

面向

21

世纪材料科学与工程高等  
教育改革试用教材  
所院校材料科学与工程学科  
公共专业课系列共建教材

徐恒钧 主编 刘国勋 主审

# 材料科学基础

北京工业大学出版社

材料科学与工程学科公共专业课

系列共建教材

责任编辑 吕小红  
封面设计 企鹅美编室

材料科学概论

材料科学基础

材料工程基础

材料性能学

材料现代分析方法

材料工程测试技术

计算机在材料科学中的应用

ISBN 7-5639-0934-6



9 787563 909346

ISBN 7-5639-0934-6/G·511

定价：36.00元

面向 **21** 世纪材料科学与工程高等教育改革试用教材  
所院校材料科学与工程学科公共专业课系列共建教材



# 材料科学基础

徐恒钧	主 编
石巨岩 阮玉忠	副主编
刘国勋	主 审

北京工业大学出版社

## 内 容 提 要

本书系全国 21 所院校面向 21 世纪材料科学与工程高等教育改革的学科公共专业课系列共建教材之一。

本书内容着眼于材料科学的基本问题、各种材料的共性问题,为学习和研究各种材料提供必要的基础。本书分 10 章,第一章为原子结构与结合键,第二章为材料的结构,第三章为晶体结构缺陷,第四章为晶态固体中的扩散,第五章为相平衡与相图,第六章为材料的凝固,第七章为晶态固体材料中的界面,第八章为固态相变,第九章为材料的变形与再结晶,第十章为材料的强韧化。

本书适于材料科学与工程一级学科专业或二级学科专业公共专业课本科教学使用。建议学时 90~120。本书也可供研究生和相关工程技术人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

材料科学基础/徐恒钧主编. —北京:北京工业大学出版社, 2001. 8

材料科学与工程学科公共专业课系列共建教材

ISBN 7-5639-0934-6

I. 材... II 徐... III. 材料科学-高等学校-教材  
IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 048755 号

### 材料科学基础

徐恒钧 主编

石巨岩 阮玉忠 副主编

刘国勋 主审

\*

北京工业大学出版社出版发行

邮编 100022 电话 67392308

各地新华书店经销

徐永宏远印刷厂印刷

\*

2001 年 10 月第 1 版 2001 年 10 月第 1 次印刷

787 mm×1 092 mm 16 开本 27.75 印张 690 千字

印数: 1~3000 册

ISBN 7-5639-0934-6/G·511

定价: 36.00 元



# 出版说明

为适应面向 21 世纪材料科学与工程高等教育改革的需要, 全国 21 所高等院校在“材料教育改革交流研讨会”上就共建材料科学与工程学科公共专业课 (7 门) 系列教材达成共识, 成立了由 9 所院校组成的“共建教材编写协作组”负责本系列教材的编写组织工作。系列教材的编写得到各院校相关领导与教师的重视, 得到北京工业大学教材建设基金的支持, 并被列入北京市教委教育科研项目。

本系列教材内容界定在“材料科学与工程”一级学科范围内, 试图成为材料科学与工程类二级学科专业 (教育部新的学科专业目录) 或一级学科专业 (材料科学与工程) 公共专业课 (本科) 教材或主要教学参考书。

本系列教材包括如下 7 种, 将由北京工业大学出版社陆续出版:

材料科学概论

材料科学基础

材料工程基础

材料性能学

材料现代分析方法

材料工程测试技术

计算机在材料科学中的应用

## 材料科学与工程学科公共专业课系列教材共建单位

北京工业大学 太原理工大学 上海大学 内蒙古工业大学 福州大学 山东工业大学 河北工业大学 青岛大学 天津理工学院 (以上单位组成“共建教材编写协作组”) 辽宁工学院 广东工业大学 山东建材工业学院 山东建筑工程学院 山东轻工业学院 四川工业学院 吉林工学院 北京联大机械工程学院 沈阳工业学院 河北理工学院 南昌大学 贵州工业大学

11.11.03

11.11.03

# 前 言

本书是为材料科学与工程本科专业本科生编写的教材。

21 世纪到来前夕，随着教育和教学改革的深入，材料科学和工程领域的专家和教育工作者们深深感到，为了培养适应新的时代和社会发展需要的高素质材料科学与工程专门人才，教材改革已成为迫切需要解决的关键问题之一。1998 年 12 月中旬在北京举行的全国 21 所高等院校材料专业教改研讨会上，与会者深入地讨论了材料专业教学改革的必要性、重要性和紧迫性，同时确定了编写材料专业一级学科本科系列教材的计划。本书的编写大纲便是在各校众多编写大纲的基础上经选优、调整、补充而形成的。1999 年 3 月经《材料科学与工程》教材审定委员会审定。

本教科书是集体智慧的结晶。大纲审定后，由 8 所院校根据学术水平和教学经验情况推选人员组成了编写委员会。编写人员来自不同的教学和科研领域，包括金属材料、无机非金属材料、高分子材料和复合材料。本书编者的意图是使本教材内容适应一级学科教学的需要，为学习和研究各类材料提供必要的基础知识，反映材料科学的进展。本教科书的特点是着眼于材料科学的基本问题、共性问题，将金属材料、无机非金属材料、高分子材料紧密结合在一起，使学生在把握材料共性的同时，熟悉材料的个性。但由于编者能力有限，难免有错漏和不适应新的要求之处，诚恳希望读者批评指正。

本书绪论和第七章由北京工业大学徐恒钧编写，第一章由福州大学陈建中与阮玉忠合编，第二章由福州大学阮玉忠、陈建中与杨晓华合编，第三章由吉林工学院金松哲编写，第四章和第八章由太原理工大学石巨岩编写，第五章由内蒙古工业大学杨殿魁编写，第六章由四川工学院王学前编写，第九章由天津理工学院陈民芳编写，该章第四节由青岛大学马艳玲编写，第十章由北京联大机械工程学院周友苏编写。全书由徐恒钧教授任主编，石巨岩、阮玉忠教授任副主编，北京科技大学刘国勋教授任主审。

在编写过程中得到北京工业大学、太原理工大学、福州大学、吉林工学院、内蒙古工业大学、四川工学院、天津理工学院、北京联大机械工程学院、青岛大学等单位有关领导和教师的大力支持。本书出版得到了北京工业大学教材建设基金的资助。北京工业大学程静副校长和材料学院孙灼副院长对本书的编写、出版给予了热情支持。北京工业大学出版社领导和吕小红责任编辑为本书出版做了大量细致的工作。北京工业大学臧竞存、常新安审阅了本书初稿的部分章节，并提出了具体修改意见。在此向他们表示衷心感谢。

编 者

# 目 录

前言 .....	( I )
绪论 .....	( 1 )
一、什么是材料科学 .....	( 1 )
二、材料科学的形成 .....	( 3 )
三、材料科学与材料工程的关系 .....	( 4 )
参考文献 .....	( 5 )
第一章 原子结构与结合键 .....	( 6 )
第一节 原子结构 .....	( 6 )
一、微观粒子运动的描述方法和量子效应 .....	( 6 )
二、氢原子结构 .....	( 9 )
三、多电子原子结构 .....	( 13 )
四、原子的电离能、电子亲合能及电负性 .....	( 15 )
第二节 结合键 .....	( 17 )
一、离子键 .....	( 17 )
二、共价键 .....	( 18 )
三、金属键 .....	( 20 )
四、范德华键 .....	( 21 )
五、氢键 .....	( 21 )
参考文献 .....	( 22 )
习题 .....	( 22 )
第二章 材料的结构 .....	( 24 )
第一节 晶体学基础 .....	( 24 )
一、空间点阵和晶胞 .....	( 24 )
二、晶体的宏观对称性 .....	( 26 )
三、晶族与晶系 .....	( 31 )
四、晶体定向 .....	( 31 )
五、晶体结构的基本特征 .....	( 33 )
六、晶面指数和晶向指数 .....	( 37 )
七、晶体投影 .....	( 42 )
第二节 常见的晶体结构 .....	( 45 )
一、晶体化学基本原理 .....	( 45 )
二、典型金属的晶体结构 .....	( 48 )

三、常见无机化合物晶体结构 .....	(51)
第三节 固溶体的晶体结构 .....	(55)
一、置换固溶体 .....	(56)
二、形成置换固溶体的影响因素 .....	(56)
三、间隙固溶体 .....	(57)
四、有序固溶体及固溶体的微观不均匀性 .....	(58)
第四节 金属间化合物的晶体结构 .....	(58)
一、正常价化合物 .....	(59)
二、电子化合物 .....	(59)
三、受原子尺寸因素控制的金属间化合物 .....	(59)
四、金属间化合物的用途 .....	(61)
第五节 硅酸盐结构 .....	(61)
一、岛状结构 .....	(62)
二、族群状结构 .....	(63)
三、链状结构 .....	(64)
四、层状结构 .....	(65)
五、架状结构 .....	(66)
第六节 非晶态固体结构 .....	(68)
一、玻璃的概念和通性 .....	(68)
二、玻璃的结构 .....	(69)
三、硅酸盐玻璃 .....	(71)
四、金属玻璃 .....	(72)
第七节 准晶体 .....	(74)
一、准晶体的结构模型 .....	(74)
二、准晶体的制备 .....	(75)
三、准晶体的性能 .....	(75)
四、准晶的应用 .....	(76)
第八节 高分子材料结构 .....	(76)
一、高分子链结构 .....	(76)
二、高分子的聚集态结构 .....	(82)
第九节 固体的电子能带结构理论 .....	(84)
一、绝缘体 .....	(85)
二、导体 .....	(85)
三、半导体 .....	(86)
参考文献 .....	(88)
习题 .....	(89)
第三章 晶体结构缺陷 .....	(92)
第一节 点缺陷 .....	(92)
一、点缺陷的形成 .....	(92)
二、点缺陷的平衡浓度 .....	(93)
三、点缺陷的运动和作用 .....	(94)
四、过饱和点缺陷 .....	(95)

五、其他晶体的点缺陷 .....	(95)
第二节 位错的结构 .....	(95)
一、位错的类型 .....	(96)
二、柏氏矢量 .....	(97)
三、晶体中位错的组态和位错密度 .....	(99)
第三节 位错的运动 .....	(99)
一、作用在位错上的力 .....	(99)
二、位错的运动 .....	(100)
第四节 位错的应力场 .....	(102)
一、位错的应力场 .....	(102)
二、位错的弹性应变能 .....	(104)
三、位错的线张力 .....	(106)
第五节 位错与晶体缺陷间的交互作用 .....	(107)
一、位错间的交互作用 .....	(107)
二、位错与点缺陷的交互作用 .....	(108)
第六节 位错的增殖、塞积与交割 .....	(109)
一、位错的增殖 .....	(109)
二、位错的塞积 .....	(110)
三、位错的交割 .....	(111)
第七节 实际晶体中的位错 .....	(112)
一、全位错和不全位错 .....	(112)
二、位错反应 .....	(113)
三、扩展位错 .....	(114)
四、其他晶体中的位错 .....	(115)
参考文献 .....	(115)
习题 .....	(116)
第四章 晶态固体中的扩散 .....	(118)
第一节 扩散的宏观规律 .....	(118)
一、菲克第一定律与稳态扩散 .....	(118)
二、菲克第二定律与非稳态扩散 .....	(119)
第二节 扩散的微观机制 .....	(123)
一、扩散机制 .....	(123)
二、晶态固体中原子的无规行走及相关效应 .....	(124)
三、原子跳动与扩散系数的微观表达式 .....	(126)
第三节 扩散系数 .....	(126)
一、扩散系数与扩散激活能 .....	(126)
二、扩散系数的测定 .....	(128)
三、本征扩散系数与互扩散系数 .....	(131)
四、影响扩散系数的因素 .....	(132)
第四节 扩散的热力学分析 .....	(135)
一、推动扩散原子定向迁移的“力” .....	(135)

二、菲克定律的普遍形式 .....	(135)
三、上坡扩散 .....	(136)
第五节 反应扩散 .....	(137)
第六节 离子晶体中的扩散 .....	(138)
一、离子晶体中的缺陷 .....	(138)
二、离子晶体中扩散系数的确定 .....	(139)
三、离子电导率与扩散系数的关系 .....	(140)
参考文献 .....	(141)
习题 .....	(141)
附录 .....	(142)
<b>第五章 相平衡与相图</b> .....	(145)
第一节 相与相平衡 .....	(145)
一、组元 .....	(145)
二、相 .....	(145)
三、相平衡 .....	(146)
四、自由度与相律 .....	(147)
第二节 单元系相图 .....	(148)
一、单元系相图的表示和实验测定方法 .....	(148)
二、相图分析 .....	(148)
三、有晶型变化的单元系相图 .....	(149)
第三节 二元系相图 .....	(150)
一、二元系相图的建立 .....	(151)
二、杠杆定律 .....	(152)
三、二元系相图的类型 .....	(153)
四、二元相图的几何规律 .....	(166)
五、二元系统相图的分析 .....	(167)
第四节 铁碳相图 .....	(169)
一、铁碳合金的组元及基本相 .....	(169)
二、Fe-Fe <sub>3</sub> C 相图分析 .....	(171)
三、铁碳合金及平衡结晶 .....	(173)
四、碳对铁碳合金的组织与性能的影响 .....	(178)
五、铁-石墨相图 .....	(181)
第五节 相图的热力学解释 .....	(184)
一、单元系相图的热力学 .....	(184)
二、二元相图热力学 .....	(186)
三、由自由能-成分曲线合成相图 .....	(191)
第六节 三元系相图 .....	(194)
一、三元相图的表示方法 .....	(194)
二、三元系平衡相的定量法则 .....	(196)
三、三元匀晶相图 .....	(197)
四、三元共晶相图 .....	(200)
五、三元相图的一些规律 .....	(208)

六、三元相图应用实例·····	(212)
参考文献·····	(218)
习题·····	(219)
<b>第六章 材料的凝固·····</b>	<b>(221)</b>
<b>第一节 纯金属的结晶·····</b>	<b>(221)</b>
一、结晶的过冷现象·····	(221)
二、结晶的热力学条件·····	(221)
三、液态金属结构·····	(222)
四、金属的结晶过程·····	(223)
五、形核与长大·····	(223)
<b>第二节 固溶体合金的结晶·····</b>	<b>(229)</b>
一、非平衡态的结晶·····	(229)
二、固溶体合金结晶时溶质的重新分布·····	(230)
三、合金凝固过程中的成分过冷·····	(233)
四、界面稳定性与晶体生长形态·····	(234)
<b>第三节 共晶合金结晶·····</b>	<b>(237)</b>
一、共晶转变机制·····	(237)
二、共晶组织形貌·····	(238)
三、亚共晶与过共晶合金中初生相形态·····	(240)
四、共晶系合金的非平衡结晶·····	(240)
<b>第四节 铸锭组织的形成与控制·····</b>	<b>(242)</b>
一、铸锭三晶区及其形成机制·····	(242)
二、影响铸锭组织的因素·····	(243)
<b>第五节 凝固技术·····</b>	<b>(244)</b>
一、定向凝固·····	(244)
二、单晶制取·····	(244)
三、区域提纯·····	(245)
四、激冷技术(快速凝固)·····	(245)
<b>第六节 无机非金属材料的液-固相变·····</b>	<b>(246)</b>
一、硅酸盐熔体的结构与性质·····	(246)
二、硅酸盐熔体的液-固转变·····	(248)
三、玻璃体的晶化·····	(249)
<b>第七节 高分子材料的凝固·····</b>	<b>(249)</b>
一、凝固过程·····	(249)
二、聚合物熔体结构及特征·····	(250)
三、聚合物聚集态结构与物理状态·····	(252)
参考文献·····	(257)
习题·····	(258)
<b>第七章 晶态固体材料中的界面·····</b>	<b>(259)</b>
<b>第一节 晶体表面·····</b>	<b>(259)</b>
一、表面结构·····	(259)

二、表面吸附与偏析 .....	(260)
三、表面能与晶体的平衡外形 .....	(262)
第二节 晶界结构 .....	(265)
一、界面的5个自由度 .....	(265)
二、小角度晶界 .....	(265)
三、大角度晶界 .....	(267)
四、晶界原子排列的理论模型 .....	(267)
第三节 晶界的能量 .....	(277)
一、小角度晶界的能量 .....	(277)
二、大角度晶界的能量 .....	(278)
第四节 晶界平衡偏析 .....	(279)
第五节 晶界迁移 .....	(282)
一、晶界迁移速度 .....	(282)
二、晶界迁移驱动力 .....	(282)
三、影响晶界迁移率的主要因素 .....	(284)
第六节 相界面 .....	(285)
一、共格界面 .....	(285)
二、半共格界面 .....	(286)
三、非共格界面 .....	(287)
四、复杂半共格界面 .....	(288)
第七节 界面能与显微组织形貌 .....	(289)
一、单相多晶体中的晶粒形状 .....	(289)
二、复相组织中的第二相 .....	(291)
参考文献 .....	(295)
习题 .....	(295)
<b>第八章 固态相变</b> .....	(297)
第一节 固态相变总论 .....	(297)
一、固态相变的特点 .....	(297)
二、固态相变的分类 .....	(298)
三、固态相变的形核 .....	(300)
四、晶核的长大 .....	(303)
五、固态相变动力学 .....	(305)
第二节 成分保持不变的相变 .....	(306)
一、多型性转变 .....	(306)
二、块状转变 .....	(306)
三、有序-无序转变 .....	(307)
第三节 过饱和固溶体的分解 .....	(310)
一、脱溶沉淀过程 .....	(310)
二、沉淀方式 .....	(313)
三、脱溶沉淀热力学 .....	(315)
四、等温沉淀的动力学 .....	(316)
五、调幅分解 .....	(317)



六、沉淀相粗化 .....	(319)
七、沉淀强化机制 .....	(319)
第四节 共析转变 .....	(321)
一、概述 .....	(321)
二、共析转变的热力学分析 .....	(322)
三、珠光体的形成过程 .....	(322)
四、共析转变动力学 .....	(323)
五、先共析转变及伪共析转变 .....	(234)
六、珠光体的组织特点及力学性能 .....	(325)
第五节 马氏体转变 .....	(326)
一、马氏体转变的基本特征 .....	(327)
二、马氏体转变的晶体学 .....	(328)
三、马氏体转变热力学 .....	(332)
四、马氏体转变动力学 .....	(335)
五、马氏体转变机制及表象理论简介 .....	(336)
六、不同材料中的马氏体转变 .....	(340)
七、马氏体的特殊性能及应用 .....	(344)
第六节 贝氏体转变 .....	(347)
一、贝氏体的形态及晶体学 .....	(347)
二、贝氏体的形成过程 .....	(349)
三、贝氏体转变的热力学和动力学 .....	(349)
四、贝氏体转变的学术争论 .....	(351)
五、贝氏体的力学性能 .....	(352)
第七节 过冷奥氏体转变动力学图 .....	(353)
一、过冷奥氏体连续冷却转变动力学图 .....	(353)
二、过冷奥氏体等温转变动力学图 .....	(358)
参考文献 .....	(362)
习题 .....	(362)
第九章 材料的变形与再结晶 .....	(364)
第一节 材料的弹性变形 .....	(364)
一、基本概念 .....	(364)
二、广义虎克定律及弹性常数 .....	(365)
三、材料的滞弹性 .....	(366)
第二节 单晶体的塑性变形 .....	(367)
一、滑移系及临界分切应力定律 .....	(367)
二、滑移的位错机制 .....	(370)
三、滑移过程的次生现象 .....	(372)
四、孪生 .....	(373)
第三节 多晶体的塑性变形 .....	(375)
一、多晶体变形时晶界的作用 .....	(375)
二、多晶体塑性变形的特点 .....	(376)
三、晶界对强度的影响 .....	(376)

第四节 高分子材料的塑性变形	(377)
第五节 塑性变形对材料组织和性能的影响	(378)
一、冷变形金属的组织与结构	(378)
二、冷变形金属的加工硬化	(379)
三、形变织构	(380)
第六节 晶体的断裂	(381)
一、脆性断裂	(381)
二、韧性断裂	(383)
三、韧性-脆性转换	(384)
第七节 冷变形金属的内应力和储存能	(384)
一、残余内应力	(384)
二、储存能	(385)
第八节 冷变形金属的回复	(385)
一、回复过程的特征	(386)
二、回复机制	(386)
三、回复动力学	(388)
第九节 冷变形金属的再结晶	(388)
一、再结晶的形核	(388)
二、再结晶的形核率及长大速率	(389)
三、再结晶动力学	(390)
四、再结晶温度及晶粒大小	(390)
五、再结晶后的晶粒长大	(392)
第十节 晶体的高温变形	(393)
一、热变形	(393)
二、超塑性	(395)
三、蠕变	(395)
参考文献	(397)
习题	(397)
第十章 材料的强韧化	(399)
第一节 材料强化基本原理	(399)
一、金属材料的强化原理	(399)
二、高聚物的强化原理	(406)
第二节 材料的韧化基本原理	(407)
一、金属材料的韧化原理	(407)
二、高聚物的韧化原理	(410)
三、无机非金属材料的韧化机理	(412)
第三节 材料强韧化常用方法举例	(414)
一、金属材料强韧化常用方法举例	(414)
二、高分子材料的强韧化方法举例	(415)
三、无机非金属材料的强韧化方法举例	(416)
第四节 复合改性	(417)

---

一、纤维的增强作用 .....	(417)
二、纤维的增韧作用 .....	(418)
参考文献 .....	(419)
习题.....	(420)
主要名词术语 .....	(421)

# 绪 论

材料不仅是人类进化的标志，而且是社会现代化的物质基础与先导。材料、能源与信息被称为现代文明的三大支柱。80年代人们又把新型材料、生物工程和信息作为产业革命的重要标志。材料，尤其是新型材料的研究、开发与应用反映着一个国家的科学技术与工业水平，它关系到国家的综合国力与安全，因此各发达国家无不把材料放在重要地位。1978年我国科学大会将材料科学技术列为8个新兴的综合性的科学技术领域之一。此后各个五年计划中，一直把材料科学技术作为重点发展的领域之一。

无论是为制造某种产品选择合适材料，选择最佳的加工工艺，正确地使用材料，还是改善现有材料或者研制新材料，都需要我们具有材料内部结构与性能的知识，都需要材料科学的理论指导。特别是新型材料，其主要特点是以科学为基础，与新技术、新工艺的发展有相互依存、相互促进的关系。

## 一、什么是材料科学

“材料”是早已存在的名词，但“材料科学”的提出是20世纪60年代的事。1957年，前苏联人造卫星首先上天，美国朝野上下为之震惊，认为自己落后的主要原因是在先进材料研究方面落后，于是在一些大学相继成立了十余个材料科学研究中心，从此“材料科学”这个名词被广泛地引用。

材料科学是自然科学的一个分支，它从事于材料本质的发现、分析和了解方面的研究，其目的在于提供材料结构的统一描绘或模型，以及解释这种结构与性能之间的关系。因此材料科学的核心问题是结构和性能。为了深入地理解和有效地控制性能和结构，我们需要处理各种过程，如屈服过程、断裂过程、导电过程、磁化过程、相变过程等。材料中各种结构的形成都涉及能量，因此外界条件的改变将会引起结构的改变，从而导致性能的改变。过程是理解性能和结构的重要环节；结构是深入理解性能和计算能量的中心环节，能量控制结构的形成和过程的进行。

材料的性能是由材料的内部结构决定的。材料的结构表明材料的组元及其排列和运动方式。材料的组元指组成材料的物质组元，如原子、分子和离子等。材料的排列方式取决于组元间的结合类型，如金属键、离子键、共价键、分子键等。组元不是固定不动的，而是在运动的，如电子的运动、原子的热运动等。材料的结构根据不同的尺度可以分为不同层次，包括原子结构、原子的排列、相结构、显微组织（多相结构）。晶体中的结构缺陷也包括在结构之中，每个层次的结构都以不同方式决定着材料的性能。

结构是理解和控制性能的中心环节。结构的最微细的水平是组成材料的原子结构，电子围绕着原子核的排列情况对材料的电学、磁学、热学、光学乃至耐腐蚀性能都有重大影响，尤其是电子的排列会影响原子的键合，使材料表现出金属、陶瓷和高分子的性能。

第二个水平就是原子在空间的排列。金属、许多陶瓷和某些高分子材料在空间均具有非常规则的原子排列，或者说晶体结构。晶体结构会影响到材料的力学性能，如强度、塑性、韧性等。例如，石墨和金刚石都是由碳原子组成的，但二者原子排列方式不同，因此强度、硬度及其他物理性能差别极大。当材料处于非晶态即玻璃态时，与晶体材料相比，性能差别很大，如呈玻璃态的聚乙烯是透明的，而呈晶态的聚乙烯是半透明的。非晶态金属比晶态金属具有更高的强度和耐蚀性能。在晶体材料中存在的某些排列的不完美性，即晶体结构缺陷，也对材料性能发生重大影响。

第三个水平则是材料的显微组织。显微组织即在显微镜下所观察到的构成材料的各相的组合图像，或者说材料的显微组织是材料中各相的含量及形貌所构成的图像。

我们在研究晶体结构与性能的关系时，除考虑其内部原子排列的规则性以外，还必须考虑其尺寸的影响。从原子角度看，把在三维方向上尺寸都很大的材料叫体材料，在一维、二维或三维方向上尺寸很小的材料叫做低维材料。低维材料具有目前体材料所不具备的性质，如作为零维的纳米粒子（尺寸小于100nm）具有很强的表面效应、尺寸效应和量子效应，使其具有独特的物理、化学性能：纳米级金属颗粒是电的绝缘体及吸光的黑体；以纳米微粒制成的陶瓷具有较高的韧性和超塑性；纳米级金属铝的硬度为块体铝的8倍，等等。作为一维材料的高强度有机纤维、光导纤维，作为二维材料的金刚石薄膜、超导薄膜都具有特殊的物理性能。

材料的性能是一种参量，用于表征材料在给定外界条件下的行为。材料的性能只有在外界条件下才能表现出来。外界条件是指温度、载荷、电场、磁场、化学介质等。例如用表征材料在外力作用下拉伸行为的载荷—位移曲线或应力—应变曲线，采用屈服、颈缩、断裂等行为判据，便分别有屈服强度、抗拉强度、断裂强度等力学性能。又例如用表征材料在外磁场作用下，磁化及退磁行为的磁滞回线，采用不同的行为判据，便分别有矫顽力、剩余磁感、贮藏的磁能等磁学性能。

材料的性能可分为两大类，即简单性能和复杂性能。简单性能包括材料的物理性能、力学性能和化学性能，复杂性能包括复合性能、工艺性能、使用性能等。复杂性能是不同简单性能的组合，见表0-1。

表0-1 材料性能的划分

材 料 性 能	简单性能	物理性能	1. 热学性能—导热率、热胀系数等 2. 声学性能—声的吸收、反射等 3. 光学性能—折射率、黑度等 4. 电学性能—导电性、介电系数等 5. 磁学性能—导磁率、矫顽力等 6. 辐射性能—中子吸收截面积、中子散射系数等
		力学性能	1. 强度— $\sigma_s$ 、 $\sigma_b$ 、 $\sigma_t$ 等 2. 弹性— $\sigma_p$ 、 $E$ 、 $G$ 等 3. 塑性— $\delta$ 、 $\psi$ 、 $n$ 等 4. 韧性— $\alpha_K$ 、 $K_{IC}$ 、 $c_v$ 等
		化学性能	1. 抗氧化性能 2. 耐腐蚀性 3. 抗渗人性
	复杂性能		1. 复合性能—简单性能的组合，如高温疲劳强度 2. 工艺性能—铸造性、可焊性、切削性等 3. 使用性能—耐磨性、抗弹穿人性、刀刃锋利性等

将异质、异性或异形材料复合所形成的复合材料，可以具备组元材料所不具备的性能，这是“复合”的结果。物理现象之间的转换是相当普遍的，人们利用这些现象制备了若干功能元件或控制元件，如光电管、热电偶、电阻应变片、压电晶体等。近年来，综合地利用性能的转换与复合，并提出了复合的相乘效应，可以获得若干具有新性能的元件。若对材料甲施加  $X$  作用，可以得到  $Y$  效果，则这个材料甲具有  $X/Y$  性能，压电性能中， $X$  为压力， $Y$  为电位差；若材料乙具有  $Y/Z$  性能，则甲与乙复合之后具有  $X/Z$  性能，如表 0-2。例如自控发热功能复合材料就是利用相乘效应的一种复合材料，已广泛应用于石油、化工等方面。这种材料由一种导电粉末（如碳粉）分散在分子树脂中形成，导电粉末构成导电通道。用这样的材料加上电极制成扁形电缆即可缠在管道外面通电加热。材料发热使高分子膨胀，拉断一些导电粉末通道，从而使材料电阻值增大，降低发热量，温度降低后高分子收缩又使导电通道复原，产生恒温控制的效果。这种热—变形与变形—变阻的相乘效果成为热—变阻的方式。

表 0-2 功能复合材料的相乘性

甲组元性能 ( $X/Y$ )	乙组元性能 ( $Y/Z$ )	甲乙复合材料性能 ( $X/Z$ )
压电性	磁阻性	压阻效应
压磁性	法拉第效应	压致电极性变化
压电性	场致发光	压力发光
压电性	凯尔光电效应	力致发光
磁致伸缩	压阻性	磁阻效应
磁致伸缩	压电性	磁电效应
光导性	电致伸缩	光致伸缩
光导性	场致发光	光波转换 (红外/可见光)
闪烁现象	光导性	辐照诱致导电
闪烁现象	荧光	辐射荧光
热胀变形	热敏电阻	热阻控制效应

## 二、材料科学的形成

材料科学的形成是科学技术发展的结果。

首先，固体物理、无机化学、有机化学、物理化学等学科的发展，对物质结构和物性的深入研究，推动了对材料本质的了解；同时，冶金学、金属学、陶瓷学、高分子科学等的发展，也使对材料本身的研究大大加强，从而对材料的制备、结构和性能以及它们之间的相互关系的研究也愈来愈深入，为材料科学的形成打下了比较坚实的基础。

其次，在材料科学这个名词出现以前，金属材料、高分子材料与陶瓷材料都已自成体系，目前复合材料也正形成学科体系。材料是多种多样的，如金属、陶瓷、高分子和复合材料，它们在制备和使用过程中许多概念、现象和转变都惊人地相似。诸如相变机理（如马氏体相变是金属学家提出来的，广泛地被用来作为热处理的理论基础，但氧化锆陶瓷中也发现了马氏体相变现象，并用来作为陶瓷增韧的一种有效手段）、缺陷行为、平衡热力学、扩散、塑性变形和断裂机理、界面的精细结构与行为、晶体和玻璃的结构以及它们之间的关系、不同类型材料中电子的迁移与禁锢、原子聚集体的统计力学与磁自旋等的概念，不仅用来说明最早研究过的单个材料的行为，而且也用来说明初看起来毫不相干的其他材料的行为。正是由于各材料之间的相互有机联系而诞生的材料科学现在已成为一门独立的学科。

另外, 各类材料的研究设备与生产手段颇多共同之处。虽然不同类型的材料各有其专用的测试设备与生产装置, 但许多方面是相同或相近的, 如显微镜、电子显微镜、表面测试及物性与力学性能的测试设备等。在材料生产中, 许多加工装置也是通用的, 如挤压机, 对金属材料可以用来成形及冷加工提高强度; 而某些高分子材料在采用挤压成丝工艺以后, 可使有机纤维的比强度和比刚度大幅度提高。随着粉末成形技术和热致密化技术的发展, 粉末冶金技术和现代陶瓷制造技术已经很难找出明显区别。研究设备与生产设备的通用不但节约资金, 更重要的是相互得到启发和借鉴, 加速材料的发展。发展材料科学, 对各种材料有一个更深入的了解, 是复合材料发展的必要基础。在制备、使用各种材料时获得的丰富经验、对各种材料规律性的认识, 使我们有可能以统一的观点来对待已经出现的 4 种材料, 形成能够适用各种材料的材料科学。

### 三、材料科学与材料工程的关系

材料工程是工程的一个领域, 其目的在于经济地而又能为社会所能接受地控制材料的结构、性能和形状。材料科学的核心问题是结构与性能的关系; 材料工程则要全面考虑材料的 5 个判据, “经济”是经济判据, “为社会所能接受”包括资源判据、环保判据、能源判据, “结构、性能和形状”则分别是质量判据中的内在质量和表面质量。

一般地说, 科学是研究“为什么”的学问, 而工程是解决“怎样做”的问题的学问。材料科学的基础理论, 为材料工程指明方向, 为更好地选择材料、使用材料、发挥现有材料的潜力、发展新材料提供了理论基础, 可以节约时间, 少走弯路, 提高质量, 降低成本和能耗, 减少对环境的污染。

对材料新的理解往往是新材料实验优化的最好的定性指导。现举几例说明。1906 年德国工程师威尔姆 (Wilm, A.) 偶然地发现了铝铜合金自然时效硬化现象。威尔姆把一种铝铜镁锰合金进行淬火, 希望这种合金也像钢那样能够淬硬。然而合金并未淬硬。测量工作被周末打断了。经过一个长的周末以后, 继续测量的结果表明, 合金确实硬化了。这种奇特的现象在 1919 年以前一直得不到解释。1919 年麦瑞卡 (Merica, P. D.) 等指出, 铜在铝中的固溶度随温度而下降, 时效只不过是显微镜 (在当时) 所看不见的某种新相的延迟沉淀而已。从威尔姆的发现到麦瑞卡的理论出现这段时间内, 再也没有出现新的时效合金, 因为谁也不知道应该用什么样的合金成分。可是在麦瑞卡理论之后, 在固溶体延迟沉淀理论的指导之下, 这样的合金就大量涌现了, 如 Cu-Be、Cu-Co、Al-Zn-Mg 等合金, 并且还发现了时效的早期阶段的过渡相。再如, 对马氏体本质和对时效强化的深入了解, 使人们发明了一种超高强度钢——马氏体时效钢。还比如, 在位错理论的指导下, 人们通过消除位错或提高位错密度使材料得到强化。我国某研究所在研究非线性光学晶体 (光电子工业的一种基础材料) 的过程中, 根据实践中的规律提出了非线性光学效应的阴离子基团理论并用此理论来代替大规模的筛选, 先后开发了多种性能优越的具有实用价值的新型紫外线非线性光学晶体。

事实说明, 对新型材料来说, 材料的合成制备已不是单凭经验就能完成的了, “炒菜”式的筛选材料的方法基本上已成为过去。我们必须十分重视材料科学的基础研究, 不重视材料科学的基础研究, 是无法步入世界先进行列的。

另一方面, 材料科学和材料工程是紧密联系、互相促进的。材料工程为材料科学提出了丰富的研究课题, 材料工程和技术为材料科学的发展提供了物质基础。材料科学和材料工程

之间的区别主要在于着眼点的不同或者说各自强调的中心不同,它们之间并没有一条明确的分界线。因此,人们常常将二者放在一起,采用一个复合名词——材料科学与工程(MSE),作为课程和专业的名称。由于本教材重点向学生介绍材料的结构与性能之间的关系,同时在系列教材的后续教材中还有《材料工程基础》一书,所以本教材命名为《材料科学基础》,但在本书中必不可免地要涉及材料工程的许多方面。

必须注意到,材料科学是一门在业已存在的许多学科例如物理学、化学、热力学、矿物学、金属学、陶瓷学、高分子学等的基础上发展起来的,这就给我们一个启示:我们在研究材料科学时,一定不要忘记汲取基础学科和相关学科的知识营养。材料科学打破了物理学家、化学家、冶金学家和工艺师之间的界限,常常是,要想肯定这门学科中哪些属于科学方面,哪些属于工程技术方面,以及这学科哪部分内容在某种场合对丰富其他学科来说更为重要,都是困难的。事实说明,未来的材料科学的进展,需要不同学科的通力合作。

我们还必须注意到,材料科学是一门应用科学,因此,在学习时必须理论联系实际。在深入学习和牢固掌握基础知识、基础理论的同时,要思考、学习它的应用。要培养用实验验证理论和总结、归纳实验规律的能力以及发展理论的素质。

### 参 考 文 献

1. 师昌绪. 材料科学技术. 北京: 科学出版社, 1999
2. 肖纪美. 材料的应用与发展. 北京: 宇航出版社, 1988
3. 国家自然科学基金委员会. 金属材料科学. 北京: 科学出版社, 1995
4. Van Vlack L H. Elements of materials science and engineering. 5th ed. Addison-Wesley Publishing Company, 1985



# 第一章 原子结构与结合键

## 第一节 原子结构

### 一、微观粒子运动的描述方法和量子效应

我们所接触的一切材料都是由许多分子、原子等组成，而这些分子、原子以及组成原子的电子和原子核（含中子、质子）等是我们感官无法直接感觉到的非常微小的物体，称为微观物体。由于微观物体及其运动所产生的微观现象完全不同于宏观物体的行为，因此，人们用过去习惯用的牛顿力学去预言微观物体的运动规律，未获得完全成功。科学实验表明微观物体既有粒子性又有波动性，波粒二象性的对立与统一，是微观物体的基本特征。而在这一基本特征基础上建立和发展起来的量子力学，才能正确地描述微观物体的行为。

#### 1. 微观粒子运动的描述方法

用经典物理学描述宏观物体的运动获得了成功。如用牛顿力学第二定律描述物体运动时，宏观物体在恒力作用下，通过已知的初速度和坐标可精确地预测它在未来时间的坐标和速度。由这一物体坐标和速度的连续变化可得出确定的运动轨迹，也称“轨道”。

当我们用经典物理学去考虑微观粒子的运动情况时，有几个实验的新现象无法解释。首先是黑体辐射实验，黑体是理想的吸收体，它能全部吸收照射到它上面的各种波长的光波。一个完全密闭仅有一个细孔的容器，非常接近于黑体。从细孔中照射进入容器的光波，经过多次吸收、反射，使射入的光波实际上全部被吸收，几乎不再反射出来。如果这个容器受热处于一定的温度下，容器会发出辐射（电磁波），极小部分通过小孔逸出。经过仪器检测，

可把黑体发射的各种频率的辐射分开，并得出黑体辐射能量的频率分布等温线，如图 1-1 所示。从这些等温线中可看出，随着温度升高，辐射总能量（曲线所包围的面积）急剧增加，最大强度向短波区移动（蓝移）。如应用经典物理学中能量连续的概念推导出来的辐射强度公式来解释，在长波长处与实验曲线很接近，但在短波长处严重不符。

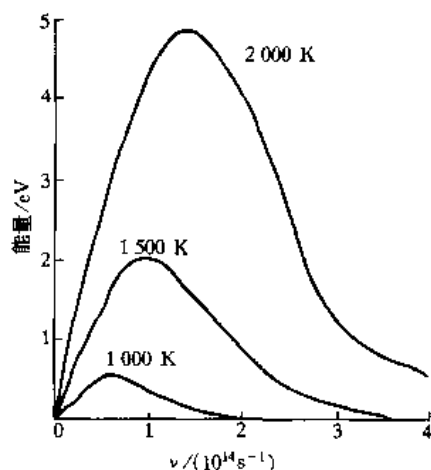


图 1-1 黑体辐射能量分布曲线

1900 年，普朗克 (Plank, M.) 为克服这一困难，摒弃了经典物理学中能量连续的概念，假定黑体中的原子或分子辐射能量时作简谐振动，它只能发射或吸收频率为  $\nu$ ，数值为  $E = h\nu$  的整数倍的电磁能（式中  $h$  称为普朗克常数）。也就是说，黑体辐射是量子化

的, 一种振动方式只能一份一份地能量激发, 其数值是不连续的, 每一份最小能量称为量子。由普朗克提出的能量量子化的概念而得出的辐射强度公式与实验曲线非常吻合。普朗克的能量量子化的假设及结论标志着量子理论的诞生, 对科学家研究自然界产生了革命性的影响。以后, 人们逐渐地把量子化概念推广到所有微观体系, 开创了量子力学的新领域。

经典物理学遇到的第二个困难是光电效应, 即金属片受到光的照射会发射出电子的现象。有如下实验事实。

(1) 不同金属片有不同固定的频率  $\nu_0$  (称为临阈频率), 只有入射光的频率  $\nu > \nu_0$  时, 才能发射出电子。

(2) 发射电子与入射光强度无关, 只要入射光的频率  $\nu \geq \nu_0$ , 即使弱光照射, 也会有电子发射。

(3) 发射电子的动能与入射光频率 ( $\nu \geq \nu_0$ ) 呈线性关系。实验结果见图 1-2。

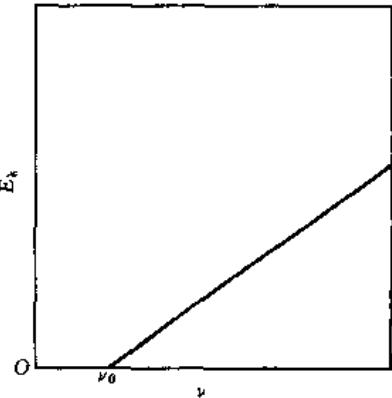


图 1-2 光电子能量与频率关系

如果按经典物理学, 光的频率只与光的颜色有关, 而与光能量无关。而光能量只与光强度有关, 只要光的强度足够大, 就可产生光电流。但光电效应中发射的电子则与临阈频率  $\nu_0$  有关, 这表明光电效应不是通过能量的连续积累而产生的。1905 年, 著名的物理学家爱因斯坦 (Einstein, A.) 应用、推广了普朗克的量子概念, 提出了光子学说, 成功地解释了光电效应。在光子学说中, 光波可看成由大量能量为  $h\nu$  的光子组成, 光就成为一束光子流, 在与金属中的电子相互碰撞时, 根据能量守恒定律, 光子把能量  $h\nu$  转移给电子, 电子吸收的能量, 一部分用于克服金属对电子的束缚能  $\phi_M$  (或者称电子逸出金属表面的功函), 另一部分转变为光电子的动能  $E_k$ , 即

$$h\nu = \phi_M + E_k = h\nu_0 + \frac{1}{2}mv^2 \quad (1-1)$$

当  $h\nu < \phi_M$  时, 光子没有足够的能量使电子克服电子的束缚能, 而成为自由电子, 则不发生光电效应; 当  $h\nu > \phi_M$  时, 金属中发射的电子具有一定的动能, 并随  $\nu$  增加而增加。光子学说不仅解释了光电效应, 也说明了光子具有粒子性, 光子能量是量子化的。因此, 我们就更进一步认识了光是既有波动性又有粒子性的矛盾统一体。其矛盾的主要方面在不同的条件下可相互转化, 光在传播过程中波动性比较突出; 在与实物相互作用的情况下, 粒子性占主要地位。这就是光的本性——光的波粒二象性。光的波动性和粒子性的内在联系可由如下两个公式反映出来:

$$E = h\nu, p = h/\lambda \quad (1-2)$$

光子的能量  $E$  和动量  $p$  是表征微粒性的物理量。光的频率  $\nu$  和波长  $\lambda$  是表征波动性的物理量, 这两套物理量通过普朗克常数  $h$  定量地联系起来。

那么, 除光子外, 那些静止质量不等于零的微粒, 如电子、中子、质子、原子和分子等实物粒子是否具有波粒二象性呢? 1924 年, 法国物理学家德布罗意 (de Broglie, L. V.) 提出了实物微粒也有波动性的假设。这意味着实物粒子运动也具有波动性, 与其相适应的波长为

$$\lambda = h/p = h/mv \quad (1-3)$$

实物粒子波也称为德布罗意波。1927年,戴维逊(Davisson, C. J.)和革末(Germer, L. H.)用单晶体电子衍射实验,汤姆逊(Thomson, G. P.)用多晶体电子衍射实验都证实了德布罗意的假设,后来采用中子、质子、氢原子和氦原子等粒子流,也同样能观察到衍射现象,充分证明了实物微粒具有波动性。由此可见,波粒二象性是微观体系的普遍现象。

现在,我们关心的是:实物微粒波代表什么物理意义?对于电子衍射图来说,人们发现用较强的电子流可以在短时间内得到电子衍射照片,若用很弱的电子流,让电子一个一个地先后到达底片,只要时间足够长,也能得到同样的衍射结果。单个电子有粒子性,到达底片得不到衍射图像,当电子数目足够多时,底片就显示出衍射图像。可见,电子波性是和微粒行为的统计性相联系。实物微粒波与机械波(水波、声波)和电磁波等不同,没有直接的物理意义,实物微粒波的强度只是反映粒子出现几率的大小,称之为“几率波”。

对于具有波粒二象性微观粒子运动的描述,我们现在需要将波与粒子两种图像合为一体,寻找一种更普遍的运动方程。对宏观物体我们可用确定的时间和确定的位置或用物体的坐标和动量来描述它们的运动状态。但是,微观粒子既不是宏观物体也不是波,由于波粒二象性,微观粒子根本不可能同时准确地决定坐标和动量。当它的某个坐标确定得越精确,其相应的动量就越不确定,反之亦然。这就是量子力学中的测不准关系或测不准原理,即

$$\Delta x \Delta p_x \geq h \quad (1-4)$$

测不准关系是微观粒子波粒二象性的客观反映,说明了微观粒子与宏观物体不同之处,是没有确定的运动轨道。可见描述微观粒子的运动规律必需处于量子场合,用量子力学处理。

## 2. 量子效应

在量子力学中,假设微观粒子运动状态可由波函数  $\psi(x, y, z, t)$  来描述并服从波动方程。 $\psi$  的形式可由光波示意推演得到。根据平面单色光的波动方程:

$$\psi = A \exp \left[ i 2 \pi \left( \frac{x}{\lambda} - \nu t \right) \right] \quad (1-5)$$

将波粒二象性关系  $E = h\nu$ ,  $p = h/\lambda$  代入,得单粒子一维运动的波函数,即

$$\psi = A \exp \left[ \frac{i 2 \pi}{h} (x p_x - E t) \right] \quad (1-6)$$

我们通常讨论的是不含时间的定态波函数  $\psi(x, y, z)$ , 对于原子和分子体系,波函数  $\psi$  习惯称为原子轨道和分子轨道。 $\psi$  与其共轭复数  $\psi^*$  的乘积  $\psi^* \psi$  (或  $\psi^2$ ) 称为电子云,它表示在空间  $(x, y, z)$  点附近发现微粒的几率密度,  $\psi^* \psi d\tau$  为  $(x, y, z)$  点附近体积元  $d\tau (= dx dy dz)$  中微观粒子出现的几率。这里不是对某个微粒的行为作准确的描述,而只能是统计的预期结果。因此,波函数描述的波是几率波,但它必须是单值、连续可微的,同时又是平方可积的(波函数的3个合格条件)。

一个体系的定态波函数  $\psi$  可由解该体系的波动方程即薛定谔(Schrodinger, E.)方程得到,波动方程是量子力学的一个基本方程,是从体系的能量算符出发,得到如下表示:

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad (1-7)$$

或

$$\left[ -\frac{h^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V \right] \psi = E \psi \quad (1-8)$$

其意义为:对一个质量为  $m$ , 在势能为  $V$  的力场中运动的微粒,波函数  $\psi$  和粒子运动

的稳定态相联系,若  $\psi$  是波动方程的合理解,则每一个这样的解  $\psi$  都表示微粒运动的一个稳定态,与每一个  $\psi$  相应的常数  $E$ ,就是微粒在该稳定态的能量,  $\psi^2 d\tau$  就是微粒出现在体积元  $d\tau$  内的几率,  $\nabla^2$  是拉普拉斯算符。

量子力学中的包利 (Pauli, W.) 原理还指出:在同一原子轨道或分子轨道上,至多只能容纳两个电子,这两个电子的自旋状态必须相反,或者说两个自旋相同的电子不能占据相同的轨道。从波函数的概念来解释,则表达为:描述多电子体系轨道运动和自旋运动的全波函数,对任意两粒子的全部坐标(空间坐标和自旋坐标)进行交换,一定得到反对称的波函数。

通过用量子力学方法处理一维势箱中的微粒后可知,微粒的能量量子化是它受到一定势能场束缚而引起的。原子和分子中的电子的能量量子化是电子受到原子核和其他电子所产生的力场的束缚而产生的。这些受到一定势能场束缚的粒子有如下共同特点。

- (1) 粒子可以存在多种运动状态,并可分别用  $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_n$  等波函数描述。
- (2) 相对应的每个状态能量有确定数值,粒子的能量只能是  $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$  等分立的数值,而不是连续分布的,即能量量子化。
- (3) 存在零点能,即体系处于基态时仍有一定的动能。
- (4) 粒子运动没有经典的运动轨道,只有几率分布。
- (5) 粒子分布呈现波性,  $\psi$  可为正值、负值,也可以为零,  $\psi=0$  点称为节点,节点多的状态对应的能量也较高。

上述特点,只有在量子场合才能得到,一般称为“量子效应”。随着粒子的质量增大,运动的范围增大,量子效应就减弱;当体系的质量和运动范围增大到宏观的范围时,量子效应就消失,体系就变为宏观体系。可见,要认识微观体系的运动规律,必须应用量子力学的知识和方法,才能获得成功。

## 二、氢原子结构

### 1. 氢原子结构的模型

人们对原子结构的研究始于 19 世纪末,首先对由一个电子绕着一个质子运动的氢原子进行研究。早在 1885—1910 年间,巴耳尔 (Balmer, J. J.)、里德伯 (Rydberg, J. R.) 等一些人 对氢原子的光谱进行研究,并准确地归纳出氢原子光谱在可见光区谱成频率的经验公式。1909—1911 年,卢瑟福 (Rutherford, E.) 用  $\alpha$  粒子做穿金箔的实验,总结出原子有一个极小的核,几乎集中了全部原子的质量,并带正电荷,电子则绕该核运动。从而提出了原子结构类似“行星绕太阳”的模型。

1913 年,波尔 (Bohr, N. H. D.) 在上述实验结论、原子核模型以及普朗克量子假说和爱因斯坦的光子学说基础上提出了新的原子结构模型——波尔模型。他认为原子有一系列稳定态,每一个定态有相对应的能量  $E$  (能级),电子在这些定态的能级上绕核作圆周运动,既不放出能量,也不吸收能量,处于一个稳定状态。但当电子由一个定态跃迁到另一个定态时,就会吸收或发射频率为  $\nu = \Delta E / h$  的光子,  $\Delta E$  则为两个定态之间的能量差。同时,波尔还推导出氢原子的能级公式。波尔原子模型对氢原子的光谱实验事实符合得很好。但是应用到多电子原子时,计算结果与光谱实验相差很大,仍存在较大缺陷,不能推广。其主要原因是波尔模型一方面把电子运动看做服从牛顿力学的粒子,另一方面在能量上又服从量子

化, 两者是相矛盾的. 由于电子具有波粒二象性, 波尔模型没有涉及波动性, 因此不能正确表达原子的结构.

直到 1926 年薛定谔根据波动方程推导出氢原子的能级和波函数, 才揭示了氢原子的真实结构.

## 2. 单电子原子的薛定谔方程及其解

氢原子和  $\text{He}^+$ 、 $\text{Li}^{2+}$  等类氢离子是单电子原子, 它们的核电荷数为  $Z$ , 若把原子的质量中心放在坐标原点上, 绕核运动的电子离核的距离为  $r$ , 电子的电荷为  $-e$ , 则原子核对电子的库仑静电作用势能为

$$V = -\frac{Ze^2}{r} \quad (1-9)$$

这时, 单电子原子的薛定谔方程 (波动方程) 可写为

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{8\pi^2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{r} \right] \psi = E\psi \quad (1-10)$$

式中:  $\mu$  为折合质量,  $\mu = \frac{m_e m_N}{m_e + m_N}$ ;  $m_e$  和  $m_N$  分别代表电子和原子核的质量;  $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ , 称为拉普拉斯 (de Laplace, P. S.) 算符;  $\hbar$  为普朗克常数.

该波动方程换成球坐标, 则写为

$$\frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + \frac{8\pi^2\mu r^2}{\hbar^2} \left( E + \frac{Ze^2}{r} \right) \psi = 0 \quad (1-11)$$

这个波动方程可分解为 3 个常微分方程, 在符合波函数所必需的 3 个合格条件下求解, 解得的一系列波函数和相对应各方程的量子数, 其波函数可表示为

$$\psi_{nlm} = R_{nl}(r) \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\phi) = R_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (1-12)$$

对  $R(r)$  方程求解得到量子数  $n, l$ , 对  $\Theta(\theta)$  方程求解得到量子数  $l, m$ , 对  $\Phi(\phi)$  方程求解得到量子数  $m$ . 氢原子的这些波函数都满足波动方程, 通常称为“原子轨道”.  $n, l, m$  分别称为主量子数、角量子数和磁量子数. 对于角量子数  $l$  规定的波函数, 通常用 s, p, d, f, g, h, ..., 依次代表  $l=0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$  的状态.

单电子原子的波函数的求解比较复杂, 这里不作详细介绍, 有兴趣的读者可参看有关量子力学中的专门讨论.

## 3. 量子数的物理意义

量子数  $n, l, m$  的取值是由解波动方程所得到, 有如下规定:

$$\begin{aligned} n &= 1, 2, 3, \dots, n \\ l &= 0, 1, 2, \dots, n-1 \\ m &= 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l \end{aligned}$$

单电子原子的能级公式为

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2}{2n^2 a_0} \quad \left( a_0 = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 m e^2}, \text{波尔半径} \right) \quad (1-13)$$

对于氢原子基态时, 有

$$E_n = -13.6 \frac{1}{n^2} \text{ (eV)} \quad (1-14)$$

从物理意义上来讲,主量子数  $n$  决定体系的能量,  $n$  越大,电子能量越大,离核越远.角量子数  $l$  决定电子的原子轨道角动量的大小,其不同的取值实际上表示了原子轨道的不同形状.磁量子数  $m$  是决定电子的轨道角动量  $Z$  方向(磁场方向)上的分量,表示了原子轨道在形状上的取向.上述波函数  $\psi_{nlm}$  描述原子中电子运动的状态,只是轨道运动.另外,如果考虑电子本身自旋运动,其自旋角动量的大小由自旋量子数  $s$  决定:

$$|M_s| = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (1-15)$$

自旋量子数  $s$  的数值只能为  $1/2$ ,而自旋量子数在磁场方向的分量  $M_s$  则由自旋磁量子数决定:

$$M_s = m_s \frac{h}{2\pi}, m_s = \pm \frac{1}{2} \quad (1-16)$$

因此,自旋磁量子数  $m_s$  只有两个数值:  $\pm \frac{1}{2}$ ,它是描述电子自旋状态的量子数.这样,进一步考虑电子自旋运动的情况后,波函数就由轨道运动和自旋运动组成,并有 4 个量子数规定,即  $\psi_{nlmms}$ .

#### 4. 波函数和电子云的图形

由于电子具有波动性,电子在原子核周围没有固定式的轨道运动,而只是行踪不定地按一定的几率在原子核附近空间各处出现.好像电子分散在原子核周围的空间,可形象地把电子在空间的几率分布即  $|\psi(x, y, z)|^2$  在空间的分布称为“电子云”.当然,这里并不是

说电子像云一样分散开来,已不是一个粒子,只是说明电子行为具有统计性的一种形象说法.

波函数  $\psi$  和电子云  $\psi^2$  是三维空间坐标的函数,其数学表达式复杂.但它们可以采用图形的方式,具体直观地表示出来.原子波函数通常用角度部分的波函数  $Y(\theta, \phi)$  和径向部分的波函数  $R(r)$  的图形表示它们的分布和特征.图 1-3 表示了  $s$ 、 $p$ 、 $d$  原子轨道平面图.电子云  $\psi^2$  图形与  $\psi$  图形相比,截面和极轴相同,但叶瓣是正的,并只“瘦小”一点,其几何轮廓是类似的.如图 1-4 所示.

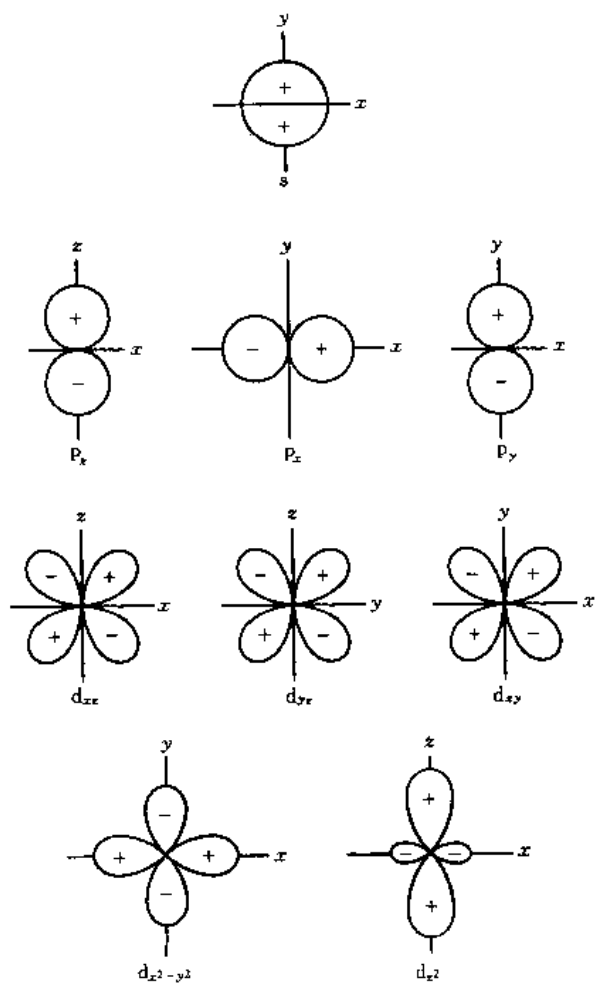


图 1-3  $s$ 、 $p$ 、 $d$  轨道平面图

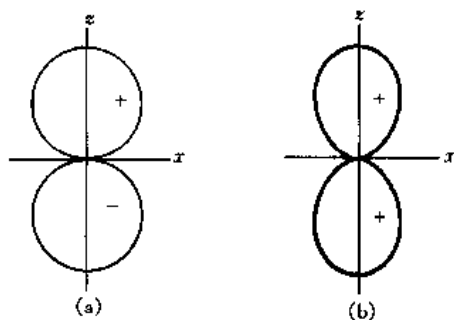


图 1-4  $Y$  与  $Y^2$  比较 ( $p_z$  轨道)

(a)  $Y$  (b)  $Y^2$

原子轨道径向分布图是径向分布函数  $D$  和  $r$  的关系图,  $D = r^2 R^2$ , 它的物理意义是代表在半径到两个球壳层内找到电子的几率, 它反映电子云的分布随半径的变化情况. 图 1-5 表示了几种原子轨道的径向分布图.

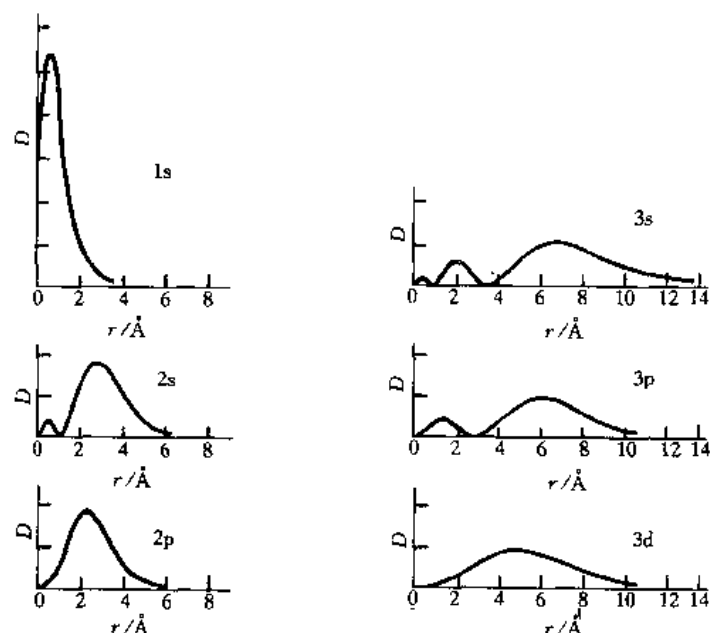


图 1-5 原子轨道径向分布图

原子轨道更完整的图像是三维空间中的立体轮廓图形. 除  $s$  轨道外, 其他轨道都是各向异性. 这些图形对于了解原子的结构和性质, 考虑原子形成分子时, 原子轨道与原子轨道相互作用成键的过程, 提供了直观的思维根据, 对了解分子形成的过程和原理有着重要意义. 图 1-6 给出了一些原子轨道的三维立体轮廓图形.

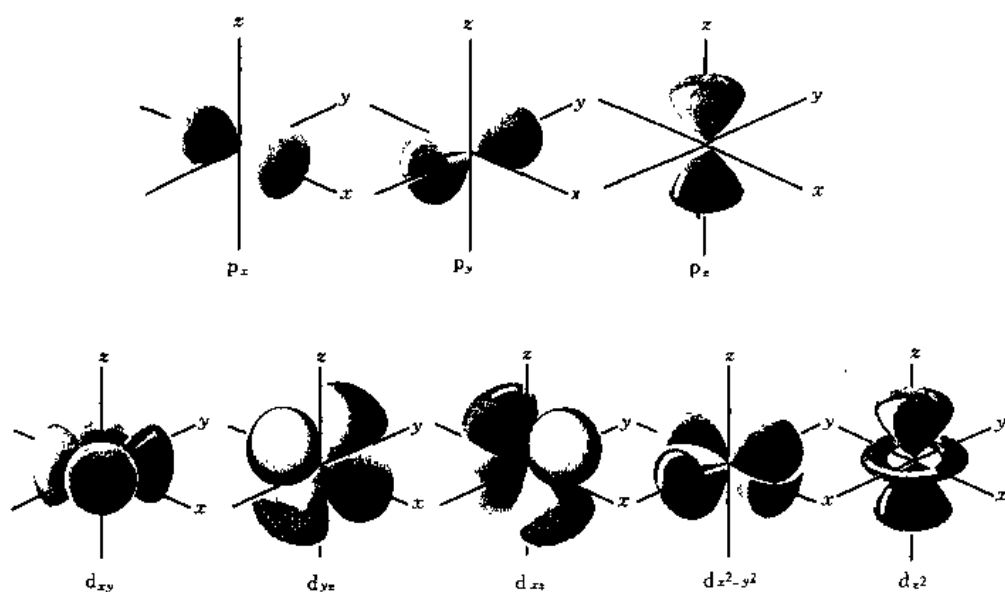


图 1-6 原子轨道三维立体轮廓图形

### 三、多电子原子结构

除氢原子以外,所有其他元素的原子,其电子数都多于一个,我们都称为多电子原子.在多电子原子中,由于存在电子间复杂的瞬时相互作用,其势能函数形式比较复杂,精确求解波动方程就很困难,一般只好采用近似方法.

#### 1. 多电子原子的波动方程及其近似解法

对于原子序数为  $Z$ , 含有  $n$  个电子的原子,假定与氢原子一样考虑,其波动方程(用原子单位)为

$$\left[ -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \frac{Z}{r_i} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \right] \psi = E\psi \quad (1-17)$$

方程左边的能量算符中,第一项是各电子的动能算符,第二项是各电子与原子核的相互作用能算符,第三项是各电子对之间相互作用能算符,由于第三项算符中涉及  $r_{ij}$  两个电子的坐标,无法分离变量,就不能按单电子原子的方法求解.

但是,在不忽略电子间相互作用的情况下,把电子间的势能近似地变成与  $r_{ij}$  无关的函数,采用单电子波函数来描述多电子原子中单个电子的运动状态,是多电子原子波动方程的近似解法.在这种近似中,体系中各个电子都分别在某个势场中独立运动,如同单电子原子体系一样.常用的有自洽场法和中心力场法.

自洽场法必须借助计算机,不断地重复迭代“自洽”计算,可算得比较精确的多电子原子的原子轨道波函数和相应能量,但计算过程较麻烦.这里不作介绍,重点讨论中心力场法.

中心力场法是将原子中其他电子对第  $i$  个电子(考虑的单个电子)的排斥作用,看成球对称的,只与径向有关的力场,第  $i$  个电子受其余电子的排斥作用看成相当于  $\sigma_i$  个电子在原子中心与之相互排斥.则第  $i$  个电子的势能函数为

$$V_i = -\frac{Ze^2}{r_i} + \frac{\sigma_i e^2}{r_i} = -\frac{(Z - \sigma_i)e^2}{r_i} = \frac{Z^* e^2}{r_i} \quad (1-18)$$

上式在形式上和单电子原子的势能相似,  $z$  换为  $z^*$  (有效电荷)已变为  $r$  的函数.所以,多电子原子中第  $i$  个电子的单电子波动方程(用原子单位)可为

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z^*}{r_i} \right] \psi_i = E_i \psi_i \quad (1-19)$$

式中:  $\psi_i$  为单电子波函数,近似地表示了多电子原子中,第  $i$  个电子的运动状态.这样,  $\psi_i$  仍由  $n$ 、 $l$ 、 $m$  3 个量子数所确定,即

$$\psi_{nlm} = R'_{nl}(r) Y_{lm}(\theta, \phi)$$

由于势能项与  $\theta$ 、 $\phi$  无关,故  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  的形式与单电子原子相同,只是  $R'_{nl}(r)$  不同.也就是说,多电子原子轨道角度部分与单电子原子相同,径向部分不同.而原子的总能量  $E$  则近似地等于各个电子能量  $E_i$  的总和.此时,  $E_i$  与单电子原子不同,除与  $Z^*/r_i$



形式有关外, 不仅与  $n$  有关, 而且与  $l$  有关。

## 2. 屏蔽效应和钻穿效应

在中心力场模型近似处理下, 所考虑的某个电子与其他电子的作用, 可视为球对称的, 其行为与单电子原子的电子有所不同, 可通过引进屏蔽效应和钻穿效应的概念加以理解。

屏蔽效应和钻穿效应是指在多电子原子中, 由于各个电子的量子数  $n$ 、 $l$  不同, 电子云分布不同, 电子之间、电子与原子核之间的相互作用不同而引起电子所处的原子轨道能量发生变化的效应。

先看屏蔽效应, 当第  $i$  个电子受到其他电子的排斥作用, 就相当于  $\sigma_i$  个电子处在原子核中心与该电子相互排斥, 或者说该电子因受到其余电子的屏蔽, 部分地抵消了原子核对该电子的吸引, 使原子核对该电子吸引作用下降。其势能函数中的核电荷  $Z$  被有效核电荷  $Z^*$  取代, 称为电子  $i$  的屏蔽常数。它与电子  $i$  所处的状态有关, 也与原子中其他电子的数目和状态有关。斯莱特 (Slater, J. C.) 提出了估算屏蔽常数的方法, 可用于主量子数为  $1 \sim 4$  的原子轨道, 更高的轨道准确性较差。

从钻穿效应来看, 主量子数  $n$  相同而角量子数  $l$  不同的原子轨道能级由低到高的顺序为  $ns < np < nd < nf$ , 主要原因是不同  $l$  的原子轨道径向分布峰不同, 当  $n$  一定时,  $l$  越小, 径向分布峰越多, 而且第一个峰离核最近, 这说明该电子在核附近出现的几率较大 (见图 1-5)。这种在原子核附近电子出现几率较大的轨道, 称为钻得深的轨道, 其电子可较好地避免其他电子的屏蔽, 感受到较大的有效核电荷, 使该原子轨道能级降低。

屏蔽效应和钻穿效应从不同的角度指出了多电子原子的原子轨道能量变化的效应。屏蔽效应把电子  $i$  看作客体, 考虑该电子受到其他电子的屏蔽影响, 而钻穿效应则把电子  $i$  看成主体, 从它自身的径向分布特点来解释多电子原子轨道能级的影响。

## 5. 基态原子的电子分布

原子处于基态时, 核外电子排布规律必须遵循如下 3 条原则。

(1) 包利 (Pauli, W.) 不相容原理 一个原子轨道最多只能容纳两个电子, 且这两个电子自旋方向必须相反。

(2) 能量最低原理 在不违背保里原则的条件下, 电子优先占据能级较低的原子轨道, 使整个原子体系能量处于最低。

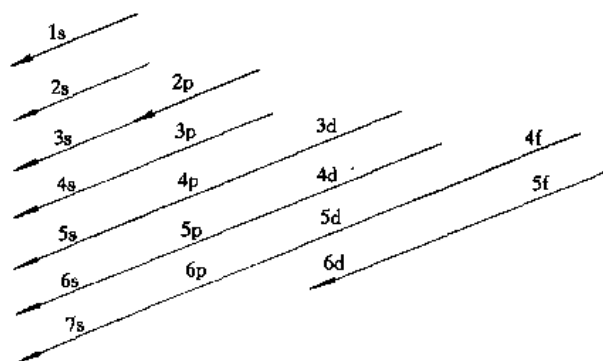


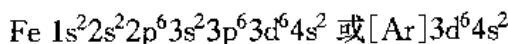
图 1-7 电子填充顺序图

表示。

例如: Fe 原子,  $Z = 26$ , 其基态电子组态为

(3) 洪特 (Hund, F.) 规则 在能级高低相等的轨道上, 电子尽可能分占不同的轨道, 且电子自旋平行。由此可知, 能级高低相等的轨道上全充满和半充满的状态比较稳定。因为此时电子云近似球形分布。

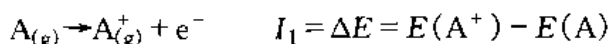
根据上述原则, 电子在原子轨道中填充排布的顺序为  $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, \dots$ 。此顺序可由图 1-7



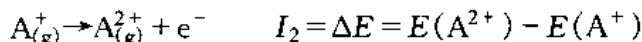
#### 四、原子的电离能、电子亲合能及电负性

##### 1. 原子的电离能

气态原子失去一个电子成为气态一价正离子所需的最低能量称为第一电离能 ( $I_1$ ), 即



气态  $\text{A}^+$  再失去一个电子成为气态二价正离子所需的最低能量则称为第二电离能 ( $I_2$ ), 即



第三、第四电离能  $I_3$ 、 $I_4$  等依此类推。因为逐级电离时, 有效核电荷数变大, 因此逐级电离能总是

$$I_1 < I_2 < I_3 < I_4 < \dots$$

电离能的大小和原子的价态、原子轨道能级的高低有关。例如 Li 的  $I_1$  很小, 容易电离成一价正离子。Be 的  $I_1$  和  $I_2$  比  $I_3$  小得多, 易电离两个电子成为  $\text{Be}^{2+}$ , 电离第三个电子就很困难。碱金属电离能最小, 故碱金属最活泼; 惰性气体电离能最大, 最不活泼。过渡金属价电子数较多, 电离能的大小相差不大, 具有多价态性。一般讲金属元素的电离能较小而非金属较大, 所以金属易成正离子, 非金属不易成正离子, 易显负价。

电离能中第一电离能  $I_1$  最重要, 对元素周期性规律反映最明显, 如图 1-8 所示。电离能都是正值, 因为原子失去电子变为正离子总是需要外加能量。

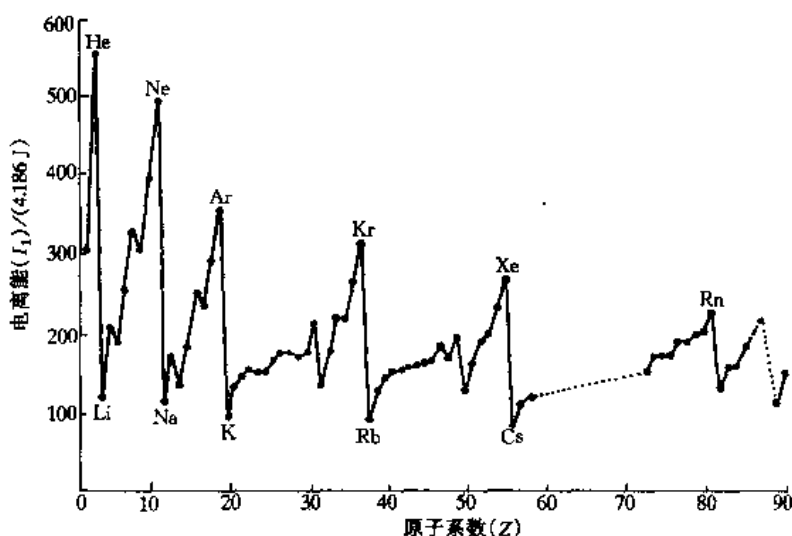
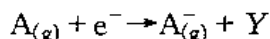


图 1-8 第一电离能与原子序数的关系

##### 2. 电子亲合能

气态原子获得一个电子成为一价负离子时所释放的能量, 称为电子亲合能  $Y$ , 即



由于负离子的有效核电荷较原子少, 电子亲合能的绝对数值一般约比电离能小一个数量级。而且电子亲合能的实验测定比较困难, 数据可靠性较差, 重要性不如电离能。

电子亲合能的大小涉及核的吸引和核外电荷相斥两个因素。前者随原子半径减小, 电子亲合能增大; 后者当原子半径小、电子云密度大时, 电子间排斥力强。所以同一族和同一周

期都没有单调变化规律。

表 1-1 主族元素的电子亲合能

eV

H							He
0.754 2							(-0.5)
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
0.618 0	(-0.5)	0.277	1.262 9	-0.07	1.461 1	3.399	(-1.2)
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
0.547 9	(-0.4)	0.441	1.385	0.746 5	2.077 1	3.617	(-1.0)
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0.501 5	(-0.3)	0.30	1.2	0.81	2.020 7	3.365	(-0.8)
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0.485 9	(-0.3)	0.3	1.2	1.07	1.970 8	3.059 1	(-0.8)
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
0.471 6	(-0.3)	0.2	0.364	0.946	1.8	2.8	(-0.7)

注：括号内的数值为理论计算值。

### 3. 原子的电负性

原子的电负性是分子中原子对成键电子吸引能力的相对大小的量级，即 A 和 B 两种原子结合成双原子分子 AB 时，若 A 的电负性大，则生成分子的极性是  $A^{\delta-}-B^{\delta+}$ ，即 A 原子带有较多的负电荷，B 原子带有较多的正电荷；反之，如 B 的电负性大，则生成分子的极性是  $A^{\delta+}-B^{\delta-}$ ，分子的极性越大，离子键成分越高。因此，原子的电负性也可看作是原子形成负离子倾向相对大小的量度。电负性是个相对比较的数量。比较原子电负性的大小，应综合考虑原子吸引外层电子的能力和抵抗丢失电子的能力，前者与电子亲合能成正比，后者与第一电离能  $I_1$  成正比。穆立根 (Mulliken, R. S.) 建议原子电负性标度  $\chi_M$ ，可用  $I_1$  和  $Y$  之和乘以一个因子来衡量。著名化学家鲍林 (Pauling, L.) 鉴于电子亲合能数据的缺乏，建议用从两元素形成化合物时的生成热的数值来计算。若 A 和 B 两个原子的电负性相同，A—B 键的键能应为 A—A 键和 B—B 键键能的几何平均值。而大多数 A—B 键的键能均超过此平均值，此差值可用以测定 A 原子和 B 原子电负性的依据，例如 H—F 键的键能为  $565 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，而 H—H 和 F—F 键的键能分别为  $436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $155 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。它们的平均值为  $(155 \times 436)^{1/2} = 260 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，差值  $\Delta$  为  $565 - 260 = 305 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，根据一系列电负性数据拟合可得方程

$$\chi_A - \chi_B = 0.102 \Delta^{1/2}$$

如选定 F 的  $\chi$  为 4.0，则 H 的电负性为

$$\chi_H = 4.0 - 0.102 \times (305)^{1/2} = 2.2$$

表 1-2 列出主族元素的电负性值。

表 1-2 主族元素的电负性值

H							He
2.30							4.16
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
0.91	1.58	2.05	2.54	3.07	3.61	4.19	4.79
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
0.87	1.29	1.61	1.92	2.25	2.59	2.87	3.24
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
0.73	1.03	1.76	1.99	2.21	2.42	2.59	2.97
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
0.71	0.96	1.66	1.82	1.98	2.16	2.36	2.58

## 第二节 结 合 键

材料是由原子结合成分子或晶体而组成。一般来说，每个原子都有许多电子，分子或晶体中原子之间电子的相互作用可以想像是非常复杂的。但由于原子中的内层电子受到外层电子的屏蔽，不容易直接和相邻原子中的电子相互作用。因此，在实际考虑时，近似地把原子外层电子（称为价电子）之间的作用视为主要部分，这较为合理，也相对简单。事实上，价电子之间的作用本质上可以确定分子或晶体的物理性质。由此可见，原子之间价电子的作用是阐明原子结合力的关键。

原子之间的结合力，也称结合键。它主要表现为原子间吸引力和排斥力的合力结果。当原子间互相作用处于平衡位置时，这两种力的合力为零，相对应的位能曲线是一个最低点。在固体材料中，原子之间排斥力作用大致具有相同的形式，而吸引力作用则表现出不同的形式，从而产生不同的原子结合方式，即不同的键型。这些结合键可大致分为两类：化学键和物理键。化学键通常指离子键、共价键和金属键，而物理键则是范德华（Van der Waals, G. D.）键和氢键。

### 一、离子键

离子键主要存在于晶体化合物中，是化学键中重要的键之一。本质上可以归结为静电吸引作用。离子键常发生在活泼的金属元素（如ⅠA、ⅡA和ⅢA主族金属元素和低价态的过渡金属元素）和活泼的非金属元素（如ⅥA、ⅦA主族元素和N元素等）之间。NaCl是典型的离子键化合物，它是由Na原子失去一个价电子，而Cl原子得到一个电子形成具有“稳定电子结构”的正、负离子，两个异号离子相互吸引形成NaCl晶体。

离子键的强弱通常用点阵能的大小表示。点阵能是0 K时1 mol离子化合物的正、负离子，由相互远离的气态结合成离子晶体时所释放出的能量。点阵能负值越大，表示离子键越强，晶体越稳定。可以根据离子晶体中离子的电荷、离子的空间排列等结构数据来计算点阵能。离子间存在静电库仑力，异号相吸，同号相斥。按照库仑定律，一对球形离子 $M^{Z+}$ 和 $X^{Z-}$ ，距离为 $r$ ，库仑作用力为

$$E_{\text{吸引}} = - \frac{Z^+ Z^- e^2}{r} \quad (1-20)$$

当两离子逐渐互相靠近，在近距离接触时，电子云就会产生排斥作用，其排斥能为

$$E_{\text{排斥}} = \frac{B}{r^n} \quad (1-21)$$

式中： $B$ 是波尔排斥常数，其数值与离子的构型有关。当离子的电子构型相当于惰性气体He、Ne、Ar、Kr、Xe的电子构型时，离子的值分别可取5、7、9、10、12。如果正、负离子分别属于不同的电子构型，则值可取正、负两种离子的平均值。例如，NaCl的值可取Ne和Ar的平均值，即可取 $(7+9)/2=8$ 。

一对正、负离子的总势能与离子间距的关系是

$$E_{\text{总}} = E_{\text{吸}} + E_{\text{排}} = - \frac{Z^+ Z^- e^2}{r} + \frac{B}{r^n} \quad (1-22)$$

当两离子处于平衡距离, 即  $r = r_0$  时, 体系的能量最低, 即

$$\left(\frac{dE}{dr}\right)_{r=r_0} = \frac{Z^+ Z^- e^2}{r_0^2} - \frac{nB}{r_0^{n+1}} = 0$$

$$B = \frac{Z^+ Z^- e^2 r_0^{n-1}}{n} \quad (1-23)$$

将  $B$  表达式代入总势能公式, 可得一对正、负离子处于平衡位置时的势能, 即

$$E_{\text{总}} = -\frac{Z^+ Z^- e^2}{r_0} + \frac{Z^+ Z^- e^2}{r_0 n} = \frac{Z^+ Z^- e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (1-24)$$

然而在晶体中, 正、负离子按照一定的规律排列, 每个离子的周围都有许多正、负离子相互作用, 考虑到这个晶体结构因素, 对  $MX$  型离子化合物处在点阵能最低值的晶体, 其离子晶体点阵能的通式为

$$U = \frac{AN_A Z^+ Z^- e^2}{r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (1-25)$$

式中:  $A$  称为马德隆 (Madelung, O.) 常数, 这是与离子的空间排列形式有关的常数;  $N_A$  为阿伏加德罗 (Avogadro, A.) 常数。

点阵能的大小与离子晶体的物理性质有密切关系, 一般认为, 点阵能愈高, 晶体的硬度愈高, 熔点愈高, 热膨胀系数愈小。在低温下, 绝缘不传热。形成熔体时导电。可见光的能量不足以使离子的外层电子激发, 因此, 纯的离子晶体对紫外—可见光是无色透明的。

离子键主要是来源于过剩电荷, 但在一定条件下会通过电场相互作用产生极化, 离子极化经常会造成键能加强、键长缩短等现象。极化现象还能产生离子键向共价键过渡, 同时也会影响离子化合物的物理性质。

离子键化合物中较重要的是  $AB$  型离子化合物 ( $A$  为正离子,  $B$  为负离子), 主要是碱金属的卤化物, 碱土金属的氧化物、硫化物、硒化物和碲化物。  $AB_2$  型离子化合物中, 主要是氟化物和氧化物,  $CaF_2$  型和金红石 ( $TiO_2$ ) 型是两种代表性结构。  $CaC_2$  型和碱金属的过氧化物也属于此类型。  $AB_3$  型离子化合物主要有  $BiF_3$  型、 $ScF_3$  型和  $UCl_3$  型。在  $A_2B_3$  型离子化合物中, 金属氧化物是主要部分, 它们有刚玉型、立方  $C$  型、立方  $B$  型和三方  $A$  型等代表性结构型式。数量相当多的多元化合物含有离子键, 当然也含有共价键甚至范德华键和氢键。

## 二、共价键

共价键不同于离子键, 是另一种重要的化学键。本质上讲, 当原子在相互靠近时, 原子轨道发生作用, 组成新的分子轨道。引起原子间电子分布情况发生变化, 使两原子间的电子聚集的程度变大, 电子云密度增加, 电子云同时受到两个原子核吸引, 体系的能量降低, 形成稳定的化学键, 称为共价键。以  $H_2^+$  结构为例来看共价键形成的原因, 当两个  $H$  原子互相接近时, 它们的原子轨道  $\psi_a$  和  $\psi_b$  同号的叠加, 组成能量降低的成键轨道  $\psi_1$ , 当电子进入成键轨道时, 体系能量降低, 就形成  $H_2^+$  分子, 两  $H$  原子间即形成共价键。

从  $H_2^+$  电子云分布差值图可看出这一结果, 如图 1-9 所示。电子云分布差值图是将  $\psi_1^2$  按空间各点逐点地减去处于  $A$  核位置的  $\psi_a^2$  (即  $\psi_{1s}^2$ ) 和处在  $B$  核位置的  $\psi_b^2$  (也是  $\psi_{1s}^2$ ) 后给出的差值等值线图, 从图中可看出, 两核间实线表示电子云增加的等值线, 原子外侧虚线表

示电子云减少的等值线。由此可知,  $\psi_1$  轨道的成键作用, 实质上是将分子两端原子外侧的电子抽调到原子核之间, 增加核间区域的电子云, 同时受到两个原子核的吸引, 核间电子云把两个原子核结合在一起。

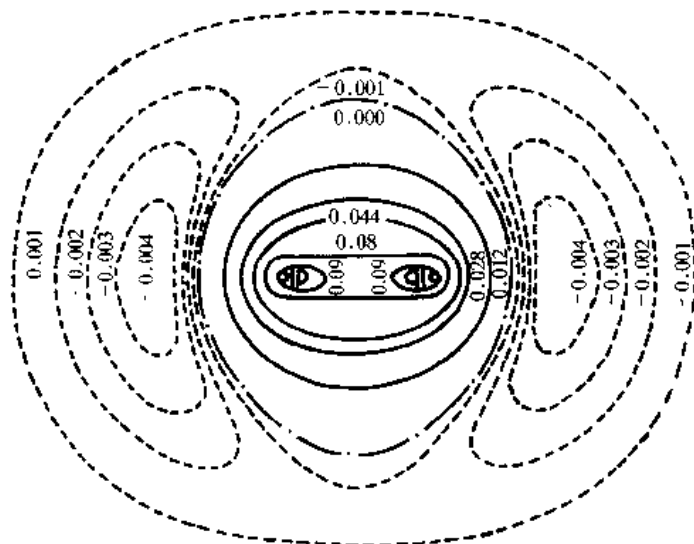


图 1-9  $H_2^+$  电子云分布差值图

实线表示正值, 虚线表示负值

按分子中原子的个数来说, 共价键可分为双原子共价键和多原子共价键。双原子共价键是 2 个原子共用若干成对电子而形成, 通常有单键、双键和叁键, 但也有共用 1 个或 3 个电子的共价键。多原子共价键是多原子共用若干个电子而形成的共价键。共价键按原子轨道作用方向的不同还可分为  $\sigma$  键、 $\pi$  键和  $\delta$  键。

为了阐明共价键, 科学家们提出了一些共价键理论, 如价键理论、分子轨道理论和杂化轨道理论。价键理论的基本内容是: 分子由原子组成, 假定原子在未化合前含有未成对的电子, 且如果这些未成对电子的自旋相反, 则两个原子间的两个自旋相反的电子可互相偶合, 构成电子对。每个偶合形成一个共价键, 因此, 价键理论也称电子配对理论。它包括以下要点。

(1) 如果原子 A 和原子 B 各有 1 个未成对的电子, 它们自旋方向相反, 则构成一个共价单键, 如果 A 和 B 各有 2 个或 3 个未成对电子, 则可配对构成共价双键或叁键。

(2) 如果 A 有 2 个未成对的电子, B 只有 1 个, 那么 A 就能与两个 B 化合成  $AB_2$  分子。

(3) 原子在形成分子时, 电子云重叠越多, 键能越大, 形成的共价键越稳固。因此, 共价键形成时, 将尽可能利用电子云密度最大的方向, 也就是说共价键具有方向性。

(4) 在共价键中, 一个电子与另一个电子配对后, 不再与第三个电子配对, 所以, 共价键还具有饱和性。

分子轨道理论从另一个角度来讨论共价键。这种理论认为, 当两个原子核位于它们的平衡位置时, 所有电子将处于由这两个原子的原子轨道新组成的分子轨道中, 分子轨道在许多方面类似原子轨道, 电子排布服从包利原理、能量最低原理和洪特规则。分子轨道分为成键轨道、反键轨道和非键轨道。按能级高低排列, 成键轨道较低, 反键轨道较高, 非键轨道基本保持原子轨道的能级。由于电子首先填入能级最低的成键轨道, 体系整体能量降低, 使分

子稳定。虽然反键轨道能级较高，但并不都是处于排斥状态，有时也可与其他轨道相互重叠形成化学键，也使体系能量降低。反键轨道是分子轨道的重要部分，它的参与可以解释许多共价键问题。反键轨道还是了解分子激发态性质的关键。

多原子分子中以杂化轨道形成共价键的现象十分普遍。杂化轨道理论可以很好地解释许多共价键结合中的特殊取向问题。所谓杂化轨道，是指当原子中多种原子轨道参与成键时，各种轨道可以互相“混合”组成对称性和方向性不同于原来的原子轨道的新的轨道。如  $\text{CH}_4$  分子具有四面体结构，似乎很难理解，因为 C 原子的基态电子排列是  $1s^2 2s^2 2p^2$ ，只有 2 个 2p 未成对电子，按理只能形成  $\text{CH}_2$  分子，但在大量稳定的有机碳化合物中，C 原子是以 4 价存在，这样就有可能 2s 电子激发到 2p 轨道上，形成 4 个未成对电子，与 4 个 H 原子形成 4 个共价单键。事实上是由 1 个 s 轨道与 3 个 p 轨道重新“混杂”（线性组合）成 4 个新的在能量上和空间分布上完全等同的  $sp^3$  杂化轨道。由此可见，原子轨道杂化后，轨道数目不变，轨道在空间分布方向和分布情况发生改变，在角度上较单纯的 s 轨道或 p 轨道在某一方向上更集中，可使它们在形成共价键时有更多的电子重叠，从而使整个分子的能量降低。一些常见的杂化轨道及其性质见表 1-3。

表 1-3 一些常见的杂化轨道

杂化轨道	构型	实 例	参加杂化的原子轨道
sp	直线型	$\text{CO}_2$	s、 $p_x$
$sp^2$	平面三角形	$\text{BF}_3$	s、 $p_x$ 、 $p_y$
$sp^3$	四面体形	$\text{CH}_4$	s、 $p_x$ 、 $p_y$ 、 $p_z$
$dsp^2$	平面正方形	$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	$d_{x^2-y^2}$ 、s、 $p_x$ 、 $p_y$
$sp^2d$	三方双锥形	$\text{PCl}_5$	s、 $p^3$ 、 $d_{z^2}$
$sp^3d^2$	八面体形	$\text{SF}_6$	s、 $p^3$ 、 $d_{x^2}$ 、 $d_{y^2-z^2}$

在上述共价键理论中，价键理论虽然比较简单直观，但它毕竟是早期的理论，只能对共价键的形成作定性的解释，分子轨道理论和杂化轨道理论则可以给共价键作出更好的解释。由于共价键属于较强结合键，由共价键结合的材料或晶体通常具有键能较大、熔点高、强度和硬度都较高和不导电等特点。

### 三、金属键

金属是重要的固体材料之一。在 109 种化学元素中，金属约占 80%。金属的共同性质是：不透明，有金属光泽，有良好的导热性、导电性和延展性。金属所表现出的这些特性与金属键关系密切。

对金属键的解释目前有 2 种理论：“自由电子”模型和能带理论。“自由电子”模型认为金属元素的电负性小，电离能也小，外层价电子很容易摆脱原子核的束缚而成为“自由电子”，并在失去电子的金属正离子按紧密堆积方式构成的晶格势场中自由运动。这些“自由电子”在三维空间中运动，离域范围很大，为所有金属原子所共有。这种金属正离子与自由电子之间的相互作用就构成了金属原子间的结合力——金属键。通过这个模型就可以解释金属材料的一些特性，如由于存在自由电子，金属就具有高导电性和导热性，自由电子能吸收光波能量，产生跃迁，从而表现出有金属光泽、不透明。另外，金属正离子以球形密堆积方式组成，晶体原子间可滑动，表现出有延展性，并说明金属键没有方向性和饱和性。

“自由电子”模型在解释一些金属导电性和比热容等方面暴露了一些不足，这主要是忽

视了电子间的相互作用,从而出现偏差.要更深入地认识金属键的本质,固体的能带理论可得出较好的解释.有关固体能带理论将在第二章第九节进行详细讨论.

通过上面讨论,我们可以认为金属键是多原子共价键的极限情况,是考虑了电子的波动性以及金属正离子的点阵势能场,电子与电子、电子与点阵的相互作用而得出来的,电子共有化程度显著,形成能带结构的特殊结果.

#### 四、范德华键

除了离子键、共价键和金属键外,材料中分子之间还存在较弱的分子间作用力,范德华键就是其中一种.范德华键的键能比其他化学键的键能约低1~2个数量级.作用范围约为0.3~0.5 nm.没有方向性与饱和性.范德华力与距离 $r$ 满足 $1/r^6$ 的正比例函数关系.它主要由以下3种力组成.

##### 1. 静电力

静电力即偶极子与偶极子间作用力.它是由于极性分子具有永久偶极矩之间的静电相互作用而产生的,偶极子之间的静电吸引能为

$$E_{\text{静}} = -\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3kTr^6} \quad (1-26)$$

式中: $\mu_1$ 和 $\mu_2$ 分别是两个相互作用分子的偶极矩; $r$ 是偶极子之间的质心距离; $k$ 为波尔兹曼常数; $T$ 为绝对温度.从式中可看出,偶极矩越大,静电力越大.当温度升高时,相互作用能减少,这是因为随着温度的升高,分子热运动加剧,扰乱了偶极矩的取向,削弱了静电吸引力.

##### 2. 诱导力

诱导力即偶极子与诱导偶极子间作用力.极性分子诱导邻近分子使其发生电荷位移,产生诱导偶极子.偶极子和诱导偶极子间存在吸引作用,其相互作用能为

$$E_{\text{诱}} = -\frac{\mu_1^2\alpha_2}{r^6} \quad (1-27)$$

式中: $\mu_1$ 为偶极子的偶极矩; $\alpha_2$ 为诱导偶极子的极化率.由此可知诱导力与偶极子偶极矩和诱导偶极子极化率大小有关.

##### 3. 色散力

色散力即诱导偶极子与诱导偶极子之间作用力,发生在非极性分子之间,由于这些分子偶极矩为零,它们之间没有静电力和诱导力.色散力的存在主要原因是非极性分子瞬间的偶极矩可对周围的分子诱导出偶极矩,这样由瞬间偶极矩引发的诱导偶极子之间的相互作用力称为色散力,其作用能为

$$E_{\text{色}} = -\frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \left( \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} \right) \quad (1-28)$$

式中: $I_1$ 、 $I_2$ 分别为2个相互作用分子的电离能; $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 分别是它们的极化率.

3种力中,色散力是主要的.它存在于所有分子中,静电力和诱导力只存在于极性分子中.这些作用力不仅存在于不同分子间,而且存在于同一分子内的不同原子或基团之间.

#### 五、氢键

氢原子是所有元素的原子中最小的一种.原子核带一个正电荷,核外有一个1s电子.



当氢原子与电负性高的原子 X (如 O、S、F、Cl 等) 以共价键结合成分子时, HX 之间是极性共价键。这是因为氢原子核外的 1s 电子受到 X 原子的强烈吸引, 而使氢原子显部分正电性。在这种情况下, 氢原子很容易受到另一个分子中电负性较大的原子 Y 吸引而形成以 H 原子为中心可表示为  $X-H\cdots Y$  的氢键。氢键的键长指 X 和 Y 间的距离。

氢键属于分子间力的一种, 与范德华键不同之处是, 氢键具有方向性和饱和性。氢键的饱和性表现在 X—H 只与一个 Y 原子结合。而 X—H 的偶极矩与 Y 相互作用时, 只有当 X—H $\cdots$ Y 在同一直线上时有最强的作用力, 所以氢键有方向性。

氢键的强弱与 X、Y 的电负性差值的大小有关。电负性差值越大, 氢键越强。另外, 还与 Y 的半径大小有关系。半径愈小, 则氢键愈强。大部分氢键是在分子间形成, 称为分子间氢键。还有一部分氢键为同一分子的不同部分形成的, 叫做分子内氢键。

氢键的形成对物质的物理性能影响很大。对结构相似的同系物, 若分子间存在氢键, 其结合力比色散力强, 会使熔点、沸点显著升高。若分子内生成氢键, 熔点、沸点常会降低。

水作为一种应用广泛的极性溶剂, 主要是水分子之间可为生成氢键提供 H 原子, 又能有孤对电子接受其他分子来的 H 原子。因此, 对于溶质分子来说, 凡能为生成氢键提供与接受 H 原子的, 均和水相似, 可通过氢键和水结合, 在水中溶解度较大。一些没有极性的碳氢化合物不能与水生成氢键, 在水中溶解度很小。水的表面张力很大, 主要生成分子间氢键。另外, 分子间生成氢键会增大粘度, 如甘油、磷酸、硫酸等分子都是粘度很大的液体。这主要是这些化合物的一个分子能和几个其他分子形成几个氢键。晶体中含有氢键, 有时也是影响晶体物理性能的因素之一。

### 参 考 文 献

- 1 周公度, 段连运. 结构化学基础. 第二版. 北京: 北京大学出版社, 1995
- 2 江元生. 结构化学. 北京: 高等教育出版社, 1997
- 3 苏勉曾. 固体化学导论. 北京: 北京大学出版社, 1986
- 4 徐光宪, 王祥云. 物质结构. 第二版. 北京: 高等教育出版社, 1987
- 5 谢有畅, 邵美成. 结构化学. 北京: 人民教育出版社, 1983
- 6 周公度. 结构与物性. 北京: 高等教育出版社, 1997
- 7 Mahan Bruce H. University chemistry. Addison-Wesley Pub Co, 1975
- 8 Norbert Porile. Modern university chemistry. Addison-Wesley Pub Co, 1980

### 习 题

1-1 计算下列粒子的德布罗依波长:

- (1) 质量为  $10^{-10}$  kg, 运动速度为  $0.01 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  的尘埃;
- (2) 速度为  $10^3 \text{ m/s}$  的氢原子;
- (3) 能量为 300 eV 的自由电子。

1-2 怎样理解波函数  $\psi$  的物理意义?

1-3 在原子结构中,  $\psi^2$  和  $\psi^2 d\tau$  代表什么?

1-4 写出决定原子轨道的量子数取值规定, 并说明其物理意义。

1-5 试绘出 s、p、d 轨道的二维角度分布平面图。

- 1-6 多电子原子中，屏蔽效应和钻穿效应是怎样影响电子的能级的？
- 1-7 写出下列原子的基态电子组态（括号内为原子序号）：  
C (6), P (15), Cl (17), Cr (24) .
- 1-8 形成离子键有哪些条件？其本质是什么？
- 1-9 试述共价键的本质，共价键理论包括哪些理论？各有什么缺点？
- 1-10 何谓金属键？金属的性能与金属键关系如何？
- 1-11 范德华键与氢键有何特点和区别？

## 第二章 材 料 的 结 构

材料的结构决定着材料的性能，因此材料的结构研究是材料科学研究的重要组成部分。本章主要内容有：晶体学基础、常见的晶体结构、硅酸盐结构、高分子材料结构、固溶体结构、金属间化合物的结构、非晶态与准晶态的结构，以及固体能带结构理论基础等。

### 第一节 晶 体 学 基 础

晶体学是以晶体为研究对象的一门自然科学。科学技术的不断发展，使人们对晶体的认识逐步加深。晶体是质点（原子、分子或离子）以周期性重复方式在三维空间作有规则的排列的固体。晶体学对晶体的研究首先是从研究晶体几何外形的特征开始的。随着 X 射线晶体衍射实验的成功，对晶体的研究从晶体的外部进入到晶体的内部，人们对晶体的认识有了质的变化。至今，晶体学研究的内容主要包括晶体生成学、几何晶体学、晶体结构学、晶体化学，以及晶体物理学等。

#### 一、空间点阵和晶胞

X 射线分析的方法揭示了晶体的内部构造，衍射实验证明了晶体内质点在三维空间排列

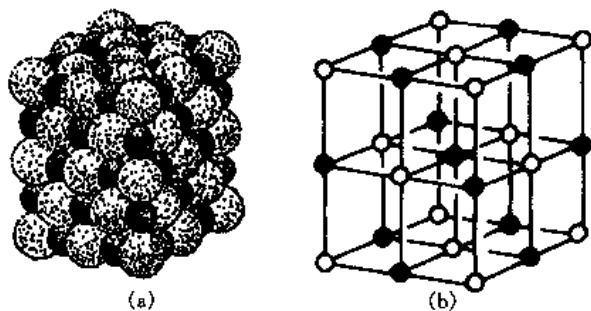


图 2-1 NaCl 晶体的晶胞和结构单元  
(a) NaCl 晶体的晶胞 (b) NaCl 的结构单元  
○— $\text{Cl}^-$  ●— $\text{Na}^+$

的规律性。图 2-1 (a) 是实际测定的 NaCl 晶体结构。图中大球代表  $\text{Cl}^-$ ，小球代表  $\text{Na}^+$ ， $\text{Cl}^-$  和  $\text{Na}^+$  以相同的间隔交替排列。这种规则的交替排列在三维空间是完全相同的， $\text{Cl}^-$  和  $\text{Na}^+$  在三维空间周期性重复地规则排列就形成了一种格子状的构造。因此，晶体的正确定义是：晶体是内部质点在三维空间按周期性重复排列的固体，即晶体是具有格子构造的固体。不具备这种特征的物体就不是晶体。

#### 1. 晶胞的概念

从图 2-1 (a) NaCl 晶体结构中可以取出一个平行六面体的结构单元，即立方体，如图 2-1 (b) 所示。在这个结构单元中，立方体的 8 个角顶和 6 个面的中心分布着  $\text{Cl}^-$ ，在立方体的 12 条棱的中点和立方体中心分布着  $\text{Na}^+$ ，这种 NaCl 的立方体构造单元是组成食盐晶体内部构造的最小体积单位。我们把组成各种晶体构造的最小体积单位称为晶胞。所以晶胞能反映真实晶体内部质点排列的周期性和对称性；能反映晶胞是晶体内部构造最小体积单位；能反映出晶胞上质点。质点是有质量的原子或离子，而不是几何点。而其他的晶体构造

和 NaCl 构造之间的区别, 无外乎是组成晶胞的构造单位不同或者是其晶胞类型不同罢了. 不同的晶胞各自在三维空间平行地无间隙地堆砌, 便组成各自不同晶体的整体内部构造, 从而出现了各种不同的晶体.

## 2. 空间格子 (空间点阵) 的概念

图 2-2 (a) 是 NaCl 二维平面的结构, 白球代表  $\text{Cl}^-$ , 黑球代表  $\text{Na}^+$ . 如果我们在 NaCl 结构中任意选一个几何点 (如选在  $\text{Cl}^-$  或  $\text{Na}^+$  中心, 也可以选在  $\text{Cl}^-$  与  $\text{Na}^+$  的交界处, 这两种选法对 NaCl 结构来说结果是相同的), 显然, 一定可以在整个结构中找出所有这样的点, 这些点称为等同点. 因为它们在晶体结构中占据相同的位置和具有相同的环境. 按晶体的定义可知, 从晶体结构中找出一系列等同点, 必定在三维空间成周期性重复排列, 我们把由一系列在三维空间按周期性排列的几何点称为一个空间点阵, 图 2-2 (b) 是二维的点阵. 把空间点阵中的几何点或等同点称为阵点或结点. 因此, 对应于每种晶体结构都可以作出一个相应的空间点阵, 点阵中的结点在空间的排列则体现了相应结点上质点排列的重复规律, 不同的晶体可以具有不同的结构, 对应的空间点阵也可有所不同, 但它们的差别仅在于结点产生重复的方向和间距不同而已.

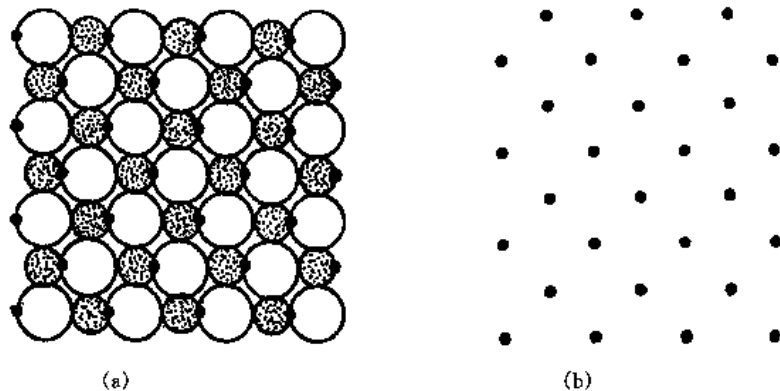


图 2-2 由 NaCl 晶体结构导出的晶体点阵

(a) 等同点的分布 (b) 点阵

○— $\text{Cl}^-$     ●— $\text{Na}^+$     •—等同点

在空间点阵中, 在同一直线上的结点构成一个行列, 任意两个结点就可以决定一个行列, 行列中两个相邻结点间的距离称为结点间距. 联接同一平面内的结点即构成一个面网 [图 2-3 (a)]. 由任意两个相交的行列可以决定一个面网. 联接三维空间内的结点就构成了空间格子 [图 2-3 (b)]. 同理, 由 3 个不共面的行列就可以决定一个空间格子. 从图 2-3 (b) 看出, 空间格子是由一系列平行六面体所构成. 结点分布在平行六面体的角顶上, 平行六面体的棱长恰好是 3 个相应行列的结点间距.

空间格子 (空间点阵) 实际上是由晶体结构抽象而得到的几何图形. 所谓的抽象就是去掉非本质的次要的东西, 抽取本质的能反映物质共性的东西. 在 NaCl 晶体结构中, 把  $\text{Cl}^-$  或  $\text{Na}^+$  去掉, 留下的是无质量的几何点. 把这些几何点联接成空间格子构造, 这种过程即是抽象过程. 空间格子中的结点只是几何点, 并非具体的质点 (离子或原子). 空间格子是几何上的无限图形, 而对应实际晶体来说, 构成晶体内部质点是具有实际内容的原子或离子. 所以, 空间格子是通过真实晶体内部构造分析而抽象出来的, 反映晶体内部构造中相当的构造单位在三维空间周期性重复排列规律的几何图形. 晶胞与空间格子的区别在于, 空间

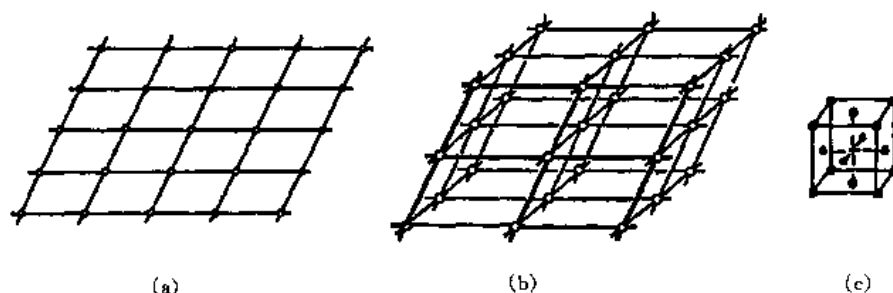


图 2-3 面网、空间格子和面心立方格子

(a) 面网 (b) 空间格子 (c) 面心立方格子

格子由晶体结构抽象而得到的。空间格子中的平行六面体 [图 2-3 (c)] 是由不具有任何物理、化学特性的几何点构成，而晶体结构中的晶胞则由实在的具体质点（原子或离子）组成。

## 二、晶体的宏观对称性

### 1. 对称的概念

对称是指物体中相同部分之间的有规律重复。如吊扇，其叶片每隔  $120^\circ$  重复一次。又像人的左右手（图 2-4），设想在两手之间有一面镜子，通过镜子的反映，使左右手恰好重复。所以，对称的条件是物体有若干相同的部分以及这些相同的部分能借助于某种特定的动作发生有规律的重复。就像吊扇中的叶片以转子中心轴成对称分布，两个叶片之间可以借助于这根中心轴每旋转  $120^\circ$  重复一次。

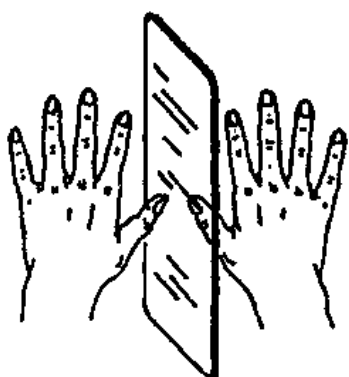


图 2-4 双手的反映对称

要讨论晶体的宏观对称就要了解对称变换和对称要素的概念。对称变换又称对称操作，是指能使对称物体各相同部分作有规律重复的变换动作。如吊扇叶片旋转一定角度的动作和双手之间的反映动作都是对称的变换动作。在对称变换中有的可以通过实际动作具体进行，如旋转。有的变换无法具体进行，如反映。但是物体经过对称变换后与变换前完全相同，好像没有变换一样。

对称要素是指在进行对称变换时所凭借的几何要素——点、线、面等。如吊扇叶片旋转的对称变换所凭借的是与转子中心轴重合的直线。反映的对称变换是借助于两手之间的平面。所以，旋转所围绕的直线（称为旋转轴）和反映的平面（称为对称面）都是对称要素。由此可见，一定的对称要素都与一定的对称变换相对应。

对称要素是指在进行对称变换时所凭借的几何要素——点、线、面等。如吊扇叶片旋转的对称变换所凭借的是与转子中心轴重合的直线。反映的对称变换是借助于两手之间的平面。所以，旋转所围绕的直线（称为旋转轴）和反映的平面（称为对称面）都是对称要素。由此可见，一定的对称要素都与一定的对称变换相对应。

### 2. 对称要素和对称操作

在宏观晶体中存在下列几种对称要素。

(1) 对称中心 (C) 对称中心是一个假想的点，相应的对称操作是对此点的反伸。如果通过此点作任意直线则在此线上距对称中心等距离的两端必定可以找到对应点。对称中心以字母 C 来表示。

如图 2-5 (a) 是一个具有对称中心的图形，C 点为对称中心，在通过 C 点所作的直线

上,距  $C$  点等距离的两端可以找到对应点.如  $A$  和  $A_1$ ,  $B$  和  $B_1$ .也可以这样说,取图形上任意一点  $A$  与对称中心  $C$  作连线,再由  $C$  点向相反方向延伸等距离,必定找到对应点  $A_1$ .

一个具有对称中心的图形,其相对应的面、棱、角都体现为反向平行.如图 2-5 (b),  $C$  为对称中心,  $\triangle ABD$  与  $\triangle A_1B_1D_1$  为反向平行.图 2-5 (c) 因晶面本身具有对称面,所以既为反向平行,亦为正向平行.

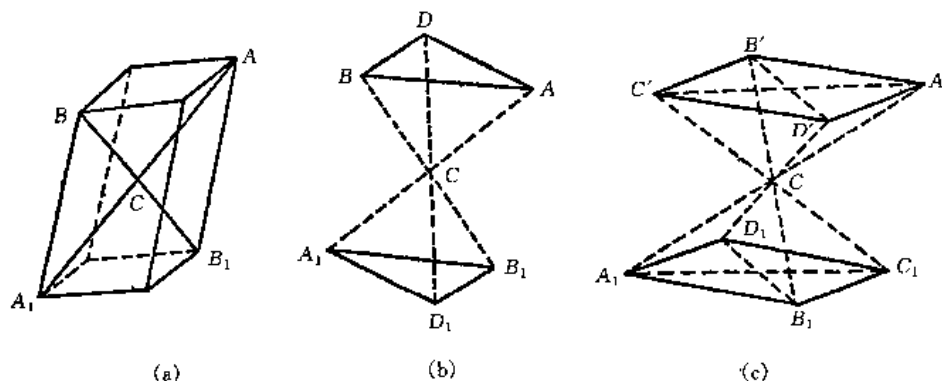


图 2-5 具有对称中心的图形

在晶体中,若存在对称中心,则其晶面必然都是两两平行而相等的.

(2) 对称面 ( $P$ ) 对称面是一个假想的平面,相应的对称操作为对于此平面的反映.对称面就像一面镜子把晶体或者物体分成互为镜像的两个相等部分.对称面以  $P$  表示.

图 2-6 (a) 中  $P_1$  和  $P_2$  是对称面 (垂直纸面).因为  $P_1$  和  $P_2$  把图形  $ABED$  面平分分为互为镜像的两个相等部分.图 2-6 (b) 中两只手之间存在一个对称面,通过对称而反映,使左右手正好重复.晶体中对称面与晶面、晶棱有如下关系:对称面垂直并平分晶面 [图 2-6 (c)]; 对称面垂直晶棱并能过它的中点 [图 2-6 (c)]; 对称面包含晶棱 [图 2-6 (d)].在晶体中存在对称面,有一个或若干个,最多可达 9 个.在描述对称面时把对称面的数目写在符号  $P$  的前面,如立方体有 9 个对称面 [图 2-6 (c) (d)],写成  $9P$ .

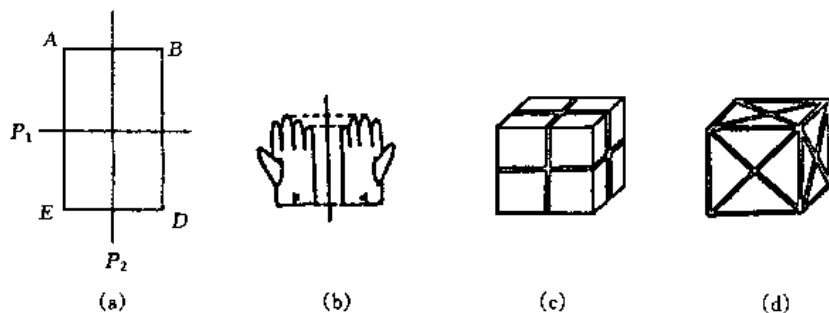


图 2-6 具有对称面的图形

(3) 对称轴 ( $L^n$ ) 对称轴的对称操作是绕对称轴旋转.对称轴是一根假想的直线.当进行旋转对称操作时,旋转一定的角度后,能使图形的等同部分重复.旋转一周重复的次数为轴次,用  $n$  表示,重复时所旋转的最小角度称为基转角  $\alpha$ ,  $n$  与  $\alpha$  之间的关系为  $n = 360^\circ / \alpha$  ( $n = 1, 2, 3, 4, 6$ ;  $\alpha$  为  $360^\circ, 180^\circ, 120^\circ, 90^\circ, 60^\circ$ ).

晶体宏观对称性只能存在 1、2、3、4 和 6 共 5 种对称轴,而不存在 5 次及高于 6 次的

对称轴，这种结论实际上是由晶体内部的格子构造所决定的。晶体中如存在对称轴，必定通过晶体的几何中心。

①1次对称轴，习惯符号为  $L^1$ ，国际符号为 1， $n=1$ ， $\alpha=360^\circ$ ，任何晶体旋转  $360^\circ$  以后等同部分会重复。

②2次对称轴，习惯符号为  $L^2$ ，国际符号为 2， $n=2$ ， $\alpha=180^\circ$ ，任何晶体旋转  $180^\circ$  以后等同部分会重复，旋转一周重复 2 次，如图 2-7 (a) 所示。

③3次对称轴，习惯符号为  $L^3$ ，国际符号为 3， $n=3$ ， $\alpha=120^\circ$ ，任何晶体旋转  $120^\circ$  以后等同部分会重复，旋转一周重复 3 次，如图 2-7 (b) 所示。

④4次对称轴，习惯符号为  $L^4$ ，国际符号为 4， $n=4$ ， $\alpha=90^\circ$ ，任何晶体旋转  $90^\circ$  以后等同部分会重复，旋转一周重复 4 次，如图 2-7 (c) 所示。

⑤6次对称轴，习惯符号为  $L^6$ ，国际符号为 6， $n=6$ ， $\alpha=60^\circ$ ，任何晶体旋转  $60^\circ$  以后等同部分会重复，旋转一周重复 6 次，如图 2-7 (d) 所示。

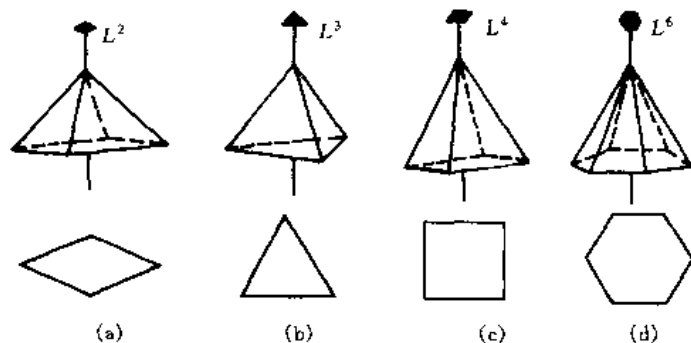


图 2-7 晶体中对称轴  $L^2$ 、 $L^3$ 、 $L^4$  和  $L^6$  的例子

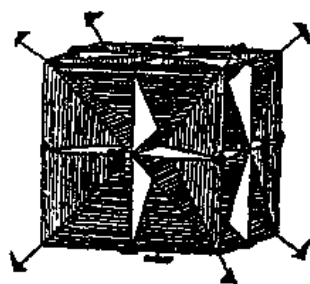


图 2-8 立方体晶体中的对称元素

立方体晶体 (图 2-8) 所包含的对称元素和数量最多。2 个面中心线存在一个  $L^4$ ，共有 6 个面，存在 3 个  $L^4$ ；2 个角顶连线是一个  $L^3$ ，共有 8 个角顶，存在 4 个  $L^3$ ；2 条棱中点连线是一个  $L^2$ ，共有 12 条棱，存在 6 个  $L^2$ ；垂直晶面和通过晶棱中点并彼此互相垂直的 3 个对称面，一对晶棱垂直斜切晶面的 6 个对称面，共有 9 个对称面 ( $P$ )，立方体中点是一个对称中心 ( $C$ )，所以立方晶体几何对称性可以组合成  $3L^4 4L^3 6L^2 9PC$ 。

(4) 旋转反伸轴 ( $L_i^n$ ) 旋转反伸轴是一种复合的对称要素，由两个几何要素构成的，它是一根假想的直线。相应的对称是围绕此直线的旋转和对此直线上的一个点反伸的复合操作。旋转反伸轴以  $L_i^n$  表示， $i$  是反伸的意思， $n$  为轴次， $n$  为 1、2、3、4 和 6，对应的基转角为  $360^\circ$ 、 $180^\circ$ 、 $120^\circ$ 、 $90^\circ$  和  $60^\circ$ 。旋转反伸轴有  $L_i^1$ 、 $L_i^2$ 、 $L_i^3$ 、 $L_i^4$  和  $L_i^6$ ，下面分别讨论。

①1次反伸轴：以  $L_i^1$  表示，相应的对称操作为旋转  $360^\circ$  后反伸，其效果与对称中心相同。如图 2-9 (a) 所示。

②2次反伸轴：以  $L_i^2$  表示，相应的对称操作为旋转  $180^\circ$  后反伸，其效果与一个对称面相同， $L_i^2 = P$ 。如图 2-9 (b) 所示。

③3次反伸轴：以  $L_i^3$  表示，相应的对称操作为旋转  $120^\circ$  后反伸，其效果与  $L^3 + C$  相

同,如图2-9(c)所示。

④4次反伸轴:以 $L_4^4$ 表示,相应的对称操作为旋转 $90^\circ$ 后反伸,如图2-9(d)所示。操作过程:黑点1旋转 $90^\circ$ (至2无点)后反伸到黑点3重复,黑点3旋转 $90^\circ$ (至4无点)后反伸到黑点5重复,黑点5旋转 $90^\circ$ (至6无点)后反伸到黑点7重复,黑点7旋转 $90^\circ$ (至8无点)后反伸到黑点1重复。经过4次旋转和4次反伸而复原。 $L_4^4$ 不能用任何其他简单的对称要素或它们的组合来代替。

⑤6次反伸轴:以 $L_6^6$ 表示,相应的对称操作为旋转 $60^\circ$ 后反伸,其效果等于 $L^3 + P$ 。如图2-9(e)所示。

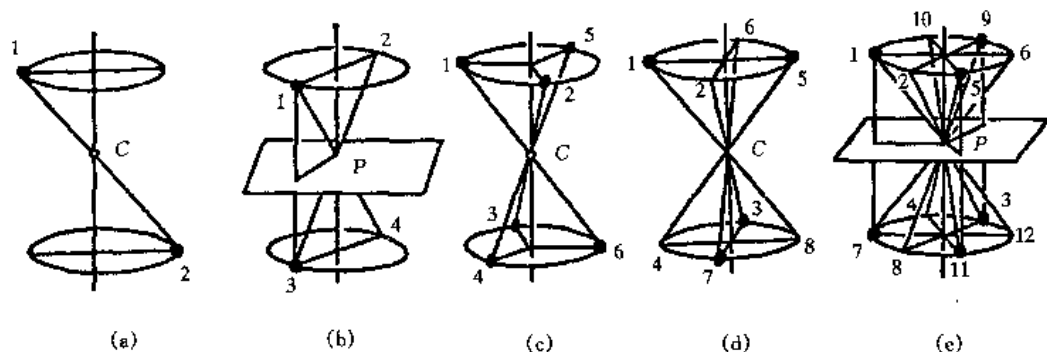


图 2-9 旋转反伸轴的图解

(5) 旋转反映轴( $L_s^n$ ) 它也是一种复合对称要素,由一根假想的直线和垂直于直线的一个平面构成。相应的对称操作为旋转加反映的复合操作,即图形绕此直线旋转一定角度后并对此平面的反映。旋转反映轴也可以由其他对称要素等效。旋转反映轴以 $L_s^n$ 表示,其中s表示反映, $n$ 为轴次,旋转反映轴有 $L_s^1$ 、 $L_s^2$ 、 $L_s^3$ 、 $L_s^4$ 、 $L_s^6$ ,它们相应的基转角为 $360^\circ$ 、 $180^\circ$ 、 $120^\circ$ 、 $90^\circ$ 、 $60^\circ$ 。

①1次旋转反映轴:以 $L_s^1$ 表示,相应的对称操作为旋转 $360^\circ$ 后反映,其效果等于单纯反映,即 $L_s^1 = P$ 。如图2-10(a)所示。

②2次旋转反映轴:以 $L_s^2$ 表示,相应的对称操作为旋转 $180^\circ$ 后反映,其效果等于对称中心C。如图2-10(b)所示。

③3次旋转反映轴:以 $L_s^3$ 表示,相应的对称操作为旋转 $120^\circ$ 后反映,如图2-10(c)所示,通过3次旋转操作和3次反映操作而复原。相当于通过 $L^3$ 作用再经过P的反映作用的结果相当,所以 $L_s^3 = L^3 + P$  ( $P \perp L^3$ )。

④4次旋转反映轴:以 $L_s^4$ 表示,相应的对称操作为旋转 $90^\circ$ 后反映,如图2-10(d)所示。黑点1旋转 $90^\circ$ 至2不重复,反映到黑点3重复。黑点3旋转 $90^\circ$ 至4不重复,反映到黑点5重复。黑点5旋转 $90^\circ$ 至6不重复,反映到黑点7重复。黑点7旋转 $90^\circ$ 至8不重复,反映到黑点1重复。旋转4次和反映4次后复原。它不能以任何简单的对称要素及其组合所代替。

⑤6次旋转反映轴:以 $L_s^6$ 表示,相应的对称操作为旋转 $60^\circ$ 后反映,其效果与 $L^3 + C$ 相同。如图2-10(e)所示。

经过总结可得以下结论:

$$L_s^1 = P = L_i^1, L_s^2 = C = L_i^2, L_s^3 = L^3 + P (P \perp L^3) = L_i^6, L_s^4 = L_i^4, L_s^6 = L^3 + C = L_i^3.$$



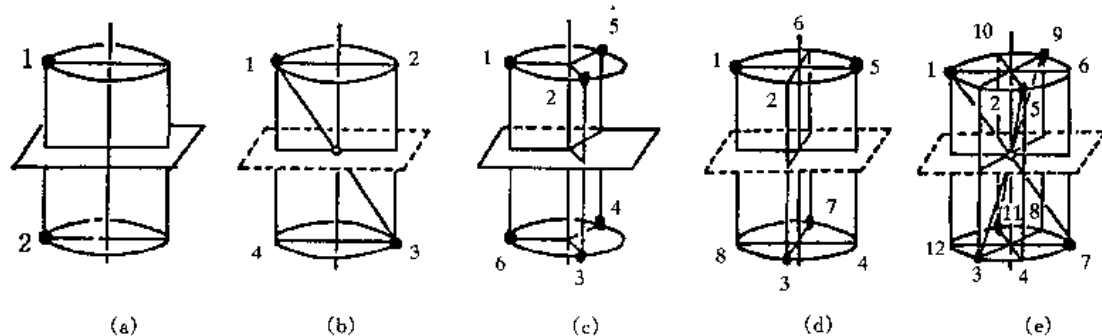


图 2-10 旋转反映轴的图解

## 3. 对称要素的组合及对称型

在晶体中有多种对称要素，这些对称要素在晶体中既可以单独存在，也可以相互组合成不同的对称类型。对称要素的组合方式虽然非常多，但在晶体中由于受到内部格子构造及外形是有限图形的限制，对称要素可能的组合大大减少。对称要素的组合有下列几种规律。

①在晶体中若有一个2次轴垂直于 $L^n$ ，则必然有 $n$ 个 $L^2$ 垂直于 $L^n$ ，即 $L^n nL^2$ 。例如 $L^2 \perp L^2 \rightarrow 3L^2$ ， $L^2 \perp L^3 \rightarrow L^3 3L^2$ ， $L^2 \perp L^4 \rightarrow L^4 4L^2$ ， $L^2 \perp L^6 \rightarrow L^6 6L^2$ 。

②在晶体中若有一个对称面 $P$ 垂直于偶次轴 $L^n$  ( $n=2, 4, 6$ )，则在其交点必存在对称中心 $C$ ，即 $P \perp L^n \rightarrow L^n PC$ 。例如 $P \perp L^2 \rightarrow L^2 PC$ ， $P \perp L^4 \rightarrow L^4 PC$ ， $P \perp L^6 \rightarrow L^6 PC$ 。

③在晶体中若有一个对称面 $P$ 包含 $L^n$ ，则必有 $n$ 个对称面包含 $L^n$ ，即 $P + L^n \rightarrow L^n nP$ 。例如 $P + L^2 \rightarrow L^2 2P$ ， $P + L^3 \rightarrow L^3 3P$ ， $P + L^4 \rightarrow L^4 4P$ ， $P + L^6 \rightarrow L^6 6P$ 。

④在晶体中，若有一个2次轴垂直于 $L_1^n$  (或有一个对称面包含 $L_1^n$ )，当 $n$ 为奇数时则必有 $n$ 个 $L^2$ 垂直 $L_1^n$ 和 $n$ 个 $P$ 包含 $L_1^n$ ，即 $L_1^n nL^2 nP$ 。当 $n$ 为偶数时，必有 $n/2$ 个 $L^2$ 垂直 $L_1^n$ 和 $n/2$ 个 $P$ 包含 $L_1^n$ 。

在晶体的多面体中，全部对称要素的组合，称为晶体多面体的对称型。由于在晶体多面体中，全部对称元素相交于一点，在进行对称操作时至少有一个点不移动，因此，对称型也称为点群。晶体中的宏观对称要素可以有32种组合方式，称为32种对称型或32个点群，如表2-1表示。

表 2-1 32种对称型的推导

共同式		对 称 型							晶 系
		$L^n$	$L^n nL^2$	$L^n P \perp (C)$	$L^n nP$	$L^n nL^2 (n+1)P(C)$	$L_1^n$	$L_1^n^{(n)} nL^2 nP$ $L_1^n^{(n/2)} (n/2)$ $L^2 (n/2)P$	
A 类	$n=1$	$L^1$					$L_1^1 = C$		三斜晶系
	$n=2$	$L^2$		$L^2 PC$			$L_1^2 = P$		单斜晶系
			$3L^2$		$L^2 2P$	$3L^2 3PC$			斜方晶系
	$n=3$	$L^3$	$L^3 3L^2$		$L^3 3P$		$L_1^3 = L^3 C$	$L_1^3 3L^2 3P = L^3 3L^2 3PC$	三方晶系

续表

共同式		对 称 型							晶 系
		$L^n$	$L^n n L^2$	$L^n P \perp (C)$	$L^n n P$	$L^n n L^2$ $(n+1)P(C)$	$L_1^n$	$L_1^{n(\frac{n}{2})} n L^2 n P$ $L_1^{n(\frac{n}{2})} (n/2)$ $L^2 (n/2) P$	
A 类	$n=4$	$L^4$	$L^4 4 L^2$	$L^4 PC$	$L^4 4 P$	$L^4 4 L^2 5 PC$	$L_1^4$	$L_1^4 2 L^2 2 P$	四方晶系
	$n=6$	$L^6$	$L^6 6 L^2$	$L^6 PC$	$L^6 6 P$	$L^6 6 L^2 7 PC$	$L_1^6 = L^3 P$	$L_1^6 3 L^2 3 P =$ $L^3 3 L^2 4 P$	六方晶系
B 类		$3L^2 4 L^3$	$3L^4 4 L^3 6 L^2$	$3L^2 4 L^3 3 PC$	$3L^4 4 L^3 6 P$	$3L^4 4 L^3 6 L^2 9 PC$			等轴晶系

### 三、晶族与晶系

晶体中存在 32 种对称型, 可以利用晶体的对称性对晶体进行分类。

#### 1. 晶族

根据晶体中是否存在高次轴及其数目将晶体划分成 3 个晶族。

- 晶族
- 高级晶族 → 特点: 高次轴 ( $n > 2$ ) 多于一个。
  - 中级晶族 → 特点: 高次轴只有一个。
  - 低级晶族 → 特点: 无高次轴。

#### 2. 晶系

每一个晶族可按旋转轴和旋转反伸轴的轴次和数目把晶体分成 7 个晶系。

(1) 高级晶族 → 立方晶系 (等轴晶系) → 特点: 晶体中存在 4 个  $L^3$ , 如 NaCl 结构  $3L^4 4L^3 6L^2 9PC$ 。

- (2) 中级晶族
- 三方晶系 → 特点: 唯一的高次轴为  $L^3$  或  $L_1^3$ , 如方解石  $L^3 3L^2 3PC$ 。
  - 四方晶系 → 特点: 唯一的高次轴为  $L^4$  或  $L_1^4$ , 如黄铜矿  $L_1^4 2L^2 2P$ 。
  - 六方晶系 → 特点: 唯一高次轴为  $L^6$  或  $L_1^6$ , 如磷灰石  $L^6 PC$ 。

- (3) 低级晶族
- 正交晶系 → 特点:  $L^2$  或  $P$  的总数不少于 3 个, 如重金属  $3L^2 3PC$ 。
  - 单斜晶系 → 特点:  $L^2$  或  $P$  均为一个, 如石膏  $L^2 PC$ 。
  - 三斜晶系 → 特点: 只有  $L^1$  或  $C$ , 如高岭石  $L^1$ 。

### 四、晶体定向

晶体的几何外形是由晶面、晶棱和角顶组成的。晶体的外形是按一定的对称分布的, 因此可以确定晶体的对称型, 为了确定晶面、晶棱在空间的具体取向, 可以在晶体中按一定的规则选定一个坐标系, 使坐标轴与该对称型的对称要素有一定的相互关系。然后用一定的数学符号来表征晶面、晶棱的空间方位, 这就是晶体定向的结晶符号所要解决的内容。

#### 1. 三轴定向

所谓晶体定向就是在晶体中选择一个三维坐标系, 它也包含方向的内容。具体的内容就是选择坐标轴 (晶轴)、晶轴上单位长度 (轴单位) 及其比值 (轴率)。

(1) 晶轴与轴角 在晶体中选择3根直线作为结晶轴, 即是晶体中的坐标轴. 选择坐标轴不是任意的, 一般选取对称轴或平行于晶棱的直线. 对于不同晶系的晶体, 晶轴的具体选择方法也不同. 选择的3条晶轴分别标记为 $x$  (或 $a$ ) 轴、 $y$  (或 $b$ ) 轴、 $z$  (或 $c$ ) 轴. 3个坐标轴的交点应位于晶体的中心. 坐标轴具体位置是 $c$ 轴上下直立, 上正下负;  $b$ 轴左右方向, 右正左负;  $a$ 轴前后方向, 前正后负. 每两个坐标轴之间的交角称为轴角, 通常用 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 表示.

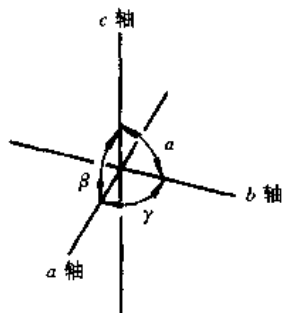


图 2-11 坐标轴与轴角

从图 2-11 中可以看出轴角与相交的坐标轴之间的关系为:  $\alpha$  是 $b$ 轴与 $c$ 轴之间的交角, 即  $\alpha = b \wedge c$ ,  $\beta$  是 $c$ 轴与 $a$ 轴之间的交角, 即  $\beta = c \wedge a$ ,  $\gamma$  是 $a$ 轴与 $b$ 轴之间的交角, 即  $\gamma = a \wedge b$ .

(2) 轴率和晶体常数 坐标轴选择好后, 第一步的工作是决定坐标轴的轴单位. 所谓轴单位就是在晶轴 (坐标轴) 上作为长度计量单位的线段. 晶轴系晶体格子构造中的行列, 轴单位就是该行列上的结点距离.  $x$ 、 $y$ 、 $z$  轴上的轴单位分别以 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 表示. 由于在讨论晶体外形几何特征时只涉及到晶面、晶棱的方向问题, 并不考虑它们的具体位置和大小, 因而不需要知道3个轴单位的绝对长度, 只需求得3个轴单位之间的比值即可. 即把 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 轴的轴单位的连比 ( $a:b:c$ ) 称为轴率. 在晶体定向中轴率 $a:b:c$ 和轴角 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 合称晶体几何常数. 它是表示晶体坐标系特征的一组参数.

(3) 晶轴的选择 晶轴的选择遵守下列原则.

①选择晶轴首先要选择对称轴和对称面法线的方向; 若没有对称轴和对称面, 则选择平行晶棱.

②在①的基础上, 应尽可能使晶轴垂直或趋近于垂直, 并使轴单位趋近于相等. 即  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ,  $a = b = c$ .

各晶系的对称特点不同, 其选择晶轴的方法不同, 其晶体常数特点也不同. 现将各晶系选择晶轴的原则及晶体几何常数列于表 2-2.

表 2-2 各晶系选择晶轴的原则及晶体几何常数

晶 系	选 轴 原 则	晶体几何常数
等轴晶系	以相互垂直的 $L^4$ 或相互垂直的 $L_1^4$ 或 $L^2$ 为 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 轴	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
四方晶系	以 $L^4$ 或 $L_1^4$ 为 $c$ 轴, 以垂直 $c$ 轴并相互垂直的2个 $L^2$ 和 $P$ 的法线或晶棱的方向为 $a$ 、 $b$ 轴	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
三方晶系 六方晶系	以 $L^6$ 、 $L_1^6$ 、 $L^3$ 为 $c$ 轴, 以垂直 $c$ 轴并彼此相交为 $120^\circ$ 的3个 $L^2$ 或 $P$ 的法线或晶棱的方向 (当无 $L^2$ 或 $P$ 时) 为 $a$ 、 $b$ 、 $d$ 轴	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
正交晶系	以相互垂直的3个 $L^2$ 为 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 轴, 在 $L^22P$ 对称型中以 $L^2$ 为 $c$ 轴, 以2个 $p$ 的法线为 $a$ 、 $b$ 轴	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
单斜晶系	以 $L^2$ 或 $P$ 的法线为 $b$ 轴, 以垂直 $b$ 轴的主要晶棱方向为 $c$ 和 $a$ 轴	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$
三斜晶系	以不在同一平面内的3个主要晶棱的方向为 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 轴	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

## 2. 四轴定向

立方晶系、四方晶系、正交（斜方）晶系、单斜晶系以及三斜晶系采用三轴定向；而三方晶系和六方晶系既可以采用三轴定向，也可以采用四轴定向，但主要采用四轴定向。在四轴定向中选择  $L^3$  为  $c$  轴，选择与  $c$  轴垂直的平面内互成  $60^\circ$  交角的  $L^2$  或对称面的法线方向为水平坐标轴： $a$ 、 $b$ 、 $d$  轴。 $a$ 、 $b$ 、 $d$  轴的具体排列和正负端方向如图 2-12 所示。所以三方晶系和六方晶系几何常数为  $a = b = d \neq c$ ， $\alpha = \beta = 90^\circ$ ， $\gamma = 120^\circ$ 。

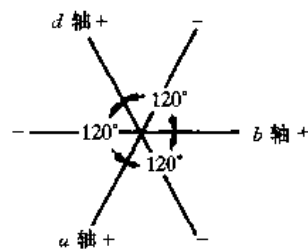


图 2-12 四轴定向的 3 个水平轴安装

## 五、晶体结构的基本特征

### 1. 单位平行六面体的划分

晶体具有空间格子的构造。空间格子是通过对真实晶体内部构造分析而抽象出来的，反映晶体内部构造单位在三维空间周期性重复排列规律的几何图形。从任何晶体内部构造中都可以分析出空间格子来，这就是存在于所有晶体内部构造中的重要的共性的几何规律。

组成空间格子构造的最小体积单位，是由 6 个面构成的对而平行而且相等的平行六面体。不同的晶体，其空间格子构造不同，分析出来平行六面体也不同，有的是简单的，有的是复杂的。简单的空间格子，结点（相当点）只分布在平行六面体的角顶；复杂的空间格子，在平行六面体的体中心或面中心尚有结点存在。不管是简单的还是复杂的平行六面体，其划分都有一定规定原则。

- (1) 经分析而划分出来的平行六面体应能反映出整个空间点阵的对称性。
- (2) 在不违反微观对称性的前提下，在所划分的平行六面体上各棱之间直角的数目应最多。
- (3) 在满足上述 2 个条件后，所划分的平行六面体的体积应该最小。
- (4) 在满足上述 3 个条件下，当对称性规定棱间交角不为直角时，那么应该选择结点间距小的行列作为平行六面体的棱，而且棱间交角接近于直角的平行六面体。

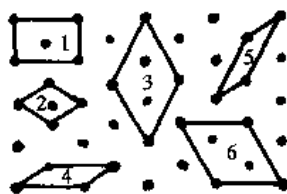


图 2-13 具有  $L^2P$  的平面点阵

图 2-13 是具有  $L^2P$  对称性平面点阵，经过分析可以划分 6 种不同的平行四边形，其中 4、5、6 的平行四边形不符合对称特点（不符合第一条划分原则），2、3 的平行四边形符合对称且 2 的体积最小，但没有直角关系（不符合第二条划分原则），1 的平行四边形符合对称性、体积小而且具有直角关系的原则，因此选择平行四边形 1 作为这一平面点阵的基本单位。

由于各晶体对称特点不同，晶体的几何常数不同，所以划分出来的平行六面体的形状也不同。7 个晶系可划分出 7 种平行六面体的形状。如图 2-14 所示。

### 2. 空间格子（点阵）的坐标系

确定了单位平行六面体，实际上就确定了空间格子的坐标系。单位平行六面体的 3 根棱便是 3 根坐标轴的方向，棱的交角  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  也就是坐标轴之间的夹角，棱长  $a_0$ 、 $b_0$ 、 $c_0$  则是坐标系的轴单位（如图 2-15）。所以，单位平行六面体参数也是表征空间格子中坐标系性

质的一组参数(称点阵参数或晶格参数)。在晶体定向中,晶体几何常数和单位平行六面体参数一致。轴角应当就是单位平行六面体的 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ ,轴率就等于棱长 $a_0$ 、 $b_0$ 、 $c_0$ 之比。所不同的是单位平行六面体的3根棱长 $a_0$ 、 $b_0$ 、 $c_0$ 都是具有一定数值的绝对长度,而晶体几何常数中的轴率只是相对比值,不具有具体长度数值。单位平行六面体的形状也有7种不同类型,即7个晶系,其表示方法与晶体的几何常数相同,可用 $a_0$ 、 $b_0$ 、 $c_0$ 和 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 表示单位平行六面体的参数。等轴晶系: $a_0=b_0=c_0$ , $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ;四方晶系: $a_0=b_0\neq c_0$ , $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ;六方及三方晶系: $a_0=b_0\neq c_0$ , $\alpha=\beta=90^\circ$ , $\gamma=120^\circ$ ;三方晶系: $a_0=b_0=c_0$ , $\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$ ;斜方晶系: $a_0\neq b_0\neq c_0$ , $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ;单斜晶系: $a_0\neq b_0\neq c_0$ , $\alpha=\gamma=90^\circ$ , $\beta\neq 90^\circ$ ;三斜晶系: $a_0\neq b_0\neq c_0$ , $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$ 。

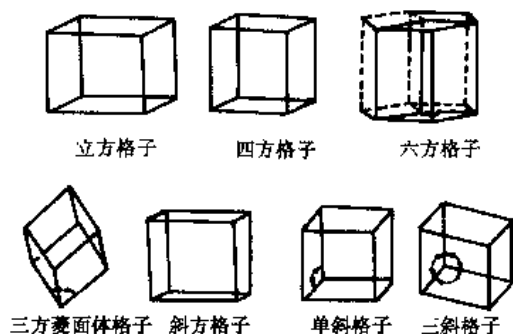


图 2-14 各晶系平行六面体的形状

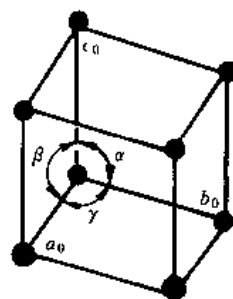


图 2-15 单位平行六面体参数的图解

### 3. 14 种布拉维 (Bravis, A) 格子

根据单位平行六面体划分原则,布拉维推导出 14 种空间格子,这 14 种空间格子就称为布拉维格子。布拉维格子可分为 4 种类型(图 2-16)。

(1) 原始格子 (P) 原始格子又称简单格子,用字母 P 表示,结点分布在平行六面体的几个角顶,每个晶系都有一个原始格子。

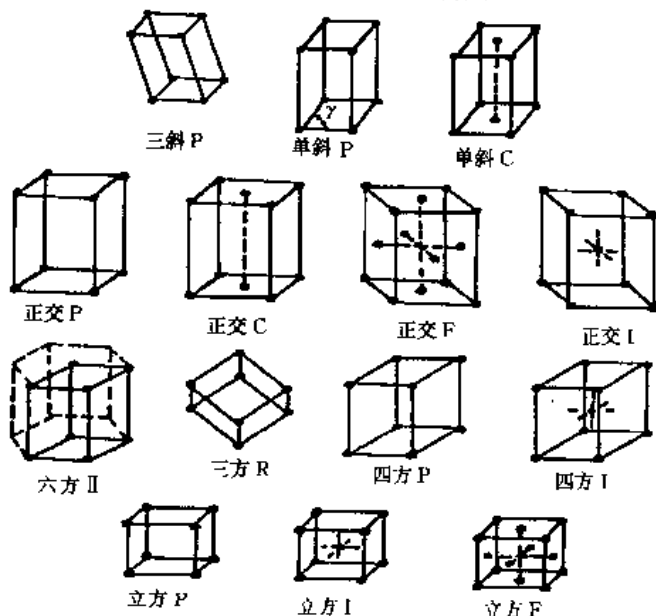


图 2-16 14 种布拉维格子

(2) 底心格子 结点分布在平行六面体的角顶和一对平面的中心,平行六面体有 3 对平面,所以底心格子有 3 种情况。

①C 格子:一对平面与  $c$  轴垂直,结点处在平面的中心点。

②A 格子:一对平面与  $a$  轴垂直,结点处在平面的中心点。

③B 格子:一对平面与  $b$  轴垂直,结点处在平面的中心点。

(3) 体心格子 (I) 结点分布在平行六面体的角顶和平行六面体的中心。

(4) 面心格子 (F) 结点分布在平行六面体的角顶和平行六面体中每

个面的中心。

#### 4. 晶体内部构造的对称要素

晶体的微观对称要素，除了晶体宏观对称性的  $C$ 、 $P$ 、 $L^n$  和  $L_1^n$  外，还有宏观晶体中不能出现的平移轴、螺旋轴和滑移面等对称要素。 $C$ 、 $P$ 、 $L^n$  和  $L_1^n$  已在宏观对称性中讨论过，下面重点讨论平移轴、滑移面和螺旋轴。

(1) 平移轴 平移轴是一条直线，图形沿该直线移动一定距离，使图形的相等部分重复。能使图形复原的最小平移距离，称为平移轴的移距。

(2) 滑移面 它是一种混合的对称要素，有两个辅助的几何要素，一个假想的平面，和平行此平面的某一直线方向。操作过程是先沿此平面移动一定距离后重复，也可以先平移，后反映，同样能够重复。滑移面按滑移的方向和距离可以分为  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $n$ 、 $d$  5 种情况，如图 2-17 所示，滑移面  $a$ 、 $b$ 、 $c$  表示其滑移方向分别平行于晶体  $a$ 、 $b$ 、 $c$  轴，滑移的距离是结点距离的一半 ( $\frac{1}{2}T$ )， $n$  和  $d$  滑移面是沿着对角线方向滑移， $n$  的滑移距离分别有  $\frac{1}{2}(a+b)$ 、 $\frac{1}{2}(b+c)$ 、 $\frac{1}{2}(a+c)$ 、 $\frac{1}{2}(a+b+c)$  (四方格子和立方格子)、 $\frac{1}{2}(2a+b)$ 、 $\frac{1}{2}(2a+b+c)$  (六方格子)。  $d$  的滑移距为  $\frac{1}{4}(a+b)$ 、 $\frac{1}{4}(b+c)$ 、 $\frac{1}{4}(a+c)$  以及  $\frac{1}{4}(a+b+c)$  (四方格子和立方格子)。

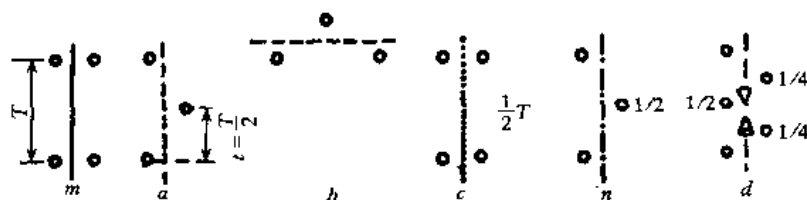


图 2-17 滑移面  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $n$ 、 $d$

(3) 螺旋轴 它是一种混合的对称要素，辅助几何要素是一条假想的直线，和与其平行的直线方向。相应的对称变换是绕此直线旋转一定角度，并平移一定距离，使构造中相同结点重合。螺旋轴的放置方向有左旋 (顺时针旋转)、右旋 (逆时针旋转) 以及中性螺旋。螺旋轴按其转角度 ( $\alpha$ ) 不同，可以为 2 次、3 次、4 次和 6 次螺旋轴，其基转角分别为  $180^\circ$ 、 $120^\circ$ 、 $90^\circ$  和  $60^\circ$ 。螺旋轴中平移变换的距离为  $\frac{s}{n}T$  ( $n$  为轴次， $T$  结点间距， $s$  为小于  $n$  的自然数)。下面分别讨论各种螺旋轴。2 次螺旋轴：只有一种螺旋轴，用  $2_1$  表示，2 代表轴次，平移距 = 轴次右下角号码数/轴次 =  $\frac{1}{2}T$ ，基转角 =  $180^\circ$ 。如图 2-18 中小圆圈代表结点，对称变换过程是：结点 1 旋转  $180^\circ$  不重复，向上平移  $\frac{1}{2}T$  与结点 2 重复，旋转  $180^\circ$  不重复，向上平移  $\frac{1}{2}T$  与结点 3 重复。3 次螺旋轴：3 次螺旋轴存在 2 种形式，右旋 3 次螺旋轴 ( $3_1$ ) 和左旋 3 次螺旋轴 ( $3_2$ )。右旋 3 次螺旋轴，以  $3_1$  表示，3 代表轴次，平移距  $\frac{1}{3}T$ ，基转角  $\alpha = 120^\circ$ ，如图 2-19 所示；左旋 3 次螺旋轴，以  $3_2$  表示，逆时针右旋时，其平移距 =  $\frac{2}{3}T$ ，若顺时针左旋向上时，其平移距仍为  $\frac{1}{3}T$ 。4 次螺旋轴：4 次螺旋轴存在 3 种形式，右旋 4

次螺旋轴 ( $4_1$ ), 中性螺旋轴 ( $4_2$ ) 以及左旋 4 次螺旋轴 ( $4_3$ ), 基转角为  $90^\circ$ . 当  $4_1$ 、 $4_2$ 、 $4_3$  逆时针旋转时, 向上的平移距分别为  $\frac{1}{4}T$ 、 $\frac{2}{4}T$  和  $\frac{3}{4}T$ .  $4_2$  为双轴中性螺旋, 若  $4_3$  顺时针左旋向上时, 其平移距是  $\frac{1}{4}T$ . 6 次螺旋轴: 6 次螺旋轴存在  $6_1$ 、 $6_2$ 、 $6_3$ 、 $6_4$ 、 $6_5$  5 种形式, 其中  $6_1$  和  $6_2$  为右旋 6 次螺旋轴,  $6_3$  为中性 6 次螺旋轴,  $6_4$  和  $6_5$  为左旋 6 次螺旋轴.

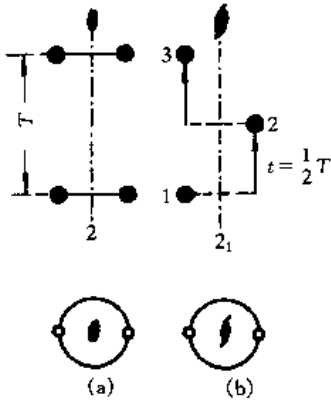


图 2-18 2 次对称轴与

2 次螺旋轴

(a) 2 次对称轴

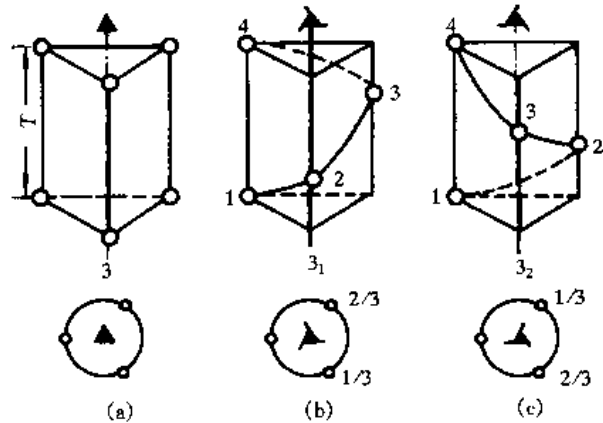
(b) 2 次螺旋轴  $2_1$ 

图 2-19 3 次对称轴与 3 次螺旋轴

(a) 3 次对称轴 (b) 右旋 3 次螺旋轴  $3_1$ (c) 左旋 3 次螺旋轴  $3_2$ 

### 5. 空间群的概念

在介绍空间群之前, 简单介绍对称型的国际符号, 它是一种简明的符号, 它既表明了对称要素的组合, 又表明了对称要素的方位. 其表示如下: 以 1、2、3、4、6 分别表示  $L^1$ 、 $L^2$ 、 $L^3$ 、 $L^4$  和  $L^6$ ,  $\bar{1}$ 、 $\bar{2}$ 、 $\bar{3}$ 、 $\bar{4}$  和  $\bar{6}$  表示  $L_1^1$ 、 $L_1^2$ 、 $L_1^3$ 、 $L_1^4$  和  $L_1^6$ , 以  $m$  表示对称面, 若对称面与对称轴垂直, 两者用斜线或者横线隔开, 如  $L^2PC$  表示为  $2/m\left(\frac{2}{m}\right)$ ,  $L^4PC$  表示为  $4/m\left(\frac{4}{m}\right)$ .

晶体具有空间格子的构造, 在空间格子构造中既存在宏观晶体的对称要素, 又存在晶体几何外形不可能存在的微观对称要素, 晶体结构中所有对称要素的组合所构成的对称群称为空间群. 晶体微观结构中共存在 230 种空间群. 空间群的推导方法有多种, 其一可用群论的方法推导, 其二可用几何的方法推导, 其三可用由点群分裂出来与其一点群相应的全部空间群. 在对称型相同的晶体中, 其内部质点排列的对称性可以不同. 由于从晶体内部构造中分析抽象出来的布拉维格子不同, 所以表现出的对称要素不同. 空间群的符号与点群符号比较相似, 空间群的国际符号是在点群符号前加上代表布拉维格子类型的字母 ( $P$ 、 $C$ 、 $F$  或  $I$ ), 并把点群符号中有关对称性要素的符号换上相应的微观对称性要素符号. 以 NaCl 结构为例 [如图 2-1 (b) 所示], 其微观对称性 (空间群) 为  $Fm\bar{3}m$ ,  $Fm\bar{3}m = F\frac{4}{m}\bar{3}\frac{2}{m}$ ,  $F$  表示立方面心格子,  $4/m$  表示每一个 4 次轴的垂直方向有一个对称面, 有 3 个 4 次轴垂直方向共有 3 个对称面. 即  $4/m = 3L^4 + 3P$ ;  $2/m$  表示每一个 2 次轴的垂直方向有一个对称面存在, 共有 6 个 2 次轴, 就有 6 个对称面, 即  $2/m = 6L^2 + 6P$ ;  $\bar{3}$  表示 3 次反伸轴, 即  $\bar{3} = 4L^3 + C$ .

## 六、晶面指数和晶向指数

在晶体内部构造中,由物质质点所组成的平面称为晶面;穿过物质质点所组成的直线方向称为晶向。与其相对应,在空间格子(空间点阵)构造中存在点阵平面(面网)和点阵直线(行列)。在不同晶面和晶向上,质点(原子、离子、分子等)排列的方式和分布的密度不同,表现出其物理、化学和力学性能不同。可用一组数字表征点阵结构中的晶面和晶向,这组数字就称为晶面指数和晶向指数。

### 1. 晶面指数的确定

晶面指数有不同表征方法,通常采用的是米氏指数。该指数是由英国学者米勒于 1839 年研究确定的。米氏指数用晶面在 3 个坐标轴上的截距系数的倒数比来表示。

当晶面在 3 个坐标轴上的截距系数为  $p$ 、 $q$ 、 $r$ ,其倒数比为  $\frac{1}{p} : \frac{1}{q} : \frac{1}{r} = h : k : l$ ,去掉比例符号并以小括号括之,写成  $(hkl)$ ,  $(hkl)$  称为晶面指数,  $hkl$  是按  $x$ 、 $y$ 、 $z$  轴顺序排列的。

晶面指数的确定步骤如下。

(1) 选定以晶轴  $x$ 、 $y$ 、 $z$  为坐标轴的坐标系,要求坐标原点不在待标晶面上,各轴单位分别是单位平行六面体(晶胞)边长  $a$ 、 $b$  和  $c$ 。

(2) 求出待标晶面在  $x$ 、 $y$ 、 $z$  轴上的截距  $pa$ 、 $qb$ 、 $rc$ ,截距系数为  $p$ 、 $q$  和  $r$ 。

(3) 取截距系数的倒数比,  $1/p : 1/q : 1/r = h : k : l$ ,  $h : k : l$  应为最小整数比。

(4) 去掉比例符号,以小括号括之,写成  $(hkl)$ ,  $(hkl)$  即为待标定晶面的米勒指数。

例:确定图 2-20 中的晶面指数。①在空间点阵结构中,假设晶面  $ABC$  在晶轴  $x$ 、 $y$ 、 $z$  上的截距分别为  $xa = \frac{1}{2}a$ ,  $yb = b$ ,  $zc = \frac{2}{3}c$ ,  $p = 1/2$ ,  $q = 1$ ,  $r = 2/3$ ,  $1/p : 1/q : 1/r = 2 : 1 : 3/2 = 4 : 2 : 3$ ,写成  $(423)$ ,  $(423)$  是晶面  $ABC$  的晶面指数;②在宏观晶体中,假设晶面  $ABC$  在晶轴  $x$ 、 $y$ 、 $z$  上的截距分别为  $3a$ 、 $6b$ 、 $4c$ ,则  $p = 3$ ,  $q = 6$ ,  $r = 4$ ,  $1/p : 1/q : 1/r = 1/3 : 1/6 : 1/4 = 4 : 2 : 3$ ,写成  $(423)$ ,  $(423)$  为晶面  $ABC$  的晶面指数。

注意下列说明。

(1) 若晶面平行于某坐标轴,则晶面在该晶轴上的截距系数为  $\infty$ ,截距系数的倒数  $1/\infty = 0$ ,则在该坐标轴上的指数为 0,如  $(100)$ 、 $(110)$  等。

(2) 若晶面与坐标轴相交在负端,则在相应的指数上加“-”号,如  $(\bar{1}\bar{1}0)$ 、 $(1\bar{1}1)$  等。

(3) 在晶体中任何一个晶面总是按一定周期重复出现的,其数目可无限之多,且互相平行,故均可用同一晶面指数  $(hkl)$  表示,所以  $(hkl)$  代表相互平行的一组晶面。

(4) 在晶体中有些晶面上原子排列和分布规律是完全相同的,晶面间距相同,而晶面在空间的位向不同,这样一组等同晶面称为一个晶面族,用符号  $\{hkl\}$  表示,在立方晶系中某些晶面族所包含的等价晶面如下:

$\{100\}$  包含  $(100)$ 、 $(010)$ 、 $(001)$ 。

$\{110\}$  包含  $(110)$ 、 $(101)$ 、 $(011)$ 、 $(\bar{1}\bar{1}0)$ 、 $(\bar{1}0\bar{1})$ 、 $(0\bar{1}\bar{1})$ 。

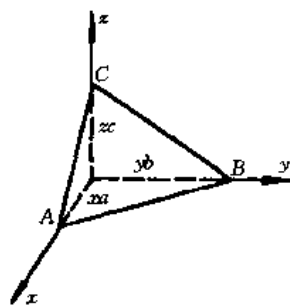


图 2-20 晶面指数确定的图



$\{111\}$  包含  $(111)$ 、 $(\bar{1}11)$ 、 $(1\bar{1}1)$ 、 $(11\bar{1})$ 。

$\{123\}$  包含  $(123)$ 、 $(132)$ 、 $(231)$ 、 $(213)$ 、 $(312)$ 、 $(321)$ ； $(\bar{1}23)$ 、 $(\bar{1}32)$ 、 $(\bar{2}31)$ 、 $(\bar{2}13)$ 、 $(\bar{3}12)$ 、 $(\bar{3}21)$ ； $(1\bar{2}3)$ 、 $(1\bar{3}2)$ 、 $(2\bar{3}1)$ 、 $(2\bar{1}3)$ 、 $(3\bar{1}2)$ 、 $(3\bar{2}1)$ ； $(12\bar{3})$ 、 $(13\bar{2})$ 、 $(23\bar{1})$ 、 $(21\bar{3})$ 、 $(31\bar{2})$ 、 $(32\bar{1})$ 。

$\{100\}$ 、 $\{110\}$ 、 $\{111\}$  晶族如图 2-21 所示。

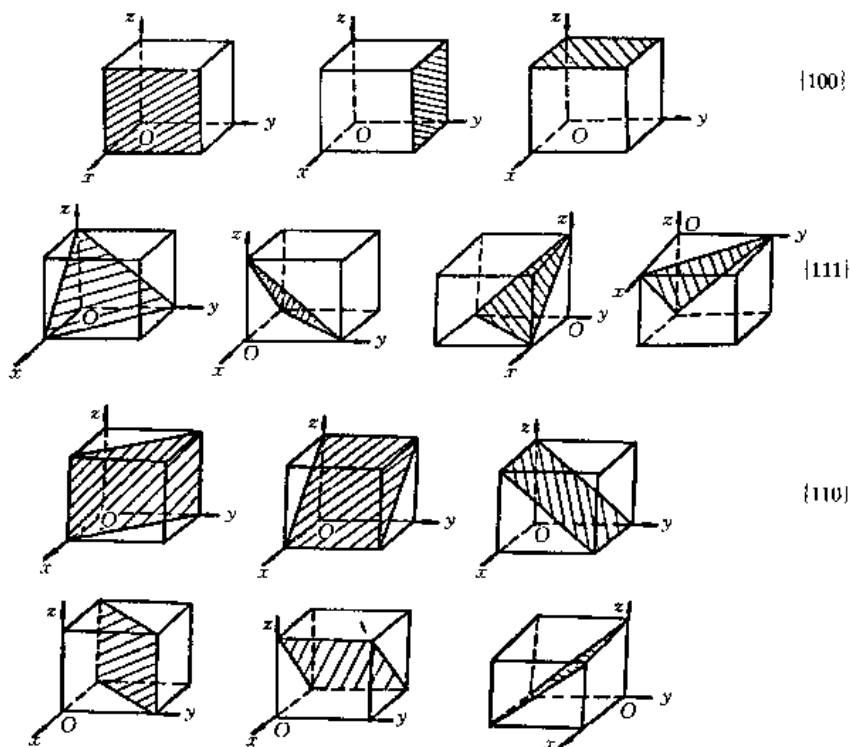


图 2-21  $\{100\}$ 、 $\{110\}$ 、 $\{111\}$  晶面族

宏观晶体的几何外形是由晶面、晶棱和角顶所组成的。由于晶体的外形是按一定的对称关系分布的，因此可以确定晶体的对称性，然而知道了晶体的对称型，并非知道晶体的具体形状，所以要确定晶面、晶棱等在空间的具体位置和取向，即用一定的数学符号来表征晶面和晶棱的空间方位，用来表达晶面上的方位的简单数字符号称为晶面符号，用来表达晶棱在晶体上的方向的简单数字符号称为晶棱符号。晶面指数和晶向指数的表征方法与宏观晶体的晶面符号和晶棱符号的表征方法相同，只不过两者坐标的表示有所区别，但是晶体几何常数与单位平行六面体（晶胞）参数是一致的。

在宏观晶体中，由对称要素联系起来的一组晶面称为单形，也用  $\{hkl\}$  表示单形符号，同一单形的各个晶面指数的绝对值不变，而只有顺序与正负号的区别。如立方体的单形号为  $\{100\}$ ，它包含  $(100)$ 、 $(\bar{1}00)$ 、 $(010)$ 、 $(0\bar{1}0)$ 、 $(001)$ 、 $(00\bar{1})$ ，八面体的单形号为  $\{111\}$ ，它包含  $(111)$ 、 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 、 $(11\bar{1})$ 、 $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ 、 $(\bar{1}11)$ 、 $(1\bar{1}\bar{1})$ 、 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 、 $(1\bar{1}\bar{1})$ 。立方体、八面体和六八面体单形号选择的图解如图 2-22 所示。

## 2. 晶向指数的确定

晶向指数只表示晶体中任意原子列的直线方向而不涉及它们具体的位置。其确定步骤如下（如图 2-23 所示）：

①选定坐标系，以晶轴  $x$ 、 $y$ 、 $z$  为坐标轴，各轴单位分别为晶胞边长  $a$ 、 $b$  和  $c$ ；

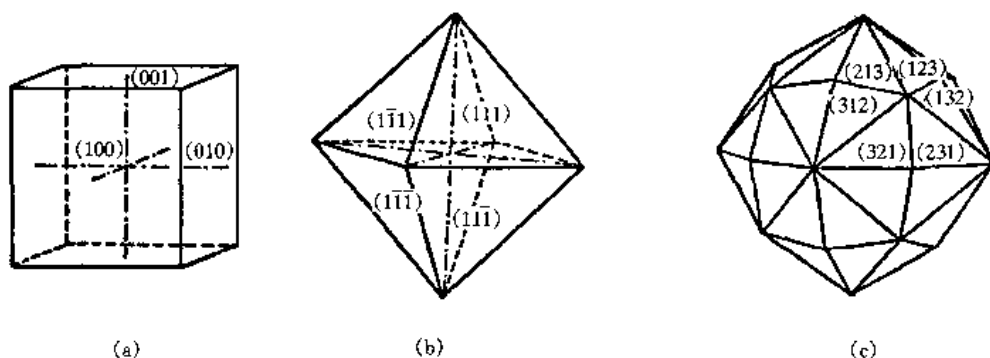


图 2-22 立方体、八面体和六八面体单形号选择的图解

(a) 立方晶体 (b) 八面晶体 (c) 六八面体

②通过原点作一直线，使其平行于待标定的晶向  $AB$ ；③在直线上任取一点  $P$ ，求出  $P$  点在 3 个坐标轴的坐标  $xa$ 、 $yb$ 、 $zc$ ；④  $\frac{xa}{a} : \frac{yb}{b} : \frac{zc}{c} = u : v : w$ ,  $u : v : w$  应为最小整数比，去掉比例符号，用方括号括之，写成  $[uvw]$ ，其即为晶向  $AB$  的晶向指数。

用以上方法可以求出图 2-24 各晶向及其指数。

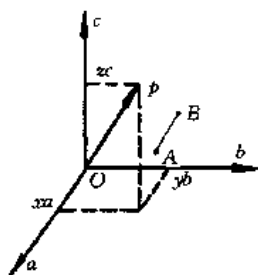


图 2-23 晶向指数（晶棱符号）

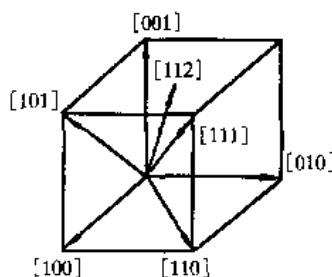


图 2-24 不同晶向及其指数

图 2-23 中假定有一晶向  $AB$ ，其晶向指数的求法是通过坐标原点  $O$  作直线与  $AB$  平行，在直线上任取一点  $P$  在三坐标轴上的坐标假定为  $xa = \frac{a}{6}$ ,  $yb = \frac{b}{3}$ ,  $zc = \frac{c}{2}$ ,  $u : v : w = \frac{a}{6a} : \frac{b}{3b} : \frac{c}{2c} = \frac{1}{6} : \frac{1}{3} : \frac{1}{2} = 1 : 2 : 3$ ，即  $[123]$  为晶向  $AB$  的晶向指数。

注意下列说明。

①晶向指数有正负之分，如  $[102]$ 、 $[\bar{1}0\bar{2}]$  等。②晶向指数中的 0 表示晶向垂直于相应的坐标轴。如平行于  $a$ 、 $b$ 、 $c$  轴的晶向指数分别为  $[100]$ 、 $[010]$  和  $[001]$ 。③与晶面族相同，由晶体学上等价的晶向就构成晶向族，用  $\langle uvw \rangle$  表示。对立方晶系的等价晶向具有类似的晶向指数。

在宏观晶体中，晶棱符号只表示晶棱在晶体上的方向，不涉及它们具体的位置，与晶向指数表示方法是相同的。假定  $AB$  为宏观晶体中的一条晶棱，通过原点作直线平行于  $AB$ ，在直线上任取一点  $P$ ， $P$  点坐标为  $xa = a$ ,  $yb = 2b$ ,  $zc = 3c$ ,  $u : v : w = a/a : 2b/b : 3c/c = 1 : 2 : 3$ ，即  $[123]$  为晶棱  $AB$  的晶棱符号。

### 3. 四轴定向中的晶面指数和晶向指数

(1) 晶面指数 对于三方晶系和六方晶系一般采用四轴定向, 其晶面指数 (晶面符号) 确定为  $(hkil)$ , 晶面指数中, 除  $i$  对应于  $d$  轴外, 其他  $h, k, l$  和三轴定向相同, 假设一个晶面在  $a, b, d, c$  轴的截距为  $Ox, Oy, Ou$  和  $Oz$ , 其截距系数为  $\frac{Ox}{a}, \frac{Oy}{b}, \frac{Ou}{d}, \frac{Oz}{c}$ , 截距系数的倒数比为  $\frac{a}{Ox} : \frac{b}{Oy} : \frac{d}{Ou} : \frac{c}{Oz} = h : k : i : l$  (最小整数比), 去掉比例符号, 用小括号括之,  $(hkil)$  即为四轴定向的晶面指数。

通过数学证明结果, 3 个水平轴的指数间存在下列关系:

$$h + k + i = 0$$

因此  $h, k, i$  中只有两个是独立的, 六方晶系中常见的晶面指数如图 2-25 所示。采用四轴定向后, 同族晶面 (晶体学上等价的晶面) 就有类似的指数。

如:  $\{10\bar{1}0\} = (10\bar{1}0) + (1\bar{1}00) + (01\bar{1}0)$ , 共 3 个等价面;  $\{11\bar{2}0\} = (11\bar{2}0) + (\bar{1}2\bar{1}0) + (2\bar{1}\bar{1}0)$ , 共 3 个等价面。对于宏观晶体的六方晶系, 晶面族  $\{10\bar{1}0\} = (10\bar{1}0) + (01\bar{1}0) + (\bar{1}100) + (\bar{1}010) + (0\bar{1}10) + (1\bar{1}00)$ 。

(2) 晶向指数 四轴坐标系中的晶向指数的确定方法与三轴坐标系相同, 可用  $[uvw]$  4 个数表示, 在  $u, v, t$  中只有 2 个是独立的, 它们之间有如下关系:

$$u + v + t = 0$$

根据这个条件,  $a$  轴的指数应该是  $[2\bar{1}\bar{1}0]$ ,  $b$  和  $d$  轴的指数分别是  $[\bar{1}2\bar{1}0]$  和  $[\bar{1}\bar{1}20]$ 。六方晶系中四轴指数如图 2-26 所示。对于一般的晶向, 难于直接用四轴指数  $[uvw]$  表示, 可先用三轴坐标系确定晶向的晶向指数, 然后利用三轴坐标的晶相指数  $[UVW]$  与四轴坐标系的晶向指数  $[uvw]$  之间存在的关系, 确定四轴坐标系的晶向指数  $[uvw]$ , 两者关系如下:

$$\begin{aligned} u &= \frac{1}{3}(2U - V) & t &= -\frac{1}{3}(U + V) \\ v &= \frac{1}{3}(2V - U) & w &= W \end{aligned} \quad (2-1)$$

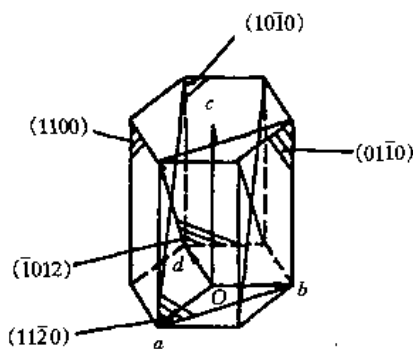


图 2-25 六方晶体中常见的晶面

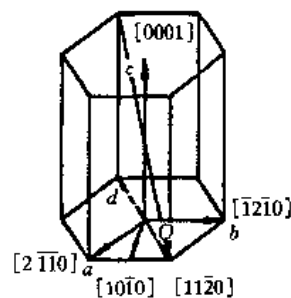


图 2-26 六方晶体中常见的晶向

### 4. 晶带定律

所有相交于某一直线或平行于此直线的所有晶面的组合, 称为晶带, 此直线称为晶带轴, 同一个晶带的晶面的晶面指数和晶面间距可能不同, 但它们都与晶带轴平行。当晶带轴的指数为  $[uvw]$  时, 晶带中任何晶面指数  $(hkl)$  都能符合关系式:  $hu + kv + lw = 0$ , 该式

是判定晶面  $(hkl)$  是否属于晶带  $[uvw]$  的条件, 即判定一个晶面和一个晶向平行的条件, 这种规律称为晶带定律, 根据这一基本公式可以作如下的运算和推导.

(1) 求晶面  $(h_1k_1l_1)$  和晶面  $(h_2k_2l_2)$  所决定的晶带轴指数, 可根据上式建立方程组:

$$h_1u + k_1v + l_1w = 0$$

$$h_2u + k_2v + l_2w = 0$$

解此方程组:

$$u : v : w = \left| \begin{array}{c} k_1l_1 \\ k_2l_2 \end{array} \right| : \left| \begin{array}{c} l_1h_1 \\ l_2h_2 \end{array} \right| : \left| \begin{array}{c} h_1k_1 \\ h_2k_2 \end{array} \right| \quad (2-2)$$

(2) 求晶向  $[u_1v_1w_1]$  和  $[u_2v_2w_2]$  所决定的晶面指数, 建立方程组:

$$hu_1 + kv_1 + lw_1 = 0$$

$$hu_2 + kv_2 + lw_2 = 0$$

$$h : k : l = \left| \begin{array}{c} v_1w_1 \\ v_2w_2 \end{array} \right| : \left| \begin{array}{c} w_1u_1 \\ w_2u_2 \end{array} \right| : \left| \begin{array}{c} u_1v_1 \\ u_2v_2 \end{array} \right| \quad (2-3)$$

(3) 已知晶面  $(h_1k_1l_1)$  和晶面  $(h_2k_2l_2)$  在一个晶带上, 求位于此晶带上介于两晶面之间的另一晶面指数. 由于

$$h_1u + k_1v + l_1w = 0$$

$$h_2u + k_2v + l_2w = 0$$

则  $(h_1 + h_2)u + (k_1 + k_2)v + (l_1 + l_2)w = 0$ , 即  $(h_1 + h_2)$ 、 $(k_1 + k_2)$ 、 $(l_1 + l_2)$  必为此晶向上另一可能晶面的晶面指数.

例: 已知晶面  $(100)$  和晶面  $(010)$  在  $[001]$  晶带上, 求两晶面之间的另一晶面指数.

解:  $h_1 + h_2 = 1 + 0 = 1$ ,  $k_1 + k_2 = 0 + 1 = 1$ ,  $l_1 + l_2 = 0 + 0 = 0$ , 所以, 晶面指数为  $(110)$ .

### 5. 晶面间距

一组平行晶面中, 最邻近的两个晶面间距称为晶面间距. 晶面族  $\{hkl\}$  指数不同, 其晶面距也不同. 晶面距越大, 晶面上原子排列的密度越大; 晶面距越小, 晶面上排列的原子密度越小. 晶面间距  $d_{hkl}$  与晶面指数  $(hkl)$  和点阵常数  $a$ 、 $b$ 、 $c$  有下列关系:

(1) 正交晶系

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \quad (2-4)$$

(2) 四方晶系

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \quad (2-5)$$

(3) 立方晶系

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2-6)$$

(4) 六方晶系



点, 将此视点与基圆上面的晶面极点相连, 与基圆相交, 交点就是晶面极点在投影平面上的极射赤平投影点, 如图 2-29 所示。图 2-30 表示了上半球极点的投影。若以基圆上面极点作视点, 可对下半球面上的晶面极点作连线, 与基圆上的交点即是下半球面晶面极点在投面上的极射赤平投影点。基圆上、下半球上晶面极点投影, 可用  $\bullet$  和  $\times$  分别表示, 极射赤平投影有下列特点。

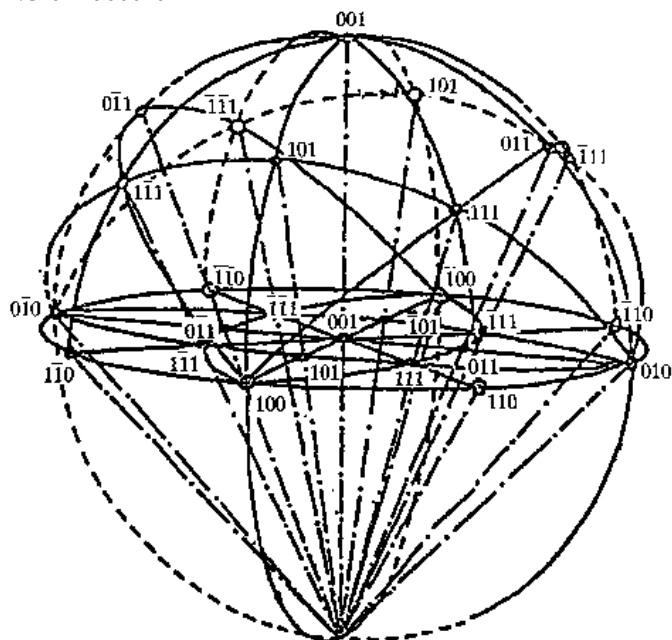


图 2-29 球面投影与极射赤平投影的关系

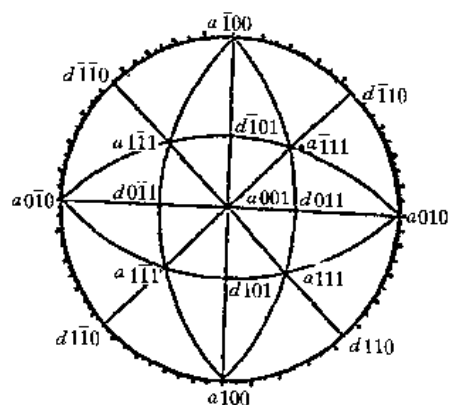


图 2-30 聚形立方体 (a)、  
八面体 (o) 与菱形十二面体  
(d) 的极射赤平投影图

- (1) 与投影面平行的水平小圆投影为基圆的同心圆 (图 2-31), 任意倾斜的小圆投影为小圆 (图 2-32)。
- (2) 与投影面垂直的直立小圆投影为小圆弧 (图 2-33)。

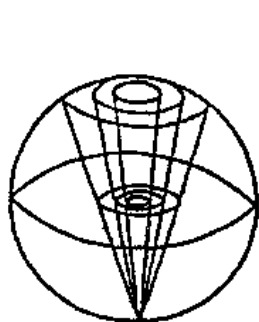


图 2-31 球面上水平小圆  
的极射赤平投影

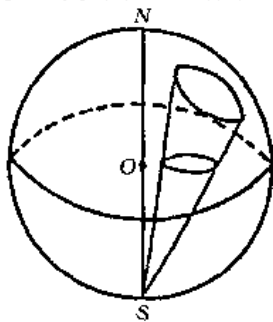


图 2-32 球面上倾斜小圆  
极射赤平投影

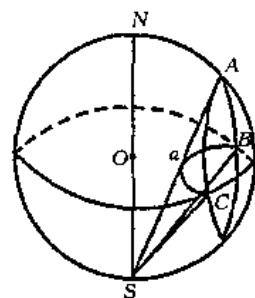


图 2-33 球面上直立小圆  
的极射赤平投影

- (3) 球面上大圆的投影, 水平大圆投影为基圆, 与投影面垂直的大圆投影为直线 (图 2-34)。
- (4) 倾斜大圆投影为以基圆为弦的大圆弧 (图 2-35)。大圆法线投影点为该大圆的极点。P 为大圆 BAC 的极点。因此, 大圆极点与大圆弧上之任意一点之间的角距都应为  $90^\circ$ 。
- (5) 经证明球面上大圆间的交角等于其极射赤平投影图上的大圆弧的交角。

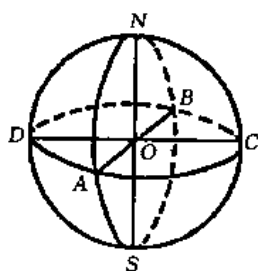


图 2-34 直立大圆的  
极射赤平投影

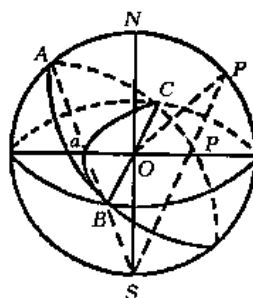


图 2-35 倾斜大圆  
极射赤平投影

以上特点使极射赤平投影图上出现的线条只是圆弧面无其他复杂曲线，仍保留了球面上的各种角度关系，这为作图和研究晶体的各种规律带来很大的方便。

极射赤平投影方法在晶体学中得到广泛应用。如在晶体的对称、晶体定向和晶面符号与晶带符号中应用。图 2-36 (a) 是属等轴晶系的六八面体晶体，对称性为  $3L^4 4L^3 6L^2 9PC$ ，如图 2-36 (b) 所示，其对称要素的极射赤平投影如图 2-36 (c) 所示。

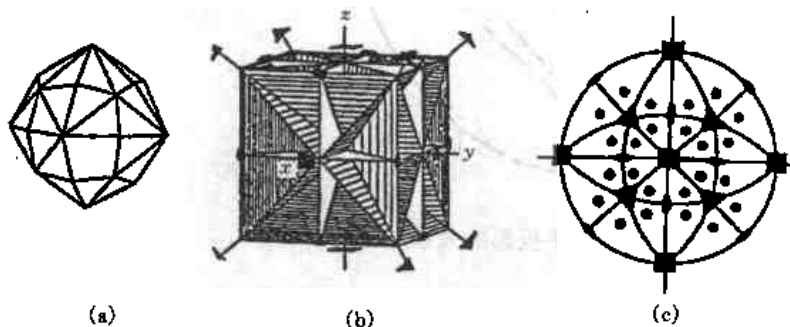


图 2-36 六八面体晶对称要素的极射赤平投影

## 2. 吴氏网的构成及应用

(1) 吴氏网的构成 图 2-37 是吴氏网。网面相当于极射赤平投影面。视点投影于网的中心。圆周为基圆，两个直径是相互垂直面且垂直投影面的直立大圆的投影。大圆弧是球面上倾斜大圆的投影，小圆弧是球面上垂直投影面的直立小圆的投影。吴氏网可以用做球面坐标的量角规：①基圆上的刻度可度量方位角  $\varphi$ 。②直径上的刻度可以度量极距角  $\rho$ 。③应用大圆弧上的刻度可以度量晶面的面角。

(2) 吴氏网的应用 备好一张透明纸覆盖于网上，描出基圆，网中心用  $\times$  表示，即为 S 和 N 极的投影点。选择零度子午面，其与基圆的交点为  $\varphi = 0^\circ$  (图 2-38 所示)。下面列举在网面投影的操作过程。

①作晶面  $M(\rho_1, \varphi_1)$  的极射赤平投影。在基圆

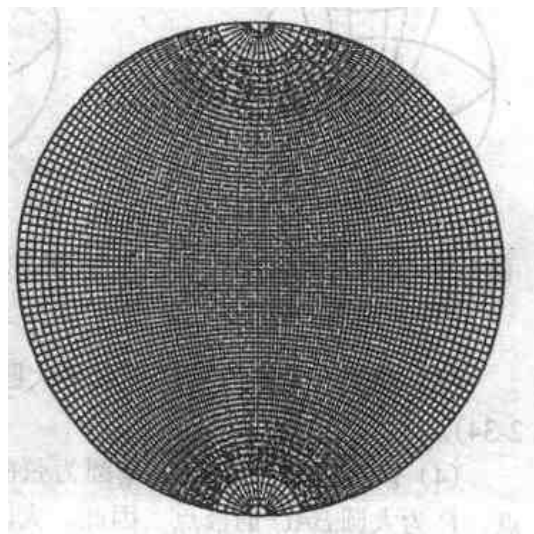


图 2-37 吴氏网

上  $\varphi=0^\circ$  点开始顺时针数一角度  $\varphi_1$ ，交于基圆上一点，作该点与网中心点的连线，该连线为方位角  $\varphi_1$  的子午面的投影（需求的  $M$  点在此线上）。 $M$  点与网中心的距离即为  $\rho_1$ ，由于在这一方向上未给有直立大圆（子午面），必须旋转透明纸（使中心点不动），使纸上的直线与网的横半径重合，利用横半径上的刻度，从网中心开始量得一个角度  $\rho_1$ ，并在横半径上交于一点  $M$ ， $M$  点就是该晶面的极射赤平投影点。

②已知晶面的球面坐标  $M(\rho_1, \varphi_1)$  和  $K(\rho_2, \varphi_2)$ ，求此二晶面的面角。如图 2-39 (a) 所示， $M$  和  $K$  分别是该两晶面的极点， $OM$  和  $OK$  是该两晶面的法线，两晶面的面角为其法线间角，即  $M$ 、 $K$  点所在的大圆弧上  $MK$  点间的弧角。中心不动旋转透明纸，使  $M$  和  $K$  点落于吴氏网的一条大圆弧上，读得  $M$  与  $K$  间的刻度，即为  $M$  与  $K$  两晶面的面角 [图 2-39 (b)]。

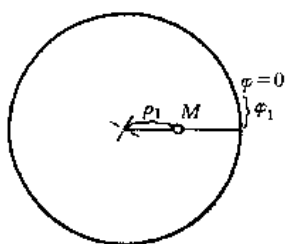
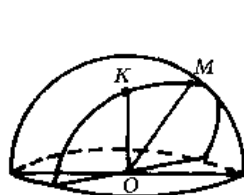
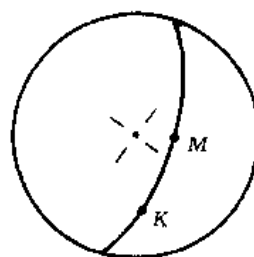


图 2-38 利用吴氏网作晶面  
 $M$  的极射赤平投影



(a)



(b)

图 2-39 求晶面  $M$  和  $K$  的面角

## 第二节 常见的晶体结构

### 一、晶体化学基本原理

#### 1. 原子半径与离子半径

根据波动力学现象，在原子或离子中，围绕核运动的电子在空间形成一个电磁场，其作用范围可视为是球形的，球形的半径就是原子半径或离子半径。

然而在实际的晶体结构中，所采用的是原子或离子的有效半径。所谓有效半径是指在晶体结构中原子或离子处于相接触时的半径。在这种情况下，原子或离子间的静电引力和斥力达到平衡。在离子晶体中，正负离子相接触的中心距，即为正负离子的半径之和。在共价键化合物的晶体中，两个相邻键合的中心距，即是两个原子的共价半径之和。在纯金属的晶体中，两个相邻原子中心距的一半，就是金属原子半径。原子或离子的有效半径能最大限度地与晶体的实测键长相一致。一种原子在不同的晶体中，与不同的元素相结合时，其半径有可能发生变化。晶体强烈的极化、共价键的增强和配位数的降低都可使原子或离子之间距离缩短，从而相应地使其半径减小。

原子和离子半径的大小，特别是相对大小对晶体结构中质点排列方式的影响很大。所以原子半径和离子半径是晶体化学中的一种重要参数。

#### 2. 球体紧密堆积原理

在晶体结构中，晶格上的原子或离子都有一定的有效半径，而可以看成具有一定大小的



球体。由于离子键没有方向性和饱和性，因而从任何角度来看，离子之间的相互结合，在形式上可以视为球体间的相互堆积，离子相互结合时，要求彼此间的引力和斥力达到平衡，使得彼此间互相靠近而占有最小的空间，使得形成最稳定的结构。这种原子和离子在结构中堆积相当于球体相互作最紧密堆积。晶体堆积的球有两种，一种是单质（原子）作等大球体最紧密堆积，如纯金属晶体；另一种是离子作不等大球体的紧密堆积。要讨论离子晶体中不等大球体的紧密堆积，首先要从等大球体的紧密堆积开始。

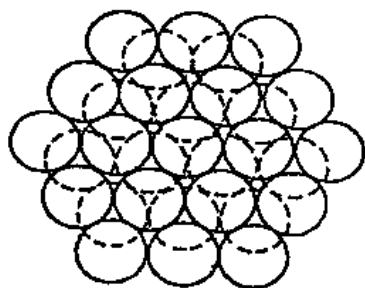


图 2-40 球体的紧密堆积情形

在图 2-40 中，球体代表原子，球体在平面上是以三角形形式排列的。每个球相邻周围有 6 个球接触，3 个球之间形成一个弧形三角形空隙，其中半数的尖角向下，半数尖角向上。这就是第一层球体的紧密堆积情形。

在叠置第二层时，既可以使球落在第一层尖角向下的弧形三角形空隙位置上，也可以使它落在尖角向上的弧形三角形空隙的位置上，这两种叠置并无原则上的区别。无论哪一种，对第二层都同样形成两种不同的空隙，一种是连续穿透两层的空隙，另一种是未穿透两层的空隙。当继续堆积第三层时，就有两种根本不同的堆积方式。一种是将第三层的球落在未穿透两层空隙的位置上，这第三层的球正好与第一层的球体位置重复，继续堆积第四层时，第四层的球又与第二层的球重复，第五层的球与第三层的球重复，为此堆积下去，就形成 ABABAB... 的堆积形式。将球心联结起来，便形成六方格子，故称六方紧密堆积方式 [图 2-41 (a) 所示]。金属的密排六方结构属于这种堆积方式。

另一种是将第三层的球体落在穿透二层空隙的位置上，此时第三层的球与第一层球体的位置不重复，只有当堆积第四层时，第四层的球才与第一层的球重复，第五层的球与第二层的球重复，第六层的球与第三层的球重复。这种堆积可用 ABCABCABC... 的方式表示。将球心联结起来，便形成面心立方格子，因此这种堆积方式称为面心立方紧密堆积 [图 2-41 (b) 所示]。金属的面心立方结构属于这种堆积方式。无论上述哪一种堆积方式，它们都有下面共同特点：

在堆积结构中，每个球接触到同种球的个数为 12 个。

堆积结果形成两种空隙，一种是由 6 个球形成的八面体空隙（图 2-42），一种是由 4 个球形成的四面体空隙。每个球周围有 6 个八面体空隙，那么对  $n$  个等径球体堆积系统，其八面体空隙总数为  $\frac{6n}{6} = n$ ；每个球周围有 8 个四面体空隙，对  $n$  个等径球堆积系统，其四面体空隙总数为  $\frac{8n}{4} = 2n$ 。对于离子晶体，由于正负离子半径不同，即负离子半径大于正离子半径，所以在离子晶体中，正负离子的堆积情况属于不等大球体的紧密堆积，即以负离子作等大球体的紧密堆积，正离子填在负离子堆积形成的空隙中。在 AX 型晶体结构中，紧密堆积结果形成  $n$  个八面体空隙和形成  $2n$  个四面体空隙，按正离子半径大小可以填入全部的

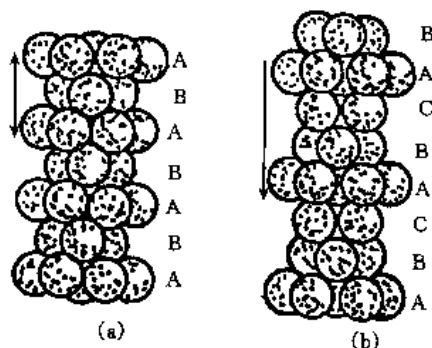


图 2-41 球体的两种紧密堆积方式  
(a) 六方紧密堆积 (b) 面心立方紧密堆积

八面体空隙或者填入  $1/2$  的四面体空隙中；对  $AX_2$  型晶体，堆积形成  $2n$  个八面体空隙和  $4n$  个四面体空隙，正离子可以填入  $1/2$  八面体空隙或  $1/4$  四面体空隙中。除了上述两种堆积方式外，等径球体还有几种的堆积方式，如体心立方堆积、简单立方堆积、简单六方堆积、体心四方堆积、四面体堆积等。

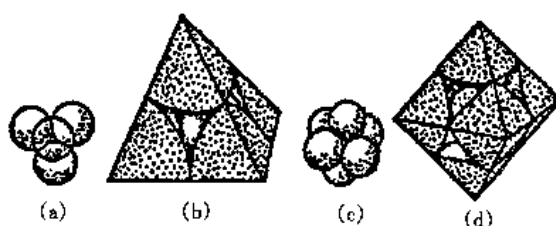


图 2-42 四面体空隙和八面体空隙  
(a) (b) 四面体空隙 (c) (d) 八面体空隙

### 3. 原子和离子的配位数

原子或离子的配位数是指在晶体结构中，该原子或离子的周围与它直接相邻结合的原子个数或所有异号离子的个数。在原子晶体（金属晶体）中，原子作等大球体紧密堆积，不论是六方紧密堆积还是面心立方紧密堆积，每个原子的配位数均为 12。在离子晶体结构中，正离子是填入负离子作紧密堆积所形成的空隙中，其配位数一般为 4 和 6（立方紧密堆积中配位数有 8）；在共价键晶体中，由于有方向性和饱和性，其配位数不受球体紧密堆积规则支配，其配位数一般较低，而且不大可能超过 4。

原子或离子的周围与它直接相邻结合的原子或离子的中心连线所构成的多面体，称为原子或离子的配位多面体。正离子处在配位多面体的中心，而配位负离子的中心处在配位多面体的角顶上。如图 2-43。

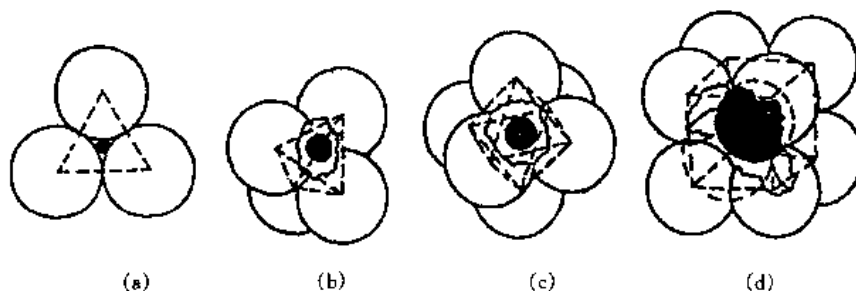


图 2-43 正离子的几种配位多面体  
(a) 三角形 (b) 四面体 (c) 八面体 (d) 立方体

离子的配位数与正离子的半径大小有关，与正负离子之间结合情况有关。也可以说离子配位数与正负离子半径比  $\left(\frac{r_+}{r_-}\right)$  有关系。配位数与  $\frac{r_+}{r_-}$  的关系列于表 2-3。

表 2-3 正负离子半径比值与配位数的关系

$\frac{r_+}{r_-}$ 值	正离子的配位数	负离子多面体的形状	实 例
0.000 ~ 0.155	2	直线形	干冰 $CO_2$
0.155 ~ 0.225	3	三角形	$B_2O_3$
0.225 ~ 0.414	4	四面体	$SiO_2$ 、 $GeO_2$
0.414 ~ 0.732	6	八面体	$NaCl$ 、 $MgO$ 、 $TiO_2$
0.732 ~ 1.000	8	立方体	$ZrO_2$ 、 $CaF_2$ 、 $CsCl$
1.000 以上	12	立方八面体	Cu

#### 4. 鲍林规则

鲍林总结了离子晶体结构的规律，指出了下列 5 条规则。

(1) 第一规则 在正离子周围，形成一个负离子配位多面体，正负离子间的距离取决于它们的半径之和，面配位数取决于它们的半径之比。这个规则表明，晶体结构是以负离子作近似紧密堆积，而正离子填入负离子堆积所形成的空隙中。在结构中正离子与负离子是接触的，而负离子与负离子之间是不接触的，使得结构中吸引力大于斥力，处于稳定状态。

(2) 第二规则（静电价规则） 在一个稳定的晶体结构中，每一个负离子的电价等于从邻近的正离子配给该负离子各静电键强度的总和。也就是说负离子电价被正离子电价所平衡。静电键强为  $S$ ，等于正阳离子的电荷数  $Z$  除以正离子的配位数  $n$ ，即  $S = Z/n$ 。以 NaCl 为例， $\text{Cl}^-$  作面心立方紧密堆积， $\text{Na}^+$  填入全部八面体空隙中。表明每一个  $\text{Na}^+$  周围有 6 个  $\text{Cl}^-$  与之配位（配位数为 6），一个  $\text{Na}^+$  的电价为 1，平均地配给周围 6 个  $\text{Cl}^-$  的电价为  $1/6$ ，即  $S = \frac{Z}{n} = \frac{1}{6}$ 。而每一个  $\text{Cl}^-$  周围同样有 6 个  $\text{Na}^+$  配位，6 个  $\text{Na}^+$  配给该  $\text{Cl}^-$  离子电价为  $\frac{1}{6} \times 6 = 1$ ，恰好平衡了  $\text{Cl}^-$  的负电价（-1），表明 NaCl 结构中所有  $\text{Cl}^-$  电价被  $\text{Na}^+$  电价所平衡，使之处于稳定状态。

(3) 第三规则 在配位结构中，配位多面体共用棱，特别是共用面的存在会降低这个结构的稳定性。对于高电价和低配位的正离子，这种效应特别明显。

配位多面体共棱或共面时，与共角顶相比较，其中心正离子之间的距离缩短，斥力增加，稳定性降低。以四面体和八面体配位为例。设  $R_1, R_2, R_3$  分别为共顶、共棱和共面时，中心正离子之间距离， $f_1, f_2, f_3$  分别为共顶、共棱和共面时两个正离子之间的斥力。四面体： $R_1 : R_2 : R_3 = 1 : 0.58 : 0.33$ ，八面体： $R_1 : R_2 : R_3 = 1 : 0.71 : 0.58$ ，则  $f_1 < f_2 < f_3$ ，稳定性：共顶 > 共棱 > 共面，如图 2-44 所示。

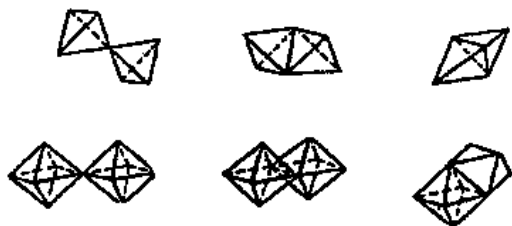


图 2-44 四面体和八面体的共顶、共棱和共面的联结

(4) 第四规则 在晶体中有一种以上的正离子，那么高电价正离子的低配位数多面体之间存在尽可能彼此互不结合的趋势。以硅酸盐矿物镁橄榄石  $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$  为例，氧作六方紧密堆积，硅和镁则分别填充在其四面体和八面体空隙之中，形成  $[\text{SiO}_4]$  四面体和  $[\text{MgO}_6]$  八面体。 $[\text{SiO}_4]$  四面体彼此不相联（距离较近），而  $[\text{SiO}_4]$  四面体与  $[\text{MgO}_6]$  八面体共棱（距离较远）。在其他类型的硅酸矿物中， $[\text{SiO}_4]$  四面体也只能共顶，而它们却能与  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  等其他正离子的配位多面体共棱。

(5) 第五规则 在晶体中，本质上不同组成的结构单元的数目，趋向最少。这个规则表明，晶体中一切化学上相同的离子，应具有相同的排列关系，如镁橄榄石中每一个  $\text{Si}^{4+}$  都属于  $[\text{SiO}_4]$  四面体中，而每一个  $\text{Mg}^{2+}$  都是八面体配位。根据电静价规则，可允许离子有多种排列方式，但对于一定物化条件下形成的一种晶体，往往只能允许一种排列，这种排列将贯穿整个晶体。

## 二、典型金属的晶体结构

大多数典型金属都具有高对称性的简单晶体结构。最常见的金属晶体结构有 3 种，它们

是面心立方结构、体心立方结构和密排六方结构。下面讨论这 3 种结构。

### 1. 原子紧密堆积方式

面心立方结构：属于面心立方紧密堆积，以 ABCABCABC… 的堆积方式，从结构中可分析出面心立方晶胞，如图 2-45 所示。具有这种结构的金属有：Al、 $\gamma$ -Fe、Ni、Cu、Rh、Pt、Ag 和 Au。

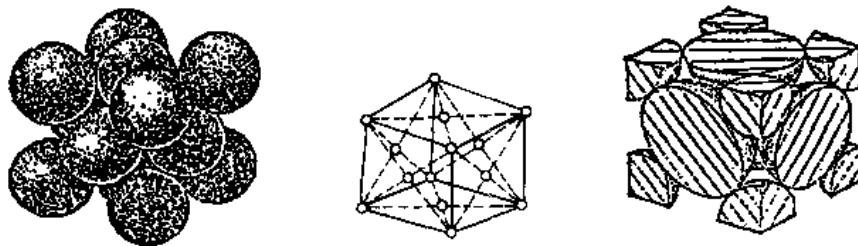


图 2-45 面心立方结构

密排六方结构：属于六方紧密堆积，以 ABABAB… 的堆积方式，从结构中可分析出六方晶胞，如图 2-46 所示。具有这种结构的金属有：Be、Mg、Zn、Cd、 $\alpha$ -Ti 和  $\alpha$ -Co。

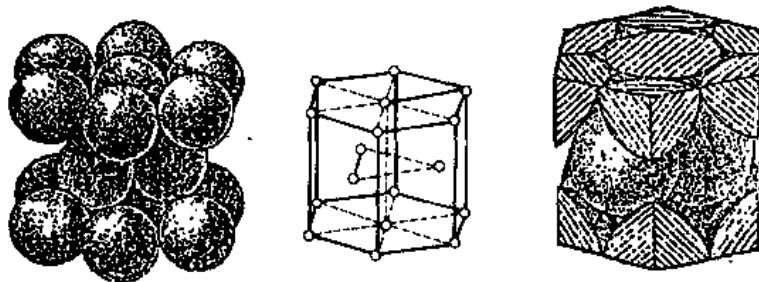


图 2-46 密排六方结构

体心立方结构：属于体心立方紧密堆积，原子是以体心立方空间点阵的形式排列，可分析出体心立方晶胞，如图 2-47 所示。具有这种结构的金属有：V、 $\alpha$ -Fe、Nb、Mo、Cr 和 W。

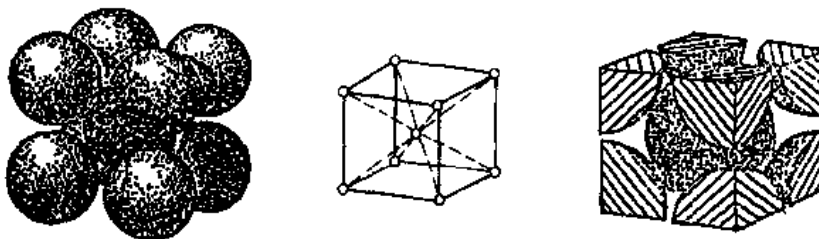


图 2-47 体心立方结构

### 2. 原子的配位数与空隙（间隙）

(1) 配位数 面心立方结构：在结构中每一个球接触到同种球的个数为 12，所以原子配位数为 12；密排六方结构：原子配位数为 12；体心立方结构：在结构中每一个球接触到同种球的个数为 8，所以原子的配位数为 8。

(2) 空隙（间隙） 面心立方结构：形成  $n$  个八面体空隙和  $2n$  个四面体空隙。设金属半径为  $r_a$ ，空隙中所能容纳的最大半径  $r_b$ （空隙半径），根据几何学关系，可求出四面体空

隙和八面体空隙的  $r_b/r_a$  分别为 0.225 和 0.414；密排六方结构：形成  $2n$  个四面体空隙和  $n$  个八面体空隙， $r_b/r_a$  分别为 0.225 和 0.414；体心立方结构：形成的八面体空隙比四面体空隙小，且二者的形状都不对称，其棱边长度不全相等。四面体空隙和八面体空隙的  $r_b/r_a$  分别为 0.29 和 0.15。

### 3. 点阵常数与原子半径之间的关系

晶胞的 3 个棱边长度 ( $a, b, c$ ) 称为点阵常数或晶格常数。如果把原子看成刚性球，并设其半径为  $r$ ，根据简单的几何知识求出  $a, b, c$  与  $r$  之间的关系。

面心立方结构 ( $a = b = c$ ),  $a^2 + a^2 = (2r + 2r)^2, a = 2\sqrt{2}r$ 。

密排六方结构 ( $a = b \neq c$ ),  $a = 2r$ 。

体心立方结构 ( $a = b = c$ ),  $2a^2 + a^2 = (2r + 2r)^2, a = \frac{4\sqrt{3}}{3}r$ 。

点阵常数的单位为 nm,  $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ 。一些常见金属的点阵常数列于表 2-4。

表 2-4 一些常见金属的点阵常数

金属	点阵类型	点阵常数/nm	金属	点阵类型	点阵常数/nm
Al	面心立方	0.404 66	$\alpha$ -Fe	体心立方	0.286 64
$\gamma$ -Fe	面心立方	0.364 68	Nb	体心立方	0.330 07
Ni	面心立方	0.352 36	Mo	体心立方	0.314 68
Cu	面心立方	0.361 47	W	体心立方	0.316 50
Rh	面心立方	0.380 44	Be	密排六方	$a = 0.228 56 \quad c = 0.358 32 \quad c/a = 1.567 7$
Pt	面心立方	0.392 39	Mg	密排六方	$a = 0.320 94 \quad c = 0.521 05 \quad c/a = 1.623 5$
Ag	面心立方	0.408 57	Zn	密排六方	$a = 0.266 49 \quad c = 0.494 68 \quad c/a = 1.856 3$
Au	面心立方	0.407 88	Cd	密排六方	$a = 0.297 88 \quad c = 0.561 67 \quad c/a = 1.885 8$
V	体心立方	0.307 82	$\alpha$ -Ti	密排六方	$a = 0.294 44 \quad c = 0.467 37 \quad c/a = 1.587 3$
Cr	体心立方	0.288 46	$\alpha$ -Co	密排六方	$a = 0.250 2 \quad c = 0.406 1 \quad c/a = 1.623$

### 4. 一个晶胞占有原子的数目

从图 2-45 和图 2-47 可知，立方晶胞中角顶的原子为 8 个晶胞所共有，晶胞面上的原子为两个晶胞所共有，晶胞体积内的原子才单独为一个晶胞所有。由图 2-46 可知，每个密排六方晶胞中角顶原子为 6 个晶胞共有，每个底面中心原子为 2 个晶胞共有，晶胞内的 3 个原子为晶胞独有。3 种结构中每个晶胞占有原子的数目  $n$  分别如下。

面心立方结构： $n = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$  (原子坐标： $000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ )

密排六方结构： $n = 12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3 = 6$  (原子坐标： $000, \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}$ )

体心立方结构： $n = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$  (原子坐标： $000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ )

### 5. 堆积系数 ( $K$ )

$$K = \frac{V}{V_0} \quad (2-8)$$

式中： $V$  为一个晶胞中原子所占的体积， $V = \frac{4}{3} \pi r^3 n$  ( $n$  为一个晶胞占有原子的数目， $r$  为原子的半径)； $V_0$  为一个晶胞的体积 (面心立方结构和体心立方结构， $V_0 = a^3$ )。

按式 (2-8) 计算得到面心立方结构和密排六方结构的堆积系数皆为 0.74, 体心立方结构为 0.68.

式 (2-8) 也适用于离子晶体,  $V = \frac{4}{3}\pi r_+^3 n_+ + \frac{4}{3}\pi r_-^3 n_-$  ( $r_+$ 、 $r_-$  分别为正负离子的半径,  $n_+$ 、 $n_-$  为一个晶胞占有正负离子的数目).

### 三、常见无机化合物晶体结构

晶体的组成和结构决定了晶体的性质, 而晶体的结构与组成又存在着密切的内在关系. 讨论晶体的对称性, 为研究晶体的结构提供了条件. 晶体结构中质点的几何关系和质点间相互作用还存在着一些决定晶体结构的基本原理, 因此讨论无机化合物晶体结构的主要内容是晶体的对称性、晶族晶系、离子紧密堆积原理、离子的配位数、晶体的键型、一个晶胞所占有的正负离子的数目、质点所处的空间坐标、空间格子类型以及同型结构的化合物等. 下面将分别讨论 NaCl 型、CsCl 型、ZnS 型、CaF<sub>2</sub> 型、TiO<sub>2</sub> 型以及萤石型结构.

#### 1. NaCl 型结构

点群:  $3L^4 4L^3 6L^2 9PC$ , 由于高次轴多于一个, 有 3 个  $L^4$ , 属于高级晶族, 立方晶系.  $a_0 = 0.563 \text{ nm}$ . 属于面心立方格子 (图 2-48). 质点的空间坐标:  $\text{Cl}^-$ :  $000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ;  $\text{Na}^+$ :  $00\frac{1}{2}, \frac{1}{2}00, 0\frac{1}{2}0, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ . 在 NaCl 型晶体结构中, 半径大的  $\text{Cl}^-$  作面心立方紧密堆积, 形成  $n$  个八面体空隙和  $2n$  个四面体空隙,  $\text{Na}^+$  填入全部的八面体空隙中.

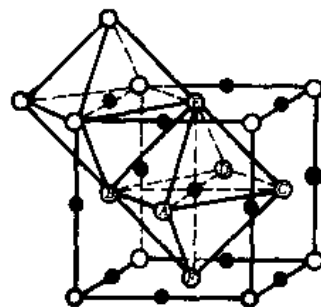


图 2-48 NaCl 晶胞

○Na<sup>+</sup> ●Cl<sup>-</sup>

$$r_+ = 0.102 \text{ nm}, r_- = 0.181 \text{ nm}, \frac{r_+}{r_-} = \frac{0.102}{0.181} = 0.56,$$

在 0.414~0.732 的范围, 可确定  $\text{Na}^+$  配位数为 6, 根据化学式  $\text{Na}^+$  与  $\text{Cl}^-$  的个数比为 1:1, 所以  $\text{Cl}^-$  的配位数也为 6. NaCl 属于离子键化合物, 晶体是配位型的离子晶体. 一个晶胞含有正负离子的数目,  $\text{Cl}^-$  数目:  $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ ,  $\text{Na}^+$  数目:  $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$ , 即一个晶胞含有 4 个 NaCl ( $Z=4$ ). 同型结构的化合物有 MgO、CaO、SrO、BaO、MnO、CoO、NiO 等.

#### 2. CsCl 型结构

点群:  $3L^4 4L^3 6L^2 9PC$ , 高级晶族, 立方晶系,  $a_0 = 0.411 \text{ nm}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , 属于立方原始格子 (图 2-49). 质点的空间坐标:  $\text{Cl}^-$ :  $000$ ;  $\text{Cs}^+$ :  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ .

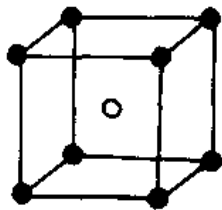


图 2-49 CsCl 晶胞

●Cs<sup>+</sup> ○Cl<sup>-</sup>

$\text{Cl}^-$  作立方紧密堆积,  $\text{Cs}^+$  填入全部的立方体空隙中. 由于  $\frac{r_+}{r_-} = \frac{0.174 \text{ nm}}{0.181 \text{ nm}} = 0.96$ , 在 0.732~1 的范围, 所以  $\text{Cs}^+$  的配位数为 8,  $\text{Cl}^-$  的配位数为 8. CsCl 属于离子化合物, 其晶体属于配位型的离子晶体.  $\text{Cl}^-$  数目 =  $8 \times \frac{1}{8} = 1$ ,  $\text{Cs}^+$  数目 = 1,  $Z=1$ . 同型结构的化合物有 CsBr、CsI、TlCl、NH<sub>4</sub>Cl 等.

### 3. $\beta$ -ZnS (闪锌矿) 和 $\alpha$ -ZnS 型结构

点群:  $3L^4 4L^3 6P$ , 高级晶族, 立方晶系,  $a_0 = 0.357 \text{ nm}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , 属于面心立方格子 (图 2-50). 质点的空间坐标:  $S^{2-}$ :  $000, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}0\frac{1}{2}\frac{1}{2}, \frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ .  $Zn^{2+}$ :  $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$ . 在  $\beta$ -ZnS 结构中, 以  $S^{2-}$  作面心立方紧密堆积, 形成  $n$  个八面体空隙和  $2n$  个四面体空隙,  $Zn^{2+}$  填入  $1/2$  的四面体空隙中, 结构中剩余  $1/2$  的四面体空隙和全部八面体空隙未被正离子占据 (空着).  $S^{2-}$  位于立方晶胞的角顶和面心上, 而  $Zn^{2+}$  交错地处于  $1/8$  立方体中心.  $r_+/r_-$  在  $0.414 \sim 0.732$  之间, 道理上  $Zn^{2+}$  的配位数应该为 6, 但实际上  $Zn^{2+}$  的配位数为 4. 配位数不取决于半径比的关系. 这是由于离子极化结果, 使正负离子之间距离缩短, 配位数降低. 根据化学式  $S^{2-}$  的配位数也是 4. 由于极化结果, 使得结构的共价键程度增加, 所以该结构属于配位型的极性晶体. 一个晶胞占有正负离子的数目:  $S^{2-}$  的数目  $= 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ ,  $Zn^{2+}$  的数目  $= 4 \times 1 = 4$ , 所以  $Z = 4$ . 同型结构的化合物有  $\beta$ -SiC、GaAs、AlP、InSb、BeS、CdS、HgS、硒化物和碲化物.  $\alpha$ -ZnS (纤锌矿) 型, 纤锌矿属于中级晶族, 六方晶系, 图 2-51 所示, 结构中  $S^{2-}$  作六方紧密堆积, 而  $Zn^{2+}$  填入  $1/2$  的四面体空隙中, 所以正负离子的配位数均为 4. 同类型结构的化合物有 BeO、ZnO 和 AlN 等.

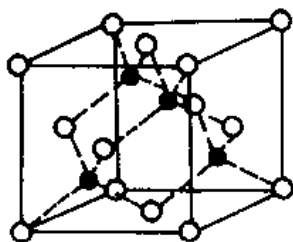


图 2-50  $\beta$ -ZnS 的结构

●Zn ○S

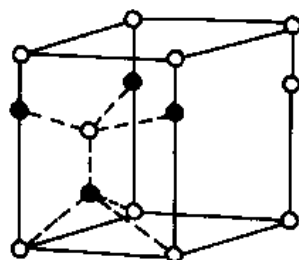
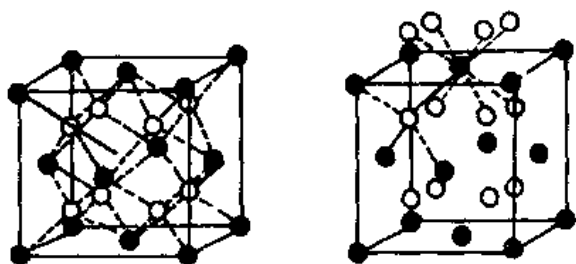


图 2-51 纤锌矿晶体结构

○S ●Zn

### 4. $CaF_2$ (萤石) 型结构

点群:  $3L^4 4L^3 6L^2 9PC$ , 高级晶族, 立方晶系,  $a_0 = 0.355 \text{ nm}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , 属于面心立方格子 (图 2-52). 质点的空间坐标:  $Ca^{2+}$ :  $000, \frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}; \frac{1}{2}0\frac{1}{2}, 0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ .  $F^-$ :  $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}, \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}, \frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$ . 上面讨论的几个结构, 都是以负离子作紧密堆积, 而正离子填入堆积形成的空隙中, 而在  $CaF_2$  结构中则相反, 它是以  $Ca^{2+}$  作面心立方紧密堆积,  $F^-$  填入全部四面体空隙中, 全部的八面体空隙未被占据 (空着).  $\frac{r_+}{r_-} = \frac{0.112}{0.131} = 0.85$ , 在  $0.732 \sim 1.000$  的范围, 所以  $Ca^{2+}$  的配位数为 8, 根据化学式  $CaF_2$ ,  $F^-$  的配位数为 4.  $CaF_2$  属于离子键化合物, 其晶体属于配位型的离子晶体. 一个晶胞占有正负离子的数目:  $Ca^{2+}$  的数目  $= 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ ,  $F^-$  的数目  $= 8$ , 所以  $Z = 4$  (4 个  $CaF_2$ ). 同型结构的化合物有  $BaF_2$ 、 $PbF_2$ 、 $SnF_2$ 、 $CeO_2$ 、 $ThO_2$ 、 $UO_2$  和低温型  $ZrO_2$  等.

