

$$\begin{aligned}\gamma' &= \frac{\gamma}{N} - \frac{(z - z_1)\phi}{2} \\ &= \frac{z_1\phi x(1-x)}{2} + kT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)], \quad (8.33)\end{aligned}$$

将 γ' 对 x 作图, 令参量

$$\alpha = \frac{z_1\phi}{2kT} = \frac{L}{kT} \left(\frac{z_1}{z} \right), \quad (8.34)$$

这里 $L = \frac{z\phi}{2}$. 取不同的数值, 结果如图 8.15 所示, 可以看出, 当

$\alpha > 2$ 时, 表面能曲线有两个极小值, 接近于 $x = 0$ 及 $x = 1$ 处; 当 $\alpha < 2$ 时, 则只有一个极小值, 位于 $x = 0.5$ 处. 杰克森用以解释晶体生长表面的形貌: 平衡态的 x 值接近于 0 或小于 0 时, 相当于光滑的表面, 只有少量的附加原子或表面空位; 平衡态的 x 值为 0.5, 则表面上坐位一半被占, 一半空缺, 而且是杂乱地分布着, 相当于粗糙表面. 粗糙和光滑的表面不仅在形貌上有差异, 而

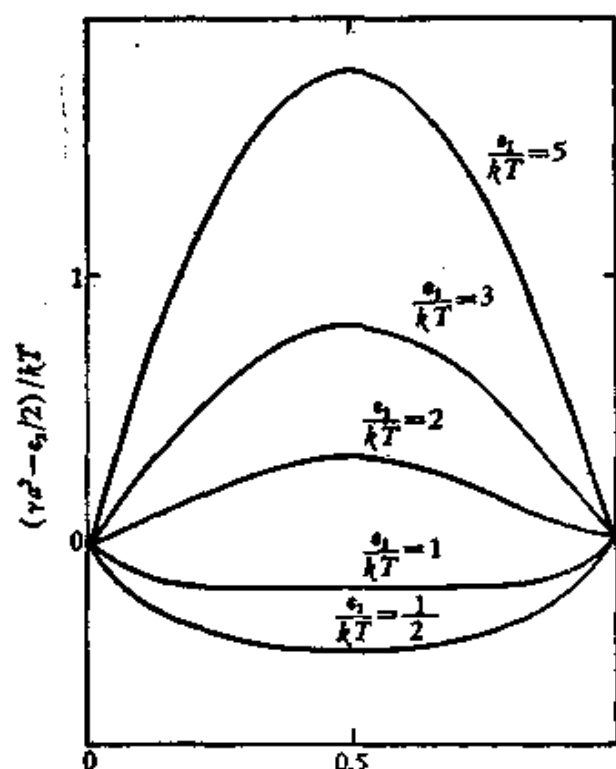


图 8.15 表面自由能对座位被占分数的作图(平均场近似).

且在它们的生长动力学上也迥然不同。杰克森还将上述的处理蒸汽-晶体界面的结果引伸到熔体-晶体界面上, 差别仅在于对 ϕ 的理解略有不同而已: 在前一种情况, $z\phi/2 = L$, L 应理解为晶体中一个原子的升华热; 在后一种情况中, 则为熔化热。在晶体生长时 $T \simeq T_E$, 即两相的平衡温度。控制表面光滑与否的参数 α 等于两项的乘积: 一项为 L/kT_E , 即等于相变熵 $\Delta S/k$; 另一项为 z_1/z , 决定于晶体结构和界面的取向。在熔体生长中, 由于材料性质的不同, 使界面的形貌产生差异:

(1) 熔化熵甚低的材料, $\alpha < 2$, 呈现粗糙界面, 金属与合金属这一类, 也包括一些化合物, 如 CBr_4 。

(2) 熔化熵中等的材料, 但 $\alpha > 2$, 其界面是否光滑, 这和晶面取向有关。较密排的面取向因子 z_1/z 较高, 可能是光滑的, 半导体和氢化物晶体属这一类。

(3) 熔化熵甚高的材料, 如水杨酸、苯脂酸等有机晶体属之, 总观测到小面式的生长形貌。

至于汽相生长, 由于相变熵较大, 即使是金属和合金, 通常都形成光滑的生长界面。但是 α 参量也和温度有关, 对简立方晶体 (001) 面, $z_1 = 4$, 当 $kT_r/\phi = 1$, 将出现界面从光滑到粗糙的转变。这样定出的转变温度 T , 显然高于晶体的熔点, 因而没有物理意义。伯顿、卡勃累拉与夫兰克采用昂萨格的二维伊辛模型的严格解, 定出的临界温度 $kT_r/\phi = 0.567$, 要比平均场理论的要低一些 (图 8.16)。杰姆金 (D. E. Temkin) 采用多层模型计算, 结果和杰克森的理论相差不大^[21], 但事实上实验观测到铜的 {110} 面和锌的 {2245} 面都低于熔点发生表面粗糙化或表面熔化的现象。但以往的理论都将点阵视为没有计及表面弛豫的效应, 表面弛豫所产生的法向收缩意味着随着原子周围实际近邻数的减小, 原子对键合能 ϕ 反而得到增强。换言之, ϕ 将是实际近邻数 ν 的函数, 可以简单地令

$$\phi(\nu) = a - b\nu, \quad (8.35)$$

a, b 为正值的材料常数, 可由升华热和空位形成能等实验数据定

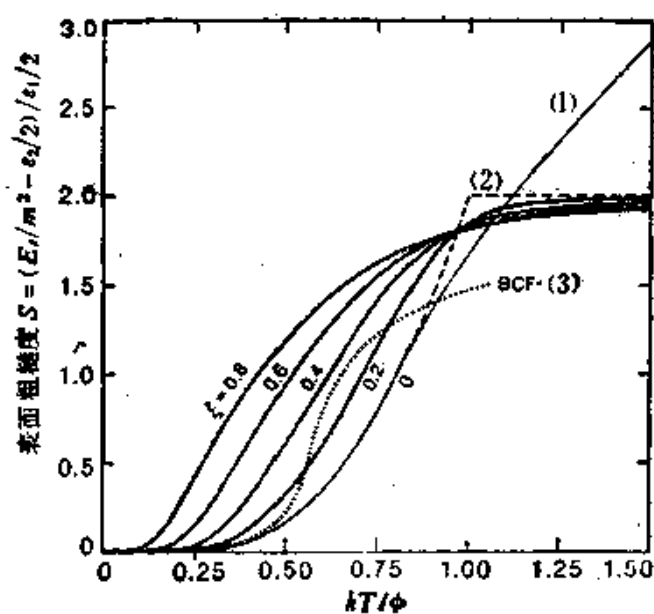


图 8.16 不同的表面统计模型计算出来的表面粗糙度对参量 kT/ϕ (或 α) 作图。 ξ 为表征表面弛豫的参量:

$$\xi = \frac{L_s - kT - E_v}{L_s - kT},$$

L_s 为升华热, E_v 为空位形成能。

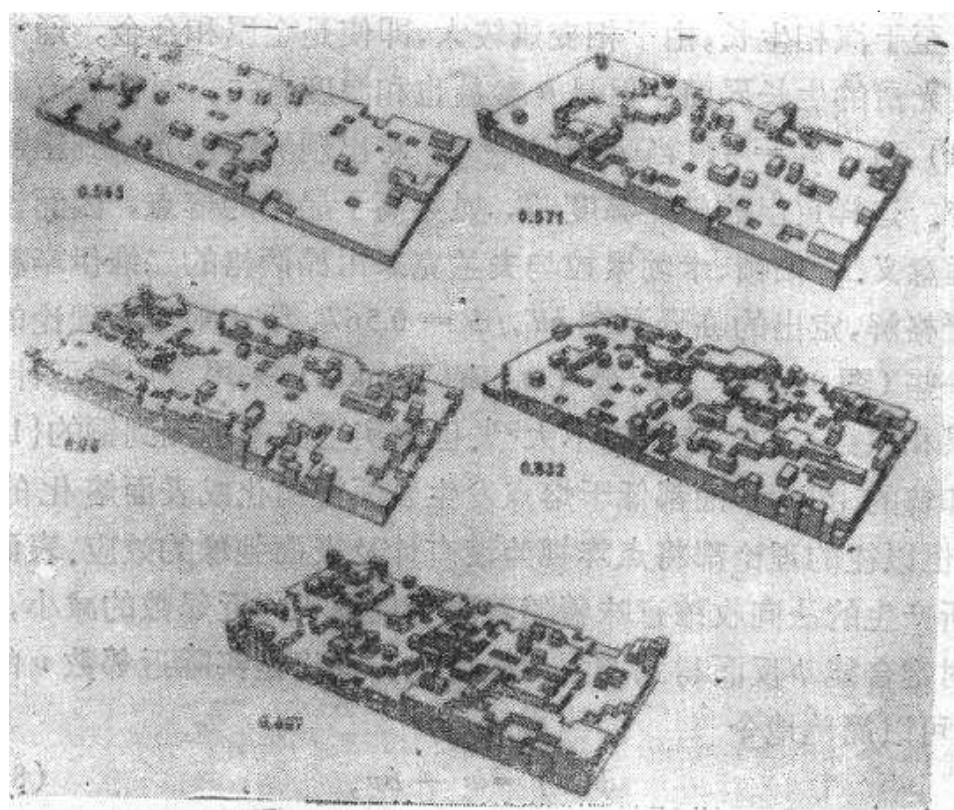


图 8.17 表面粗糙化的计算机模拟。

出。即使仍然采用平均场近似, 所得表面自由能曲线对于 $x = 0.5$ 呈现不对称性, 这也是可以理解的, 这意味着形成表面空位比形成附加原子容易。定出的表面粗糙化转变温度比昂萨格严格解的结果还要低些 (图 8.16), 可以较妥善地解释实验观测到的表面粗糙化转变^[23], 这也表明杰克森理论的定量判据并不可靠。蒙特卡罗 (Monte Carlo) 方法的计算机模拟也提供了表面由光滑向粗糙转变的证据 (图 8.17)。

§ 8.5 表面的电子理论

要理解各式各样的表面现象, 表面的电子理论是一个重要的环节。为了使问题简化, 这里只考虑洁净而光滑的表面。即使如此, 问题仍然相当复杂, 这里只能作一概略性的介绍。

首先从自由电子模型 (§ 2.3) 出发^[24], 设想每边都等于 L 的方盒中的电子气, 采用玻恩-冯卡曼的周期性边界条件, 这就要求可能的 k 矢量的终端均处于边长为 $2\pi/L$ 的倒点阵的阵点上。因此 $|\mathbf{k}| \leq k_F$ (k_F 为费密面所对应的 k 值) 的所有的倒阵点都被占, 包括 $k_z = 0$ 的平面上的阵点 (见图 8.18)。如果我们将 S_1 与 S_2 表面 (见图 8.18) 具体地考虑进去, 那么沿 z 轴就不施加周期性边界条件, 而要求波函数在 S_1 与 S_2 面上为零, 即

$$\begin{cases} \psi(x, y, z) = \frac{\sqrt{2}}{L^{3/2}} [\exp i(k_x x + k_y y)] \sin k_z z \\ k_x = p \frac{\pi}{L}, k_y > 0 (\neq 0), \end{cases} \quad (8.36)$$

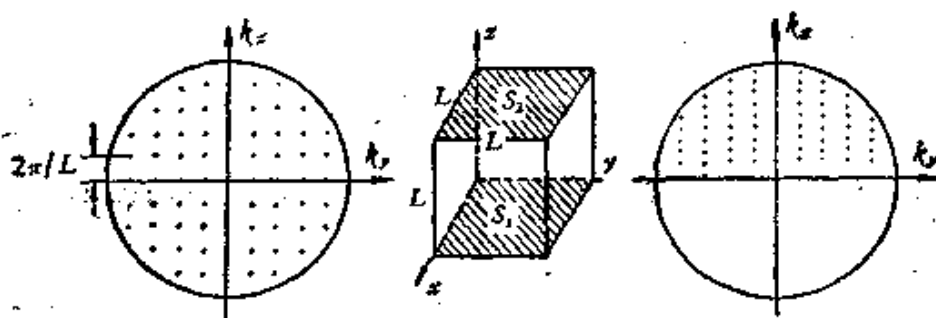


图 8.18 表面自由电子模型中 k 的量子化。

p 为整数。在表面上电子的几率为零,由于连续性,电子将为表面所斥,电子气被压缩,因而其动能增大,从而产生了表面能。在这种情况下,由周期性边界条件所引入的倒点阵就有所变化,其基矢值在 k_x 与 k_y 方向仍为 $2\pi/L$,但在 k_z 方向收缩为 π/L ,而且 $k_z = 0$ 的阵点不复存在。这样,态密度由原来的 $n(\mathbf{k})$ 变为 $n'(\mathbf{k})$,分别等于

$$n'(\mathbf{k}) = L^3/2\pi^3, \quad n(\mathbf{k}) = L^3/4\pi^3.$$

考虑到边界条件的变化不会引起电子数的变化,因而

$$\frac{L^3}{4\pi^3} \cdot \frac{4\pi}{3} k_F^3 = \frac{L^3}{2\pi^3} \cdot \frac{2\pi}{3} (k_F + \delta k_F)^3 - \frac{L^3}{2\pi^3} \pi (k_F)^2. \quad (8.37)$$

上式右侧的后面一项是由于 $k_z = 0$ 的平面上的倒阵点不存在所引起的。解出上式,取一级近似,便得

$$\delta k_F = \frac{\pi}{2L}. \quad (8.38)$$

这样,产生面积为 L^2 的两个表面所对应的表面能就等于

$$\begin{aligned} 2E_s L^2 &= \int_0^{k_F + \delta k_F} 2\pi k^2 n'(\mathbf{k}) E(\mathbf{k}) dk - \int_0^{k_F} 4\pi k^2 n(\mathbf{k}) E(\mathbf{k}) dk \\ &= \int_0^{k_F + \delta k_F} 2\pi k \frac{L^3}{2\pi^3} E(\mathbf{k}) dk. \end{aligned}$$

上式可以改写为

$$2E_s L^2 = \frac{L^2}{2\pi^2} \int_0^{k_F} 2\pi k [E_F - E(\mathbf{k})] dk, \quad (8.39)$$

这个式子清楚地表明表面能是由于 $k_z = 0$ 平面上的能态由 $E(k)$ 升至 E_F 所致。具体算出来为

$$E_s = \frac{1}{8\pi} k_F^3 E_F. \quad (8.40)$$

将此结果和实验的 γ 值相对照(见表 8.1),差别还相当大,因而只能说是数量级上的近似而已。

我们可以根据式(8.36)所表示的波函数,来计算距离表面为 z 这一点的电子密度 $n(z)$;

表 8.1 表面能的计算值(按式(6.40))和实验值的对比

金 属	表面能的计算值 E_0 (尔格/厘米 ²)	表面能的实验值 γ_0 (尔格/厘米 ²)	温度 (K)
Cu	8100	1640 \pm 100	850
Ag	5050	1310 \pm 100	750
Au	5050	1480 \pm 100	850
Zn	5500	105	
Sn	6350	685	

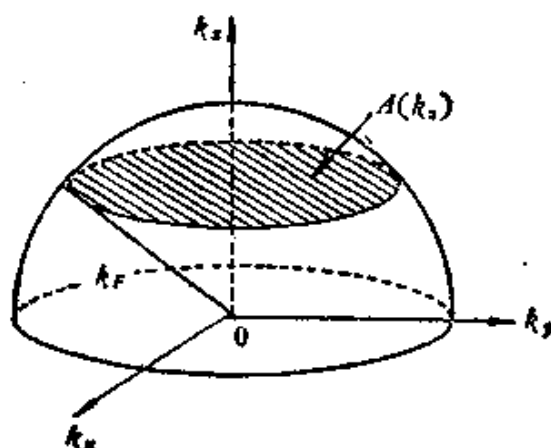


图 8.19 表面附近电子密度的计算。

$$n(z) = \sum_{|k| \leq k_F} \phi_k^* \phi_k = \frac{2}{L^3} \int_{|k| \leq k_F} \sin^2 k_z z \frac{L^3}{2\pi^3} dk_x dk_y dk_z, \quad (8.41)$$

积分系在费密半球内进行(参看图 8.19), 因而可改写为

$$n(z) = \frac{1}{\pi^3} \int_0^{k_F} \sin^2 k_z z dk_z \int_{A(k_z)} dk_x dk_y,$$

这里的积分 $\int_{A(k_z)}$ 是对 $A(k_z) = \pi(k_F^2 - k_z^2)$ 面来进行的, 即得

$$n(z) = \frac{1}{\pi^2} \int_0^{k_F} (k_F^2 - k_z^2) \sin^2 k_z z dk_z. \quad (8.42)$$

具体计算出来, 则为

$$n(z) = n_0 - 3n_0 \left(\frac{\sin x - x \cos x}{x^3} \right), \quad (8.43)$$

这里的

$$n_0 = k_F^3 / 3\pi^2; \quad x = 2k_F z.$$

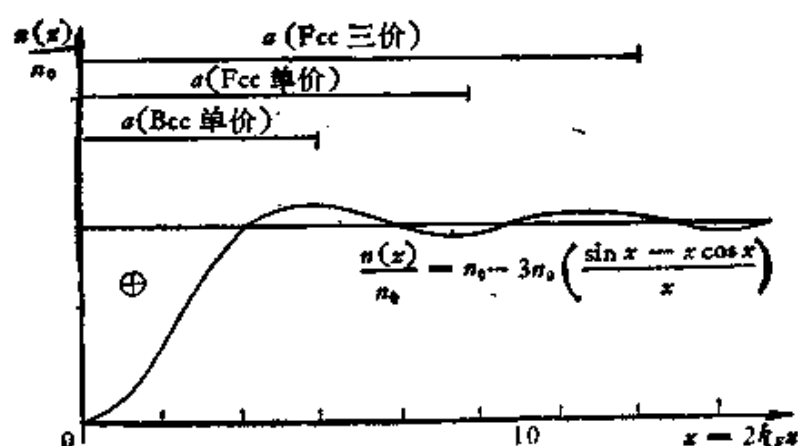


图 8.20 表面附近的电子密度。

图 8.20 示出式 (8.43) 所表示的电子密度随表面深度的变化情况，同时也标出了几种晶体结构的点阵参数作为参考。值得注意的是，电子密度随着 x 的变化作振荡，当 x 很大时，趋于渐近式

$$n(x) = n_0 + 3n_0 \frac{\cos(2k_F x)}{(2k_F x)^2} \quad (8.44)$$

和 § 5.9 中所述的合金原子所引起的夫里德耳振荡有相似之处。出现和自由电子密度 n_0 有偏差的区域是不大的，不过一、二个原子层而已，这就相当于表面层的厚度。从图 8.20 中可以看出，紧贴表面的薄层中带有正电荷，为了减低能量，将导致一部分电子溢出表面，构成电偶层（图 8.21）。实验要观测到式 (8.43) 所示的电子密度振荡是极其困难的，但关于 Cu 的超微粒的核磁共振实验似乎得到了这种效应的信息。

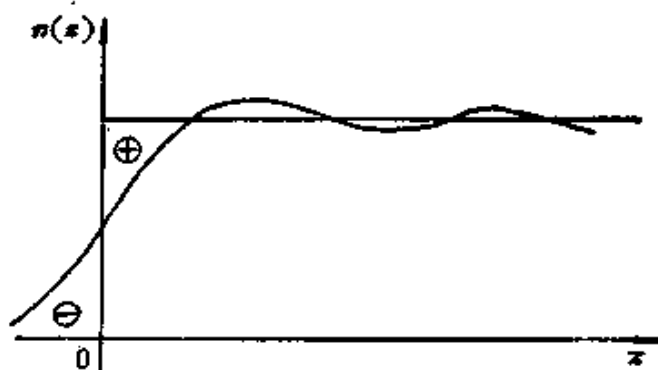


图 8.21 表面附近的电偶层。

上述的自由电子模型过于粗糙,定量上不可靠是不足为奇的. 朗 (N. D. Lang) 和孔恩 (W. Kohn) 采用了考虑到电子间相互作用的浆汁 (jellium) 模型进行了更加认真的计算, 对于正常金属, 取得了和实验数据基本相符的结果^[28]. 他们将正离子的点阵用密度 n_+ 均匀的浆汁来代表, 而电子密度则为 n_- , 正负电荷密度分别等于 $\rho_+ = n_+|e|$ 和 $\rho_- = n_-|e|$, 电子在 z 的势能 $V(z)$ 应满足泊桑方程:

$$\nabla^2 V = \frac{d^2 V}{dz^2} = 4\pi e^2(n_+ - n_-), \quad (8.45)$$

积分出来, 则得到

$$V(z) = V(-\infty) + 4\pi e^2 \int_{-\infty}^z (n_+ - n_-) z \, dz. \quad (8.46)$$

在金属内部的化学势, 相对于静电势 $V(-\infty)$ 来度量, 可写为

$$\mu = E_F + \mu_{xc}, \quad (8.47)$$

μ_{xc} 表示交换与库仑作用的相关效应. 如果选择能量的零点使 $V(-\infty) + \mu = 0$ (参看图 8.22), 则脱出功就等于

$$\phi = V(+\infty). \quad (8.48)$$

表面能的具体计算即在于比较无限大晶体与有表面的晶体的总能量之差异: 总能量包含三项,

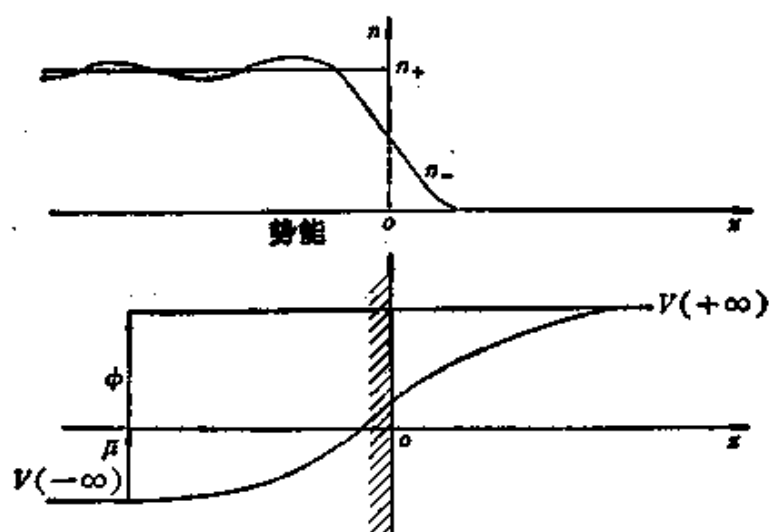


图 8.22 表面能计算的基本量的示意图.

$$U_{tot} = T + U_{st} + U_{xc}, \quad (8.49)$$

其中 T 为动能, U_{st} 为静电能, U_{xc} 为交换和相关能, 而

$$U_{st} = \frac{|e|^2}{2} \int \phi(\mathbf{r}) [n_+(\mathbf{r}) - n_-(\mathbf{r})] dx dy dz, \quad (8.50)$$

这里的

$$\phi(\mathbf{r}) = |e| \int \frac{n_+(\mathbf{r}') - n_-(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dx' dy' dz'. \quad (8.51)$$

设每个电子的交换和相关能等于 \mathcal{E}_{xc} , 它是所在点电子密度的函数, 因而

$$U_{xc} = \int \mathcal{E}_{xc}[n_-(\mathbf{r})] n_-(\mathbf{r}) dx dy dz. \quad (8.52)$$

用自洽的方法求出存在表面晶体的 $n_-(\mathbf{r})$, 然后算出 T , U_{st} , U_{xc} 等项, 再和完整晶体的相应项相对比, 即可求出表面能的三个分项。例如对于 $\text{Na}(r_s = 3.99)$, 求出的 $E = 160$ 尔格/厘米², 其中 $E_T = -145$ 尔格/厘米², $E_{st} = 40$ 尔格/厘米², $E_{xc} = 265$ 尔格/厘米²。

模型对于碱金属取得尚属满意的, 但对高价金属偏差较大, 特别是对于 $r_s \leq 2.8((4/3)\pi r_s^3)$ 为价电子的平均体积) 时, 得出 γ 为负值这一不合理的结果, 表明了浆汁模型的局限性。朗与孔恩又引入一些修正, 包括离散的正电荷和解理的效应, 使理论值和实验数据符合得更好些 (参看图 8.23)。

电子的脱出功等于在 0K 下取出电子所需作的功, 按图 8.22, 得到

$$\phi = V(\infty) - V(-\infty) - \bar{\mu}. \quad (8.53)$$

朗与孔恩也计算出了和实验值大致相符的结果 (见表 8.2)。

模型主要适用于 s - p 键合的简单金属。至于过渡金属, 可以采用紧束缚近似, 最简单地就用原子轨道线性组合 (LCAO) 的方法来估计表面能 $\gamma^{[3]}$

$$\gamma = \int_{E_F}^{E_0} [n'(E) - n(E)] (E - E_0) dE, \quad (8.54)$$

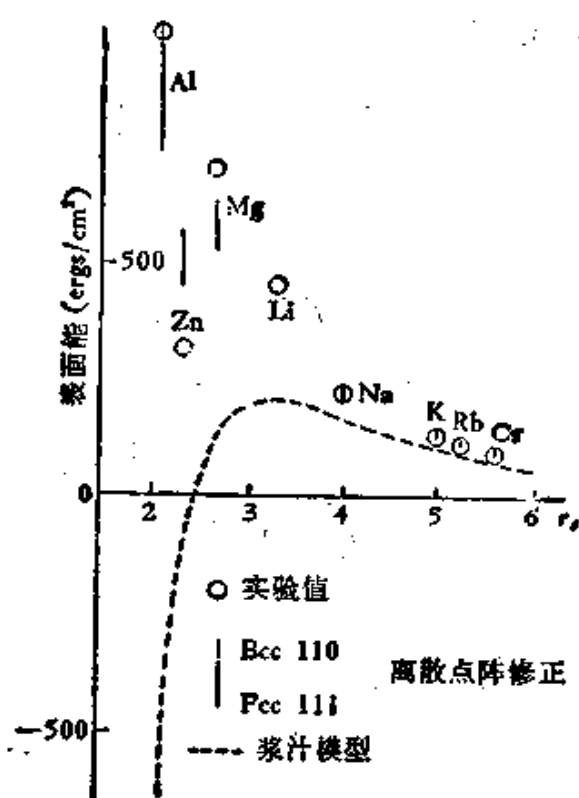


图 8.23 表面能的计算值与实验值的对比。(a) 浆汁模型的计算值(虚线);
(b) 经过离散点阵和解理的修正值(竖直短线); (c) 实验值(圆圈)。

这里的 n' 与 n 分别为有表面和没有表面晶体 d 带的态密度, E_0 为 d 电子在孤立原子中的平均能量, E_F 为费密能。引入态密度 $n(E)$ 的 p 次矩 m_p

$$\left. \begin{aligned} m_p &= \frac{1}{N_0} \int (E - E_0)^p n(E) dE, \\ N_0 &= \int n(E) dE, \end{aligned} \right\} \quad (8.55)$$

m_1 给出每一原子的电子数; m_1 为能带相对于原子能级的平均位移; m_2 给出能带宽度的度量; 高次矩用以描述能带的不对称性。当所有的矩都给出了, $n(E)$ 也就完全确定了。为了定性地说明问题, 下面就用含有 10 个能态/原子的 s 能带来代替 d 能带。

将 $n(E)$ 用两个等强度的 δ 函数(分别处于 $E_0 + A$ 及 $E_0 - B$) 来表示(图 8.24); 类似地, $n'(E)$ 表示为 $E_0 + A'$ 和 $E_0 - B'$ 处的 δ 函数。由于零次态密度矩 $M_0 = M'_0 = 10$ 原子⁻¹, 那

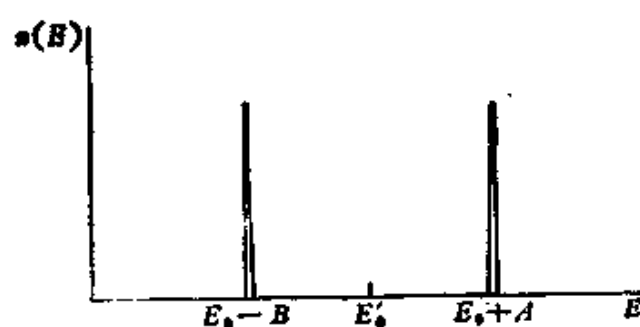


图 8.24 过渡金属态密度 $n(E)$ 的简化模型。

表 8.2 若干金属的脱出功统计

Φ_0 模型的计算值;

Φ 经离散点阵的修正值;

Φ_{exp} 多晶试样的测量值

金 属	r_s	$\Phi_0(\text{eV})$	$\Phi(\text{eV})$			$\Phi(\text{eV})_{exp}$
			(110)	(100)	(111)	
Al	2.07	3.87	3.65	4.20	4.05	4.19
Pb	2.30	3.80	3.80	3.95	3.85	4.01
Zn	2.30	3.80	4.15(0001)			4.33
Mg	2.65	2.66	4.05(0001)			3.66
Li	3.28	3.37	3.55	3.30	3.25	2.3:3.1
Na	3.99	3.06	3.10	2.75	2.65	2.7
K	4.96	2.74	2.75	2.40	2.35	2.4
Rb	5.23	2.63	2.20	2.10	2.05	2.2
Cs	5.63	2.49	2.25	1.90	1.80	2.14
Cu	2.67	3.65	3.55	3.80	3.90	4.65
Ag	3.01	3.49	3.50	3.65	3.80	5.22
Au	3.02	3.49	3.35	3.55	3.70	4.0

么每一 δ 函数包含 5 能态/原子,而

$$M_1 = M'_1 = 0, \quad \text{给出 } B = A, B' = A',$$

$$M_2 = z\beta^2 = 10A^2, \quad M'_2 = z'\beta'^2 = 10A'^2,$$

这里的 β 为转移积分, z 为体内的原子配位数, z' 为晶体表面原子的近邻数。令 N_v 为体内的原子数, N_s 为表面上的原子数, 定义:

$$z' = z + \frac{N_s}{N_v} (z' - z), \quad (8.56)$$

即表示有表面的晶体中原子的平均近邻数。因而

$$A' \simeq A \left(1 - \frac{N_s}{2N_v} \frac{z - z'}{z} \right). \quad (8.57)$$

如果每个原子有 p 个 d 电子 ($p \leq 5$)，则表面上每个原子的表面能等于

$$\gamma = p \frac{z - z'}{2z} \sqrt{z} \beta, \quad (8.58)$$

而晶体的每个原子的结合能为

$$E = pA = p\sqrt{z} \beta, \quad (8.59)$$

而

$$\gamma = \frac{z - z'}{2z} E, \quad (8.60)$$

在这种粗略的近似中，表面能正比于表面上折断的键数，而每一断键的能量等于 $(1/2z)E$ ，只为纯粹按刚性点阵几何关系来估计的一半，这也表明存在有表面弛豫的效应。对 $p > 5$ ，式 (8.58) 和式 (8.59) 中的 p 将以 $(10 - p)$ 来替代，得到和式 (8.60) 相似的关系。图 8.25 示意地画出 γ 与 E 随 p 变化的关系。更加复杂的计算只是将三角形变化关系用圆滑的接近于抛物线关系来取代，但是 $\gamma(p)$ 峰值的数量级仍然未变。关于表面电子结构的更加深入的讨论，请参阅文献 [26]。

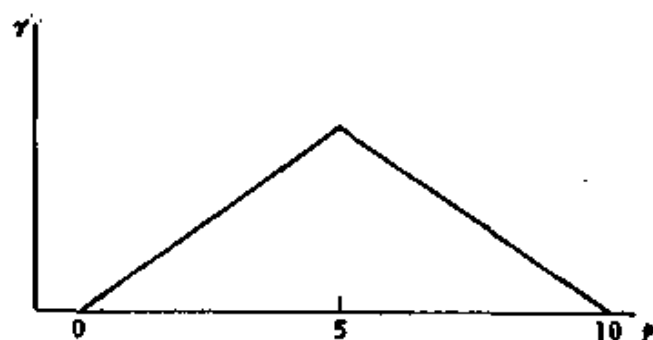


图 8.25 过渡金属的表面能随 d 电子数 p 变化关系的简化示意图。

§ 8.6 技术材料的表面

在实际技术中应用的金属材料的表面和前面讨论的洁净表面差异很大。首先在空气中有气体的吸附。即使是贵金属，暴露于空气中的表面也会吸附有氧和水蒸汽的薄层(数个原子层)；至于反应较强的金属，开始产生化学吸附，然后导致化学反应，形成氧化物或氢氧化合物。氧化层的继续生长(依靠金属离子的扩散)达到 50—100 埃左右。有些氧化层和基质匹配较好，结合紧密，阻碍离子的继续扩散，使得氧化层中止生长；有的氧化层和基质匹配不良，容易破裂，使得新鲜的金属重新暴露在空气之中，导致氧化层的生长继续进行。长成氧化物可以是晶态的，也有是非晶态的。有些相当平滑，有些则有许多晶须状的突出物。

