 可以看出，在镁中溶解限大于 5% 的元素，基本上都坐落在以镁为中心的一个椭圆中。但对于银基合金（图 4.9），电负性因素的影响就不那样明确，椭圆的中点不落在银的位置。

(c) 价电子因素 在电负性因素的影响中已经包含了一些价电子的效应。但是电负性因素往往只适用于和典型的金属键相偏离的情形，例如一些带有明显的离子键的合金。休谟-饶塞里对于一些贵金属的合金（铜基，银基，金基）的分析表明，溶质原子价的效应是受到电子浓度¹⁾这个参数的控制。

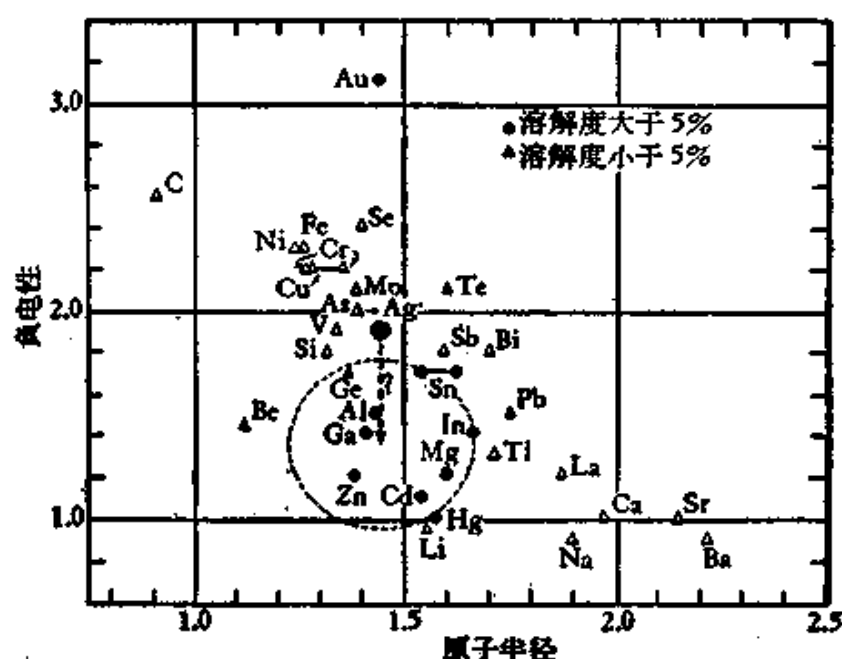


图 4.9 金属在银中的溶解度。

图 4.10 示出了 Zn、Ga 在 Cu 中的溶解限和成份的关系。如果将溶解限相对于电子浓度画出来（图 4.10 (b)），溶解限曲线基本上重合在一起。对于一系列的铜基，银基及金基合金，初级固溶体的溶解限都在电子浓度为 1.4 处。

- 1) 电子浓度为价电子数和原子数的比值。如果合金中包含有 $x\%$ 的原子价为 v 的溶质原子，而溶剂原子的价数为 V ，合金的电子浓度即为

$$\frac{V(100 - x) + vx}{100}$$

在铁合金的相图中，合金元素的添加可以产生两种情况：一类是使 γ 相稳定，例如 Co, Cu, Mn, Ni, Pt, Zn 等；另一类促使 α 相稳定，例如 Cr, Mo, V, W 等(图4.11)。这里面也有价的效应，

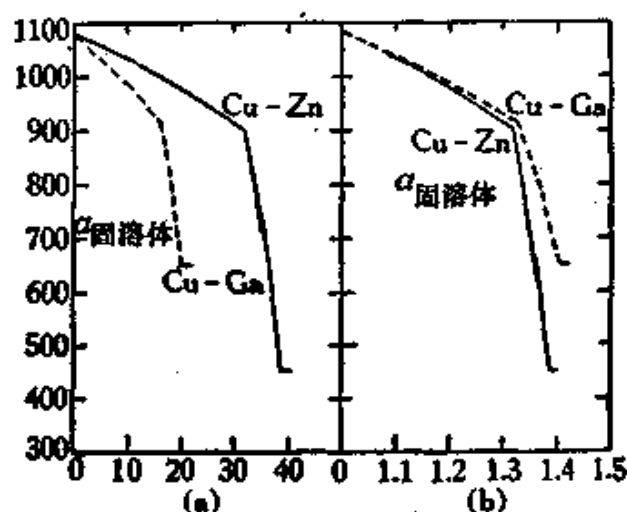


图 4.10 Cu-Zn 系及 Cu-Ga 系中固线与固溶度曲线。

	A I B		A II B		A III B		A IV B		A V B		A VI B		A VII B		A VIII B	
I																Ho
II	Li		Ba		B		C		N		△?		F			Ne
III	Na		Mg		Al		Si		P		S		Cl			A
IV	K		Ca		Sc		Ti		V		Cr		Mn		Fe	Co
		Cu		Zn		Ga		Ge		As		Se		Br		Ni
V	Rb		Sr		Yt		Zr		Cb		Mo		Tc		Ru	Rh
		Ag		Cd		In		Sn		Sb		Te		I		Pd
VI	Cs		Ba		Ce		Hf		Ta		W		Re		Os	Ir
		Au		Mg		Tl		Pb		Bi		Po		At		Pt
VII	Fr		Ra		Ac		Th		Pa		U					Rn

图 4.11 合金元素对铁合金相图的影响。

■ 开放的 γ 区；□ 扩散的 γ 区；▲ 不溶；● 闭合的 γ 区；○ 收缩的 γ 区。

因为除了 Mn 以外，使 γ 相稳定的合金元素在周期表上的位置在铁之右侧，而使 α 相稳定的合金元素都在铁的左侧。在钛合金及锆合金也有类似的情况，使高温的 β 相稳定的合金元素在周期表上的位置都在钛、锆的右侧。

原子价的效应还表现在高价金属与低价金属相互溶解度的不同。一般说来,高价元素在低价元素中的溶解度较大,而低价元素在低价元素中的溶解度较小。这个规律被称为相对价效应。例如 Cu (一价) 中能溶解 4% 的 Si (四价), 但 Si 中几乎不相溶解 Cu。在 Au (一价) 中可溶入 3% 的 Mg (二价), 但 Au 在 Mg 中的溶解限只有 0.2%。

§ 4.3 固溶体的物理性能

在这里不可能很全面地讨论固溶体的物理性能的问题, 只能概括地介绍与合金理论的发展关系比较大的一些经验规律。(详细的讨论可参阅文献 [25] 和 [34].)

(a) 点阵参数 固溶体的点阵参数明显地受到尺寸因素的影响, 在 §4.1 中讲过的费伽定律也就反映了这种关系。但实际合金的点阵参数都和费伽定律有偏差, 这些偏差就反映了其他因素的影响。对于铜基及银基合金点阵参数的研究也显示了价电子因素的影响。雷诺 (G. V. Raynor) 指出对于同一周期的固溶体, 点阵参数和费伽定律的偏差 Δa 可表示为

$$\Delta a = k(x_B - x_A)^2 \quad (4.3)$$

k 为一常数, x_B 及 x_A 分别表示溶质与溶剂的原子价^[13]。

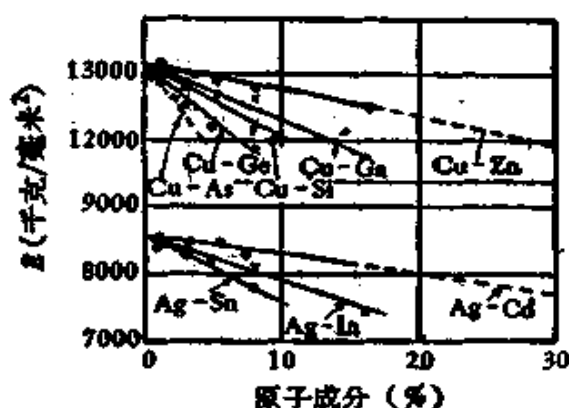


图 4.12 杨氏模量与合金成分的关系。

(b) 弹性模量 在固态无限互溶的二元合金的弹性模量和成分的关系多半是线性的 (例如 Cu-Ni, Cu-Pt, Cu-Au), 或近似为

线性的 (Ag-Au), 但包含过渡金属的固溶体则往往偏离了线性关系。对于一系列铜基合金及银基合金的研究表明, 杨氏模量随合金含量而线性地减小, 而且也观察到价电子的效应。含量 1% 所引起的减小值和溶质原子价的平方成正比。对于原子价差别不大, 而尺寸因素较大的合金, 也观察到和原子半径差平方成正比的关系。

(c) 电阻率 少量溶质原子的效应总是使电阻率加大。连续的固溶体的电阻率则随成分作连续的变化。在一级近似中, 固溶体电阻的温度系数和纯组元的平均值相同

$$\frac{\partial \rho}{\partial T} = x \left(\frac{\partial \rho_B}{\partial T} \right) + (1-x) \left(\frac{\partial \rho_A}{\partial T} \right), \quad (4.4)$$

这里的 ρ 表示合金的电阻率, ρ_B 及 ρ_A 分别表示纯组元 B, A 的电阻率, x 及 $(1-x)$ 分别表示 B 组元与 A 组元的成分。这个关系通称为马惕森 (Matthiessen) 定则。合金的电阻率可以表示为

$$\rho = \rho' + x\rho_B(T) + (1-x)\rho_A(T), \quad (4.5)$$

ρ' 为合金的剩余电阻率, 是和温度无关的。对于稀固溶体, 电阻率近似地等于

$$\rho = \rho' + \rho_A(T). \quad (4.6)$$

对于周期表上同族连续互溶的元素 (如 Au-Ag, Pt-Pa 等), ρ' 近似地可以表示为对称的抛物线 (见图 4.13)

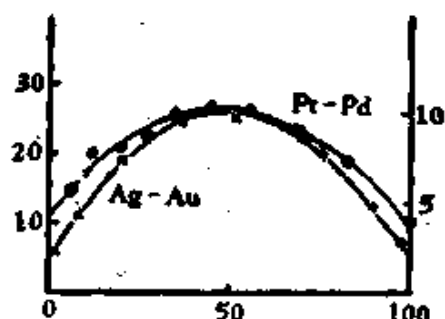


图 4.13 连续固溶体的电阻率。

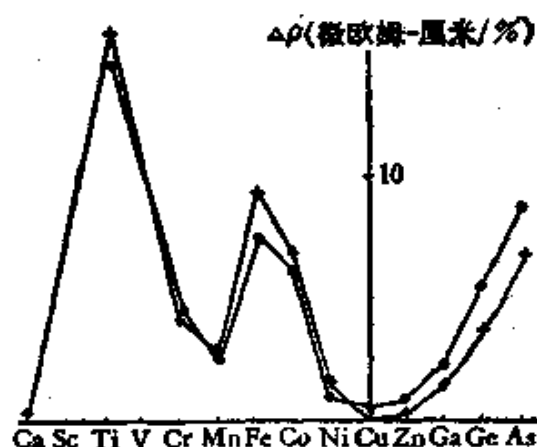


图 4.14 铜基与金基合金的剩余电阻率。

+ 铜基合金; • 金基合金。

$$\rho' = kx(1-x), \quad (4.7)$$

k 为一常数。对于以贵金属为基的稀固溶体，每 1% 溶质原子所引起的剩余电阻率 $\delta\rho'$ 表示在图 4.14 中，在这里也可看出价电子因素的影响。当 B 类元素溶解在贵金属中，剩余电阻率可以表示为

$$\delta\rho' = k_1 + k_2(z_B - z_A)^2, \quad (4.8)$$

这里的 z_B 及 z_A 分别表示溶质与溶剂原子的价电子数。对于一定的溶剂元素与同一周期的溶质元素， k_1 及 k_2 为两个常数。这个关系被称为诺伯里 (Norbury) 定则。从图 4.14 中可以看出，当溶质原子为过渡金属时，就不服从诺伯里定则，在曲线上有极大值出现 [37]。

(d) 磁性 合金的磁性是理解合金的电子结构的重要线索之一。关于过渡金属的电子结构的知识，很重要的一部分是由磁性的研究所获得的。

在图 4.15 中表示了镍基合金饱和磁矩与合金成分的关系。纯镍原子的饱和磁矩为 0.6 玻尔磁子，当铜锌等合金元素加入以后，使饱和磁矩下降，外推到铜含量 60% 及锌含量 30% 的情形，将使合金的饱和磁矩为零。由此引入了镍的 d 能带具有空穴的概念，空穴的浓度就等于原子的饱和磁矩。当合金元素的价电子填入了 d 能带的空穴，将使饱和磁矩下降，到完全填满就等于零。图 4.15 表

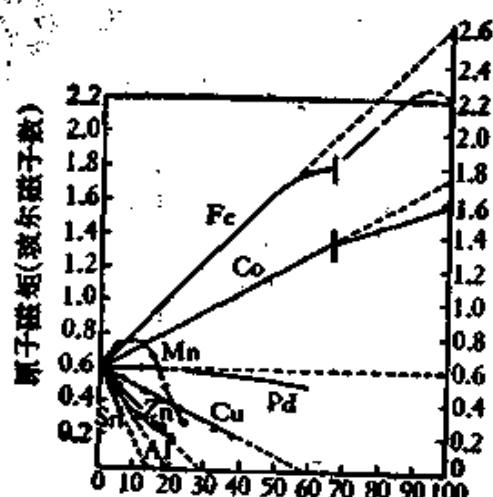


图 4.15 镍基合金的原子磁矩。

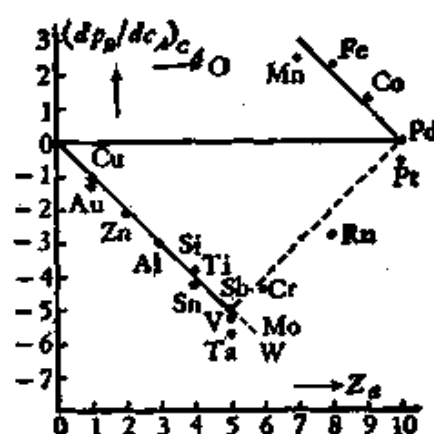


图 4.16 少量溶质原子对镍与铜的磁矩的影响。

示了每个溶质原子所引起的饱和磁矩的改变率 dp_A/dx 。当溶质原子价电子数 Z_B 小于 5 的情形下可表示为

$$\frac{dp_A}{dx} = -Z_B; \quad (4.9)$$

在 $Z_B > 5$ 的情形, 只有过渡元素的数据, 情况比较复杂, 但近似地可以表示为

$$\frac{dp_A}{dx} = \pm (10 - Z_B). \quad (4.10)$$

在正号的情形, 溶质原子使合金磁矩增加, 添加的合金原子本身具有饱和磁矩^[36]。

将铁磁合金的饱和磁矩相对于合金的平均电子数画出来, 就得出图 4.17 所表示的关系, 称为斯莱特曲线。在 Fe-Co 合金, 饱和磁矩为一极大值 (~ 2.5 玻尔磁子), 向两侧形成等倾度的直线。泡令对这一曲线作出了简单的理论解释: 过渡族的 3d 能带可以分为两半, 每一半可包含 5 个电子, 对饱和磁矩有贡献的只是其中的一半。当此半能带填满一半时, 具有最大的磁矩。全部填满或全部空缺, 磁矩都等于零。

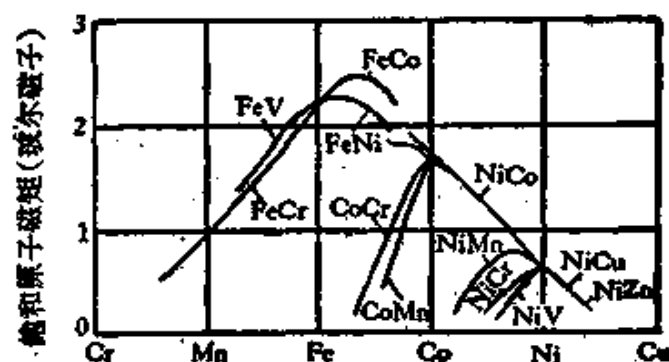


图 4.17 第一过渡元素合金的饱和原子磁矩。

磁性测量的结果只能给出合金的平均磁矩。中子衍射可以进一步定出不同的原子磁矩的差值, 因而可能确定合金中不同原子的磁矩的数值^[36]。图 4.18 表示了 Fe-Cr 固溶体的实验结果, 由于差值的正负不能从实验定出来, 因此可以存在有两种不同的解释 (图 4.18 中的实线和虚线)。

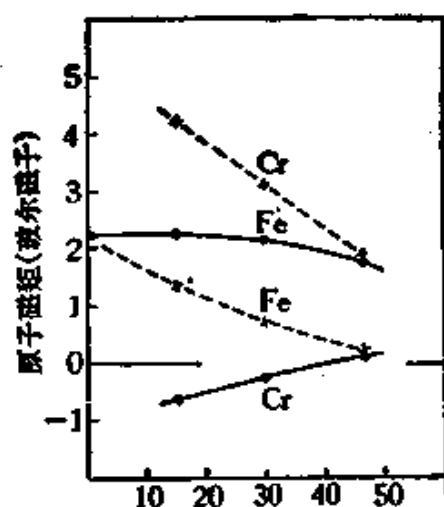


图 4.18 铁铬合金(无序)的原子磁矩。

(e) 热容量 在一般情形下,合金的热容量等于纯组元热容量 c_A 及 c_B 的叠加,即

$$c = xc_B + (1-x)c_A. \quad (4.11)$$

这个经验规律称为考普-诺埃曼 (Kopp-Neumann) 定则。实验结果表明,按式 (4.11) 的计算值和实验值的差异不超过 4—14%。但在低于德拜特征温度范围内,考普-诺埃曼规律就不能成立。特征温度是和原子间结合力的情况有关的,在合金就可能和纯金属不同,因而影响到低温的热容量。苏联的库尔久莫夫 (Г. В. Курдюмов) 及其学派研究了不同合金元素对于铁基合金的特征温度的影响,用以探求合金元素对耐热强度影响的规律性^[37]。

§ 4.4 填隙式固溶体的晶体结构

要说明填隙式固溶体的晶体结构,首先应该了解几种典型金属结构中间隙位置的分布情况 (参看 §1.1)。

在面心立方晶体中,最大的间隙位置为晶胞中的体心位置 $[1/2 \ 1/2 \ 1/2]$ 或稜线的中点 $[0 \ 0 \ 1/2]$ 等,在结构上是等效的位置。这种间隙位置周围有六个原子,原子中心相当于一正八面体的顶点,因而被称为八面体间隙位置。另一种较小的间隙位置在 $[1/4 \ 1/4 \ 1/4]$ 及结构上等效的位置,周围有四个原子,构成一个四面体的顶

点,称为四面体间隙位置(参看图 4.19)。利用刚球模型可以算出两种间隙位置的大小。在密集六角晶体中的间隙位置也是这两种,大小也是一样的;在体心立方晶体中,八面体间隙在面心位置, $[1/2\ 1/2\ 0]$ 或棱线中点 $[0\ 0\ 1/2]$, 而四面体间隙在 $[1/2\ 1/4\ 0]$ 及其等效位置(参看图 4.20 及表 4.1)。在表中有两个问题值得注意: 体心立方结构的排列虽不象密集结构那样紧密,但由于空隙位置的数目较多,每一间隙位置的大小反而比密集结构要小,间隙原子的填入要产生较大的畸变。这可以解释为什么碳在面心立方的 γ 铁中的溶解度反而比体心立方的 α 铁大些。在体心立方晶体中,八面体间隙位置是不对称的。在一个方向比较窄,而在另外两个方向比较宽,填隙原子的填入将引起不对称的畸变。

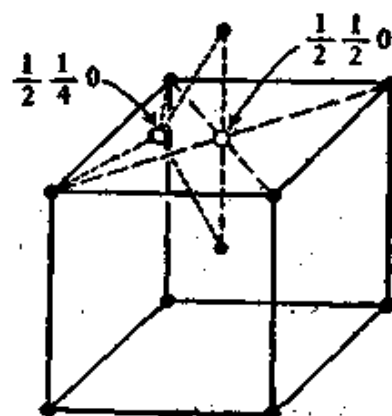
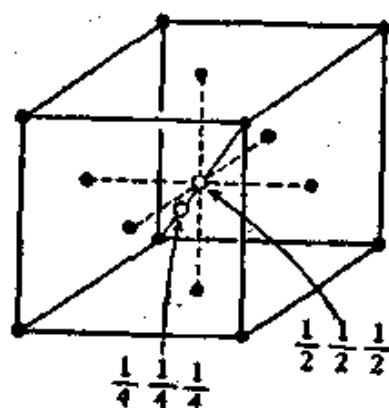


图 4.19 面心立方晶体的间隙位置。 图 4.20 体心立方晶体的间隙位置。

表 4.1 典型金属晶体结构中的间隙位置

晶体结构	八面体间隙位置		四面体间隙位置	
	数量(与原子数的比值)	大小(中心到最近球面的距离)	数量(与原子数的比值)	大小(中心到最近球面的距离)
面心立方与密集六角	1	$0.414 R$	2	$0.225 R$
体心立方	3	$\langle 100 \rangle$ 向, $0.154 R$ $\langle 110 \rangle$ 向, $0.633 R$	6	$0.291 R$

从表 4.2 中所列出的间隙位置的大小可以看出,金属中的填

隙溶质原子的半径应该很小。可能形成填隙式固溶体的原子半径一般小于 1 埃。填隙原子对合金的性能影响很大，许多实际应用的材料利用了这一点，例如钢铁就是碳在铁中的填隙式固溶体，而转炉生产的钢和平炉钢质量的差异主要在于氮的含量差了 0.01%。

表 4.2 填隙溶质原子的半径

元 素	H	B	C	N	O
原子半径(埃)	0.46	0.97	0.77	0.70	0.60

X 射线的实验结果表明碳在 γ 铁中是处于八面体间隙位置。根据碳、氮在 α 铁中的内耗峰可以推测出，碳、氮在体心立方的 α 铁中是处于不对称的八面体间隙位置，所产生的四方的畸变正好可以解释内耗峰的一些性质（参看 §5.7）。另一方面，马氏体（碳在 α 铁中过饱和的固溶体）确实具有四方的点阵，也是一个旁证。关于填隙原子的电离情况也曾有不同的推测。格鲁津（П. Л. Грызун）等用电场扩散的方法初步断定碳在 α 铁中是以四价正离子的形式存在的，在镍中则以二价正离子的形式存在^[28]。

§ 4.5 固溶体的微观不均匀性

单相固溶体在宏观上看来是均匀的。普通的衍射照相也和纯金属相似，呈现明锐的衍射线。只是点阵参数的数值略有差异，这可以用尺寸因素来解释。长期以来，人们一直认为初级固溶体中原子在点阵座位上的分布是完全无序的。近年来，有些问题使人们对于固溶体中原子在点阵上具体分布的情况感到兴趣：其一是脱溶沉淀合金在新相形成前的胚芽问题；另一是合金强化的理论研究指出了如果固溶体中原子的分布偏离了完全无序状态，也会产生强化的效应。应用精确的 X 射线方法（用单色光法研究漫散射的强度）对固溶体进行了不少细致的研究^[29]。这些结果表明所谓“无序的”固溶体只是一种近似的说法，实际上或多或少地存

在着和完全无序状态相偏离的情况。为了具体说明原子分布的状况，可以引入短程序参数 α 。对于 A, B 两组元所形成的固溶体， B 组元的成分为 x ，总原子数为 N ，固溶体中近邻对中 AB 对的数目设为 zP_{AB} (z 为配位数)，短程序参数被定义为

$$\alpha = 1 - \frac{zP_{AB}}{Nxz(1-x)} = 1 - \frac{P_{AB}}{Nx(1-x)} \quad (4.12)$$

上式中的 zP_{AB}/Nxz 相当于固溶体中 B 原子最近邻为 A 原子的几率。在完全无序状态， zP_{AB}/Nxz 就等于 A 的原子成分 $(1-x)$ ，因而 $\alpha = 0$ ；如果 $P_{AB}/Nx > 1-x$ ，表明异类原子为最近邻的几率比完全无序状态要大，这就是有短程序存在的状态， $\alpha < 0$ ；如果 $P_{AB}/Nx < 1-x$ ，表明同类原子为最近邻有较大的几率，这就是原子簇聚 (clustering) 的状态， $\alpha > 0$ 。 α 的数值可以根据 X 射线漫散射的强度分布求出。一般的固溶体或多或少地显示出和完全无序状态相偏离的情形^[39]：在 Co-Pt, Li-Mg, Au-Ni, Au-Ag 等合金系中都观察到短程序，而在 Al-Ag 及 Al-Ag 的富铝区域观察到原子簇聚。(关于 Au-Ni 系的实验结果还存在有争议^[40])。

在一系列包含过渡金属的单相固溶体中 (例如 Ni-Cr, Fe-Si, Fe-Al, Cu-Ni, Cu-Mn, Fe-Cr-Al, Ni-Cr-Fe 等)，电阻随温度变化的关系有反常现象：即缓冷的样品随了温度的下降，反而引起电阻的加大 (参看图 4.21)。在这种状态的合金被称为处于“K 状态”。目前对 K 状态的物理实质还不十分清楚。根据从冷加工可

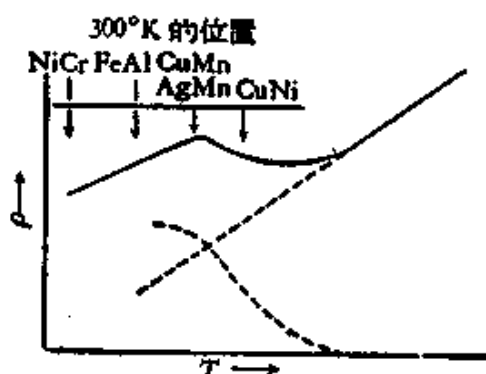


图 4.21 形成 K 状态合金的电阻与温度的关系。

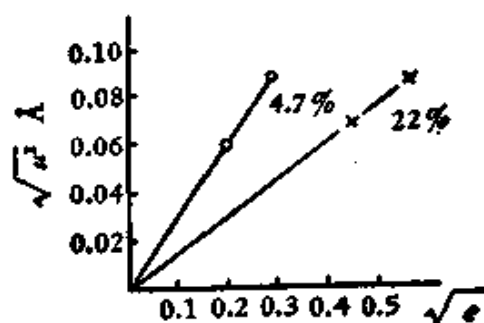


图 4.22 固溶体静位移与含镍量的关系。

○ 为钛基；× 为铬基。

以破坏“K 状态”，淬火可以不形成“K 状态”等事实，里夫希茨 (Б. Г. Лившиц) 认为合金的 K 状态就是比较突出的原子簇聚状态^[41]。

尺寸不同的溶质原子取代了溶剂原子，会在周围产生畸变，使附近的原子产生位移，晶体中原子位移的均方根值称为静位移。另一方面，由于原子的热振动所引起的原子位移的均方根值被称为动位移，其数值是温度及德拜特征温度的函数。合金元素的加入，也可能改变特征温度，使动位移也发生变化，从固溶体衍射线强度的变化可以求出静位移与动位移的平方和。不同温度下拍摄衍射照相可以区分这两种位移。在图 4.22 中表示了 Ni-Ti 及 Ni-Cr 合金的静位移与成分的关系，表明静位移的平方和成分有线性的关系，而在同一成分，钛引起的静畸变更大些，符合于尺寸因素的关系^[42]。在表中列出了一些合金的静位移与动位移，两者的数量级是相同的。合金元素所引起动位移的变化反映了合金元素对特征温度的影响，这也标志了合金元素对原子键力的影响。这方面的工作对于发展耐热合金材料，具有一定的意义^[37]。