图 2-52  $\text{CaF}_2$  结构

●Ca ○F

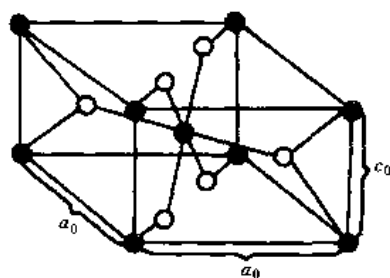


图 2-53 金红石晶体结构

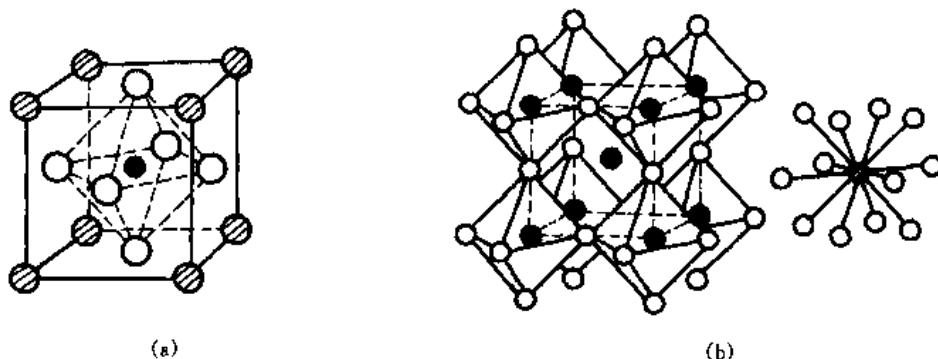
●Ti ○O

5.  $\text{TiO}_2$  (金红石) 型结构

点群:  $L^44L^25PC$ , 中级晶族, 四方晶系,  $a_0 = 0.459 \text{ nm}$ ,  $c_0 = 0.296 \text{ nm}$ .  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , 属于四方原始格子 (图 2-53). 质点的空间坐标:  $\text{Ti}^{4+}$ :  $000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ;  $\text{O}^{2-}$ :  $uu0, (1-u)(1-u)0, (\frac{1}{2}+u)(\frac{1}{2}-u)\frac{1}{2}, (\frac{1}{2}-u)(\frac{1}{2}+u)\frac{1}{2}$ , 其中  $u = 0.31$ . 结构中以  $\text{O}^{2-}$  作紧密堆积,  $\text{Ti}^{4+}$  填入  $\frac{1}{2}$  的八面体空隙中.  $\frac{r_+}{r_-} = \frac{0.061 \text{ nm}}{0.140 \text{ nm}} = 0.44$ , 在  $0.414 \sim 0.732$  的范围, 所以  $\text{Ti}^{4+}$  的配位数为 6, 根据化学式  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{O}^{2-}$  的配位数为 3 (三角形多面体).  $\text{TiO}_2$  属于离子键化合物, 晶体属于配位型的离子晶体. 一个晶胞占有正负离子的数目:  $\text{Ti}^{4+}$  的数目  $= 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ ,  $\text{O}^{2-}$  的数目  $= 4 \times \frac{1}{2} + 2 = 4$ , 所以  $Z = 2$  (2 个  $\text{TiO}_2$ ). 同型结构的化合物有  $\text{GeO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{PbO}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{MoO}_2$ 、 $\text{NbO}_2$ 、 $\text{WO}_2$ 、 $\text{CoO}_2$ 、 $\text{MnF}_2$  和  $\text{MgF}_2$  等.

6.  $\text{CaTiO}_3$  (钙钛矿) 型结构

点群:  $3L^44L^36L^29PC$ , 高温时为高级晶族, 立方晶系,  $a_0 = 0.385 \text{ nm}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  (图 2-54). 600  $^\circ\text{C}$  以下时为低级晶族, 正交晶系,  $a_0 = 0.537 \text{ nm}$ ,  $b_0 = 0.764 \text{ nm}$ ,  $c_0 = 0.544 \text{ nm}$ . 质点的空间坐标:  $\text{Ca}^{2+}$ :  $000$ ;  $\text{Ti}^{4+}$ :  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ ;  $\text{O}^{2-}$ :  $\frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ . 以  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{O}^{2-}$  作面心立方紧密堆积, 形成  $4n$  个八面体空隙和  $8n$  个四面体空隙,  $\text{Ti}^{4+}$  填入  $\frac{1}{4}$  的八面体空隙中, 剩余  $\frac{3}{4}$  的八面体空隙和全部四面体空隙是空着 (未被正离子占据).

图 2-54  $\text{CaTiO}_3$  晶体结构(a)  $\text{CaTiO}_3$  的晶胞 (b) 结构中配位多面体的联接和  $\text{Ca}^{2+}$  的配位数

⊗Ca ●Ti ○O



$\text{Ti}^{4+}$ :  $\frac{r_+}{r_-} = \frac{0.061 \text{ nm}}{0.140 \text{ nm}} = 0.436$ , 在  $0.414 \sim 0.732$  的范围, 所以  $\text{Ti}^{4+}$  的配位数为 6.  $\text{Ca}^{2+}$ :  $\frac{r_+}{r_-} = \frac{0.134}{0.140} = 0.96$ , 在  $0.732 \sim 1.000$  的范围. 所以  $\text{Ca}^{2+}$  的配位数为 12.  $\text{O}^{2-}$ : 根据化学式  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{O}^{2-}$  的配位数为 6. 一个晶胞占有正负离子的数目:  $\text{Ca}^{2+}$  的数目  $= 8 \times \frac{1}{8} = 1$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  的数目  $= 1$ ,  $\text{O}^{2-}$  的数目  $= 6 \times \frac{1}{2} = 3$ , 所以  $Z = 1$  (1 个  $\text{CaTiO}_3$ ).

结构中离子间的关系如下.

设  $\text{Ca}^{2+}$  的半径为  $r_A$ ,  $\text{Ti}^{4+}$  的半径为  $r_B$ ,  $\text{O}^{2-}$  的半径为  $r_0$ . 由于

$$(2r_A + 2r_0)^2 = 2a_0^2$$

故

$$a_0 = \frac{2}{\sqrt{2}}(r_A + r_0)$$

又因

$$a_0 = 2r_B + 2r_0$$

所以

$$r_A + r_0 = \sqrt{2}(r_B + r_0)$$

但是实际晶体的测定发现, A、B 离子的半径有一定范围的变动, 可用下式表示:

$$r_A + r_0 = t\sqrt{2}(r_B + r_0)$$

式中:  $t$  为容差因子,  $t = 0.77 \sim 1.10$ .

具有钙钛矿型结构的化合物列于表 2-5 中.

表 2-5 钙钛矿型结构的晶体

氧化物 (1+5)	氧化物 (2+4)			氧化物 (3+3)	氟化物 (1+2)
$\text{NaNbO}_3$	$\text{CaTiO}_3$	$\text{SrZrO}_3$	$\text{CaCeO}_3$	$\text{YAlO}_3$	$\text{KMgF}_3$
$\text{KNbO}_3$	$\text{SrTiO}_3$	$\text{BaZrO}_3$	$\text{BaCeO}_3$	$\text{LaAlO}_3$	$\text{KNiF}_3$
$\text{NaWO}_3$	$\text{BaTiO}_3$	$\text{PbZrO}_3$	$\text{PbCeO}_3$	$\text{LaCrO}_3$	$\text{KZnF}_3$
	$\text{PbTiO}_3$	$\text{CaSnO}_3$	$\text{BaPrO}_3$	$\text{LaMnO}_3$	
	$\text{CaZrO}_3$	$\text{BaSnO}_3$	$\text{BaHfO}_3$	$\text{LaFeO}_3$	

### 7. $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (尖晶石) 型结构

点群:  $3L^43L^36L^29PC$ , 高级晶族, 立方晶系,  $a_0 = 0.808 \text{ nm}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  [图 2-55 (a)]. 以  $\text{O}^{2-}$  作立方紧密堆积, 形成  $4n$  个八面体空隙和  $8n$  个四面体空隙,  $\text{Mg}^{2+}$  填入  $1/8$  的四面体空隙中, 而  $\text{Al}^{3+}$  填入  $1/2$  的八面体空隙中, 图 2-55 (b) 是结构中多面体连接方式, 其中八面体 (铝氧八面体) 之间是共棱相连, 八面体与四面体 (镁氧四面体) 之间是共顶连接, 这种连接方式可使  $\text{Al}^{3+}$  与  $\text{Al}^{3+}$  之间和  $\text{Al}^{3+}$  与  $\text{Mg}^{2+}$  之间的斥力最小, 结构处于稳定状态.  $\text{Mg}^{2+}$  的配位数为 4,  $\text{Al}^{3+}$  的配位数为 8,  $\text{O}^{2-}$  的配位数为 4. 一个晶胞占有正负离子的数目:  $\text{Mg}^{2+}$  的数目  $= 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$ ,  $\text{Al}^{3+}$  的数目  $= 16$ ,  $\text{O}^{2-}$  的数目  $= 32$ ,  $Z = 8$  (8 个  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). 同型结构的化合物: 在晶体结构中, 若二价正离子填入  $1/8$  的四面体空隙中, 三价正离子填入  $1/2$  八面体空隙中, 则这种尖晶石称为正型尖晶石 ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ); 若二价正离子填入八面体空隙中, 而三价正离子的一半填入四面体空隙中, 另一半填入八面体空

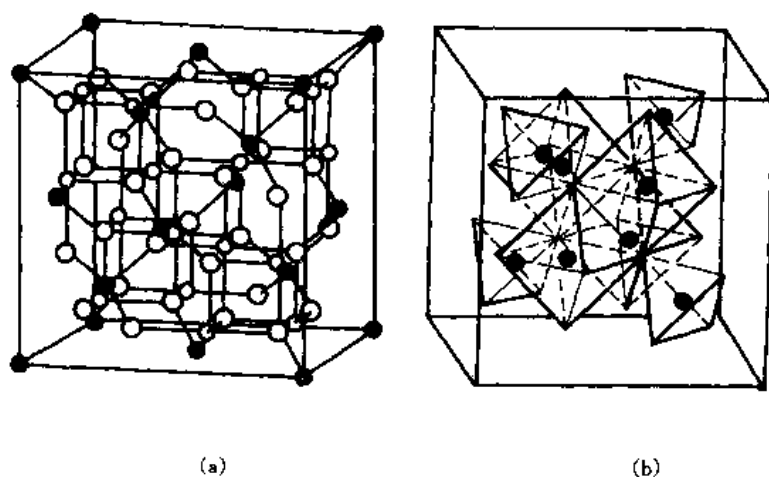


图 2-55 尖晶石型晶体结构

●A ○B ○O

隙中, 则这种尖晶石称反型尖晶石 ( $\text{MgFeO}_3$ )。正型和反型结构确定, 主要从晶体场理论来解释, 决定于 A、B 离子的八面体择位能的大小。若 A 离子的八面体择位能小于 B 离子的八面体择位能, 则生成正型尖晶石, 反之为反晶尖石。在尖晶石结构中, 一般 A 离子为二价, B 离子为三价, 也可以有 A 离子为四价, B 离子为二价, 主要应满足  $\text{AB}_2\text{O}_4$  通式中, A、B 离子的总价数为 8。尖晶石型结构的化合物有 100 多种, 现将一些主要的尖晶石型结构的晶体列于表 2-6。

表 2-6 尖晶石型结构的晶体

氟、氟化物	氧 化 物				硫 化 物
$\text{BeLi}_2\text{F}_4$	$\text{ZnCr}_2\text{O}_4$	$\text{CoCo}_2\text{O}_4$	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	$\text{TiMg}_2\text{O}_4$	$\text{MnCr}_2\text{S}_4$
$\text{MoNa}_2\text{F}_4$	$\text{CdCr}_2\text{O}_4$	$\text{CuCo}_2\text{O}_4$	$\text{MnAl}_2\text{O}_4$	$\text{VMg}_2\text{O}_4$	$\text{CoCr}_2\text{S}_4$
$\text{ZnK}_2(\text{CN})_4$	$\text{ZnMnO}_4$	$\text{FeNi}_2\text{O}_4$	$\text{FeAl}_2\text{O}_4$	$\text{MgV}_2\text{O}_4$	$\text{FeCr}_2\text{S}_4$
$\text{CdK}_2(\text{CN})_4$	$\text{MgFe}_2\text{O}_4$	$\text{GeNi}_2\text{O}_4$	$\text{MgGa}_2\text{O}_4$	$\text{ZnV}_2\text{O}_4$	$\text{FeNi}_2\text{S}_4$
$\text{MgK}_2(\text{CN})_4$	$\text{FeFe}_2\text{O}_4$	$\text{TiZn}_2\text{O}_4$	$\text{CaGa}_2\text{O}_4$	$\text{MgCr}_2\text{O}_4$	
	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	$\text{SnZn}_2\text{O}_4$	$\text{MgIn}_2\text{O}_4$	$\text{FeCr}_2\text{O}_4$	
	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$		$\text{FeIn}_2\text{O}_4$	$\text{NiCr}_2\text{O}_4$	

### 第三节 固溶体的晶体结构

将外来组元引入晶体结构, 占据主晶相质点位置一部分或间隙位置一部分, 仍保持一个晶相, 这种晶体称为固溶体 (即溶质溶解在溶剂中形成固溶体)。但是由于外来组元引入, 破坏了质点排列的有序性, 引起周期势场的畸变, 造成结构的不完整, 显然它是一种组成点缺陷。固溶体也称为固体溶液, 主晶相为溶剂, 外来组元为溶质。根据外来组元在主晶相中所处位置, 可分为置换固溶体和间隙固溶体。按外来组元在主晶相中的固溶度, 可分为连续型 (无限型) 固溶体和有限型固溶体。

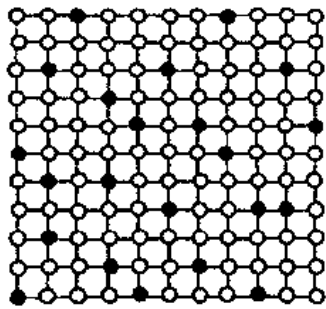
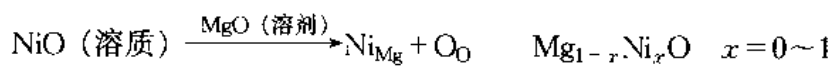


图 2-56 置换固溶体的结构示意图

### 一、置换固溶体

溶质取代了溶剂中原子或离子所形成的固溶体称之为置换固溶体。图 2-56 是置换固溶体结构示意图，图中白球代表溶剂原子，黑球代表溶质原子。由于溶质原子占据溶剂原子的位置，使得溶剂原子排列的有序性被破坏，造成结构不完整。若溶质与在溶剂中以任意比例固溶，这种固溶体称为连续型（无限型）固溶体。如  $\text{MgO-NiO}$ 、 $\text{MgO-FeO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$ 、 $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$ 、 $\text{Ni-Cu}$ 、 $\text{Fe-Cr}$ 、 $\text{Au-Ag}$  等都能形成连续固溶体，其缺陷方程式为



式中： $\text{NiO}$  和  $\text{Ni}$  代表溶质（写在方程左边）， $\text{MgO}$  和  $\text{Cu}$  代表溶剂（写在箭号上方）， $\text{Ni}_{\text{Mg}}$  和  $\text{Ni}_{\text{Cu}}$  分别代表  $\text{Ni}^{2+}$  占据  $\text{Mg}^{2+}$  的位置和  $\text{Ni}$  原子占据  $\text{Cu}$  原子的位置， $\text{O}_0$  代表  $\text{O}^{2-}$  占  $\text{O}^{2-}$  的位置。图 2-57 是连续置换固溶体中两组元原子置换示意图。

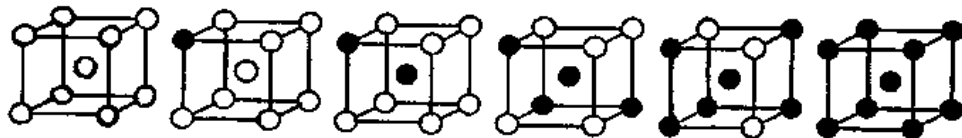
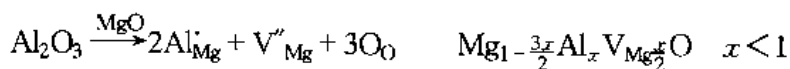


图 2-57 连续置换固溶体中两组元原子置换示意图

若溶质在溶剂中只有部分固溶，这种固溶体称为有限型固溶体。如  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO-CaO}$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$ 、 $\text{Fe-C}$ 、 $\text{Cu-Zn}$  等都能形成有限型固溶体，其缺陷方程为。



式中： $\text{Al}_{\text{Mg}}$  表示  $\text{Al}^{3+}$  占据  $\text{Mg}^{2+}$  的位置，并出现一个正电荷； $\text{V}_{\text{Mg}}''$  表示在  $\text{Mg}^{2+}$  的位置上出现一个空位，具有 2 个负电荷。

### 二、形成置换固溶体的影响因素

#### 1. 原子或离子尺寸的影响

在置换固溶体中，原子或离子大小对形成连续或有限置换固溶体有直接的影响。从晶体稳定的观点看，相互替代的原子或离子尺寸愈相近，则固溶体愈稳定，若以  $r_1$  和  $r_2$  分别代表半径大和半径小的溶剂（主晶相）或溶质（杂质）原子（或离子）的半径，经验证明有下列规律。

当  $\Delta r = \frac{r_1 - r_2}{r_1} < 15\%$  时，溶质与溶剂之间可以形成连续固溶体，这是形成连续固溶体的必要条件，而不是充分必要条件。当  $\Delta r = 15\% \sim 30\%$  时，溶质与溶剂之间只能形成有限型固溶体，当  $\Delta r > 30\%$  时，溶质与溶剂之间很难形成固溶体或不能形成固溶体，而容易形

成中间相或化合物。因此  $\Delta r$  愈大, 则溶解度愈小。

## 2. 晶体结构类型的影响

若溶质与溶剂晶体结构相同, 能形成连续固溶体, 这也是形成连续固溶体的必要条件, 而不是充分必要条件。只有两两结构相同和  $\Delta r < 15\%$  才是形成连续固溶体的充分必要条件。例如, NiO-MgO 和 Mn- $\gamma$ -Fe 都具有面心立方结构, 而且  $\Delta r < 15\%$ , 因此 NiO-MgO 和 Mn- $\gamma$ -Fe 可形成连续固溶体; MgO-CaO 和 Co- $\alpha$ -Fe 中两两结构不同, 只能形成有限型固溶体或不形成固溶体。

## 3. 电负性的影响

原子(离子)电负性对固溶体及化合物的生成有一定的影响。电负性相近有利于形成固溶体, 电负性相差越大, 溶质与溶剂之间溶解度越小, 当相差很大时将形成中间相或化合物。

## 4. 电子浓度因素

电子浓度是指合金相中各组元价电子总数与原子总数之比。实验结果表明, 锌、镓、锗、砷在一价铜中的最大固态溶解度(原子百分数)分别为 38%、20%、12% 和 7%; 而镉、铟、锡、锑在银中的最大固态溶解度分别为 42%、20%、12% 和 7%。这两组数据非常接近。可以从中看出高价元素在一价金属中的最大溶解度是随溶质元素原子价的增大而减小的。计算形成固溶体时的电子浓度就会发现, 这些合金达到最大溶解度时的电子浓度都近似地等于 1.4。这一数值被视为极限电子浓度。极限电子浓度的大小与溶剂晶体结构类型有关。一价面心立方金属, 其极限电子浓度为 1.36, 而具有体心立方结构的一价金属, 其极限电子浓度则为 1.48。在计算电子浓度时, 对于过渡族元素如何确定价电子数还是个有争议的问题。

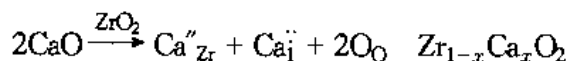
## 三、间隙固溶体

若溶质原子比较小, 它们能进入溶剂晶格的间隙位置内, 这样形成的固溶体称为间隙固溶体。其结构如图 2-58 所示。小黑球代表溶质原子, 白球代表溶剂原子。间隙固溶体的溶解度不仅与溶质原子的大小有关, 而且与溶剂晶体结构中所形成间隙的形状和大小也有关系。

常见的间隙固溶体有下列几种。

(1) 原子填隙 金属晶体中, 原子半径较小 H、C、B 元素容易进入晶格间隙中形成间隙固溶体。如碳在铁中形成的间隙固溶体。

(2) 阳离子填隙 当 CaO 加入  $ZrO_2$  中, 当 CaO 加入量小于 0.15 时, 在 180 °C 发生下列反应:



式中:  $Ca''_{Zr}$  代表  $Ca^{2+}$  占据  $Zr^{4+}$  的位置, “ $\cdot\cdot$ ” 代表带 2 个负电荷;  $Ca_i^{\cdot\cdot}$  代表填隙  $Ca^{2+}$ , “ $\cdot$ ” 代表带 2 个正电荷。

(3) 阴离子填隙 将  $YF_3$  加入到  $CaF_2$  中, 形成固溶体, 其缺陷反应式为

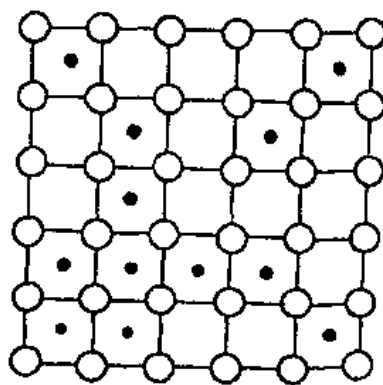
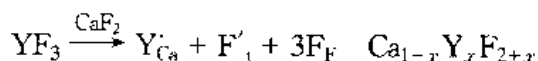


图 2-58 间隙固溶体结构示意图



式中： $\text{Y}_{\text{Ca}}$ 代表 $\text{Y}^{3+}$ 占据 $\text{Ca}^{2+}$ 的位置，“·”代表带1个正电荷； $\text{F}'_1$ 代表填隙 $\text{F}^-$ ，“'”代表带1个负电荷。

#### 四、有序固溶体及固溶体的微观不均匀性

在置换固溶体和间隙固溶体中，溶质原子的分布一般是无序的，即溶质呈统计分布。但在一定条件下，它们可能局部或全部成为有序排列。这时溶质原子与溶剂原子分别占据固定位置，而且每个晶胞中溶质原子数和溶剂原子数之比都是一定的。这样的固溶体叫做有序固溶体。这种有序结构叫做超点阵。

图 2-59 为固溶体中溶质原子的分布示意图。图 2-59 中，(a) 是溶质原子完全无序分布时的情况；(b) 是溶质原子偏聚时的情况；(c) 是部分有序或短程有序的情况；(d) 是完全有序或长程有序时的情况。溶质原子的分布主要取决于同类原子间的结合能和异类原子间的结合能的相对大小。如果 A 组元间的结合能与 B 组元及 A、B 组元间的结合能近似相等，则溶质原子倾向于呈无序分布。如果同类原子间结合能大于异类原子间结合能，则溶质原子易呈偏聚状态。当异类原子间结合能大于同类原子间结合能时，溶质原子就会呈部分有序排列。对于某些合金，当溶质原子浓度达到一定原子分数时呈完全有序排列。

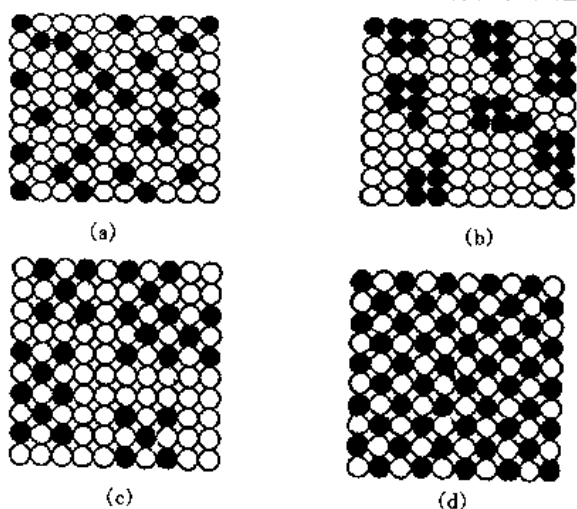


图 2-59 固溶体中溶质原子分布示意图

(a) 完全无序 (b) 偏聚  
(c) 部分有序 (d) 完全有序

有序固溶体在加热到某一温度以上时，将变为无序固溶体，重新冷却到该温度以下时，又会变为有序固溶体。冷却时发生的这种转变称为有序化。固溶体有序化时，许多性能会发生突变。

### 第四节 金属间化合物的晶体结构

金属间化合物通常包括主要受电负性控制的正常价化合物、以原子尺寸为主要控制因素的密排相和间隙化合物以及由电子浓度起主要控制作用的电子化合物。

大多数金属间化合物的价电子至少有一部分可以自由运动。这意味着大多数金属间化合物中原子间的结合方式是金属结合与其他典型结合（离子结合、共价结合和分子结合）相混合的一种方式，因此它们多具有金属性。由于金属间化合物中含有金属结合的成分，所以表示它们的组成的化学分子式并不符合化合物规律，如  $\text{CuZn}$ 、 $\text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\text{TiC}$  等。金属间化合物中各组元的原子占据一定的位置，呈有序排列。

### 一、正常价化合物

电负性差别较大的组元可能组成与离子化合物结构相同的金属间化合物。这种化合物中组元的原子数比较符合化合价规律，所以叫做正常价化合物，但它们的组元原子间的结合往往也含有金属结合的成分。

正常价化合物的分子式一般有  $AB$ 、 $A_2B$ （或  $AB_2$ ）两种类型，如  $MgSe$ 、 $MnTe$ 、 $Mg_2Si$ 、 $Cu_2S$  等。 $AB$  型具有与离子化合物  $NaCl$  或  $ZnS$  相同的晶体结构； $AB_2$  型则具有离子化合物  $CaF_2$  型的晶体结构，则  $A_2B$  型则为反  $CaF_2$  结构。可参考第二节中  $NaCl$ 、立方  $ZnS$  和  $CaF_2$  的结构。

正常价化合物通常具有较高的硬度和脆性。

### 二、电子化合物

通常电子浓度相同的金属间化合物具有相同的晶体结构。决定电子化合物晶体结构的主要因素是电子浓度，但尺寸因素及电化学因素对结构也有影响。例如电子浓度为  $21/14$  的电子化合物，当两组元的原子半径相近时，形成密排六方结构的倾向较大；而当原子半径相差较大时，形成体心立方结构的倾向较大。

通常电子浓度为  $21/14$  ( $3/2$ ) 的电子化合物可以具有体心立方结构或密排六方结构或复杂立方  $\beta$ -Mn 结构；电子浓度为  $21/13$  的电子化合物具有复杂立方  $\gamma$  黄铜结构；其晶胞中有 52 个原子（20 个铜原子和 32 个锌原子）。这种晶胞可以看成是由 27 个体心立方晶胞所组成的一个大立方晶胞，其中共有 54 个原子 [图 2-60 (a)]，然后将大立方晶胞的顶点及中心位置  $\times$  标记的原子取走，其余原子均略有位移即得到  $\gamma$  黄铜的结构 [图 2-60 (b)]；电子浓度为  $21/12$  ( $7/4$ ) 的电子化合物具有密排六方结构。

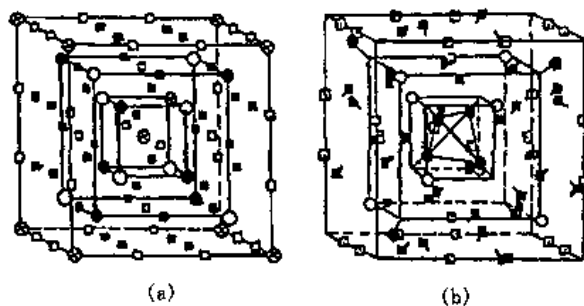


图 2-60  $\gamma$  黄铜结构

○Zn ■Cu

电子化合物中原子间结合的性质是金属结合，它们具有明显的金属特性。

### 三、受原子尺寸因素控制的金属间化合物

#### 1. 间隙相

如果组元 A、B 之间的电负性差较大，且  $\Delta r \geq 41\%$ ，就有可能形成这种金属间化合物。间隙相多由过渡族金属 A 和原子半径比较小的非金属元素 B 组成。在一个晶胞中，A、B 原子数之比为一定值，故间隙相可用分子式表示，它们是  $AB$ 、 $A_2B$ 、 $A_4B$ 、 $AB_2$ 。间隙相具有比较简单的晶体结构。金属原子占据结点位置，而非金属原子则存在于金属原子间隙中。例如间隙相 VC 为面心立方结构（纯金属钒具有体心立方结构），其中钒原子位于结点上，碳原子则位于面心立方结构的所有八面体间隙中，因而形成  $NaCl$  型晶体结构。

通常分子式为  $AB$  的间隙相可能具有面心立方、体心立方和简单六方结构；分子式为  $A_2B$  的间隙相具有密排六方结构；分子式为  $A_4B$  和  $A_2B$  的间隙相具有面心立方结构。间隙

相具有很高的硬度和熔点, 但很脆. 多数间隙相具有明显的金属性. 间隙相是合金钢中重要的强化相, 也是硬质合金中主要的组成相.

## 2. 间隙化合物

当 A、B 两组元的  $\Delta r > 30\%$  而  $< 41\%$  时, 有可能形成一类叫做间隙化合物的金属间化合物. 这种化合物大多是一些过渡族金属和碳原子所形成的碳化物, 多具有复杂的晶体结构. 由于碳原子也位于间隙中, 所以叫做间隙化合物. 这类金属间化合物的硬度也很高, 是钢中重要的强化相. 常见的有  $M_3C$ 、 $M_7C_3$ 、 $M_{23}C_6$  和  $M_6C$  几种, 其中 M 代表金属元素. 在这些间隙化合物中, 金属元素往往会被另一种金属元素的原子所置换而形成以间隙化合物为基的固溶体. 间隙化合物的实例有  $Fe_3C$ 、 $Mn_3C$ 、 $(Fe, Mn)_3C$ 、 $(Fe, Cr)_3C$ 、 $Cr_7C_3$ 、 $Cr_{23}C_6$ 、 $Fe_3W_3C$  等.

间隙化合物的晶体结构都很复杂. 例如属于立方晶系的  $Fe_3W_3C$  的晶胞中含有 48 个 Fe 原子、48 个 W 原子和 16 个 C 原子.  $Cr_{23}C_6$  也属于立方晶系, 它的晶胞中含有 92 个 Cr 原子和 24 个 C 原子.  $Fe_3C$  的晶胞中含有 12 个 Fe 原子和 4 个 C 原子.

## 3. 拓扑密堆相

对于纯金属晶体结构, 其原子以面心立方紧密堆积、体心立方紧密堆积和六方紧密堆积, 存在八面体空隙和四面体空隙. 最紧密堆积的配位数只能是 12, 致密度为 0.74.

对于结构中存在两种大小不同的原子, 当以四面体紧密堆积, 即形成存在四面体空隙的密排结构, 配位数可达 12、14、15、16, 这种结构称为拓扑密堆结构. 合金中由两种大小不同的原子所构成的具有高致密度和高配位数的晶体结构的中间相称为拓扑密堆相. 拓扑密堆相的形成与原子尺寸因素有关. 下面介绍 Laves 相、 $\sigma$  相和  $Cr_3Si$  相.

(1) 拉弗氏 (Laves) 相 拉弗氏相的化学式为  $AB_2$ , 其中 A 原子半径大, B 原子半径小,  $r_A/r_B = 1.255$ . 拉弗氏相的晶体结构有 3 种类型, 具有代表性的是  $MgCu_2$ 、 $MgZn_2$  和  $MgNi_2$ .  $MgCu_2$  具有面心立方点阵结构, 同型相有  $AgBe_2$ 、 $TiBe_2$ 、 $NaAu_2$ 、 $LaMg_2$ 、 $BiAu_2$  和  $KBi_2$  等.  $MgZn_2$  具有六方点阵结构, 同型相有  $CaMg_2$ 、 $ZrRe_2$ 、 $KNa_2$ 、 $TaFe_2$ 、 $NbMn_2$  和  $UNi_2$  等.  $MgNi_2$  具有六方点阵结构, 同型相有  $NbZn_2$ 、 $SeFe_2$ 、 $ThMg_2$ 、 $HfCr_2$ 、 $\beta-Co_2Ti$  和  $UPt_2$ .  $MgCu_2$  相结构的晶胞如图 2-61 所示,  $MgCu_2$  属复杂的面心立方结构. 该晶胞中共占有 24 个原子, Mg 原子坐标是:  $000$ ,  $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ ,  $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$ ,  $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$ ,  $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$ , 所以一个晶胞占有 Mg 的数目为  $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$ , Mg 原子构成金刚石的结构. 在晶胞的其余 4 个  $1/8$  小立方体内都有 4 个 Cu 原子, 形成一个小四面体, 围成的间隙为四面体空隙. 小四面体在结构中是共顶连接的. 因此一个晶胞占有 16 个 Cu 原子. Laves 相是镁合金中的重要强化相, 在其他合金系中也形成拉弗氏相. 由于其常以针状分布在固溶体基体上, 因此当其数量较多时会降低合金性能. 如  $MoFe_2$  是马氏体时效钢的强化相, 若其数量较多而且呈针状时会使钢变脆. 因此在高温合金和高合金钢中应尽量避免形成针状拉弗氏相.

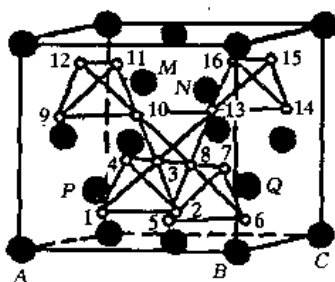


图 2-61  $MgCu_2$  的晶胞

● Mg 原子 ○ Cu 原子

四面体空隙. 小四面体在结构中是共顶连接的. 因此一个晶胞占有 16 个 Cu 原子. Laves 相是镁合金中的重要强化相, 在其他合金系中也形成拉弗氏相. 由于其常以针状分布在固溶体基体上, 因此当其数量较多时会降低合金性能. 如  $MoFe_2$  是马氏体时效钢的强化相, 若其数量较多而且呈针状时会使钢变脆. 因此在高温合金和高合金钢中应尽量避免形成针状拉弗氏相.

(2)  $\sigma$  相 在过渡族金属元素所组成的合金中通常存在  $\sigma$  相, 其化学式为  $AB$  或  $A_xB_y$ , 如  $FeCr$ 、 $FeMo$ 、 $FeV$ 、 $CrMo$ 、

WCrNi 和 MoCrNi 等。 $\sigma$  相的成分是在一定范围内变化, 是以化合物为基础的固溶体。

如图 2-62 所示,  $\sigma$  相具有复杂的四方结构, 其轴比  $c/a = 0.25$ 。每个晶胞中占有 30 个原子。

$\sigma$  相对合金性能是有害的。在不锈钢中出现  $\sigma$  相会引起晶间腐蚀和脆性。在耐热钢和高温合金中出现  $\sigma$  相会引起脆性。

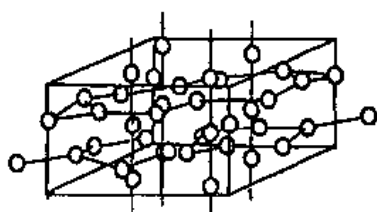


图 2-62  $\sigma$  相的晶体结构

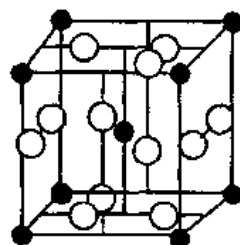


图 2-63  $\text{Cr}_3\text{Si}$  的晶胞

● Si 原子 ○ Cr 原子

(3)  $\text{Cr}_3\text{Si}$  型结构 Ti、V、Cr 族元素与 Mn、Co、Fe、Al、Si、Ni 形成合金中出现的  $\text{Cr}_3\text{Si}$  型相, 或者 Ti、V、Cr 族元素与 P 族元素形成合金中出现的  $\text{Cr}_3\text{Si}$  型相。  $\text{Cr}_3\text{Si}$  相是一种具有高配位数的密排结构, 如图 2-63 所示, Si 原子占据体心立方点阵的结点位置, 所以一个晶胞占有 Si 原子的数目为  $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ 。 Cr 原子位于每个  $\{100\}$  面上的两个四面体间隙处, 所以一个晶胞占有 Cr 原子的数目为  $2 \times 6 \times \frac{1}{2} = 6$ , 即一个晶胞占 2 个  $\text{Cr}_3\text{Si}$ 。 每一个 Cr 原子周围有 10 个邻近的 Cr 原子和 4 个 Si 原子, 每一个 Si 原子周围有 12 个邻近的 Cr 原子, 因此 Cr 的配位数为 14, 而 Si 的配位数为 12。  $\text{Cr}_3\text{Si}$  型化合物的原子半径比在 0.84~1.12 之间。

$\text{Cr}_3\text{Si}$  相具有超导性质。

#### 四、金属间化合物的用途

由于金属间化合物具有长程有序的超点阵结构, 保持很强的金属键结合, 使它们具有许多特殊的物理化学及力学性质, 例如, 独特的电学性质、磁学性质、光学性质、声学性质、电子发射性质、催化性质、化学稳定性、热稳定性和高温强度等。 因此, 可用作各种新型材料, 如, 高参数超导材料、强永磁材料、贮氢材料、形状记忆材料、热电子发射材料、耐高温耐腐蚀涂层、高温结构材料等。 具有较高强度高温的金属间化合物有  $\text{NiAl}$ 、 $\text{Ni}_3\text{Al}$ 、 $\text{FeAl}$ 、 $\text{Fe}_3\text{Al}$ 、 $\text{Ti}_3\text{Al}$ 、 $\text{TiAl}$  及  $\text{TiAl}_3$  等。 具有超导性质的金属间化合物有  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  等。 具有形状记忆效应的金属间化合物有  $\text{NiTi}$ 、 $\text{CuZn}$ 、 $\text{CuSi}$ 、 $\text{FeNi}$  及  $\text{AuCd}$  等。 具有高表面活性的金属间化合物有  $\text{LaNi}_5$ 、 $\text{FeTi}$ 、 $\text{R}_2\text{Mg}_{17}$ 、 $\text{R}_2\text{Ni}_2\text{Mg}_{15}$  (R 代表稀土元素) 等。 具有耐腐蚀性质的金属间化合物有  $\text{MoRu}_3$  和  $\text{W}_3\text{Ru}$ 。

### 第五节 硅酸盐结构

硅酸盐晶体主要的组成是硅和氧。硅和氧是在地壳中分布最广的两种元素, 占地壳中 75%, 其中硅占 25%, 而氧占 50% 以上。硅和氧在地壳中主要存在形式是硅酸盐和硅石。硅酸盐晶体主要结构类型有岛状结构、组群状结构、链状结构、层状结构以及架状结构, 不



管是哪种结构, 它们都具有下列结构特点.

- (1) 结构中  $\text{Si}^{4+}$  间没有直接的键, 而它们是通过  $\text{O}^{2-}$  连接起来的.
- (2) 结构是以硅氧四面体为结构的基础.
- (3) 每一个  $\text{O}^{2-}$  只能连接 2 个硅氧四面体.
- (4) 硅氧四面体间只能共顶连接, 而不能共棱和共面连接.

硅酸盐化学式的表示法:

(1) 用氧化物表示的方法 由于硅酸盐是由不同的氧化物组成的, 故它们的化学式可用氧化物表示, 其书写的顺序为: 碱金属氧化物  $\rightarrow$  二价的氧化物  $\rightarrow$  三价的氧化物  $\rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ . 如钾长石可写成  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ , 高岭石可写成  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

(2) 用无机络盐的形式表示 书写顺序为: 碱金属的离子  $\rightarrow$  二价的离子  $\rightarrow \text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+} \rightarrow \text{O}^{2-} \rightarrow \text{OH}^-$ . 钾长石可写成  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ , 高岭石可写成  $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ . 硅酸盐晶体的结构类型列于表 2-7 中.

表 2-7 硅酸盐晶体的结构类型

结构类型	形 状	络阴离子	$x(\text{Si}):x(\text{O})$	实 例	
岛 状 组群状	四面体	$[\text{SiO}_4]^{4-}$	1:4	镁橄榄石	$\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$
	双四面体	$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$	2:7	硅钙石	$\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$
	三节环	$[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$	1:3	蓝锥矿	$\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$
	四节环	$[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$	1:3	柱状星叶石	$\text{Na}_2\text{FeTi}[\text{Si}_4\text{O}_{12}]$
链 状	六节环	$[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$	1:3	绿宝石	$\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$
	单 链	$[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$	1:3	透辉石	$\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$
层 状 架 状	双 链	$[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$	4:11	透闪石	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$
	平面层	$[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$	4:10	滑 石	$\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$
	骨 架	$[\text{SiO}_2]$ $[(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_8]^{4-}$	1:2	石 英 钠长石	$\text{SiO}_2$ $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$

## 一、岛状结构

### 1. 结构特点

在结构中形成两种多面体,  $[\text{SiO}_4]$  四面体和  $[\text{MO}_6]$  八面体 ( $\text{M}$  代表金属离子),  $[\text{SiO}_4]$  四面体在结构中作周期性的重复排列.  $[\text{SiO}_4]$  四面体在结构中不直接连接, 而靠  $[\text{MO}_6]$  连接起来, 即  $[\text{SiO}_4]$  四面体被  $[\text{MO}_6]$  八面体隔离, 所以称为岛状结构, 在结构中可分析出  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  来, 这是岛状结构化学式的络阴离子. 同型结构的晶体有  $(\text{MgFe})_2[\text{SiO}_4]$  (橄榄石)、硅线石、红柱石、蓝晶石、莫来石等.

### 2. 镁橄榄石结构

(1) 镁橄榄石属于低级晶族斜方晶系,  $a_0 = 0.476 \text{ nm}$ ,  $b_0 = 1.021 \text{ nm}$ ,  $c_0 = 0.598 \text{ nm}$ ,  $Z = 4$ , 如图 2-64 所示.

(2) 化学式为  $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ , 化学式中有络阴离子为  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , 所以属于岛状结构, 结构中形成 2 种多面体, 即  $[\text{SiO}_4]$  四面体和  $[\text{MgO}_6]$  八面体,  $[\text{SiO}_4]$  四面体不直接连接, 而靠  $[\text{MgO}_6]$  八面体连接起来.

(3) 在结构中一个  $O^{2-}$  可以同时连接 2 个  $[SiO_4]$  四面体和 3 个  $[MgO_6]$  八面体, 符合鲍林静电价 (第二) 规则。

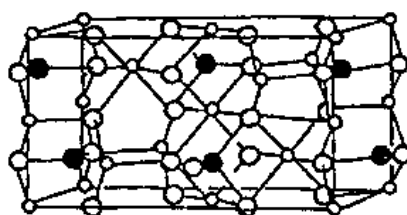


图 2-64 菱镁石结构

○Mg ○O ●Si

## 二、组群状结构

### 1. 结构特点

$[SiO_4]$  四面体是结构的基础,  $[SiO_4]$  四面体是以 2 个、3 个、4 个和 6 个通过公共氧连接而成的四面体群体, 这种群体可看成一个结构单元, 如图 2-65 所示。四面体群体中, 部分氧的电价被饱和, 这种氧称为桥氧, 也称为非活性氧; 部分电价未饱和的氧称非桥氧或称活性氧, 下面分别加以讨论。

(1) 双四面体单元 2 个  $[SiO_4]$  四面体通过公共氧连接而成的双四面体单元。在双四面体中有一个是桥氧 (非活性氧), 有 6 个是非桥氧 (活性氧), 这 6 个活性氧电价没有饱和, 必须要用其他金属离子来饱和这 6 个氧的负电价, 其结果是通过金属离子将双四面体连接成组群状结构。双四面体构成  $[Si_2O_7]^{6-}$  络阴离子, 如硅钙石  $Ca_3[Si_2O_7]$ 。

(2) 三节环单元 3 个  $[SiO_4]$  四面体通过公共氧连接而成的三节环单元, 在三节环结构中有 3 个非活性氧 (电价饱和), 有 6 个电价未饱和的活性氧, 这 6 个活性氧必须要与其他金属离子连接, 用以饱和氧的负电价, 这些金属离子将三节环连接成组群状结构, 在结构中金属离子和氧离子也构成多面体 (八面体或四面体)。三节环构成  $[Si_3O_9]^{6-}$  络阴离子。如兰锥石  $BaTi[Si_3O_9]$ 。

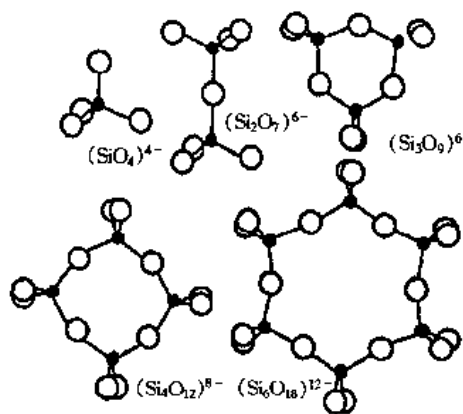


图 2-65 组群状中硅氧四面体群体的形状

(3) 四节环单元 4 个  $[SiO_4]$  四面体通过公共氧连接成四节环单元, 在这单元中有 4 个非活性氧和 8 个活性氧, 四节环构成了  $[Si_4O_{12}]^{8-}$  络阴离子, 如柱状星叶石,  $Na_2FeTi[Si_4O_{12}]$ 。

(4) 六节环单元 6 个  $[SiO_4]$  四面体通过公共氧连接成六节环单元, 在这单元中有 6 个非活性氧和 12 个活性氧。六节环构成了  $[Si_6O_{18}]^{12-}$  络阴离子, 如绿宝石  $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$ 。下面讨论绿宝石结构。

### 2. 绿宝石结构

绿宝石晶体结构属于中级晶族六方晶系。  $a_0 = 0.921 \text{ nm}$ ,  $c_0 = 0.917 \text{ nm}$ ,  $Z = 2$ 。图 2-66 是绿宝石结构在 (0001) 面上的投影图, 它是  $1/2$  晶胞的投影。绿宝石中的基本结构单元是由 6 个  $[SiO_4]$  四面体组成的六节环。每一个  $[SiO_4]$  四面体中有 2 个是桥氧 (非活性氧), 它们与硅氧四面体中的  $Si^{4+}$  处子同一高度, 这样六节环在图中有 8 个, 上面 4 个和下面 4 个在排列时错开  $30^\circ$ 。由于六节环中每一个  $[SiO_4]$  四面体还有 2 个是非桥氧 (电价未饱和), 即活性氧, 它们将被  $Al^{3+}$  和  $Be^{2+}$  的电价所饱和, 即  $Al^{3+}$  和  $Be^{2+}$  将六节环连接起来, 其中  $Al^{3+}$  的配位数为 6, 形成  $[AlO_6]$  八面体, 而  $Be^{2+}$  的配位数为 4, 形成  $[BeO_4]$  四面体。根据鲍林静电价规则, 六节环中活性氧还能连接一个  $[AlO_6]$  八面体和一个  $[BeO_4]$

四面体,使得氧的电价都得到饱和.在图中共有2个 $\text{Al}^{3+}$ 和3个 $\text{Be}^{2+}$ , $\text{Al}^{3+}$ 处于75高度,分别由3个处于85和3个处于65高度的 $\text{O}^{2-}$ 离子构成 $[\text{AlO}_6]$ 八面体. $\text{Be}^{2+}$ 也处于75高度分别由2个处于85和2个处于65高度的 $\text{O}^{2-}$ 构成 $[\text{BeO}_4]$ 四面体.在绿宝石结构中,在上下叠置的六节环内,形成了一个巨大的通道,一些大的阳离子,如 $\text{K}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 分子即可贮存其中.

堇青石 $\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$ 的结构和绿宝石相同,但六节环中有一个硅氧四面体中的 $\text{Si}^{4+}$ 被 $\text{Al}^{3+}$ 所取代,而绿宝石中的 $[\text{Be}_3\text{Al}_2]$ 则被堇青石中的 $[\text{Mg}_2\text{Al}_3]$ 所代替,这样,电价是平衡的.

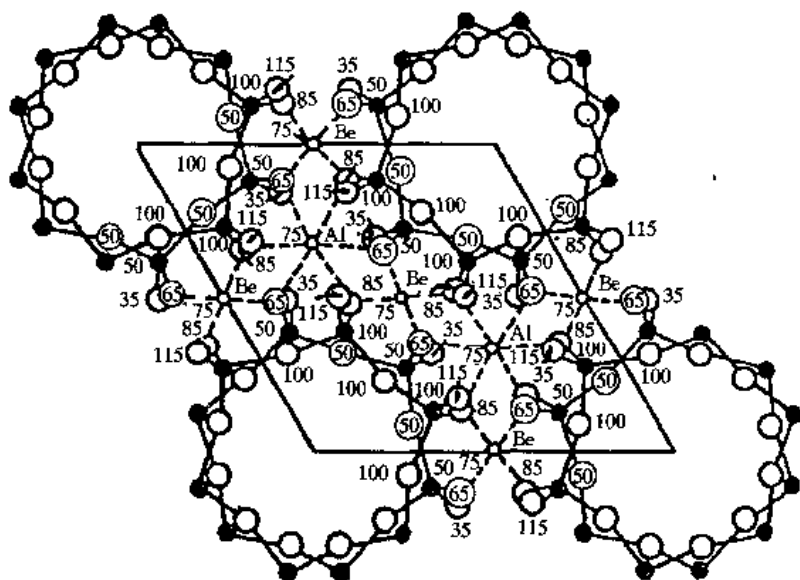


图 2-66 绿宝石的结构

### 三、链状结构

结构特点:硅氧四面体通过公共氧连接起来组成连续的链,这种链有2种形式.

#### 1. 单链

如图 2-67 所示,在单链中每个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体上有2个非活性氧和2个活性氧.从单链中可分析出 $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ 结构单元来, $[\text{Si}_2\text{O}_6]^{4-}$ 也是络阴离子,如透辉石 $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$ (图 2-68).

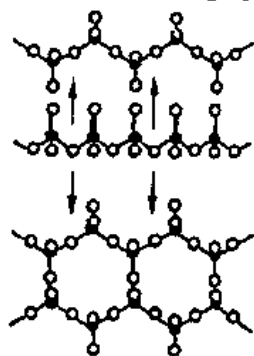


图 2-67 单链和双链结构

#### 2. 双链

2条相同的单链通过尚未公用的氧可以组成带状,即形成双链结构,其结构单元为 $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ ,向一维空间无限展开.在带状结构的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体中,一半有2个非活性氧,另一半有3个非活性氧,即一半有2个活性氧和一半有1个活性氧.具有这种结构的化合物有透闪石 $\text{Cs}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$ .

单链和双链中都剩余有电价未饱和的活性氧,这些氧未饱和的电价可被金属正离子的正电价所饱和,也就是单链和双链通过金属离子相连接起来,组成链状结构.最常见的金属离子有 $\text{Mg}^{2+}$ 、

$\text{Ca}^{2+}$ , 有时结构  $\text{Mg}^{2+}$  能被  $\text{Fe}^{2+}$  取代, 或者 ( $\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$ ) 被 ( $\text{Na}^+ + \text{Al}^{3+}$ )、( $\text{Na}^+ + \text{Fe}^{3+}$ ) 和 ( $\text{Li}^+ + \text{Al}^{3+}$ ) 等混合离子取代。

链内的 Si—O 型键比链之间的 M—O 键 (M 代表金属离子) 强得多 (M 的配位数一般为 6 和 8), 因此这些硅酸盐很容易沿链间结合较弱处劈裂成为柱体或纤维。

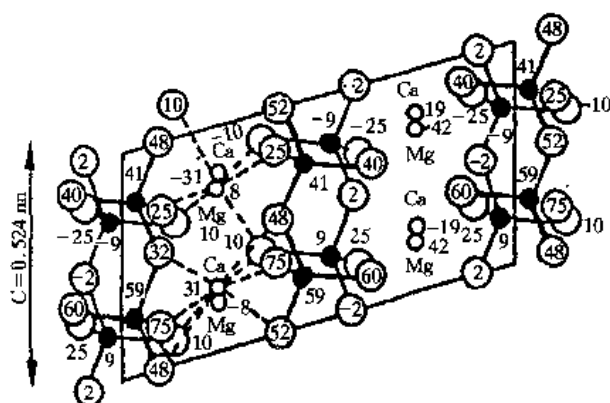


图 2-68 透辉石晶体结构

#### 四、层状结构

##### 1. 结构特点

(1) 层状结构就是具有一层一层的结构。每层结构无非由两种多面体层构成。其中一层为硅氧四面体层，另一层为八面体层。每层结构有两种形式，即复网层和单网层。

复网层结构 = 硅氧四面体层 (上部) + 八面体层 (中部) + 硅氧四面体层 (下部)

单网层结构 = 硅氧四面体层 (下部) + 八面体层 (上部)

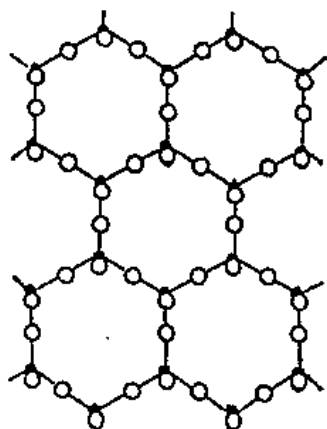


图 2-69 硅氧四面体层状结构

(2) 硅氧四面体层的结构 (图 2-69) 特点如下。

① 硅氧四面体通过 3 个公共氧连接成在二维平面内延伸的具有六节环的硅氧四面体层。

②  $\text{Si}^{4+}$  没有直接的键，由  $\text{O}^{2-}$  连接的，1 个氧只能连接 2 个硅氧四面体。

③ 在  $[\text{SiO}_4]$  四面体中，3 个氧是桥氧 (非活性氧)，1 个是非桥氧 (活性氧)，活性氧的电价未被饱和，必须与其他金属离子连接，用以饱和  $\text{O}^{2-}$  剩余的负电价，这样就构成复网层或单网层。

④ 从硅氧四面体层中可分析出  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$  结构单元来，这就是层状结构络阴离子。如  $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$  (滑石)、 $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$  (高岭石) 和  $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$  (白云母) 等。

等。

##### 2. 滑石 $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 的结构

滑石属于低级晶族单斜晶系， $a_0 = 0.526 \text{ nm}$ ， $b_0 = 0.910 \text{ nm}$ ， $c_0 = 1.881 \text{ nm}$ ， $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ， $\beta = 100^\circ$ 。从图 2-70 可以看出，在 (001) 面上具有六节环结构，从中可取出  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$  络阴离子，所以滑石属于层状结构。滑石属于复网层结构，上下层为硅氧四面体层，上层活性氧全向下，下层活性氧全向上，中间夹一镁氢氧层，即由 1 个  $\text{Mg}^{2+}$ 、4 个  $\text{O}^{2-}$  和 2 个  $\text{OH}^-$  组成的  $[\text{MgO}_4(\text{OH})_2]$  八面体层。每一个活性氧同时连接 1 个  $[\text{SiO}_4]$  四面体和 3 个  $[\text{MgO}_4(\text{OH})_2]$

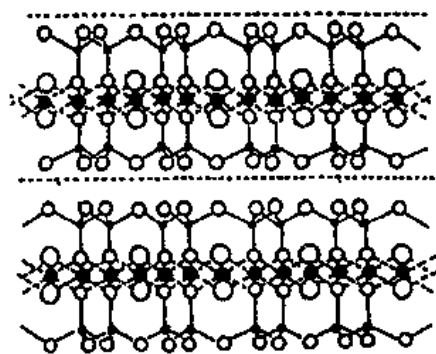


图 2-70 滑石晶体结构

○ OH ○ O ● Mg • Si

八面体，或者每一个活性氧同时与 3 个  $[\text{MgO}_4(\text{OH})_2]$  八面体和 1 个  $\text{H}^+$  连接，因此结构中每个  $\text{O}^{2-}$  的电价都是饱和的（根据鲍林第二规则）。由于每一层  $\text{O}^{2-}$  的电价是饱和的，所以层与层之间的结合力为范德华引力，范德华引力很弱，导致滑石在结合力弱的层间进行片状解理，并有滑腻感。

如果复网层中间由 2 个  $\text{Al}^{3+}$  代替 3 个  $\text{Mg}^{2+}$ ，那就是叶腊石  $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$  的结构。所以叶腊石和滑石的性质比较接近，也具有片状解理。滑石和叶腊石都含有  $\text{OH}^-$ ，在加热过程中会脱出结构水。滑石脱水后变成斜顽火辉石 ( $\alpha\text{-Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ )，叶腊石脱水后形成莫来石 ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )，它们都是陶瓷和玻璃的重要原料。滑石可用于生产绝缘性介电性良好的滑石瓷和堇青石瓷，叶腊石常用于硼硅质玻璃中引入  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的原料和建筑陶瓷重要原料。

### 3. 高岭石 $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 的结构

高岭石属于低级晶族三斜晶系， $a_0 = 0.514 \text{ nm}$ ， $b_0 = 0.893 \text{ nm}$ ， $c_0 = 0.737 \text{ nm}$ ， $\alpha = 91^\circ 36'$ ， $\beta = 104^\circ 48'$ ， $\gamma = 89^\circ 54'$ 。如图 2-71 所示，图 (a) 是在 (010) 面上的投影，图 (b) 是在 (100) 面上的投影。高岭石具有单网层的结构，下层是硅氧四面体层，四面体中的活性氧向上，从硅氧四面体层中可取出  $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$  结构单元来，所以高岭石属于层状结构；上层是八面体层，八面体由 1 个  $\text{Al}^{3+}$ 、2 个  $\text{O}^{2-}$  和 4 个  $\text{OH}^-$  构成，可写成  $[\text{AlO}_2(\text{OH})_4]$ 。每一个活性氧同时连接 1 个  $[\text{SiO}_4]$  四面体和 2 个  $[\text{AlO}_2(\text{OH})_4]$  八面体，或者 1 个  $\text{O}^{2-}$  同时连接 2 个  $[\text{AlO}_2(\text{OH})_4]$  八面体和 1 个  $\text{H}^+$ ，使得结构中氧的电价被饱和。层与层之间结合力（层间结合力）为氢键力，其结合力较弱，所以高岭石容易在结合力软弱的层间解理成片状的水晶体。但  $\text{OH}-\text{O}$  之间仍有一定的吸引力，所以单网层之间水分子不易进去，不会因水含量增加而膨胀。高岭土是陶瓷、水泥、涂料的主要原料。

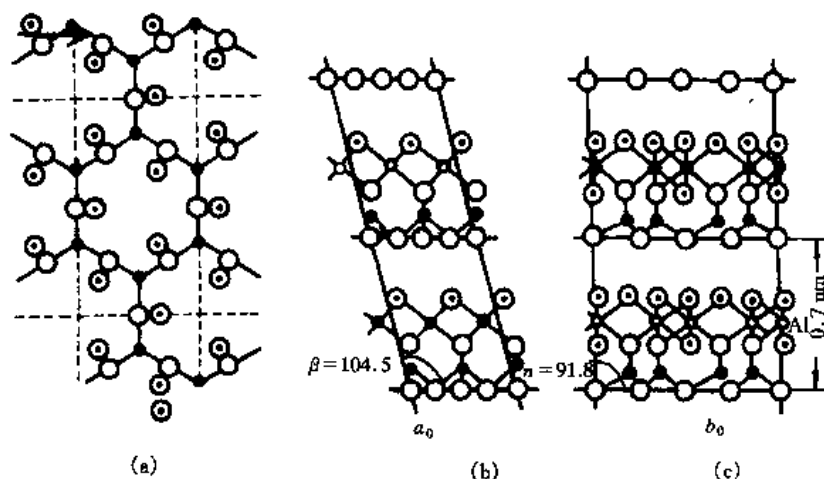


图 2-71 高岭石的结构

○ ○ (OH) ● Si

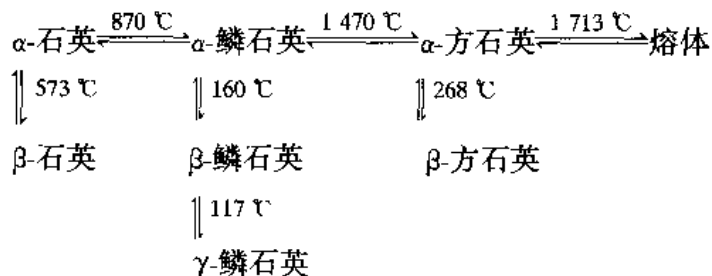
## 五、架状结构

架状结构是以硅氧四面体作为结构的基础。硅氧四面体是所有 4 个顶点均与相邻硅氧四面体的顶点相连，并向三维空间伸延的架状结构。若硅氧四面体中的  $\text{Si}^{4+}$  不被其他正离子取代，则结构中  $\text{O}^{2-}$  的电价都被饱和，这种结构的  $x(\text{Si})/x(\text{O}) = 1/2$  属于石英结构。若结构

中部分  $\text{Si}^{4+}$  被  $\text{Al}^{3+}$  取代, 使得  $\text{O}^{2-}$  的电价不被饱和, 有剩余的负电荷, 这时必须有其他正离子进入结构饱和剩余的负电荷。这些正离子一般是半径大、电荷较低的  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  等, 因此会形成除石英外的长石类、霞石类和沸石类。下面讨论石英和长石类的晶体结构。

### 1. 石英晶体结构

石英在不同温度下, 存在不同的变体, 有同系列的变体和不同系列的变体。它们之间转化为下列情况:



水平方向的转化属于不同系列的转化, 转化温度比较高。而垂直方向的转化属于同系列的转化, 转化温度比较低。为什么不同系列的转化温度较高而同系列之间的转化温度比较低呢? 这与各种变体结构特点有关。如图 2-72(a)(b)(c) 分别是  $\alpha$ -方石英、 $\alpha$ -鳞石英和  $\alpha$ -石英结构中 2 个硅氧四面体连接情况。 $\alpha$ -方石英结构中 2 个硅氧四面体之间存在一个对称中心的关系, 而  $\alpha$ -鳞石英结构中 2 个硅氧四面体之间存在 1 个对称面的关系, 如果要将  $\alpha$ -鳞石英转化成  $\alpha$ -方石英, 由于两者结构差别较大, 转化时必须将  $\alpha$ -鳞石英的结构拆散开重新组合成新的骨架, 这种转化比较难进行, 所以需要能量高, 也就是需要温度高。这种转化称为重建性的转化。 $\beta$ -方石英结构与  $\alpha$ -方石英结构相似, 只不过  $\alpha$ -方石英结构中  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  的键角为  $180^{\circ}$ , 而  $\beta$ -方石英中  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  键角小于  $180^{\circ}$ , 所以要使  $\beta$ -方石英转化成  $\alpha$ -方石英, 只需要将  $\text{Si}-\text{O}$  键发生一些扭转, 键与键之间的角度稍有变动就可以进行, 这种转化需要能量低, 容易进行, 所以所需要转化温度低。这种转化称之为位移性的转化。如图 2-73 所示。

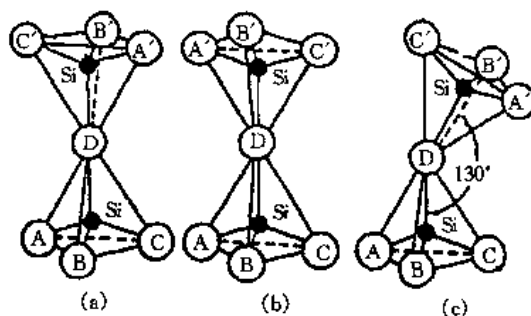


图 2-72 硅氧四面体连接形式

(a)  $\alpha$ -方石英 (b)  $\alpha$ -鳞石英 (c)  $\alpha$ -石英

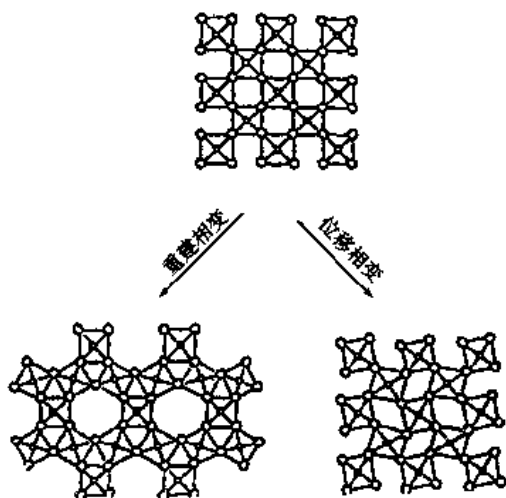


图 2-73 位移性和重建性转化示意图

### 2. 长石晶体结构

在架状结构的硅氧四面体中, 有部分  $\text{Si}^{4+}$  被  $\text{Al}^{3+}$  取代, 形成由硅氧四面体和铝氧四面体组成的架状结构。由于  $\text{Si}^{4+}$  被  $\text{Al}^{3+}$  取代, 使得结构中  $\text{O}^{2-}$  电价未被饱和, 必须与其他正离子 ( $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  等) 结合, 用以饱和  $\text{O}^{2-}$  的负电价。因此就形成了不同种类的长石, 如  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  (钾长石)、 $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  (钠长石)、

$\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$  (钙长石) 和  $\text{Ba}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$  (钡长石) 等, 不管哪种长石它们的  $\text{Si}^{4+}$  数目与  $\text{Al}^{3+}$  数目之和对  $\text{O}^{2-}$  数目之比都等于  $1/2$ , 这也就是架状结构的特点。

## 第六节 非晶态固体结构

自然界的物质通常以气态、液态和固态 3 种聚集状态存在, 这些物质在空间的有限部分称为气体、液体和固体。固体可分成晶体和非晶体两种形式。晶体的结构特点是质点在三维空间作周期性的重复排列, 即近程和远程都是有序的, 而非晶态固体的结构具有近程有序, 而远程无序的特点。非晶态固体通常指玻璃体、树脂和橡胶等。玻璃体包含有硅酸盐玻璃、硼酸盐玻璃、石英玻璃、半导体玻璃和金属玻璃等。玻璃体是一种无机的脆性材料, 而橡胶具有很大的弹性。本章主要讨论玻璃的概念和通性, 玻璃的结构和形成条件。

### 一、玻璃的概念和通性

#### 1. 概念

为了更好地说明玻璃的概念, 我们用石英为原料, 将石英加热到高温, 使之熔融成熔体, 然后将熔体冷却, 冷却方法有两种: 一种是将熔体冷却相变 (冷却速度慢) 固化变为晶体; 另一种方法是将熔体过冷 (急速冷却) 固化变为玻璃体。同一种熔体 (化学组成相同), 通过不同的途径所得到两种不同的固体, 它们在结构上、物理和化学性质上相异很大。晶体是失透的, 而玻璃是透明的, 具有较高的硬度和较大的脆性, 开裂时具有贝壳及蜡状断裂面。虽然有许多不同组成的玻璃体, 但是它们都有下列相同的通性。

#### 2. 玻璃的通性

(1) 各向同性 玻璃内部任何方向的性质如折射率、导电性、硬度、热膨胀系数等都是相同的。而晶体内部构造中各个晶面其质点排列的密度不同, 表现为其物理和化学性质不同。玻璃的各向同性是统计均质结构的结果。

(2) 介稳性——有析晶 (晶化) 的倾向 当熔体过冷变为玻璃体时, 这种状态并不是处于最低的能量状态。它能较长时间在低温下保留了高温时的结构而不变化, 因而称为介稳态。它含有过剩的内能, 有析晶的倾向。在熔体冷却过程中物质内能与体积变化如图 2-74 所示。熔体冷却相变形成晶体的内能和体积随温度变化如折线  $ABCD$  所示, 而过冷却形成玻璃体时其内能随温度变化如折线  $ABKFE$  所示, 显然  $FE$  线位置高于  $CD$  线, 表明玻璃态内能高于晶态, 所以从热力学观点看, 玻璃必然存在自发地向低能态转化的趋势, 即有析晶的倾向。然而从动力学观点看, 由于常温下玻璃粘度很大, 由玻璃态转变为晶态的速度非常之慢, 因此它在常温下又是稳定态。

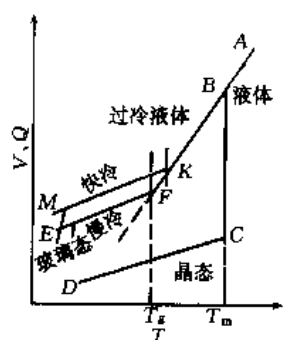


图 2-74 物质内能和体积随温度的变化

内能高于晶态, 所以从热力学观点看, 玻璃必然存在自发地向低能态转化的趋势, 即有析晶的倾向。然而从动力学观点看, 由于常温下玻璃粘度很大, 由玻璃态转变为晶态的速度非常之慢, 因此它在常温下又是稳定态。

(3) 熔融态向玻璃态转化的过程是可逆的与渐变的 图 2-74 中,  $A$  点是温度为  $T$  的熔体。将熔体  $A$  逐渐冷却时, 熔体体积和内能沿着  $AB$  线收缩和降低, 到达  $B$  点 (熔点) 时熔体冷却相变为晶体, 此时熔体的内能和体积发生急速变化, 相当于  $B$  变化到  $C$ 。当熔体全变为晶体, 这时放出的是熔化热。体积收缩到  $B$  后, 温度继续下降时, 晶体体积和内能沿着  $CD$  下降, 这个过程

放出的是显热, 显然  $BC$  和  $CD$  的斜率是不同的. 由此可见, 熔体冷却变为晶体的整个过程的曲线在  $T_m$  点出现不连续的变化 (突变).

当熔体冷却到  $B (T_m)$  点时, 体积和内能不发生异常变化, 而是沿着  $BF$  过冷线变化 (变为过冷液体), 当到达  $F$  点时, 过冷熔体开始固化形成玻璃体, 固化的对应温度  $T_g$  称为玻璃的形成温度, 或称玻璃脆性温度, 对应粘度为  $10^{12} \text{ Pa}\cdot\text{s}$ . 继续冷却时, 体积和内能降低程度较小, 曲线在  $F$  点出现转折. 由此可见熔体冷却变为玻璃体时, 整个过程是连续的渐变过程, 给玻璃加热时, 可沿着相反方向变化, 所以是个渐变的可逆过程.

(4) 无固定的熔点 当组成不变时, 玻璃的形成温度  $T_g$  与冷却速度有关, 冷却速度越快,  $T_g$  也越高. 曲线  $ABKM$  的冷却速度比  $ABFE$  的速度快,  $K$  点比  $F$  点提前. 因此当玻璃组成一定时其形成温度  $T_g$  应该是一个随冷却速度而变化的温度范围. 低于此温度范围体系呈现固体的行为称为玻璃, 而高于此温度范围它就是熔体. 因此玻璃无固定的熔点.

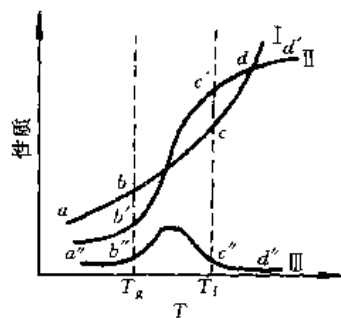


图 2-75 玻璃性质与温度关系

(5) 熔融态向玻璃态转化时物理、化学性质随温度变化的连续性 玻璃性质按照随温度变化的规律可用两类说明. 第一类性质如图 2-75 中曲线 I 所示, 该曲线是玻璃的电导、比容、粘度、离子扩散速度、化学稳定性等随温度变化规律. 第二类性质是玻璃的密度、折射率、热膨胀系数、弹性模量、热容等随温度变化的曲线, 如图中曲线 II 表示. 在图中有两个特征温度——玻璃形成温度 ( $T_g$ ) 和玻璃软化温度 ( $T_f$ ),  $T_f$  相应粘度为  $10^8 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ,  $T_g$  与  $T_f$  间温度范围称为“玻璃转化温度范围”, 或称“玻璃的反常间距”. 在曲线 I 和 II 上,  $ab$ 、 $a'b'$  低温阶段和  $cd$ 、 $c'd'$  高温阶段均呈直线关系, 性质随温度变化不显著, 而在“反常间距”内, 两类性质随温度而急速变化, 并不呈直线关系. 因此  $T_g$  和  $T_f$  对于控制玻璃的物理、化学性质有十分重要的作用.

## 二、玻璃的结构

### 1. 无规则网络学说的内容

近半个世纪以来, 人们提出了许多玻璃结构学说, 进行了很多结构分析实验, 但由于涉及的问题比较复杂, 至今没有一致的结论. 目前较普遍为人们接受的玻璃结构学说是无规则网络学说.

无规则网络学说是由德国学者扎哈里阿森 (Zachariasen, W.H.) 在 1933 年提出的. 扎哈里阿森认为: 凡是成为玻璃态的物质与相应的晶体结构一样, 也是由一个三维空间网络所构成. 这种网络是由离子多面体 (四面体和三角形) 构筑起来的. 晶体结构网是由多面体无数次有规律重复而构成, 而玻璃体的结构中多面体重复没有规律性. 在无机氧化物所组成的正常玻璃中, 网络是由氧离子的多面体构筑起来的.

### 2. 无规则网络结构的特点

主要包括以下几方面: ①在结构中, 每个  $\text{O}^{2-}$  只能连接 2 个多面体; ②多面体之间只能共顶连接, 而不能共棱和共面连接; ③多面体是属于高电价低配位的多面体, 如  $[\text{SiO}_4]$ 、 $[\text{BO}_4]$ 、 $[\text{BO}_3]$  和  $[\text{PO}_4]$  等; ④每一个多面体至少有 3 个顶点与相邻多面体连接; ⑤结构中存在活性氧 (非桥氧) 和非活性氧 (桥氧).



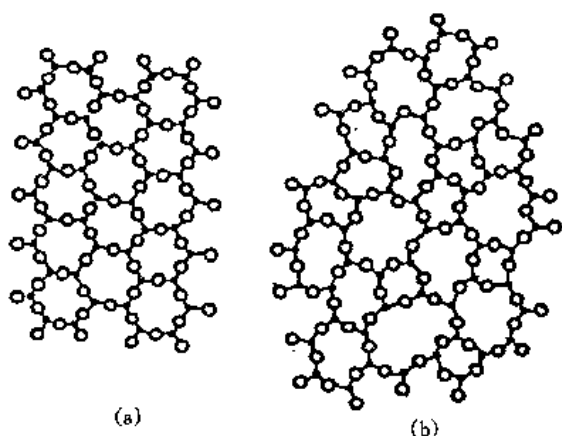


图 2-76 石英晶体和石英玻璃的结构

(a) 石英晶体 (b) 石英玻璃

以  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$  和  $\text{P}_2\text{O}_5$  是网络形成体,  $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{B}^{3+}$  和  $\text{P}^{5+}$  是网络形成离子. 如图 2-76 和图 2-77.

(2) 网络变性体 如玻璃组成中的  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  等. 由于玻璃结构中部分  $\text{O}^{2-}$  的电价不饱和, 必须要引入电荷较低、半径较大的正离子来饱和  $\text{O}^{2-}$  过剩的负电荷. 它们处在网络间隙位置, 而且会改变玻璃的性质, 所以  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  等称为网络变性体.  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$  称为网络变性离子, 如图 2-77 中的  $\text{Na}^+$ .

(3) 网络中间体 如玻璃组成中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 有两种作用. 一种作用是  $\text{Al}^{3+}$  取代网络结构  $[\text{SiO}_4]$  四面体中部分  $\text{Si}^{4+}$ , 使  $[\text{SiO}_4]$  四面体变为  $[\text{AlO}_4]$  四面体, 这时  $\text{Al}^{3+}$  是网络形成离子,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  是网络形成体. 若  $\text{Al}^{3+}$  取代结构中部分  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  和  $\text{Ca}^{2+}$  进入网络间隙位置, 那么  $\text{Al}^{3+}$  为网络变性离子,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  是网络变性体. 由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  既能代替网络变性体, 又能代替网络形成体, 所以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  称为网络中间体.



图 2-77 钠硅酸盐玻璃结构

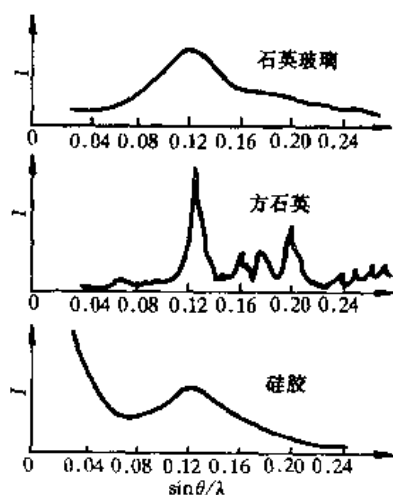
●  $\text{Si}^{4+}$  ○  $\text{O}^{2-}$  ●  $\text{Na}^+$ 

图 2-78 石英不同状态 XRD 图

在  $\text{SiO}_2$  玻璃中, 只有网络形成体, 而没有网络变性体和网络中间体; 在  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  玻璃中,  $\text{Na}_2\text{O}$  是网络变性体,  $\text{SiO}_2$  是网络形成体; 在  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  玻璃中,  $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  分别为网络变性体、网络中间体和网络形成体.

瓦伦 (Warren, B. E.) 对玻璃的 X 射线衍射光谱的一系列卓越的研究, 使扎哈里阿森的理论获得有力的实验证明. 瓦伦对石英玻璃、方石英晶体、硅胶进行的 X 射线衍射实验 (图 2-78) 证明, 玻璃衍射线 (像山峰形) 与方石英晶体的特征谱线重合, 这说明了石英玻璃中含有极小的方石英晶体, 石英玻璃与方石英晶体结构中原子间距大体上是一致的. 根据强度—角度曲线半高处的宽度计算出石英玻璃内的晶体大小尺寸为 0.77 nm. 这与方石英单位晶胞尺寸 0.70 nm

相似.从图 2-78 中可看到,硅胶有显著的小角度散射,而玻璃中没有.这是由于硅胶是由尺寸为  $0.10 \sim 1.00 \text{ nm}$  的不连续粒子组成,粒子间有间距和空隙,强烈的散射是由于物质具有不均匀性的缘故.但石英玻璃小角度没有散射,这说明玻璃是一种密实体.

瓦伦又用傅立叶分析法,将衍射强度曲线转化成径向原子分布曲线.在这分布曲线上第一条极大值是该原子与邻近原子间的距离,而极大值曲线下的面积是该原子的配位数.图 2-79 所示,第一个极大值表示 Si—O 距离为  $0.162 \text{ nm}$ ,这与结晶硅酸盐中发现的 Si—O 平均间距 ( $0.160 \text{ nm}$ ) 相符合.第一个极大值曲线下的面积计算得配位数为 4.3,接近于硅原子配位数 4.因此 X 射线分析的结果指出,在石英玻璃中的每一个硅原子,平均约为 4 个氧原子以大致  $0.162 \text{ nm}$  的距离所围绕.随着原子径向距离的增加,分布曲线中极大值逐渐模糊.从瓦伦实验数据得出,玻璃结构有序部分距离在  $0.10 \sim 0.12 \text{ nm}$  附近即接近晶胞大小.

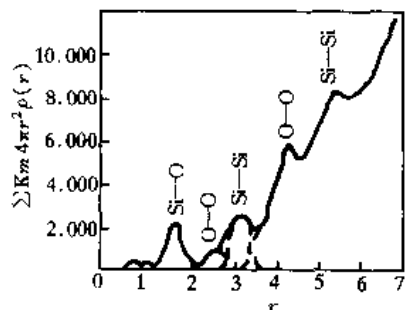


图 2-79 石英玻璃的径向分布曲线

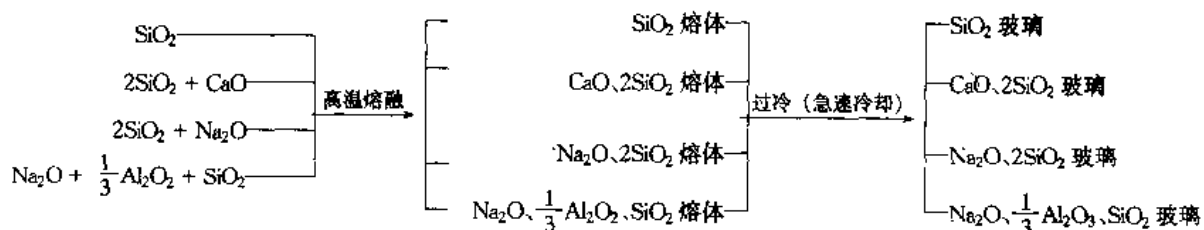
综上所述,瓦伦的实验证明,玻璃体的主要部分不可能以方石英晶体的形式存在,而结构中原子的配位数两者是相同的.

无规则网络学说强调了玻璃中离子与多面体相互排列的均匀性、连续性及无序性等方面.这些结构特性可以在玻璃的各向同性、内部性质的均匀性与随成分改变时玻璃性质变化的连续性等基本特性上得到反映.因此网络学说能解释一系列玻璃性质的变化,长期以来是玻璃结构的主要学说.随着对玻璃性质及其结构的深入研究,各方面都承认,玻璃的结构具有近程有序和远程无序的结构特点.因此玻璃是具有近程有序区域的无定形体物质.

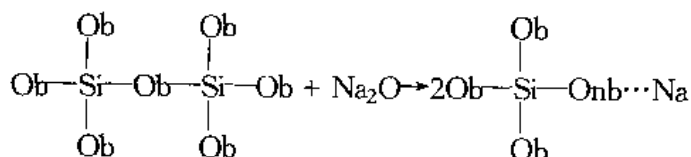
### 三、硅酸盐玻璃

普通的氧化物玻璃有硅酸盐玻璃、硼酸盐玻璃、铝硅酸盐玻璃等.下面重点讨论硅酸盐玻璃.

什么是硅酸盐玻璃可用下列实例说明.



上述几种硅酸盐玻璃都具有近程有序、远程无序的无规则网络结构.在结构中  $\text{SiO}_2$  是网络形成体,  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{CaO}$  是网络变性体,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  是网络中间体.当在  $\text{SiO}_2$  玻璃中加入  $\text{Na}_2\text{O}$  和  $\text{CaO}$  形成硅酸盐玻璃时,结构中桥氧数目降低,使玻璃的粘度下降,网络结构变得疏松,稳定性下降.下式中 Ob 表示桥氧, Onb 表示非桥氧.



为了表示硅酸盐网络结构特征和便于比较玻璃的物理性质,有必要引入玻璃的4个基本结构参数: $X$ 为每个多面体中非桥氧离子的平均数; $Y$ 为每个多面体中桥氧离子平均数; $Z$ 为每个多面体氧离子平均总数; $R$ 为玻璃中氧离子总数与网络形成离子总数之比,即一个多面体所占桥氧和非桥氧的数目。

$$X + Y = Z \quad X = 2R - Z \quad X + \frac{Y}{2} = R \quad Y = 2Z - 2R$$

$Z$ 一般是已知的,在硅酸盐和磷酸盐玻璃中, $Z=4$ ;在硼酸盐玻璃中, $Z=3$ 。如

$$\text{SiO}_2 \text{ 玻璃: } Z=4, R=\frac{2}{1}=2, X=0, Y=4.$$

$$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2 \text{ 玻璃: } Z=4, R=\frac{3}{1}=3, X=2, Y=2.$$

上述计算结果表明,随着玻璃中网络变性体含量增加,桥氧数下降,玻璃粘度下降。

#### 四、金属玻璃

##### 1. 金属玻璃的分类

金属玻璃是非晶态固体的重要研究与应用领域之一。金属玻璃可根据应用领域分类和根据玻璃组成特点分类。下面按后者分类。

(1) 半金属及金属玻璃 如: Si、Ni、Fe、Co 和 Cr 等。

(2) 贵金属合金玻璃 如: Au-Si、Au-Ge、Au-Sn、Au-Pb、Au-Si-Ge、Au-Pb-Si、Ag-Pb、Ag-Cu、Pt-Ge、Rh-Nb、Rh-Ta、In-Nb、In-Ta-B 等。

(3) 过渡金属合金玻璃 如: Fe-P-C、Fe-P-C-Al、Fe-P-C-Al-Si、Fe-Cr-Si-B、Fe-Ni-P-B、Ni-Nb、Ni-Ta、Zr-Ni、Co-P、Co-Au、Ti-Si、Ti-Ni-Si、Pt-Ni-B 等。

(4) 其他金属玻璃 如: Mg-Zn、Pb-Sb、Ca-Mg、Ca-Zn、Si-Mg、Sr-Al 等。

##### 2. 金属玻璃的制备

前面已讨论了普通玻璃的形成方法,它是将原料经过高温熔融形成熔体,然后将熔体进行过冷(急冷)固化变为玻璃体。研究结果证明,这种玻璃的形成方法只适于单键键强大于 335 kJ/mol 的氧化物,单键键强 ( $M-O$ ) 是多面体离解能与  $M$  的配位数比值 ( $M$  代表金属离子)。单键键强小于 335 kJ/mol 的氧化物不能单独形成玻璃体。也就是说,具有金属键、共价键及离子键的氧化物采用普通的过冷方法都不能单独形成玻璃体。只有混合键(含有离子键的成分和共价键成分)的氧化物才能单独形成玻璃体。由于混合键中的极性共价键部分

有方向性和饱和性,在能量上有利于形成配位多面体。如  $[\text{SiO}_4]$  四面体和  $[\text{BO}_3]$  三角形等,这一部分在无规则网络结构中是近程有序的;面极性离子键部分由于无方向性和饱和性,容易改变键角,将配位多面体不按一定方向连接成不对称的变形体,即远程无序的无规则网络结构。因此,用一般的冷却速度无法将金属和合金熔体转化为玻璃体,因为金属或合金在熔融时失去联系较弱的电子后,以正离子状态存在。金属键无方向性和饱和性,并在金属晶格内出现晶体最高配位数 12,原子相遇组成晶格的几率最大,有利于形成晶体,难以形成玻璃体。要使金属或合金形成玻璃,必须采用特殊的制备方法,

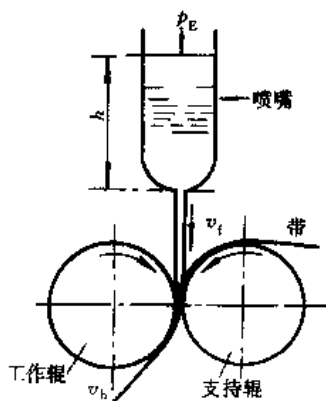


图 2-80 轧辊-冷却带法示意图

冷却速度要达到极快使它来不及结晶而形成玻璃体。金属形成玻璃的冷却速度大约为  $10^{10} \text{ }^{\circ}\text{C/s}$  以上, 合金形成玻璃的冷却速度大约为  $10^6 \text{ }^{\circ}\text{C/s}$  以上。特殊制备方法有真空蒸镀法、溅射法、化学气相反应法和电镀法等, 用这几种方法制备各种金属玻璃薄膜。金属玻璃片、玻璃丝及粉末均有专门的制备工艺, 必须用专门的超速急冷技术。现以轧辊-冷却带法轧制金属玻璃带材为例说明。该法工作原理如图 2-80 所示。在惰性气体的压力下, 熔融合金通过底部的小孔喷射到辊隙内。该辊隙是由旋转的工作辊和接触运行的挠性金属冷却带所形成的, 轧辊和金属冷却带之间的接触是通过弹性支撑辊来实现的。经过轧制和冷却获得金属玻璃纽带。实际上熔融金属的冷却主要是通过金属冷却带完成的。工作辊的冷却起次要作用。因为冷却的金属带不断地形成冷却表面, 所以冷却的时间仅受金属带长度的限制。

### 3. 金属玻璃结构模型

常见的金属玻璃结构模型有两种。一是“微晶”无序模型, 如图 2-81 (a) 所示。持这种观点者认为, 非晶结构中只有尺寸很小的、不超过  $1 \sim 1.9 \text{ nm}$  的微晶粒, 所谓“微晶”不同于一般的晶体, 而是带有晶格变形的有序区域, 在“微晶”中心质点排列较有规律, 愈远离中心则变形程度愈大, “微晶”分散在无定形

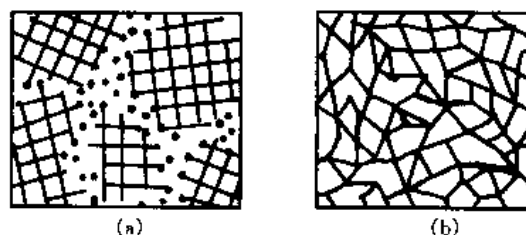


图 2-81 金属玻璃结构模型

(a) “微晶”无序模型 (b) 拓扑无序模型

介质中。二是拓扑无序模型, 如图 2-81 (b) 所示。持这种观点者认为金属玻璃可以看作是一些均匀连续的、致密填充的、混乱无规的原子硬球的集合, 即不存在微晶与周围原子为晶界所分开的情况, 在堆积中没有容纳另一种球的孔洞, 同时, 在相隔 5 个或更多球的直径范围内, 球的位置之间仅存在微弱的相关性。由于根据第二种模型所计算的结果与某些金属玻璃实测结果 (如 RDF) 相比, 其一致性优于第一种模型, 目前第二种模型应用更为普遍。实际上, 前述无规则网络学说也属于拓扑无序模型之列, 只不过以硅氧多面体代替了原子硬球而已。

### 4. 金属玻璃的特性及应用

金属玻璃的特性主要包括: ①金属玻璃具有比普通金属更高的强度。金属玻璃的强度有时可能达到理论极限值。在普通金属中普遍存在位错, 而位错在外加应力的作用下很容易运动, 这是金属强度远低于其理论值的原因。有的研究者认为位错是具有周期性点阵构造的晶体中的一种特有缺陷, 在非周期性构造的玻璃中似不应存在位错。在金属玻璃中不存在普通金属中存在的晶界。金属玻璃的高强度可能与此有关。②金属玻璃比普通金属具有更强的耐化学侵蚀的能力。不锈钢在盐酸溶液中会发生晶界腐蚀, 并出现蚀坑, 但对金属玻璃在盐酸溶液中几乎完全不被腐蚀。显然这是由于多晶金属位错露头处及晶粒间界处的原子往往有较高的能量, 所以在这些地方将被择优侵蚀。而在金属玻璃中由于不存在位错或晶界, 因而其化学反应活性较低。③有些金属玻璃表现出极好的软磁特性。

含铁和钴等元素的金属玻璃有特别低的矫顽力, 很容易磁化或退磁。这是由于其各向同性的原因。所以说该类金属玻璃是理想的软磁材料, 其软磁特性明显地优于现在广泛应用的普通软磁合金。

正因为金属玻璃具有许多优异的特性, 所以能在许多领域中得到广泛应用。目前, 从磁屏蔽到各种类型的磁头, 从传递微瓦级信号的变换器到千兆瓦能量的脉冲开关。从各种小型

变压器到 100 kV·A 的配电变压器等方面都获得了成功。

## 第七节 准 晶 体

Shechtman, D. 等人于 1984 年末首次发现在 Al-Mn 合金急冷时产生约  $2\ \mu\text{m}$  大小的晶粒中, 用电子衍射发现了一种除显示 2 次和 3 次对称性的图像外, 还出现了 5 次对称性的图像。这种图像斑点明锐, 具有与晶体结构中平移对称不符合的点对称群  $m\bar{3}5$ , 该晶体被称为二十面体相。以此同时, Levine, D. 等人从理论上计算出 5 次衍射图, 并称这种具有 5 次对称及其他有取向序而无平移序的物质为准晶体。此后, 在科学界立即引起了很大的反响。我国科学家在这方面也取得举世瞩目的成果。

### 一、准晶体的结构模型

针对准晶体, 人们已提出多种结构模型, 现介绍一种。

#### 1. 二十面体相结构模型

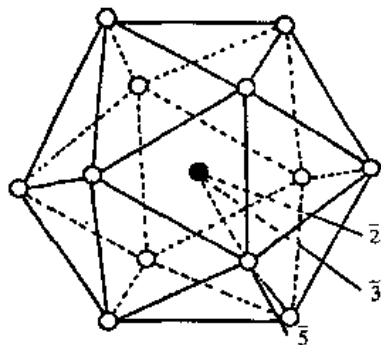


图 2-82 二十面体相

Shechtman 和 Blech, I. 提出了一个 Al-Mn 合金二十面体相结构模型, 如图 2-82 所示。在这个模型中, 原子半径较小的 Mn 原子位于二十面体中心, 其邻近周围 12 个顶点均为 Al 原子, 将 12 个 Al 原子中心连接形成由 20 个正三角形构成的 20 面体。由于合金中 Mn 与 Al 原子数之比为 1:6, 所以 Al 原子必为两个相邻的二十面体所共有。正是由于这个共用的 Al 原子使晶体中所有的二十面体有取向序, 但无长程平移序, 因此出现所谓准周期性。从而说明了衍射图中的特征。实验和理论研究结果表明, 二十面体原子簇无论从堆积密度, 还是从对称性以及能

量的角度看都是一种稳定的原子组态。准晶体就是由这样一类结构单元非周期性地连接而成的。

#### 2. 二十面体点群对称性

13 个原子形成的二十面体紧密堆积结构。结构是由 12 个顶点、20 个等边三角形面、30 条等长的棱构成的。5 次旋转反伸轴是贯穿 2 个相对的顶点 (2 个点连线是一个  $\bar{5}$ , 12 个顶点共有 6 个  $L_5^2$ , 2 个等边三角形面中心连线是一个 3 次反伸轴, 20 面共有 10 个  $L_3^2$ , 每两条棱的中点连线是一个 2 次反伸轴, 30 条棱共有 15 个  $L_2^2$ 。每个 2 次反伸轴的垂直方向存在一个对称面, 15 个  $L_2^2$  共存在 15 个对称面, 整个晶体对称性组合为:  $6L_5^2 10L_3^2 15L_2^2 15PC$ , 写成国际符号为  $\frac{m}{2}\bar{3}5 = m\bar{3}5$ 。

#### 3. 三维准点阵

二十面体如何在三维空间排布呢? 英国数学家 Penrose, R. 在 1974 年就发现, 显然不能用正五边形不留空隙地铺满一个平面, 但是可以用两种  $\pi/5$  整数倍角度的四边形无空隙地将平面铺满, 这就是 Penrose 拼砌。这两种四边形是将一个 Penrose 菱形分开而得到的。图 2-83 (a) 是由 Penrose 菱形分成的 2 个四边形, 其中一个四边形有 3 个  $72^\circ$  和 1 个  $144^\circ$  的内

角（“风筝”）；另一个四边形有 2 个  $36^\circ$ 、1 个  $72^\circ$  和 1 个  $216^\circ$  的内角（“飞镖”）。图 2-83 (b) 是用这两种四边形铺成的平面。这里没有空隙，不具有平移对称性，但具有 5 次对称性的格点在整个平面上分布着。这种格点分布不是完全无规律的，而是有某种长程取向有序。

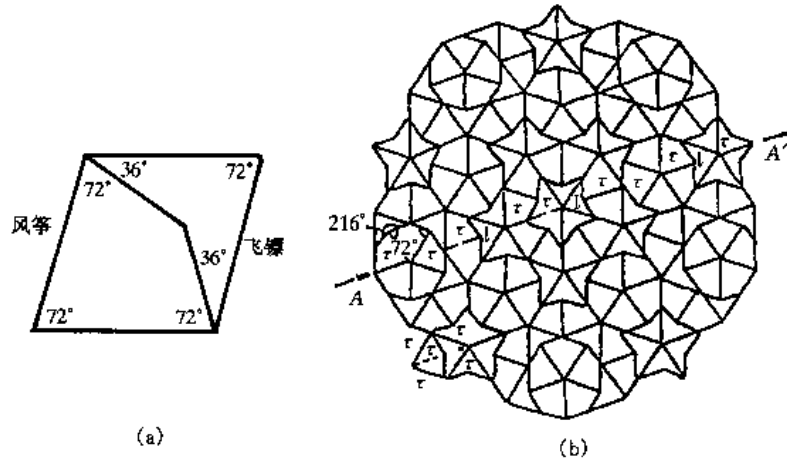


图 2-83 准晶体的 Penrose 拼砌模型

(a) Penrose 菱形 (b) Penrose 平面拼砌

Mackay, A. L. 在 1978 年首先用 Penrose 拼图解释晶体中 5 次对称存在的可能性，并称之为准点阵。它的特点是两种单胞（胖、瘦两种菱形）呈非周期性排列。除了得到 Penrose 准点阵的 5 次光学衍射图外，他还把这种概念推广到三维空间，得到二十面体对称性的三维准点阵。他所用的两种单胞是胖、瘦两种菱形面。所以，在准晶发现之前，准点阵概念的晶体学就已存在，准晶的发现有力地推动了准晶晶体学的发展。

自从 5 次对称轴的准晶体发现后，具有 8 次、10 次和 12 次旋转对称的准晶相继被发现。这些准晶都属于二维准晶，即在主轴方向呈现出周期性平移对称，而在与主轴垂直的二维平面上呈现出周期性特征。

中国科学家已发现了 Cr-Ni-Si、Al-Fe 和 V-Ni-Si 合金分别具有 8 次旋转对称、10 次旋转对称和 12 次旋转对称的准晶体。

## 二、准晶体的制备

当前准晶体有两种制备方法：第一种方法是借助于在快速旋转的铜轮上淬火熔融合金；第二种方法是在合金表面使用很强的电子束、激光束、离子束等。实验证明，用淬火法制备准晶态材料时，冷却速度必须合适。如果冷却速度过快，很难得到准晶的二十面体相；如果冷却速度太慢，则形成一般的晶体。实验还发现，如果含少量的硅，二十面体相比较稳定。对于 Al-Mn 合金，在 Mn 的含量较高时，发现在二十面体相和正常晶体之间存在中间相。应该说明的是大多数准晶相是亚稳的，只能用快速凝固（大约  $10^4 \sim 10^6 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ ）的方法获得，然而近年来，已发现了十余种稳定的二十面体和 10 次准晶相。

## 三、准晶体的性能

与晶体相比，准晶体具有较低的密度和熔点，异常高的电阻率和负的温度系数，低的导热率和负的温度系数。具有抗磁性，室温脆性大，在高温下有高的塑性，具有高的弹性

模量和压缩强度，同时具有表面不粘性。

#### 四、准晶的应用

准晶的应用研究刚刚开始，目前主要用真空喷涂、激光处理、电子轰击离子注入等方法制备准晶膜，如用于不粘锅、热障膜、选择吸收太阳光膜等，并开展储氢材料准晶复合材料的研究。人们在准晶的制备、准晶性能检测技术的研究、新准晶材料和准晶形成机制的探索的成果将会推动准晶的应用。

### 第八节 高分子材料结构

高分子材料的结构包含高分子的链结构和聚集态结构。高分子的链状结构是指分子链本身的结构，它包含近程结构和远程结构。近程结构内容有结构单元的化学组成，结构单元的链接方式，高分子键的构型、支化与交联以及端基。远程结构有高分子链的大小和形态。

高分子的聚集状态结构，所指的是高聚物材料本体内部的结构，即高聚物内的大分子与大分子之间的排列或堆砌。高分子的聚集态结构是在加工成型过程中形成的。不同的成型工艺会引起高聚物本体有不同的聚集态结构。高分子的聚集态结构包括非晶态结构、晶态结构、取向态结构、液晶态结构、织态结构。

#### 一、高分子链结构

##### 1. 高分子链的近程结构

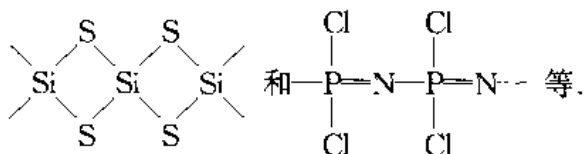
(1) 高分子链结构单元的化学组成 高分子链结构单元的化学组成可分下列几种类型。

①碳链高分子。主链是由碳原子以共价键连接而成，如 $\text{—C—C—C—C—C—}$ 或 $\text{—C—C—C=C—C—}$ 。碳链高分子大多数由加聚反应制得。常见的有聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚异戊二烯、聚氯乙烯等。这类高分子材料的优点是可塑性好，容易加工成型。缺点是耐热性较差，容易燃烧和老化。

②杂链高分子。高分子主链除了碳原子外，还有其他原子如氧、氮、硫等存在，而且是以共价键相连。例如 $\text{—C—C—O—C—C—}$ ， $\text{—C—C—N—C—C—}$ ， $\text{—C—C—S—C—C—}$ 等。如聚酯、聚酰胺、聚甲醛、聚苯醚、聚砜等，它们皆是由缩聚反应合成的杂链高分子。这类高分子材料的优点是机械强度高和有较高的耐热性。缺点是由于分子带有极性基团，所以容易水解。

③元素有机高分子。主链中不含碳原子，而是由 Si、P、Al、Ti、As 等元素和 O 组成主链，例如 $\text{—O—Si—O—Si—O—}$ ，其侧链则是有机基团。故元素有机高分子包含有机高分子和无机高分子的特征。其优点是既具有很高的耐热性和耐磨性，又具有较高的弹性和可塑性。如各种有机硅高分子。

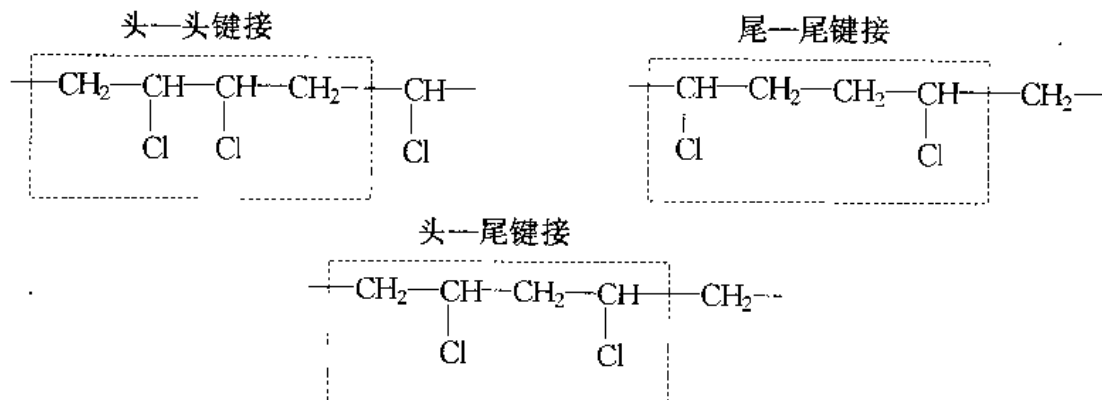
④无机高分子。无机高分子的主链上既不含有碳原子，也不含有有机基团，是由其他元素组成。这类元素的成链能力比较弱，因此聚合物相对分子质量不高，容易进行水解。例如：



(2) 高分子链结构单元的链接方式 高分子链结构单元的链接方式主要包括以下几种。

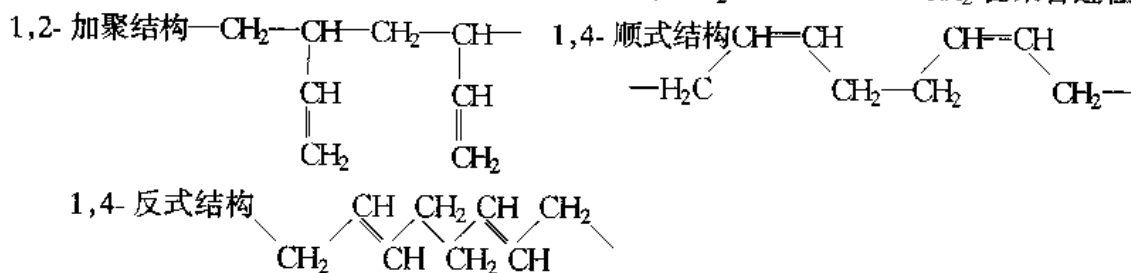
①均聚物结构单元顺序. 在缩聚反应中缩聚单元的链接方式是确定的, 而在加聚物中, 单体的链接顺序就不同. 链接不同, 其性能也不同.

烯类单体中乙烯分子是完全对称的, 其结构单元在分子链中的链接方式只有一种, 其他单体具有不对称取代, 其结构单元在分子链中的链接方式可以有 3 种, 即头—头链接, 尾—尾链接和头—尾链接. 如氯乙烯:



实验结果表明, 在游离基聚合和离子型聚合中, 聚合产物的分子主要是头—尾链接, 但也可能存在少量的头—头链接, 在个别聚合物分子链中, 头—头链接占有很高的含量.

在双烯类高聚物中, 结构单元的链接方式很复杂, 不但存在上述 3 种链接方式, 而且链接方式依双键开启位置的不同而不同. 如, 丁二烯  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  在聚合过程中有:



结构单元的链接方式对高聚物材料的性能影响很大, 如, 头—尾链接的聚乙烯醇能与甲醛缩合而生成聚乙烯醇缩甲醛 (维尼纶), 而头—头链接的羟基就不能缩醛化.

②共聚物的序列结构. 共聚物按结构单元在分子链内排列方式的不同, 可分为无规共聚物、交替共聚物、嵌段共聚物和接枝共聚物, 如:

无规共聚物  $\text{---A---B---B---A---B---A---A---B---}$

交替共聚物  $\text{---A---B---A---B---A---B---}$

嵌段共聚物  $\text{---A---A---A---A---B---B---B---B---B---A---A---A---A---A---}$

接枝共聚物  $\text{---A---A---A---A---A---A---A---}$



无规共聚物的两种单体的无规则排列, 不但改变了结构单元的相互作用, 而且又改变了分子之间的相互作用, 所以, 其性能与均聚物有很大的差异. 如, 聚乙烯、聚丙烯为塑料, 而乙烯—丙烯无规共聚物当丙烯含量较高时则为橡胶. 接枝与嵌段共聚物的性能与类似成分





体型缩聚可得到交联高分子；使交联剂与线型分子链起反应也能得到交联高分子；以机械作用、辐射作用使高聚物产生活性也可发生交联反应，得到交联高分子。



图 2-86 交联高分子

(4) 高分子链的构型 高分子链的构型是指分子中由化学键所固定的原子在空间的几何排列，若要改变这种稳定排列，必须经过化学键的断裂。如：烯烃单体合成的高聚物  $[\text{CH}_2-\text{CHR}]_m$ ，在其结构单元中有 1 个不对称的碳原子，存在 2 种旋光异构单元。在分子链中存在 3 种排列方式，如图 2-87 所示。

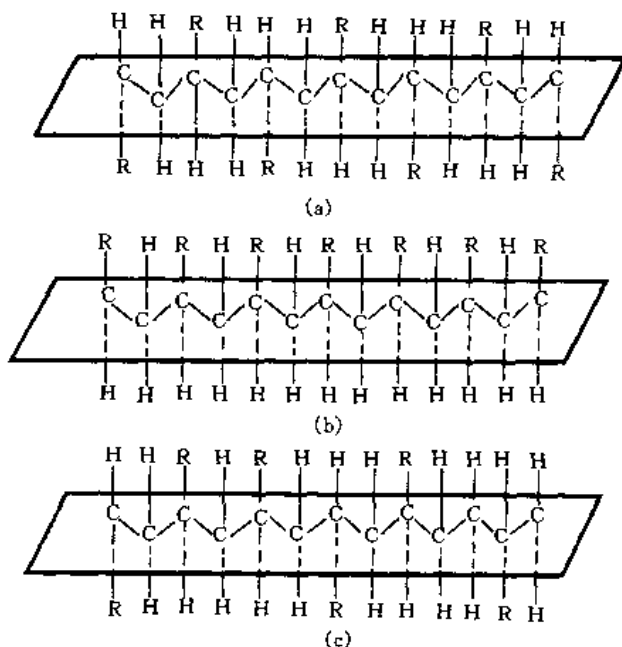
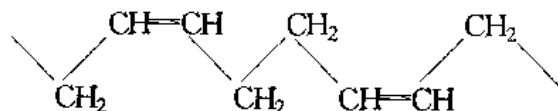


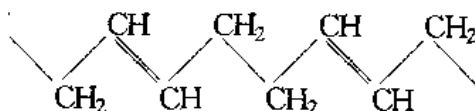
图 2-87 乙烯类高分子链的构型  
(a) 间同立构 (b) 全同立构 (c) 无规立构

元交替键接成的高分子称为间同立构 [图 2-87 (a)]。若取代基 R 在平面两侧不规则排列，两种旋光异构单元完全无规键接的高分子称为无规立构 [图 2-87 (c)]，全同立构和间同立构聚合物称为有规立构聚合物，也称等规立构聚合物。在聚合物中的有规立构聚合的百分含量称为等规度。等规度高，分子链能紧密聚集形成结晶。等规聚合物的结晶度和熔点较高，不易溶解。如全同立构和间同立构聚丙烯的熔点分别为  $180^\circ\text{C}$  和  $134^\circ\text{C}$ ，它们可以作为塑料，和作成纤维纺丝；而无规聚丙烯是一种橡胶状物质。

由双烯单体定向聚合时，能得到有规立构聚合物，由于内双键上的基团在双键两侧排列的方式不同而有顺式构型和反式构型之分，即为几何异构体。如在钴、镍和钛催化体系中丁二烯单体主要进行 1, 4 加成聚合，并得到顺式构型的含量大于 94% 的顺丁橡胶，其结构如下：



用钒或醇烯催化剂制得的聚丁二烯，主要形成反式构型：



虽然化学成分一样,但是二者结构不同,引起它们的性能不同.顺式 1,4-聚丁二烯,分子链与分子链之间的距离较大,在室温下是一种弹性很好的橡胶.反式 1,4-聚丁二烯,分子链的结构比较规整,容易结晶,在室温下弹性较差,只能作塑料使用.

(5) 端基 端基在分子链中所占的量虽然很少,但不能忽视.不同端基的存在直接影响高聚物的性能,尤其是热稳定性.键的断裂可以从端基开始.如聚甲醛的羟端基、碳酸酯的羟端基和酰氯端基都是造成这些高聚物在高温下热降解的因素.所以经过适当的化学反应把高分子的端基封锁,以提高材料的耐热性.

## 2. 分子链的远程结构

高分子链的远程结构包括高分子的大小形态和高分子链的柔顺性.

(1) 高分子的大小 高聚物相对分子质量比低分子物大几个数量级,而且由于聚合过程比较复杂,即使同一种聚合物,相对分子质量大小也是不同的,即具有多分散性.因此高聚物的相对分子质量通常用平均相对分子质量来表征,即将大小不等的高分子的相对分子质量进行统计平均.采用不同的统计平均方法,会得出不同的平均相对分子质量.常见的有数均相对分子质量 ( $\overline{M}_n$ )、重均相对分子质量 ( $\overline{M}_w$ )、Z 均相对分子质量 ( $\overline{M}_z$ ) 以及粘均相对分子质量 ( $\overline{M}_\eta$ ).

若某高聚物试样中含有若干相对分子质量不相等的分子,该试样的总质量为  $w$ ,总摩尔数为  $n$ ,第  $i$  种分子的相对分子质量为  $M_i$ ,摩尔数为  $n_i$ ,质量为  $w_i$ ,在整个试样中的质量分数为  $W_i$ ,摩尔分数为  $N_i$ ,则

$$\begin{aligned}\sum_i n_i &= n & \sum_i w_i &= w \\ \frac{n_i}{n} &= N_i & \frac{w_i}{w} &= W_i\end{aligned}$$

$$\sum_i N_i = 1 \quad \sum_i W_i = 1 \quad w_i = n_i M_i$$

以数量为统计权重的数均相对分子质量,定义为

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i N_i M_i \quad (2-9)$$

以质量为统计权重的重均相对分子质量,定义为

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \quad (2-10)$$

以  $Z$  值为统计权重的  $Z$  均相对分子质量,  $Z_i = w_i M_i$ , 则  $Z$  均相对分子质量的定义为

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i Z_i M_i}{\sum_i Z_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^3}{\sum_i n_i M_i^2} \quad (2-11)$$

用稀溶液粘度法测得的平均相对分子质量为粘均相对分子质量,定义为

$$\overline{M}_\eta = \left( \sum_i w_i M_i^\alpha \right)^{\frac{1}{\alpha}} \quad (2-12)$$

其中的  $\alpha$  是指 Mark-Houwink 方程  $[\eta] = KM^\alpha$  中的指数, 通常  $\alpha$  值在 0.5~1 之间, 因此,  $\overline{M}_n < \overline{M}_\eta \leq \overline{M}_w < \overline{M}_z$ .

平均相对分子质量只能表征高聚物相对分子质量的大小, 而高聚物的相对分子质量多分散性, 通常用多分散性指数  $HI$  表征.

$$HI = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \quad (2-13)$$

当  $HI = 1$  时, 是单分数,  $\overline{M}_n = \overline{M}_w = \overline{M}_\eta = \overline{M}_z$ .

高聚物的相对分子质量对其物理机械性能及加工性能有重要影响. 高聚物的机械强度随着相对分子质量的增加而不断提高. 这时对使用高分子材料来说是一件好事, 但随着相对分子质量的增加, 高聚物分子间的作用力也相应增加, 使高聚物加工粘度增加, 这给加工成型带来一定困难. 因此高聚物的相对分子质量不宜太高, 应兼顾使用和加工两方面的要求. 表 2-8 为常见高聚物的相对分子质量.

表 2-8 常见高聚物的相对分子质量

纤维/万		塑料/万		橡胶/万	
涤纶	1.8~2.3	低压聚乙烯	6~30	天然橡胶	20~40
尼龙 66	1.2~1.8	聚氯乙烯	5~15	丁苯橡胶	15~20
腈纶	6~7	聚苯乙烯	10~30	顺丁橡胶	25~30
维尼纶	6~7.5	聚丙烯	6~30	氯丁橡胶	10~12

相对分子质量分布对高分子材料的加工和使用也有显著的影响, 如合成纤维, 因其平均相对分子质量比较小, 如果分布较宽, 小相对分子质量的组分含量高, 对纺丝性能和机械强度不利.

(2) 高分子链的柔顺性 高分子主链中存在许多单键, 单键是由  $\sigma$  电子组成, 电子云分布是轴对称的, 因此高分子在运动时单键可以绕轴旋转, 称为内旋转. 由于单键内旋转而产生的分子在空间的不同形态称为构象. 由于热运动分子的构象在时刻改变着, 导致高分子链呈蜷曲构象, 内旋转越自由, 蜷曲的趋势就越大.

高分子链能够改变其构象的性质称为柔顺性, 这是高聚物许多性能不同于低分子物质的主要原因.

高分子链相邻链节中非键合原子间作用的存在, 使高分子的内旋转受阻, 分子内旋转受阻的结果使高分子链在空间所可能有的构象数远远小于自由内旋转情况. 受阻程度越大, 可能有的构象数量越少. 因此, 高分子链的柔顺性大小就取决于分子内旋转的受阻程度. 分子结构中主链结构、侧基、链的长短等都对链的柔顺性有影响.

由于各种高分子链内旋转所受到的阻力不同,因而表现出不同的柔性.如果把高分子链内旋转所受的阻力,看作是主链上某些单键失去内旋转能力的原因,那么,阻力大的,失去内旋转能力的单键就多,可内旋转单键就被不能内旋转的单键隔开.我们把主链上两个相邻的可内旋转单键间的分子段称为“链段”,这一段距离就是链段的长度.链段长度越大,主链上失去内旋转能力的单键数就越多,高分子链的柔性就越差.因此,可用链段长度来表征高分子链的柔性.

## 二、高分子的聚集态结构

高分子的聚集态结构也称为超分子结构,它是在高分子材料加工成型过程中形成的.

按照高分子排列的有序性,固态高分子又可分成结晶态、非晶态和取向态.若高分子是按照三维有序的方式聚集在一起,就称为结晶态;若分子链杂乱无序地排列在一起,就称为非晶态或无定形态;有些高聚物在加工过程中,出现分子链一维或二维有序排列的结构,则称为取向态.

有些高聚物在液态下分子呈现有序排列,称为高分子液晶.

为了对高分子材料进行改性,有时将两种或两种以上的高聚物用化学或物理方法混合在一起,形成的聚集态结构称为共混物结构,又叫织态结构.

由于分子间存在着相互作用,才使高分子能聚集在一起成为有用的材料,因此在讨论高分子的各种聚集态结构之前,必须先讨论高分子之间的相互作用力.

### 1. 高分子间的作用力

高分子间的作用力包括范德华力和氢键.由于高聚物相对分子质量很大,分子链很长,因此分子间的作用力是很大的.高分子的聚集态只有固态和液态,没有气态,说明有些高分子的分子间力超过了组成它的化学键的键能.

高聚物分子间作用力的大小通常采用内聚能密度来表示.内聚能定义为克服分子间的作用力,把 1 mol 液体或固体分子移到其分子间的引力范围之外所需要的能量,用  $\Delta E$  表示.内聚能密度是单位体积的内聚能  $E_c = \frac{\Delta E}{V}$ ,  $\bar{V}$  为摩尔体积.

分子间作用力的大小,对于高聚物的性能有很大影响.内聚能密度小的分子间相互作用力较弱,分子链的柔顺性较好,这样的高分子材料易于变形,富于弹性,内聚能密度大的高聚物,由于分子间作用力大,因而有较好的机械强度和耐热性.

### 2. 高聚物的结晶

(1) 高聚物结晶的形态 高聚物结晶时,在不同结晶条件下,形成不同的结晶形态,主要有单晶、球晶、伸直链片晶、纤维状晶和串晶.

结晶性高聚物在极稀的溶液 ( $w = 0.01\% \sim 0.1\%$ ) 中缓慢结晶,可得到单晶.在电镜下可以直接观察到它们是具有规则几何形状的薄片状晶体,厚度通常在 10 nm 左右,大小可以从几个微米至几十微米甚至更大.

当结晶性高聚物从浓溶液中析出或从熔体中冷却结晶时,在不存在应力或流动的情况下,生成圆球形结晶,为球晶,其直径通常在  $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$  左右.

结晶性高聚物溶液流动时结晶中被拉伸、被剪切时结晶将生成由完全伸展的分子链平行规整排列的纤维状晶体,称为纤维状晶.在生成纤维状晶的过程中,加以搅拌,会以具有伸

直链结构的纤维状晶作为脊纤维，然后附着上一些折叠片晶形成一种像珠子式的结构晶体，称之为串晶。

(2) 高聚物结晶的晶胞 高聚物结晶具有独特的结构特点。由于高分子的分子链很大，一个晶胞无法容纳整条分子链，一条分子链可以穿过几个晶胞，大分子方向和晶胞主轴（通常定为  $c$  轴）方向是一致的，在每个晶胞中以相同的结构单元重复出现，重复出现的周期值（即  $c$  轴的长度）称做等同周期。在  $c$  轴方向上，原子间有化学键合，而在空间的其他两个方向，则只有分子间力。这样就产生了各向异性，因而高聚物的结晶中，不出现立方晶系的晶胞，其他 6 种晶系则都存在。

(3) 高聚物结晶速率 将熔融的结晶性高聚物冷却至熔点与玻璃化温度之间的任一温度，均可发生结晶。高聚物的结晶过程与低分子物质的结晶过程相似，它包括晶核生成和晶粒生长两个阶段，而晶核的生成有异相成核和均相成核两种方式。异相成核是指成核发生在外来物体的表面上，如容器壁、尘埃粒子以及特意加入的成核剂等；均相成核是指晶核由结晶高聚物分子自身生成。晶核生成以后，高分子链便向晶核进一步扩散，并作规整堆砌，使晶粒生长变大。

高聚物的等温结晶速率，通常用膨胀计法先测定结晶过程中的体积收缩量，用阿夫拉米 (Avrami, M.) 方程来描述：

$$\theta = \frac{V_t - V_\infty}{V_0 - V_\infty} = e^{-kt^n} \quad (2-14)$$

式中： $t$  为结晶时间； $V_0$ 、 $V_t$  和  $V_\infty$  分别为高聚物在  $t=0$ 、 $t$  和结晶完毕时的比热容； $k$  为结晶速率常数； $n$  为 Avrami 指数。

在实际应用中，通常以结晶过程进行到一半 ( $\theta = 1/2$ ) 时所需的时间 ( $t_{1/2}$ ) 的倒数表示结晶速度。

(4) 结晶度概念 结晶高聚物中通常同时包含晶区和非晶区两个部分，结晶度就是结晶部分的含量，通常以质量分数  $f_c^W$  或体积分数  $f_c^V$  来表示，即

$$f_c^W = \frac{W_c}{W_c + W_a} \times 100\% \quad f_c^V = \frac{V_c}{V_c + V_a} \times 100\% \quad (2-15)$$

式中： $W$  表示质量； $V$  表示体积；下标  $c$  表示结晶；下标  $a$  表示非结晶。

结晶度大小对高聚物性能有一定影响，若结晶度提高，高聚物密度增大，熔点提高，材料的硬度提高，拉伸强度提高，伸长率随之降低，冲击强度也降低。因此在高分子材料加工过程中，要控制一定的结晶度。

(5) 结晶高聚物的熔点 结晶高聚物的熔融过程像低分子晶体一样，是相变过程，但它不像低分子晶体那样有明确的熔点，它的熔化有一个较宽的温度范围，即熔限，一般以晶体最后完全熔融时的温度称为熔点。

高聚物结晶之所以没有一个明确的熔点而是一个熔限，这与它的结晶历程、结晶度的高低及晶粒大小有关。例如结晶性高聚物在高温结晶时，成核数量少，晶体长得很大，也长得较完整，所以熔点高熔限较窄；而在低温结晶时，成核数量多，晶体长得小，晶体结构多。

### 3. 高聚物的取向态结构

许多高聚物产品如合成纤维、塑料薄膜等都是在一定条件下经过不同形式的拉伸工艺制成的。这些产品中分子链的排列在某个方向上（单轴取向）或 2 个方向上（双轴取向）择优

取向,从而使材料的性能发生了各向异性的变化,这种由大分子链的取向所形成的聚集态为取向态结构.单轴取向最常见的例子是合成纤维的拉伸,而塑料薄膜一般为双轴拉伸,得到双轴取向结构.

材料的取向程度用取向度来表征,而取向度一般用取向函数  $F$  表示,即

$$F = \frac{1}{2} (3 \overline{\cos^2 \theta} - 1) \quad (2-16)$$

式中:  $\theta$  是分子链主轴与取向方向间的夹角.

$F = 1, \overline{\cos^2 \theta} = 1$  理想单轴取向;

$F = 0, \overline{\cos^2 \theta} = \frac{1}{3}$  全无规则取向,大分子链随机取向;

$F = -0.5, \overline{\cos^2 \theta} = 0$  垂直取向.

取向度的测定方法有声速法、双折射法、X射线衍射法、染色二色性法以及红外二色性法等.

## 第九节 固体的电子能带结构理论

我们考虑一个氢原子,与其他所有氢原子隔开.原子中电子的资用能级是那些与  $1s$  态、 $2s$  态以及  $2p$  态等相对应的能级.假如两个原子隔开相当大的距离,则这两个原子将具有相同的能级,如图 2-88 所示.假如让这两个原子相互靠拢,则它们两开始互相作用,引起电子的能级“分裂”,每一个单能级将分裂成两个原子的两个资用能级,如图 2-89 所示.必须注意,除了半径较大的轨道对应的能级之外,能级的分裂还是相当小的.

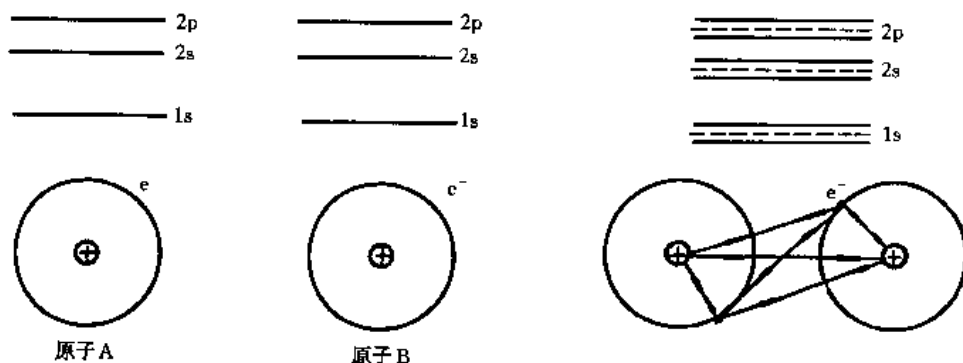


图 2-88 完全分离的两个氢原子

图 2-89 能级的分裂(箭头表示电子受力方向)

假如 6 个氢原子相互作用靠拢时,每个单独的能级分裂成 6 个间距很近的能级,能级的分裂如图 2-90 所示.图中的  $1s$  和  $2s$  能级表示的原子间距的函数,直到相邻原子的相应轨道有显著的重叠时,给定能级的分裂才是不可忽略的.在实际晶体中,每立方米大约有  $10^{29}$  个原子,能级虽然被相互作用而展宽,但是能级间距是很接近的.因此就出现能带的能量区域,其中允许的能量几乎是连续的.能带是允许电子占据的能级区域,能带之间被禁带隔离开,禁带是非允许电子占据的能级区域.如金属锂,其能带结构如图 2-91 所示.  $r_0$  表示锂原子的平衡间距,在  $r_0$  处,  $1s$  能级分裂为狭带,它与  $2s$  及  $2p$  能级所形成的宽带完全分离,即被一个禁带隔离开.

可根据固体的能带结构和容许能级被电子占有与否来确定固体的电学性质,下面讨论绝缘体、导体及半导体。

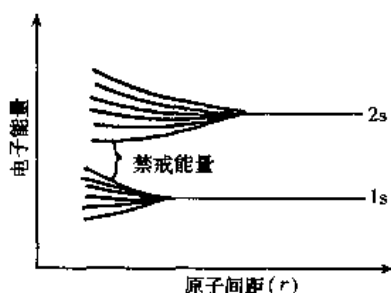


图 2-90 6 个氢原子的能级分裂

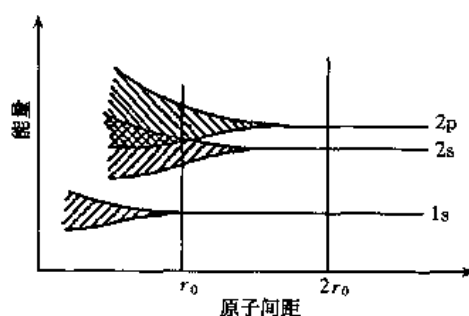


图 2-91 锂原子的能带结构

### 一、绝缘体

考虑如图 2-92 (a) 所示的一种固体,它有许多容许的电子能带,其间有一定的禁带。固体中的电子是占有最低的容许能级,在许多材料中,有足够的电子完全填满较低能带的能级,而上面的能带完全是空的。如图 2-92 (b) 所示,这是因为最高的满带中的电子是原子的价电子,此带称之为价带或称价电子带。如果在这种全满带材料上加一个电场,将有一个力作用在电子上,因为电子符合泡利不相容原理,而且在价带中的所有能级都被占满,没有容许能级可使电子能量增加,所施加普通的电场不能提供电子从价带越过禁带到达导带所需的能量,在这种情况下就没有导电性,这种材料称为绝缘体。若施加足够的能量,能使电子越过禁带到达最低的空容许能带中的一个能级上,那么它就能在该带尚未占有的能级之间由外电场加速而成为一个载流子。由于这个原因在最高满带上的第一个空带称为导带。

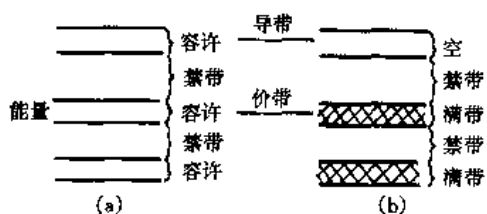


图 2-92 绝缘体中的能级

### 二、导体

主要讨论金属的能带结构和导电性。

#### 1. 碱金属导体

碱金属位于周期表 I A 族,其外层都有一个价电子,即  $ns^1$ ,有 Li、Na、K、Rb、Cs,

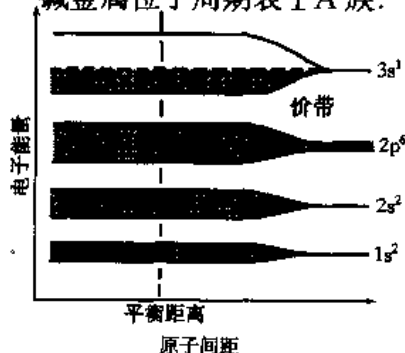


图 2-93 金属钠的能带结构

价电子分别为  $2s^1$ 、 $3s^1$ 、 $4s^1$ 、 $5s^1$  和  $6s^1$ 。在形成固体时,这些 s 能级将分裂成很宽的能带,且电子是半充满的。图 2-93 是 Na 的能带结构。图中阴影区域为电子完全填满能级的部分。在 3s 能带上只有一半能级被电子占据,这一部分能带称为价带。3s 能带的上半部的能级都空着,没有被电子占据,这部分能带称为导带。在外电场的作用下,价带的电子跃迁到导带就形成了电流,这表明 Na 金属具有导电性。



## 2. 贵金属导体

贵金属位于周期表ⅠB族。原子的最外层只有1个价电子，即 $(n-1)d^{10}ns^1$ ，如Cu、Ag、Au。它们的电子层结构与碱金属不同，贵金属d层已被电子填满，而碱金属的d层完全空着。已填满d层的电子和原子核有强的交互作用，使得s层的电子与原子核的作用大大减弱，在外电场作用下，贵金属中的价带电子更容易跃迁进入导带。因此贵金属具有良好的导电性。如图2-94是Cu的能带结构。

## 3. 碱土金属导体

碱土金属位于周期表的ⅡA族。原子外层有2个价电子，即 $ns^2$ ，如Be、Mg、Ca、Sr。当大量原子结合成固体时，不仅能级分裂形成能带，而且会出现能带的重叠现象，如Mg的3p与3s能带重叠（如图2-95所示），能使3s能带上的电子跃迁到3p能带上，形成电流，因此碱金属也具有较好的导电性。

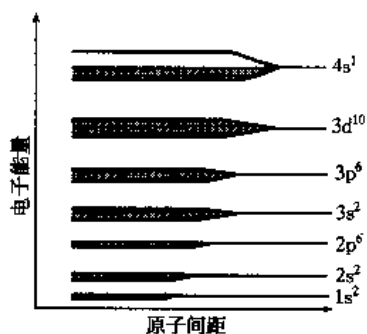


图 2-94 金属 Cu 的能带结构

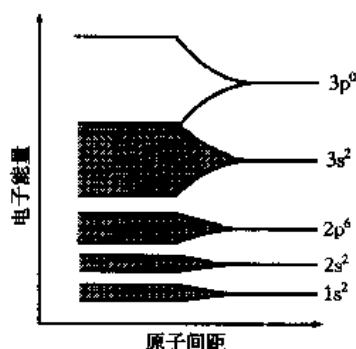


图 2-95 碱土金属 Mg 的能带结构

## 4. 过渡金属导体

过渡金属有Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co和Ni，它们共同特点是d电子层未被电子填满。d可分为3组，分别对应着3d、4d和5d电子层未填满的情况。以铁原子的能带结构（图2-96）为例，在 $4s^2$ 填满后，再填充3d，d层最多可填10个电子，但只填充6个。在铁原子形成晶体时，其4s能带和3d能带重叠，由于价电子和内层电子有强的交互作用，因此铁的导电性稍为差些。

## 三、半导体

C、Si、Ge、Sn属于半导体元素，在周期表的ⅣA族，外层电子结构 $ns^2np^2$ ，p带未被电子填满。以C为例：原子间是共价键结合的，2s带与2p带杂化，形成

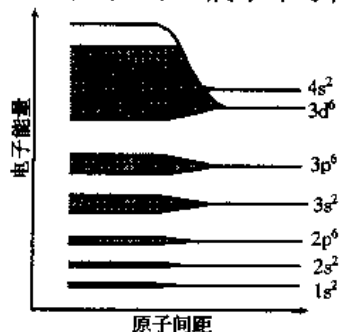


图 2-96 过渡金属 Fe 的能带结构

两个 $sp^3$ 杂化带，每个杂化带可含 $4n$ 个电子，而两个杂化带之间有较大的能隙（禁带） $E_g$ ，图2-97所示。对上面的杂化带没有被电子填充。由于电场和温度的影响，电子能否由价带跃迁到空带中，主要取决于能隙的大小。C、Si、Ge、Sn的能隙分别为5.4、1.1、0.67和0.08 eV，这就决定了金刚石是绝缘体，Si和Ge是半导体，而Sn为弱的导体。

### 1. 本征半导体

不掺杂的纯半导体称为本征半导体。

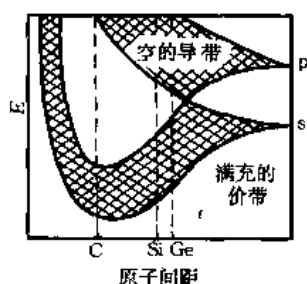


图 2-97 金刚石 (C)、Si 和 Ge 的能带结构

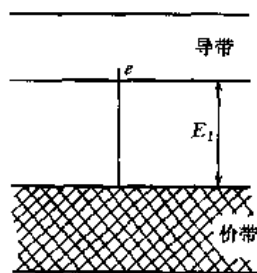


图 2-98 电子从价带激发到导带的示意图

纯半导体的导电过程是依靠电子从充满的价带激发到空的导带中而实现的, 价带失去电子, 同时就形成电子空穴, 因此导带的电子浓度和价带中的空穴浓度相等, 即  $[e] = [h]$ , 如图 2-98 所示, 这种激发可以由入射光子引起的, 只要光子的能量大于能隙 (禁带) 的能量  $E_1$ , 在室温下半导体材料的导电性是由于晶体点阵中原子的振动使电子受到热激发进入导带中而引起的. 当电子受到热激发而进入半导体的导带时, 外加电场可以引起电流的流动, 不仅是受激电子被加速, 而且也由于价带中的电子受到加速而进入那些在激发时留下的空的能级中去. 从导电能力看, 电子和空穴对产生电流有同样的功效, 所以半导体的电导率应该是两者共同作用的结果. 如果受激电子的能量为  $E_1$ , 而价电子的能量为  $E_2, E_3, E_4, \dots$ , 这些能量依次减小, 则外加电场可使这些电子的能量增加. 能量为  $E_2$  的电子可被加速达到能量  $E_1$ . 于是空的状态在  $E_2$  处. 故电子的能量可以从  $E_3$  增加到  $E_2$ , 从  $E_4$  增加到  $E_3$  等. 所以, 外加电场的作用是使价带中的空态能量发生变化, 因而产生导电性.

## 2. 掺杂半导体

在本征半导体中加入少量的杂质元素, 能使能带中的电子浓度或电子空穴浓度发生很大变化. 与本征半导体不同的是, 导带的电子或价带的电子空穴可以独立变化, 即电子浓度和空穴的浓度不等, 掺杂的杂质和数量不同, 形成的半导体类型也不同, 即可形成 n 型半导体和 p 型半导体.

(1) n 型半导体 在本征半导体中加入少量杂质元素, 这些杂质属于周期表 V A 族元素, 如 P、As、Sb. 当 P、As 和 Sb 加入到 Si 单晶中取代 Si 原先的一个硅原子后, 杂质中 5 个价电子, 其中 4 个电子与 4 个硅原子形成共价键, 还剩下一个电子. 这个多余电子与原子结合不紧密, 只需要较小的能量  $E_d$  就能进入导带 (图 2-99), 决定半导体电导率的不是能隙  $E_g$ , 而是  $E_d$ . 由于 V A 元素能向半导体导带提供电子, 故称施主杂质. 施主杂质的电子进入导带时, 在价带中并不形成空穴.

(2) p 型半导体 在纯半导体中加入少量杂质, 这些杂质是周期表 III A 族中 B、Al、Ga、In 等. 要取代硅 (锗) 形成 4 个共价键, 必须从其他共价键上捕抓夺取一个电子, 而捕抓了电子的地方就留下了电子空穴. 夺取一个电子并形成空穴需要克服的能垒只稍高于价带, 以  $E_a$  表示 (图 2-100). 这种半导体称为 p 型半导体. 引入杂质元素在价带上形成大量空穴的叫做 p 型半导体.

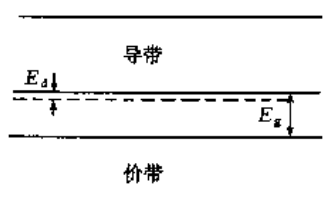


图 2-99 n 型半导体

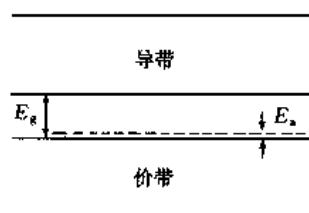
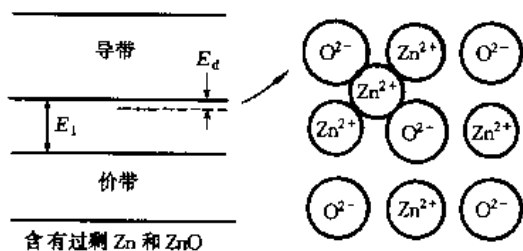


图 2-100 p 型半导体

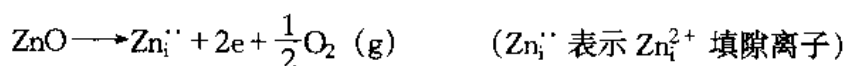
(3) 半导体化合物 半导体化合物有两类：一类是化学计量化合物，其化学式符合计量的整数比的关系。另一类是非化学计量化合物，其化学式不符合计量的整数比关系。

化学计量化合物通常指的是金属间化合物，有 GaAs、GaSb、InSb、GaP、CdTe 等。这些金属间化合物的晶体结构和能带结构都与硅和锗相似。如三价的镓和五价的砷形成 GaAs，每个原子平均为四价。镓的  $4s^2 4p^1$  和砷的  $4s^2 4p^3$  能带相互作用杂化成两个能带，每一个能带能容纳  $4n$  个电子，价带和导带之间有较强的能隙  $E_g = 1.35 \text{ eV}$ 。GaAs 可通过引入杂质形成 p 型半导体或 n 型半导体。由于其能隙较大，可产生宽的平台温度范围和大的载流子迁移率，因此有较高的电导率。

非化学计量化合物的半导体有氧化物和硫化物。一类是具有阴离子空位型和阳离子填隙型的 n 型半导体，如  $\text{Zn}_{1+x}\text{O}$ 、 $\text{Cd}_{1+x}\text{O}$ 、 $\text{TiO}_{2-x}$  和  $\text{ZrO}_{2-x}$ 。另一类是具有阴离子填隙型和阳离子空位型的 p 型半导体，如  $\text{UO}_{2+x}$ 、 $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$ 、 $\text{Cu}_{2-x}\text{O}$ 、 $\text{Ni}_{1-x}\text{O}$  和  $\text{Co}_{1-x}\text{O}$ 。以  $\text{Zn}_{1+x}\text{O}$  为例，结构中有过剩的金属离子进入间隙位置，它带有 2 个正电荷，为了保持电中性，

图 2-101  $\text{Zn}_{1+x}\text{O}$  n 型半导体

等价的两个电子被束缚在间隙正离子周围，而提供了载流子。这些电子只需很小的能量  $E_d$  就可进入导带（图 2-101 所示），其缺陷反应式如下：



### 参 考 文 献

- 1 陆佩文，薛方荣，余桂郁等．无机材料科学基础．武汉：武汉工业大学出版社，1996
- 2 潘兆橹，王文魁，邵洁连等．结晶学及矿物学：上下册．北京：地质出版社，1984
- 3 石德珂，沈莲．材料科学基础．西安：西安交通大学出版社，1995
- 4 吕孟凯．固态化学．山东：山东大学出版社，1996
- 5 潘金生，仝健民，田民波．材料科学基础．北京：清华大学出版社，1998
- 6 浙江大学、武汉工业大学、南京化工学院等．硅酸盐物理化学．北京：中国建筑工业出版社，1981
- 7 叶瑞伦，方永汉，陆佩文．无机材料物理化学．北京：中国建筑工业出版社，1986
- 8 温树林．材料结构科学：上下册．北京：科学出版社，1988
- 9 李琼芬．高分子材料学概论．北京：中国人民大学出版社，1986
- 10 郑昌仁．高聚物分子量及其分布．北京：化学工业出版社，1986

- 11 何胜静, 高莉如. 非晶态材料及其应用. 北京: 机械工业出版社, 1987
- 12 徐宝琨, 阎卫平, 刘明登. 结晶学. 长春: 吉林大学出版社, 1991
- 13 张苗成. 高分子材料导论. 北京: 化学工业出版社, 1993
- 14 南京化工学院等. 陶瓷物理化学. 北京: 中国建筑工业出版社, 1981
- 15 包永千. 金属学基础. 北京: 冶金工业出版社, 1986
- 16 胡赓祥, 钱苗根. 金属学. 上海: 上海科学技术出版社, 1980
- 17 谢希文, 过梅丽. 材料科学基础. 北京: 北京航空航天大学出版社, 1999
- 18 李超. 金属学原理. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1996
- 19 Kingery W D, Bowen H K, Uhlmann D R 著. 陶瓷导论. 清华大学无机非金属材料教研组译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1982
- 20 Hammand C. Introduction to crystallography. Oxford: Oxford University Press, 1990
- 21 Haffe H W. Introduction to crystal chemistry. Cambridge: Cambridge University Press, 1988
- 22 Levy F. Crystallography and crystal chemistry of materials with layered structures. Boston: D. Reidel Publishing Co, 1976
- 23 Janot C, Dubois I M. Quasicrystalline materials. Singapore: World Scientific Publishing Co, 1988
- 24 Philip E, Slade J. Polymer molecular weight. New York: Marcell Dekker Inc, 1975

### 习 题

- 2-1 定义下述术语, 并注意它们之间的联系和区别.  
晶系, 空间群, 平移群, 空间点阵.
- 2-2 名词解释: 晶胞与空间格子的平行六面体, 并比较它们的不同点.
- 2-3 (1) 一晶面在  $x$ 、 $y$ 、 $z$  轴上的截距分别为  $2a$ 、 $3b$  和  $6c$ , 求出该晶面的米勒指数.  
(2) 一晶面在  $x$ 、 $y$ 、 $z$  轴上的截距分别为  $a/3$ 、 $b/2$  和  $c$ , 求出该晶面指数.
- 2-4 在立方晶系的晶胞中画出下列米勒指数的晶面和晶向:  
(001) 与  $[2\bar{1}0]$ , (111) 与  $[11\bar{2}]$ ,  $(1\bar{1}0)$  与  $[111]$ ,  $(\bar{3}22)$  与  $[236]$ , (257) 与  $[11\bar{1}]$ , (123) 与  $[1\bar{2}1]$ .
- 2-5 在立方晶系的晶胞中画出下列米勒指数的晶面和晶向:  
(102), (112),  $(\bar{2}1\bar{3})$ ,  $[110]$ ,  $[11\bar{1}]$ ,  $[1\bar{2}0]$  和  $[\bar{3}21]$ .
- 2-6 在六方晶胞中画出下列的晶面和晶向:  
(0001),  $(01\bar{1}0)$ ,  $(\bar{2}110)$ ,  $(10\bar{1}2)$ ,  $(\bar{1}012)$ ,  $[0001]$ ,  $[\bar{1}010]$ ,  $[1\bar{2}10]$ ,  $[01\bar{1}1]$ .
- 2-7 (1) 写出立方体、八面体、六八面体、单形号分别为  $\{100\}$ 、 $\{111\}$  和  $\{321\}$  的晶面符号. (2) 写出立方晶系的晶胞晶面轴为  $\{100\}$ 、 $\{111\}$  和  $\{321\}$  的等价晶面指数.
- 2-8 写出六方晶系晶胞的  $\{11\bar{2}0\}$  和  $\{10\bar{1}2\}$  晶面轴的等价晶面指数.
- 2-9 求 (1) 由晶面 (121) 与 (100) 所决定的晶带轴指数和 (100) 与 (010) 所决定的晶带轴指数. (2) 由晶向  $[001]$  与  $[111]$  所决定的晶面指数和  $[010]$  与  $[100]$  所决定的晶面指数.
- 2-10 (1) 已知室温下  $\alpha$ -Fe 的点阵常数为 0.286 nm, 分别求 (100)、(110)、(123)

的晶面间距。(2) 已知 916 °C 时  $\gamma$ -Fe 的点阵常数为 0.365 nm, 分别求出 (100)、(111) 和 (112) 的晶面间距。

2-11 (1)  $a \neq b \neq c$ 、 $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  的晶体属于什么晶族和晶系? (2)  $a \neq b \neq c$ 、 $\alpha \neq \beta \neq \gamma = 90^\circ$  的晶体属于什么晶族和晶系? (3) 你能否据此确定这 2 种晶体的布拉维点阵?

2-12 写出面心立方格子的单位平行六面体上所有结点的坐标。

2-13 根据对称要素组合规律, 分别确定下列各种情况下对称要素的组合。

①  $L^2 \perp L^2$ ,  $L^2 \perp L^4$ ,  $L^2 \perp L^6$ ; ②  $P \perp L^2$ ,  $P \perp L^4$ ,  $P \perp L^6$ ; ③  $P + L^2$  (对称面包含  $L^2$ ),  $P + L^3$ ,  $P + L^4$ ,  $P + L^6$ 。

2-14 确定  $\text{MgO}$ 、 $\text{TiCl}_3$ 、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{ThO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$  晶体结构的点群、空间群、晶族晶系、质点的空间坐标、正负离子的配位数、晶体的键型、一个晶胞占有正负离子的数目和堆积系数。

2-15 已知  $\text{Cs}^+$  半径为 0.170 nm,  $\text{Cl}^-$  半径为 0.181 nm, 计算堆积系数 (堆积系数 =  $V/a^3$  = 一个晶胞占有正负离子的体积/一个晶胞的体积)。

2-16 已知  $\text{Mg}^{2+}$  半径为 0.072 nm,  $\text{O}^{2-}$  半径为 0.140 nm, 计算  $\text{MgO}$  结构的堆积系数。

2-17 计算体心立方、面心立方、密排六方晶胞中的原子数、配位数和堆积系数。

2-18 用米勒指数表示出体心立方、面心立方、密排六方结构中的原子密排晶面和原子密排晶向。

2-19  $\text{Ag}$  和  $\text{Al}$  都是面心立方结构, 且原子半径相似,  $r(\text{Ag}) = 0.288 \text{ nm}$ ,  $r(\text{Al}) = 0.286 \text{ nm}$ , 但都不能形成连续 (无限) 固溶体, 为什么?

2-20 下列合金相属什么类型? 指出其结构特点和主要控制因素。

铁素体, 奥氏体,  $\text{MnS}$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$ ,  $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$ 。

2-21 (1) 叙述形成固溶体的影响因素。(2) 形成连续固溶体的充分必要条件是什么?

2-22  $\text{MgO-FeO}$ 、 $\text{ThO}_2\text{-UO}_2$ 、 $\text{Ni-Cu}$ 、 $\text{MgO-CaO}$ 、 $\text{Fe-C}$ 、 $\text{Cu-Zn}$  等各自两两可形成什么固溶体? 为什么?

2-23 什么是金属间化合物? 试叙述金属间化合物的结构类型和结构特点。

2-24 下列硅酸盐化合物属于什么结构类型? 说明理由。

$(\text{MgFe})_2[\text{SiO}_4]$ ,  $\text{Zn}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2$ ,  $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ ,  $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{28}]$ ,  $\text{Ca}_3[\text{Si}_3\text{O}_8]$ ,  $\text{KCa}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}]_2\text{F}_8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ ,  $\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$ 。

2-25 (1) 为什么滑石与高岭石实际发生的那种解理是合理的? (2) 为什么滑石比高岭石软得多?

2-26 叙述叶腊石的结构特点 (结构类型、层内结构特点、层内带电荷情况、层间结合力)。

2-27 为什么石英不同系列变体之间转化温度比同系列变体之间转化温度高得多?

2-28 比较硅酸盐玻璃与金属玻璃的异同点。

2-29 玻璃的组成为  $w(\text{Na}_2\text{O}) = 13\%$ 、 $w(\text{CaO}) = 13\%$  和  $w(\text{SiO}_2) = 74\%$ , 计算该玻璃的 4 个结构参数。

2-30 有两种不同配比的玻璃, 其组成如下:

序号	$w(\text{Na}_2\text{O})/\%$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	$w(\text{SiO}_2)/\%$
1	10	20	70
2	20	10	70

通过计算说明两种玻璃高温下的粘度大小。

2-31 名词解释：(1) 高分子的链结构；(2) 高分子的聚集态结构。

2-32 键接方式对高聚物材料的性能有何影响？分子链的几何形状对高分子的性能有何影响？

2-33 高分子的构型与构象有何不同？如果聚丙烯的等规度不高，能否用改变构象的方法提高等规度？说明理由。

2-34 用密度梯度管测得某涤纶树脂试样的密度为  $\rho = 1.36 \text{ g/cm}^3$ ，若涤纶树脂的晶区密度为  $\rho_c = 1.50 \text{ g/cm}^3$ ，非晶区密度为  $\rho_a = 1.34 \text{ g/cm}^3$ ，内聚能为  $\Delta E = 66.67 \text{ kJ/mol}$ ，试计算涤纶树脂试样的内聚能密度和结晶度。

2-35 请用固体能带理论解释绝缘体、导体和半导体。

2-36 确定二十面体点群对称性。

2-37 确定斜方柱晶、四方双锥晶、六方双锥晶、六八体晶的点群，并画出极射赤平投影图。

## 第三章 晶体结构缺陷

在第二章中讨论的晶体是所谓的理想晶体，即原子或分子在空间呈绝对规则的排列，但实际上晶体的某些区域总是存在原子或分子的不规则排列，这便是晶体结构缺陷，以下简称晶体缺陷。晶体缺陷对晶体的性能和物理化学变化（如强度、塑性、扩散、固态相变等）都有着重大影响。因此，作为后续章节和其他课程的基础，本章将以金属为例，较系统地讨论晶体缺陷的结构和性质。

按晶体缺陷的几何组态，可将它们分成3类，即：点缺陷、线缺陷、面缺陷。

(1) 点缺陷 这种缺陷在三维方向上的尺寸都很小，约一个或几个原子间距，称为零维缺陷。例如空位、间隙原子、置换原子等。

(2) 线缺陷 这种缺陷仅在一维方向上的尺寸较大，而另外两维的尺寸都很小，称为一维缺陷。例如位错。

(3) 面缺陷 这种缺陷在两维方向上的尺寸较大，而另外一维方向上的尺寸很小，称为二维缺陷。例如晶体表面、晶界、相界和堆垛层错等。

### 第一节 点缺陷

晶体中的点缺陷除了包括空位、间隙原子、置换原子外，还包括由这些基本点缺陷组成的三维方向上的尺寸都很小的复杂缺陷，例如空位对或空位片等。本节将重点讨论空位及间隙原子。

#### 一、点缺陷的形成

构成晶体的所有原子总是以其平衡位置为中心进行热振动。原子热振动的平均能量与晶体所处的温度有关，温度越高，平均能量越大。当温度一定时，原子热振动的平均能量是一定的。但是各原子在同一瞬间的热振动能量并不相同，而且同一原子在不同瞬间的能量也不相同，也就是说各原子的能量总是处于不断起伏变化之中，这种现象称为能量起伏。由于能量起伏，总有一些原子的能量大到足以克服周围原子对它的束缚，就有可能迁移到别处，这样在原来的平衡位置上出现空结点，称为“空位”。根据离位原子的去向，空位又可分为肖脱基（Schottky, W.）空位和弗兰克尔（Френкель, Я.И.）空位。如果离位原子迁移到外表面或内界面（如晶界等）处，这种空位称肖脱基空位；如果离位原子迁移到晶体点阵的间隙中，则称为弗兰克尔空位。形成弗兰克尔空位的同时将形成等量的间隙原子。此外还可由于外表面或内界面处的原子迁移到晶体内部间隙位置而形成间隙原子。间隙原子可以是晶体本身固有的同类原子（称自间隙原子），也可以是外来的异类间隙原子，如图3-1所示。

空位和间隙原子都将使周围原子间作用力失去平衡，点阵产生弹性畸变，形成应力场，

引起晶体内能升高. 把这部分增加的能量称为点缺陷形成能. 通常空位引起的晶格畸变小于间隙原子的晶格畸变, 空位形成能也小于间隙原子形成能.

## 二、点缺陷的平衡浓度

由于能量起伏和原子热振动, 点缺陷将不断产生、运动和消亡. 点缺陷是热力学稳定的缺陷, 在一定温度下, 晶体中存在一定平衡数量的点缺陷

(空位、间隙原子等). 此时点缺陷的浓度称为该温度下的点缺陷的平衡浓度. 点缺陷的平衡浓度随温度变化. 下面以空位为例, 用统计热力学的方法计算点缺陷的平衡浓度.

一个系统的状态是否稳定取决于自由能. 自由能可用如下表达式描述:

$$F = U - TS \quad (3-1)$$

式中:  $F$  为系统的自由能;  $U$  为系统的内能;  $T$  为温度;  $S$  为系统的熵.

晶体中存在空位时, 能使空位周围的点阵发生畸变, 从而使晶体的内能增大. 与此同时, 空位的出现还能增加系统的振动熵和组态熵. 假设在一定温度下, 由  $N$  个原子组成的晶体中存在  $n$  个空位, 则晶体内能总增值为  $\Delta E = nE_v$  (式中  $E_v$  为空位形成能); 振动熵的增值为  $n\Delta S_f$ , 其中  $\Delta S_f$  为单个空位引起的振动熵增量. 组态熵  $\Delta S_c$  取决于原子排列方式数目  $\Omega$ .

$$\Delta S_c = k \ln \Omega$$

$$\Omega = (N+n)! / (N! n!)$$

式中:  $k$  为波尔兹曼常数;  $\Omega$  为微观状态数目.

因此, 晶体中含有  $n$  个空位时, 晶体自由能总增量为

$$\begin{aligned} \Delta F &= \Delta E - T\Delta S \\ &= nE_v - T(n\Delta S_f + \Delta S_c) \\ &= nE_v - nT\Delta S_f - kT [\ln(N+n)! - \ln(N)! - \ln(n)!] \end{aligned} \quad (3-2)$$

当  $N$  和  $n$  很大时, 可用斯特令 (Stirling, J.) 近似公式  $\ln(X)! = X \ln X - X$  将上式改写为

$$\Delta F = nE_v - nT\Delta S_f - kT [(N+n) \ln(N+n) - N \ln(N) - n \ln(n)] \quad (3-3)$$

当晶体和晶体所处的温度一定时,  $\Delta F$  是  $n$  的函数. 下面讨论函数  $\Delta F(n)$  的极值.

$$d\Delta F/dn = E_v - T\Delta S_f + kT [\ln(n) - \ln(N+n)] \quad (3-4)$$

$$d^2\Delta F/dn^2 = kT [1/n - 1/(N+n)] \quad (3-5)$$

因为式 (3-5) 右侧是正数, 所以  $d^2\Delta F/dn^2 > 0$ . 说明该函数有最小值. 令  $d\Delta F/dn = 0$ , 可求出  $\Delta F(n)$  最小值  $n$ . 若此时  $n = n_e$ ,  $n_e$  就是在某一温度下晶体处于平衡状态时晶体中所含有的空位数. 将  $n_e$  代入式 (3-4), 有

$$E_v - T\Delta S_f + kT [\ln(n_e) - \ln(N+n_e)] = 0$$

由此可推导出

$$n_e / (N+n_e) = \exp [-(E_v - T\Delta S_f) / kT] \quad (3-6)$$

当  $N \gg n_e$  时,  $n_e / N \approx n_e / (N+n_e)$ . 在某一温度下, 晶体处于平衡状态时空位数

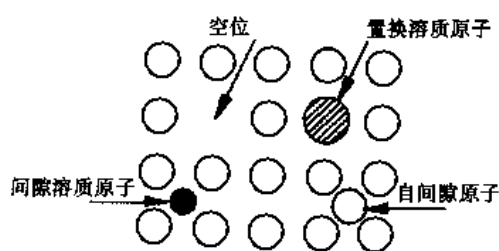


图 3-1 点缺陷示意图



( $n_e$ ) 和构成晶体的原子总数 ( $N$ ) 之比称为晶体在该温度下空位的平衡浓度, 用  $C_e$  表示. 所以

$$\begin{aligned} C_e &= \exp [ - (E_v - T\Delta S_f) / kT ] \\ &= A \exp ( - E_v / kT ) \end{aligned} \quad (3-7)$$

式中:  $A = \exp (\Delta S_f / k)$ , 是由振动熵决定的系数, 一般在  $1 \sim 10$  之间. 由式 (3-7) 可知, 空位的热力学平衡浓度  $C_e$  的大小主要取决于空位形成能  $E_v$  和温度  $T$ . 当温度一定时, 空位形成能越高则空位平衡浓度越低. 当空位形成能一定时, 温度越高则空位平衡浓度越高. 表 3-1 和表 3-2 分别列出了一部分金属的空位形成能和温度对空位平衡浓度的影响.

表 3-1 一部分金属的空位形成能及其对空位平衡浓度的影响

金属	Pb	Al	Mg	Au	Pt	Cu	W
空位形成能/ ( $10^{-8}$ J)	0.08	0.12	0.14	0.15	0.24	0.17	0.56
空位平衡浓度 (令 $A=1$ , $T=500$ K)	$9.2 \times 10^{-6}$	$2.08 \times 10^{-8}$	$1.5 \times 10^{-9}$	$3.6 \times 10^{-10}$	$7.8 \times 10^{-16}$	$2.0 \times 10^{-11}$	$5.7 \times 10^{-36}$

表 3-2 铜的空位平衡浓度与温度的关系

温度/K	300	500	700	900	1 000
$C_e (n/N)$	$106 \times 10^{-18}$	$2.0 \times 10^{-11}$	$2.3 \times 10^{-8}$	$1.2 \times 10^{-6}$	$4.6 \times 10^{-6}$

将  $n_e$  代入式 (3-3) 并利用式 (3-6) 进行整理, 可求出晶体具有空位平衡浓度时的自由能增量 ( $\Delta F$ )<sub>e</sub>, 即

$$(\Delta F)_e = NkT \ln [N / (N + n_e)] < 0$$

由此可知, 当晶体中存在平衡浓度的空位时, 不但不增加晶体的自由能反而可以最大限度地降低其自由能. 从这个意义上可以说空位是热力学稳定的晶体缺陷.

用类似的方法可以推导出间隙原子的平衡浓度表达式, 即

$$C_e = A' \exp ( - E_i / kT ) \quad (3-8)$$

式中:  $C_e$  是间隙原子的平衡浓度;  $A'$  是振动熵项;  $E_i$  是间隙原子的形成能. 由于间隙原子的形成能较大, 在相同温度下间隙原子比空位平衡浓度小得多, 通常可以忽略不计. 所以一般情况下, 金属晶体的点缺陷主要是指空位.

### 三、点缺陷的运动和作用

点缺陷是不断运动着的. 下面以空位为例说明点缺陷的运动. 空位周围原子的热振动给空位的运动创造了条件. 空位就是通过和周围原子不断地换位来实现其运动的. 空位运动时, 必然会引起点阵畸变, 因而必须克服能垒, 为此所需要的额外的能量称为迁移能. 空位的运动是不规则的运动. 空位在运动过程中如遇到间隙原子, 空位便消失, 这种现象称为复合. 空位运动到位错、晶界及外表面等晶体缺陷处也将消失. 这样点缺陷在能量起伏的支配下, 不断产生、运动和消亡. 点缺陷的运动实际上是原子迁移的结果, 而这种点缺陷的运动所造成的原子迁移正是扩散现象的基础.

点缺陷对金属的物理性能及机械性能都产生一定的影响. 点缺陷能使金属的电阻增加,

体积膨胀, 密度减小。同时能加速与扩散有关的相变、化学热处理及高温下的塑性变形和断裂等。另外, 过饱和点缺陷还可以提高金属的屈服强度。

#### 四、过饱和点缺陷

在常温晶体中热力学平衡的点缺陷的浓度很小。但在某些特殊情况下, 晶体也可以具有超过平衡浓度的点缺陷, 称之为过饱和点缺陷。下面介绍几种获得过饱和点缺陷的方法。

(1) 淬火法 将晶体加热到高温, 晶体中便形成较多的空位, 然后从高温快速冷却到低温(称淬火)使空位在冷却过程来不及消失, 在低温形成过饱和空位。

(2) 辐照法 高能粒子(如快中子、重粒子、电子等)辐照晶体时, 同时形成数量相等的空位和间隙原子。例如在原子反应堆中, 由裂变产生的高速中子, 它的平均能量达到 2 MeV, 当它们射入金属晶体时, 把原子从晶格结点上撞出, 而这些离位的原子还以很大的速度继续撞击其他原子, 使更多的原子离位。

(3) 塑性变形 晶体塑性变形时, 通过位错的相互作用也可以产生过饱和点缺陷。

但是, 这些过饱和点缺陷是非平衡点缺陷, 是不稳定的。在加热过程中它们将通过运动而消失, 最后又趋于平衡浓度。

#### 五、其他晶体的点缺陷

空位和自间隙原子是热力学平衡点缺陷, 所以只要不为绝对零度, 离子晶体、共价晶体及聚合物晶体中亦存在空位和间隙原子。但是有些晶体(如离子晶体)不仅要求整体上呈电中性, 而且局部也要呈电中性。因此离子晶体中的点缺陷稍微复杂。这样离子晶体中的肖脱基点缺陷只能与等量的正离子空位和负离子空位同时存在。另外, 由于离子晶体中负离子的半径往往比正离子大得多, 负离子不易形成间隙原子, 所以弗兰克尔点缺陷只能是等量的正离子空位和正离子间隙原子。

## 第二节 位错的结构

位错是晶体中存在的非常重要的晶体缺陷, 属于线缺陷。位错最早是在研究晶体滑移过程时提出来的。早在位错被提出之前, 人们就对晶体的塑性变形作了广泛的研究, 并指出塑性变形是通过晶体的滑移来实现的, 滑移总是沿着晶体的密排晶面和密排晶向进行。这些晶面称为滑移面, 晶向称为滑移方向。一个滑移面和其上的一个滑移方向组成一个滑移系。当外界应力的切应力分量达到某一临界值时, 晶体在滑移系上才发生滑移, 使晶体产生宏观的变形。将这个切应力称为临界切应力。为了从理论上解释滑移现象, 1926 年弗兰克尔从刚体模型出发, 对晶体的切变屈服强度进行估算。结果发现, 计算得到的理论切变强度和晶体的实际切变强度值相比, 大了 3~4 个数量级。

理论切变强度与实际晶体的切变强度的巨大差异, 说明晶体变形时不是通过刚性滑移来实现的, 而是通过局部滑移逐步进行的。1934 年泰勒 (Taylor, G.E.)、奥罗万 (Orowan, E.)、波朗依 (Polanyi, M.) 几乎同时分别提出了位错的概念和刃型位错模型, 泰勒还用位错运动解释了晶体在很小的切应力作用下能够发生滑移和塑性变形的原因。

位错的特点是在一维方向上缺陷的尺寸较长, 在另外二维方向上尺寸很小, 从宏观看缺

陷是线状的，从微观角度看是管状的。位错对晶体的生成、扩散、强度、塑性、相变、塑性变形、断裂及其他许多物理、化学性质都有影响。

### 一、位错的类型

位错的几何组态比较复杂，但是了解位错几何组态是掌握该晶体缺陷基本性质的基础。在此，以简单立方晶体为例，介绍两种最基本的位错类型：刃型位错和螺型位错，以及由它们组成的混合型位错。

#### 1. 刃型位错

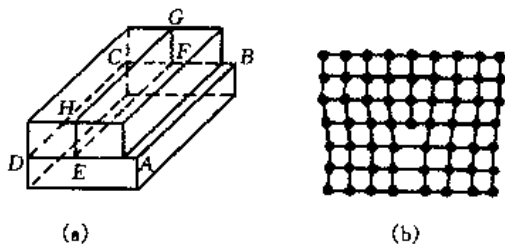


图 3-2 刃型位错

(a) 刃型位错 (b) 刃型位错原子排列模型

图 3-2 (a) 表示一块单晶体，在切应力  $\tau$  的作用下发生局部滑移。其中  $ABCD$  为滑移面， $ABEF$  为已滑移区，在此面上部的晶体相对于下部向左滑移一个原子间距， $EFCD$  为未滑移区。发生局部滑移后晶体内出现了一个多余半原子面  $FEGH$ ，显然在晶格内产生了缺陷，这就是位错。这种位错在晶体中有一个刀刃状的多余半原子面，所以称为刃型位错。

$EF$  线是多余半原子面和滑移面的交线，也是已滑移区和未滑移区的交界，这条线就是位错线，它与滑移方向垂直。位错在晶体中引起的畸变在位错线处最大，离位错线越远晶格畸变越小。原子严重错排的区域约 3~4 个原子间距，因此，位错是沿位错线为中心的一个管道。图 3-2 (b) 是刃型位错的原子排列模型。通常把多余半原子面在滑移面以上的刃型位错称为正刃型位错，用符号 “ $\perp$ ” 表示；反之，把多余半原子面在滑移面以下的刃型位错称为负刃型位错，用 “ $\dashv$ ” 符号表示。

#### 2. 螺型位错

晶体以图 3-3 (a) 所示方式发生局部滑移一个原子间距， $ABCD$  面为滑移面， $EF$  线以右为已滑移区；以左为未滑移区， $EF$  线为位错线，它和滑移方向平行。沿位错线原子面呈螺旋形，每绕轴一周，原子面上升一个原子间距，如图 3-3 (c) 所示。这种位错称螺型位错。螺型位错分为左旋和右旋。根据螺旋面旋转方向，符合右手法则（即以右手拇指代表螺

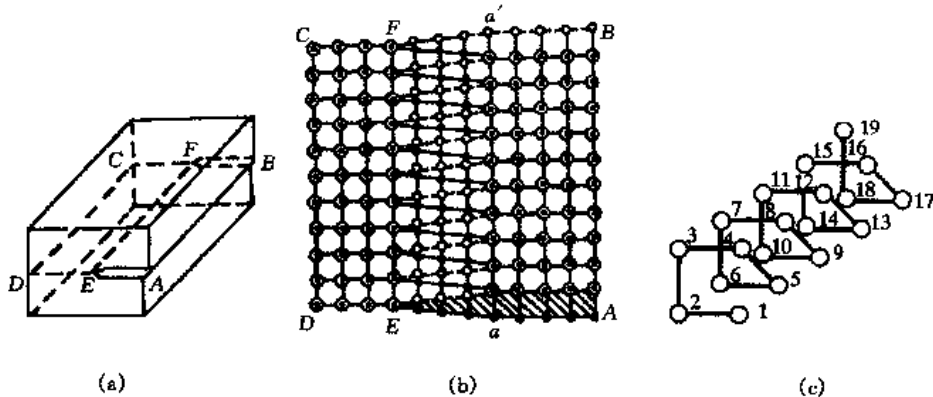


图 3-3 螺型位错

○上层原子 ●下层原子

(a) 螺型位错 (b) 螺型位错的原子组态 (c) 螺旋面

旋面前进方向, 其他四指代表螺旋面的旋转方向) 的称为右旋螺型位错, 符合左手法则的称为左旋螺型位错. 按这种规定, 图 3-3 中所示的是右螺型位错.

### 3. 混合型位错

如果局部滑移从晶体的一角开始, 然后逐渐扩大滑移范围 [图 3-4 (a)], 滑移区和未滑移区的交界为曲线  $EF$ .

在  $E$  处, 位错线和滑移方向平行, 是纯螺型位错; 在  $F$  处, 位错线和滑移

方向垂直, 是纯刃型位错. 其他  $EF$  上的各点, 曲线和滑移方向既不垂直又不平行, 原子排列介于螺型和刃型位错之间, 所以称为混合型位错.

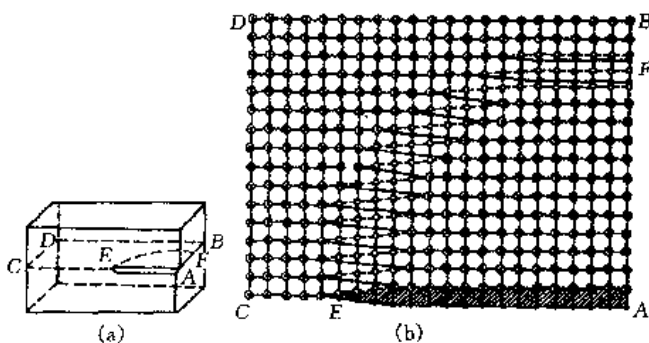


图 3-4 混合型位错

(a) 混合型位错 (b) 混合型位错的原子排列模型

## 二、柏氏矢量

1939 年柏格斯 (Burgers, J.M.) 提出, 用形成位错的滑移矢量定义位错矢量, 并称之为柏格斯矢量 (简称柏氏矢量), 以  $b$  表示. 它是位错的特征标志, 只有位错才有柏氏矢量, 而其他缺陷均无柏氏矢量. 该矢量的模  $|b|$ , 称为位错的强度. 用柏氏矢量可以表示位错引起的晶格畸变.

### 1. 柏氏矢量的确定方法

确定柏氏矢量的方法如下:

- (1) 规定位错线的正方向, 通常指定位错线自纸面伸出的方向为正向.
- (2) 从实际晶体中的任意一个原子出发, 围绕位错线作一个闭合回路. 要求柏氏回路的方向和位错线的正方向成右螺旋关系, 回路的每一步都联结相邻的原子, 作回路时应避开位错线附近原子严重错排的区域. 此回路称为柏格斯回路 (简称柏氏回路).
- (3) 然后在完整晶体中作相应的参考回路, 即在相同的方向上走同样的步数, 结果参考回路的终点与其始点不重合, 自终点向始点引一个矢量即为柏氏矢量.

在二维晶格中就能确定刃型位错的柏氏矢量, 而要确定螺型位错的柏氏矢量, 则只能在三维晶格中进行. 图 3-5 为用柏氏回路确定位错柏氏矢量的例子. 这样定出的柏氏矢量与回路起点的选择、回路的大小无关.

### 2. 柏氏矢量的表示方法

位错的柏氏矢量通常用以晶格常数为单位的三维坐标表示. 如图 3-5 中刃型位错的矢量

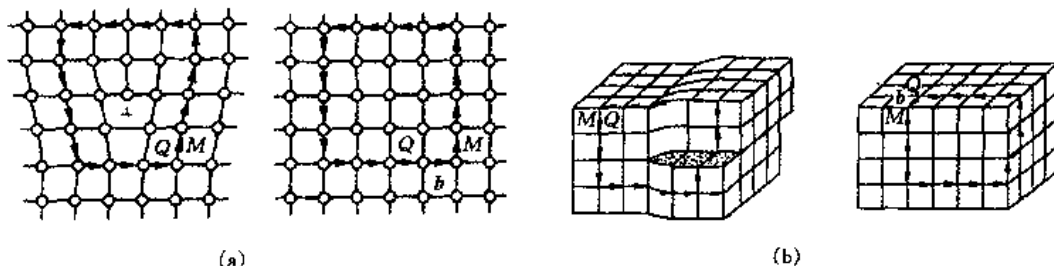


图 3-5 柏氏回路和柏氏矢量

(a) 刃型位错 (b) 螺型位错

可表示为  $b = [0\ b\ 0]$ . 在立方晶系中, 由于  $a = b = c$ , 故可用与柏氏矢量同方向的晶向指数来表示. 前面的柏氏矢量可写作:  $b = a[010]$ , 其中,  $a$  为晶格常数. 通常立方晶系的柏氏矢量可写作  $b = ka[uvw]$ ,  $k$  是从 3 个分量中提取的公因数. 位错强度(柏氏矢量的模)  $|b|$  可由下式确定:

$$|b| = ka (u^2 + v^2 + w^2)^{1/2} \quad (3-9)$$

如  $b = \frac{1}{2}a[111]$  时,  $|b| = \frac{\sqrt{3}}{2}a$ .

柏氏矢量可以进行矢量运算, 例如柏氏矢量  $b$  为柏氏矢量  $b_1 = \frac{1}{3}a[11\bar{1}]$  与  $b_2 = \frac{1}{6}a[112]$  之和, 则

$$b = \frac{1}{3}a[11\bar{1}] + \frac{1}{6}a[112] = \frac{1}{2}a[110]$$

柏氏矢量为研究位错提供了一种抽象而简明的方法.

### 3. 柏氏矢量的意义

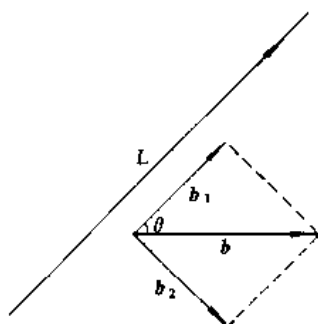


图 3-6 混合位错的  
柏氏矢量分解

(1) 根据柏氏矢量与位错线的关系可以确定位错类型. 刃型位错的柏氏矢量和位错线相垂直; 螺型位错的柏氏矢量平行于位错线; 而混合型位错的柏氏矢量和位错线既不垂直也不平行, 而是相交成任意角度  $\theta$  ( $0 < \theta < \pi/2$ ), 如图 3-6 所示. 可以将混合位错的柏氏矢量分解为平行和垂直于位错线的两个分量, 即  $b_1 = b \cos \theta$  和  $b_2 = b \sin \theta$ . 由此可以看出, 混合位错的位错线  $L$  是由刃型和螺型两个位错分量混合而成的, 故称之为混合位错. 刃型位错可以是直线也可以是任意形状的平面曲线, 而螺型位错则只能是直线.

刃型位错的正负可用右手法则来确定. 右手的拇指、食指、中指构成直角坐标, 若食指代表位错线方向, 中指代表柏氏矢量方向, 则拇指就指向多余半原子面方向. 拇指向上时为正刃型位错, 反之为负刃型位错.

螺型位错的位错线和柏氏矢量的方向相同时为右螺型位错; 方向相反时为左螺型位错.

(2) 柏氏矢量  $b$  表示位错线周围弹性变形量的总和, 表示总畸变量的大小和方向. 表示柏氏矢量大小的  $|b|$  (位错强度) 越大, 说明点阵畸变越严重.

(3) 柏氏矢量具有守恒性. 一定的位错, 不论柏氏回路的大小、形状如何变化, 只要它不与别的位错线相交, 则所测得的柏氏矢量是一定的, 这一特性称为位错的柏氏矢量守恒性. 由此可以得出以下结论.

①一条位错线只有唯一的柏氏矢量. 因此, 位错在晶体中运动或形态改变 (可以在刃型、螺型和混合型之间变化) 时, 其柏氏矢量是不变的.

②如有几根位错线相交于一点, 其中任一位错的柏氏矢量等于其他各位错的柏氏矢量之和, 见图 3-8.

可以证明  $b_1 = b_2 + b_3$ . 首先环绕柏氏矢量为  $b_2$ 、 $b_3$  的两个位错做一个大的柏氏回路, 此回路所测得的柏氏矢量以  $b$  表示, 它应该是两个位错畸变的总和, 即

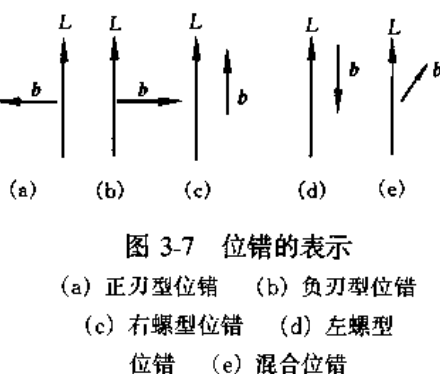


图 3-7 位错的表示

(a) 正刃型位错 (b) 负刃型位错  
(c) 右螺型位错 (d) 左螺型位错  
(e) 混合位错

$$b = b_2 + b_3$$

而且此位错在结点  $O$  处和位错  $b_1$  联接, 因此位错  $b$  可视为  $b_1$  位错线的延伸或移动而形成的, 可以把它们看成是一条位错线, 所以  $b = b_1$ , 故  $b_1 = b_2 + b_3$ .

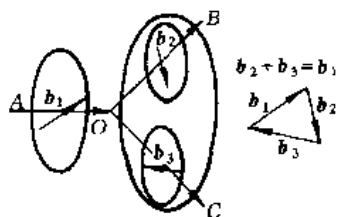


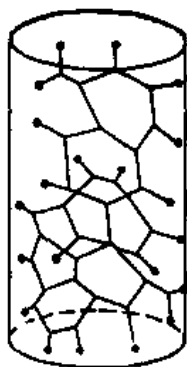
图 3-8 位错的结点

③位错线不能在晶体内部中断. 在晶体内, 位错可以自成闭合的位错环, 或者和其他位错相连接, 或者穿过晶体终止在晶界或晶体表面.

总之, 一条位错线只有一个柏氏矢量, 柏氏矢量是位错的特征矢量. 因此, 以后讨论位错类型及运动时不必总是纠缠在位错处原子排列的具体情况.

### 三、晶体中位错的组态和位错密度

位错在晶体中的分布形式很多. 位错在经充分退火的金属中, 相互连接成网络, 称之为位错网; 也可以垂直排列成小角度晶界. 经塑性变形的金属中, 位错可以在滑移面上形成塞积群; 也可能在夹杂物或沉淀物周围形成位错环; 也可能形成更复杂的位错缠结等. 总之, 晶体中位错的组态非常复杂. 图 3-9 是晶体中位错网络的模型.



晶体中的位错数量通常用位错密度来表示, 位错密度是指单位体积内位错线的总长度. 其表达式为

$$L_V = L/V \quad (3-10)$$

式中:  $L_V$  是体位错密度;  $L$  是位错线的总长度;  $V$  是晶体的体积.

但是, 由于很难从实验中直接测出位错总长度  $L$ , 实际上无法直接测定  $L_V$ . 为了方便, 经常用穿过单位面积晶面的位错数目  $\rho_A$  来表示位错密度.

$$\rho_A = n/A \quad (3-11)$$

图 3-9 位错网络 式中:  $n$  是穿过截面的位错数;  $A$  是截面积.

位错密度的单位是  $\text{cm}^{-2}$ . 实验结果表明, 充分退火后的金属中位错密度约为  $10^6 \sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$ ; 而经过强烈塑性变形的金属中位错密度可高达  $10^{10} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ .

## 第三节 位 错 的 运 动

运动是位错性质的一个重要方面, 没有位错的运动, 甚至会没有晶体的范性形变. 并且位错运动的难易程度直接关系到晶体的强度.

位错的运动有两种基本形式: 滑移和攀移.

### 一、作用在位错上的力

在切应力作用下, 晶体中的位错将沿滑移面运动. 由于位错运动的方向总是与位错线相垂直, 故可以设想有一个垂直于位错线的力推动位错前进. 这个外力场对位错产生的假想作用力可用虚功原理导出.

设有长  $L$  的刃型位错, 在切应力  $\tau$  (沿柏氏矢量的方向作用在滑移面上) 作用下, 前

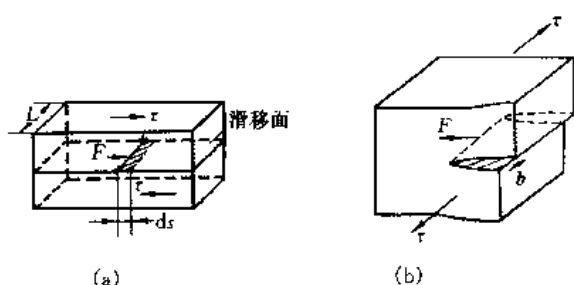


图 3-10 外力场对位错的作用力

(a) 刃型位错所受的力 (b) 螺型位错所受的力

进了  $ds$  距离, 如图 3-10 (a) 所示. 此时, 位错线的扫过面积为  $Lds$ , 结果使晶体在  $Lds$  的面积上产生了滑移, 滑移量为  $b$ . 切应力使晶体滑移所作的功为

$$W_1 = (\tau L ds) b \quad (3-12)$$

从另一方面看, 也可以认为此功是由垂直于位错线的假想作用力  $F$  使位错移动  $ds$  距离所作. 即

$$W_2 = F ds \quad (3-13)$$

由于  $W_1 = W_2$ , 所以

$$F = \tau L b \quad (3-14)$$

作用在单位长度位错线上的力  $F_d$  为

$$F_d = F/L = \tau b \quad (3-15)$$

$F_d$  是作用在单位长度位错线上的力, 它与外切应力  $\tau$  和位错的柏氏矢量  $b$  成正比, 其方向与位错线相垂直并指向滑移面的未滑移部分. 由于一条位错线上各部分的柏氏矢量都相同, 只要作用在晶体上的切应力是均匀的, 那么同一条位错线中各段所受力的大小是相同的. 作用在其他类型的位错线的假想力也可以按上述方法求得. 必须指出: 作用在位错上的力并不代表位错线附近的原子实际上所受的作用力, 而是作用在位错这种组态上的假想力. 这一假想力实为位错运动的驱动力, 始终垂直于位错线, 而与切应力或柏氏矢量的方向无确定关系. 如刃型位错的  $F_d$  和  $\tau$  方向一致; 而螺型位错的  $F_d$  和  $\tau$  方向垂直.

对于任意形状的混合位错来说,  $F_d$  和  $\tau$  的方向既不平行也不垂直, 力的方向为位错线上各点的法线.

位错在应力场所受的作用力是位错理论中的一个重要问题, 通过对位错受力的分析, 可以判断位错在应力作用下的运动, 也是讨论位错间及位错和其他缺陷相互作用的基础.

## 二、位错的运动

在一定的切应力的作用下, 位错在滑移面上受到垂直于位错线的作用力. 当此力足够大, 足以克服位错运动时受到的阻力时, 位错便可以沿着滑移面移动, 这种沿着滑移面移动的位错运动称为滑移. 刃型位错的位错线还可以沿垂直于滑移面的方向移动, 刃型位错的这种运动称为攀移.

### 1. 位错的滑移

(1) 刃型位错的滑移 图 3-11 (a) 表示正刃型位错在切应力  $\tau$  的作用下, 从  $Q$  位置移动一个原子间距到达  $Q'$  位置时, 位错附近的原子配合移动的情况. 可以看出, 在这个过程中只要位错附近的少量原子作小于一个原子间距的很小的位移就能实现位错运动. 这样位错在很小的外力下就能运动. 如果切应力继续作用, 位错将继续向左滑移, 当滑出整个晶体后晶体表面会形成一个宽度等于  $b$  的台阶. 如图 3-11 (b) 所示. 如果有  $N$  个位错滑过位错的滑动面, 则晶体表面处的台阶宽度将增加到  $Nb$ . 若外加的切应力方向相反, 则位错的运动方向也相反. 在相同的切应力下正刃型位错和负刃型位错将反向运动, 但位错移到晶体表面

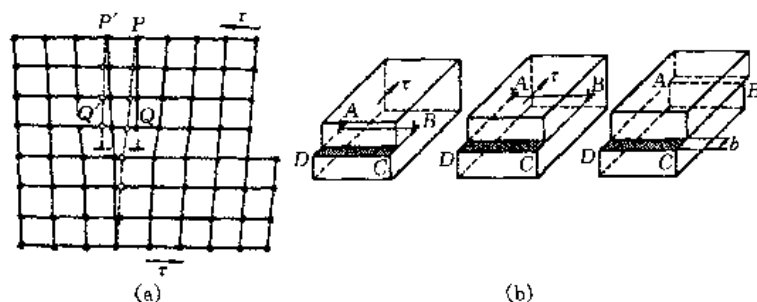


图 3-11 刃型位错的滑移

(a) 原子运动 (b) 含刃型位错的晶体的滑移

后,所造成的滑移结果是相同的.应当指出,位错的滑移面是由位错线和柏氏矢量决定的平面,刃型位错的位错线和柏氏矢量相互垂直,所以其滑移面是唯一的.刃型位错的滑移方向与位错线垂直,而与柏氏矢量、切应力方向以及晶体滑移方向平行.

此外还应该注意,为使刃型位错发生滑移,虽必须有平行于滑移面且垂直于位错线的切应力,但并不是说只有在晶体上施加切应力位错才能运动,只要外加应力能产生满足上述条件的分切应力即可.不满足以上条件的切应力及正应力均不能使刃型位错运动.

(2) 螺型位错滑移 图 3-12

(a) 表示在切应力  $\tau$  的作用下,右螺型位错从第六原子列处向左移动一个原子间距到达第七原子列处时,位错附近的原子配合移动的情况.在这个过程中只有位错附近的少量原子作了小于一个原子间距的很小的位移.因此,螺型位错在很小的外力下就能运动.位错的滑移方向

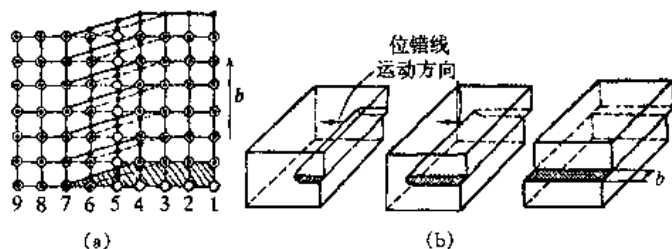


图 3-12 螺型位错的滑移

(a) 原子的运动 (b) 含螺型位错的晶体的滑动

与位错线垂直,若位错继续向左滑移,滑出整个晶体则晶体表面处沿切应力方向也会形成一个宽度等于  $b$  的台阶,如图 3-12 (b) 所示.以上这些与刃型位错运动情况相同.与刃型位错不同的是:在切应力作用下,螺型位错的移动方向与其柏氏矢量、切应力及晶体的滑移方向相垂直.此外,对于螺型位错来说,由于位错线与柏氏矢量平行,所以它不像刃型位错那样具有确定的滑移面,而可在通过该位错线的任何密排面上滑移.因此,螺型位错在某一滑移面上的滑移受阻时,位错可以离开原滑移面到与其相交的其他滑移面上继续滑移.螺型位错的这种运动称为交滑移.当然,已发生交滑移的螺型位错可经过再一次的交滑移转回到与原滑移面平行的滑移面上继续运动,这种现象称为双交滑移.只有满足平行于位错所在的滑移面且平行于位错线和柏氏矢量等条件的分切应力才能使螺型位错滑移.不满足以上条件的切应力及正应力均不能使螺型位错运动.

(3) 混合位错滑移 图 3-13 是混合位错的滑移示意图.晶体内部含有一个位错环.位错环上除 A、B、C、D 4 点外,其他各点为混合位错.沿  $b$  的方向施加切应力  $\tau$  时,包括 A、B、C、D 4 点在内的位错环上的各点沿其法向方向在滑移面上向外扩展.当位错环滑



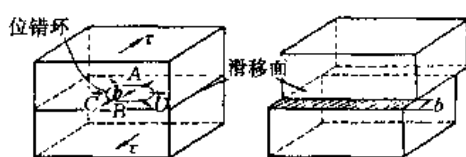


图 3-13 位错环的滑移

过整个滑移面，滑出晶体时，晶体表面处沿切应力方向也会形成一个宽度等于  $b$  的台阶。如果外加切应力方向相反时，位错环将逐渐缩小，甚至消失。

## 2. 刃型位错的攀移

刃型位错在一定的条件下可以沿垂直于滑移面的方向运动，刃型位错的这种运动称为攀移。刃型位错的攀移将导致多余半原子面的扩大或缩小。把导致多余半原子面的缩小的攀移称为正攀移；而导致多余半原子面的扩大的攀移称为负攀移。在正刃型位错中，正攀移使得位错线向上运动，而负攀移的结果位错线向下运动，如图 3-14 所示。位错的攀移是通过原子扩散来实现的。如果正刃型位错的半原子面下端的一列原子扩散到其他地方时，位错将向上移动一个原子间距而发生正攀移；反之别处的原子扩散到半原子面的下端，形成一系列新的原子列时，位错就向下移动一个原子间距而发生负攀移。

晶体所处的温度、外加应力及晶体中空位浓度等因素对位错的攀移都有影响。当然，螺型位错由于没有多余半原子面，所以不会发生攀移。位错攀移以后，晶体的体积一般会发生变化，把这类位错运动称为非守恒运动；而位错滑移以后，晶体的体积不会发生变化，把这类位错运动称为守恒运动。

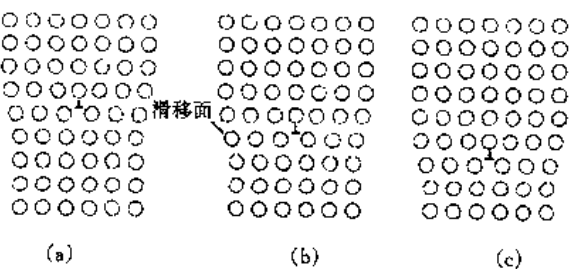


图 3-14 刃型位错的攀移

(a) 正攀移 (b) 刃型位错的原始位置 (c) 负攀移

## 第四节 位错的应力场

晶体中的位错在运动过程中与其他位错和点缺陷发生交互作用，这些交互作用是通过其应力场实现的。要形成应力场就要做功，此功储存在位错中，这就是弹性应变能，而一根位错线的总能量与其长度成正比，为降低总能量就要缩短长度，此种缩短的倾向就表现为线张力，因而位错的应力场、弹性应变能和线张力这 3 个问题在此一起讲述。

### 一、位错的应力场

#### 1. 位错的连续介质模型

早在 1907 年，伏特拉 (Volterra, V.) 等在研究弹性体形变时，提出了连续介质模型。位错理论提出以后，人们借用它来处理位错的长程弹性性质问题。

(1) 位错弹性连续介质模型的一些简化假设 首先，用连续的弹性介质来代替实际晶体，由于是弹性体，所以符合虎克定律；其次，近似地认为晶体内部由连续介质组成，晶体中没有空隙，因此晶体中的应力、应变、位移等是连续的，可用连续函数表示；最后，把晶体看成是各向同性的，这样晶体的弹性常数（弹性模量、泊松比等）不随方向而改变。这样就可以应用经典的弹性理论计算应力场。这种理论模型忽略了晶体结构，因此不能处理原子严重错排的位错线中心区。但对中心区以外的区域的问题所得结果是可靠的。因此分析位错应力场时，常设想把半径约为  $0.5 \sim 1 \text{ nm}$  的中心区挖去，而在中心区以外的区域采用弹性

连续介质模型导出应力场公式。

### (2) 应力与应变的表示方法

①应力分量. 物体中任意一点可以抽象为一个小立方体, 其应力状态可用 9 个应力分量描述. 它们是:  $\sigma_{xx}$ 、 $\tau_{xy}$ 、 $\tau_{xz}$ 、 $\tau_{yx}$ 、 $\sigma_{yy}$ 、 $\tau_{yz}$ 、 $\tau_{zx}$ 、 $\tau_{zy}$  和  $\sigma_{zz}$ . 其中, 第一个下标符号表示应力作用面的外法线方向, 第二个下标符号表示该应力的指向. 如  $\tau_{xy}$  表示作用在与  $yOz$  坐标面平行的小平面上, 而指向  $y$  方向的力, 显而易见, 它表示的是切应力分量.

同样的分析可以知道:  $\sigma_{xx}$ 、 $\sigma_{yy}$ 、 $\sigma_{zz}$  3 个分量表示正应力分量, 而其余 6 个分量全部是切应力分量. 平衡状态时, 为了保持受力物体的刚性, 作用力分量中只有 6 个是独立的, 它们是:  $\sigma_{xx}$ 、 $\sigma_{yy}$ 、 $\sigma_{zz}$ 、 $\tau_{xy}$ 、 $\tau_{xz}$  和  $\tau_{yz}$ . 而  $\tau_{xy} = \tau_{yx}$ ,  $\tau_{xz} = \tau_{zx}$ ,  $\tau_{yz} = \tau_{zy}$ .

同样在柱坐标系中, 也有 6 个独立的应力分量:  $\sigma_{rr}$ 、 $\sigma_{\theta\theta}$ 、 $\sigma_{zz}$ 、 $\tau_{r\theta}$ 、 $\tau_{rz}$  和  $\tau_{\theta z}$ .

②应变分量. 与 6 个独立应力分量对应, 也有 6 个独立应变分量. 直角坐标系中, 为 3 个正应变分量  $\epsilon_{xx}$ 、 $\epsilon_{yy}$ 、 $\epsilon_{zz}$  和 3 个切应变分量  $\gamma_{xy}$ 、 $\gamma_{xz}$  和  $\gamma_{yz}$ ; 柱坐标系中, 为  $\epsilon_{rr}$ 、 $\epsilon_{\theta\theta}$ 、 $\epsilon_{zz}$ 、 $\gamma_{r\theta}$ 、 $\gamma_{rz}$  和  $\gamma_{\theta z}$ .

### 2. 螺型位错的应力场

图 3-15 是分析螺型位错的应力场时采用的连续介质模型. 将一弹性圆柱体挖去半径为  $r_0$  的中心区后, 沿  $xz$  面切开. 然后使两个切面沿  $z$  轴移动一个柏氏矢量  $b$  的距离, 再把这两个面粘结. 这样, 该圆柱体的应力场与位错线在  $z$  轴, 柏氏矢量为  $b$ , 滑移面为  $xOz$  的螺型位错周围的应力场相似. 采用圆柱坐标, 这时对圆柱体上的各点产生两种切应变, 即  $\gamma_{\theta z}$  和  $\gamma_{z\theta}$ , 且  $\gamma_{\theta z} = \gamma_{z\theta}$ .

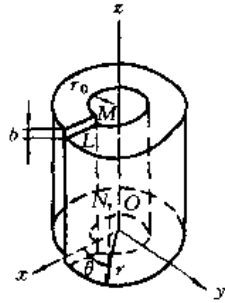


图 3-15 螺型位错的连续介质模型

$$\gamma_{\theta z} = \frac{b}{2\pi r} \quad (3-16)$$

由虎克定律可知

$$\tau_{\theta z} = \tau_{z\theta} = G\gamma_{\theta z} = \frac{Gb}{2\pi r} \quad (3-17)$$

式中:  $G$  是切变模量. 其他应力分量都为零, 即

$$\begin{aligned} \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{rr} = \sigma_{zz} &= 0 \\ \tau_{\theta r} = \tau_{r\theta} = \tau_{rz} = \tau_{zr} &= 0 \end{aligned} \quad (3-18)$$

从以上的分析可以看出, 螺型位错的应力场中没有正应力分量, 只有两个切应力分量, 并且切应力分量的大小仅与  $r$  有关, 而与  $\theta$ 、 $z$  无关. 即, 螺型位错的应力场是轴对称的. 此外, 由式 (3-17) 可知, 当  $r=0$  时, 得出的切应力为无穷大, 所以该公式不适用于位错中心处.

采用直角坐标时, 螺型位错应力场表达式为

$$\begin{aligned} \tau_{zz} = \tau_{zx} &= -\frac{Gb}{2\pi} \cdot \frac{y}{(x^2 + y^2)} \\ \tau_{yz} = \tau_{zy} &= \frac{Gb}{2\pi} \cdot \frac{x}{(x^2 + y^2)} \\ \sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \tau_{xy} = \tau_{yx} &= 0 \end{aligned} \quad (3-19)$$

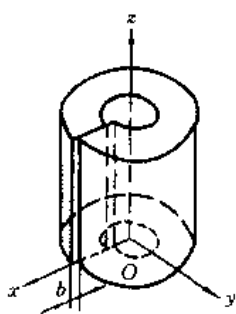


图 3-16 刃型位错的连续介质模型

### 3. 刃型位错应力场

刃型位错的应力场比较复杂,但仍可用同样的方法分析.图 3-16 是分析刃型位错的应力场时采用的连续介质模型.将一弹性圆柱体挖去半径为  $r_0$  的中心区后,沿  $xOz$  面切开.然后使两个切开面沿  $x$  轴移动一个柏氏矢量  $b$  的距离,再把这两个面粘结.这样,在该圆柱体内产生了与位错线在  $z$  轴,柏氏矢量为  $b$ ,滑移面为  $xOz$  的刃型位错相似的应力场.用弹性理论可推导出刃型位错的应力场公式,即

$$\begin{aligned}\sigma_{xx} &= -A \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\ \sigma_{yy} &= A \frac{y(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\ \sigma_{zz} &= \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \\ \tau_{xy} = \tau_{yx} &= A \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\ \tau_{xz} = \tau_{zx} = \tau_{yz} = \tau_{zy} &= 0\end{aligned}\quad (3-20)$$

若用圆柱坐标表示,则为

$$\begin{aligned}\sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} &= -A \sin\theta / r \\ \sigma_{zz} &= \nu(\sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta}) = -2\nu A \sin\theta / r \\ \tau_{\theta r} = \tau_{r\theta} &= A \cos\theta / r \\ \tau_{rz} = \tau_{zr} = \tau_{\theta z} = \tau_{z\theta} &= 0\end{aligned}\quad (3-21)$$

式 (3-20) 和式 (3-21) 中,  $A = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)}$ ;  $G$  是切变模量;  $\nu$  为泊松比;  $b$  是柏氏矢量.

根据上述公式,可以看出刃型位错的应力场有以下特点.

- ①刃型位错的应力场中既有正应力分量,又有切应力分量,因此比较复杂.
- ②各种应力分量的大小与位错线的距离  $r$  成反比,越远离位错线应力分量越小,但上述公式不适用于位错线附近的位错中心区.
- ③各应力分量与  $z$  的大小无关,应力场对称于多余半原子面,即对称于  $xOz$  面.
- ④滑移面上,即  $y=0$  时,  $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = 0$ ,说明滑移面上无正应力,只有切应力,而且在该面上切应力  $\tau_{xy}$  和  $\tau_{yx}$  达到最大值.
- ⑤除滑移面外,其他位置的  $|\sigma_{xx}|$  总是大于  $|\sigma_{yy}|$ . 这与刃型位错的结构特点是一致的.  $y>0$  时,  $\sigma_{xx}<0$ ,说明滑移面以上,多余半原子面使  $x$  方向产生压应力;  $y<0$  时,  $\sigma_{xx}>0$ ,说明滑移面以下,多余半原子面使  $x$  方向产生拉应力.
- ⑥  $|x|=|y|$  时,  $\sigma_{yy}$ 、 $\tau_{xy}$  及  $\tau_{yx}$  为零,这表明在与  $x$  轴成  $45^\circ$  的两条线上只有  $\sigma_{xx}$ .
- ⑦  $x=0$  时,  $\tau_{xy}$  及  $\tau_{yx}$  为零.应力场中  $yOz$  面上切应力为零.根据以上规律可绘制刃型位错的应力场示意图,如图 3-17.

## 二、位错的弹性应变能

由于位错的存在使得在位错线周围引起晶格畸变并形成应力场.这说明位错能使晶体的能量提高.把这部分由于位错的存在而引起的能量的增量称为位错的弹性应变能,或称为位错能.位错的弹性应变能包括两个部分,即位错中心区的弹性应变能和位错中心区以外区域

的弹性应变能。其中位错中心区的弹性应变能约占位错总能量的 10% 左右，加上计算复杂，通常忽略不计，在此重点讨论位错中心区以外区域的弹性应变能。

只要知道形成位错时所作的功就能知道位错的弹性应变能。因为位错形成后，此功保存在弹性体内，并转变为位错能。我们采用连续介质模型计算形成位错所要作的功。这种计算方法较其他方法简便。

为了计算形成刃型位错所作的功，参看图 3-16，并设想如下的过程。沿  $xOz$  面剖开，令两个切位面作相对位移  $x$ ，在位错形成过程中  $x$  从 0 增到  $b$ 。在切开面上取微小面积元  $ds$ ， $ds = ldr$ ，即在位错线方向上取单位长度，沿  $r$  方向取  $dr$ 。作用在  $ds$  面上的切力设为  $\tau'_{\theta r}(l dr)$ ， $\tau'_{\theta r}$  应等于柏氏矢量为  $x$  的位错的分切应力，即

$$\tau'_{\theta r} = \frac{Gx}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\cos\theta}{r}$$

因面积元  $ds$  所在切开面的  $\theta = 0$ ，所以

$$\tau'_{\theta r} = \frac{Gx}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{1}{r} \quad (3-22)$$

在此力作用下，位移为  $dx$  时在  $r_0$  到  $R$  的整个切开面上所作的功为

$$dW = \int_{r_0}^R \tau'_{\theta r} dr dx \quad (3-23)$$

位移  $x$  从 0 到  $b$  的全过程中，所作功即为刃型位错的能量  $W$ ：

$$\begin{aligned} W &= \int_0^b \int_{r_0}^R \frac{Gx}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{1}{r} dr dx \\ &= \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \cdot \ln\left(\frac{R}{r_0}\right) \end{aligned} \quad (3-24)$$

上式为单位长度刃型位错线的畸变能。用相同的方法也可以求出螺型位错的单位长度位错线能量：

$$\begin{aligned} W &= \int_0^b \int_{r_0}^R \tau'_{\theta z} dr dz \\ &= \frac{Gb^2}{4\pi} \cdot \ln\left(\frac{R}{r_0}\right) \end{aligned} \quad (3-25)$$

如果混合位错的柏氏矢量和位错线的夹角为  $\theta$ ，可视为刃型位错和螺型位错的和。其中刃型位错的柏氏矢量为  $b_1 = b \sin\theta$ ；螺型位错的柏氏矢量为  $b_2 = b \cos\theta$ 。由于平行的螺型位错和刃型位错没有相同的应力分量，它们之间无相互作用能，所以它们的能量可以简单地叠加，就得到混合型位错的能量：

$$W = \frac{G(b \sin\theta)^2}{4\pi(1-\nu)} \ln\left(\frac{R}{r_0}\right) + \frac{G(b \cos\theta)^2}{4\pi} \ln\left(\frac{R}{r_0}\right) = \frac{Gb^2}{4\pi k} \ln\left(\frac{R}{r_0}\right) \quad (3-26)$$

其中，

$$k = \frac{1-\nu}{1-\nu \cos^2\theta} \quad (3-27)$$

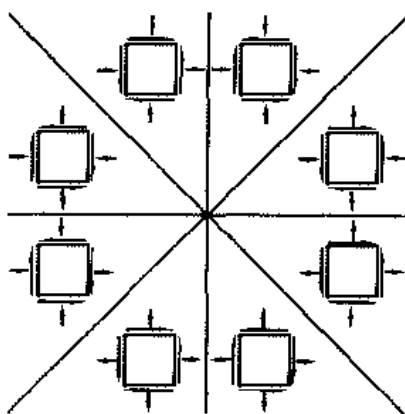


图 3-17 刃型位错的应力场示意图

分析式(3-26)可知,  $k=1$  时为螺型位错的能量表达式;  $k=1-\nu$  时为刃型位错的能量表达式;  $k$  介于 1 和  $1-\nu$  之间, 为混合型位错的弹性应变能表达式。

根据位错的能量的公式, 当  $R$  为无限大, 或  $r_0$  为零时, 位错能量将无限大, 显然是不合理的。但实际晶体中,  $R$  的数值为亚晶界尺寸, 约为  $10^{-4}$  cm, 而  $r_0$  的数值接近于  $b$  ( $10^{-8}$  cm), 因此单位长度位错的能量数值约为

$$W \approx \frac{Gb^2}{4\pi k} \ln 10^4 = \alpha Gb^2 \quad (3-28)$$

式中  $\alpha$  是与几何因素有关的系数, 约为  $0.5 \sim 1$ 。由式(3-28)可以看出, 位错的能量与  $b^2$  成正比。 $b$  越小, 位错的能量越低, 位错越稳定。此外, 位错的能量与位错线的长度也成正比, 因此位错有尽量缩短其长度的趋势。

根据以上分析可知, 位错具有很大的畸变能。位错的熵对自由能的贡献远比畸变能要小, 因此位错的自由能主要取决于其畸变能。位错能使晶体的自由能增加, 所以位错是热力学不稳定的晶体缺陷。

### 三、位错的线张力

前面计算出的弹性应变能是单位长度位错线的应变能, 因此, 位错的总能量正比于它的长度, 所以位错有尽量缩短其长度的趋势。这如同液体为缩小其表面能而产生表面张力一样, 位错也存在为缩短位错线的长度而产生的线张力  $T$ 。

如果使位错的长度增加  $ds$ , 应对抗线张力  $T$  做功  $Tds$ , 此功应等于位错能量的增加  $Wds$ , 即

$$Tds = Wds$$

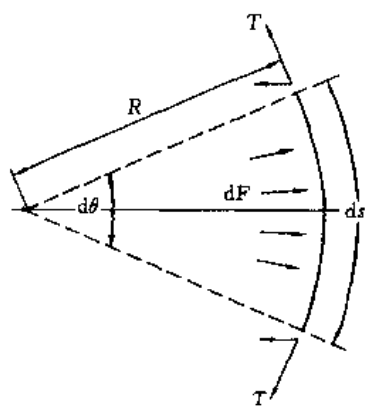
因此

$$T = W = \alpha Gb^2$$

因此, 位错的线张力的数值就等于单位长度位错的能量。对于直位错线, 可按式(3-28)计算。对于弯曲的位错线, 由于远处的应力场可能互相抵消, 使其线张力小于直位错线, 故  $\alpha$  值可近似地取 0.5, 这样, 位错的线张力为

$$T \approx 0.5 Gb^2 \quad (3-29)$$

下面讨论能使两端固定的位错发生弯曲所需的切应力  $\tau$ 。如图 3-18, 在外应力  $\tau$  的作用



下两端固定的位错发生弯曲, 平衡时位错线曲率半径为  $R$ , 张角为  $d\theta$ , 弯曲位错的长度为  $ds$ 。这样作用在单位长度位错线上的作用力为  $dF = \tau b$ ,  $F$  与作用在弯曲位错线上的线张力相平衡。这时有

$$\tau b ds = 2T \sin(d\theta/2)$$

因为  $ds = R d\theta$ ,  $d\theta$  很小时,  $\sin(d\theta/2) = d\theta/2$ , 所以上式可简化为

$$dF = \tau b = \frac{T}{R} \approx \frac{Gb^2}{2R} \quad (3-30)$$

或

$$\tau \approx \frac{Gb}{2R} \quad (3-31)$$

图 3-18 位错的线张力

从上式可见, 能使两端固定的位错发生弯曲所需的外加切应力  $\tau$  和位错线的曲率半径成反比, 即位错的曲率半径越小, 要求与它相平衡所需要的切应力越大。

## 第五节 位错与晶体缺陷间的交互作用

### 一、位错间的交互作用

晶体中位错的弹性应力场之间必然要发生相互作用, 并将影响到位错的分布和运动。把位错的应力场公式和应力场对位错的作用力的公式结合起来, 便可求出位错间的弹性交互作用力。在这里只讨论两种简单情况, 即两平行螺型位错间的作用力和两平行刃型位错间的作用力。

#### 1. 一对平行螺型位错的交互作用

设有一沿  $z$  轴的螺型位错, 如图 3-19, 其柏氏矢量为  $b$ 。通过  $M(r, \theta)$  点有一平行的螺型位错, 柏氏矢量为  $b'$ 。两位错的距离为  $r$ , 这时原点的位错的应力场中只有沿  $z$  的分量  $\tau_{\theta z} = Gb/2\pi r$  正好作用在  $b'$  位错的滑移面上, 因此

$$F_r = \tau_{\theta z} b' = \pm \frac{Gbb'}{2\pi r} \quad (3-32)$$

作用力是沿  $r$  方向的。如果两位错柏氏矢量同向, 上式取正号, 是斥力; 如果是异向, 是吸引力。这就是说, 两平行螺型位错交互作用的特点是同号相斥, 异号相吸。

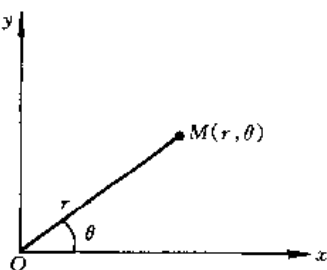


图 3-19 两平行螺型位错的交互作用

#### 2. 两个平行刃型位错之间的相互作用

设有一个柏氏矢量为  $b$  的位错线在  $Oz$  轴上, 另一与之平行的刃型位错在  $(x, y)$  处, 柏氏矢量为  $b'$  (图 3-20)。  $b$  和  $b'$  的方向平行于  $Ox$  轴。下面讨论  $b'$  位错所受的作用力。因为只有平行于滑移面且平行于柏氏矢量的分切应力才能使位错  $b'$  滑移, 而垂直于位错多余半原子面的正应力能使位错攀移。所以,  $b$  位错形成的应力场中对位错  $b'$  起作用的应力分量有  $\sigma_{xx}$  和  $\tau_{xy}$ 。这样  $b'$  位错滑移力  $F_x$  为

$$\begin{aligned} F_x &= \pm \tau_{xy} b' \\ &= \frac{\pm Gbb'}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \end{aligned} \quad (3-33)$$

$b'$  位错受到的攀移力  $F_y$  为

$$\begin{aligned} F_y &= \pm \sigma_{xx} b' \\ &= \pm \frac{Gbb'}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \end{aligned} \quad (3-34)$$

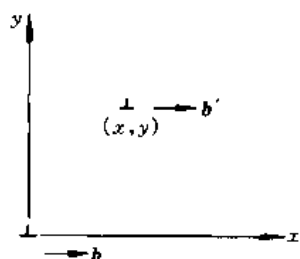


图 3-20 两平行刃型位错的交互作用

当两个刃型位错的柏氏矢量方向相同时, 取正号; 反之, 取负号。  $b'$  位错位于很远处或  $x=0$  或  $|x|=|y|$  时, 沿滑移面的作用力 (滑移力)  $F_x$  为零, 相当于平衡位置。如果  $b$  和  $b'$  同向, 则  $x=0$  处为稳定平衡位置, 而  $|x|=|y|$  处为不稳定平衡位置; 如果  $b$  和  $b'$  异向, 则情况正相反 (见图 3-21)。  $F_y$  分量

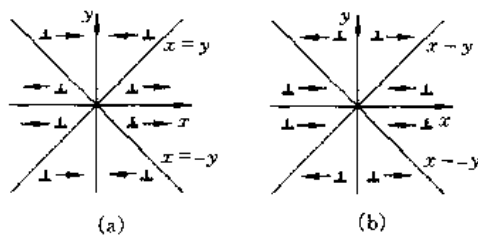


图 3-21 两平行刃型位错间的作用力  
(a) 同号位错 (b) 异号位错

为位错攀移力。如果同时允许滑移和攀移，则同号的刃型位错尽可能远离；而异号刃型位错将尽可能接近，最终互相抵消。如果只允许滑移，同号的位错垂直于滑移面排列起来，异号位错在  $45^\circ$  方向上彼此束缚在一起。

至于相互平行的具有任意柏氏矢量的位错，可以将位错分解为刃型及螺型两个分量，由于刃型和螺型位错没有相同的应力分量，所以只要依次计算两个刃型分量及两个螺型分量之间的相互作用，叠加起来就得到总的作用力。

## 二、位错与点缺陷的交互作用

在晶体中，点缺陷会引起晶格畸变，产生内应力，形成应力场。点缺陷的应力场与位错的应力场会发生交互作用，其结果是通过点缺陷运动而使点缺陷和位错形成特定的分布，从而使体系的自由能达到较低状态。这种点缺陷和位错的特定分布对晶体的力学性能有显著的影响。

溶质原子与位错之间的交互作用，首先由柯垂耳 (Cottrell, A.H.) 提出。他采用以下简化模型：晶体为连续弹性介质，在其中挖一球形孔洞，半径为  $R_0$ （置换固溶体中  $R_0$  相当于溶剂原子的半径，间隙固溶体中则为能够容纳间隙原子的间隙半径），然后在空洞中填入一个半径为  $R$  的溶质原子，令  $\epsilon = (R - R_0) / R_0$ ，则两者的体积之差约为  $\Delta V = 4\pi\epsilon R_0^3$ 。这种过程若在位错的应力场中进行，外力将反抗位错应力场做功，这种位错应力场做功的负值等于位错和溶质原子的交互作用能。由于填入的溶质原子在周围介质中引起的位移垂直于球面，做功的只有正应力分量，其平均值为

$$\begin{aligned}\sigma_m &= \frac{1}{3} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \\ &= -\frac{Gb}{3\pi} \cdot \frac{1+\nu}{1-\nu} \cdot \frac{y}{x^2+y^2} = -\frac{Gb}{3\pi} \cdot \frac{1+\nu}{1-\nu} \cdot \frac{\sin\theta}{r}\end{aligned}$$

式中： $r$  和  $\theta$  为溶质原子的坐标位置如图 3-22 所示。

因为交互作用能  $U$  为

$$U = -W = -\sigma_m \Delta V \quad (3-35)$$

所以

$$\begin{aligned}U &= \frac{Gb}{3\pi} \cdot \frac{1+\nu}{1-\nu} \cdot \frac{\Delta V \cdot \sin\theta}{r} \\ &= \frac{4}{3} \cdot \frac{1+\nu}{1-\nu} \cdot \frac{Gb\epsilon R_0^3 \cdot \sin\theta}{r}\end{aligned} \quad (3-36)$$

对式 (3-36) 讨论：在置换固溶体中，当溶质原子大于溶剂 ( $\epsilon > 0$ ) 时，在正刃型位错的滑移面以上 ( $\pi > \theta > 0$ ) 的交互作用能是正的，滑移面以下 ( $\pi < \theta < 2\pi$ ) 是负的。因而溶质原子被滑移面以上一侧所排斥，而吸引到滑移面以下；比溶剂原子小的溶质原子 ( $\epsilon < 0$ )，则反之。

在间隙固溶体中，由于间隙原子的半径比晶体间隙的半径大，与位错进行弹性交互作

用, 结果间隙原子将在位错附近聚集, 形成小原子集团, 称为柯垂耳气团。柯垂耳气团的存在, 使位错运动困难。这是因为位错只有从气团中挣脱或者拖着气团一起前进才能继续运动, 这需要外力作更多的功, 这就是固溶强化效应。

螺型位错的应力场无正应力分量, 按上述计算, 就不会和溶质原子发生弹性交互作用。但在上述的计算中, 假设了溶质原子具有球形对称的应力场, 并不一定和实际情况相符合。例如体心立方晶格中八面体间隙位置是四角对称的, 间隙原子产生四方性畸变, 其应力场不但有正应力分量, 还有切应力分量, 于是它们不仅和刃型位错有交互作用, 也和螺型位错发生交互作用。其结果, 体心立方晶体中的间隙原子, 在有足够激活力的条件下, 会偏聚于螺型位错线附近形成溶质原子气团, 叫史氏 (Snoeck, J.) 气团。

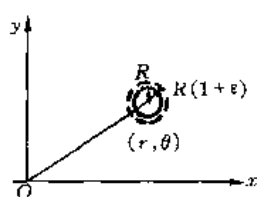


图 3-22 位错和溶质原子的交互作用

## 第六节 位错的增殖、塞积与交割

晶体中有许多位错, 若对晶体进行塑性变形, 位错的数量还会增加, 并且这些位错在外力的作用下滑移, 如遇到障碍则在障碍物前塞积。此外, 由于晶体中位错线的方位各式各样, 位错在运动中相遇就有可能发生交割。

### 一、位错的增殖

晶体的塑性变形是以滑移方式进行的, 滑移量是一千个原子间距时往往才形成可见的滑移带。但单个位错的运动, 当它扫过滑移面时, 只形成一个原子间距的相对位移后便消失。如果认为晶体的滑移是固有位错的滑移造成的, 则形变过程中位错的数目逐渐减少; 然而, 这个结论和事实不相符。实际上在退火金属中位错的密度为  $10^6 \sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$ , 塑性变形后, 大量的位错滑出晶体, 在表面形成滑移线。同时位错密度却增加到  $10^{10} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  的数量级。可见在塑性变形过程中, 位错将以某种方式不断增殖。位错的增殖机制很多, 在此介绍弗兰克 (Frank, F.C.) - 瑞德 (Read, W.T.) 源增殖机制和双交滑移增殖机制。

#### 1. 弗兰克-瑞德 (F-R) 源增殖机制

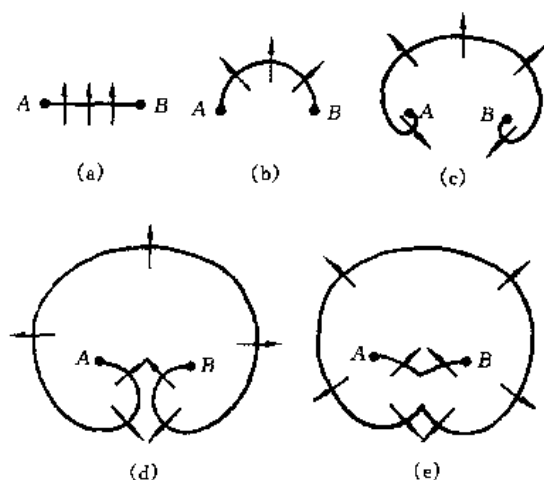


图 3-23 弗兰克-瑞德源增殖机制

设晶体中一段刃型位错, 其两端 A、B 被钉住, 在外应力作用下位错在滑移面上滑移。位错线上各点都受力  $F = \tau b$  的作用, 并垂直位错线。因 A、B 两端被固定, 故位错线只能向前弯曲, 位错线的运动过程如图 3-23 所示。当位错线弯曲成图 3-23 (d) 形状时, 在两枝相遇处为两平行的异型螺型位错因他们互相吸引对消, 形成一闭合的位错环和一段 AB 位错线, 如图 3-23 (e) 所示, 在外应力和张应力的联合作用下 (这时它们方向相同), 位错线变直。这样的过程可以反复进行下去, 源源不断地产生新的位错环。



下面讨论开动弗兰克-瑞德源所需要的临界切应力。由式(3-31)可知,要想保持位错线 AB 弯曲状态需要外加切应力  $\tau = Gb/2R$ , 当 AB 弯成半圆形时,  $R$  最小、 $\tau$  最大, 此时

$$\tau = Gb/L \quad (3-37)$$

式中:  $L$  是 AB 的长度。此后位错继续扩展, 其曲率半径反而增大, 切应力又重新减小。可见,  $2R = L$  时的  $\tau$  就是开动弗兰克-瑞德源所需要的临界切应力。如果  $L$  数量级在  $10^{-3} \sim 10^{-5} \text{ cm}$  之间, 则临界切应力的数量级为  $10^{-3} \sim 10^{-5} G$ , 接近于晶体实际屈服强度。

一些直接的实验观察, 证实了晶体中弗兰克-瑞德源的存在。达许 (Dash, W.C.) 用红外光方法看到单晶硅中弗兰克-瑞德源及其产生的位错环。另外, 有人在不锈钢、KCl 及铜中也观察到弗兰克-瑞德源。

## 2. 双交滑移增殖机制

前面已论述螺型位错的交滑移现象。如图 3-24 所示, 设有一螺型位错先在面心立方晶体的  $\{111\}$  晶面  $m$  上滑移, 遇到障碍通过交滑移转移到与之相交的另一  $\{111\}$  滑移面  $n$ ,

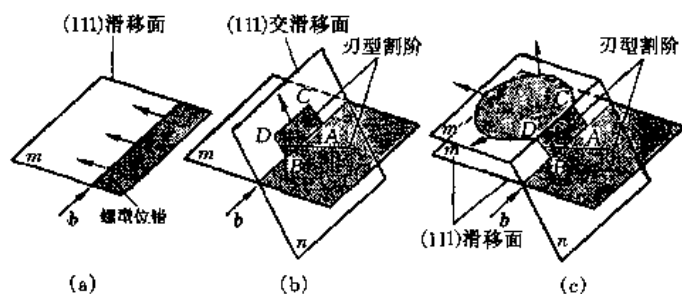


图 3-24 双交滑移增殖机制

绕过障碍后又转到与  $m$  平行的  $m'$  面  $\{111\}$  晶面。这样在滑移面  $n$  上生成刃型位错 AC 和 BD。由于刃型位错 AC 和 BD 不能随螺型位错一起运动, 对于  $m'$  面上的位错 CD 来说, 其两端 C、D 被钉住, 于是位错线 CD 在  $m'$  面上以弗兰克-瑞德源方式增殖位错。这种位错增殖方式称为双交滑移增殖机制。从增殖出的位

错环又可以双交滑移到与之平行的其他面增殖。这种方法可以迅速地增殖位错, 是非常有效的增殖机制。

## 二、位错的塞积

位错滑移时, 如在滑移面上遇到障碍物 (例如晶粒边界等) 的阻碍, 位错将塞积在障碍物的前面, 形成塞积群, 如图 3-25 所示。由于这些位错来自同一位错源, 所以具有相同的柏氏矢量。在塞积群中, 领先位错主要受障碍物对它的阻力和有效的外加切应力以及其他位错的应力场作用, 而其他后面的位错只受外加切应力和其他位错产生的应力场作用。在这些力的共同作用下塞积群中的各位错保持平衡。结果, 越靠近障碍物处位错排列越密集, 后面的位错间距则逐渐增大。塞积群中的位错总数可用下式计算:

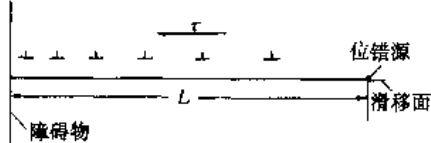


图 3-25 位错的塞积群

$$N = k\pi\tau_0 L / Gb \quad (3-38)$$

式中:  $k$  是系数, 螺型位错  $k=1$ , 刃型位错  $k=1-\nu$ , 混合型位错  $k$  介于 1 和  $1-\nu$  之间;  $\tau_0$  为作用在滑移面上的外加分切应力;  $L$  是位错源到障碍物的距离;  $G$  是切变弹性模量;  $b$  是柏氏矢量。

此时障碍物受到的切应力为

$$\tau = N\tau_0 \quad (3-39)$$

这个结果说明作用于障碍物的作用力比外应力  $\tau_0$  放大了  $N$  倍, 塞积群产生了应力集中. 这是晶体受外力作用后产生裂缝的重要机制.