大多数材料的表面是经过机械加工和磨制的，这就导致在几个微米至十几个微米的表面层中具有高的位错密度和强烈的晶格畸变，在磨光表面的顶层(0.1 微米厚左右)是所谓的贝耳俾层(Beilby layer)，亦即包含金属、金属氧化物及磨料颗粒一薄层肮脏的区域。覆盖在上面的是一层新氧化膜，其具体的形态决定于生长条件。图 8.26 示意地将这类表面层的剖面图画了出来。显然，情况相当复杂，实测表明其表面形貌为一系列的峰和谷所构成，但平均坡度也不过几度。粗糙的程度是和表面加工条件有关的(见

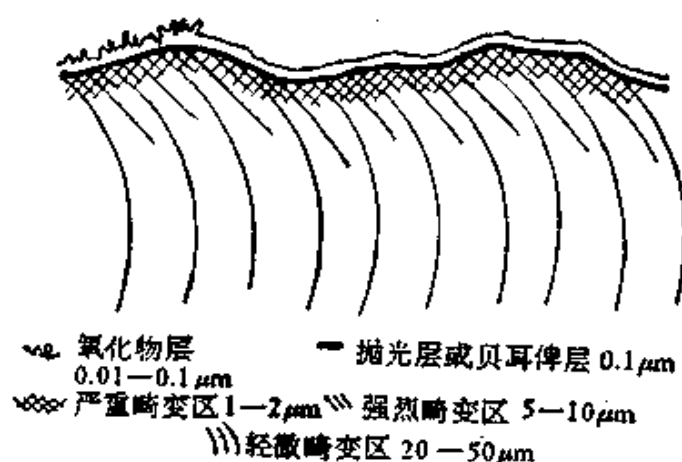


图 8.26 典型金属试样抛光后的表面形貌示意图。

表 8.3), 图 8.27 示出了对于软钢测量的一组数据, 说明表面隆起处的高度分布接近于高斯分布。

表 8.3 表面形貌的实测数据

表面处理方法	表面参量(微米)		表面形貌参量
	σ (隆起处的平均偏离)	β (隆起处的平均半径)	$(\sigma/\beta)^{1/2}$
喷砂	1.4	13	0.33
金相抛光	0.14	150	0.03
	0.06	240	0.016
细抛光	0.014	480	0.006

一个很有实际意义的问题是探讨两块金属表面实际接触的面积。由于表面存在峰与谷的形貌, 显然, 它要比表观的几何面积要小得多。实测的结果(利用电阻、超声等方法)也证实了这一点。由于金属材料间的实际接触面积和法向负载力 w 成正比, 而与表观几何面积和粗糙度无关, 鲍丹 (E. P. Bowden) 与泰坡 (D. Tabor) 对此作出了如下的解释: 隆起处相互接触处相互接触构成了交结 (junction), 在压力的作用下, 这些交接产生了范性形变, 从而使接触面积扩大, 直到能够承担负荷为止。如果材料产生范性形变的

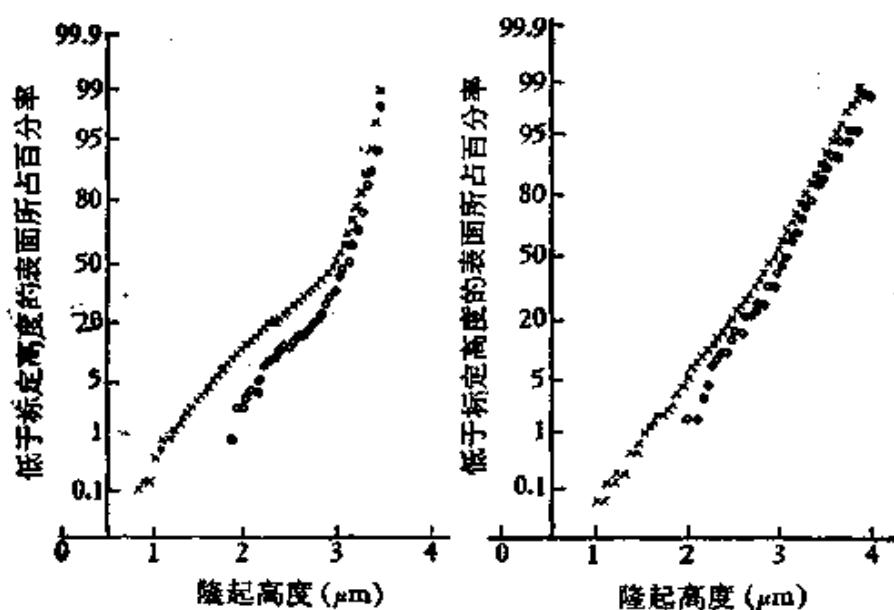


图 8.27 软钢表面的累计高度分布。

临界压力为 p_0 ，则某一隆起物支持的负载力为 w_1 ，对应的接触面积为 $A_1 = w_1/p_0$ ，各个隆起物接触面积的总和等于

$$A = A_1 + A_2 + \dots = \frac{w_1}{p_0} + \frac{w_2}{p_0} + \dots = \frac{w}{p_0}, \quad (8.61)$$



图 8.28 粗糙金属表面与光滑硬表面的交接。

因而，总的接触面积正比于负载力，反比于材料的屈服压力，而与表观面积和几何形貌无关。这个基本规律构成了鲍丹与泰坡所发展的金属的粘结和摩擦理论的基础。金属的粘结实质上就是两表面的真实接触区域形成了原子的键合，因此拉开它所需作的功，对于单位实际接触面积而言，应等于 2γ ，而金属间产生摩擦的主要因素是由于金属的粘结所引起的，另一因素是隆起处在对面上刻划出沟槽和裂纹的效应，而这两个因素都决定于两表面之间的实际接触面积 A 。对于未加润滑的金属表面，前一因素远远超过后一因素。这样，我们就不难理解摩擦力的经验规律：它是正比于法向的负载力，而与物体的表面的表观面积和几何形貌基本无关。有关金属的粘结和摩擦的详细讨论，可以参阅文献[27]。

§ 8.7 超微粒

随着物体尺寸的减小，表面的重要性相应地就增大了，当尺寸达到亚微米量级以下，即被称为超微粒，这种情况就更是突出。图 8.29 示出随着超微粒尺寸的减小，导致表面原子数比值的陡增，当到 100 埃左右时就达到 50%。超微粒具有强烈的化学活性，如将刚制成的超微粒暴露在大气中，瞬息间就会烧光；若置放在非超高真空的雾围中，将会不断吸附气体并和它发生反应。这种高度的化学活性正是表面原子比值高的结果。图 8.30 画出了尺寸为 30 埃超微粒晶体结构的两维示意图。图中以黑圈表示表面原子，它

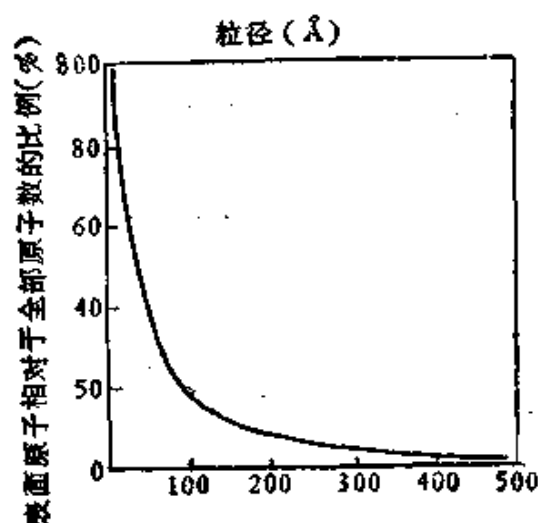


图 8.29 表面原子数占总原子数的比例与微粒直径的关系。

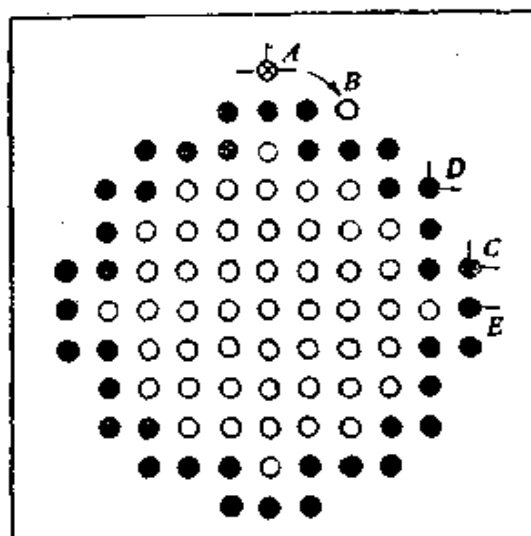


图 8.30 简立方晶体微粒的两维示意图(黑圈为表面原子,白圈为内部原子,条线表示欠缺的近邻键)。

所欠缺的近邻数不尽相等,欠缺得多的(如 *A*) 显然是不稳定的,瞬间间会转到 *B* 处。这样,表面原子将不断地转移位置,并和吸附的气体原子相互作用。

金属超微粒的研究在当前相当活跃。它和材料制备的一些基本过程(如成核与外延生长的初始阶段)密切相关;同时也在一些重大技术问题(如多相催化,太阳能的利用,感光乳胶的显影等)中起关键性的作用;由于化学反应性能好,故它也是一种有发展前景的新型功能材料(如可作化学反应的催化剂和灵敏度高的传感器);另一方面,微粒的尺寸正好介乎原子和大块晶体之间,在其基础理论上是一个尚待开拓的领域。

在形成微粒的初期,几个或几十个原子构成了原子簇(cluster)。首先采用原子对相互作用来讨论原子簇中的原子排列及其稳定性的问题:原则上来说,能量最低的组态应尽可能接近于密集排列。设想从双原子分子出发,逐步增大其原子数,将构成等边三角形和正四面体的原子簇(参看图 8.31)。当增到五个原子时,则可能存在两种组态:一是共面双四面体,另一是新加原子只和四面体的两个角相键合。前者是宏观密集六角结构的核心,而后

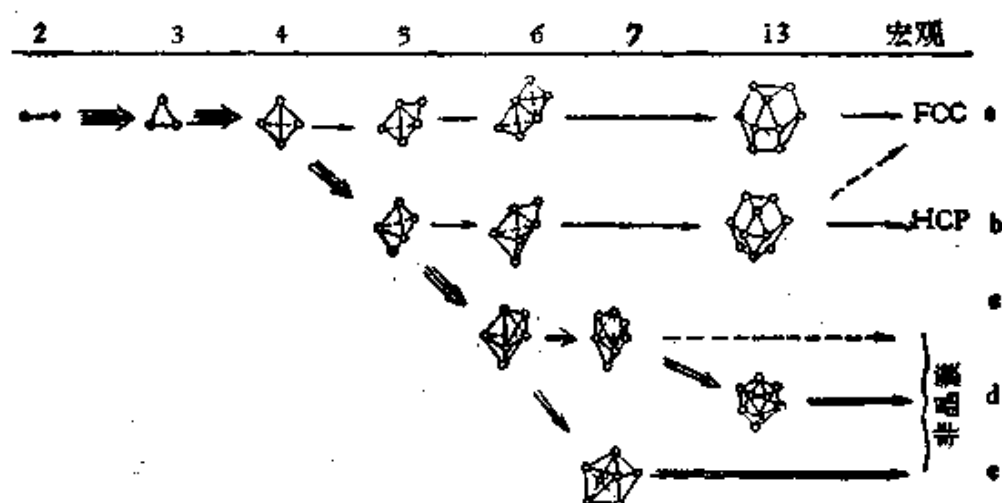


图 8.31 原子簇的演变(示意图)^[3].

者有可能发展为宏观的面心立方结构。双四面体键数较多,因而更为稳定,当尺寸较大时,则可以通过孪生来转变为面心立方结构,使所有的表面都是 $\{111\}$ 型的,从而降低其表面能。但当增大到六个原子时,向密集六角结构演变的组态也遇到类似的困难。新增的原子总是和原有四面体共面的键合方式在能量上更为有利。按照这种方式所形成的原子簇,将不可能具有长程序,但由于键数多,因而稳定性高。例如原子数为 n , 则它的键数将为 $6 + 3(n - 4) = 3(n - 2)$ 。当原子数 n 较大时,这类无长程序的原子簇,由于键长不可能相等(存在弹性畸变),其稳定性将低于正常密集结构的晶体。

无长程序的原子簇的稳定性问题可以直接用原子对相互作用势的定量计算来予以验证。图 8.32 表示了按莫斯势和莱纳德-琼斯势的计算结果,表明当原子数不大时,无长程序的正二十面体(图 8.31 中的)和五角双棱锥体(图 8.31 中的)组态的能量最低。

蒸气凝结和沉积在基质上的金属微粒中往往出现五角形,六角形和二十面体的外形。对于这些微粒进行电子衍射的研究,表明它们实质上是面心立方结构的多重孪晶组态(图 8.33)。它们和前面讨论的无长程序的原子簇有相似之处,就是它们和大块晶体的平衡态是不同的。但是这类微粒的尺寸较大,有人曾经采用宏

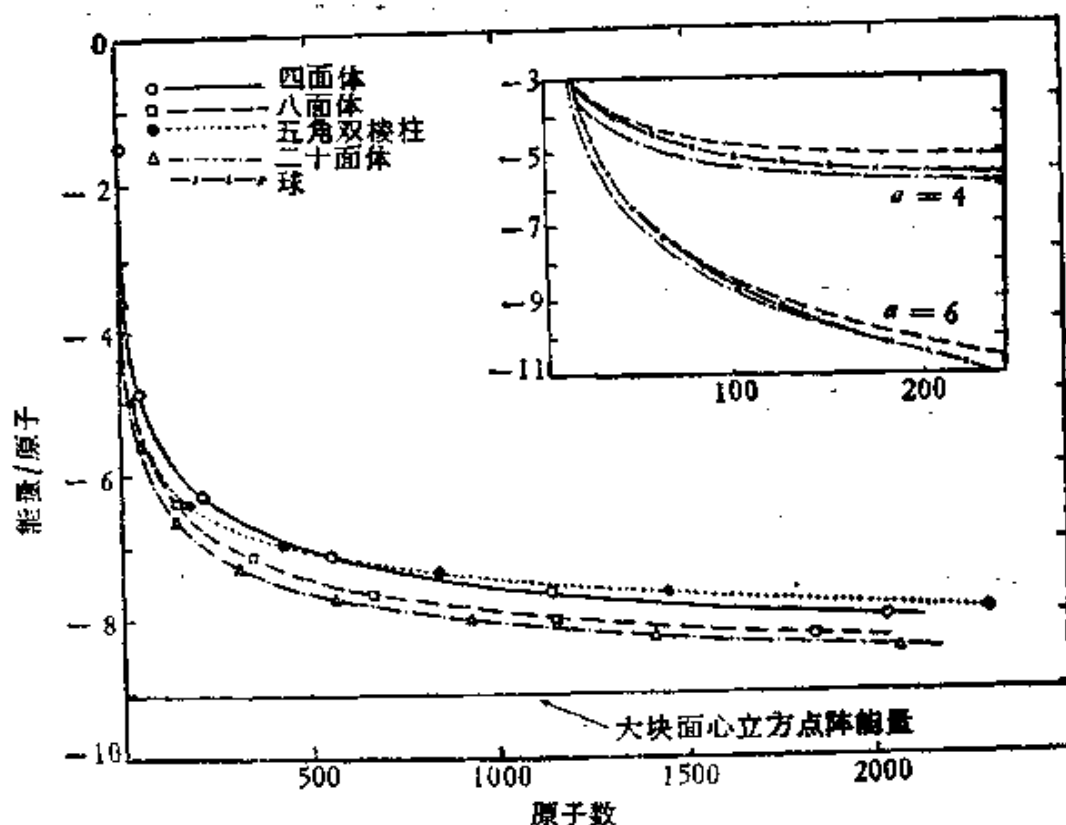


图 8.32 原子簇的能量(按莫斯势 $a = 4$ 计算, 右上附图系按 $a = 6$ 计算)。

观参量(如表面能, 孪晶界面能, 结合能及与基底的粘合能等)来比较不同组态的微粒的稳定性, 结果见图 8.34。值得注意的是, 表面能、孪晶界面能及粘结能都是和 r 成正比的, 而涉及弹性能的项则与 r^2 成正比。计算结果表明, 五角十二面体的能量总比对应的乌耳夫多面体的高, 因而不稳定的; 对于小尺寸的微粒, 二十面体能量最低, 因而是稳定的, 当超过了临界尺寸 r_{lw} 就变得不稳定了。由于微粒生长过程是在非平衡状态进行的, 不一定能够立即变为能量更低的乌耳夫多面体, 而更可能的是沿着图 8.34 中 GEABT 所示的微粒生长序列。有人在实验中观测到的 NaCl 衬底上生长的二十面体粒子的尺寸为 $\sim 400 \text{ \AA}$, 和理论估计的 $2r_{lw} (\sim 409 \text{ \AA})$ 近似。尽管对于这些微粒生长的确切途径尚有争议, 但是可以肯定一些具有缺陷的亚稳结构(如多重孪晶组态)在其中起了作用。晶体尺寸的缩小便引起单位体积的平均自由能的升高, 并容易导

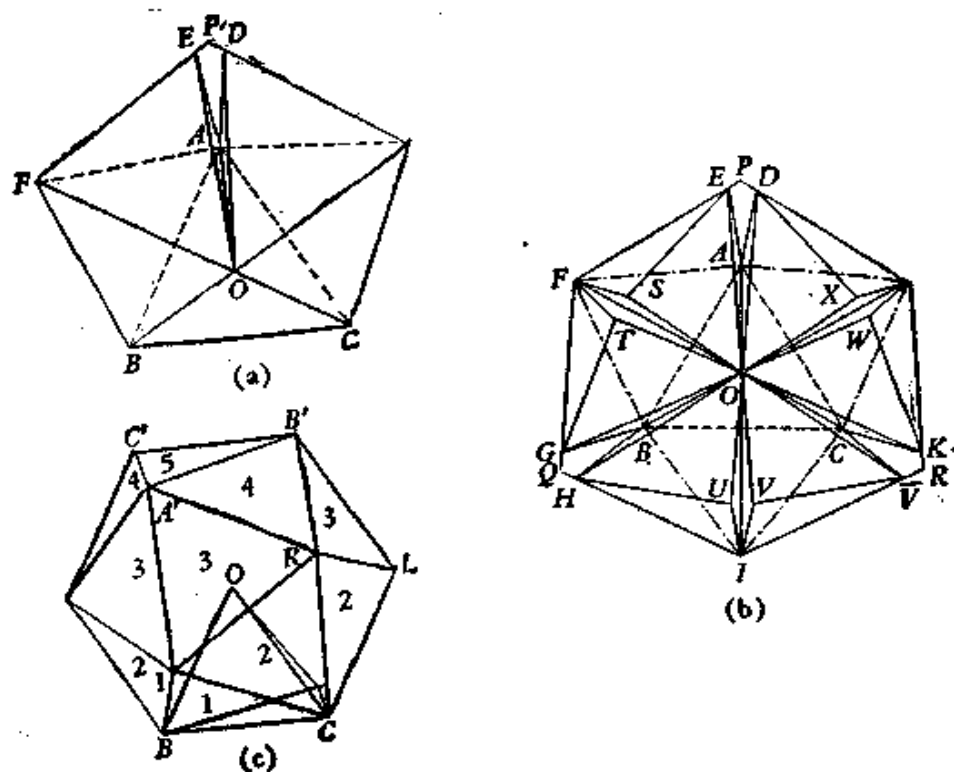


图 8.33 多重孪晶微粒模型。(a) 5 个四面体所构成五角形微粒；(b) 对 (a) 增加一些四面体构成六角形微粒；(c) 由 (b) 发展成的二十面体。

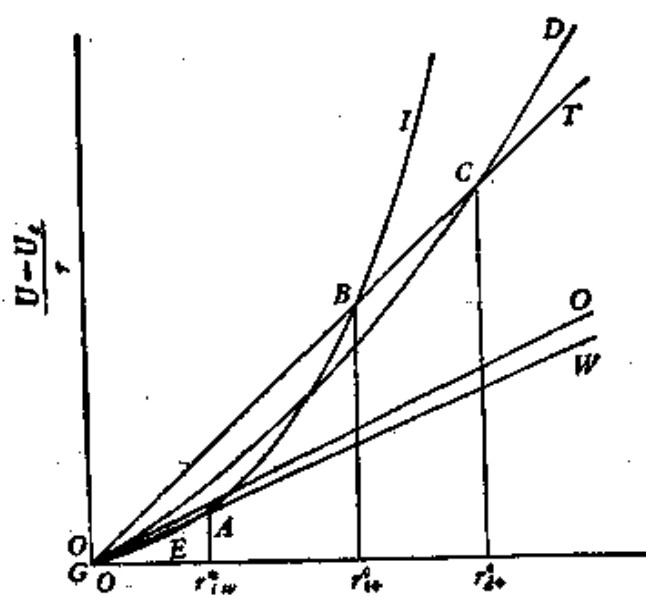


图 8.34 几种组态的微粒的稳定性。(I) 二十面体多重孪晶；(D) 十面体多重孪晶；(T) 四面体；(C) 八面体；(W) 乌耳夫多面体。

致稳定性的丧失。晶体的熔点随其尺寸微细化而降低，这就是一个突出的例子。例如，100 埃的超微粒熔点下降为：铁，33℃；金，27℃；铝，18℃。

金属超微粒的电子结构也和大块金属的迥然不同。突出的差异是由量子尺寸效应 (quantum size effect) 所引起的。在大块金属中的能级组成了几乎接近连续的能带，当微粒尺寸甚小时，连续的能带又转化为离散的能级。设微粒中的价电子数为 N ，能级间距 δ 的量级为

$$\delta = (E_F - E_0)/N, \quad (8.62)$$

这里 E_F 为费密能， E_0 为能带底部的能量。对于 $N \sim 10^4 \sim 10^5$ ， δ 将为 10^{-4} 电子伏的量级，和 1K 时的 kT 的数值为同一量级。因而在低温下应能观测到半径小于 100 埃的微粒的离散能级的效应。

微粒还有一个重要的性质，就是它所具有电子数是不容轻易改变的。道理也很简单，要增加或减去一个电子所需的功约为 e^2/a (a 为微粒半径)。当 $a \sim 100$ 埃，这就相当于 0.1 电子伏的量级，比室温的 kT 要大。因而在低温下，在上万个电子中增加或减少一个都是极其困难的。久保发展了微粒体系的统计力学，当 $kT \ll \delta$ 时，电子在能级上的统计分布将和熟知的费密分布不同。微粒的

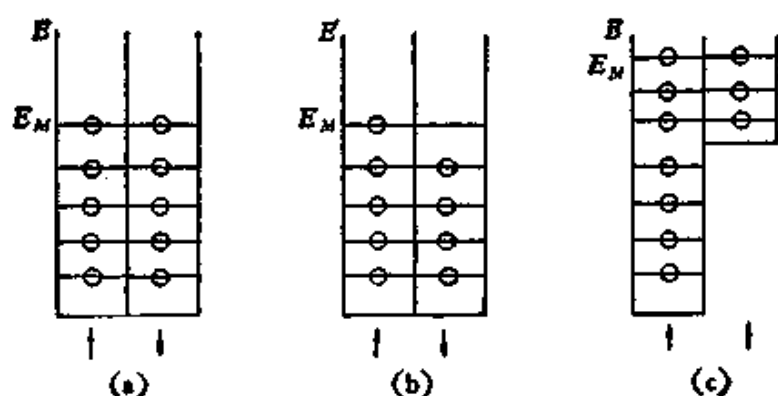


图 8.35 原子簇能级的示意图^[3]。

- (a) 偶电子数(抗磁性);
- (b) 奇电子数(顺磁性);
- (c) 超顺磁性。

有些物理性质将明显地依赖于其电子数是奇数还是偶数：电子数若为偶数，将具有抗磁性；若为奇数，则将具有遵循居里定律的顺磁性（见图 8.35）。虽然有一些实验谋求探测微粒的这种奇偶效应，但由于对试样很难做到精确的控制，因而结论尚不明确。至于铁磁性微粒，其磁化能是随微粒尺寸而减少的，在超微粒的区域内，磁化能将小于 kT ，这样，就不能保持原来的铁磁性，被超顺磁性（superparamagnetism）所取代。

微粒的电离能也呈现奇偶效应。若原子数保持恒定，逐次产生电离，对应的电离能显然要逐步增大。但实际上这种增加是阶梯式的（图 8.16），反映了在同一能级上取走两个电子，电离能的差别是不大的；如果取走的两个电子位于相邻的能级，则电离能的差值就要大一些。

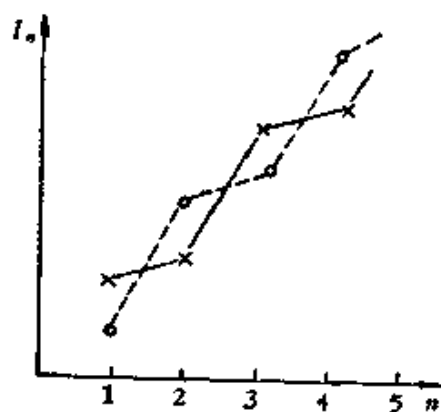


图 8.36 原子簇的逐次电离势(示意图)^[2]。

- (a) 初始电子数为偶数；
(b) 初始电子数为奇数。

近年来，发展了多种技术（如脉冲激光蒸发，溅射等）用来产生原子数 n 值不同的原子簇（ n 值可高达 100）。利用质谱仪来检测其丰度，取得了很有意义的结果：一系列对应于丰度峰的 n 值，呈现出类似于核结构中的幻数（magic number）。对钠原子簇的研究表明，当 $n = 8, 20, 40, 58, 90$ ，出现了丰度的峰。采用近自由电子近似来计算原子簇的能量作为 n 的函数，并将 $\Delta(n) = E(n+1) - E(n)$ 对 n 作图，也可

获得一系列大体上相应的峰值，对应于壳层填满的 n 值。这个结果说明原子簇也存在和原子核相类似的壳层结构，更深入地探讨这个问题将是很有意义的^[34]。

在过去利用量子化学的分子轨道法对于原子簇的电子结构进行了大规模的计算，也取得一些有意义的结果，这些结果可用来论证要到多大的尺度以后，能带理论方始是有效的。例如对于原子

数为 13, 19, 43 的 Al 原子簇进行过计算, 将这些结果和无限大晶体的能带理论的结果对比, 就可以看出它们之间的相似之处和不同点。对 43 个原子的簇所得的结果表明: 被占能级宽度已达能带宽度的 90%, 而态密度曲线也和能带计算的结果相近。对于用作催化剂的金属, 如 Ni, Pd, Pt 等原子簇也进行过类似的计算, 表明它们也具有面心立方金属能带结构的某些特征; 象 d 带与 s , p 带的重叠, 在费密能附近的态密度峰, 能带宽度随序列的增长, 以至于 Ni 的自旋极化。当然也存在明显的差异: 周界上配位数不全的原子将对其电子结构产生影响, 从 d 轨道底部和顶部将分裂出局域的能级(相当于表面态), 由于周界上电子的欠缺将引起簇内电子密度的增大; 还可以看出表面台阶的效应, 相当于带有正电荷。

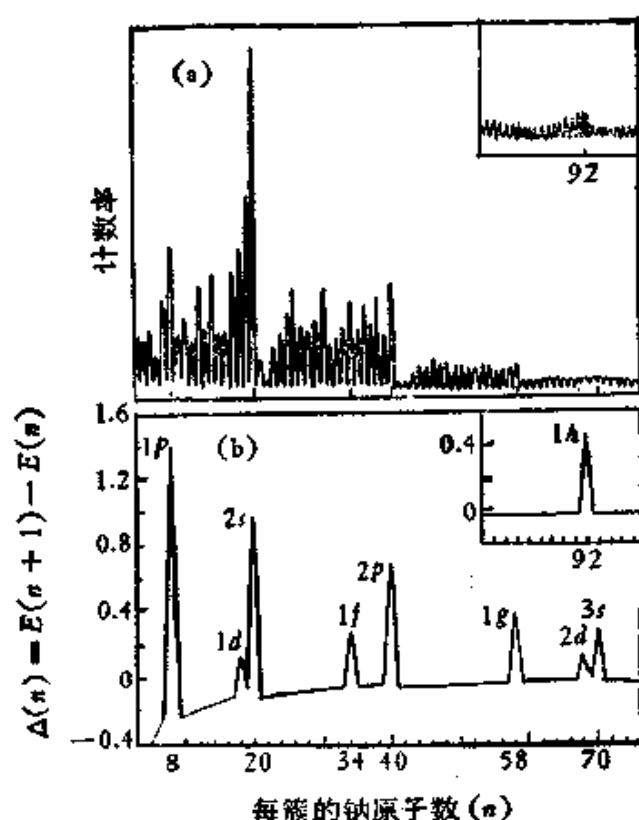


图 8.37 (a) 钠原子簇的质谱, $n=4-75$, 右上方小图对应于 $n=75-100$; (b) 电子能量差 $\Delta(n) = E(n+1) - E(n)$ 对 n 的作图, 峰值处的标志对应于满壳层的轨道^[31]。

第九章 界 面

I. 晶 界

金属材料通常是以多晶状态存在的。多晶体中不同取向的界面被称为晶界 (grain boundaries)。晶界对于金属材料的性能 (特别是力学性能) 有重大的影响。在金属的冶炼及热处理过程中对晶粒度的控制, 是获得优质材料的一个重要因素。由此可以窥见晶界的研究在实践中的重要意义。一般的晶界是非共格的 (non-coherent), 即晶界两侧的点阵不存在明显的对应关系, 晶界结构基本是无序的。这方面的研究虽已经累积了不少实验资料, 由于影响的因素很复杂, 研究的方法比较间接。许多问题还很难从物理本质上来解释。一块单晶或多晶体中的一个晶粒, 经过适当的处理, 往往可以显示出有较小取向差的晶块 (线度 10^{-3} —1 毫米, 切向差小于 2°), 通称为亚晶粒 (subgrain)。亚晶粒的间界 (亚晶界) 上错排的区域, 集中在位错行列所在处, 因而是半共格的 (semi-coherent), 其结构比较简单, 对它进行直接观察以及作理论分析都比较容易。因而对小角度晶界的研究受到了重视, 所得出的结果证实了位错理论的许多推论, 建立了比较牢靠的理论解释, 对大角度晶界问题也有所启发。近年来的动向在于将这一套行之有效的方法进行深入研究大角度晶界的结构和性质。至于完全共格的晶界则在界面上没有任何失配, 共格孪晶界就是一个例子。

§ 9.1 多晶体中晶粒的形态

首先从较宏观的角度来考虑晶界的问题, 这就涉及金属与合金在金相观察中所表现出的晶粒的形态。一个单相体系处于严格的热力学平衡状态应为单晶体。但是由于晶界能并不大, 因而趋

向热力学平衡态的时率极为缓慢，在通常温度下可以完全忽略不计。因而在考虑多晶体内部的显微组织问题时，可以视为被冻结的亚稳态：即虽然就整体而言，没有达到热力学平衡态，但是考虑局域的问题，如晶界间的相互衔接，还是可以采用热力学平衡条件来处理的。

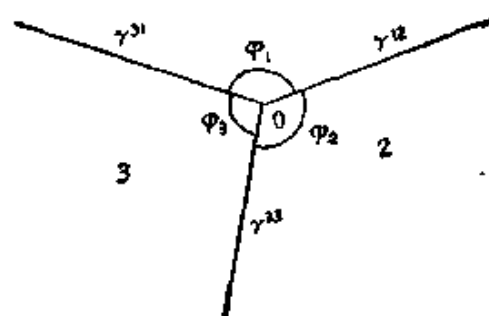


图 9.1 三个晶粒交界的截面图。

下面我们来分析晶界间界面能的平衡问题。设想三个有确定取向的晶粒 1, 2, 3 (见图 9.1), 对应的晶界(1,2), (2,3) 和 (3,1) 相交在通过 O 点和纸面垂直的一条直线上, $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ 为三个二面角 (dihedral angle)。设想晶界能系数 $\gamma_{12}, \gamma_{23}, \gamma_{31}$ 为取决晶粒间位向关系的参量。局域的平衡组态可以用虚功原理来求出。设想经过虚位移, 三晶界的交界线由 O 点移至 O' 点 (图 9.2), 所对应的晶界自由能的变化为

$$\begin{aligned} \delta F = & [\gamma_{23} - \gamma_{31} \cos(\pi - \varphi_3) - \gamma_{12} \cos(\pi - \varphi_1)] OO' \\ & - O'B \left(\frac{\partial \gamma_{31}}{\partial \varphi_3} \right) \delta \varphi_3 - O'C \left(\frac{\partial \gamma_{12}}{\partial \varphi_1} \right) \delta \varphi_1, \end{aligned} \quad (9.1)$$

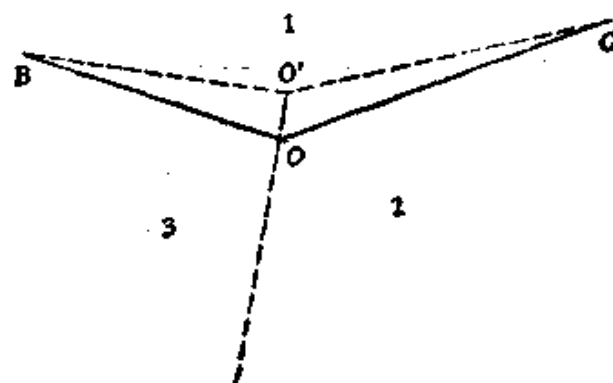


图 9.2 设想三晶界交界线产生虚位移。

因为 $\delta\varphi_3 = \angle BO'O - \varphi_3$, $\delta\varphi_2 = \angle CO'O - \varphi_2$, 可得

$$O'B\delta\varphi_3 = OO' \sin \varphi_3, \quad O'C\delta\varphi_2 = OO' \sin \varphi_2.$$

在平衡状态, 虚位移引起的自由能变化应等于零, 即 $\delta F = 0$, 即可求出

$$\begin{aligned} \gamma_{23} + \gamma_{31} \cos \varphi_3 + \gamma_{12} \cos \varphi_2 - \sin \varphi_3 \frac{\partial \gamma_{31}}{\partial \varphi} \\ + \sin \varphi_2 \frac{\partial \gamma_{12}}{\partial \varphi} = 0, \end{aligned} \quad (9.2)$$

这里 $\delta\varphi = \delta\varphi_3 = -\delta\varphi_2$ 按顺时针向增大为正. 按对称关系, 还可以写出来另外两个关系式, 这是赫林首先导出的关系式^[3]. 如果略去含有 $\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi}$ 项, 即可获得如下简化的关系式:

$$\frac{\gamma_{23}}{\sin \varphi_1} = \frac{\gamma_{31}}{\sin \varphi_2} = \frac{\gamma_{12}}{\sin \varphi_3}. \quad (9.3)$$

如果晶界能系数都相等, 则 $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = 120^\circ$.