表 4.3 合金的静位移与动位移

合 金	静位移(埃)	动 位 移 (埃)		
		295K	180 K	90K
Cu ₃ Au	0.08	0.14	—	0.09
CoPt	0.07	0.12	—	0.07
NiAu	0.11	0.16	0.13	—
LiMg	0.11			0.16

§ 4.6 有序固溶体

呈现短程序的固溶体，在低于一定的临界温度 T_c 时，可能转变为有序的排列^[43,44]。有序排列的证据在于 X 射线衍射图样上有

超结构(或超晶格)线出现,考虑有序合金的情形,当 A 原子平面的散射波和 B 原子平面的散射波的位相差正好为 π 时,由于两种原子的散射因素不同,散射波不能相互抵销,就形成了所谓超结构线。在无序排列的固溶体中的情况就不同了,点阵中每个坐位上原子的散射振幅相当于两种原子散射因素的平均值,因此相邻原子平面的散射波完全抵销,遂没有超结构线出现(参看图 4.23)。

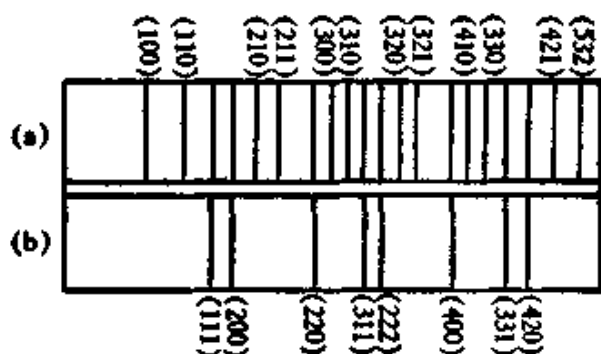


图 4.23 AuCu_3 的德拜相(示意图)。

(a) 有序; (b) 无序。

如果固溶体的两种原子的序数很接近, X 射线的原子散射因素差别很小, 因此用 X 射线方法不易察觉超结构线的存在。由于中子的散射截面变化的规律和 X 射线的不相同, 在这种情形, 就可用中子衍射方法来研究超结构线, 图 4.24 就是一个典型的例子。

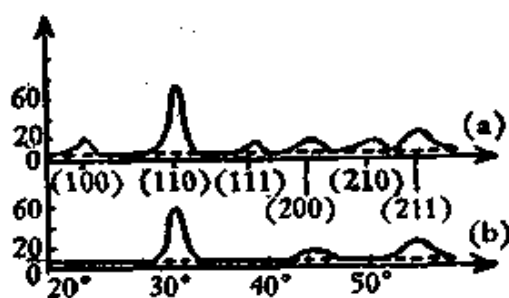


图 4.24 铁钴合金的中子衍射图样

(a) 有序 (b) 无序

图 4.25 列出了自三种典型金属结构所形成的有序结构。应该注意到有序化实际上不仅牵涉到晶体结构类型的变化, 也产生了点阵类型的变化, 例如体心立方的无序固溶体转变为有序, 在





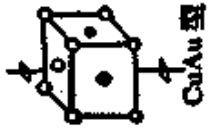
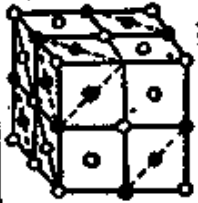





超 晶 格			结 构	
原始结构	AB		A_3B	
 体心立方	 FeAl—CuZn 型		 Fe ₃ Al 型	
 面心立方	 CuAu 型	 CuPt 型	 Cu ₃ Au 型	 Ni ₄ Mn 型
 密积立方	 MgCd 型		 Mg ₅ Cd 型	

图 4.25 几种典型的有序合金结构。

体心位置专作为一种原子所占据。晶体结构类型自体心立方变为 CsCl 型, 而点阵类型从体心立方变为简单立方, 这里也牵涉到晶体对称性的变化。

有序结构可以存在于一定的成分范围内, 但只有在特定的成分比才能达到完全有序的结构。在临界温度 T_c 以上, 可能有短程序, 即原子局部近邻地区偏离完全无序的情况。但只有在 T_c 以下, 才出现长程序的超结构。长程序不一定完全, 其程度可用长程参数 s 来表示。设 A, B 两种原子在完全有序状态分别占据两种坐位 α 及 β , 原子百分比为 x_A 及 x_B 。令 r_α 表示 α 位置为 A 原子所占据的分数, r_β 为 β 坐位为 B 原子所占的分数。长程序参数 s 被定义为

$$s = \frac{r_\alpha - x_A}{1 - x_A} = \frac{r_\beta - x_B}{1 - x_B}, \quad x_A \leq x_B. \quad (4.13)$$

在完全无序状态, 原子对于两种坐位是一视同仁的, 因此, $r_\alpha = x_A$, $r_\beta = x_B$, $s = 0$; 在完全有序状态, α 坐位全部为 A 原子占据, β 坐位全部被 B 原子占据, $r_\alpha = 1$, $r_\beta = 1$, 因而 $s = 1$ 。这里引入的长程序参数 s 和前面引入的短程序参数 α 之间虽然有一些相互关系: 例如在完全无序状态, 两者都等于零; 而在完全有序状态, 两者都为极大值; 但当长程序接近于零的情况, 短程序还可以保持有相当的数值 (参看图 4.26)。当长程序增加时, 衍射图样中的超结构线也由弥散而变为敏锐, 这个结果表明, 先形成了有序排列的小区域 (称为有序畴或反相畴), 然后再逐渐长大。电子显微镜薄片透射法观察的结果也证实了这一点^[47]。有些合金在一定的温度范围内 (例如 Au-Cu 在 380—410°C 之间), 出现反相畴有规律的排列。在 Au-Cu 的情形, 反相畴平行地排列起来, 畴壁的间隔为五个晶胞 (20 埃), 这种情况也可以看作为一种特殊的结构 (称为 Au-CuII), 基本的单元为十个小晶胞组成 (参看图 4.27)。这种类型的结构也在其他的有序合金中出现 (例如 Cu_3Pd , Au_3Mn , Ag_3Mg , Cu_3Pt , Au_4Zn , Au_3Zn 等)。在电子显微镜观察中也清楚地看到这种反相畴有规律的排列 (见图 4.28)^[48]。

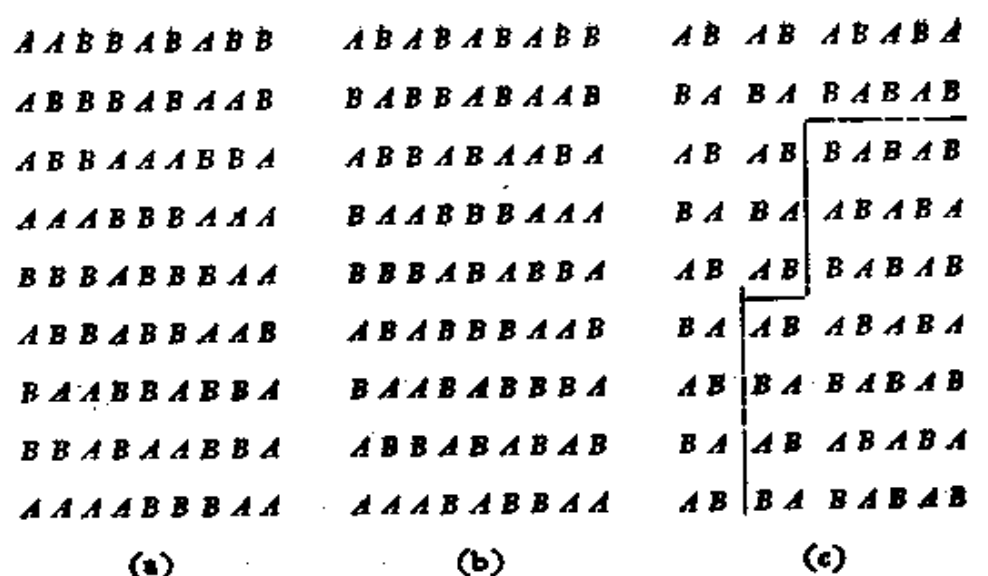


图 4.26 不同有序度合金的示意图。

(a) $\alpha \approx 0$, $s \approx 0$; (b) $\alpha \neq 0$, $s \approx 0$; (c) 有两个反相畴, 畴内完全有序。



图 4.27 AuCuII 的晶体结构。

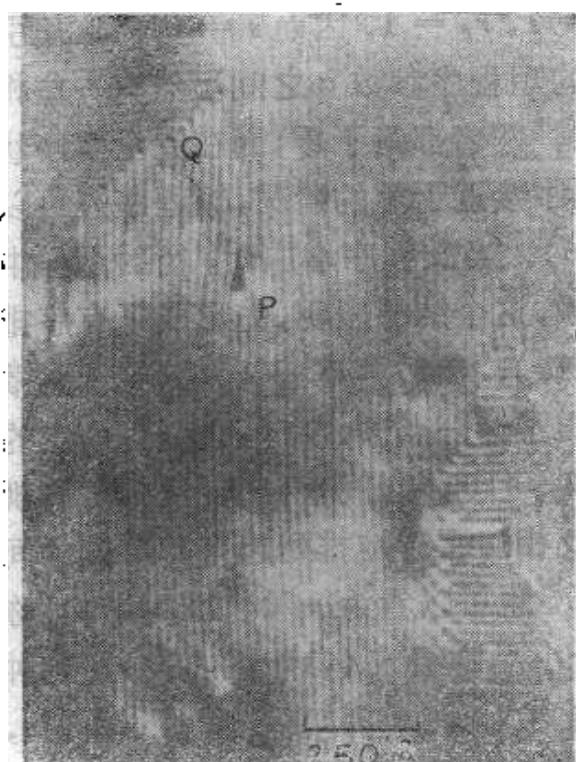


图 4.28 AuCuII 的电子显微镜透射照相(显示有规则的反相畴界)。

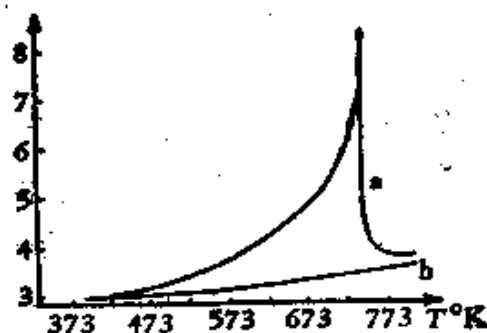


图 4.29 β 黄铜的热容量与温度的关系。

在有序无序转变中,合金的热容量也发生变化。图 4.29 所示为 β 黄铜的实验结果,热容量有突变,但保持有限(无相变潜热)。按相变热力学理论,这是二级相变的标志,图 4.30 示出了 AuCu_3 的实验结果。在转变点热容量趋于无限大,表示有相变潜热存在,转变的类型为一级的相变。

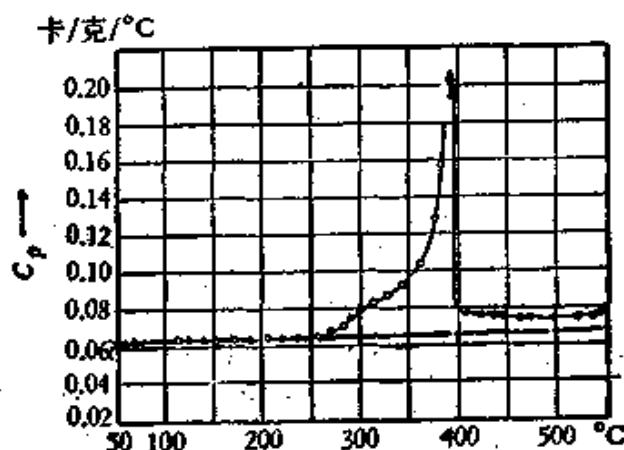


图 4.30 AuCu_3 的热容量与温度的关系。

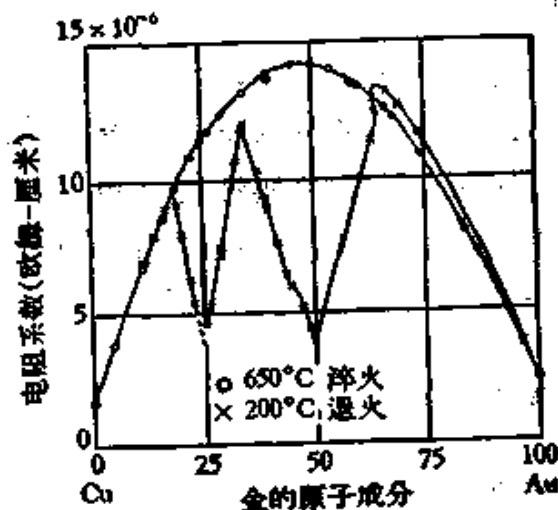


图 4.31 金铜合金电阻系数与成分的关系。

有序无序转变对合金的性能也有影响,比较突出的有下列几点:

- (1) 有序化使合金的电阻降低(见图 4.31);
- (2) 有序化对有些磁性合金有突出的影响。例如 Ni_3Mn 在无

序状态是顺磁性的,而在有序状态变为铁磁性的,饱和磁矩比纯镍还大些;

(3) 有序化对合金的弹性性质也有影响。AuCu₃ 的实验结果表明有序化促使杨氏模量增加;

(4) 有序合金的范性性质(屈服应力)和有序畴的大小有关。AuCu₃ 的实验结果表明有序畴约为 50 埃时,屈服应力为极大值。

II 金属化合物

金属化合物(或中间相)的晶体结构往往和纯金属不同。键合的方式也具有不同的类型:电负性相差较大的元素所形成的化合物,带有离子键的成分,具有一定的原子比,通称为正常价化合物,性质和一般的化合物相近。又有在周期表上第 IVB 族两侧的金属所形成的化合物,通称为“III-V 族化合物”(例如 InSb),平均每个原子具有四个价电子,性质和锗、硅等半导体元素相近。但多数的金属化合物仍属于金属键的类型。成分往往可以在一个范围内改变,不能用单一的化学式来表示。这里着重讨论的就限于这种类型的金属化合物。另外,过渡金属与类金属元素(如 H, C, N, B 等)的化合物,也保留一定的金属性能,也可归之于金属化合物之列。至于金属的氧化物,通常不具备金属的性能,这里就不准备讨论。

§ 4.7 电子化合物⁽⁴⁰⁾

研究 Cu-Zn 系的相图可以看出,随着成分的改变,有不同晶体结构的合金相(α , β , γ , δ 等)区出现(参看图 4.32)。在贵金属与 B 类金属的其他二元系相图中也存在类似的系列。而随着合金元素原子价的增高, α , β , γ 等相界也朝低合金含量方向移动。这个事实引导休谟-饶塞里设想决定这些金属化合物的稳定性的主要因素为价电子浓度,而这一类化合物通称为电子化合物。

在电子浓度为 $3/2$ 处,通常出现体心立方结构的 β 相(无序或

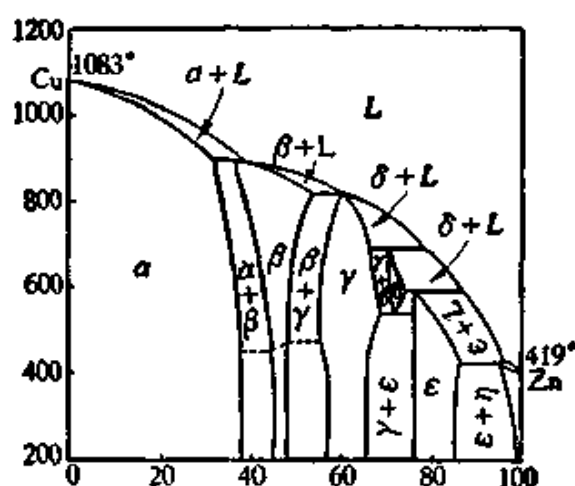


图 4.32 Cu-Zn 系的相图。

有序);但某些系统中也出现密积六角结构的中间相(例如 Cu_3Ga , Cu_3Ge , Ag_3Sn , Au_3Sn 等);也有少数出现复杂立方的 β 锰结构的 β' 相(例如 Cu_3Si , Ag_3Al 等)(参看图 4.33)。

在电子浓度为 $21/13$ 处, 出现的是 γ 黄铜结构的 γ 相。 γ 相具有复杂立方结构, 每个晶胞内有 52 个原子。我们可用下述的方式来描述 γ 相的结构: 将 27 个体心立方结构的晶胞堆积成一个大的立方体(边长为原点阵参数的三倍), 这样的大晶胞包含有 54 个原子。将立方顶点及中心的原子抽去, 而在空缺周围的原子略为松弛, 就得出了 γ 黄铜的结构(参看图 4.33)。

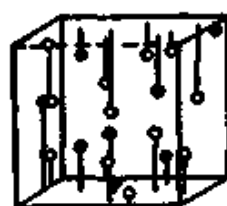
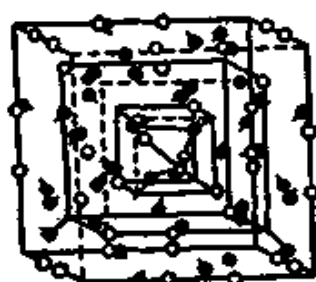


图 4.33 (a) γ 黄铜结构的中间相。

图 4.33 (b) β 锰结构的中间相。

在电子浓度为 $7/4$ 处, 出现的是密积六角结构。但其 c/a 值要比理想球体密集的值 (1.633) 小些 (约 1.58—1.55)。

决定电子化合物结构的基本因素是电子浓度, 但是尺寸因素也起一部分作用。例如 $3/2$ 电子化合物具有几种不同的结构: 相

表 4.4 电子化合物的电子浓度与晶体结构

电 子 浓 度 $3/2$			电子浓度 $21/13$	电子浓度 $7/4$
体心立方结构	β 锰 结 构	密集六角结构	γ 黄铜结构	密集六角结构
CuBe	Cu ₃ Si	Cu ₃ Ga	Cu ₃ Zn ₄	CuZn ₃
CuZn	AgHg	Cu ₃ Ge	Cu ₃ Cd ₄	CuCd ₃
Cu ₃ Al	Ag ₃ Al	AgZn	Cu ₃ Hg ₂	Cu ₃ Sn
Cu ₃ Ga	CoZn ₃	AgCd	Cu ₃ Al ₄	Cu ₃ Ge
Cu ₃ In		Ag ₃ Al	Cu ₃ Ga ₄	Cu ₃ Si
Cu ₃ Si		Ag ₃ Ga	Cu ₃ In ₄	AgZn ₃
Cu ₃ Sn		Ag ₃ In	Cu ₃ Si ₂	AgCd ₃
AgMg		Ag ₃ Sn	Ag ₃ Zn ₃	Ag ₃ Sn
AgZn		Ag ₃ Sb	Ag ₃ Cd ₃	Ag ₃ Al ₃
AgCd		Au ₃ In	Au ₃ In ₄	AuZn ₃
Ag ₃ Al		Au ₃ Sn	Mn ₃ Zn ₂₁	AuCd ₃
Ag ₃ In			Fe ₃ Zn ₂₁	Au ₃ Sn
AuMg			Co ₃ Zn ₂₁	Au ₃ Al ₃
AuZn			Ni ₃ Be ₂₁	
AuCd			Ni ₃ Zn ₂₁	
FeAl			Ni ₃ Cd ₂₁	
NiAl			Rh ₃ Zn ₂₁	
NiIn			Pd ₃ Zn ₂₁	
PdIn			Pt ₃ Be ₂₁	
			Pt ₃ Be ₂₁	
			Pt ₃ Zn ₂₁	
			Na ₃₁ Pb ₃	

图的数据表明,尺寸因素接近于零时,倾向于形成密集六角结构;当尺寸因素较大时,则倾向于形成体心立方结构。由于这些中间相的成分是可变的(见图 4.34),电子浓度因素的规律是带有一定的近似性的。仔细推敲起来,问题并不那末单纯(参看图 4.34)。

在一些包含过渡元素的中间相中如何确定过渡元素的价数,还是值得探讨的。如 CoAl, NiAl, FeAl 等合金相具有体心立方结构,如果认为过渡元素为零价,则亦可归之于电子浓度为 $3/2$ 的电子化合物。而在过渡金属与铝的另外一些化合物,情况又不同。雷

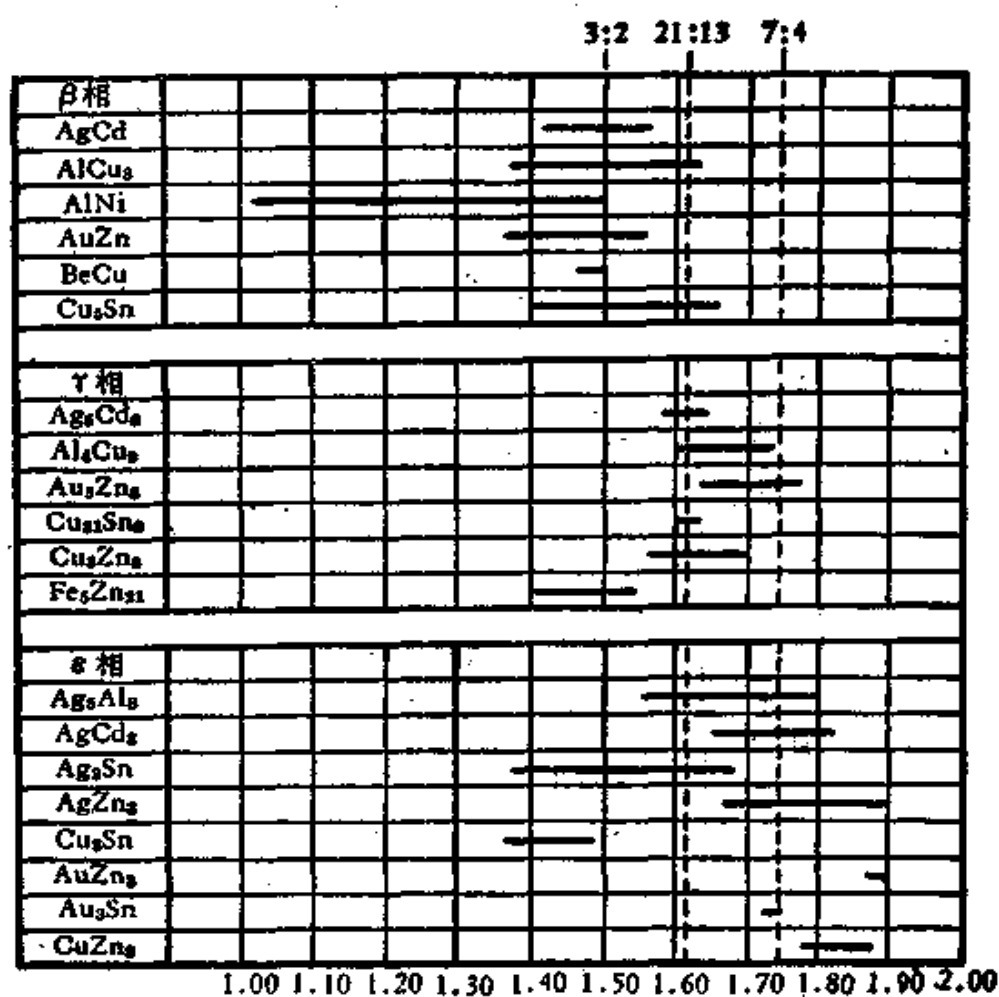


图 4.34 β , γ , ϵ 相的电子浓度的范围。

诺曾经研究了一系列的合金相，如 CrAl_7 , MnAl_6 , FeAl_5 , Co_3Al_9 , NiAl_3 等，发现当过渡元素的 d 能带中的空穴数减少时，铝的含量也相应地减少，因而设想铝的价电子填入了过渡族的 d 能带。按照这种设想，过渡族元素应具有负的价数：

$$\begin{array}{ccccc}
 \text{Cr} & \text{Mn} & \text{Fe} & \text{Co} & \text{Ni} \\
 -4.66 & -3.66 & -2.66 & -1.66 & -0.66
 \end{array} \quad (4.14)$$

假定 Al 给出 3 个价电子，则也可求出下述近似为常数的电子浓度：

$$\begin{array}{ccccc}
 \text{CrAl}_7 & \text{MnAl}_6 & \text{FeAl}_5 & \text{CoAl}_9 & \text{NiAl}_3 \\
 2.05 & 2.05 & 1.58(?) & 2.12 & 2.09
 \end{array} \quad (4.15)$$

有人尝试用精细的 X 射线方法来验证雷诺所设想的电子转移是否

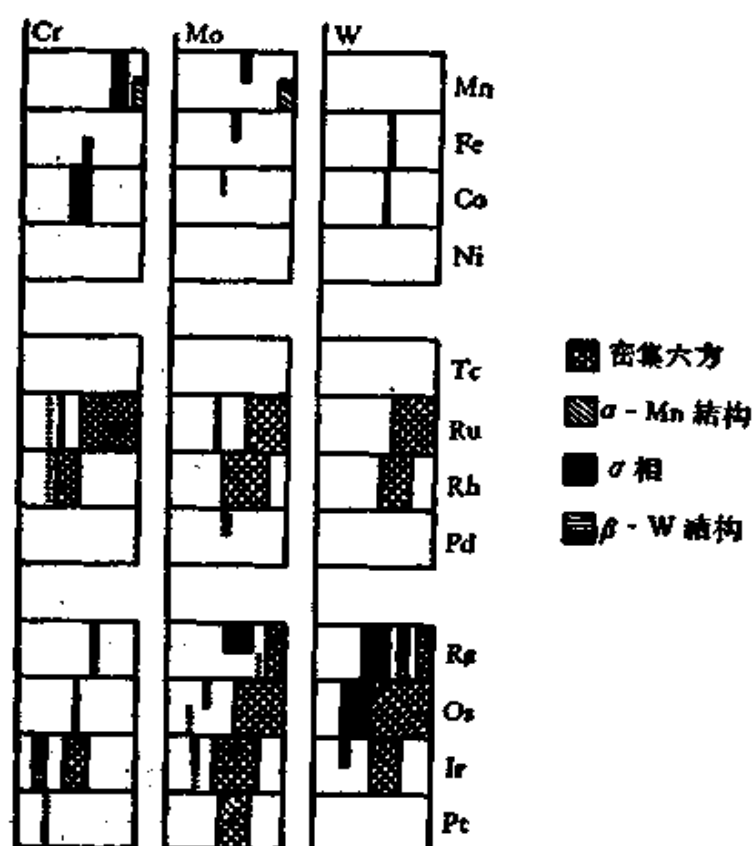


图 4.35 VI族元素与其他过渡元素合金相成分限的示意图。

存在，尚未能得出很肯定的结论^[47]。由于过渡族元素的电子结构复杂，看来用单一的价电子数来描述过渡元素键合的情况，还是有困难的。

至于全部由过渡族元素所构成的中间相，情况可能更复杂些，目前掌握的资料也不完全。但由于发展高温合金及钛、锆等合金的需要，问题已经提到研究的日程上来了。哈瓦斯 (C. W. Haworth) 及休谟-饶塞里根据过渡族合金 (VA—VIII A 族) 现有相图的资料，总结出如下一些初步的规律^[48]：