### 三、位错的交割

晶体中位错线的方位各式各样, 不同滑移面上运动的位错在运动中相遇就有可能发生位错互相切割现象, 称之为位错的交割. 位错的交割的结果在原来是直的位错线上形成一段一个或几个原子间距大小的折线. 下面讨论几种位错交割的情况.

图 3-26 表示两个刃型位错的交割. 柏氏矢量为  $b_1$  的  $AB$  位错, 在滑移面  $m$  上沿  $b_1$  方向运动, 柏氏矢量为  $b_2$  的不动位错  $CD$  在滑移面  $n$  上. 当位错  $b_1$  扫过后, 滑移面  $n$  的两侧晶体相对移动  $b_1$  的距离, 位错  $b_2$  随着晶体被切成两段, 整个位错线形成一条  $CPQD$  的折线, 其中  $PQ$  段位错是由于位错的交割所产生的割阶. 由于柏氏矢量的守恒性, 该割阶的柏氏矢量必然是  $b_2$ , 因此是刃型位错, 其长度等于  $b_1$ . 在外力的作用下, 割阶  $PQ$  可以在自己的滑移面上随着位错  $CD$  一起运动. 位错  $CD$  的滑移也可以导致  $AB$  位错的交割, 但是, 由于  $b_2$  与  $AB$  平行, 因此  $AB$  位错线上不产生割阶.

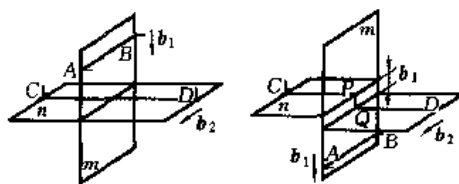


图 3-26 两个刃型位错的交割

位错线相互垂直且柏氏矢量平行的两个位错交割后, 两个位错在各自的滑移面形成长度为一个原子间距的螺型位错, 由于它们分别在各自的原滑移面上, 故称之为扭折. 扭折对原位错线的运动影响不大.

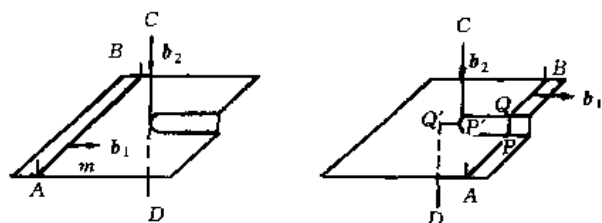


图 3-27 刃型位错和螺型位错交割

下面讨论螺型位错和刃型位错的交割. 设想一柏氏矢量为  $b_1$  的刃型位错  $AB$  在滑移面上运动, 和一穿过其滑移面的螺型位错  $CD$  (柏氏矢量为  $b_2$ ) 相交割.  $AB$  在平面  $m$  上运动, 通过螺型位错后, 位错线  $AB$  变为折线  $APQB$  线,  $AP$  和  $QB$  在不同的平面上, 形成割阶  $PQ$ , 根据柏氏矢量守恒性,  $PQ$  为一小段刃型位错, 其柏氏矢量为  $b_1$ , 长度为  $b_2$ , 如图 3-27 所示.  $CD$  也变成  $CPQD$ , 此处的折线  $PQ$  是扭折, 柏氏矢量为  $b_2$ , 长度为  $b_1$ .

最后讨论一下两个互相垂直的纯螺型位错相交割的情况 (图 3-28 所示). 运动位错  $AB$  和位错  $CD$  交割后, 将形成割阶  $PQ$ , 它是纯刃型位错, 柏氏量为  $b_1$ , 长度为  $b_2$ . 割阶  $PQ$  不能随位错  $AB$  滑移只能作攀移运动, 结果形成一系列的空位或间隙原子. 显然, 这种割阶对位错的滑移起阻碍作用.

通常, 两个位错交割后, 每个位错线上都产生一小段曲折位错, 它们的柏氏矢量与携带它们的位错相同, 其大小决定于与它相

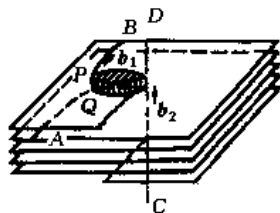


图 3-28 两个螺型位错的交割

交的另一位错的柏氏矢量。当产生的小段位错不在所属位错的滑移面上则形成割阶；反之，形成扭折。无论是割阶还是扭折，都能使原来的位错线变长，能量增加，形成时需要供给能量，因此交割过程对位错运动具有阻碍作用。

## 第七节 实际晶体中的位错

前面以简单立方晶体为例，介绍了位错理论的一般规律。然而实际晶体的结构多种多样，仅金属的典型结构就有面心立方、体心立方及密排六方等。在不同的晶体结构中位错的组态和性质是不同的，因此由位错所决定的晶体性质也不尽相同。本节将以面心立方金属为例，讨论实际晶体中的位错组态。

### 一、全位错和不全位错

柏氏矢量等于点阵矢量的位错称为全位错（亦称完整位错）。从能量上考虑，由于位错的应变能和  $b^2$  成正比，因此各种可能出现的全位错的稳定性并不一样，能量较高的位错不稳定，可以通过位错反应，分解为能量较低的位错，而以最短的点阵矢量为柏氏矢量的位错在晶体中最稳定。还有一些位错的柏氏矢量不等于点阵矢量，这种位错称为不全位错（亦称部分位错）。由于柏氏矢量不等于点阵矢量，变形部分的晶体形成错排面，所以不全位错的能量包括位错线的能量以及错排面的能量。有些晶体，存在低能量的错排面，不全位错的整个组态的能量有可能低于全位错，这时晶体中就存在不全位错。表 3-3 列出了 3 种典型金属晶体中全位错和不全位错的柏氏矢量。

表 3-3 典型金属晶体中全位错和不全位错

晶体结构	位错类型	柏氏矢量
体心立方	全位错	$\frac{1}{2}a \langle 111 \rangle, a \langle 100 \rangle$
	不全位错	$\frac{1}{3}a \langle 111 \rangle, \frac{1}{6}a \langle 111 \rangle, \frac{1}{8}a \langle 110 \rangle, \frac{1}{3}a \langle 112 \rangle$
面心立方	全位错	$\frac{1}{2}a \langle 110 \rangle, a \langle 100 \rangle$
	不全位错	$\frac{1}{6}a \langle 112 \rangle, \frac{1}{3}a \langle 111 \rangle, \frac{1}{3}a \langle 100 \rangle, \frac{1}{6}a \langle 110 \rangle, \frac{1}{6}a \langle 103 \rangle, \frac{1}{3}a \langle 110 \rangle$
密排六方	全位错	$\frac{1}{3}a \langle 11\bar{2}0 \rangle, \frac{1}{3}a \langle 11\bar{2}3 \rangle, c \langle 0001 \rangle$
	不全位错	$\frac{1}{6}a \langle 20\bar{2}3 \rangle, \frac{1}{3}a \langle 10\bar{1}0 \rangle, c/2 \langle 0001 \rangle$

下面较详细地讨论面心立方晶体中的全位错和不全位错。

#### 1. 全位错

图 3-29 为面心立方晶体全位错附近的原子组态。图中原子而为  $(111)$  晶面，带网点的圆代表下层原子，不带网点的空圆代表上层原子。上层原子被柏氏矢量为  $\frac{1}{2}a [\bar{1}10]$  的位错分割成已滑移区和未滑移区两部分，但是这两部分上层原子都占据着“ $\nabla$ ”形谷，说明全

位错的存在并不改变晶体密排面的堆垛顺序。此外，仔细观察还会发现，这段直位错线从原子尺寸看是条折线。

## 2. 不全位错

面心立方晶体的堆垛顺序是 ABCABC…。如果正常的堆垛顺序被破坏就说明出现了堆垛层错。插入或抽去一层密排面，或者将密排面中的任意一层向该面上的  $\langle 211 \rangle$  方向滑移，就能使晶体产生堆垛层错。堆垛层错是一种面缺陷，但是，如果层错只发生在某一密排面的局部，则该密排面被分割成有堆垛层错的部分和没有堆垛层错的部分，这两部分的交界就是不全位错。在面心立方晶体中，由不均匀滑移造成的不全位错，其柏氏矢量为  $\frac{1}{6}a \langle 211 \rangle$ ，称这种不全位错为肖克莱 (Shockley, W.) 不全位错，如图 3-30 所示。肖克莱不全位错可以是刃型位错，也可以是螺型位错或混合位错。因其柏氏矢量在滑移面上，故肖克莱不全位错可以滑移。另一种插入或抽去一层密排面而造成的不全位错称为弗兰克不全位错，如图 3-31 所示。它是纯刃型位错，其柏氏矢量为  $\frac{1}{3}a \langle 111 \rangle$ ，垂直于滑移面，所以弗兰克不全位错不能滑移，只能攀移。

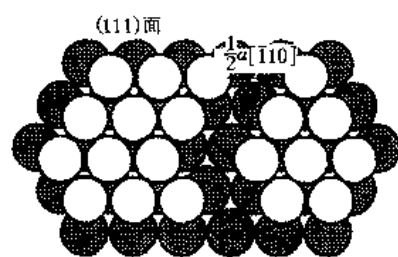


图 3-29 面心立方晶体全位错附近的原子组态  
○上层原子 ●下层原子

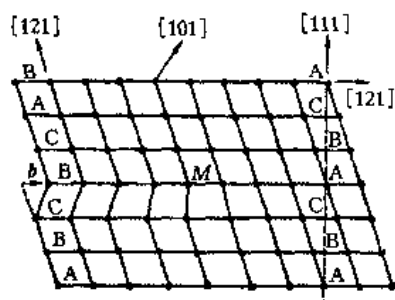


图 3-30 肖克莱不全位错

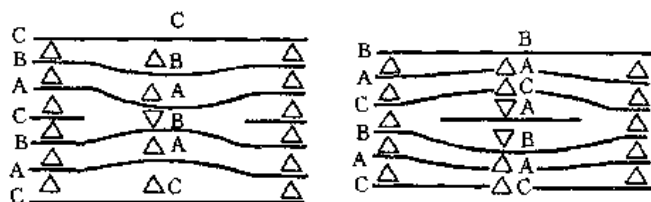


图 3-31 弗兰克不全位错

## 二、位错反应

位错之间相互转化称为位错反应。这种反应应满足以下两个条件。

(1) 几何条件 反应前的柏氏矢量之和等于反应后的柏氏矢量之和，即  $\sum b_{前} = \sum b_{后}$ 。这样满足了柏氏矢量的守恒性。

(2) 能量条件 反应后位错的总能量小于反应前位错的总能量。由于位错的能量正比于  $b^2$ ，所以能量条件可表示为

$$\sum b_{前}^2 > \sum b_{后}^2 \quad (3-40)$$

这是热力学定律所要求的。位错反应是通过位错之间的分解、合并或重新组合来实现的。下面举例说明实际晶体中的位错反应。

①一个位错分解成两个或多个具有不同柏氏矢量的位错，如面心立方晶体中一个全位错可以分解成两个肖克莱不全位错，反应式为

$$\frac{1}{2}a [110] \rightarrow \frac{1}{6}a [211] + \frac{1}{6}a [12\bar{1}] \quad (3-41)$$

②两个或多个具有不同柏氏矢量的不全位错合并成一个全位错，如一个肖克莱不全位错和一个弗兰克不全位错合并成一个全位错，即

$$\frac{1}{6}a [112] + \frac{1}{3}a [11\bar{1}] \rightarrow \frac{1}{2}a [110] \quad (3-42)$$

③两个全位错合并成另一个同一类型的全位错，即

$$\frac{1}{2}a [011] + \frac{1}{2}a [10\bar{1}] \rightarrow \frac{1}{2}a [110] \quad (3-43)$$

④两个位错合并重新组合成另外两个位错，如在体心立方结构中，可能发生如下位错反应：

$$a [100] + a [010] \rightarrow \frac{1}{2}a [111] + \frac{1}{2}a [11\bar{1}] \quad (3-44)$$

以上反应均满足上述位错反应的两个条件。

总之，随着条件的变化，如金属晶体在生产、加工过程中温度、应力状态的变化，位错的能量状态也将发生变化。因此，将不断通过位错反应来改变其组态。

### 三、扩展位错

前面已经介绍，面心立方晶体中能量最低的全位错  $\frac{1}{2} \langle 110 \rangle$  可以分解为两个肖克莱不全位错：

$$\frac{1}{2}a [10\bar{1}] \rightarrow \frac{1}{6}a [2\bar{1}\bar{1}] + \frac{1}{6}a [11\bar{2}] \quad (3-45)$$

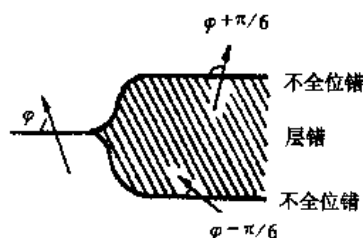


图 3-32 面心立方晶体的扩展位错

分解后将使位错能量减少  $1/6$ 。而且，这两个不全位错之间还夹着一片层错，这种两个不全位错夹一片层错的位错称为扩展位错。扩展位错的平衡宽度由层错能和两个不全位错的斥力决定。如果全位错的位错线和柏氏矢量的夹角为  $\varphi$ ，则不全位错的柏氏矢量和位错线的夹角分别等于  $\varphi + \pi/6$  及  $\varphi - \pi/6$ ，如图 3-32 所示。扩展位错的宽度可由下式求得：

$$d = \frac{Gb_1b_2}{2\pi\gamma} \quad (3-46)$$

式中： $\gamma$  是层错能。

由式 (3-46) 可知，扩展位错的宽度和层错能成反比，因此在层错能较低的不锈钢和  $\alpha$  黄铜中，存在很宽的扩展位错；而在层错能很高的铝中，由于宽度很窄，即使在电子显微镜下也很难分辨，几乎见不到扩展位错。表 3-4 列出了几种金属的层错能和扩展位错的宽度。若切应力沿着全位错的柏氏矢量方向作用在滑移面上，扩展位错整体向前滑动，它所引起的晶体变形和一个全位错滑移的效果相同。

表 3-4 几种金属的层错能和扩展位错的宽度

金属	银	金	铜	铝	镍	钴
层错能 $\gamma / (\text{J} \cdot \text{m}^{-2})$	0.02	0.06	0.04	0.20	0.25	0.02
扩展位错宽度 $d$ (原子间距)	12.0	5.7	10.0	1.5	2.0	35.0

#### 四、其他晶体中的位错

迄今我们讨论了以单一组元为主成分的金属晶体的位错。其他晶体的位错服从上述金属中的位错所遵循的规律，但是其他非金属晶体通常是由两个以上的组元组成的，加之化学键也有别于金属，故其位错的结构、运动规律有其特殊性。下面结合离子晶体加以简单叙述。

离子晶体、共价晶体及聚合物晶体中都存在位错。在离子晶体中，滑移面未必是最密排面，如 NaCl 的晶体结构是面心立方结构，最密排面是  $\{111\}$ ，但该晶体的位错主滑移面为  $\{110\}$ ，其次为  $\{100\}$ 。而位错的柏氏矢量为  $\frac{1}{2}a \langle 110 \rangle$ ，即最密排方向。为了保持电荷平衡，NaCl 晶体刃型位错存在互补的两个多余半原子面，两个半原子面不能分离。图 3-33 是 NaCl 晶体的刃型位错，柏氏矢量为  $\frac{1}{2}a [110]$ ，滑移面为  $(1\bar{1}0)$  的刃型位错在  $(001)$  表面上的原子组态。

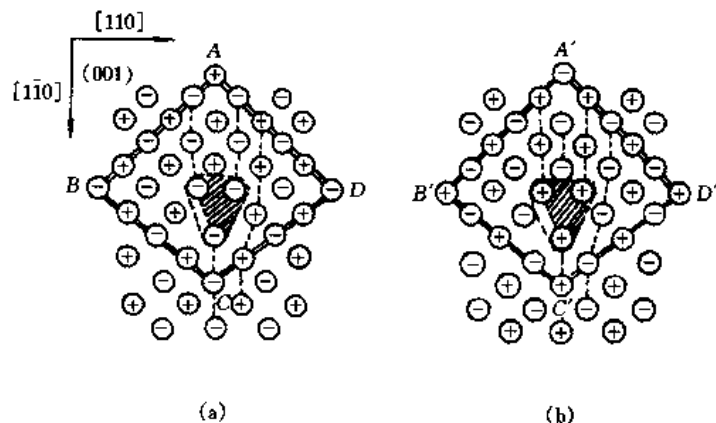


图 3-33 NaCl 晶体的刃型位错

$\oplus \text{Na}^+ \quad \ominus \text{Cl}^-$

(a) 初始的表面离子组态 (b) 去掉表面层后下一层(次表面层)的离子组态

此外，离子晶体和共价晶体中可移动位错少，位错滑动阻力大，因此位错运动困难。而聚合物晶体的重要位错的位错线一般与沿分子链轴的方向一致。

晶体除了有点缺陷和线缺陷外还有面缺陷。晶体的面缺陷包括晶界、亚晶界、孪晶界、相界、堆垛层错及外表面等。面缺陷将在第七章中详细讨论。

#### 参 考 文 献

- 1 胡赓祥，钱苗根．金属学．上海：上海科学技术出版社，1980
- 2 刘国勋．金属学原理．北京：冶金工业出版社，1980
- 3 卢光照，侯增寿．金属学教程．上海：上海科学技术出版社，1985
- 4 谢希文，路若英．金属学原理．北京：航空工业出版社，1989
- 5 潘金生，仝健民，田民波．材料科学基础．北京：清华大学出版社，1998
- 6 Cottrell A H 著．晶体中的位错和范性流变．葛庭燧译．北京：科学出版社，1960

- 7 Friedel J 著. 位错. 王煜译. 北京: 北京科学出版社, 1984
- 8 侯增寿, 卢光熙. 晶体缺陷与金属热处理. 北京: 机械工业出版社, 1988
- 9 陈进化. 位错基础. 上海: 上海科学技术出版社, 1984
- 10 Henderson B 著. 晶体缺陷. 范印哲译. 北京: 高等教育出版社, 1984
- 11 赫尔 D, 培根 DJ 著. 位错导论. 丁树森, 李齐译. 北京: 科学出版社, 1990
- 12 卡恩 RW, 哈森 P, 克雷默 EJ 主编. 材料科学与技术丛书: 第一卷固体结构. 王佩璇等译. 北京: 科学出版社, 1998

## 习 题

3-1 纯金属晶体中主要点缺陷类型是什么? 这些点缺陷对金属的结构和性能有何影响?

3-2 何谓空位平衡浓度? 影响空位平衡浓度的因素有哪些?

3-3 纯铁的空位形成能为 105 kJ/mol. 将纯铁加热到 850 °C 后激冷至室温 (20 °C), 假设高温下的空位能全部保留, 试求过饱和空位浓度与室温平衡空位浓度的比值.

3-4 由 600 °C 降低至 300 °C 时, 锗晶体中的空位平衡浓度降低了 6 个数量级, 试计算锗晶体中的空位形成能. (波尔兹曼常数  $k = 8.617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ )

3-5 铝空位形成能和间隙原子形成能分别为 0.76 和 3.0 eV, 求在室温 (20 °C) 及 500 °C 时铝中空位平衡浓度与间隙原子平衡浓度的比值, 并讨论所得结果. (假定空位形成时振动熵的变化与间隙原子形成时振动熵变化相等)

3-6 画一个方形位错环并在这个平面上画出柏氏矢量及位错线方向, 使柏氏矢量平行于位错环的任意一条边, 据此指出位错环各线段的性质.

3-7 画一个圆形位错环并在这个平面上任意画出它的柏氏矢量及位错线方向, 据此指出位错环各线段的性质.

3-8 试比较刃型位错和螺型位错的异同点.

3-9 试说明滑移、攀移及交滑移的条件、过程和结果, 并阐述如何确定位错滑移运动的方向.

3-10 何谓全位错、单位位错、不全位错? 指出几种典型金属晶体中单位位错的柏氏矢量.

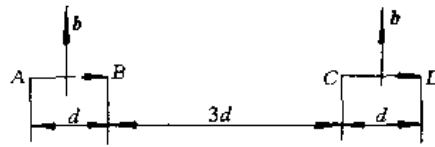
3-11 试分析在面心立方金属中, 下列位错反应能否进行, 并指出其中 3 个位错各属什么类型的位错, 反应后生成的新位错能否在滑移面上运动.

$$\frac{1}{2}a [101] + \frac{1}{6}a [121] \rightarrow \frac{1}{3}a [111]$$

3-12 割阶或扭折对原位错线运动有何影响?

3-13 何谓扩展位错? 已知两平行位错间的  $F = \frac{Gb_1b_2}{2\pi d}$ . 如果由一个全位错  $b = \frac{1}{2}a [110]$  分解成两个肖克莱不全位错, 求证两者之间的平衡间距  $d_s \approx \frac{Gb^2}{24\pi\gamma}$  ( $\gamma$  是堆垛层错能).

3-14 假定题图 3-1 中的这两个位错正在扩大, 试问两个位错环在交互作用时, 是因塞积而钉扎位还是形成一个大的位错环 (请用图示说明)?



题图 3-1

3-15 当题图 3-1 中这两个刃型位错  $AB$  和  $CD$  的方向相反时, 问正在扩大的位错环是相互钉扎住还是形成一个大的弗兰克-瑞德位错源? 为什么?



## 第四章 晶态固体中的扩散

扩散是一种由热运动引起的物质传输过程。在气体及液体中，扩散可直接通过感官觉察。而固体中的扩散只能采用化学、物理的方法进行检测。实验证明，材料科学与工程中的许多现象——烧结、氧化、蠕变、沉淀、化学热处理以及许多相变过程都与扩散密切相关。本章主要讨论晶态固体中扩散的宏观规律、微观机制、实验方法以及与实际应用有关的一些问题。

### 第一节 扩散的宏观规律

作为传质过程，溶质在固溶体中的宏观扩散规律与固体中的热传导非常相似，可用与热传导方程相似的非克（Fick, A.）定律描述。

#### 一、菲克第一定律与稳态扩散

固体中原子的移动，在温度高于绝对零度时便可发生。但是，对于宏观上可测量的扩散则需要一定的浓度梯度。把扩散通量和浓度梯度联系起来的定律就是菲克第一定律。其数学表达式为

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4-1)$$

式中： $x$  为沿扩散方向的距离； $C$  是溶质的体积浓度，即单位体积中溶质的质量，单位为  $\text{kg}/\text{m}^3$ ； $D$  称为扩散系数，单位为  $\text{m}^2/\text{s}$ ； $J$  为扩散通量，是指扩散物质在单位时间内通过单位截面积的质量，单位是  $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ；负号表示溶质的扩散方向与浓度下降的方向一致。

菲克第一定律只能在稳态扩散的情况下直接应用。所谓稳态扩散是指在扩散系统中，任一体积元在任一时刻，流入的物质质量与流出的物质质量相等，即任一点的浓度不随时间变化 ( $\partial C / \partial t = 0$ )。下面以氢通过储氢容器金属薄壁的扩散为例说明之。

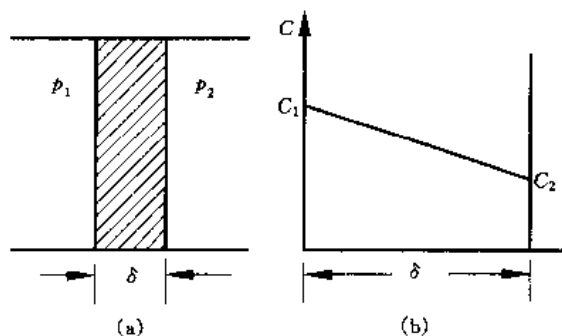


图 4-1 氢通过金属膜的一维稳态扩散

如图 4-1 所示，薄壁的厚度为  $\delta$ ，取  $x$  轴垂直于薄壁，薄壁两侧氢气压力分别为  $p_1$  和  $p_2$ ， $p_1 > p_2$  并保持不变。经过一段时间达到稳态扩散时的边界条件为

$$C(0) = C_1$$

$$C(\delta) = C_2$$

其中， $C_1$ 、 $C_2$  可由氢的分解反应  $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$  的平衡常数  $k$  决定。设氢原子的浓度为  $C$ ，则有

$$k = C \cdot C/p = C^2/p$$

$$C = \sqrt{kp} = S\sqrt{p} \quad (4-2)$$

式中:  $S$  为西华特 (Sievert, A.) 定律常数, 其物理意义是当  $p = 0.1 \text{ MPa}$  时金属表面的溶解浓度. 这时, 边界条件可改写为

$$C(0) = S\sqrt{p_1}$$

$$C(\delta) = S\sqrt{p_2} \quad (4-3)$$

由于稳态扩散时  $J$  为常数, 若  $D$  亦为常数, 则

$$\partial C / \partial x = a$$

$$C(x) = ax + b$$

其中, 积分常数  $a$ 、 $b$  可由边界条件式 (4-3) 确定, 即

$$a = (C_2 - C_1) / \delta = S(\sqrt{p_2} - \sqrt{p_1}) / \delta$$

$$b = C_1 = S\sqrt{p_1}$$

$$\text{即} \quad C(x) = \frac{S}{\delta}(\sqrt{p_2} - \sqrt{p_1})x + S\sqrt{p_1} \quad (4-4)$$

根据菲克第一定律

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} = -\frac{DS}{\delta}(\sqrt{p_2} - \sqrt{p_1}) \quad (4-5)$$

可见, 测得  $J$ 、 $p_1$ 、 $p_2$ , 便可利用式 (4-5) 计算出  $D$  的数值.

单位时间内扩散通过面积为  $A$  的金属薄壁的氢气量为

$$JA = -\frac{ADS}{\delta}(\sqrt{p_2} - \sqrt{p_1}) \quad (4-6)$$

式 (4-6) 表明氢气逸失速率与容器表面积  $A$ 、溶解度系数  $S$ 、扩散系数  $D$  成正比, 与壁厚成反比. 故在实际中, 为减少氢气的渗漏, 可采用球形容器, 选用氢的扩散系数及溶解度较小的金属, 以及尽量增加容器壁厚等措施.

## 二、菲克第二定律与非稳态扩散

绝大多数扩散过程属于非稳态扩散, 即在扩散过程中任一点的浓度随时间而变化 ( $\partial C / \partial t \neq 0$ ). 在图 4-2 所示的非稳态扩散系统中, 取体积元  $A\Delta x$  ( $A$  为截面面积), 用  $J_x$  和  $J_{x+\Delta x}$  分别表示流入体积元和从体积元流出的扩散通量, 则在  $\Delta t$  时间内, 体积元中扩散物质的积存量应为

$$\Delta m = (J_x A - J_{x+\Delta x} A) \Delta t$$

$$\frac{\Delta m}{\Delta x A \Delta t} = \frac{J_x - J_{x+\Delta x}}{\Delta x}$$

令  $\Delta x$ 、 $\Delta t \rightarrow 0$ , 则有

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x} \quad (4-7)$$

此方程称为连续性方程, 将式 (4-1) 代入式 (4-7), 得

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (4-8)$$

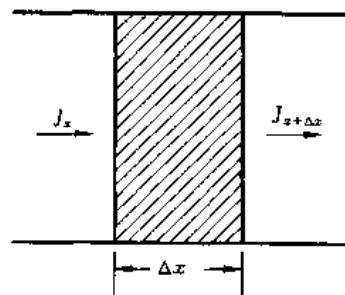


图 4-2 扩散通过微体积元的情况

这就是菲克第二定律的表达式, 亦称扩散第二方程. 如果扩散系数  $D$  与浓度无关, 则式 (4-8) 可简化为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4-9)$$

对于三维扩散问题, 菲克第二定律应表示为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_x \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( D_y \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (4-10)$$

浓度梯度呈球形对称, 且  $D$  为常量时, 式 (4-10) 可简化为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (4-11)$$

菲克第二定律表达了扩散元素浓度与时间及位置间的一般关系. 根据初始条件和边界条件处理具体问题, 便可获得相应的解. 常用的扩散第二方程解有高斯 (Gauss, K.F.) 解、误差函数解及正弦解 (数学推导过程见本章末的附录).

### 1. 高斯解

把总量为  $M$  的扩散元素沉淀成非常薄的薄层, 夹在两个厚度为“无限” [无限厚 (长) 是指厚 (长) 度远大于点阵扩散长度  $\sqrt{Dt}$  时的情况. 由于固体的扩散系数在  $1 \times 10^{-2} \sim 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  范围内变化, 这里所说的无限厚 (长) 并不等同于表观无限厚 (长)] 的全同试样之间进行扩散, 近似取沉淀层的厚度为零, 则方程 (4-9) 的初始、边界条件为

$$\begin{aligned} t=0 \text{ 时} \quad & x=0 \quad C=\infty \\ & x \neq 0 \quad C=0 \\ t \geq 0 \text{ 时} \quad & x = \pm \infty \quad C=0 \end{aligned}$$

满足方程 (4-9) 及上述条件的解为

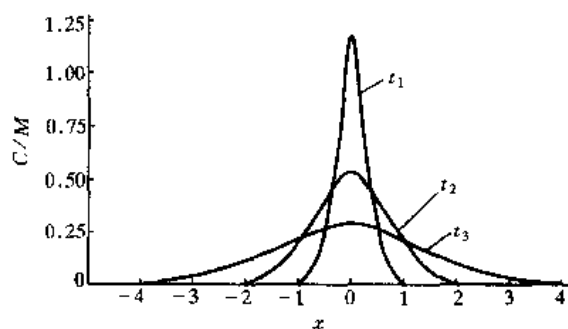


图 4-3 式 4-12 描述的浓度随时间、位置的变化曲线

$$t_1 < t_2 < t_3$$

$$C(x, t) = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (4-12)$$

其曲线在图 4-3 中绘出. 若沉淀物是置于试样表面的薄层, 只向  $x > 0$  处扩散, 则其解应为

$$C(x, t) = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (4-13)$$

制作半导体元件时, 常先在硅表面涂敷一薄层硼, 然后加热使之扩散. 利用高斯解便可求得给定温度下扩散一定时间后硼的分布. 例如, 测得  $1100^\circ\text{C}$  硼在硅中的扩散系数  $D = 4 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 硼薄膜质量  $M = 9.43$

$\times 10^{19}$  原子, 扩散  $7 \times 10^7 \text{ s}$  后, 表面 ( $x=0$ ) 硼浓度为

$$C = \frac{9.43 \times 10^{19}}{\sqrt{\pi \times 4 \times 10^{-7} \times 7 \times 10^7}} = 1 \times 10^{19} (\text{m}^{-3})$$

### 2. 误差函数解

在  $t$  时间内, 试样表面扩散组元  $i$  的浓度  $C_s$  被维持为常数, 试样中  $i$  组元的原始浓度为  $C_0$ , 厚度为数学上的“无限”厚, 被称为半无限长物体的扩散问题. 此时, 方程 (4-9)

的初始、边界条件应为

$$\begin{aligned} t=0 \text{ 时} \quad x > 0 \quad C &= C_0 \\ t \geq 0 \text{ 时} \quad x = 0 \quad C &= C_s \\ x = \infty \quad C &= C_0 \end{aligned}$$

满足式 (4-9) 及上述初始、边界条件的解为

$$C(x, t) = C_s - (C_s - C_0) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (4-14)$$

上式被称为误差函数解, 式中  $\operatorname{erf}(\beta)$  ( $\beta = x/2\sqrt{Dt}$ ) 称为误差函数, 其定义式见本章附录式 (4), 与给定  $\beta$  值相对应的误差函数值可由表 4-1 查得。

把扩散组元浓度分别为  $C_1$ 、 $C_2$  的两块“无限”大的试样对接在一起, 构成图 4-4 (a) 所示的扩散偶进行扩散, 被称为无限长物体的扩散问题。这时, 方程 (4-9) 的初始、边界条件应为

$$\begin{aligned} t=0 \text{ 时} \quad x > 0 \quad C &= C_1 \\ x < 0 \quad C &= C_2 \\ t \geq 0 \text{ 时} \quad x = \infty \quad C &= C_1 \\ x = -\infty \quad C &= C_2 \end{aligned}$$

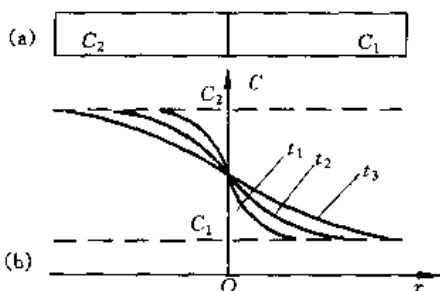


图 4-4 式 (4-15) 描述的浓度随时间、位置的变化曲线  
 $t_1 < t_2 < t_3$

表 4-1  $\operatorname{erf}(\beta)$  误差函数表

$\beta$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.0	0.000 0	0.011 9	0.022 6	0.033 8	0.045 1	0.056 4	0.067 6	0.078 9	0.090 1	0.101 3
0.1	0.112 5	0.123 6	0.134 8	0.145 9	0.156 9	0.168 0	0.179 0	0.190 0	0.200 9	0.211 8
0.2	0.222 7	0.233 5	0.244 3	0.255 0	0.265 7	0.276 3	0.296 9	0.297 4	0.307 9	0.318 3
0.3	0.328 6	0.338 9	0.349 1	0.359 3	0.369 4	0.379 4	0.389 3	0.399 2	0.409 0	0.418 7
0.4	0.428 4	0.438 6	0.447 5	0.456 9	0.466 2	0.475 5	0.484 7	0.493 7	0.502 7	0.511 7
0.5	0.520 5	0.529 2	0.539 0	0.546 5	0.554 9	0.563 3	0.571 6	0.579 8	0.587 9	0.595 9
0.6	0.603 9	0.611 7	0.619 4	0.627 0	0.634 6	0.642 0	0.649 4	0.656 6	0.663 8	0.670 8
0.7	0.677 8	0.684 7	0.691 4	0.698 1	0.704 7	0.711 2	0.717 5	0.723 8	0.730 0	0.736 1
0.8	0.742 1	0.748 0	0.753 8	0.759 5	0.765 1	0.770 7	0.775 1	0.781 4	0.786 7	0.791 8
0.9	0.796 9	0.801 9	0.806 8	0.811 6	0.816 3	0.820 9	0.825 4	0.829 9	0.834 2	0.838 5
1.0	0.842 7	0.846 8	0.850 8	0.854 8	0.858 6	0.862 4	0.865 1	0.869 8	0.873 3	0.876 8
1.1	0.880 2	0.883 5	0.886 8	0.890 0	0.893 1	0.896 1	0.899 1	0.902 0	0.904 8	0.907 6
1.2	0.913 0	0.913 0	0.915 5	0.918 1	0.920 5	0.922 9	0.925 2	0.927 5	0.929 7	0.931 9
1.3	0.934 0	0.936 1	0.938 1	0.940 0	0.941 9	0.943 8	0.945 6	0.947 3	0.949 0	0.950 7
1.4	0.952 3	0.953 9	0.955 4	0.956 9	0.958 3	0.959 7	0.961 1	0.962 4	0.963 7	0.964 9
1.5	0.966 1	0.967 3	0.968 7	0.969 5	0.970 5	0.971 6	0.972 6	0.973 6	0.974 5	0.975 5
$\beta$	1.7		1.9		2.2		2.7			
$\operatorname{erf}(\beta)$	0.983 8		0.992 8		0.998 1		0.999 9			

满足式 (4-9) 及上述初始、边界条件的解为

$$C(x, t) = \frac{C_1 + C_2}{2} + \frac{C_1 - C_2}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (4-15)$$

式 (4-15) 给出了扩散组元的浓度分布随时间的演化, 其曲线如图 4-4 (b) 所示。

钢件渗碳即可作为半无限长物体扩散问题处理。假定渗碳开始后表面奥氏体含碳量立即

达到  $C_s$ , 钢件的原始含碳量为  $C_0$ . 已知  $930^\circ\text{C}$  (常规渗碳温度) 碳在  $\gamma$  铁中的扩散系数  $D = 1.61 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ , 在这一温度下对含碳量为 0.1% 的碳钢渗碳, 设渗碳开始时表面奥氏体的碳浓度即达  $C_s = 1\%$ , 而且保持不变, 可求得渗碳 4 h 后, 在  $x = 0.2 \text{ mm}$  处, 有

$$\beta = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \frac{2 \times 10^{-4}}{2\sqrt{1.61 \times 10^{-12} \times 14400}} = 0.657$$

查表 4-1 得:  $\text{erf}(0.657) = 0.647$ , 故

$$C = 1 - (1 - 0.1) \times 0.647 = 0.418$$

同理, 可求得距表面不同位置的含碳量.

在渗碳工艺中, 常以给定碳浓度值作为渗碳层的界限. 若给定值  $C$ , 则

$$\frac{C_s - C}{C_s - C_0} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (4-16)$$

式 (4-16) 中左侧均为已知量, 由表 4-1 可反查求得  $x/2\sqrt{Dt}$  的数值. 设此值为  $\eta$ , 则渗层厚度

$$x = 2\eta\sqrt{Dt} \quad (4-17)$$

这一结果表明, 渗层厚度与渗碳时间  $t$  及扩散系数  $D$  的平方根成正比.

### 3. 正弦解

在一个成分不均匀的材料中, 若浓度沿某一方向呈正弦分布, 即原始浓度为:  $C(x) = C_{\text{平均}} + A \sin\left(\frac{2\pi x}{l}\right)$ , 如图 4-5 所示. 在某一高温经  $t$  时间加热后, 其浓度分布如下式所示:

$$C(x, t) = A \exp\left(-\frac{4\pi^2 Dt}{l^2}\right) \sin \frac{2\pi x}{l} + C_{\text{平均}} \quad (4-18)$$

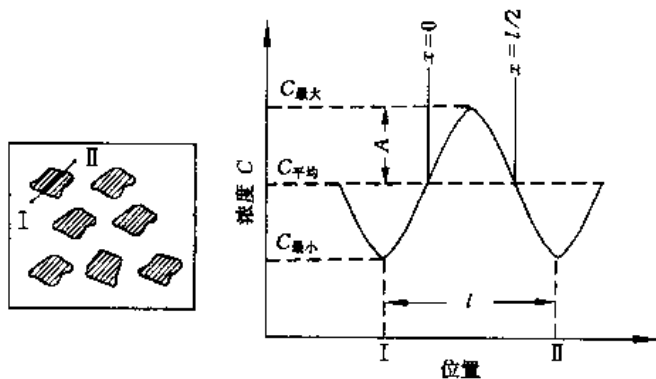


图 4-5 晶内偏析按正弦波处理

此即式 (4-9) 的正弦解. 如铸造合金晶内偏析的均匀化退火问题, 可以把式 (4-18) 中的  $l$  近似看作晶粒平均直径.  $A \exp(-4\pi^2 Dt/l^2)$  称为振幅, 它等于晶粒中心与晶界附近溶质浓度差的  $1/2$ .  $A$  为原始振幅. 由正弦解可求得在给定温度退火一定时间后振幅的衰减值, 也可求得使振幅衰减至一定程度所需的时间. 例如, 若规定退火后浓度波动应减至原来的 1%, 即

$$\exp(-4\pi^2 Dt/l^2) = 0.01$$

于是求得

$$t = 0.467 (l^2/D)$$

计算公式表明, 晶粒越细小 ( $l$  越小), 偏析元素的扩散系数越大, 均匀化速度越快.

## 第二节 扩散的微观机制

### 一、扩散机制

曾经提出过多种扩散机制，目前被普遍接受的是间隙机制、填隙机制和空位机制。

#### 1. 间隙机制（直接间隙机制）

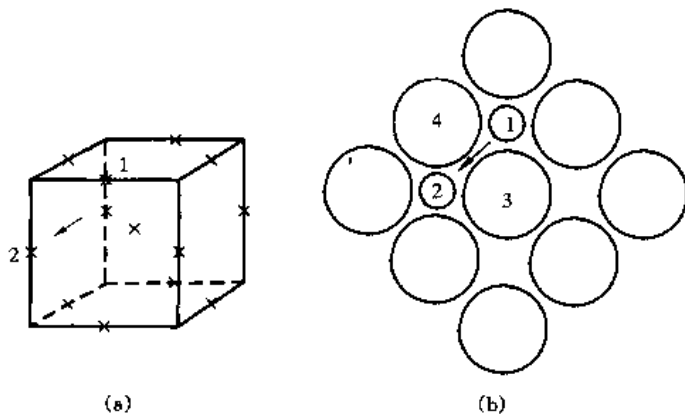


图 4-6 间隙机制

(a) fcc 晶体的八面体间隙 (b) (100) 晶面

在间隙固溶体中，溶质原子可以从一个间隙位置跳动到相邻间隙位置（图 4-6）。图中 1 表示溶质原子的原始位置，2 表示跳动后的位置。在跳动时，必须把阵点上的原子 3、4 及其上下侧相邻阵点的原子挤开，使晶格发生局部的瞬时畸变，这部分畸变能便是溶质原子跳动时所必须克服的势垒。H、N、O、C 等原子都是以间隙机制在金属中扩散。

#### 2. 填隙机制（间接间隙机制）

在填隙机制中，有两个原子同时易位运动，其中一个为间隙原子，另一个是处于阵点上的原子。间隙原子将阵点上的原子挤到间隙位置上去，自己进入阵点位置。由于点阵所施加的约束不同，在填隙机制中又分为如图 4-7 所示的沿 ABC 移动的共线跳动和沿 ABD 移动的非共线跳动。填隙机制经常在离子材料中出现，如氟石结构中的阴离子就是通过填隙机制来徙动的。

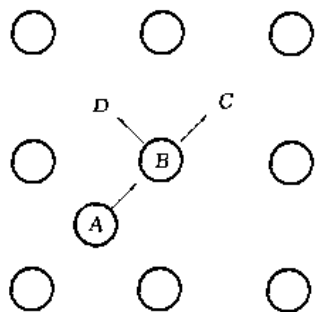


图 4-7 填隙机制

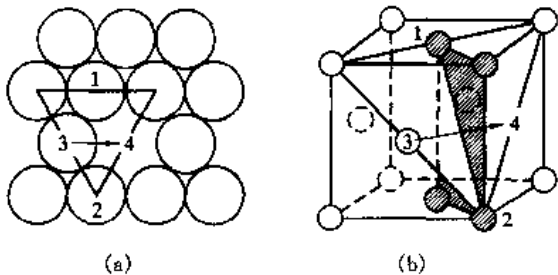


图 4-8 fcc 晶体的空位扩散机制

#### 3. 空位机制

在置换固溶体中，一个处于阵点上的原子通过与空位交换位置而迁移。这个过程相当于空位向相反方向移动，故亦称为空位扩散。如图 4-8 所示，溶质原子从位置 3 移动到空位 4 时，画影线的 4 个原子需偏离平衡位置而产生局部瞬时畸变。空位扩散的速率

取决于临近空位的原子是否具有越过势垒的自由焓,同时也取决于空位浓度.此外,纯金属的自扩散也是通过空位机制进行的.

#### 4. 其他机制

在直接换位机制中,两个邻近原子直接交换位置(图4-9).这会引入很大的点阵瞬时畸变,需克服很高的势垒,只能在一些非晶态合金中出现.环形换位机制(图4-10)肯定地具有较低的势垒,不过这需要原子之间有大量的合作运动,似乎也不容易实现.

原子从一个阵点跳动到另一个阵点,都要越过势垒,跳动方式必然选择势垒最低的途径.因此不同类型的固溶体中溶质原子将以不同方式跳动,不同类型的晶体中扩散原子跳动方式也将有所不同.换句话说,它们将以不同的机制进行扩散.

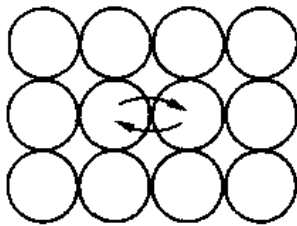


图 4-9 直接换位机制

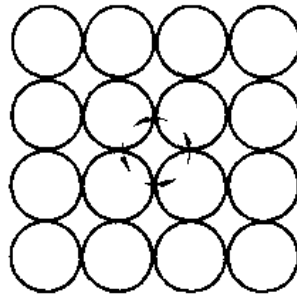


图 4-10 环形换位机制

## 二、晶态固体中原子的无规行走及相关效应

从统计意义上讲,在某一时刻大部分原子作振动,个别原子作跳动,对一个原子来讲,大部分时间它作振动,某一时刻它发生跳动.在不存在附加条件的情况下,这种跳动是随机的,无规则的.对于大量原子在无规则跳动次数非常大的情况下,用统计的方法求出这种无规则跳动与原子迁移的平均距离之间的关系称为无规行走问题.

想像一个原子从原始位置出发,作了  $n$  次跳动.那么,这个原子的位移矢量  $R_n$  实际上就是  $n$  个连续跳动矢量  $r_1, r_2, r_3, \dots, r_n$  之和.即

$$R_n = \sum_{i=1}^n r_i \quad (4-19)$$

为求原子迁移的距离,将两端自乘,则

$$R_n \cdot R_n = \sum_{i=1}^n r_i \cdot \sum_{i=1}^n r_i = \sum_{i=1}^n r_i^2 + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-i} r_i \cdot r_{i+j} \quad (4-20)$$

大量原子  $n$  次跳动后,位移平方的平均值当然等于这些平均值的和.即

$$\langle R_n^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle r_i^2 \rangle + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-i} \langle r_i \cdot r_{i+j} \rangle \quad (4-21)$$

式(4-21)中  $\langle \rangle$  表示对所有可能的途径求平均.如果是一种完全无规行走,也就是每次跳动方向均与前次的跳动方向无关,那么,对于任意的点积  $r_i \cdot r_{i+j}$ ,总存在具有相反符号的另一点积,故式(4-21)右侧第二项为零,因而

$$\langle R_n^2 \rangle = \sum_{i=1}^n \langle r_i^2 \rangle \quad (4-22)$$

大多数情况下, 由于晶体中存在着点缺陷(空位、间隙原子)及在合金中存在着异类原子(包括夹杂物原子), 而原子向周围运动也常常需要借助于缺陷, 因此在两次跳跃方向之间总是不可避免地存在着相关效应。下面以空位机制进行自扩散为例说明之。若图 4-11 中的示踪原子●(放射性同位素原子)和邻近空位刚刚交换了位置, 而那个空位仍然邻接于该示踪原子, 该示踪原子的下一次跳跃完全有可能抵消前一次的跳跃。出现这种情况的概率可以准确地表示为  $2/g$  ( $g$  为点阵配位数)。另一方面, 如果

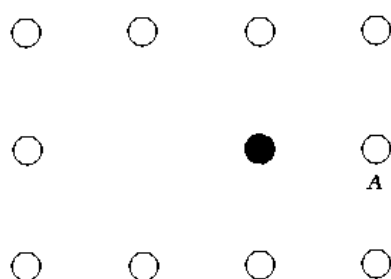


图 4-11 空位机制引起的相关效应

该示踪原子沿着前一次跳跃的方向持续地跳跃, 则需要那个空位徙动到点阵的阵点 A 处, 这将使得该示踪原子持续地沿着前一次跳跃方向跳跃的概率减小, 即示踪原子的两次跳跃方向之间存在着某种相关。可以肯定的是, 只要那个空位保留在这个示踪原子附近, 并且能从非随机的方向接近这个示踪原子, 在这个示踪原子的几次跳跃之间就会发生某种相关效应。

当存在相关效应时, 式 (4-21) 右侧第二项就不为零。这时可用一种方便的方法来定量地表示这些相关, 就是求实际的  $\langle R_{\text{实际}}^2 \rangle$  和完全无规行走的  $\langle R_{\text{无规行走}}^2 \rangle$  之比。由式 (4-21) 和式 (4-22) 可得出

$$f = \lim_{n \rightarrow \infty} \left[ 1 + \frac{2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-i} \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+j} \rangle}{\sum_{i=1}^n \langle \mathbf{r}_i^2 \rangle} \right] \quad (4-23)$$

式 (4-23) 中求极限  $n \rightarrow \infty$  是为了把所有可能的相关因素都包括进来。对于各种扩散机制和点阵类型, 表 4-2 给出了相关因子  $f$  的一些结果。

表 4-2 一些相关因子  $f$  (在晶体缺陷浓度很低的情况下)

点 阵	扩散机制	$f$	点 阵	扩散机制	$f$
蜂窝状结构	空位	1/3	面心立方	双空位	0.457 9 ± 0.000 5
正方形平面结构	空位	1/( $\pi-1$ )	所有点阵	间隙	1
三角	空位	0.560 06	NaCl 结构	共线填隙	2/3
金刚石	空位	1/2	CaF <sub>2</sub> 结构 (F)	非共线填隙	0.985 5
体心立方	空位	0.727 14	CaF <sub>2</sub> 结构 (Ca)	共线填隙	4/5
简单立方	空位	0.653 11	CaF <sub>2</sub> 结构 (Ca)	非共线填隙	1
面心立方	空位	0.78 146			

对于立方点阵, 所有的跳动都有相同的长度, 此时  $|\mathbf{r}_i| = r$ 。

$$\langle R_n^2 \rangle = \langle \mathbf{r}_i^2 \rangle = nr^2 \quad (4-24)$$

$$\sqrt{\langle R_n^2 \rangle} = r \sqrt{n} \quad (4-25)$$

可见, 原子迁移的平均距离 (实质上是均方根位移) 与跳动次数的平方根成正比。用  $\Gamma$  表示原子的跳动频率 (单位时间内的跳动次数), 若跳动  $n$  次所需的时间为  $t$ , 则有  $n = \Gamma t$ 。所以, 原子迁移的平均距离又与时间的平方根成正比。

$$\sqrt{\langle R_n^2 \rangle} = r \sqrt{\Gamma t} \quad (4-26)$$

把式 (4-23) 与式 (4-26) 结合起来, 便可得到



$$\sqrt{\langle R_{\text{实际}}^2 \rangle} = \sqrt{f \langle R_{\text{无规行走}}^2 \rangle} = r \sqrt{fTt} \quad (4-27)$$

### 三、原子跳动与扩散系数的微观表达式

根据菲克定律, 当固溶体中的溶质存在浓度梯度时, 将发生溶质原子的宏观定向迁移. 图 4-12 中 I、II 为固溶体中两个相邻平行晶面, 面积均为 1 并与纸面垂直. 设晶面 I、II 分别含有  $n_1$ 、 $n_2$  个溶质原子, 原子的跳动频率为  $\Gamma$ , 而且由晶面 I 跳到晶面 II 及由晶面 II 跳到晶面 I 的几率  $P$  相同. 在  $\delta t$  时间内由晶面 I 跳到晶面 II 及由晶面 II 跳到晶面 I 的溶质原子数应分别为

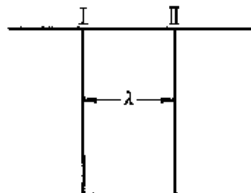


图 4-12 相邻晶面间的原子跳动

$$N_{I \rightarrow II} = n_1 P \Gamma \delta t \quad (4-28)$$

$$N_{II \rightarrow I} = n_2 P \Gamma \delta t \quad (4-29)$$

此时, 晶面 II 净增加的溶质原子数为

$$J \delta t = (n_1 - n_2) P \Gamma \delta t$$

于是

$$J = (n_1 - n_2) P \Gamma \quad (4-30)$$

设晶面 I、II 之间的距离为  $\lambda$ , 则晶面 I、II 上溶质原子的体积浓度应分别为

$$C_1 = n_1 / \lambda \quad (4-31)$$

$$C_2 = n_2 / \lambda = C_1 + \lambda \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4-32)$$

将式 (4-31) 与式 (4-32) 合并整理得

$$n_1 - n_2 = -\lambda^2 \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4-33)$$

将式 (4-33) 代入式 (4-30) 得

$$J = -P \Gamma \lambda^2 \frac{\partial C}{\partial x} \quad (4-34)$$

与菲克第一定律对照可知

$$D = P \Gamma \lambda^2 \quad (4-35)$$

式 (4-35) 便是扩散系数的微观表达式, 其中参数  $P$  与扩散机制及点阵类型有关. 该式表明, 在给定晶体中不同晶向上的扩散系数不同, 同时由于  $\Gamma$  与温度有关,  $D$  必然是温度的函数.

通过上述几方面的分析应该明确, 晶态固体中的宏观扩散是原子跳动累积的结果. 在无附加条件的情况下, 原子无规则跳动不能产生宏观定向扩散. 形象地讲, 扩散原子的宏观定向迁移过程恰似醉汉酒后回家, 尽管他前、后、左、右脚步紊乱地行走, 但意念中却有着明确的归途, 宏观方向仍能确定为他的家.

## 第三节 扩散系数

### 一、扩散系数与扩散激活能

当一个原子从其点阵中获得的热能足以使它越过从它自己所处的阵点到邻近阵点之间的

能量势垒时, 伴随着近邻缺陷的存在或出现, 该原子就能够实现跳动。

以间隙扩散为例, 若间隙原子从间隙平衡位置 1 到 2 的自由焓变化如图 4-13 所示,  $G_2 - G_1$  就是原子跳动所必须克服的势垒。按照统计力学, 温度为  $T$  时, 原子的自由焓服从麦克斯韦-波尔兹曼分布。在  $N$  个间隙型原子中, 自由焓  $G \geq G_2$  的原子数为  $n_2$ , 自由焓  $G > G_1$  的原子数为  $n_1$ 。

$$\frac{n_1}{N} = \exp\left(\frac{-G_1}{kT}\right) \quad (4-36)$$

$$\frac{n_2}{N} = \exp\left(\frac{-G_2}{kT}\right) \quad (4-37)$$

$$\frac{n_2}{n_1} = \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right) \quad (4-38)$$

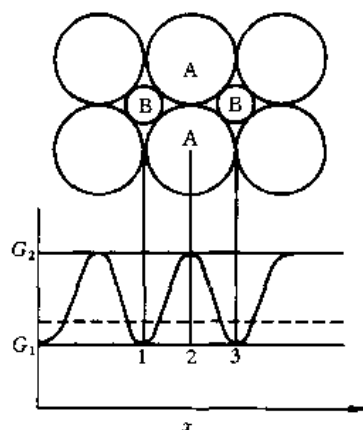


图 4-13 间隙原子位置与自由焓的关系

注意到  $G_1$  为原子处于间隙平衡位置时的自由焓, 有  $n_1 (G \geq G_1) \approx N$ . 则在  $T$  温度下能够克服势垒跳动到新位置去的原子分数为

$$\frac{n_2}{N} = \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right) \quad (4-39)$$

设  $Z$  表示一个间隙原子的最近邻间隙数目, 即间隙配位数, 并假定邻近的间隙都是空的。  $\nu$  表示振动的频率, 则单位时间内发生跳动的次数, 即跳动频率  $\Gamma$  可表示为

$$\Gamma = \nu Z \exp(-\Delta G/kT) \quad (4-40)$$

将式 (4-40) 代入式 (4-35) 得

$$D = \lambda^2 \nu P Z \exp(-\Delta G/kT) \quad (4-41)$$

根据热力学,  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \approx \Delta E - T\Delta S$  (凝聚态体系  $\Delta H \approx \Delta E$ ), 又知固态时  $\Delta S$  随温度变化不大, 可以视为常数。故式 (4-41) 可写为

$$D = [\lambda^2 \nu P Z \exp(\Delta S/k)] \exp(-\Delta E/kT) \quad (4-42)$$

令  $D_0 = \lambda^2 \nu P Z \exp(\Delta S/k)$

则  $D = D_0 \exp(-\Delta E/kT) \quad (4-43)$

式中:  $D_0$  称为扩散常数;  $\Delta E$  称为扩散激活能, 常用  $Q$  表示。

对空位扩散而言, 扩散的进行还须依赖于空位浓度  $C_v$ , 原子周围并不是总有空位存在, 原子每完成一次跳动之后, 尚需等待新的空位移动到它的近邻位置才能实现跳动。若空位的数量为  $n_v$ , 则空位浓度  $C_v$  为

$$C_v = n_v/n = \exp[(-\Delta E_v/T + \Delta S_v)/k] \quad (4-44)$$

$$\begin{aligned} \Gamma &= \nu Z C_v \exp(-\Delta G/kT) \\ &= \nu Z \exp[(\Delta S_v + \Delta S)/k] \exp[-(\Delta E_v + \Delta E)/kT] \end{aligned} \quad (4-45)$$

将式 (4-45) 代入式 (4-35) 得

$$\begin{aligned} D &= \lambda^2 \nu P Z \exp[(\Delta S_v + \Delta S)/k] \exp[-(\Delta E_v + \Delta E)/kT] \\ &= D_0 \exp[-(\Delta E_v + \Delta E)/kT] \end{aligned} \quad (4-46)$$

与式 (4-42) 比较, 空位扩散多出一项空位形成能,  $\Delta E + \Delta E_v$  同样被称为扩散激活能, 也用  $Q$  表示。实验测定结果表明, 空位机制比间隙机制需要更大的扩散激活能 (表 4-3)。式

(4-43) 与式 (4-46) 均可表示为

$$D = D_0 \exp(-Q/kT) \quad (4-47a)$$

或

$$D = D_0 \exp(-Q'/RT) \quad (4-47b)$$

式中,  $Q$  为单个原子的扩散激活能, 单位为 eV;  $k$  为波尔兹曼常数;  $Q'$  为每摩尔原子的扩散激活能, 单位为 J/mol;  $R$  为摩尔气体常数;  $T$  为绝对温度;  $D_0$  的单位与  $D$  一致.  $D_0$  和  $Q$  ( $Q'$ ) 随成分和结构而变, 与温度无关, 通常都可看成常数. 对式 (4-47a) 和式 (4-47b) 两边取对数可得

$$\ln D = \ln D_0 - Q/kT \quad (4-48a)$$

$$\ln D = \ln D_0 - Q'/RT \quad (4-48b)$$

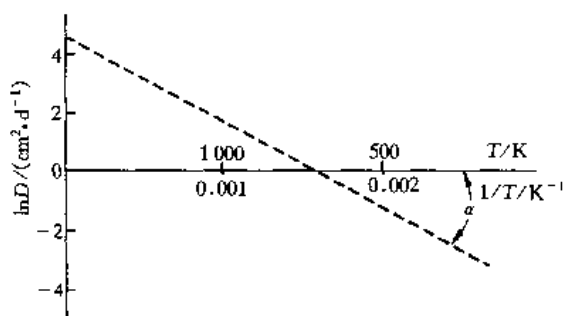


图 4-14 金在铅中的扩散系数与温度的关系

可以看出,  $\ln D$  与  $1/T$  呈直线关系,  $\ln D_0$  为截矩,  $-Q/k$  (或  $Q'/R$ ) 为斜率. 如果在几个不同温度下测得相应的扩散系数, 就可以绘出反映它们相互关系的相应直线.

图 4-14 给出了金在铅中的扩散系数与温度的关系, 对测得的数据进行外推, 当  $1/T = 0$  时,  $\ln D = \ln D_0$ ,  $-\tan \alpha = Q'/R$ ,  $Q' = -R \tan \alpha$ ,  $\alpha$  为该直线与  $1/T$  轴的夹角,  $R$  为摩尔气体常数, 其值为  $8.314 \text{ [J/(mol} \cdot \text{K)]}$  这样就可以通过实验确定  $D_0$  及  $Q'$  值.

表 4-3 列出了几种扩散系统的  $D_0$  及  $Q'$  值.

表 4-3 某些扩散系统的  $D_0$  与  $Q'$  (近似值)

扩散组元	基体金属	$D_0 / (10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$Q' / (10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1})$
碳	$\gamma$ -铁	2.0	140
碳	$\alpha$ -铁	0.20	84
铁	$\alpha$ -铁	19	239
铁	$\gamma$ -铁	1.8	270
镍	$\gamma$ -铁	4.4	283
锰	$\gamma$ -铁	5.7	277
铜	铝	0.84	136
锌	铜	2.1	171
银	银(体积扩散)	1.2	190
银	银(晶界扩散)	1.4	96

## 二、扩散系数的测定

测定扩散系数有许多方法, 其中主要有示踪原子扩散方法、化学扩散方法、弛豫方法及核方法等. 这里仅讨论与非克定律的解有关的方法.

### 1. 稳态扩散过程中的扩散系数

实验中常用的方法是使用长度适当的薄壁金属管, 管内外分别通入可提供渗入元素及可吸收元素的气体, 加热到给定温度, 保温适当时间, 内外表面渗入元素浓度不再改变后, 测定渗入元素沿管壁径向的分布. 利用式 (4-1) 便可得出扩散系数.

例如, 将长度为  $L$ 、半径为  $r$  的薄壁铁管放入炉内, 加热到  $1000^\circ\text{C}$  保温, 管内外分别

通入碳势不同的气氛,保温足够时间后,管壁径向上各点的碳浓度不再变化.即  $dC/dt=0$  时,单位时间内通过管壁的碳量  $m/t$  为常数,则扩散通量应为

$$J = \frac{m}{At} = \frac{m}{2\pi rLt} \quad (4-49)$$

由菲克第一定律式 (4-1), 有

$$\begin{aligned} \frac{m}{2\pi rLt} &= -D \frac{dC}{dr} \\ m &= -D(2\pi Lt) \frac{dC}{d\ln r} \end{aligned} \quad (4-50)$$

结合一定的试验条件,  $m$ 、 $L$ 、 $t$  均可测量出来,用剥层分析的方法,得出碳浓度沿管壁的径向分布,做出  $C-\ln r$  曲线 (图 4-15),便可求出扩散系数  $D$ . 可以看出  $dC/d\ln r$  并非常量,而是随浓度变化的变量.事实上,只有在稀薄固溶体中,或扩散是在较小的浓度范围内进行时,才可以认为扩散系数是常数.

## 2. 非稳态扩散过程中的扩散系数

(1) 自扩散系数 宏观均匀固溶体中的原子也会发生迁移,如果迁移的结果是各部位浓度都不发生变化,则这种迁移过程称为自扩散.自扩散系数的测定采用示踪原子扩散法.在试样表面沉积一层非常薄的放射性示踪原子作为扩散源,沉积方法可以是蒸发法、电化学法、溅射法等.扩散源在给定温度下扩散一定时间  $t$ .如果沉积层的厚度比  $(Dt)^{1/2}$  小得多,则式 (4-13) 描述了浓度分布随时间的演化.试样在扩散后,在垂直于扩散通量的方向等厚切割试样,并对每个切片进行放射性计数,这样就可以获得示踪原子在试样中的浓度分布.作出  $\ln C-x^2$  的关系曲线,根据式 (4-13),由曲线的

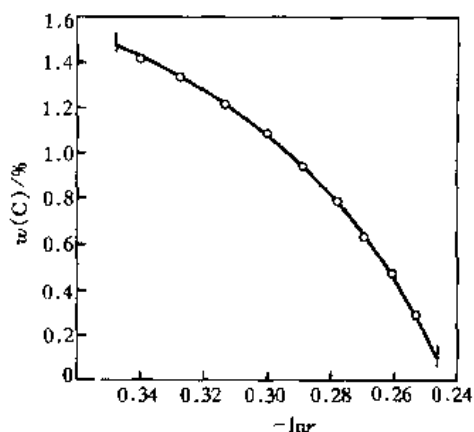


图 4-15 在 1000 °C 碳通过薄壁铁管的稳态扩散中的碳浓度分布

斜率就可以得到扩散系数.图 4-16 所示的就是这一类典型的示踪原子浓度分布图.

(2) 恒量扩散系数 ( $D = \text{Const}$ ) 以图 4-4 (a) 所示的扩散偶为例 (两个半无限长物

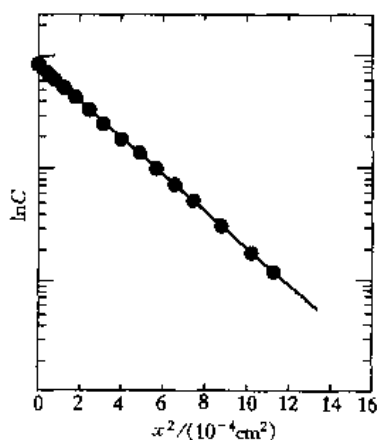


图 4-16 在 35.5 °C 时金属钾中自扩散的示踪原子浓度分布图

体的扩散),该扩散偶在给定温度下,扩散  $t$  时间后,在垂直于扩散通量方向等厚切割试样,并进行化学分析,就可以确定其浓度分布图,然而自 70 年代以来,电子探针法的使用成为直接得到浓度分布的常规方法.用式 (4-15) 对浓度分布图进行分析,可直接得出在该平均成分下的扩散系数.对于在扩散过程中试样表面扩散组元浓度被维持为常数的半无限长物体的扩散,这些试样的浓度分布图可以由切片分析或者电子探针分析来确定,其扩散系数可借助式 (4-14) 进行分析而得到.

(3) 非恒量扩散系数 [ $D = D(C)$ ] 当扩散系数  $D$  随溶质浓度变化而变化时,可以采用玻尔兹曼-佩野图解积分法求扩散系数.这时菲克第二定律应表示为式 (4-8),仍以

图 4-4 所示的扩散系统为例, 其初始、边界条件为

$$\begin{aligned} t=0 \text{ 时} \quad & x>0 \quad C=C_1 \\ & x<0 \quad C=C_2 \\ t>0 \text{ 时} \quad & x=\infty \quad C=C_1 \\ & x=-\infty \quad C=C_2 \end{aligned}$$

引入参量  $\lambda = x/\sqrt{t}$ , 则有

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{dC}{d\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial t} = -\frac{\lambda}{2t} \left( \frac{dC}{d\lambda} \right) \quad (4-51)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{dC}{d\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{dC}{d\lambda}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) = \frac{d}{d\lambda} \left( D \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{dC}{d\lambda} \right) \frac{\partial \lambda}{\partial x} = \frac{d}{t d\lambda} \left( D \frac{dC}{d\lambda} \right) \quad (4-52)$$

将式 (4-51) 与式 (4-52) 代入式 (4-8) 得

$$-\frac{\lambda}{2t} \left( \frac{dC}{d\lambda} \right) = \frac{1}{t} \frac{d}{d\lambda} \left( D \frac{dC}{d\lambda} \right)$$

对  $dC$  从  $C_1$  到  $C$  积分

$$-\frac{1}{2} \int_{C_1}^C \lambda dC = \int_{C_1}^C d \left( D \frac{dC}{d\lambda} \right) \quad (4-53)$$

注意到浓度分布曲线的任一点表示同一时刻  $C-x$  的关系,  $t$  为常数, 用  $x$  取代  $\lambda$ , 则式 (4-53) 变为

$$\begin{aligned} -\frac{1}{2\sqrt{t}} \int_{C_1}^C x dC &= \sqrt{t} \int_{C_1}^C d \left( D \frac{dC}{dx} \right) \\ -\frac{1}{2t} \int_{C_1}^C x dC &= \left[ D \frac{dC}{dx} \right]_C - \left[ D \frac{dC}{dx} \right]_{C_1} = \left[ D \frac{dC}{dx} \right]_C \end{aligned}$$

故

$$D(C) = \frac{1}{2t} \left[ \frac{dx}{dC} \right]_C \int_{C_1}^C x dC \quad (4-54)$$

又因为

$$\int_{C_1}^{C_2} x dC = 2t \left[ \left( D \frac{dC}{dx} \right)_{C_2} - \left( D \frac{dC}{dx} \right)_{C_1} \right] = 0 \quad (4-55)$$

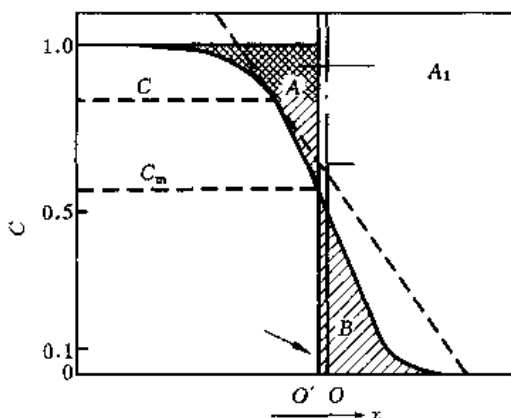


图 4-17 根据浓度分布曲线用 B-M 法求不同浓度下的扩散系数

故可将积分  $\int_{C_1}^{C_2} x dC$  写成两个积分之和, 且这两部分积分绝对值相等, 即

$$\int_{C_1}^{C_m} x dC = - \int_{C_m}^{C_2} x dC \quad (C_1 < C_m < C_2) \quad (4-56)$$

由此不难看出, 对于图 4-4 (a) 所示的扩散偶, 可以在  $x=f(x)$  曲线上用作图法找出  $C_m$  点, 过该点作垂直于  $x$  轴的平面, 并把该点位置定为新坐标原点 ( $x'=0$ ), 此时

$$D(C) = -\frac{1}{2t} \left( \frac{dx'}{dC} \right)_C \int_{C_1}^C x' dC \quad (4-57)$$

垂直于  $x'$  轴过坐标原点 ( $x' = 0$ ) 的平面将该积分  $x dC$  面积分割成相等的 A、B 两部分, 该平面称为保野平面. 图 4-17 中画有十字交叉影线的面积  $A_1$  就是  $\int_{C_1}^C x dC$  的数值,  $(dx'/dC)_C$  为浓度—距离曲线在浓度  $C$  处斜率的倒数. 时间  $t$  已知时, 便可求出在浓度  $C$  下的扩散系数  $D(C)$ .

### 三、本征扩散系数与互扩散系数

#### 1. 柯肯达尔 (Kirkendall, E.) 效应

图 4-18 表示由纯组元 A 和纯组元 B 构成的扩散偶, A 与 B 的原子尺寸相差不大, 为置换式固溶. 在对接面上用铅丝做标记, 然后把样品加热到较高温度保温, 使 A、B 原子分别向对方一侧扩散. 经过一段时间后, 发现铅丝的位置向右方发生了移动. 这意味着垂直于扩散方向的任意一个平面都有扩散原子的净流量流过. 如果阵点总数保持不变, 则扩散区域内的每个平面都必须发生移动. 这种现象被称为柯肯达尔效应. 这种效应已在 Cu-Ni、Cu-Sn、Ag-Zn、Ag-Au、Ni-Co、Ni-Au 等组成的扩散偶中发现, 而且标记总是向着低熔点组元一方移动.

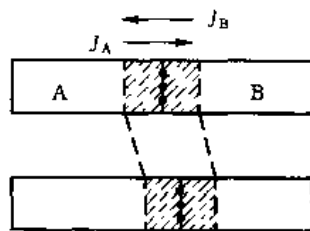


图 4-18 柯肯达尔效应

#### 2. 本征扩散系数与互扩散系数

产生柯肯达尔效应的原因是构成扩散偶的纯组元 A、B 作为溶质组元溶入对方一侧并进行扩散时, 各自的扩散系数不同. 这一现象提醒我们必须重新考虑置换固溶体中的扩散问题. 置换固溶体中的溶质原子迁移时, 溶剂原子必须与之配合. 从宏观的角度看, 如果只有溶质原子的定向迁移, 而溶剂原子不向相反的方向迁移, 其结果将是不可想像的. 既然在这种互扩散过程中 A、B 组元扩散系数不同, 而宏观测定的扩散系数只有一个, 这个测定值的含义又是什么呢? 达肯对这个问题处理时, 把 A、B 组元各自的扩散系数分别称为它们的本征扩散系数, 实验测定的表观扩散系数称为互扩散系数, 并提出可由互扩散系数计算本征扩散系数的公式, 即达肯 (Darken, L.S.) 方程.

#### 3. 达肯方程

设  $D_A$  和  $D_B$  分别为组元 A 和 B 的本征扩散系数, 它们以相对于扩散区域内垂直于扩散方向的某一平面  $F$  的扩散通量作为参考来定义.

$$(J'_A)_F = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (4-58)$$

$$(J'_B)_F = -D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} \quad (4-59)$$

如果把处于样品扩散区域外的部分作为参考, 在扩散区域内所测量得到的平面  $F$  的移动速度为  $v$ , 与这个速度有关的通量是

$$(J_A)_F = (J'_A)_F + vC_A = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} + vC_A = -D \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (4-60)$$

$$(J_B)_F = (J'_B)_F + vC_B = -D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} + vC_B = -D \frac{\partial C_B}{\partial x} \quad (4-61)$$

式中:  $C_A$  和  $C_B$  是在平面  $F$  处的体积浓度. 假定扩散过程中晶体的密度不变, 则

$$C_A + C_B = \text{常数}$$

$$\frac{\partial C_A}{\partial x} = - \frac{\partial C_B}{\partial x} \quad (4-62)$$

为求出  $D_A$ 、 $D_B$ 、 $D$  三者之间的关系，应消去  $v$ 。利用式 (4-60)、式 (4-61) 和式 (4-62) 可得

$$(C_A D_B + C_B D_A) \frac{\partial C_A}{\partial x} = D (C_A + C_B) \frac{\partial C_A}{\partial x}$$

$$D = \frac{C_A}{C_A + C_B} D_B + \frac{C_B}{C_A + C_B} D_A$$

即 
$$D = N_A D_B + N_B D_A \quad (4-63)$$

式中： $N_A$ 、 $N_B$  分别是 A、B 组元在合金中的摩尔分数。

由式 (4-60) 和式 (4-61)，利用  $(J_A)_F = - (J_B)_F$ ，可得平面  $F$  的移动速度，即

$$v = (D_A - D_B) \frac{\partial N_A}{\partial x} \quad (4-64)$$

$$v = (D_B - D_A) \frac{\partial N_B}{\partial x}$$

式 (4-63) 和式 (4-64) 合称为达肯方程。 $D$  称为互扩散系数 (亦称化学扩散系数)，它是由 A 和 B 各自的本征扩散系数加权平均而得。如果  $D$  和  $v$  已知，可利用达肯方程反过来确定本征扩散系数  $D_A$  和  $D_B$ 。

#### 四、影响扩散系数的因素

##### 1. 温度的影响

晶态固体中的扩散属于热激活过程，因而扩散系数与温度的关系可用阿累尼乌斯方程表述。由式 (4-47a) 和式 (4-47b) 不难看出， $T$  对  $D$  的影响何等突出。温度越高，扩散系数越大，扩散速率越快。

例如求温度为 927 及 1 027 °C 时，碳在  $\gamma$ -铁中的扩散系数，[气体常数  $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{k})$ ]。查表 4-3 知，碳在  $\gamma$ -Fe 中扩散时， $D_0 = 2.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ， $Q' = 140 \times 10^3 \text{ J/mol}$ ，则有

$$D_{1200} = 2.0 \times 10^{-5} \exp\left(\frac{-140 \times 10^3}{8.314 \times 1200}\right) = 1.609 \times 10^{-11} \text{ (m}^2/\text{s)}$$

$$D_{1300} = 2.0 \times 10^{-5} \exp\left(\frac{-140 \times 10^3}{8.314 \times 1300}\right) = 4.737 \times 10^{-11} \text{ (m}^2/\text{s)}$$

结果表明  $D_{1300} \approx 3D_{1200}$ 。故生产中各种受扩散控制的过程都必须认真考虑温度的影响。

##### 2. 晶体结构及固溶体类型的影响

(1) 晶体结构 无论空位扩散还是间隙扩散，在致密度较小的晶体结构中扩散激活能较小，扩散易于进行，反之亦然。例如：912 °C 时，铁的自扩散系数  $D_\alpha(\text{Fe})/D_\gamma(\text{Fe}) \approx 280$ ，碳在铁中的扩散系数  $D_\alpha(\text{C})/D_\gamma(\text{C}) \approx 100$ 。

(2) 固溶体类型 固溶体类型显著地影响  $D$  值。以间隙机制扩散的间隙原子近邻并不缺乏间隙空位，而以空位机制扩散的原子必须等待邻近空位的形成，所以间隙原子的扩散激活能要小得多。表 4-4 给出了不同的溶质原子在  $\gamma$ -Fe 中的扩散激活能。

表 4-4 不同溶质原子在  $\gamma$ -Fe 中的扩散激活能

溶质原子类型	置 换 型						间隙型		
溶质元素	Al	Ni	Mn	Cr	Mo	W	N	C	H
扩散激活能/( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	184	282.5	276	335	247	261.5	146	134	42

(3) 各向异性 晶体的各向异性也影响扩散系数, 尤其是对称性较低的晶体结构, 扩散系数的各向异性相当显著, 例如具有菱方结构的铋, 平行与垂直  $c$  轴的自扩散系数相差特别明显, 见图 4-19.

### 3. 第三组元的影响

第三组元的加入对扩散系数的影响比较复杂, 有的促进扩散, 有的阻碍扩散. 如图 4-20 所示, 在钢中加入 4% 的钴可使碳在  $\gamma$ -Fe 中的扩散系数增加一倍; 而加入 3% 的钨或 1% 的钼, 则可使碳在  $\gamma$ -Fe 中的扩散系数减少 1/2; 镍、锰的加入对碳的扩散系数影响不大. 合金元素影响碳的扩散系数的可能原因有: 改变了碳的活度, 引起点阵畸变, 改变了碳原子的迁移率, 从而改变了扩散激活能.

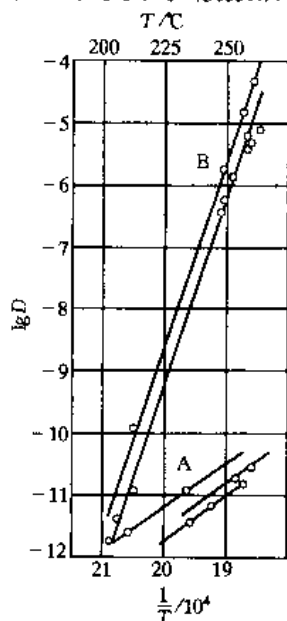


图 4-19 铋自扩散系数的  
各向异性  
A// $c$  轴; B $\perp c$  轴

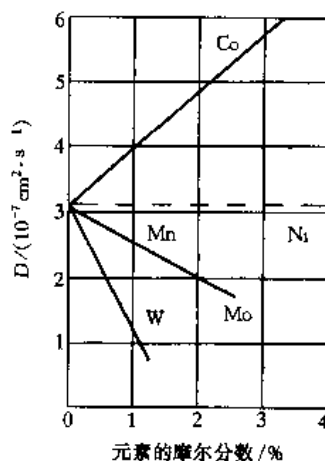


图 4-20 某些元素对碳(摩尔分  
数为 1%) 在  $\gamma$ -Fe 中扩散  
系数的影响

### 4. 晶体缺陷的影响

在此之前只讨论了体扩散的情况, 在多晶体中的扩散除在晶粒点阵内部进行之外, 还会沿表面、晶界、位错等缺陷部位进行, 见图 4-21. 由于这些部位的点阵畸变较大, 原子处于较高的能量状态, 易于跳动, 因而沿表面、晶界、位错迁移的扩散系数恒大于原子穿越点阵内部的体扩散系数, 见图 4-22.

表面扩散在腐蚀与氧化、催化、气相沉积等方面均起重要作用. 通常表面扩散激活能约为体扩散激活能的 1/2 以下. 对于金属表面的自扩散, 扩散激活能大约是蒸发热的 2/3, 因为原子在表面上的跳动是一种不足以引起蒸发的原子徙动.

晶界扩散通常采用示踪原子扩散法进行研究. 在试样表面覆盖一层浓度为  $C_0$  的放射性



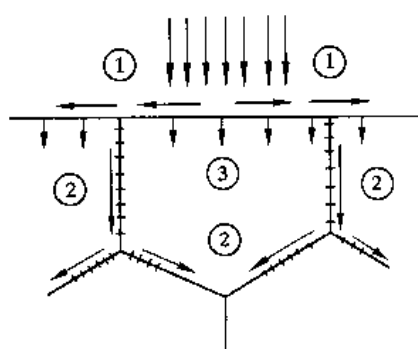


图 4-21 表面、界面及点阵内部扩散示意图

①表面扩散 ②界面扩散 ③点阵扩散

同位素，在一定温度下保温，示踪原子通过扩散进入晶界及晶粒内部，经过一定时间后，同位素的等浓度轮廓线如图 4-23 所示。实验结果表明，沿晶界的扩散系数远大于体扩散系数。

实验还发现，晶界扩散深度与晶界两侧晶粒间的位向差有关。图 4-24 表明，相邻晶粒的位向差约为  $45^\circ$  时，扩散系数具有极大值。

晶界扩散的作用因温度不同而不同。图 4-25 表明，在较低的温度范围，多晶体  $\ln D-1/T$  直线的斜率为单晶体的  $1/2$ ，但在  $700^\circ\text{C}$  以上，两条直线几乎重合。这说明温度较低时，由于晶界激活能比点阵激活能小得多，晶界扩散对整个扩散起了重要作用。随着温度的升高，晶内空位浓度逐渐增加，点阵扩散系数相应增大，比例很小的晶界扩散伴随着温度的升高其作用逐步减弱。

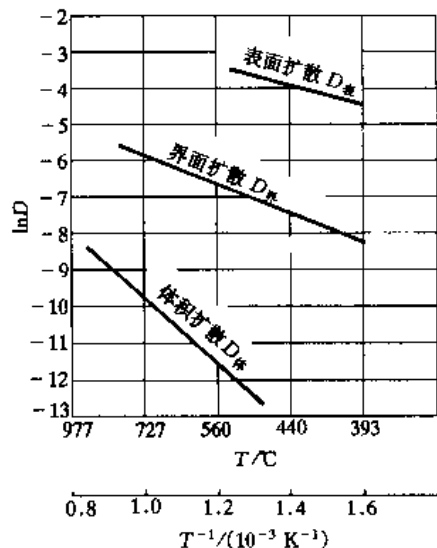


图 4-22 不同途径扩散时扩散系数与温度的关系

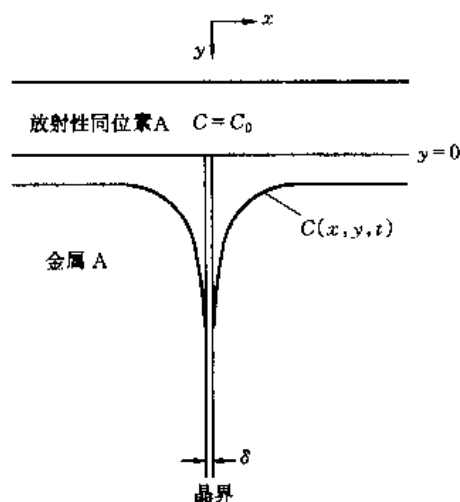


图 4-23 同位素在双晶体中扩散时的等浓度轮廓线

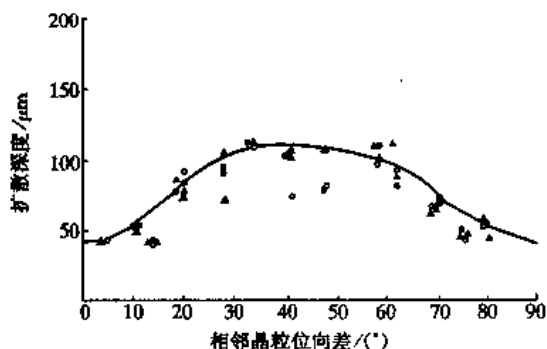


图 4-24 相邻晶粒位向差对晶界扩散的影响

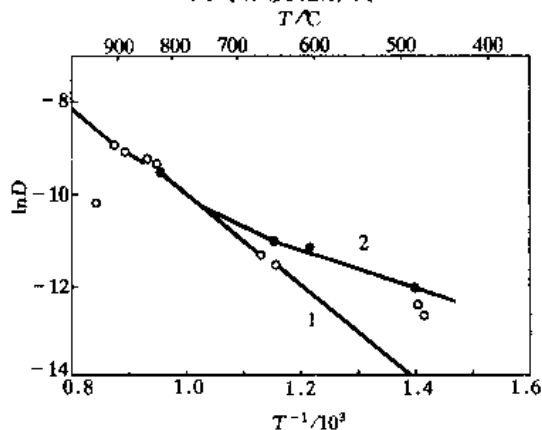


图 4-25 单晶体银与多晶体银自扩散系数的比较  
1—单晶体 2—多晶体

对于间隙扩散而言, 由于间隙原子的体扩散激活能本来就不高, 易于扩散, 晶界扩散系数与体扩散系数的差别并不十分显著.

位错对扩散也有明显的影响, 在位错周围存在着点阵畸变, 原子的扩散沿位错管道进行时扩散激活能较小, 约为体扩散激活能的  $1/2$ , 扩散系数较大, 因而位错加速扩散.

高温急冷或经高能粒子辐照会在晶体中产生过饱和空位, 可以显著提高置换固溶体中原子的扩散系数.

## 第四节 扩散的热力学分析

### 一、推动扩散原子定向迁移的“力”

根据热力学第二定律, 扩散和其他过程一样, 应该沿化学位降低的方向进行. 化学位可以与重力场中的势能类比, 势函数对距离的微分便是力函数. 若一系统中由于一定的原因(浓度、应力等)出现化学位随距离的变化, 此时溶质原子  $i$  在化学位降低的方向便会受到驱动力  $F_i$  的作用

$$F_i = - \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (4-65)$$

似乎在这一驱动力的作用下, 原子应该加速前进, 但是由于点阵阻力的影响, 原子最终是以极限速度匀速运动的. 受力原子的极限速度  $v_i$  正比与  $F_i$ . 即

$$v_i = B_i F_i \quad (4-66)$$

比例系数  $B_i$  为单位力作用下的速度, 称为迁移率. 由于扩散通量  $J_i = C_i v_i$ . 于是

$$J = - C_i B_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (4-67)$$

### 二、菲克定律的普遍形式

恒温恒压下溶质  $i$  的化学位  $\mu_i$  是指其在固溶体中的偏摩尔自由焓  $(\partial G / \partial n_i)_{T, p, n_j}$ . 它是溶质浓度  $C_i$  的函数, 当溶质浓度极低时, 有

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln C_i \quad (4-68)$$

在讨论扩散问题时, 还经常使用另一个参量——活度  $a_i$ , 对于给定溶质  $i$ , 其物理意义是固溶体中溶质  $i$  的有效浓度.  $a_i = \gamma_i C_i$ , 式中  $\gamma_i$  为溶质  $i$  的活度系数. 使用活度这个参量, 就可以消除式 (4-68) 只能在溶质浓度极低时应用的局限. 即

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (4-69)$$

两边微分得

$$d\mu_i = RT d(\ln a_i) \quad (4-70)$$

又因为

$$a_i = \gamma_i C_i$$

所以

$$d(\ln a_i) = d(\ln \gamma_i) + d(\ln C_i) \quad (4-71)$$

将式 (4-70) 和式 (4-71) 代入式 (4-67), 得

$$J = -B_i RT \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x} C_i - B_i RT \frac{\partial C_i}{\partial x} \quad (4-72)$$

$$= -B_i RT \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} \right) \frac{\partial C_i}{\partial x}$$

式(4-72)就是菲克定律的普遍形式. 与菲克第一定律式(4-1)对照得

$$D_i = B_i RT \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln C_i} \right) \quad (4-73)$$

式中括号的部分称为热力学因子. 对于理想溶液与稀薄溶液,  $\gamma_i$  为常数. 则

$$D_i = B_i R T \quad (4-74)$$

此式表明原子迁移率与扩散系数之间存在着线性关系, 迁移率高, 扩散系数必然较大.

表面上看来上述分析似乎是节外生枝, 其实并非如此. 利用热力学原理分析扩散问题, 不仅可以加深对问题的理解, 而且可以解释若干简单用浓度梯度无法说明的扩散现象. 这些基本概念在处理化学热处理问题时是十分有用的.

### 三、上坡扩散

由式(4-72)可知, 当  $(1 + \partial \ln \gamma_i / \partial \ln C_i) > 0$  时,  $i$  组元呈下坡扩散; 当  $(1 + \partial \ln \gamma_i / \partial \ln C_i) < 0$  时,  $i$  组元呈上坡扩散.

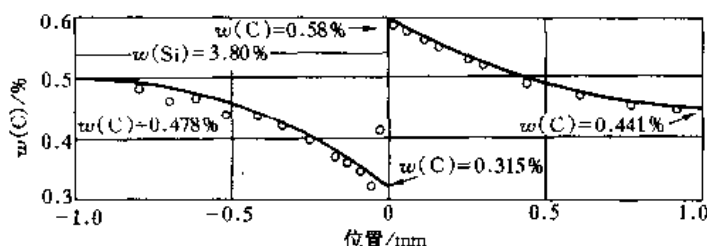


图 4-26 Fe-C ( $w=0.4\%$ ) 与 Fe-C ( $w=0.4\%$ ) - Si 合金扩散偶中的碳浓度分布

将 Fe-C ( $w=0.4\%$ ) 合金棒与 Fe-C ( $w=0.4\%$ ) - Si ( $w=3.8\%$ ) 合金棒焊接在一

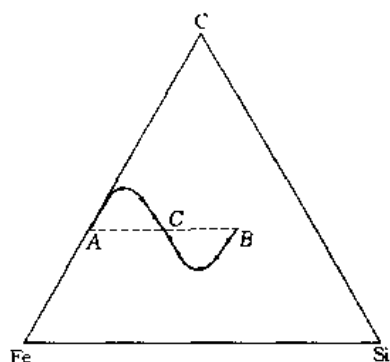


图 4-27 焊接面两侧 A、B 两点成分随时间变化的示意图

起, 在  $1050^\circ\text{C}$  进行长时间 (13 天) 扩散退火后, 在焊接面 ( $x=0$ ) 处两侧的碳浓度分布如图 4-26 所示. 结果表明, 碳原子已发生了扩散. 单纯从两个棒的浓度差看, 这是不可能的. 造成上述结果的原因是硅提高了碳的活度和化学位, 从而驱使碳从含硅的一侧向另一侧上坡扩散, 以求达到化学位的平衡.

如果在此扩散偶两侧对称于焊接面各取一点 A 和 B, 把这两点的成分变化标示在 Fe-Si-C 三元相图中, 它们的变化轨迹将如图 4-27 所示. 由于硅的扩散速率比碳要小得多, 所以开始是沿着等硅线改变碳浓度, 随后碳、硅浓度都发生变化, 最终都达到 C 点的成分. 图中的箭头表示

两点成分的变化方向.

## 第五节 反 应 扩 散

在许多合金系中往往存在中间相,随着扩散的继续,当渗入元素的浓度超过固溶度时,势必会产生新相(中间相)。这种伴随有相变过程的扩散称为反应扩散或相变扩散。

反应扩散层增厚的速度取决于相界面反应(相变过程)速度和原子扩散速度两个因素。如果反应瞬时完成,即在相界面上始终保持准平衡,反应扩散速度受原子扩散过程所控制。可作如下推算。

如图 4-28,设在时间  $dt$  内相界面 I 沿  $x$  方向移动距离  $dL$ , 则有

$$dL = \frac{dm_\gamma - dm_\beta}{C_1 - C_2} \quad (4-75)$$

式中  $dm_\gamma$ 、 $dm_\beta$  分别为在  $dt$  时间内 B 元素在  $\gamma$  相中迁移至界面 I 的质量及  $\beta$  相中由相界面 I 迁走的质量。若  $dm_\gamma$ 、 $dm_\beta$  作一级近似按菲克第一定律表示, 则有

$$\begin{aligned} dL &= \frac{-D_\gamma \frac{\partial C_\gamma}{\partial x} dt - \left( -D_\beta \frac{\partial C_\beta}{\partial x} \right) dt}{C_1 - C_2} \\ &= \frac{\left[ D_\beta \frac{\partial C_\beta}{\partial x} - D_\gamma \frac{\partial C_\gamma}{\partial x} \right] dt}{C_1 - C_2} \end{aligned} \quad (4-76)$$

令

$$\lambda = x \sqrt{t}$$

则

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{dC}{d\lambda} \quad (4-77)$$

注意式 (4-76) 和式 (4-77) 都是针对界面浓度为  $C_1$ 、 $C_2$  的两相设定的, 由于界面浓度一定, 所以  $dC/d\lambda = K$  (常数), 则

$$dL = \frac{D_\beta K_\beta - D_\gamma K_\gamma}{C_1 - C_2} \frac{dt}{\sqrt{t}} = A \cdot \frac{dt}{\sqrt{t}} \quad (4-78)$$

在  $t$  时间内相界面 I 的移动距离, 即  $\gamma$  相的增厚值为

$$L = \int_0^t A \cdot \frac{dt}{\sqrt{t}} = A \sqrt{t} \quad (4-79)$$

可见新相移动的距离与时间呈抛物线关系。

$\beta$  相层的厚度取决于相界面 I 和相界面 II 的相对移动, 由式 (4-78) 可计算出时间  $t$  内相界面 I 移动的距离为  $L_1$ , 相界面 II 移动的距离为  $L_2$ , 则在  $t$  时间内  $\beta$  相的厚度为

$$\Delta L = L_2 - L_1 = B_j \sqrt{t} \quad (4-80)$$

$B_j$  为反应扩散的速率常数。若  $B_j > 0$ , 则  $\beta$  相可出现, 并按抛物线规律长大; 若  $B_j = 0$ , 则意味着  $\beta$  相与相邻两相的界面移动速率相等, 此时  $\beta$  相不会出现; 若  $B_j < 0$ , 则说明随着时间的延长  $\beta$  相层厚度缩小, 因而也不会出现  $\beta$  相。

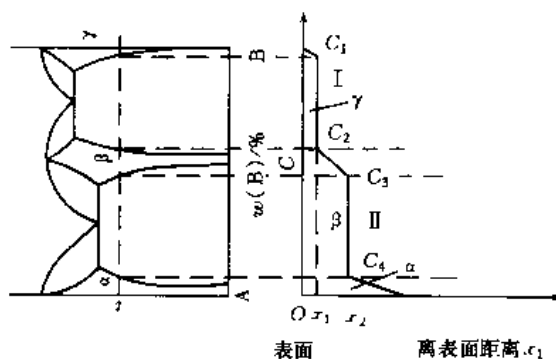


图 4-28 反应扩散时相界面的移动

反应扩散过程由相界面反应速度控制时, 有

$$dx = \frac{K}{\nu C_i} dt \quad (4-81)$$

$$x = \int_0^t \frac{K}{\nu C_i} dt = \frac{Kt}{\nu C_i} = nt \quad \left( n = \frac{K}{\nu C_i} \right) \quad (4-82)$$

式中:  $K$  为平衡常数;  $\nu$  为比例常数;  $C_i$  为与扩散元素组成中间相的元素在该项中的浓度. 此时新相的厚度与时间呈线性关系.

在实际反应扩散过程中, 开始阶段扩散层较薄, 原子扩散不是主要矛盾, 过程受界面反应速度控制, 随着扩散层加厚, 扩散将成为控制因素.

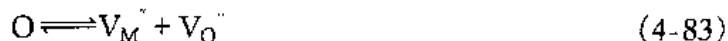
反应扩散层可以有若干个. 根据相律, 对于二元系, 如图 4-28, 反应扩散只能形成不同的单相层. 在三元系中才能存在两相混合层. 依此类推,  $n$  元系中则可以出现  $n-1$  个相混合构成的反应扩散层.

## 第六节 离子晶体中的扩散

### 一、离子晶体中的缺陷

在讨论离子晶体中的扩散之前, 先简要介绍与扩散有关的一些缺陷. 在理想配比的离子晶体中存在本征热缺陷: 肖特基 (Schottky) 缺陷和弗兰克尔 (Frenkel) 缺陷.

肖特基缺陷由热激活而产生, 它由一个阳离子空位和阴离子空位组成, 实际上是一对缺陷. 以氧化物  $MO$  为例可以把肖特基缺陷的产生用化学反应式表示, 即



式中:  $O$  表示完整晶体;  $V_M''$  表示金属离子 ( $M$ ) 空位,  $''$  表示相对于完整晶体而言在该金属离子空位上的有效负电荷数;  $V_O^{\bullet}$  表示阴离子 ( $O$ ) 空位,  $^{\bullet}$  表示相对于完整晶体而言在该阴离子空位上的有效正电荷数. 该反应的平衡常数  $K_S$  可用下式表示:

$$K_S = [V_M''] [V_O^{\bullet}] \quad (4-84)$$

此式在缺陷浓度较低的情况下成立, 式中的方括号  $[ ]$  标出的是浓度. 按照热力学的一般方法,  $K_S$  可表示为

$$K_S = \exp (-G_S^f/kT) \quad (4-85)$$

式中:  $G_S^f$  是形成肖特基缺陷的自由焓.

弗兰克尔缺陷实际上也是一对缺陷, 它由一个填隙式阳离子和一个阳离子空位组成或者是由一个填隙式阴离子和阴离子空位组成. 弗兰克尔缺陷也是热激活的. 当阴离子无序化分布时, 弗兰克尔缺陷产生的化学反应式为



式中:  $M_M$  是在金属离子阵点 ( $M$ ) 上的金属原子 ( $M$ ),  $M_i^{\bullet}$  表示位于填隙子位置的有效正电荷为 “+2” 的金属离子,  $V_M''$  表示有效负电荷为 “-2” 的金属离子空位.

当缺陷浓度较低时, 产生弗兰克尔缺陷反应的平衡常数可写为

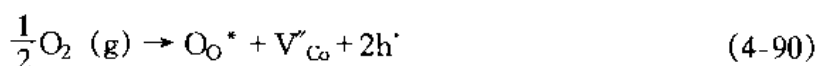
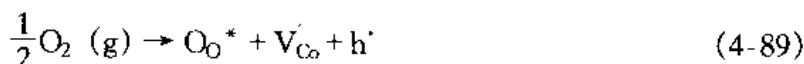
$$K_F = [M_i^{\bullet}] [V_M''] \quad (4-87)$$

同前所述, 还可把  $K_F$  表示为

$$K_F = \exp(-G_F^f/kT) \quad (4-88)$$

式中,  $G_F^f$  是形成弗兰克尔缺陷的自由焓。

非理想配比的离子晶体中的非理想配比性, 是由于晶体中点缺陷的形成而产生的, 依点缺陷种类的不同, 非理想配比化合物有阳离子缺位 ( $M_{1-y}X$ )、阴离子缺位 ( $MX_{1-y}$ )、阳离子间隙 ( $M_{1+y}X$ )、阴离子间隙 ( $MX_{1+y}$ ) 4 种类型。以阳离子缺位非理想配比氧化物  $Co_{1-y}O$  为例, 其缺陷的生成反应为



式中,  $O_O^*$  表示在正常阵点上的氧离子,  $h'$  表示电子空穴。其反应平衡常数分别为

$$K_1 = \frac{[O_O^*][V_{Co}'] [h']}{[p_{O_2}]^{1/2}} \quad (4-91)$$

$$K_2 = \frac{[O_O^*][V_{Co}''][h']^2}{[p_{O_2}]^{1/2}} \quad (4-92)$$

浓度  $[O_O^*]$  基本上是常数, 通常把它吸收在  $K$  中。电中性条件要求  $[V_{Co}'] = [h']$ ,  $[V_{Co}''] = 2[h']$ 。于是可以证明

$$[V_{Co}'] = K_1^{1/2} [p_{O_2}]^{1/4} \quad (4-93)$$

$$[V_{Co}''] = (K_2/4)^{1/3} [p_{O_2}]^{1/6} \quad (4-94)$$

由此可见, 缺陷浓度随氧分压的变化而变化是非理想配比氧化物的特点。当阳离子的空位浓度以  $[V_{Co}']$  为主时, 与  $[p_{O_2}]^{1/4}$  成正比; 而以  $[V_{Co}']$  为主时, 与  $[p_{O_2}]^{1/6}$  成正比。实际上形成的缺陷究竟是何种缺陷, 可参考实验数据进行判断。

由于  $M_{1-y}X$  的非理想配比性与阳离子空位的形成相关, 导通电流的载流子主要为电子空穴 ( $h'$ ), 这类材料为 p 型半导体。同样, 阴离子缺位非理想配比化合物中会产生阴离子空位和自由电子, 这类材料为 n 型半导体。对于阳离子间隙和阴离子间隙的情况也可以类推。

## 二、离子晶体中扩散系数的确定

除了间隙机制外, 一个原子要向其某个最近邻阵点跳动, 必须等待某个缺陷到达该最近邻阵点之后, 这个原子的跳动才会成为可能。因此, 跳动频率包括了缺陷浓度项, 如式 (4-45) 中的  $C_v$ 。现在来考察理想配比的  $UO_2$  牵涉到弗兰克缺陷的扩散实例。在理想配比成分下, 有  $[M_i] = [V_M'']$  因此

$$[V_M''] = C_v = \exp(-\Delta G_F/2kT) = \exp(\Delta S_F/2k - \Delta E_F/2kT) \quad (4-95)$$

代入式 (4-45) 得

$$\begin{aligned} \Gamma &= \nu Z \exp\left(\frac{\Delta S_F}{2k} - \frac{\Delta E_F}{2kT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S}{k} - \frac{\Delta E}{kT}\right) \\ &= \nu Z \exp\left(\frac{\Delta S + \frac{1}{2}\Delta S_F}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E + \frac{1}{2}\Delta E_F}{kT}\right) \end{aligned} \quad (4-96)$$

故 
$$D = \lambda^2 P_V Z \exp\left(\frac{\Delta S + \frac{1}{2}\Delta S_F}{k}\right) \exp\left(\frac{\Delta E + \frac{1}{2}\Delta E_F}{kT}\right) \quad (4-97)$$

在非理想配比的离子晶体中, 由于空位是占优势的主要缺陷, 可以认为阳离子的徙动原则上是通过空位来进行的. 还是以非理想配比氧化物  $\text{Co}_{1-y}\text{O}$  为例, 若  $V_{\text{Co}}''$  为其主要缺陷, 由式 (4-94) 得

$$\begin{aligned} [V_{\text{Co}}''] &= C_v = (k/4)^{1/3} [p_{\text{O}_2}]^{1/6} \\ &= (1/4)^{1/3} [p_{\text{O}_2}]^{1/6} \exp(-\Delta G'/3kT) \\ &= (1/4)^{1/3} [p_{\text{O}_2}]^{1/6} \exp(\Delta S'/3k - \Delta E'/3kT) \end{aligned} \quad (4-98)$$

代入式 (4-45), 得

$$\Gamma = (1/4)^{1/3} [p_{\text{O}_2}]^{1/6} \nu Z \exp\left(\frac{\Delta S + \frac{1}{3}\Delta S'}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E + \frac{1}{3}\Delta E'}{kT}\right) \quad (4-99)$$

所以 
$$D = (1/4)^{1/3} [p_{\text{O}_2}]^{1/6} \lambda^2 P_V Z \exp\left(\frac{\Delta S + \frac{1}{3}\Delta S'}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta E + \frac{1}{3}\Delta E'}{kT}\right) \quad (4-100)$$

上式表明, 非理想配比氧化物  $\text{Co}_{1-y}\text{O}$  的扩散系数不仅依赖于温度, 还依赖于氧分压. 若当温度一定时, 把  $\ln D$  对  $\ln p_{\text{O}_2}$  作图, 其结果表明, 它通常并不具有单一的斜率, 而且或多或少还有一些弯曲, 这是由于空位的引入并非只限于  $V_{\text{Co}}''$ , 还有的以  $V_{\text{Co}}'$ 、 $V_{\text{Co}}'''$  等各种形式存在, 因而往往使扩散机理变得复杂难解.

为了产生缺陷, 即改变缺陷浓度, 用与基质金属离子价态不同的一些离子掺入离子晶体, 例如在  $\text{MO}_2$  中掺入  $\text{m}_2\text{O}_3$ . 理想配比的  $\text{m}_2\text{O}_3$  意味着  $m$  离子具有 +3 价, 而在氧化物  $\text{MO}_2$  中  $M$  离子是 +4 价. 由于要保持电中性, 掺进去的氧化物可能以氧空位、金属填隙子、某些电子缺陷等形式存在, 让我们来看这些形式的第一种, 即



式中,  $\text{m}_{\text{M}}'$  是在  $M$  阵点上的  $m$  离子, 氧空位的阵点分数并不完全正比于施主的阵点分数, 这是因为在此过程中产生了过量的正常氧阵点, 氧的扩散系数正比于空着的氧阵点的浓度, 这时的扩散称为非本征扩散. 当掺杂浓度很高, 所产生的缺陷会超过那些本征缺陷而起主要作用. 当掺杂浓度低, 各种各样的质量定律都必须结合在一起, 这就使问题的分析略微复杂了.

### 三、离子电导率与扩散系数的关系

离子晶体的导电现象基于载流子在电场作用下的定向迁移. 这时菲克定律应表示为

$$J = -DdC/dx + \langle v \rangle C \quad (4-102)$$

式中,  $\langle v \rangle$  是外力作用于载流子上所产生的质心平均速度. 当处于热平衡状态时, 可以认为  $J = 0$ . 于是

$$\langle v \rangle C = DdC/dx \quad (4-103)$$

若外力  $F_d$  是某种势产生的, 即  $F_d = -d\phi/dx$ , 并假定载流子之间完全没有相互作用, 则载流子密度  $C$  服从玻尔兹曼分布, 即

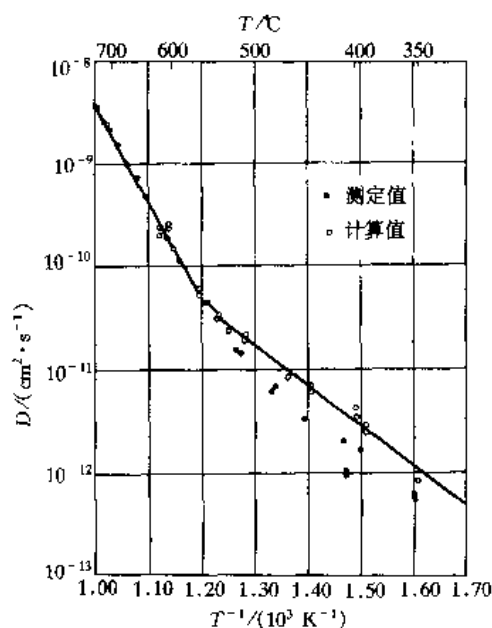


图 4-29 NaCl 中  $\text{Na}^+$  的扩散系数与温度的关系

$$C(x) = C_0 \exp[-\phi(x)/kT] \quad (4-104)$$

式 (4-104) 必须是方程 (4-103) 的定态解。于是

$$dC/dx = -\frac{C}{kT} \frac{d\phi}{dx} = -\frac{CF_d}{kT} \quad (4-105)$$

当外力是由电场  $E$  作用下产生时,  $F_d = ZeE$ 。其中  $Z$  是电荷数 (离子价),  $e$  是电子电荷。同时定义迁移率为  $u = v/E$ , 即载流子在单位电场中的迁移速度。因此有

$$u/v = ze/kT \quad (4-106)$$

又知直流离子电导率与迁移率的关系式为  $\sigma = CZe u$ , 则

$$\sigma/D = CZ^2 e^2 / kT \quad (4-107)$$

式 (4-107) 建立了离子电导率与扩散系数之间的关系, 一般称为能斯特-爱因斯坦方程。然而, 更普遍的情况是载流子之间通常存在着多种相互作用。可以证明, 能斯特-爱因斯坦方程更一般的形式为

$$\sigma/D = \frac{CZ^2 e^2}{kT} \left( \frac{\partial \ln C}{\partial \mu} \right) \quad (4-108)$$

式中:  $\partial \ln C / \partial \mu$  称为热力学因子;  $\mu$  是载流子的化学位;  $C$  是载流子的阵点位置分数。图 4-29 为 NaCl 中  $\text{Na}^+$  的扩散系数测定值与由电导率的数据计算出的扩散系数的比较, 可以看到, 两种方法得到的扩散系数有相当好的一致性。

### 参 考 文 献

- 1 侯增寿, 卢光照. 金属学原理. 上海: 上海科学技术出版社, 1990
- 2 刘国勋. 金属学原理. 北京: 冶金工业出版社, 1979
- 3 卡恩 R W, 哈森 P, 克雷默 EJ 主编. 材料科学与技术丛书: 第 5 卷材料的相变. 刘治国等译. 北京: 科学出版社, 1998
- 4 潘金生, 仝健民, 田民波. 材料科学基础. 北京: 清华大学出版社, 1998
- 5 夏立芳. 金属热处理工艺学. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1985
- 6 周玉. 陶瓷材料学. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1995
- 7 Brandes E A. Smithells metal reference book. 6th ed. London: ButterWorths, 1983

### 习 题

4-1  $w(C) = 0.85\%$  的普碳钢加热到  $900^\circ\text{C}$  在空气中保温 1 h 后外层碳浓度降到零, 假如要求零件表层的碳浓度为  $0.8\%$ , 表面应车去多少深度? (已知  $900^\circ\text{C}$  时,  $D_C^\gamma = 1.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ).

4-2 纯铁在  $950^\circ\text{C}$  渗碳 10 h, 所用渗碳气氛足以维持表面碳浓度为  $1.1\%$ , 分别求距表面 0.5、1.0、1.2、1.5、2.0 mm 处的碳浓度, 然后作出渗层内碳的浓度分布曲线。(已



知 950 °C 时,  $D_C^\gamma = 5.8 \times 10^{-2} \text{ mm}^2/\text{h}$ )

4-3 20 钢在 930 °C 渗碳, 若渗层深度定为从表面起测量到碳含量为 0.4% 的位置, 求渗层深度与时间的关系. (设气氛的渗碳能力很强, 可使表面碳浓度达到奥氏体中碳的饱和值  $C_s = 1.4\%$ , 此时  $D_C^\gamma = 3.6 \times 10^{-2} \text{ mm}^2/\text{h}$ )

4-4 在一纯铁管内通入增碳气氛, 管外为脱碳气氛, 管子外径为 1.11 cm, 内径为 0.86 cm, 长 10 cm, 100 h 后, 共有 3.6 g 碳流经过管子, 测得管子不同半径处的含碳量 (质量分数) 如下表, 试计算不同含碳量的扩散系数, 并作出  $D-C$  曲线.

$r/\text{cm}$	0.553	0.540	0.537	0.516	0.491	0.479	0.466	0.449
$w/\%$	0.28	0.46	0.65	0.82	1.09	1.20	1.32	1.42

4-5 试说明钢的常规渗碳为什么在奥氏体状态下进行而不在铁素体状态下进行.

4-6 铸态钢锌合金存在晶内偏析, 最大成分差达  $w(\text{Zn}) = 5\%$ . 含锌最高处与最低处相距 0.1 mm, 试求 850 °C 均匀化退火使最大成分差降至  $w(\text{Zn}) = 1\%$  所需时间. (已知锌在铜中扩散时,  $D_0 = 2.1 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $Q = 171 \text{ kJ/mol}$ )

4-7 870 °C 渗碳与 927 °C 渗碳相比较, 优点是热处理产品晶粒细小, 且淬火后变形较小. (1) 讨论上述两种温度下, 碳在  $\gamma$  铁中的扩散系数. (已知  $D_0 = 2.0 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $Q = 140 \text{ kJ/mol}$ ) (2) 870 °C 渗碳需用多少时间才能获得 927 °C 渗碳 10 h 的渗层厚度? (不同温度下碳在  $\gamma$  铁中溶解度的差别可忽略不计)

4-8 设纯铁和纯铬组成扩散偶扩散 1 h 后, Kirkendall 标志面移动了  $1.52 \times 10^{-3} \text{ cm}$ , 已知摩尔分数  $C(\text{Cr}) = 0.478$  时,  $\partial C / \partial x = 126/\text{cm}$ , 互扩散系数  $\bar{D} = 1.34 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ , 试求 Kirkendall 标志面的移动速度和铁、铬的本征扩散系数  $D(\text{Cr})$ 、 $D(\text{Fe})$ . (实验测得 Kirkendall 标志面移动距离的平方与扩散时间之比为常数)

4-9 纯铁渗硼, 900 °C 4 h 生成的  $\text{Fe}_2\text{B}$  层厚度为 0.068 mm, 960 °C 4 h 为 0.14 mm, 假定  $\text{Fe}_2\text{B}$  的生长受扩散速度的控制, 求出硼原子在  $\text{Fe}_2\text{B}$  中的扩散激活能  $Q$ .

4-10 非定比过渡族金属氧化物因为有变价阳离子, 故阳离子空位浓度比较大 (例如  $\text{Fe}_{1-x}\text{O}$  含有 5%~15% 的铁空位). 氧溶解在金属氧化物  $\text{MO}$  中的溶解反应为  $2\text{M}_\text{M} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{O}_\text{O} + \text{V}_\text{M} + 2\text{M}_\text{M}'$ , 式中  $\text{M}_\text{M}' = \text{M}_\text{M} + \text{h}'$ ,  $\text{h}'$  为电子空穴. 在平衡时, 由上述溶解反应控制缺陷浓度, 试求阳离子的扩散系数.

## 附 录

### 1 高斯解: 证明

$$C = (A/t^{1/2}) \exp [-(x^2/4Dt)] \quad (1)$$

是扩散第二方程的一个解, 其中  $A$  为一常数.

证: 总量为  $M$  的扩散元素沉淀成非常薄的薄层 (近似取该薄层的厚度为零), 夹在两个厚度为“无限”的全同试样之间进行扩散. 方程 (4-9) 的初始、边界条件为

$$t=0 \text{ 时 } x \neq 0 \quad C=0; \quad x=0, \quad C=\infty$$

$$t>0 \text{ 时 } x = \pm \infty \quad \frac{\partial C}{\partial x} = 0$$

$$\text{设试样截面积为 } 1, \text{ 则 } M = \int_{-\infty}^{\infty} C dx, \quad (2)$$

将式(1)代入式(2),并令  $x^2/4Dt = \xi^2$ , 则  $dx = 2(Dt)^{1/2}d\xi$ .

$$M = 2AD^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\xi^2) d\xi = 4AD^{1/2} \int_0^{\infty} \exp(-\xi^2) d\xi = 2A(\pi D)^{1/2}$$

$$A = M/2(\pi D)^{1/2}$$

所以,  $C = M/2(\pi Dt)^{1/2} \cdot \exp(-x^2/4Dt)$  为所证.

2 误差函数解(半无限长物体的扩散): 方程(4-9)的初始、边界条件为

$$t = 0 \text{ 时 } C = C_0$$

$$t > 0 \text{ 时 } x = 0 \quad C = C_s$$

$$x = \infty \quad C = C_0$$

令  $u = x/2(Dt)^{1/2}$ , 则

$$\partial C / \partial t = \frac{\partial C}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{\partial C}{\partial u} \frac{x}{4t \sqrt{Dt}} = -\frac{\partial C}{\partial u} \frac{u}{2t}$$

$$\partial^2 C / \partial u^2 = \frac{\partial^2 C}{\partial u^2} \frac{1}{4Dt}$$

代入方程(4-9), 有

$$-\frac{\partial C}{\partial u} \frac{u}{2t} = \frac{\partial^2 C}{\partial u^2} \frac{1}{4t}$$

$$\frac{d^2 C}{du^2} + 2u \frac{dC}{du} = 0$$

令

$$y = dC/du$$

$$dy/du + 2uy = 0$$

$$dy/y = -2u du$$

$$y = dC/du = A_1 e^{-u^2}$$

$$C = \int_0^u A_1 e^{-u^2} du + A_2 \quad (3)$$

$$x = 0, \quad u = 0 \quad C = C_s$$

$$x = \infty, \quad u = \infty \quad C = C_0$$

代入式(3), 得

$$A_2 = C_s, \quad A_1 = -2(C_s - C_0)/\pi^{1/2}$$

$$C = C_s + \frac{2}{\sqrt{\pi}}(C_s - C_0) \int_0^u e^{-u^2} du = C_s - (C_s - C_0) \operatorname{erf}(u)$$

$$\operatorname{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-u^2} du \quad (4)$$

3 正弦解:

令

$$C = T(t)X(x) \quad (5)$$

其中:  $T$ 、 $X$  分别为  $t$  和  $x$  的函数. 代入扩散第二方程, 有

$$XdT/dt = DTd^2X/dx^2$$

$$\frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = \frac{D}{X} \frac{d^2X}{dx^2} \quad (6)$$

式(6)左侧只含变量  $t$ , 右侧只含变量  $x$ . 变量不同的两项相等, 只能在这两项均为常数的条件下才能成立. 令此常数为  $-\lambda^2 D$ , 则

$$\frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = -\lambda^2 D \quad (7)$$

$$\frac{1}{X} \frac{d^2X}{dx^2} = -\lambda^2 \quad (8)$$

式 (7) 和式 (8) 的解为

$$T = A_1 e^{-\lambda D t}$$

$$X = A_2 \sin \lambda x$$

由此求得方程的解为

$$C = A \sin (\lambda x) \exp (-\lambda^2 D t) + B \quad (9)$$

常数  $A$ 、 $B$  可由具体问题的边界条件及初始条件求得。对于均匀化问题, 有

$$t = 0 \quad C = C_0 + C_m \sin (2\pi x / l)$$

$$t = \infty \quad C = C_0$$

式中:  $l$  为枝晶间距;  $C_0$  为平均成分;  $C_m$  为成分波幅。由此求得

$$B = C_0, \quad A = C_m, \quad \lambda = 2\pi / l$$

$$C = C_m \sin (2\pi x / l) \exp (-4\pi^2 D t / l^2) + C_0 \quad (10)$$

# 第五章 相平衡与相图

材料的性能决定于内部的组织结构，而其组织又由基本的相所组成。在材料科学中将材料中均匀而具有物理特性的部分，并和体系的其他部分有明显界面的称为“相”。材料的性能就决定于相的种类、数量、尺寸、形状和分布。相图是具体描述在平衡条件下材料的相平衡状态与成分和温度、压力等外部条件之间的关系的图解。相图又称状态图或平衡图。由相图可知道各种成分的材料在不同温度和压力下由哪些相组成、相的成分和各相的相对数量，并可由此预测材料的性质。所以相图是确定各种材料的制备和加工工艺的重要理论依据，也是新型材料设计、研制、开发的重要理论基础。

## 第一节 相与相平衡

为全面系统地认识、理解和应用相图，必须弄清楚一些基本概念，掌握与相图有关的名词术语。

### 一、组元

组元通常是指构成材料的最简单、最基本、可以独立存在的物质。在一个给定的系统中，组元就是构成系统的各种化学元素或化合物。按照组元数目的不同，可将系统分为一元系、二元系、三元系和多元系统。在金属材料中组元一般是元素。例如，纯铁是由一个组元铁组成的一元系或单元系，黄铜是由铜和锌两个组元组成的二元系合金，铁碳硅合金则是由三个组元组成的三元系合金。由3个以上组元组成的系统称为多元系合金。为了便于分析和研究相图，将既不分解也不发生化学反应的稳定化合物也视为一种组元。如：在研究一定成分范围内的铁碳合金时， $\text{Fe}_3\text{C}$ 就是作为一个组元来讨论的。在无机非金属材料中组元通常是一个元素的氧化物、碳化物、氮化物、硼化物和硅化物等。如： $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、 $\text{B}_4\text{C}$ 等。聚合材料一般是由单体（低分子化合物）通过均聚和共聚而成的，如果说这些聚合物是由组元组成的，那么构成聚合物的那种单体就可视为组元。对于由均聚物或共聚物混合而成的聚合物，则均聚物、共聚物可视为混合聚合物的组元。聚合物的单体绝大多数为碳氢化合物，如乙烯、丙烯、氯丁烯、苯乙烯等。

### 二、相

相是系统中成分、结构相同，性能一致的均匀的组成部分，不同相之间必有界面分开。在相界面处物质的性能发生突变。

相可以是单质，也可以是由几种物质组成的熔体（溶液）或化合物。气体物质一般只能是一个相，因为在平衡条件下，不同的气体可以任何比例均匀地混合在一起，所以无论是一

种气体还是混合气体，它们都是一个单一的均匀气相。液体物质则不然，均匀液态溶液或熔体可以被视为一个相，如，未饱和糖水、酒精水溶液和熔融状态的盐浴等。但是当两种液体不能以任何比例相互溶解时便形成两种不同的液相，其性质各不相同，彼此也将有界面分开。如，水和油混合在一起时，情形就是如此。固体物质也一样，通常由一种物质形成的固体就是一个相，如紫铜、铅、铝、锌等。但是有些金属或非金属固体在外界条件的影响下可以发生同素异晶型转变形成同素异晶体，这些同素异晶体虽然是由同一种固体物质构成的，但是其晶体结构、物理性能和化学性能均不相同，所以同素异晶体分别是两个不同的固相。例如金刚石和石墨就是由同一种元素碳所组成的两种固体物质。两种或几种固体物质互相溶解也可以形成一个均匀的固相。例如，固溶体就是这样的一种单相，非晶态的玻璃也是一种单相。

不同的相之间必然有界面将其截然分开，但是由界面分开的并不一定就是两个不同的相。在界面两侧性质发生突然变化的是两个不同的相，它们之间的界面称为相界面。界面两侧性质不发生突然变化的则是同一种相，同一种晶体相之间的界面称为晶界。在显微组织中如果是由成分、结构互不相同的几种晶粒组成，那么该组织就有几种不同的相。但是如果是由成分、结构完全相同的晶粒组成，那么尽管晶粒与晶粒之间有晶界分开，但是它们都属于同一种相，这种组织也就只含有一种相。所谓组织是指由各不同形貌及含量的相或组元所构成的微观图像。

根据相的数目，系统可以分为单相系统、二相系统、三相系统和多相系统。当然由一种固相组成的合金称为单相合金，由多相组成的合金称为多相合金。

### 三、相平衡

#### 1. 平衡

平衡是自然界中的一种重要状态。当合力为零时，系统处于机械平衡；当温差消失时，系统处于热平衡；当系统中各相的化学势相等，各组元的浓度不再变化时，系统就达到了化学平衡。如果同时达到3种平衡，那么系统就达到了化学热力学平衡。相平衡就是指各相的化学热力学平衡。以下简称热力学平衡或平衡。

#### 2. 相平衡条件

对于不含气相的材料系统，相的热力学平衡可由它的吉布斯自由能  $G$  来决定。由  $G = H - TS$  可知，当  $dG = 0$  时，整个系统就将处于热力学平衡，若  $dG < 0$ ，则系统将自发地过渡到  $dG = 0$ ，从而使系统达到平衡状态。

对于有  $n_1$  摩尔组元 1、 $n_2$  摩尔组元 2……的多元系统来说，不仅温度和压力的变化会引起  $G$  的变化，而且各组元含量的变动也会引起系统性质的改变。因此多元系统的吉布斯自由能  $G$  是温度  $T$ 、压力  $p$  以及各组元摩尔数  $n_1, n_2, \dots$  的函数，即

$$G = f(T, p, n_1, n_2, \dots)$$

对其进行微分运算可得

$$\begin{aligned} dG &= \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, \Sigma n_i} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, \Sigma n_i} dp + \sum_{i=1}^K \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, \Sigma n_j} dn_i \\ &= -SdT + Vdp + \sum \mu_i dn_i \end{aligned}$$

式中： $S$  和  $V$  分别是系统的总熵和总体积； $\sum \mu_i dn_i$  则是因组元含量改变而引起的系统自由

能的变化.  $\mu_i$  是组元  $i$  的偏摩尔自由能, 也就是组元  $i$  的化学势, 它代表系统内物质传递的驱动力. 如果每一个组元在所有各相中的化学势  $\mu$  都相等, 那么在系统内就没有物质的迁移, 整个系统处于平衡状态. 因此系统中相的平衡条件就是每一个组元在所有各相中的化学势相等. 其具体推演如下.

设多组元组成的多相系统有若干个相 ( $\alpha, \beta, \dots$ ), 每个相的自由能微分式可写为

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha dp + \mu_1^\alpha dn_1^\alpha + \mu_2^\alpha dn_2^\alpha + \dots$$

$$dG^\beta = -S^\beta dT + V^\beta dp + \mu_1^\beta dn_1^\beta + \mu_2^\beta dn_2^\beta + \dots$$

⋮

处于恒温、恒压之下的固体材料,  $dT$ 、 $dp$  均为零, 故上式改写为

$$dG^\alpha = \mu_1^\alpha dn_1^\alpha + \mu_2^\alpha dn_2^\alpha + \dots$$

$$dG^\beta = \mu_1^\beta dn_1^\beta + \mu_2^\beta dn_2^\beta + \dots$$

⋮

若系统只含有  $\alpha$  和  $\beta$  两相, 那么使极少量的组元  $dn_2$  摩尔从  $\alpha$  相转移到  $\beta$  相中, 引起系统自由能的变化为

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta$$

因为, 组元 2 在  $\alpha$  相中的化学势  $\mu_2^\alpha$  是 1 mol 组元 2 在  $\alpha$  相中的自由能, 所以  $\alpha$  相自由能的变化是

$$dG^\alpha = \mu_2^\alpha dn_2^\alpha$$

同理

$$dG^\beta = \mu_2^\beta dn_2^\beta$$

但是

$$-dn_2^\alpha = dn_2^\beta$$

所以

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta = \mu_2^\alpha dn_2^\alpha + \mu_2^\beta dn_2^\beta = (\mu_2^\beta - \mu_2^\alpha) dn_2^\beta$$

可见, 组元 2 从  $\alpha$  相自动转入到  $\beta$  相的条件就是  $\mu_2^\beta - \mu_2^\alpha < 0$ , 当  $\mu_2^\beta = \mu_2^\alpha$  时,  $\alpha$  相和  $\beta$  相达到热力学平衡. 显然  $\mu_2^\beta = \mu_2^\alpha$  是  $\alpha$  和  $\beta$  两相平衡的必要条件.

同理, 其他组元也是同样的情况. 所以每一个组元在各相中的化学势相等是多相系统处于热力学平衡的必要条件, 也是其相平衡的必要条件.

#### 四、自由度与相律

##### 1. 自由度

自由度是指在平衡系统中独立可变的因素, 如温度、压力、相的成分、电场、磁场、重力场等. 说其独立可变, 是因为这些因素在一定范围内任意改变不会引起旧相的消失或新相的生成, 即不改变原系统中共存相的数目和种类.

自由度是指是在平衡系统中那些独立可变的强度变量的最大数目, 例如: 液态的水在一定范围内, 其温度和压力可任意改变而不致于生成冰或水蒸气. 这个系统独立可变的因素是温度和压力, 那么其自由度数目就是 2. 如果水的温度和压力固定不变, 那么水的状态及其各种性质, 像比容、密度、粘度等也就有了定值.

##### 2. 相律

在平衡系统中由于受平衡条件的制约, 系统内存在的相数有一定限制. 这种限制使系统的自由度  $f$  和组元数目  $c$ 、相的数目  $p$  以及对系统平衡状态能够产生影响的外界因素数

目  $n$  之间存在一定的关系, 这种关系就是相律. 它是吉布斯 (Gibbs, W.) 根据前人的试验素材于 1876 年首先推导出来的, 所以又称吉布斯相律, 其数学表达式为

$$f = c - p + n$$

式中:  $n$  为能够影响平衡状态的外界因素的数目 (温度、压力、电场、重力场等), 因为在一般情况下只考虑温度和压力对系统平衡状态的影响, 所以相律可改写为

$$f = c - p + 2$$

没有气相的系统称为凝聚系统. 对于有时虽然也有气相, 但可以忽略, 而只考虑液相和固相参与平衡的系统也称为凝聚系统. 金属材料、无机非金属材料 and 聚合物都属于凝聚系统. 通常范围内的压力对凝聚系统相的平衡影响很小, 一般忽略不计. 所以, 相律又可表示为

$$f = c - p + 1$$

相律是一种基本的自然规律, 不论系统的化学性质如何, 也不论研究的是什么系统, 相律都是适用的, 它对分析和研究相图有十分重要的作用. 但在应用相律时, 应该注意自由度不可为负值. 因为在非平衡状态下  $f$  才可能出现负值, 而在平衡状态下  $f$  不可能为负数. 再有, 相的数目  $p$  必须大于或等于 1, 因为在系统中至少要有一个相存在, 否则将不构成系统.

## 第二节 单元系相图

在单元系统中只含有一种纯物质, 组元数  $c = 1$ . 影响系统平衡状态的外界因素是温度和压力. 根据相律:  $f = c - p + n = 1 - p + 2 = 3 - p$ , 因为自由度数  $f$  不能为负值, 所以  $p \leq 3$ . 这就说明在单元系统中平衡共存相的数目最多不能超过 3 个. 另外在一个系统中相的数目  $p$  不得少于 1. 若取  $p = 1$ , 则  $f = 2$ , 表明如果把温度和压力这两个独立可变的因素确定下来, 那么系统的状态也就随之被完全固定下来. 因此, 用二维平面图形即可描绘单元系统中的相数、温度和压力之间的关系.

### 一、单元系相图的表示和实验测定方法

单元系统的相图实用价值虽然不是很大, 但它却是我们了解纯物质和学习相图的基础.

现以水为例说明单元系相图的表示和实验测定方法.

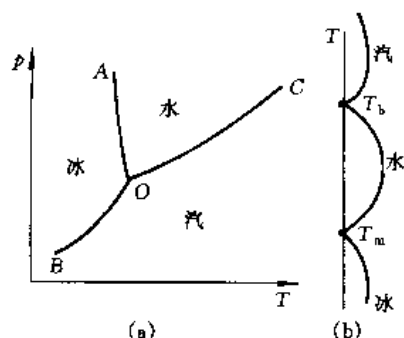


图 5-1 水的相图

(a) 温度与压力都能变动的情况

(b) 只有温度能变动的情况

首先在不同温度和压力的条件下, 测出水-汽、冰-汽和水-冰两相平衡时所对应的温度和压力, 将每一个数据都标到以温度和压力为坐标轴的直角坐标系中, 然后将那些具有相同意义的数据点连接起来, 就绘制出水的相图. 如图 5-1 所示.

### 二、相图分析

由相图的绘制方法可知, 相图上的每一个点都对应着系统的某一种状态, 因此这些点通常称做状态点、表象点或示态点. 现以水的相图为例来进行分析.

图 5-1 (a) 中有 3 条线.  $OA$  是水与冰两相平衡线,  $OB$  是冰与蒸汽两相平衡线,  $OC$  是水与蒸汽两相平衡线, 它们将整个相图分为 3 个单相区, 即固相区、液相区和气相区. 根据相律在 3 个单相区内,  $c = 1$ ,  $p = 1$ ,  $f = 2$ . 这说明在单相区内无论是温度还是压力都可以在一定范围内作任意的变动, 这些变动既不会有相的生成也不会有相的消失. 在  $OA$ 、 $OB$  和  $OC$  3 条曲线上,  $c = 1$ ,  $p = 2$ ,  $f = 1$ . 这说明单元系统在两相平衡时, 温度和压力这两个变数只有一个是独立可变的. 一个变数确定之后, 另一个变数也就跟着确定了, 不可再随意改变. 反映在相图上, 只要一个变数 (如温度) 确定了, 那么另一个变数的数值 (压力) 也就完全可由平衡曲线决定了. 一旦偏离两相的平衡曲线, 即固定一个而又改变另一个, 那么必然会导致一个相的消失而进入单相区, 这样两相平衡也就不复存在了.  $O$  点是气、液、固三相的平衡共存点,  $f = 0$ , 即在  $O$  点温度和压力两个变数都是不可随意变动的. 无论是压力还是温度只要稍有改变就会破坏气液固三相的平衡. 结果只能导致其中一个或两个平衡相消失, 而进入两相区或单相区, 三相平衡关系也就不存在了.

如果外界保持一个大气压, 根据相律,  $c = 1$ ,  $p = 1$ , 则  $f = 1$ . 系统中只有一个独立可变的变数. 因此单元系相图可以只用一个温度轴来表示. 图 5-1 (b) 是水在一个大气压下的相图. 熔点  $T_m$  和沸点  $T_b$  均为两相共存点,  $f = 0$ . 故, 此处温度不可变动, 转变是一恒温过程 (结晶潜热正好补偿了热量散失). 可见, 在外界影响因素的数目  $n = 1$  的情况下, 单元系统中平衡相的数目  $p$  不能多于 2 个.

物质的单元系相图与水的相图基本相似, 只是各自的熔点、沸点等转变点有所不同.

### 三、有晶型变化的单元系相图

许多物质在不同的温度和压力下, 晶体结构将会发生变化, 这种变化称为同素异晶转变. 同素异晶转变前的固相和同素异晶转变后的固相称为同素异晶体. 它们之间的转变过程称为晶型转变过程. 有晶型变化的单元系统, 在相图上将增加点或线.

#### 1. 纯铁的相图

有些金属材料 and 无机非金属材料在外界因素的影响下会发生晶型的变化. 图 5-2 (a) 是纯铁的相图, 其形状与水的相图类似, 不同的是在相图上增加了两条晶体结构的平衡线. 它反映了两种晶型平衡时压力和温度之间的关系. 铁有 2 种同素异晶体, 其中  $\gamma$ -Fe 是面心立方晶格, 而  $\alpha$ -Fe 和  $\delta$ -Fe 都是体心立方晶格, 只是存在的温度和压力的范围不同, 点阵常数不同.

研究金属材料一般只限于沸点以下温度, 而且外界压力通常为  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ , 所以纯铁的相图常用一个温度轴来表示, 图 5-2 (b) 是常压下纯铁的相图. 图中有 4 个特性点:  $T_m = 1538^\circ\text{C}$  是纯铁的熔点或凝固点;  $A_4 = 1394^\circ\text{C}$  是  $\gamma$ -Fe 和  $\delta$ -Fe 的转变点;  $A_3 =$

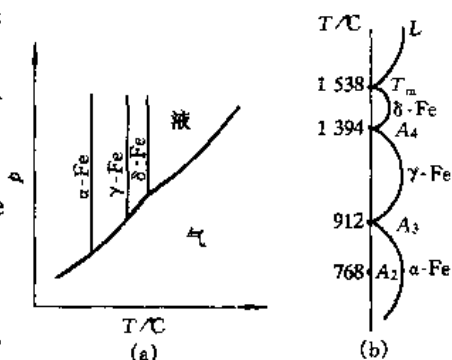


图 5-2 纯铁的相图

(a) 温度与压力都能变动的情况

(b) 只有温度能变动的情况

$912^\circ\text{C}$  是  $\gamma$ -Fe 和  $\alpha$ -Fe 的转变点;  $A_2 = 768^\circ\text{C}$  是磁性转变点.  $\alpha\text{-Fe} \xrightleftharpoons{912^\circ\text{C}} \gamma\text{-Fe} \xrightleftharpoons{1394^\circ\text{C}} \delta\text{-Fe} \xrightleftharpoons{1538^\circ\text{C}} \text{L-Fe}$ , 这些晶型转变都是在恒温下进行的. 发生晶型转变时, 由于晶体结构发生了



变化, 密度随之改变, 所以必然伴随着体积的变化, 尤其是  $\gamma\text{-Fe} \rightleftharpoons \alpha\text{-Fe}$  的温度相对较低, 体积效应也较大, 应引起注意. Sn、Mn 等许多金属都有多晶型转变.

## 2. $\text{SiO}_2$ 系统相图

石英 ( $\text{SiO}_2$ ) 材料在工业上应用极为广泛, 透明的水晶用于制造紫外光谱仪的棱镜、补色器压电元件等. 而石英砂则是玻璃、陶器、耐火材料的基本原料, 尤其是在熔制玻璃和生产硅制耐火材料时用量相当大. 所以  $\text{SiO}_2$  系统的相图对无机非金属材料的研究和制造具有指导作用,  $\text{SiO}_2$  系统相图是无机非金属材料相图中最基本的—个.

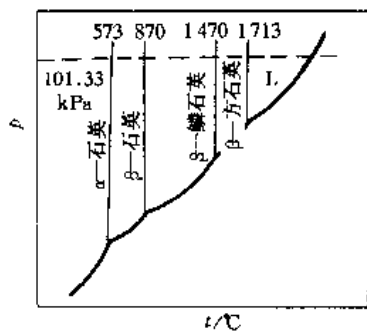


图 5-3  $\text{SiO}_2$  相图

图 5-3 是  $\text{SiO}_2$  相图, 它有低温型  $\alpha$ -石英 ( $< 573^\circ\text{C}$ ), 高温型  $\beta$ -石英 ( $573 \sim 870^\circ\text{C}$ ),  $\beta$ -鳞石英 ( $870 \sim 1470^\circ\text{C}$ ) 和  $\beta$ -方石英.  $\alpha$ -石英与  $\beta$ -石英的相变相当慢. 所以  $\text{SiO}_2$  的高温相  $\beta$ -石英常常因冷却过快而被保留到室温. 在常压下,  $573^\circ\text{C}$  以下  $\beta$ -石英很稳定. 这就是说在自然界或低温时最常见的是  $\beta$ -石英而不是  $\alpha$ -石英.  $\text{SiO}_2$  发生多晶型转变时, 其体积效应尤为显著. 这种效应在硅酸盐材料的制造和使用过程中应特别注意.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$  与  $\text{SiO}_2$  系统一样也具有多晶型转变.

## 3. 聚合物相图

聚合物的状态或者说相是由分子间的作用力决定的. 分子间的约束力弱, 聚合物呈无定型态, 又称玻璃态. 分子间约束力强, 相互构成晶格则视为晶相又称结晶态. 聚合物相对分子质量很大, 很难形成气相, 这是因为在其受热气化之前高分子已发生分解, 故聚合物没有气相.

聚合物的相对分子质量是决定其物理状态的基本参数之一, 若将大分子视为组元, 那么在常压下, 温度与相对分子质量的关系就可视为聚合物的单元系相图. 图 5-4 是聚合物的状态和温度及相对分子质量之间的关系图解. 由图可见它与单元系统相图十分相似. 所不同只是高相对分子质量的聚合物没有明显的可确定的熔点, 它是随着温度的升高而逐渐软化的. 在图中常常出现一个类似于橡胶状态的区域称其为橡胶态又称高弹态. 玻璃态与高弹态之间的转变温度称玻璃化转变温度  $T_g$ , 因为玻璃化过程没有突变现象, 只存在渐变, 所以  $T_g$  常常取其折中温度. 高弹态与粘流态之间的转变温度就视为聚合物的熔点  $T_m$ .  $T_m$  与  $T_g$  一样也是一个折中温度.

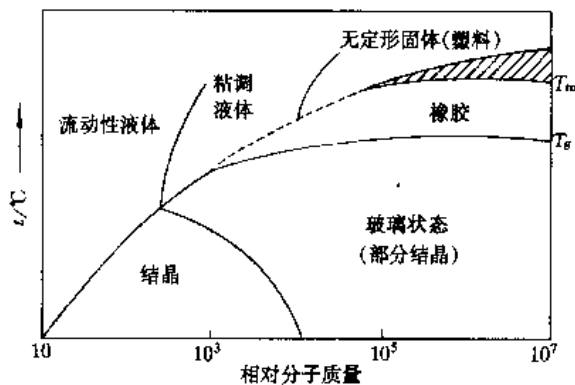


图 5-4 聚合物的状态和温度及相对分子质量之间的关系

## 第三节 二元系相图

二元系统有两个组元, 根据相律:  $f = 4 - p$ , 由  $p \geq 1$ , 可知  $f \leq 3$ . 显然二元系统有 3 个独立的变数, 它比单元系统多了一个变数即组元浓度的变化. 但是两个组元中只能有一个组元的浓度作独立变数. 因为当一个组元的浓度确定之后另一个组元的浓度也就随之

被固定了。例如 A、B 两组元构成的二元系统，若 A 组元的质量百分比浓度为  $w_a$ ，则 B 组元的质量百分比  $w_b$  即为  $1 - w_a$ 。如果温度、压力和组元浓度均为变数，那么二元系统的相图是一个三维的立体图形。但是通常范围内的压力对凝聚系统相平衡的影响甚小，其相律的数学表达方式可取  $f = c - p + 1$ ，这样，二元系统最大的自由度数  $f = 2$ ，这两个自由度就是温度  $T$  和成分  $X$ 。故二元凝聚系统的相图，仍然可以采用二维的平面图形来描绘。即以温度和任一组元浓度为坐标轴的温度—成分图表示。

### 一、二元系相图的建立

建立相图的方法有实验测定和理论计算两种。但目前所用的相图大部分都是通过实验测定的。由物理化学可知道：如果决定系统状况的温度、压力、浓度等变数作连续变化，并保持相的数目和特点不变，那么整个系统性质的变化也是连续的。如若系统中有了新相产生或旧相消失，则整个系统的性质将发生跳跃式的变化。发生跳跃的奇异点便是相变的临界点，它是我们据以确定新相生成或旧相消失的一个几何特征。相图就是根据这些临界点特征建立的。测定临界点的方法很多，如热分析法、金相法、膨胀法、磁性法、电阻法、X 射线结构分析法等。通常是将几种方法配合使用，以充分利用各种方法的优点，提高测定的精确度。现以 Cu-Ni 合金为例说明用热分析法绘制二元系统相图的过程。

首先配制一系列不同成分的 Cu-Ni 合金，测出其从液态到室温的冷却曲线，得出各自的临界点。图 5-5 (a) 绘出了纯铜， $w(\text{Ni}) = 30\%$ 、 $50\%$ 、 $70\%$  的 Cu-Ni 合金及纯镍的冷却曲线。在纯铜和纯镍的冷却曲线上都出现一个水平线段，这个水平线段表示其结晶的临界点，同时说明纯金属结晶是一个恒温过程，因为纯金属结晶时释放出的潜热，完全补偿了热量散失，故其温度不变。其他 3 种合金的冷却曲线都没有出现水平线段，而是出现了一段折线。折线两端的转折点所对应的温度代表两个临界点，温度较高的临界点是结晶开始的温度，称上临界温度，温度较低的临界点是结晶终了的温度，称下临界温度，中间的折线表明这些合金都是在一个温度范围内进行结晶的。这是因为合金结晶时释放的潜热尚不足以补偿热量的消失，只能使其温度下降的速度变慢。于是，在冷却曲线上便出现了第一个转折点即上临界点。结晶终了后液相消失不再释放潜热，温度的下降速度又变快，故此又出现了第二个转折，即下临界点。

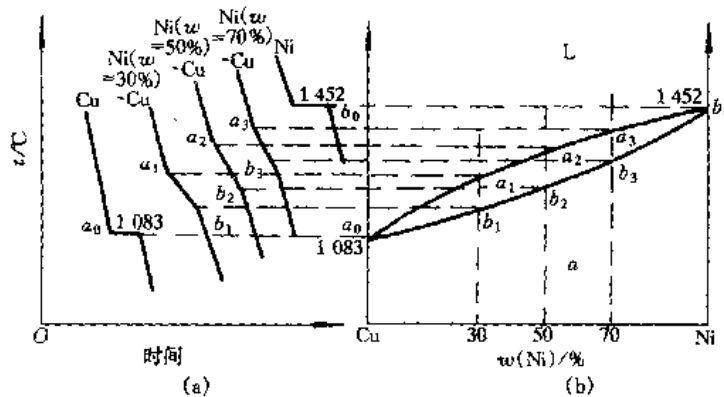


图 5-5 用热分析法建立 Cu-Ni 相图

(a) 冷却曲线 (b) 相图

将测得的各临界点标在以温度为纵坐标, 成分为横坐标的平面图中, 再将两类临界点分别连接起来就得到图 5-5 (b) 所示的 Cu-Ni 合金相图. 其中上临界点的连线为液相线, 表示合金结晶的开始温度或在加热过程中熔化终了的温度; 下临界点的连线称为固相线, 表示合金结晶终了的温度或在加热过程中开始熔化的温度. 这两条曲线将 Cu-Ni 合金相图分为 3 个相区, 在液相线以上所有的合金都处于液态, 是单一的液相区, 以 L 表示; 在固相线以下区域, 由于所有的合金都已结晶完毕而处于固态, 是单一的固相区. 经 X 射线分析或金相分析, 这些合金都是单相固溶体, 以  $\alpha$  表示. 在液相线和固相线之间, 液态合金已开始结晶, 但结晶过程尚未结束, 所以这一区间是液相和固相共存的区域, 以  $\alpha + L$  表示. 至此相图的建立工作即告完成.

## 二、杠杆定律

在合金的结晶过程中, 随着结晶过程的进行, 合金中各相的成分以及它们的相对含量都将不断发生变化. 对于某一具体合金而言, 为了全面深入地了解合金的性能, 不但需要了解相的成分而且还要了解相的相对含量. 杠杆定律正是用来解决这一问题的.

在二元系统中用杠杆定律确定相的相对含量只适用于两相区. 因为对于单相区来说没有意义, 而对于三相区  $f = 0$  是一个恒温过程, 在相图上只表现为一条水平线, 此时 3 个相的成分虽然固定不变, 但是却可以任何比例来平衡, 故此 3 个相的数量又无法确定. 然而在两相区  $f = 1$ , 系统只允许有一个独立的变数, 这样就可以确定平衡相的相对含量. 假若这个独立的变数是温度, 那么随着温度的变化, 两个平衡相的成分都将随之改变. 平衡相的成分随温度变化而变化的状态点的轨迹就是相成分与温度的平衡曲线. 事实上液相线就是液相成分随温度变化而变化的平衡曲线, 固相线是固相成分随温度变化而变化的平衡曲线. 液态合金结晶时, 随着温度的变化, 液相成分将沿液相线变化, 固相成分沿着固相线变化. 一旦温度恒定, 则  $f = 0$ , 液相和固相的成分也随之固定不变. 此时两平衡相成分点之间的连线

即为一条水平的等温线. 利用这一特性可以导出杠杆定律.

在图 5-6 Cu-Ni 相图中, 合金 C 在  $t_1$  温度时处于液、固两相平衡状态, 即  $L \xrightleftharpoons{t_1} \alpha$ . 确定液相和固相  $\alpha$  的成分, 可通过  $t_1$  作一水平的等温线, 分别与液相线、C 的成分线 (垂直于成分轴)、固相线交于 a、o、b. a、b 两点在成分轴上的投影  $C_L$  和  $C_a$  即为液相 L 和固相  $\alpha$  的成分.

设合金 C 的总质量为 1, 液相的质量为  $w_L$ , 固相的质量为  $w_a$ , 那么

$$\begin{cases} w_L + w_a = 1 \\ w_L C_L + w_a \cdot C_a = 1 \cdot C \end{cases}$$

由以上两式可以得出

$$\frac{w_L}{w_a} = \frac{ob}{ao}$$

若将 o 点视为支点, 把  $w_a$  和  $w_L$  看成作用于 a、b 两点的力, 那么由力学上的杠杆原理就可以得到上式. 故将上式称为杠杆

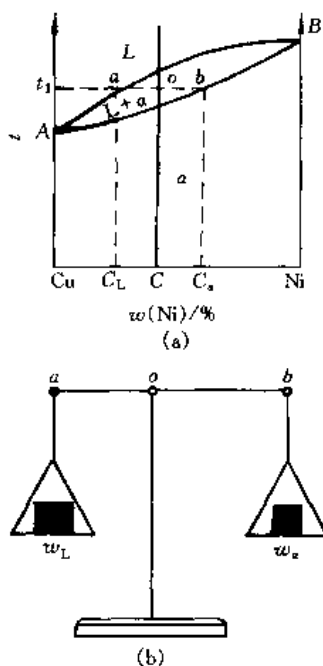


图 5-6 杠杆定律的证明

定律, 这只是一种比喻。

以上推导杠杆定律过程, 仅仅是基于相平衡的基本原理, 并不涉及 Cu-Ni 相图的性质。所以无论什么样的二元系统, 只要满足相平衡的条件, 那么在两相共存时, 相的含量均可由杠杆定律确定。

### 三、二元系相图的类型

无论是金属材料、无机非金属材料, 还是高分子聚合物, 只要系统所发生的变化相似, 相图的几何图形就相似。所以从理论上研究相图往往不是以物质来分类, 而是以发生什么变化来分类的。尽管有些专业相图比较复杂, 但是它们都可以视为不同类型的简单二元相图的组合。二元相图类型主要有以下几种。

#### 1. 匀晶相图

当两个组元化学性质相近, 晶体结构相同, 晶格参数相差不大时, 它们不仅可以在液态或熔融状态完全互溶, 而且在固态也完全互溶, 形成成分连续可变的固溶体, 称为无限固溶体或连续固溶体, 它们形成的相图即为匀晶相图或互溶相图, 如图 5-7 所示。

由液相结晶出单相固溶体的过程称为匀晶转变。液、固态完全互溶的系统不多, 但是包含匀晶转变部分的相图却不少, 几乎所有的二元系统都含有匀晶转变部分。

(1) 相图分析 图 5-7(a)(b) 分别是 Cu-Ni 和 CaO-MnO 形成的二元系统的匀晶相图, L 为液态,  $\alpha$  为固态。这类相图形状比较简单, 只有两条曲线, 上面一条是液相线, 下面一条是固相线, 液相线和固相线把整个相图分为 3 个区域: 即液相区 L, 固相区  $\alpha$  和液、固两相共存区 L +  $\alpha$ 。

(2) 平衡凝固 在图 5-7(a) 中, 设 C 是由 Cu 和 Ni 形成的一种二元合金。现以该合金为例讨论其平衡凝固的过程。

平衡凝固是指在极其缓慢冷却条件下的凝固。合金 C 自高温冷至  $t_1$  温度时, 开始从液相 L 中结晶出  $\alpha$  固溶体, 根据平衡相成分的确定方法可以知道, 结晶出的固相的成分为  $\alpha_1$ , 而液相的成分为  $L_1$ 。此时相的平衡关系是  $L_1 \xrightarrow{t_1} \alpha_1$ 。因为  $L_1$  与液态合金 L 成分相当, 运用杠杆定律得出  $\alpha_1$  的数量很少, 几乎为零, 此时结晶刚刚开始。当温度由  $t_1$  缓慢冷至  $t_2$  时, 有一定数量的  $\alpha$

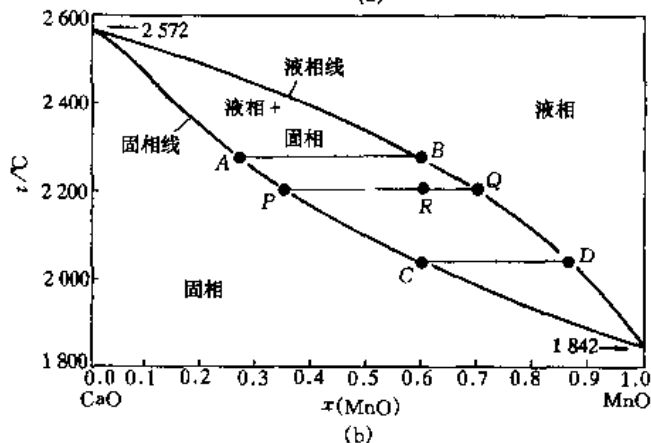
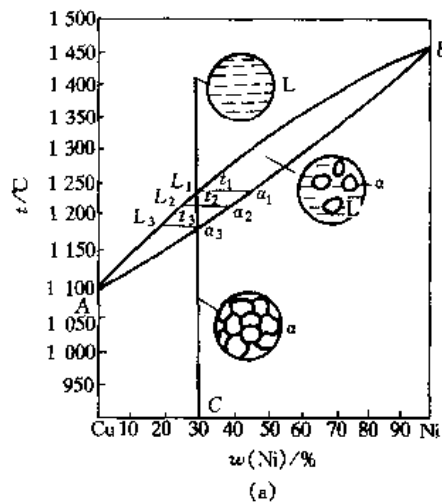


图 5-7 匀晶相图及平衡结晶过程

(a) Cu-Ni (b) CaO-MnO

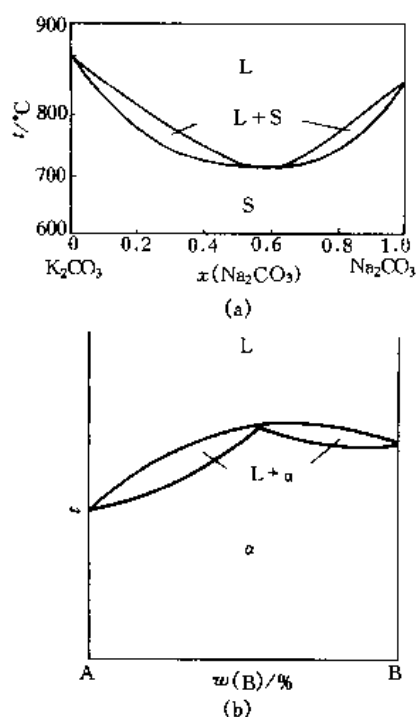


图 5-8 有极值的匀晶相图

(a) 具有极小点 (b) 具有极大点

固溶体结晶出来, 此时固相成分为  $\alpha_2$ , 液相成分为  $L_2$ , 相的平衡关系则是  $L_2 \xrightarrow{t_2} \alpha_2$ . 为达到这一平衡, 除了在  $t_2$  温度直接结晶出  $\alpha_2$  外, 原有的  $\alpha_1$  的成分也必须通过扩散变为与  $\alpha_2$  相同的成分. 由于  $\alpha_2$  含 Ni 量比液态合金的平均含量高,  $\alpha_2$  的析出必然使剩余液相含 Ni 量减少, 从而使液相成分由  $L_1$  降为  $L_2$ . 随着结晶温度的不断降低,  $\alpha$  相的成分不断沿固相线变化, 液相成分也将不断地沿液相线变化.  $\alpha$  相的数量不断增多, 而 L 相的数量不断地减少. 在每一温度下处于平衡状态的  $\alpha$  相和 L 相的含量均可由杠杆定律求得. 当冷却到  $t_3$  温度时, 最后一滴液体结晶成固溶体, 凝固即告終了, 得到与原液态合金成分相同的  $\alpha$  固溶体.

具有匀晶相图的二元合金有: Cu-Ni、Cu-Pt、Au-Ag、Au-Pd、Bi-Sb 等. 氧化物有: FeO-MgO、MgO-NiO、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{KNbO}_3$ - $\text{KTaO}_3$ 、 $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ - $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  等.

(3) 有极值的匀晶相图 除了典型匀晶相图之外还有两种特殊的匀晶相图, 一种是图 5-8 (a) 所示的液相线与固相线相切于最低点的匀晶相图, 另一种是图 5-8 (b) 所示的液相线与固相线相切于最高点的匀晶相图. 对应于极值点也即切点的固溶体, 液、固两相的成分相同, 其结晶

是一个没有温度间隔的恒温过程. 为此应用相律时要予以修正, 因为该处的化学成分不变, 所以确定系统状态的变数就减少一个, 于是  $f = 0$ . 有极值存在的二元系合金相图有: Fe-Co、Co-Pd、Fe-Ni、Fe-V、Fe-W、Mn-Co、Mn-Ni、Pd-Ti、V-W、Ti-Zr 等.

(4) 有晶型转变的匀晶相图 匀晶相图中的组元如果存在同素异晶体, 那么其相图中的固相区将出现晶型的转变曲线. 在常压下, 纯物质的晶型转变是在恒温下进行的, 而固溶体的晶型转变则是在一个温度范围内完成的. 固溶体发生晶型转变的温度随成分的变化而变化, 转变温度与成分之间的平衡关系和凝固温度与成分的平衡关系相似, 道理相同.

由匀晶相图的研究可知, 无限固溶体固相发生晶型转变的相图, 也有两种情况: 一种是无限互溶的晶型转变, 如图 5-9 所示. 另一种则是有极值的无限互溶晶型转变, 如图 5-10 所示. 图 5-9 和图 5-10 中的组元 Ce、La、Zr、Ti 都有两种晶型. Ce 和 La、Zr 和 Ti, 无论是高温晶型还是低温晶型都可以完全互溶并形成同一种晶格类型的固溶体. 在两种相图中, 处于高温的两条曲线是液、固两相转变的液相线和固相线. 处于低温下的两条曲线则是晶型转变曲线, 一条是晶型转变开始线, 另一条是晶型转变终了线. 它们的关系与液相线和固相线的关系相似, 表示不同晶型所构成的两个固溶体之间的平衡. 两个组元的两种晶型都

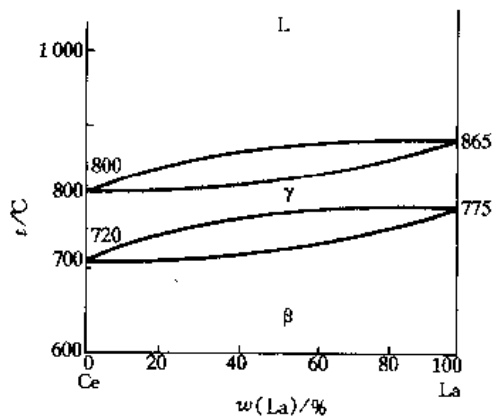


图 5-9 Ce-La 相图

能完全互溶的情况不多, 如 Nd-Pr、Sc-Zr、Sc-Y、Hf-Ti、Ca-Sr 等。

由以上相图分析可知: 系统中每一个可变组成的相都与相图上一定几何图像相对应。系统所发生的一切变化都将反映在相图上。相图上的点、线、面都与一定的平衡关系相对应。组成和性质的连续变化, 反映到相图上的曲线也是连续的。

## 2. 共晶相图

由一个液相同时结晶出两个不同固相的过程称为共晶转变或共晶反应。共晶转变的产物是两个固相的混合物, 称为共晶组织或共晶体。当两个组元在液态下无限互溶, 而在固态下互不相溶或有限互溶并发生共晶转变, 形成共晶组织的相图, 称为二元共晶相图。见图 5-11。

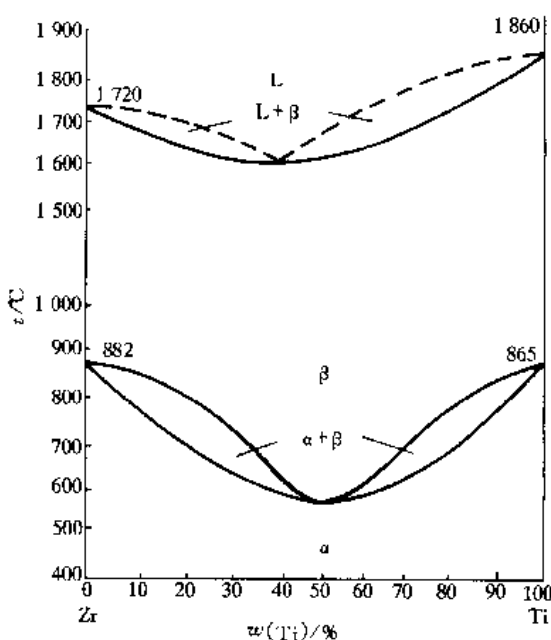
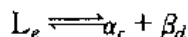


图 5-10 Zr-Ti 相图

(1) 相图及分析 图 5-11 (a) (b) 分别是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZrO}_2$  及 Pb 和 Sn 构成的二元系共晶相图。  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{ZrO}_2$  固态互不相溶而 Pb 和 Sn 固态有限互溶, 因为固态有限互溶的共晶相图较多, 所以这里以 Pb-Sn 二元共晶相图进行分析。图中  $\alpha$  是 Sn 部分溶于 Pb 的固溶体,  $\beta$  是 Pb 部分溶于 Sn 的固溶体,  $aeb$  为液相线,  $acedb$  为固相线,  $cf$  是 Sn 在 Pb 中的饱和溶解度曲线, 也称固溶度曲线,  $dg$  是 Pb 在 Sn 中的饱和溶解度曲线。

该相图有 3 个单相区: 即液相 L、固溶体  $\alpha$  和固溶体  $\beta$ 。单相区之间有 3 个两相区: 即  $L+\alpha$ 、 $L+\beta$  和  $\alpha+\beta$ 。在  $L+\alpha$ 、 $L+\beta$  与  $\alpha+\beta$  两相区之间有一条水平线  $ced$ , 它是  $L+\alpha+\beta$  三相的共存区。在水平线  $ced$  所对应的温度下, 成分为  $e$  点的液相  $L_e$  将同时结晶出成分为  $c$  点的  $\alpha_c$  和  $d$  点的  $\beta_d$  两个固相。这种平衡反应的表达式为



由相律可知, 发生三相平衡转变时, 自由度等于零 ( $f=2-3+1=0$ ), 所以这一转变必然是一个恒温过程, 而且 3 个相的成分也各为一固定值。恒温在相图中就表现为一条水平线  $ced$ 。三相平衡转变在相图上的特征是 3 个单相区与水平线只有一个接触点, 其中液相单相区在中间, 位于水平线之上, 而两个固相单相区则分别位于水平线的两端。

相图中的  $ced$  水平线称为共晶线,  $e$  点称为共晶点,  $e$  点对应的温度称为共晶温度。成分对应于共晶点的合金称为共晶合金; 成分位于共晶点  $e$  以左、 $c$  点以右的合金称为亚共晶合金; 成分位于共晶点  $e$  以右、 $d$  点以左的合金称为过共晶合金。

当三相平衡时, 其中任意两相之间也必然相互平衡, 即  $L-\alpha$ 、 $L-\beta$  和  $\alpha-\beta$  之间也存在相互平衡关系,  $ce$ 、 $ed$ 、和  $cd$  分别是它们之间的连线, 故在这种情况下也可以利用杠杆定律来分别计算各平衡相的含量。

(2) 平衡凝固及其组织 主要包括以下几种。

①  $w(\text{Sn}) \leq 19\%$  的合金 I。

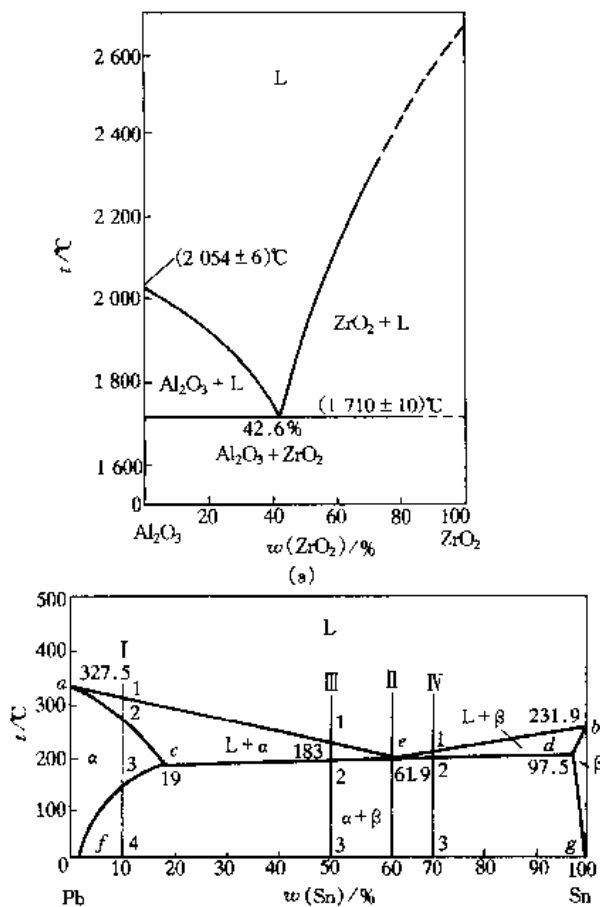


图 5-11 共晶相图

(a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  相图 (b) Pb-Sn 相图

二次相，次生的  $\beta$  固溶体以  $\beta_{\text{II}}$  表示，以区别于从液相直接结晶出来的  $\beta$  固溶体。  $\beta_{\text{II}}$  优先沿着  $\alpha$  相晶界析出，其次是从晶粒内的缺陷部位析出。

由于固态下原子扩散能力有限，所以析出的次生相不易长大，一般都比较细小。合金 I 冷却到室温后形成以  $\alpha$  相为基体的  $\alpha + \beta_{\text{II}}$  两相组织。其冷却曲线及结晶过程如图 5-12 所示，成分位于  $c-f$  之间的所有合金平衡结晶过程均与上述合金相似，其显微组织也是由  $\alpha + \beta_{\text{II}}$  两相所组成，只是两个相的相对含量不同。合金成分越靠近  $f$  点， $\beta_{\text{II}}$  的数量也越少。含 Sn 量小于  $f$  的合金，将无  $\beta_{\text{II}}$  析出。

室温下，合金 I 的  $\alpha$  相和  $\beta_{\text{II}}$  的含量可用杠杆定律求出，即

$$w_{\alpha} = \frac{4g}{fg} \times 100\%$$

$$w_{\beta_{\text{II}}} = \frac{f4}{fg} \times 100\%$$

由图 5-11 (b) 可以看出， $w(\text{Sn}) = 10\%$  的 Pb-Sn 合金 I 缓慢冷却到 1 点时，开始从液相中结晶出以 Pb 为基体的  $\alpha$  固溶体。随着温度的降低， $\alpha$  固溶体的数量不断增多而液相 L 的数量不断减少，液相 L 的成分沿着液相线  $ae$  变化，而  $\alpha$  固溶体的成分沿着固相线  $ac$  变化。当冷却到 2 点时，结晶完毕，合金全部凝固成单相  $\alpha$  固溶体，其成分与原液态合金的成分相同。这一过程与匀晶系统合金的平衡凝固过程完全相同。

继续冷却时，在 2~3 点温度范围内， $\alpha$  固溶体不发生变化。当温度下降到 3 点以下时，Sn 在  $\alpha$  固溶体中呈过饱和状态，因此，多余的 Sn 就以  $\beta$  固溶体的形式从  $\alpha$  固溶体中析出。随着温度的降低， $\alpha$  固溶体对 Sn 的固溶度逐渐减少，所以这一析出过程将不断进行， $\alpha$  和  $\beta$  两相的成分分别沿着固溶线  $cf$  和  $dg$  变化。冷却至室温时，成分为  $f$  的  $\alpha$  相与成分为  $g$  的  $\beta$  相维持平衡。

从一个固溶体中析出另一个固相称为脱溶。也即过饱和固溶体的分解，又称二次结晶。二次结晶析出的相称为次生相或

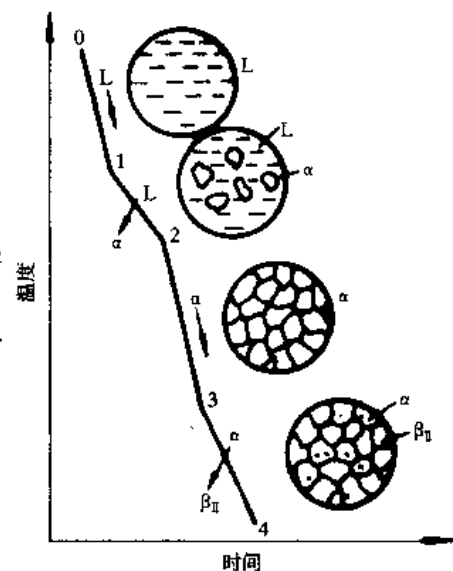
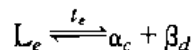


图 5-12 合金 I 的冷却曲线及结晶过程示意图

②共晶合金. 合金Ⅱ是 $w(\text{Sn}) = 61.9\%$ 的Pb-Sn共晶合金. 该合金自液态缓慢冷至 $t_e$ 温度( $183^\circ\text{C}$ )时, 液相 $L_e$ 同时为Pb和Sn所饱和, 所以从液相中同时结晶出 $\alpha$ 和 $\beta$ 两种固溶体, 即发生共晶转变:



这个转变一直在共晶温度下进行, 直到液相 $L_e$ 全部凝固完毕为止. 在共晶温度得到的是由 $\alpha_c$ 和 $\beta_d$ 两个相组成的混合物, 亦即共晶组织. 它们的相对含量可由杠杆定律求得, 即

$$w_\alpha = \frac{ed}{cd} = \frac{97.5 - 61.9}{97.5 - 19} = 45.4\%$$

$$w_\beta = \frac{ce}{cd} = \frac{61.9 - 19}{97.5 - 19} = 54.6\%$$

继续冷却时, 共晶组织中的 $\alpha$ 和 $\beta$ 相的固溶度都将随着温度的降低而减少,  $\alpha$ 相的成分沿 $cf$ 变化.  $\beta$ 相的成分沿 $dg$ 线变化, 各自分别析出次生相 $\beta_{\text{II}}$ 和 $\alpha_{\text{II}}$ . 共晶组织中的次生相往往与共晶组织中的同类相混在一起, 在显微镜下难以分辨, 一般不作具体区分. 图5-13是共晶合金的冷却曲线及结晶过程的示意图, 图5-14是Pb-Sn共晶合金的显微组织,  $\alpha$ 和 $\beta$ 呈层片状交替分布, 其中黑色为 $\alpha$ 相, 白色的为 $\beta$ 相.

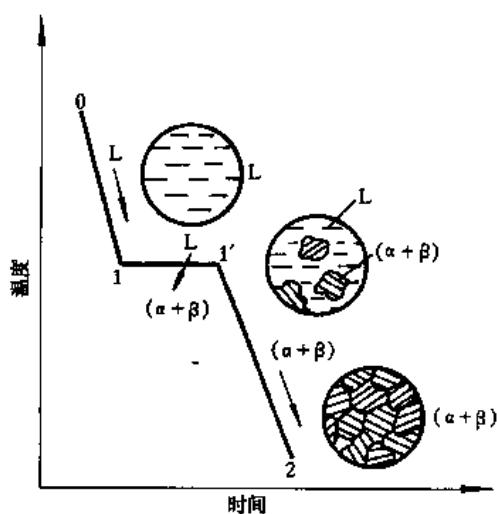


图 5-13 共晶合金的冷却曲线及结晶过程示意图

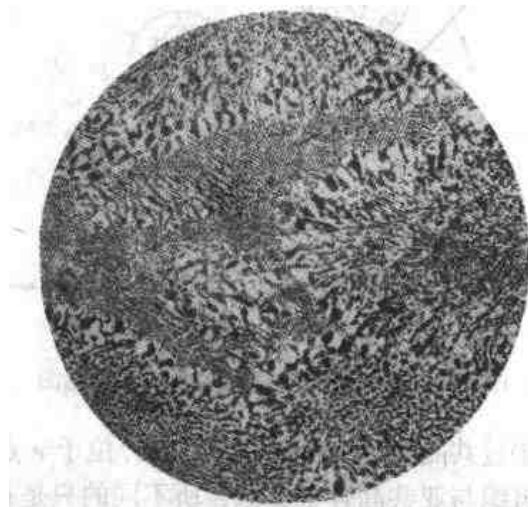


图 5-14 Pb-Sn 共晶合金的显微组织

③亚共晶合金.  $w(\text{Sn}) = 50\%$ 的合金Ⅲ, 其成分位于 $e$ 点以左 $c$ 点以右, 属于亚共晶合金. 该合金由液态缓慢冷至1点时, 开始结晶出 $\alpha$ 固溶体. 在1~2点温度范围内, 随着温度的缓慢下降,  $\alpha$ 固溶体的数量不断增多, 而液相数量逐渐减少.  $\alpha$ 相和液相的成分分别沿 $ac$ 和 $ae$ 线变化. 这一阶段的转变属于匀晶转变.

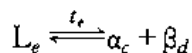
当温度降至2点即共晶温度时,  $\alpha$ 相和剩余液相的成分分别达到 $c$ 点和 $e$ 点. 此时两相的含量分别是:

$$w_\alpha = \frac{2e}{ce} = \frac{61.9 - 50}{61.9 - 19} = 27.8\%$$



$$w_{L_e} = \frac{c_2}{ce} = \frac{50-19}{61.9-19} = 72.2\%$$

在  $t_e$  温度下, 成分为  $e$  的液相发生共晶转变:



这一转变一直进行到剩余液相全部形成共晶组织为止. 可见共晶组织 ( $\alpha_c + \beta_d$ ) 的含量就是共晶转变前剩余液相的含量. 共晶转变之前形成的固溶体叫做初晶或先共晶相. 亚共晶合金共晶转变刚刚结束之后的组织由初晶  $\alpha$  和共晶组织 ( $\alpha_c + \beta_d$ ) 组成. 在 2 点以下, 合金继续冷却时, 由于溶解度改变, 从  $\alpha$  (包括初晶  $\alpha$  和共晶组织中的  $\alpha$ ) 中不断析出  $\beta_{II}$ , 而从  $\beta$  固溶体 (共晶组织中的) 中析出  $\alpha_{II}$ . 忽略共晶组织 ( $\alpha_c + \beta_d$ ) 析出的次生相, 亚共晶合金在室温时的组织是  $\alpha + (\alpha + \beta) + \beta_{II}$ . 图 5-15 是亚共晶合金的冷却曲线及结晶示意图. 图 5-16 是  $w(\text{Sn}) = 50\%$  的 Pb-Sn 合金的显微组织. 图中暗黑色树枝状是初晶  $\alpha$ , 其中的白色颗粒为  $\beta_{II}$ , 黑白相间分布的是共晶组织 ( $\alpha + \beta$ ).

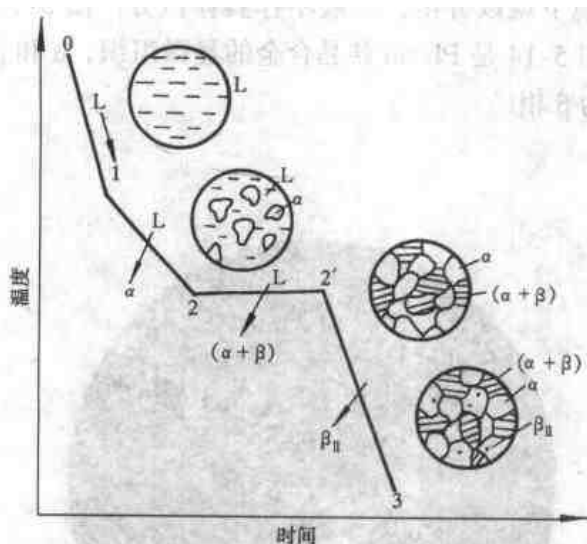


图 5-15 亚共晶合金的冷却曲线及结晶示意图



图 5-16  $w(\text{Sn}) = 50\%$  的 Pb-Sn 合金显微组织

④过共晶合金. 合金 IV, 是成分位于  $e$  点以右、 $d$  点以左的过共晶合金. 其平衡凝固过程及组织与亚共晶合金类似, 所不同的只是初晶为  $\beta$  固溶体而不是  $\alpha$  固溶体. 其室温组织由初晶  $\beta$ 、次生相  $\alpha_{II}$  和共晶体 ( $\alpha + \beta$ ) 所组成. 图 5-17 是过共晶合金的冷却曲线及结晶示意图, 图 5-18 是  $w(\text{Sn}) = 85\%$  的 Pb-Sn 过共合金组织.

⑤  $w(\text{Sn}) > 97.5\%$  的合金. 这类合金的结晶过程与合金 I 的结晶过程类同. 只不过从液相中结晶出的是单相固溶体  $\beta$ , 随后再从  $\beta$  固溶体中析出二次相  $\alpha_{II}$ .

由以上分析可知, 凡是处于  $f \sim g$  点之间的合金, 其室温组织都是由  $\alpha$  和  $\beta$  两个相组成的. 但是由于合金成分和结晶过程变化, 相的大小、数量和分布状况即合金的组织状况差别很大, 甚至完全不同. 如: 成分范围在  $f \sim c$  之间的组织为  $\alpha + \beta_{II}$ , 亚共晶合金的组织为  $\alpha + \beta_{II} +$  共晶组织 ( $\alpha + \beta$ ), 共晶合金完全为共晶组织 ( $\alpha + \beta$ ), 过共晶合金的组织为  $\beta + \alpha_{II} +$  共晶组织 ( $\alpha + \beta$ ), 在  $d \sim g$  之间的合金组织为  $\beta + \alpha_{II}$ . 因为  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\alpha_{II}$ 、 $\beta_{II}$  及 ( $\alpha + \beta$ ) 在显微镜组织中都能清楚地区分开, 是组成显微组织的独立部分, 所以称之为组织组成物. 从相

的本质来看, 它们都是由  $\alpha$  和  $\beta$  两相组成的, 故将  $\alpha$  和  $\beta$  两相称为合金的相的组成物. 组织组成物或相组成物的含量都可由杠杆定律求得.

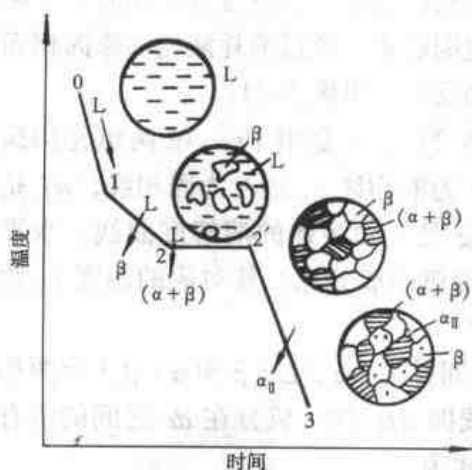


图 5-17 过共晶 Pb-Sn 合金的冷却曲线及结晶示意图

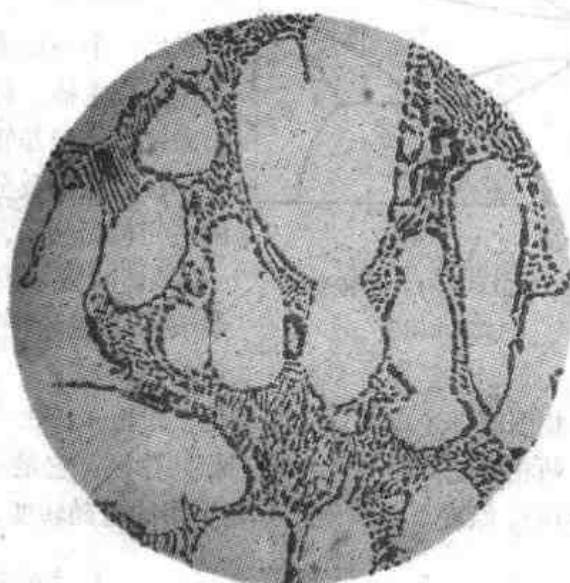


图 5-18  $w(\text{Sn}) = 85\%$  的 Pb-Sn 过共晶合金组织

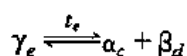
为了便于分析研究, 有时把合金平衡结晶后的组织直接标到相图上, 如图 5-19 所示. 相图上所表示的组织与显微镜下所观察到的显微组织互相对应. 这样对于该系统中的任一种合金在任一温度下的组织状态以及它在结晶过程中的组织变化均可由图一目了然.

属于共晶系统的材料很多, 金属有:

Pb - Sn、Pb - Sb、Bi - Sn、Cd - Zn、Ni - Cr、Ag - Pb、Ag - Bi 等. 氧化物有:

MgO - CaO、CaF<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZrO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - TiO<sub>2</sub>、NaNbO<sub>3</sub> - LiNbO<sub>3</sub> 等.

(3) 共析转变的相图 类似于共晶转变, 由一个固相同时析出成分和晶体结构均不相同的两个新固相的过程称为共析转变. 共析转变的相图形状与共晶相图相同, 它也是一个恒温过程, 也有与共晶点及共晶线相似意义的共析点和共析线. 共析转变的产物称为共析组织或共析体. 最常见的共析转变是铁碳合金中的珠光体转变, 即  $\gamma \xrightarrow{727^\circ\text{C}} \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ . 最简单的具有共析转变的二元相图是图 5-20. 图中 A、B 为两个组元,  $e$  为共析点,  $ced$  为共析线,  $(\alpha + \beta)$  为共析组织或共析体, 共析反应的表达式为



因为共析反应是在固态下进行的, 转变温度相对较低, 原子扩散较困难, 所以共析组织比共晶组织细致均匀得多.

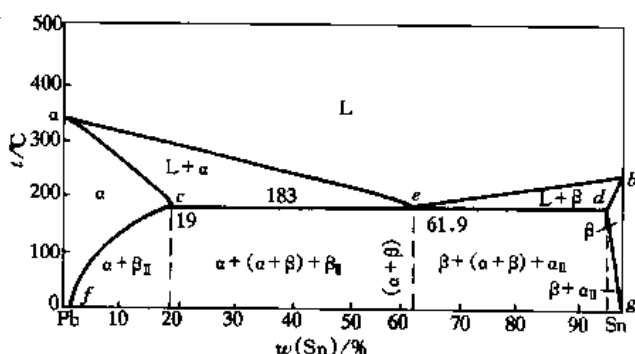


图 5-19 标有组织组成物的 Pb-Sn 相图

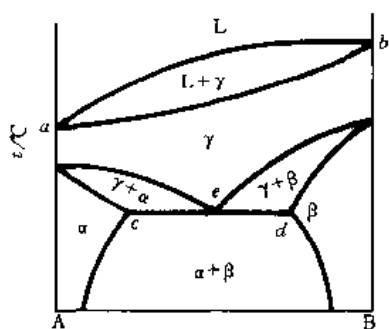


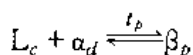
图 5-20 具有共析转变的二元相图

### 3. 包晶相图

包晶相图是因发生包晶转变而命名的。所谓包晶转变是指在一定温度下，由一定成分的液相与一定成分的固相互相作用生成另一个一定成分的新固相的过程。在该过程中新固相依附于原固相生核，将原固相包围起来，通过消耗液相和原固相而长大，故称包晶转变或包晶反应。见图 5-21。

(1) 相图及分析 图 5-21 (a) 是由 Pt、Ag 两组元构筑的二元包晶相图，图中  $acb$  为液相线， $adpb$  为固相线， $df$  是  $\alpha$  固溶体的溶解度曲线， $pg$  是  $\beta$  固溶体的溶解度曲线。水平线  $dpc$  是包晶转变线， $p$  为包晶成分点，其对应的温度  $t_p$  为包晶转变温度。

相图有 3 个单相区：液相  $L$ 、固相  $\alpha$  和  $\beta$ 。单相区之间是  $L+\alpha$ 、 $L+\beta$  和  $\alpha+\beta$  3 个两相区。两相区之间是  $L$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$  三相共存区，它是一条水平线即  $dpc$  线。成分在  $dc$  之间的所有合金在  $t_p$  温度下都将发生三相平衡的包晶转变，其反应式为



包晶转变时，其自由度数为 0 ( $f=2-3+1=0$ )，这说明包晶转变与共晶转变一样也是一个恒温过程，3 个共存相的成分也是固定不变的。包晶转变在相图上的特征是：反应相为一个液相和一个固相，其成分点分别位于水平线的两端，而生成的新固相的成分点位于水平线  $dpc$  的中间，其相区位于包晶线下方。

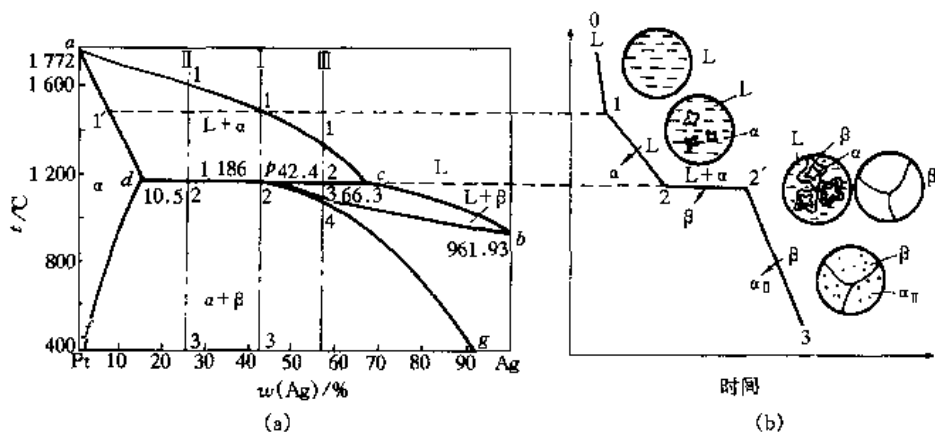


图 5-21 Pt-Ag 合金相图及合金 I 结晶过程分析

### (2) 平衡凝固

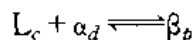
#### ① $w(\text{Ag}) = 42.4\%$ 的 Pt-Ag 合金 (合金 I)

由图可见，合金 I 自液态缓慢冷却到与液相线  $acb$  相交的 1 点时，开始从液相中结晶出初晶  $\alpha$  相。随着温度的降低， $\alpha$  相的数量不断增多，液相  $L$  的数量则不断减少。 $\alpha$  相的成分沿固相线  $ad$  变化，液相  $L$  的成分沿液相线  $ac$  变化。当温度降到包晶温度  $t_p$  时， $\alpha$  相的成分达到了  $d$  点，而液相  $L$  的成分达到  $c$  点，其含量可用杠杆定律求得，即

$$w_\alpha = \frac{pc}{dc} = \frac{42.4 - 10.5}{66.3 - 10.5} = 57.17\%$$

$$w_L = \frac{dp}{dc} = \frac{66.3 - 42.4}{66.3 - 10.5} = 42.83\%$$

在  $t_p$  温度, 液相 L 和固相  $\alpha$  发生包晶反应, 即



在包晶反应过程中, 新生固相  $\beta$  是依靠初晶  $\alpha$  与液相相互作用在  $\alpha$  相的表面生成的,  $\beta$  相一旦形成也就构成了对  $\alpha$  相的包围, 同时也将参与包晶反应的液相 L 和固相  $\alpha$  彼此隔开. 此时 L 与  $\alpha$  继续作用只有通过  $\beta$  相进行原子交换. 即  $\alpha$  相中的 Pt 原子通过  $\beta$  向 L 中扩散, 而 L 中的 Ag 原子通过  $\beta$  相向  $\alpha$  相中扩散. 这样,  $\beta$  相才能不断地消耗 L 和  $\alpha$  而长大. 随着时间的延长, L 和  $\alpha$  相将越来越少, 而  $\beta$  相则越来越多也越来越厚.  $\beta$  相继续长大所需要的原子扩散路程越来越远, 包晶转变越加困难. 由此可见, 包晶转变的平衡结晶过程需要相当长的时间.

该合金包晶转变结束后, 液相和固相  $\alpha$  恰好全部转变成  $\beta$  固液体. 从  $t_p$  温度继续冷却时, 因为合金中 Pt 在  $\beta$  相中的溶解度随着温度降低沿  $eg$  线逐渐减少, 所以从  $\beta$  固溶体中将不断析出次生相  $\alpha_{II}$ . 因此合金在室温下的组织为  $\beta + \alpha_{II}$ . 其平衡结晶过程如图 5-21 (b) 所示.

②合金 II. 合金 II 缓慢冷到液相线上的 1 点时, 从液相 L 中开始结晶出初晶  $\alpha$ . 在 1~2 点之间, 随着温度的降低,  $\alpha$  相不断增多, 而液相逐渐减少.  $\alpha$  相和液相的成分分别沿  $ad$  和  $ac$  变化. 当温度降至 2 点即包晶温度  $t_p$  时, L 和  $\alpha$  相的成分分别变到  $d$  点与  $c$  点, 二者的含量为:  $w_\alpha = \frac{2c}{dc} \times 100\%$ ,  $w_L = \frac{d2}{dc} \times 100\%$ . 至此将发生包晶反应:  $L_c + \alpha_d \rightleftharpoons \beta_p$ . 由于  $\alpha$  相的数量比包晶转变所需要的量多, 即:  $w_\alpha = \frac{2c}{dc} > \frac{pc}{dc}$ , 因此包晶转变后, 除形成新相  $\beta$  外,  $\alpha$  相有剩余. 在  $t_p$  温度以下, 随着固溶体溶解度的变小, 从  $\beta$  和  $\alpha$  固溶体中将不断析出  $\alpha_{II}$  和  $\beta_{II}$ . 室温下合金 II 的组织是  $\alpha + \beta + \alpha_{II} + \beta_{II}$ . 其平衡结晶过程如图 5-22 所示.

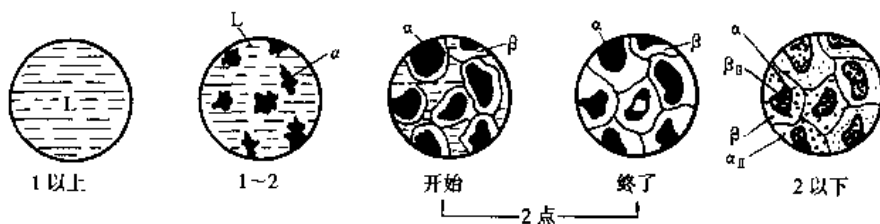


图 5-22 合金 II 的结晶过程示意图

③  $w(\text{Ag}) = 42.4\% \sim 66.3\%$  的 Pt-Ag 合金 (合金 III). 合金 III 缓冷至液相线上的 1 点时, 从液相 L 中开始结晶出初晶  $\alpha$ . 在 1~2 点之间, 随着温度的降低,  $\alpha$  相的数量不断增多, L 相的数量不断减少. 冷到  $t_p$  温度时发生包晶转变  $L_c + \alpha_d \rightleftharpoons \beta_p$ . 用杠杆定律可算出, 该合金包晶转变时系统中液相的相对量比包晶转变所需的量多, 即:  $w_L = \frac{d2}{dc} > \frac{dp}{dc}$ , 所以, 包晶转变后, 除了新形成的  $\beta$  相外还有剩余的液相存在. 当温度从 2 点降低时, 剩余的液相将继续结晶出  $\beta$  固溶体,  $\beta$  相的成分沿着  $pb$  变化, 液相的成分沿  $cb$  变化. 当温度达到 3 点后, 液相全部结晶为与合金成分相同的  $\beta$  固溶体.