下面来讨论多晶体中的晶粒形态问题. 主要是要满足两个基本条件: 一是充塞空间条件, 即晶粒应完整无缺地充塞整个空间; 其二是要局部地满足界面自由能极小的条件. 相应的两维问题很容易解决, 就相同的正六边形拼砌起来的图案, 即满足充塞平面的条件, 又能在每个交点上满足平衡条件. 三维问题却不大好办. 上述界面能的要求: 三个晶界应交于一棱线, 双面角都等于 120° , 而四根棱线应交于一点, 线之间的夹角应为 $\arccos(-1/3) = 109^\circ 28'$ (四面体角). 没有一个正多面体的面棱间的角度关系能够完全满足这一条件. 虽则五角十二面体近似满足这一条件, 但由于五重对称性又不能满足充塞空间的条件. 早在十九世纪凯尔文在考虑皂液泡沫的稳定结构时, 提出了正十四面体 (或截角八面体) 的堆垛 (见图 9.3), 如果在六角面上引入双重弯曲, 可以局部地满足表面能的条件. 这种正十四面体有 8 个六角形和 6 个四边形, 这和威廉士 (W. M. Williams) 等在立体金相观测到金属晶粒中有大量五边形 (不仅是统计平均值) 不完全相符. 威廉士提出, 可

以将凯尔文的十四面体(被称为 α 十四面体)略加变形,得到了 β 十四面体,它具有2个四边形,8个五边形和四个六边形的面,更加逼近实测到的晶粒形态^[33],表9.1列出有关晶粒形貌的一些数据。

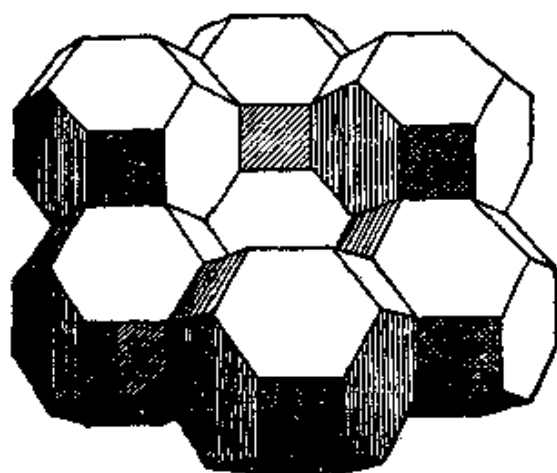


图9.3 正十四面体的堆积。

表9.1 皂泡、细胞及晶粒的形态特征

	每面的平均边数	平均面数	平均顶点数
600个均匀皂泡	5.111	13.702	23.404
150个混合皂泡	5.095	13.260	22.520
450个植物细胞	5.123	13.802	23.572
30个 β 黄铜晶粒	5.142	14.500	24.852
100个铝锡合金晶粒	5.02 (5.26)	12.48	20.88 (21.04)
α 及 β 十四面体	5.143	14.000	24.00
五角十二面体	5.000	12.000	20.000

§9.2 晶界的位错模型

晶界的皂泡筏模型使我们能够设想晶界上原子排列的情况。从图(9.4)所示的皂泡筏模型的照片上可以看出晶界层很薄(不超过2—3个原子层),这是和传统的厚晶界层(100—1000埃)的理论相抵触的。布兰登等用场离子显微术直接观察了晶界上的原子排列,也证实了这一点。现代的晶界理论都是建立在薄晶界层的概念上的,在图9.4的左下角的小角度晶界就和一系列位错相当。

而伯格斯所提出的晶界的位错模型即在于将晶界还原为位错的行列。

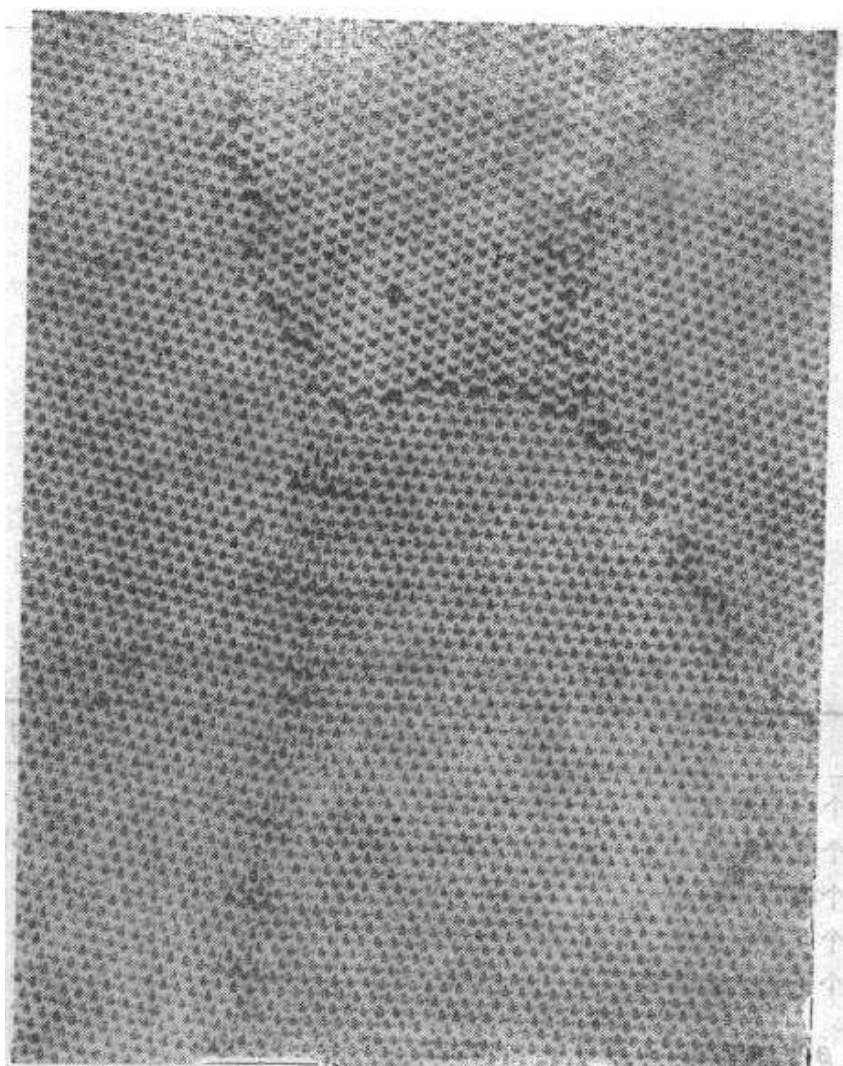


图 9.4 皂泡筏模型的晶界。

最简单的晶界就是倾侧晶界 (tilt boundary)。沿了平行于界面的轴线转过 θ 角造成了晶粒间的位向差。图 9.5 所示为简单立方结构的晶体中界面为 (100) 面的倾侧晶界，相当于一列平行的伯格斯矢量为 $[100]$ 的刃型位错线。倾角 θ 和位错的间距 D 以及伯格斯矢量的数值 b 应满足下列方程：

$$D = \frac{b}{2 \sin \frac{\theta}{2}}, \quad (9.4a)$$

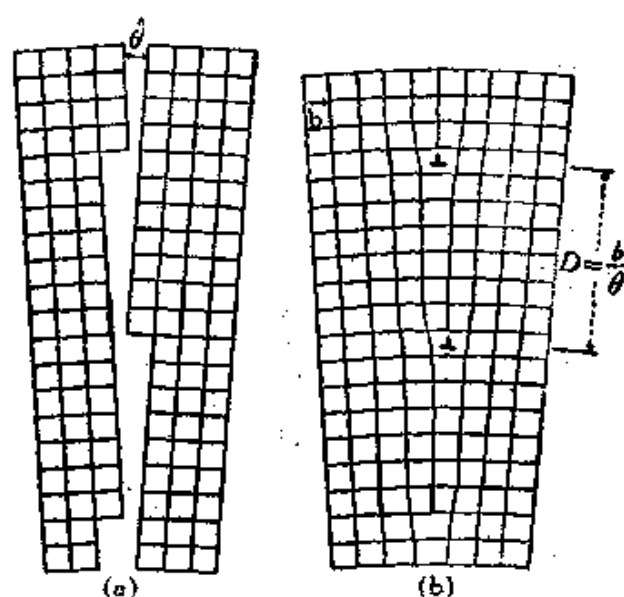


图 9.5 对称倾侧晶界的位错模型(简单立方结构)。

当 θ 很小,可简化为

$$D = \frac{b}{\theta}. \quad (9.4b)$$

如果倾侧晶界的界面不是 (100) 面,而是任意的 ($hk0$) 面,这种非对称的晶界就需要用伯格矢量分别为 $[100]$ 及 $[010]$ 的两组平行的刃型位错来表示。设 ($hk0$) 面和 $[100]$ 方向的夹角为 ϕ (见图 9.6), 沿 AC 单位距离中两种位错的数目分别为

$$\left. \begin{aligned} \rho_1 &= \frac{EC - AB}{b \cdot AC} = \frac{1}{b} \left[\cos \left(\phi - \frac{\theta}{2} \right) \right. \\ &\quad \left. - \cos \left(\phi + \frac{\theta}{2} \right) \right] \\ &= \frac{2}{b} \sin \frac{\theta}{2} \sin \phi \simeq \frac{\theta}{b} \sin \phi, \\ \rho_2 &= \frac{CB - AE}{b \cdot AC} = \frac{1}{b} \left[\sin \left(\phi + \frac{\theta}{2} \right) \right. \\ &\quad \left. - \sin \left(\phi - \frac{\theta}{2} \right) \right] \simeq \frac{\theta}{b} \cos \phi. \end{aligned} \right\} \quad (9.5)$$

因此两组位错的间距分别为

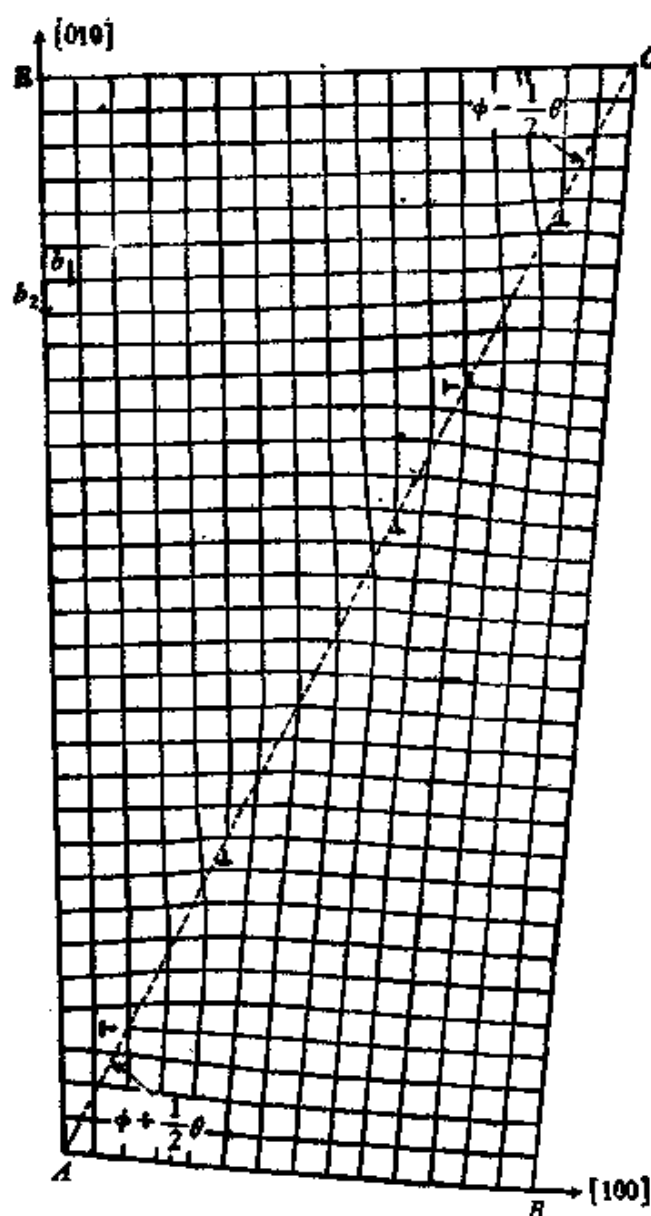


图 9.6 不对称倾斜晶界的位错模型(简单立方结构)。

$$\left. \begin{aligned} D_1 &= \frac{b}{\theta \sin \phi}, \\ D_2 &= \frac{b}{\theta \cos \phi}. \end{aligned} \right\} \quad (9.6)$$

如果旋转轴和界面垂直，就形成扭转晶界 (twist boundary)。图 9.7 所示的是以 $[001]$ 方向为转轴， (001) 面为界面的扭转晶界。形成这样的晶界需要两组螺型位错构成的网格，一组是平行

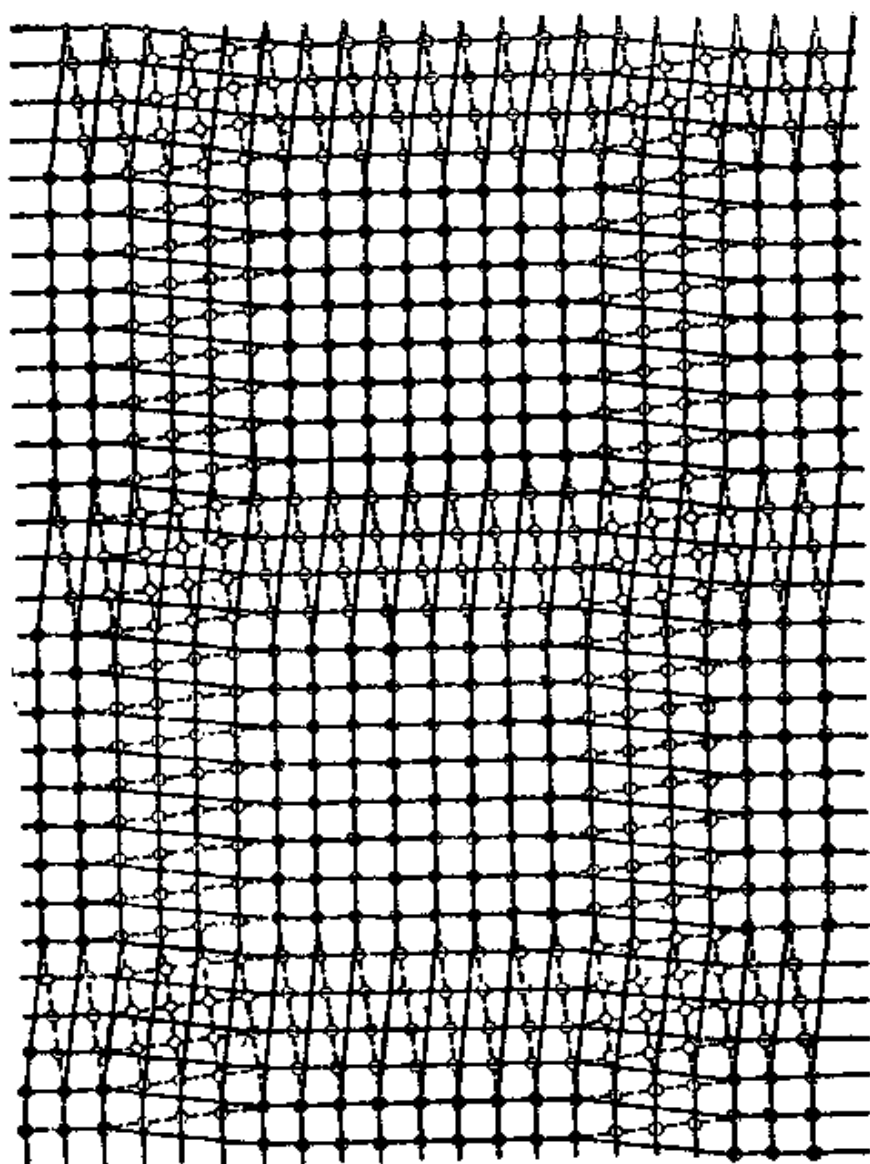


图 9.7 扭转晶界的位错模型(简单立方结构)。

[100] 轴向, 另一组是平行于 [010] 轴向, 网格的间距 D 也满足关系式

$$D = \frac{b}{\theta}. \quad (9.7)$$

纯粹的倾侧晶界和扭转晶界是晶界的两种特殊形式。一般情形的晶界, 旋转轴和界面可以有任意的取向关系, 需要用五个参数才能将晶界完全确定 (两个参数确定界面的法线矢量 \mathbf{n} , 两个参数确定沿旋转轴的单位矢量 \mathbf{u} , 还有一个参数确定旋转角 θ)。可

以应用伯格斯回路的方法来探讨一般晶界的几何关系:图9.8所示的 O 点及 A 点为晶界上任意的两点,自 O 点出发作一经过 A 点的伯格斯回路,构成闭合的曲线,在理想晶体中对应的回路就不是闭合的,所定出的伯格斯矢量就相当于界面上和 AO 相交的诸位错的伯格斯矢量的总和。由于实际晶体是由理想晶体两半分别沿 u

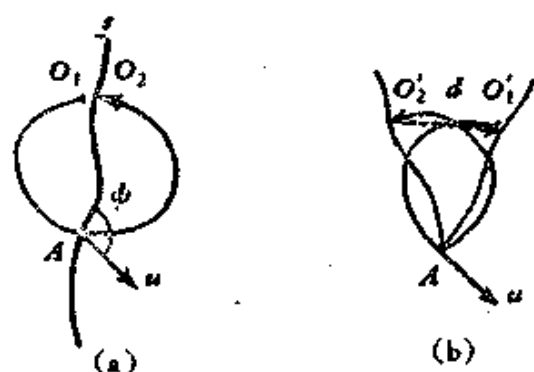


图 9.8 夫兰克公式的推证。

- (a) 实际晶体中的伯格斯回路;
(b) 理想晶体中的伯格斯回路。

轴旋转 $+\frac{\theta}{2}$ 角所得出的;从实际晶体出发来求对应的理想晶体,只需将两晶粒分别作反向旋转 $\mp\frac{\theta}{2}$ 。因此图9.8(a)中的 O_1 及 O_2 分别和图9.8(b)中的 O'_1 及 O'_2 相对应,定出的伯格斯矢量 d (图9.8(b)中的 $O'_1O'_2$)垂直于 u 及 $r(=AO)$,其数值为(r 与 u 间的夹角

为 ϕ)

$$d = 2(r \times u) \times \sin \frac{\theta}{2} \simeq (r \times u)\theta, \quad (9.8)$$

这个公式(通称为夫兰克公式)是分析晶界的位错结构的最基本的公式^[94]。我们以下面的倾侧晶界为例作一分析:

在倾侧晶界的情形, $n \cdot u = 0$ 。根据夫兰克公式, d 的方向应和界面法线方向一致,即

$$d = r \sin \phi \cdot \theta n. \quad (9.9)$$

如果晶界由一种位错所组成(伯格斯矢量为 b ,沿 r 的线密度为 ρ),则

$$\rho b = \sin \phi \cdot \theta n, \quad (9.10)$$

界面的法线方向应和位错的伯格斯矢量方向一致。在简单立方点阵中,可能晶界面是 $\{100\}$ 型的;在面心立方点阵中,可能的界面是 $\{1\bar{1}0\}$ 型的。选择 r 的方向平行于 u , $\sin \phi = 0$, 则 $\rho = 0$, 这个结果表明,所有的位错线都是平行于 u 的直线。选择 r 方向

垂直于 \mathbf{u} , $\sin \phi = 1$, 可以求出位错线的间距

$$\rho = \frac{1}{D} = \frac{\theta}{b}, \quad (9.11)$$

这和式(9.4)相同。 \mathbf{u} 的方向相当于滑移面和晶界面的截线。

如果倾侧晶界由两组伯格斯矢量不同 (\mathbf{b}_1 及 \mathbf{b}_2) 的位错所组成(线密度为 ρ_1 及 ρ_2), 按照夫兰克公式,

$$\rho_1 \mathbf{b}_1 + \rho_2 \mathbf{b}_2 = \sin \phi \cdot \theta \mathbf{n}. \quad (9.12)$$

上式可以解出

$$\left. \begin{aligned} \rho_1 &= \theta ([\mathbf{b}_2 \times (\mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2)] \cdot \mathbf{n}) / (|\mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2|^2) \sin \phi, \\ \rho_2 &= \theta ([\mathbf{b}_1 \times (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_1)] \cdot \mathbf{n}) / (|\mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2|^2) \sin \phi. \end{aligned} \right\} \quad (9.13)$$

可以看出, 所有位错线都是平行于 \mathbf{u} 的。在简单立方点阵中, $\langle 100 \rangle$ 型位错可能具有相互垂直的伯格斯矢量, 例如 $\mathbf{b}_1 = [100]$, $\mathbf{b}_2 = [010]$ 。根据式(9.12)可知, 界面为 $(hk0)$ 型的, 取 $\sin \phi = 1$ 。自式(9.13)可求出

$$\left. \begin{aligned} \rho_1 &= \theta h / b \sqrt{h^2 + k^2}, \\ \rho_2 &= \theta k / b \sqrt{h^2 + k^2}. \end{aligned} \right\} b = a \quad (9.14)$$

引入 $[100]$ 与界面的夹角 ϕ , 即得出式(9.5)。在面心立方点阵中, 可以有伯格斯矢量相互垂直的位错, 例如 $\frac{1}{2} [110]$ 及 $\frac{1}{2} [1\bar{1}0]$, 则界面亦为 $(hk0)$ 型的

$$\left. \begin{aligned} \rho_1 &= \theta \sqrt{2} (h + k) / 2b \sqrt{h^2 + k^2}, \\ \rho_2 &= \theta \sqrt{2} (h - k) / 2b \sqrt{h^2 + k^2}. \end{aligned} \right\} b = (a/2) \sqrt{2} \quad (9.15)$$

此外, 还可以有伯格斯矢量夹角为 120° 的位错。例如 $\frac{1}{2} [1\bar{1}0]$ 及 $\frac{1}{2} [01\bar{1}]$, 界面的法线方向应垂直于 $[111]$ 方向, 即 $\mathbf{n} \cdot [111] = 0$ 或 $h + k + l = 0$,

$$\begin{aligned}\rho_1 &= \theta b / \sqrt{l^2 + k^2 + kl}, \\ \rho_2 &= \theta l / \sqrt{h^2 + k^2 + hk}.\end{aligned}\quad (9.16)$$

类似的分析可以应用于其他的点阵类型及更复杂的晶界。一般的晶界都可以分解为适当的位错(通常是混合型的)网络,详细的情况可以参看文献[7]。应该注意的是,满足夫兰克公式的位错行列不一定是唯一的,其中能量最低的位错行列最稳定。

§ 9.3 晶界位错模型的实验证明

近年来有不少的实验工作细致地验证了晶界的位错模型,其中最直接的是福格尔等对于锆晶体小角度倾侧晶界的观测。他们

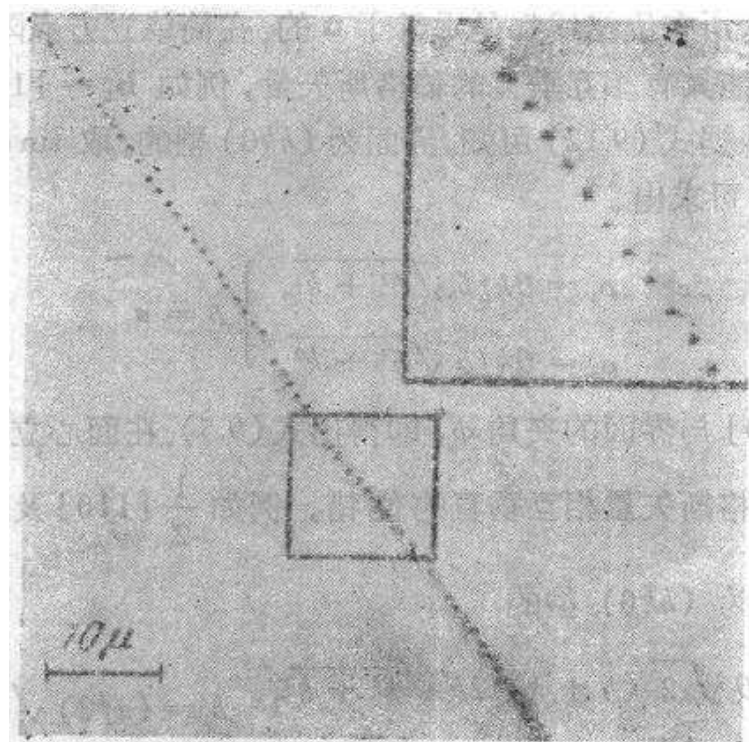


图 9.9 锆中的小角度晶界的腐蚀坑^[32]。

从金相照片上测量了蚀斑的间距 D , 又用 X 射线方法测量了晶粒间的位向差 θ , 再用式 (9.4) 计算 D , 两种结果完全一致^[32](参看图 9.10), 表明金相照片上的蚀斑的确是位错的露头处, 而倾侧晶界是由一系列位错所构成的。在赫许等对金属薄膜的电子显微镜衍

表 9.2 铝中小角度晶界的电子显微镜观测的数据^[36]

假设的晶界类型	旋转轴	旋转角(度)	位错间距的计算值(埃)	位错间距的实验值(埃)	分辨情况
(110)	[112]	2.1	80	130	不良
(211)	[011]	1.36	94	100	部分良好
近于(111)的六方网络扭转	[111]	0.35	270	300	良好

衬法观察中发现了很多位错的行列及网络。位错的行列相当于倾侧晶界,位错的网络则相当于扭转晶界及混合晶界,这可以用电子衍射测定晶块间的倾角差来证实。

表 9.2 列出了他们对铝中小角度晶界的测量结果^[36]。

由于测定晶块间的微小位向差非常困难,而且精确度不高,阿默林克斯建议用测定三叉倾侧晶界上的位错密度来验证晶界的位错模型,就可避免了这个困难^[37]。因为在三叉晶界上

$$\sum_{i=1}^3 \theta_i = 0. \quad (9.17)$$

在一般情形下,晶界是不对称的,如

果这种晶界是由两组伯格矢量相互垂直的位错所组成的,则任一晶界的位错线密度可以表示为

$$\rho_i = \frac{\theta_i}{b} (\sin \phi_i + \cos \phi_i), \quad (9.18)$$

这里的 ϕ 表示界面和对称面的夹角。代入式 (9.17), 可求得

$$\sum_{i=1}^3 \frac{\rho_i}{\sin \phi_i + \cos \phi_i} = 0. \quad (9.19)$$

阿默林克斯观测了 NaCl 晶体中的三叉晶界,验证了式 (9.19), 结果符合得很好^[37]。有人在锗、硅、铁及钨晶体中也获得

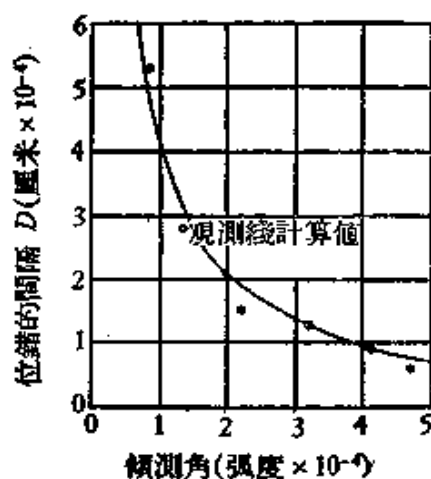


图 9.10 小角度晶界中位错间距与位向差的关系^[38] (实验值与理论值的对比)。

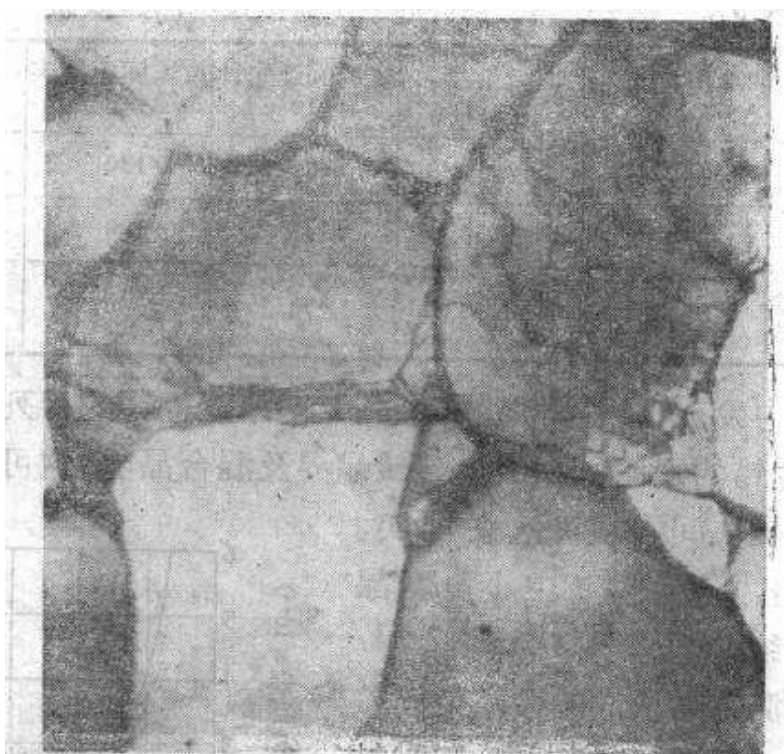


图 9.11 铝中亚晶粒^[36](电子显微镜衍衬象 $\times 28,000$)。

类似的结果。

另外用缀饰法可以显示出透明晶体中的位错网络。阿默林克斯等曾对 NaCl 及 KCl 等离子晶体中的位错网络进行了细致的分析。发现这些位错网络具有明显的规律性,它们的几何关系(例如界面与旋转轴的取向,位错线的分布等)也符合于晶界的位错模型的推论^[38]。利用侵蚀法也能显示和观察面有小角度差的位错网络,它们的几何关系也符合位错理论的预期(见图 9.12)^[39]。