(1) 在这些系统中所出现的中间相的结构可归结为几种标准的类型：例如 β 钨结构的 σ 相， α 锰及 β 钨结构的中间相 (参看图 4.36)。

(2) 在相图上 (族数低的元素画在左侧) 各种相出现的顺序基本上是相同的：

体心立方 $\rightarrow \beta$ 钨相 $\rightarrow \sigma$ 相 $\rightarrow \alpha$ 锰 \rightarrow 密集六角 \rightarrow 面心立方

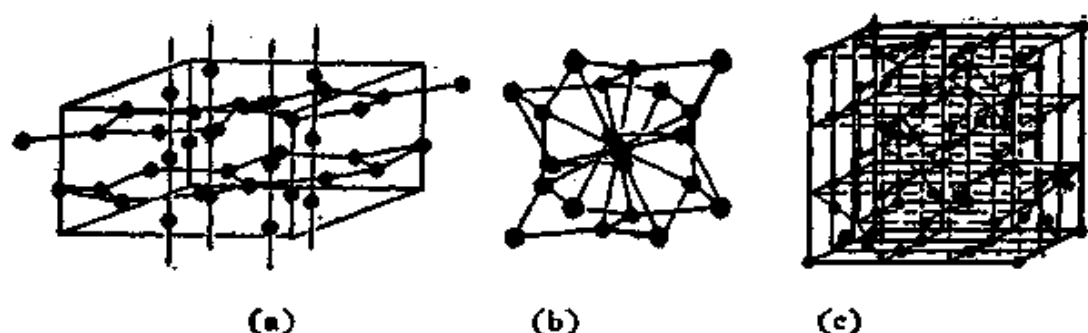


图 4.36 过渡族中间相的一些典型结构。

(a) σ 相; (b) β 钨相; (c) α 锰相。

(3) 各种相出现的成分也粗略地和电子因素有关。表 4.5 列出了和相结构相对应的惰性气体壳层外的总电子数。可以看出, 也存在有一定的规律性。

表 4.5 过渡族合金中间相与惰性气体壳层外总电子数的关系

相结构	V 族为基的合金	VI 族为基的合金
体心立方	5—5.2	6—6.2
β 钨	5.8—6.3	6.4—7
σ 相	6—7.4	6.5—7.6
α 锰	6.5—7.2	6.7—7
密集六角	6.2—8	7—8
面心立方	7.5—10	7.5—10

σ 相最初是在 Fe-Cr 系中被发现的, 它的出现促使不锈钢变脆。后来也在许多其他的合金系中发现。 σ 相是过渡合金 (两个组元都是过渡族元素) 中最重要的中间相之一, 除了电子因素以外, 几何因素也起重大的影响。这将在下一小节中讨论。

§ 4.8 拓扑密集结构的金属化合物

由于金属键没有明显的饱和性和方向性, 可以预期, 在合金结构中, 也应出现高配位数、紧密堆集的情况。事实也是如此, 许多复杂的合金结构往往可以从这些几何因素的角度得到理解。

在 §1.1 中我们已经讨论过等径球体密堆积的问题。最密集结构的配位数为 12，有两种基本堆积的方式：一种是按正四面体堆积起来，一种是按正八面体堆积起来，因此在结构中存在着两种不同形式的间隙位置（参看 §5.7）。我们知道，四面体的间隙更小一些。因而设想，如果全部都采用四面体堆积方式，可能获得更高的空间利用率。但实际上这种堆积方式不能在元素结构中出现，因为这种堆积方式虽然可以在局部地区堆积得更紧密一些，但必然在其他地方留下较大的空隙，不能获得长程有规则的排列。但在合金中，由于存在着半径不同的原子，出现纯四面体堆积的可能性就要更大些。另一方面，在合金中原子的配位数（在计算合金中原子的配位数时，常忽略了原子间距的少量差异）也可能高于 12。这类满足高配位数和密堆积的要求所决定的晶体结构被称为拓扑密集型的（topologically Close-packed）晶体结构，而且从这一概念出发可以获得很有意义的结果。下面以拉夫斯（Laves）相为例，来说明这一类型的结构。

拉夫斯相是金属化合物中的一种典型结构。它具有三种结构的变型：即 $MgCu_2$ 型、 $MgZn_2$ 型及 $MgNi_2$ 型。在已探明结构的 125 种 AB_2 型的化合物中有 82 种是属于拉夫斯相的。 $MgCu_2$ 结构的点阵类型为面心立方，在晶胞中一共有 24 个原子，分别处在六个面心立方点阵上，其原点坐标为

$$A \text{ 原子 } \left[0 \ 0 \ 0, \frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \ \frac{1}{4} \right], \quad (4.16)$$

$$B \text{ 原子 } \left[\frac{3}{8} \ \frac{3}{8} \ \frac{5}{8}, \frac{3}{8} \ \frac{5}{8} \ \frac{3}{8}, \right. \\ \left. \frac{5}{8} \ \frac{3}{8} \ \frac{3}{8}, \frac{5}{8} \ \frac{5}{8} \ \frac{5}{8} \right]. \quad (4.17)$$

图 4.37 示出了一个晶胞中的原子位置： A 原子的位置和金刚石结构相同； B 原子也处在一系列四面体的顶点上，最近邻的原子间距有三种：就是两个 A 原子的间距 d_{AA} ，两个 B 原子的间距 d_{BB} ，以及 A 原子与 B 原子的间距 d_{AB} 。根据 A 、 B 原子的坐标，就得出

$$\left. \begin{aligned}
 d_{AA} &= a \sqrt{\left(\frac{1}{4} - 0\right)^2 + \left(\frac{1}{4} - 0\right)^2 + \left(\frac{1}{4} - 0\right)^2} \\
 &= \frac{a\sqrt{3}}{4}, \\
 d_{BB} &= a \sqrt{\left(\frac{3}{8} - \frac{3}{8}\right)^2 + \left(\frac{5}{8} - \frac{3}{8}\right)^2 + \left(\frac{3}{8} - \frac{5}{8}\right)^2} \\
 &= \frac{a\sqrt{2}}{4}, \\
 d_{AB} &= a \sqrt{\left(\frac{5}{8} - \frac{1}{4}\right)^2 + \left(\frac{3}{8} - \frac{1}{4}\right)^2 + \left(\frac{3}{8} - \frac{1}{4}\right)^2} \\
 &= \frac{a\sqrt{11}}{8}.
 \end{aligned} \right\} (4.18)$$

d_{AA} 及 d_{BB} 的一半即相当于最密堆积情况下的 A 原子和 B 原子的半径。从式 (4.18) 可以定出这种结构实现最密集的条件为原子半径比正好等于 $\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} = 1.225$ 。但由于 $d_{AB} > \frac{1}{2}(d_{AA} + d_{BB})$ ，在

最密集情况下， A 、 B 原子并不相互接触。

为了说明几种不同的结构变型之间的关系，下面我们对 MgCu_2 结构中 (111) 面原子排列的层序作一分析。图 4.38 中示出了 (111) 面上原子排列的基本单元：包含两层 A 原子和两层 B 原子。两层 A 原子重迭在 a 位置上。两层之间夹了一种 B 原子层（构成六角的网络，网络的两组小三角形的中点确定了 b 和 c 的位置），在 c 位置上再安放了一层 B 原子，在 b 位置上留下一组空隙，以备第二个单元的垒积。这样的单元总称为 α 层。如果将整个单元沿 (111) 面作刚性平移，使 A 原子位置和 b 位置或 c 位置重合，就称为 β 层或 γ 层。如果将 α 层的结构略加变易，使最上层的 B 原子转移到 b 位置上，在 c 位置上留下一组空隙，则称为 α' 层。类似的方式可以得到 β' 层和 γ' 层。在 MgCu_2 结构中，单元堆垛的层序为 $\alpha\beta\gamma\alpha\beta\gamma\cdots$ ，三个单元后又恢复原来的排列。如果单元堆垛的层序为 $\alpha\beta'\alpha\beta'\alpha\beta'\cdots$ ，形成的是六角晶系的 MgZn_2 结

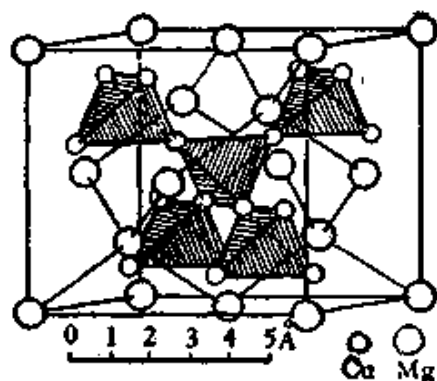


图 4.37 MgCu_2 的晶体结构。

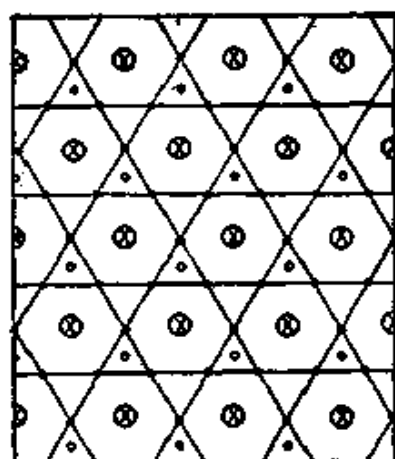


图 4.38 拉夫斯相的基本堆积单元。

○ 第一层 A 原子； · 第二层 B 原子；
× 第三层 A 原子； ○ 第四层 B 原子。

构；堆积的层序若为 $\alpha\beta' \alpha' \gamma \alpha\beta' \alpha' \gamma \dots$ ，形成的是六角晶系的 MgNi_2 结构。通过以上的分析，明确了拉夫斯相三种结构变型之间的关系。差别主要在于堆积的层序，和面心立方与密集六角结

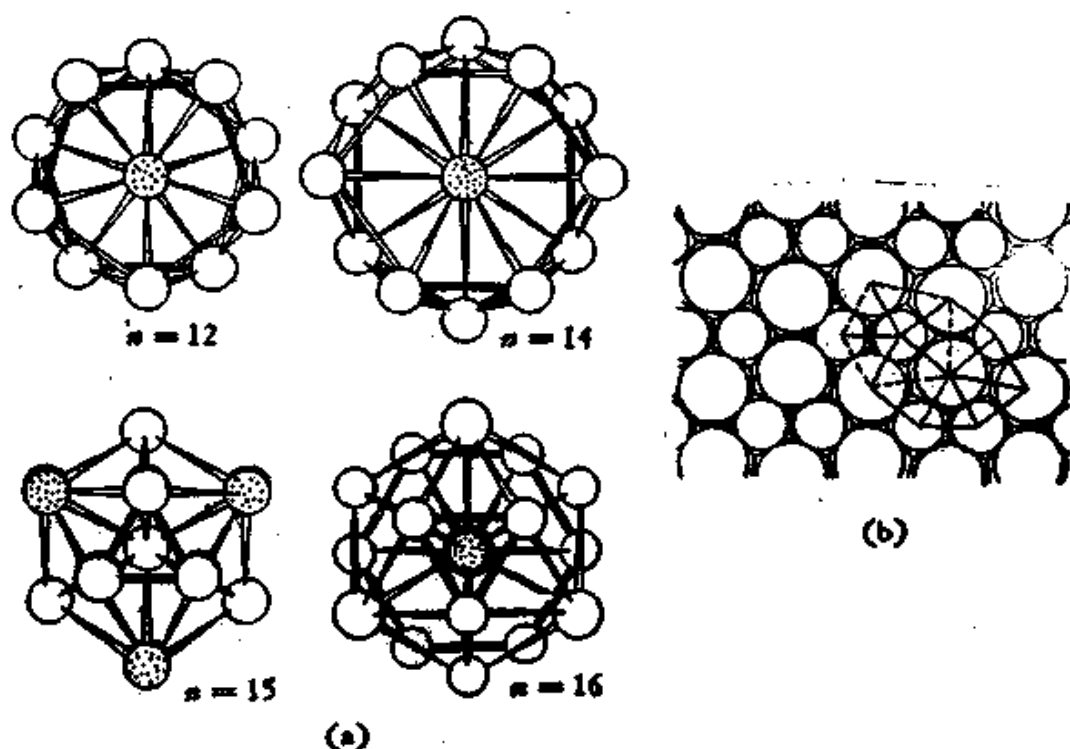


图 4.39 (a) 四个不同配位数的卡斯珀多面体；(b) 卡斯珀多面体的二维模拟。A 原子(小圆,配位数为 5)及 B 原子(大圆,配位数为 7)交替相接触。

构间的关系很相似。从图 4.38 中可以看出每个 A 原子周围有四个最近邻的 A 原子(和金刚石结构中的四个键相当), 另外有 12 个最近邻的 B 原子, 配位数为 16。而在每个 B 原子周围有六个最近邻的 B 原子, 另有六个最近邻的 A 原子, 配位数为 12。图 4.39 中 $n = 16$ 的图形表示了 A 原子周围的配位壳层中原子配置的情况: 各原子的中心处在一多面体的各顶点上, 多面体的面都是三角形的, 因而被称为三角形配位多面体, 这是纯四面体堆积的必然结果。根据夫兰克与卡斯珀的研究^[49], 在金属化合物的结构中普遍存在这种类型的配位方式(但配位数除 12、16 以外, 还可能是 14、15)(参看图 4.39)。他们应用了三角配位多面体密堆原理, 分析了许多过渡族合金极其复杂的晶体结构, 很能说明问题。他们还预测了一些可能的结构, 有些已经获得了实验的证实^[50]。表 4.6 列出了一些拓扑密集相的结构特征。

表 4.6 拓扑密集相的结构特征^[51]

相	晶 胞 中 的 坐 位 数					B 原子所占分数*	N = 12, 13 座位所占分数
	N = 12	N = 13	N = 14	N = 15	N = 16		
A15(βW)	2		6			1.00—0.25	0.25
σ	10		16	4		0.87—0.33	0.33
$\left. \begin{matrix} P \\ \delta \end{matrix} \right\}$	24		20	8	4	0.79—0.43	0.43
μ	7		2	2	2	0.69—0.54	0.54
M	28		8	8	8		
R	81		36	18	24	0.74—0.51	0.51
拉夫斯	$\left\{ \begin{matrix} 8 \\ 16 \end{matrix} \right\}$				$\left\{ \begin{matrix} 4 \\ 8 \end{matrix} \right\}$	0.67	0.67
x	24	24			10	0.83—0.41	0.83

* 假定 $N = 12$ 座位由 B 原子占据, $N = 15, 16$ 座位由 A 原子占据, $N = 13, 14$ 可为 A 或 B 。

拓扑密集相是否出现受到两个因素的制约。一是原子尺寸因素, 许多化合物近似遵守费伽定律(参阅 §4.1), 即化合物 A_xB_{1-x} 的体积可表示为

$$V(A_xB_{1-x}) \simeq xV(A) + (1-x)V(B), \quad (4.19)$$

但形成强的化合物也可能出现体积的收缩，因而

$$V(A_xB_{1-x}) < xV(A) + (1-x)V(B) \quad (4.20)$$

这样，就需要引入反映化合物体积收缩的修正量

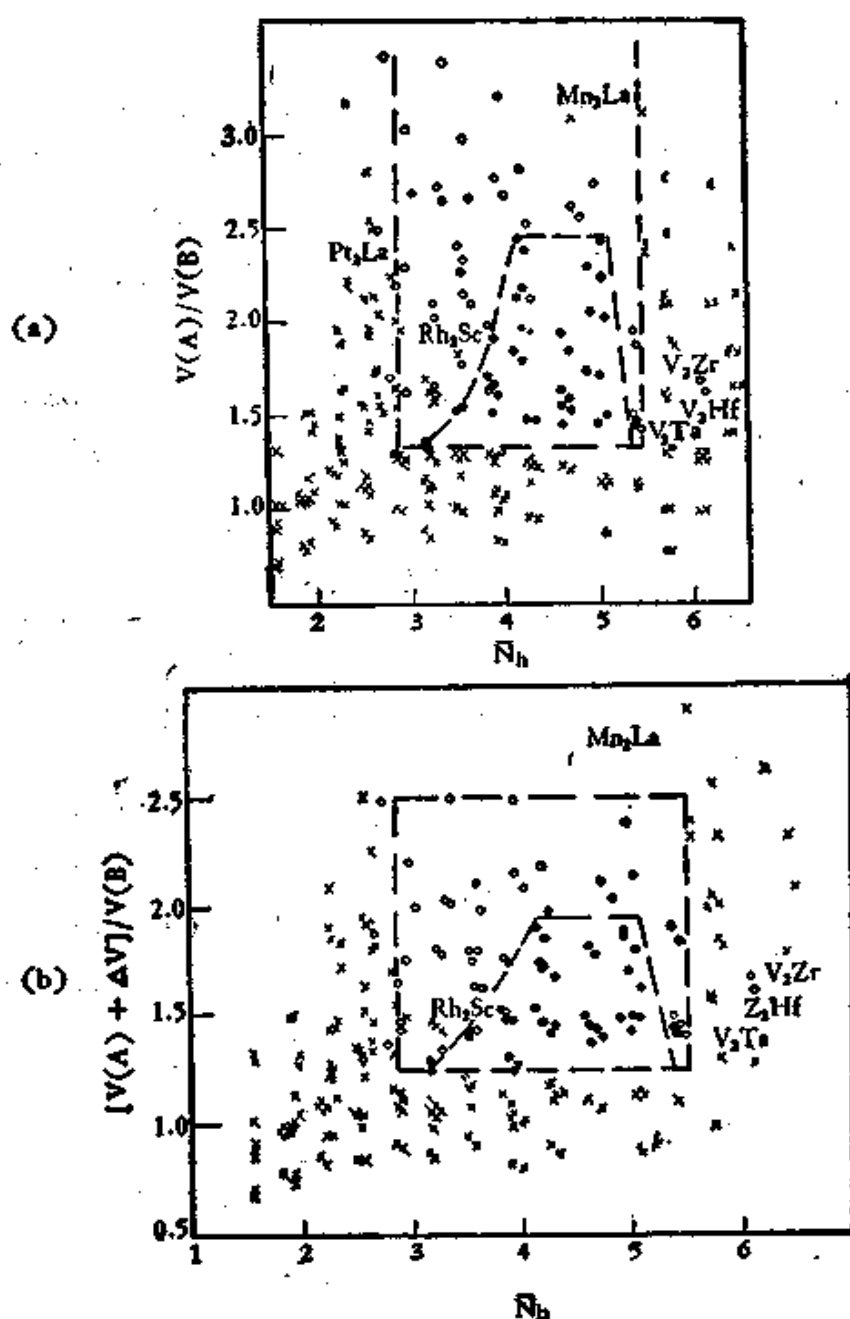


图 4.40 过渡金属拉夫斯相的出现与尺寸因素 $V(A)/V(B)$ 及 d 带空穴数平均值 N_d 的关系。“×”表示不出现拉夫斯相，空心圆“○”表示 $MgCu_2$ 相，实心圆“●”表示 $MgZn_2$ 相，半实心圆“◐”表示两者都出现。(a) 未作修正的尺寸因素；(b) 加修正后的尺寸因素。

$$\Delta V(A_x B_{1-x}) = \frac{V(A_x B_{1-x}) - xV(A) - (1-x)V(B)}{2} \quad (4.21)$$

另一因素是电子结构因素，特别是在以过渡金属为主的化合物中， d 能带中电子能态的被占数起了关键性的作用，但是由于 d 带底部是和非 d 带高度杂化的，情况不甚清楚；而从费密能级到 d 带顶部所空缺的状态数，即通称为 d 带空穴数 N_d ，却相当明确，可用以表征电子结构的参量。

图 4.40 (a) 示出了尺寸因素和 d 带空穴数的平均值 \bar{N}_d 对拉夫斯相是否出现所产生的影响^[51]。可以看出， \bar{N}_d 值的中点约在

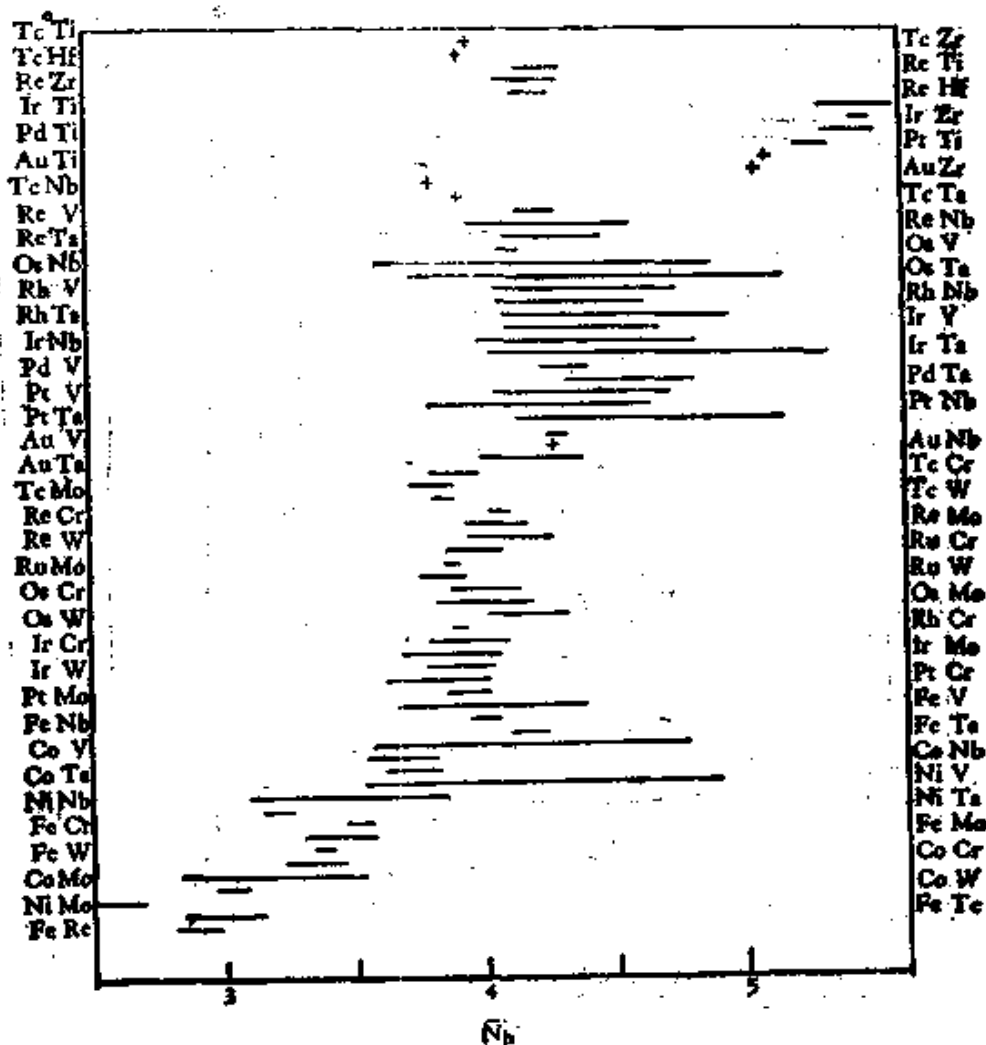


图 4.41(a) 过渡金属二元非拉夫斯相的拓扑密集相与 d 带空穴数平均值 \bar{N}_d 的关系^[51]。

$\bar{N}_d = 4$ 处;而 $V(A)/V(B)$ 则应高于 1.34。引入尺寸因素的修正量 ΔV , 则可使尺寸因素的范围压缩到 1.25—2.5 之间 (图 4.40 (b))。

至于非拉夫斯相的拓扑密集相, 图 4.41 (a) 表示了 \bar{N}_d 因素的影响, 数据基本上以 $\bar{N}_d = 4$ 为中心, 但比较分散。华生 (R. E. Watson) 与本涅脱 (L. H. Bennett) 为了使数据的分散度缩小, 对