在 3~4 点之间, 合金 III 为单相  $\beta$  固溶体合金, 不发生变化. 在 4 点以下, 从  $\beta$  固溶体

中将析出  $\alpha_{II}$ ，冷至室温，合金 III 组织为  $\beta + \alpha_{II}$ 。合金 III 的平衡结晶过程如图 5-23 所示。

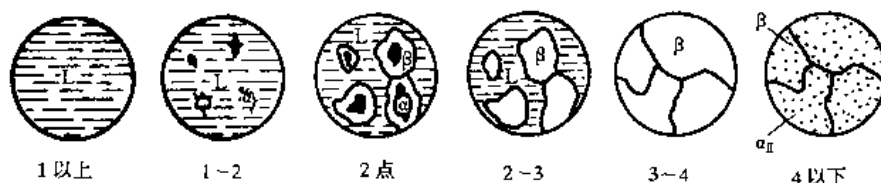
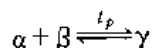


图 5-23 合金 III 平衡结晶过程

具有包晶转变的二元系统有：Cu - Co、Pt - Re、Pt - W、Al - Ti、Pt - Ru、 $MgSiO_3$ - $MnSiO_3$ 、 $CaSiO_3$ - $MnSiO_3$ 、FeO-MnO 等。

(3) 包析转变相图（形同包晶相图） 固态也存在类似于包晶转变时所发生的反应，只因为它发生在固态，所以称其为包析转变或包析反应。包析转变与包晶转变的区别在于，它是在一定温度下由一个固相与另一个固相相互作用而生成第三个新固相的过程，其反应式类似于包晶反应式，可表达为



Fe-B 合金在 910 °C 水平线上  $w(B) = 0.0081\%$  就发生包析转变： $\gamma + Fe_2B \xrightarrow{910\text{ °C}} \alpha$ ，见图 5-30。

#### 4. 形成化合物的相图

有些二元系统的两个组元可以形成化合物，这些化合物可能是稳定的，也可能是不稳定的。根据化合物的稳定性，形成化合物的二元系统可分为以下两种类型。

(1) 形成稳定化合物的相图 稳定化合物是指具有一定的熔点，并在熔点以下保持固有结构而不发生分解的化合物。图 5-24 是由 Mg 和 Si 两个组元组成的含有稳定化合物  $Mg_2Si$  的二元合金相图。 $Mg_2Si$  在相图上是一条垂线，表示它在熔点以下保持固有结构而不分解的性质。分析相图时，可将  $Mg_2Si$  视为一个独立的组元，从而把 Mg-Si 相图看成是由 Mg- $Mg_2Si$  和  $Mg_2Si$ -Si 两个共晶相图并列而成的，这样可以分别对其进行分析，使问题得以简化。

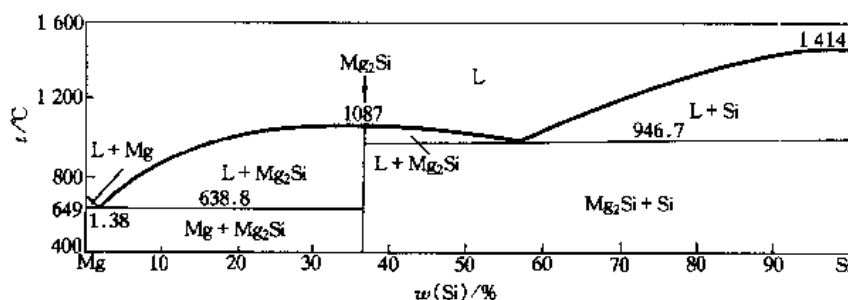


图 5-24 Mg-Si 相图

有时二组元还可能形成多个稳定化合物，那么就将相图分为几个简单相图来分析。如图 5-25 Mg-Cu 相图就存在两个稳定化合物  $Mg_2Cu$  和  $MgCu_2$ 。不过  $MgCu_2$  对组元有一定的溶解度，即形成了以化合物  $MgCu_2$  为基的固溶体  $\gamma$ 。在这种情况下，稳定化合物  $MgCu_2$  在相图上就不再是一条垂线，而是变成了一个相区  $\gamma$ 。但是在分析相图时，可用虚垂线把这一单

相区  $\gamma$  分开。这样, Mg-Cu 相图就可以看成由 Mg-Mg<sub>2</sub>Cu、Mg<sub>2</sub>Cu-MgCu<sub>2</sub> 和 MgCu<sub>2</sub>-Cu 3 个共晶相图并列而成。

图 5-26 (a) (b) 是既有包晶又形成稳定化合物的两种相图, 按照以上方法, 图 (a) 可视为由 A-A<sub>m</sub>B<sub>n</sub> 包晶相图和 A<sub>m</sub>B<sub>n</sub>-B 共晶相图并列而成的相图, 图

(b) 则是由 A-A<sub>m</sub>B<sub>n</sub> 和 A<sub>m</sub>B<sub>n</sub>-B 两个包晶相图并列后构成的相图。形成稳定化合物的二元系很多, 如: Cu-Th、Fe-P、Mn-Si、FeO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等。

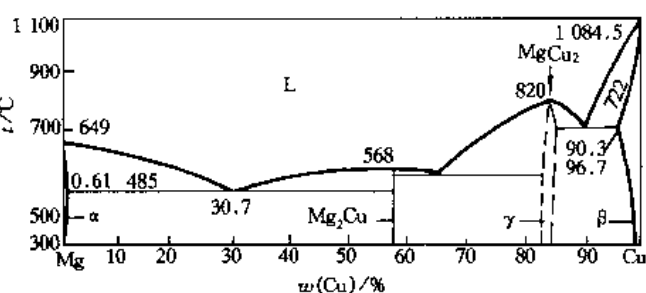


图 5-25 Mg-Cu 相图

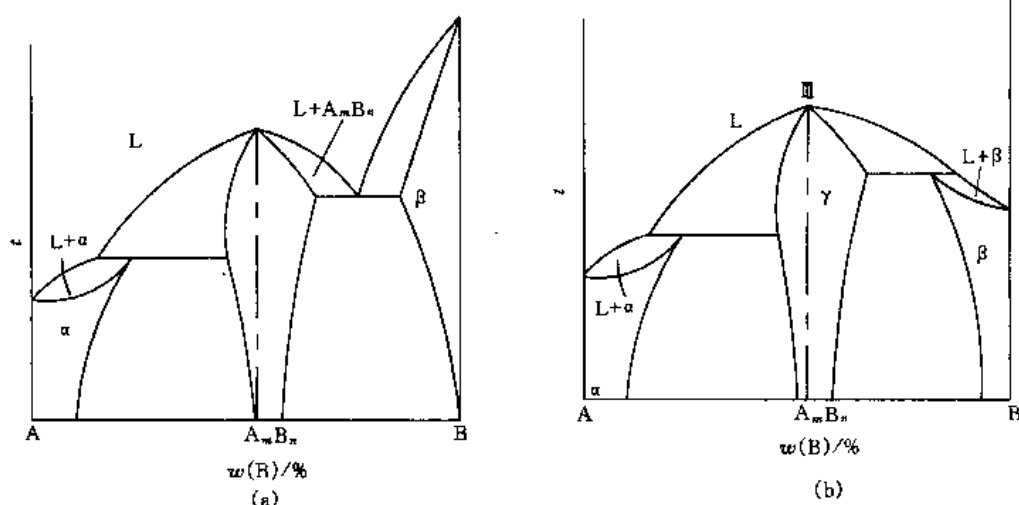


图 5-26 既有包晶又形成稳定化合物的相图

(2) 形成不稳定化合物的相图 加热时发生分解的化合物称不稳定化合物。因为加热到一定温度不稳定化合物将发生分解, 所以这些化合物在相图中不能作为一个独立组元。不稳定化合物一般都是包晶转变的产物, 图 5-27 就是一个发生包晶转变又形成不稳定化合物的二元相图。

系统在  $t_e$  温度发生包晶反应  $L_c + \alpha_d \xrightarrow{t_e} \gamma_e$ ,  $\gamma$  即为不稳定化合物。因为组元在  $\gamma$  中有一定的溶解度, 所以  $\gamma$  是一个具有一定成分范围的相区。若高于  $t_e$  温,  $\gamma$  将分解为成分

为  $d$  的  $\alpha$  固溶体和成分为  $c$  的液体。在分析相图时, 不能像稳定化合物那样用虚线将  $\gamma$  截然分开。但这类相图仍然可以视为由一个共晶系统和一个包晶系统并列而成, 只是不能将其分为两个彼此独立的相图。

#### 5. 含有双液共存区的相图

一般来说二元系统中的两个组元在液态下可完全互溶, 但是, 也有一些二元系统的两个组元在液态并不完全互溶, 它们在一定范围内可以分离为成分不同、互不相溶的两个液相, 产生液态分层现象。液态分层在无机非金属材料中比较多。如, 碱土金属氧化物 FeO、ZnO 等与 SiO<sub>2</sub> 构成的二元系统均有不同程度的

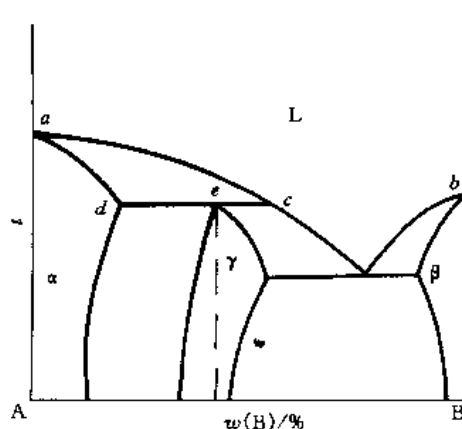


图 5-27 形成不稳定化合物的相图

液态分层现象。

图 5-28 是这类相图的一般形式。图中  $ckd$  曲线以外是单一的液相区，而  $ckd$  以内是双液共存区，其中一个是组元 B 在组元 A 中的饱和溶液  $L_1$ ，另一个是组元 A 在组元 B 中的饱和溶液  $L_2$ 。二者的成分和密度各不相同，彼此分离。故该相区又称液体分层区。 $kd$  是液相  $L_2$  在  $L_1$  中的溶解度曲线， $kc$  是液相  $L_1$  在  $L_2$  中的溶解度曲线。 $k$  为两条溶解度曲线的汇合点，是由一条溶解度曲线连续过渡到另一条溶解度曲线的转化点。 $ckd$  称做液相的分溶线，而  $kd$  与  $kc$  则是一条分溶线上的两个分支。在  $k$  点，液相  $L_1$  和  $L_2$  的差别消除，成分完全相同，故决定系统的变数相应减少一个。此时， $f = 2 - 2 = 0$ ，温度和成分都是恒定的。 $k$  点是双液共存区  $ckd$  的最高温度，故称为临界温度。在  $k$  以下平衡共存的双液称为共轭溶液。随着温度的降低，共轭双液的成分差别增大，互溶度减少。在某一温度下共轭双液的成分由该温度的等温线与分溶线的两个交点来确定，其数量也可由杠杆定律求得。

双液共存区可以与基本相图组合而构成具有偏晶或合晶（综晶）转变的两类相图。

(1) 具有偏晶转变的相图 偏晶转变是由一个一定成分的液相分解为一个一定成分的固相和另一个一定成分的液相的恒温转变。图 5-28 就是双液共存区与共晶相图组合的具有偏晶转变的相图。

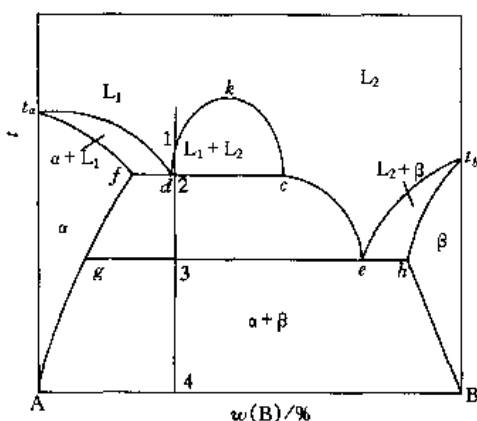


图 5-28 偏晶相图

该相图有两条水平线，其中  $fdc$  为偏晶线， $d$  为偏晶转变的成分点，另一条水平线  $geh$  为共晶转变线。在  $t_d$  温度发生偏晶转变  $L_d = L_c + \alpha_f$ 。可见偏晶转变与共晶转变类似也是由一个相分解为另外两个相的恒温转变，所不同的只是在生成相中有一个为液相。当组成为  $x$  的液体冷到 1 点时，开始分离为  $L_1$  和  $L_2$ ，在 1~2 点之间随温度降低， $L_1$  的成分沿  $kd$  变化， $L_2$  的成分沿  $kc$  变化。当温度降至 2 点即偏晶温度  $t_d$  时， $L_1$  的成分变化为  $d$ ， $L_2$  的成分变为  $c$ 。

于是从  $L_d$  中开始结晶出  $\alpha$  固溶体，即发生偏晶转变。在  $t_d$  温度，随时间的延长，析出的  $\alpha$  相数量不断增多，液相的平均成分  $x$  向  $c$  方向变化。当液相的平均成分达到  $c$  点时， $L_d$  完全消失，偏晶转变即告结束。至此温度开始下降，在 2~3 点之间，液相  $L$  的成分沿液相线  $ce$  变化，固相  $\alpha$  的成分沿溶解度曲线  $fg$  变化。当温度降到 3 点即  $t_e$  温度时，液相  $L$  的成分变到  $e$  点，于是发生共晶转变  $L_e \xrightarrow{t_e} \alpha_g + \beta_h$ 。从  $t_e$  温度冷至室温，材料的组织为  $\alpha + (\alpha + \beta) + \beta_{II}$ （共晶中的  $\alpha_{II}$ 、 $\beta_{II}$  忽略不计）。

具有偏晶相图的合金系统有：Au-Rb、B-Ge、Cu-Pb、Li-Na、Bi-Zn 等。

(2) 具有合（综）晶转变的相图 合（综）晶转变是由两个成分一定的液相相互作用形成一个均匀固相的恒温转变，如图 5-29 所示。它是双液共存区与共晶相图组合在一起的含有合晶转变的相图。图中有 3 条水平线，其中  $cf d$  为合晶线， $f$  为合晶点。当系统为  $f$  点所对应的成分时，冷至合晶温度  $t_f$ ，将发生合晶转变： $L_d + L_c \rightleftharpoons \gamma_f$ 。 $\gamma$  是对 A、B 两组元均有一定溶解度的固溶体。

若系统的成分在  $c \sim d$  之间，在  $t_f$  温度都将发生合晶转变，转变后仍有剩余的液相。具

有合晶转变的合金不多, 主要是 Na-Zn、K-Zn、Cr-Pt、Mn-Y 等。

还有一些二元合金的组元在液态几乎互不溶解, 而且在固态下溶解度也很小, 一般可忽略不计。这些二元合金相图中只有两条水平线, 即两组元各自在其凝固点温度进行结晶。如: Bi-Cr、Fe-Pb、W-Cu、W-Ag 等。

#### 6. 其他二元相图

(1) 熔晶相图 某些合金冷凝到一定温度时, 可以由一个已经结晶的固相转变为一个液相和另一个固相。这种恒温转变称为熔晶转变。

图 5-30 是具有熔晶转变的 Fe-B 二元相图, 图中 1 381 °C 水平线即为熔晶线, 熔晶反应式为:  $\delta \rightleftharpoons \gamma + L$ 。Fe-S、Cu-Sb、Cu-Sn 等合金也具有熔晶转变。

(2) 固溶体形成中间相的相图 有些二元合金低于某一温度后, 其一定成分范围内的固溶体会转变成一个中间相, 如图 5-31 所示。

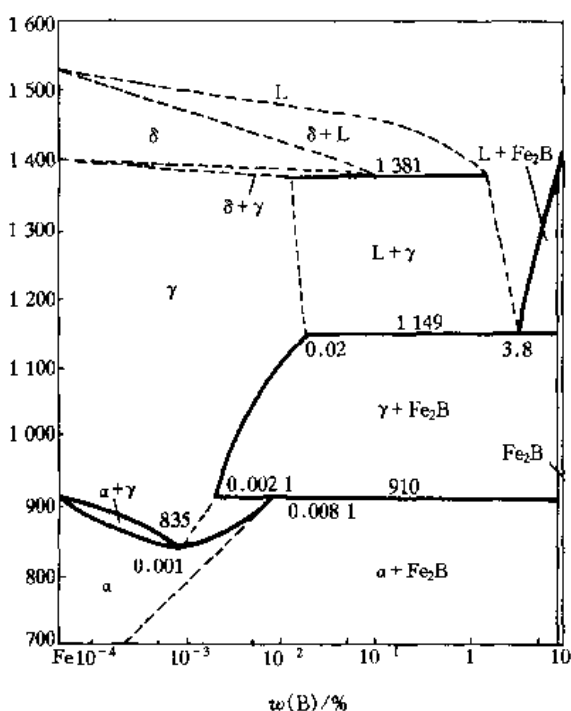


图 5-30 Fe-B 相图

该图为 Fe-Cr 二元相图, 由图可见  $w(\text{Cr}) = 46\%$  的  $\alpha$  固溶体冷至 821 °C 以下温度时将转变成以金属间化合物 FeCr 为基的  $\sigma$  固溶体, 亦即中间相。

(3) 固溶体发生有序-无序转变的相图 还有一些二元合金在一定成分和一定温度范围内会发生有序-无序的转变, 如图 5-32 所示。该图是 Cu-Zn 二元合金相图, 由图可见一定成分范围内的 Cu 和 Zn 在高温下形成  $\beta$  相, 而在低温则转变为  $\beta'$  相。 $\beta$  相是一个无序固溶体, 而  $\beta'$  相是一个有序固溶体。有序固溶体是指两种原子在晶体中呈规则排列, 各占据自己一定的位置, 类似于化合物, 又称超结构。有序-无序转变在相图中常用虚线或细直线表示。

(4) 聚合物的二元相图 随着聚合物的耐热性、化学稳定性、自润滑性以及耐老化性的不断提高, 聚合物作为一种新兴的工程材料在工业生产中的应用日趋广泛。为此人们对聚合物的研究也不断深入。鉴于许多聚合物是通过共聚和共混来制备的, 所以人们将其类比于金属材料, 视其为“高分子合金”。从这个意义出发, 无规共聚物可视为固溶体, 而交替共聚物则视为有序固溶体。

若将均聚物视为一个组元, 那么两个均聚物在不同温度下的组合 (化合或混合) 状态就可以视为聚合物的二元相图, 如图 5-33 所示。该图是尼龙-66 尼龙-610 形成的二元相图。聚合物作为一种工程材料广泛使用才刚刚开始, 它与金属材料和非金属材料有很多不同之处,

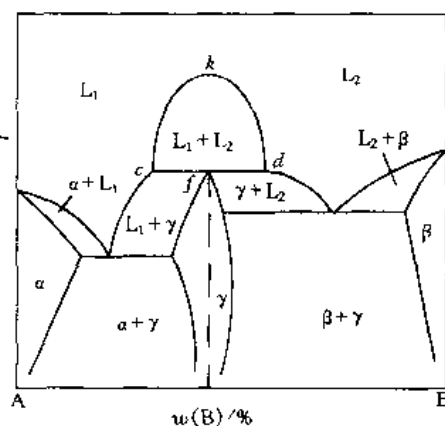


图 5-29 合晶相图



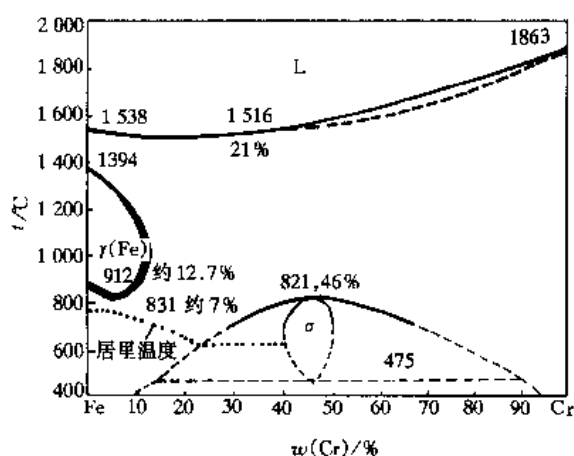


图 5-31 Fe-Cr 相图

相区相邻。

二元系相图中的所有水平线都表示三相平衡的恒温转变。发生恒温转变时，自由度为零，三相的浓度固定不变，而只发生相对数量的变化。各种恒温转变在相图上的特征在表 5-1 中列出。

(4) 如果两个恒温转变中有两个是相同的相，那么在这两条水平线之间一定是由这两个相组成的两相区。如图 5-34 中， $L \rightarrow \gamma + \text{Fe}_3\text{C}$  共晶转变和  $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$  共析转变中均有  $\gamma$  和  $\text{Fe}_3\text{C}$  这两个相，所以这两条水平线之间就是由  $\gamma$  和  $\text{Fe}_3\text{C}$  组成的两相区。

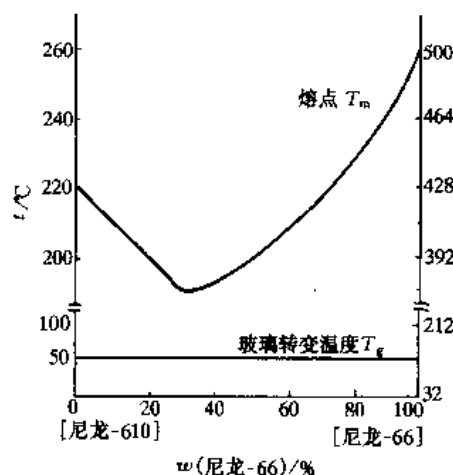


图 5-33 二元聚合物熔点和玻璃转变温度的关系

人们对高分子合金的认识有待于不断完善。因此目前聚合物的相图只能是作一些类比。

#### 四、二元相图的几何规律

根据热力学的基本原理，二元系相图在相律的约束下，有以下几何规律：

(1) 两个单相区只能交于一点，而不能交成线段；

(2) 两个单相区之间，必定是一个由这两个单相构成的两相区；

(3) 三相共存，必定是一条水平线，该水平线必须与由这 3 个相组合而成的 3 个两

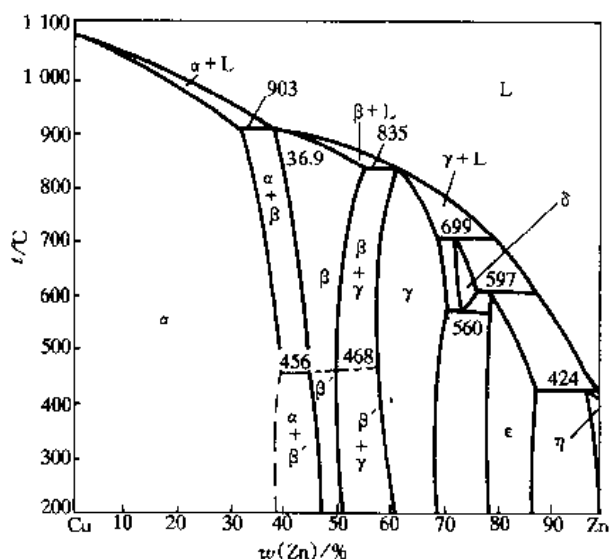


图 5-32 Cu-Zn 相图

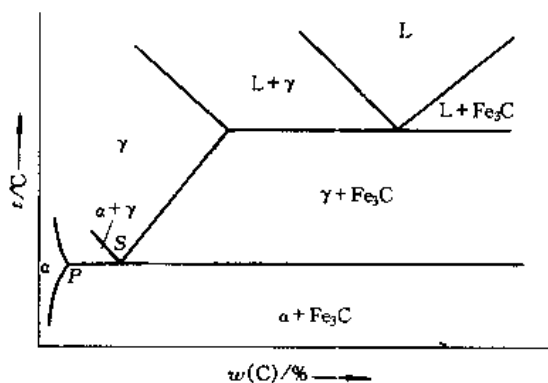


图 5-34 三相水平线

(5) 两相区与单相区的分界线与三相等温水平线相交，则分界线的延长线应进入另一个两相区，而不会进入单相区。

由以上规律可以看出：在二元系相图中，相邻相区中相的数目只能相差一个（点接触情况除外）。这一规律称作相区接触法则。它为我们研究相图带来许多方便。

表 5-1 二元相图各类恒温转变类型、反应式和相图特征

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

## 五、二元系统相图的分析

生产上使用的二元相图线条比较多，看起来也比较复杂，其实任何一个复杂的相图都可以看成是由一些基本相图综合在一起的。在固态下它们的基本相也就是固溶体和化合物两大类。所以只要掌握基本相图的特点和转变规律就可以化繁为简，化难为易，现将一些方法归纳如下：

### 1. 分析方法

在分析较为复杂的二元相图时，一般可参考以下步骤。

(1) 先看相图中是否存在稳定的化合物，如果有稳定化合物，则可将稳定化合物作为一个独立的组元把相图分为几个部分来分析研究。

(2) 根据相区的接触法则，弄清各个相区。

(3) 找出三相共存水平线及与其接触的 3 个单相区，由 3 个单相区与水平线的相互位置确定三相平衡转变的性质和反应式。这是分析复杂相图的关键步骤。各类恒温转变类型列于表 5-1。

(4) 分析典型合金随温度改变而发生的转变和变化规律。

在单相区内，该相的成分与原合金相同。在两相区内，不同温度下两相的成分均沿其相界线变化，两相的相对含量可由杠杆定律求得。三相平衡时，3 个相的成分是固定的，反应前或反应后各组成相的相对含量也可以由杠杆定律进行计算。

### 2. 二元相图分析举例

(1) Ni-Be 系 图 5-35 为 Ni-Be 合金相图。依照上述分析方法可以看出相图中的  $\gamma$  和  $\delta$  是以某种稳定的化合物为基的固溶体。 $\gamma$  是以 NiBe 为基的固溶体，而  $\delta$  是以  $\text{Ni}_5\text{Be}_{21}$  为基的固溶体。所以，这个

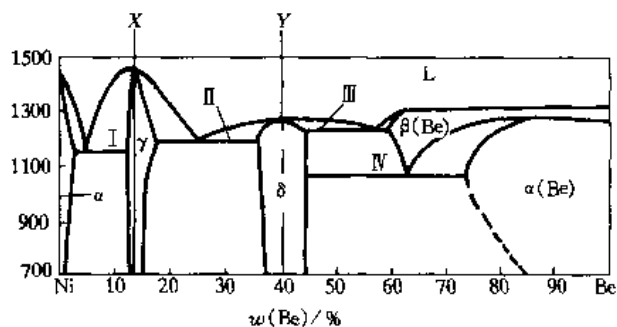


图 5-35 Ni-Be 相图

相图可以 X 和 Y 为界, 将 Ni-Be 相图分成 Ni-X, X-Y, Y-Be 3 个独立的部分, 即

图中有 4 条水平线, 按照其特征可以断定发生以下 4 个恒温转变:

- ① 共晶反应:  $L \rightleftharpoons \alpha + \gamma$
- ② 共晶反应:  $L \rightleftharpoons \gamma + \delta$
- ③ 共晶反应:  $L \rightleftharpoons \delta + \beta$  (Be)
- ④ 共析反应:  $\beta_{(\text{Be})} \rightleftharpoons \delta + \alpha$  (Be)

(2) Cu-Zn 系 图 5-32 为 Cu-Zn 合金相图, 图中有  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\beta'$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$ 、 $\epsilon$  和  $\eta$  等 7 个单相区, 其中  $\beta$ 、 $\beta'$ 、 $\gamma$ 、 $\delta$  和  $\epsilon$  都是以某一种化合物为基的固溶体, 非稳定中间相。

相图中有 6 条水平线, 按照其特征可以知道发生以下 6 个恒温转变:

- ① 包晶转变:  $L + \alpha \xrightarrow{903\text{ }^{\circ}\text{C}} \beta$
- ② 包晶转变:  $L + \beta \xrightarrow{835\text{ }^{\circ}\text{C}} \gamma$
- ③ 包晶转变:  $L + \gamma \xrightarrow{699\text{ }^{\circ}\text{C}} \delta$
- ④ 包晶转变:  $L + \delta \xrightarrow{597\text{ }^{\circ}\text{C}} \epsilon$
- ⑤ 共析转变:  $\delta \xrightarrow{560\text{ }^{\circ}\text{C}} \gamma + \epsilon$
- ⑥ 包晶转变:  $L + \epsilon \xrightarrow{424\text{ }^{\circ}\text{C}} \eta$

(3) CaO-SiO<sub>2</sub> 系 图 5-36 是 CaO-SiO<sub>2</sub> 形成复杂的二元系相图, 由图可找到 8 条水平线, 依据其特征可以判断其发生以下 7 种恒温转变:

- ① 共晶转变:  $L \xrightarrow{2051\text{ }^{\circ}\text{C}} \text{CaO} + \text{Ca}_2\text{SiO}_4$
- ② 包析转变:  $\text{CaO} + \text{Ca}_2\text{SiO}_4 \rightleftharpoons \text{Ca}_3\text{SiO}_5$
- ③ 偏晶转变:  $L_B \xrightarrow{1692\text{ }^{\circ}\text{C}} L_A + \text{SiO}_2$

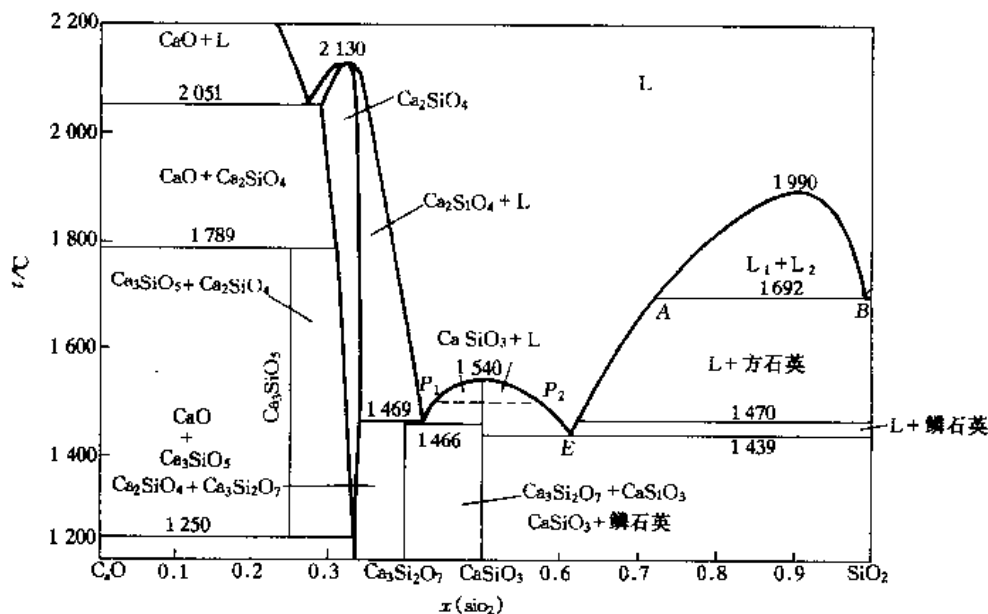
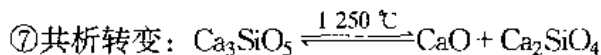
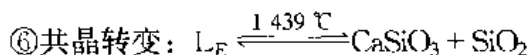
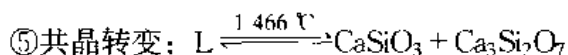
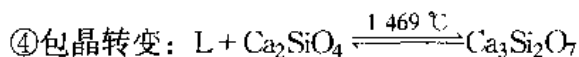


图 5-36 CaO-SiO<sub>2</sub> 相图



1470 °C 水平线表示  $\text{SiO}_2$  从鳞石英  $\rightleftharpoons$  方石英的多晶型转变。

## 第四节 铁 碳 相 图

碳钢和铸铁都是铁和碳的合金，是使用最广泛的金属材料。了解铁碳合金相图，对于钢铁材料的研究和使用，各种热加工工艺的制定以及产品的质量分析等都有十分重要的意义。

在铁碳合金中，铁往往是作为基体存在的，而碳则是溶入铁的晶格之中形成间隙固溶体。超过固溶度后，剩余的碳将形成渗碳体 ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) 或石墨 ( $\text{C}$ )。热力学上，石墨是稳定相而渗碳体是亚稳定相。但是石墨含碳量为 100%，而渗碳体含碳量仅为 6.69%，所以在通常情况下碳总是与铁形成渗碳体，而在某些特定的情况下，如极为缓慢的冷却或加入促进石墨化的元素，碳才以石墨的形式存在。渗碳体是一个稳定的化合物，将其作为一个组元与铁构成  $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$  相图。由于钢中的含碳量  $[w(\text{C})]$  最多不超过 2.11%，铸铁中含碳量最多也不超过 5%，这一含碳量在  $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$  的成分范围之内，所以研究铁碳合金，只需研究  $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$  部分即可。为全面反应铁碳合金的组织状态，将  $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$  和  $\text{Fe}-\text{C}$  综合在一起，绘成双重相图，如图 5-37 所示。图中实线部分为  $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$  相图，虚线表示  $\text{Fe}-\text{C}$  相图（虚线与实线重合的部分以实线表示），因为对  $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$  相图研究比较多，应用也比较普遍，所以铁碳相图在一般情况下就是指  $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$  相图。

### 一、铁碳合金的组元及基本相

#### 1. 纯铁

铁是一个过渡族元素，熔点为 1538 °C。在固态下铁可以发生两种同素异晶转变，具有两种同素异晶状态。

(1) 铁的同素异晶转变 纯铁在 1538 °C 结晶为体心立方晶格的  $\delta\text{-Fe}$ ，冷却到 1394 °C  $\delta\text{-Fe}$  转变为面心立方晶格的  $\gamma\text{-Fe}$ 。通常将  $\delta\text{-Fe} \rightleftharpoons \gamma\text{-Fe}$  的转变称为  $A_4$  转变，转变的平衡临界点温度称为  $A_4$  点。冷却到 912 °C  $\gamma\text{-Fe}$  转变为体心立方晶格的  $\alpha\text{-Fe}$ ， $\gamma\text{-Fe} \rightleftharpoons \alpha\text{-Fe}$  的转变称为  $A_3$  转变，转变的平衡点称为  $A_3$  点。在 912 °C 以下铁的晶体结构不再发生变化。同素异晶转变与液态结晶一样，也是一种相变过程。为了区别于液态结晶，通常将固态下的相变过程称为重结晶。

$\alpha\text{-Fe}$  在 770 °C 还将发生磁性转变，即由高温的顺磁性转变为低温下的铁磁性状态。通常将这种磁性转变称为  $A_2$  转变。磁性转变温度称为铁的居里点。发生磁性转变时铁的晶格类型不变。

(2) 铁素体与奥氏体 铁素体是碳溶于  $\alpha\text{-Fe}$  中的间隙固溶体，具有体心立方晶格，常

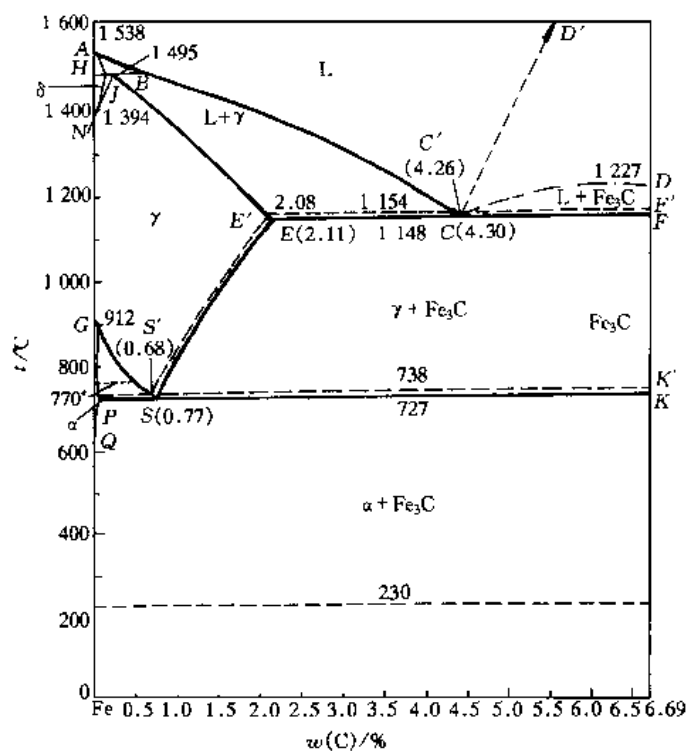


图 5-37 铁-碳双重相图

用符号  $F$  或  $\alpha$  表示。奥氏体是碳溶于  $\gamma$ -Fe 中的间隙固溶体，为面心立方晶格，常用  $A$  或  $\gamma$  表示。铁素体和奥氏体是铁碳相图中两个十分重要的基本相。

铁素体的溶碳能力比奥氏体小得多。据测定，奥氏体的最大溶碳量  $w(C) = 2.11\%$  ( $1148^\circ\text{C}$ )，而铁素体的最大溶碳量仅是  $w(C) = 0.0218\%$  ( $727^\circ\text{C}$ )。在室温下铁素体的溶碳能力更低，一般要小于  $0.008\%$ 。

奥氏体的溶碳能力之所以比铁素体高是因为奥氏体晶体间隙大。据测量和计算，在  $950^\circ\text{C}$  时  $\gamma$ -Fe 的晶格常数为  $0.36563\text{ nm}$ ，其八面间隙半径为  $0.0535\text{ nm}$ ，这个尺寸和碳原子半径  $0.077\text{ nm}$  比较接近，所以碳在奥氏体中的溶解度较大。而  $\alpha$ -Fe 在  $20^\circ\text{C}$  时的晶格常数为  $0.28663\text{ nm}$ ，其八面体间隙的半径只有  $0.01862\text{ nm}$ ，远小于碳原子半径，故碳在铁素体中的溶解度很小。碳溶于高温体心立方晶格  $\delta$ -Fe 中的固溶体称为  $\delta$  铁素体，以  $\delta$  表示。其最大溶解度  $w(C) = 0.09\%$  ( $1495^\circ\text{C}$ )。

因为铁素体中的含碳量很少，所以其性能与纯铁基本相同，居里点也是  $770^\circ\text{C}$ 。奥氏体的塑性很好，易于塑性变形，具有顺磁性。

(3) 纯铁的性能与应用 工业纯铁的含铁量一般为  $w(\text{Fe}) = 99.8\% \sim 99.9\%$ ，含有  $0.1\% \sim 0.2\%$  的杂质，其中主要是碳。纯铁的机械性能因其纯度和晶粒大小的不同而有很大的差别，其大致如下：

抗拉强度	$\sigma_b$	176~274 MPa	断面收缩率	$\psi$	70%~80%
屈服强度	$\sigma_{0.2}$	98~166 MPa	冲击韧性	$\alpha_K$	160~200 J/cm <sup>2</sup>
延伸率	$\delta$	30%~50%	硬度	HBS	50~80

## 2. 渗碳体

渗碳体  $\text{Fe}_3\text{C}$  是铁与碳形成的间隙化合物，含碳量  $w(\text{C}) = 6.69\%$ ，可用符号  $\text{Cm}$  表示。 $\text{Fe}_3\text{C}$  也是铁碳相图中的重要基本相，熔点为  $1\,227\text{ }^\circ\text{C}$ 。

渗碳体属于正交晶系，晶体结构复杂，一个渗碳体晶胞含有 12 个铁原子和 4 个碳原子，符合  $n(\text{Fe}):n(\text{C}) = 3:1$  的关系，故写成  $\text{Fe}_3\text{C}$ 。渗碳体具有很高的硬度，约 800 HB，但塑性很差，其延伸率接近于零。渗碳体具有一定的铁磁性，居里点为  $230\text{ }^\circ\text{C}$ 。渗碳体在  $230\text{ }^\circ\text{C}$  的磁性转变称为  $A_0$  转变。

## 3. 石墨

石墨含有 100% 的碳，具有六方晶格，是灰口铸铁中的一个基本组成相。石墨的硬度很低，HBS 3~5，塑性几乎为零，铁碳合金中的石墨常用符号 C 或 G 表示。

## 二、Fe-Fe<sub>3</sub>C 相图分析

### 1. 概况

图 5-37 是 Fe- $\text{Fe}_3\text{C}$  相图，图中各特性点的温度、碳浓度及意义列于表 5-2 上。表中各特性点的符号是国际通用的。

相图中的 ABCD 为液相线，AHJECF 为固相线，有 5 个单相区、7 个两相区、3 条水平线、2 条磁性转变线。

5 个单相区：

ABCD 以上——液相区 (L)                      AHNA—— $\delta$  固溶体区 ( $\delta$ )  
 NJESGN——奥氏体区 ( $\gamma$  或 A)              GPQG——铁素体区 ( $\alpha$  或 F)  
 DFK——渗碳体区 ( $\text{Fe}_3\text{C}$  或 Cm)

7 个两相区：

$L + \delta$ 、 $L + \gamma$ 、 $L + \text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\delta + \gamma$ 、 $\gamma + \alpha$ 、 $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\gamma + \text{Fe}_3\text{C}$

3 条水平线：

HJB——包晶转变线  
 ECF——共晶转变线  
 PSK——共析转变线

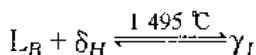
2 条磁性转变线：MO 虚线为铁素体的磁性转变线， $230\text{ }^\circ\text{C}$  虚线为渗碳体的磁性转变线。

表 5-2 铁碳相图中的特性点

符号	温度/ $^\circ\text{C}$	$w(\text{C})/\%$	说 明	符号	温度/ $^\circ\text{C}$	$w(\text{C})/\%$	说 明
A	1 538	0	纯铁的熔点	J	1 495	0.17	包晶点
B	1 495	0.53	包晶转变时液态合金的成分	K	727	6.69	渗碳体的成分
C	1 148	4.30	共晶点	M	770	0	纯铁的磁性转变点 ( $A_2$ )
D	1 227	6.69	渗碳体的熔点	N	1 394	0	$\gamma\text{-Fe} \rightleftharpoons \delta\text{-Fe}$ 的转变温度 ( $A_4$ )
E	1 148	2.11	碳在 $\gamma\text{-Fe}$ 中的最大溶解度	O	770	约 0.5	$w(\text{C}) \approx 0.5\%$ 合金的磁性转变点
F	1 148	6.69	渗碳体的成分	P	727	0.021 8	碳在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的最大溶解度
G	912	0	$\alpha\text{-Fe} \rightleftharpoons \gamma\text{-Fe}$ 转变温度 ( $A_3$ )	S	727	0.77	共析点 ( $A_1$ )
H	1 495	0.09	碳在 $\delta\text{-Fe}$ 中的最大溶解度	Q	600	0.005 7	$600\text{ }^\circ\text{C}$ 时碳在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的溶解度

### 2.3 种恒温转变

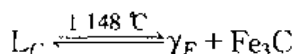
(1) 包晶转变 ( $HJB$  恒温线) 在  $1495\text{ }^{\circ}\text{C}$  (恒温线上),  $w(\text{C})=0.53\%$  的液相与  $w(\text{C})=0.09\%$  的  $\delta$  相发生包晶转变, 生成  $w(\text{C})=0.17\%$  的  $\gamma$  相即奥氏体, 其反应式为:



$w(\text{C})=0.09\% \sim 0.53\%$  的所有铁碳合金都发生包晶转变.  $w(\text{C})=0.17\%$  的铁碳合金包晶反应前  $\delta$  相和液相的数量匹配得当. 包晶反应结束时,  $\delta$  相和液相同时耗尽, 变为单相奥氏体.  $w(\text{C})=0.09\% \sim 0.17\%$  的合金,  $\delta$  相的数量相对较多, 液相耗尽后, 将残留一部分  $\delta$  相. 这部分  $\delta$  相在随后的降温过程中将通过同素异晶转变而成为奥氏体.  $w(\text{C})=0.17\% \sim 0.53\%$  的合金,  $\delta$  相的相对数量不足, 包晶反应结束后将残留液相, 这部分液相将随温度降低而结晶为奥氏体.

$w(\text{C}) < 0.09\%$  的合金不发生包晶转变, 其液相将按匀晶转变先结晶为  $\delta$  固溶体, 随着温度的降低, 在  $HN$  和  $JN$  之间,  $\delta$  固溶体通过同素异晶转变而成为单相奥氏体.  $w(\text{C})=0.53\% \sim 2.11\%$  的合金也不发生包晶转变, 它们按匀晶转变直接凝固为单相奥氏体.

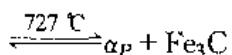
(2) 共晶转变 ( $ECF$  恒温线) 在  $1148\text{ }^{\circ}\text{C}$  的恒温下,  $w(\text{C})=4.3\%$  的液相将发生共晶转变, 生成由  $w(\text{C})=2.11\%$  的奥氏体和渗碳体组成的共晶体, 其反应式为:



共晶转变所形成的共晶体 ( $\gamma_E + \text{Fe}_3\text{C}$ ) 称为莱氏体, 以符号  $L_d$  表示. 在莱氏体中, 渗碳体是一个连续分布的基体相. 奥氏体则呈颗粒状分布在渗碳体的基体上. 因为渗碳体很脆, 所以莱氏体是一种塑性很差的组织. 凡是  $w(\text{C})=2.11\% \sim 6.69\%$  范围内的合金, 在  $1148\text{ }^{\circ}\text{C}$  都要发生共晶转变.

$w(\text{C}) < 2.11\%$  的铁碳合金不会发生共晶转变, 其组织中也不会出现莱氏体.

(3) 共析转变 ( $PSK$  恒温线) 在  $727\text{ }^{\circ}\text{C}$  的恒温下,  $w(\text{C})=0.77\%$  的奥氏体将发生共析转变, 形成由  $w(\text{C})=0.0218\%$  的铁素体和渗碳体组成的混合物, 其反应式为:  $\gamma_S$



铁碳合金共析转变的产物称为珠光体, 用符号  $P$  表示. 共析转变的恒温线  $PSK$  称为共析线. 共析温度用符号  $A_1$  表示. 凡是  $w(\text{C}) > 0.0218\%$  的铁碳合金由高温缓冷到  $727\text{ }^{\circ}\text{C}$  时都将发生共析转变.

### 3.3 条重要的固溶度曲线

(1)  $GS$  线  $GS$  线又称  $A_3$  线, 它是在冷却时由奥氏体析出铁素体的开始线, 或者说是加热时铁素体溶入奥氏体的终了线.  $GS$  线是由  $G$  点 ( $A_3$  点) 演变而来的. 随着含碳量的增加, 使奥氏体向铁素体的同素异晶转变温度逐渐降低, 从而由  $A_3$  点演变成了  $A_3$  线.

(2)  $ES$  线  $ES$  线是碳在奥氏体中的溶解度曲线. 当温度低于此线时, 从奥氏体中就要析出次生的渗碳体, 通常称为二次渗碳体, 记为  $\text{Fe}_3\text{C}_{II}$ . 因此  $ES$  线也称为二次渗碳体的开始析出线.  $ES$  线又称  $A_{cm}$  线.

由相图可知: 在  $1148\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,  $w(\text{C})=2.11\%$  的  $E$  点表示奥氏体的最大溶碳量.

(3)  $PQ$  线  $PQ$  线是碳在铁素体中的溶解度曲线. 在  $727\text{ }^{\circ}\text{C}$  时铁素体中的溶碳量达到最大值  $w(\text{C})=0.0218\%$ . 随着温度的降低, 铁素体的溶碳量逐渐减少, 在  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下,  $w(\text{C}) < 0.001\%$ , 因此铁素体从  $727\text{ }^{\circ}\text{C}$  冷却下来时, 要从铁素体中析出渗碳体. 这种由铁素

体析出的渗碳体称为三次渗碳体, 记为  $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{III}}$ 。

从整体上来看,  $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$  相图实际上就是通过  $JE$ 、 $ES$  等一些固溶度线将包晶转变、共晶转变和共析转变三部分连接起来而构成的。因此, 这 3 条固溶度曲线和 3 种恒温转变是分析铁碳合金及其结晶过程的基础。

### 三、铁碳合金及平衡结晶

#### 1. 铁碳合金

铁碳合金的组织是液态结晶和固态重结晶的综合结果。通常按其有无共晶转变将它分为碳钢和铸铁两大类。 $w(\text{C}) = 0.0218\% \sim 2.11\%$  不发生共晶转变的铁碳合金称为碳钢;  $w(\text{C}) = 2.11\% \sim 6.69\%$  发生共晶转变的铁碳合金称为铸铁。按  $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$  系统结晶的铸铁, 碳是以  $\text{Fe}_3\text{C}$  的形式存在的, 其断面为白亮色, 故称为白口铸铁, 简称白口铁。 $w(\text{C}) < 0.0218\%$  的铁碳合金与铁一样只发生同素异晶转变, 故称之为工业纯铁。工业纯铁强度低, 很少用作工程结构材料。

根据含碳量及组织特征, 铁碳合金分为 7 种类型:

- |             |                                      |
|-------------|--------------------------------------|
| (1) 工业纯铁    | $w(\text{C}) < 0.0218\%$             |
| (2) 共析钢     | $w(\text{C}) = 0.77\%$               |
| (3) 亚共析钢    | $w(\text{C}) = 0.0218\% \sim 0.77\%$ |
| (4) 过共析钢    | $w(\text{C}) = 0.77\% \sim 2.11\%$   |
| (5) 共晶白口铸铁  | $w(\text{C}) = 4.3\%$                |
| (6) 亚共晶白口铸铁 | $w(\text{C}) = 2.11\% \sim 4.3\%$    |
| (7) 过共晶白口铸铁 | $w(\text{C}) = 4.3\% \sim 6.69\%$    |

从每类合金中各选择一种分析其平衡凝固过程, 所选合金在相图上的位置如图 5-38 所示。

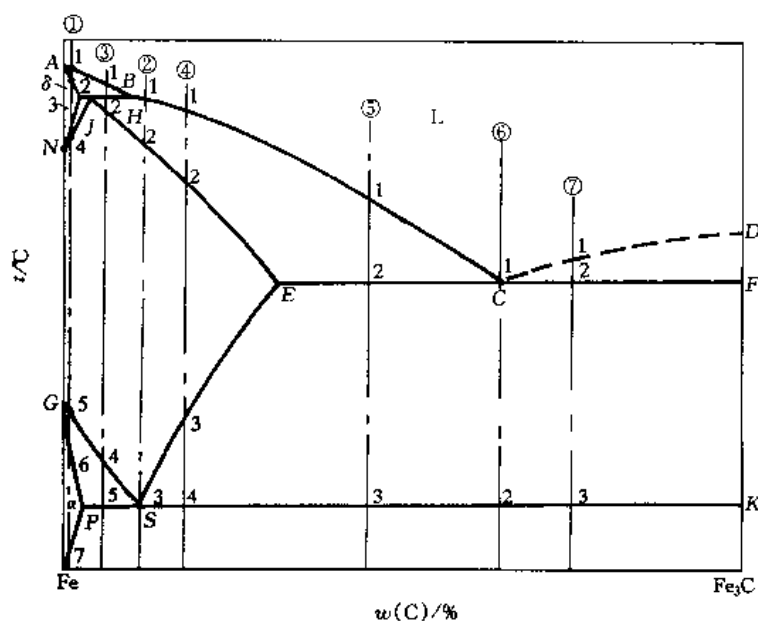


图 5-38 典型铁碳合金组织转变过程分析图

#### 2. 铁碳合金的平衡结晶

- (1) 工业纯铁 合金①是  $w(\text{C}) = 0.01\%$  的工业纯铁, 其结晶过程示意图如图 5-39 所



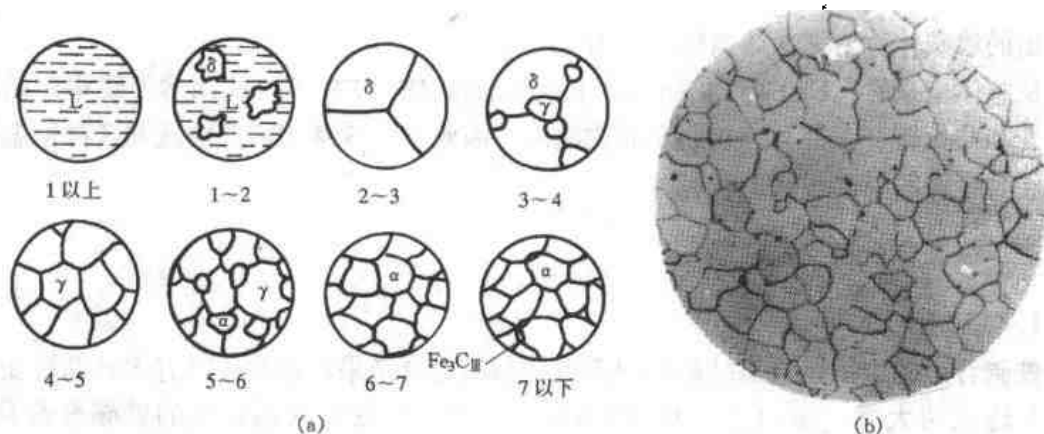


图 5-39 工业纯铁结晶过程示意图及室温组织

(a) 结晶示意图 (b) 室温组织图

示. 该液态合金在 1~2 温度区间, 按匀晶转变结晶出  $\delta$  固溶体. 冷却到 3 点, 开始发生固溶体同素异晶转变  $\delta \rightarrow \gamma$ . 奥氏体的晶核优先在  $\delta$  相的晶界上形核并长大. 这一转变在 4 点结束, 合金全部为单相奥氏体. 奥氏体冷却到 5 点, 发生  $\delta$  固溶体的同素异晶转变  $\gamma \rightarrow \alpha$ .

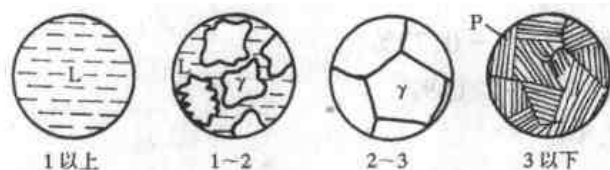


图 5-40 共析钢结晶示意图

同样, 铁素体也是在奥氏体晶界形核, 然后长大. 当温度降至 6 点时, 奥氏体全部转变为铁素体. 铁素体冷却到 7 点时, 碳在铁素体中的溶解度达到饱和. 因此, 当温度降至 7 点以下时, 从铁素体中将要析出  $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{III}}$ .

(2) 共析钢 合金②为  $w(\text{C}) = 0.77\%$  的共析钢, 其结晶过程的示意图如图 5-40 所示. 在 1~2 点温度区间, 该合金将按匀晶转变结晶出奥氏体, 于 2 点结晶完毕, 全部转变为奥氏体. 冷却到 3 点 ( $727^\circ\text{C}$ ) 时, 在恒温下发生共析转变,  $\gamma_{\text{S}} \rightleftharpoons \alpha_{\text{P}} + \text{Fe}_3\text{C}$ , 形成珠光体. 珠光体是共析铁素体和共析渗碳体的层片状混合物, 如图 5-41 所示. 共析转变完成之后继续冷却时, 铁素体的含碳量将沿着 PQ 线变化, 因此, 共析铁素体要析出  $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{III}}$ . 它在共析铁素体与共析渗碳体的界面上形成并与共析渗碳体连在一起, 在显微镜下难以分辨, 其数量也很少, 对珠光体组织和性能无明显影响, 一般都忽略不计.

珠光体中铁素体和渗碳体的相对数量可由杠杆定律计算, 即

$$w(\alpha) = \frac{6.69 - 0.77}{6.69 - 0.0218} = 88.7\%,$$

$$w(\text{Fe}_3\text{C}) = 1 - 88.7\% = 11.3\%$$

可见, 在珠光体组织中,  $w(\alpha) : w(\text{Fe}_3\text{C})$



图 5-41 共析钢的室温组织

=8:1, 即铁素体的体积应是渗碳体的 8 倍。

(3) 亚共析钢 合金③为  $w(C) = 0.40\%$  的铁碳合金, 其结晶示意图如图 5-42 所示。该合金在 1~2 温度区间按匀晶转变结晶出  $\delta$  固溶体。冷至  $HJB$  线上的 2 点时,  $\delta$  固溶体含碳量变为 0.09%, 而液相的含碳量变为 0.53%, 于是, 在 1495℃ 的恒温下发生包晶转变,  $L_B + \delta_H \rightleftharpoons \gamma_J$ , 形成奥氏体。因为合金的  $w(C) = 0.40\%$  大于 0.17%, 所以包晶转变结束后, 仍有液相存在, 这部分液相在 2~3 点之间继续结晶为奥氏体, 此时液相的成分沿着  $BC$  线变化, 奥氏体的成分沿着  $JE$  线变化。当温度降至 3 点时, 合金全部变为  $w(C) = 0.40\%$  的单相奥氏体。在 3~4 之间, 奥氏体不发生变化。

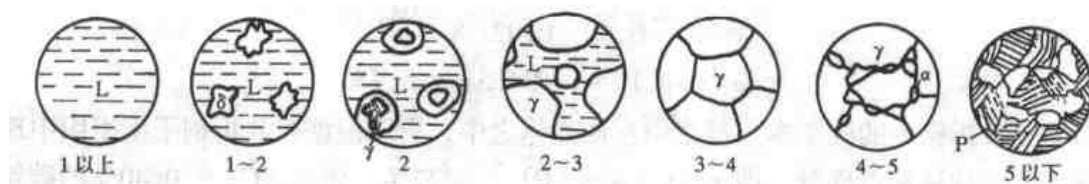


图 5-42 亚共析钢结晶过程示意图

单相奥氏体冷至  $GS$  线上的 4 点时, 开始析出先共析铁素体。随着温度的降低, 先共铁素体的数量不断增多, 其成分沿着  $GP$  线变化, 而奥氏体的成分则沿  $GS$  线变化。当温度降至  $PSK$  线上的 5 点时, 奥氏体的成分达到  $S$  点, 即  $w(C) = 0.77\%$ , 于是在 727℃ 的恒温下发生共析转变:  $\gamma_S \rightleftharpoons \alpha_P + Fe_3C$ , 形成珠光体。在 5 点以下, 先共析铁素体和珠光体中的共析铁素体析出  $Fe_3C$ , 但其数量也都很少, 一般忽略不计。因此,  $w(C) = 0.40\%$  的碳钢在室温下的平衡组织是先共析铁素体和珠光体 [见图 5-43 (b)]。

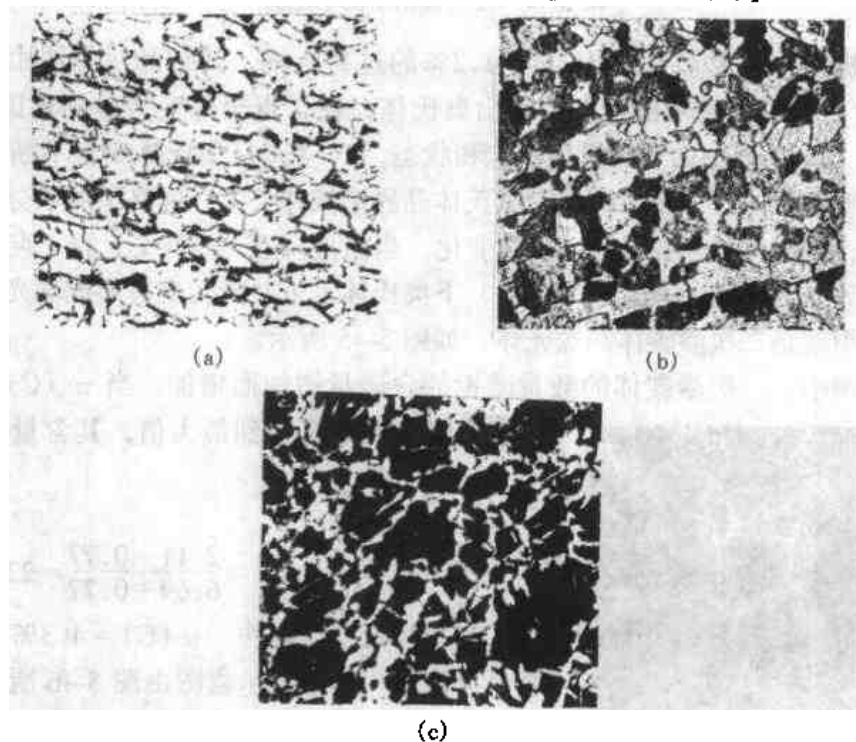


图 5-43 亚共析钢室温组织 ( $\times 100$ )

(a)  $w(C) = 0.15\%$  (b)  $w(C) = 0.40\%$  (c)  $w(C) = 0.60\%$

亚共析钢的室温组织组成物都是由先共析铁素体和珠光体组成的. 钢的含碳量越高, 则组织组成物中的珠光体数量越多, 而先共析铁素体越少[比较图 5-43(a)(b)(c)]. 组织组成物与相的组成物数量均可利用杠杆定律计算.  $w(C) = 0.40\%$  碳钢组织组成物含量为

$$w(\alpha) = \frac{0.77 - 0.40}{0.77 - 0.0218} = 49.5\%$$

$$w(P) = 1 - 49.5\% = 50.5\%$$

可见,  $w(C) = 0.40\%$  的碳钢的室温组织组成物中, 先共析铁素体和珠光体的数量基本上各占 50%. 其相组成物含量为

$$w(\alpha) = \frac{6.69 - 0.40}{6.69 - 0.0218} = 94.3\%$$

$$w(Fe_3C) = 1 - 94.3\% = 5.7\%$$

因为亚共析钢中的碳基本上都集中在珠光体之中, 所以根据亚共析钢平衡组织中珠光体的含量可大致估算其含碳量, 即  $w(C) = w(P) \times 0.77\%$ , 如  $w(C) = 0.40\%$  的碳钢,  $w(P) = 50.5\%$ , 估算时,  $w(C) = 50.5 \times 0.77\% = 0.39\%$ .

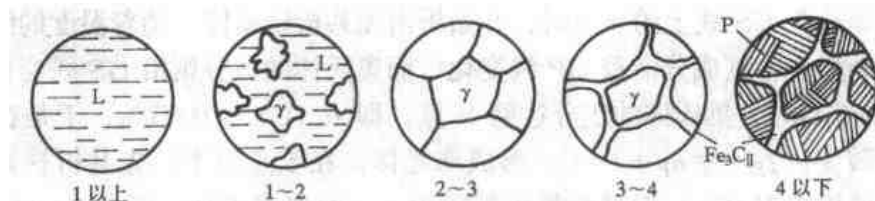


图 5-44 过共析钢结晶示意图

(4) 过共析钢 合金④为  $w(C) = 1.2\%$  的过共析钢, 其结晶示意图由图 5-44 所示. 该合金在 1~2 点按匀晶转变由液态结晶出奥氏体, 在 2 点全部变为单相奥氏体, 冷至 ES 线上的 3 点时, 奥氏体中的含碳量处于饱和状态, 3~4 点从奥氏体中将不断析出二次渗碳体, 又称先共析渗碳体. 二次渗碳体沿奥氏体晶界形核并长大, 最终呈网状分布. 由于二次渗碳体的析出, 奥氏体的含碳量沿 ES 线变化. 当温度降至 PSK 线上的 4 点时, 奥氏体的含碳量正好达到 0.77%, 在恒温 (727 °C) 下奥氏体发生共析转变, 形成珠光体. 因此过共析钢的室温组织就是二次渗碳体和珠光体. 如图 5-45 所示.

在过共析钢中, 二次渗碳体的数量随钢的含碳量增加而增加. 当  $w(C) = 2.11\%$  时, 二次渗碳体的数量达到最大值, 其含量可由杠杆定律求出, 即

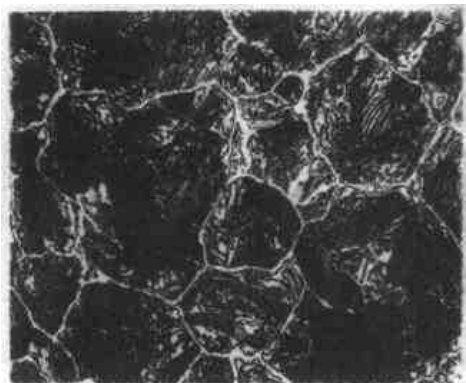


图 5-45  $w(C) = 1.2\%$  钢的  
室温组织  $\times 400$

$$w(Fe_3C_{II}) = \frac{2.11 - 0.77}{6.69 - 0.77} = 22.6\%$$

(5) 共晶白口铸铁  $w(C) = 4.3\%$  的合金⑥为共晶白口铸铁. 其结晶示意图由图 5-46 所示. 合金冷至 ECF 线上的 1 点时, 在 1148 °C 的恒温下, 发生共晶转变:  $L_C \rightarrow \gamma_E + Fe_3C$  形成莱氏体 Ld. 莱氏体中的奥氏体称为共晶奥氏体, 渗碳体称为共晶渗碳体. 冷至 1 点以下温度, 奥氏体的溶解度将沿 ES 线逐渐降低.

因此从共晶奥氏体中将不断析出二次渗碳体，它与共晶渗碳体连成一体难以分辨。当温度降至  $PSK$  线上的 2 点时，共晶奥氏体的含碳量已降至  $w(C) = 0.77\%$ ，故发生共析转变，形成珠光体。最后的室温组织是珠光体 + 二次渗碳体 + 共晶渗碳体。其显微组织如图 5-47 所示。图中基体是共晶渗碳体，黑色颗粒为珠光体。这种组织保持了高温莱氏体的形态特征，只是组成物发生了变化，因此，将共析温度以下的莱氏体称为低温莱氏体或变态莱氏体，用符号  $Ld'$  表示。

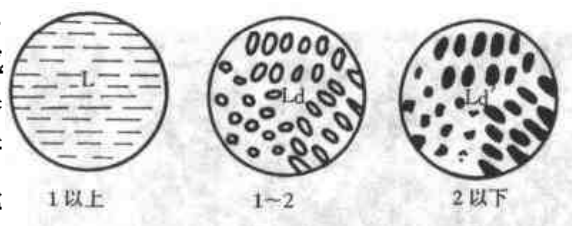


图 5-46 共晶白口铸铁结晶示意图

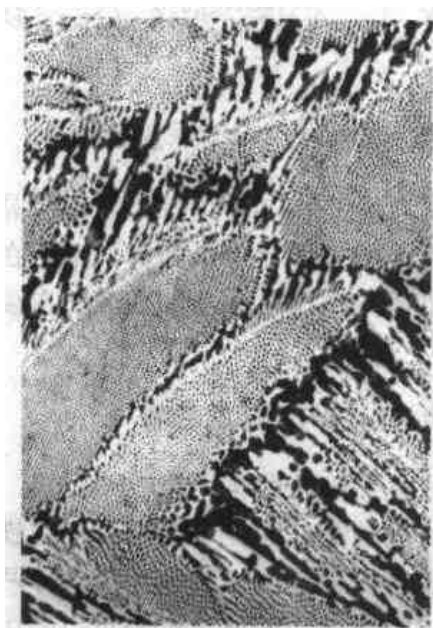


图 5-47 共晶白口铸铁的室温组织

该铸铁的组织组成物同样可由杠杆定律进行计算，即

$$w_{\text{初}\gamma} = \frac{4.3 - 3.0}{4.3 - 2.11} = 59.4\%$$

$$w_{Ld} = \frac{3.0 - 2.11}{4.3 - 2.11} = 40.6\%$$

从初晶奥氏体中析出的二次渗碳体的数量为

$$w_{Fe_3C_{II}} = \frac{2.11 - 0.77}{6.69 - 0.77} \times 59.4\% = 13.4\%$$

$$w_P = 59.4\% - 13.4\% = 46\%$$

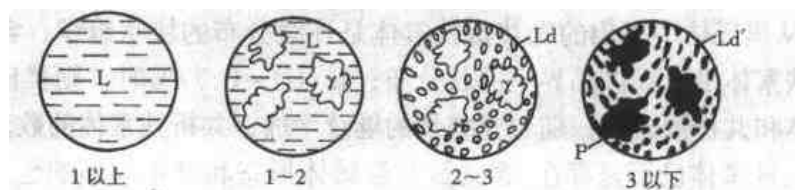
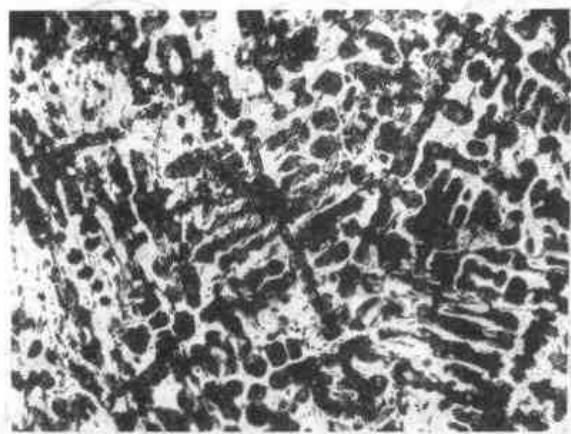


图 5-48 亚共晶白口铸铁结晶示意图

图 5-49  $w(C) = 3.0\%$  合金的室温组织

(7) 过共晶白口铸铁 合金⑦为  $w(C) = 5.0\%$  的过共晶白口铸铁, 其结晶示意如图 5-50 所示. 该合金在 1~2 温度区间从液相首先结晶出粗大的一次渗碳体, 又称先共晶渗碳体. 随着一次渗碳体数量的增多, 液相成分沿 DC 线变化. 当温度降至 ECF 线上的 2 点时,

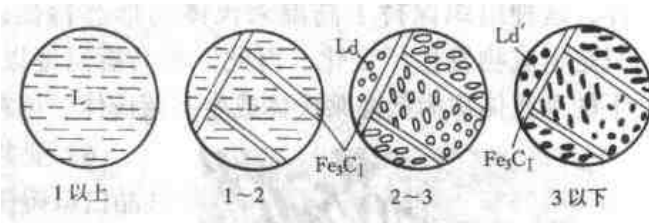


图 5-50 过共晶白口铁结晶示意图

液相成分将达到 C 点, 于是, 在 1148 °C 发生共晶转变而成为莱氏体. 在 2~3 点之间共晶奥氏体要析出二次渗碳体, 冷到 PSK 线上的 3 点时, 奥氏体的  $w(C) = 0.77\%$ , 于是在 727 °C 恒温下发生共析反应, 转变成珠光体. 因此过共晶白口铸铁的室温平衡组织是一次渗碳体 + 变态莱氏体. 其显微组织如图 5-51 所示.

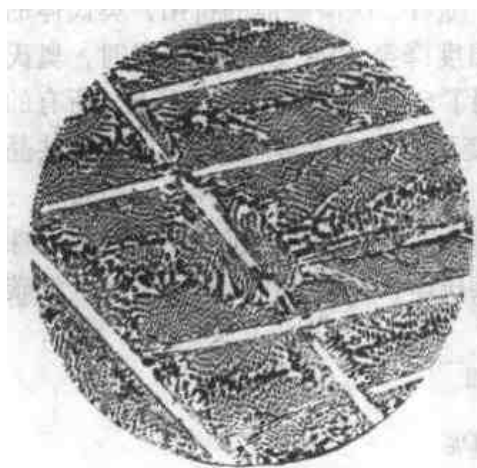


图 5-51 过共晶白口铁室温组织

#### 四、碳对铁碳合金的组织与性能的影响

##### 1. 碳对铁碳合金平衡组织的影响

综合各铁碳合金及其结晶过程, 不难看出: 任何铁碳合金在室温下的平衡组织都是由铁素体和渗碳体两个相组成的. 碳对合金中铁素体和渗碳体的数量以及组织有着极其重要的影响.

当  $w(C) = 0$  时, 合金全部由铁素体所组成, 随着含碳量的增加, 铁素体的数量不断减少, 渗碳体则不断增多. 当  $w(C) = 6.69\%$  时, 铁素体的数量降为零, 而渗碳体的数量则增至百分之百. 含碳量的变化, 使合金组成相的相对含量发生变化, 从而引起了不同性质的结晶过程, 生成了不同的组织. 随着含碳量的增加, 铁碳合金的组织变化顺序为:  $\alpha \rightarrow \alpha + Fe_3C_{III} \rightarrow \alpha + P \rightarrow P \rightarrow P + Fe_3C_{II} \rightarrow P + Fe_3C_{II} + Ld' \rightarrow Ld' \rightarrow Ld' + Fe_3C_I$ . 将各组织标在图 5-52 所示 Fe-Fe<sub>3</sub>C 相图上, 可以使相图更直观.

铁碳合金中含碳量的变化不仅使相组成物和组织组成物的数量变化, 而且也使铁素体和渗碳体的形态与分布发生变化. 含碳量很低的时候, 铁素体为基体组织;  $w(C) > 0.0218\%$  时, 从奥氏体中析出的先共析铁素体是连续分布的块状组织; 含碳量接近共析成分时, 先共析铁素体沿奥氏体晶界呈网状分布;  $w(C) = 0.77\%$  时, 则奥氏体全部形成层片状的共析铁素体和共析渗碳体; 随着含碳量的继续增加, 共析铁素体的数量越来越少, 当  $w(C) = 6.69\%$  时, 铁素体已不复存在. 含碳量对渗碳体形态和分布的影响也是一样. 含碳量  $w(C) < 0.0218\%$  时, 从基体相铁素体的晶界上析出微量的片状三次渗碳体;  $w(C) >$

0.021 8%后, 合金要发生共析转变, 生成层片状的共析渗碳体和共析铁素体, 其数量随含碳量增加而增多; 当  $w(C) = 0.77\%$  时, 合金全部为层片状的珠光体;  $w(C) > 0.77\%$  时, 沿奥氏体晶界开始析出网状的二次渗碳体, 网的厚度随含碳量的增加而加厚, 直到  $w(C) = 2.11\%$  为止;  $w(C) > 2.11\%$  后, 合金要发生共晶转变, 其平衡组织中将出现莱氏体。莱氏体中的共晶渗碳体是一个连续的基体组织;  $w(C) = 4.3\%$  时, 合金全部是以共晶渗碳体为基体的莱氏体组织。  $w(C) > 4.3\%$  时, 则从液相中直接结晶出粗大长条状的一次渗碳体。

由此可见, 同一种组成相, 尽管本质不变, 但是由于形成条件不同, 其形态和分布可以发生很大的变化, 从而形成不同的组织。它们对铁碳合金的性能产生十分重要的影响。

## 2. 碳对机械性能的影响

铁素体软而韧, 而渗碳体硬而脆。由铁素体和渗碳体两相组成的铁碳合金的性能取决于二者的配合情况。当渗碳体与铁素体形成片状珠光体时, 合金的强度和硬度提高, 合金中珠

光体的数量愈多, 则强度和硬度愈高, 当  $w(C) = 0.77\%$  全部为珠光体时, 合金将兼有二者的优点, 不仅具有较高的强度和硬度, 也兼有一定的塑性和韧性。当  $w(C) > 0.77\%$  时, 渗碳体以网状形态分布于珠光体边界上, 此时合金的塑性韧性降低, 当渗碳体成为基体相 ( $Ld'$ ) 时, 合金的塑性和韧性将大大下降, 强度也随之降低。

由图 5-53 可以看到, 在亚共析钢中, 随着含碳量的增加, 珠光体数量逐渐增多, 强度和硬度升高, 而塑性和韧性降低。当  $w(C) = 0.77\%$  时其性能就是珠光体的性能了。在过共析钢中, 含碳量接近 1% 时, 强度达到最高值, 含碳量继续增加, 则强度降低。这是由于  $w(C) > 1\%$  时沿珠光体边界形成了连续的网状  $Fe_3C_{II}$  降低了晶界的断

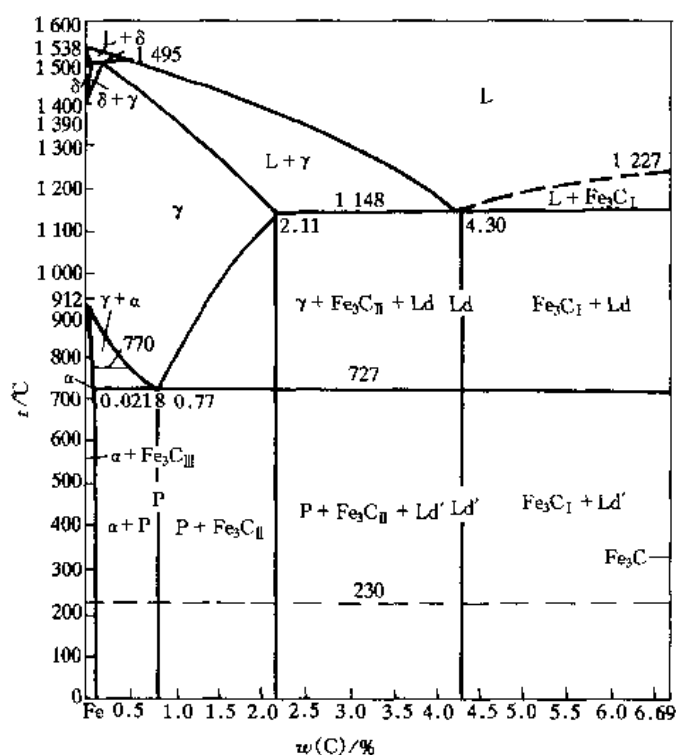


图 5-52 按组织分区的铁碳相图

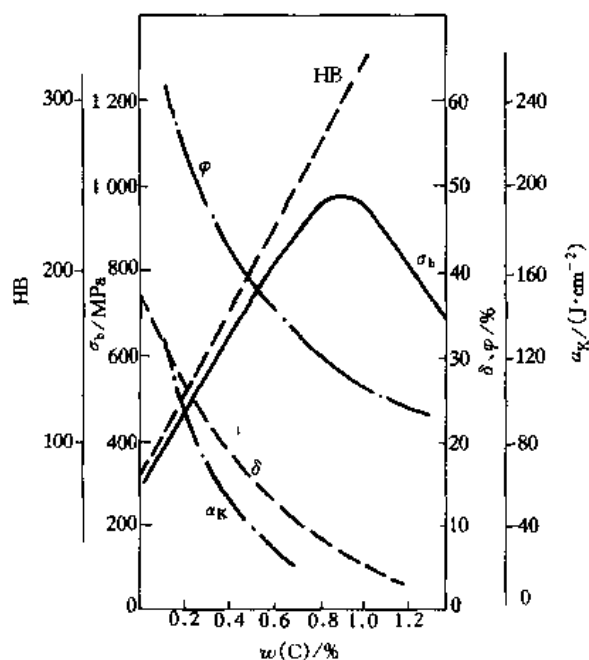


图 5-53 含碳量对平衡状态下碳钢性能的影响



裂强度，从而使钢的脆性大为增加。

合金的塑性主要是由铁素体提供的，因此当含碳量增加而使铁素体减少时，铁碳合金的塑性将会不断降低。当组织中出现以渗碳体为基体的莱氏体时，塑性将降低到零值。所以，白口铸铁脆性很大，强度也很低，使用价值不大。

冲击韧性对组织十分敏感。当含碳量增加而出现网状二次渗碳体时，韧性将急剧下降。其下降的幅度比塑性降低得还要大一些。因此，在钢的组织中不允许网状渗碳体存在。

硬度对组织组成物或相组成物的形态并不十分敏感，它的高低主要决定于组成相的硬度和数量。随着含碳量的增加，高硬度的渗碳体增多，低硬度的铁素体减少，铁碳合金的硬度将逐渐升高。

工业上使用的铁碳合金常常要求具有足够的强度和适当的塑性和韧性，因此，合金中的渗碳体数量不宜过多。对碳钢和普通低、中合金钢而言，含碳量一般不超过 1.3%。

### 3. 碳对工艺性能的影响

(1) 切削加工性 金属材料的切削加工性能是一个十分复杂的问题。材料的化学成分、组织结构、硬度、韧性以及加工硬化的程度等对切削加工性能都有一定的影响。

钢中含碳量的变化不仅改变碳钢的化学成分，同时也改变钢的组织结构。从而对钢的切削加工性能产生一定的影响。低碳钢的铁素体较多，塑性、韧性好，但是切削加工时产生的切削热较大，容易粘刀，而且不易断屑，影响表面粗糙度，因此，低碳钢的切削加工性能并不好。高碳钢的渗碳体多，硬度高，对刀具的磨损严重，切削性能也不好。中碳钢的铁素体与渗碳体的比例适当，硬度、塑性比较适中，故其切削加工性能较好。通常，钢的硬度在 230HBS 左右时加工性能较好。

渗碳体的形态对钢的切削加工性能也有很大的影响，若过共析钢的组织为片状渗碳体 + 二次渗碳体，则其加工性能很差。但是若将其进行球化退火而成为粒状珠光体时，则可因渗碳体的颗粒化而大大改善其切削加工性能。

(2) 可锻性 金属的可锻性是指金属经受压力加工改变形状但不产生裂纹的性能。钢的含碳量越低，塑性越好，也即钢的可锻性越好，随着含碳量的增加可锻性将逐渐变差。

将钢加热到高温可得到单相奥氏体组织。奥氏体塑性好，易于塑性变形，具有良好的可锻性，因此钢材进行锻造时，其始锻温度一般选在固相线以下 100~200℃ 范围内，终锻温度不可过低，以免钢材因温度过低而使塑性变差，产生锻造裂纹。一般亚共析钢终锻温度控制在稍高于 GS 线即  $A_3$  线，过共析钢则控制在稍高于 PSK 线即  $A_1$  线。

白口铸铁无论在低温还是高温，其组织都是以硬而脆的渗碳体为主体，故其可锻性很差，不能锻造。

(3) 铸造性 金属的铸造性能主要是指金属的流动性、收缩性和偏析。

①流动性：流动性是指液态金属充满铸型型腔的能力。影响流动性的主要因素是化学成分和浇铸温度。在化学成分这一因素中，碳对液态金属流动性影响最大。含碳量增加，钢的结晶温度间隔变大，流动性将逐渐变差，但是含碳量增多，液相线温度降低，因而当浇铸温度相同时，含碳量高的钢，它对应的液相线温度与钢液温度之差较大，也即过热度较大，这对钢液的流动性有利，可以说起着主导作用。因此，钢液的流动性随含碳量的增加而提高。浇铸温度越高，流动性越好。当浇铸温度一定时，其过热度越大，流动性越好。铸铁的液相线比钢低得多，所以其液体流动性总是比钢好。亚共晶铸铁随含碳量的增加，结晶温度间隔

变小,流动性也随之提高。共晶铸铁的结晶温度最低,而且是在恒温下进行凝固,故其流动性最好。过共晶铸铁随着含碳量的提高其流动性逐渐变差。

②收缩性:铸铁从浇铸温度冷至室温时,其体积和线尺寸减少的现象称为收缩性。收缩是铸造合金本身的一种物理性质。它是铸铁产生缩孔、疏松、残余应力、变形和裂纹等缺陷的基本原因。

影响碳钢收缩性的主要因素也是化学成分和浇铸温度。当浇铸温度一定时,随着含碳量的增加,钢水温度与液相线温度之差变大,液态收缩增大,同时其凝固温度范围变宽,凝固收缩也增大。对于化学成分一定的钢,则浇铸温度越高液态收缩越大。

③晶内偏析:固相线与液相线的水平距离和垂直距离越大,则晶内偏析越严重。铸铁成分越靠近共晶成分点,偏析越小;反之离共晶点越远,则偏析越严重。

## 五、铁-石墨相图

### 1. Fe-C 相图概况

图 5-37 由虚线和部分实线构筑的相图为 Fe-C 相图。相图上的点、线及其走向与 Fe-Fe<sub>3</sub>C 相图基本相同,只是某些特性点温度和含碳量略有不同。Fe-C 相图中的线条位于 Fe-Fe<sub>3</sub>C 相图的左上方,表明 Fe-C 系比 Fe-Fe<sub>3</sub>C 系更为稳定。在极为缓慢的冷却条件下铁碳合金首先通过 Fe-C 相图而进行结晶。

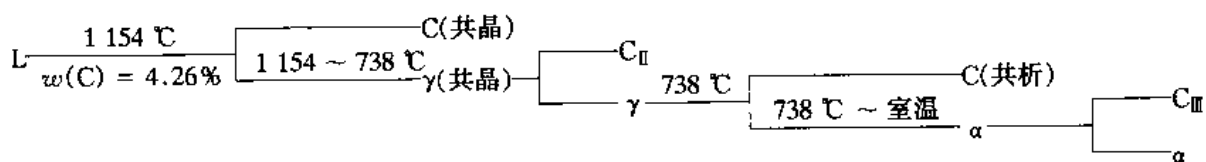
Fe-C 相图中的液相线是 ABC'D', 固相线是 AHJE'C'F'。Fe-Fe<sub>3</sub>C 相图中凡有渗碳体存在的相区,在 Fe-C 相图中都将由有石墨的相区取代。凡是析出渗碳体的点、线在 Fe-C 相图中都将析出石墨,只是位置稍有变化,即缓慢冷到 C'D' 线析出一次石墨,冷到 E'S' 线析出二次石墨,冷到 P'Q' 线析出三次石墨。合金在 1 154 °C 的 E'C'F' 共晶线上发生共晶反应,  $L_{C'} \rightleftharpoons \gamma_{E'} + C$ , 在 738 °C 的 P'S'K' 线上发生共析反应,  $\gamma_{S'} \rightleftharpoons \alpha_{P'} + C$ 。

### 2. 灰口铸铁组织的形成

按 Fe-C 相图结晶的铸铁组织中,碳是以游离的石墨形式存在。铸铁断裂时断口是暗灰色,故称其为灰口铸铁。灰口铸铁的形成过程与白口铸铁的形成过程十分相似。

(1) 共晶合金  $w(C) = 4.26\%$  的共晶合金,从高温冷却至 1 154 °C 的 E'C'F' 共晶线上将发生共晶转变,  $L_{4.26} \xrightarrow{1154\text{ }^{\circ}\text{C}} \gamma_{2.08} + C$ , 生成由奥氏体和石墨组成的共晶体。共晶体中的奥氏体称为共晶奥氏体,  $w(C) = 2.08\%$ ; 共晶体中的石墨则称为共晶石墨。石墨形态一般呈片状或条状分布。共晶转变结束后,共晶体的温度将逐渐降低,奥氏体的溶碳量沿着 E'S' 线下降,于是,处于过饱和状态的共晶奥氏体将不断析出二次石墨以维持其饱和状态。当温度降至 738 °C 的 P'S'K' 共析线时,奥氏体的含碳量变为  $w(C) = 0.68\%$ , 于是,发生共析反应,  $\gamma_{0.68} \xrightarrow{738\text{ }^{\circ}\text{C}} \alpha_{0.0206} + C$ , 形成由铁素体和石墨组成的共析体。共析体中的铁素体称为共析铁素体,  $w(C) = 0.0206\%$ ; 共析体中的石墨称为共析石墨。共析转变完成后,共析体的温度将降低,铁素体的溶碳量将沿着 P'Q' 线而减少。于是从共析铁素体中析出微量的三次石墨。降至室温时铁素体的含碳量  $w(C) < 0.0006\%$ 。二次石墨、共析石墨以及三次石墨都是依附于共晶石墨而生长的,最终得到由铁素体和片状石墨组成的铸铁组织,如图 5-54 (a) 所示。共晶合金的石墨化过程概括如下:





(2) 亚共晶合金  $w(C) < 4.26\%$  的亚共晶合金按 Fe-C 相图形成灰口铸铁的过程与亚共晶白口铸铁的结晶过程类似。合金冷至  $BC'$  线时, 从液相中要结晶出初晶奥氏体。冷至  $1154^\circ\text{C}$  的  $E'C'F'$  共晶线时初晶奥氏体的含碳量沿  $JE$  线变为  $w(C) = 2.06\%$ , 而液相的含碳量则沿  $BC'$  线变为  $w(C) = 4.26\%$ 。于是液相发生与共晶合金相同的结晶过程, 而初晶奥氏体则发生与共晶奥氏体相同的组织变化。即析出二次石墨, 冷至  $727^\circ\text{C}$  奥氏体发生共析反应析出共析石墨, 继续冷却由铁素体析出三次石墨。从初晶奥氏体中析出的这几种石墨也依附于共晶石墨而长大。所以亚共晶灰口铸铁完全按 Fe-C 相图结晶后得到的组织, 同样是铁素体和片状石墨, 只是铁素体含量比共晶灰口铸铁多一些而已。

(3) 过共晶合金  $w(C) > 4.26\%$  过共晶液态合金冷至  $C'D'$  线结晶出粗大片状一次石墨 (或称先共晶石墨), 冷至  $1154^\circ\text{C}$  的  $E'C'F'$  共晶线时, 液相成分沿  $C'D'$  线变为  $w(C) = 4.26\%$ , 随后发生与共晶合金相同的组织变化。过共晶灰口铸铁按 Fe-C 相图结晶最终得到的仍然是铁素体和石墨, 只是铁素体的数量相对要少一些, 而石墨数量多一些, 石墨片尺寸大一些。

这里需要说明的是, 铁碳合金完全按 Fe-C 相图结晶时, 石墨的形核十分困难, 为了加速石墨的形核和长大, 生产上往往要加入促进石墨形成的元素 Si, 因此灰口铸铁中都含有一定数量的 Si 元素。

普通灰口铸铁中的石墨多为粗片状, 如果在浇注前的铁水中加入少量硅铁或硅钙孕育剂进行孕育处理, 则可使石墨变为细片状, 形成孕育铸铁。如果在浇注前的铁水中加入镁或稀土镁合金等球化剂, 进行球化处理, 则可使石墨变为球状, 形成球墨铸铁, 见图 5-54 (b)。如果在浇注前铁水中加入稀土硅铁、稀土镁钛等稀土合金则可促使石墨呈蠕虫状, 形成蠕墨铸铁。尽管通过不同处理方法可以得到不同形状的石墨, 但是只要完全按 Fe-C 相图凝固, 那么都将得到以铁素体为基体的灰口铸铁。

由于外界条件不同, 从铁碳合金中结晶出石墨的情况不同, 因此在生产上往往要用铁碳双重相图来考虑和分析一些问题。铁碳合金中形成石墨的过程叫石墨化。人们将铸铁石墨化过程分为两个阶段。由液相凝固开始到共晶转变结束称为第一阶段, 包括一次石墨、共晶石

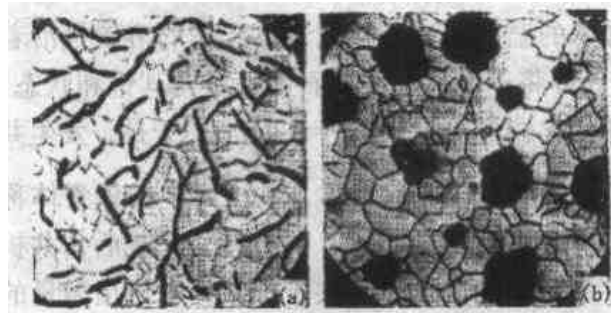


图 5-54 铁素体基体灰口铸铁

(a) 铁素体 + 片状石墨

(b) 铁素体 + 球状石墨

墨的形成以及一次渗碳体、共晶渗碳体高温分解而形成石墨的过程。这一阶段主要是由液态直接结晶出石墨, 所以也称液态石墨化过程。由共晶转变结束到共析转变终了称为第二阶段, 包括二次石墨、共析石墨的形成以及二次渗碳体和共析渗碳体分解而形成石墨的过程。这一阶段又称固态石墨化过程。如果第一阶段石墨化可以充分进行, 二次石墨也可以析出, 只是中温冷却速度较快, 共析石墨化被完全抑制, 使奥氏体按  $Fe-Fe_3C$

相图全部转变成珠光体, 那么就得到以珠光体为基体的灰口铸铁. 如果共析石墨化虽然可以进行, 但是进行不够充分, 即有一部分奥氏体要转变成珠光体, 此时就形成以铁素体和珠光体为基体的灰口铸铁. 当然, 如果这二个阶段的石墨化全被抑制, 则完全按  $\text{Fe-Fe}_3\text{C}$  相图凝固就会获得白口铸铁. 显然, 由于结晶条件不同, 灰口铸铁可以形成铁素体、珠光体和铁素体 + 珠光体等 3 种基体组织, 如图 5-55 (a) (b) (c) 所示. 如果第一阶段石墨化未充分进行, 则形成的铸铁叫麻口铁. 组织中含有石墨, 同时还有共晶渗碳体或初次渗碳体.

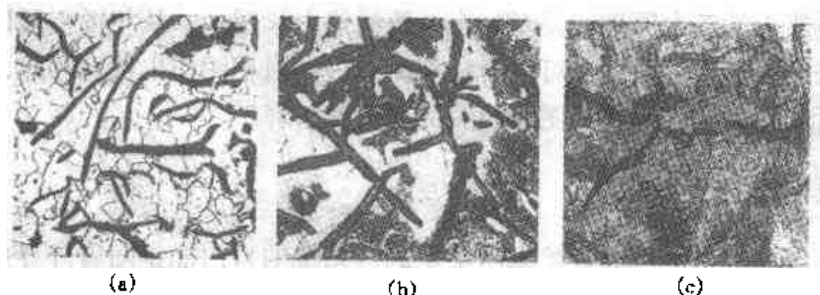


图 5-55 不同基体的灰口铸铁

(a) 铁素体基体 (b) 铁素体 + 珠光体基体 (c) 珠光体基体

### 3. 石墨与基体对铸铁机械性能的影响

从以上讨论可以看出灰口铸铁是由基体组织和石墨两部分组成的, 它们将对灰口的性能产生重要影响.

(1) 石墨对铸铁机械性能的影响 石墨是一种松软而脆弱的固态物质, 其抗拉强度不足 20 MPa, 延伸率趋近于零. 因此石墨存在于基体之中, 尤如一种裂纹或孔洞. 它一方面分割削弱基体, 严重破坏基体组织的连续性, 另一方面引起应力在该处集中, 从而构成裂纹源. 所以铸铁的抗拉强度、塑性和韧性都比钢铁低得多.

石墨的形状、大小、数量和分布不同, 其对基体的分割与破坏作用不同, 形成应力集中的程度也不同. 因此它们对铸铁机械性能的影响情况也就不同. 在基体相同的情况下, 石墨形状由片状 (普通灰铸铁) 变为细片状 (孕育灰铸铁) 和球状 (球墨铸铁) 时, 其对基体的削弱作用以及应力集中的程度将依次减弱, 表现出抗拉强度依次升高. 例如珠光体基体的灰口铸铁, 当石墨由片状 (珠光体灰口铸铁) 变成细片状 (珠光体孕育铸铁) 和球状 (珠光体球墨铸铁) 时, 其抗拉强度由  $\sigma_b = 100 \sim 200$  MPa 分别变为 200~400 MPa、600~800 MPa, 延伸率则由  $\delta = 0 \sim 3\%$  分别提高到 0.2%~0.5%、2.0%~4.0%. 而无缺口试样的冲击韧性也由  $\alpha_K = 0 \sim 3$  J/cm<sup>2</sup> 分别提高到 5~15 J/cm<sup>2</sup>、15~30 J/cm<sup>2</sup>. 可见改变石墨的形状、大小和分布是提高铸铁机械性能的一条重要途径.

(2) 基体对铸铁机械性能的影响 在铸铁中, 不仅石墨对铸铁的机械性能有影响, 其基体对铸铁的机械性能也有十分重要的作用. 一般说, 基体中铁素体的数量增多, 塑性、韧性提高; 而珠光体数量增加则塑性、韧性降低, 但是强度、硬度却相应有所增高.

对同一类铸铁, 在其他条件相同的情况下, 可以检测出不同基体对铸铁机械性能的影响. 例如, 铁素体球墨铸铁塑性、韧性高, 抗拉强度  $\sigma_b = 400 \sim 500$  MPa, 而珠光体球墨铸铁塑性、韧性不及铁素体球墨铸铁那样高, 但是其强度、硬度却大有提高, 抗拉强度可达  $\sigma_b = 600 \sim 800$  MPa, 耐磨性良好.

综合以上情况可以看出：铸铁的机械性能主要受石墨和基体所控制，所以提高铸铁的机械性能，一方面要改变石墨的形状、大小和分布，减少其有害影响，另一方面则是通过某些手段（合金化、热处理等）调整、改善基体，从而提高铸铁的机械性能。

## 第五节 相图的热力学解释

综合上述讨论可以看出，相图实际上是对材料平衡凝固及固态转变过程的一种描述。它的建立始终遵循热力学基本原理，是对一个系统的热力学图示。从相图上可以获取某些热力学数据，反过来，由热力学数据也可以合成相图，进而对相图作出检验和热力学解释。下面从热力学角度对单元系和二元系相图作相关的讨论和解释。

### 一、单元系相图的热力学

一个相的稳定与否是由其能量状态所决定的。系统的自由能是随着外界条件的不断变化而改变。

#### 1. 自由能随温度的变化

为了确定在不同温度下稳定存在的相或者说平衡共存的相，必须研究、计算系统自由能随温度的变化。由热力学可知，焓  $H$  实际是对凝聚系统热容的一种度量，而热容与比热容密切相关，因此二者必然存在一定的关系。在恒压下，比定压热容  $c_p$  和焓  $H$  的关系为

$$c_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (5-1)$$

若知道  $c_p$  随  $T$  的变化就可以得到  $H$  随  $T$  的变化。如果定义纯组元在 298 K (25 °C) 时，为最稳定状态， $H=0$ ，则  $H$  随  $T$  的变化关系即可通过对方程 (5-1) 的积分而求得

$$H = \int_{298}^T c_p dT \quad (5-2)$$

由式 (5-2) 可得到  $H-T$  的关系曲线，其斜率即为  $c_p$  如图 5-56 所示。在所有温度范围内液相的  $H$  (内能) 均比固相高，即  $H^L > H^S$ 。

热力学上的另一个函数熵  $S$ ，随温度变化的关系也可以由  $c_p$  导出，因为在经典热力学中有

$$\frac{c_p}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (5-3)$$

令  $T=0$  K,  $S=0$  对方程 (5-3) 积分可得  $S$  随  $T$  变化的关系，即

$$S = \int_0^T \frac{c_p}{T} dT \quad (5-4)$$

对于质量和成分均不发生变化的系统，当温度和压力改变时，其吉布斯自由能的变化为

$$dG = -SdT + Vdp \quad (5-5)$$

若在恒压下,  $dp=0$ , 则

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (5-6)$$

这表明随着温度  $T$  的升高, 吉布斯自由能  $G$  将以  $-S$  的速率降低。但是液相的自由能  $G^L$  比固相的自由能  $G^S$  下降的速度更快, 故二者有一个交点  $e$ , 对应的温度为  $T_m$ , 见图 5-56。当  $T < T_m$  时,  $G^L > G^S$ , 固相是稳定相; 当  $T = T_m$  时,  $G^L = G^S$ , 液、固两相处于平衡共存状态; 当  $T > T_m$  时,  $G^L < G^S$ , 则液相是稳定相。

若纯组元从 0 K 开始加热, 那么外界提供的热量将使焓  $H$  沿着图 5-56 中的  $ad$  曲线上升, 上升的速率取决于固相的  $c_p$ 。而自由能  $G$  则沿  $ae$  曲线下降, 下降的速率由固相的  $-S$  决定。在  $T_m$  温度时, 提供给系统的热量将不再使系统的温度升高, 而是用来使固相转变为液相, 即提供熔化潜热  $L_m$ , 由线段  $bc$  表示。因为此时增加的热量不引起温度升高, 所以系统的比热容可谓无穷大。当固相全部转变为液相后, 系统的  $H$  将沿  $cd$  线升高, 而  $G$  则沿  $ef$  线降低。 $T_m$  是固、液两相在该压力下平衡共存的温度, 也即相图上固、液的相变点。如果在固态下纯组元具有不同的晶体结构, 即存在同素异晶体,

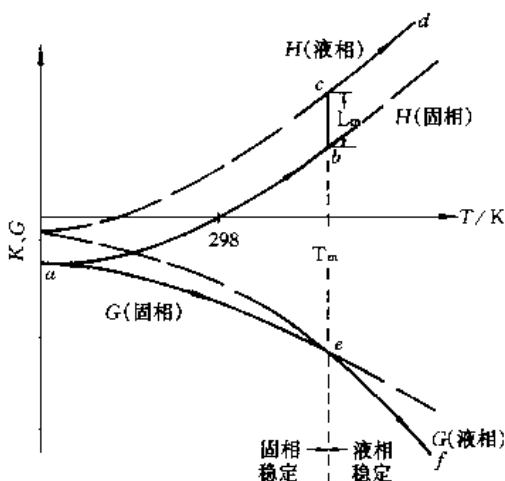


图 5-56 纯金属相图和液相的焓 ( $H$ ) 和自由能 ( $G$ ) 随温度的变化关系

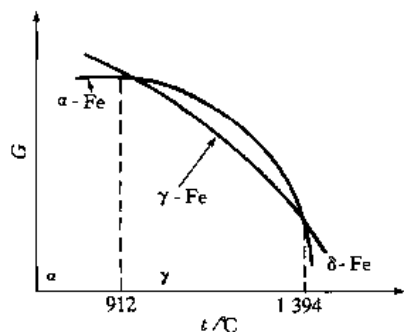


图 5-57 铁素体和奥氏体的自由能 ( $G$ ) 随温度的变化关系

那么对每种晶体结构作出其自由能曲线, 其自由能曲线的交点就是同素异晶的转变点, 对应的温度即两种晶体结构平衡共存的温度。如在常压下, 铁素体的自由能曲线和奥氏体的自由能曲线有两个交点, 对应的温度分别是 912 °C 和 1 394 °C。如图 5-57 所示。这说明在 912 °C 以下铁以  $\alpha$ -Fe 的形式存在, 在 1 394 °C 以上则以  $\delta$ -Fe 的形式存在, 而在 912 ~ 1 394 °C 以  $\gamma$ -Fe 的形式存在。在 912 °C,  $\alpha$ -Fe 和  $\gamma$ -Fe 可以平衡共存, 在 1 394 °C 则  $\gamma$ -Fe 和  $\delta$ -Fe 平衡共存。

## 2. 自由能随压力的变化

由方程 (5-5) 可知, 系统的自由能不但随温度的改变而变化, 而且也随压力的改变而变化。因此一个相的稳定程度也随压力的改变而变化。在恒温下, 相的自由能随压力的变化为

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

可见如果两个平衡相的摩尔体积不同, 那么在给定温度下, 因压力变化而引起两个相自由能的增量将有不同, 这样势必会破坏两相的平衡状态。因此在不同压力下要保持平衡, 只能改变温度。

设  $\alpha$ 、 $\beta$  为两个平衡相，其物质的量均为 1 mol，由方程 5-5 可得

$$dG^\alpha = V_m^\alpha dp - S^\alpha dT \quad dG^\beta = V_m^\beta dp - S^\beta dT \quad (5-7)$$

因为  $\alpha$  和  $\beta$  处于平衡状态， $G^\alpha = G^\beta$ ，那么， $dG^\alpha = dG^\beta$ ，有

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{平衡}} = \frac{S^\beta - S^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (5-8)$$

此式表明压力增加  $dp$  时，若要  $\alpha$  与  $\beta$  两相保持平衡，温度需要改变  $dT$ 。方程 (5-8) 还可作以下变换。由热力学方程

$$G^\alpha = H^\alpha - TS^\alpha, \quad G^\beta = H^\beta - TS^\beta$$

令

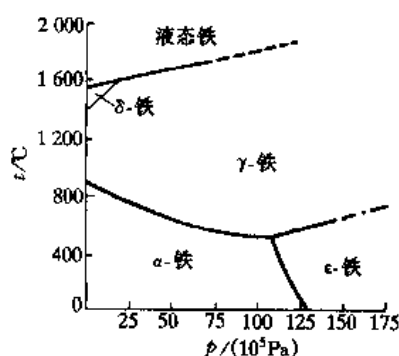
$$\Delta G = G^\beta - G^\alpha$$

则

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

因为， $\alpha$  和  $\beta$  平衡时， $\Delta G = 0$ ，所以  $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ 。于是方程 (5-8) 就变为

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{平衡}} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (5-9)$$



就纯铁而言， $\gamma$ -Fe 的摩尔体积比  $\alpha$ -Fe 小， $\Delta V = V_m^\gamma - V_m^\alpha < 0$ ，而  $\Delta H = H^\gamma - H^\alpha > 0$ ，而故  $\left(\frac{dp}{dT}\right)$  是负的，表明压力增加将降低  $\gamma$  与  $\alpha$  的平衡温度。另一方面，液相的摩尔体积比  $\delta$ -Fe 大， $\left(\frac{dp}{dT}\right)$  为正值，压力增加将提高 L 与  $\delta$  相的平衡温度。据此，增加压力可以扩大摩尔体积小的相在相图上稳定存在的区域。如图 5-58 中所示的  $\gamma$ -Fe。

## 二、二元相图热力学

图 5-58 压力对纯铁平衡相图的影响

### 1. 固溶体的吉布斯自由能

二元系统比单元系统多了一个变量，因而其吉布斯自由能除了依赖于温度和压力之外，还依赖于成分（或浓度）。因为相图一般都是在常压下绘制的，所以这里主要讨论自由能随温度和成分的变化关系。

在 A 和 B 组成的二元系统中，设 A、B 两组元的晶体结构相同，而且二者可以任何比例形成无限固溶体。则 A、B 两组元形成固溶体时自由能的变化为

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (5-10)$$

式中， $\Delta G_m$  为混合后自由能的变化， $\Delta H_m$  为混合后焓的变化值， $\Delta S_m$  为混合后的熵变值。

如果  $\Delta H_m = 0$ ，那么，混合后自由能的变化就只决定于混合后熵的变化，即

$$\Delta G_m = -T\Delta S_m \quad (5-11)$$

在统计热力学中，波尔兹曼方程把熵与无规则程度定量的联系起来，得出

$$S = k \ln \omega \quad (5-12)$$

式中： $k$  是波尔兹曼常数； $\omega$  是无规则程度的量度。固溶体的熵由热熵和组态熵组成。对于热熵， $\omega$  是固溶体的热能在原子之间的分配方式的数目，也就是固溶体中产生振动方式的总数。而组态熵  $\omega$  则是可区别的原子排列方式的数目。

假定在混合过程中没有体积变化或热变化, 那么  $\Delta S_m$  就只包含组态熵的变化. 混合前, A 原子与 B 原子在系统中分开放置, 可区别的原子排列方式的数目  $\omega = 1$ ,  $S_0 = k \ln \omega = k \ln 1 = 0$ , 故混合后有

$$\Delta S_m = S - S_0 = S = k \ln \omega_{\text{组态}} \quad (5-13)$$

设 A 与 B 混合形成无限互溶的置换固溶体. A 原子与 B 原子的所有组态的几率均等, 那么, 原子在原子位置上可区别的排列方式的数目为

$$\omega_{\text{组态}} = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \quad (5-14)$$

式中:  $N_A$  是 A 原子的数目;  $N_B$  是 B 原子的数目. 令  $x_A$  摩尔的 A 和  $x_B$  摩尔的 B 混合构成 1 mol 的均匀固溶体, 则固溶体中的原子的数目  $N_A + N_B = N$  个原子 (一个阿伏加德罗常数), 而  $N_A = Nx_A$ 、 $N_B = Nx_B$  ( $x_A$ 、 $x_B$  分别为固溶体中 A、B 原子的摩尔分数,  $x_A + x_B = 1$ ).

利用斯特林 (Stirling) 近似,  $\ln N! \approx N \cdot \ln N - N$ , 则

$$\Delta S_m = k \ln \omega_{\text{组态}} = -Nk(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (5-15)$$

式中:  $Nk = R$  为普适气体常数 (因为  $x_A$  和  $x_B$  均小于 1, 所以  $\Delta S_m > 0$ , 即混合后熵是增加的). 由方程 (5-11) 可得

$$\Delta G_m = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (5-16)$$

由此可见  $\Delta G_m$  是成分和温度的函数.

实际上,  $\Delta H_m = 0$  只是一种特殊情况, 通常在混合过程中不是吸热就是放热, 即  $\Delta H_m \neq 0$ . 假定 A 和 B 混合时体积保持不变, 而且没有晶体缺陷, 从而使混合热焓只与最近邻原子间的键能即结合能有关. 在 A、B 二元系统中存在 A—A、B—B、A—B 等 3 种类型的原子键, 其数目分别以  $N_{AA}$ 、 $N_{BB}$  和  $N_{AB}$  表示. 如果一个原子周围最近邻的原子数 (配位数) 为  $Z$  个, 那么在无序固溶体中各类原子键的数目分别为

$$N_{AA} = N_A Z x_A \frac{1}{2} = \frac{1}{2} N Z x_A^2 \quad N_{BB} = N_B Z x_B \frac{1}{2} = \frac{1}{2} N Z x_B^2 \quad N_{AB} = N Z x_A x_B \quad (5-17)$$

在 A—A 和 B—B 键中, 每个原子只能计算一次, 故记为  $\frac{1}{2}$ , 各类键对应的结合能分别为  $\epsilon_{AA}$ 、 $\epsilon_{BB}$  和  $\epsilon_{AB}$ . 则系统的热焓 (内能) 为

$$H = N_{AA} \epsilon_{AA} + N_{BB} \epsilon_{BB} + N_{AB} \epsilon_{AB} \quad (5-18)$$

将式 (5-17) 代入式 (5-18), 得

$$H = \frac{1}{2} N Z [x_A \epsilon_{AA} + x_B \epsilon_{BB} + x_A x_B (2\epsilon_{AB} - \epsilon_{AA} - \epsilon_{BB})] \quad (5-19)$$

式中: 前两项  $\frac{1}{2} N Z x_A \epsilon_{AA}$ 、 $\frac{1}{2} N Z x_B \epsilon_{BB}$  分别为组元 A、B 形成固溶体之前的热焓 (内能); 第三项则是 A、B 形成固溶体之后热焓 (内能) 的变化. 考虑到  $x_A + x_B = 1$ , 则上式变为

$$\Delta H = N Z x_A x_B \left[ \epsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}) \right] = N Z x_A x_B \epsilon \quad (5-20)$$

式中:  $\epsilon = \epsilon_{AB} - \frac{1}{2} (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})$ ,  $\epsilon$  称为混合能参量, 它表示形成一个 A—B 键热焓 (内能)

的变化. 如果  $\epsilon < 0$ , 即  $\epsilon_{AB} < \frac{1}{2}(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})$ , 表明 A 原子和 B 原子结合所需的能量比 A—A 和 B—B 结合所需的平均能量低, A—B 键相对比较稳定, 形成 A—B 键的几率大, 而且 A、B 原子一般处于均匀混合状态. 如果  $\epsilon > 0$ , 即  $\epsilon_{AB} > \frac{1}{2}(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})$ , 则情况相反, 此时 A、B 原子倾向于分别聚集, 形成偏聚状态. 如果  $\epsilon = 0$ , 即  $\epsilon_{AB} = \frac{1}{2}(\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})$ , 那么, 形成异类键和同类键的几率相同, 原子配置也是随机分布的, 这种固溶体是理想固溶体. 其 A—B 键的数目可由式 (5-17) 算出. 这里应该指出: 只要  $\epsilon$  与零值相差不大, 形成 A—B 键的几率就与  $\epsilon = 0$  时的几率相当. 其具体数值与式 (5-17) 的计算结果十分接近, 此时

$$\Delta H_m = NZx_Ax_B\epsilon = \Omega x_Ax_B \quad (5-21)$$

式中:  $\Omega = NZ\epsilon$  称为相互作用参数, 表示 A、B 原子之间的作用大小. 将式 (5-15)、式 (5-21) 代入式 (5-10) 可得

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m = \Omega x_Ax_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (5-22)$$

设  $G^0 = x_A\mu_A^0 + x_B\mu_B^0$  为 A、B 原子混合前的自由能之和,  $\mu_A^0$ 、 $\mu_B^0$  分别是 A、B 原子的摩尔自由能. 由  $\Delta G_m = G - G^0$ , 可知固溶体的自由能为

$$\begin{aligned} G &= G^0 + \Delta G_m = G^0 + \Delta H_m - T\Delta S_m \\ &= x_A\mu_A^0 + x_B\mu_B^0 + \Omega x_Ax_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \end{aligned} \quad (5-23)$$

据此, 只要确定  $\Omega$  值便可计算出  $G$ . 若为理想溶体  $\epsilon = 0$ 、 $\Omega = 0$ , 即  $\Delta H_m = 0$ , 则

$$G = x_A\mu_A^0 + x_B\mu_B^0 + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (5-24)$$

## 2. 固溶体自由能—成分曲线

由式 (5-23) 可知, 固溶体的自由能  $G$  是  $G^0$ 、 $\Delta H_m$  和  $-T\Delta S_m$  三项综合的结果, 是一个成分和温度的函数  $G(x, T)$ . 在恒温下  $G^0$ 、 $\Delta H_m$  和  $-T\Delta S_m$  都是成分  $x$  的函数. 固溶体的自由能—成分曲线将因  $\Omega$  的不同而有所变化, 如图 5-59 所示.

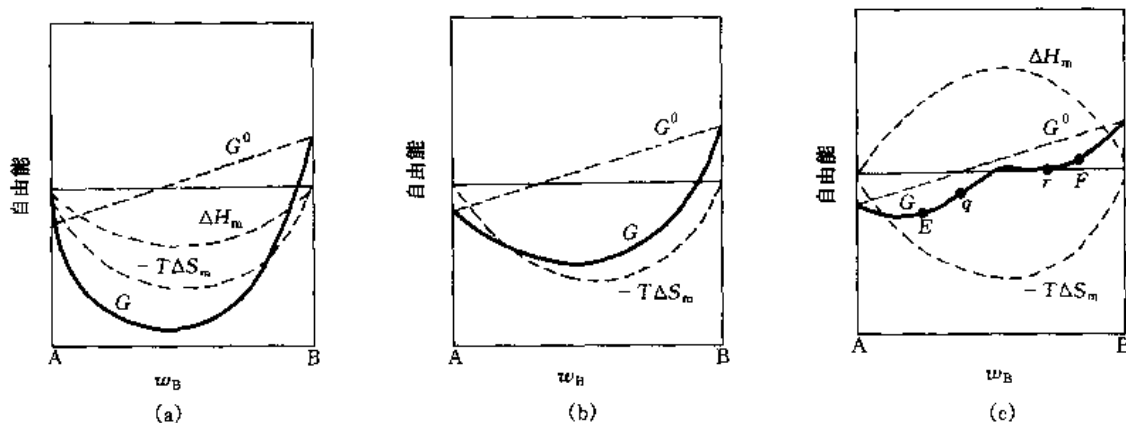


图 5-59 固溶体的自由能—成分曲线示意图

(a)  $\Omega < 0$  (b)  $\Omega = 0$  (c)  $\Omega > 0$

(1)  $\Omega < 0$  在全部成分范围内, 曲率  $\frac{d^2G}{dx^2}$  均为正值, 因而曲线具有简单的 U 形, 只有一个极小值.

(2)  $\Omega = 0$  自由能—成分曲线也呈现U形.

(3)  $\Omega > 0$  同类原子趋向于偏聚, 系统自由能—成分曲线有两个最小值点  $E$ 、 $F$  和一个最大值点. 拐点  $q$ 、 $r$  处,  $\frac{d^2G}{dx^2} = 0$ ,  $q$ 、 $r$  之间,  $\frac{d^2G}{dx^2} < 0$  曲线呈 $\cap$ 形,  $q$ 、 $r$  之外, 曲线呈U形.

应用式(5-23)分别对不同温度进行计算, 即可绘制出不同温度下的固溶体的自由能—成分曲线.

### 3. 混合相的自由能

在混合相中, 位于相界面上的原子数目相对于相内要少, 如果忽略界面的影响, 那么由混合相构成的系统自由能就等于各相自由能的总和.

设  $A$ 、 $B$  两组元形成  $\alpha$  和  $\beta$  两相混合物 ( $\alpha + \beta$ ). 两相的摩尔数目分别为  $n_1$  和  $n_2$ , 摩尔自由能分别为  $g_1$  和  $g_2$ .  $\alpha$  和  $\beta$  两相中含  $B$  组元的量 (浓度) 分别为  $x_1$  和  $x_2$ , 那么混合相 ( $\alpha + \beta$ ) 的浓度和摩尔自由能则可表示为

$$x = \frac{n_1 x_1 + n_2 x_2}{n_1 + n_2}, \quad g = \frac{n_1 g_1 + n_2 g_2}{n_1 + n_2} \quad (5-25)$$

故 
$$\frac{g - g_1}{x - x_1} = \frac{g_2 - g}{x_2 - x} \quad (5-26)$$

根据式 (5-26), 将摩尔自由能对应于成分作图, 如图 5-60 所示. 混合相 ( $\alpha + \beta$ ) 的对应点为  $b(g, x)$ ,  $\alpha$  相的对应点  $a(g_1, x_1)$ ,  $\beta$  相的对应点  $c(g_2, x_2)$ . 因为  $ab$  线倾角的正切  $\frac{g - g_1}{x - x_1}$  与  $bc$  线倾角的正切  $\frac{g_2 - g}{x_2 - x}$  相等, 所以  $b$  点在  $a$ 、 $c$  两点连线上. 这就是说, 在某一温度下混合相的自由能与两个组成相的自由能同在同一条直线上.

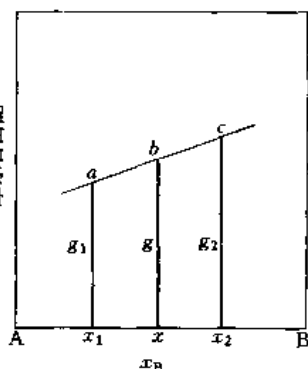


图 5-60 混合相自由能图示法

### 4. 系统中的相平衡

在一定温度下, 系统中存在平衡相的情况是由这些相的自由能—成分曲线决定的. 现以溶液与固溶体两相的平衡为例进行分析. 图 5-61 是液-固两相在某一温度下的自由能—成分曲线. 若系统在某一温度下处于平衡状态, 那么平衡相的自由能应该具有最小值. 这一结论可由两相自由能—成分曲线的公切线来说明.

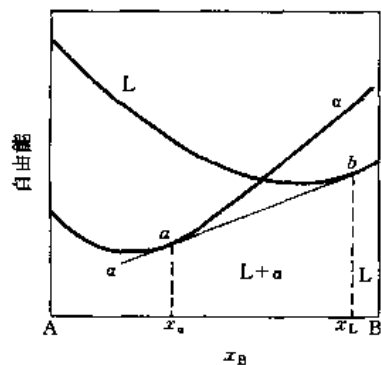


图 5-61 两相平衡的自由能曲线

图中液相与固相的两个自由能—成分曲线的公切线的切点是  $a$  和  $b$ .  $a$  点对应于固溶体成分  $x_\alpha$ ,  $b$  点对应于溶液成分  $x_L$ . 当系统的浓度  $\leq x_\alpha$  时,  $\alpha$  固溶体的自由能最小. 故  $\alpha$  相为稳定存在的相; 当浓度  $\geq x_L$  时, 溶液的自由能最小, 溶液为稳定相; 在  $x_\alpha$  到  $x_L$  之间的浓度范围内, 则是以浓度  $x_\alpha$  的固溶体和浓度为  $x_L$  的溶液组成的混合相的自由能为最小. 因为由这两相组成的混合相的自由能位于  $ab$  直线上, 它不仅低于固溶体或溶液的自由能, 而且也低于其他浓度的固、液混合相的自由能. 所以成分为  $x_\alpha$  的固溶体和  $x_L$  的溶液组成的混合相最稳定. 系统浓度在  $x_\alpha$  到  $x_L$  范围



作变动时, 两平衡相浓度  $x_\alpha$ 、 $x_\beta$  维持不变, 只是相对量作相应的改变. 其数量可由杠杆定律求得.

固溶体  $\alpha$  和  $\beta$  之间的平衡与以上情况相同, 根据公切线法则, 由其自由能—成分曲线作公切线来确定平衡相的成分如图5-62(a)所示. 在一定温度  $T_c$  时, 二元系统出现 L、 $\alpha$ 、 $\beta$  等三相平衡的情况. 此时, 三者的自由能—成分曲线也有一条公切线, 其切点所对应的浓度分别就是 L、 $\alpha$ 、 $\beta$  3个平衡相的成分. 如图5-62(b)所示.

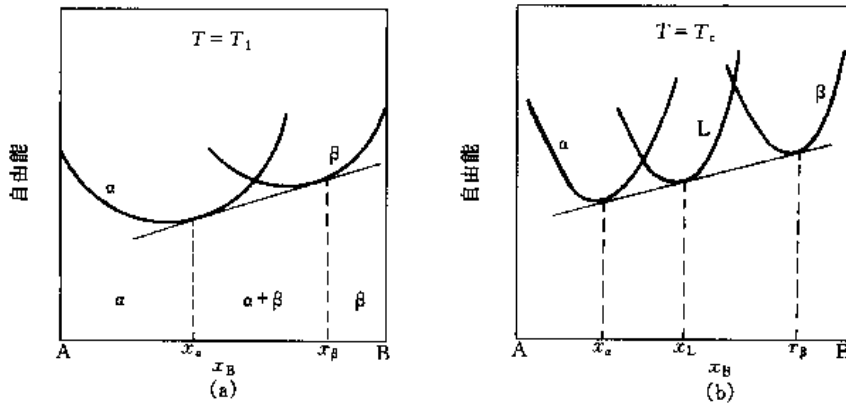


图 5-62 公切线法则的图示

(a) 两相平衡 (b) 三相平衡

如果二元系统存在中间相, 各相在某一温度下的自由能曲线如图 5-63 所示. 图5-63(a)说明系统中除了含有固溶体  $\alpha$  和  $\delta$  外, 还有中间相  $\beta$  和  $\gamma$ . 对这些相的自由能曲线分别引公切线 PQ、RS 和 MN, 按成分将系统分为  $\alpha$ 、 $\alpha + \beta$ 、 $\beta$ 、 $\beta + \gamma$ 、 $\gamma$ 、 $\gamma + \delta$ 、 $\delta$  几个区域, 表明在该温度, 随着成分的改变, 其平衡相也有相应的变化. 图5-63 (b) 说明系统中存在中间相  $\gamma$ , 其自由能曲线很尖锐, 作公切线后可以看出, 其单独存在的成分范围很小, 接近某一特定成分  $A_xB_y$ , 与化合物相似.

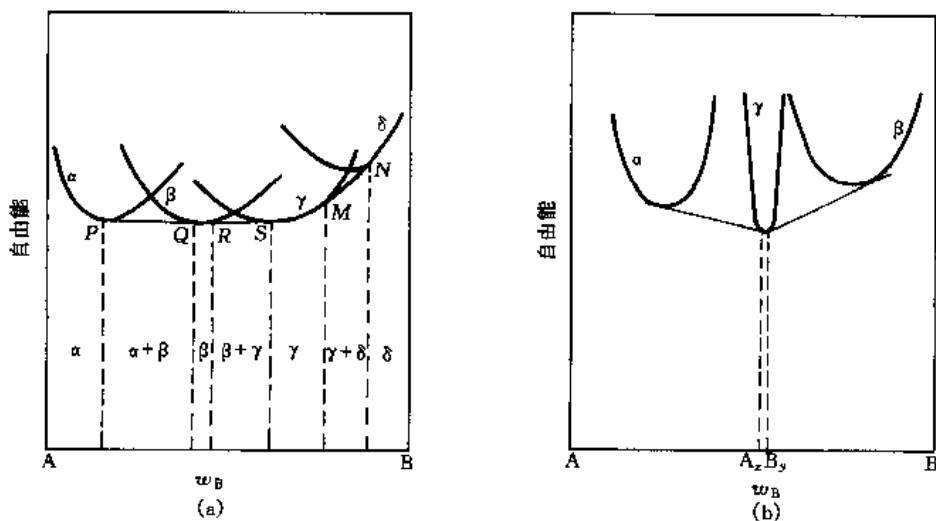


图 5-63 有中间相存在的自由能曲线

(a) 中间相有一定浓度范围 (b) 中间相有固定的成分

### 三、由自由能—成分曲线合成相图

利用热力学原理由自由能—成分曲线合成相图，首先要根据相关公式求出各相在不同温度和成分时的自由能，作出相应的自由能—成分曲线。其次应用公切线法则引自由能—成分曲线的公切线，找出平衡相存在的温度和成分的范围。然后将其综合绘制到温度—成分坐标图上，并将相同意义的点连接起来，相图的合成即告完成。

#### 1. 无限互溶的匀晶相图的合成

在 A、B 两组元形成的二元系统中，若液、固两相都是理想溶体， $\Omega(L)=0$ 、 $\Omega(S)=0$ ，利用相关公式求得液、固两相在 800、1 000、1 100 和 1 200 K 时的自由能并作出自由能—成分曲线，见图 5-64。A、B 的熔点分别是  $T_A=900$  K， $T_B=1\,300$  K。据此讨论匀晶相图的绘制。

由 A、B 二组元的熔点  $T_A=900$  K、 $T_B=1\,300$  K，可以推断在 900 K 以下任何  $\alpha$  相的自由能都比 L 相的低，而在 1 300 K 以上则相反，液相的自由能低。所以在 900 K 以下  $\alpha$  相是稳定相，在 1 300 K 以上 L 相是稳定相。由图 5-64 (a) 可见，在 900~1 300 K 之间的温度范围内，两相的自由能—成分曲线相交。应用公切线法则，对 1 000、1 100 和 1 200 K 的自由能—成分曲线分别引公切线  $ab$ 、 $cd$  和  $ef$ ，得到切点  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ 、 $e$ 、 $f$  及其对应的成分。将各温度下存在的平衡相及其成分绘制在温度—成分的坐标中即得匀晶相图 5-64 (b)。其中  $T_AaceT_B$  为液相线， $T_AbdfT_B$  为固相线。

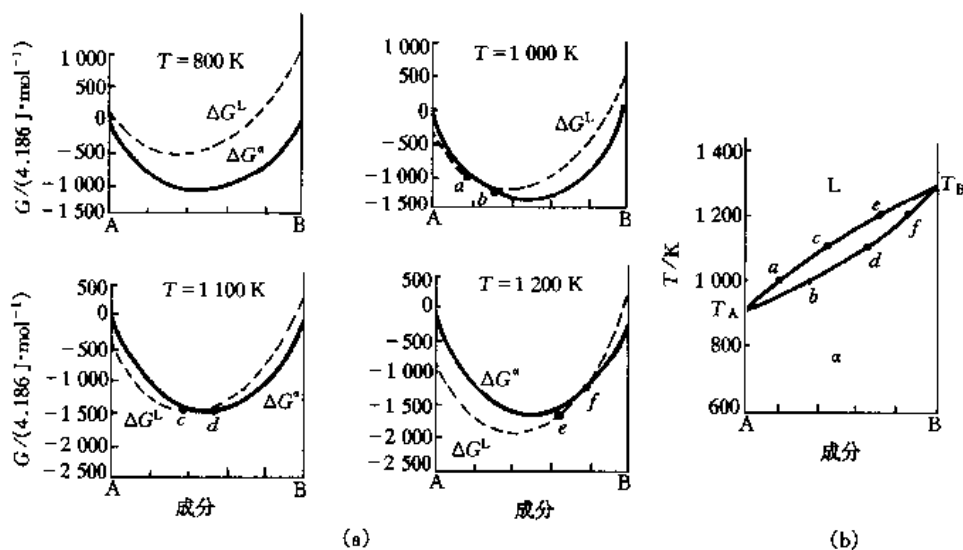


图 5-64 匀晶相图的合成

(a) 各温度下的自由能—成分曲线 (b) 匀晶相图绘制

#### 2. 有溶解度间隙的相图的合成

若  $\Omega(L)=0$ ，即液相为理想溶体，而  $\Omega(S)=8.37 \times 10^3$  J/mol，即固溶体呈偏聚态。A、B 两组元的熔点  $T_A=900$  K、 $T_B=1\,300$  K 计算并求得 300、400、810 和 1 000 K 等温度下的自由能—成分曲线，如图 5-65(a) 所示。以下讨论该相图的合成。

由图 5-65(a) 可见，系统在 800~1 300 K 时，液、固两相的自由能—成分曲线相交。对

1 000 K 时的自由能—成分曲线引公切线, 便得到切点  $f$ 、 $g$  及其对应的液、固平衡相的成分。在 810 K 时, 两相自由能—成分曲线彼此相切, 只有一个交点  $e$ 。这是在液、固相线上出现以  $e$  为极小值点的特殊情况。

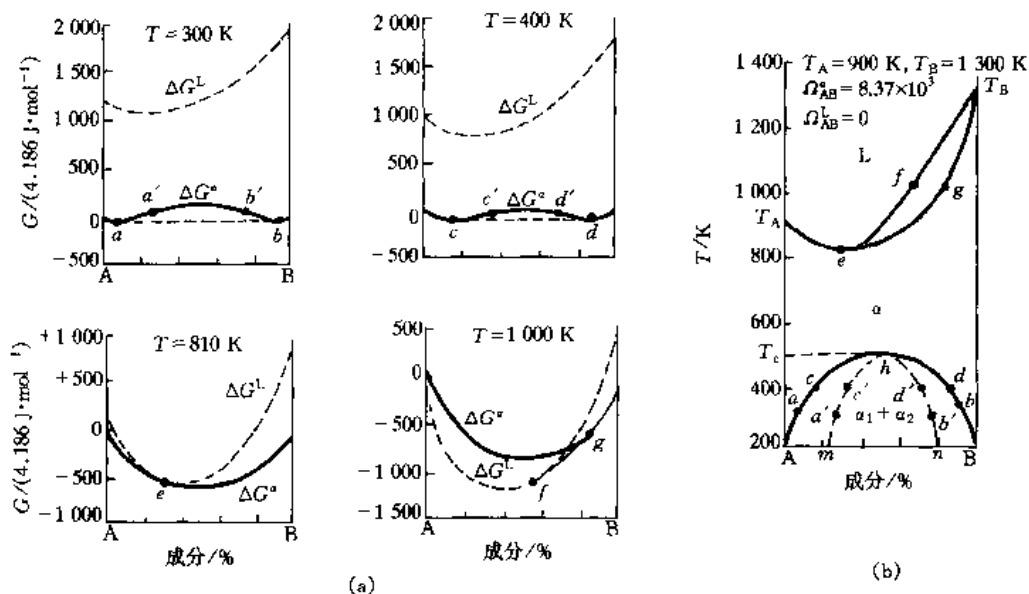


图 5-65 有固溶度间隙的相图的合成

(a) 各温度下的自由能—成分曲线 (b) 有固溶度间隙相图绘制

在 500 K 以下, 该二元系的固溶体自由能—成分曲线出现两个最小值点, 在 300 K 时是  $a$ 、 $b$  点, 400 K 时是  $c$ 、 $d$  点。  $ab$  及  $cd$  为最小值点的公切线。把各温度下的最小值点连接起来就构成了相图上称为固溶度间隙曲线  $achdb$ , 在此曲线以下为  $\alpha_1 + \alpha_2$  两相。合成相图见图 5-65(b)。

设固溶体自由能—成分曲线出现两个最小值时的临界温度为  $T_c$ , 在  $T_c$  时, 有  $x_B = x_B^c$ ,  $x_B^c$  是两个最小值重合时的成分。在  $x_B = x_B^c$  处  $\frac{\partial \Delta G}{\partial x_B}$  和  $\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial x_B^2}$  等于零。即

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial x_B} = \Omega(1 - 2x_B^c) + RT_c \ln \left( \frac{x_B^c}{1 - x_B^c} \right) = 0$$

$$\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial x_B^2} = -2\Omega + \frac{RT_c}{x_B^c(1 - x_B^c)} = 0$$

由以上两式可解得

$$T_c = \frac{2x_B^c(1 - x_B^c)}{R} \Omega$$

可见, 当  $x = 0.5$  时,  $T_c$  可以取得最大值,  $T_c = \frac{\Omega}{2R}$ 。

图 5-65(b) 中,  $hc'a'm$  和  $hd'b'n$  两条虚线为不同温度下固溶体自由能曲线的各拐点 ( $\frac{d^2 G}{dx^2} = 0$ ) 的连线, 称拐点线。在拐点线以内固溶体自发分解成结构相同而成分不同的  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$  两相。即一部分为溶质原子富集区, 另一部分为溶质原子贫化区。发生这种现象的原因

可由分解时自由能的变化  $\Delta G$  来解释。

设  $\alpha$  固溶体的成分为  $x$ ，分解后的  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$  两相的成分为  $x + \Delta x$ ， $x - \Delta x$ 。则有

$$\begin{aligned}\Delta G &= G_{\alpha_1 + \alpha_2} - G_{\alpha} \\ &= \frac{1}{2} [G(x + \Delta x) + G(x - \Delta x)] - G(x) \\ &\approx \frac{1}{2} \left[ G(x) + \frac{dG}{dx}(\Delta x) + \frac{d^2G}{dx^2} \frac{(\Delta x)^2}{2} + G(x) + \frac{dG}{dx}(-\Delta x) + \frac{d^2G}{dx^2} \frac{(-\Delta x)^2}{2} \right] - G(x) \\ &= \frac{1}{2} \frac{d^2G}{dx^2} (\Delta x)^2\end{aligned}$$

可见，在拐点线以外， $\frac{d^2G}{dx^2} > 0$ ， $\Delta G$  为正值，任何小的浓度起伏都将引起系统自由能增大，故难以发生分解。位于虚线与实线（固溶度间隙曲线）之间的固溶体处于亚稳定状态，当温度由  $T_c$  降低时，从过饱和的  $\alpha$  固溶体中将析出第二相。在拐点线以内， $\frac{d^2G}{dx^2} < 0$ ， $\Delta G$  为负值。所以，凡是在虚线范围之内的固溶体任何小的浓度起伏都会使系统自由能降低，从而使  $\alpha$  相分解成  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$  两相。

### 3. 共晶相图的合成

已知 A、B 两组元的熔点  $T_A = 900 \text{ K}$ ， $T_B = 1300 \text{ K}$ ， $\Omega(L) = 0$ ， $\Omega(S) = 16.74 \times 10^3 \text{ J/mol}$ ，经计算整理后得出 500、600、800 和 1000 K 等温度下的自由能—成分曲线如图 5-66 (a) 所示。下面是该相图的合成过程。

因为  $\Omega(S) = 16.74 \times 10^3 \text{ J/mol}$ ，若要 A、B 原子结合，需要的能量较大，所以，固溶体中的同类原子将以聚集状态存在，而且固溶体间隙已扩展到高温范围，液-固两相的平衡和  $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$  两相的平衡互有重合，见图 5-66 (a)。

对各温度下的自由能—成分曲线引公切线，尤为特殊的是在 650 K 时的自由能—成分曲

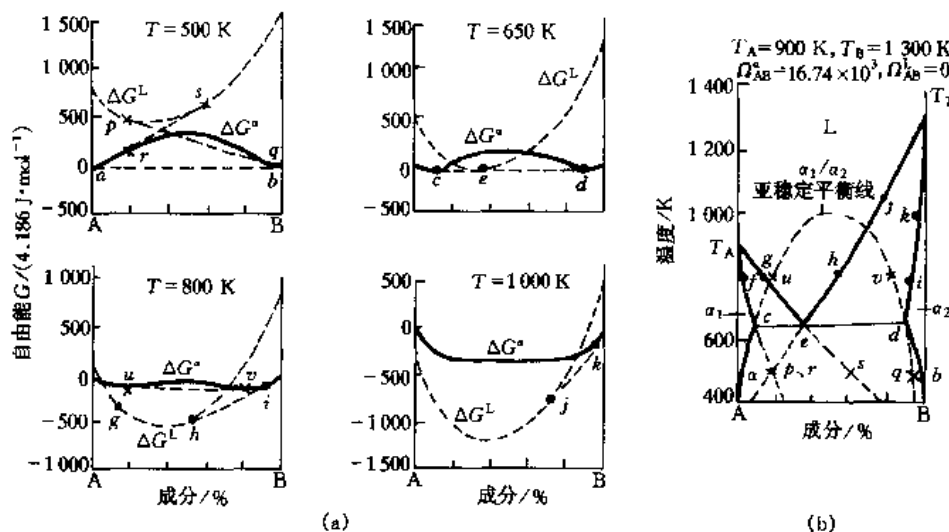


图 5-66 共晶相图的合成

(a) 各温度下的自由能—成分曲线 (b) 共晶相图的绘制

线上可以作出液相、 $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$  三相统一的公切线  $ced$ ，这就意味着在此温度三相处于平衡共存状态。这一温度就是共晶温度  $T_e$ 。

图 5-66(a) 中  $pq$ 、 $rs$ 、 $uv$  分别是 500、800 K 时自由能—成分曲线上引出的公切线。但是各切点并不是最小值，说明各相处于准（亚）平衡状态。这种平衡关系只在研究相的变化时才给以考虑。一般不载入相图之中。（只有在某些情况下，如 Fe-C 系相图就把平衡与准平衡关系都记入相图，这就是铁—碳双重相图）。该相图的合成过程如图 5-66 (b) 所示。

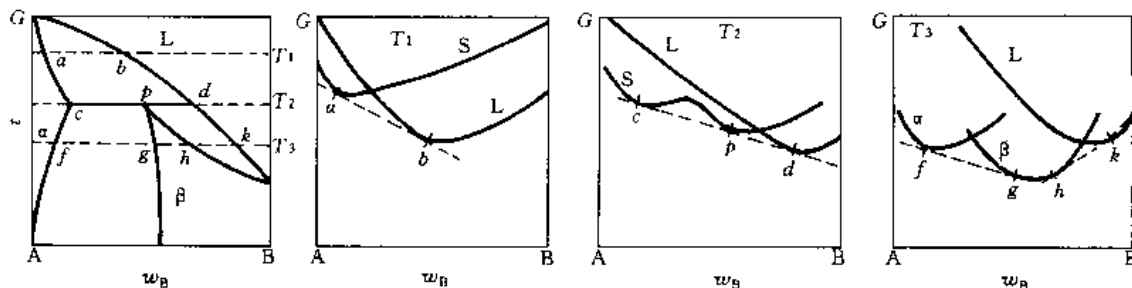


图 5-67 包晶相图的合成

用类似的方法，同样还可作出其他各种类型的相图。图 5-67 就是包晶相图的合成。应该指出，以上介绍只是一些基本的方法，其他利用热力学数据计算和绘制相图的方法很多，这里不作详述。

## 第六节 三元系相图

工业上使用的材料大多数都是由两种以上组元构成的，如合金钢、铸造合金、陶瓷、玻璃、耐火材料、ABS 塑料等等。即使是二元系统，因为含有一些杂质元素也可能形成局部的杂质元素富集区，这些区域也应视为一个多元系统。在多元系统中，各组元之间的交互作用并非是加合性的。例如，在二元系统中加入第三组元之后，不仅可以改变原有组元之间的溶解度，而且某些情况下还可以发生新的转变，形成新的组成相。因此要全面地了解和掌握材料的组织、性能以及相应的加工与处理工艺，除了使用二元相图之外，还需要应用三元甚至多元相图。

三元相图是多元相图中应用最多的相图，也是多元相图中最简单、相对容易测定的一种相图。但是与二元相图相比，三元相图的测定与分析要复杂得多，使用起来也不像二元相图那样方便和直观。在使用三元相图时，更多的是使用三元相图中某些有用的截面图和投影图，为此我们以合金为例介绍三元相图的表达方式和几种基本的三元相图，分析等温截面、变温截面和各相区在成分三角形上的投影图。

### 一、三元相图的表示方法

三元合金的成分变量有两个，当两个组元的含量确定之后，第三个组元的含量才能随之确定下来。因此，在相图上需要用两个坐标轴来表示成分的变化。两个表示成分的坐标轴构成一个平面，那么表示温度的坐标轴就必须垂直于该平面。这样就形成一个三维的立体图形。三元相图中分隔每一个相区的是一系列空间曲面而不再是平面曲线。

## 1. 成分三角形

三元相图中代表合金成分的点都位于由两个成分坐标轴所决定的三角形平面内。这种三角形称为成分三角形或称浓度三角形，它是一个三元合金系所有成分点的集合。决定成分变化的两个成分坐标轴的夹角没有任何限定，所以，成分三角形原则上说可以是不规则的任意三角形。但是为了使用上的简便直观，常用的成分三角形多为等边三角形、直角三角形和等腰三角形，其中以等边成分三角形的应用最为普遍。因为等边三角形有一种几何特性，即过等边三角形内任意一点顺次作三边的三条平行线段之和等于等边三角形的边长。如在图 5-68 的等边三角形 ABC 内任取一点 O，分别作  $Oa \parallel AB$ 、 $Ob \parallel BC$ 、 $Oc \parallel CA$ ；则  $Oa + Ob + Oc = AB = BC = CA$ 。

如果以等边三角形的边长作为一个三元合金的总量，定为 100%，那么，3 个线段之和等于边长，正好也是 100%。故可用  $Oa$ 、 $Ob$ 、 $Oc$  依次表示三元合金 O 中 3 个组元 A、B、C 的含量。由图可知  $Oa = Cb$ 、 $Ob = Ac$ 、 $Oc = Ba$ 。若将其作成刻度，便可以顺次从三角形 3 个边上直接读取 3 个组元的含量  $w_A$ 、 $w_B$ 、 $w_C$ 。这里应注意刻度和读数顺序的一致性，如果刻度是顺时针方向则读数也按顺时针方向。反之则按逆时针方向。在图 5-68 的等边三角形 ABC 中：

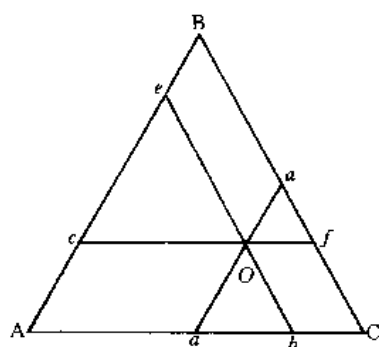


图 5-68 等边三角形的几何特性

- (1) 3 个顶点 A、B、C 分别表示 3 个纯组元；
- (2) 3 个边 AB、BC、CA 分别表示 3 个二元系 A-B、B-C 和 C-A 的成分；
- (3) 三角形内的任意一点代表一定成分的三元合金。

如果已知合金中 3 个组元的含量，求该合金在成分三角形内的位置，则可从 3 个边上找到代表各组元成分的对应点，分别作其对边的平行线，各平行线的交点即为给定合金的成分点。

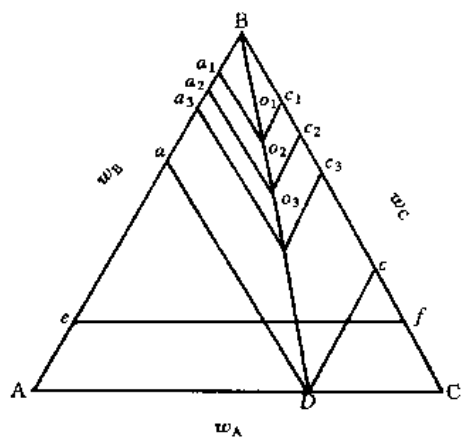


图 5-69 成分三角形中的特殊直线

## 2. 成分三角形中具有特定意义的直线

在成分三角形中具有特定意义的直线有以下两种：

(1) 平行于三角形某一条边的直线 凡是成分位于该直线上的合金，它们所含的这条边对应顶点所代表的组元的含量为一定值。如图 5-69， $ef \parallel AC$ ，则成分位于  $ef$  线上的所有给定合金，B 组元的含量都是  $w_B = Ae\%$ 。

(2) 过三角形顶点的直线 凡是成分位于该直线上的合金，它们所含的由另外两个顶点所代表的两组元的成分之比为一常数，如图 5-69 中位于  $BD$  线上的

的合金  $o_1$ 、 $o_2$ 、 $o_3$ 、 $D$  等，A、C 两组元的含量之比则为

$$\frac{w_A}{w_C} = \frac{Ba_1}{Bc_1} = \frac{Ba_2}{Bc_2} = \frac{Ba}{Bc} = \frac{DC}{AD}$$

## 二、三元系平衡相的定量法则

### 1. 直线法则和杠杆定律

根据相律，三元系统在一定温度下出现两相平衡时，其自由度  $f = 3 - 2 = 1$ ，说明两相中只能有一个相的成分可以作为独立的变量，而另一个相的成分必须随之改变。这种对应关系可用直线法则或共线法则来描述。即三元合金两相平衡时，合金的成分点和两个平衡相的成分点必然位于同一直线上。直线法则的证明如下（见图 5-70）。

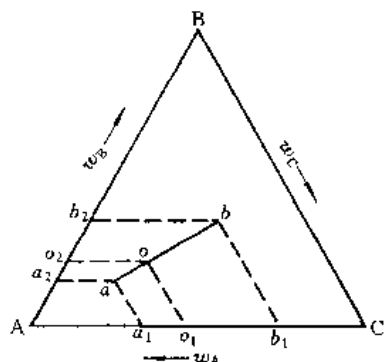


图 5-70 三元系中的直线法则 同理

故

设：在某一温度下的三元合金  $o$  处于  $\alpha + \beta$  两相平衡状态， $o$ 、 $\alpha$  和  $\beta$  的质量分别为  $w_o$ 、 $w_\alpha$  和  $w_\beta$ 。根据成分的表示方法及其相应的关系则有

$$w_\alpha Ca_1 + w_\beta Cb_1 = w_o Co_1$$

$$w_\alpha Ca_1 + w_\beta Cb_1 = (w_\alpha + w_\beta) Co_1$$

$$w_\alpha (Ca_1 - Co_1) = w_\beta (Co_1 - Cb_1)$$

$$\frac{w_\alpha}{w_\beta} = \frac{Co_1 - Cb_1}{Ca_1 - Co_1} = \frac{o_1 b_1}{a_1 o_1} = \frac{ob}{oa}$$

$$\frac{w_\alpha}{w_\beta} = \frac{o_2 b_2}{a_2 o_2} = \frac{ob}{oa}$$

$$\frac{o_1 b_1}{a_1 o_1} = \frac{o_2 b_2}{a_2 o_2} = \frac{ob}{oa}$$

因为在平衡状态下， $\frac{w_\alpha}{w_\beta}$  是一个恒定值，所以上式说明  $a$ 、 $o$ 、 $b$  三点必然在一条直线上。 $\frac{w_\alpha}{w_\beta} = \frac{ob}{oa}$  就是三元系中的杠杆定律。

由直线法则还可得出以下推论：

(1) 当给定合金在一定温度下处于两相平衡时，若其中一相的成分给定，另一相的成分点必在两已知成分点连线的延长线上。

(2) 若两平衡相的成分点已知，合金的成分点必然位于两个已知成分点的连线上。

直线法则和杠杆定律在理解和使用三元相图时都十分有用，应该认真掌握。

### 2. 重心法则

根据相律，三元系统处于三相平衡时， $f = 3 - 3 + 1 = 1$ ，说明 3 个平衡相的成分是随温度改变而变化的。若温度恒定，则  $f = 0$ ，3 个平衡相的成分为一确定值。三相平衡时，每两相之间也是平衡的，所以存在三个两相平衡。两相平衡时的连接线是一条直线，故 3 条连接线组成一个连接三角形。系统的成分点位于由 3 个平衡相成分点所连成的三角形内。

在图 5-71 中，设一个三元合金  $o$  分解为  $\alpha$ 、 $\beta$  和  $\gamma$  3 个平衡相， $D$ 、 $E$ 、 $F$  分别是  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  的成分点。若把  $\alpha$  和  $\beta$  混合成一个整体，根据直线法则的第二条推论可知，该混合体的成分点应在  $DE$  线上。此时可将三元合金视为处于混合体和  $\gamma$  相两“相”平衡状态。再由直线法则的第

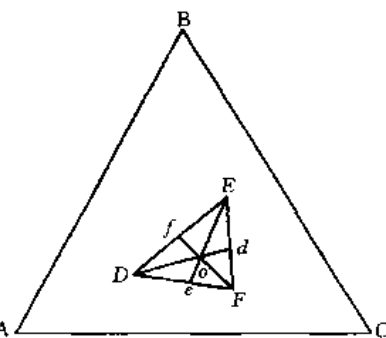


图 5-71 三元系中的重心法则

一条推论可知,这个混合体的成分点还应在  $Fo$  的延长线上.由此可以确定,  $Fo$  延长线与  $DE$  线的交点  $f$  就是  $\alpha+\beta$  混合体的成分点,也是它的重心.由杠杆定律可得  $\gamma$  相的质量分数为

$$w_{\gamma} = \frac{of}{Ff} \times 100\%$$

同理:

$$w_{\alpha} = \frac{od}{Dd} \times 100\%$$

$$w_{\beta} = \frac{oe}{Ee} \times 100\%$$

因为  $o$  点正好位于  $\triangle DEF$  的质量重心,所以称上面三个式子表达的规律为三元系的重心法则或重心定律.

### 三、三元匀晶相图

三个组元在液态和固态都无限互溶的相图称为三元匀晶相图.

#### 1. 相图概况

图 5-72 是一个三元匀晶相图的立体模型.图中  $\triangle ABC$  是成分三角形,三根垂线是温度轴,  $t_A$ 、 $t_B$ 、 $t_C$  分别是 3 个组元 A、B、C 的熔点.三棱柱体的 3 个侧面是组元之间形成的二元匀晶相图.它们的液相线和固相线分别构成了三元相图的两个空间曲面:上面向上凸的曲面是液相面,下面向下凹的曲面是固相面.三元匀晶相图中有 3 个相区:液相面以上的空间为液相区,记为  $L$ .固相面以下的空间为固相区记为  $\alpha$ .液相面和固相面之间的空间为液、固共存区,记为  $L+\alpha$ .

#### 2. 三元面溶体合金的结晶过程

应用三元匀晶相图分析系统的结晶过程时,要从三维空间考虑一些问题.现以图 5-73 中成分为  $O$  的三元合金为例讨论其结晶过程.

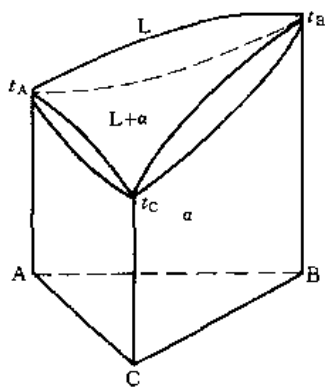


图 5-72 三元匀晶相图

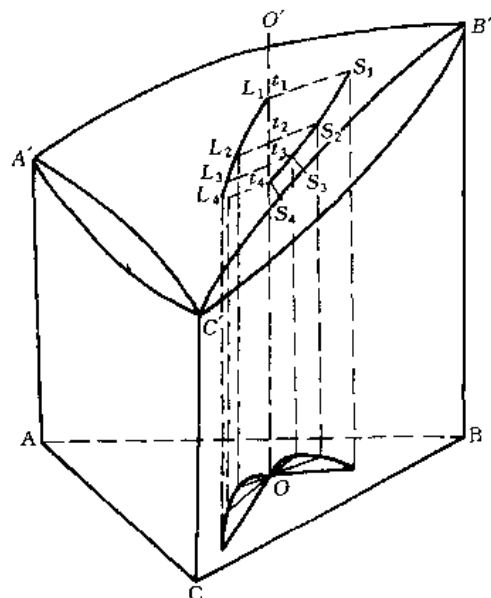


图 6-73 三元固液体在结晶过程中液、固成分的变化

液态合金缓慢冷却到与液相面相交的  $t_1$  温度时,开始发生凝固,结晶出成分为  $S_1$  的  $\alpha$  固溶体.此时液相的成分  $L_1$  基本就是合金的成分.随着温度的降低,固相  $\alpha$  的数量不断增加,其成分沿着固相面变化,而与之相平衡的液相  $L$  数量则不断减少,成分则沿着液相面



变化。当冷至与固相面相交的  $t_4$  温度时,凝固结束。此时固相  $\alpha$  的成分等于合金的成分。合金在凝固过程中,固相的成分和液相的成分分别沿着两个空间曲面变化,形成  $S_1S_2S_3S_4$  和  $L_1L_2L_3L_4$  两条空间曲线。若将其投影到成分三角形中则呈蝴蝶状。也就是说,三元系统在凝固过程中其固相成分和液相成分的变化在成分三角形中的轨迹是呈蝴蝶状的。

三元相图的立体图形看起来比较直观,但要具体确定系统的开始凝固温度和凝固终了温度以及平衡相的相对含量就比较困难了。所以立体图形使用起来并不方便。实际使用的都是三元相图中的某些等温截面图(水平截面)、变温截面图(垂直截面)和投影图。

### 3. 等温截面(水平截面)

等温截面又称水平截面,它表示三元系统在某一温度下的状态。等温截面相当于在某一温度下用一水平面与三元相图立体模型相截所得的图形,如图5-74(a)所示。图(b)是ABC三元系统在  $t_1$  温度时的等温截面。图中  $L_1L_2$  和  $S_1S_2$  分别是该截面与三元立体相图中的液相面和固相面的交线。 $L_1L_2$  和  $S_1S_2$  是一对共轭曲线,也称液相等温线和固相等温线。等温截面被共轭曲线分为3个不同的相区,  $ABL_1L_2$  为液相区L,  $CS_1S_2$  为固  $\alpha$  相区,  $L_1L_2S_2S_1$  为L +  $\alpha$  液、固两相区。

在等温截面的两相区内,根据相律,三元系统的自由度  $f = 3 - 2 = 1$ ,表明在恒温下,两相平衡时,两个相的所有成分中只有一个成分可以独立改变,而其他成分必须随之而变。这也就是说,一个平衡相的成分与另一个平衡相的成分存在着必然的对应关系,这种对应关系是由直线法则决定的,即由两平衡相的成分点连接线确定的。该连接线称共轭连线,如图5-74(b)中的  $ef$  连接线表示在  $t_1$  温度下,成分为  $e$  的固相只能与成分为  $f$  的液相平衡共存。又如连接线  $mn$  通过合金O的成分点,这说明在  $t_1$  温度时,成分为O的三元合金处于成分为  $m$  的固相  $\alpha$  和成分为  $n$  的液相L的平衡共存状态。两平衡相的含量可由杠杆定律求得:

$$w_\alpha = \frac{nO}{mn} \times 100\%, \quad w_L = \frac{mO}{mn} \times 100\%$$

这里应该指出等温截面最初并不是由立体模型截出来的,而是通过测量一系列的连接线由实验确定的。一个合金的成分确定后,共轭连线只能是唯一的,所以两个相的相对量也就确定了。一个完整的等温截面图应该利用实验数据标出两相区的共轭连线。在一定温度下的两相平衡区中,任意两条连接线都不相交,一般也不平行于成分三角形的边。

连接线的方向是受各组元熔点制约和影响的。因为在某一温度下,处于液、固两相平衡时,固相中熔点高的组元含量一般比液相高。在A、B、C 3个组元构成的匀晶系中,若  $t_A < t_B < t_C$ , 即C组元熔点最高, A组元的熔点最低,那么在  $t_1$  温度三元合金O处于液、固两相平衡时,则有

$$x_C^\alpha > x_C^L, \quad x_B^\alpha < x_B^L, \quad x_A^\alpha < x_A^L, \quad \frac{x_B^\alpha}{x_A^\alpha} > \frac{x_B^L}{x_A^L}$$

式中:  $x$  代表含量;上角标  $\alpha$  和 L 分别表示固相和液相;下角标 A、B、C 表示组元 ( $x_A^\alpha$  即表示固相  $\alpha$  中组元 A 的含量)。

在  $t_1$  温度下的三角形等温截面 ABC 中,作合金成分点 O 与顶点 C 的连线 COD [见图5-74(b)],则在此特定线上的合金, A、B 组元含量的比值应为一个常数,即  $x_B/x_A = x_B^\alpha/x_A^\alpha = x_B^L/x_A^L = k$ 。液、固成分点的连接线  $mOn$  虽然也通过合金成分点。但是,在  $mOn$  线上  $x_B^\alpha/x_A^\alpha > x_B^L/x_A^L$  并不是一个常数,所以连接线  $mOn$  不会与 COD 线重合,而是相对于

COD 线, 按组元熔点降低的走向偏转一个角度。

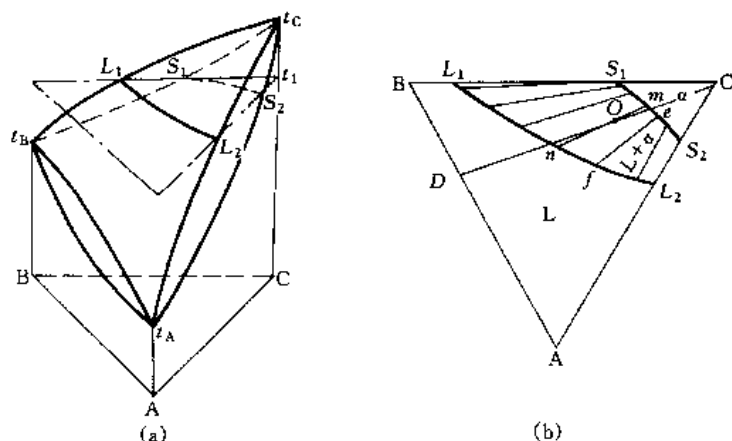


图 5-74 三元匀晶相图的等温截面

(a) 立体模型 (b) 等温截面

对于同一成分的合金而言, 其不同温度下的连接线尽管都通过合金成分点  $O$ , 但是这些连接线既不在同一水平面也不在同一垂直平面, 而且方向随温度的变化而不断改变. 若将各温度下的连接线都投影到成分三角形  $ABC$  中, 则可以看到, 随着温度的降低, 连接线逐渐向低熔点组元方向偏转, 固相成分点逐渐接近合金的成分点. 而液相成分点则远离合金的成分点, 这就形成了图 5-73 中的蝴蝶形轨迹。

#### 4. 变温截面 (垂直截面)

变温截面又称垂直截面, 它表示位于此截面上的一系列合金在不同温度下的状态. 反映这些合金的相组成随温度改变而变化的情况。

变温截面也是用实验方法测定出来的, 它相当于用垂直于成分三角形的平面与三元相图的立体模型相截而得到的图形, 如图 5-75 所示. 在变温截面中也截得液相线和固相线两条交线. 在图 5-75 中  $L_1L_2$  曲线为液相线,  $a_1a_2$  曲线为固相线, 两曲线将变温截面分为 3 个相区, 即  $L_1L_2$  以上为液相区  $L$ ,  $a_1a_2$  以下为固相区  $\alpha$ , 二者之间为两相区  $L+\alpha$ . 经常使用的变温截面有两种。

(1) 平行于成分三角形一边的变温截面. 位于此截面上的所有合金中某一组元的含量是一定的. 如图 5-75 (b) 所示的变温截面  $EF$ , 在此截面上的所有合金含  $C$  组元的量是一定的, 即  $w_C = BE \times 100\%$ .

(2) 通过成分三角形某一顶点的变温截面. 位于该截面上的所有合金, 另外两个组元含量的比值是一定的. 如图 5-75 (c) 所示的变温截面  $DB$ . 在该截面上的所有合金中, 另两个组元含量的比  $\frac{w_A}{w_C} = \frac{DC}{AD} = k$ .

由以上可见, 变温截面上的合金成分只剩下一个独立的变量, 故可用一个坐标轴表示合金的成分. 这样就使变温截面的形状和意义与二元相图很类似, 纵坐标表示温度, 横坐标表示合金成分. 在分析合金的结晶过程时与二元相图也大致相同, 但是二者存在本质上的差别. 由三元合金凝固时的蝴蝶状规律可知: 平衡相的成分点并不都在同一个垂直截面上, 所以变温截面上的液相线和固相线并不代表平衡相的成分, 因而不能应用杠杆定律计算相的含

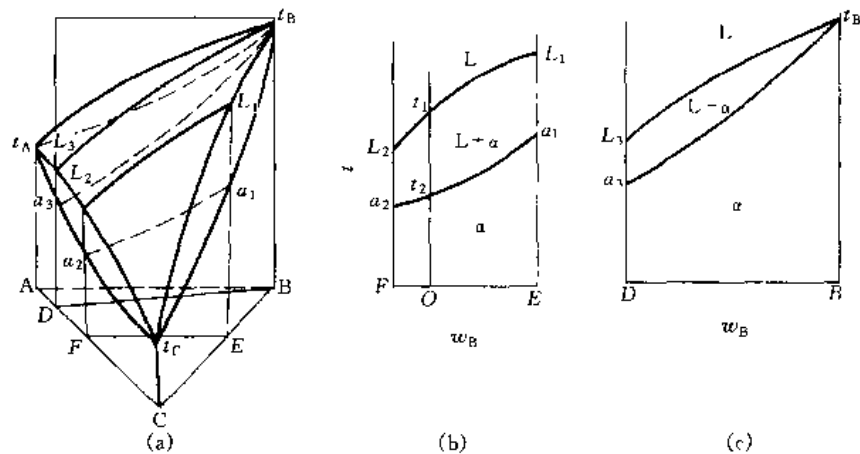


图 5-75 三元匀晶相图变温截面

(a) 立体模型 (b) EF 变温截面 (c) DB 变温截面

量，这也是应用变温截面应该注意的问题。

### 5. 投影图

三元相图的等温截面只能反映一个温度下的情况，使用范围也很有限。如果把一系列等温截面上的有关曲线画到同一个成分三角形中使用起来就方便多了，三元相图的投影图解决了这个问题。

投影图有两种。一种是把空间相图的所有相区之间的交线都投影到成分三角形中，借助于对空间结构的了解，分析合金的冷却或加热过程。三元匀晶相图的液相面和固相面没有任何相交的点和线，作这种投影图无意义。另一种是把一系列等温截面中的相界线都投影到成分三角形中并注明相应的温度。这样的投影图称为等温线投影图。等温线类似于地图上的等高线，可以反映空间相图中各种相界面的变化趋势。投影图上的等温线距离越密，说明这个相面的温度变化越快。图 5-76 分别是匀晶相图液相面和固相面的等温线投影图，由图可以看出成分点为  $O$  的合金在高于  $t_4$ ，低于  $t_3$  温度开始凝固，高于  $t_6$  低于  $t_5$  凝固終了。

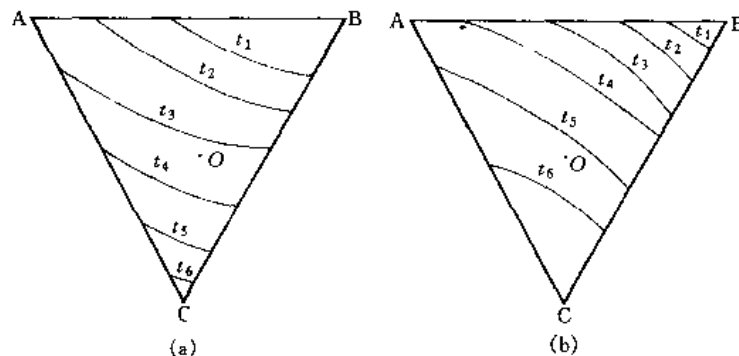


图 5-76 匀晶相图的投影图

(a) 液相面投影图 (b) 固相面投影图

## 四、三元共晶相图

### 1. 组元在固态完全不溶的三元共晶相图

(1) 相图分析 组元在液态无限互溶、在固态下完全不溶而且两两组元均发生共晶反应

的三元共晶相图的立体模型如图 5-77 所示。  $t_A$ 、 $t_B$ 、 $t_C$  分别是 A、B、C 3 个组元的熔点 ( $t_A > t_B > t_C$ )。相图的侧面是 3 个二元共晶相图， $E_1$ 、 $E_2$ 、 $E_3$  分别是 A-B、B-C、C-A 的二元共晶点 ( $t_{E_1} > t_{E_2} > t_{E_3}$ )。  $t_A E_1 E E_3 t_A$ 、 $t_B E_1 E E_2 t_B$ 、 $t_C E_2 E E_3 t_C$  是 3 块液相面。当合金的温度低于这些液相面时，开始结晶出 A、B 或 C 的初晶。3 块液相面的交线  $E_1 E$ 、 $E_2 E$ 、 $E_3 E$  分别是 3 个二元共晶点的延伸，称为二元共晶线。三元合金发生二元共晶转变时，自由度  $f = 3 - 3 + 1 = 1$ 。这说明由于第三组元的加入，二元共晶转变将在一个温度范围内进行，各相的成分也要随着温度的变化而作相应的改变。这样就使原来 3 个共晶点演变成了 3 条二元共晶线  $E_1 E$ 、 $E_2 E$ 、 $E_3 E$ 。在冷却过程中，当液体的成分达到这 3 条线时，则分别发生  $L \rightarrow A + B$ ， $L \rightarrow B + C$ ， $L \rightarrow C + A$  的二元共晶转变。

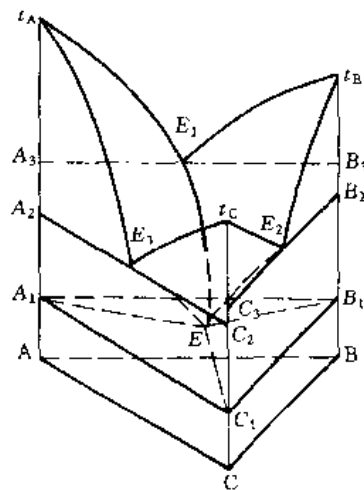


图 5-77 三元共晶相图

$E$  点是 3 个二元共晶线的交点，称为三元共晶点。它表示在  $t_E$  温度、成分为  $E$  的液相将发生三元共晶转变，形成三元共晶体，即  $L_E \xrightarrow{t_E} A + B + C$ 。发生三元共晶转变时，自由度  $f = 3 - 4 + 1 = 0$ 。说明三元共晶转变是一个恒温过程，其  $L$ 、 $A$ 、 $B$  和  $C$  4 个相的成分保持不变。

三角形  $A_1 B_1 C_1$  是过  $E$  点平行于成分三角形的三相共晶面，也是该相图的固相面。所有成分的三元合金都在  $t_E$  温度发生三元共晶转变而完全凝固。

由图 5-77 可以看出：成分为  $E_1$  的液相是一个含 C 组元为零的二元合金，在  $t_{E_1}$  温度，系统自由度  $f = 0$ ，发生  $L_{E_1} \rightleftharpoons A + B$  二元共晶转变，此时，温度和  $L$ 、 $A$ 、 $B$  三相的成分恒定不变。C 组元加入后，系统自由度  $f = 1$ ，3 个平衡相的成分将依赖于温度的改变而变化。液相  $L$  的成分沿  $E_1 E$  变化，而生成相  $A$  和  $B$  是互不相溶的纯组元，其成分不变，故表现为  $A_3 A_1$  和  $B_3 B_1$  两条直线。当液相成分达到  $E$  点，则发生三元共晶转变，即  $L \xrightarrow{t_E} A + B + C$ 。

由  $A_3 E_1 E A_1 A_3$ 、 $B_3 E_1 E B_1 B_3$ 、 $A_3 B_3 B_1 A_1 A_3$  和  $A_1 B_1 E A_1 A_3$  4 个面围成的空间三棱柱体是一个三相平衡区，将其单独表示出来，如图 5-78 所示。图中 3 条棱边  $E_1 E$ 、 $A_3 A_1$  和  $B_3 B_1$  分别代表 3 个平衡相的成分随温度变化的规迹，称为单变量线或成分变化线。 $A_3 E_1 E A_1 A_3$  和  $B_3 E_1 E B_1 B_3$  称为二元共晶曲面。图 5-77 中二元共晶曲面一共有 6 个，另外 4 个分别是  $A_2 E_3 E A_1 A_2$ 、 $C_2 E_3 E C_1 C_2$ 、 $C_3 E_2 E C_1 C_3$  和  $B_2 E_2 E B_1 B_2$ 。在某一温度下，三相平衡区中 3 个平衡相成分点的连接线构成一个三角形。由重心法则可知合金的成分点必在此三角形内。如在  $t_n$  温度时， $L$ 、 $A$ 、 $B$  3 个平衡相的成分点  $E_n$ 、 $A_n$  和  $B_n$  的连接线组成一个三角形  $A_n B_n E_n$ ，它的 3 个边  $E_n A_n$ 、 $A_n B_n$ 、 $B_n E_n$  分别是  $L$ - $A$ 、 $A$ - $B$ 、和  $B$ - $L$  两相平衡的连接线。可见，二元共晶曲面  $A_3 E_1 E A_1 A_3$ 、 $B_3 E_1 E B_1 B_3$  以及相图的侧面  $A_3 B_3 B_1 A_1 A_3$  分别是 3 组两相平衡连接线从  $t_{E_1}$  到  $t_E$  的变化轨迹。

综合以上分析可以看出，组元在固态下完全不溶的三元共晶相图中，3 块液相面、6 个二元共晶面和 1 个三元共晶面将相图分为 9 个相区：液相面以上为液相区  $L$ ；液相面和二元

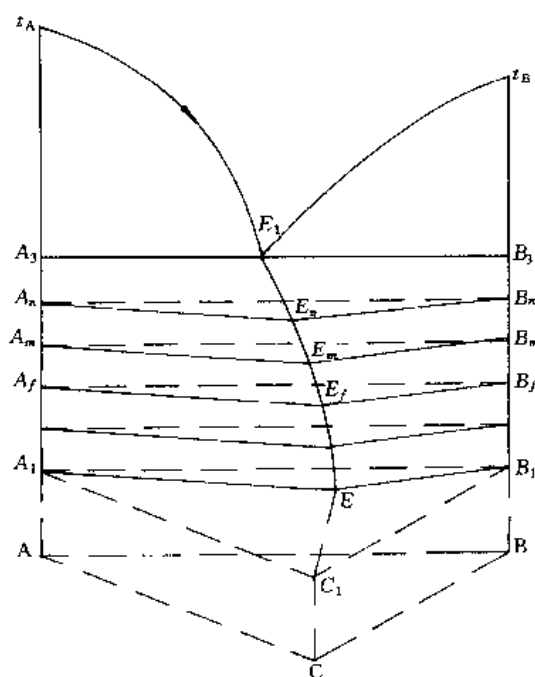


图 5-78 三元系中的二元共晶曲面三相平衡区  $L+A+B$

共晶曲面之间为  $L+A$ 、 $L+B$ 、 $L+C$  3 个两相区；二元共晶曲面和三元共晶面之间为  $L+A+B$ 、 $L+B+C$ 、 $L+C+A$  3 个三相区；三元共晶面以下为  $A+B+C$  三相区。三元共晶面是  $L$  与  $A$ 、 $B$ 、 $C$  四相平衡共存区。

应该指出：3 条二元共晶线  $E_1E$ 、 $E_2E$  和  $E_3E$  既是液相面的交线，也是二元共晶曲面的交线，同时又是液相区与二元共晶曲面的交线。

(2) 等温截面 图 5-79 是这个三元共晶相图在几个温度下的等温截面图。利用等温截面可以了解在该温度下合金所存在的平衡相，并可以应用杠杆定律和重心法则，确定合金中各相的成分及其含量。

图 5-79 (a) 是  $t_1$  温度时的等温截面，因为  $t_A > t_B > t_1 > t_C$ ，所以该截面与两块液相面相交，两条曲线即为相对应的交线。三元系存在  $L$ 、 $L+A$  和  $L+B$  3 个相区。当等温截面的

温度  $t_2 = t_{E_3}$  ( $t_{E_3} < t_{E_2} < t_{E_1}$ ) 时，分别与 3 块液相面、3 个两相区、2 个三相区相截，所以在等温截面上，三元系有 3 个两相区： $L+A$ 、 $L+B$ 、 $L+C$ ，和 2 个三相区： $L+A+B$ 、 $L+B+C$  以及 1 个液相区  $L$ ，其中  $L+A$  和  $L+C$  的两条液相线相交于  $E_3$  点，如图 (b) 所示。当等温截面温度降至  $t_3$  ( $t_{E_3} > t_3 > t_E$ ) 时，该截面与 3 块液相面、3 个两相区和 3 个三相区相截，得到 1 个单相区  $L$ ，3 个两相区： $L+A$ 、 $L+B$ 、 $L+C$  和 3 个三相区： $L+A+B$ 、 $L+B+C$ 、 $L+C+A$ ，如图 (c) 所示。

等温截面中的 3 相平衡区都是直边三角形。直边三角形的边与两相区为邻，它的 3 个顶点与单相区相接，分别代表在该温度下 3 个平衡相的成分。在直边三角形内可以运用重心法则求各相的相对含量。

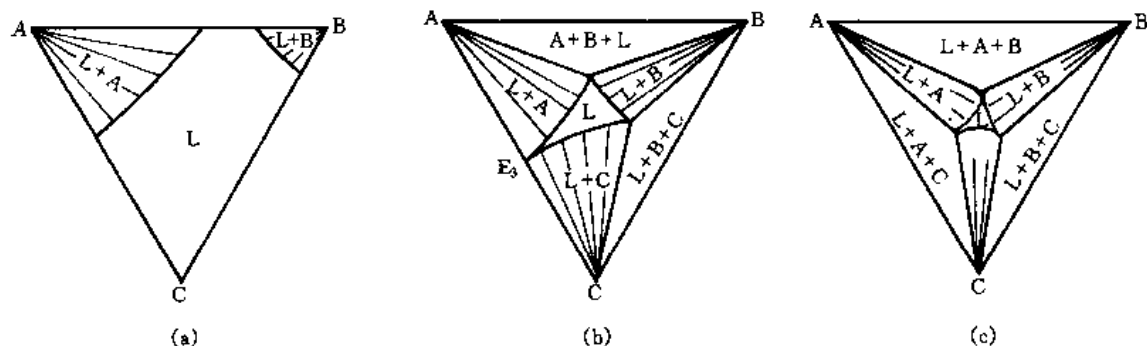


图 5-79 等温截面图

(a)  $t_A > t_B > t_1 > t_C$  (b)  $t_2 = t_{E_3}$  (c)  $t_{E_3} > t_3 > t_E$

(3) 变温截面 变温截面可以方便分析合金的凝固过程。图 5-80 是平行于  $AB$  边的  $cd$

变温截面和通过成分三角形顶点 A 的  $Ab$  变温截面。由图 5-80(a) 可见  $c_3e_1$ 、 $d_3e_1$  是垂直平面与液相面的交线； $c_2p_1$ 、 $p_1e_1$ 、 $e_1g_1$ 、 $g_1d_2$  是垂直平面与 4 个二元共晶曲面的交线； $c_1d_1$  是垂直平面与三元共晶面的交线。以下讨论合金 O 的结晶过程。合金 O 冷却到  $t_1$  温度时，开始从液相凝固出初晶 A，在  $t_1 \sim t_2$  之间为  $L+A$  两相共存。冷至  $t_2$ ，合金开始发生  $L \rightarrow A+C$  二元共晶转变。在  $t_2 \sim t_3$  之间为  $L+A+C$  三相共存。冷到  $t_3$ ，发生  $L \rightarrow A+B+C$  三元共晶转变，一直到凝固完毕。合金 O 冷却到室温时，其组织是：初晶 A + 二元共晶 ( $A+C$ ) + 三元共晶 ( $A+B+C$ )。

图 5-80(b) 中的  $t_Ag_1$ 、 $g_1b_3$  是垂直截面与液相面的交线。 $A_2g_1$ 、 $g_1r_1$ 、 $r_1b_2$  分别是垂直截面与 3 个二元共晶面的交线。 $A_1b_1$  是垂直截面与三元共晶面的交线，由于三元共晶面平行于成分三角形，所以它是一条水平线。 $A_2g_1$  虽然是水平线，但并不表示等温转变，它只是表示  $Ag$  线段上的所有合金都在  $A_2g_1$  温度开始二元共晶转变  $L \rightarrow A+B$ ，都到三元共晶温度  $t_E$  才凝固完毕。

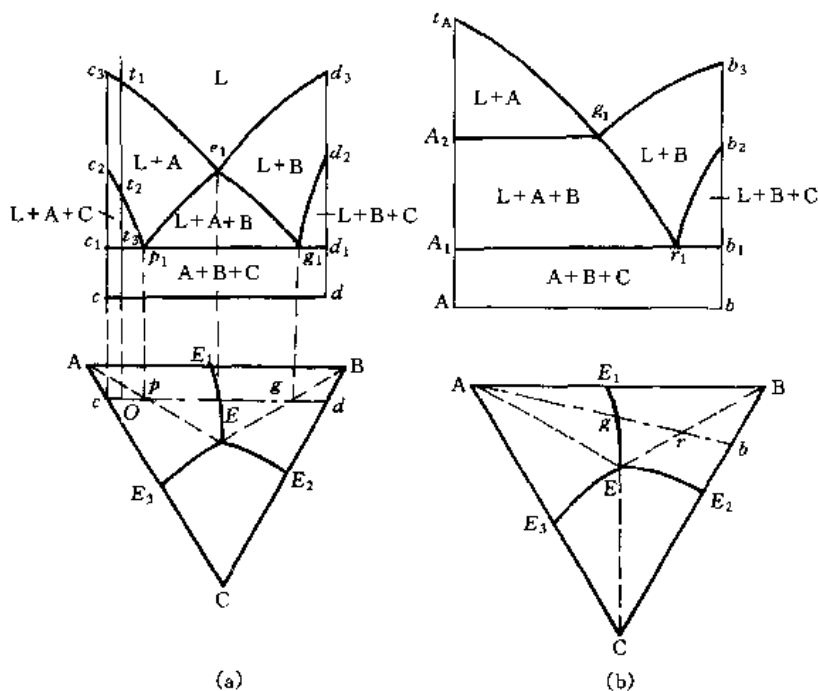


图 5-80 变温截面图

(a)  $cd$  变温截面 (b)  $Ab$  变温截面

(4) 投影图 图 5-81 是这个三元相图的投影图。图中  $AE_1EE_3A$ 、 $BE_1EE_2B$ 、 $CE_2EE_3C$  分别是 3 块液相面的投影。 $AEE_1$ 、 $BEE_1$ 、 $BEE_2$ 、 $CEE_2$ 、 $CEE_3$ 、 $AEE_3$  为 6 个二元共晶曲面的投影， $\triangle ABC$  为三元共晶面的投影。 $E_1E$ 、 $E_2E$ 、 $E_3E$  是二元共晶线的投影， $AE$ 、 $BE$ 、 $CE$  3 条虚线为二元共晶曲面与三元共晶面的交线。

投影图既能分析合金的结晶过程，又能确定平衡相的组成和含量。例如，图中的合金 O（参照变温截面图）冷到与液相面相交的温度（相当  $t_1$  温度）时，开始结晶出初晶 A。随着温度的不断降低，晶体 A 不断增加，液相数量不断减少。由于 A 为纯组元，成分不变。根据直线法则，液相的成分将由 O 点沿 AO 的延长线逐渐变化。当液相成分变化到与  $E_1E$  相交的  $m$  点（相当于  $t_2$ ）时，开始发生  $L \rightarrow A+B$  二元共晶转变。随着温度继续降低，二元

共晶体 (A+B) 数量逐渐增多, 液相则进一步减少, 此时液相的成分将沿二元共晶线  $E_1E$  变化。当液相的成分变为  $E$  点 (相当于  $T_3$ ) 时, 发生  $L \rightarrow A+B+C$  三元共晶转变, 直至液体全部凝固为止。随后温度降低, 组织不再发生变化。合金在室温下的平衡组织是初晶 A + 二元共晶 (A+B) + 三元共晶 (A+B+C)。图 5-82 为合金 O 室温下的组织示意图, 该合金 3 个相的含量可用重心法则求出:

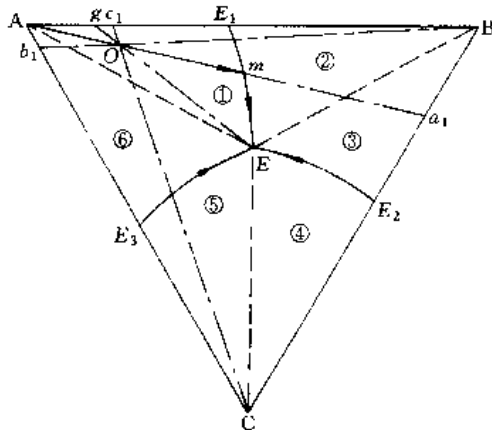


图 5-81 三元共晶相图的投影图

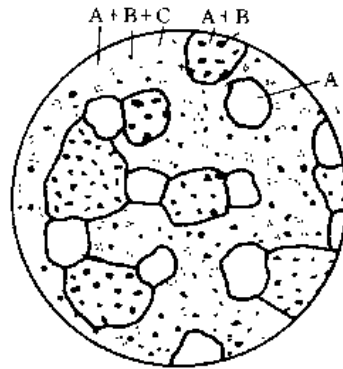


图 5-82 合金 O 在室温下的组织示意图

$$w_A = \frac{Oa_1}{Aa_1} \times 100\% \quad w_B = \frac{Ob_1}{Bb_1} \times 100\% \quad w_C = \frac{Oc_1}{Cc_1} \times 100\%$$

合金组织组成物的含量用杠杆定律求得:

$$w_{\text{初}A} = \frac{Om}{Am} \times 100\% \quad w_{(A+B+C)} = w_{L_3} = \frac{Og}{Eg} \times 100\% \quad w_{(A+B)} = \left(1 - \frac{Om}{Am} - \frac{Og}{Eg}\right) \times 100\%$$

用这种方法可以分析投影图中其他区域合金的凝固过程。凝固后的室温组织组成物如表 5-3 所示。

表 5-3 平衡凝固后的组织

浓度点的区域	组织组成物	浓度点区域	组织组成物
1	A + (A+B) + (A+B+C)	AE 线	A + (A+B+C)
2	B + (A+B) + (A+B+C)	BE 线	B + (A+B+C)
3	B + (B+C) + (A+B+C)	CE 线	C + (A+B+C)
4	C + (B+C) + (A+B+C)	$E_1E$	(A+B) + (A+B+C)
5	C + (A+C) + (A+B+C)	$E_2E$	(B+C) + (A+B+C)
6	A + (A+C) + (A+B+C)	$E_3E$	(A+C) + (A+B+C)
		E 点	A+B+C

## 2. 组元在固态有限互溶的共晶相图

工业上经常遇到的三元共晶相图组元之间往往都有一定的互溶能力, 因此掌握固态下有限互溶的三元共晶相图更有实际意义。

(1) 相图分析 图 5-83 为固态下组元之间有限互溶的三元共晶相图, 它与固态下完全不互溶的共晶相图基本相同, 区别仅在于相图中增加了 3 个单相固溶体  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  区以及相应的固溶度曲面, 而不再是纯组元 A、B、C。图中 B 组元的熔点最高, C 组元熔点最低 ( $t_B > t_A > t_C$ )。侧面为 3 个有限互溶的二元共晶相图, 其共晶温度  $t_{e_1} > t_{e_2} > t_{e_3}$ 。

① 液相面: 图中  $A'e_1Ee_3A'$ 、 $B'e_1Ee_2B'$ 、 $C'e_2Ee_3C'$  是 3 块液相面。 $e_1E$ 、 $e_2E$ 、 $e_3E$  即是 3 块液相面的交线也是 3 条二相共晶线。

② 固相面：由于3个组元在固态下有限互溶形成 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 3个固溶体，因此，固相面也分成了3个不同的部分。3个固溶体相区的固相面：即 $A'a_1aa_2A'$ ( $\alpha$ )、 $B'b_1bb_2B'$ ( $\beta$ )、 $C'c_1cc_2C'$ ( $\gamma$ )，也即 $L \rightarrow \alpha$ 、 $L \rightarrow \beta$ 、 $L \rightarrow \gamma$ 等二相平衡转变结束的曲面；3个二相共晶转变终了曲面，即： $a_1abb_1$ ( $L \rightarrow \alpha + \beta$ )、 $b_2bcc_2$ ( $L \rightarrow \beta + \gamma$ )、 $c_1caa_2$ ( $L \rightarrow \gamma + \alpha$ )；1个三元共晶面 $abc$ ( $L \rightarrow A + B + C$ )，如图5-84所示。

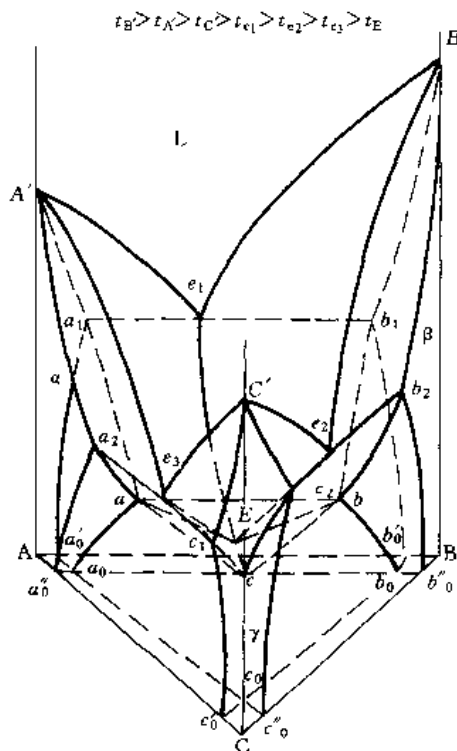


图 5-83 固态有限互溶的三元共晶相图

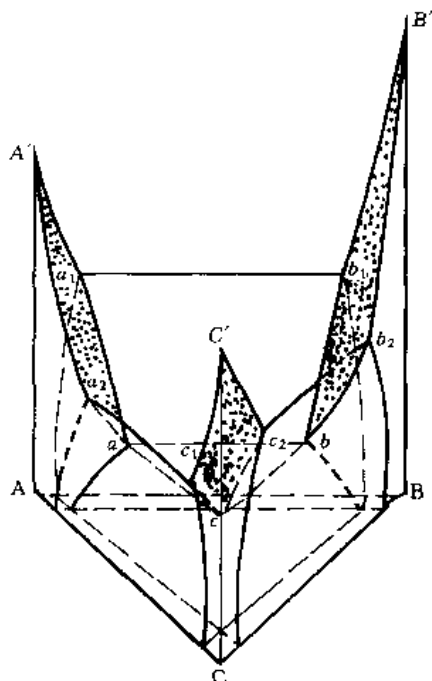


图 5-84 三元共晶相图中的固相面

③ 二元共晶区：二元共晶区有3个： $L \rightarrow \alpha + \beta$ 、 $L \rightarrow \beta + \gamma$ 、 $L \rightarrow \gamma + \alpha$ ，每个二元共晶区都是由三相构成的三棱柱体。图5-85画出了图5-83中的4个三相区（三棱柱体）及部分两相区，其中由 $L$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ 构成的三棱柱即二元共晶区，底面是三元共晶面 $aEb$ ，侧面为两个二元共晶转变开始面 $a_1aEe_1a_1$ 、 $b_1bEe_1b_1$ 和一个二元共晶转变终了面 $a_1abb_1a_1$ ，上底封闭成一条二元共晶线 $a_1e_1b_1$ ，三棱柱体的三条棱边 $e_1E$ 、 $a_1a$ 、 $b_1b$ 分别是 $L$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ 三相的成分变化线也即单变量曲线。另外两个二元共晶区与此类同。

④ 固溶度曲面：图5-85中绘出了6个溶解度曲面， $a_1aa_0a'_0a_1$ 、 $b_1bb_0b'_0b_1$ 、 $c_1cc_0c'_0c_1$ 、 $a_2aa_0a'_0a_2$ 、 $b_2bb_0b'_0b_2$ 和 $c_2cc_0c'_0c_2$ 。它们都是因第三个组元加入后由二元的固溶度曲线演变而成的。 $a_1aa_0a'_0a_1$ 、 $b_1bb_0b'_0b_1$ 是 $\alpha$ 和 $\beta$ 两个相的固溶度曲面。 $a$ 点表示在 $t_E$ 温度时，组元B、C在 $\alpha$ 相中的固溶度极限， $a_0$ 点表示室温下B、C在 $\alpha$ 相中的固溶度极限； $b$ 点表示在 $t_E$ 温度时，组元A、C在 $\beta$ 相中的固溶度极限， $b_0$ 表示室温下A、C在 $\beta$ 相中固溶度极限。当冷至 $a_1aa_0a'_0a_1$ 固溶体曲面时，将从 $\alpha$ 相中析出 $\beta_{II}$ ，而冷至 $b_1bb_0b'_0b_1$ 固溶度曲面时，从 $\beta$ 相中析出 $\alpha_{II}$ 。

$aa_0$ 、 $bb_0$ 、 $cc_0$ 分别是两两固溶度曲面的交线，也是三相平衡区 $\alpha + \beta + \gamma$ 的3个棱边，即 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 的单变量曲线，成分相当于这些线上的 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 固溶体，当温度降低时发生 $\alpha \rightarrow \beta_{II} + \gamma_{II}$ 、 $\beta \rightarrow \alpha_{II} + \gamma_{II}$ 、 $\gamma \rightarrow \alpha_{II} + \beta_{II}$ ，因为由一个固溶体同时析出两个次生相，所以又称其为



同析线。

⑤ 相区：该相图有  $L$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  4 个单相区， $L+\alpha$ 、 $L+\beta$ 、 $L+\gamma$ 、 $\alpha+\beta$ 、 $\beta+\gamma$ 、 $\gamma+\alpha$  6 个两相区， $L+\alpha+\beta$ 、 $L+\beta+\gamma$ 、 $L+\gamma+\alpha$ 、 $\alpha+\beta+\gamma$  4 个三相区，还有 1 个位于三元共晶面上的  $L+\alpha+\beta+\gamma$  四相平衡区。

(2) 等温截面 图 5-86 是几个不同温度下的等温截面。 $t_1$  温度在  $L \rightarrow \beta$  液相面之下， $L \rightarrow \alpha$ 、 $L \rightarrow \gamma$  液相面之上。 $t_2$  温度处于  $L \rightarrow \alpha+\beta$  三相平衡区之内， $L \rightarrow \beta+\gamma$ 、 $L \rightarrow \gamma+\alpha$  三相平衡区之外， $t_3$  温度处在四相平衡区  $L \rightarrow \alpha+\beta+\gamma$  以下。

由这些等温截面可以看出，二元相图中的相接触法则在三元相图中仍然适用，即相邻相区平衡相的数目只能相差 1 个。此外单相区与两相区的相界线往往是曲线，而两相区与三相区的相界线则是直线。三相区总是直边三角形，其 3 个顶点分别与 3 个单相区相连。它们是该温度下 3 个平衡相的成分点。

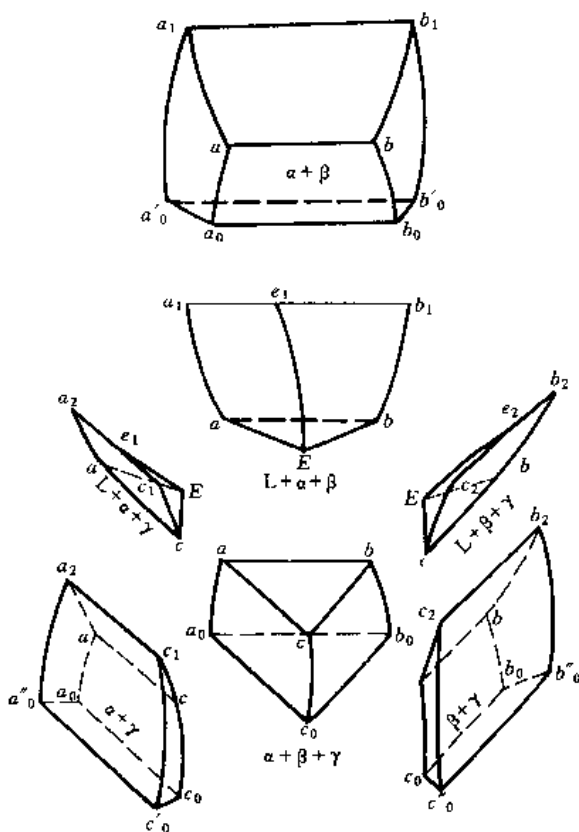


图 5-85 三元共晶相图中的两相区和三相区

(3) 变温截面 图 5-87 (a)(b) 为图 5-83 中平行于  $AB$  边的两个变温截面，其在成分三角形位置由图 5-87 (c) 所示。变温截面与三元共晶面（四相平衡面）的交线是一条水平线，见图 5-87 (b)。在该水平线之上有 3 个三相平衡（二元共晶）区，在水平线之下有一个由 3 个固相组成的三相平衡区。如果不与三元共晶面相交，面只与二元共晶（ $L \rightarrow \alpha+\beta$ ）转变的开始面（ $a_1aEe_1a_1$ ， $b_1bEe_1b_1$ ）和结束面（ $a_1b_1baa_1$ ）相交，则形成一个顶点朝上的曲边三角形，见图 5-87 (a)。这是三元共晶相图中三相平衡（二元共晶）区的典型特征。

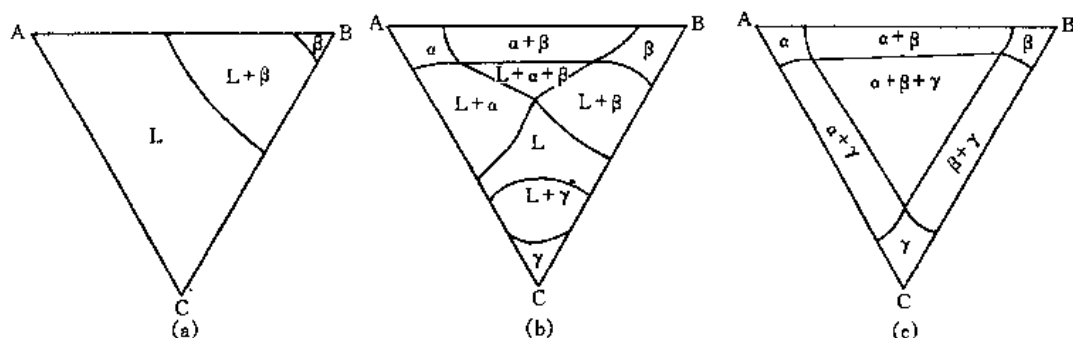


图 5-86 三元共晶相图的几个等温截面

(a)  $t=t_1$  (b)  $t=t_2$  (c)  $t=t_3$

现以图 5-87 (b) 图中的合金  $p$  为例分析合金的结晶过程。该合金从 1 点开始由液相结晶出初晶  $\alpha$ ，于 2 点开始进入三相平衡区，发生  $L \rightarrow \alpha+\gamma$  二元共晶转变，冷到 3 点，凝固过程

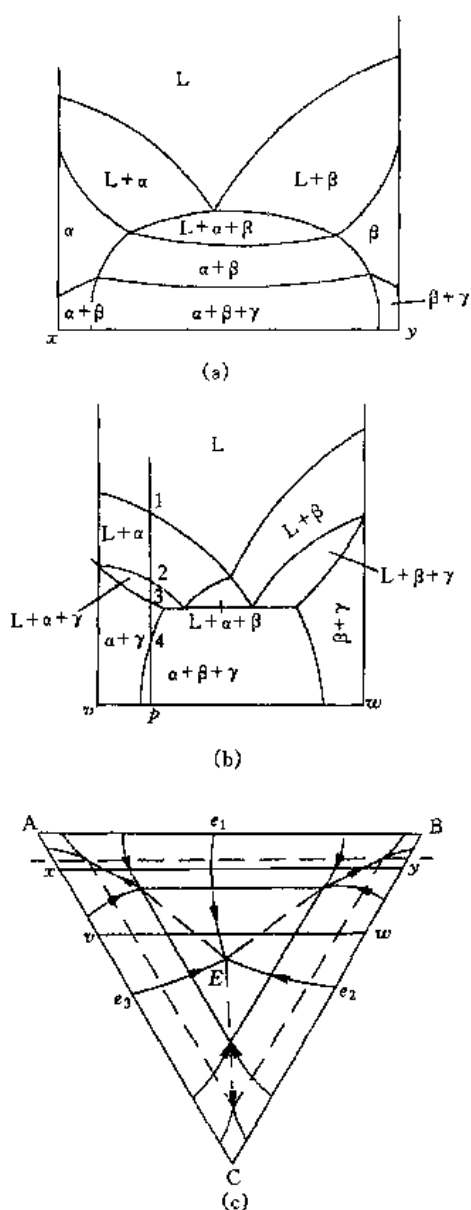


图 5-87 三元共晶相图的变温截面

共晶转变。在转变过程中，液相 L 的成分沿  $e_1E$  变化，

$\alpha$  相和  $\beta$  相的成分沿  $a_1a$  和  $b_1b$  变化，当温度降到  $t_E$  时， $\alpha$  相和  $\beta$  相的成分变为  $a_2$  和  $b_2$ ，液相成分变为  $L_E$ ，于是发生  $L_E \rightarrow \alpha_2 + \beta_2 + \gamma_c$  三相共晶转变，直至液相全部耗尽为止。此时合金的组织为初晶  $\alpha$  + 二相共晶 ( $\alpha + \beta$ ) + 三元共晶 ( $\alpha + \beta + \gamma$ )。

合金自  $t_E$  温度继续冷却，由于固溶度的改变， $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  三相的成分分别沿  $aa_0$ 、 $bb_0$ 、 $cc_0$  变化，这 3 条线又都是同析线，即从一个固相中要同时析出另外两个固相的次生相，发生  $\alpha \rightarrow \beta_{II} + \gamma_{II}$ 、 $\beta \rightarrow \gamma_{II} + \alpha_{II}$ 、 $\gamma \rightarrow \alpha_{II} +$

终止。3~4 点之间合金状态不发生变化。在 4 点以下，由于固溶度的变化而进入三相区，析出  $\beta_{II}$  相。p 合金的室温组织为  $\alpha + (\alpha + \gamma) + \beta_{II}$ 。

(4) 投影图 图 5-88 是固态有限互溶的三元共晶相图的投影图，图中  $e_1E$ 、 $e_2E$ 、 $e_3E$  分别是二元共晶转变线的投影，箭头表示从高温到低温的方向，这 3 条线把液相面分为  $Ae_1Ee_3A$ 、 $Be_1Ee_2B$ 、 $Ce_2Ee_3C$  三部分。合金冷却到这三部分液相面时将从液相中凝固出  $\alpha$ 、 $\beta$  或  $\gamma$  相。 $Aa_2aa_1A$ 、 $Bb_1bb_2B$ 、 $Cc_2cc_1C$  分别是  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  3 个单相区的固相面投影，也是  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  3 个单相区的极限区域。 $Aa'_0a_0a''_0A$ 、 $Bb'_0b_0b''_0B$ 、 $Cc'_0c_0c''_0C$  则是  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  在室温下的 3 个单相区域。

$e_1E$ 、 $a_1a$ 、 $b_1b$ 、 $e_2E$ 、 $b_2b$ 、 $c_2c$ 、 $e_3E$ 、 $c_1c$ 、 $a_2a$  是 3 个三相平衡区的 9 条单变量线，箭头表示从高温到低温走向。3 条液相的单变量线汇聚于三相共晶点 E。这 3 个三相平衡区分别起始于二元系的二元共晶线  $a_1b_1$ 、 $b_2c_2$ 、 $c_1a_2$ ，终止于三元共晶面上的  $\triangle abE$ 、 $\triangle bcE$  和  $\triangle cEa$ 。 $\triangle abc$  既是三元共晶面，又是  $\alpha + \beta + \gamma$  3 个固相平衡区（三棱柱体）的上底面，其下底面为  $\triangle a_0b_0c_0$ 。 $aa_0$ 、 $bb_0$ 、 $cc_0$  分别是  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  的单变量线。

这里以合金 O 为例分析合金的结晶过程。该合金冷至液相面  $Ae_1Ee_3A$  时，开始从液相结晶出初晶  $\alpha$ ，随着温度的降低， $\alpha$  相数量不断增多，液相 L 不断减少。其成分分别沿着固相面和液相面呈蝴蝶形规律变化。当合金冷到二元共晶曲面  $a_1e_1Eaa_1$  时，开始进入  $L + \alpha + \beta$  三相平衡区，发生  $L \rightarrow \alpha + \beta$  二元

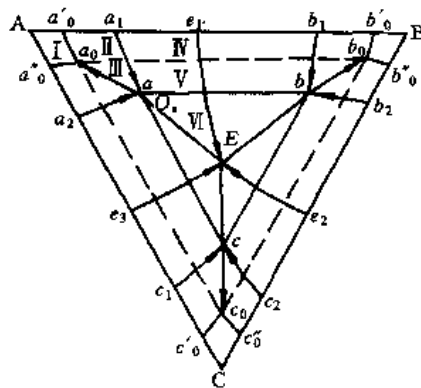


图 5-88 三元共晶相图投影图

$\beta_{II}$ . 这样, 合金 O 在室温下的相组成物是  $\alpha + \beta + \gamma$ , 组织组成物则为  $\alpha_{初} + (\alpha + \beta) + (\alpha + \beta + \gamma) + \alpha_{II} + \beta_{II} + \gamma_{II}$ . 用该方法可以分析其他合金的结晶过程. 图中标的 6 个区域, 代表了该三元系各类合金, 其平衡结晶过程及组织组成物和相组成物见表 5-4.

表 5-4 六个区域的合金结晶过程及其组织组成物和相组成物

区域	冷却通过的曲面	转 变	组织组成物	相组成物
I	$\alpha$ 相液相面 $Ae_1Ee_3A$ $\alpha$ 相固相面 $Aa_1aa_2A$	$L \rightarrow \alpha$ $\alpha$ 相凝固完毕	$\alpha$	$\alpha$
II	$\alpha$ 相液相面 $Ae_1Ee_3A$ $\alpha$ 相固相面 $Aa_1aa_2A$ $\alpha$ 相溶解度曲面 $a_1aa_0a'_0a_1$	$L \rightarrow \alpha_{初}$ $\alpha$ 相凝固完毕 $\alpha$ 相均匀冷却 $\alpha \rightarrow \beta_{II}$	$\alpha_{初} + \beta_{II}$	$\alpha + \beta$
III	$\alpha$ 相液相面 $Ae_1Ee_3A$ $\alpha$ 相固相面 $Aa_1aa_2A$ $\alpha$ 相溶解度曲面 $a_1aa_0a'_0a_1$ 三相区 $(\alpha + \beta + \gamma)$ 侧面 $aa_0b_0ba$	$L \rightarrow \alpha_{初}$ $\alpha$ 相凝固完毕 $\alpha$ 相均匀冷却 $\alpha \rightarrow \beta_{II}$ $\alpha \rightarrow \beta_{II} + \gamma_{II}$	$\alpha_{初} + \beta_{II} + \gamma_{II}$	$\alpha + \beta + \gamma$
IV	$\alpha$ 相液相面 $Ae_1Ee_3A$ 三相平衡共晶开始面 $a_1aEe_1a_1$ 三相平衡共晶终止面 $a_1abb_1a_1$ 溶解度曲面 $a_1aa_0a'_0a_1$ $b_1bb_0b'_0b_1$	$L \rightarrow \alpha_{初}$ $L \rightarrow \alpha + \beta$ $(\alpha + \beta)$ 共晶转变完毕 $\alpha \rightarrow \beta_{II}$ $\beta \rightarrow \alpha_{II}$	$\alpha_{初} + (\alpha + \beta) + \alpha_{II} + \beta_{II}$	$\alpha + \beta$
V	$\alpha$ 相液相面 $Ae_1Ee_3A$ 三相平衡共晶开始面 $a_1aEe_1a_1$ 三相平衡共晶终止面 $a_1abb_1a_1$ 溶解度曲面 $a_1aa_0a'_0a_1$ $b_1bb_0b'_0b_1$ 三相区 $(\alpha + \beta + \gamma)$ 侧面 $aa_0b_0ba$	$L \rightarrow \alpha$ $L \rightarrow \alpha + \beta$ $(\alpha + \beta)$ 共晶转变完毕 $\alpha \rightarrow \beta_{II}$ $\beta \rightarrow \alpha_{II}$ $\alpha \rightarrow \beta_{II} + \gamma_{II}, \beta \rightarrow \alpha_{II} + \gamma_{II}$	$\alpha_{初} + (\alpha + \beta) + \alpha_{II} + \beta_{II} + \gamma_{II}$	$\alpha + \beta + \gamma$
VI	$\alpha$ 相液相面 $Ae_1Ee_3A$ 三相平衡共晶开始面 $a_1aEe_1a_1$ 四相平衡共晶面 $abc$ 三相区 $(\alpha + \beta + \gamma)$ 侧面 $abb_0a_0a$ $bcc_0b_0b$ $cca_0a_0c$	$L \rightarrow \alpha$ 初 $L \rightarrow (\alpha + \beta)$ $L \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$ $\alpha \rightarrow \beta_{II} + \gamma_{II}$ $\beta \rightarrow \alpha_{II} + \gamma_{II}$ $\gamma \rightarrow \alpha_{II} + \beta_{II}$	$\alpha_{初} + (\alpha + \beta) + (\alpha + \beta + \gamma) + \alpha_{II} + \beta_{II} + \gamma_{II}$	$\alpha + \beta + \gamma$

## 五、三元相图的一些规律

三元系比二元系的组元多了一个, 平衡共存的相数可以有四相, 因而三元系的图形与结构比二元系复杂得多. 为便于掌握所学的内容, 将三元相图作以下归纳.

### 1. 单相区

三元系处于单相时, 自由度数为 3, 其单相空间的形状不受温度、成分对应关系的制约, 故单相区的截面可以是多种形状的平面图形.

### 2. 两相平衡

三元系处于两相平衡时, 自由度数为 2, 因而三元相图的两相区是以一对共轭曲面为边界的. 它的等温截面和变温截面都截得以一对曲线为边界的区域. 但是等温截面截得的是一对共轭曲线, 故可以应用杠杆定律, 而变温截面截得的两条曲线并非是共轭曲线. 它只能反

映两相转变的温度范围,并不能代表平衡相的成分,因此,不能使用杠杆定律。

### 3. 三相平衡

三元系三相平衡时自由度数为 1, 所以其三相反应是一个变温过程。三相平衡区域是由这 3 个相的成分单变量线构成的不规则三棱柱体, 其棱边与单相区连接, 柱面与两相区为邻。含有液相的三相平衡区, 起始于二元系的三相平衡线, 而终止于四相平衡面。3 个固相组成的三相平衡区则始于四相平衡面上的连接线三角形, 终止于室温下的成分三角形。

任何三相平衡区的等温截面都是一个直边的三角形(共轭连线三角形), 其顶点连接单相区并代表该相的成分。连接两个顶点的共轭连线就是三相区和两相区的边界线。故在共轭连线三角形内可以应用重心法则。三相平衡区的变温截面, 如果截过 3 个柱面则是曲边三角形, 虽然也与单相区相连, 但是其顶点并不代表平衡相的成分, 故不能使用重心法则。

三元系的三相平衡转变有共晶型和包晶型两类, 其空间区域都是一个三棱柱体。利用以下方法可判定其转变类型。

(1) 利用共轭三角形从高温到低温位置的移动规律来判定。单变量线是共轭连线三角形顶点的移动轨迹, 通常总是反应相的单变量线在前, 而生成相的单变线在后, 如图 5-89 所示。

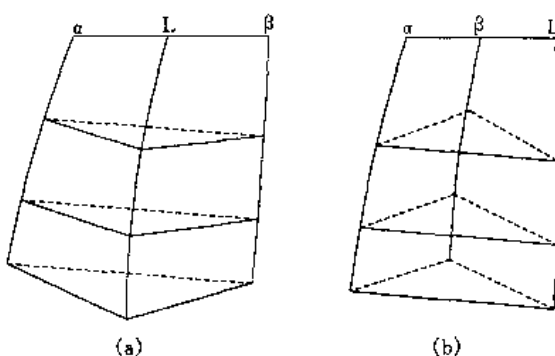


图 5-89 共轭连线三角形的移动规律

(a) 共晶型 (b) 包晶型

① 液相 L 的单变量线走在  $\alpha$  相和  $\beta$  相的前面, 因此 L 是反应相,  $\alpha$  和  $\beta$  是生成相, 发生的是  $L \rightarrow \alpha + \beta$  二相共晶转变。

② 液 L 和固相  $\alpha$  的单变量线走在  $\beta$  相的前面, 故 L 和  $\alpha$  是反应相,  $\beta$  是生成相, 发生的是  $L + \alpha \rightarrow \beta$  二相包晶转变。

(2) 利用变温截面上三相区的曲边三角形的特征来判定。二相共晶转变区和二相包晶转变区在变温截面上一般都是曲边三角形。曲边三角形的顶点分别与 3 个单相区相连, 如果居中的单相区在曲边三角形(三相平衡区)的上方, 那么该三相平衡区内发生的是二相共晶转变, 反之则是二相包晶转变。如图 5-90 所示。

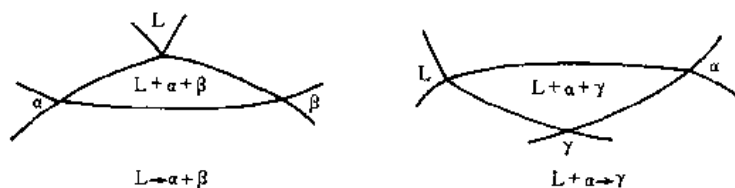


图 5-90 曲边三角形的特征

(a) 二相共晶反应 (b) 二相包晶反应

① 居中的液相 L 在曲边三角形的上方, 所以可以判定, 在该三相平衡区内发生的是  $L \rightarrow \alpha + \beta$  二相共晶转变。

② 居中的  $\gamma$  相在曲边三角形的下方, 故在该三相平衡区内发生  $L + \alpha \rightarrow \gamma$  二相包晶转变。该方法与二元相图的情况十分类似, 不同之处就在于将共晶线或包晶线变成了曲边三角形。如果曲边三角形的 3 个顶点邻接的不是单相区, 则不能以此判定转变的类型。这种情况

需要根据邻区分布特点进行分析。

#### 4. 四相平衡

三元系的四相平衡自由度数为零，是一个恒温转变过程，它是由4个相的成分点所组成的等温水平面，该面与4个单相区以点相接，与两相区以线相连，与三相区则以面相邻。四相平衡时任意两相之间和任意三相之间都是平衡关系，因此可以发生3种类型的转变，即  $L \rightleftharpoons \alpha + \beta + \gamma$  三相共晶转变， $L + \alpha \rightleftharpoons \beta + \gamma$  包共晶转变和  $L + \alpha + \beta \rightleftharpoons \gamma$  三相包晶转变。判别其转变类型的方法有4种。

(1) 由邻接关系判别四相平衡转变类型 根据相区的接触法则，四相平衡平面上下都应该与三相平衡区相衔接。利用它们的邻接关系，可以确定四相平衡转变的类型。

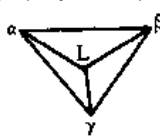
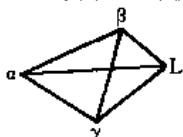
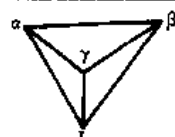
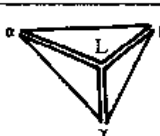
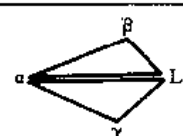
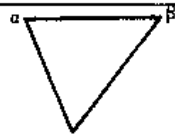
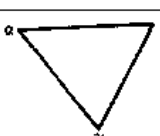
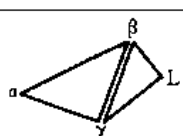
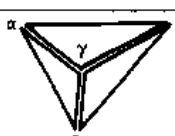
①如果在四相平衡水平面之上邻接3个三相区，而在其下邻接1个三相区，则四相平衡呈现为1个三角形平面，发生三相共晶转变。三角形的顶点分别代表3个生成相的成分，而反应相的成分点位于三角形之中。

②如果在四相平衡水平面的上下各邻接两个三相区，则四相平衡呈现为一个四边形平面，发生包共晶转变。包共晶转变是在一定温度下，两个反应相消失，而产生两个新的生成相的转变。两反应相和两生成相分别位于四边形对角线的端点。

③如果在四相平衡水平面之上邻接一个三相区，而在其下邻接3个三相区，则发生三相包晶转变。该四相平衡也呈现为一个三角形水平面，只是三角形的顶点分别代表3个反应相的成分，而生成相的成分点则在三角形之中。

为便于掌握，将四相平衡水平面与三相区的邻接关系整理归纳为表5-5。由表可见，发生包共晶转变时，四相平衡平面是一个四边形，反应相  $L$  和  $\alpha$  位于四边形一条对角线的两个端点，生成相  $\beta$  和  $\gamma$  则位于另一条对角线的两个端点。反应之前（即四相平衡面之上）有  $L + \alpha + \beta$  和  $L + \gamma + \alpha$  两个三相平衡，而反应之后（即四相平衡面之下）则变为  $\alpha + \beta + \gamma$  和  $L + \beta + \gamma$  另外两个三相平衡。三相包晶转变时，四相平衡而呈现为一个三角形，反应相  $L$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$  分别位于三角形的3个顶点，而生成相  $\gamma$  则位于三角形之中。反应之前有  $L + \alpha + \beta$  1个三相平衡（四相平衡面之上），反应之后则变为  $\alpha + \beta + \gamma$ 、 $L + \alpha + \gamma$  和  $L + \beta + \gamma$  3个三相平衡。三相共晶转变前后三相平衡情况与三相包晶转变正好相反。

表 5-5 三元系3种四相平衡时的相成分和反应前后的三相平衡情况

反应类型	三元共晶反应 $L \rightleftharpoons \alpha + \beta + \gamma$	包共晶反应 $L + \alpha \rightleftharpoons \beta + \gamma$	三元包晶反应 $L + \alpha + \beta \rightleftharpoons \gamma$
四相平衡时的相成分			
反应前的三相平衡			
反应后的三相平衡			

(2) 由变温截面判别四相平衡转变类型 在变温截面上, 四相平衡区一定是一条水平线, 但是变温截面上的水平线却并不一定就是四相平衡区. 只有水平线上下都有三相平衡区与之相邻接时, 才可以确定此水平线为四相平衡区. 然而变温截面所取的位置不同, 使它与 4 个三相平衡区相截的情况不同. 如果代表四相平衡区的水平线上下与之邻接的三相平衡区的数目为 4 时, 可以由其邻接关系断定四相平衡转变的类型, 即: 上三下一为共晶型, 上二下二为包共晶型, 上一下三为包晶型, 如图 5-91 所示.

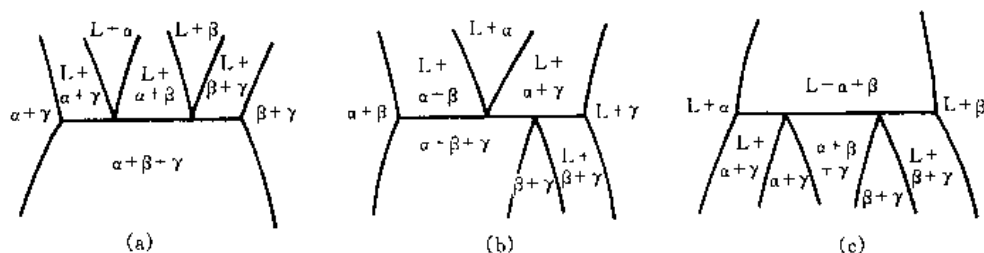


图 5-91 由截过 4 个三相区的变温截面判别转变类型

(a)  $L \rightleftharpoons \alpha + \beta + \gamma$ ; (b)  $L + \alpha \rightleftharpoons \beta + \gamma$ ; (c)  $L + \alpha + \beta \rightleftharpoons \gamma$

(3) 由单变量线的位置和温度走向判别四相平衡转变类型 四相平衡平面与 4 个三相区相邻接时, 因为每个三相区都有 3 根单变量线, 所以四相平衡平面必然要与 12 根单变量线相连接. 这样投影图就要反映 12 根单变量线的投影关系. 由单变量线的位置和温度走向可以判别四相平衡转变的类型. 为了简单起见, 图 5-92 中只画出了液相的单变量线. 箭头指向四相平衡平面的单变量线, 其所在的三相平衡区(三棱柱体)在水平面之上, 反之则在此平面之下.

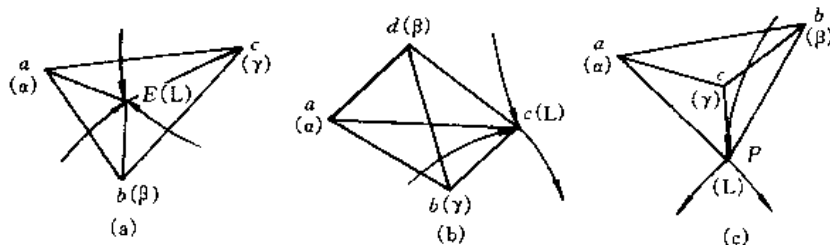


图 5-92 由液相单变量线的位置与走向判断四相平衡类型

(a) 三相共晶型 (b) 包共晶型 (c) 包晶型

(4) 利用投影图上的液相单变量线的走向判断四相平衡转变的类型 当 3 条液相单变量线相交于一点时, 在交点所对应的温度必然发生四相平衡转变. 若 3 条液相单变量线上的箭头同时指向交点, 则发生三相共晶型转变; 若两条液相单变量线上的箭头指向交点, 一条背离交点则发生包共晶型转变; 若一条液相单变量线上的箭头指向交点, 两条背离交点则发生三相包晶转变. 反应式写法遵循的规律是:

①三相共晶反应是液相生成由这 3 个单变量线组成的 3 个液面所对应的相.

②包共晶反应是由液相和箭头指向交点的那两条单变量线所围的液面对应相, 生成另两个液相面对应的相.

③三相包晶反应是液相和箭头背离交点的 2 条单变量线外侧的 2 个液相面对应的相反, 生成另一个液相面对应的相. 据此, 图 5-93 (a)  $L \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$ 、(b)  $L + \alpha \rightarrow \beta + \gamma$ 、(c)  $L + \alpha + \beta \rightarrow \gamma$ , 这种方法就是上一种方法在投影图上的反映.

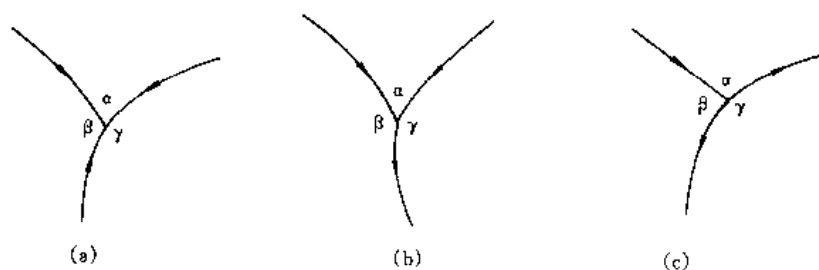


图 5-93 由三条单变量线的走向判断四相平衡类型

(a)  $L \rightleftharpoons \alpha + \beta + \gamma$  (b)  $L + \alpha \rightleftharpoons \beta + \gamma$  (c)  $L + \alpha + \beta \rightleftharpoons \gamma$ 

## 六、三元相图应用实例

### 1. Fe-C-Si 三元系的变温截面

铸铁是一个 Fe-C-Si 三元合金，碳和硅的含量对铸铁的组织性能有着十分重要的影响。变温截面是研究这种影响的依据之一。

图 5-94 是平行于 Fe-C-Si 成分三角形 Fe-C 边， $w(\text{Si}) = 2.4\%$  和  $w(\text{Si}) = 4.8\%$  的两个变温截面。图中含有液相 L、高温铁素体  $\delta$ 、铁素体  $\alpha$  和奥氏体  $\gamma$  4 个单相区， $L + \delta + \gamma$ 、 $L + \gamma + C$  和  $\alpha + \gamma + C$  3 个三相区，此外还有 7 个两相区。

$L + \delta + \gamma$  三相区是一个曲边三角形，其顶点分别与 3 个单相区接触。 $\gamma$  单相区居中，而且在三相区的下方，说明此三相区内发生的是  $L + \delta \rightarrow \gamma$  二相包晶转变。

$L + \gamma + C$  三相区不是一个曲边三角形，说明该变温截面没有全部截过  $L + \gamma + C$  三相区（三棱柱体）的三个侧柱面。这种情况可以根据与三相区相邻接的相区关系以及金属学知识来分析判断。 $L + \gamma + C$  三相区上面有一点与液相区 L 相接。左面有一点与  $\gamma$  单相区相连，右面没有单相区，但是其下面是  $\gamma + C$  两相区，合金冷却通过该三相区时，液相 L 将消失而形成  $\gamma + C$  两相。由此可知：在  $L + \gamma + C$  三相区发生的是  $L \rightarrow \gamma + C$  二相共晶转变。同样在  $\gamma + \alpha + C$  三相区发生  $\gamma \rightarrow \alpha + C$  二相共析转变。

现分析图 (a) 中合金 I 的结晶过程。该合金在 1 点温度开始从液相 L 中凝固出  $\gamma$  相，2

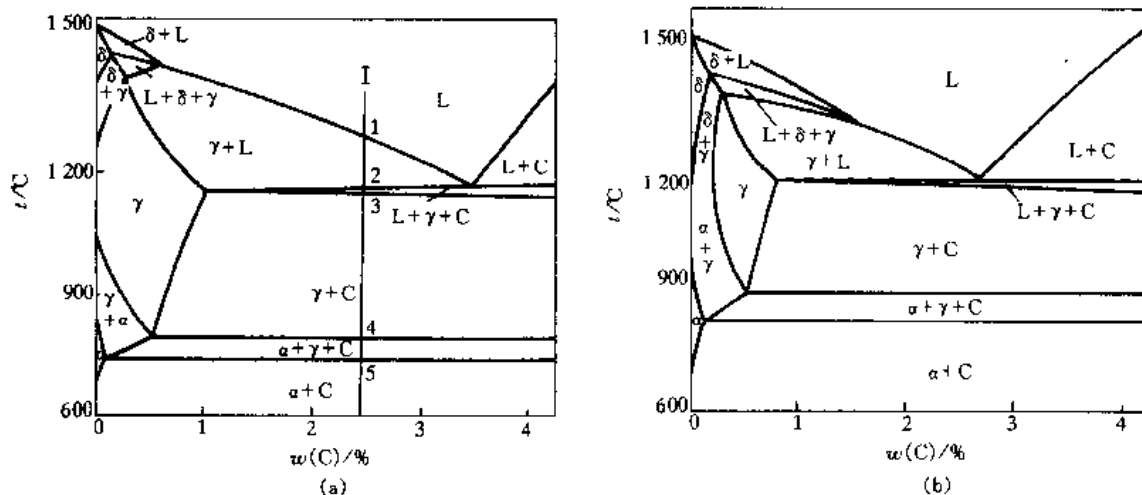


图 5-94 Fe-C-Si 变温截面

(a)  $w(\text{Si}) = 2.4\%$  (b)  $w(\text{Si}) = 4.8\%$

~3 点发生  $L \rightarrow \gamma + C$  二相共晶转变, 3~4 点之间两相不发生变化, 4~5 点之间发生  $\gamma \rightarrow \alpha + C$  二相共析转变. 室温下该合金的相组成物为  $\alpha + C$ .

由于变温截面给出了合金的相变温度, 因而可以以此作为制定热加工工艺的依据, 由图 (a) 看出,  $w(C)=0.1\%$ ,  $w(Si)=2.4\%$  的硅钢在  $980^\circ\text{C}$  以上为奥氏体, 故其始轧温度就可定为  $1120\sim 1190^\circ\text{C}$ .  $w(C)=2.5\%$ ,  $w(Si)=2.4\%$  的灰铸铁, 结晶温度间隔小, 距共晶点近, 其熔点大约为  $1200^\circ\text{C}$ , 于是其熔炼温度和浇注温度也就随之确定了.

将两个截面图作一对比可以看出, Si 对 Fe-C 系合金的影响是: 随着  $w(Si)$  增加, 包晶转变的温度降低, 共晶温度和共析温度升高,  $\gamma$  相区逐渐缩小, 共晶点左移. 大约每增加  $2.4\%$  的 Si, 可以使共晶点的含碳量减少  $0.8\%$ , 也就是说对于  $w(C)=3.5\%$  的亚共晶铁碳合金, 只需加入  $2.4\%$  的 Si 就可以得到流动性好的共晶灰口铸铁, 可见它对生产很有指导意义.

## 2. Fe-C-Cr 三元系变温截面

0Cr13、1Cr13、2Cr13 以及 Cr12 型模具钢都是 Fe-C-Cr 的三元合金. Fe-C-Cr 三元系变温截面是了解这些合金的基础. 图 5-95 是平行于 Fe-C-Cr 成分三角形 Fe-C 边,  $w(Cr)=13\%$  的变温截面. 它的形状与 Fe-C-Si 三元系变温截面类同, 只是稍为复杂一些. 该图除了有 3 个单相区、8 个两相区和 8 个三相区外, 还有 3 条四相平衡的水平线. 图中  $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$  分别代表  $(Cr, Fe)_7C_3$ 、 $(Cr, Fe)_{23}C_6$ 、 $(Cr, Fe)_3C$ , 其中  $C_1$  和  $C_2$  是以  $Cr_7C_3$  和  $Cr_{23}C_6$  为基础溶有 Fe 原子的碳化物,  $C_3$  是以  $Fe_3C$  为基础溶有 Cr 原子的合金渗碳体. 该图三相区的相区邻接关系与图 5-94 Fe-C-Si 三元系中的不尽相同. 在  $L + \alpha + \gamma$  三相区发生  $L + \alpha \rightarrow \gamma$  二相包晶转变;  $L + \gamma + C_1$  三相区发生  $L \rightarrow \gamma + C_1$  二相共晶转变;  $\alpha + \gamma + C_2$  发生  $\gamma \rightarrow \alpha + C_2$  二相共析转变. 其他几个三相区和二相区内所发生的转变需根据相区形状和邻接关系以及金属学知识来作出判断.

例如:  $\alpha + \gamma$  两相区, 左上方是  $\alpha$  单相区, 说明合金在冷却过程中先经过  $\alpha$  单相区才进入  $\alpha + \gamma$  两相区, 在  $\alpha + \gamma$  相区上部发生的是  $\alpha$  转换成  $\gamma$  的过程. 在该相区的下方是  $\gamma$  单相区, 左下方是  $\alpha$  单相区, 表明合金冷却通过  $\alpha + \gamma$  两相区下部时, 发生  $\gamma \rightarrow \alpha$  的转变过程.

$\gamma + C_2$ 、 $\alpha + C_2$ 、 $\alpha + C_1$  等两相区, 虽然不能根据相区的邻接关系来判断, 但是, 钢在冷却过程中, 碳化物一般不会溶入铁素体和奥氏体, 而只能从铁素体或奥氏体中析出. 故可以断定, 在这些两相区中冷却时发生的是从  $\alpha$  相或  $\gamma$  相中析出碳化物的过程.