利用 § 9.2 中的夫兰克公式,可以对任何方法观察到的位错网络进行分析,确定组成网络的各段位错的伯格矢量。下面论述具体的方法。

(1) 极图分析 位错网络的极图分析方法是卡林顿(W. Carrington)等人^[40]首先提出的,他们用以分析了电子显微镜薄膜衍衬法在 α -铁中观察到的位错网络。极图分析法是由夫兰克公式的下述关系导出的:对应于仅与一组位错相交的 \mathbf{r}_i 矢量,夫兰克公式变为

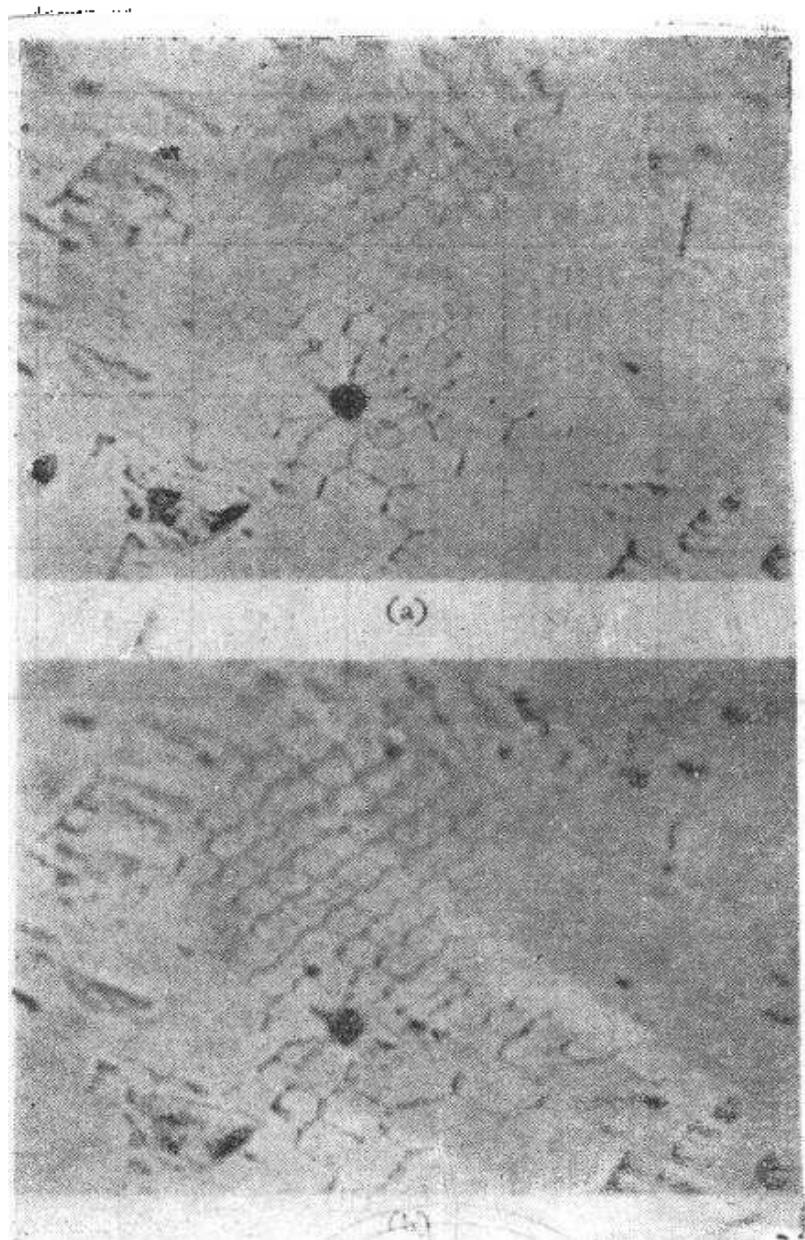


图 9.12 (111)面上的六角网络^[33]。(b)为(a)再
浸蚀 16 秒而得 ($\times 1200$)。

$$\left. \begin{aligned} n_A \mathbf{b}_A &= (\mathbf{r}_A \times \mathbf{u})\theta, \\ n_B \mathbf{b}_B &= (\mathbf{r}_B \times \mathbf{u})\theta, \\ n_C \mathbf{b}_C &= (\mathbf{r}_C \times \mathbf{u})\theta. \end{aligned} \right\} \quad (9.20)$$

可以看出, \mathbf{b}_A , \mathbf{b}_B 及 \mathbf{b}_C 分别与 \mathbf{r}_A , \mathbf{r}_B 及 \mathbf{r}_C 正交, 而且三者共面 (均与 \mathbf{u} 垂直)。因而作出 \mathbf{r}_i , 就有可能运用上述关系在极图上定出位错线的伯格斯矢量。此即极图分析法所依据的基本关系。

表 9.3 六角蚀线网络的

网络编号	线组序号	位错线的 伯格斯 矢量	r^* 在观察 面上的投影 $r'^*(10^{-6}\text{cm})$	伯格斯矢量 与实验值 偏差 Δ	网面与观察 面的偏差角 β	r 与 r' 间夹角 γ
2011 (图 4)	A	$\frac{1}{2}[\bar{1}1\bar{1}]$	4.45	1.5°	5°	4°
	B	$[010]$	5.75	4.5°		0°
	C	$\frac{1}{2}[\bar{1}11]$	4.45	7°		4°
	A	$[001]$	同上	5°	-5°	0°
	B	$[010]$		4.5°		3.5°
	C	$[011]$		0°		5°
	A	$[001]$	同上	5°	-5°	0°
	B	$\frac{1}{2}[\bar{1}\bar{1}1]$		1.5°		3.5°
	C	$\frac{1}{2}[\bar{1}11]$		4.5°		5°

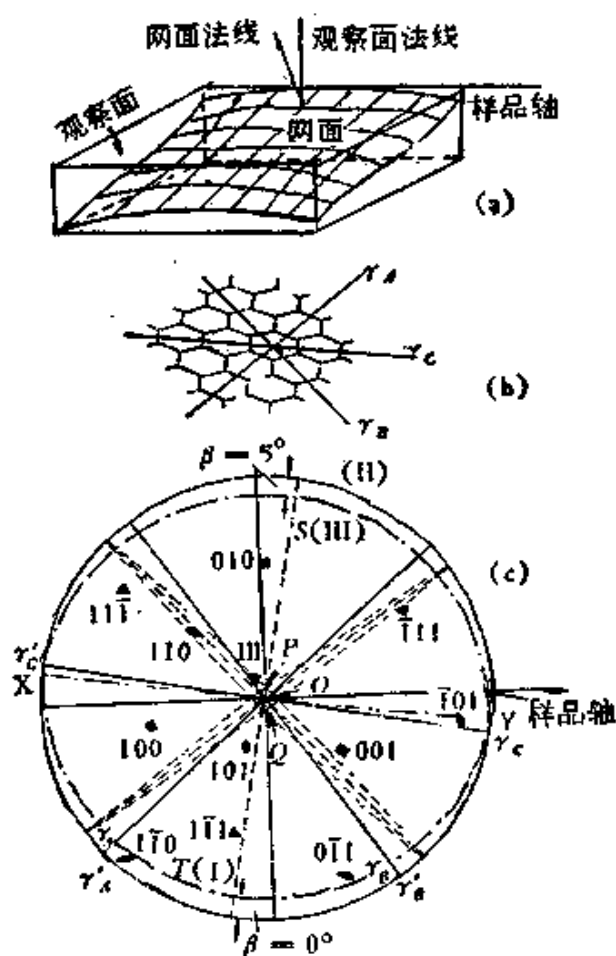


图 9.13 网络(图 9.12)的极图分析。

位错结构的分析结果^[39]

r 与旋转轴 间夹角 φ	$\frac{r' \sin \varphi}{b \cos \gamma} (=1/\theta)$ 的实验值	θ	θ^{-1} 与平 均值的百 分偏差	实验估计的 网面偏角 β	选取的伯格 斯矢量组
66°	1.50×10^4	12.5''	3	5°	✓
82°	1.55×10^4		1.5		
74°	1.55×10^4		1.5		
43°	9.60×10^3		7		
39°	11.5×10^3		11		
83°	9.90×10^3		4		
90°	1.40×10^4		7		
54°	1.75×10^4		16.5		
55°	1.35×10^4		10		

我们举图 9.12 中位错网络的分析为例。该网络的网面如图 9.14(a) 所示,稍有弯曲,左右各稍弯向晶体内部,而上下则为单方向倾斜,因而若将网面近似地看作平面状,则该平面应自上而下地向晶体内部倾侧,图 9.13(c) 中的 XY 线即为该平面与观察面的交线方向。将这种网面的倾侧在样品的观察面的极图[图 9.13(c)]上表示出来,相应于 $\beta = 0^\circ$ 及 $\pm 5^\circ$ 的网面即为基圆及 XTY 、 XSY 大圆。在照片上作出只与一组位错相交的三根 r' 线[见示意图 9.13(b)],并将其转移到极图上,它们与上述大圆的交点即为相应网面内的 r 矢量的极点。作出与该 r 极点正交的大圆(分别交于 P, O, Q 的三组大圆)。据上所述,相应的伯格矢量应在这些大圆上。从图 9.13(c) 中可以测出可能的伯格矢量极点与大圆的偏差,结果如下: $[001], [010], [011]$ 组的总偏离为 10° (设网面为大圆 I); $\frac{1}{2}[11\bar{1}], [010], \frac{1}{2}[\bar{1}11]$ 组的总偏离为 13° (设网面为大圆 III); $[001], \frac{1}{2}[1\bar{1}1], \frac{1}{2}[\bar{1}11]$ 组与大圆 I 的总偏离为 11° (设网面为大圆 III)(见表 9.3); 它们都大体满足上述正交和共面要求,因而无法由极图方法唯一决定。

(2) 弗兰克公式的定量检验 极图分析往往不能获得唯一肯定的结果。为检验分析结果的可靠性,并对不能唯一确定的情况

加以甄别,还必须进行夫兰克公式的定量检验^[39]。

由上所述,极图分析方法只运用了式(9.20)的正交关系,因而不是全面的。由式(9.20)不难导出

$$\frac{r_A^* \sin \varphi_A}{b_A} = \frac{r_B^* \sin \varphi_B}{b_B} = \frac{r_C^* \sin \varphi_C}{b_C}, \quad (9.21)$$

式中 r_A^* , r_B^* , r_C^* 分别为 r_A , r_B , r_C 方向上的位错线间隔, φ_A , φ_B 及 φ_C 为 r_A , r_B 及 r_C 与 u 间夹角。这些参量均可在照片及极图上测出,因而可以直接验证极图分析的结果。

为说明定量检验方法,还以图 9.12 的网络为例。由照片上测出位错线间隔 r_A' , r_B' , r_C' , 考虑到网面与观察面的偏离,真实间隔必须修正如 $r_i^* = r_i' / \cos \gamma_i$, γ_i 为 r_i 与 r_i' 间的差角。根据极图分析的结果,对于每一组伯格矢量,找出对应的旋转轴矢量 u (伯格矢量所定平面的法线),并测出它与相应 r 间的夹角 φ_A , φ_B , φ_C 。由实测数据可得一系列 $\frac{r^* \sin \varphi}{b}$ 的数值,即可进行验证

或甄别,得出肯定的结论。上节所述三种可能情况的结果均列于表 9.3,其中,伯格矢量组为 $\frac{1}{2}[11\bar{1}]$, $[010]$, $\frac{1}{2}[\bar{1}11]$ 者,既满足伯格矢量与 r 矢量正交的几何条件,又满足夫兰克公式所规定的数值关系。相应的 $\frac{r^* \sin \varphi}{b}$ 数值分别为 1.50×10^4 , 1.55×10^4 ,

1.55×10^4 (即 $\theta \cong 6.55 \times 10^{-3} = 12.5''$), 它们几近相等,与平均值的平均偏离只有 2%,而另外两组的平均偏离达 8% 和 10%。这样就最后排除了不合适的结果,将网络的位错结构唯一地确定了下来。

§ 9.4 孪晶界^[41]

除了一般的晶界以外,也可能存在一些特种的晶界,界面上的原子正好坐落在两晶体的点阵位上。这种晶界称为共格晶界,由于界面上没有显著的原子错排,它的晶界能要比一般晶界低得多。最常见的共格晶界就是共格孪晶界,界面两侧的晶体的位向

满足反映对称的关系,反映面即称为孪生面。

下面我们以面心立方晶体为例来说明孪晶界的问题。我们知道,面心立方晶体中 $\{111\}$ 面是按 $ABCABCABC$ 的次序堆垛起来的,应用堆垛符号来表示,即 $\Delta\Delta\Delta\Delta\Delta\Delta\Delta$ 。如果从某一层起,堆垛层序颠倒过来($ABCABACBACB$ 或 $\Delta\Delta\Delta\Delta\nabla\nabla\nabla\nabla$),上下两部分晶体就形成了孪晶关系(参看图9.14)。可以看出,所

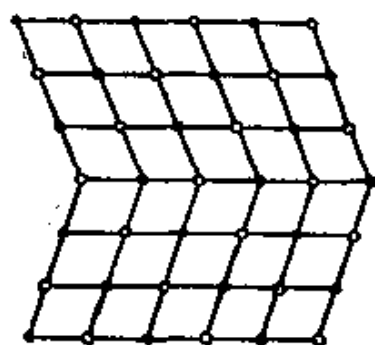


图 9.14 面心立方晶体的孪生关系。

有原子(包括孪生面上)的第一近邻的数目和距离都和完整晶体相同。有改变的只是孪晶界面上的第二近邻的关系,它们从面心立方的 ABC 型转化为密积六角的 ABA 型。

显然,共格孪晶界和堆垛层错有密切的关系。后者具有层序 $ABCABABC$ ($\Delta\Delta\Delta\Delta\nabla\Delta\nabla$),相当于单原子层的孪生,有相邻两个共格孪晶界。因而可以用共格孪晶界能的两倍来表示层错能。层错将层序自 Δ 变为 ∇ ,如果接连有 N 层层错,就形成了 N 原子层厚的孪生。

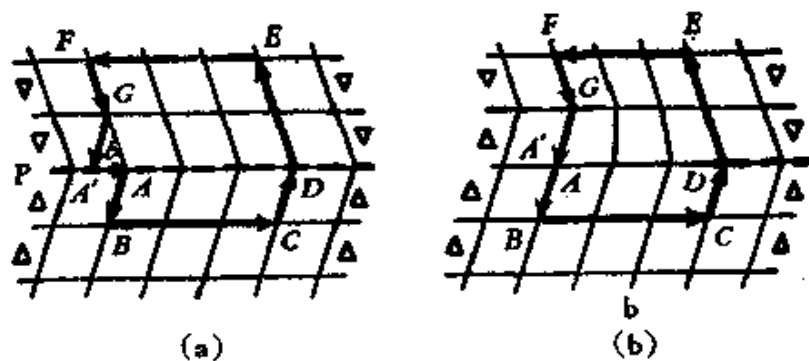


图 9.15 应用伯格斯回路法确定孪生位错的伯格斯矢量。

如果孪生的第一个层错面并没有穿过整个晶体，周界就是一个肖克莱位错，相当于共格孪晶界的一个台阶（见图 9.15）。为了确切地定义这种孪生位错的伯格矢量，可以采用伯格回路的方法。所不同的是，这里的参考晶体应选用具有完整的共格孪晶界的晶体。在共格孪生晶体中回路不能闭合，缺口所定义的矢量即为孪生位错的伯格矢量（见图 9.15）。孪生位错可以沿孪生面滑移，滑移时即将一个原子层从非孪生状态转化为孪生状态或者它的逆过程。如果孪生位错的伯格矢量为 \mathbf{b} ，相邻原子层的间距为 d ，孪生切变 s 及孪生关系的位向差 φ 可表示为

$$s = \frac{b}{d} = \tan \frac{\varphi}{2}. \quad (9.22)$$

孪生区域与非孪生区域的界面不一定和孪生面相重合。在不重合时，这种界面称为非共格孪晶界，可以看为一系列孪生位错所构成的界壁（见图 9.16）。其晶界能比共格孪生晶界要高得多。孪生位错沿螺旋面的滑移，使孪生能够连续不断地发展。§ 7.22 中所介绍的位错增殖的极轴机制可以满足这个要求。附加的条件为

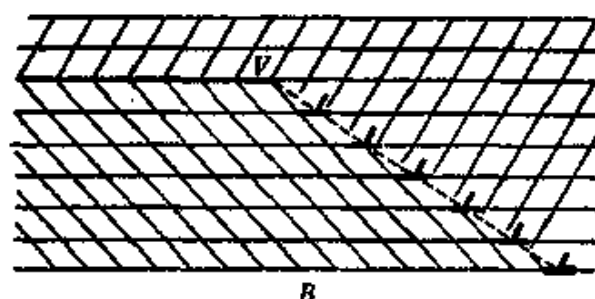


图 9.16 共格孪生晶界与非共格孪生晶界。

表 9.4 晶体的孪生面

晶体结构	孪生面
面心立方	$\{111\}$
密集六角	$\{10\bar{1}2\}$
体心立方	$\{112\}$
菱形	$\{001\}$
四角(锡)	$\{331\}$

扫动位错是能产生孪晶关系的不全位错。

孪生可以在形变中产生(称为机械孪生),也可能在晶体生长或退火过程中产生(称为生长孪生及退火孪生)。机械孪生将在后面讨论。表 9.4 列出了一些其他晶体结构的孪生面。关于晶体中孪生的讨论,可以参看文献 [41]。

§ 9.5 晶界结构的一般理论

上节所示的晶界的位错模型原来不一定限于描述小角度的晶界。任意的晶界都可以根据其几何关系还原为位错的行列或网络。从夫兰克公式可以看出, θ 愈大,位错的密度也愈大,位错的间距就愈小。如果在式 (9.4b) 中 θ 用 30° 代入,求出的位错间距就接近于原子间距,这时候各位错的核心区已经靠在一起了,单个的位错线是否尚具有意义,就值得令人怀疑了。这从皂泡筏模型的晶界照片上也可理解到这一点,在图 9.4 所示照片中右上方的晶界就不能分解为明确的位错行列。一般说来,在晶界的薄层中,原子排列得比较杂乱,也比较稀松。但也还存在有一些比较整齐的区域。要对这种结构作精确的描述还是有困难的,一般只能求助于简化的模型。

早期提出的两种模型就是:

(1) 过冷液体模型 认为晶界层中原子排列接近于过冷的液体或非晶态物质。在应力作用下可以引起粘滞性的流动,可用来解释葛庭燧所发现的晶界滑动所引起的内耗峰^[42]。但只有假定很薄的晶界层(不超过两三个原子厚度)才能符合实验的结果(参看 § 9.10)。

(2) 小岛模型 莫特首先提出晶界的小岛模型。认为晶界中存在原子排列匹配良好的岛屿,散布在原子排列匹配不良的区域中。这些岛屿的直径约数个原子间距。用小岛模型也可以解释晶界滑动的现象^[43]。

葛庭燧提出了晶界的无序群模型^[44],认为晶界中有排列比较整齐的区域,也有比较疏松而杂乱的区域,后者被称为无序群,具

有较大的流动性。从晶界结构的观点看来,这一模型是接近于小岛模型的;但是对于晶界滑动的机制,提出了不同的解释。

斯莫留乔夫斯基 (R. Smoluchowski) 根据沿晶界扩散的实验结果,提出了对小岛模型的补充^[46]。实验结果表明,沿晶界的扩散,即使在大角度晶界,也不完全是各向同性的。他即认为这是晶界的位错结构某种程度的残留,因而提出一种大角度晶界的图象,其特点在于晶界结构是随 θ 角作连续变化的。在 θ 角小的时候,接近于位错模型;只有当 θ 角接近于 45° 时,晶界的各向异性才丧失,接近于原始的小岛模型(参看图 9.17)。

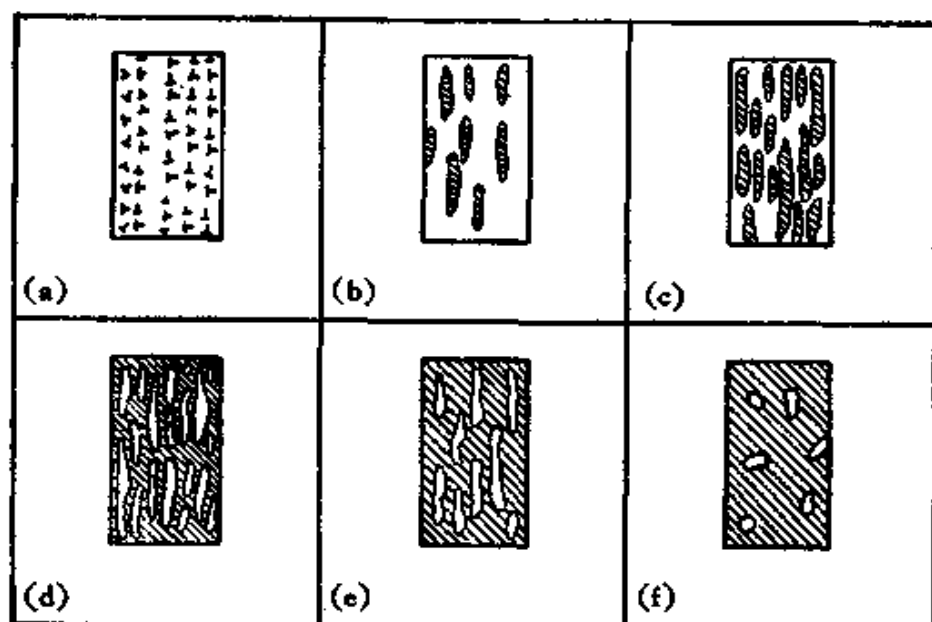


图 9.17 晶界结构与位向差的关系的示意图(按照斯莫留乔夫斯基)。

(a) $0 < \theta < \sim 7^\circ$, (b) 及 (c) $\sim 7^\circ < \theta < \sim 25^\circ$;

(d) 及 (e) $\sim 25^\circ < \theta < \sim 40^\circ$, (f) $\theta = \sim 45^\circ$ 。

近年来,对关于一般晶界是否具有周期结构这一问题已进行了深入的探讨,并取得不少进展。早在 1949 年克隆堡 (M. L. Kronberg) 与威尔森 (F. H. Wilson) 在研究某些高度易动性的晶界时就提出了重合位晶界的设想,即晶界上某些原子坐位是两侧点阵所共有的(参看图 9.18(a))。下面介绍玻尔曼 (W. Bollmann) 的 O 点阵作为理解这个问题的阶梯^[47]。

设想两个全同而且彼此重合的点阵 L_1 和 L_2 , 令 L_2 沿某一

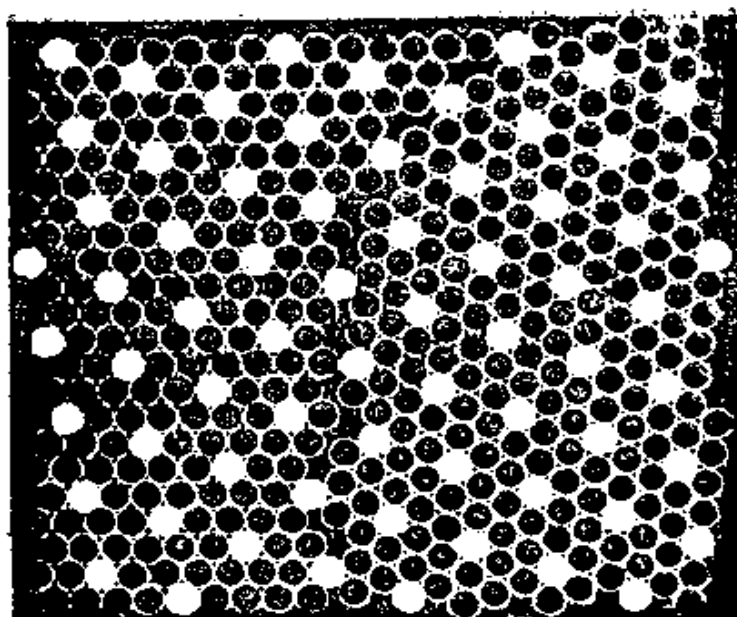


图 9.18(a) 重合位晶界的模型。两个面心立方晶体围绕一共同的 $\langle 111 \rangle$ 轴旋转了 38° 或 22° 。图中黑丸代表一般原子坐位, 白丸代表重合原子坐位。

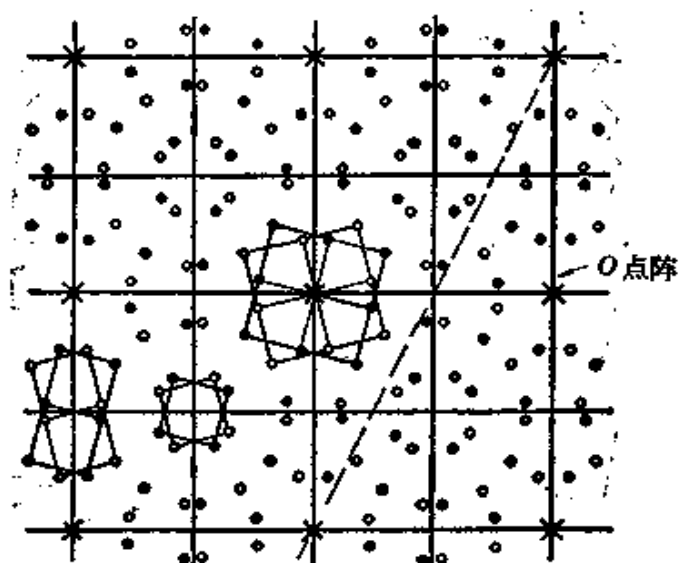


图 9.18(b) 沿 $[001]$ 轴旋转 $\theta = 28.1^\circ$ 的相互交错的面立方点阵的 (001) 面, 显示出重合位点阵与 O 点阵, 其中打“ \times ”为重合位点阵的阵点, 方格为 O 点阵。

轴线 R 相对于 L_1 转过一定角度, 从而获得了可用以表示晶界两侧取向关系的一组相互穿透的点阵。除了 R 轴外, 显然还可以找出一系列与 R 轴平行的直线, 它的坐标(一般来说, 是分数的, 即不

一定是原来点阵的阵点)在两个坐标系中是等效点。这些直线(或点)构成了一个新的点阵,被称为O点阵。在O点阵的阵点(或线)上,对应于两个晶体完全匹配的位置。这些O阵点(或线)可以取代原点O作为坐标变换的原点,因而得名。图9.18(b)表示了某一特定取向关系的O点阵(方的网格)。

值得注意的是,在两个O阵点的中间正好对应于原子失配最大的场所。如果通过弛豫来调整原子坐位以降低能量,这就是位错线的位置(图中为纯扭转晶界的相互正比的螺位错网格)。

下面介绍确定O点阵的解析方法。设想 L_1 中某一位矢 $\mathbf{r}^{(1)}$ 通过坐标变换(对应于上述的旋转,可用矩阵 \mathbf{A} 来描述,而 \mathbf{A}^{-1} 为其逆矩阵)转换为 $\mathbf{r}^{(2)}$,则有

$$\mathbf{r}^{(2)} = \mathbf{A}\mathbf{r}^{(1)}, \mathbf{r}^{(1)} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{r}^{(2)}. \quad (9.21)$$

两矢量之差为

$$\mathbf{r}^{(2)} - \mathbf{r}^{(1)} = \mathbf{b}, \quad (9.22)$$

引入恒等矩阵 \mathbf{I} ,则上式可转化为

$$(\mathbf{I} - \mathbf{A}^{-1})\mathbf{r}^{(2)} = \mathbf{b}. \quad (9.23)$$

如果 \mathbf{b} 正好等于点阵 L_1 的点阵平移矢量 $\mathbf{t}^{(1)}$,这样,就可以保证 $\mathbf{r}^{(1)}$ 和 $\mathbf{r}^{(2)}$ 在坐标系中处于等效点位置上,因而满足这一关系的位矢,即构成O点阵的阵点(或线)的位矢 $\mathbf{r}^{(0)}$,即

$$(\mathbf{I} - \mathbf{A}^{-1})\mathbf{r}^{(0)} = \mathbf{t}^{(1)}, \quad (9.24)$$

应该指出,这里所推导出的O点阵的基本关系式,实质上就是晶界夫兰克公式(§9.2)的变型,因而这里的 \mathbf{b} 也就具有在晶界上(可以设想为点阵的任意截面)和位矢 $\mathbf{r}^{(0)}$ 相交截的位错线的伯格矢量的总和的物理意义。这就说明了O点阵的周期和晶界上位错行列的周期相同并不是偶然的。还应该指出,这样引入的O点阵具有普适性,对于一般的晶界都能适用,其周期将随 θ 角的改变而连续变化。至于周期性的匹配与失配在大角度晶界是否仍保有明确的物理意义,则是要由实验结果来解答的。

对于特定的取向关系,O点阵的一部分阵点(或线)的位矢有可能正好具有整数指标(以原来点阵的基矢为单位)。这样,在这

些阵点上, L_1 与 L_2 的点阵坐位完全重合。这样就构成一个重合坐位点阵(coincidence site lattice, 简称为 CSL)。CSL 为 O 点阵的亚点阵, 只包含其中的部分阵点。回到原来的点阵来看, 重合的阵点数只占总阵点数的一个分数, 用 $1/\Sigma$ 来表示。 Σ 值愈大, 重合阵点数就愈小, 因而 CSL 的特性可以用 Σ 值来表征。对于特定的点阵类型和 Σ 值, 可以求出可能存在的 CSL。例如对于立方点阵, 只需要对于下列的刁方图 (Diophantine) 方程

$$\Sigma^2 = u^2 + v^2 + w^2$$

求整数解。因为这个条件确定了沿 $[uvw]$ 方向的重复周期等于点阵周期的 Σ 倍, 满足 Σ 值的 CSL 的要求。图 9.18 (b) 中画“×”号为 CSL 的阵点。值得注意的是, CSL 阵点周期的环境完全相同, 而 O 点阵的阵点则不是如此, 因而确定晶界结构的周期的是 CSL 点阵, 而不是 O 点阵; O 点阵的周期只是反映了晶界上匹配 (或失配) 的周期。

另一条探讨一般晶界结构的途径是考虑原子间的相互作用, 可以采用 § 2.1 所述的经验势函数或简单的刚球模型来处理这个问题。对于某些特殊的重合坐位的晶界进行了计算机的模拟, 结果表明, 出现的间隙多面体大体上和 § 1.6 中所述的无规密集刚球模型的几种标准类型相同^[9] (参看图 1.19)。

下面我们来讨论晶界位错的问题。设想两块晶体, 按特定取向以平界面粘合起来将构成无位错的重合晶界 (图 9.19 的左侧); 如果沿界面剖开, 使两侧产生伯格矢量 b 的相对位移, 然后再粘合起来, 必须引一全晶界位错才能使界面结构和原先相同。

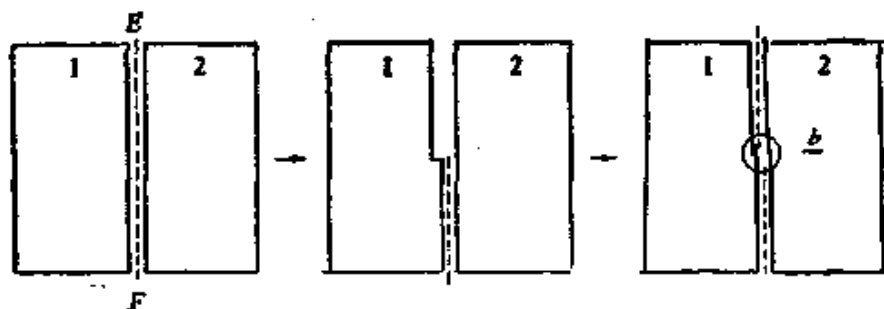


图 9.19 引入晶界位错的示意图。

为了阐明全晶界位错的伯格斯矢量，先需要引入全同位移点阵 (displacement shift complete lattice 简称 DSC 点阵) 的概念。设想图 9.19 所示的重合点阵，若位移正好等于两点阵中结点的间距矢量，这样的相对位移不会产生原子图象的变化。这样一组矢量所确定的点阵被称为全同位移点阵。如果晶界位错的伯格斯矢量等于 DSC 点阵矢量，位错的引入将不会导致晶界结构的变化；如果晶界位移的伯格斯矢量不等于 DSC 矢量，则将造成有附加错排的界面，这样的晶界位错是不全晶界位错。