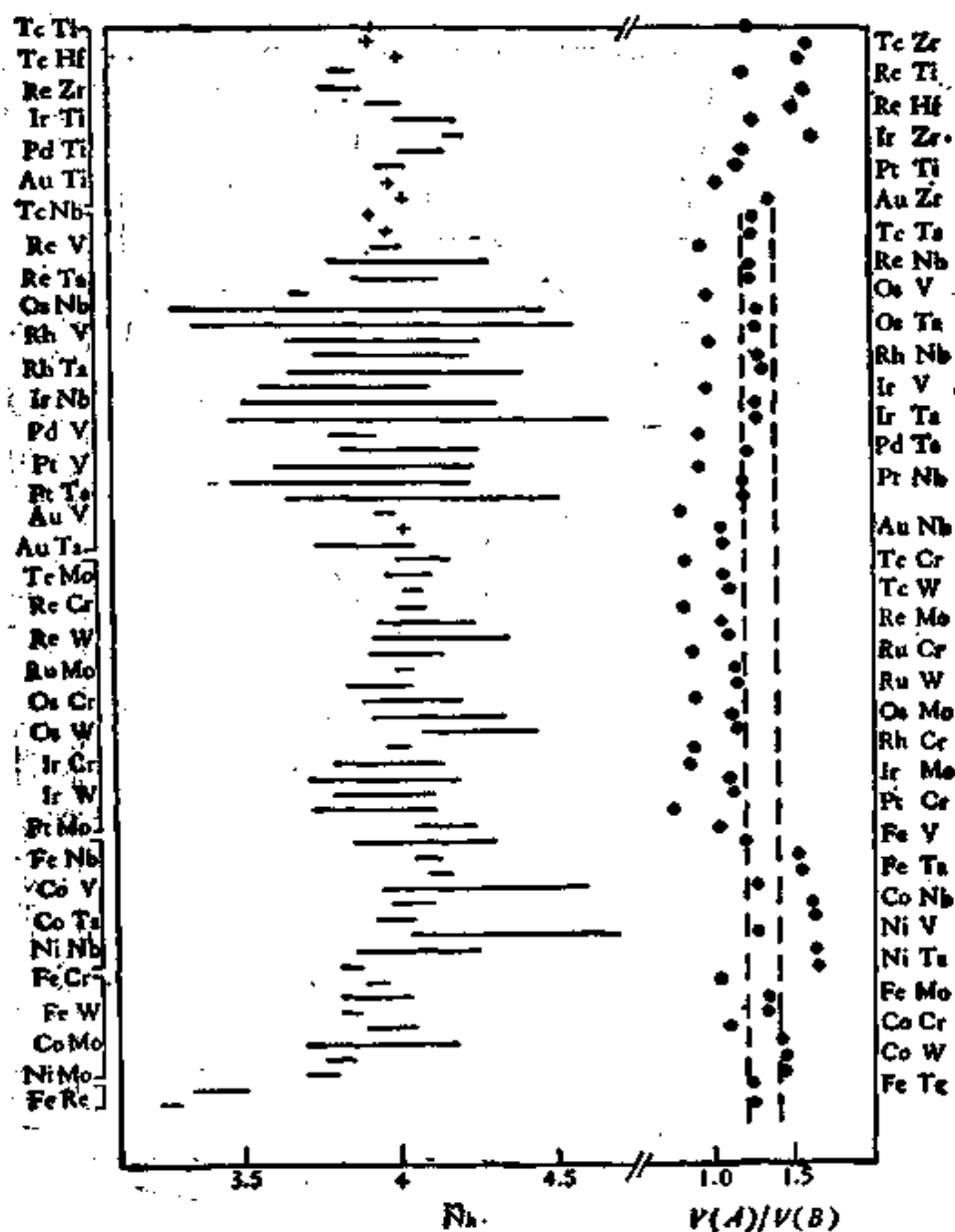


图 4.41(b) 过渡金属非拉夫斯的拓扑密集相与有效 d 带空穴数 \bar{N}_d 和尺寸因素的关系。 d 带空穴数作了一些修正^[11]。

每一过渡元素求出一个有效 N_A 数, 图 4.41 (b) 表示了有效 N_A 数和尺寸因素的影响^[3]。

§ 4.9 填隙化合物

过渡金属元素与非金属元素(氢、氮、碳、硼、硅等)所形成的化合物的晶体结构也是由几何因素所确定的。这些非金属元素的原子半径较小。黑格(G. Hagg)的研究指出, 如原子的半径比小于 0.59, 形成的结构是填隙式的, 非金属原子填塞在密集结构的间隙位置。当半径比大于 0.59, 就形成复杂的结构。对于过渡金属的氢化物及氮化物, 原子比都小于 0.59, 都形成简单的填隙结构。至于碳化物, 就处于边缘的情形, 有些形成简单的填隙结构, 另一些就形成复杂晶体结构, 渗碳体(Fe_3C)就是后者的一个典型例子。硼化物比较特殊, 不论原子比是否大于 0.59, 一概形成复杂的结构。在这些结构中, 硼原子形成链状或网状排列, 这些复杂结构多半也体现了密堆积的原则。

根据实验的资料, 填隙化合物的晶体结构可以归纳为下列几种类型:

NaCl 型: ZrN , ScN , TiN , VN , CrN , ZrC , TiC , TaC , VC , ZrH , TiH (例外 TaH 是体心立方型的);

密集六角: Fe_2N , Cr_2N , Mn_2N , Mo_2C , Ta_2C , Zr_2H , Ta_2H , Ti_2H ;

立方结构: Pd_2H , W_2N , Mo_2N ;

闪锌矿型: TiH ;

CaF_2 型: TiH_2 。

金属的碳化物在钢铁中起重要的作用。图 4.42 示出了碳化物的结构与金属元素在周期表上位置的关系。表 4.7 列出了三种不同结构的碳化铁, 其中 θ 相就是渗碳体, ϵ 及 χ 相是低温回火过程所出现的过渡结构。在 300°C 以上, ϵ 相即转化为 χ 相, 而在 500°C 以上, χ 相就转化为 θ 相。

虽则决定填隙化合物的形成, 几何因素起了主导的作用, 但是

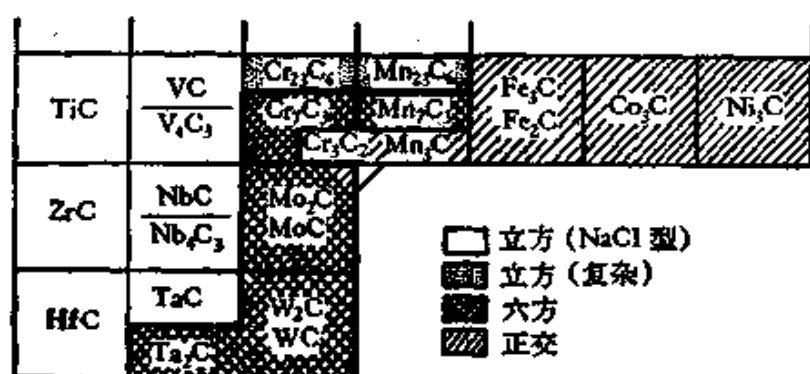


图 4.42 碳化物的结构与金属元素在周期表上位置的关系。

表 4.7 碳化铁的晶体结构

相	成分	晶系	点阵参数 (埃)		
			a	b	c
δ	Fe_{7-8}C	六角	2.72 2.749	— —	4.32 4.340
χ	Fe_{20}C_7	正交	9.03	15.66	7.92
θ	Fe_3C	正交	4.5144	5.0787	6.7297

在个别的化合物中，电子因素也起一定的作用。这可以从下述的例子中看出来：例如考虑铁的氮化物，碳化物及硼化物。氮、碳、硼的共价原子半径分别为 0.71, 0.76, 及 0.87 埃，因此单纯从尺寸因素来考虑，用氮来取代渗碳体 (Fe_3C) 中的碳，应该比较容易；而用硼来取代，就该困难些。但事实正好相反，氮不溶于渗碳体，但硼却可以溶解。另一方面，碳很容易取代氮化铁 (Fe_4N 及 Fe_2N) 中的氮，但不溶于硼化铁 (Fe_3B)。这些结果单纯用尺寸因素就很难解释，问题似乎和氮、碳、硼的原子序数有关：用序数低的元素可以置换序数高的元素（例如碳置换氮，硼置换碳），但反过来就不行。如果认为硼、碳、氮的价数随了序数而改变，则也可以认为是价的效应在起作用。^[46]

关于填隙化合物中金属原子与非金属原子的键合的方式还不

很清楚,也存在有不同的看法:一种看法认为在填隙相化合物中,氢、碳、氮让出一部分价电子给晶体的能带后,便呈金属的状态^[52];另一种看法则强调共价键的作用^[53]。

§ 4.10 金属化合物的物理性能

填隙相具有高熔点及高硬度,通称为硬质合金,可作为切削刀具及高温结构材料之用。表 4.8 列出了一些实验数据^[54],可以看出,它的熔点往往超过其金属组元,硬度也超过通常的金属。缺点是脆,因而不能采用通常的金属加工方法,成形主要依靠粉末冶金的方法。导电的性能还是金属型的,电阻随了温度的上升而加大。

对于一般的金属化合物的性能,还没有人作过比较全面有系统的研究。各种金属化合物间性能的差异也比较大。例如 β 黄铜,具有良好的范性与导电性能,

接近于一般的金属。但同样组元形成的 γ 黄铜就比较脆,导电性能也差,接近于离子或共价晶体。有一些 III-V 族化合物(如 InAs , GaSb 等)具有半导体性能,为重要的半导体材料。近年来,由于高温结构材料的需要,对于一些熔点较高的金属化合物(例如 AlNi , Cr_3Ti , ZrCr 等)进行了探索性的研究。这些合金的熔点也比纯组元为高(参看图 4.43),但共同的缺点是比较脆,直接使用还有困难。但近年来对于一些金属氧化物(例如 MgO , Al_2O_3 等)单晶体的研究表明,这些通常被认为是脆性的材料,在高纯度单晶体状态并不脆,具有相当的范性。这些例子说明改善金属化合物脆性,还是具有一定的现实性的,有待于作更深入的研究。

在通常的结构材料中,金属化合物常以沉淀相的形式出现,增

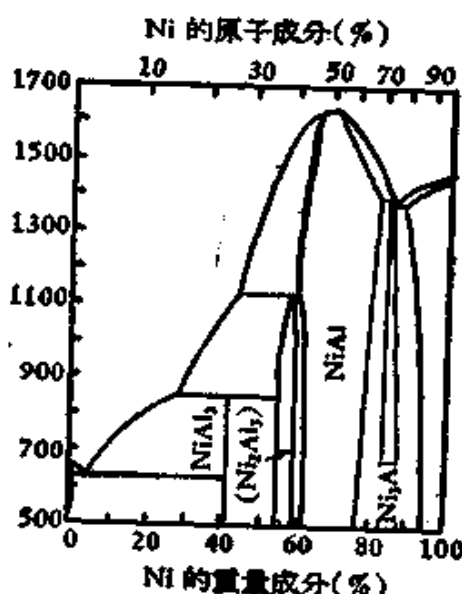


图 4.43 Ni-Al 系的相图。

表 4.8 填隙相的物理性能^[34]

	熔 点 $T_m^{\circ}\text{C}$	微 硬 度 H_m 千克/ 毫米 ²	泊 松 比	杨氏模量 E 千克/ 毫米 ²	切变模量 μ 千克/毫米 ²	德拜温度 θ_K	结合能 V 千卡/摩尔
Ti	1725	157	0.36	10520	3870	350	—
TiC	3140	2988	0.41	32000	11364	741	3980
TiN	2950	2160	0.45	25600	8821	517	3900
TiB ₂	2960	3370	0.42	37400	13187	615	3260
TiSi ₂	1460	870	—	—	—	—	—
Zr	1930	97	0.37	6970	2540	280	—
ZrC	3530	2925	0.43	35500	12369	490	3470
ZrN	2980	1988	—	—	—	—	3540
ZrB ₂	3040	2252	0.42	35000	12324	481	2540
ZrSi ₂	1700	1030	—	—	—	—	—
Hf	2130	206	0.37	8500	3100	213	—
HfC	3250	2800	—	—	—	—	2800
HfN	—	—	—	—	—	—	2840
HfB ₂	3250	—	—	—	—	—	—
HfSi ₂	1750	—	—	—	—	—	—
V	1700	65	0.35	15000	5500	413	—
VC	2830	2094	0.45	27600	9530	531	3900
VN	2300	—	—	—	—	—	3820
VB ₂	2400	2044	—	—	—	—	2880
VSi ₂	1750	1090	—	—	—	—	—
Nb	2500	—	0.35	16000	6000	301	—
NbC	3500	1961	0.44	34500	11946	470	3216
Nb ₂ C	—	2123	—	—	—	—	2570
NbB ₂	3000	2200	—	—	—	—	3060
NbSi ₂	1950	1050	—	—	—	—	—
Ta	2850	108	0.35	18820	7000	245	—
TaC	3880	1599	0.45	29100	10358	318	2770
Ta ₂ C	3400	1714	—	—	—	—	2390
							2940
TaB ₂	3100	2500	—	—	—	—	—
TaSi ₂	2200	1560	—	—	—	—	—
Mo	2622	192	0.31	33630	12200	380	—
Mo ₂ C	2690	1499	0.34	54400	20268	461	2280
Mo ₂ B	2140	1790	—	—	—	—	2620
MoSi ₂	2030	1230	—	—	—	—	—

表 4.8 (续)

	熔 点 T_m °C	微 硬 度 H_m 千克/ 毫米 ²	泊 松 比	杨氏模量 E 千克/ 毫米 ²	切变模量 μ 千克/毫米 ²	德拜温度 θ_K	结合能 V 千卡/摩尔
W	3377	350	0.3	41520	15140	310	—
WC	2600	1780	0.37	61300	22405	453	2760
W ₂ C	2700	3000	0.38	42800	15485	299	2000
W ₃ B	2770	2350	—	—	—	—	2470
WSi ₂	2165	1090	—	—	—	—	—

加强度或导致脆性。在这当中有的是有利的,有的则是有害的,这要根据具体的合金来作具体的分析。填隙化合物具有高熔点和高硬度,被利用作为切削刀具或高温结构部件,更有一些金属化合物以某一优异的物理性能而著称:例如 Nb₃Sn 具有高的超导转变温度,已成为实用的超导材料;又如 SmCo₅ 磁能积特高,是一优质的永磁材料。由于金属化合物品种繁多,结构殊异,基础的物理研究还很不够,可以期望,在不久的将来,在新型功能材料方面还会有许多新的发展。

III 非周期结构的固相合金

长期以来,提到合金,指的就是晶态合金,两者几乎被认为是同义词。近年来,情况已经有所改变。六十年代以后,非晶态合金或金属玻璃 (metallic glass) 有了很大的发展,受到了科技界的重视。最近,又发现了介于晶态与非晶态之间的准晶体 (quasi-crystal), 这类准晶态合金引起了人们强烈的兴趣。下面简略地介绍这两方面的情况。

§ 4.11 非晶态合金

六十年代初杜威兹 (P. Duwez) 等发展了泼溅淬火 (splat-quenching) 技术,用快速冷却的方法,使液态的无序结构冻结下来,

制出非晶态的 Au_3Si 合金^[55]，随后制备非晶态合金的技术有了很大的进展^[56-58]；有关非晶态合金的结构与性能的研究蓬勃开展；多种非晶态合金，由于具有优异的力学性质和磁学性质，已经获得了技术上的应用。非晶态合金的玻璃化转变 (glass transition) 及其力学性质与磁学性质等方面的问题将在以后的章节中予以讨论，这里主要只介绍有关结构的问题^[57]。

用熔体快速冷却 (冷却速率 10^5-10^6 C/秒) 所获得的非金属都是合金。这些合金实际上是处于亚稳态，而不是平衡状态。不过由于趋向平衡晶态的历程极其缓慢，在实际的场合可以略而不计。低熔点的共晶成分是制备非晶态合金的有利条件 (但不是必要条件)，早期获得的非晶态 Au_3Si 与 Pd_3Si 都选择在低熔点共晶成分附近，后者由于 Pd 的熔点较高，因而非晶态也更加稳定。强铁磁

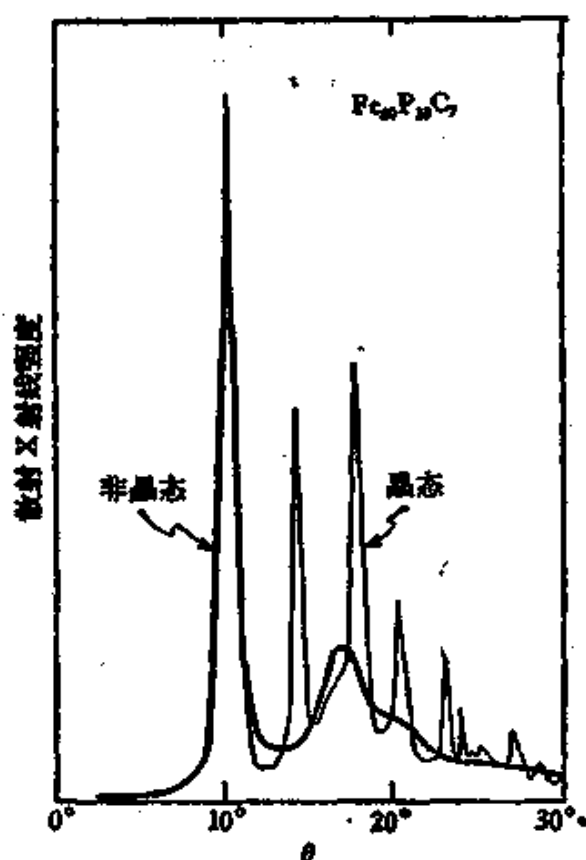


图 4.44 非晶态 $\text{Fe}_{40}\text{P}_{13}\text{C}_7$ 的 X 射线散射曲线 (粗线) 和晶化后 (细线) 的对比。

性的三元合金 $\text{Fe}_x\text{P}_{1-x}\text{C}$ 的成分也是选择在二元 FeP 合金的低熔点共晶成分 (21% P) 附近。合金中的 Fe 也可以用 Ni, Co, Cr, Mn 等来取代, 而 P 与 C 则可用其他的类金属 (如 B, Si 等) 来取代。因而一大类非晶态合金可以用 M_{1-x}X 的化学式来表示, M 代表过渡金属或贵金属, 而 X 代表类金属。大体而言, 这些材料的性能 (磁性, 力学性质和抗蚀性) 是由过渡金属所控制的, 类金属的影响并不大。因而在非晶态合金中获得某一性能所需的 Fe, Ni, Co, Cr 等的含量可以参考对应晶态材料中的含量。

X 射线衍射和中子衍射是取得非晶态合金结构方面信息的经典方法 (见图 4.44), 近年来, 扩展 X 射线吸收精细结构谱 (extended X-ray absorption fine structure, 简称 EXAFS) 则对原子近邻情况 (配位数与近邻间距) 有所补充, 研究得最多、了解得比较清楚的

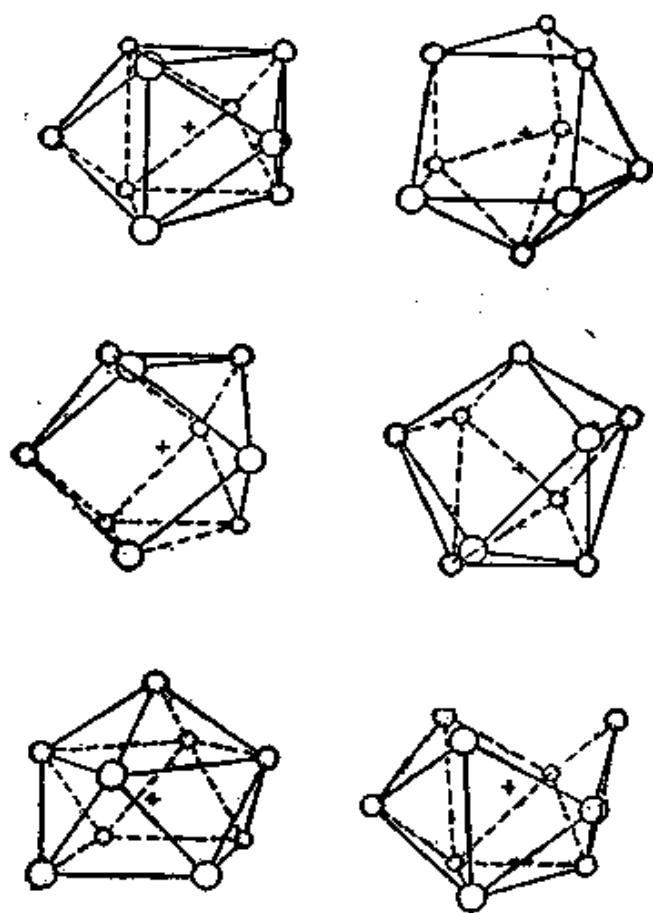


图 4.45 配位数为 9 的几种可能的近邻原子角度分布 (中心原子以 + 表示)。

要算过渡金属与类金属构成的合金。结构研究表明，这些合金虽然没有长程序，却有高度发展的短程序，其配位数和近邻间距几乎与同成分的晶态金属化合物等同，例如在非晶态 Ni_3P 与晶态 Ni_3P 中，每个 P 原子均为 9 个 Ni 原子所环绕，P 原子之间不构成最近邻关系。非晶态与晶态在结构上的主要差异在于：非晶态中类金属原子周围金属原子的角度分布不再是等同的，容许存在微小的变易（参看图 4.46）。可以设想，类金属原子都填充在硬球无规密集模型的间隙之中，因而利用单一尺寸的硬球的无规密集来拟合实验获得的径向分布函数（参看图 4.45）。结果尚称满意（参看 § 1.6）^[57]。

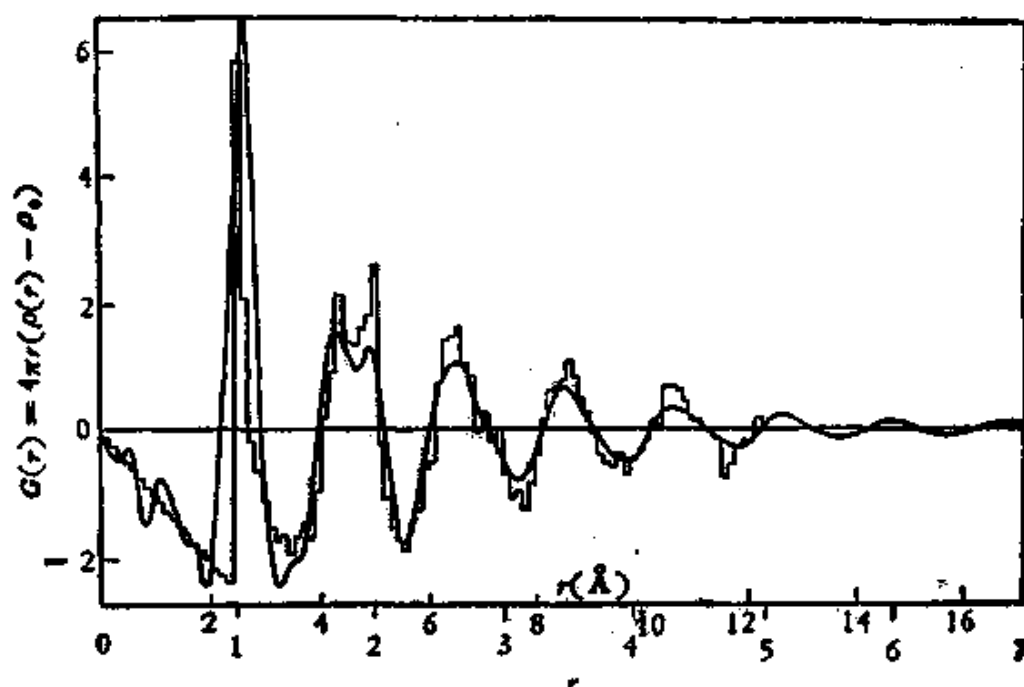


图 4.46 $\text{Ni}_{36}\text{P}_{64}$ 非晶合金的径向分布函数的实验值(曲线)与硬球无规密集模型的计算结果(直方线)的对照。

至于金属-金属合金(即主要组元都是金属)，情况要比金属-类金属合金复杂。近年来由于非晶态磁性材料的进展，对于稀土金属-过渡金属合金的研究受到了重视。衍射研究的结果表明，这些合金的径向分布函数除最近邻外，只有弱的关联，造成了结构测

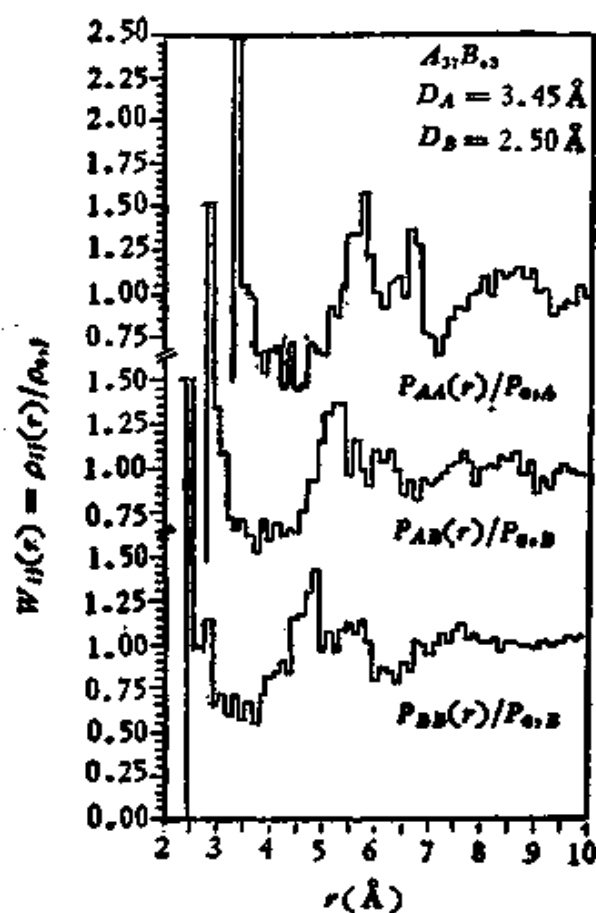


图 4.47 不等径硬球 (大球直径 3.45 Å, 占 37%; 小球直径 2.5 Å, 占 63%) 无规密集模型的部分分布函数 $W_{ij}(r) = \rho_{ij}(r)/\rho_{0,i}$.

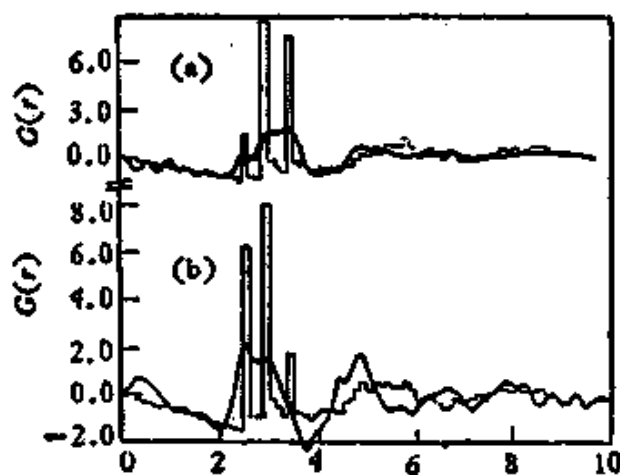


图 4.48 稀土-过渡金属非晶合金的径向分布函数的实验值与硬球无规密集模型的计算值的对照。(a) $Gd_{36}Fe_{64}$; (b) $Tb_{33}Fe_{67}$.