当三相区与单相区相连没有出现明显的尖角时, 也要依据相区的邻接关系和金属学知识来判断, 例如,  $\alpha + \gamma + C_1$  三相区, 上方是  $\gamma + C_1$  两相区, 下方是  $\alpha + C_1$  两相区. 说明合金冷却时,  $\gamma$  为消失相而  $\alpha$  为生成相. 关于  $C_1$ , 尚不能判断它究竟是析出相还是溶入相, 但是, 碳在奥氏体中的固溶度比在铁素体中的

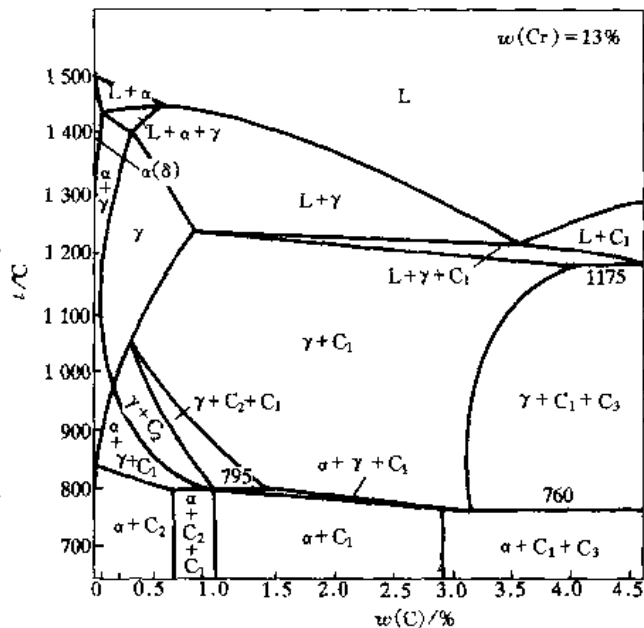


图 5-95  $w(Cr)=13\%$  的 Fe-C-Cr 三元系变温截面



大,  $\gamma$  转变成  $\alpha$  相之后, 多余碳必将形成碳化物. 故可断定, 合金冷却时,  $C_1$  是析出相, 该三相区发生的是  $\gamma \rightarrow \alpha + C_1$  二相共析转变.  $\gamma + C_1 + C_2$  三相区下方是  $\gamma + C_2$  两相区, 说明合金冷却时该三相中含碳量最高的  $C_1$  要消失, 而含碳量最低的  $\gamma$  相和含碳量低于  $C_1$  的  $C_2$  都保留下来, 可见该三相区发生的是  $\gamma + C_1 \rightarrow C_2$  的包析转变. 同样  $\gamma + C_1 + C_3$  三相区发生  $\gamma + C_3 \rightarrow C_1$  包析反应.

图中的 3 条水平线都有三相区与之相邻, 因而它们都是四相平衡的水平线, 在 795 °C 水平线上下各有 2 个三相区, 所以发生的是包共晶型转变. 其反应相是上面 2 个三相区的共有相, 也就是在二者之间的两相区中的平衡相  $\gamma + C_2$ , 而生成相是下面 2 个三相区的共有相即两相区中的平衡相  $\alpha + C_1$ , 发生  $\gamma + C_2 \rightarrow \alpha + C_1$ . 这种转变既有包析转变 (两固相消失) 的性质, 又有共析转变 (生成两个新相) 的性质, 故称其为包共析转变.  $\alpha + C_1 + C_2$  三相区在 795 °C 水平线之下, 温度降低不可能使碳化合物分解, 也不可能再发生包析反应. 因而只能是在  $\gamma + C_2 \rightarrow \alpha + C_1$  包共析反应之后还有过剩的  $C_2$  相, 这样构成了  $\alpha + C_1 + C_2$  三相区.

760 °C 水平线上下共有 3 个相区, 不足以判别四相平衡转变的类型. 通过其他截面和有关资料知道, 760 °C 水平线上发生的是  $\gamma + C_1 \rightarrow \alpha + C_3$  包共析转变.  $\alpha + C_1 + C_3$  三相区的情况与  $\alpha + C_1 + C_2$  三相区的情况相同.

1 175 °C 水平线上下共有 2 个三相区, 更不能判断其反应的类型, 根据有关资料, 这个反应是  $L + C_1 \rightarrow \gamma + C_3$  包共晶反应.

由这个变温截面图可以知道, Cr12 模具钢即 Fe-Cr ( $w = 13\%$ )-C ( $w = 2\%$ ) 合金的凝固过程是: 当温度降至  $L + \gamma$  相区时, 发生  $L \rightarrow \gamma$ , 进入  $L + \gamma + C_1$  相区, 发生  $L \rightarrow \gamma + C_1$  二相共晶转变, 凝固完毕后, 合金为  $\gamma + C_1$  两相. 继续冷却时, 经过  $\gamma + \alpha + C_1$  相区, 发生  $\gamma \rightarrow \alpha + C_1$  二相共析转变. 共析转变完成之后, 合金为  $\alpha + C_1$  两相. 冷到室温, 其组织组成物是  $C_1 + (\alpha + C_1)$  共析, 而相组成是  $\alpha + C_1$ .

### 3. Fe-C-Cr 三元系等温截面

当三元系中以某一组元为主, 其他两个组元含量很少时, 为了把这部分相图更清楚地表示出来, 常用直角坐标系. 图 5-96 就是为了突出 C 和 Cr 的影响, 将它们用直角坐标表示的 Fe-C-Cr 三元系在 850 °C 和 1 150 °C 时的两个等温截面. 现以此分析几种合金在这两个温度下的相组成和相对含量.

(1) Fe-C ( $w = 0.2\%$ )-Cr ( $w = 13\%$ ) 合金 这个合金就是工业上使用的 2Cr13 不锈钢. 从 Fe-C 轴上  $w(C) = 0.2\%$  处和 Fe-Cr 轴上  $w(Cr) = 13\%$  处, 分别作坐标轴的垂线, 两条垂线的交点  $o$  就是合金的成分点. 在 1 150 °C 时  $o$  点位于单相区  $\gamma$  之中, 而在 850 °C 时则落于  $\gamma + \alpha + C_2$  三相区之内. 这与变温截面 (图 5-95) 的表示是一致的. 因为冷到 850 °C 时, 有一部分  $\gamma$  相发生了共析转变, 即  $\gamma \rightarrow \alpha + C_2$ . 自然在此温度下就为  $\gamma + \alpha + C_2$  三相共存.

另外, 将两个等温截面中的  $\gamma + C_1 + C_3$  三相区作一比较可以看到从 1 150 ~ 850 °C, 这个直边三角形以  $\gamma C_1$  边为前移动了位置, 故可以断定在该区发生  $\gamma + C_1 \rightarrow C_3$  二相包析转变.

(2) Fe-C ( $w = 2\%$ )-Cr ( $w = 13\%$ ) 合金 该合金就是 Cr12 模具钢. 在两个等温截面中, 其成分点  $c$  均处于  $\gamma + C_1$  两相区之内, 说明在 1 150 °C 时 Cr12 钢中的碳化物还没有全部溶解, 此时如果要求出它的含量, 需作出两平衡相间的连接线. 考虑该两相区很窄,  $C_1$  的浓度变动范围又不大, 可以将两条相界直线延长相交, 再自交点向  $c$  点作直线, 得到近似的连接线  $acb$ .  $a$  点为  $\gamma$  相的近似成分点:  $w(C) \approx 0.95\%$ ,  $w(Cr) \approx 7\%$ ,  $b$  点为  $C_1$  的近似成分

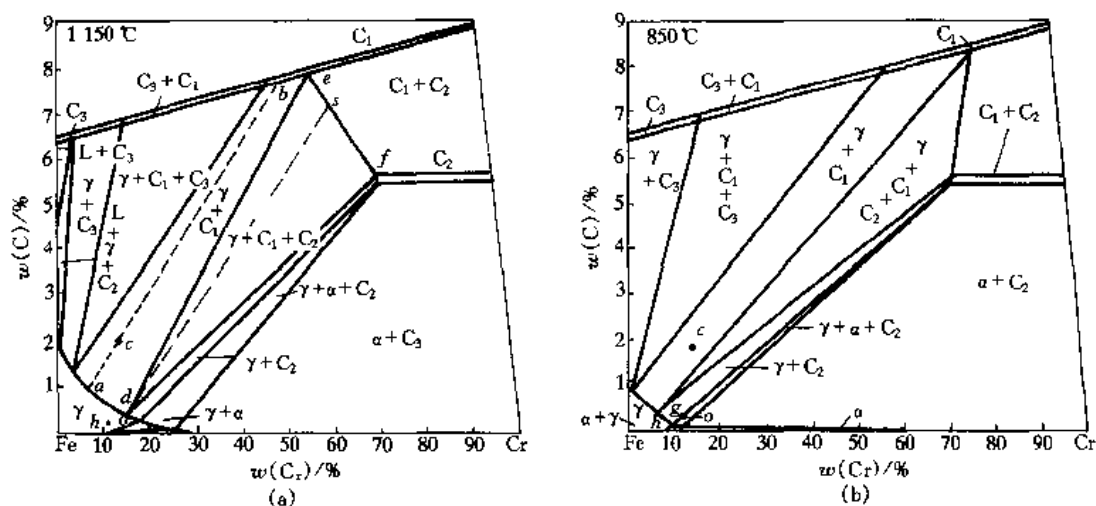


图 5-96 Fe-C-Cr 三元系的等温截面

(a)  $t = 1150\text{ }^{\circ}\text{C}$  (b)  $t = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 

点:  $w(\text{C}) \approx 7.6\%$ ,  $w(\text{Cr}) \approx 47\%$ , 应用杠杆定理:

$$w_{\gamma} = \frac{cb}{ab} = \frac{7.6 - 2.0}{7.6 - 0.95} = 84.2\%, \quad w_{C_1} = (100 - 84.2)\% = 15.8\%$$

由计算结果可知: 加热到  $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, Cr12 钢中还未溶解的碳化物的含量约为  $15.8\%$ 。

(3) Fe-C( $w = 3\%$ )-Cr( $w = 10\%$ )合金 这个合金的成分点  $o'$  在  $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$  等温截面的  $\gamma + C_1 + C_3$  三相内 (图 5-97), 从连接三角形的 3 个顶点 A、B、C 读出 3 个平衡相的成分。

$\gamma$ :  $w(\text{C}) = 1.4\%$        $w(\text{Cr}) = 3.5\%$

$C_1$ :  $w(\text{C}) = 7.6\%$        $w(\text{Cr}) = 43\%$

$C_3$ :  $w(\text{C}) = 6.7\%$        $w(\text{Cr}) = 14\%$

利用重心法则求出 3 个相的成分. 连接  $Co'$ , 交  $AB$  于  $p$  点,  $p$  点的  $w(\text{Cr}) = 25\%$ . 所以有

$$w_{\gamma} = \frac{o'p}{Cp} = \frac{25 - 10}{25 - 3.5} = 69.8\%$$

$$w_{C_1} = \frac{Ap}{AB} [1 - w_{\gamma}] = \frac{25 - 14}{43 - 14} (1 - 69.8\%) = 11.5\%$$

$$w_{C_3} = \frac{Bp}{AB} = \frac{43 - 25}{43 - 14} (1 - 69.8\%) = 18.7\%$$

$$[\text{或 } w_{C_3} = 1 - w_{\gamma} - w_{C_1} = 18.7\%]$$

#### 4. Fe-C-N 三元系等温截面

图 5-98 是 Fe-C-N 三元系的  $575\text{ }^{\circ}\text{C}$  等温截面. 图中有一个四边形, 其 4 个顶点都与单相区相接, 4 个边均与两相区相邻, 由相区接触法则可知, 与两相区相接的只能是单相区或三相区. 图中以两条虚线将四边形划分两对三角形, 这表明, 在 4 边形所占的成分范围内, 存在 4 种三相平衡,  $\gamma + \epsilon + \text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\gamma + \epsilon + \gamma'$ 、 $\gamma' + \gamma + \text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\gamma' + \text{Fe}_3\text{C} + \epsilon$ . 这种现象只能出现在四相平衡过程之中. 由此可以断定这个等温截面就是 Fe-C-N 三元相图中的四相平衡平面, 这种四相平衡转变属于包共析转变, 两对三角形分别是包共析转变前后的两对三相平衡

区。在略高于或略低于 575 °C 时，只存在其中一对三相平衡区，而且每一对三相平衡区中间，应以一个两相区将其隔开，这个两相区中，存在的平衡相，就是这一对三相区中的共有相。这种截面对分析钢的氮化或软氮化组织时很有参考价值。

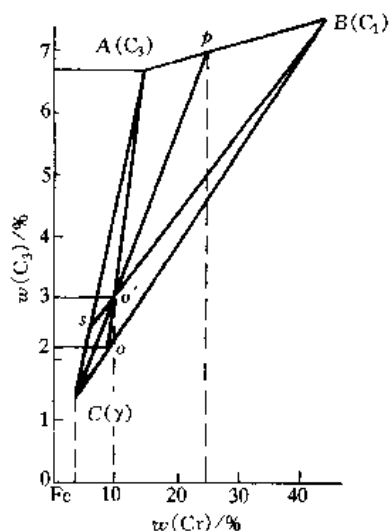


图 5-97 Fe-C-Cr 三元系 1150 °C 等温截面中的  $\gamma + C_1 + C_3$  相区

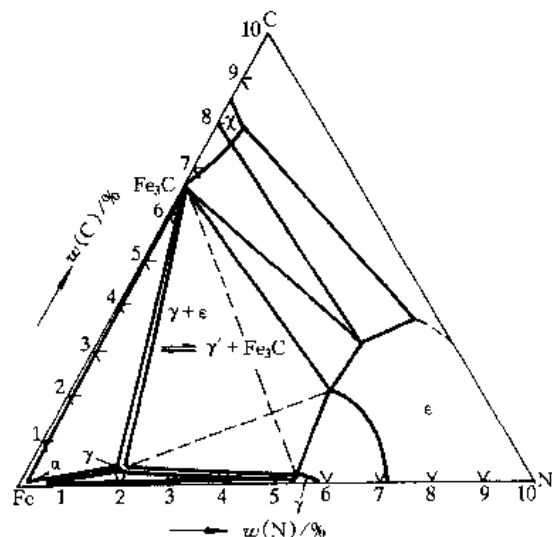


图 5-98 Fe-C-N 三元系 575 °C 等温截面

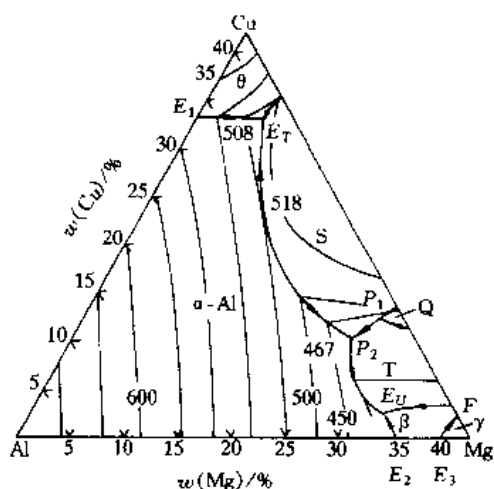
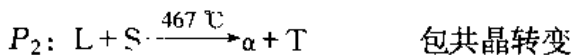
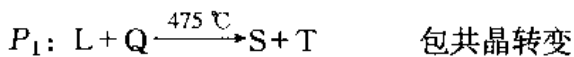
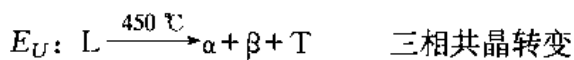
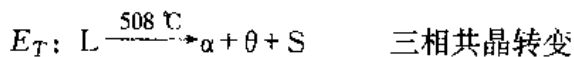


图 5-99 Al-Cu-Mg 三元系液相面投影

### 5. Al-Cu-Mg 三元液相面投影图

图 5-99 是 Al-Cu-Mg 三元系富铝部分的液相面投影图。投影图的液相面有 7 块，与其相对应的初生相分别是以 Al 为基的固溶体  $\alpha$ -Al，二元化合物  $\theta$  ( $\text{CuAl}_2$ )、 $\beta$  ( $\text{Mg}_2\text{Al}_3$ )、 $\gamma$  ( $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ )，三元化合物 S ( $\text{CuMgAl}_2$ )、T [ $\text{Mg}_{32}(\text{Al,Cu})_{49}$ ] 和 Q ( $\text{Cu}_3\text{Mg}_6\text{Al}_7$ )。液相单变量线的交点有 4 个，分别对应于 4 个四相平衡转变。根据判断转变类型的方法可知：

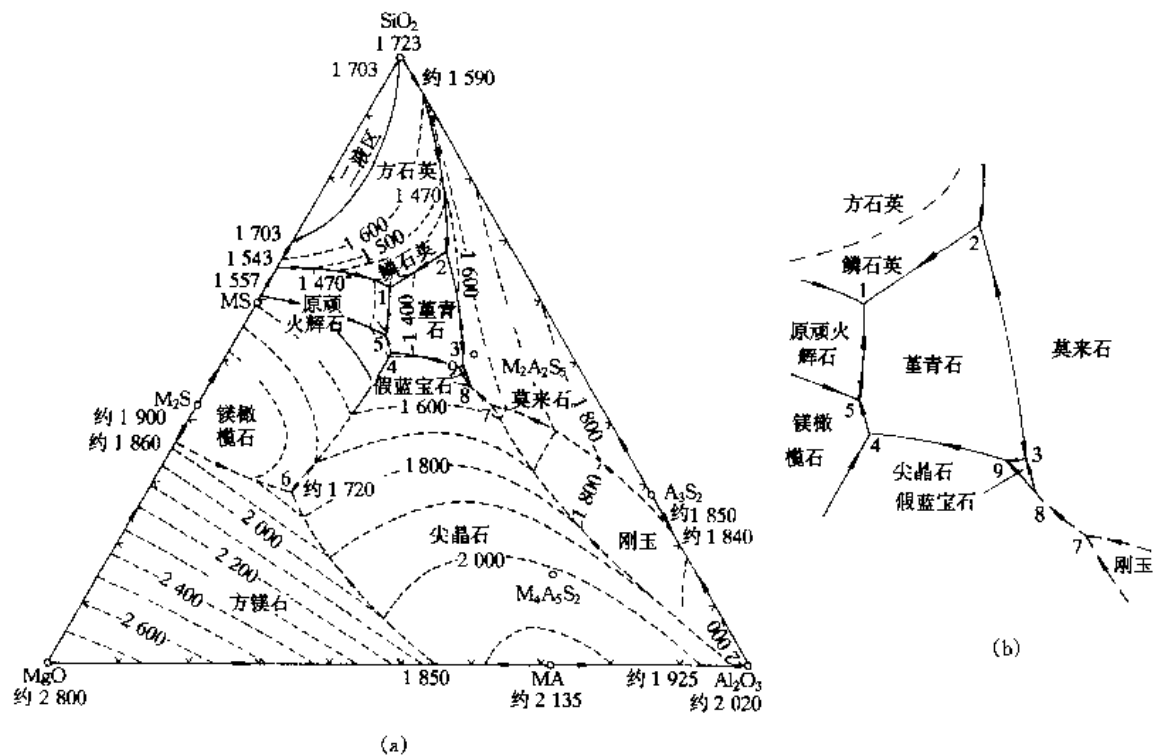


Al-Cu ( $w=4.5\%$ )-Mg ( $w=1.5\%$ ) 三元合金是航空工业上广泛使用的硬铝合金 LY12，由该图可知，其熔点约为 645 °C，初生相是  $\alpha$ 。

### 6. $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 三元系相图的投影图

由于  $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  是电子陶瓷的主要化学成分，所以  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  构成的三元相图就是研究这种陶瓷的基础。图 5-100 是这个相图的平面投影图。图中出现的固相名称、分子式和代号如下：

方石英	$\text{SiO}_2$	S
鳞石英	$\text{SiO}_2$	S

图 5-100  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  三元投影图

刚玉	$\text{Al}_2\text{O}_3$	A
方镁石	$\text{MgO}$	M
假蓝宝石	$4\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{M}_4\text{A}_5\text{S}_2$
堇青石	$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$	$\text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$
镁橄榄石	$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{M}_2\text{S}$
尖晶石	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	MA
原顽火辉石	$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	MS
莫来石	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	$\text{A}_3\text{S}_2$

各相的成分点以代号示出，相应的液相面以汉字标出。图中四相平衡点所代表的反应及平衡温度等如表 5-6 所示。

表 5-6  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  系统的四相平衡点的性质

图上 点号	相 间 平 衡	平衡性质	平衡温度/ ℃	组 成 /%		
				MgO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$
1	$\text{液} \rightleftharpoons \text{MS} + \text{S} + \text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$	共晶反应	1 355	20.5	17.5	62
2	$\text{A}_3\text{S}_2 + \text{液} \rightleftharpoons \text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5 + \text{S}$	包共晶反应	1 440	9.5	22.5	68
3	$\text{A}_3\text{S}_2 + \text{液} \rightleftharpoons \text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5 + \text{M}_4\text{A}_5\text{S}_2$	包共晶反应	1 460	16.5	34.5	49
4	$\text{MA} + \text{液} \rightleftharpoons \text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5 + \text{M}_2\text{S}$	包共晶反应	1 370	26	23	51
5	$\text{液} \rightleftharpoons \text{M}_2\text{S} + \text{MS} + \text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5$	共晶反应	1 365	25	21	54
6	$\text{液} \rightleftharpoons \text{M}_2\text{S} + \text{MA} + \text{M}$	共晶反应	1 710	51.5	20	28.5
7	$\text{A} + \text{液} \rightleftharpoons \text{MA} + \text{A}_3\text{S}_2$	包共晶反应	1 578	15	42	43
8	$\text{MA} + \text{A}_3\text{S}_2 + \text{液} \rightleftharpoons \text{M}_4\text{A}_5\text{S}_2$	包晶反应	1 482	17	37	46
9	$\text{M}_4\text{A}_5\text{S}_2 + \text{液} \rightleftharpoons \text{M}_2\text{A}_2\text{S}_5 + \text{MA}$	包共晶反应	1 453	17.5	33.5	49

### 7. 聚合物-溶剂-沉淀剂三元系相图

测定某些高聚物的平均相对分子质量,有时需要对高聚物进行逐步沉淀分级.高聚物逐步沉淀分级是聚合物-溶剂-沉淀剂三元系相图决定的.

图 5-101 是聚合物-溶剂-沉淀剂形成的三元系相图. $x$  是高分子中链段数,其值与相对分子质量成正比.由图可知,在恒温的溶液中,逐渐加入能与溶剂互溶的沉淀剂,则溶剂分子对高分子的溶解能力减小,不足以克服高分子间的内聚能.这样在给定的温度下,把沉淀剂逐渐加到聚合物-溶剂体系中,就会发生相分离;高分子含量高的一相为浓相,另一相为很稀的溶液相,称为稀相.由图可见,当沉淀剂的组成逐渐增大时,相对分子质量较大( $x$  较大)的高分子将首先分成两相,将浓相取出,称为第一级分.然后在稀相中再加入沉淀剂,又产生相分离,取出浓相,称为第二级分.如此继续下去,就把多分散性的聚合物分离成相对分子质量由大到小的若干级分,对每一级分分别称重,测出相对分子质量后,就可求出该聚合物的平均相对分子质量.

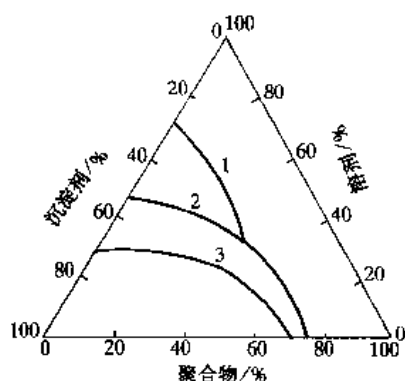


图 5-101 聚合物-溶剂-沉淀剂三元系相图

- 1  $x = \infty$  2  $x = 100$   
3  $x = 10$

### 参 考 文 献

- 1 郭祝昆,林祖饒,严东生.高温相平衡与相图.上海:上海科学技术出版社,1987
- 2 张圣弼,李道子.相图——原理、计算及在冶金中的应用.北京:冶金工业出版社,1986
- 3 徐祖跃.金属材料热力学.北京:科学出版社,1981
- 4 梁敬魁.相图与相结构.北京:科学出版社,1993
- 5 钱苗根.材料科学及其新技术.北京:机械工业出版社,1986
- 6 陈焕鑫.结晶化学.济南:山东教育出版社,1985
- 7 浙大等院校.硅酸盐物理化学.北京:中国建筑工业出版社,1980
- 8 周玉.陶瓷材料学.哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,1985
- 9 王常珍.冶金物理化学研究方法.北京:冶金工业出版社,1982
- 10 Alper A M. Phase diagrams. Academic Press New York and London, 1970
- 11 上海塑料研究所.聚合物结构与性能译文集.上海:上海市科学技术文献出版社,1980
- 12 清华大学.物理化学.北京:清华大学出版社
- 13 韩冬冰.高分子科学与材料基础.北京:学苑出版社,1996
- 14 弗林 P A,特若简 P K.工程材料及应用.北京:机械工业出版社
- 15 黄勇,崔国文.相图及相变.北京:清华大学出版社
- 16 崔忠圻.金属学与热处理.北京:机械工业出版社
- 17 卢光照,侯增寿.金属学教程.上海:上海科学技术出版社
- 18 肖纪美.材料的应用与发展.北京:宇航出版社
- 19 肖纪美.合金相与相变.北京:冶金工业出版社
- 20 胡赓祥,钱苗根.金属学.上海:上海科学技术出版社

- 21 波特 D A, 伊斯特林 K E. 金属和合金中的相变. 北京: 冶金工业出版社
- 22 Gulyaev A. Physical Metallurgy. Moscow: Mir Publishers
- 23 师昌绪. 材料科学技术百科全书. 北京: 中国大百科全书出版社, 1995
- 24 潘全生, 仝建民, 田民波. 材料科学基础. 北京: 清华大学出版社, 1998
- 25 卡恩 R W, 哈森 P, 克雷默 E J 主编. 材料科学与技术丛书: 第五卷材料的相变. 刘治国等译. 北京: 科学出版社, 1998

## 习 题

- 5-1 什么是凝聚系统? 什么是组元? 什么是相? 组成相与组元有什么不同?
- 5-2 何所谓平衡状态? 影响平衡的因素有哪些? 什么是相律? 它有什么实际意义?
- 5-3 画出 Pb-Sn 相图, 标出各相区存在的组织, 指出组织中含  $\beta_{II}$  最多和最少的成分, 指出共晶体最多和最少的成分.

5-4 根据 Pb-Sn 相图, 说明  $w(\text{Sn}) = 30\%$  的 Pb-Sn 合金在下列温度其组织中存在哪些相, 并求相的相对含量.

- (1) 高于  $300^\circ\text{C}$ ;
- (2) 刚冷至  $183^\circ\text{C}$  (共晶转变尚未开始);
- (3) 在  $183^\circ\text{C}$  共晶转变完毕;
- (4) 冷到室温.

5-5 已知 A 组元的熔点为  $1000^\circ\text{C}$ , B 组元的熔点为  $700^\circ\text{C}$ ,

在  $800^\circ\text{C}$  时发生:  $\alpha(w_B = 5\%) + L(w_B = 50\%) \rightleftharpoons \beta(w_B = 30\%)$

在  $600^\circ\text{C}$  时发生:  $L(w_B = 80\%) \rightleftharpoons \beta(w_B = 60\%) + \gamma(w_B = 95\%)$

在  $400^\circ\text{C}$  时发生:  $\beta(w_B = 50\%) \rightleftharpoons \alpha(w_B = 2\%) + \gamma(w_B = 97\%)$

注明以上各反应的类型并根据这些数据绘出 A-B 二元相图.

5-6 指出题图 5-1 相图中的错误, 说明理由并加以改正.

5-7 画出 Fe-Fe<sub>3</sub>C 相图指出: S、C、J、H、E、P、N、G 以及 GS、SE、PQ、HJB、PSK、ECF 各点、线的意义, 并标出各相区的相组成物和组织组成物.

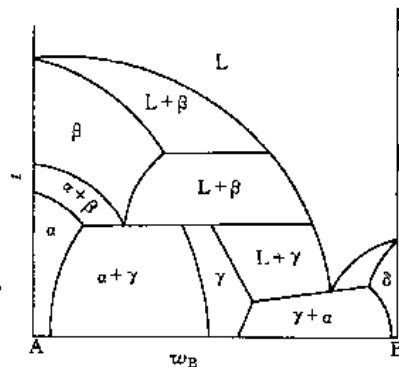
5-8 分析  $w(\text{C}) = 0.2\%$ 、 $w(\text{C}) = 0.6\%$ 、 $w(\text{C}) = 1.0\%$  的铁碳合金从液态平衡冷却到室温的转变过程, 用冷却曲线和组织示意图说明各阶段的组织, 并分别计算室温下的相组成物和组织组成物.

5-9 分析  $w(\text{C}) = 3.5\%$ 、 $w(\text{C}) = 4.5\%$  铁碳合金从液态平衡结晶过程, 画出冷却曲线和组织变化示意图, 并计算室温下的组织组成物和相组成物的含量.

5-10 Fe-Fe<sub>3</sub>C 合金中的一次渗碳体、二次渗碳体、三次渗碳体、共晶渗碳体、共析渗碳体的主要区别是什么? 根据 Fe-Fe<sub>3</sub>C 相图计算二次渗碳体和三次渗碳体的最大百分含量.

5-11 莱氏体与变态莱氏体的主要区别是什么? 变态莱氏体的共晶渗碳体和共析渗碳体的含量各为多少?

5-12 Fe-C 相图和 Fe-Fe<sub>3</sub>C 相图二者的主要区别是什么? 分析并说明灰口铸铁的石墨化



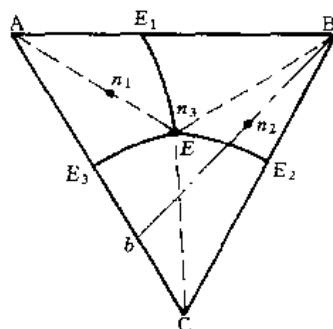
题图 5-1 A-B 二元相图

过程。

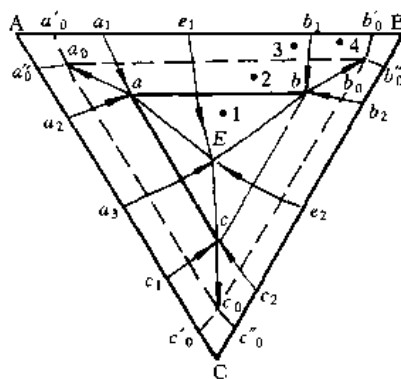
5-13 白口铸铁、灰口铸铁和钢三者的成分组织和性能有什么不同?

5-14 根据 A-B-C 三元共晶投影图 (题图 5-2) 分析合金  $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$  (E 点) 3 个合金的结晶过程, 求出其结晶完成后的组织组成物和相组成物的含量并作出 Bb 变温截面。

5-15 绘出题图 5-3 中 1、2、3、4 合金冷却曲线和室温下的组织示意图。

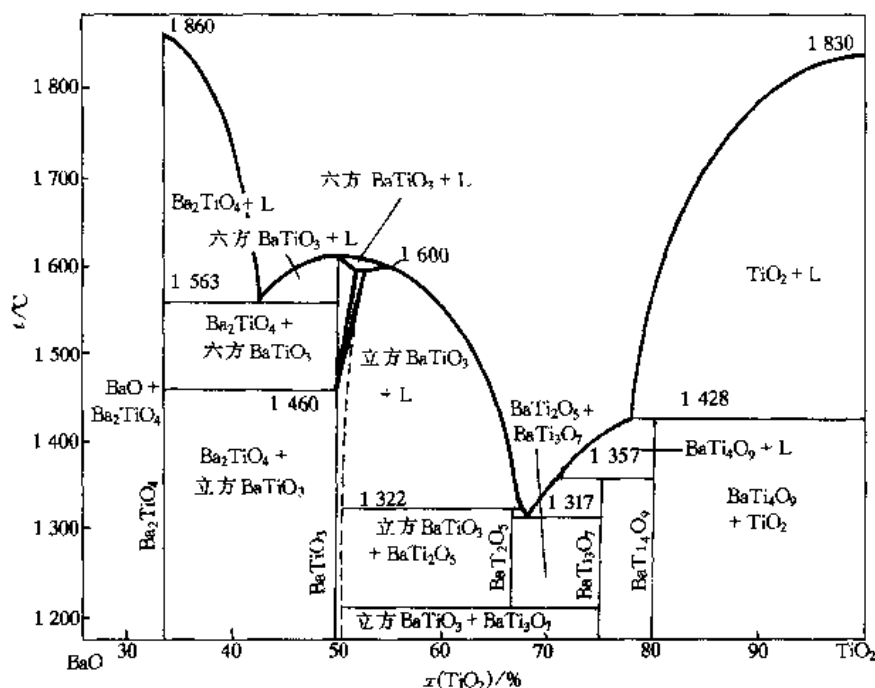


题图 5-2



题图 5-3

5-16 在 Al-Cu-Mg 三元系液相面投影图 (图 5-99) 中标出  $w(\text{Cu}) = 5\%$ ,  $w(\text{Mg}) = 5\%$ ,  $w(\text{Al}) = 90\%$  和  $w(\text{Cu}) = 20\%$ ,  $w(\text{Mg}) = 20\%$ ,  $w(\text{Al}) = 60\%$  两个合金的成分点, 并指出其初生相及开始结晶的温度。



题图 5-4 BaO-TiO<sub>2</sub> 二元相图

5-17 试根据 Fe-Fe<sub>3</sub>C 相图作铁碳合金在 950、860、727 以及 600 °C 时各有关相的自由能-成分 [ $w(\text{C})$ ] 曲线 (示意图)。

5-18 试用自由能-成分曲线解释铁碳双重相图中的虚线位于实线的右上方的原因。

5-19 分析讨论题图 5-4 形成多种不稳定化合物的相图 (BaO-TiO<sub>2</sub> 系相图)。

## 第六章 材 料 的 凝 固

材料由液态转变成固态的过程称为凝固。凝固是材料宏观状态的变化。根据内部结构固体可分为两类——晶态固体和非晶态固体。凝固后得到晶态固体的转变称为结晶，它是一种相变，而凝固成非晶态固体的不属于相变，常称之为非晶转变或玻璃化转变。由于科学技术的不断进步，目前生产、生活上广泛应用的金属材料、无机非金属材料 and 有机高分子聚合物材料的凝固都存在这两种转变。因此极大地丰富了材料品种，并为人类创造了许多具有特殊性能的新材料，推动了高新技术的发展。结晶相变是各种相变中最常见的相变，通过对结晶相变的研究可揭示相变进行所必须的条件、相变规律和相变后的组织与相变条件之间的变化规律，对材料的制取、加工成形及性能的控制均有指导作用。

### 第一节 纯金属的结晶

本节中研究的体系是从非常纯的液态金属中取出的小液滴，分析它的结晶相变的条件、规律及组织结构。这就排除了温度场和浓度场的影响。

#### 一、结晶的过冷现象

热分析法研究表明纯金属在结晶冷却过程中结晶温度  $T$  总是低于平衡结晶温度  $T_m$ ，这种现象叫过冷。图 6-1 中的曲线为冷却曲线， $T$  与  $T_m$  之差  $\Delta T = T_m - T$  称为过冷度。实际结晶温度  $T$  的高低（即  $\Delta T$  的大小）与金属本性、纯度及冷却速度有关。通常冷却情况下的冷却曲线形态多种多样，可以不出现平台，而出现极大值曲线甚至连极大值都没有，这取决于散热条件。冷速越大， $\Delta T$  越大，当极缓慢冷却时  $\Delta T$  很小（约  $0.002^\circ\text{C}$ ）。在结晶过程中  $\Delta T$  不一定是恒定的。

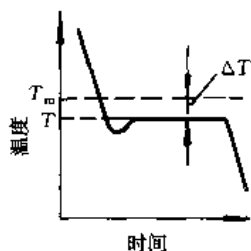


图 6-1 纯金属结晶的冷却曲线

#### 二、结晶的热力学条件

欲使结晶过程自发进行必须满足固相、液相吉布斯自由能之差  $G_S - G_L = \Delta G < 0$ ，为此需讨论液、固相的  $G = f(T)$  的关系。由式  $G = H - TS$ ，取  $G$  对  $T$  的微分，得出在恒压条件下：

$$dG/dT = -S \quad (6-1)$$

因  $S > 0$ ，且其值随  $T$  升高而增大。而  $S_L > S_S$ ，所以在图 6-2 中  $G_L - T$  曲线的变化率比  $G_S - T$  曲线快，两曲线在  $T_m$  处  $G_L = G_S$ 。欲使  $G_S - G_L = \Delta G < 0$ ，必须使  $T < T_m$ 。这定性地说明了结晶必须过冷。



$\Delta G$  是结晶相变的驱动力, 需找出  $\Delta G = f(\Delta T)$  的定量关系.

已知  $\Delta G = G_S - G_L = (H_S - H_L) - T(S_S - S_L)$ , 因为

$$H_S - H_L = -L_m; S_S - S_L = -\Delta S_m = -L_m/T_m$$

所以

$$\Delta G = -L_m \Delta T / T_m \quad (6-2)$$

### 三、液态金属结构

人们对液态金属结构的认识远不如对气态和固态金属结构的认识那么深入. 对金属三态间一些宏观物理性质的研究表明, 液态金属更接近于固态金属 (见表 6-1), 可从以下几方面说明.

#### 1. 金属的相变热

相变热效应是原子间结合力变化的反映. 由实验得知,  $L_m \ll L_b \approx L_c$ ,  $L_m$ 、 $L_b$ 、 $L_c$  分别为熔化热、汽化热和升华热, 可见金属由液态向固态转变即  $S \rightarrow L$  时近邻原子间结合键破坏不大; 由固态至气态和由液态向气态转变即  $S \rightarrow G$  和  $L \rightarrow G$  时结合键被彻底破坏. 液态金属也是电子导电, 和固态一样都是金属键结合.

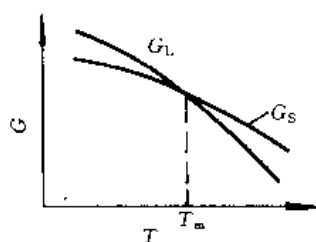


图 6-2 固 (S)、液 (L) 相  $G = f(T)$  曲线

#### 2. 金属熔化时的体积变化

金属熔化时的体积变化表明, 大多数金属熔化时体积变化仅为 3% ~ 5% 左右, 熔化前后原子间距变化不大, 熔化前后原子间结合力较为接近.

#### 3. 熔化熵 $\Delta S_m$ 与热熵 $\Delta S$ 之比

由表 6-1 可见  $\Delta S_m / \Delta S$  在 20% ~ 50%, 表明熔化后液态内原子排列的紊乱度明显增大.

#### 4. 固态与液态金属热容量差

大多数金属固态、液态热容量差约在 10% 以下, 热容量是原子热运动的表征, 表明固、液态内原子热运动状态也相近.

表 6-1 一些常见金属的热学性质

金属	晶体结构	熔点 / K	熔化时体积变化 / %	熔化热 $L_m$ / $[10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}]$	沸点 / K	汽化热 $L_b$ / $[10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}]$	$L_b / L_m$	$\int_{298}^{T_m} \frac{C_p}{T} dT$ / $[\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}]$	熔化熵 $S_m$ / $[\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}]$	$\Delta S_m / \Delta S$	升华热 $L_c$ / $[10^3 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}]$
Al	A1	932	6.0	10.46	2 723	291.2	27.8	31.42	11.51	0.37	309.8
Au	A1	1 336	5.1	12.80	3 081	342.3	26.7	40.92	9.25	0.23	344.6
Cu	A1	1 357	4.15	13.01	2 846	304.6	23.4	40.96	9.62	0.24	340.0
Zn	A3	693	4.2	7.20	1 184	115.1	16.0	22.80	10.67	0.47	130.6
Mg	A3	923	4.1	8.70	1 378	133.9	15.3	31.55	9.71	0.31	150.3
Cd	A3	594	4.0	6.40	1 043	99.6	15.6	18.95	10.29	0.54	364.3
Fe	A2	1 809	5.0	15.19	3 148	340.2	22.4	64.85	8.57	0.13	404.9

#### 5. 原子径向密度分布 $\rho_r$

由 X 射线分析表明在熔点附近的液态金属中原子的平均间距比固态稍大些, 原子配位

数比固态晶体稍小些, 液态内以任一原子为中心 (原点) 测得的其径向 ( $r$ ) 原子密度 ( $\rho_r$ ) 分布在近邻和次近邻位置处有峰值, 且此峰值与晶体的近邻和次近邻配位原子位置相对应, 随  $r$  的继续增大峰值逐渐不明显直至消失. 这表明液态内原子存在着近程有序, 更确切地应是近程密堆, 而远程无序.

易被人们接受的液态金属结构的模型有两种, 其一是 1963 年 Banker 提出的准晶体结构模型. 认为在略高于熔点的液态金属内存在着许多与晶态金属原子排列近似的微小区域, 在这些区域之间是原子紊乱区, 由于液态内原子热运动比较激烈, 这些近似规则排列的微区很不稳定, 处于时聚时散, 此起彼伏的状态. 把这种结构不稳定现象称为结构起伏. 其二是 1965—1970 年 Bernal, J.D. 等提出的随机堆积模型 (非晶态模型), 把许多等同大小的刚性球倒入形状不规则的容器里, 长时间用力摇晃容器, 尽力使刚性球紧密接触, 再用胶粘剂把它们固定, 然后进行剖析, 所得到的原子径向密度  $\rho_r$  分布与 X 射线分析的一致. 这种随机密堆状态就是液态金属内原子存在的图像, 它与晶体的长程序规则密集排列的差别就在于此.

#### 四、金属的结晶过程

将液态金属冷到  $T_m$  以下某温度  $T_i$  开始结晶时, 在过冷液体内首先形成一些稳定的微小晶体, 称为晶核, 随后这些晶核逐渐长大, 与此同时在其余液体中又不断形成新的稳定晶核并长大. 结晶过程就是由晶核的不断形成 (晶核的形成简称形核) 和长大来实现的, 最后各晶体长大成多边形晶体, 称为晶粒. 晶粒间的界面称为晶界, 见图 6-3.

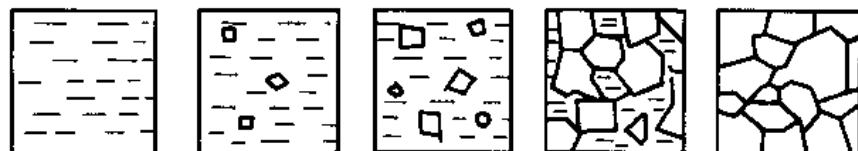


图 6-3 纯金属结晶过程示意图

#### 五、形核与长大

##### 1. 形核

结晶的形核分均匀 (或匀质) 形核与非均匀 (或非匀质) 形核.

(1) 均匀形核 均匀形核是在均一的液相中靠自身的结构起伏和能量起伏等条件形成晶核. 这种形核给体系能量带来两项变化, 其一是晶核这部分体积 ( $V$ ) 由液态转变成晶体所释放出的能量, 使体系能量降低; 其二是晶核与液相之间形成了相界面 ( $A$ ) 使体系能量增加. 则生成一个晶核所引起的体系吉布斯自由能的变化可用下式表示:

$$\Delta G = V \cdot \Delta G_V + A \cdot \sigma \quad (6-3)$$

式中:  $\Delta G_V$  为单位体积结晶时吉布斯自由能的变化, 为负值;  $\sigma$  为固-液相界面的比表面能.

设晶体为球形, 半径为  $r$ , 则

$$\Delta G = (4/3) \cdot \pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \cdot \sigma \quad (6-4)$$

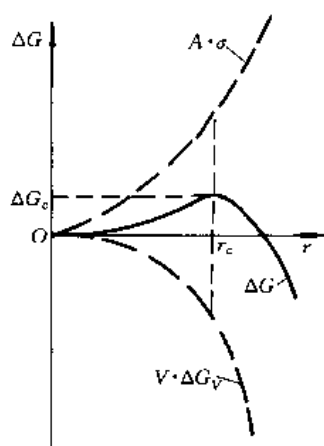


图 6-4 均匀形核给体系能量带来的变化

当温度一定时,  $\Delta G_V$  和  $\sigma$  不变, 则  $\Delta G$  是  $r$  的函数, 它们的关系见图 6-4. 可见  $\Delta G = f(r)$  曲线有一极大值, 取  $d(\Delta G)/dr = 0$ , 可求得极大值处对应的  $r_c$ , 即

$$r_c = -\frac{2\sigma}{\Delta G_V} \quad (6-5)$$

将式 (6-2) 代入式 (6-5), 得  $r_c = f(\Delta T)$  的关系式, 即

$$r_c = \frac{2\sigma T_m}{L_m \Delta T} \quad (6-6)$$

将  $r_c$  代入式 (6-4) 后得

$$\Delta G_c = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_V)^2} = \frac{16\pi\sigma^3 T_m^2}{3(L_m \Delta T)^2} \quad (6-7)$$

当生成的晶核半径  $r < r_c$  时, 此晶核若长大将使体系能量增加 ( $\Delta G$  增大), 不能自发进行, 只有熔解; 当  $r > r_c$  的晶核生成之后, 它长大是自发过程, 因此它生成之后不仅稳定存在还要不断长大; 当  $r = r_c$  时, 此晶核既可长大也可熔解. 关键在于它生成之后能否及时从液相内获得迁移过来的原子. 因此具有  $r_c$  尺寸的晶核称为临界晶核,  $r_c$  为临界晶核半径,  $\Delta G_c$  为临界晶核形核功.

生成的临界晶核的表面积为  $A_c$ , 则

$$A_c = 4\pi r_c^2 = \frac{16\pi\sigma^2}{\Delta G_V^2} \quad (6-8)$$

$$A_c \cdot \sigma = \frac{16\pi\sigma^3}{\Delta G_V^2} = \frac{16\pi\sigma^3 \cdot T_m^2}{(L_m \Delta T)^2} \quad (6-9)$$

与式 (6-7) 比较, 则有

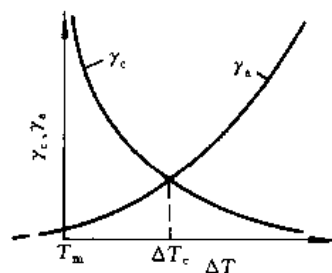
$$\Delta G_c = \frac{A_c \cdot \sigma}{3} \quad (6-10)$$

由上述分析可以对均匀形核作如下描述.

①在过冷液体中形成临界晶核时界面能 ( $A_c \cdot \sigma$ ) 是相变的阻力. 它由 ( $V_c \cdot \Delta G_V$ ) 补偿了  $2/3$ , 而剩余的  $(1/3) \cdot A_c \cdot \sigma = \Delta G_c$  由过冷液体内的能量起伏来供给. 所谓能量起伏是液体中各微小区域的能量偏离体系平均能量的现象, 它也是时高时低、此起彼伏的.

②过冷液体中结构起伏最大尺寸  $r_a \geq r_c$  时, 在它形成和存在期间由体系内能量起伏获得大于等于  $\Delta G_c$  的能量, 便可形成晶核与液相的界面, 从此它作为稳定晶核存在下来并不断长大.  $r_c$ 、 $r_a$  随  $\Delta T$  变化见图 6-5, 其中  $\Delta T_c$  为形核所必须的最小过冷度, 也称临界过冷度.

(2) 非均匀形核 通常的结晶极少是均匀形核. 实验证实均匀形核可能达到的过冷度  $\Delta T_{\max} \approx 0.2 T_m$ , 约为  $150 \sim 250^\circ \text{C}$ . 而一般铸件形核时的过冷度  $< 20^\circ \text{C}$ , 实际上是非均匀

图 6-5 过冷度  $\Delta T$  对临界晶核半径  $r_c$ 、最大尺寸结构起伏  $r_a$  的影响

(或异质)形核。如图 6-6 所示,以过冷液体中现存固体异物表面作为基底 (W) 形成球缺状晶核 (S),球缺的曲率半径为  $r$ ,  $\theta$  为晶核与基底平面的接触角 (润湿角)。3 个相界面 L/S、S/W、L/W 的表面张力  $\sigma_{LS}$ 、 $\sigma_{SW}$ 、 $\sigma_{LW}$  之间存在的平衡关系为

$$\sigma_{LW} = \sigma_{SW} + \sigma_{LS} \cos \theta \quad (6-11)$$

图 6-6 非均匀形核示意图

由几何关系求出晶核 S (球缺) 的底面面积、侧面面积和体积,代入

$$\Delta G = V_S \cdot \Delta G_V + A_{LS} \cdot \sigma_{LS} + A_{SW} \cdot (\sigma_{SW} - \sigma_{LW}) \quad (6-12)$$

并取  $d(\Delta G)/dr = 0$ , 求得非均匀形核的临界半径  $r_c^*$  为

$$r_c^* = -\frac{2\sigma_{SL}}{\Delta G_V} \quad (6-13)$$

代入式 (6-12), 便得非均匀形核的临界形核功, 即

$$\Delta G_c^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_V)^2} \cdot \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \quad (6-14)$$

与式 (6-8) 比较, 得

$$\Delta G_c^* = \Delta G_c \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \quad (6-15)$$

由此可见  $\Delta G_c^*$  与  $\Delta G_c$  只差一个角函数因子。 $\Delta G_c^*$  的大小取决于  $\theta$  角。

一般情况下,  $0 < \theta < \pi$ , 则  $[(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)/4] < 1$ ,  $\Delta G_c^* < \Delta G_c$ 。

当  $\theta = 0$  时,  $\cos\theta = 1$ ,  $\Delta G_c^* = 0$ , 表明 W 就是现成的结晶核心, 此时不需形核功。

当  $\theta = \pi$  时,  $\cos\theta = -1$ ,  $\Delta G_c^* = \Delta G_c$ , 表明 W 不能促进形核。

(3) 形核率  $N$  形核率  $N$  是单位时间、单位体积液体中形成的晶核数, 单位为个/( $\text{cm}^3 \cdot \text{sec}$ )。

均匀形核的形核率受两个矛盾因素的控制。随  $\Delta T$  增大, 一方面  $r_c$ 、 $\Delta G_c$  减小, 形成的稳定晶核数增多, 可用  $N_1 \propto \exp(-\Delta G_c/kT)$  表示; 另一方面温度降低, 原子扩散迁移能力降低, 具有扩散能力的原子几率可用  $N_2 \propto \exp(-Q_c/kT)$  表示。则总形核率  $N$  可表示为

$$N = N_1 \cdot N_2 = K \exp(-\Delta G_c/kT) \cdot \exp(-Q_c/kT) \quad (6-16)$$

式中:  $K$  为比例常数;  $\Delta G_c$  为形核功;  $Q$  为扩散激活能;  $k$  为波兹曼常数;  $T$  为绝对温度。

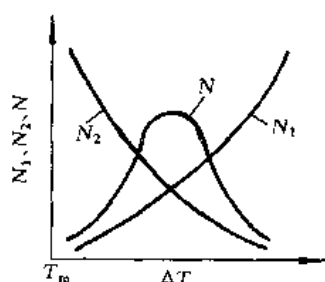


图 6-7  $\Delta T$  对结晶形核率的影响

图 6-7 表示它们之间的关系, 在  $N_1$  和  $N_2$  两曲线交点对应的温度 (或  $\Delta T$ ) 处  $N$  具有极大值, 这是一般相变的规律。但是金属材料结晶的  $N-\Delta T$  关系曲线只有随  $\Delta T$  增大而升高的部分, 没有下降部分, 见图 6-8。因为金属的形核对温度很敏感, 结晶倾向极大,  $N$  在  $\Delta T$  达到某一值后突然急剧增大, 此  $\Delta T$  称有效过冷度。而非均匀形核由于  $\theta$  角的作用  $\Delta G_c^*$  可以很小, 不需多大  $\Delta T$  即可形核, 但受可供形核基底面积的限制, 其  $N-\Delta T$  曲线的形态有所不同。

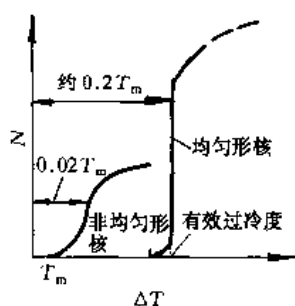


图 6-8 金属结晶的形核率  $N$  与  $\Delta T$  的关系

## 2. 晶体长大

形成的稳定晶核必然要长大，体系总自由能随长大过程而降低是它的驱动力。晶核长大过程是液相内原子不断向晶核表面迁移，固-液界面向液相推移的过程。从热力学考虑长大过程中应该始终保持界面能的最低能态，为此要讨论液-固界面什么状态才是最低能态，这就牵涉界面能与界面结构的关系。在这个问题上具有实用价值并被人们所接受的是杰克逊(Jackson, K. A.) 模型。

(1) 液-固界面的微观结构 晶体外表面取界面能最低的低指数密排面，设界面上可被原子占据的位置数为  $N$ ，在此光滑界面上随机地增加固相原子，并以  $N_s$  表示界面上被固相原子所占据的位置数，则固相原子在界面上所占位置的分数  $x = N_s/N$ ，在界面粗糙化过程中界面能的变化  $\Delta G_s$  与  $x$  之间的关系可表示为

$$\Delta G_s / NkT_m = \alpha x(1-x) + [x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (6-17)$$

式中： $k$  为玻尔兹曼常数； $T_m$  为金属的熔点； $\alpha = \xi \Delta S_m / R$ ，称为 Jackson 因子，其中  $\xi$  为晶体表面原子在该面上原子的面配位数  $\eta$  与晶体的体配位数  $\nu$  (或  $Z$ ) 之比，即  $\xi = \eta/\nu$ ，称为结晶取向因子。对  $A_1$  和  $A_3$  结构的密排面， $\xi = 0.5$ ，其余晶面  $\xi < 0.5$ ； $\Delta S_m$  为熔化熵； $R$  为气体常数。不同物质具有不同的  $\alpha$  值，其相对自由能变化  $\Delta G_s / NkT_m$  与  $x$  的关系见图 6-9，显然有 3 种类型的关系曲线。

①具有一个极小值的曲线。其极小值出现在  $x = 0.5$  附近，表明界面具有最大粗糙度时  $\Delta G_s$  最低，是最稳定的界面结构。属于此类的物质是那些具有低  $\Delta S_m$  的材料，其  $\alpha \leq 2$ 。包括大多数金属和某些化合物，见图 6-10(b)。这类物质的液-固界面叫粗糙界面。

②在  $x \geq 0.5$  左右有一个极大值，而在  $x \rightarrow 0$  和  $x \rightarrow 1$  处有两个极小值的曲线。属于这类物质的是那些具有  $\Delta S_m > 4$  的无机材料和一些有机高分子材料，其  $\alpha \geq 5$ 。这类物质的液-固界面为光滑界面，见图 6-10(a)。

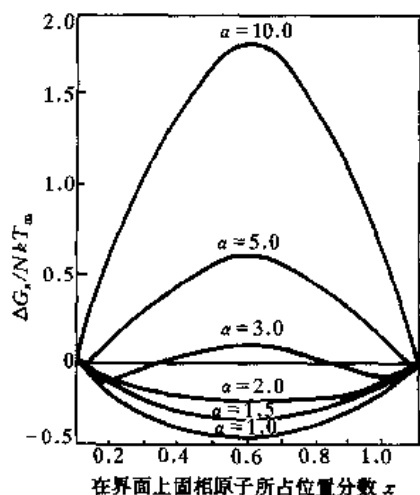


图 6-9 不同  $\alpha$  值时相对自由能变化与  $x$  的关系

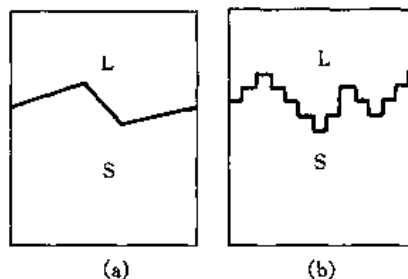


图 6-10 液-固光滑界面与粗糙界面结构示意图  
(a) 光滑界面 (b) 粗糙界面

③  $\Delta S_m$  在 2~4 之间， $2 < \alpha < 5$  的物质，是上述两类界面结构的中间过渡状态，极小值既不在  $x \approx 0.5$  处，又不在  $x \rightarrow 0$  和  $x \rightarrow 1$  的位置，界面相对自由能极小值的位置与  $\alpha$  和  $\xi$  值

相关。此类物质包括类金属和半导体如 Bi、Sb、Ga、Ge、Si 等。

(2) 晶体长大机制 晶体长大机制是指结晶过程中晶体界面向液相推移的方式, 它与液-固界面的微观结构相关。

①具有光滑界面(宏观为小平界面)晶体的生长为横向生长。生长机制有两种, 一种是二维晶核台阶生长, 它是首先在光滑界面上生成单原子厚的二维原子集团, 称为二维晶核, 二维晶核的生成需要一定孕育期和临界尺寸及形核功等, 一旦在光滑界面上生成了二维晶核, 就为液相原子的单原子迁移到晶体表面的台阶处提供了方便 [图 6-11(a)(b)]; 另一种是在螺旋位错在晶体表面的露头所提供的台阶, 特别是扭折, 为液相原子向晶体表面上迁移提供了方便 [图 6-11(a)(c)]。只有这样才能在生长过程中始终保持界面能最低能态的光滑界面。但二维晶核长大机制有周期性, 一个二维晶核横向扩展覆盖完光滑界面后还需要重新孕育生成新的二维晶核。因此它的生长是不连续的, 晶体生长所需的界面前沿液体的过冷度——动态过冷度  $\Delta T_k$  较大, 它的生长速度  $R$  为

$$R = \mu_2 \exp[-b/\Delta T_k] \quad \Delta T_k \approx 1 \sim 2^\circ \text{C}$$

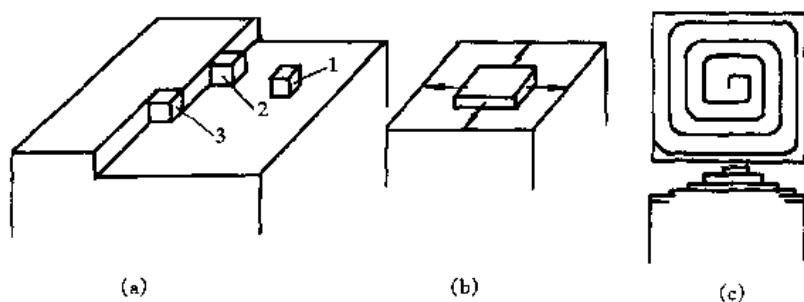


图 6-11 光滑界面生长机制

(a)界面生长的几种原子位置 (b)二维晶核生长 (c)螺位错生长

1—自由表面生长 2—台阶生长 3—扭折生长

而光滑界面的螺旋位错生长机制的生长速度  $R$  为

$$R = \mu_3 \Delta T_k^2$$

式中:  $\mu_2$ 、 $\mu_3$  和  $b$  为常数。但螺旋位错生长不需形核功, 可连续长大, 只是它所提供的台阶有限,  $\mu_3$  很小。

②粗糙界面(宏观上是平直界面或称非小平界面)的垂直生长。在晶体长大过程中力求始终保持其粗糙状态以维持其界面能最低。界面上有约一半的位置是空着的, 容易随机地接纳由液相迁移到界面上的原子而不破坏界面的粗糙度。这种生长机制既不需要孕育期、临界尺寸和形核功, 也保持高密度的台阶空位。它的生长是连续的垂直生长, 相界面处生长的动态过冷度  $\Delta T_k$  也很小(约  $10^{-4}^\circ \text{C}$ )。因此其生长速度  $R$  很大, 可用下式表示:

$$R = \mu_1 \Delta T$$

式中:  $\mu_1$  为比例常数, 单位为  $\text{cm/s} \cdot \text{K}$ , 对大多数金属  $\mu_1$  约为  $1 \text{ cm/s} \cdot \text{K}$ ,  $\mu_1 \gg \mu_2$ , 见图 6-12。

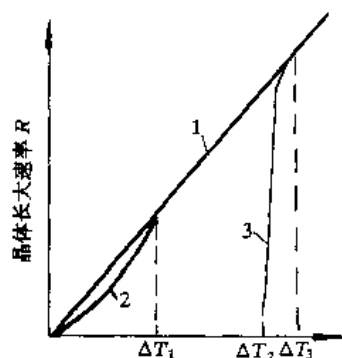


图 6-12 晶体长大速率  $R$

与  $\Delta T$  的关系

1—粗糙界面连续长大

2—螺旋位错台阶长大

3—二维晶核长大

(3)晶体生长形态 纯金属晶体的生长形态取决于界面前沿液相内的温度分布。

①正温度梯度——平面状生长. 液态金属在铸模中结晶时, 由于模壁冷却能力强, 结晶潜热和冷却散热靠模子吸热和传导散热使靠近模壁的液体最先过冷而结晶. 此时铸模中心部位的液体温度仍很高, 必然造成界面前沿液体呈正温度梯度分布 ( $G_L = dT/dx > 0$ ). 前沿液体内的  $\Delta T_k$  随距界面距离 ( $x$ ) 的增加而减小 [图 6-13(a)]. 在这种条件下, 具有粗糙界面的晶体以垂直生长方式生长, 界面均匀地向前推移, 整个界面保持稳定的平面状, 不产生明显的局部前凸, 与  $T_m$  等温线保持平行. 如液-固界面是光滑的小平面界面, 并都与  $T_m$  等温线呈一定角度. 在以台阶的横向扩展方式生长时均不能超越  $T_m$  线, 则界面由大台阶面逐步转变成小的台阶平面, 不会有明显前凸, 界面基本上呈平面状与  $T_m$  等温线平行 [图 6-14(b)].

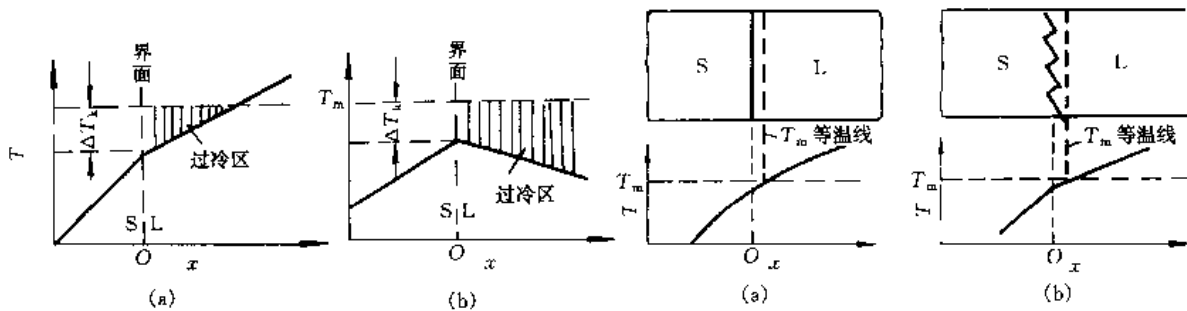


图 6-13 界面前沿液相内正温度梯度和负温度梯度

(a) 正温度梯度 (b) 负温度梯度

图 6-14 正温度梯度下纯金属的界面形态

(a) 粗糙界面 (b) 光滑界面

②负温度梯度——树枝状生长. 由于铸模冷却能力低, 铸模设计不合理及浇注温度低等原因在界面前沿液体内冷却散热及结晶潜热既通过铸模又通过液相散失, 造成界面前沿液体内出现负温度梯度分布 ( $G_L = dT/dx < 0$ ),

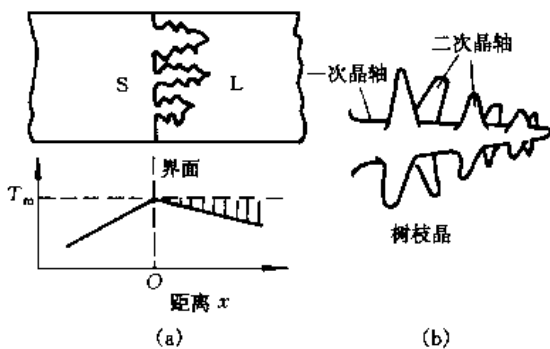


图 6-15 界面前沿液相温度分布与晶体生长形态

(a) 负温度梯度 (b) 树枝状生长形态

由图 6-13(b) 可见随距界面距离  $x$  的增加,  $\Delta T_k$  逐渐增大. 此种情况下, 晶体生长的界面不能保持稳定的平面状, 一旦界面局部出现前凸就将获得更大的  $\Delta T_k$ , 生长速率便加快, 即界面失稳使凸出部位更加伸入到液体深处. 同时主晶轴 (一次轴) 上又长出二次轴、三次轴等等, 形成如图 6-15 所示的树枝状晶, 这种生长形态称为树枝状生长. 树枝状伸展的晶轴具有一定的晶体学取向, 与晶体结构有关,  $A_1$  和  $A_2$  型结构为  $\langle 100 \rangle$ ,  $A_3$  型为  $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ . 随着高次轴生成和各晶轴的加粗及枝

晶间隙的缩小, 最后形成一个充实的晶粒. 若结晶后期熔液补充不足, 晶轴间间隙未填满便呈现出树枝状晶的形态. 见图 6-16.

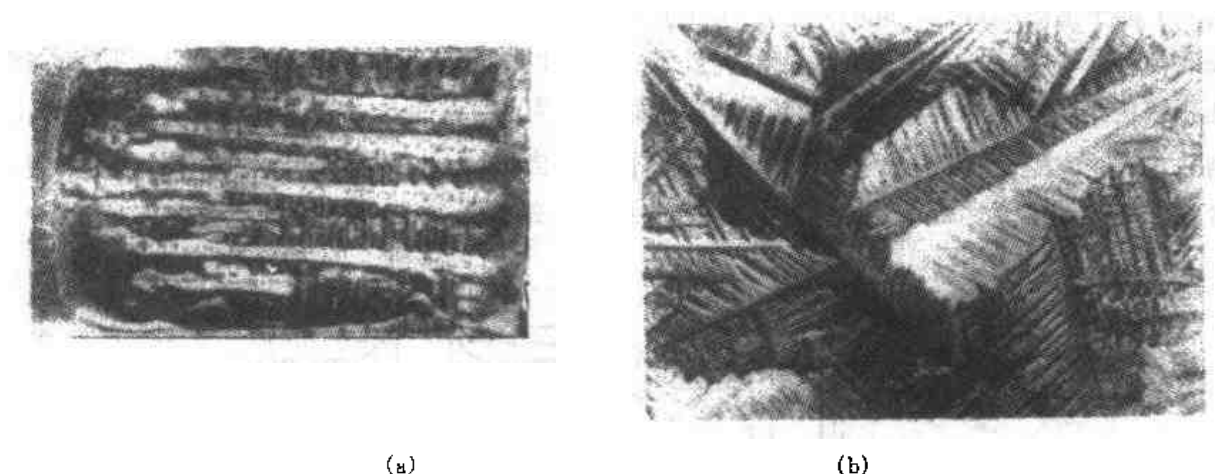


图 6-16 铸锭表面的树枝状晶

(a) 纯铅 (b) 纯锡

## 第二节 固溶体合金的结晶

纯金属小液滴的结晶是在排除温度场和浓度场的条件下研究相变的条件、相变规律及相变行为和产物，着重对相变基本理论方面的探讨。但生产和生活中应用的各种材料大多数是二元或多元系，其结晶过程中都不同程度地存在温度场和浓度场（溶质或杂质等）的作用。本节就单相固溶体合金的结晶过程中温度及浓度因素对相变行为及组织的影响进行探讨，这对工业生产具有实际意义。

### 一、非平衡态的结晶

#### 1. 平衡结晶的形核及长大——匀晶转变机制

由相图一章已知合金的结晶也是由形核及长大来实现的。合金形核除需要与纯金属形核相同的条件（过冷、足够尺寸的结构起伏和相应的能量起伏及扩散）外还需浓度起伏，因生成的固相成分与原液相成分不同，而且在合金结晶过程中浓度因素还是主要控制因素。

平衡条件下  $C_0$  成分的液态合金冷到  $T_0$  稍下  $T_1$  温度时等温，在满足形核条件时形成成分为  $C_{\alpha_1}$  的晶核后在  $\alpha/L$  相界面处建立了  $\alpha_1 \leftrightarrow L_1$  的局部平衡，便在液相内造成了  $C_{L_1} - C_0 = \Delta C_1$  的浓度差，引起液相内 B 原子由界面向深处的扩散，见图 6-17 和图 6-18(a)，破坏了界面处的局部平衡，为恢复局部平衡，界面处发生  $L \rightarrow \alpha_1$  的转变，导致相界面向液相推移，使  $\alpha_1$  长大一个微小距离。这样由局部平衡的破坏—恢复一再破坏一再恢复……的反复进行，直至整个液相内浓度都达到均匀的  $C_{L_1}$  为止。即由局部平衡到整体平衡的过程就是  $T_1$  温

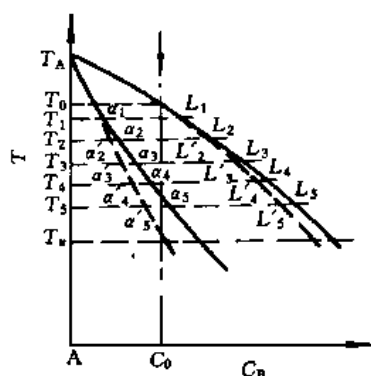


图 6-17 固溶体合金的结晶

——平衡态液、固相线  
 ..... 非平衡态结晶时液、固相平均成分线



度下全部平衡结晶过程. 此时才可用杠杆定律计算两平衡相的量. 在  $T_2$  温度下结晶时不仅在液相内存在  $C_{L_2} - C_{L_1} = \Delta C_2^L$  的浓度差, 在  $\alpha$  内也存在浓度差  $C_{\alpha_2} - C_{\alpha_1} = \Delta C_2^\alpha$  [图 6-18 (b)]. 在此温度下的结晶不仅要使 L 相成分均匀化为  $C_{L_2}$ , 而且  $\alpha$  的成分均匀化为  $C_{\alpha_2}$  为止结晶才终止. 但 L 内的扩散要比  $\alpha$  内的扩散快约  $10^3$  倍, 则此温度下结晶比  $T_1$  温度要慢. 合金平衡冷却到  $T_5$  温度时 L 消失, 得到成分为  $C_0$  的  $\alpha$  固溶体.

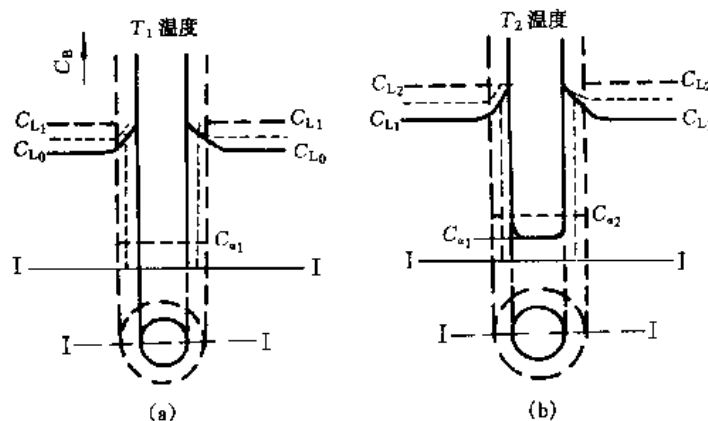


图 6-18 固溶体合金晶体长大机制——扩散相变的相界面迁移原理  
——始态 ---终态 ----中间态

## 2. 不平衡结晶

不平衡冷却时在各温度下停留的时间是有限的, 使相内扩散不能充分进行, 尤其是  $\alpha$  相内, 两相内成分分布处于图 6-18 中两相内开始成分线和中止成分线之间的某种状态. 因此在  $T_2$  温度下生成的  $\alpha$  成分偏离平衡态的  $\alpha_2$ , 同样 L 成分也偏离平衡的  $L_2$ , 取此温度下  $\alpha$  相和 L 相内的平均成分  $\alpha'_2$  和  $L'_2$  (图 6-17). 继续冷到  $T_3, T_4, \dots$  直至到  $T_n$  为止结晶才终止. 将各温度下  $\alpha$  和 L 的平均成分  $\alpha'_2, \alpha'_3, \dots, \alpha'_n$  和  $L'_1, L'_2, L'_3, \dots, L'_n$  分别连起来就得到不平衡冷却情况下  $\alpha, L$  的平均成分线 (虚线), 可见它随温度的降低偏离平衡的固、液相线的程度越来越大. 由此可见非平衡结晶与平衡结晶相比, 所得到的固溶体合金晶粒内先生成的晶核含高熔点组元 (A) 多, 溶质组元 (B) 少, 随结晶温度的降低, 在各温度下生成的  $\alpha$  内含 A 越来越少, 而含 B 越来越多, 这样在一个晶粒内化学成分不均匀的现象叫做晶内偏析. 若晶粒以树枝状方式生长, 则各次晶轴间及晶轴与轴间隙之间存在成分偏析, 这种偏析也称枝晶偏析. 其次, 随不平衡冷却速度的加大, 图 6-17 中平均成分偏离也增大. 但当冷却速度非常大 (激冷技术或称快速凝固) 时, 反而还使偏析急剧减小.

## 二、固溶体合金结晶时溶质的重新分布

### 1. 讨论条件

工业上铸锭、铸件的凝固是靠铸模进行冷却的, 通常带有定向散热特征, 使液体的结晶由铸模内壁开始沿散热的反方向向心部推进. 凝固后的铸锭 (件) 内将产生宏观成分的不均匀 (宏观偏析), 造成铸锭内先后结晶部位的组织、性能有明显差异. 为探讨这一现象须假定一些条件.

(1) 平衡凝固时各温度下两相溶质都达到均匀化, 此时固相内溶质浓度 ( $C_S$ ) 与液相

内溶质浓度 ( $C_L$ ) 之比  $C_S/C_L = K_0$ , 称为平衡分配系数。图 6-19 为  $K_0 < 1$  和  $K_0 > 1$  的示意图, 为讨论方便又不影响结果, 近似认为固、液相线均为直线, 则凝固过程中  $K_0$  为恒定值。

(2) 不考虑非平衡冷却情况如何, 液、固相界面处始终保持局部平衡, 即相界面处由液相生成的固相成分由  $C_S = K_0 C_L$  来确定。

(3) 由扩散理论可知, 合金元素在液相中的扩散系数是固相中的  $10^3$  倍多, 据此可不考虑固相内的扩散。这样在各温度下按  $(C_S)_i = K_0 (C_L)_i$  关系生成的固相成分在随后冷却中保持不变。而相界面处液相的浓度  $(C_L)_i$  则取决于液相内溶质的混合状况。通常情况下凝固过程中液相内溶质混合情况可分为 3 种类型, 即液相内溶质可均匀混合 (有对流、搅拌和扩散), 液相内溶质仅靠扩散混合, 液相内溶质靠扩散和一定的对流部分混合。

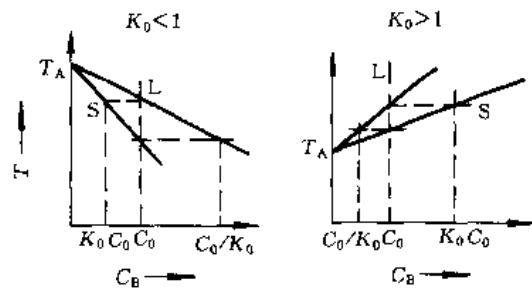


图 6-19 两种  $K_0$  的合金相图一角

## 2. 液相内溶质可充分均匀混合

冷却和凝固速度均较慢, 液相内溶质通过对流、搅拌和扩散可充分混合使成分均匀化, 在冷却凝固过程中液相成分沿液相线变化, 由局部平衡关系在不同温度 (或时刻) 由液相生成的固相成分  $(C_S)_i = K_0 (C_L)_i$ , 在随后冷却中保持不变。这就必然造成从模壁至铸锭心部所取的水平单元体试样 [图 6-20(a)] 从左至右成分的不均匀 [图 6-20(b)]。为定量地描述这种不均匀的规律, 可推导其数学表达式——凝固方程。

在铸锭冷却中水平单元体试样 (长度为  $L$ , 截面为单位面积) 左端最先降到  $T_0$  以下而开始凝固, 此时液相成分  $C_L$  为均匀的  $C_0$ , 则生成的固相成分  $C_S = K_0 C_0$ 。当固-液相界面推移至  $Z_i$  时, 已凝固相的质量分数  $f_S = Z_i/L$ , 此时剩余液相的质量分数  $f_L = 1 - f_S$ , 其液相浓度为  $C_L$ , 固相浓度为  $C_S$ 。若固相量增加了  $df_S$  时所排出的多余的进入液相中的溶质量为  $(C_L - C_S)df_S$ , 因而使剩余液相量  $(1 - f_S - df_S)$  的浓度升高  $dC_L$ , 据质量不变原理可用下式表示:

$$(C_L - C_S)df_S = (1 - f_S - df_S)dC_L \quad (6-18)$$

将式  $C_S = K_0 C_L$  代入, 并略去  $df_S \cdot dC_L$  项, 得

$$C_L(1 - K_0)df_S = (1 - f_S)dC_L$$

$$dC_L/C_L = (1 - K_0)df_S/(1 - f_S)$$

积分后得

$$\ln C_L = (K_0 - 1)\ln(1 - f_S) + \ln C \quad (6-19)$$

当  $f_S = 0$  时,  $C_L = C_0$ , 带入得  $C = C_0$ , 则

$$C_L = C_0(1 - f_S)^{(K_0 - 1)} = C_0 f_L^{(K_0 - 1)} \quad (6-20)$$

$$C_S = K_0 C_0(1 - f_S)^{(K_0 - 1)} \quad (6-21)$$

式中的  $C_L$  和  $C_S$  分布曲线在图 6-20(b)中是  $(C_L)_i$  和  $(C_S)_i$ 。

## 3. 液相中溶质仅靠扩散混合

在冷却与凝固速度较快的情况下, 单元体左端冷到  $T_0$  稍低的温度便开始结晶, 析出成分为  $K_0 C_0$  的固相, 所排出的溶质原子进入界面前沿液体中, 使靠近相界面的液体层内富集

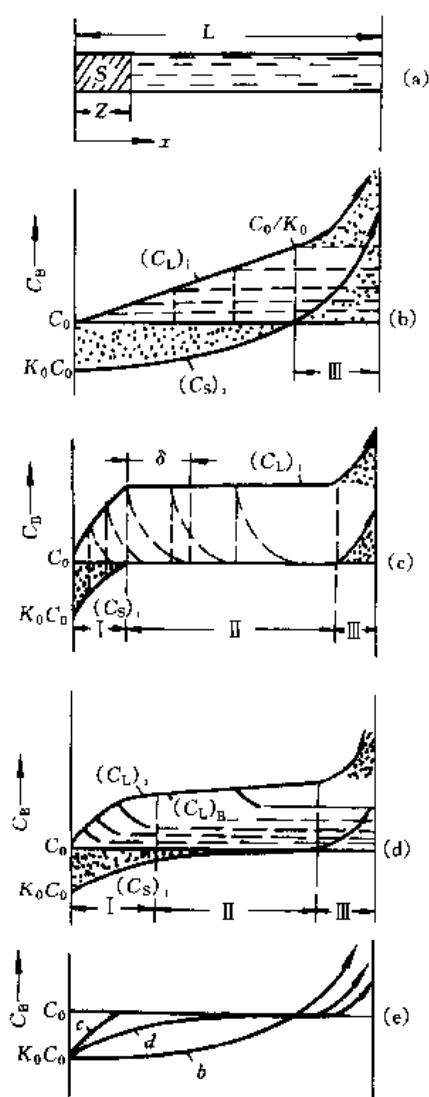


图 6-20 固溶体合金凝固过程中溶质的重新分布

(a) 铸模内所取的微小水平单元液相  
(b) 液体中溶质充分混合 (c) 液体中溶质仅靠扩散混合 (d) 液体中溶质部分混合 (e) b、c、d 3 种情况下固相溶质的分布

I—初始过渡区 II—稳态区

III—末端过渡区

由初始及边界条件得

当  $x=0$  时,  $C_x = C_0/K_0 = A + B$

当  $x=\infty$  时,  $C_x = C_0 = A$ ,  $B = C_0(1 - K_0)/K_0$

将  $A$ 、 $B$  代入式 (6-25) 中得

$$C_x = C_0 \left[ 1 + \frac{1 - K_0}{K_0} \exp\left(-\frac{Rx}{D}\right) \right] \quad (6-26)$$

此式为边界层内溶质分布曲线。

溶质, 而液相深处的浓度仍为  $C_0$ 。随界面向右推移, 进入界面前沿液体内的溶质浓度逐渐升高, 此富集溶质原子的液体层称溶质富集层, 也称边界层, 其厚度为  $\delta$ 。在凝固的开始阶段, 边界层内不断接收固相排出的溶质原子使边界层内溶质堆积不断增加的同时, 边界层内溶质原子通过扩散向液相深处 (大体积液相) 迁移, 此扩散流的扩散通量  $J$  随边界层内溶质富集程度的增高而增大。当这两个一进一出边界层的溶质流量相等时即进入了动平衡状态。此前为初始过渡阶段, 从此开始进入稳态阶段。此阶段的特点是相界面处液相的浓度  $C_L = C_0/K_0$ , 对应的固相浓度  $C_S = C_0$ , 液相深处的浓度为  $C_0$ ,  $\delta$  达到极大值  $\delta_{\max}$ , 并且它们在随后凝固过程中保持不变 [图 6-20 (c)], 直至剩余液相体积 (或长度)  $(L - Z) \leq \delta_{\max}$  时为止。稳态边界层内溶质浓度分布对凝固过程中晶体生长形态至关重要, 需对其进行定量描述。

界面前沿边界层 ( $\delta_{\max}$ ) 内溶质浓度分布由两个因素决定 (图 6-21)。

(1) 溶质在边界层内的扩散速率 设距界面 ( $x=0$ ) 为  $x$  处单位面积单位时间向液体深处扩散的溶质量为  $m_1 = J = -DdC_x/dx$ 。当界面向前推移一个微小距离  $dx$  时, 由微小体积 ( $dx \cdot 1$ ) 向液体深处扩散的增量为

$$dm_1/dx = -Dd^2C_x/dx^2 \quad (6-22)$$

(2) 在界面前移  $dx$  的过程中生成固相排出的溶质原子进入液相的速率 设固相凝固速率 (即界面推移速率) 为  $R$ , 距界面为  $x$  处液相浓度为  $C_x$ , 界面推移的速率也是边界层浓度分布曲线向右移动的速率, 由此向  $x$  处提供的溶质量  $m_2 = RC_x$ , 则在  $dx$  距离内的增量为

$$dm_2/dx = RdC_x/dx \quad (6-23)$$

上述两增量一进一出应相等, 即

$$Dd^2C_x/dx^2 + RdC_x/dx = 0 \quad (6-24)$$

此方程通解为

$$C_x = A + Be^{-Rx/D} \quad (6-25)$$

## 4. 液相内溶质部分混合

冷速及凝固速度介于上两种极限情况之间, 液相中除扩散外还存在一定对流. 此种情况下生成的固相所排出的溶质原子富集于界面前沿液相边界层内, 在边界层内固-液相界面处存在一薄层被称为“边界层流”的液体, 而在边界层流内不存在液-固相界面法线方向上的对流. 边界层内富集的溶质原子只能借助于扩散进入大体积液相内, 因此对流只能使边界层以外的液相内溶质均匀混合, 但它可促进边界层溶质原子向大体积液相的疏散, 此种情况的边界层内溶质原子堆积程度比仅靠扩散混合时的差些, 边界层厚度  $\delta$  也薄些. 大体积液相的浓度  $(C_L)_B$  随界面的推移 ( $Z$  增大) 而不断升高, 当凝固出固相排入边界层的溶质流量与扩散出去的溶质流量达到动平衡时, 必然出现界面处液相浓度  $(C_L)_i$  与  $(C_L)_B$  同步上升的局面, 即  $(C_L)_i/(C_L)_B$  的值及边界层内浓度梯度近似保持不变的阶段, 这称之为这种条件下的稳态阶段, 至此凝固的初始过渡阶段结束 [图6-20(d)].

由于界面始终保持局部平衡  $(C_S)_i = K_0(C_L)_i$ , 则此阶段又可引出一系数  $K_1 = (C_L)_i/(C_L)_B$ , 故  $(C_S)_i/(C_L)_B = [(C_S)_i/(C_L)_i] \cdot [(C_L)_i/(C_L)_B] = K_0 K_1 = K_e$ .

$K_e$  称有效分配系数, 它与  $K_0$  有如下关系:

$$K_e = K_0 / [K_0 + (1 - K_0)e^{-R\delta/D}] \quad (6-27)$$

此阶段的凝固方程为

$$(C_L)_B = C_0(1 - Z/L)^{K_e-1} = C_0(1 - f_S)^{K_e-1} \quad (6-28)$$

$$C_S = K_e C_0(1 - Z/L)^{K_e-1} = K_e C_0(1 - f_S)^{K_e-1} \quad (6-29)$$

式 (6-28) 和式 (6-29) 为通用式.

讨论: ①当凝固速度  $R$  很小时,  $\delta \rightarrow 0$ , 此时  $K_e = K_0$  属均匀混合的情况; ②当  $R$  很大时,  $\delta = \delta_{\max}$ , 此时  $K_e = 1$ , 属仅靠扩散混合的情况; ③一般情况下,  $K_0 < K_e < 1$ , 将凝固方程中的  $K_0$  用  $K_e$  取代即可.

## 三、合金凝固过程中的成分过冷

## 1. 成分过冷与热过冷

纯金属凝固时由于其熔点  $T_m$  是固定的, 界面前沿液体的过冷区形态和性质取决于液体内部实际温度分布, 这种过冷叫热过冷. 固溶体合金液体在凝固过程中界面前沿液体的  $T_m$  随其浓度的变化而变化, 特别是在通常凝固时界面边界层富集溶质 ( $K_0 < 1$  合金) 原子而使其  $T_m$  降低. 由于边界层内存在浓度梯度, 则层内不同位置 ( $x$ ) 处的  $T_m$  亦不同 [图 6-22(a)(b)(c)]. 当界面前沿液体内部实际温度是正梯度时就可形成圆缺形的过冷区 (影线区), 这种与液体内部溶质浓度相关的过冷称为成分过冷 [图 6-22(d)].

## 2. 成分过冷的形成条件

为讨论成分过冷的形成条件, 设液相线为直线, 其斜率为  $m_L$ , 组元 A 的熔点为  $T_A$ , 则对成分为  $C_L$  的液相其平衡凝固温度  $T_L = T_A - m_L C_L$ . 取凝固过程中液相内溶质仅靠扩

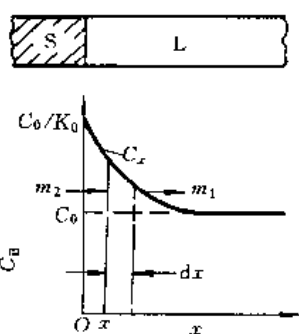
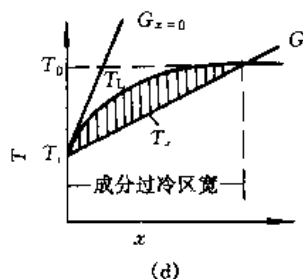
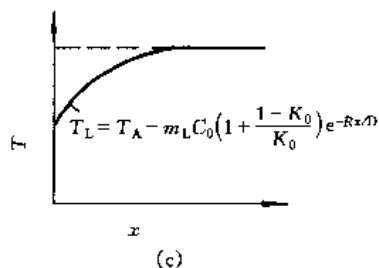
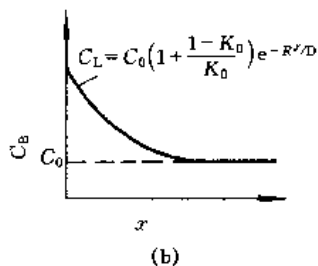
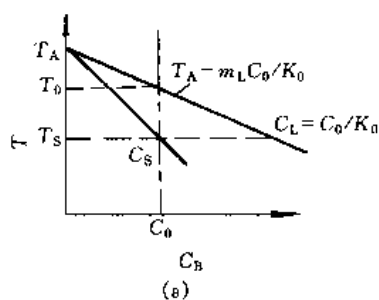


图 6-21 边界层内溶质分布

图 6-22  $K_0 < 1$  固溶体合金

成分过冷形成示意图

(a) 相图一角

(b) 边界层内浓度分布

(c) 边界层内液相线温度

(d)  $T_L$  与  $T_S(G)$  构成成分过冷

散混合的情况, 当在稳态凝固阶段时边界层内溶质浓度分布为  $C_L = C_0 [1 + (1 - K_0) / K_0 \exp(-Rx/D)]$ , 对应的边界层内各点 ( $x$ ) 的平衡液相线的温度为

$$\begin{aligned} T_L &= T_A - m_L C_L \\ &= T_A - m_L C_0 [1 + (1 - K_0) / K_0 \exp(-Rx/D)] \end{aligned} \quad (6-30)$$

界面处成分为  $C_0 / K_0$  的液相温度  $T_i = T_L|_{x=0}$  为

$$T_i = T_L|_{x=0} = T_A - m_L C_0 / K_0 \quad (6-31)$$

设界面前沿正温度梯度线的斜率为  $G$ , 则距界面  $x$  处液体的实际温度为

$$T_x = T_i + Gx \quad (6-32)$$

因为  $\Delta T_k$  很小 ( $0.01 \sim 0.05^\circ\text{C}$ ), 故在此忽略动态过冷度, 将式 (6-31) 代入:

$$T_x = T_A - m_L C_0 / K_0 + Gx \quad (6-33)$$

对  $T_L - x$  曲线在  $x = 0$  处所作切线就是此处曲线的斜率 [图 6-22(d) 中的  $G_{x=0}$  线], 可用  $|dT_L/dx|_{x=0}$  求得:

$$\begin{aligned} dT_L/dx &= m_L C_0 [(1 - K_0) / K_0] (R/D) \exp(-Rx/D) \\ dT_L/dx|_{x=0} &= (m_L C_0 / D) [(1 - K_0) / K_0] R \end{aligned} \quad (6-34)$$

当

$$(m_L C_0 / D) [(1 - K_0) / K_0] > G/R \quad (6-35)$$

时, 便形成成分过冷, 而

$$(m_L C_0 / D) [(1 - K_0) / K_0] = G/R \quad (6-36)$$

为形成成分过冷的临界条件。

式 (6-35) 两端分别包含了影响成分过冷的内部和外部因素。对给定的合金, 不等式左端各量基本上是固定的, 合金能否形成成分过冷就取决于  $G$ 、 $R$  两个可以人为控制的外部因素。

#### 四、界面稳定性与晶体生长形态

##### 1. 界面稳定性

(1) 金属晶体生长时界面的稳定性 从本章第一节中界面热力学可知, 在凝固过程中固-液界面力求维持其最低能态的结构。对金属及合金的固-液界面的最低能态结构在微观上呈粗糙状态, 宏观上为平直界面。对纯金属晶体只要界面前沿液体实际温度分布为正梯度, 其生长时一直保持这种稳定的平直界面, 不产生明显的局部前凸 (或突丘), 即使偶然出现了也会消失, 恢复其稳定的平直界面状态。这是热力学最小自由能原理所决定的, 是体系本身的一种自发的趋势。体系能否保持最低能态, 还取决于环境条件, 当界面前沿液体温度分布是负梯度时, 稳定的平直界面将被破坏, 失去了它的稳定性, 变得凸凹不平, 前凸部分

以更快速度向液体深处生长,使界面更加凹凸不平并分枝呈树枝状形态生长,这种界面称不稳定界面。

(2) 合金晶体生长时界面稳定性及判别式 合金凝固时由于界面前沿液体中不仅存在温度场,更为重要的是由于存在浓度场将形成成分过冷区。此种情况下若界面前沿液体中实际温度分布是负梯度,肯定界面是不稳定的,晶体将以树枝晶方式生长,在生产中这种情况是尽量避免和克服的。生产中最常见的是正温度梯度分布的情况,这种情况下界面稳定与否,由式(6-36)可见,由体系内部诸因素( $C_0$ 、 $m_L$ 、 $D$ 、 $K_0$ )和外部可调整因素( $G$ 、 $R$ )的关系及相对变化来决定。欲使界面稳定,并在晶体生长中始终保持稳定的平直界面,应使正梯度的实际温度分布线不与界面前沿由边界层内浓度分布所决定的  $T_L$  线相截,即不形成成分过冷区。因此为保持界面的稳定性,必须使

$$G \geq m_L C_0 (1 - K_0) R / DK_0$$

或

$$G/R \geq m_L C_0 (1 - K_0) / DK_0 \quad (6-37)$$

此式为保持界面稳定性的判别式。

上述界面稳定性的“成分过冷”准则是 50 年代由 Rutter, J.W. 和 Chalmers, B. 等提出的。60 年代 Mullins, W. 和 Sekerka, R. 在此基础上提出了界面稳定性的动力学理论及判别式,后者考虑了过程中的热传导及散热条件和界面曲率引起的界面张力效应的影响——“曲率过冷”等对界面稳定性的影响,提出界面的扰动是不可避免的,并将这种扰动处理成正弦波,若正弦波幅(或振幅)随时间而增大,则界面不稳定;反之则界面稳定。

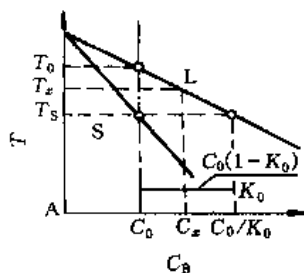


图 6-23 在稳态凝固过程中界面稳定性与  $(T_0 - T_S)$  的关系

## 2. 成分过冷对合金晶体形貌的影响

(1) 固溶体合金晶体的平面状生长(无成分过冷) 由式(6-37)来判别凝固中界面是否稳定显得复杂,为此对式右端合金体系内部因素简化处理以便于判别。在图 6-23 中  $C_0$  成分合金,其凝固的开始温度为  $T_0$ ,终止温度为  $T_S$ ,取凝固中液相内溶质仅靠扩散混合情况下的稳态阶段。由图可见液相线斜率

$$m_L = (T_0 - T_S) / [(C_0/K_0) - C_0] = (T_0 - T_S) / [C_0(1 - K_0)/K_0]$$

则

$$m_L C_0 (1 - K_0) / K_0 = (T_0 - T_S) = \Delta T_{C_0} \quad (6-38)$$

故式(6-37)可写成

$$GD/R \geq (T_0 - T_S) = \Delta T_{C_0} \quad (6-39)$$

由此可知只要  $GD/R$  值  $\geq$  合金在相图上的结晶温度区间值,晶体界面就可保持稳定的平面状。

(2) 胞状与树枝状生长 当形成成分过冷时过冷区形状与斜率  $G$  的大小有关,见图 6-24。  $G_1$  为晶体平面状生长的临界状态;当  $G = G_2$  时界面前沿边界层内随  $x$  的增大,过冷度开始稍有增大,到最大值后又减小,这种过冷区可使界面突起部位略有发展,呈胞状,但又不能继续发展。当  $G = G_3$  时晶体界面前沿随  $x$  的增大可以获得更大的过冷度,因此界面不仅不稳定,而且前凸的部位越长越快,可以自由地在过冷区内分枝长大,得到的是树枝状形貌。

在平面状—胞状—树枝状生长形貌之间还有些过渡形貌,如图 6-25 中的胞状树枝状晶体和图 6-26 中的(b)(c)(d)。

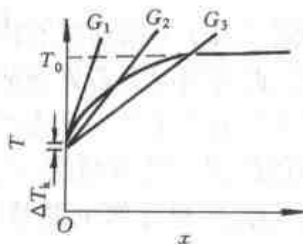


图 6-24  $C_0, R$  一定时  $G_L$  对成分过冷的影响

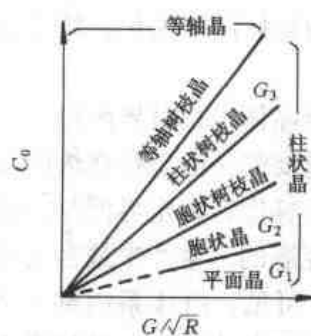
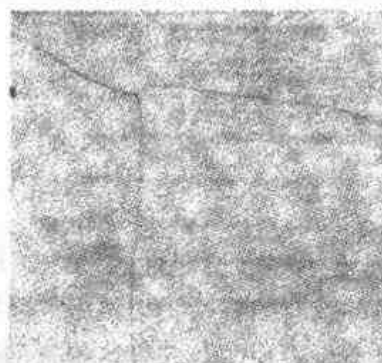
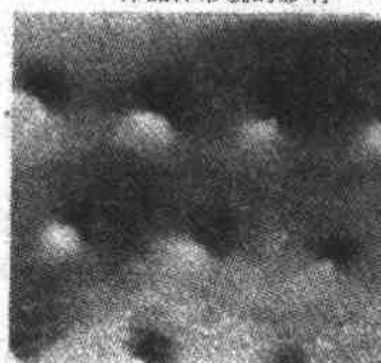


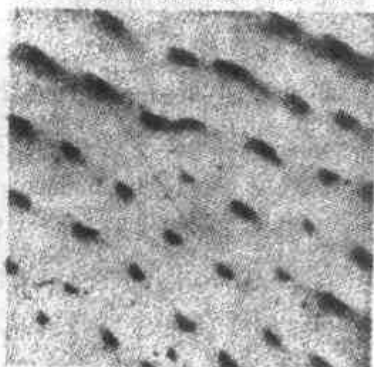
图 6-25  $G/\sqrt{R}$  和  $C_0$  对固溶体晶体形貌的影响



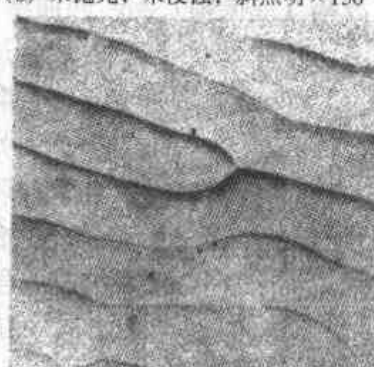
(a) 未抛光, 未浸蚀, 明场  $\times 150$



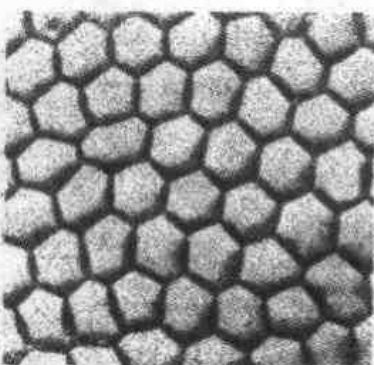
(b) 未抛光, 未浸蚀, 斜照明  $\times 150$



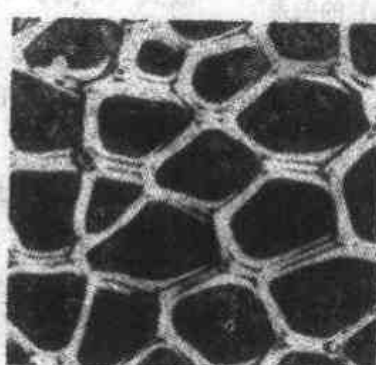
(c) 未抛光, 未浸蚀, 斜照明  $\times 150$



(d) 未抛光, 未浸蚀, 明场  $\times 150$



(e) 未抛光, 未浸蚀明场  $\times 150$



(f) 未抛光, 未浸蚀, 暗场  $\times 150$

图 6-26 Sn-Pb [ $w(\text{Pb})=0.05\%$ ] 合金铸件的液-固相界面 (用倾倒法显示)

(a) 成分过冷很小, 相界面几乎平直, 只在晶界处有沟槽 (b) 成分过冷逐渐增大, 相界面上出现一些节点 (凹陷坑), 不再是平面 (c) 过冷度继续增大, 节点增加, 并伸长, 趋于连结 (d) 成分过冷再增大, 出现条带状的胞状组织 (e) 成分过冷进一步增大, 形成六角状的规则胞状组织 (f) 成分过冷再继续加大, 胞状组织变得不规则





液相内的浓度差为  $\Delta C_{L-\alpha} = C_4 - C_E$ .

(2) 在 L 与  $(\alpha + \beta)$  共晶体界面 L- $(\alpha + \beta)$  前沿靠近界面的液相内浓度差为  $\Delta C_{L-(\alpha+\beta)} = C_4 - C_3 = C_4 - C_E + C_E - C_3 = \Delta C_{L-\alpha} + \Delta C_{L-\beta}$ .

由此可见, 在 L- $(\alpha + \beta)$  界面前沿液相内存在两种浓度梯度: 一个是在 L- $(\alpha + \beta)$  与液相深处方向上由  $\Delta C_{L-\alpha}$  和  $\Delta C_{L-\beta}$  引起的两个方向相反的扩散流; 另一个是沿 L- $(\alpha + \beta)$  界面 ( $x$  向) 方向上液相浓度差  $\Delta C_{L-(\alpha+\beta)}$  引起的溶质原子由  $\alpha$  前沿往  $\beta$  前沿的扩散流. 后一种扩散流由于不仅  $\Delta C_{L-(\alpha+\beta)} \gg \Delta C_{L-\alpha}$  或  $\Delta C_{L-\beta}$ , 而且扩散的有效距离仅为  $\lambda/2$  [图 6-28 (b)], 由  $J = -D \frac{dc}{dx}$  可知,  $(\alpha + \beta)$  共晶体沿其侧向 ( $x$  向) 上扩

散流量远大于纵向 ( $y$  向) 的扩散流量, 因此它对共晶体生长起主导作用.

这一扩散使界面前沿液体内 A 原子由  $\beta$  前沿向  $\alpha$  前沿扩散, 而 B 原子由  $\alpha$  前沿向  $\beta$  前沿扩散, 称这种扩散为共晶体前沿两组元的分离扩散 [图 6-28 (b)].

因此共晶体的纵向生长速率远远大于侧向的生长速率, 所以典型共晶体形态是层片状和棒条状的.

共晶体生长过程中同一相的层片不一定是各自单独形核, 研究表明常常是一个共晶核心内的相分枝 (搭桥) 生长 (图 6-29).

由上述讨论可归纳为共晶体核心形成后的长大是两相合作 (不是分离)、协调 (两组元原子借助于分离扩散相互互补)、匹配 (两个相按一定比例) 生长. 共晶体的生长速率  $R$  (对定向凝固就是固-液界面的推移速率) 与共晶组织中层片间距  $\lambda$  有  $\lambda = KR^{-n}$  关系. 式中  $K$  为系数,  $n$  值一般为 0.4~0.5. 层片间距  $\lambda$  表示共晶组织的弥散度 (细密程度).

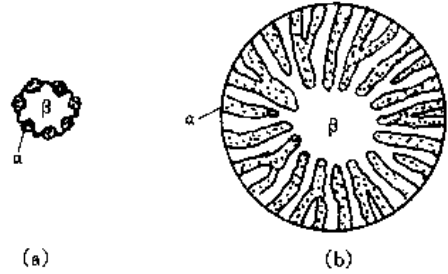


图 6-29 球形共晶团的形核与分枝长大  
(a) 形核 (b) 分枝长大

## 二、共晶组织形貌

### 1. 共晶组织及分类

(1) 按微观特征分 目前对共晶组织分类还没有一个比较令人满意的方法. 最早是从所观察到的显微形貌特征分成规则共晶与非规则共晶两类. 前者的典型形貌为层片状、棒条状、螺旋状等, 它们具有明显的两相相间交错分布的特征 [图 6-30 中 (a)~(f)]; 后者规律性差, 显得杂乱, 两相相间交错分布特征不明显, 典型形态为针状、树枝状、骨骼状等 [图 6-31]. 这只是一种表观分类法, 不能反映出其内在本质.

(2) 按共晶两相本性与液固界面结构分为 3 类.

① 金属-金属型 (含金属间化合物), 界面为粗糙-粗糙型. 这类共晶不论领先相是哪个, 共晶核心两相都是垂直生长, 动态过冷度  $\Delta T_k$  都很小, 两相生长中可较好地合作、协调、匹配地长大, 因此其规则性明显.

② 金属-非金属型 (含亚金属), 其界面为粗糙-光滑的小平面界面. 此类共晶由于两相性质及界面结构明显不同, 因此两相生长的动态过冷度也相差几十倍, 一个是垂直连续生长, 一个是周期性横向扩展生长, 且有取向性. 在动态过冷度较小时, 生长速率明显不同. 因此在生长过程中两相不能较好地合作、协调及匹配长大, 则其规则性差 (图 6-31). 由此可见, 这类共晶组织形态必然与生长速度快的引领相的性质、生长形态有关. 而生长速度又

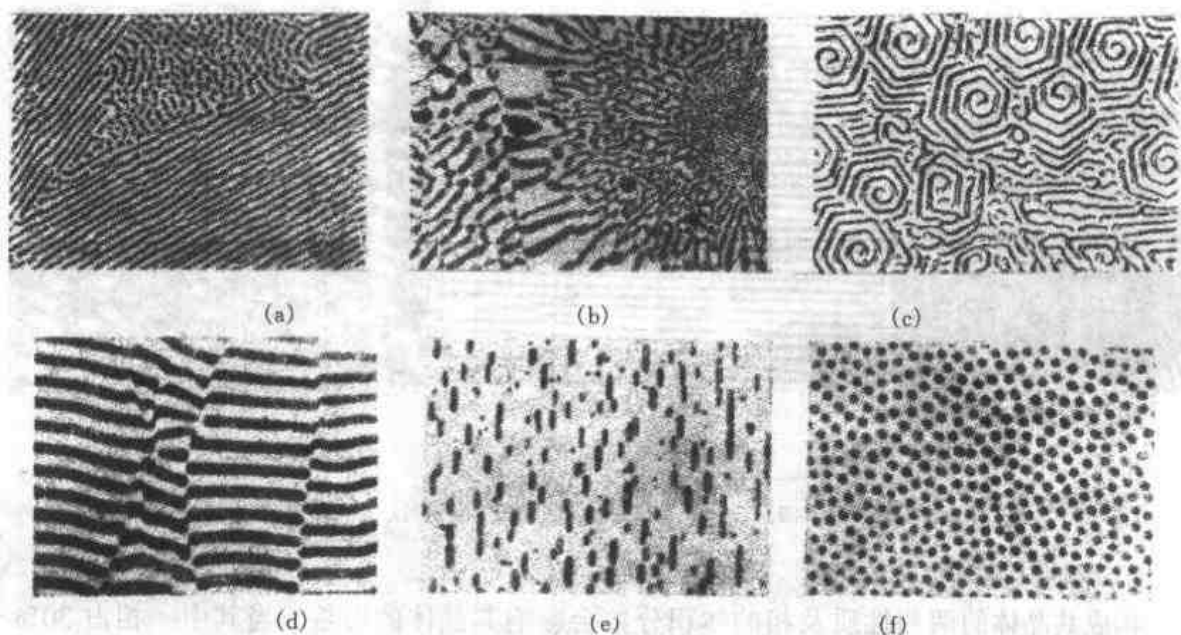


图 6-30 金属-金属型共晶

(a) 纤维状 (b) 莱花状层片 (c) 六角螺旋状 (d) 层片状 (e) 短棒状 (f) 点状

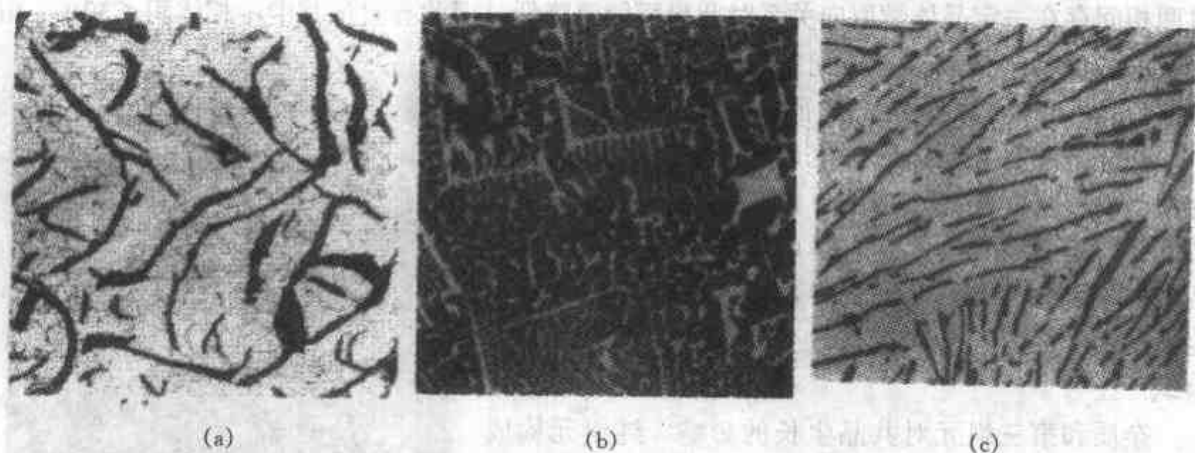


图 6-31 金属-非金属(含亚金属)共晶

(a) Fe-C (石墨) 的显微组织 (b) Bi [ $w(\text{Bi}) = 56.5\%$ ] - Pb 合金的显微组织

(c) Si [ $w(\text{Si}) = 11.6\%$ ] - Al 合金的显微组织

与界面前沿的过冷度有关(图 6-12), 它是由外界条件控制的, 当过冷度  $\Delta T > \Delta T_3$  时两相生长速度基本一样, 也可得到规则性比较强的共晶组织。

③ 非金属-非金属型共晶, 其界面为光滑-光滑界面, 这类共晶的两相性质及界面结构是相同或相近的, 生长机制也都是横向扩展, 与①类不同的是两相生长都有取向性, 在此种情况下所获得的共晶体形态可能还与共生两相间界面能及外界条件决定的  $\Delta T$  有关, 这类共晶(在陶瓷和硅酸盐以及有机高分子材料中存在)形态的资料很少, 图 6-32 为  $\text{ZrO}_2 + \text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$  共晶组织, 它们的规则性也很明显。

第二种分类方法已接触到有关本质问题, 但很不完善, 还需对更深层次的规律性及其控制因素进一步研究。

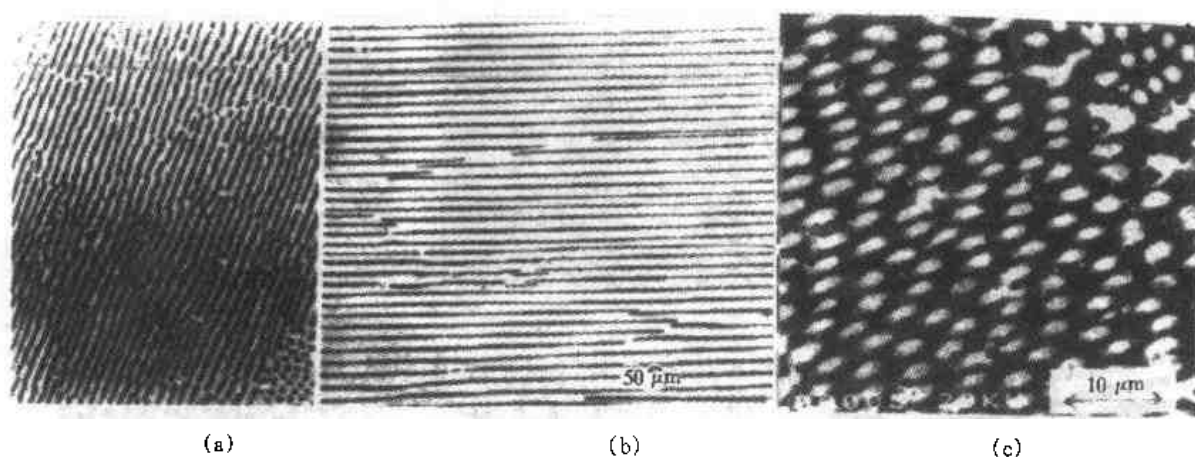


图 6-32 非金属-非金属共晶

(a)  $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$  共晶组织 (横向) (b)  $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$  共晶组织 (纵向) (c)  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  共晶组织

## 2. 影响共晶体形貌的因素

构成共晶体的两相性质及相的体积分数会影响其晶体的形貌。当其中一相占 30% ~ 50% 时常呈层片状形态, 当一相 < 30% 时, 此相以棒条状存在时相界面最小。

共晶转变的阻力比匀晶转变多一项共晶体内两相界面的界面能, 因此相变阻力较大。不过两相间存在一定晶体学取向关系时此界面能要降低, 因此有时虽其中一相体积 < 30%, 由于层片状有利于构成这种位向关系, 故共晶体也可能呈层片状形态。特别是在  $\Delta T$  很小的情况下。

外部条件对共晶体形态也产生影响, 而且是可人为控制的, 它反映在  $\Delta T$  上。在非平衡冷却时  $\Delta T$  都较大, 即相变驱动力大, 它是可以克服共晶转变的两相阻力。因此共晶两相间的界面能和液-固界面的稳定性及小平面界面均可能被改变, 形成各种亚稳共晶组织。

杂质和第三组元对共晶生长的影响。纯组元构成的两相共晶体, 在生长中保持其平面界面的稳定状态, 但有杂质或第三组元存在时, 它们在界面前沿液相内将会造成成分过冷使共晶体以胞状生长, 杂质或第三组元含量较多时也会发展成树枝状 (图 6-33)。

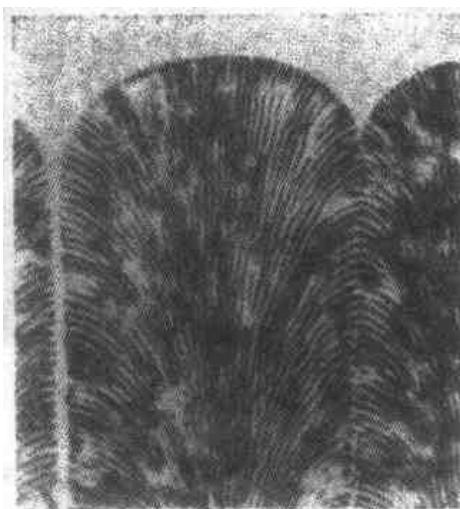


图 6-33 胞状共晶

## 三、亚共晶与过共晶合金中初生相形态

在亚或过共晶合金结晶中先生成初生相 (先共晶相), 初生相的形态也与相的性质有关。纯金属或以金属为基的固溶体相, 是按匀晶转变得到的产物, 在组织中呈树枝状; 若初生相为非金属相或化合物则呈针、片状或呈多边多角状 (图 6-34)。

## 四、共晶系合金的非平衡结晶

### 1. 伪共晶

非共晶成分的合金在非平衡冷却条件下得到 100% 共晶组织, 此共晶组织称伪共晶。

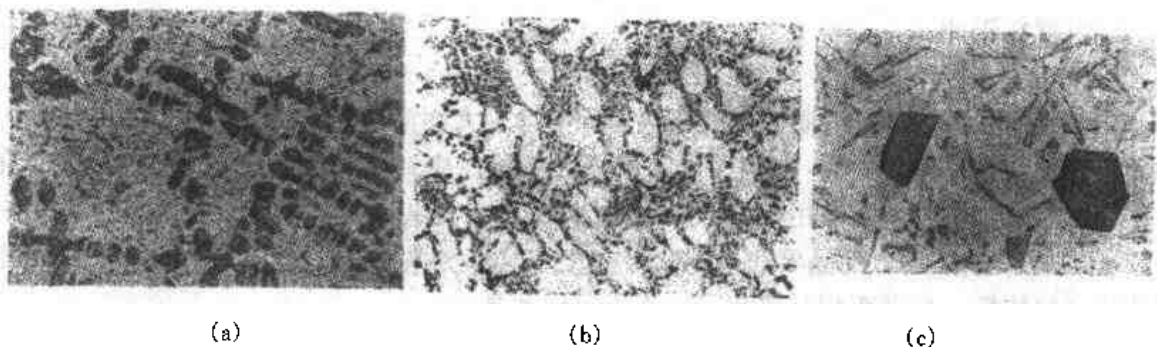


图 6-34 共晶系合金的初生相形态

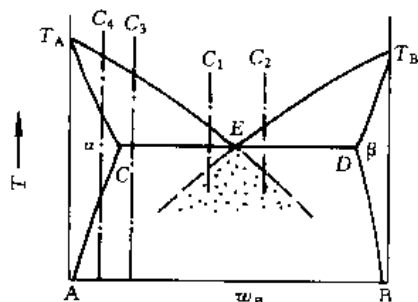
(a) Pb-Sn 亚共晶组织  $\times 200$  (b) Pb-Sn 过共晶合金 (c) Al-Si 过共晶合金

图 6-35 热力学的伪共晶区

(1) 热力学伪共晶区 从热力学角度考虑  $E$  点 (图 6-35) 附近的合金 (合金  $C_1$ 、 $C_2$ ) 较快冷却到  $T_{AE}$  和  $T_{BE}$  两液相线延长线之间的区域, 便可同时析出  $\alpha$  和  $\beta$ , 即发生共晶转变得得到共晶组织. 此区为热力学伪共晶区. 能在此区内生成伪共晶的二元合金系是两组元应该熔点相近, 两端际固溶体溶解度相差不多, 共晶点  $E$  在共晶线中间附近, 共晶体内两相长大速度也基本相近的金属-金属型共晶二元系. 也有些共晶二元系不遵循此规律.

(2) 动力学伪共晶区 非平衡冷却时可出现 3 种与平衡态反常的现象: ①  $C_E$  合金较快冷却时却不能得到 100% 的共晶, 而得到亚 (过) 共晶组织 (图 6-36 中  $C_1$  合金); ② 非共晶合金在热力学伪共晶区之外得到 100% 共晶 (图 6-36 中  $C_2$  合金); ③ 非共晶成分合金既得不到 100% 共晶, 也得不到平衡态下的亚 (过) 共晶组织 (图 6-36 中  $C_4$  合金). 之所以出现动力学伪共晶区相对于热力学伪共晶区发生偏移或变形的情况, 主要是由于共晶的两个相形核与生长动力学的差异. ① 两组元熔点相差越大, 共晶点 ( $E$ ) 靠近低熔点相, 使过冷液体中低熔点相的形核所需要的浓度起伏容易得到满足, 使之易于形核及快速长大; ② 两组元本身性质 (晶格类型及常数、原子半径、溶质在相内的扩散等) 差异较大, 使同一温度下两相溶质浓度不同也影响扩散乃至形核及长大. 因此在共晶转变时低熔点相往往是领先相, 它生成之后在受领相尚未在其表面上形核之前, 领先相已按初生相 (匀晶转变) 方式长大, 所以共晶合金也得不到 100% 共晶组织, 而得到亚共晶组织 (图 6-36 中  $C_1$  合金). 这是因为动力学因素使伪共晶区向高熔点组元方向偏移之故. 工业上制造发动机活塞的 Al-Si 共晶二元系共晶合金缓冷时可得 100% 共晶, 而在快冷时却得到亚共晶组

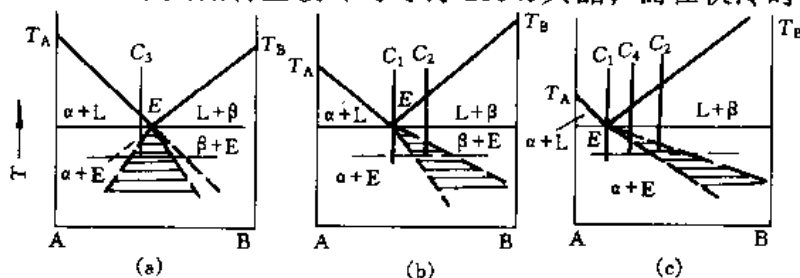


图 6-36 动力学伪共晶区偏移与变形

织, 原因就在于此.

## 2. 离异共晶

在二元共晶系内合金溶质浓度位于端际固溶体最大固溶度点外侧少许的(图 6-35 中  $C_3$  合金)合金结晶时先共晶相(初生相)  $\alpha$  占绝大部分. 冷到  $T_E$  温度时剩余液相很少, 在共晶转变中共晶体中与先共晶相相同的相( $\alpha$ )直接长在先共晶相表面上, 把共晶体中另一相( $\beta$ )推到先共晶相( $\alpha$ )的晶界处呈网状存在, 使这部分共晶体失去了共晶组织的两相相间交替分布的特征, 呈现两相分离状态, 称为离异共晶.

## 3. 固溶体合金中的共晶组织

图 6-35 中  $C_4$  合金在平衡态下结晶时不发生共晶转变, 但在非平衡条件下由于固相平均成分线偏离固相线  $T_A C$  和铸模冷却具有定向散热特征, 使最后结晶部分的液体内溶质富集达到共晶成分, 过冷后发生共晶转变得到少量共晶组织.

# 第四节 铸锭组织的形成与控制

## 一、铸锭三晶区及其形成机制

图 6-37 为工业纯金属与单相合金铸锭横截面的宏观组织, 它分为 3 个晶区: 紧靠模内壁的细晶区; 垂直模壁生长的柱状晶区; 铸锭中心的等轴粗晶区.

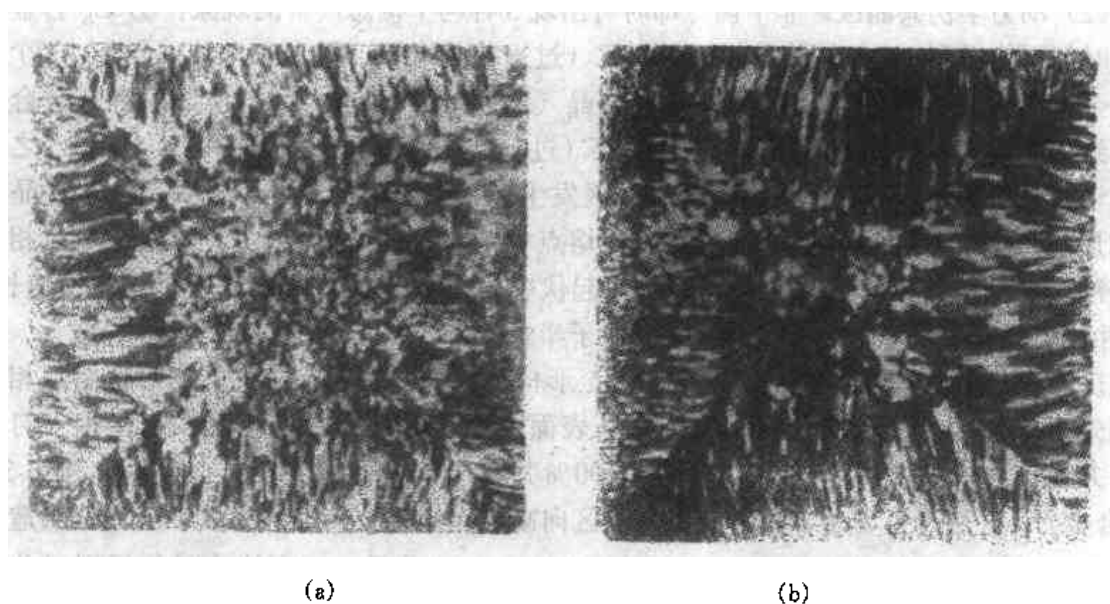


图 6-37 铸锭三晶区(横截面)

(a) 工业纯金属 (b) 合金

## 1. 表层细晶区的形成

浇注后最先是靠近模壁的一薄层液体在激冷作用下开始结晶, 结晶界面前沿液体内在大的正温度梯度下形成很窄的过冷区. 同时模壁又起非均匀形核的作用, 形核率很高. 晶粒位向是随机的, 在生长中位向不同的相邻晶粒相互碰撞而停止生长, 形成表层等轴细晶区壳层.

## 2. 柱状晶区的形成

表层细晶区的形成使铸模温度已开始升高,散热仍靠铸模及已形成的细晶区,造成了定向散热条件,结晶潜热的释放又使过冷区变窄,过冷度减小,在过冷区内重新形核远不如以细晶区那些主晶轴与模壁垂直的晶粒继续向液相生长容易,因此形成了柱状晶区.对纯度高的金属柱状晶呈平面状生长,对工业金属及合金界面前沿存在较大成分过冷而呈树枝状生长.

## 3. 中心等轴粗晶区的形成

在结晶后期随固体层增厚及结晶潜热的释放,液体的散热越来越慢,铸锭中心的液体内温差越来越小,最终出现剩余液体同时进入过冷状态,得到比较粗大的等轴晶区.关于此晶区形成机制有各种理论,主要介绍两种.

(1) 成分过冷理论 随柱状晶的发展其生长速率逐渐减慢,锭心部位剩余液体内实际温度分布线的斜率很小,又由于溶质的重新分布使液体的熔点降低,便可同时进入成分过冷并生成许多新的晶核,自由生长阻止了柱状晶发展.

(2) 籽晶成核理论 在浇注过程中对流及冲刷作用使枝晶发达的二次、三次等枝晶破碎进入到液体深处而成为现存的籽晶.同时树枝状生长的柱状晶排出大量溶质富集于界面前沿液体中,特别是在次生枝晶与主枝晶过渡处(曲率半径小)溶质含量更高,使其熔点降低而发生颈缩,再加上温度场的波动,次生枝晶从颈缩部位熔断而成籽晶(图6-38).

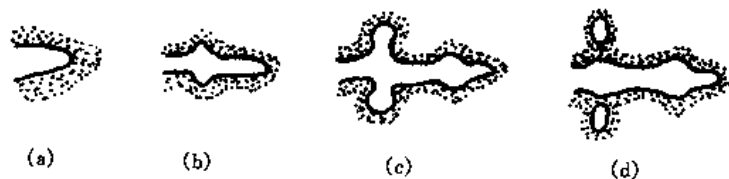


图 6-38 枝晶局部重熔脱离主干示意图  
(a) (b) (c) 枝晶长大过程 (d) 枝晶重熔脱落

## 二、影响铸锭组织的因素

铸锭三带组织的相对消长,受内在因素及外部条件的影响.铸锭组织的控制是控制柱状晶的发展,使之减小,更不能形成穿晶组织(图6-39).柱状晶的发展是在铸模的冷却能力强,浇注温度高,散热的方向性很强,液体内正温度梯度大时使过冷区变窄,剩余液体无法形成新的等轴晶核而形成的.此外金属纯度越高越有利于柱状晶发展.因此必须抑制上述情况,避免出现穿晶,使之提前进入等轴粗晶区.为此还可用机械搅动破坏柱状晶生长,加强液面波动,增加籽晶,因而增大中心等轴晶区;也可进行孕育处理,加入形核剂(孕育剂),促进非均匀形核,加大成分过冷,减小  $G$  的斜率.

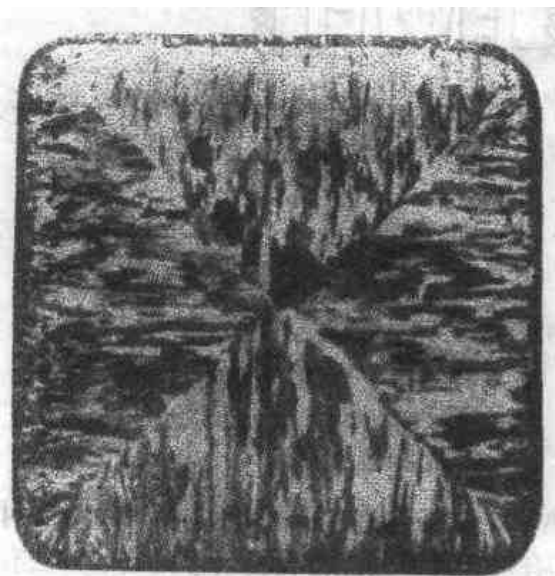


图 6-39 穿晶组织



## 第五节 凝固技术

### 一、定向凝固

定向凝固是使铸件全部沿同一方向生长，由此产生有相同取向的柱状、片层状及棒状所构成的单相或双相纤维状组织，它的纵向性能明显高于横向性能。目前已成功应用于高温涡轮机叶片（图 6-40），因为这种叶片工作中常沿与主应力相垂直的横向晶界发生沿晶断裂。定向凝固得到的叶片不存在横向晶界，使叶片使用性能显著提高。常用的定向凝固方法见图 6-41。

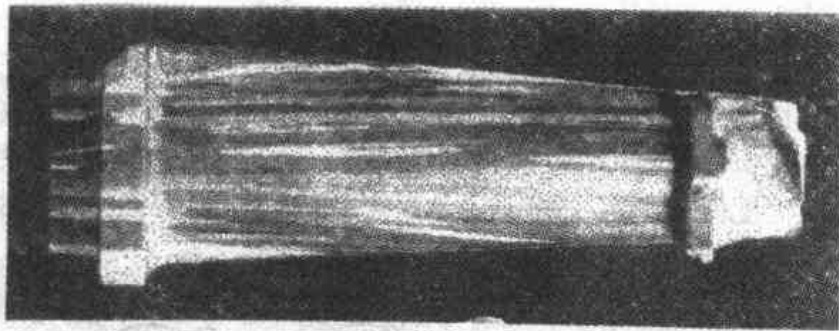


图 6-40 定向凝固的涡轮机叶片

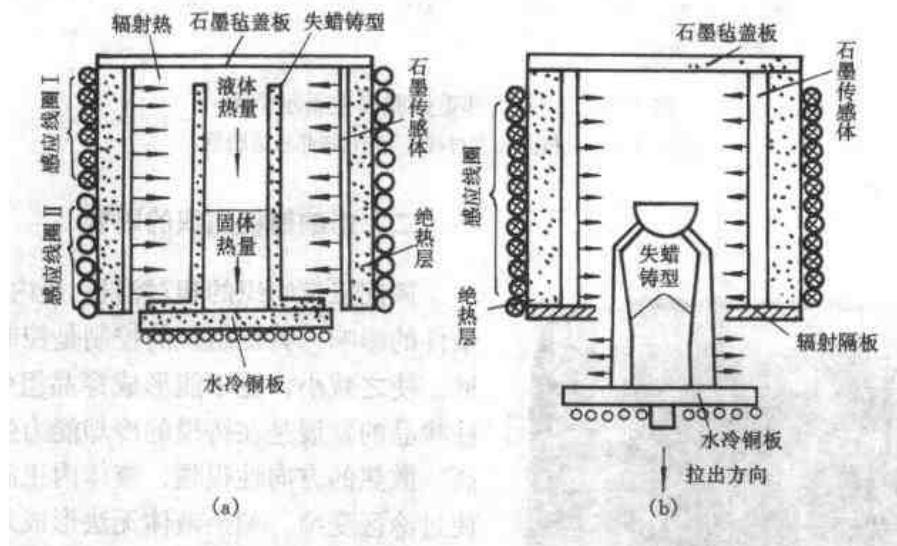


图 6-41 定向凝固的两种方法  
(a) 下降功率法 (b) 快速凝固法

### 二、单晶制取

单晶材料是与半导体、压电、光电、声光、热电、红外遥感等技术密切相关的功能材料，受到极大重视。单晶是由一个晶核生长成的具有宏观尺寸的晶体材料。常见制取方法有两种（图 6-42）。

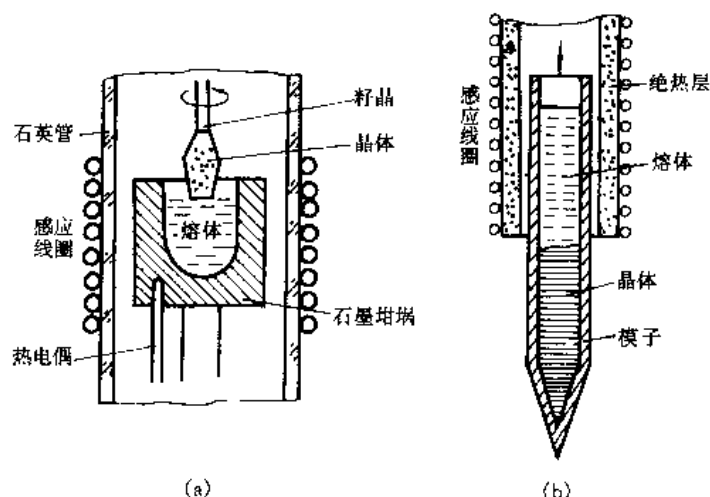


图 6-42 两种单晶制取法  
(a) 垂直提拉法 (b) 尖端形核法

垂直提拉法是在加热装置内坩埚上部有一可缓慢旋转上升的籽晶，在旋转提拉过程中使籽晶和其下端的熔体获得过冷，熔体直接在籽晶下端生长来制取单晶。此法根据需要还可控制单晶的结晶学位向。

尖端形核法是将装有熔体的圆形尖底坩埚缓慢向冷却区下降，底部尖端处液体首先过冷而形核。因尖端体积很小，形核数有限，在控制得好时可只形成一个晶核，随坩埚下降此晶核不断长大制得单晶。

### 三、区域提纯

根据固溶体合金定向凝固时溶质再分布原理，使水平试样左端与右端一个溶质贫化一个溶质富聚。由图 6-20(e)可见，为提纯金属应选择缓慢冷却的  $b$  曲线，溶区宽度  $l$  与试样长度  $L$  之比小于  $1/10$  (图 6-43)。实践表明  $K_0 = 0.1$  的材料反复 5 次提纯可使左半部溶质（杂质）含量降低到原含量的  $10^{-3}$ 。区域提纯技术已应用于半导体、金属、有机物和无机物等，提纯效果达到相当高水平。

### 四、激冷技术（快速凝固）

通常铸造的冷却速率均  $< 10^2 \text{ } ^\circ\text{C/s}$ ，大铸件冷速为  $10^{-6} \sim 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C/s}$ 。更高的冷速需特殊的激冷技术，冷速可达  $10^4 \sim 10^9 \text{ } ^\circ\text{C/s}$ ，在这种情况下质量的传输可被抑制，已成为凝固技术的新领域。快速凝固可使有些合金出现异常现象：使合金系固溶度增大，使共晶系 Cu-Ag 合金获得无限连续固溶体，使 Ag-Ge 合金系中出现新亚稳相，Au-Si ( $w = 25\%$ ) 得非晶体，更多的是得到微晶 ( $0.2 \sim 0.3 \text{ } \mu\text{m}$  固溶体晶粒)。快速凝固可抑制或减少偏析，增大合金化程度，提高合金强化效果。获得非晶合金需更高的冷速，对单元系金属需  $\geq 10^{10} \text{ K/s}$  的冷速，对多元合金获得非晶的冷速要小几个数量级。不同合金获得非晶倾向差别较大。激冷法制得的都是低维材料 [粉末、细丝和薄膜（带）等] 制品。常用的方法有喷射雾化法和单辊、双辊法等。图 6-44 示出气体雾化法制粉和自由喷射甩出法制合金条带的示意图。



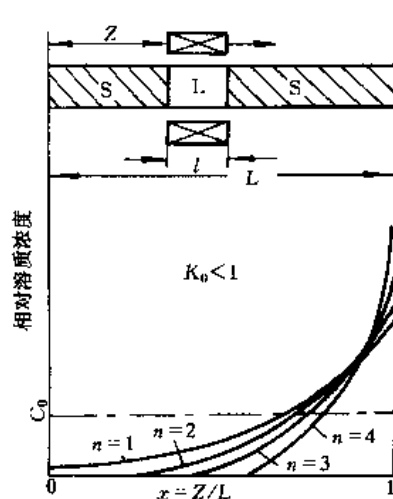


图 6-43 多次提纯后溶质分布  
 $n$ —提纯次数  $l$ —感应器宽度

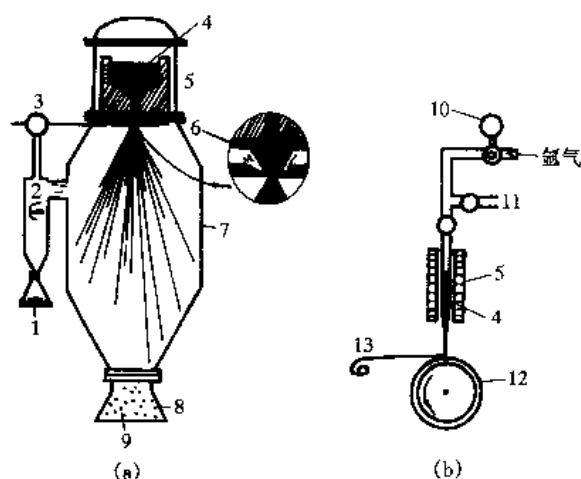


图 6-44 气体雾化法和自由喷射甩出法 (FJMS 法) 示意图

1—细粉 2—气体 3—气源  
 4—合金液 5—真空感应加热器 6—喷嘴  
 7—雾化室 8—收集室 9—粉末 10—压力表  
 11—排气阀 12—急冷铜混 13—合金丝 (带)  
 (a) 气体雾化法 (b) 自由喷射甩出法

## 第六节 无机非金属材料的液-固相变

无机非金属材料系指以盐类和岩盐为原料的工程材料，主要是陶瓷材料，而硅酸盐是陶瓷材料的重要组成部分，因此本节着重讨论硅酸盐熔体的液-固相变。

### 一、硅酸盐熔体的结构与性质

#### 1. 硅酸盐熔体的结构特性

(1) 硅酸盐熔体结构与金属或盐类熔体结构不同，后者内部质点是一些简单的原子、分子或离子，而硅酸盐熔体中虽然质点以离子形式存在，但它的结构要复杂得多，1、2 价的碱金属或碱土金属的简单阳离子与由硅氧四面体聚合而成的多种形式络阴离子团。

(2) 硅酸盐晶体除有离子键外还有共价键存在，结合键力很大，尤其是 Si—O 或 Al—O 之间的结合力极强，熔化为熔体时难以破坏，只是离子间距有所增大和键力削弱，熔体中质点不可能全部以简单的离子形式存在。各种不同结构形式的阳离子和络阴离子能量是不均匀的，某种正、负离子间作用力常常大大超过其他一对离子间的相互作用力，则相互作用力大的正、负离子相互靠近并形成结构有一定规律的离子团，使熔体中离子不均匀分布，称之为熔体的微观的不均匀性。

(3) 熔体中络阴离子团的结构形式决定于  $x(\text{O})/x(\text{Si})$ ，在组成和温度变化时它们可分解成简单的结构形式，也可变得更复杂。当熔体温度接近其熔点时熔体内存在的主要是和将要结晶出来的晶体接近的硅氧阴离子团，并倾向于聚合成开放的、非等轴的、封闭的等各种网络，因此形成相对大的、形状不规则的短程有序区的倾向很大。

表 6-2 某些物质熔点时的粘度和玻璃形成物质的析晶速率

玻璃形成物	熔点/℃	熔点时的 粘度/( $10^{-1}\text{Pa}\cdot\text{s}$ )	最大析晶 速率/ $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$	析晶速率最大 时的温度/℃	非玻璃形成物	熔点/℃	粘度/( $10^{-1}\text{Pa}\cdot\text{s}$ )
$\text{SiO}_2$	1 734	$2 \times 10^7$	$2.2 \times 10^{-7}$	1 674	$\text{LiCl}$	613	0.02
$\text{GeO}_2$	1 116	$3 \times 10^5$	$4.2 \times 10^{-6}$	1 020	$\text{NaCl}$	800	0.02
$\text{B}_2\text{O}_3$	460	$10^5$	—	—	$\text{CaCl}_2$	800	0.05
$\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$	878	$6 \times 10^3$	$1.5 \times 10^{-4}$	762	$\text{CdBr}_2$	567	0.03
$\text{K}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$	1 040	—	$3.6 \times 10^{-4}$	930	$\text{KNO}_2$	400	0.02
$\text{BaO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	910	50	$4.3 \times 10^{-3}$	849	$\text{Zn}$	420	0.03
$\text{PbO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$	774	10	$1.9 \times 10^{-4}$	705	$\text{Fe}$	1 535	0.07

## 2. 硅酸盐熔体的特性

(1) 硅酸盐熔体最大的特性是具有高的粘度，此特性是由熔体结构特性所决定的。熔体中的各种结构形成的络阴离子团倾向于聚合并形成各种网络，使熔体流动的摩擦力（阻力）增大。聚合度越高粘度也越大，硅酸盐熔体的粘度通常是几十至几万帕·秒（表 6-2）。粘度  $\eta$  和温度  $T$  的关系见图 6-45 (a)，它与金属或盐类粘度与温度的关系 [图 6-45 (b)、表 6-2] 明显不同，前者为  $\eta = Ae^{B/T}$  关系（ $A$  为与熔体组成有关的常数， $B$  为粘滞活化能），而后者在高于熔点时粘度变化很小，当达到凝固点时突然直线升高，这是由于发生结晶之故。

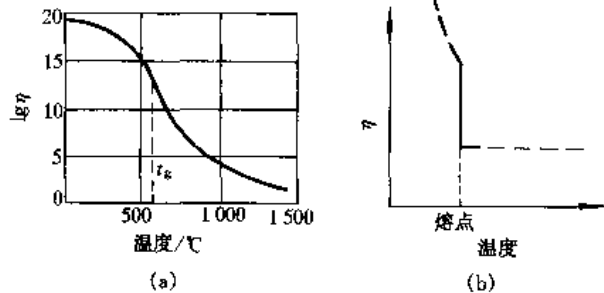


图 6-45 粘度—温度关系示意图

(a) 钠钙玻璃与 (b) 金属或盐

显不同，前者为  $\eta = Ae^{B/T}$  关系（ $A$  为与熔体组成有关的常数， $B$  为粘滞活化能），而后者在高于熔点时粘度变化很小，当达到凝固点时突然直线升高，这是由于发生结晶之故。

(2) 硅酸盐熔体的表面张力比较大（表 6-3）。一般熔剂仅为  $0.2 \sim 0.4 \times 10^{-1}\text{N/m}$ ，熔盐为  $10 \times 10^{-1}\text{N/m}$  左右，工业玻璃熔体在  $2.2 \sim 3.2 \times 10^{-1}\text{N/m}$ ，硅酸盐熔体仅次于金属。表面张力直接关系到熔体结晶时的非均匀形核的润湿性（ $\theta$  角）问题。

硅酸盐熔体上述两种性质均可通过加入添加剂或活性物质来改变。

表 6-3 氧化物和硅酸盐熔体的表面张力

物质名称	温度/℃	表面张力/[ $10^{-1}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ]	物质名称	温度/℃	表面张力/[ $10^{-1}\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ]
硅酸钠	1 3000	2.1	$\text{B}_2\text{O}_3$	900	0.8
钠钙硅酸盐玻璃	1 000	3.2	$\text{Al}_2\text{O}_3$	2 050	5.5
硼硅玻璃	1 000	2.6	供比较用		
釉	1 000	2.5~2.8	$\text{NaCl}$	1 080	0.95
珐琅	900	2.3~2.7	$\text{H}_2\text{O}$	25	0.72
$\text{SiO}_2$	1 800	3.1			

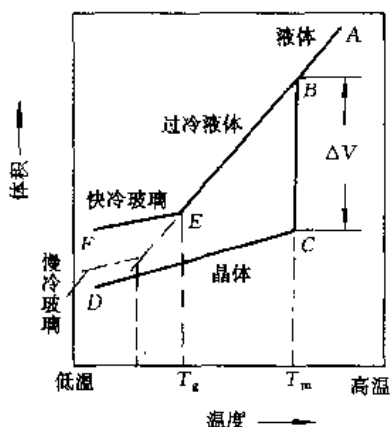


图 6-46 结晶与玻璃化过程中的体积变化

## 二、硅酸盐熔体的液-固转变

### 1. 硅酸盐熔体的两种液-固转变

硅酸盐熔体是高温下的一种稳定态。当温度降低时熔体放出热量，体积减小而转变成晶态固体（低温稳定态），这是结晶相变（图 6-46 中沿 ABCD 的过程），此过程中在  $T_m$  处发生体积的突然减小。此外硅酸盐熔体由于粘度大，当用比结晶的冷却速度快的工业冷却时，在  $T_m$  以下结晶过程将被阻止，而成为过冷熔体，在冷到某一温度（ $T_g$ ）时急剧硬化而成为硬脆的玻璃态固体（图 6-46 中 ABEF 过程），此过程中体积不发生突变。玻璃内部结构与熔体是连续的，其能量比晶态要高，因此也称之为粘度极大的过冷液体。

### 2. 硅酸盐的结晶相变

硅酸盐熔体的结晶与金属的结晶一样都遵循相变的共同规律。要具有热力学条件—— $\Delta G < 0$ ；与扩散相变动力学相关的条件——结构起伏、能量起伏、浓度起伏以及质点扩散。也是通过形核及长大来实现的。但硅酸盐的结晶过程不仅与形核速率与长大速率有关，还与熔体的高粘度特性密切相关。熔体粘度首先决定于硅氧四面体网络的连接程度（表 6-4），即随  $x(\text{O})/x(\text{Si})$  比值的上升而下降，其次是随温度的降低（特别是  $T_m$  以下）而增大。粘度增大，质点的热扩散困难，有利于形核，但不利于晶核的长大。实验证明对硅酸盐结晶最适宜的粘度是  $10^3 \sim 10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。因此对硅酸盐结晶除了过冷度（ $\Delta T$ ）外还应考虑粘度（ $\eta$ ）因素。图 6-47 表示出结晶的形核率（ $N$ ）、生长速率（ $R$ ）、与过冷度和粘度  $\eta$  的关系。在  $T_c$  附近的粘度（ $10^3 \sim 10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ）对  $N$ 、 $R$  都比较适宜，因此欲使硅

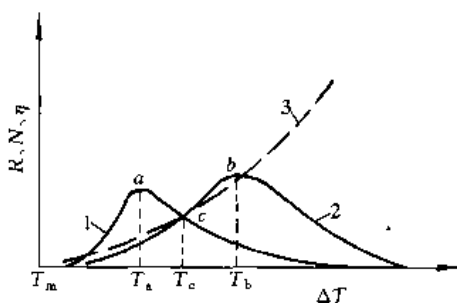


图 6-47 粘度  $\eta$ 、温度  $T$  或  $\Delta T$  与结晶的形核率  $N$  及长大速率  $R$  关系的示意图  
1— $R$  2— $N$  3— $\eta$

酸盐熔体发生结晶应在  $T_c$  附近的  $T_b \sim T_a$  范围内缓慢冷却。若快冷，结晶过程将被抑制，得到玻璃体。

表 6-4 熔体中  $x(\text{O})/x(\text{Si})$  比值与结构及粘度的关系

熔体的分子式	$x(\text{O})/x(\text{Si})$ 比值	结构式	$[\text{SiO}_4]$ 连接形式	1400℃ 粘度值/( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ )
$\text{SiO}_2$	2:1	$[\text{SiO}_2]$	骨架状	$10^9$
$\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$	2.5:1	$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{2-}$	层状	28
$\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{SiO}_2$	3:1	$[\text{SiO}_3]^{2-}$	链状	0.16
$2\text{Na}_2\text{O}\cdot \text{SiO}_2$	4:1	$[\text{SiO}_4]^{4-}$	岛状	<0.1

值得指出的是硅酸盐的形核与长大速率随  $\Delta T$  增大的变化不仅有上升的部分，还有极大值和下降的部分，是个比较完整的动力学曲线，这与金属的结晶不同，因为它们对  $\Delta T$  不敏

感。其次硅酸盐的熔化熵  $\Delta S_m$  比金属大很多, 其杰克逊因子  $\alpha \geq 5$ , 液-固界面为光滑界面, 因此晶体的生长靠缺陷或二维晶核的横向扩展来实现, 生长形态多为树枝状。

熔体结晶(也称析晶)的倾向, 主要与其组成有关, 因为不同组成的熔体其结构不同, 当然粘度也不同(表 6-4)。在钠硅酸盐系统内增加  $\text{Na}_2\text{O}$  的量使其结构由三维空间向孤岛状过渡, 结晶倾向逐渐增大。熔体结构是影响晶体生长的一个相当重要的因素。若熔体组成偏离晶体的分子组成, 会降低晶体生长速度。加入中间体氧化物  $\text{Al}_2\text{O}_3$  可使已断裂的结构重新连接而降低结晶倾向。当然加入影响熔体结构的物质(主要是金属氧化物), 除考虑结构因素外还要考虑对粘度的影响。

### 三、玻璃体的晶化

玻璃体(简称玻璃)是玻璃态物质的总称, 其性能与无机晶体类似, 既硬又脆, 在某一波长范围内具有透明性, 外观上是固体而内部结构是“近程有序”。

由于玻璃是介稳相, 将玻璃加热到某一温度会发生结晶而放热。因此, 在示差热分析曲线上出现放热峰(一个或几个)。放热峰的开始温度为晶化温度  $T_X$ 。  $T_X$  随加热速度而变化, 可以用  $(T_X - T_g)$  值来估计晶化的难易程度。对硅酸盐玻璃  $(T_X - T_g) > 0$ , 此值越大玻璃越稳定。对放热峰曲线上有 2 个以上峰时, 前一个峰对应的是生成亚稳相, 最后的峰才是生成稳态相的峰。

一般玻璃不希望出现晶体, 若出现晶体就会影响透明度, 甚至不透明, 并使机械强度和热稳定性大为降低。而设法获得直径小于  $1 \sim 2 \mu\text{m}$  的微晶玻璃(结晶量达 95%~98%), 机械强度很高。获得微晶玻璃的方法有两种, 其一是借助于玻璃的晶化, 将玻璃进行两阶段的晶化处理, 第一阶段是加热到较低的某一温度, 此时结晶速度很小, 但已产生相分离。第二阶段加热到具有最大结晶速度, 但又不发生变形的温度使之析晶, 可获得晶粒尺寸小于  $1 \mu\text{m}$  的微晶玻璃。不但尺寸变化不大, 而且没有气孔。其二是用加入催化剂的玻璃粉通过烧结而制得。为了更好地控制微晶玻璃的制造过程, 简化工序, 常加入形核促进剂( $\text{Au}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Cu}$  金属离子和  $\text{CeO}$  等, 以及后来开发的  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  等)。现已可生产各种不同性能(机械强度高、耐磨性好、抗腐蚀、膨胀系数为零)的微晶玻璃。在电子信息、航天航空等部门有广泛的应用。

## 第七节 高分子材料的凝固

### 一、凝固过程

高分子材料也称高分子聚合物或高聚物。它的宏观状态只有固态和液态, 没有气态, 因为它的沸点( $T_V$ )很高, 在没加热到  $T_V$  之前大分子已分解了。因此聚合物材料只有液-固态之间的转变。本节仅就液-固转变的有关内容进行讨论。聚合物由高温液态(熔体)冷却可得到两种固态聚合物(图 6-48)。其一是以非常缓慢的速度沿  $ABG$  途径冷却将在  $T_m$  以下发生结晶相变, 通过聚合物晶态核心的形成及长大得到晶态聚合物, 其内大分子链呈规则长程序排列, 它遵循相变共同的规律。结晶过程中体积(或比容)发生突变, 结晶后体系处于最低能态。其二是聚合物熔体在快冷条件下将沿  $ABCD$  途径转变。在  $AB$  温度区域是稳定

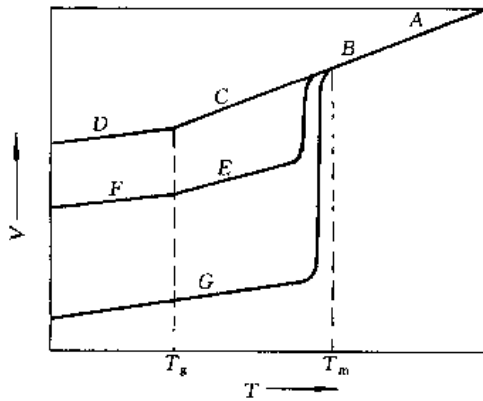


图 6-48 有结晶倾向的聚合物, 由熔点冷却时, 其比容与冷却温度的函数关系。标明的范围是: A. 液态; B. 液态 (有某些弹性反应); C. 过冷液体 (橡胶态); D. 玻璃态。途径 ABCD, ABEF 和 ABG 分别表示快冷、中等冷速和非常慢的冷速; 还用 ABCD 表示了本质非晶态长链聚合物的行为。线的斜率相应于体膨胀系数。注意玻璃态和晶态的斜率大致相同、但小于过冷液体和液体的斜率。

熔体, 冷到 C 温度区域呈不稳定状态的过冷熔 (液) 体, 在此区间随温度的降低, 其粘度不断增大成为柔韧的高弹态 (也称橡胶态)。当温度降至  $T_g$  (玻璃化温度) 时, 粘度急剧增大, 使之成为具有硬、脆特性的玻璃态聚合物。它保留着熔体聚合物的内部结构, 冷却过程中体积变化是连续的, 没有相变发生, 自由度不变。当冷却速度处于上述两种之间 (这是一般的冷却情况), 冷却过程将沿 ABEF 途径进行。当熔体冷到  $T_m$  之后在过冷熔体内某些微区形成一定量的晶态核心并长大 (E 区), 得到的是一些微晶群存在于过冷液体中的两相混合组织。当温度降至  $T_g$  时剩余过冷液体转变成硬、脆的玻璃态。室温下 (F 区) 聚合物是由玻璃态基体和分散于基体上的微晶两相构成的组织 (图 6-49)。一般冷却条件下得不到 100% 晶态, 各类聚合物具有不同的结晶倾向, 室温组织中晶态聚合物的质量分数也不同, 此百分比称结晶度  $X_c$ 。  $X_c$  可用 X 射线衍射、密度及红外光谱法测定。各种冷却

转变可在加热时发生逆转变, 因为在宏观状态变化时, 其内部大分子的基本结构并没有发生本质的变化。

## 二、聚合物熔体结构及特征

### 1. 大分子链的热运动与链的柔性

大分子链的热运动比小分子要复杂得多, 更与金属材料明显不同。但和其他材料相同的是随着热运动状况的不同, 聚合物状态也会发生变化。由于线型大分子特性——长径比 ( $l/d$ ) 约为  $10^4$ , 决定了它特有的热运动机制和行为, 使聚合物具有独特的状态——高弹态或橡胶态。高分子材料的高弹性来源于大分子的长链结构和链上各键的内旋转性。

现在说明共价单键的内旋转运动。图 6-50 中  $C_1-C_2-C_3 \cdots C_8$  为大分子链中的一段, 它们之间都是共价单键 ( $\sigma$  键)。C—C 键在键角  $\alpha = 109^\circ 28'$  和键长不变的情况下, 每个单键都可以以相邻单键为旋转轴按一定角度旋转, 使键在空间呈现各种不同的形态。每个单键在空间可能存在的位置与相邻的单键方位有关, 现取  $C_2-C_3$  构成的单键 2, 它处在以  $C_1-C_2$  构成的单键 1 为旋转轴, 以  $C_2$  为顶点, 按锥角  $\theta = \pi - \alpha$  旋转所形成的圆锥面的任意位置上。同样  $C_3-C_4$  构成的单键 3 可以处在以单键 2 为轴, 以  $C_3$  为顶点, 顶角为  $2\theta$  的圆锥面的任意位置上, 这样第 3 键相对第 1 键, 其空间位置的任意性就更大了。这种由 C—C 单键内旋转形成的分子链的空间形态 (形象) 叫大分子链的构象。只要有链段在运动, 分子链的构象随时都在变化。若

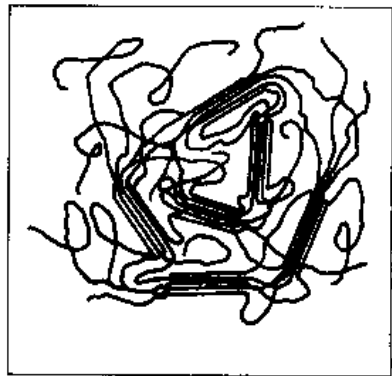


图 6-49 两相结构示意图

聚合物内含有  $n$  个单链, 每个单链的内旋转可取  $m$  个位置, 则该链可能有  $m^n$  个构象数。

由于大分子链的单键内旋转, 使大分子链要蜷曲成无规则的线团状。但是各种不同聚合物大分子的组成和主链结构构型不同, 有否侧基及相对分子质量等因素的差别, 它们内旋转的阻力和自由空间不一样, 使大分子链各单键的内旋转不仅受相邻键的束缚, 还受主链结构、侧基基团和空间的限制, 以及分子间力和相邻分子链的干扰, 使它们的内旋转和链蜷曲程度相差较大。通常将容易内旋转的称柔性链, 不易内旋转的称刚性链。柔性的大小是相对的。

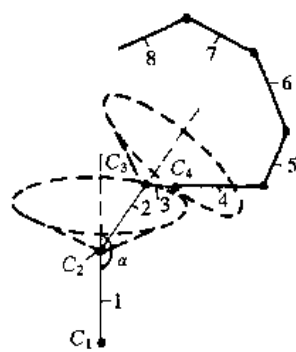


图 6-50 大分子链内旋转

由此可将大分子链运动单元分为链节的热运动、链段的运动和整链运动。整链运动是分子链整体产生质量中心的移动, 而链段 (由几个乃至几十个链节组成的分子链的一小段) 运动是在整链运动质量中心不移动的条件下某些链段相对于另一些链段的运动。链运动的难易程度除与内在因素有关外, 还与外界条件有关。温度低于  $T_g$  时大分子所具有的动能不足以使链段运动, 只有分子链内单键的微弱运动 (微布朗运动)。随温度升高到  $T_g$  以上后有足够的能量使热运动加剧, 链段运动开始启动, 大分子在外力作用下发生相应的蜷曲或伸展, 链的柔性增大, 聚合物呈现出高弹性的橡胶态。温度继续升高至粘流温度  $T_f$  或  $T_m$  以上时聚合物熔融成液态 (熔体), 此时分子链的各运动单元都开动, 特别是整链的运动, 使聚合物具有流动性。

## 2. 聚合物熔体结构与特性

聚合物熔体内仍然是大分子链, 但处于混乱无序状态。只是由于分子链动能高, 足以克服大分子间作用力 (范德华力), 使分子间发生相对位移, 宏观表现出熔体的粘性运动, 此种状态称粘流态。但此时熔体的粘度仍然较大。聚合物的分子结构, 相对分子质量及其分布是决定熔体粘度的内在因素, 而温度是影响粘度的外界因素。图 6-51 为几种不同聚合物熔体的表观粘度, 在  $10^3 \sim 10^5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  范围内。图 6-48 中 B 区段的熔体在流动中除包含有不可逆

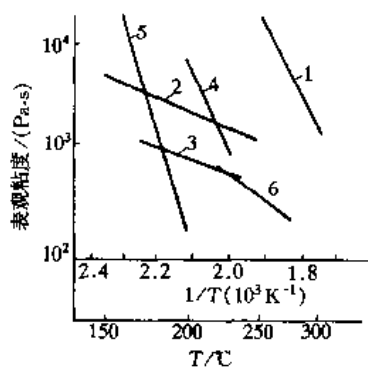


图 6-51 表观粘度和温度的关系

1—聚碳酸酯 ( $4 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ ) 2—聚乙  
烯 ( $4 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ ) 3—聚甲醛 4—聚  
甲基丙烯酸甲酯 5—醋酸纤维  
( $4 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ ) 6—尼龙 ( $1 \times 10^6 \text{ N/m}^2$ )

粘流外, 还包含可逆的弹性变形, 此状态下所测得的熔体粘度称表观粘度, 它比真实粘度小些, 但仍可作为表示流动性的参数。它随温度降低成指数关系增大。

聚合物熔体的粘性流动中分子间的相对位移是通过链段位移来实现的。链段的相对跃迁使整个分子链移动。类似于蚯蚓蠕动使身体前移一样, 因此熔体的流动是各链段分段运动结果的总和。当有外力作用时大分子链之间可产生互相滑动, 并伴随一定量的弹性变形。去除外力后流动引起的变形一部分恢复, 还有不可恢复的变形。增加外力和延长外力作用时间均可有效地提高链段沿外力方向运动的能力, 使分子链之间位移容易进行。熔体这些特性对聚合物的流变成型具有实际意义。粘流温度  $T_f$  和大分子链分解温度  $T_d$  是聚合物加工成型的下限和上限。

聚合物的粘流态既是加工成型的状态, 也是聚合物胶

粘剂和涂料的施工状态。

### 三、聚合物聚集态结构与物理状态

聚合物中大分子链的聚集态结构，其一是无定形（也称非晶）聚合物；其二是晶体聚合物。

#### 1. 聚合物的无定形（非晶）结构与物理状态

聚合物呈非晶结构的物理状态有液（熔）体、高弹体及玻璃体，它们的共同结构特性是近程有序，远程无序。熔体结构已说明，关于后两种物理状态的非晶聚合物结构曾提出过许多模型，最早在 40 年代从溶液理论对聚合物本体提出无定形结构的无规线团模型，即在非晶态聚合物中分子链呈现相互贯穿的高分子线团，线团内分子链蜷曲并缠结，分子链间有自由体积（空穴）。50 年代发现晶态聚合物中有折叠链结构，故很难想像无规线团的熔体在结晶时可容易地重构成折叠链。60 年代观察到聚合物本体内存在条状结构，由此提出“链束模型”。随后又观察到球粒结构，提出“两相球粒模型”（图 6-52），认为非晶聚合物中含有由高分子链折叠成的颗粒和无序过渡区两部分，当然折叠的规整程度远不如晶态，有序区尺寸为 3~10 nm，无序区尺寸为 1~5 nm。这种结构已被 X 射线衍射等研究证实，但仍在研究与争论之中。



图 6-52 两相球粒模型

图 6-52 两相球粒模型

聚合物的物理状态取决于分子运动形式，聚合物本体中分子运动形式主要是分子链的整链运动和分子链中链段的运动。表 6-5 示出非晶聚合物的物理状态与温度及分子运动的关系。

表 6-5 物理状态与分子运动形式\*

物理状态 升温过程 分子运动	玻璃态——（皮革态）**——橡胶态——粘弹态——粘流态
	低 ← ————— → 高
	停止                      （过渡）                      2                      2+1                      1 为主

\* 1 表示整链运动；2 表示链段运动。 \*\* 皮革态指半晶聚合物在  $T_m \sim T_g$  间呈现的硬韧状态。

非晶聚合物中的短程有序区在熔体中很不稳定，也呈现时聚时散、此起彼伏的状态，而在  $T_g$  以下有序区则是不变的。

（1）橡胶态聚合物结构与特性 聚合物的相对分子质量和结构是决定聚合物熔体冷却或非晶固态聚合物加热过程中物理状态变化和转变行为的内在因素。图 6-53 给出了物理状态与相对分子质量及温度的关系，可见小分子有机物容易获得晶体，随相对分子质量的增大和结构不规则程度的增加，有些聚合物根本不可能得到晶体或来不及使大分子构象重排而成为晶体。这些聚合物冷却时由粘流态经过一段过渡（橡胶状液体）降至  $T_f$  之后进入柔韧并具有高弹性的橡胶态。此状态是聚合物所独有，它存在于  $T_f \sim T_g$  之间，在此区间整链运动已被冻结，只有链段的运动，这是橡胶态出现的根本原因。橡胶态的高弹性有以下特性：弹性变形量高达 100%~1000%；弹性的回复要滞后一段时间；弹性模量只有 10~100 N/cm<sup>2</sup>（普通弹性材料为 10<sup>6</sup>~10<sup>7</sup> N/cm）；变形时有热效应。

高弹态是橡胶的使用状态，因此可定义为：凡在室温下处于高弹态的聚合物称橡胶。

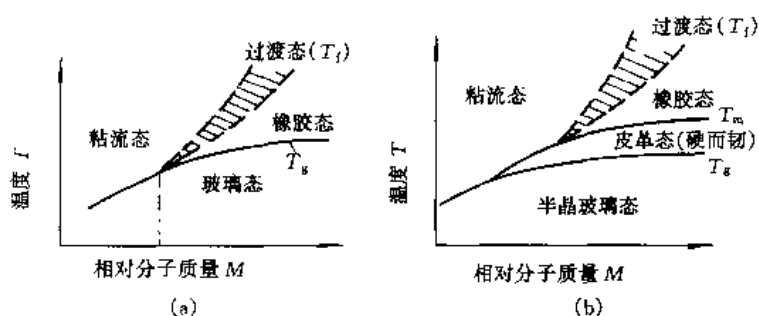


图 6-53 非晶态聚合物和半晶聚合物的温度、相对分子质量和物理状态间的近似关系

(a) 非晶态聚合物 (b) 半晶聚合物

(2) 玻璃态聚合物结构与特性 将橡胶态聚合物继续冷到  $T_g$  以下将成为硬脆的玻璃状固体, 此时链段的运动也被冻结, 只有最小热运动单元(链节、支链、侧基)可进行微弱运动。它是一种粘度极大的过冷液体。聚合物由高弹态冷到  $T_g$  发生玻璃化转变, 此转变只在几度范围完成, 但物理性能发生巨大变化, 其弹性模量 ( $E$ ) 将提高  $10^3 \sim 10^4$  倍。反之塑料聚合物升温到  $T_g$  时便成为橡胶状的柔韧弹性体。在许多玻璃化转变机理的理论中自由体积理论比较容易被理解。此理论认为在液、固态聚合物内有一些未被大分子占据的“自由体积”, 它们以“空(孔)穴”形式分散于宏观体积中, 当聚合物由橡胶态冷却过程中自由体积收缩, 冷至  $T_g$  时自由体积减小到最低值而进入玻璃态。

玻璃态是塑料的使用状态, 由此可定义为: 凡在室温下处于玻璃态的聚合物称塑料。

## 2. 晶态聚合物结构

(1) 结晶聚合物特性 聚合物聚集态结构单元除非晶结构单元外, 还有分子链呈折叠排列形成横向有序的折叠链片晶, 伸直链平行取向排列横向有序的伸直链晶体。实际上任何一种聚合物都是由这 3 种结构单元以不同配比组成的。在熔体内蜷曲、缠结的聚合物链群体中, 若使大分子整链排列成三维有序是不可能的, 只能由大分子链的某些链段在某些体积元内构成三维有序。这些三维有序态可以是缨状微束型(链堆砌成像一束小麦); 也可以是折叠链型的片晶。聚合物内结晶区的特点是: 不具有正常晶体的规则形状; 它们的尺寸小得多; 含有多得多的缺陷; 一个分子链可以贯穿许多晶区和非晶区, 致使体系内晶区与非晶区之间无明显分界。在物理性质上结晶聚合物有较高的熔点、较大的密度和刚性模量, 不易溶解和溶胀, 不渗透小分子等特性。

(2) 结晶聚合物的形态 因结晶条件而异, 主要有折叠链晶体、伸展链晶体、纤维状晶、串晶及球晶。

①折叠链晶体。在常压下由聚合物溶液或熔体中结晶可得到折叠链薄片状单晶体晶片及球状多晶体——球晶。不同聚合物其单晶片具有不同的几何外形(图 6-54), 晶片厚约 10 nm, 长和宽达数百纳米。伸展链单晶晶片与折叠链单晶片形成过程示意图见图 6-55, 晶片再堆砌在一起形成片状晶体(片晶), 片晶的厚度对相对分子质量不敏感, 但随温度升高而增厚。

球晶是由聚合物浓溶液或熔体冷却时形成的球形多晶。球晶形成时先生成由多层晶片堆砌成的晶核, 然后向四周生长许多扭曲的长晶片, 宽约 100 nm, 厚约 10 nm), 称“球晶纤



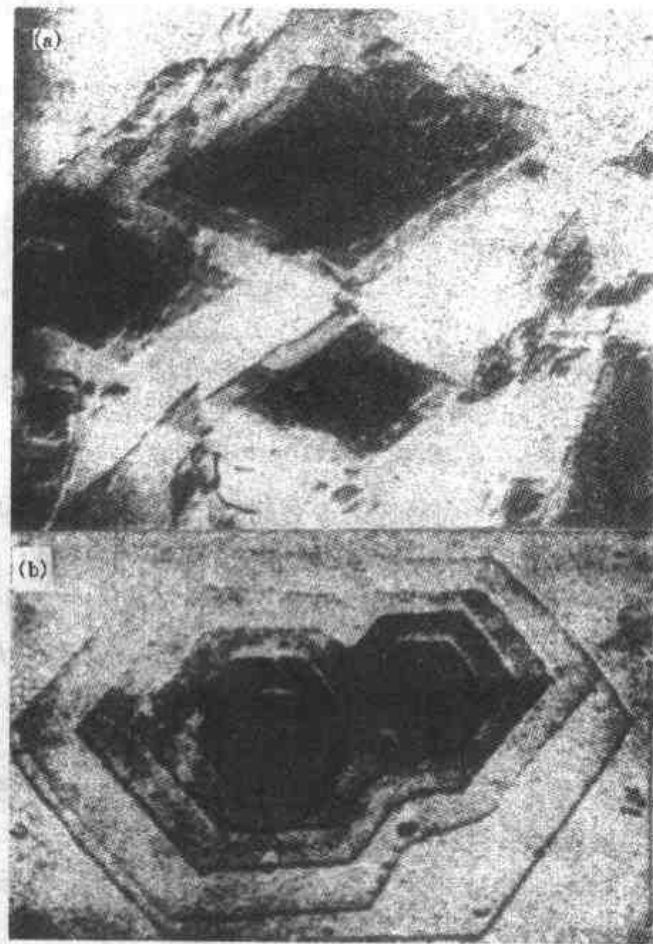


图 6-54 聚合物单晶电镜照片

(a) 聚乙烯单晶 (b) 聚 4-甲基戊烯-1 单晶

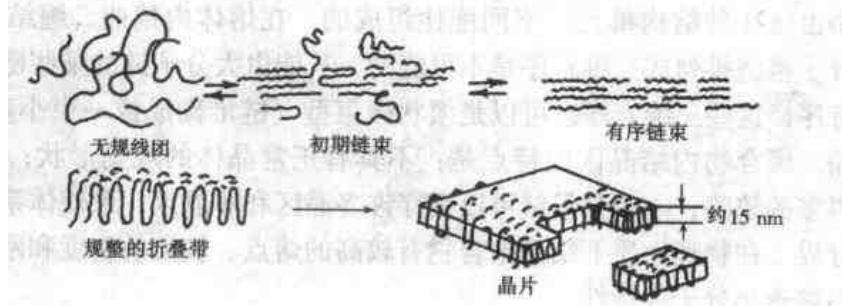


图 6-55 聚乙烯单晶片形成过程示意图

维”。球晶纤维之间为纤维束状半晶区和非晶区。当结晶度低时球晶分散于连续非晶区中，结晶度高时球晶可相互接触，见图 6-56、图 6-57、图 6-58。

图 6-59 为熔体结晶的聚乙烯球晶在偏振光下呈现出“黑十字”消光图像。

②伸直(展)链晶体。聚合物在切应力作用下结晶时倾向于生成具有伸直链组分的纤维状多晶体，应力越大伸直链组分越多。当在几千至几万大气压力下结晶时可得到完全伸直链晶体。图 6-60 为聚乙烯在  $226^{\circ}\text{C}$ ， $480\text{ MPa}$  下结晶  $8\text{ h}$  所得伸直链晶体的电镜照片。

③聚合物串晶。聚合物在应力作用下结晶往往生成一长串像串珠式的晶体，称串晶（图 6-61）。串晶晶体具有伸直链结构的中心轴线（束轴），沿轴线方向间隔地生长出折叠链晶

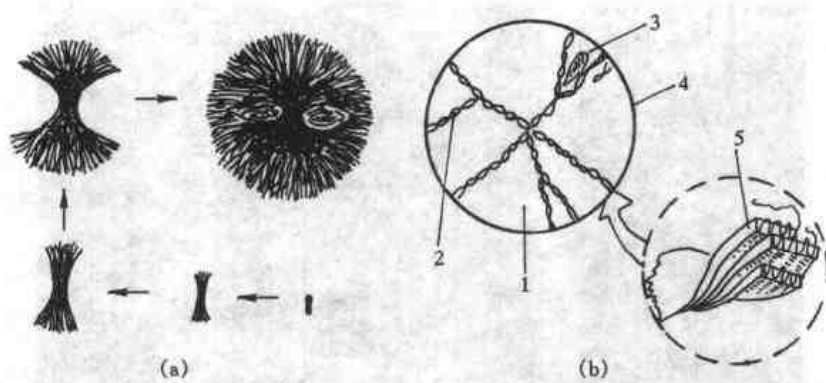


图 6-56 球晶生长过程和结构示意图

(a) 球晶生长过程示意图 (b) 结构示意图

1—非晶区 2—晶片缺陷 3—纤维束状半晶区 4—球晶面 5—扭曲长晶片

片。串晶中伸直链部分随切应力的增大而增大，熔点、强度和抗蚀性等也得到提高。串晶的研究对纤维的纺丝和薄膜成形工艺有重要实用意义。

#### 4. 聚合物结晶过程

结晶过程是聚合物分子从无序到有序排布的过程。由于聚合物具有分子链长、结构复杂及熔体粘度大等特性，因此大多数聚合物结晶缓慢，且不完整。其结晶也分形核及长大两个过程。

(1) 形核 聚合物结晶的形核也存在均匀（匀相）形核与非均匀（异相）形核两种方式。匀相形核始于分子链链段的聚集，当实际结晶温度  $T_c$  足够低，即  $\Delta T = T_m - T_c$  足够大时，在某些区域中聚集的趋势超过解聚，聚集到一定程度便形成晶核并长大；而异相形核比较容易，它借助于熔体中的固相杂质形核，分子链在其表面上进行有序排列。研究表明异相形核的  $\Delta T = 10 \sim 20^\circ\text{C}$ ，而匀相形核的  $\Delta T = 100^\circ\text{C}$ 。对易结晶的聚乙烯等聚合物，在过冷到  $T_g$  之前便可实现匀相形核，即使急冷也很难得到玻璃态。

(2) 晶粒（球晶）的长大 用偏光显微镜观察球晶生长过程，以球晶的半径增大速率表示其生长速率，单位为  $\mu\text{m}/\text{min}$ 。生长速率  $G$  与结晶温度  $T_c$  有下列关系：

$$G(T_c) = G_0 \exp(-\Delta G^*/kT_c) \exp(-Q/kT_c) \quad (6-40)$$

式中  $G_0$ 、 $k$  分别为常数和波兹曼常数， $\Delta G^*$  为临界晶核形核功， $Q$  为分子或链段扩散迁移的激活能。对某聚合物在不同温度下结晶（即  $T_c$  不同），其  $G$  也不同。 $T_c$  低时，熔体粘度  $\eta$  大，不利于扩散迁移， $T_c$  高时  $\Delta G^*$  很大，故  $G$  值随  $T$  变化曲线在  $T_m$  与  $T_g$  之间某处有一极大值。而且此极大值还与相对分子质量有关，但极大值对应的温度不变（图 6-62）。在等温结晶时球晶半径随时间的变化是线性的。



图 6-57 尼龙球晶结晶初期的捆束状形式电镜照片

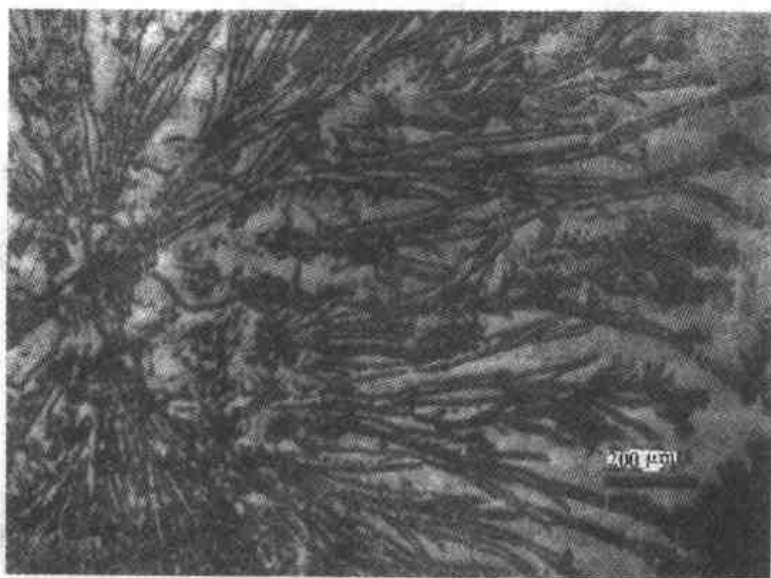


图 6-58 在薄膜上生长的聚丙烯球晶纤维(黑色)及非晶区(白色)

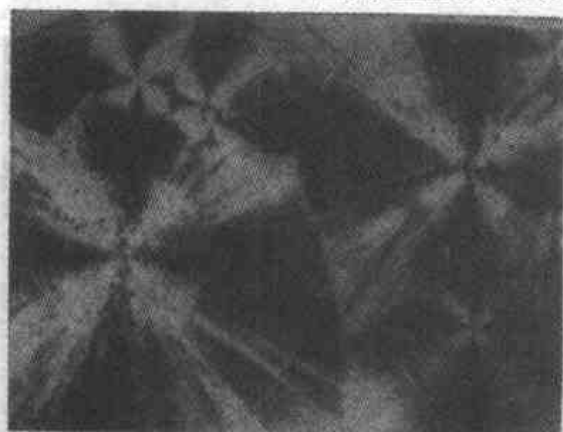


图 6-59 带消光同心圆环的聚乙烯球晶偏光显微镜照片

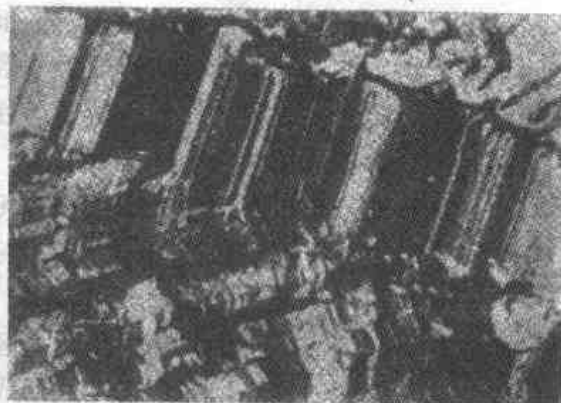


图 6-60 聚乙烯的伸直链晶体



图 6-61 聚乙烯串晶及高聚物串晶的结构示意图

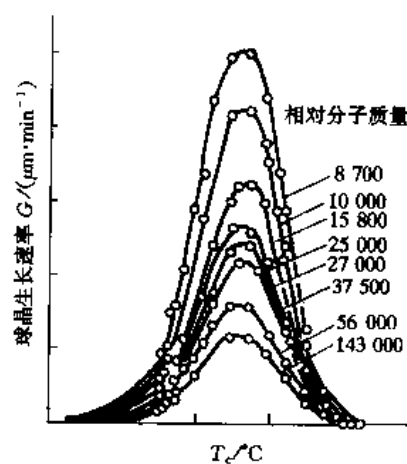
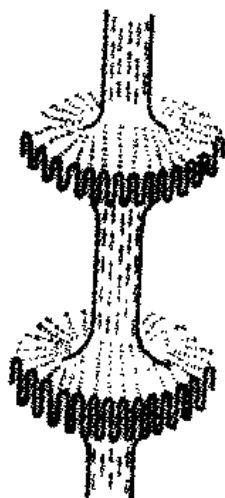


图 6-62 结晶温度  $T_c$  和相对分子质量对球晶生长速率的影响 (聚四甲基对苯撑硅氧烷)

(3) 结晶动力学与阿夫拉米 (Avrami, M.) 方程 Avrami 假定晶核无规分布, 用结晶部分在样品中所占体积分数  $\phi$  表示结晶程度, 并设想每个晶核都长成一个晶粒. 经过无限长时间后样品都被这些晶粒充满, 即 100% 为结晶体, 此时结晶度表示为  $\phi_{\infty}$ . 在某时刻  $t$  时, 晶粒所占体积分数  $\phi_t$  与  $\phi_{\infty}$  之比表示此刻的相对结晶程度. 推得一般表达式为

$$\phi_t = \phi_{\infty} [1 - \exp(-Zt^n)] \quad (6-41)$$

还可写成

$$(V_t - V_{\infty}) / (V_0 - V_{\infty}) = \exp(-Zt^n) \quad (6-42)$$

式中:  $V_0$ 、 $V_{\infty}$  和  $V_t$  分别表示结晶开始、终了和时刻  $t$  时的体积;  $Z$  为结晶速率常数; 指数  $n$  与形核机理和生长方式有关, 常取整数 (表 6-7). 令  $(V_t - V_{\infty}) / (V_0 - V_{\infty}) = \theta$ , 则  $\theta = \exp(-Zt^n)$ , 取自然对数得  $\ln \theta = -Zt^n$ , 再取常用对数得

$$\lg(-\ln \theta) = \lg Z + n \lg t \quad (6-43)$$

用膨胀计法或解偏振光强法测得  $V_t$ 、 $V_{\infty}$  等数据后作出  $\lg(-\ln \theta) - \lg t$  图, 得一直线, 图中直线截距为  $\lg Z$ , 斜率为  $n$ . 每个温度下基本上呈直线, 只是在结晶后期稍偏离 Avrami 方程, 这是由于结晶后期一些残留的非晶区和晶体结构不完整的部分继续结晶, 以及使球晶中晶片堆砌更紧密, 晶体内部缺陷减少等多种复杂过程所致.

用膨胀计法测得一系列温度下天然橡胶等温结晶动力学曲线 [图 6-63 (a)], 在同温度下体积收缩的瞬间速度一直在变, 因此取其体积收缩一半所需时间 ( $t_{1/2}$ ) 的倒数  $1/t_{1/2}$  作为实验温度下的结晶速率. 然后作  $1/t_{1/2} - T$  图 [图 6-63 (b)].

表 6-7 Avrami 指数  $n$  与结晶机理

结 晶 机 理		$n$
时间维数	空间维数	
散现形核 1	球晶生长 3	$1+3=4$
瞬间形核 0	球晶生长 3	$0+3=3$
散现形核 1	蝶形生长 2	$1+2=3$
瞬间形核 0	蝶形生长 2	$0+2=2$
散现形核 1	棒状生长 1	$1+1=2$
瞬间形核 0	棒状生长 1	$0+1=1$

\* 散现 (匀相) 形核是靠分子热运动形核, 与时间有关, 时间维数为 1; 异形相核是靠杂质形核, 与时间无关, 时间维数为 0.

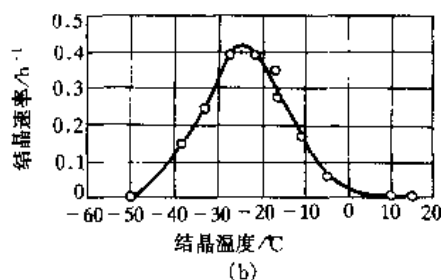
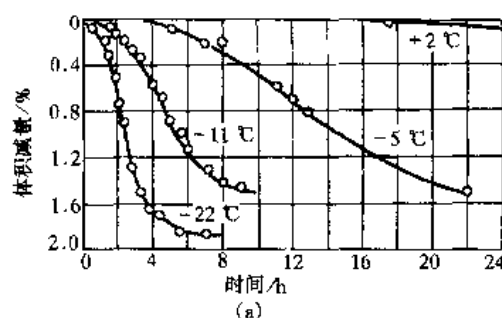


图 6-63 天然橡胶等温结晶动力学曲线和结晶速率对温度的依赖关系

(a) 等温动力学曲线

(b) 结晶速率对温度的依赖关系

## 参 考 文 献

- 1 胡赓祥, 钱苗根. 金属学. 上海: 上海科学技术出版社, 1980

- 2 李超. 金属学原理. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1989
- 3 卢光熙, 侯增寿. 金属学教程. 上海: 上海科学技术出版社, 1985
- 4 胡汉起. 金属凝固原理. 北京: 机械工业出版社, 1991
- 5 周尧和, 胡壮麒, 万介奇. 凝固技术. 北京: 机械工业出版社, 1998
- 6 罗尔斯 K M, 考夫特 T H, 伍尔夫 J 著. 材料科学与材料工程导论. 范玉殿, 夏宗宁, 王英华译. 北京: 科学出版社, 1982
- 7 饶东生主编. 硅酸盐物理学. 北京: 冶金工业出版社, 1982
- 8 周玉著. 雷廷权审. 陶瓷材料学. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1995
- 9 马德柱, 何平笙, 徐种德等. 高聚物的结构与性能. 北京: 科学出版社, 1999
- 10 [波] 帕姆普奇 R 著. 陶瓷材料性能导论. 杨宇乾等译. 北京: 中国建筑工业出版社, 1984
- 11 夏炎主编. 高分子科学简明教程. 北京: 科学出版社, 1998
- 12 李斌才. 高聚物的结构和物理性能. 北京: 科学出版社, 1989
- 13 [美] 考夫曼 H S, 法尔西塔 J J 著. 聚合物科学与工艺导论. 吴景诚, 钱文藻, 杨淑兰译. 北京: 科学出版社, 1986
- 14 梁光启. 工程非金属材料基础. 北京: 国防工业出版社, 1985

## 习 题

- 6-1 试证明金属均匀形核时  $\Delta G_c = (1/2) V_c \Delta G_V$ , 非均匀形核时  $\Delta G_c^*$  与  $V^*$  又是什么关系?
- 6-2 说明固溶体合金结晶时浓度因素在晶体形核及长大过程中的作用.
- 6-3 在 A-B 二元共晶系中说明共晶成分的合金在  $T_1$  ( $T_E$ ) 温度下发生共晶转变时共晶体内两相互激发形核及合作协调, 匹配长大的原理.
- 6-4 在  $C_0$  成分单相合金的棒料中存在成分不均匀, 请指出为使之均匀化和提纯金属所采用的方法和措施.
- 6-5 为使固溶体合金在凝固中使晶体呈柱状树枝状生长应采取什么措施, 而欲使生长界面保持稳定又采取什么措施?
- 6-6 说明玻璃态结构和性能上的特性, 什么材料容易获得非晶固态, 为什么?
- 6-7 说明  $T_m$ 、 $T_g$ 、 $T_f$  的物理意义和本质, 分别为哪些材料所具有.
- 6-8 与金属材料比较, 说明在结晶动力学上硅酸盐和聚合物的结晶过程的特点. 聚合物的晶区与一般金属材料中的晶体比较有什么特性? 哪些因素影响聚合物结晶过程及结晶度?
- 6-9 用分子运动来说明非晶聚合物 3 种物理状态的特性及形变机理.
- 6-10 说明橡胶态、皮革态及玻璃态出现的条件.
- 6-11 高弹态的本质是什么? 什么条件下聚合物才充分表现出它的高弹性?
- 6-12 从金属、硅酸盐和高聚物材料的结构、熔体特性来分析这 3 类材料的结晶有什么共性和个性.

## 第七章 晶态固体材料中的界面

我们日常用的晶态材料大都是多晶体。晶体材料中的界面可分为两类，一类是同相界面，另一类是异相界面。同相界面是相同晶体结构及相同化学成分的晶粒之间的界面，它包括晶粒界、孪晶界、畴界和堆垛层错等。异相界面是具有不同晶体结构、化学成分也可能不同的区域之间的紧密界面。第一类异相界面的例子有同素异构体之间的界面，如  $ZrO_2$  的四角晶系相与单斜晶系相之间的界面。第二类异相界面存在于全部工程技术用的合金与陶瓷中，例如复相奥氏体不锈钢中奥氏体晶粒与铁素体晶粒之间的界面，或者金属基体与非金属夹杂物之间的界面。含有后一类界面的另一类材料是复合材料。由于异相界面两侧的区域属于不同的相，因此简称为相界。固体与气体之间的分界面通常称为表面。

表面与界面可以近似地看作是晶体材料的二维缺陷，是晶体结构的组成部分。它们的结构明显不同于晶内结构，因而其性能不同于晶内。研究表明，材料的许多性能，诸如摩擦、磨损、腐蚀、氧化、催化、吸附、光的吸收与反射等都要受到表面与界面特点的影响。人们为了深入理解和控制这些性能，一方面对表面与界面的热力学、动力学进行研究，另一方面，利用先进的表面分析技术，如俄歇电子能谱、二次离子质谱、X 射线光电子能谱、广延 X 射线精细结构技术、扫描隧道电子显微镜、原子力显微镜等，并应用电子计算机对表面与界面的组成和结构进行分析，如今已形成一个跨学科的表面科学，并被许多国家列为前沿学科。

本章将介绍表面与界面的基本知识，为以后的深入学习和应用打下基础。

### 第一节 晶体表面

所有真实晶体都是以表面为界的。研究这些表面具有重要的技术上的意义并受到极大注意。

#### 一、表面结构

在晶体最表面大约几个原子层内，其结构、性质与晶体内部均不相同，这层物质叫做表面。

如果我们把固体的表面看成和体内是相同的，即体内的晶体结构无改变地延续到表面层，直至为表面截断为止。我们把这样的表面叫理想表面。这是理论上的结构完整的二维点阵平面，它忽略了晶体内部周期性势场在晶体表面中断的影响，忽略了表面原子的热运动、热扩散和热缺陷，忽略了外界对表面的物理-化学作用等。

20 世纪 70 年代以来，低能电子衍射术发展成为表面晶体学研究的主要手段，积累了有关表面晶体结构的第一手资料，使得我们有必要对理想表面假定加以修正。对于清洁表面来说，

主要有两方面不同于理想表面。一是表面结构的弛豫,即表面晶体结构与体内基本相同,但点阵参数略有差异,特别反映在平行于表面原子层间距的变化,即所谓法向弛豫。如图 7-1 所示,表面层之间以及表面和体内原子层之间的垂直距离  $d_s$  和体内原子层间距  $d_0$  相比有所膨胀或压缩的现象。发生弛豫的原因是由于表面层原子受力的情况出现了明显的不对称性。它可能涉及几个原子层,而每一层间的相对膨胀和压缩可能是不同的,而且离体内越远,变化越显著。对于多元素的合金,在同一层上几种元素的膨胀或压缩情况也可能不相同。例如 LiF (001) 面 Li 原子次层、F 原子次层分别向体内压缩  $0.35 \text{ \AA}$  和  $0.1 \text{ \AA}$ ,两种原子不再处于同一平面,面相距  $0.25 \text{ \AA}$ ,如图 7-2 所示。同样情况也可以发生在第二、三层,但随着离表面(向体内)距离的增加,差值迅速消失,所以通常只考虑第一层效应。

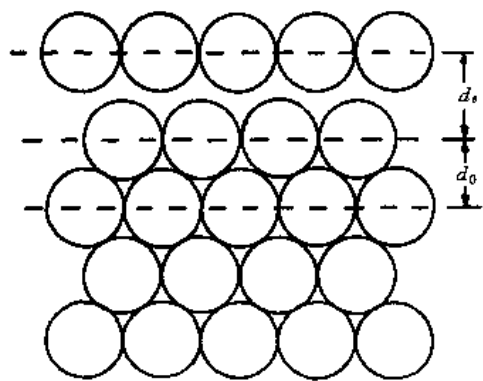


图 7-1 弛豫表面示意图

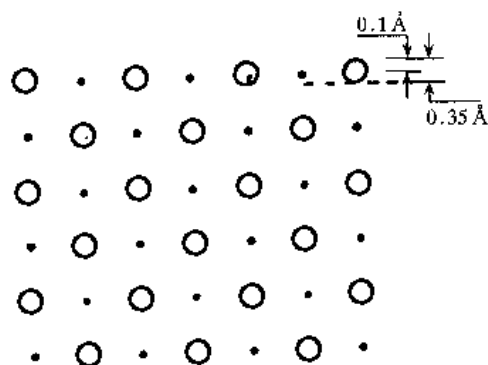


图 7-2 LiF(001)面的弛豫结构

•—Li ○—F

除表面弛豫外,另一种效应是表面重构,即表面层的晶体结构和体内有本质的不同。重构通常表现为表面超结构的出现,即两维晶胞的基矢按整数倍扩大。例如 (110) 面  $(1 \times 2)$

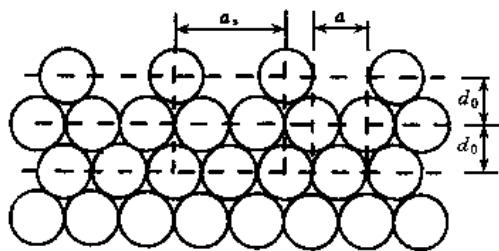


图 7-3 重构表面示意图

即表示 (110) 面的一个基矢不变,另一个基矢加倍,如图 7-3 所示。同一种材料的不同晶面以及相同晶面经不同加热处理后,可能出现不同的重构结构。例如硅 (111) 面劈裂后,出现  $(2 \times 1)$  结构,它是亚稳态的,在  $370 \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$  加热后,两个基矢都比体内大了 7 倍,出现  $(7 \times 7)$  结构。这种表面重构现象在硅半导体中经常出现。这可能和半导体的键合方向性特强、要求四面体的配位

有关。表面的出现切断了方向键而形成悬键。为了降低能量只得借助于结构的调整。金属键不具有明显的方向性,因而表面重构也比较少见。观察到 Au、Pt、Ir 的 (110) 面的  $(1 \times 2)$  重构和 V 的 (100) 面的  $(5 \times 1)$  重构。造成这种重构的物理根源尚不清楚。

## 二、表面吸附与偏析

吸附是指气相中的原子或分子沾集在固体(或液体)表面上;而偏析则是指固溶体(或溶液)中的溶质原子富集在表面层内。两种现象的热力学规律是相似的。表面吸附和偏析会引起材料实际表面的一系列物理、化学及力学性能发生变化。

### 1. 表面偶电层

由于在垂直表面方向上晶体内部周期性遭到破坏, 因而表面附近的电子波函数发生变化, 形成新的电子态. 这种电子态波函数的变化又必然影响表面原子排列. 新的原子排列又影响电子波函数, 这种相互影响最后建立起一个与晶体内部不同的自洽势, 在表面形成一个势垒. 由于微观的隧道效应, 必然使一些具有较大动能的电子可以穿透势垒, 在表面形成一层稀薄的电子云, 而体内邻近表面处的电子云密度有所降低, 于是在表面形成一个偶电层. 图 7-4 是描述金属晶体表面偶电层的示意图. 图中六边形是每个原子的元胞, 大黑点表示原子中心位置, 小黑点的密度表示电子云的密度. 图 7-4 (a) 是无表面影响的电子云均匀分布的情况, 图 7-4 (b) 是表面电子逸出在表面形成电子云的情况, 图 7-4 (c) 是最终形成表面偶电层的情况. 对于金属材料, 电子向真空深入的距离大约为  $0.1 \text{ nm}$ , 电子密度的分布是随其离开原子实平面深入真空中的距离以指数形式迅速衰减, 其特征厚度约为晶体体内的点阵常数. 对于半导体和绝缘体, 用共价键和离子键来描述电子波函数比用电子云来描述更合适. 此时, 由于表面层共价键或离子键在表面法线方向发生极化而产生偶电层.

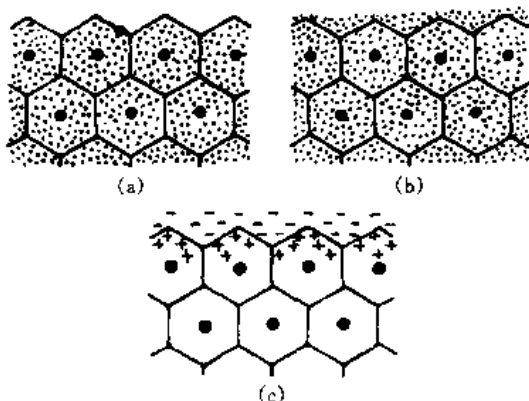


图 7-4 表面偶电层的示意图

表面偶电层的形成使晶体表面极易吸附其他物质. 例如, 即使在  $1 \times 10^{-3} \text{ MPa}$  的压力下, 金属表面在两分钟内即可被气体分子所覆盖.

### 2. 物理吸附与化学吸附

表面吸附可分为物理吸附和化学吸附两种. 物理吸附是反应分子靠范德华力吸附在固体表面上. 每一个原子或分子在某种程度上都是可极化的, 当它接近表面时, 表面原子和吸附原子相互极化, 使系统能量降低. 相互极化导致小的偶极子吸引, 而形成范德华力. 由于范德华力的作用较弱, 所以被物理吸附的分子在结构上变化不大, 和在气态中的分子状态差不多. 由于物理吸附热较低, 所以在低温时表面以物理吸附为主. 化学吸附类似化学反应, 吸附剂和吸附物的原子和分子间发生电子转移, 改变了吸附分子的结构. 和物理吸附不同, 化学吸附时吸附剂与吸附物分子或原子之间的作用力主要是静电库仑力. 在化学吸附中, 如果吸附剂和吸附物之间发生了完全的电子转移, 使吸附剂和吸附物的原子或分子变成离子, 两者之间结合是纯离子键, 这就称为离子吸附. 如果在化学吸附中, 吸附剂和吸附物之间的电子转移不完全, 两者之一或双方都提供电子作为共有化电子, 形成局部价键 (共价键、离子键或配位键), 同时, 两者之间的共有化电子不是等同的, 这称为化学吸附. 化学吸附的结合力主要是共有化电子与离子实之间的库仑力. 在实际的化学吸附中, 除了上述两种情况外, 也会有两者兼有的情况.

由于物理吸附和化学吸附的物理化学过程不同, 它们之间有不同点: ①吸附热不同, 吸附本身是一个放热过程, 吸附热是负值. 化学吸附中, 吸附热与化学反应热同数量级, 一般为几十  $\text{kJ/mol}$ , 而物理吸附最多不超过几个  $\text{kJ/mol}$ . 显然化学吸附的脱附温度比同种固体物理吸附的高. ②吸附和脱附的速率不同. 物理吸附过程一般不需要热激活, 而大多数化学吸附类似化学反应, 是一个热激活过程, 需要一定的激活能, 所以化学吸附的吸附及脱附



的速率比物理吸附的慢。③吸附的选择性不同。化学吸附因化学本性的原因具有很高的选择性，即一种固体表面只能吸附某些气体而不吸附另一些气体。例如氢会被钨和镍化学吸附却不能为铝化学吸附。而物理吸附则无选择性，任何气体在任何固体表面在气体沸点附近都可以进行物理吸附。④吸附层的厚度不同。化学吸附总是限于单原子层或单分子层，而物理吸附在低压下是单层，在高压下会变成多层。⑤吸附态的光谱不同。物理吸附只能使原来吸附分子的特征吸收峰发生一些位移，或使吸收峰的强度有所改变，而化学吸附会在紫外、红外或可见光谱区产生新的吸收峰。物理吸附和化学吸附之间也有一定的联系。有些化学吸附可以直接在吸附剂和吸附物之间进行，但相当多的化学吸附必须先经过物理吸附之后才能进行。物理吸附和化学吸附可以在一定条件下转化。例如，氢分子在铜表面上的物理吸附，经活化而进一步与铜催化表面接近可以转化为解理面氢化学吸附。另外，在某些情况下，在物理吸附之后，吸附物和吸附剂之间相互作用力会起到拉长某些化学键的作用，甚至使分子的化学性质改变，使得难以区别它是物理吸附还是化学吸附。

吸附的平衡吸附量是由吸附剂和吸附物本身的性质决定的，外部条件，如温度、压力，也有一定的影响。根据热力学第一定律和第二定律，引入表面张力  $\gamma$  为增加单位表面积所需的功，对表面相内能的变量可表示为

$$dE_s = TdS_s + \sum \mu_i^s dx_i^s + \gamma_s dA \quad (7-1)$$

式中： $\mu_i$  和  $x_i$  分别是表面第  $i$  种物质的化学势和摩尔分数； $A$  为表面积。体系处于平衡态时，任意小的变化引起表面性质的变化可由  $E_s$  方程求出，即

$$dE_s = d(TS_s) + d \sum \mu_i^s x_i^s + d(\gamma_s A) \quad (7-2)$$

将上两式相减得

$$d\gamma = -S_s dT - \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (7-3)$$

式中： $S_s$  为单位表面的熵； $\Gamma_i$  为单位表面吸附的第  $i$  种物质的量。当温度不变时，就得到吉布斯吸附等温线，即

$$d\gamma = - \sum \Gamma_i d\mu_i$$

或

$$\Gamma_i = - \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i} \right)_{T, \mu_j (j \neq i)} \quad (7-4)$$

得出了某组元表面偏析量的基本关系式。在一定温度下，吸附情况下的化学势可以通过控制气压来固定，而在偏析情况下的，则可以通过控制体相中溶质的成分来固定。如将与表面平衡的蒸气看成理想气体，则

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln p_i, \quad (7-5)$$

式中： $p_i$  是  $i$  组元的分压； $\mu_i^0$  是在  $10^5$  MPa (1 大气压) 下纯蒸气  $i$  的化学势。于是得出

$$\Gamma_i = - \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \ln p_i} \right)_{T, p_j (j \neq i)} \quad (7-6)$$

### 三、表面能与晶体的平衡外形

#### 1. 表面能的来源

处于面体表面上的原子只有一侧存在近邻，因此表面上的原子的近邻数就比内部的原子少。例如，对面心立方的金属，体内原子的近邻数为 12。若自由表面分别为 (111)、(200)、(220) 面，则每个表面原子的近邻数分别减少 3 个、4 个和 5 个，即最近邻数分别

为 9、8 和 7。因为键合能具有负值，表面上的原子将由于近邻键数的减少而增高其能量。比表面能（为增加单位表面积所对应的自由能的增量）即为

$$\gamma = (\Delta E - T\Delta S) / A \quad (7-7)$$

在绝对零度时，自由能就等于内能，我们可以根据材料的摩尔升华热  $L_s$  来估算它在绝对零度时的比表面能  $\gamma_0$ 。如果采用简单的键合模型，而且只考虑最近邻间的相互作用，设每对原子键能为  $\epsilon$ ，晶体的配位数为  $z$ ，阿伏加德罗数为  $N_A$ ，则

$$L_s = N_A z (\epsilon / 2) \quad (7-8)$$

要产生两个表面，需要拆开许多原子键，设形成一个表面原子所需要拆开的键数为  $z_0$ ，原子间距为  $a$ ，则有

$$a^2 \gamma_0 = z_0 (\epsilon / 2) \quad (7-9)$$

考虑到摩尔体积  $V_m = N_A a^3$ ，即可根据上两式求出

$$L_s = \alpha_1 \gamma_0 V_m^{\frac{2}{3}} \quad (7-10)$$

这里的系数  $\alpha_1 = (z/z_0) N_A^{\frac{1}{3}}$ ，对于简单立方晶体  $\{100\}$  面， $z/z_0 = 6/1$ ，对于面心立方结构的  $\{111\}$  面， $z/z_0 = 12/3$ 。式 7-10 说明，对某一晶体来说， $z_0$  越大的表面，越具有较高的比表面能。当温度较低时，可忽略表面熵，比表面能可由式 (7-10) 粗略估计。在较高温度、考虑表面熵时，因熵值为正，故表面吉布斯自由能低于表面内能，即  $\gamma < \Delta E / A$ 。

实验业已证明，高熔点金属具有较高的  $L_s$  及高的表面能，如表 7-1 所示。

表 7-1 一些金属的平均表面自由能

晶 体	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\gamma / (\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$	晶 体	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\gamma / (\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2})$
Sn	232	680	Cu	1084	1720
Al	660	1080	$\delta$ -Fe	1535	2080
Ag	961	1120	Pt	1769	2280
Au	1063	1390	W	3407	2650

## 2. 表面能与取向关系

由以上讨论可知，最密排表面具有最低的表面能。若宏观表面具有高的或无理  $\{hkl\}$  指数时，表面将呈现台阶结构，台阶的每一宽面都是密排面。图 7-5 为一简单立方晶体表面的台阶结构。

一个和密排面成  $\theta$  角的晶面所具有的断键数目比密排面的多，这是因为处于台阶上的原子增加了断键的缘故。图 7-5 中处在图面上单位长度以及垂直纸面（平行于台阶）的单位长度所构成的表面，有  $(\cos\theta/a)(1/a)$  个来源于密排面的断键和有  $(\sin\theta/a)(1/a)$  个来源于台阶上的原子的附加断键。每一个断键贡献  $\epsilon/2$  能量，则

$$\Delta E = (\cos\theta + \sin\theta) \epsilon / 2a^2 \quad (7-11)$$

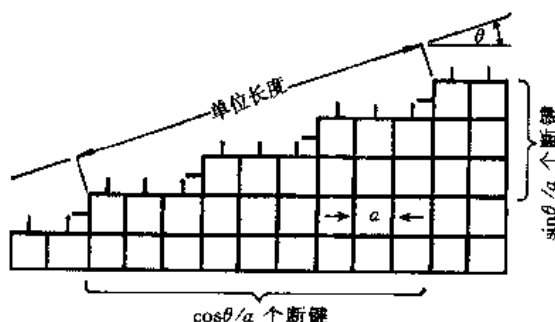


图 7-5 表面能的断键模型

如果把上式作图，就得到图 7-6。值得注意的是，密排取向 ( $\theta = 0$ ) 时，表面能最低，在图中出现尖点。类似的讨论可以应用于以任何一个有理的密排面绕任一轴旋转而成的任一晶体结构。因而所有的低指数面都应处于低能尖点上。如果把  $\gamma$  随  $\theta$  的曲线画出，也会出现类似

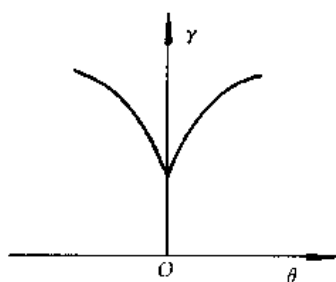


图 7-6 表面能与位向差角关系

的尖点,但由于熵影响的结果,尖点不像  $E-\theta$  曲线那样明显. 对于指数较高的面,尖点甚至会消失.

为了表示三维空间中  $\gamma$  随表面取向变化的关系,习惯的方法是在一个原点周围作出一个空间曲面:从原点出发引出矢径,令其方向平行于晶面法线方向,令其长度正比于该晶面的表面能大小,诸矢径终点的轨迹为一曲面.这种空间曲面称为  $\gamma$  图.图 7-7 (a) 即为这种空间曲面的一个截面.利用  $\gamma$ -图

可以预测一个孤立的单晶体的平衡形状.

一个孤立的单晶体,以能量分别为  $\gamma_1, \gamma_2, \dots$  面积分别为  $A_1, A_2, \dots$  的晶面为其表面,它的总表面能为  $A_1\gamma_1 + A_2\gamma_2 + \dots$  的加和.在平衡状态,当体自由能保持恒定的情况下,自由能极小的条件可以归结为表面自由能的极小,即

$$\int \gamma dA = \text{极小值}$$

若  $\gamma$  是各向同性的,其平衡形态为球形,这就是液体在其他外力(例如重力)可以忽略的情况下所取的外形.至于比表面能为各向异性的晶体,可按下面的所谓乌耳夫作图法来得出满足这一条件的平衡形状.在  $\gamma$ -图上的每一点都作出垂直于矢径的平面,去掉这些平面相重叠的区域,剩下的体积最小的多面体,就是晶体的平衡形状,参见图 7-7.显然,晶体的平衡形状中,诸  $\gamma_i$  和原点至第  $i$  个晶面的距离  $h_i$  之比为常数,即

$$\frac{\gamma_1}{h_1} = \frac{\gamma_2}{h_2} = \dots = \frac{\gamma_n}{h_n} \quad (7-12)$$

这就是乌耳夫法则.因此,指数较高、 $\gamma$  较高的晶面因推进得快而消失,指数低、 $\gamma$  较低的晶面因推进得慢而扩展.

可以把一个小的单晶体放在惰性气体中高温退火或者对晶体内部的小空洞进行退火等方法来测定平衡形状.例如,通常面心立方晶体的平衡形状是以  $\{100\}$  及  $\{111\}$  晶面围成的形状,如图 7-7 (b).

晶体的平衡形状和实际生长出来的晶体外形应该是等同的.但与实测结果有时会有矛盾.例如,在不受约束的情况下,生长出来的晶体呈现多面体的形状,显露的晶面一般是表面能较低的低指数面,但乌耳夫法则确定的比例关系,并不被遵守,这主要是因为晶体生长是在非平衡态下进行的.对于宏观尺寸的晶体而言,决定其外形的是生长动力学的因素.其次,由于生长条件、杂质含量,以至于位错密度的不同,可以引起惯态面的改变,这是由于在这些条件下,不同晶面的表面能已经发生了变化.

上述关于自由表面的界面自由能的起因,界面结构、界面偏析和平衡形状的基本原则对于固-固界面、固-液界面同样是适用的,不过问题会复杂一些.例如,在固相凝固时,固相与液相之间的界面自由能趋于最低,当表面能各向同性时,固相的平衡形状应为球状,当表

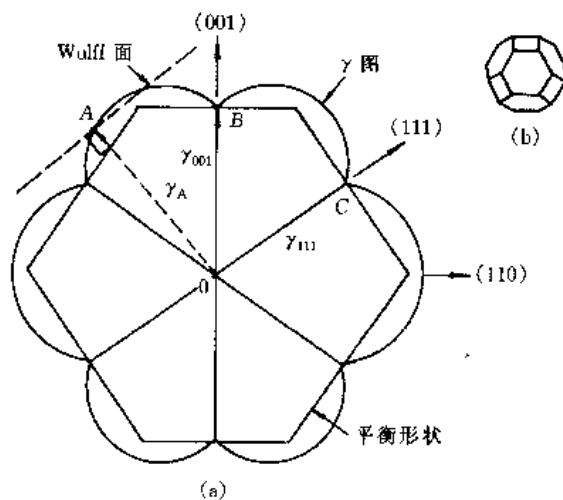


图 7-7 面心立方晶体的  $\gamma$ -图及其平衡形状  
(a) 面心立方  $\gamma$ -图的 (110) 截面 (b) 三维平衡形状

面能各向异性时,就以低能量的晶面组成外形.

下面,我们来讨论另一类界面——晶界.

## 第二节 晶 界 结 构

材料通常是以多晶状态存在的.多晶体中晶粒之间的界面被称为晶界.晶界对材料的性能有重大的影响.例如在金属的冶炼和热处理过程中对晶粒度的控制,是获得高强度高韧性材料的一个重要手段.在陶瓷功能材料中,我们利用晶界的各种物理效应制成有用的功能元件.因此,晶界的研究在实践中具有重要意义.

### 一、界面的 5 个自由度

晶界的性质取决于它的结构,而晶界的结构在很大程度上取决于与其毗邻的两个晶粒的相对取向和晶界相对于其中一个晶体的相对位向.

要确定两个晶粒的相对位向,我们可以想像在一个参考坐标系中原来位向一致的两个晶粒,沿着坐标系中的某一旋转轴  $u$  互相旋转一个角度  $\theta$ . 在一个三维坐标系中,要确定  $u$  的取向需要 2 个变量,例如知道了  $u$  的 3 个方向余弦中的 2 个,则  $u$  的方向就确定了.  $u$  和  $\theta$  共同决定了两晶粒的相对取向,因此这需要 3 个自由度. 晶界相对于一个晶体的位向描述了晶界在 2 个晶体之间的位置. 假如晶界平面的法线方向为  $n$ , 则  $n$  在坐标系中方向的确定又需要 2 个自由度. 因此,从几何上描述一个晶界需要 5 个自由度.

在异相界面的情况下,描述它们之间界面的位向,同样也需要 5 个自由度.

### 二、小角度晶界

根据相邻晶粒取向差别角度的大小,可将晶界分为小角度晶界和大角度晶界. 如果两个晶粒之间的位向差小于  $10^\circ$ , 它们之间的晶界叫小角度晶界; 若两个晶粒之间的位向差大于  $10^\circ$ , 则称之为大角度晶界. 亚晶界即属于小角度晶界(取向差一般小于  $2^\circ$ ). 小角度晶界可分为倾转晶界(又称倾侧晶界)和扭转晶界. 前者由一系列刃型位错组成, 后者由螺旋位错组成.

#### 1. 对称倾转晶界

这是一种单自由度晶界, 可以看作是互相平行的两个晶体各自相互倾转  $\theta/2$  角形成的界面, 见图 7-8 (a). 这种对称倾转的晶界可用一系列平行的刃型位错加以描述, 如图 7-9 所示. 图中,  $n = [100]$ ,  $u = [001]$ , 只有一个变量  $\theta$ . 位错间距  $D$  与位错柏氏矢量  $b$  之间的关系为

$$D = b / 2 \sin(\theta/2) \quad (7-13)$$

当  $\theta$  很小时,  $\sin(\theta/2) \approx \theta/2$ , 于是

$$D = b / \theta \quad (7-14)$$

由上式可以看出,  $\theta$  较大(例如  $10^\circ$ ) 时,  $D$  就会变得很小, 致使位错中心发生重叠, 此时这种模型就不适用.