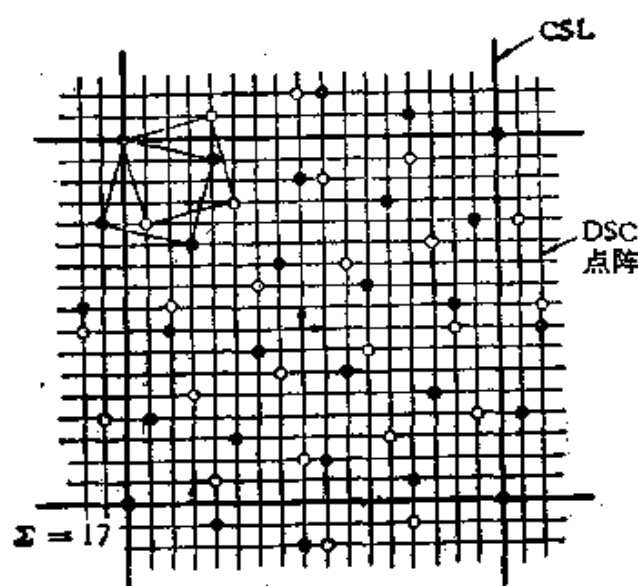


图 9.20 $\Sigma = 17$ 的重合点阵与全同位移点阵。

有一点值得注意的是，重合点阵的间距是随重合程度 (或 Σ 值) 的减小而加大的；而全同位移点阵则正好相反，重合程度愈小，点阵间隔也愈小。在重合程度最大时， $\Sigma = 1$ ，而点阵全部重合，此时全同点阵就和原来的点阵毫无差异，全晶界位错就和晶体中的全位错相同。这就是上面所讲过的小角度晶界，在 $\Sigma > 1$ 的情况下，全晶界位错的伯格斯矢量要小于晶内位错的伯格斯矢量。

除了晶界位错以外，晶界上还有一种线缺陷，这就是晶界台阶。晶界台阶的构筑可用图 9.21 来表示，两个晶体上的台阶是等同的，粘合起来以后，不需要引入两侧的相对位移，因而不具有位错的特征。应该注意到晶界台阶和晶界位错在本质上是有所差异的，

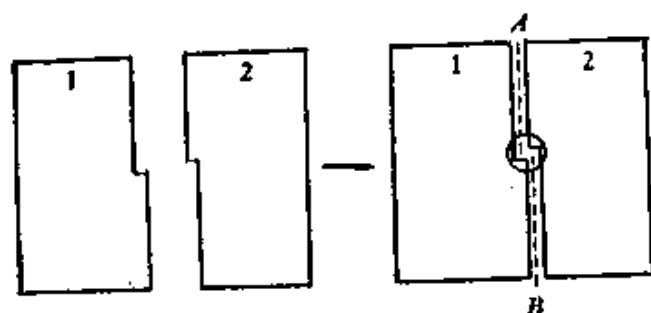


图 9.21 晶界台阶的示意图。

不要将两者混淆。具体来看，当原子在台阶处从晶体一侧转移至另一侧，将造成晶界相对于两晶体的迁移，但两晶体之间并不发生相对位移；而由于晶界位错的滑移或攀移所造成的晶界迁移，两晶体之间就产生相对位移。这样，晶界位错可以通过吸收空位而攀移，导致晶界的迁移；而晶界台阶则不能作为点缺陷的泉源或尾闾。

§ 9.6 大角度晶界结构的实验观测

利用场离子显微镜直接观测表明晶界区域宽度是不大的，只有几个原子间距，而且许多晶界满足重合点阵的条件。但是由于存在表面弛豫效应和成像诠释的困难，要用场离子显微镜来直接测定晶界的原子位置是困难的。近年来利用 X 射线衍射，电子衍射和电镜薄膜透射观测对于晶界进行了深入的研究，其结果表明即使在大角度晶界的场合，晶界中仍然存在周期性的结构^[48]。

前面讲过小角度晶界可以还原为位错的平面行列，这意味着晶界的失配可以通过弛豫集中于位错芯区之内。当取向差增大时，位错的间距缩小，到 15° 左右，相邻位错芯区发生重叠；但即使取向差超过 15° ，位错行列的图象仍可能在一定程度上被保留。沙斯 (S. A. Sass) 等对金的 $[001]$ 扭转晶界的 X 射线衍射研究表明，在所有的取向差的场合都存在和位错网格类似的弛豫图象，其间隔可以表示为 (令 a 为点阵参数， θ 为扭转角)：

$$d = \frac{a/\sqrt{2}}{2 \sin(\theta/2)}, \quad (9.25)$$

这种位错行列也和 O 点阵相对应。晶界既具有周期性结构和光栅相似,实验确实观测到和它相应的附加衍射斑点;另外,在电镜晶格象的观测中也得到和 O 点阵相对应的晶格象。将 d 对 θ 作图,就得出图 9.22 所示的曲线,将小角度晶界的位错行列的关系延伸到

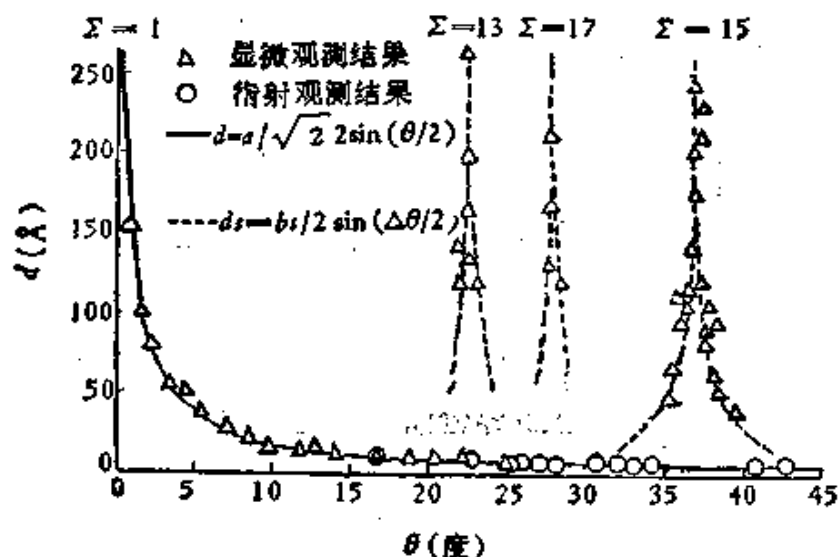


图 9.22(a) 观测到的初级弛豫间距与次级弛豫间距作为扭转角 θ 的函数(金的 $[001]$ 扭转晶界)。

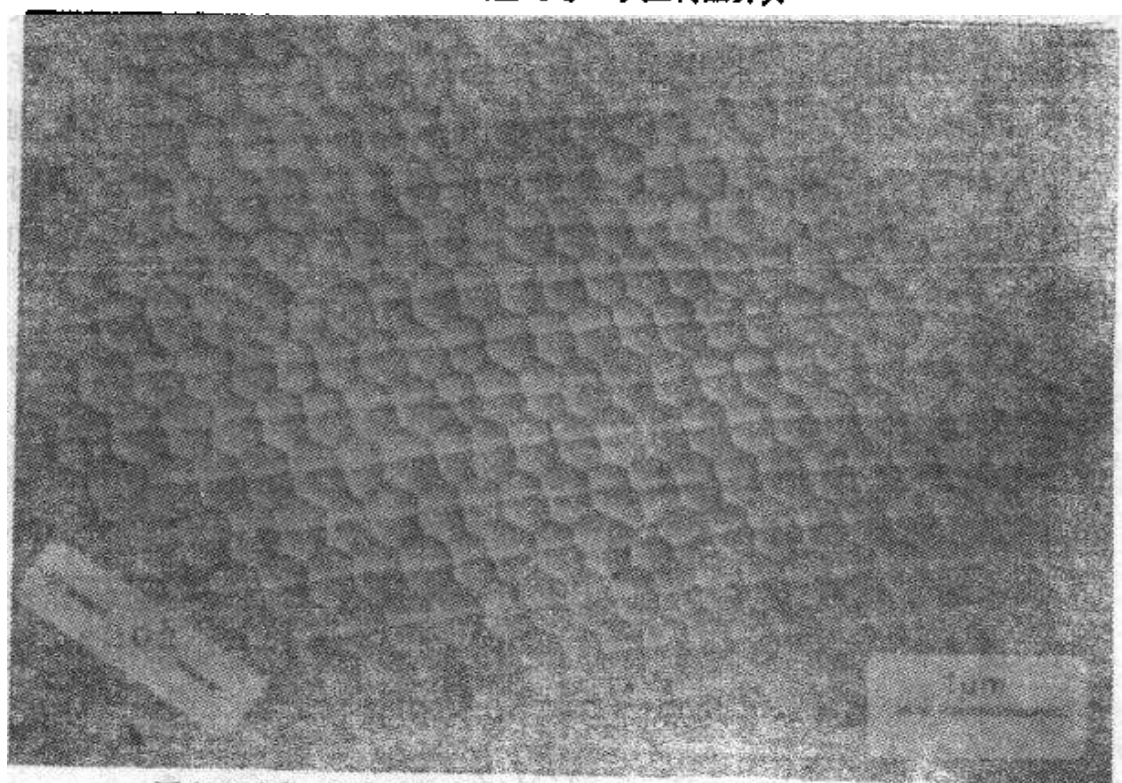


图 9.22(b). 错中和低 Σ 值重合晶界有小角度偏离的晶界的透射电镜象(显示了次级位错网络)。

大角度晶界的范围之中。对于金的 [001] 倾侧晶界的研究也得出类似的结果， Σ 值较小的重合晶界，晶面上具有较多的重合原子坐位，通常具有较低的能量，因而出现的机率也较大。这已为多晶体中晶界的实测数据所证实。

假设实际的晶界的取向和低 Σ 值的重合晶界只差一微小角度，晶界结构弛豫的结果应等于重合晶界上附加一晶界位错网络（次级位错网络），其作用和小角度晶界的位错网络相似，不同之处仅在于晶界位错的伯格斯矢量要小一些（等于全同位移点阵矢量）。实测的结果也证实了这一点^[45]，位错行列的间距也满足关系式

$$d_s = \frac{b_s}{2 \sin(\Delta\theta/2)}, \quad (9.26)$$

这里的 b_s 为晶界位错的伯格斯矢量， $\Delta\theta$ 为实际晶界和低 Σ 值重合晶界的偏离角。

纳巴罗首先指出，重合晶界的原子弛豫还可能包含有两点阵的相对平移。这种附加的平移也得到计算机模拟研究的支持和直接观测的证实。

另外也观测到晶界小面化的迹象，这些小面对应于低能量，低 Σ 的重合晶界，这是 § 8.1 中所述的乌耳夫法则在晶界中应用的必然结果。

§ 9.7 晶界能

近年来累积了不少有关晶界能（晶界自由能）的数据。晶界能的相对值可以通过二面角的测定求出。测定的依据是 § 9.1 中所述三晶粒交界处的平衡条件（式 9.3）。

通过晶界能和其他界面能（例如表面能）的比较，也可以求出晶界能的绝对值（数量级 $\sim 10^3$ 尔格/厘米²）。

图 9.23 表示实验所测定的锗的晶界能和晶粒位向差之间的关系^[50]。在小角度的区域 ($\theta < 15^\circ$)，晶界能是随位向差增长的，适合于下列的公式：

$$E = E_0\theta(A - \ln\theta) \quad (9.27)$$

(E_0 及 A 为两个常数)。在大角度范围内, 晶界能趋于一定值, 和位向差无关, 就不符合式 (9.27) 所表示的关系 (在图 9.23 中用虚线表示)。

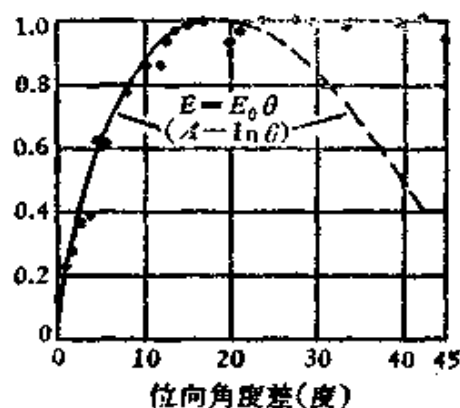


图 9.23 铜的晶界能与位向角度差的关系(沿 $\langle 100 \rangle$ 旋转的倾侧晶界)^[44]。

式 (9.27) 所表示的经验关系可以用位错模型来解释。根据 § 7.9 中计算的结果, 单位长度刃型位错的畸变能为

$$e = \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{r}{r_0}, \quad (9.28)$$

这里的 r 表示位错弹性场区域的半径, r_0 为一常数, 接近于原子间距。如果刃型位错排列成间隔为 D 的倾侧晶界。各位错所产生的长程应力场相互抵消, 因此单个位错应力场的范围可近似地表示为

$$r = \alpha D, \quad (9.29)$$

α 为数值接近于 1 的常数。假定单位面积内的晶界能即等于单位面积中位错的畸变能

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{D} \frac{\mu b^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{\alpha D}{r_0} \\ &= \frac{\mu b}{4\pi(1-\nu)} \cdot \frac{b}{D} \left(\ln \frac{\alpha b}{r_0} - \ln \frac{b}{D} \right). \end{aligned} \quad (9.30)$$

利用式 (9.3), $\frac{b}{D} = \theta$, 就导出了式 (9.27), 而

$$E_0 = \frac{\mu b}{4\pi(1-\nu)}, \quad A = \ln \frac{\alpha b}{r_0}. \quad (9.31)$$

上述的计算只是近似的, 瑞德与肖克莱作过较严格的计算, 所得的结果基本相同, 只是常数 A 的表示式略有差异 (参看附录 7-V)。我们也可以定性地来说明晶界能随 θ 变化的趋势: 在 θ 比较小的范围内, 晶界能随 θ 的增加是由于位错数目的加多。但是随着位错

密度的增加,相应地引起畸变区域的变狭,同时也产生降低晶界能的倾向,所以 θ 达到一定值后,代表式(9.27)的曲线重新又下降。

在大角度晶界的范围内,简单的位错模型就不能解释晶界能的实验事实。此时晶界能基本上不随位向差变化,除非晶粒间的位向关系正好满足孪生的关系(孪晶界具有特别低的能量)。关于大角度晶界能的理论计算还只有初步的尝试。夫里德耳等考虑到晶界面上一部分原子键遭受破坏,对晶界能作出了估计^[47]。塞格与肖脱基(G. Schottky)对大角度晶界能提出了一种新的理论解释:认为晶界能的主要来源不是畸变能,而是由于屏蔽效应所引起的静电能(大角度晶界相当于空位密集的区域,相当于负电荷的薄层引起正电荷的屏蔽)。所计算出的晶界内能的数值是和实验值的数量级相符合的。这些理论都尚有待于进一步的检验。近年来,发展了计算机模拟晶界结构的模型^[48]。

§ 9.8 晶界偏析

阿尔哈罗夫(В. И. Архаров)的一系列工作(对晶界断口化学成分的分析,晶粒度对合金晶格参数的影响等)表明,少量的杂质或合金元素往往不是均匀地散布在晶体中,而是优先地集中分布在晶界层内。他称这种现象为内吸附,以区别于通常外表面上的吸附^[49],现在通称为晶界偏析。近年来放射性同位素的工作进一步证实了晶界偏析的现象。少量的杂质或合金元素对于金属的结构敏感性能有显著影响,这是众所周知的事实。而晶界的内吸附提供了解释这个问题的一个重要线索。因为杂质原子的总含量虽然不很高,但在晶界层内的含量却可能是异乎寻常的,从而对于某些性能产生突出的影响。阿尔哈罗夫从这个角度来解释一些杂质元素对于耐热钢高温强度的影响^[50]。

产生晶界偏析的原因也是很容易理解的。首先,溶质原子的尺寸如果和母相原子(或空隙的大小)有较大的差异,在晶粒内部的溶质原子产生较大的畸变能。在晶界层内原子排列比较稀松,溶质原子处在晶界上的畸变能就要小得多。畸变能的差异就构成

产生内吸附的原动力。除此以外，溶质原子与晶格或晶界的静电相互作用也可能对内吸附有影响。一般地，如果溶质原子在晶粒内和晶界层的能量差为 ΔE ，则晶界层中的溶质原子浓度 c 和晶粒内的浓度 c_0 应满足下列关系：

$$c = c_0 e^{\frac{\Delta E}{kT}} \quad (9.32)$$

可以看出， c 与 c_0 的差异受到温度的控制。在高温时，溶质原子的分布比较均匀，晶界偏析就不显著。在实践中，可以选择适当的淬火温度来影响溶质原子在晶界上的分布。

阿尔哈罗夫关于晶界内吸附的工作所求出溶质原子浓度常异的区域宽达 100—1000 埃。近年来利用俄歇能谱 (Auger spectroscopy) 等技术直接测量晶界附近浓度异常的分布却得出截然不同的结果，即浓度异常区只延伸到几个原子间距^[47]。这一结果和现代公认的薄晶界层的理论吻合；但是晶界附近的位错网络区域也能吸附溶质原子^[52]，这一迹象可用来解释为何早期采用较宏观的方法会得出晶界层过宽的结果。

§ 9.9 小角度晶界的滑移

根据位错模型，小角度的对称倾侧晶界是由一系列平行的、具有相同滑移面的刃型位错所组成。在切应力作用下，各位错产生滑移，就造成整个晶界面向前移动。如果沿伯格矢量方向所加切应力为 τ ，每一位错所受作用力为 τb ，而界面上单位长度有 θ/b 根位错线，界面上单位面积所受的压力为

$$p = \theta \tau \quad (9.33)$$

产生界面移动的条件是加于晶面的压力足以克服各位错所受阻力。帕克 (E. R. Parker) 与华虚朋 (J. Washburn) 的实验证实了这个推论^[53]。他们将锌的双晶 (角度差为 2°) 一端夹住，另一端加负荷 (参看图 9.24)。当应力达到锌的屈服限的数量级时，可以观察到晶界的移动。改变应力的方向，晶界即作反向移动。这个实验进一步证实了小角度晶界的位错模型。

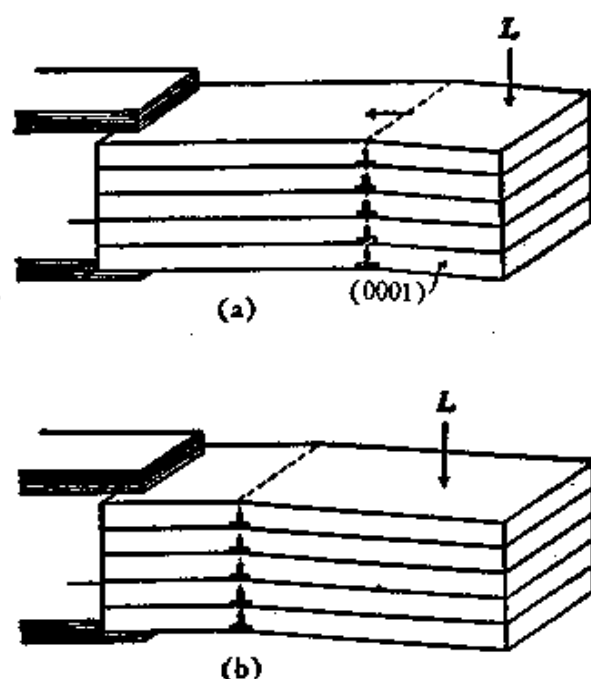


图 9.24 切应力作用下小角度晶界的滑移(示意图)。

但并不是所有的小角度晶界都可以通过纯粹的滑移来产生晶界移动。例如由两组相互垂直的刃型位错所构成的倾侧晶界，当整个晶界向前移动时，一组位错作滑移，另一组位错就要作攀移。这种运动受到扩散的控制，通常要在较高的温度才能实现。

§ 9.10 大角度晶界的滑动与移动

大角度晶界的运动存在有两种方式：一种是沿着晶界切应力作用下产生的沿界面的滑动；另一种是晶界沿了垂直于界面方向的移动。下面将分别讨论这两种运动。

(a) 晶界的滑动 在高温蠕变中，晶粒会沿了晶界产生滑动，是早已知道的。现代的实验集中在两个方面：一类实验是制出只包含两个晶粒的双晶体 (bicrystal)，沿了晶界加切应力，根据晶界上划出的刻痕，直接观察晶粒沿晶界的滑动^[54]。另一类是晶界内耗峰的实验^[42]。葛庭燧首先在多晶纯铝中发现一个内耗峰，这种内耗峰是单晶体样品中所没有的。他认为产生这种内耗峰的根源是由于晶粒沿晶界作粘滞性滑动所引起的应力弛豫^[54]。由实验定出的晶界滑动速率可以表示为下式：

$$v = \tau A e^{-\frac{Q}{kT}}, \quad (9.34)$$

这里的 τ 为沿晶界的切应力, A 、 Q 为两个常数. 在葛庭燧的原始工作中, 他假定晶界层为厚度是 d 的过冷液体薄层, 具有粘滞系数 η . 因而滑动速率可以表示为

$$v = \frac{d\tau}{\eta}. \quad (9.35)$$

将观测到的 v 值外推到金属的熔点, 并以液态金属的粘滞系数代

入, 就可以求出 d . 这样定出的晶界层的厚度约数个埃, 是支持薄晶界层理论最早的实验证据. 早期的一些实验结果表明, 晶界滑动激活能接近于自扩散的激活能, 因而将晶界滑移的元过程归结为原子的体扩散. 近年来应用纯度较高的样品, 定出的激活能比体扩散激活能

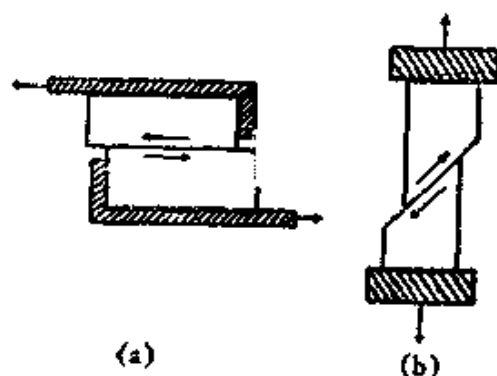


图 9.25 大角度晶界的滑动(示意图).

要低, 而接近于沿晶界扩散的激活能. 从表 9.5 中可以看出, 所测

表 9.5 晶界滑动的激活能^[11]

金 属	晶界滑动的激活能 (千卡/摩尔)		体扩散的激活能(千卡/摩尔)	晶界粘滞系数(外推到熔点)(泊)	液态金属的粘滞系数(外推到熔点)(泊)	液态金属粘滞系数的激活能(千卡/摩尔)
	内 耗	双晶体滑动				
Sn	19	19.2	10.5 5.9 _⊥	0.03	0.02	1.62
Al	34.5	40(37)	33	0.08	0.06	1.96
Ag	22	—	45.9	0.005	0.037	4.2
Au	34.5(58)	—	39.36	—	—	4.2
Cu(99.998)	37	—	—	—	—	—
Cu(无氧纯铜)	33	31	47.14	0.18	0.034	≈2.2
Cu(电解)	32	—	—	—	—	—
Fe	85	—	78	—	0.04	—
α黄铜	41	—	41.7	—	—	—

定的晶界粘滞系数外推到熔点，数值上和液态的粘滞系数相差不多。但是晶界粘滞系数的激活能却大得多，这个事实表明，还不能将晶界滑动和液体的粘滞流动完全等同起来。

(b) 晶界的移动 在金属的再结晶过程中，牵涉到大角度晶界的移动。这方面虽然累积了大量的资料，但是有系统定量的研究却不多。近年来也特别制备了具有单一晶界的晶体，对它进行晶界移动的直接观察。产生晶界移动的驱动力是由于通过晶界的移动可以使自由能下降。如果面积为 A 的晶界向前移动 dx 距离，自由能的变化为 dF ，则迫使晶界移动的压力可以表示为

$$p = - \frac{1}{A} \frac{dF}{dx}. \quad (9.36)$$

我们可以用具体的例子来说明这个问题。图 9.26(a) 所表示的是在外磁场 H 中的铋双晶体。铋具有各向异性的磁性。当晶粒

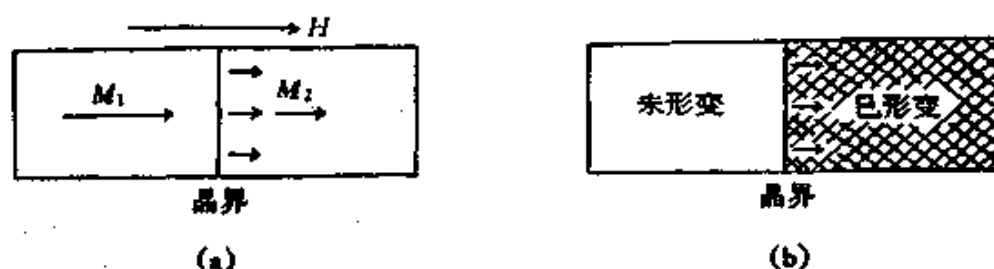


图 9.26 晶界移动的驱动力。

取向不同，磁化的情况就有差异，而在磁场中能量密度也不相同。易于磁化的晶粒遂逐渐长大，吞食另一晶粒。在再结晶过程中，形变度不同的晶粒间所存在的能量差构成了晶界移动的驱动力参看图 9.27(b)。缺陷密度较小的晶粒逐渐吞食缺陷密度大的晶粒。另外，减少晶界能的倾向促使晶粒长大。

实验求出的晶界移动速度可以表示为

$$v = Ape^{-\frac{U}{kT}}, \quad (9.37)$$

式中 A 为一常数， U 为激活能。测出的 U 值一般比体扩散激活能要大些，而对于杂质的含量极其敏感。例如有人观察到高纯度 (99.9995%) 的铝在 -50°C 就再结晶了，而工艺纯铝 (99.95%) 的

再结晶温度约为 300°C 。高纯度的金属在高温下(此时杂质的影响不大)求出的 U 值一般是小于体扩散的激活能,而接近于沿晶界扩散的激活能。

(c) 理论的解释 晶界的运动可以分解为元过程的叠加。一种晶体缺陷或一组原子从一个平衡组态,翻越势垒到达另一平衡组态,就构成了晶界运动的元过程。

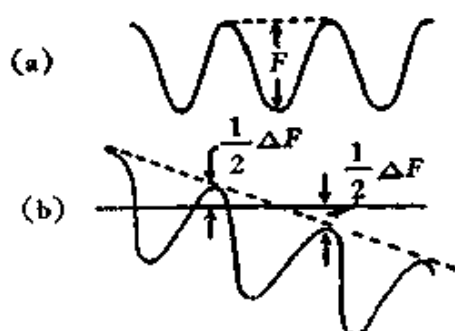


图 9.27 在驱动力作用下势垒的变化。

翻越势垒的过程是一种热激活的过程。如果没有驱动力,正向和反向运动的几率是相同的,不产生宏观的晶界移动(见图 9.27(a))。在驱动力作用下使势垒曲线产生不对称的偏移,正向和反向运动的几率不等,就显示出晶界的运动(见图 9.27(b))。图 9.27 中表示的 ΔF 为相邻的平衡组态的自由能的差值,而 F 为无驱动力存在时自由能势垒的高度。根据经典统计, A 到 B 的跃迁几率为

$$\Gamma_{AB} = \nu \exp \left[- \left(F - \frac{1}{2} \Delta F \right) / kT \right], \quad (9.38)$$

而反向的跃迁几率为

$$\Gamma_{BA} = \nu \exp \left[- \left(F + \frac{1}{2} \Delta F \right) / kT \right]. \quad (9.39)$$

净跃迁几率即为两者之差

$$\Gamma = \Gamma_{AB} - \Gamma_{BA} = \nu \exp(-F/kT) 2 \sinh(\Delta F/2kT). \quad (7.40)$$

在 $\Delta F \ll kT$ 的条件下,可简化为

$$\Gamma = (\nu \Delta F / kT) \exp(-F/kT). \quad (9.41)$$

晶界移动的速率可以表示为

$$v = \Gamma a = (a \nu \Delta F / kT) \exp(-F/kT). \quad (9.42)$$

激活自由能

$$F = U - TS,$$

其中 S 为激活熵,

$$v = av(\Delta F/kT)\exp(S/k)\exp(-U/kT). \quad (9.43)$$

在不同的晶界模型中，对于激活能 U 有不同的理解。在葛庭燧的理论中，将晶界运动的元过程看为晶界中无序群的迁移^[54]，而无序群的迁移也可产生是沿晶界扩散，因此可以解释在纯金属中晶界运动的激活能和沿晶界扩散的激活能相近的实验结果。在莫脱的小岛模型中，则将晶界移动的元过程看为小岛的熔化及在晶界另一边的重新凝固。将晶界运动的激活自由能表示为

$$F = nL \left(1 - \frac{T}{T_m}\right), \quad (9.44)$$

这里的 n 表示小岛中的原子数， L 表示熔化潜热(每原子)， T_m 为熔点温度，因此

$$v = (av\Delta F/kT)\exp(nL/kT_m)\exp(-nL/kT). \quad (9.45)$$

激活能的数值确定于小岛中的原子数 n 。根据铝中晶界滑动激活能的数据，定出 $n = 14$ 。要肯定这些模型还需要作进一步的工作。

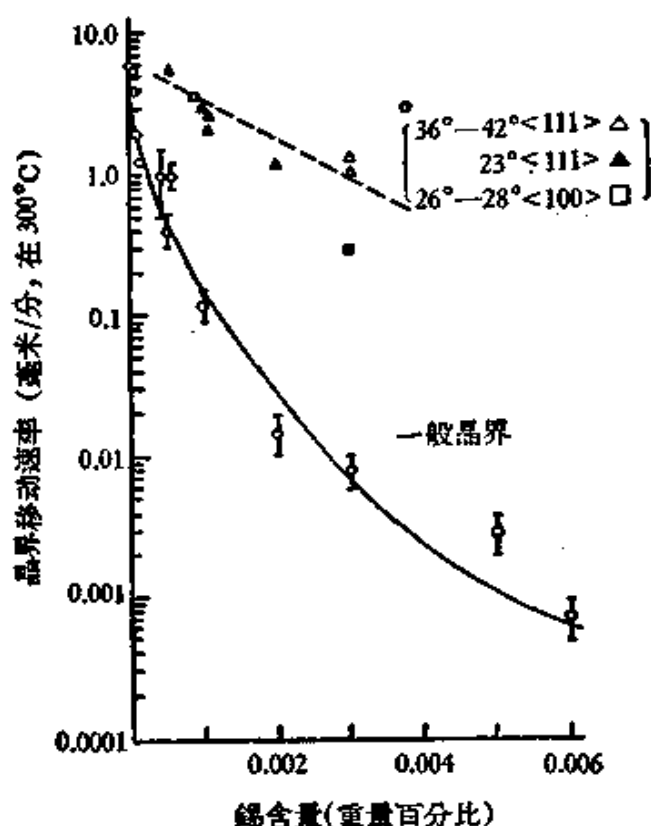


图 9.28 杂质含量对于晶界移动速率的影响。

(d) 杂质对晶界移动的影响 少量的溶质原子对于晶界移动有很显著的影响, 图 9.28 是奥斯特 (K. T. Aust) 等的实验结果^[56], 表明了在高纯度的铝中加入 0.005% 的锡, 就使晶界迁移率下降了三个数量级。杂质原子产生这样显著的影响, 虽然和晶界上内吸附的现象有关。其内在的机制现在还不清楚。吕克 (K. Lücke) 等对此作了定性的解释^[57]: 他们认为当晶界移动时, 吸附的溶质原子拉住晶界, 阻碍晶界的移动。在这种场合, 不是由沿晶界扩散来控制晶界的迁移, 而是溶质原子追随在晶界后的体扩散。由于体扩散要比沿晶界扩散慢得多, 这样就可以解释溶质原子对晶界移动的阻滞效应。随着温度的升高, 吸附的溶质原子气团逐渐蒸发, 当超过了一定的临界温度, 晶界移动的驱动力将不再和气团的拉力相平衡, 使晶界和气团脱开。晶界的迁移率将突然增大。