定的困难,其结构模型可以采用不等径球体的无规密集,表明的弱关联可能是由于 AA 对, AB 对和 BB 对的分布函数都对于实验结果有贡献的缘故(参看图 4.47 及 4.48)。计算结果与实验结果的相符性尚有待改进^[57]。

在一些容易形成非晶态的材料(如有机化合物,聚合物),在熔点 T_M 以下的温区内,过冷液体的比热是可以测量的。因而可以定出这个温区内液态与晶态中熵的差异,其数值是随了过冷度的增加而减少的^[59](参看图 4.49)。至于非晶态金属,则在熔点 T_M 与玻璃转变点 T_g 之间的温区是无法测量的,这是由于结晶过程的介入。但是对数据的合理的内插,得到的熵差 ΔS_{LC} 与温度的依赖关系和上述测定的结果相类似。在 T_g 温度以下,液态转化为非晶态,向平衡态过渡的弛豫时间很长,所以非晶态并不处于热力学的平衡状态。由于非晶态与晶态的比热差不大,可以认为在 T_g 以

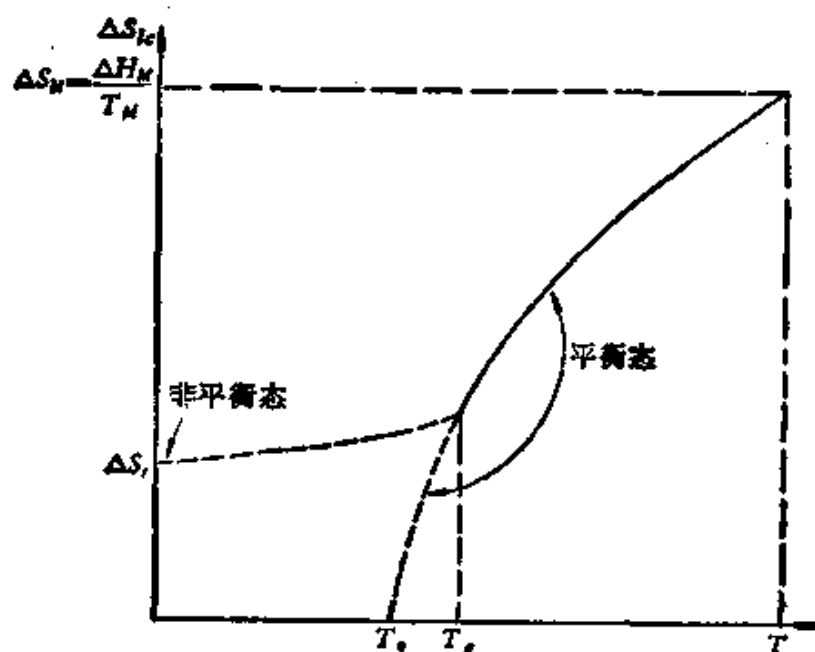


图 4.49 液态(平衡态)或非晶态(非平衡态)与晶态间的熵差 ΔS_{LC} 作为温度的函数。

下, ΔS_{LC} 值没有太大的变化(图 4.48 中的细虚线),在绝对零度将

保留剩余的熵差 ΔS_r 。这和热力学第三定律并不矛盾，因为系统并不处于平衡态。

至于 T_g 以下平衡态的熵差值，则可由外推法来估计（图 4.48 中的粗虚线）。考兹曼 (W. Kauzmann) 指出^[60]，熵差将在某一温度 T_0 完全消失，在此温度下，非晶态将成组态完全有序的状态。考兹曼将此解释为失稳结晶：无序的非晶态将突然转变为长程有序的晶态。这样的解释基于只有周期结构才能提供长程序的假定。是否有可能存在没有周期结构的长程序状态呢？新近发现的准晶态提供这样的可能性，亦为在 T_0 出现的结构状态提出更加合理的解释（请参阅下节）。

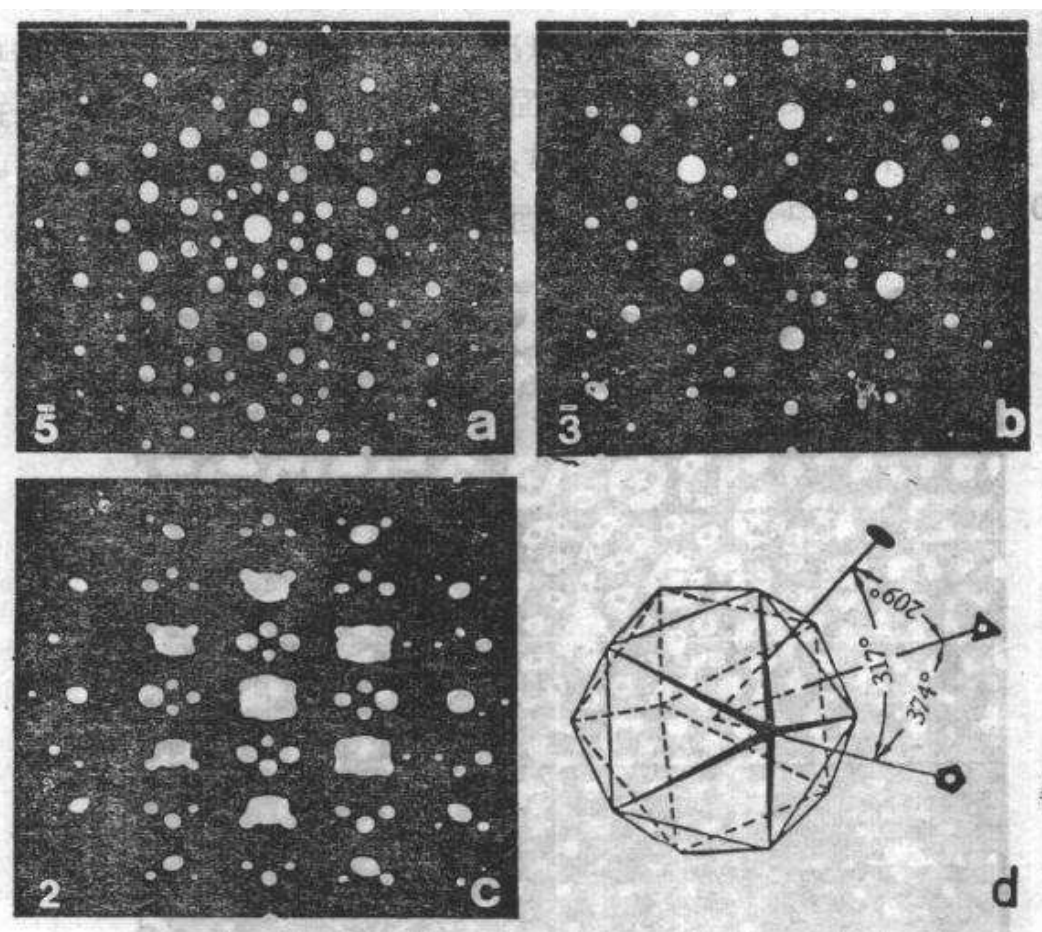


图 4.50 (a), (b), (c) 沿三种对称轴摄取的 TiVNi 准晶态合金的电子衍射花样；(d) 二十面体和对称轴之间夹角关系的示意图^[42]。

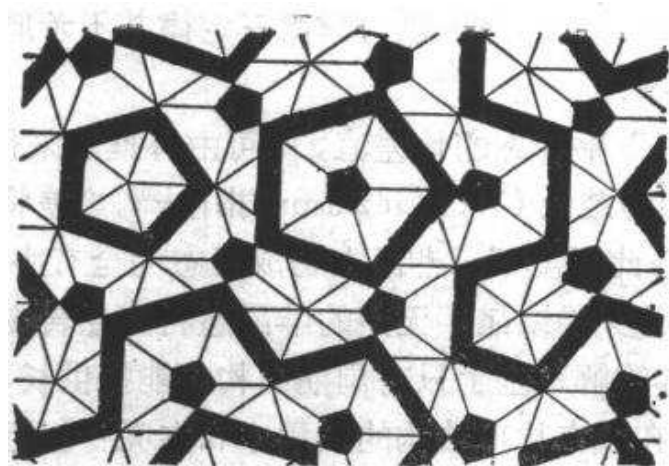


图 4.51 两维的彭罗斯拼砌图案^[61]。

§ 4.12 准晶态合金

众所周知，五重对称轴是和周期性结构是不相容的。1984 年谢赫特曼 (D. Shechtman) 等对急冷的 Al_6Mn 合金进行了电子衍射的研究^[60]，发现其对称性为二十面体的对称性 (包含有五重轴)，理所当然地引起了轰动。郭可信等人又在急冷的 $(\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x)_2\text{Ni}$ ($x = 0.0 - 0.3$) 合金中也发现了二十面体相^[62]。

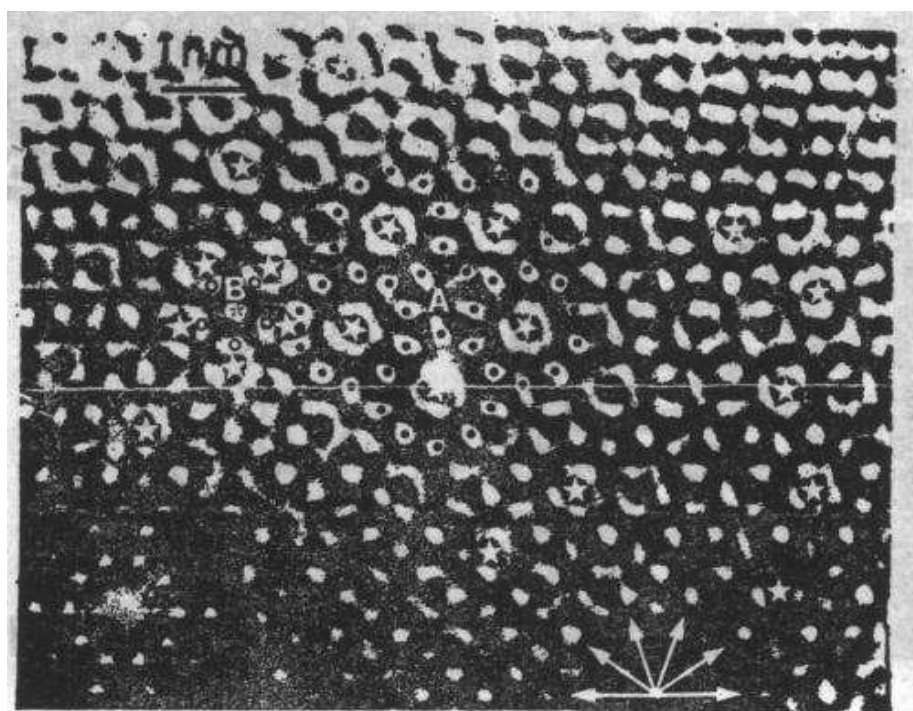


图 4.52 (a) TiVNi 准晶态合金的高分辨结构象^[62]。

二十面体相具有相当明锐的电子衍射斑点，衍射花样显示出有 $\bar{5}$, $\bar{3}$ 及 2 重轴 (图 4.50)，它们之间的角度关系表示在图 4.50 (d) 中。这种对称性可以用点群 $m\bar{3}\bar{5}$ 来描述，显然不属于 32 种晶体点群之列。勒文 (D. Levine) 与斯泰因哈特 (P. J. Steinhardt) 对于二十面体相提出了理论解释^[61]，认为这可能是具有长程键向序 (bond orientational order)，但不具有长程平移序 (周期性) 的结构；并将早几年彭罗斯 (R. Penrose) 所提出的拼砌图像作为理论依据^[64,65]。图 4.51 给出了彭罗斯绘制的二维拼砌图像，其基本拼砌单元为两种菱形，所有边长都相等，大的夹角分别为 72° 与 108° ，小的则为 36° 与 104° ，其顶点构成一个二维非周期点阵，具有完善的键向序，但不具有长程的平移序。显然可以将彭罗斯拼砌推广到三维空间，基本的拼砌单元为两个多面体。勒文等将这类三维结构称为准晶体。他们计算了二十面体准晶体的衍射花样，结果表明应是在倒空间中稠密的 δ 函数组成的自相似排列。

郭可信和伯西尔 (L. A. Bursill)^[66] 等^[62] 都对于准晶体的结构进行了高分辨率透射电镜的研究，结果表明都接近于彭罗斯拼砌

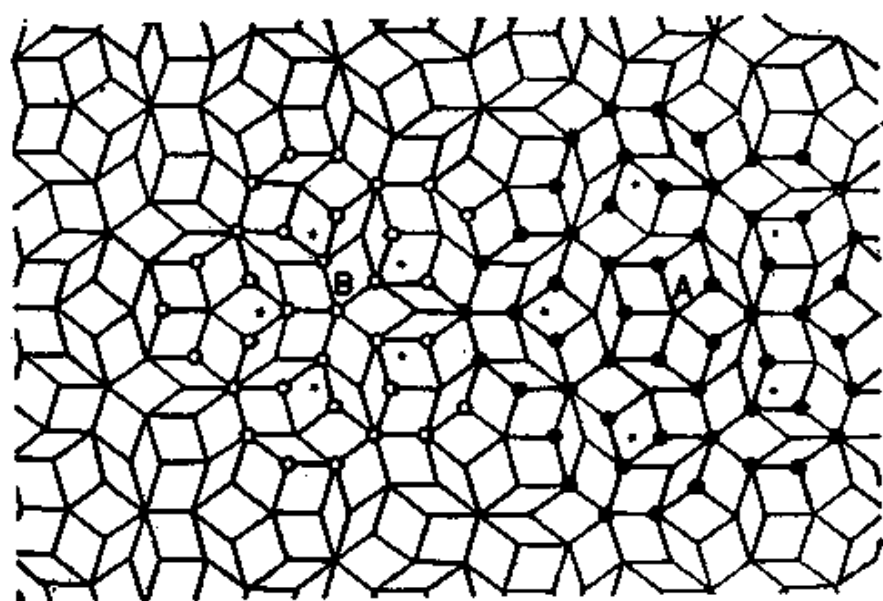


图 4.52 (b) 和图 4.45 (a) 相对的彭罗斯拼砌图象。注意这两图中的对应点 A 和 B。

图像(图 4.52),但结构的细节尚有待探明.

关于准晶态的稳定性和液态到准晶态或准晶态到晶态的相变以及结构中的缺陷等问题,已有人在朗道(L. D. Landau)相变理论的框架中进行了讨论^[67-69],至于这种有长程键向序而无周期性结构的电子谱与声子谱等问题,也引起了固体理论学者的关注.

第五章 微观的合金理论

I 统计理论

在第一章中已经明确了合金的相平衡决定于自由能极小的条件，而合金的相图是由自由能曲线控制的。微观合金理论的任务即在于根据微观粒子间的相互作用，直接计算出自由能与温度及成分的关系。如果将合金中微观粒子间的相互作用简化为一对一对原子间的相互作用，就可采用经典的统计热力学方法来计算合金的自由能^[30,71]。在本节中首先介绍处理固溶体问题的统计理论模型；然后具体处理固溶体中原子的分布状况，溶解限曲线及有序无序转变的问题。重点介绍的是准化学近似 (quasi-chemical approximation)，处理的方法大致依据戈根哈姆 (E. A. Guggenheim) 所著混合物 (Mixture) 一书^[46]。

§ 5.1 固溶体的统计理论模型

在一般情形下，固溶体的能量可以看为下述三项的叠加：

$$E = E_k + E_l + E_c, \quad (5.1)$$

其中 E_k 为原子动能的总和， E_l 为原子偏离平衡位置引起的畸变能， E_c 为由原子分布组态所决定的相互作用能，称为组态能。在一般情况下，固溶体的配分函数 (partition function) 可以表示为

$$Q = \sum e^{-\frac{E_c}{kT}} \iint e^{-\frac{E_k + E_l}{kT}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_N, \quad (5.2)$$

这里的 $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N$ 分别表示各原子的位置矢量，在一般情形下，和原子的平衡位置差别不大。 E_l 中包含有原子作弹性振动的势能及原子半径不等所引起的静态畸变能。如果忽略了静态畸变能(这等于假定固溶体中的不同种类的原子半径没有差异)，并假

定振动能和原子排列的组态无关，就可以将组态的配分函数独立出来，即

$$Q_c = \sum_c e^{-\frac{E_c}{kT}}. \quad (5.3)$$

这样一来，组态配分函数和式(5.2)所表示的配分函数只差一和组态无关的因素。在以后讨论和固溶体原子排列组态有关的问题，就只需要考虑组态配分函数。

考虑 A, B 两组元形成的替代式固溶体。设总原子数为 N , B 原子所占百分比为 x , 则 A, B 两组元的原子数可以分别表示为

$$\left. \begin{aligned} N_A &= N(1-x), \\ N_B &= Nx. \end{aligned} \right\} \quad (5.4)$$

原子间的相互作用能表示为各原子对间相互作用能的叠加。假定原子间的相互作用限于最近邻之间，因此原子对的相互作用能只有三种不同的数值：即 AB 为近邻对的相互作用能 w_{AB} , AA 为近邻对的相互作用能 w_{AA} 及 BB 为近邻对的相互作用能 w_{BB} 。设晶体结构的配位数为 z , 固溶体中 AB 近邻对的总数为 zp_{AB} , 可以求出 BB 对的总数为 $(1/2)z(Nx - p_{AB})$, AA 对的总数为 $(1/2)z[N(1-x) - p_{AB}]$ 。(在计算原子对数目时, 忽略了晶体表面的效应)。因此，固溶体的组态能可以表示为

$$\begin{aligned} E_c &= zp_{AB}w_{AB} + \frac{1}{2}z(Nx - p_{AB})w_{BB} \\ &\quad + \frac{1}{2}z[N(1-x) - p_{AB}]w_{AA} \\ &= \frac{1}{2}z[Nxw_{BB} + N(1-x)w_{AA}] \\ &\quad + zp_{AB}\left[w_{AB} - \frac{1}{2}(w_{AA} + w_{BB})\right]. \end{aligned} \quad (5.5)$$

上式中第一项表示溶解前的组态能。因此，混合能就等于

$$\Delta E_c = zp_{AB}w, \quad (5.6a)$$

这里的

$$w = w_{AB} - \frac{1}{2}(w_{AA} + w_{BB}). \quad (5.6b)$$

w 的物理意义可以这样来理解: 如果设法改变固溶体中原子分布的状态, 近邻原子对 AA 中的 A 原子和近邻对 BB 中的 B 原子交换了位置. 这样, 就相当于一个 AA 对和一个 BB 对转化为两个 AB 对. 这个过程中所对应的能量变化, 就等于 $2w$. 很显然, w 是决定固溶体中原子分布组态的基本参量. 如果 $w < 0$, 则异类原子对在能量上更为有利; 而 $w > 0$, 则情况正好相反, 有利于同类原子对的存在. 固溶体的组态配分函数可以表示为 p_{AB} 的函数

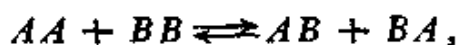
$$Q_c = \sum G(p_{AB}) e^{-\frac{E_c(p_{AB})}{kT}} \quad (5.7)$$

这里的 $G(p_{AB})$ 表示 p_{AB} 为一定值时, 原子在点阵上不同排列的可能组态数. 上式中的叠加系对一切可能的 p_{AB} 值进行.

上述的处理固溶体的统计理论模型和伊辛 (E. Ising) 处理磁性问题的模型相似, 在文献中统称为伊辛模型, 其中心问题为式 (5.7) 中 $G(p_{AB})$ 的计算. 由于数学上的困难, 三维的问题还不能严格解出, 要依靠近似的计算方法.

§ 5.2 准化学近似与固溶体中的原子分布¹⁾

在本节中讨论具体处理伊辛模型的准化学近似方法. 在这种近似方法中, 假定各原子对是相互独立的, 将原子分布状态的改变比拟于原子对间的化学反应



反应能就等于 $2w$. 根据质量作用定律, 在平衡态的原子对数应满足下列的准化学方程(令 p_{AB}^* 表示平衡态 p_{AB} 的值):

$$\frac{1}{2} z(Nx - p_{AB}^*) \cdot \frac{1}{2} z[N(1-x) - p_{AB}^*] e^{-\frac{2w}{kT}}$$

1) 张宗燧利用了一般的组合法, 导出了准化学近似的基本方程(处理有序无序转变的问题), 论证更加严格些, 并证明了准化学近似实质上 and 贝特 (H. Bethe) 的近似方法是等效的^[11].

$$= \frac{1}{2} z p_{AB}^* \cdot \frac{1}{2} z p_{AB}^*, \quad (5.8a)$$

这里的 $\frac{1}{2} z(Nx - p_{AB}^*)$ 为平衡态 BB 对的数目; $\frac{1}{2} z[N(1-x) - p_{AB}^*]$ 为平衡态 AA 对的数目; 而 $(1/2) z p_{AB}^*$ 表示平衡态 AB 对及 BA 对的数目 [等于 AB 对总数 (不区分 AB 对及 BA 对) 的一半]。上式可简化为

$$p_{AB}^* e^{\frac{2w}{kT}} = [Nx - p_{AB}^*][N(1-x) - p_{AB}^*]. \quad (5.8b)$$

在 $w = 0$ 的情形, 式 (5.8) 的解就等于

$$p_{AB}^* = Nx(1-x), \quad (5.9)$$

即相当于完全无序的状态, 原子统计地分布在点阵上。此时短程序参数

$$\alpha = 1 - \frac{p_{AB}}{Nx(1-x)} \quad (5.10)$$

为零。

在一般情形 ($w \neq 0$), 式 (5.8) 为 p_{AB}^* 的二次方程, 可直接求得它的解

$$p_{AB}^* = \frac{-Nx \pm Nx[1 + 4x(1-x)(e^{\frac{2w}{kT}} - 1)]^{1/2}}{2(e^{\frac{2w}{kT}} - 1)}. \quad (5.11a)$$

令

$$\beta = [1 + 4x(1-x)(e^{\frac{2w}{kT}} - 1)]^{1/2}, \quad (5.11b)$$

式 (5.11a) 可简写为 (由于 p_{AB}^* 为负值没有物理意义, 我们可只取 p_{AB}^* 为正值的解)

$$p_{AB}^* = Nx(1-x) \cdot \frac{2}{\beta + 1}. \quad (5.11c)$$

可以看出, w 的正负直接影响到原子分布的情况:

如果 $w > 0$, 则 $\beta > 1$, $p_{AB}^* < Nx(1-x)$, $\alpha > 0$, 形成原子

簇聚的现象,同类原子对的数目比完全无序状态更多些;

如果 $w < 0$, 则 $\beta < 1$, $p_{AB}^* > Nx(1-x)$, $\alpha < 0$, 就形成短程序, 异类原子对的数目要多些。

正如前面 §4.5 中所述, 细致的 X 射线分析的结果表明了一般固溶体中的确存在有原子簇聚或短程序。为了进一步检验准化学近似的可靠性, 路德曼 (P. S. Rudman) 与阿佛巴赫 (B. L. Averbach) 对于 Al-Zn 合金的单相固溶体作了细致的研究^[17]。由于 Al 与 Zn 的原子半径几近相等, 畸变能的影响较小, 比较符合于 §5.1 中所提出的统计模型的假定。他们应用 X 射线方法直接测定了不同成分固溶体的短程序参数 (α 为正值, 表明有原子簇聚), 然后根据式 (5.10) 及式 (5.6) 算出 p_{AB} 及 w , 因而求出混合能 ΔE_c ; 另一方面, 利用热力学方法量出的混合能; 结果如图 5.1 所示, 两条曲线的趋势大致相符。

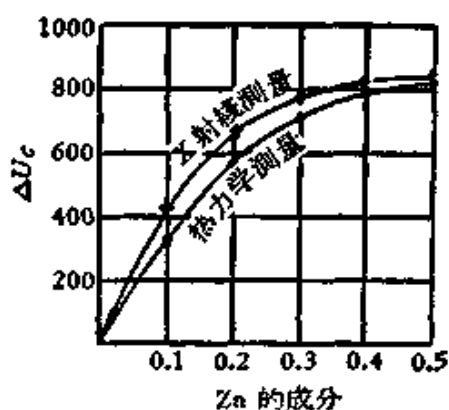


图 5.1 Al-Zn 合金的混合能 (400°C)。

在准化学近似中, 具有短程序的固溶体, 由于异类原子间的结合力较强, 在一定条件下 (低于某一临界温度), 可能转变为有序固溶体。另一方面, 有原子簇聚的固溶体, 在低温可能脱溶。有不少实验结果是支持这个推论的。例如 Al-Zn 及 Al-Ag (在富 Al 这一侧) 合金, 在溶解限曲线以上的区域, 都观察到原子簇聚的现象; 但在 Au-Ni 合金出现了反常的现象, 在溶解限曲线以上, 出现了短程序。这种反常现象可能是原子尺寸相差较大所引起的, 也有人对于 X 射线实验结果的解释提出了疑问^[17]。

§ 5.3 二元合金的溶解限曲线理论

(a) 自由能的表示式 如果 $w > 0$, 在固溶体中存在原子簇聚状态。在温度较低的情形, 不同成分固溶体的混合物的自由能可能比单相固溶体要低, 产生了固溶体的脱溶分解。下面利用准

化学近似方法来计算自由能:

组态配分函数可以表示为

$$Q_c = \sum e^{-\frac{E_c}{kT}} = e^{-\frac{1}{2}z[Nxw_{BB} + N(1-x)w_{AA}]/kT} \sum e^{-z\bar{p}_{AB}w/kT}, \quad (5.12)$$

这里的叠加是对于 $N!/[Nx]![N(1-x)]!$ 个不同的组态来进行的。我们可以用下式来定义 p_{AB} 的平均值 \bar{p}_{AB} :

$$\sum e^{-z\bar{p}_{AB}w/kT} = \frac{N!}{[Nx]![N(1-x)]!} e^{-z\bar{p}_{AB}w/kT}. \quad (5.13)$$

因此配分函数可以表示为

$$Q_c = e^{-\frac{1}{2}z[Nxw_{BB} + N(1-x)w_{AA}]/kT} \frac{N!}{[N(1-x)]![Nx]!} e^{-z\bar{p}_{AB}w/kT}, \quad (5.14)$$

而组态自由能就可以表示为

$$\begin{aligned} F_c &= -kT \ln Q_c = -\frac{1}{2}z[Nxw_{BB} + N(1-x)w_{AA}] \\ &\quad - kT \ln \frac{N!}{[N(1-x)]![Nx]!} + z\bar{p}_{AB}w. \end{aligned} \quad (5.15)$$

利用斯特令 (Stirling) 近似 ($\ln N! = N \ln N - N$), 上式可改写为

$$\begin{aligned} F_c &= \frac{1}{2}z[Nxw_{BB} + N(1-x)w_{AA}] \\ &\quad + NkT[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x] \\ &\quad + z\bar{p}_{AB}w, \end{aligned} \quad (5.16)$$

在式 (5.16) 中, \bar{p}_{AB} 的数值是尚待计算的。

自由能与内能的关系为

$$U_c = F_c - T \frac{\partial F_c}{\partial T}, \quad (5.17)$$

其中和原子分布有关的混合能可以表示为

$$\Delta U_c = \left(\bar{p}_{AB} - T \frac{d\bar{p}_{AB}}{dT} \right) zw; \quad (5.18)$$