#### 2. 不对称倾转晶界

如果倾转晶界的界面不是 (100) 面, 而

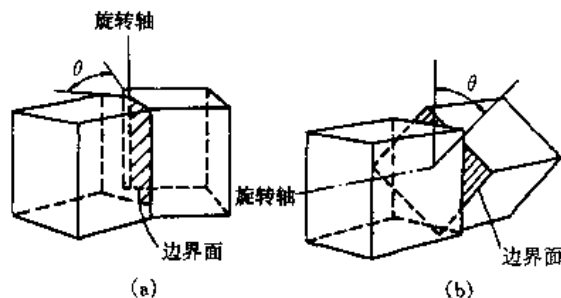


图 7-8 对称倾转晶界和扭转晶界的形成

(a) 对称倾转晶界 (b) 扭转晶界

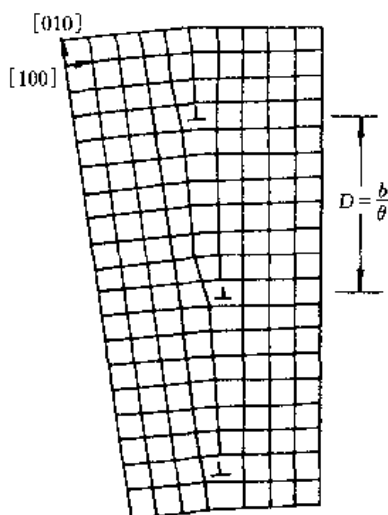


图 7-9 对称倾转晶界的位错模型

是任意的  $(hkl)$  面, 这种非对称的晶界就需要用柏氏矢量分别为  $[100]$  及  $[010]$  的两组平行的刃型位错来表示. 设  $(hkl)$  面和  $[100]$  方向的夹角为  $\phi$  (见图 7-10), 沿  $AC$  单位距离中两种位错的数目分别为

$$\begin{aligned}\rho_{\perp} &= (EC - AB) / (b \cdot AC) \\ &= 1/b [\cos(\phi - \theta/2) - \cos(\phi + \theta/2)] \\ &= (2/b) \sin(\theta/2) \sin\phi \approx (\theta/b) \sin\phi \\ \rho_{\parallel} &= (CB - AE) / (b \cdot AC) \\ &= 1/b [\sin(\phi + \theta/2) - \sin(\phi - \theta/2)] \\ &\approx (\theta/b) \cos\phi\end{aligned}\quad (7-15)$$

因此两组位错的间距分别为

$$D_{\perp} = b / (\theta \sin\phi) \quad (7-16)$$

$$D_{\parallel} = b / (\theta \cos\phi)$$

### 3. 扭转晶界

如果旋转轴垂直于晶界平面, 即  $u \parallel n$ , 就形成扭转晶界. 图 7-11 所示的是以  $[001]$  方向为旋转轴,  $(001)$  为界面的扭转晶界. 扭转晶界两侧的原子位置是互相不重合的, 但这种不吻合可以集中到一部分原子的位置上, 而其余部分仍然吻合. 不吻合的部分是螺旋位错. 整个扭转晶界就是由两组交叉的螺旋位错构成的网格, 一组是平行于  $[100]$  轴向, 另一组平行于  $[010]$  方向, 网格的间距  $D$  也满足关系式

$$D = b / \theta \quad (7-17)$$

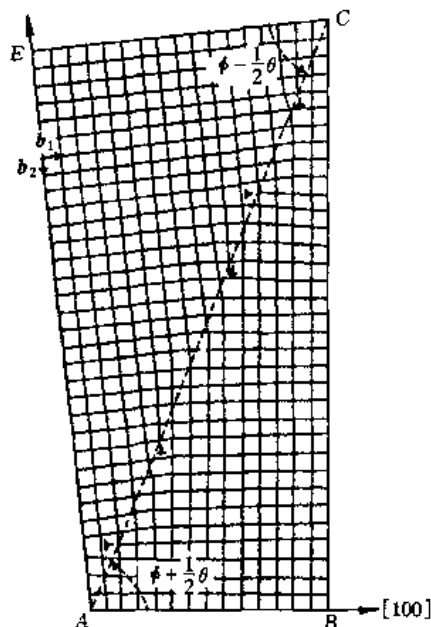


图 7-10 不对称倾转晶界的位错模型 (简单立方晶格)

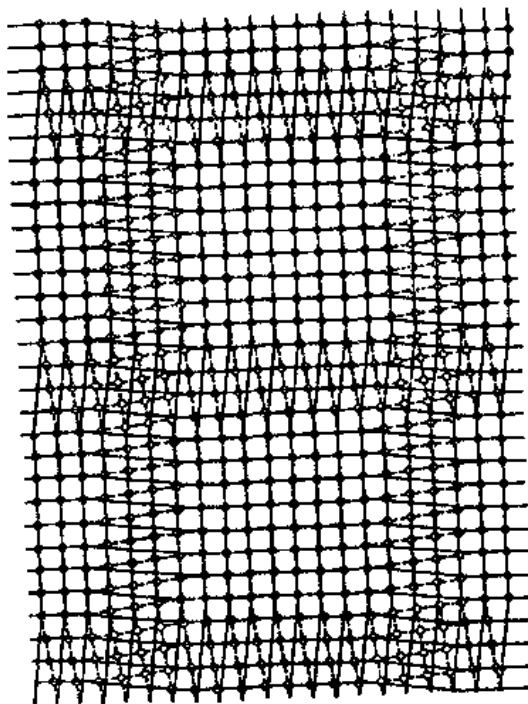


图 7-11 扭转晶界的位错模型

纯粹的倾转晶界和扭转晶界是晶界的两种特殊形式。一般情形的晶界，旋转轴和晶界可以有任意的取向关系，需要用 5 个参数即 5 个自由度才能将晶界完全确定，已如前述。

### 三、大角度晶界

当相邻晶粒间的位向差大于  $10^\circ \sim 15^\circ$  的时候，将构成大角度晶界。早期被广泛接受的大角度晶界的模型是皂泡模型。其要点是晶界由大约 3~4 个原子间距厚的区域组成，其中包含大面积的原子匹配很差区域，具有比较松散的结构，原子间的键被割断或者被严重歪扭了，因而晶界有较高的能量。然而，对于小角度晶界，大多数原子和两侧点阵匹配很好，所以没有空隙存在，并且原子间的键也只稍有歪扭。匹配不好的区域仅限于位错核心，这些地方像任意大角度晶界那样具有较高的能量。实验测得的大角度晶界能  $\gamma_b$  大约为表面能  $\gamma$  的  $1/3$ 。

上面讨论的是任意大角度晶界的情况。并不是所有大角度晶界都具有松散无规则的结构。有一些特殊的大角度晶界的能量比任意大角度晶界的能量低。只有在特殊取向差下，并且在晶界上两个毗邻的点阵以原子键歪扭不大的方式匹配在一起时，才能形成这类晶界。

最简单的特殊大角度晶界是共格孪晶界。如果界面上的原子正好坐落在两晶体的晶格结点上，这种晶界称为共格晶界。两个晶粒的取向相对于某一晶面互为对称时，这两个晶体称为孪晶，该对称面叫做孪晶面。如果两晶粒的界面平行于孪晶面，且界面上的原子完全坐落在界面两侧晶体的点阵位置上，这种界面称为共格孪晶界，如图 7-12 (a) 所示。在面心立方晶体中，孪晶位向相应于以  $\langle 110 \rangle$  为轴转动取向差角为  $70.5^\circ$  所获得的取向。所以孪晶界是一种特殊的大角度晶界，共格孪晶界是一种在两个具有孪晶关系的晶体间的对称倾转晶界。

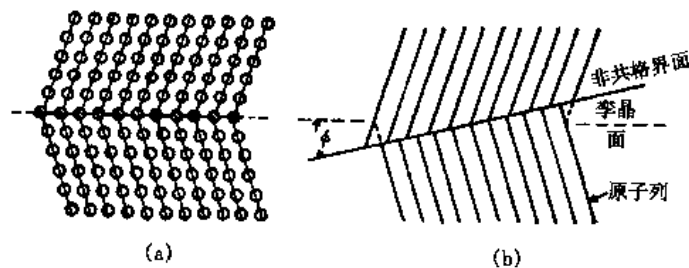


图 7-12 共格孪晶界与非共格孪晶界

(a) 共格孪晶界 (b) 非共格孪晶界

如果孪晶界不是精确地平行于孪晶面，如图 7-12 (b) 所示，界面上的原子不能很好地和它邻接的两个晶粒匹配，这种界面称为非共格孪晶界（或称部分共格孪晶界）。这种晶界是二自由度晶界的一个例子。

### 四、晶界原子排列的理论模型

在晶界位错模型中， $D = b/\theta$ ，若  $\theta = 30^\circ$ ，则  $D$  接近于原子间距，这时各个位错核心靠在一起，该模型失去意义。一般来说，在晶界的薄层中，原子排列比较杂乱，也比较疏松，但也存在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。为了描述大角度晶界，早期提出两种模型。①过冷液体模型。认为晶界层

中的原子排列接近于过冷的液体或非晶态物质。在应力的作用下可引起粘性流动。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。②小岛模型。首先由莫特（Mott, N.F.）提出。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。有实验数据证明，晶界的性质随晶粒的取向和晶界平面不同而变化。斯莫留乔夫斯基（Smoluchowski, R.）的实验结果表明，沿晶界的扩散，即使在大角度晶界，也不完全是各向同性的，据此他提出了对小岛模型的补充。他认为在  $\theta$  角小的时候，接近于位错模型；只有当  $\theta$  角接近  $45^\circ$  时，晶界的各向异性才丧失，接近于原始的小岛模型。

近年来，对于一般晶界是否具有周期结构这一问题已进行了深入探讨，并取得不少进展，提出了一系列晶界点阵结构模型，如重合位置点阵（CSL）模型、O 点阵模型、完整型位移点阵（DSC）模型、结构单元模型、多面体单元模型等。下面，简要介绍几种点阵模型。

### 1. 重合位置点阵（CSL）模型

重合位置点阵，简称重位点阵，又称相符点阵，由克隆堡（Kronberg, M. L.）和威尔森（Wilson, F.H.）根据实验结果提出。在他们的实验中，将重度变形的冷轧铜板在  $400^\circ\text{C}$  退火，得到非常细的晶粒（约  $3\ \mu\text{m}$ ）组织。这一组织具有明显的织构，即金属中所有晶粒在空间中具有同一取向。此外，每个晶粒都有一个立方面（即  $\{100\}$  面）平行板的轧制面，同时，这些晶粒的  $\langle 010 \rangle$  方向都趋于平行于轧制方向，即具有立方织构。当这些具有立方织构的板加热到  $800\sim 1\ 000^\circ\text{C}$  时，会有一套新的具有不同取向的大晶粒出现。这种形式的晶粒长大叫二次再结晶。

克隆堡和威尔森比较这些新晶粒和原来具有立方织构的晶粒，发现两种取向具有相当简单的关系。他们还观察到，二次再结晶后的晶粒取向可由原晶粒绕  $\langle 111 \rangle$  轴旋转大约  $22^\circ$  或  $38^\circ$  得到，或者，在有些情况下，绕与轧制方向平行的  $\langle 010 \rangle$  旋转  $19^\circ$  得到。

克隆堡和威尔森随后证明这些旋转可以造成分开新旧晶粒的重合界面。作为例子，我们来考虑图 7-13，这是根据他们两个人的论文中的图画。图中假定在面心立方晶体中绕

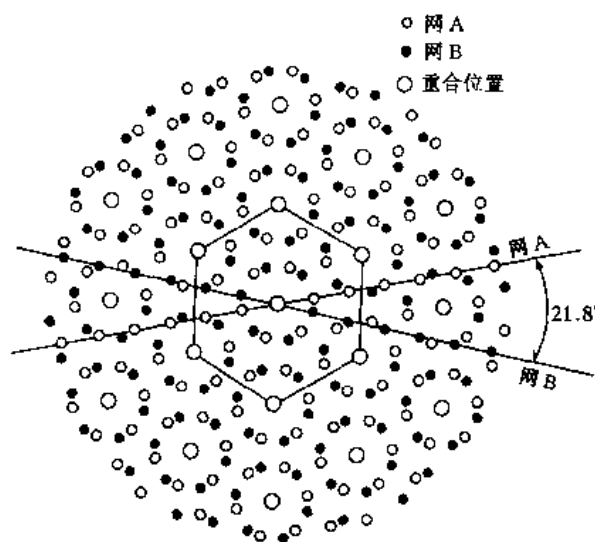


图 7-13 面心立方晶体中  $22^\circ \langle 111 \rangle \Sigma 7$  重位晶界

$\langle 111 \rangle$  轴旋转  $22^\circ$ 。网 A 代表旧晶粒在  $\langle 111 \rangle$  面上的原子排列，原子中心位置以小空心圆圈表示；而网 B 代表二次再结晶的晶粒中原子的排列，其中原子的中心位置以实心圆点表示。这两个网绕  $\langle 111 \rangle$  轴旋转  $22^\circ$  后，位于两个网上的重合位置以大空心圆圈表示。我们可以看到，这些重合位置也构成一个与网 A 或网 B 相似的但大一些的六角形网。

克隆堡和威尔森用直接查数的方法确定图 7-13 重合位置的数量是网 A 或网 B 的  $1/7$ 。此外，他们还指出，两个网的不在重合位置的其他原子可以通过比较小的原子移动（ $1/3$  原子间距的数量级）而对准。

在这种界面上重合位置原子所占的分数叫

做重合位置密度。但倒易密度更常用做描述重合位置界面的参数。这个参数经常用希腊字母  $\Sigma$  表示。图 7-13 所示的界面,  $\Sigma = 7$ 。

兰嘎纳森 (Ranganathan, S.) 发展了重合位置界面理论。他指出, 这些旋转不仅能产生位于两个晶体界面上的重合位置网, 同时它能产生三维重合位置点阵。也即, 设想两个全同而且彼此重合的点阵  $L_1$  和  $L_2$ , 令  $L_2$  相对于  $L_1$  作旋转或平移操作, 当这种操作停止后, 两点阵的有些阵点有规律地周期性地相互重合。处于重合位置的这些阵点构成一个不同于原来两个点阵的新的周期性的超点阵, 称为重合位置点阵。这样, 图 7-13 所示的重合位置网代表了重合位置点阵的一个截面。立方晶系金属中重要的重合位置点阵列入表 7-2 中。

表 7-2 立方晶系金属中重要的重合位置点阵

晶体结构	旋转轴	转动角度/°	重合位置密度 $1/\Sigma$
体心立方	[100]	36.9	1/5
	[110]	70.5	1/3
	[110]	38.9	1/9
	[110]	50.5	1/11
	[111]	60.0	1/3
	[111]	38.2	1/7
面心立方	[100]	36.9	1/5
	[110]	38.9	1/9
	[111]	60.0	1/7
	[111]	38.2	1/7

重合位置点阵有 4 个基本参数: 第一个是绕其旋转的轴  $[hkl]$ , 第二个是绕该轴的旋转角  $\theta$ , 第三个是在重合位置网上的一个重合位置在  $(hkl)$  面上的坐标, 第四个是  $\Sigma$ , 即  $(hkl)$  网上重合位置的倒易密度, 也即重位点阵单胞体积与  $L_1$  或  $L_2$  的单胞体积之比。这 4 个参数并不是完全独立的。兰嘎纳森给出了  $\theta$ 、 $\Sigma$  与密勒指数和  $(hkl)$  面上的重合位置的坐标  $(x, y)$  之间关系式, 即

$$\theta = [2 \arctan (y/x)] (N^{1/2}) \quad (7-18)$$

和

$$\Sigma = x^2 + y^2 N \quad (7-19)$$

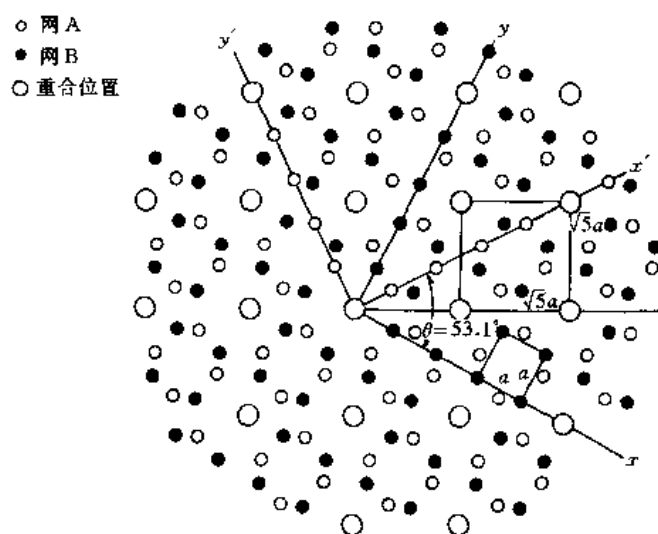
上两式中,

$$N = h^2 + k^2 + l^2 \quad (7-20)$$

这些关系叫做兰嘎纳森关系。 $\Sigma$  要化为最小奇数。

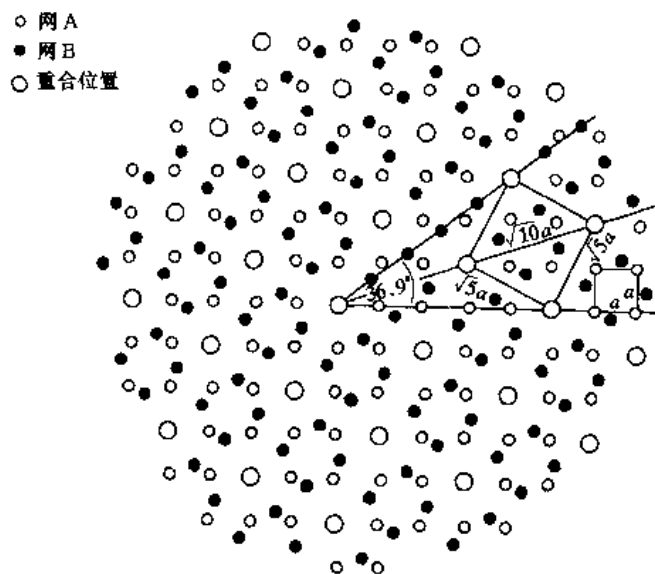
现以几个简单例子说明兰嘎纳森关系的应用。首先, 考虑一个简单立方点阵绕其一个立方轴例如  $[100]$  旋转, 如图 7-14 所示, 图中画出了  $(100)$  平面。  $x$  轴和  $y$  轴分别为  $[010]$  和  $[001]$ , 沿各轴的单位是简单立方晶胞的边长。点阵绕  $[100]$  旋转任一角度  $\theta$  后,  $x$ 、 $y$  轴分别占据  $x'$ 、 $y'$  轴位置。因为是绕  $[100]$  旋转, 所以,  $h = 1$ ,  $k$  和  $l$  均为零, 故  $N = 1$ 。如果取  $x = 2$ ,  $y = 1$  就可以形成一个重合位置点阵。在这种情况下,  $\theta = 2 \arctan (1/2) \sqrt{1} = 53.1^\circ$ , 而  $\Sigma = 2^2 + 1^2 (1) = 5$ 。在图 7-14 中, 与  $x$ 、 $y$  坐标对应的原子



图 7-14 简单立方晶体  $53.1^\circ \langle 100 \rangle \Sigma 5$  重位点阵

以实心圆表示，与  $x'$ 、 $y'$  坐标对应的原子以空心圆表示，而重合位置以较大的空心圆表示。我们注意到，重合位置也构成一个简单点阵，其晶胞在  $(100)$  面上的边长为  $\sqrt{5}a$ ， $a$  是原始点阵的点阵常数。因此，重合位置点阵的晶胞尺寸是原始晶胞尺寸的 5 倍。值得注意的是晶胞尺寸的比值等于  $\Sigma$  值。

如果我们取  $x = 3$ ， $y = 1$ ，仍然绕  $[100]$  旋转，就会得到另一个重合位置点阵。如图 7-15 所示， $\theta = 2 \arctan (1/3) \sqrt{1} = 36.9^\circ$ ， $\Sigma = 3^2 + 1^2 (1) = 10$ 。在立方点阵中  $\Sigma$  只能取奇数值，也就是，如果  $\Sigma$  是个偶数，必须用 2 连除，直到得到奇数值。因此， $\Sigma$  的正确值是  $10 \div 2 = 5$ 。这一点阵与  $x = 2$ ， $y = 1$  的第一种旋转所得点阵是相同的。因此，同一点阵可以由旋转  $53.1^\circ$  或  $36.9^\circ$  得到，二角之和为  $90^\circ$ 。这一结果与绕  $\langle 100 \rangle$  立方轴的四次对称有关。

图 7-15 简单立方晶体  $36.9^\circ \langle 100 \rangle \Sigma 5$  重位点阵

现在我们考虑另一个面心立方点阵绕  $\langle 111 \rangle$  旋转的例子。这就是克隆堡和威尔森在图 7-13 的界面。在这种情况下，可以使用一个正方晶胞，它在  $\{111\}$  面上具有矩形截面，如图 7-16 所示。x 轴和 y 轴在  $\{111\}$  平面上分别沿着  $[0\bar{1}1]$  和  $[\bar{2}11]$  方向。该晶胞沿 x 轴方向的长度是该晶体密排方向上原子之间的距离，等于  $b$ ，即晶体柏氏矢量的长度。在 y 轴或  $[\bar{2}11]$  方向，单胞棱长大一些，等于  $\sqrt{3}b$ 。图 7-13 所示用作图法推导出的重位点阵可令  $x = 9, y = 1, N = 3$  得到。由式 (7-19)， $\Sigma = 9^2 + 1^2 \times 3 = 84$ ，84 除以 12 得奇数 7，即  $\Sigma = 7$ 。与之相应的  $\theta = 2\arctan(1/9) \sqrt{3} = 21.8^\circ$ ，这一数值与克隆堡和威尔森报道的非常接近。被这二位观察到的由  $38^\circ$  旋转得到的  $\Sigma = 7$  的另一个相同的重位点阵，对应于  $x = 5, y = 1$ ，由兰嘎纳森关系式求出， $\theta = 38.2^\circ$ 。

图 7-13 和图 7-15 表示的两个晶体间的界面，是两晶体绕垂直于纸面的轴相对旋转得到的，因此是扭转界面。同样可以利用界面含有重合位置的概念去研究倾转界面。但是，在倾转晶界中重合位置的花样或排列会有较大变化。在绕  $\langle 100 \rangle$  旋转  $53.1^\circ$  得到的扭转界面中（图 7-14），重合位置形成一个二维方形阵列，其晶胞面积是原始点阵的 5 倍，也就是  $\Sigma = 5$ 。一个倾转晶界也可通过一个晶体的两部分旋转  $53.1^\circ$  并把它们结合在一起而形成，如图 7-17 所示。在这种情况下，晶界不像扭转晶界那样位于纸平面上，而是一个垂直于图面的水平面。在图 7-17 中，A 部分的原子位置以小的空心圆表示，面 B 部分的原子位置以小的实心圆表示，重合位置以较大的空心圆表示。根据晶体的 B 部分在上、A 部分在下的假设，所有实际存在的重合位置都在界面上。但是，为了说明这些重合位置与重合点阵的关系，在晶体的 A、B 两部分都示出了重合位置的花样。

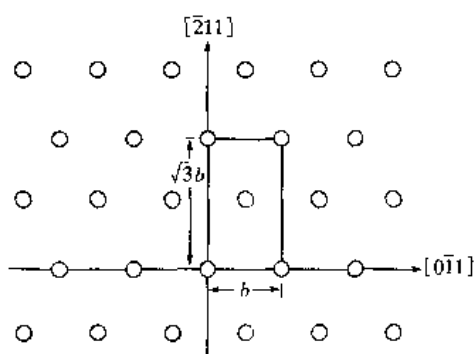


图 7-16 在 fcc  $\{111\}$  面上的正方晶胞

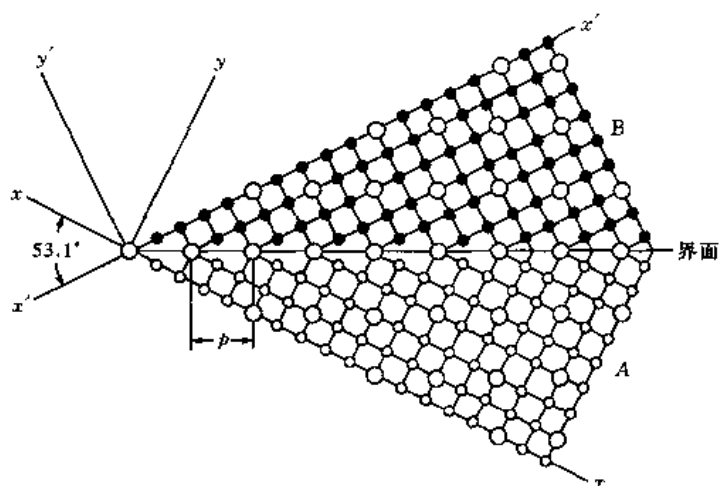


图 7-17 简单立方晶体  $53.1^\circ \langle 100 \rangle \Sigma 5$  重位

界面上的结构周期

我们可以看到，晶界本身在晶体的 A 部分和 B 部分都被画成一系列的台阶，这与兰嘎纳森坐标  $x = 2, y = 1$  是一致的。这样，台阶之间的距离，也即重合位置之间的距离为

$\sqrt{x^2 + y^2} = \sqrt{5}a$ . 这一距离  $p$  叫做结构周期. 重合位置坐落在晶界平面密排方向上. 可以看出, 结构周期  $p$  等于重合位置点阵晶胞的一个边长. 如前所述, 一个具有相同  $\Sigma$  (例如 5) 的重位点阵可由绕  $\langle 100 \rangle$   $36.9^\circ$  的扭转得到. 在现在的情况下, 兰嘎纳森坐标为  $x = 3, y = 1$ , 相应的倾转晶界如图 7-18 所示. 我们注意到, 其结构周期  $p$  等于重位点阵晶胞的对角线的长度. 与图 7-17 比较, 可以看出,  $36.9^\circ$  和  $53.1^\circ$  旋转产生的倾转晶界具有不同的结构周期.

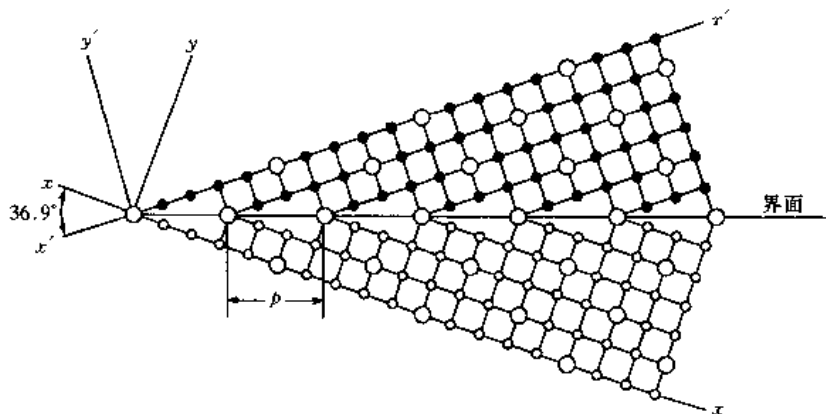


图 7-18 简单立方晶体  $36.9^\circ \langle 100 \rangle \Sigma 5$  重位界面上的结构周期

在图 7-17 和图 7-18 中, 圆圈实际上仅代表原子中心. 如果把原子看成是互相接触的刚性球, 那么在这些晶界上, 将在紧靠每一重合位置的右侧有一互相重叠的原子对, 如图 7-19 所示. 奥斯特 (Aust, K.T.) 指出, 可以用下述办法使原子重叠问题消除: 从每一原子对中取走一个原子或者令晶界以上和晶界以下的点阵相对平移, 参见图 7-20. 这一方法在两半晶体之间产生了交替的台阶, 最后得到的这种界面叫做弛豫重位界面. 这样的界面具有和图 7-17 所示的界面相同的结构周期, 后者两半晶体中在重合位置点阵界面上的原子为两半晶体所共有, 这样的晶界同样具有低的晶界能.

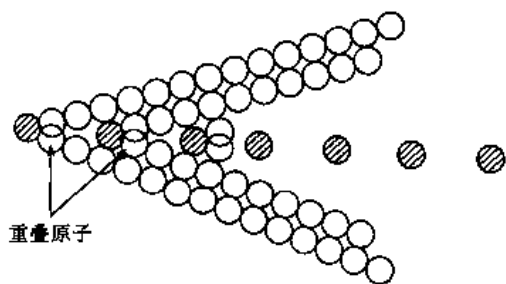


图 7-19 图 7-18 中重合位置右边一对原子互相重叠

研究表明, 影响重合位置晶界数量的主要因素有两点. 一是晶粒尺寸, 尺寸越小则重合点阵数量越多; 二是微量添加元素, 不同添加元素的作用是不同的, 例如在区域熔炼的 Al 中, 添加 Sn 的质量分数为  $10^{-5}$ , 可提高重合位置晶界 30%, 而 Ti 不起作用, Cu 起中等作用. 对于再结晶晶界, 则再结晶初期生成的多是重合位置晶界. 预变量增加有利于重合位置晶界的形成.

我们应该注意的是, 如果两晶粒间的晶界通过两晶粒间重合位置点阵 (CSL) 的密排或较密排面, 则两晶粒在晶界处的原子有较好的匹配, 晶界能就较低, 并且晶界长程应变场的作用范围和晶界结构周期相近. 这样, 晶界的弹性应变能随  $\Sigma$  减小和随结构周期缩短而降低. 一个具有相对低值  $\Sigma$  的界面, 往往伴随有特殊的物理性能, 如低的界面自由能和高

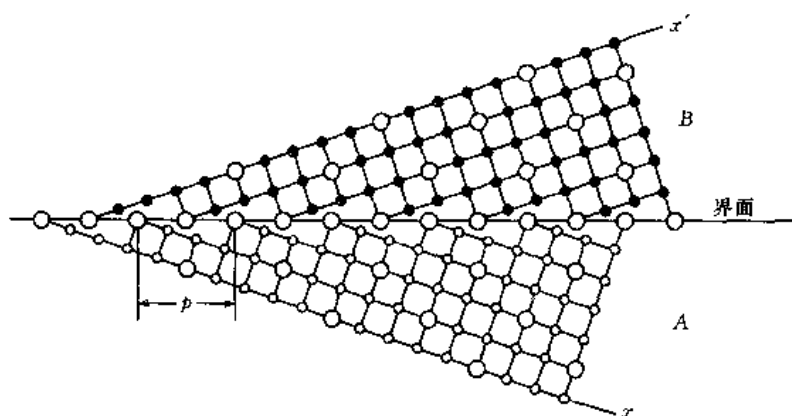


图 7-20 弛豫重位界面

的可迁移性。另外，若两晶粒的取向确定了，晶界两侧的点阵虽然具有同样的对称性，但如果晶界的位置不同，晶界结构也会不同。

近年来的研究表明，这类晶界很值得重视。例如在再结晶铝中，重位晶界包括小角度晶界的数量可达 75%；在退火镍金属中，重位晶界的数量达 60%。从理论的角度可以把小角度晶界定义为重合程度为  $1/n$  的  $\Sigma = 1$  重位晶界，而一般把重合程度低， $\Sigma$  高于 99 的重位晶界定义为随机大角度晶界或称为随意大角度晶界，可见重合位置点阵模型把所有晶界类型统一了起来。但是，重位点阵模型只适用于相同点阵类型的两块晶体之间的界面，并且也只有当绕某轴转动某些特定的角度，才能出现重合位置点阵，因此，其适用范围受到限制。

## 2. O 点阵模型

任取两个点阵  $L_1$  和  $L_2$ ，各自无限延展后，互相贯穿，形成复合贯穿点阵。考察复合贯穿点阵的每个点阵位置的周围环境，发现有些阵点位置有规律且周期性地分布在整个贯穿点阵中，可称为环境相同的等效位置点列。这种环境相同的位置称为 O 点（即原点的意思）。以 O 为原点，经过一定的操作，可在贯穿点阵的其他等效位置重复呈现出相同的原子配置环境。由这些 O 点列组成的点阵，称为 O 点阵。实际上，O 点阵概念是 CSL 概念的一般化推广。CSL 着眼于复合贯穿后在哪些阵点上相重合，而 O 点阵则着眼于点阵  $L_1$  和  $L_2$  上哪些点上有相同的原子配制环境。图 7-21 是两个简单立方点阵形成的 O 点阵，实线所联正方网格为 O 点阵，它的每个阵点均可用做点阵之间相互转换的原点。

在概念上，O 点阵比 CSL 的优越性是，当晶体 A 相对于 B 旋转或变形时，O 点的集合作连续的运动，而 CSL 则是突然地出现与消失。甚至当重位点阵不存在时，O 点阵仍然存在。由 O 点阵概念而产生的一个重要特点是，它适用于两个无公度晶体的相界面，它们的点阵只需要一个应变与旋转矩阵而相互关联起来。一个很简单的例子是两个具有相同取向但点阵常数稍有差异的立方晶体，通过均匀膨胀，一个晶体可以转变成另一个晶体。

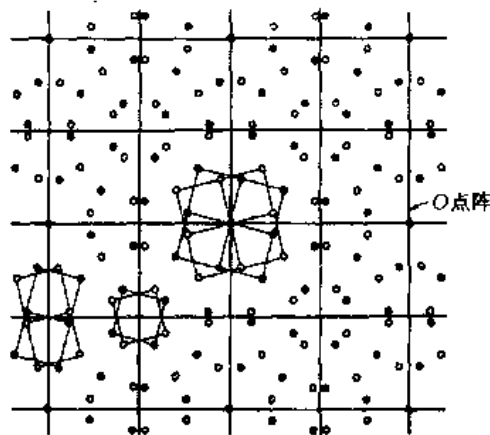


图 7-21 两个简单立方点阵相对于 [001] 轴转动  $28.1^\circ$  后形成的 O 点阵

O 点阵概念的一个弱点来自于下述事实, 对于一给定的 A 与 B 晶体的取向, 使 A 与 B 重合的变换矩阵不唯一. 一个简单例子可以说明此点. 设想一个立方晶体的一个对称倾转晶界. A 点阵是 B 点阵绕倾转轴作一定的旋转得来. 很显然, 此旋转轴为一 O 线, 并且存在这类直线组成的点阵并与 CSL 点相交. 另一种由 A 到 B 的等效变换方法是界面上的切变. 在这种情况下, O 点阵是 O 平面的堆垛, 它由界面平面本身及与所有相似的平行面组成, 它们与 CSL 点相交.

### 3. DSC 点阵

DSC 点阵对讨论晶界台阶和晶界位错是非常重要的. DSC 点阵是由 displacement shift complete lattice 的首个字母组合而成. DSC 点阵是将 2 个贯穿点阵所有实际阵点连接起来的最大的公共点阵. 它除了包括两点阵的实际阵点之外, 还包括不属于两个实际点阵的“虚点阵”的阵点. 例如图 7-22 (b) 是在图 7-22 (a) 的基础上建立起来的 DSC 点阵, 它的基矢是图中表示的  $b_1$  和  $b_2$ . 从图中看出, 重位点阵是 DSC 点阵的超点阵. DSC 有一个重要性质: 当两个实际晶体点阵相对平移任何 1 个 DSC 基矢量时, 界面上原子排列花样不改变, 只是花样的原点移动了; 另外, 在立方系晶体点阵中, DSC 点阵与 CSL 互为倒易, 即界面上原子错配程度增大时, 相应 CSL 尺寸增大, 而 DSC 点阵尺寸减小.

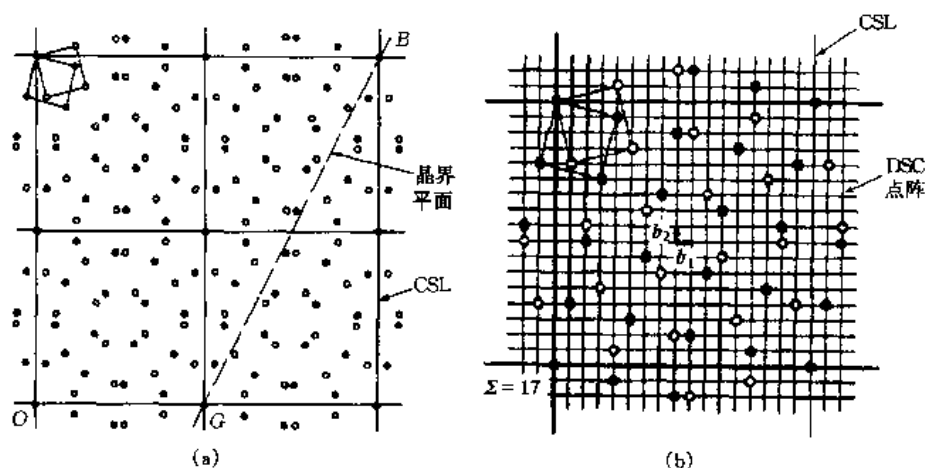


图 7-22 DSC 点阵

(a) 立方点阵  $28^\circ$  [001]  $\Sigma 17$  的二维 CSL 点阵

(b) 在 (a) 的基础上建立起来的 DSC 点阵, 其基矢为  $b_1$  和  $b_2$

我们知道, 界面能与界面阵点的几何花样有关. 界面的几何花样往往倾向于具有低能量的排布花样, 低能量界面应该具有短周期性和对称性, 例如通过 CSL (或 O 点阵) 的密排或较密排面. 如果偏离这种低能量排布花样, 界面能会提高, 这时, 界面总是引进“次位错”以保持原有低能量界面的几何花样, 这些次位错的柏氏矢量就是 DSC 点阵矢量. 例如立方结构点阵的 [001] 转动  $53.1^\circ$  对称重位倾转晶界 [图 7-23 (a)], 晶界结构是  $\cdots 222 \cdots$ , 如果两晶粒取向差偏离  $3.1^\circ$ , 即取向差为  $50.0^\circ$  时, 为了使晶界面保持低能的结构花样, 在晶界上会引入次位错, 这时晶界结构变为  $\cdots |22322| \cdots$ , 其中两个次位错出现在长阶处, 次位错的柏氏矢量是 DSC 点阵矢量 [图 7-23 (b)].

### 4. 结构单元模型

界面的结构单元模型的概念是, 任一长周期界面可分解为短周期界面的应变单元. 这个

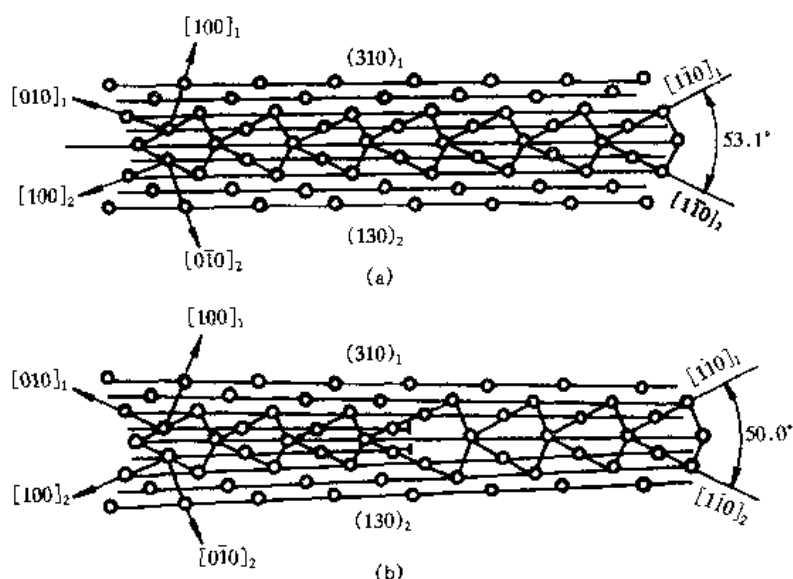


图 7-23 DSC 点阵及晶界上的次位错

(a)  $53.1^\circ \langle 001 \rangle \Sigma 5$  对称倾转晶界 (b)  $\Delta\theta = 3.1^\circ$  时次位错结构的示意图

概念首先由苏顿 (Sutton, A.P.) 和维泰克 (Vitek, V.) 以准确的并可检验的方式表达出来。他们用原子模拟方法研究了对称的和非对称的铝和铜的倾转晶界并得出结论, 在一定取向差范围内的所有界面由两种结构单元混合组成。

从上面讨论知道, 晶界上的周期性的周期越长, 界面两侧匹配程度越差, 从而晶界能越高, 因而任何长周期结构的晶界都倾向于分解成经一定应变的短周期结构。图 7-24 是面心立方 3 种以  $[001]$  为旋转轴的对称倾转晶界中结构单元的例子。图 7-24 (a) 是两个面心立方点阵贯穿产生  $\Sigma = 5$  的几何结构, 空圆圈及三角形分别表示两个贯穿的点阵, 虚线是  $(210)$  面。图中由黑线勾划的梯形经松弛畸变后变成如图 7-24 (b) 的四边形的结构单元, 每个单元以 B 表示, 显然图 7-24 (b) 的晶界面是  $(210)$  面, 晶界结构为  $\cdots B B B B \cdots$ 。图 7-24 (c) 是  $\Sigma = 17$  的对称倾转晶界的松弛结构, 平行于  $(530)$  面的界面由两种松弛畸变结构单元组成, 一种结构单元和图 7-24 (b) 的一样 (标以 B), 另一种结构单元是完整晶体 ( $\Sigma = 1$ ) 平行于  $(110)$  面的结构单元, 如图 7-24 (e) 中标记为 A 的结构单元 [图中虚线平行于  $(110)$  面]。B 结构单元两侧晶粒的取向是  $\Sigma = 5$  的对称倾转的取向, 而结构单元 A 两侧的取向差为 0, 综合两种结构单元的结晶结构为  $\cdots A B B A B B \cdots$ , 结构单元这样排列构成  $\Sigma = 17$  的对称倾转晶界。图 7-24 (d) 是  $\Sigma = 37$  的对称倾转晶界的松弛结构, 平行于  $(750)$  的晶界也由 A 和 B 两种松弛畸变了的结构单元构成, 晶界结构为  $\cdots A A B A B A A B A B \cdots$ 。对于非对称倾转晶界和扭转晶界, 同样可用结构单元描述, 不过扭转晶界情况要复杂得多。结构单元模型的局限性是它仅对于低指数轴 (例如  $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$ , 可能还有  $\langle 112 \rangle$ ) 的纯倾转及扭转晶界才有可能有效描述。从理论上讲, 结构单元模型原则上也可以用于高指数旋转轴的晶界, 但实际上它需要的结构单元类型数目很多, 以致失去结构单元的意义。

### 5. 多面体单元模型

对称及非对称倾转晶界有一重要特征: 在晶界处形成多面体群体的堆垛。例如, fcc 结构以  $\langle 110 \rangle$  作转轴的倾转晶界中, 这些多面体是四面体、八面体、三棱柱体、加盖三棱柱

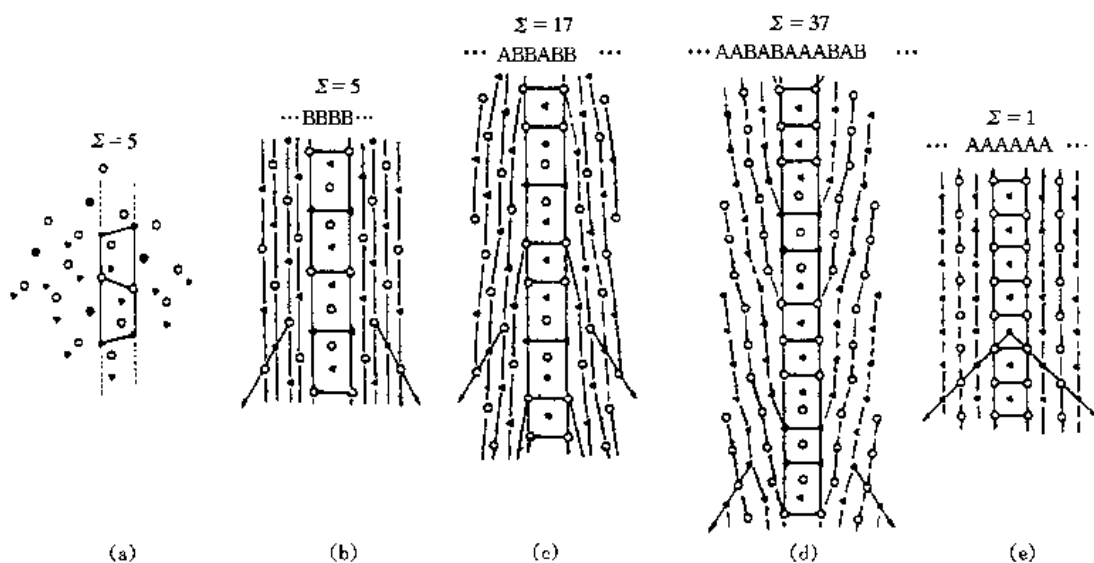


图 7-24 fcc 点阵以  $[001]$  轴旋转的对称倾转晶界的结构单元模型

(a)  $\Sigma=5$  的 CSL, 黑圆点是重位点阵, 虚线平行于  $(210)$  面 (b)  $\Sigma=5$  晶界的松弛结构, 晶界由 B 结构单元组成 (c)  $\Sigma=17$  晶界的松弛结构, 界面由 A 和 B 结构单元以  $\cdots ABB \cdots$  顺序重复排列, 平行于  $(530)$  面 (d)  $\Sigma=37$  晶界的松弛结构, 晶界由  $\cdots AABAB \cdots$  顺序重复排列, 晶界面是  $(750)$  (e)  $\Sigma=1$  (即完整晶体) 的情况, 平行于  $(110)$  面构成的结构单元, 以 A 表示

体、阿基米德方形反棱柱体、加盖阿基米德方形反棱柱体和五角双棱柱体等 7 种, 晶界上多面体是密排堆垛的. 在以  $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 111 \rangle$  及  $\langle 112 \rangle$  作转轴的对称倾转晶界中, 也发现这些多面体, 但它们并不是密排堆垛. 图 7-25 是以 fcc 晶体结构的  $\langle 100 \rangle$  为轴转动  $36.9^\circ$  ( $\Sigma=5$ ) 的对称倾转晶界上三棱柱体的堆垛. 体心立方结构中以  $\langle 100 \rangle$ 、 $\langle 110 \rangle$  轴旋转的对称倾转晶界也有类似的多面体特征的堆垛.

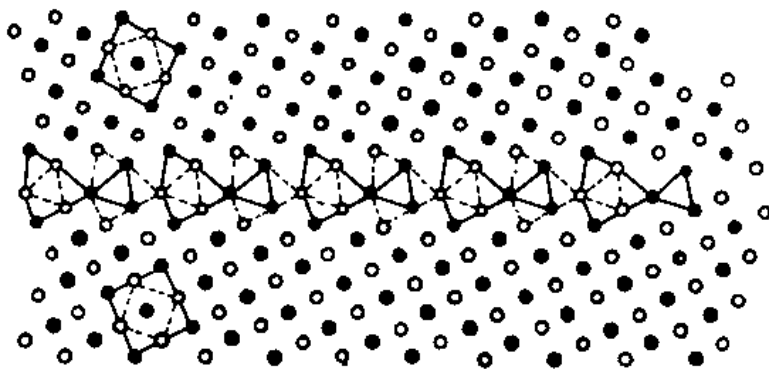


图 7-25 fcc 晶体  $36.9^\circ \langle 100 \rangle$   $\Sigma=5$

的对称倾转晶界上三棱柱体的堆垛

由于在晶界处连接两个晶体要求的相容性并不能完全由多面体堆垛来满足, 因此, 晶界结构不可能完全由多面体组成, 即使在低能晶界, 仍会存在与多面体结构不同的原子排列. 这些位置可能是杂质原子易偏析的位置, 所以, 可以依靠这一模型对晶界偏析作定量分析. 另外, 多面体堆垛可看作是晶界的匹配良好的“好区”, 其他区域是“坏区”. 多面体堆垛模型仅能描述晶界, 不可能预测晶界处多面体是如何分布的, 不可能预测这种分布是如何随晶

粒间取向及界面取向分布而改变的, 因而不能像其他模型那样对晶界结构进行数学处理, 这是该模型的局限性。

除了上述的各种晶界结构模型外, 还有旋错模型, 认为在晶界上分布旋错, 以及其他模型等, 在此不作详细讨论。所有的大角度晶界模型对解释一些特殊大角度晶界是有效的, 但应用到那些与特殊大角度晶界偏离较大或任意大角度晶界上仍有争议。另外, 所有的模型都忽略了界面的电性, 而有一些晶界是对电子结构敏感的。

### 第三节 晶界的能量

#### 一、小角度晶界的能量

小角度晶界的界面能就是晶界上所有位错的总能量。简单倾转晶界是由一系列的同号位错组成。界面能由位错应变能引起。单位长度的刃型位错能量为

$$E = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{D}{b} + E_c \quad (7-21)$$

式中:  $G$  为剪切模量;  $b$  为柏氏矢量;  $\nu$  为泊松比;  $E_c$  为位错中心能量;  $D$  为位错间距。同号刃型位错之间, 在滑移矢量方向上不存在交互作用力; 每个位错上方存在压应力, 下方存在拉应力, 这种晶界存在交替的压缩和拉伸区域, 使应力趋于互相抵消。在半径为  $D$  的圆周以外, 位错的应力场实际上彼此抵消, 因此, 上式中取位错应力场的极限距离为  $D$ 。沿晶界单位长度上位错数为  $1/D$ , 当  $\theta$  很小时,  $\theta = \sin\theta = \tan\theta = b/D$ , 则  $1/D = \theta/b$ 。因此, 单位晶界面积的能量  $\gamma_{gb}$  为

$$\gamma_{gb} = \left[ \frac{Gb\theta}{4\pi(1-\nu)} \right] \ln(1/\theta) + \frac{E_c\theta}{b} \quad (7-22)$$

$$\text{或} \quad \gamma_{gb} = \gamma_0 \theta (A - \ln\theta) \quad (7-23)$$

式中,  $\gamma_0 = Gb/4\pi(1-\nu)$ ,  $A = 4\pi(1-\nu)E_c/Gb^2 = E_c/(\gamma_0 b)$ 。

将实验结果绘制在  $\gamma_{gb}/\theta - \ln\theta$  坐标图中, 从直线的斜率可以求出  $-\gamma_0$ ; 将实验结果绘制在  $\gamma_{gb} - \theta$  坐标系中, 所获曲线具有以下几个特点:

- (1) 当  $\theta = 0$ , 由于  $\theta \ln\theta \rightarrow 0$ , 故代入式 (7-22) 得到  $\gamma_{gb} = 0$ 。
- (2) 斜率为  $d\gamma_{gb}/d\theta = \gamma_0 (A - 1 - \ln\theta)$ 。若  $\theta = 0$ , 则斜率为无穷大;  $\theta$  增加, 则斜率随之减小。

- (3)  $\gamma_{gb}$  的最大值  $(\gamma_{gb})_m$  对应  $\theta$  为  $\theta_m$ , 此时,

$$d\gamma_{gb}/d\theta = 0 = \gamma_0 (A - 1 - \ln\theta_m) \quad (7-24)$$

故,

$$\theta_m = \exp (A - 1)$$

代入式 (7-23), 得到

$$\gamma_{gb}/(\gamma_{gb})_m = \frac{\theta}{\theta_m} \left( 1 - \ln \frac{\theta}{\theta_m} \right) \quad (7-25)$$

实验证明, 由上式得到理论曲线, 实验点都落在它的附近。上式说明, 小角度晶界能是位向差角  $\theta$  的函数, 随  $\theta$  增大  $\gamma$  增加, 以 Cu 为例, 有图 7-26 所示关系。但上述关系只能在  $10^\circ$  以内符合, 超出  $10^\circ$ , 计算值以虚线示出, 与实验值 (实线) 不再符合。



以上公式对扭转晶界也可适用, 但系数  $\gamma_0$  和  $A$  数值不同。

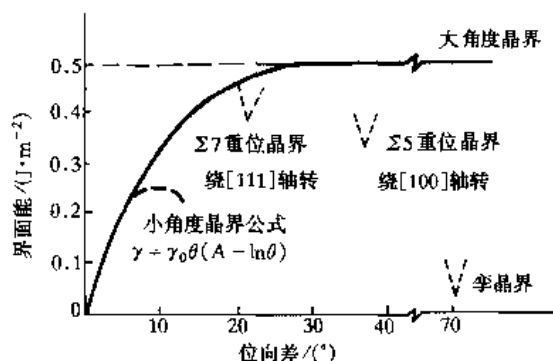


图 7-26 界面能与位向差的关系

## 二、大角度晶界的能量

### 1. 任意大角度晶界

任意大角度晶界包含大面积的原子匹配很差区域, 具有比较松散的结构, 原子间的键被割断或者被严重地歪扭了, 因而与小角度晶界相比, 具有较高的能量, 并且基本上不随位向差而改变, 见图 7-26。

一般采用图 7-27 所示的热蚀法测定  $\gamma_{gb}$ :

在高温真空 (或惰性气体) 中长期加热, 使之

达到平衡状态, 然后测定二面角, 从力的平衡关系得到

$$\gamma_{gb} - 2\gamma \cos(\theta/2) = 0 \quad (7-26)$$

或

$$\gamma_{gb}/\gamma = 2\cos(\theta/2) \quad (7-27)$$

测得的一些金属的大角度晶界能  $\gamma_{gb}$  与表面能  $\gamma$  之比, 即  $\gamma_{gb}/\gamma = 1/3$ 。这种经验关系是可以理解的, 因为  $\gamma$  与结合键有关, 而  $\gamma_{gb}$  的主要来源也是由于结合键的减少, 二者都取决于升华热。

和表面能一样,  $\gamma_{gb}$  是温度的函数, 它随温度的升高而略有降低。

图 7-28 示出铝中倾转晶界的晶界能的测量值。从 7-28 (a) 可以看出, 大多数大角度晶界能是相同的, 因而它们具有比较无序的任意大角度晶界的特征。但是, 当两个晶粒的取向关系是以  $\langle 110 \rangle$  轴转动而得来时, 则有几个大角度取向晶界的能量比任意晶界的能量低得多。它们是一些特殊大角度晶界。

### 2. 特殊大角度晶界

并不是所有大角度晶界都具有松散无规则结构的。有一些特殊的大角度晶界的能量明显地低于任意大角度晶界。

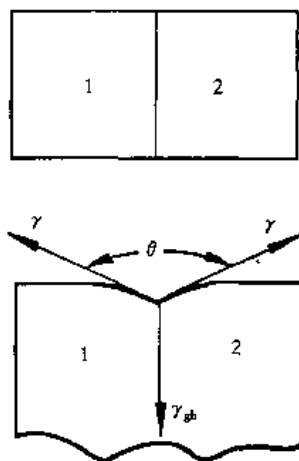


图 7-27 用热蚀法测晶界能

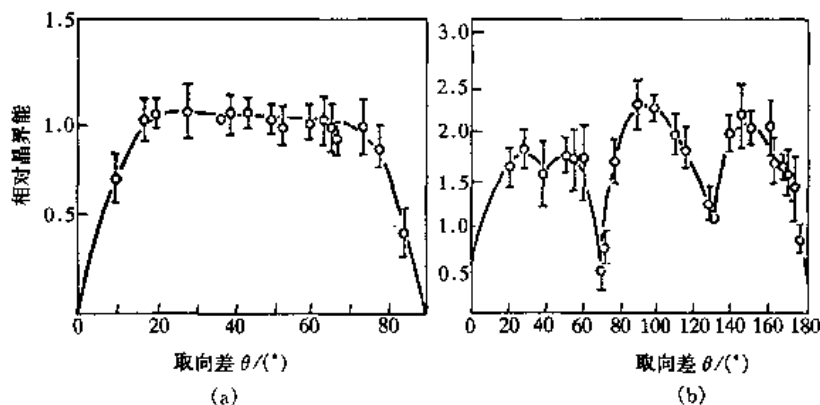


图 7-28 铝中倾转晶界的晶界能的测量值

(a) 旋转轴平行于  $\langle 100 \rangle$  (b) 旋转轴平行于  $\langle 110 \rangle$

(1) 共格孪晶界 共格孪晶界是一种在两个具有孪晶关系的晶体间的对称倾转晶界。由于共格孪晶界的原子基本上处于无畸变的位置，所以相对于任意大角度晶界来说，共格孪晶界的能量非常低。图 7-26 中示出，Cu 的共格孪晶界能仅为  $21 \text{ mJ/m}^2$ 。图 7-28 (b) 中  $\theta = 70.5^\circ$  的晶界能相应于面心立方晶体以  $\langle 110 \rangle$  为轴相对转动  $70.5^\circ$  所形成的共格孪晶界的晶界能。

对于非共格孪晶界，界面上的原子不能很好地和它相邻的两个晶粒匹配，因而界面能高得多，例如，Cu 的非共格孪晶界能为  $498 \text{ mJ/m}^2$ 。所以，孪晶界的能量对于晶界面的取向非常敏感。若作出  $\gamma$  对晶界取向间的函数关系，在共格孪晶界位置将获得一个尖锐的极小值点，如图 7-29 所示。表 7-3 列出一些共格及非共格孪晶界能的实验测量值，为了比较，也一起列出大角度晶界能的值。

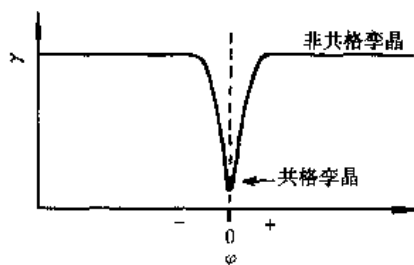


图 7-29 孪晶界能和晶界取向的关系

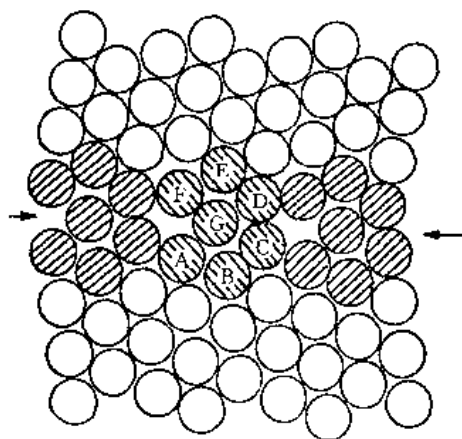


图 7-30 具有结构单元的特殊晶界

表 7-3 晶体处于孪晶关系时晶界

自由能的测量值 ( $\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ )

晶 体	共格孪晶界	非共格孪晶界	晶界能
Cu	21	498	623
Ag	8	126	377
Fe-Cr-Ni(304)不锈钢	19	209	835

(2) 其他特殊大角度晶界 可以预料，有高密度重合位置的重位晶界，将具有较低的晶界能，图 7-26 示出 Cu 的  $\Sigma = 5$  和  $\Sigma = 7$  重合位置晶界的晶界能下降至  $300 \sim 400 \text{ mJ/m}^2$ 。实际上，共格孪晶界是一个这样的极端例子，它全部由重合位置组成，因而，晶界能很低。

图 7-30 表示对一个二维密堆点阵的  $38^\circ$  对称倾转晶界的计算结果。沿晶界方向原子排列的周期性显然可见。结构单元由 7 个原子组成。画斜线的区域可以认为就是二晶粒间的过渡结构。晶界上的原子对两个晶粒匹配得较好，几乎不留空隙。这样大晶界具有较低的界面能。

## 第四节 晶 界 平 衡 偏 析

在平衡条件下，溶质原子在晶界处的浓度偏离平均浓度的现象称为晶界偏析或晶界偏聚。

一般说来，晶界结构比晶内松散，溶质原子处在晶内的能量比处在晶界的能量高，所以溶质原子有自发地向晶界偏聚的趋势，这就会发生晶界偏析。这种偏析使系统能量降低，它是一种平衡偏析。

设一个原子位于晶内和晶界时的内能分别为  $E_i$  和  $E_g$ ，则使溶质原子向晶界区偏聚的驱动力为

$$\Delta E_a = E_l - E_g \quad (7-28)$$

过程的进行,有驱动力,也必然会遇到阻力,晶格内的位置数( $N$ )远大于晶界区的位置数( $n$ ),从组态熵(或结构熵)考虑,则溶质原子又趋向于混乱分布,停留在晶格,从而成为过程的阻力.设位于晶格内及晶界区的溶质原子数分别为 $P$ 及 $Q$ ,则 $P$ 个溶质原子占据 $N$ 个位置和 $Q$ 个溶质原子占据 $n$ 个位置的组态熵为

$$S = k \ln W = k \ln \frac{N!}{P! (N-P)!} \frac{n!}{Q! (n-Q)!} \quad (7-29)$$

这种分布情况下合金的吉布斯自由能为

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta E - T \Delta S \\ &= (PE_l + QE_g) - kT [N \ln N + n \ln n - P \ln P - (N-P) \ln (N-P) - \\ &\quad Q \ln Q - (n-Q) \ln (n-Q)] \end{aligned} \quad (7-30)$$

平衡条件为 $\partial G / \partial Q = 0$ , 并注意到晶界区增加的溶质原子数等于晶格内减少的溶质原子数, 即 $dP = -dQ$ , 简化后得到平衡关系式

$$E_g - E_l = kT \ln \left[ \left( \frac{n-Q}{Q} \right) \left( \frac{P}{N-P} \right) \right] \quad (7-31)$$

因此,

$$\frac{Q}{n-Q} = \frac{P}{N-P} \exp \left( \frac{E_l - E_g}{kT} \right) \quad (7-32)$$

如用 $C$ 及 $C_0$ 分别表示晶界区和晶格内的溶质浓度, 则

$$C_0 = \frac{P}{N}, \quad C = \frac{Q}{n} \quad (7-33)$$

令 $\Delta E$ 表示1 mol 原子溶质位于晶内及晶界的内能差

$$\Delta E = N_A \Delta E_a = N_A (E_l - E_g)$$

则

$$\frac{E_l - E_g}{kT} = \frac{\Delta E}{RT} \quad (7-34)$$

将以上两式代入(7-32)式, 则

$$C = \frac{C_0 \exp (\Delta E / RT)}{1 - C_0 + C_0 \exp (\Delta E / RT)} \quad (7-35)$$

在稀固溶体中,  $C_0 \ll 1$ , 故上式可近似写成

$$C = \frac{C_0 \exp (\Delta E / RT)}{1 - C_0 \exp (\Delta E / RT)} \quad (7-36)$$

上式还可进一步近似为

$$C = C_0 \exp (\Delta E / RT) \quad (7-37)$$

晶界平衡偏聚的范围很窄, 相当于晶界的宽度. 晶界平衡偏聚量可以很显著, 溶质原子在晶界的浓度可以比晶内浓度高 $10 \sim 10\,000$ 倍. 式(7-37)式即晶界偏析方程的最简单的形式. 由该方程可以分析影响晶界偏析的诸因素.

### 1. 晶内溶质浓度( $C_0$ )

由于晶界区与晶内区溶质达到平衡, 因而 $C_0$ 对 $C$ 有影响, 晶界偏析随溶质的平衡浓度而增加.

## 2. 温度

由于  $\Delta E$  为正, 故升高温度使  $C$  下降. 这是因为温度愈高, 则  $TS$  项对吉布斯自由能的影响愈大, 而晶内的位置多, 溶质原子在晶内分布, 使混乱度增大, 即组态熵大, 随温度升高, 组态熵影响增大, 作为过程阻力, 使晶界偏聚的趋势下降, 从而  $C$  减少. 但也应指出, 晶界偏聚时, 原子需要从晶内扩散到晶界, 若温度过低, 虽然平衡时的  $C$  应该较高, 但受扩散限制, 达不到这种较高的平衡  $C$  值.

## 3. 畸变能差 ( $\Delta E$ ) 和溶质原子的固溶度 ( $C_m$ )

由公式可以看出, 溶质原子在晶内和晶界的畸变能差 ( $\Delta E$ ) 愈大, 晶界偏聚的溶质浓  $C$  愈高.

畸变能差与溶质原子和溶剂原子尺寸因素的差异直接相关, 也与电子因素有关, 而原子尺寸因素和电子因素的差异可由一定温度下溶质组元在溶剂金属中的固溶度  $C_m$  综合反映,  $C_m$  可由相应二元相图的固溶度曲线确定. 可以预料,  $C_m$  愈小, 即溶质处于晶内愈困难, 畸变能差愈大, 则  $C$  将会愈大. 如硼在铁中的固溶度很小, 硼在铁中的晶界偏聚的趋势将会很大. 大量的实验结果证实了这种推论, 图 7-31 是一些合金系中的溶质溶解度与它在晶界中的富化程度间的关系, 从图看出, 溶解度低的原子在晶界偏析的程度大.

## 4. 溶质元素引起的界面能变化

吉布斯曾指出, 凡能降低表面能的元素, 将会富集在晶体界面上产生晶界吸附或偏聚, 并根据热力学原理导出二元系恒温及附方程, 即

$$\Gamma_i = -\frac{1}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial \ln x} = -\frac{x}{RT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial x} \right) \quad (7-38)$$

实际上式 (7-38) 就是式 (7-6) 的变形.  $\Gamma_i$  是单位表面积吸附  $i$  组元的量, 或单位表面积上溶质浓度和在晶体内部平均浓度之差;  $\gamma$  为比界面能;  $x$  为溶质原子在晶体中的平衡体积浓度;  $R$  为气体常数. 当  $\partial \gamma / \partial x < 0$  时, 即增加溶质浓度, 可降低比界面能, 则产生晶界正吸附, 晶界富集溶质原子. 如 Ni、B 和 C 对于 Fe. 若合金中加入提高界面能的溶质, 使溶质在晶界的浓度低于晶粒内的浓度, 则产生反内吸附现象, 如 Al 对于 Fe.

晶界偏析对材料的力学、物理、化学性质影响很大. 如钢中含微量硼时, 硼吸附在奥氏体晶

界, 使铁素体形核困难, 提高淬透性. 俄歇谱仪分析证明, 由于磷在铁的晶界偏聚而导致晶界脆断, 钼由于硫和氮在晶界偏聚而呈晶界脆断. 再如钢在高温回火时, 钢中的 Mn、Cr 和 Ni 对 As、Sb、Sn、Te、P 等的亲和力较大, 吸引这些杂质偏聚到晶界, 促使呈现回火脆性. 在这类钢中加钼, 由于钼延缓杂质的扩散, 推迟马氏体的回复, 使在回火温度仍保留较高的位错密度, 使杂质除晶界外还能被吸引至其他区域, 以及钼偏聚于晶界且钼与杂质间的形成热可能较小, 因而大大减弱回火脆性. 此外, 晶界偏聚在不锈钢的敏化、晶界腐蚀和粉

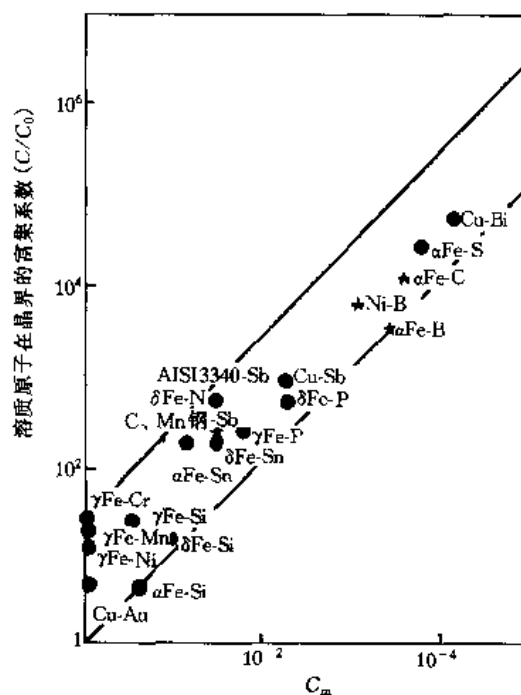


图 7-31 晶界偏聚富集系数  $\beta$  ( $\beta = C/C_0$ ) 与  $C_m$  的关系

末烧结的过程中也起着重要作用。

## 第五节 晶界迁移

在一定的驱动力作用下，晶界可以迁移。晶界迁移在晶粒长大特别是在冷加工金属材料的退火过程中有重要作用。相变过程中新相的长大实质是界面迁移的过程，界面迁移的速度决定新相长大的速度。由于晶界迁移过程涉及的原子过程比较快，同时这一迁移过程都是在远离平衡条件下进行的，使得对晶界迁移无论实验研究或是理论处理都十分困难。另外，晶体中含有很少量的杂质对晶界迁移就会产生很大的影响，所以很难测定晶界的禀性迁移率。

### 一、晶界迁移速度

晶界迁移实际上是相邻晶粒的原子跨越界面运动的结果。为了讨论晶界的运动，考虑一个由两个晶粒（例如铜晶粒）组成的双晶体，并假定由于某种原因，晶粒 I 的化学位  $\mu$  较

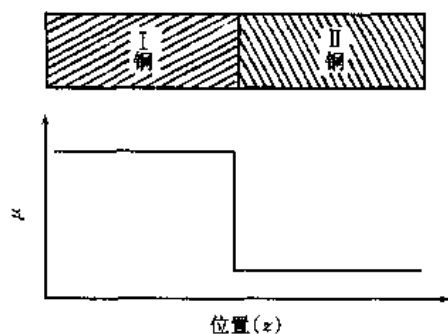


图 7-32 跨越晶界的化学位差

晶粒 II 中为大，如图 7-32 所示。由热力学我们知道，作用在原子上的力可由吉布斯化学位梯度  $-d\mu/dz$  给定。如果考虑厚度为  $\lambda$  的界面，则界面上晶粒 I 的每个原子都将受到一个力的作用，即

$$F = \frac{\mu_{II} - \mu_I}{\lambda} = -\frac{\Delta\mu}{\lambda} \quad (7-39)$$

这些原子将跳到晶粒 II 上，造成晶界向左迁移。因此晶界将以等于原子跳向右方的平均速度向左迁移。

$$v_{\text{晶界}} = -v_{\text{晶界原子}} \quad (7-40)$$

晶界原子的平均迁移速度可取为  $v = BF$ ，式中  $B$  是它们的迁移率，而  $F$  是由式 (7-39) 确定的力。因此，根据方程 (7-40)，可得

$$v_{\text{晶界}} = B \frac{\Delta\mu}{\lambda} \quad (7-41)$$

晶界迁移率是在单位驱动力的作用下晶界移动的速度。这一方程可以很好地用作讨论晶界迁移速度的基础。它表明晶界迁移速度取决于晶界两侧的化学位差和跨越晶界的原子的迁移率。

### 二、界面迁移驱动力

对于晶界的运动，主要有两种驱动力，即变形储藏能和晶界曲率造成的晶界两侧的化学位差。

#### 1. 变形储藏能

对冷变形的晶体，不同晶粒和各个晶粒的不同部分变形程度往往不同，相应缺陷密度不同，因而各部分吉布斯自由能有差别。设有如图 7-33 所示的一个双晶体，其中晶粒 I 变形不大，接近无畸变的退火态；而晶粒 II 是经过激烈冷作的。由于吉布斯化学位  $\mu$  等于偏摩尔自由能  $G$ ，可得两个晶粒间的化学位差  $\Delta\mu = \Delta E + p\Delta V - T\Delta S$ 。作为近似，可以忽略体积项与熵项，从而得到  $\Delta\mu = E_{II} - E_I$ 。令晶



图 7-33 变形储藏能引起的晶界迁移

粒 I 的变形储藏能为零, 因此可得

$$v_{\text{晶界}} = B \frac{E_s / N_A}{\lambda} \quad (7-42)$$

式中:  $N_A$  为阿伏加德罗常数;  $E_s$  为晶粒 II 的每摩尔储藏能. 这一方程可用于再结晶问题, 并说明晶界的迁移速度随储藏能的大小而成直线变化.

## 2. 界面曲率

引起晶界发生迁动的驱动力是晶界两侧的化学位差. 平直的晶界两侧不存在化学位差, 如果晶界是曲面, 则晶界两侧存在化学位差. 现在来分析弯曲界面两侧的化学位差. 考虑一个曲率半径为  $r$  的圆柱表面单元, 如图 7-34 (a) 所示. 其侧视图如图 7-34 (b) 所示.

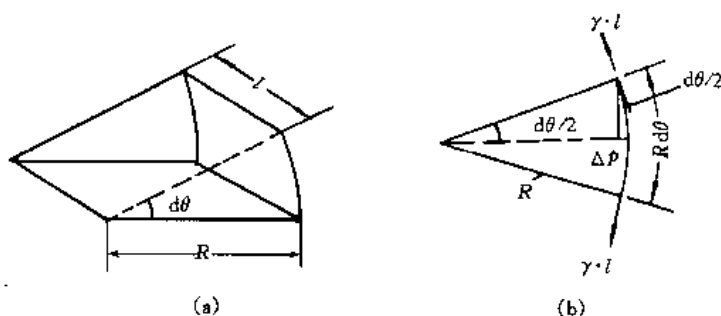


图 7-34 圆柱界面上面元和界面张力平衡

现在假设界面张力为  $\gamma$ . 界面张力产生一个向心的法向力, 力图使界面平直化, 为维持界面上的力学平衡, 保持界面的弯曲, 要求作用在表面凹侧上的压力稍高于凸侧. 如令这一压力差为  $\Delta p$ , 则根据力学平衡可得

$$2 \cdot \gamma l \sin(d\theta/2) = \Delta p \cdot l \cdot r d\theta$$

当  $d\theta$  很小时,  $\sin(d\theta/2) \rightarrow d\theta/2$ , 于是得到

$$\Delta p = \gamma / r \quad (7-43)$$

对于主曲率半径分别为  $r_1$  和  $r_2$  的任意曲面, 根据类似于上面的分析, 可得

$$\Delta p = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (7-44)$$

对于球形曲面,  $\Delta p = 2\gamma / r$ ,  $r$  为圆球半径. 根据热力学, 在等温下, 有

$$d\mu = V_m dp \quad (7-45)$$

式中:  $V_m$  为摩尔体积. 如在界面两侧取  $V_m$  为常数, 将方程 (7-45) 跨越界面进行积分, 从而得到界面两侧的化学位差为

$$\Delta\mu = V_m \Delta p \quad (7-46)$$

对于球状晶界, 有

$$\Delta\mu = V_m 2\gamma / r \quad (7-47)$$

由上述分析可知, 凹侧的化学位总是较高. 化学位差使原子移向凸侧, 使晶界移向凹侧. 也就是说, 曲率诱致的晶界移动总是使晶界向着晶界的曲率中心移动. 这种晶界移动的结果使小 (在二维截面上少于六个边的) 晶粒变得更小, 而大 (在二维截面上多于六个边的) 晶粒变得更大.

### 三、影响晶界迁移率的主要因素

#### 1. 溶质原子

溶质或杂质对晶界迁移率影响很大, 很低的杂质含量就可以使迁移率降低几个数量级. 如纯度 99.999% 的铜中加入 0.01% 碲, 可使晶界迁移速度降低到原来的  $10^{-6}$ . 铅中加入微量锡, 质量分数由  $10^{-6}$  增加至  $6 \times 10^{-5}$  时, 晶界迁移率下降 10 000 倍. 溶质原子使迁移率

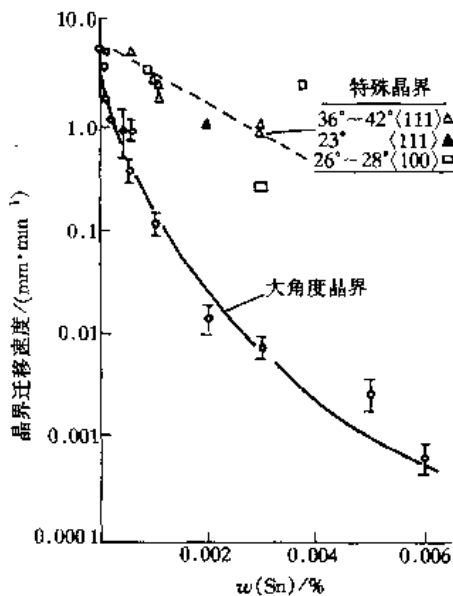


图 7-35 300 °C 时微量 Sn 对高纯 Pb 晶界迁移速度的影响

降低的原因与晶界偏析有关. 由于晶界偏析, 整个晶体内含量很低的杂质, 也可使晶界上的杂质达到显著的含量. 界面迁移时将拖曳溶质原子一起运动, 而溶质原子的运动受在基体中扩散速度的限制, 因而阻碍界面迁移, 使界面迁移率显著下降. 溶质原子在晶界偏聚的程度取决于晶界的结构. 特殊大角度晶界结构中有许多重合位置, 界面能低, 溶质原子偏聚少, 所以它不像一般大角度晶界那样对杂质敏感. 所以, 杂质对特殊大角度晶界迁移率的影响比一般大角度晶界迁移率的影响小得多. 微量锡对高纯铅一般大角度晶界和特殊晶界迁移速度的影响示于图 7-35.

#### 2. 第二相颗粒

当一个运动着的晶界遇到第二相颗粒时, 颗粒将对晶界作用一个约束力, 使界面迁移速度降低. 如图 7-36 (a) 所示, 当基体晶界与第二相颗粒相遇时, 在夹有颗粒的部位, 原晶界消失代之以颗粒与基体的

相界. 如果晶界在驱动力  $F$  的作用下迁动, 而陷在其中的粒子不能动, 为使整个晶界继续迁动就必须摆脱粒子, 就必须再生长出来一段晶界, 这必然会提高系统能量. 因此被陷在晶界中的粒子对晶界的迁动增加了阻力  $P$ . 一个粒子对晶界所产生的阻力, 可以从对图 7-36 (b) 的分析中得出. 图中粒子以  $2\pi r \cos \theta$  的长度接触着晶界, 由于晶界界面张力  $\gamma$  的存在, 粒子受到一个垂直于晶界的作用力  $(2\pi r \cos \theta) \gamma \sin \theta$ , 也就是晶界受到粒子的拖曳力为  $2\pi r \gamma \cos \theta \sin \theta$ , 这里的  $r$  是第二相粒子的半径. 当晶界接触粒子后继续迁动时, 表面角  $\theta$  在变化, 并且当  $\cos \theta \sin \theta$  为最大时, 即  $\theta = 45^\circ$  时, 拖曳力达到最大值, 即每个粒子的拖曳力为  $\pi r \gamma$ .

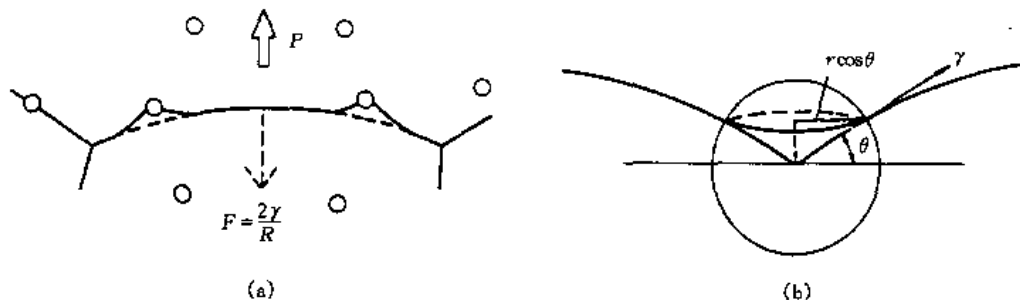


图 7-36 球形粒子对晶界迁移的影响

如果粒子的体积分数是  $f$ ，则由简单几何分析可以得出，与任意平面的单位面积 intercept 的粒子平均数为  $3f/2\pi r^2$ 。因而，每单位面积的晶界上所受到的粒子的阻力近似为

$$P = (3f/2\pi r^2) \cdot \pi r \gamma = 3f\gamma/2r \quad (7-48)$$

在图 7-36 中，当  $R$  很小时，驱动力  $F$  很大， $F > P$ ，晶粒会不断长大；但当  $R$  增大时， $F$  就会降低，并最终可能会与拖曳力  $P$  相等，此时晶粒长大停止。这时驱动力与阻力相等， $F = P$ ，也即  $2\gamma/R = 3f\gamma/2r$ 。由此得出，在有第二相粒子存在时，晶粒存在一个稳定尺寸

$$R = 4r/3f \quad (7-49)$$

因此，第二相粒子的体积分数越大，粒子半径越小，在同一温度加热时获得的晶粒尺寸越小。当加热温度过高，第二相粒子全部溶入基体后，第二相粒子阻碍晶界迁移的作用也就不存在了。

### 3. 温度

可以把一个原子跨越晶界的迁移率和晶界扩散系数联系起来，由方程 (4-72) 知道， $B = D_{\text{晶界}}/kT$ 。晶界扩散系数随温度呈指数关系增加，因此  $B$  对温度的依赖关系也按  $e^{-Q/kT}$  变化。指数项的影响大于  $1/T$  的影响，因此，随着温度的升高，晶界迁移率明显提高，这已被无数实验和工程实践所证实。

### 4. 晶界两侧晶粒的位向

晶界两侧晶粒的位向差影响晶界的结构，随着位向差减小，由大角度晶界变为小角度晶界直至无晶界，原子扩散系数由晶界扩散系数降为体扩散系数。因此可以预料，小角度晶界较之大角度晶界具有较低的迁移率。

小角度晶界是由位错构成的，因此，构成小角度晶界的位错滑移和攀移是晶界迁移速度的控制因素。小角度晶界的结构和能量是晶界取向差的函数，所以，小角度晶界迁移率对晶界取向差是敏感的。在取向差很小例如锌的取向差  $< 2^\circ$  的情况，随着取向差增加，晶界上位错的间距减小，使迁移率有所降低。当晶界取向差达到中等大小并逐渐变为大角度晶界时，晶界迁移率大幅度上升。已经确认，大角度晶界的迁移率比小角度晶界的迁移率大得多。例如铜，取向差为  $20^\circ$  的对称倾转晶界的晶界能是取向差为  $2^\circ$  的晶界能的 4 倍，而迁移率却是约 250 倍。又例如对经冷变形的 99.995% 纯铝在  $300^\circ\text{C}$  退火中测得，大角度晶界的迁移率是小角度晶界的 19~25 倍。

## 第六节 相 界 面

若相邻晶粒不仅取向不同而且晶体结构和（或）成分也不相同，即它们是不同的相，则它们之间的界面称为相间界面，简称相界。根据界面上的原子排列结构不同，可把固体中的相界分为共格的、半共格的以及非共格的 3 类。

### 一、共格界面

若界面原子同时处于两相点阵的结点上，即在相界面上两相原子完全相互匹配时，该相界为共格界面，如图 7-37 所示。例如，在 Cu-Si 合金中，密排六方点阵的富硅  $\kappa$  相和面心立方点阵的富铜  $\alpha$  基体间形成共格界面。在这两个相的  $(111)_{\text{fcc}}$  和  $(0001)_{\text{hcp}}$  面上点阵参数相同，原子间距也相同。所以，如果这两个晶体沿它们的密排面相邻接并且密排方向又是平



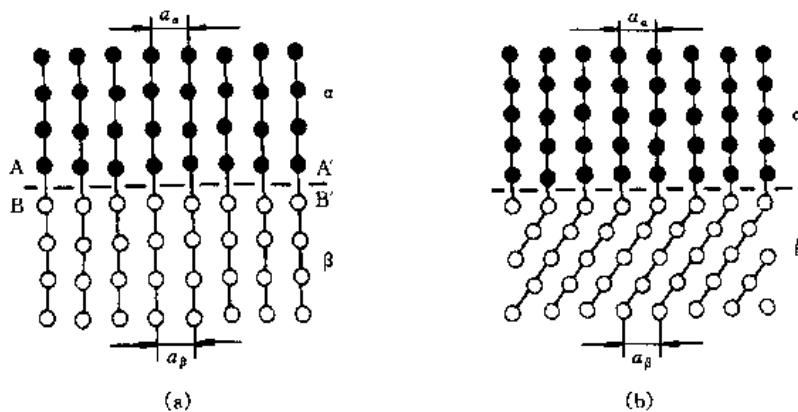


图 7-37 无应变的共格相界

(a) 两相化学成分不同但晶体结构相同 (b) 两相晶体结构也不同

行的话，形成的界面就是完全共格的。两相的密排面和密排方向平行使两相产生如下的取向关系：

$$(111)_\alpha // (0001)_\kappa$$

$$(110)_\alpha // (1120)_\kappa$$

在每一个相的内部，每个原子都有最适宜的最近邻排列，从而处于低能状态。但是，在界面上通常有成分变化，使每个原子在另一侧部分地和“错误”的近邻键合，这就增加了界面上原子的能量，从而产生了界面能中的化学分量 ( $\gamma_{\text{化学}}$ )。对于共格界面，这是唯一的一个分量，即  $\gamma_{\text{共格}} = \gamma_{\text{化学}}$ 。

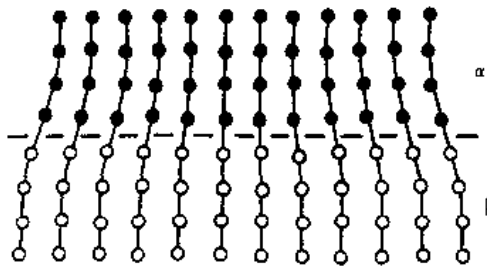


图 7-38 有轻微错配的共格界面，在毗邻点阵中引起共格畸变

如果界面上的原子间距不一样，则两个点阵中的一个或两个在发生一定畸变后仍有可能保持共格，如示意图 7-38 所示。由此所引起的点阵歪扭称为共格畸变或共格应变。

## 二、半共格界面

若  $a_\alpha$  和  $a_\beta$  分别为无应力时的  $\alpha$  和  $\beta$  的点阵常数，这两个点阵的错配（不匹配）度  $\delta$  定义为

$$\delta = \frac{a_\beta - a_\alpha}{a_\alpha} \quad (7-50)$$

当  $\delta$  值很小 ( $<0.05$ ) 时，形成共格界面。两侧共格界面的畸变使系统总能量增加，对于比较大的原子错配度 ( $0.05 \leq \delta \leq 0.25$ ) 或较大的界面面积，从能量角度而言，以半共格界面代替共格界面更为有利。在半共格界面上，它们的不匹配可由刃型位错周期地调整补偿，见图 7-39。可以看出，一维点阵的错配可以在不产生长程应变场下用一组刃位错来补偿。这组位错的间距  $D$  应是

$$D = a_\beta / \delta \quad (7-51)$$

对于小的  $\delta$ ，可以近似地写成

$$D \approx b / \delta \quad (7-52)$$

式中： $b$  是位错的柏氏矢量， $b = (a_\alpha + a_\beta) / 2$ 。在界面上除了位错核心部分以外，其他地方几乎完全匹配了。在位错核心部分的结构是严重歪扭的并且点阵面是不连续的。实际上，错配通常是二维的，在这种情况下，若界面包含两组不平行的间距分别为  $D_1 = b_1 / \delta_1$  和  $D_2 = b_2 / \delta_2$  的位错列，如图 7-40 所示，则共格应变场可以完全松弛掉。这两组甚至三组界面位错可构成不同形式的网络。

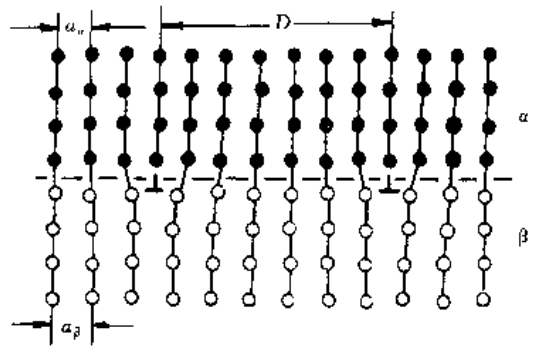


图 7-39 半共格界面示意图

可以近似地认为半共格界面的界面能由两部分组成：①如同完全共格界面一样的化学项  $\gamma_{\text{化学}}$ ，②结构项  $\gamma_{\text{结构}}$ ，它是由错配位错产生的结构歪扭所引起的超额能量，即

$$\gamma_{\text{半共格}} = \gamma_{\text{化学}} + \gamma_{\text{结构}} \quad (7-53)$$

方程 (7-52) 说明，错配度  $\delta$  增加时位错间距减小。对于小的  $\delta$  值，界面能中的结构项近似正比于界面上的位错密度，即  $\gamma_{\text{结构}} \propto \delta$ 。然而，当  $\delta$  变得更大时， $\gamma_{\text{结构}}$  增加较慢，当  $\delta \approx 0.25$  时， $\gamma_{\text{结构}}$  不再有大的变化。产生这种现象的原因是随着错配位错间距减小，与之相联系的应变场逐渐重叠相互抵消。半共格界面能的值通常在  $200 \sim 500 \text{ mJ/m}^2$  范围内。

当  $\delta > 0.25$ ，即每 4 个面间距就有一个位错，位错核心周围严重失配的区域重叠，界面不能再看作是共格的了，它成为非共格界面。

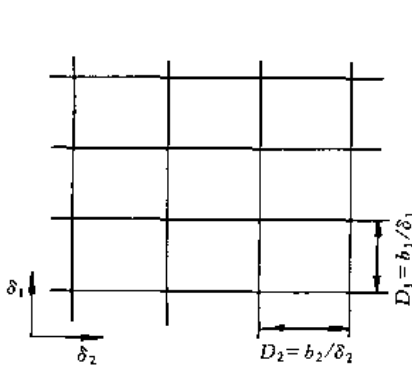


图 7-40 半共格界面上因二维错配形成的二维网络

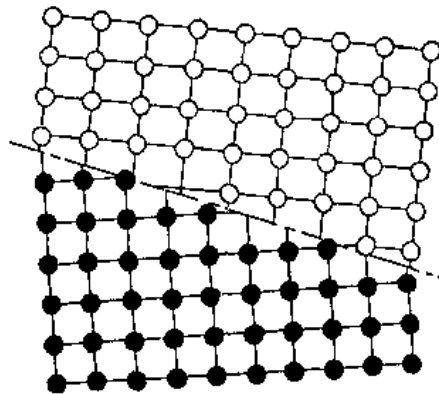


图 7-41 非共格界面

### 三、非共格相界

若两相原子排列差异很大或即使它们的排列相似但原子间距差异超过 25%，这两种情况都产生非共格界面，两相原子在界面上没有任何匹配关系。一般说来，两个任意取向的晶体沿任意面接合就获得非共格界面，如图 7-41 所示。

关于非共格界面的原子结构细节所知甚少，但它们和大角晶界有许多共同的特征。例

如, 它们的能量都很高 (大约  $500 \sim 1\,000 \text{ mJ/m}^2$ ), 界面能对界面取向都不敏感等。

#### 四、复杂半共格界面

某些点阵匹配并不良好的相之间, 在引入错配位错和单原子结构台阶后, 也能形成半共格界面, 我们称之为复杂半共格界面。例如, 面心立方和体心立方晶体常以各自的密排面相互平行, 形成一定的取向关系, 例如  $(110)_{\text{bcc}} // (111)_{\text{fcc}}$ ,  $[110]_{\text{bcc}} // [211]_{\text{fcc}}$ 。图 7-42 (a) 示出具有这种关系时  $\gamma\text{-Fe}$  的  $\{111\}_{\text{fcc}}$  与  $\alpha\text{-Fe}$  的  $\{110\}_{\text{bcc}}$  间的匹配情况, 它们的匹配很差, 只有虚线菱形所标出的一小块面积内 (它只含大约 8% 的界面原子) 匹配良好。由此可知, 平行  $\{111\}_{\text{fcc}}$  与  $\{110\}_{\text{bcc}}$  大块界面不可能是共格或半共格界面, 只会是非共格界面。

若是形成  $\{111\}_{\text{fcc}} / \{110\}_{\text{bcc}}$  带台阶的界面, 则会大大地提高共格程度。图 7-42 (b) 和 (c) 表示沿界面周期地引入单原子台阶后界面的匹配情况。引入垂直于界面的单原子结构台阶后, 在每一台阶的顶面上都可以通过原子位置的局部调整而生成许多共格小块, 共格小块之间用错配位错来容纳这个区域内的错配, 这样可使界面的共格程度大大提高 (例如可达 32%)。台阶是界面的本征结构形貌, 所以称之为“结构台阶”。这些台阶的插入经常会使表

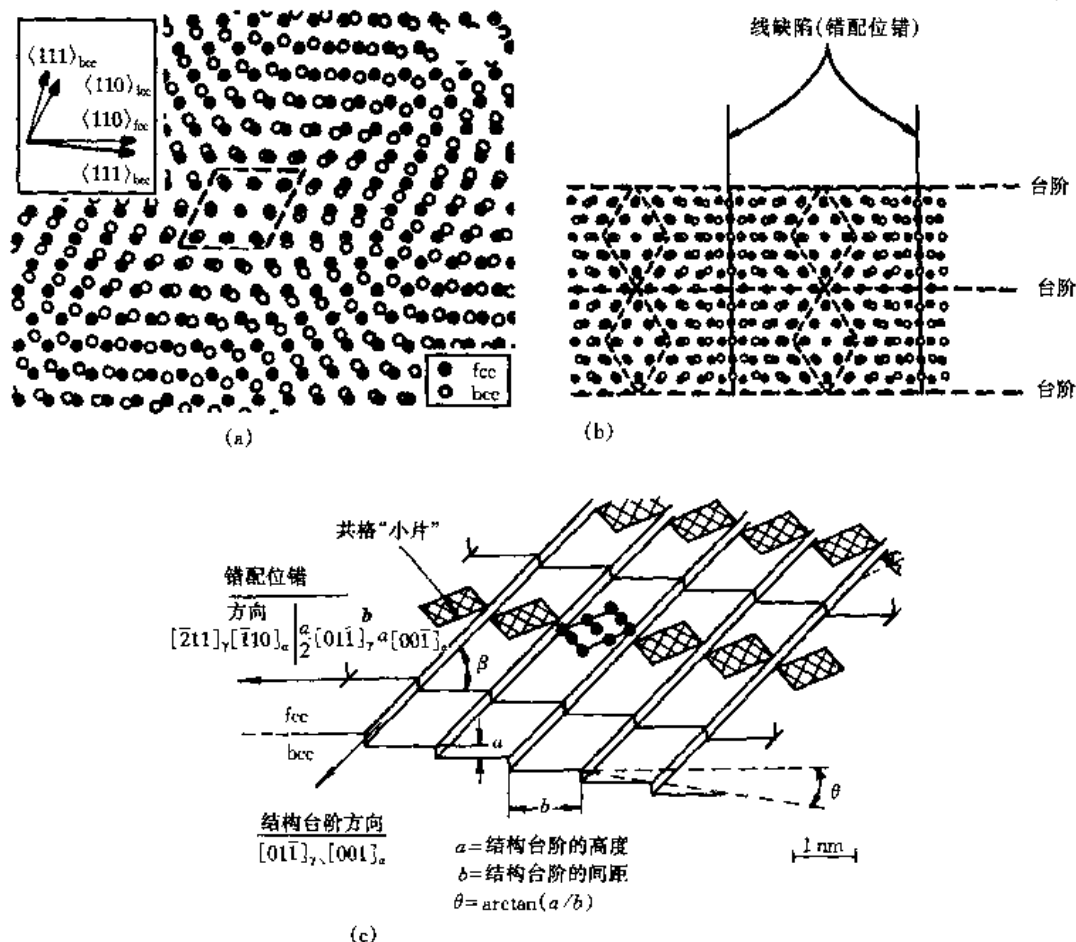


图 7-42 复杂半共格界面示意图

(a) fcc 与 bcc 有  $(110)_{\text{bcc}} // (111)_{\text{fcc}}$ ,  $[110]_{\text{bcc}} // [211]_{\text{fcc}}$  位向关系时界面两侧原子的匹配情况 (b) 引入错配位错和结构台阶的复杂共格界面两侧原子的匹配情况 (c) (b) 的立体图



$$\sum \gamma A \text{ (结点在 } P) = \gamma_{23} P\alpha + \left( \gamma_{31} + \frac{\partial \gamma_{31}}{\partial \alpha_2} d\alpha_2 \right) P\beta + \left( \gamma_{12} + \frac{\partial \gamma_{12}}{\partial \alpha_3} d\alpha_3 \right) P\delta \quad (7-57)$$

式 (7-57) 减去式 (7-56), 即得晶棱移动前后系统能量的变化

$$\begin{aligned} \Delta(\gamma A) = & \gamma_{23}(P\alpha - O\alpha) + \gamma_{31}(P\beta - O\beta) + P\beta \frac{\partial \gamma_{31}}{\partial \alpha_2} d\alpha_2 + \\ & P\delta \frac{\partial \gamma_{12}}{\partial \alpha_3} d\alpha_3 + \gamma_{12}(P\delta - O\delta) \end{aligned} \quad (7-58)$$

当位移是无穷小时, 即  $OP$  是无穷小, 可有如下关系

$$\begin{aligned} P\beta - O\beta &\approx -OB = -OP \cos \alpha_2 \\ P\delta - O\delta &\approx -OC = -OP \cos \alpha_3 \\ PB &\approx P\beta d\alpha_2 = OP \sin \alpha_2 \\ PC &\approx P\delta d\alpha_3 = OP \sin \alpha_3 \end{aligned} \quad (7-59)$$

将上面的关系式代入式 (7-58), 并令其为零, 即可得到下列基本方程

$$\gamma_{23} - \gamma_{31} \cos \alpha_2 - \gamma_{12} \cos \alpha_3 + \frac{\partial \gamma_{31}}{\partial \alpha_2} \sin \alpha_2 + \frac{\partial \gamma_{12}}{\partial \alpha_3} \sin \alpha_3 = 0 \quad (7-60)$$

这就是晶界平衡时所必需满足的热力学条件, 因为这个式子并没有涉及晶界的结构, 所以它对于相界也是适用的. 在这个方程中, 带有  $\partial \gamma / \partial \alpha$  的项称为扭矩项, 它们取决于  $\gamma$  随晶界位向的变化, 因而当  $\gamma$  为各向同性时, 扭矩项为零. 例如液态系统即如此. 当扭矩项为零时, 式 (7-60) 可简化为

$$\gamma_{23} - \gamma_{31} \cos \alpha_2 - \gamma_{12} \cos \alpha_3 = 0 \quad (7-61)$$

这个关系可直接由界面张力平衡导出, 如图 7-44 所示. 若采用图 7-45 的表示方法来分析三叉结点的平衡, 并忽略扭矩项, 则界面张力与界面间的夹角有如下关系:

$$\frac{\gamma_{12}}{\sin \alpha_3} = \frac{\gamma_{23}}{\sin \alpha_1} = \frac{\gamma_{31}}{\sin \alpha_2} \quad (7-62)$$

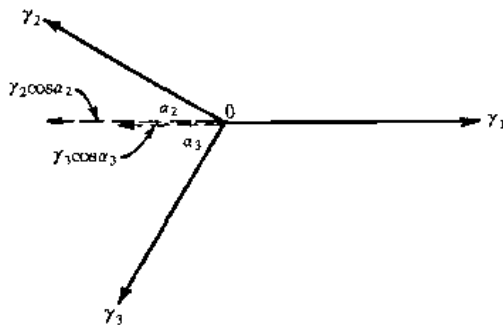


图 7-44 表面张力的平衡

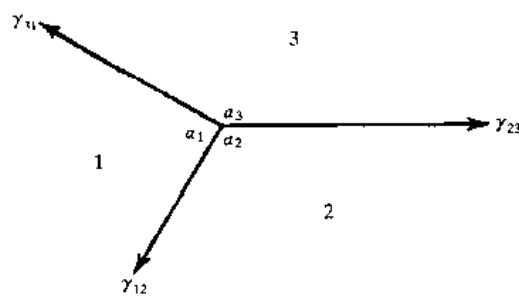


图 7-45 三叉结点的另一种表示方法

可以根据晶界能来估计界面张力的大小. 由图 7-26 已经知道大角度晶界的晶界能基本上是常数. 因此对于大角度晶界来说, 当晶界转动时, 可以料到晶界能的变化是很小的, 所以扭矩项基本上为零. 前面已经指出, 在多晶金属中 90% 以上的晶界是大角度晶界, 故而扭矩项通常予以忽略. 但是, 在某些情况下, 扭矩项也可能很重要. 对于小角度晶界、特殊大角度晶界, 由于界面处在低能位置, 当界面偏离这些位置时,  $\partial \gamma / \partial \alpha > 0$ . 例如, 由图 7-29 可以看出, 共格孪晶界的扭矩项是很高的. 当一个共格孪晶界转离对称面时, 它将受到一个倾

向于使其转回去的力。因此，界面能越低，扭矩项越大，界面就越不易移动。

根据式 (7-62) 的平衡条件，单相多晶体平衡时，在金相磨面（严格来说，在与晶棱垂直的面上）的晶界应交成 3 叉结点，线与线之间夹角接近  $120^\circ$ 。为了实现  $120^\circ$  的要求，晶粒的边数不同，晶界的曲率不同。其规律是大晶粒的边数多，小晶粒的边数少，曲率中心在小晶粒一侧，即小晶粒凹面向内，大晶粒凹面向外，如图 7-46 所示。由晶界曲率驱动晶界移动的规律可知，界面将向小晶粒一侧移动，最后大晶粒把小晶粒吞并。若 4 个晶粒相交于一个棱，即在二维平面上形成了一个四叉结点，容易证明（请同学们自己证明习题 7-7），在一定条件下，它会自动分解为两个三叉结点，如图 7-47 所示。这种分解使系统能量降低。

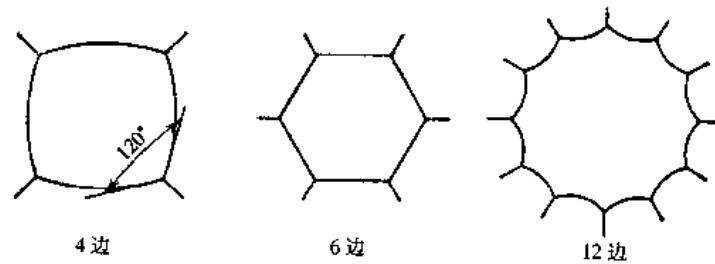


图 7-46 晶界曲率随晶界边数而变化

单相多晶体平衡时，在 4 个晶棱相交的角隅上两两晶棱间的交角应是  $109.5^\circ$ 。没有一种规则的多面体可以充满空间并且它们的棱之间符合平衡条件，满足这些要求的最接近的是规则十四面体 [图 7-48 (a)]，它们能充满空间，但棱之间不具有完全正确的角度。把规则十四面体作一些改动，使得各棱之间的夹角都等于  $109.5^\circ$ ，这时，它的面和棱都必须有一些弯曲，如图 7-48 (b) 和 (c) 所示。这两种多面体分别称为  $\alpha$ -和  $\beta$ -十四面体，由它们堆垛可以充满空间又满足平衡条件。因此，常把它作为单相多晶体的完整晶粒形状模型。

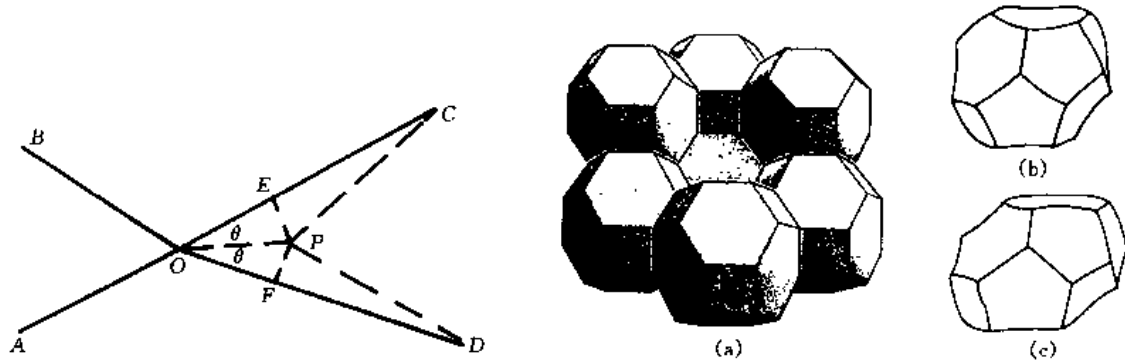


图 7-47 四叉结点分解为两个三叉结点

图 7-48 十四面体  
(a) 规则十四面体的堆垛 (b)  $\alpha$ -十四面体 (c)  $\beta$ -十四面体

## 二、复相组织中的第二相

由基体和第二相组成的复相组织中第二相在基体中可能存在的位置主要有 4 种类型，即晶粒内部、晶界、晶棱和晶角。现在我们来探讨第二相位于这 4 种不同位置时的平衡形状。

### 1. 晶粒内部的第二相

当在晶粒内部形成第二相（例如从过饱和固溶体的晶粒内部析出第二相）时，设第二相

与基体间的总的界面能为 $\sum A_i \gamma_i$ ，形成第二相时引起的弹性应变能为 $\Delta G_s$ ，则平衡条件就变为

$$\sum A_i \gamma_i + \Delta G_s = \text{最小} \quad (7-63)$$

析出物的形状是由两个互相竞争着的因素所决定的，即表面能和弹性应变能各自都要趋向其最小值。由于表面能要趋向其最小值，所以有形成等轴析出物的趋势，并且出现小平面，在其所有面上比表面能都最小。薄片状（盘状）的弹性应变能最低。因此，析出物的形状倾向于等轴状或者是薄片状，要看上述两个因素哪一个占优势而定。

在完全共格和半共格析出物中，弹性应变保证共格界面处晶格之间的平滑匹配，并且从该界面处传播到基体和析出物的深处，如图 7-49 所示。在这些晶格之间差异较大的地方，

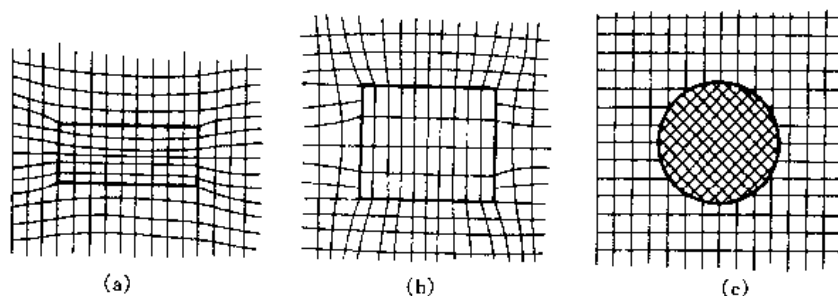


图 7-49 具有共格、部分共格和非共格的析出物的界面结构示意图

(a) 共格 (b) 部分共格 (c) 非共格

基体和析出物晶格的弹性应变能也较大。因共格析出物中常含 50% ~ 100% 的溶质原子，若设这些区域由纯溶质组成，可以由原子半径计算错配度。当固溶体中各组元的原子直径之差不超过 3% 时，共格析出物的形状由表面能最小的趋势来决定，从而接近于球状。当各组元直径之差  $\geq 5\%$  时，决定因素是弹性应变能，因此，薄片状析出物优先形成（通常呈盘状）。共格析出物有时呈针状，其弹性应变能高于盘状析出物，而低于等轴析出物。

大多数金属是弹性各向异性的，例如，大多数立方金属（除 Mo 以外）的弹性模数沿  $\langle 100 \rangle$  方向有最小值，而在  $\langle 111 \rangle$  方向有最大值。因此，薄片状的共格析出物常沿着基体的  $\{100\}$  平面分布。在这种情况下，平行于  $\{100\}$  的薄片状析出物具有最小的应变能，因为在垂直于薄片的软方向上容纳了大部分的错配。

在非共格析出物形成时，切向应力是不存在的，没有共格应变，但是正应力经常出现，因为基体和析出物的比容不同，不可避免地要引起三维的流体静压力或张力。设想放置一个尺寸过大的刚性杂质于易屈服的弹性基体中，容易想像，这时在围绕这个析出物的基体中必然出现一个三维压缩区，即引起错配应变。定义  $\Delta = \Delta V / V$  为体积错配度，其中  $V$  是基体中不受胁的空洞的体积， $\Delta V$  是不受胁的析出物与基体体积之差。现在考虑一个半轴分别为  $a$ 、 $a$  和  $c$  的椭球状非共格析出物，并且假定弹性变形完全集中在各向同性的基体内。纳巴罗 (Nabarro, F.R.N.) 给出在这种情况下弹性应变能为

$$\Delta G_s = \frac{2}{3} \mu \Delta^2 \cdot V \cdot f(c/a) \quad (7-64)$$

这样，弹性应变能正比于体积错配度的平方  $\Delta^2 \cdot f(c/a)$  函数是一个考虑形状影响的因子，如图 7-50 所示。从图中可看出，对一给定的体积，球状 ( $c/a = 1$ ) 的应变能最高，圆盘状 ( $c/a \rightarrow 0$ ) 的应变能很低，而针状 ( $c/a = \infty$ ) 的应变能在二者之间。若考虑弹性各向异性， $f(c/a)$  函数关系的一般形式仍能保留下来。所以，若一个非共格析出物的平衡形状是椭球，

则作用相反的界面能和应变能之间的平衡决定了椭球的  $c/a$  值. 当  $\Delta$  很小时, 界面能起主要作用, 析出物将近似为球状.

## 2. 晶界上的第二相

当第二相 (假定为  $\beta$  相) 在基体 ( $\alpha$  相) 的晶界存在时, 第二相在两个基体晶粒间所张开的角度  $\theta$  称为二面角, 如图 7-51 所示. 在平衡条件下, 有如下的关系:

$$\gamma_{\alpha\alpha} = 2\gamma_{\alpha\beta}\cos\frac{\theta}{2} \quad (7-65)$$

式中:  $\gamma_{\alpha\alpha}$  为  $\alpha$  相间的界面张力;  $\gamma_{\alpha\beta}$  为  $\alpha$  相和  $\beta$  相之间的界面张力.  $\theta$  的大小决定了第二相的形貌, 而  $\theta$  又取决于界面张力的比值  $\gamma_{\alpha\alpha}/\gamma_{\alpha\beta}$ . 当

$\gamma_{\alpha\beta} \gg \gamma_{\alpha\alpha}$  时,  $\theta = 180^\circ$ ,  $\beta$  相与  $\alpha$  相完全不浸润,  $\beta$  相接近于球形; 当  $\gamma_{\alpha\beta} = \gamma_{\alpha\alpha}$ ,  $\theta = 120^\circ$ ,  $\beta$  相呈双球冠形; 当  $2\gamma_{\alpha\beta} \leq \gamma_{\alpha\alpha}$ ,  $\theta = 0^\circ$ ,  $\beta$  相与  $\alpha$  相完全浸润,  $\beta$  相在  $\alpha$  相晶界上铺展开来. 例如, 由于 Bi 与 Cu 间的界面张力非常低,  $w = 0.05\%$  的 Bi 即可在 Cu 的晶界上形成连续的 Bi 膜, 使 Cu 变得很脆. 若  $\beta$  较  $\alpha$  的熔点低而且合金在  $\beta$  相为液态的温度下使用, 这种展布在实际中可以引起灾难性的后果, 这种合金就会解体. 但在烧结硬质合金时, 却是利用了粘结金属 Co 对 WC 的良好的浸润性. 上述 3 种二面角数值与第二相形状的关系如图 7-52 所示, 存在于晶棱上的第二相形状与二面角的关系示于图 7-52 中的右列.

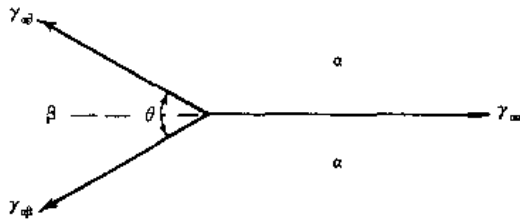


图 7-51 确定二面角的界面张力平衡

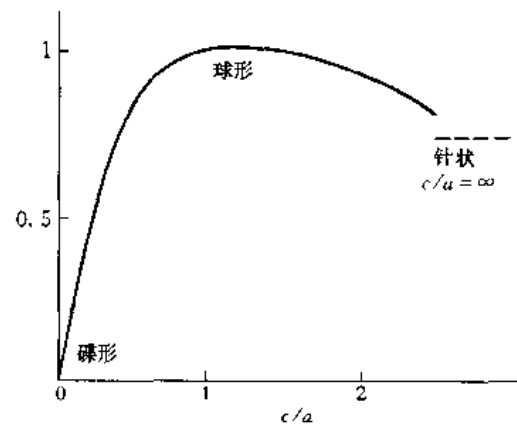


图 7-50 弹性应变能的相对值与椭球形状 ( $c/a$ ) 的关系

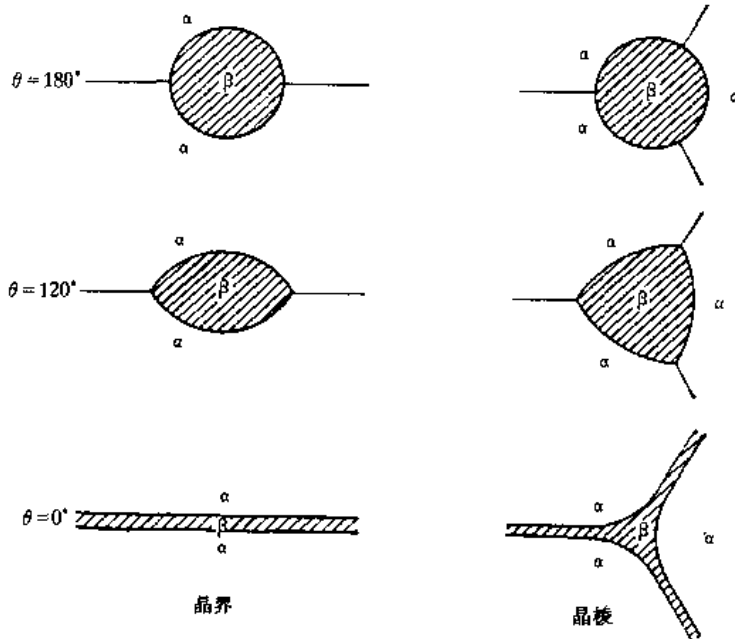


图 7-52 二面角为 3 种不同值时晶界与晶棱上第二相的形状



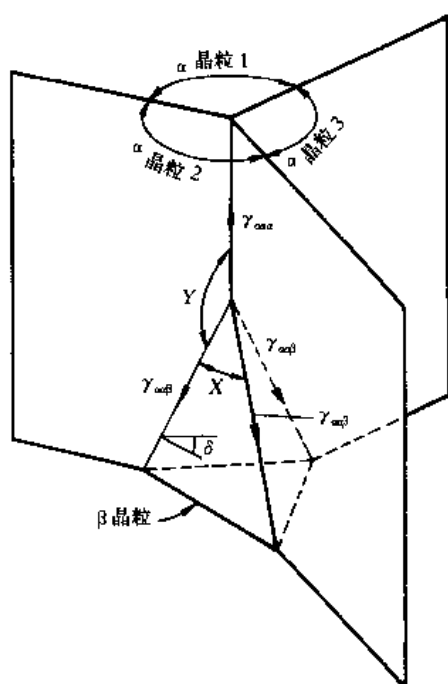


图 7-53 存在于晶棱晶角上的第二相

### 3. 晶棱与晶角上的第二相

我们通过探讨当第二相开始沿 3 个晶粒的晶棱渗透时所发生的情况来分析这个问题, 如图 7-53 所示。此时,  $\beta$  晶粒上端是 3 个  $\alpha$  晶粒和 1 个  $\beta$  晶粒间的晶角。假定沿每个界棱各有 1 个界棱张力, 在晶角上互相平衡。由于 3 个界棱张力  $\gamma_{\alpha\beta}$  相等, 所以 3 个  $X$  角也相等。可由立体几何证明角  $X$ 、 $Y$  和二面角  $\delta$  有如下关系:

$$\cos \frac{X}{2} = \frac{1}{2\sin(\delta/2)} \quad (7-66)$$

$$\cos(180 - Y) = \frac{1}{\sqrt{3}\tan(\delta/2)} \quad (7-67)$$

这两个方程的图像示于图 7-54。下面根据二面角的特殊值来考察图 7-54。

(1)  $\delta = 180^\circ$  此时,  $X = 120^\circ$ , 而  $Y = 90^\circ$ , 结果  $\beta$  相成为存在于晶角上的球形。

(2)  $\delta = 120^\circ$  此时,  $X = Y = 109.5^\circ$ ,  $\beta$  相成为曲面四面体,  $\alpha$  相的四根晶棱从  $\beta$  曲面四面体的 4 个

顶点放射出来, 见图 7-55 (a)。

(3)  $\delta = 60^\circ$  此时,  $Y \rightarrow 180^\circ$ , 而  $X \rightarrow 0$ 。由图 7-55 (b) 可以看出, 在这种情况下,  $\beta$  相将沿晶棱渗透, 形成  $\beta$  相的骨架网络。

(4)  $\delta = 0$  当  $\delta \rightarrow 0$  时,  $\beta$  相沿晶界扩展。

此外, 人们发现当第二相的位置在从晶粒内部到晶界到晶棱到晶角时, 热力学位  $\gamma A$  是逐渐降低的。

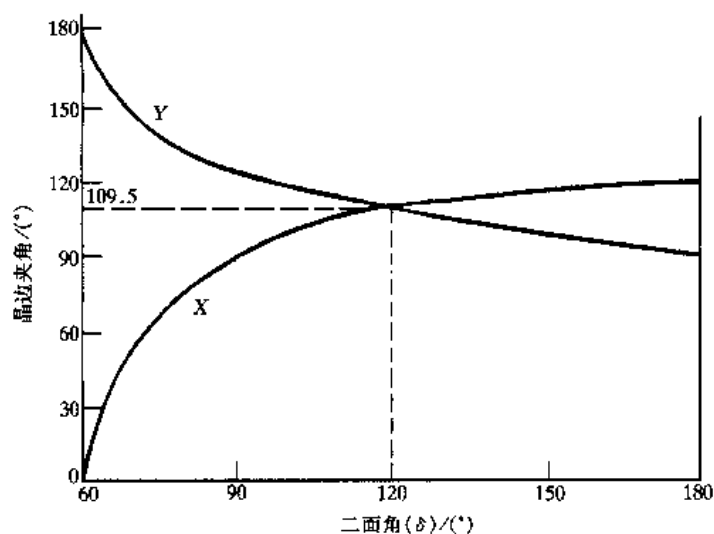


图 7-54 方程 (7-66) 与方程 (7-67) 的图像

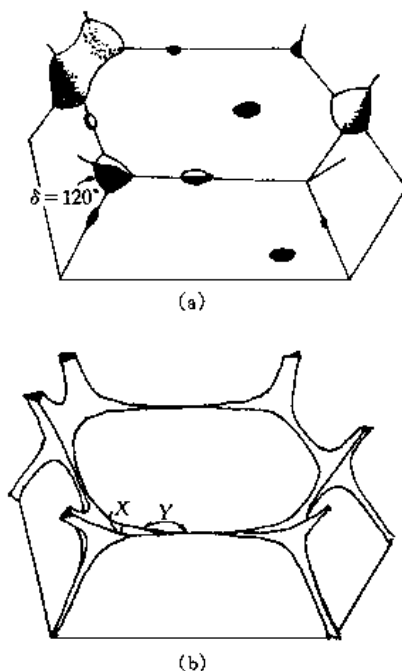


图 7-55 晶棱和晶角上的第二相的形貌

## 参 考 文 献

- 1 卡恩 R W, 哈森 P, 克雷默 E J 主编. 材料科学与技术: 第一卷. 固体结构. 王佩璇等译. 北京: 科学技术出版社, 1998
- 2 潘金生, 仝健民, 田民波. 材料科学基础. 北京: 清华大学出版社, 1998
- 3 余永宁. 金属学原理. 北京: 冶金工业出版社, 2000
- 4 李见主编. 材料科学基础. 北京: 冶金工业出版社, 2000
- 5 费豪文 J D 著. 物理冶金学基础. 卢光照, 赵子伟译. 上海: 上海科学技术出版社, 1980
- 6 Reed-Hill Robert E, Abbaschian Renza. Physical metallurgy principles. 3rd edition. Boston: PWS Publishing Company, 1994

## 习 题

7-1 面心立方金属的键能  $\epsilon$  可从升华热  $L_s$  估算, 即  $L_s = 12N_A\epsilon/2$ . 试证明在温度很低时, 面心立方金属的 (111) 面的比表面能  $\gamma$  可以下式表示:

$$\gamma = 0.577 L_s / (a^2 N_A)$$

式中:  $a$  为晶格常数;  $N_A$  为阿伏加德罗常数.

7-2 一根直径很细的铜丝中有一个大角度晶界贯穿其截面并和丝轴成  $25^\circ$ , 问经加热退火后将发生什么变化? 若上述界面两侧晶粒的  $[111]$  都垂直于界面, 两晶粒位向是以  $[111]$  轴相对转动了  $60^\circ$ , 则退火后有何变化?

7-3 一个体积为  $10^{-12} \text{ m}^3$  的第二相颗粒 B 存在于金属 A 中, 如果  $\gamma_{AA} = \gamma_{AB} = 2 \text{ J/m}^2$ , 计算 B 颗粒位于晶界上和位于晶粒内的能量差, 并说明它择优位于晶界上还是位于晶粒内部.

7-4 已知小角度晶界单位面积的晶界能可表达为  $\gamma_{gb} = \gamma_0 \theta (A - \ln \theta)$ .

(1) 说明如何用作图法求得  $\gamma_0$  和  $A$ ;

(2) 证明  $\gamma_{gb} / (\gamma_{gb})_m = \theta / \theta_m \cdot [1 - \ln (\theta / \theta_m)]$

7-5 Bi 在 Cu 的界面内吸附饱和后 ( $C = 0.99$ ), 可使 Cu 完全变脆, 如果 Bi 在 Cu 晶界中的含量是饱和时的  $1/3$ , 可认为这时 Cu 不具脆性. 设 Cu 晶界厚度为 3 个原子, 晶界中可接受溶质原子的位置占  $1/3$ . 问:

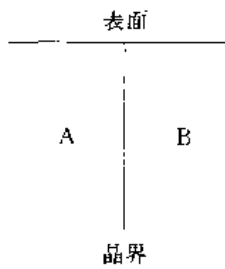
(1) 含 Bi 的平均浓度为多大时, Cu 完全变脆 (设晶粒直径为  $0.01 \text{ mm}$ , 平均每原子体积为  $0.25 \text{ nm}^3$ , Bi 在 Cu 中引起的畸变能为  $6.6 \times 10^{-4} \text{ J/mol}$ )?

(2) 加热到多高温淬火才能暂时消除脆性?

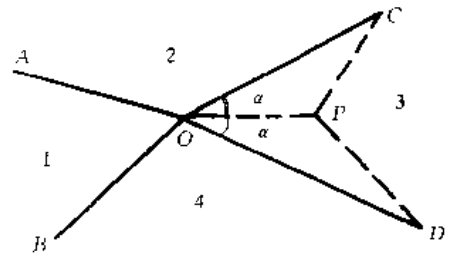
7-6 A、B 两晶粒如题图 7-1 所示, 试从界面能与扩散驱动力的观点分析晶界在加热时热蚀沟槽的形成.

7-7 题图 7-2 给出的 1、2、3 和 4 四个晶粒, 交于一个公共的晶棱 O. 这个类型的结点叫四叉结点. 如果晶界 CO 移到 CP, DO 迁移到 DP 四叉结点就分解为两个三叉结点 DPC 和 AOB, 并形成一段新晶界 OP.

(1) 确定何者较为稳定, 两个三叉结点还是一个四叉结点, 为什么? 在此, 取  $\alpha$  为  $30^\circ$ , 并假设所有晶界为大角度晶界. 由于后一假设, 可以忽略扭矩项, 并对所有 5 个晶界均可取  $\gamma$  为常数.



题图 7-1



题图 7-2

(2) 假定  $\alpha$  为  $70^\circ$ , 此时四叉结点稳定否? 解释之.

7-8 二维晶体内含第二相粒子, 粒子的平衡形貌是边长为  $l_1$  和  $l_2$  的矩形, 矩形两边的界面能分别为  $\gamma_1$  和  $\gamma_2$ , 若矩形的面积不变, 证明矩形粒子的平衡形状为

$$\gamma_1 \gamma_2 = l_1 l_2$$

7-9 第二相  $\beta$  存在于金属  $\alpha$  中. 当它整个位于一个晶粒内部时, 小体积的  $\beta$  将为球状. 然而当它位于分割两个  $\alpha$  晶粒的界面上时, 它将为双球冠形 (题图 7-3).

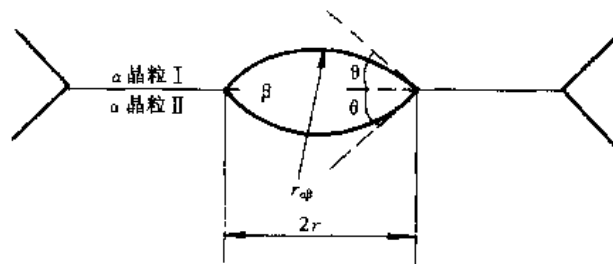
$$V_{\text{双球冠}} = 2 \left[ \pi r_{\alpha\beta}^2 \left( \frac{2 - 3S + S^3}{3} \right) \right]$$

$$A_{\text{双球冠}} = 2 [2\pi r_{\alpha\beta}^2 (1 - S)]$$

式中,  $S = \cos\theta$ ,  $r = r_{\alpha\beta} \cos\theta$ , 球冠就是球的一部分. 因此,  $r_{\alpha\beta}$  是截取球冠的球的半径, 换句话说, 它是  $\alpha\beta$  界面的曲率半径. 问:

(1) 如  $\beta$  在  $\alpha$  中的二面角正好是  $120^\circ$ , 分析并确定  $\beta$  将择优位于晶界上还是位于晶粒内部?

(2) 在二面角为零的情况下,  $\beta$  将择优位于晶界上还是位于晶粒内部?



题图 7-3

## 第八章 固 态 相 变

固体材料的组织、结构在温度、压力、成分改变时所发生的转变统称为固态相变。掌握固态相变的规律，采取适当措施控制相变过程以获得预期的组织、结构，从而使之具有预期的性能，是材料科学的重要课题之一。

### 第一节 固态相变总论

#### 一、固态相变的特点

大多数固态相变与结晶过程一样，是通过形核和长大完成的，固态相变的驱动力同样是新相和母相的自由焓之差。由于新相和母相都是固体，所以表现出有别于液体结晶的一系列特点。

##### 1. 相界面

固态相变时，新相与母相的界面是不同晶体的界面。按界面原子的排列特点，可分为共格、半共格（部分共格）、非共格 3 种界面。界面结构对相变时的形核、长大过程以及相变后的组织形态都有很大影响。

(1) 共格界面 如果界面上的原子同时属于两相，即两相晶格在界面上彼此完全衔接，界面上的原子为两相共有，便可形成如图 7-37 (a) 所示的共格界面。由于两相晶体结构（至少在点阵常数上）总会有所差异，因此在共格界面两侧必然存在一定的弹性应力场，其大小取决于相邻两相界面原子间距的相对差值  $\delta = (a_\beta - a_\alpha) / a_\alpha$ 。不难理解， $\delta$  越大，弹性应变能也越大，见图 7-38。但是，共格界面的界面能很低。

(2) 半共格界面  $\delta$  增大到一定程度时，相界面不可能继续维持完全共格。为了使界面上的原子大部分仍为两相共有，必须由一系列调配位错调节，形成如图 7-39 所示的半共格（或部分共格）界面。半共格界面的界面能和弹性应变能介于共格界面与非共格界面之间。

(3) 非共格界面 当  $\delta$  很大时，界面处两相原子根本无法匹配，只能形成如图 7-41 所示的非共格界面。这种界面由不规则排列的原子构成，厚度约为 3~4 个原子层，其性质与大角度晶界相似，界面能较高而弹性应变能很小。

##### 2. 界面能

固-固两相界面能远比液-固两相界面能高，一部分是形成新相界面时，因同类键、异类键的结合强度和数量变化引起的化学能，另一部分是由界面原子的不匹配产生的点阵畸变能。界面能依共格界面、半共格界面和非共格界面的顺序而递增。

##### 3. 应变能

应变能包括共格应变能和体积应变能，由于新相与母相的比容一般都有所不同，除共格

应变能外, 固态相变时新相的生成必然受到周围母相的约束而产生弹性应变, 额外增加一项体积应变能. 新相与母相的比容差越大, 弹性模量越大, 则体积应变能越大.

单位体积应变能的大小还与新相的几何形状有关. 纳巴罗 (Nabarro, F. R. N.) 对这个问题进行分析时以新相呈椭球状为基准, 长轴、短轴的长度分别为  $c$  及  $a$ , 不考虑弹性模量的方向性, 计算求得体积应变能与轴比  $c/a$  的关系曲线, 如图 7-50 所示. 从图中可以看出, 新相体积给定时, 球状 ( $c/a=1$ ) 的应变能最高, 片状或称盘状 ( $c/a \rightarrow 0$ ) 的应变能很低, 而针状 ( $c/a \rightarrow \infty$ ) 的应变能在二者之间. 应该指出, 单位体积新相与母相的界面面积却是以球状—针状—片状的顺序递增.

#### 4. 取向关系

固态相变时, 为了降低新相与母相之间的界面能, 新相的某些低指数晶面与母相的某些低指数晶面平行, 新相的某些低指数晶向与母相的某些低指数晶向平行. 例如铁发生由面心立方结构到体心立方结构的同素异构转变时, 形成了  $(111)_\gamma // (110)_\alpha$ ,  $[\bar{1}10]_\gamma // [\bar{1}11]_\alpha$  的晶体学取向关系.

界面结构为共格或半共格时, 新相与母相之间必须存在一定的晶体学取向关系. 然而, 存在一定晶体学取向关系的新相和母相, 界面却不一定共格或半共格.

#### 5. 惯习面

固态相变时, 为了降低界面能和维持共格关系, 新相往往在母相的一定晶面上开始形成. 这个与所生成新相的主平面或主轴平行的母相晶面称为惯习面. 例如, 共析碳素钢中的凸透镜片状马氏体的主平面恒与奥氏体的  $\{225\}$  或  $\{259\}$  晶面平行. 由于一个晶面族包括若干在空间互成一定角度的晶面, 故沿惯习面生成的片状新相将互成一定角度或相互平行.

#### 6. 晶体缺陷

晶态固体中的空位、位错、晶界等缺陷周围因点阵畸变而储存一定的畸变能. 新相极易在这些位置非均匀形核. 它们对晶核的长大过程也有一定影响.

## 二、固态相变的分类

固态相变类型很多, 特征各异, 甚难以归类. 目前常见的分类方法有以下几种.

### 1. 按热力学分类

根据相变前后热力学函数的变化特征, 可将相变分为一级相变和二级相变. 由  $\alpha$  相转变为  $\beta$  相时,  $G^\alpha = G^\beta$ ,  $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ , 但自由焓的一阶偏导数不相等, 称为一级相变. 即

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial T}\right)_p &\neq \left(\frac{\partial G^\beta}{\partial T}\right)_p \\ \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial p}\right)_T &\neq \left(\frac{\partial G^\beta}{\partial p}\right)_T \end{aligned} \quad (8-1)$$

式中:  $\mu_i$  为  $i$  组元的化学位,  $T$  为温度,  $p$  为压力. 因为

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

故

$$S^\alpha \neq S^\beta, \quad V^\alpha \neq V^\beta$$

可见一级相变有体积  $V$  和熵  $S$  的突变,  $\Delta V \neq 0$ ,  $\Delta S \neq 0$ . 表明相变伴随着体积的膨胀

或收缩, 潜热的放出或吸收. 大多数相变均为一级相变.

若相变时,  $G^{\alpha} = G^{\beta}$ ,  $\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}$ , 并且自由焓的一阶偏导数也相等, 但自由焓的二阶偏导数不相等, 称为二级相变. 即

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial G^{\alpha}}{\partial T}\right)_p &= \left(\frac{\partial G^{\beta}}{\partial T}\right)_p \\ \left(\frac{\partial G^{\alpha}}{\partial p}\right)_T &= \left(\frac{\partial G^{\beta}}{\partial p}\right)_T \\ \left(\frac{\partial^2 G^{\alpha}}{\partial T^2}\right)_p &\neq \left(\frac{\partial^2 G^{\beta}}{\partial T^2}\right)_p \\ \left(\frac{\partial^2 G^{\alpha}}{\partial p^2}\right)_T &\neq \left(\frac{\partial^2 G^{\beta}}{\partial p^2}\right)_T \\ \left(\frac{\partial^2 G^{\alpha}}{\partial T \partial p}\right) &\neq \left(\frac{\partial^2 G^{\beta}}{\partial T \partial p}\right) \end{aligned} \quad (8-2)$$

由于

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p &= \left(-\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{c_p}{T} \\ \left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T &= \frac{V}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -V\beta \\ \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}\right) &= \frac{V}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V\alpha \end{aligned} \quad (8-3)$$

其中:  $\beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$  称为材料的压缩系数;  $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$  称为材料的热膨胀系数.

可见二级相变时无体积效应和热效应. 但  $\Delta\beta \neq 0$ 、 $\Delta\alpha \neq 0$ 、 $\Delta c_p \neq 0$ , 即材料的压缩系数、热膨胀系数及比定压热容均有突变. 磁性转变、有序-无序转变中的多数为二级相变.

若相变时两相的自由焓相等, 其一阶、二阶偏导数连续, 但三阶偏导数不连续时称为三级相变. 依此类推, 自由焓的  $(n-1)$  阶偏导数连续,  $n$  阶偏导数不连续时称为  $n$  级相变.  $n > 2$  的相变称为高级相变. 但高级相变极少.

## 2. 按原子迁移情况分类

按相变过程中原子迁移情况可将固态相变分为扩散型相变和非扩散型相变.

相变依靠原子(或离子)的扩散来进行的称为扩散型相变. 温度足够高, 原子(或离子)活动能力足够强时, 才能发生扩散型相变. 对于合金来说, 相变的结果可以改变相的成分, 例如, 脱溶沉淀、调幅分解、共析转变等.

非扩散型相变时, 原子(或离子)仅作有规则的迁移使点阵发生改组. 迁移时, 相邻原子相对移动距离不超过原子间距, 相邻原子的相对位置保持不变. 马氏体转变即为非扩散型相变, 这类相变均在原子(或离子)已不能扩散的低温下进行.

固态相变不一定都属于单纯的扩散型或非扩散型. 例如贝氏体相变过程中既有原子的扩散, 也具有非扩散型相变的特征. 块状转变也有类似情况. 固态相变的种类很多, 常见固态相变的种类和特征列于表 8-1.

表 8-1 固态相变的种类和特征

固态相变的分类	相 变 特 征
多型性转变 (同素异构转变)	温度或压力改变时, 由一种晶体结构转变为另一种晶体结构, 是一个重新形核、长大的过程, 如 $\alpha\text{-Fe} \rightleftharpoons \gamma\text{-Fe}$ , $\alpha\text{-Co} \rightleftharpoons \beta\text{-Co}$ , 以及 Fe-Ni 合金中 $\gamma \rightleftharpoons \alpha$ , Ti-Zr 合金中 $\beta \rightleftharpoons \alpha$
共析转变	一相转变成结构、成分均不同的两相, 如 Fe-C 合金中 $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ , 共析组织呈层片状
包析转变	不同结构、成分的两相转变成另一新相, 如 Ag-Al 合金中 $\alpha + \gamma \rightarrow \beta$ , 转变一般不能进行到底, 组织中有 $\alpha$ 相残余
马氏体转变	相变时, 新、旧相成分不发生变化, 不需要原子的扩散, 原子只作有规则的重新排列 (切变), 新、旧相之间保持严格的位向关系, 并呈共格, 在磨光表面上可看到浮凸效应
块状转变	金属或合金发生晶体结构改变时, 新、旧相的成分不改变, 相变具有形核、长大特点, 只进行少量扩散, 其生长速度甚快, 借非共格界面的迁移而生成不规则的块状产物. 在纯铁、低碳钢、Cu-Al 合金、Cu-Ga 等合金中有这种转变
贝氏体转变	发生于钢及许多有色合金中, 兼具马氏体转变和扩散型转变的特点, 产物成分改变. 钢中贝氏体转变通常认为借助于铁原子的共格切变和碳原子的扩散而进行, 转变速度缓慢
调幅分解	为无核相变过程, 固溶体分解成晶体结构相同但成分不同 (在一定范围内连续变化) 的两相
有序化转变	合金元素原子从无规则排列到有规则排列, 但结构不发生变化

### 3. 按相变方式分类

按照相变方式可以将固态相变分为有核相变和无核相变.

相变通过形核—长大两个阶段进行的称为有核相变, 新相与母相之间有明锐的界面隔开, 大部分固态相变均属此类.

相变通过扩散偏聚方式进行的称为无核相变. 相变以固溶体中的成分起伏为开端, 通过上坡扩散使浓度差越来越大. 此时, 成分由高浓度区连续过渡到低浓度区, 二者之间没有清晰的相界面. 调幅分解即属此类.

## 三、固态相变的形核

绝大多数固态相变是通过形核—长大方式进行的, 晶核的形成又可分为均匀形核与非均匀形核.

### 1. 均匀形核

固态相变形核的驱动力 (势) 仍是新相与母相间的自由焓之差, 阻力 (势) 则包括界面能和应变能. 形成半径为  $r$  的球形晶核时, 系统自由焓的变化为

$$\begin{aligned}\Delta G &= \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma_{\alpha\beta} + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_E \\ &= \frac{4}{3}\pi r^3 (\Delta G_V + \Delta G_E) + 4\pi r^2 \gamma_{\alpha\beta}\end{aligned}\quad (8-4)$$

式中:  $\Delta G_V$  和  $\Delta G_E$  分别是析出单位体积新相所引起的自由焓和应变能的变化值 (此时  $\Delta G_V < 0$ );  $\gamma_{\alpha\beta}$  是新相  $\beta$  与母相  $\alpha$  交界面的单位面积界面能.

图 8-1 显示了式 (8-4) 右边两项对  $r$  的依赖关系. 由此导出  $\Delta G$  在  $r \equiv r^*$  时达到极大值, 这里  $r^*$  为

$$r^* = -2\gamma_{\alpha\beta} / (\Delta G_V + \Delta G_E) \quad (8-5)$$

与液-固转变相同, 半径为  $r = r^*$  的新相与母相处于不稳定平衡, 即晶核尺寸大于或小于  $r^*$  时, 系统的自由焓都将下降,  $r^*$  称为临界晶核半径. 只有半径大于  $r^*$  的晶核才会继续长大. 形成临界晶核必须首先克服形核势垒  $\Delta G^*$ ,  $\Delta G^*$  称为临界晶核的形核功.

$$\Delta G^* = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\gamma_{\alpha\beta}^3}{(\Delta G_V + \Delta G_E)^2} \quad (8-6)$$

式 (8-6) 表明  $\gamma_{\alpha\beta}$ 、 $\Delta G_E$  减小, 均可降低  $\Delta G^*$ . 而形核势垒的降低, 有利于新相形核.

与液-固转变相似, 固态相变均匀形核时, 形核率与临界晶核的形核功、相变温度之间的函数关系式可表示为

$$I = \eta N \exp(-\Delta G^*/kT) \quad (8-7)$$

式中:  $I$  为形核率;  $\eta$  为临界晶核被单个原子撞击而成为超临界晶核 ( $r > r^*$ ) 的速率;  $N$  为单位体积母相中的原子数.

## 2. 非均匀形核

母相中的晶界、位错等晶体缺陷都使系统的自由焓升高, 新相依附它们形核时, 它们所储存的能量可使形核功有所下降, 另一方面, 它们的消失会释放出一定的自由焓, 使系统向热力学稳定的状态变化. 因此, 非均匀形核通常是固态相变的主要形核方式.

(1) 晶界形核 讨论晶界形核时, 不仅要考虑两个相邻晶粒的界面, 还应考虑 3 个晶粒共同交界线构成的界棱 (晶棱) 和 4 个晶粒交于一点构成的界隅 (晶角).

令  $\alpha$  为母相,  $\beta$  为新相. 两相邻  $\alpha$  晶粒间的界面为大角晶界 (界面能为  $\gamma_{\alpha\alpha}$ ).  $\alpha$ - $\beta$  界面为非共格界面 (界面能为  $\gamma_{\alpha\beta}$ ) 呈球面, 半径为  $r$ . 如图 8-2 所示, 界面张力平衡条件为  $\gamma_{\alpha\alpha} = 2\gamma_{\alpha\beta}\cos\theta$ . 界面形核时自由焓的变化为

$$\Delta G = V\Delta G_V + A_{\alpha\beta}\gamma_{\alpha\beta} + V\Delta G_E - A_{\alpha\alpha}\gamma_{\alpha\alpha} \quad (8-8)$$

式中:  $V$  是晶胚的体积;  $A_{\alpha\beta}$  为  $\alpha$ - $\beta$  界面面积;  $A_{\alpha\alpha}$  为由于  $\beta$  核的形成而被吞食的  $\alpha$ - $\alpha$  界面面积. 由式 (8-8) 可以导出

$$r^* = -2\gamma_{\alpha\beta}/(\Delta G_V + \Delta G_E) \quad (8-9)$$

$$\Delta G_{\text{非}}^* = \Delta G_{\text{均}}^* \cdot f(\theta) \quad (8-10)$$

式中:  $f(\theta)$  是形状因子, 表达式为

$$f(\theta) = \frac{1}{2}(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \quad (8-11)$$

由式 (8-9) 和式 (8-10) 可以看出, 非均匀形核时, 临界晶核半径  $r^*$  与晶界的存在无关, 但形核功  $\Delta G^*$  取决于  $\theta$ ,  $\theta = 0^\circ$  即  $\gamma_{\alpha\alpha} = 2\gamma_{\alpha\beta}$  时,  $\Delta G$  降为零,  $\theta = 90^\circ$  时,  $\Delta G_{\text{非}}^* = \Delta G_{\text{均}}^*$ .

在界棱或界隅处形核 (图 8-3、图 8-4) 还可以进一步降低形核势垒. 图 8-5 给出了在 3 种不同位置形核时,  $\Delta G_{\text{非}}^*/\Delta G_{\text{均}}^*$  与  $\cos\theta$  的依赖关系.

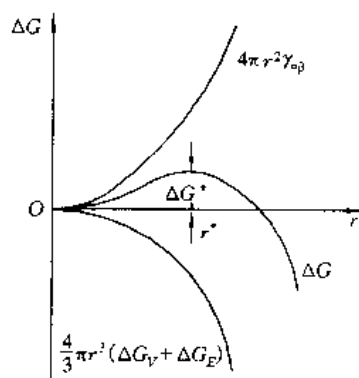


图 8-1 临界形核功和临界晶核半径

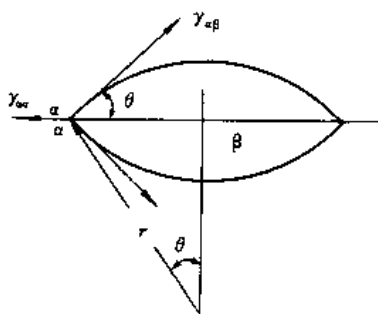


图 8-2 界面形核示意图



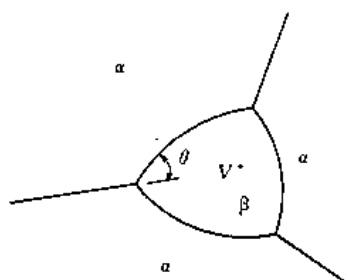


图 8-3 界棱形核示意图

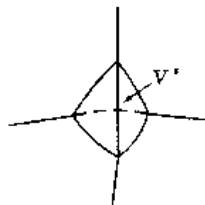
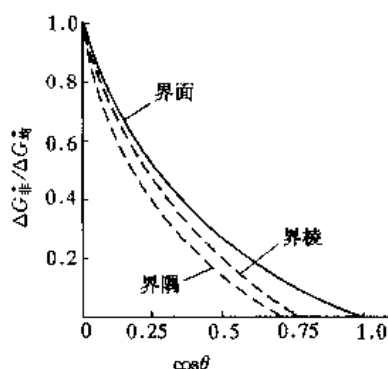


图 8-4 界隅形核示意图

图 8-5 相对于均匀形核过程， $\theta$  对界面、界棱、界隅形核激活能的影响

由图 8-5 可知，晶核最易在界隅形成，其次是界棱，最后是界面。但界面所能提供的形核位置却比界棱及界隅多。设  $\delta$  为晶界厚度， $L$  为晶粒平均直径，则可粗略计算出界面、界棱及界隅在晶体中所占的体积分数分别为  $\delta/L$ 、 $(\delta/L)^2$ 、 $(\delta/L)^3$ 。显然形核率应与该体积分数成正比，故式 (8-7) 应改为

$$I = \eta N \left( \frac{\delta}{L} \right)^{3-i} \exp \left( - \frac{A_i \Delta G_{\text{均}}^*}{KT} \right) \quad (8-12)$$

式中： $i=0, 1, 2, 3$  分别代表界隅、界棱、界面和均匀形核； $A_i = \Delta G_{\text{非}}^* / \Delta G_{\text{均}}^*$ ， $A_0 < A_1 < A_2 < A_3 = 1$ 。

只有晶界两侧  $\alpha$ - $\beta$  界面都不共格时，晶核才类似球形。通常新相在大角度晶界形核时，一侧可能与母相具有一定的取向关系形成平直的共格或半共格界面，以降低界面能、减少形核功；另一侧必为非共格界面，由于大角度晶界两侧的晶粒一般没有对称关系，为减少相界面面积，故呈球冠状（图 8-6）。

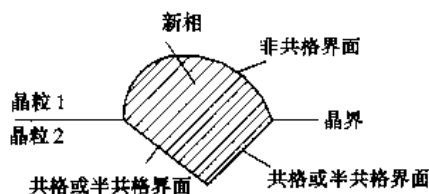


图 8-6 晶界形核示意图



图 8-7 沿位错线形核示意图

(2) 位错形核 沿位错线形成的晶核形状大致如图 8-7 所示。图中用中心线表示原位错线所占的位置，形核后位错消失而释放出畸变能。按照侃 (Cahn, J. W.) 的模型，近似地把晶核的形状看作半径为  $r$  的圆柱状，在半径  $r$  内松弛了位错的弹性应变能，其值正比于  $\ln r$ ，则形成单位长度晶核的自由焓变化为

$$\Delta G = \pi r^2 \Delta G_V + \pi r^2 \Delta G_E + 2\pi r \gamma_{\text{qb}} - A \ln r \quad (8-13)$$

式中： $A$  与位错类型有关。对于刃型位错  $A = \mu b^2 / 4\pi (1 - \nu)$ ；对于螺型位错  $A = \mu b^2 / 4\pi$ 。这里， $\mu$  为切变模量， $b$  为柏氏矢量的模， $\nu$  为泊松比。

由式 (8-13) 可导出临界晶核半径  $r^*$  为

$$r^* = \frac{2\pi\gamma_{\text{sp}} \pm \sqrt{4\pi^2\gamma_{\text{sp}}^2 + 8\pi A(\Delta G_V + \Delta G_E)}}{-4\pi(\Delta G_V + \Delta G_E)} \quad (8-14)$$

当  $4\pi\gamma_{\text{sp}}^2 < -8\pi A(\Delta G_V + \Delta G_E)$  时,  $r^*$  无实根, 在这种情况下, 位错形核没有能量障碍。

此外, 当新相与母相成分不同时, 溶质原子在位错线上的偏聚为新相形核提供了成分起伏的有利条件, 从而促进形核; 若新相形核时位错不消失, 也可能依附在相界而上构成半共格界面的调配位错, 降低界面能, 使形核功减小, 促进晶核的生成。

#### 四、晶核的长大

##### 1. 晶核长大的方式

多数固态相变在晶核长大时原子向新相移动没有一定顺序, 为“平民式”散漫无序位移。相邻原子的相对位移不等, 相邻关系可能发生变化, 这种长大叫做非协同型长大。

非协同型长大有两种可能的方式。一种方式是原子向新相同时地、独立地在界面的所有位置机会均等地进行着迁移, 这就意味着界面上所有各点连续地生长; 另一种方式是界面上存在着许多台阶, 原子向新相的移动只是在这些台阶的端部发生, 界面生长是通过这些台阶沿着界面的移动进行的, 台阶移动过后, 界面向着垂直它自己的方向生长了一个台阶高度的距离, 在台阶未经过的地方界面保持不动。图 8-8 是这两种方式的示意图。

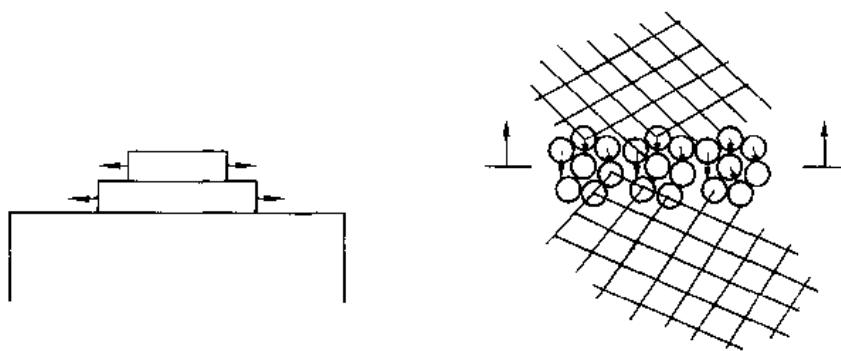


图 8-8 非协同型长大示意图

有些固态相变在晶核长大过程中, 母相一侧的原子有规则地向新相移动, 为“军队式”有序位移。相邻原子的相对位移相等, 通常小于原子间距。点阵重构后, 这些原子仍保持原有的相邻关系, 这种长大叫做协同型长大。

协同型长大常表现为切变 (图 8-9), 在抛光试样表面上产生倾动 (图 8-10)。

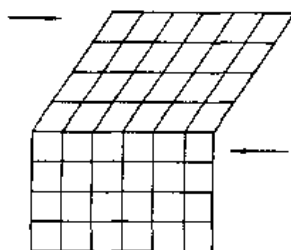


图 8-9 切变方式的  
协同型长大

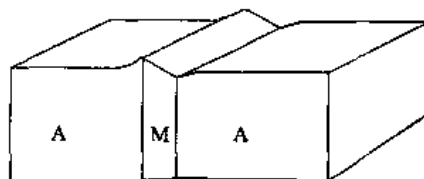


图 8-10 马氏体转变的表面  
倾动示意图

## 2. 晶核长大的控制因素

根据晶核的长大方式及母相和新相的化学成分的差异情况, 可将固态相变长大分为 4 类: ①成分不变协同型长大; ②成分不变非协同型长大; ③成分改变协同型长大; ④成分改变非协同型长大. 前两类相变无需溶质原子扩散, 晶核长大速度仅与界面点阵重构过程有关. 协同型长大原子调整位置的过程通常可以在很短的时间内完成, 故晶核长大速度很快; 而成分不变的非协同型转变的晶核长大速度则受控于界面原子调整位置的速度, 即受界面过程所控制. 成分改变的协同型转变和非协同型转变晶核长大的控制因素视具体情况而定, 此时非协同型长大速率与相变驱动力和溶质原子的扩散速率都有一定关系, 究竟哪一个是控制

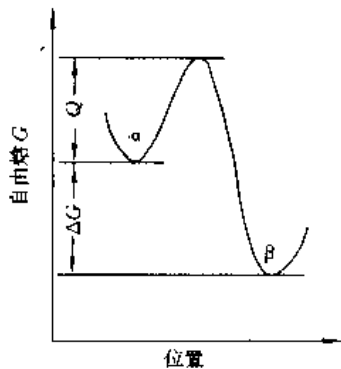


图 8-11 原子在  $\alpha$  相和  $\beta$  相中的自由焓

因素, 将取决于相变温度、扩散类型. 对于冷却过程中发生的相变, 当相变温度较高时原子扩散速率较快, 但过冷度和相变驱动力较小, 晶核长大速率的控制因素是相变驱动力; 相变温度较低时, 过冷度和相变驱动力较大, 原子的扩散速率将成为晶核长大的控制因素.

## 3. 受界面过程控制的晶核长大

非协同型长大受界面过程所控制时, 若新相  $\beta$  和  $\alpha$  母相成分相同, 自由焓差为  $\Delta G$ , 原子由  $\alpha$  相进入  $\beta$  相的激活能为  $Q$ , 由  $\beta$  相返回  $\alpha$  相的激活能为  $Q + \Delta G$  (图 8-11). 设原子振动频率为  $\nu$ , 则由  $\alpha$  相移动到  $\beta$  相以及由  $\beta$  相返回  $\alpha$  相的频率分别为

$$\nu_{\alpha \rightarrow \beta} = \nu \exp(-Q/kT) \quad (8-15)$$

$$\nu_{\beta \rightarrow \alpha} = \nu \exp[-(Q + \Delta G)/kT] \quad (8-16)$$

设单层原子的厚度为  $\delta$ , 在单位时间内界面迁移速度应为

$$u = \delta(\nu_{\alpha \rightarrow \beta} - \nu_{\beta \rightarrow \alpha}) = \delta \nu \exp(-Q/kT)[1 - \exp(-\Delta G/kT)] \quad (8-17)$$

过冷度较小时,  $\Delta G$  很小, 温度较高. 此时  $\Delta G \ll kT$ .

$$\exp(-\Delta G/kT) \approx 1 - \Delta G/kT$$

于是

$$u = \frac{\delta \nu \Delta G}{kT} \exp(-Q/kT) \quad (8-18)$$

式(8-18)表明: 过冷度较小时, 新相长大速度  $u$  与驱动力  $\Delta G$  成正比; 过冷度较大时,  $\Delta G \gg kT$ ,  $\exp(-\Delta G/kT)$  项可忽略不计, 式(8-16)可简化为

$$u = \delta \nu \exp(-Q/kT) \quad (8-19)$$

在这种情况下, 长大速度随温度下降而单调下降.

建立式 (8-17) 时未详细提及相界面过程, 非共格界面在 3~4 个原子层范围内原子无规排列、比较松散, 其自由焓 (界面能) 比新相、母相都高. 这就是说相界与新相的自由焓差最大, 因而相界处的原子参与点阵重构形成新相的热力学驱动力最大. 从动力学角度来看, 与新相邻接的相界原子只需做小量位移便可成为新相阵点. 这种位移虽然散漫无序, 大体上也应依层次进行. 相界处的原子依次向新相移动必然拖动母相原子进入相界, 从而表现为相界面向母相迁移, 晶核长大. 这大概就是当过冷度较大时, 不受扩散控制的非共格界面迁移速率一般较快的原因. 应该指出, 建立数学模型时只考虑新相、母相的原子跳动, 而不考虑界面原子的位移只是为了简化, 不应由此产生误解.

## 4. 受扩散控制的晶核长大

成分不同于母相的新相长大通常受扩散控制。以脱溶沉淀为例,若过饱和 $\alpha$ 相溶质含量为 $C_0$ ,达到平衡时 $\alpha$ 相溶质含量为 $C_\alpha^e$ ,新相 $\beta$ 溶质含量为 $C_\beta$  ( $C_\beta > C_0 > C_\alpha^e$ )。 $\beta$ 相析出时,其周围 $\alpha$ 相中的溶质原子将发生贫化(图8-12),溶质由远方向 $\beta$ 附近扩散,使之不断长大。

若 $C_r$ 为 $\alpha$ - $\beta$ 界面处 $\alpha$ 相溶质含量,根据图8-12所示的浓度场呈半径为 $r$ 的球形, $\beta$ 晶核长大速率应为

$$\frac{dr}{d\tau} \equiv u(r) = \frac{(C_0 - C_r)D}{(C_\beta - C_r)r} \quad (8-20)$$

如果 $\alpha$ 相的体扩散系数 $D$ 为常数,则晶核长大速率与 $\beta$ 相半径 $r$ 成反比,即伴随着 $\beta$ 相的长大, $u$ 逐渐下降。由式(8-20)积分给出

$$r(\tau) = \sqrt{2 \left( \frac{C_0 - C_r}{C_\beta - C_r} \right) \cdot \sqrt{D\tau}} \quad (8-21)$$

式(8-21)表明, $\beta$ 相半径 $r$ 随时间 $\tau$ 按抛物线规律长大。

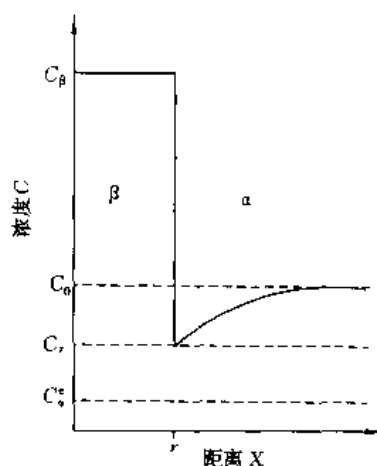


图 8-12 新相长大过程中的溶质浓度分布

## 五、固态相变动力学

固态相变速度决定于新相的形核率和长大速度。设均匀形核的形核率及受点阵重构控制的长大速度在恒温转变时均为常数。这类相变的动力学可用约翰逊 (Johnson, W. A.) -梅尔 (Mehl, R. F.) 方程描述,即

$$f(\tau) = 1 - \exp(-KIu^3\tau^4/4) \quad (8-22)$$

式中: $f(\tau)$ 为转变量; $I$ 为形核率; $u$ 为长大速度; $\tau$ 为时间; $K$ 为形状系数。新相形状为球形时, $K = 4\pi/3$ 。

若非均匀形核的形核率及受扩散控制的长大速度随时间而变化,则恒温转变时转变量与时间的关系遵循阿夫拉米 (Avrami, M.) 方程

$$f(\tau) = 1 - \exp(-B\tau^n) \quad (8-23)$$

Cahn 讨论了晶界形核时 Avrami 方程的形式。假设晶核形成后恒速长大,形核位置饱和后 ( $I=0$ ),转变过程仅由长大控制。这时 Avrami 方程分别为

$$\text{界面形核 } f(\tau) = 1 - \exp(-2A\tau) \quad (8-24)$$

$$\text{界棱形核 } f(\tau) = 1 - \exp(-\pi Lu^2\tau^2) \quad (8-25)$$

$$\text{界隅形核 } f(\tau) = 1 - \exp[-(4\pi/3)Cu^3\tau^3] \quad (8-26)$$

式中: $A$ 、 $L$ 、 $C$ 分别为单位体积中晶界面积、界棱长度及界隅数。若母相晶粒直径为 $d$ ,则有  $A = 3.35d^{-1}$ ,  $L = 8.5d^{-2}$ ,  $C = 12d^{-3}$ 。

式(8-22)和式(8-23)所描述的是在给定温度下的等温转变过程。据此可以计算出不同温度等温转变的动力学曲线[图8-13(a)],从这些曲线可以查出在给定温度下转变量 $f$ 达到某一数值时所需时间 $\tau_f$ 。通常取 $f=0.05$ 的时间( $\tau_{0.05}$ )为转变开始时间,取 $f=0.95$ 的时间( $\tau_{0.95}$ )为转变终止时间。以纵坐标为温度,横坐标为时间,作 $\tau_{0.05}-T$ 及 $\tau_{0.95}-T$ 曲线便可得出图8-13(b)所示的等温转变动力学图,也称TTT图。该图表明,转变

温度较高时, 扩散速度较快, 但相变驱动力较小, 致使转变速度较慢; 转变温度较低时, 相变驱动力很大, 但扩散速度急速下降, 转变速度也较慢; 转变温度居中时, 扩散速度较快, 而相变驱动力也较大, 此时转变速度最快。

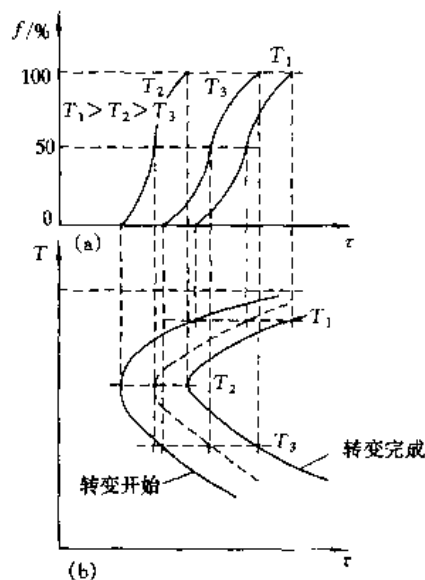


图 8-13 等温转变动力学图的建立  
(a)转变动力学曲线 (b)等温转变动力学图

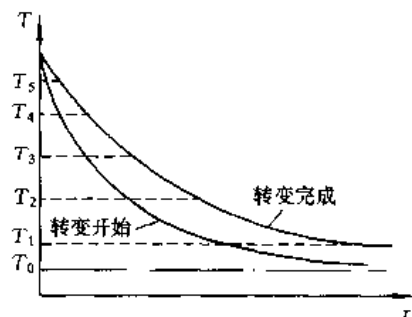


图 8-14 加热转变时等温转变动力学图

在加热转变过程中, 由于伴随着温度的升高, 相变驱动力和原子的扩散速度同时增大, TTT 图将如图 8-14 所示。

## 第二节 成分保持不变的相变

### 一、多型性转变

多型性转变即同素异构转变, 转变前后无成分变化, 是所有相变中最简单的一种。大约 20 多种纯金属以及许多中间相都具有从一种单相结构到另一种单相结构的多型性转变。

多型性转变是通过形核、长大方式进行的, 新相优先在过冷或过热母相的晶界等缺陷处形核, 转变的驱动力来自新相与母相间的自由焓差。伴随着过冷度或过热度的增加, 转变速率显著加快, 甚至瞬间便可完成点阵重构, 明显快于有成分变化的固态相变。表明其转变速率受界面过程所控制。冷却速度进一步加快时, 将有可能发生块状转变, 甚至发生马氏体转变, 无法用急冷或急热的方法保持母相的原有结构 (锡和锰的多型性转变是个例外)。在某些情况下, 添加少量杂质可使母相结构通过急冷或急热而保留下来, 这种作用的原因目前还不太清楚。

### 二、块状转变

某些固溶体及纯金属可在快速冷却过程中以很快的速率转变成与母相成分相同面结构相

异的块状新相,如图 8-15 所示.这种转变称为块状转变,这一术语起源于新相的形貌.

块状转变在过冷母相的晶界等缺陷处以热力学稳定或亚稳定的相形核.跨母相晶界生长,相界面非共格. Bilby, B. A. 等于 1964 年对含碳量小于 0.05% 的高纯铁进行的实验证实,以大于 5 000 °C/s 的冷速使纯铁由奥氏体冷却时,在 740 °C 开始发生块状转变,以 35 000 °C/s 的冷速冷却时,在 690 °C 开始发生马氏体转变,这表明块状转变可在小于 1/100 s 的瞬间完成.很难想像依靠母相阵点原子通过热激活迁移能跨越 3~4 个原子间距的相界,即所谓的短程扩散能够实现这一转变过程.由此推断,块状转变只能受界面过程所控制,即相界面原子在自由焓差的驱动下,只需移动很小的距离,依次就近进入生长中的新相迅速完成点阵重构.

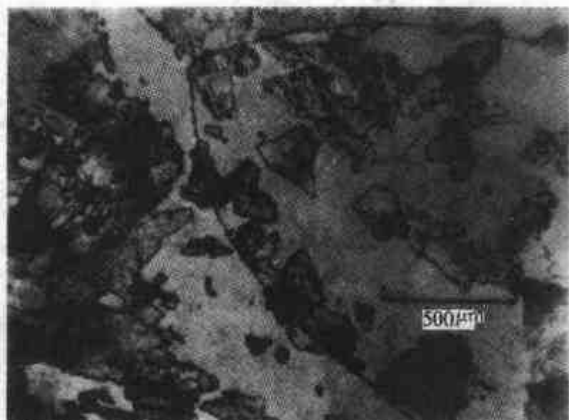


图 8-15 Cu-Zn ( $w = 37.8\%$ ) 合金的显微组织,块状  $\alpha_m$  相在晶内及晶界生成

块状转变无需局域成分改变,但杂质拖拽效应及母相的偏聚区域可使运动着的界面改变方向;同时,由于相变时的体积变化使相界面前方的母相产生滑移,这种形变有时会阻止相界面的移动,可使界面局部平直.

冷却过程中块状转变的产物可能是平衡相,但通常是过饱和相.如果没有预先存在的晶核,只有在一定的过冷度下,即当驱动力达到相当数值足以促使与母相不共格的新相形核,但又不至于引起马氏体转变时,才会发生块状转变.在以铜、铝、锌、镓等金属为基的合金中,块状转变只发生在相当窄的成分范围内.

### 三、有序-无序转变

某些合金在高温状态时溶质、溶剂原子在点阵中无规分布,而在低温时会出现有序分布,溶质、溶剂原子各自分布在特定的点阵位置上.由无序状态变到有序状态是一个原子交换位置的过程,被称为有序化转变.有序化的推动力是固溶体中原子混合能参量  $E_m$ ,即要求

$$E_m = E_{AB} - \frac{1}{2} (E_{AA} + E_{BB}) < 0 \quad (8-27)$$

式中:  $E_{AB}$ 、 $E_{AA}$ 、 $E_{BB}$  分别表示 AB、AA、BB 原子间交互作用能.

要达到稳定的有序化,必须是异类原子间的吸引力大于同类原子间的吸引力,以便降低系统的自由焓.有序化的阻力是组态熵,升温使其对自由焓下降的贡献 ( $-T\Delta S$ ) 增加,当达到某个临界温度以后,紊乱无序的固溶体更为稳定.

#### 1. 有序度参量

为了定量描述有序的程度,引入短程有序度  $\sigma$  和长程有序度  $\omega$ .

(1) 长程有序 以体心立方 AB 型合金为例,可将此点阵划分为两个亚点阵,一个亚点阵是由八个角隅点构成的简单立方点阵,称为  $\alpha$  点阵;另一个点阵是由体心点构成的简单立方点阵,称为  $\beta$  点阵 (图 8-16).  $\alpha$  与  $\beta$  点阵的阵点数是相等的,若 A 原子全部占据  $\alpha$  点阵,

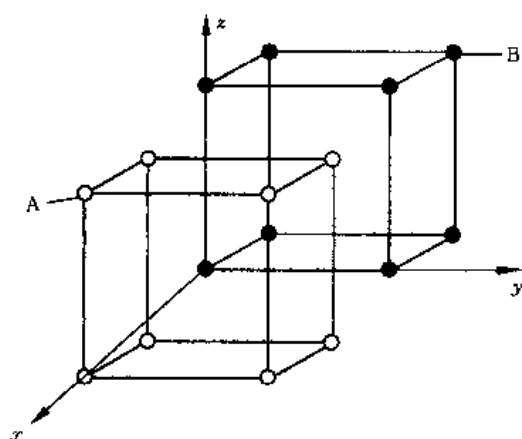


图 8-16 由 A、B 原子构成的  $\alpha$ 、 $\beta$  亚点阵示意图

则 B 原子必然也全部占据  $\beta$  点阵。此时完全有序，A 原子在  $\alpha$  点阵出现的几率  $p$  为 1，B 原子在  $\alpha$  点阵出现的几率  $1-p=0$ ；而完全无序时，A 原子在  $\alpha$  点阵出现的几率是  $1/2$ ，B 原子在  $\alpha$  点阵上出现的几率也是  $1/2$ 。定义长程有序度  $\omega$  在完全有序时等于 1，在完全无序时等于 0。即

$$\omega = 2p - 1 \quad (8-28)$$

如果合金的成分不是 1:1 而是  $m:n$  时，则

$$\omega = \frac{p_\alpha - x_A}{1 - x_A} = \frac{p_\beta - x_B}{1 - x_B} \quad (8-29)$$

式中： $x_A = m / (m + n)$ ， $x_B = n / (m + n)$ ； $p_\alpha$  为 A 原子在  $\alpha$  点阵出现的几率； $p_\beta$  为 B 原子在  $\beta$  点阵出现的几率。

子在  $\beta$  点阵出现的几率。

(2) 短程有序 若从一个原子的近邻对出发，可引出短程有序的概念。仍以 AB 型合金为例，在一个 A 原子的周围出现 B 原子的几率为  $q$ ，在完全无序的情况下应该是 0.5，几率大于 0.5 表示出现了一定的短程有序。可将短程有序度定义为

$$\sigma = 2q - 1 \quad (8-30)$$

对于  $A_mB_n$  型合金，则有

$$\sigma = \frac{q - q_u}{q_m - q_u} \quad (8-31)$$

式中： $q_u$  为完全无序时的  $q$ ； $q_m$  为最大有序时的  $q$ 。

“长程”与“短程”是相对的，一般把有序区域尺寸约达到  $10^4$  个原子，并可在 X 射线衍射谱上获得超结构线条（图 8-17）时的有序状态叫做长程有序态。因此，长程有序的固溶体又称为超结构或超点阵。任何  $E_{AB} < \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB})$  的固溶体都有可能短程有序，而要获得完全长程有序结构，则仅限于特定的化学成分比，例如 AB、 $A_3B$  等。尽管有序固溶体的成分类似化合物有定比关系，但它仍是一种固溶体，在临界温度以上将转变为完全无序而结构类型不变的固溶体。而化合物在高温下则会分解或熔化。

图 8-18 示意地表示了 AB 型、 $A_3B$  型的长程有序度  $\omega$  及短程有序度  $\sigma$  随温度变化的关系。居里温度  $T_C$  是有序-无序转变的临界温度。升温时，AB 型的  $\omega$  及  $\sigma$  在一个范围内逐渐下降，并非在  $T_C$  突然下降，即无序化转变 ( $\beta' \rightarrow \beta$ ) 时内能  $U$  及热焓  $H$  通过  $T_C$  是逐渐变化的，属于二级相变； $A_3B$  型则不然，由于存在较多的同类原子对，无序态 ( $\beta$ ) 具有较高的  $U$  及  $H$ ，在无序化转变时，在  $T_C$  处  $U$  及  $H$  有不连续的变化，属于一级相变。

## 2. 有序化过程

有序化过程需要原子的迁移。与脱溶沉淀和共析转变不同，有序化不引起宏观的成分改

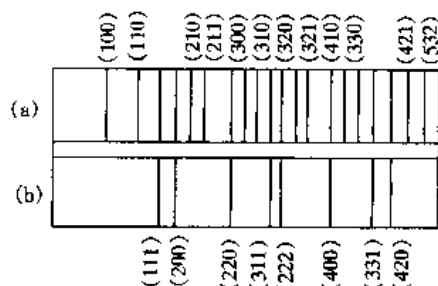


图 8-17  $\text{Cu}_3\text{Au}$  的德拜相示意图

(a) 有序 (b) 无序

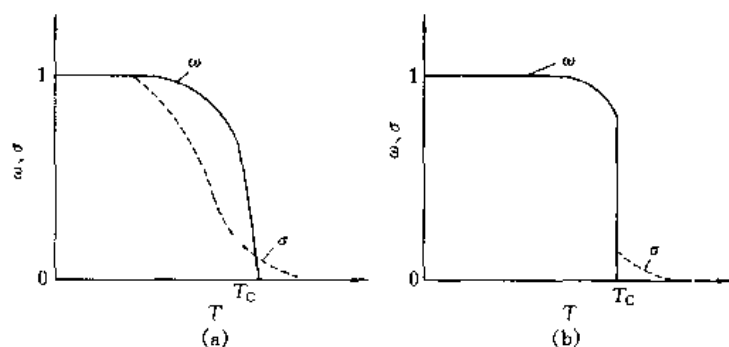


图 8-18 有序度随温度的变化

(a) CuZn (b) Cu<sub>3</sub>Au

变，仅仅是邻近亚点阵上原子的换位。

如图 8-19 所示，发生有序化时，在固溶体内部一些原子率先克服形核势垒，与临近亚

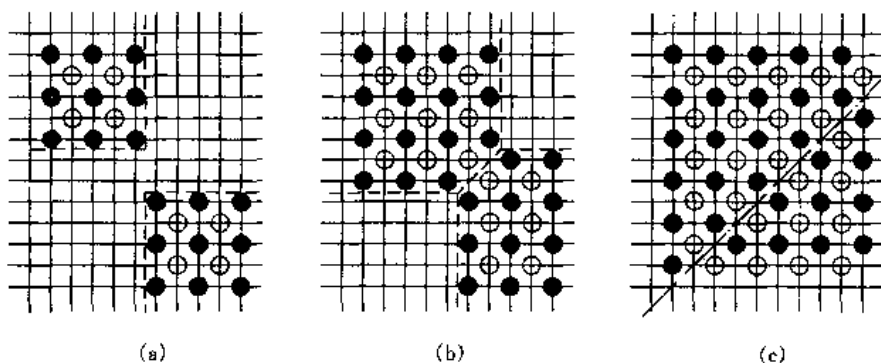


图 8-19 A、B 原子各占据不同亚点阵形成的有序区长相遇时，  
构成反相畴界（虚线）

● A 原子 ○ B 原子

点阵上的原子交换位置，形成有序排列的微小区域，称为有序畴。尔后依靠畴界的推移，有序畴向无序区扩展，一直长到与其他正在生长的有序畴相遇。若它们之间是反相的，即 A 原子与 B 原子占据的亚点阵在各自的有序区域中恰好相反，则把这两个有序畴的交界面称为反相畴界。反相畴界是内界面的一种，具有畴界能，其数值与畴的取向有关。随着转变的继续进行，有些畴缩小消失，有些畴继续长大，从而使系统的自由焓进一步下降，在上述有序化过程中，有序度随时间而变化。

### 3. 有序强化

图 8-20 是 Mg<sub>3</sub>Cd 的例子，合金达到硬度的峰值与有序畴的一定尺寸及一定的有序

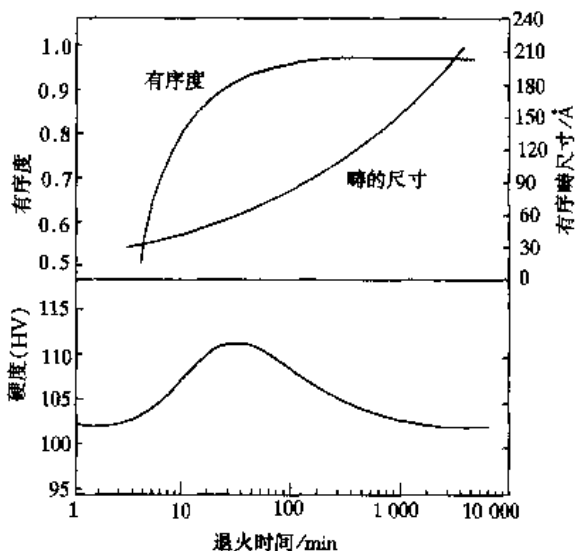


图 8-20 Mg<sub>3</sub>Cd 有序强化与有序畴大小的关系



度相对应。现已发现多种有序相，然而并非任何有序相都能有序强化。比较理想的是那些有序畴尺寸及畴界能适中，且为  $A_3B$  结构的材料。控制有序畴的尺寸可使合金获得最佳的强化效果。

#### 4. 其他有序-无序转变

实现有序度的变化可以采取畸变或原子位移的方式，下面对有序-无序转变中的铁电相变、铁磁相变、超导相变分别作一简介。

具有电滞回线的晶体称为铁电体。铁电体是在一定温度范围内能够自发极化，并且自发极化方向可随外电场做可逆转动的晶体。非铁电体中不出现自发极化，其中顺电体的介电常

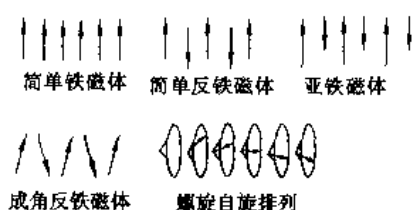


图 8-21 铁磁体、反铁磁体及亚铁磁体的自旋电子排列

数随温度的升高而减小。铁电-顺电相变的临界温度  $T_C$  称为居里温度。在  $T_C$  温度以下时，由于电偶极矩的相互作用使偶极矩呈有序排列而显示铁电性，在  $T_C$  以上这种有序排列遭破坏，自发极化随温度的升高而消失而呈非铁电性。

铁磁体中电子的自旋和磁矩作有规则的排列，即使外加磁场为零，铁磁体也具有磁矩（自发磁矩）。图 8-21 表示自旋电子的有序排列，除反铁磁体外均有自发

磁矩，亦称为饱和磁矩。铁磁-顺磁相变，即有序的铁磁相转变为无序的顺磁相，相变温度  $T_C$  为居里温度， $T > T_C$  时自发磁化消失。

对于超导相变，正常态时处于热激发的电子在超导态时全部或部分有序，从而表现出超导特性。

### 第三节 过饱和固溶体的分解

固溶体的溶解度随温度变化的合金都可能发生脱溶沉淀。图 8-22 中，成分为  $C_0$  的单相  $\alpha$  固溶体只有在高温下才是稳定的，随着温度的降低（ $T < T_2$  时），系统自由焓将通过  $\alpha$  分解为  $\alpha'$  和  $\beta$  而降低。在工艺上可采用两种方式控制脱溶沉淀过程：

- ① 在温度为  $T_1$  的单相区内均匀化后冷却至溶解度线以下，沉淀相的体积分数和弥散度可由冷却速度控制。
- ② 先进行固溶处理，从  $T_1$  急速冷却到室温，因脱溶沉淀过程受到抑制而得到过饱和固溶体，然后重新加热至两相区保温（时效）使沉淀相得以析出，沉淀相的体积分数和弥散度由时效温度和保温时间控制。

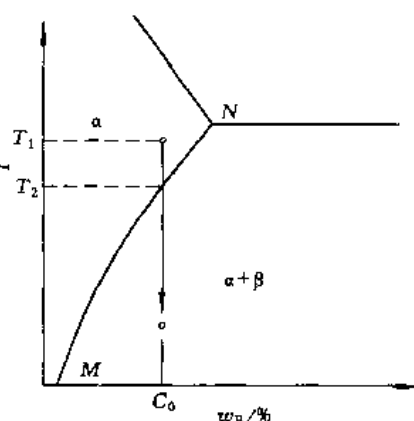
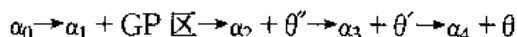


图 8-22 具有脱溶转变的合金相图的一角

#### 一、脱溶沉淀过程

脱溶沉淀过程受溶质扩散控制，在沉淀过程中可能形成一系列介稳相（过渡相）。著名的实例当属 Al-Cu 合金。图 8-23 是 Al-Cu 合金相图的富铝角，成分为 Al-Cu [ $w = 4.5\%$ ] 的合金室温平衡组织为  $\alpha + \theta$ ，加热到约  $550^\circ\text{C}$  保温均匀化后，急速冷却到室温可得到过饱和固溶体  $\alpha_0$ 。在较低温度下时效的脱溶沉淀顺序为



其中  $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 、 $\alpha_3$ 、 $\alpha_4$  分别是与 GP 区、 $\theta''$ 、 $\theta'$ 、和  $\theta$  相平衡的  $\alpha$  相。

(1) GP 区 GP 区是溶质原子 (Cu) 偏聚区, Al 基体的  $\langle 100 \rangle$  方向弹性模量最小, 因而 Cu 原子在基体  $\alpha$  相的  $\{100\}$  面上偏聚。偏聚区  $w(\text{Cu}) \approx 90\%$ , 晶体结构与基体相同并与基体共格, 无明显界面。因  $r(\text{Cu}) < r(\text{Al})$  而引起共格应变, 导致晶格畸变 (图 8-24)。Al-Cu 合金 GP 区的形状是碟形薄片, 直径约 8 nm (随时效温度升高而增大), 厚度仅 0.3~0.6 nm。它们均匀分布在  $\alpha$  基体中, 密度约为  $10^{18}/\text{cm}^3$ 。这种微区是 1938 年由 Guinier, A. 和 Preston, G. D. 各自独立用 X 射线衍射法发现的, 故称 GP 区。用光学显微镜无法观察到 GP 区, 电子显微图像中出现的衬度, 是由共格应变导致的局部晶格畸变引起的。

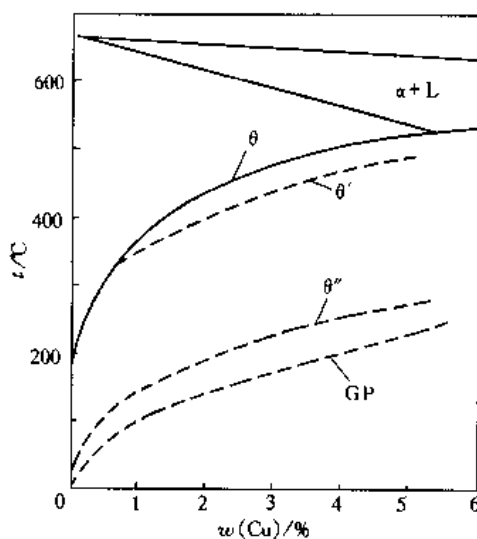


图 8-23 Al-Cu 合金相图

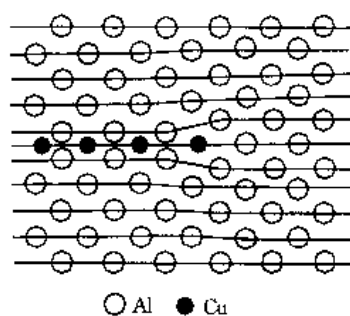


图 8-24 GP 区模型  
平行于 (200) 晶面并  
穿过 GP 区的截面

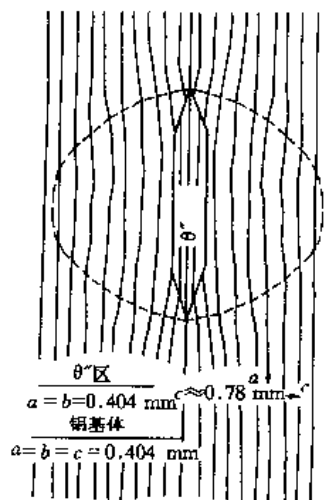


图 8-25 介稳相  $\theta''$  附近基体  
中的应变场

(2)  $\theta''$  相 随着时效时间的延长, 将形成介稳相  $\theta''$ , 其厚度为 2~10 nm, 直径为 30~150 nm, 成分接近于  $\text{CuAl}_2$ , 具有正方点阵,  $a = b = 0.404 \text{ nm}$  (与基体点阵常数一致),  $c = 0.78 \text{ nm}$  ( $c$  垂直于  $\theta''$  薄片)。  $\theta''$  可能通过 GP 区溶解重新形核而生成, 也可能由 GP 区原位转化而生成, 它是以  $\{100\}_\alpha$  为惯习面的共格盘状沉淀物, 与母相的取向关系为:  $(001)_{\theta''} // (001)_\alpha$ ,  $[101]_{\theta''} // [100]_\alpha$ 。在基体内产生弹性应变 (图 8-25), 这种共格应变是导致合金强化的重要原因。

(3)  $\theta'$  相 随着时效温度的升高和时间的延长将析出介稳相  $\theta'$ 。它是在光学显微镜下可

观察到的沉淀相, 同样具有正方点阵,  $a = b = 0.404 \text{ nm}$  (仍与基体相同),  $c = 0.58 \text{ nm}$ , 成分近似  $\text{CuAl}_2$ , 与母相的取向关系和  $\theta''$  相同.  $\theta'$  与基体的界面半共格, 优先在位错处形核.

(4)  $\theta$  相 经更高温度或更长时间的时效将析出平衡相  $\theta$ .  $\theta$ - $\text{CuAl}_2$  为正方点阵,  $a = b = 0.606 \text{ nm}$ ,  $c = 0.487 \text{ nm}$ , 与基体非共格, 界面能  $\gamma_{\theta\theta'}$  较高 ( $\gamma_{\theta\theta'} \geq 1 \text{ J/m}^2$ ).  $\theta$  相在较小的过冷度下只能优先于晶界形核. 至于  $\theta''$ 、 $\theta'$ 、 $\theta$  是直接由基体形成, 还是由其先行的脱溶沉淀物转变而来, 尚无统一结论.

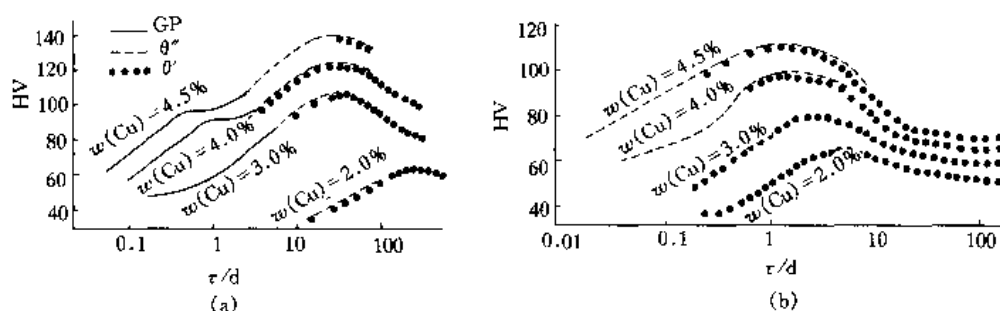


图 8-26 Al-Cu 合金的时效硬度与时效时间及脱溶沉淀相之间的关系  
(a)  $130^\circ\text{C}$  (b)  $190^\circ\text{C}$

时效过程中 Al-Cu 合金的硬度变化如图 8-26 所示, 可以看出, 最大强化效果是在  $\theta'$  析出阶段, 当  $\theta'$  大量形成时, 硬度开始下降, 称为过时效. 表 8-3 列举了几种合金系过饱和固溶体的脱溶顺序, 可以看到不同合金沉淀情况的差异.

表 8-3 几种合金的脱溶沉淀顺序

基体金属	合 金	脱溶沉淀的顺序	平衡沉淀相
铝	Al-Ag	GP 区(球形) $\rightarrow \gamma'$ (片状)	$\rightarrow \gamma(\text{Ag}_2\text{Al})$
	Al-Cu	GP 区(圆盘状) $\rightarrow \theta''$ (圆盘状) $\rightarrow \theta'$	$\rightarrow \theta(\text{CuAl}_2)$
	Al-Zn-Mg	GP 区(球形) $\rightarrow \eta'$ (片状)	$\rightarrow \eta(\text{MgZn}_2)$
	Al-Mg-Si	GP 区(棒状) $\rightarrow \beta'$	$\rightarrow \beta(\text{Mg}_2\text{Si})$
	Al-Mg-Cu	GP 区(棒状或球形) $\rightarrow S'$	$\rightarrow S(\text{Al}_2\text{CuMg})$
铜	Cu-Be	GP 区(圆盘状) $\rightarrow \gamma'$	$\rightarrow \gamma(\text{CuBe})$
	Cu-Co	GP 区(球形)	$\rightarrow \beta(\text{Co})$
铁	Fe-C	$\epsilon$ -碳化物(圆盘状)	$\rightarrow \text{Fe}_3\text{C}$
	Fe-N	$\alpha''$ (圆盘状)	$\rightarrow \text{Fe}_4\text{N}$
镍	Ni-Cr-Ti-Al	$\gamma'$ (球形或立方体)	$\rightarrow \gamma'[\text{Ni}_3(\text{Ti, Al})]$

(5) 回归 有些 Al-Cu 合金时效强化后加热到稍高的温度（低于平衡相或过渡相固溶度线）短时间保温后迅速冷却，时效硬化效果基本消失，硬度和塑性基本上恢复到固溶处理状态。这种现象称为回归。图 8-27 示出硬铝合金经时效强化后，在 214℃ 短时加热迅速冷却后的性能变化。回归后的合金在室温长期放置将重新发生时效。回归现象的实质是 GP 区和  $\theta''$  的加热回溶。利用回归现象恢复合金的塑性，可用于冷加工变形和修复整形。

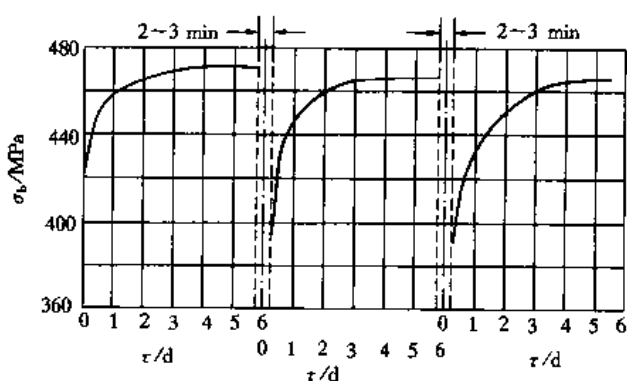


图 8-27 硬铝的回归现象（回归处理温度为 214℃）

## 二、沉淀方式

### 1. 连续沉淀

沉淀过程中邻近沉淀物的母相溶质浓度连续变化者称为连续沉淀。连续沉淀形成的沉淀相结构及点阵常数与母相相近时，沉淀相与母相可能形成共格或半共格界面，并与母相有一定的取向关系（惯习面通常是基体的低指数晶面），多呈针状或条状，相互按一定交角分布，如图 8-28 所示。完全共格时将以孤立的圆盘形或立方形颗粒析出；当沉淀相与基体的结构相差很大，它们之间的界面不共格时，沉淀相一般呈等轴状或球状，与母相无一定取向关系。当过冷度较小时，脱溶沉淀的热力学驱动力较小，沉淀相均匀形核较困难。

除均匀沉淀外，连续沉淀过程还可能呈局部沉淀，沉淀相沿晶界、位错及半共格孪晶界、滑移带等处择优析出（图 8-29）。这样的局部沉淀通常发生在过冷度较小的情况下。

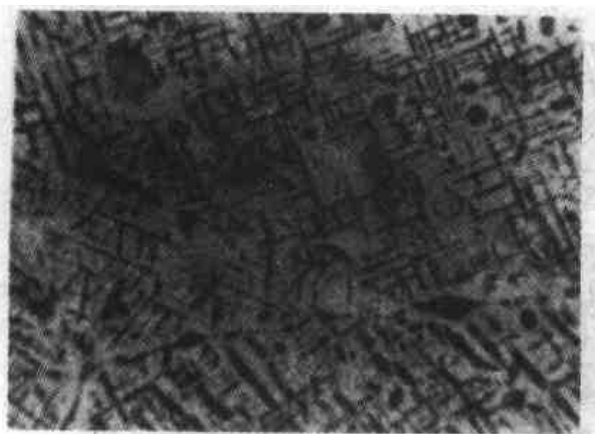


图 8-28 连续沉淀形成的魏氏组织  
Si-Mn-Al 合金从 800℃ 缓冷， $\times 1500$

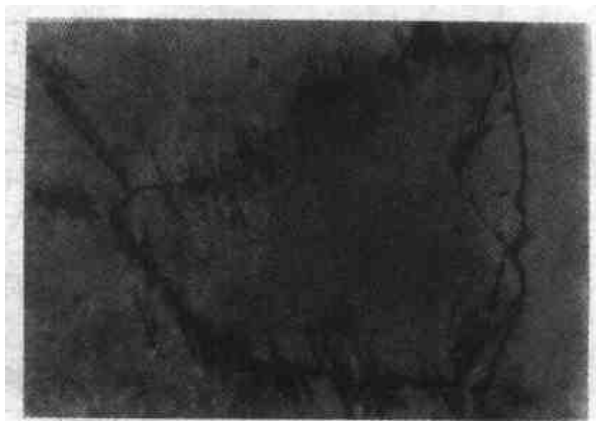


图 8-29 在晶界上的局部沉淀  
Ni-20Cr-1Al 合金， $\times 500$

### 2. 不连续沉淀

不连续沉淀时，从过饱和固溶体中同时形成饱和的  $\alpha$  固溶体与  $\beta$  相，两相耦合成长，与共析转变相似，不连续沉淀因饱和的  $\alpha$  相和母相之间溶质浓度不连续而得名。不连续沉淀物

通常在晶界形核，往往与一侧母相保持取向关系，具有共格或半共格界面；而与另一侧母相不共格。随沉淀过程的进行，析出相呈片状长入与其无取向关系的母相晶粒。在片状析出相 $\beta$ 的两侧将出现溶质原子贫化区，在贫化区内又可能沿母相晶界形成新的析出相 $\alpha$ 晶核。 $\alpha$ 与 $\beta$ 两相交替生长，形成类似于片状共析团的胞状物（图 8-30）。胞状物内的 $\alpha$ 相将因相变硬化而引起再结晶。

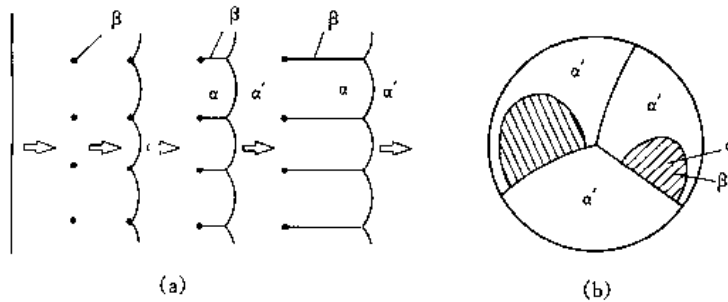


图 8-30 不连续沉淀

(a) 不连续沉淀示意图 (b) 不连续沉淀出两个胞状物

不连续沉淀形核较为困难，一旦成核，其生长速率却很快。这是因为它只是依靠 $\alpha$ 、 $\beta$ 前沿母相中溶质原子的短程扩散生长。而且胞状物与基体之间的非共格界面界面能较高，活动能力较大。

### 3. 沉淀过程中显微组织的变化

(1) 连续均匀沉淀加局部沉淀 如图 8-31 中 1 所示，沉淀开始时先在晶界、滑移带局部沉淀 [图 8-31 (a)]，接着发生晶内均匀沉淀。在这一阶段中，均匀沉淀相的尺寸很小，不能用光学显微镜分辨。随时间延长 [图 8-31 (b)]，晶界析出相长大，晶界两侧显示无析出区；晶内的沉淀物已经长大至能在光学显微镜下分辨（图中未画）。随时间进一步延长，沉淀相粗化并球化 [图 8-31 (c)]。

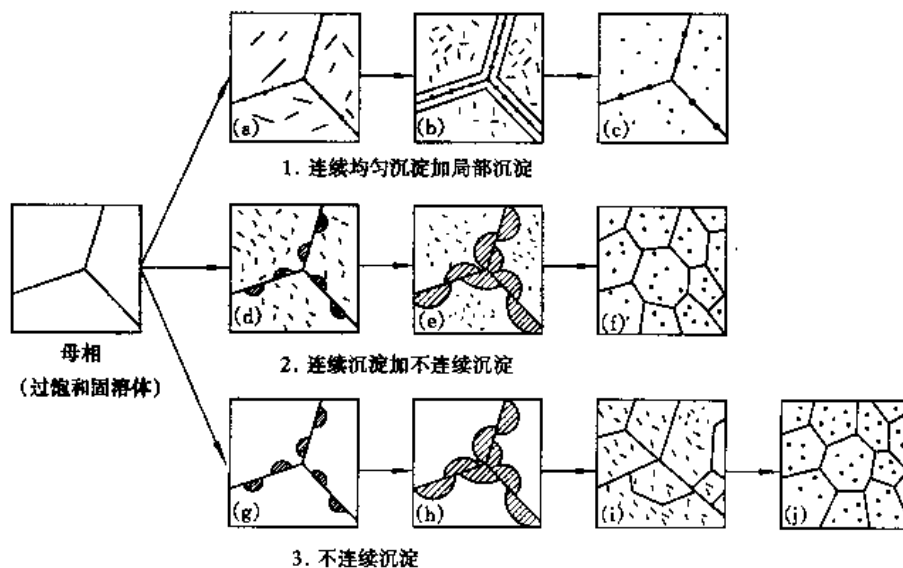


图 8-31 过饱和固溶体脱溶沉淀所得组织的变化示意图

(2) 连续沉淀加不连续沉淀 图 8-31 中 2 表示晶内发生连续沉淀, 而在晶界发生不连续沉淀. 随时效过程的发展, 胞状组织不断扩大, 与此同时, 沉淀相粗化并球化, 最后得到如图 8-31 (f) 所示的组织. 对比 (d) 与 (f) 可以看出母相晶粒已通过再结晶显著变细.

(3) 不连续沉淀 如图 8-31 中 3 所示, 核在晶界形成后长成胞状组织 [图 8-31 (h)], 不断增大 (包括伴生的再结晶) 扩展至整体 [图 8-31 (i)]. 与此同时, 沉淀相逐步粗化并球化, 最后得到如图 8-31 (j) 所示的组织.

过饱和固溶体脱溶沉淀时究竟按哪一种序列进行, 取决于固溶体的成分、过饱和程度、时效规范以及时效处理前是否施以冷加工变形.

#### 4. 无析出区

脱溶沉淀时在母相晶界附近常出现无析出区. 无析出区的成因并非溶质原子的贫化, 而是因为固溶处理时会使空位过饱和, 该区域内的空位优先进入晶界被淹没而使其密度降低. 从而使溶质原子的扩散变得困难, 导致 GP 区及介稳相等均难以析出. 按照这一观点可采用时效前冷变形增加晶体缺陷, 以促进 GP 区的形成及介稳相的析出, 从而消除无析出区.

### 三、脱溶沉淀热力学

在合金中, 当温度一定时固溶体和沉淀相的自由焓随成分的改变而改变. 图 8-32 表示在时效温度为  $T_0$  时, 母相  $\alpha$  (例如 Cu 溶入 Al 中) 和沉淀相  $\beta$  (例如  $\text{CuAl}_2$ ) 的自由焓—成分曲线. 设在成分为  $x_0$ 、自由焓为  $G_0$  的亚稳相  $\alpha_0$  中脱溶沉淀出由  $n_1$  mol 组成的成分为  $x_1$ 、自由焓为  $G_1$  的原子团以及由  $n_2$  mol 组成的成分为  $x_2$ 、自由焓为  $G_2$  的原子团, 忽略界面能和应变能, 体系自由焓的变化为

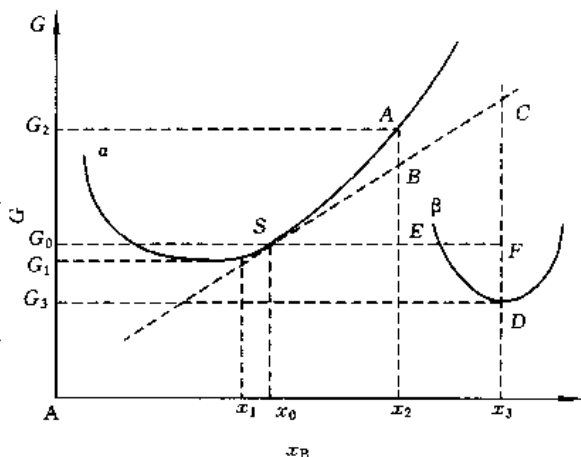


图 8-32 确定脱溶沉淀驱动力的图解法

$$\Delta G = (n_1 G_1 + n_2 G_2) - (n_1 + n_2) G_0 \quad (8-32)$$

由杠杆定律可知  $n_1/n_2 = (x_2 - x_0) / (x_0 - x_1)$ , 代入式 (8-32) 得

$$\Delta G = n_2 \left[ G_2 - G_0 - (x_2 - x_0) \left( \frac{G_0 - G_1}{x_0 - x_1} \right) \right] \quad (8-33)$$

由于  $n_1 \gg n_2$ , 且  $x_1$  接近  $x_0$ , 由图 8-32 可有下列近似关系:

$$\frac{G_0 - G_1}{x_0 - x_1} = \left( \frac{dG}{dx} \right)_{x_0} \quad (8-34)$$

式中 (8-34) 右端为成分  $x_0$  处自由焓曲线的斜率, 将式 (8-34) 带入式 (8-33), 得

$$\Delta G = n_2 \left[ G_2 - G_0 - (x_2 - x_0) \left( \frac{dG}{dx} \right)_{x_0} \right] \quad (8-35)$$

由图 8-32 可以看出  $\Delta G$  相当于图中的  $EA - EB = BA$  为正值 ( $\Delta G > 0$ ), 即初始成分起伏将引起系统自由焓上升. 但是当成分起伏幅度增大时, 如出现由  $n_3$  mol 组成的成分为  $x_3$ , 自由焓为  $G_3$  的原子团, 系统自由焓的变化应为

$$\Delta G = n_3 \left[ G_3 - G_0 - (x_3 - x_0) \left( \frac{dG}{dx} \right)_{x_0} \right] \quad (8-36)$$

这时,  $\Delta G$  相当于图 8-32 中的  $-DF - FC = -DC$  为负值 ( $\Delta G < 0$ ), 故可成为相变驱动力.

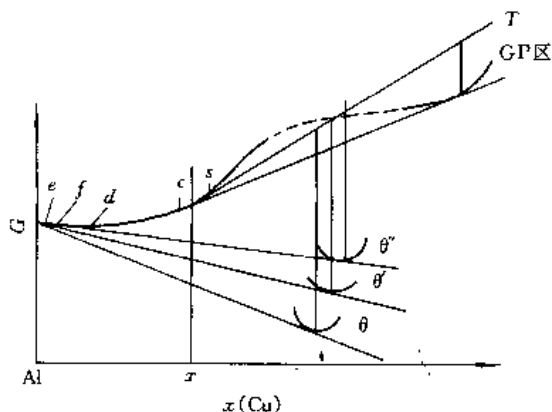


图 8-33 Al-Cu 合金脱溶沉淀过程的自由焓变化

新相的形核功  $\Delta G^*$  对新相-母相的界面能  $\gamma_{\alpha\beta}$  十分敏感. 因此, 能成核的新相不一定是自由焓最低的平衡相. 而应是  $\Delta G^*$  最低的相. 图 8-33 示出在较低的时效温度下, Al-Cu 合金中  $\alpha$  相和平衡相  $\theta$ 、介稳态的 GP 区、 $\theta''$  相、 $\theta'$  相的自由焓-成分曲线.  $\alpha_0 \rightarrow \alpha_4 + \theta$  的化学驱动力虽然最大. 然而, 介稳态的 GP 区、 $\theta''$  相、 $\theta'$  相与基体形成共格或半共格界面, 界面能较小,  $\Delta G^*$  随之减小. 图 8-34 示出时效各阶段新相的形核功与相对临界晶核尺寸. 若时效温度升高, 各种沉淀相自由焓-成分曲线的位置都将发生变化. 此时, 使  $\alpha_0 \rightarrow \alpha_1 + \text{GP 区}$  的相变驱动力可能变为负值, 脱溶沉淀将不出现 GP 区, 只析出  $\theta''$  相、 $\theta'$  相或  $\theta$  相. 由此可知, 同一成分的合金在不同温度下时效的脱溶沉淀顺序可能不同.

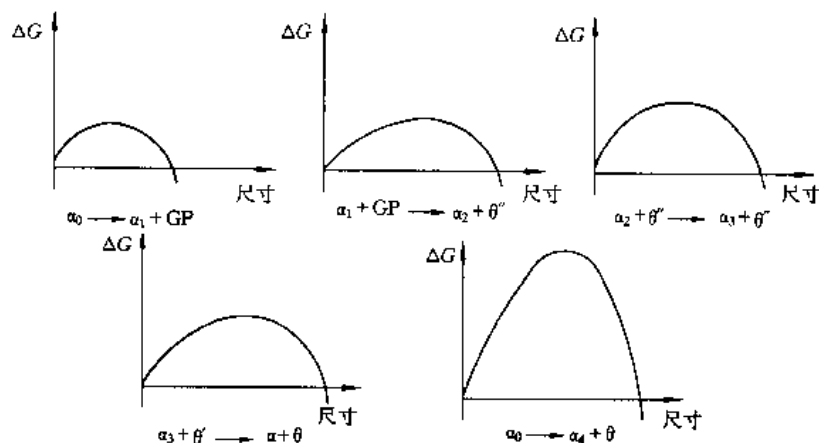


图 8-34 脱溶沉淀各阶段的相变驱动力和临界晶核尺寸示意图

#### 四、等温沉淀的动力学

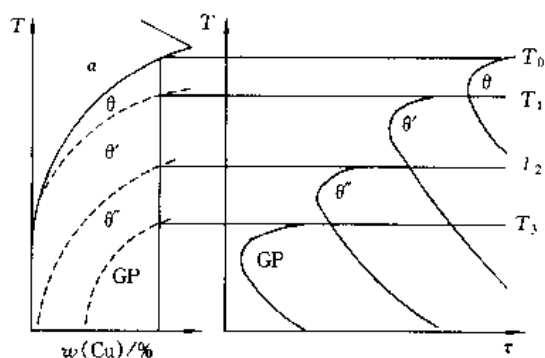
等温沉淀过程的动力学可用 Johnson-Mehl 或 Avrami 方程描述. 由于沉淀强化合金中往往同时出现几种不同的沉淀相, 各沉淀相的恒温沉淀动力学曲线可能相互交织, 因而难于分别对他们定量描述, 只能定性讨论. Al-Cu 合金系脱溶沉淀的等温动力学 (图 8-35) 特点如下.

(1) 相变前有一定的孕育期, 各沉淀相 C 曲线鼻部的孕育期长短取决于母相的过饱和程度。温度较高时, 虽然利于原子扩散, 但此时母相过饱和度及相变驱动力较低, 达到沉淀相的成分要求所需的时间相应延长, 从而使孕育期增加。

(2) 等温沉淀时, 介稳态过渡相的数目与母相的过饱和程度及时效温度有关。过饱和程度高, 等温沉淀的过冷度大, 则介稳态过渡相的数目较多。反之则较少, 具体表现为高温时效时只出现  $\theta'$ 、 $\theta$  相, 甚至仅出现平衡相  $\theta$ 。

(3) 随温度降低, 脱溶沉淀速率呈现先增后减的规律。

总之, 凡影响形核、长大的因素, 都将影响合金的沉淀动力学。



## 五、调幅分解

调幅分解是固溶体脱溶分解的一种特殊形式, 分解时无形核阶段, 而是通过自发的成分涨落, 通过上坡扩散使溶质成分的波幅不断增加, 分解成结构均与母相相同, 但成分不同的两种固溶体。

### 1. 调幅分解的热力学条件

图 8-36 (a) 示意地画出 A-B 二元合金相图, 固溶度曲线 MKN 所包围的两相区称为溶解度间隔。α 固溶体由高温急冷至  $T_2$  时所对应的自由焓—成分曲线如图 8-36 (b) 所示。在曲线的拐点  $S_1$ 、 $S_2$  处,  $(\partial^2 G / \partial x^2)_T = 0$ 。不同温度的拐点连线如图 8-36 (a) 中的虚线 RKN 所示, 由  $(\partial^2 G / \partial x^2)_T = 0$  所定义的失稳分解曲线把 MKN 包围的两相区划分为介稳态区和非稳态区。

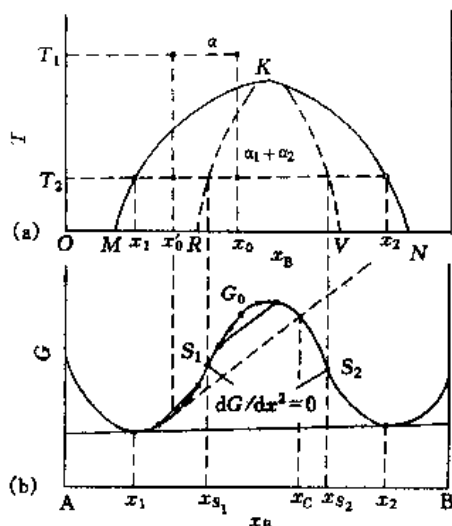


图 8-36 有调幅分解的合金

相图及成分自由能曲线

(a) A-B 二元合金相图

(b) 温度  $T_2$  时的自由焓—成分曲线

在介稳态区内的自由焓—成分曲线向上凹,  $\partial^2 G / \partial x^2 > 0$ ; 而在非稳态区内的自由焓—成分曲线向上凸,  $\partial^2 G / \partial x^2 < 0$  [图 8-36 (b)]。

由图 8-36 (b) 可以看出, 成分为  $x_0$  的合金从  $T_1$  温度急冷至非稳态区内 (如  $T_2$ ), 任何微小的成分起伏都会使得系统的自由焓下降。由于成分起伏在固溶体中总会随机存在, 这就意味着位于失稳分解线  $(\partial^2 G / \partial x^2)_T = 0$  以内 (非稳态区) 的固溶体发生分解不存在热力学势垒, 无需形核便会以调幅分解的方式使成分波幅不断增大。位于失稳分解线之外 (介稳态区) 的固溶体 (如  $x_0'$ ) 却不然, 成分的微量起伏都会引起系统自由焓的上升, 因而不能发生调幅分解。只有通过形核和长大析出 B 含量大于  $x_C$  的  $\alpha_2$ , 才会使系统的自由焓下降。



除热力学条件外,发生调幅分解的另一个条件是合金中的原子有足够的时间扩散,使原子A和B分别向富A区和富B区聚集,直至分解为成分为 $x_1$ 的 $\alpha_1$ 和成分为 $x_2$ 的 $\alpha_2$ 两个平衡相为止。这种扩散称为上坡扩散。

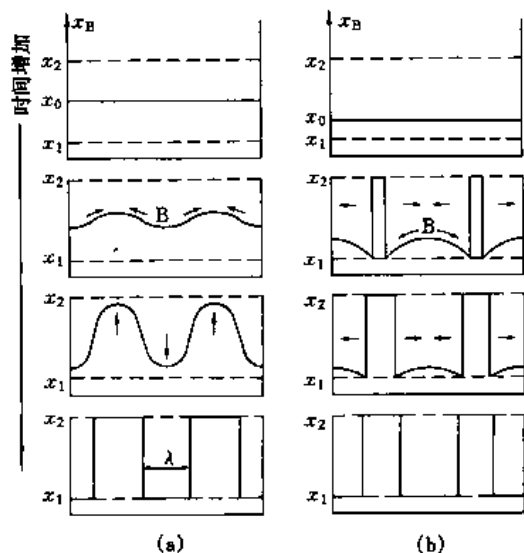


图 8-37 固溶体脱溶沉淀过程中溶质浓度分布示意图

(a) 调幅分解 (b) 成核生长

图 8-37 (a) (b) 示意地展示了脱溶分解过程中成核、长大与调幅分解成分变化的差异。调幅分解时,成分大致按正弦曲线变化,波长为 $\lambda$ ,富化区与贫化区之间的浓度梯度随波长的减小而增加,浓度梯度变陡会增加上坡扩散的阻力,同时考虑到因两区成分的差异而产生的应变能, $\lambda$ 应有一极限值 $\lambda_c$ 。小于 $\lambda_c$ 的分解不可能发生,大于 $\lambda_c$ 的任何波长的偏聚在理论上都是可能的。但一般观察到的 $\lambda$ 均略大于 $\lambda_c$ ,Al-Zn合金中观察到的 $\lambda$ 约为 5 nm,Al-Ag 合金中约为 10 nm。

## 2. 调幅结构与材料性能

在调幅分解产物中,两相的晶体结构虽然相同,但成分有差异。由于溶剂与溶质原子尺寸的差异,必然会产生一定的弹性应变,为降低应变能,新相将沿弹性模量最小的晶向生长。Cu-Ni ( $x=36\%$ )-Cr ( $x=4\%$ ) 合金在 650 °C 时效

240 h 后 TEM 观测揭示立方调幅结构沿基体 $\langle 100 \rangle$ 方向延伸(图 8-38),富溶质区与贫溶质区呈准周期性交替分布。已经在许多合金(如 Al 基、Ni 基、Cu 基和 Fe 基合金等)和玻璃系(如  $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO}$  等)中观察到了调幅分解。高碳马氏体在 80 °C 以下回火时也可能发生调幅分解。许多时效硬化型合金中的 GP 区也可能是通过调幅分解形成的。

调幅结构波长 $\lambda$ 一般约在 100 nm 范围内。过冷度越大, $\lambda$  越小。由于调幅结构的弥散度非常大,且不会发生位错堆积,一般均有较好的强韧性。

利用调幅结构的延伸方向受应力场和磁场影响的特点,可以通过磁场处理改善合金性能。例如,将阿尔尼柯(Alnico)硬磁合金放在磁场中进行调幅分解处理,可获得方向性较强的调幅结构,使合金的硬磁性能提高。利用含硼硅酸盐溶体的调幅分解还可以制造多微孔石英玻璃,溶体冷却至分离温度以下调幅分解为富  $\text{SiO}_2$  相和富  $\text{B}_2\text{O}_3$  碱氧化物相,其中后者溶于酸,故能借助合适的溶剂将其溶解掉,从而留下完全穿透的多微孔玻璃。

需要强调指出的是溶质浓度较高的合金,其沉淀相颗粒密度都很大,而颗粒间距都很小,后期形成的显微组织中的互联性或准周

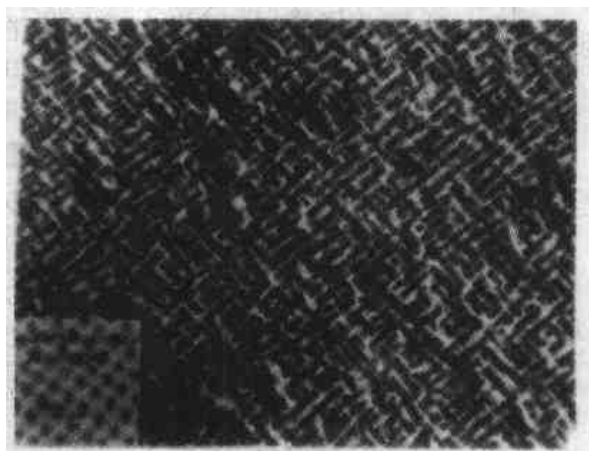


图 8-38 Cu-Ni ( $x=36\%$ )-Cr ( $x=4\%$ ) 合金在 650 °C 时效 240 h 后第二相颗粒沿基体 $\langle 100 \rangle$ 方向排列的 TEM 明场像

期性也许会其他分解机制所致。这样的例子有邻近颗粒的合并（如  $\text{BaO-SiO}_2$ ）或弹性择优取向颗粒的选择性粗化（如  $\text{Ni-Al}$  合金）从本质上区分调幅分解反应和形核-长大反应不能仅依靠组织形貌，必须对时效过程沉淀相的变化进行系统全面的研究。

## 六、沉淀相粗化

对大多数两相合金而言，沉淀相颗粒尺寸或多或少总有一定的差异，根据吉布斯-汤姆逊方程有

$$C_r = C_\alpha^e \cdot \exp [2\gamma_{\alpha\beta} V_\beta / RT r] \quad (8-37)$$

式中： $C_r$  为基体-颗粒界面处基体的成分， $C_\alpha^e$  为界面是平面时基体  $\alpha$  相的平衡成分； $\gamma_{\alpha\beta}$  为  $\alpha$ - $\beta$  界面能； $V_\beta$  为沉淀相  $\beta$  颗粒的体积； $r$  为颗粒的曲率半径； $R$  为气体常数。

从式 (8-37) 可以看出，与曲率半径小的细小颗粒平衡的母相溶解度总是大于与粗大颗粒平衡的母相。由式 (8-20) 知，颗粒的长大速率与颗粒尺寸有关。 $C_0 > C_r$  的大颗粒长大速率为正，而  $C_0 < C_r$  的小颗粒长大速率为负，即较大颗粒将以较小颗粒的溶解为条件而长大，从而使系统的总界面能下降。图 8-39 中的  $C_{r_1}$  和  $C_{r_2}$  是由式 (8-37) 所决定的成分。浓度梯度的存在，使溶质原子由半径小的  $\beta$  颗粒周围向半径大的  $\beta$  颗粒附近扩散（如图中箭头所示），破坏了相间平衡，为保持沉淀相与基体间的平衡，结果是半径小的  $\beta$  颗粒逐渐溶解，而半径大的  $\beta$  颗粒长大粗化。一般情况下，粗化过程只局限于沉淀反应后期，不过依固溶体初始过饱和度不同，粗化过程可能伴随沉淀相的长大一起进行。沉淀相颗粒平均半径与扩散系数  $D$ 、时间  $\tau$ 、温度  $T$  等存在下列关系：

$$\bar{r}^3 = \bar{r}_0^3 + (M D \gamma_{\alpha\beta} C_\alpha^e \Omega / RT) \tau \quad (8-38)$$

式中： $\bar{r}_0$  和  $\bar{r}$  分别为沉淀相颗粒粗化前后的平均半径； $\Omega$  为摩尔体积，即每摩尔溶质原子对应的新相的体积； $D$  为溶质在基体中的扩散系数； $R$  为气体常数； $M$  为一常数。

实验证明上式对共格沉淀相的粗化符合的较好，共格沉淀相  $r$  的增长基本上与时间的立方根成正比，也与  $\gamma_{\alpha\beta}$ 、 $C_\alpha^e$ 、 $D$  的立方根成正比。共格沉淀相的界面能较小，其粗化速率比非共格相的粗化要缓慢。当沉淀相与基体不共格时，常会在粗化过程中长为球状，称为球化。

应该指出，不应把脱溶沉淀仅仅局限于上述过饱和固溶体的分解。共析转变、包析转变及共析转变前先共析相的析出同样属于沉淀过程。只是发生这类过程的温度一般较高，析出相尺寸较大，而且多呈等轴状（在一定条件下也可能呈针状，例如钢中魏氏组织的铁素体或渗碳体）。

## 七、沉淀强化机制

沉淀强化是强化合金的重要手段之一。其中，通过热处理实现的强化，称为沉淀强化、析出硬化或时效硬化；通过粉末烧结实现的强化，称为弥散强化、颗粒强化。本质上都是由

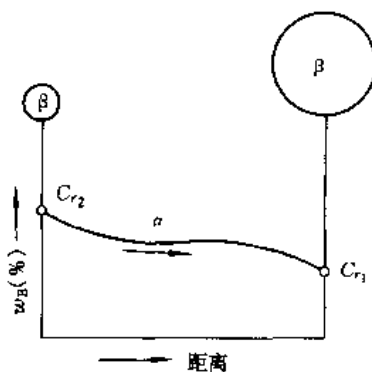


图 8-39  $\alpha$  固溶体内两个不同半径的沉淀相  $\beta$  颗粒周围的浓度分布示意图

于高分散性颗粒与位错交互作用的结果,一般认为有3种强化机制.