用定量的关系来表示: 溶质原子在外加力 K 作用下的移动速率为

$$v = \frac{D}{kT} K = \frac{D_0 K}{kT} e^{-(U/kT)}, \quad (9.46)$$

这里的 $D = D_0 e^{-(U/kT)}$ 表示溶质原子的体扩散系数 (详见第三篇)。当气团未脱开晶界时, 溶质原子气团对晶界的拉力应和晶界的驱动力相平衡, 即

$$p \simeq \delta c K = \delta c_0 e^{\Delta E/kT} K, \quad (9.47)$$

这里的 $c = c_0 e^{(\Delta E/kT)}$ 表示晶界上溶质原子的浓度, δ 表示晶界的厚度。根据式 (9.46) 及 (9.47) 即可求出晶界的迁移率为

$$\frac{v}{p} = \frac{D}{\delta c_0 kT} e^{-(\Delta E/kT)} = \frac{D_0}{\delta c_0 kT} e^{-(\Delta E + U)/kT}. \quad (9.48)$$

在这种场合, 晶界移动的激活能应等于 $\Delta E + U$ 。在临界温度以上, 溶质原子的气团脱开后, 激活能就应和沿晶界扩散的激活能相同。

值得注意的是, 某些特殊位向的晶界 (例如沿 $\langle 111 \rangle$ 旋转 38° 或 23° 的晶界) 的迁移率对杂质原子的含量并不敏感 (参看图 9.28), 其缘故可能是在这些晶界上, 相邻晶粒中原子位置正好可

以重合(参看 § 9.5)^[42]，因而降低了它的晶界能，同时也使吸附的溶质原子大为减少。

II 相 界

具有不同结构的两固相之间的界面被称为相界 (interphase boundaries)。相界对于相变过程及多相合金的性能都有直接的影响，因而在实践中具有重要意义。正如晶界一样，相界也可以分为共格相界，半共格相界及非共格相界三种类型。共格相界和共格孪晶界相似，界面是完全有序的，不存在错配区域；半共格相界和小角度晶界相似，错配区域限于界面上的位错行列；非共格相界则和大角度晶界相似，界面基本上是无序的。相界的理论探讨侧重前两种相界。

§ 9.11 共格相界

共格相界两侧的点阵是连贯地汇合在界面上，因而界面是两点阵共有点阵面，其原子排列是完全有序的，而且两点阵的晶向和晶面存在严格的对应关系。具有共格关系的相界，还限于少数特殊的情况。一个具体的例子是钴的相变中面心立方相和密集六角相的相界，和密排面堆垛顺序变化相当，即由 $ABCABC\cdots$ 的顺

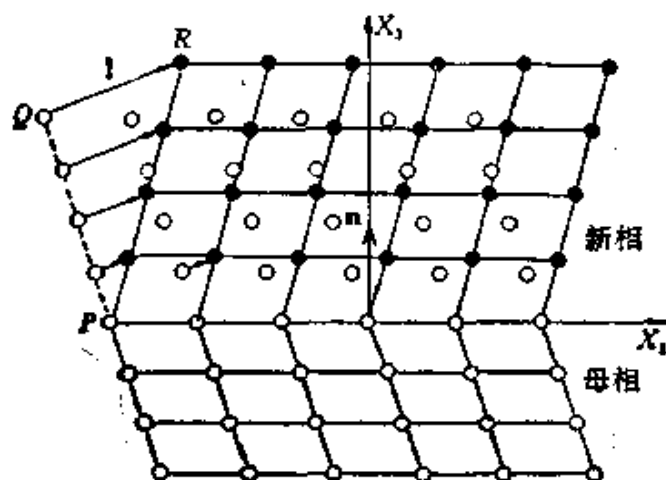


图 9.29 由一不变平面应变相联系的两个点阵。

序转为 $ABAB\cdots$ 的顺序。显然,这种相界的能量特别低。

我们还可以设想更一般形式的共格相界,其形成的方式可用图 9.29 来说明^[58]。相界设想为原来点阵中法线矢量为 \mathbf{n} 的原子面。如果通过适当的畸变使界面以上的部分转变为另一点阵,但仍然使这组原子面与原来平行,而且面内的原子排列也丝毫没有变化(当然容许原子面间距有变化)。显然在转变之后,这一原子面即为共格相界。而满足这样条件的畸变被称为不变平面应变(invariant plane strain)。

为了实现不变平面应变,可令上半晶体中的原子均沿特定的矢量方向作位移,其大小和到界面的距离成正比,因而形成整体的均匀切变。在一般情形下,不一定平行于界面。如果正好和界面平行,即可通过切变形成结构全同而取向有差异的晶体,这种界面就是 § 9.11 中所述的共格孪晶界,可视为不变平面应变的一个特例。下面我们来推导不变平面应变的一般形式:令法线矢量为 \mathbf{n} 的原子平面中的原子坐标 \mathbf{r} 应满足方程式

$$\mathbf{r} \cdot \mathbf{n} = d, \quad (9.49)$$

这里的 d 为原点到平面的垂直距离。使该平面作平行于自身的刚体式的位移为

$$\mathbf{u} = s d \mathbf{l}, \quad (9.50)$$

这里的 \mathbf{l} 为单位矢量, s 为无量纲常数用以描述应变,由于平面内各原子的位移全等,在 \mathbf{r} 位置的原子的位移的分量可表示为

$$u_i = s l_i n_j r_j. \quad (9.51)$$

引入不变平面应变 U_{ij}^{ipr} 作为矢量 \mathbf{l} 与 \mathbf{n} 的并矢积,即

$$U_{ij}^{ipr} = s l_i n_j, \quad (9.52)$$

晶体中的原子坐标通过畸变由 \mathbf{r} 变为 \mathbf{r}' , 则

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + U_{ij}^{ipr} \mathbf{r}_j = (\delta_{ij} + s l_i n_j) \mathbf{r}_j, \quad (9.53)$$

这里的 δ_{ij} 为克罗尼卡 (Kronecker) 算符,即当 $i \neq j$, $\delta_{ij} = 0$; $i = j$, $\delta_{ij} = 1$ 。上述关系式可写为

$$\mathbf{r}' = (\hat{\mathbf{I}} + s \mathbf{l} \times \mathbf{n}) \mathbf{r}, \quad (9.54)$$

即不变平面应变的矩阵为

$$A_{ij} = I + \epsilon l \times n. \quad (9.55)$$

可以证明(参看文献[9,58]),要实现不变平面应变,主应变的三个分量必需满足下列条件:即有一个分量为零,另外两个分量符号相反。所以要形成共格相界,两个点阵的类型和其点阵参数都需要满足特定的条件。共格相界可以为有理指数的晶面,有时也可以为无理指数的晶面。在马氏体相变过程中或脱溶沉淀初期,某些相界可以近似地满足不变平面应变的条件,从而观察到共格相界。不变平面应变的条件也为理解这类相变中所出现的惯态面(habit plane)提供理论依据。

仿照§9.4中孪晶位错的定义,我们可以将共格相界上原子尺度的台阶定义为转变位错(transformation dislocation)。当台阶高度为 h 时,转变位错的伯格矢量

$$b = \epsilon h l. \quad (9.56)$$

它的弹性性质和位错相似,当它沿相界运动,即导致相界沿其法线方向推移,促使母相转变为新相。

§9.12 半共格相界

至于半共格相界,可以举外延生长中出现错配位错(misfit dislocation)构成的界面为例^[8]。例如两种晶体结构完全相同,只有点阵参数或晶列间的夹角有小量的差异($< 10\%$)。如果形成共格相界,晶体中就要产生很大的弹性畸变。如果沿着界面引入平行的位错行列,可以容纳所需要的点阵参数或夹角的变化。这样,使畸变集中在位错线的附近,从而松弛晶体中共格弹性畸变,可能在能量上有利。以图9.30所示的两简立方晶体的界面为例,沿 x 轴的点阵参数 b 有小量差异

$$\frac{b_2 - b_1}{b} = \delta. \quad (9.57)$$

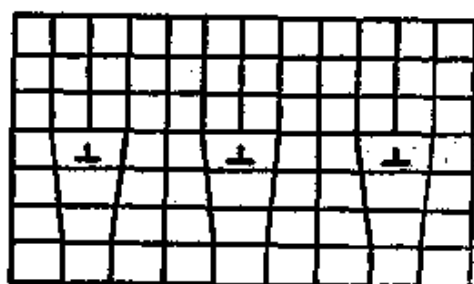


图9.30 一系列刃型位错所构成的相界(其伯格矢量沿了界面)。

在这种情况下,可以用伯格斯矢量为 b 的一系列刃型位错(位错线沿 y 轴,伯格斯矢量沿 x 轴)来容纳这种差异,只要其间距 D 满足下列关系:

$$D = \frac{b}{\delta}. \quad (9.58)$$

显然这样的相界是不滑型 (sessile) 的,界面向前推移要求刃型位错作攀移。

当界面上原子排列成斜方形的网格(参看图 9.31),上述的关系可以推广为

$$D = \frac{b \sin \theta}{\delta}. \quad (9.59)$$

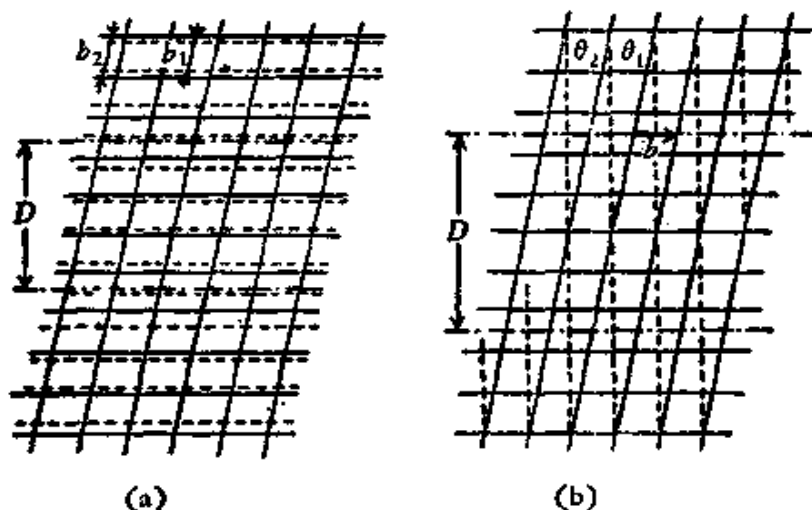


图 9.31 位错网络构成的相界。(a) 刃型; (b) 螺型。

如果夹角上存在有差异

$$\delta' = \frac{\theta_2 - \theta_1}{\theta}, \quad (9.60)$$

则可以用一系列平行的螺型位错来容纳,其间距为

$$D = \frac{b \sin \theta}{\delta'}. \quad (9.61)$$

这些公式和晶界位错模型的公式很相似,但应该注意到两者之间还是有差别的:主要在于距离晶界很远处,位错行列的应力场等于零;而在距离相界很远处,位错行列的应力场并不等于零,而是

趋近于一定值，正好可以补偿共格所要求的弹性畸变（参看附录 7-V 中第 5 节）。

随着 δ 值的增加，位错的密度也愈来愈大；当 δ 超过 10% 后，就不再能分辨出明确的位错行列，情况类似于大角度的晶界，相界转化为非共格的。

在 PbS-PbSe, Au-Pa, Cu-Ni 等外延生长的界面上用透射电镜观测到了刃型位错的行列，证实了错配位错的存在。

半共格相界也可以是可滑型的 (glissile)。相界可滑的必要条件是界面向前推移时，相界上的位错作保守运动。这意味着位错的伯格矢量不躺在界面之内，除非所有位错都是纯螺型的。最简单的可滑型相界如图 9.32(a) 所示，相界上有平行的位错线。图中的虚线表示了母相与新相中滑移面的迹线。如果半共格相界由平行的刃型位错行列所构成，则相界推移所产生的畸变相当于沿位错线转过一个小角度，这样的相界和对称倾侧亚晶界十分相似。§ 9.9 中所述的派克-华虚朋实验即可以作为这类相界滑移的原型。这种可滑型相界往往出现在马氏体相变过程之中。夫兰克曾将钢中奥氏体与马氏体的相界（面心立方与体心四方结构间的相界）还原为螺型位错的行列，就是可滑型相界的一个实例。

如果新相为低层错能的晶体，相界也可能是由不全位错的行列所构成。这样，当相界向前推进，新相中将产生几近等间距的一

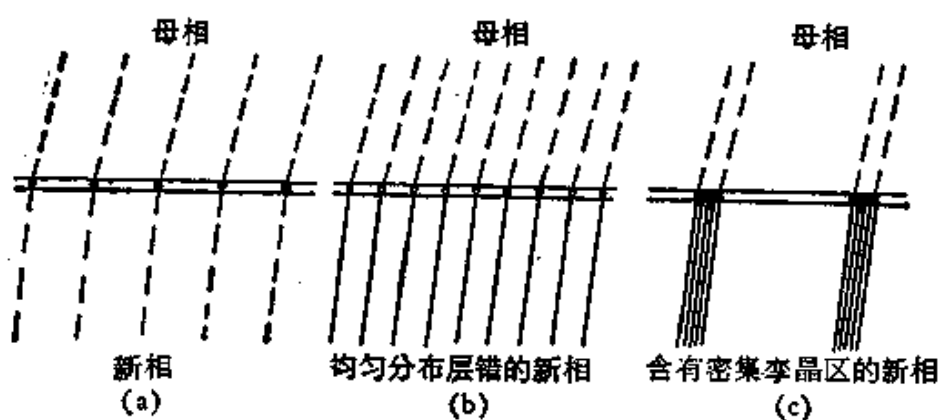


图 9.32 可滑型相界的示意图。(a) 全位错构成的相界；(b) 不全位错构成的相界；(c) 不全位错聚集成束，在新相中造成局域孪晶密集区。

排层错。铜铝合金的马氏体相变中曾观察到这种情况(参看图 9.32(b))。面心立方结构中的层错相当于单原子层的孪晶,也可以设想界面的不全位错汇聚成许多束。当不全位错束扫过晶体,在新相中形成局部的微孪晶密集区(参看图 9.32(c))。

为了分析相界的位错结构,我们可以将 § 9.2 中所述的夫兰克公式进行推广。考虑图 9.33(a) 中原点为 O 的参考点阵,将它作

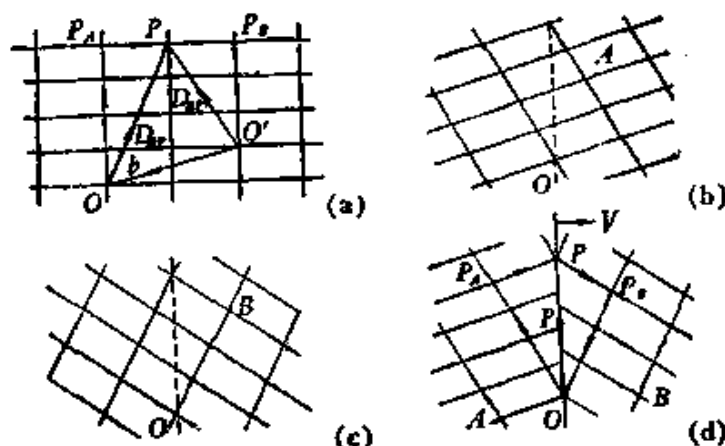


图 9.33 定义相界位错的总有效伯格斯矢量的示意图。(a) 参考晶体;
(b) A 晶体; (c) B 晶体; (d) 为相界隔开的 A, B 晶体。

均匀畸变可以分别获得图 9.33 (b), (c) 中所示的 A, B 两个点阵,对应的变换矩阵表示为 S_A 与 S_B 。设想 A, B 两点阵交接在以法线矢量 \mathbf{n} 所确定的平面,沿平面作出任意矢量 $\mathbf{p} = \overrightarrow{OP}$ (图 9.33(d))。作闭合回路 $OP_A P P_B O$, 其中 $OP_A P$ 处于点阵 A 中, $PP_B O$ 处于点阵 B 中。为了在参考点阵中获得对应回路,应对 $OP_A P$ 及 $PP_B O$ 分别进行逆变换 S_A^{-1} 及 S_B^{-1} , 对应回路中的缺口矢量(参看图 9.33(a)),

$$\mathbf{b} = (S_B^{-1} - S_A^{-1})\mathbf{p}, \quad (9.62)$$

即等于界面中穿过 \mathbf{p} 矢量的位错线的伯格斯矢量的总和。如果令参考点阵等同于 A 点阵,则式 (9.62) 可简化为

$$\mathbf{b} = (S^{-1} - \mathbf{I})\mathbf{p}. \quad (9.63)$$

利用式 (9.62) 或式 (9.63), 可以分析任何相界的位错结构。例如图 9.30 所示的例子,令上半晶体为 B , 下半晶体为 A , 沿 x 轴的点

阵参数分别为 b_1 及 b_2 。选择处于 A, B 之间的参考点阵 ($b_1 < b < b_2$), 则

$$\begin{aligned}(S_B)_{11} &= \frac{b_1}{b}, & (S_B^{-1})_{11} &= \frac{b}{b_1}, \\(S_A)_{11} &= \frac{b_2}{b}, & (S_A^{-1})_{11} &= \frac{b}{b_2}.\end{aligned}\quad (9.64)$$

令 $p = D$, 利用式 (9.62) 可得

$$b = D \cdot \frac{b(b_2 - b_1)}{b_1 b_2} \simeq D \cdot \frac{b_2 - b_1}{b} = D\delta, \quad (9.65)$$

这就是式 (9.58)。对于满足不变平面应变条件的共格相界, 在界面上处处 $u = 0$, 所以对于任意的 p 矢量, b 恒等于零, 符合共格界面的要求。

§ 9.13 相界能

可以采用类似于测量晶界能的方法来测量相界能, 这方面有系统的实验结果还不多。一些初步的结果表明, 相界能低于相应的单相金属中的晶界能[见表 (9.6)]。从理论上来考虑, 相界能应该包括两部分: 一部分牵涉到化学相互作用的, 一部分是弹性场的畸变能。而后者可能更重要一些。根据位错模型可以计算畸变能的部分, 采用的方法和晶界能的计算很相似: 设在单位长度内

表 9.6 相界能与晶界能的比较

合金系	A相	B相	参考晶界	相界能与晶界能的比值
CuZn	α (面心立方)	β (体心立方)	α/α	0.78
CuZn	α (面心立方)	β (体心立方)	β/α	1.00
CuAl	α (面心立方)	β (体心立方)	α/α	0.71
CuAl	β (体心立方)	γ (复杂立方)	γ/γ	0.78
CuSn	β (面心立方)	β (体心立方)	α/α	0.76
CuSn	α (面心立方)	β (体心立方)	β/β	0.93
FeC	α (体心立方)	Fe_3C (正交)	α/α	0.93
FeC	α (体心立方)	γ (面心立方)	α/α	0.71
FeC	α (体心立方)	γ (面心立方)	γ/γ	0.74

有 $1/D$ 根位错线, 每根位错应力场所及的区域设想为 αD (α 为接近于 1 的常数), 因此单位面积的界面能可表示各位错能量的叠加

$$E_i = \frac{1}{D} \frac{\mu b^2}{4\pi K} \ln \frac{\alpha D}{r_0} = E'_0 \delta (A' - \ln \delta), \quad (9.66)$$

这里

$$E'_0 = \frac{\mu b}{4\pi K \sin \theta}, \quad A' = \ln \frac{ab \sin \theta}{r_0}. \quad (9.67)$$

式 (9.66) 和晶界能的表示式很相似, 差异在于以 δ 代替了式 (9.27) 中的 θ 。

非共格相界与晶界之间的平衡问题, 基本上可以套用 § 9.1 中的结果, 考虑 α 相的一个晶界和两个 α, β 相的相界之间的平衡 (见图 9.34) 则

$$\gamma_{\alpha\alpha} = 2\gamma_{\alpha\beta} \cos \frac{\varphi}{2}, \quad (9.68)$$

这里 $\gamma_{\alpha\alpha}$ 为 α 相的晶界能, $\gamma_{\alpha\beta}$ 为 α, β 相界能, $\gamma_{\alpha\alpha}/2\gamma_{\alpha\beta}$ 的

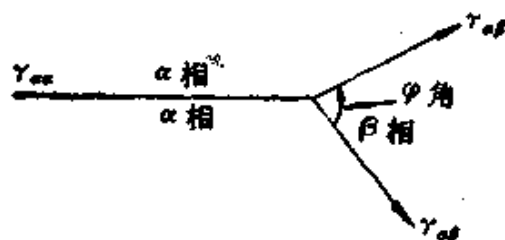


图 9.34(a) 晶界与相界的平衡。

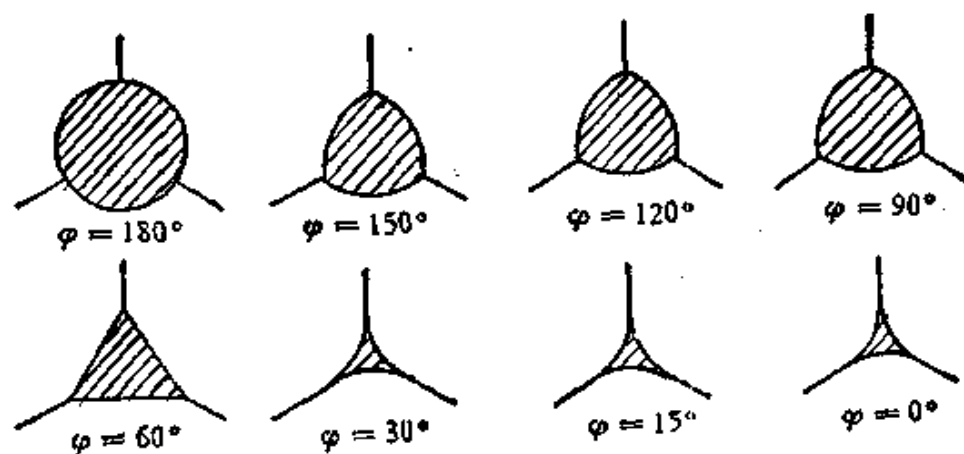


图 9.34(b) 二面角对第二相形态的影响。

比值决定了二面角 φ 的大小。当 $\gamma_{\alpha\beta} \geq \frac{1}{2} \gamma_{\alpha\alpha}$ 时, 上面的方程有解。若 $\gamma_{\alpha\beta} \simeq \frac{1}{2} \gamma_{\alpha\alpha}$, $\varphi = 0$; 随着 $\gamma_{\alpha\alpha}/2\gamma_{\alpha\beta}$ 比值的减小, 则可以获得一系列的 φ 值, 如图 9.34 所示。这个结果表明, 可以通过改变晶界能与相界能的比值来影响第二相在母相中的形态。

III 复相合金的微结构及人工微结构材料

实际应用的复相合金通常具有极其复杂的微结构: 这就牵涉到各种缺陷和界面的分布, 而其中相界与晶界的分布占首要地位。由于金属材料中的微结构对于性能有深远的影响。许多金属热处理工艺的目标就在于获得具有特定的微结构的材料; 而近年来利用人工方法来制备更加规则的, 甚至于具有周期性的微结构材料, 获得了一些新的物理效应。这不仅在技术上具有重要性或富于潜力; 而且从基础理论的角度来看, 也甚饶有兴趣, 所以下面也对人工微结构材料作一介绍。

§ 9.14 两相合金的微结构^[68]

首先考虑两相 (α 相与 β 相) 的晶粒都是等轴的(形态上没有明显的各向异性), 而其分布状态也大体上是均匀的和各向同性的。合金中的界面密度(定义为单位体积中的界面的总面积) ρ 应等于 $\alpha\alpha$ 界面、 $\beta\beta$ 界面和 $\alpha\beta$ 界面的密度的总和, 即

$$\rho = \rho_{\alpha\alpha} + \rho_{\beta\beta} + \rho_{\alpha\beta}. \quad (9.69a)$$

两相合金的重要参量是 α 相与 β 相所占的体积百分比 f_α 与 f_β 。如果一种相占压倒优势 (图 9.35(a)), 即

$$f_\alpha \gg f_\beta, \quad (9.69b)$$

β 相将作弥散的分布, 这样, 合金中将不存在 $\beta\beta$ 相界, 即

$$\rho_{\beta\beta} = 0. \quad (9.69c)$$

若弥散相粒子的尺寸为 d_β , 则 $\rho_{\alpha\beta}$ 将正比于弥散度 $f_\beta d_\beta^{-1}$, 即

$$\rho_{\alpha\beta} = K f_{\beta} d_{\beta}^{-1}, \quad (9.69d)$$

这里的 K 因子和弥散粒子的形状有关, 如果粒子是立方形的, $K = 6$, 引入参量

$$\delta = \frac{\rho_{\alpha\beta}}{\rho_{\alpha\alpha}}, \quad (9.69e)$$

在 β 相是高度弥散的情况下, $\delta \gg 1$. 另一种情况是弥散相择优分布在 α 相的晶界上, 而且将它布满, 第二相形成了网状结构(图 9.35(b)), 将使

$$\rho_{\alpha\alpha} = 0. \quad (9.69f)$$

第三种情况是 $f_{\alpha} \sim f_{\beta}$, 这样, 将形成一种双复式 (duplex) 结构(图 9.35(c)), 即等数量而平均尺寸大体相同的两相晶粒作无规的分布. 按 § 9.1 所述, 每一个 α 相或 β 相的晶粒平均有 14 个面, 其中一半将是相界, 另一半是晶界, 即

$$\rho_{\alpha\alpha} = \rho_{\beta\beta}, \quad (9.70a)$$

$$\rho_{\alpha\beta} = \rho_{\alpha\alpha} + \rho_{\beta\beta}, \quad (9.70b)$$

$$\delta = \frac{\rho_{\alpha\beta}}{\rho_{\alpha\alpha}} = \frac{\rho_{\alpha\beta}}{\rho_{\beta\beta}} = 2, \quad (9.70c)$$

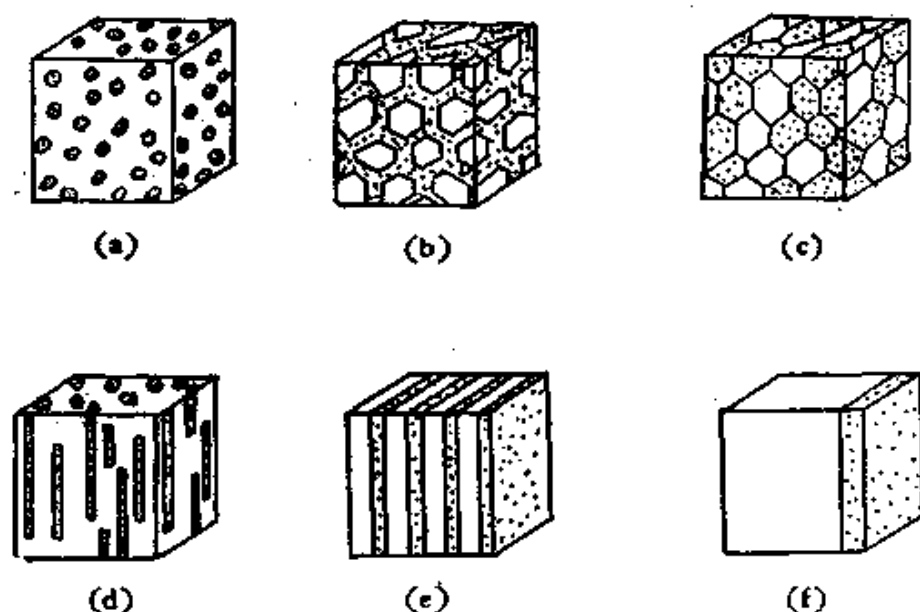


图 9.35 两相合金的微结构^[60]. (a) 弥散相; (b) 网状结构; (c) 双复式结构; (d) 纤维结构; (e) 夹层结构; (f) 薄膜.