而根据式 (5.6), 平衡态的混合能等于 zp_{AB}^*w ; 因此

$$p_{AB}^* = \bar{p}_{AB} - T \frac{d\bar{p}_{AB}}{dT}. \quad (5.19)$$

此微分方程的解为

$$\bar{p}_{AB} = T \int_0^{\frac{1}{T}} p_{AB}^* d\left(\frac{1}{T}\right). \quad (5.20)$$

上式中的积分限是根据以下的条件确定的：当 $(1/T) \rightarrow 0$ ， \bar{p}_{AB} 的值应等于完全无序状态的 p_{AB}^* 。自式 (5.20) 算出 \bar{p}_{AB} 后，代入式 (5.15) 即可求出合金的自由能。

(b) 零级近似 最粗略的计算中可以忽略固溶体中原子簇聚的效应，假定原子是按统计分布在点阵坐位上，相当于相变理论的平均场近似。在这种近似中 p_{AB}^* 就和温度无关

$$\bar{p}_{AB} = p_{AB}^* = N(1-x)x, \quad (5.21)$$

代入式 (5.16)，即可求出组态自由能为

$$\begin{aligned} F_c = & \frac{1}{2} z [Nxw_{BB} + N(1-x)w_{AA}] \\ & + NkT[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x] \\ & + Nz x(1-x)w. \end{aligned} \quad (5.22)$$

和纯组元的机械混合物的自由能差值就等于

$$\begin{aligned} \Delta F_c = & Nz x(1-x)w \\ & + NkT[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x]. \end{aligned} \quad (5.23)$$

取 $N = N_0$ (阿伏伽德罗数) 就和 §1.8 中规则固溶体的自由能表示式相同。在这里，我们可以理解规则固溶体近似的物理实质在于内能的计算中考虑了原子对间的相互作用，但在熵的计算中却忽略了原子和统计分布的偏离 (因此熵值和理想溶体相同)。溶解限曲线可由 $d\Delta F_c/dx = 0$ 的条件得出

$$zw(1-2x) + kT[\ln x - \ln(1-x)] = 0, \quad (5.24)$$

曲线对于 $x = (1/2)$ 是对称的。如果 x_1 为方程的解，则 $x_2 = 1 - x_1$ 也是方程的解，具体的形式如图 3.17 所示。溶解限随温度的上升而增加。在临界温度 T_k 以上即可无限共溶。

(c) 一级近似 在零级近似中, 完全忽略了固溶体中原子分布的不均匀性, 这是和实际情况不符的。如果考虑到原子分布和完全无序状态不同, 在式 (5.20) 中的 p_{AB}^* 的数值应该用准化学方程所确定的值

$$p_{AB}^* = Nx(1-x) \frac{2}{1+\beta}$$

代入。具体计算, 可以求出溶解限曲线

$$e^{\frac{w}{kT}} = \frac{1-r}{r^{\frac{1}{z}} - r^{\frac{z-1}{z}}}, \quad (5.25)$$

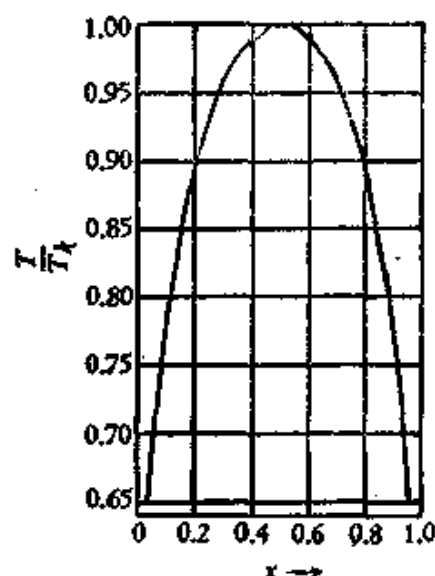


图 5.2 体心立方晶体的溶解限曲线 (一级近似理论计算结果)。

这里的 $r = x/(1-x)$ 。如果 r_1 为此方程的解, 可以验证 $r_2 = 1/r_1$ 也是方程的解。因此, 溶解限曲线仍具有对称的形式。临界温度 T_K 应在成分为 $x = (1/2)$ 处 (即 $r = 1$)。但若以 $r = 1$ 代入式 (5.25) 将得出不定式。我们可以用 $r = 1 + \delta$ 代入, 展开为 δ 的级数, 再令 $\delta \rightarrow 0$, 求出 T_K 为

$$e^{\frac{w}{kT_K}} = \frac{z}{z+2} \quad (5.26)$$

对于体心立方结构, $z = 8$, 溶解限曲线如图 5.2 所示。

(d) 与实验结果的比较 上述的理论计算结果可用以定性地说明二元相图中的溶解间隙。在实际相图中的溶解限曲线往往受到多种因素的影响, 情况要复杂得多。明斯脱 (A. Münster) 等曾将 Al-Zn 合金的溶解限曲线和理论计算的结果作了定量的比较^[27], 实验曲线和理论算出的曲线的趋势是相同的, 但还是有偏差的 (见图 5.3)。而且一级近似的结果还不如零级近似, 表明问题不是单纯改进计算方法所能解决的。

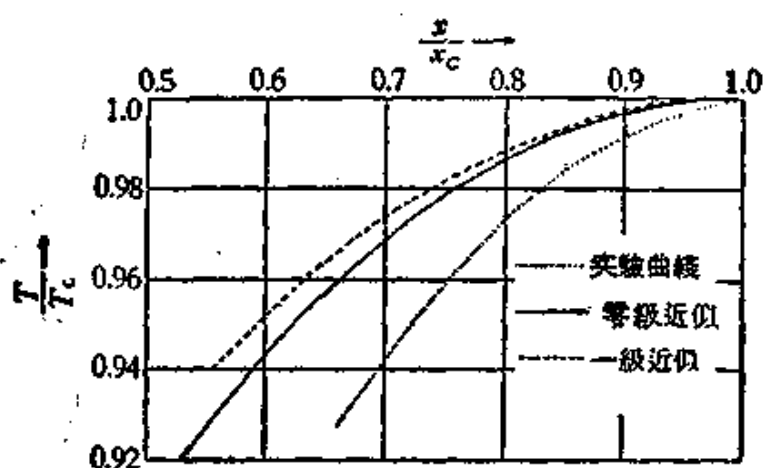


图 5.3 Al-Zn 合金的溶解限曲线(理论与实验的对照)。

§ 5.4 有序-无序转变的理论

(a) 自由能的表示式 如果固溶体的混合能 $w < 0$, 则在一定条件下, 可以产生无序到有序的转变。采用 §5.1 中所述的统计模型也可以说明这个问题。在有序无序转变中, 中心问题为在组元成分一定时, 不同温度下自由能与原子分布之间的关系。可以用 β 黄铜为例来说明问题: 在绝对零度, 原子按照超结构排列。点阵上的原子座位可分为两组。一组为 A 原子所占的座位, 以 a 表示; 另一组为 B 原子所占的座位, 以 b 表示。如果原子的分布和这种完全有序状态有偏离, 则 a 座位上并不全部为 A 原子所占。令 a 座位由 A 原子占据的几率为 r , 则 a 座位上 A 原子的总数为 $(1/2)Nr$; 而在 b 座位上的 A 原子数就等于 $(1/2)N(1-r)$; 在 a 座位上的 B 原子数就等于 $(1/2)N(1-r)$; 而在 b 座位上的 B 原子数为 $(1/2)Nr$ 。

根据上述定义, 在完全有序状态, 参数 $r = 1$ 。在完全无序状态, $r = 1/2$ 。在一般情形, $(1/2) \leq r \leq 1$ 。

为了表明近邻对的情况, 还需要引入一个参数 ξ 。令晶体中 $A(a)-A(b)$ 对的总数为 $(z/2)N\xi$ 。我们即可导出 $A(a)-B(b)$ 的总数为 $(zN/2)(r - \xi)$ 。因为 a 座位上 A 原子数为 $(1/2)Nr$, 所对应的近邻对总数为 $zNr/2$, 减去了 $A(a)-A(b)$ 对的数目, 剩下

的就是 $A(a)-B(b)$ 对的数目。用类似的方法可求出 $B(b)-B(a)$ 对的数目为 $(zN\xi/2)$, 而 $A(b)-B(a)$ 对的数目为 $(zN/2)(1-r-\xi)$ 。引入 $w' = -w = (1/2)(w_{AA} + w_{BB}) - w_{AB}$, 考虑到 $N_A = N_B = N/2$, 晶体的组态能可以表示为

$$\begin{aligned} E_c &= \frac{zN}{2} \xi w_{AA} + \frac{zN}{2} \xi w_{BB} + \frac{zN}{2} (r - \xi) w_{AB} \\ &\quad + \frac{zN}{2} (1 - r - \xi) w_{AB} \\ &= \frac{1}{2} Nz w_{AB} + Nz \xi w'. \end{aligned} \quad (5.27)$$

因而组态配分函数可以表示为

$$Q_c = \sum_r \sum_{\xi} G(N, r, \xi) \exp \left[- \left(\frac{N}{2} z w_{AB} + Nz \xi w' \right) / kT \right]. \quad (5.28)$$

进行具体计算时, 可将 r 值相同的各项集中起来

$$Q_c = \sum_r Q_{cr}, \quad (5.29)$$

这里的

$$Q_{cr} = \sum_{\xi} G(N, r, \xi) \exp \left[- \left(\frac{N}{2} z w_{AB} + Nz \xi w' \right) / kT \right].$$

我们可以用 Q_{cr} 的最大项来计算热力学函数。因此, 有关平衡态性能的问题的关键即在于 Q_{cr} 的计算。 Q_{cr} 知道以后, 就可以定出和任意的 r 值对应的自由能。而和自由能极小值对应的 r 值就代表平衡态的情况。为了进行近似的计算, 我们定义

$$G(N, r) = \sum_{\xi} G(N, r, \xi), \quad (5.30)$$

这里的 $G(N, r)$ 即相当于 N, r 为一定值 (不考虑 $A-A$ 对的数目) 的组态数。换言之, 即相当于在 $N/2$ 个点阵座位上分布有 $(1/2)Nr$ 个坐对的原子和 $(1/2)N(1-r)$ 个坐错的原子的可能组态总数, 按照组合的法则

$$G(N, r) = \left[\frac{(N/2)!}{\left(\frac{1}{2}Nr\right)! \left[\frac{1}{2}N(1-r)\right]!} \right]^2, \quad (5.31)$$

利用斯特令近似,

$$\ln G(N, r) \simeq -N[r \ln r + (1-r) \ln (1-r)], \quad (5.32)$$

如果 $r = \frac{1}{2}$, 而 $N \rightarrow \infty$, 则

$$\begin{aligned} G\left(N, \frac{1}{2}\right) &= \left[\frac{(N/2)!}{(N/4)!(N/4)!} \right]^2 \simeq \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!} \\ &= \sum_r G(N, r). \end{aligned} \quad (5.33)$$

这个结果表明, 当 r 达到 $1/2$ 时, 组态数就和完全无序分布的组态数几近相等. 在这种情形下, 将原子坐位区分为 a, b 两组就没有意义了.

为了计算热力学函数, 可以采用和 §5.3 中处理固溶体溶解限问题相类似的方法. 我们定义 ξ 的平均值 $\bar{\xi}$ 满足下式:

$$\begin{aligned} Q_{cr} &= \sum_{\xi} G(N, r, \xi) \exp \left[- \left(\frac{Nz}{2} w_{AB} + Nz \xi w' \right) / kT \right] \\ &= G(N, r) \exp \left[- \left(\frac{Nz}{2} w_{AB} + Nz \bar{\xi} w' \right) / kT \right], \end{aligned} \quad (5.34)$$

而组态自由能等于

$$F_c = \frac{1}{2} Nz w_{AB} + Nz \bar{\xi} w' - kT \ln G(N, r), \quad (5.35)$$

组态内能为

$$U_c = F_c - T \frac{\partial F_c}{\partial T} = \frac{1}{2} Nz w_{AB} + Nz \left(\bar{\xi} - T \frac{\partial \bar{\xi}}{\partial T} \right) w'. \quad (5.36)$$

另一方面, 令平衡态的 ξ 值为 ξ^* . 根据式 (5.27) 可求出组态内能另一表示式

$$U_c = \frac{1}{2} Nz w_{AB} + zN \xi^* w', \quad (5.37)$$

即可求出关系

$$\xi^* = \xi - T \frac{\partial \xi}{\partial T} \quad (5.38)$$

这个微分方程的解就等于

$$\xi = T \int_0^{\frac{1}{T}} \xi^* d\left(\frac{1}{T}\right), \quad (5.39)$$

积分限决定于条件：在 $1/T \rightarrow 0$, ξ 趋于完全无序的情形。

(b) 零级近似 计算自由能的关键在于 ξ 值 (或 ξ^* 值) 的计算。最粗略的计算为零级近似, 即假定 r 为一定值时, 原子 A, B 在坐位 a, b 上的分布是任意的。这是一种平均场近似并和高斯基 (Б. С. Горский) 及布喇格 (W. L. Bragg) 与威廉斯 (E. J. Williams) 所采用的方法所得结果相同。这样, $A-A$ 对的总数为 $(Nz/2)r(1-r)$, 表明平衡态的 ξ^* 是和温度无关的。因此

$$\xi = \xi^* = r(1-r), \quad (5.40)$$

代入式 (5.35), 得到

$$F_s = \frac{1}{2} Nzw_{AB} + Nzr(1-r)\omega' + NkT[r \ln r + (1-r) \ln (1-r)], \quad (5.41a)$$

令 $F_c\left(\frac{1}{2}\right)$ 表示 $r = \frac{1}{2}$ (完全无序状态) 的自由能, 上式可改书为

$$\begin{aligned} \frac{F_s(r) - F_c\left(\frac{1}{2}\right)}{NkT} &= r \ln r + (1-r) \ln (1-r) \\ &+ \ln 2 - \left(r - \frac{1}{2}\right)^2 \omega' z / kT. \end{aligned} \quad (5.41b)$$

选择 $zw'/2kT$ 为参数, 式 (5.41) 所表示的关系, 可用一组曲线来代表 (见图 5.4)。从图 5.4 中可以看出, 在温度较高的区域 $(zw'/2kT) < 1$, 自由能曲线只有一个极小值, 在 $r = (1/2)$ 处。这个结果表明完全无序状态是平衡态。在温度较低的区域 $(zw'/2kT) > 1$, $r = (1/2)$ 处为自由能极大值; 在 $(1/2) < r \leq 1$ 之间有一极小值, 和平衡态相对应, 这表示存在有长程序的超结构。

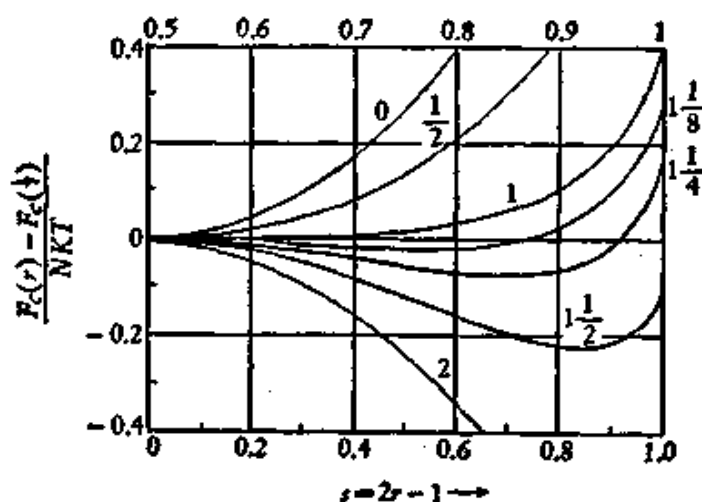


图 5.4 自由能与长程序参数与温度的关系。

随了温度的下降, r 向 1 趋近。当 $(zw'/2kT) = 1$, 所对应的温度

$$T_c = \frac{zw'}{2k}, \quad (5.42)$$

就相当于无序到有序转变的临界温度。

这个关系也可用解析的方法导出: 根据

$$\frac{\partial F_c}{\partial r} = 0$$

的条件, 可求出在平衡态 r 值所满足的方程

$$\frac{1}{2r-1} \ln \frac{r}{1-r} = \frac{zw'}{kT}. \quad (5.43)$$

这个方程在 $(zw'/2kT) < 1$ 的范围内, 只有一个解 $r = (1/2)$; 而在 $(zw'/2kT) > 1$ 的范围内, 则除了 $r = (1/2)$ 为其解外, 在 $(1/2) < r \leq 1$ 间还有一个解。在转变的临界温度, 两个解正好重合, 相当于

$$\frac{\partial^2 F_c}{\partial r^2} = 0.$$

以 $r = (1/2)$ 代入, 即得式 (5.42)。

在文献中常采用参数 s 来表示长程序:

$$s = \frac{r - x_A}{1 - x_A} = 2r - 1, \left(x_A = \frac{1}{2} \right). \quad (5.44)$$

在完全有序时, $s = 1$, 在完全无序时, $s = 0$. 代入式 (5.43), 即可求出 s 与温度的关系

$$\frac{T_c}{T} = \frac{1}{2(2r-1)} \ln \frac{r}{1-r} = \frac{1}{2s} \ln \frac{1+s}{1-s}, \quad (5.44a)$$

即

$$\frac{T_c}{T} = \frac{\tanh^{-1}s}{s}. \quad (5.44b)$$

利用关系式

$$\xi^* = r(1-r) = \frac{1-s^2}{4},$$

代入式 (5.37), 即可求得内能的表示式

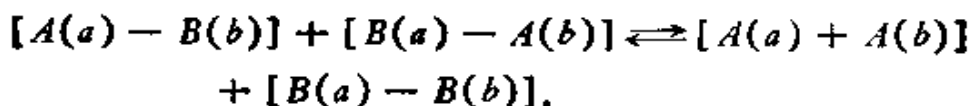
$$U_c = \frac{1}{2} N z w_{AB} + \frac{z}{4} N (1-s^2) w' \quad (5.45a)$$

或

$$\frac{U_c(T) - U_c(0)}{U_c(\infty) - U_c(0)} = 1 - [s(T)]^2. \quad (5.45b)$$

可以进一步算出有序转变的热容量 ($C = \partial U_c / \partial T$) 的表示式. 计算的结果表明内能是连续变化的, 而热容量有一跃变, 相当于二级相变.

(c) 一级近似 零级近似的弱点在于没有考虑到当 r 为一定值时, 在 a 坐位或 b 坐位上原子的分布也不是任意的. 如果将原子的互换相当近邻对的反应, 应有



ξ^* 的值应满足准化学方程

$$\frac{\xi^{*2}}{(1-r-\xi^*)(r-\xi^*)} = e^{-\frac{2w'}{kT}}. \quad (5.46)$$

它的解就是

$$\xi^* = \frac{2r(1-r)}{1 + [1 + 4r(1-r)(e^{\frac{2w'}{kT}} - 1)]^{\frac{1}{2}}}.$$

$$= \frac{\frac{1}{2}(1-s^2)}{1 + [1 + (1-s^2)(e^{\frac{2w'}{kT}} - 1)]^{\frac{1}{2}}}. \quad (5.47)$$

代入式(5.39)及式(5.35),即可求出自由能的表示式

$$\begin{aligned} F_c = & \frac{1}{2} N z w_{AB} + \frac{1}{2} N k T [(1+s) \ln(1+s) \\ & + (1-s) \ln(1-s) - 2 \ln 2] \\ & + \frac{z}{4} N k T \left[(1+s) \ln \frac{\gamma+s}{1+s} - (1-s) \ln \frac{\gamma-s}{1-s} \right. \\ & \left. - 2 \ln \frac{\gamma+1}{2} \right]. \end{aligned} \quad (5.48)$$

这里的

$$\gamma = [1 + (1-s^2)(e^{\frac{2w'}{kT}} - 1)]^{\frac{1}{2}},$$

根据 $(\partial F_c / \partial s) = 0$ 的条件, 可以求出平衡态中 s 与温度的关系,

$$\ln \frac{\gamma+s}{\gamma-s} = \frac{z-2}{z} \ln \frac{1+s}{1-s}. \quad (5.49)$$

而转变的临界温度可以根据 $(\partial^2 F_c / \partial s^2) = 0$ 的条件导出

$$T_c = \frac{w'}{k} / \ln \frac{z}{z-2}. \quad (5.50)$$

而内能等于

$$\frac{U_c(T) - U_c(0)}{U_c(T) - U_c(0)} = \frac{1-s^2}{1+\gamma}. \quad (5.51)$$

根据一级近似,相变也是二级的,在临界温度以上,长程序消失,但尚保留有短程序(ξ^* 和完全无序状态不同),只有当 $T \rightarrow \infty$ 时,短程序才完全消失.

(d) 与实验结果的对比 虽则关于合金的有序无序转变已经累积了大量的实验资料,但能和理论计算作定量比较的实验结果却不多.在这方面,β黄铜的结果比较可靠.图5.5表示了长程有序参数 s 和温度的关系,实验结果和理论计算结果大致相符,一

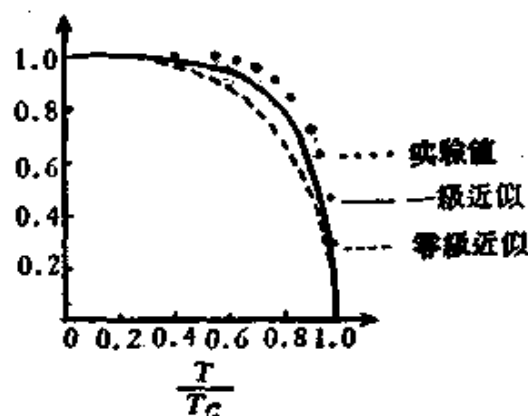


图 5.5 β 黄铜的长程序参数与温度的关系(理论值与实验值的对比)。

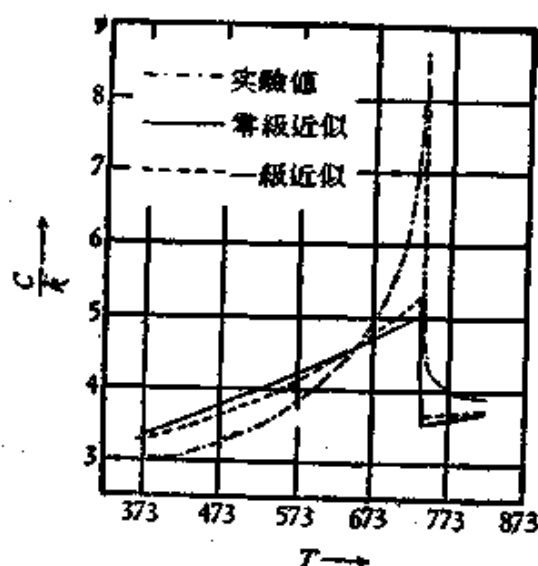


图 5.6 β 黄铜的热容量与温度的关系(理论值与实验值的对比)。

级近似符合得更好一些。图 5.6 表示热容量与温度的关系。可以看出,理论值和实验值的趋向是相似的,但定量地对比起来,还存在有相当大的差异。一级近似虽略有改进,但好不了多少。例如在转变点,每一原子热容量跃变的实验值为 $5k$; 零级近似算出为 $1.5k$, 而一级近似算出为 $1.7k$ 。产生差异的主要原因可能是由于理论计算的模型过于简化,一些有影响的因素,例如最近邻以外的原子相互作用,热振动对组态配分函数的影响,电子结构的影响,都没有考虑。

(c) 准化学近似的推广 关于金铜合金的有序无序转变,垒积的资料很多。在接近于 CuAu 及 Cu_3Au 的成分,都观察到有序无序转变,在转变过程中有潜热释放,因此是一级的相变,但理论的解释却遇到困难。零级近似的计算得出了二级相变,和实验事实不符;而一级近似对 Cu_3Au 求不出转变点。为了解决这个问题,杨振宁与李荫远对准化学近似方法作了推广^[74]。在原始的准化学近似中,都是将两个原子的近邻对当作相互独立的基本单元来处理,但实际上这样的处理是有问题的,因为一个原子可以参与不同的近邻对。如果能将基本单元的座位数加以扩大,应能更符合于

实际的情况. 因此, 他们的工作就在于将准化学近似方法应用到任意数目的近邻坐位所构成的基本单元, 以便处理任意的组元成分和结构较复杂的合金系. 李荫远选择了面心立方结构中的四个近邻坐位(形成一正四面体)作为基本单元, 对金铜合金的有序无序转变进行了具体的计算. 所算出的结果基本上和实验事实相符. 在 Cu_3Au , CuAu 及 CuAu_2 的成分都推算出有一级的相变, 而临界温度也大致相同^[72]. 后来, 在 CuAu_2 的成分也发现了有序无序转变, 证实了理论的预测, 但转变的温度要比另外两个成分低得多.