### 1. Mott, N. F. -Nabarro, F. R. N. 理论

当沉淀相颗粒和基体间晶格错配引起的应力场能达到运动位错的滑动面上,将导致位错运动的阻力增大.这种因共格应变引起的强化增量,其估算公式为

$$\Delta\sigma = 6\mu (rf)^{1/2} \epsilon^{3/2} / b \quad (8-39)$$

式中:  $\mu$  为沉淀相颗粒的切变模量;  $r$  为颗粒半径;  $f$  为沉淀相的体积分数;  $\epsilon$  为错配度的函数;  $b$  为柏氏矢量的模.可见,沉淀相颗粒的  $r$ 、 $f$ 、 $\epsilon$  愈小则  $\Delta\sigma$  也愈小,这就是沉淀早期强化作用不大的原因.

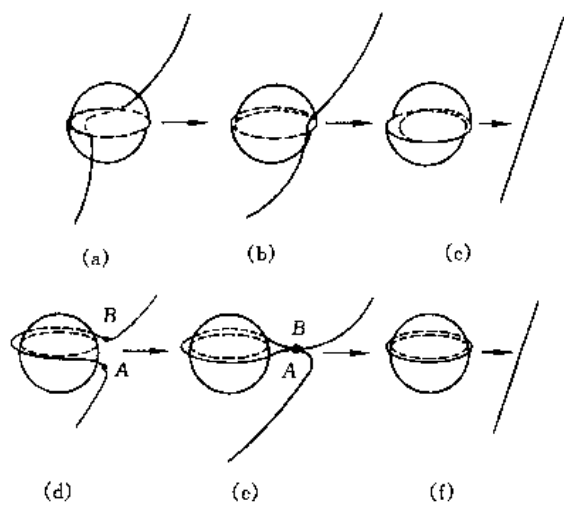


图 8-40 位错线在外力作用下与沉淀相颗粒的交互作用

(a) ~ (c) 切割机制 (d) ~ (f) Orowan 机制

### 2. Kelly, A. -Nicholson, R. B. 理论

当位错切过可变形的沉淀相颗粒时,使颗粒边沿上形成宽度为  $b$  的台阶,增加了颗粒的表面积 [图 8-40 (a) ~ (c)], 即切割颗粒需做功,其强化增量为

$$\Delta\sigma = 2\sqrt{b}\gamma_{qp}f/\pi r \quad (8-40)$$

式中:  $\gamma_{qp}$  为沉淀相与基体相间的界面能.若沉淀相颗粒为有序结构时,位错切割颗粒时会形成错排面或叫做反相畴 (图 8-41),从而产生反相畴界面能.对于共格析出物,一般共格界面能为  $(10\sim30) \times 10^{-7} \text{ J/cm}^2$ . 而反相畴界面能  $\sigma_A$  为  $(100\sim300) \times 10^{-7} \text{ J/cm}^2$ , 由于形成反相畴界所引起的“额外”强化增量为

$$\Delta\sigma = 2f\gamma_d/b \quad (8-41)$$

式中:  $\gamma_d$  为颗粒内部新界面无序程度的参量.由上式知共格、半共格沉淀相的  $r$  愈小,  $f$ 、 $\gamma_{qp}$  ( $\gamma_d$ ) 愈大,则  $\Delta\sigma$  也愈高.以上所述,即为时效初期的强化原因.

### 3. Orowan, E. 理论

沉淀相颗粒强度高并与基体非共格时,运动位错线难以切过颗粒,在颗粒处受阻而弯曲.随着外加切应力的增大,迫使位错以继续弯曲的方式向前运动,直到在 A、B 处相遇.由于位错线的方向在 A 和 B 是相反的,所以相互抵消,留下一个围绕颗粒的位错环,其余位错线绕过颗粒后恢复原态,继续向前滑移如图 8-40 (d) ~ (f) 所示.位错线绕过颗粒时需克服阻碍它的应力并留下位错环,继续变形时还需增大外加应力,这便是 Orowan, E. 强化机制.所引起的强化增量常用 Orowan, E. -Ashby, M. F. 关系式表达,即

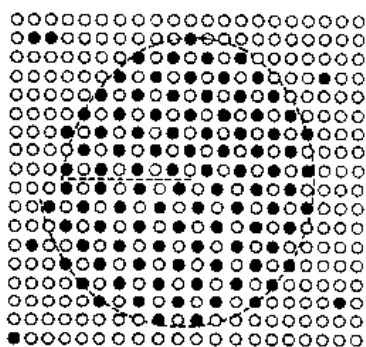


图 8-41 基体全位错切割有序  $\text{Ni}_3\text{Al}$  颗粒产生的反相畴界

○ Ni ● Al

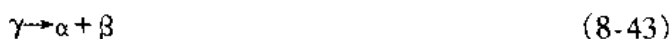
$$\Delta\sigma = \frac{0.13\mu b}{\lambda} \ln \frac{r}{b} \quad (8-42)$$

式中： $\lambda$  为颗粒间距。应注意的是：当位错线不断绕过颗粒时，位错环增多，颗粒间有效间距不断减小，导致强化效应增加；此外颗粒的形状也很重要，当体积分数一定时，棒状和板状大约是球状颗粒强化的 2 倍。综合上述结果，以 Cu-Al 合金为例：GP 区、 $\theta'$  的强化依赖于切割机制； $\theta'$  尤其是  $\theta$  的强化则依赖于 Orowan, E. 强化机制。前者的强化效应高于后者。

## 第四节 共 析 转 变

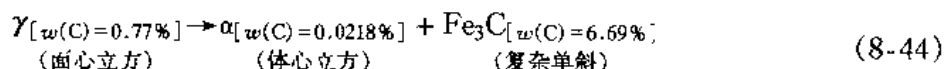
### 一、概述

共析转变与共晶转变相似，但它是从固溶体母相中以相互协作的方式生长为结构、成分均不相同于母相的两个新固相。一般表达式可写为



其转变速度比共晶转变低，可以有很大的过冷度，甚至可以完全被抑制。

可发生共析转变的材料很多，其中研究最多的是 Fe-C 合金。当  $w(C) = 0.77\%$  的奥氏体冷却到  $A_1$  温度以下时，奥氏体对于铁素体 ( $\alpha$ ) 和渗碳体 ( $Fe_3C$ ) 同时呈过饱和状态，而发生共析转变，即



形成铁素体、渗碳体交替分布的片层状共析组织，由于其经抛光、侵蚀后在光学显微镜下的形态而得名珠光体。

珠光体的形成包含两个同时进行的过程：一个是碳的扩散；另一个是晶体点阵重构。片层方向大致相同的区域称为珠光体团，一个奥氏体晶粒内可以形成若干珠光体团，珠光体团中相邻两片渗碳体（或铁素体）的中心距称为珠光体的片间距  $S_0$ （图 8-42），其大小主要取决于形成温度。在连续冷却条件下，冷却速度越快，则过冷度越大，片间距越小， $S_0$  可用下列经验公式估算：

$$S_0 = \frac{8.02}{\Delta T} \times 10^3 \text{ nm} \quad (8-45)$$

较高温度 ( $A_1 \sim 650^\circ\text{C}$ ) 形成的珠光体片间距约大于 400 nm，在光学显微镜下放大 400 倍便可显示珠光体的片层；较低温度 ( $650 \sim 600^\circ\text{C}$ )

形成的珠光体片层间距为 400~200 nm，只有放大 1 000 倍以上才能看清，称为索氏体；在更低温度 ( $600 \sim 500^\circ\text{C}$ ) 形成的极细片状珠光体片间距小于 200 nm，称为托氏体（又称屈氏体），托氏体中的片层只能在电子显微镜下显示。

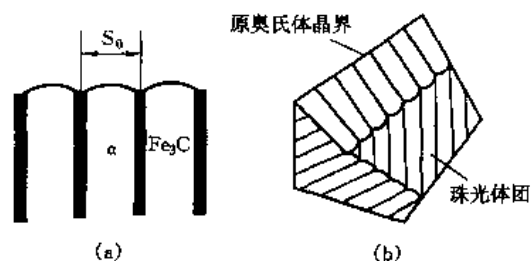


图 8-42 片状珠光体的片层间距和珠光体团示意图

(a) 珠光体的片层间距 (b) 珠光体团

## 二、共析转变的热力学分析

共析转变的驱动力仍是自由焓差。以共析碳素钢为例 (图 8-43), 当奥氏体冷却至  $A_1$  温度时, 奥氏体、铁素体、渗碳体 3 个相的自由焓成分曲线有一条公切线, 这时铁素体和渗碳体两相混合物的自由焓与奥氏体的自由焓相等, 三相处于热力学平衡状态 [图 8-43 (a)]。当温度降至  $T_2$  时, 它们的自由焓—成分曲线位置发生了变化 [图 8-43 (b)], 在 3 个相的自由焓—成分曲线之间可以做出 3 条公切线。可以看出, 在  $A_1$  温度以下奥氏体转变为铁素体加渗碳体是自由焓最低的状态。在相变过程中, 奥氏体也有可能先转变为铁素体加高浓度的奥氏体或过饱和铁素体作为过渡状态, 因为它们的自由焓处于中间水平。

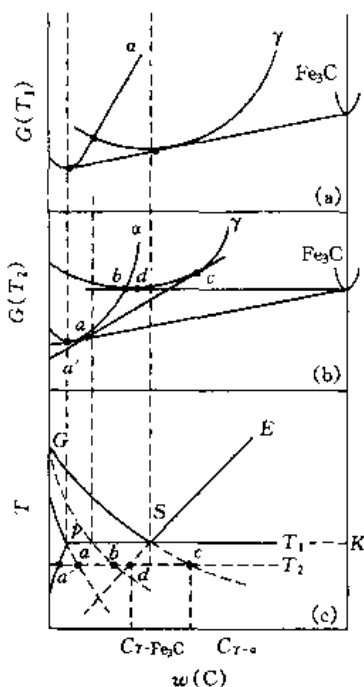


图 8-43 铁碳合金中  $\alpha$ 、 $\gamma$  及  $\text{Fe}_3\text{C}$  相在  $T_1$ 、 $T_2$  温度的自由焓—成分曲线

## 三、珠光体的形成过程

### 1. 形核

共析转变的形核过程中, 两个新生相中必然有一个领先相核。实验结果指出, 珠光体几乎都是在晶界形核。由于奥氏体晶界常富集碳, 有利于  $\text{Fe}_3\text{C}$  的形成, 领先相很可能是  $\text{Fe}_3\text{C}$ , 此时  $\text{Fe}_3\text{C}$ - $\gamma$  界面处碳随之贫化, 又促使  $\alpha$  相形成; 这样相互协作形成的  $\text{Fe}_3\text{C} + \alpha$  便构成了珠光体的晶核。

许多实验测定表明, 在同一个珠光体团中, 铁素体与渗碳体存在下列两种可能的晶体学取向关系。

$$\begin{array}{ll}
 \text{A} \quad \left[ \begin{array}{l} (001)_{\text{Fe}_3\text{C}} // (2\bar{1}\bar{1})_{\alpha} \\ [100]_{\text{Fe}_3\text{C}} // [01\bar{1}]_{\alpha} \\ [010]_{\text{Fe}_3\text{C}} // [111]_{\alpha} \end{array} \right] & \text{B} \quad \left[ \begin{array}{l} (001)_{\text{Fe}_3\text{C}} // (5\bar{2}\bar{1})_{\alpha} \\ [100]_{\text{Fe}_3\text{C}} \text{ 与 } [13\bar{1}]_{\alpha} \text{ 相差 } 2.6^\circ \\ [010]_{\text{Fe}_3\text{C}} \text{ 与 } [113]_{\alpha} \text{ 相差 } 2.6^\circ \end{array} \right]
 \end{array}$$

这一结果证实, 珠光体形核确实存在协作关系。

### 2. 长大

珠光体核一旦形成, 由图 8-43 (c) 可知, 与铁素体相接的奥氏体碳浓度  $C_{\gamma-\alpha}$  (与 C 点对应) 较高, 与  $\text{Fe}_3\text{C}$  相接的奥氏体碳浓度  $C_{\gamma-\text{Fe}_3\text{C}}$  (与 d 点对应) 较低, 奥氏体内部存在的碳浓度梯度将促使碳从高碳区向低碳区扩散, 从而导致铁素体前沿奥氏体的碳浓度降低 ( $< C_{\gamma-\alpha}$ ), 渗碳体前沿奥氏体的碳浓度升高 ( $> C_{\gamma-\text{Fe}_3\text{C}}$ )。在铁素体前沿的奥氏体将析出铁素体, 使其碳浓度增高到平衡浓度  $C_{\gamma-\alpha}$ ; 在渗碳体前沿的奥氏体将析出渗碳体, 使其碳含量降低到平衡浓度  $C_{\gamma-\text{Fe}_3\text{C}}$ 。这样在奥氏体中重新出现了碳浓度差, 又会引起碳的扩散。扩散的不断进行促使珠光体不断长大 (图 8-44), 直至过冷奥氏体全部转变成珠光体为止。

当合金在共析温度以下长期保温时, 层片状组织将转变为球状共析组织, 即其中的一个相 (如 Fe-C 合金系中的  $\text{Fe}_3\text{C}$ ) 球化, 这种球化的驱动力与沉淀相的球化一样, 也是界面能的减少。

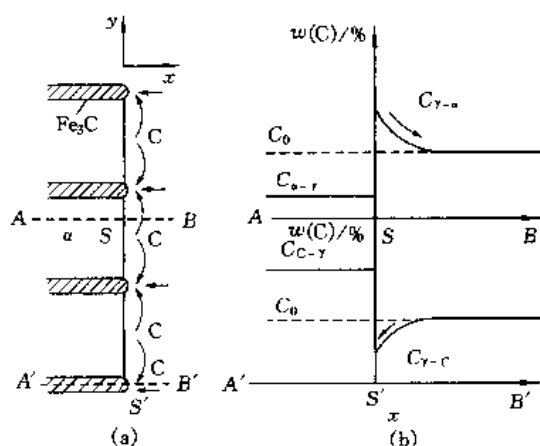


图 8-44 形成片状珠光体时碳的扩散示意图

(a) 珠光体界面前沿碳的传输过程  
(b) 珠光体界面附近的碳浓度分布

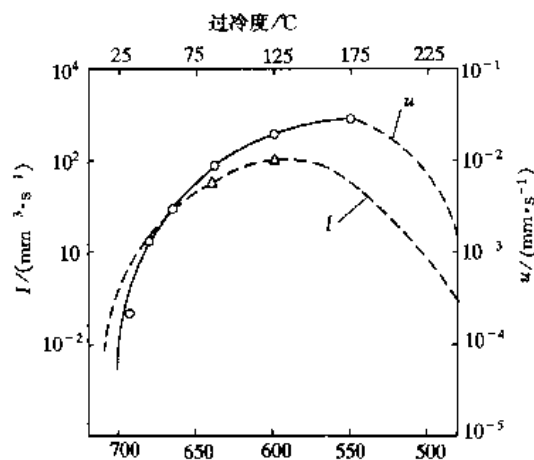


图 8-45 共析碳素钢珠光体转变的  
形核率  $I$  及线长大速度  $u$   
与过冷度的关系

#### 四、共析转变动力学

##### 1. 形核率 $I$ 及长大速率 $u$

共析转变的形核率  $I$  及长大速率  $u$  均随过冷度的增大先增后减 (图 8-45), 这是因为随着过冷度增大, 自由焓差相应增大, 从而使  $I$ 、 $u$  均增大. 但随着过冷度的进一步增大, 转变温度的进一步降低, 原子的扩散能力减弱,  $I$ 、 $u$  的增速减慢. 当这一因素起主导作用时,  $I$ 、 $u$  均将随过冷度的增大而下降, 在曲线上出现极大值.

珠光体的形核率不仅与转变温度有关, 而且还与时间有关. 当转变温度一定时, 珠光体的形核率与转变时间的关系如图 8-46 所示. 由于珠光体转变都在晶界形核, 当位置饱和时形核率  $I$  急剧下降. 等温时间对珠光体的长大速度无明显影响.

##### 2. 共析转变动力学图

如前所述, 共析转变属非均匀形核, 因而 Avrami 方程 (式 8-22) 较为适用. 共析转变动力学曲线一般都是用实验方法来测定的, 常用方法有: 金相法、硬度法、膨胀法、磁性法和电阻法等. 图 8-47 (a) 表示共析碳素钢在不同转变温度下, 实验测得的等温转变曲线, 该曲线综合反映了珠光体的形核率及长大率与等温时间的关系. 将不同温度下的转变开始点和转变终了点绘入图 8-47 (b) 中, 并将转变开始点和转变终了点分别连接成曲线, 便得到共析转变动力学图. 它把共析转变温度、时间和转变量三者有机地结合在一起, 可供制定热处理工艺参考. 图 8-47 (b) 表明: ①共析转变有一段孕育期, 即从等温开始至开始发生转变的时间. ②等温温度从  $A_1$  逐渐下降时, 孕育期逐渐缩短, 降至某一温度孕育期最短, 温度继续降低则孕育期反而增长, 降低至一定温度时共析转变将被抑制. ③等温转变初期, 随着时间的延长, 共析转变速度增大, 转变量超过 50% 时, 转变速度又逐渐降低, 直至转变完成.

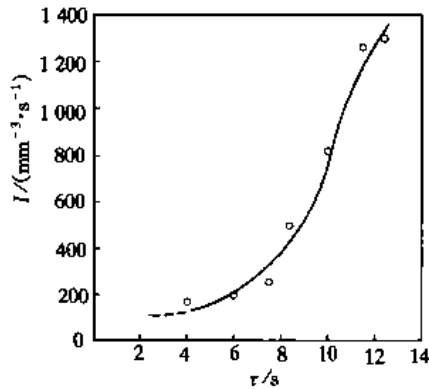


图 8-46 共析碳素钢在 680 °C 时珠光体转变形核率  $I$  与等温时间的关系

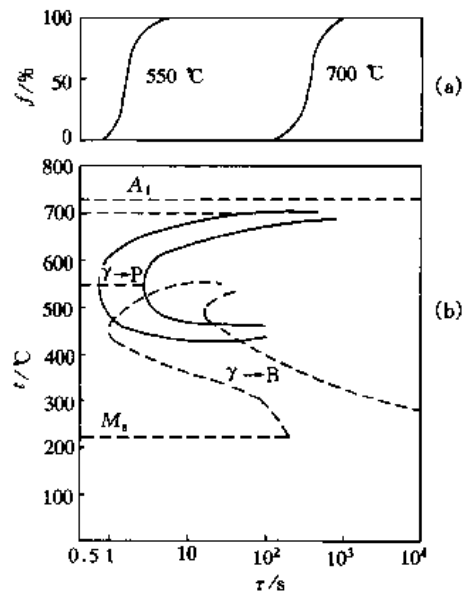


图 8-47 共析碳素钢的球光体转变动力学图

### 五、先共析转变及伪共析转变

如图 8-48 所示, 亚共析钢或过共析钢从单相奥氏体区冷却进入双相区时, 将首先析出铁素体或渗碳体, 这种转变叫做先共析转变. 从相图来看,  $A_3$  线是  $\alpha$  在  $\gamma$  中的固溶线,  $A_{cm}$  线是  $Fe_3C$  在  $\gamma$  中的固溶线, 所谓先共析转变也就是一种脱溶沉淀. 先共析相一般沿奥氏体晶界形核, 长大后成等轴状. 在一定条件下呈针状或网状, 如钢中魏氏组织的铁素体或渗碳体 (图 8-49、图 8-50). 伴随着先共析相的析出, 剩余母相成分趋于共析成分, 最终转变为珠光体.

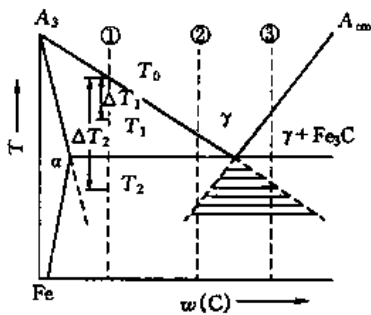


图 8-48 先共析转变及伪共析转变的过冷度示意图

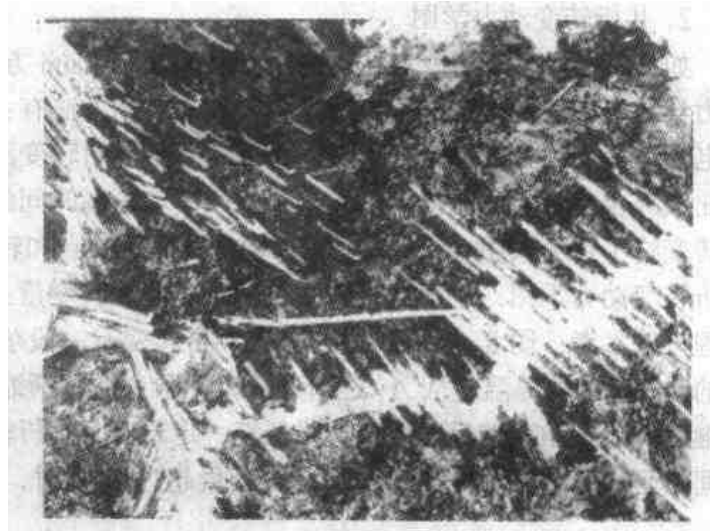


图 8-49 亚共析钢中的魏氏组织  
× 500

如将亚 (过) 共析钢自奥氏体区以较快速度冷却, 在先共析铁素体 (或渗碳体) 来不

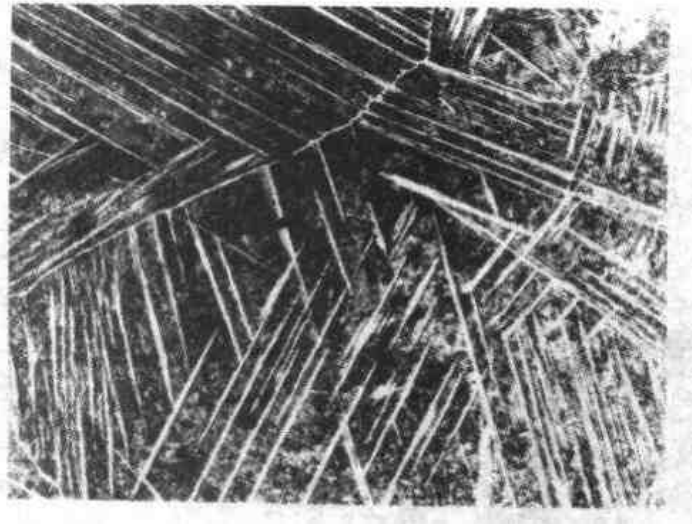


图 8-50 过共析钢中的魏氏组织  
× 500

及析出的情况下，奥氏体被过冷到图 8-48 所示阴影线区域内将直接转变为铁素体和渗碳体的混合物，被称为伪共析转变，转变产物被称为伪共析组织，但通常仍称为珠光体。

#### 六、珠光体的组织特点及力学性能

根据渗碳体的形状，钢中珠光体分为两种：一种是片状珠光体，由铁素体和渗碳体片层相间排列而成的（图 8-51）；另一种是粒状珠光体（图 8-52），其中渗碳体呈颗粒状均匀分布在铁素体基体上。

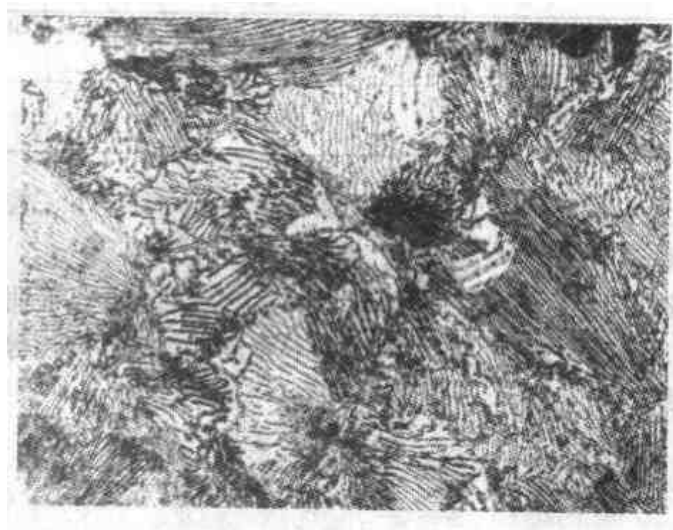


图 8-51 片状珠光体  
× 500



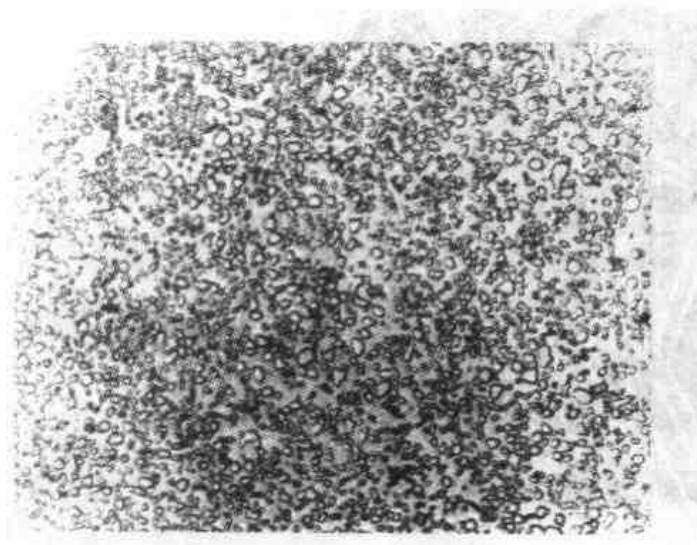


图 8-52 粒状珠光体  
× 500

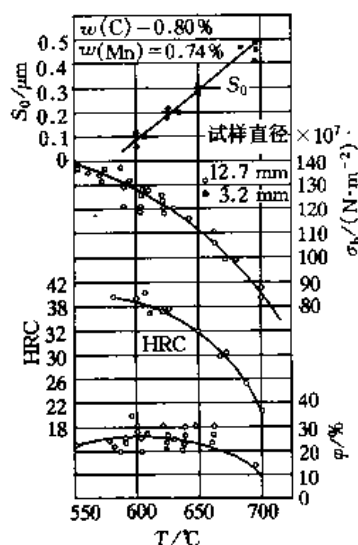


图 8-53 共析碳素钢珠光体的  
力学性能与片层间距和  
转变温度的关系

表 8-4 列出共析碳素钢的转变温度、片层间距和硬度值，从中可以看出，转变温度越低，珠光体的片层间距越小，硬度越高。由于珠光体的基体相是铁素体，较软、易变形，主要依靠渗碳体片分布其中来强化。渗碳体的强化作用不仅仅是依靠本身的高硬度，同时还依靠铁素体与渗碳体的相界面增大位错运动的阻力。珠光体片层间距较大时，相界总面积较小，因而强化作用也较小。同时较厚的渗碳体片不易变形，易脆裂，致使塑性和韧性降低；当珠光体片层间距较细小时，相界总面积增大，强化作用显著，而且渗碳体片越薄，越容易随同铁素体一起变形而不脆裂。这就使得细片状珠光体（索氏体、托氏体）不但强度、硬度高，而且塑性、韧性也较好（图 8-53）。

表 8-4 共析碳素钢的珠光体转变产物

组织类型	形成温度/ ℃	片层间距 $S/\mu\text{m}$	硬度 HRC	组织类型	形成温度/ ℃	片层间距 $S/\mu\text{m}$	硬度 HRC
珠光体	$A_1 \sim 650$	$>0.4$	5~27	托氏体	600~500	$<0.2$	38~43
索氏体	650~600	0.4~0.2	27~38				

渗碳体的形状对于珠光体的力学性能也有重要影响，在相同硬度下，粒状珠光体比片状珠光体的综合力学性能优越得多。

先共析相沿原奥氏体晶界呈网状分布，会使转变产物的力学性能明显下降。特别是在过共析钢中出现脆性高、塑性差的网状渗碳体时，其强度、塑性、韧性等均显著恶化，在生产中应极力避免此类组织的出现。

## 第五节 马氏体转变

马氏体是由 Osmond, M. F. 于 1895 年提出，用于命名碳钢在淬火过程中得到的高硬度生成相，以纪念德国冶金学家马丁（Martens, A.）。钢中的马氏体具有独特的显微结构，

形成过程也比较特殊。在过去几十年的研究中,人们发现许多不同材料——超导体、铜基金、氧化锆、聚合物和生物材料中的相变都可能具有与钢中马氏体转变相同的机制,现在把由马氏体型转变得到的生成相统称为“马氏体”。马氏体转变的研究一直被人们所重视,因为这些研究不仅具有学术价值,而且在很大程度上可归结于其在工业上的大量应用。

### 一、马氏体转变的基本特征

#### 1. 转变不需要扩散

马氏体转变时,只需点阵改组而无需成分的变化(溶质原子无需扩散),转变速度极快。实验证明 Fe-C 和 Fe-Ni 合金在  $-20 \sim -196^{\circ}\text{C}$  之间形核并长成一片完整的马氏体仅需  $0.5 \sim 0.05 \mu\text{s}$ ,接近绝对温度零度时,形成速度仍然很高。在这样低的温度下,原子扩散速度极慢,依靠扩散实现快速转变是根本不可能的。

所谓无扩散并不是说转变时原子不发生移动,马氏体界面向母相推移时,母相一侧的原子作有规则的移动,类似于排成方阵的士兵以协同方式将方阵变换成菱形,因此这种转变方式被形象地称为军队式转变。此时相邻原子的相对位移相等,通常小于原子间距。点阵重构后,这些原子仍保持原有的相邻关系。

#### 2. 切变主导型点阵畸变式转变

点阵畸变式转变是通过均匀的应变把一种点阵转变成另外一种点阵,部分例子如图8-54所示。可以用矩阵把这种均匀应变表示成

$$y = Sx \quad (8-46)$$

这里应变矩阵  $S$  使一个点阵的矢量  $x$  形变成另外一个点阵的矢量  $y$ 。式(8-46)把一些直线转变成另外的一些直线,仅仅是长度有所变化,因此这种应变是均匀的。这表明母相中的任一平面在转变为生成相后仍为一平面,及任何一点的位移与该点距不变平面(图8-54中的底面)的距离成正比,这种在不变平面上所产生的均匀应变被称为不变平面应变。图8-54中(b)为简单切变;(c)为简单的膨胀和压缩;(d)为既有膨胀、压缩,又有切变。马氏体转变属于最后一种。

3. 转变时的动力学和生成相形貌受转变过程中产生的弹性应变能控制

马氏体转变是切变主导型转变,利用式(8-46)可将母相中的某个初始球体转变成椭球体。如果这种球体完全镶嵌在母相内并且承受着应变  $S$ ,则与这种形变相联系的形状和体积变化将在母相或生成相中,引起很大的弹性应变。正是由于作为转变阻力的高弹性应变能的存在,使得马氏体转变起始温度  $M_s$  大大低于其理论转变温度  $T_0$ 。转变时的形状变化主要是沿着马氏体惯习面上的剪切形变,生成的马氏体不是含有大量的位错、层错,就是内部被孪晶化,在形貌上则表现为条状、薄片状或凸透镜片状等。

上述定义不是基于转变生成相自身的特征(生成相的结构、特定形貌或特性),而是基于转变过程的特征。

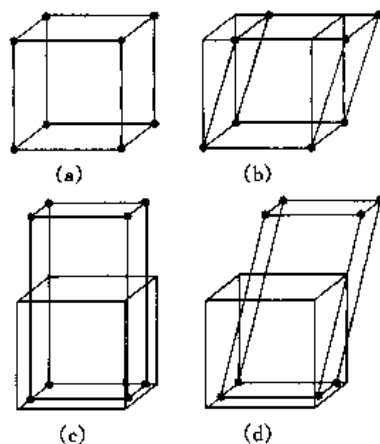


图 8-54 立方点阵的一些点阵畸变式转变示意图

(a) 立方点阵 (b) 简单切变 (c) 简单的膨胀和压缩 (d) 既有膨胀、压缩,又有切变

## 二、马氏体转变的晶体学

### 1. 表面浮凸现象和惯习面

马氏体转变时,在预先抛光的母相晶体的表面上会产生有规则的表面浮凸,假如不受其他

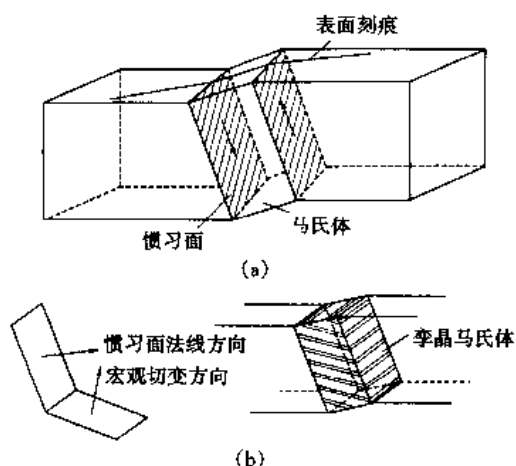


图 8-55 马氏体片示意图

- (a) 镶嵌在基体相(单晶)中的单个马氏体片  
(b) 内部孪晶化结构,惯习面和孪晶面的位置

转变的干扰,这种表面浮凸在加热升温到  $A_f$  (马氏体逆转变终止温度) 时消失,母相和马氏体相之间的交界面被称为惯习面(图 8-55). 在马氏体形成过程中,一些直线(例如预抛光表面上的刻痕)被转变成另外一些直线,一些平面被转变成另外一些平面. 在转折点处观察不到非连续现象. 这种畸变被描述为矢量的“线性均匀转变”,可用矩阵公式(式 8-46)表示. 宏观的形状改变可以分解成一个垂直于惯习面的分量和一个平行于这个界面上某个切变方向的分量,后者被称为“宏观切变”,而前者描述与该转变相关的体积变化. 对浮凸作仔细的分析表明,惯习面自身没有旋转,也未发生畸变(可以认为在宏观尺度上是不畸变的). 如前所述,马氏体转变所引起的宏观形状变化是一种不变平面应变.

### 2. 晶体学取向关系

在母相与马氏体相的点阵之间存在着晶体学上严格定义的“取向关系”. 在早期有关马氏体转变的文献中,钢中观察到的那些取向关系颇受重视. 因合金成分的不同,钢中的 fcc 奥氏体不是转变成 bcc 或 bct 马氏体,就是 hcp 马氏体, hcp 马氏体还可以进一步转变成 bcc 马氏体. 就 fcc 奥氏体转变成 bcc 或 bct 马氏体而言,它们的取向关系如下.

Kurdjumov-Sachs(K-S)关系:

$$(111)_\gamma // (011)_\alpha \text{ 和 } [0\bar{1}1]_\gamma // [1\bar{1}1]_\alpha$$

Nishiyama-Wassermann(N-W)关系:

$$(111)_\gamma // (101)_\alpha \text{ 和 } [1\bar{2}1]_\gamma // [10\bar{1}]_\alpha$$

Greninger-Troiano(G-T)关系(这里晶面间和晶向间不再严格地平行):

$$(111)_\gamma \approx (011)_\alpha \text{ 和 } [\bar{1}01]_\gamma \approx [1\bar{1}1]_\alpha$$

fcc  $\rightarrow$  hcp 转变及 hcp  $\rightarrow$  bcc 转变的取向关系关系为

$$(111)_\gamma // (0001)_\epsilon // (101)_\alpha \text{ 和 } [1\bar{1}0]_\gamma // [1\bar{2}10]_\epsilon // [11\bar{1}]_\alpha$$

以 K-S 关系为例,4 个晶体学等价的  $\{111\}_\gamma$  晶面,即  $(111)$ 、 $(1\bar{1}1)$ 、 $(1\bar{1}\bar{1})$ 、 $(\bar{1}11)$  中的任何一个都可能是 K-S 关系中的平行性的晶面. 在每个这样的晶面中,6 个  $\langle 110 \rangle$  晶向正好是柏氏矢量的方向,这 6

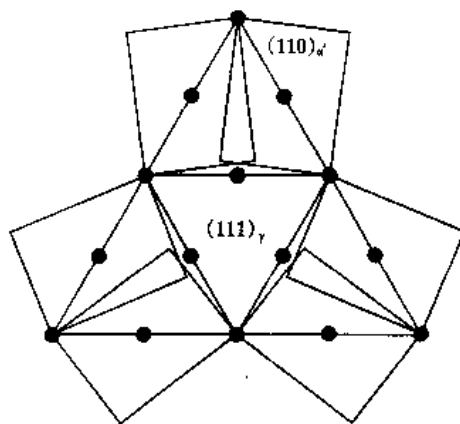


图 8-56 钢中马氏体在  $(111)_\gamma$  晶面上按 K-S 关系形成时可能的取向

个晶向中的任何一个都可以作为 K-S 关系中的平行性的晶向, 因此共有 24 种可能的马氏体取向, 即 24 种变体 (图 8-56)。容易证明, N-W 关系导致 12 种变体。

取向关系和惯习面的位向因不同的合金系而不同, 甚至对于给定的合金系也随合金成分的不同而有所改变。对于部分合金系可观测的晶体学参量汇集于表 8-5 中。

表 8-5 一些金属和合金中马氏体转变的晶体学可观测量

合金体系	结构变化	组分 $w/\%$	取向关系	惯习面
Fe-C	fcc	0~0.4% C	$(111)_P // (101)_M$	$(111)_P$ $[1\bar{1}0]_P // [11\bar{1}]_M$
	↓	0.55%~1.4% C	K-S 关系	
	bct	1.4%~1.8% C	K-S 关系 K-S 关系	$(225)_P$
Fe-Ni	fcc	27%~34% Ni	$(111)_P // (101)_M$	
	↓		$[1\bar{2}1]_P // [10\bar{1}]_M$ N-W 关系	约 $(259)_P$
Fe-C-Ni	fcc	0.8% C, 22% Ni	$(111)_P$ 与 $(101)_M$ 偏差约 $1^\circ$	$(3\ 10\ 15)_P$
	↓		$[1\bar{2}1]_P$ 与 $[10\bar{1}]_M$ 偏差约 $2^\circ$ G-T 关系	
Fe-Mn	fcc	13%~25% Mn	$(111)_P // (0001)_\epsilon$ $[1\bar{1}0]_P // [1\bar{2}10]_\epsilon$	$(111)_P$
Fe-Cr-Ni	hcp( $\epsilon$ 相)			
	fcc	18% Cr, 8% Ni	$(111)_P // (0001)_\epsilon // (101)_\epsilon$ $[1\bar{1}0]_P // [1\bar{2}10]_\epsilon // [11\bar{1}]_\epsilon$	$\epsilon(111)_P$ $\alpha'(211)_P$
奥氏体耐蚀铁	hcp( $\epsilon$ )、bcc( $\alpha'$ )			
Cu-Znβ Cu-Sn	bcc→9R	40% Zn 25.6% Sn	$(011)_P // ? (\bar{1}\bar{1}4)_M$ $[1\bar{1}1]_P // ? [\bar{1}10]_M$	约 $(2\ 11\ 12)_P$ 约 $(133)_P$
Cu-Al	bcc	11%~13.1% Al	$(10\bar{1})_P$ 与 $(0001)_M$ 偏差 $4^\circ$ $[111]_P // [10\bar{1}0]_M$	与 $(133)_P$ 偏差 $2^\circ$
	↓ hcp 无畸变	12.9%~14.7% Al	$(10\bar{1})_P // (0001)_M$ $[111]_P // [10\bar{1}0]_M$	与 $(122)_P$ 偏差 $3^\circ$
纯 Co	fcc		$(111)_P // (0001)_M$	
	↓ hcc		$[110]_P // [11\bar{2}0]_M$	$(111)_P$
纯 Zr	bcc		$(101)_P // (0001)_M$ $[111]_P // [11\bar{2}0]_M$	$(596)_P$ $(8\ 12\ 9)_P$ $(334)_P$
纯 Ti	↓			
纯 Li	hcp		柏格斯关系	$(441)_P$

注: P—母相; M—马氏体相。

### 3. 马氏体的组织形态及亚结构

马氏体的显微组织特征与转变的晶体学有关, 即转变与对称性的降低相联系, 其结果是形成了生成相的种种等价取向态。一个原母相晶粒转变成若干生成相晶粒, 这些晶粒被称为变体, 它们被界面所分隔。母相的对称性越高, 生成相的对称性越低, 该转变的等价方式越多, 这些变体的集合构成显微组织。

由于马氏体转变一般都无法进行到底, 即使在马氏体转变终止后仍有残余母相存在, 马氏体的组织形态很容易用光学显微镜来观察。不同材料中的马氏体形状都可以笼统地认为是片状的, 即横向尺寸比其他两个方向的尺寸要小得多。如果这个马氏体在具有较大尺寸的两

个方向上几何大小相近,则称为“片”,如果这两个尺寸相差较大,则称为“板条”。

(1) 板条状马氏体 低碳钢中的典型板条马氏体组织形态如图 8-57 所示。其显微组织是由许多成束的马氏体板条组成,一个原奥氏体晶粒中可以有几个板条块(图 8-58 中 A)。一个板条块又可分为几个平行的像图 8-58 中 B 那样的板条束,板条束内分布着若干平行的马氏体板条。每一个板条为一个单晶体,其尺寸约为  $0.3\ \mu\text{m} \times 4\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ 。板条具有平直界面,界面取向接近于其惯习面  $\{111\}_\gamma$ ,相同惯习面的变体平行排列构成一个板条束。密集的板条之间是一层连续的高度变形的残余奥氏体薄膜(约  $20\ \text{nm}$ )。透射电镜观察表明,每个板条马氏体内部有高密度位错,如图 8-59 所示。经电阻法测量位错密度高达  $(0.3 \sim 0.9) \times 10^{12}\ \text{cm}^{-2}$ ,因此板条马氏体又称位错型马氏体。

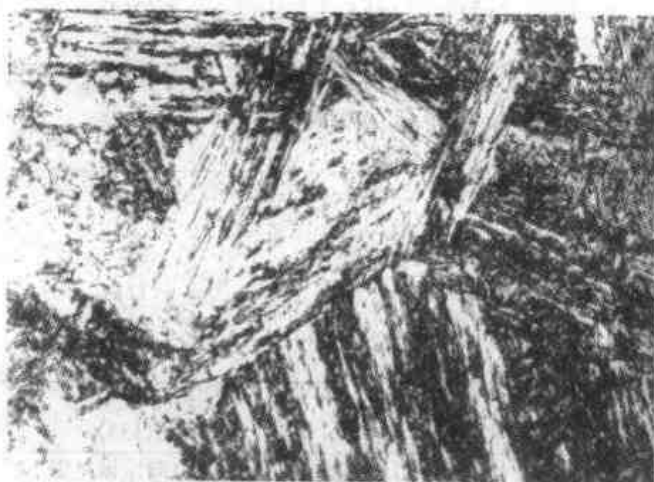


图 8-57 低碳钢中的板条状马氏体  
 $\times 500$

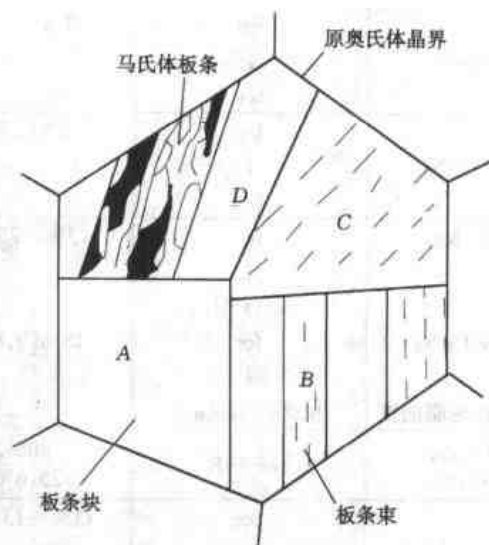


图 8-58 板条状马氏体显微组织  
构成示意图



图 8-59 板条状马氏体 (TEM)  
 $\times 27\ 500$

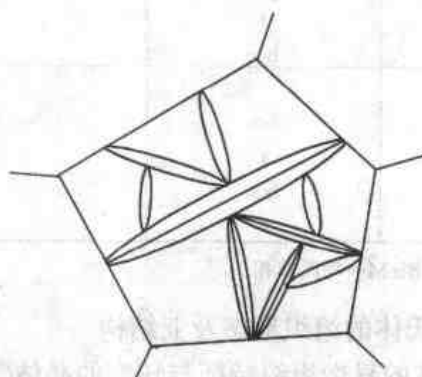


图 8-60 片状马氏体显微组织示意图

(2) 片状马氏体 形成于母相中的片状马氏体并不总是以几何形状确定的片出现,由于转变时所产生的高弹性应力,致使形成的马氏体通常为凸透镜片状(图 8-60)。此时,相界面就不再是平面而是曲面。于是把与凸透镜片状马氏体片的主平面平行的母相晶面作为这个惯习面的取向,这种取向在一些马氏体中视为“中脊”(图 8-61),其惯习面为  $(225)_\gamma$  或

(259) $\gamma$ , 与母相的取向关系为 K-S 关系或 N-W 关系. 高碳钢中的凸透镜片状马氏体在光学显微镜下呈针状或竹叶状(图 8-62), 其显微组织特征是马氏体片相互不平行, 马氏体周围往往是残余奥氏体. 这种排列会使与转变相关的宏观变形部分地抵消, 弹性应力有所降低, 称为“自适应”. 首先形成的第一片马氏体横贯整个奥氏体晶粒, 伴随着一片又一片马氏体的形成而对母相不断分割, 在分隔后的区域内相继形成的马氏体片越来越小. 先期形成的马氏体片附近存在着弹性应力, 可触发新马氏体

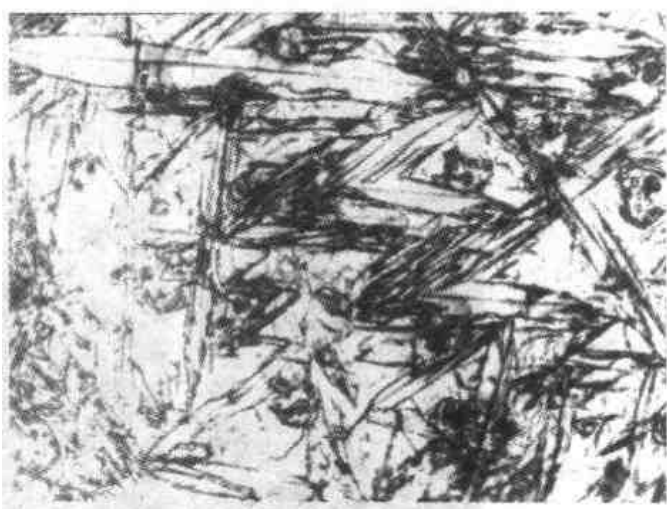


图 8-61 带有“中脊”的片状马氏体  
× 500



图 8-62 针状或竹叶状马氏体  
× 2 500

的形成——“自催化生长”. 透射电镜观察表明, 凸透镜片状马氏体的亚结构主要为孪晶(图 8-63), 孪晶厚度约为 5 nm, 一般不扩展到马氏体片的边缘, 在边缘区存在着高密度的位错. 孪晶接合部分的带状薄筋是“中脊”, 用高分辨率透射电镜观察证实, “中脊”为高密度微细孪晶. 因此凸透镜片状马氏体又称孪晶型马氏体.

(3) 其他形貌 以 Fe-Ni-C 合金(图 8-64)为例, 这些合金中的  $\alpha'$  马氏体因转变温度和碳含量的不同还会出现蝶状马氏体和薄片状马氏体[图 8-65 (a) (b)]. 蝶状马氏体为 V 形柱状, 横截而呈蝶状, 两翼的惯习面为  $\{225\}_{\gamma}$  夹角一般为  $136^{\circ}$ , 两翼相交的结合面为  $\{100\}_{\gamma}$ , 与母相之间的取向关系为 K-S 关系. 其晶内亚结构为位错, 无孪晶.

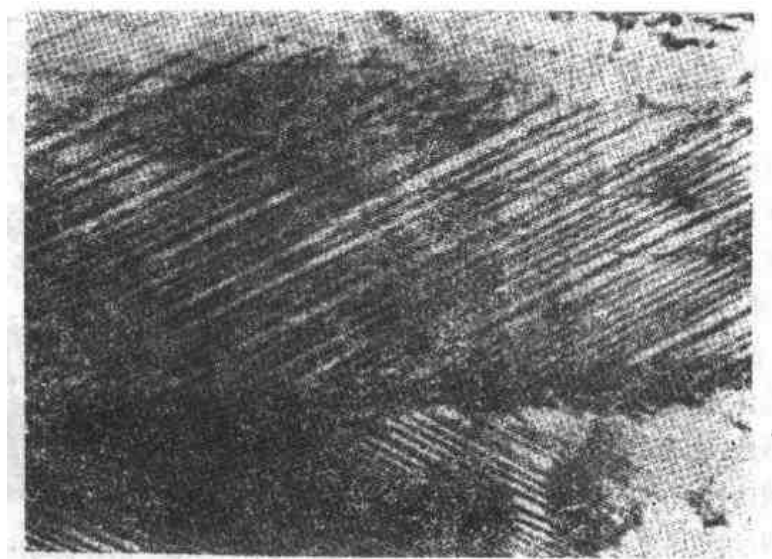


图 8-63 片状马氏体 (TEM)

× 80 000

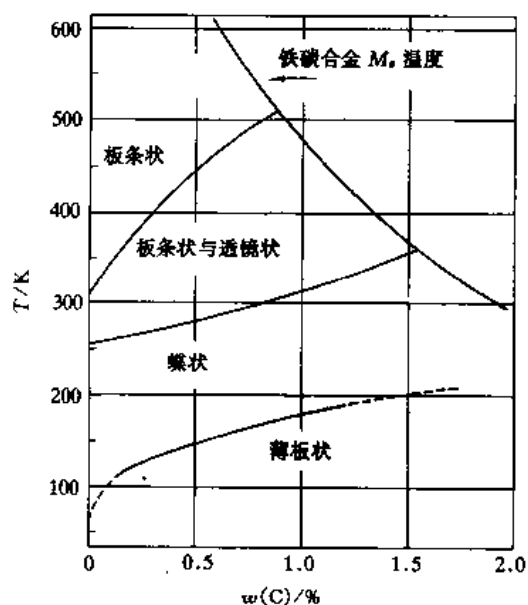
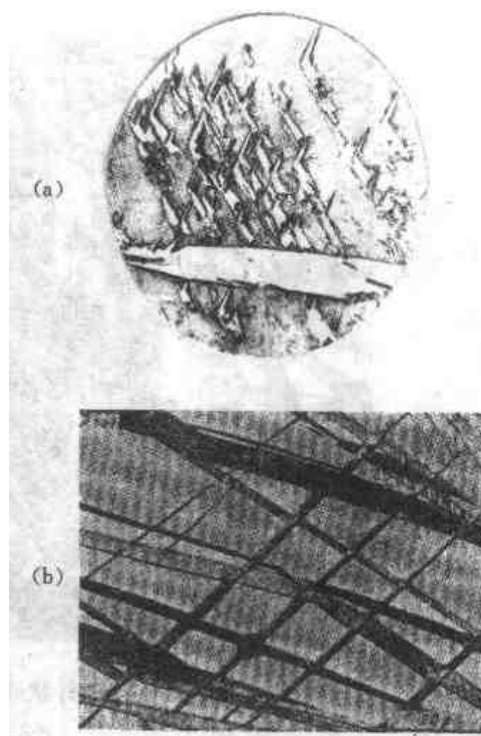


图 8-64 Fe-Ni-C 合金中马氏体形貌与碳含量之间的关系

图 8-65 蝶状马氏体和薄片状马氏体  
(a) 蝶状马氏体 × 500 (b) 薄片状马氏体

此外,在层错能较低的合金中有可能形成具有密排六方点阵的薄片状马氏体  $\epsilon'$  (图 8-66).  $\epsilon'$  片极薄仅 100~300 nm, 惯习面为  $\{111\}_\gamma$ , 与母相之间的取相关系为:  $(111)_\gamma // (0001)_{\epsilon'}$ ,  $[1\bar{1}0]_\gamma // [11\bar{2}0]_{\epsilon'}$ .  $\epsilon'$  马氏体内的亚结构为大量的层错.

### 三、马氏体转变热力学

#### 1. 临界驱动力和转变温度

从合金热力学可知,成分相同的奥氏体与马氏体的自由焓  $G$  均随温度的升高而下降.



但下降的速率不同, 两曲线必相交于一个特征温度  $T_0$  (图 8-67), 此时两相热力学平衡  $\Delta G_{T=T_0}^{\gamma \rightarrow \alpha'} = 0$ .  $\Delta G_{T < T_0}^{\gamma \rightarrow \alpha'} < 0$ , 则马氏体为稳定相;  $\Delta G_{T > T_0}^{\gamma \rightarrow \alpha'} > 0$ , 则奥氏体为稳定相. 与其他转变一样, 马氏体的形成将导致界面能和弹性能的产生. 为此马氏体转变  $\gamma \rightarrow \alpha'$  或马氏体逆转变  $\alpha' \rightarrow \gamma$  并非在  $T_0$  开始, 分别需要过冷和过热. 只有自由焓差足够大, 直至  $M_s$  (马氏体转变起始温度) 或  $A_s$  (马氏体逆转变起始温度), 才能驱动正转变或逆转变的进行. 所以,  $\Delta G_{T=M_s}^{\gamma \rightarrow \alpha'} = \Delta S (T_0 - M_s)$  是马氏体转变的临界化学驱动力.



图 8-66 薄片状马氏体 (TEM)  
× 40 000

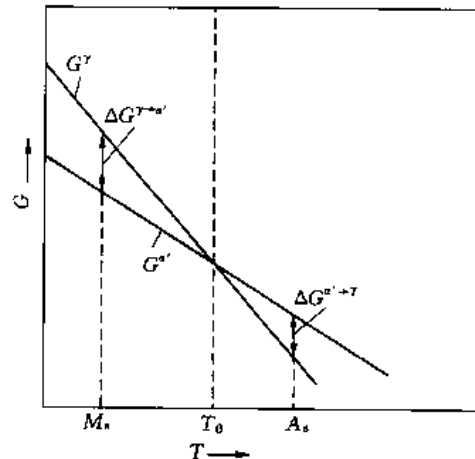


图 8-67 马氏体和奥氏体的自由焓与温度的关系

为什么马氏体转变必须在比较大的过冷度下才能发生呢? 钢中的马氏体 (M) 被认为是镶嵌在  $\gamma$  相中的  $\alpha$  相, 转变将引起形状和体积的变化, 从而产生很高的应变能 (由切变产生的应变能与由体积变化产生的应变能之和). 只有相变驱动力大得足以克服因高应变能所造成的相变阻力, 新相才有生长的机会. 必不可少的过冷 ( $T_0 - M_s$ ) 和过热 ( $A_s - T_0$ ) 随不同的合金系而不同, 对于某些合金系还随成分的不同而改变. 由于切变产生的应变能取决于母相强度, 因而也取决于晶粒尺寸大小, 即  $M_s$  也取决于晶粒尺寸大小.

在马氏体转变中, 除少数合金发生等温转变外大部分合金是降温转变. 即当被过冷到  $M_s$  以下的温度时, 在每一个温度下的转变量是一定的, 为使转变继续进行, 必须不断降低温度以增大相变驱动力. 当母相被过冷到  $M_f$  (马氏体转变终止温度) 以下时, 虽然还有未转变的残余母相, 即使继续降低温度转变也不再进行.  $M_f$  也随母相成分而异. Fe-C 合金的  $M_s$  和  $M_f$  随奥氏体碳含量的增加而下降 (图 8-68).

从上述分析可知, 奥氏体在  $T_0$  和  $M_s$  之间不会转变为马氏体, 但如对奥氏体施加外力, 则在奥氏体发生塑性变形的同时将转变为马氏体, 称为形变诱发马氏体. 马氏体转变量与形变温度有关, 温度越高形变诱发马氏体量越少, 高于某一温度时形变不再诱发马氏体转变, 该温度称为形变诱发马氏体转变温度  $M_d$ . 塑性变形同样也能使逆转变在  $T_0$  与  $A_s$  之间发生, 同

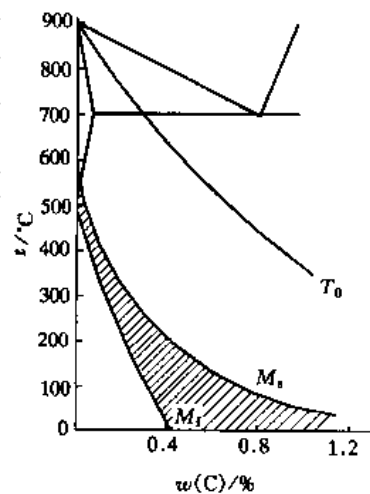


图 8-68 铁碳合金中碳含量对  $M_s$  点的影响



样也存在形变诱发奥氏体转变温度  $A_d$ 。显然, 按马氏体转变热力学条件  $M_d$  的上限为  $T_0$ , 而  $A_d$  的下限亦为  $T_0$ 。通常可以近似地认为

$$T_0 = (A_s - M_s) / 2 = (A_f - M_f) / 2 \quad (8-47)$$

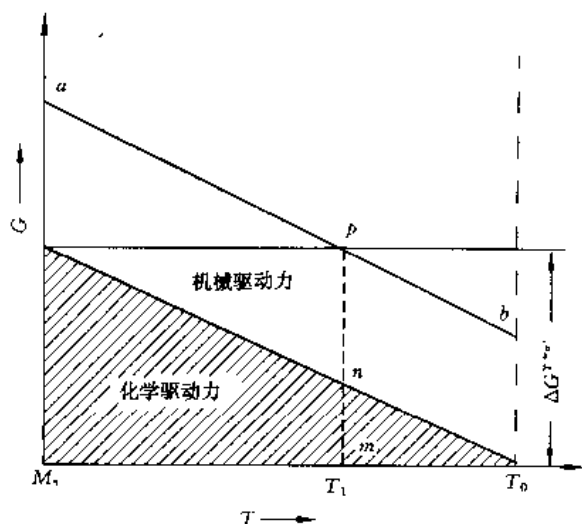


图 8-69 形变诱发马氏体转变热力学条件示意图

形变能够诱发马氏体转变的原因可用图 8-69 予以说明, 图中  $\Delta G^{r \rightarrow a'}$  为  $M_s$  温度的临界化学驱动力, 影线区表示化学驱动力随温度的变化。而形变为相变所提供的能量为机械驱动力, 图中  $ab$  线代表在化学驱动力上叠加的那部分驱动力。设在  $T_1$  温度时, 化学驱动力为  $mn$ , 而形变所提供的机械驱动力叠加之后  $mn + pn$  恰好等于  $\Delta G^{r \rightarrow a'}$ , 便可发生马氏体转变。  $M_d$  取决于机械驱动力的大小, 也取决于塑性变形的方式。

## 2. 形核

马氏体转变有形核、长大阶段。由于马氏体转变涉及切应变, 可以证明, 晶核为圆盘状时应变能最小。假设临界晶核为扁球状

(图 8-70), 该晶核所具有的形状比  $c/r$  应使得对于形状的任何改变, 应变能的减少等于其界面能的增加。该晶核的界面能为

$$V\Delta G_s = 2\pi r^2 \gamma \quad (8-48)$$

式中:  $V$  是晶核体积,  $\Delta G_s$  是单位体积的表面能;  $\gamma$  是比界面能。该晶核的应变能为

$$V\Delta G_e = (4/3) \pi r^2 c (Ac/r) \quad (8-49)$$

式中:  $\Delta G_e = Ac/r$  是单位体积的应变能, 其中  $A$  是一个由线性弹性理论导出的因子, 它是弹性常数、切应变和膨胀应变的函数。该晶核的自由焓的改变量为

$$V\Delta G_V = (4/3) \pi r^2 c \Delta G_V \quad (8-50)$$

式中:  $\Delta G_V$  是单位体积自由焓的改变量。如果该晶核在点阵缺陷处形成, 还需考虑由于缺陷引起的自由焓  $G_d$  和晶核与缺陷相互作用能  $G_i$ 。根据 Olsen, G. B. 和 Cohen, M. 的研究, 描述一个经典的马氏体晶核的形成所需的总自由焓变化为

$$\Delta G(r, c) = G_d + G_i + V(\Delta G_V + \Delta G_e + \Delta G_s) \quad (8-51)$$

计算临界形核功  $\Delta G^*$ 、临界晶核尺寸  $r^*$  和  $c^*$  时, 考虑了 3 种情况 (见图 8-73)。均匀形核时,  $G_d$  和  $G_i$  为零。把那些必要的量带入式 (8-51), 得出的形核势垒  $\Delta G^*$  比实测值高出了几个数量级, 即使假设有局部的结构起伏或存在先有的晶胚, 也不能得出满意的结果。因此, 人们马上意识到马氏体的均匀形核是不可能的。若晶核在缺陷处形成, 则形核势垒  $\Delta G^*$  以及晶核的临界尺寸都可以减小。在某些特定条件下, 非均匀形核甚至可以是无势垒

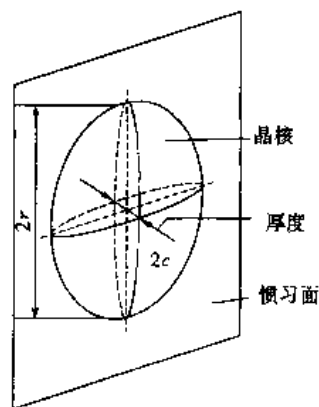


图 8-70 马氏体晶核形状示意图

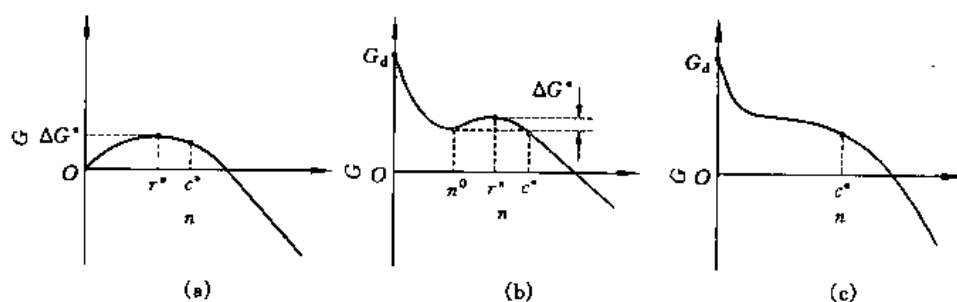


图 8-70 马氏体形核自由能曲线示意图

(a) 均匀形核 (b) 非均匀形核 (c) 无势垒形核

的。这种非均匀形核适用于  $\text{fcc} \rightarrow \text{hcp}$  转变，转变通过在母相中若干适当间距的位错分解成由堆垛层错隔开的位错来实现。堆垛层错能与温度有关，在  $T_0$  以下时为正值，因此造成无势垒形核。

#### 四、马氏体转变动力学

根据观察到的动力学现象，可把马氏体转变分成截然不同的两类：变温马氏体和等温马氏体。对于变温马氏体，其转变量随温度降低而增多；等温马氏体在恒定的温度下转变量随时间的延长而增多。

##### 1. 变温马氏体转变

当奥氏体被过冷到  $M_s$  以下某一温度时，在该温度下能够形成的马氏体在其核形成的瞬间即可形成，而新核的继续形成则需依靠进一步的降温。马氏体的生长有“热弹”型和“爆发”型，后者是较常见的方式。所谓爆发式生长是指相当数量的马氏体（通常  $\varphi = 10\% \sim 30\%$ ）爆发性形成，许多马氏体片的自催化形核和快速生长导致“爆发”（见图 8-72）。每个马氏体片以大于  $10^5 \text{ cm/s}$  的速率形成，当马氏体片（条）长大到一定尺寸后，由于相界面而的共格关系遭到破坏而不再长大，转变需通过不断降温使新马氏体片（条）不断生成才能继续进行。因此，转变动力学实际上由形核率所控制。热弹型生长方式的特点在于形成薄片或楔形片马氏体，这些片随温度降低到  $M_s$  以下而逐渐形成和长大，并且随温度的升高而收缩直至消失。这种行为起因于母相弹性地容纳马氏体片的形变，在特定温度下，马氏体片前沿和母相始终保持共格关系并处于热力学平衡态。温度的任一变化都使这种平衡相应改变，从而导致马氏体片的生长或收缩，见图 8-73。热弹型生长的马氏体又称为热弹性马氏体。这种热弹性行为的完整力学模拟称为伪弹性行为。

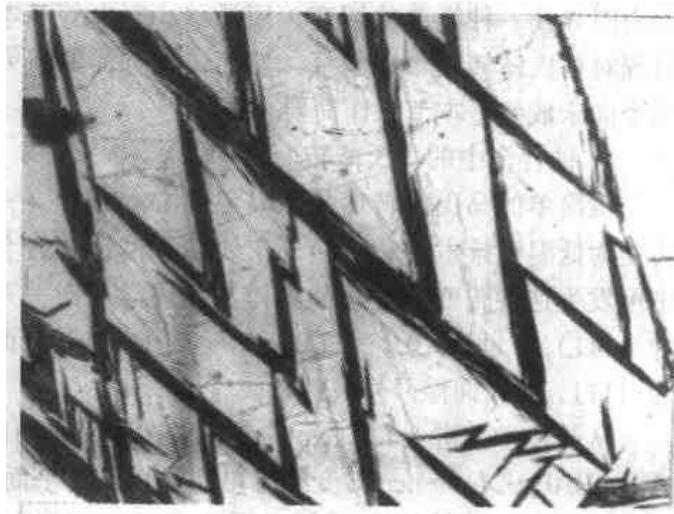


图 8-72 爆发式形成的 Z 形马氏体

× 500

##### 2. 等温马氏体转变

在某些合金中，马氏体晶核可以等

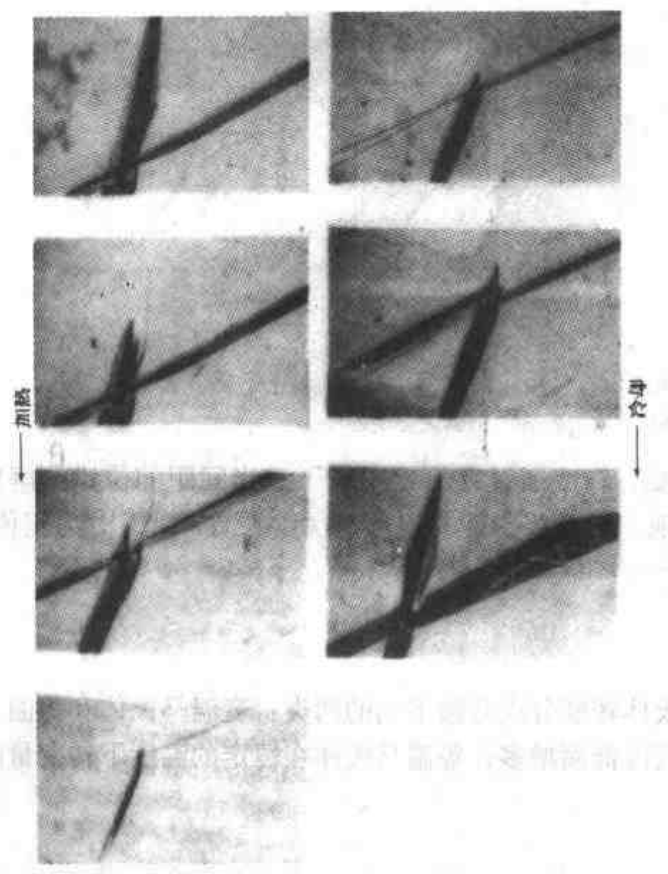


图 8-73 Ag-Cd 合金中马氏体的热弹性行为

温形成, 晶核的形成有孕育期, 形核率随过冷度的增加而先增后减, 符合一般热激活形核规律。核形成后的长大速率仍极快, 且长大到一定尺寸后同样不再长大, 因此这种转变的动力学同样取决于形核率而与长大速率无关。马氏体转变量随等温时间的延长而增多。其等温转变动力学曲线也呈 S 形 (图 8-74), 即该转变量是时间的函数, 并与等温温度有关。随等温温度的降低, 转变速度先增后减。起初的增加归结于新马氏体片的自催化形核, 而随后的减小则是因为过冷奥氏体不断地被已生成的马氏体片分隔为越来越小的区域, 在这些区域中形核的几率下降。

马氏体的等温转变一般都不能进行到底, 完成一定量的转变后即停止了。这是由于马氏体转变产生的形变引起未转变奥氏体变形, 从而

而使未转变奥氏体向马氏体转变时的切变阻力增大。所以必须增大过冷度, 使转变驱动力增大, 才能使转变继续进行。

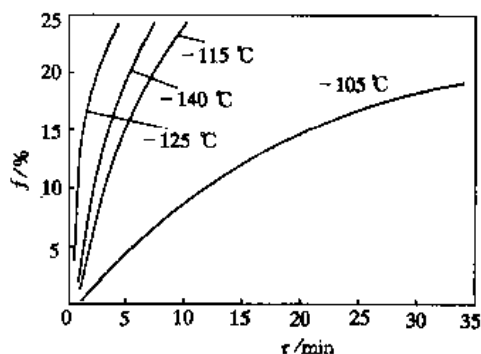
### 五、马氏体转变机制及表象理论简介

根据马氏体转变的特征及晶体学取向关系, 人们力图寻找一种简单的切变, 用滑移、孪生等基本过程对马氏体转变予以解释。然而, 这方面的研究至今尚未成熟, 本节只作简要介绍。

#### 1. 钴合金中的马氏体转变

最简单的马氏体转变是从高温面心立方相 ( $\gamma$ ) 转变为低温密排六方相 ( $\epsilon$ ), 在纯钴和富钴的合金中可发生这种转变。经实验测得其晶体学取向关系为  $(111)_\gamma // (0001)_\epsilon$ ,  $[110]_\gamma // [0001]_\epsilon$ ; 惯习面为  $\{111\}_\gamma$ ; 表面浮凸  $// \{111\}_\gamma$ 。

从晶体学上讲 fcc 与 hcp 的差别仅在于密排面的堆垛次序不同。前者为 ABCABC..., 后者为 ABAB...。fcc  $\rightarrow$  hcp 转变很容易通过在不变化平面  $\{111\}_\gamma$  上所发生的切变来进行, 但原子层两个两个地被保持在一起 (图 8-75)。这种切变可导致较大的形状变化, 表面浮凸与  $\{111\}_\gamma$  平行, 晶体学取向关系及惯习面也与实验相符。

图 8-74 Fe-Ni ( $w=23.2\%$ )-Mn ( $w=3.62\%$ ) 合金马氏体等温转变动力学曲线

这种转变也可以通过密集分布、重复排列的 Shockley 不全位错的产生和运动来实现。如果在 fcc 中一组相互平行的  $\{111\}_\gamma$  面上, 每间隔一个  $\{111\}_\gamma$  面有一个  $b = \left(\frac{1}{6}\right) \langle 11\bar{2} \rangle$  的 Shockley 不全位错的推移, 便可使晶体由 fcc 向 hcp 转变, 转变伴随着若干 Shockley 不全位错沿着两相之间的界面协调运动, 新相的产生和增厚来自于

Shockley 不全位错的形成和 Shockley 不全位错的向外推移, 即 Shockley 不全位错沿着基平面的运动构成了转变机制。在上述分析过程中, 设想那些原子层的滑移总是发生在同一个方向 [图 8-76 (a)], 必然会导致较大的形状变化。考虑到每个  $\{111\}_\gamma$  面上有 3 个晶体学等价的  $\langle 11\bar{2} \rangle$  方向, 如果滑移在这 3 个方向上交替出现, 则不会引起较大的宏观形状改变 [图 8-76 (b)]。

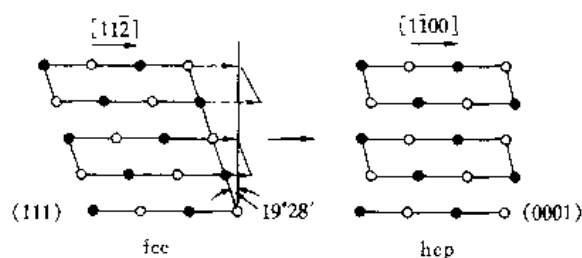


图 8-75 fcc→hcp 转变的机制

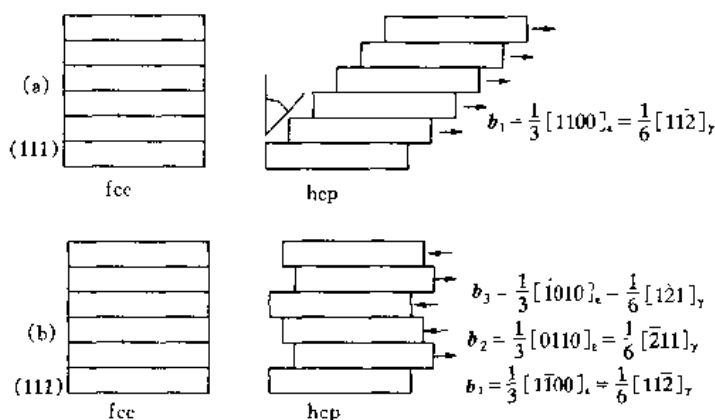


图 8-76 fcc 向 hcp 转变中 Shockley 不全位错以 2 种不同方式运动的机制

## 2. 铁基合金中的马氏体转变

(1) Bain 模型 Bain, E.C. 于 1924 年提出一种转变模型, 认为面心立方点阵本身可以被看作  $c/a$  的体心正方点阵 (图 8-77)。在马氏体转变时, 只要将面心立方点阵沿  $z$  轴适当压缩, 沿  $x'$  及  $y'$  轴适当膨胀, 即可形成马氏体点阵。按照 Bain 模型, 在转变过程中原子的

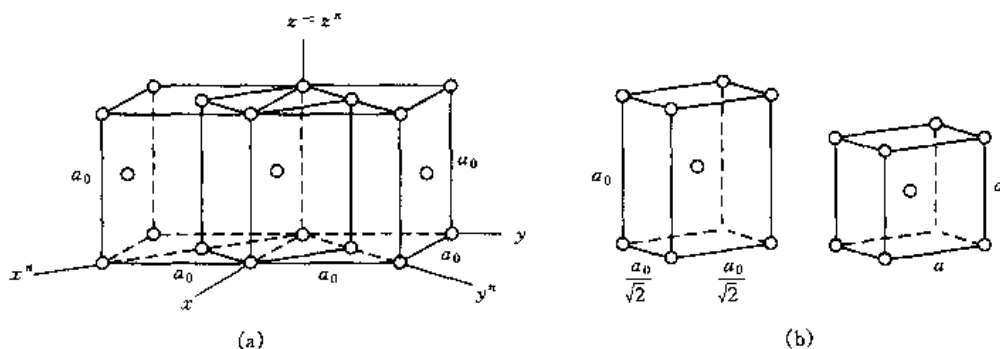


图 8-77 fcc→bcc 的 Bain 模型

相对位移很小, 奥氏体与马氏体的晶面重合大体符合 K-S 关系 (图 8-78). 但 Bain 模型不是切变模型, 它不能解释宏观切变及惯习面的存在, 因而不能完整地说明马氏体转变的特征.

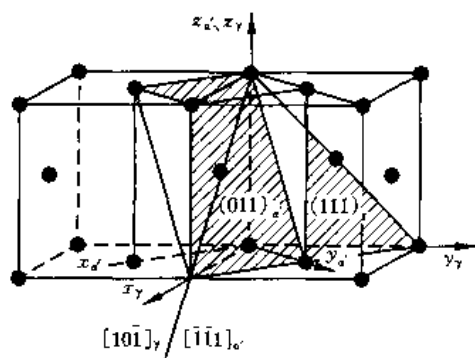


图 8-78 按贝茵模型, 奥氏体和马氏体的晶面重合符合 K-S 关系

(2) K-S 和 N-W 机制 Kurdjumov, G.V. 和 Sachs, G. 在 1930 年针对  $w(C) = 1.4\%$  的碳钢, Nishiyama, E. 和 Wassermann, G. 针对 Fe-Ni [ $w(Ni) = 30\%$ ] 合金, 分别提出了马氏体转变机制. 由测试结果已知, 对于  $w(C) = 1.4\%$  的碳钢, 马氏体为畸变的 bcc, 与母相的晶体学取向关系是  $(111)_\gamma // (110)_\alpha$ ,  $[110]_\gamma // [111]_\alpha$ , 惯习面为  $\{225\}_\gamma$ ; 对于 Fe-Ni [ $w(Ni) = 30\%$ ], 马氏体为理想的 bcc, 晶体学取向关系是  $(111)_\gamma // (110)_\alpha$ ,  $[112]_\gamma // [110]_\alpha$ , 惯习面为  $\{259\}_\gamma$ . 切变过程示于图 8-79 (a). 图中点阵以  $(111)_\gamma$  为底面, 按 ABCABC... 次序自下而上堆垛, 点阵图下方画出其在  $(111)_\gamma$  面上的投影. (b) 图表示出 (a) 图在奥氏体点阵中的取向. 切变按如下步骤进行:

①第一次切变对于 K-S 机制和 N-W 机制是相同的, 即在  $(111)_\gamma$  面上沿  $[\bar{2}11]_\gamma$  方向产生  $19^\circ 28'$  的切变 [图 8-79 (a) I], 结果如图 8-79 (a) II 所示. B 层原子移动  $r = \frac{a}{12} [\bar{2}11]_\gamma$ , C 层原子的移动  $r = \frac{a}{6} [\bar{2}11]_\gamma$ . 依次类推, 相邻两层原子的相对位移均为  $r = \frac{a}{12} [\bar{2}11]_\gamma$ . ②第二次切变对于 K-S 机制是在  $(11\bar{2})_\gamma$  面上 [垂直于  $(111)_\gamma$  面] 沿  $[1\bar{1}0]$  方向发生  $10^\circ 32'$  的切变, 使  $\angle \alpha$  由  $60^\circ$  增大至  $70^\circ 32'$  [图 8-79 (a) III], 以达到取向关系  $[\bar{1}01]_\gamma // [\bar{1}1\bar{1}]_\alpha$  的要求; 对于 N-W 机制, 以底面  $(111)_\gamma$  对角线  $[\bar{2}11]_\gamma$  为基准,  $\angle \alpha$  的两边等效向外扩张, 使  $\angle \alpha$  由  $60^\circ$  增大至  $70^\circ 32'$  [图 8-79 (a) IV], 以达到取向关系  $[\bar{2}11]_\gamma // [01\bar{1}]_\alpha$ .

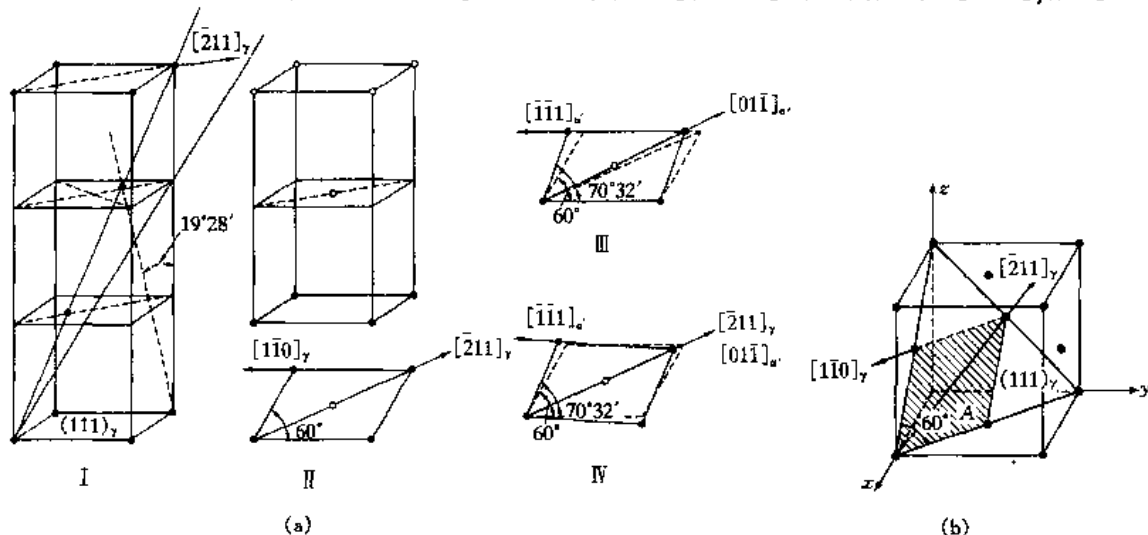


图 8-79 马氏体转变的 K-S 机制和 N-W 机制示意图

(a) I—K-S 和 N-W 机制的第一次切变 II—第一次切变后的结果 III—K-S 机制的第二次切变  
IV—N-W 机制的第二次切变 (b) 图 (a) 在 fcc 点阵中的取向

的要求。③最后作一些小的调整,使晶面间距和测得的数值相符合。

K-S 和 N-W 切变机制的成功之处在于它导出了所测量到的点阵结构和取向关系,给出了由面心立方点阵改组为体心正方马氏体点阵的清晰模型。但由这两种机制得到的惯习面与实测的惯习面不符,与浮凸效应也不吻合。

(3) G-T 机制 Greninger, A. 与 Troiano, A.R. 于 1949 年提出另一种两次切变机制,如图 8-80 所示。第一次切变是沿惯习面的均匀切变,产生整体的宏观变形,如图 8-81 (b) 所示,在表面形成浮凸。但均匀切变后所得产物是复杂三棱结构,还不是马氏体。第二次切变是不均匀切变,或称不可见切变。切变时只是点阵发生改组而晶体外形不发生改变,即产生滑移 [图 8-81 (c)] 或孪生 [图 8-81 (d)]。通过第二次切变使复杂的三棱结构转变为马氏体点阵,并在马氏体内形成位错或孪晶等亚结构,第二次切变对第一次切变形成的浮凸不发生影响。

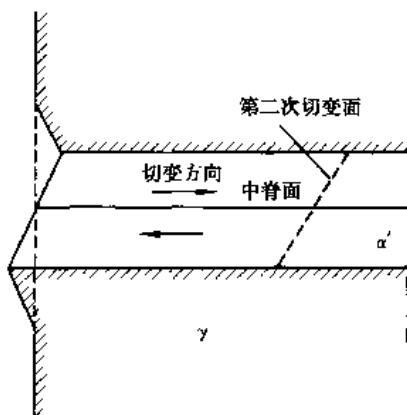


图 8-80 G-T 机制示意图

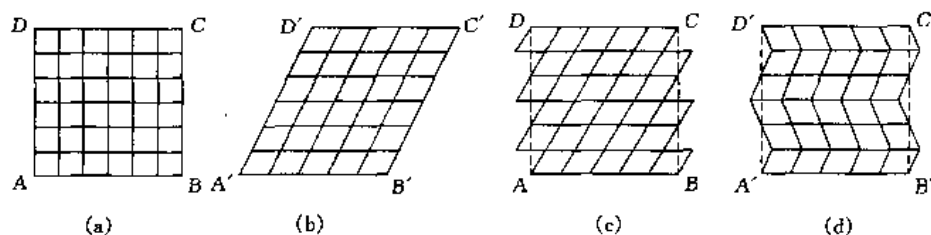


图 8-81 G-T 模型切变过程示意图

(a) 切变前 (b) 均匀切变 (宏观切变) (c) 滑移切变 (d) 孪生切变

图 8-82 是二次切变的立体模型。图中假定惯习面为  $(225)_\gamma$ 。第一次切变沿  $(225)_\gamma$  面发生,在试样表面形成浮凸。第二次切变取为滑移方式,即沿  $(112)_\alpha$  面  $[111]_\alpha$  方向滑移 [图 8-82 (a)];也可取为孪生方式,孪晶面为  $(112)_\alpha$ ,孪生方向为  $[111]_\alpha$  [图 8-82 (b)]。

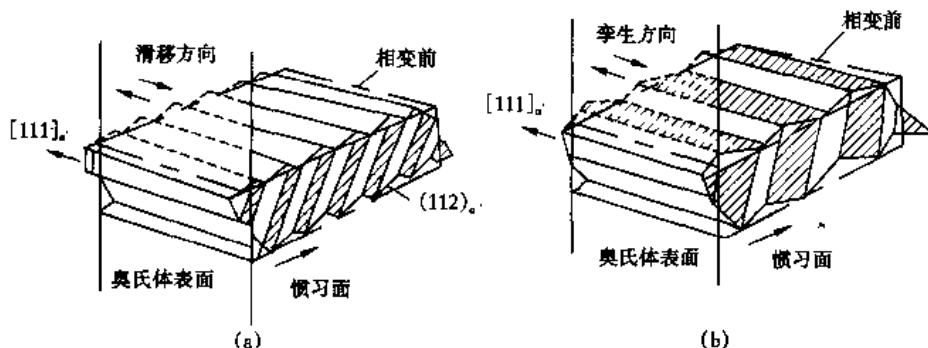


图 8-82 G-T 机制第二次切变的立体模型示意图

(a) 滑移方式 (b) 孪生方式

G-T 机制能很好地解释马氏体转变的点阵改组、宏观变型、取向关系、表面浮凸及晶内亚结构等。但不能解释惯习面是不变平面。为解决这个问题,发展了所谓“唯象理论”。

### 3. 晶体学唯象理论简介

1953 年 Wechsler, M.S.、Read, T.A. 和 Lieberman, D.S. 提出了马氏体转变的晶体学唯象理论。其着眼点不在于解释原子如何移动导致转变,而只是根据转变起始和最终的晶体状态,预测马氏体转变的晶体学参量。其基本假设是在宏观尺度上生成相和母相间的界面是无畸变的,这意味着位于此界面上马氏体一侧的任一矢量都将是转变前母相中的一个具有同样大小和方向的矢量。

晶体学唯象理论把马氏体转变看成 3 种形变的组合:①通过 Bain 形变得到马氏体点阵(图 8-77)。这种形变会使某个初始球形变成椭球体,它将增加或是减少一些矢量的长度。②

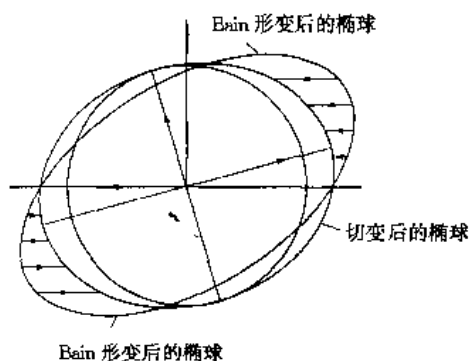


图 8-83 Bain 形变和点阵不变切变体

为得到无畸变的惯习面,还须引入一个适当的点阵不变切变,将通过 Bain 形变得到的椭球体切变成另一新椭球,使新椭球与初始球相切(图 8-83)。这些切点的轨迹构成一个圆,由这个圆所决定的平面上的矢量与转变前母相中的矢量长度相等,这个平面便是无畸变平面。这种点阵不变切变可以通过微区滑移或孪生实现。③进行整体的刚性旋转使非畸变平面恢复到初始的位置。

这种理论的数学运算所需输入的数据为:①母相和马氏体相的点阵参数,②点阵对应关系,③点阵不变切变。于是,计算输出的结果是:获得不变平面条件所需要的非均匀切变量、宏观的形状变化以及取向关系等。人们发现惯习面的取向非常敏感于所作的选

择,对于  $\text{fcc} \rightarrow \text{bcc}$  或  $\text{fcc} \rightarrow \text{bct}$  转变,孪生切变  $(112)_\alpha$   $[\bar{1}1\bar{1}]_\alpha$  给出  $(3\ 15\ 10)_\gamma$  惯习面,而  $(011)_\alpha$   $[\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$  切变形成一个  $(111)_\gamma$  惯习面。

## 六、不同材料中的马氏体转变

### 1. 金属材料

传统上,对于铁基合金马氏体和有色合金马氏体,在文献中普遍是分开来处理的。因此,对铁基合金马氏体和有色合金马氏体进行分析比较,并建立区分这两类马氏体的判据(表 8-6)将是有益的。尽管转变行为的所有细节不是排他性的,而且并非所有的铁基合金马氏体和有色合金马氏体都遵循这种区分。

表 8-6 铁基合金马氏体和有色合金马氏体的定性比较

比较的内容	铁基合金马氏体	有色合金马氏体
合金化的特点	间隙式,或置换式,或间隙式和置换式	置换式
硬度	在间隙式铁基合金中,马氏体态比奥氏体态硬得多	马氏体态并不比奥氏体态硬多少,有时甚至比奥氏体态软
转变滞后现象	大	小到非常小
转变应变	相对地大	相对地小

续表

比较的内容	铁基合金马氏体	有色合金马氏体
母相的弹性常数	在 $M_s$ 点附近弹性常数的数值大	在 $M_s$ 点附近弹性常数的数值小
弹性切变常数的温度系数	大多数情况下, 在 $M_s$ 点附近为负值	大多数情况下, 在 $M_s$ 点附近为正值
转变焓	高	低或非常低
转变熵	大	小
化学驱动力	大	小
生长特征	自调节不明显	自调节变体很好地发展
动力学	高速率, “爆发型”, 变温转变或等温转变或变温和等温转变	低速率, 非“爆发型”, 不存在等温转变, 热弹性平衡
生长前沿	没有观察到单界面转变	单界面转变是可能的
界面移动性	低而且不可逆	高而且可逆
马氏体的阻尼能力	低	高

(1) 铁基合金 铁基合金中的马氏体转变已经被广泛的研究, 特别是其晶体学和形貌. 铁基合金马氏体基本上有 3 种不同的晶体结构: bcc 或 bct  $\alpha'$  马氏体和 hcp  $\epsilon$  马氏体. 在碳钢中马氏体是碳在 bcc 铁中的过饱和间隙式固溶体, 其晶体结构是铁素体结构的正方 bct 结构, 正方度  $c/a$  与碳含量呈线性关系. 这种  $\alpha'$  马氏体也存在于许多置换式铁基合金中, 其马氏体或者是 bcc 结构或者是 bct 结构. 在某些具有低层错能的奥氏体相的合金中, 可观察到完全共格的 fcc  $\rightarrow$  hcp 马氏体转变. 在一些长程有序化的合金中, 例如在 Fe-Pd 合金中也观察到了 fct 马氏体.

不同亚结构、惯习面的晶体学取向以及奥氏体与马氏体的取向关系通常与每一种马氏体的形貌有关, 通过金相分析人们区别出板条状、透镜片状、蝶状和薄片状马氏体等, 表 8-7 总结了这方面的研究成果.

表 8-7 4 类  $\alpha'$  马氏体的亚结构、惯习面和取向关系

形 貌	亚结构	惯习面	取向关系	$M_s$
条 状	(紊乱的) 位错	$(111)_\gamma$	K-S	高 ↑ ↓ 低
蝶 状	(直) 位错和孪晶	$(225)_\gamma$	K-S	
凸透镜状	(直) 位错和孪晶 (中脊)	$(259)_\gamma$ 或 $(3\ 10\ 15)_\gamma$	N-W 或 G-T	
薄片状	孪 晶	$(2\ 10\ 15)_\gamma$	G-T	

由于碳原子在奥氏体 fcc 点阵中占据八面体间隙位置, 所以 Fe-X-C 马氏体受到特别的重视. 马氏体转变时, 根据 Bain 对应关系, 那些间隙位置只能位于  $[001]_B$  (晶胞棱边) 中点和垂直于  $[001]_B$  的晶面中心 (见图 8-84), 这种择优占据的特点对观察到的正方度  $c/a$  提供了一种解释. 它是碳含量的函数, 即

$$c/a = 1.005 + 0.045w(C) \quad (8-52)$$

对刚刚淬冷并维持在液氮温度的马氏体作仔细的 X 射线衍射分析, 所测结果表现出与式 (8-52) 有显著的偏离.  $X = \text{Mn}$  或  $\text{Re}$  时, 正方度异常低, 而  $X = \text{Al}$  或  $\text{Ni}$  时, 正方度异常高. 将后者的马氏体加热到室温, 其结果是正方度降低. 前者的微孪晶化和后者中 Al 原



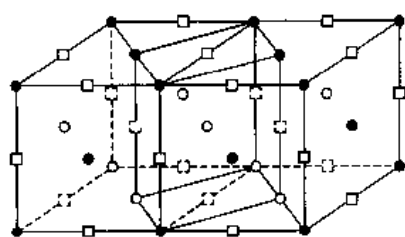


图 8-84 fcc→bcc 转变的 Bain

对应关系示意图

正方形符号代表间隙碳原子  
可能占据的位置

子的有序化被认为是  $a/c$  异常的起因。

(2) 有色合金 (包括超导体) 在钴基、钛基和锆基饱和固溶体中, 钴基合金马氏体的结构通常是密排六方, 由于该转变是  $\text{fcc} \rightarrow \text{hcp}$ , 马氏体相的那些基面与母相的  $\{111\}_\gamma$  晶面平行, 并构成惯习面。钛基合金中马氏体的结构也是六方晶系, 但母相是 bcc 结构。在钛基合金中以及类似的锆基合金中, 片状和条状马氏体都会出现。滑移被认为是条状马氏体点阵不变形变模式, 孪晶化模式在片状马氏体中曾被观察到。

在铜基、银基、金基、镍基和反铁磁性的锰基合金中, 根据其成分, 并通过淬火或施加应力, 从无序化的或有序化的高温 bcc 相转变成 3 种密堆积结构的马氏体。决定其确切结构的因素有: 密堆积结构的堆垛顺序、从母相 ( $\beta$ ) 有序化产生的长程有序度、偏离马氏体规则六方排列的程度以及合金系中原子半径的差别。3 种主要的堆垛顺序分别为:  $\text{ABCABC}\cdots$ 、 $\text{ABCBCACABABCBCACAB}\cdots$  和  $\text{ABAB}\cdots$ 。

Ni-Ti 基合金系构成形状记忆合金 (SMA), 尽管 Ni-Ti 基合金因其优异的形状记忆性能而广为人知, 然而其转变过程的研究直到最近才取得较大进展: 在冷却过程中, 高温有序化的 bcc 相 (P) 首先转变为无公度相 (I), 随着进一步冷却, 又转变为公度相 (C), 最后转变成马氏体。P→I 转变是二级相变, 而 I→C 是一级相变, 所涉及的结构变化是: 立方结构→菱形结构 (所谓 R 相); 在更低的温度, 菱形结构的 R 相转变成单斜的马氏体。

## 2. 非金属材料

在无机和有机化合物、矿物质、陶瓷以及水泥的一些晶态化合物中的切变型转变涉及一些大的用配位数或体积变化来表示的结构变化。部分突出的实例在表 8-8 中给出。

表 8-8 具有点阵变形转变的非金属

化合物种类	化合物分子式	切变型转变
无机化合物		
碱金属卤化物和卤砂	$\text{MX}$ 、 $\text{NH}_4\text{X}$	$\text{NaCl}$ 立方 $\rightleftharpoons$ $\text{CsCl}$ 立方
硝酸盐	$\text{RbNO}_3$ $\text{KNO}_3$ 、 $\text{TlNO}_3$ 、 $\text{AgNO}_3$	$\text{NaCl}$ 立方 $\rightleftharpoons$ 菱形 $\rightleftharpoons$ $\text{CsCl}$ 正交 正交 $\rightleftharpoons$ 菱形
硫化物	$\text{MnS}$  $\text{ZnS}$ $\text{BaS}$	闪锌矿型 $\rightleftharpoons$ $\text{NaCl}$ 立方 纤锌矿型 $\rightleftharpoons$ $\text{NaCl}$ 立方 闪锌矿型 $\rightleftharpoons$ 纤锌矿型 $\text{NaCl}$ 型 $\rightleftharpoons$ $\text{CsCl}$ 型
矿物质		
辉石链硅酸盐	顽辉石 ( $\text{MgSiO}_3$ ) 硅辉石 ( $\text{CaSiO}_3$ ) 铁硅酸盐 ( $\text{FeSiO}_3$ )	正交 $\rightleftharpoons$ 单斜 单斜 $\rightleftharpoons$ 三斜 正交 $\rightleftharpoons$ 单斜
硅石	石英 鳞石英 方晶石	三角 $\rightleftharpoons$ 六角 六角与纤锌矿有联系的结构 立方 $\rightleftharpoons$ 四方与闪锌矿有联系的结构

续表

化合物种类	化合物分子式	切变型转变
陶瓷 氮化硼 碳 二氧化锆	BN C ZrO <sub>2</sub>	纤锌矿型 $\rightleftharpoons$ 石墨型 纤锌矿型 $\rightleftharpoons$ 石墨 四方 $\rightleftharpoons$ 单斜
有机化合物 链型聚合物	聚乙烯 (CH <sub>2</sub> —CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	正交 $\rightleftharpoons$ 单斜
水泥 二钙硅酸盐水泥	2CaO·SiO <sub>2</sub>	三角 $\rightleftharpoons$ 正交 $\rightleftharpoons$ 单斜

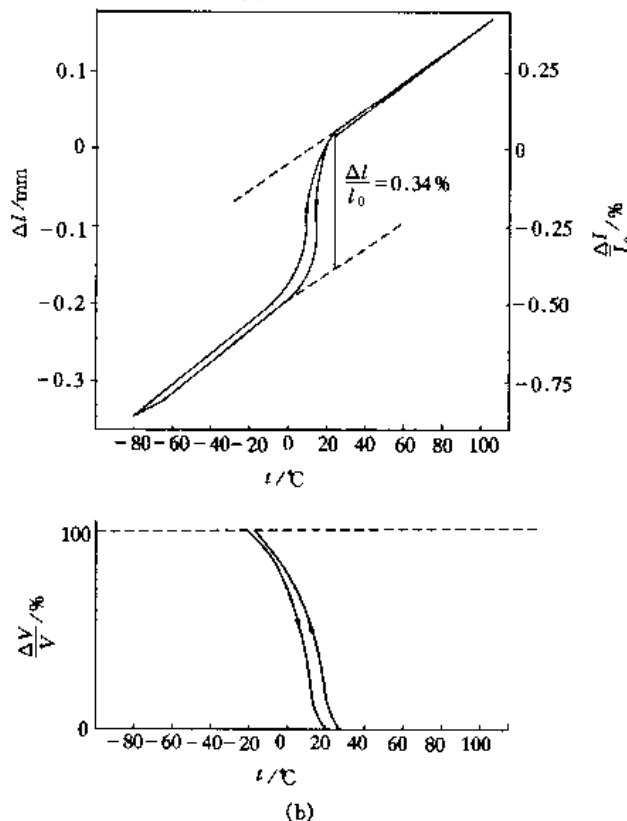
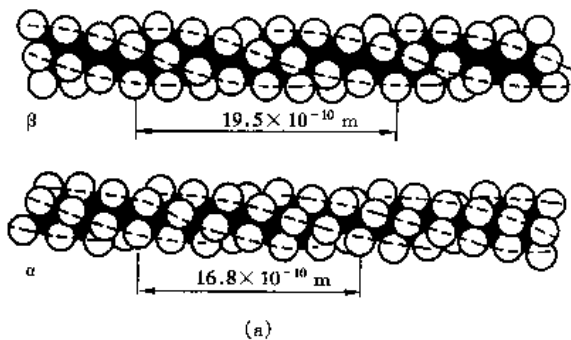


图 8-85 PTFE 的马氏体转变

(a) PTFE 的  $\alpha$  构型和  $\beta$  构型的螺旋体结构  
 (b) 在 PTFE 的转变中, 膨胀法测定的相对体积变化和转变温度的范围

氧化锆作为脆性陶瓷材料中的韧化剂, 由于技术兴趣, 被认为是陶瓷材料中马氏体的典型代表。在冷却过程中, 氧化锆的高温立方相在 2370℃ 转变成四方相。进一步冷却, 块状氧化锆在 950℃ 转变成单斜相, 体积增加 3%。加热到 1170℃ 附近, 单斜相再转变为四方相。这个四方相向单斜相的转变被认为是马氏体转变。通过合金化或者减小颗粒尺寸,  $M_s$  可以显著降低, 甚至低于室温以下。如果氧化锆颗粒的直径小于临界直径  $r^*$ , 这些镶嵌在氧化铝单晶基体中的氧化锆颗粒在室温仍然保持亚稳态 (即四方结构)。这些亚稳态的颗粒在外力作用下能够转变成单斜相, 正是这种特性使之被用于一些脆性陶瓷材料的韧化。

在某些晶态聚合物材料中会出现同素异构转变。例如, 在 PTFE (聚四氟乙烯) 中, 满足没有或弱热激活条件的转变, 可以认为是一种无扩散型转变或马氏体转变。这种聚合物晶化分子链平行于  $c$  轴。原子沿这些链排列成螺旋结构, 沿  $c$  轴的周期在  $\alpha$  构型中是 13 个  $C_2F_4$  单元, 而在  $\beta$  构型中是 15 个  $C_2F_4$  单元。 $\alpha$  螺旋构型  $\rightarrow \beta$  螺旋构型的转变出现在 19℃ 附近 (图 8-85)。在转变过程中, 螺旋构型的弛豫并不会导致分子在  $c$  轴方向上的比长度增加。而分子直径的增加, 致使  $a$  轴方向的点阵参数增大, 使其比体积增加约 10%。如果

那些分子已经经塑性变形而取向排列, 则观察到的形状变化可能会增加. 对这一转变所作的分析可得到这样的结论, 即 PTFE 转变是通过自由体积切变引起的无扩散转变.

由结晶蛋白质构成的生物材料在完成其生命功能的过程中也经历一些马氏体转变. 例如, 在 T4 细菌噬菌体中尾翼鞘的收缩可被描述为一种不可逆应变诱发马氏体转变, 而在细菌的鞭毛中的多形态转变似乎是应力辅助的马氏体转变, 并具有形状记忆效应.

## 七、马氏体的特殊性能及应用

### 1. 钢的硬化

钢中马氏体最主要的特性就是高硬度、高强度. 通过淬火得到马氏体是强化钢制工件的重要手段. 淬火钢的强度、硬度与碳含量密切相关. 如图 8-86 所示, 在  $w(C) = 0 \sim 0.6\%$  时, 硬化效果随碳含量的增加而增强. 当  $w(C) = 0.6\%$  时, 淬火钢的硬度接近最大值. 碳含量进一步增高时, 虽然马氏体硬度还会有所提高, 但由于钢的  $M_s$  点随碳含量的增加而下降, 致使残留奥氏体量 ( $\gamma_R$ ) 逐渐增多, 淬火钢的硬度反而下降.

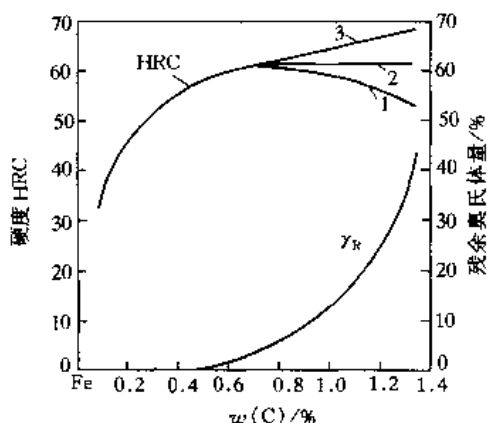


图 8-86 淬火钢的最大硬度与碳含量的关系

1—高于  $A_{c1}$  淬火 2—高于  $A_{c2}$  淬火 3—马氏体硬度

马氏体中间隙碳原子的固溶强化效果非常显著. 但碳原子溶解在奥氏体中的固溶强化效果却不大, 这是因为固溶于奥氏体与马氏体中的碳原子均处于铁原子组成的八面体中心, 奥氏体中的八面体为正八面体, 间隙碳原子的溶入只能使奥氏体点阵产生对称膨胀. 而马氏体中的八面体为扁八面体, 过饱和的碳原子溶入后形成以碳原子为中心的畸变偶极应力场, 这个应力场与位错产生强烈的交互作用, 而使马氏体强度升高. 但是, 马氏体硬化并不仅仅是由于间隙固溶强化的结果. 马氏体中含有大量的晶界和位错 (或位错加孪晶), 再者, 由于碳原子极易扩散, 在  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上就可以发生碳原子偏聚形成团簇, 这些碳原子团簇会产生额外的位错钉扎. 各种各样的强化效应对典型的含碳马氏体强度的贡献在表 8-9 中给出. 由于淬火钢一般须在回火后使用, 所以其强度要比表 8-9 所列举的数据稍低.

表 8-9 各种强化效应对  $w(C) = 0.4\%$  的钢中淬火马氏体强度的贡献

MPa

强化效应					屈服强度 (0.2%)
晶界强化	位错强化	碳原子固溶强化	碳原子偏聚	其他强化效应	
620	270	400	750	200	2 240

马氏体的塑性和韧度与其含碳量、组织形态及亚结构密切相关. 铁碳合金中  $w(C) < 0.3\%$  形成板条状马氏体,  $w(C) > 1.0\%$  形成片状马氏体,  $w(C) = 0.3\% \sim 1.0\%$  之间形成板条状马氏体和片状马氏体的混合组织. 片状马氏体的亚结构主要是孪晶, 因其碳含量高, 相变时体积膨胀量大, 引起的内应力也大, 片与片相碰时易产生显微裂纹, 这些均会增大脆性. 板条马氏体的亚结构是高密度位错, 因其碳含量低, 且形成温度较高可以自回火, 晶格

的正方度 ( $c/a$ ) 较小, 其内应力也较小, 没有显微裂纹, 因此具有较高的塑性和韧度。

### 2. 热弹性马氏体与伪弹性

温度的升降可以引起热弹性马氏体的消长。前已述及, 这种热弹性行为的完整力学模拟称为伪弹性行为。具有热弹性马氏体转变的合金在  $M_s \sim M_d$  之间施加应力, 会诱发马氏体转变。由于外力促发的马氏体片往往具有相同的取向, 随着马氏体量的增加将伴随宏观的形状改变。图 8-87 为典型的伪弹性应力—应变曲线。图中 A 点为应力诱发马氏体的开始点, 至 B 点应力诱发马氏体转变结束并开始卸载。BC 表示马氏体的弹性恢复, C 点为应力诱发马氏体的逆转变开始点, 至 D 点逆转变结束, 应变全部恢复。伪弹性与热弹性的不同, 只是用应力的变化代替了温度的变化。具有热弹性马氏体转变的合金已发现的有 Cu-Zn、Cu-Al-Ni、Cu-Zn-Al、Cu-Zn-Ga、Cu-Zn-Sn、Cu-Zn-Si、Au-Cd、Ag-Cd、Ni-Ti、Ni-Ti-X 及 Fe-Pt 合金等。典型合金的伪弹性要比普通弹性材料的弹性高 10 倍以上, 在拉伸实验时可逆应变可高达 17% 以上, 在工业生产中有广泛的用途。

### 3. 形状记忆效应 (SME)

马氏体转变诱人的特性之一是形状记忆效应。若应力诱发马氏体的逆转变滞后, 以至当外加应力降低至零时, 仍不能完全逆转变。这时剩余的马氏体可通过加热使之逐渐发生逆转变, 并使宏观应变恢复 (图 8-88), 这便是形状记忆效应的基础。

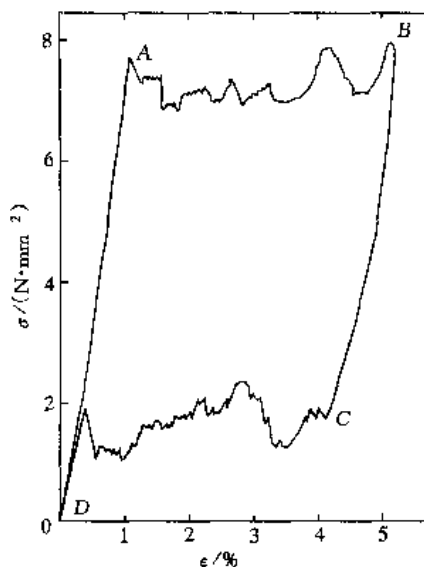


图 8-87 Ag-Cd 合金的伪弹性  
应力—应变曲线

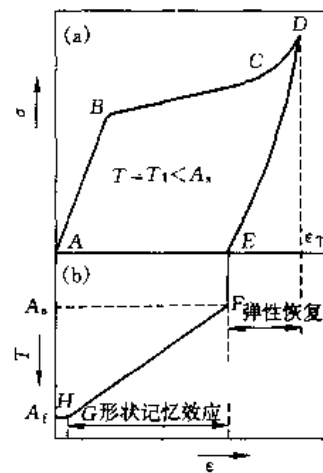


图 8-88 伪弹性恢复及形状  
记忆效应示意图

所谓形状记忆效应实质上是指将完全或部分马氏体转变的工件形变后加热到  $A_f$  点以上时, 将恢复到原来母相状态下所给予的形状, 被记忆的是母相的形状。形状恢复的原因, 是由于形变所引起的组织上的变化因逆转变而消除。换句话说, 只有逆转变使形变完全消除时才能看到合金的记忆效应。可见变形方式对于形状记忆效应是重要的, 具有热弹性马氏体可逆转变的合金中, 马氏体生成过程中一般为孪生变形, 马氏体同母相间界面的移动体现为马氏体本身的成长和收缩。即两者均以相界移动的方式产生形变。这种界面的反向移动容易实现原来位向的完全恢复, 而产生形状记忆效应。

由一种马氏体形状记忆材料制成的样品, 在低于  $M_f$  点的任一温度进行变形 (弯曲、扭

曲等), 随后再加热到高于  $A_f$  点的温度, 这个样品便恢复到形变前所具有的形状. 如果把  
这个样品再冷却到低于  $M_s$  点的温度, 而在冷却过程中其形状保持不变, 则称其为“单向形  
状记忆效应”. 如果在冷却到温度低于  $M_s$  点的过程中, 这个样品又自发地变形至接  
近初始变形后所具有的形状, 则称其为“双向形状记忆效应”. 这两种效应直观  
的描述如图 8-89 所示.

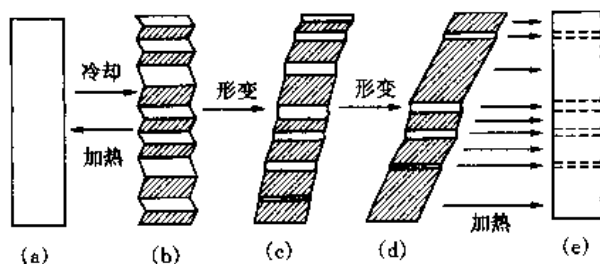


图 8-89 形状记忆效应的描述性示意图

(a) 和 (e) 母相 (b) (c) 和 (d) 马氏体相

尽管在许多合金系中都已经观察到形状记忆效应, 然而仅 3 类合金系具有商业价值. 这 3 类合金系是: Ni-Ti、Cu-Zn-Al 和 Cu-Al-Ni. 通常在这些合金中还可以加入少量的其  
他元素以调节转变温度, 或者改善机械性能或相稳定性. 在这 3 类合金中, 马氏体都是热弹性的.  
最近发现一种非热弹性的 Fe-Mn-Si 合金也具有形状记忆效应, 其商业价值正在考虑之中.

一个具体的实例如图 8-90 所示. 用 Ni-Ti 合金制作宇航天线, Ni-Ti 合金母相为  $\beta$  相,  
很硬. 在母相状态下制成宇航天线, 然后冷至低温, 使其转变为马氏体. Ni-Ti 马氏体很

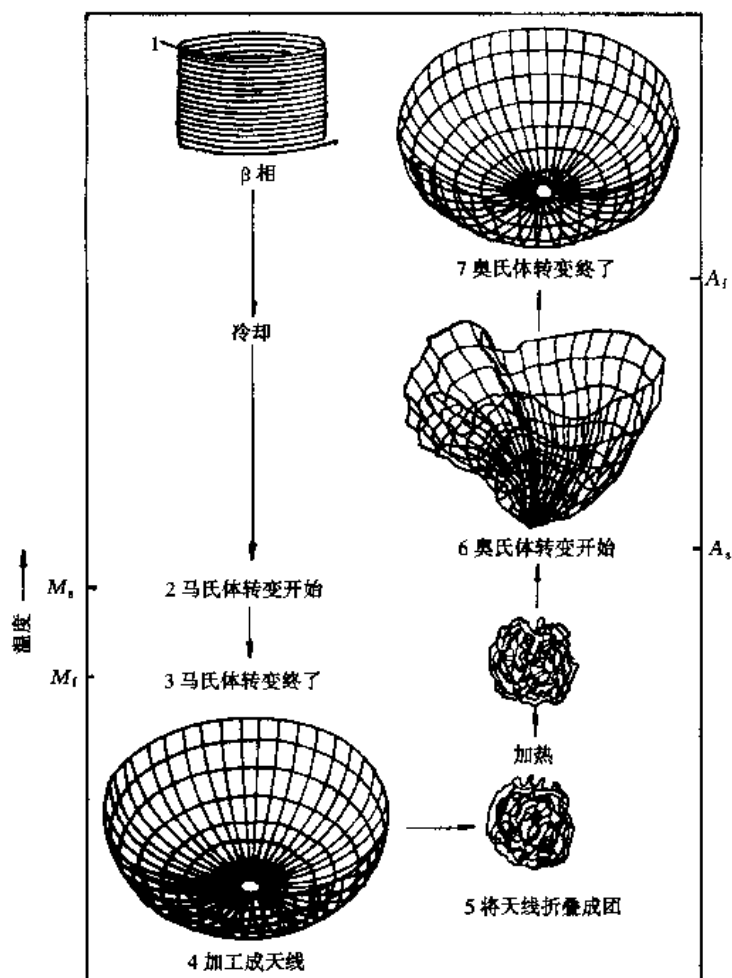


图 8-90 镍钛诺合金 (Nitinol) 形状记忆效应在空间飞行器天线上的应用

软, 极易折叠成团状, 放入卫星中便于发射. 卫星进入轨道后, 团状天线被弹出, 在太阳照射下, 温度升到  $A_s$  点以上时团状天线逐渐张开, 当温度  $> A_t$  时恢复初始形状.

## 第六节 贝氏体转变

“贝氏体”是以 Bain, E.C. 的姓氏命名的钢中非片层状排列的铁素体与渗碳体组织, 由于其转变温度介于珠光体转变和马氏体转变之间, 故贝氏体转变又称为中温转变. 某些非铁基合金也会发生贝氏体转变. 转变时在预抛光表面呈现“V”或“Λ”形浮凸; 新生相与母相成分不同; 转变速率远比马氏体转变低.

### 一、贝氏体的形态及晶体学

贝氏体形态多样, 最常见的是上贝氏体和下贝氏体, 有时还可以见到粒状贝氏体、无碳化物贝氏体、准贝氏体、柱状贝氏体及反常贝氏体.

#### 1. 上贝氏体 ( $B_U$ )

钢中典型的上贝氏体由成簇分布的平行条状贝氏体铁素体和条间的断续条状渗碳体所组成. 其形成温度较高, 多在奥氏体晶界成核, 自晶界的一侧或两侧向晶内长大, 呈羽毛状特征 (图 8-91). 随钢中碳含量的增加, 条状贝氏体铁素体变薄, 位错密度升高, 渗碳体的数量增加, 渗碳体形态依次由颗粒状变为链珠状、短杆状, 直至断续条状. 当碳含量很高时, 光学显微镜下的羽毛状特征消失, 但渗碳体分布的特征不变. 典型  $B_U$  的贝氏体铁素体的惯习面为  $\{111\}_\gamma$ , 与奥氏体的取向关系接近于 K-S 关系; 转变时预抛光表面出现浮凸, 浮凸具有多重起伏特征.

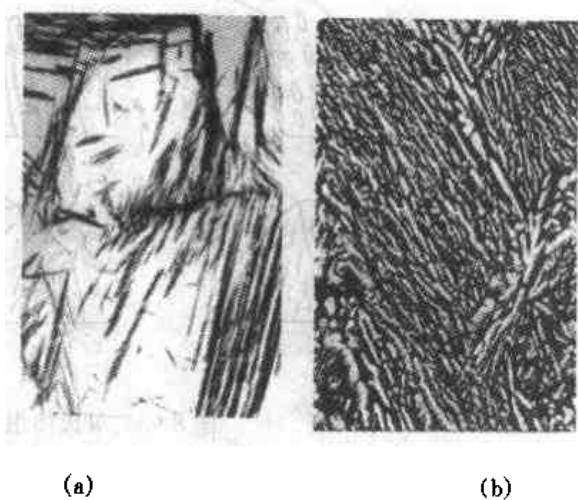


图 8-91 典型上贝氏体

(a) 显微组织照片  $\times 500$  (b) 透射电子显微像  $\times 5000$

#### 2. 下贝氏体 ( $B_L$ )

典型下贝氏体组织的基本特征是针状或片状贝氏体铁素体内分布呈一定角度排列的  $\epsilon$ -碳化物, 各下贝氏体

之间都有一定的交角, 如图 8-92 所示. 下贝氏体成核部位既可在奥氏体晶界, 也可在奥氏体晶粒内部. 下贝氏体的立体形貌呈透镜片状, 亚结构也是位错, 但位错密度比上贝氏体铁素体高, 未发现孪晶亚结构. 下贝氏体形成时产生的表面浮凸与上贝氏体不同, 呈“V”或“Λ”形. 下贝氏体中的贝氏体铁素体与奥氏体的取向关系为 K-S 关系, 惯习面较复杂, 有  $\{110\}_\gamma$ 、 $\{254\}_\gamma$  及  $\{569\}_\gamma$  等.

#### 3. 其他

(1) 粒状贝氏体 一般是在稍高于上贝氏体的形成温度下形成的, 这一组织多在低、中碳合金钢中出现, 它是由条状贝氏体铁素体与岛状物组成. 岛状物由富碳奥氏体或其转变产

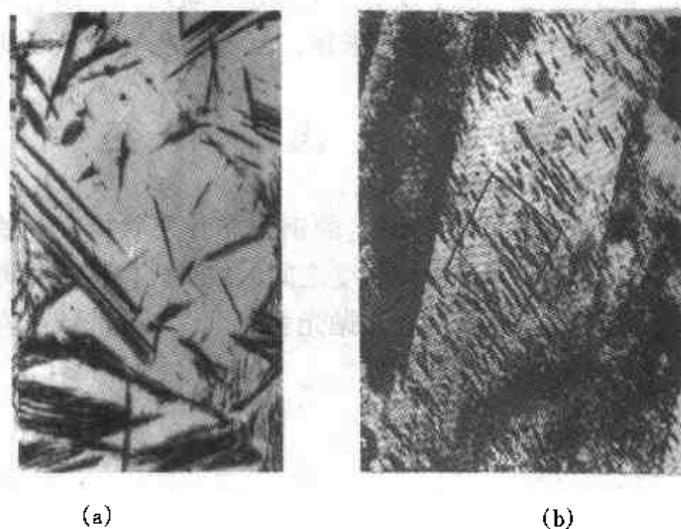


图 8-92 典型下贝氏体

(a) 显微组织照片  $\times 500$  (b) 透射电子显微像  $\times 5000$ 

物组成，多数情况下为马氏体和奥氏体，故称 M-A 岛。粒状贝氏体形态如图 8-93 (a) 所示。形成时预抛光表面同样出现浮凸。

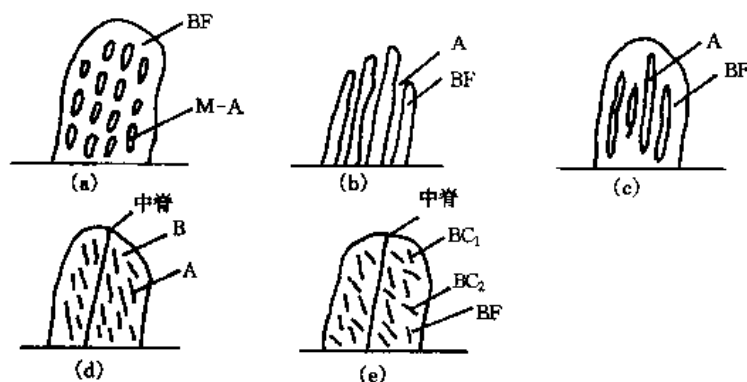


图 8-93 贝氏体组织形态示意图

(a) 粒状贝氏体 (b) 无碳化物贝氏体 (c) 准上贝氏体 (d) 准下贝氏体 (e) 特殊下贝氏体

(2) 无碳化物贝氏体 是钢在上贝氏体转变区的上部温度范围内形成的，试样表面浮凸多呈“^”形，这种组织多在低、中碳合金钢中出现，在奥氏体晶界形核，最终成长为一组大致平行的贝氏体铁素体条，板条尺寸及间距较宽，条间夹有富碳奥氏体 [图 8-93 (b)]，其晶体学特征与上贝氏体相同，贝氏体铁素体中的位错密度较低。

(3) 准上贝氏体 由条状贝氏体铁素体和条间的残余奥氏体薄膜组成，形态如图 8-93 (c) 所示。主要在低、中碳低合金钢中出现，加入一定量的 Si 可控制渗碳体析出，使贝氏体铁素体条间的残余奥氏体保留下来。

(4) 准下贝氏体 与典型下贝氏体不同，在它的贝氏体铁素体内按一定角度（与板条轴线方向呈  $20^\circ$  夹角）排列着残余奥氏体。准下贝氏体铁素体条内可观察到许多亚板条，它们的一边往往是平直的，而另一边是凹凸不平的，这表明亚板条单元是从平直边向不平直边加宽面形成的。当由平直边向两侧加宽时，往往留下平直边构成的中脊线。准下贝氏体的形态

如图 8-93 (d) 所示。它常在中、高碳并含有 Si 的钢中出现, 而且在等温时间较短时容易见到。

(5) 特殊下贝氏体 若延长等温时间, 准下贝氏体中的残余奥氏体将析出  $\epsilon$ -碳化物, 进一步延长等温时间会使  $\epsilon$ -碳化物转变成  $\text{Fe}_3\text{C}$  ( $\text{BC}_1$ ), 它们分布在与贝氏体铁素体条轴线约呈  $20^\circ$  角的方向上, 表明  $\text{BC}_1$  源于奥氏体。在贝氏体铁素体内还有与轴线呈  $50^\circ \sim 60^\circ$  角的  $\text{Fe}_3\text{C}$  ( $\text{BC}_2$ ), 如图 8-93 (e) 所示。

此外还有所谓反常贝氏体及柱状贝氏体。前者出现在过共析钢中, 以渗碳体为领先相。后者出现在高碳合金钢中, 铁素体呈柱状, 铁素体中的碳化物规则排列。

如果将钢中上述九种贝氏体归类, 可将无碳化物贝氏体、粒状贝氏体、反常贝氏体、准上贝氏体及上贝氏体归并为一类, 以上贝氏体为代表; 柱状贝氏体、准下贝氏体、特殊下贝氏体及下贝氏体归并为一类, 以下贝氏体为代表。

## 二、贝氏体的形成过程

### 1. 高温范围的转变

在较高温度范围内, 初生的贝氏体铁素体 (BF) 碳过饱和度较小, 碳在铁素体和奥氏体中的扩散能力均很强。贝氏体铁素体形成后, 过饱和的碳可以通过界面迅速进入奥氏体而使贝氏体铁素体的碳含量降低到接近平衡浓度。进入奥氏体的碳又会迅速向奥氏体纵深扩散。若奥氏体的碳含量不高 (奥氏体的碳含量不超过 ES 线及其延长线), 不会析出碳化物, 于是得到贝氏体铁素体及碳富化的奥氏体, 即无碳化物贝氏体, 图 8-94 (a) 是这一过程的示意图。

### 2. 中间温区的转变

在  $350 \sim 550^\circ\text{C}$  的中间温区, 碳在奥氏体中的扩散速率已较慢, 界面附近的奥氏体中的碳含量将伴随着贝氏体铁素体的生长而显著升高, 当超过 ES 及其延长线时, 将自奥氏体中析出碳化物, 形成羽毛状上贝氏体 [图 8-94 (b)]。

### 3. 低温范围的转变

由于温度变低 ( $< 350^\circ\text{C}$ ), 初形成的贝氏体铁素体过饱和度较大, 贝氏体铁素体的形态由板条状转变为凸透镜片状。此时, 碳原子在奥氏体及铁素体中的扩散速率都已很低。过饱和碳甚至无法通过界面进入奥氏体, 只能在贝氏体内部就地析出, 如图 8-94 (c) 所示。

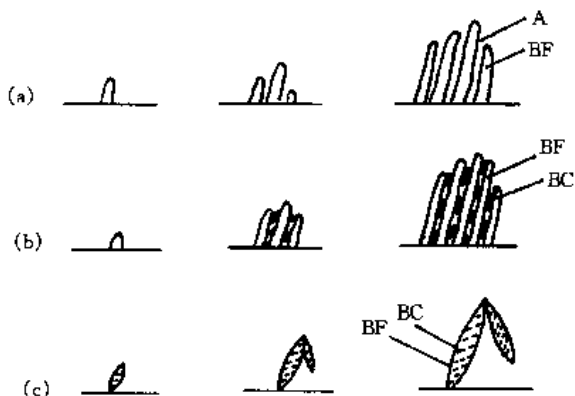


图 8-94 不同温度范围的贝氏体形成示意图  
(a) 无碳化物贝氏体 (b) 典型贝氏体 (c) 典型下贝氏体

## 三、贝氏体转变的热力学和动力学

### 1. 贝氏体转变的热力学

贝氏体转变服从一般热力学条件。当成分一定时, 奥氏体与贝氏体的自由焓皆随温度变化, 变化曲线斜率不同。在它们的自由焓—温度曲线中, 必有一个交点, 与之对应的温度为



$B_0$  (图 8-95)。贝氏体转变的驱动力也是自由焓差, 在转变过程中自由焓的变化  $\Delta G$  由下式给出:

$$\Delta G = V\Delta G_V + S\gamma + V\Delta G_E + \Delta G_d \quad (8-53)$$

式中:  $V\Delta G_V$  为体积自由焓差;  $S\gamma$  为界面能;  $V\Delta G_E$  为应变能;  $\Delta G_d$  为晶体缺陷造成的自由焓增量。以上几点已是公认的, 但究竟如何考虑式 (8-53) 中各项还存在争议, 因为这与转变机制密切相关。

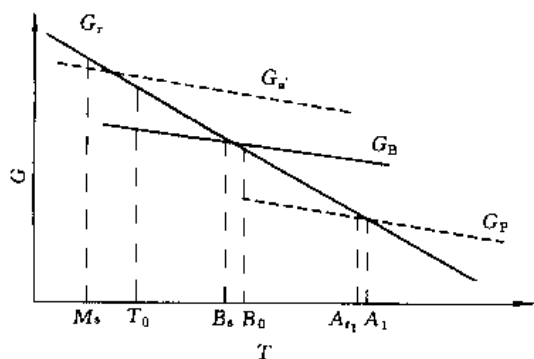


图 8-95 钢中奥氏体、贝氏体等的自由焓与温度之间的关系示意图

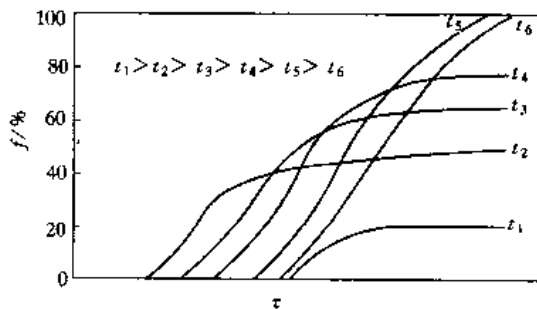


图 8-96 不同温度下贝氏体等温转变动力学曲线

由于贝氏体形成时应变能小于马氏体转变时的应变能, 面大于珠光体转变时的应变能, 所以贝氏体转变的上限温度  $B_s$  与  $B_0$  之间的温度差小于  $T_0 - M_s$ , 而大于  $A_1 - A_{r1}$  (图 8-97)。

## 2. 贝氏体转变动力学

贝氏体可以等温形成, 其等温转变动力学曲线与共析转变不同, 贝氏体等温转变不能进行到终了。温度愈高, 愈接近  $B_s$  点, 等温转变量愈少 (图 8-96)。

根据等温转变动力学曲线可以作出贝氏体等温转变动力学图。与共析转变一样, 贝氏体等温转变动力学图也呈 C 形 (图 8-97)。在  $B_s$  点以下, 随转变温度的降低, 等温转变速度先增后减, 在鼻尖温度处达到最大值。对于碳素钢, 由于珠光体转变与贝氏体转变的 C 曲线部分重叠, 故合并成一个 C 曲线 (图 8-98)。

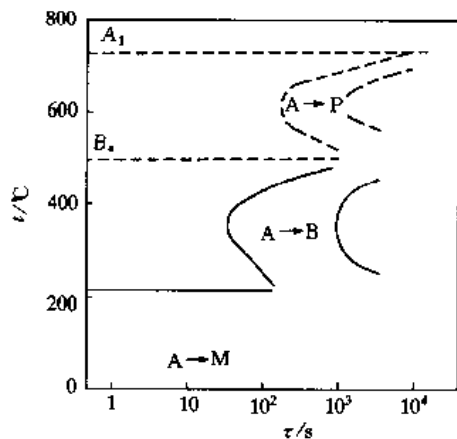


图 8-97 合金钢等温动力学图——珠光体转变与贝氏体转变的 C 曲线分离

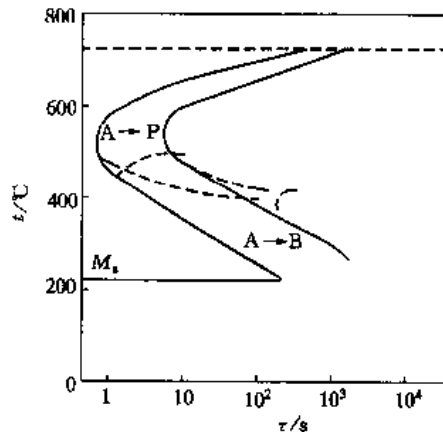


图 8-98 碳素钢等温转变动力学图——珠光体转变与贝氏体转变合并成一个 C 曲线

近年来由于测试技术的进步,人们发现贝氏体转变的C曲线是由两个独立的C曲线合并而成的。图8-99是40CrMnSiMoVA钢贝氏体等温转变动力学图,由此可以推测,上贝氏体与下贝氏体可能是通过不同机制形成的。

贝氏体转变是在中温区发生的,转变依赖于碳原子的扩散。在 $w(C)=0.97\%$ 的钢中测定贝氏体转变50%和等温温度之间的关系,可计算出贝氏体长大的激活能,计算结果指出,上贝氏体的激活能约为143 000 J/mol,与碳在奥氏体中的扩散激活能134

000 J/mol相近;下贝氏体的激活能约为59 000 J/mol,与碳在铁素体中的扩散激活能84 000 J/mol相近。因此人们推测上下贝氏体长大速度分别受碳在奥氏体中和铁素体中的扩散速度控制。

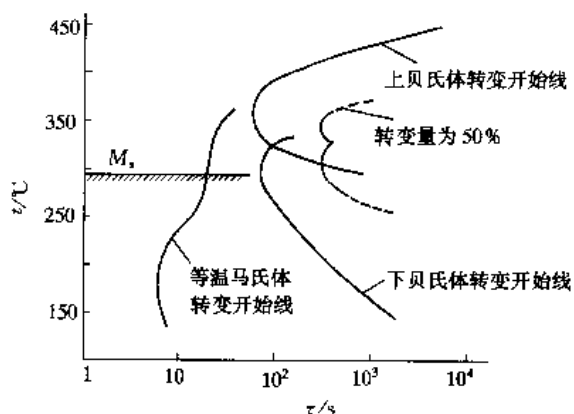


图8-99 40CrMnSiMoVA钢等温转变动力学图

#### 四、贝氏体转变的学术争论

贝氏体转变的学术争论可分为两大派别,切变机制与台阶机制学术论点的分歧主要包括以下方面。

(1) 贝氏体的定义 由于贝氏体转变产物组织形态多样,致使对贝氏体转变本质的认识复杂化。目前,对贝氏体尚无公认的定义。切变学派认为:贝氏体就是指在中温转变时切变形成的非片层状产物(如上、下贝氏体)。而台阶学派认为贝氏体应定义为“共析分解的非片层状产物”。

(2) 贝氏体转变动力学 切变学派认为,与马氏体转变 $M_s$ 点类似,贝氏体转变同样存在一个 $B_s$ 点,有独立于珠光体转变的动力学C曲线。台阶学派认为,所谓 $B_s$ 点没有实质性意义,贝氏体转变没有独立的C曲线,本质上属于珠光体型转变。某些合金钢中出现的 $B_s$ 及双C曲线(珠光体转变和贝氏体转变C曲线相分离)的现象,仅反映了合金元素对珠光体转变动力学的影响,是合金元素在母相-新相界面上对界面迁移产生的一种“拖曳”作用的结果。

与上述问题密切相关的是贝氏体转变不完全现象。切变学派认为:某些合金钢中,在珠光体转变C曲线与贝氏体转变C曲线完全分离的温度区间等温,过冷奥氏体完全不转变,即100%的转变不完全度,转变量为零。这个温度区的下限最高温度定义为 $B_s$ 。在 $B_s$ 以下的一定温度范围内为贝氏体转变不完全区,等温转变到一定程度后停止。贝氏体转变的不完全度,随等温温度的降低而减小。与此相反,台阶学派认为,所谓转变不完全,仅仅是等温时间不够长而未观察到转变的完成,转变的暂时阻滞并不等于终止。Fe-C-Mo合金的中温转变动力学研究结果为此提供了实验支持:合金在 $B_s$ 以下温度等温6~72 h,贝氏体转变几乎停止,继续等温,转变又继续进行,直到完成。

(3) 贝氏体转变的机制 切变学派认为,贝氏体铁素体与马氏体长大同属切变机制,台阶学派认为贝氏体铁素体长大机制与马氏体不同,是通过台阶阶面前沿溶剂原子(如碳素钢

中的铁原子、铜合金中的铜原子)及置换型溶质原子(如铜合金中的锌、铝、锰原子等)的“平民式”位移而实现。对于钢中的贝氏体转变,两派都认为长大速度受碳扩散控制。

切变学派的主要依据是:

- ①贝氏体形貌与马氏体形貌相似;
- ②抛光表面的浮凸与马氏体转变相似;
- ③与母相的晶体学取向关系与马氏体转变相近;
- ④在动力学上近似于等温马氏体;在  $B_1$  点以下有类似马氏体的转变不完全现象;
- ⑤在热力学上,若在贝氏体预转变期形成富碳和贫碳区,则贝氏体转变的驱动力可近似处理为形成低碳板条马氏体的驱动力。

台阶学派的主要依据是:

- ①用改进了的 KRC 模型对 Fe-C、Fe-X-C、Cu-Zn 合金贝氏体转变驱动力计算结果表明,从热力学判断,贝氏体不可能以切变机制形成(此模型假设奥氏体的成分是均匀的,不承认贫碳区和富碳区的存在);
- ②在与母相的晶体学关系上,很多合金的惯习面与同一合金中马氏体的惯习面不同;
- ③在贝氏体惯习面上存在台阶,以及贝氏体长大界面为非共格弯曲面的事实,说明贝氏体很可能按台阶机制长大;
- ④贝氏体的表面浮凸不同于马氏体,它只是一种体积变化效应,不具有不变平面应变的性质。台阶长大同样可以产生表面浮凸。

## 五、贝氏体的力学性能

### 1. 贝氏体的强度

可把贝氏体条(片)看作是贝氏体晶粒,则由 Hall-Petch 关系可知,贝氏体条愈细小,强度愈高。贝氏体的形成温度愈低,贝氏体条(片)愈细小,因而贝氏体的强度取决于形成温度,形成温度愈低,贝氏体的强度愈高。众所周知,合金中弥散分布的强化相颗粒与位错

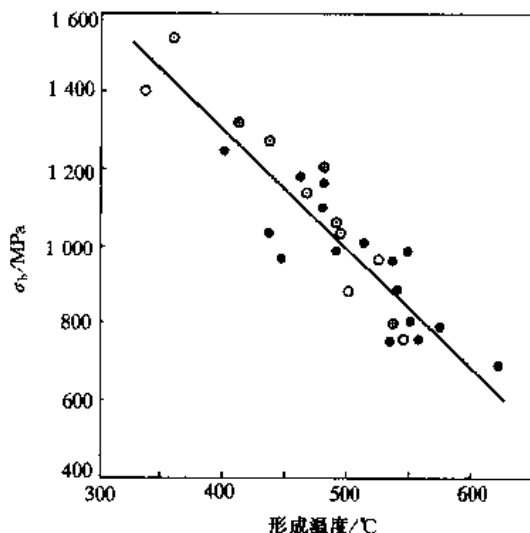


图 8-100 贝氏体的抗拉强度与形成温度间的关系

- $w(C) = 0.1 \sim 0.15\%$     ⊕  $w(C) = 0.3\%$
- $w(C) = 0.2\%$         ⊙  $w(C) = 0.4\%$

的交互作用可以提高合金的强度。下贝氏体中碳化物颗粒小、数量多、分布均匀,对合金强化的贡献较大;而上贝氏体中碳化物颗粒较粗,且不均匀地分布在贝氏体铁素体条间,所以上贝氏体的强度比下贝氏体的强度低。碳化物的尺寸、数量与形成温度和奥氏体的碳含量相关。一般说,贝氏体形成温度愈低,碳化物颗粒愈小,数量愈多,弥散强化作用愈显著。由上述分析可知,上贝氏体的强度由贝氏体铁素体的尺寸控制;而下贝氏体或高碳贝氏体碳化物的弥散强化有较明显的贡献。碳素钢中贝氏体的抗拉强度与形成温度的关系如图 8-100 所示。

### 2. 贝氏体的韧性

上贝氏体中存在较粗大的碳化物颗粒或断续的条状碳化物,也可能存在高碳马氏体区

(由未转变富碳奥氏体在续后冷却时形成)。因此,容易形成大于临界尺寸的裂纹,并且裂纹一旦扩展,便无法由贝氏体铁素体之间的小角度晶界来阻止,只能依靠大角度贝氏体“束”界或原始奥氏体晶界阻止,所以上贝氏体裂纹扩展迅速。30CrMnSi 钢经不同温度等温淬火后的冲击韧性值如图 8-101 所示,在 350~400 °C 以上等温淬火获得的上贝氏体组织使钢的韧性值急剧下降;而在 <350 °C 等温淬火得到的下贝氏体组织则使钢具有较高的韧性。下贝氏体中较小的碳化物界面不易萌生裂纹,即使形成裂纹也难于达到临界尺寸,因而缺乏脆断的基础。所以下贝氏体的韧性比上贝氏体的韧性高得多。特别是其韧脆转化温度较低。

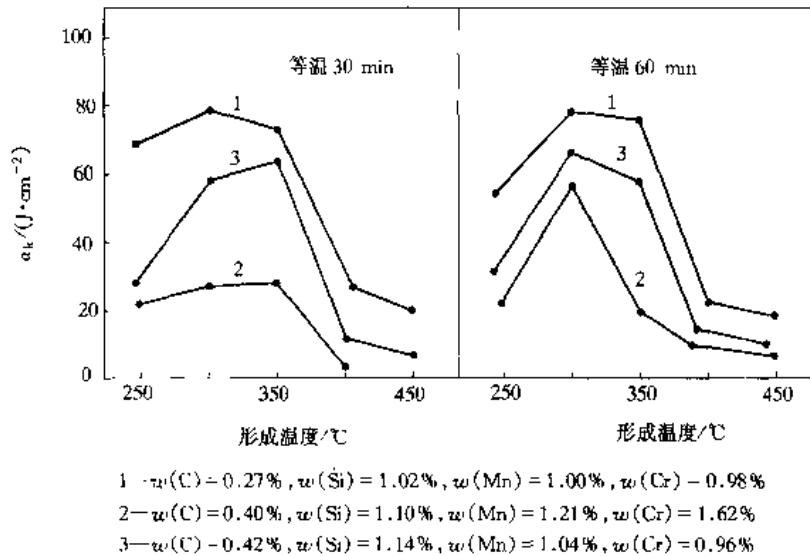


图 8-101 贝氏体组织的冲击韧性值与形成温度的关系

## 第七节 过冷奥氏体转变动力学图

在不同的冷却条件下,成分一定的过冷奥氏体可以转变为力学性能不同的组织,这便是钢铁热处理的基础。反映冷却速度或等温温度及等温时间与过冷奥氏体转变产物之间关系的过冷奥氏体转变动力学图,已成为指导钢铁热处理生产和研究的重要资料。

### 一、过冷奥氏体连续冷却转变动力学图

钢铁热处理大多是在连续冷却的条件下进行(如淬火、正火和退火等)。连续冷却时,过冷奥氏体是在一个温度范围内进行转变的,几种转变有可能叠加,得到混合组织。利用过冷奥氏体连续冷却转变动力学图——CCT 图能够直接了解工件在一定热处理条件下可能获得的组织和力学性能。

#### 1. 过冷奥氏体连续冷却转变动力学图的测定

从前,一般是综合应用膨胀法、金相法、硬度法和热分析法来测定过冷奥氏体连续冷却转变动力学图,测试过程不易控制且操作繁琐。而快速膨胀仪的问世与普及为 CCT 图的测定提供了方便。

快速膨胀仪所用试样尺寸通常为  $\phi 3 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ ,采用真空感应加热,程序控制冷却速

度, 在  $800 \sim 500^{\circ}\text{C}$  范围内的平均冷却速度可从  $100\,000^{\circ}\text{C}/\text{min}$  变化到  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . 从不同冷却速度的膨胀曲线上可以确定转变开始点 (以转变量为 1% 为准)、各种中间转变点以及转变终止点 (以转变量为 99% 为准) 所对应的温度和时间, 将数据以冷却曲线的形式记录在温度—时间 (对数) 坐标系中, 便可得到 CCT 图 [图 8-102 (a)]. 为了提高测量精度, 常用金相法或热分析法进行定点校对.

## 2. 冷却速度对转变产物的影响

图 8-102 (a) 为  $w(\text{C})=0.46\%$  的钢的 CCT 图, 图中标出了临界点  $A_{\text{cl}}$ 、 $A_{\text{c3}}$  和组织分

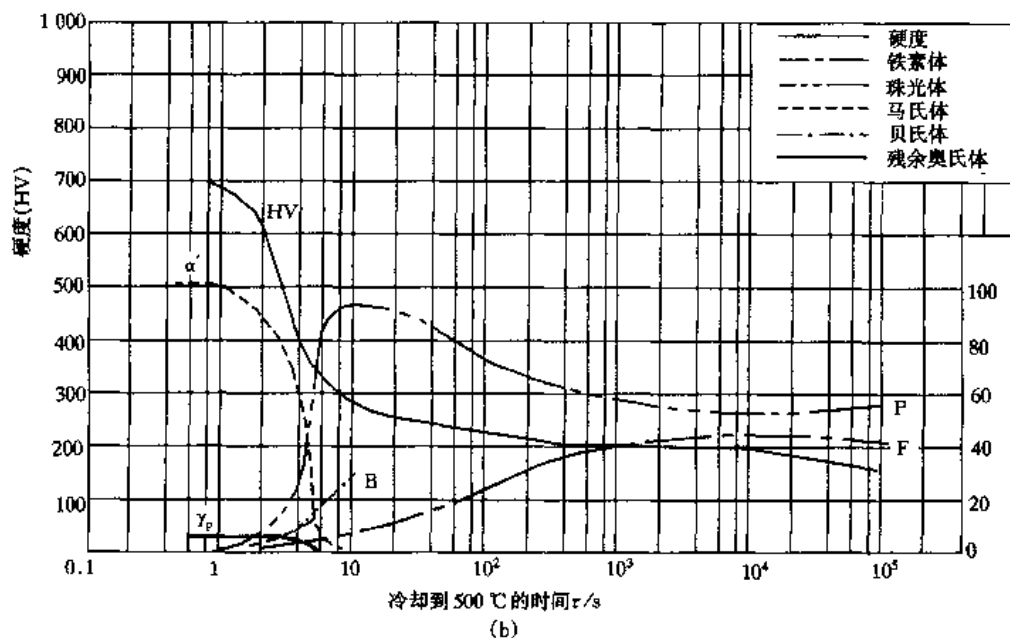
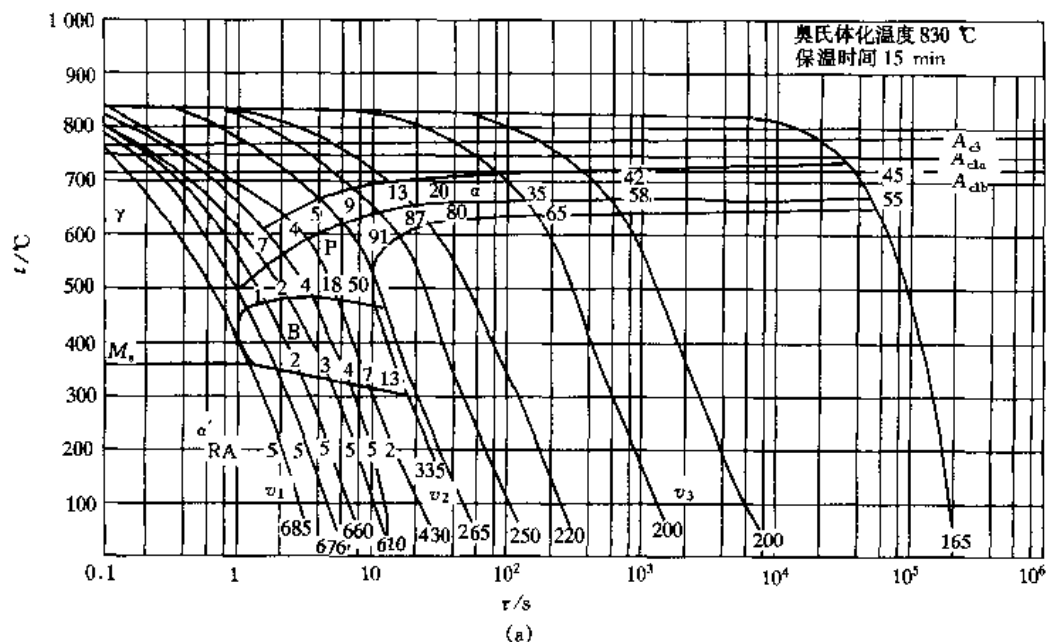


图 8-102 中碳钢的 CCT 图

$w(\text{C})=0.46\%$ 、 $w(\text{Si})=0.26\%$ 、 $w(\text{Mn})=0.39\%$ 、 $w(\text{P})=0.012\%$ 、 $w(\text{S})=0.026\%$ 、  
 $w(\text{Al})=0.003\%$ 、 $w(\text{Cr})=0.12\%$ 、 $w(\text{Cu})=0.215\%$ 、 $w(\text{N})=0.06\%$

区 ( $\gamma$ —奥氏体、 $\alpha$ —铁素体、P—珠光体、B—贝氏体、 $\alpha'$ —马氏体), 图中自左至右的若干条曲线是以不同速度冷却的冷却曲线, 这些曲线依次与铁素体、珠光体和贝氏体转变终止线相交处所标注的数字, 指的是以该冷速冷至室温后组织中铁素体、珠光体、贝氏体所占的体积百分数。从奥氏体化温度冷至转变开始线所需要的时间为孕育期。冷却曲线下端的数字代表以该速度冷却时所获得组织的室温维氏 (或洛氏) 硬度。一般采用下述方法描述过冷奥氏体连续冷却转变图中的冷却速度。

(1) 用 800~500℃范围内的平均冷却速度 ( $^{\circ}\text{C}/\text{s}$  或  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) 描述, 如图 8-103 所示。

(2) 用从奥氏体化温度冷至 500℃所需的时间描述。用 CCT 图中各条冷却曲线与图中 500℃等温线的交点来确定冷却时间, 使用起来很方便 [图 8-102 (a)]。

### 3. 使用方法

现根据图 8-102 (a) 分别讨论以 3 种不同的冷却速度  $v_1$ 、 $v_2$ 、 $v_3$  冷却时, 过冷奥氏体的转变过程、转变产物组成以及冷却速度对转变产物的影响。以速度  $v_1$  (冷至 500℃需 0.7 s) 冷却时, 直至  $M_s$  点过冷奥氏体仍未发生转变, 从  $M_s$  点开始发生马氏体转变, 冷至室温后得到马氏体和少量残余奥氏体, 硬度为 685HV; 以速度  $v_2$  (冷至 500℃需 5.5 s) 冷却时, 大约 2 s 后在 630℃开始析出铁素体, 铁素体量达 4% 后开始珠光体转变, 6 s 后冷至 480℃, 珠光体量达 18%, 然后进入贝氏体转变区, 10 s 后冷至 330℃左右, 约有 7% 的过冷奥氏体转变成贝氏体, 随后开始马氏体转变, 冷至室温仍有少量残余奥氏体残留下来。室温组织由 4% 铁素体、18% 细片状珠光体、7% 贝氏体、69% 马氏体和 2% 残余奥氏体组成, 硬度为 430HV。以速度  $v_3$  (冷至 500℃需 260 s) 冷却时, 经过 80 s 冷至 720℃开始析出铁素体, 105 s 后冷至 680℃左右, 铁素体量达 35%, 开始珠光体转变, 115 s 后冷至 655℃转变終了。室温组织为 35% 铁素体和 65% 珠光体, 硬度为 200HV。冷却速度 (以冷至 500℃所需时间表征) 对转变产物及硬度的影响综合示于图 8-102 (b)。

### 4. 过冷奥氏体连续冷却转变动力学图的主要类型

合金元素的加入将使钢的 CCT 曲线的形状和位置发生变化, 见图 8-103、图 8-104。合金钢连续冷却时可能只有珠光体转变而无贝氏体转变, 也可能只有贝氏体转变而无珠光体转变, 也可能两者兼有。具体图形视加入钢中合金元素的种类和含量而定。其主要类型示于图 8-104。

### 5. 临界冷却速度及影响因素

(1) 临界冷却速度 在连续冷却过程中, 使过冷奥氏体不发生先共析转变、共析转变、贝氏体转变的最低冷却速度分别称为抑制先共析转变、共析转变、贝氏体转变的临界冷却速度。它们可分别用 CCT 图中与先共析转变、珠光体转变、贝氏体转变开始线相切的冷却曲线所对应的冷却速度表示。

为使钢件淬火后得到完全的马氏体 (含少量的残余奥氏体) 组织, 应使奥氏体在冷却过程中不发生非马氏体转变, 这就要求钢件的冷却速度应大于某一临界值, 此临界值称为临界淬火冷却速度, 通常以  $v_c$  表示。 $v_c$  是得到完全的马氏体 (含少量残余奥氏体) 组织的最低冷却速度, 是研究钢的淬透性, 合理选择钢材、淬火介质和制定热处理工艺的重要依据之一。临界淬火冷却速度与 CCT 图中 C 曲线的形状和位置有关, 图 8-105 是高碳高铬工具钢的 CCT 图, 珠光体转变比贝氏体转变孕育期短, 若少量碳化物的析出对其性能影响很小, 则临界淬火冷却速度应取决于抑制珠光体转变的临界冷却速度; 反之, 在图 8-106 中珠光体转变比贝氏体转变孕育期长, 其临界淬火冷却速度应取决于抑制贝氏体转变的临界冷却速度。

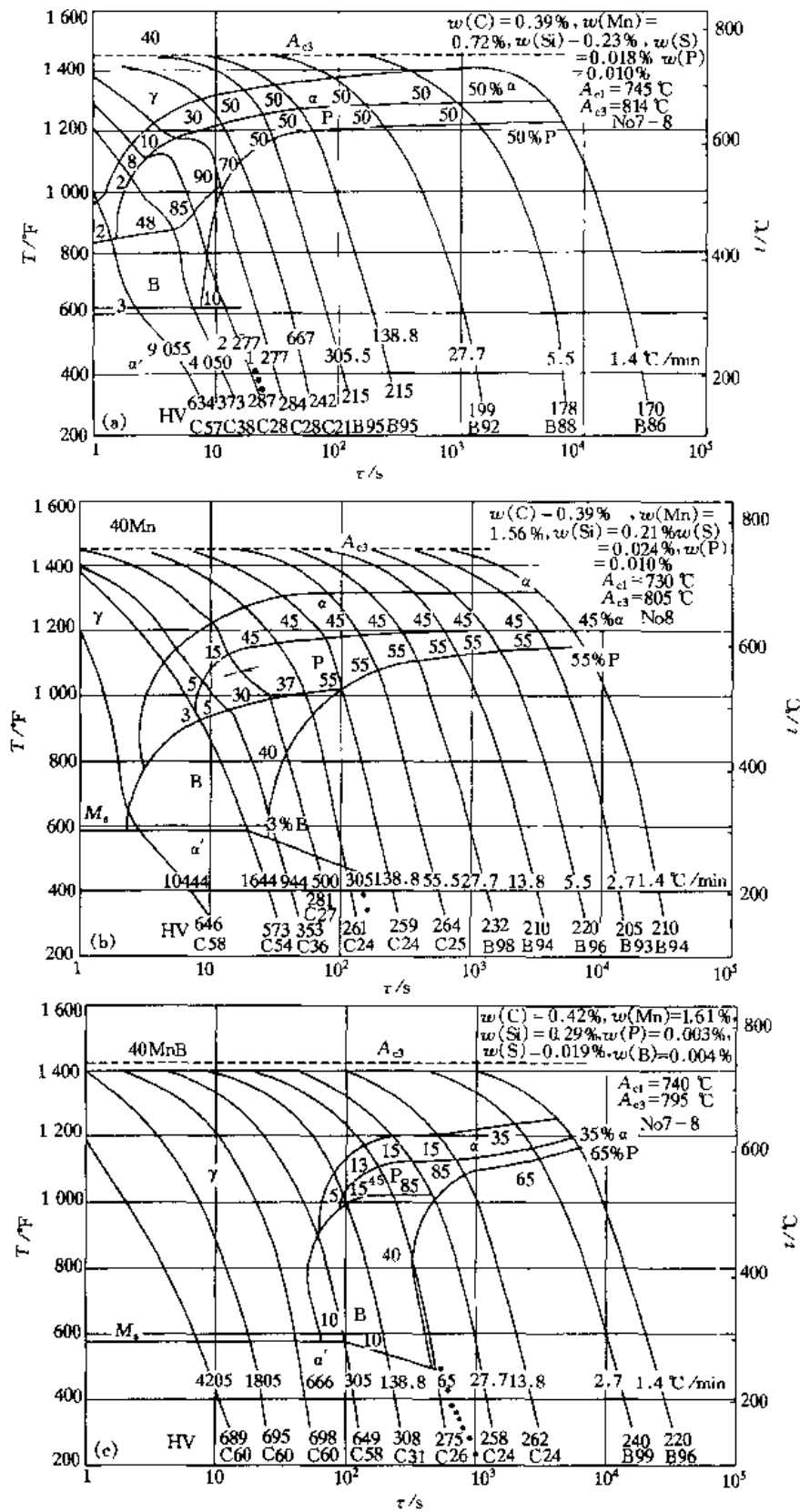


图 8-103 40、40Mn 和 40MnB 钢 CCT 图的比较

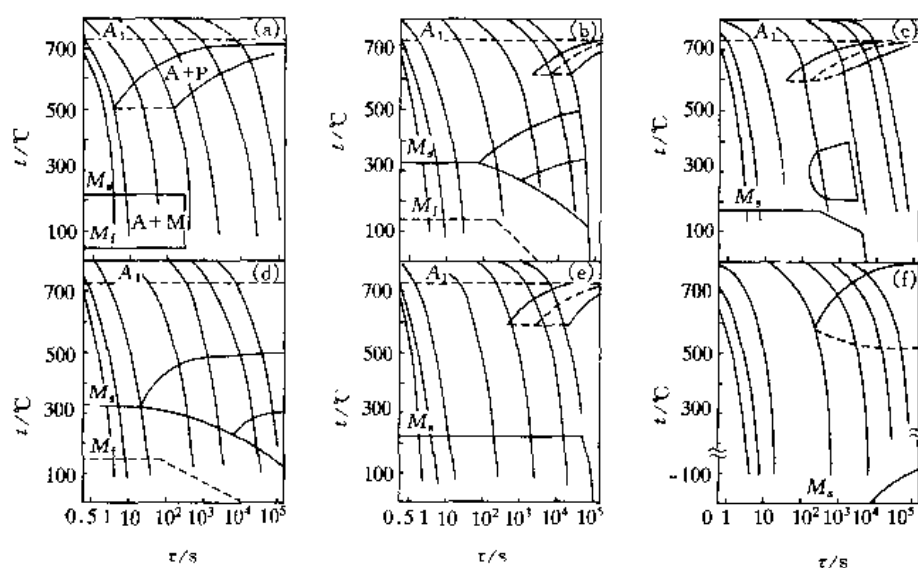


图 8-104 过冷奥氏体连续冷却转变动力学图的几种主要类型

- (a) 碳素钢和含非碳化物形成元素的低合金钢 (b) 合金结构钢 (c) 合金工具钢  
(d) 含有多量 Mn、Cr、Ni、Mo 的合金结构钢(如 18Cr2Ni4WA) (e) 高 Cr 钢(如 3Cr13)  
(f) 易形成碳化物的奥氏体钢

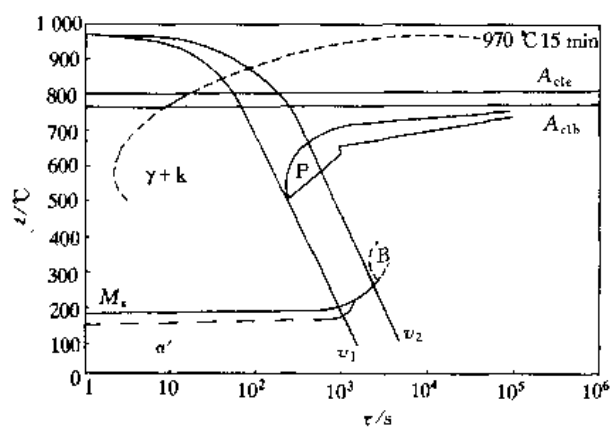


图 8-105 Cr12 钢的 CCT 图

$w(\text{C}) = 2.08\%$ 、 $w(\text{Cr}) = 11.46\%$ 、  
 $w(\text{Si}) = 0.28\%$ 、 $w(\text{Mn}) = 0.39\%$ 、  
 $w(\text{P}) = 0.017\%$ 、 $w(\text{S}) = 0.012\%$ 、 $w(\text{Cu}) = 0.15\%$

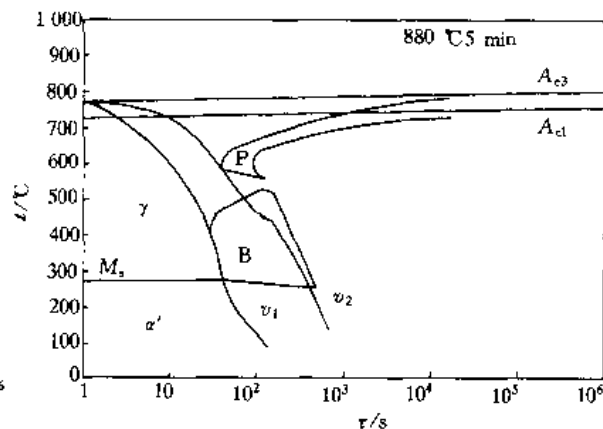


图 8-106 中碳 Cr-Mn-V 钢的 CCT 图

$w(\text{C}) = 0.55\%$ 、 $w(\text{Si}) = 0.22\%$ 、  
 $w(\text{Mn}) = 0.98\%$ 、 $w(\text{Cr}) = 1.02\%$ 、 $w(\text{V}) = 0.77\%$

(2) 影响临界淬火冷却速度的因素 ①在图 8-107 表示出了碳含量对碳素钢临界淬火冷却速度  $v_c$  的影响, 随碳含量增加,  $v_c$  下降, 当  $w(\text{C}) > 1.0\%$  后,  $v_c$  升高. ②常用合金元素(除 Co 外)溶入奥氏体时, 都增大过冷奥氏体的稳定性, 降低  $v_c$ . 图 8-108 表示在  $w(\text{C}) = 3\%$  的钢中单独加入某一合金元素时,  $v_c$  的变化情况. 若几种合金元素同时加入钢中, 往往使  $v_c$  显著降低, 其影响比较复杂. 应当指出, 碳化物形成元素, 尤其是 V、Ti、Nb、Zr 等强碳化物形成元素能在钢中形成稳定的碳化物, 在一般加热温度下这些碳化物不能溶入奥氏体. 在这种情况下反而会降低过冷奥氏体的稳定性, 使  $v_c$  升高. ③奥氏体晶粒



度对  $v_c$  的影响见图 8-109, 奥氏体晶粒越细小或成分越不均匀则过冷奥氏体分解的孕育期越短,  $v_c$  越高。此外, 应变、外力等也都对  $v_c$  有不同程度的影响。

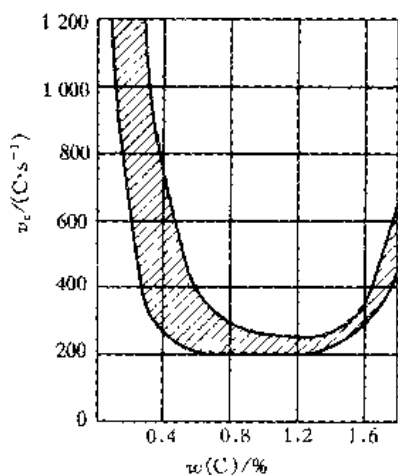


图 8-107 碳素钢临界淬火冷却速度  $v_c$  与碳含量的关系

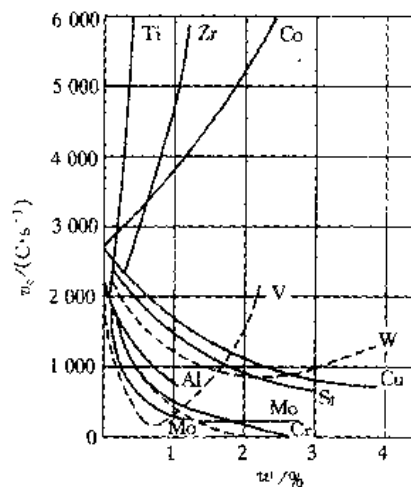


图 8-108  $w(C) = 0.3\%$  的钢中的合金元素对临界淬火冷却速度  $v_c$  ( $800 \sim 600^\circ\text{C}$  间平均冷速) 的影响

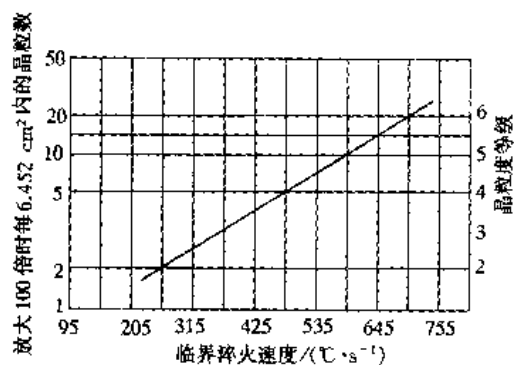


图 8-109 奥氏体晶粒度对临界淬火速度的影响

## 二、过冷奥氏体等温转变动力学图

钢铁热处理中的等温退火、等温淬火等是在不同过冷度下等温进行的, 过冷奥氏体等温转变动力学图——TIT 图反映了奥氏体在不同过冷度下等温转变的规律, 便于对相变机制、相变动力学及影响因素的分析、研究。

### 1. 过冷奥氏体等温转变动力学图的测定

过冷奥氏体等温转变动力学图的测定比较简单, 通常采用金相法、膨胀法、硬度法、磁性法、电阻法或热分析法等。为了分清转变产物的类型, 大多数 TIT 图用金相法和膨胀法 (磁性法) 配合应用而测定。金相法是把同一原始状态的小试片 ( $\phi 10 \sim 15 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$ ) 加热到奥氏体相区保温 (通常为 10 min) 以获得比较均匀的奥氏体, 尔后置于选定的恒温熔盐 (或金属) 浴中冷却, 然后用金相法 (辅以 X 射线衍射法) 确定在给定温度下经不同时间后转变产物的类型和体积百分数, 并将结果绘制成曲线 [图 8-110 (a)]。可以看出, 等温转变前有一定孕育期, 转变开始后转变速度逐渐加快, 转变量达 50% 左右时转变速度最大, 随后逐渐降低直至转变终了, 呈 “S” 形。把各温度下的转变开始时间和终了时间标注在温度—时间 (对数) 坐标系中, 分别把转变开始点和终了点连成两条曲线, 得到转变开始线 ABCD, 即不同温度下的转变开始 (取转变量约为 1%) 时间; 转变终了线 JK、LM, 即不同温度下发生 100% (实际上常为 99%) 转变的时间; 而 EFGH 线则表示发生 50% 转变的时间; 也可用金相法测定  $M_s$  和  $M_f$  温度, 但方法比较

繁杂,已很少采用,目前多采用膨胀或磁性等物理方法来测定  $M_s$  和  $M_f$  温度,这样便得到了完整的 TTT 图 [图 8-110 (b)].

## 2. 等温温度对转变产物的影响

图 8-110 (b) 中的等温转变曲线可以看成是由两个“C”形曲线组成的,第一个“C”曲线与珠光体转变相对应,第二个“C”曲线与贝氏体转变相对应. 曲线中两个凸出部分分别称为珠光体转变和贝氏体转变曲线的“鼻子”,分别对应着珠光体转变和贝氏体转变孕育期最短的温度. 在两个“C”曲线相重叠的区域内等温时,将得到珠光体和贝氏体混合组织. 在珠光体区内,随着等温温度的下降珠光体片层间距减小,珠光体组织变细. 在贝氏体上区(较高温度区)等温时,获得上贝氏体,在贝氏体下区(较低温度区)等温时,获得下贝氏体. 对于  $M_s$  点较高的钢,贝氏体等温转变曲线可延长到  $M_s$  线以下,即贝氏体转变与马氏体转变重叠. 这时如果在稍低于  $M_s$  线处等温,则在形成少量马氏体后,即而形成贝氏体.

共析碳素钢的 C 曲线呈简单的“C”形,实际上可以看作是由两个邻近的 C 曲线合并而成(图 8-111). 鼻尖温度以上( $\geq 550^\circ\text{C}$ )等温时,形成珠光体,在鼻尖温度以下( $< 550^\circ\text{C}$ )等温时,形成贝氏体. 鉴于 TTT 曲线是由一些“C”形曲线为主构成的,故俗称 C 曲线.

## 3. TTT 图的主要类型及影响因素

钢中合金元素的加入也将使 TTT 曲线的位置和形状发生变化. 根据 C 曲线的形状,可以将 TTT 图大致分为 4 种类型,如图 8-112 所示.

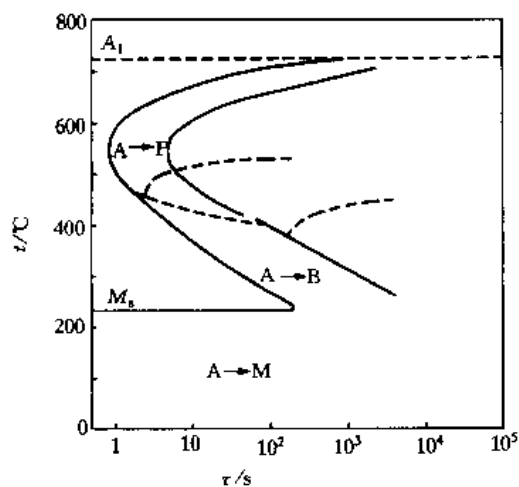


图 8-111 2个C曲线合并为1个C曲线

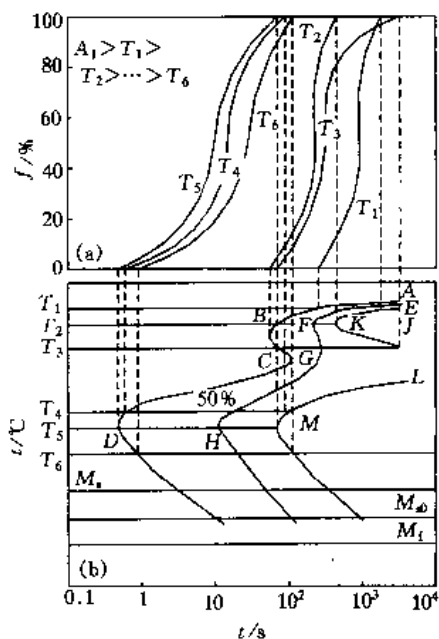


图 8-110 过冷奥氏体等温

转变动力学图的建立

(a) 不同温度下的等温转变动力学曲线

(b) 过冷奥氏体等温转变动力学图

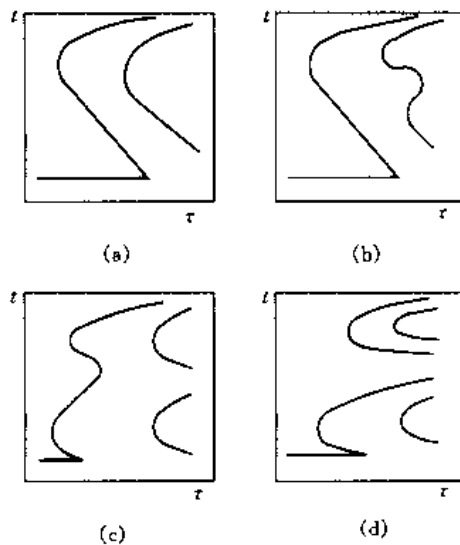


图 8-112 4种类型的 TTT 示意图

(1) 碳含量的影响 随着奥氏体中碳含量的增加, 奥氏体的稳定性增大, C 曲线左移. 对于过共析钢, 加热到  $A_{c1}$  以上一定温度时, 随钢中碳含量的增加, 奥氏体中碳含量不增加, 而未溶渗碳体量增多, 因为它们能作为转变时新生相的核心, 促进奥氏体分解, 使得 C 曲线左移. 只有将过共析钢加热到  $A_{cm}$  以上, 渗碳体完全溶解, 奥氏体中碳含量增加时, 才促使 C 曲线右移. 此外, 亚 (过) 共析钢在奥氏体转变为珠光体之前, 有先共析铁素体 (二次渗碳体) 的析出, 所以亚 (过) 共析钢 C 曲线左上部有一条先共析铁素体 (二次渗碳体) 的析出线. 图 8-113 为共析碳素钢、亚 (过) 共析碳素钢的 C 曲线, 可以看出, 共析碳素钢的 C 曲线最靠右, 其过冷奥氏体最稳定.

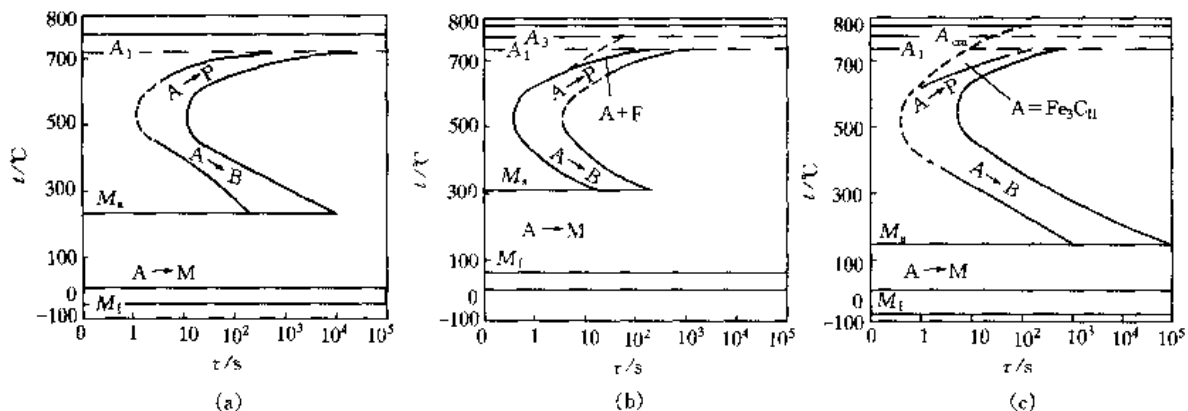


图 8-113 3 种钢的过冷奥氏体等温转变动力学图比较

(a) 共析碳素钢 (b) 亚共析碳素钢 (c) 过共析碳素钢

(2) 合金元素的影响 除 Co 外, 常用合金元素的溶入都增大过冷奥氏体的稳定性, 降低转变速度和推迟转变使 TTT 曲线右移. Ni、Cu、Si 等非碳化物形成元素以及弱碳化物形成元素 Mn 只使 C 曲线的位置右移, 不改变 C 曲线的形状 [图 8-114 (a)]; Cr、Mo、W、V、Ti 等碳化物形成元素不但使 C 曲线右移, 而且改变 C 曲线形状 [图 8-114 (b) (c)], C 曲线分离成上下两个部分, 两个“鼻子”中间出现了一个过冷奥氏体亚温区域. 造成这种现象的原因是合金元素对 C 曲线鼻部位置有着不同的影响, Si、Ti、V、Mo、W 等合金元素使珠光体鼻温上升, 而 Ni、Mn、Cu 等元素则使其下降. 但碳化物形成元素 V、Ti、Cr、Mo 等以碳化物形式存在时, 反而会降低过冷奥氏体的稳定性, 使 C 曲线左移.

(3) 奥氏体组织状态的影响 奥氏体晶粒越细小, 或成分越不均匀, 或未溶相越多, 则过冷奥氏体转变的孕育期越短, 等温转变速度越快, C 曲线将左移.

(4) 应力和塑性变形的影响 过冷奥氏体发生转变时伴随着比容的增大, 施加拉应力会促进过冷奥氏体的转变, 使 C 曲线左移; 施加多向压应力会减缓过冷奥氏体的转变, 使 C 曲线右移.

对奥氏体进行塑性变形使得位错密度增高, 点阵畸变加剧, 有利于碳、铁原子的扩散与点阵重构; 同时形变还有利于弥散碳化物的析出, 使奥氏体中碳和合金元素贫化, 从而加速了过冷奥氏体的转变, 使 C 曲线左移. 此外, 形变能够诱发马氏体转变, 致使  $M_s$  上升至  $M_d$ .

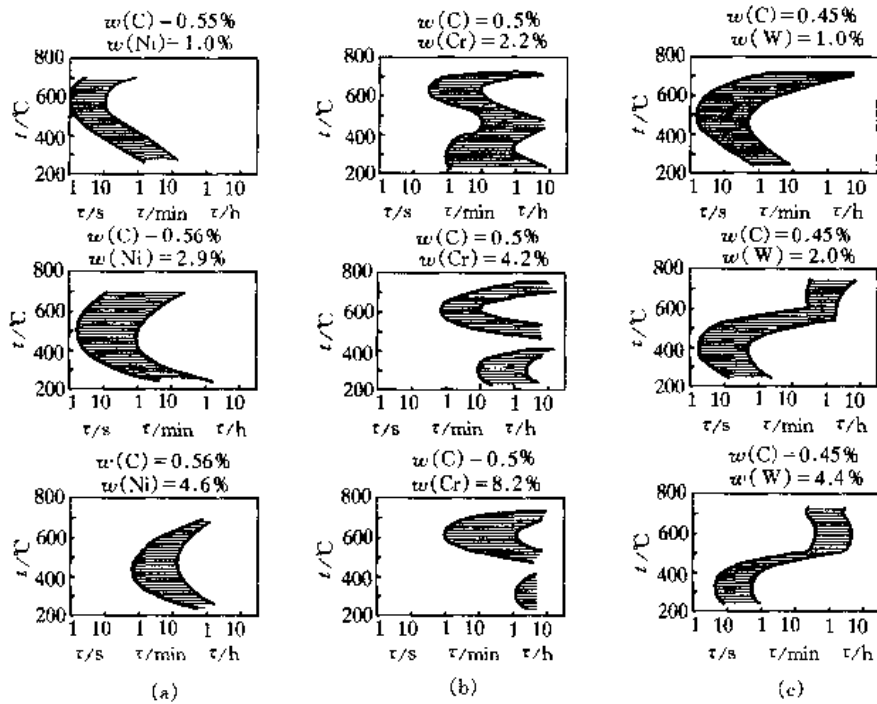


图 8-114 合金元素对钢 C 曲线的影响

(a) Ni 的影响 (b) Cr 的影响 (c) W 的影响

## 4. 与 CCT 图的比较

在连续冷却条件下, 过冷奥氏体转变是在一个温度范围内发生的. 可以把连续冷却转变看成许多温度相差很小的等温转变过程的总和, 可以认为连续冷却转变组织是不同温度下等温转变组织的混合. 以共析碳素钢为例, 其 TTT 图 (细实线)、CCT 图 (粗实线) 绘于图 8-115 中. 可以看出, 共析碳素钢的 CCT 图只有高温的珠光体转变区和低温的马氏体转变区, 没有中温的贝氏体转变区, 贝氏体转变受到抑制. 通过 A 点的冷却速度 ( $140^\circ\text{C}/\text{s}$ ) 是不发生珠光体转变, 获得完全马氏体 (含少量残余奥氏体) 的最低冷却速度, 即临界淬火冷却速度  $v_c$ . A 点与 TTT 图中的鼻尖点 N 相比向右下方移动, 还可看到 CCT 图中的  $P_{s-c}$  曲线 (珠光体转变开始线) 和  $P_{f-c}$  曲线 (珠光体转变终止线) 与 TTT 图中的  $P_{s-T}$  曲线和  $P_{f-T}$  曲线相比均向右下方移动.

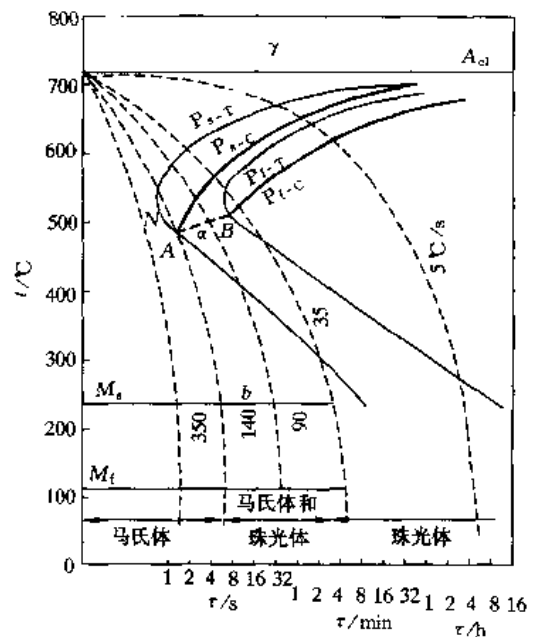


图 8-115 共析碳素钢 CCT 图与 TTT 图的比较

事实上, 碳素钢或合金钢的 CCT 曲线都处于 TTT 曲线的右下方, 表明过冷奥氏体连续冷却时, 转变温度下降, 孕育期延长.

## 参 考 文 献

- 1 刘国勋. 金属学原理. 北京: 冶金工业出版社, 1979
- 2 胡庚祥, 钱苗根. 金属学. 上海: 上海科学技术出版社, 1980
- 3 [德] 哈森 P. 材料科学与技术丛书: 第五卷. 材料的相变. 刘治国等译. 北京: 科学出版社, 1998
- 4 [美] 约翰 D 费豪文. 物理冶金学基础. 卢光照, 赵子伟译. 上海: 上海科学出版社, 1980
- 5 潘金生, 仝建民, 田民波. 材料科学基础. 北京: 清华大学出版社, 1998
- 6 赵连成. 金属热处理原理. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1987
- 7 戚正风. 金属热处理原理. 北京: 机械工业出版社, 1988
- 8 戚正风. 固态金属中的扩散与相变. 北京: 机械工业出版社, 1997
- 9 李承基. 贝氏体相变理论. 北京: 机械工业出版社, 1995
- 10 Cohen M. International summer course on Martensitic transformations. Leuven: Dep Met and Mat Eng, K V Leuven, 1982

## 习 题

8-1 固-固相变与液-固相变有何异同点?

8-2 为何固态相变时形成的新相往往呈薄片状或针状? 如新相呈球状, 新相与母相之间是否存在位向关系?

8-3 已知  $\Delta G = -bn(\Delta G_V - \Delta G_E) + an^{2/3}\gamma$  表示含  $n$  个原子的晶胚形成时所引起系统自由焓的变化. 式中:  $\Delta G_V$  为形成单位体积晶胚时的自由焓变化;  $\gamma$  为界面能;  $\Delta G_E$  为应变能;  $a$ 、 $b$  为系数, 其值由晶胚的形状决定. 试求晶胚为球状时的  $a$  和  $b$  值. 假定  $\Delta G_V$ 、 $\Delta G_E$ 、 $\gamma$  均为常数, 试导出球状晶核的临界形核功  $\Delta G^*$ .

8-4 固态相变时, 设单个原子的体积自由焓变化为  $\Delta G_V = 200\Delta T/T_c$ , 单位为  $\text{J}/\text{cm}^3$ , 临界转变温度  $T_c = 1\,000\text{ K}$ , 应变能  $\Delta G_E = 4\text{ J}/\text{cm}^3$ , 共格界面能  $\gamma_{\text{共格}} = 4 \times 10^{-6}\text{ J}/\text{cm}^2$ , 非共格界面能  $\gamma_{\text{非共格}} = 4 \times 10^{-5}\text{ J}/\text{cm}$ , 非共格时可忽略应变能, 试计算: (1)  $\Delta T = 50\text{ }^\circ\text{C}$  时的临界形核功  $\Delta G_{\text{共格}}^*$  与  $\Delta G_{\text{非共格}}^*$  之比; (2)  $\Delta G_{\text{共格}}^* = \Delta G_{\text{非共格}}^*$  时的  $\Delta T$ .

8-5 已知  $\alpha$  相中析出  $\beta$ , 其非共格界面能为  $0.5\text{ J}/\text{cm}^2$ , 共格界面能为  $0.05\text{ J}/\text{cm}^2$ , 两相接触角为  $60^\circ$ , 若忽略应变能, 试问: (1) 若在晶粒内及晶界都是非共格形核, 那么何处形核率大? (2) 若在晶粒内是共格形核, 在晶界是非共格形核, 核胚为圆盘状, 厚度与直径之比  $t/D = 0.08$ , 那么何处形核率最大?

8-6 假设在固态相变过程中, 新相形核率  $I$  和长大率  $u$  为常数, 则经  $t$  时间后所形成新相的体积分数  $f$  可用 Johnson-Mehl 方程得到, 即  $f = 1 - \exp [-(\pi/3) I u^3 t^4]$ . 已知形核率  $I = 1\,000 / (\text{cm}^3 \cdot \text{s})$ , 长大率  $u = 3 \times 10^{-5}\text{ cm}/\text{s}$ , 试计算: (1) 相变速度最快时的时间; (2) 过程中的最大相变速度; (3) 获得 50% 转变量所需的时间.

8-7 若金属 B 溶入 fcc 金属 A 中, 试问合金有序化的成分更可能是  $A_3B$  还是  $A_2B$ ? 为什么? 试用 20 个 A 原子和 B 原子作出原子在 fcc 金属 (111) 面上的排列图形.

8-8 试述在时效过程中为何先出现介稳过渡相而不直接形成稳定相.

8-9 已知  $\theta''$  呈圆盘形薄片状析出长大, 惯习面为  $\{100\}_\alpha$ , 点阵错配度  $\delta$  为 10%, 片厚为 5 nm, 设由共格界面引起的畸变能为  $E_s = (3/2) V \bar{E} \delta^2$  ( $V$  为每个原子的体积,  $\bar{E}$  为平均弹性模量), 试计算共格破坏时圆盘的直径 (设  $\bar{E} = 7 \times 10^4$  MPa, 共格破坏后的非共格界面能为  $0.5 \text{ J/m}^2$ ).

8-10 简述时效合金在时效时的性能变化规律.

8-11 何为调幅分解? 它和脱溶沉淀有何异同?

8-12 设共析成分奥氏体与珠光体自由焓差  $\Delta H$  及熵差  $\Delta S$  均与温度无关, 试证明体积自由焓差  $\Delta G_V$  与过冷度  $\Delta T$  之间的关系为:  $\Delta G_V \approx \Delta H \cdot \Delta T / T_m$ , 式中:  $T_m$  为共析成分奥氏体与珠光体自由焓相等的温度.

8-13 试以  $\Delta G_V \approx \Delta H \cdot \Delta T / T_m$  为基础, 并忽略珠光体转变时弹性应变能的作用, 试从能量角度推导珠光体片间距  $S_0$  与过冷度  $\Delta T$  的关系.

8-14 称马氏体转变时的惯习面为不变平面的含义是什么? 如何证明马氏体转变的惯习面为不变平面?

8-15 应用矩阵证明 Bain 机制的晶面关系  $\begin{vmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{vmatrix}_b = \frac{1}{2} \begin{vmatrix} h-k \\ h+k \\ 2l \end{vmatrix}_f$  和晶向关系  $\begin{vmatrix} u' \\ v' \\ w' \end{vmatrix}_f = \begin{vmatrix} u-v \\ u+v \\ w \end{vmatrix}_f$ , 式中  $(h'k'l')_b$ 、 $[u'v'w']_b$  和  $(hkl)_f$ 、 $[uvw]_f$  分别为新相和母相的晶面指数和晶向指数.

8-16 简述钢中板条状马氏体和片状马氏体的形貌特征、晶体学特点和亚结构, 并说明它们的性能差异.

8-17 绘图说明按 K-S 关系, 马氏体在母相奥氏体中可以有 24 种不同的取向, 而按 N-W 关系只有 12 种, 并绘图计算 K-S 关系和 N-W 关系的取向差.

8-18 如马氏体与奥氏体保持 K-S 关系, 马氏体惯习面为  $\{111\}_\gamma$ , 试问在界面上马氏体与奥氏体两相原子配置情况如何?

8-19 何谓伪弹性? 何谓形状记忆效应? 并说明二者宏观应变恢复和显微组织变化之间的关系.

8-20 试述钢中典型上贝氏体、下贝氏体的组织形态、立体模型, 并比较它们的形成特点和力学性能有何异同.

8-21 以一种碳含量较高的钢为例, 分析贝氏体形成温度对强度、韧性、塑性的影响规律, 并作简要解释.

8-22 试比较珠光体转变、马氏体转变、贝氏体转变的异同.

8-23 试述过冷奥氏体连续冷却转变动力学图和等温转变动力学图的建立方法.

8-24 试述可用来描述 CCT 图中冷却速度的各种方法.

8-25 何谓临界淬火冷却速度? 如何根据 CCT 图确定临界淬火冷却速度?

8-26 根据图 8-103 (c) 求 40MnB 钢按图中自左向右第 5 条冷却曲线冷却时所获得的组织组成和硬度.

8-27 奥氏体等温转变动力学图有哪些基本类型? 受哪些因素的影响?

## 第九章 材料的变形与再结晶

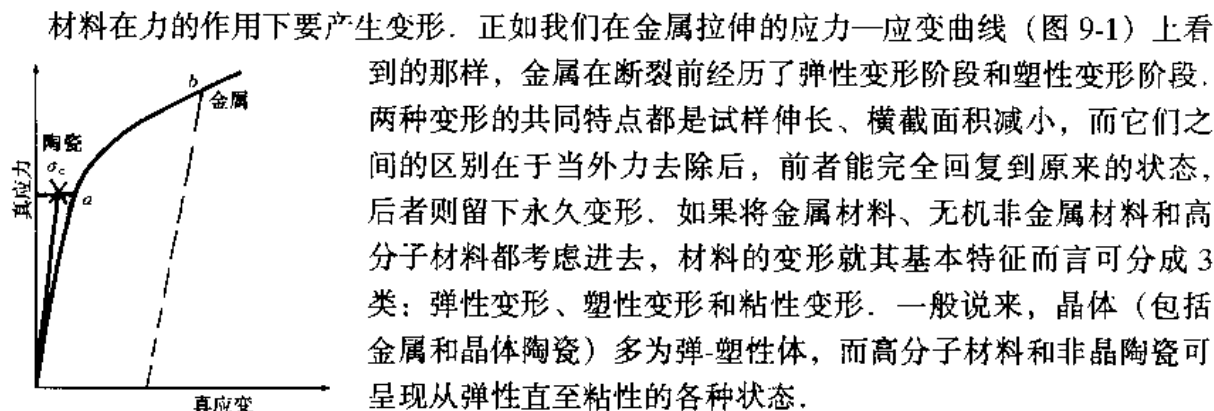


图 9-1 多晶体的  
应力—应变曲线

材料在力的作用下要产生变形。正如我们在金属拉伸的应力—应变曲线（图 9-1）上看到的那样，金属在断裂前经历了弹性变形阶段和塑性变形阶段。两种变形的共同特点都是试样伸长、横截面积减小，而它们之间的区别在于当外力去除后，前者能完全回复到原来的状态，后者则留下永久变形。如果将金属材料、无机非金属材料和高分子材料都考虑进去，材料的变形就其基本特征而言可分成 3 类：弹性变形、塑性变形和粘性变形。一般说来，晶体（包括金属和晶体陶瓷）多为弹-塑性体，而高分子材料和非晶陶瓷可呈现从弹性直至粘性的各种状态。

掌握材料在力的作用下表现出的种种行为规律，对指导材料按预定的目标进行成型、加工有明确的实践意义；而搞清材料变形的机理，对提高材料的变形抗力，即强化材料又有重要的理论价值。本章将分别介绍材料的 3 种变形方式，并着重讨论塑性变形的微观机理。

### 第一节 材料的弹性变形

#### 一、基本概念

弹性是材料变形中表现出的一种行为。在外力作用下物体产生了变形，当外力去除后能回复原来形状的能力称为物体的弹性性质，这种可逆变形就叫做弹性变形。材料的弹性可分为普弹性和高弹性 2 种类型。

##### 1. 普弹性

陶瓷材料、金属材料及玻璃态高分子材料，在较小负荷下首先发生的就是这种形变。普弹性变形的微观机理是：在外力作用下，晶体中的原子沿受力方向偏离平衡位置，但并不能摆脱周围原子的束缚；而高分子材料的键长和键角的变化都很微小。这样，当外力去除后原子间的相互作用力有将原子拉回原位而使变形消失的能力。因此，普弹性变形的最大形变量很小，一般为 0.1%，最多不超过 1%，但弹性模量一般都较大。综上所述，普弹性变形有 2 个基本特征：①应力与应变间符合线性关系即满足虎克（Hooke, R.）定律；②加上或去除应力时，应变都能瞬时达到平衡。

##### 2. 高弹性

这是高分子（聚合物）材料在高弹态所表现出的普遍特性。具有高弹性的高分子材料的典型代表是橡胶，其弹性起源于熵的变化。高弹性体的特点是弹性模量小、变形量大，通常其最大形变量可达到 5%~10%。另外，高弹性变形具有明显的热效应，伸长时放热，回缩

时吸热, 且在一定条件下表现出明显的松弛现象.

## 二、广义虎克定律及弹性常数

对具有普弹性的材料及形变量不太大的高弹材料, 在弹性范围内, 当变形较小时, 应力和应变间的关系普遍服从虎克定律. 如图 9-2 所示若用正应力  $\sigma_{xx}$ 、 $\sigma_{yy}$ 、 $\sigma_{zz}$  和剪应力  $\tau_{xy}$ 、 $\tau_{yz}$ 、 $\tau_{zx}$  这 6 个应力分量代表作用在弹性体内某一点的应力状态, 由此产生的物体的弹性应变可表示为: 正应变 (长度的改变)  $\epsilon_{xx}$ 、 $\epsilon_{yy}$ 、 $\epsilon_{zz}$  和剪应变 (两坐标轴间夹角的改变)  $\gamma_{xy}$ 、 $\gamma_{yz}$ 、 $\gamma_{zx}$ . 应力分量和应变分量间的线性关系即为虎克定律, 具体形式为

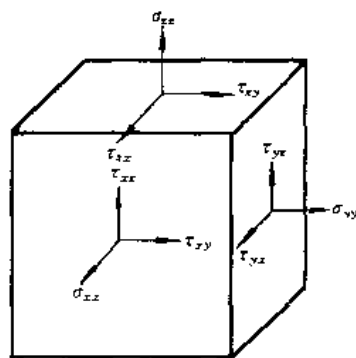


图 9-2 单元体应力分布

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \tau_{xy} \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \gamma_{xy} \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \end{pmatrix} \quad (9-1)$$

式中:  $C_{ij}$  为弹性系数. 自然, 上式也可写成另一种形式, 即

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{xx} \\ \epsilon_{yy} \\ \epsilon_{zz} \\ \gamma_{xy} \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{51} & S_{52} & S_{53} & S_{54} & S_{55} & S_{56} \\ S_{61} & S_{62} & S_{63} & S_{64} & S_{65} & S_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \tau_{xy} \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \end{pmatrix} \quad (9-2)$$

式中:  $S_{ij}$  为比例系数, 也称弹性柔度. 由式 (9-1) 和式 (9-2) 可见, 弹性系数和弹性柔度各有 36 个. 在固体物理中可以证明  $S_{ij} = S_{ji}$  ( $C_{ij} = C_{ji}$ ). 因此在 36 个比例系数中, 只有 21 个是独立的. 事实上, 如果材料具有 3 个互相垂直的对称轴, 则独立系数可减至 9 个, 正交晶系的单晶体就是这种情形. 六方晶系的独立系数是 5 个. 对于常见的具有高对称性的立方晶系来说, 独立的弹性系数更少, 仅为 3 个, 即  $S_{11}$ 、 $S_{12}$  和  $S_{44}$  ( $C_{ij}$  也是如此). 在各向同性弹性体中还存在另一个关系, 即

$$S_{44} = 2(S_{11} - S_{12}) \quad (9-3)$$

这样, 立方晶系各向同性的弹性体就只有 2 个独立的弹性柔度  $S_{11}$ 、 $S_{12}$ . 若定义

$$E = 1/S_{11}, \nu = -S_{12}/S_{11}, \mu = 1/2(S_{11} - S_{12}) \quad (9-4)$$

则由此得到虎克定律的工程应用形式, 即

$$\epsilon_x = \frac{1}{E}[\sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z)]$$

$$\epsilon_y = \frac{1}{E}[\sigma_y - \nu(\sigma_x + \sigma_z)]$$



$$\begin{aligned}
 \epsilon_z &= \frac{1}{E} [\sigma_z - \nu(\sigma_x + \sigma_y)] \\
 \gamma_{xy} &= \frac{1}{\mu} \tau_{xy} \\
 \gamma_{yz} &= \frac{1}{\mu} \tau_{yz} \\
 \gamma_{zx} &= \frac{1}{\mu} \tau_{zx}
 \end{aligned} \tag{9-5}$$

式中： $E$  为宏观弹性模量 [杨氏模量 (Young, T.)];  $\nu$  为泊松 (Poisson, S.D.) 比;  $\mu$  (或  $G$ ) 为切变弹性模量。另外还定义  $K = \sigma / (\Delta V / V_0)$  为压缩模量或体弹性模量, 式中:  $\sigma$  为水静压力;  $V_0$  为弹性压缩体的原始体积;  $\Delta V$  为其体积变化。这是 4 个描述材料弹性的参数, 它们中只有 2 个是独立的。表 9-1 列出了几种典型材料的弹性参数值, 并注意到它们之间存在以下关系:

$$\begin{aligned}
 \mu &= \frac{E}{2(1 + \nu)} = G \\
 K &= \frac{E}{3(1 - 2\nu)} \\
 1/E &= \frac{1}{9}K + \frac{1}{3}G
 \end{aligned} \tag{9-6}$$

在这些参数中, 最常用的是弹性模量  $E$ , 它表示使原子偏离平衡位置或使键长、键角产生变化的难易程度, 反映了原子间结合力的大小。与其他一些表征原子间结合能量的参数 (如熔点、汽化热和德拜特征温度等) 的变化趋势相一致, 对合金化及组织结构的变化并不敏感。但不同类型材料的弹性模量间又有着较大的差异, 如表 9-1 所示, 金属材料的弹性模量就比陶瓷材料小几倍, 而比高分子材料大几十倍甚至上百倍。陶瓷材料弹性模量较高的原因主要是由其原子键合的特点决定的。对于共价键晶体, 由于其化合键的方向性, 使晶体拥有较高的抗晶格畸变和阻碍位错运动的能力; 对于离子晶体, 尽管键的方向性并不明显, 但滑移系不仅要受到密排面和密排方向的限制, 而且还要受到静电作用力的制约, 因此实际可动滑移系较少, 故弹性模量较高。

表 9-1 一些材料的弹性参数

材 料	$E/\text{MPa}$	$G/\text{MPa}$	泊松比 $\nu$	材 料	$E/\text{MPa}$	$G/\text{MPa}$	泊松比 $\nu$
铸 铁	110	51	0.17	金	78	27	0.44
钢	207~215	82	0.26~0.33	$\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷	373	120	0.23
铜	110~125	44~46	0.35~0.36	有机玻璃	4	1.5	0.35
铝	70~72	25~26	0.33~0.34	橡胶	0.1	0.03	0.42
镍	200~215	80	0.30~0.31	尼龙	2.8		0.4
钨	360	130	0.35				

### 三、材料的滞弹性

物体受力产生变形, 外力去除后, 能够立即完全恢复其原来形状的称为理想弹性体。就材料的大部分工程用途而言, 当物体所承受的力是静态或准静态时, 把实际变形对象简化成理想弹性体是完全可行的。但如果对物体施加一个应力并保持一段时间后发现, 物体除产生一瞬时应变  $\epsilon_0$  (称正常应变) 外, 随时间延长还有一个缓慢增加的应变  $\epsilon_m$  (图 9-3 中  $ab$

段), 称滞弹性应变。而在卸载时, 随外力的去除  $\epsilon_0$  瞬时回复,  $\epsilon_{an}$  则随时间的延长慢慢回复 (图 9-3 中  $cd$  段), 称为弹性后效。通常我们把这种在弹性范围内应变落后于应力的现象称为滞弹性 (或粘弹性)。显然滞弹性是由应力感生的某一弛豫过程所引起的, 滞弹性应变是时间的函数。

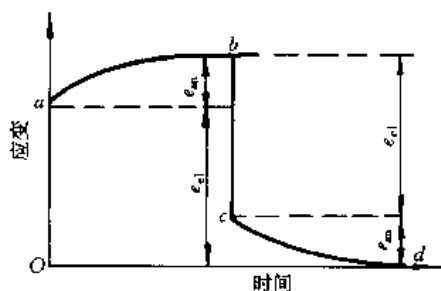


图 9-3 恒应力下应变和时间的关系

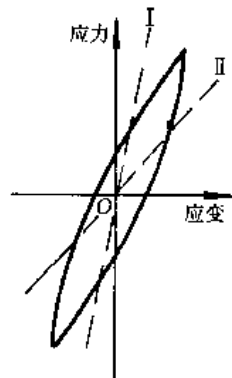


图 9-4 周期应力下的应力—应变回线

由于应变滞后于应力, 在适当频率的外力作用下, 应力—应变曲线就变成了封闭回线, 如图 9-4 所示。这一过程将产生不可逆的能量损耗, 回线所包围的面积就是应力循环一周所损耗的能量, 称内耗。若外力频率很高, 松弛过程来不及发生, 应力—应变回线为一直线, 此时材料只表现出普弹性而没有内耗 (图 9-4 中曲线 I); 若外力的频率很低, 应变完全跟得上应力的变化, 应力—应变曲线也为一直线, 只是由于每一应力下都附加了一定的滞弹性应变, 而使直线的斜率变小了 (图 9-4 中曲线 II)。许多金属材料和一些高分子材料具有这种弹性不完整性, 具有高内耗的材料作为一种特殊的阻尼材料在工业上已有了广泛的应用。

## 第二节 单晶体的塑性变形

在图 9-1 所示的应力—应变曲线上, 当外力大于晶体的弹性极限后, 在切应力作用下, 晶体中相邻原子面间将产生相对位移, 使原子从一个平衡位置进入相邻的另一个平衡位置。外力去除后, 原子不能回复原位而使晶体产生了永久变形即为塑性 (或范性) 变形。同时我们也注意到, 陶瓷材料在产生了一定的弹性变形后, 随即发生脆性断裂, 几乎没有塑性。除少数几种 (如 NaCl、MgO) 材料外, 大多数晶体陶瓷在室温下都没有塑性。原因是在多晶体陶瓷中, 晶粒取向混乱, 即使个别滑移系处于有利取向, 由于受周围晶粒和晶界的制约, 滑移也难以进行。在外力作用下, 位错塞积在晶界产生应力集中诱发裂纹生成, 而晶体陶瓷的临界裂纹尺寸往往很小, 从而导致快速断裂。因此, 晶体塑性变形的研究对象主要是金属晶体及少量的陶瓷单晶体。

为了说明晶体塑性变形的机理和规律, 我们从最简单的单晶体入手进行研究。在低温和外加切应力作用下, 原子切动的方式主要为滑移和孪生。下面就分别介绍这两种变形机理。

### 一、滑移系及临界分切应力定律

#### 1. 滑移现象

将一平板铜片磨制、抛光至表面光滑无痕后进行拉伸。当应力超过铜的屈服极限时, 让

铜片产生一定的塑性变形后即取下进行观察。在光学显微镜下可以清晰地看到与拉伸轴成一定角度的平行线条。如图 9-5 所示。若将塑变铜片拿到电镜下观察会发现, 光学显微镜下的一根黑线实际为一组宽约 200 nm 的平行线, 称为滑移线。每根滑移线都对应着塑变使晶体中的某些晶面沿某些晶向滑动后, 在试样抛光表面产生的高低不一的小台阶。若干小台阶组成的大台阶就是我们在光学显微镜下观察到的黑线, 称为滑移带。滑移带和滑移线只是晶体滑移结果的表象, 可通过重新抛光而去除。

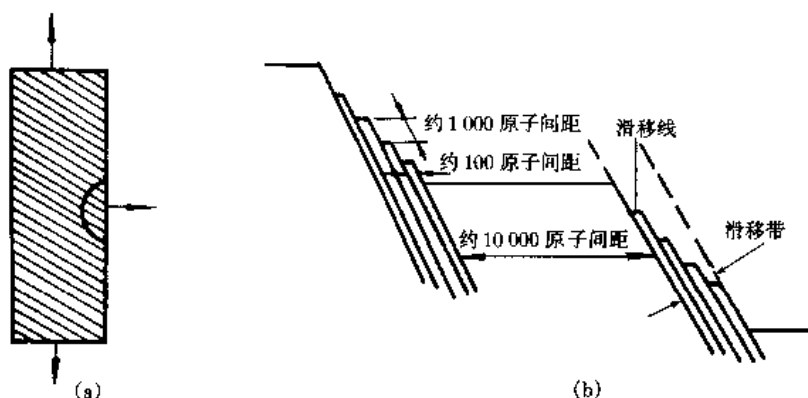


图 9-5 滑移线与滑移带示意图

(a) 宏观 (b) 高倍放大

## 2. 滑移系

一个滑移面和该面上的一个滑移方向组成一个滑移系。对面心立方、体心立方和密排六方晶体其滑移方向总是晶体中的最密排方向, 而滑移面通常是晶体中原子的密排面。表 9-2 列出了不同类型材料的滑移系。虽然, 一般说来晶体中的滑移系越多, 越有利于塑性变形。体心立方晶体的滑移系最多, 除 12 个  $\{110\}$  密排面构成的主滑移系外, 非密排面  $\{112\}$  和  $\{123\}$  也是其滑移面, 因此共有 48 个滑移系。但却不能推断体心立方晶体的塑性最好, 因为在塑性变形时, 晶体中的固有滑移系并不同时启动, 到底哪个滑移系开动, 要看各滑移系上分切应力的大小, 只有当某一滑移系上的分切应力达到临界值后才会产生滑移。塑性好坏除与滑移系多少有关外, 还与杂质对变形的影响、加工硬化的影响、屈服强度的高低等有关。

表 9-2 典型材料的滑移系统

晶体结构	材 料	滑 移 面	滑移方向
面心立方	Al、Cu、Ni	$\{111\}$	$\langle 110 \rangle$
体心立方	$\alpha$ -Fe	$\{110\} \{112\} \{123\}$	$\langle 111 \rangle$
	Mo、Nb、Ta	$\{110\}$	$\langle 111 \rangle$
密排六方	Be、Co、Mg、Zn、Cd	$\{0001\}$	$\langle 1120 \rangle$
	Ti、Zr	$\{10\bar{1}0\}$	$\langle 1120 \rangle$
金刚石型 立方结构	C、Ge、Si	$\{111\}$	$\langle 110 \rangle$
萤石结构	$\text{CaF}_2$ 、 $\text{UO}_2$ 、 $\text{TbO}_2$	$\{001\}$	$\langle 110 \rangle$
金红石结构	$\text{TiO}_2$	$\{101\}$	$\langle 101 \rangle$
尖晶石结构	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	$\{111\}$	$\langle 110 \rangle$

## 3. 临界分切应力定律

滑移是晶体沿滑移面和滑移方向的剪切过程, 决定晶体能否滑移的应力一定是作用在滑移面上沿着滑移方向的分切应力。下面我们就来计算这个力。如图 9-6 所示, 横截面积为  $A_0$  的单晶试棒, 在拉力  $P$  作用下产生变形。现于单晶体中任取一个法线为  $N$  的滑移面,  $OT$  为该面上的任一滑移方向,  $OP$  与  $ON$  的夹角为  $\phi$ ,  $OP$  与  $OT$  的夹角为  $\lambda$ 。则外力在滑移方向上的分力为  $F' = P \cdot \cos \lambda$ , 继而可求出滑移方向上的分切应力

$$\begin{aligned}\tau &= F'/S = P \cdot \cos \lambda / (A_0 / \cos \phi) \\ &= P/A_0 \cdot \cos \lambda \cdot \cos \phi \\ &= \sigma \cdot \cos \lambda \cdot \cos \phi\end{aligned}$$

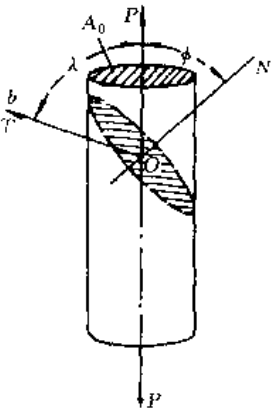


图 9-6 单晶试棒拉伸示意图 (9-7)

当  $\sigma = \sigma_s$  时, 晶体产生屈服, 塑性变形开始。因此式 (9-7) 变成

$$\tau_c = \sigma_s \cdot \cos \lambda \cdot \cos \phi \quad (9-8)$$

式 (9-8) 为滑移的临界分切应力定律, 并可表述为: 当外力作用在滑移面上沿滑移方向的分切应力达到某一临界值  $\tau_c$  时晶体便开始滑移。式中

$\cos \lambda \cdot \cos \phi$  称取向因子, 记作:  $\Omega = \cos \lambda \cdot \cos \phi$ 。若假定  $ON$ 、 $OT$ 、 $OP$  都在同一平面上, 则  $\lambda = 90^\circ - \phi$ 。即当  $\phi = 45^\circ$  时,  $\Omega_{\max} = 1/2$ , 滑移处于最有利的取向, 也称软取向。而当  $\phi = 0^\circ$ 、 $90^\circ$  时,  $\Omega = 0$ , 称为硬取向。

必须指出, 临界分切应力  $\tau_c$  对一定的材料来说只与晶体结构、滑移系类型、形变温度及对滑移阻力有影响的因素有关, 而与取向因子  $\Omega$  无关。图 9-7 为验证这一结论的施密特 (Schmid, E.) 实验。图中实线为式 (9-8) 的计算值,  $\sigma_s$  与  $\Omega$  呈双曲线关系 (二者乘积为常数), 实验测量值由 “o” 表示。表明在一定条件下, 临界分切应力确为常数。表 9-3 给出了一些金属单晶体的临界分切应力供参考。

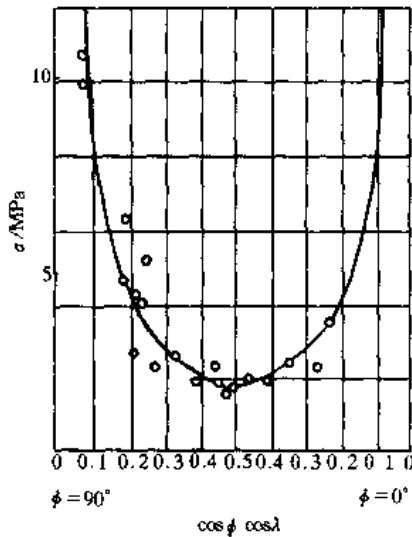


图 9-7 施密特的实验结果

表 9-3 一些晶体滑移的临界分切应力

金 属	温度/℃	纯 度/%	滑移面	滑移方向	临界分切应力/MPa
Ag	室温	99.99	{111}	$\langle 110 \rangle$	0.47
Al	室温	—	{111}	$\langle 110 \rangle$	0.79
Cu	室温	99.9	{111}	$\langle 110 \rangle$	0.98
Ni	室温	99.8	{111}	$\langle 110 \rangle$	5.68
Fe	室温	99.96	{110}	$\langle 111 \rangle$	27.44
Nb	室温	—	{110}	$\langle 111 \rangle$	33.8
Ti	室温	99.99	{1010}	$\langle 1120 \rangle$	13.7
Mg	室温	99.95	{0001}	$\langle 1120 \rangle$	0.81
Mg	室温	99.98	{0001}	$\langle 1120 \rangle$	0.76
Mg	330	99.98	{0001}	$\langle 1120 \rangle$	0.64
Mg	330	99.98	{1011}	$\langle 1120 \rangle$	3.92

## 二、滑移的位错机制

从理论上讲, 滑移系的启动即对应着宏观上晶体的屈服。但实际上, 实测金属晶体滑移的临界分切应力值较理论值要低几百至几千倍, 说明滑移并不是晶体的一部分相对于另一部分的整体切动, 而是借位错在滑移面上的运动逐步实现的。因此, 使晶体产生塑性变形的临界分切应力应为启动位错所需要的力, 这就是位错运动所要克服的阻力。

### 1. 位错的启动力

晶体中一个柏氏矢量为  $b$  的位错在滑移面上沿滑移方向移动, 当其从一个平衡位置到达另一平衡位置时, 晶体两侧原子对它的作用力相等, 晶体处于低能状态 (图 9-8)。而在

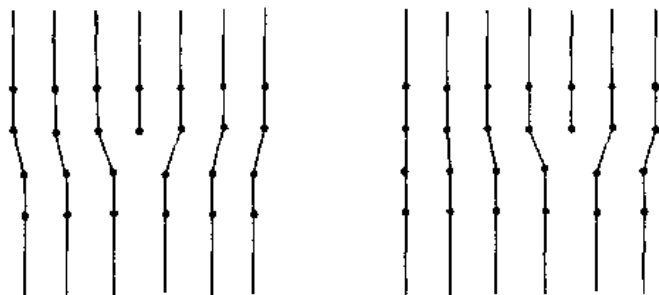


图 9-8 位错的对称移动示意图

位错移动的过程中 (到达平衡位置之前), 位错中心将偏离平衡位置使晶体能量增加构成能垒。这就是由晶体点阵造成的位错运动阻力, 也称派-纳 (Peierls, R.-Nabarro, F.R.N.) 力, 有

$$\tau_{P-N} \approx \frac{2G}{1-\nu} e^{-\left[\frac{2\pi a}{(1-\nu)b}\right]} \approx \frac{2G}{1-\nu} e^{-\left(\frac{2\pi W}{b}\right)} \quad (9-9)$$

式中:  $a$  为滑移面的面间距;  $b$  为滑移方向上的原子间距;  $W = a / (1 - \nu)$  为位错宽度;  $\nu$  为泊松比。显然, 晶体中沿密排面 ( $a$  大) 和密排方向 ( $b$  小) 的点阵阻力最小, 位错滑移所需的启动力也最小。此外, 位错的宽度越大运动阻力越小。这是因为位错宽度大表明点阵畸变的范围大, 位错周围原子更接近于下一个平衡位置, 位错移动时相应所需周围原子的移动距离短, 阻力也就小。这与实验结果有着较好的一致性。如面心立方晶体位错宽度大, 点阵阻力小, 易于滑移的进行, 因此其屈服点低。体心立方晶体则恰恰相反, 尽管其滑移系很多, 但由于位错宽度小, 滑移阻力大, 因而屈服点高, 塑性变形能力不如面心立方晶体。

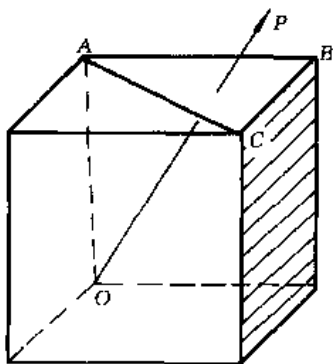


图 9-9 fcc 晶体力轴与滑移系的关系

### 2. 多系滑移

由临界分切应力定律知, 当对一个晶体施加外力时, 可能会有两个以上的滑移系上的分切应力同时满足  $\tau > \tau_c$  的条件, 而使各自滑移面上的位错同时启动, 这种现象称为多系滑移。多滑移时, 两个滑移面上的位错必将产生相互作用, 形成割阶或扭折, 使位错进一步运动的阻力增加。因此多系滑移比单系滑移要困难。通常, 我们把易于出现单滑移的取向称为软取向, 易于出现多滑移的取向称为硬取向。如图 9-9 所示, 一个面心立方晶体当沿  $[001]$  方向施加外力时, 可

以启动 8 个滑移系；若沿  $[110]$  方向加外力可有 4 个滑移系启动；沿  $[111]$  方向有 6 个滑移系启动；当力轴是图中  $O$  到  $\triangle ABC$  内任一点的连线时（不包括点和线），可启动的滑移系只有 1 个。

在发生了多滑移的晶体表面看到的滑移线不止是一组平行线，而是两组或多组滑移线。

### 3. 交滑移

如前所述，螺位错因其柏氏矢量  $b$  与位错线平行，滑移面有无限多个。因此，当螺位错在某一滑移面上的运动受阻时，可以离开这个面而沿另一个与原滑移面有相同滑移方向的晶面继续滑移，由于位错的柏氏矢量不变，位错在新滑移面上仍然按原方向运动，这一过程就称做交滑移。图 9-10 显示了这一过程。产生交滑移的晶体表面滑移线的特点是折线，如图 9-11 所示。

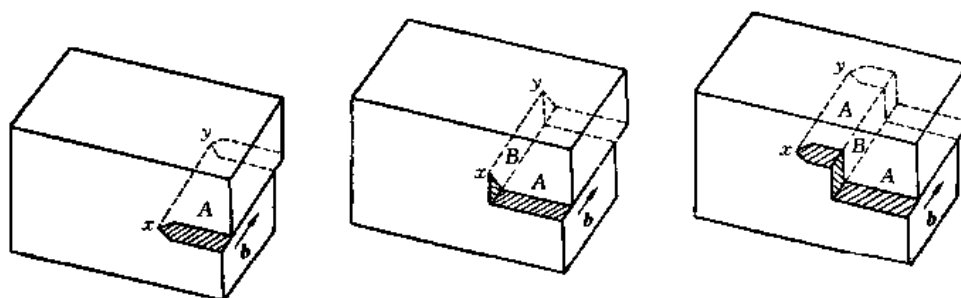


图 9-10 螺位错  $xy$  的交滑移

(a) 滑移面为 A 面 (b) 交滑移到 B 面 (c) 再次交滑移到 A 面

另一种出现交滑移的情况是由一个全位错分解的两个不全位错，带有层错的不全位错要进行交滑移，必须首先束集成非扩展态的螺位错。通常，层错能高的晶体，位错扩展宽度小，容易束集和交滑移。层错能低的晶体则相反。

交滑移在晶体的塑性变形中是很重要的，没有交滑移，只增加外力，晶体是很难继续变形的。因此，易于交滑移的材料，一般塑性较好。

### 4. 复滑移

如前所述，当外力在某一滑移系上的分切应力值超过  $\tau_c$  时，该滑移系开始启动，我们把这个滑移系称做主滑移系。随着一次滑移进行，晶体的取向相对与加载轴发生着变化（向滑移方向运动），滑移到一定程度后，另一个等价的滑移系也能满足的条件而参与滑移，该滑移系称为共轭滑移系。用

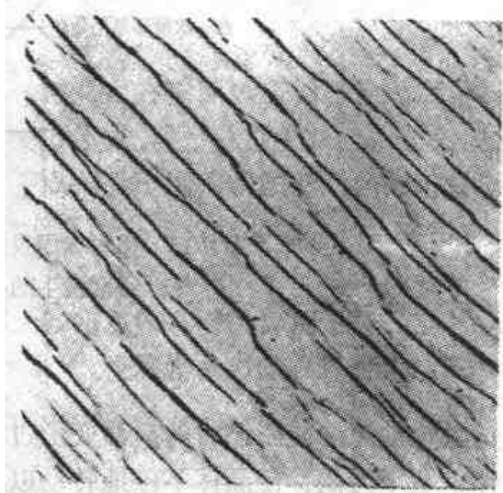


图 9-11 铝晶体交滑移

图 9-12 所示的极射赤面投影可对这一问题给出定量的解释。当点 1 是在图示标准极射赤面三角形内时，滑移将在  $(111)$  面上沿  $[\bar{1}01]$  方向发生，随着滑移的继续进行，加载轴趋向于沿滑移方向运动（沿着虚线在一个大圆上）。然而，当加载轴到达 2 点时，在共轭滑移系  $(\bar{1}\bar{1}1)[101]$  上的分切应力变得与一次滑移系上的相等。

从理论上讲，自点 2 开始，一次滑移系和共轭滑移系二者都应该起作用，而加载轴线由

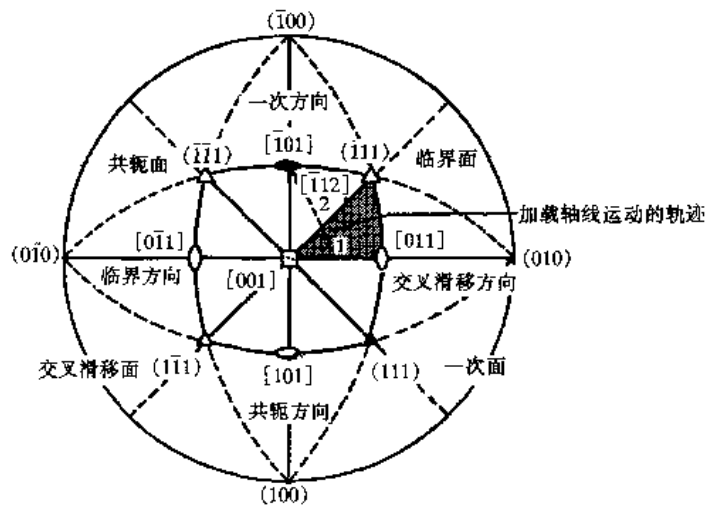


图 9-12 极射赤面投影表示加载轴线运动的路径与  
进行一次滑移的面心立方晶体取向间的关系

点 2 向  $[\bar{1}12]$  方向运动。实际上，滑移通常在一次滑移系上进行直到产生了一定的“超越”为止，如图 9-13 所示。然后，滑移转移到共轭滑移系上，并继续到再产生超越为止。按照这种方式，加载轴线最终达到  $[\bar{1}12]$  晶向，此后取向不再发生变化。

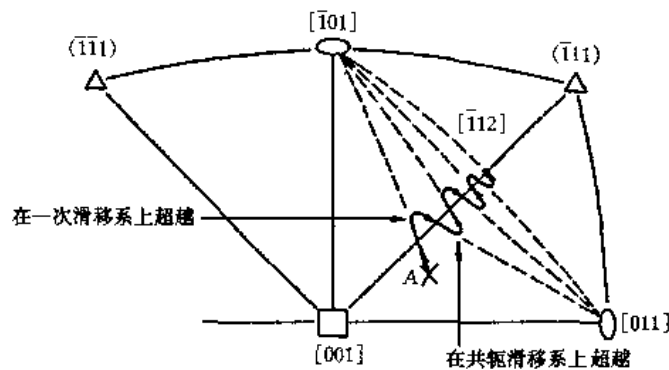


图 9-13 极射赤面投影表示在面心立方晶体双滑移阶段中  
通常发生的一次滑移和共轭滑移的关系

### 三、滑移过程的次生现象

晶体在拉伸或压缩时的滑移变形过程中，各滑移层会像扑克牌一样一层层地滑开，并同时伴生一个力偶，使晶体不停地转动以维持力轴的平衡。但由于晶体内部成分和结构的不均匀性（如杂质和各种缺陷），使得滑移和转动量在晶体中呈不均匀分布，这类不均匀塑性变形区域的形式主要为扭折带和形变带。

#### 1. 扭折带

图 9-14 是铜单晶沿  $c$  轴压缩时产生的扭折带。图中平行线表示滑移面。晶体在滑移和转动时，若在某些部位受阻，位错在那里堆积，使滑移和转动只发生在一个狭窄的带状区域，这个区域就叫做扭折带。

## 2. 形变带

晶体在拉伸和压缩时都伴随着转动, 如果转动处处均匀就不会存在形变带. 但实际上由于杂质和缺陷的存在, 转动在这些区域必然受到阻碍, 其转角小于远离杂质和缺陷的区域. 转角不同的区域间存在位向差, 因而在显微镜下可呈现出不同的反差 (衬度). 我们把转角较小的带状区域称为形变带. 图 9-15 就是铝的形变带.