这种结构的平均晶粒尺寸将等于

$$d = \rho^{-1} = (\rho_{\alpha\alpha} + \rho_{\beta\beta} + \rho_{\alpha\beta})^{-1}. \quad (9.70d)$$

第二相的形状和分布也可以呈现明显的各向异性。例如，第二相中有一个方向延伸得很长，而且相互平行（图 9.35(d)），造成了纤维结构；但也可以沿一平面伸展，同样也相互平行（图 9.35(e), (f)），但构成了夹层结构或薄膜。

要对合金微结构进行更加全面的描述：还需要知道位错的密度和分布；层错或反相畴界的密度和分布等；也需要某些统计性的函数：如晶粒取向在空间分布函数（织构）；以及用以描述局域原子分布的函数（无序，有序，还是簇聚等）。

一般而言，合金的微结构对应于一种冻结的热力学的非平衡状态，因而并不处于自由能极小的状态。产生这类微结构可以采取多种的手段。传统的方法是利用合金的相变，例如通过均匀成核，产生弥散的第二相；或沿晶界的非均匀成核，产生网状结构的第二相。另外一种方法是控制界面的形态，如利用共晶凝固或共析反应来产生纤维结构或夹层结构的两相合金。还可以用完全是人工的方式来制备具有特殊微结构的材料：例如两相微粒的混合烧结来获得弥散的第二相；整齐排列的纤维中灌注基质来获得纤维复合材料，而外延生长的薄膜和利用顺序蒸发或溅射来获得的人工调制结构（modulated structure）材料，更是目前受到人们高度重视的新型材料。

§ 9.15 外延生长的薄膜

在一定取向的基质晶体上通过蒸汽沉积的方法生长出结构和基质相近似外延层是制造现代微电子器件所普遍采用的流程。如果基质的晶体参数 a_s 与外延层的晶格参数 a_0 略有差异，则它们之间的失配可表示为

$$f = (a_s - a_0)/a_0. \quad (9.71)$$

在外延生长的初期，这种失配可用共格的弹性形变来容纳，等到厚度超过某一临界值 h_c 以后，界面上将出现错配位错，从而部分地

消弛弹性应变。为了简化计算,假定晶体为简立方结构,而且弹性上是各向同性的;错配位错在界面上构成正方网格,位错都是纯刃型,其伯格斯矢量躺在界面上。

设界面两侧的切变模量分别为 μ_s 与 μ_0 , 根据 § 7.10 中象位错近似, 躺在界面上的位错相当于处在有效切变模量为 $2\mu_0\mu_s/(\mu_0 + \mu_s)$ 的介质中, 其能量(单位长度)为

$$\frac{\mu_0\mu_s}{\mu_0 + \mu_s} \cdot \frac{b^2}{2\pi(1+\nu)} \left(\ln \frac{R}{b} + 1 \right).$$

如果平行于膜面残留的弹性应变为 ε , 则错配位错的间距等于

$$s = b/(f - \varepsilon), \quad (9.72a)$$

则单位面积界面中错配位错行列对能量的贡献等于

$$E_d = \frac{\mu_0\mu_s(f - \varepsilon)b}{\pi(\mu_0 + \mu_s)(1 - \nu)} \left(\ln \frac{R}{b} + 1 \right), \quad (9.72b)$$

而弹性应变 ε 在膜厚为 h 的薄膜的畸变能为

$$E_s = \frac{2\mu_0(1 + \nu)}{(1 - \nu)} h \varepsilon^2. \quad (9.73)$$

如果 $h < s/2$, 则可令 $R = h$, 系统的总能等于

$$E = E_d + E_s = \frac{\mu_0\mu_s(f - \varepsilon)b}{\pi(\mu_0 + \mu_s)(1 - \nu)} \left(\ln \frac{h}{b} + 1 \right) + \frac{2\mu_0(1 + \nu)}{(1 - \nu)} h \varepsilon^2, \quad (9.74)$$

对此求极小, 所对应的 ε 值为

$$\varepsilon^* = \frac{\mu_s b}{4\pi(\mu_0 + \mu_s)(1 + \nu)h} \left(\ln \frac{h}{b} + 1 \right), \quad (9.75)$$

ε^* 的可能最大值为 f , 如果按式 (9.75) 算出的 ε^* 等于或大于 f , 这就表明薄膜将单纯通过共格弹性应变来协调失配, 不产生位错; 如果算出的 ε^* 小于 f , 则有一部分失配 $f - \varepsilon = \delta$, 将被错配位错来容纳。因而错配位错出现的条件即为 $\varepsilon^* = f$, 对应的临界膜厚为

$$h_c = \frac{\mu_s b}{4\pi(\mu_0 + \mu_s)(1 + \nu)f} \left(\ln \frac{h_c}{b} + 1 \right). \quad (9.76)$$

如果错配位错密度达到 $h > b/2$, 则式 (9.75) 将 ε^* 估值过高, 可令 $R = s/2 = b/2(f - \varepsilon)$, 这样, 则

$$\varepsilon^* = \frac{\mu_s b}{4\pi(\mu_0 + \mu_s)(1 + \nu)h} \ln 2(f - \varepsilon^*). \quad (9.77)$$

实验观测的结果大体上证实了以上的分析。象在 Ag 的基底上生长的 Au 膜, 初期是纯粹用共格弹性形变来协调失配, 到膜厚达 250—300 Å 以后, 才由位错和弹性应变共同来协调失配。Cu 上的 Ni, Au 上的 Pt, Cu 上的 γ -Fe, 它们的情况大致相似。在金属膜中观测到的 h_c 值定量上也和理论估计值相符合, 但当共格性丧失后, 残余的弹性应变往往大于理论估计值; 在半导体和氧化物薄膜中测得的 h_c 通常比理论值的要大。产生这类差异的根源是相类似的, 即由于位错成核有困难, 导致弹性弛豫不够充分。

实际应用的薄膜要求能保持其结构的稳定性, 但在薄膜中常观测到有明显相互扩散和新相形成的迹象。发生反应的温度低达 23—200°C, 至于在 450—600°C 范围内, 反应更是经常发生。这些反应能够在组分的熔点或共晶点以下发生, 所以称为固相反应。在薄膜中产生固相反应的根源是薄膜厚度小, 相应的扩散距离比大块样品中要短得多。因而达到平衡的速率就要快得多, 而且能在较低的温度下实现。Sn 晶须的例子足以说明这个问题。这是在 Cu 层上沉积一层 Sn 后, 在室温下自发形成的。为什么会长出晶须来, 这是一个值得探讨的问题。但利用现代的检测技术就发现在 Cu-Sn 界面上形成了一薄 Cu-Sn 化合物, 在 Sn 层中诱发了压缩应力, 这种应力可通过长出晶须来予以弛豫。

我们也可以有意识地利用薄膜来研究反应动力学和终态的产物。以 Au-Al 薄膜为例, 可以观测到几种 Au-Al 化合物的生长和消湮, 直到终态化合物形成为止。这些反应都是在 200°C 以下进行的。因而有些没有相图资料的三元系就可以利用这个方法来确定其平衡相。

§ 9.16 调制结构

所谓调制结构,就是指材料的结构或成分受到周期性的调制,当然在有些情况下,可能两类调制兼而有之。这种调制可以利用自然界某些自发过程(如合金的无序-有序转变,固溶体的失稳分解等)来实现;也可以用完全人工的方法(如顺序蒸发、溅射和分子束外延等)来实现。

首先来看自发形成的晶体结构上的调制。在 § 4.6 中曾讨论过有序合金所形成的超结构或超晶格。超晶格的周期可以等于或大于原来基本结构的周期。如果在某一方向上超晶格的周期是其基本结构周期的整倍数 m , 那末,在这一方向就完成了结构的调制,调制波矢为该方向倒矢量的 $1/m$ 。这种对应于超结构的调制被称为有公度的(commensurate),因为超晶格的周期(或调制波矢)与原来基本结构的周期(或倒矢量)是相互可以通约的。Au-CuII 就是一个例子。其超晶格的周期甚长,约40埃,为其基本结构 Au-CuI 的周期的10倍(参看图4.27)。也可能出现调制波矢与基本结构的倒矢量为不可通的,这种调制结构,即被称为无公度的(incommensurate)。严格说来,非公度的调制,将使该方向的周期性丧失。实际上,和有公度调制的超晶格只有少量偏离的非公度相,可以用以下的方式来降低其能量:即整个晶体分成许多畴区,在畴内为有公度的超结构,在这些公度畴之间的界面对应于调制结构的相位跃变,被称为公度错(discommensurations)。可以用一定密度的公度错来容纳和公度调制的偏离。在 Ni_3Mo , NiTi 合金中都曾观察到这种类型的非公度的调制结构。

一个理论上需要解释的问题,就是为什么这种长周期超晶格是稳定的?一个大致合理的解释归结为近自由电子的能量效应^[62]。我们知道,当费密面接触到布里渊区边界时,可使电子的势能减少。对于球形的费密面,由于接触面积不大,能量变化也不大;如果费密面是扁平的,而且布里渊区边界正好平行于扁平面,则两者相接触,能量降低的效应就比较显著。 Cu-Au 合金的费密面在垂

直于 $[110]$ 方向是扁平面，长周期超晶格将引入一组和此扁平面平行的布里渊区边界，从而使得这种超结构得到稳定，这也可以解释为什么调制周期和合金成分有关。因为成分的改变导致电子/原子比的变化，使费密面膨胀或收缩，这样，使最有利的布里渊区边界的位置得到调正（参看 9.36）。

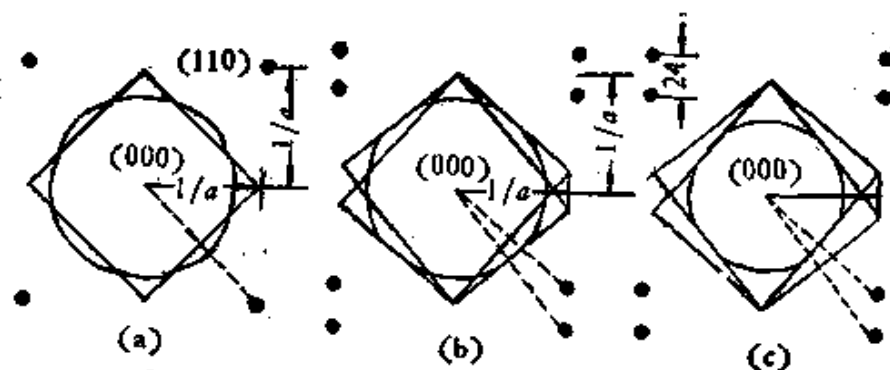


图 9.36 长周期的费密面。

另外一种是由两种金属组成的调制结构材料。最初研究的主要是固溶体失稳分解的产物。近年来赫里亚德 (J. E. Hilliard) 等利用了按一定顺序来蒸发或溅射两种不同的金属来形成多种人工合成的双金属调制结构材料（亦被称为金属超晶格），如 Au-Ni, Cu-Ni, Cu-Pd, Ag-Pd, Nb-Ti, Nb-Cu 等。调制的周期从几百

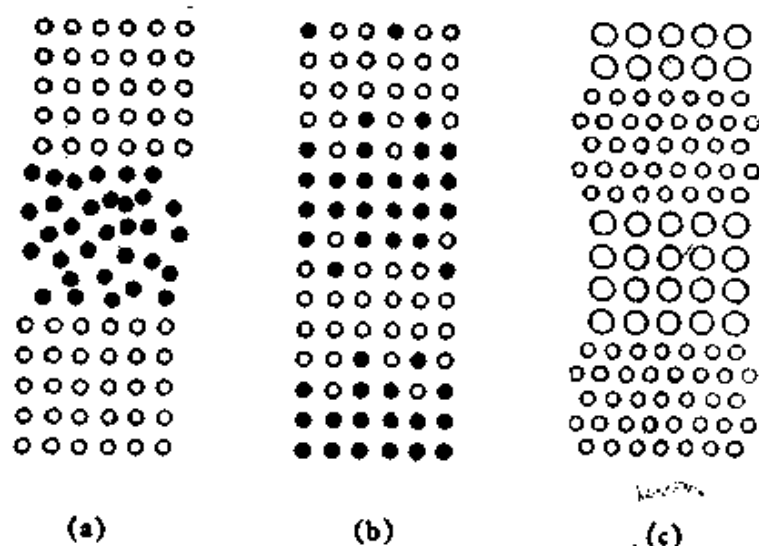


图 9.37 不同有序度的调制结构材料的示意图。(a) 多层薄膜；(b) 成分调制合金；(c) 人工超晶格。

埃到几个埃。值得注意的是,这类调制结构材料不仅可以在晶体结构相同的或互溶的两种金属中实现(如果互溶,界面就是模糊的,被称为成分调制结构,如图 9.37 (b) 所示);也可以在结构不同,且不能互溶的两种金属中实现,保持十分明锐的共格界面,如图 9.37(c) 所示, Nb-Cu 就是一个实例^[69]。

可以用标准的 $\theta-2\theta$ 的 X 射线衍射仪来研究调制结构材料的晶体结构。根据一维周期结构的衍射理论,不难求出调制周期可用下式来表示:

$$\lambda = \frac{\lambda_x}{2} \cdot \frac{1}{\sin \theta_i - \sin \theta_{i+1}}, \quad (9.78)$$

这里 λ_x 为 X 射线的波长,而 i 与 $i+1$ 表示相邻的衍射峰。图 9.38 示出了一系列不同周期的 Nb-Cu 试样衍射峰的观测结果和计算结果。

这类调制结构材料早先被用来进行扩散的研究,由于扩散距离甚短,因而可以测量到低达 10^{-20} 厘米²/秒的扩散系数(比常规

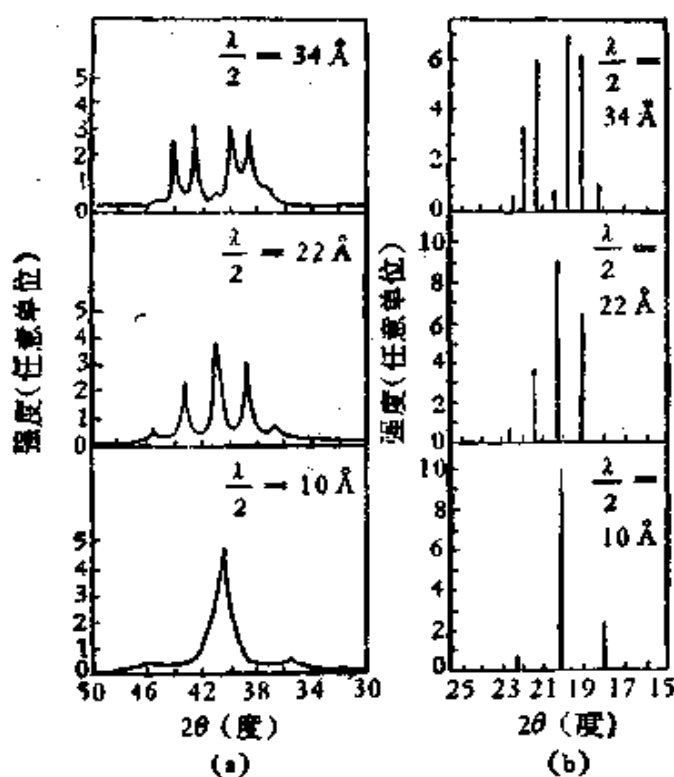


图 9.38 不同调制周期 λ 的 Nb-Cu 试样的衍射峰。
(a) 观测结果; (b) 计算结果。

测量低 8 个数量级), 适宜于定出在制备或使用微电子学器件条件下的扩散性能。后来又发现这类超结构材料具有一系列物理性能的异常: 例如在 Cu-Pd 与 Ag-Pd 系都观测到弹性模量的增强, 这种增强效应是和调制周期有关, 最大值出现在特定的调制周期, 其数值可达同成分均匀合金的 4 倍; 在 Cu-Ni 系观测到一些磁性的异常; Nb-Cu 系则观测到异常的超导各向异性; 最近, 又在 Fe-V 系中观测到了超导与铁磁性的共存^[6]。总之, 这些工作展现了颇为诱人的前景: 即根据固体理论来设计具有特定物理性质的材料。因而理所当然地受到材料科学和固体物理的科学工作者的重视。

第四编 参考文献

- [1] Gomer R, Smith C. S., Structure and Properties of Solid Surfaces, Univ. of Chicago Press (1952).
- [2] Blakely J.W. (ed.), Surface Physics of Materials, Vol. 1 & 2, Academic Press (1975).
- [3] Friedel J., La Physique de Surfaces Metalliques Propres, *Ann. de Phys.*, 1, 257(1976).
- [4] Derouane E. G., Lucas A. A., Electronic Structure and Reactivity of Metal Surfaces, Plenum Press (1976).
- [5] McLean D., Grain Boundaries in Metals, Oxford (1957); 中译本, 金属中的晶粒间界, 杨顺华译, 科学出版社 (1965).
- [6] Amelinckx S., Dekeyser W., The Structure and Properties of Grain Boundaries, Solid State Physics, Vol. 8, Academic Press (1959).
- [7] Mathews J. W., Misfit Dislocations, in "Dislocations in Solids", (ed. F. R. N. Nabarro), Vol. 2, Chap. 7, North Holland (1979).
- [8] Christian J. W., Crocker A. G., Dislocations and Lattice Transformations, in Dislocations in Solids, (ed. F. R. N. Nabarro), North Holland, Vol. 3, Chap. 11, North Holland (1980).
- [9] Bollmann W., Crystal Defects and Crystalline Interfaces, Springer, 1970.
- [10] Balluffi R. W. (ed.), Grain-Boundary Structure and Kinetics, Am. Soc. Metals (1979).
- [11] Miedema A. R., *Philips Tech. Rev.*, 38, 257(1978—79).
- [12] 闵乃本, 晶体生长的物理基础, 上海科技出版社 (1982).
- [13] Leamy H. J., Gilmer G. H., Jackson K. A., Statistical Thermodynamics of Clean Surfaces, in [2], Chap. 3.
- [14] Henzler M., *Appl. Phys.*, 9, 11(1976).
- [15] Spencer N. D., Somorjai, G. A., Catalysis, *Rep. Prog. Phys.*, 46, 1(1983).
- [16] van Hove M. A., *Surface Sci.*, 81, 1(1979).
- [17] Blakely J. M., Shelton J. C., Equilibrium Adsorption and Segregation, in [2], Chap. 4.
- [18] Rhodin T., Adams D., Introduction to Phenomenological Models and Atomistic Concepts of Clean and Chemisorbed Surfaces, in [5].
- [19] Wang J. S. (王竹溪), *Proc. Roy. Soc.*, A161(1937), 127.
- [20] Burton W. K., Cabrera N., Frank F. C., *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A243, 299 (1951).
- [21] Jackson K. A., in "Liquid Metals and Solidification", p. 174. Amer. Soc. Metals (1958).
- [22] Temkin D. E. in "Crystallization Process", p. 15, Consultant Bureau (1966).
- [23] Ming N. B. (闵乃本), Rosenberger F., Abstracts of International Conference

- on Crystal Growth, SY2/6(1983).
- [24] Gerl M., in *Propriétés Electroniques des Metaux et Alliages*, p. 91, Masson (1973).
 - [25] Lang N. D., Kohn W., *Phys. Rev.*, **B1**, 4885(1970).
 - [26] Appelbaum J. A., *Electronic Structure of Solid Surfaces*, in [2] Chap. 2.
 - [27] Tabor D., *Interaction between Surfaces: Adhesion and Friction*, in [2], Chap. 10.
 - [28] Cyrot-Lackmann F., *Les Agregats*, Les Editions de Physique, 1981.
 - [29] Stowell M. J., in "Epitaxial Growth" (ed. J. W. Mathews), Chap. 5, Academic Press (1975).
 - [30] Kubo R., *J. Phys. Soc. Japan.*, **17**, 975(1962).
 - [31] Knight W. D., et al, *Phys. Rev. Lett.*, **52**, 2141(1984).
 - [32] Herring C, in [1], p. 1.
 - [33] Williams, R. E., *Science*, **161**, 276(1968).
 - [34] Frank F. C., in *Plastic Deformation of Crystalline Solids*, p. 150, Office of Naval Research (1950).
 - [35] Vogel F. L., *Acta Met.*, **3**, 245(1955).
 - [36] Hirsch P. B., Horne R. W., Whelan M. J., 见 *Dislocations and Mechanical Properties of Crystals*, Wiley (1957).
 - [37] Amelinckx S., *Acta Met.*, **3**, 848(1954).
 - [38] Amelinckx S, 见 *Dislocations and Mechanical Properties of Crystals*, Wiley (1957).
 - [39] 冯端、李齐、闵乃本, *物理学报*, **21**, 431(1965).
 - [40] Carrington W., Hale K. F., McLean D., *Proc. Roy. Soc.*, **259A**, 208(1960).
 - [41] Cahn R. W., Twinned Crystals, *Adv. Phys.*, **3**, 363(1954).
 - [42] Ke T. S. (葛庭燧), *Phys. Rev.*, **71**, 533(1947).
 - [43] Mott N. F., *Proc. Phys. Soc.*, **60**, 391(1948).
 - [44] Ke T. S. (葛庭燧), *J. Appl. Phys.*, **20**, 274(1949).
 - [45] Achter M. R., Smoluchowski R., *J. Appl. Phys.*, **22**, 1260(1951).
 - [46] Kronberg M. L., Wilson F. H., *Trans. A. I. M. E.*, **185**, 50(1949).
 - [47] Balluffi R. W., Grain Boundary Structure and Segregation, in "Interfacial Segregation", Amer. Soc. Metals (1977).
 - [48] Sass S. L., Bristowe, P. D., in [10].
 - [49] Schober T., Balluffi R. W., *Phil. Mag.*, **21**, 109(1970).
 - [50] Wagner R. S., Chalmers B., *J. Appl. Phys.*, **31**, 581(1960).
 - [51] Архаров В. И., *Труды ИИХС. Физ. Мет.*, **Вы. 16**(1955). Архаров В. И., *Труды ИИХС. Физ. Мет.*, **Вы. 19**(1958).
 - [52] Anslie N. G. et al., *Acta Met.*, **8**, 523, 528(1960).
 - [53] Parker E. R., Washburn J., *Trans. AIME*, **194**, 1076(1952).
 - [54] Weinberg F., Grain Boundaries in Metals, *Progr. Met. Phys.* Vol. **8**, 105(1958).
 - [55] Lücke K., Korngrenzen und Rekristallisation, *Zeiss. Met.*, **52**, 1(1961).
 - [56] Aust K. T., Rutter J. W., *Trans. AIME*, **215**, 820(1959).
 - [57] Lücke, K., Detert K., *Acta Met.*, **5**, 628(1957).
 - [58] Christian J. W., *The Theory of Transformations in Metals Alloys*, Pergamon

- (1965).
- [59] Mathews J. W., *Phil. Mag.*, **6**, 1343(1961).
 - [60] Hornbogen E., *Acta Met.*, **32**, 615(1984).
 - [61] Mathews J. W. *Epitaxial Growth*, Vol. 1 & 2, Academic Press (1975).
 - [62] Matsubara T., *The Structure and Properties of Matter*, Chap. 5, Springer (1982).
 - [63] Schuller I., *物理学进展*, **2**, 492(1982); Falco C. M., Schuller, I., in "Novel Materials and Techniques in Condensed Matter, North Holland (1982).
 - [64] Ketterson J. B., *Bull. Am. Phy. Soc.*, **30**, 439(1985).

第五编 原子的迁移

丘 第 荣

引 言

所谓原子的迁移，在这里是指晶体中原子脱离它原来的平衡位置跃迁到另一平衡位置的位移。从产生扩散的原因来看，原子的迁移主要分为两大类，一类称为化学扩散，它是由于扩散物质在晶体中分布不均匀、在化学浓度梯度的推动下产生的扩散；另一类称为自扩散，它是在没有化学浓度梯度情况下，仅仅由于热振动而产生的扩散。自扩散现象只有采用放射性同位素技术才能察觉。此外，还有应力场、热场和电场等所引起的扩散。

冶金工作者和固体物理学工作者对扩散问题都很感兴趣。对于前者，扩散是一个相当重要的实用问题，因为许多冶金过程中的反应常常受到扩散的限制。相变过程、氧化过程、烧结过程以及蠕变等等都包含着原子在晶体中的迁移问题。从目前看来，要了解金属或合金中在高温下的许多性能，研究晶体中的扩散机制是一项重要的工作；而对于后一种工作者来说，从事扩散的研究将有助于了解固态物质的结构，尤其有助于了解点缺陷在晶体中的行为。因为我们很难直接观察到这种固体中最简单的缺陷的浓度和运动，但是却可以从理论上把它和扩散系数联系起来，于是扩散实验就成了研究固体中点缺陷的一种最常用的方法。

对于许多金属系统中的扩散，目前已经有了丰富的测量数据，理论方面也做了许多工作，这些工作大部分可以从专著或者评述性文献中找到，例如参考文献[1—18]。显然，它包括的范围很广，在这一篇里不可能全面介绍，不过我们准备分两章来讨论一些主要的理论、实验结果和几个有关的实际问题。希望读者可以从这

里得到一个初步的认识,在有必要的时候,再查阅前面推荐的文献。前一章我们讨论扩散的理论问题,并引证了一些实验结果,扩散理论有两种处理方法:一种是唯象理论,它把扩散系统看成连续性介质,而不考虑原子的跃迁过程。这样,扩散问题就变成如何建立和解出一个适当的微分方程的问题。从这个微分方程的解,可以得出在一定的温度下,扩散物质的分布和扩散时间的关系,从而求出扩散系数。这是实验工作者所必需了解的。另一种是微观理论,它从原子在晶格中的跃迁出发,说明扩散系数的实质,从而可以了解晶体缺陷的行为。后一章介绍氧化,金属中的气体和金属粉末的烧结等几个和扩散有关的实用问题,但主要是介绍这些问题中和扩散有关部分而不是全部。氧化的初始阶段以及气体的渗透问题和金属对气体的吸附有关,这个问题已在§ 8.3 中作了比较详细的分析。

第十章 金属中的扩散

I 扩散的唯象理论

在这一部分中,我们把扩散系统看成是连续介质,先从宏观的现象来讨论扩散的规律,即在扩散过程中研究扩散物质的浓度分布和时间的关系。对于这种情况,我们只需建立斐克(Fick)方程 (§ 10.1) 和求出这方程的解就够了 (§ 10.2)。在讨论中还假定扩散系统始终是处于等温等压条件下的,以使问题简单化,易于处理。在这部分的后半部中,我们将用热力学观点来分析扩散问题 (§ 10.3)。毫无疑问,扩散的结果势必使系统的自由能降低,换句话说,自由能的降低是扩散的驱动力。

§ 10.1 斐克方程

我们知道,如果把一块成分不均匀的合金在适当的温度下进行退火,那么它的内部便会发生物质流动,其结果将导致其浓度梯度降低。要是退火时间够长,样品的成分将变得均匀,物质的净流也就停止。现在,我们所要探讨的就是这个系统的物质流量方程。首先把问题简化一些,设想把两根横截面均匀、但成分不同的金属棒 A , B 焊接起来,例如两根含碳浓度不同的铁棒, A 的浓度为 c_A , B 的为 c_B , 且 $c_A > c_B$, 如图 10.1 所示。那么在足够高的温度下,我们发现碳原子将沿着棒的轴线 x 轴扩散。在单位时间内,通过垂直于 x 轴平面上单位面积的物质(碳)的量 J (称为流量)和这物质在 x 方向的浓度梯度 $\partial c / \partial x$ (c 是浓度)成正比,这个关系称为斐克第一定律,可以写成如下方程式:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (10.1)$$

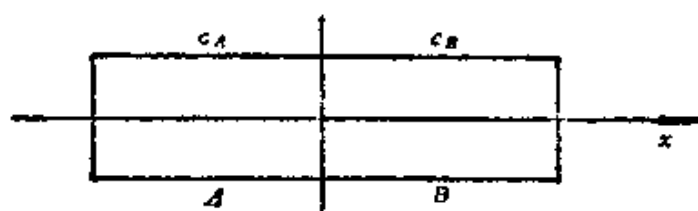


图 10.1 把两根金属棒焊接起来使发生扩散。

式中比例因子 D 称为扩散系数，它的量纲是长度²/时间。通常用厘米²/秒为单位。这个定律和热传导定律、欧姆定律相似。

斐克定律对气体扩散和液体扩散也都适用，在气体的情况， D 值和组元浓度的关系很小，其改变量不超过 8%，而在液体和固体的情况下， D 的数值往往随组元浓度之不同而可以发生很大的改变，比如碳在 γ 铁中，在 1000℃ 扩散时，若碳的重量浓度为 0.15%，则扩散系数为 2.5×10^{-7} 厘米²/秒，浓度为 1.4% 时，扩散系数将增为 7.7×10^{-7} 厘米²/秒。这一点，我们将留在后面讨论。

如果扩散物质的流量 J 不是稳定的，换句话说，它随 x 而变，我们考虑两个垂直于 x 轴、相距为 dx 的单位面(图 10.2)。那么，通过第一平面的流量为

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x};$$

通过第二平面的流量为

$$J + \frac{\partial J}{\partial x} dx = -D \frac{\partial c}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) dx.$$

两式相减，并除以 dx ，便得到



图 10.2 斐克第二定律之推导。流量(1) = $J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$,

$$\text{流量}(2) = J + \frac{\partial J}{\partial x} dx.$$

$$\frac{\partial J}{\partial x} = - \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right).$$

因为 $\partial J/\partial x$ 是在单位时间内、第一平面和第二平面之间单位体积内扩散物质总量的变化，所以它等于这两平面间浓度变化时率的负值 $-\partial c/\partial t$ ，于是

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right). \quad (10.2)$$

式 (10.2) 称为斐克第二定律，实质上，它是从第一定律推导出来的。如果 D 和浓度无关，式 (10.2) 可以写成

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (10.3)$$

在上面的讨论中有这样的含义，即扩散是由于浓度梯度所引起的，这样的扩散称为化学扩散；另一方面，我们把不依赖于浓度梯度，而仅仅是由于热振动而产生的扩散称为自扩散，自扩散系数 D_s 的定义可以从式 (10.1) 得出，即

$$D_s = \lim_{\left(\frac{\partial c}{\partial x} \rightarrow 0\right)} \left[\frac{-J}{\frac{\partial c}{\partial x}} \right]. \quad (10.4)$$

上式表示合金中某一组元的自扩散系数是它的浓度梯度趋于零时的扩散系数。

上面是讲一维扩散，有时我们需要考虑 x, y, z 三维空间中的扩散，在这种情况下，如果介质是各向同性的，则把式 (10.2) 写成

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D \frac{\partial c}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial c}{\partial z} \right). \quad (10.5)$$

如果 D 与浓度无关，式 (10.5) 可以写成

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right), \quad (10.6)$$

但是，对于各向异性的介质，比如非等轴晶系材料，它各个方向的扩散系数不相同，设在 x, y 和 z 三个方向依次为 D_x, D_y 和 D_z ，这时，式 (10.6) 应写成

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}. \quad (10.7)$$

有时采用直角坐标不方便,比如探讨固溶体中的球形沉淀时,我们必需使用球面坐标 r, θ 和 ϕ 。按一般惯例, r 为径向距离, θ 为余纬度, ϕ 为经度。因为

$$\begin{aligned}x &= r \sin \theta \cos \phi, \\y &= r \sin \theta \sin \phi, \\z &= r \cos \theta.\end{aligned}$$

经坐标变换后,式(10.6)变为

$$\begin{aligned}\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial c}{\partial \theta} \right) \right. \\ \left. + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 c}{\partial \phi^2} \right].\end{aligned}\quad (10.8)$$

对于球对称的扩散,因为 $\partial c / \partial \theta = 0$, $\partial^2 c / \partial \phi^2 = 0$,所以上式可简化为

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right). \quad (10.9)$$

有时我们需要使用圆柱坐标 r, θ 和 z , r 为径向距离, θ 为半径和极坐标轴的夹角, z 为圆柱轴的坐标。在这情况下,则

$$\begin{aligned}x &= r \cos \theta, \\y &= r \sin \theta, \\z &= z.\end{aligned}$$

于是式(10.6)就转换成

$$\begin{aligned}\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D}{r} \left[\frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial \theta} \right) \right. \\ \left. + \frac{\partial}{\partial z} \left(r \frac{\partial c}{\partial z} \right) \right].\end{aligned}\quad (10.10)$$

探讨一根很长的金属丝(例如灯泡或电子管里的灯丝)吸收气体或者排出气体时,由于两端的影响比较小,所以式(10.10)可以简化成

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial c}{\partial r} \right) \right]. \quad (10.11)$$

§ 10.2 斐克方程的解

扩散方程随着不同坐标和不同的边界条件有各式各样解法，这里只介绍一维方程的几种常用解。读者如果希望了解多一些，可以查阅文献 [1, 3]。

(a) D 和浓度无关，稳定扩散 某些气体在金属中的扩散属于这种类型。比如金属片的一边保持着比较高的气压 p_1 ，而另一边的气压 p_0 比较低，经过足够长的时间之后，我们发现扩散可以达到稳定状态，即单位时间内，从高压方面进入金属片中气体的量等于从低压方面离开的量，并且不随时间而变。这时，溶解在金属内部各点的气体浓度也将和时间无关。在这情况下， $\partial c / \partial t = 0$ 。现在，令金属片的平面和 x 坐标轴垂直（见图 10.3），左边平面通过坐标原点 o ，片的厚度为 d 。扩散既然是稳定的， D 又和浓度无关，于是从式 (10.3) 可以得到

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0.$$

经过一次积分后得到

$$\frac{\partial c}{\partial x} = A, \quad (10.12)$$

再积分一次得到

$$c = Ax + B, \quad (10.13)$$

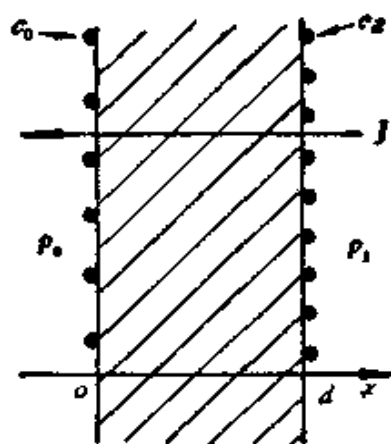


图 10.3 气体在金属片中扩散。

式中 A 和 B 是两个积分常数。设金属片左右两个面上的气体浓度分别为 c_0 和 c_d (见图 10.3), 则当 $x = 0$ 时, $c = c_0 = B$; 当 $x = d$ 时, $c = c_d$, 于是 $A = (c_d - c_0)/d$ 。将 A 和 B 的值代入式 (10.12) 及式 (10.13), 则式 (10.12) 可以写成

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{c_d - c_0}{d}; \quad (10.14)$$

式 (10.13) 可以写成

$$c = \frac{c_d - c_0}{d}x + c_0. \quad (10.15)$$

因为 c_d 和 c_0 都是常数, 所以式 (10.15) 表明金属片中气体浓度分布和时间无关。把式 (10.14) 和式 (10.1) 进行比较时还可以看出, 在这情况下, 单位时间内通过金属片单位面积的气体 (即流量 J) 也和时间无关。

扩散气体在金属中的浓度常常难以测定, 但是, 如果金属片每一边表面都和它所接触的气体平衡, 那么每一边面上的浓度将和压强 p 保持一定的关系。对于双原子气体, 比如 H_2 、 N_2 等, 这关系可以用西佛特 (A. Sivert) 定律来描述, 即 $c = S\sqrt{p}$, 式中 S 是一比例常数, 它等于单位压强下气体在金属中的溶解度。现在, 和 c_d 、 c_0 相对应的压强为 p_d 、 p_0 , 所以

$$J = -DS \frac{\sqrt{p_d} - \sqrt{p_0}}{d}. \quad (10.16)$$

(b) D 和浓度无关, 非稳定扩散 既然扩散是非稳定的, 那么 $\partial c / \partial t \neq 0$, 于是式 (10.3) 的解将是下面的形式:

$$c = \frac{\alpha}{\sqrt{t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (10.17)$$

式中 α 为未定数¹⁾, 按扩散系统的边界条件的不同而不同。式 (10.17) 可以变换成不同的形式, 下面讨论几种情况:

(1) 薄膜扩散。设想在一根很长的金属棒 A 的一端镀上一

1) 把式 (10.17) 代入式 (10.3) 可以证明这个解是正确的。至于严格的解, 可查阅文献 [3] 或 [16]。

薄层溶质,其总质量为 m ,然后将它与另一根相同的金属棒 B 焊接起来,以把薄层夹在中间。两棒不含溶质(即 $c = 0$),其横截面均匀,如图 10.4 (a) 所示。现在把棒进行扩散退火,那么,在一定的温度下,溶质在棒中的浓度分布将随退火时间 t 而变。为了便于分析这两者之间的关系,令棒轴和 x 坐标轴平行,溶质薄层位于 x 轴的原点 o 。从式 (10.17) 中可以看到,溶质浓度 c 将以原点为中心成左右对称分布,并且当 $t = 0$ 时,在 $|x| > 0$ 的各处, c 均为零。为简便起见,令棒的横截面积为 1 厘米²,那么,由于棒很

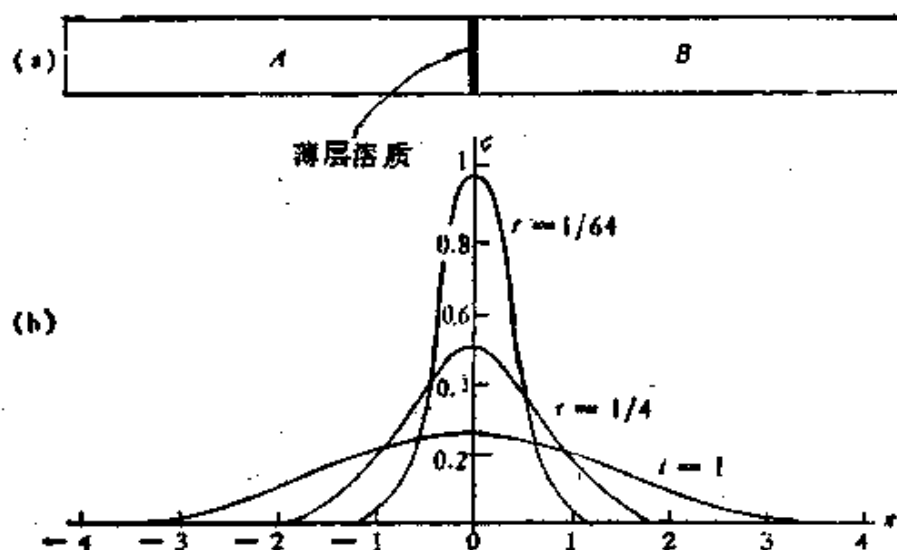


图 10.4 式 10.19 的解,坐标为任意单位,三根曲线代表不同退火时间的浓度分布。

长,所以就可以得到

$$m = \int_{-\infty}^{+\infty} c dx. \quad (10.18)$$

把式 (10.17) 代入式 (10.18), 然后进行积分, 于是得到如下的溶质浓度 c 沿 x 方向分布和退火时间 t 的关系式:

$$c = \frac{m}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (10.19)$$

式 (10.19) 表明, 当开始退火时, 即当 $t = 0$ 时, 扩散物质全部集中在 $x = 0$ 这个平面附近; 当 $t > 0$ 时, 扩散物质的浓度分布如图 10.4 (b) 中的曲线所示。那三根曲线表示三个不同扩散时间所

得的结果。这些指数曲线称为高斯 (Gauss) 误差曲线¹⁾。根据式 (10.19), 我们就可以用实验方法把扩散系数 D 求出来: 先把金属棒在某一温度进行扩散退火一定时间 t , 然后用车床把它沿 x 轴一薄层一薄层地切削下来 (各层均和 x 轴垂直), 分析各层中的溶质浓度, 这样就可以作出 $c-x$ 关系曲线。如果把 $\ln c$ 对 x^2 作图, 我们应该得到一根直线, 其斜率为 $(4Dt)^{-1}$ 。因为退火时间 t 为已知, 所以就可以计算扩散系数 D 。关于浓度的测定, 我们可以用化学分析法, 也可以用示踪原子法。应用放射性同位素比较好, 一方面是由于精度比较高; 另一方面是由于可以测出相同元素中的扩散, 比如银示踪原子在银中的扩散, 这是化学分析所不可能做到的。

(2) 一对半无限长金属棒中的扩散。假设把 A, B 两根很长的、成分均匀的 (令 A 的溶质浓度为 c_A , B 的浓度为 $c_B = 0$) 金属棒焊接起来, 焊接面垂直于扩散方向 x 轴, 棒的横截面是均匀的 (为简单起见, 设为单位面积)。坐标原点 $x = 0$ 选择在焊接面上, 如图 10.5 (a) 所示。那么开始时, 即当 $t = 0$ 时, 在 $x < 0$ 各点的浓度均为 c_A ; 在 $x > 0$ 各点的浓度均为零; 在 $x = 0$ 处是浓度陡然改变的分界面。让这偶合好的样品对进行适当的扩散, 使我们能发现分界面附近的浓度有显著的改变, 而在两端则保持它们原来的数值, 如图 10.5 (b) 所示。在这种情况下, 我们可用如下方法来解扩散方程, 以求出 D, c, x 和 t 之间的关系: 想象金属棒 A 由 n 层组成, 第 i 层厚度为 $\Delta\alpha_i$ 。现在考虑其中一层。开始, 这一薄层中的溶质总量为 $c_A\Delta\alpha_i$, 设想这时它两旁没有溶质, 那么经过扩散之后, 溶质浓度将按式 (10.19) 分布。事实上, 这薄层的两旁虽然有溶质存在, 但并不影响所设想的结果。因此方程的实际解就是各单层分布的叠加。图 10.5 (c) 的细线表示扩散后各薄层引起的浓度分布, 粗线表示所有细线叠加的结果。数学上是这样计算的: 如果 α_i 是第 i 层中心和原点的距离, 那么, 经扩散时间 t

1) 请注意: 这不是误差函数。试与式 (10.23) 比较。

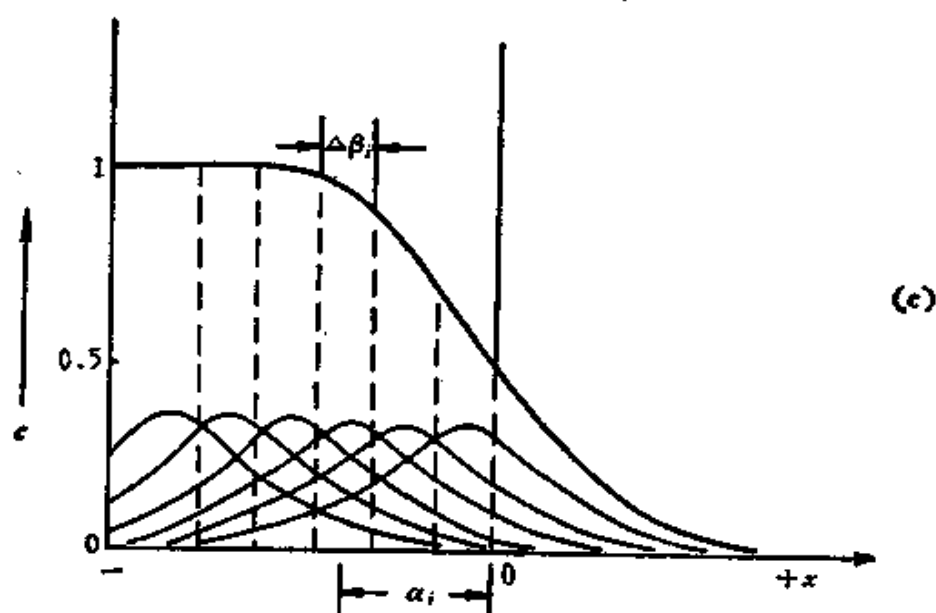
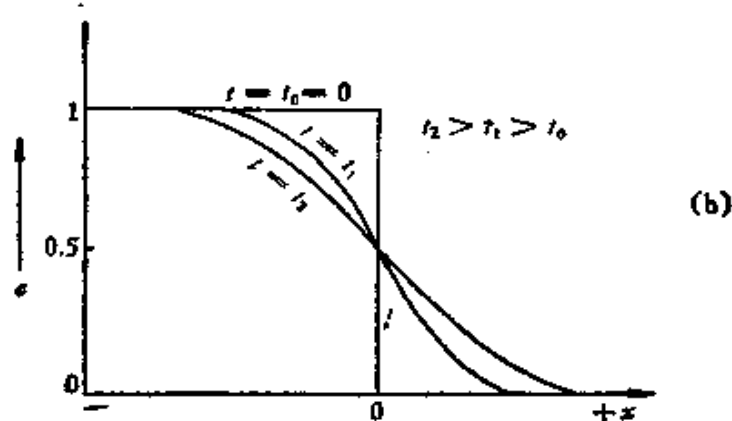
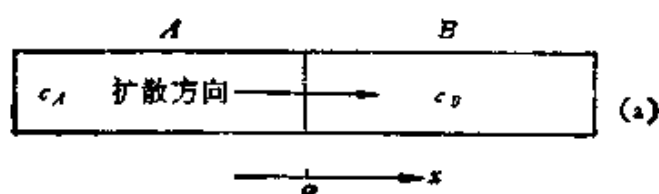


图 10.5 (a) A, B 两金属棒的联接; (b) 扩散后的浓度分布; (c) 扩散方程的解。

之后, 在 x 处的溶质浓度应为各层引起的浓度分布在该处的叠加, 即

$$c(x, t) = \frac{c_A}{2\sqrt{\pi Dt}} \sum_{i=1}^n \Delta\alpha_i \exp\left[-\frac{(x - \alpha_i)^2}{4Dt}\right]. \quad (10.20)$$

当 n 趋向无穷大时, $\Delta\alpha_i$ 趋向于零。根据积分的定义, 我们得到

$$c(x, t) = \frac{c_A}{2\sqrt{\pi Dt}} \int_{-\infty}^0 \exp\left[-\frac{(x-\alpha)^2}{4Dt}\right] d\alpha. \quad (10.21)$$

令 $(x-\alpha)/2\sqrt{Dt} = \beta$, 则式 (10.21) 可以写成

$$c(x, t) = \frac{c_A}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} \exp(-\beta^2) d\beta. \quad (10.22)$$

这种积分的数值不能用简单的方法求出, 但是因为在扩散、热传导等问题中经常出现, 所以人们已经预先把它计算出来, 并列成表 (见表 10.1), 以供查阅。表 10.1 所给出的函数称为误差函数, 它的定义由如下方程确定:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-\beta^2) d\beta. \quad (10.23)$$

可以证明 $\operatorname{erf}(\infty) = 1$, 所以式 (10.22) 可以写成

表 10.1 误差函数

x	$\operatorname{erf}(x)$	x	$\operatorname{erf}(x)$
0	0	0.85	0.7707
0.025	0.0282	0.90	0.7970
0.05	0.0564	0.95	0.8209
0.10	0.1125	1.0	0.8427
0.15	0.1680	1.1	0.8802
0.20	0.2227	1.2	0.9103
0.25	0.2763	1.3	0.9304
0.30	0.3286	1.4	0.9523
0.35	0.3794	1.5	0.9661
0.40	0.4284	1.6	0.9763
0.45	0.4755	1.7	0.9838
0.50	0.5205	1.8	0.9891
0.55	0.5633	1.9	0.9928
0.60	0.6039	2.0	0.9953
0.65	0.6420	2.2	0.9981
0.70	0.6778	2.4	0.9993
0.75	0.7112	2.6	0.9998
0.80	0.7421	2.8	0.9999

$$c(x, t) = \frac{c_A}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]. \quad (10.24)$$

不难证明, 如果金属棒 B 中的溶质浓度 c_B 不等于零, 则

$$c(x, t) = \frac{c_A + c_B}{2} - \frac{c_A - c_B}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right). \quad (10.25)$$

不管从式 (10.24) 或式 (10.25) 都可以看出, 在整个扩散过程中, 分界面上 ($x = 0$) 的浓度始终保持不变。如果 $c_B = 0$, 则 $c(0, t) = c_A/2$; 如果 $c_B \neq 0$, 则 $c(0, t) = (c_A + c_B)/2$ 。图 10.5 (b) 示出当 $c_B = 0$, 经过不同时间 t_1, t_2 的扩散后, 浓度分布的变化情况。浓度分布曲线以 $c_A/2$ 点坐标成中心对称。在任何位置的浓度都可以从浓度分布曲线定出。

如果改用 $x/2\sqrt{Dt}$ 作横坐标, $2c/c_A$ (若 $c_B \neq 0$, 则用 $2(c - c_B)/(c_A - c_B)$) 作纵坐标, 则根据式 (10.24) 或者式 (10.25) 可以画出一条有用的曲线, 如图 10.6 所示。这条曲线综合地表示了扩散路程 x 、时间 t 和扩散系数 D 三者的关系。比方我们要找出样品中在某一垂直于 x 轴的平面上, 其浓度为焊接面上的一半时 (即 $c = c_A/4$), 那么从图上可以看出, $x/2\sqrt{Dt}$ 应该差不多等于 0.5, 即这平面的位置 x 可以从下式决定:

$$x \approx \sqrt{Dt}, \text{ 或者 } x^2 \approx Dt.$$

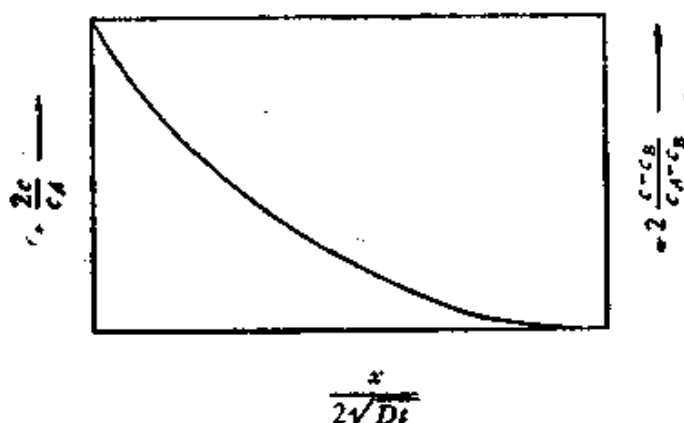


图 10.6 高斯误差函数。坐标标度单位为 0.5, 坐标原点为 0。

换句话说, 如果要这面上的浓度达到 $c_A/4$, 那么扩散时间 t 和这平面距分界面的距离 x 的平方成正比, 若 x 值增加一倍, 扩散时间

则需增加到四倍,一般地说,

$$x = (\text{常数})\sqrt{t}, \text{ 或者 } x^2 = (\text{常数})t, \quad (10.26)$$

式中的常数按比值 c/c_A 及 D 的数值而定。这个关系式称为抛物线-时间定则或者简称 \sqrt{t} 定则。这个定则有实用的价值,例如在钢中渗碳时,我们可以利用它来估计碳浓度分布和渗碳时间及温度(D 和温度有关)的关系。

(3) D 和浓度有关,非稳定扩散。有些情况要求我们考虑浓度对扩散系数的影响,比如我们可以从图 10.7 看到,在奥氏体中,碳浓度增加,则其扩散系数也显著地增加。此外, Ni-Cu, Au-Pt, Au-Pa 和 Au-Ni 等金属对也都表现了类似的现象。因此,为了计算在某一浓度下的扩散系数,我们必需选择别的方法来解斐克第二方程。首先,考虑下面边界条件:

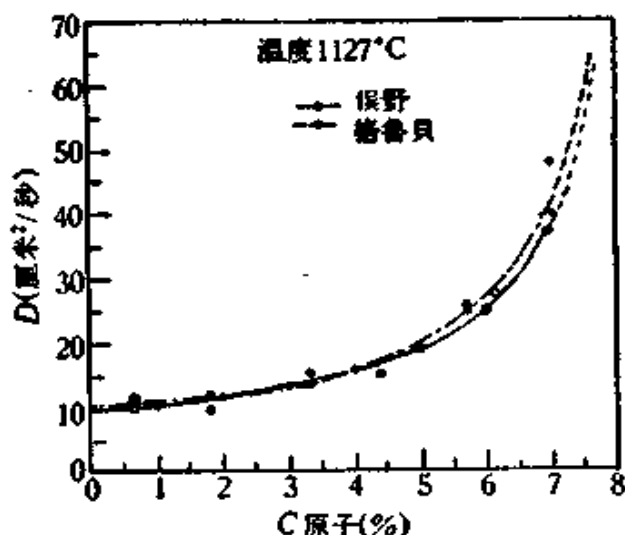


图 10.7 在奥氏体中碳的扩散系数和浓度的关系。

$$c = 0 \begin{cases} c = 1, & \text{在 } x < 0 \text{ 的各点;} \\ c = 0, & \text{在 } x > 0 \text{ 的各点,} \end{cases}$$

并且在 $x = \pm\infty$ 时,常常 $dc/dx = 0$ 。令 $\lambda = x/\sqrt{t}$ 代入斐克第二方程 [式 (10.2)]¹⁾, 于是得到

- 1) 所以能够引入变数 λ , 这是从实验得来的结果, 在浓度为一定的条件下, 试把 x 对 \sqrt{t} 作图, 的确得到一些通过原点的直线(见下页附图)。但是这些实验结果只对某些金属对是正确的, 例如 Ni-Cu, α 黄铜-Cu 等, 而另外一些金属对则不一定

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{dc}{dx} = \frac{d}{d\lambda} \left(D \frac{dc}{d\lambda} \right). \quad (10.27)$$

假定我们要求出浓度为 c_M 时的扩散系数, 那么, 在所给的边界条件下, 把式 (10.27) 从浓度 $c = 0$ 积分到 $c = c_M$, 由于 $(dc/d\lambda)_0 = 0$, 所以

$$-\frac{1}{2} \int_0^{c_M} \lambda dc = \left(D \frac{dc}{d\lambda} \right)_{c_M}, \quad (10.28)$$

或者

$$D = -\frac{1}{2} \left(\frac{d\lambda}{dc} \right)_{c_M} \int_0^{c_M} \lambda dc. \quad (10.29)$$

在时间 t 为一定时, 得到

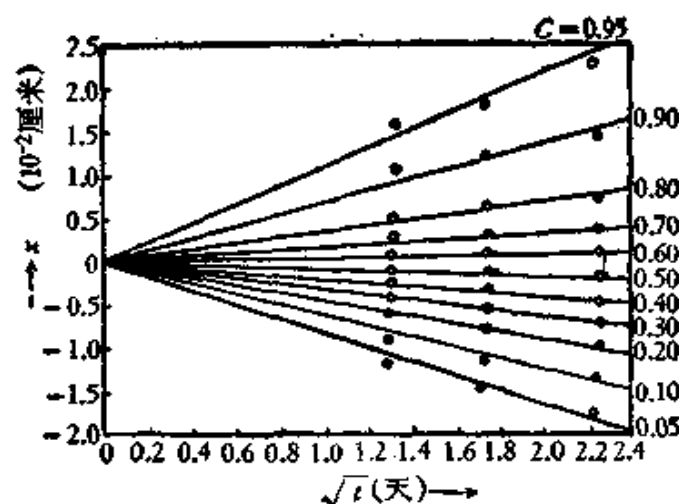
$$D = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx'}{dc} \right)_{c_M} \int_0^{c_M} x' dc. \quad (10.30)$$

在式 (10.30) 中, 把 x 写成 x' 是为了使右边的积分满足下面的条件:

$$\int_0^1 x' dc = 0. \quad (10.31)$$

因为 $(dc/d\lambda)_{c=0} = (dc/d\lambda)_{c=c_M} = 0$, 所以从式 (10.28) 中可以看到, 式 (10.31) 所定的条件是必要的. 从几何上来看, 这样选择坐

有这样的特性, 因此, 上面的解法不能普遍应用.



标的意义是要使 $x' = 0$ 平面把图 10.8 中画有斜线的面积划分为相等的两部分 A 和 B 。 $x' = 0$ 所定的平面称为侯野界面 (Matano Interface)。

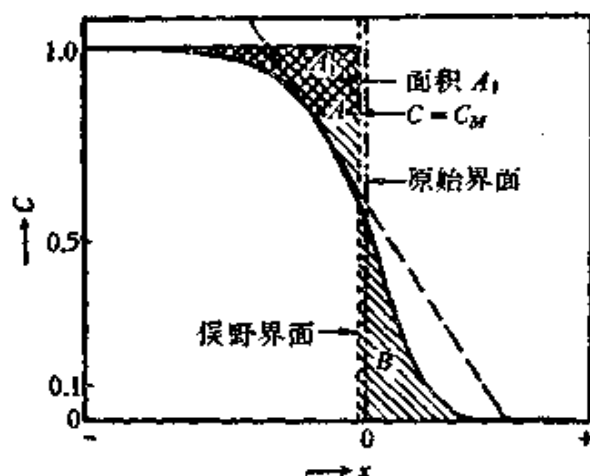


图 10.8 从浓度-距离曲线求扩散系数。

式 (10.30) 中的积分等于图 10.8 中的面积 A_1 , 即

$$\text{面积 } A_1 = \int_{c_M}^1 x' dc = - \int_0^{c_M} x' dc.$$

而 $(dc/dx')_{c_M}$ 是浓度分布曲线在浓度等于 c_M 处的斜率, 这两个数值都可以从图 10.8 中测量出, t 为扩散时间, 这是已知的, 把这些数值代入式 (10.30) 就可以把 D 值求出来。

当然, 利用图解法求 D 就需要作图很准确, 但事实上, 在求斜率时, 常常难以避免地引入较大的误差。

在扩散时, 如果有两种原子相互逆向迁移, 那么 D 的含义必需修改, 这个问题将在 § 10.7 再进行讨论。

§ 10.3 扩散的热力学理论^[6]

设想某一单相固溶体由 i, j 两种原子构成, 它们的摩尔分数浓度分别为 c_i 和 c_j , 那么在一定的温度和压强下, 如果这些浓度分别有 dc_i 和 dc_j 的微小改变, 则一摩尔固溶体的自由能变量将为

$$dF = \frac{\partial F}{\partial c_i} dc_i + \frac{\partial F}{\partial c_j} dc_j = \mu_i dc_i + \mu_j dc_j,$$

式中 μ_i 和 μ_j 是这些原子每摩尔的化学势, 即 i 或 j 原子增加无限少量时这系统每摩尔自由能的增量, 于是决定固溶体中产生扩散的基本因素是系统中组元的化学势梯度, 而不是浓度梯度。因为只有当每种组元的化学势在系统中各点都相等的时候, 这系统才能达到热力学平衡。假如组元 i 在某一点的化学势比在另外一点大, 那末 i 原子势必从前一点扩散到后一点。这也就是说, 扩散是在化学势不同的两点间发生, 并且从化学势高的地区向低的地区扩散。

现在考虑 i 原子的扩散: 假如一摩尔的 i 原子从化学势 (μ_{io}) 较高的 o 点扩散到较低 ($\mu_{io'}$) 的 o' 点, oo' 的距离为 δx , 那么这些原子所降低的自由能将为

$$\mu_{io} - \mu_{io'} = \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \delta x + \left[\frac{\partial^2 \mu_i}{\partial x^2} \cdot \frac{(\delta x)^2}{2!} \right] + \dots$$

略去二次项, 我们就得到作用在这一摩尔 i 原子的驱动力为 $(-\partial \mu_i / \partial x)$, 作用在一个 i 原子的驱动力 f_i 为

$$f_i = - \frac{1}{N} \frac{\partial \mu_i}{\partial x}, \quad (10.32)$$

其中 N 是阿伏伽德罗常数。在理想固溶体¹⁾中,

$$\mu_i = g_o(T, p) + RT \ln c_i; \quad (10.33a)$$

式中 R 是气体普适常数, c_i 是 i 原子的摩尔分数浓度, $g_o(T, p)$ 是纯物质 i 每一摩尔的自由能, 即当 $c_i = 1$ 时, $\mu_i = g_o(T, p)$, 它是温度 T 和压强 p 的函数。在非理想固溶体的情况下, 我们引入活度 a_i (参阅 § 3.6), 使

$$\mu_i = g_o(T, p) + RT \ln a_i. \quad (10.33b)$$

现在考虑扩散时只有一种原子(比如 i 原子)朝 x 方向迁移, 根据式 (10.32) 我们知道, 一个 i 原子在 x 方向受到的扩散驱动力为

1) 指溶质原子溶到固体溶剂中时没有热量放出或吸收, 也没有体积改变的固溶体, 对于这种固溶体, 我们可以不考虑溶质原子间的相互作用。

$$f_i = - \frac{1}{N} \frac{\partial \mu_i}{\partial x}.$$

令这种原子的迁移率，即它在单位扩散驱动力作用下的速度为 B_i ，于是在 f_i 作用下 i 原子的平均扩散速度 v_i 应为

$$v_i = - \frac{B_i}{N} \frac{\partial \mu_i}{\partial x}.$$

应该注意的是，这个关系式不是“力”等于质量乘加速度，这与牛顿第二定律不同。这个“力”只使质点的速度增加，但不是一个连续的加速度。这是因为在原子尺寸范围内，运动着的原子由于和其他原子碰撞，运动方向不断改变的缘故，而和自由质点在力的作用下不断地加速的情况不一样。

现在假设单位体积中有 n_i 个 i 原子，它们在 f_i 作用下每单位时间内通过垂直于 x 轴平面上单位面积的原子数目为 Δn_i ，则

$$\Delta n_i = - n_i \frac{B_i}{N} \frac{\partial \mu_i}{\partial x}. \quad (10.34a)$$

由式 (10.33b)，上式变为

$$\left. \begin{aligned} \Delta n_i &= - n_i \frac{B_i}{N} RT \frac{\partial \ln a_i}{\partial x} \\ &= - n_i B_i kT \left(\frac{1}{c_i} + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial c_i} \right) \frac{\partial c_i}{\partial x}, \end{aligned} \right\} \quad (10.34b)$$

式中 $\gamma_i = a_i/c_i$ ，称为 i 原子的活度系数， $k = R/N$ ，为玻耳兹曼常数。在 x 和 $(x + dx)$ 处的二垂直于 x 轴的二平行平面之间，每单位体积每单位时间内 i 原子的增量为 [试和式 (10.2) 的来源比较]

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[n_i B_i kT \left(\frac{1}{c_i} + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial c_i} \right) \frac{\partial c_i}{\partial x} \right]. \quad (10.35)$$

假定样品中各原子的大小都差不多，那么单位体积中它们的数目总和 $(n_i + n_j)$ 将是一个常数。由定义， $c_i = n_i/(n_i + n_j)$ ， n_j 是单位体积中 j 原子的个数。从式 (10.35) 中我们得到

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[B_i kT \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i} \right) \frac{\partial c_i}{\partial x} \right]. \quad (10.36)$$

把式(10.36)和式(10.2)进行比较,便得到*i*原子的扩散系数 D_i 为

$$D_i = B_i kT \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i} \right). \quad (10.37a)$$

在理想固溶体中或者自扩散的情况下, γ_i 均等于常数,式(10.37a)变为

$$D_i = B_i kT, \quad (10.38)$$

这就是爱因斯坦关系式,它表示*i*原子在理想固溶体中的扩散系数或者自扩散系数。同理,我们可以导出*j*原子的扩散系数 D_j 为

$$D_j = B_j kT \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial \ln c_j} \right). \quad (10.37b)$$

按照吉布斯-杜埃姆关系式(参阅§3.5),

$$c_i d\mu_i + c_j d\mu_j = 0.$$

又因 $dc_i = -dc_j$, 所以

$$\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i} = \frac{\partial \ln \gamma_j}{\partial \ln c_j}. \quad (10.39)$$

到此为止,我们可以看出:在一个系统中,当各种扩散原子可以各自独立迁移时,则每种组元都有着它自己的扩散系数,各扩散系数的差别起源于它们之间的迁移率不同,而不是式(10.37a, b)中括号内的数值。后面(§10.7)我们将要讨论的克肯达耳(E. O. Kirkendall)效应,这可能和两组元的扩散率不相等有关。

根据式(10.37a)或(10.37b),如果我们能够把迁移率和活度系数测量出来,则相应的扩散系数也就可计算出来了。

如上所述,决定扩散的基本因素是化学势梯度而不是浓度梯度,因此我们就可以了解为什么在某些情况下,溶质原子会从浓度低的区域流向浓度高的区域。这样的扩散方式称为“逆扩散”。和这相反的则称为“顺扩散”。逆扩散的例子很多,比如在奥氏体分解成珠光体的过程中,碳原子从浓度较低的奥氏体向浓度较高的

渗碳体的扩散属于这种情况。逆扩散系数应为负值,即

$$1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i} < 0; \quad (10.40)$$

或者按贝克 (R. Becker) 的推导,则

$$\frac{\partial^2 F}{\partial c_i^2} < 0. \quad (10.41)$$

逆扩散的物理意义是这样: 在 i, j 两种原子组成的合金中, i 原子的晶格能量可以粗略地分为 $i-i$ 键和 $i-j$ 键两种, 除理想固溶体外, 一般说来, 这两种键的结合能是不相等的, 在正常的顺扩散中, i, j 原子的分布趋于均匀化, 结果使熵增加和自由能降低。当然, 由于 i 原子的 $i-i$ 键和 $i-j$ 键的数目发生改变, 晶格能量也势必同时改变, 它可能升高, 也可能下降。但是只有晶格能量上升的数值比熵项上升的数值少时, 顺扩散才能发生。顺扩散的结果使合金成为均匀的单相; 和顺扩散相反, 发生逆扩散的条件必须是在 i 原子从低浓度地区流向高浓度地区之后, 晶格能量降低的数值大于熵项降低的数值。逆扩散的结果使合金分成两个相, 一个富 i 原子, 另一个富 j 原子。很明显, 逆扩散必定是由于 $i-j$ 键的结合力量弱于 $i-i$ 和 $j-j$ 的结合力量所造成。

II 扩散机制及其微观理论

大家知道, 晶体中的原子总是以它们的平衡位置为中心, 不停地振动着, 其中一些偶尔振动得很厉害, 可以从原来的平衡位置跃迁到另一个平衡位置。宏观的扩散现象, 正是这种微观的原子迁移而导致的结果。为了深入一步了解扩散的本质, 在这一部分中, 我们先考虑晶格中原子迁移的一些可能方式, 然后根据所考虑的方式推导描述扩散系数和温度相联系的阿瑞纽斯 (Arrhenius) 公式, 即

$$D = D_0 \exp \left(- \frac{Q}{kT} \right), \quad (10.42)$$

式中的频率因子 D_0 和扩散激活能 Q 的物理含义将在后面加以阐明。扩散实验的目的之一就是企图根据测量出来的数值 (D_0 和 Q) 来推测原子或点缺陷在晶体中运动的情况，以验证是否与我们所设想的方式相符合。

§ 10.4 扩散机制

扩散可以沿着金属表面进行，也可以沿着晶界或者通过晶体点阵进行。前两种将在 § (10.10) 讨论，第三种称为体扩散或者晶格扩散。人们在这方面做了许多工作，且先后提出过原子在点阵中迁移的各种机制，企图说明体扩散的基本过程。现在我们要讨论几种人们考虑过的机制，并分析在不同情况下，单个扩散原子迁移的可能方式。

(a) 交换机制 按照这个模型，原子的扩散是相邻两原子直接对调位置，如图 10.9 所示。由于原子差不多是刚性的球体，所以这对原子交换位置时，它们邻近的原子都必须后退以让出适当的空间。对调完毕，那些原子才或多或少地恢复到原来的位置。这样的过程，势必使交换原子附近的晶格发生强烈畸变，消耗的能量很大，这是对交换机制扩散很不利的，并且在二元合金中，如果是不同类原子交换，那就意味着两种原子的扩散系数必需相等，因此，一般来说，这种机制很难出现。不过，米里亚 (M. F. Milica) 却引用了这种机制来解释金在锗中的扩散^[16]。他认为首先是替代式金原子被激发进入间隙位置，并在那里停留着，于是和所形成的空位构成填隙原子-空位对，接着空位近邻的锗原子进入空位，然后间隙金原子进入后来所形成的空位(锗原子留下来的)之中，于是交换过程完成。这个模型还被发展用来描述某些金属系统，尤其 Pb-Cd 和

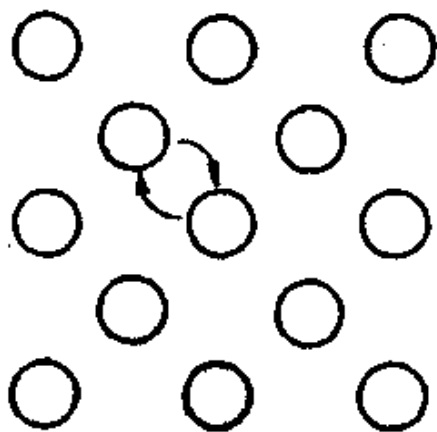


图 10.9 交换机制。