本节所述的合金统计理论都是建立在伊辛模型的基础上的, 配分函数的计算中又采用了准化学近似方法. 这种理论成功地说明了合金中的一些基本现象: 例如固溶体中原子分布的不均匀性, 溶解限曲线与有序无序转变等, 而晶体中的一些其他现象, 例如铁磁转变, 金属的熔化, 晶体表面的光滑性等, 也可以从类似的理论中得到解释. 因此, 掌握这种理论是具有一定的实际意义的, 但是也要注意理论本身的局限性: 准化学方法对配分函数的计算, 是带近似性的, 不是严格的; 更严重的是, 在伊辛模型中没有考虑到原子尺寸不同所引起的弹性畸变的影响, 以及热振动对组态配分函数的影响, 而原子对的相互作用也不符合于合金的实际情况. 理论进一步的发展也有不同的趋向: 一种趋向是在伊辛模型的基础上, 进一步改进配分函数的计算方法. 在这方面最突出的成绩是昂萨格 (L. Onsager) 应用了矩阵方法求出了二维伊辛问题的严格解^[76], 但三维的问题还只有级数形式的解. 另一种趋向是舍弃了伊辛模型, 试图以更现实的原子键合模型来处理问题, 在这方面早期有莫特与下地 (M. Shimoji) 的工作^[77, 78]; 近年来, 很值得注意的有恰恰图良 (A. G. Khachaturyan) 的工作^[79]. 后者发展了静态密度波 (static concentration wave) 的方法来处理合金有序化的问题: 将有序相中原子坐位上的分布函数展开为傅里叶级数, 即相当于一系列静态浓度波的叠加, 而浓度波的振幅正比于长程序参量. 这种方法的特征在于容许计及任意范围内的长程相互作用, 因而可以比传统的理论更加现实地来处理合金中的原子相互

作用问题；而且还可将有序化的理论推广到填隙式固溶体中去。

II 弹性理论

溶质原子与溶剂原子在尺寸(或间隙位置)上的差异,会引起固溶体中的弹性畸变。对于固溶体的溶解限及合金的性能都产生显著的影响。对于这一类问题进行理论的处理,通常采用经典的弹性力学的方法^[60-62],将晶体看为连续的弹性介质。这种处理方法虽然是比较粗糙,也有人对于这种方法的适合性提出怀疑^[63]。但是从所获得的结果来看,是可以解释不少实验事实的,在合金理论中仍应占有一定的地位。

§ 5.5 错配球模型

半径不同的溶质原子取代了溶剂原子所起的效应,在皂泡筏晶体模型的照片中给出了很有启发性的比拟(见图 5.7)。从照片

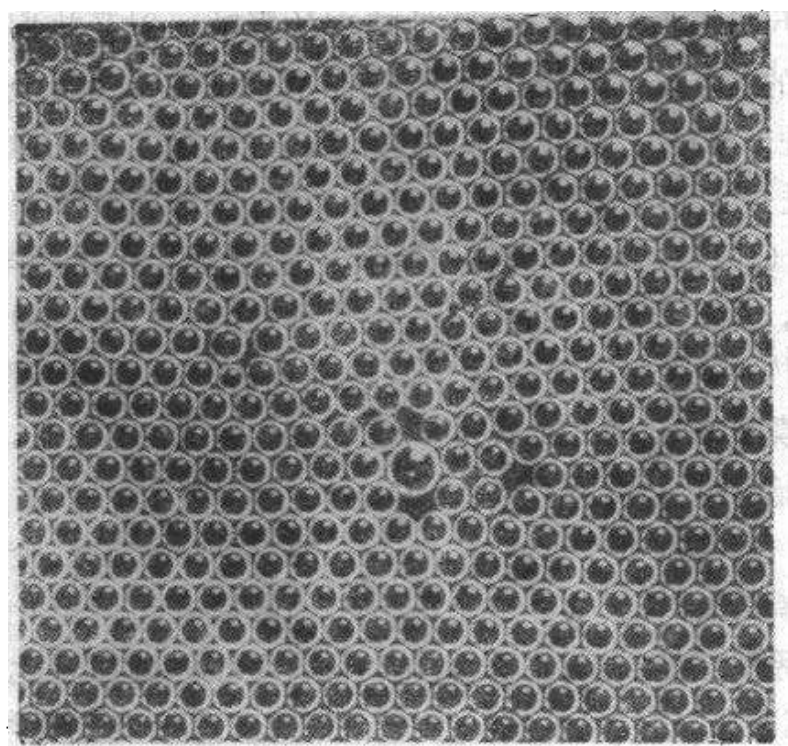


图 5.7 点阵中溶质原子的皂泡筏模型。

上可以看出,所引起的畸变并不限于局部的地区,而是播及了相当远的地方。另外从替代式固溶体中体积和点阵参数的变化,也可以得出类似的结论。因为如果尺寸不同所引起的干扰完全局限于溶质原子的附近,就不会引起体积或点阵参数的变化。这种长程的效应,可以用一简单的模型来模拟:在无限大的各向同性的弹性连续介质中,挖一半径为 r_A (r_A 等于溶剂原子的半径)的小孔,然后以半径为 $r_B = (1 + \delta)r_A$ (相当于溶质原子的半径)的另一种弹性介质的球体填入。若 $\delta > 0$, 将使孔洞胀大;反之,将使孔洞缩小。两者的界被粘合起来,使之达到弹性平衡。在平衡态球体的半径为 $r^* = (1 + \epsilon)r_A$, 显然 ϵ 应处于 0 与 δ 之间。这样的应力场具有球形对称性,位移 u 满足弹性平衡方程(参看附录 5-II)

$$(1 - 2\nu)\nabla^2 u + \text{grad div} u = 0, \quad (5.52)$$

这里的 ν 为泊松比。

利用对称性将方程简化为

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial u_r}{\partial r} + 2 \frac{u_r}{r} \right) = 0, \quad (5.53)$$

而膨胀率为

$$\Delta = \text{div} u = \frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{2u_r}{r}. \quad (5.54)$$

满足方程(5.53)的解为

$$u_r = Ar + \frac{B}{r^2}, \quad (5.55)$$

A, B 为两常数,可以根据边界条件来选择问题的解

$$r \rightarrow 0, u_r \rightarrow 0;$$

$$r \rightarrow \infty, u_r \rightarrow 0.$$

在两种介质的界面上位移应保持连续,因此

$$\left. \begin{aligned} u_r &= \epsilon r, & \text{当 } r < r_A; \\ u_r &= \epsilon r_A^3/r^2, & r > r_A. \end{aligned} \right\} \quad (5.56)$$

在母相中应变可以表示为

$$\left. \begin{aligned} e_{rr} &= \frac{\partial u_r}{\partial r} = -\frac{2\varepsilon r_A^3}{r^3}, \\ e_{\theta\theta} &= e_{\phi\phi} = \frac{u_r}{r} = \frac{\varepsilon r_A^3}{r^3}, \\ e_{\theta\phi} &= e_{\phi r} = e_{r\theta} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (5.57)$$

各应力分量可以表示为（令 μ_A 表示母相的切变模量， λ_A 为母相的拉梅系数）

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{rr} &= (\lambda_A + 2\mu_A) \frac{\partial u_r}{\partial r} + 2\lambda_A \frac{u_r}{r} = -\frac{4\mu_A \varepsilon r_A^3}{r^3}, \\ \sigma_{\theta\theta} &= \sigma_{\phi\phi} = \lambda_A \frac{\partial u_r}{\partial r} + 2(\lambda_A + \mu_A) \frac{u_r}{r} = \frac{2\mu_A \varepsilon r_A^3}{r^3}, \\ \sigma_{\theta\phi} &= \sigma_{\phi r} = \sigma_{r\theta} = 0, \end{aligned} \right\} \quad (5.58)$$

只剩下 ε 尚待确定。

式 (5.56) 中所表示的球体内的 u_r 值是相对于填入空洞的原始状态而言。事实上，球体在填入之前，需将其半径从 $(1 + \delta)r_A$ 压缩到 r_A 。正确地计算位移应相对于球体未形变的原始状态，这样， u_r 应改书为

$$u_r = (\varepsilon - \delta)r, \quad (r < r_A). \quad (5.59)$$

球体内部具有均匀的应变，即

$$e_{rr} = e_{\theta\theta} = e_{\phi\phi} = \varepsilon - \delta, \quad (r < r_A). \quad (5.60)$$

球体的膨胀率为

$$\Delta_B = 3(\varepsilon - \delta). \quad (5.61)$$

球体内部的应力是均匀的，压强为

$$p = 3(\delta - \varepsilon)/\chi_B, \quad (5.62)$$

这里的 χ_B 为纯 B 组元材料的压缩系数。当然利用大块材料的弹性模量来表征单个原子的弹性性质只是一种权宜的做法，缺乏坚实的理论依据。

由于母相与填入的球体处于弹性平衡状态，因而要求界面上正应力是连续的，即

$$-p = (\sigma_{rr})_{r=r_A}, \quad (5.63)$$

由此可得

$$3(\delta - \varepsilon) = 4\mu_A\chi_B,$$

从而定出 ε 与 δ 的比值为

$$c = \frac{\varepsilon}{\delta} = \frac{3}{3 + 4\mu_A\chi_B}. \quad (5.64)$$

从上式可以看出,一般地 $|\varepsilon| < |\delta|$, 只有当 B 原子为不可压缩的, 即 $\chi_B = 0$, 方始 $\varepsilon = \delta$.

单个溶质原子的畸变能储藏在整个应力场内, 也可以分为球体内、外两部分来计算. 在填入的球体内, 能量密度等于 $(1/2)p\Delta_B$, 且是均匀的, 只需乘以原子体积 v_A , 即得

$$w_B = (9/2)v_A(c-1)^2\delta/\chi_B = 6v_A\mu_A c(1-c)\delta^2. \quad (5.65)$$

在母相中的能量密度的分布是不均匀的, 可用积分式求出

$$\begin{aligned} w_B &= \frac{1}{2} \int_{r_A}^{\infty} (\sigma_{rr}e_{rr} + \sigma_{\theta\theta}e_{\theta\theta} + \sigma_{\phi\phi}e_{\phi\phi}) 4\pi r^2 dr \\ &= 8\pi\mu_A r_A^3 \delta^2 = 6v_A c^2 \delta^2 \end{aligned} \quad (5.66)$$

在计算式 (5.64), (5.65) 时, 球体半径大小这一参数选为 r_A , 有一定的任意性. 也可选为 $(1+\varepsilon)r_A$ 或 $(1+\delta)r_A$, 具体的表示式略有不同, 实质上的差别不大. 单个溶质原子弹性自能的表示式 (考虑到 $\delta = \Delta v_{AB}/3v_A$) 为

$$w_s = w_A + w_B = 6v_A\mu_A c\delta^2 = 2\mu_A(\Delta v_{AB})^2/3v_A. \quad (5.67)$$

下面来探讨一对溶质原子之间的弹性交互作用. 在无限大的介质中, 根据式 (5.54) 可知一个溶质原子在母相中所产生的应变场中膨胀率处处为零, 即径向所产生的压缩为切向的膨胀所抵销

$$\Delta_A = e_{rr} + e_{\theta\theta} + e_{\phi\phi} = 0. \quad (5.68)$$

如果按空洞填球的方式再在母相中引入一个溶质原子, 所需的能量仍为 w_s , 这意味着在无限大的母相中, 一对溶质原子之间不存在弹性相互作用.

至于溶质原子填入后所引起的体积变化, 这也不难估算出来. 由于 $\Delta_A = 0$, 母相内将不会产生任何体积变化, 因而体积变化可以归结为空洞体积的扩大, 即

$$\Delta v^{\infty} = 4\pi s r_A^3 = 4\pi c \delta r_A^3 = c \Delta v_{AB} \quad (5.69)$$

这是无限大介质中的结果,等于原始 B, A 间的体积差乘上 c 这一因子。

实际的固溶体总是有周界的,不可能是无限大的。当存在周界时,上述的某些结论就需要修正了。为简便计算,设想母相为一半径 $R (R \gg r_A)$ 的球体,球体中心处有一个 B 原子。弹性力学的边界条件要求大球表面的正应力处处为零。因而除式 (5.58) 中 $(\sigma_{rr})_{r=R}$ 外,必然存在有将它完全抵销的象应力。在象应力的作用下,大球作均匀的膨胀(这里我们忽略由于 B 原子弹性常数有差异所造成的微小干扰),其膨胀率为

$$\Delta_A = 4 \mu_A \chi_A c \delta r_A^3 / R^3, \quad (5.70)$$

因而整个大球体的体积增加为

$$\Delta v' = \left(\frac{16}{3}\right) \pi \mu_A \chi_A c \delta r_A^3 = \left(\frac{4 \mu_A \chi_A}{3}\right) \Delta v^{\infty}, \quad (5.71)$$

因而在有限介质中溶质原子的体积增加应加上象应力引起的附加项,即

$$\Delta v = \Delta v^{\infty} + \Delta v' = \frac{c}{c'} \Delta v_{AB}, \quad (5.72)$$

这里的

$$c' = \frac{3}{3 + 4 \mu_A \chi_A}. \quad (5.73)$$

如果溶质与母相具有相同的压缩系数,则 $c = c'$, 而 $\Delta v = \Delta v_{AB}$ 。上式的结果虽然是就球形这一特例所算出的,但具有普遍意义。厄谢拜 (J. D. Eshelby) 证明了式 (5.72) 所表示的体积变化是对任意外形的物体都能成立的^[92]。

如果母相中溶入 Nx 个 B 原子,而且溶质原子的分布相当均匀,就会产生均匀的膨胀

$$\Delta = \frac{Nx \Delta v}{N v_A} = \frac{x \left(\frac{c}{c'}\right) \Delta v_{AB}}{v_A} = x \left(\frac{3c}{c'}\right) \delta, \quad (5.74)$$

这样表征溶质原子的错配度参量 δ 或 $e(=c\delta)$, 即可根据晶体的点阵参数 a 随成分 x 变化的关系来定出

$$\lim_{x \rightarrow 0} \frac{1}{a} \frac{\partial a}{\partial x} = \left(\frac{e}{c'} \right) \delta. \quad (5.75)$$

表面的存在, 导致 $\Delta_A \neq 0$. 如果再引入一个溶质原子所需的能量将低于式 (5.67) 所表示的 w_s . 一对溶质原子间的相互作用能 w_i 相当于象应力对引入溶质原子所产生的体积变化 Δv 所作的功

$$w_i = - \frac{\Delta v^i}{N v_A \chi_A} \cdot \Delta v. \quad (5.76)$$

值得注意的是, 这样的相互作用和溶质原子间的距离无关的. 尽管一对原子间的 w_i 值很小, 不足与 w_s 抗衡. 但随着溶质原子数目增大, 象应力是可以叠加起来的, 相互作用的原子数不受到距离的限制, 因而, 式 (5.76) 中的 $(1/N)$ 因子用 x 来取代, w_i 的值不再能忽略不计了. 以上的讨论说明了表面引起的象应力在合金弹性理论中的重要性, 不容忽视.

§ 5.6 错配球模型的应用

利用上节中的结果, 可以说明合金的一些问题.

(a) 费伽定律及其偏差 在 § 4.1 中我们已经讨论过固溶体的点阵参数与成分的关系, 不难根据上节中的结果来进行解释. 考虑 N 个原子构成的固溶体, B 原子成分为 x . 这样, 平均的原子体积

$$\bar{v} = v_A + x \Delta v. \quad (5.77)$$

用式 (5.72) 所表示的 Δv 代入上式, 可得

$$\bar{v} = (1-x)v_A + xv_B + x \left(\frac{e}{c'} - 1 \right) (v_B - v_A), \quad (5.78)$$

因此, 原子半径的平均值可以有类似的表示式

$$\bar{r} = (1-x)r_A + xr_B + x \left(\frac{e}{c'} - 1 \right) (r_B - r_A). \quad (5.79)$$

如果 $\chi_A = \chi_B$, 即 $c/c' = 1$, 上式可简化为

$$\bar{r} = (1-x)r_A + xr_B = \left(1 + \frac{\partial r}{\partial x}\right) v_A, \quad (5.80)$$

这就是点阵参数随成分作线性变化的费伽定律。而式(5.79)中最后一项的系数 $P = (c/c' - 1)(r_B - r_A)$ 的正负决定了偏差值的正负。关于连续互溶的固溶体的观测结果在定性上和这个预测相符。例如 AuPt 是遵循费伽定律的 ($\chi_A = \chi_B$); 而 AgPd 显示正的偏差 ($P > 0$); CuPd 则显示负的偏差 ($P < 0$)。

(b) 固溶体的畸变能 固溶体中溶质原子的畸变能包括两部分: 一部分是弹性自能, 可以根据式(5.67)计算; 另一部分是溶质原子间的弹性相互作用能, 在成分为 x 时, 一个溶质原子与其他溶质原子的相互作用能为 (用 x 取代式(5.76)的 $1/N$):

$$w_i = - \frac{x \Delta v^i \Delta v}{\chi_A v_A} = - 2 w_s \left(\frac{c}{c'} \right) x, \quad (5.81)$$

这样, 成分变化 δx , 净能量变化为

$$\delta w = w_s \left[1 - 2 \left(\frac{c}{c'} \right) x \right] \delta x, \quad (5.82)$$

因此

$$\begin{aligned} w(x) &= \int_0^x w_s \left[1 - 2 \left(\frac{c}{c'} \right) x \right] dx \\ &= w_s x \left(1 - \frac{c}{c'} x \right). \end{aligned} \quad (5.83)$$

如果固溶体中的原子间化学相互作用不大, 溶解能中畸变能就占主导地位, 再考虑组态熵的贡献, 自由能可表示为

$$\begin{aligned} F &= w_s x \left(1 - \frac{c}{c'} x \right) \\ &\quad + kT [x \ln x + (1-x) \ln (1-x)]. \end{aligned} \quad (5.84)$$

可以看出, 除了 (c/c') 这一因子外, 自由能的表达式和规则固溶体相似 (参看 §3.8), 这也说明原子尺寸差异所引起的畸变能也能导致脱溶分解。但是畸变能不能简单地看为内能, 由于弹性常数是随温度变化的, 因而 w 也是随温度变化的, 引入了附加的熵项

$$S_s = - \frac{\partial \omega}{\partial T}, \quad (5.85)$$

而决定 ω 随温度变化的主要项是 $\partial \mu / \partial T$, 恒为负值的, 所以按照弹性理论, S_s 恒具正值. AuNi 合金具有大的尺寸因素, 将其 ω 与 S 的观测值与理论估计对照, 获得了大体满意的结果. 对于一系列的二元合金溶解限数据的分析也表明 S_s 为正值, 符合弹性理论的估计^[84].

(c) 尺寸因素规律 由于弹性模型本身的限制, 上面一些方程只是对稀固溶体有效的. 也有一些人尝试将弹性理论推广到高浓度的固溶体中去, 设想在一平均点阵上的坐位分别由正或负的应变中心所占据. 这类理论比较复杂, 这里就不去介绍了, 最简单的推广是根据式 (5.84), 如果两组元弹性系数差别不大, 则富 A 的固溶体将和富 B 的有几乎相同的表示式. 作为一级近似, 不妨取弹性系数的平均值代入, 将式 (5.84) 应用于中间的浓度区域. 按规则固溶体理论, 溶解限曲线是钟形的, 其临界温度等于

$$T_k = \frac{\omega}{2k} = 3c\bar{\sigma}\bar{\nu}\bar{\mu}/k. \quad (5.86)$$

如果 T_k 低于固相线温度 T_s , 合金就可以形成连续的固溶体, 这就要求

$$\delta < (kT_s/3\bar{c}\bar{\sigma}\bar{\mu})^{1/2}. \quad (5.87)$$

用合理的估计值代入上式, 即可求出 $\delta < 0.15$, 和休谟-饶塞里所总结出的尺寸因素的经验规律相同(参看 §4.2). 鉴于上述的推导中包含了将弹性理论外推到较高浓度范围的固溶体, 这样做不是无可非议的, 因而理论与经验规律表观上相符, 也可能由于巧合.

(d) 黄昆漫散射 (Huang diffuse scattering) 黄昆曾经细致地研究过稀固溶体中原子尺寸差异所引起的 X 射线衍射效应的理论^[85]. 一级衍射效应表现为谱线(或斑点)随成分而变化, 证实了点阵参数决定于原子的平均半径这一结论. 此外, 还存在二级衍射效应, 表现为布喇格衍射积分强度的减弱以及邻近衍射斑点的漫散射. 这种漫散射后来得到实验的证实, 被称为黄昆漫散射. 下

面对此作一简略的讨论。

稀固溶体中晶格上的某一原子由于畸变场的影响偏离了原来的位置,它的位矢即由 \mathbf{r}_m 变为 $\mathbf{r}_m + \mathbf{u}_m$ 。由于原子位移所引起的漫散射强度可以表示为 (\mathbf{k} 为散射矢量)

$$I(\mathbf{k}) = \left| \sum_m f_m(\mathbf{k}) \exp[i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_m + \mathbf{u}_m)] - \sum_m f_m(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_m) \right|^2 \quad (5.88)$$

由于 \mathbf{u} 值不大,可取近似

$$\exp i\mathbf{k} \cdot \mathbf{u} \simeq 1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{u}, \quad (5.89)$$

式 (5.88) 可约化为

$$I(\mathbf{k}) = \left| i f(\mathbf{k}) \mathbf{k} \cdot \left(\sum_m \mathbf{u}_m \exp i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_m \right) \right|^2 \quad (5.90)$$

上式中的叠加式正好为 \mathbf{u}_m 的傅里叶变换

$$\tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{k}) = \sum_m \mathbf{u}_m \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_m), \quad (5.91)$$

这样

$$I = f^2(\mathbf{k}) |\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{k})|^2. \quad (5.92)$$

按照错配球模型,远程的位移场为

$$\tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{r} \rightarrow \infty) \sim \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\mathbf{r}}{r}, \quad (5.93)$$

而其傅里叶变换可求出为

$$\tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{g} \rightarrow 0) \sim \frac{1}{g} \cdot \frac{\mathbf{g}}{g}, \quad (5.94)$$

这里 \mathbf{g} 为从倒格点出发的矢量。可以看出, \mathbf{u} 与 $\tilde{\mathbf{u}}$ 都具有球形对称性 (见图 5.8)。漫散射强度决取于 $\mathbf{k} \cdot \tilde{\mathbf{u}}$ 。在通过倒格点而与倒格矢垂直的平面上, $\mathbf{k} \perp \mathbf{g}$, 所以漫散射强度为零;而在沿着倒格矢量所确定的直线上,则 $\mathbf{k} \parallel \mathbf{g}$, 强度最大。因此,漫散射的等强度曲线即为倒格点上两个相切的球面。这样,可以通过探测倒空间中漫散射强度的分布来求出溶质原子周围位移场的情况。

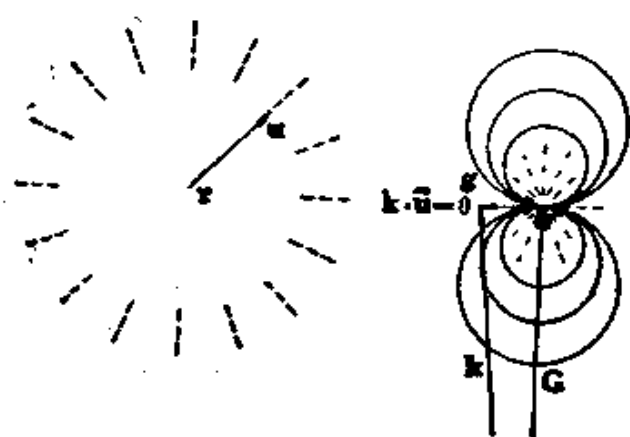


图 5.8 正空间中的位移场 $u(\mathbf{r})$ 和倒空间的 $\tilde{u}(\mathbf{k})$ 及漫散射的等强度曲线。

§ 5.7 弹性偶极子模型

溶质原子的畸变不一定具有球形对称性。体心立方金属中的填隙溶质原子(例如 α 铁中的碳原子)就是一个突出的例子。若填隙溶质原子处于八面体间隙,即坐标为 $\langle 001/2 \rangle$ 或 $\langle 1/21/20 \rangle$ 型的位置(参看 §4.4),将产生四方对称性的畸变,而其四方轴,随了原子位置的不同,可以有三种不同的取向(沿 x, y 或 z 轴)(参看图 5.9)。畸变的四方性产生很显著的效应,不容忽视。在这种情形, § 5.5 中模拟溶质原子的错配球模型显然就不合适了。应该采用

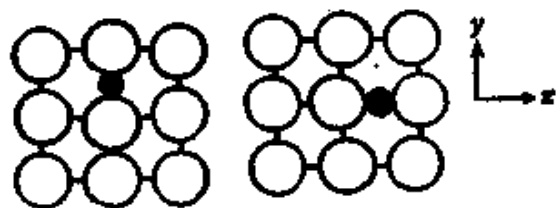


图 5.9 体心立方晶体中的填隙溶质原子。

克隆纳 (E. Kröner) 所提出的弹性偶极子模型^[86]。

我们设想在无限大的连续弹性介质中挖出一沿直角坐标轴的方形小孔,边长为 $\Delta x, \Delta y, \Delta z$,用外力迫使垂直于 x 轴的一对孔壁作相对位移 b_x (位移正负的惯例约定为拉开时是正,靠拢时则是负);类似地也会另外两对孔壁分别作位移 b_y 及 b_z 。然后在小孔中填满与母相弹性常数相同而处于均匀应变状态的材料,令其应

变正好等于 $e_{xx} = b_x/\Delta x$, $e_{yy} = b_y/\Delta y$, $e_{zz} = b_z/\Delta z$, 其余为零, 从而满足界壁上设定的位移边界条件。这样, 外力撤去后, 界壁位置可以保持不变, 而在界壁上的整个介质中分布有不均匀的应变场, 其情况应取决于孔内介质的均匀应变 (或界壁的位移)。我们即可以用此应变分量与小孔体积的乘积作为表征溶质原子的错配参量, 即 $e_{xx}\Delta x\Delta y\Delta z = b_x\Delta y\Delta z$, $e_{yy}\Delta x\Delta y\Delta z = b_y\Delta x\Delta z$, $e_{zz}\Delta x\Delta y\Delta z = b_z\Delta x\Delta y$ 。事实上, 方孔的尺寸是无关紧要的, 对远程应力场毫无影响, 只要错配参量保持一定值就行。因此, 可以设想方孔尺寸趋于无限小, 而位移 b_i 与有向面积 ΔS_i 的乘积仍保持有限值。我们可以定义位移偶极矩张量为位移与有向面积的并矢积

$$Q_{ij} = \lim_{\substack{\Delta S_i \rightarrow 0 \\ b_j \rightarrow \infty}} b_j \Delta S_i = \lim_{\Delta \sigma \rightarrow 0} e_{ij} \Delta v \quad (5.95)$$

用以描述溶质原子的偶极矩分量只有三个对角 ($i=j$) 的分量 Q_{11} , Q_{22} , Q_{33} 不为零。和错配球模型相比, 错配度参量的数目增多了, 有利于更加如实地模拟溶质原子所引起的弹性畸变, 特别是非球形对称的畸变。但如果 $Q_{11} = Q_{22} = Q_{33}$, 就回复到球形对称应变场。这里没有顾及溶质原子与母相在弹性常数上的差异, 以后可引入感生偶极子的概念予以处理。

在方孔的界壁上分布有应力, 应力与界壁面积的乘积即等于作用力, $f_x = \sigma_{xx}\Delta y\Delta z$ 。方孔对母相作用的力实际是三对偶力 (即大小相等, 方向相反, 作用点略有差异的一对力), 其偶极矩可以用作用力和作用点间距的乘积来表示。设想方孔的尺寸趋于无限小, 可以定义力偶极矩张量

$$P_{ij} = \lim_{\substack{\Delta x \rightarrow 0 \\ f_j \rightarrow \infty}} \Delta x f_j, \quad (5.96)$$