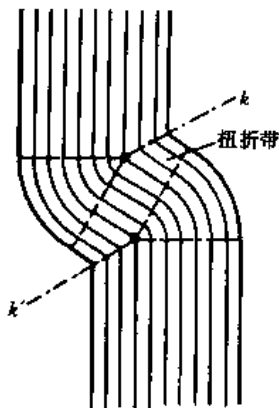


图 9-14 镉单晶中的扭折带



图 9-15 铝的形变带

尽管扭折带和形变带都是特殊条件下滑移的特殊表现, 但形变带中取向的转动是逐渐的, 而扭折带的转动都集中在带内, 相邻的带外部分既不滑移也不转动.

## 四、孪生

晶体在外力作用下以产生孪晶的方式而进行的切变过程称为孪生. 孪生通常是晶体难以进行滑移时而产生的另外一种塑性变形方式. 实际上, 密排六方金属如锌、镉、镁等, 因对称性低、滑移系少而常常以孪生的方式形变, 变形后的组织中出现孪晶.

### 1. 孪生晶体学

孪生是晶体中一定的晶面沿一定的晶向移动的过程, 结果在晶体中形成了以共格界面而相联结与晶体原取向呈镜面对称的一对晶体即孪晶. 因此, 晶体中也存在着孪生系统——孪生面和孪生方向. 在图 9-16 (a) 所示晶体中, 已切变区与未切变区的界面在切变前后其形状和尺寸均未发生改变, 此面即为孪生面. 而位于孪晶面上的切变方向即为孪生方向. 现在我们以面心立方为例来看孪生切变的过程. 如图 9-16 (b) 所示, 实点代表切变前原子的位置, A、B、C、D、E、F、G 代表相平行的 (110) 面各排原子而, 它们分别沿  $[11\bar{2}]$  方向移动一定的距离后到达空心圆圈位置. AH 而  $[(111) \text{面}]$  为孪生面, 各排原子的切动位移依离孪生面的距离增加而递增, G 层原子而的位移刚好是原子间距的整数倍, 实心点与空心圈重合. 这样就在 A~G 原子层间形成了变形区, 其晶体学位向发生了变化, 但晶体结构和对称性未变. 并且, 已变形区和未变形区以孪生面为镜面对称形成孪晶. 通常面心立方晶体的孪生面为 (111) 面, 孪生方向为  $[11\bar{2}]$ ; 体心立方为 (112) 和  $[\bar{1}11]$ .

### 2. 孪生的特点

滑移和孪生是塑性变形的 2 种形式, 二者都是晶体的一部分相对另一部发生位移, 但有



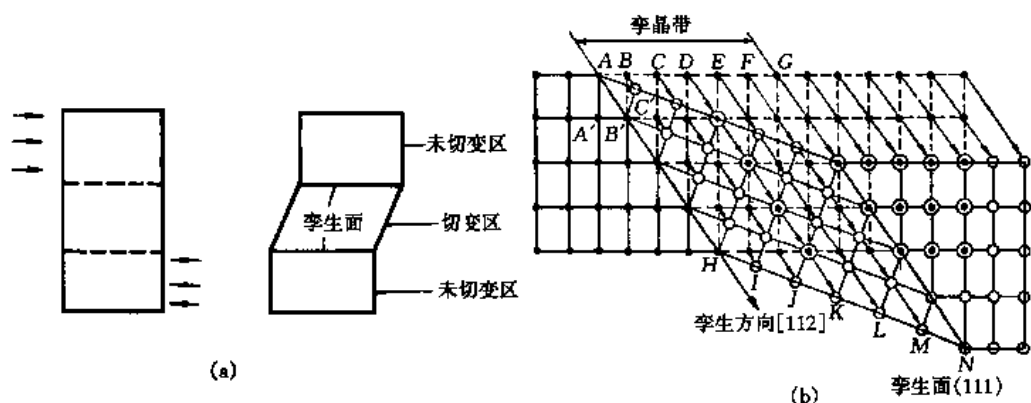


图 9-16 孪生切变示意图

着本质上的差异。孪生变形的特点为：①孪生时一部分晶体发生了均匀的切变，但切变前后

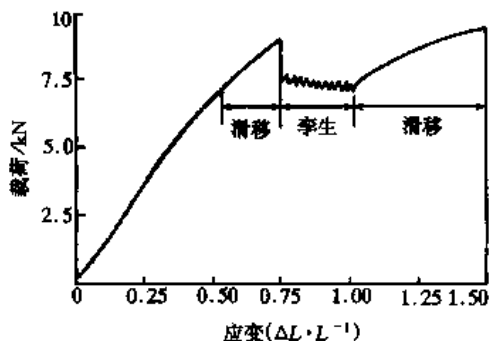


图 9-17 铜在 4.2 K 的应力—应变曲线

晶体结构不发生改变 [图 9-16 (b)]。②孪生变形后，晶体已变形部分与未变形部分呈镜面对称，且它们的晶体学位向关系是确定的。因此，有孪晶的试样在重新抛光后，在显微镜下依然可观察到孪晶。③孪生变形在应力—应变曲线上也很有特点，如图 9-17 所示，呈锯齿型变化。这是因为孪生的形成可分为形核和扩展 2 个阶段，形核所需的切应力大于生长阶段，于是随着孪晶的形核和发展出现了载荷的突然上升和下降。④由图 9-16 (b) 可见，孪生时平行于孪晶面的同层原子的

位移均相同，位移量正比于该层至孪晶面的距离。即原子位移的距离随孪晶面间距的增加而加大。因此孪晶长大时必然对周围基体产生较大的切应变，以发生塑性变形（如滑移或不均匀变形等）的形式来协调孪晶切变。如果基体不协调的话，就会在孪晶附近产生裂纹。⑤孪晶的组织形貌也很有特点。从图 9-18 的金相组织照片看， $\alpha$ -Fe 的形变孪晶界面平直，属共格界面 [图 9-18 (a)]；Zn 的形变孪晶停止在晶粒中部 [图 9-18 (b)]，前端是尖的呈透镜

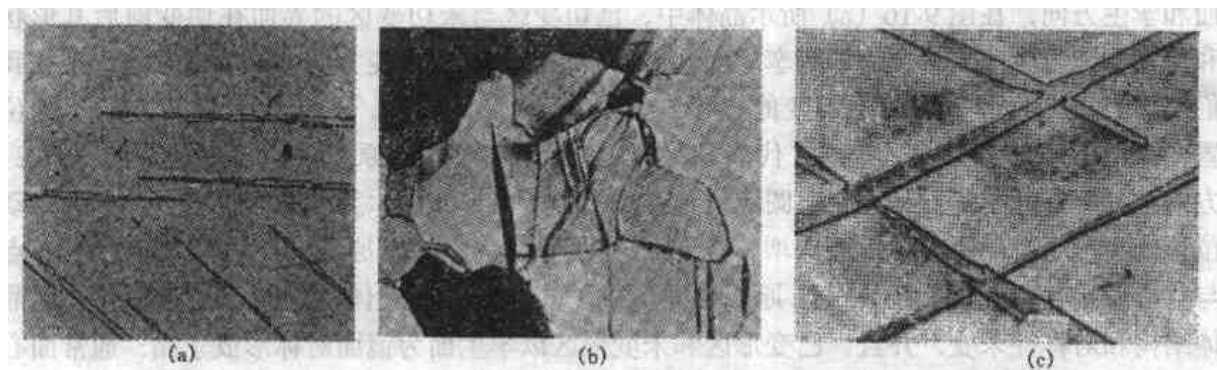


图 9-18 孪晶形貌金相照片

(a)  $\alpha$ -Fe 的形变孪晶 (b) Zn 的形变孪晶 (c) Mg 的退火孪晶

状,界面是部分共格的;而 Mg 退火后的孪晶,由于界面能较低通常为贯穿晶粒的平直孪晶[图 9-18 (c)]. ⑥伴随孪晶的形成晶体表面会产生浮凸和扭折带. 晶体内的孪晶,当其长大到与晶界相遇时会使晶界错动从而使孪晶与基体交界处产生更大的应变. 为了消除这种影响,在晶界另一侧的晶粒中形成扭折带,使晶体发生局部转动. 显然,孪生是一种不均匀的塑性变形.

### 第三节 多晶体的塑性变形

实际中使用的材料常为多晶体. 多晶体塑性变形的机理仍然是滑移和孪生(只限于低温下,高温形变将在本章最后一节详述). 但由于多晶体内存在着晶界,而晶界有着明显不同于晶内的性质,因此有必要搞清晶界对塑性变形的影响.

#### 一、多晶体变形时晶界的作用

多晶体是由若干位向不同的小晶体构成的,每一个小晶体称做一个晶粒,两相邻晶粒的过渡区域称为晶界,其厚度约为几个原子间距. 在常温塑性变形时,晶界所起的作用归纳起来有三方面.

##### 1. 协调作用

单晶体形变时,若某滑移系与力轴的取向合适,则滑移会在晶体内自由地发展下去. 而多晶体形变时,若每一个取向合适的晶粒都像单晶体一样自由、均匀地滑移,必然会破坏晶界的连续性,造成晶界开裂. 而实际上多晶体晶界的变形是连续的. 为了证明这一点,有人曾从一个晶粒的中心到另一个晶粒的中心逐点打硬度,结果发现两相邻晶粒在晶界处的硬度非常接近. 这说明晶界起到了协调变形的作用. 为了保证晶界变形的连续性,本应有 6 个独立的滑移系,以保证晶粒形状的自由变化,在体积不变的情况下,即  $\Delta V = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz} = 0$ . 因此至少应有 5 个这样的滑移系,才能满足变形协调,使滑移具有灵便性. 实验也观察到在晶界附近滑移系是较多的,图 9-19 为晶界协调变形示意图.

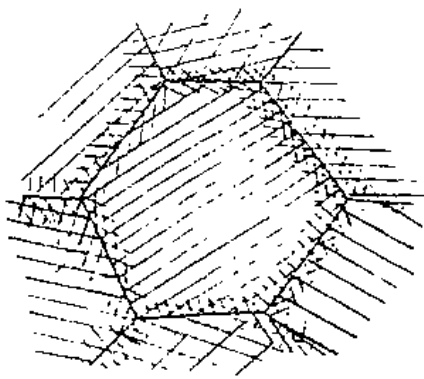


图 9-19 晶界变形协调示意图

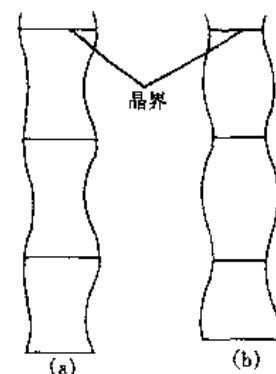


图 9-20 多晶体拉伸

(a) 低温 (b) 高温

##### 2. 阻塞作用

对图 9-20 所示的多晶体进行低温拉伸时,若晶界都近似垂直于拉伸轴,则试样在晶界

处直径变化很小而晶内变化较大,这表明晶界强度高于晶内。在外力作用下滑移的位错遇到晶界时会受阻而停止滑移,并塞积起来,从而在该处造成较大的应力集中,以限制滑移的进行。另外晶界内富集的缺陷也增加晶界应力使晶内位错通过时的阻力增加,须在更大的外力下才能使位错通过。这就是晶界对塑性变形的阻碍作用。

### 3. 起裂作用

多晶体塑性变形时裂纹往往起源于晶界,主要有两方面的原因。其一,晶界阻碍位错滑移造成较大的应力集中;其二,材料中的杂质和第二相往往优先分布于晶界,使晶界变脆。另外,由于晶界处缺陷多,原子处于能量较高的不稳定状态,在腐蚀介质作用下,往往被优先腐蚀形成微裂纹。

## 二、多晶体塑性变形的特点

多晶体中每一晶粒滑移变形的规律与单晶体相同,但由于多晶体中存在着晶界,各晶粒的取向也各不相同,因而其塑性变形具有以下特点。①各晶粒不能同时变形。当外力作用于多晶体时,由于晶粒的各向异性,取向不同的晶粒所受应力不同,作用在各个晶粒上同一滑移系的分切应力值也因此而有较大的差异。某些处于软取向的晶粒首先开始滑移变形,而那些位于硬取向的晶粒可能仍处于弹性变形状态。随着外力的增大,已变形晶粒内的位错滑移至晶界处塞积,造成应力集中,但却使那些位于硬取向的晶粒也能开始滑移变形。相邻晶粒的变形使因位错塞积造成的应力集中得以松弛。这种滑移变形的不断传播,最终产生宏观可见的塑性变形。②各晶粒的变形不均匀。多晶体中各晶粒变形的不同时性,实际上也反应了各晶粒塑性变形的不均匀。这种不均匀性不仅存在于各晶粒之间、基体与第二相之间,也存在于同一晶粒内部。由于晶界对滑移的阻碍作用,使得靠近晶界区域的滑移变形量明显小于晶粒的中心区域。③各变形晶粒相互协调。多晶体作为一个整体,不允许各个晶粒任意自由变形,否则,将造成晶界开裂,这就要求各晶粒之间能协调变形。如前所述,至少应有5个独立的滑移系启动,才能确保产生任何方向不受约束的塑性变形,而不引起晶界开裂。

## 三、晶界对强度的影响

由单晶体的临界分切应力定律可导出其屈服强度  $\sigma_s = \tau_c / \Omega$ , 对于多晶体这里的  $\Omega$  应为平均取向因子。在假定多晶体中所有晶粒的变形与晶体的变形同步时,面心立方晶体  $\Omega$  取  $1/3.1$ ; 体心立方晶体  $\Omega$  取  $1/2$ 。但实际上,所有晶粒不可能同时滑移,而总是取向因子大的晶粒先滑移,然后位错滑移至晶界受阻造成应力集中,当应力集中到一定程度时就可启动相临晶粒的滑移系。显然,晶体的屈服强度包含了两方面的含义:滑移是否易于通过晶界传播及晶界应力集中的大小。这些都与晶粒的尺寸有关。霍尔(Hall, E.O.)-配奇(Petch, N.J.)总结了这一关系,并得出以下经验式,文献上称为霍尔-配奇方程,即

$$\sigma_s = \sigma_0 + K_y d^{-1/2} \quad (9-10)$$

式中:  $d$  为晶粒的平均直径;  $\sigma_0$  为单晶体屈服强度;  $K_y$  为晶界对强度的影响系数。该式说明多晶体的屈服强度与晶粒尺寸成反比,即晶粒越细小强度越高,晶粒越粗大强度越低。原因是粗大晶粒的晶界前塞积的位错数目多于细晶,应力集中大,易于启动相临晶粒的位错源,利于滑移的传递而使屈服强度降低。

## 第四节 高分子材料的塑性变形

高分子材料和金属材料一样也有弹性变形和塑性变形。不同的是高分子材料的弹性模数较金属材料低（除极端的例子），较一般金属材料更易于塑性变形。

大多数高分子材料的应力-应变行为可大致分为如图 9-21 所示的几种。

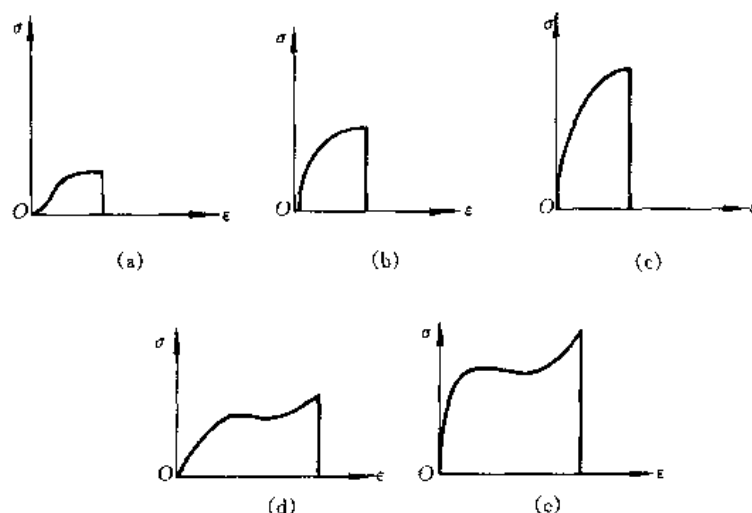


图 9-21 高分子材料应力—应变曲线的类型

(a) 软而弱 (b) 硬而脆 (c) 硬而强 (d) 软而韧 (e) 硬而韧

图 9-21 中“软”和“硬”用于区分弹性模量的低和高，“强”和“弱”是指强度的大和小，“脆”是指无屈服现象或明显塑性变形而发生断裂，“韧”是指其断裂应力和断裂功都较高的情况，因此有时将断裂功（即断裂点处应力—应变曲线下的面积）作为“韧度”的标志。

熔纺纤维（涤纶、锦纶等）卷绕丝拉伸时应力—应变曲线的基本特征示于图 9-22。

由图 9-22 看出，应力—应变曲线的初始阶段  $OA$  基本保持线性关系，其斜率即为初始弹性模量  $E$ ；从  $A$  点开始稍微偏离直线，但此时卸载仍基本上可回复；到  $B$  点时应力出现明显的极大值，称为屈服点；越过屈服点后，载荷稍有下降，几乎与此同时，材料中一处或几处出现了缩颈，从  $C$  点开始，实际上是缩颈的发展阶段，至  $D$  点缩颈扩展至整个试样，在  $D$  点之后如再继续拉伸试样已全部变细，并至  $E$  点断裂，称  $EF$  为断裂强度， $OF$  为断裂伸长， $OEF$  所包围的面积等于断裂功。

图 9-22 中整个曲线可分为 3 个阶段。第一阶段应力随应变线性地增加，试样被均匀地拉长，这一阶段对应的应变一般只有百分之几。从微观角度看，这种高弹性模量、小应变的弹性行为是由高分子的键角、键长变化

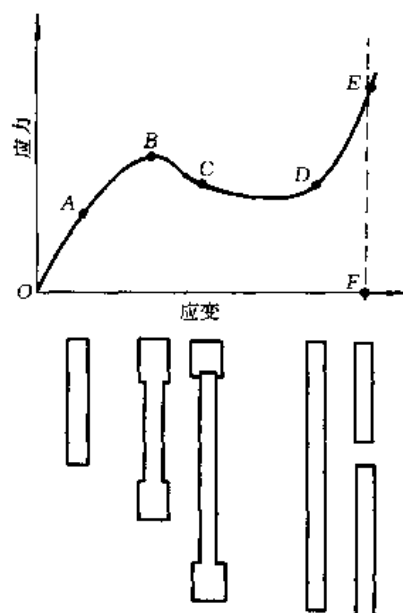


图 9-22 纤维卷绕丝的典型应力—应变曲线

引起的。到达 B 点后，试样的截面突然变得不均匀，出现一个或几个“缩颈”，由此开始进入第二阶段。在第二阶段，缩颈和非缩颈的截面积分别维持不变，但细颈部分不断扩展，非缩颈部分逐渐缩短，直至整个试样完全变细为止，此阶段表现为应力几乎不变，而应变不断增加，该阶段总的应变随高分子材料的品种而不同，支链聚乙烯可达 500%，面线型聚乙烯甚至可达 1 000%。屈服点后试样发生大变形的原因主要是由于高分子的链段运动，即在外力的作用下，玻璃态高分子材料本来被冻结的链段开始运动，高分子链的伸展导致了材料的大形变量，为了与普通的高弹形变区别开来，通常称之为强迫高弹形变。第三阶段是因缩颈而全部变细后的试样重新被均匀拉伸，应力又随应变的增加而增大，直到断裂点 E。

由以上讨论可知，高分子材料在外力作用下同时发生弹性变形和粘性变形，并且变形与时间有关，这一性质称为粘弹性。高分子材料的粘弹性常表现为蠕变、应力松弛、滞后和力学损耗等现象。

蠕变是在一定的温度和较小的恒定外力（拉力、压力或扭力等）作用下，材料的形变随时间增加而逐渐增大的现象。例如，软聚氯乙烯丝钩着一定质量的砝码，就会慢慢地伸长，解下砝码后，丝会慢慢缩回去，这就是聚氯乙烯丝的蠕变现象。蠕变实际上反映了材料在一定外力作用下的尺寸稳定性，对于尺寸精度要求高的高分子材料零部件，就需要选择抗蠕变性能好的高分子材料。

应力松弛是指恒定温度和形变保持不变的情况下，高分子材料内部的应力随时间增加而逐渐衰减的现象。如含有增塑剂的聚氯乙烯丝，用它捆物体，开始扎得很紧，后来会变松，就是应力松弛现象的典型例子。

滞后现象是指高分子材料在交变应力作用下，形变落后于应力变化的现象。如滚动的轮胎、吸收震动波的减震器等。滞后现象的发生是由于链段在运动时受到内摩擦力的作用，当外力变化时，链段运动跟不上外力的变化，所以形变落后于应力。

力学损耗，或称内耗，是指回缩功和伸长功之间有一定的差额。拉伸时外力对高分子材料体系做的功，一方面用来改变分子链的构象，另一方面用来提供链段运动时克服链段间内摩擦所需要的能量；回缩时，伸展的分子链重新蜷曲起来，高分子材料体系对外做功，但是分子链回缩时的链段运动仍需克服链段间的摩擦阻力，因此，在一个拉伸—回缩循环中，要消耗掉一部分能量，转化为热。内摩擦阻力越大，滞后现象越严重，内耗也越大。

## 第五节 塑性变形对材料组织和性能的影响

### 一、冷变形金属的组织与结构

金属经冷变形后，从组织形貌上看，退火态的等轴晶粒沿变形方向被拉长，形变量大时甚至会使晶界拉长成纤维状，一些硬质颗粒或夹杂因无法变形而沿伸长方向呈带状分布。这种纤维组织沿其变形方向强度、硬度增加，横向则不然，出现了性能的各向异性。从显微结构看，冷变形增加了结构缺陷（如空位和位错），位错密度可从退火态的  $10^6 \sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$  增加至  $10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ ，且位错的组态和分布也发生变化。由于位错的增殖以及运动过程中的交割和交互作用，造成位错缠结，使其组态变得错综复杂，进而构成胞状结构。随着形变量的进一步增加，位错胞的数量增加，尺寸减小，使系统能量升高。流变应力和位错胞的尺寸

之间有以下关系:  $\tau_f = \tau_0 + Kd^{-1}$ , 式中:  $\tau_f$  表示流变应力,  $d$  为位错胞的平均直径. 在位错胞内部, 位错密度很低, 大部分位错都缠结在位错胞壁.

## 二、冷变形金属的加工硬化

塑性变形使材料的组织形貌和微观结构均发生了改变, 这必然导致材料性能的变化. 通常, 把金属经屈服后欲继续变形须增加应力的现象称做加工硬化(形变硬化), 其表现为晶体强度的显著提高和塑性的明显下降, 如图 9-23 所示. 一般将金属的真应力—应变曲线上的均匀塑性变形部分称为流变曲线, 并可用经验公式表达, 即

$$\sigma = K\epsilon^n \quad (9-11)$$

式中:  $K$  为常数;  $n$  为加工硬化指数, 取值范围约在 0.1~0.5 左右.  $n$  值的大小表示材料加工硬化的强弱, 也反映材料均匀塑性变形的能力. 那么, 金属产生加工硬化的原因是什么呢?

### 1. 单晶体的加工硬化

为搞清晶体产生加工硬化的本质, 排除其他干扰因素(如晶界、杂质等), 首先讨论纯金属单晶体的加工硬化过程. 图 9-24 (a) 为 3 种典型金属(面心立方、体心立方和密排六方)单晶体的应力—应变曲线, 并由此将加工硬化过程分为图 9-24 (b) 所示的 3 个阶段.

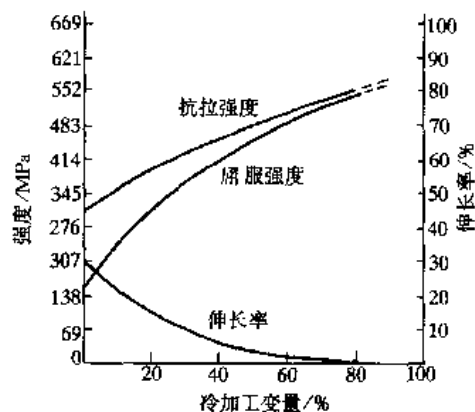


图 9-23 铜的常规力学性能随形变量的变化

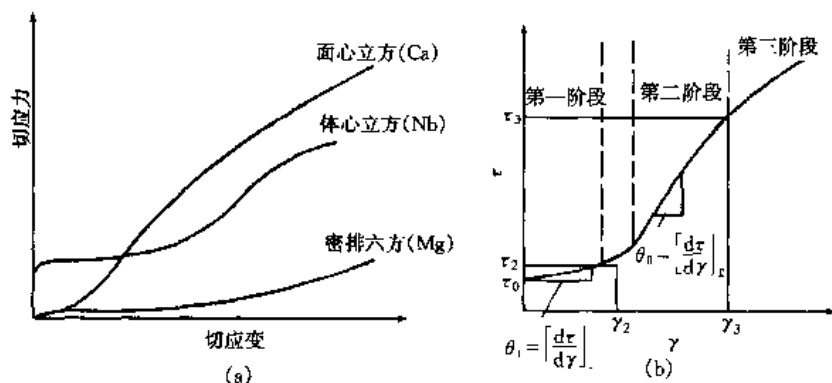


图 9-24 3 种典型金属单晶塑性变形的应力—应变曲线

(a) 实际加工硬化曲线 (b) 加工硬化三阶段示意图

第 I 阶段为易滑移阶段. 如果我们用每一段直线的斜率  $\theta = d\sigma/d\gamma$  来表示该阶段的加工硬化率, 则第 I 阶段的  $\theta$  值较小, 一般约为  $10^{-4}G$  ( $G$  为切变模量), 即不大的应力增幅便能发生相当大的塑性变形. 原因是当外力在滑移面上的分切应力达到晶体的临界分切应力时, 晶体中将只有一组主滑移系启动, 位错在滑移面上运动时无干扰, 可移动相当长的距离直至到达晶体表面, 由此产生的滑移线均匀、细长, 且随形变量增加, 滑移线数目增多, 而原滑移线的滑移量不变. 对位错密度的观察表明, 第 I 阶段内主滑移面上的位错密度增加较快, 加工硬化主要就来自主滑移面上增殖的位错所引起的内应力.

第 II 阶段为线性硬化阶段, 应力随应变急剧增加, 加工硬化率 ( $\theta$  值) 远大于第 I 阶

段,且几乎为常数.如所有的面心立方金属的 $\theta$ 值都固定在 $G/300$ 左右.因此该阶段被视为快速硬化或加工硬化的主要阶段.对这一阶段内不同变形量时滑移线发展过程的研究表明,第Ⅱ阶段出现后,滑移线较明显,且长度变短,分布变得不均匀.变形量越大,这种现象就越明显.经透射电镜观察发现大量的位错缠结和主、次滑移系统相互作用的迹象,到后期甚至产生了位错的胞状组织.这说明在硬化的第Ⅱ阶段内,至少有2套以上的滑移系启动,位错密度的增加是主滑移系统中位错增殖的结果,而其他滑移系统的被激活,将形成L-C位错锁,阻碍位错的继续运动,限制主滑移系统中位错运动的自由程,从而产生大的硬化效应.

第Ⅲ阶段为抛物线硬化阶段, $\theta$ 值已不为常数,且呈逐渐减小的趋势,故也称为动态回复阶段.此时滑移线变粗成滑移带,新增加的应变几乎全部集中在这些滑移带内,且滑移带碎化,透射电镜下可观察到明显的位错胞状组织,这显然与螺位错的交滑移有关.当应力足够大时,螺位错通过交滑移绕过障碍,塞积位错得以松弛,应变速率降低.另外,异号螺位错还可通过交滑移走到一起彼此消失,这样也可消除一部分硬化.

事实上,实际晶体的加工硬化第Ⅱ阶段并非是完全线性的,第Ⅲ阶段也不是真正的抛物线.通常,密排六方金属的第Ⅰ阶段特别长,直至断裂前第Ⅱ阶段都未完全进行,加工硬化率低、延性好.面心立方金属的第Ⅱ阶段非常长,加工硬化效果最显著.大多数体心立方金属则具有较典型的三阶段硬化现象.另外,加工硬化的三阶段还受金属纯度、单晶取向、形变温度和试样尺寸等因素的影响.

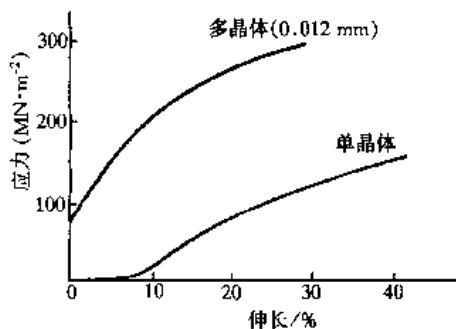


图 9-25 铜单晶与多晶的应力—应变曲线比较

## 2. 多晶体的加工硬化

多晶体的塑性变形较单晶体要复杂得多,如果将二者的流变曲线加以比较(图 9-25)会发现多晶体硬化曲线的两个特点:①加工硬化率明显高于单晶体,且没有硬化的第Ⅰ阶段.多晶体塑性变形时,由于晶界对滑移的阻碍作用和各晶粒取向差的不同,使其不可能出现整个晶体中只有一个滑移系启动的情况,位错的滑移从一开始就彼此影响,滑移的阻力大,没有易滑移阶段.②加工硬化率高.多晶体变形时,为了保证变形的连续性,在晶界处要求5个独立的滑移系同时启动,其中必有处于硬取向的滑移系,要使这样的滑移系启动,必须增大外力.再加上在塑性变形过程中各晶粒内部运动位错的强烈相互作用,使得多晶体硬化曲线变得很陡,加工硬化率明显高于单晶.

金属晶体的加工硬化使材料的塑性变形难以进行,但却不失为材料强化的重要方式,特别对于纯金属更是如此.更详细的内容见本书第十章.

## 三、形变织构

单晶体塑性变形时,由于夹具的约束作用,为保持滑移系与外力的软取向,晶体必须发生转动.多晶体在变形过程中,每个晶粒的变形都受其周围晶粒的制约,为保持晶体的连续性,各晶粒也会发生转动.结果使每个晶粒的某一取向都转动到力轴方向上来,此称择优取向.择优取向的多晶体取向结构称为织构.当晶体中的塑性变形量较大时形成形变织构.依

材料的加工方式不同,形变织构有两种形态.其一为丝织构,即拉拔时各晶粒中的某一方向都趋于平行拉拔方向,并用与拉拔轴平行的晶向指数 $[uvw]$ 来表示.另一种织构为轧制时形成的板织构.即在板材轧制时,各晶粒中的某一指数晶面均趋于平行轧制面,各晶粒中的某一指数晶向均趋于平行轧制方向,并用该晶面指数 $(hkl)$ 和晶向指数 $[uvw]$ 表示板织构.表9-4给出几种典型材料的丝织构和板织构.

表9-4 金属的形变织构

晶体结构		板织构	丝织构
面心立方	$\alpha$ -黄铜	$(110)[112]$	$[110]$ 、 $[111]$
	纯铜	$(146)[21\bar{1}]$ 、 $(123)[1\bar{2}1]$	$[111]$ 、 $[110]$
体心立方		$(110)[011]$	$[110]$
密排六方		$(0001)[10\bar{1}0]$	$[10\bar{1}0]$

织构使多晶体表现出性能上的各向异性,如有板织构的冷轧板沿轧向和板厚方向的强度、硬度就有较大的差异.但有时人们也会利用织构使材料满足特殊的使用性能要求.变压器用电磁钢板——硅钢片,若能获得 $\{110\}[100]$ 织构(称高丝织构),则沿轧制方向的磁感应强度最大、铁损最小;若获得 $\{100\}[100]$ 织构(称立方织构),则在与轧制方向平行和垂直的两个方向上均能获得良好磁性.

## 第六节 晶体的断裂

前已述及,当对晶体进行拉伸时,随着载荷的增加材料在经历了弹性变形、或多或少的塑性变形后,最终以断裂结束.因此,工程上就按照材料在断裂前产生塑性变形的程度,将断裂分成脆性断裂、韧性断裂和半脆性断裂3种.其中脆性断裂由于突发性强、预兆不易被人们所察觉而最具危害性,历史上的工程断裂事故也不在少数.显然,对于材料工作者来说,搞清各种断裂过程的特点、微观机制和断裂基本理论是十分必要的.

### 一、脆性断裂

脆性断裂的宏观特征是断裂前无明显的塑性变形(工程上规定为 $\epsilon = 1\% \sim 5\%$ ),吸收的能量很少,而裂纹的扩展速度却很快.许多陶瓷材料、金属陶瓷和某些金属间化合物属于这种情况.

#### 1. 理论断裂强度和实际断裂强度

在完整晶体中,原子处于各自的平衡位置时,晶体的能量最低.而当晶体承受拉应力时,原子将偏离原来的平衡位置,使相邻原子间产生吸引力或排斥力.图9-26为原子间作用力与位移( $x$ )之间的关系曲线,纵坐标正向为引力、负向为斥力,并可将这种正弦函数关系表示为

$$\sigma = \sigma_m \sin 2\pi x / \lambda \quad (9-12)$$

式中: $\sigma_m$ 为晶体的最大结合力,对应着晶体的理论断裂强度; $\lambda$ 为正弦波的波长.当 $x$ 很小时, $\sin 2\pi x / \lambda \approx 2\pi x / \lambda$ ,且晶体处于弹性变形范围,应满足虎克定律,即 $\sigma = E\epsilon = Ex/a$ ,将这些条件一并代入式(9-12)得

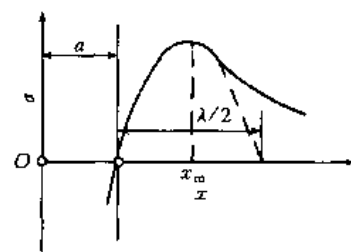


图9-26 原子间作用力与原子间位移的关系



$$\lambda = 2\pi a \sigma_m / E \quad (9-13)$$

另外, 晶体断裂时会增加两个新表面, 此时外力在单位面积上所做的功近似为

$$\int_0^{\lambda/2} \sigma_m \sin 2\pi x / \lambda \cdot dx = \lambda \sigma_m / \pi = 2\gamma \quad (9-14)$$

将式 (9-13) 代入式 (9-14) 得到

$$\sigma_m = (E\gamma/a)^{1/2} \quad (9-15)$$

这就是脆性材料的理论断裂强度. 式中:  $\gamma$  为晶体的单位表面能;  $a$  为平衡位置原子的平均距离. 通常按该式计算晶体的理论强度约为  $E/10$  左右, 而实际强度只有  $E/100$ . 因此, 必须对该理论进行修正.

格里菲斯 (Griffith, P.) 于 1920 年认为实际晶体中原本就存在着一些微裂纹, 其产生可能有以下几个原因: ①材料或制品在加工和运输时, 由于划痕、刀伤、受压或垂击而产生的表面微裂纹; ②材料内部硬质颗粒周围、晶界交汇处等位置都会产生微裂纹. 裂纹前沿存在应力集中, 从而使得材料的断裂强度大大降低.

如图 9-27 (a) 所示, 在一晶体薄板中存在一个长度为  $2c$  的穿透型裂纹, 在均匀张应力  $\sigma$  作用下, 裂纹面为自由表面, 不受力, 而应力都集中在裂纹端部, 且超过平均应力  $\sigma$ . 经计算, 由于裂纹的形成, 使每单位厚度晶体所释放的弹性能为

$$U_E = -\pi c^2 \sigma^2 / E \quad (9-16)$$

每单位厚度裂纹两侧表面的表面能为

$$U_s = 4c\gamma \quad (9-17)$$

如图 9-27 (b) 所示, 裂纹扩展时, 弹性能 ( $U_E$ ) 随裂纹长度加长而降低, 表面能 ( $U_s$ ) 则增加, 总能量应为两项之和, 呈现出先增加后降低的变化趋势, 并存在一能量极限, 该极值所对应的裂纹长度为临界裂纹长度, 裂纹长度大于此值时, 系统总能量降低, 裂纹可自发扩展. 因此, 极值处的应力即裂纹扩展出现脆性断裂的临界应力, 用  $\sigma_c$  表示. 按照数学上求极值的方法, 可求出

$$\sigma_c = (2E\gamma/\pi c)^{1/2} \quad (9-18)$$

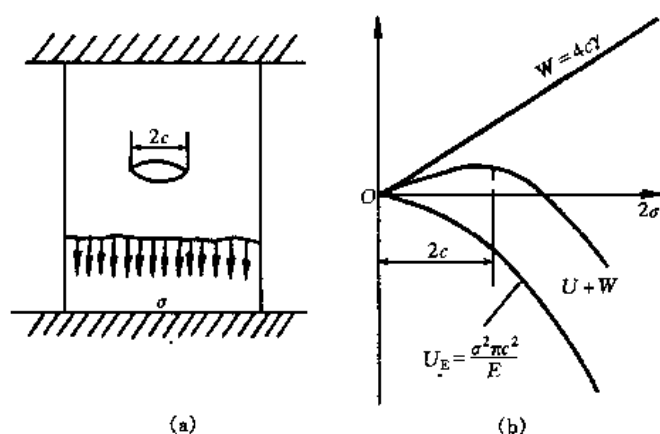


图 9-27 Griffith 裂纹及裂纹能量与长度的关系

(a) Griffith 裂纹 (b) 裂纹能量与裂纹长度的关系

Griffith 理论很好地解释了实际断裂强度远小于理论值的原因, 式 (9-18) 表明, 晶体中原来存在的裂纹长度 ( $c$ ) 越大, 强度降低越多,  $\sigma_c$  越小.

## 2. 断口形貌及断裂机理

断口是晶体断裂后留下的关于断裂过程的记录，其上蕴藏着关于断裂机理的信息。断口的形貌和结构是材料质量的重要标志，也是断裂失效分析的重要内容。

脆性断口为结晶状断口，当用肉眼或放大镜观察时，可看到断口是由无数多个“结晶颗粒”构成的。根据断裂机理的不同，结晶状断口又可分成两类：①脆性穿晶断口 [图 9-28 (a)]，由许许多多具有很大反射能力的结晶小平面组成的，使断口富有金属光泽。在电镜下观察可以发现断口表面有许多条纹，俗称为“河流”。形成这种断口的裂纹是沿着晶粒的一定的结晶学平面，穿过晶粒而发展的，这种现象也称做解理，作为断裂面的结晶学平面叫做解理面，这通常是一组相互平行的晶面，在不同高度上的平行解理面之间形成的解理台阶就构成了河流状花样。②脆性沿晶断口 [图 9-28 (b)]，裂纹沿晶界扩展而导致的断裂。断口上可见明显的晶界撕裂棱。通常，晶体断裂过程中裂纹的扩展总是沿着原子结合力最弱的区域进行，而并非晶界，但当出现下列情况时，会产生晶界脆断：其一是晶界存在连续分布的脆性第二相；其二晶界上有微量元素或杂质的偏析；其三是由于环境损害了晶界，形成了氢脆、应力腐蚀等，使晶界抗力大大降低。

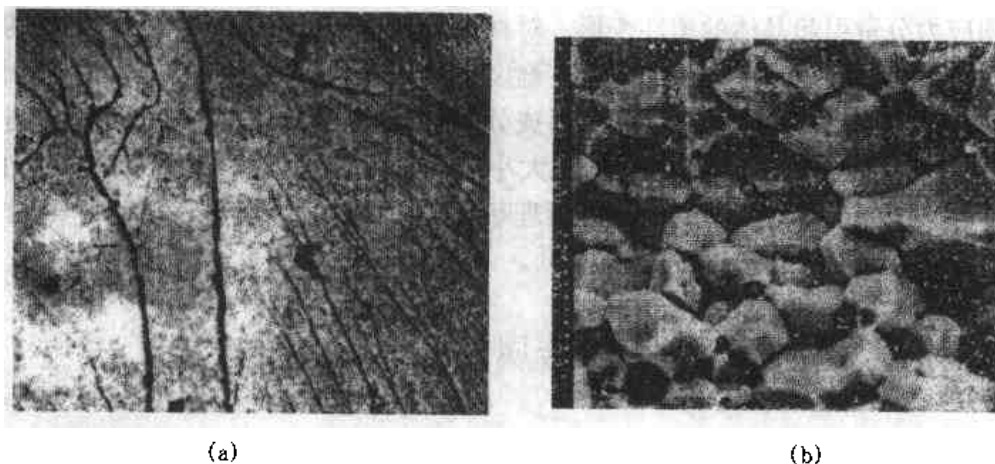


图 9-28 脆性断口形貌  
(a) 穿晶断口 (b) 沿晶断口

## 二、韧性断裂

韧性断裂指晶体在断裂前经历了较大塑性变形后才发生的断裂，与脆性断裂相比，裂纹的扩展速度缓慢。已有研究表明大多数面心立方金属如铜、铝、金、镍及其固溶体和  $ZrO_2$  增韧陶瓷等材料的断裂均属韧性断裂。

此类材料在断裂前已产生了一定的塑性变形，断裂后断口上也有着明显的塑性变形痕迹，因此断口多为纤维状或剪切状，其宏观特征断口呈暗灰色，没有金属光泽，看不到颗粒状形貌。断口的外形轮廓显示了断裂前的塑性变形，断口边缘有比较大的剪切唇。如图9-29所示，在电子显微镜下可以观察到断口上有许多微坑，俗称韧窝。通常，在韧窝中可发现第二相粒子的存在。

格里菲斯的强度理论 (式 9-18) 圆满地解释了脆性材料的实际断裂强度问题，它是否对塑性材料也适用呢？研究表明，塑性材料中裂纹扩展时不仅要增加表面能  $\gamma$ ，而且裂纹尖端处发生塑性变形还要增加塑性变形功  $P$ 。因此，式 (9-18) 变成

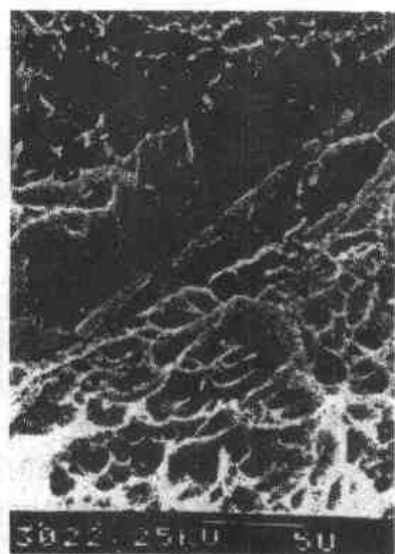


图 9-29 韧性断口

$$\sigma_c = [E(2\gamma + P)/\pi c]^{1/2} \quad (9-19)$$

这就是 Griffith-Orowan-Irwin 公式。对于塑性材料  $P$  往往比  $\gamma$  大 3 个数量级，是裂纹扩展的主要阻力。

### 三、韧性-脆性转换

工程上用材料在断裂前是否发生塑性变形来区分脆性断裂和塑性断裂，介于二者之间的就是半脆性材料。此类材料在一些情况下表现为脆性，而在另外一些情况下又表现出韧性。通常，体心立方和密排六方金属及其他的固溶体就属于这类材料。它们在某温度下断裂是脆性的，而在该温度以上断裂又是韧性的，这一温度就称为韧-脆转化温度，用  $T_c$  表示。影响材料韧性-脆性转换的因素较多，归纳起来主要有以下几点：①应力状态的影响。在外力作用下的物体，每一点的应力状态都可以用正应力和切应力表示，其中切应力分量引起晶体的塑性变形，对材料的韧性有利。而拉应力则会促进断裂的形成，不利于韧性。②温度的影响。由于升高温度可激活位错源，使位错运动的阻力减小，利于晶体的塑性变形，断裂是韧性的。③材料成分的影响。组分的作用视具体材料而定，一般降低材料塑性的元素均使  $T_c$  升高。④晶粒大小的影响。细化晶粒有利于材料塑性的提高，且由于晶界对裂纹扩展的阻碍作用，使其解理断裂强度较高，易于发生微孔聚合型的塑性断裂，因此晶粒尺寸越小，韧-脆转化温度越低。

示，其中切应力分量引起晶体的塑性变形，对材料的韧性有利。而拉应力则会促进断裂的形成，不利于韧性。②温度的影响。由于升高温度可激活位错源，使位错运动的阻力减小，利于晶体的塑性变形，断裂是韧性的。③材料成分的影响。组分的作用视具体材料而定，一般降低材料塑性的元素均使  $T_c$  升高。④晶粒大小的影响。细化晶粒有利于材料塑性的提高，且由于晶界对裂纹扩展的阻碍作用，使其解理断裂强度较高，易于发生微孔聚合型的塑性断裂，因此晶粒尺寸越小，韧-脆转化温度越低。

## 第七节 冷变形金属的内应力和储存能

### 一、残余内应力

实际晶体的塑性变形是一个复杂的过程，不仅使晶体的外部形状、内部组织和性能发生了变化，而且由于变形的不均匀性，还使冷变形晶体中产生残余内应力，这是一种在晶体内各部分之间的相互作用力，一般可分成两大类：宏观残余内应力和微观残余内应力。

#### 1. 宏观残余内应力

多晶体塑性变形时，在工具和加工材料间总存在着摩擦力，这将导致加工应力分布的不均匀。通常在工件边缘与工具接触处的摩擦力最大，使有效变形力减小，而靠近工件心部摩擦力逐渐减小，变形力增加。这样，工件作为一个整体，为保持同步变形，边缘对心部会产生附加压应力，心部对边缘产生附加拉应力。这种在物质宏观体积间相互作用的力就称为宏观内应力。

#### 2. 微观残余内应力

当对多晶体施加外力时，力轴对各晶粒的取向不同，只有满足  $\tau > \tau_c$  的晶粒其滑移系方可启动（称软取向晶粒）。而其相邻晶粒可能会因取向不合适而无法塑性变形（称硬取向晶粒）。出于多晶体协调变形的要求，软取向晶粒必然会对硬取向晶粒产生附加拉应力，反过来后者对前者产生附加压应力。这种作用在物体微观组织间的应力称微观残余内应力。另外，还有晶格畸变造成的残余内应力。

两类残余内应力都有一个共同的特点即与外力相伴而生,但当外力去除后却仍然残存在体内,所以统称为残余应力。

## 二、储存能

### 1. 储存能的构成

由于冷变形引起点阵畸变,形成大量结构缺陷(空位或位错),因此晶体内部就残存着相应的能量。实验证明,冷变形所消耗能量的百分之几到百分之十几就以各种不同的形式(残余弹性应变能和结构缺陷能)存在于晶体内部称为储存能,每种结构缺陷对总储存能的贡献取决于缺陷本身具有的能量和该种缺陷的浓度,在空位和位错两种结构缺陷中,空位能仅占储存能的一小部分,而位错产生的能量却占储存能的80%左右。一般说来,储存能的极限值可达到几J/mol到几十J/mol。

### 2. 影响储存能的因素

影响储存能的因素概括起来有以下几点。

- (1) 储存能随形变量的增加而增大,但增速逐渐变缓,最后趋于饱和。
- (2) 加工温度越低,形变速度越大,材料的加工硬化率越大,经受相同变形后的储存能也就越高。
- (3) 加工方式的应力状态越复杂,加工时的摩擦力越大,应力、应变的分布越不均匀,消耗的总能量越高,储存能也就越大。
- (4) 金属的熔点越高,变形越难,经同等程度变形的总耗功越大,储存能越高。几种常见金属的储存能依下列顺序而降低:钴、铁、银、镍、铜、铝、铅。其中,银是个例外。
- (5) 固溶体中的溶质因其对变形的阻碍作用而使储存能增加。
- (6) 在其他条件相同时,细晶粒中的储存能高于粗晶粒。原因是形变在跨越晶界时,为保持其连续性,必须要求多个滑移系同时启动,这种复杂滑移消耗的总功越多,储存能也就越高。显然,细晶粒有发达的晶界,其发生复杂滑移的体积远远大于粗晶粒。
- (7) 合金中的弥散第二相对储存能的影响视第二相的性质而定。若第二相本身可变形,它只提高合金的流变和屈服强度,不改变加工硬化率,因而对储存能的影响不大;若第二相不可变形,并阻碍基体变形的进行,使位错密度大大增加,则储存能增大。

总之,无论残余应力还是储存能都使晶体处于不稳定的高能状态,特别当晶体中残存拉应力时往往是很危险的,内应力若叠加在工作应力(或加工应力)上,会使材料表面疲劳强度降低,更有甚者使材料在低于许用应力的条件下产生断裂,造成严重的危害。当然,事物总是一分为二的,生产上有时也利用残余应力改善材料的性能。如汽车的弹簧钢板表面就要经过喷丸、滚压处理,使其产生残余压应力,抵消工作载荷下的部分拉应力,从而大大改善钢板的疲劳强度。消除有害内应力的有效方法是退火。在退火温度下相当于激活了高能量的冷变形金属,使点阵缺陷减少或重新排列成低能状态,从而使冷变形组织产生回复和再结晶。

## 第八节 冷变形金属的回复

冷变形金属在加热时,随温度升高,由于原子的扩散能力增强,在晶体内部储存能的驱动下,将发生一系列组织变化。用高温金相显微镜进行动态连续观察或室温间断系列观察,

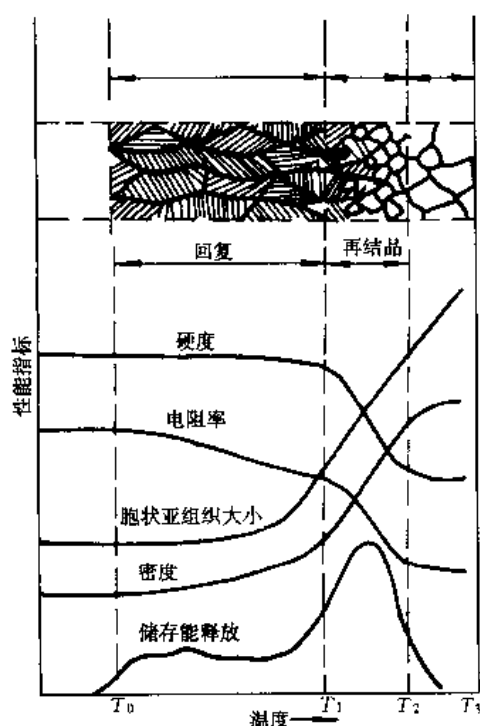


图 9-30 冷变形金属加热时储存能释放与组织性能的关系

发现在保温的不同时刻产生了组织变化(图 9-30 上部)。其中,  $T_0 \sim T_1$  温度范围内无组织变化, 称回复阶段;  $T_1 \sim T_2$  温度范围从新的小晶粒出现到全部替代变形组织为再结晶阶段; 温度  $T_2 \sim T_3$  范围是再结晶晶粒长大阶段。

### 一、回复过程的特征

所谓回复是指冷变形金属加热时, 在新的无畸变晶粒出现之前, 所产生的亚结构与性能变化的过程。该阶段具有以下特点。

(1) 回复过程中组织不发生改变, 光学显微镜下看到的仍然是晶粒被拉长的组织形态, 但经高温回复后, 在电镜下可以观察到胞状位错缠结转变成的亚晶。

(2) 经过回复可完全消除宏观残余内应力, 但微观残余内应力仍部分残存。

(3) 回复过程中力学性能变化不大, 从图 9-30 看, 回复阶段储存能释放较为平缓, 说明主要结构缺陷——位错密度变化不大, 因此与位错关系密切

的强度、硬度变化很小。

(4) 回复过程对物理性能的影响较大, 图 9-30 中电阻率的降低和密度的增加说明回复期间点缺陷的浓度有了明显的降低。

### 二、回复机制

回复过程所发生的变化, 与其内部组织结构密切相关, 而组织结构变化的程度又取决于回复温度。通常选用对应温度(或约化温度)表示回复温度的高低, 即

$$T_H = T/T_m \quad (9-20)$$

其中:  $T$  为实际加热温度;  $T_m$  为金属熔点的温度。随温度由低到高, 冷变形金属所发生的回复主要与 3 种不同的缺陷运动方式有关。

#### 1. 低温回复 ( $0.1 < T_H < 0.3$ )

这一阶段的回复主要涉及点缺陷-空位的变化。我们知道, 冷变形时螺位错交割生成的刃型割阶在随螺位错运动时会产生攀移运动, 从而在冷变形金属中形成大量过饱和空位。回复退火时, 金属在该温度下的空位平衡浓度是一定的, 为  $C_e = C_0 e^{-Q/RT}$ , 其中:  $C_0$  为常数;  $Q$  为 1 mol 物质的空位形成能。退火保温时, 晶体中的空位浓度力求趋于平衡以降低能量。该过程中空位的运动方式主要有两种: ①点缺陷迁移至晶界、表面和位错处而消失; ②空位与间隙原子相遇而对消。

#### 2. 中温回复 ( $0.3 < T_H < 0.5$ )

该阶段回复除继续涉及点缺陷的运动外, 还与位错的运动有关。冷变形时运动受阻的位错在高温下被激活重新开始滑移, 构成位错的低能组态。但此温度下位错的运动还只是滑移

而与攀移无关。主要有位错对消。①位错偶极子或同一滑移面上的异号位错，在热激活作用下相互吸引会聚湮灭；不在同一滑移面上的异号位错则通过空位凝聚消除半原子面或通过空位逃逸制造半原子面而消失。②在缠结之内位错重新排列构成亚晶。冷变形时，随位错密度的增加，位错彼此缠结形成位错胞，胞内位错在回复时滑向胞壁，并与壁内异号位错对消，使胞壁位错密度减小、变窄而逐渐清晰成亚晶界，位错胞也因此转化为亚晶粒。如图 9-31 所示。



图 9-31 应变胞状亚组织在加热时的变化

### 3. 高温回复 ( $T_H > 0.5$ )

该阶段主要涉及由位错攀移所造成的位错组态的变化。如图 9-32 所示，多晶体塑性变形后，滑移面上塞积的同号刃位错沿原滑移面成水平排列 [图 9-32 (a)]。高温回复时，通过图 9-32 (c) 所示的滑移和攀移使位错变成沿垂直滑移面的排列，这就是所谓的位错墙

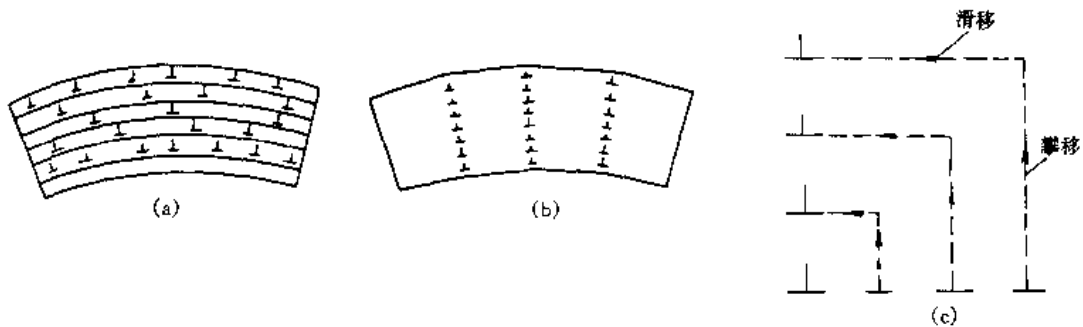


图 9-32 多边形化时位错的移动和排列图示

(a) 回复前位错的分布 (b) 回复后的多边形化 (c) 刃位错的滑移和攀移

[图 9-32 (b)]，每组位错墙均以小角度晶界分割晶粒成为亚晶，这一过程为位错的多边形化。为了降低界面能，小角度亚晶界有合并为大位向差亚晶界的趋势。首先，亚晶部分合并成 Y 结点，再通过结点的移动使分叉消失形成大亚晶。值得注意的是这类亚晶结构稳定不易迁移，阻碍以后的再结晶过程，不能成为再结晶的核心。另外，在中温回复时，由位错胞状组织发展成的亚晶，在高温热激活作用下，相邻亚晶相互合并而长大。图 9-33 示意给出了这一过程。位错通过攀移由某个亚晶界中移出，亚晶本身发生转动，亚晶界消失，亚晶合并，同时也为再结晶形核做好了准备。

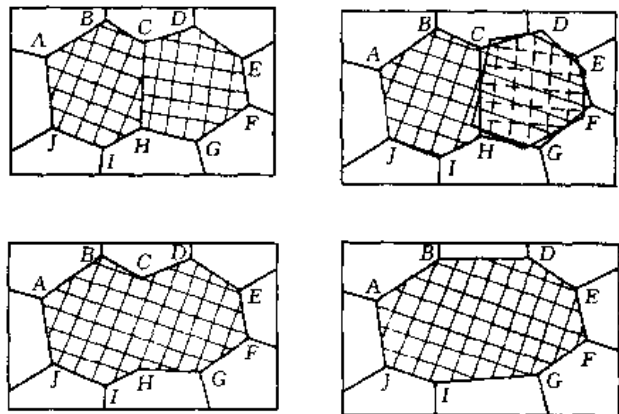


图 9-33 亚晶合并示意图

### 三、回复动力学

回复动力学主要研究冷变形结束后,材料的性能向变形前回复的速率问题。为了能在生产中更好地控制回复过程,研究这个问题是很有实际意义的。首先,我们以冷变形纯铁为例看一下不同退火温度下,加工硬化性能的回复规律。若定义  $R = (\sigma_m - \sigma) / (\sigma_m - \sigma_0)$  为回复时已恢复的加工硬化,  $1 - R$  为残留加工硬化。式中:  $\sigma_m$ 、 $\sigma_0$  分别为材料冷变形态和完全退火态的屈服强度;  $\sigma$  是回复退火后金属的实际屈服点。由图 9-34 可见,在任一温度下开始阶段的回复速率都是最快的,以后随回复量增加而逐渐减慢,表现出较强的弛豫过程特征。现若再假定  $\Delta\sigma$  为冷变形后加工硬化的变化值,则有

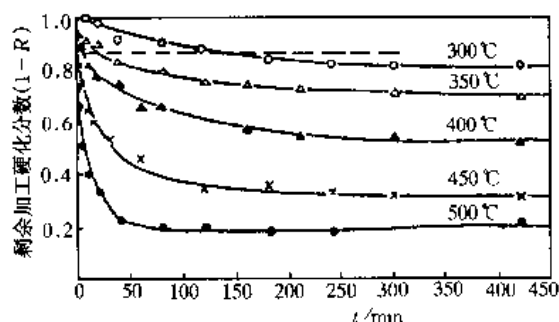


图 9-34 冷变形纯铁的回复动力学曲线

全退火态的屈服强度;  $\sigma$  是回复退火后金属的实际屈服点。由图 9-34 可见,在任一温度下开始阶段的回复速率都是最快的,以后随回复量增加而逐渐减慢,表现出较强的弛豫过程特征。现若再假定  $\Delta\sigma$  为冷变形后加工硬化的变化值,则有

$$\sigma = \sigma_0 + \Delta\sigma \quad (9-21)$$

考虑到  $\Delta\sigma$  应与晶体中结构缺陷的体积浓度 ( $C_d$ ) 成正比,即

$$\sigma = \sigma_0 + K C_d \quad (9-22)$$

将上式两边对时间微分,则

$$d(\sigma - \sigma_0)/dt = K d C_d / dt \quad (9-23)$$

若缺陷的衰减速率可按一级反应进行处理,则有

$$d(\sigma - \sigma_0)/(\sigma - \sigma_0) = -A e^{-Q/kT} dt \quad (9-24)$$

将上式两边积分得

$$\ln(\sigma - \sigma_0) - C = -A e^{-Q/kT} t \quad (9-25)$$

式中:  $C$  为积分常数。由式 (9-25) 可知,回复过程性能的衰减按指数关系进行。且该式对其他性能的变化也适用。如果认为在各不同的回复温度下,经历若干时间后金属的某种性能都能恢复到某一相同程度即上式中的  $\sigma - \sigma_0$  为常数,则经整理后可得到

$$\ln t = Q/kT + \text{常数} \quad (9-26)$$

显然,用  $\ln t$  对  $1/T$  作图,由直线的斜率就可求出回复激活能。并且,根据回复不同时期  $Q$  值的大小还可以推测回复机理。

## 第九节 冷变形金属的再结晶

再结晶是指无畸变的等轴新晶粒逐渐取代变形晶粒的过程。再结晶完成后,冷变形金属的储存能全部释放,组织彻底改变,各项性能指标基本恢复到变形前的水平,就像图 9-30 显示的那样。值得注意的是,再结晶虽然也是形核、长大过程,但它不是相变,晶体结构没有改变,只是组织发生了变化。

### 一、再结晶的形核

早期,人们曾经利用相变的经典形核理论考虑再结晶形核,结果算出的临界形核尺寸很大,与实际情况不符。近代再结晶形核理论认为,再结晶核心是在邻接严重畸变区的无畸变区或低畸变区首先形成的。实验观察到的再结晶核心常产生在大角度界面上,如晶界、相

界、孪晶或滑移带界面上,有时也产生在晶粒内某些特定的位向差较大的亚晶界上.其主要方式有以下几种.

### 1. 已存晶界的弓出形核

前已述及多晶体变形具有不均匀性,变形大的晶粒位错密度高,变形小的晶粒位错密度低.当两晶粒边界(大角度晶界)在形变储存能驱动下,向高密度位错晶粒移动时,晶界扫掠过的区域位错密度降低,能量释放.这块无应变小区域尺寸达到一定值时就成了再结晶核心.如图9-35所示,AB为两不同位错密度区的边界(大角度晶界),两区域的单位体积自由焓差为 $\Delta G_v$ .若AB向高密度位错晶粒(II)弓出 $\Delta V$ 的体积形成无畸变新晶核,这一过程体系的自由焓变化为 $\Delta G = -\Delta G_v \cdot \Delta V + \gamma \cdot \Delta A$ ,由此导出形核过程自发进行的热力学条件为

$$\Delta G_v < -\gamma \Delta A / \Delta V \quad (9-27)$$

其中 $\gamma$ 为晶核单位面积的界面能.如果假定晶核为球形,则 $\Delta A / \Delta V = 2/R$ ( $R$ 为球半径),晶界弓出的能量条件变成

$$\Delta G_v < -2\gamma/R \quad (9-28)$$

显然,球半径的最小值为 $R_{\min} = L$ ,此时晶界弓出的最大阻力为 $2\gamma/L$ .此后,晶核继续长大时,体系自由焓下降,过程自发进行.因此, $R = L$ 为再结晶的临界晶核尺寸,晶界弓成半球形之前的一段时间为再结晶形核的孕育期.

### 2. 亚晶合并形核

在高温回复阶段后期,已出现了亚晶及亚晶的合并,在再结晶温度下这一过程更容易进行.合并后的大亚晶周围会出现迁移率大的亚晶界,若此边界满足 $\Delta G_v < -2\gamma/R$ 的能量条件,则该亚晶界就会突然弓出生长.另外,在回复期由位错缠结形成的亚晶,某些亚晶界中的位错通过滑移和攀移进入相邻的亚晶界,使一些亚晶界消失,另一些亚晶界中的位错密度增加,与周围晶体的位向差增大,最终成为一个大角度晶界,便于再结晶的形核.

## 二、再结晶的形核率及长大速率

再结晶的形核率指在单位时间、单位体积内形成的再结晶核心的数目,一般用 $N$ 来表示.晶核一旦形成便会继续长大至相邻晶粒彼此相遇,长大速率用 $G$ 表示.再结晶的形核与长大都受储存能的驱动,其影响因素主要有以下几方面.

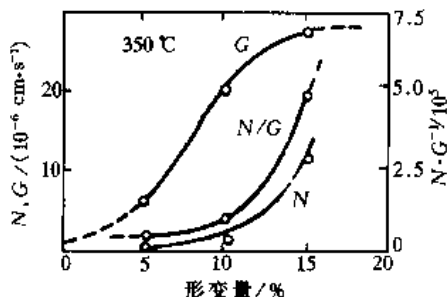


图9-36 变形量对铝的再结晶形核和长大速率的影响

(1) 变形程度 由图9-36可见,随变形量增大,再结晶的形核率和长大速率均呈上升趋势,这是由于变形量大,储存能高,使再结晶形核及长大的驱动力增加的必然结果.另外,在形成再结晶晶核时,体系要有足够的储存能来克服界面能增加的阻力.因此,发生再结晶需要一个最小变形量,称临界变形量,低于此变形量不能发生再结晶.图9-36中的临界变形



量约为 5%。

(2) 金属纯度 杂质对  $N$  和  $G$  的影响有着截然不同的两重性。一方面杂质阻碍变形, 使储存能增加,  $N$  和  $G$  增大; 另一方面, 杂质又钉扎晶界降低界面迁移率, 使形核率减小、生长速率减慢。如铅中含有  $60 \times 10^{-6}$  的锡会使  $G$  降低到 5 000 分之一。

(3) 原始晶粒大小 材料的原始组织晶粒越细小, 阻碍变形的能力越强, 储存能越高, 从而  $N$  和  $G$  也就越大。另外, 晶粒越细小, 晶界面积越多, 细晶组织中晶界多, 可提供形核的位置越多,  $N$  也会相应增大。

(4) 温度 再结晶温度越高, 位错的攀移, 亚晶界的移动、转动和聚合都变得容易, 因此使  $N$  增加。同时温度越高, 晶界迁移率越大,  $G$  也随之增加。

以上这些因素通过对再结晶形核及长大速率的影响, 影响了再结晶过程。因此, 这些因素也就是影响再结晶的因素。

### 三、再结晶动力学

再结晶动力学的任务是建立起再结晶体积分数 ( $X_R$ ) 与  $N$  和  $G$  及时间  $t$  之间的关系。约翰逊 (Johnson, W.A.) 和梅尔 (Mehl, R.F.) 最早导出了恒温转变动力学的数学表达式, 他们假设形核率不随时间变化, 形核地点在整个体积内随机分布, 所有核心长大速度相同, 并不随时间变化, 由此导出的动力学方程为

$$X_R = 1 - \exp(-\pi/3 NG^3 t^4) \quad (9-29)$$

式 (9-29) 为约翰逊-梅尔方程。而实际上再结晶形核属非均匀形核,  $N$  是随时间变化的。阿夫拉米 (Avrami, M.) 考虑到这点后认为  $X_R$  与  $t$  呈指数关系, 即

$$X_R = 1 - \exp(-K t^n) \quad (9-30)$$

该式称为阿夫拉米方程。式中:  $K$  是与时间有关的常数;  $n$  是取决于材料的常数, 一般地,  $n = 3 \sim 4$ 。

将式 (9-30) 两边取双对数得

$$\lg \lg [1/(1 - X_R)] = \lg K + n \lg t \quad (9-31)$$

由 (9-31) 式可见  $1/(1 - X_R)$  的双对数与再结晶时间的对数呈直线关系。从 98% 冷轧铜材的  $\lg \lg [1/(1 - X_R)] - \lg t$  曲线看, 大多数温度下满足 Avrami 方程 (图 9-37)。显然, 无论在哪一温度再结晶退火, 再结晶都需要孕育期, 且温度越高, 孕育期越短, 产生相同体积分数再结晶所需要的时间就越短。

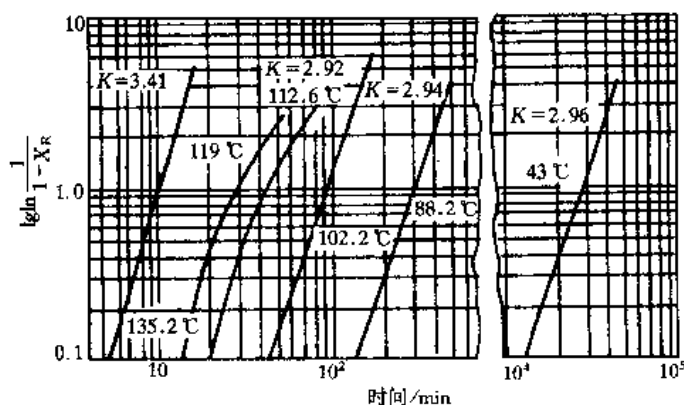


图 9-37 不同温度等温再结晶的  $\lg \lg [1/(1 - X_R)] - \lg t$  图

这说明再结晶需要热激活。再结晶速率与温度间符合阿累尼乌斯 (Arrhenius, S.A.) 关系式:  $V_R = Ae^{-Q_R/RT}$ , 其中,  $Q_R$  为再结晶的激活能。

### 四、再结晶温度及晶粒大小

#### 1. 再结晶温度

冷变形金属开始进行再结晶的最低温度称为开始再结晶温度。由

前述分析可知,再结晶温度并非固定不变,而是受许多因素的影响.再结晶开始的主要标志是金相组织观察看到的第一个新晶粒或因晶界突出形核出现的锯齿状边缘的形貌.

一般工程上所说的再结晶温度是完成再结晶温度,它是指在1 h内再结晶完成95%所对应的温度,可由实验具体测定.如用金相法以新晶粒全部替代变形晶粒为准;用硬度法以硬度降低50%所对应的温度为准.另外,由式(9-30)也可推算1 h再结晶温度.将 $X_R = 0.95$ 代入式(9-29),得

$$t_{0.95} = [2.85 / NG^3]^{1/4} \quad (9-32)$$

由于随温度升高, $NG^3$ 增大,再结晶完成95%所需的时间减少.如图9-38所示,可作出各种退火温度下的 $t_{0.95}$ ,然后找出 $t_{0.95}$ 等于1 h温度,即为再结晶温度.虚线代表较大变形量下的 $t_{0.95}$ 与温度的关系.另外,用包奇瓦尔(Bochvar, A. A.)经验式也可对其进行推算 $T_{再} = (0.35 \sim 0.40) T_m$ , $T_m$ 为金属的熔点(K).表9-6给出了一些典型金属的再结晶温度.

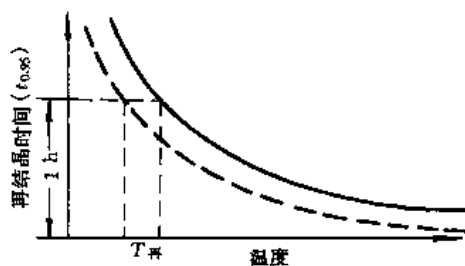


图 9-38 1 h 再结晶温度的确定

表 9-6 一些金属的再结晶温度

金属	Sn	Pb	Zn	Al	Mg	Ag	Au	Cu	Fe	Ni	Mo	W
熔点/℃	232	327	420	660	650	962	1 064	1 085	1 538	1 453	2 610	3 410
再结晶温度/℃	< 室温	< 室温	< 室温	150	200	200	200	200	450	600	900	1 200

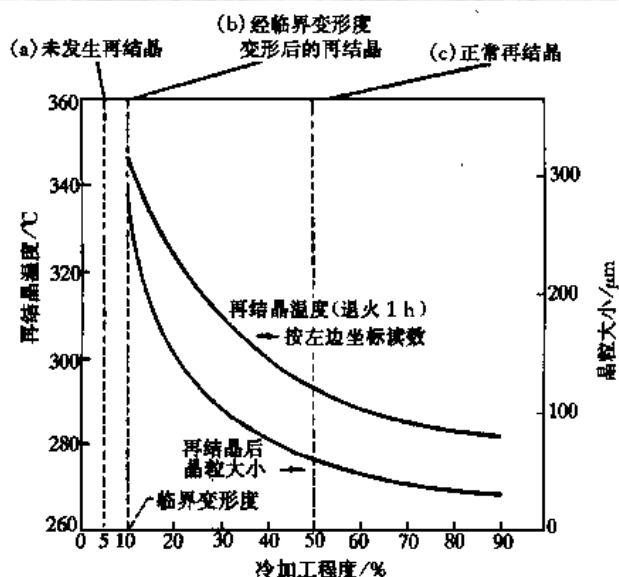
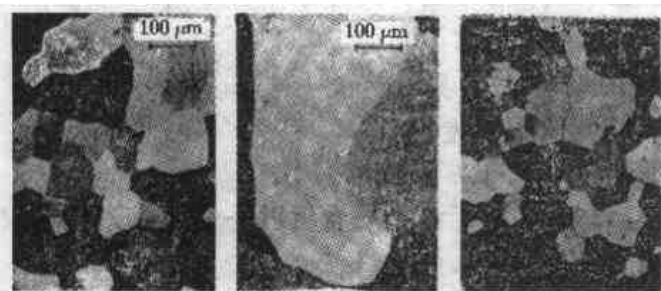


图 9-39 冷变形量与再结晶温度和晶粒大小的关系

显然,凡影响形核率和长大速率的因素均影响再结晶温度.

## 2. 再结晶晶粒大小

当无畸变的等轴新晶粒全部取代了变形晶粒后,冷变形金属的储存能被全部释放掉,再结晶随即完成.此时的晶粒大小( $d$ )与形核率( $N$ )和长大速率( $G$ )密切相关,即

$$d = C(G/N)^{1/4} \quad (9-33)$$

式中: $C$ 是与晶粒形状有关的常数.显然,凡影响 $N$ 和 $G$ 的因素也同样影响晶粒大小,但最终的晶粒尺寸由 $G/N$ 的比值决定.形变量是其中最主要的影响因素.由图9-39可见,纯铝在变形量很小时不发生再结晶;变形量在2%~8%范围(临界变形量)时再结晶晶粒特别粗大;以后随形变量增加,晶粒尺寸变小.这用图9-36中的曲线很容易解释,当变形量太小时,不足以形核;在临界变形量时, $N$ 很小,

$G$  较大, 故形成粗晶; 变形量增大时,  $G/N$  降低, 晶粒尺寸减小. 另外, 当金属的原始晶粒细小及有微量溶质原子存在时,  $G/N$  的比值均减小, 再结晶后可得到细小的晶粒. 而再结晶温度对晶粒大小的影响则相当微弱.

### 五、再结晶后的晶粒长大

再结晶后得到了细小、无畸变的等轴新晶粒. 当继续加热时, 在界面能的驱动下, 晶粒会继续长大, 其长大方式有正常晶粒长大和异常晶粒长大两种.

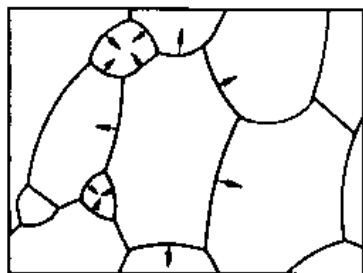


图 9-40 晶粒长大时的晶界移动示意图

#### 1. 晶粒的正常长大

晶粒正常长大的特点是在长大过程中, 晶粒尺寸比较均匀, 且平均尺寸的变化是连续的. 再结晶完成后, 储存能已全部释放掉, 晶界为什么还能够移动呢? 为解答晶粒长大的驱动力问题, 我们从图 9-40 入手进行分析.

冷变形金属再结晶时, 晶界的迁移率受很多因素影响, 晶界迁移率的不同导致再结晶后晶粒尺寸大小不一. 通常, 小晶粒为凸边界, 大晶粒为凹边界. 在界面张力作用下, 在弯曲晶界上必然存在一个指向曲率中心的力  $2\gamma/r$ , 也即, 在晶界两侧化学势差为  $V_m 2\gamma/r$ , 化学势差使

原子移向大晶粒, 使晶界移向小晶粒. 在三晶粒会聚处, 界面交角呈  $120^\circ$  才能保证界面张力维持平衡. 因此, 晶粒长大的稳定形态应为规则的六边形, 且界面平直, 如图 9-41 所示. 此时, 界面曲率半径无限大, 驱动力为零, 晶粒停止长大. 由此可见, 小于六边的小晶粒, 具有自发缩小以至消失的趋势. 相反, 大于六边的大晶粒可以自发长大.

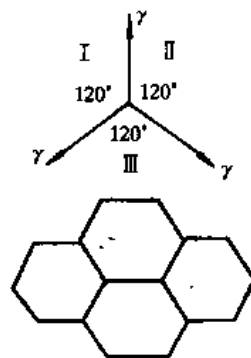


图 9-41 界面张力平衡时的晶粒

再结晶后的晶粒长大使得晶界总面积减小, 在热力学上是可行的, 而在动力学上是否可行就要看晶界的迁移速率 ( $B$ ) 了.  $B$  首先是由金属本身的特性即迁移激活能决定的, 同时也受外界因素的影响. 一般温度越高, 界面迁移率越大, 晶粒长大速度也就越快, 且升温过程的影响远大于保温过程. 另外, 第二相粒子会对界面迁移产生阻力, 当这一阻力与界面移动的驱动力达到平衡时, 晶粒尺寸就达到了稳定值. 一般, 第二相粒子尺寸越小, 体积分数越大,

再结晶晶粒就越细小. 粗略估计, 若第二相粒子为球形, 半径为  $r$ , 体积分数为  $f$ , 则再结晶晶粒尺寸  $R = 4r/3f$ .

#### 2. 晶粒的异常长大

异常长大是指晶粒正常长大 (一次再结晶) 后又有少数几个晶粒择优生长成为特大晶粒的不均匀长大过程, 也称二次再结晶. 如图 9-42 所示.

二次再结晶的产生需要特殊的条件, 主要有以下 3 点: ①具有稳定的基体. 在一次再结晶的正常晶粒长大过程中, 由于弥散分布的第二相、形变织

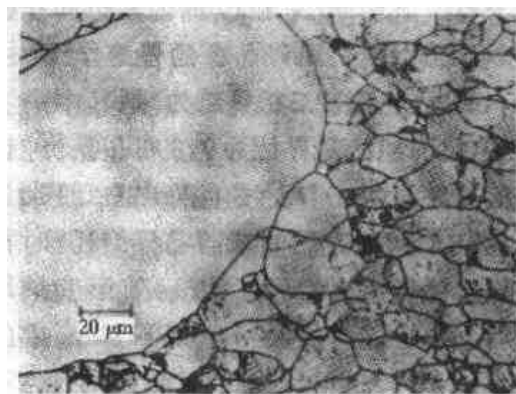


图 9-42 晶粒的异常长大

构及板材表面热蚀沟的存在,阻碍晶界迁移,使大部分晶粒长大缓慢,以至在晶粒长大结束时,整体上形成了细晶组织。②具有利于生长的晶粒。在一次再结晶后的细晶组织中,存在少数具有继续长大趋势的晶粒,如第二相分布稀少或溶解的晶粒、再结晶组织中某些位向差大的“杂质”及具有低表面能和低体积畸变能的晶粒等。这些有利生长的晶粒,可以作为二次再结晶的“核心”,吞吃周围小晶粒而长大。③具有高温加热的条件。

## 第十节 晶体的高温变形

晶体的高温塑性变形是材料科学与工程的一个重要研究领域。高温通常是指晶体点阵中原子具有较大热运动能力的温度环境,一般粗略地用  $T/T_m$  的比值来界定,  $T/T_m > 0.5$  即为高温。认识高温变形的规律对材料加工成形和高温构件使用时变形的控制都是极有意义的。

### 一、热变形

热变形在生产上俗称热加工,是指晶体在再结晶温度以上进行的变形。晶体的变形抗力随温度的提高而下降,这是升高温度使点阵原子的活动能力增加的必然结果。当温度高到使晶体在形变的同时又迅速发生回复和再结晶时,晶体的强度就降得很低了。因此,晶体在高温下容易变形。

#### 1. 动态回复和动态再结晶

晶体在高温下形变,同时也发生回复和再结晶。这种与形变同时发生的回复与再结晶称为动态回复和动态再结晶。而变形停止后仍继续进行的再结晶为亚动态再结晶。

(1) 动态回复 冷变形金属在高温回复时,由于螺位错的交滑移和刃位错的攀移,产生多边形化和位错缠结细胞的规整化,对于层错能高的晶体这些过程进行得相当充分,形成了稳定的亚晶,经动态回复后就不会发生动态再结晶了。同理这些高层错能的晶体,如铝、 $\alpha$ -铁、铁素体钢及一些密排六方金属(Zn、Mg、Sn等),因易于交滑移和攀移,热加工时主要的软化机制是动态回复而没有动态再结晶。图9-43为动态回复时的应力—应变曲线,可将其分成3个阶段。第Ⅰ阶段为微应变阶段。

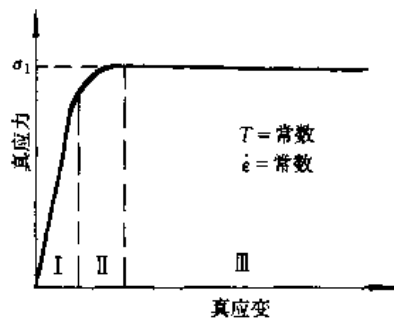


图 9-43 动态回复时的应力—应变曲线

热加工初期,高温回复尚未进行,晶体以加工硬化为主,位错密度增加。因此,应力增加很快,但应变值却很小( $< 1\%$ )。第Ⅱ阶段为均匀变形阶段。晶体开始均匀的塑性变形,位错密度继续增大,加工硬化逐步加强。但同时动态回复也在逐步增加,使形变位错不断消失,其造成的软化逐渐抵消一部分加工硬化,使曲线斜率下降并趋于水平。第Ⅲ阶段为稳态流变阶段。由变形产生的加工硬化与动态回复产生的软化达到平衡,即位错的增殖和湮灭达到了动力学平衡状态。位错密度维持恒定。在变形温度和速度一定时,多边形化和位错胞壁规整化形成的亚晶界是不稳定的,它们随位错的增减而被破坏或重新形成,且二者的速度相等,从而使亚晶得以保持等轴状和稳定的尺寸与位向。此时,流变应力不再随应变的增加而

增大, 曲线保持水平。

显然, 加热时只发生动态回复的金属, 由于内部有较高的位错密度, 若能在热加工后快速冷却至室温, 可使材料具有较高的强度。但若缓慢冷却则会发生静态再结晶而使材料彻底软化。

(2) 动态再结晶 对于一些层错能较低的金属, 由于位错的攀移不利, 滑移的灵便性较差, 高温回复不可能充分进行, 其热加工时的主要软化机制为动态再结晶。一些面心立方金

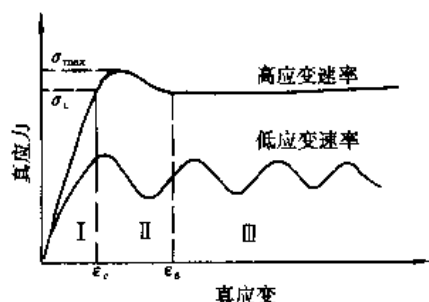


图 9-44 动态再结晶的应力—应变曲线

属如铜及其合金、镍及其合金、 $\gamma$ -铁、奥氏体钢等都属于这种情况。图 9-44 为热加工时发生动态再结晶的应力—应变曲线。可见, 随应变速率不同曲线有所差异, 但大致也可分为 3 个阶段: 第 I 阶段为加工硬化阶段, 应力随应变上升很快, 动态再结晶没有发生, 金属出现加工硬化。第 II 阶段为动态再结晶开始阶段, 当应变量达到临界值时, 动态再结晶开始, 其软化作用随应变增加逐渐加强, 使应力随应变增加的幅度逐渐降低。当应力超过最大值后, 软化作用超过加工硬

化, 应力随应变增加而下降。第 III 阶段为稳态流变阶段。此时加工硬化与动态再结晶软化达到动态平衡。当应变以高速率进行时, 曲线为一水平线; 而应变以低速率进行时, 曲线出现波动。这是由于应变速率低时, 位错密度增加慢, 因此在动态再结晶引起软化后, 位错密度增加所驱动的动态再结晶一时不能与加工硬化相抗衡, 金属重又硬化而使曲线上升。当位错密度增加至足以使动态再结晶占主导地位时, 曲线便又下降。以后这一过程循环往复, 但波动幅度逐渐衰减。

动态再结晶同样是形核长大过程, 其机制与冷变形金属的再结晶基本相同, 也是大角度晶界的迁移。但动态再结晶具有反复形核、有限长大的特点。已形成的再结晶核心在长大时继续受到变形作用, 使已再结晶部分位错增殖, 储存能增加, 与临近变形基体的能量差减小, 长大驱动力降低而停止长大。而当这一部分的储存能增高到一定程度时, 又会重新形成再结晶核心。如此反复进行。

## 2. 热加工后金属的组织与性能

热加工不仅改变了材料的形状, 而且由于其对材料组织和微观结构的影响, 也使材料性能发生改变, 主要体现在以下几方面: ①改善铸态组织, 减少缺陷。热变形可焊合铸态组织中的气孔和疏松等缺陷, 增加组织致密性, 并通过反复的形变和再结晶破碎粗大的铸态组织, 减小偏析, 改善材料的机械性能。②形成流线和带状组织使材料性能各向异性。热加工后, 材料中的偏析、夹杂物、第二相、晶界等将沿金属变形方向呈断续、链状(脆性夹杂)和带状(塑性夹杂)延伸, 形成流动状的纤维组织, 称为流线。通常, 沿流线方向比垂直流线方向具有较高的机械性能。另外, 在共析钢中, 热加工可使铁素体和珠光体沿变形方向呈带状或层状分布, 称为带状组织。有时, 在层、带间还伴随着夹杂或偏析元素的流线, 使材料表现出较强的各向异性, 横向的塑、韧性显著降低, 切削性能也变坏。③晶粒大小的控制。热加工时动态再结晶的晶粒大小主要取决于变形时的流变应力, 应力越大, 晶粒越细小。因此要想在热加工后获得细小的晶粒必须控制变形量、变形的终止温度和随后的冷却速度。同时添加微量的合金元素抑制热加工后的静态再结晶也是很好的方法。热加工后的细晶

材料具有较高的强韧性。

## 二、超塑性

超塑性可以说是非晶态固体或玻璃的正常状态。如玻璃在高温下可通过粘滞性流变被拉得很长而不发生缩颈。金属及合金通常没有这种性质,但如果一种晶体在某种显微组织、形变温度和形变速度条件下表现出了特别大的均匀塑性变形而不产生缩颈,延伸率达到500%~2000%,我们就称这个材料具有超塑性。这种超塑性的范围主要取决于显微组织的变化,故也称组织超塑性。超塑性的本质特点是,在高温发生,应变硬化很小或者等于零,要将塑性流变用粘滞性流变来分析,可写成状态方程,即

$$\sigma = K \dot{\epsilon}^m \quad (9-34)$$

来描述,其中 $K$ 是由材料决定的常数, $m = \lg \sigma / \lg \dot{\epsilon}$ 称应变速率敏感系数。由此可见,产生超塑性是有条件的。

(1) 材料具有细小等轴的原始组织。可以肯定地说,材料产生超塑性的唯一必要的显微组织条件就是尺寸为微米级的超细晶粒,一般晶粒尺寸在 $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ 左右。同时要求在热加工过程中晶粒不能长大或长得很慢,即要始终保持细小的晶粒组织。由于第二相的存在是稳定晶粒尺寸的最佳方法,因此产生超塑性的最佳组织应是由两个或多个紧密交错相的超细晶粒组成的组织。这就解释了为什么大多数超塑性材料都是共晶、共析或析出型合金。

(2) 在高温下变形。一般情况下超塑性材料的加工温度范围在 $(0.5 \sim 0.65) T_m$ 之间。高温下的超塑性变形不同于热加工时的动态回复与动态再结晶变形,其变形机制主要是晶界滑动和扩散性蠕变。

(3) 低应变速率和高的应变速率敏感系数。超塑性加工时的应变速率通常在 $10^{-2} \sim 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,以保证晶界扩散过程充分进行。但应变速率的敏感系数 $m$ 要大。如图9-45所示,超塑性发生在最大斜率区,取值范围为 $0.5 \leq m \leq 0.7$ 。因为当 $m$ 值较大时,试样横截面积 $A$ 随时间 $t$ 的变化率 $dA/dt$ 对 $A$ 的变化不敏感,拉伸时不易产生缩颈,而呈现出超塑性。经超塑性变形后的材料的组织结构具有以下特征:①超塑性变形时尽管变形量很大,但晶粒没有被拉长,仍保持等轴状。②超塑性变形没有晶内滑移和位错密度的变化,抛光试样表面也看不到滑移线。③超塑性变形过程中晶粒有所长大,且形变量越大,应变速率越小,晶粒长大越明显。④超塑性变形时产生晶粒换位,使晶粒趋于无规排列,并可因此消除再结晶织构和带状组织。

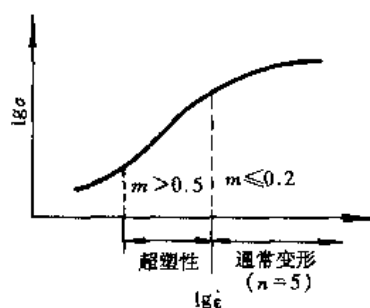


图9-45  $\lg \sigma - \lg \dot{\epsilon}$  曲线的典型形状

## 三、蠕变

蠕变是指材料在恒定的小应力(或负荷)及较高的温度 $[> (0.3 \sim 0.4) T_m]$ 下发生的缓慢而连续的塑性流变过程。蠕变变形不仅与应力有关,而且还与应力的作用时间有关,且应变率很小,约为 $10^{-10} \sim 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ 。图9-46是表示在不同恒定温度和恒定载荷下应力随时间变化的曲线,称为工程蠕变曲线。图中曲线2是其典型形状,该曲线可分成3个阶段。

第Ⅰ阶段：减速蠕变阶段（图中AB段）。在加载的瞬间产生了弹性变形 $\epsilon_0$ ，以后随加载时间的延续变形连续进行，但变形速率不断降低。

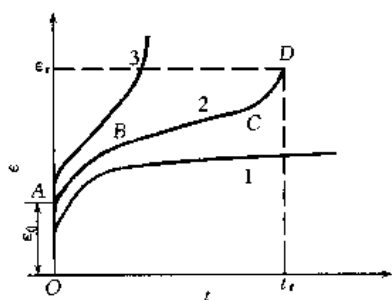


图 9-46 工程蠕变曲线

第Ⅱ阶段：恒定蠕变阶段，如图中曲线BC段。此阶段蠕变变形速率随加载时间的延续而保持恒定，且为最小蠕变速率。

第Ⅲ阶段：曲线上从C点到D点断裂为止，也称加速蠕变阶段。随蠕变过程的进行，蠕变速率显著增加，直至最终产生蠕变断裂。D点对应的 $t_r$ 就是蠕变断裂时间， $\epsilon_r$ 是总的蠕变应变量。

温度和应力也影响蠕变曲线的形状。在低温（ $<0.3 T_m$ ）、低应力下（曲线1）实际上不存在蠕变第Ⅲ阶段，而且第Ⅱ阶段的蠕变速率接近于零；在高温（ $>0.8 T_m$ ）、高应力下（曲线3）主要是蠕变第Ⅲ阶段，而第Ⅱ阶段几乎不存在。

蠕变变形的微观机构是与材料内部组织结构的变化以及位错组态与行为密切相关的，主要变形机构有3种：①位错滑移，高温蠕变时滑移的特点是随温度的升高和变形速率的降低，滑移带变粗和间距增大，以致在滑移带间距超过晶粒尺度时，晶内不显示滑移带，而只显示出晶界的粗化。此外，高温变形时滑移系增多，更利于产生多滑移和交滑移。②亚晶形成，蠕变变形时由于晶内变形的不均匀，到一定程度时，原始晶粒可被狭窄的形变带所分割，使晶粒“碎化”形成亚晶。此外，由位错的多边形化也可构成亚晶。③晶界形变，在高温蠕变条件下，晶界强度降低，晶界参与变形且对总变形量作出贡献，最高可达到40%~50%。晶界参与变形是通过晶界的滑动来实现的。如图9-47所示，A、B晶粒边界产生滑移，以及B、C晶粒边界随后在垂直方向作的迁移，使A、B、C3个晶粒的交点由1点转移到2点（图中第Ⅰ、Ⅱ阶段），同时在C晶粒中必然会产生一个相应的形变带（图中阴影区）。这样，A、B晶界在原来滑动方向的继续变形就要受到阻碍。因而B、C晶界又在它的垂直方向作一个迁移（第Ⅲ阶段），使A、B、C3个晶粒的交点由2点移到3点，晶界在另一个方向可以继续产生如箭头所示的滑动而达第Ⅳ阶段。此时，A、B、C3个晶粒的边界都因晶界的相对滑动和迁移而做了位置的变更。可以把蠕变过程理解成热激活过程，其蠕变速率 $\dot{\epsilon}$ 应满足阿累尼乌斯（Arrhenius）热激活方程，即

$$\dot{\epsilon} = A \exp(-Q_c/RT) \quad (9-35)$$

式中：A是与温度、应力和组织结构因素有关的特征常数； $Q_c$ 即为蠕变激活能。Weertman, J.等人的实验表明，对大多数金属和陶瓷，蠕变激活能与自扩散激活能相近。由于面心立方 $\gamma$ -Fe的扩散系数只有 $\alpha$ -Fe的1/350，其蠕变速率也只有 $\alpha$ -Fe的1/200，因此高温合金多是以 $\gamma$ -Fe或面心立方金属为基的合金。

综上所述，蠕变是在恒定应力下，随时间的增长而持续发展的材料的变形过程，是一种塑性变形。因此，在常温下，陶瓷材料几乎是不存在蠕变问题的。但在高温下，陶瓷转化为半塑性材料会出现高温蠕变现象。典型陶瓷的蠕变曲

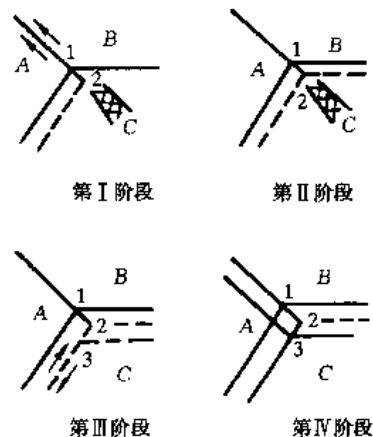


图 9-47 晶界滑动示意图

线与金属相类似,也可分为3个阶段,曲线的形状除受应力、温度、环境条件的影响外,还受其自身因素如晶粒尺寸及气孔率的影响。

### 参 考 文 献

- 1 何肇基. 金属的力学性能. 北京: 冶金工业出版社, 1982
- 2 潘金生等. 材料科学基础. 北京: 清华大学出版社, 1998
- 3 Honeycombe R W K. The plastic deformation of metals. London: Edward Arnold, 1984
- 4 Frost H J (USA), Ashby M F (UK). Deformation-mechanism maps. Pergamon Press, 1982
- 5 徐祖耀, 李鹏兴. 材料科学导论. 上海: 上海科学技术出版社, 1986
- 6 Poirier J P 著. 晶体的高温塑性变形. 关德林译. 大连: 大连理工大学出版社, 1989
- 7 钟家湘, 郑秀华, 刘颖. 金属学教程. 北京: 北京理工大学出版社, 1995
- 8 钦征骑等. 新型陶瓷材料手册. 江苏: 江苏科学技术出版社, 1996
- 9 师昌绪. 新型材料与材料科学. 北京: 科学出版社, 1988
- 10 周如松. 金属物理: 中册. 北京: 高等教育出版社, 1992
- 11 郑修麟. 材料的力学性能. 西安: 西北工业大学出版社, 1990
- 12 盖伊 A G, 赫伦 J J 著. 物理冶金学原理. 徐纪楠译. 北京: 机械工业出版社

### 习 题

9-1 指出下列名词的主要区别: (1) 弹性变形与塑性变形; (2) 脆性断裂与塑性断裂; (3) 一次再结晶与二次再结晶; (4) 热加工与冷加工; (5) 丝织构与板织构。

9-2 写出面心立方金属在室温下所有可能的滑移系统。

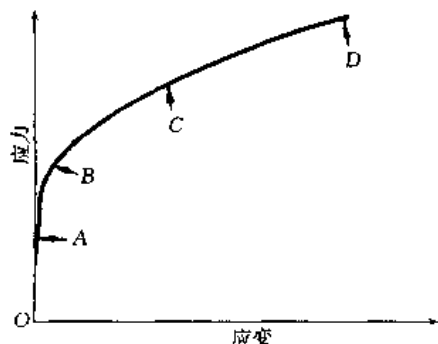
9-3 比较面心立方金属铝的 (111) 和 (110) 面面密度及面间距大小, 并说明滑移可能在哪一个面上进行。

9-4 试述 Zn、 $\alpha$ -Fe、Cu 等几种金属塑性不同的原因。

9-5 沿铁单晶的 [110] 方向对其施加拉力, 当力的大小为 50 MPa 时, 在 (101) 面上的 [111] 方向的分切应力应为多少? 若  $\tau_c = 31.1$  MPa, 外加拉应力应为多大?

9-6 孪晶和滑移的变形机制有何不同?

9-7 为什么晶粒大小会影响屈服强度? 经退火的纯铁当晶粒大小为 16 个/ $\text{mm}^2$  时,  $\sigma_s = 100$  MN/ $\text{mm}^2$ ; 而当晶粒大小为 4 096 个/ $\text{mm}^2$  时,  $\sigma_s = 250$  MN/ $\text{mm}^2$ , 试求晶粒大小为 256 个/ $\text{mm}^2$  时的  $\sigma_s$ 。



题图 9-1

9-8 题图 9-1 为一多晶体金属的应力—应变曲线, 试回答下列问题:

(1) 当应力达到屈服点 B 时, 用位错理论解释所发生的现象。

(2) 应力从 B 增加到 C 和 D, 材料发生了加工硬化, 试用位错理论说明强度增加的原因。

9-9 讨论金属中内应力的基本特点、成因和对金属加工、使用的影响。

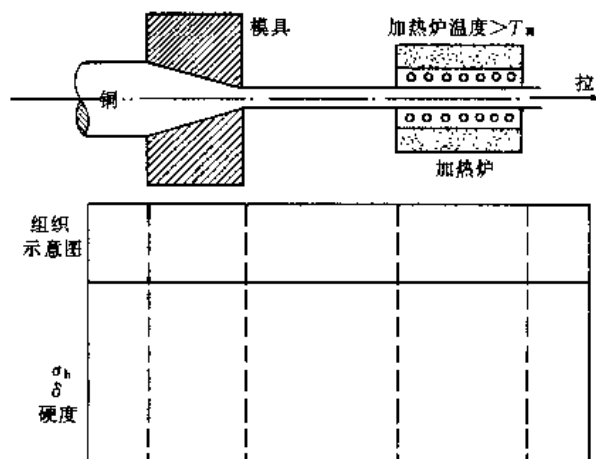


9-10 为什么陶瓷材料的理论与实际断裂强度的差异很大？在什么条件下易产生沿晶脆断？如何减小这种倾向？

9-11 细化晶粒可使材料的室温力学性能（强度和塑性）显著提高，这一结论在高温下还成立吗？为什么？

9-12 在室温下对铅板进行弯折，越弯越硬，但如果稍隔一段时间再行弯折，铅板又像最初一样柔软，这是什么原因？

9-13 拉制半成品铜丝的过程如题图 9-2 所示。试绘制不同阶段的组织和性能示意图，并加以解释。



题图 9-2

9-14 银的冷加工变形量为 26%，界面能为  $0.4 \text{ J/m}^2$ ，畸变能约为  $16.7 \text{ J/mol}$ ，在晶界移动形成再结晶核心时，若弓出的晶界长度为  $1 \mu\text{m}$ ，问是否符合晶界弓出生核的能量条件。

# 第十章 材料的强韧化

随着社会生产力和科学技术的发展，以及新兴工业领域的开拓，人类对材料的力学性能提出了更高的要求。在材料的发展历史上人们长期追求的目标是材料的强度、塑性和韧性的提高。理解材料强韧化机制，掌握材料强韧化现象的物理本质，是发展新型材料，改善材料制备、加工工艺和挖掘材料潜力的基础。

一般说来韧性是材料变形和断裂过程中吸收能量的能力，它是强度和塑性的综合表现；强度是材料抵抗变形和断裂的能力，而塑性则表示材料断裂时总的塑变程度。因此，可以用材料在塑性变形和断裂全过程中吸收能量的多少表示韧性的高低。金属材料缺口试样落锤冲击试验测得的韧性指标称为冲击韧性。高分子材料冲击试验的韧性指标通常称为冲击强度或冲击韧度。提高材料的强度和韧性可以节约材料，降低成本，增加材料在使用过程中的可靠性和服役寿命，对国民经济具有重大意义。

## 第一节 材料强化基本原理

结合键和原子排列方式的不同，是金属材料、陶瓷材料、高分子材料力学性能不同的根本原因。通过改变材料的内部结构可以达到控制材料性能的目的。不同种类的材料，提高其强度的机理、方法也不同。

### 一、金属材料的强化原理

#### 1. 固溶强化

纯金属经过适当的合金化后强度、硬度提高的现象，称为固溶强化。其原因可归结于溶质原子和位错的交互作用，这些作用起源于溶质引发的局部点阵畸变。固溶体可分为无序固溶体和有序固溶体，其强化机理也不相同。

(1) 无序固溶强化 固溶强化的实质是溶质原子的长程应力场和位错的交互作用导致位错运动受阻。溶质和位错的交互作用是二者应力场之间的作用。作用的大小要看溶质本身及溶质与基体之间的交互作用，这种作用使位错截交成弯曲形状，如图 10-1 所示。

图 10-1 中的 A、B、C 表示溶质原子强烈地钉扎了位错。x—x' 为未被钉扎的平直位错线，被钉扎后呈 ABC 曲线形状。处于位错线上的少数溶质原子与位错线的相互作用很强，这些原子允许位错线的局部曲率远大于根据平均内应力求出的曲率。钉扎的第一个效应就是使位错线呈曲折形状。相对于 x—x' 的偏离为 x。在受到垂直方向的

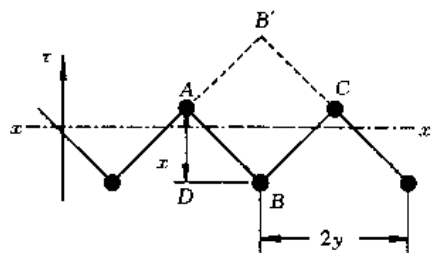


图 10-1 溶质原子对柔性位错的强化作用

外加切应力  $\tau$  作用下, 由于  $B$  点位错张力的协助作用, 将使  $ABC$  段位错移到  $AB'C$ , 在  $B'$  处又被钉扎起来. 位错之所以能够这样弯曲, 其原因是因位错长度的增加而升高的弹性能被强钉扎所释放的能量抵偿而有余, 位错的弹性能反而有所降低. 位错经热激活可以脱钉, 因而被钉扎时相对处于低能态. 在切应力  $\tau$  的作用下,  $ABC$  段移动到  $AB'C$ .  $ABC$  和  $AB'C$  是相邻的平衡位置, 阻力最大在位错处于中间位置  $AC$  时产生, 外加切应力要克服这样的阻力方可使位错移动. 若  $AC \approx 2y$ ,  $ABC$  比  $2y$  略大, 近似地当作  $2y$ . 由  $ABC$  变为  $AC$  一方面要脱钉需要能量, 另一方面要缩短位错长度释放能量. 总共需要

$$(E_b - E_l) \cdot 2y \approx E_b \cdot 2y \quad (10-1)$$

式中:  $E_b$  是位错脱扎所需能量;  $E_l$  为单位长度位错由于加长而升高的能量,  $E_l$  与  $E_b$  相比小而略去. 由  $ABC$  变为  $AC$ , 平均位移为  $x/2$ , 外加切应力需要做功为  $\tau b (2y) \cdot x/2$ , 故

$$\tau b_{xy} = (E_b - E_l) \cdot 2y \approx E_b \cdot 2y \quad (10-2)$$

从图 10-1 看, 沿着  $xx'$  方向, 单位长度上有  $1/y$  个溶质原子. 用柯氏气团的概念, 如果位错和溶质原子交互作用能为  $U_o$ , 则单位长度位错受溶质钉扎将降低的能量为

$$E_b = U_o/y \quad (10-3)$$

所以

$$\tau = 2U_o/b_{xy} \quad (10-4)$$

设  $C$  为溶质原子百分数, 在滑移面单位面积上有  $1/b^2$  个原子, 其中有  $C/b^2$  个为溶质原子. 又注意到面积  $xy$  上只摊上一个原子, 所以  $C/b^2 \approx 1/xy$ , 所以式 (10-4) 可写为

$$\tau = (2U_o/b^3)C \quad (10-5)$$

此式表明在强钉扎下, 推动位错所需的临界切应力既与溶质-位错相互作用能  $U_o$  成正比, 也与溶质浓度  $C$  成正比. 实验表明面心立方合金在常温下的固溶强化符合这样的规律.

温度升高时, 有热激活的协助使位错越过障碍. 假设位错被溶质的内应力场阻碍, 如图 10-2 (a), 溶质对位错的阻力  $F = \tau bL$ ,  $L$  为位错所跨越的两个溶质原子间距. 设位错需要

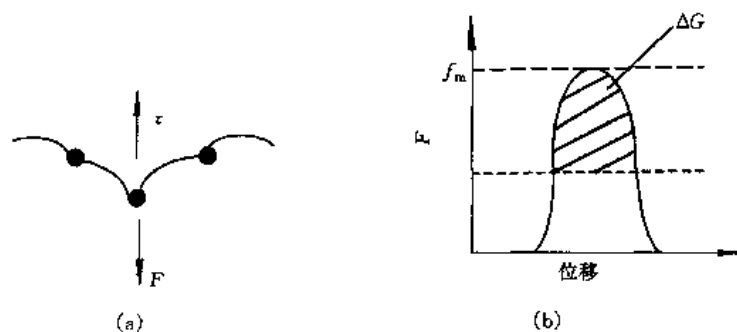


图 10-2 热激活使位错越过障碍

(a) 位错被阻碍之前 (b) 热激活所需的能量

克服的最大阻力为  $f_m$ , 且  $F < f_m$ , 需要额外得到补助的能量等于图中斜线所画面积, 用  $\Delta G$  表示. 这就是所需的激活能. 变形的速率将取决于位错越过此势垒的几率, 故应变速率  $\dot{\gamma}$  可以写为

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \exp(-\Delta G/kT)$$

$\dot{\gamma}_0$  是一个和几何因素有关的量, 可当作一个常数.  $\Delta G$  和  $F$  的大小有关, 是外加应力  $\tau$  的函数. 故上式可写为

$$\Delta G(\tau) = kT \ln(\dot{\gamma}_0/\dot{\gamma}) \quad (10-6)$$

当温度  $T$  和应变速率  $\dot{\gamma}$  一定时  $\Delta G$  或  $F$  应该不变, 故  $\tau bL = \text{常数}$ . 可见这种情况下外加应力  $\tau \propto C$ . 因为  $(1/L)^2$  是和滑移面溶质原子面密度成正比, 即  $(1/L)^2 \propto C$ ,  $C$  为固溶体中的溶质浓度. 因此外加切应力应该是

$$\tau \propto C^{1/2} \quad (10-7)$$

这和常温固溶强化时  $\tau$  与  $C$  一次方成正比的关系不同.

(2) 有序固溶强化 当一个位错在具有短程有序固溶体中运动时, 由异类原子对构成的局部有序受到破坏, 引起能量升高, 必须付出破坏短程有序提高能量的代价, 位错才能运动. 若位错扫过单位面积而增高的能量为  $E$ , 则位错运动的阻力是

$$\tau = E/b \quad (10-8)$$

设固溶体短程有序度为  $\alpha$ ,  $N$  为二元合金的原子总数,  $x$  为 B 组元的摩尔分数,  $1-x$  为 A 组元的摩尔分数,  $w$  是原子对作用能差值, 即

$$w = w_{AB} - (w_{AA} + w_{BB})/2 \quad (10-9)$$

对于面心立方结构的短程有序固溶体, 位错扫过 (111) 上的单位面积提高的能量是

$$E = \frac{16}{\sqrt{3}a^2} [\alpha wx(1-x)] \quad (10-10)$$

式中:  $a$  为晶胞参数. 位错所遇到的阻切应力应等于  $E/b$ , 故

$$\tau = \frac{16\sqrt{2}}{\sqrt{3}a^2} [\alpha wx(1-x)] \quad (10-11)$$

注意  $b = a/\sqrt{2}$ . 这是面心立方结构二元合金具有短程有序度  $\alpha$  时所产生的强化作用. 如果固溶体呈长程有序 (超结构), 其塑性变形就有特殊性. 从图 10-3 可以看到超结构使晶体对称性下降, 经平移一个原子间距后晶体不能复原, 故晶胞大于无序状态的晶胞, 位错的柏氏矢量增大, 且分解为 2 个位错成为位错对, 称为“超位错”. 如体心立方结构的合金有序化后柏氏矢量变大, 分解为 2 个  $1/2 \langle 111 \rangle$  的位错对. 单个位错在有序晶体

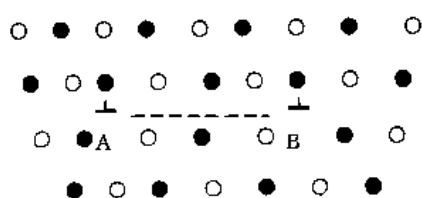


图 10-3 长程有序合金的超位错  
A、B 面上下为反相畴; AB 为反相畴界面

中运动时需要更大的外加应力, 当一对位错一起运动时, 由于反相畴界并不增加, 不能引起能量的增高, 故应力不需提高. 但是当随着变形量增大而进行多组滑移时位错要穿过与其滑移面相交的反相畴界, 这就增大了无序区域的面积, 导致流变应力的额外增高; 此外, 当位错对的前一个位错交滑移到另一个滑移面而后一个位错未能随之交滑移时, 就形成了固定位错对, 阻碍该位错的继续滑移.

## 2. 细晶强化

多晶体金属的晶粒边界通常是大角度晶界, 相邻的不同取向的晶粒受力产生塑性变形时, 部分施密特 (Schmid, E.) 因子大的晶粒内位错源先开动, 并沿一定晶面产生滑移和增殖. 滑移至晶界前的位错被晶界阻挡. 这样一个晶粒的塑性变形就无法直接传播到相邻的

晶粒中去,且造成塑变晶粒内位错塞积.在外力作用下,晶界上的位错塞积产生一个应力场,可以作为激活相邻晶粒内位错源开动的驱动力.当应力场作用于位错源的作用力等于位错开动的临界应力时,相邻晶粒内的位错源开动、滑移与增殖,造成塑性形变.塞积位错应力场强度与塞积位错数目和外加切应力值有关,而塞积位错数目正比于晶粒尺寸,因此当金属材料的晶粒变细时,必须加大外加作用力以激活相邻晶粒内位错源,这就意味着,细晶粒产生塑性变形要求更高的外加作用力,也就体现了细晶粒对金属材料强化的贡献.

在材料强度学上重要的霍尔-佩奇(Hall, E. O. -Petch, N. J.)公式  $\sigma_s = \sigma + K_y d^{-1/2}$  中,  $d$  为晶粒平均直径,  $K_y$  为 Petch 斜率.  $K_y$  反映了位错被溶质原子特别是 C、N 等原子的钉扎程度和塑性形变时可以参加滑移的滑移系数目.滑移系少则  $K_y$  大.面心立方结构金属形变时滑移系多,  $K_y$  值较小.体心立方点阵金属具有较大的  $K_y$  值,这与 C、N 溶质原子强烈钉扎位错有关,钉扎位错强烈则  $K_y$  值大.

应该指出, Hall-Petch 公式适用的晶粒尺寸有一个界限,例如  $0.3 \sim 400 \mu\text{m}$ . 因为  $d < 0.3 \mu\text{m}$  的非常细小的晶粒内提供不出足够数量的位错,以构成足够强度的应力集中应力场,而比  $400 \mu\text{m}$  更为粗大的晶粒再多些塞积位错数目,对应力集中应力场强度的影响也不大.

低碳位错马氏体在形态上的特征是板条状马氏体和残余奥氏体集结而构成束状,束间大都是大角度晶界,故板条束对屈服强度贡献的估算可采用前述公式,也可采用 Hall-Petch 的推广式来计算,即

$$\sigma_s = \sigma_1 + K_y D_m^{-1/2} \quad (10-12)$$

式中:  $D_m$  为平均板条束直径.

### 3. 位错强化

从金属晶体完整的概念出发,提高强度最为直接的方法是消除其中所存在的缺陷,主要是消除位错,制造完整晶体.但金属晶体的缺陷理论又指出,晶体中的位错密度  $\rho$  达到一定值后也可以有效地提高金属的强度.位错间的弹性交互作用可造成位错运动的阻力,表现为强度的增高.通过热处理和冷塑性变形以提高位错密度是钢材强化的重要手段之一.

当晶体中的位错的分布比较均匀时,流变应力  $\tau$  和位错密度间存在培莱-赫许 (Bailey, J. E-Hirsch, P. B) 关系式,即

$$\tau = \tau_0 + \alpha G b \rho^{1/2} \quad (10-13)$$

式中:  $\rho$  为位错密度;  $G$  为切变模量;  $b$  为柏氏矢量;  $\alpha$  为系数,多晶体铁素体  $\alpha = 0.4$ ; 参量  $\tau_0$  表示位错交互作用以外的因素对位错运动所造成的阻力.由上式可见,当  $\rho$  增高时,  $\tau$  也增大.在金属晶体受到外力作用时,内部增殖大量位错.位错的增殖是塑性变形造成的,所以流变应力的增大率与塑性应变的增大率有关,即流变应力的增大率取决于塑性形变引起的位错密度的增大率.

现在我们从面心立方金属单晶的应力—应变曲线所表现的形变行为分析形变强化问题.当沿图 10-4 (a) 中方向 A 拉伸时,得到以  $\tau$  和  $\gamma$  表示的真应力—真应变曲线,如图 10-4 (b) 实线所示.该曲线亦称加工硬化曲线,完整的加工硬化曲线分 3 个阶段.

第 I 阶段:仅存在于单晶体最初的单滑移中,因为只需很小的应力就会产生显著的塑性变形,故称易滑移阶段.开始时应力轴处于图 10-4 (a) 的 A 位置,最先开动的滑移系为

$[101]$  ( $111$ ), 因为它的施密特因子最大. 此时为单滑移. 图 10-4 (b) 中, 第一阶段是应变较大, 而应力不高, 加工硬化率  $d\tau/d\gamma$  很小. 这是因为在此阶段中, 可以通过弗兰克-瑞德源机制使位错大量增殖, 且位错在滑动时受到阻力很小. 由于位错可动性高可通畅地滑到晶体表面, 晶体中位错密度不会明显增加.

第 II 阶段: 伴随着单滑移的进行, 晶体发生转动, 也可以相对地看作力轴发生转动. 当力轴达到位置  $A'$  [图 10-4 (a)] 时, 等效的滑移系  $[011]$  ( $\bar{1}\bar{1}1$ ) 和  $[101]$  ( $111$ ) 同时启动而发生多滑移. 多滑移的出现标志了第 II 阶段的开始, 其特点是  $d\tau/d\gamma$  (约为第 I 阶段的 30 倍) 接近于常数, 应力—应变呈直线关系, 所以这一阶段又称为线性硬化阶段. 金属显著硬化的原因是: 多系滑移时, 位错彼此交割, 结果使许多位错被钉扎住. 一个被钉扎的位错, 对后进的位错有一斥力, 阻止了同一滑移面上其他同号位错的运动, 造成塞积. 由于位错塞积群对产生它的位错源的反作用, 迫使位错源停止动作. 若想塑性变形继续进行, 须进一步提高外加应力.

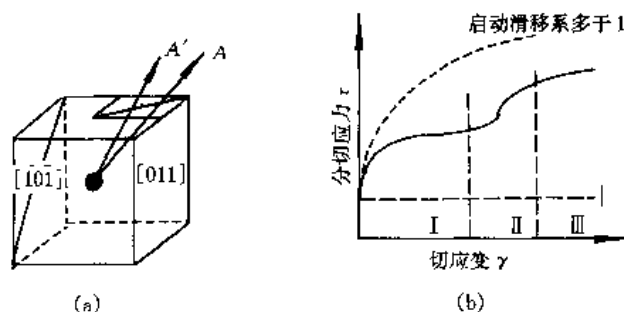


图 10-4 面心立方单晶体的加工硬化曲线

(a) 力轴位置及滑移系 (b)  $\tau-\gamma$  曲线

原因是: 多系滑移时, 位错彼此交割, 结果使许多位错被钉扎住. 一个被钉扎的位错, 对后进的位错有一斥力, 阻止了同一滑移面上其他同号位错的运动, 造成塞积. 由于位错塞积群对产生它的位错源的反作用, 迫使位错源停止动作. 若想塑性变形继续进行, 须进一步提高外加应力.

在第 II 阶段, 位错相互交割、被钉扎, 相互缠结, 同时新的位错源不断增殖, 使位错密度显著增加, 所以变形抗力明显增加, 有较高的加工硬化率.

第 III 阶段: 力轴仍处于位置  $A'$  不再滑动. 当应力高到足以使被钉扎位错开始运动时, 加工硬化率逐渐降低, 应力—应变呈抛物线关系. 被钉扎的位错重新启动, 主要是靠了螺型位错的双交滑移, 即被阻塞的位错通过连续两次交滑移, 过渡到另一个平行的滑移面上. 避开了障碍, 恢复了可动性. 并且在这个平行面上遇到异号螺型位错, 会互相吸引而湮灭. 由于交滑移和位错互毁, 促使原位错源再度动作. 由于刃型位错不能发生双交滑移, 随着位错源的继续开动, 位错环的刃型部分将驻留在晶体中, 导致位错密度的增加.

由以上讨论可知, 金属的强度和塑性, 是受位错的可动性控制的. 位错的可动性降低引起位错密度增加. 现在已经知道, 任何一种强化机制, 都在一定程度上与位错之间的交互作用有关, 这种交互作用又控制着位错的运动, 影响着位错的可动性. 在实际金属材料中, 虽然位错的组织 and 交互作用非常复杂, 以致难以定量地加以描述, 但如果掌握了位错滑移运动的本质, 就可以理解: 只要能阻碍位错滑移, 就能提高金属材料的强度, 同时也就降低了金属的塑性.

#### 4. 沉淀相颗粒强化

多相合金的高强度基础是由位错与沉淀析出相的交互作用而产生的. 弥散分布的沉淀相颗粒是阻碍位错运动的最有效的障碍物. 当强化效果等效于固溶强化时, 它对塑性的削弱作用比较小.

沉淀相颗粒强化效果视颗粒在钢材屈服时本身可否塑变而定, 另外, 第二相的形态与分布方式也可有不同的强化效应.

(1) 可形变颗粒的强化作用 所谓可形变颗粒系指这沉淀相通常处于与母相共格状态, 颗粒尺寸小 ( $<15\text{ nm}$ ), 可为运动的位错所切割. 因此可变形颗粒的强化效应与以下几个方面有关.

①第二相颗粒具有不同于基体的点阵结构和点阵常数, 当位错切过共格颗粒时, 在滑移面上造成错配的原子排列, 因而增大位错运动的作功.

②沉淀相颗粒的共格应力场与位错的应力场之间产生弹性交互作用, 位错通过共格应变区时, 会产生一定的强化效应.

③位错切过颗粒后形成滑移台阶, 增加界面能, 加大位错运动的能量消耗.

④当颗粒的弹性切变模量高于基体时, 位错进入沉淀相便增大位错自身的弹性畸变能, 引起位错的能量和线张力变大, 位错运动遇到更大的阻力.

上述分析表明: 与基体相完全共格的沉淀相颗粒具有显著的强化效应.

(2) 不可形变颗粒的强化作用 不可变形颗粒具有较高硬度和一定尺寸并与母相部分共格或非共格的沉淀相颗粒. 位错遇到这类颗粒无法切过颗粒, 只能沿着颗粒围绕, 绕过的最大角  $\theta$  可达到  $\pi$ , 每一条位错绕过颗粒后留下一个位错圈 (环), 而后恢复平直状态, 继续向前推移. 位错的能量是正比于其长度的, 因此位错遇到颗粒, 滑移受到阻碍面发生弯曲时, 必须增高外加切应力以克服位错弯曲而引起的位错线张力的加大. 作用于位错线的切应力增值  $\Delta\tau bs$  与位错线张力增量  $2T\sin\theta/2$  的平衡表明, 附加切应力  $\tau$  是以补偿位错线弯成曲线长度  $s$  和绕过角  $\theta$  所引起的能量增大, 于是可有  $\Delta\tau bs = 2T\sin\theta/2$ , 当  $\theta$  很小时  $\sin\theta/2 \approx \theta/2$ ,  $s \approx \lambda_p = r\theta$ ,  $\lambda_p$  为有效的颗粒间距,  $r$  为位错弯曲线的曲率半径, 又  $T = \frac{1}{2}Gb^2$  得到  $\Delta T = Gb/2r$ ,  $b$  为柏氏矢量. 当位错弯曲得使  $r_1 = \lambda_p/2$  时,  $\tau$  将为最大, 或者说要使位错线围绕颗粒所需要的最大附加切应力, 即临界切应力为

$$\tau = \frac{Gb}{\lambda_p} \quad (10-14)$$

这就是不可变形颗粒对屈服强度的贡献. 这个位错围绕颗粒的强化机制是由奥罗万 (Orowan, E.) 提出的, 是一个比较成功的理论, 也得到实验上的证实. 可见位错绕过粒子所需的切应力反比于颗粒间距. 故当沉淀相颗粒的半径为  $r$ , 体积分数为  $f$ , 且在基体上是弥散分布时, 那么可导出沉淀相颗粒强化对合金屈服强度的贡献, 即

$$\Delta\sigma_s = \frac{2.5Gb}{2.36\pi \cdot 2r \left( \frac{\sqrt{\pi}}{4} - f^{\frac{1}{2}} \right)} f^{\frac{1}{2}} \ln \left( \frac{r}{b} \right) \quad (10-15)$$

$f$  很小时可简化为

$$\Delta\sigma_s = \frac{10Gb}{5.72\pi^{\frac{3}{2}}r} f^{\frac{1}{2}} \ln \left( \frac{r}{b} \right) \quad (10-16)$$

对于钢材,  $G = 80.26 \times 10^3 \text{ MPa}$ ,  $b = 2.48 \times 10^{-10} \text{ m}$ , 可在对数坐标上得到不同  $r$  值的  $\Delta\sigma_s$  与  $f$  的直径关系 (图 10-5). 综上所述, 不可变形颗粒的强化作用反比于颗粒尺寸, 而正比于其数目.

(3) 粗大的沉淀相群体的强化作用 在钢中粗大的沉淀相颗粒成群分布, 如奥氏体不锈钢的  $\delta$  相和碳钢或低合金钢中的珠光体会产生显著的强化作用. 当两个相所组成的组织是一种不同晶粒尺寸的多晶体时, 一个相晶粒的预先形成可以明显地影响另一个相晶粒的成

长,可以规定另一个相的生长范围,并有可能引起另一个相晶粒细化.沉淀相的作用大小与沉淀相的形态、分布和数量,以及每一沉淀物承受外力的能力有关.

由两个相混合组成的组织的强化主要是由于:①纤维强化;②一个相对另一个相起阻碍塑性变形的作用,从而导致另一个相更大的塑性变形和加工硬化,直到未形变的相开始形变为止;③在沉淀相之间颗粒可由不同的位错增殖机制效应引入新的位错.

表达双相组织性能的混合规律比较复杂,需要建立起包括2相体积分数与应力间的函数关系.当珠光体量在0~100%时, $\alpha+P$ 混合组织屈服强度可以由下式来表示:

$$\sigma_s = f_a^{1/3} \sigma_s^a + (1 - f_a^{1/3}) \sigma_s^P \quad (10-17)$$

式中: $f_a$ 为铁素体体积分数; $\sigma_s^a$ 和 $\sigma_s^P$ 分别为 $\alpha$ 相和P的屈服强度.两相的体积分数影响是以 $f_a^{1/3}$ 和 $1 - f_a^{1/3}$ 方式来表达的.又式中的 $\sigma_s^P$ 通常并不是保持恒定的,所以另外也承认Hall-Petch公式对混合组织性能评定的有效性.故又有

$$\sigma_s^P = \sigma_1 + K S_0^{-n} \quad (10-18)$$

式中: $S_0$ 为层片珠光体的层片间距; $K$ 为常数; $\sigma_1$ 为当 $1 - f_a = f_P = 0$ 时的屈服强度,即为铁素体的 $\sigma_s^a$ ;  $n=1$ 或 $1/2$ .从这个关系式可知,两相混合体的强化效应是与其中一个组成相对位错运动具有阻碍作用有关的.

### 5. 强化作用的叠加

如上所述,各个强化机制的作用对强度贡献虽有不同,但所起作用是一致的,而对其他性能,特别是塑性则有差异.从此也可以看出,Hall-Petch式中的 $\sigma_1$ 内容是很复杂的,它包含着除开细晶强化作用以外的其他的所有强化因子,可写为

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 \quad (10-19)$$

式中: $\sigma_1$ 取决于温度和形变速率,是与P-N力密切相关的. $\sigma_2$ 是为组织因素决定的,可有

$$\sigma_2 = \Delta\sigma_{sh} + \Delta\sigma_{ph} + \Delta\sigma_{dh} + k_{yd} l^{-1/2} \quad (10-20)$$

式中: $\Delta\sigma_{sh}$ 、 $\Delta\sigma_{ph}$ 和 $\Delta\sigma_{dh}$ 相应的为固溶强化、沉淀强化和位错强化所引起的强度增量.影响 $\Delta\sigma_{sh}$ 、 $\Delta\sigma_{ph}$ 和 $\Delta\sigma_{dh}$ 的因素是多方面的,在当前要准确计算尚有不少困难.但对于具体钢种可以通过实验予以测定.图10-6为铁素体+珠光体型C-Mn钢于不同C量时各个强化因子对

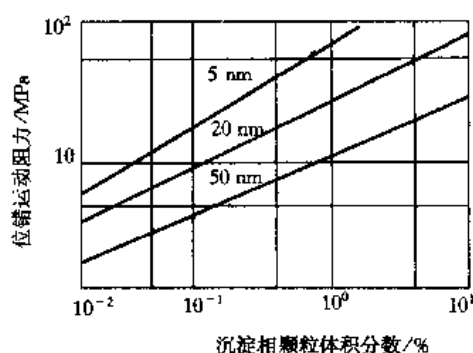


图 10-5 沉淀相尺寸及其体积分数对位错运动阻力的影响

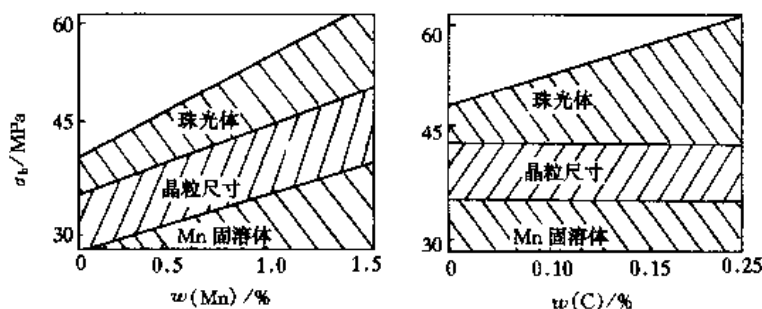


图 10-6 各个强化因子对锰钢强度极限的贡献



强度的贡献。

在理论上, 由于各个强化因子之间的相互作用十分复杂, 所以用它们作用的代数和来表示钢的强化结果是不很确切的。不过将各个强化作用简单地叠加起来所得数值与实测值能基本相符, 因此, 这种处理方法还是有效的, 是可行的。

## 二、高聚物的强化原理

对高分子材料机械强度的研究表明, 大分子链的主价键力、分子间力和大分子的柔顺性是决定其机械强度的主要因素。单个大分子无法承受机械力的作用, 只有当无数大分子链靠分子间力(氢键力、范德华力)聚集起来, 才显示其强度特性。因此, 在研究高分子材料的机械性能时, 必须充分注意分子间作用力的影响, 并且还应注意聚集状态、结构不均一性等对分子间作用力的影响。

高分子材料受外力作用时, 主价键和次价键必然都是负载的承担者。从构成大分子链的化学键的强度和大分子链相互作用力的强度, 可以估算出高分子材料的理论强度。但实际上, 高分子材料的强度一般仅为其理论强度的 1%~1%。高分子材料实际强度比理论强度小得多的原因, 是实际材料的结构具有缺陷。此外, 还由于分子链不能同时承载和同时断裂, 尤其是次价键更不会同时发生。一般情况下是链段间次价键先断裂, 并使负载逐渐地转移到处于薄弱环节的主价键上, 这时尽管主价键的强度比分子间力大 10 倍, 但因应力的过分集中而断裂。实验温度低, 速度高, 链段不易运动, 就更容易产生应力集中使主价键断裂, 脆性断裂的特征也越明显。

在一切材料中存在着各种缺陷即薄弱环节, 在高分子材料中这种薄弱环节就是材料中结构的不均一的部位, 如裂纹、银纹、表面刻痕、空孔和杂质等。高分子材料常包含着自然发生的裂纹, 长度为  $10^{-3} \sim 10^{-4}$  cm, 宽度接近分子大小, 因此在裂纹的末端集中着非常大的应力, 可能超过分子断裂的理论强度。高分子材料的不均一性还导致裂纹的产生。

所以, 高分子材料的强化主要有以下几个方面。

(1) 引入极性基 链间作用力对高聚物的机械强度有着很大的影响。对不同的 高聚物, 为了比较它们分子链间的作用力的大小, 一般取长度为 0.5 nm, 配位数为 4 时计算出来的作用能数值。其数据如表 10-1。

表 10-1 几种聚合物的链间作用能

聚合物名称	聚乙烯	聚异戊二烯	聚氯丁二烯	聚苯乙烯	聚氯乙烯	聚丙烯酸乙酯	聚乙烯醇	三醋酸纤维素	聚酰胺	纤维素
链间作用能/ (J·mol <sup>-1</sup> )	1.0	1.3	1.6	2.0	2.6	3.2	4.2	4.8	5.8	6.2

上面数据表明: 链上极性部分越多, 极性越强, 链间作用力就越大。有意思的是, 上面数据依次递增的次序, 刚好是橡胶、塑料、纤维 3 类物质的序列(聚乙烯例外)。据此可以看出, 纤维类高聚物的链间作用力最大, 橡胶类高聚物的链间作用力最小, 塑料高聚物介于两者之间, 而它们之间并无严格界限。因此, 如能改变它们的链间作用力就能改变它们的强度。在大分子链中引入极性基团的办法, 增加链间作用力, 可以改善高聚物的力学性能。例如, 在聚丁二烯的大分子链上引入适当的极性基(羧基), 增强了链间作用力, 得到了强度

较高的羧基橡胶。

(2) 链段交联 在环境温度高于玻璃温度  $T_g$  时, 随着交联程度的增加, 交联键的平均距离缩短, 高分子材料的断裂强度将会进一步增大, 屈服强度和弹性模量也会大幅度提高。交联使单位面积内承载的网络键数目增多, 并且可以均匀承载, 这是交联强化的基本原因。

(3) 结晶度和取向 结晶性高分子材料的结晶度和大分子取向对其强度有着明显的影响。实际的结晶性高聚物中存在着晶区和非晶区, 一个大分子链可以贯穿好几个晶区和非晶区。在非晶区分子链是卷曲和互相缠结的, 因而当结晶性高聚物受力时, 可使应力分散并导致分子微晶取向化, 使强度得到提高。结晶度的增大使高分子的密度增大, 而且微晶还会起到物理交联的作用, 使应力均匀分布, 断裂强度上升。人们用电子显微镜等仪器观测结晶性高聚物时发现, 在聚合物中存在着各种大小 ( $10\text{ nm}\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ )、各种形状 (片状、纤维状、球状) 的有序结构单元。它们的出现随着聚合物的性质、结晶条件和后处理情况不同而有所差别。如聚合物熔体冷却时, 常常得到一种球状晶体, 称为球晶。高分子材料处于玻璃化温度  $T_g$  以下时, 未取向的晶粒, 特别是大的球状晶的增加, 有使强度减小、脆性增大的倾向。缓慢冷却或在  $T_m$  以下退火会使结晶度提高, 但形成的球状晶体尺寸也随着增大。反之, 淬火能获得结晶度低的、球晶尺寸小的高聚物。这种高聚物具有低的屈服强度和很好的韧性。

实验表明: 使高聚物熔体在高压下结晶, 或高度拉伸结晶性高聚物, 可以获得由伸直链形成的纤维状晶体结构。这样就可以获得高的抗拉强度, 屈服强度和弹性模量也相应提高。

(4) 定向聚合 定向聚合是提高高分子材料结构上均一性的有效方法。人们研究了大分子链的空间结构后, 发现在聚合过程中, 三乙基铝和四氯化钛型催化剂对大分子的空间排列有一种特殊的定向作用, 可以使  $\alpha$ -烯烃单体生成空间排列规整的大分子链。因而使聚乙烯的密度、拉伸弹性模量和物理性能、机械性能都有了提高。定向聚合的出现, 在分子合成和结构研究方面是个重大的突破, 它开辟了改性高分子材料的新途径。

## 第二节 材料的韧化基本原理

### 一、金属材料的韧化原理

韧性是断裂过程的能量参量, 是材料强度与塑性的作用综合表现。当不考虑外因时, 断裂过程实际上包括裂纹形核所要求的塑性形变, 以及裂纹的形核和扩展。通常是以裂纹形核和扩展的能量消耗或裂纹扩展抗力来标志材料韧性的。

裂纹形核前的塑性形变、裂纹的扩展是与金属组织结构密切相关的, 从而反映出不同的断裂方式, 以及不同的断裂机制; 它涉及到位错的运动, 位错间弹性交互作用, 位错与溶质原子和沉淀相弹性交互作用, 以及组织形态, 其中包括基体、沉淀相和晶界的作用。这些作用结果体现了组织结构对裂纹的形核和扩展的促进或缓和, 显示为材料的韧化或脆化。

金属材料的断裂类型主要分为韧性断裂和脆性断裂。韧性断裂系指在断裂之前发生一定的塑性变形, 例如宏观塑性变形不小于 5%; 脆性断裂则包括解理断裂、沿晶断裂。韧性断裂是微孔形成、聚集长大的过程, 在这种断裂机制中, 塑性变形起着主要作用。因此改善金属材料韧性断裂的途径是: ①减少诱发微孔的组成相, 如减少沉淀相数量; ②提高基体塑性, 从而可增大在基体上裂纹扩展的能量消耗; ③增加组织的塑性形变均匀性, 这主要为了

减少应力集中；④避免晶界的弱化，防止裂纹沿晶界的形核与扩展；⑤金属材料的各种强化方法都会对其韧性产生影响，下面分别予以讨论。

### 1. 位错强化与塑性和韧性

金属材料的位错密度  $\rho$  对其塑性和韧性的影响是双重的。一般地，位错密度提高，其金属材料的拉伸塑性和韧性都降低。现在认为，均匀分布的位错对韧性的危害小于位错列阵，所以，可动的未被锁住的位错对韧性损害小于被沉淀物或固溶原子锁住的位错。位错遭到钉扎，表明塑性变形受到抑制，塑性就将降低。

当位错密度增大时，位错间的交互作用便增强，使位错的可动性降低，并提高流变应力。

金属材料的塑性和韧性是受屈服强度  $\sigma_s$ 、裂纹形核应力  $\sigma_r$  和裂纹扩展临界应力  $\sigma_c$  等因素控制的。在室温下， $\alpha$ -Fe 的流变过程中，易于发生交滑移，同一滑移面上的位错密度不会提高很快、塞积程度不高的， $\sigma_r$  就有可能提高。而当  $\sigma_r$  与  $\sigma_s$  相差较大 ( $\sigma_r > \sigma_s$ )，在裂纹形核前可出现明显塑性变形。 $\sigma_r$  的数值是十分重要的，在平面应力时，有

$$\sigma_r = \left[ \frac{2E\gamma_P}{\pi a} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (10-21)$$

式中： $a$  为裂纹长度的一半； $\gamma_P$  为比表面能，表示在裂纹扩展时产生新表面的单位面积表面能。 $\gamma_P$  值的高低反映  $\sigma_c$  的大小。如若位错密度  $\rho$  值高，一部分位错，特别是其中的螺位错又有一定的可动性，则在裂纹尖端塑性区内的应力集中可因位错运动而缓解。又塑性区中  $\rho$  值大，可动的位错越多，有效比表面能就越高， $\sigma_c$  值便大，当  $\sigma_r > \sigma_s$ ，但相差不大，而  $\sigma_r$  很低时，材料表现为脆性；若  $\sigma_c$  足够高，可转化为韧性状态。因此提高  $\sigma_r$  且使之高于  $\sigma_s$ ，又有足够高的  $\sigma_c$ ，材料可有好的塑性与韧性。如此，根据这个分析可知，提高可动位错密度对塑性和韧性却又都是有利的。

### 2. 固溶强化与塑性

(1) 在保证强度的前提下，提高塑性，可以提高材料的韧性。通常在合金元素中，以 Si 和 Mn 对铁的塑性损害较大，且置换固溶量越多，塑性应变越低。

增大体心立方点阵金属的脆性解理断裂抗力是令人感兴趣的问题。实际上  $\alpha$ -Fe 置换固溶 Ni，已成为改善塑性的主要手段。另外加入 Pt、Rh、Ir 和 Re 也可优化塑性。其中 Pt 的作用尤具吸引力，它不但改善塑性，也有相当大的强化效应。Ni 改善塑性的原因是促进交滑移，特别是基体金属在低温下易于发生交滑移。关于 Pt 等元素的塑化机制还没有确切的解释。

(2)  $\alpha$ -Fe 固溶碳量低于 0.2%，例如低碳马氏体的  $a/c \approx 1$ ，不出现点阵正方度的畸变，全部溶质原子偏聚于刃位错线附近 ( $\rho = 10^{11} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ )。严格说，低碳位错型马氏体并不是真实的间隙固溶体，只有当  $c > 0.2\%$  时才出现  $\alpha$ -Fe 点阵的间隙固溶。因此低碳位错型马氏体，位错可带着气团在铁原子完全规则排列的基体中运动，表现出良好的塑性。低碳位错型马氏体的强韧配合是比较合理的。

间隙固溶的固溶度和错配度是支配间隙强化的两个主要因素。马氏体组织充分利用了间隙固溶强化作用。当马氏体间隙固溶碳量增至 0.4% 时其硬度猛升到 60HRC，塑性指标  $\varphi$  低到 10%，继续提高碳量，如  $w(\text{C}) = 1.2\%$ ，硬度为 68HRC，而  $\varphi$  则低于 5%。碳的间隙

固溶造成晶格畸变,因而增高  $\alpha\text{-Fe}$  中碳的固溶量,提高强度;由于间隙固溶原子靠得比较拢,长程的畸变应力场可相互抵消,因而减弱强化效应.在间隙固溶高碳量时,发生点阵畸变的位置多,原子有规则排列区域明显缩小,这意味着切变抗力增高,正断抗力减低,在晶界或障碍前位错塞积所引起的应力集中难以通过塑变来松弛,而只能以裂纹的发生和扩展的过程来松弛,表现为脆性断裂,低的塑性和韧性.

### 3. 细化晶粒与塑性

改变金属材料基体相的晶粒尺寸对塑变性能的影响是十分令人感兴趣的问题.因为唯独细化晶粒既能提高强度,又能明显优化塑性和韧性.在生产实际上,实现晶粒细化的办法有很多种,而且都非常有效.依据裂纹形成的断裂理论,晶粒尺寸( $d$ )与裂纹扩展临界应力 $\sigma_c$ ,以及冷脆转化温度 $T_c$ 的关系有以下的式子:

$$\sigma_c \approx \frac{2\mu\gamma_P}{k_y} d^{-\frac{1}{2}} \quad (10-22)$$

又

$$\beta T_c = \ln B - \ln C - \ln d^{-\frac{1}{2}} \quad (10-23)$$

式中: $\gamma_P$  为比表面能,即裂纹扩展时每增加单位表面积所消耗的功(大部分消耗于塑性变形); $k_y$  为 Petch 斜率; $\beta$ 、 $B$  和  $C$  为常数.当  $\gamma_P$  定值时, $d$  小则  $\sigma_c$  高.凡是可提高  $\sigma_c$  值的因素均能改善塑性.显微组织结构分析表明,当晶粒尺寸较小时,晶粒内的空位数目和位错数目都比较少,位错与空位,以及位错间的弹性交互作用的机遇相应减少,位错将易于运动,亦即表现出好的塑性;又位错数目少,位错塞积数目减少,只能造成轻度的应力集中,从而推迟微孔和裂纹的萌生,增大断裂应变.此外,细晶粒为同时在更多的晶粒内开动位错和增殖位错提供了机遇,亦即细晶粒能使塑性变形更为均匀,表现出较高的塑性.

### 4. 沉淀相颗粒与塑性

总的来说,析出相沉淀强化危害塑性.这是因为沉淀相颗粒常以本身的断裂,或颗粒与基体间界的脱开作为诱发微孔的地点,从而降低塑性应变,以致断裂.已经知道:①沉淀相颗粒越多,提高流变应力越显著,而塑性越低;②呈片状的沉淀相对塑性损害大,呈球状的析出相损害小;③均匀分布的沉淀相对塑性削弱小;④沉淀相沿晶界的连续分布,特别是网状析出降低晶粒间的结合力,明显危害塑性.

不可形变的沉淀相与基体的间界面可出现位错或位错圈,造成应力集中,极易形成裂纹源,引起断裂韧性降低,提高冷脆转化温度.且沉淀相颗粒尺寸越大(如图 10-7 所示,当碳化物厚度  $>4 \mu\text{m}$  时,冷脆转化温度明显升高),韧性降低越明显.

粗大的析出相或群集体如珠光体和夹杂物对钢的塑性和韧性的影响是显著的.珠光体明显降低钢的塑性和韧性,提高冷脆转化温度.碳化物以及硫化物均降低塑性.

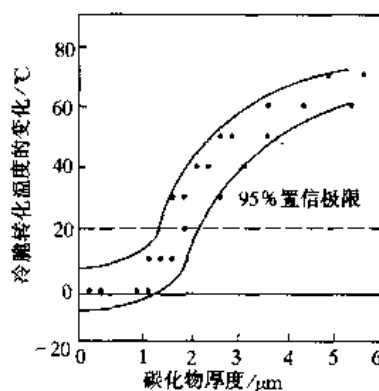


图 10-7 不形变碳化物对脆性转变温度的影响

## 二、高聚物的韧化原理

高聚物在拉伸中由于内部结构的不均一性导致裂纹尖端应力集中,产生塑性应变,引发大量银纹,称为银纹化。银纹首先在与应力垂直的方向上增厚,直到增厚的银纹进一步演变成裂缝。这个过程加快了裂纹尖端区域弹性应变能的释放,即应变能释放率  $g_c$  加大。对于

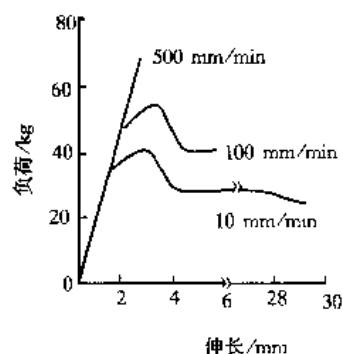


图 10-8 拉伸速度对硬聚氯乙烯的应力-应变曲线的影响

韧性高分子材料  $g_c$  有一临界值  $g_{ic}$ , 当  $g_c > g_{ic}$  时, 材料会发生韧-脆转变。研究显示, 材料的韧性是拉伸试验速率的函数, 裂纹尖端的有效应变速率往往比标称应变速率高得多。随着应变速率的增加,  $g_{ic}$  减小, 即越容易出现  $g_c > g_{ic}$ , 导致材料发生韧-脆转化。在银纹化过程中  $g_{ic}$  主要消耗在银纹的形成和变形上。

材料经不同拉伸速度拉伸后所得到的应力-应变曲线如图10-8, 曲线下的面积是材料的冲击韧性值。拉伸速度增大应力应变曲线向纵轴靠近, 断裂强度增大, 伸长率减小, 曲线下的总面积减小, 即冲击韧性下降。如果提高温度, 使试验温度高于  $T_g$  则断裂强度下降, 断裂伸长率增大。

断裂伸长率的大小往往对材料的冲击韧性起着更大的作用, 通常材料冲击韧性随着伸长率增大而增大。非晶态高分子链越柔顺, 相对分子质量越大, 在外力作用下, 能将较多的外加动能变为热能(由分子内摩擦产生), 则其冲击韧性越高。

试验温度升高, 冲击韧性增加。聚氯乙烯的冲击韧性与温度关系, 见表 10-2。

表 10-2 硬聚氯乙烯的冲击韧性与温度的关系

温度/℃	-20	-10	-5	0	5	10	20
冲击强度/ ( $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ )	30	34	40	42	48	58	150

当温度上升至材料的玻璃化温度附近或更高时, 非晶态高聚物的冲击韧性急增。大多数结晶性高分子材料, 在  $T_g$  以上时, 也比在  $T_g$  以下具有更大的冲击韧性。温度在  $T_g$  附近时应力集中可以缓和, 分子运动较易, 于是外力所做的功在冲击短时间内也能变成分子间的内摩擦热而散逸。

### 1. 增塑剂与冲击韧性

添加增塑剂使分子间作用力减小, 链段以至大分子易于运动, 则使得高分子材料的冲击韧性提高。但某些增塑剂在添加量较少时, 有反增塑作用, 反使冲击韧性下降。如图10-9所示, 当增塑剂含量小于 10% 时, 聚氯乙烯等材料的冲击韧性随增塑剂含量的增加而明显下降。越过最低点后, 冲击韧性随增塑剂含量的增加而迅速上升。

### 2. 分子结构、相对分子质量与冲击韧性

热塑性塑料的大分子结构及分子间力是决定材料性能的主

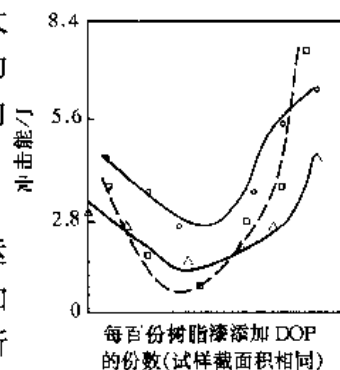


图 10-9 增塑剂邻苯二甲酸二辛脂(DOP)对冲击强度的影响

□—聚氯乙烯 ○—氯乙烯-偏氯乙烯共聚物 △—氯乙烯-醋酸乙烯共聚物

要因素。这两个因素若使堆砌密度小, 玻璃化温度低时, 则冲击韧性就高。大分子链的柔顺性好, 可提高结晶性高分子材料的结晶能力, 而结晶度高, 常使冲击韧性下降。如图10-10。

非晶态高聚物的脆化温度比玻璃化温度低得多, 如聚氯乙烯等均可在  $T_g$  以下正常使用并能承受一定的冲击载荷。链柔性大的非晶态高聚物  $T_g$  低, 耐冲击性较好。

分子结构以玻璃化温度与结晶结构两方面影响着冲击韧性。晶态高聚物在  $T_g$  以上抗冲击性较好,  $T_g$  以下脆性骤增。热固性塑料中的交联键与晶粒一样, 起着束缚链段运动的作用, 交联密度较大时, 抗冲击性能下降。

相对分子质量增大使分子链的构象和缠结点均增多, 有利于伸长率及强度的提高, 而伸长率和强度的提高都使冲击韧性获得改善, 所以冲击韧性随相对分子质量的增大而上升。如图10-11所示。相对分子质量达数百万的超高相对分子质量聚乙烯具有极其优越的抗冲击性能。相对分子质量对晶态高聚物冲击韧性的影响还与结晶度有关。相对分子质量降低使结晶度提高, 冲击韧性就降低, 同时使冲击韧性对温度的敏感性也降低。

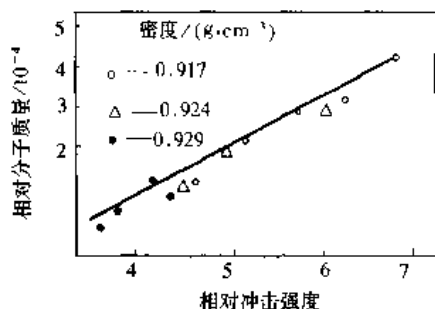


图 10-11 平均相对分子质量对低密度聚乙烯冲击强度的影响

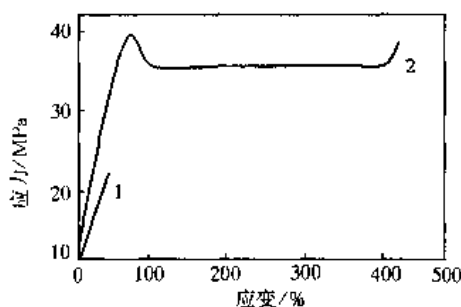


图 10-10 球晶大小对聚丙烯应力-应变的影响  
1—大球晶 2—小球晶

提高相对分子质量对高聚物冲击韧性的作用会因长分子链的缠结而削弱, 因为分子链的缠结、交联会降低其柔性。在温度和拉伸速率一定的条件下, 高聚物的相对分子质量有一临界值  $M_c$ , 当相对分子质量大于  $M_c$  时高聚物为韧性, 反之为脆性。高聚物长分子链上部分发生缠结, 缠结部分相对分子质量为  $M_c$ , 那么当  $M_c > 2M_c$  时, 应变能释放率  $g_c$  下降, 材料的韧性上升。高聚物中相对分子质量的平均值  $M_n$  称为数均相对分子质量, 只要满足  $M_n > M_c$ , 就会使韧性增加。

### 3. 嵌段共聚与冲击韧性

采用多元嵌段是增加高分子材料韧性的有效方法。在玻璃化温度高的链段中间嵌入玻璃化温度低的链段。在使用中刚性高的链段发挥保证硬度、强度的作用, 而具有低的玻璃化温度和高度柔性的软链段可保证共聚物的韧性。如加入少量聚乙烯嵌段的聚丙烯和韧化效果更为明显的加入无定型乙烯-丙烯共聚物嵌段的聚丙烯。

### 4. 共混与冲击韧性

共混增韧聚合物的发展令人十分瞩目。其中最重要的是与橡胶态的高聚物掺混在一起的玻璃态或接近玻璃态的树脂, 当配合适宜时能得到高度的韧性。成功的产品有抗冲聚苯乙烯、ABS 和改良型抗冲聚氯乙烯等。

由于低模量橡胶颗粒的存在, 共混物在经受机械应力时产生的大部分负荷是由刚性高的相承担的 (至少是在产生银纹的瞬间)。这种高度集中的应力导致初始应力时即产生低度银纹, 而同时材料的断裂应力并未降低。所以橡胶是以不太相容的微滴形式存在的, 而不是以

分子形式和玻璃态聚合物混合在一起的。当银纹发生在橡胶微滴周围时，橡胶微滴不仅在平行于施加应力的方向上承受应力，而且在垂直于施加应力方向即银纹平面上也承受应力。这种三维应力导致橡胶颗粒的体积膨胀因橡胶的高体积模量而得以承受，所以橡胶支撑了负荷。同时橡胶的伸长和体积膨胀要吸收能量，限制了树脂内部裂纹的进一步扩展。

应选择与玻璃相树脂半相容半不相容的橡胶颗粒才能获得良好的增韧效果。橡胶颗粒越多，增韧效果越明显。但橡胶态颗粒的直径尺寸不宜过小，如高冲聚苯乙烯的银纹宽度为  $2\text{ }\mu\text{m}$ ，实验观察到橡胶颗粒的最佳直径在  $1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$  之间。对 ABS 来说，这两个值分别为  $0.5\text{ }\mu\text{m}$  和  $0.1\sim 1.0\text{ }\mu\text{m}$ 。

### 三、无机非金属材料的韧化机理

陶瓷实际上是各种无机非金属材料的统称，同金属和高聚物一起成为现代工程材料的支柱。陶瓷受载时不发生塑性变形就在较低的应力下断裂，因此韧性极低，这是阻碍陶瓷作为结构材料广泛应用的主要原因。

一般情况下陶瓷材料中发生相变会引起内应力而造成开裂。因此，陶瓷工艺中往往将相变视为不利因素，尽量避免。但研究发现，在某些情况下，可以利用相变提高陶瓷材料的韧性和强度。如  $\text{ZrO}_2$  陶瓷增韧，就是通过四方相  $\text{ZrO}_2$  ( $t\text{-ZrO}_2$ ) 转变为单斜相  $\text{ZrO}_2$  ( $m\text{-ZrO}_2$ ) 的马氏体相变完成的。其增韧机制主要有相变增韧和微裂纹增韧。

#### 1. 相变增韧

处于陶瓷基体内的  $\text{ZrO}_2$  存在着  $m\text{-ZrO}_2 \rightleftharpoons t\text{-ZrO}_2$  的可逆相变特性，晶体结构的转变伴有  $3\%\sim 5\%$  的体积膨胀。 $\text{ZrO}_2$  颗粒弥散分布于陶瓷基体中，由于两者具有不同的热膨胀系数，烧结完成后，在其冷却过程中， $\text{ZrO}_2$  颗粒周围则有不同的受力情况。当  $\text{ZrO}_2$  粒子受到基体压抑时，其相变也将受到压制。 $\text{ZrO}_2$  还有一个特性，其相变温度随着颗粒尺寸的减小而下降，一直可降到室温。当基体对  $\text{ZrO}_2$  颗粒有足够的压应力，且  $\text{ZrO}_2$  的颗粒又足够小，则其相变温度可降至室温以下，这样在室温下  $\text{ZrO}_2$  仍可保持四方相结构。当材料受到外应力作用时，基体对  $\text{ZrO}_2$  的压抑作用得到松弛， $\text{ZrO}_2$  颗粒即发生四方相到单斜相的转变，并在基体中引发微裂纹，从而吸收了主裂纹扩展的能量，达到提高断裂韧性的效果。 $\text{ZrO}_2$  发生相变时的自由焓平衡关系可用下式表示：

$$\Delta G_{M/T} = -\Delta G_{\text{化学}} + \Delta U_T - \Delta U_a \quad (10-24)$$

式中： $\Delta G_{M/T}$  为单位体积  $t\text{-ZrO}_2$  向  $m\text{-ZrO}_2$  相变引起的自由焓变化； $\Delta G_{\text{化学}}$  为  $m\text{-ZrO}_2$  和  $t\text{-ZrO}_2$  之间化学自由焓差； $\Delta U_T$  为相变弹性应变能的变化； $\Delta U_a$  为激发相变外应力所付出的能量。

为使  $\Delta G_{M/T} \leq 0$ ，即

$$\Delta G_{\text{化学}} \geq \Delta U_T - \Delta U_a \quad (10-25)$$

可知  $\Delta G_{\text{化学}}$  是相变的驱动力，而相变弹性应变能的变化  $\Delta U_T$  是相变的阻力。当  $\Delta G_{\text{化学}}$  不足以克服  $\Delta U_T$  的作用时，要使  $\text{ZrO}_2$  发生相变只能借助于外力。因此，陶瓷基体中  $\Delta U_T$  的存在将有利于断裂能的提高。

另外由于

$$\Delta U_T = \frac{1}{2} E \epsilon^2 \quad (10-26)$$

式中:  $E$  和  $\epsilon$  分别为  $\text{ZrO}_2$  相的平均弹性模量和相变引起的应变.

在借助于外应力  $\sigma_a$  激发  $\text{ZrO}_2$  相变的状态下, 激发相变外应力所付出的能量为

$$\Delta U_a = 1/2 \cdot \sigma_a \cdot \epsilon \cdot V \quad (10-27)$$

式中的单位体积  $V=1$ , 所以

$$\sigma_a = \frac{2\Delta U_a}{\epsilon} \quad (10-28)$$

由式 (10-25) 和式 (10-28) 得到

$$\sigma_a \geq \frac{\Delta U_T - \Delta G_{\text{化学}}}{\frac{\epsilon}{2}} \quad (10-29)$$

式 (10-25) 和式 (10-29) 就是引起  $\text{ZrO}_2$  相变的能量和应力条件.

在陶瓷烧结的冷却过程中, 颗粒大的  $\text{ZrO}_2$  优先由四方相转变为单斜相. 即  $\text{ZrO}_2$  的相变起始温度  $M_s$  是随着  $\text{ZrO}_2$  的颗粒减小而降低的. 若  $\text{ZrO}_2$  颗粒小则足以使相变温度偏移 to 常温下, 即  $t\text{-ZrO}_2$  一直保持到常温, 则陶瓷基体中就储存了相变弹性压应变能 ( $U_T$ ), 只有当基体受到了适量的外加张应力, 使  $\text{ZrO}_2$  的束缚得以解除, 才能发生四方相  $\text{ZrO}_2$  向单斜相  $\text{ZrO}_2$  的转化. 所以小颗粒弥散分布的  $\text{ZrO}_2$  有利于相变增韧.

## 2. 微裂纹增韧

在大多数情况下, 陶瓷体内存在有裂纹. 当受外力时, 或存在应力集中时, 裂纹会迅速扩展, 致使陶瓷体破坏. 因此, 如何防止裂纹扩展, 消除应力集中, 是解决问题的关键.

$\text{ZrO}_2$  中的陶瓷在由四方相向单斜相转变过程中, 相变出现体积膨胀而产生微裂纹. 无论是陶瓷冷却过程中产生的  $\text{ZrO}_2$  相变激发微裂纹, 还是裂纹扩展过程中在其尖端区域形成的应力激发  $\text{ZrO}_2$  相变导致的微裂纹, 都将起着分散主裂纹尖端能量的作用. 从而提高了断裂能, 称为微裂纹增韧.

不同尺寸的  $\text{ZrO}_2$  颗粒的相变起始温度  $M_s$  是不同的, 并有其相应的膨胀程度, 即  $\text{ZrO}_2$  颗粒越大, 则其相变温度越高, 其膨胀也越大.

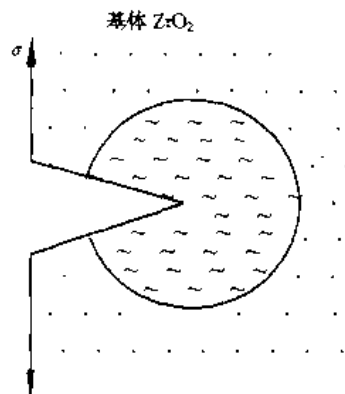


图 10-13 含  $\text{ZrO}_2$  陶瓷基体中主裂纹尖端的相变诱导微裂纹区

当  $\text{ZrO}_2$  颗粒的相变温度低于室温, 陶瓷基体中储存着相变弹性压应变能  $U_T$ . 如果  $\text{ZrO}_2$  颗粒的相变温度高于室温, 则  $\text{ZrO}_2$  颗粒会自发地由四方相转化为单斜相, 此时在基体中会激发出微裂纹, 在有微裂纹韧化作用的情况下, 主裂纹尖端的应力将重新分布, 如图 10-12 所示. 一般说来, 为了阻止主裂纹的扩展, 在主裂纹尖端应有一个较大范围的范围的相变诱导微裂纹区, 如图 10-13 所示. 而主要途径是减少  $\text{ZrO}_2$  的颗粒度, 并控制  $\text{ZrO}_2$  的颗粒度分布状态和颗粒直径范围.

总之, 在相变未发生之前, 在裂纹尖端区域诱导出的

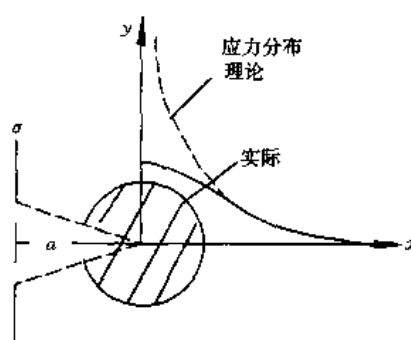


图 10-12 微裂纹区导致主裂纹尖端应力重新分布



局部压应力,起着提高抗张强度的作用;一旦相变发生诱导出微裂纹带,就能在裂纹扩展过程中吸收能量,起到提高  $K_{Ic}$  值的作用。

### 第三节 材料强韧化常用方法举例

#### 一、金属材料强韧化常用方法举例

金属材料的强韧化必须是在提高其强度的同时兼顾其韧性,现举例加以说明。

##### 1. 低碳马氏体钢的强韧化

近些年来,低碳马氏体钢的研制受到了广泛重视,原因是在研究中发现低碳马氏体组织使钢具有良好强韧配合。低碳马氏体的  $\sigma_b$  和  $\sigma_{0.2}$  在  $w(C)=0.1\% \sim 0.29\%$  的范围内保持线性的函数关系,证明低碳马氏体的强化主要依赖于碳的固溶强化。在通常的淬火条件下,低碳钢马氏体都不可避免要发生自回火。自回火碳化物颗粒小而分布均匀,从而产生粒子沉淀强化作用。低碳马氏体具有高密度位错,位错强化对条状位错马氏体屈服强度的贡献可由  $\Delta\sigma_s = a\mu b\rho^{1/2}$  来表达。式中:  $a$  为比例常数;  $\mu$  为剪切弹性模量;  $b$  为位错的柏氏矢量;  $\rho$  为位错密度。

低碳马氏体条的亚结构是位错缠结的胞状结构,亚结构内位错有较大的可动性。由于位错运动能缓和局部地区的应力集中,从而延缓了裂纹的萌生。另外马氏体条间位错存在着 10 nm 厚度的稳定的奥氏体薄膜,奥氏体是一个高塑性相,裂纹扩展遇到奥氏体将受到阻挡。因此低碳的板条状马氏体也具有很好的塑性和韧性。

由以上分析看到,位错在低碳马氏体钢中既起到了强化作用,又因其可运动性对韧性作出了贡献;奥氏体虽然强度低,但因在低碳马氏体钢中占有很小的体积分数,不会降低其强度,而且因其在马氏体板条间的薄膜状分布提高了低碳马氏体的韧性。

淬火获得马氏体是钢的强化方法中重要的手段,因此提高钢的淬透性尤为重要。位错型马氏体钢中加入 C、Si、Cr、Mn、Mo、B 等元素,能有效提高其淬透性。

低碳马氏体强韧性优良的配合,使其获得了广泛的应用,如汽车轮胎螺栓,原来使用 40Cr 调质钢,改用低碳马氏体强化的 20Cr 后,产品质量获得提高。40Cr 与 20Cr 热处理后的性能对比如表 10-3。

表 10-3 40Cr 调质钢与低碳马氏体钢 20Cr 性能对比

钢的类别	热处理工艺	$\sigma_b/\text{MPa}$	$\sigma_s/\text{MPa}$	$\Psi_K/\%$	$a_K/(\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2})$
40Cr	调 质 850 ℃ 淬火 500 ℃ 回火	1 100	1 050	57	600
20Cr	880 ℃ 淬火 200 ℃ 回火	1 500	1 200	49	700

##### 2. 马氏体时效钢的强韧化

马氏体时效钢是运用强韧化理论的一个成功例子。这类钢的一个重要的特点是不依靠 C 强化。研究表明,当 C 含量超出 0.03% 时这类钢的冲击韧性陡然下降。它的强韧化思路是:以高塑性的超低碳位错型马氏体和具有高沉淀硬化作用的金属间化合物作为组成相,将这两

个在性能上相互对立的组成相组合起来构成具有优异强韧配合的钢种。

马氏体时效钢典型代表为 Fe-Ni [ $w = 18\%$ ], 按屈服强度可分为 1 350、1 650、1 950 MPa 3 个级别, 其典型化学成分如表 10-4。

表 10-4  $w(\text{Ni}) = 18\%$  马氏体时效钢的化学成分

屈服强度 级别/MPa	化学成分 $w/\%$							
	C	Mn	Si	Ni	Co	Mo	Al	Ti
1 350	<0.03	<0.01	<0.10	17~19	8~9	3~3.5	0.10	0.20
1 650	<0.03	<0.01	<0.10	17~19	7~8.5	4.6~5.1	0.15	0.40
1 950	<0.03	<0.01	<0.10	17~19	8.5~9.59	4.7~5.2	0.15	0.40

马氏体时效钢加入 Ni、Mo、Ti 和 Al 等元素, 可形成  $\text{AB}_3$  型的  $\eta\text{-Ni}_3\text{Mo}$  或  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ ,  $\gamma\text{-Ni}_3(\text{Al、Ti})$  和  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  等金属间化合物, 在时效过程中沉淀析出, 起到强化作用。加入 Co 有利于促进沉淀相形成, 而且能够细化沉淀相颗粒, 减小沉淀相颗粒间距。由于低碳, 马氏体时效钢消除了 C、N 间隙固溶对韧性的不利影响, 可使基体保持固有的高塑性的性质。Ni 能使螺型位错不易分解, 保证交叉滑移的发生, 提高了塑变的性能。同时 Ni 降低位错与杂质间交互作用的能量, 这意味着马氏体将存在着更多的可动螺型位错, 从而可改善塑性, 降低解理断裂倾向。所以马氏体时效钢的马氏体实际上是一种含 Ni 的马氏体。

为获得马氏体时效钢的预期设计组织, 须采用相应的热处理。一般为  $850\sim 870\text{ }^\circ\text{C}$  加热, 随后空冷或水淬, 再加热到  $480\text{ }^\circ\text{C}$  时效 3 h。表 10-5 列出了 Fe-Ni [ $w = 18\%$ ] 钢经前述热处理后的力学性能。

表 10-5 Fe-Ni ( $w = 18\%$ ) 马氏体时效钢的力学性能

屈服强度 级别/ MPa	$\sigma_{0.2}/\text{MPa}$	$\sigma_b/\text{MPa}$	$\delta/\%$	$\psi/\%$	在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 时 冲击值/J	$K_{Ic}/(\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2})$
1 350	1 290~1 430	1 350~1 500	14~16	65~70	81~149	88~176
1 650	1 650~1 850	1 730~1 900	10~12	48~52	24~35	88~163
1 950	1 950~2 080	2 040~2 100	12	60	14~27	64~115

马氏体时效钢主要应用于航空器航天器构件、冷挤冷冲模具及要求高强度高韧性的构件。如用以制造火箭发动机壳体和零件、飞机起落架部件、高压容器, 以及压铸模和塑料模等。

## 二、高分子材料的强韧化方法举例

任何改善抗冲击性能的方法都离不开设法提高抗拉强度或增大断裂伸长率这两个方面。高分子材料的强韧化途径主要为填料增强、共混共聚、添加增塑剂和成核剂以及淬火等方法。

(1) 填料增强 高度交联的热固性树脂脆性很大, 无多用处。加入纤维类填料(如石棉、玻璃纤维)之后, 即成为广泛应用的玻璃钢。这种改性酚醛的伸长率增加不多, 但抗冲性能却大大提高。将长玻璃纤维与聚丙烯树脂直接挤出, 切成粒料再回挤, 制得增强聚丙烯, 其抗冲性能提高  $1.5\sim 4.5$  倍, 而抗拉强度也提高  $2\sim 5$  倍。

(2) 共混与共聚 高聚物用机械混炼等手段加工成兼具二者优点的新材料称为共混。最成功的共混实例是聚苯乙烯的改性。脆性的聚苯乙烯因为添加了橡胶成分, 可以变为高耐冲击的材料。塑料与橡胶共混提高抗冲击性能的原因在于橡胶颗粒能够给出较大的形变, 这种能量可变成热能散逸; 橡胶颗粒也可起到应力集中体的作用, 在其上生成很多放射状银纹, 将冲击能转变成表面能和弹性能贮存起来。这样能将冲击强度提高几倍乃至几十倍。为了得到耐冲击的聚合物共混体, 至少应满足下列 3 个条件: ①橡胶的玻璃化温度必须低于使用温度; ②橡胶应作为第二相存在, 而不能溶解在刚性高聚物中; ③两种高聚物既有一定的互溶性, 又不能充分互容, 即部分互容。

例如将聚苯乙烯和丁苯橡胶按 80/20 (质量比) 混炼, 在双滚筒混炼机上, 温度控制在 150℃ 左右, 时间约 20 min, 其抗冲强度可提高 2 倍以上。近来, 有人研究用 S-B-S 热塑性弹性体 (苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物) 与增韧改性的聚苯乙烯进行第二次共混改性, 以得到超高抗冲性的聚苯乙烯产品。抗冲聚苯乙烯除韧性卓越外, 还具备聚苯乙烯的大多数优点, 如刚度、易加工性、易染性等。抗冲聚苯乙烯的加工性较好, 可用注射成型法生产各种仪表外壳、纺织用器材 (纱管等)、电器零部件; 也可挤出成型的管、板以及由板材二次加工制取容器、杯盘等。

(3) 增塑剂和成核剂 增塑剂的加入能减少分子间作用力, 使  $T_g$  下降, 有效地提高抗冲性能。如在环氧树脂中加入邻苯二甲酸二丁酯, 作为粘接剂使用; 丁腈橡胶氯丁橡胶改性的酚醛树脂既有较高强度, 又极耐冲击。

(4) 淬火 淬火是提高结晶性高分子材料冲击韧性的有效方法, 如三氟氯乙烯是极优良的耐腐蚀衬里材料。但如将喷涂三氟氯乙烯的制品从塑化温度 270℃ 缓慢冷却, 尤其是在其最佳结晶温度 (190~200℃ 之间) 长时间停留的话, 只会得到大晶粒 (球晶) 和结晶度高 (可达 80%~90%) 的浑浊体, 其性质硬而脆, 冲击强度仅为 4~6 kJ/m<sup>2</sup>。如将熔融状态的涂层迅速投入水中, 使之尽快通过最佳结晶温度区域, 就能得到结晶度低 (25%~30%) 及晶粒小的透明体, 这种涂料坚韧而且富于弹性, 冲击强度甚至可达 100~200 kJ/m<sup>2</sup>。

### 三、无机非金属材料的强韧化方法举例

如前所述,  $ZrO_2$  对陶瓷的韧性、强度都有增强作用。目前增韧效果最好的有 2 个系统, 一是氧化锆增韧氧化铝; 另一个是氧化锆增韧氧化锆, 即相变韧化氧化锆, 也称为部分稳定氧化锆 (PSZ)。

这类陶瓷具有很高的韧性和强度。最近研制成功的部分稳定氧化锆, 平均抗弯强度已达 2400 MPa, 达到了高强度合金钢的水平。而断裂韧性可达 17 MPa·m<sup>-3/2</sup>, 相当于铸铁和硬质合金的水平。这种陶瓷制品甚至可抗住铁锤的敲击, 因此有陶瓷钢的美称。

#### 1. 氧化锆韧化氧化铝 (ZTA)

在  $ZrO_2$  中添加  $x=2\%$  的  $Y_2O_3$  可以得到较多的四方相  $ZrO_2$ , 而且可以使四方相  $ZrO_2$  的相变临界尺寸增大。所谓相变临界尺寸是在高温时能保住  $ZrO_2$  的四方结构的最大颗粒尺寸。而且  $Y_2O_3$  还有抑制  $ZrO_2$  颗粒长大的作用。因此人们研制了  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  (加  $x=2\%$  的  $Y_2O_3$ ) 系列增韧陶瓷。实验证明,  $Al_2O_3$  经增韧后其断裂韧性  $K_{Ic}$  可由 4.89 MPa·m<sup>-1/2</sup> 提高到 8.12 MPa·m<sup>-1/2</sup>。

## 2. 氧化锆增韧氧化锆 (PSZ)

氧化锆陶瓷基体内部分氧化锆在烧结降温中不发生马氏体相变, 而在使用中因外界张应力诱发马氏体相变, 起到微裂纹增韧的作用, 这样的氧化锆陶瓷称为部分稳定氧化锆增韧陶瓷 (PSZ). 研究发现添加氧化铝对 Y-PSZ 中添加  $w = 20\%$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 可使 Y-PSZ 的平均抗弯强度达到 2 400 MPa, 而断裂韧性  $K_{\text{IC}}$  达到  $17 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{-1/2}$ , 是目前陶瓷中的最高水平.

部分稳定氧化锆具有低的导热率 (比氮化硅低 80%), 绝热性好, 热膨胀系数接近于发动机中使用的金属, 因而与金属部件的连接比较简易. 部分稳定氧化锆在常温下具有卓越的力学性能, 如抗弯强度和断裂韧性. 但随着温度的增高 Y-PSZ 的强度和韧性显著降低. 在 Mg-PSZ 和  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  中也观察到了这一现象. 根据相变增韧理论, 高温强度低是由于应力诱发相变的增韧效果在高温下减小的缘故. 实验发现加入大量的氧化铝可以大大提高 Y-PSZ 的高温强度. 例如在  $\text{ZrO}_2$  中加入  $w = 2\%$  的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $w = 40\%$  的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  可使其在 1 000  $^{\circ}\text{C}$  以上保持 1 000 MPa 的强度. 虽然其原因尚不清楚, 却给 Y-PSZ 的高温应用打开了光明前景. 将增韧陶瓷应用于绝热发动机, 还有诸如 Y-PSZ 高温稳定性等许多问题需要解决, 但部分稳定氧化锆增韧陶瓷已成为主要候选材料.

## 第四节 复 合 改 性

将两种或两种以上的不同性质或不同组织的物质, 以微现或宏观的形式组合而成的材料称为复合材料. 复合材料以它的优越性能被广泛地应用在航天、航空、交通运输及日常生活等各个领域. 人们熟悉的钢筋混凝土、玻璃钢、金属陶瓷和橡胶轮胎等均属于复合材料的范畴. 从工程角度来看, 复合材料主要是一种通过人工的方法, 将某种材料均匀分布于另一材料之中以达到改善性能的目的. 复合材料的结构通常是一个基体相为连续相, 而另一增强相是以独立的形态分布于整个连续相中的分散相. 与独立的连续相相比, 这种分散相的存在, 会使材料的性能发生显著的变化. 因此, 可以按分散相对复合改性材料进行分类. 主要有纤维增强复合材料、颗粒改性复合材料和夹层增强复合材料等. 这里我们重点介绍纤维复合材料的强化与增韧.

### 一、纤维的增强作用

在纤维增强的复合材料中, 纤维起着骨架的作用, 基体材料仅起着传递力的作用, 即利用金属、水泥、橡胶、塑料等基体相的塑性流动, 将应力传递给纤维. 在纤维增强的复合材料中, 材料的强度主要是由纤维的强度、纤维与基体界面的粘接强度以及基体的剪切强度决定的. 纤维的长短和纤维在基体相中的排列方式对复合材料的力学性能影响是不一样的. 现在就长纤维且载荷平行于纤维的简单情况予以分析.

如纤维与基体牢固结合, 纤维与基体的伸长应相等, 即  $\epsilon_f = \epsilon_m = \epsilon_c$ , (下脚标 f 表示纤维, m 表示基体, c 表示整个材料). 而纤维与基体各承受的应力为  $\sigma_f = E_f \epsilon_f = E_f \epsilon_c$ ,  $\sigma_m = E_m \epsilon_m = E_m \epsilon_c$ , 因为  $E_f \gg E_m$ , 比如玻璃纤维的弹性模量是环氧树脂的 10 倍, 可知纤维中的应力是远大于基体中的应力.

复合材料受外力  $p$ , 分别由纤维和基体承担,  $F_c = F_f + F_m$ ,  $\sigma_c A_c = \sigma_f A_f + \sigma_m A_m$ , 或写为  $\sigma_c = \sigma_f \cdot A_f / A_c + \sigma_m \cdot A_m / A_c$ , 因为  $A_c = A_f + A_m$ , 均匀截面中面积比等于体积比, 于是

$$\sigma_c = \sigma_f V_f + \sigma_m V_m = \sigma_f V_f + \sigma_m (1 - V_f) \quad (10-30)$$

$$E_c \epsilon_c = E_f \epsilon_f V_f + E_m \epsilon_m V_m$$

即

$$E_c = E_f V_f + E_m V_m = E_f V_f + E_m (1 - V_f) \quad (10-31)$$

由以上公式可知, 当载荷平行于纤维时, 其强度与弹性模量服从混合定则. 由纤维承担载荷的分量为

$$\frac{F_f}{F_c} = \frac{\sigma_f V_f}{\sigma_f V_f + \sigma_m (1 - V_f)} = \frac{E_f V_f}{E_f V_f + E_m (1 - V_f)} \quad (10-32)$$

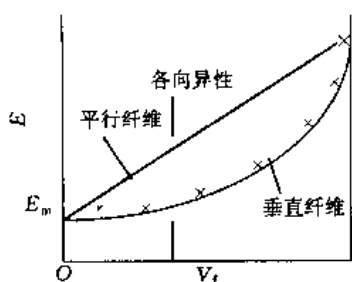
可见纤维所承担的载荷大小取决于  $E_f/E_m$  和纤维体积分数  $V_f$ . 对塑料基的复合材料,  $E_f/E_m > 10$ , 这样即使纤维体积分数为 20%, 由纤维承担的载荷也达 70% 以上.

当载荷垂直纤维时, 在这种情况下, 应变不再相等, 复合材料的应变等于纤维与基体各自产生的应变之和. 而纤维与基体中应力是相等的, 所以, 这是等应力情况.

$$\epsilon_c = \epsilon_m V_m + \epsilon_f V_f \quad (10-33)$$

因为  $\sigma_c = \sigma_m = \sigma_f$ , 所以  $1/E_c = V_m/E_m + V_f/E_f$ , 于是

$$E_c = \frac{E_m E_f}{V_m E_f + V_f E_m} \quad (10-34)$$



由式 (10-34) 可知, 当载荷垂直于纤维时, 用高弹性模量的纤维并不能有效地起到增强作用, 是基体的弹性模量起主要作用, 除非纤维的体积分数很高, 才能产生较大的强化效果. 图 10-14 表示玻璃纤维增强环氧树脂, 载荷平行于纤维 (等应变) 和载荷垂直于纤维 (等应力), 这两种情况的弹性模量和纤维体积分数的关系.

由上而讨论的两种情况, 可得出结论: 对单向排列的连续纤维, 其力学性能明显地有各向异性, 载荷平行于纤维时力学性能最高, 而载荷垂直于纤维时力学性能最低. 无论是金属基体还是塑料基体的复合材料都是如此.

## 二、纤维的增韧作用

在树脂基或金属基复合材料中, 纤维的弹性模量  $E_f$  远大于基体的弹性模量  $E_m$ , 即  $E_f/E_m$  很高, 而陶瓷的  $E_f/E_m$  很低. 所以在陶瓷基复合材料中, 纤维增强作用不显著. 而在金属基或热塑性塑料基体的材料中, 基体的断裂应变大于纤维, 在拉伸中通常是纤维先发生断裂, 纤维断裂控制着整个复合材料的断裂过程. 但是, 对于陶瓷复合材料来说, 断裂先发生于基体, 说明纤维在陶瓷基材料中主要地不是起增强作用, 而是增韧的作用, 克服了单纯材料的固有脆性.

表 10-6 是纤维增韧陶瓷基的复合材料. 可以看出热压  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  晶须和  $\text{SiC-SiC}$  纤维的韧性已进展到可与金属材料相比的阶段. 为什么纤维和基体两者本身都是脆性的, 变成复合材料之后会使材料韧性有很大的改善呢? 这主要因为裂纹在基体中扩展时, 假如纤维与基体的结合不是很强, 纤维和基体将在界面上脱开, 在裂纹到达界面时, 就改变了裂纹的扩展方

向, 扩展方向不是垂直于纤维, 而是沿着脱开的界面扩展, 这使裂纹传播路程大大增加, 因而需消耗更多的断裂功。见图 10-15。应该指出, 这种纤维与基体界面的结合力不能太强。如果界面的结合很强, 裂纹将垂直纤维横贯整个截面, 这种情况下材料的韧性也不高。因此, 陶瓷基复合材料只要求有适中的界面强度, 而并不要求像树脂基或金属基材料那样具有高的界面结合强度, 这是控制陶瓷基材料韧性的关键。

表 10-6 纤维增强陶瓷材料

材 料	抗弯强度/MPa	断裂韧性 $K_{Ic}/(\text{MPa}\cdot\text{m}^{3/2})$	材 料	抗弯强度/MPa	断裂韧性 $K_{Ic}/(\text{MPa}\cdot\text{m}^{3/2})$
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ 晶须	800	8.7	玻璃-陶瓷	200	2.0
$\text{SiC-SiC}$ 纤维	750	25.0	玻璃-陶瓷-SiC 纤维	830	17.0
$\text{ZrO}_2\text{-SiC}$ 纤维	450	22.0	热压 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ 晶须	800	56.0

以上是以陶瓷基复合材料为例说明纤维增韧的一种机制。对以塑料或金属为基体的复合材料, 纤维也并不仅有增强作用, 而没有增韧作用, 例如, 玻璃纤维或碳纤维增强的塑料韧性可达  $50 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ , 这比基体 ( $5 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ) 和纤维 ( $0.1 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ ) 的韧性高得多。所以纤维增韧作用也是普遍的。纤维对塑料基复合材料增韧机制是纤维拔出机制。纤维受力断裂时, 它们的断口不可能都出现在一个平面上, 这样, 欲使材料整体断裂, 必定有许

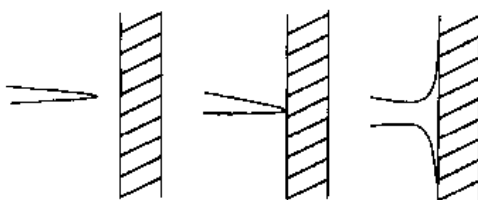


图 10-15 复合材料中裂纹停止扩展示意图

多根纤维要从基体中被拔出, 因而必须克服基体对纤维的粘结力, 所以材料断裂过程中, 会消耗更多的能量。对于高分子为基体的纤维增强复合材料, 纤维与基体之间应该有高得适当的结合强度。结合强度高, 有利于整体的强度, 便于将基体所受的载荷传递给纤维, 以充分发挥其增强作用。但过高的结合强度也不利, 它会使材料断裂时失去纤维从基体中拔出的过程, 降低韧性导致危险的脆性断裂。

## 参 考 文 献

- 1 肖纪美. 金属的韧性与韧化. 上海: 上海科学技术出版社, 1980
- 2 赖祖涵主编. 金属的晶体缺陷与力学性质. 北京: 冶金工业出版社, 1988
- 3 俞德刚. 钢的强韧化理论与设计. 上海: 上海交通大学出版社, 1990
- 4 陈全明. 金属材料及强化技术. 上海: 同济大学出版社, 1992
- 5 陈正均, 杜玲仪主编. 耐蚀非金属材料及应用. 北京: 化学工业出版社, 1985
- 6 林启昭主编. 高分子复合材料及其应用. 北京: 中国铁道出版社, 1988
- 7 石德珂主编. 材料科学基础. 北京: 机械工业出版社, 1999
- 8 布瑞克 P M, 彭斯 A W, 戈登 R B 著. 工程材料的组织与性能. 王健安等译. 北京: 机械工业出版社, 1988
- 9 张振瀛. 复合材料力学基础. 北京: 航空工业出版社, 1989
- 10 邱关明. 新型陶瓷. 北京: 兵器工业出版社, 1993
- 11 李见. 新型材料导论. 北京: 冶金工业出版社, 1987

- 12 李世普, 特种陶瓷工艺学, 武汉: 武汉工业大学出版社, 1990
- 13 卡恩 R W, 哈森 P, 哈蓄默 E J 主编, 聚合物的结构与性能, 北京: 科学技术出版社, 1999
- 14 布赖德森 J A 著, 塑料材料, 张玉琨等译, 北京: 化学工业出版社, 1990

### 习 题

- 10-1 位错在金属晶体中运动可能会受到哪些阻力?
- 10-2 在碳钢中碳原子以何种方式对位错产生作用?
- 10-3 Ni 在钢的合金化中为一重要的合金元素, 它既可提高钢的强度, 又有韧化作用, 为什么?
- 10-4 时效铝合金从高温淬火下来为什么强度下降而塑性、韧性提高?
- 10-5 塑料中的填料和固化剂有何作用?
- 10-6 塑料中的增塑剂对塑料的力学性能有何影响?
- 10-7 金属纤维陶瓷中纤维增强剂为钨丝、钼丝, 它们与氧化铝、氧化锆结合成复合材料, 实验表明, 它们之间没有化学反应, 结合紧固, 实验样品断口上有纤维拔出的痕迹, 请预计这些材料的韧化如何.
- 10-8 聚丙烯熔体缓冷或在  $138\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右充分退火后, 材料的强度就高, 请简述原因.
- 10-9 马氏体比铁素体强度高得多, 分析马氏体的强化机理.
- 10-10 钢的淬火与结晶性高分子材料淬火有何不同?
- 10-11 喷丸处理是用高速弹丸流冲击工件表面, 这种工艺提高了工件的疲劳强度, 延长了使用寿命, 简述喷丸处理强化机理.

## 主要名词术语

## 第一章

原子结构	atomic structure
结合键	binding bond
原子键	atomic bond
量子力学	quantum mechanics
黑体辐射	blackbody radiation
能量量子化	quantized energy
光电效应	photoelectric effect
测不准原理	uncertainty principle
波粒二相性	wave-particle duality
量子效应	quantum effect
波函数	wave function
原子轨道	atomic orbit
分子轨道	molecular orbit
电子云	electron atmosphere
薛定谔方程	Schrödinger equation
量子数	quantum number
中心力场	field of center force
包利原理	Pauli principle
洪特规则	Hund's rule
电离能	ionization energy
电子亲和能	electron affinity
电负性	electronegativity
离子键	ionic bond
点阵能	lattice energy
共价键	covalent bond
杂化轨道	hybrid orbit
金属键	metallic bond
范德华力	Van Der Waals force
氢键	hydrogen bond

## 第二章

点阵	lattice
点群	point group
对称要素	symmetry elements
空间群	space group
空间格子	space lattice
晶面指数	plane indices
晶向指数	indices of directions
体心立方点阵	bcc(body-centered cubic) lattice
面心立方点阵	fcc(face-centered cubic) lattice
密排六方点阵	cph(close-packed hexagonal)lattice
晶格常数	lattice constants
晶系	crystal systems
晶族	crystal group
晶带定律	zone law
赤平极射投影	stereographic projection
金属晶体	metallic crystal
离子晶体	ionic crystal
原子晶体	atomic crystal
离子半径	ionic radius
(原子半径)	(atomic radius)
配位数	coordination number
配位多面体	coordination polyhedron
鲍林规则	Pauling's rules
NaCl 型结构	NaCl-type structure
CsCl 型结构	Caesium Chloride structure
闪锌矿型结构	blende type structure
纤锌矿型结构	wurtzite structure
金红石型结构	rutile structure



萤石型结构	fluorite structure
钙钛矿型结构	perovskite-type structure
尖晶石型结构	spinel-type structure
固溶体	solid solution
置换固溶体	substitutional solid solution
间隙固溶体	interstitial solid solution
非计量化合物	nonstoichiometric compound
硅酸盐结构	structure of silicates
岛状结构	island structure
链状结构	chain structure
层状结构	layer structure
架状结构	framework structure
滑石	talc
叶蜡石	pyrophyllite
高岭石	kaolinite
石英	quartz
长石	feldspar
镁橄榄石	forsterite
非晶态	noncrystalline state
玻璃结构	structure of glass
硅酸盐玻璃结构	structure of silicate glass
金属玻璃	metallic glass
无规则网络理论	random network theory
高分子聚合物	high molecular polymer
线型聚合物	linear polymer
交联聚合物	cross-linked polymer
平均相对分子质量	average molecular weight
数均相对分子质量	number-average molecular weight
重均相对分子质量	weight-average molecular weight
Z 均相对分子质量	Z-average molecular weight

能带	energy band
满带	filled band
空带	empty band
价带	valence band
导带	conduction band
禁带	forbidden band
能级分裂	energy level splitting
本征半导体	intrinsic semiconductor
n 型半导体	n-type semiconductor
p 型半导体	p-type semiconductor
空穴	hole
导体	conductive body
绝缘体	nonconductor

### 第 三 章

晶体缺陷	crystal defect
理想晶体	ideal crystal
实际晶体	practical crystal
点缺陷	point defect
线缺陷	line defect
面缺陷	planar defect
空位	vacancy
间隙原子	interstitial atom
置换原子	displaced atom
位错	dislocation
晶体表面	crystal surface
晶界	grain boundary
相界	phase boundary
平衡浓度	equilibrium consistence
组态熵	configuration entropy
振动熵	vibrational entropy
空位形成能	vacancy formation energy
迁移能	migration energy
刃型位错	edge dislocation
螺型位错	screw dislocation
混合位错	mixed dislocation

柏氏矢量	Burgers vector
柏氏回路	Burgers circuit
位错环	dislocation loop
位错密度	dislocation density
位错的滑移	slipping of dislocation
位错的攀移	climbing of dislocation
守恒运动	conservative motion
非守恒运动	nonconservative motion
应力场	stress field
应变能	distortion energy
线张力	line tension
交互作用	interaction
柯垂尔气团	Cottrell atmosphere
史氏气团	Snoek atmosphere
位错的增殖	dislocation multiplication
位错源	source of dislocation
弗兰克-瑞德源	Frank-Read source
位错塞积	dislocation pile-up
位错的扭折	kink of dislocation
位错的割阶	jog of dislocation
全位错	perfect dislocation
部分(不全)位错	partial dislocation
肖克莱不全位错	Shockley partial dislocation
弗兰克不全位错	Frank partial dislocation
位错反应	dislocation reaction
扩展位错	extended dislocation
层错	stacking fault
层错能	stacking fault energy
固定位错	sessile dislocation

#### 第四章

原子徙动	atomic migration
扩散通量	diffusion flux
浓度梯度	concentration gradient

菲克第一定律	Fick's first law
稳态扩散	steady state diffusion
扩散系数	diffusion coefficient
菲克第二定律	Fick's second law
非稳态扩散	nonsteady state diffusion
高斯解	Gauss' solution
误差函数解	error function solution
扩散偶	diffusion couple
正弦解	sinusoidal solution
无规行走	random walk
相关效应	correlation effect
相关因子	correlation factor
跳动频率	jump frequency
跳动几率	jump probability
间隙机制	interstitial mechanism
填隙机制	interstitialcy mechanism
空位机制	vacancy mechanism
扩散激活能	activation energy of diffusion
空位浓度	vacancy concentration
自扩散	self-diffusion
本征扩散系数	intrinsic diffusion coefficient
互扩散系数	mutual diffusion coefficient
柯肯达尔效应	Kirkendall effect
达肯方程	Darken equation
阿累尼乌斯公式	Arrhenius equation
晶界扩散	grain boundary diffusion
短路扩散	short-circuit diffusion
上坡扩散	uphill diffusion
下坡扩散	downhill diffusion
反应扩散	reaction diffusion
本征热缺陷	intrinsic thermal defect
离子电导率	ion-conductivity

## 第 五 章

相图	phase diagram
相平衡	phase equilibrium
相律	phase rule
组分	constituent
成分	composition
组元	component
自由度	degrees of freedom
自由能	free energy
热分析	thermal analysis
结晶	crystallization
平衡凝固	equilibrium solidification
冷却曲线	cooling curve
临界点	critical point
转变	transformation
化学势	chemical potential
热力学	thermodynamics
热力学函数	thermodynamics function
杠杆定律	lever rule
组织	constitution
固溶度	solid solubility
化合物	compound
间隙固溶体	interstitial solid solution
置换固溶体	substitutional solid solution
金属间化合物	intermetallics
同素异晶转变	allotropic transformation
反应	reaction
共轭线	conjugate lines
合金	alloy
铁碳合金	iron-carbon alloy
渗碳体	cementite
铁素体	ferrite
奥氏体	austenite
珠光体	pearlite
共晶反应	eutectic reaction
亚共晶合金	hypoeutectic alloy
过共晶合金	hypereutectic alloy

共析反应	eutectoid reaction
亚共析合金	hypoeutectoid alloy
过共析合金	hypereutectoid alloy
包晶反应	peritectic reaction
包析反应	peritectoid reaction
偏晶反应	monotectic reaction
偏析反应	monotectoid reaction
熔晶反应	metatectic reaction
合晶(综晶) 反应	syntectic reaction
先共晶相	pro-eutectic phase
先共析相	pro-eutectoid phase
初次相	primary phase
灰口铸铁	gray cast iron
石墨化	graphitization
浓度三角形	concentration triangle
立体图	tridimensional diagram
投影图	projection drawing
水平截面	horizontal section
垂直截面	vertical section

## 第 六 章

过冷	supercooling
过冷度	degree of supercooling
晶核	nucleus
形核	nucleation
形核功	nucleation energy
晶体长大	crystal growth
均匀形核	homogeneous nucleation
非均匀形核	heterogeneous nucleation
形核率	nucleation rate
长大速率	growth rate
临界晶核	critical nucleus
临界晶核半径	critical nucleus radius
枝晶偏析	dendritic segregation
局部平衡	localized equilibrium
平衡分配系数	equilibrium distribution coefficient

有效分配系数	effective coefficient
成分过冷	constitutional supercooling
引领(领先)相	leading phase
共晶组织	eutectic structure
层状共晶体	lamellar eutectic
伪共晶	pseudoeutectic
离异共晶	divorced eutectic
表面等轴晶区	chill zone
柱状晶区	columnar zone
中心等轴晶区	equiaxed crystal zone
定向凝固	unidirectional solidification
急冷技术	splatcooling
区域提纯	zone refining
单晶提拉法	Czochralski method
熔体结构	structure of melt
过冷液体	supercooling melt
玻璃态	vitreous state
软化温度	softening temperature
析晶(晶化)	crystallization
聚集态	state of aggregation
橡胶态	rubbery state
高弹态	elastomeric state
粘流态	viscous state
皮革态	leathery state
粘弹态	viscous-elastic state
无定形高分子	amorphous polymer
结晶高分子	crystalline polymer
结晶度	crystallinity
内旋转	intramolecular rotation
无规线团模型	random coil model
两相球粒模型	folded-chainfringed grain model
缨状微束模型	fringed micellae model
表观粘度	apparent viscosity
伸直链晶体	extended chain crystal

折叠链晶体	folded chain lamellae
球晶	spherulite
纤维状晶	fibrous crystal

## 第 七 章

表面	surface
界面	interface
晶界	grain boundary
同相界面	homophase boundary
异相界面	heterophase boundary
弛豫	relaxation
重构	reconstruction
表面吸附	surface adsorption
表面能	surface energy
乌耳夫法则	Wulff 's rule
小角度晶界	low angle grain boundary
大角度晶界	high angle grain boundary
倾转晶界	tilt grain boundary
扭转晶界	twist grain boundary
共格孪晶界	coherent twin boundary
非共格孪晶界	noncoherent twin boundary
重合位置点阵	coincidence site lattice (CSL)
倒易密度	reciprocal density
兰嘎纳森关系	Raganathan relations
O点阵	O-lattice
全同位移型点阵(DSC点阵)	displacement shift complete lattice
平衡偏析	equilibrium segregation
晶界迁移	grain boundary migration
错配度	mismatch
扭矩项	torque term

## 第 八 章

共格界面	coherent boundary
半共格界面	semi-coherent boundary
非共格界面	noncoherent boundary
界面能	interfacial free energy
应变能	strain energy
晶体学取向关系	crystallographic orientation
惯习面	habit plane
扩散型相变	diffusion solid-state phase transformation
非扩散型相变	diffusionless phase transformation
晶界形核	boundary nucleation
位错形核	dislocation nucleation
晶核长大	nuclei growth
非协同型长大	non-cooperative growth
协同型长大	cooperative growth
约翰逊-梅尔方程	Johnson-Mehl's equation
阿夫拉米方程	Avrami's equation
多型性转变	allotropic transformation
块状转变	massive transformation
有序化转变	ordering transformation
长程有序	long range ordered
短程有序	short range ordered
反相畴界	antiphase boundary
有序强化	order hardening
脱溶沉淀	precipitate
固溶处理	solution heat treatment
过饱和固溶体	supersaturated solid solution
介稳态过渡相	metastable phase
时效	ageing
回归	reversion
连续沉淀	continuous precipitate
不连续沉淀	discontinuous precipitate
等温沉淀	isothermal precipitate

调幅分解	spinodal decomposition
调幅结构	spinodal structure
沉淀相粗化	precipitation coarsening
共析转变	eutectoid transformation
珠光体	lamellar pearlite
索氏体	sorbite
托氏体	troosite
马氏体转变	martensitic transformation
马氏体	martensite
点阵畸变式 转变	lattice-deformational transformation
不变平面应变	invariant plain strain
表面浮凸	surface relief
板条状马氏体	lath martensite
片状马氏体	plate martensite
亚结构	substructure
形变诱发马 氏体	strain-induced martensite
变温马氏体 转变	athermal martensitic transformation
爆发式生长	burst growth
自催化生长	autocatalytic growth
热弹性马氏体	thermoelastic martensite
等温马氏体 转变	isothermal martensitic transformation
形状记忆合金	shape memory alloy
K-S 关系	K-S (Kurdjumov-Sachs) relationships
N-W 关系	N-W (Nishiyama- Wassermann) relationships
G-T 关系	G-T (Greninger- Troiano) relationships
晶体学唯象 理论	crystallographic phenomenological theory
残留奥氏体	retained austenite
密堆结构	close-packed structure

堆垛顺序	stack sequence
伪弹性	pseudoelectricity
形状记忆效应	shape memory effect
贝氏体转变	bainitic transformation
贝氏体	bainite
过冷奥氏体	undercooled austenite
连续冷却转变动力学图	continuous cooling transformation diagram (CCT curve)
孕育期	incubation period
临界淬火冷却速度	critical cooling rate of quenching
等温转变动力学图	isothermal transformation diagram (TTT curve)

## 第九章

弹性变形	elastic deformation
普弹性	general elasticity
高弹性	high elasticity
弹性模量	modulus of elasticity
滞弹性	anelasticity
塑性变形	plastic deformation
滑移系	slip system
滑移线	slip line
滑移带	slip band
临界分切应力	critical resolved shear stress
取向因子	orientation factor
多滑移	multislip
交滑移	cross-slip
孪生	twinning
孪生面	twinning plane
孪生方向	twinning direction
霍尔-配齐方程	Hall-Petch equation

加工硬化	work hardening
形变织构	deformation texture
脆性断裂	brittle fracture
韧性断裂	ductile fracture
内应力	internal stress
储存能	stored energy
回复	recovery
亚晶	sub-grain
再结晶	recrystallization
再结晶温度	recrystallization temperature
二次再结晶	secondary recrystallization
动态回复	dynamic recovery
动态再结晶	dynamic recrystallization
超塑性	superplasticity
蠕变	creep

## 第十章

韧性	toughness
固溶强化	solid-solution strengthening
加工硬化 (变形强化)	strain-hardening
超结构	super structure
细晶强化	grain size strengthening
沉淀强化	precipitation strengthening
弹性畸变能	elastic distortion energy
相变增韧	phase transformation toughening
回火	temper
马氏体时效钢	maraging steel
复合材料	composites
微裂纹增韧	microcrack toughening
薄膜	thin film