显然也只有对角分量不为零。由于弹性场中应力与应变之间存在胡克定律的关系, 在方孔界壁上 $\sigma_{ij} = \sum_{kl} c_{ijkl} e_{kl}$, 所以

$$P_{ij} = \sum_{kl} c_{ijkl} Q_{kl}, \quad (5.97)$$

这里的 c_{ijkl} 为弹性常数。

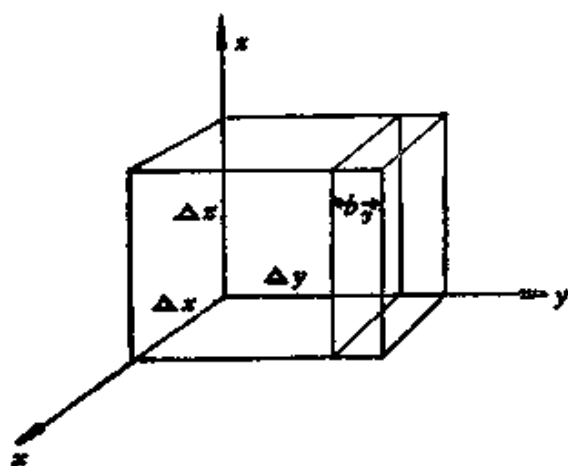


图 5.10 定义弹性偶极子的偶极矩的示意图。

弹性偶极子既可以用位移偶极矩也可以用力偶矩来描述。两种描述是等效的，可以利用式 (5.97) 来转换。

弹性偶极子与应力场之间有双重的关系：一方面偶极子可以激发应力场；另一方面当偶极子处于外加力或其他缺陷所产生的应力场中时，会感受作用力，因而具有势能。后一问题比较简单，因此就先来讨论。

设想在介质中应力为 σ_{ij} ，应变为 e_{ij} 的一点上从无到有形成一个偶极子。在形成偶极子的过程中， σ_{ij} 会对孔壁 ΔS_i 位移 Δx_i 作功 $\sigma_{ij} \Delta S_i \Delta x_i$ ，应力场对偶极子作功的负值就等于偶极子的势能。因此，偶极子势能的一般表达式为

$$U = - \sum_{ij} Q_{ij} \sigma_{ij}. \quad (5.98)$$

再利用式 (5.97) 转换可得另一表达式

$$U = - \sum_{ij} P_{ij} e_{ij}, \quad (5.99)$$

而偶极子所受的作用力为

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &= - \text{grad } U = \text{grad} \left(\sum_{ij} Q_{ij} \sigma_{ij} \right) \\ &= \text{grad} \left(\sum_{ij} P_{ij} e_{ij} \right). \end{aligned} \quad (5.100)$$

这些表示式和静电场中电偶极子的或静磁场中磁偶极子的都很相

似。可以类推,在应力场作用下弹性偶极子也会有取向效应;而且在不均匀的应力场中会受到作用力,其方向指向场强绝对值大的地方。

下面讨论偶极子激发应力场的问题。设想在无限大各向同性均匀的介质中有单一的弹性偶极子,可即选择坐标原点于偶极子正力的作用点。我们可以应用弹性力学的现成结果(可参看附录7-III),即作用于坐标原点的点力 $\mathbf{f}(f_x, f_y, f_z)$ 的位移场为

$$\mathbf{u} = A \frac{\mathbf{f}}{r} + B \frac{\mathbf{f} \cdot \mathbf{r}}{r^3} \mathbf{r}, \quad (5.101)$$

此处的

$$A = \frac{3-4\nu}{16\pi\mu(1-\nu)}, \quad B = \frac{1}{16\pi\mu(1-\nu)}. \quad (5.102)$$

偶极子相当于三对偶力: f_x, f_y, f_z 作用于原点,而 $-f_x$ 作用于 $(-h, 0, 0)$ 点, $-f_y$ 作用于 $(0, -h, 0)$ 点, $-f_z$ 作用于 $(0, 0, -h)$ 点。由于 $x, y, z \gg h$, 可以将偏离原点作用的点力在 $\mathbf{r}(x, y, z)$ 处的位移展开成泰勒级数,保留到一次项。这样,偶极子在 \mathbf{r} 点的位移场可表示为

$$\begin{aligned} \mathbf{u} = & - \left(hf_x \frac{\partial u_1}{\partial x} + hf_y \frac{\partial u_1}{\partial y} + hf_z \frac{\partial u_1}{\partial z} \right) \mathbf{i} \\ & - \left(hf_x \frac{\partial v_1}{\partial x} + hf_y \frac{\partial v_1}{\partial y} + hf_z \frac{\partial v_1}{\partial z} \right) \mathbf{j} \\ & - \left(hf_x \frac{\partial w_1}{\partial x} + hf_y \frac{\partial w_1}{\partial y} + hf_z \frac{\partial w_1}{\partial z} \right) \mathbf{k}, \end{aligned} \quad (5.103)$$

其中 u_1, v_1, w_1 分别表示 f_x 在 \mathbf{r} 点产生的沿 x, y, z 三个方向的位移分量,其余可以类推。令 $P_{11} = hf_x, P_{12} = hf_y, P_{13} = hf_z$ 即可求出 $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ 的 x 分量为

$$\begin{aligned} u = & P_{11} \left(A \frac{x}{r^3} - 2B \frac{x}{r^3} + 3B \frac{x^3}{r^5} \right) + P_{12} \left(-B \frac{x}{r^3} + 3B \frac{xy^2}{r^5} \right) \\ & + P_{13} \left(-B \frac{x}{r^3} + 3B \frac{xz^2}{r^5} \right). \end{aligned} \quad (5.104)$$

另外两个位移分量 v, w 可由上式作相应的轮换而得。有了位移

场,就不难计算出应变场和应力。式子比较烦复,这里就不一一写出了。如果 $P = P_{11} = P_{22} = P_{33}$, 位移场就过渡到球形对称的形式

$$u = \frac{P}{4\pi(\lambda + 2\mu)} \cdot \frac{r}{r^3}, \quad (5.105)$$

这和 §5.5 中的结果相符,系数之略有差异是由于内界面边界条件不尽相同所引起的。

在一般情形下,各 P_{ii} 不相等,位移场就偏离球形对称,如果 $P_{11} = P_{22} \neq P_{33}$, 则具有四方对称性,四方轴沿着 z 轴。从式 (5.105) 可以看出, u 的值是随 r^{-3} 而衰减的;相应地应变和应力就是随 r^{-3} 而衰减的。和球面对称的情况不同,在无限大介质中,溶质原子间存在着弹性相互作用;而两个弹性偶极子的弹性相互作用能也是与距离的三次方成反比的。

§ 5.8 弹性偶极子模型的应用

众所周知,电偶极子与磁偶极子在电介质和磁介质问题中扮演了极其重要的角色。弹性偶极子的概念的引入较迟,理论尚在发展之中,但也已在合金理论和晶体缺陷理论中有了不少应用:一方面,它使某些原已理解的问题的物理本质更加清楚地显示出来,便于进一步在理论上予以推广,内耗的斯诺克峰 (Snoek peak) 就是一个例子^[67];另一方面,也开拓一些新的领域,如填隙式固溶体的有序-无序转变问题。

(a) 偶极矩的测定 如果介质中包含有大量的偶极子,每一个偶极子具有力偶极矩 P_{ij} 。现在体积 V 中具有 N 个偶极子。定义介质的力偶极矩密度 p_{ij} ,

$$\iiint_V p_{ij} dV = p_{ij}V = NP_{ij}. \quad (5.106)$$

类似地可以定义位移偶极矩密度 q_{ij} 。大量溶质原子的引入会造成介质整体的膨胀,可以视为各个偶极子所贡献的总和。这样不妨忽略微观尺度上应变的起伏,而引入平均的整体应变张量 ϵ_{ij}^0 , 应该存在如下的关系:

$$\left. \begin{aligned} \bar{\sigma}_{ij}^t &= q_{ij}, \\ p_{ij} &= \sum c_{ijkl} \bar{\sigma}_{kl}^t, \end{aligned} \right\} \quad (5.107)$$

而晶体的整体平均应变, 可以根据 X 射线点阵参数的测量求出。上面讲过, 在体心立结构的 α 铁中碳原子将可能处在三种不同的位置(畸变的四方轴分别沿了 x, y, z 轴)上。在不受外力情况的平衡状态下, 三种位置上分布的原子数(单位体积)应该相同, 都等于总数的三分之一, 即

$$n_x = n_y = n_z = n/3, \quad (5.108)$$

这样, 畸变的各向异性被平均掉了。点阵参数的测量显示出均匀的膨胀, 只能定出偶极矩的平均值, 含碳的马氏体具有四方结构, 而且其轴比 c/a 随着碳含量的增大而增长。一个合理的设想就是认为在马氏体中所有的碳原子都是处在一种位置上(例如, 使 z 轴膨胀的位置)。在含碳量为 1% (重量比) 的马氏体钢中(对应于 $V/N = 2.58 \times 10^{22}$ 厘米³)测出了点阵参数 c 为 2.96 埃, 轴比 c/a 等于 1.04 (纯铁中 $c/a = 1$, $a = 2.86$ 埃)。这意味着, $\bar{\sigma}_{33} = 0.035$, $\bar{\sigma}_{11} = \bar{\sigma}_{22} = -0.0048$, 而 $c_{1133} = 2.37 \times 10^{12}$ 达因/厘米², $c_{1111} = c_{1122} = 1.4 \times 10^{12}$ 达因/厘米²。这样, 就定出了碳原子在铁中的力偶极矩为

$$P_{33} = 11.2 \text{ eV}, \quad P_{11} = P_{22} = 4.6 \text{ eV}. \quad (5.109)$$

值得注意的是, 偶极矩的值竟高达 10 eV 的量级, 说明效应是相当可观的。偶极矩的值也可以用刚球模型根据晶体结构来估计。

(b) 顺弹性 (parelasticity) 将弹性偶极子和电(或磁)偶极子作类比是很有启发性的, 可以帮助我们理解介质的弹性行为。在电场中, 电介质的极化存在有两种不同的机制: 其一是分子本身具有极性, 保有永久性的偶极矩, 极化无非是偶极子顺向排列的结果; 其二是分子本身是非极性的, 原来没有偶极矩, 电场感生了偶极矩, 电场撤去, 偶极矩随即消失。与此相应的有两种弹性介质: 一种被称为顺弹性介质, 存在有永久性的弹性偶极子; 另一类被称为逆弹性 (dielascity) 介质, 处于应变场中才有感生的偶极子。当然, 也可能有些介质兼具顺弹性和逆弹性。

斯诺克效应就是非球对称顺弹性的一个例子^[70]。在不受外力作用时,碳原子在 α 铁中三种间隙位置上具有相同的能量(碳原子浓度甚低,可以不考虑不同偶极子之间的相互作用)。因而可以将三种位置视为处于同一能级。热无序的作用将使 x, y, z 三种位置上的被占几率相同,这是一种动态的平衡,原子在不同位置之间不断在作跃迁。按照时率过程的理论,原子的跃迁几率可以表示为 $\nu \exp(-H/kT)$ 的形式, ν 为与原子振动频率有关的因子, H 跃迁过程所翻越的势垒高度,令 Γ_{yz}^0 表示从 y 位置到 z 位置的跃迁几率。在无应力作用的情况下,所有的跃迁几率都相等,即

$$\Gamma_{yz}^0 = \Gamma_{zx}^0 = \Gamma_{xy}^0 = \Gamma_{xx}^0 = \nu \exp(-H/kT). \quad (5.110)$$

在这种情况下,虽然偶极子的偶极矩是各向异性的,但其轴向均匀分布在 x, y, z 三个方向上,平均的偶极矩仍为零。如果沿 z 轴加一张力,将导致能级的分裂, z 位置上溶质原子的能量将低于其他两种位置上的。这样,就引起了溶质原子的重新分布,从本质上来看,也可以说弹性偶极子在应变场作用下改变了取向,当然偶极子取向的转变是通过原子在间隙位置间的跃迁而实现的。在外力作用下偶极子的分布达到新的平衡状态。此时, z 位置的原子数 n_z 将大于平均值 $n/3$ 。引入序参量 s 来描述原子的分布,即

$$s = n_z - \frac{n}{3}, \quad (5.111)$$

而

$$n_x + n_y + n_z = n. \quad (5.112)$$

在应力下所达到的新的平衡分布也应满足动态平衡的条件,即

$$\Gamma_{yz}n_y + \Gamma_{zx}n_x - (\Gamma_{xx} + \Gamma_{yy})n_x = 0, \quad (5.113)$$

这里的 Γ_{yz} 表示自 y 位置到 z 位置的跃迁几率,余可类推。

在外力作用下, x (或 y)位置和 z 位置产生了能量差 u ,促使 $x \rightarrow z$ 跃迁的势垒降低 $u/2$;同时使 $z \rightarrow x$ 跃迁的势垒升高 $u/2$ 。如果 $u/kT \ll 1$,可取近似

$$\begin{cases} \Gamma_{xz} = \Gamma_{yz} = \nu \exp[-(H - u/2)/kT] \\ \quad = \Gamma_0 \exp(u/2kT) \simeq \Gamma_0(1 + u/2kT), \end{cases} \quad (5.114)$$

$$\begin{cases} \Gamma_{xx} = \Gamma_{yy} = \nu \exp[-(H + u/2)kT] \\ = \Gamma_0 \exp(-u/2kT) \simeq \Gamma_0(1 - u/2kT). \end{cases} \quad (5.115)$$

代入式 (5.113), 取近似 $n_x u/kT \simeq nu/3kT$, 即得

$$s = n_x - \frac{n}{3} = (2/9) un/kT.$$

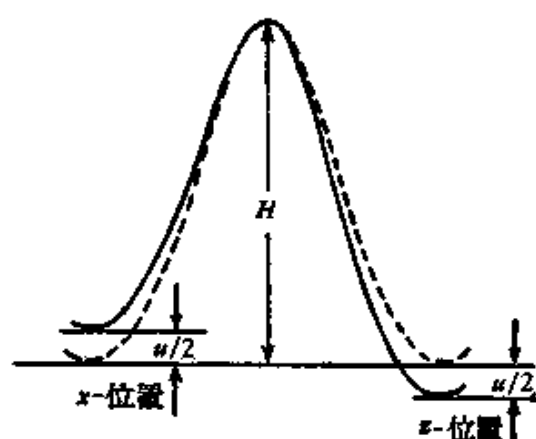


图 5.11 沿 x 轴有外应力作用下 x 位置与 z 位置间势垒的变化。

由于原子的重新分布引起了介质的弹性极化, 除了由于外加的应力外, 还存在偶极子取向引起的应力, 后者就等于偶极矩密度 P_{ij} , 所以有

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \sum_{kl} c_{ijkl}^0 e_{kl} + P_{ij} \\ &= \sum_{kl} c_{ijkl} e_{kl}, \end{aligned} \quad (5.116)$$

这里的 c_{ijkl}^0 为未加外力前介质的弹性系数, 而 c_{ijkl} 则为加外力以后, 介质极化以后的弹性系数, 即

$$P_{ij} = \sum (c_{ijkl} - c_{ijkl}^0) e_{kl} = \sum \alpha_{ijkl} e_{kl}, \quad (5.117)$$

这里 α_{ijkl} 为介质的极化系数。因此, 在恒定外力作用下, 由于偶极子取向效应将起附加伸张。所以加应力后弹性常数减小。这种顺弹性引起的弹性模量的亏损和在交变外力作用下溶质原子跃迁引起的附加应变落后于应力会造成内耗, 这些都可以从实验中观测出来。斯诺克首先用这个机制来解释含碳 α 铁中的内耗峰^[87]。这种内耗峰也在一系列体心立方结构的填隙式固溶体 (如 Fe-N, Ta-C, Ta-N Nb-N 等) 中出现, 对于理解填隙式固溶体的结构和性质相当重要。诺维克 (A. S. Nowick) 等应用弹性偶极子的概念, 细致地考虑晶体和偶极子的对称性, 得到了具有普遍意义的选择定则^[88]。

(c) 逆弹性 至于逆弹性的介质, 克隆纳考虑没有尺寸差异, 但是弹性模量不同的溶质原子所构成的替代式固溶体, 在这种情

况下,不加外力,原来并无偶极矩,偶极矩完全是外加应变场所感生的,这样

$$p_{ij} = nP^{ind} = n\sum \alpha_{ijkl}^{ind} e_{kl}^{ind}, \quad (5.118)$$

这里 e_{kl}^{ind} 为作用于偶极子的有效应变场,它并不等于外加的应变场。可以用处理电介质问题的洛伦兹球的方法来求出。即划出一球形区域,球外的所有偶极子都冻结起来,而球内的偶极子全部取走。这种情形下球体内部的场即为 e^{ind} 。对于各向同性的介质,克隆纳导出了由逆弹性引起的,体弹性模量 K 和切变模量的表示式^[86]

$$\frac{K - K_0}{\frac{2(1-2\nu_0)}{1-\nu_0}K + \frac{1+\nu_0}{1-\nu_0}K_0} K_0 = n\alpha_K/3, \quad (5.119)$$

$$\frac{\mu - \mu_0}{\frac{7-5\nu_0}{5(1-\nu_0)}\mu + \frac{2(4-5\nu_0)}{5(1-\nu_0)}\mu_0} \mu_0 = n\alpha_\mu/3, \quad (5.120)$$

脚标为零是原来介质的弹性系数。值得注意的是,很类似于电介质中的克劳修斯-莫索提 (Clausius-Mossotti) 公式。当浓度不大时,可简化为

$$K - K_0 = n\alpha_K \quad \mu - \mu_0 = n\alpha_\mu. \quad (5.121)$$

可以根据模性常数随成分变化的测量结果来推算原子极化系数。表 5.1 列出铜中溶入不同溶质原子的数据。 α_μ 大多为负值,而且数值在 1—10 eV 之间,和铁中碳原子的偶极矩同一量级。表明模量差异引起的效应不可忽视。

(d) 弹性偶极子相互作用形成的有序合金 既然有些介质中存在有永久性的弹性偶极子,而且偶极子之间有相当强的相互作用,因而可以设想,如果偶极子的浓度较高,在某一温度,偶极子间的相互作用克服热运动引起的无序,会产生无序到有序的转变。早在四十年代,曾纳就提出碳钢的马氏体相就是这一类型的有序结构^[89]。到六十年代弹性偶极子的概念重新提出来以后,这个问题又重新为人们所注意研究。电子显微镜观测表明,一些体心立方

表 5.1 溶质原子在铜基质中的切变极化系数

溶 质 原 子	77 K 的切变 极化系数 α_μ (单位为 eV)	300 K 的切变极化系数 α_μ (单位为 eV)
Al	-3.6	
As	-9.5	-9.0
Ga	-3.8	-2.4
Ge	-5.9	-4.3
In	-11.6	
Ni	+2.6	
Pd	-1.3	
Si	-4.1	
Sn	-11.8	
Zn	-1.9	-1.6
Pt	-1.6	

结构高浓度填隙式固溶体的确存在有序相和有序无序转变。而用弹性偶极子模型的理论研究也说明了弹性偶极子的相互作用确是形成这一类有序相的根源^[29,30]。但实际情况可能相当复杂,在有序相形成后还可能出现晶格不稳定,导致晶格的重组或脱溶分解。当然完全用弹性连续介质模型来处理这类问题,尚嫌不足。近程的相互作用需要采用点阵静力学的方法。

(c) 非球对称的黄昆漫散射^[31] 如果偶极子的位移场不是球形对称的,其傅里叶变换也就不是球形对称的,这样将使黄昆漫散射的零强度平面(参看 §5.6)不再和倒格矢垂直。各向异性的偶极子往往有不同的取向,因而实际观测到的漫散射强度包含有平均的效应,如果不同取向的偶极子所对应的无强度平面恰好重合,或者几个无强度平面相截于一直线,那么在平均后可仍然保留零强度面或出现一零强度线,对于低对称性的偶极子,平均的过程将导致零强度平面或直线完全消失,使各个方向都有散射。图 5.12 中给出了对称性不同的弹性偶极子和相应的漫散射的等强度曲面。说明了漫散射的强度分布是和偶极子的对称性密切相关的。这说明黄昆漫散射是探测偶极子对称性的有力手段,从而可以澄清点

缺陷的几何组态 (参看 §6.1)

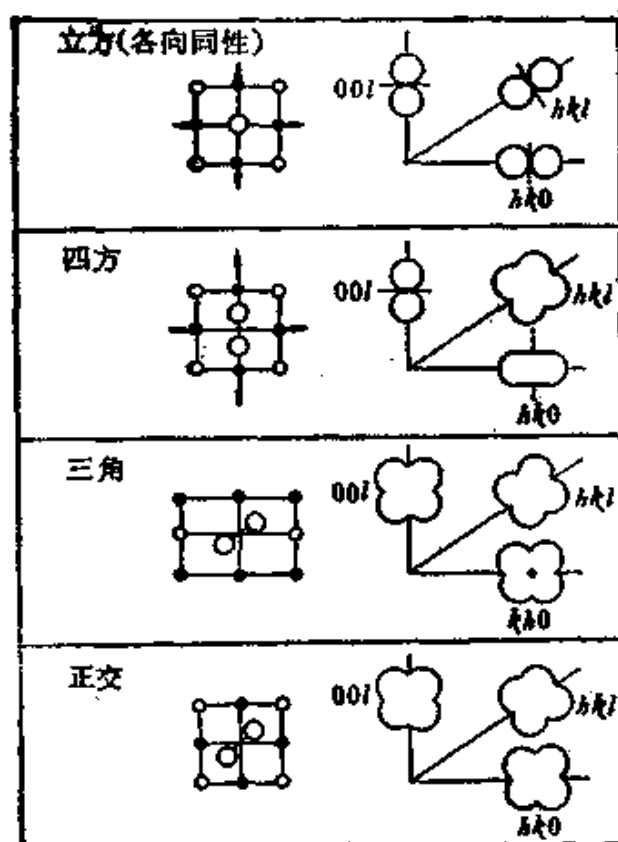


图 5.12 不同对称性的弹性偶极子的组态和相应倒空间中黄昆漫散射的等强度曲面。

III 电子理论

合金包括各组元原子在点阵座位上作完全有序排列的金属化合物和溶质原子在点阵座位上作无序排列的固溶体。§2.5 中所讨论的周期势场中的电子理论,原则上完全适用于有序合金的情况。对于 s, p 价电子的金属化合物,如 Cu, Zn, Au, Sn, Mg, In, Bi 等,采用近自由电子模型来描述其费密面的性质显然是合适的,而德哈斯-范阿耳芬效应的实验也证实这一点。在这种情况下,费密能与波矢分别等于

$$E_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m, \quad k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}, \quad (5.122)$$

这里的 n 为传导电子密度, 可以表示为

$$n = \frac{1}{\Omega_c} \sum_{i=1}^i Z_i, \quad (5.129)$$

这里的 Ω_c 为初基晶胞的体积, Z_i 为第 i 种原子的价电子数. 知道了晶体结构、点阵参数和晶胞中的价电子数, 我们也可以根据 §2.5 中所述的哈里森作图法来估计其费密面的形状, 以及按照常规的能带计算方法来求出有关其电子结构的其他信息. 当然, 随着晶体结构的复杂化, 晶胞中价电子数的增大, 将使费密面的几何形态变得复杂, 使能带计算极其繁复. 除了几何的复杂性外, 更加困难的问题在于近自由电子近似可能失效. 金属化合物中的键合方式不一定是纯粹的金属键, 可能混杂有共价键和离子键, 存在有电荷转移的现象, 也使能带计算中势的选择发生困难. 但是从原则上来看, 已经发展了一些较精确的能带计算方法, 能够处理涉及 d 带的有序合金问题, 这里就不细加讨论. 有关这方面的理论计算结果和实验资料, 可以从文献 [19] 中查到.

下面讨论无序合金的电子理论, 着重于物理概念定性的阐明. 因而对于物理本质了解得较清楚的稀固溶体理论作较详细的讨论, 而对于高浓度固溶体的电子理论, 由于数学过于烦复, 这里只能作简略的介绍.

§ 5.9 稀固溶体的电子屏蔽模型

设想溶质原子和溶剂原子的价数不同(其差值为 Z). 当溶质原子代换了溶剂原子, 就相当于一个干扰电荷 $-Ze$ (这里的 e 为电子电荷, 是负值). 当 $Z > 0$ 时, 干扰电荷具有正值, 它可以吸引导带中的电子到它周围来; 当 $Z < 0$ 时, 干扰电荷具有负值, 它将排斥导带中的电子. 因而每一溶质原子周围都被异号的电荷所包围, 屏蔽掉附加的干扰电场, 这就是电子屏蔽模型的基本物理图象. 关于这个问题的处理, 存在着两种不同的近似方法.

(a) 莫特的理论 莫特应用了半经典的费密-托马斯 (Permi-Thomas) 近似方法来处理合金的电子屏蔽模型^[93]. 设在 r 处的干

扰电势能为 V_p 。令 $\rho_0(E)$ 表示未受干扰时能量低于 E 的电荷密度,即

$$\rho_0(E) = e \int_0^E N(E) dE. \quad (5.124)$$

当干扰电势不很大时,其效应相当于使能态密度曲线升高 V_p ,但不改变曲线的形状(刚能带假设)。因而在干扰电势 V_p 作用下,能量低于 E 的电荷密度 $\rho(E)$ 应满足下列关系(参看图 5.13):

$$\rho(E) = \rho_0(E - V_p). \quad (5.125)$$

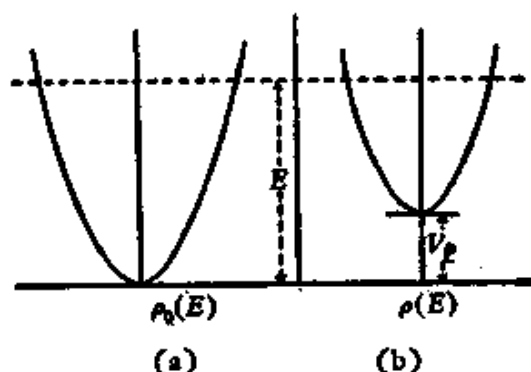


图 5.13 能量低于 E 的电荷密度。

(a) 未受干扰的晶体; (b) 受干扰的晶体(干扰势为负值)。

在平衡状态,金属中各点的费密能级 E_M 应该相等(否则将引起电子的流动)。这样一来,金属中各点的实际电荷密度 $\rho(E_M, r)$ 将随着 $V_p(r)$ 而变化。反过来,电荷密度也影响到 $V_p(r)$, 因此,计算电势或电荷分布是一个自洽场的问题。在平衡状态下, ρ 与 V_p 应满足静电学的泊松 (Poisson) 方程:

$$\begin{aligned} \nabla^2 V_p &= -4\pi e [\rho(E_M) - \rho_0(E_M)] \\ &= -4\pi e [\rho_0(E_M - V_p) - \rho_0(E_M)]. \end{aligned} \quad (5.126)$$

在 V_p 不大的情形,可以采用线性近似

$$\nabla^2 V_p \simeq 4\pi e \left(\frac{d\rho}{dE} \right)_{E_M} V_p. \quad (5.127)$$

根据式 (5.124), 可以求出

$$\left(\frac{d\rho}{dE} \right)_{E_M} = e N(E_M). \quad (5.128)$$

对于稀固溶体, V_p 应满足下列的边界条件: