

● 高等学校教学用书 ●

材料科学基础

李 见 主编

GAODENG
XUEXIAO
JIAOXUE
YONGSHU

冶金工业出版社

高等学校教学用书

材料科学基础

李 见 主编

北 京

冶金工业出版社

2000

图书在版编目(CIP)数据

材料科学基础/李见主编. —北京: 冶金工业出版社,
2000. 7

高等学校教学用书

ISBN 7-5024-2439-3

I. 材… II. 李… III. 材料科学-高等学校-教学
参考资料 IV. TB3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 23184 号

出版人 卿启云 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

责任编辑 刘冀琼 美术编辑 王耀忠 责任校对 朱翔

北京梨园彩印厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

2000 年 7 月第 1 版, 2000 年 7 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 29.25 印张; 704 千字; 457 页; 1-2000 册

45.00 元

冶金工业出版社发行部 电话: (010) 64044283 传真: (010) 64044283

冶金书店 地址: 北京东四西大街 46 号 (100711) 电话: (010) 65289081

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

前 言

近数十年来,由于材料科学与材料加工技术发展的需要,我国高等学校原金属材料及热处理专业已经扩大成材料科学与工程专业。扩大后的专业范围不仅包含了金属材料,而且也包括陶瓷材料、有机高分子材料及各种复合材料。为了适应新形势下教学的需要,东北大学原金属材料系组成本书编写组,编写成本书。本书的特点是在一本教材中同时编进了学习与研究上述几类材料所必须的基础知识。应该说明的是,本书编者大都是从事金属材料理论及金属材料加工工艺方面的教学与研究的,这就注定了本书在非金属材料,特别是有机高分子材料方面的内容相对较弱。但仍可以说,通过本书中相关内容的学习,应具备进一步自学相关知识所需的初步基础,对重要的非金属材料可以取得初步的但很重要的了解。这对于学生毕业后的工作将极为有利,无疑也为学习其他相关专业课程奠定了基础。

本书编者的意图是想编写一本学习与研究各类材料所需的共同基础知识的教材,但由于编者的能力有限,很难完满地实现预期目标,但愿与广大师生共同为提高本教材的质量作出努力。

编进本书各章的内容,包括文字与图表,出自国内外书刊者良多,编写人在此向各相关部分的原作者致以诚挚的敬意与谢意。

本书编者为:第1章、第2章、第12章——巴启先;第3章——王福;第4章、第5章、第6章——宗亚平;第7章——李见、宗亚平;第8章——蒋敏;第9章——王玉玮、胡火生;第10章、第11章——孙振岩;第13章——李见。

本书各章分别经过郝士明教授、杨洪才教授、程力智教授、张修睦研究员和刘清泉副研究员审查,并提出宝贵意见,特此感谢。

编 者
2000年2月

目 录

1 原子结构与化学键理论	1
1.1 量子力学基础	1
1.2 原子结构	9
1.3 化学键理论概述	21
1.4 分子轨道理论	22
1.5 价键理论	32
1.6 杂化轨道理论	34
1.7 配位场理论简介	39
1.8 其他结合类型	40
习题	43
2 自由电子理论和能带理论基础	45
2.1 经典自由电子理论	45
2.2 晶体中电子的薛定谔方程	46
2.3 量子自由电子理论	48
2.4 周期场中的电子状态和布洛赫定理	56
2.5 近自由电子近似	59
2.6 紧束缚近似	64
2.7 晶体电子的速度和有效质量	68
2.8 能带理论的简单应用	70
习题	75
3 原子集成体的结构	77
3.1 晶体结构及其表示法	77
3.2 金属及其合金的结构	93
3.3 工程陶瓷材料结构	108
3.4 高分子材料结构	114
3.5 非晶材料的结构特征	118
习题	118
4 材料的结构缺陷	120
4.1 空位的形成与平衡浓度	120
4.2 位错模型与基本特征	124
4.3 位错的应力场和应变能	130
4.4 位错的受力与作用力	134
4.5 位错的运动	141
习题	153

5 界面	154
5.1 界面结构	154
5.2 界面的性质	160
5.3 界面理论的应用	165
习题	169
6 材料的强化与增韧	171
6.1 塑性材料的强化机制	173
6.2 脆性材料的增韧机制	182
习题	187
7 材料的变形与断裂	188
7.1 材料的弹性	188
7.2 材料的不可逆塑性变形	191
7.3 塑性形变后材料的结构、组织和性能的变化	195
7.4 塑性形变材料随后升温时的行为	199
7.5 材料的蠕变行为	208
7.6 材料的断裂	212
7.7 材料的疲劳断裂	217
习题	221
8 材料热力学与相图	222
8.1 自由能	222
8.2 溶体自由能的表示	223
8.3 化合物的生成自由能	225
8.4 自由能随温度和成分的变化曲线	226
8.5 化学势	228
8.6 相平衡与相律	229
8.7 单元系相图	232
8.8 二元系相图	234
8.9 铁碳相图	247
8.10 三元相图	255
8.11 相图的实验测定	267
8.12 相图的热力学计算	273
习题	274
9 材料的固化	276
9.1 材料固化的概念与特征	276
9.2 液态金属结晶的经典理论	277
9.3 金属与合金的凝固	287
9.4 合金凝固过程中化学成分的不均匀性	305
9.5 定向凝固 (D. S)	310
9.6 微重力条件下的金属凝固	314

9.7 快速凝固	316
9.8 高聚物的固化	324
习题	334
10 扩散	336
10.1 稳态扩散和非稳态扩散的经典理论	336
10.2 扩散的微观机制	345
10.3 高速扩散通道	349
10.4 扩散的热力学说明	352
10.5 离子晶体和共价晶体中的扩散	354
10.6 非晶体中的扩散	356
习题	357
11 固态相变	358
11.1 固态相变的分类与特征	358
11.2 相变驱动力与形核驱动力	361
11.3 固态相变的形核	363
11.4 新相长大	368
11.5 过饱和固溶体的脱溶	372
11.6 共析转变	379
11.7 失稳分解	381
11.8 马氏体相变	382
11.9 贝氏体转变与块型转变概要	392
11.10 有序-无序转变	396
11.11 玻璃化	397
习题	400
12 材料的物理性能基础	401
12.1 材料的磁性	401
12.2 固体材料的介电性	411
12.3 超导电性	419
12.4 半导体	428
习题	438
13 环境对材料的作用	440
13.1 金属的腐蚀	440
13.2 金属腐蚀的控制	447
13.3 局部化的腐蚀	451
13.4 金属的大气氧化	453
13.5 多聚体材料的稳定性	456
习题	457

1 原子结构与化学键理论

材料科学为当今发展最迅速、最活跃的一个学科，这与人们对材料的微观结构的深刻认识是分不开的。材料的宏观性质与微观结构密切相关，人们要研制新材料，改进原有材料的性能，充分合理地利用材料，就必须具有材料微观结构的知识，这是不言而喻的。

化学键理论和能带理论从不同侧面研究了固体材料的微观结构及其组成粒子(原子、分子、离子、电子等)之间的相互作用和运动规律，揭示了材料各种性质的微观本质。正确地反映微观粒子(电子、原子、分子等)运动规律的理论是量子力学，因此有必要首先介绍量子力学的基础知识。

1.1 量子力学基础

微观粒子的行为通常要用量子力学描述，而不能用经典力学的方法描述。经典力学用于处理宏观物体的运动是量子力学的一个成功近似；若用于描述微观粒子的运动，则常常得出错误的结果，这是因为微观粒子的运动具有特殊性，其运动规律和宏观物体有质的区别。

1.1.1 微观粒子的运动特征

经典物理学认为物理量的取值是可以连续变化的，例如一个运动物体的能量可以从 E 增加到 $E+dE$ ，此处 dE 代表无穷小的能量。量子论则认为，微观粒子的能量是不连续的。人们把不连续变化的物理量的最小单位称为量子，把这种物理量的不连续变化称为量子化。例如每一种频率的光的能量都有一个最小单位，称为光量子或光子。频率为 ν 的光的 1 个光子能量为

$$E = h\nu \quad (1-1)$$

式中 $h=6.626\times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$ ，称为普朗克(M. Planck)常量。在微观领域中不仅能量是量子化的，还有许多其他物理量的变化也是量子化的。

光在干涉、衍射、偏振等现象中显示波动性；在涉及能量的问题中，例如在光电效应中，光又显示出粒子性。因此对光这一客观物体，需要用两种图像来描述：光有粒子性，用表征粒子性的能量 E 和动量 p 描述，光还具有波动性，用表征波动性的波长 λ 和频率 ν 来描述。

根据式 (1-1)，光的能量公式为

$$E = h\nu$$

光还具有动量

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (1-2)$$

式 (1-1) 和式 (1-2) 的等号左边的物理量 E 和 p 表示光具有粒子性，右边的物理量 ν 和 λ 显示光的波动性，粒子性和波动性通过普朗克常数 h 联系起来。这样，光就具有粒子和波动的双重性质，这种性质称为波粒二象性。

在光的波粒二象性的启示下,德布罗意(L. de Broglie)指出,电子、质子和中子等实物粒子也具有波动性。而且关于光的波粒二象性的两个关系式也适合于实物粒子,即

$$E = h\nu \quad p = \frac{h}{\lambda} \quad (1-3)$$

上式称为德布罗意关系式,它把实物粒子的波动性和粒子性联系起来。实物粒子所具有的波称为德布罗意波或物质波。对于质量为 μ , 运动速度为 v 的粒子的动量 $p = \mu v$, 由式(1-3)便可得到其物质波的波长为

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\mu v} \quad (1-4)$$

由于 h 是一个很小的量,物质波的波长实际上是很短的。对于宏观物体来说,因波长太短,通常观察不到波动性。例如,质量为 0.02kg , 速度为 500m/s 的子弹,物质波的波长只有 10^{-35}m ,其波动性可以忽略不计,用经典力学来处理是恰当的。对于微观粒子,例如经 100V 电压加速的电子,速度达 10^6m/s 左右,电子的质量为 $9.1 \times 10^{-31}\text{kg}$,从式(1-4)可求出其波长约为 10^{-9}m 。虽然波长仍很短,但已与 X 射线的波长相当,在一定条件下波动性便会明显表现出来。因此像电子这样的微观粒子通常不能用经典力学处理,而要用量子力学处理。

量子力学中常把式(1-3)改写成

$$E = \hbar\omega \quad p = \frac{h}{\lambda}n = \hbar k \quad (1-5)$$

式中 $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.0545 \times 10^{-34}\text{J} \cdot \text{s}$ 是量子力学中常用的符号, $\omega = 2\pi\nu$ 表示角频率, n 表示波传播方向的单位矢量,

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}n \quad (1-6)$$

称为波矢,波矢 k 的方向即波传播的方向,

其大小 $k = |k| = \frac{2\pi}{\lambda}$, 表示在距离 2π 内波的个数。

德布罗意关于物质波的假设,在 1927 年分别为戴维逊(C. Davisson)和格默(L. H. Germer)的电子束在镍单晶上反射以及汤姆逊(G. P. Thomson)的电子衍射实验所证实。汤姆逊选用金、铝、铂等金属薄

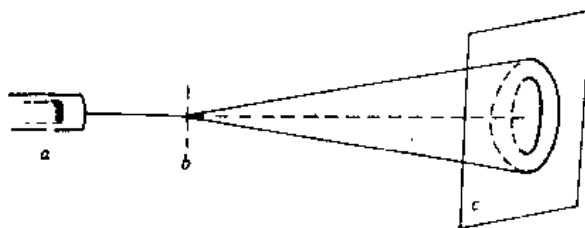


图 1-1 电子衍射示意图
a—电子源; b—铝箔; c—底片

膜为光栅进行电子衍射实验(见图 1-1),在底片上获得透射电子衍射图样(见图 1-2)。由实验所得电子波的波长 λ 和式(1-4)计算值符合得很好,证实了德布罗意的假设是合理的。后来发现质子、中子、原子和分子等微观粒子都有衍射现象,而且都符合德布罗意关系式,这说明波粒二象性是微观世界的普遍现象。物质粒子的波动性在现代科学技术中已经得到广泛的应用,如电子显微镜,中子衍射技术等。

波粒二象性是微观粒子的最重要特点,这是它区别于宏观物体运动规律的根本原因。

在经典力学的概念中,1 个粒子在任何时刻 t ,其坐标 x 和速度 v_x 都同时有确定值。因为动量 p_x 等于质量 μ 和速度 v_x 的乘积, $p_x = \mu v_x$,所以 t 时刻粒子的坐标 x 和动量 p_x 同时

有确定值的可能性便成为宏观粒子的基本性质。在此基础上，可以认为经无限短时间间隔 dt 之后，粒子的位置

$$x + dx \approx x + \frac{dx}{dt} dt = x + \frac{p_x}{m} dt$$

是可以确定的，这样就可以得出粒子的运动轨迹。电子等微观粒子具有波粒二象性，微观粒子的坐标和动量能否同时有确定的值呢？让我们研究电子束通过狭缝的衍射实验。带有一条狭缝的隔板平行于 x 轴，狭缝的宽度为 d ，隔板后面平行放置一感光板，一束电子以一定动量 p 沿 y 轴方向运动，如图 1-3 所示。电子束通过狭缝后，在感光板上产生衍射花样。衍射强度的分布如图 1-3 右部所示，衍射强度大部分落在主峰范围。 α 代表主峰边沿的衍射角。衍射使电子的运动方向发生了变化，即电子的动量发生了变化。衍射实验表明，电子束通过的狭缝的宽度 d 越小，衍射角 α 就越大，产生的衍射主峰范围就越大，即电子运动方向变化范围就越大。电子通过狭缝的瞬间，位置不确定范围 Δx 就是狭缝宽度 d ，而动量不确定范围 Δp_x 就是电子运动方向变化范围。因此，电子衍射实验说明，电子位置测得越精确，则电子的动量就测得越不精确。

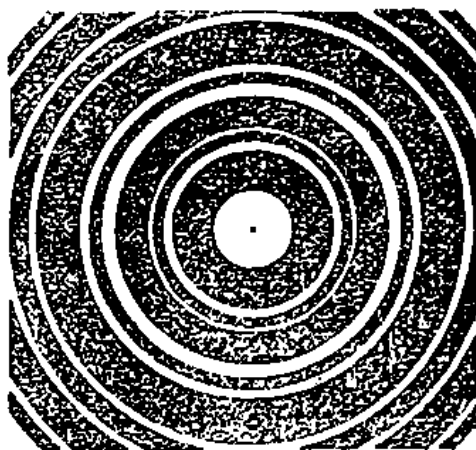


图 1-2 Au 的电子衍射图样

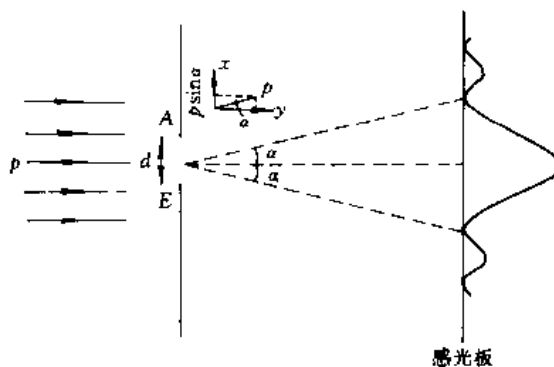


图 1-3 通过狭缝的电子衍射

1927 年海森堡 (W. Heisenberg) 首先提出如下原理：测量 1 个粒子的位置不确定范围是 $\Delta\delta$ ，那么同时测得的动量也有 1 个不确定范围 Δp ，并且 $\Delta\delta$ 和 Δp 的乘积总大于一定的数值，即

$$\Delta\delta\Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1-7)$$

这就是测不准原理或测不准关系。若把它写成三维形式，则应为

$$\left. \begin{aligned} \Delta x \Delta p_x &\geq \frac{\hbar}{2} \\ \Delta y \Delta p_y &\geq \frac{\hbar}{2} \\ \Delta z \Delta p_z &\geq \frac{\hbar}{2} \end{aligned} \right\} \quad (1-8)$$

测不准原理表明，具有波动性的粒子，位置和动量不能同时有精确值。当它的某个位置分量被确定得越精确，则其相应的动量分量就越不确定；反之亦然。

值得注意的是，测不准原理不仅适用于微观粒子，同样也适用于宏观粒子，只是 \hbar 是个非常小的量 ($\hbar = 1.05 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)，对于宏观物体，迄今最精确的测量所得的 $\Delta\delta$ 和 Δp 的乘积都远比 \hbar 的数量级大得多，以致测不准原理对宏观物体不起实际的作用。可以认为

宏观物体的运动同时有确定的位置和动量， \hbar 可以近似看作为零。

例如质量为 0.02kg 、运动速度为 500m/s 的子弹，如果速度测量准确到运动速度的十万分之一（这算测得很准确了），则按式（1-7）计算其位置的不确定程度

$$\Delta\delta = \frac{\hbar}{2\mu \cdot \Delta v} = \frac{1.05 \times 10^{-34}}{2 \times 0.02 \times 500 \times 10^{-5}} = 5.3 \times 10^{-31}\text{m}$$

这个不确定量的数值远在测量精度之外，因此子弹的位置和速度（动量）可以同时精确测量。但是对于原子和分子中的电子（质量为 $9.1 \times 10^{-31}\text{kg}$ ），则同样的速度和速度测量精度所引起的位置不确定度

$$\Delta\delta = \frac{\hbar}{2\mu\Delta v} = \frac{1.05 \times 10^{-34}}{2 \times 9.1 \times 10^{-31} \times 500 \times 10^{-5}} = 1.2 \times 10^{-2}\text{m}$$

远大于原子和分子自身尺寸，即不可能同时精确测量其位置和速度（动量）。

由上面分析可以看出，测不准原理限制了经典力学的适用范围。在一个具体问题中，如果相对来说， \hbar 可以忽略不计，那么 $\Delta\delta$ 和 Δp 就可同时为零，即位置和动量可以同时有精确值，于是经典力学就完全适用这个问题了。如果 \hbar 的大小不容忽视，这种情况下粒子的位置和动量不可能同时有精确值，粒子的运动也无确定的轨道可言，经典力学不再适用，而必须应用正确反映微观世界特有规律性的量子力学理论。

1.1.2 波函数和波动方程

在经典力学中，运动粒子在 t 时刻的状态，是以该时刻粒子的坐标和动量一对确定值（ δ 、 p ）来描述的。因为其他力学量 F 都可表示成坐标和动量的函数，即

$$F = F(\delta, p)$$

t 时刻的 δ 和 p 确定以后，则该时刻各种力学量也就随之确定了，这样 t 时刻粒子的状态就完全确定了。而且如果知道了 t 时刻粒子的状态，由牛顿定律可以推出其在另一时刻的运动状态。对于微观粒子，由于测不准原理的限制，其坐标和动量不能同时有确定值，因此就不能用经典力学的方法来描述它们的运动状态。量子力学认为，微观体系的运动状态用波函数 Ψ 来描述。

波函数是描写微观粒子状态的时间 t 和坐标 r 的函数，而且一般应为复函数。下面试图用一个简单的例子建立对波函数的直观表述，看看自由粒子的波函数如何表达。所谓自由粒子是不受外力作用的粒子，其能量 E 和动量 p 是不随时间 t 变化的常量。根据德布罗意关系式，与自由粒子相联系的波的频率 $\omega = \frac{E}{\hbar}$ 和波长 $\lambda = \frac{h}{p}$ （或波矢 $k = p/\hbar$ ）也都是不变的常量。由波动学知道，这样的波是单色平面波，可表示为

$$\Psi(r, t) = Ae^{i(k \cdot r - \omega t)} = Ae^{\frac{i}{\hbar}(p \cdot r - Et)} \quad (1-9)$$

式中 A 是 Ψ 的振幅； $i = \sqrt{-1}$ 为虚数单位。式（1-9）就是描写自由粒子运动状态的波函数，可以看出它是坐标 r 和时间 t 的复函数。它在空间和时间上是连续延展的。

如何把分布于有限空间的粒子和这样一个波统一起来呢？描写粒子的波函数 Ψ 究竟有什么物理意义呢？

曾有人认为，电子的波动性是因为电子本身就是由许多波组合起来的一个波包，因而会显现出干涉、衍射等现象，波包的大小即电子的大小，波包的速度也就是电子的速度。但实验很快否定了这种认识。波包是不同频率的波组成的，频率不同的波在媒质中的运动速

度不同，这样波包在传播过程中会逐渐扩散开来。而实验中观测到的一个电子，总处于空间一个有限小区域内。此外，波在媒质介面上可分为反射和折射两部分，这样就会观测到“一个电子的一部分”，而实验观察到的电子总是一个不分的整体。显然，这种观点片面地强调了波动性，而抹杀了粒子性。

另一种观点认为，电子波是大量电子在空间疏密分布形成的波，类似于在大量相互作用着的空气分子中传播的声波。电子衍射实验证实这一观点是不正确的。将图 1-1 所示的实验改变一下，用强度很弱的电子束射向金属箔，以保证电子一个一个地通过金属箔到达底片上。实验开始阶段，底片上由于电子撞击出现了一个个孤立斑点，它表明每个电子都是独自作为一个整体（而不是分割）地被接受，这

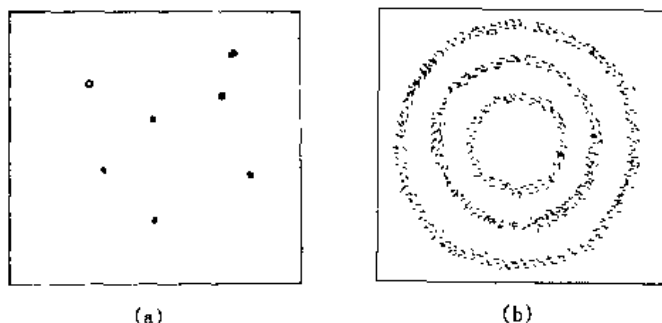


图 1-4 慢速电子衍射实验结果

(a) 开始时；(b) 经足够长时间后

显示了电子的粒子性。起初，斑点的分布是没有规律的，见图 1-4 (a)，但是随着实验时间的延长，底片上点子增多，其分布逐渐显示出规律性，最后得到的衍射图样和用强电子束衍射的结果完全一样，如图 1-4 (b) 所示。衍射现象是波动性的一种标志，这显示了电子的波动性。既然逐个通过金属箔的电子能在底片上形成衍射图样，这说明电子衍射不是大量电子相互作用的结果。单个电子就具有波动性，反映了电子本身的运动遵循一种固有规律性。由此可见，电子的波动性乃是大量彼此独立的电子在同一实验中的统计结果，或是一个电子在许多次相同实验中的统计结果。

对衍射实验的结果进行分析，可以得到如下结论：底片上 r 处衍射强度大， r 处电子出现的数目就多；衍射强度小，电子出现的数目就少。而 r 处电子出现的数目多，则电子出现几率就大；电子出现数目少，则电子出现的几率就小。因此，电子的波动性是和微观粒子行为的统计规律性联系在一起的。

按波动学，衍射花样的强度分布用波函数绝对值平方 $|\Psi(r, t)|^2$ 表示，博恩 (M. Born) 在此基础上提出了波函数的统计解释： t 时刻在空间 r 处找到粒子的几率与 t 时刻波函数在 r 处的绝对值平方 $|\Psi(r, t)|^2$ 成正比。可用数学式把上述的波函数物理意义表达出来。空间 $r(x, y, z)$ 点附近的体积元为 $d\tau = dx dy dz$ ， t 时刻在该体积元中找到粒子的几率是

$$dW(x, y, z, t) = |\Psi(x, y, z, t)|^2 d\tau \quad (1-10)$$

单位体积中的几率称为几率密度，即

$$\begin{aligned} w(x, y, z, t) &= \frac{dW(x, y, z, t)}{d\tau} = |\Psi(x, y, z, t)|^2 \\ &= \Psi^*(x, y, z, t) \Psi(x, y, z, t) \end{aligned} \quad (1-11)$$

式中 Ψ^* 是 Ψ 的共轭复数。按照这种理解， $|\Psi|^2$ 代表粒子在时空的几率密度分布，物质波乃是几率波。

几率波正确地把微观粒子的波动性和粒子性统一起来了，这使人们对电子的波粒二象

性形成了更清晰的物理图像。电子本身是一颗颗的粒子，电子的波动性是电子在空间各处出现的几率性，反映了电子的运动服从一种统计规律。一般地说，不能根据描写电子状态的波函数 Ψ 预言一个电子在什么时刻必定出现在什么地方，但能预言电子可能出现在什么地方： $|\Psi|^2$ 大的地方，电子出现的几率大； $|\Psi|^2$ 小的地方，电子出现的几率小； $|\Psi|^2=0$ 的地方，则不会有电子出现。一旦在空间发现一个电子，它必定是一个整体，有确定的质量、电荷等，而且集中在一个很小的区域内（约 10^{-14}m ），因而显现为一个粒子。

由于 $|\Psi|^2$ 是 t 时刻在 r 处找到粒子的几率密度，因此波函数应该满足一些条件，才代表物理实在，才有物理意义。首先， Ψ 必须是有限的、单值的和连续的，这称为标准化条件。几率是有限数值，所以波函数应该有限，粒子在某一时刻、某一地点出现的几率是惟一确定的，所以波函数必须是单值的。几率不会在某处发生突变，故波函数必须随处连续。其次，由于粒子必定要在空间某点出现，所以粒子在空间各点出现的几率总和等于 1，也就是几率密度 $|\Psi|^2$ 对全空间积分应等于 1，因此有

$$\int_{\infty} |\Psi(\mathbf{r}, t)|^2 d\tau = 1 \quad (1-12)$$

上式一般称为波函数的归一化条件。

量子力学中用波函数描写体系的状态，然而在各种不同情况下如何求出状态波函数呢？这需要知道波函数随时间和空间的变化规律。显然，微观体系的状态变化规律不能用牛顿方程描述，因为它只能描述粒子的运动规律，不能描述波的运动规律。下面列出的薛定谔 (E. Schrödinger) 方程已为大量实验证明可正确描述微观粒子的运动规律

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \right] \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (1-13)$$

式中 μ 为粒子质量； V 为粒子的势能； ∇^2 为拉普拉斯 (P. S. Laplace) 算符，在直角坐标系中 $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ ； $i = \sqrt{-1}$ 为虚数单位，由于它的存在，波函数一般为复函数。薛定谔方程也称为波动方程。

本课程范围内所涉及的势能通常与 t 无关，即 V 不显含 t ，在这种情况下，薛定谔方程可用分离变量法简化。令

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r})f(t) \quad (1-14)$$

代入式 (1-13)，分离为两个方程

$$\frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = -i \frac{E}{\hbar} \quad (1-15)$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (1-16)$$

式中 E 表示与时间 t 、坐标 \mathbf{r} 都无关的常数。式 (1-16) 称为定态薛定谔方程，也简称为薛定谔方程。式 (1-15) 的解为

$$f(t) = Ce^{-i\frac{E}{\hbar}t} \quad (1-17)$$

式中 C 为积分常数。只要由式 (1-16) 求出 $\Psi(\mathbf{r})$ ，则式 (1-13) 的解可求

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r})f(t) = \Psi(\mathbf{r})e^{-i\frac{E}{\hbar}t} \quad (1-18)$$

常数 E 有明确的物理意义。波函数 $\Psi(\mathbf{r}, t) = \Psi(\mathbf{r})e^{-i\frac{E}{\hbar}t}$ 表示一个波，这个波的时间部分按欧拉公式展开

$$e^{-\frac{E}{\hbar}t} = \cos\left(\frac{E}{\hbar}t\right) - i \sin\left(\frac{E}{\hbar}t\right)$$

可见这个波与时间的关系是正弦和余弦函数关系，其角频率 $\omega = \frac{E}{\hbar}$ 。对照式 (1-5) 的德布罗意关系式， $E = \hbar\omega$ ，可知 E 即是能量。由于 E 既不依赖于坐标 r ，也不依赖于时间 t 。因此当体系处于波函数 $\Psi(r, t) = \Psi(r) e^{-\frac{E}{\hbar}t}$ 所描写的状态时，其能量 E 有确定的值。所以我们将这种状态称为定态。把 $\Psi(r, t) = \Psi(r) e^{-\frac{E}{\hbar}t}$ 称为定态波函数，而把 $\Psi(r)$ 称为振幅波函数，或简称为波函数。

当体系处于定态时，除能量有确定值外，还有一些其他特征，比如粒子的几率密度也不随时间改变。几率密度

$$\begin{aligned} |\Psi(r, t)|^2 &= \Psi^*(r, t)\Psi(r, t) \\ &= \Psi^*(r)e^{i\frac{E}{\hbar}t}\Psi(r)e^{-i\frac{E}{\hbar}t} = |\Psi(r)|^2 \end{aligned}$$

这表明在空间各处单位体积中找到粒子的几率不随时间改变。因此，定态是一种力学性质稳定的状态。

由上而讨论，可以把定态薛定谔方程 (1-16) 的物理意义概述如下：对于一个质量为 μ ，在势能为 $V(r)$ 的外场中运动的粒子，有一个与这粒子的稳定态相联系的波函数 $\Psi(r)$ ，这个波函数满足式 (1-16) 所示的方程。该方程的每一个有物理意义的解 $\Psi(r)$ ，表示粒子运动的某一个稳定状态，与这个解相应的常数 E ，就是粒子在该稳定态的能量。

1.1.3 算符和力学量的算符表示

在量子力学中，每个力学量都是用线性厄米算符来表示的。力学量指的是坐标 $r(x, y, z)$ ，动量 $p(p_x, p_y, p_z)$ ，动能 T ，势能 V ，能量 E 等物理量。

所谓算符，就是对一个函数施行某种运算的符号。一般情况下，算符作用在函数 u 上，得到的将是另一个函数 v ，用式子表示为

$$\hat{F}u = v \quad (1-19)$$

式中 \hat{F} 就是算符。例如， $\frac{d}{dx}$ 是微商算符，它将函数 $u(x)$ 变成一级微商 $u'(x)$ ，即 $\frac{d}{dx}u(x) = u'(x) = v(x)$ 。 $\sqrt{\quad}$ 是开平方算符， $\sqrt{u(x)} = v(x)$ 。 x 也是算符，它的作用是与 $u(x)$ 相乘， $xu(x) = v(x)$ 。

如果算符 \hat{F} 满足

$$\hat{F}[C_1u_1(x) + C_2u_2(x)] = C_1\hat{F}u_1(x) + C_2\hat{F}u_2(x) \quad (1-20)$$

式中 $u_1(x)$ 和 $u_2(x)$ 是两个任意函数， C_1 和 C_2 是任意常数，则称 \hat{F} 为线性算符。

如 $\frac{d}{dx}$ 和 x 都是线性算符，而开平方算符 $\sqrt{\quad}$ 、取对数算符 \log 等都不是线性算符。

如果对于两个任意函数 $u(x)$ 和 $v(x)$ ，算符 \hat{F} 满足下列等式

$$\int u^*(x)\hat{F}v(x)dx = \int (\hat{F}u)^*vdx \quad (1-21)$$

则称 \hat{F} 为厄米算符，积分遍及自变量的全部区域， $*$ 号表示取复共轭。

可以证明 x ， $\frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}$ 满足式 (1-21)，都是厄米算符，而 $\frac{d}{dx}$ 不是厄米算符。

如果一个算符既是线性算符，又是厄米算符，则称之为线性厄米算符。

显然，算符 x 和 $\frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$ 就是线性厄米算符。

一个力学量如何用算符来表达呢？量子力学提出如下算符化规则：

(1) 时间及坐标的算符就是它们自己，

$$\hat{r} = r, \hat{x} = x, \hat{y} = y, \hat{z} = z, \hat{t} = t \quad (1-22)$$

(2) 动量的算符为，

$$\hat{p}_x = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x}, \hat{p}_y = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y}, \hat{p}_z = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z}, \hat{p} = \frac{\hbar}{i} \nabla \quad (1-23)$$

$$\text{式中 } \nabla = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} i + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial y} j + \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial z} k$$

(3) 任意一个力学量 F ，先写成关于坐标和动量的函数

$$F = F(r, p)$$

然后将上式中的坐标不变，动量换成动量算符，即得出力学量 F 的算符 \hat{F}

$$\hat{F} = \hat{F}(\hat{r}, \hat{p}) = \hat{F}\left(r, \frac{\hbar}{i} \nabla\right) \quad (1-24)$$

例如，质量为 μ ，速度为 v 粒子的动量 $p = \mu v$ ，动能为 $T = \frac{1}{2} \mu v^2 = \frac{p^2}{2\mu}$

按上列规则，相应的动能算符为

$$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} = \frac{1}{2\mu} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla \right)^2 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2$$

式中 $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ 。势能 $V(r)$ 是坐标的函数，故算符保持不变

$$\hat{V}(r) = V(r)$$

角动量

$$L = r \times p$$

相应的角动量算符为

$$\hat{L} = \hat{r} \times \hat{p} = r \times \frac{\hbar}{i} \nabla = \frac{\hbar}{i} r \times \nabla$$

若一个体系的势能不显含 t ，即仅是坐标的函数，则称为保守系。在经典力学中，一个保守系的哈密顿 (W. R. Hamilton) 函数就是系统的动能与势能之和，即总能量

$$H = T + V$$

哈密顿函数 H 的算符称为哈密顿算符

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) \quad (1-25)$$

在特殊情况下，存在一个函数 $\phi(x)$ ，使得算符 \hat{F} 作用于 ϕ 后，得到一个常数 λ 乘上 ϕ ，

$$\hat{F} \phi(x) = \lambda \phi(x) \quad (1-26)$$

则称 λ 为 \hat{F} 的本征值， $\phi(x)$ 为属于 λ 的本征函数，方程 (1-26) 称为算符的本征方程。

定态薛定谔方程 (1-16) 中，

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) = \hat{T} + \hat{V} = \hat{H}$$

所以方程 (1-16) 可写成

$$\hat{H} \Psi(r) = E \Psi(r) \quad (1-27)$$

故定态薛定谔方程就是哈密顿算符 \hat{H} 的本征方程, 由于本征值 E 是能量, 所以式 (1-27) 也称能量本征方程, 而哈密顿算符也称能量算符。

由本征方程 (1-26) 通常可求出算符 \hat{F} 的一系列本征值 λ 及相应的本征函数 $\phi(x)$ 。其中属于某个本征值 λ_0 的本征函数可能只有 1 个, 也可能有 s 个 ($s \geq 2$)。若属于本征值 λ_0 只有一个本征函数, 则称本征值 λ_0 是非简并的; 若属于本征值 λ_0 有 s 个线性独立的本征函数, 则称本征值 λ_0 是简并的, 简并度为 s 。

在用量子力学处理原子、分子和晶体问题时, 考虑原子核的质量远远大于电子的质量, 一般近似地认为原子核是静止的, 因此电子的状态和能量决定着原子、分子和晶体的状态和性能。比如, 核外电子的能级和波函数直接与原子的稳定性、电离能以及化学键的形成等有关。而晶体的许多性能, 像电性、磁性和热学性质, 也无不和其中的电子运动状态有关。下面将以式 (1-27) 为理论基础, 探讨原子、分子和晶体中电子的状态及其对性能的影响。

1.2 原子结构

本节将运用量子力学理论研究原子结构问题。这首先要确定体系的势能函数形式, 接着写出体系的哈密顿算符并列薛定谔方程, 然后求解方程, 同时考虑边界条件和标准化条件, 得到符合物理要求的能量本征值和本征函数, 进而根据方程的解, 讨论原子的电子结构及有关的性质。

我们先从最简单的只有 1 个核外电子的氢原子开始, 此后再讨论多电子原子。

1.2.1 氢原子和类氢离子的薛定谔方程

氢原子和类氢离子 (如 He^+ 、 Li^{2+} 、 Be^{3+}) 除了核电荷数 Z 不同外, 都是只有 1 个核外电子的单电子体系。我们近似地认为电荷为 $+Ze$ 的核静止在坐标原点, 电荷为 $-e$ 的电子绕核运动。电子的势能为

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1-28)$$

式中 $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ 为电子与核的距离; $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{F/m}$ 为真空介电常数。由式 (1-28) 可以看出, 势能 $V(r)$ 是中心对称的, 所以称为中心势场。体系的哈密顿算符为

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1-29)$$

式中右端第一项为电子的动能; 第二项为电子的势能; μ 为电子的质量; $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ 。氢原子和类氢离子在直角坐标系的薛定谔方程为

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right] \Psi(x, y, z) = E \Psi(x, y, z) \quad (1-30)$$

式中 $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ 的存在, 使方程难以求解。若用球坐标 (r, θ, φ) 代换直角坐标 (x, y, z) , 才可用分离变量法求解方程。进行坐标变换后, 拉普拉斯算符

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

$$= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2}$$

于是薛定谔方程 (1-30) 在球坐标系为

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial \mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} \right) \Psi = 0 \quad (1-31)$$

式中 $\Psi = \Psi(r, \theta, \varphi)$ 。可用分离变量法求解方程 (1-31)，设

$$\Psi(r, \theta, \varphi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi) \quad (1-32)$$

式中的 $R(r)$ 只是径向 r 的函数，称为波函数的径向部分； $\Theta(\theta)$ 和 $\Phi(\varphi)$ 分别是角度 θ 和 φ 的函数，并令

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta)\Phi(\varphi) \quad (1-33)$$

$Y(\theta, \varphi)$ 称为波函数的角度部分。把式 (1-32) 代入式 (1-31)，经过换算、整理，可得到分别只含 $\Phi(\varphi)$ 、 $\Theta(\theta)$ 和 $R(r)$ 的三个常微分方程

$$\frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} + m^2 \Phi = 0 \quad (1-34)$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[l(l+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta = 0 \quad (1-35)$$

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu r^2} \right) R = 0 \quad (1-36)$$

式中 l 和 m 都是常数。求解上面 3 个方程，并使解 $\Phi(\varphi)$ 、 $\Theta(\theta)$ 和 $R(r)$ 满足波函数的标准化条件，可得到氢原子和类氢离子中电子的能量

$$E_n = - \frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 (2\hbar^2)} \cdot \frac{Z^2}{n^2} \quad (1-37)$$

式中 $\frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 (2\hbar^2)} = 13.6 \text{ eV}$ 。在求解过程中，为得到合乎物理要求的解， n 只能取 1, 2, 3, ……等正整数；而 l 只能取 0, 1, 2, ……($n-1$)； m 只能取 0, ± 1 , …… $\pm l$ 。由于 n, l, m 是量子化的，故分别称为主量子数、角量子数和磁量子数。方程的解 $R(r)$ 由 n 和 l 两个量子数决定， $\Theta(\theta)$ 由 l 和 m 两个量子数决定， $\Phi(\varphi)$ 由量子数 m 决定。为表示这种关系，这 3 个函数分别记为 $R_{n,l}(r)$ 、 $\Theta_{l,m}(\theta)$ 和 $\Phi_m(\varphi)$ 。将求得的三个函数代入式 (1-33)，得到波函数的角度部分

$$Y_{l,m}(\theta, \varphi) = \Theta_{l,m}(\theta)\Phi_m(\varphi)$$

代入式 (1-32)，得到描写氢原子和类氢离子中电子状态的波函数为

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r)Y_{l,m}(\theta, \varphi)$$

由于每一组量子数 (n, l, m) 确定了 1 个波函数的具体形式，而每一个波函数代表着绕核运动电子的 1 种状态，因此常用量子数 n, l, m 描述核外电子的状态。氢原子和类氢离子中只有 1 个电子， $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ 描述的是单电子空间运动的状态，人们沿用经典力学描述粒子空间轨道运动的习惯，称单电子波函数 $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ 为轨道函数或轨道。因而 3 个量子数 n, l, m 确定了 1 个轨道。

$n \leq 3$ 的波函数较常用，列于表 1-1 中。

1.2.2 量子数的物理意义

3 个量子数 (n, l, m) 描述了核外电子的轨道运动，除此之外，电子本身还做自旋运动。为了全面确定原子中电子的运动状态，还要引入第四个量子数 m_s ，称为自旋磁量子数，

用以描述电子的自旋。下面对 4 个量子数的意义进行讨论。

表 1-1 氢原子和类氢离子的波函数

量子数			波函数符号	$R_{n,l}(r)$	$Y_{l,m}(\theta, \varphi)$
n	l	m	$\Psi_{n,l,m}$	$\left(\rho = \frac{2Z}{na_0}r\right)$	$\Theta_{l,m}(\theta) \Phi_m(\varphi)$
1	0	0	$\Psi_{1,0,0}$	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \cdot e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
2	0	0	$\Psi_{2,0,0}$	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (2-\rho) e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
	1	0	$\Psi_{2,1,0}$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$
		± 1	$\Psi_{2,1,1}(\cos \text{型})$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \cos\varphi$
			$\Psi_{2,1,1}(\sin \text{型})$	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \sin\varphi$
3	0	0	$\Psi_{3,0,0}$	$\frac{1}{9\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (6-6\rho+\rho^2) e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{1}{4\pi}\right)^{1/2}$
	1	1	$\Psi_{3,1,0}$	$\frac{1}{9\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (4-\rho) \rho e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \cos\theta$
		± 1	$\Psi_{3,1,1}(\cos \text{型})$	$\frac{1}{9\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (4-\rho) \rho e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \cos\varphi$
			$\Psi_{3,1,1}(\sin \text{型})$	$\frac{1}{9\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} (4-\rho) \rho e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \sin\varphi$
	2	0	$\Psi_{3,2,0}$	$\frac{1}{9\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1)$
		± 1	$\Psi_{3,2,1}(\cos \text{型})$	$\frac{1}{9\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{5}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \cos\theta \cos\varphi$
			$\Psi_{3,2,1}(\sin \text{型})$	$\frac{1}{9\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{5}{4\pi}\right)^{1/2} \sin\theta \cos\theta \sin\varphi$
		± 2	$\Psi_{3,2,2}(\cos \text{型})$	$\frac{1}{9\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin^2\theta \cos 2\varphi$
			$\Psi_{3,2,2}(\sin \text{型})$	$\frac{1}{9\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} \rho^2 e^{-\rho/2}$	$\left(\frac{15}{4\pi}\right)^{1/2} \sin^2\theta \sin 2\varphi$

1.2.2.1 主量子数 n

n 只能取正整数。由式 (1-37) 可以看出, 对氢原子和类氢离子来说, 电子的能量只取决于量子数 n , n 越大电子的能量就越高, 绝对值越小。由于它决定着电子的能量, 故称为主量子数。主量子数还规定着电子与核间的平均距离的远近。随着主量子数的增加, 电子

离核的平均距离增大。主量子数相同的电子，大约在离核同样距离的范围内运动，所以将主量子数相同的电子称为一个电子壳层。 n 为 1, 2, 3, 4, 5, 6 等电子壳层常用符号 K, L, M, N, O, P 等表示。

1.2.2.2 角量子数 l

角量子数 l 可取 0 到 $(n-1)$ 的整数。

在量子力学中，绕核运动的电子虽没有经典概念下的轨道，但用波函数 $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ 描述电子运动状态仍有角动量，称为轨道角动量，以区别于下面将讲的另一个角动量——自旋角动量。量子力学可以证明，电子的轨道角动量 L 的大小为

$$|L| = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad (1-38)$$

由于量子数 l 决定着角动量 L 的大小，故称为角量子数。

对于一个给定的主量子数 n ，角量子数可取 0 到 $(n-1)$ 的 n 个值。主量子数决定电子壳层，在 n 相同的情况下，不同状态的角量子数 l 表示在同一电子壳层中所具有的不同亚壳层。前面已指出，对于氢原子和类氢离子这样的单电子原子，核外电子的能量只取决于主量子数 n 。但对于多电子原子，电子的能量还与角量子数 l 有关，即处于同一个壳层中，但在不同亚壳层上的电子，能量有差异，故亚壳层又称为能级。习惯上常用符号 $s, p, d, f, g, h \dots$ 等依次代表 $l=0, 1, 2, 3, 4, 5 \dots$ 等状态。例如 $n=1, l=0$ 的状态可记为 $1s$ 态； $n=3, l=2$ 的状态可记为 $3d$ 态等等。相应能级分别记为 E_{1s} 和 E_{3d} 等。

角量子数还决定着原子轨道的形状，角量子数不同，对应的原子轨道形状不同。图 1-5 表示 l 为 0, 1, 2 时对应的原子轨道形状示意图。 $l=0$ 时，即处于 s 态的电子，原子轨道呈球形（图 1-5 (a)）。 $l=1$ 的 p 态电子，原子轨道为哑铃形（图 1-5 (b)）。 $l=2$ 的 d 态电子，原子轨道形状较为复杂，如图 1-5 (c) 所示。

1.2.2.3 磁量子数 m

量子力学的结果表明，原子中绕核运动电子的轨道角动量沿外磁场方向（设为 z 轴方向）的分量为

$$L_z = m\hbar \quad (1-39)$$

m 的物理意义是决定了角动量在磁场方向的分量大小，故将 m 称为磁量子数。电子处在角量子数为 l 的状态时，角动量大小为 $|L| = \sqrt{l(l+1)}\hbar$ ，磁量子数 m 可取 0, $\pm 1, \pm 2 \dots \pm l$ ，共 $(2l+1)$ 个整数。所以角动量在磁场方向的分量有 $(2l+1)$ 个确定值，即角动量在空间取向是量子化

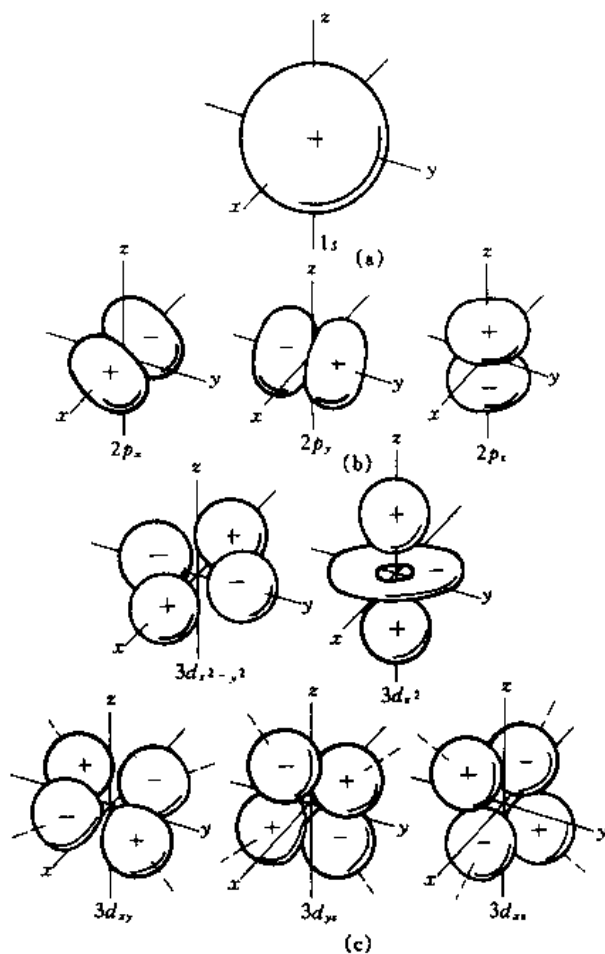


图 1-5 s, p, d 原子轨道三维图形

的。图 1-6 表示 $l=1$ 和 $l=2$ 两种情况的 L 取向和在 z 轴的分量。角动量的不同取向，对应着原子轨道在空间的不同取向，所以磁量子数的个数决定着原子轨道的空间取向的个数。以图 1-5 中的原子轨道为例： s 态的 $l=0$ ，磁量子数只有 1 个取值， $m=0$ ，相应的只有 1 个 s 轨道，是球形对称的。此时 $L=0$ ， $L_z=0$ ，这是因为角动量在空间各个方向取向是等几率的结果。角动量无方向可言，原子轨道无取向问题，见图 1-5 (a)。 p 态的 $l=1$ ，磁量子数有 3 个取值， $m=0, \pm 1$ ，这表明 p 态有 3 个不同取向的轨道，统称为 p 轨道。 p 轨道为哑铃形，在直角坐标系中，沿 x 轴方向伸展的称为 p_x 轨道，沿 y 轴方向伸展的称为 p_y 轨道，沿 z 轴方向伸展的称为 p_z 轨道，见图 1-5 (b)。 d 态的 $l=2$ ，磁量子数 m 取 $0, \pm 1, \pm 2$ 共 5 个值，相应的有 5 个不同取向的轨道，统称为 d 轨道，见图 1-5 (c)。

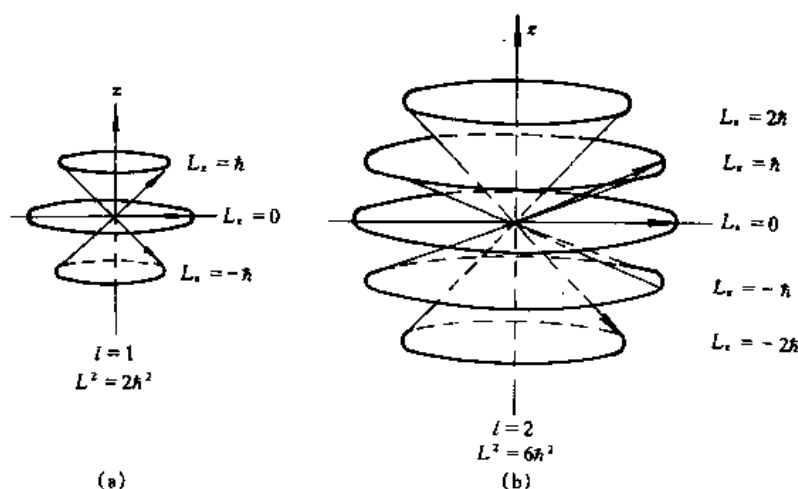


图 1-6 $l=1, 2$ 时的轨道角动量空间量子化

n, l 相同，仅 m 不同的 $(2l+1)$ 个状态波函数 $\Psi_{n,l,m}$ (轨道) 在无外磁场时，对应同一个能级 $E_{n,l}$ ，即这 $(2l+1)$ 个原子轨道是简并的。凡是几个轨道对应同一能量，则称为简并轨道或等价轨道，简并轨道的数目即为简并度。例如 3 个原子轨道 $2p_x, 2p_y$ 和 $2p_z$ 对应同一个能级 E_{2p} ，可见 $2p_x, 2p_y$ 和 $2p_z$ 是简并轨道，简并度为 3。当有外磁场时，由于原子轨道与外磁场取向不同，具有的能量不同，原来无磁场时各 m 对应的同一个能级发生分裂，轨道的简并状态消失。

1.2.2.4 自旋量子数 s 和自旋磁量子数 m_s

上面用波函数 $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ 描述原子中电子的绕核运动，习惯上称为轨道运动，用 n, l, m 3 个量子数就确定了电子轨道运动状态。此外电子自身还有自旋运动，它是电子独立于空间运动之外的属性，因此需要用第四个量子数描述电子的自旋状态。自旋角动量 L_s 大小为

$$|L_s| = \sqrt{s(s+1)}\hbar \quad (1-40)$$

s 称为自旋量子数， s 的数值只能取 $1/2$ 。自旋角动量在磁场方向 (取为 z 轴方向) 的分量 L_{sz} 由自旋磁量子数 m_s 决定

$$L_{sz} = m_s\hbar \quad (1-41)$$

自旋磁量子数 m_s 只能取 2 个值, $+1/2$ 和 $-1/2$ 。表明电子自旋运动状态只有两种: 一个是自旋向上的状态 (用 “ \uparrow ” 表示), 另一个是自旋向下的状态 (用 “ \downarrow ” 表示)。这样电子自旋运动状态可用自旋磁量子数来描述。

因此, 要确定原子核外电子的运动状态, 必须用 4 个量子数 n, l, m, m_s 。 n, l, m 描述电子的轨道运动状态, m_s 描述电子的自旋运动状态。

综上所述, n, l, m, m_s 四个量子数可以确定电子的一种运动状态; n, l, m 三个量子数可确定电子的 1 个原子轨道; n, l 两个量子数确定了电子能级; 1 个量子数 n 则确定电子壳层。通常把主量子数相同的电子, 称为同一壳层的电子; n 和 l 相同的电子, 称为同一能级的电子; n, l 和 m 相同的电子, 称为同一原子轨道内的电子。根据泡利 (Pauli) 不相容原理, 同一原子轨道上最多可容纳自旋方向相反的 2 个电子, 这样就没有 2 个电子的 4 个量子数 (n, l, m 和 m_s) 是完全相同的, 即没有 2 个电子处于同一运动状态。

1.2.3 波函数和电子云的图形表示

波函数 (原子轨道) 描述了原子中的电子绕核运动状态, $|\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)|^2$ 表示处在 n, l, m 态的电子在空间 (r, θ, φ) 处出现的几率密度 ($|\Psi|^2$ 在空间的分布称为电子云)。将它们用图形表示出来, 使抽象的数学式子成为具体的直观图像, 对于了解原子的结构和性质, 了解原子化合为分子乃至结合成晶体的过程, 都具有重要意义。然而 Ψ 和 $|\Psi|^2$ 是空间坐标 r, θ, φ 的函数, 要表达它们与 r, θ, φ 的关系, 需要四维坐标。我们难以用一种图形就反映出它们的全部性质。从不同角度来考察 Ψ 和 $|\Psi|^2$ 的性质, 会得到不同的图形。将这些不同的图形综合起来考虑, 就可以了解有关 Ψ 和 $|\Psi|^2$ 性质的全貌。

1.2.3.1 径向分布图

径向分布图描述了电子离核远近的几率分布情况。在球坐标系中, 空间某点 (r, θ, φ) 附近体积元 $dr = r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$ 内发现电子的几率为

$$|\Psi(r, \theta, \varphi)|^2 dr = |R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$$

当我们只考虑几率随 r 的变化时, 将上式对 θ 和 φ 的全部区域积分, 就得到离核距离为 r 处厚度为 dr 的球壳内找到电子的几率 dW (见图 1-7 (a)),

$$\begin{aligned} dW &= \int_0^{2\pi} \int_0^\pi |R(r)\Theta(\theta)\Phi(\varphi)|^2 r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi \\ &= [R(r)]^2 r^2 dr \int_0^{2\pi} |\Phi(\varphi)|^2 d\varphi \int_0^\pi |\Theta(\theta)|^2 \sin\theta d\theta \\ &= [R(r)]^2 r^2 dr = D(r) dr \end{aligned} \quad (1-42)$$

其中 Θ 和 Φ 是归一化的, 即

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} |\Phi(\varphi)|^2 d\varphi &= 1 \\ \int_0^\pi |\Theta(\theta)|^2 \sin\theta d\theta &= 1 \end{aligned}$$

$D(r) = \frac{dW}{dr} = [R(r)]^2 r^2$ 称为径向分布函数, 它表示在半径 r 处单位厚度的球壳内找到电子的几率。将 $D(r)$ 对 r 作图称为径向分布图。图 1-7 (b) 给出了氢原子基态的径向分布图, 其中 a_0 为玻尔 (N. Bohr) 半径。图中极大值在 $r=a_0$ 处, 与玻尔半径正好吻合, 表明在 $r=a_0$ 附近的薄球壳内发现电子的几率最大。在这个意义上, 玻尔轨道是氢原子结构的

粗略近似，所以我们才借用“原子轨道”这一词来描述核外电子的运动情况。

图 1-8 给出氢原子不同状态的径向分布图。由图可以发现主量子数为 n 、角量子数为 l 的状态，有 $(n-l)$ 个极大值峰和 $(n-l-1)$ 个节面（电子出现的几率密度为零的面）。主量子数 n 不同而角量子数 l 相同的状态（如 $1s, 2s, 3s$ 或 $2p, 3p, 4p$ 等），其主峰随主量子数增大而离核愈远。主峰的位置可以用来度量电子与核的平均距离的大小，这说明主量子数小的电子，在靠近原子核的内层能量较低；主量子数大的电子，在离核较远的外层能量较高。主量子数相同的状态，主峰的位置比较靠近，例如 $4s, 4p, 4d$ 和 $4f$ 离核的平均距离是接近的，所以可以认为主量子数相同的电子，分布在同一个壳层上。

从径向分布来看，核外电子是按能量高低顺序分层排布的。这与玻尔理论有相似之处，但有质的差别。玻尔理论认为 n 值大的电子轨道绝对在外， n 值小的电子轨道绝对在内。从量子理论来看，由于电子具有波动性，电子的活动范围并不限在主峰上，主量子数大的电子有一定几率钻到离核很近的内层。图中 $4s$ 轨道的第一峰已深入到内层 $3d$ 之内，这表明 $4s$ 轨道上的电子较 $3d$ 电子钻得更深，这就是所谓的“钻穿效应”。

1.2.3.2 角度分布图

波函数 $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ 中的角度部分 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ 决定着原子轨道和电子云的形状和方向，在讨论化学键的形成和分子几何构型时是非常重要的。绘制角度分布图要用球坐标，图形的作法是：选原子核为原点，定出 z 轴，从原点引出方向为 (θ, φ) 的线段，长度等于 $|Y|$ ，所有这些线段的端点在空间构成一个曲面，在曲面内根据 Y 的正负标记“+，-”号，就得到了波函数（原子轨道）的角度分布图。图 1-9 给出了 $2p_x$ 态的角度分布过 z 轴的一个剖面图。由于 $Y_{l,m}$ 与主量子数 n 无关，所以量子数 l, m 相同的状态，它们的原子轨道角度分布是相同的。例如 $2p_x, 3p_x, 4p_x \dots$ 的角度分布相同的，统称为 p_x 轨道的角度分布。

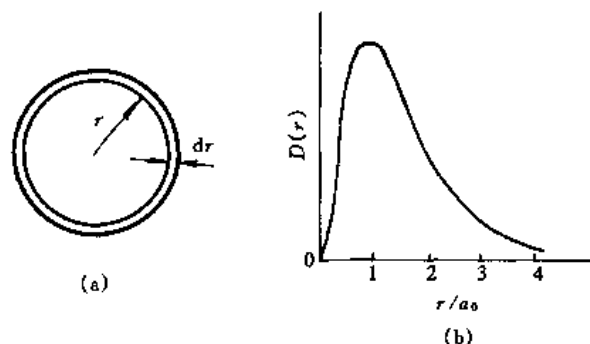


图 1-7 距离为 r 的薄球壳和氢原子 $1s$ 的径向分布图

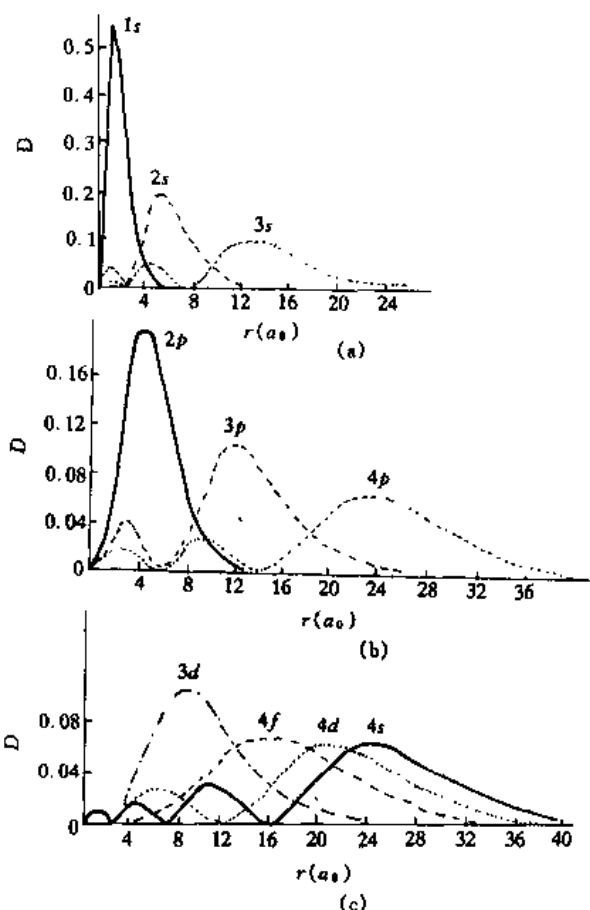


图 1-8 氢原子各种状态的径向分布

图 1-10 是 s 、 p 、 d 原子轨道的角度分布图。应当强调的是：这些图形并不是波函数在空间的直观图形，更不能误解为电子循所示的图形作轨道运动。它们只表示在不同的 θ 、 φ 方向上 Y 的相对大小及符号正负，它们反映了电子在空间不同方向出现的几率大小。 s 轨道的角度分布是球对称的，或说处于 s 轨道上的电子在空间各方向出现是等几率的。 p_y 轨道的角度分布是以 y 轴为对称轴，在 y 方向 Y 有极大值，也即在 y 方向上出现几率最大。在 xz 平面上 $Y=0$ ，形成节面称为角向节面。这表明处于 p_y 轨道上的电子，在 xz 平面上出现几率为 0。 p_x 轨道呈 2 个异号球分布在节面 xz 平面的上下，2 球的球心在 y 轴上。 p_x 、 p_z 和 p_y 相似，只是分别以 x 轴和 z 轴为对称轴，节面则分别是 yz 面和 xy 面。5 个 d 轨道的角度分布都比较复杂，分别有 4 个极大值和 2 个节面。

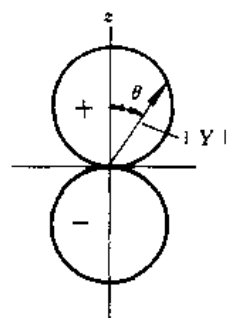


图 1-9 $2p_y$ 态的角度分布图

如果 θ 、 φ 方向上取长度为 $|Y|^2$ 的线段，所有线取端点在空间形成一个曲面，这样的图形称为电子云的角度分布图。它与原子轨道的角度分布图相似，只是表示几率密度 $|Y|^2$ 在空间不同 θ 、 φ 方向上的分布。此外，原子轨道角度分布有正、负之分，而电子云角度分布都是正值。再有，电子云角度分布图形比原子轨道图形“瘦”些，这是因为 $|Y|$ 总是小于 1， $|Y|^2$ 的值更小，见图 1-11。

1.2.3.3 原子轨道轮廓图

把波函数 $\Psi(r, \theta, \varphi)$ 的大小和正负的轮廓图像在三维空间中表示出来，反映 Ψ 在空间分布的立体图像称为原子轨道轮廓图或简称原子轨道图。图 1-5 给出了 s 、 p 、 d 各种状态的原子轨道轮廓图。这种图形虽反映了波函数的大小和正负，但只有定性的意义。然而由于它简洁明了，为了解分子内原子间轨道相互作用和价键的方向性提供了直观的图像，所以在化学键理论中广为应用。

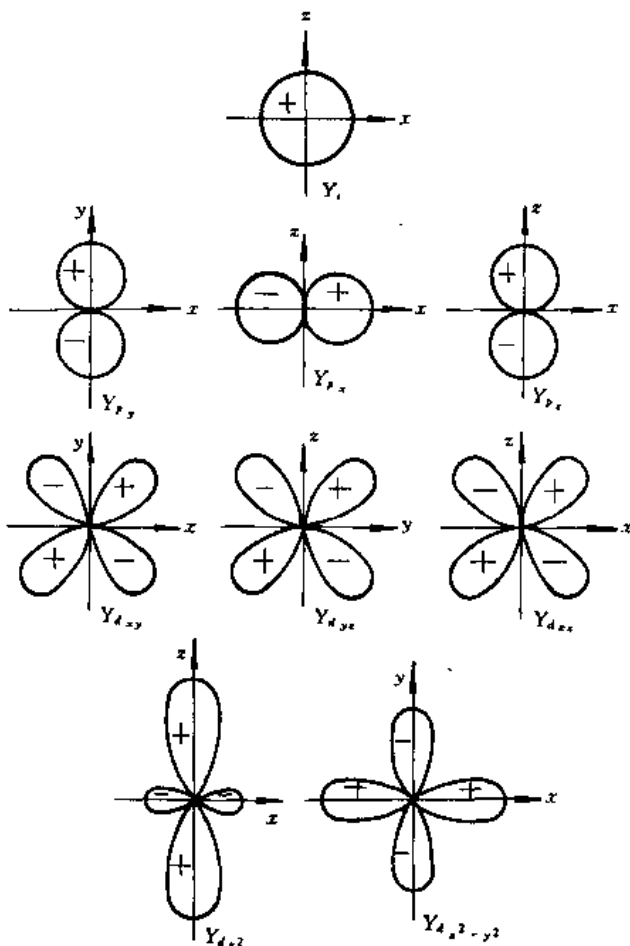


图 1-10 s 、 p 、 d 原子轨道的角度分布图

1.2.4 多电子原子的结构

上面讨论的氢原子和类氢离子只含有 1 个电子，可通过薛定谔方程精确求解得到电子的波函数 $\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ 和能量 E_n ，其中

$$E_n = - \frac{\mu e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 (2\hbar^2)} \cdot \frac{Z^2}{n^2} = - R \frac{Z^2}{n^2} \quad (1-43)$$

式中 $R=13.6\text{eV}$ 。由式 (1-43) 看出，电子的能量只与主量子数有关，即主量子数相同的

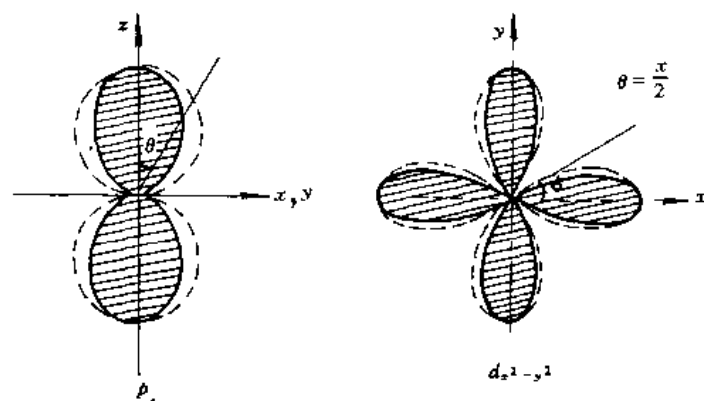


图 1-11 Y 和 Y^2 的比较

各原子轨道能量相同。图 1-12 给出了氢原子能级的示意图，图中每个圆圈代表一组量子数确定的 1 个原子轨道。

核外有 2 个或 2 个以上电子的原子称为多电子原子。多电子原子中，除了电子和核之间的相互作用外，电子-电子间还存在着复杂的瞬时变化的相互作用，使多电子原子的薛定谔方程无法精确求解，必须采用各种近似模型求近似解。这里以最简单的多电子原子——氦原子为例，加以说明。

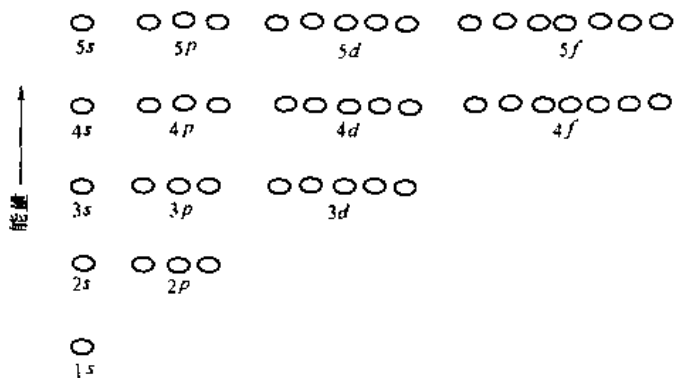


图 1-12 氢原子电子能级示意图

与氢原子问题类似，由于原子核质量比电子大得多，可以近似地认为原子核静止在原点，2 个电子绕核运动，如图 1-13 所示。1 和 2 两个电子与核的吸引能分别以 V_1 和 V_2 表示，两电子间的排斥能以 V_{12} 表示，则整个体系的势能函数为

$$V = V_1 + V_2 + V_{12} = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad (1-44)$$

式中 Z 为原子的核电荷数。两电子体系的哈密顿算符为

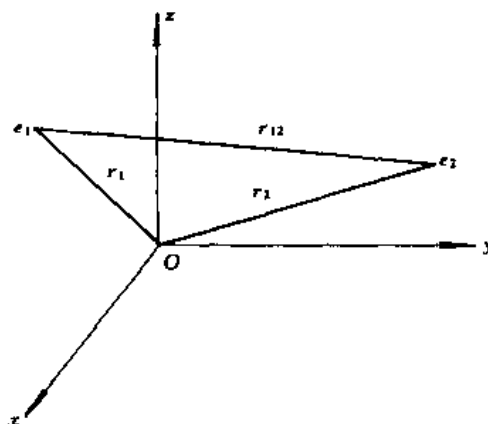


图 1-13 氦原子中的坐标

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \quad (1-45)$$

式中第一项和第二项为 1、2 两个电子的动能算符，其中 μ 为电子质量， $\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$

$\frac{\partial^2}{\partial z_1^2}$ 和 $\nabla_2^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2^2}$ 分别为两个电子坐标的拉普拉斯算符。两个电子体系的薛定谔方程为

$$\hat{H} \Psi(r_1, r_2) = E \Psi(r_1, r_2)$$

或

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_1^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} \right] \Psi(r_1, r_2) = E \Psi(r_1, r_2) \quad (1-46)$$

其中氢原子的状态波函数 Ψ 应为两个电子坐标的函数,即 $\Psi = \Psi(r_1, r_2)$ 。若两个电子间不存在相互作用,也就是说两个电子相互无关地,各自独立地在核的库仑场中运动,那么

式(1-45)中无 $V_{12} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$ 项,则式(1-46)可写成

$$\left[\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right) + \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right) \right] \Psi(r_1, r_2) = E \Psi(r_1, r_2) \quad (1-47)$$

经过分离变量处理,即令

$$\Psi(r_1, r_2) = \Psi(r_1) \Psi(r_2)$$

$$E = E_1 + E_2$$

代入式(1-47),从而得到分别与电子1和电子2有关的两个单电子方程

$$\left\{ \begin{aligned} \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \right] \Psi(r_1) &= E_1 \Psi(r_1) \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} \right] \Psi(r_2) &= E_2 \Psi(r_2) \end{aligned} \right. \quad (1-48)$$

式(1-48)的形式与式(1-30)的类氢离子方程完全一样,可以严格求解。但是电子间的相互作用是不可忽略的,电子1和电子2的相互作用势能

$$V_{12} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$$

式中 $r_{12} = [(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2]^{\frac{1}{2}}$ 涉及两个电子坐标,使方程(1-46)无法分离变量,也就无法精确求解。这种困难在求解多电子原子的薛定谔方程时是普遍存在的,因此对有相互作用的多电子方程,只能采用近似方法。

一种常采用的近似方法是中心势场模型。这个模型认为:原子中的每个电子都是独立地在原子核的库仑场和其他电子所产生的一个平均场中运动,这个平均场是一个中心势场。我们仍以氢原子为例讨论。

先考虑电子1。它是在核的吸引势和电子2的排斥势中运动的。严格地说,电子1所感受到的排斥势能不仅与电子1的坐标 r_1 有关,而且与电子2的瞬时坐标 r_2 有关。由于电子2在空间各点出现的几率分布是与时间无关的稳定分布,电子2运动产生的效果是以电子云的形式形成一个负的空间电荷分布。如果不考虑电子2对电子1的瞬时排斥作用,而只着眼于这种排斥作用的平均效果,那么在电子2的电子云中运动的电子1所受平均排斥势能,就是对电子2的所有可能位置进行平均,其结果是电子1的势能就只是自身坐标 r_1 的函数,而与电子2的坐标 r_2 无关。这就可以近似地认为电子1是在核的库仑场和电子2的平均场中独立地运动的。如果进而假定电子2的电子云是球形对称的,则电子2的平均势场就是一个球形对称的中心势场。当然,对电子2可作类似的考虑。

把氢原子的结论推广到有 n 个电子的原子。原子中任意一个电子 i 所受的其他 $(n-1)$ 个电子的排斥作用可看作是平均场的作用, 这个平均场是从原子核所在位置发出的中心场。这样其他电子对 i 电子的排斥势场是一个以原子核为中心的球对称势场, 这个势场与原子核对 i 电子的静电吸引场 $-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}$ 具有同样的球对称性, 因此相当于部分抵消了核电荷 $+Ze$ 对 i 电子的吸引作用。若设抵消的正电荷数为 σ_i , 则 $(n-1)$ 个其他电子对 i 电子的排斥势场可表达为 $\frac{\sigma_i e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i}$ 。结果 i 电子就好像处在一个以原子核为中心的有效势能为

$$V(r_i) = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{\sigma_i e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} = -\frac{(Z - \sigma_i)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} = -\frac{Z^* e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \quad (1-49)$$

的势场中独立运动, 式中 $Z^* = Z - \sigma_i$ 称为有效核电荷, σ_i 称为电子 i 的屏蔽常数。屏蔽常数可由原子光谱的实验数据总结出来, 一般认为外层电子对内层电子屏蔽作用较小, 而内层电子对外层电子的屏蔽作用较大。由此可见, 在中心势场模型中, 原子中每一个电子所受的其他电子排斥作用, 可以归结为其余电子对核电荷的屏蔽, 每个电子都在有效核电荷 $Z^* e = (Z - \sigma_i) e$ 的中心势场中独立运动。

于是, 多电子原子中的每个电子都可写出单电子薛定谔方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_i^2 - \frac{(Z - \sigma_i)e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] \Psi_i(r_i) = E_i \Psi_i(r_i) \quad (1-50)$$

式中 Ψ_i 是原子中单个电子 i 的波函数, 它表示原子中 i 电子的运动状态; E_i 表示处于 Ψ_i 状态的电子能量。整个原子的波函数为各单个电子波函数的乘积

$$\Psi(r_1, r_2 \cdots r_n) = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \cdots \Psi_n(r_n) = \prod_{i=1}^n \Psi_i(r_i)$$

原子的总能量等于各个电子能量之和

$$E = E_1 + E_2 + \cdots + E_n = \sum_{i=1}^n E_i$$

显而易见, 这种近似方法就是把有相互作用的多电子问题简化为各个电子独立运动的单电子问题来处理, 所以又称为单电子近似。原子中的每个电子由各自的波函数来描述, 与其他电子无关。人们常将原子中的单电子波函数称为原子轨道, 将分子中的单电子波函数称为分子轨道, 而将这种近似方法称为“轨道近似”。

式 (1-50) 和类氢离子的薛定谔方程 (1-30) 相似, 区别仅在于势能形式稍有不同, 故可用类似的方法求解, 得到

$$\Psi_i = \Psi_{n,l,m}(r_i, \theta_i, \varphi_i) = R_{n,l}(r_i) \cdot Y_{l,m}(\theta_i, \varphi_i) \quad (1-51)$$

$$E_i = R \frac{(Z - \sigma_i)^2}{n^2} \quad (1-52)$$

式 (1-51) 中的 $Y_{l,m}(\theta_i, \varphi_i) = \Theta_{l,m}(\theta_i) \Phi_m(\varphi_i)$, 因 Θ 和 Φ 的方程与势能无关, 故 $Y_{l,m}(\theta_i, \varphi_i)$ 的形式与类氢离子的结果相同。但 $R_{n,l}(r_i)$ 的方程与 $V(r_i)$ 有关, 所以 $R_{n,l}(r_i)$ 的具体形式应与 $V(r_i)$ 有关, 与类氢离子的结果是不同的。

能量 E_i 也和类氢离子不同, 它不但取决于 n , 还取决于 l 。量子数 n 和 l 对轨道能量的影响可从以下方面进行讨论:

前面讨论中心势场模型时, 引入了屏蔽常数和有效核电荷的概念。这种把其他电子对

所考虑电子的作用归结为抵消了一部分核电荷的效应称为屏蔽效应。当角量子数 l 相同时，主量子数 n 愈大的轨道，径向分布的主峰离核愈远，见图 1-8，则 n 较大的轨道上的电子离核的平均距离愈大，其所受的内层电子的屏蔽作用也愈大，即感受到的有效核电荷数 Z^* 也愈小，因而能量愈高。例如

$$E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} < E_{4s} \dots\dots$$

当主量子数 n 相同时，角量子数 l 愈小的轨道径向分布的峰愈多，而且第一峰也钻得愈深，见图 1-8 (c)，表明该轨道电子在核附近出现有相当大的几率，受其他电子的屏蔽作用较小，感受到有效核电荷数 Z^* 较大，故其能量较低。例如

$$E_{4s} < E_{4p} < E_{4d} < E_{4f}$$

这种由于电子钻到核附近的几率不同，受到核的吸引作用不同，因而能量不同的现象，称为电子的钻穿效应。

屏蔽效应考虑的是其他电子对所研究电子的屏蔽能力大小，而钻穿效应考虑的则是所研究电子回避其他电子屏蔽作用的能力。屏蔽效应导致电子的能量升高，钻穿效应导致电子能量降低。它们从不同侧面描述了多电子原子中电子间的相互作用对轨道能量的影响。

对于 n 和 l 都不同的情况，轨道能级的高低顺序该如何确定呢？我国化学家徐光宪从光谱数据归纳出一条规律：对原子的外层电子而言， $(n+0.7l)$ 愈大者，能级愈高。图 1-14 给出了多电子原子的电子能级示意图，其中每一个圆圈表示 1 个原子轨道。应指出，这只是一个粗略结果，因为原子轨道的能量不仅与主量子数和角量子数有关，它是由许多因素决定的。例如，不同原子由于核电荷 Z 和电子数不同，轨道能级会发生变化。甚至同一原子、同一轨道也会因电子占有数不同，而使轨道能级发生变化。

由上述讨论可以看出，在多电子原子中，电子间存在着复杂的相互作用。采用中心势场近似后，可将有相互作用的 n 个电子看作是各自独立地在单电子波函数——原子轨道描述的状态运动，这些轨道波函数的角度部分和类氢离子是相同的，只是径向部分不同；而能量除了与 n 有关，还与 l 有关，亦与其他一些因素有关。整个原子的能量取决于在各个原子轨道上运动的电子能量。整个原子的结构，也就是将所有电子排布在这些原子轨道上。

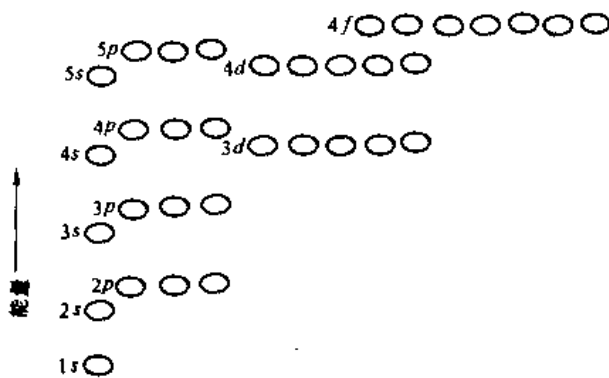


图 1-14 多电子原子的电子能级示意图

原子中核外电子在能级排布上遵循下述 3 个原则：

(1) 泡利 (Pauli) 不相容原理 在同一个原子中，不能有 4 个量子数 n 、 l 、 m 和 m_s 完全相同的电子，也就是说，在每一个原子轨道中，最多只能容纳 2 个电子，而且这 2 个电子自旋必须相反。

(2) 能量最低原理 在不违背泡利原理的前提下，核外电子的排布总是尽可能使整个原子体系的能量最低。

(3) 洪特 (Hund) 规则 对在主量子数和角量子数相同的轨道上排布的电子，将尽可能占据磁量子数不同的轨道，且自旋平行。量子力学可以证明，满足洪特规则，可使体系

能量最低，即自旋平行电子数目最多的状态为最稳定。当同一能级的各个轨道上全部排布有自旋反平行的电子时，称为全充满；若每个轨道都排布有 1 个电子且自旋平行时，称为半充满。半充满状态、全充满状态或全空状态的电子层结构是特别稳定的。

由上述 3 条原则和能级图，可得出一般元素原子的基态核外电子在原子轨道上的分布，这种分布称为原子的电子组态，或称为原子的电子结构。下面列举出几种元素的电子组态

元素	原子序数	电子组态
K	19	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
Cr	24	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$
Cu	29	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

由于元素的性质一般只涉及外层价电子的状态，所以通常只需写出原子的价电子组态。例如，Cu 的价电子组态为 $3d^{10} 4s^1$ ，Mo 的价电子组态为 $4d^5 5s^1$ 等。

1.3 化学键理论概述

化学键指的是分子或晶体中两个或多个原子（或离子）之间的强烈吸引的相互作用。分子的稳定性、成键的饱和性以及分子的几何构型等等，是化学键理论所要研究的基本问题。此外，对晶体的结构和性质的研究也离不开化学键理论。

化学键的类型现在确知的有 3 种：电价键、共价键和金属键。它们的键能都比较大，约为一百到几百个 kJ/mol。此外还存在一种分子之间的较弱的吸引作用，称为范德华（Van der Waals）力，键能要比化学键小一到两个数量级，故一般不称为化学键。在分子间或分子内的某些基团之间，有时还存在另一种键，称为氢键。氢键也是一种较弱的相互作用，它实际上是有方向性和饱和性的较强的范德华力。化学键是决定物质化学性质的重要因素，而分子间力通常只影响物质的物理性质。

电价键是靠静电的库仑力作用而形成的化学键，其中主要是离子键。在部分络合物中，离子-偶极配位键也是电价键。

共价键是由两个或多个原子共有若干电子所构成，其本质问题远比电价键复杂。围绕共价键本质的研究，人们对化学键和物质结构的认识逐步深入。但是直到量子力学出现以后，运用量子力学理论求解分子体系的薛定谔方程，对化学键的本质才有了正确理解。因分子体系的薛定谔方程比较复杂，严格求解有困难，通常采用某些近似模型以简化计算。根据不同的模型形成了价键理论、分子轨道理论和配位场理论。价键理论是 1927 年海特勒（Heitler）和伦敦（London）用量子力学处理氢分子结果的推广，它认为形成共价键的电子只局限在两相邻原子间的区域内运动。以后泡林（Pauling）提出杂化轨道概念，发展了价键理论。分子轨道理论是用线性变分法解氢分子离子的推广，它假定形成共价键的电子运动遍及整个分子。配位场理论是根据络合物的结构特征，把晶体场理论同分子轨道理论相结合发展起来的。共价键理论是化学键理论的主体，在本章下面几节将作较详细的介绍。

金属键是由金属中的自由电子和构成空间点阵的正离子相互作用所形成的。金属原子价电子受核引力弱，很容易脱离原子在整个金属晶体内自由运动，称为“自由电子”或“电子气”。价电子不再专属于某个原子而为晶体中全体原子所共有，在晶体中做共有化运动。因此可以认为，自由电子气把沉浸在其中的排列整齐的正离子结合到一起，形成稳定的金属晶体。这就是金属的自由电子模型。若用量子力学处理处在晶体周期场中的电子，可

得出固体电子的能带理论，这将在第2章中讨论。

1.4 分子轨道理论

在组成现代共价键理论的3个分支中，分子轨道理论占据着特殊重要的地位。这固然由于分子轨道理论的结果已为一系列实验所证实，此外它能解释价键理论所不能解释的许多事实，而且在数学处理上较价键理论简单，所以发展迅速，成为化学键理论的核心。

1.4.1 分子轨道理论的要点

分子轨道理论认为，分子中的电子不再从属于某个原子，也不局限在两个相邻的原子之间，而在整个分子的空间范围内运动。对一个含有 M 个原子核和 N 个电子的分子体系，存在着核与电子、电子与电子以及核与核之间的相互作用。核与电子间的相互吸引势能

$$V_{ae} = \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \left(-\frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ai}} \right)$$

式中 r_{ai} 为 i 电子到 a 核的距离； Z_a 为 a 核的核电荷数。

电子与电子间的排斥势能

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (i \neq j)$$

式中 r_{ij} 为 i 电子与 j 电子间的距离，因为是不同电子间的排斥作用，所以 $i \neq j$ 。又因为求和时 i 和 j 间的排斥能已计算了一次，而 j 和 i 间的排斥能又计算一次，每对电子排斥能重复计算，所以前面有 $1/2$ 系数。核与核间的排斥势能

$$V_{aa} = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^M \sum_{\beta=1}^M \frac{Z_a Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{a\beta}} \quad (a \neq \beta)$$

式中 $R_{a\beta}$ 为 a 核与 β 核间距离； Z_a 和 Z_β 分别为 a 核和 β 核的核电荷。基于讨论原子结构的类似考虑，可以近似认为原子核是静止不动的，则 V_{aa} 是常数，在求解薛定谔方程的过程中可暂不考虑。分子体系的哈密顿算符

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{T} + V_{ae} + V_{ee} \\ &= \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_i^2 \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^M \left(-\frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ai}} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (i \neq j) \end{aligned} \quad (1-53)$$

式中第一项代表 N 个电子的动能。在第三项中存在 $r_{ij} = [(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2]^{1/2}$ ，不能分离变量。类似于前面讨论多电子原子结构所采用的单电子近似方法，忽略电子间的瞬时相互作用，把任意一个电子 i 看作是在各个原子核的库仑场和其他 $(N-1)$ 个电子平均势场中独立地运动。电子 i 所受到的其他 $(N-1)$ 个电子的平均排斥势能为 $V_i(r_i)$ ，显然它只与电子 i 的坐标 r_i 有关。 N 个电子相互作用势能

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} = \sum_{i=1}^N V_i(r_i) \quad (i \neq j)$$

于是可得到电子 i 的单电子的薛定谔方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^M \frac{Z_a e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ia}} + V_i(r_i) \right] \Psi_i(r_i) = E_i \Psi_i(r_i) \quad (1-54)$$

式中括号内第一项表示 i 电子的动能；第二项代表电子 i 所感受到的全体核的吸引势能；第三项代表其他电子对电子 i 的平均作用势能。求解式 (1-54) 可得到分子中单电子波函数 Ψ_i ，也称为分子轨道，并用 $|\Psi_i|^2$ 表示电子 i 在空间某点出现的几率密度。求得的 E_i 为处在 Ψ_i 分子轨道上电子的能量，称为分子轨道能。整个分子的波函数可表示为各个单电子波函数的乘积

$$\Psi = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \cdots \Psi_N(r_N) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(r_i)$$

分子的总能量可表示为所有单电子能量之和

$$E = E_1 + E_2 + \cdots + E_N = \sum_{i=1}^N E_i$$

具体求解式 (1-54) 所碰到困难要比多电子原子大。这是因为分子中有多个核存在，每个电子要受到多个核的吸引势能，因此电子所处的势场不再具有中心对称性，前面关于多电子原子的中心势场近似在此完全失效，我们不再能把分子轨道 Ψ_i 分解成径向函数和角度函数的乘积。求解式 (1-54) 要采用其他近似方法，通常采用的方法是变分法，为此首先要选取适当的分子轨道 Ψ_i 作为试探函数。分子轨道理论所选取的分子轨道，是把组成分子的原子轨道线性组合后得到的。所谓原子轨道线性组合，是指原子轨道或波函数按一定条件相互叠加。因为分子是由原子组成，所以我们有理由认为分子轨道与原子轨道有着密切关系，分子轨道应反映原子轨道的某些特征。因此，用原子轨道的线性组合表示分子轨道，应该是较适当的选择。

我们以同核双原子分子为例加以讨论。由两个相同的原子组成的分子称为同核双原子分子，如 H_2 、 O_2 等。由 2 个不同原子组成的分子称为异核双原子分子，如 CO 、 HF 等。由 2 个以上原子组成的分子称为多原子分子。若 ϕ_a 和 ϕ_b 分别是 a 、 b 两个原子的原子轨道，它们所对应的能量不一定相等，由它们组合的分子轨道 Ψ 可表示为

$$\Psi = C_1 \phi_a + C_2 \phi_b \quad (1-55)$$

式中 C_1 和 C_2 是组合系数，分别表示 2 个原子轨道对分子轨道的贡献。用变分法可求得两组 (C_1 、 C_2) 数值，把两组 (C_1 、 C_2) 值代入式 (1-55)，就得到两个分子轨道的形式。用变分法还可求出与每个分子轨道相对应的轨道能量。把原子轨道线性组合成分子轨道时，得到的分子轨道数目不变，但分子轨道能级相对原子轨道能级发生了变化。一般来说，分子轨道的能级低于原子轨道的称为成键轨道，高于原子轨道的称为反键轨道，等于原子轨道的称为非键轨道。

图 1-15 示意地给出了 2 个原子轨道组合成 2 个分子轨道的情形，为了简单，2 个原子轨道 ϕ_a 和 ϕ_b 都取 $1s$ 态。2 个分子轨道

$$\left. \begin{aligned} \Psi_1 &= C_1 \phi_a + C_2 \phi_b \\ \Psi_2 &= C_1' \phi_a - C_2' \phi_b \end{aligned} \right\} \quad (1-56)$$

$\Psi_1 = C_1 \phi_a + C_2 \phi_b$ 表示 2 个相同符号的原子轨道叠加（即相同符号的波函数叠加），如图 1-15 (a) 所示，电子在 2 个核之间的几率密度大。密集在 2 个原子间的电子云同时受 2 个核吸引而把 2 个核联系在一起，这就是共价键的本质。从能量角度看，聚集在核间的电子，同时

受 2 个带正电荷的核吸引, 产生了吸引能 (为负值) 从而使所形成的分子轨道 Ψ_M 的能量比原子轨道低, 因而是成键轨道。

$\Psi_I = C_1\phi_a - C_2\phi_b$ 表示不同符号的原子轨道叠加, 如图 1-15(b) 所示, 电子在两核间的几率密度小, 有一节面。电子与两个核的吸引能 (负值) 不足以抵消核间的排斥能 (正值), 所形成的分子轨道 Ψ_M 的能量比原子轨道要高, 因而是反键轨道。分子轨道和原子轨道的能量关系见图 1-16。

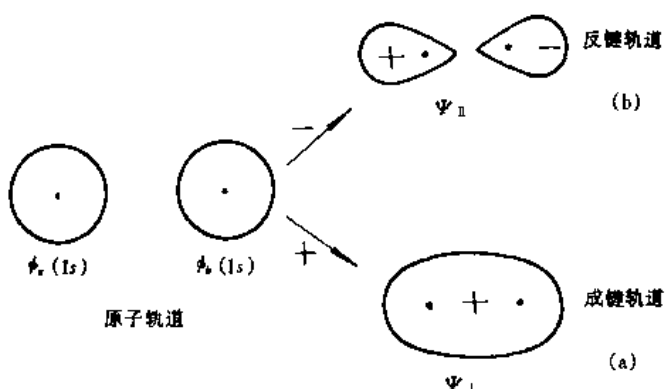


图 1-15 原子轨道线性组合示意图

现在可以把分子轨道理论的要点概括如下:

(1) 将分子中每个电子的运动, 看成是独立地在原子核的库仑场和其余电子的平均势场中运动, 其运动状态可用单电子波函数来描述。这种单电子波函数称为分子轨道。

(2) 分子轨道可近似地用原子轨道线性组合来表示, 组合所得分子轨道数目与参加组合的原子轨道数目相同, 组合系数可由变分法确定。

(3) 每一个分子轨道有相应的能量, 称为分子轨道能。按分子轨道能小于、大于或等于原子轨道能, 分别称为成键轨道、反键轨道或非键轨道。在不违背泡利原理的前提下, 分子中电子按能量最低原理和洪特规则分布在分子轨道上, 得到分子的电子构型。

(4) 不同原子轨道有效地组成分子轨道时, 必须满足能量近似原则、最大重叠原则和对称性原则。

1.4.2 成键三原则

根据分子轨道理论, 不是任意两个或多个原子轨道都能组合成分子轨道的, 只有满足能量相近原则、最大重叠原则和对称性原则的那些原子轨道才能有效地组合成分子轨道。这些原则通称为成键三原则。

今有 2 个原子轨道 ϕ_a 和 ϕ_b 分别对应不同的能量 E_a 和 E_b , 它们组合成 2 个分子轨道 Ψ_I 和 Ψ_{II} , 分别对应的分子轨道能为 E_I 和 E_{II} 。变分法计算结果表明

$$E_I = E_b - h; E_{II} = E_a + h \quad (1-57)$$

其中 $h > 0$, 所以分子轨道和原子轨道的能量关系为

$$E_I < E_b < E_a < E_{II} \quad (1-58)$$

见图 1-17。 h 和 2 个原子轨道的能量差 ($E_a - E_b$) 有关: 当 $E_a = E_b$ 时, h 数值最大; 当 $(E_a - E_b)$ 增大时,

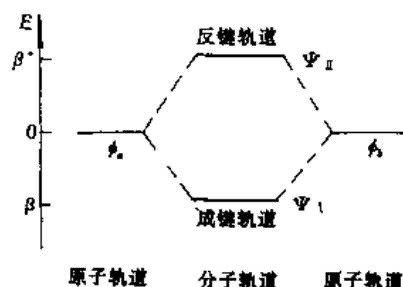


图 1-16 分子轨道和原子轨道的能量关系

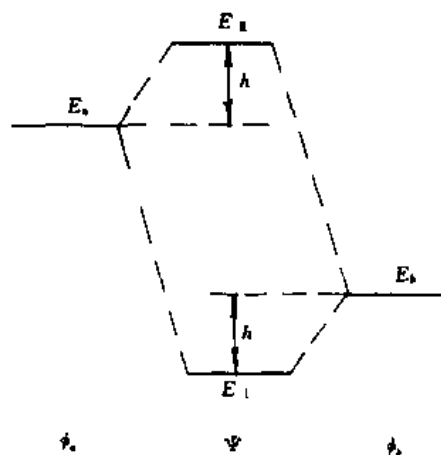


图 1-17 能量不同的原子轨道组成分子轨道时的能量关系

h 减小；当 $E_a \gg E_b$ 时， $h \approx 0$ ，则有 $E_1 \approx E_b$ ， $E_2 \approx E_a$ ，分子轨道是非键轨道， ϕ_a 和 ϕ_b 不能有效地组成分子轨道。变分法的结果还表明，能量较低分子轨道 Ψ_1 中，含有较多的低能量原子轨道 ϕ_b 的成分；反之，能量较高的分子轨道 Ψ_2 中，则含有较多的高能量原子轨道 ϕ_a 。在 $(E_a - E_b)$ 差值很大的情况下， $\Psi_1 = \phi_b$ ， $\Psi_2 = \phi_a$ ，分子轨道与原子轨道几乎一样，不可能有效成键。因此当参与成键的原子轨道能量相近时，才可以有效地组成分子轨道；当 2 个原子轨道能量相差大时，不能有效组成分子轨道，这称为能量近似原则。

表 1-2 列出部分元素原子的一些原子轨道的能量。可以看出，氢原子 $1s$ 轨道的能量和氟原子 $2p$ 轨道的能量相近，和 $2s$ 轨道能量相差较大，和 $1s$ 轨道的能量差就更大了。故氢原子 $1s$ 轨道和氟原子的 $2p$ 轨道可以有效地组成分子轨道，但和氟原子的 $2s$ 、 $1s$ 轨道难以组成分子轨道。由表 1-2 还可以看出，一般原子中最外层电子的能量是相近的。

表 1-2 某些原子轨道的能量 (kJ/mol)

元素 轨道	H	B	C	N	O	F
$1s$	-1318	-19004	-28309	-39318	-52293	-57466
$2s$		-1350	-1874	2464	-3119	-3866
$2p$		-550	-1035	-1245	-1533	-1795

再如， $\text{Li} (1s)^2 (2s)^1$ 的原子轨道能量 $E_{1s} = -58.00\text{eV}$ ， $E_{2s} = -5.39\text{eV}$ ，两种原子轨道能量相差悬殊，因此在组成 Li_2 的分子轨道时，只要将 2 个 $1s$ 轨道和 2 个 $2s$ 轨道各自分别进行线性组合就行，得到图 1-18 所示的锂的分子轨道能级图。将 2 个锂原子的 6 个电子，按能量最低原理和泡利原理逐个填入分子轨道。能级 E_1 对应成键轨道，能级 E_2 对应反键轨道，当 2 个 Li 原子的 $1s$ 轨道上的 4 个电子进入这一对分子轨道时，成键轨道和反键轨道上各有 2 个电子，这些电子的总能量在形成分子前后几乎没有变化，因而它们对成键效应无贡献。可以认为原子内层电子在形成分子时不发生作用，它们基本上仍在原来的原子轨道上。以后在处理分子时，只考虑价电子作用，而不必考虑内层电子的贡献。

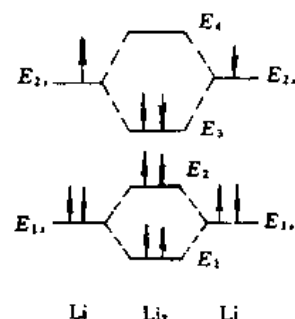


图 1-18 Li_2 的分子轨道能级图

根据变分法的计算，在原子轨道组合成分子轨道时，2 个原子轨道的重叠程度愈大，成键轨道能量相对于原子轨道的能量降低愈多，因而形成的化学键更强。所以，为了有效地组成分子轨道，参与成键的 2 个原子轨道重叠愈多愈好，这就叫做最大重叠原则。除了 s 轨道是球对称外，其他原子轨道角度分布都有方向性，轨道最大重叠原则是构成共价键方向性的基础。

常根据原子轨道的角度分布图来考虑原子轨道的重叠，如图 1-19 所示，当 a 原子 s 轨道和 b 原子的 p_x 轨道组合时，在核间距一定情况下，仅当 a 原子沿 x 轴和 b 原子组合时，才能获得最大重叠。

有时两个原子轨道虽然能量相近，重叠区也不小，但仍无成键效应。例如在图 1-20 中，

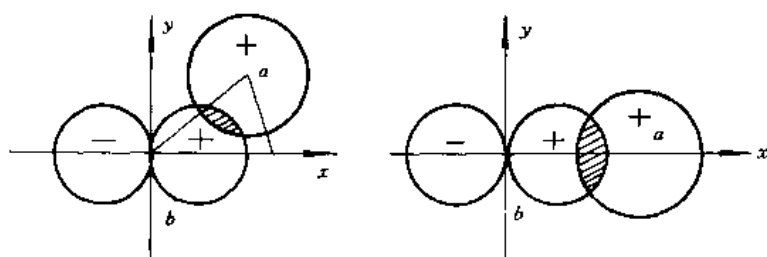


图 1-19 原子轨道重叠方向

a 原子是 s 轨道 (或 p_x 轨道), b 原子是 p_y 轨道, 键轴 (连接 2 成键原子核的直线 ab) 为 x 轴的情况。在轨道重叠区内, 同号重叠使能量降低, 异号重叠使能量升高, 二者效果相抵消, 不能有效地组成分子轨道。发生这种情况的原因在于参与成键的 2 个原子轨道的对称性不同, s 轨道和 p_x 轨道绕键轴旋转任意角度, 轨道形状和符号都不变, 说明它们对键轴呈圆柱形对称。 p_y 轨道绕键轴旋转 180° 时, 轨道形状不变, 但符号相反, 说明 p_y 对键轴是反对称。因此, 为了有效地组成分子轨道, 原子轨道的对称必须相同, 以保证原子轨道同号重叠, 这称为对称性原则。

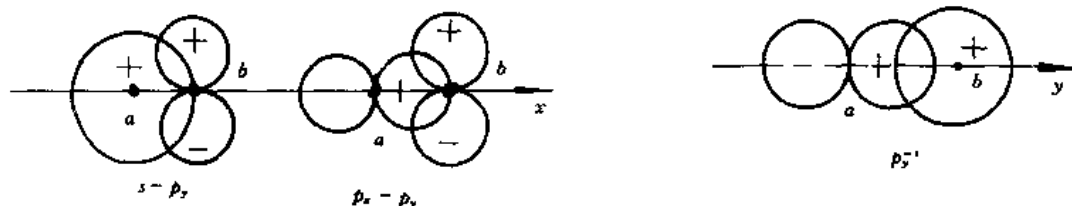


图 1-20 轨道对称性条件示例

图 1-21 原子轨道 p_y 和 s 沿 y 轴重叠

按对称性可以将常见原子轨道分为两类。原子轨道对键轴呈圆柱形对称的称为 σ 对称性, 这样的原子轨道有 s (键轴为 x , 或 y 、 z), p_x (键轴为 x), p_y (键轴为 y), p_z (键轴为 z), $d_{x^2-y^2}$ (键轴为 x 或 y) 和 d_{z^2} (键轴为 z 轴)。原子轨道对键轴呈反对称的称为 π 对称性, 具有 π 对称性的原子轨道有 p_x (键轴为 y 或 z), p_y (键轴为 x 或 z), p_z (键轴为 x 或 y), d_{xy} (键轴为 x 或 y), d_{yz} (键轴为 y 或 z), d_{zx} (键轴为 x 或 z)。只有具有 σ 对称性的原子轨道才能相互组合成 σ 型分子轨道, 具有 π 对称性的原子轨道才能相互组合成 π 型分子轨道, 具有 σ 对称性的原子轨道和具有 π 对称性的原子轨道不能组合成分子轨道。这样就很容易理解 s 轨道 (或 p_x 轨道) 沿 x 轴不能与 p_y 成键的原因: s 和 p_x 轨道对于 x 轴具有 σ 对称性, 而 p_y 轨道对 x 轴呈 π 对称性。对称性不合适不能组成分子轨道。若键轴是 y 轴, p_y 和 s 两原子轨道就有相同的对称性, 可组合形成稳定的分子轨道, 如图 1-21 所示。

上述原子轨道的对称性总结于表 1-3, 利用该表可查出哪些原子轨道 ϕ_a 能与给定的原子轨道 ϕ_b 相组合。

成键三原则中, 对称性原则是主要的, 它是决定原子轨道能否组合成分子轨道的关键, 而其他两个原则只是影响组合效率的问题。

表 1-3 对称性规则表

ϕ_a	对于键轴与 ϕ_a 具有相同对称性的 ϕ_b (括号内是键轴所在方向)	
	σ 对称性	π 对称性
s	$s, p_x(x), p_y(y), p_z(z), d_{x^2-y^2}(x \text{ 或 } y), d_{z^2}(z)$	无
p_x	$s(x), p_x(x), d_{x^2-y^2}(x)$	$p_y(y \text{ 或 } z), d_{xy}(y), d_{xz}(z)$
p_y	$s(y), p_y(y), d_{x^2-y^2}(y)$	$p_x(x \text{ 或 } z), d_{xy}(x), d_{yz}(z)$
p_z	$s(z), p_z(z), d_{z^2}(z)$	$p_x(x \text{ 或 } y), d_{xz}(x), d_{yz}(y)$
d_{xy}	无	$d_{xy}(x \text{ 或 } y), p_y(x), p_x(y)$
d_{xz}	无	$d_{xz}(x \text{ 或 } z), p_x(x), p_z(z)$
d_{yz}	无	$d_{yz}(y \text{ 或 } z), p_y(y), p_z(z)$
$d_{x^2-y^2}$	$s(x \text{ 或 } y), p_x(x), p_y(y), d_{x^2-y^2}(x \text{ 或 } y)$	无
d_{z^2}	$s(z), p_z(z), d_{z^2}(z)$	无

1.4.3 分子轨道的分类

由于原子轨道具有对称性，由它们组合成的分子轨道也有对称性。分子轨道一般也按它们沿键轴的对称性分类，可分为 σ 轨道、 π 轨道和 δ 轨道。

1.4.3.1 σ 轨道和 σ 键

对键轴呈圆柱形对称的分子轨道称为 σ 轨道，其特点是绕键轴旋转任何角度，轨道的形状和符号都不变，这种轨道中不存在通过键轴的节面。由2个原子轨道组成的2个 σ 轨道中，能量较低的称为成键 σ 轨道，能量较高的称为反键 σ 轨道。在 σ 轨道上的电子称为 σ 电子，由于 σ 电子的成键作用构成的共价键称为 σ 键。由1s原子轨道组成的成键 σ 轨道用 σ_{1s} 表示，反键轨道用 σ_{1s}^* 表示。由2s原子轨道组合的成键 σ 轨道以 σ_{2s} 表示，反键轨道则以 σ_{2s}^* 表示，等等。

除了s轨道可组成 σ 轨道外，凡具有 σ 对称性的原子轨道相互间都可组成 σ 型分子轨道，如s轨道和p轨道。s轨道和p轨道等也可组成 σ 轨道。图1-22是几种 σ 轨道的示意图。

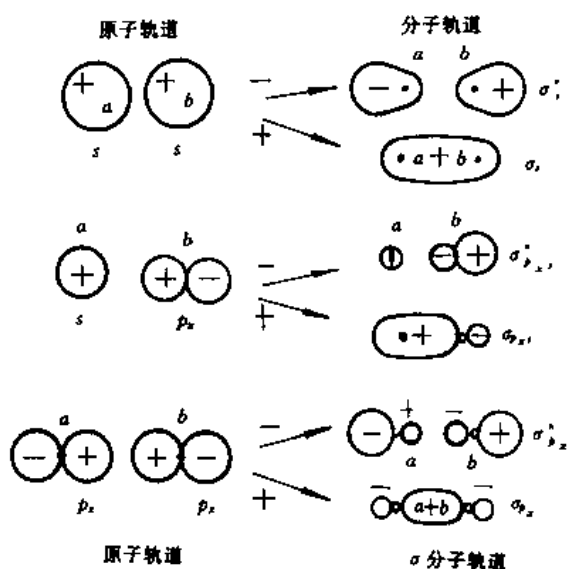


图 1-22 原子轨道组成 σ 分子轨道示意图

图1-23示意地表示出 H_2^+ 、 H_2 和 He^+ 通过 σ 键形成分子的情况。在 H_2^+ 中由1个 σ 电子占据成键轨道，称为单电子 σ 键。 H_2 中由2个 σ 电子占据成键轨道，称为双电子 σ 键或

简称 σ 键。而在 He_2^+ 中, 2个电子在成键轨道, 1个电子在反键轨道, 成键电子数超过反键电子数, 故能够存在。这种由成键和反键中的3个电子组成的 σ 键称为三电子 σ 键。 He_2^+ 是不存在的, 因为它有4个电子, 成键轨道上2个电子能量降低和反键轨道上2个电子能量的增高互相抵消

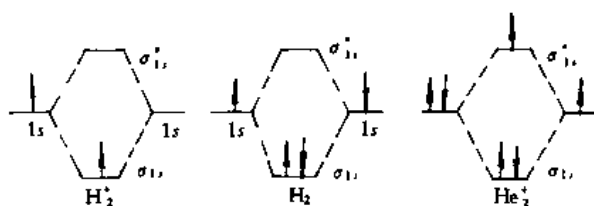


图 1-23 H_2^+ 、 H_2 和 He_2^+ 的电子排布图

了, 不可能形成稳定的分子。上面3个例子的电子结构用式子表达出来称为分子结构式, 可分别写为: $\text{H}_2^+ (\sigma_{1s})^1$, $\text{H}_2 (\sigma_{1s})^2$, $\text{He}_2^+ (\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^1$ 。一般来说, 双电子 σ 键比单电子和三电子 σ 键稳定, 键长也较短。从表 1-4 列出的键长和键能数据可以看出这一点。键长和键能是描述化学键性质的两个键参数。键长通常指分子中2个成键原子的核间距。就双原子分子AB而言, A-B键能是指在101325Pa(一个标准大气压)和298K条件下, 双原子分子AB解离成A和B两个原子时所需要的解离能。一般键能越大, 相应的共价键就越牢固, 组成的分子就越稳定。

表 1-4 三种 σ 键的键能和键长

键型	例	分子轨道式	价键结构式	键能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	键长/pm
单电子 σ 键	H_2^+	$(\sigma_{1s})^1$	$(\text{H} \cdot \text{H})^+$	269	106
σ 键	H_2	$(\sigma_{1s})^2$	$(\text{H}-\text{H})$	458	74
三电子 σ 键	He_2^+	$(\sigma_{1s})^2 (\sigma_{1s}^*)^1$	$(\text{He} \cdot \text{He})^+$	300	108

1.4.3.2 π 轨道和 π 键

凡是通过键轴有一个节面的分子轨道称为 π 轨道。其特点是绕键轴旋转 180° 时, 分子轨道形状不变但符号相反。

与 σ 轨道一样, π 轨道中能量较低的称为成键 π 轨道, 能量较高的称为反键 π 轨道。在 π 轨道上的电子称为 π 电子。由于 π 电子的成键作用构成的共价键称为 π 键。根据 π 电子的多少不同, 可分为单电子 π 键、双电子 π 键(或简称 π 键)和三电子 π 键。 π 轨道的符号与 σ 轨道类似, 以 π 后附上组成的原子轨道来表示。图 1-24 上部为原子轨道 p_x 和 p_z 沿 x 轴相互重叠组成 π 型分子轨道的情况。若两个原子轨道符号相同地相加, 得到的分子轨道能量低于原子轨道, 为成键轨道, 以 π_{p_x} 表示。若轨道相减, 则分子轨道能量高于原子轨道, 为反键轨道, 以 $\pi_{p_x}^*$ 表示。由图可看出, π

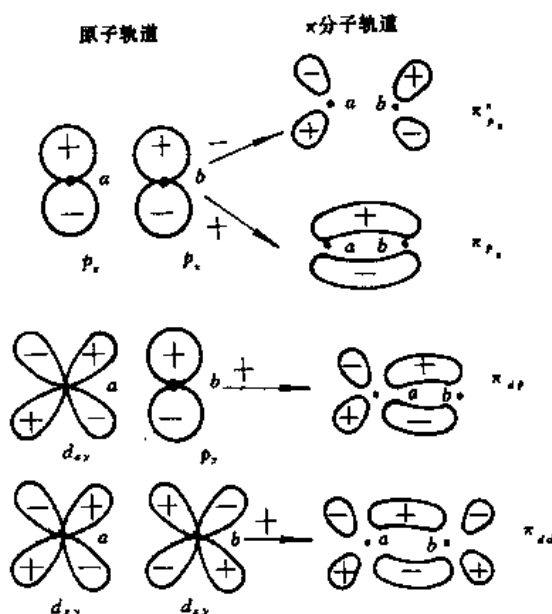


图 1-24 原子轨道组成 π 分子轨道的示意图

轨道的电子云聚集在键轴两侧,键轴上电子出现几率为零,即过键轴有一个节平面,分子轨道对这个节面呈反对称。对 π_x^* 还有一个通过两核中间垂直于键轴的节平面。 π 轨道还有其他组合形式,图 1-24 下部 2 个图是原子轨道 d_{xy} 和 p_y 、 d_{xy} 和 d_{xy} 沿 x 轴组成的 2 个成键 π 轨道。

1.4.3.3 δ 轨道和 δ 键

通过键轴有两个节面的分子轨道称为 δ 轨道。在 δ 轨道上的电子称为 δ 电子,由 δ 电子的成键作用形成的共价键称为 δ 键。 δ 轨道不能由 s 或 p 原子轨道组成,而由两个 d 原子轨道重叠而成。 δ 轨道不常见。

1.4.4 双原子分子结构

下面运用分子轨道理论定性地讨论简单的双原子分子结构。通过讨论原子结构我们已经有了经验,只要知道原子轨道能级顺序,就很容易按照泡利原理、能量最低原理和洪特规则,写出原子结构。同样,为了写出分子的电子结构,首先要知道分子轨道的能级顺序。根据研究,第二周期中原子组成的同核双原子分子的分子轨道的一般能级顺序为

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p_x} < \pi_{2p_y} = \pi_{2p_z} < \pi_{2p_y}^* = \pi_{2p_z}^* < \sigma_{2p_x}^* \quad (1-59)$$

图 1-25 就是与上列能级顺序对应的分子轨道能级示意图。就像原子轨道能级不是绝对不变的一样,这个能级顺序也不是固定不变的。由于 σ_{2p_x} 和 π_{2p} 的能量相差不大,在有些分子中会出现 σ_{2p_x} 和 π_{2p} 能级颠倒的情况。例如第二周期 N_2 及其以前的同核双原子分子的分子轨道顺序为

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2p_y} = \pi_{2p_z} < \sigma_{2p_x} < \pi_{2p_y}^* = \pi_{2p_z}^* < \sigma_{2p_x}^* \quad (1-60)$$

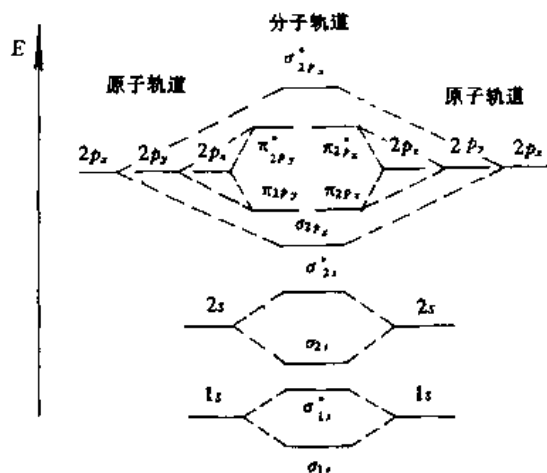


图 1-25 O_2 分子轨道能级图 (键轴为 x 轴)

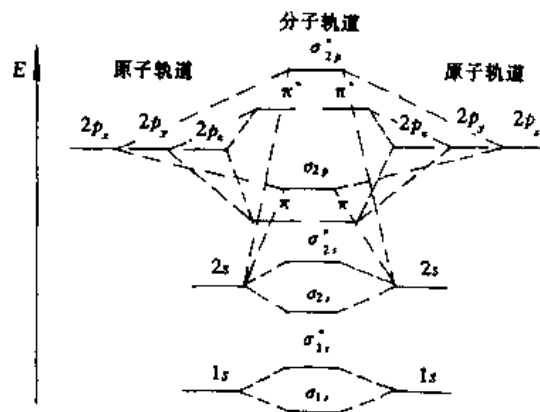


图 1-26 N_2 分子的分子轨道能级图 (键轴为 x 轴)

这是由于 N 等原子中 $2s$ 和 $2p$ 轨道能级差较小 (见表 1-2), $2s$ 和 $2p$ 轨道之间的相互作用不可忽略。式 (1-60) 相应的分子轨道能级图如图 1-26 所示。

同核双原子分子的分子轨道还具有中心对称性。这分两种情况,一种是中心对称的以下标 g 表示,另一种是中心反对称的以下标 u 表示。式 (1-59) 的分子轨道能级顺序也可写成

$$\sigma_{g1s} < \sigma_{u1s} < \sigma_{g2s} < \sigma_{u2s} < \sigma_{g2p_x} < \pi_{u2p_y} = \pi_{u2p_z} < \pi_{g2p_y} = \pi_{g2p_z} < \sigma_{u2p_x} \quad (1-61)$$

对于异核双原子分子,分子轨道没有对称中心,也就没有 g 、 u 之分,而且组成分子轨道的 2 个原子轨道不同,则直接在 σ 或 π 之前冠以数字表示能量高低顺序。异核双原子分子的分

子轨道顺序可表示为

$$1\sigma < 2\sigma < 3\sigma < 4\sigma < 5\sigma < 1\pi < 2\pi < 6\sigma \quad (1-62)$$

各种分子轨道符号间的对应关系列于表 1-5。

表 1-5 分子轨道符号对应关系

同核双原子分子	σ_{1z} σ_{g1z} $1\sigma_g$	σ_{1z}^* σ_{u1z} $1\sigma_u$	σ_{2z} σ_{g2z} $2\sigma_g$	σ_{2z}^* σ_{u2z} $2\sigma_u$	σ_{2p_x} σ_{g2p_x} $3\sigma_g$	π_{2p_y} π_{u2p_y} $1\pi_u$	π_{2p_z} π_{u2p_z} $1\pi_g$	$\pi_{2p_y}^*$ π_{g2p_y} $1\pi_g$	$\pi_{2p_z}^*$ π_{g2p_z} $1\pi_u$	$\sigma_{2p_x}^*$ σ_{u2p_x} $3\sigma_u$
异核双原子分子	1σ	2σ	3σ	4σ	5σ	1π	2π	6σ		

在成键轨道上的电子称为成键电子，在反键轨道上的电子称为反键电子。成键电子使体系的能量降低，反键电子使体系的能量升高。因此，化学键的强弱取决于电子填入分子轨道的情况。在讨论化学键时，引入键级的概念来衡量键的强弱。键级的定义为

$$\text{键级} = \frac{\Sigma n - \Sigma n^*}{2} \quad (1-63)$$

式中 Σn 和 Σn^* 分别为成键和反键电子的总数。键级越大，化学键就越强，分子就越稳定。 H_2 的键级为 1， H_2^+ 为 1/2， He_2^+ 为 1/2， He_2 为 0，故这 4 个分子中 H_2 最稳定，而 He_2 不能成键。

有了上面的分子轨道能级顺序，按照泡利原理、能量最低原理和洪特规则，将分子中电子填入分子轨道，就很容易得到双原子分子基态的电子结构。

1.4.4.1 同核双原子分子举例

氟分子 (F_2) F 原子的电子结构为 F $[(1s)^2 (2s)^2 (2p)^5]$ 。根据分子轨道理论，处于 1s 状态的内层电子对成键无贡献，基本上仍处在原来的原子轨道上，所以将 2 个 F 原子的 14 个价电子，按电子在分子轨道上的排布原则，依式 (1-59) 的能级顺序，得到 F_2 分子的电子结构为

$$F_2 [KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^2(\pi_{2p_z}^*)^2]$$

式中每一个 K 字表示仍处在 K 层 1s 原子轨道上的 2 个电子。 F_2 分子中 $(\sigma_{2s})^2$ 的成键作用和 $(\sigma_{2s}^*)^2$ 的反键作用相抵消， π_{2p_y} 、 π_{2p_z} 的成键作用和 $\pi_{2p_y}^*$ 、 $\pi_{2p_z}^*$ 的反键作用相抵消，实际成键的只有一对 σ_{2p_x} 电子。所以 F_2 中的 2 个 F 原子是以双电子 σ 键结合起来的，它的键级为 1，键能 155kJ/mol。 H_2 分子也是双电子 σ 键，键级为 1，但键能却为 432kJ/mol。这是因为 F_2 分子中的双电子 σ 键是成键效应和反键效应抵消后的净余 σ 键，严格地说，反键效应通常要比成键效应强，所以净余 σ 键要比一般的 σ 键（如氢-氢的 σ 键）要弱。

氧分子 (O_2) O 原子的电子组态为 O $[(1s)^2 (2s)^2 (2p)^4]$ 。因为反键轨道 $\pi_{2p_y}^*$ 和 $\pi_{2p_z}^*$ 的能量高低一样，按照洪特规则，电子尽可能分占 2 个轨道，且自旋平行，得到 O_2 分子的电子结构为

$$O_2 [KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^1(\pi_{2p_z}^*)^1]$$

O_2 分子生成 1 个 σ 键和 2 个三电子 π 键，其中每个 π 键中 3 个 π 电子有 2 个是成键的，1 个是反键的，它的键级为 2。

由于在 π_{2p}^* 反键中有 2 个自旋平行的电子, 因此 O_2 分子是顺磁性的。此外, O_2 分子中的 π 键是三电子 π 键, 比双电子 π 键弱得多, 由于 O_2 分子含有结合力弱的三电子 π 键, 所以它的化学性质比较活泼。

氮分子 (N_2) N 原子的电子结构为 $N [(1s)^2 (2s)^2 (2p_x)^1 (2p_y)^1 (2p_z)^1]$ 。按分子轨道理论, N_2 分子的电子结构为

$$N_2 [KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_x})^2(\sigma_{2p_z})^2]$$

其中 $(\sigma_{2s})^2$ 的成键作用和 $(\sigma_{2s}^*)^2$ 的反键作用抵消, 所以实际上成键的有 6 个电子, 它们构成 1 个 σ 键和 2 个 π 键。其键级为 3, 键能高达 942 kJ/mol, 所以 N_2 分子特别稳定。

1.4.4.2 异核双原子分子举例

一氧化碳分子 (CO) C 原子和 O 原子的电子结构分别为 $C [(1s)^2 (2s)^2 (2p_x)^1 (2p_y)^1]$, $O [(1s)^2 (2s)^2 (2p)^4]$ 。 C 原子比 N 原子少 1 个 $2p$ 电子, O 原子比 N 原子多 1 个 $2p$ 电子, 所以 CO 分子的电子总数与 N_2 相同, 称为等电子分子。等电子分子的分子轨道的电子排布和成键情况相类似, 称为等电子原理。因此, CO 分子的电子结构与 N_2 分子类似, 考虑异核双原子分子的分子轨道符号, 可写出 CO 分子的电子结构

$$CO [KK(3\sigma)^2(4\sigma)^2(1\pi)^4(5\sigma)^2]$$

其中第一个 K 表示 O 原子 K 层 $1s$ 轨道上 2 个电子, 第二个 K 表示 C 原子的 K 层 $1s$ 轨道上的 2 个电子。和 N_2 分子一样, CO 是三重键结构, 键能为 1072 kJ/mol, 与 N_2 很接近。

氟化氢分子 (HF) H 原子和 F 原子的电子结构为 $H [(1s)^1]$, $F [(1s)^2 (2s)^2 (2p)^5]$ 。从对称性看, H 原子的 $1s$ 轨道和 F 原子的 $1s$ 、 $2s$ 轨道和 $2p_x$ 轨道 (设键轴为 x 轴) 均可组成分子轨道, 但是 $E_{1s}(H) = -1318 \text{ kJ/mol}$, $E_{1s}(F) = -57466 \text{ kJ/mol}$, $E_{2s}(F) = -3866 \text{ kJ/mol}$, $E_{2p}(F) = -1795 \text{ kJ/mol}$, 根据能量近似原则, H 原子 $1s$ 轨道只能与 F 原子的 $2p_x$ 轨道才能有效地组合成分子轨道, 见图 1-27。组合后的成键轨道 3σ 含有较多的 $2p_x(F)$ 的成分, 而反键轨道 4σ 含有较多的 $1s(H)$ 的成分。 F 原子的其余外层原子轨道 $2s$ 、 $2p_y$ 和 $2p_z$ 在分子中都保持原子轨道特征, 所以是非键轨道。HF 分子的电子结构可表示为

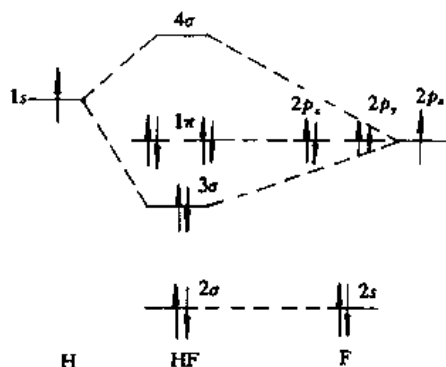


图 1-27 HF 分子轨道能级示意图

$$HF [K(2\sigma)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4]$$

式中 K 表示 F 原子的 K 层 $1s$ 轨道上的 2 个电子。HF 分子是双电子 σ 键, 键级为 1。

表 1-6 列出一些第 1、第 2 周期的同核双原子分子 (或离子)、异核双原子分子的电子结构, 净成键电子数、磁性、键能和键长。

表 1-6 若干双原子分子的基态及有关性质

分子	电子组态	净成键电子数	磁性	键能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	键长/pm
H_2^+	$1\sigma_g^1$	1	顺	255.9	106
H_2	$1\sigma_g^2$	2	反	432.0	74.2

续表 1-6

分子	电子组态	净成键电子数	磁性	键能/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	键长/ pm
He_2^+	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^1$	1	顺	~ 300	108
He_2	$1\sigma_g^2 1\sigma_u^2$	0	反	—	—
Li_2	$KK 2\sigma_g^2$	2	反	105	267.2
Be_2	$KK 2\sigma_g^2 2\sigma_u^2$	0	反	—	—
B_2	$[\text{Be}_2] 1\pi_u^2$	2	顺	290	159
C_2	$[\text{Be}_2] 1\pi_u^4$	4	反	640.6	124
N_2	$[\text{Be}_2] 1\pi_u^4 3\sigma_g^2$	6	反	941.7	109.8
N_2^+	$[\text{Be}_2] 1\pi_u^4 3\sigma_g^1$	5	顺	841.0	112
O_2	$[\text{Be}_2] 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^2$	4	顺	493.6	120.7
O_2^+	$[\text{Be}_2] 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^1$	5	顺	644.0	112
F_2	$[\text{Be}_2] 3\sigma_g^2 1\pi_u^4 1\pi_g^4$	2	反	155.3	141.8
LiH	$KK 2\sigma^2$	2	反	238.0	159.5
HF	$KK 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4$	2	反	569.9	91.7
CO	$KK 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2$	6	反	1071.9	112.9
NO	$KK 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi^4 5\sigma^2 2\pi^1$	5	顺	630.6	115.1

1.5 价键理论

价键理论是在海特勒和伦顿用量子力学处理 H_2 分子成果基础上发展起来的, 它可以解释许多双原子分子和多原子分子的结构。

1.5.1 氢分子的量子力学结果

海特勒和伦顿用量子力学方法, 从理论上计算出 2 个氢原子形成氢分子过程中能量随核间距 R 的变化曲线, 如图 1-28 所示, 图中实线表示计算值, 虚线表示实验测定值, 图形相似, 证明理论基本正确。

当 2 个处于基态 ($1s$ 态) 的氢原子相互靠近形成氢分子, 将会出现两种情况: 一种是 2 个氢原子的电子自旋方向相同, 另一种是二者自旋相反。

量子力学计算表明, 2 个氢原子电子自旋平行时, 体系的能量沿图中 E_A 曲线变化。设想 2 个 H 原子从无限远处相互接近, 随着核间距 R 缩小, E_A 单调增加, 说明 2 个 H 原子间始终存在相互排斥。2 个电子自旋平行状态的波函数用 Ψ_A 表示, 称 Ψ_A 为排斥态。 Ψ_A 的电子云分布等密度线如图 1-29 (a) 所示, 图中线上所注数字不是定量值, 只是表示各等密度线上电子云密度的相对大小, 例如“2”线上的密度相对于“1”线要大。处于排斥态时, 2 个原子核间电子云密度稀疏, 整个体系能量高于 2 个氢原

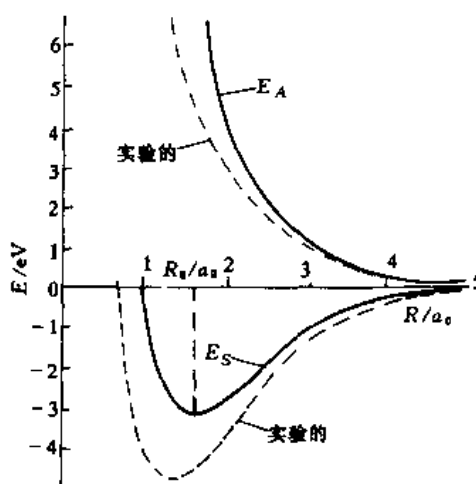


图 1-28 氢分子的能量曲线

子单独存在时的能量之和，这种情况不能形成稳定的 H_2 分子。

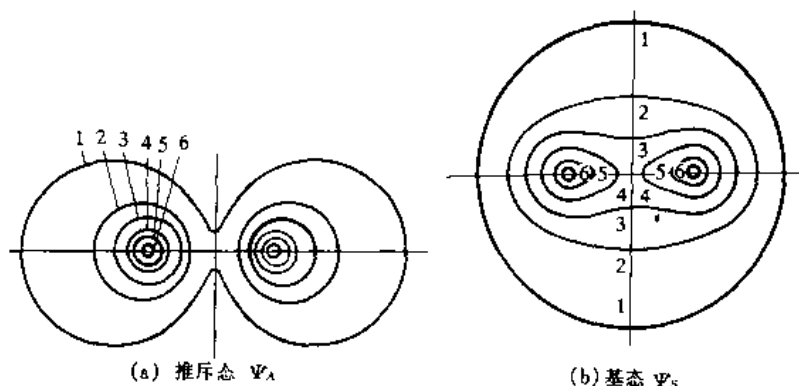


图 1-29 H_2 的两种状态的电子云分布的等密度线

当 2 个氢原子电子自旋相反时，体系的能量沿图 1-28 中 E_r 曲线变化。随着 2 个 H 原子的靠近，核间距 R 的减小，原子轨道重叠增加，体系的能量 E_r 随之下落，说明 2 个 H 原子间相互吸收。当 $R=R_0$ 时，体系的能量 E_r 达到最低值，这是 2 个 H 原子的平衡距离。若 2 个 H 原子间距进一步缩小，由于 2 个原子核间正电荷排斥力迅速增大，使体系能量 E_r 也迅速增加。可见 2 个 H 原子在平衡距离 R_0 处可形成稳定的氢分子。2 个电子自旋反平行的状态波函数用 Ψ_r 表示， Ψ_r 称为基态。 H_2 分子基态 Ψ_r 的电子云等密度线如图 1-29 (b) 所示。电子云在 2 个原子核间浓集，增加了电子和原子核间的吸引力，使体系的总能量降低，而且低于 2 个单独氢原子基态能量之和，使 2 个 H 原子牢固地结合成 H_2 分子。

1.5.2 价键理论的要害

将上面介绍的 H_2 分子理论推广到其他分子体系。若有 2 个原子，各有一个未成对的电子，这 2 个原子相互接近且 2 个电子以自旋反平行配对时，原子间呈现互相吸引作用，体系的能量降低，形成化学键。这种化学键形成理论称为价键理论，也称为电子配对理论。它的基本要点如下：

(1) 假定原子 A 和原子 B 的外层原子轨道中各有 1 个未成对电子，则当 A、B 原子接近时，这 2 个电子以自旋反平行配对构成共价单键，表示为 $A-B$ 。若 A 和 B 的外层原子轨道中各有 2 个或 3 个未成对电子，这些电子则能两两配对并构成共价双键或三键，表示为 $A=B$ 和 $A\equiv B$ 。

(2) 假定原子 A 的外层原子轨道中有 2 个未成对电子，原子 B 的外层原子轨道中只有 1 个未成对电子，那么 1 个 A 原子可以和 2 个 B 原子化合形成 AB_2 分子。

(3) 若原子 A 有孤对电子（原子中外层原子轨道中已经成对的不再在原子间成键的电子），原子 B 有能量合适的空轨道，原子 A 的孤对电子的原子轨道和原子 B 的空轨道有效地重叠，A、B 原子共享原子 A 的孤对电子，这样形成的共价键称为共价配键，表示为 $A\rightarrow B$ 。

(4) 在形成共价键时，一个电子和另一个电子配对以后就不能再和第三个电子配对。这个性质说明了共价键的饱和性。

(5) 原子形成分子时，电子云重叠愈多，则形成的共价键也愈稳固，这称为电子云的

最大重叠原理。根据这一原理形成共价键将尽可能取电子云密度最大方向，这就是共价键方向性的依据。

泡林把原子轨道角度部分的最大值定义为该原子轨道的成键能力，并以 f 表示。 s 、 p 、 d 、 f 等原子轨道的成键能力各为

$$f_s = 1; f_p = \sqrt{3}; f_d = \sqrt{5}; f_f = \sqrt{7} \quad (1-64)$$

(6) 杂化轨道理论。为了解释多原子分子成键方向和空间构型，泡林提出了杂化轨道理论。这将在下一节中讨论。

1.5.3 价键理论应用示例

下面几个例子，很好地说明了价键理论对分子结构的解释，也看出了这个理论的局限性。

Li_2 Li 原子的电子组态为 $\text{Li} [(1s)^2 (2s)^1]$ 。有一个未成对电子，能互相配对构成单键 $\text{Li}-\text{Li}$ 。

N_2 N 原子的电子组态为 $\text{N} [(1s)^2 (2s)^2 (2p_x)^1 (2p_y)^1 (2p_z)^1]$ 。若键轴沿 x 方向， $2p_x$ 电子可相互配对成 σ 键， $2p_y$ 和 $2p_z$ 电子可各两两配对成 2 个 π 键，构成三重键 $\text{N} \equiv \text{N}$ 。在这个结构中，每个 N 原子的 $2s$ 电子已经成对，不再参与原子间成键， $(2s)^2$ 为孤对电子对。

O_2 O 原子的电子组态为 $\text{O} [(1s)^2 (2s)^2 (2p_x)^2 (2p_y)^1 (2p_z)^1]$ 。每个原子都有两个未成对电子，其中 $2p_x$ 电子配对成 σ 键， $2p_y$ 电子配对成 π 键， O_2 分子为双键 $\text{O}=\text{O}$ 。根据价键理论的结果， O_2 分子中没有未成对电子，则 O_2 分子应显示抗磁性的。但实验测定 O_2 分子为顺磁性，说明 O_2 分子中有未成对电子，这一事实与价键理论相抵触。由上节讨论可知，采用分子轨道理论处理 O_2 分子较为合理。

CO C 原子电子组态为 $\text{C} [(1s)^2 (2s)^2 (2p_x)^1 (2p_y)^1]$ 。 C 和 O 原子各有 2 个未成对电子，可配对形成双键 $\text{C}=\text{O}$ 。实验测得 CO 的键能相当于三键，第三个键是 C 和 O 共享 O 原子 $2p_x$ 轨道上的一对孤对电子，配成配键， CO 分子结构式是 $\text{C} \equiv \text{O}$ 。

H_2O O 原子的 2 个未成对的 $2p$ 电子分别同 2 个 H 原子的 $1s$ 电子互相配对形成 2 个 σ 键。因为 O 原子的 2 个 $2p$ 轨道互相垂直，形成的 2 个 σ 键的键间夹角（即键角）应为 90° ，然而实验测得键角为 104.5° 。这种矛盾说明对较复杂的分子应用价键理论时，单凭电子配对方法是不够的，需要更完善的理论。杂化轨道理论是解释多原子分子结构的一个成功理论。

1.6 杂化轨道理论

上面我们已经看到用价键理论处理 H_2O 分子结构时遇到的困难。对 CH_4 分子的处理，价键理论更显得无能为力，因为它无法解释 CH_4 分子的正四面体构型和 4 个 $\text{C}-\text{H}$ 键是等同的事实。为了克服价键理论的困难，泡林和斯莱特 (Slater) 提出了杂化轨道理论，发展了价键理论。用这个理论在处理多原子分子结构，特别是分子的几何构型方面取得很大成功，成为化学键理论的重要组成部分。

1.6.1 杂化轨道理论的要点

杂化轨道理论认为，原子在化合过程中，为了使形成的化学键强度更大，更有利子体

系能量的降低，趋向于将同一个原子中能量相近的各个原子轨道重新线性组合成为成键能力更强的新的原子轨道。这种由能量相近的原子轨道线性组合成新的原子轨道的过程称为原子轨道的“杂化”，所得到的新的原子轨道称为杂化原子轨道，简称杂化轨道。因此，杂化轨道不是分子轨道，而是原子轨道。 CH_4 分子的形成过程实际上是 C 原子的 1 个 $2s$ 轨道上电子激发到 $2p$ 轨道，然后 1 个 $2s$ 轨道和 3 个 $2p$ 轨道杂化，形成 4 个等价的杂化轨道，其中每一个新的原子轨道中含有 $\frac{1}{4}s$ 和 $\frac{3}{4}p$ 的成分，这种杂化称为 sp^3 杂化。4 个 sp^3 杂化轨道再分别同 4 个氢原子的 $1s$ 轨道重叠成键，形成 4 个 σ 共价键，构成 CH_4 分子。共价键形成时放出的能量可以补偿电子由 $2s$ 轨道激发到 $2p$ 轨道所需的能量而有余，因此形成的 CH_4 分子是稳定的。 CH_4 分子形成过程和空间几何构型如图 1-30 所示。这样形成的 4 个 C—H 键是完全等同的，键长、键角和键能均相等，空间构型为正四面体。由杂化轨道理论推导的 CH_4 分子的空间几何构型和键参数与实验结果是一致的。

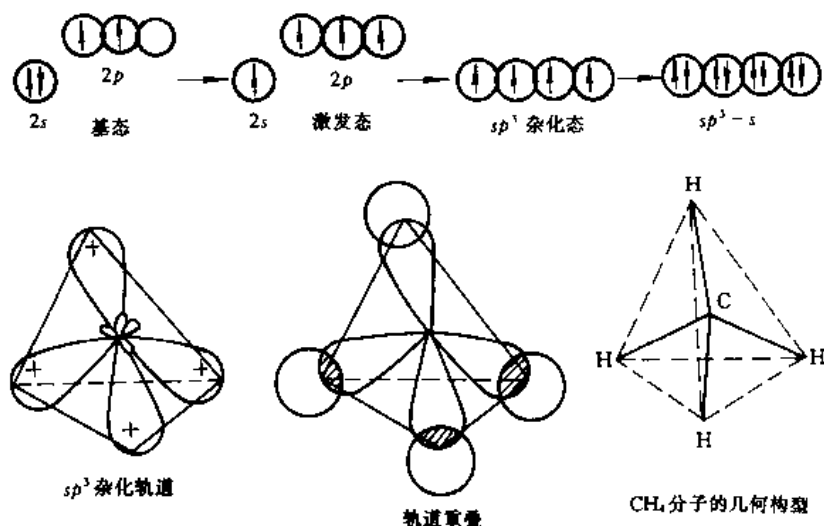


图 1-30 CH_4 分子形成及空间构型示意图

原子轨道的杂化只有在形成分子的过程中才发生。在形成分子的过程中，由于成键原子间的相互作用而形成共价键，促使原子的状态发生变化，才使原子内那些能量相近的、不同类型的原子轨道杂化，形成新的杂化轨道。对于处于孤立状态的原子，不同类型的原子轨道即使能量相近，也不能混合起来组成新的轨道。

由 s 轨道和 p 轨道组合成的杂化轨道称为 $s-p$ 杂化轨道；由 s 轨道、 p 轨道和 d 轨道组合成的杂化轨道称为 $s-p-d$ 杂化轨道，依此类推。如果在一个原子的每个杂化轨道中，所包含的 s 、 p 等轨道成分分别都相等，即各个杂化轨道是完全等价的，称为等性杂化轨道；如果各个杂化轨道是不完全等价的，则称为不等性杂化轨道。下面着重讨论 $s-p$ 等性杂化。

按照量子力学理论， $s-p$ 杂化轨道的一般形式可以写成

$$\Psi = a\Psi_s + b\Psi_p \quad (1-65)$$

式中 Ψ_p 包括 p_x 、 p_y 和 p_z 的任意组合。由于杂化轨道也是原子轨道，所以也要满足归一化

条件:

$$\int |\Psi|^2 d\tau = \int |a\Psi_s + b\Psi_p|^2 d\tau = a^2 + b^2 = 1 \quad (1-66)$$

式中 a^2 称为杂化轨道 Ψ 中的 s (轨道) 成分, 常以 α 表示; b^2 称为杂化轨道 Ψ 中的 p (轨道) 成分, 常以 β 表示。由 $\alpha + \beta = 1$, 式 (1-65) 可改写成

$$\Psi = \sqrt{\alpha}\Psi_s + \sqrt{\beta}\Psi_p = \sqrt{\alpha}\Psi_s + \sqrt{1-\alpha}\Psi_p \quad (1-67)$$

设 Ψ_i 和 Ψ_j 为 2 个 $s-p$ 型杂化轨道, α_i 和 α_j 分别为它们所含的 s 成分, 由式 (1-67)

$$\left. \begin{aligned} \Psi_i &= \sqrt{\alpha_i}\Psi_s + \sqrt{1-\alpha_i}\Psi_p \\ \Psi_j &= \sqrt{\alpha_j}\Psi_s + \sqrt{1-\alpha_j}\Psi_p \end{aligned} \right\} \quad (1-68)$$

如果杂化轨道 Ψ_i 和 Ψ_j 间的夹角为 θ_{ij} , 由 Ψ_i 和 Ψ_j 的正交条件可求得

$$\cos\theta_{ij} = -\sqrt{\frac{\alpha_i\alpha_j}{(1-\alpha_i)(1-\alpha_j)}} \quad (1-69)$$

式 (1-69) 适用于各种形式的 $s-p$ 杂化轨道, 其中包括未杂化的 p 轨道, 因为 p 轨道只是式 (1-69) 中的 $\alpha=0$ 的极限情况。由式 (1-69) 可求出杂化轨道间的夹角, 进而可得出分子的空间构型。

根据成键能力的定义, 由式 (1-67), 杂化轨道的成键能力 f_h 表达式可写为

$$f_h = \sqrt{\alpha}f_s + \sqrt{1-\alpha}f_p = \sqrt{\alpha} + \sqrt{3(1-\alpha)} \quad (1-70)$$

其中利用式 (1-64) 中 $f_s=1$ 和 $f_p=\sqrt{3}$ 。由式 (1-70), 根据一个杂化轨道中所含的 s 轨道成分 α , 求出该杂化轨道的成键能力 f_h 。表 1-7 列出一些等性 $s-p$ 杂化轨道的夹角和成键能力。

表 1-7 等性 $s-p$ 杂化轨道的夹角和成键能力

杂化轨道	p 轨道	sp^3	sp^2	sp
α	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{2}$
θ	90°	$109^\circ 28'$	120°	180°
f_h	$\sqrt{3}$	2	1.991	1.932

可以看出, s 轨道和 p 轨道杂化后形成的 $s-p$ 杂化轨道的成键能力 f_h 比原有的 p 轨道 ($f_p=\sqrt{3}$) 强, 比 s 轨道 ($f_s=1$) 更强。当杂化轨道与其他原子成键时, 轨道重叠部分增大, 因而成键能力增加, 形成的分子更加稳定。

由图 1-31 更可形象地看出, 杂化前 p 轨道比 s 轨道成键能力强, 因为 p 轨道是哑铃形, 具有一定的方向性。杂化后形成的 sp 杂化轨道的方向性更强。电子云的分布向一个方向更集中。当一个原子轨道向 sp 杂化轨道的大头方向重叠时, 显然比没有方向性的 s 轨道或方向性不强的 p 轨道更加有效, 因而更有利于生成稳固的共价键 (图 1-31)。

原子轨道杂化后, 轨道在空间的方向和分布情况发生变化, 但杂化前后原子轨道数目

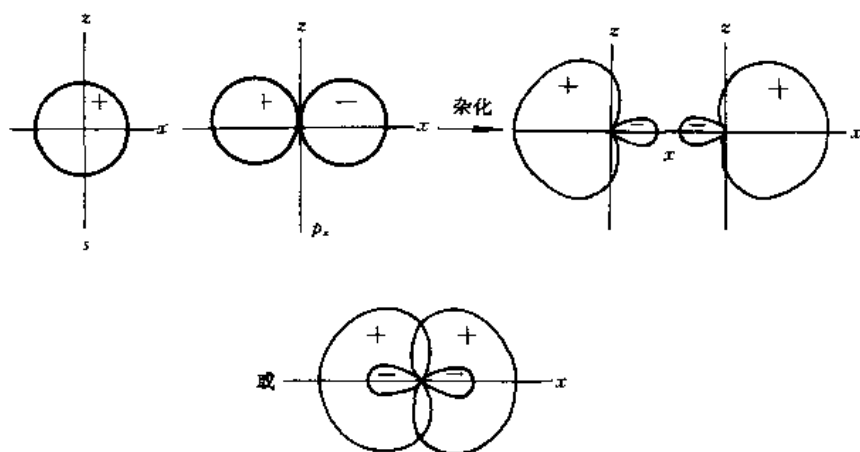


图 1-31 sp 杂化轨道形成示意图

不变，即原子中若有 n 个原子轨道参与杂化，可以而且只能形成 n 个杂化轨道。例如 CH_4 分子中，C 原子用 4 个轨道（1 个 $2s$ 轨道和 3 个 $2p$ 轨道）参加杂化，杂化后又形成了 4 个 $s-p$ 杂化轨道。

1.6.2 $s-p$ 杂化及分子的几何构型

s 轨道和 p 轨道杂化的方式有三种，即 sp 杂化轨道、 sp^2 杂化轨道和 sp^3 杂化轨道。下面分别讨论。

1.6.2.1 sp 杂化

sp 杂化是同 1 个原子的 1 个 ns 轨道与 1 个 np 轨道组合而成的 2 个 sp 杂化轨道。其特点是每个杂化轨道中都含有 $\frac{1}{2}s$ 轨道成分和 $\frac{1}{2}p$ 轨道成分，因此 $\alpha_s = \alpha_p = \frac{1}{2}$ 。由式 (1-69) 可求出 2 个杂化轨道间的夹角 $\theta_{ij} = 180^\circ$ ，因此 sp 杂化轨道又称为直线型杂化轨道。

sp 杂化的一个典型例子是 BeCl_2 分子。Be 原子的基态构型为 $1s^2 2s^2$ ，无未成对电子，经激发后电子构型为 $1s^2 2s^1 2p^1$ ，那么就有了 2 个未成对电子。1 个 $2s$ 轨道和 1 个 $2p$ 轨道杂化得到 2 个 sp 杂化轨道，2 个等价的 sp 杂化轨道和 2 个氯原子的 p_x 轨道重叠，形成了 2 个 σ 共价键。图 1-32 表明了 BeCl_2 分子的形成过程和分子构型。

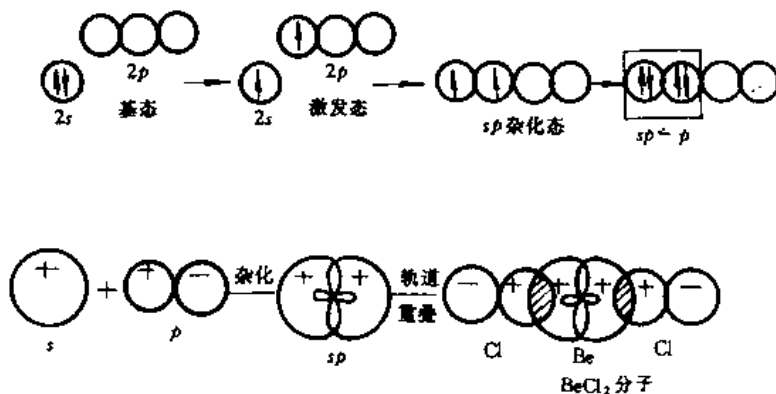


图 1-32 BeCl_2 分子形成示意图

1.6.2.2 sp^2 杂化

sp^2 杂化是由同一个原子的 1 个 ns 轨道和 2 个 np 轨道组合成的 3 个 sp^2 杂化轨道。这 3 个相同的 sp^2 杂化轨道中，每个轨道均含有 $\frac{1}{3}s$ 轨道成分和 $\frac{2}{3}p$ 轨道成分。杂化轨道间夹角为 120° ，3 个 sp^2 杂化轨道的对称轴在同一平面内指向正三角形的三个顶点，所以 sp^2 杂化轨道也称为正三角形杂化轨道。

BF_3 和 BCl_3 等都是平面三角形分子的例子。图 1-33 (1) 示出 BF_3 分子形成过程，其中给出了 B 原子基态电子构型 (a)，激发态 (b)， sp^2 杂化态 (c) 以及 3 个 sp^2 轨道与 3 个氟原子的 $2p$ 轨道重叠成键的情形。B 原子的三个 sp^2 轨道在同一平面内互成 120° ，如图 1-33 (2) 所示。 BF_3 分子是平面三角形构型，见图 1-33 (3)。

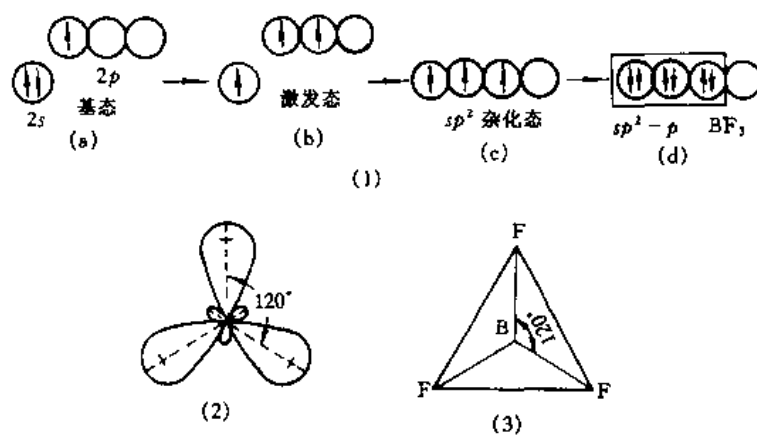


图 1-33 BF_3 分子形成示意图

1.6.2.3 sp^3 杂化

同一个原子的 1 个 ns 轨道和 3 个 np 轨道杂化形成 sp^3 杂化轨道。这里参加杂化的有 4 个原子轨道，所以生成 4 个 sp^3 杂化轨道。每个杂化轨道 sp^3 都含有 $\frac{1}{4}s$ 轨道成分和 $\frac{3}{4}p$ 轨道成分。由式 (1-69) 求得杂化轨道间夹角为 $109^\circ 28'$ 。4 个 sp^3 杂化轨道的对称轴指向正四面体的 4 个顶角，因此 sp^3 杂化轨道也称正四面体杂化轨道。

CH_4 分子中的 C 原子是以 4 个 sp^3 杂化轨道同 4 个 H 原子的 $1s$ 轨道以 σ 键结合的典型例子，如图 1-30 所示。再如 $SiCl_4$ 、 SiH_4 、 $GeCl_4$ 等分子中均含有 sp^3 杂化轨道。

1.6.3 不等性 $s-p$ 杂化

前面讨论的三种 $s-p$ 杂化轨道均为等性杂化，这里举例说明不等性杂化。

NH_3 分子中 N 原子的电子结构为 $N [(1s)^2 (2s)^2 (2p_x)^1 (2p_y)^1 (2p_z)^1]$ 。如果按价键理论，N 原子中 3 个 $2p$ 轨道各有 1 个未成对电子，和 3 个 H 原子的 $1s$ 电子配对，形成 3 个 N—H 键。这 3 个 N—H 键间夹角应为 90° ，但是实验测得的键角为 $107^\circ 20'$ 。杂化轨道理论则认为， NH_3 分子中的 N 原子采用 sp^3 不等性杂化轨道成键，如图 1-34 所示。

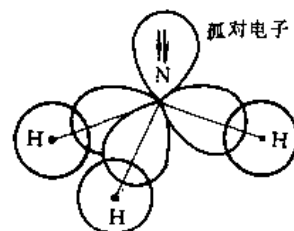


图 1-34 NH_3 分子

在 4 个杂化轨道中, 有 1 个轨道被孤对电子占据着, 由于这个杂化轨道不参与成键, 其电子云密集于 N 原子核周围。与其他 3 个杂化轨道相比, 其形状和能量要更接近于 s 轨道, 因此其所含 s 轨道成分大于 $\frac{1}{4}$, p 轨道成分小于 $\frac{3}{4}$ 。而其余 3 个杂化轨道所含 s 轨道成分则小于 $\frac{1}{4}$, p 轨道成分则大于 $\frac{3}{4}$ 。所以这 3 个成键轨道间的夹角, 应比等性 sp^3 杂化轨道夹角 $109^\circ 28'$ 要小。

不等性杂化的另一个例子是 H_2O 分子。前已指出, 价键理论处理 H_2O 分子结构时所得结果与实验结果的矛盾, 现在用不等性杂化的理论加以解释。 H_2O 分子中的 O 原子共有 6 个价电子 $2s^2 2p^4$, 形成 4 个 sp^3 杂化轨道后, 其中有 2 个杂化轨道被 O 原子的孤对电子占据, 杂化的不等性更显著: 孤对电子占据的 2 个杂化轨道所含 s 轨道成分更高, p 轨道成分更低, 而 2 个成键杂化轨道则含有更多的 p 轨道成分。这样 2 个成键杂化轨道的夹角要更小, 为 $104^\circ 45'$ 。

1.7 配位场理论简介

配位场理论是关于络合物结构的化学键理论。

络合物又称配位化合物, 是指由中心金属原子和周围若干配位体形成的化合物。中心原子通常是过渡金属原子 (或离子), 具有空的轨道, 而配位体则有一对或一对以上的孤对电子。中心原子和配位体通过配键结合形成分子或离子。若是离子, 则还可以与带异性电荷的离子结合形成分子。这种分子就是配位化合物。

围绕络合物的中心原子和配位体之间结合本质的研究, 先后发展起价键理论、晶体场理论、分子轨道理论和配位场理论。配位场理论是对早期晶体场理论加以修正并吸收分子轨道理论的成果而发展起来的现代化学键理论, 这个理论目前仍在发展中。

络合物的价键理论是根据络合物的性质, 运用杂化轨道理论按共价配键和电价配键说明络合物中心原子与配位体之间的结合。价键理论虽能简单明了地解释络合物的几何构型及其磁性等, 但它只是定性理论, 而且对光谱数据等实验结果不能给出令人满意地说明, 所以逐渐地为晶体场理论所取代。

晶体场理论的出发点是静电作用模型, 认为中心离子与周围配位体的相互作用类似于正负离子间的静电作用, 不形成共价键。当配位体接近中心离子时, 中心离子受配位体电场的作用以致简并的 d 能级发生分裂, 使络合物体系总能量下降, 从而成键。晶体场理论较好地解释了基本上以静电作用形成的络合物的结构和性质, 但对于共价键较明显的络合物就不太适用了。

络合物的分子轨道理论是用分子轨道的观点和方法处理金属离子和配位体的成键作用。这个理论既适用于以静电作用形成的络合物, 又适用于共价性络合物, 但定量计算复杂。

配位场理论是晶体场理论的发展, 它既允许中心离子与配位体间存在某种程度的共价结合, 又保留了晶体场理论的成果。采用分子轨道理论的方法, 成功地阐明了络合物的结构和性质, 成为现代络合物化学键理论的主体。

1.8 其他结合类型

1.8.1 离子键

化学键除了共价键外，还有金属键和离子键。金属键将在下章讨论，这里只简述离子键。

当电离能很低的金属原子（如碱金属和碱土金属）和电子亲和力很大的非金属元素原子互相接近时，金属原子会失去价电子而形成正离子，非金属原子则可得到电子使电子层充满而成为负离子。正负离子由于库仑力而相互吸引，但当正负离子过于接近时，离子的电子云之间及带正电的原子核之间又将相互排斥，当吸引和排斥的作用相等时，就形成了稳定的离子键。

离子键没有方向性，通常正离子和负离子的电子云都具有球对称性，在空间各个方向上的静电效应都是等同的，每个离子在空间任何方向上都可与带相反电荷的离子发生静电吸引作用，所以没有方向性。

离子键也没有饱和性。只要离子空间许可，每个离子对周围带相反电荷离子的静电作用没有限制，总是尽可能多地吸引带相反电荷的离子。

1.8.2 范德华力

除了分子内部和晶体内部的相邻原子间存在较强的作用力（即化学键）之外，分子和分子间还存在着较弱的作用力，称为分子间力。因为范德华最早注意到分子间力的存在，因此分子间力统称为范德华力，或范德华键。

分子间力主要包括三个方面，即静电力、诱导力和色散力。

(1) 当2个极性分子相互靠近时，由于极性分子具有固有偶极矩，偶极矩因同极相斥、异极相吸的静电作用而取向排列，使体系能量降低，如图1-35(a)和(b)所示。极性分子固有偶极矩间的相互作用力称为静电力。取向排列的分子，受静电力的作用，会靠得更近，见图1-35(c)。

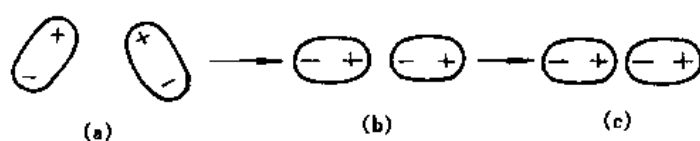


图 1-35 极性分子间的相互作用

极性分子间的相互作用能取决于三方面因素的影响。一是温度。当温度升高时，分子热运动加剧，分子取向混乱，削弱了分子间固有偶极矩间的静电作用，静电作用能减小。二是分子间距离。静电作用能 E_K 与分子间距离 R 的6次方成反比，当分子远离时，分子间力将迅速减弱。通常分子间力的作用范围在300~500pm之间。第三就是极性分子本身固有偶极矩的大小的影响。分子的固有偶极矩越大，则偶极矩间的静电作用越强，静电作用能 E_K 就愈低，体系就愈稳定。

(2) 极性分子和非极性分子相互靠近时，如图1-36(a)所示，非极性分子处于极性分子固有偶极矩所产生的电场中，因而受到极化，产生诱导偶极矩，如图1-36(b)所示。诱

导偶极矩和固有偶极矩间发生静电吸引作用使体系能量降低。这种产生于极性分子固有偶极矩和非极性分子诱导偶极矩的作用力称为诱导力。诱导作用不只发生在极性分子和非极性分子之间，也发生在极性分子之间。极性分子相互极化，也产生诱导作用。

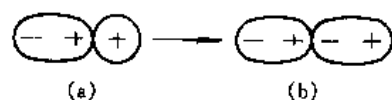


图 1-36 极性分子和非极性分子间的作用

诱导相互作用能 E_D 除了与分子的偶极矩及分子间距有关，还和分子的极化率 α 有关。极化率 α 大，诱导作用能 E_D 大。极化率反映了分子中电子云变形的大小，一般地说，分子中电子云分布对称性较差的，或分子中原子外层电子数较多，半径较大、电子离核远的，分子的变形性相应较大，极化率 α 就较大。

(3) 惰性气体分子的电子云分布是球形对称的，偶极矩等于零，它们之间不会有静电力和诱导力，但实验结果表明惰性气体分子间依然存在范德华力。这说明除了前两种力以外，分子间还有第三种力在起作用。

伦敦 (London) 用量子力学近似计算方法，证明分子间存在第三种作用力，这就是色散力。色散力的精确表达式相当复杂，其中所包括的数学项和光的色散公式相似，因而得名“色散力”。

非极性分子间不存在静电力和诱导力的作用，见图 1-37 (a)。但是，分子中的原子核在不停地振动，电子也在不断地运动，经常会发生原子核和电子云之间的瞬时相对位移，使分子中本来重合的正、负电荷重心不再重合，产生了瞬时偶极矩。这种瞬时偶极矩使邻近分子极化，产生和它相吸引的瞬时诱导偶极矩。邻近分子的极化又反过来增加这种瞬变的偶极矩，见图 1-37 (b)。瞬时偶极矩和瞬时诱导偶极矩因静电作用处于异极相邻状态，使体系能量降低。虽然瞬时偶极矩存在的时间极短，但是这种情况反复不断地出现，如图 1-37 (c)，使分子间的色散力始终在起作用。

根据色散力产生的原因，不难看出色散力不仅存在于非极性分子之间，而且也存在于极性分子之间，或极性分子-非极性分子之间。因此，在一些分子之间都存在着色散相互作用能 E_L 。分子间总作用能等于上述三种作用能之和

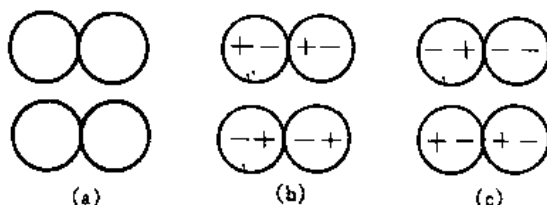


图 1-37 非极性分子间的相互作用

$$E = E_K + E_D + E_L \quad (1-71)$$

表 1-8 列出三种作用能在某些物质中所占的比例。可以看出，色散能存在于一切分子之中，而且对大多数分子来说，色散作用是主要的。表 1-8 中 p 表示分子的偶极矩。

表 1-8 分子间作用能 (kJ/mol) 的分配

分子	$p (\times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m})$	静电能	诱导能	色散能	总作用能
Ar	0	0.00	0.00	8.49	8.49
Xe	0	0.00	0.00	17.41	17.41
H ₂	0	0.00	0.00	0.17	0.17
CO	0.40	0.003	0.008	8.74	8.74

续表 1-8

分子	$p (\times 10^{-20} \text{C} \cdot \text{m})$	静电能	诱导能	色散能	总作用能
HI	1.27	0.025	0.113	25.87	26.01
HBr	2.64	0.69	0.502	21.94	23.13
HCl	3.57	3.31	1.00	16.83	21.14
NH ₃	4.91	13.31	1.55	14.95	29.81
H ₂ O	6.18	36.39	1.93	9.00	47.32

范德华力有下面一些特点：它是永远存在于分子或原子间的一种力；它是吸引的，作用能大小约为几十个 kJ/mol，比化学键小一、两个数量级；范德华力一般是没有方向性和饱和性的；它的作用范围很小，是短程力，约为几百个 pm。

1.8.3 氢键

粒子间的相互作用，除了化学键和范德华力之外，还可能有氢键形式。

现以 HF 分子为例说明氢键的形成。在 HF 分子中，H 原子和 F 原子以共价键相结合，但由于 F 的电负性高，吸引价电子的能力大，使 H—F 键间的共有电子对强烈地偏向 F 原子一端。这样一来，F 原子一端呈负电性，而 H 原子一端呈正电性。由于氢原子半径很小，又无内层电子，带部分正电荷后，不被其他原子的电子云所排斥，容易和相邻的 HF 分子中的带有孤对电子的 F 原子发生静电吸引作用，如图 1-38 所示。HF 和 F 原子间的静电作用力称为氢键。

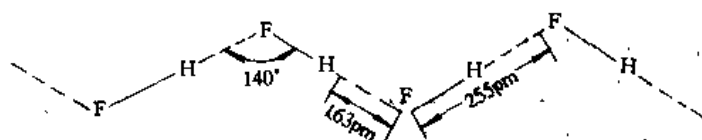
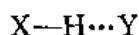


图 1-38 HF 分子间的氢键

氢键可用一通式表示：



其中 X 和 Y 代表电负性较大，原子半径较小的非金属原子，如 F、O、N 等，Cl 和 C 在某些条件下也参与形成氢键。X、Y 可以是同一种元素，也可以是两种不同的元素。

氢键这一名词有两种不同的意义：第一种指 X—H \cdots Y 的整个结构，例如说氢键的键长是指 X—Y 间距离。第二种专指 H \cdots Y 的结合，如说氢键的键能是指 H \cdots Y 结合被破坏时所需之能量。

氢键的键能一般小于 30 kJ/mol，比化学键键能 (100~600 kJ/mol) 小得多，和分子间力的数量级相当。又因为这是一种静电相互作用力，因此常认为氢键是一种特殊的范德华引力。但是氢键有两个与一般范德华引力不同的特点，即它具有饱和性和方向性。氢键的饱和性表现在 X—H 只能和 1 个 Y 原子相结合，这是因为 H 原子非常小，而 X 和 Y 都相当大，如果另有 1 个 Y' 原子靠近时，则 Y' 原子的电子云与氢键上 X、Y 原子电子云的斥力远

大于受 H 核的吸引力,如图 1-39 所示。这样 X—H 一般不能和 2 个 Y 原子结合。氢键的方向性是指 Y 原子和 X—H 形成氢键时,应与 X—H 轴方向一致,并且 3 个原子尽可能处于同一直线上。这是因 H 原子体积小,为减少 X、Y 电子云间的排斥,X、Y 应尽量远离。

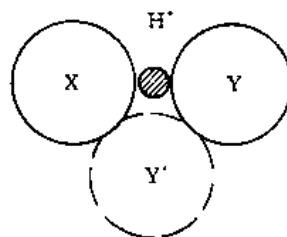


图 1-39 氢键饱和性示意图
(Y'原子难以与 H 原子靠近)

氢键的方向性和饱和性使氢键和化学键有相似之处,但是氢键的方向性和饱和性以及某些键参数并不像共价键那样严格,可以在相当大的范围内变化,这是氢键有别于共价键的一个特点。

氢键的强弱与 X 及 Y 的电负性的大小有关,电负性愈大则氢键愈强。氢键与 Y 的半径大小也有关系,半径愈小则愈能接近 H—X,形成的氢键也愈强。例如 F 的电负性最大而半径很小,所以 $F-H\cdots F$ 是最强的氢键, $O-H\cdots O$ 次之, $O-H\cdots N$ 又次之, $N-H\cdots N$ 更次之,而 C—H 一般不能构成氢键。Cl 的电负性虽然较大,但因它的原子半径也大,所以 $O-H\cdots Cl$ 很弱,而 $O-H\cdots S$ 更弱。

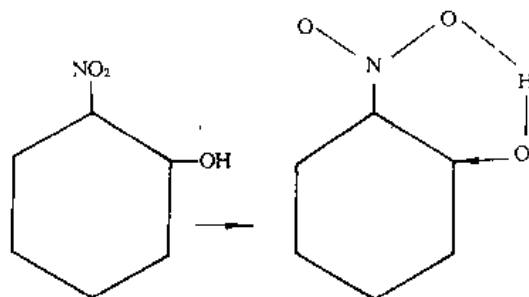


图 1-40 邻硝基苯酚的分子内氢键

上面讨论的 HF 等分子形成的氢键是在分子间形成的,称为分子间氢键。氢键还有在分子内形成的,称为分子内氢键。如邻硝基苯酚中的羟基 ($-OH$),可与硝基 ($-NO_2$) 中的 O 原子生成分子内氢键。因受苯环结构的影响,分子内氢键的 3 个原子不能在一直线上,见图 1-40。

习 题

1. 如何理解电子的波粒二象性? 经典波函数和量子波函数有什么不同?
2. 计算下列粒子的德布罗意波长:
 - (1) 质量 $m=20\text{g}$, 速度 $v=10^3\text{m/s}$ 的子弹;
 - (2) 质量 $m=10^{-15}\text{kg}$, 速度 $v=10^{-2}\text{m/s}$ 的尘埃;
 - (3) 速度 $v=10^6\text{m/s}$ 的电子

根据上面计算说明物质波不易被人们发现的原因。

3. 求下列粒子位置不确定度 Δx :
 - (1) 子弹 $m=10\text{g}$, $v=1\text{km/s}$, 速度不确定度 0.01% ;
 - (2) 原子中电子 $v=10^6\text{m/s}$, 速度不确定度 10^{-6}

从上面两例说明,对宏观粒子可以认为有精确的轨道,对原子中的电子则无轨道可言。

4. 说明量子数 n 、 l 、 m 、 m_z 的物理意义,它们各可取什么值?
5. 对于 He^+ , 给出下列原子轨道:

$$\Psi_{532}, \Psi_{000}, \Psi_{310}, \Psi_{301}, \Psi_{221}, \Psi_{32\bar{1}}$$

- (1) 指出这些轨道中哪些不存在,哪些是正确的?
 - (2) 处于上面正确轨道上的电子,具有能量 E ,角动量大小 L 和角动量 z 分量 L_z 各是多少?
6. 指出多电子原子和类 H 离子的薛定谔方程解的异同及原因。

7. 写出下列原子（或离子）的电子结构，并说明原因：N、S、Ca、Cu⁺、Cr、Ag.
8. 以两个原子轨道组成分子轨道为例，定性地说明成键轨道和反键轨道的成因。
9. 概述分子轨道理论的要点。
10. 在 $s-p$ 杂化过程中， s 轨道电子激发到 p 轨道能量增高，为什么还可形成分子？
11. a 原子的原子轨道为 p_y ， b 原子是下列原子轨道： s ， p_x ， p_y ， p_z ， d_{xy} ， d_{yz} ， d_{zx} ， $d_{x^2-y^2}$ ， d_{z^2} ，若键轴是 x 轴
 - (1) 上列哪些 b 原子轨道能与 a 原子轨道组成分子轨道？组成的分子轨道是 σ 轨道还是 π 轨道？
 - (2) 若键轴为 y 轴，(1) 的结果又如何？
12. (1) 画出 H_2 的分子轨道能级图；
 - (2) 画出基态 $(\sigma_{1s})^2$ 和激发态 $(\sigma_{1s})^1(\sigma_{1s}^*)^1$ ， $(\sigma_{1s})^1(\sigma_{1s}^*)^1$ ， $(\sigma_{1s})^0(\sigma_{1s}^*)^2$ 等状态电子在能级上的分布；
 - (3) 列出上列三种激发态能量高低顺序，说明原因。
13. (1) 写出 B_2 、 C_2 、 N_2 、 O_2 、 F_2 等分子轨道的电子结构；
 - (2) 计算它们的键级；
 - (3) 比较它们键能和键长的大小。
14. 指出下列分子的中心原子采用的杂化轨道类型，求出轨道夹角，说明几何构型：
 - (1) BeH_2 ，(2) SiH_4 ，(3) BBr_3
15. 已知 N_2 的键能为 711 kJ/mol，比 N_2^+ 的键能 612 kJ/mol 要大，而 O_2 的键能为 490 kJ/mol 却比 O_2^+ 的键能 625 kJ/mol 要小，这个事实如何解释？

2 自由电子理论和能带理论基础

在一百多种化学元素中,金属元素大约有四分之三。金属具有良好的导电性和导热性,具有光泽和延展性,这些特性与金属键是分不开的。金属晶体的原子间有着很强的化学键,气态金属原子转化为金属晶体所放出的能量一般为 $100\sim 600\text{kJ/mol}$,比范德华力和氢键都大得多。金属晶体的配位数一般为 8 至 12,但是价电子较少,因而不会形成共价键;金属不是由正负离子组成的,所以也不会形成离子键。因此,金属键是有别于共价键和离子键的一种特殊化学键。

通过对金属键本质的探索,人们对金属和固体的认识得到不断的深化。这种认识大致可以分成三个理论阶段,即经典自由电子理论、量子自由电子理论和能带理论。

2.1 经典自由电子理论

1900 年,德鲁德 (Drude) 首先提出金属自由电子模型。他认为当金属原子形成金属晶体时,原来孤立原子封闭壳层内的电子仍被原子核束缚着,它们和核一起组成带正电的离子,称为离子实。离子实在晶体中构成点阵。而外壳层上的价电子则离开原来的原子而在整个金属晶体中自由地运动,其行为宛如理想气体分子在空间自由运动,故称为自由电子或电子气。带负电的电子气与浸在电子气中带正电的离子实间的库仑力形成了金属键。

用这个模型可以解释金属晶体的许多性质。例如,当金属中存在外电场(或温度梯度场)时,自由电子在外电场(或温度梯度场)的作用下,很容易在金属内从一部分运动到另一部分,从而把电荷(或热能)从一处带到另一处,因此金属具有高的导电性(或导热性)。又如,自由电子能在一定能量范围内自由运动,无特征能量限制。当光线照到金属上,自由电子可以吸收所有波长的可见光的能量,因此金属是不透明的。同时被辐射激发的电子又跃迁回低能级而放出辐射,所以金属具有光泽。再如,金属中离子实可近似看作等径的圆球堆积,在外力作用下离子间易于滑动,自由电子受正离子吸引也随之移动,把正离子牢固地联系在一起,使结构保持不变。这样金属在受力过程中,原子层间只发生滑动,金属结构并未被破坏,因此金属表现出良好的延展性和可塑性。

1904 年,洛伦兹 (Lorentz) 对这个模型作了改进,认为电子气服从经典的麦克斯韦-玻耳兹曼 (Maxwell-Boltzmann) 统计分布规律,从而能对金属自由电子模型作出定量计算,例如导出了欧姆 (Ohm) 定律和维德曼-弗兰兹 (Wiedemann-Franz) 定律。后一个定律指出,所有金属在一定温度 T 下热导率 κ 和电导率 σ 的比是相同的,即

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T$$

式中 k_B 是玻耳兹曼常数; e 为电子电量; T 为热力学温度。

在金属自由电子模型中,电子与电子的相互作用以及电子和离子的相互作用均被忽略了。这个模型虽然粗糙,但却以简单的图像解释了金属的许多性质,成为量子理论问世前固体领域最成功的理论之一,重要原因在于这个模型抓住了金属中存在自由电子这个本质

问题。1917年,托尔曼(Tolman)用实验证实了金属中存在自由电子。

然而在一些问题上,例如电子热容问题,这个理论遇到了不可克服的困难。按照经典麦克斯韦-玻耳兹曼统计法,每个电子有3个能量自由度,每个能量自由度对应平均能量为 $\frac{1}{2}k_B T$,故每个电子具有能量 $\frac{3}{2}k_B T$, N 个电子体系具有能量

$$E = \frac{3}{2} N k_B T$$

这 N 个自由电子对热容的贡献

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} N k_B \quad (2-1)$$

可是实验值只是这个理论值的百分之一左右。

在量子力学建立以后,人们认识到像电子这样的微观粒子一般不能用经典理论来描述。索末菲(Sommerfeld)用量子力学处理自由电子,认为电子服从费米-狄拉克(Fermi-Dirac)统计,正确地解决了电子热容问题。

2.2 晶体中电子的薛定谔方程

根据量子力学原理,如果一个体系的哈密顿算符 \hat{H} 可以写出,则可由求解薛定谔方程

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

得出体系的波函数 Ψ 和能量 E ,从而可以预言体系的各种力学量的可能取值及统计分布,这可以使我们了解体系的许多物理性质。

晶体由大量原子组成,每个原子包含原子核和若干个电子。考虑原子结合成晶体时,内层电子的状态一般几乎不变,但外层价电子的状态变化却很大,而晶体的许多物理、化学性质通常仅与价电子有关,因此可以把晶体看成由价电子和离子实组成的系统。在这个系统中,电子在运动,离子在振动,同时,电子-电子之间,电子-离子之间以及离子-离子之间存在着相互作用,这是一个复杂的多粒子体系。设这个体系中有 N 个价电子,则体系的哈密顿算符

$$\hat{H} = \sum_i^N \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_i^2 \right) + \sum_i^N v_i(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \sum_j^N v_{ij} + \hat{H}_{\text{离子}} \quad (2-2)$$

式中第一项代表 N 个电子的动能总和, μ 是电子质量, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, h 是普朗克常数, $-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_i^2$ 代表第 i 个电子的动能, $\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2}$;第二项代表电子-离子间相互作用势能,

$$v_i(r_i) = \sum_{\alpha} -\frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r_{i\alpha}} \quad (2-3)$$

为第 i 个电子与全体离子作用势能, ϵ_0 和 ϵ 分别为真空介电常数和晶体的相对介电常数, Z_{α} 为第 α 个离子的有效电荷数, $r_{i\alpha} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|$ 为第 i 个电子与第 α 个离子的距离;第三项代表电子-电子间相互作用势能

$$v_{ij} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon r_{ij}} \quad (2-4)$$

为第 i 个电子与第 j 个电子相互作用势能, $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ 为第 i 个电子与第 j 个电子距离;第四项代表离子的能量。

这是一个多体系问题，用薛定谔方程无法严格求解。能带理论采用一些近似处理，把复杂的多体系问题简化为周期场中的单电子问题。

第一步是绝热近似。由于电子的质量远小于离子的质量，故离子的运动速度远小于电子的运动速度，在研究电子的问题时，可近似地认为离子静止在平衡位置上。这样就能把电子运动和离子运动分开来考虑，在式 (2-2) 中可消去 $\hat{H}_{\text{离子}}$ 项，这时多体系问题简化为多电子问题。

第二步是自洽场近似。严格地讲，一个电子在空间某点所受到的其他电子的作用不是一个常数，而是随着其他电子的运动瞬息变化。类似第 1 章中分子轨道理论所采用的单电子近似方法，忽略电子间瞬时相互作用，认为任一个电子 i 是在其他 $(N-1)$ 个电子的平均势场 \bar{u}_i 中独立地运动的，这就把有相互作用的系统转化为无相互作用的系统。 \bar{u}_i 可用自洽场方法求出，而且 \bar{u}_i 仅是电子 i 坐标 r_i 的函数， $\bar{u}_i = \bar{u}_i(r_i)$ 。电子间的相互作用势能可表示为

$$\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum v_{ij} \longrightarrow \sum_i \bar{u}_i(r_i)$$

这样，多电子体系的哈密顿算符可写为

$$\hat{H} = \sum_i^N \hat{H}_i \quad (2-5)$$

其中

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_i^2 + v_i(r_i) + \bar{u}_i(r_i)$$

可见引入 $\bar{u}_i(r_i)$ ，就能把多电子体系的哈密顿算符 \hat{H} 写成各个单电子的哈密顿算符 \hat{H}_i 的和式。这样，对多电子体系的薛定谔方程

$$\hat{H}\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (2-6)$$

可用分离变量法处理，令

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2)\dots\Psi_N(r_N) = \prod_i^N \Psi_i(r_i)$$

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_N = \sum_i^N E_i$$

代入式 (2-6)，分离成 N 个单电子薛定谔方程，其中第 i 个电子的方程

$$\hat{H}_i \Psi_i(r_i) = E_i \Psi_i(r_i)$$

这样多电子问题转化为单电子问题，故称为单电子近似。去掉脚标 i

$$\hat{H}\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (2-7)$$

这是晶体中任意一个单电子的薛定谔方程，其中

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + v(r) + \bar{u}(r)$$

它表明晶体中的电子都是在所有离子的势场 $v(r)$ 和其他电子的平均势场 $\bar{u}(r)$ 中运动的，总势能为

$$V(r) = v(r) + \bar{u}(r)$$

第三步是认为晶体中电子的势能 $V(r)$ 具有晶格的周期性。因为离子在空间是规则周期排列的，它们所产生的势场应是周期场，即 $v(r)$ 具有晶格周期性，而 $\bar{u}(r)$ 代表某种

平均势能, 因此认为在晶体中运动的电子势能 $V(\mathbf{r})$ 仍保持有晶格周期性是合理的, 即

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n) \quad (2-8)$$

式中 \mathbf{R}_n 为正格矢。经过上述 3 个近似处理, 得到在周期场中运动的单电子薛定谔方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}) \quad (2-9)$$

求解方程 (2-9), 得到晶体中电子的能量 E 和波函数 $\Psi(\mathbf{r})$, 据此讨论晶体中电子的属性, 这就是能带理论。

如果假定在晶体中势场 $V(\mathbf{r})$ 处处相等, 即 $V(\mathbf{r}) = \text{常数}$, 还可使薛定谔方程进一步简化。在这种情况下, 电子在均匀恒定的势场中运动, 就好像自由电子一样, 故这种近似称为自由电子近似。选择势能零点, 使 $V(\mathbf{r}) = 0$, 方程变为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r}) \quad (2-10)$$

方程 (2-10) 是下面将要讨论的量子自由电子理论的基础。

2.3 量子自由电子理论

本节在量子理论基础上讨论电子气性质, 并具体分析电子热容问题。

2.3.1 自由电子的能量和波函数

索末菲认为金属中的价电子好像理想气体的分子一样, 彼此之间无相互作用, 各自独立地在恒定势场中运动。在金属内, 电子可以自由地运动, 故称为自由电子, 但要使电子逸出金属外, 就必须对它作相当大的功。

索末菲的假设使金属中的电子问题大为简化。首先, 由于认为价电子无相互作用, 可采用单电子近似, 把多电子问题变成单电子问题。此外, 把晶体势场用一个处处相等的恒定势场来代替, 通常选择势能零点, 使恒定势场为零, 则进一步简化为自由电子近似问题。然后根据电子只能在金属内运动不可逸出金属体外的假设, 可给出边界条件。

常为人们采用的一种边界条件是博恩-卡曼 (Born-von Karman) 边界条件, 也称为周期性边界条件。我们先从一维晶体来说明这个边界条件的数学表达和物理意义。设想在长为 L 的有限晶体之外, 有无穷多个相同的晶体首尾相接, 在每个晶体内相对应的位置上, 电子的运动状态相同, 即

$$\dots\dots = \Psi(x - L) = \Psi(x) = \Psi(x + L) = \Psi(x + 2L) = \dots\dots$$

于是边界条件可表示为

$$\Psi(x) = \Psi(x + L) \quad (2-11)$$

如取 $x=0$, 则有 $\Psi(0) = \Psi(L)$, 表明边界两端的电子运动状态相同。从物理上看, 这相当于假想沿一维晶体运动的电子, 一旦从晶体一侧运动出去, 就同时从另一侧又进入晶体——电子没有逸出晶体。所以周期性边界条件是符合索末菲模型要求的。

对三维晶体, 为简便设晶体是边长 L 的立方体, 周期性边界条件可表示为

$$\Psi(x, y, z) = \Psi(x + L, y, z) = \Psi(x, y + L, z) = \Psi(x, y, z + L) \quad (2-12)$$

由索末菲模型, 金属中自由电子的薛定谔方程即是式 (2-10) 的形式

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi(\mathbf{r}) = E \Psi(\mathbf{r})$$

为简单起见, 先从一维入手, 方程为

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) = E\Psi(x) \quad (2-13)$$

令

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$$

式 (2-13) 变为

$$\frac{d^2 \Psi(x)}{dx^2} + k^2 \Psi(x) = 0 \quad (2-14)$$

方程的解通常写为

$$\Psi(x) = Ae^{ikx} \quad (2-15)$$

由波函数归一化条件, 可求出常数 A

$$1 = \int_0^L |\Psi(x)|^2 dx = \int_0^L \Psi^*(x) \cdot \Psi(x) dx = A^2 L$$

取归一化常数

$$A = \frac{1}{\sqrt{L}}$$

电子波函数可表达为

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \quad (2-16)$$

电子波函数式 (2-16) 是行进的平面波。这可以从电子的定态波函数看出

$$\Psi(x, t) = \Psi(x) e^{-i\frac{E}{\hbar}t} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i(kx - \omega t)} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i2\pi(\frac{x}{\lambda} - \nu t)} \quad (2-17)$$

式中 λ 为波长; ω 为角频率; ν 为频率。

由波动学可知, 式 (2-17) 为行进平面波的复数表示式, 所以式 (2-16) 称为方程 (2-14) 的行波解。从式 (2-17) 也可看出 k 的物理意义

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2-18)$$

λ 是电子波的波长, k 则是电子波的波数, 表示在 2π 距离内波的个数。若为三维问题, 则以矢量 \mathbf{k} 表示, \mathbf{k} 称为波矢, \mathbf{k} 的方向即为波传播的方向。

式 (2-16) 的解应满足边界条件, 由周期性边界条件式 (2-11), 可得

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} &= \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ik(x+L)} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} e^{ikL} \\ 1 &= e^{ikL} \end{aligned}$$

所以

$$k = \frac{2\pi}{L} m \quad (m = \text{整数}) \quad (2-19)$$

自由电子的波函数

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i\frac{2\pi}{L} mx} \quad (2-20)$$

自由电子的能量

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} = \frac{\hbar^2 m^2}{2\mu L^2} \quad (2-21)$$

式 (2-20) 和式 (2-21) 表明金属中自由电子的能量 E 和波函数 Ψ 只能取分立值, 即是量子化的, 量子数为 m 。由式 (2-19), 所以 k 也看作量子数。每一个确定的 k 值, 对应着自由电子一种状态 Ψ_k 和一个能级 E_k 。自由电子的能级间隔是非常小的, 可以认为 k 和 E_k 都是准连续变化的。由式 (2-21) 决定了自由电子的 $E-k$ 关系是图 2-1 (a) 所示的一条抛物线。由于 m 的取值是 0 到 $\pm\infty$ 的整数, 因此自由电子的能级是在 $0\sim\infty$ 范围内准连续分布的, 示意地如图 2-1 (b) 所示。

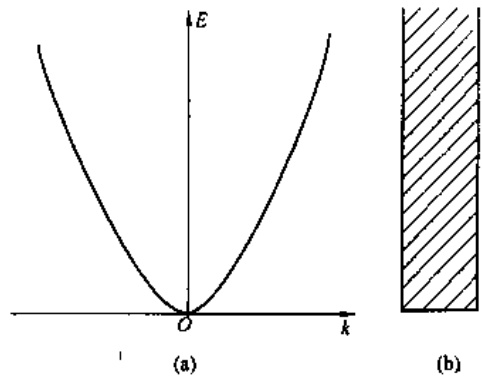


图 2-1 自由电子的 $E-k$ 曲线 (a) 和能量分布 (b)

当电子处于式 (2-20) 表示的状态时, 在金属内各点找到电子的几率密度为

$$|\Psi(x)|^2 = \frac{1}{\sqrt{L}}e^{-ikx} \cdot \frac{1}{\sqrt{L}}e^{ikx} = \frac{1}{L} = \text{常数} \quad (2-22)$$

表明自由电子在金属内的分布是均匀的。

把上面结果推广到三维, 为简便起见, 设金属为边长 L 的立方体。式 (2-10) 可写成

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\Psi(x, y, z) = E\Psi(x, y, z) \quad (2-23)$$

用分离变量法求解式 (2-23); 令

$$\Psi(x, y, z) = \varphi_1(x)\varphi_2(y)\varphi_3(z)$$

式中 φ_1 、 φ_2 和 φ_3 分别为 x 、 y 、 z 的函数, 再令

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} = \frac{\hbar^2}{2\mu}(k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)$$

这里电子波矢 $\mathbf{k} = k_x\mathbf{i} + k_y\mathbf{j} + k_z\mathbf{k}$, 而波矢的大小 $|\mathbf{k}| = k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$ 。把波函数 $\Psi(x, y, z)$ 和能量 E 的表示式代入式 (2-23), 得到三个方程

$$\frac{d^2\varphi_1(x)}{dx^2} + k_x^2\varphi_1(x) = 0$$

$$\frac{d^2\varphi_2(y)}{dy^2} + k_y^2\varphi_2(y) = 0$$

$$\frac{d^2\varphi_3(z)}{dz^2} + k_z^2\varphi_3(z) = 0$$

它们的行波解为

$$\varphi_1(x) = A_1 e^{ik_x x}$$

$$\varphi_2(y) = A_2 e^{ik_y y}$$

$$\varphi_3(z) = A_3 e^{ik_z z}$$

自由电子波函数

$$\Psi(x, y, z) = A e^{i(k_x x + k_y y + k_z z)} = A e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$$

式中 $A = A_1 A_2 A_3$, 为归一化常数, 由归一化条件

$$1 = \int_0^L \Psi^*(r) \cdot \Psi(r) d\tau = A^2 L^3$$

式中积分元 $d\tau = dx dy dz$ ，得到归一化常数

$$A = \frac{1}{L^{\frac{3}{2}}} = \frac{1}{\sqrt{V_c}}$$

其中 $V_c = L^3$ 为金属晶体的体积，波函数写成

$$\Psi(r) = \frac{1}{\sqrt{V_c}} e^{ik \cdot r} \quad (2-24)$$

由周期性边界条件式 (2-12)，得到

$$e^{ik_x L} = e^{ik_y L} = e^{ik_z L} = 1$$

由此得到波矢

$$\left. \begin{aligned} k_x &= \frac{2\pi}{L} m_x \\ k_y &= \frac{2\pi}{L} m_y \\ k_z &= \frac{2\pi}{L} m_z \end{aligned} \right\} \quad (2-25)$$

式中 $m_x, m_y, m_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ 等整数。自由电子波函数

$$\Psi(r) = \frac{1}{\sqrt{V_c}} e^{ik \cdot r} = \frac{1}{\sqrt{V_c}} e^{i \frac{2\pi}{L} (m_x x + m_y y + m_z z)} \quad (2-26)$$

自由电子的能量

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} = \frac{\hbar^2}{2\mu} (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2) = \frac{\hbar^2}{2\mu L^2} (m_x^2 + m_y^2 + m_z^2) \quad (2-27)$$

以上结果表明金属中自由电子的能量和波函数是量子化的，量子数 m_x, m_y, m_z 只能取整数，这是边界条件式 (2-12) 限定的结果。我们可以用一组量子数 (m_x, m_y, m_z) 表示电子的一种允许能量状态，对应电子的一种能量取值 $E = E(m_x, m_y, m_z)$ 和一种状态波函数 $\Psi = \Psi(m_x, m_y, m_z)$ 。当然也可以用 (k_x, k_y, k_z) 这组数来表示电子的状态，方便地以 $k (=k_x i + k_y j + k_z k)$ 来表示电子的状态。由式 (2-25) 确定的每个允许的波矢 k ，对应着电子一种许可的能量取值 $E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$ 及一种许可的状态波函数 $\Psi_k = \frac{1}{\sqrt{V_c}} e^{ik \cdot r}$ 。

状态的这种描述可用 k 空间形象地表示出来。所谓 k 空间，是以 k_x, k_y, k_z 为坐标轴构成的空间，因为 k 是波矢，故也称为波矢空间，如图 2-2 所示。对每一组量子数 (m_x, m_y, m_z) ，由式 (2-25) 在 k 空间中确定一个点 (k_x, k_y, k_z) ，该点代表电子的一种许可能量状态，称为代表点。

沿 k_x 轴两相邻代表点间距为 $\frac{2\pi}{L}$ ，沿 k_y 和 k_z 轴相邻代表点的间距也都为 $\frac{2\pi}{L}$ 。因此代表点在 k 空间是均匀分布的，每个代表点在 k 空间中占有体积

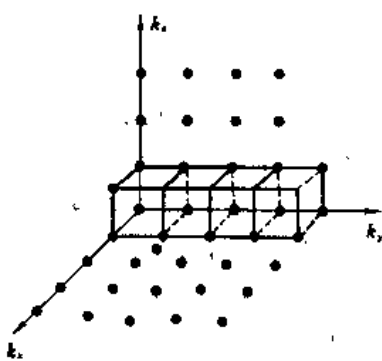


图 2-2 k 空间中的状态分布

$$\left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 = \frac{(2\pi)^3}{L^3} = \frac{(2\pi)^3}{V_c}$$

在 k 空间单位体积中状态代表点的数目等于

$$\frac{1}{(2\pi)^3/V_c} = \frac{V_c}{(2\pi)^3}$$

由于自由电子的能量

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$$

因而波矢大小 ($|k| = k = \frac{\sqrt{2\mu E}}{\hbar}$) 相同的状态, 不论波矢方向如何都有相同的能量。在 k 空

间中, $k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$ 表示代表点 (k_x, k_y, k_z) 到原点的距离, 所以到原点距离相同的代表点有相等的能量, 也就是说, 能量 E 相等的代表点分布在以原点为球心, 以 $k = \frac{\sqrt{2\mu E}}{\hbar}$ 为半径的球面上, 这个球面称为自由电子的等能面。

在 k 空间中, 能量 E 到 $E+dE$ 之间的区域是半径 k 到 $k+dk$ 的两个等能球面之间的球壳层, 见图 2-3。其体积为 $4\pi k^2 dk$, 其中包含的代表点的数目为 $\frac{V_c}{(2\pi)^3} \cdot 4\pi k^2 dk$ 。考虑一个代表点可容纳自旋相反的两个电子, 故上述球壳层中可容纳的电子状态数目

$$dZ = 2 \cdot \frac{V_c}{(2\pi)^3} \cdot 4\pi k^2 dk$$

利用 $k = \frac{\sqrt{2\mu E}}{\hbar}$, 得到 $dk = \frac{\sqrt{2\mu}}{\hbar} \cdot \frac{dE}{2\sqrt{E}}$, 上式可写成

$$dZ = 4\pi V_c \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} dE = CE^{\frac{1}{2}} dE \quad (2-28)$$

式中 $C = 4\pi V_c \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}}$ 。单位能量间隔中的电子状态数称为状态密度, 又称为能级密度。自由电子的状态密度

$$N(E) = \frac{dZ}{dE} = 4\pi V_c \left(\frac{2\mu}{\hbar^2}\right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} = CE^{\frac{1}{2}} \quad (2-29)$$

状态密度 $N(E)$ 随能量 E 呈抛物线变化 (图 2-4), E 越大, $N(E)$ 也越大。

2.3.2 费米分布和费米能

大量粒子组成的体系处在热平衡状态时, 粒子按能量的统计分布规律以分布函数来描述。电子是受泡利不相容原理限制的不可分辨的全同粒子, 大量电子组成的体系服从费米-狄拉克统计分布律。在

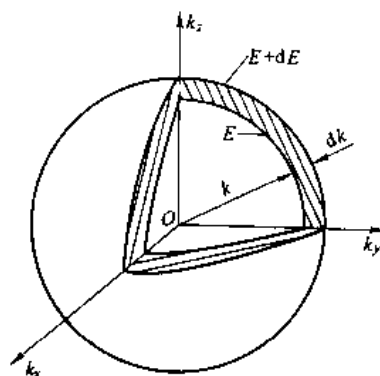


图 2-3 k 空间能量 $E \sim E+dE$ 之间的球壳层

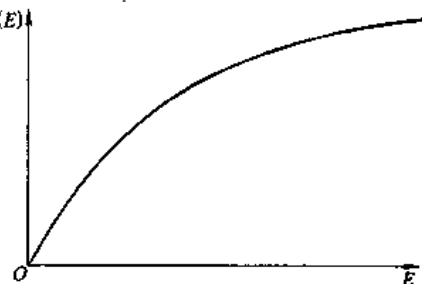


图 2-4 自由电子的 $N(E)$ - E 关系曲线

热平衡时, 电子处在能量为 E 状态的几率是

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1} \quad (2-30)$$

$f(E)$ 称为费米分布函数。式中 E_F 具有能量的量纲, 称为费米能; k_B 为玻尔兹曼常数; T 为热力学温度。

费米分布函数具有下列性质:

(1) 在热力学温度零度时 (此时费米能以 E_F° 表示)

当 $E > E_F^\circ$, $e^{\frac{E-E_F^\circ}{k_B T}} = e^\infty = \infty$, $f(E) = 0$;

当 $E < E_F^\circ$, $e^{\frac{E-E_F^\circ}{k_B T}} = e^{-\infty} = 0$, $f(E) = 1$,

即凡是能量高于 E_F° 的状态全空着, 没有电子占有; 凡是能量低于 E_F° 的状态全为电子填满。 E_F° 是热力学温度零度时电子充填的最高能级 (图 2-5)。

(2) $T > 0K$ 时

当 $E = E_F$, $f(E) = \frac{1}{2}$, 即能量等于 E_F 的状态被电子占有的几率和不占有的几率相等。

当 $E > E_F$, $f(E) < \frac{1}{2}$;

当 $E < E_F$, $f(E) > \frac{1}{2}$,

即能量高于 E_F 的状态, 少部分为电子占据; 能量低于 E_F 的状态, 大部分为电子占据 (图 2-5)。

(3) 分布函数受温度的影响

当 $T = 0$ 时, 在 $E = E_F^\circ$ 处, $f(E)$ 发生陡直的变化。当 $T > 0$ 时, $f(E)$ 从 $E \ll E_F$ 时的接近 1 的数值, 下降到 $E \gg E_F$ 时的接近 0 的数值, 在 $E = E_F$ 附近发生很大的变化。随着温度升高, 分布函数 $f(E)$ 变得较平滑, $f(E)$ 发生大变化的能量范围变宽, 但在任何情况下, 此能量范围大致为 $E_F - k_B T$ 到 $E_F + k_B T$, 见图 2-5。

当温度高于 $0K$ 时, 分布函数发生的变化是晶体中电子受热激发的结果, 下面对此作一个定性说明。根据泡利不相容原理, 每个能级仅可容纳自旋相反的 2 个电子, 最低能级充满后逐级往上充填, 直到把全部电子安排完。 $0K$ 时最后充填的最高能级就是 E_F° 。图 2-6 (a) 示意地表示了这个结果, 竖直方向自下而上代表能量由低到高, 各能级以横线代表, 黑点代表电子, 同时把 $f(E) - E$ 曲线画在旁边作为比较。可见, 即使在 $0K$, 也不可能所有的电子都填在最低能级上, 自由电子系统仍有相当大的能量 (动能)。当温度升高, $T > 0K$, 一个电子若受热激发, 能得到 $k_B T$ 数量级的能量。对于能量 $E \ll E_F$ 那些能级上的电子, 若吸收 $k_B T$ 大小的能量, 就要跃迁到 $E + k_B T$ 的能级上去, 但 $E + k_B T$ 的能级已为电子填满, 因此这种跃迁不会发生, 即低能级上的电子无机遇受热而激发。对于能量 E 稍低于 E_F 那些能级上的电子, 就可能吸收 $k_B T$ 大小的能量, 跃迁到 E_F 以上的空状态去。这使得能量高于 E_F 的能级有部分电子占据, 同时能量稍低于 E_F 的能级部分空出来, 如图 2-6 (b) 所示。这说

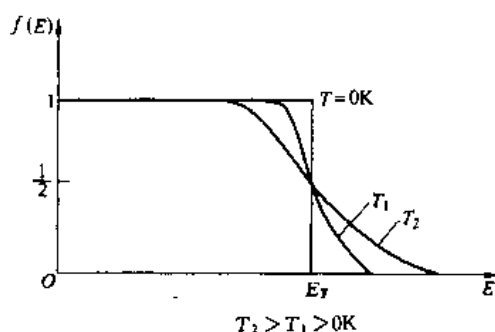


图 2-5 费米分布函数

明金属中虽然有大量的自由电子,但只有能量在 E_F 附近约 $k_B T$ 范围内的少数电子因受热激发才跃迁到较高的能级,对电子热容有贡献,而能量远低于 E_F 的能级上电子的状态没有受温度变化的影响。基于这个模型,可定性地估计出受热激发的电子比例。

$$\frac{\text{受热激发的电子数}}{\text{自由电子总数}} \approx \frac{k_B T}{E_F}$$

例如,铜的 $E_F = 7.1 \text{ eV}$,可估算出,在室温下约 1% 的电子受热激发,对热容有贡献。经典自由电子理论认为全体自由电子都受热激发,按式(2-1),每个电子吸收大小为 $k_B T$ 数量级的能量,对热容都有贡献,由此求出的热容理论值约为实验值的 100 倍。而根据上面量子理论的估算,仅约 1% 的电子对热容有贡献,可见量子理论的结果应该与实验结果相吻合。

由于 $T > 0 \text{ K}$ 的分布函数曲线在 $E_F \pm k_B T$ 的范围内发生急剧的变化,而 $k_B T \ll E_F$,所以这个变化 $\frac{\partial f}{\partial E}$ 只在 E_F 附近才有显著的值,如图 2-7 所示,函数 $(-\frac{\partial f}{\partial E})$ 在 $E = E_F$ 处的行为近似于 δ 函数

$$-\frac{\partial f}{\partial E} \approx \delta(E - E_F) = \begin{cases} 0 & E \neq E_F \\ \infty & E = E_F \end{cases} \quad (2-31)$$

下面求 E_F 的表达式。自由电子系统中能量在 E 到 $E + dE$ 间的可能电子状态数为

$$dZ = C E^{\frac{1}{2}} dE$$

而能量为 E 的状态被电子占有的几率为 $f(E)$,故从 E 到 $E + dE$ 间的电子数

$$dN = f(E) dZ = C f(E) E^{\frac{1}{2}} dE \quad (2-32)$$

在 0 K ,电子全部充填在 E_F 以下的能级上,而且这些能级上电子占有几率 $f(E) = 1$,系统中总电子数

$$\begin{aligned} N &= \int_0^{E_F} dN = \int_0^{E_F} C f(E) E^{\frac{1}{2}} dE = \frac{2}{3} C (E_F^{\frac{3}{2}}) \\ &= \frac{8\pi V}{3h^3} (2\mu E_F)^{\frac{3}{2}} \end{aligned} \quad (2-33)$$

令 $n = \frac{N}{V}$ 代表系统中电子浓度,则有

$$E_F = \frac{h^2}{2\mu} \left(\frac{3n}{8\pi} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (2-34)$$

在 0 K 时,自由电子系统每个电子的平均能量(平均动能)为

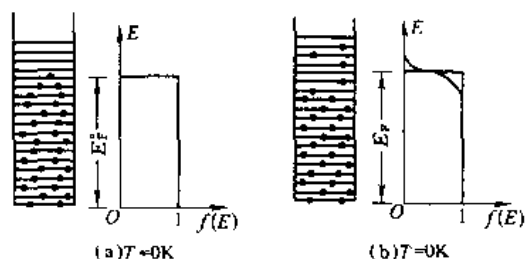


图 2-6 $T = 0 \text{ K}$ 和 $T > 0 \text{ K}$
能级被电子占据情况

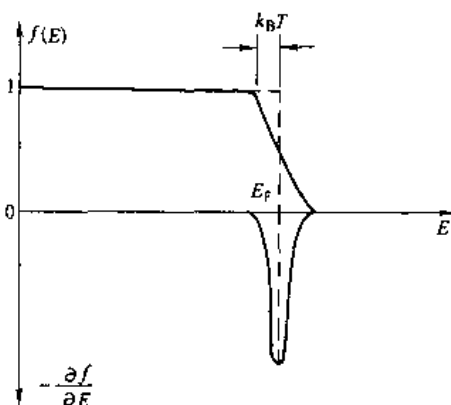


图 2-7 函数 $(-\frac{\partial f}{\partial E})$ 的特点

$$\overline{E_0} = \frac{\int_0^{E_F} E dN}{N} = \frac{C}{N} \int_0^{E_F} E^{\frac{3}{2}} dE = \frac{3}{5} E_F^0 \quad (2-35)$$

由式 (2-35) 可知, 在 0K 时电子仍有相当大的平均动能, 这是由于电子必须满足泡利不相容原理的缘故。考虑金属的费米能为几个到十几个电子伏特, 计算表明, 0K 时自由电子的平均速度数量级高达 10^6 m/s 。

再讨论 $T > 0\text{K}$ 时的情况。如图 2-5 所示, 能量高于 E_F 的能级上可能有电子占有, 能量低于 E_F 的能级可能未被电子占满。此时, $f(E)$ 不再是常数, 系统的总电子数 N 等于能量从零到无限大范围内各个能级上电子数之和, 即

$$N = \int_0^\infty dN = \int_0^\infty C f(E) E^{\frac{1}{2}} dE$$

经过推算可得到

$$N = \frac{2}{3} C E_F^{\frac{3}{2}} \left[1 + \frac{\pi^2}{8} \left(\frac{k_B T}{E_F} \right)^2 \right] \quad (2-36)$$

考虑 $k_B T \ll E_F$, 并把式 (2-33) 代入式 (2-36), 最后得到 $T > 0\text{K}$ 时的费米能

$$E_F = E_F^0 \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F^0} \right)^2 \right] \quad (2-37)$$

可以看出费米能 E_F 是电子浓度 n 和温度 T 的函数。由于一般温度下, $k_B T \ll E_F^0$, 当温度升高时, E_F 比 E_F^0 略有下降。定义费米温度 $T_F^0 = E_F^0 / k_B$, 对于一般金属, T_F^0 约为 $10^4 \sim 10^5 \text{ K}$ 。

对于自由电子来说, 等能面是球面, 其中特别有意义的是 $E = E_F$ 的等能面, 称为费米

面。它是 k 空间的球面, 其半径 $k_F = \frac{\sqrt{2\mu E_F}}{\hbar}$ 称为费米半径或费米波矢 (图 2-8)。在 0K 时, 费米球面以内的状态都被电子占有, 球外没有电子。所以此时费米面是电子占有态和未占有态的分界面。在 $T > 0\text{K}$ 时, 费米半径 k_F 比 0K 时费米半径 k_F^0 略小, 此时费米面以内能量离 E_F 约 $k_B T$ 范围的能级上电子被激发到 E_F 之上约 $k_B T$ 范围的能级上去。

费米面是近代金属理论的基本概念之一, 这是因为金属的很多物理性质主要取决于费米面附近的电子, 因此研究费米面附近电子的状况有重要意义。为此, 人们还引入了一些与费米面有关的物理概念, 例如, 状态处于费米面上的电子的动量 $p = \hbar k$ 称为

费米动量; 与之相应的速度 $v = \frac{p}{\mu} = \frac{\hbar k}{\mu}$ 称为费米速度; 而能量 $E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2\mu}$ 称为费米能量。

2.3.3 电子的热容

物质的热容是根据使其温度升高 ΔT 所需要的能量 ΔE 来确定的

$$C = \frac{\Delta E}{\Delta T} \quad (2-38)$$

如果物质的量为 1mol, 则为摩尔热容, 并定义为: 1mol 的物质, 温度升高 1K 时所需要的能量。

最常用的热容有等压过程的热容和等容过程的热容, 分别称为定压热容 C_p 和定容热容

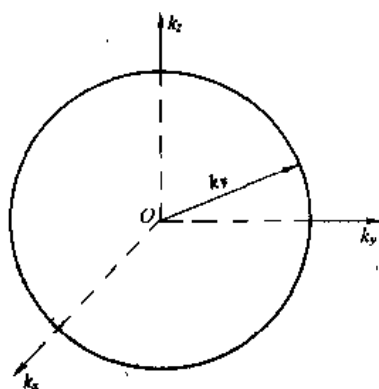


图 2-8 自由电子的费米面

C_V 。对于固体, C_p 较容易用实验测定, 但是 C_V 较容易与固体的基本性能建立联系。下面我们讨论固体的定容热容, 其定义为

$$C_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V \quad (2-39)$$

式中 \bar{E} 为固体的平均内能, 包括晶格振动的能量和电子运动的能量。因此固体热容主要由两部分组成

$$C_V = C_V^* + C_V^e \quad (2-40)$$

式中 C_V^* 来源于晶格热振动, 称为晶格热容; C_V^e 来源于电子热运动, 称为电子热容。作为量子自由电子理论的实际应用, 下面介绍电子热容计算。

为计算自由电子的热容, 先要算出电子的平均能量 \bar{E} 。与 0K 时情况类似, 只是现在 TK 时 E 的取值范围为 0 到 ∞ , 利用式 (2-32), 求得每个电子平均能量

$$\begin{aligned} \bar{E} = \frac{\int_0^\infty E dN}{N} &= \frac{C}{N} \int_0^\infty f(E) E^{\frac{3}{2}} dE \\ &= \frac{3}{5} E_F^* \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F^*} \right)^2 \right] = \bar{E}_0 \left[1 + \frac{5\pi^2}{12} \left(\frac{k_B T}{E_F^*} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (2-41)$$

式 (2-41) 表明 TK 时电子平均能量由两部分组成, 其中前一项为 0K 时电子的平均能量, 后一项为与温度有关的热激发能。

为了同实验结果比较, 计算 1mol 金属中自由电子对热容的贡献。每摩尔物质中有 $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ 个原子, 每个原子有 Z 个价电子, 则自由电子总数 $N = N_A Z$ 。根据热容定义, 得到自由电子的摩尔热容

$$\begin{aligned} C_V^e &= N_A Z \frac{\partial \bar{E}}{\partial T} = N_A Z \frac{\pi^2}{2} \cdot \frac{k_B^2 T}{E_F^*} \\ &= \frac{\pi^2 N_A Z k_B^2}{2 E_F^*} T = \gamma T \end{aligned} \quad (2-42)$$

式中 $\gamma = \frac{\pi^2 N_A Z k_B^2}{2 E_F^*}$ 称为金属的电子热容系数, 其数量级约为 $10^{-3} \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K}^2)$ 。由式 (2-42)

可以看到电子热容 C_V^e 与温度 T 成正比。在常温下晶格振动的摩尔热容 $C_V^* \approx 25 \text{J}/\text{mol} \cdot \text{K}$, 所以电子对热容的贡献很小。很多金属的电子热容的量子理论计算值与实验值符合得很好, 但过渡金属的偏差较大, 问题在于自由电子模型过于简单了。

2.4 周期场中的电子状态和布洛赫定理

晶体是由原子 (或离子、分子) 在空间规则周期排列组成的。把原子 (或离子、分子) 抽象成几何点, 称为结点。结点在空间规则周期的分布, 这些点的总体称为空间点阵或点阵, 而结点也称为空间点阵的阵点。通过点阵的阵点作平行的直线或平面, 形成网格, 称为格子或晶格 (图 2-9 (a)), 所以阵点也称为格点。

空间点阵是周期重复的, 其最小周期重复单元称为原胞。原胞一般为平行六面体, 代表原胞 3 个棱边的矢量 \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 、 \mathbf{a}_3 称为基矢 (图 2-9 (b))。原胞的体积为

$$\Omega = \mathbf{a}_1 (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \quad (2-43)$$

在晶格中取一个格点 O 为原点, O 点到晶格中其他任一格点 A 的位置矢量 $\overrightarrow{OA} = \mathbf{R}_i$ 称为格矢

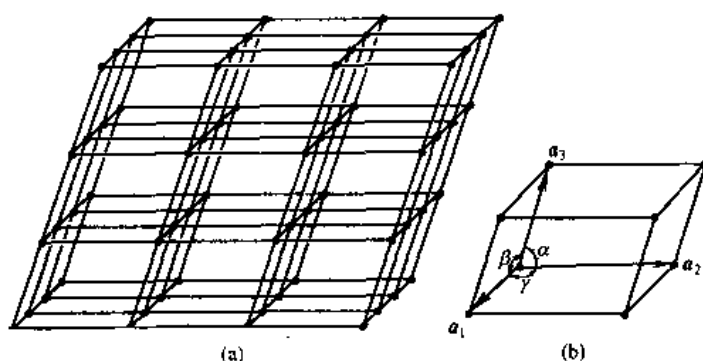


图 2-9 晶格 (a) 和原胞 (b)

$$\mathbf{R}_l = l_1 \mathbf{a}_1 + l_2 \mathbf{a}_2 + l_3 \mathbf{a}_3 \quad (l_1, l_2, l_3 \in \text{整数})$$

显然，只要知道基矢，就能作出原胞。基矢沿 3 个不共面方向平移就能得出空间点阵的全部阵点。

在固体物理学中还引入倒格子的概念，相应地把上述晶格称为正格子，而 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 称为正格子基矢， \mathbf{R}_l 称为正格矢。对于正格子基矢 $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ 定义倒格子基矢 $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ 为

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi \delta_{ij} = \begin{cases} 2\pi & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \quad (2-44)$$

式中 $i, j = 1, 2, 3$ 。以 $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ 为基矢，在 3 个不共面方向上平移，得到的新格点称为倒格点，倒格点的全体称为倒格子，或倒易点阵。倒格子的最小重复单元称为倒格子原胞，倒格子原胞的体积为

$$\Omega^* = \mathbf{b}_1 \cdot (\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3) = \frac{(2\pi)^3}{\Omega} \quad (2-45)$$

倒格矢可写成

$$\mathbf{K}_m = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3 \quad (m_1, m_2, m_3 \in \text{整数})$$

晶体中的电子是在离子势场 $v(\mathbf{r})$ 和其他电子的平均势场 $\bar{u}(\mathbf{r})$ 中运动的，由于晶体中的离子构成空间点阵，因此在晶体中运动的电子势能

$$V(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \bar{u}(\mathbf{r})$$

它具有与晶格相同的周期性，即

$$V(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l) \quad (2-46)$$

式中 \mathbf{R}_l 为正格矢。对一维晶体，势能的周期性可表示为

$$V(x) = V(x + na) \quad (n \in \text{整数}) \quad (2-47)$$

式中 a 为离子间距，一维晶格的周期势场的图像如图 2-10 所示。

孤立原子中的电子，受原子核的束缚绕核运动，故称为原子束缚态电子。通过求解原子的薛定谔方程，得到孤立原子中电子的能量是一系列分立的能级。当原子组成晶体时，彼此靠得

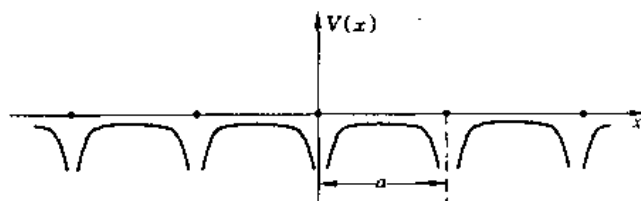


图 2-10 一维晶格的周期势场

很近，波函数发生交叠，一个原子中的电子受相邻原子核的作用，可以从一个原子转移到相邻的原子上去，从而可以在整个晶体中运动，这种运动称为共有化运动。作共有化运动的电子不再束缚于某个原子，而为晶体中的原子所共有，称为共有化电子。显然，原子外层电子的波函数交叠大，共有化较为显著。价电子在原子最外层，共有化最显著，同时价电子离核远，感受到核势场的周期起伏小，如果忽略周期起伏，认为价电子在恒定势场中运动，这就是自由电子近似。自由电子的能量是在 0 到 ∞ 范围内准连续分布的。

晶体中的电子与原子束缚态电子不同，也和自由电子不同，它既具有从一个原子过渡到另一个原子的共有化运动的特点，也具有在一个原子附近运动的特点。晶体电子运动的这两个特点必定要在其状态波函数上反映出来。布洛赫 (Bloch) 曾证明：在晶格周期性势场中运动的电子，其波函数必定是按晶格周期函数调幅的平面波，称之为布洛赫定理。

就一维晶格而言，势能表为式 (2-47) 的形式。在周期场 $V(x)$ 中运动的电子波函数，具有如下形式

$$\Psi_k(x) = u_k(x)e^{ikx} \quad (2-48)$$

式中 $u_k(x)$ 是一个具有晶格周期性的函数。

$$u_k(x) = u_k(x + na) \quad (2-49)$$

由平面波 e^{ikx} 与晶格周期函数 $u_k(x)$ 相乘的调幅平面波称为布洛赫波，形式如式 (2-48) 的函数称为布洛赫函数。布洛赫函数中 $u_k(x)$ 为常数，那么便过渡到自由电子的平面波形式的波函数，因此因子 e^{ikx} 表明，晶体中电子如同自由电子一样，可以在整个晶体内作共有化运动而不束缚于某个原子。 $u_k(x)$ 是布洛赫波的振幅，它以晶格相同周期随 x 作周期性变化，所以说晶体中的电子以一个被调幅的平面波在晶体中传播。因此，周期函数的因子 $u_k(x)$ 描述了电子的绕原子核的运动。由于原子核在空间周期排列，晶体电子从一个原子运动到下一个原子，其状态随之作周期变化，例如在晶体中各点找到电子的几率密度也具有晶格的周期性，即

$$|\Psi_k(x)|^2 = |u_k(x)|^2 = |u_k(x + na)|^2 = |\Psi_k(x + na)|^2 \quad (2-50)$$

而由式 (2-22)，我们知道在空间各点找到自由电子是等几率的，这是由于自由电子理论没有考虑周期性势场的影响。

三维的布洛赫函数的形式为

$$\Psi_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (2-51)$$

其中

$$u_k(\mathbf{r}) = u_k(\mathbf{r} + \mathbf{R}_l) \quad (2-52)$$

式中 \mathbf{R}_l 为正格矢。显然， $u_k(\mathbf{r})$ 与式 (2-46) 表示的晶格势场 $V(\mathbf{r})$ 有相同的周期性。

晶体中电子的能量取值，既不像原子束缚态电子那样形成分立的能级，也不像自由电子的能量在 0 到 ∞ 范围内准连续分布的，而是由一定能量范围内准连续分布的能级组成的能带，2 个相邻能带之间存在着禁带，所以研究周期场中电子运动状态的理论称为能带理论。

布洛赫定理只给出了周期场中电子波函数的一般性质，然而要得到晶体中电子的波函数 $\Psi_k(\mathbf{r})$ 以及能量 E 和波矢 k 的关系，进而去阐明晶体的各种物理性质，就必须求解方程 (2-49)。这需要给出晶格势场 $V(\mathbf{r})$ 的具体函数形式，但这是非常困难的。能带论常采用简化的模型势代替晶格势 $V(\mathbf{r})$ ，基于不同的模型，有不同的能带近似计算方法。下面介

绍两种常用近似, 即近自由电子近似和紧束缚近似, 从中得到能带论的重要基本概念和基本结论。

2.5 近自由电子近似

2.5.1 模型与结果

为了简单起见, 讨论一维情况。

设一维晶格有 N 个原胞, 线度 $L=Na$, a 是晶格周期, 即基矢的长度。晶格势场 $V(x)$ 图像如图 2-10 所示。在周期场 $V(x)$ 中运动的单电子薛定谔方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right] \Psi(x) = E \Psi(x) \quad (2-53)$$

其中电子势能是周期函数

$$V(x) = V(x + na) \quad (n \in \text{整数})$$

可用傅里叶级数展开

$$V(x) = V_0 + \sum_{n \neq 0} V_n e^{i \frac{2\pi}{a} nx} = V_0 + V' \quad (2-54)$$

傅里叶级数展开式的系数

$$V_0 = \frac{1}{a} \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} V(x) dx = \bar{V}$$

$$V_n = \frac{1}{a} \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} V(x) e^{-i \frac{2\pi}{a} nx} dx$$

这里 $V_0 = \bar{V}$ 是势能的平均值, $V' = \sum_{n \neq 0} V_n e^{i \frac{2\pi}{a} nx}$ 是势能随坐标周期变化的部分。近自由电子模型认为, 晶体电子基本上在一个恒定势场 V_0 中运动, 势能的周期变化 V' 相对于 V_0 很小, 可以看作微扰, 即

$$V_0 \gg V'$$

按照微扰理论, 哈密顿算符写成

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + V_0 + V' = \hat{H}_0 + \hat{H}'$$

式中

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + V_0$$

是零级哈密顿算符, 而

$$\hat{H}' = V' = \sum_{n \neq 0} V_n e^{i \frac{2\pi}{a} nx}$$

是微扰。零级方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + V_0\right] \Psi^{(0)}(x) = E^{(0)} \Psi^{(0)}(x)$$

就是在恒定势场 V_0 中运动的自由电子薛定谔方程, 选取势能零点使 $V_0=0$, 方程

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} \Psi^{(0)}(x) = E^{(0)} \Psi^{(0)}(x)$$

在 2.3 节已讨论, 它的解已求出。电子的零级近似能量

$$E_k^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$$

零级近似波函数

$$\Psi_k^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}$$

其中波矢

$$k = \frac{2\pi}{L} m \quad (m \in \text{整数})$$

晶体中电子的能量和波函数受微扰 \hat{H}' 的影响, 由微扰理论, 它们可分别写成

$$E_k = E_k^{(0)} + \Delta E_k(\hat{H}')$$

$$\Psi_k = \Psi_k^{(0)} + \Delta \Psi_k(\hat{H}')$$

式中 ΔE_k 和 $\Delta \Psi_k$ 分别是计入微扰 \hat{H}' 后, 晶体电子的能量和波函数的修正值。

下面分三种情况讨论微扰计算的结果:

(1) 当 k 与 $\frac{n\pi}{a}$ 相差较大时

晶体中电子的能量

$$E_k = E_k^{(0)} + \Delta E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} + \sum_{n \neq 0} \frac{2\mu |V_n|^2}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2 \left(k - \frac{2\pi}{a} n\right)^2} \quad (2-55)$$

波函数

$$\Psi_k = \Psi_k^{(0)} + \Delta \Psi_k = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} + \sum_{n \neq 0} \frac{2\mu V_n^*}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2 \left(k - \frac{2\pi}{a} n\right)^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{L}} e^{i(k - \frac{2\pi}{a} n)x} \quad (2-56)$$

式中 V_n^* 是 V_n 的复共轭。式 (2-56) 表明晶体电子波函数由两部分叠加而成: 第一部分是

以波矢 k 表征的行进平面波 $\frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx}$; 第二部分是该平面波在晶体中各原子上产生的各种散

射波, 以波矢 $k' \left(= k - \frac{2\pi}{a} n\right)$ 来表征, 而因子

$$\frac{2\mu V_n^*}{\hbar^2 k^2 - \hbar^2 \left(k - \frac{2\pi}{a} n\right)^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{L}}$$

代表第 n 个散射波的振幅。由于 $\left|k - \frac{n\pi}{a}\right|$ 很大,

$$\left| \hbar^2 k^2 - \hbar^2 \left(k - \frac{2\pi}{a} n\right)^2 \right| = \frac{4\pi n \hbar^2}{a} \left| k - \frac{n\pi}{a} \right|$$

很大, 所以散射波各成分的振幅很小。同时, 各原子所产生的散射波位相是随机的, 彼此互相抵消, 因此对行进平面波影响不大, 这时晶体中电子的状态 Ψ_k 类似于自由电子。此外,

在 k 与 $\frac{n\pi}{a}$ 相差大的情况下, 晶体电子的能量修正值 $\Delta E_k \approx 0$, 由式 (2-55) 可以看出, 此时晶体电子的能量 E_k 与自由电子能量 $E_k^{(0)}$ 几乎无多大差别, 能量 E_k 和波矢 k 的关系基本与自由电子的抛物线关系相同。

(2) 当 $k = \frac{n\pi}{a}$ 时

对于波矢 $k = \frac{n\pi}{a}$ 的电子波, 其波长

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = \frac{2a}{n}$$

正好满足布拉格 (Bragg) 反射条件

$$2a \sin \theta = n\lambda \quad (2-57)$$

在正入射 ($\theta = 90^\circ$) 的情况, 这种入射波在 2 个相邻原子的散射波会有相同的位相, 它们将互相加强。由于晶体内原子数目极大, 各原子上散射波叠加起来形成的反射波强度与入射波相当, 并同入射波干涉, 形成驻波。可以看出, 波矢 $k = \frac{n\pi}{a}$ 的电子在晶体中运动, 受到周期场极大的影响, 其状态与自由电子有很大的差别。此时, 由式 (2-56) 求出的散射波振幅变成无限大, 一般微扰法不再适用, 而要采用简并微扰法。

通过计算, 得到波矢 $k = \frac{n\pi}{a}$ 的晶体电子能量

$$E_k = T_n \pm |V_n| \quad (2-58)$$

式中 $T_n = E_k^{(0)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2$ 代表波矢 $k = \frac{n\pi}{a}$ 的

自由电子的能量。周期场对波矢 $k = \frac{n\pi}{a}$ 的电子波影响很大, 使 $k = \frac{n\pi}{a}$ 对应的自由电子一个能级 T_n , 分裂成 $E_k^+ = T_n + |V_n|$ 和 $E_k^- = T_n - |V_n|$ 两个能级。晶体电子不能取 E_k^- 到 E_k^+ 范围的能量, 这个能量范围称为禁带, 禁带宽度

$$E_g = E_k^+ - E_k^- = 2|V_n|$$

禁带出现在 $k = \frac{n\pi}{a}$ 处, 如图 2-11 所示。

对于 $E_k^+ = T_n + |V_n|$ 的能级, 相应的波函数

$$\Psi_+ = \sqrt{\frac{2}{L}} i \sin \frac{n\pi}{a} x \quad (2-59)$$

与能级 E_k^- 相应的波函数

$$\Psi_- = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos \frac{n\pi}{a} x \quad (2-60)$$

显然, Ψ_+ 和 Ψ_- 都代表驻波。这是因为

为波矢 $k = \frac{n\pi}{a}$ 的电子波满足布拉格反射条件, 在晶体中遭到全反射, 所以形成驻波。在图 2-12 中示意地描绘了驻波 Ψ_+ 、 Ψ_- 以及行波 $\Psi_k^{(0)}$ 的电子几率密度分布。处于行波态 $\Psi_k^{(0)}$ 的自由电子, 在晶体内各点出现是等几率的, 对应能级 T_n 。波函数 Ψ_- 使电子聚集在离子实附近, 该处势能较低, Ψ_- 状态对应较低的能级

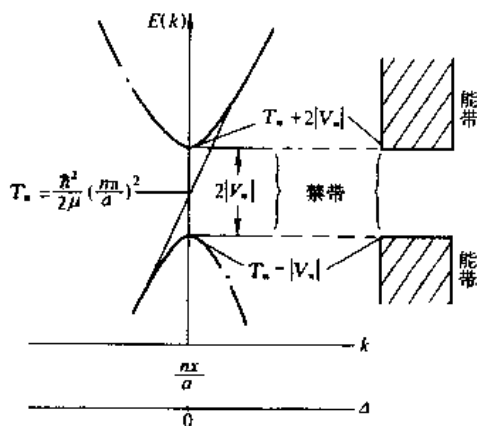


图 2-11 k 接近 $\frac{n\pi}{a}$ 附近的 $E(k)$ 曲线

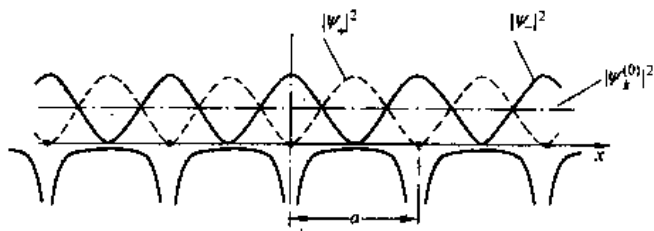


图 2-12 Ψ_+ 和 Ψ_- 的几率密度的分布

$E_k^- = T_n - |V_n|$ 。波函数 Ψ_+ 使电子聚集在离子实之间，即离开离子实，该处势能较高， Ψ_+ 状态对应较高的能级 $E_k^+ = T_n + |V_n|$ 。因同一个 $k = \frac{n\pi}{a}$ 对应 2 个能级 E_k^- 和 E_k^+ ，故在 E_k^- 到 E_k^+ 区间产生了禁带。

(3) 当 $k \approx \frac{n\pi}{a}$ 时

定义 Δ 为相对波矢， $\Delta \approx 0$ ，但可正可负，则 $k = \frac{n\pi}{a} (1 + \Delta) \approx \frac{n\pi}{a}$ 。

计算得到波矢为 $k = \frac{n\pi}{a} (1 + \Delta)$ 的晶体电子能量

$$E_k = T_n(1 + \Delta^2) \pm [|V_n|^2 + 4T_n^2\Delta^2]^{\frac{1}{2}} \quad (2-61)$$

式中 $T_n = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{n\pi}{a} \right)^2$ 。假定 $T_n\Delta \ll |V_n| < T_n$ ，则有

$$[|V_n|^2 + 4T_n^2\Delta^2]^{\frac{1}{2}} \approx |V_n| + \frac{2T_n^2}{|V_n|}\Delta^2$$

得到

$$E_k^+ = (T_n + |V_n|) + T_n \left(1 + \frac{2T_n}{|V_n|} \right) \Delta^2 \quad (2-62)$$

$$E_k^- = (T_n - |V_n|) - T_n \left(\frac{2T_n}{|V_n|} - 1 \right) \Delta^2 \quad (2-63)$$

式 (2-62) 说明在禁带之上的一个能带底部，能量 E_k^+ 随相对波矢 Δ 的变化关系呈向上开口的抛物线。式 (2-63) 表明在禁带之下的能带顶部，能量 E_k^- 随相对波矢 Δ 的变化关系则是向下开口的抛物线，如图 2-11 所示。

综上所述，自由电子的 $E-k$ 关系是抛物线形式（见图 2-1）。晶体中的电子受周期场的影响，在波矢

$$k = \pm \frac{\pi}{a}, \pm \frac{2\pi}{a}, \pm \frac{3\pi}{a} \dots$$

等处，能量发生一个跃变，产生宽度依次为 $2|V_1|$ ， $2|V_2|$ ， $2|V_3|$ ，……的禁带。波矢接近上述点的附近， $E-k$ 曲线偏离了自由电子的抛物线关系。对于波矢离这些点较远的电子，其行为同自由电子相似， $E(k)$ 具有抛物线形式。图 2-13 (a) 定性地描述了上述结果。

2.5.2 布里渊区

在图 5-13 (a) 中可以看到，当

$$k = \frac{n\pi}{a} \quad (n = \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (2-64)$$

时，能量出现不连续。因此，能量不连续的点把 k 空间（一维就是 k 轴）分成许多区域，这些区域称作布里渊（Brillouin）区，这些能量不连续的点构成布里渊区的边界，而式 (2-64) 就是布里渊区的边界方程。布里渊区边界位于 $k = \pm \frac{\pi}{a}, \pm \frac{2\pi}{a}, \pm \frac{3\pi}{a} \dots$ 。波矢介于 $-\frac{\pi}{a}$ 到 $\frac{\pi}{a}$ 之间的区域称为第一布里渊区；波矢介于 $-\frac{2\pi}{a}$ 到 $-\frac{\pi}{a}$ 以及 $\frac{\pi}{a}$ 到 $\frac{2\pi}{a}$ 之间的区域称为第二布里渊区。余者类推，如图 2-13 (a) 上部 1、2、3 等标记所示。在同一个布里渊区内，电子的能级 $E(k)$ 随 k 准连续变化，在边界处发生突变。因此，属于同一个布里渊区内的电子能级构成一个能带。不同的布里渊区对应于不同的能带，图 2-13 (b) 给出的 $E_1(k)$ 、 E_2

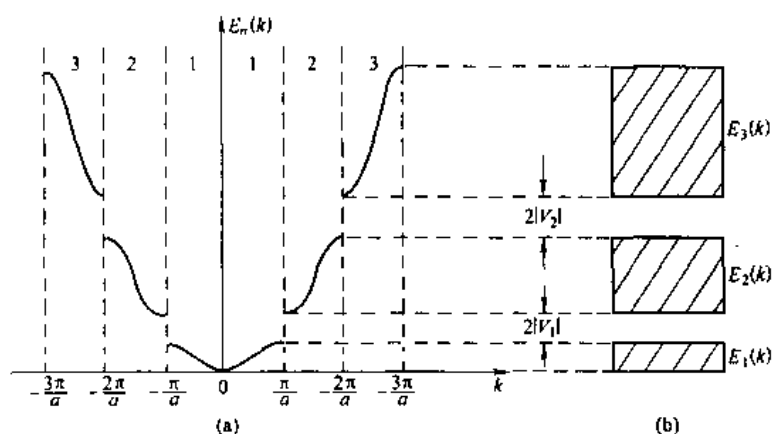


图 2-13 近自由电子模型的 $E(k)$ 图 (a) 和能带 (b)

$E_1(k) \dots E_n(k)$ 等分别称为能带 1、能带 2……能带 n , n 是能带编号。各个布里渊区尽管形状有差异,但它们在 k 空间占的线度都是 $\frac{2\pi}{a}$ 。每个波矢 k 在 k 空间占有的线度是 $\frac{2\pi}{L} = \frac{2\pi}{Na}$ 。因而每个布里渊区中含有 $\left(\frac{2\pi}{a}\right) / \left(\frac{2\pi}{Na}\right) = N$ 个波矢。每个布里渊区对应一个能带,每个波矢 k 对应一个能级,所以每个能带都包含 N 个能级。如果考虑自旋,每个能带可以容纳 $2N$ 个电子。这里, N 是晶格的原胞数。

对于晶格周期为 a 的一维晶格,正格子基矢 $\mathbf{a} = a\mathbf{i}$ 。根据式 (2-44) 倒格子基矢的定义,一维的倒格子基矢 $\mathbf{b} = \frac{2\pi}{a}\mathbf{i}$ 。倒格矢

$$\mathbf{K}_n = n\mathbf{b} = \frac{2\pi n}{a}\mathbf{i} \quad (n = \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (2-65)$$

与布里渊区边界方程式 (2-64) 相比较,可以得出布里渊区边界垂直平分倒格矢的结论。这一结论,可以推广到二维晶格和三维晶格。通常在倒格子中取一个倒格点作为原点,从原点向其他倒格点引一个个倒格矢,再作各倒格矢的垂直平分面,这样便围绕原点构成了一层层多面体,其中最里面一个体积最小的多面体就称为第一布里渊区,第二层与第一布里渊区间的区域为第二布里渊区,如此等等。图 2-14 给出了二维正方晶格的第一、第二和第三等布里渊区,图中每个圆圈代表一个倒格点。由于第一布里渊区只包含一个倒格点,所以

其体积应与倒格子原胞 $\Omega^* = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}$ 相同。尽管各个布里渊区的形状不同,但可以证明,每一个布里渊区的体积是相同的。

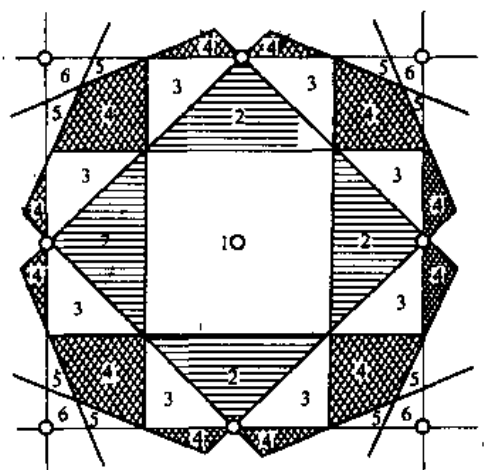


图 2-14 二维正方晶格的布里渊区

三维晶格的布里渊区几何形状较为复杂,而且晶格结构不同,布里渊区形状也不同。例如,简单立方晶格的第一布里渊区是边长 $\frac{2\pi}{a}$ 的立方体 (图 2-15),体心立方晶格的第一布里

渊区是菱形十二面体 (图 2-16), 面心立方晶格的第一布里渊区是截角八面体 (图 2-17)。

一维布里渊区的许多性质可直接推广到三维, 例如: 布里渊区内能量准连续变化, 边界上能量出现突变; 属于同一晶格的各布里渊区形状尽管不同, 但它们的体积都相同, 都等于倒格子原胞体积; 各布里渊区包含的波矢 k 数目都等于晶格中的原胞数, 每个布里渊区对应一个能带, 每个波矢 k 对应一个能级。

三维和一维情况有一个重要区别, 即有可能发生能带之间的交叠, 不一定存在禁带。在一维情况, k 只能沿 k 轴一个方向变化, 因布里渊区边界对应着能隙, 两个能带间就一定存

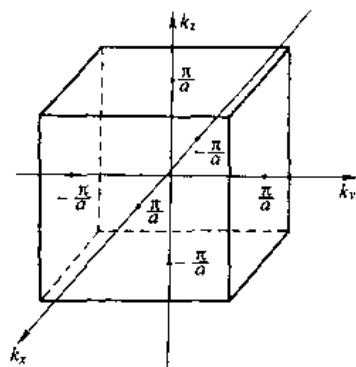


图 2-15 简单立方晶格的第一布里渊区

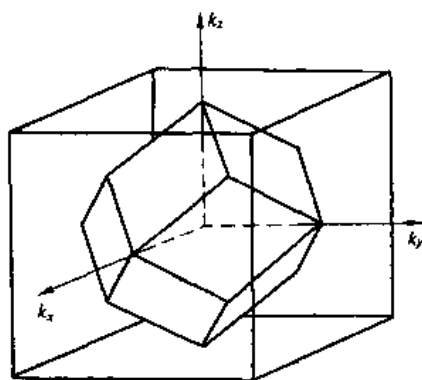


图 2-16 体心立方晶格的第一布里渊区

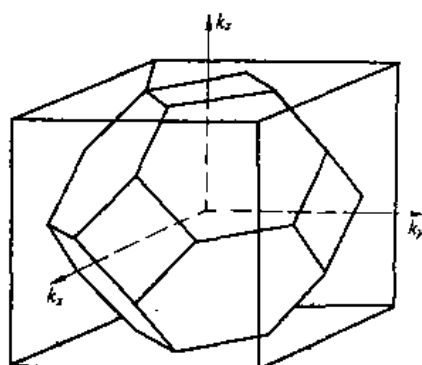


图 2-17 面心立方晶格的第一布里渊区

在着禁带。在三维布里渊区, k 可以沿不同方向变化, 如图 2-18 (a) 所示, k 分别沿 OA 和 OC 两个方向变化。但 k 沿不同方向趋向布里渊区边界时, 相应的 $E(k)$ 曲线是不同的, 见图 2-18 (b) 和 (c)。这样, 尽管在布里渊区边界上存在能隙, 但在不同方向上能隙的间断范围不同, 从而有可能发生能带交叠, 在能带 1 和能带 2 之间不存在禁带, 见图 2-18 (d)。

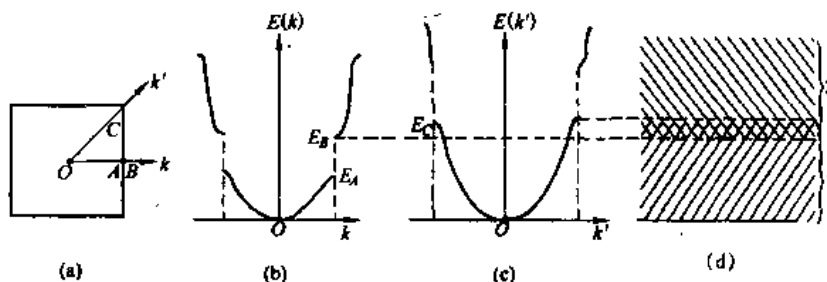


图 2-18 能带间的交叠

2.6 紧束缚近似

近自由电子近似认为晶格势场随位置的周期起伏很小, 电子基本上在一个恒定的势场中运动, 行为类似于自由电子。这个模型适合于价电子是近似自由的情况, 例如碱金属和铜、银、金的 s 电子。对于绝缘体及过渡金属的 d 电子, 原子间距较大或处于原子内层, 晶

格周期势场变化剧烈,近自由电子近似显然不适用,而采用紧束缚近似较为适宜。在紧束缚模型中,认为电子运动到某个离子实附近时,受到这个离子势场的强烈束缚,其他离子实对电子的作用很小,可以看成微扰。这样,在离子实附近,晶体电子的行为与孤立原子中电子相似。

为了简便,设晶体由 N 个相同的原子组成并构成简单晶格。晶体中位于 r 处的电子势能由式 (2-3) 给出,这里改写成

$$V(r) = \sum_m V(r - R_m) \quad (2-66)$$

式中 R_m 为正格矢, $V(r - R_m)$ 代表位于格点 R_m 处的离子实对 r 处电子的作用势能。当电子运动到位于格点 R_n 处的离子实附近时,按紧束缚模型,电子主要受该处离子势场的作用,受其他离子的影响很小,即

$$V(r) = V(r - R_n) + \sum_{m \neq n} V(r - R_m) \quad (2-67)$$

式中

$$|V(r - R_n)| \gg \sum_{m \neq n} |V(r - R_m)| \quad (2-68)$$

晶体中电子的薛定谔方程

$$\hat{H}\Psi(r) = E\Psi(r) \quad (2-69)$$

式中晶体电子的哈密顿算符

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r - R_n) + \sum_{m \neq n} V(r - R_m) \\ &= \hat{H}_0 + \hat{H}' \end{aligned}$$

其中零级哈密顿算符

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r - R_n)$$

微扰

$$\hat{H}' = \sum_{m \neq n} V(r - R_m)$$

而零级方程

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 + V(r - R_n) \right] \Psi^{(0)}(r - R_n) = E^{(0)} \Psi^{(0)}(r - R_n) \quad (2-70)$$

就是位于 R_n 处一个孤立原子的薛定谔方程,这在第1章中已经讨论过。这样,由方程式 (2-70) 求出的零级近似波函数 $\Psi^{(0)}(r - R_n)$ 就是孤立原子的原子轨道 $\Psi_\alpha(r)$, 零级近似能量 $E^{(0)}$ 就是对应于 $\Psi_\alpha(r)$ 的原子中的电子能级 E_α , 其中 α 代表量子数。因此,晶体电子的薛定谔方程式 (2-69) 就可用微扰理论求解。利用布洛赫定理和微扰计算,得到晶体电子的能量

$$E(k) = E_\alpha - A + \sum_p^{l\text{近邻}} J_{lp} e^{ik \cdot (R_p - R_l)} \quad (2-71)$$

式中 R_l 为参考格点 l 的正格矢; 求和对参考格点 l 的各近邻格点 p 进行; $(R_p - R_l)$ 代表参考格点 l 到近邻格点 p 的矢量; J_{lp} 为交叠积分, 它的大小主要决定于近邻原子波函数之间的相互交叠程度; $A > 0$ 的常数。

由式 (2-71) 可以看出, 晶体电子的能量 E 为电子波矢 k 的函数, 每一种 k 的取值对

应晶体电子的一个能级 $E(k)$ 。对于有 N 个格点的晶格，波矢 k 共有 N 种取值，因此相应的电子能级 $E(k)$ 共有 N 个，这 N 个能级形成一个能带。于是，我们可由式 (2-71) 进一步看出，原子的能级 E_a 与晶体的能带有

对应关系，这种关系示意地如图 2-19 所示。设想原子结合成晶体之前，相距很远，彼此间无相互作用，此时每个原子的电子都处在原子的特有能级 E_a 上。当原子间

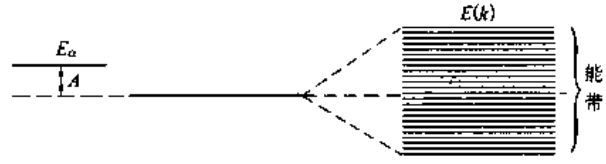


图 2-19 原子能级和晶体能带

距逐渐缩小到晶体的正常原子间距时，属于同一能级 E_a 的波函数发生交叠，原子间的相互作用使原子能级发生分裂。分裂后的能级数目与晶格中格点数相等，因格点数目很大，晶体的能级很密集，所以原子的一个能级 E_a 分裂成一个准连续的能带。能级的分裂和波函数的交叠有关，波函数交叠的越多，能级分裂的就越厉害，形成的能带就越宽。能级的分裂和能带的展宽首先从价电子开始，因为价电子位于原子的最外层，内层电子的能级只有在原子非常接近，波函数发生交叠后，才开始分裂。图 2-20 示意地表示了随着原子间距 r 的缩小，原子的能级分裂成能带的情况，图中 r_0 是晶体中原子的平衡间距。

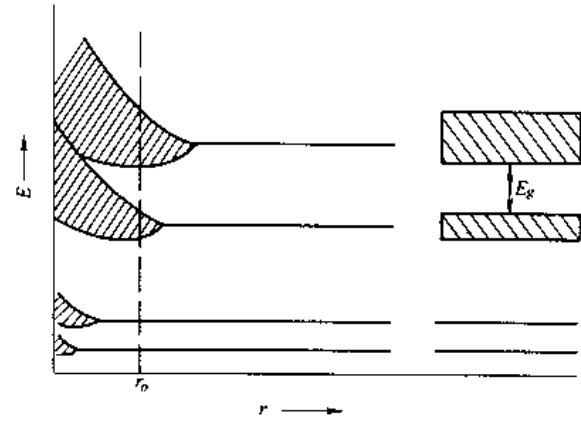


图 2-20 原子能级分裂成能带

下面利用紧束缚近似的结果式 (2-71)，求出简单立方晶格的 s 态电子的能带。简单立方晶格的每个格点有 6 个近邻格点，这样式 (2-71) 中的求和共有 6 项。若取参考格点 l 为原点， l 格点到近邻 p 格点的矢量就是 p 格点的格矢

$$\mathbf{R}_p - \mathbf{R}_l = \mathbf{R}_p$$

这 6 个近邻格点的格矢 \mathbf{R}_p 可表示为

$$a\mathbf{i}, -a\mathbf{i}, a\mathbf{j}, -a\mathbf{j}, a\mathbf{k}, -a\mathbf{k}$$

其中 a 为晶格常数。

s 态原子轨道是球对称的，原子轨道在各个方向上的交叠程度都一样，因此 6 个交叠积分 J_{lp} 都相等，令

$$J_{lp} = -J$$

式 (2-71) 就可写成

$$\begin{aligned} E_s(\mathbf{k}) &= E_s - A - J \sum_{p \text{ 近邻}} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_p} \\ &= E_s - A - J [e^{i\mathbf{k} \cdot a\mathbf{i}} + e^{i\mathbf{k} \cdot (-a\mathbf{i})} + e^{i\mathbf{k} \cdot a\mathbf{j}} + e^{i\mathbf{k} \cdot (-a\mathbf{j})} + e^{i\mathbf{k} \cdot a\mathbf{k}} + e^{i\mathbf{k} \cdot (-a\mathbf{k})}] \\ &= E_s - A - 2J(\cos k_x a + \cos k_y a + \cos k_z a) \end{aligned} \quad (2-72)$$

式 (2-72) 就是简单立方晶格 s 能带的表达式。

由式 (2-72) 容易证明，晶体中电子的能量 $E(k)$ 是波矢 k 的周期函数，周期为倒格矢 \mathbf{K}_m ，即

$$E_n(k) = E_n(k + K_m) \quad (2-73)$$

式中 n 为能带编号，倒格矢

$$K_m = m_1 b_1 + m_2 b_2 + m_3 b_3$$

其中 b_1 、 b_2 、 b_3 为倒格子基矢； m_1 、 m_2 、 m_3 取整数。对一维晶格，式 (2-73) 写成

$$E_n(k) = E_n\left(k + \frac{2\pi}{a}m\right) \quad (2-74)$$

由于电子的能量 $E_n(k)$ 是以 $\frac{2\pi}{a}$ 为周期的周期函数，因此可以将图 2-13 的能带曲线以 $\frac{2\pi}{a}$ 为周期沿 k 轴平移，得到图 2-21 (a) 所示的能带周期性表示。另一方面，由于电子能量 $E(k)$ 和波矢 k 关系是周期重复变化的，因此只需研究一个周期区间的 $E-k$ 关系，通常取第一布里渊区为研究区间，它是 $E-k$ 关系的最小周期重复单元，这个区域之外的波矢都可以通过平移一个倒格矢在该区域内找到其等价状态点，这样第一布里渊区常称为简约布里渊区，而把限定在简约布里渊区内的波矢称为简约波矢。图 2-21 (b) 给出了能带的简约布里渊区表示。在简约布里渊区内， $E-k$ 关系为多值函数，为了明确标志一个能量状态，除要标出波矢 k 外，还要标出能带编号 n 。这样，能量要写作 $E_n(k)$ ，波函数要写作 $\Psi_{nk}(r)$ 。

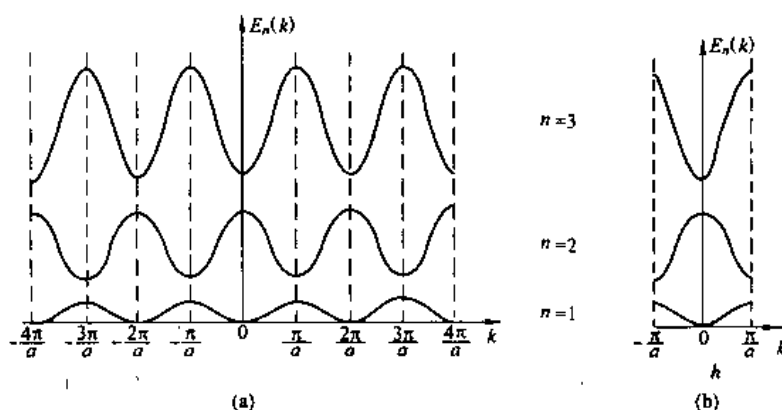


图 2-21 一维能带结构的两种不同表示
(a) 周期性表示，(b) 简约布里渊区表示

由图 2-21 还可以看出，晶体电子的能量 E 除具有式 (2-73) 的平移对称性

$$E_n(k) = E_n(k + K_m)$$

之外，还具有反演对称性，即

$$E_n(k) = E_n(-k) \quad (2-75)$$

由式 (2-72) 得到最低能量点 $k = (0, 0, 0)$ ，最低能量 $E_{\min} = E_s - A - 6J$ 是能带底。最高能量点 $k = \left(\pm \frac{\pi}{a}, \pm \frac{\pi}{a}, \pm \frac{\pi}{a}\right)$ ，最高能量 $E_{\max} = E_s - A + 6J$ 是能带顶。能带宽度

$$\Delta E = E_{\max} - E_{\min} = 12J$$

可见能带的宽度与交叠积分 J 成正比。由于 J 的大小取决于近邻原子轨道之间的交叠，交叠愈多， J 愈大，能带就愈宽；反之，能带就窄。

2.7 晶体电子的速度和有效质量

在研究晶体中电子在外加电场、磁场等作用下运动规律时，若把电子近似当作准经典粒子处理，可使问题大为简化。

自由电子的能量即是其运动的动能

$$E(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{1}{2}mv^2$$

这里 m 为自由电子的质量。自由电子的速度

$$\mathbf{v} = \frac{\hbar}{m}\mathbf{k} = \frac{\hbar}{m}(k_x\mathbf{i} + k_y\mathbf{j} + k_z\mathbf{k})$$

而

$$\nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) = \nabla_{\mathbf{k}} \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} \right) = \frac{\hbar^2}{m}(k_x\mathbf{i} + k_y\mathbf{j} + k_z\mathbf{k})$$

式中 $\nabla_{\mathbf{k}} = \frac{\partial}{\partial k_x}\mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial k_y}\mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial k_z}\mathbf{k}$ 。比较上面两式，得到自由电子速度的表达式

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k})$$

对于晶体中电子，经过量子力学的严密推算，可以证明存在着类似于自由电子的速度关系式。晶体电子的速度一般可表示为

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) \quad (2-76)$$

由式 (2-75) 可以看出，晶体电子的能量是 \mathbf{k} 的偶函数，由此容易证明：晶体电子的速度是 \mathbf{k} 的奇函数，即

$$\mathbf{v}(\mathbf{k}) = -\mathbf{v}(-\mathbf{k}) \quad (2-77)$$

式 (2-77) 表明，处于 \mathbf{k} 态和 $-\mathbf{k}$ 态的 2 个电子的速度大小相等，方向相反。

电子在外力 \mathbf{F} 的作用下， dt 时间内经过距离 $\mathbf{v}dt$ ，外力对电子作功等于其能量增加

$$dE = \mathbf{F} \cdot \mathbf{v}dt \quad (2-78)$$

由于能量是 \mathbf{k} 的函数，所以 E 随时间的变化必然导致 \mathbf{k} 随时间的变化，即在外力作用下，应有 $\mathbf{k} = \mathbf{k}(t)$

$$dE[\mathbf{k}(t)] = \nabla_{\mathbf{k}} E \cdot \frac{d\mathbf{k}}{dt}dt = \hbar\mathbf{v} \cdot \frac{d\mathbf{k}}{dt}dt \quad (2-79)$$

式 (2-79) 的后一等式中利用了式 (2-76)，比较式 (2-78) 和式 (2-79)，得到电子在外力作用下的运动方程

$$\mathbf{F} = \frac{d(\hbar\mathbf{k})}{dt} \quad (2-80)$$

把这个关系和牛顿第二定律 $\mathbf{F} = \frac{d\mathbf{p}}{dt}$ 相比，晶体电子的 $(\hbar\mathbf{k})$ 具有类似动量的性质，称为晶体电子的准动量或晶格动量。

下面考虑晶体中电子在外力作用下速度的变化。为简便，主要讨论一维情况。电子的加速度

$$a = \frac{dv}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dk} \left(\frac{dE}{dt} \right)$$

其中 $v = \frac{1}{\hbar} \frac{dE}{dk}$ 是一维情况的电子速度, 同样式 (2-78) 在一维表达为 $dE = Fv dt$, 所以

$$\frac{dE}{dt} = Fv = \frac{F}{\hbar} \frac{dE}{dk}$$

电子的加速度可表达为

$$a = F \cdot \left(\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \right) = F \cdot \frac{1}{m^*} \quad (2-81)$$

同牛顿第二定律 $a = F \cdot \frac{1}{m}$ 相比, $m^* = \left(\frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1}$ 具有质量的性质, 称为有效质量。或写成

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2 E}{dk^2} \quad (2-82)$$

式 (2-81) 表明, 从加速度和外力关系的角度看, m^* 相当于质量, 但它不是电子的惯性质量 m 。电子的质量 m 和有效质量 m^* 的差别, 主要表现在下面两方面:

(1) m 是标量, m^* 是张量。在三维情况, 可导出类似于式 (2-81) 的加速度和外力的关系

$$a = \frac{dv}{dt} = \frac{1}{\hbar^2} \nabla_k \nabla_k E \cdot F$$

写成张量形式

$$\begin{bmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{bmatrix} = \frac{1}{\hbar^2} \begin{bmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_x \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_y \partial k_z} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_x} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z \partial k_y} & \frac{\partial^2 E}{\partial k_z^2} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{bmatrix} \quad (2-83)$$

有效质量张量的分量定义为

$$\frac{1}{m_{ij}^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j} \quad (i, j = x, y, z) \quad (2-84)$$

由于有效质量是张量, 所以加速度和外力的方向可能不同。

(2) m 是常数, m^* 是波矢 k 的函数, 而且可正可负可为 ∞ 。把紧束缚近似的结果应用于一维晶格, 很容易看出这点。一维晶格电子的能量

$$E(k) = E_c - A - 2J \cos ka$$

代入式 (2-82) 得出有效质量表达式

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2 E}{dk^2} \right)^{-1} = \frac{\hbar^2}{2Ja^2} (\cos ka)^{-1} \quad (2-85)$$

显然有效质量 m^* 是波矢 k 的函数, 而且在能带底 ($k=0$) 处, m^* 是正的

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2Ja^2} > 0$$

在能带顶 ($k = \pm \frac{\pi}{a}$) 处, m^* 是负的

$$m^* = -\frac{\hbar^2}{2Ja^2} < 0$$

有效质量这些特点是因为 m^* 中已概括了电子与晶格的相互作用。在外力 F 的作用下,

自由电子仅受这外力的作用,但对于晶体中的电子,除受外力作用外,还和晶格相互作用着。晶体中电子加速度实际上是外力 F 和晶格内部作用力 F_c 综合作用的结果,即

$$a = \frac{1}{m}(F + F_c)$$

然而晶格势场的作用力 F_c 是未知的,也不像外力 F 那么容易求出。如引入有效质量 $m^* = \frac{F}{F + F_c}m$,把电子与晶格相互作用计入 m^* ,那么电子在外力作用下的加速度同外力 F 的关系就可写成

$$a = \frac{1}{m^*}F$$

则问题就简单多了。如果晶格对电子的阻力小于外界作用力,电子的加速度方向与外力相同,有效质量是正值。而当晶格对电子的阻力超过外力时,加速度方向与外力相反,这样有效质量就显示出负值。

图 2-22 (a)、(b)、(c) 给出晶体电子的能量、速度和有效质量随波矢 k 变化的曲线。由于速度正比于 $E(k)$ 曲线的斜率 $\frac{dE}{dk}$,有效质量反比于 $E(k)$ 曲线斜率的变化率 $\frac{d^2E}{dk^2}$,在能带下部对应能量极小,电子速度 v 随 k 线性增加,有效质量保持一正值。 C 点为 $E(k)$ 曲线拐点, $\frac{d^2E}{dk^2} = 0$,该点速度为极值,而 $m^* \rightarrow \infty$ 。能带上部对应能量极大,速度随 k 增加而减小,有效质量为一负值。

有效质量 m^* 不仅和电子状态 k 有关,还与能带结构有关。由式 (2-82), m^* 与 E 的二次导数成反比。宽的能带, $\frac{d^2E}{dk^2}$ 大,有效质量小;窄的能带, $\frac{d^2E}{dk^2}$ 小,有效质量大。从式 (2-85) 看, m^* 与交叠积分 J 成反比。外层电子波函数交叠的多,交叠积分 J 大,有效质量小;内层电子则相反。

晶体中电子除了受外力作用,还受晶格势场的作用,这给问题带来了复杂性。有效质量和准动量两个概念把晶格的作用概括在内了,在处理晶体中电子问题时,可以把晶体电子看成具有质量 m^* ,动量 $\hbar k$ 的准自由电子,这样只要考虑外力对这种准自由电子作用就可以了,给处理问题带来很大的方便。

2.8 能带理论的简单应用

上而介绍了能带理论的要点。利用能带理论的结果,可以阐明固体的许多物理性质,因此能带理论的应用范围极广。下面介绍两个简单应用,由此可看到这个理论的成功之处。

2.8.1 导体、绝缘体和半导体

虽然所有固体都包含大量电子,但是它们的导电性却相差甚大,例如在室温下,聚苯乙烯的电阻率大约是铜和银的 10^{35} 倍,这个事实曾长期得不到解释。能带理论建立初期就成

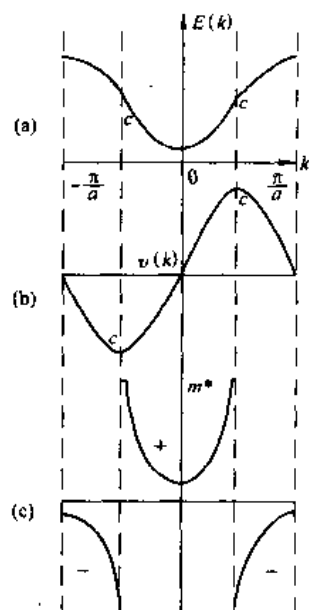


图 2-22 能量、速度和有效质量随 k 的变化关系
(a) $E-k$ 曲线; (b) $v-k$ 曲线;
(c) m^*-k 曲线

功地说明了为什么有些晶体是导体，有些却是绝缘体或半导体。

在没有外电场时，在一定温度下，晶体中电子处于热平衡状态，由费米-狄拉克统计，电子占有某个状态的几率只取决于该状态的能量 E 。对于 k 和 $-k$ 两个状态，它们的能量相等，即 $E(k) = E(-k)$ ，所以 k 和 $-k$ 这两个状态被电子占有的几率是相同的，也就是说，晶体中若有一个 k 状态电子，必有一个 $-k$ 状态电子，它们是成对出现的。但由于 $v(k) = -v(-k)$ ，表明这一对电子速度大小相等方向相反，因此它们对电流的贡献互相抵消了。晶体中电子虽然很多，在无外电场时，它们对电流的贡献正好一对对相抵消，晶体中总电流为零。

若有外电场 ϵ 存在，电子受力 $F = -e\epsilon$ ，由式 (2-80) 可得到

$$\frac{dk}{dt} = \frac{F}{\hbar} = -\frac{e\epsilon}{\hbar} \quad (2-86)$$

表明所有电子的状态 k 都以相同速度在 k 空间中移动，移动的方向与电场 ϵ 方向相反。

对于一个能带中所有能级都为电子填满的满带，如图 2-23 所示，电子波矢 k 在布里渊区内是均匀对称分布的。在外电场 ϵ 作用下，所有电子的状态都以相同的速度向电场相反方向移动。如果认为外电场不足以破坏电子结构，即电子不会被激发到更高一级能带中去，其状态只能在原能带中变化。我们知道同一能带中 $E_n(k) = E_n(k + K_n)$ ，实际上 k 和 $k + K_n$ 描述的是同一个状态。因此布里渊区边界上的 A 点的状态和 A' 点的状态是完全相同的。外电场的存在使电子状态在布里渊区中移动，但从布里渊区一边 A 点出去的电子，实际上同时又从另一边 A' 点填进来了，布里渊区内电子均匀对称充填的情况没有改变，仍然是 k 态和 $-k$ 态电子成对出现的，不会产生电流。

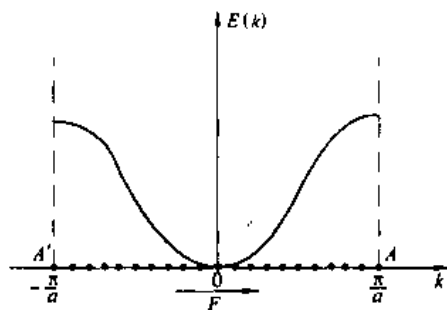


图 2-23 满带中的电子运动

对于不满的能带，能级被部分充填。如图 2-24 所示，无外电场时，电子从最低能级充填到图示横线处，该线以下 k 态和 $-k$ 态对称分布，总电流为零。外电场的存在使电子状态发生移动，由于电子在运动过程中受到晶格振动、杂质等散射作用，最后达到一个稳定的不对称分布，如图 2-25 所示，只有部分电子相互抵消，未抵消部分构成了晶体电流。

部分充填的能带在外电场作用下对导电有贡献，称为导带。

晶体的能带一般由内壳层电子所充填的能带和价电子所充填的能带（价带）所组成。原

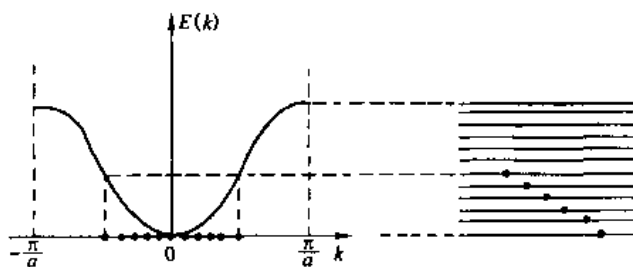


图 2-24 部分填充的能带中电子的分布

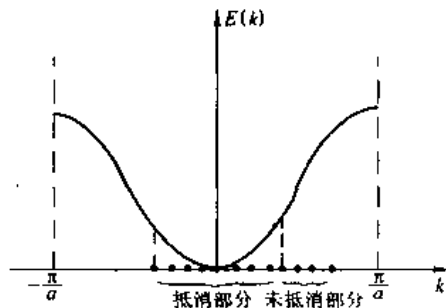


图 2-25 外场改变对称分布

子的内壳层电子都形成满壳层，组成晶体后，原子能级过渡成能带，其相应的能带是满带，对导电无贡献，不予讨论。下面只讨论价带情况。

一价金属的 N 个原子组成晶体后有 N 个价电子，能带中有 N 个能级，可容纳 $2N$ 个价电子，但只有 N 个价电子，故能带只填一半，所以是导体，见图 2-26 (a)。

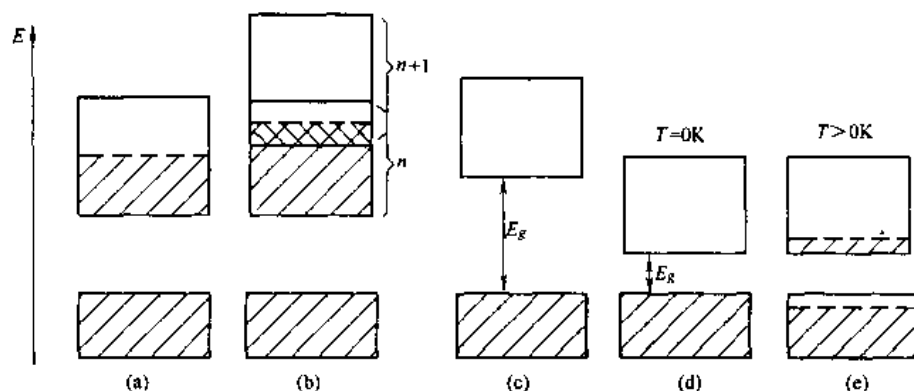


图 2-26 导体、绝缘体和半导体的能带模型

碱土金属原子有 2 个价电子， N 个原子组成晶体后有 $2N$ 个价电子，但由于能带交叠，见图 2-26 (b)，第 n 个能带尚未填满，第 $n+1$ 个能带已部分充填，2 个能带都是不满的带，从而产生一定的导电性。

对于绝缘体，它的价电子正好把价带填满，更高的能带是全空着的，称为空带。空带和价带之间隔着很宽的禁带 ($E_g \geq 5\text{eV}$)，见图 2-26 (c)，除非外电场足以使满带中电子激发到空带中去，否则在电场作用下不会产生电流。

至于半导体，从能带结构看，在 0K 时，和绝缘体相似，只是禁带较窄 ($E_g < 3\text{eV}$)，见图 2-26 (d)。 $T > 0\text{K}$ 时，将有部分电子从满带顶部被激发到空带底部，见图 2-26 (e)，这样 2 个带都变成不满带，于是有了一定的导电能力。

2.8.2 休漠-罗塞里定则

休漠-罗塞里 (Hume-Rothery) 和他们的同事研究了 Cu、Ag、Au 为基的若干合金系，总结出一条规则：电子化合物的晶格结构由比较确定的电子浓度所决定，称为休漠-罗塞里定则。电子浓度和晶格结构的关系列于表 2-1 中。这里的电子浓度是指价电子数 N_v 与原子数之比

$$n = \frac{N_v}{N} \quad (2-87)$$

表 2-1 电子浓度与晶格结构类型的关系

电 子 浓 度	晶 格 结 构 类 型
$3/2$ ($21/14$) = 1.5	体心立方 (bcc) β 相
$21/13$ = 1.62	复杂立方 γ 相
$7/4$ ($21/12$) = 1.75	六角密积 (hcp) ϵ 相

休漠-罗塞里定则的一个典型例子是铜锌合金系,其相图如图 2-27 所示。电子浓度和合金成分有如下关系

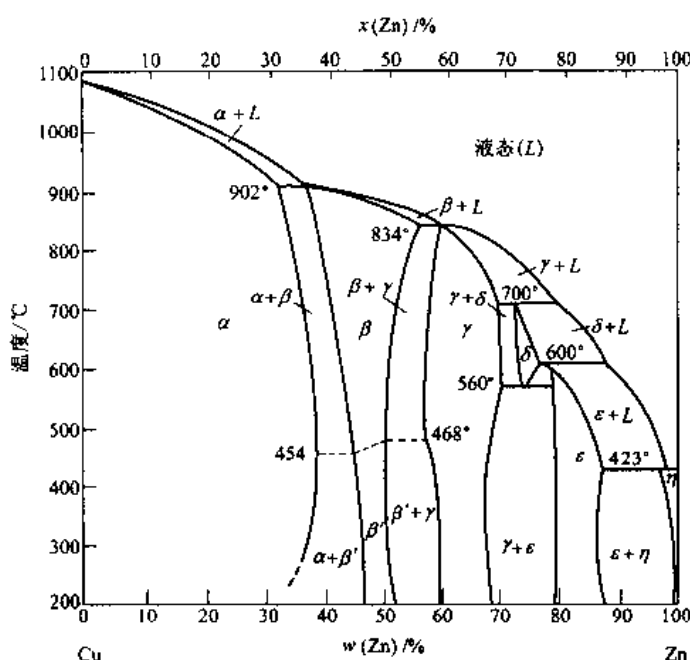


图 2-27 Cu-Zn 合金相图

$$n = \frac{N_e}{N} = V(1-x) + vx = V + (v-V)x \quad (2-88)$$

式中 V 为溶剂的化合价; v 为溶质的化合价; x 为溶质的摩尔分数。考查图 2-27, 可以发现 Cu-Zn 合金的晶格结构和电子浓度存在下面规律:

(1) Zn ($n=2$) 溶于 Cu ($n=1$) 的面心立方晶格, 替换部分 Cu 原子, 形成 α 固溶体, 这种结构保持到电子浓度 $n=1.38$ 。

(2) 当 n 高于 1.38 时, 出现以 CuZn 为溶剂的 β 相, 具有体心立方结构, 在电子浓度不超过 1.48 的很窄范围才单独存在。

(3) γ 相是以 Cu_5Zn_8 为溶剂的电子化合物, γ 相存在的电子浓度范围为 $n \approx 1.58 \sim 1.66$ 。这个相是立方结构, 但很复杂, 每个晶胞含 54 个原子。

(4) 当电子浓度继续增加, 出现以 CuZn_3 为溶剂的 ϵ 相, 这个相在 $n=1.75$ 附近单独存在, 具有六角密积结构。

(5) η 相为 Zn 基固溶体, 具有六角密积结构。

上述规律不能用化学价来说明, 但利用能带理论可以成功地给予解释。

在 2.3 节中, 考虑自由电子的 $E-k$ 关系是抛物线, 等能面是球面, 导出自由电子状态密度 $N(E)$ 随能量 E 呈抛物线变化的关系, 其 $N(E)-E$ 关系曲线已示于图 2-4。晶体中电子受周期场的影响, 这种影响主要表现在当波矢 k 接近布里渊区边界时, 能量和波矢关系偏离了自由电子的抛物线, 见图 2-28 (a)。由此可以推断, 晶体中电子的等能面和状态密度也要受这种影响而与自由电子有所不同。我们先考虑第一布里渊区中的等能面情况, 可

以认为在原点附近,离布里渊区边界较远,受周期场的影响较小,等能面应基本保持为球面。在接近边界时,等能面将向边界凸出,如图 2-28 (b) 所示。这是因为接近边界时, $E-k$ 曲线向下偏离自由电子的抛物线, E 随 k 的变化 $\left(\frac{\Delta E}{\Delta k}\right)$ 变小了,而且愈接近边界, $\frac{\Delta E}{\Delta k}$ 愈小。图 2-28 (b) 中的 A 点较 B 点更接近边界,应有

$$\left(\frac{\Delta E}{\Delta k}\right)_A < \left(\frac{\Delta E}{\Delta k}\right)_B$$

因此在 A 、 B 两个方向要达到同样的能量增加 ΔE ,在 A 方向就需要更大的 Δk 。当等能面与边界内接后,因布里渊区边界上存在能隙,能量更高的等能面不能穿过边界形成连续的闭合曲面,而终止在边界上,成为分割在各个顶点附近的残缺的曲面。再高能量的等能面收缩为角上顶点。

再来看看状态密度,能量 E 较低时,离布里渊区边界较远,状态密度 $N(E)$ 遵循与自由电子类似的抛物线。接近边界时,等能面向边界凸出,因凸出等能面之间的体积要比球面之间的体积大,所以包含的状态代表点也就较多,使得晶体电子的状态密度 $N(E)$ 在接近边界时比自由电子的大。愈接近边界,等能面外凸得愈厉害, $N(E)$ 增加得愈多。可以看出,当等能面与边界内接时, $N(E)$ 达到最大值。此后,能量再增加,因等能面残缺,面积迅速下降,直至为零,因此状态密度随能量增加而很快下降,最后变为零。晶体电子的 $N(E)-E$ 曲线示于图 2-29,图中虚线表示自由电子的状态密度曲线。

铜为面心立方晶格,第一布里渊区为截角八面体(图 2-17)。纯铜的电子浓度 $n=1$,价电子仅充填了一半布里渊区,费米面离边界还很远。锌溶入铜中,使电子浓度增加。随着合金中 Zn 的浓度增加,电子浓度不断增加,合金中价电子总数在增加,费米面在逐渐扩大。能带理论的计算表明,当电子浓度达到临界值 1.36 时,费米面与布里渊区边界内接。此时 $N(E)$ 达到最大值,如再增加 Zn 的浓度,电子数会进一步增加,面 $N(E)$ 已迅速下降,增加的电子就要填到布里渊区角顶的高能级上去,整个体系的能量就有很大的增加。但是,如果合金的晶体结构能够转变成体心立方晶格,其第一布里渊区(为菱形十二面体,见图 2-16)就可以容纳更大的内接等能面。利用图 2-30 可以说明这一点。由于等能面与布里渊区边界内接时 $N(E)$ 达到最大值,因此由图可知,面心立方晶格的 6.5eV 的等能面与布里渊区边界内接,而体心

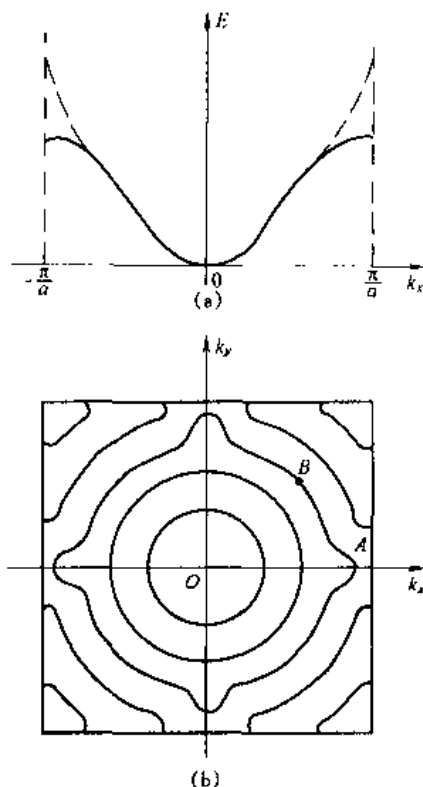


图 2-28 晶体电子的 $E-k$ 曲线 (a) 和等能面 (b)

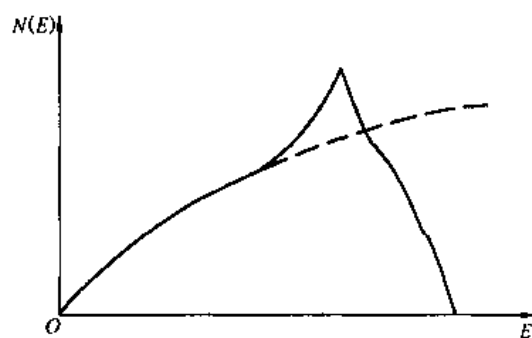


图 2-29 晶体电子的状态密度曲线

立方晶格的 7.2eV 的等能面与边界内接。显然, $E=7.2\text{eV}$ 的等能面要大于 $E=6.5\text{eV}$ 的等能面。这样, 晶体结构转变成体心立方后, 由于费米面尚未与布里渊区边界内接, 增加的电子可填充在较低的能级上, 体系的总能量就比较低。

利用能带理论还可求费米面与各种晶格结构的布里渊区边界内接时临界电子浓度, 其中体心立方晶格 β 相的 $n=1.48$, γ 相的 $n=1.54$, 六角密积 ϵ 相的 $n=1.69$ 。由此就不难理解, 随着 Cu-Zn 合金中 Zn 含量的增加, 电子浓度依次达到各种晶格结构的临界值时, 合金中就会相应地发生从 α 相到 β 相、 γ 相、 ϵ 相直至 η 相的相变。

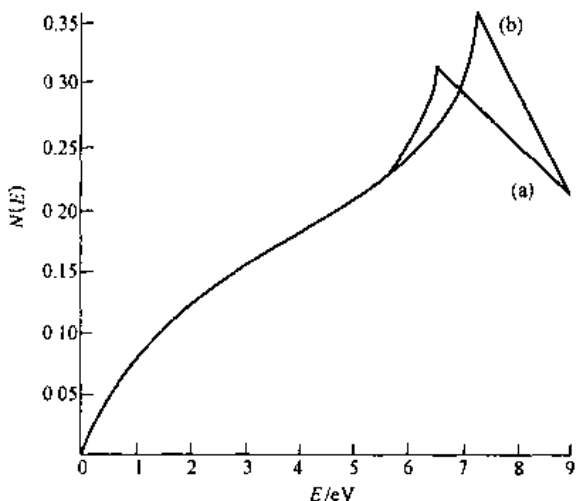


图 2-30 两种晶格的状态密度与能量关系
(a) 面心立方; (b) 体心立方

习 题

- 能带理论采用了哪些近似才把复杂的晶体问题简化为周期场中的单电子问题, 这些近似合理吗?
- 周期场中的电子有什么特点? 其波函数和能量取值有什么特征?
- 试比较近自由电子近似和紧束缚近似。
- 有人说“满带不导电, 不满带导电”, 对吗?
- 已知钾的相对原子质量 $A_r=39$, 密度 $\rho=0.87 \times 10^3 \text{kg/m}^3$, 求
 - 0K 时的费米能 E_F° 及费米半径 k_F° ;
 - 当 $T=1000\text{K}$, 费米能较 0K 时变化多大?
- 求 0K 时自由电子的总能量及平均能量 \bar{E} ;
 - 求 0K 时自由电子的平均速度?
 - 为什么 0K 时自由电子仍有相当大的平均能量?
- 已知 Ag 为 fcc 晶格, 点阵常数 $a=0.408\text{nm}$,
 - 求 Ag 的 E_F° ;
 - 若认为 $f(E)=99\%$ 的能级为受热激发影响的能量下限, 求 $T=10^3\text{K}$ 时受热激发影响的电子的能量范围;
 - 上述能量范围与 E_F° 的比值定性地说明了什么物理问题?
- 证明紧束缚近似选用的波函数 $\Psi_i^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \sum_{\mathbf{R}_p} C_p \Psi_i^{(0)}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_p)$ 是 Bloch 函数, 其中 $C_p = C_0 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_p}$ 。
- 利用紧束缚近似结果, 计算点阵常数为 a 的简单立方晶格的第一布里渊区内沿 $[111]$ 方向和 $[100]$ 方向上的能带宽度之比;
 - 说明上面结果对二价金属的导电性有什么影响。
- 已知一维晶格电子能带表为 (a 为晶格常数):

$$E(k) = \frac{\hbar^2}{\mu a^2} \left(\frac{7}{8} - \cos ka + \frac{1}{8} \cos 2ka \right)$$
 - 求 (1) 能带的宽度;
 - 电子在波矢 k 的状态时的速度;
 - 能带底部和顶部的电子有效质量。

11. 由点阵常数为 a 的简单立方晶格的紧束缚能带结果：

(1) 求晶体中电子速度 $v(k)$ ；

(2) 画出沿 k_x 方向 ($k_y=k_z=0$) $E(k_x)$ 和 $v(k_x)$ 的曲线。

12. 由电子在 k 空间运动的周期性，试求晶格常数为 a 的一维晶体中电子运动的时间周期 T 。

3 原子集成体的结构

正如前两章所述，原子、离子和分子通过金属键、离子键、共价键、氢键和范德华力结合在一起，构成原子集成体，形成性能各异的材料。这些原子、离子和分子在三维空间的排列称为微观结构。材料的微观结构与材料的宏观性能密切相关，因此，对材料微观结构的研究一直是材料科学领域不断探索的重要课题之一。

本章主要阐述材料微观结构及其表示方法，以及常见材料的微观结构特点，为进一步学习研究提供必要的基础理论知识。

3.1 晶体结构及其表示法

晶体是指原子、离子或原子集团在三维空间规则地、周期性地重复排列的固体。晶体分为单晶体和多晶体两大类。单晶体是连续、均匀、各向异性的固体。单晶体通过晶界和相界聚合而成多晶体。若无择优取向，多晶体大体上是各向同性的。如广泛使用的金属材料、陶瓷材料和某些高分子材料都是各向同性的。

人类对晶体的认识和探索，同对其他任何事物的认识和探索一样，总是由表及里，由浅入深。对晶体的认识则从其外形开始。

3.1.1 晶体多面体及其对称

结晶发育良好的单晶体总是具有规则的外形，这种具有规则外形的单晶体称为晶体多面体，如图 3-1 所示。根据欧拉 (Euler) 定理，晶体多面体的顶点数 V 、面数 f 和棱边数 e 有如下关系。

$$V + f = e + 2 \quad (3-1)$$

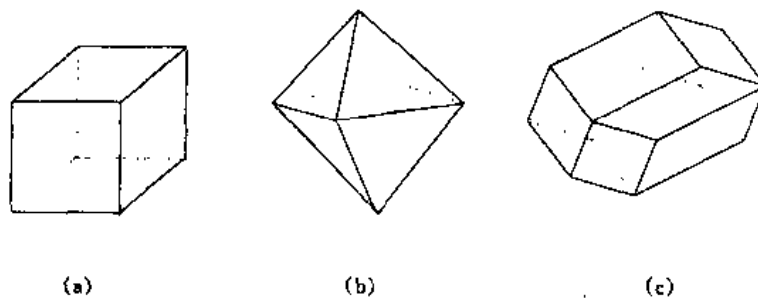


图 3-1 晶体多面体
(a) 石盐; (b) 萤石; (c) 石英

晶体多面体最显著特点就是对称。对称就是几何形体中相同部分有规律地重复出现。图 3-2 是石盐晶体，它具有以下特点：

- (1) 沿中分平面 P 左右互成镜像，即将左右互移至镜像位置后形状不变；
- (2) 绕中线 CC' 旋转 90° 后又呈原状；
- (3) 过中心 O 作任一直线 (AA' , BB')，在线上距中心等距离的两端处情况完全相同，

即将这两端互移后形状不变。

这些都是对称。对称形体经一定变换后恢复原状，此种变换叫对称变换或对称操作。任一对称变换总是要凭借一几何元素（点、直线、平面）进行，此几何元素称之为对称元素。

晶体多面体是有限图形，它所具有的对称亦称宏观对称，其对称元素名为宏观对称元素。对称元素有以下几种类型，通常采用熊夫利符号或国际符号表示。

(1) 反演：如图 3-3 所示，点 i 是平行六面体中心点。从平行六面体上任意一点 P_1 经过 i 点延伸至平行六面体上另一点 P_2 ，则 $P_1i=iP_2$ ，同时 P_2 点经 i 点延伸到 P_1 时，则 $P_2i=iP_1$ 。这样的操作称为反演，其结果是反演前后，该平行六面体的形状和相对于观察者的位置均不变。施行反演对称变换时所凭借的 i 点称为反演中心或对称中心，其国际符号为 “ $\bar{1}$ ”，面熊氏符号为 “ i ”。

(2) 反映：如图 3-4 所示，平面 mm 两边是 F_1 与 F_2 左右两个相等部分。 F_1 中任一点 A_1 与 F_2 中任一点 A_2 连接成的线段 A_1A_2 为平面 mm 所垂直平分。反映前后，原来由 F_1 和 F_2 构成的图形的形状和对于观察者的位置无变化；此平面 mm 称为反映面或对称面，此对称操作称为反映。反映面的国际符号记为 “ m ”，熊氏符号称为 “ σ ”。

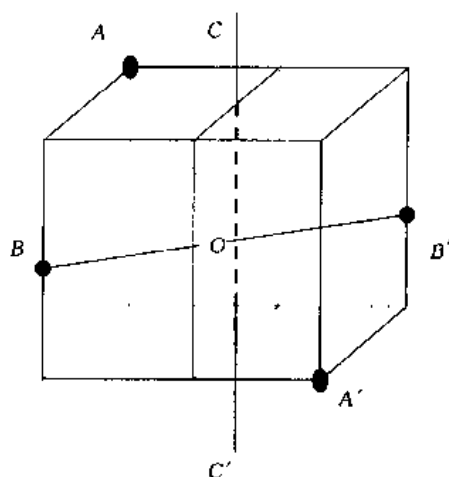


图 3-2 食盐晶体的对称

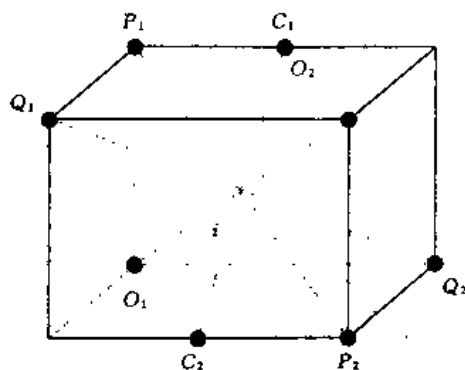


图 3-3 平行六面体反演中心

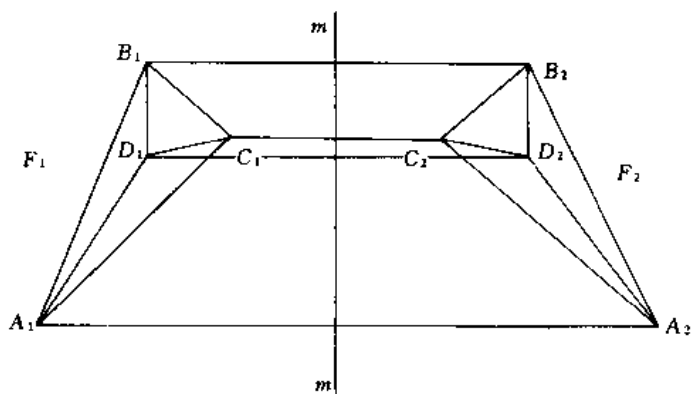


图 3-4 反映构成的对称面

(3) 旋转：以晶体中一固定直线 C 作为旋转轴，整个晶体围绕 C 旋转一定角度 θ 而得到规律重复，则此种对称操作称为旋转，旋转中所凭借的直线 C 称为旋转对称轴或旋转轴。通过旋转使晶体作规律重复的最小转角为 α ，显然旋转一周时需转动的次数 $n=2\pi/\alpha$ 称为 n 次旋转，相应的旋转轴称为 n 次转轴，记为 C_n （熊氏符号）或 “ n ”（国际符号）。

不难证明,在晶体中只有 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 和 C_6 ,不存在五次旋转轴及大于六次的旋转轴。

(4) **象转**:象转也称为旋转-反演。它是 C_n 旋转与晶体中心 i 的反演结合起来的复合对称操作。施行此种对称操作时所凭借的几何元素为直线,称之为象转轴或反演轴,记为 C_n (熊夫利符号),其国际符号为 “ \bar{n} ”,如图 3-5 所示。与单纯旋转情况相同,只能有 $\bar{1}$ 、 $\bar{2}$ 、 $\bar{3}$ 、 $\bar{4}$ 和 $\bar{6}$ 这几种转轴。

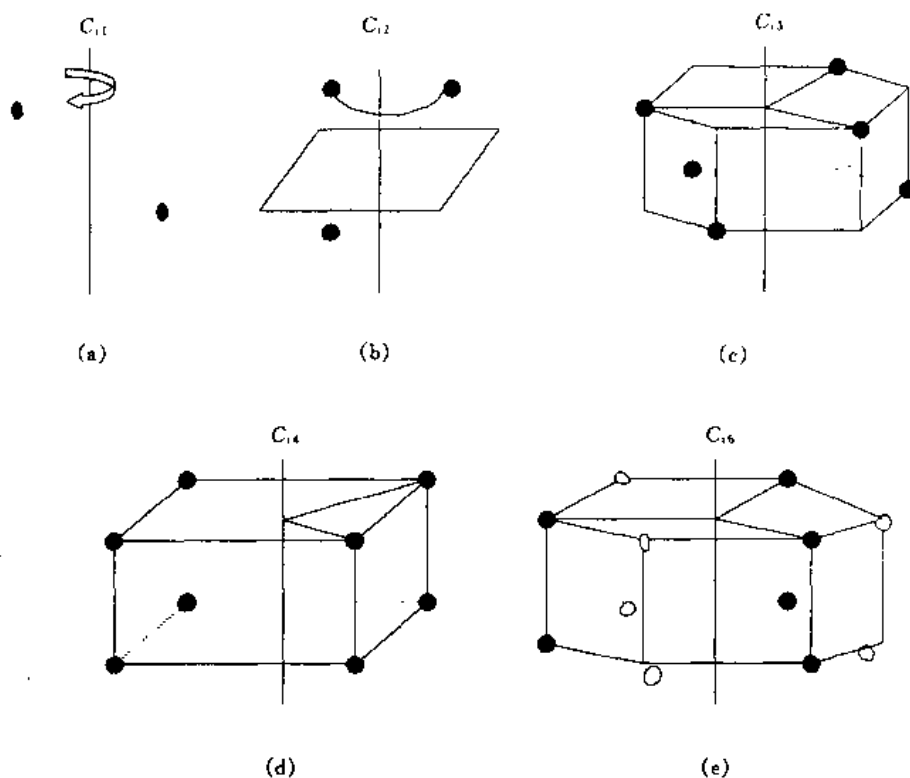


图 3-5 晶体中象转对称轴

(5) **镜转**:又称为旋转反映,它是由旋转 C_n 与垂直于旋转轴的对称面 σ 结合起来的复合对称操作。施行此种对称操作时所凭借的几何元素为直线,称之为镜转轴,记为 S_n (熊夫利符号),其国际符号为 \bar{n} ,如图 3-6 所示。与旋转轴情况相同, n 也只能为 1、2、3、4 和 6。由图 3-6 可见,镜转轴不是独立的,凭借其他一些对称可达到同样目的。

在晶体多面体中,由反演、反映、旋转、象转和镜转这几类对称操作构成的对称群,称为点群。所以称为点群是因为施行这几种对称操作时,至少有 1 个不动点,即各种对称元素都要相交于这一点。例如像 NaCl 这样的正六面体,就有 $3C_4$ 、 $4C_3$ 、 $6C_2$ 、 9σ 、 i ,都相交于一点,这个点就是对称心 i ,该点又称为点群中心。

不同的晶体对称元素的多少不等,有的连一个对称心也没有,有的却有几个旋转轴、象转轴和对称面等等。因为对称元素组合到一起存在于同一个晶体时,也要受对称的约束,所以这 5 种对称变换,组合起来只有 32 种,称为 32 点群。这不仅是实践的总结,而且在理论上也得到了证实。

在结构分析中,点群采用熊夫利符号和国际符号两种表示方法。

熊氏符号是以带有数字指标的字母 C 表示 1 条轴的点群;字母 D 表示有 n 次轴和垂直于

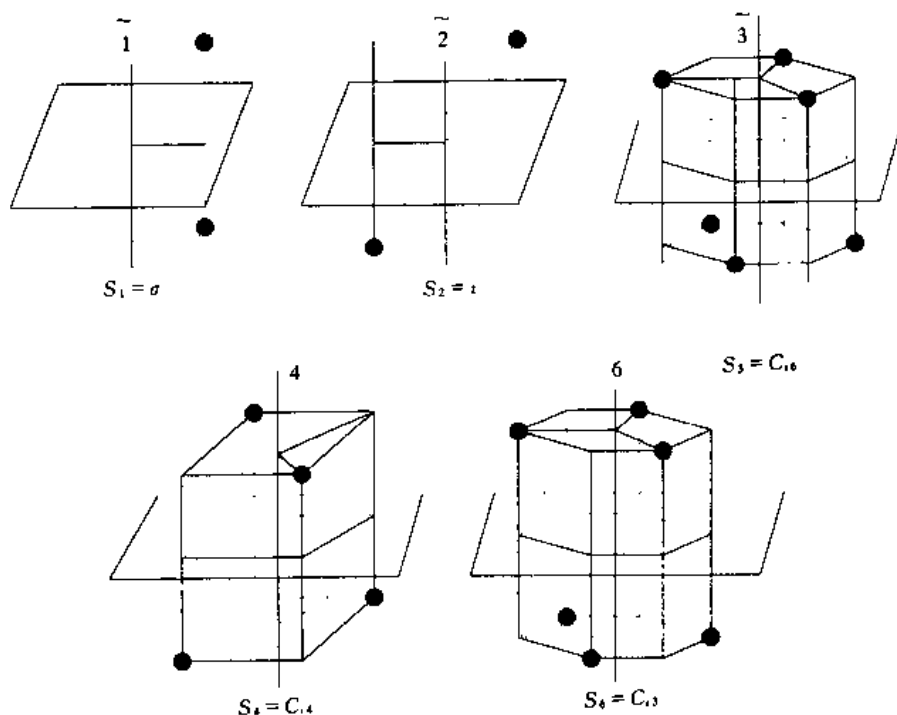


图 3-6 晶体中的镜转轴

它的二次轴共存的点群；指标中字母 v 和 h 各表示除对称轴外，还有竖直或水平的对称面。

国际符号是由 3 个主要晶向上的对称元素符号组成。各晶系的 3 个主要晶向列于表 3-1 中。

在国际符号中，垂直于轴线的对称平面用“ m ”表示，与轴线的符号之间用 1 条分线符“/”将其分开。例如 $D_{6h} = 6/m \ 2/m \ 2/m$ ，表示在该点群中包含了 1 条六次旋转轴及 1 个垂直于它的对称面 m ，还有 2 条二次旋转轴及垂直于它们的对称面 m 。前者为熊氏符号，后者为国际符号。如果对称面平行轴线或其他的平面，它们的符号就排成一列。例如 $4mm$ 则表示，在 a 方向上有 1 个四次旋转轴，而在 b 和 c 方向上分别有 1 个对称面 m 。

为了确切反映晶体多面体的几何形状及其对称，需安置一坐标系。一般来说，任选一点作为原点，并以 3 个不共面直线作为坐标轴即可。

但是，考虑晶体的对称性，所选坐标系应最集中地表现出晶体的对称。如坐标原点取点群中心，晶体中若只有 1 个对称轴，则坐标轴之一须与此轴重合；如果晶体中有几个对称元素，坐标轴应选择在最能体现该晶体对称形象的对称轴或特殊方向上等等。这样对各种不同的晶体，坐标系归纳起来共有 7 种类型，称为七晶系。

晶系的坐标轴称为晶轴，用 X 、 Y 、 Z 表示。晶轴的单位长度用 a 、 b 、 c 表示，晶轴间夹角用 α 、 β 、 γ 表示，如图 3-7 所示。七晶系的名称和它们的关系

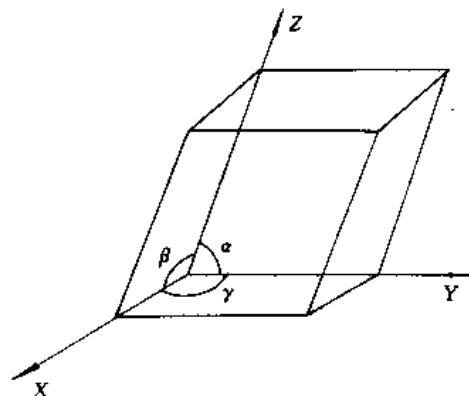


图 3-7 晶系坐标轴及其夹角

如表 3-2 所示。

表 3-1 点群国际符号的 3 个晶向

晶 系	第 I 方向	第 II 方向	第 III 方向
立方系	$a [100]$	$a+b+c [111]$	$a+b [110]$
	C_4, C_2 或 σ_h 的法线	C_3	C_2 或 σ_d 的法线
三方或六方系	$c [0001]$	$a [2110]$	$2a+b [1010]$
	C_6, S_6 或 C_3 (主轴)	C_2 或 σ_v 的法线	C_2 或 σ_v 的法线
四方晶系	$a [001]$	$a [100]$	$a+b [110]$
	C_4 或 S_4 (主轴)	C_2 或 σ_v 的法线	C_2 或 σ_v 或 σ_d 的法线
正交晶系	$a [100]$	$b [010]$	$c [001]$
	C_2 或 σ_v 的法线	C_2 或 σ_v 的法线	C_2 或 σ_h 的法线
单斜晶系	$b [010]$		
	C_2 或 S_2		
三斜晶系	$c [001]$		
	作为第一方向		

表 3-2 七晶系的名称及参数

晶 系	坐标轴单位长度关系 (a, b, c)	坐标轴轴间夹角关系 (α, β, γ)
立方晶系	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
正方晶系	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
正交晶系	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
六方晶系	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ \quad \gamma=120^\circ$
三方晶系	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$
单斜晶系	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\gamma=90^\circ\neq\beta$
三斜晶系	$a\neq b\neq c$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ$

3.1.2 空间点阵

对晶体多面体的研究使人们猜想晶体内部一定是由大量彼此相同的原子或原子集团在三维空间规则地、周期性重复排列的。X 射线衍射和电子衍射分析完全证实了这一猜想是正确的。

为了探求和揭示原子或原子集团在三维空间排列规律，人们把原子或原子集团按某种规律抽象成一个几何点，则晶体被抽象成在三维空间排列的点。这些点称为结点或阵点，这些有规律排列的点，称为空间点阵。

为了揭示这些结点（或阵点）在三维空间排列的几何形象，选取三组不共面的平行直线将结点连接起来，如图 3-8（a）所示这些直线将空间点阵分划成无数形状、尺寸相同的小平行六面体。整个空间点阵就是由这些大小相等、形状相同的小平行六面体构成，小平行六面体就成空间点阵的基本单元，如图 3-8（b）所示。显然，当这三组不共面的平行直

线选法不同时，小平行六面体的形状和大小就不同。为排除这种人为的干扰，三组不共面的平行直线不能任意选取，必须满足下列原则：

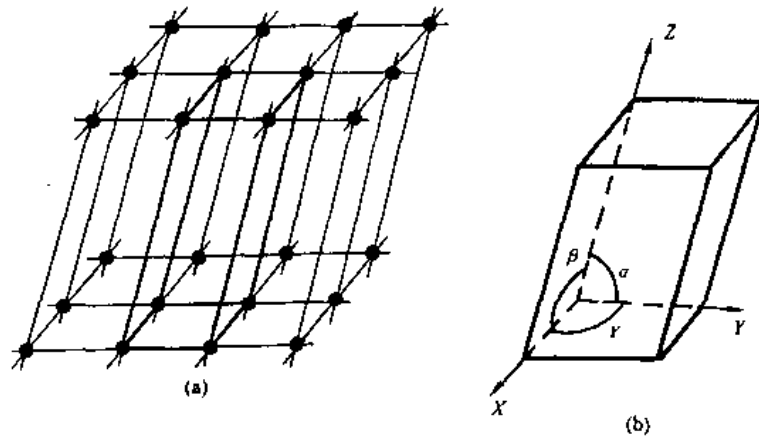


图 3-8 空间点阵及小平行六面体
(a) 空间点阵；(b) 小平行六面体

(1) 空间点阵是晶体的抽象与描述，构成空间点阵的基本单元（小平行六面体）应具有原晶体多面体的全部对称元素。

(2) 在满足前一条件下，小平行六面体的体积 V_0 应最小。

按照此原则划分出的小平行六面体称为阵胞。这种阵胞总共只有 14 种，分属 7 个晶系，如图 3-9 所示，称之为 14 种布喇菲点阵（表 3-3）。小平行六面体与坐标轴相重合的边棱长 a 、 b 、 c 及其夹角 α 、 β 、 γ 称为点阵常数。

这 14 种布喇菲点阵，可分为初基点阵（也称简单点阵）和非初基点阵（又称复杂点阵）两大类。仅在阵胞的 8 个角顶上有结点的为初基点阵，否则为非初基点阵。属于每个阵胞的结点数目及其在阵胞中的位置如表 3-4 所示。在阵胞中，角顶上结点为 8 个相接的阵胞所共有，每个阵胞只能分属 1/8。同理，面心上的结点为两个相接的阵胞所共有，每个阵胞只能分属 1/2。

表 3-3 14 种布喇菲及有关数据和符号

晶 系	三 斜	单 斜	正 交	正 方	三 方	六 方	立 方
参数关系式	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ 108° 28° 60°	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
类 型	P	P C	P C I F	P I	R	P	P I F
符 号	Γ	$\Gamma_m \Gamma_m^c$	$\Gamma_o \Gamma_o^c$ $\Gamma_o^a \Gamma_o^b$	$\Gamma_a \Gamma_a^c$	Γ_{rh}	Γ_h	$\Gamma_c \Gamma_c^c$ Γ_c^f
最高的点群全对称	C_1	C_{2h}	D_{2h}	D_{4h}	D_{3d}	D_{6h}	O_h
	1	2/m	2/m 2/m 2/m	4/m 2/m 2/m	3 2/m	6/m 2/m 3/m	4/m 3 2/m

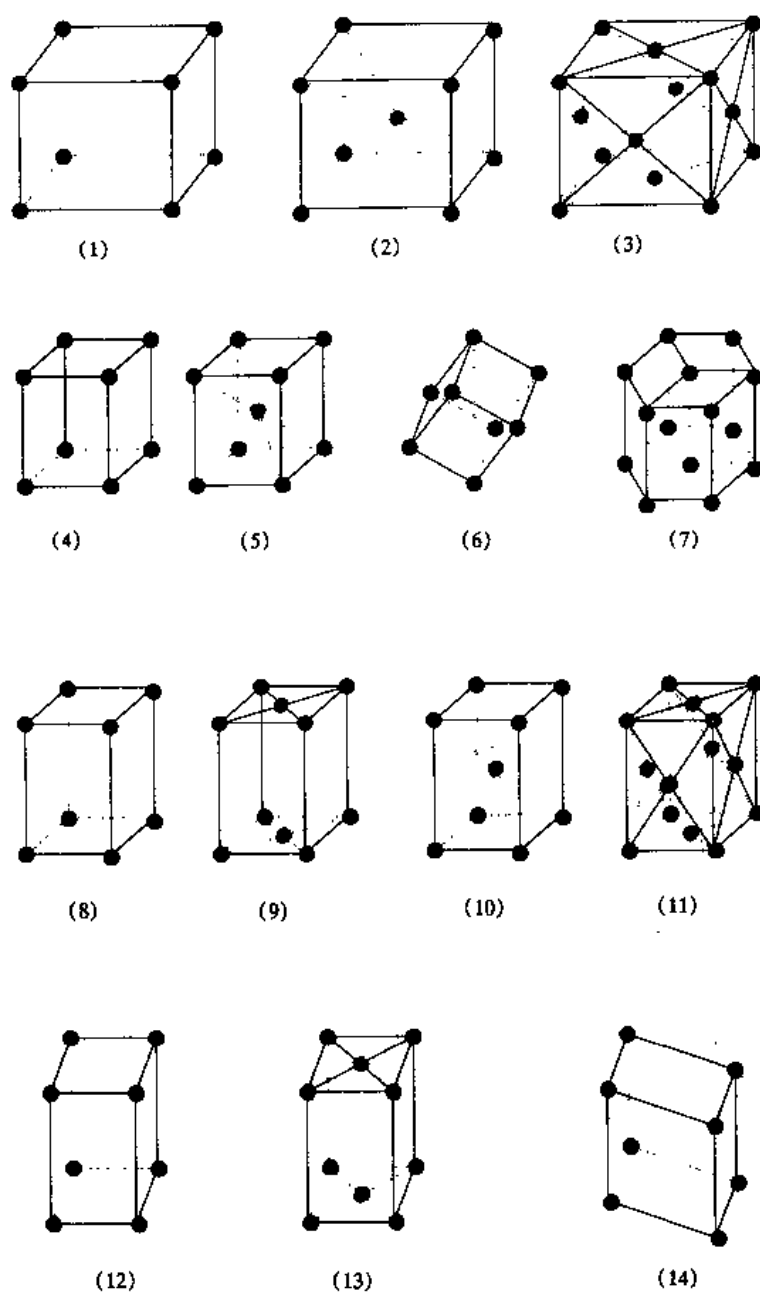


图 3-9 14 种布喇菲点阵的阵胞

- (1) 立方初基 Γ_c ; (2) 立方体心 Γ_c^* ; (3) 立方面心 Γ_c^f ; (4) 正方初基 Γ_q ; (5) 正方体心 Γ_q^* ;
 (6) 三方棱面体 Γ_A ; (7) 六方初基 Γ_h ; (8) 正交初基 Γ_o ; (9) 正交体心 Γ_o^* ; (10) 正交面心 Γ_o^f ;
 (11) 正交面心 Γ_o^f ; (12) 初基单斜 Γ_m ; (13) 底基单斜 Γ_m^* ; (14) 初基三斜 Γ_t

表 3-4 布喇菲点阵结点及位置

编 号	阵胞名称	结点数目	结点坐标 (X, Y, Z)
1	简单立方	1	000
2	体心立方	2	000, $1/2 \ 1/2 \ 1/2$
3	面心立方	4	000, $1/2 \ 1/2 \ 0$, $1/2 \ 0 \ 1/2$, $0 \ 1/2 \ 1/2$

续表 3-4

编 号	阵胞名称	结点数目	结点坐标 (X, Y, Z)
4	简单正方	1	000
5	体心正方	2	000, 1/2 1/2 1/2
6	简单三方	1	000
7	简单六方	1	000
8	简单正交	1	000
9	底心正交	2	000, 1/2 1/2 0
10	体心正交	2	000, 1/2 1/2 1/2
11	面心正交	4	000, 1/2 1/2 0, 1/2 0 1/2, 0 1/2 1/2
12	简单单斜	1	000
13	底心单斜	2	000, 1/2 1/2 0
14	简单三斜	1	000

阵胞中结点位置可用该点坐标来表示。为了确切形象：1) 坐标值是以 a 、 b 、 c 为单位长度；2) 沿坐标轴方向平移 a 、 b 、 c 后即重合的结点属于同一类结点；3) 在同一类结点中，选距原点最近的一个来集中代表。

3.1.3 晶体结构

将空间点阵的结点还原成原来的原子或原子集团，就恢复了原晶体的真实结构。所以晶体结构可用下式表示：

$$\text{晶体结构} = \text{空间点阵} + \text{结构基元} \quad (3-2)$$

图 3-10 示意表示出晶体结构和空间点阵及结构基元的关系。

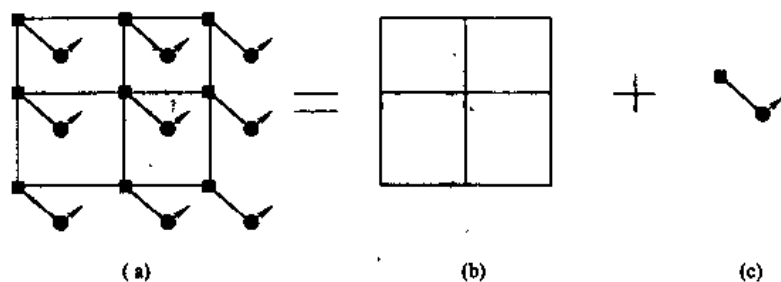


图 3-10 晶体结构与空间点阵及结构基元的关系

(a) 晶体结构；(b) 空间点阵；(c) 结构基元

虽然空间点阵只有 14 种，可实际晶体的结构却样式繁多，不胜枚举。因为对应于 1 个结点的结构基元可以是 1 个原子，也可以是不同排列的几个原子，甚至是几种不同的原子。即令空间点阵相同，其结构繁简程度可能非常悬殊。

晶体是原子或原子集团在三维空间周期性、规则排列的集合体。原子之间的排列，最主要特征仍然是对称。这种对称常称为微观对称，它们是：

(1) 平移：沿某一方向平移一定距离后，结构又恢复原状。图 3-11 所示为由 2 个平移矢量 t_1 和 t_2 构成的平移面网。

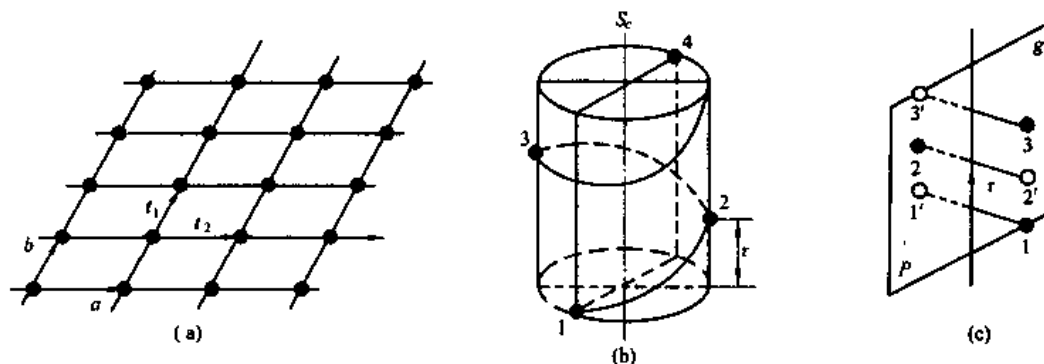


图 3-11 微观对称操作和对称元素
(a) 平移和平移矢量 t ; (b) 螺旋旋转; (c) 象移

(2) 螺转: 又称为平移旋转, 它是旋转和平移结合成的一种复合对称操作。在螺转中所凭借的旋转轴称为螺旋轴, 记为 S_c , 如图 3-11 (b) 所示。在螺转中, 螺旋轴 S_c 必须平行空间点阵的一条周期为 t 的结点直线, 每次旋转 $2\pi/n$ 角度后, 接着平移 τ 才能得到规律重复。平移矢量 $\tau = \frac{p}{n}t$ ($p=1, 2, \dots, n-1$) 称为螺转矢量。一般 $\tau = \frac{1}{6}t, \frac{2}{6}t, \frac{3}{6}t, \frac{4}{6}t, \frac{5}{6}t$ 几种。

(3) 象移: 又称为反映平移或滑移反映。它借一个平面 P 施行反映后, 接着平行于反映面施行矢量为 τ 的平移动作, 如图 3-11 (c) 所示。这种使晶体结构的图形得到规律重复的复合对称操作称为象移, 记为 g 。进行平移动作的矢量 τ 称为象移矢量或平移成分, 根据平移成分 τ 的大小和方向, 象移面一般有五种: $\tau = \frac{1}{2}a, \tau = \frac{1}{2}b, \tau = \frac{1}{2}c, \tau = \frac{1}{2}(a+b), \tau = \frac{1}{2}(b+c), \tau = \frac{1}{2}(c+a), \tau = \frac{1}{2}(a+b+c)$, 以及 $\tau = \frac{1}{4}(a+b), \tau = \frac{1}{4}(b+c), \tau = \frac{1}{4}(c+a), \tau = \frac{1}{4}(a+b+c)$ 。

晶体结构中, 除前面 5 种宏观对称操作外, 再加这 3 种微观对称操作 (计 8 种对称操作) 就足以表明原子排列的几何对称规律性。每一种对称操作都有与之相应的一固定几何元素作为其标志, 这就是对称元素。

晶体结构具有由空间点阵所表征的周期性, 所以应把晶体结构视为无限扩展的三维图形。在晶体结构中, 由上述 8 种对称操作集合成的对称群称为空间群。理论和实践均证实了这种空间群只有 230 种。

3.1.4 晶体几何计算

为了描述结点、结点直线和结点平面在空间的位置和取向, 任选 1 个结点为坐标原点, 选取 3 个不共面的直线为坐标轴, 就建立一个坐标系, 并使其与阵胞的坐标相一致, 以阵胞的 3 个边棱长 a, b, c 为坐标轴单位。这样在晶体中共有 7 种类型, 与 7 晶系保持一致。

3.1.4.1 结点坐标

坐标系确定后, 空间任一结点的位置可用一坐标表示 $[[xyz]]$ 。从坐标原点到任意结点的矢量 R 为

$$R = xa + yb + zc \quad (3-3)$$

3.1.4.2 方向指数

单晶体的许多性质是有方向性的。例如 α -Fe 是体心立方结构，它的弹性模量在平行于体对角线方向上就大于平行于立方体的边棱方向。相反，它的磁导率却在平行于立方体的边棱方向上最大。

这些方向称为结点直线方向，并用 3 个互质整数 u, v, w 来表示。如图 3-12 所示。过点阵中任意两结点 $A_1[[x_1y_1z_1]]$ 和 $A_2[[x_2y_2z_2]]$ 作一条直线 L_1 ，平行于此直线可做无数条直线通过点阵的全部结点，如图 3-12 (a)。此组直线名为结点直线，并用 L 表示。

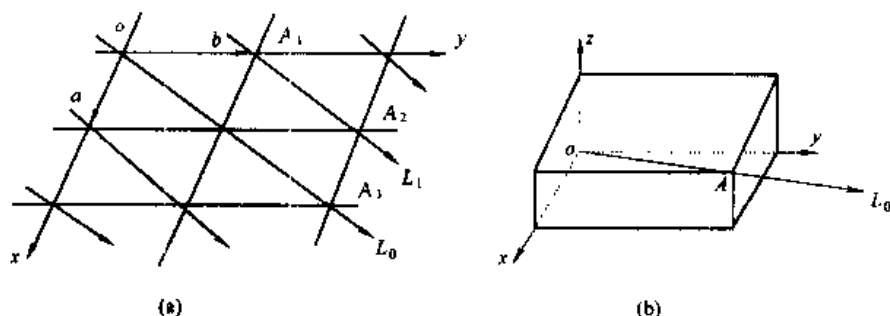


图 3-12 结点直线

(a) $[110]$ 方向; (b) $[111]$ 方向

为表述该直线在空间的方向，在结点直线 L 中选取过原点的一条直线 L_0 ，在其上沿 L_0 方向任选一结点坐标，如 $A_3[[x_3y_3z_3]]$ ，用连比把它化成 3 个互质的整数，并把 u, v, w 用括号括起来，若 $[uvw]$ 中有负值，则将其负号写于数顶上，则 $[uvw]$ 称为该结点直线的方向指数。它表明了结点直线在晶体中的方向。

$$x_3 : y_3 : z_3 = u : v : w \quad (3-4)$$

除按上面定义求结点直线的方向指数外，若已知结点直线 L 中任意一条直线上任意两点的结点坐标，如 $A_1[[x_1y_1z_1]]$ 和 $A_2[[x_2y_2z_2]]$ ，不难证明，将其对应坐标相减后进行连比，并化成 3 个互质的整数，同样可求出其方向指数，即

$$u : v : w = (x_2 - x_1) : (y_2 - y_1) : (z_2 - z_1) \quad (3-5)$$

则 $[uvw]$ 为该结点直线方向指数。如图 3-13 (a)， L 上 $A_1[[1, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]]$ ， $A_2[[\frac{1}{2}, 1, \frac{1}{2}]]$ ，则

$$\begin{aligned} & \left(\frac{1}{2} - 1 \right) : \left(1 - \frac{1}{2} \right) : \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{2} \right) \\ &= \left(-\frac{1}{2} \right) : \frac{1}{2} : 0 \\ &= (-1) : 1 : 0 \end{aligned}$$

即 L 的方向指数为 $[\bar{1}10]$ 。

晶体内原子或结点的重复距离随着 $[uvw]$ 的不同而异。重复距离的倒数，即单位长度上结点（或原子）的数目，称为线密度，用 ρ_l 表示。图 3-13 (b) 所示为立方系的 Al， $a =$

$b=c=0.405\text{nm}$, 在 $[110]$ 方向上重复距离为 $OA=OB/2=\sqrt{2}a/2$ 。其线密度为

$$\rho_l = 1/OA = 1/(\sqrt{2}a/2) \approx 3.5\text{nm}^{-1}$$

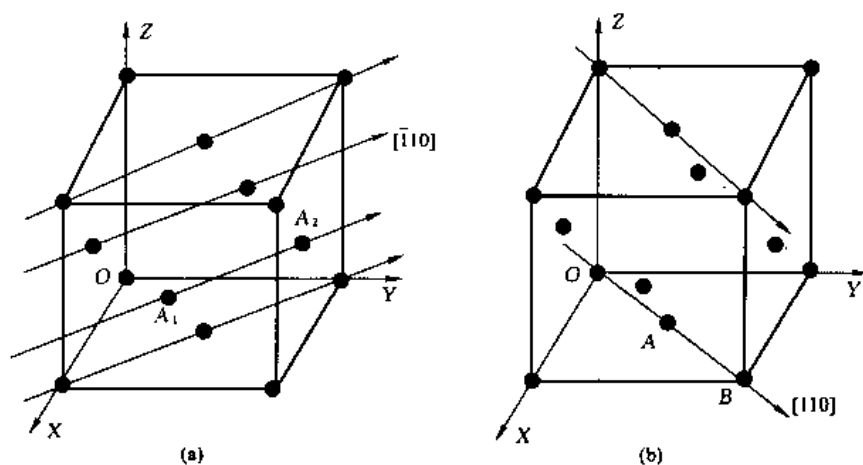


图 3-13 结点直线及方向指数

(a) $[\bar{1}10]$; (b) $[110]$

在晶体中, 往往存在若干结点直线, 尽管其方向不同, 但是这些直线上线密度则完全相同, 这样的结点直线统称为一直线族。选其中之一方向指数, 用角括号括起来, 如 $\langle uvw \rangle$, 就是结点直线族符号。

3.1.4.3 结点平面

空间点阵还可以看成是由这样或那样的一组彼此平行的结点平面堆垛而成, 如图 3-14 所示。在结点坐标系 xyz 上, 若某一结点平面与 x 、 y 、 z 轴的截点分别为 OA 、 OB 、 OC (如图 3-15), 设 $OA=ra$, $OB=sb$, $OC=tc$, 取 r 、 s 、 t 的倒数进行连比并化成 3 个互质的整数 h 、 k 、 l , 并用圆括号括起来, 即为该结点平面的面指数 (hkl) 。如下式:

$$\frac{1}{r} : \frac{1}{s} : \frac{1}{t} = \frac{M}{r} : \frac{M}{s} : \frac{M}{t} = h : k : l$$

式中, M 为 r 、 s 、 t 的最小公倍数。如果 (hkl) 中有负数, 则把负号同样写在该数值的上, 如 $(\bar{1}23)$ 、 $(25\bar{9})$ 等。

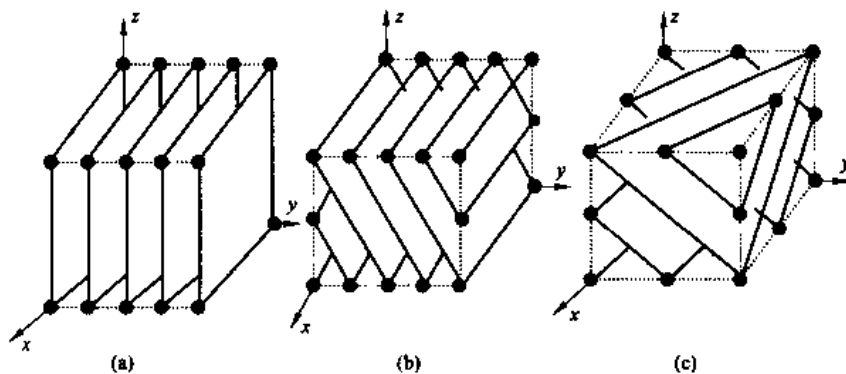


图 3-14 结点平面

(a) (010) ; (b) (011) ; (c) (111)

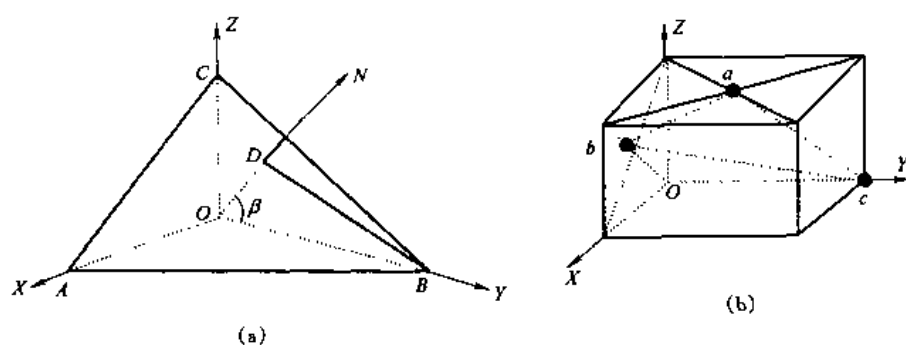


图 3-15 晶面指数确定

(a) 确立方法; (b) 例题

由图 3-15 可见, 过 O 点作 ABC 平面的垂线 ON 与平面 ABC 相交于 D 点, 令 OD 与 y 轴的夹角为 β , 则 OD 的大小为

$$OD = OB \cos \beta = sb \cos \beta = \frac{Mb}{k} \cos \beta \quad (3-6a)$$

即

$$\cos \beta = \frac{OD}{Mb} \cdot k$$

同理

$$\cos \alpha = \frac{OD}{Ma} \cdot h$$

$$\cos \gamma = \frac{OD}{Mc} \cdot l$$

(3-6b)

式 (3-6) 中的 α 、 β 、 γ 是平面 (hkl) 的法线与坐标轴的夹角, 即 OD 的方向角。它的方向余弦与面指数 (hkl) 成正比。这 3 个互质整数表明了该平面法线在空间的方向。它与方向指数一样, 也是晶体学中最常用的术语之一。

除按上述定义求解结点平面指数外, 若已知任意结点平面上不共线的 3 个结点坐标, 如 $A_1[[x_1 y_1 z_1]]$ 、 $A_2[[x_2 y_2 z_2]]$ 和 $A_3[[x_3 y_3 z_3]]$ 。根据解析几何, 不难证明它们和面指数满足下列方程:

$$\left. \begin{aligned} hx_1 + ky_1 + lz_1 &= D \\ hx_2 + ky_2 + lz_2 &= D \\ hx_3 + ky_3 + lz_3 &= D \end{aligned} \right\} \quad (3-6c)$$

式中 D 为正有理数。联立求解并化成 3 个互质整数, 即

$$h:k:l = \begin{vmatrix} 1 & y_1 & z_1 \\ 1 & y_2 & z_2 \\ 1 & y_3 & z_3 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} x_1 & 1 & z_1 \\ x_2 & 1 & z_2 \\ x_3 & 1 & z_3 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} x_1 & y_1 & 1 \\ x_2 & y_2 & 1 \\ x_3 & y_3 & 1 \end{vmatrix} \quad (3-6d)$$

如图 3-15 (b) 所示, 已知 a 、 b 、 c 的坐标: $a[[\frac{1}{2} \frac{1}{2} 1]]$, $b[[\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}]]$, $c[[0 1 0]]$, 则

$$h:k:l = \begin{vmatrix} 1 & \frac{1}{2} & 1 \\ 1 & 0 & \frac{1}{2} \\ 1 & 1 & 0 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} \frac{1}{2} & 1 & 1 \\ \frac{1}{2} & 1 & \frac{1}{2} \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 1 \\ \frac{1}{2} & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \end{vmatrix}$$

$$= \frac{3}{4} : \frac{1}{4} : \left(-\frac{1}{4} \right)$$

$$= 3 : 1 : (-1)$$

即该面的面指数为 $(31\bar{1})$ 。

在晶体中，同样存在结点排列方式相同仅方向不同的结点平面组，这些平面统称为结点平面族。选取其中的一组平面指数 h 、 k 、 l ，并用大括号括起来，如 $\{hkl\}$ 。在 (hkl) 面上，单位面积上排列的原子数目称为原子的平面密度 (Planar Densities of Atoms)，用 ρ_p 表示。显然不同 (hkl) 面的原子面密度 ρ_p 不同，但同一面族的面，其密度必相同。

3.1.4.4 六方系的四轴坐标

六方晶系中， c 轴为 1 个六次旋转轴。为充分显现出其对称性，在 a_1 和 a_2 构成的坐标平面上，加一个与 a_1 和 a_2 均构成 120° 的第三坐标轴 a_3 ，如图 3-16 所示。

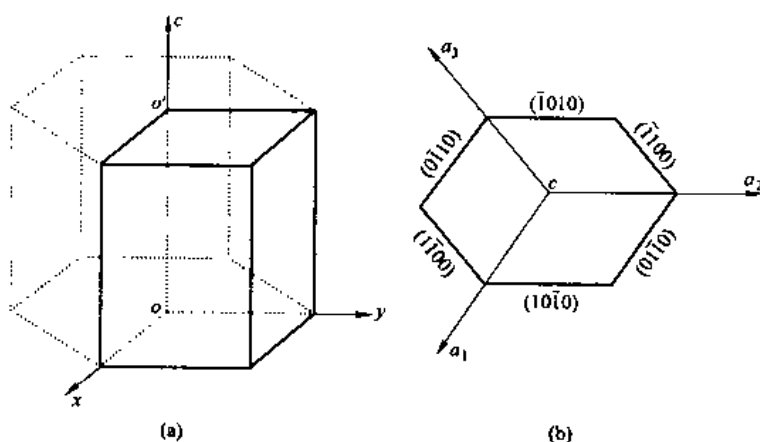


图 3-16 六方系四轴坐标
(a) 六方系阵胞 (b) 四轴坐标

这样构成的四轴坐标，不难证明，对于结点平面指数 (HKL) 转换成四轴坐标 $(hkil)$ 时

$$\left. \begin{aligned} h &= H \\ k &= K \\ i &= -(H + K) \\ l &= L \end{aligned} \right\} \quad (3-7)$$

面对直线的方向指数为 $[UVW]$ ，转换成四轴坐标 $(uvtw)$ 时

$$\left. \begin{aligned} u &= \frac{1}{3}(2U - V) \\ v &= \frac{1}{3}(2V - U) \\ t &= -\frac{1}{3}(U + V) \\ w &= W \end{aligned} \right\} \quad (3-8)$$

如六方系的 $\{111\}$ ，则四轴坐标为 $\{11\bar{2}1\}$

3.1.4.5 结点平面间距

在一结点平面组内，任意相邻两平面之间的垂直距离，称为面间距，用 d 或 d_{hkl} 表示，如图 3-17 所示。假定平面 P_1 和 P_2 是结点平面 (hkl) 中的两相邻平面。 O 点是 P_1 平面上的一个结点，为坐标原点， P_2 平面与坐标轴分别相交于 A 、 B 、 C 。 OP 为过原点垂直于平面 P_2 ，则 OP 为 (hkl) 平面的面间距 d_{hkl} 。由于 P_1 和 P_2 的面指数为 (hkl) ，根据前面所述， $OA=a/h$ ， $OB=b/h$ ， $OC=c/l$ 。则 $OP=OA\cos\alpha=\frac{a}{h}\cos\alpha$ 。

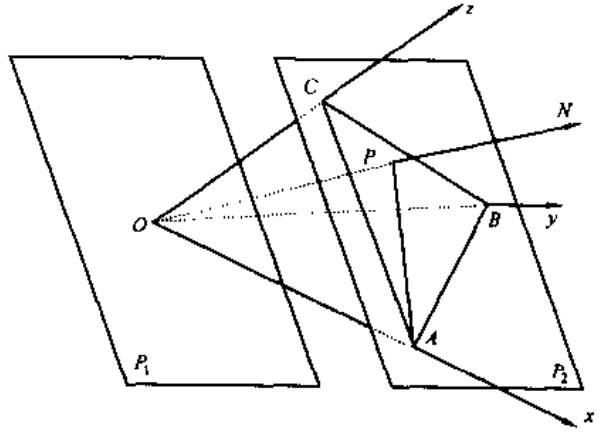


图 3-17 面间距的表示

即

$$\cos\alpha = OP \cdot \frac{h}{a}$$

同理

$$\cos\beta = OP \cdot \frac{k}{b}$$

$$\cos\gamma = OP \cdot \frac{l}{c}$$

(3-9a)

若坐标系为正交坐标系，即 x ， y ， z 相互垂直，则

$$\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1 \quad (3-9b)$$

把式 (3-9a) 代入式 (3-9b) 得

$$OP^2 \frac{h^2}{a^2} + OP^2 \frac{k^2}{b^2} + OP^2 \frac{l^2}{c^2} = 1$$

$$OP^2 = 1 / \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \quad (3-9c)$$

对于正交晶系，则

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (3-10)$$

对于正方晶系，因为 $a=b$ ，则

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}} \quad (3-11)$$

对于立方晶系，因为 $a=b=c$ ，则式 (3-9c) 简化为

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3-12)$$

对于非正交的各晶系，也不难得出面间距与面指数和点阵常数间的关系。这里仅给出六方系的面间距 d_{hkl}

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \left(\frac{a}{c}\right)^2 l^2}} \quad (3-13)$$

3.1.4.6 结点平面和结点直线之间的夹角

A 两结点直线之间的夹角

对于任意两结点直线，其方向指数分别为 $[u_1v_1w_1]$ 和 $[u_2v_2w_2]$ ，其夹角为 ϕ 。根据矢量运算原理，把两直线作为矢量处理

$$L_1 = u_1a + v_1b + w_1c$$

$$L_2 = u_2a + v_2b + w_2c$$

$$L_1 \cdot L_2 = |L_1| |L_2| \cos \phi$$

$$\text{则} \quad \cos \phi = \frac{L_1 \cdot L_2}{|L_1| |L_2|} \quad (3-14)$$

对于正交坐标系，则

$$\cos \phi = \frac{u_1u_2a^2 + v_1v_2b^2 + w_1w_2c^2}{\sqrt{(u_1a)^2 + (v_1b)^2 + (w_1c)^2} \sqrt{(u_2a)^2 + (v_2b)^2 + (w_2c)^2}} \quad (3-15)$$

对于立方晶系，可简化为

$$\cos \phi = \frac{u_1u_2 + v_1v_2 + w_1w_2}{\sqrt{u_1^2 + v_1^2 + w_1^2} \sqrt{u_2^2 + v_2^2 + w_2^2}} \quad (3-16)$$

B 面与面之间夹角

对于面指数分别为 $(h_1k_1l_1)$ 和 $(h_2k_2l_2)$ 两任意结点平面 P_1 及 P_2 相交于一直线 L ，如图 3-18 所示，平面之间的夹角 ϕ 正好等于其两平面法线之间的夹角。并取 N_1 和 N_2 为其单位矢量，则

$$N_1 \cdot N_2 = |N_1| |N_2| \cos \phi$$

由 $|N_1| = |N_2| = 1$ ，所以 $\cos \phi = N_1 \cdot N_2$ 。对于正交坐标系，其分量为

$$N_1 = n_1(a) + n_1(b) + n_1(c)$$

$$N_2 = n_2(a) + n_2(b) + n_2(c)$$

其大小分别等于 N_1 和 N_2 的方向余弦，于是

$$\cos \phi = \cos \alpha_1 \cos \alpha_2 + \cos \beta_1 \cos \beta_2 + \cos \gamma_1 + \cos \gamma_2 \quad (3-17a)$$

根据 (3-9a)，则

$$\left. \begin{aligned} \cos \alpha_1 &= d_1 h_1 / a \\ \cos \beta_1 &= d_1 k_1 / b \\ \cos \gamma_1 &= d_1 l_1 / c \end{aligned} \right\} \quad (3-17b)$$

同理得

$$\left. \begin{aligned} \cos \alpha_2 &= d_2 h_2 / a \\ \cos \beta_2 &= d_2 k_2 / b \\ \cos \gamma_2 &= d_2 l_2 / c \end{aligned} \right\} \quad (3-17c)$$

把式 (3-17b) 和 (3-17c) 代入式 (3-17a)，整理后得

$$\cos \phi = d_1 \cdot d_2 \left(\frac{h_1 h_2}{a^2} + \frac{k_1 k_2}{b^2} + \frac{l_1 l_2}{c^2} \right)$$

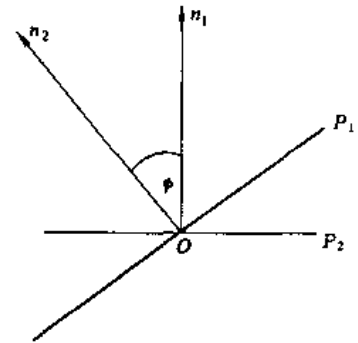


图 3-18 二结点平面夹角

$$= \frac{h_1 h_2 / a^2 + k_1 k_2 / b^2 + l_1 l_2 / c^2}{\sqrt{\left(\frac{h_1}{a}\right)^2 + \left(\frac{k_1}{b}\right)^2 + \left(\frac{l_1}{c}\right)^2} \sqrt{\left(\frac{h_2}{a}\right)^2 + \left(\frac{k_2}{b}\right)^2 + \left(\frac{l_2}{c}\right)^2}} \quad (3-17d)$$

对于立方晶系，则简化为

$$\cos \phi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}} \quad (3-18)$$

C 直线与平面的夹角

如图 3-19 所示，一方向为 $[uvw]$ 的结点直线 L 与指数为 (hkl) 的结点平面 P 相交于一点 O ， L 与平面 P 法线 N 的夹角为 ϕ ， L 与 P 的夹角为 $\frac{\pi}{2} - \phi$ 。在法线 N 上作一单位矢量 n ，对于正交晶系

$$\cos \phi = OL \cdot n / |OL| \cdot |n|$$

$$OL = ua + vb + wc$$

$$|OL| = [(ua)^2 + (vb)^2 + (wc)^2]^{1/2}$$

$$n = \cos \alpha a + \cos \beta b + \cos \gamma c$$

$$\cos \alpha = dh/a \quad \cos \beta = dk/b \quad \cos \gamma = dl/c$$

所以

$$\cos \phi = \frac{(ua + vb + wc) \cdot d(h/a + k/b + l/c)}{[(ua)^2 + (vb)^2 + (wc)^2]^{1/2}}$$

对于正交晶系

$$\cos \phi = \frac{(hu + kv + lw) \cdot d_{hkl}}{\sqrt{(ua)^2 + (vb)^2 + (wc)^2}} \quad (3-19)$$

对于立方晶系 $a=b=c$ ，则

$$\cos \phi = \frac{hu + kv + lw}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3-20)$$

当 $\cos \phi = 0$ ， $\phi = 90^\circ$ ，此时直线 L 与平面平行；当 $\cos \phi = 1$ ， $\phi = 0^\circ$ 时，则直线与平面垂直。在立方系中式 (3-16)、式 (3-18) 和式 (3-20) 形式基本相同。已经把不同 hkl 和 uvw 值的结点平面，结点直线及结点直线与平面之间的夹角计算出来，供大家查阅和使用。

3.1.4.7 晶带及其晶带定律

在晶体点阵中，往往有许多结点平面共同平行于一结点直线 $[uvw]$ ，如图 3-20 所示。这些平面 (hkl) 和 $[uvw]$ 的总体称为一个晶带。直线 $[uvw]$ 称为晶带轴，经常称该晶带为 $[uvw]$ 晶带。如图 3-20 的 (210) 、 (110) 、 $(\bar{1}10)$ 等面共同平行于 $[001]$ 结点直线，故称 $[001]$ 晶带。

在一个晶带中，因 (hkl) 面平行于 $[uvw]$ ，其面法线必与 $[uvw]$ 晶带轴相垂直，它们之间的夹角 ϕ 必为 90° ， $\cos \phi = 0$ ，按式 (3-19)，则

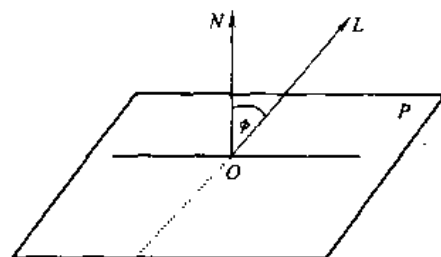


图 3-19 结点直线 L 与结点平面的关系

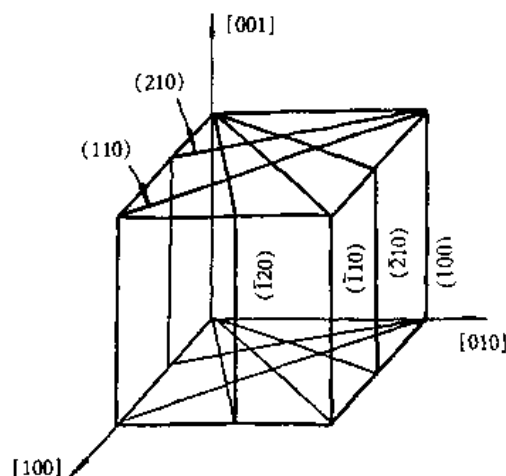


图 3-20 $[001]$ 晶带

$$hu + kv + lw = 0 \quad (3-21)$$

不难证明，式 (3-21) 不仅适用于正交坐标晶系，对其他各晶系也适用。因此，式 (3-21) 表述了晶体点阵中一个普遍规律，称为晶带定律。

若已知某晶带 $[uvw]$ 中的两个分别为 $(h_1k_1l_1)$ 和 $(h_2k_2l_2)$ 的晶面，根据晶带定律

$$\begin{cases} h_1u + k_1v + l_1w = 0 \\ h_2u + k_2v + l_2w = 0 \end{cases}$$

不难算出

$$\begin{cases} u = k_1l_2 - k_2l_1 \\ v = l_1h_2 - l_2h_1 \\ w = h_1k_2 - h_2k_1 \end{cases} \quad (3-22)$$

用矩阵表示

$$\begin{array}{c|ccc|c} h_1 & k_1 & l_1 & h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 & h_2 & k_2 & l_2 \\ \hline & u' & v' & w' & & \end{array}$$

若 u' 、 v' 、 w' 有公约数，将其约掉，化简成 3 个互质整数，即为晶带轴的指数。

3.2 金属及其合金的结构

这里所描述的是各种元素以及由一种以上的元素所组成的晶态物质的晶体结构。由于各种元素原子的核外电子分布的差异，以及各种原子之间化学键的多样性和原子尺寸的差异等因素的作用，造成了各种单纯元素和合金的晶体结构的多样性和复杂性。在材料科学的研究中，了解各种晶态材料的内部原子排列规律，无疑是十分必要的。

事实表明，各种单一元素的晶体结构与其在周期表中的位置有关。

3.2.1 金属的晶体结构

元素中约 80% 为金属。金属的特征是各种原子由金属键结合成块（集成体），金属键是各向同性的。可将金属原子看作是等半径相互吸引的小“刚球”，由于能量条件要求，集成体中的大量原子总是趋于紧密排列，堆积密度大、配位数高。最邻近的，即彼此相切的小“刚球”，其中心之间距离自然为原子直径。

刚球堆积密度常用致密度来衡量，致密度亦称堆积密度，用 D 表示，它是以单胞原子刚球的实在体积和晶胞空间体积之比，即

$$D = nv_a/V_0 \quad (3-23)$$

式中 n 为晶胞内原子数目； v_a 为原子的实在体积； V_0 为晶胞的体积。

晶体的致密度也可以用配位数 K 来描述。所谓配位数，即晶体中任一原子周围所具有的与其紧密邻接的原子数目。显然，配位数 K 越大，则原子排列越紧密。

金属中常见的晶体结构有三种。

3.2.1.1 面心立方结构 (fcc)

面心立方结构如图 3-21 所示。在晶胞中原子位于六面体的 8 个角顶和 6 个表面的面心位置，其坐标为 $[[0 \ 0 \ 0]]$ 、 $[[1/2 \ 1/2 \ 0]]$ 、 $[[1/2 \ 0 \ 1/2]]$ 和 $[[0 \ 1/2 \ 1/2]]$ 。

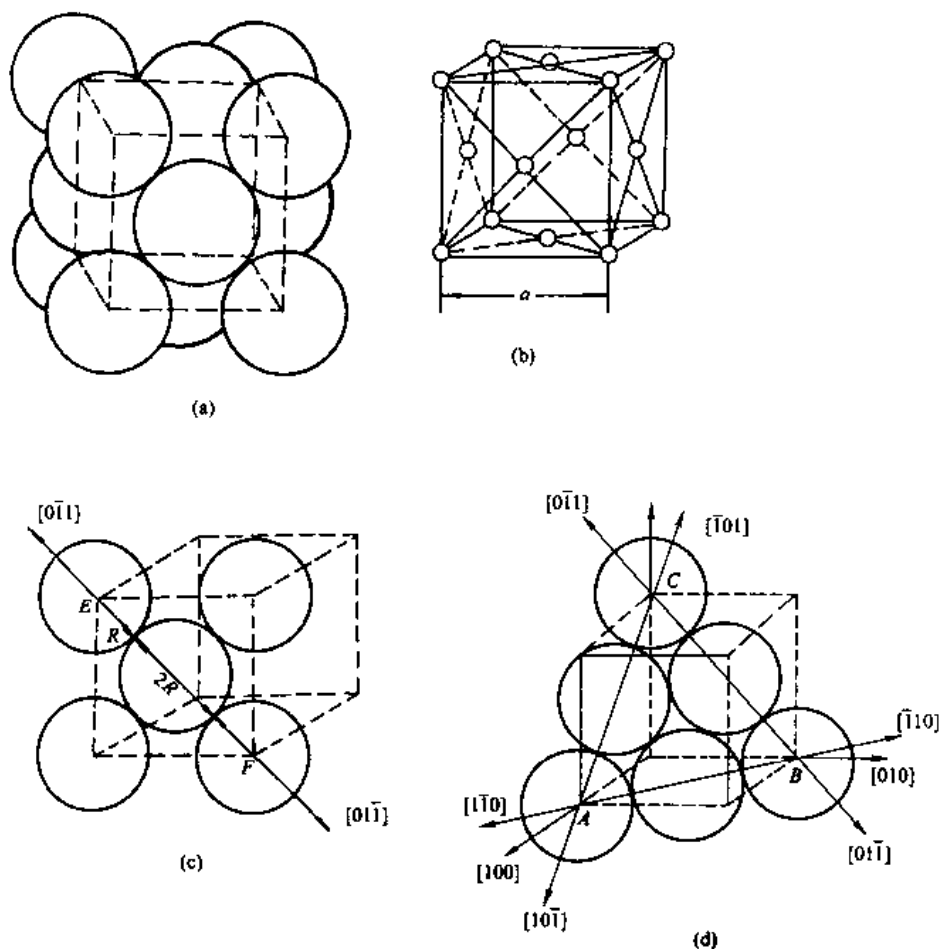


图 3-21 面心立方晶胞及原子半径

(a) 晶胞；(b) 空间点阵；(c) 原子半径；(d) 原子密排面

每个晶胞中包含 4 个原子，晶胞的点阵常数用 a 表示。

在面心立方中最密排面是 $\{111\}$ ，最密排的方向为 $\langle 110 \rangle$ 。原子直径为 $\sqrt{2}a/2$ ，半径则为 $\sqrt{2}a/4$ 。

在 $\{111\}$ 面上每一层原子都是紧密相切的，第二层紧密排在第一层原子的空隙处，而第三层又位于第二层原子的空隙处，依次构成 $\{111\}$ 密排面，如图 3-22 所示。在密排面上每个原子周围 6 个原子相切。假设在密排面内各小球的位置用 A 表示，则间隙位置有两种，分别以 B 和 C 表示，如图 3-22 (a) 所示。若第二层排在 B 位置，第三层则排在 C 位置，一直到第四层又重复到 A 位置。所以面心立方密排面的堆垛次序为 $ABCABC\cdots$ ，如图 3-22 (b) 所示。

在面心立方晶体中，每一原子周围所具有的与其相距为 $\sqrt{2}a/2$ 的最近邻原子数有 12 个，故配位数为 12。

$$\text{面心立方晶体的致密度 } D = 4 \times \frac{4}{3} \pi \left(\sqrt{2}a \cdot \frac{1}{4} \right)^3 / a^3 = \frac{\sqrt{2}}{6} \pi \approx 0.74 \quad (3-24)$$

即晶胞中原子所占体积为 74%，而余下的 26% 则为晶胞内的空隙体积。晶胞中的间隙有两种。一种称为八面体间隙，间隙中心位于晶胞的体心位置和晶胞每个棱边的中心，它是周

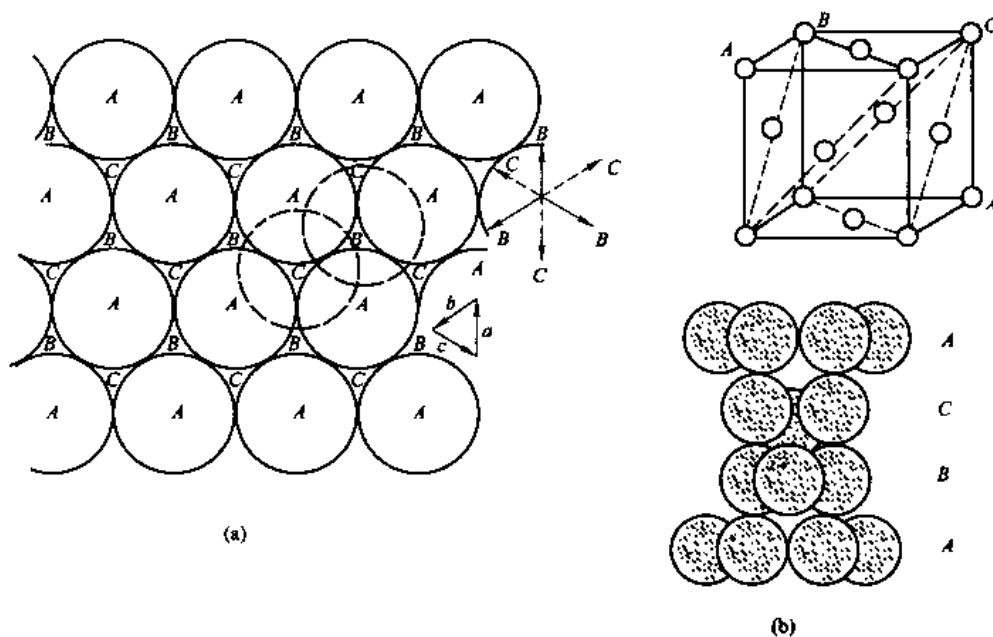


图 3-22 面心立方 {111} 面的堆垛
(a) 堆垛平面图；(b) 堆垛立体图

围 6 个原子所围成的八面体中心，故称为八面体间隙。这种八面体间隙半径 r 与原子半径之间的关系是 $r = 0.41r_{\text{原子}}$ ，如图 3-23 (a) 所示。

另一种间隙称为四面体间隙，它是由 1 个顶角原子和相邻的 3 个面心原子所组成的四面体所围成的，如图 3-23 (b) 所示。四面体间隙的半径 $r = 0.225r_{\text{原子}}$ 。这种间隙可容纳某些半径比较小的杂质原子或溶质原子。

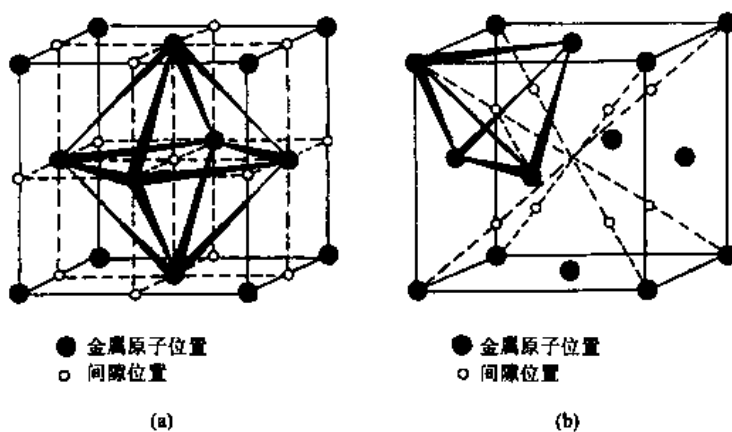


图 3-23 面心立方的间隙
(a) 八面体间隙；(b) 四面体间隙

具有面心立方结构的金属有 Cu、Ag、Au、Al、Ni、Pb、Rh、 γ -Fe、 γ -Co、 δ -Mn 等。

3.2.1.2 体心立方结构 (bcc)

体心立方晶胞及点阵如图 3-24 (a) 和 (b) 所示。原子位于六面体的每个顶角和体心

位置，原子坐标为 $[[000]]$ 和 $[[1/2 \ 1/2 \ 1/2]]$ 。每个晶胞中有 2 个原子，点阵常数为 a ，原子最密排方向为 $\langle 111 \rangle$ ，如图 3-24 (c) 所示。在 $\langle 111 \rangle$ 方向上原子紧密排列，彼此相切，原子半径 $r = \sqrt{3}a/4$ 。每个原子周围有 8 个最近邻原子，距离为 $\sqrt{3}a/2$ ，因此配位数为 8。但是，每个原子周围除 8 个最近邻原子外，尚有 6 个次近邻原子，距离为 a 。次近邻原子距离只比最近邻原子距离长约 15% 左右，因此往往要考虑次近邻原子的作用，有时将配位数 K 记为 $8+6$ ，即有效配位数大于 8。在体心立方中，没有类似于面心立方 $\{111\}$ 那种密排面。原子排列比较紧密的面是 $\{110\}$ 面，其上有 2 个 $\langle 111 \rangle$ 的最密排方向，如图 3-24 (d) 所示。O 点的坐标为 $[[1/2 \ 1/2 \ 1/2]]$ 。

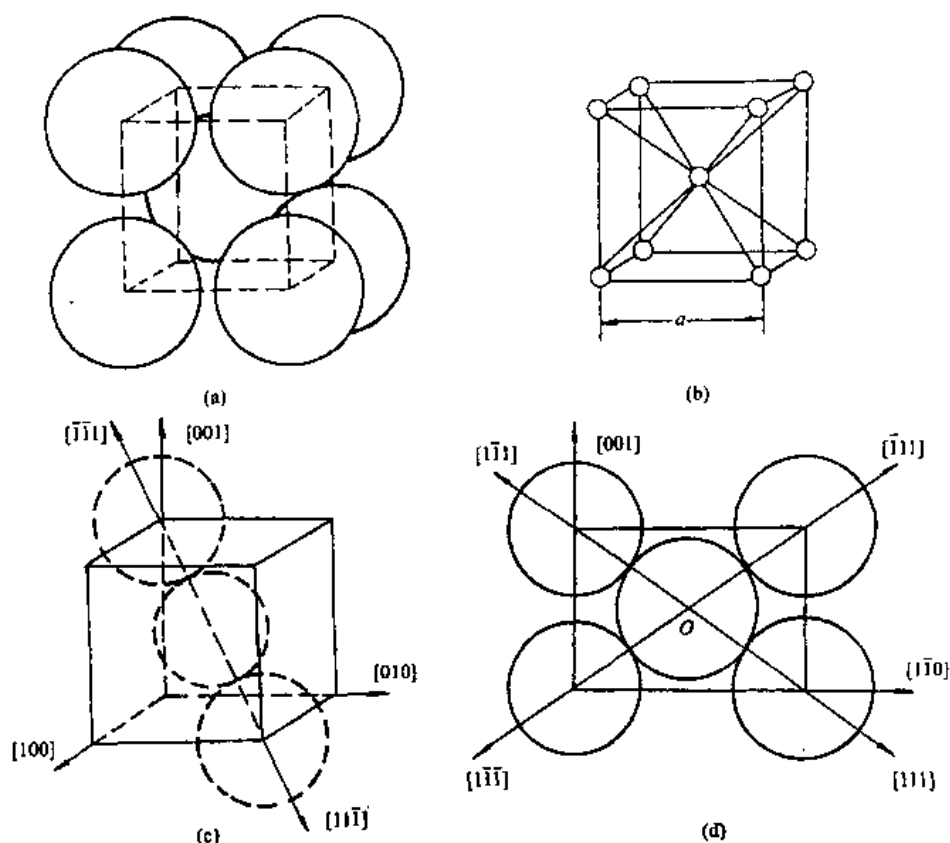


图 3-24 体心立方结构

(a) 体心立方晶胞；(b) 体心立方点阵；(c) 体心立方密排方向；(d) 体心立方的 $\{110\}$ 面

体心立方晶胞的致密度

$$D = \frac{2 \times \frac{4}{3}\pi \left(\frac{\sqrt{3}}{4}a \right)^3}{a^3} = \frac{\sqrt{3}}{8}\pi \approx 0.68 \quad (3-25)$$

即它的致密度比面心立方小，总间隙比较大。它的间隙位置也分为两种，如图 3-25 所示，一种是扁八面体间隙，位于晶胞六面体每个面的中心位置和每个棱中心，八面体间隙半径 $r \approx 0.154r_{\text{原子}}$ ；另一种是四面体间隙，它位于由 2 个体心原子和 2 个顶角原子所组成的四面体中心，四面体间隙半径 $r = 0.291r_{\text{原子}}$ 。由此看出，虽然体心立方的总间隙体积 ($0.32V_0$) 比面心立方的为大，但每个间隙体积却比较小，且四面体间隙比八面体间隙为大，这和面心

立方情况相反,因此在体心立方晶体的间隙中,所能容纳的杂质原子或溶质原子量往往比面心立方要少。

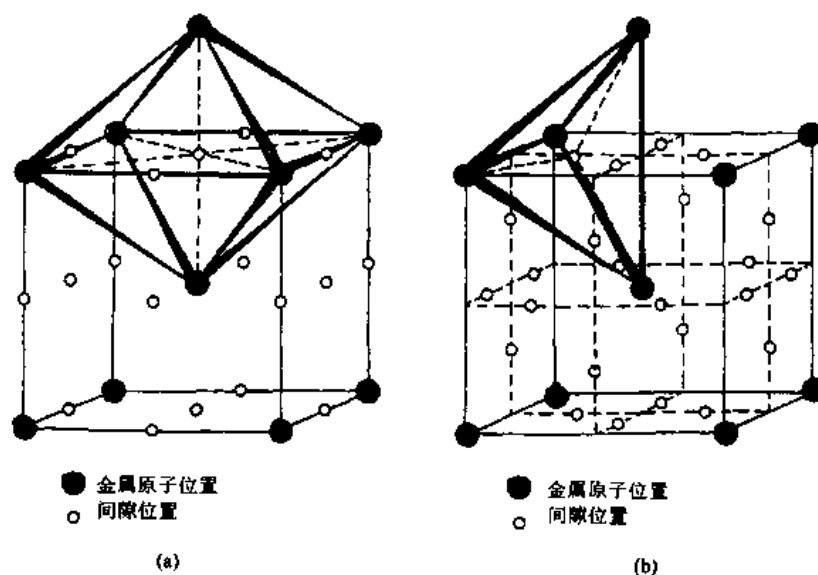


图 3-25 体心立方晶胞中的间隙

(a) 八面体间隙; (b) 四面体间隙

具有体心立方结构的金属有 V、Nb、Ta、Mo、Ba、 β -Ti ($<880^{\circ}\text{C}$)、 α -Fe ($<910^{\circ}\text{C}$)、 δ -Fe ($>1400^{\circ}\text{C}$)、 α -W 等。

3.2.1.3 密排六方结构 (hcp)

密排六方的晶胞及点阵如图 3-26 (a) 和 (b) 所示。但为了展现 c 轴的六次旋转对称,经常画成图 3-26 (c) 形式。若投影到 (001) 面上,则如图 3-26 (d) 所示。单胞中有 2 个原子,其坐标为 $[[000]]$ $[[2/3 \ 1/3 \ 1/2]]$ 。晶胞常数是 a 和 c , $\alpha=\beta=90^{\circ}$, $\gamma=120^{\circ}$ 。

如图 3-27 所示,在理想密排情况下,底面上原子间距和上下层原子间距相等,底面原子和上下邻原子之间距离为 PQ (PR, PS) $=a$

$$\begin{aligned}
 PQ &= (PT^2 + QT^2)^{1/2} \\
 &= \left[\left(\frac{c}{2} \right)^2 + \left(\frac{a}{\sqrt{3}} \right)^2 \right]^{1/2} \\
 &= \sqrt{\frac{c^2}{4} + \frac{a^2}{3}}
 \end{aligned} \tag{3-26a}$$

$$QT = \frac{2}{3} QD = \frac{2}{3} \sqrt{a^2 - \left(\frac{a}{2} \right)^2} = \frac{a}{\sqrt{3}} \tag{3-26b}$$

$$PT = \frac{1}{2}c = \sqrt{PQ^2 - QT^2} = \sqrt{a^2 - \left(\frac{a}{\sqrt{3}} \right)^2} = \frac{\sqrt{6}}{3}a \tag{3-26c}$$

故

$$c : a = \frac{2}{3} \sqrt{6} = 1.63299 \approx 1.633$$

但实际上,很多呈这种结构的金属其轴比 c/a 变化于 1.58 (Be) 到 1.89 (Cd) 之间。当同一底面上原子之间距离大于上下层的原子距离时,则轴比小于 1.633;否则,当底面上原子

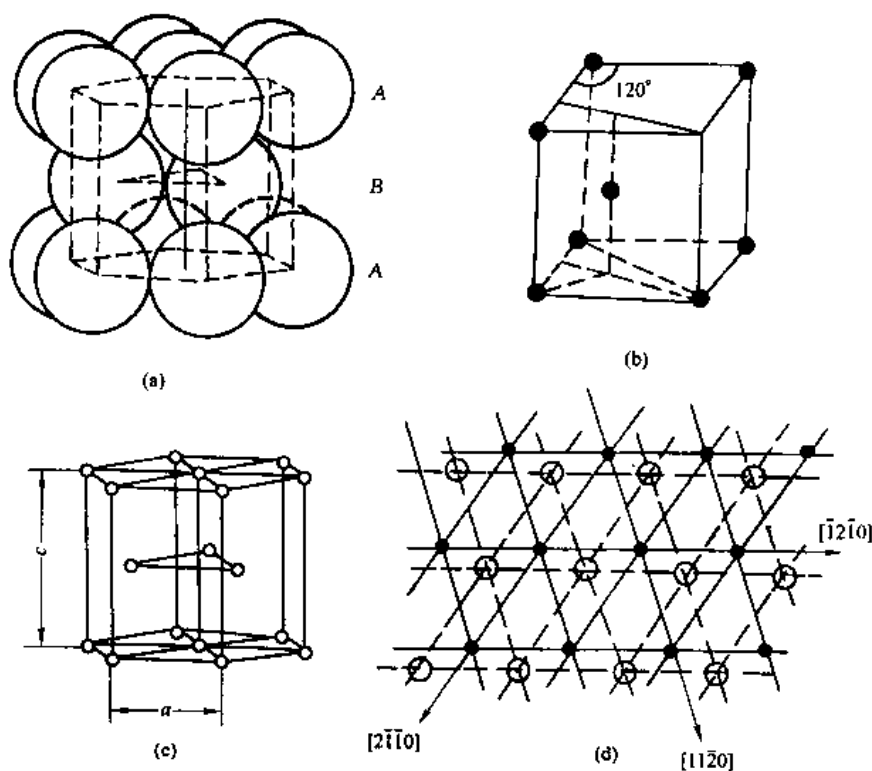


图 3-26 密排六方系晶胞

(a) 晶胞；(b) 空间点阵阵胞；(c) 点阵通常表示法；(d) (001) 面投影

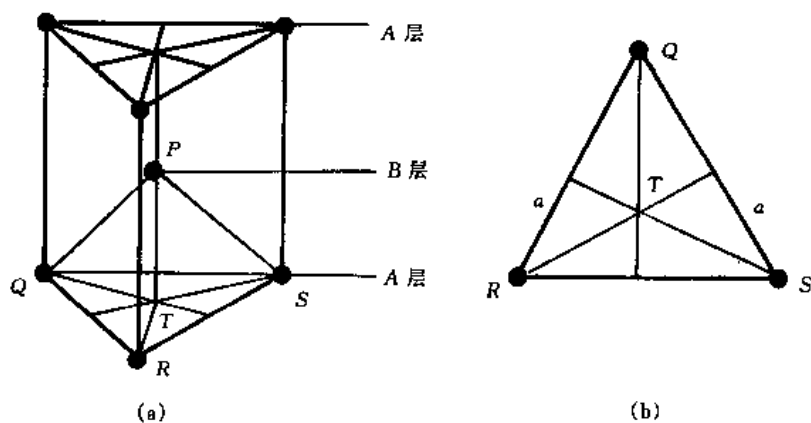


图 3-27 六方系等球最密堆中的正四面体球堆垛

(a) 密堆中的正四面体；(b) 正三角形底面

之间距离小于上下层的原子之间距离时，则轴比大于 1.633。但是无论从哪一间距计算，其原子半径都为 $a/2$ ，则其致密度

$$D = \frac{2 \times \frac{4}{3} \pi \left(\frac{a}{2} \right)^3}{a \cdot a \sin 60^\circ \cdot c} = \frac{2\pi}{3\sqrt{3}} \frac{a}{c} \quad (3-27)$$

当 $c/a=1.633$ 时， $D \approx 0.74$ 。显然，当轴比偏离 1.633 时，则致密度 D 发生一些变化。在 $c/a=1.633$ 时，原子配位数为 12，若轴比偏离 1.633 时，配位数 K 可记为 $6+6$ 。由图 3-

26 (d) 可见, 最密排面为 (0001) , 其上有 3 个最密排方向 $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 、 $[11\bar{2}0]$ 和 $[\bar{1}2\bar{1}0]$ 。这种密堆面的沿 c 轴呈 $ABAB\cdots$, 如图 3-27 (a) 所示。

在密排六方系晶体结构中, 总间隙体积与面心立方相同。它的间隙位置也分为两种, 一种为八面体间隙, 间隙半径 $r=0.41r_{\text{原子}}$; 另一种为四面体间隙, 间隙半径 $r=0.225r_{\text{原子}}$, 如图 3-28 所示。

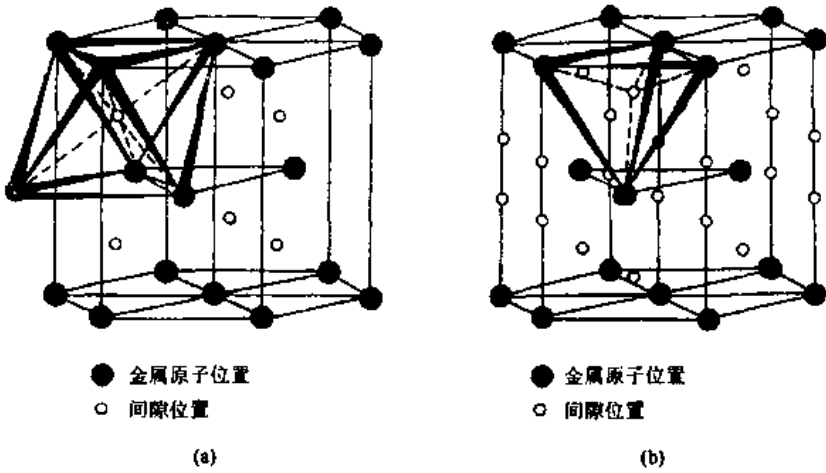


图 3-28 密排六方晶体中的间隙
(a) 八面体间隙; (b) 四面体间隙

最后需要指出的, 晶胞中虽然还有 1 个原子位于 $[[2/3 \ 1/3 \ 1/2]]$ 处, 但它的环境与 $[[000]]$ 不同, 因此不能作为一类等同点, 一类阵点。因此, 密排六方结构仍属简单六方点阵。

具有密排六方结构的金属有 Mg、Zn、Cd、 α -Ti、 α -Be、 α -Co 等。

3.2.1.4 其他类型结构

A 金刚石结构

它的晶胞如图 3-29 所示。这种晶体属面心立方点阵, 是 2 个面心立方点阵沿体对角线相对位移了体对角线的 $1/4$ 长度。每个晶胞中含有 8 个原子, 即 $[[000]]$,

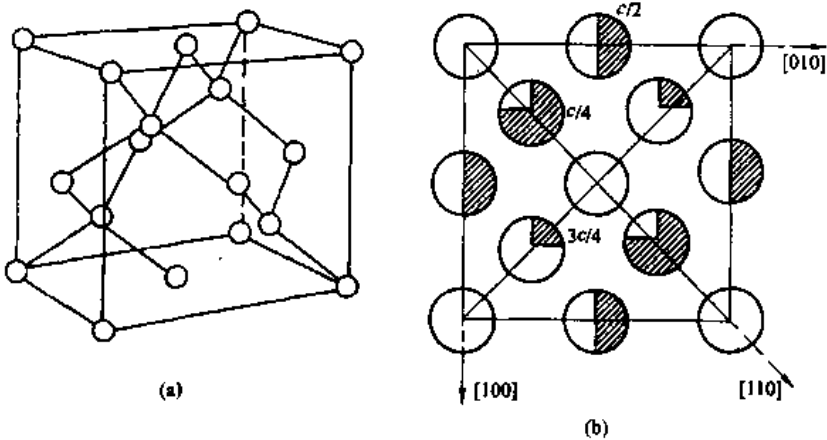


图 3-29 金刚石结构
(a) 金刚石单胞; (b) 沿 $[001]$ 方向俯视图

$[[1/2 \ 1/2 \ 0]]$, $[[1/2 \ 0 \ 1/2]]$, $[[0 \ 1/2 \ 1/2]]$ 以及 $[[1/4 \ 1/4 \ 3/4]]$, $[[1/4 \ 3/4 \ 1/4]]$, $[[3/4 \ 1/4 \ 1/4]]$ 和 $[[3/4 \ 3/4 \ 3/4]]$ 。原子之间最近距离 $a\sqrt{3}/4$ 。每一个原子被 4 个邻近原子所包围, 此 4 个邻近原子组成一个四面体, 该原子位于四面体中心。这种结构配位数 $K=4$, 其致密度

$$D = \frac{8 \times \frac{4}{3}\pi \left(\frac{\sqrt{3}}{8}a\right)^3}{a^3} = 0.34 \quad (3-28)$$

Ge、Si 和 α -Sn 具有这种结构。

B 三方(菱方)结构

图 3-30 所示为 Hg 的结构, α 角为 70.5° , 配位数 $K=6$, 单胞中有 1 个原子。

除 Hg 外, As、Sb、Bi 的结构也属于三方系, 它们的原子配位数更低, $K=3$ 。

C 正方系结构

In 和 β -U, β -Sn 等具有正方系结构。 β -U 是单位晶胞中含有 30 个原子的复杂正方晶格, 它和 Fe、Cr 等过渡族金属合金的 σ 相结构相似。

β -Sn 是体心正方结构, 如图 3-31 所示, 单胞中含有 4 个原子。铟 (In) 是面心正方, 单位晶胞中有 4 个原子 $c/a=1.0758$, 非常接近于 1。

D 复杂密排结构

在密排结构中, 除了密排次序为 $ABCABC\cdots$ 的面心立方和 $ABAB\cdots$ 密排六方结构外, 尚有更复杂的密排结构。如图 3-32 所

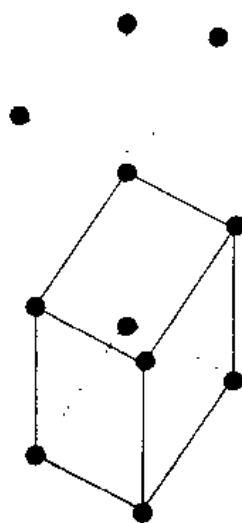


图 3-30 汞的结构

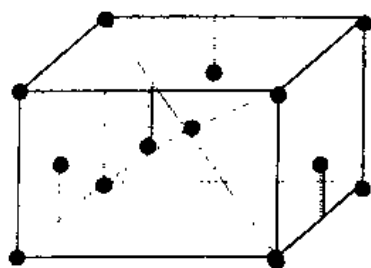


图 3-31 β -Sn 结构

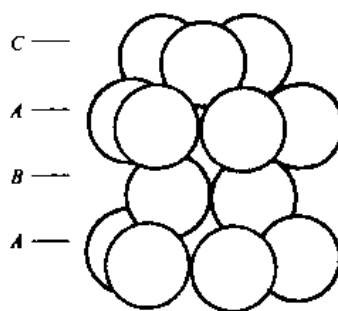


图 3-32 四层密排结构

示的四层密排结构, 堆垛次序为 $[ABAC] ABAC\cdots$ 。在 La 系中的 α -Pr、 α -Nd、 α -La、 β -Ce 和 Ac 系中的 α -Am 均属于这种结构。还曾发现有九层密排结构的, 其堆垛次序为 $[ABCBCACAB]$, La 系中的 Gd 和 Sm 具有这种结构。在各种密排结构中, 往往由于加工或相变等原因, 造成堆垛次序的错误, 因而形成层错。层错方向可用透射电子显微镜等现代测试技术进行测定。

各元素的晶体结构与其在周期表中的位置有一定关系。按结构说, 元素的结构大体可分三类, 如表 3-5 所示。

第一类位于周期表左侧,直到ⅠB族的Cu、Ag和Au,包括镧系和锕系,大多具有面心立方、体心立方和密排六方结构,其中碱金属Li、Na、K、Rb、Cs等一般为体心立方结构;碱土金属Be、Mg、Ca、Sr具有面心立方或者密排六方结构;副族元素除V、Nb、Ta、Mo、W具有体心立方结构外,大多为密排结构。

第二类是周期表中ⅡB、ⅢA族元素,结构介于第一类和第三类之间。Zn、Cd属于密排六方结构,但Cd的 $c/a=1.8856$;Zn的 $c/a=1.8563$,与理想的密排六方结构相差较大。ⅢA族元素的规律甚差,Al、Tl属面心立方结构,In是正方结构,Ga是正交结构,B则可为正方或菱方结构。

第三类是从ⅣA族始其右侧的元素,大都具有共价键类型的,其晶体结构决定于价键的数目和方向性。第Ⅴ族以后的元素,原子在晶体中往往排列成层状和链状,层之间或链之间原子以金属键或分子键结合,而在每一层内或每一条链内原子则以其共价键结合。非金属单质成键的规律,一般可按参与成键的价电子数目来分析:周期表中第 n 族非金属元素,每个原子可提供 $8-n$ 个价电子去与 $8-n$ 个邻近原子形成 $8-n$ 个共价键。这种特性称为 $8-n$ 定则,即配位数 $K=V=8-N$, V 为化学价数。例如,第Ⅳ族的C、Si、Ge、 α -Sn具有配位数 $K=8-4=4$ 的金刚石结构。第Ⅴ族As、Sb、Bi的配位数 $K=8-5=3$,而第Ⅵ族的Se(硒)和Te的配位数 $K=8-6=2$ 。

某些元素,当外界条件(主要指温度、压力)改变时,元素的晶体结构可以发生转变,这种特性称作同素异晶性,或称多形性,其转变过程称作同素异晶转变。如铁(Fe),当温度 $<910^{\circ}\text{C}$ 时,具有体心立方结构(A_2);而温度在 $910^{\circ}\text{C}\sim 1400^{\circ}\text{C}$ 之间,则为面心立方结构(A_1);当温度超过 1400°C 直到熔化,则又转变为 A_2 型。又如碳(C),则有六方结构(图3-26)和金刚石结构(图3-29)。铁在高压下(150kPa)还可具有密排六方结构。

3.2.2 固溶体结构

在金属中加入其他元素,无论是金属或非金属,可以共同组成所谓合金相。合金相可分为固溶体和中间相两大类。中间相又称为金属间化合物,它的结构留作下一节讨论。

以一种金属元素作为溶剂,另一种或一种以上的元素作为溶质而形成的固体称为固溶体。固溶体保有溶剂元素的晶体结构,但溶质原子的溶入无疑将引起作为溶剂的金属晶格常数的改变。按溶质原子在溶剂晶格中所占据的位置,固溶体可分成代位固溶体、间隙固溶体和缺位固溶体。

3.2.2.1 缺位固溶体

缺位固溶体是以化合物为溶剂,而以该化合物的一种组成元素为溶质的结构。在这种固溶体中,溶质原子并不取代异种原子的位置,而是处于按化合物中该种原子所处的正常位置。这样一来,就好像化合物中另一种原子的个数不够,留下了一些空座,因此形成缺位固溶体。

3.2.2.2 代位固溶体

代位固溶体是溶质原子替代了一部分溶剂原子而占据了原是由溶剂原子占有的位置。除少数半径很小的非金属元素外,绝大多数金属之间都能形成具有一定固溶度的代位固溶体。由于溶质原子与溶剂原子尺寸上的差异,必将引起溶剂晶格的畸变,即在溶质原子周围产生了晶格的弹性应变。如果溶质原子尺寸大于溶剂原子,溶入后将排挤它周围的溶剂原子,如图3-33(a)所示。如果溶质原子尺寸小于溶剂原子,则其周围的溶剂原子将产生

松弛,向溶质原子靠拢,如图 3-33 (b) 所示。晶格畸变将使溶质原子附近的原子产生位移,原子位移的均方根值称为静位移,溶质原子所引起的点阵畸变并不只限于它的邻近地区,而是波及相当远的地方。在宏观上,利用 X 射线衍射技术可以测定这一变化。

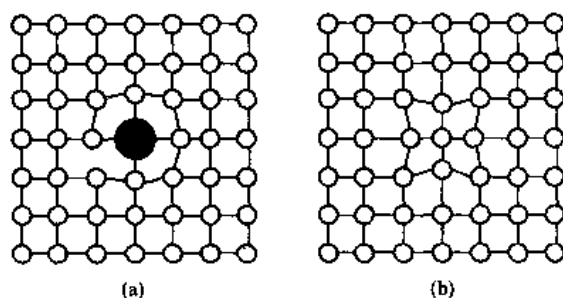


图 3-33 溶质原子引起的晶格畸变

溶质原子溶入溶剂中的数量,称为固溶度,其大小受许多因素的影响。

(1) 尺寸因素:尺寸因素是指形成代位固溶体时,溶质元素和溶剂元素的原子半径差的大小。

即

$$\Delta R = \frac{R_{\text{剂}} - R_{\text{质}}}{R_{\text{剂}}} \quad (3-29)$$

显然, ΔR 越大,晶格畸变越严重。当 $\Delta R > 15\%$ 时,就只能形成固溶度很小的固溶体;反之则固溶度较大,甚至形成无限互溶的连续固溶体。但这一判据是根据铜基和银基固溶体做出的,而在其他合金系中稍有不同,一般高熔点的金属 ΔR 为 $8\% \sim 10\%$,易熔金属 ΔR 则大于 15% 。

(2) 化学亲合力因素:如果溶质原子与溶剂原子的化学亲合力很大,则它们往往形成比较稳定的金属间化合物,而形成固溶体的溶解度比较小。

(3) 原子价因素:在研究属于 I B 族的贵金属为基的合金(铜基、银基、金基的合金)时,发现在尺寸因素比较有利的情况下,溶质的原子价越高,则其溶解度越低。溶解度的大小与电子浓度有关。所谓电子浓度即为价电子数目与原子数目之比: $C_{\text{电子}} = e/a$,固溶体的电子浓度为

$$C_{\text{电子}} = \frac{V(100 - x) + vx}{100} \quad (3-30)$$

式中 x 为溶质的摩尔百分数; V 、 v 分别为溶剂及溶质的原子价。

当溶剂元素为 $V=1$ 的面心立方金属时,不同溶质元素的最大溶解度所对应的电子浓度极限为 1.36。而当溶剂为 $V=1$ 的体心立方金属时,固溶体的电子浓度极限为 1.48。这一理论计算值与实际测定值有一定的偏离,表明除电子浓度外还有其他因素对溶解度起作用。

(4) 晶体结构因素:当溶质和溶剂的晶体结构类型相近或相同,则可能具有较大的溶解度。例如, Cu 和 Ni 都是面心立方结构,其点阵常数 ($a_{\text{Cu}}=0.36\text{nm}$, $a_{\text{Ni}}=0.3524\text{nm}$) 相近,则形成无限互溶的连续固溶体。

3.2.2.3 间隙式固溶体

间隙式固溶体是一些原子半径比较小的元素原子作为溶质而溶入溶剂点阵的间隙处,但不占有溶剂点阵的结点位置而形成的固溶体。一般间隙固溶体的溶质元素原子半径小于 0.1nm ,例如:

溶质元素	H	B	C	N	O
原子半径/nm	0.046	0.097	0.077	0.070	0.060

间隙固溶体无疑都是有限固溶体。它的固溶度大小除与溶质原子半径大小有关外，还与溶剂元素的晶格类型有关，因为后者决定着间隙的大小和数量，如表 3-6 所示。

表 3-6 典型金属晶体中的间隙尺寸

晶体结构	八面体间隙		四面体间隙	
	数量与单胞中原子数比值	间隙半径	数量与单胞中原子数比值	间隙半径
面心立方与密排六方	1	$0.414r$	2	$0.225r$
体心立方	3	$\langle 100 \rangle$ 方向 $0.154r$ $\langle 110 \rangle$ 方向 $0.633r$	6	$0.291r$

注：表中 r 为溶剂原子半径。

碳和氮与铁形成的间隙固溶体是钢中的重要合金相。在 γ -Fe 这一面心立方结构中，八面体间隙较大，C、N 原子存在于此。在体心立方的 α -Fe 中，虽然四面体间隙比较大，但 C、N 原子仍存在于八面体间隙中。这是因为八面体间隙是不对称的，在 $\langle 100 \rangle$ 方向比较小，而在 $\langle 110 \rangle$ 方向则较大。C、N 溶入八面体间隙受到的阻力比溶入四面体间隙受到的阻力为小，所以易溶入八面体间隙。如图 3-34 所示，八面体间隙本身不是对称的，C、N 原子溶入后所引起的晶格畸变也是不对称的，在 $\langle 100 \rangle$ 方向引起畸变较大，而在 $\langle 110 \rangle$ 方向引起畸变较小。如果 C、N 原子溶入后，在每个八面体间隙位置分布几率都相等，则引起的宏观畸变是均匀的，固溶体晶格仍保持体心立方结构。反之，如果 C、N 在某一方向上的八面体间隙存在几率大，出现择优分布时，则使该轴方向的畸变较大，在这个轴方向上被拉长，固溶体晶格变成体心正方，马氏体体心正方结构就是 C 原子在体心立方铁中择优分布而造成的。

在间隙溶体中，随着溶质原子溶入量的增多，晶格畸变逐渐增加。因此，固溶体的点阵常数随固溶体的固溶度的增大而增大，如图 3-35 所示。

3.2.2.4 有序固溶体

大量研究表明，溶质原子在固溶体中分布总是在一定程度上偏离完全无序状态。若溶质原子周围尽量和溶剂原子结合，则称为短程有序。这种短程有序用短程有序度 σ 表示。

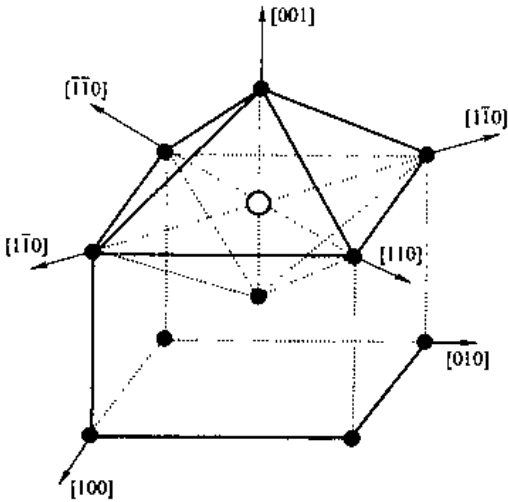


图 3-34 体心立方八面体间隙

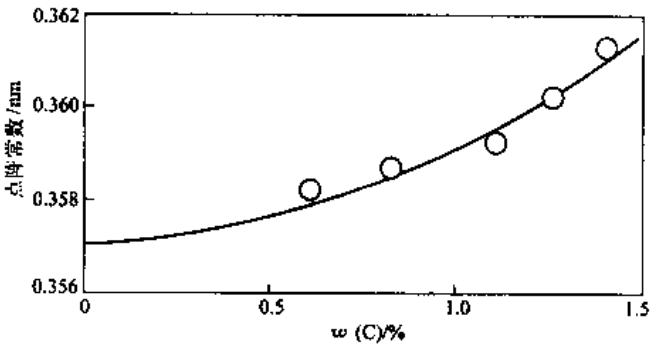


图 3-35 奥氏体点阵常数与含碳量的关系

$$\sigma = 1 - P_A/x_A \quad (3-31)$$

式中 x_A 为 A 组元的摩尔分数； P_A 为在 B 组元原子周围存在 A 原子的几率。

这种具有短程有序的固溶体，在低于一定临界温度 T_c 时，可以转变为长程有序，此时称为有序固溶体或超结构。为了表示一定成分合金在一定温度下的有序化程度，引入一个长程有序参数 s

$$s = \frac{P_\alpha - x_A}{1 - x_A} = \frac{P_\beta - x_B}{1 - x_B} \quad (3-32)$$

式中 P_α 和 P_β 分别 A 和 B 两种原子在正确位置找到它们的几率， x_A 和 x_B 则分别为 A 和 B 原子的摩尔分数。显然，当 $s=1$ ，为完全有序；当 $s=0$ 时，则完全无序。图 3-36 是 Cu_3Au 有序结构，又称超结构，是以面心立方结构为基的超结构 ($T_c=395^\circ\text{C}$)。此外，还有以体心立方结构、密排六方结构为基的超结构。

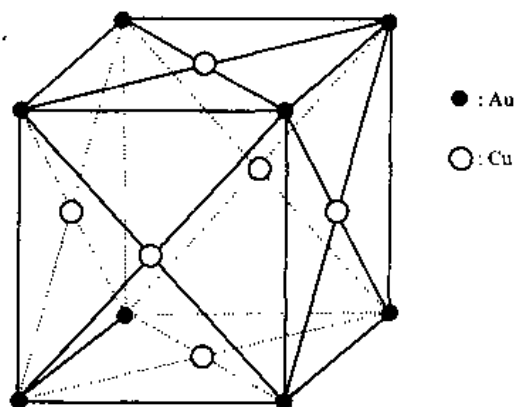


图 3-36 Cu_3Au 有序结构

3.2.3 金属间化合物（中间相）

金属间化合物亦称中间相。金属间化合物是多种多样的，它们的晶体结构、结合键类型以及性能等方面都存在差异。在材料科学中，常提到的有电子化合物、间隙相与间隙化合物，以及拓扑密堆结构相等。

3.2.3.1 电子化合物

电子化合物最先是在研究 IB 族贵金属 (Cu、Ag、Au) 与 IB、II B 和 IV B 族元素所形成的合金结构时发现的。这类化合物的特点是它的结构稳定性主要取决于电子浓度 $C_{\text{电子}}$ (C_e)。当 $C_e=3/2$ 时，出现 β 黄铜结构，即体心立方结构，如图 3-37 (a) 所示。在某些合金系中，例如 Cu_3Ga 、 Cu_3Ge 、 Ag_3Sn 和 Au_3Sn 等也出现密排六方结构。还有少数合金

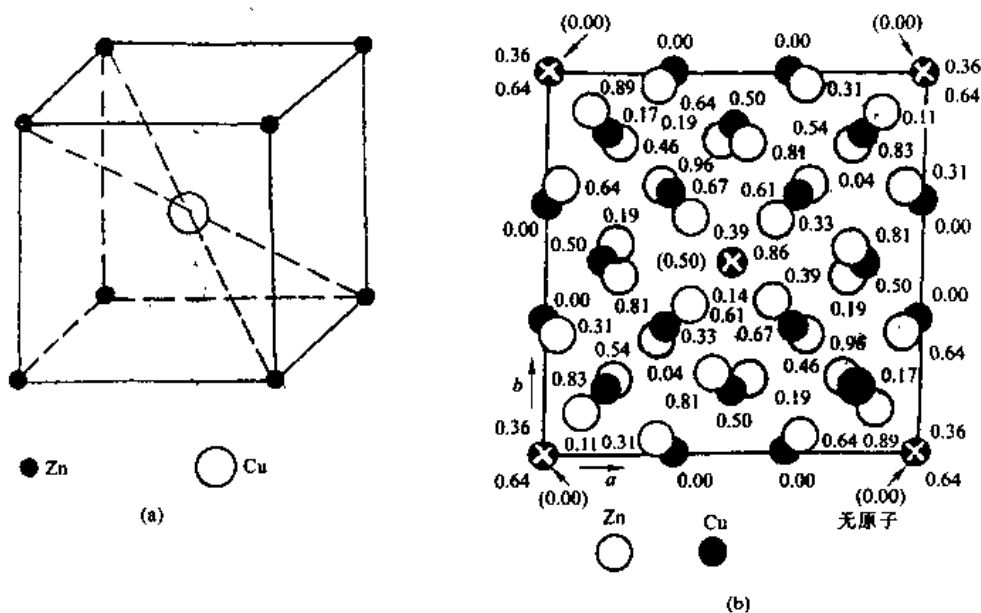


图 3-37 电子化合物
(a) β 黄铜结构；(b) γ 黄铜结构

系，例如 Cu_3Si 、 Ag_3Al 等出现复杂立方的 β 锰结构。

当电子浓度为 21/13 时，出现 γ 相，亦称 γ 黄铜结构。 γ 相是复杂立方结构，如图 3-37 (b) 所示。它可以看成是由 27 个体心立方结构晶胞堆积成的一个大立方体，单胞中含 52 个原子，边长为原点阵常数的 3 倍。

当电子浓度为 7/4 时，出现密排六方结构，但其轴比 c/a 约为 1.55~1.58，比理想密排六方的轴比 (1.633) 要小，称为 ϵ 黄铜结构。

决定电子化合物结构的主要因素是电子浓度，但它并非是惟一的因素，其他因素，特别是原子尺寸因素仍起一定作用。

3.2.3.2 间隙相与间隙化合物

前面指出过，一些原子半径较小的非金属元素，如 C、N、H、O、B 等和金属元素可以形成间隙固溶体，同时它们之间也就形成金属化合物或称间隙相（主要指碳化物、氮化物等）。间隙相虽然可以用一定化学式来表示，但其成分通常和固溶体一样，可以在一定范围内变化。间隙相可以溶解组元元素，有时还可以与另一间隙相相溶，结构相同的两种间隙相甚至可以无限互溶。

一般（通常）情况下，当非金属原子半径 r_X 与金属原子半径 r_M 之比 $r_X/r_M < 0.59$ 时，形成简单结构的间隙相；当 $r_X/r_M > 0.59$ 时，则形成具有复杂结构的间隙化合物，如图 3-38 所示。过渡族金属的氢化物及氮化物都是间隙相，而硼化物一般为结构复杂的间隙化合物。碳的情况处于中间状态，例如 NbC 、 WC 、 VC 是结构简单的间隙相，而 Fe_3C 、 Cr_7C_3 则为复杂结构的间隙化合物。在间隙相中，金属原子总是排列成面心立方或密排六方点阵，少数情况下也排列为体心立方及简单六方点阵，而非金属原子则充填在晶体中的间隙位置。

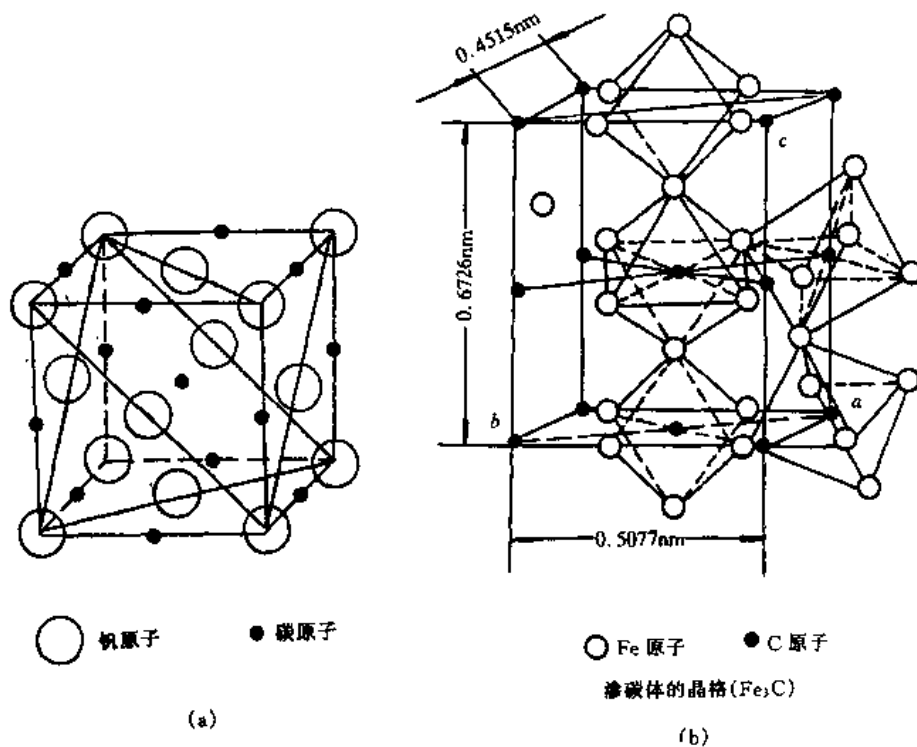


图 3-38 间隙相 (a) 及间隙化合物 (b) 结构
(a) VC; (b) Fe_3C

3.2.3.3 拓扑密堆结构相

对于纯金属及结构简单的合金，用“刚球”密堆就可表明其晶体结构中原子排列规律，但对于较复杂的合金晶体结构，要用配位多面体表示。配位多面体，就是将近邻的原子球的球心或者异号离子球的球心用直线连接起来，所构成的某种形态的多面体。如在密排六方中或者面心立方中的八面体间隙，或四面体间隙所构成的八面体或四面体，就是配位多面体。金属晶体结构中，金属键的特点是无饱和性和方向性，因而晶体结构中的原子常呈球形对称，而以原子球形状构成球体最紧密堆垛。其中往往是以金属原子半径最大的大球形成立方型或六方型的等球最紧密堆垛，原子半径较小的小球填充在大球所形成的紧密堆垛的各种空隙之中。这种密堆结构配位数 K 很高，都大于 12，可能为 14、15 和 16。这种类型结构属于拓扑密堆结构，如图 3-39 所示。可以证明，此种结构中，不存在配位数为 13 或大于 16 的多面体。这种被称为 Kasper 多面体与通常的配位多面体（称为 Pauling 多面体）的区别在于它具有独特的 C_5 旋转轴。Kasper 配位多面体的几何特性如表 3-7 所示。

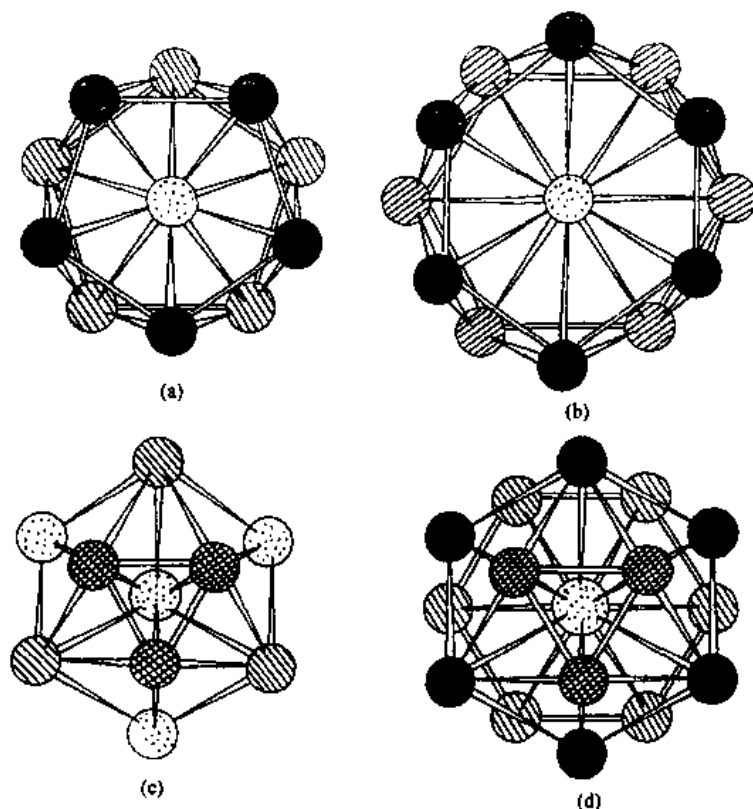


图 3-39 Kasper 配位多面体

(a) 配位数 12; (b) 配位数 14; (c) 配位数 15; (d) 配位数 16

表 3-7 Kasper 配位多面体的几何特征

配位数 K	顶点 V_5 和 V_6 数目	顶点数 V	三角形面数 f	棱边数 e	多面体名称
12	$12V_5$	12	20	30	三角二十面体
14	$12V_5$ $2V_6$	14	24	36	三角二十四面体
15	$12V_5$ $3V_6$	15	26	39	三角二十六面体
16	$12V_5$ $4V_6$	16	28	42	三角二十八面体

注： V_5 ：顶点为 5 棱会聚点； V_6 ：顶点为 6 棱会聚点。

Kasper 多面体用以阐述许多合金晶体结构, 颇为有效。

3.3 工程陶瓷材料结构

陶瓷是以各种粘土为主要原料, 成形后经高温烧制而成的制品。它是人类制得的第一类经化学变化而成的产品, 它的出现比金属材料早得多。

在近代, 陶瓷材料是无机非金属材料是同义语, 不仅包括传统的陶与瓷, 而且还包括硅酸盐材料和氧化物、碳化物、氮化物等新型材料。特别是近 20 年来, 随着许多新兴技术的兴起及相应的基础理论和测试技术的发展, 陶瓷材料得到了极大的发展。

陶瓷材料的特点是熔点高、硬度高、化学稳定性高, 因此具有耐高温、耐磨损、耐腐蚀和腐蚀, 以及质量轻、弹性模量大、强度高、强度高等优良特性, 能够在各种苛刻的环境(如高温、腐蚀、辐射等)下工作, 已经成为重要的结构材料。同时, 陶瓷材料具有性能和用途的多样性与可变性, 因而在磁性材料、介电材料、半导体材料、光学材料等方面占据了重要地位。许多陶瓷是重要的功能材料。

本节仅就常见陶瓷材料的微观结构及其特性加以描述。

3.3.1 陶瓷材料的物质结构

组成陶瓷材料的基本相及其结构比金属材料复杂得多。在显微镜下观察, 通常它是由三种不同的相组成: 晶相、玻璃相(非晶相)和气相(气孔)。

晶相是最主要的组成相, 它决定着陶瓷材料物理化学性质。例如刚玉瓷的主晶相为 α - Al_2O_3 , 由于结构紧密, 因而具有强度高、耐高温和耐腐蚀等特性。

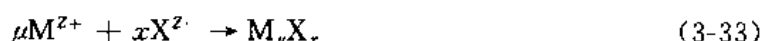
玻璃相是非晶态的熔点低的固体。不同陶瓷中玻璃相的含量不同, 其作用是充填晶粒间隙、粘结晶粒、提高材料的致密度, 具有降低烧结温度, 改善工艺性能, 抑制晶粒长大等作用。关于非晶结构的特点, 将在 3.5 节中描述。

气相(气孔)在陶瓷材料中占有重要地位。它是在工艺过程中形成并保留下来的, 有些则是通过特殊工艺方法获得的。气孔含量按容积计算, 气孔占整体材料的百分数, 一般在 0%~90%之间变化。气孔分为开口气孔和闭口气孔两大类, 在烧结前全是开口气孔, 烧结过程中一部分开口气孔消失, 一部分转为闭口气孔。合理控制陶瓷中气孔数量、形态和分布是非常重要的, 因为陶瓷的许多性能, 如电性能和热性能, 随着气孔率、气孔尺寸及分布不同而显示很大差异。

3.3.2 陶瓷材料的结合键

陶瓷材料是以离子键(如 MgO 、 Al_2O_3 等)、共价键(如金刚石、 Si_3N_4 、BN)以及离子键和共价键的混合键结合在一起的。

离子键是以正、负离子和静电作用力(库伦力)为结合力。离子键的强弱可用点阵能来表示。点阵能是指在 0K 时, 1mol 的离子化合物中的正负离子, 由相互远离的气态组合成离子晶体时所释放出的能量。若用化学反应式表示, 点阵能 U 相当于下列反应的内能改变量



反应式中 μM^{Z+} 是指 μ 个正 Z 价的金属原子; $x\text{X}^{Z-}$ 是指 x 个负 Z 价的非金属原子。这两种原子形成一种为 M_μX_x 的化合物。

显然, 点阵能负值越大, 则离子键越强, 晶体也越稳定。由于离子键没有方向性, 只

要求正负离子之间尽量紧密堆积,因而离子键晶体的密度较大,且键强度较高。这类材料强度高、硬度高,但脆性大。

共价键具有方向性与饱和性,这就决定了共价键形成的晶体中原子的堆积密度较小。共价键晶体强度较高,具有稳定结构,故熔点高、硬度高、脆性大,热膨胀系数小。这类材料中包括最硬的金刚石(C)、作为研磨材料的金刚砂(SiC)、高温陶瓷材料氮化硅(Si₃N₄)。

大量陶瓷材料是混合键结合,既有离子键结合,又有共价键结合。介于离子键结合和共价键结合之间的晶体形成了一个连续范围。如通常认为是离子键结合的MgO,其离子键的比例仅有84%,其余16%为共价键结合;而通常认为共价键的金刚砂(SiC)仍有18%的离子键。

3.3.3 陶瓷材料中的晶相结构

陶瓷晶相的晶体结构比较复杂,其中立方晶系、四方晶系和六方晶系仍是最重要的。通常根据正负离子在化合物中的比例分成几种类型。

3.3.3.1 AX型

具有相同的金属与非金属组成。这些化合物大多数是以离子键构成的离子晶体,当然也可以是共价键。AX型化合物的特征是A原子只以X原子为其直接的邻接原子,X原子也只是以A原子为其第一近邻原子。因此,A与X原子是具有高度规则性的,其典型结构为CsCl($K=8$)、NaCl($K=6$)和ZnS($K=4$),如图3-40所示。其中图3-40(a)为CsCl晶体单胞,Cl⁻占据[[000]]位置,Cs⁺占据[[1/2 1/2 1/2]]位置。由于Cl⁻和Cs⁺是两种不同的原子,因此它不是体心立方,而是简单立方点阵。一般来说,这类结构在陶瓷材料中并不常见,因为失去电子的阳离子要比获得多余电子的阴离子小得多。以Cs⁺离子为中心周围有8个Cl⁻,同样以Cl⁻离子为中心,其周围等距的排列着8个Cs⁺离子。若以 r 表示Cs⁺离子半径,以 R 表示阴离子Cl⁻的半径,显然

$$2(r + R) = a\sqrt{3}$$

其阳离子和阴离子之间距离为 $a\sqrt{3}/2$ 。

图3-40(b)是NaCl型晶体的单胞,它具有面心立方结构,配位数 $K=6$ 。Cl⁻占据[[000]]、[[1/2 1/2 0]]、[[1/2 0 1/2]]、[[0 1/2 1/2]]位置,形成一个面心立方点阵,而Na⁺占据了[[0 0 1/2]]、[[0 1/2 0]]、[[1/2 0 0]]和[[1/2 1/2 1/2]]位置,也同样构成一面心立方点阵。有数百种化合物具有NaCl型结构。如果NaCl的点阵常数为 a ,则

$$2(r + R) = a$$

属于NaCl型(B1)结构常见的有MgSe、CaSe、SrSe、BaSe、MnSe、PbSe、SrTe、BaTe、MnTe、SnTe、PbTe、CaTe等硒和碲的化合物。

图3-40(c)为闪锌矿(ZnS)晶体的单胞,它具有面心立方点阵,其中Zn²⁺占据[[000]]、[[1/2 1/2 0]]、[[1/2 0 1/2]]、[[0 1/2 1/2]]位置,而S²⁻占据了[[3/4 3/4 3/4]]、[[1/4 1/4 3/4]]、[[3/4 1/4 1/4]]、[[1/4 3/4 1/4]]位置,其配位数 $K=4$,如果点阵常数为 a ,则离子间的距离

$$4(r + R) = a\sqrt{3}$$

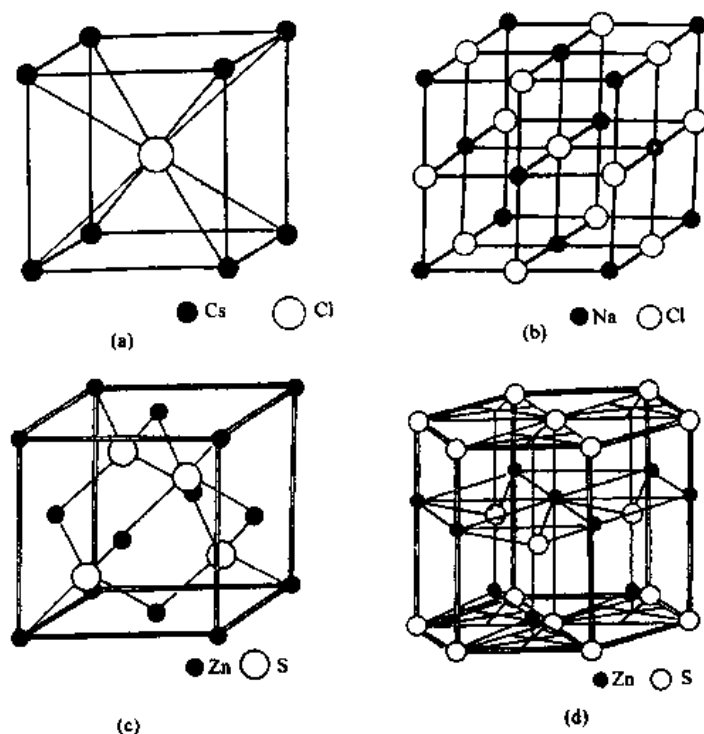


图 3-40 典型 AX 结构
(a) 氯化铯型 (CsCl); (b) 氯化钠型 (NaCl);
(c) 闪锌矿型 (ZnS); (d) 纤锌矿型 (ZnS)

图 3-40 (d) 为纤锌矿 (ZnS) 型结构, 它与图 3-40 (c) 完全不同。则 Zn 位于 $[[1/3 \ 2/3 \ 0]]$ 、 $[[2/3 \ 1/3 \ 1/2]]$; S 位于 $[[1/2 \ 2/3 \ z]]$, $[[2/3 \ 1/3 \ 1/(2+z)]]$ ($z=0.375$)。

3.3.3.2 AX₂ 型

在 AX₂ 型结构中, 最典型的是 CaF₂ (氟化钙), 又称萤石。如图 3-41 所示, 它是以较大的阳离子构成面心立方结构, 以较小的阴离子填入四面体间隙处。这种结构有未被填满

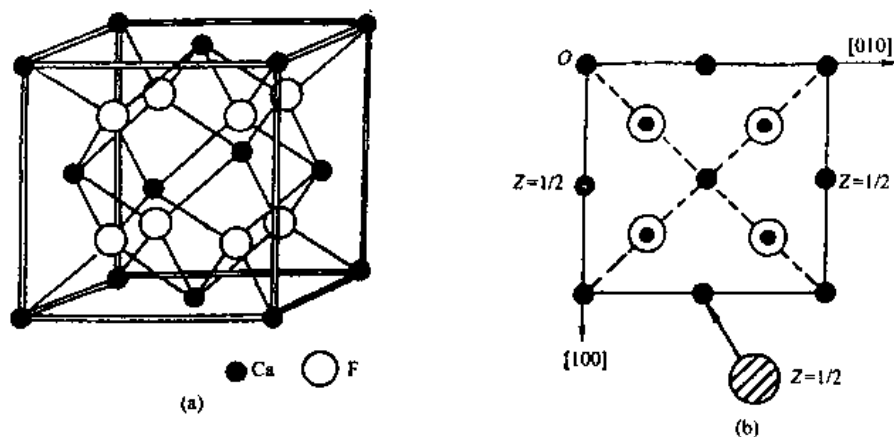


图 3-41 CaF₂ 晶体结构
(b) 是 (a) 的 (001) 面投影图

的间隙，故有利于离子迁移。具有这种结构的 Ca^+ 离子位于 $[[000]]$ 、 $[[1/2 \ 1/2 \ 0]]$ 、 $[[1/2 \ 0 \ 1/2]]$ 、 $[[0 \ 1/2 \ 1/2]]$ 处，而 F^- 离子共有 8 个，分别位于 $[[1/4 \ 1/4 \ 1/4]]$ 、 $[[1/4 \ 3/4 \ 1/4]]$ 、 $[[3/4 \ 1/4 \ 1/4]]$ 、 $[[3/4 \ 3/4 \ 1/4]]$ 、 $[[1/4 \ 1/4 \ 3/4]]$ 、 $[[1/4 \ 3/4 \ 3/4]]$ 、 $[[3/4 \ 1/4 \ 3/4]]$ 、 $[[3/4 \ 3/4 \ 3/4]]$ 。属于这种结构的晶体比较多，如硫化物 (Na_2S , Cu_2S)、碳化物 (Be_2C)、氧化物 (ThO_2 , CeO_2 , UO_2 和 ZrO_2)，以及 AgAsMg 、 LiMgN 、 LiZnN 等。

3.3.3.3 A_2X_3 型结构

典型的 A_2X_3 型结构为 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，如图 3-42 所示，属菱方晶系（俗称刚玉），所以又称刚玉结构。这种结构中，氧离子呈密排六方结构，金属离子占据八面体间隙的三分之二。具有这种结构的还有 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 等。由于氧离子组成的晶格间隙未被金属离子完全填满，故可以渗入微量元素使其改性。如在 Al_2O_3 单晶中渗入微量 Cr 离子，即为红宝石，可做仪表、钟表等微型精密仪器的轴承，而且也是一种优良的固体激光材料。

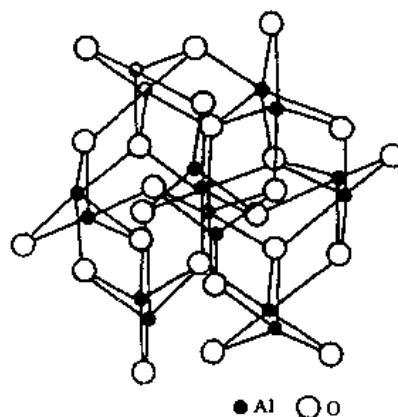


图 3-42 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (刚玉) 结构

3.3.3.4 ABX_3 型结构

图 3-43 所示的钙钛矿型结构即是 ABX_3 型结构，其化学式为 TiCaO_3 ，属简单立方点阵。其中 Ca^{2+} 离子占据 $[[000]]$ 位置， Ti^{4+} 占据 $[[1/2 \ 1/2 \ 1/2]]$ 位置，3 个 O^{2-} 离子则分别占据了 6 个面的中心，即 $[[1/2 \ 1/2 \ 0]]$ 、 $[[1/2 \ 0 \ 1/2]]$ 和 $[[0 \ 1/2 \ 1/2]]$ 位置。类似于这种结构的还有 FeTiO_3 型属菱方晶系。理想的钙钛矿 ABX_3 型化合物属立方晶系，但实际的结构由于受组成、温度的影响，往往从立方系稍微畸变成四方晶系、三方晶系、斜方晶系等。另外铁电体钛酸钡 (BaTiO_3) 在不同温度下，也分属于四方晶系、斜方晶系，如图 3-44 所示。

3.3.3.5 ABX_4 结构

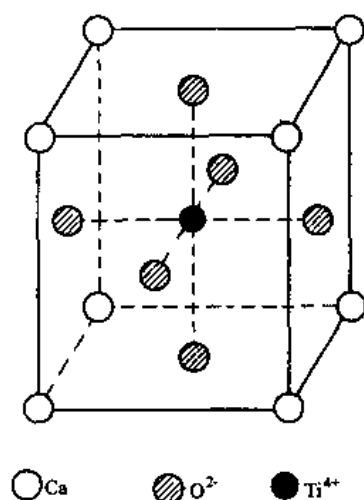


图 3-43 钙钛矿结构 (TiCaO_3)

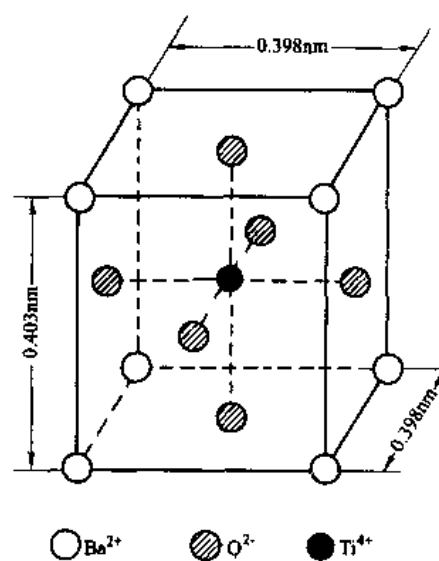


图 3-44 BaTiO_3 晶体结构

尖晶石 (MgAl_2O_4) 等属于 ABX_3 型结构。氧离子构成面心立方结构, 阴离子进入八面体或四面体间隙位置, 在这种结构中, 阳离子占据 $1/2$ 八面体位置和 $1/8$ 四面体位置。A 类离子进入四面体位置, B 类离子进入八面体位置, 称为正型尖晶石。若 B 离子的一半占据四面体位置, 其另一半和 A 一起占据四面体位置, 而另一半和 A 一起占据八面体位置, 则称反型尖晶石。若 A、B 两种离子不规则地占据两种位置, 则称为中间型尖晶石。

3.3.4 硅酸盐结构

在自然界中, 硅酸盐材料大量存在, 约占已知矿物的三分之一。尽管结构较为复杂, 但都是由硅氧四面体 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 组成。如图 3-45 所示, 它是硅酸盐和许多玻璃的基本结构单元。在四面体角顶上的氧离子与其他离子衔接以满足电荷的平衡。当有 2 个 Mg^{2+} 离子可用来与一个硅氧四面体结合时, 将会产生一种 Mg_2SiO_4 化合物, 即硅酸镁石。此 2 个 Mg^{2+} 离子与 SiO_4^{4-} 相平衡满足了电荷要求, 此 Mg_2SiO_4 形成一种三维空间的结晶结构。同样, Fe^{2+} 离子也可与氧化硅四面体结合生成 Fe_2SiO_4 。 Mg_2SiO_4 与 Fe_2SiO_4 可形成一系列橄榄石或称为正硅酸盐的固溶体, 如图 3-46 (a) 所示。

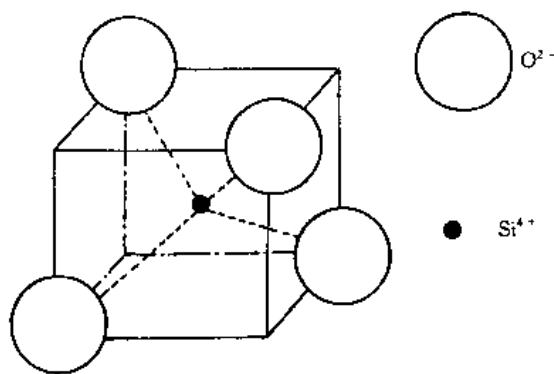


图 3-45 硅氧四面体

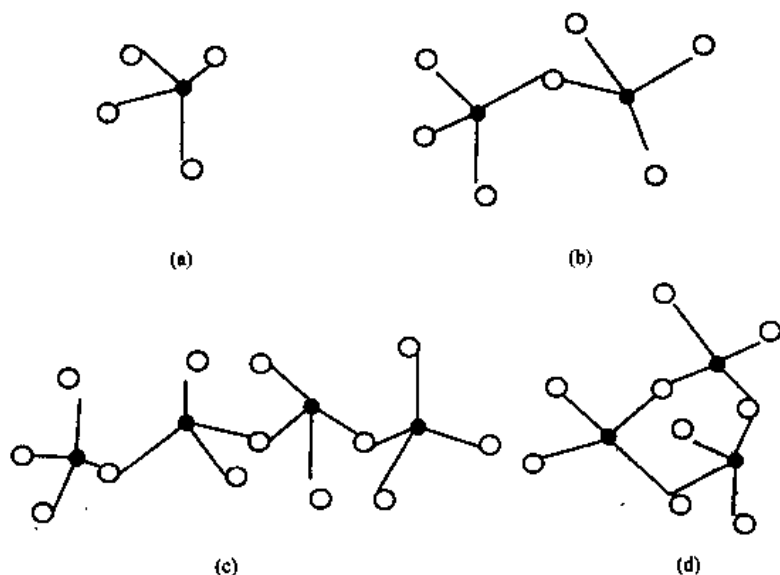


图 3-46 硅氧四面体的排列

(a) 正硅酸盐单元; (b) 高硅酸盐单元; (c) 链形结构; (d) 环形结构

两个氧化硅四面体也可以共有一个角顶的方式结合而产生一种双四面体, 即 $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ 的离子。此种离子群又可与其他离子结合而产生高硅酸盐或称双四面体化合物, 如图 3-46 (b) 所示。

当氧化硅四面体两两以角顶衔接时，将会形成化学式为 $(\text{SiO}_3)^{2-}_n$ 的环形或链形结构，其中 n 为环形或链中 $[\text{SiO}_3]^{2-}$ 基元数目，如图 3-46 (c)、(d) 所示。有许多陶瓷材料具有此种准硅酸盐结构。硅灰石 (CaSiO_3) 就是由 Si_2O_5 环所构成的；绿玉石 ($\text{Be}_3\text{AlSi}_6\text{O}_{18}$) 含有较大的 $(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ 环；辉石 (MgSiO_3) 则具有链形结构。

当氧与硅的比例使化学式成为 Si_2O_5 时，氧化硅四面体即结合成片状结构，如粘土和云母。图 3-47 (a) 所示的高岭土是一种常见的粘土，它是由硅酸盐薄片与 $\text{AlO}(\text{OH})_2$ 薄片以离子键方式结合而产生化学式为 $\text{Al}_2\text{Si}_2(\text{OH})_4$ 粘土薄板。图 3-47 (b) 所示的蒙脱土 $[\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2(\text{OH})_2]$ 含有两个硅酸盐薄片及两者中间的一层 $\text{AlO}(\text{OH})_2$ 。薄片与薄片之间以微弱范德华键相结合。

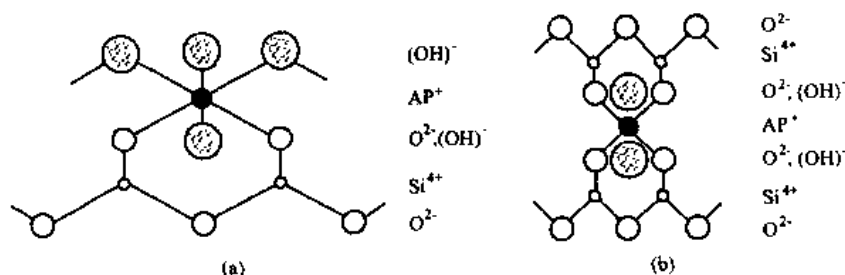


图 3-47 硅酸盐片状结构的基本单元

当氧化硅四面体的 4 个角顶全部与毗邻的其他四面体共用时，就形成了硅石（如图 3-48）。硅石有好几种同素异形体。随着温度的增高，硅石由 α 石英变成 β 石英，再变成 β 鳞石英又变成 β 白硅石，最后转变成液体。由 α 石英转变或 β 石英称为移位变态。石英经由包含两个或数个毗邻的微小晶格扭曲而迅速地改变结晶结构（图 3-49 (a)、(b)）。类似的变态也发生在其他不同形态的鳞石英与白硅石之间。此种位移型变态中的高温结构一般是较为开敞的结构，其密度较低，热容量较高，并且是一种更

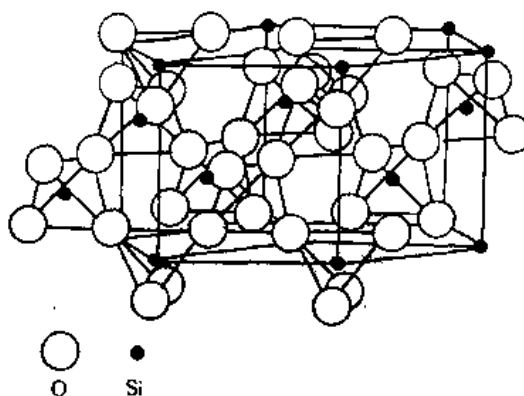


图 3-48 β 白硅石 (SiO_2) 的单位晶胞

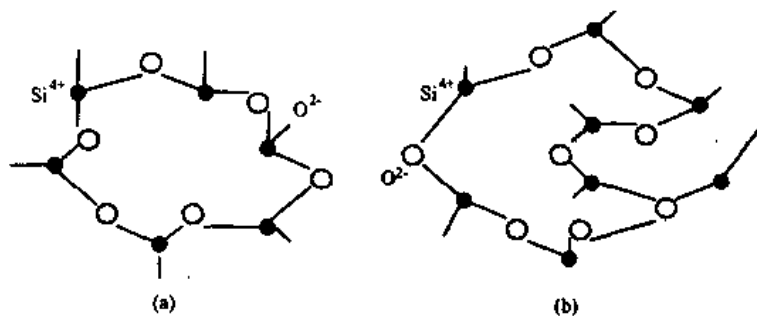


图 3-49 石英移位变化
(a) 高温形态；(b) 低温形态

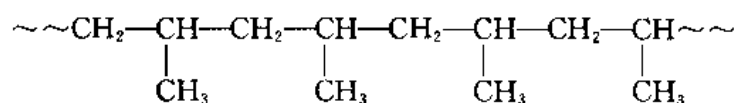
对称的结构。

β 石英与 β 鳞石英以及 β 鳞石英与 β 白硅石之间的变态是重组型。重组变态需要破坏和重新建立原子间的键，而使结晶结构产生很大的改变。重组变态的进行当然需要大量的能量，并包含成核与成长，其速率远比移位变态为小。

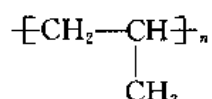
3.4 高分子材料结构

高分子材料系指高分子化合物，俗称聚合物，是由许多大分子组成的物质。这里所称大分子，其相对分子质量可以高达 $10^4 \sim 10^6$ ，所以这类材料被称为高分子材料。

一个大分子往往由许多个简单的结构单元通过共价键连接而成。例如下边所示的聚丙烯分子，是由许多丙烯结构单元连接而成的。



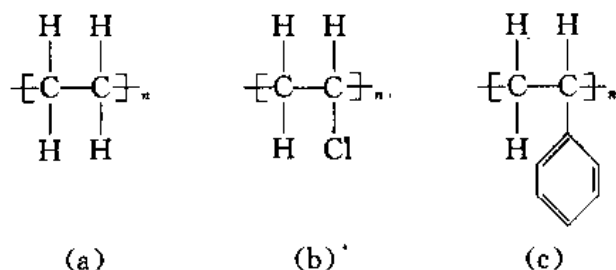
式中“ $\sim\sim$ ”代表碳链骨架。为方便起见，上式可改为



这种很长的分子通常称为分子链。它是由 $\text{—CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH—}}$ 这样的结构单元多次重复连接而

成，正如晶体中具有许多的单位晶胞一样。再如乙烯聚合体的结构单元为 $\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ | & | \\ \text{—C—} & \text{—C—} \\ | & | \\ \text{H} & \text{R} \end{array} \right]_n$ 。

式中 R 为取代基； n 为聚合度，通常为数百或数千。聚乙烯基 $\text{C}_2\text{H}_5\text{R}$ 中的 R，在每一种乙烯中均不同，如下面所示的分别为：(a) 聚乙烯；(b) 聚氯乙烯；(c) 聚苯乙烯。当然还有许多其他的聚合体并不属于乙烯聚合的族类。



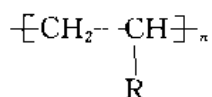
高分子材料是由碳和氢，再加上其他一些元素构成。根据来源分为两大类：天然材料和合成材料。棉、麻、丝、毛、木材以及天然橡胶等均属于天然高分子材料；塑料、合成纤维、合成橡胶、粘合剂和塑料等均属合成高分子材料。

自 20 世纪 30 年代高分子学说确立以来，高分子材料发展很快，现今已成为产业部门、高科技领域及人民生活不可缺少的材料。

3.4.1 高分子材料分类

根据聚合物的热行为，可分为热塑性和热固性两大类。热塑性聚合物（如聚乙烯、聚

丙烯)属于热可塑性的聚合物,这类高分子材料具有线型分子结构,加热时可以熔融,冷却后又凝固成形。热固性聚合物具有三维网络结构,在成形之前是分子量相对较小的线型分子,加热成形之后转变成为不溶解也不熔化的网络结构,不能再进行加工成形,如酚醛树脂等。根据聚合物的主链结构,可分为碳链聚合物、杂链聚合物和元素有机聚合物。碳链聚合物的主链由碳原子构成,大部分烯烃和二烯烃聚合物都属于这一类,其分子通式为



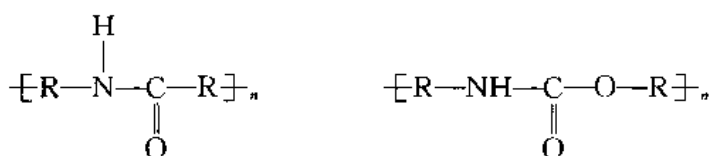
其中取代基 R 可为 $-\text{CH}_3$, $-\text{Cl}$ 和苯环等。

若主链上除碳原子之外,还有氧、氮、硫等杂原子的,称为杂链聚合物。这种化合物有聚醚、聚酯、聚酰胺、聚氨酯等,分子通式为



聚醚

聚酯

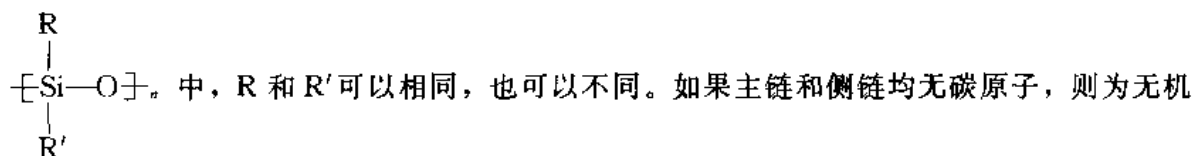


聚酰胺

聚氨酯

聚硫橡胶主链上含有硫原子,也属于这一类。

若在大分子主链中没有碳原子,主要由硅、硼、铝和氧、氮、硫、磷等原子组成,但侧基却由有机基团组成,如甲基、乙基、烯基、芳基等。聚有机硅氧烷是典型的例子



高分子。

此外,按高分子材料性能、用途的不同,还可分为塑料、橡胶和纤维三大类。

3.4.2 热塑性聚合物结构

聚合物结构包括单链上分子结构和聚集态结构。单个分子结构是指大分子键的形式、长度和立体构型。聚集态结构是指聚合物材料中许多大分子是堆砌在一起的,分子间的作用力以及结晶的形成。

大分子键有线型(图 3-50 (a))、支化交联等形式(如图 3-50 (b))。当线型大分子主链上的原子被另一线型分子链取代时,就产生了支链。支化不利于大分子链相互紧密排列,所以由于支化交联作用,致使高压聚乙烯密度、熔点、结晶度都低于没有支化交联的低压聚乙烯。

以烯类单体聚合物为例,得到的大分子存在着结构单元联接方式的立体异构问题。对

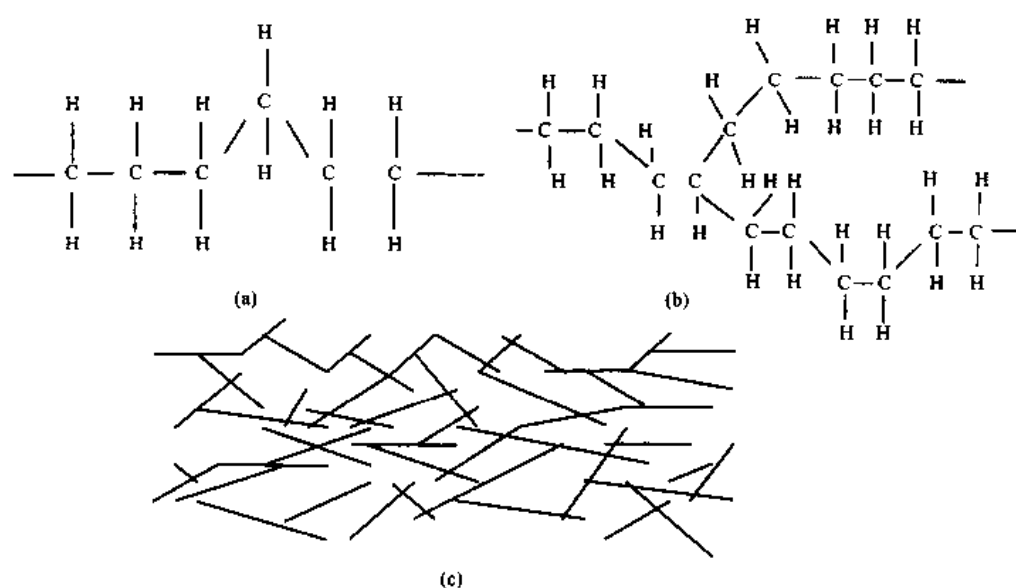
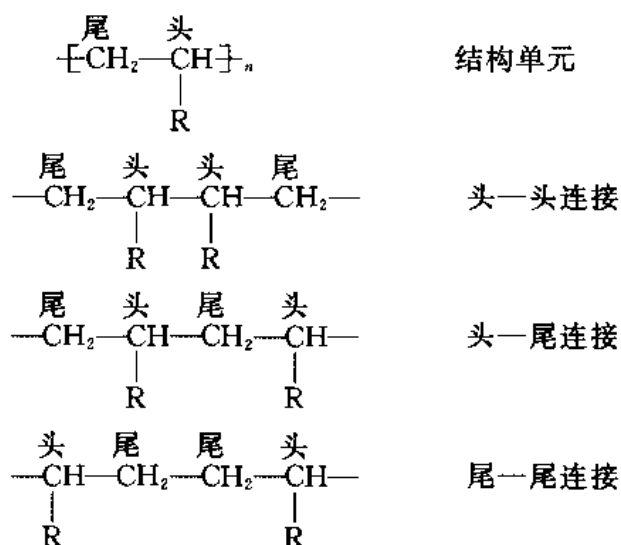


图 3-50 大分子链的支化和支链聚乙烯
(a) 线型；(b) 支化交联；(c) 支链聚乙烯

于取代烯烃 $[-CH_2-\underset{\substack{| \\ R}}{CH}]_n$ 型高聚物，首先有头尾连接方式的不同，即



除上述连接方式外，由于链上有不对称的碳原子 C，因而还有空间立构现象。如果把高分子主链拉成平面锯齿形，取代基 R 可排列在平面一侧或两侧。若 R 只排在主链平面的同侧（图 3-51 (a)），称为全同立构；若 R 交替排布于两侧（图 3-51 (b)），称为间同立构；若 R 无规地排布于主链平面的两侧（图 3-51 (c)），称为无规立构。常温下由自由基聚合得到的聚合物，一般接近于无规立构体；若用立构定向催化剂聚合，可得到全同立构或间同立构的聚合物。这种分子链的空间规整性对聚合物性能影响很大。

聚合物结晶态的结构，在常压下从聚合溶液中结晶时，可以生成单晶、球晶、伸展链晶片、纤维状晶和串晶。

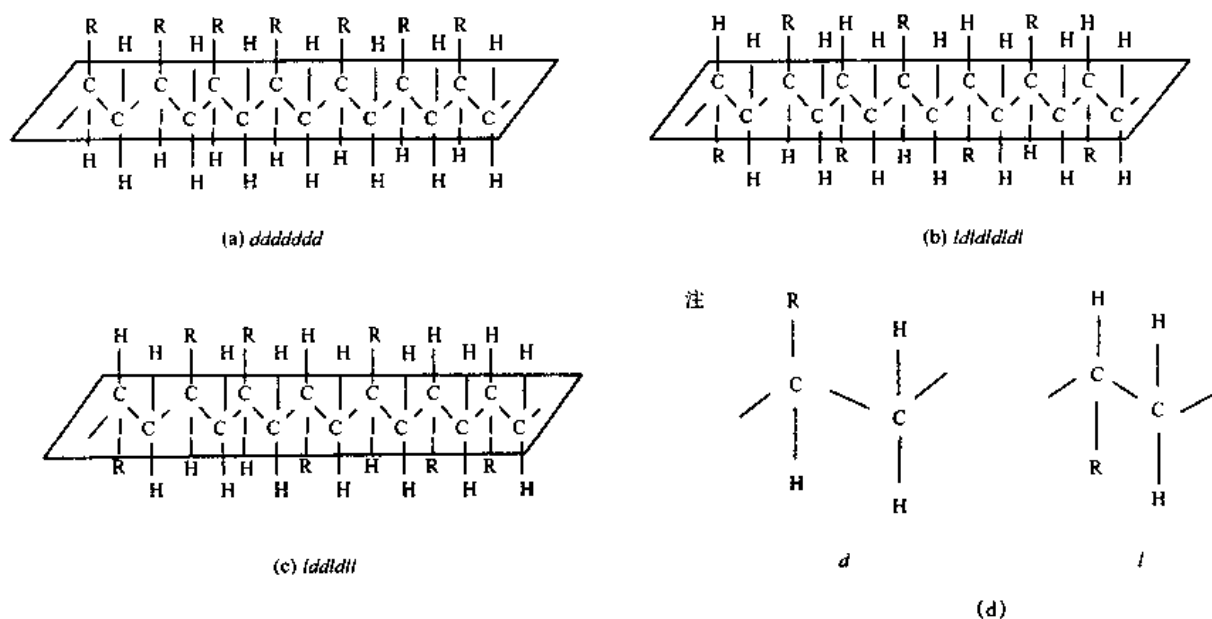


图 3-51 大分子链的空间立构

(a) 全同立构；(b) 间同立构；(c) 无规立构；(d) 对上述三种 *d* 和 *l* 的注释

单晶一般只能从极稀的聚合物溶液中缓慢结晶时得到，它们是具有规则外形的薄片状晶体。

球晶则是高聚物结晶的一种常见形式。在通常条件下，结晶聚合物从浓溶液或熔体中冷却，都倾向于生成球状的球晶。它是由许多极微小晶片组成的多晶体，直径可达几十、甚至几百 μm ，用光学显微镜可直接观察到。

晶片是由完全伸展分子链平行排列而成，晶片的厚度与分子链的长度相当。

纤维状晶也是由完全伸展的分子链组成，成纤维状，长度可超过分子链的平均长度。

柔性长链线型聚合物分子像柔软的线团。这些细长缠结的分子是如何在极短时间形成规整的晶体结构呢？为此人们提出了各种模型，但为人所接受的有缨状微束模型的折叠链模型。

缨状微束模型认为，在结晶聚合物中，晶区与非晶区同时存在，互相穿插，如图 3-52 (a) 所示。晶区尺寸很小，一个大分子链可以同时穿过几个晶区和非晶区。在非晶区中，分子链仍是卷曲相互缠结的。

此模型解释了在 X 射线衍射图中，除了有代表晶态的衍射峰外，还有与非晶态相应的

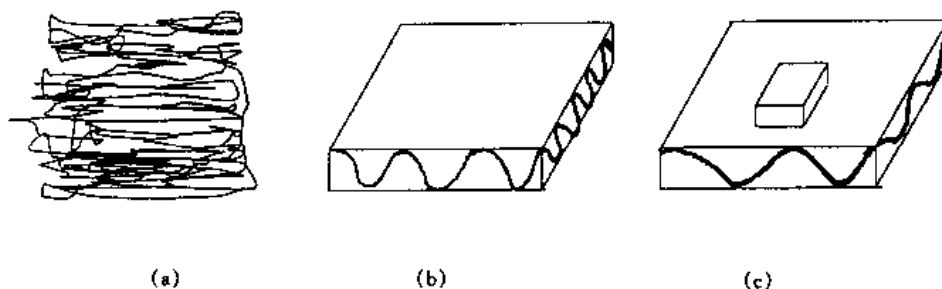


图 3-52 晶态结构模型

(a) 缨状微束模型；(b)、(c) 折叠链结构模型

弥散峰这一实验事实。但后来发现聚合物单晶用两相（晶相和非晶相）结构模型是不能解释的。

折叠链模型认为，伸展的大分子链相互聚集在一起形成链束。这种分子形成的规则排列的链束，由于表面能很大，极不稳定，会自发地折叠成带状结构。为了进一步减少表面能，这些“带”又规整地堆积成平面晶片，如图 3-52 (b) 和 (c) 所示。

还有其他一些模型，如聚合物非晶结构模型等。总之，这些模型对深入探索聚合物微观结构起了重要的作用。

3.5 非晶材料的结构特征

非晶态物质是近 30 多年来受到人们广泛关注并致力于研究的课题，由于它具有优异的物理、力学及化学性能，因而得到了材料科学工作者的高度重视，创造了一个有广阔应用前景的非晶态新兴领域。

但人们对非晶态材料结构的认识，远不如对晶体结构深入。非晶态物质结构的主要特征是原子没有长程有序，只有短程有序，即仅在每个原子周围数个原子配位层内原子排列才有某种秩序，如图 3-53 (b) 所示。对这种特殊结构特点，目前主要用模型法，采用平均方式来研究非晶材料的微观结构。即从原子间相互作用和其他约束条件出发，确定一种可能的原子排序，然后将模型得出的各种性质与实验相比较，来判断模型的可信程度。

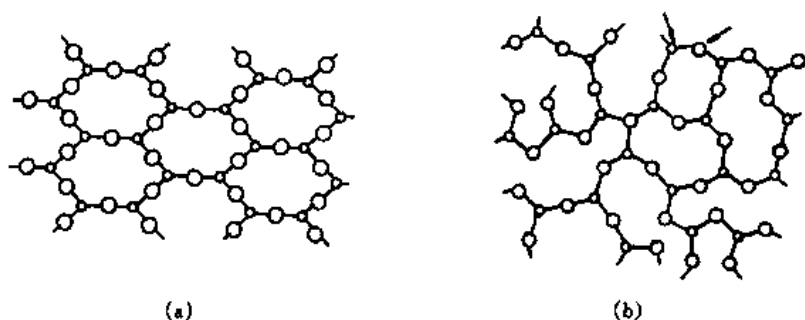


图 3-53 晶态与非晶态结构

(a) 晶态；(b) 非晶态

对于非晶态结构，由于原子仅在每个原子周围数个原子配位层内有某种秩序排列，原子数密度发生高于或低于整体平均密度的振荡。这种结构特征一般可用径向分布函数 RDF 表示

$$RDF(r) = 4\pi^2 r \rho_a + rG(r) \quad (3-34)$$

式中 ρ_a 为平均密度； r 为距某一原子 a 的距离； $G(r)$ 为约化分布函数。

径向分布函数可以直接测定。

近年来，关于非晶结构的研究有了很大进展。

习 题

1. 什么是对称？晶体多面体中有哪些对称变换和对称元素？
2. 什么是空间点阵？什么是布喇菲点阵？

3. 空间点阵与晶体结构的关系如何?
4. 面心立方、体心立方和密排六方结构中, 致密度、配位数、密排面和密排方向各是什么?
5. 什么是固溶体、中间相和拓扑密排相?
6. 影响代位固溶体和缺位固溶体的因素有哪些?
7. 陶瓷的结构特点是什么?
8. 硅酸盐的结构基元是什么?
9. 什么是取代基? 什么是高分子化合物?
10. 非晶结构的特点是什么? 径向分布函数意义是什么?
11. 试证明立方系中 $[uvw]$ 垂直 (uvw) 面。
12. 用计算和绘图两种方法证明 $(\bar{1}10)$ 、 $(\bar{3}11)$ 和 $(\bar{1}\bar{3}2)$ 属于一个晶带, 晶带轴的指数 $[uvw]$ 是什么?
13. Cu 为面心立方结构, X 射线衍射测定 $a=0.3615\text{nm}$,
 - (1) 按刚球密堆模型计算最近邻原子中心距离是多少? 以任何一原子为中心, 这样距离的原子数目是多少?
 - (2) 原子密排面 $\{hkl\}$ 和原子密排方向 $\langle uvw \rangle$ 是什么? 堆垛顺序如何?
 - (3) 原子密排面 $\{hkl\}$ 和原子密排方向 $\langle uvw \rangle$ 组成的 $\{hkl\} \langle uvw \rangle$ (注意: $[uvw]$ 须位于 (hkl) 面上) 共有多少组?
14. 体心立方结构是否有原子密排面 $\{hkl\}$ 和原子密排方向 $\langle uvw \rangle$? 如有是什么?
15. Zn 为六方系结构 $a=0.26649\text{nm}$, $c=0.49468\text{nm}$, 求 $(11\bar{2}0)$ 及 $(21\bar{3}1)$ 面的面间距 d 各是多少?

4 材料的结构缺陷

在前面的章节中，我们讨论了材料的微观结构。指出了，金属材料 and 工程陶瓷材料的绝大部分都是晶体材料，原子是以一定的对称性排列组成了晶胞，通过晶胞的三维空间平移形成了宏观材料。至于高分子材料，除了晶体部分外，非晶体部分也不是原子随机排布形成的，其中原子也必须首先形成单体并聚合为大分子链。这些原子构成材料所遵循的规律性反映了这些材料中绝大部分原子的状态，然而，在真实材料中，总有一部分原子并不遵照常规原子的排列方式。按照材料学的历史习惯，我们把原子按一致规律排列所形成的材料称为完整材料或理想材料，而把所有非常规排列的部分统称为材料中的缺陷。材料中存在的缺陷按几何形象可分为以下四类：（1）点缺陷，主要指的是晶体中的空位和固溶原子；（2）线缺陷，主要是位错；（3）面缺陷，包括晶界，自由表面，相界面等；（4）体缺陷，主要有空洞、微裂纹和外来夹杂物等。尽管本章仍然沿用了“缺陷”一词，但这并不意味着材料中非常规原子排布的部分都是有害的和需要设法消除的，相反，这些称为“缺陷”的部分不仅在材料中是不可消除的，而且对于材料的强度、塑性和其他性能很多情况下是有利的。任何一种材料总是由两部分所组成，一部分是主体常规排布的原子，另一部分是各种其他特殊原子结构的部分，而这些特殊原子结构的部分往往对材料使用性能所起的作用更大，因此在随后的章节中，将尽量少用缺陷一词。本章将介绍空位，而重点是对位错进行较全面的讨论，界面部分将放在下一章中单独考查。

4.1 空位的形成与平衡浓度

在理想晶体中所有阵点都被原子所占据，因此不存在空位。然而由于晶体中原子的热振动，在晶体凝固或在固态高温下保持的过程中，晶体中都会产生一种稳定的晶体点缺陷——空位。事实上，固态中原子的自扩散和置换型原子的扩散过程都必须借助空位的存在，在固态材料的许多相变过程中和组元掺入改性等增韧过程中，空位都起着十分重要的作用。金属材料中空位存在的形式非常简单，如图 4-1 所示。在某一空位周围的原子，它们在靠近空位的一侧失去了正常的原子间作用力，因此它们的平衡位置就会或多或少地向空位存在的地方移动，这样就会引起空位周围晶格的畸变，引起系统能量的增高，我们把这部分增高的能量定义为空位形成能，用 E_f 来表示。显然空位形成能是由空位周围原子的能量状态所共同表现出来的，因此空位的概念也是体现原子集合组态的一种形式。在以离子键或共价键结合的晶体中，空位存在形式就要复杂一些，因为在晶体中，任何局部区域都必须达到电荷平衡。例如，邻近 1 个阳离子空位必须有 1 个阴离子空位，如图 4-2 所示。这种阳-阴空位对也叫做 Schottky 缺陷。显然，在离子晶体中这种空位形成的原子组态所引起的晶格能的增加要比金属晶体中大得多。例如在铜晶体中形成 1 个空位组态的形成能为 113 kJ/mol，而在 NaCl 晶体中形成 1 个 Schottky 空位对组态的形成能为 192.7 kJ/mol。在高分子晶体材料中，原子规则排列的晶体化程度远比小分子晶体低，在微晶片间和分子链节的有序排列中，由于链节难于整齐对正，存在着大量的原子尺寸的空位。这种所谓的空位与低

分子晶体中空位的概念有重要差别, 这种空位没有固定的形式和形成能, 而其存在的数量也与形成能的大小无关, 主要取决于高分子晶体的晶化程度和晶体结构的类型。并且, 许多高分子材料是以非晶态形式所构成, 在非晶体中总是存在着大量的原子尺寸的无固定形式的空位。因此, 在分子材料中, 通常总是存在着足够数量的供原子迁移用的空位, 所以原子在分子材料中的扩散不取决于集体中空位的特性, 而是由迁移原子与基原子间的相互作用力的特性所决定的。

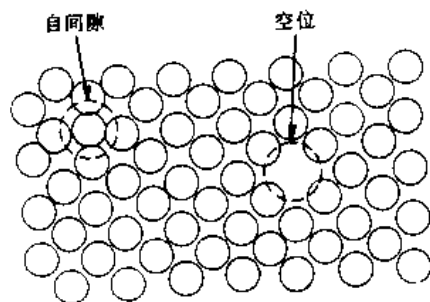


图 4-1 简单立方晶体二维平面上所表示的空位和自间隙原子

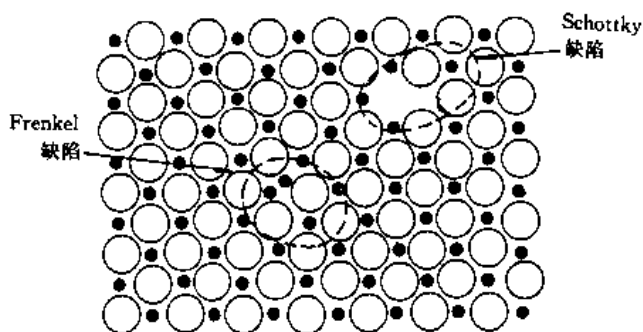


图 4-2 离子晶体二维平面上所表示的两种空位类型

4.1.1 空位的平衡浓度

晶体中出现了空位会引起体系的内能增高, 但是空位在热力学上是否稳定则取决于空位对体系吉布斯自由能的影响, 也就是说必须同时考察空位对体系熵的改变。

设在 1 个含有 N 个阵点的晶体点阵中引进 n 个空位, 则体系的自由能变化为

$$\Delta G = \Delta E - T\Delta S \quad (4-1)$$

现在令: E_v = 每个空位的形成能; S_v = 每个空位的振动熵; S_c = 整个晶体的结构熵。则

$$\Delta G = n\Delta E_v - T(n\Delta S_v + \Delta S_c) \quad (4-2)$$

下面我们首先来分析结构熵 ΔS_c 。由于几个空位在点阵中可以有许多种不同的几何排列方式, 因此对于这个过程来说有一个结构熵。 ΔS_c 可由方程 $S = k \ln \Omega$ 来确定, 这里 Ω 为构成某种宏观状态中微观可以存在的组态数目。因此, 这里所需考察的 Ω 就是在 N 个阵点上, n 个空位可能排出的可区别的不同方式的数目。由于空位之间是无法区别的, 这个排列数目 W_n 相当于在 N 个元素中取 n 个进行组合的数学问题。

因此

$$W_n = C_N^n = \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (4-3)$$

由于加入 n 个空位, N 个阵点的晶体系统的结构熵的变化 $\Delta S_c = S(n \text{ 个空位}) - S(0 \text{ 个空位}) = k \ln \Omega_n - k \ln \Omega_0 = k \ln \Omega_n$

$$\Delta S_c = k \ln \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (4-4)$$

因为 N 和 n 的值都非常大, 我们可以应用斯特林近似法, $\ln X! \approx X \ln X - X$ 。把式 (4-4) 整理后, 我们可得到

$$\Delta S_c = -k \left[N \ln \frac{N-n}{N} + n \ln \frac{n}{N-n} \right] \quad (4-5)$$

因为 $\frac{N-n}{N} = \frac{\text{点阵中的原子数}}{\text{阵点数}} < 1$, 而且 $\frac{n}{N-n} = \frac{\text{点阵中的空位数}}{\text{点阵中的原子数}} < 1$, 因此由式 (4-5) 可以看出, ΔS_c 必为正值, 这就意味着, 对于将空位引进理想点阵的过程而言, 结构熵是增加的, 也就是说有利于过程的进行。

除结构熵外, 还必须考虑振动熵。振动熵与固体中的能级被占据的方式有关, 这是一个极为复杂的问题, 这里只能简单地予以说明。从最基本的 $S = k \ln \Omega$ 出发, 用统计力学可以求得, 由于加入 1 个空位所引起的周围原子振动熵的改变值的近似式为

$$\Delta S_v = 3k \ln \left(\frac{\nu}{\nu'} \right) \quad (4-6)$$

式中 ν' 为空位周围的原子的最终频率; ν 为这些原子的初始频率。空位有增加其周围原子的振动振幅和减小振动频率的趋势, 因此 $\nu/\nu' > 1$, 而 ΔS_v 为正值, 同样有利于过程的进行。对于 ΔS_v 的实验研究表明, 对不同材料的各种晶体结构其值的大小区别不大, $\Delta S_v/k$ 为 1.0~2.0, 则 $\exp(\Delta S_v/k)$ 的值大约为 2.7~7.4。

现在把已知各项的值都代入式 (4-2), 然后对空位数目 n 作图就会得到图 4-3。由图可以看出, 能量项使吉布斯自由能增加, 但是由于空位的形成使熵增加, 因此总自由能在开始时实际上是降低的。吉布斯自由能有一个最小值。在该最小值处, 吉布斯自由能的降低达到最大, 因此这一点表示平衡状态, 而在这个最小值处的 n 值是空位的平衡数目 n_e 。令吉布斯自由能的导数为零, 便可求得 n_e 。

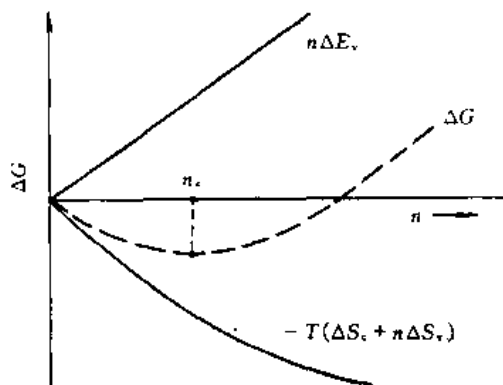


图 4-3 空位形成时吉布斯自由能与空位数间的关系

$$\frac{d\Delta G}{dn} = 0 = E_v - T\Delta S_v - T \frac{d\Delta S_c}{dn} \quad (4-7)$$

ΔS_c 的导数可由式 (4-4) 得到, 最后的表达式成为

$$\frac{n_e}{N} = \exp \left(-\frac{E_v}{kT} + \frac{\Delta S_v}{k} \right) = A \exp \left(\frac{-E_v}{kT} \right) \quad (4-8)$$

式中 A 如上所述为 2.7~7.4。

为了确定 n_e 的数量级, 我们以铜和 NaCl 作例子, A 的值取为 5.1, 而前面已经列出过 Cu 和 NaCl 中空位的形成能, 由式 (4-8) 可计算出 n_e/N , 再估算每 1cm^3 的 Cu 中有 5×10^{22} 个原子, 而每 1cm^3 的 NaCl 晶体中有 NaCl 分子 2×10^{23} 个, 这样便得到了表 4-1。表中的数据说明 3 个重要的事实: (1) 理想金属在热力学上是不稳定的, 当空位增加时, 自由能下降; 而且尽管空位仅占整个阵点数的一小部分, 但其平衡数目却相当大。(2) 空位数目对于温度是非常敏感的函数。(3) 在离子键和共价键型晶体中由于形成空位造成周围原子间键的破坏所产生的能量增高很大, 这类晶体中的平衡空位非常少。

对于高分子材料而言, 以上讨论的平衡空位浓度的概念是不成立的。高分子材料中存在着比金属中平衡空位还多的分子尺寸的空隙, 但这些空隙的形态和数量是由高分子链的

构成和分布状态所决定的。

表 4-1 Cu 和 NaCl 中的平衡空位浓度

温度/℃	平衡浓度/个·cm ⁻³	
	Cu	NaCl
22	2×10^3	7×10^{-12}
500	5×10^{15}	9×10^9
1000	5×10^{18}	液态

4.1.2 空位的力学行为

晶体中由于热运动会产生一定平衡浓度的空位，然而高能粒子的辐射和材料的塑性变形都可能产生过量的空位。另一个重要的现象是，晶体在高温下具有很高的平衡空位浓度，随温度的缓慢下降，通过空位的不断运动，迁移至表面、晶界等处而减少达到新的平衡浓度。但是如果晶体冷却速度快时，则由于空位来不及扩散而被“冻结”，同样可以产生高于平衡浓度的过量空位。同时，由于空位同晶界等其他晶体中的非规则体的相互作用，空位在真实晶体中的分布也不是完全均匀的。晶体中原子的热振动与能量起伏为空位的迁移运动提供了可能性，但是空位的迁移必须克服能垒的障碍，空位移动时所必须具有的能量称为空位迁移能 E_m 。空位迁移能与晶体中原子自扩散的迁移能具有等同的意义和数值，通常空位的迁移能与空位在该晶体中的形成能相近而略小一些。

空位对增大晶体的电阻作用比较敏感，由于空位的存在及其所产生的点阵畸变将使晶体中的传导电子受到散射，从而产生附加电阻，因此，当温度升高时，电阻率的增大除与金属原子热振动有关外，尚包含有空位浓度增加的作用。例如，在铜晶体中，空位的摩尔百分数每增加 1%，其电阻率增大约 $1.5 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 。所以，通常可以利用电阻法间接测定空位的浓度。此外，根据空位引起的附加电阻率 $\Delta\rho$ 与温度 T 的关系 $\Delta\rho = A \exp(-E_v/RT)$ 也可以确定空位形成能 E_v 。

在理想晶体中引入 1 个空位，如果不考虑宏观体积变化，这相当于在某一阵点上溶入 1 个原子半径为零的置换型原子。因此空位引起的晶格畸变可以等效地用置换型固溶原子所引起晶格畸变的计算方法来计算，只是计算置换引起体积差 $\Delta V = 4\pi R^3 \epsilon$ 的公式中的 $\epsilon = (R' - R)/R$ 取值为 -1。这里 R 相当于正常点阵的原子半径，而 R' 相当于置换原子的半径。空位周围应力场的精确表达是困难的，但以弹性力学按位移求解球对称空间问题的方法，可以十分可信地估计出，在空位周围的晶体中存在一个拉应力场，拉应力的大小随离空位的距离而减小，因此，空位必然与其他构造所具有的应力场或其他能引起晶格体积变化的构造有一个相互作用能。相互作用能 U 的一般表达式为

$$U = \sigma_m \Delta V \quad (4-9)$$

式中 σ_m 为应力场的水静应力。对于原子半径大于基体原子的置换固溶原子，空位与其的相互作用能必然是负值，因此相互吸引。而对于那些小尺寸的置换固溶原子，空位与其必然产生一个附加相互排斥力。空位对不同原子间作用的差异以及空位择尤与那些大固溶原子形成集合体而共同迁移的特征，在许多材料时效处理时对性能的影响起十分重要的作用。

4.2 位错模型与基本特性

位错从其几何特征来看,它是在一个方向尺寸较大,而另外两个方向上尺寸较小的线缺陷。但从原子尺度来看,它不是一条线,而是一个直径为3~5个原子间距,长为几千至几万个原子间距的管状原子畸变区,在这个区里,原子以十分规律的形式排列,但不是晶体的形式,原子排列远比在理想晶体中稀疏,原子均处于较高能量的非平衡不稳定位置。这种缺陷的存在对晶体的生长、相变、形变、扩散和再结晶等一系列行为,以及对物理、化学性质都有十分重要的影响。位错的概念早在1907年就在弹性力学中提出了,并讨论了位错的应力场,但没有把位错与实际应用联系起来,自然在材料科学领域没有引起任何反响。目前人们公认的位错的概念和模型是由泰勒等人在研究金属的变形中于1934年提出和建立的,随后的30多年,位错理论始终是材料科学研究的中心,从位错的形成和运动行为都给予了预测和定量计算。特别是1950年以后,由于电子显微镜技术的发展,人们真实和动态地观察到了位错的产生和运动,实验观察证明了位错理论预测的准确性。尽管目前位错理论已经成为了材料学的基础经典理论,但它的应用以及用以定量描述一些实际问题仍是广阔和活跃的研究领域。

4.2.1 位错的提出

晶体的塑性变形很早就被注意到了,根据晶体表面留下的滑移痕迹,人们认识到塑性变形一定是晶体中密排面之间的互相滑移所产生的。从原子角度来阐述滑移,则认为滑移面两侧晶体像刚体一样,在滑移过程中所有原子同步平移,即所谓刚体模型。1929年弗兰克尔(Френкель)从刚体模型出发,推算了理想完整晶体的临界分切应力。如图4-4所示,假设 τ 是加于晶体与变形相对应的切应力,则 τ 是随滑移面两侧晶体相对位移量而变化,而且是切位移 x 的周期函数。当上、下层原子处于平衡位置时, $x=0$, $\tau=0$; $x=b$, $\tau=0$ 。当处于亚稳位置时,即 $x=b/2$ 时, τ 也等于零。所以作为近似处理,可将切应力写作切位移 x 的正弦函数,

$$\tau = \tau_m \sin 2\pi(x/b) \quad (4-10)$$

式中 τ_m 为正弦曲线的振幅,即最大切应力值; b 是周期,即 x 方向上的原子间距。当位移 x 值很小时,式(4-10)可简化为

$$\tau = \tau_m 2\pi(x/b) \quad (4-11)$$

正因为此时位移很小,故可以按弹性变形而引入虎克定律

$$\tau = G \cdot (x/a) \quad (4-12)$$

式中 G 为晶体的切变模量; a 为上、下层原子间距; x/a 为切应变。由式(4-11)和式(4-12)得 $\tau_m \cdot 2\pi(x/b) = G \cdot (x/a)$ 。当 $a \approx b$ 时

$$\tau_m = G/2\pi \quad (4-13)$$

当外力达到 τ_m ,原子就可以从一个平衡位置迁移到另一个平衡位置,开始产生滑移,晶

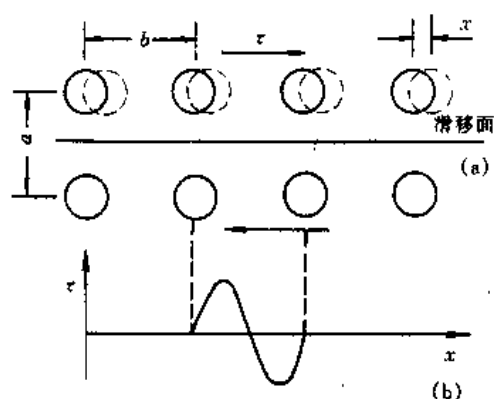


图4-4 计算理论强度的模型

体开始塑性变形。 τ_m 就是临界分切应力理论值或称理论切变强度。一般工程用的金属 $G=10^4\sim10^5\text{MPa}$ ，所以金属的理论切变强度应在 $10^3\sim10^4\text{MPa}$ 。而实际上一一般金属单晶体的临界分切应力值只有 $1\sim10\text{MPa}$ ，即理论值与实际值之间相差 1 千至 1 万倍。这个问题使材料科学家困惑了数十年，直到 1934 年，泰勒 (Taylor)、波朗依 (Polanyi) 和奥罗万 (Orowan) 三人几乎同时提出了位错的概念来解释金属的变形：实际的晶体结构并非是完全规则和完整的，它一定存在着位错这样一种缺陷，通过位错的产生和运动也可以使晶体发生塑性变形，而产生和推动位错运动所需的切应力可以远小于滑移面整体原子运动所需的理论切变强度。这一过程可用图 4-5 来说明，图中是采用刃位错作为例子，位错是垂直于纸而任意长度，位错在各个原子面上不断地产生和运动，而且不断运动到表面而消失，这样宏观上就出现了任意量的塑性变形。用位错的产生和运动来实现塑性变形与以两原子面整体相对滑移的形式相比较，位错产生塑性变形是一个逐步产生的过程，因此所需外加作用力就小的多，这如同在地板上拖一块很大的地毯，也许一个人是拖不动的，但如果在地毯的一侧拱起一条垄，然后把垄逐步地向前推直至另一侧，一个人完全有可能移得动这块地毯。在随后的章节中对位错产生和运动所需作用力的定量计算将表明，以位错形式产生材料塑性变形所需的临界分切应力与实测的值符合得非常好。位错的提出对解释晶体塑性变形获得了极大的成功，引起了材料学界广泛的注意，位错理论才以很快的速度形成了自己系统的知识领域。

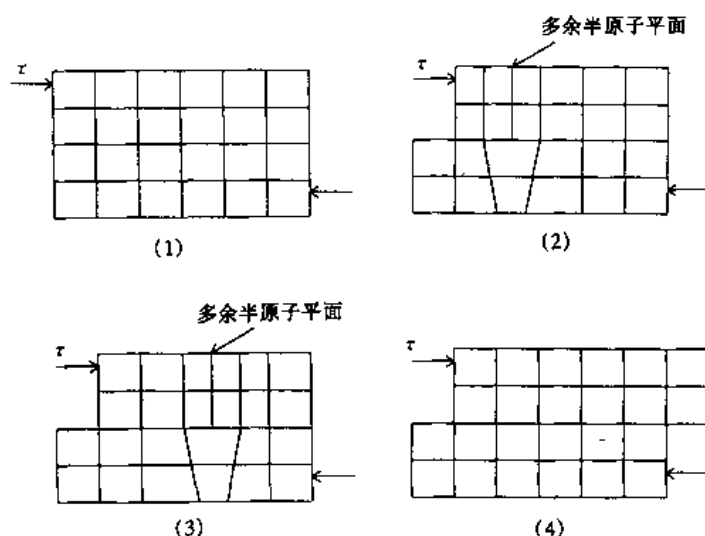


图 4-5 位错形成与运动导致晶体塑性变形的示意图

4.2.2 位错的基本模型

位错作为一种线缺陷只存在于晶体材料中，因此只有金属和陶瓷材料的塑性变形是通过位错来进行的。金属材料这类对称性很高的晶体，在晶体等同点上通常对应着一个原子，而且原子之间作用力在各个方向上差异很小，位错只有在这样的晶体中才具有简单的图像，具有很多的滑移面和方向，可以自由运动，可以容易地产生并保持很多的数量。在陶瓷材料中，位错的结构将变得很复杂，运动和生成也将变得十分困难。有机高分子材料多以非晶态形式存在，即使在其晶体当中，由于其晶体等同点通常对应的是很复杂的一个分子结

构，而且晶体中存在着很强的分子链方向性，位错的存在和运动是很难实现的，在有机高分子材料中位错对塑性变形和性能不起明显作用。

位错有两种基本类型，刃位错和螺位错是位错的两种最基本的单纯状态。当位错所产生的晶体外部塑性变形方向与位错线垂直时，这样的位错就是纯刃位错。当外力使简单金属晶体的某晶面相对进行滑移，如图 4-6 (a) 所示。 $ABCD$ 为滑移面，加外力 τ 使滑移面两侧上半晶体相对下半晶体产生了 1 个原子间距大小的滑移，滑移逐步从一端向另一端推移，但滑移进行到晶体中间 AD 处停止下来。此时 $ABCD$ 为已滑移区， $ADEF$ 为未滑移区，在已滑移区与未滑移区边界处出现了 1 个多余的半原子面 $ADHG$ 。这个多余的半原子面就像一把刀插进晶体中，在刀刃周围晶格发生了扭曲错排，而在较远处，晶体则保持晶体的正常规则排列。位错线是已滑移区与未滑移区的分界线，也就是刀刃处。由于位错的位错线 t 与滑移矢量 b ，也就是与宏观塑性变形的方向相垂直，所以图 4-6 中的位错定义为刃位错，图 4-6 (b) 给出了刃位错原子的组态形象。滑移面必须是位错线与滑移矢量所构成的面，因此刃位错的滑移面是惟一的。习惯上将多余半原子平面处在滑移面上方的称为正刃位错，反之，为负刃位错，分别以符号 “ \perp ” 和 “ \top ” 表示。可以很容易地想像出，如果 1 个正刃位错和 1 个负刃位错相遇时会相互抵消，消失为完好晶体；反之，如果在完整晶体中产生一对正负刃位错，这相当于 1 个原子层分裂为 2 个半原子平面而相互反向运动离开，可见在完整晶体中产生位错可以不造成晶体中原子结构的任何额外变化，因此，在外力作用下，晶体中可以不受限制地产生很多位错。

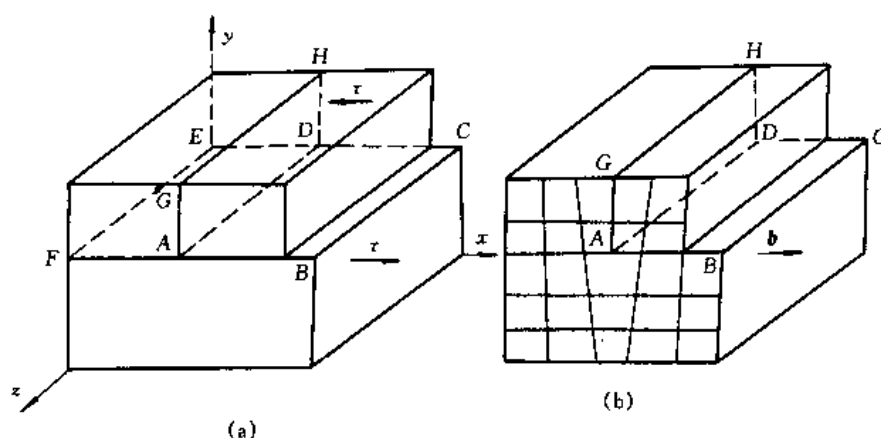


图 4-6 刃位错
(a) 产生刃位错的过程；(b) 刃位错原子组态

在以离子键形成的陶瓷材料晶体中，位错的原子组态就要复杂一些。图 4-7 给出了 NaCl 晶体中发生原子层滑移的示意，作为这方面讨论的一个简单的例子。在离子晶体中，首先位错可形成和运动的滑移面要受到极大的限制，只有为数不多的几个原子而可作为滑移面，这是因为在如图 4-7 中的 $(100)[010]$ 系，沿 BB' 线当两相邻原子层进行滑移时，相同符号的离子将互相经过才能达到另一平衡位置，同号离子间的斥力将导致滑移面结合的破坏，因此这样的滑移面是不能开动的。只有图 4-7 中的 $(110)[\bar{1}\bar{1}0]$ 滑移系，沿 AA' 线才有可能进行原子层间的相互滑动，由于整个过程均是异号离子接触经过，才能保证滑移

面始终保持相互吸引,从而维持滑移面良好结合使滑动连续进行。因此,刃位错的形成和运动也只能在(110)面上,多余出来的半原子平面(1 $\bar{1}$ 0)不能只是一层原子,而是由一层正离子层再加上一层负离子层所组成。因为只抽走一层原子将造成同号离子层接触,电荷力会导致原子层结合的破坏,可见陶瓷晶体中位错的形成和运动都比在金属中要困难得多,位错的原子组态也要复杂许多。

另一种位错的基本类型是螺位错,在图4-8(a)中,外力使晶体上下两部分作切滑移,滑移矢量 b (滑移方向)和已滑移区与未滑移区的分界线 t 互相平行,在晶体的 $ABCD$ 部分滑移面上下沿 Z 轴方向相对滑移一个原子间距 b ,而 $ADEF$ 部分没有滑移, AD 为位错线。这种局部滑移的结果,使 AD 所贯穿的,从晶体表面到内部的一组平行的晶面变成了以 AD 为轴线的螺旋面。这种位错线 t 与滑移矢量 b 平行的位错,称之为螺位错。螺位错周围原子的错排情况,可以从图4-8(b)中看出,此图是滑移面上、下相邻的2个晶面在它们平行平面上的投影图。图中 \circ 代表上层晶面的原子,●代表下层晶面的原子, $ABCD$ 是已滑移区, $ADEF$ 是未滑移区,在它们中间有一个过渡区,过渡区内上下层原子产生错排,这种原子组态的形貌类似于螺栓上的螺纹。对于离子或共价晶体中形成螺位错,可参考前面对形成刃位错的讨论,为了避免同号离子的接触,螺位错的形成会更复杂和困难。

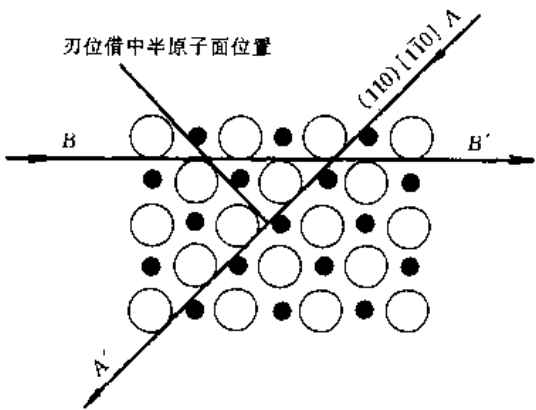


图 4-7 NaCl 晶体结构俯视
沿 AA' 线在 (110) 面 $[1\bar{1}0]$ 方向滑移;
沿 BB' 线在 (100) 面 $[010]$ 方向滑移

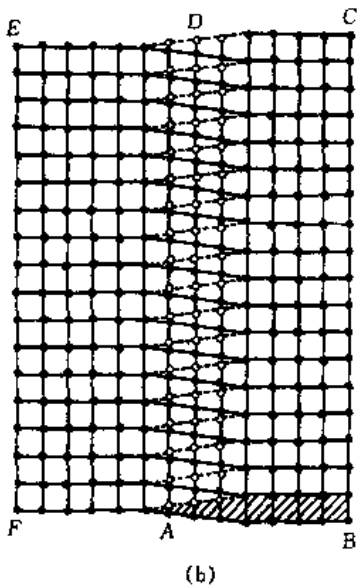
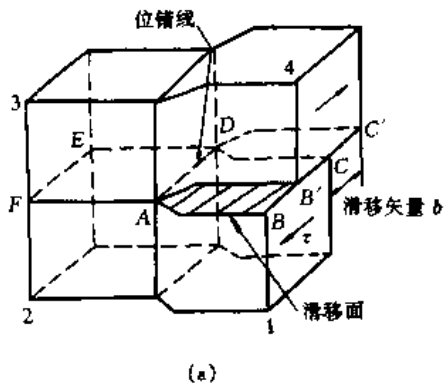


图 4-8 螺位错
(a) 螺位错及其特征; (b) 螺位错原子组态

真实晶体中的位错通常都是混合位错，其真实原子排布的图形是多种多样的，但总可以分解成一个刃位错分量加一定的螺位错，参考图 4-6 和图 4-8，原子将处于这两种图形的结合和协调的位置，从而构想出任意一混合位错的原子排布状况。而且，只要把纯刃和纯螺这两种极端的基本情况研究清楚，任意形式的位错只需进行叠加处理就行了。

4.2.3 位错的柏氏矢量和特性

从位错的基本模型可以看出，位错的存在是已滑移区和未滑移区的分界线，也就是围绕着位错，晶体发生了一个原子位置的错动，这就是位错的最基本特征。这个引起晶体原子位置错动的大小和方向就是位错的柏氏矢量，用 b 来表示。一条位错线只要表达出它所处的位置和形状 l ，再表达出它的 b ，这条位错线就惟一和充分地确定了。因此，在实际研究中并不需要准确地表示出位错线真实原子的结构情况，而是通过对其 b 和 l 的特征来进行分析。可见柏氏矢量的重要性。

从图 4-6 和图 4-8 两种基本位错模型可以得出，位错的 b 就是晶体滑移量的大小和方向，而且可以得出刃位错的 b 与位错线垂直，螺位错的 b 与位错线平行。这也决定了刃位错可以是任意形状的折线或闭合折线，而螺位错只能是直线。从位错形成的模型还可以看出，位错线都有自己的滑移面，这个面是由位错线和 b 所构成的面所形成。因此，每条刃位错只有 1 个滑移面，而螺位错可以有许许多个滑移面。

尽管从位错形成的模型我们对柏氏矢量已经有了明确的概念和定量的认识，而实际上柏氏矢量是通过用电子衍射确定其所在晶面两侧晶体位向差的方法来测定的。但是，为了便于分析柏氏矢量，人为地规定了用柏氏回路来确定位错的 b ，这种人为的规定照顾了理论的严格性和合理性。尽管 Frank 和 Read 两系统规定的 b 符号相反，但无论采用哪一种方法，对位错讨论得出的结论都是一致的。这里只介绍 Frank 的规定方法。

如图 4-9 所示，首先取一含有位错的实际晶体，包围位错作出一封闭的回路，回路的每一步都是从一个原子位置到相邻的另一个原子位置，此回路图 4-9 (a) 称为柏氏回路。取一完整的理想晶体图 4-9 (b) 作参考晶体，按同样方法，走同样多的步数作一回路，则此回路不能封闭，如果从回路的终点到始点，补加 1 个矢量 b ，则理想晶体中的回路亦闭合，此补加矢量 b 集中反映了理想晶体和含位错的实际晶体的差别，反映了位错结构上的特征，此矢量就是该位错的特征柏氏矢量 b 。作柏氏回路要按如下规定：

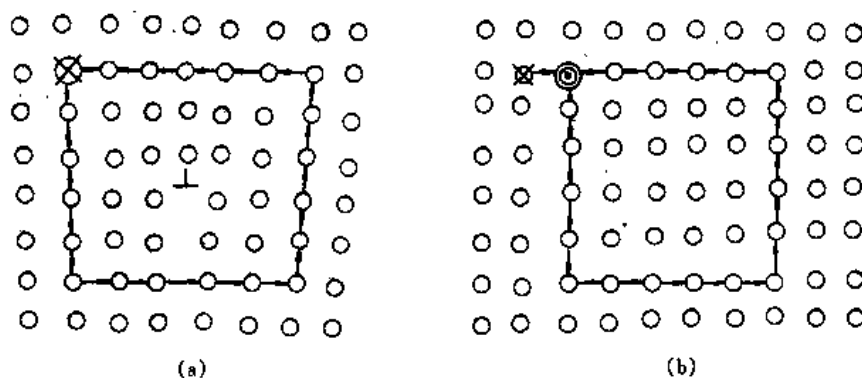


图 4-9 刃位错柏氏矢量的确定

⊙始点；×终点

(1) 首先确定实际晶体中某位错线方向，可以任意确定。习惯上常将位错线由里向外，由右向左，由下向上定为正向。

(2) 用右手螺旋定则确定柏氏回路方向，即以右手拇指指向位错线方向，其余四指方向为柏氏回路方向。

(3) 柏氏回路必须做在“好”区，即在回路经过部分无严重的晶格畸变。因此回路一定要做在位错的宽度之外，但如回路路径微量弹性变形区还是允许的。

柏氏矢量的出现是由于位错的存在，它取决于位错本身，而不是取决于柏氏回路的大小和形状。1 根位错线，无论其形状如何，沿长度各处柏氏矢量 b 都相同。1 个柏氏回路只要所包含的位错没有改变，则无论柏氏回路的大小、位置如何变，所得的柏氏矢量是不变的。1 根位错线只能有 1 个 b 。这就是柏氏矢量的守恒性。根据其守恒性尚可推出以下结论：

(1) 1 根位错线不能在晶体内部中断，它们只能终止在晶体表面和界面，也可能在晶体内部自成封闭的位错环或者和其他位错线相连接。

(2) 当位错线汇集在一点的时候，所有指向结点的各位错的柏氏矢量之和等于离开结点的各位错柏氏矢量之和，如图 4-10 所示， $b_1 = b_2 + b_3$ ，即 $\sum b_i = 0$ 。对这个结论可证明如下：假设有柏氏矢量分别为 b_1 、 b_2 和 b_3 的 3 根位错线汇集于点 O ，如果把 b_1 的柏氏回路扩大，移动到包围其他两个位错的区域，且在移动过程中未发生改变，仍为 b_1 。然而，我们也可以做这样的理解：这个回路包围了柏氏矢量为 b_2 和 b_3 的两个位错，所以此回路所累积的点阵畸变应为这两个位错点阵畸变之和，即 $b_1 = b_2 + b_3$ ，也就是 $\sum b_i = 0$ 。

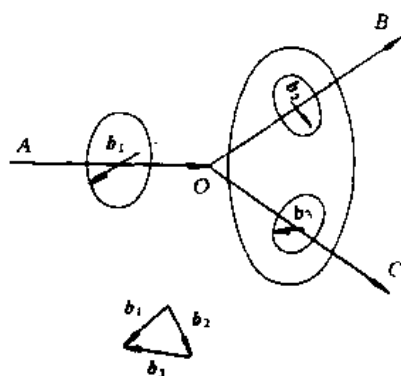


图 4-10 位错结点

从局部滑移引入位错的模型出发来考虑 b ，则 b 可以是任意的。但对实际晶体而言，由于具体晶体结构的特点，各种晶体结构中的位错往往具有特定的 b 。这主要是位错总是趋向于在密排面和密排方向上形成 b ，使其绝对值最小从而使产生的晶格畸变最小。如果在最小 b 的条件下可以产生足够多的位错，则其他形式的位错在实际上是不可能产生的，这正是金属晶体中的情况。因此，在金属晶体中，简单立方晶体中位错的 b 是 $a \langle 100 \rangle$ ，在 bcc 结构中 $b = \frac{a}{2} \langle 111 \rangle$ ，而在 fcc 结构中 $b = \frac{a}{2} \langle 110 \rangle$ 。 b 的绝对值的大小被称为位错的强度。

晶体中存在位错的多少可用位错密度来描述。常用的表示位错密度的方法有两种：其一定义为单位体积晶体中所包含的位错线总长度，记为

$$\rho = \frac{L}{V} \quad (4-14)$$

式中 L 为位错线总长度 (cm)； V 为晶体的体积 (cm³)，所以位错密度 ρ 的量纲为 L⁻²。其二定义为在晶体中垂直位错线的单位面积上所穿过的位错线数目，记为

$$\rho = \frac{n}{S} \quad (4-15)$$

式中 n 为位错线数目； S 为晶体截面积。其 ρ 的量纲仍为 L⁻²。此定义只有在位错线均为直线，且互相平行地从晶体的一面穿到另一面时才比较精确，否则此定义计算的 ρ 值将偏低。

晶体中的位错密度可以用电子显微镜或 X 射线等方法测量，在一般退火金属中，位错密度为 $10^5 \sim 10^8 \text{cm}^{-2}$ ；而经过剧烈冷加工的金属晶体中， ρ 值可达 $10^{11} \sim 10^{12} \text{cm}^{-2}$ 。

4.3 位错的应力场和应变能

当晶体中有位错存在时，位错线周围原子将偏离其平衡位置而产生畸变。在位错线中心区域，晶格畸变比较严重，该区域中应力与应变不满足线性关系，无法用弹性力学来描述，好在这个区域比较小，大约为 $r_0 = 0.5 \sim 1 \text{nm}$ 。在位错中心以外区域，畸变较小，且离位错线越远，畸变越小，此区域的畸变为弹性畸变，这个区域的有效作用范围 $r \approx 1000 \text{nm}$ 左右。位错周围的应力场显示了位错的存在和它的对外作用与力学行为，因此，求出位错应力场的形式和分布对于研究其能量、相互作用和运动特性都十分重要。为了得出应力场的各应力分量的分布表达式，首先是要按照位错的微观模型，抽象构造出合理的弹性体模型，再用弹性力学的方法求解。

4.3.1 螺位错的应力场

取一连续的、各向同性的空心圆柱体，挖掉中心区（为了去掉位错中心的严重错排区），使圆柱体中心轴线与 z 轴重合，然后沿 xz 面将圆柱体切开，切开的两部分沿 z 轴方向相互移动 1 个柏氏矢量 b 的大小再粘合，此时该圆柱体产生的应力场就等效于位错线与 z 轴重合，柏氏矢量为 b 的螺位错所形成的应力场，如图 4-11 所示。必须注意坐标轴设定的位置，以便能正确地应用所推出的应力表达式，位错的 b 是沿着 z 轴方向的。以弹性力学位移求解方法来处理此问题，通过考察位移在连续弹性体中的分布，转变成应变分布的表达式。可以得出，在螺位错中只有 $\epsilon_{\theta z}$ 存在。

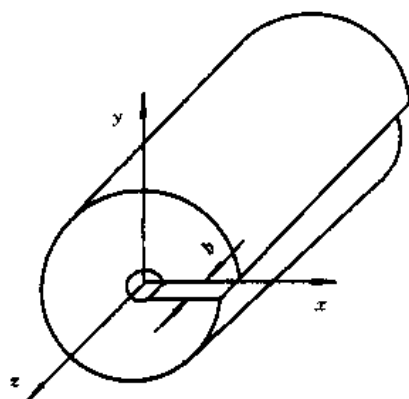


图 4-11 螺位错的连续介质模型

$$\epsilon_{\theta z} = \frac{b}{2\pi r}$$

根据虎克定律，切应力为

$$\tau_{\theta z} = \frac{Gb}{2\pi r}$$

式中 G 为切变模量。由于圆柱体中只有沿 z 轴方向有位移，所以其他应力分量为零。即 $\tau_{\theta\theta} = \tau_{rr} = \tau_{zz} = \tau_{r\theta} = \tau_{rz} = \tau_{\theta r} = \tau_{\theta z} = 0$ 。如果采用直角坐标系，则螺位错应力场可表示为

$$\begin{cases} \tau_{xx} = \tau_{xx} = -\frac{Gb}{2\pi} \frac{y}{x^2 + y^2} \\ \tau_{yz} = \tau_{zy} = \frac{Gb}{2\pi} \frac{x}{x^2 + y^2} \\ \tau_{xx} = \tau_{yy} = \tau_{zz} = \tau_{xy} = \tau_{yz} = 0 \end{cases} \quad (4-16)$$

从以上的螺位错应力表达式，我们可以得出螺位错的弹性应力场有以下一些特点：

(1) 在螺位错应力场中无正应力分量；是纯切应力场，这表明螺位错不引起晶体的膨胀和收缩。

(2) 切应力分量的大小是与位错强度 $|b|$ 成正比的，且与 θ 、 z 无关，仅与 r 有关，应力

场是径向对称的，在 r 相同处切应力均相等。

(3) 切应力大小与距位错中心距离 r 成反比，当 $r \rightarrow 0$ 时， $\tau \rightarrow \infty$ ，所以此表达式不适用于位错中心区。

4.3.2 刃位错的应力场

取一连续的、各向同性的空心圆柱体，挖掉中心区（为了去掉位错中心的严重错排区），圆柱体中心轴线置于 z 轴，沿 xz 面将圆柱体切开，使 2 个切面沿 x 轴方向相互移动一个距离 b ，再粘合在一起，如图 4-12 所示。注意图中坐标轴的放置，它等效于 1 个刃位错线处于 z 轴上， b 沿着 x 轴方向，多余半原子平面在 y 轴方向上的刃位错。从位错的弹性体模型来看，刃位错与螺位错看起来相同简单，但实际上刃位错要复杂许多。这在于刃位错中位移的分布是在 x 和 y 轴 2 个方向上都存在，只是在 z 轴上为零，而且 x 和 y 轴

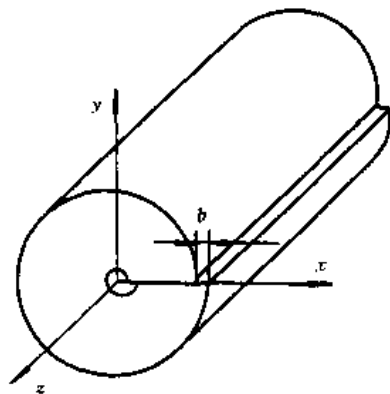


图 4-12 刃位错的连续介质模型

上位移不随 z 轴变化，即 $\partial u_x / \partial z = 0$ 和 $\partial u_y / \partial z = 0$ 。这属于平面应变问题。可以用应力法寻求合适的应力函数 φ ，按照如下关系得出刃位错的诸应力分量的表达式：

$$\sigma_{xx} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2}; \sigma_{yy} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}; \sigma_{xy} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y}$$

应力函数 φ 这里只能用逆解法参考边界条件进行设计，然后代入应力函数 φ 的双调和方程验证并修订，最后得出

$$\varphi = -Dy \ln(x^2 + y^2)^{1/2}$$

这里 $D = Gb/2\pi(1-\nu)$ 。现在就可以用各应力分量与应力函数 φ 的关系式求出刃位错在直角坐标系中应力场的表达式

$$\begin{cases} \sigma_{xx} = -D \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\ \sigma_{yy} = D \frac{y(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\ \sigma_{zz} = \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \\ \sigma_{xy} = \sigma_{yx} = D \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\ \sigma_{xz} = \sigma_{zx} = \sigma_{yz} = \sigma_{zy} = 0 \end{cases} \quad (4-17)$$

分析以上表达式，我们可以得知刃位错应力场的主要特点为

- (1) 在刃位错应力场中各应力分量大小与位错强度 $|b|$ 成正比。
- (2) 各应力值在垂直于位错线任一截面上，应力分布均相同，与 z 轴无关。
- (3) 正应力对称于 y 轴，即对称于多余半原子面。对于应力场中任一点 (x, y) 均有 $|\sigma_{xx}| > |\sigma_{yy}|$ ，即 x 方向正应力大于 y 方向正应力。当 $y > 0$ 时， $\sigma_{xx} < 0$ ，即在滑移面上方晶体受压；当 $y < 0$ 时， $\sigma_{xx} > 0$ ，即在滑移面下方晶体受拉。
- (4) 在 $y = 0$ 处， $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = 0$ ，即在滑移面上没有正应力，只有切应力 τ_{xy} ，且 τ_{xy} 值最大。

(5) 在 $x = \pm y$ 处, $\sigma_{yy} = 0$, 只存在正应力 σ_{xx} 。

(6) 所有应力分量都随 r 的增加而减小; 反之, 当 $r \rightarrow 0$ 时, 应力 $\rightarrow \infty$, 所以上式同样也不适用位错中心区。

图 4-13 (a) 为刃位错应力场中的应力状态及其分布示意图。图 4-13 (b) 给出了刃位错在 xy 平面上的 σ_{xx} 应力场图解法描述。其中各虚线表示与位错中心的不同距离, 单位为位错强度 $|b|$; 各实线为等应力曲线, 表示位错周围应力分量 σ_{xx} 的正负与大小。

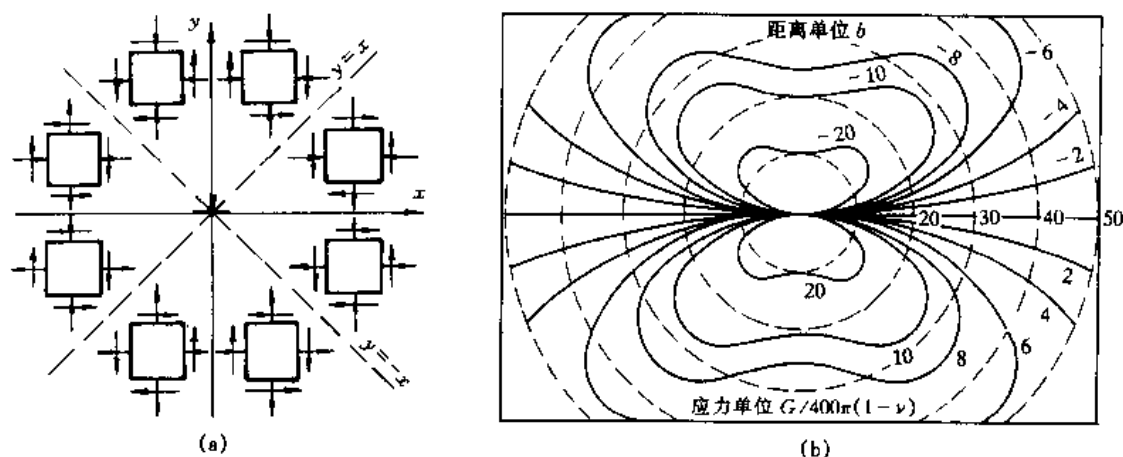


图 4-13 刃位错的应力场

(a) xy 平面的应力状态; (b) σ_{xx} 应力场的分布图解

4.3.3 位错的应变能

对于螺位错的弹性应变能, 可利用螺位错具有切应力 $\tau_{\theta z} = \frac{Gb}{2\pi r}$, 所对应的切应变 $\epsilon_{\theta z} = \frac{b}{2\pi r}$, 而且不存在其他应力和应变分量, 求出螺位错应力场的应变能密度为

$$\frac{1}{2} \tau_{\theta z} \cdot \epsilon_{\theta z} = \frac{1}{2} \frac{Gb}{2\pi r} \cdot \frac{b}{2\pi r} = \frac{1}{2} \frac{Gb^2}{(2\pi r)^2}$$

假设在图 4-11 的螺位错弹性体模型中, 取位错线长度 $z=1$, 并将圆柱体模型分成很多厚度为 dr 的小薄壳, 取微体积元 $dv = 2\pi r \cdot dr \cdot 1$, 则单位长度螺位错线所具有的能量为

$$W_s = \int_0^R \frac{1}{2} \tau_{\theta z} \epsilon_{\theta z} dv = \int_{r_0}^R \frac{1}{2} \frac{Gb^2}{(2\pi r)^2} 2\pi r dr = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0} \quad (4-18)$$

刃位错的应变能如果采用对螺位错应变能的计算方法则十分困难, 因为刃位错应变能的表达式复杂, 从而使应变能密度的计算变得很繁冗。我们采用另一种方法来计算。考查图 4-12 刃位错形成的弹性体模型, 当沿 xz 面把圆柱体切开, 然后相互滑动一个 b 距离形成位错的过程中, 必须受到一个阻力, 这个阻力开始为零, 随后根据公式 $\sigma_{yx} = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2}$ 随变形量相当于式中的 b 的增加而逐步线性增加, 直至位错最终形成后的应力值 $\sigma_{yx} = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2}$ 。因此, 在整个位错形成过程中, 阻力可以认为是一个平均值

$\sigma_{yx} = \frac{1}{2} \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2-y^2)}{(x^2+y^2)^2}$ 。又因形成位错是在 xy 剖面上位移, $y=0$, 所以阻力 $\sigma_{yx} = \frac{1}{2} \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \frac{1}{x}$ 。取面积元 $dx \cdot 1$, 此面积元上所受的阻力为 $\sigma_{yx} \cdot dx$, 所作的功为 $(\sigma_{yx} \cdot dx) \cdot b$, x 由 r_0 到 R , 积分后得到在单位长度圆柱体剖面上形成位错克服阻力所作的总功为

$$W_e = \int_{r_0}^R \sigma_{yx} \cdot b \cdot dx = \int_{r_0}^R \frac{1}{2} \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \frac{1}{x} \cdot b dx = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0} \quad (4-19)$$

所以单位长刃位错的弹性能量 $W_e = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0}$ 。一般金属泊松比 $\nu=0.3 \sim 0.4$, 由此可知 $W_s=0.6W_e$, 可见刃位错的弹性应变能比较高。

一般的位错都是混合位错, 但混合位错都可以分解为 1 个刃型分量和 1 个螺型分量, 然后分别计算出刃位错分量的能量和螺位错分量的能量, 将这 2 个能量值加合, 就得出了一般位错的弹性应变能表达式

$$W = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0} (1 - \nu \cos^2 \theta)$$

对于刃位错 $\theta=90^\circ$, 对于螺位错 $\theta=0^\circ$, 上式可以表达成一个简单形式

$$W = \alpha Gb^2 \quad (4-20)$$

式中 $\alpha = \ln [(R/r_0)(1-\nu \cos^2 \theta)] / 4\pi(1-\nu)$ 。前面已讲过 $r_0 \approx 1\text{nm}$, $R \approx 1000\text{nm}$, $\nu=0.3 \sim 0.4$, 因此 $\alpha=0.5 \sim 1$ 。

位错的应变能还应包括位错心部区域的应变能, 经过计算它大约为弹性应变能的 10% 左右, 通常忽略不计, 而简单地把位错的弹性应变能称为位错的应变能。

4.3.4 位错的线张力

晶体中一条弯曲的位错线, 为了降低能量和保持稳定状态, 它具有自发尽可能地减少长度的倾向, 故在位错线上存在一种使其变直的线张力。位错的线张力 T 以增加单位长度位错线所需作的功或增加的能量来表示, 可以用 $T=W=\alpha Gb^2$ 来描述。

相反, 如果要使一条直位错变弯, 或使一条弯位错保持平衡弯曲状态, 必须施加一个外加应力来克服位错张力的作用。这个所需外加应力的作用, 可根据图 4-14 所示的平衡来求出。图中的弯曲位错的长度为 ds , 曲率半径为 R 。其上存在两种作用力: 欲使位错线变直的线张力 T , 和为保持其弯曲状态而与之平衡的一个切应力 τ 。切应力 τ 作用在位错上的力 $f = \tau b$, 这个力沿弯曲位错线的法向方向, 始终与位错线垂直, 在紧接着的下一节将对此进行认真的讨论并给予证明。于是, 在位错线受力平衡条件下

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

由于 $ds = R d\theta$, 当 $d\theta$ 很小时, $\sin d\theta/2 = d\theta/2$, 则 $f = \tau b = T/R = \alpha Gb^2/2R$ 或

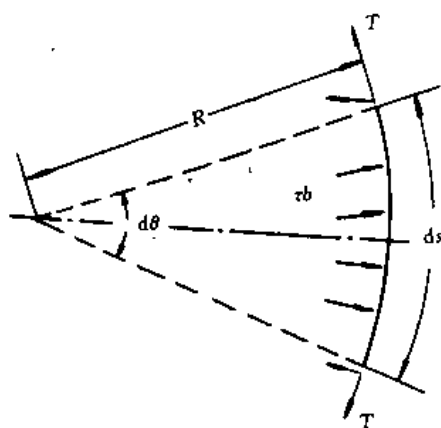


图 4-14 位错的线张力

$$\tau = \frac{\alpha G b}{2R} \quad (4-21)$$

此式在讨论弥散强化机制时十分重要。

4.4 位错的受力与作用力

位错作为一种原子组态，与正常晶体中原子的排布不同，而且其运动方式有其特定的规律。因此，外力对位错的作用也与对基体不同，有特定的方向和大小。另一方面，位错周围都存在着特定的应力场，因此位错相互之间，位错对点缺陷都存在着作用力。研究这些作用力的特点和规律对理解和控制材料的力学性能有重要的意义。

4.4.1 外力场中位错所受的力

由于位错运动的实质是点阵畸变区的迁移，因而位错本身不属于具有一定质量的运动实体，受力的规律与刚体受力的特征完全不同。位错所受的力是一种组态力，只能通过外力使位错运动的效果体现出来。当晶体受到外加应力发生塑性变形，晶体的两部分相对产生了一定的滑移量。塑性变形的实质是位错线的运动，因此晶体受到外力作用产生塑性变形就相当于位错线受到1个力的作用而产生运动。由于位错运动的方向总是与位错线相垂直，所以位错所能感受到的外力总是与位错线相垂直。下面我们用虚功原理来讨论位错线所受的力。

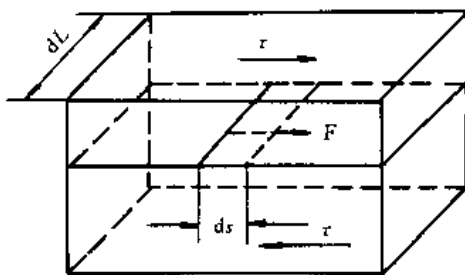


图 4-15 推动位错运动的作用力

设晶体在外加切应力 τ 的作用下，使其中一刃位错线段 dL 沿面积为 A 的滑移面移动 ds 距离（如图 4-15 所示），则由此面引起晶体的相对位移量为 $(dL \cdot ds/A) \cdot b$ ，于是，外加切应力所作的功为： $dw = (\tau A) (dL \cdot ds/A) \cdot b = \tau \cdot dL \cdot ds \cdot b$ 。另一方面，此功相当于作用在位错线上的1个力 F 使位错线段 dL 移动 ds 距离所作的功 $dw = F \cdot ds$ 。于是， $F \cdot ds = \tau \cdot dL \cdot ds \cdot b$ ，即

$$F = \tau \cdot b \cdot dL$$

因而作用于位错线单位长度上的力为

$$f = \frac{F}{dL} = \tau b \quad (4-22)$$

在上式推导过程中，计算位错所受的力做的功时，使用了 $dw = F \cdot ds$ 的表达式，已经设定了所受力 f 与位错线 ds 相垂直。用类似的方法可以同样分析螺位错和混合位错的所受力，图 4-16 (a)、(b)、(c) 分别示意了刃型、螺型和混合型位错运动时的作用力 F 、外力 τ 和位错线相互关系的分析结果。结果表明，无论哪种情况位错线所受力的大小都符合 $f = \tau b$ 的关系。图中的分析结果还表明，位错所受力并不一定与外力方向一致，但是所有类型位错的情况，所受力都是与位错线垂直，并且都必须是从已滑移区指向未滑移区。由于同一位错各线段的柏氏矢量相同，若作用在晶体上的切应力是均匀的，则位错线各处所受到的作用力大小也相同。

如果对晶体加一正应力分量，则有可能使刃位错产生沿垂直滑移面方向上的攀移，此时刃位错所受的力亦称为攀移力。用虚功原理进行分析，位错所受的攀移力可表达为

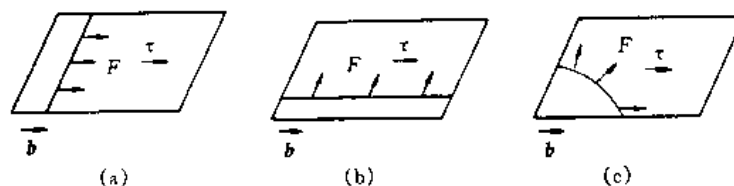


图 4-16 刃型 (a)、螺型 (b) 和混合型 (c) 位错运动时的作用力

$$F_y = -\sigma_{xx} \cdot b \quad (4-23)$$

这个力同样与位错线垂直，从已攀移区指向未攀移区，与位错所受滑移力的分析结果完全一致。

对于位错在一个复杂应力场的作用下，任意位错形式和位置的通用的情况下，用虚功原理可以推出位错受力的一般表达式，其研究结论与以上对具体情况分析结果是相同的。一个复杂应力场可用应力张量 $[\sigma_{ij}]$ 来表示

$$[\sigma_{ij}] = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix}$$

若位错线 dl 移动了 ds 距离，则此位错扫过的面积为 $dl \times ds$ ，在位错所扫过面积的两侧晶体产生了相对位移 b ，因此应力场所作的功等于该面上所受的力与 b 的点积，即

$$dw_1 = [\sigma_{ij} \cdot (dl \times ds)] \cdot b = b \cdot [\sigma_{ij} \cdot (dl \times ds)] = [b \cdot (\sigma_{ij} \times dl)] \cdot ds$$

如果此时位错线受力为 F ，则位错线移动所作功为

$$dw_2 = F \cdot ds$$

因为

$$dw_1 = dw_2$$

所以

$$F = (b \cdot \sigma_{ij}) \times ds$$

单位长位错线所受的力为 $f = F/dl = (b \cdot \sigma_{ij}) \times t = (\sigma_{ij} \cdot b) \times t$ 。即

$$f = \begin{vmatrix} i & j & k \\ M_x & M_y & M_z \\ t_x & t_y & t_z \end{vmatrix} \quad (4-24)$$

式中 t 为单位位错线矢量， t_x 、 t_y 和 t_z 是单位位错矢量 t 在 3 个坐标轴上的投影； b_x 、 b_y 和 b_z 是 b 在 3 个坐标轴上的投影； i 、 j 和 k 是坐标系 3 个轴上的单位矢量； $M_x = \sigma_{xx}b_x + \sigma_{xy}b_y + \sigma_{xz}b_z$ ， $M_y = \sigma_{yx}b_x + \sigma_{yy}b_y + \sigma_{yz}b_z$ ， $M_z = \sigma_{zx}b_x + \sigma_{zy}b_y + \sigma_{zz}b_z$ 。

4.4.2 位错的 Frank-Read 源

由于刚体模型对晶体塑性变形描述的失败，导致了人们寻求位错的模型去解释晶体的塑性变形。然而晶体中的位错是怎样产生的呢？就算晶体结晶时可以产生一定数量的位错，但是为了实现晶体的塑性变形，必须不断地有大量位错运动到晶体表面，只靠结晶时产生一定数量的位错是远远不够的。问题的答案只能是：在外力的作用下，晶体中会不断地形成位错。那么，位错在晶体中的什么地方产生呢？如果认为在外力的作用下，在完整晶体中可以形成位错，也就是说外力可以使完整晶体的任何位置都可以生成位错，这样晶体塑性变形的模型又回到了刚体模型。因此，如果认为晶体的塑性变形是由于位错的运动面产

生的，就必须找出一种机制，位错可以在晶体的某些位置，只需一个不大的外力就可以源源不断地产生出来。

Frank-Read 在 1950 年从理论上解释和找到了位错增殖的合理模型。在晶体中有一段位错两端被固定后，在外力的作用下的鼓起运动就会不断地产生出位错来，图 4-17 给出了这种位错源的动作过程。Frank-Read 源的提出和理解依赖于上节对位错受力的分析结果，这也是为什么把本节排到这里的原因。当位错会鼓起直到成为以固定距离为直径的半圆形状，如图 4-17 (b)，这时位错弯曲的曲率半径达到了最小，因此也是位错进一步运动所需的最大外力的条件。如果外力这时可以大到使位错继续运动，则这个位错源就可以被开动了，这个位错半圆继续运动就会大于固定点的距离，这时位错所受的力依然遵守与位错线垂直，从已滑移区

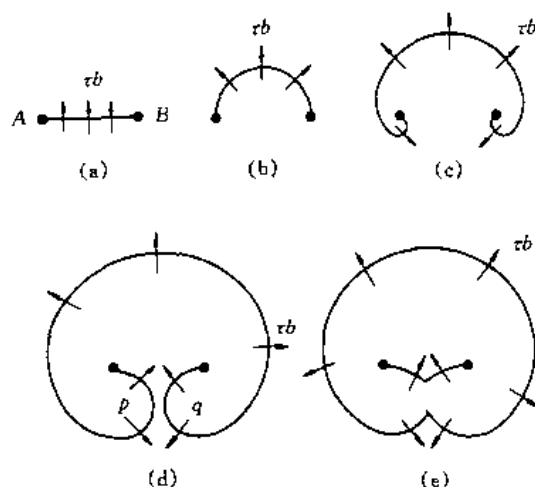


图 4-17 Frank-Read 源的运动过程

指向未滑移区的原则。因此，这时的位错环前部继续向未滑移区的前方运动，而大于固定点距离的位错环部分会从已滑移区向未滑移区后方运动，这样就形成了图 4-17 (c)。当位错环达到如图 4-17 (d) 所示时， p 、 q 两点为柏氏矢量相等的反号位错，分别为左、右螺位错，相遇后彼此抵消。于是，原来的位错线被分成了 2 个部分，一部分成为封闭的位错环，且在外力作用下不断扩大，另一部分在位错线张力和外力作用下，仍恢复原状。重复以上过程，位错就会不断产生出来，如图 4-17 (e) 所示。

从 Frank-Read 源产生出来的位错环，只能具备一个 b ，这是和原位错源的那段固定位错线段的 b 相同的。因此，这个位错环的前部和后部为刃型位错且符号相反，而位错环左右部分为螺位错且螺旋方向也相反。这个位错环运动到晶体表面，由于位错类型的符号的不同，我们会发现，它们所产生的塑性变形方向和效果是相同的，这就是分析各段位错，都是使晶体的上部和下部产生了一个 b 距离的塑性变形。Frank-Read 模型的提出，对人们接受位错运动导致晶体塑性变形的理论有重要的作用。数十年后，当人类可以用电子显微镜观察晶体真实形变的过程时，观察到的位错形成和增殖与 Frank-Read 模型的构想完全相同。

我们再来考查使 Frank-Read 位错源开动至少该加多大的外力呢？前面已经讨论过，在位错弯曲时，所加外切应力与位错线张力平衡，与位错线曲率半径成反比。因此，开动 Frank-Read 源的条件是曲率半径等于位错固定点距离 L 一半时，外界需施加的力

$$\tau_{\max} = \frac{\alpha G b}{2 \cdot \frac{L}{2}} = \frac{\alpha G b}{L} \quad (4-25)$$

显然，能产生位错固定点的距离越小，开动 Frank-Read 源就越困难，对位错能产生固定点的机制有很多种，例如第二相质点、界面、位错交割点等等。对于纯金属，产生位错固定点的主要机制是位错的交割点，在以后对位错交割的讨论会发现，许多情况下位错的交割

不产生固定点,有些情况是产生的。进一步考虑了退火金属中位错的密度,对于纯金属,开动 Frank-Read 源所需的外力是很小的,显著低于位错运动的晶格摩擦阻力。因此,只要能推动金属中已存在位错的运动,位错在不附加多少力下就可以用 Frank-Read 机制不断地增殖出来,这又为 Frank-Read 位错增殖模型提供了合理性的有力支持。当然,如果大量弥散质点的存在或位错被溶质原子富集所固定,开动 Frank-Read 源所需的外力就会大大增加,这时晶体的屈服强度就会大大高于纯金属的强度。

除了以上介绍的 Frank-Read 位错增殖模型外,还有 Frank-Read 单点固定空间位错增殖源等一些其他模型,它们的机理和所得出的结论与已介绍过的双点固定模型是一致的,这里不再赘述。

4.4.3 位错间的相互作用力

一个位错在外力场中会受到 1 个作用力,位错周围存在着 1 个弹性应力场,因此,当 1 个位错接近另一个位错时,就如同有一个外力给这个位错 1 个作用力。先前,我们已经介绍了在任意外力场中,任意位错所受到作用力的计算方法,所以这里讨论位错间的相互作用力,就是把其中 1 个位错看成是外力场。做位错一般受力计算方法的例题。下面我们仅做两种情况的分析。

(1) 2 平行螺位错相互作用的情况如图 4-18 所示。2 位错都平行于 z 轴,第一个位错过原点 (000),第二个位错过点 (x, y, z) ,它们之间的距离为 r ,柏氏矢量分别为 b 和 b' 。两位错间的作用是相互的,作用力大小相等,方向相反。现在我们研究位错 2 位于位错 1 的应力场中,它所受的作用力。此力为

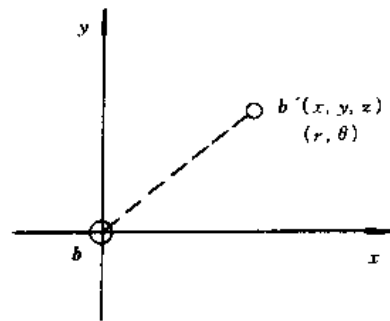


图 4-18 两平行螺位错的相互作用

$$f = \begin{vmatrix} i & j & k \\ M_x & M_y & M_z \\ t_x & t_y & t_z \end{vmatrix}$$

对于位错 2 来讲,由于 t 平行 z 轴,故 $t_x = t_y = 0, t_z = 1, b'_x = b'_y = 0, b'_z = b$ 。 $[\sigma_{ij}]$ 为位错 1 的应力场,因为其为螺位错,故应力场中正应力分量均为零,只有 $\sigma_{xx} = -\frac{Gb}{2\pi} \cdot \frac{y}{x^2 + y^2}, \sigma_{yx} = \frac{Gb}{2\pi} \cdot \frac{x}{x^2 + y^2}$ 。所以在 f 表达式中,去除等于零的因子后,便得到

$$f = M_y t_x i - M_x t_z j = \sigma_{yx} b' i - \sigma_{xx} b' j = \frac{Gbb'}{2\pi} \frac{x}{x^2 + y^2} i + \frac{Gbb'}{2\pi} \frac{y}{x^2 + y^2} j$$

如果用柱坐标表示则

$$f_r = \frac{Gbb'}{2\pi r} \quad (4-26)$$

由此可以得出 2 平行螺位错相互作用的特点:

- ① 此相互作用力大小与位错之间距离 r 成反比,而与 θ 角无关。
- ② 若 2 螺位错同号, b 和 b' 同向,则此作用力为正,2 位错相斥。若 2 螺位错异号, b 和 b' 反向,则此作用力为负,2 位错相吸。

(2) 2 平行刃位错 (b 亦互相平行) 相互作用的情况如图 4-19 所示。两刃位错线均平行

于 z 轴, 它们的 b 矢量均平行于 x 轴, 且分别为 b 和 b' 。位错 1 在通过原点的位置上, 位错 2 位于与它相距 r 的 (x, y, z) 处, 则它们的滑移面均平行于 xz 面, 现在分析位错 2 位于位错 1 应力场中所受到的作用力。对于位错 2, $t_x=t_y=0, t_z=1, b'_x=b', b'_y=b'_z=0$ 。则

$$f = \begin{vmatrix} i & j & k \\ M_x & M_y & M_z \\ t_x & t_y & t_z \end{vmatrix} = M_y t_x i - M_x t_y j = \sigma_{xy} b' i - \sigma_{yx} b' j$$

代入位错 1 的应力场

$$\sigma_{yx} = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}$$

$$\sigma_{xx} = -\frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2}$$

则
$$f = \frac{Gbb'}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} i + \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2} j$$

其中第一项为 x 方向分力 f_x 作用于位错上的滑移力, 第二项为 y 方向上的分力 f_y 作用于位错上的攀移力。由上式可知 2 平行刃位错相互作用的特点:

①分析 f_x 可知, 当 $x=0$ 或 $x=\pm y$ 时, $F_x=0$ 。即位于以上两类位置的位错 2 都不受 x 方向的力, 不会在 xz 平面上产生滑移运动, 是相对稳定的位置。对于 2 平行刃位错同号的情况, 当 $x^2 > y^2$ 即 $|x| > |y|$ 时, 若 $x > 0$, 则 $f_x > 0$, 受 $+x$ 方向的力; 若 $x < 0$, 则 $f_x < 0$, 受 $-x$ 方向的力。所以位错 2 处于这个区间有远离位错 1 的倾向。当 $x=\pm y$ 时, $f_x=0$, 是一种亚稳状态, 因为只要位错 2 稍偏离这个位置, f_x 都会使其远离 $x=\pm y$ 的位置。当 $x^2 < y^2$ 即 $|x| < |y|$ 时, 若 $x > 0$, 则 $f_x < 0$; 若 $x < 0$, 则 $f_x > 0$ 。所以位错 2 有在垂直方向靠拢位错 1 的倾向。特别是 $x=0$ 时, 则 $f_x=0$, 是平衡稳定状态, 因为只要位错 2 稍偏离这个位置, f_x 都会使其回到 $x=0$ 的位置。同号刃位错趋向于垂直排列成位错墙的推理是小角度晶界和回复过程中多边化的结构模型, 在晶体显微结构观察中已被证实。对于 2 平行刃位错异号的情况, 以上讨论结果相反, $y=0$ 处是亚稳定位置, 而 $x=\pm y$ 的位置成为异号位错的稳定平衡位置, 这种异号刃位错呈 45° 角规则排列的现象在晶体显微组织分析中也多次被观察到。平行刃位错相互作用力方向总结表示在图 4-20 中, 图 4-21 则给出了 f_x 的大小沿 x 轴的变化规律。

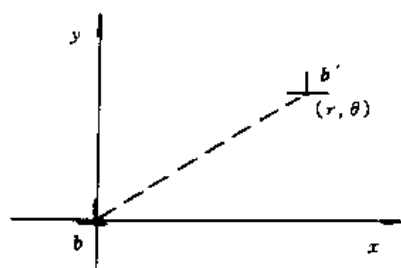


图 4-19 两平行刃位错的相互作用

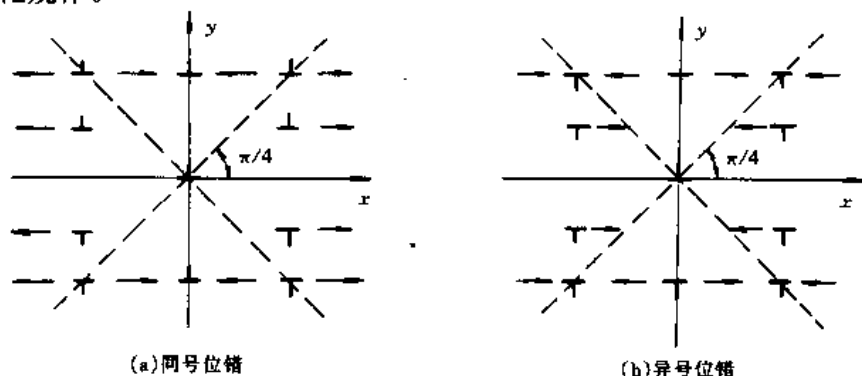


图 4-20 两平行刃位错在 x 轴方向上的作用力

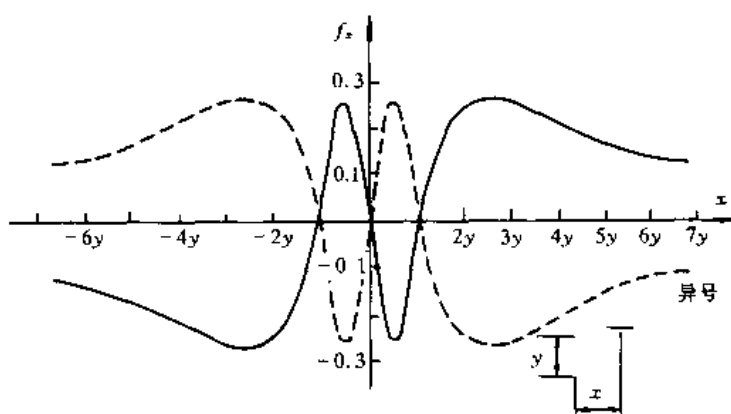


图 4-21 两平行刃位错作用力 f_x 在 x 轴方向上的变化规律

②分析 f_y 可知, 对于同号位错 2, 当 $y > 0$ 时, $f_y > 0$, 在 y 轴正方向受力; 当 $y < 0$ 时, $f_y < 0$, 在 y 轴反方向受力。所以, 同号位错相排斥。对于异号位错 2, 当 $y > 0$ 时, $f_y < 0$; 当 $y < 0$ 时, $f_y > 0$ 。所以, 异号位错相吸引。

4.4.4 位错与点缺陷的作用力

在晶体中存在有点缺陷, 如空位、间隙原子、溶质原子和杂质原子等, 它们在晶体中都引起点阵畸变, 故必然产生应力场, 并与位错的弹性应力场可以有交互作用。这里仅对点缺陷产生球形对称畸变的情况进行讨论。通过用点缺陷代替弹性应力场内的一个基体原子, 考查所引起弹性应变能的变化情况, 来确定相互作用力的大小和方向。

假设晶体为弹性的连续介质, 内有 1 柏氏矢量为 b 的刃位错, 在晶体内挖掉一半径为 R_0 的小洞, 相当于取走 1 个半径为 R_0 的溶剂原子。然后填入 1 半径为 R 的小球, 相当于溶入 1 个半径为 R 的溶质原子。此时引起径向位移 ΔR , 在产生径向位移过程中位错应力场要做功。因为产生的径向位移是垂直球面的, 是球对称的畸变, 故只有位错应力场中的正应力分量做功, 而切应力分量不做功。位错应力场中正应力分量的平均值可用水静压力来表示

$$P = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad (4-27)$$

螺位错应力场没有正应力分量, 只考虑刃位错情况。将刃位错应力场正应力分量数值代入

$$\begin{aligned} P &= \frac{1}{3}[\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy})] = \frac{1}{3}(1 + \nu)(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}) \\ &= \frac{1}{3}(1 + \nu) \left[\frac{Gb}{2\pi(1 - \nu)} \cdot \frac{y(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} - \frac{Gb}{2\pi(1 - \nu)} \cdot \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \right] \\ &= -\frac{1}{3} \frac{(1 + \nu)Gb}{\pi(1 - \nu)} \cdot \frac{y}{x^2 + y^2} \end{aligned}$$

当半径为 R 的溶质原子置换了半径为 R_0 的溶剂原子以后, 引起的体积变化为 $\Delta V = \frac{4}{3}\pi R^3 - \frac{4}{3}\pi R_0^3 = \frac{4}{3}\pi (R^3 - R_0^3)$ 。令 $(R - R_0) = \delta$, δ 称为失配度, 则 $R = R_0(1 + \delta)$, 所以

$$\Delta V = \frac{4}{3}\pi[R_0^3(1+\delta)^3 - R_0^3] \approx 4\pi\delta R_0^3 \quad (4-28)$$

溶质原子溶入时, 克服位错应力场所做功为

$$W = -P\Delta V = \frac{1}{3} \frac{(1+\nu)Gb}{\pi(1-\nu)} \cdot \frac{y}{x^2+y^2} \cdot 4\pi\delta R_0^3 \quad (4-29)$$

若化为柱坐标表示, 则

$$W = \frac{4}{3} \frac{(1+\nu)}{(1-\nu)} Gb\delta R_0^3 \cdot \frac{\sin\theta}{r} \quad (4-30)$$

此 W 即为位错和点缺陷的交互作用能。在上述推算过程中, 我们将溶质原子看作是刚性小球, 即它本身不产生畸变, 仅弹性介质产生畸变。若将溶质原子自身的畸变也考虑进去, 则上式可修改为

$$W = 4Gb\delta R_0^3 \cdot \frac{\sin\theta}{r} = \beta \frac{\sin\theta}{r} \quad (4-31)$$

对于确定的合金系统, β 为常数。

对于上式我们能作出如下讨论:

(1) 若交互作用能为负值, $W < 0$, 则表示位错和溶质原子相互吸引; 若交互作用能为正值, $W > 0$, 则表示位错和溶质原子相互排斥。

(2) 交互作用能 $W \propto 1/r$, 即距离位错中心越近, $|W|$ 越大。当 r 增大则 $|W|$ 减小。但 r 不能小于位错宽度, 即上式不适合于位错中心区。

(3) 位错与溶质原子的相对位置影响 W 值的大小。当 $\sin\theta = 1$ 时, $|W|$ 为 $|W|_{\max}$, 故在 $\theta = \pi/2, \frac{3}{2}\pi, \dots$ 时, $|W|$ 具有极大值。

(4) 若 $R > R_0$, 表示溶质原子溶入后引起晶体体积膨胀。此时若 $\pi > \theta > 0$, 即溶质原子位于正刃位错的上方, 则 $W < 0$; 位错和溶质原子位于正刃位错的下方, 则 $W < 0$, 位错和溶质原子相互吸引。所以对于半径大于溶剂的置换原子, 一定位于刃位错的受膨胀部分才比较稳定, 这一点是很容易理解的。

(5) 若 $R < R_0$, 则表示溶质原子溶入后引起晶体体积收缩。此时若 $0 < \theta < \pi$, $W < 0$, 则小的溶质原子位于刃位错受压缩部分才比较稳定。

(6) 螺位错应力场中无正应力分量, 故螺位错与引起球形对称畸变的点缺陷无交互作用。

(7) 实测的交互作用能的数值, 对于置换型溶质原子近似为 0.1eV , 对间隙型溶质原子近似为 0.5eV 。

位错与溶质原子相互作用的理论可以推测出 Cottrell 气团现象。如果晶体中溶质原子的平均浓度为 C_0 , 溶质原子和位错的交互作用能为 W , 则溶质原子在位错周围的分布, 符合玻尔兹曼常数, T 是绝对温度。溶质原子在位错周围稳定存在情况下, $W < 0$, 且 $|W|$ 越大处, 溶质原子的浓度越高。由位错与溶质原子的交互作用能 $|W| \propto 1/r$, 所以在距离位错较近处的溶质原子浓度高, 溶质原子将云集在位错线的附近, 把位错包围起来。这种包围位错的溶质原子的云集组态, 称为 Cottrell 气团。

由于 Cottrell 气团的存在, 对位错有钉扎作用。在外力的作用下, 位错运动必须摆脱周围云集的溶质原子, 表现出材料具有较高的屈服强度。一旦摆脱了 Cottrell 气团后, 位错进

一步的运动就变得容易,只需要较小的外力就行了,表现出材料具有较低的屈服强度。实践中,在一些材料中测到了这种高应力下屈服后,继续塑性变形时所需外力变小的现象,被称为材料的上、下屈服点现象。材料的上、下屈服点现象对于低碳钢是有害的,因为它导致低碳钢板在随后的冲压成形中变形不均匀,表面皱褶而成为废品。由于一般 Cottrell 气团都是由间隙溶质原子所形成,所以消除它的主要方法是减少间隙原子或使所有间隙原子都以化合物方式存在。实践中,也有采用预变形 3%~5% 越过上屈服点的方法,但采用这种方法要注意预变形和冲压成形之间间隔时间不能太长,否则 Cottrell 气团又会自动形成。Cottrell 气团也可以恰当控制用来提高材料的性能。例如在超高强度钢中,进行塑性变形产生大量位错后,在适当温度下保持一定时间产生 Cottrell 气团,以使材料的强度得到进一步提高,而超高强度钢用作结构件一般不用塑性变形成形,因此塑性变形不均匀性的缺陷对它不产生危害。形变后经一定时间,在材料中产生 Cottrell 气团的过程称为应变时效。因此,应变时效可以是有害的也可以是有益的。

4.5 位错的运动

我们已经论证过了位错的运动可以产生晶体的宏观塑性变形,而且建立了位错增殖的合理模型。由于位错的运动只涉及到滑移面上部分原子的受力现象,故此定性论证了以位错运动方式实现塑性变形比滑移面上原子层整体刚性位移的塑性变形方式需要较小的外力,并与实测的晶体屈服强度符合。本节我们将对位错运动的阻力进行定量的讨论,考查位错运动相互交割的情况,以及位错运动遇到障碍物塞积的现象和位错运动分解和合成的可能性和规律性。

4.5.1 位错运动的晶格阻力

晶体刚体塑性变形模型的不成功处就在于它所预测的纯金属的屈服强度与实测结果相差甚远。然而,如果位错运动是晶体塑性变形的机制的话,必须证明位错运动所遇到的阻力与实测的材料屈服强度相接近。前面的章节我们讨论位错增殖的机制时指出,如果对于纯金属,位错密度较低而晶粒尺寸又较大,位错上存在的钉扎固定点之间的距离很大,则开动 Frank-Read 位错源所需的附加外力可以忽略不计。显然位错运动的阻力必然来自晶格对位错运动的摩擦阻力。

位错周围的弹性应力场对位错中心线是对称的,由此周围弹性应力场的移动是不存在晶体阻力的,阻力只能来自位错中心区原子严重错排所引起能量分布的特征,然而有关该区域原子排布的细节至今还没有准确地描述。

Peierls 在 20 世纪 40 年代初提出了一个位错的点阵模型,该模型并不涉及真实原子的排布,而是从弹性力学的角度去描述当晶体中产生一个位错时,滑移面上下层原子各列相对位移的分布。Nabarro 数年后给出了位移描述函数的解

$$u_x = -\frac{b}{2\pi} \arctan \frac{x}{\xi} \quad (4-32)$$

式中 ξ 是半位错宽度,也就是只有当 $-\xi < x < \xi$ 之后,位错的位移与应力的关系符合线性理想弹性体关系。如果设定在位错中心区,滑移面上切应力和位移符合正弦关系,则

$$\xi = d/2(1 - \nu)$$

这里 d 是滑移面的面间距。实际位错宽度的测量结果表明,这个计算值基本是可行的,比

实测结果偏小一些，但理论计算时广泛采用这个计算式。

当晶体不存在位错时，每一个原子都处于平衡位置上，它的势能曲线 $E-x$ 如图 4-22 (a) 所示。能量变化是周期性的，原子都规律地排在势能谷的位置。如果有一位错存在，只有位错中心区的原子严重偏离了平衡位置，且偏离量随距位错核心距离的增加而减小，此时原子排列的势能曲线如图 4-22 (b) 所示，原子所处位置的能量变化是对称于多余半原子面的。显然，位错核心区的能量高于正常排列时的势能。此时如果我们把滑移面上、下每一对原子偏离正常的平衡位置所产生的错排能叠加起来，可以求得位错的总错排能 W_{AB} ，按 Peierls-Nabarro 模型计算的结果

$$W_{AB} = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \left[1 + 2\exp\left(-\frac{4\pi\xi}{b}\right) \cdot \cos 4\pi\alpha \right]$$

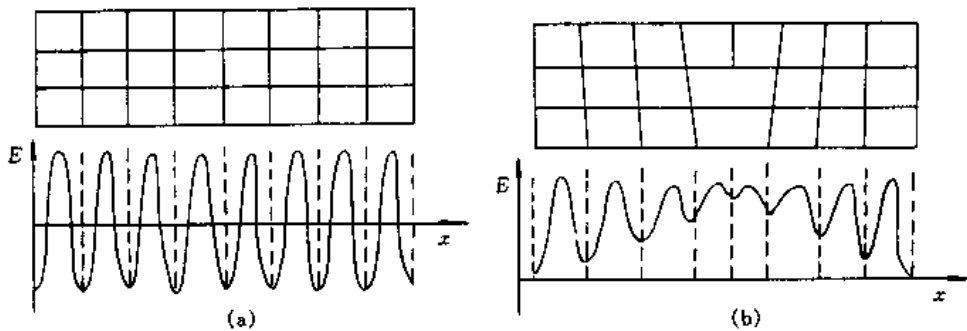


图 4-22 理想晶体原子势能曲线
(a) 和存在刃位错时的势能曲线 (b)

其中引入了一个新参数 α ，其物理意义是 ab 表示的是位错中心到含有该位错的晶体的对称位置的距离。把上式对距离 ab 求导就是位错运动时晶格产生的对位错的运动阻力

$$F = \frac{\partial W_{AB}}{\partial(ab)} = \frac{2Gb}{1-\nu} \exp(-4\pi\xi/b) \cdot \sin 4\pi\alpha \quad (4-33)$$

上式表明位错运动时，晶格的作用力是一个周期函数，也就是位错的势能对位置是个周期函数。当位错运动时，中心区必须要通过一系列的能峰和能谷，位错线越过能峰时所需克服的阻力就是位错运动的晶格摩擦力，也称为 P-N 力。当位错线跃上能峰时，外力必须克服 P-N 力提高位错势能而做功。当位错继续运动时，晶格内力将使位错自动从能峰位置回到另一个能谷位置，这时位错把外力使其储存的势能释放出来，以热能的形式散失掉。位错运动不断重复此过程，所以晶格对位错运动产生的 P-N 阻力应该称为晶格摩擦力。那么这个 P-N 力应是上式中的极大值，即在能峰顶时的阻力值。因此上式中取 $\sin 4\pi\alpha = 1$ ，得到 P-N 力的近似理论表达式

$$\tau_{P-N} = \frac{F_{max}}{b} = \frac{2G}{1-\nu} \exp(-4\pi\xi/b)$$

如果把 $\xi = d/2 (1-\nu)$ 的近似表达式代入

$$\tau_{P-N} = \frac{2G}{1-\nu} \exp\left(-\frac{2\pi d}{(1-\nu)b}\right) \quad (4-34)$$

如果把纯 Al 的数值代入式 (4-33), $d=a/\sqrt{3}$, $b=\frac{\sqrt{2}}{2}a$ 和 $G=26\text{GPa}$, 则 $\tau_{P-N}=35.6\text{MPa}$, 与纯 Al 的临界分切应力相近, 但仅为工业纯 Al 所测得的屈服强度的一半左右。显然, 工业纯 Al 中存在有晶界和一定数量的位错, 这些都会对位错运动起作用, 也就是说对晶体有强化作用, 在第 6 章里将对这些强化作用进行定量计算, 将证明以位错运动理论计算出的 Al 多晶体材料的屈服强度值与实测值符合的很好。

派-纳位错模型计算出的半位错宽度值虽有一定误差, 但 $\xi=d/2(1-\nu)$ 有重要的概念上参考意义, P-N 力的表达式也具有重要意义:

- (1) 晶体中位错滑移所需的切应力是低的, 计算结果与实际的临界分切应力相近。
- (2) d 取值越大, b 取值越小, 则晶格阻力越小。滑移面取密排面时 d 值最大, 滑移方向取密排方向时 b 值最小, 因而滑移系多由密排面和密排方向组成。
- (3) 位错宽度越小, 则滑移的晶格阻力越大。对于塑性材料, 位错宽度很宽, 可达约 10 个原子间距, 而陶瓷及具有定向共价键的材料, 位错宽度很小, 晶格阻力很大, 从而表现出强的脆性。

4.5.2 位错的切割

我们在讨论位错增殖机制时, 曾指出, 位错的交割形成结点产生位错运动的固定点, 可能是纯金属中位错增殖的主要来源。但是我们对以下位错交割的 4 个例子的分析会得出, 位错交割不一定就会产生位错运动的固定点。

当一位错交割过另一位错时, 会给被交割位错上产生多余的一段位错。这一段多增出来的位错其 b 与该位错线本身的 b 相同。而这段多出的位错线的取向和长度等于另一交割位错的 b 。如果这一段多出的位错处于被交割本身位错的原滑移面上, 则这段新产生的位错称为扭折; 如果这一段新产生出来的位错垂直于被交割本身位错的原滑移面, 则称该位错产生了 1 个割阶。

交割例一: 2 刃位错线互相垂直, b 亦互相垂直。如图 4-23 所示, 假设存在互相垂直的 AB 、 CD 两条位错线, 它们的柏氏矢量 $b_1 \perp b_2$, AB 滑移面与 DC 滑移面垂直。当 CD 在自身滑移而上滑移时, 它不与 AB 相切割, 因此不产生增加弯折。而 AB 在自身滑移面上滑移时, 将与 CD 位错相切割。当 AB 由 CD 的左侧滑移到右侧时, CD 位错出现弯折。此弯折

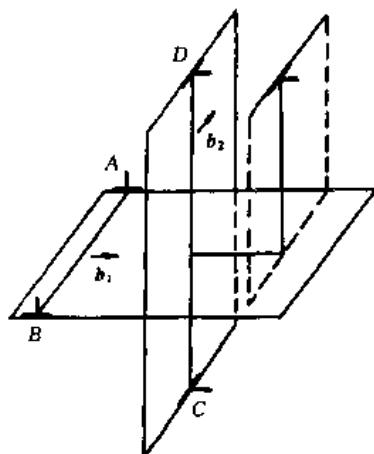


图 4-23 柏氏矢量垂直的两刃位错的切割

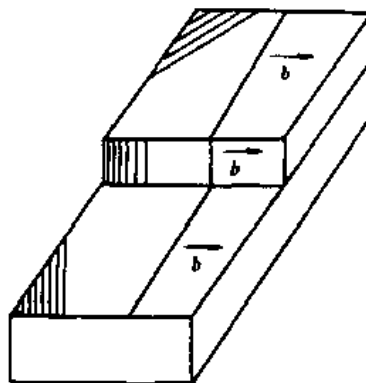


图 4-24 滑移割阶

不在原滑移面内，而在垂直滑移面的方向上，故为割阶。割阶的长度等于 $|b_1|$ 。由于一根位错线只有一个 b ，故割阶部分的 b 仍为 b_2 。所以此小割阶为一刃位错，它的滑移面和 CD 原滑移面是相互垂直的。当原位错在滑移面上滑移时，可以携带小割阶一起滑移，但分别有各自的滑移面。这种割阶称为滑移割阶，如图 4-24 所示。所以这种交割情况，不产生位错滑移固定点。

交割例二：2 刃位错互相垂直，而柏氏矢量互相平行。此 2 位错相对运动切割后，各自产生一小弯折，如图 4-25 所示。这 2 条位错线上的小弯折都在原位错的滑移面上，它们均为扭折，且均为螺位错。这种扭折是不稳定的，由于位错线张力的作用，将力图使位错线变直，扭折消失，因此它不影响原位错的滑移，不产生位错滑移的固定点。

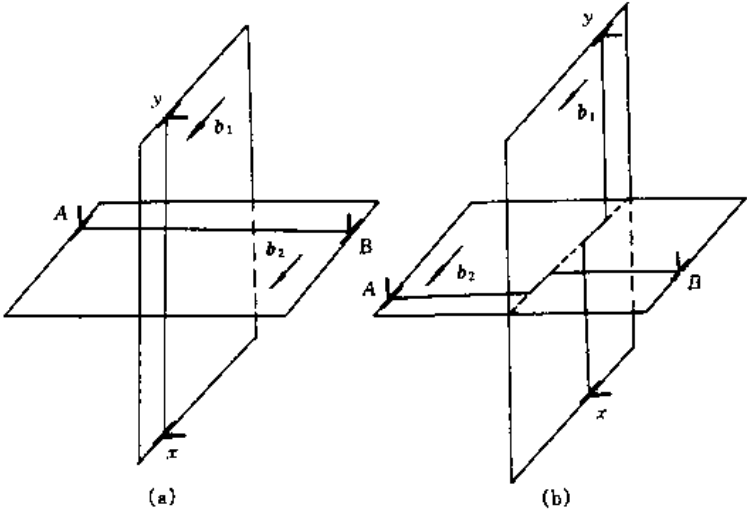


图 4-25 两柏氏矢量平行的刃位错交割
(a) 交割前；(b) 交割后形成扭折

交割例三：1 个刃位错与相互垂直的 1 个螺位错。假设有刃位错 AB 和螺位错线 CD 垂直（图 4-26），它们的柏氏矢量 $b_1 \perp b_2$ 。当它们在滑移面上滑移而相互切割时，在 CD 上产

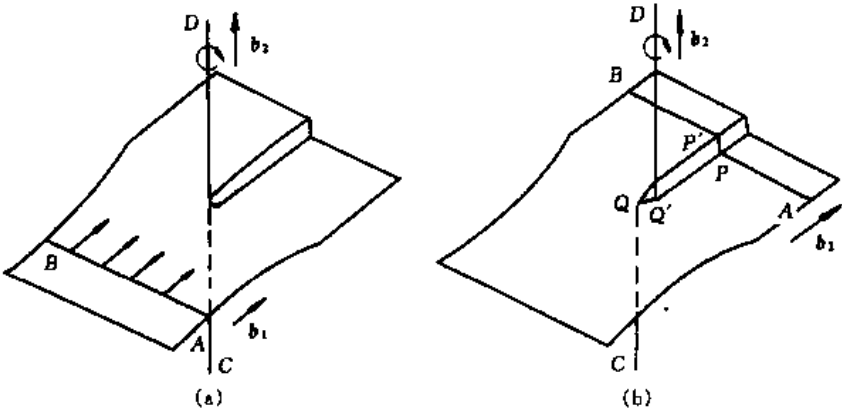


图 4-26 刃位错与螺位错的交割
(a) 交割前；(b) 交割后

生一扭折 QQ' ，此扭折为刃位错。在 AB 上产生一割阶 PP' ，此割阶为刃位错，它可以随原位错 AB 一起滑移，故为滑移割阶。因此，这种交割情况，可不产生位错滑移固定点。

交割例四：2 垂直螺位错。螺位错线 $AB \perp CD$ ，它们的 b 当然也是互相垂直， $b_1 \perp b_2$ （见图 4-27）。 AB 、 CD 运动，相互切割后各自在垂直滑移面方向上产生一割阶 QQ' 和 PP' ，此两割阶均为刃位错。当 AB 、 CD 位错在原滑移面上滑移时，其中的割阶部分只能一起攀移，即割阶沿位错滑移方向运动只能在垂直自身滑移面方向上运动，故此割阶称为攀移割阶。只有刃位错可以攀移运动，刃位错的攀移表现在多余的半原子面增长或缩短。因此，位错的攀移必须伴随着空位的产生或空位的消失。而切应力不能使位错攀移，位错攀移的阻力是非常大的，所以，攀移割阶是基本上不能随滑移位错运动的，起到形成位错滑移固定结点的作用。

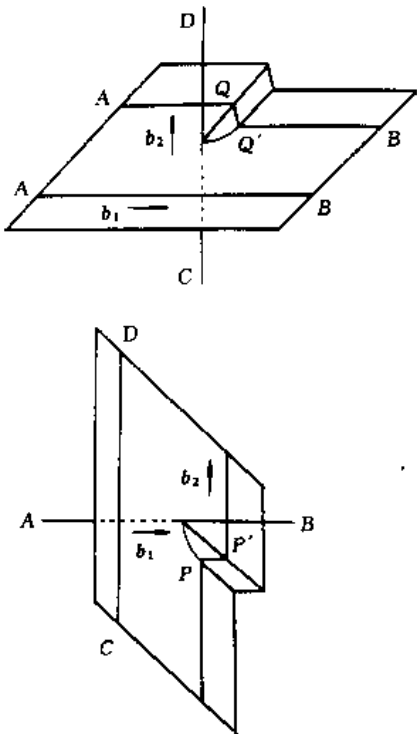


图 4-27 两螺位错之间的切割

如果攀移割阶在很大正应力的作用下可以与滑移位错一起运动，这样在攀移割阶运动的后边将产生一系列空位，图 4-28 给出了这种运动过程的图示。这种位错移动形式的存在，正是金属经塑性变形后，其空位浓度会显著增加的原因。图 4-29 表示出了攀移割阶对滑移位错产生了滑移固定点后，位错进一步滑移时，会产生位错偶极子和位错偶环等位错组态。变形后金属的电子显微镜观察已经多次得到了图 4-29 所示的位错组态存在的图像。

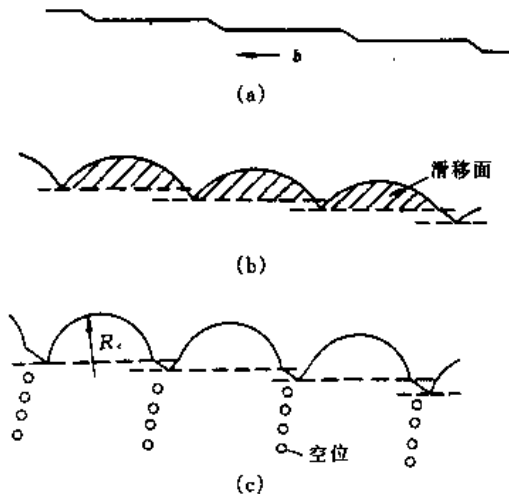


图 4-28 带割阶螺位错的运动
(a) 零应力下的位错；(b) 加切应力后位错在滑移面上弯曲；(c) 位错运动，割阶后产生空位

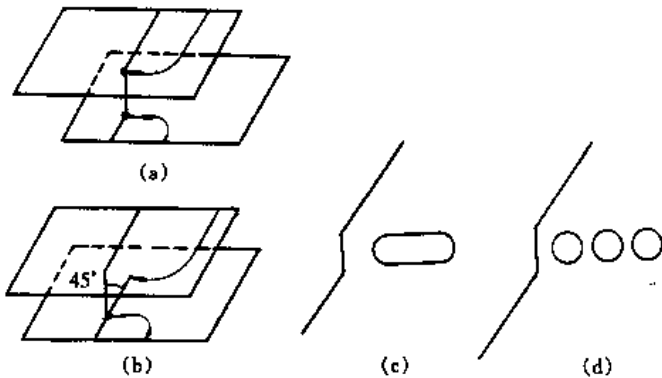


图 4-29 位错割阶处形成位错偶
(a) 割阶两端形成位错偶；(b) 处在稳定状态的位错偶；(c) 位错偶形成位错环；(d) 位错环分解为小环

4.5.3 位错的塞积

位错塞积是在同一滑移面上许多同号位错在障碍前堆积而形成的一种位错组态。若障碍是足够强时，领先位错难于通过障碍，会使堆积的位错数目不断增加并最后导致位错源停止开动。障碍物可以是晶界、第二相粒子、不动位错等，形成所谓位错塞积群，如图 4-30 所示。

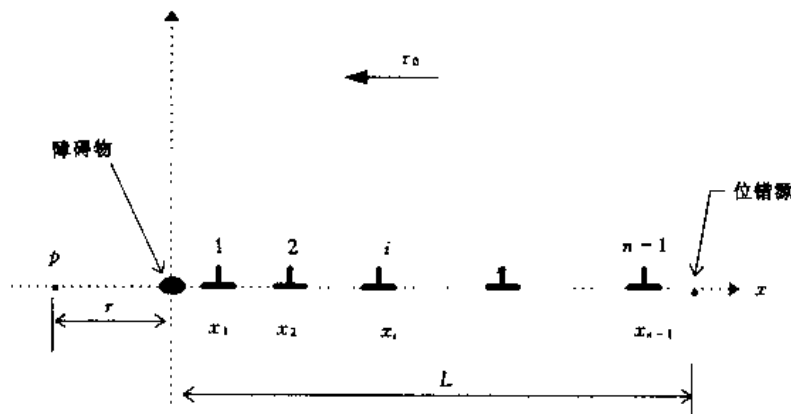


图 4-30 刃位错塞积群

当位错产生塞积的时候，后面的位错由于受到外力的作用，要推着前面的位错继续前进，而前而被障碍物阻挡的位错对后面的位错有一斥力，使后面的位错停滞。整个的位错塞积群对位错源有一反作用力，塞积群的位错数目越多，对位错源的反作用力越大。当位错塞积的数目达到一定值 n 时，它对位错源的反作用力足以抗衡外力的作用，而使位错源停止动作，中止发放位错。由此可知，塞积群中位错数目 n 一定和外加切应力大小有关，和位错柏氏矢量的大小有关，也和位错源到障碍物的距离 L 有关。在 n 个位错形成的塞积群中，它们按一定的规律分布，其中每个位错受到两种力的作用。其一为外加应力场的作用， $F = \tau_0 b$ ；其二受到塞积群中其他位错应力场的作用。当这两种力达到平衡时，位错处于某平衡位置。

假设有 n 个刃型位错沿 x 方向塞积，领先位错在 $x=0$ 处，其余位错的位置分别以 $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_{n-1}$ 表示，则第 j 个位错作用在 i 位错上的作用力为 $F_i = \tau_j b$ ，此 τ_j 即为 j 位错应力场中的 σ_{xy} ，则

$$F_i = \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \quad (4-35)$$

将 $y=0$ 代入则

$$F_i = \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{1}{x} = \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{1}{x_j - x_i}$$

领先位错后面 ($x>0$) 的各个位错 i 所受到的作用力，等于外加力 ($F = \tau_0 b$) 与其他位错对其 i 位错作用力的总和

$$f_i = \tau_0 b + \sum_{\substack{j=0 \\ j \neq i}}^{n-1} \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{1}{x_j - x_i} \quad (4-36)$$

在平衡状态下 $f_i=0$ ，而 i 可以从 1 至 $(n-1)$ ，所以可列出 $n-1$ 个方程

$$\tau_0 = \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)} \sum_{\substack{i=0 \\ i \neq j}}^{n-1} \frac{1}{x_j - x_i}$$

位错 i 距障碍物距离 x_i 可以从 n 次 Laguerre 多项式导数等于零求得, 当 n 很大时, Eshelby 解得

$$x_i = \frac{D\pi^2}{8n\sigma_0} i^2 \quad (4-37)$$

式中 $D = \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)}$ 。

这样的塞积群的领先位错在 $x=0$ 处, 其余位错沿 $y=0$ 平面推开, 越排越稀。 n 个位错排列的长度 L 称为位错塞积群长度, 当 n 很大时, $(n-1)^2 \approx n^2$, $L = x_{n-1}$, 则

$$L \approx \frac{D\pi^2 n}{8\tau_0} \quad (4-38)$$

从 x_i 和 L 的表达式可以得出:

(1) 在塞积群中, 各位错的排列不是等距离的, 随位错距障碍物距离的增加而越来越疏, $x_1 = \frac{D\pi^2}{8n\tau_0}$, $x_2 = 4x_1$, $x_3 = 9x_1$, $\dots\dots$ 。

(2) 位错塞积群的总长度 L 与塞积位错数目 n 成正比, 而与外加切应力 τ_0 成反比。

现在我们来讨论塞积位错群产生的应力场。首先用虚功原理来推算位错塞积群作用于障碍物的力。

假设塞积群中, 每个位错的柏氏矢量大小均为 b , 若此时外加切应力为 τ_0 , 则每一个位错都会受到力 $\tau_0 b$ 的作用, 如果在此力作用下整个塞积群向前移动了 δx 的距离, 则外力场所做功为 $n \cdot \tau_0 \cdot b \cdot \delta x$ 。从另一方面来看, 塞积群和障碍物有相互作用, 如果我们假定障碍物只和塞积群中的领先位错有相互作用, 它们相互作用力为 τ' , 则当领先位错受到外力场作用而向前移动 δx 时, 则障碍物作用在领先位错上的力为 $\tau' b$, 此时力 $\tau' b$ 所做的功为 $\tau' b \delta x$ 。这两个功应该相等, 即

$$\tau' b \delta x = n \cdot \tau_0 \cdot b \cdot \delta x$$

所以

$$\tau' = n \cdot \tau_0 \quad (4-39)$$

此结果表明, 塞积群的领先位错对障碍物的作用力比外力增加了 n 倍, 在障碍物前产生了应力集中。随着塞积群中位错数目 n 的增大, 在障碍物前的应力集中不断加大, 当增大到一定程度时, 可以摧毁障碍, 也可能在应力集中处引起裂纹。

让我们接下来考察晶体中距位错塞积群距离为 r 的 p 点受力情况 (图 4-30), p 点处切应力应为外加切应力 τ_0 和塞积群中各位错 (i) 所产生切应力的总和 (i 从 0 到 $n-1$)

$$\tau(r) = \tau_0 + \frac{Gb^2}{2\pi(1-\nu)} \sum_{i=0}^{n-1} \frac{1}{r + x_i} \quad (4-40)$$

上式说明:

(1) 当 $r \ll x_1$ 时, 情景和障碍物本身是一致的, 按以上分析, 该处所受力 $\tau(r) = n\tau_0$ 。

(2) 当 $r \gg x_1$ 时, 即该 p 点距离塞积位错群较远, 此时塞积群的应力场可看作是一个柏氏矢量为 nb 的超位错引起的应力场, 其在 p 点产生的应力

$$\tau(r) = \tau_0 + \frac{Gnb}{2\pi(1-\nu)} \frac{1}{r} \quad (4-41)$$

(3) 当 $x_1 \ll r \ll L$ 时, 可以把塞积群中位错看作是连续分布的, 那么在 $x \sim x+dx$ 范围内有 di 个位错, 则位错密度可以表示为 di/dx , 并用 k 代替 $1-\nu$ 。据此, $\tau(r)$ 表达式可写为

$$\tau(r) = \tau_0 + \frac{Gb}{2\pi k} \int_0^L \frac{\frac{di}{dx} dx}{r+x}$$

而由 $x_i = \frac{Gb\pi}{16(1-\nu)n\tau_0} i^2$ 表达式可得

$$i = \left(x \cdot \frac{16k \cdot n\tau_0}{Gb\pi} \right)^{1/2} \quad (4-42)$$

根据 $n = k\tau_0 L / Gb$, 且对上式求导, 则

$$\frac{di}{dx} = \frac{2k\tau_0}{Gb} \left(\frac{L}{x} \right)^{1/2}$$

所以

$$\begin{aligned} \tau(r) &= \tau_0 + \frac{Gb}{2\pi k} \int_0^L \frac{\frac{di}{dx} dx}{r+x} \\ &= \tau_0 + \frac{Gb}{2\pi k} \cdot \frac{2\pi k}{Gb} \int_0^L \frac{\left(\frac{L}{x} \right)^{1/2} dx}{r+x} \\ &= \tau_0 + \frac{\tau_0}{\pi} \int_0^L \frac{\left(\frac{L}{x} \right)^{1/2} dx}{r+x} \\ &\approx \tau_0 + \tau_0 \left(\frac{L}{r} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

由此可以看出, 由于位错塞积群的存在, 在塞积群附近, 晶体所受的力比外加作用力大, 即晶体受的力被塞积群给放大了, 这个力与塞积群距离的平方根成反比, 而与塞积群长度或塞积群位错数目的平方根成正比。显然, 位错塞积群的数目愈多, 对晶体屈服强度的降低愈大。

4.5.4 位错的分解与合成

以上我们讨论的都是单位位错, 也可称作全位错, 就是位错的 b 是原子间距的整数倍, 当然通常是指晶体某方向上的 1 个原子距离。但实际晶体中还存在着另一类位错, 它们的 b 不是晶体中的原子间距离, 而是小于这个距离, 这类位错周围原子的排布情况将更复杂一些, 被称为不全位错、半位错或部分位错。这里仅以 fcc 结构中存在的两种形式的不全位错为例进行讨论。

既然存在有不全位错, 而且位错可以只通过其 b 来表达和考察, 则不需涉及真实原子状态位错也可以进行合成行为, 只要保证 b 的不变和结构上的可能性就行了。晶体中位错组态和行为的电子显微镜实际观察, 已充分证实了位错的分解和合成的行为。位错分解或合成能够进行的条件有两条。其一是几何条件, 也就是位错反应必须保证 b 的守恒性, 而且从晶体结构上也必须具有这种 b 存在的几何条件。其二是能量条件, 因为位错的能量正比于位错 b 的平方, 所以能量条件可以表示为 $\sum b_{\text{前}}^2 > \sum b_{\text{后}}^2$, 也就是位错反应前各位错 b 的平方和必须大于反应后产生的各位错 b 的平方总和。这里也仅是对 fcc 结构中位错的分解和合成为例

进行一些讨论。

fcc 结构中存在的一类部分位错被称为 Frank 位错，Frank 部分位错与 fcc 结构中层错的存在密切相关。可以认为 fcc 结构的晶体是以它的最密排面 $\{111\}$ 堆垛而成的，正常的堆垛次序为 $ABCABC\cdots$ 。如果由于某种原因而使密排面的堆垛次序遭到破坏，使整个一层密排面上的原子都发生了错排，这种缺陷称为层错。层错是一种面缺陷。面心立方晶体中的层错有两种类型：内禀层错和外禀层错。

内禀层错可称为抽出型层错，它相当于在正常的 $\{111\}$ 堆垛次序中抽出一层而形成的。例如原 $\{111\}$ 面堆垛次序为 $ABCABC\cdots$ ，在 AC 处堆垛次序被破坏了，出现了层错。内禀层错还可以通过晶体相对滑移面形成，如沿 $\{111\}$ 面， A 层以上原子沿 $[\bar{1}\bar{2}1]$ 方向移动了 $\frac{a}{6}[\bar{1}\bar{2}1]$ 距离，即相当于 B 层原子移到 C 位置， C 又移到 A 位置，见图 4-31。外禀位错又称为插入型层错，它相当于在正常的堆垛次序中，插入一层密排面而形成的。例如原密排面 $\{111\}$ 堆垛的正常次序中，在 A 、 B 层中间插入一层 C ，堆垛次序成为 $ABCACBCABC\cdots$ 。外禀位错也可以通过相对滑移而形成，将 $\{111\}$ 密排面的某一层（例如 C 层）固定，

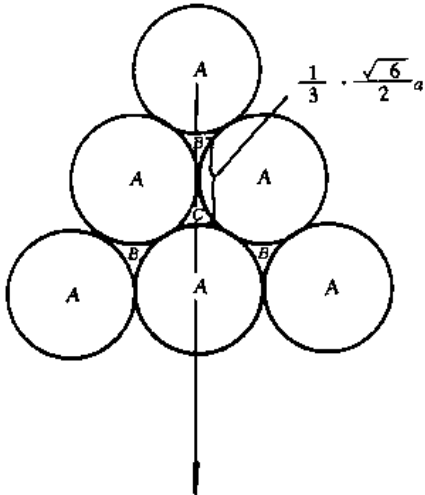


图 4-31 面心立方密排面上原子的位置

然后上、下两侧都相对移到一个 $\frac{a}{6} \langle 112 \rangle$ 即可。

层错的产生，破坏了次近邻原子间的相互关系，使晶体的能态升高（层错能），但未破坏最近邻原子间的关系。亦即在层错处，只有连续 3 层原子面的关系中，才能发现与正常堆垛次序的差别。所以一般来讲，层错能的数值是较低的。从实验中可以测量金属层错能，其结果示于表 4-2。金属中出现层错的几率与层错能有关，层错能越高，出现的几率越小。例如，奥氏体不锈钢和 α 黄铜层错能低，易在电镜下观察到层错。铝的层错能高，很难观察到层错。

表 4-2 某些面心立方金属及合金的层错能

金属晶体	层错能/ $\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$
银	2.5×10^{-6}
金	4.5×10^{-6}
铜	4.0×10^{-6}
铝	2.0×10^{-5}
镍	2.4×10^{-6}
黄铜	3.5×10^{-6}
奥氏体不锈钢	1.5×10^{-6}

当晶体中出现层错时，一种可能是层错区贯穿整个晶体，这种层错是很少见的；另一

种可能是层错只出现在局部区域，此时层错区域和原子正常排列区域的分界处即为不全位错。它符合于位错线是已滑移区与未滑移区分界线的定义，所以不全位错是和层错联系在一起的，层错的边界就是不全位错。当 fcc 结构中产生内禀或外禀层错时，层错与正常晶体界面处就是 Frank 不全位错。抽出型层错边界的 Frank 不全位错为单 Frank 位错，是负 Frank 位错，其示意图见图 4-32。插入型层错边界的 Frank 不全位错为双 Frank 位错，是正 Frank 位错，其示意图见图 4-33。Frank 不全位错的柏氏矢量为 $\{111\}$ 面的面间距， $b = \frac{a}{3} \langle 111 \rangle$ ，它垂直于 $\{111\}$ 面，也垂直于 $\{111\}$ 面上的位错线，Frank 位错线显然也是在 $\{111\}$ 面上，故 Frank 位错是纯刃型位错，其滑移面是 $\{011\}$ ，滑移方向是 $\langle 111 \rangle$ ，在 fcc 结构中这样的滑移是不能进行的。因此，Frank 位错只能进行攀移，它的攀移就相当于层错的扩大和缩小。

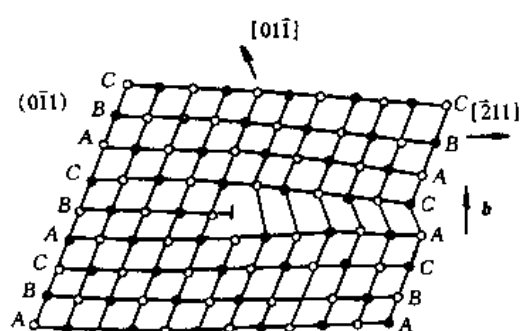


图 4-32 面心立方晶体中的负 Frank 位错

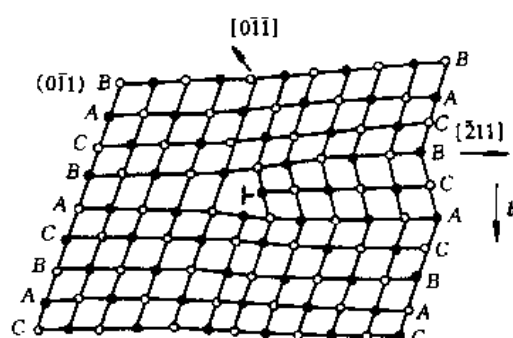


图 4-33 面心立方晶体中的正 Frank 位错

Shockley 不全位错是和 fcc 结构中单位位错的分解相联系的。我们把介绍扩展位错作为位错分解的一个例子，而 Shockley 不全位错的形象和应用也就自然清楚了。在实际晶体中，组态不稳定的位错可以转化为组态稳定的位错，这种位错组态之间的转化称为位错反应。如图 4-34 所示，在 fcc 结构的晶体中，若存在一个全位错 $b = \frac{a}{2} [10\bar{1}]$ ，当此位错在其滑移面 (111) 上滑移时，相当于 C 位置的原子由原位置滑移到相邻另一个 C 位置，但这种滑移需要克服的能垒高些。如果原子由 C 到 A 位置，再由 A 到另一个 C 位置，如图 4-34 所

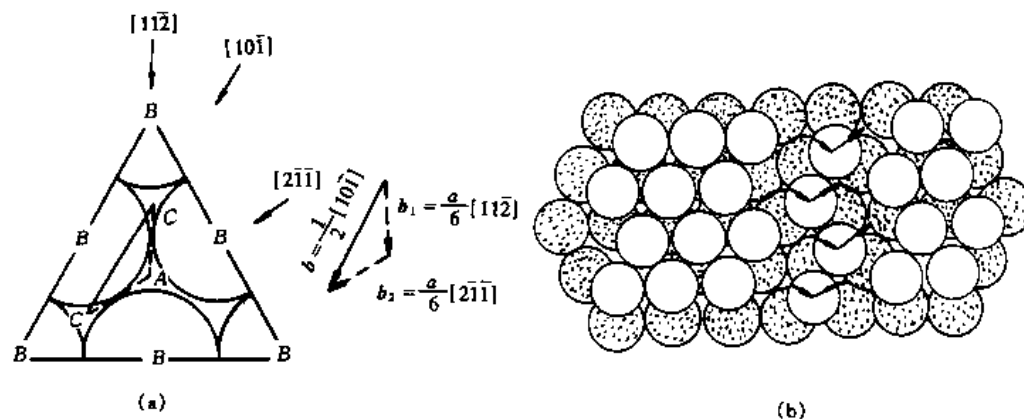


图 4-34 面心立方晶体中全位错的分解

示, 原子沿“山谷”滑移, 走一条虽然“曲折”但比较“平坦”的路径, 更容易实现。从位错运动的角度来考查, 此即相当于全位错 $b = \frac{a}{2} [10\bar{1}]$ 分解为 2 个不全位错

$$\frac{a}{2}[10\bar{1}] \rightarrow \frac{a}{6}[11\bar{2}] + \frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}]$$

分解后的不全位错被称为 Shockley 位错, 而这样的 2 个 Shockley 位错一起被称为扩展位错。我们可以看出 Shockley 位错位于 $\{111\}$ 面上, b 也位于 $\{111\}$ 面上, 因此它的滑移面是 $\{111\}$ 面, 滑移方向是 $\langle 211 \rangle$ 方向, 这在 fcc 结构晶体中滑移是可以进行的, 因此 Shockley 位错是可动位错。而且, 它的 b 和位错线都在同一面上, 根据真实位错线的形状, Shockley 位错可以是纯刃型或纯螺型组合的混合位错。

我们再来分析上述位错分解反应能否进行。图 4-35 向我们展示了扩展位错能进行的几何条件, 即 $\Sigma b_{\text{前}} = \Sigma b_{\text{后}}$ 。从能量条件来看, $\Sigma b_{\text{前}}^2 = \frac{a^2}{4} \cdot 2 = \frac{a^2}{2}$, $\Sigma b_{\text{后}}^2 = \frac{a^2}{6^2} \cdot 6 + \frac{a^2}{6^2} \cdot 6 = \frac{a^2}{3}$, $\frac{1}{2}a^2 > \frac{1}{3}a^2$, 所以能量条件满足, 分解反应可以进行。但是, 认真的分析表明, 扩展位错的产生导致了在两 Shockley 位错之间产生了一条层错, 层错的出现必然导致系统能量的提高, 所以扩展位错能否形成或能扩展开的距离还必须考虑层错的作用。设两 Shockley 位错扩展开的距离为 d , 晶体的层错能为 γ 。两 Shockley 位错相互平行, b 之间的夹角为 $60^\circ < \pi/2$, 因此属于相互同号位错具有排斥力, 这个排斥力可用前面介绍过的位错间相互作用力的通用计算向量表达式来计算, 其结果为

$$F = K \frac{Gb^2}{8\pi d}$$

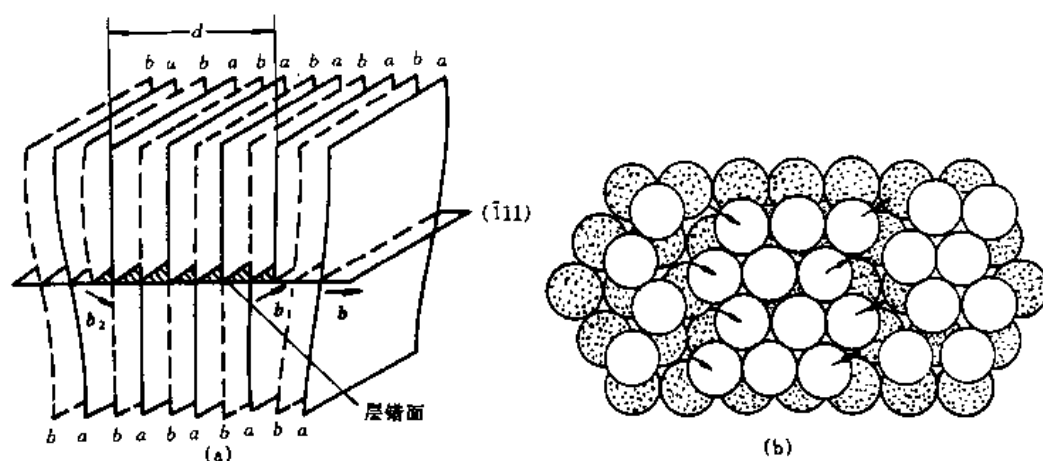


图 4-35 单位刃位错分解为扩展位错的示意图

其中

$$K = \frac{2-\nu}{1-\nu} \left(1 - \frac{2\nu}{2-\nu} \cos 2\phi \right) \quad (4-43)$$

式中 ϕ 是扩展前全位错的 b 与位错线间的夹角; b 为分解后的柏氏矢量。位错分解后, 两 Shockley 位错间产生了同样宽度是 d 的一条层错, 层错的产生会给两 Shockley 位错作用一

个相互吸引的力，这个力的大小就等于层错能的数值。让斥力等于引力就得到了分解时 Shockley 位错的平衡距离，即层错平衡宽度

$$d = K \frac{Gb^2}{8\pi\gamma} \quad (4-44)$$

此式表明，扩展位错的宽度与层错能成反比。例如 Al 的层错能高，扩展位错仅有 1~2 个原子间距，相当于不存在扩展位错；而层错能比较低的奥氏体不锈钢，扩展位错宽度可达几十个原子间距，在电子显微镜下可容易地进行直接观察。上式在实践中可以应用于测定真实系统中的层错能。当一个单位位错分解成扩展位错后，在空间的形象和在滑移面上的滑移过程示于图 4-35。可见扩展位错可以像全位错那样进行滑移，产生宏观塑性变形。

最后我们通过对 fcc 晶体中普遍出现的面角位错进行介绍，作为位错合成的一个例子。面角位错也称为 Lomer-Cottrell 位错或压杆位错。如果在 2 个相交的 (111) 和 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 面上分别有 2 根平行于 $[0\bar{1}1]$ 方向的位错线 C_1 和 C_2 ，如图 4-36 所示。它们的柏氏矢量分别是 $b_1 = \frac{a}{2} [10\bar{1}]$ 和 $b_2 = \frac{a}{2} [011]$ ，是 2 个单位位错。当它们分别在其滑移面 (111) 和 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 上成为扩展位错后

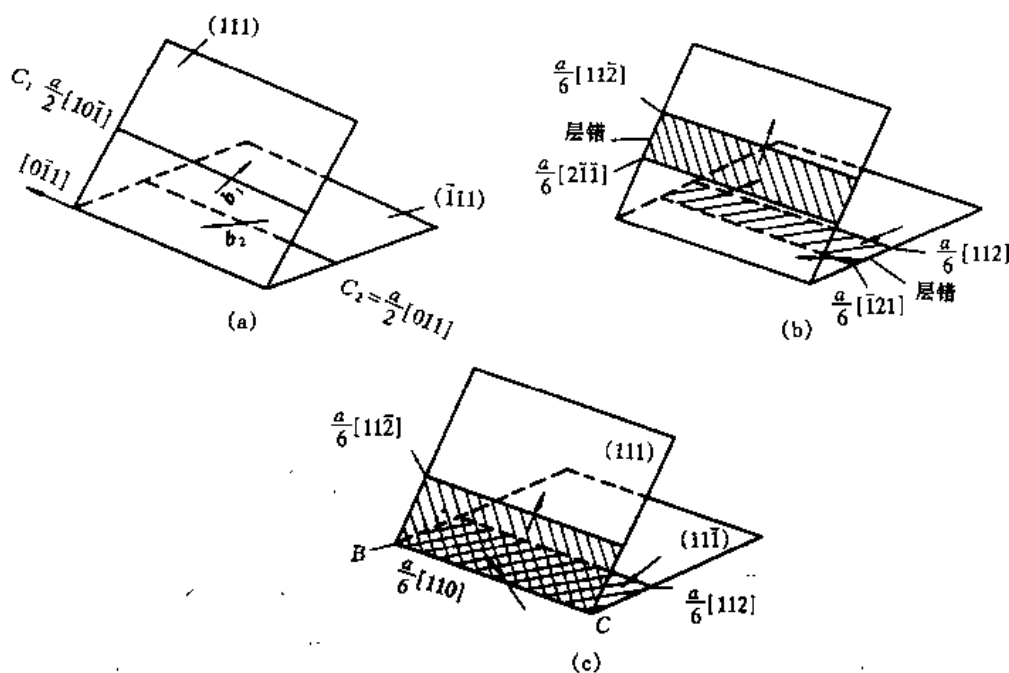


图 4-36 Lomer-Cottrell 位错的形成

$$C_1 \quad \frac{a}{2} [10\bar{1}] \rightarrow \frac{a}{6} [2\bar{1}\bar{1}] + \frac{a}{6} [11\bar{2}]$$

$$C_2 \quad \frac{a}{2} [011] \rightarrow \frac{a}{6} [\bar{1}21] + \frac{a}{6} [112]$$

这两个扩展位错各自滑移会在 (111) 和 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 面的交界 $[0\bar{1}1]$ 处相遇，这时扩展位错中的领先位错会产生如下合成反应：

$$\frac{a}{6} [2\bar{1}\bar{1}] + \frac{a}{6} [\bar{1}21] \rightarrow \frac{a}{6} [110]$$

从面心立方晶体的原子模型分析, 上述位错反应的几何条件是成立的。从能量条件, $\Sigma b_{前}^2 = \frac{a^2}{6} + \frac{a^2}{6} = \frac{a^2}{3}$, $\Sigma b_{后}^2 = \frac{a^2}{6 \cdot 6} \cdot 2 = \frac{a^2}{18}$, $\frac{a^2}{3} > \frac{a^2}{18}$, 所以能量条件满足。上述位错的合成会无条件进行。新生成的位错线为 $[0\bar{1}1]$, 柏氏矢量 $b = \frac{a}{6} [1\bar{1}0]$, 是以 (001) 为滑移面的纯刃型不全位错, 这个位错是不可动位错。新位错与滑移面 (111) 和 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 上的 2 个层错以及 2 个 Shockley 位错相连, 形成了由 3 个不全位错加上在它们之间的 2 个层错区所构成的一个复杂位错组态, 这个位错组态就是面角位错, 也称为 Lomer-Cottrell 位错。由于组成面角位错的各不全位错及层错不可能协调一致运动, 所以是个固定位错。面心立方晶体在形变过程中, 位错在 $\{111\}$ 面上滑移, 而四组 $\{111\}$ 中的晶面间可有 6 条交线, 所以在位错滑移过程中形成面角位错的机会很多。面角位错的形成会使滑移面上其他位错的滑移受阻, 这是 fcc 金属加工硬化的重要机制之一。只有对低层错能的晶体, 面角位错的加工硬化作用才显得十分重要。

习 题

1. 假定将一块钢进行热处理时, 加热到 850°C 后, 快冷到室温, 铁中空位的形成能是 104.6kJ/mol 。试计算, 从 20°C 加热到 850°C 以后, 空位的数目应当增加多少倍? 扼要解释快速淬冷到室温后, 这些“额外”的空位会出现什么情况?

2. 如图 4-37 所示有两相互垂直的位错线, 位错线 B 与位错线 A 的距离是 h , 试分两种情况计算位错 B 所受的力, 并讨论位错线 B 受力弯曲的情况。(1) B 是刃位错, b 沿 X 轴的反方向;(2) B 是螺位错, b 沿 Y 轴的反方向。

3. 在简单立方晶体的 (100) 面上有一个 $b = a [001]$ 的螺位错, 若在 (001) 面上有一个 $b = a [010]$ 的刃位错和它交割后, 图示指出 2 个位错线上产生的是扭折还是割阶?

4. 相距为 d 的 2 滑移面上有平行的 2 刃位错, 求其中一刃型位错越过另一位错时所受到的附加滑移阻力。

5. 在面心立方晶体中, 在 $(1\bar{1}1)$ 面上, 有柏氏矢量为 $\frac{a}{2}$

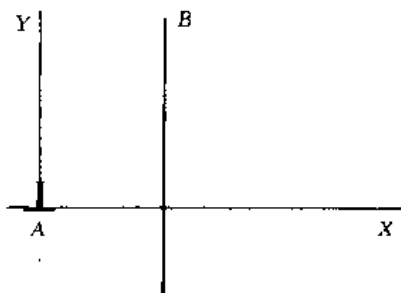


图 4-37

$[\bar{1}01]$ 的刃位错运动, 在 $(11\bar{1})$ 面上有柏氏矢量为 $\frac{a}{2} [1\bar{1}0]$ 的刃位错运动, 当它们靠近时是否稳定? 有什么变化? 说明之。

6. 单相纯金属经冷变形后位错密度也会大量增加, 请具体讨论这种现象产生的原因。

7. 为什么金属变形后螺位错的数量多于刃位错?

8. SiC 颗粒强化 Al 基复合材料中, 当塑性变形 0.1% 时, SiC 是不发生塑性变形的, 只有 Al 基体被变形。如果, SiC 粒子的半径为 $1.2\mu\text{m}$, Al 中位错柏氏矢量为 $3 \times 10^{-4}\mu\text{m}$, 此时在粒子前沿平均将塞积 4 条位错, 如何算得 (提示: 粒子无法进行与基体等量的塑性变形将导致相应量的位错在其前沿塞积)? Al 的屈服应力为 200MPa , 问此时 SiC 粒子中受多大的应力?

5 界 面

界面分为自由表面、单相间的晶界和异相间的相界面。金属材料通常都是多晶体，其界面结构比较规律，晶界通常结合得较好，界面数量多且容易控制，因此，金属材料中界面研究的重要性显得更为突出。陶瓷材料的界面一般比较薄弱，所以通常简单地把陶瓷中的界面处理成同尺寸的裂纹，只是尽量细化晶粒以使材料中固有裂纹尺寸变小，从而提高陶瓷的断裂强度。多数高分子材料在使用状态下处于非晶体结构，没有明确的界面形态，即使具有晶块的高分子材料，高分子链也会连续不规则地往返穿越晶界，晶界与材料其他部位结构的差别很小，所以晶界在高分子材料中的重要性较低。

界面结构和性能在复合材料中起着决定性的作用，但是复合材料中的界面有其特殊性，有些界面可以和金属中的相界面相类比，为具有结构和性能上的化学作用界面；但很多界面仅仅属于物理界面或两者的部分组合，问题也复杂得多。

界面的强度和塑性的概念目前正在形成，对界面性能测定方法的研究已经开展，为建立界面特性与材料性能的定量关系开创了有利的条件。本章将首先对界面的结构进行分类探讨，然后对界面的主要性质进行介绍，最后还将对界面与材料性能的联系进行讨论。

5.1 界面结构

本节讨论多晶材料中的界面的结构。重点是单相晶粒之间的晶界，然后再讨论异相之间相界的特殊性。本着由简到繁的原则先对固/气界面作简要讨论。

5.1.1 固/气界面

固体与气体间的界面的结构可以用刚性球模型进行描述。若界面平行于低指数面，界面原子排布与体内相同，唯点阵参数可能有微小的变化。图 5-1 表示面心立方金属中的 $\{111\}$ 、 $\{200\}$ 和 $\{220\}$ 原子面，可看出随着面指数的提高，原子的面密度降低。

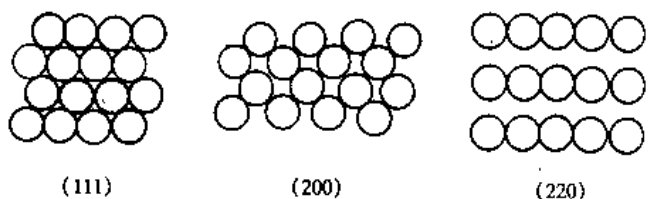


图 5-1 面心立方晶体三种密排面上原子的分布

表面自由能的起因就是表面的一层原子缺少某些原子与之相邻接，例如与 $\{111\}$ 相平行的表面上的各原子，就缺少了 12 个近邻中的 3 个邻接原子。如果金属的键力是 ϵ ，每个键可以使每个原子的内能降低 $\epsilon/2$ ，因此，有 3 个破断键的每个表面原子比体内原子多出内能 $3\epsilon/2$ 。对于纯金属来说， ϵ 可以从升华热 L_s 计算，若气化 1mol 的固体，就可以构成 $12N_A$ 个破断键， N_A 是阿弗伽德罗常数，因此 $L_s = 12N\epsilon/2$ 。这样一来， $\{111\}$ 表面能将由下式给出：

$$\gamma = 0.25L_s/N \quad \text{J/表面原子}$$

当然，这个结果只是近似值，因为在这一处理中忽略了距表面次近邻原子键力的变化，同时也忽略了表面原子熵的变化。如果考查 $\{200\}$ 和 $\{220\}$ 面，就会发现 $\{200\}$ 表面上的

各个原子在 12 个近邻中缺少了 4 个紧邻原子，而 {220} 原子表面 12 个近邻原子中缺少 5 个邻接原子，因此原子排列越稀薄的表面其表面能就越高。在可能的情况下，晶体会自发地选出高密度原子面作为表面。

当宏观表面具有高的或无理 {hkl} 指数面时，表面会出现台阶状结构，其中的每层台阶宽均为密排面。图 5-2 说明了简单立方晶体的情况。与密排面的夹角为 θ 的晶体平面因为存在台阶所包含的破断键将比密排面上的破断键多一些，图中斜表面的长度设定为单位长，垂直纸而的厚度也设定为单位长度，那么，单位面积表面上，将有 $(\cos\theta/a)(1/a)$ 个破断键伸出密排面，并且从台阶的阶高又多出 $(\sin|\theta|/a)(1/a)$ 个附加的破断键。再给每个破断键 $\epsilon/2$ 的能量，那么

$$\gamma = (\cos\theta + \sin|\theta|)\epsilon/2a^2 \tag{5-1}$$

如果把上式作图就得到图 5-3，密排取向 ($\theta=0$) 处在能量曲线图的两线相交的最低点上。对于任何晶体，任何密排面绕任何一轴旋转都可应用与此相同的论证，不难想像，所有低指数面都应处在低能的尖点位置。

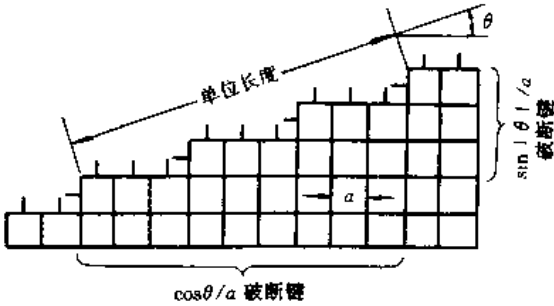


图 5-2 界面能的破坏键模型

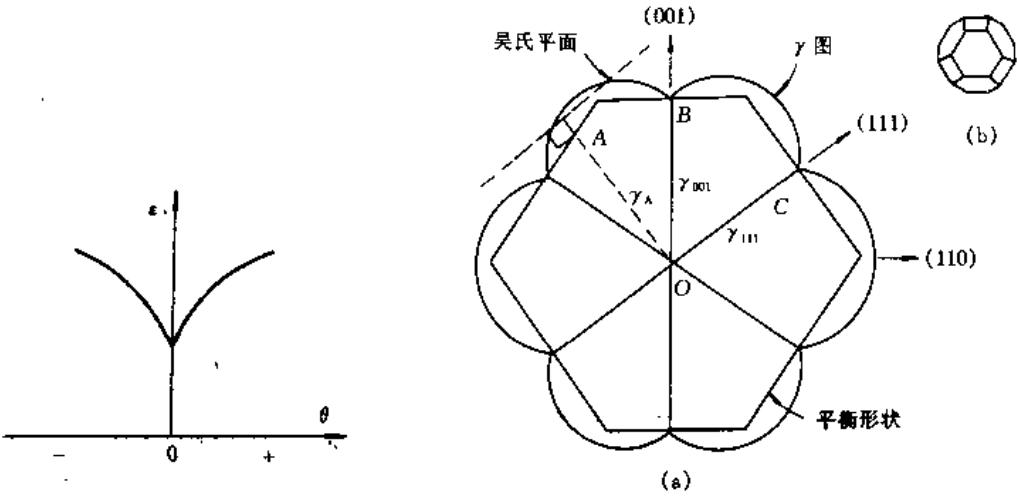


图 5-3 界面能与图 5-2 中 θ 角的变化关系

图 5-4 fcc 的 γ - θ 三维图的 $(1\bar{1}0)$ 截面图

如果绘制 γ - θ 的三维图，就会得到图 5-4 所示的一个截面图。可以用吴氏作图法求出满足最小总表面能原则的平衡晶体外形。从二维的图上看，这个形状就是中心与各低能尖点间的连线相垂直的一些直线所围成的多边形。按 γ - θ 图可以作出自由结晶所形成的任何一种单晶平衡的外形和各外表面的晶面指数。

由固/气界面所讨论的界面自由能的起因、界面结构和形状所遵循的原则对于固/固界面同样适用，只是在固/固界面中，界面另一侧也是固体，对界面能也要做出同样的贡献，

而界面的结构必须同时受到界面两侧的限制，因而问题变得复杂一些。

5.1.2 晶界

5.1.2.1 小角度晶界位错模型

当两晶粒位向差较小，而且是对称倾斜界而时，这个晶界实质上是一组位错垂直排列成的位错墙，见图 5-5。如果倾斜晶界不是对称的，则晶界上是由两组 b 矢量垂直的刃位错垂直排列所形成，见图 5-6。另一类小角度晶界称为扭转晶界，由图 5-7 所示的方式形成，晶界是由两组螺位错的交叉网络所组成，见图 5-8。

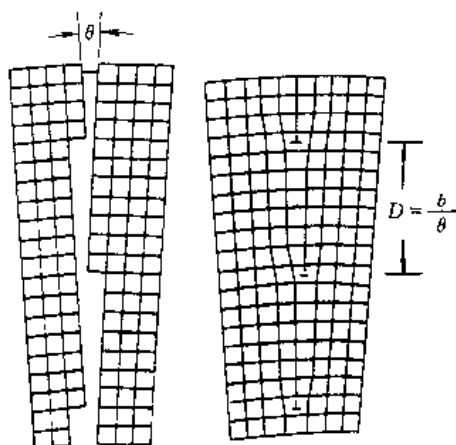


图 5-5 对称倾斜的小角度晶界

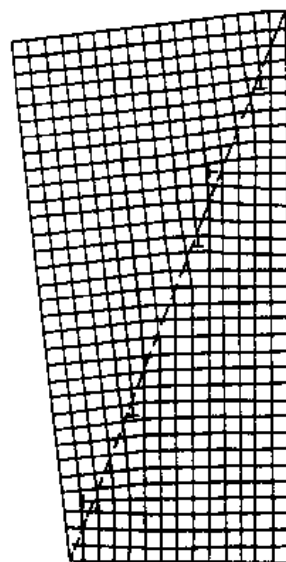


图 5-6 不对称倾斜晶界

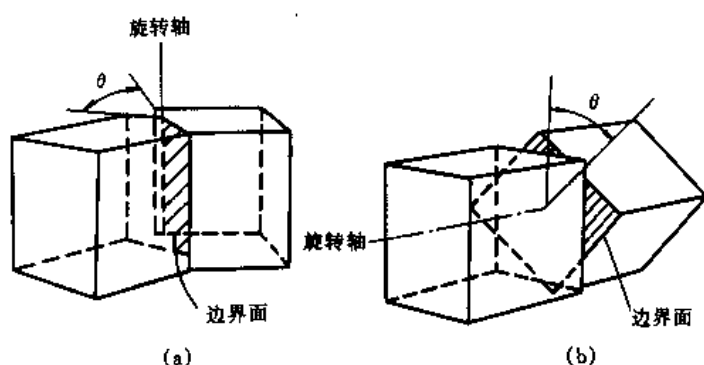


图 5-7 扭转晶界的形成

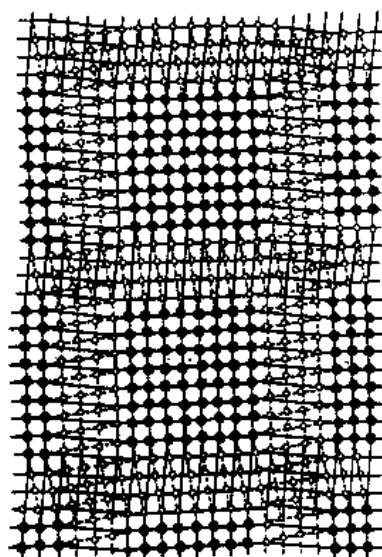


图 5-8 扭转晶界的位错模型

图 5-5 的晶界位错模型中，晶界中位错的间距 D 与位向差 θ ，柏氏矢量 b 的关系式为

$$D = b / 2 \sin(\theta/2) \quad (5-2)$$

当 θ 很小时, $D=b/\theta$ 。对于图 5-6 中的晶界位错模型,除了晶体取向差 θ 角外,还有一个晶界与取向对称位置的一个夹角。因此,除了一组 \perp 位错用于提供取向差 θ 角外,还存在另一组 \perp 位错用于提供位置差的角度。如果我们把 $b=0.2\text{nm}$, $\theta=15^\circ$ 代入 $D=b/\theta$, 则 $D=0.77\text{nm}$, 约为 3 个原子间距, 这时位错之间已经重叠无法辨认, 因此晶界已无法再用位错形象来描述。当相邻晶粒间位向差 $>10^\circ\sim15^\circ$ 时, 所形成的晶界被定义为大角度晶界。

5.1.2.2 大角度晶界的模型

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 个原子间距厚的一层非晶质组成,以完全无规地并最大限度地利用空间的方式使规则排列的许多原子晶粒连成一体,而且两相邻晶粒的取向差越大,其间晶界中原子排布就越不能致密。这个模型对于混乱取向的大角度晶界是适用的,但是,当两晶粒取向差是某些特殊值时,大角度晶界也可以是十分整齐排列的单层原子,例如图 5-9 所示的孪晶晶界。

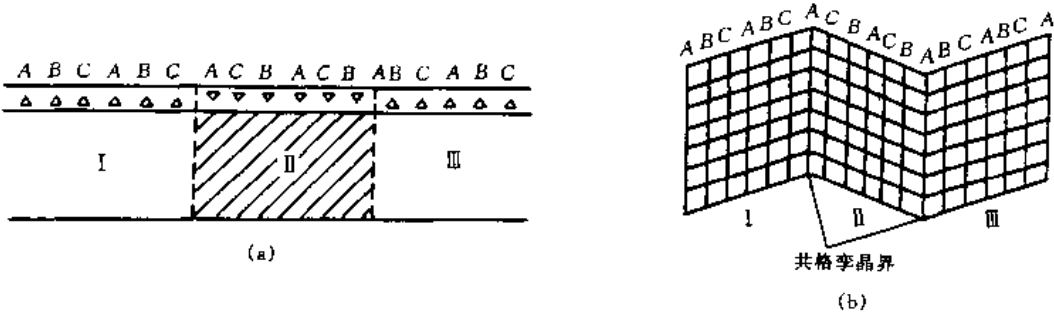


图 5-9 堆垛层错引起的共格孪晶界

另一类特殊角度的大角度晶界称为巧合晶界。巧合晶界是由于两晶粒的位向差符合某些特殊角度时,部分晶界原子将处于相邻两晶体点阵的重合位置。如图 5-10 所示,在二维正方点阵中,当两个相邻晶粒的位向差为 37° 时,相当于绕 $[100]$ 固定轴旋转 37° 后,若设想两晶粒点阵彼此通过晶界向对方延扩,则其中一些原子将出现有规律的相互重合。由这些原子重合位置所组成比原来晶体点阵大的新点阵,通常称为重合位置点阵。在图 5-10 中,每 5 个原子即有 1

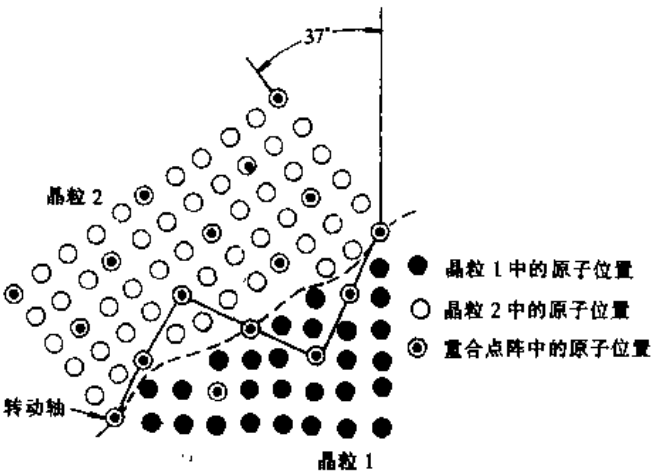


图 5-10 由重合点阵模型示意的巧合晶界

个是重合位置,故重合位置点阵密度为 $1/5$ 或称为 $1/5$ 重合位置点阵。显然,由于晶体结构以及所选取旋转轴与转动角度的不同,可以出现不同重合位置密度的重合点阵。表 5-1 所列列为立方晶系金属中重要的重合位置点阵。

表 5-1 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
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

根据重合点阵模型，在大角度晶界结构中將存在一定数量重合点阵的原子。显然，晶界上重合位置越多，原子排列的畸变程度就越小，则晶界能也相应越低。所以，除晶粒之间趋于获得高密度重合点阵的位向关系外，晶界处原子也力求处于重合点阵位置。当两晶粒的位向关系与出现重合点阵的位向有所偏离时，可以认为在晶界上存在一组重合点阵的位错，即将晶界看成是重合点阵的小角度晶界。于是，具有巧合晶界结构的两晶粒位向关系的允许范围也得到一定扩大。

巧合晶界模型早期并不为人们重视，因为一般认为在大角度晶界中正好符合重合点阵关系的可能性很小。但是近年来的研究表明，这类晶界很值得重视。例如在再结晶铝中，巧合晶界包括小角度晶界的数量可达 75%；在退火镍金属中，巧合晶界的数量达 60%。从理论的角度可以把小角度晶界定义为重合程度为 1/1 的 $\Sigma 1$ 巧合晶界，而一般把重合程度低，高于 $\Sigma 99$ 的巧合晶界定义为随机大角度晶界或称为随意大角度晶界，可见重合点阵模型把所有晶界类型统一了起来。

研究表明，影响巧合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，添加锡的质量分数为 10^{-5} 可提高巧合晶界 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巧合晶界，预变量增加有利于巧合晶界的形成。

陶瓷材料是以离子键和共价键形成的晶体，首先是以数个原子形成一定的单元结构，然后规律排列形成晶体。不同类型晶界结构之间差别很小，通常均类似于金属材料中的大角度晶界。而且，陶瓷晶界处空隙较大，就空隙而言，晶界宽，但从组成晶界的原子层来说晶界较窄，也就是由于晶界存在而受其影响的原子数量较少。图 5-11 给出了 NiO 晶体中一个晶界的计算机模拟结构

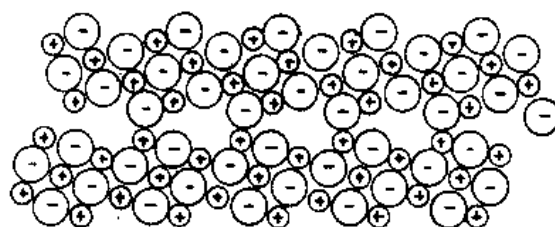


图 5-11 计算得出的 NiO 晶体中
36.9° (310) / [001] 倾斜晶界结构

图, 高分辨电子显微镜对陶瓷晶体真实晶界的观察证实晶界处原子的点阵重合性很低。而且, 对陶瓷材料晶界的电镜衬度分析表明, 晶界处原子的位能相对晶内并不高。

5.1.3 相界

这里讨论的相界面是指界面两侧的晶体之间具有化学结合的相界面, 金属材料中的异相间的相界面就是这种类型。对于这类相界来说, 前面所讲的晶界理论是完全适用的, 但是在讨论相界时还需要考查界面两侧的晶粒间是否共格的问题。因此对相界面来说, 多了一项附加的共格能量的讨论。

根据相界面上的原子与相邻两相点阵的匹配情况, 相界可分为非共格、共格与半共格三种类型。当两相的点阵结构相差很大时, 通常在相界面上两相原子无任何匹配关系, 此种相界应是非共格的。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, 该相界为共格相界, 见图 5-12 所示。当界面上原子间距与两相不完全同时吻合时, 通过两点阵之一或二者同时产生微小改变仍有可能保持共格, 则如图 5-13 所示, 称为有轻微错配的共格界面, 这时所造成的点阵畸变称为共格应变。

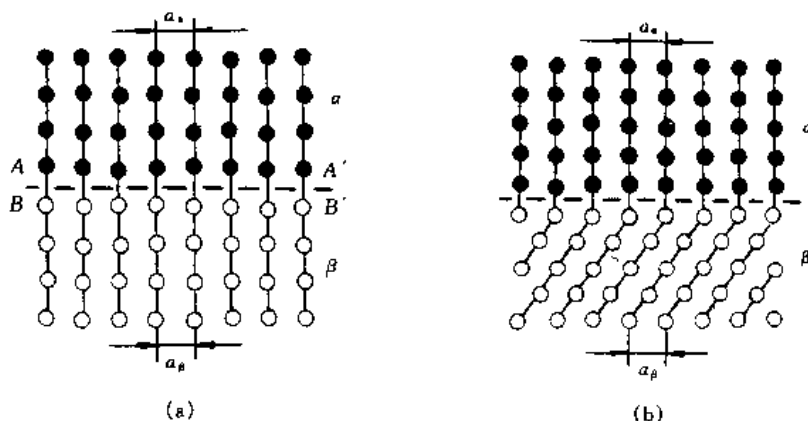


图 5-12 无应变的共格晶界

(a) 两相化学成分不同而结构相同; (b) 两相结构也不同

如果我们把相界两侧晶体的原子距离分别表示为 a_α 和 a_β , 则两晶体在相界处的错配度 δ 可表示为

$$\delta = \frac{a_\beta - a_\alpha}{a_\alpha} \quad (5-3)$$

通常 a_α 和 a_β 就是 α 和 β 两相的点阵常数。当 δ 超过了一定值, 使共格应变所不能容纳, 则相界面就会变成半共格界面, 如图 5-14 所示。半共格界面实际上就是用了一组刃型位错来调整和维持共格关系, 如果刃位错的 b 矢量大小等于 a_β 的话, 界面上所需刃位错的距离 D 可由下式计算:

$$D = a_\beta / \delta \quad (5-4)$$

如果 D 值变得很小达到位错宽度的值, 半共格界面就变成了完全非共格界面; 相反, 如果 D 值变得很大, 则半共格界面就是完全共格界面。

复合材料性能的好坏很大程度上取决于相界面的结构和性能。但是, 复合材料中的相

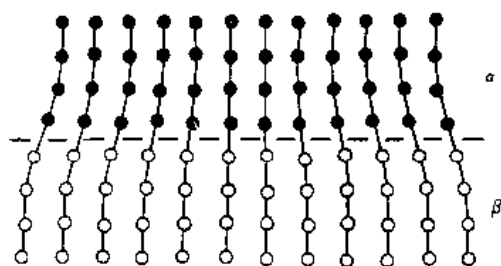


图 5-13 有轻微错配的共格界面在连接处点阵产生共格应变

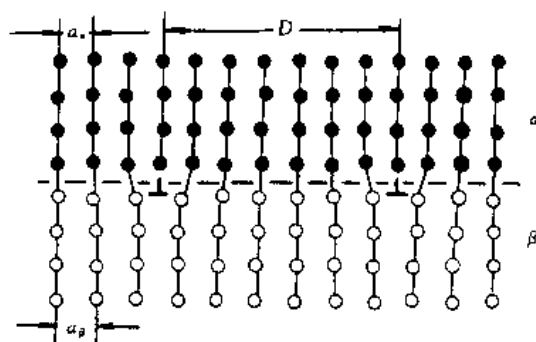


图 5-14 半共格相界面，错配度平行于界面，由一组刃位错所接纳

界面除了以上讨论的化学界面外，很多种情况下，异类材料间的相界面是物理界面。物理界面的一个最典型的例子是金属凝固后出现的不受液体湿润的固体粒与金属之间的相界面。这时两相间的界面实际上是密接的 2 个自由表面，没有显著的化学作用力。在实践中，复合材料的界面处经常发生界面反应，有部分反应的不湿润界面，以及以反应物为主体的界面都可称为物理界面。因此，只要不是以界面两侧晶粒的直接化学结合为主而形成的界面，即使是靠第三相产生两个化学界面来结合两晶粒的情况，都称为物理界面。对于复合材料的界面问题，必须首先区分是物理界面还是化学界面，在强化纤维上镀一层性能良好的第三相，既避免金属液体与强化相的化学反应，又使基体液体与纤维湿润，以两个化学界面来实现增强纤维与金属基体的理想连接，是一个控制物理界面结构的范例。

5.2 界面的性质

多晶材料中界面的性质通常与晶内不同，界面往往是相变形核的主要地点，断裂有时更容易沿界面发生。界面的特殊作用都是因为界面处原子的较高能量状态造成的，因此，界面能量的高低也是各种类型界面产生特征的主要根源，界面溶质原子的偏聚和界面结合力这两个重要的界面工程性能都与界面能有关。

5.2.1 界面能

自由表面的界面能非常高，可以通过测量升华热的方法来计算。一般熔点越高的物质，其表面能就越高，通常为 $1.0 \sim 2.5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

小角度晶界由一组位错组成，其晶界能可以通过不同位错组态形成时的应变能进行计算。前面曾给出，形成一个单位长度刃型位错的功 E 为

$$E = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0} + E_c \quad (5-5)$$

式中 E_c 为单位长度刃位错中心区应变能。 D 为排列在倾斜晶界上刃型位错的距离，当位相差 θ 很小时， $D = b/\theta$ 。故由刃位错组成的单位面积倾斜晶界所具有的界面能 γ 为

$$\gamma = E/D \quad (5-6)$$

于是

$$\gamma = \frac{Gb\theta}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0} + \frac{\theta}{b} E_c$$

由于倾斜晶界中一系列刃位错之间的应力场交替存在着拉应力和压应力，在大于位错距离 D 的区域中，其应力相互抵消，故取 $R=D$ ，此外，令 $r_0=b$ ，则上式可改写成

$$\gamma = \frac{Gb\theta}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{1}{\theta} + \frac{\theta}{b} E_c^*$$

或

$$\gamma = \gamma_0 \theta (\ln \frac{1}{\theta} + A) = \gamma_0 \theta (A - \ln \theta) \quad (5-7)$$

式中 $\gamma_0 = Gb/4\pi(1-\nu)$ ， $A = E_c^* 4\pi(1-\nu)/Gb^2$ ，均为常数。

其他类型的小角度晶界的界面能也可应用上式求解，只是其中的 γ_0 与 A 有所不同，如扭转晶界中， $\gamma_0 = Gb/2\pi$ ， $A = E_c^* 2\pi/Gb^2$ （其中 E_c^* 为单位长度螺位错中心区的应变能）。

大角度晶界的界面能没有计算公式，通常是把试样进行高温退火，然后测量表面与晶界的交角 θ （见图 5-15）。如果自由表面能 γ_s 对两个晶粒是相同的，则平衡三个界面张力可得出

$$2\gamma_s \cos(\theta/2) = \gamma_b \quad (5-8)$$

所以，如果 γ_s 已知，则晶界的界面能 γ_b 可计算。对于随意大角度晶界，界面能与位向差的角度无关，大致为表面能的 1/3，约 $0.5 \sim 0.6 \text{ J/m}^2$ 。但是，特殊角度的大角度晶界的界面能值要比随意大角度晶界低得多，其中孪晶界面能非常低，而重合点阵晶界随重合度的提高，界面能的值变低。图 5-16 给出了各种晶界界面能定量比较的一个例子。

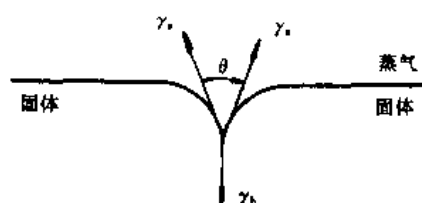


图 5-15 在晶界与自由表面的交点，
表面与晶界张力的平衡

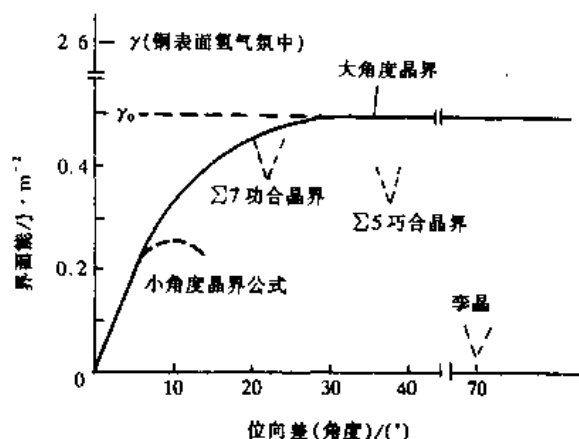


图 5-16 铜中不同类型界面的界面能

相界面的界面能主要取决于界面处两相的共格状态。共格界面其界面能随其附近共格应变值的大小而变化，共格应变大则界面能高，一般不高于 0.2 J/m^2 。半共格界面的界面能与界面上的位错的多少和两相之间的位向差有关，通常为 $0.5 \sim 0.6 \text{ J/m}^2$ 。完全非共格界面的界面能与两相之间的位向关系没有显著影响，主要取决于两相的化学性质，界面能一般都很高，大约在 $0.5 \sim 1.0 \text{ J/m}^2$ 之间。

5.2.2 界面偏聚

固溶于晶体内的溶质原子和杂质，常常在表面、晶界和相界等处产生偏聚。由于偏聚而引起晶界处的化学成分变化，将会对材料的氧化、腐蚀、材料的脆化和疲劳等性能产生

强烈影响。界面附近溶质原子的不均匀分布可分为平衡偏聚和非平衡偏聚。

在平衡条件下,溶质原子和杂质原子在界面处的富集现象称为界面偏聚或界面偏析。这种吸附的驱动力是溶质和杂质原子在晶内与界面的畸变能差。由于界面上原子排列比较疏松,溶质与杂质原子在其上分布可以减少其畸变能,使系统内能降低,这样便产生一种作用在溶质原子而指向界面的力。这种热力学平衡偏聚的特点是:

(1) 在一定温度下对应有一定的平衡晶界偏聚量。

(2) 温度升高时,晶界平衡偏聚量按指数规律迅速下降,当温度高到一定数值以上时,这种偏聚趋于消失。

(3) 晶界的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 $10 \sim 10000$ 倍。

(4) 平衡偏聚的范围很窄,为 $1 \sim 2$ 个或几个原子间距的宽度,这个宽度相当于晶界的宽度。

由于空位与溶质原子的交互作用,促使溶质原子向晶界迁移而造成晶界偏聚叫非平衡偏聚。晶体受辐照或加热时,将产生较多的空位。在冷却过程中,空位将向晶界迁移并消失在晶界处。与此同时,可能发生两种情况。其一,当空位流向晶界时,溶质原子可能与之反方向扩散,从而造成晶界处溶质原子的贫化;其二,溶质原子可以和空位结合成为“复合体”,空位将拖曳着溶质原子一起运动,因此当空位向晶界扩散并在晶界消失时,同时出现溶质原子在晶界的非平衡偏聚。非平衡偏聚的主要特点是:

(1) 它的偏聚范围比较大,不像平衡偏聚那样局限在几个原子厚的范围内,可以达到几个微米,形成一定宽度的偏聚带。在偏聚带的两侧,存在有一定宽度的溶质原子贫化区。

(2) 非平衡偏聚对冷却速度很敏感,急速冷却可以抑制这种偏聚,随冷却速度的降低,偏聚急剧增加,贫化区扩大。

(3) 随淬火加热温度的升高,晶界偏聚程度与贫化区宽度均增加。

设 u_i 表示每一个原子位于晶粒内部时的内能, u_s 表示每一个原子位于界面时的内能,则偏聚引起的内能差 $\Delta u = u_i - u_s$ 。由此面产生一个作用在溶质原子上的力 $-\partial u / \partial x$, 此力即为促使溶质原子向晶界偏聚的力。然而,产生偏聚的过程是溶质原子由均匀向不均匀分布的过程,是使熵减少的过程,它对吉布斯自由能的贡献刚好与内能的作用相反。假设溶质原子在晶粒内部可以供选择的位置数为 N ,而在晶界上可供选择的位置数为 n ,显然 $N \gg n$ 。设位于晶体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

$$S = k \ln W = k \ln \frac{N!n!}{p!(N-p)!q!(n-q)!} \quad (5-9)$$

将上式利用斯特林近似公式展开、化简,并将其代入吉布斯自由能表达式,则

$$F = U - TS = (pu_i + qu_s) - kT[N \ln N + n \ln n - p \ln p - (N-p) \ln (N-p) - q \ln q - (n-q) \ln (n-q)]$$

在平衡时, $\partial F / \partial p = 0$, 且晶内减少的溶质原子数应等于晶界增加的溶质原子数: $dq = -dp$ 。则

$$\frac{\partial F}{\partial p} = u_i - u_s - kT \ln \frac{q(N-p)}{p(n-q)} = 0$$

因此 $\Delta u = u_l - u_g = kT \ln \frac{q(N-p)}{p(n-q)}$, 也就是

$$\frac{q(N-p)}{p(n-q)} = \exp(\Delta u/kT) \quad (5-10)$$

设晶体内部和晶界上的溶质原子浓度分别为 C_l 和 C_g , 则 $C_l = p/N$, $C_g = q/n$, 并代入式 (5-10), 得

$$C_g = \frac{C_l \exp(\Delta u/kT)}{1 + C_l \exp(\Delta u/kT) - C_l} \quad (5-11)$$

对于稀固溶体 $C_l \ll 1$, 则上式可近似写为:

$$C_g = C_l \exp(\Delta u/kT)$$

如果我们考虑振动熵的作用, 则可引入因子 $A = \exp(\Delta S_v/k)$, 则上式成为

$$C_g = AC_l \exp(\Delta u/kT) \quad (5-12)$$

从上式我们可以得出:

(1) 随温度升高, 熵项 TS 增大, 内吸附阻力增大, 所以使偏聚量减少。但如果温度过低, 由于扩散困难, 满足不了动力学要求, 故也达不到晶界上较高的平衡浓度 C_g 。

(2) 溶质原子在溶剂中的最大固溶度 C_m 小, 说明溶质原子固溶于晶内很困难, u_l 很高, 而 u_g 与 C_m 没有直接关系, 因此, C_m 小, 则上式中 Δu 增大, 晶界偏聚倾向大。有关实验结果示于图 5-17 中, 证实了这一结论。

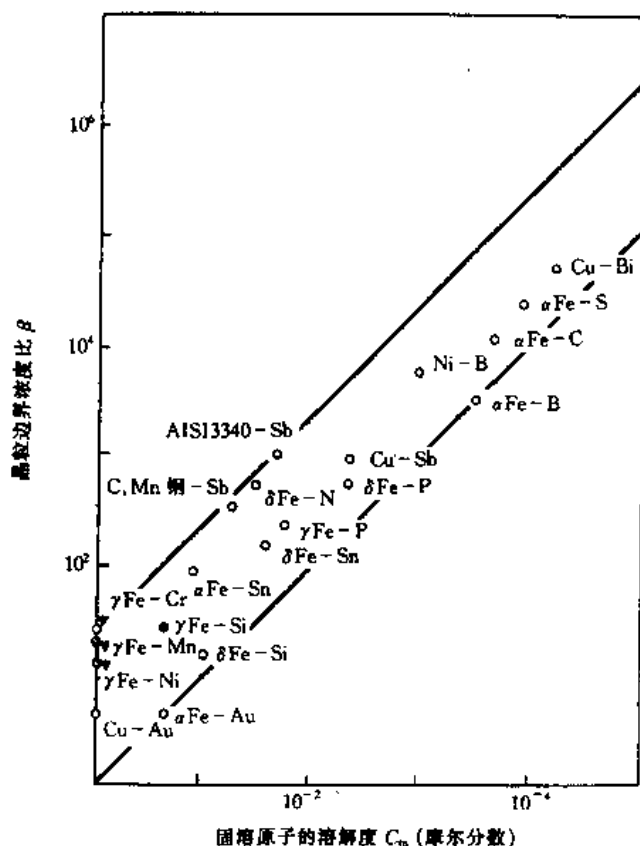


图 5-17 晶界偏聚富集系数 β ($\beta = C_g/C_l$) 与 C_m 的关系

5.2.3 界面结合力

过去对界面研究的绝大部分内容是关于界面的结构,然而研究结构的主要目的是要和力学性能联系起来,特别是现代复合材料的发展对界面的力学性能提出了更具体的要求。人们早就注意到了界面对材料力学性能的影响,也存在有强韧的晶界和脆性晶界的提法。近年来对不同的晶界的力学性能进行了较多研究,图 5-18 中给出了重要结果。图中 R 表示任意大角度晶界, S 表示小角度晶界, Σ 则表示巧合晶界。试验表明,拉伸时裂纹会沿着 R 晶界进行,如 B 途径。如果按 A

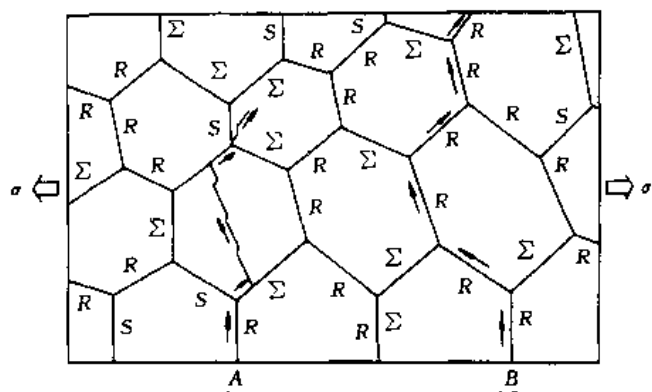


图 5-18 在一个多晶体中,晶界结构

类型与断裂过程关系的示意图

A 途径:穿晶及沿晶断裂;B 途径:沿晶断裂

途径所示,裂纹沿 R 晶界进行,碰到 Σ 或 S 晶界,则裂纹会转向穿晶进行,如果裂纹再次碰到 R 晶界,则又会沿 R 晶界进行。可见 Σ 和 S 晶界的结合力比 R 晶界结合力强。

晶界结合力只是个比较笼统的概念,金属中的晶界的抗拉强度应该是足够高的,即使晶界原子的结合力可能比晶内低一些,但金属材料原子间抗拉强度要比屈服强度高出许多倍,所以晶界的抗拉伸强度应该说是远高于金属基体的屈服强度,这就是为什么在复合材料力学模型中经常采用强界面理论,把界面设定为自由传递载荷而保持住本身完好,而且在金属中界面通常都是起强化作用。但是事实上材料中的界面也常有破坏的现象,这通常并不是界面的抗拉强度不够,而是界面的塑性太差,在界面处造成了很大的应力集中,从而导致晶界的脆性失效。当然,对于离子和共价键晶体的陶瓷材料,由于界面处原子结合键很少,界面通常比晶内的抗拉强度低很多,在拉应力作用下,界面总是薄弱环节。

复合材料界面结合的形式主要有四种。①机械结合:基体与增强材料之间没有化学反应,纯粹靠机械连接。这种结合是靠粗糙的强化相表面和基体产生摩擦力而实现的,因此只能承受正向载荷。②溶解和润湿结合:首先液相基体润湿增强材料,然后发生相互原子扩散,互相溶解,建立完全化学界面结合。③反应结合:基体与增强材料间发生化学反应,在界面上生成化合物,从而使基体与增强相结合在一起,这种结合界面的强度并不取决于界面两侧基体和增强相的力学性能,而是主要由生成相的力学性能和形态所决定。④混合结合:是以上三种结合方式的组合,也是更普遍的情况。在考查真实复合材料的强度时,经常不得不采用所谓弱界面理论,即认为界面在传递载荷的过程中可能首先发生破坏或削弱面引起整个复合材料的破坏。一般认为,实际界面的破坏有四种主要形式。①由弹性收缩或塑性收缩而产生的拉伸应力造成的界面破坏;②增强材料周围形成一定厚度的化合物,在拉应力下造成的破坏;③传递载荷过程中剪应力造成的破坏;④界面反应削弱增强相而造成增强相在加载时的失效。因此对界面真实强度的计算和控制,必须考查界面处应变值和界面可容纳应变值,其中包括沿界面的切应变值,需要考查反应物的数量、形貌和力学性能。

界面的力学性能除了正拉伸强度和界面可容纳应变值外,还有沿界面滑移的剪切强度。

通常界面的剪切强度是足够好的,但当温度较高,晶粒十分细小时,界面剪切强度可能会低于基体屈服强度,使材料首先沿晶界发生变形,这对于耐高温材料来说是一个重要的问题。但是,沿晶滑移并不破坏材料界面的结构和材料的完整性,因此沿晶滑移也可能成为可利用的有利因素,例如细晶超塑性材料就是靠晶界滑移来实现超塑性的。

为了对界面力学性能进行定量表达,关键是测定界面力学性能。目前正在探索的方法有:双晶单界面样品界面断裂强度测定法、双晶单界面样品界面变形强度和界面滑移量测定法和单纤维在基体中拔出与压入实验法等,这些方法都存在着各自的不足,因此,为了把界面的力学性能与整体材料的力学性能直接定量的联系起来,还需进一步努力。

5.3 界面理论的应用

界面的存在对材料的显微结构和性能有重要的影响,本节将对这种影响和界面控制的问题进行讨论。

5.3.1 晶粒长大

在多晶材料中,由于晶界具有界面能,使系统能量提高,所以系统有自发地使界面尽量减少的趋势。为降低能量,弯曲界面会向平直状态变化,而且,曲率半径越小的晶界,迁动的驱动力就越大。晶界上的原子总是向曲面凹回去的方向迁动。

在晶粒互相接触的二维图形中,晶界的交叉点应是由3根晶界相交,如果是4根以上晶界相交,从能量降低即交叉点处微元面积中晶界总长最短的原则出发。通过几何分析可以得出1个四叉晶界一定会自发分解为2个三叉晶界。在三叉交点处(见图5-19),3个晶界必然会自发调整位置以实现界面张力 γ_{12} 、 γ_{23} 和 γ_{13} 的力学平衡;其数学表示式为

$$\gamma_{23}\sin\theta_1 = \gamma_{13}\sin\theta_2 = \gamma_{12}\sin\theta_3 \quad (5-13)$$

为满足上式的晶界交叉点的力学平衡关系,在图5-19中的晶界并不要求一定是直的,仅要求在结点处,3个晶界切线之间的夹角满足上式。如果考虑单相合金,设定3个晶界能相等,则结点处平衡条件是 $\theta_1 = \theta_2 = \theta_3 = 120^\circ$ 。

图5-20总结了以上的讨论,图中箭头给出了在各种晶粒形状下,晶界迁移的方向。

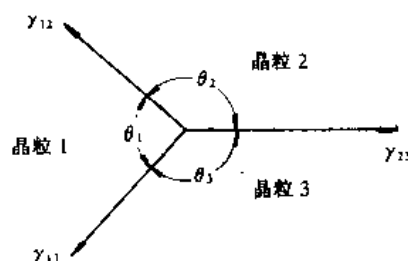


图 5-19 在亚稳平衡中,晶界交点处晶界张力的平衡

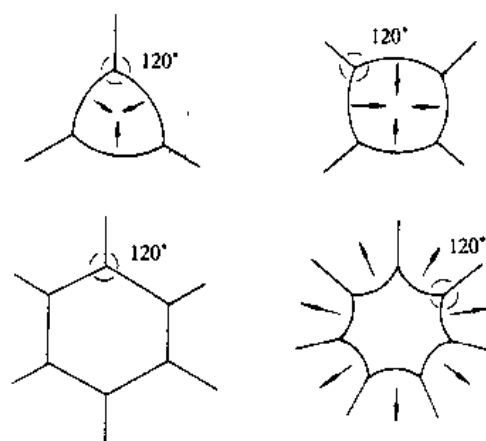


图 5-20 二维晶界的组态,箭头表示晶粒长大时晶界迁移方向

在多晶材料中,晶粒总是会趋向于长大,这种长大是以晶界的曲率作为推动力的。如果把单相材料的晶界的可动性都认为是相同的,空间晶粒的形状为平均直径 \bar{D} 的球形,则晶粒会逐步长大,称为晶粒正常长大。晶粒正常长大的平均速度 \bar{v} 是由晶界的能动性和长大驱动力所决定的

$$\bar{v} = MF \quad (5-14)$$

式中的 M 称为晶界的能动性,其物理意义是,在单位驱动力的作用下,晶界迁移的速度,它反应了界面本身的特征,是温度敏感的函数。我们设定在一定温度下,所有晶界的平均能动性为一个常数。驱动力 F 是由于晶界能的存在和晶界的曲率半径所致,这里曲率半径为晶粒平均直径 \bar{D} 的一半, F 的大小与前面对位错内缩力的推导完全一致,也就是 $F = \alpha 2\gamma / \bar{D}$, 式中 $\alpha = 0.5 \sim 1$ 为一常数,这是因为晶粒长大的驱动力就等于相邻晶粒缩小的内缩力。因此上式成为

$$\bar{v} = \frac{d\bar{D}}{dt} = \alpha M \frac{2\gamma}{\bar{D}}$$

对此式积分

$$\bar{D}^2 = D_0^2 + kt \quad (5-15)$$

式子 D_0 是时间 $t=0$ 时的晶粒尺寸, $K=4\alpha M\gamma$ 。上式也可以写成一般式

$$\bar{D} = k't^n \quad (5-16)$$

以上推导证明 n 应等于 0.5,但大量实验结果表明,各种金属的 n 值都远小于 0.5,而只有非常高纯的金属 n 才接近 0.5,这说明,实际材料中所存在着的杂质对材料晶粒的正常长大发生了作用。

5.3.2 第二相质点对晶粒长大的作用

在单相多晶体材料中往往有第二相质点存在,原有的晶界和第二相质点与基体间的相界都会对基体晶粒的长大起作用。如图 5-21 (a) 所示,当基体晶界与第二相质点相遇时,在夹有粒子的部位,原晶界消失而被粒子与基体间的相界所代替。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,这就必须再生长出来一截晶界,这当然要提系统能量。因此被陷在晶界中的粒子对晶界迁动增加了附加阻力 P 。一个粒子对晶界所产生的阻力,可以从对图 5-21 (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,由于晶界界面能张力 γ 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。当晶界移过粒子时,表面角 θ 在变化,并且当 $\sin\theta \cos\theta$ 为最大时,即 θ

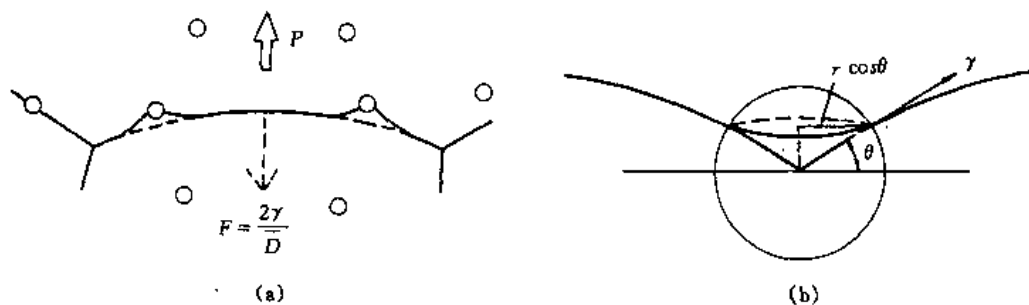


图 5-21 球形粒子对晶界迁移的影响

$=45^\circ$ 时, 拖曳力达到极大值, 即每个粒子的拖曳力为 $\pi r\gamma$ 。

如果粒子的体积含量分数是 f , 半径 r , 则简单的几何分析可以得出, 与任意平面的单位面积交截的粒子平均数是 $3f/2\pi r^2$ 。因而, 每单位面积的晶界上所受到的粒子阻力近似为

$$P = (3f/2\pi r^2) \cdot (\pi r\gamma) = 3f\gamma/2r \quad (5-17)$$

在图 5-21 (a) 中, 当 \bar{D} 很小时, 驱动力 F 很大, P 也许起的作用小, 晶粒会不断长大; 但当 \bar{D} 增大时 F 就会降低, 并最终可能会与上式拖曳力 P 相同, 此时晶粒长大停滞, 这个平衡关系是 $F=P$, 也就是 $2\gamma/\bar{D}=3f\gamma/2r$ 。因此有第二相粒子存在时, 晶粒存在一个稳定尺寸, 由式 (5-18) 给出

$$\bar{D}_{\max} = 4r/3f \quad (5-18)$$

实践中所谓的本质细晶粒钢, 就是指用 Al 作终脱氧剂的钢中存在细的 AlN 质点, 在一定温度范围内, 奥氏体晶粒不能长大, 但当加热温度超过某一限度, AlN 发生溶解后, 这种效用就将消失, 晶粒将开始粗化。

5.3.3 第二相析出形状

基体 α 和第二相 β 之间的界面能将影响第二相的形貌和分布。第二相在晶粒内部形成时, 如果界面是非共格的或是各向同性的, 则第二相会呈圆形以减少表面积。但很多情况下, 第二相与基体有共格关系, 界面能不会各向同性, 这时第二相粒子可能会呈多边形以便使总界面能成为最小。但实际情况中, 固体中第二相与基体达到完全的共格晶界是不可能的, 一般地只能有部分共格界面和部分非共格界面。

若第二相 β 存在于晶界面上, β 与基体相界面为非共格关系, 则它的形貌取决于其在两个 α 晶粒间所张的角度, 亦称为两面角 δ 。在 β 相界面与包含该 β 粒的晶界的三叉结点处, 根据界面张力的平衡条件可得

$$\gamma_{\alpha\alpha} = 2\gamma_{\alpha\beta}\cos(\delta/2) \quad (5-19)$$

对上式的分析可得出

(1) 当 $\gamma_{\alpha\beta}=\gamma_{\alpha\alpha}$ 时, $\delta=120^\circ$, 第二相平衡形貌似透镜形。

(2) 当 $\gamma_{\alpha\beta}>\gamma_{\alpha\alpha}$ 时, $\delta>120^\circ$, 作为极端情况, $\gamma_{\alpha\beta}\gg\gamma_{\alpha\alpha}$, 则 $\delta\rightarrow 180^\circ$, 此时相当于第二相与基体不浸润, 形成球形。

(3) $\gamma_{\alpha\beta}<\gamma_{\alpha\alpha}$ 时, $\delta<120^\circ$, 作为极端情况, $\gamma_{\alpha\beta}=\frac{1}{2}\gamma_{\alpha\alpha}$, 则 $\delta\rightarrow 0^\circ$, 此时表示第二相与基体完全浸润, 第二相沿基体晶界面扩展, 呈一薄层。

图 5-22 给出两面角为 3 种不同数值时, 第二相在晶界或晶棱上的平衡形貌。

当第二相 β 置于晶界上, 很多情况也要考虑它与相邻两晶粒的共格关系, 可以分为 3 种情况示于图 5-23 中。(a) β 与两晶粒都是非共格; (b) β 与一个晶粒是非共格面与另一个是半共格界面; (c) β 与两个晶粒都是半共格关系。

讨论第二相 β 相形貌时除了界面能因素外, 有时还必须考虑错配应变的影响。因为多数情况 β 相与 α 相的比容并不一样。简单地可把 α 相粒子析出时引起的错配度 Δ 定义为

$$\Delta = \Delta V/V$$

这里 ΔV 是 β 相析出时引起的体积变化, 像一个刚性析出物的体积与各向同性的连续弹性体中一个孔洞的体积的差别, V 是 β 粒子的体积。Nabarro 计算了把这样的刚性体放入失配度为 Δ 的连续弹性体洞中所导致的弹性应变能 ΔG_e 为:

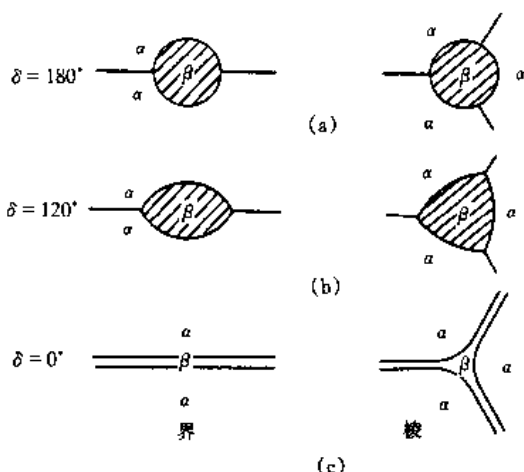


图 5-22 不同 δ 值与第二相形貌的关系

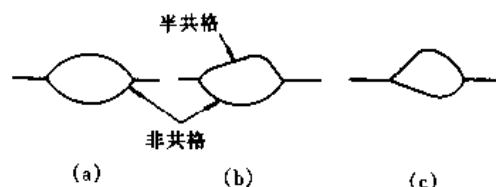


图 5-23 晶界析出物的可能形态
非共格界面是光滑弯曲的, 共格或半共格界面是平整的

$$\Delta G_s = 0.67G\Delta^2 \cdot V \cdot f(c/a) \quad (5-20)$$

式中 G 为基体切变模量; 函数 $f(c/a)$ 是说明形状影响的因子, 并表示在图 5-24 中。值得注意的是, 对于一个给定体积, 球形 ($c/a=1$) 具有最高的应变能, 扁平盘状 ($c/a \rightarrow 0$) 具有最低的应变能, 而针状 ($c/a = \infty$) 处于两者之间。可见, 应变能对析出物形状有不可忽视的影响。

第二相粒子形成时, 界面能主要则趋向于球形或等多面体。若应变能值远大于界面能值时, 则趋向于薄片。有些情况两项影响接近, 针状可能是最小能量状态, 既能使应变能较低, 又可以尽量使界面面积最小。

5.3.4 晶界设计

晶界对材料性能的重要影响早就被注意到了,

Hall-Petch 经验公式指出了晶粒度与材料屈服性能的关系, 实质上就是晶界数量对材料性能的影响。近几十年来, 人们对晶界结构、特性、影响因素和与材料性能的对对应关系积累了丰富的经验, 20 世纪 80 年代以来晶界设计成为材料科学的重要课题。

晶界设计就是利用现有的试验数据, 在开发新材料或改进材料时, 有意识地控制晶界的数量和类型, 以期达到所要求的性能指标。首先, 晶界必须能够被控制, 并且有可能进行定量控制。对于晶界数量的控制, 我们已经积累了很多的经验, 但对结构定量控制的研究还不充分。定性的规律是, 形变和再结晶形成的亚晶粒的界面多为小角度晶界, 而凝固和烧结所形成的晶粒边界通常都是大角度晶界。按照已知晶界结构的知识, 目前总结出来的晶界设计指标有: ①晶界类型 (小角度、重合点阵、孪晶和任意大角度) 的分布; ②晶界取向分布; ③晶界倾斜分布; ④晶界两面角分布; ⑤晶界析出物分布; ⑥晶界移动稳定

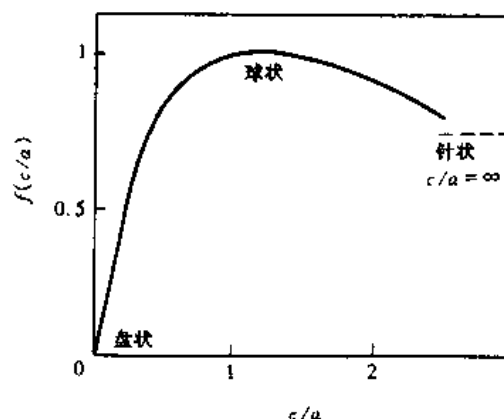


图 5-24 错配应变能函数
 $f(c/a)$ 随球体形状的变化

性；⑦晶界参数稳定性。表 5-2 仅列出了几种晶界控制的方法和参数及其可能达到的性能改善的内容。

表 5-2 晶界控制的基本内容

控制内容	控制参数	可能用途
晶界密度	晶粒尺寸 晶界体积	增加强度和韧性等
晶界几何	晶界倾斜度 晶间两面角	增加蠕变强度提高超导性
晶间形貌	析出物的形状、尺寸和数量	提高抗蠕变性能 提高韧性
晶界化学	偏析程度 无析出带	防止脆化 高耐蚀性
晶界类型	晶界类型分布	增加强度和韧性等

晶界设计的另一基本依据是，晶界参数与性能的定量关系。目前由于对晶界本身力学性能知道得很少，还不能从力学计算对晶界进行定量设计从而达到对材料性能的具体要求。但是，可以建立晶界参数与材料性能的实验对应关系，进行数值设计。这当然要求具有系统的实验数据资料。虽然把检索数据简化应用于某个具体设计会造成误差，但是对于许多实践问题这样的数值设计也是可以的。从实验数据资料而言，最重要的两方面应该是：①各种元素晶界偏析程度与材料性能的关系；②晶界类型分布与材料性能的关系。表 5-3 给出了几个例子，指导如何从材料性能的要求出发，去正确设计材料中晶界的数量和类型。

表 5-3 按照多晶体性能要求对晶界进行设计的几条参考规则

性能要求	晶 界 设 计	
	数 量	类 型
高强韧	高密度	大角度低界面能值的晶界（例如重合点阵晶界）
高耐蚀	低密度	低能界面
降低晶间偏析	低密度	低能界面
烧结高密度	高密度	高能界面
高储氢能力	高密度	高能界面
高磁性能硅钢	高密度	小角晶界

习 题

- 1. 金属中的晶界有什么特点？影响晶界偏聚的因素有哪些？什么元素易偏聚在晶界处？
- 2. 根据相邻晶粒取向差别的类型，金属中的晶界分为哪几种类型？
- 3. 某单相金属 $G=60\text{GPa}$ ， $b=3\times10^8\text{cm}$ ，你能估算出取向差为 5° 的小角度晶界的界面能值吗？
- 4. 为什么单相金属的晶粒形状在显微镜下多为六边形？

5. 假设某金属是单相多晶体, 晶界界面能全部相同, 且不随晶界取向而变化。试证明在单相合金的二维图像上, 晶界交叉点总是三叉交点, 如果有四叉交点出现, 会自发分解为 2 个三叉交点。

6. 计算面心立方晶体中 (111) 、 (110) 、 (100) 的比表面能, 设每对原子键能为 u_b , 点阵常数为 a 。

7. (1) 如果不考虑畸变能, 第二相粒子在晶内析出是何形态? 在晶界析出呢? (2) 如果不考虑界面能, 析出物为何形态? 是否会在晶界优先析出呢? (3) 为何过饱和固溶体在高温通常析出的是平衡相, 且多在晶界形成? 而在低温通常析出的是亚平衡相, 且在晶内大量形成?

6 材料的强化与增韧

结构材料主要有三类，金属材料、陶瓷材料和高分子材料，这些材料的主要用途所涉及的最重要的性能指标是强度。材料的强度按失效的形式可分为屈服强度、断裂强度、抗拉强度和疲劳强度等。但是对于每个工程实际具体情况，材料强度的概念是惟一的，这就是导致材料失效的最大应力。

通常研究的结构材料在室温工作条件下，最需要考虑的是屈服强度和断裂强度。如果某种材料的屈服强度低于它的断裂强度，那么屈服强度就是这种材料的强度；反之，断裂强度就是这种材料的强度。从性能特点来说，材料总可以分为塑性材料和脆性材料两大类。塑性材料就是指那些断裂强度显著高于其屈服强度的材料，如大部分金属材料、高分子材料。脆性材料是指那些断裂强度显著低于其屈服强度的材料，如绝大多数陶瓷和部分金属与高分子材料。

塑性材料的典型拉伸曲线如图 6-1 所示。尽管材料的抗拉强度比屈服强度高，但工程使用的强度通常只能是屈服强度，因为当材料屈服后，虽然没有断，但构件大的变形会导致整体结构的破坏。塑性材料的断裂过程可用图 6-2 来描述。在材料中必然存在有脆性夹杂物和制作中产生的孔洞，在外力作用下，塑性材料首先发生屈服和随后的塑性变形，在这些夹杂和微孔处会产生裂纹。裂纹尖端区发生的塑性变形可以消除应力集中，使裂纹不会在正应力的作用下扩展，表现出很高的断裂韧性值，如图 6-2 (a) 所示。在外力继续作用下，微裂纹虽然仍会长大，但这种长大不是正应力作用下的裂纹脆性扩展，而是在剪切应力作用下，由于材料的塑性流动而造成的长大。注意图 6-2 (b) 中裂纹的增长是沿正应力方向而不是像脆性材料裂纹向垂直正应力方向扩展。当材料塑性流动造成的微裂纹长大到一定值，塑性流动会造成裂纹的汇集，最终导致材料的断裂，见图 6-2 (c)。典型的塑性材料的

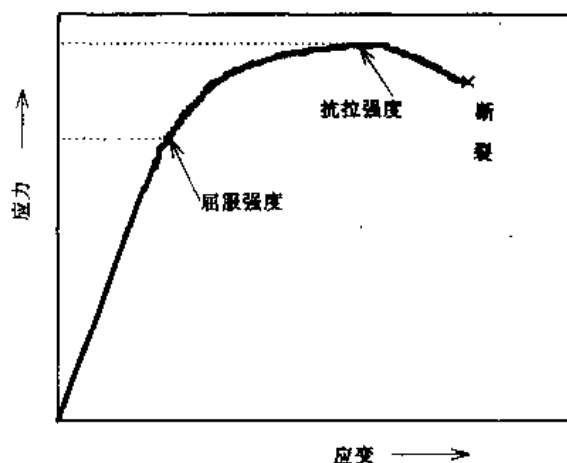


图 6-1 典型塑性材料的拉伸曲线

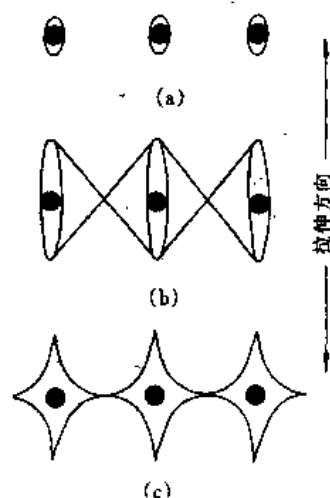


图 6-2 塑性材料拉伸断裂的 Brown/Embury 模型
(a)微空洞形核；(b)空洞长到临界尺寸；(c)空洞连通

拉伸断口如图 6-3 所示,由大量韧窝所组成。从塑性材料破坏的过程分析,我们可以得出,导致失效的根本原因是材料的塑性变形,因此,对于塑性材料来说,提高强度的途径是增强材料抵抗塑性变形的能力。

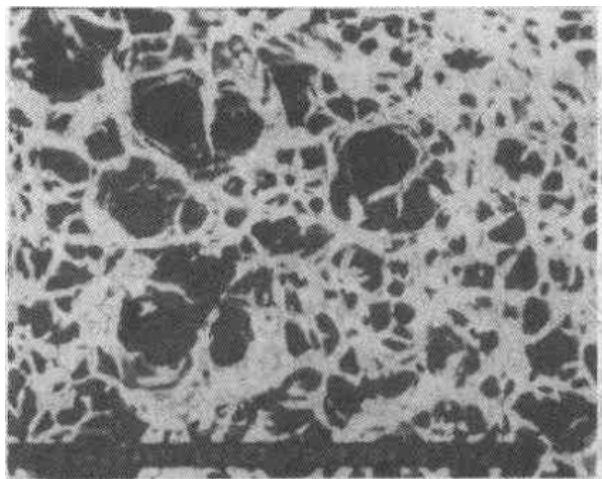


图 6-3 典型塑性材料的拉伸断口照片 (由韧窝组成)

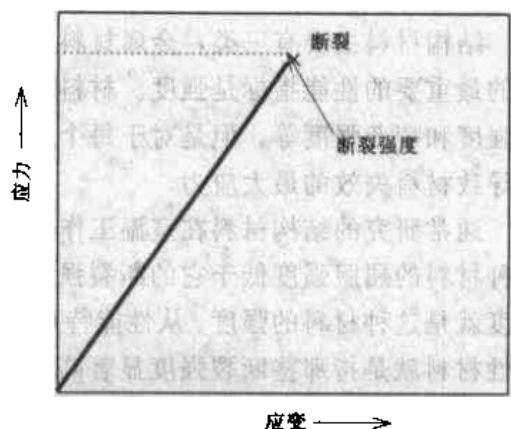


图 6-4 典型脆性材料的拉伸曲线

脆性材料的典型拉伸曲线如图 6-4 所示,在发生断裂之前没有任何可见的屈服现象,当载荷到一定值时,材料将沿垂直正应力的方向形成平面断口。图 6-5 给出了典型脆性材料断口的一种形貌,脆性断口是河流花样的解理断口或沿晶的结晶状断口。材料发生断裂时的外加载荷的应力值为断裂强度。断裂强度不仅与材料本身的力学性能有关,而且与材料中存在的微裂纹的尺寸和状态有关。现在人们广泛采用的指标有断裂韧性 K_{Ic} 。材料的断裂韧性值是材料本身的属性而与材料中裂纹的存在状态无关。但是,在任何构件的设计中都无法直接使用材料的断裂韧性值,因为决定材料是否失效的根本指标是断裂所能承受的应力,或者说是断裂强度而不是断裂韧性。因此,实践中还是不得不存在着断裂强度的概念,但是知道了材料的断裂韧性值和材料中的裂纹尺寸可以求出断裂强度。大量研究表明,绝大多数情况下,我们总可以用 $\sigma_c = K_{Ic} / (\pi a)^{1/2}$ 的公式来求得材料的断裂强度 σ_c 。式中的 a 是材料中存在的最大微裂纹的半长度。显然,对于脆性材料提高其强度的途径是对材料增韧,也就是提高它的断裂韧性 K_{Ic} 的值。



图 6-5 典型脆性材料解理断口的河流花样
箭头所指为扩展方向

复合材料的强度是由其组成材料的强度和组合方式所决定的,其强度计算可以从其组

成材料的强度考查，而其组合方式对强度影响的规律将溶合在塑性材料的强化和脆性材料的增韧中加以讨论。

6.1 塑性材料的强化机制

金属材料的大部分属于塑性材料，其塑性变形是靠位错的运动而发生的，因此，任何阻止位错运动的因素都可以成为提高金属材料强度的途径。

高分子材料的性能随温度变化十分显著，图 6-6 给出了一种有机玻璃在不同温度下的拉伸曲线。可以看出，有机玻璃在 $104\sim 86\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间出现了由韧性向脆性的转化。塑性高分子材料的塑性变形机理与金属材料不同，图 6-7 给出了高分子材料形变的几种机理示意。高分子材料的形变是以分子链的拉直和链间的错动来实现的，而且这种形变在卸载之后有明显的回复，回复的弹性变形量可以很大。更重要的是这种弹性应变的应力与应变并不符合线性关系，所以被称为滞弹性。塑性高分子材料与金属同属塑性材料，强化机理有类似也有特殊方面。

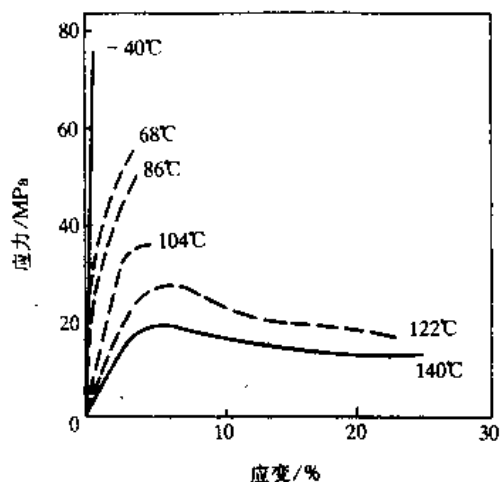


图 6-6 有机玻璃在不同温度下的拉伸曲线

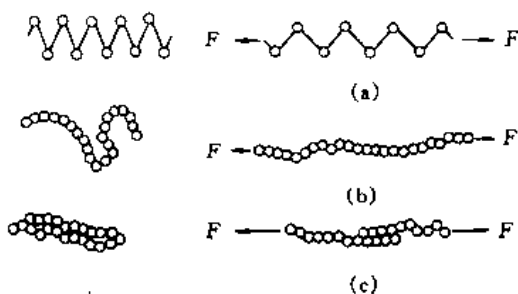


图 6-7 高分子材料的变形机制

(a) 主链碳键的伸长；(b) 卷曲
主链的伸展；(c) 链间滑动

脆性高分子材料虽然从拉伸曲线上表现不出塑性变形，但从其断口观察却表现出典型的纤维和韧窝的形貌，反映出明显的韧性断裂特征。进一步观察表明，脆性高分子材料在断裂时会形成如图 6-8 所示的银纹现象，这种银纹在变形试样上表现为白色的坑纹，而银纹是一些经变形面形成的一束束沿拉伸方向的分子链，中心分子链随进一步变形变得更致密，同时在束之间形成了空洞。图 6-9 表示出脆性高分子材料形成裂纹是靠银纹中分子链的拉断而进行的，而且裂纹的扩展首先是在裂纹尖端处形成银纹，然后拉断分子链。因此，脆性高分子中裂纹的扩展需消耗大量的功以形成银纹，拉直分子链，使之顺正应力方向排布。高分子材料的断裂韧性可以高达 300 到 1700 J/m^2 ，如果按拉断分子共价键所需做的功来计算，脆性高分子材料的断裂韧性应为 0.1 J/m^2 。实际上脆性高分子材料的断裂强度通常比塑性高分子材料的强度高得多。因此，脆性高分子材料尽管在聚合物材料中可划分为脆性材

料，而且其拉伸曲线也有脆性材料的特征，但是从断裂方式和性能表现来看，却有典型塑性材料的特征，应该属于塑性材料。对于这类材料来说，提高强度的途径是强化分子链和增加分子链间形变抵抗力。

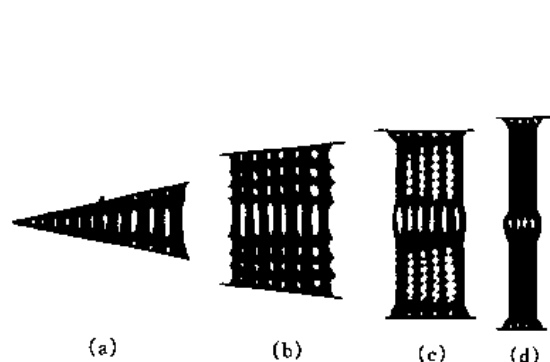


图 6-8 热塑性高分子材料拉伸时银纹中结构变化的示意图

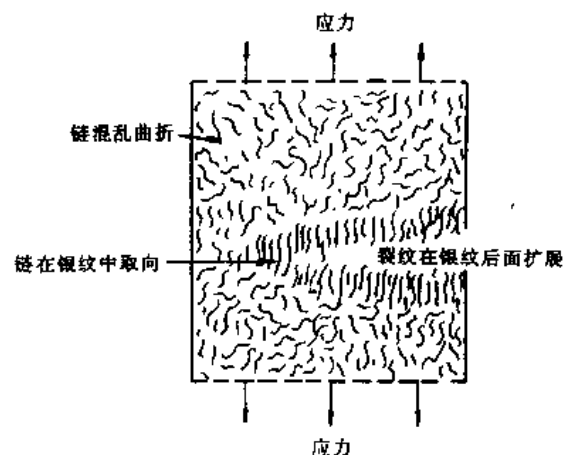


图 6-9 热塑性高分子材料拉伸时在裂纹尖端处银纹形成和结构变化的示意图

6.1.1 固溶强化

金属材料中存在有固溶原子时，固溶原子必然会引起周围晶格的畸变，在其周围产生一个应力场，由于固溶原子应力场与位错应力场相互作用的结果，溶质原子具有向位错偏聚而形成一个原子气团的倾向。这时，位错的运动要么摆脱这种原子气团，要么拖着原子气团一起运动。摆脱原子气团需增加一部分外力以克服它与位错间的相互吸引，如果拖着原子气团一齐运动，外力也需增加一个附加量。所以，当位错上有原子偏聚时，位错运动的难度提高，金属得到强化。

如果溶质原子在金属中形成有序超结构，在滑移面两侧原子之间形成了 A 和 B 型原子的一定匹配关系，当有位错在滑移面上运动时，会不断破坏这种有序关系，形成反相畴界。位错只有在加大的外力作用下才能运动，外力的增加用于补偿形成反相畴界所需的能。设反相畴界能为 γ ，为使单个位错运动所需施加增加的切应力为

$$\Delta\tau = \gamma/b \quad (6-1)$$

式中 b 为柏氏矢量的模，可见材料得到了强化，这种强化作用也被称为有序强化。

如果固溶原子均匀地分布在基体中，当溶质原子不动，而在外力作用下运动的位错遇到溶质原子时便会受到一定的阻碍，如图 6-10 所示。对于稀固溶体而言，溶质原子的浓度可由下式表达

$$C = 1/(L^2 2d) \quad (6-2)$$

式中 L 是在滑移面上溶质原子的间距； d 是而间距，可以近似视为 b 矢量的大小。溶质原子

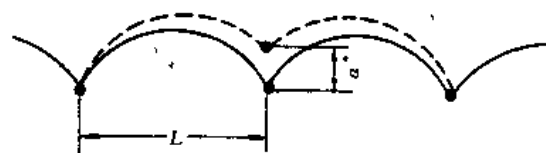


图 6-10 位错遇不动溶质原子受阻弓弯示意图
 a^* 为热激活距离

对位错的钉锚作用力具有短程性质,若设 a^* 为使位错脱锚的热激活距离; W^* 为相应的热激活能,提供这一激活能使位错脱锚所需外力的临界值应为

$$\sigma_c = W^* / (a^* b L) = (W^* / a^* b) \cdot (2bC)^{1/2} \quad (6-3)$$

式中 W^* 和 a^* 的数值尚难于精确计算,但考虑到溶质原子对位错的钉锚能力较弱,位错线弓弯程度不大便可脱锚,故可以认为 $W^* / a^* \ll Gb^2$,且与 L 和 C 无关。于是,便可得出临界切应力与溶质原子浓度的平方根成正比,即

$$\sigma_c \propto C^{1/2} \quad (6-4)$$

如果是均匀的浓固溶体,由于滑移面上溶质原子的应力场相互重叠并抵消,如图6-11所示。溶质原子对位错线的作用力有正有负,互相抵消的结果会使强化作用为零。但是,位错线运动时无疑要切割滑移面两侧的异类原子之间的键。由于溶质原子和溶剂原子间尺寸的差异或化学性质的差异等因素,往往会引起滑移面两侧原子产生局部短程有序状态。位错运动的阻力不单是弹性交互作用,更主要的是切割异类原子键所消耗的能量。由图6-11可见,在外应力 σ 作用下,位错运动 δx 距离,相应破坏异类原子键合所需的能量为

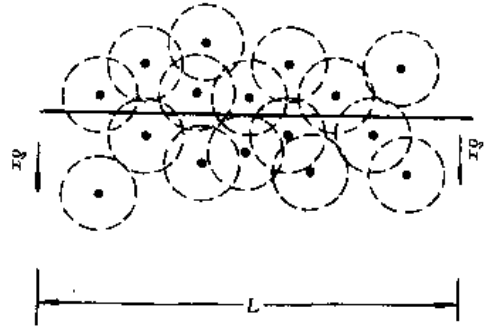


图6-11 浓固溶体中位错线两侧溶质原子的应力重叠与抵消示意图

$$\varepsilon \cdot n_b = \varepsilon \cdot C \cdot L \cdot \delta x \cdot 2d \quad (6-5)$$

式中 ε 为滑移面两侧异类原子的键合强度; C 为溶质浓度; d 为滑移面面间距; n_b 为在体积 $L \cdot \delta x \cdot 2d$ 中异类原子的键合数目。这时外应力 σ 推动位错运动 δx 距离所做的功为 $\sigma b L \delta x$,故使位错运动的临界切应力为

$$\sigma_c = \varepsilon \cdot n_b / b L \delta x = (2\varepsilon d / b) C \quad (6-6)$$

也就是说,对于浓固溶体而言,临界切应力与溶质浓度成线性关系,即

$$\sigma_c \propto C \quad (6-7)$$

此式也得到实验的证实。

高分子材料固溶强化的机理与金属材料不同,各种元素的加入或分子键结构的变化并不是阻碍位错的运动,而是以其他的机制起作用。加入的目的包括:提高分子键的平均分子量;提高材料的密度;在分子主链上引入附加原子或功能团侧枝;在主链上加入高极性原子以强化主键结构以及在主链中引入氢、氧或氮原子以产生主键间键合作用。这些通过加入合适元素,改变高分子材料结构,都可以提高高分子材料抵抗变形的能力。强化主键结合而提高主键被拉直的阻力,主键上附加原子使键间产生更大的摩擦力以增加变形阻力,以及产生主键间相互键合力而防止键间滑移等强化高分子材料的方法,都可以简单地归属于固溶强化。

6.1.2 形变强化

前面指出了溶质原子对位错运动的阻碍作用,实际上还存在一些其他位错运动的障碍。例如位错的相互作用会增大位错的运动阻力。Ashby曾用量纲分析法,得出了位错密度与强度增加值的关系。使位错运动所需要增加的附加切应力 $\Delta\tau$ 必然正比于晶体的切变模量 G ,其次必然与位错矢量 b 的 n 次幂成正比,并设定与位错密度 ρ 的 m 次幂成正比,即

$$\Delta\tau \propto Gb^n(\rho)^m \quad (6-8)$$

因为 $\Delta\tau$ 外力施加在位错线上的力是 $\Delta\tau b$, 在有关位错理论的讨论中曾得出位错间相互作用力的大小正比于 b^2 , 使位错克服此阻力而进行运动所施加的附加外力必须正比于 b 的一次幂。这样就得出 $n=1$ 。这时从量纲分析出发, 要使上式左边的乘积是应力的单位, 则 ρ^m 的量纲必须是 $1/\text{长度}$, 而 ρ 的量纲是 $1/(\text{长度})^2$, 因此 m 必须是 $1/2$ 。这样便得到公式

$$\Delta\tau = \alpha Gb(\rho)^{1/2} \quad (6-9)$$

式中常数 $\alpha=0.5\sim 1$ 。

在位错的讨论中, 以纯 Al 为例计算过位错运动晶格摩擦阻力是 $\tau_{P-N}=35.6\text{MPa}$, 比工程纯 Al 的实测屈服强度低一半左右, 其中一个原因是工业纯 Al 中存在有一定数量的位错。纯 Al 在退火状态 $\rho=10^5\sim 10^8/\text{cm}$, 代入上式 $\Delta\tau_p=6.5\text{MPa}$, 加上 τ_{P-N} , 虽然更接近实测值, 但仍相差较远, 显然还有其他强化因素起作用。

形变强化的机理只指由于形变造成位错密度和组态的变化从而提高强度的作用。事实上, 形变还能引出某种次生过程, 例如有时可以诱发相变而引起强化。

晶体材料形变强化不仅是位错密度增加而提高强度, 使用上式来计算冷变形后金属的强度往往会偏低。晶体形变强化机理的另一个重要方面就是由于形变造成的位错组态的变化。形变位错林、位错缠结的形成显然也会增加位错运动的阻力。对不同的晶体结构和晶体类型来说, 形变改变位错的组态从而强化晶体的作用差别很大。例如, 对于 fcc 结构而且层错能低的晶体, 形变发生位错交滑移后, 会形成很多面角位错的组态, 使得晶体的形变强化十分显著。

6.1.3 细晶强化

我们讨论过位错塞积的现象。当位错在障碍物前塞积时作用在障碍物附近的应力值远远大于施加的外力。晶界正是这样的障碍物, 而且作用在障碍物附近 r 处的力 $\tau(r)$ 与障碍物前位错塞积的范围 L 有关

$$\tau(r) = \tau_0 + \tau_0(L/r)^{1/2} \quad (6-10)$$

如图 6-12 所示, 当晶界成为位错塞积的障碍物时, 位错塞积的范围 L 就是晶粒平均直径 d 的一半。当材料屈服时, 外力并不一定要达到材料的临界屈服应力 τ_c , 只要 $\tau(r)=\tau_c$ 就行了, 这时外力 τ_0 使材料屈服的条件按照上式就成为

$$\begin{aligned} \tau_c &= \tau_0 + \tau_0(L/r)^{1/2} = \tau_0\{[(d/2)^{1/2} + (r)^{1/2}]/(r)^{1/2}\} \\ &= \tau_0(d/2r)^{1/2} \end{aligned}$$

上式最后一步的推导是因为 $r \ll d$, 所以把分子上的 $(r)^{1/2}$ 项忽略。这里仅仅考虑由于晶界处位错塞积造成了使晶体屈服所需的外加力的改变。这样, 在上式中的 τ_0 应改写为 $\Delta\tau = \tau - \tau_i$, τ 是有晶界存在时使晶体屈服所需的外力, τ_i 是无晶界存在时晶体屈服的外加力。上式中材料的临界屈服切应力 τ_c 是材料常数, r 是位错距晶界的平均距离, 也是材料常数, 因此

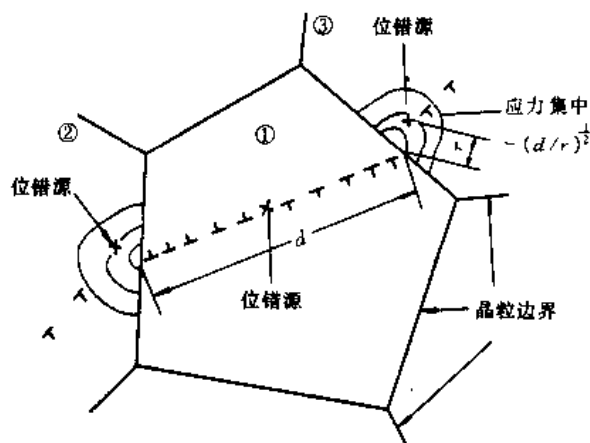


图 6-12 位错在晶界上的塞积

令 $\tau_0 \sqrt{2r} = K_y$, K_y 是一个新的材料常数。上式成为

$$\Delta\tau = \tau - \tau_0 = K_y d^{-1/2} \quad (6-11)$$

式中 τ 的含义是, 当外力等于 τ 时, 已经有位错在某取向晶粒的晶界处塞积, 这时正好达到了开动邻近晶粒中的位错, 也就是在这种条件下, 位错的运动可以贯穿整个材料而导致塑性变形传递给整个材料, 因此, τ 是材料的宏观切变屈服强度。而 $\Delta\tau$ 是由于晶界的存在, 材料屈服强度的改变值。

我们仍以工程纯 Al 为例, 应用强度理论来计算材料的强度。工程纯 Al 中含有很多晶界, 而纯 Al 的 K_y 值实测为 $0.1 \text{ MN} \cdot \text{m}^{-3/2}$, 通常晶粒直径 $d \cong 20 \mu\text{m}$, 因此从上式求得 $\Delta\tau = 22.4 \text{ MPa}$, 将纯铝强度计算先前所得的两项加上并乘以 2 换算成单向拉伸屈服强度, 则 $\sigma_y = 129 \text{ MPa}$, 可以看出与大多数工程纯 Al 实测数值相同。

如果把 $\Delta\tau = K_y d^{-1/2}$ 改写为 $\tau = \tau_0 + K_y d^{-1/2}$, 并把式中各项改写成拉伸强度形式, 我们得到

$$\sigma = \sigma_0 + K_y d^{-1/2} \quad (6-12)$$

这个式子便是著名的 Hall-Petch 公式。该公式是在 20 世纪 50 年代初从实验中得到的经验公式, 数十年后才从位错运动理论上得到解释, 这个式子从问世至今, 一直得到非常广泛的应用。

还有一点值得指出, 材料强度的提高大都是以牺牲塑性为代价的。只有细晶强化, 不仅提高了强度而且也提高了材料的塑性。这主要是因为细晶粒材料中的塑性变形分布比较均匀, 减少了变形的大程度集中引起形成微观裂纹的危险, 这样就使材料在断裂前能承受更多的整体塑性变形。最后还应指出, 上述晶界强化的机理当晶粒尺寸小到纳米级时, 是不成立的。这时属于晶界范畴的原子数可以达到原子总数的 1/3, 因此这时材料的塑性变形就不是位错运动的简单形式, 而且关于晶体的规律性也将不完全适用。

6.1.4 相变强化

相变强化是通过热处理或形变诱发, 使材料全部或部分地由低弹性模量相转变为高弹性模量相而达到强化。由于位错运动所需的外力总是正比于材料的弹性模量, 所以当材料中产生大量高弹性模量的第二相后, 位错在材料中运动受到的平均阻力增高, 因而整体材料的强度得到提高。根据两相混合原则, 混合后材料的强度 σ 与组成相 1 的强度 σ_1 和组成相 2 的强度 σ_2 有以下关系

$$\sigma = f\sigma_2 + (1 - f)\sigma_1 \quad (6-13)$$

式中 f 是第二相的体积百分数。推出上式时假设了在外力的作用下, 两个组成相中产生的应变值始终相等。这就要求该式使用的范围是, 组成相中的第二相的形状和尺寸必须与基体相类似。

许多高分子材料是由晶化相和非晶化相所组成, 通常晶化相中主链间结合力很大, 主链的滞弹性变形和主链间的相对滑移都比非晶化相困难得多, 而且晶化相和非晶化相之间存在有许多穿梭于界面间的主碳链, 通常形成两相间良好的结合。因此, 晶化相就如同经相变强化后的相, 增加晶化相的数量将按照式 (6-13) 使高分子材料的强度得到提高。

相变强化应用最广泛的例子是钢铁材料, 钢中奥氏体淬火可以得到高硬度的马氏体相, 避免产生低强度的铁素体, 从而提高材料的强度。其次, 实践中也广泛采用形变诱发马氏

体相变的方法，在材料中形成高硬度马氏体来强化金属材料。例如，高锰钢在奥氏体状态下制作的挖凿工具，在使用过程中能自发形成马氏体而使材料得到强化。在低合金结构钢中广泛采用控轧控冷的方法来改善钢材的性能，就是把形变强化和相变强化结合起来，由于形变和相变的相互协作，可使得对材料强化的效果更显著。

6.1.5 弥散强化

弥散强化有时被称为第二相粒子强化。与相变强化不同，虽然同是利用第二相的作用，但在弥散强化中的第二相含量较少，并且呈均匀分布的细小粒子状。从本质上讲，弥散强化不是通过第二相的强度而是通过第二相对基体的影响来提高材料强度的。

现在广泛用于计算弥散强化作用的公式是 Orowan 在 1948 年提出的，假设第二相质点在滑移而上呈方阵排列（见图 6-13 所示），可以把位错线的张力近似取为 αGb^2 ，位错滑移遇障碍质点受阻时，外加切应力与位错线弯曲半径 r 之间的关系为

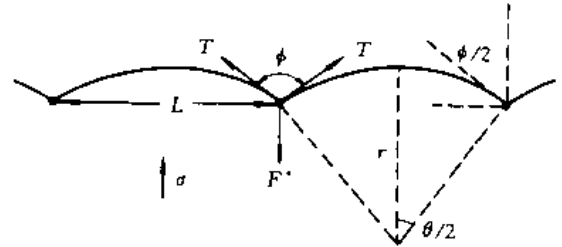


图 6-13 位错滑移遇方阵排列质点弓弯示意图

$$\tau = \alpha Gb/2r \quad (6-14)$$

由图 6-13 可见，如果点状质点列的间距为 L ，则有下列几何关系：

$$\theta = \phi/2 = 90^\circ$$

$$\sin(\theta/2) = \cos(\phi/2)$$

$$\sin(\theta/2) = L/2r$$

故

$$r = L/(2\cos(\phi/2))$$

因此

$$\tau = (\alpha Gb/L) \cdot \cos(\phi/2) \quad (6-15)$$

可见，对于一定间距的障碍质点而言，位错弓弯程度越大，所需外加切应力 τ 越大。在外力作用下，位错越过障碍质点的脱锚条件可表示为

$$\phi = \phi_c$$

式中 ϕ_c 为质点的障碍强度，如图 6-13 所示，在障碍质点处，存在如下平衡条件：

$$2T\cos(\phi_c/2) = F^*$$

式中 F^* 为障碍质点对位错的钉扎力。因此，为克服第二相质点对位错运动的阻力，需要增加的应力 $\Delta\tau$ （弥散质点使材料切应力强度的提高值）为

$$\Delta\tau = (\alpha Gb/L) \cdot \cos(\phi_c/2) \quad (6-16)$$

式中 $\cos(\phi_c/2)$ 被称为障碍强度因子。可按此因子的大小将障碍的钉扎作用分为强钉扎和弱钉扎，其主要差别在于位错脱错时，所达到的临界弓弯程度不同。Orowan 模型总是应用于那些不可变形的粒子对位错发生强钉扎的情况，在这种情况下可设 $\phi_c=0$ ，则上式成为常用的 Orowan 公式

$$\Delta\tau = \alpha Gb/L \quad (6-17)$$

在设定粒子按图 6-13 所示方式分布时，简单的数学计算可得： $L = (2d/3f)(1-f)$ ，

式中 f 是第二相粒子的体积分数, d 是球形第二相粒子的直径。我们把 L 的计算式代入上式, 就得到了计算第二相粒子对材料切应力强度的提高值公式

$$\Delta\tau = 3\alpha Gbf/2d(1-f) \quad (6-18)$$

可见, 第二相粒子的含量愈高, 尺寸愈小, 弥散强化的效果愈显著。

时效处理是强化材料的常用方法, 时效处理是通过在过饱和固溶体中析出弥散的第二相粒子来强化材料, 通常被称为时效强化或沉淀强化。从组织形式上来讲这种强化方法是应该归为弥散强化, 但是, 时效析出相与机械加入的第二相粒子或反应生成的与基体性质差别很大的化合物粒子有很大区别。时效析出相的强度通常没有平衡析出的化合物高, 并且是可以被位错切割的。时效析出的亚稳相通常与基体保持共格关系, 在其周围的基体里会形成一个应力场。时效析出相对基体的强化作用是通过其应力场与位错的应力场相互作用而产生的。由于共格析出粒子对位错运动产生阻力而造成的切应力强度的提高为

$$\Delta\tau = \beta G\epsilon^{3/2}(r/b)^{1/2}f^{1/2} \quad (6-19)$$

式中 β 为与位错类型有关的常数, 对刃位错 $\beta=3$, 对螺位错 $\beta=1$; ϵ 为共格应变或晶格错配度。从这个式子可以得出, 强化效果都随第二相粒子的含量 f 和粒子尺寸增大而提高。看起来强化值随粒子尺寸增大而提高的论断与弥散强化的原理相违背。但应指出, 上式的前提是粒子与基体完全共格。实际上如果粒子尺寸过大, 完全共格的关系就会破坏。而且, 共格应变的弥散强化机制并不要求位错一定要切过粒子, 只需从粒子附近经过就行, 所以共格粒子可以指望有更显著的强化效果。上式可以很好地解释峰值时效现象, 即在时效的初期, 随时效时间增长, 亚稳平衡析出粒子长大, 材料强度会增高, 时间进一步增长或温度提高, 一旦亚稳析出相粒子转变为平衡析出相粒子后, 粒子的共格应变就会消失, 强化作用显著降低, 材料强度降低, 而且随时效时间的延长, 平衡相粒子粗化, 强度将进一步降低。因此, 对弥散强化作用的计算必须分清弥散粒子是共格粒子还是非共格粒子, 式(6-19)仅适用于共格粒子, 如果是非共格粒子, 就应该使用前面给出的 Orowan 公式(6-18)。

6.1.6 复合强化

复合强化应用最成功的例子是高分子材料的纤维强化。表 6-1 给出了几种常用高分子材料的性能, 表 6-2 给出了 3 种高分子复合材料常用的强化纤维的力学性能。表 6-3 是一种碳纤维强化环氧树脂的力学性能。经过复合强化, 高分子材料的强度得到了极大的提高, 而且, 从比强度和比刚度的角度出发, 复合强化的作用更显著。纤维强化的金属基和陶瓷基复合材料的开发的例子也不少, 但在实际应用不多。这主要是因为金属基和陶瓷基复合材料的制作远比高分子复合材料复杂和困难, 因而成本较高。图 6-14 给出了典型高分子复合材料制作工艺示意图。

表 6-1 普通聚酯和环氧树脂的性能

性 能	聚 酯	环氧树脂
拉伸强度/MPa	40~90	55~130
弹性模量/GPa	2.0~4.4	2.8~4.2
抗弯屈服强度/MPa	60~160	125
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.10~1.46	1.2~1.3

表 6-2 强化高分子材料常用纤维的力学性能

性 能	玻璃纤维	碳纤维	芳纶纤维
拉伸强度/MPa	2410	3100	3617
弹性模量/GPa	69	220	124
延伸率/%	3.5	1.40	2.5
密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.54	1.75	1.48

表 6-3 单向碳纤维增强环氧树脂复合材料的性能
(Hercules 公司商品, 纤维体积分数 62%)

性 能	纵 向	横 向
拉伸强度/MPa	1860	65
弹性模量/GPa	145	9.4
延伸率/%	1.2	0.70

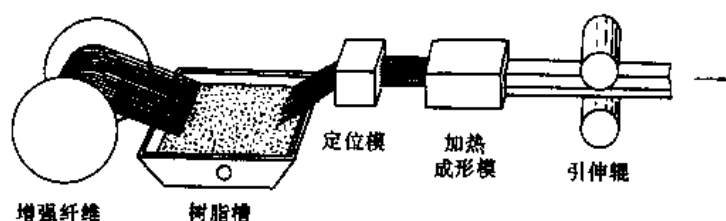


图 6-14 纤维增强高分子基复合材料的制作过程示意图

在图 6-15 所示的纤维强化复合材料中,沿纤维纵向受力时有如下关系:

$$\epsilon_c = \epsilon_f = \epsilon_m \quad (6-20)$$

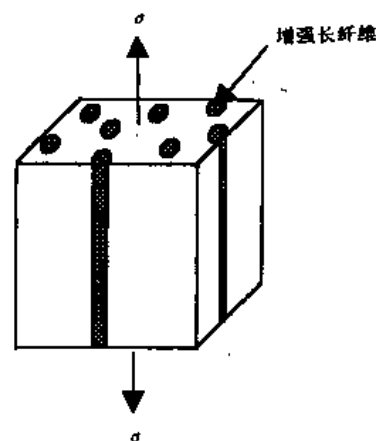
所以复合材料的纵向强度可以由混合原理得到

$$\sigma_c = V_f \sigma_f + (1 - V_f) \sigma_m \quad (6-21)$$

式中 V_f 是纤维的体积分数, σ_c 、 σ_f 和 σ_m 分别是复合材料、纤维和基体材料的强度。同理,复合材料的纵向弹性模量也可以由下式计算:

$$E_c = V_f E_f + (1 - V_f) E_m \quad (6-22)$$

单向纤维排布强化复合材料的横向的性能则完全不同。这时复合材料沿横向所承受的应力与纤维中所受的应力和基体中所受的应力相等,组成材料中强度最低者就成了整体材料的强度,这样的复合不起强化作用。这时复合材料的弹性模量等于

图 6-15 长纤维增强复合材料沿纵向拉伸
外力 σ 是均匀加在整个复合材料的受力面上

$$E_c = \frac{E_f E_m}{V_f E_m + (1 - V_f) E_f} \quad (6-23)$$

为了使复合材料的两个方向上都达到强化，可以将纤维交叉布设。

以上是对长纤维复合材料的纵向和横向性能分析。不难理解，对于任何形式的复合材料包括颗粒强化复合材料，其强度和弹性模量必定居于以上两种情况之间，也就是说，强度和弹性模量最高不会超过纵向计算的结果，而最低不会低于横向情况的计算结果。

短纤维强化也称为晶须强化，图 6-16 给出了短纤维强化时受力的示意图。长度为 $2L_f$ 的纤维在基体中，从纤维两端向内，长 dx 的纤维上的力平衡为

$$\pi r_f^2 d\sigma_f = -2\pi r_f \tau_0 dx \quad (6-24)$$

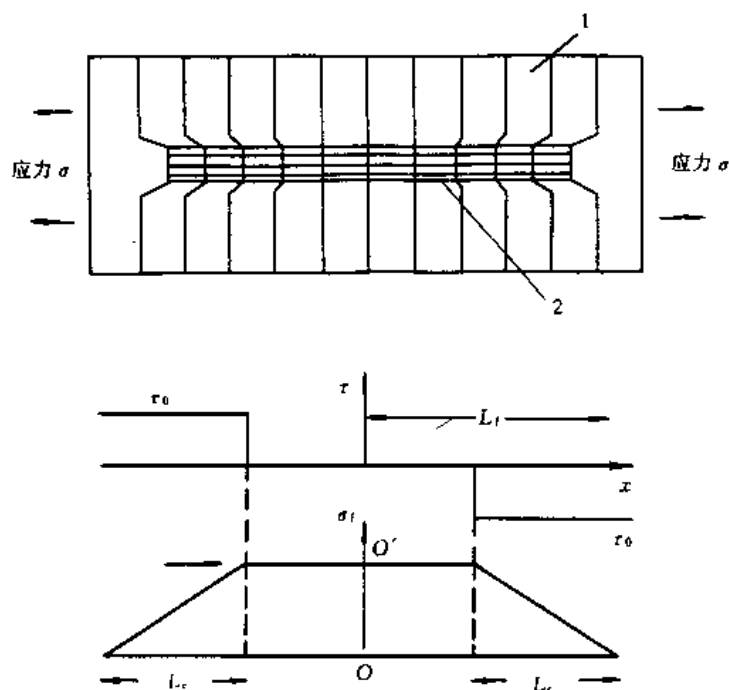


图 6-16 短纤维强化复合材料的变形模型

1—基体；2—纤维

式中 r_f 为纤维的半径； σ_f 为纤维所受的正拉应力； τ_0 为纤维界面上所受的剪切应力。此式称为剪切滞后模型 (Shear Lag Theory)，它的含义是，在界面剪切应力的作用下，在纤维长度上，从端头向内的变化就等于纤维长度上所受正拉力的提高。也就是，外加载荷可以通过在纤维两端界面处的摩擦力传递给纤维，从而强化材料。显然这里存在着一个纤维临界长度问题，只有当纤维的长度超过这个值时，才可能充分地将载荷传递给纤维，才能强化材料。这个临界长度 L_c 为

$$L_c = \sigma_f d / 2\tau_0 \quad (6-25)$$

式中 σ_f 为纤维强度； d 为纤维直径； τ_0 为界面处纤维所受剪切应力，通常可以近似地认为 τ_0 等于基体的剪切强度。只要纤维的长与直径的比大于这个临界值，这样的短纤维的强化效果等于长纤维纵向强化情况；小于临界尺寸的纤维，不能充分强化。但是， σ_f 和 τ_0 的准确值的确定很困难，而且短纤维取向又是多种可能，因此用式 (6-25) 计算短纤维增强复合材料的强度是不可行的，该式重要的是概念和机理理解的理论价值。实践中必须对复合材料作

一些假设, 得出强度计算的近似公式, 其中被广泛使用的是从剪切滞后模型得出的一个短纤维强化复合材料的强度 σ_c 计算公式:

$$\sigma_c = \sigma_m \left[\frac{V_f(s+4)}{4} + (1 - V_f) \right] \quad (6-26)$$

式中 σ_m 是基体的屈服强度; V_f 是纤维的体积含量分数; s 是纤维的长与直径比。

颗粒复合强化一般认为的是由于弥散强化、细晶强化和加工硬化的综合作用所致。但是, 当强化粒子的尺寸较大 ($d > 10\mu\text{m}$), 基体强度较高而塑性不高时, 以上各项的作用都很小。更确切的提法是, 颗粒复合强化的机理也是载荷传递原理。以上所述颗粒强化的各种机制均可以归结到载荷传递原理。例如, 弥散强化就是在粒子钉扎位错时, 位错把一定的外力传递给了粒子, 粒子承受了更大的应力从而提高了整体材料的强度。颗粒增强复合材料中另外还存在着两个载荷传递的重要方式。第一是界面摩擦, 可以用剪切滞后的理论来计算。事实上强化粒子多是长球体或长多面体, 界面摩擦显然会对载荷传递起重要作用。第二个是应变失配, 当粒子和基体的弹性模量和强度不同时, 在外力的作用下, 基体与粒子的应变量必然不同, 既然保持着粒子与基体界面的连续性, 粒子必然承担一个更大的应力, 从而提高整体材料的强度。应变失配粒子中所受力的大小可以用 Eshelby 等效夹杂物的方法来计算, 一个简化的计算结果如下:

$$\sigma_p = G\Gamma(1 - f_v)\epsilon \quad (6-27)$$

式中 σ_p 是粒子所受的平均应力; G 是粒子的弹性模量; f_v 是粒子含量的体积分数; Γ 是 Eshelby 结构参数, 对于球形粒子 $\Gamma = 0.5$; ϵ 是基体的非弛豫应变值, 当计算材料屈服强度时, 可认为 ϵ 近似等于 0.002。如果能准确计算出复合材料屈服时粒子平均所受的力 σ_p , 则复合材料的强度 σ_c 可用混合规则计算

$$\sigma_c = \sigma_p f_v + (1 - f_v)\sigma_m \quad (6-28)$$

式中 σ_m 是基体的屈服强度。

6.2 脆性材料的增韧机制

断裂前没有发生明显的塑性变形的材料, 或者说断裂强度低于屈服强度的材料为脆性材料。绝大部分陶瓷和金属间化合物以及部分金属和高分子材料属于脆性材料。多数金属和高分子材料, 在常温下属于塑性材料, 但在低温下可能属于脆性材料。因为材料的屈服强度随温度的降低而迅速提高, 同时材料的断裂强度随温度变化很小。在某个临界温度以下, 材料的屈服强度会超过材料的断裂强度, 转化为脆性材料, 这个温度也称为材料的转脆温度。

脆性材料的一个显著特点是其抗压强度可以很高, 而抗拉强度则很低。材料内部避免不了微观缺陷或裂纹, 在压应力作用下, 微裂纹对传递载荷和裂纹扩展都不起坏的作用。相反, 在拉应力作用下微裂纹尖端处造成很大应力集中, 脆性材料又不能以局部塑性变形来减低这种应力集中, 因而在很小的拉应力作用下, 微裂纹就会扩展引起材料破坏。而材料本身很高的屈服强度不能发挥作用。

脆性材料的拉伸强度不仅仅取决于材料的断裂韧性值, 而且也取决于材料中微裂纹的尺寸和状况。一般工程脆性材料的拉伸强度与材料的体积有关, 材料的体积大则其含有大尺寸缺陷的几率就大, 它的强度就低。强度与体积的关系是概率关系, 也就是说, 对于某

一定体积的脆性材料来说，其强度值在相当大的范围内波动。脆性材料的强度值是对应着一定的概率值而言的。大量的实验数据表明，脆性材料的拉伸强度与体积符合 Weibull 概率分布的规律

$$P_f = 1 - \exp \left[- (V/V_0) \left(\frac{\sigma - \sigma_c}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (6-29)$$

式中 P_f 是材料断裂的概率； V 是材料的体积； σ_c 是材料不发生断裂的应力值，通常很小，远低于一般用途脆性材料的工作应力； σ_0 是实验测定与参比体积 V_0 有关的材料参比应力值； m 是材料实测常数，称为 Weibull 模量。一种 $m=4.8$ 的脆性材料强度与断裂概率的对应关系列于表 6-4。可以看出如果要求脆性材料有高的安全性，则使用应力只能很低。

表 6-4 脆性材料的强度与断裂概率的关系

强度/MPa	178	210	235	248	262	276	296	318	345
断裂概率	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9

对脆性材料来说，为了提高使用强度从而提高屈服强度是没有意义的。提高材料断裂强度可以从两个方面进行。一是提高材料的断裂韧性，也就是使裂纹扩展需做更多的功，即提高 K_{IC} 的值。二是设法减小脆性材料中存在的微裂纹、孔洞等缺陷，设法改善微裂纹尖端的状态使其变钝。脆性材料增韧具体方法较多，以下介绍几种较普遍采用的方法。

6.2.1 相变增韧

近十多年来，由于发现了 ZrO_2 弥散相在陶瓷基体中可起改善韧性的积极作用，因而借助于相变伴生的弹性应变能提高裂纹扩展功的观点得到了广泛的重视。 ZrO_2 在 $1150^\circ C$ 左右发生单斜 \leftrightarrow 四方结构的马氏体相变，该相变伴有 3%~5% 的体积胀缩。当弥散在陶瓷基体中的 ZrO_2 颗粒发生相变时，如图 6-17 所示，伴随相转变的体积变化受到周围基体的限制，使相变受阻导致相变点温度降低。相变温度降低的程度与 ZrO_2 颗粒的尺寸有关，当 ZrO_2 粒子的尺寸小于某一个临界值 D_c ，这时马氏体相变点可以低于常温。高温的四方 ZrO_2 相可以保持在室温。表 6-5 所列出了一些材料系统中 ZrO_2 的 D_c 值。在室温下，当含有四方结构 ZrO_2 粒子的陶瓷中产生裂纹时，裂纹尖端附近由于应力集中而高于临界值时，裂纹尖端附近的四方 ZrO_2 粒子会因应力诱发而进行马氏体相变。这个马氏体相变所产生的应变会降低裂纹尖端的应力集中，从而钝化了材料。当裂纹经过后，裂纹两侧产生一个宽为 W 的相变区（如图 6-18 所示），显然相变区 W 越宽则增韧效果愈好。 ZrO_2 粒子的尺寸愈大则所需的相变诱发的外力愈小，因而相变区 W 愈宽。然而， ZrO_2 粒子的尺寸如果超过 D_c 则室温下的 ZrO_2 已经相变为单斜相的粒子，不存在相变增韧的作用。所以从最好的增韧效果出发， ZrO_2 应是尺寸略小于 D_c 的粒子。 ZrO_2 粒子相变增韧的效果可以从另一个角度去定量计算，相变前后的两相必然存在一个吉布斯自由能差 ΔG_m ，而这时相变的自由能是靠裂纹尖端处的应力做功

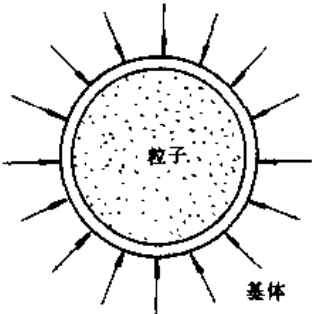


图 6-17 粒子的变形受到周围基体的限制而产生内应力

的陶瓷中产生裂纹时，裂纹尖端附近由于应力集中而高于临界值时，裂纹尖端附近的四方 ZrO_2 粒子会因应力诱发而进行马氏体相变。这个马氏体相变所产生的应变会降低裂纹尖端的应力集中，从而钝化了材料。当裂纹经过后，裂纹两侧产生一个宽为 W 的相变区（如图 6-18 所示），显然相变区 W 越宽则增韧效果愈好。 ZrO_2 粒子的尺寸愈大则所需的相变诱发的外力愈小，因而相变区 W 愈宽。然而， ZrO_2 粒子的尺寸如果超过 D_c 则室温下的 ZrO_2 已经相变为单斜相的粒子，不存在相变增韧的作用。所以从最好的增韧效果出发， ZrO_2 应是尺寸略小于 D_c 的粒子。 ZrO_2 粒子相变增韧的效果可以从另一个角度去定量计算，相变前后的两相必然存在一个吉布斯自由能差 ΔG_m ，而这时相变的自由能是靠裂纹尖端处的应力做功

来提供的, 因此可以认为, 这相当于裂纹扩展能提高了 ΔG_m 。这样, 相变增韧使材料断裂韧性的增加值 $K_{IC,T}$ 可由下式计算:

$$K_{IC,T} = C_2 \epsilon_T E (V_p W)^{1/2} \quad (6-30)$$

式中 E 是弹性模量; W 是相变区宽度; ϵ_T 是相变应变值为 $3\% \sim 5\%$; V_p 是 ZrO_2 的体积分数; C_2 是一个粒子几何形状常数, 通常取值为 0.2。

表 6-5 室温条件下各种陶瓷中 ZrO_2 粒子的相变临界直径

陶瓷系统	ZrO_2 的体积分数	ZrO_2 的临界直径 $D_c/\mu m$
Al_2O_3	16%	0.52
Al_2O_3	15%	0.3
莫来石	22%	1
尖晶石	17.5%	0.3~1.0
Si_3N_4	15%	<0.1
ZrO_2 -MgO	2% (摩尔分数)	0.32
ZrO_2 - Y_2O_3	3.1% (摩尔分数)	0.1~0.2

6.2.2 微裂偏转增韧

材料断裂时主裂纹以平直的方式延伸时, 所产生的表面能少, 裂纹扩展所做功少, 材料显示出强的脆性。任何使裂纹以曲折的路线扩展延伸, 所需的能量增加的因素都使材料增韧。脆性多晶材料的晶粒细化对韧性的提高, 主要是因为沿晶界进行的裂纹扩展的路途变长, 使裂纹转向次数增多, 阻滞了裂纹的扩展从而达到了增韧的效果。

脆性材料中若存在着弥散的第二相粒子, 特别是当第二相粒子的热膨胀系数比基体小时, 当制成的材料从高温冷却时, 材料内部将因为基体与第二相的不同程度的收缩而产生内应力, 这种应力也可以使材料增韧。冷却时, 在晶内基体中产生的压应力可以降低裂纹沿晶扩展的趋势, 可以使裂纹扩展转向第二相粒子的界面, 材料的断裂改为沿晶和穿晶结合进行, 从而韧化材料。

若脆性材料中存在第二相粒子, 冷却时由于粒子与基体的热膨胀系数不同, 特别是粒子的热膨胀系数较大时, 粒子容易开裂, 或者导致基体中微裂纹的产生都可以韧化材料。图 6-19 说明, 由于微裂纹区的存在, 使主裂纹尖端处应力分布发生变化, 裂纹扩展困难。由此可见, 脆性材料中存在的大尺寸裂纹固然对材料断裂强度十分有害, 然而微裂

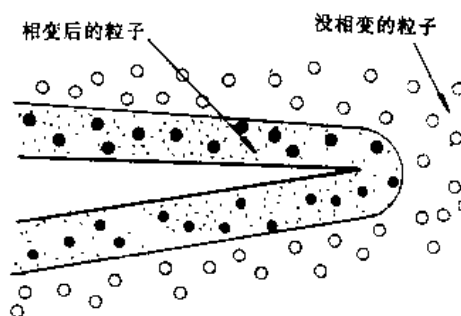


图 6-18 裂纹尖端应力场中的粒子在应力诱发下发生相变, 从而在裂纹两侧形成相变带

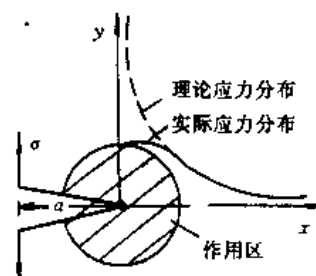


图 6-19 微裂纹区导致的主裂纹前端应力重新分布

纹可以使主裂纹扩展迟缓, 对材料起增韧作用。这种微裂纹增韧机制的作用可以从两方面来估算。首先, 由于可以认为热膨胀错配应变值 ($\Delta\alpha\Delta T$), 在主裂纹扩展过程中, 以粒子断裂或微裂纹方式把这个错配应变值释放出来, 作为裂纹尖端应力做功所需的应变值, 所以它应计为断裂韧性的提高值 K_{Icc} , 可以把前式中的 ϵ_T 改成 $\Delta\alpha\Delta T$ 而得出

$$K_{Icc} = C_2 \Delta\alpha\Delta T E (V_p W)^{1/2} \quad (6-31)$$

式中 $\Delta\alpha$ 是粒子与基体的线热膨胀系数差; ΔT 是从高温冷到常温的温度差。另一个方面由于微裂纹的存在, 使裂纹尖端处弹性模量值降低成为 E_0 , 使裂纹扩展变缓, 也会使断裂韧性值改变。因此, K_{Icc} 的计算式应修正为

$$K_{Icc} = C_2 \Delta\alpha\Delta T (E^2/E_0) (V_p W)^{1/2} \quad (6-32)$$

6.2.3 复合增韧

纤维复合是提高脆性材料韧性的最有效方法。由于纤维可以在裂纹上下起桥接作用, 故裂纹扩展所需做的功将大大提高。颗粒复合的增韧效果虽不如纤维复合, 但也是便于实用的方法。当裂纹通过增强颗粒后, 裂纹表面势必形成粗糙坑凹, 裂纹表面的摩擦也产生使裂纹闭合的作用力, 材料因而得到增韧。

当裂纹扩展遇到纤维后 (如图 6-20 所示), 裂纹会沿着纤维扩展一定距离, 通过纤维把力再传递给另一侧, 使裂纹越过纤维而继续向前扩展。如果有许多根纤维碰到裂纹 (如图 6-21 所示), 裂纹穿过后, 有的纤维在距裂纹一定距离后断开被拔出 (如图 6-21 中的 A 纤维), 有的在裂纹处断开 (如图 6-21 中的 C 纤维), 有的在裂纹处断开的同时在距裂纹一定深处再断开 (如图 6-21 中的 B 纤维)。可以看出, 纤维对脆性材料增韧的作用是从两个方面做贡献的, 一是把纤维拔出所做的功, 二是把纤维拉断所做的功。

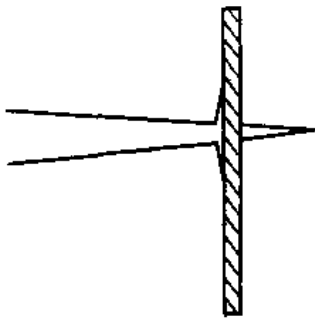


图 6-20 复合材料中裂纹越过纤维扩展的示意图

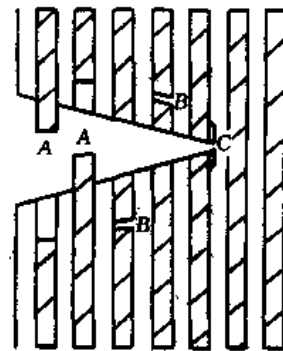


图 6-21 在纤维增强复合材料的裂纹扩展时, 纤维的能量耗损

拔出纤维所需的功源于纤维与基体间的摩擦力, 以及拔出后产生基体中孔洞的表面和拔出纤维的自由表面所需的能量。假设纤维全部在距裂纹表面 L_c 的地方断裂 (L_c 的计算式在 6.1.6 节中已经给出), 然后全部纤维被拔出。纤维拔出所需做的功 G_{fp} 可以由下式计算:

$$G_{fp} = V_f d_f \sigma_f^2 / 48 \tau_0 \quad (6-33)$$

式中 V_f 为纤维含量体积分数; d_f 是纤维直径; σ_f 是纤维抗拉强度; τ_0 是纤维与基体界面的剪切强度。如果代入碳纤维的数据, $\sigma_f = 2.3 \text{ GPa}$, $d_f = 8 \mu\text{m}$, 并设定 $V_f = 0.5$, $\tau_0 = 6 \text{ MPa}$, 则 $G_{fp} = 150 \text{ kJ} \cdot \text{m}^{-2}$, 这是一个很大的值。上式的推导假设了全部纤维被拔出, 显然此时的 G_{fp}

是可能的最大值。事实上，纤维增强复合材料断裂后不会全部纤维都被拔出，拔出的只是其中一部分，只要测出拔出纤维的含量分数替代上式中的 V_f ，就可算出真实复合材料断裂时，由于纤维拔出所需做的功。

拉断纤维所做的功，与纤维断裂前的受力状态有关，纤维断裂时，长度为 L_c 的范围内，纤维受力达到 σ_f ，此段纤维储蓄了相应的弹性能。纤维断裂时，储蓄的弹性能会释放，这部分能量就是纤维拉断所需功

$$G_0 = V_f d_f \sigma_f^2 / 24 E_f \tau_0 \quad (6-34)$$

式中 E_f 是纤维的弹性模量。把计算纤维拔出功时所用的各参量值代入上式，同时取碳纤维的弹性模量 $E_f = 200 \text{ GPa}$ 。可算出拉断全部纤维所需做的功， $G_0 = 3.6 \text{ kJ/m}^2$ ，显然比上边算得的 G_b 值 (150 kJ/m^2) 小得多。

通过以上的分析，从韧化材料的角度出发，关键是增加纤维拔出功 G_b ，这就要求纤维与基体界面的剪切强度 τ_0 小。这一讨论建议降低纤维与基体的界面结合强度以提高材料韧性，由于纤维与基体形成弱界面而导致复合材料屈服强度不足的问题是不必担心的，因为只要纤维足够的长，超过纤维临界长度 L_c ，基体总是可以把载荷传递给增强纤维。

6.2.4 钝化裂纹增韧

这里所说的钝化裂纹增韧是指任何能使残存裂纹尖端变钝的措施，裂纹尖端钝化能降低裂纹尖端的应力集中，限制裂纹的扩展趋势，起到使材料韧化的作用。这里也包括在裂纹附近形成压应力场。

由于脆性材料裂纹的扩展大都从表面裂纹开始，采用化学抛光净化陶瓷表面，消除加工损伤，钝化表面裂纹，可大幅度提高材料的实际强度。例如，在氧化气氛下 1400°C 退火或火焰抛光，使白宝石的强度提高了 $3\sim 4$ 倍。 SiC 晶须经过化学抛光和热处理后，强度达到了理论值的 78% 。

热处理把普通玻璃制成钢化玻璃，是利用宏观残存内应力而提高脆性材料强度的成功例子。首先把玻璃板加热到能够塑性变形的温度，然后用强风或机油来快冷玻璃板，板的表面先冷却产生收缩，这时板芯部温度尚高热塑性良好，在表面收缩力的作用下产生塑性变形，紧接着芯部开始冷却并收缩，这时板的外壳已变硬，不能随

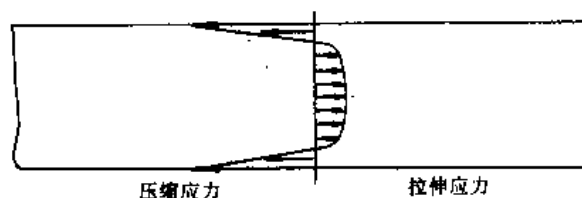


图 6-22 经热处理在玻璃板截面上残余应力的分布
表面残余压应力将提高玻璃的韧性

内部变形，产生了残余压应力，芯部则在外层的牵制下产生了拉应力，在板截面上应力分布状况示于图 6-22。在这样的残余应力条件下，玻璃表面的裂纹受压保护，能够在较大拉应力或冲击载荷时，裂纹不发生扩展。这样的钢化玻璃可以用来做玻璃门、汽车后窗玻璃等受力的部件。钢化玻璃的表面压应力状态一旦被破坏，则许多表面裂纹会同时扩展，玻璃就不会是断成几大块，而是变成许多小碎块。同时为了达到图 6-22 所示的应力状态，玻璃的加热温度、冷却速度和冷却时间都必须按照板的厚度进行严格控制。

为了能使裂纹尖端钝化或裂纹愈合，有时需对材料的制作工艺和热处理作适当结合。实验表明，反应烧结的 Si_3N_4 的高温强度 ($>1000^\circ\text{C}$) 在空气中比在 Ar 气氛中要高得多，这是由于游离 Si 的氧化使裂纹钝化。由于这个缘故，对反应烧结的 Si_3N_4 往往采用一次高温

氧化处理。对 Al_2O_3 和耐火材料等亦都有这方面的报导。有时也结合控制适量玻璃相与热处理共同对裂纹进行钝化，改善某温度条件下的断裂强度。但是陶瓷材料的热处理条件要求十分严格的控制。杂质、气氛和温度等条件略有变化，可能导致性能反而变坏。

习 题

1. 有一纯金属的强度为 σ_1 ，另一纯金属的强度为 σ_2 ，设这两种金属是无限互溶并形成合金，请示意画出合金随成分变化时强度的变化曲线。

2. 某金属的晶粒直径为 $50\mu\text{m}$ ，若在晶界萌生位错所需要的应力约为 $G/30$ ，晶粒中部有位错源，问只需要多大的外力就能使晶界萌生位错。

3. 某金属热轧棒中位错密度为 $\rho=10^8/\text{cm}^2$ ，测得屈服强度为 210MPa ，弹性模量 $G=75\text{GPa}$ 柏氏矢量 $b=3\times 10^{-8}\text{cm}$ ，经冷拔后位错密度为 $\rho=10^{10}/\text{cm}^2$ ，问冷拔后丝的强度为多少？

4. 什么是材料的强度？为什么计算材料强度时首先要分出塑性材料和脆性材料？如何区分脆性材料和塑性材料？是否晶体材料都是脆性材料，非晶体材料都是塑性材料？晶体材料与非晶体材料在力学性能上各有什么特点？

5. 为什么过饱和固溶体经恰当时效处理后，其强度比它的室温平衡组织下的强度要高？什么样的合金具有明显的时效强化效果？把固溶化处理后的合金冷加工一定量后再进行时效，请讨论冷加工的影响。

6. 在塑性金属基体中加入粗颗粒陶瓷硬质点，陶瓷颗粒的平均直径为 $10\mu\text{m}$ ，加入颗粒的体积分数 15% ，请用弥散强化机理计算加入粒子对强度提高的贡献量。同时，由于界面摩擦的作用，基体还可以把部分载荷传递给粒子，请用剪切滞后模型计算粒子对强度又有多少贡献。实验表明，这样的颗粒增强复合材料的强度远大于如上的计算值，请讨论还可能有哪些原因能使加入的粒子进一步提高材料的强度。

7 材料的变形与断裂

7.1 材料的弹性

7.1.1 弹性变形

当固体受力时将发生变形,如果所受之力不超过某限度,则该固体将发生暂时形变,当所施之力撤除时,该固体将立即恢复原来尺寸。这种在外力的作用下产生的暂时形变即所谓弹性变形。在张力作用下,物体沿力的方向伸长;反之,在压力作用下将在力的方向上发生缩短,这样的弹性变形乃是固体内的所有晶格沿受力方向发生形变的结果。图 7-1 说明了这种变化。

7.1.2 弹性模量

发生弹性变形时,应变基本上与应力成正比。此时应力对应变的比率称为弹性模量 E (杨氏模量),这个量乃是各该种固体物质的特征量。固体内的原子之间的引力越大,其弹性模量就越高。

在单轴力的作用下固体中原子间距沿力的方向增大或缩小,同时也将在垂直于力的方向上发生间距的调整。图 7-1 中也表明了在与张力相垂直的方向上,原子间距略有缩小,与压力相垂直的方向上间距有所增大。在张力作用下的横向应变 e_y 对纵向应变 e_x 的负比值称为泊松比 ν

$$\nu = -e_y/e_x \quad (7-1)$$

在剪切负荷的情况下,有两个平行但不在同一直线上的力 F 。(参见图 7-2),此时造成的切应力 τ 乃是 F 除以剪切面积 A_s ,

$$\tau = F_s/A_s \quad (7-2)$$

切应力产生一个角位移 α 。切应变 γ 则定义为此角的正切,即图 7-2 中的 x/y 。可恢复的切应变即弹性切应变与切应力成比例

$$G = \tau/\gamma \quad (7-3)$$

此处 G 为切变模量,也称刚性模量。切变模量与弹性模量在小的应变量情况下有下述关系:

$$E = 2G(1 + \nu) \quad (7-4)$$

在正常情况下由于泊松比 ν 为 0.25 到 0.5,故 G 值大约为 E 值的 35%。

第三个弹性模量为体积模量 K ,它是物质的可压缩性 β 的倒数。等于每单位体积的压缩量 $\Delta V/V$ 和所需的水静压力 p_n 之间的关系

$$K = (p_n V)/\Delta V = 1/\beta \quad (7-5)$$

体积模量与弹性模量以下式相关联:

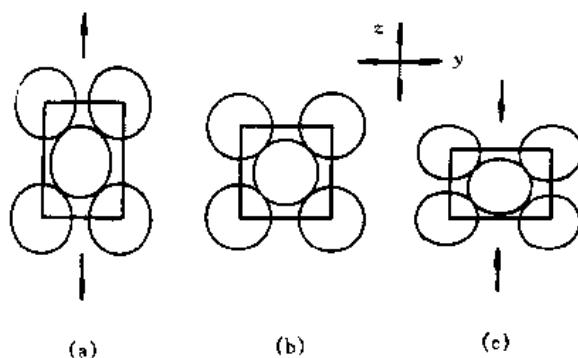


图 7-1 晶体的正弹性应变
(a) 拉伸; (b) 无应力; (c) 压缩

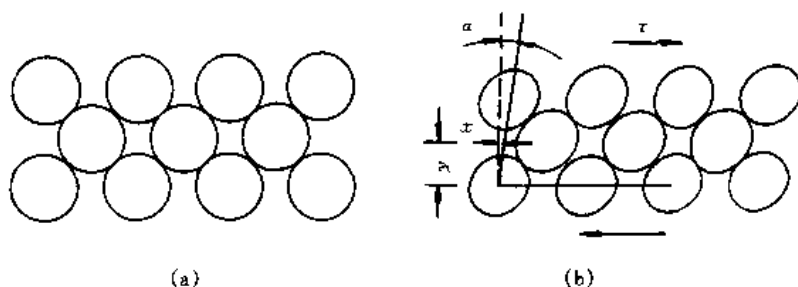


图 7-2 晶体的切弹性应变
(a) 无应变; (b) 切应变

$$K = E/[3(1 - 2\nu)] \quad (7-6)$$

7.1.3 温度和晶向与弹性模量的关系

随温度上升, 弹性模量降低, 图 7-3 中表明了儿种常见金属的这一关系。无疑这是因为热膨胀时增大原子间距, 因而减小了原子间吸力所致。图 7-3 中 Fe 的弹性模量在 912℃ 处发生的突变乃是由于其结构发生由 bcc 向 fcc 转变的结果。fcc 中原子的堆积较致密, 发生给定应变则需要更大的应力, 即 fcc 结构状态下的弹性模量较大。从该图中还应该看到, 熔点越高的金属, 其弹性模量越大。

对于一晶体材料来说, 其弹性模量是随晶向不同而不同的。例如铁的弹性模量的平均值约为 205GPa, 然而其真实弹性模量则是由 [111] 方向的 280GPa 到 [100] 方向的 125GPa。这种各向异性对于多晶材料来说是极为重要的。

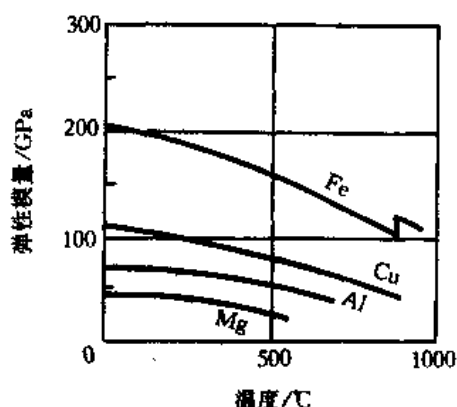


图 7-3 儿种金属的弹性模量随温度的变化

在多晶体的铁中各晶体的取向是无规则紊乱的。其平均弹性模量为 205GPa。如果对其施加应力为 205MPa, 其弹性应变就应该是 0.001。可是材料内部的各个晶粒的取向不同, 当每一晶体都达到 0.001 的应变时, 各晶粒的应力分别为 125MPa 到 280MPa 之间的某个值, 这就是说当某些晶粒尚未屈服时另一些晶粒的屈服极限会被领先超过了。

7.1.4 材料的滞弹性与粘弹性

一般材料都有滞弹性, 只是有的材料明显, 而有的材料不明显, 在测量精度内测不出来。图 7-4 比较了弹性变形与滞弹性变形的两种情况。图 7-4 (a) 是弹性变形, 在加力或去力时, 形变是瞬时发生的。图 7-4 (b) 是滞弹性变形, 即应变落后于应力。在时间 $t=t_1$ 时, 对试样加一

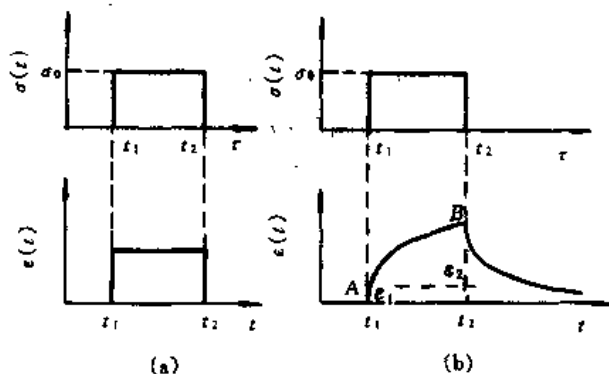


图 7-4 虎克弹性体 (a) 与滞弹性体 (b) 的比较

应力, 试样立即产生一瞬时应变 ϵ_1 。若应力继续保持, 应变将随时间的增长而继续增加, 但变形速度逐渐减慢, 直到最后 $t=t_2$ 时达到平衡位置 B 点所产生的应变值 $\epsilon_1 + \epsilon_2$ 。应变 ϵ_2 是在时间和应力同时作用下发生的, 这种现象称为弹性后效。相反地, 当 $t=t_2$ 应力去除后, 试样立即消除应变 ϵ_1 , 而其余应变 ϵ_2 的消除则需要一定的时间, 且恢复速度逐渐减慢, 这种现象称为弹性回复。弹性后效与弹性回复都是应变落后于应力的性质, 统称为滞弹性。

具有滞弹性的物体不再服从虎克定律。如果要取虎克定律的形式, 则其弹性模量 E 不再是常数, 而是时间的函数。如果把瞬时应变的弹性模量记作 E_u , 则

$$\sigma = E_u \epsilon_1$$

E_u 可称为静弹性模量或绝热弹性模量。而相应于应变达到平衡值的弹性模量记作 E_r , 并称为动弹性模量或等温弹性模量, 于是

$$\sigma = E_r (\epsilon_1 + \epsilon_2) \quad (7-7)$$

显然 $E_u > E_r$ 。对于完全的弹性体, 应力与应变是同相的, 其在形变时所做的功等于在应力去除后试样对外界所做的功。当有滞弹性时, 应力与应变之间就有一定的相差, 应变落后于应力, 这时会产生能量的消耗, 因为这种能量的消耗是产生在试样的内部, 故称作内耗。在每个应力周期中, 应力-应变曲线产生类似于磁滞回线的形状 (图 7-5), 而曲线所包括的面积就用来度量能的耗损 (内耗)。在物体做周期性振动时内耗的基本度量便是能量衰减率 $\Delta W/W$, 其中 W 是一周最大的振动能, ΔW 为每周的振动能损耗。内耗愈大, 材料消除机械振动的能力 (消耗性) 愈高。另外, 材料中的内耗是因材料中所发生的内部变化引起的, 它与材料的结构和原子的运动等有关, 所以内耗的研究可作为了解材料微观结构及其变化的重要工具。

材料的粘弹性与滞弹性有相似性, 滞弹性是指应变是时间的函数, 应变是可回复的但不是线性的。所谓粘弹性, 是指材料不但具有弹性材料的一般特征, 同时还具有粘性流体的一些特征。理想弹性固体服从虎克定律, 即应力正比于应变; 而理想粘性流体服从牛顿定律, 即应力正比于应变速率。这是两种极端的情况, 实际材料的行为往往偏离这 2 个定律。在外力作用下, 材料的应力可以同时依赖于应变和应变速率, 也就是兼有固体的弹性和液态的粘性两者特征, 因此称作材料的粘弹性。

如果弹性应变和应变速率比较小 (分别大约为 $1\% \sim 2\%$ 和 $0.1 s^{-1}$), 则粘弹性应变可以近似表示为

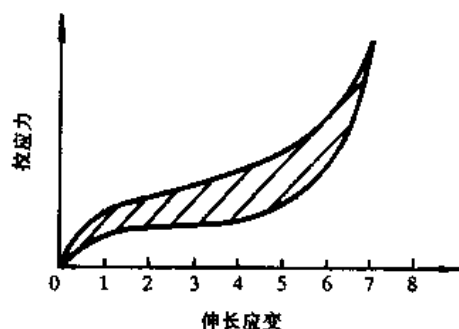


图 7-5 软质橡胶的应力-应变曲线

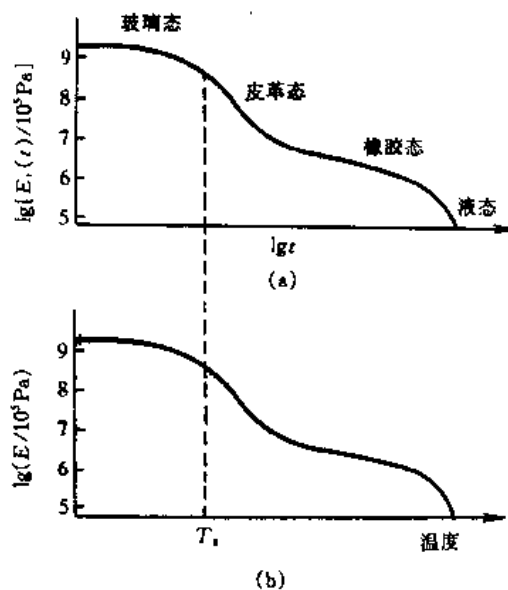


图 7-6 热塑性聚合物的弹性模量对时间 (a) 和温度 (b) 的依赖关系

$$\varepsilon = \sigma \cdot f(t) \quad (7-8)$$

即应力-应变之比仅为时间的函数，这时弹性模量也是时间的函数。如果采用应力松弛试验（这时应变 ε_0 固定，而应力依赖于时间），则弹性模量称做松弛模量，其定义为

$$E_r(t) = \sigma(t)/\varepsilon_0 \quad (7-9)$$

几乎所有的有机高分子材料都表现出典型的滞弹性。如果把 E_r 相对时间的对数画成曲线，都具有图 7-6 (a) 所示的形状。图 7-6 的曲线揭示了 E_r 对时间的紧密依赖关系，显然，从曲线的一段到另一段，材料的行为发生了根本的变化。在很短的时间内，松弛模量达到了极大值，这时材料显示玻璃态性能，相应的分子链段的运动可以不计。时间较长时，材料经历了向皮革态性能的转变，在此态下，分子链段的小范围运动发生了。时间更长时，进入橡胶态区段，整个分子运动出现了，松弛模量进一步降低。超过这一点，液体流动出现了。有趣的是，由简单拉伸试验得到的模量和温度的曲线通常呈现出同样的形式，见图 7-6 (b)。

7.2 材料的不可逆塑性变形

7.2.1 临界切应力与滑移系

立方和六方晶体的金属及其合金的塑性（永久性、不可逆）变形主要通过塑性切变或滑移来实现。不论晶体受到什么方向的力（拉或压）都会发生这种切变。因为任何一种外加力总可以分解出切应力。

滑移通常只在晶体的某些晶向与晶面上进行。图 7-7 中说明了一个 hcp 金属单晶发生的塑性形变。滑移之所以选择在平行于 (0001) 界面，是因为在该面上滑移向量最短。在这样的晶面上引起滑移所需的切应力称成为材料的临界切应力 τ_c 。

表 7-1 中列出了一些常见的金属的主要滑移系组。一个滑移系包括滑移面 (hkl) 与一个滑移方向 $[uvw]$ 。一种晶体存在多个滑移系，因为晶体中的一个面族中可能有多个共同的晶面，在一个晶面中可以有多个等价的晶向。这一点从表 7-1 中可以看得清楚。

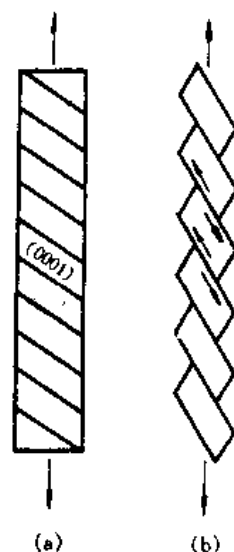


图 7-7 单晶 hcp 结构金属的塑性形变
(a) 变形前；(b) 变形后

表 7-1 金属材料中的主要滑移系

结 构	例 子	滑 移 面	滑 移 方 向	独立滑移系的数目
bcc	α -Fe, Mo, Na, W	{101}	$\langle \bar{1}11 \rangle$	12
bcc	α -Fe, Mo, Na, W	{211}	$\langle \bar{1}11 \rangle$	12
fcc	Ag, Al, Cu, γ -Fe, Ni, Pb	{111}	$\langle \bar{1}10 \rangle$	12
hcp	Cd, Mg, α -Ti, Zn	{0001}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	3
hcp	α -Ti	{10 $\bar{1}0$ }	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	3

晶体的滑移方向是阵点的线密度最大的方向，或者说是阵点间距最小的方向。滑移面是面密度最大的晶面，或者说是面间距最大的晶面。

7.2.2 切应力分量

导致塑性形变所需的轴向应力（拉或压），不仅决定于材料中滑移系的临界切应力，同

时也决定于所施力相对于滑移系的取向。必须指出,切变面积 A_s 并不等于与拉或压力相垂直的横截面 A_0 。因此,必须由轴向力 F 分解出切变方向的切变力 F_s 。当平面从外力的轴向离开时,横截面积增大;因此 $A_s = A_0 / \cos \phi$, 此处的 ϕ 是轴向与滑移面法向间夹角 (图 7-8)。切应力分量是 $F_s = F \cos \lambda$, 此处材料中 λ 是两个力方向间的角度。因为切应力 τ 是每单位切变面积 A_s 上的切变力, 所以

$$\tau = F_s / A_s = (F \cos \lambda) / (A_0 / \cos \phi) = S \cos \phi \cos \lambda \quad (7-10)$$

这就是所谓 Schmid 定理。它关联着造成滑移的切应力分量 τ 与外加轴向载荷应力 S , 之间的关系, $S = F / A_0$ 。

从上边可以看出, 当 λ 与 ϕ 为 45° 角时, 滑移所需的轴向力最小, 在此条件下, τ 为轴向应力 S 的 $1/2$ 。对任何其他的晶体取向来说, 切应力分量都较小, 当 λ 或 ϕ 趋近 90° 时, τ 降为 0。

7.2.3 滑移机制

如果将滑移看成如图 7-9 所表示的原子平面之间的简单的刚体相对滑动, 那么推动这一滑动所需的力将比现实值大许多倍, 可见实际的滑移机制并不是图 7-9 所示。实验结果支持着涉及位错运动的滑移机制, 试运用一个四原子晶体模型进行解说。向这样的晶体施加如图 7-10 中箭头所示的水平方向的应力, 其中位错可以在晶体内发生移动, 这样的切应力与实测的切变强度相近。按此方式进行的滑移需要进行位错线的生长和移动, 所以需要能量。前面讲过位错线的能量 E 与其长度 L 、切变模量 G 以及单位滑移矢量 b 的平方成正比

$$E \propto Lgb^2 \quad (7-11)$$

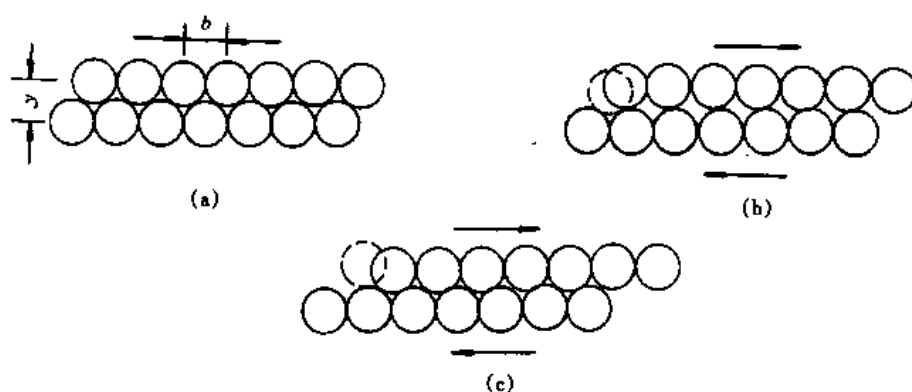


图 7-9 晶体塑性变形刚体模型中原子运动示意图

本式表明在塑性形变过程中最容易产生和消耗的是 b 最短的位错。特别是上式中的 b 项乃是平方值。晶体中最短滑移矢量将是原子线密度最大的晶向。切变模量 G 的最低值是面间距最大的, 因而是原子面密度最大的晶面。可以预断在最密排的晶面上, 最密排方向上的

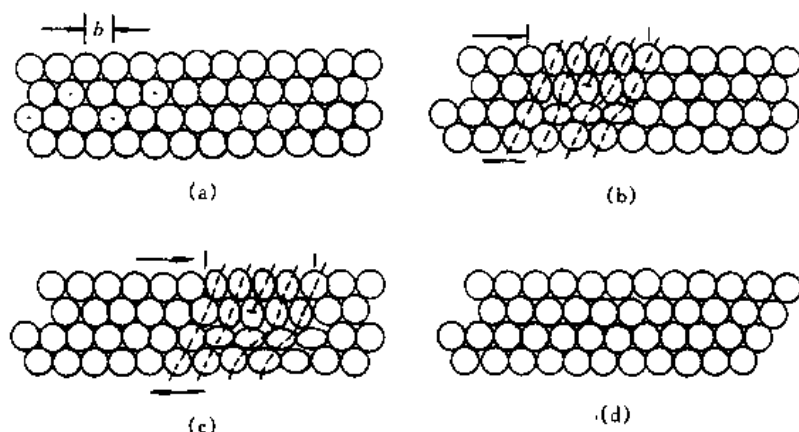


图 7-10 塑性变形位错运动四原子晶体模型中原子运动示意图

临界切应力最小。而表 7-1 中所列的各种金属的主要滑移系正是遵循这一原则。

7.2.4 多晶金属塑性变形的特征

多晶材料形变的基本过程与单晶相同，但复杂得多。其复杂性源自晶界以及邻接晶粒的限制作用。换言之，外加应力是通过周围晶粒传输到个别晶粒的，同时一个晶粒的形变必然涉及到各邻接晶粒的形变，多晶材料的强度显然应高于单晶。由此也可推断，细化晶粒必能提高材料的强度与硬度。

施于任何给定晶粒的载荷对于每一可能的滑移系都可分解成切应力和正应力。当切应力超过材料的临界切应力时，就会造成位错的产生与运动从而产生材料的塑性变形。材料变形时，正应力分量会造成每个晶粒都在转动，使运行中的滑移方向愈趋近拉力方向。多晶体金属的变形是各晶粒联合变形的总结果。

多晶体金属变形涉及沿滑移面和沿晶界的两种运动，这就更增加了复杂性，因为在正常情况下滑移改变着晶界的方向。

7.2.5 形变组织

一个整块多晶材料中各晶粒的取向通常是无规分布的。滑移时，由于晶体的转动，滑移方向和滑移面方向会愈来愈接近拉伸轴，各晶体的这种取向的集中化称为择优取向或织构。

滑移与孪变产生的择优取向叫变形织构，它与各种热处理造成的择优取向以及岩石、纤维和各种有机与无机物中出现的择优取向有别。形变织构的一个普通的例子是冷拔丝材中的织构，其中多数晶粒的某一结晶学方向 $[uvw]$ 平行（或接近）丝轴。另一重要例子是冷轧钢片中多数晶粒以某个晶面 (hkl) 接近于板面，而某一方向 $[uvw]$ 平行于轧向。

例如，冷轧 fcc 金属通常以 $\{110\}$ 面平行于轧面， $\langle 112 \rangle$ 方向平行于轧向。这种织构被写成 $(110) // R.P [112] // R.D$ ，或更简单地写成 $(110) [112]$ 。冷轧 bcc 金属中的主要织构为 $(001) [110]$ 。fcc 金属的丝织构通常是双织构， $[111]$ 与 $[100]$ 平行于丝轴，面晶而绕轴的取向则是无规律的。铝只有 $[111]$ 织构，铜大约有 40% 的 $[100]$ 和 60% 的 $[111]$ 。bcc 金属只有单一的 $[110]$ 式丝织构。

轧制时各晶粒被压扁伸长，但扁晶粒并不是择优取向的直接证明。择优取向很重要，因

为它对材料的宏观性能往往有很大作用。例如铀及其合金的尺寸稳定性对织构高度敏感。随择优取向出现,试样将表现出宏观的各向异性。比如说,板材中高度发展的织构,可使横向强度为纵向的一半左右。性能的方向性往往有害,但有时也有利。例如作变压器的钢片,为追求在外场作用下的高磁感,力求形成一定的织构。

金属薄板在深冲时产生“制耳”是织构害处的普通例子。用冷轧 fcc 金属板冲制的杯状物件可能形成 4 个对称排列的“制耳”,每一制耳代表变形阻力较低的方向,制耳高度直接随织构度而变,制耳区的较大延伸伴随着厚度的较大减小。这就表明冲制件中存在壁厚差异,这种方向性可能使下一道工序产生撕裂。

7.2.6 陶瓷与金属间化合物的塑性变形

金属间化合物如 Al_5Mg_3 、 Cu_2Al 、 Ni_3Al 、 TiAl 和组成陶瓷材料的各种化合物中都含有异类原子的邻对,这些化合物相抗拒切变,因为滑移将破坏异类原子间的邻接秩序。所以这些化合物很硬,没有塑性,因此很脆。这些硬的化合物本身很难应用,然而,它们以弥散粒子分布在合金中,却可以强化金属材料。

作为一类材料,陶瓷相对较脆。其抗拉强度的范围很大,小的约为 0.7MPa,大的可达 $7 \times 10^3 \text{MPa}$ 。然而,作为实际材料来说,少数陶瓷的拉伸强度超过 170MPa。同时,许多陶瓷的硬度很高,其抗冲击的阻力很小。然而,也存在一些例外。例如增塑粘土,由于在强力的离子-共价键组成的层片之间是弱的次级键力,因而是软而易于塑变的。

陶瓷材料缺乏塑性是由于其共价或离子式的结合。在共价结合的晶态陶瓷中,由于原子之间的结合键是定位并定向的,在各电子对之间电子电荷发生了交换。因此,当共价晶体受力足够大时,由于电子对键合被拆开而又未能立即重新组成故导致了脆断。因此,不论是单晶或多晶状态下,共价结合的陶瓷都是脆的。

离子式结合的陶瓷的塑性变形则不同。在前面的图 4-7 已经说明,离子式晶体尽管位错的组态复杂一些,滑移的进行要受到很多限制,但是,位错是可以形成而且产生晶面间连续的滑移。单晶状态下的离子晶体如氧化镁、氯化钠等由于可以以位错运动的形式产生塑性变形,因此在室温施以压力时可以表现相当的塑性形变。然而,在多晶状态下将由于晶界上发生开裂而导致脆性断裂。重要的工业陶瓷都是多晶状态,所以都是脆性材料。

7.2.7 高分子材料的塑性变形

热塑塑料的形变可分为弹性、塑性或二者结合的类型。在其玻璃化温度以下,热塑塑料主要发生弹性形变,如图 6-6 中所示的有机玻璃 (PMMA) 的 -40 与 68°C 拉伸应力-应变图所表明的一样。在其玻璃化温度以上,热塑塑料主要发生塑性形变,如 122°C 与 140°C 的拉伸应力-应变曲线所表明。可见,升温通过其玻璃转变温度时,热塑塑料发生由脆到塑的转变。有机玻璃在 86°C 与 104°C 之间发生这种转变,因为其 T_g 正处于此温度范围。

在图 6-7 中已经示意地说明了热塑塑料中的长链多聚体变形时所发生的主要的原子与分子机制。在图 (a) 中说明在分子链中共价键的伸展实现了弹性形变。图 (b) 表明一个线性多聚体的伸直实现了弹性或塑性形变。图 (c) 说明通过次级偶极键的破断与重建电子所进行的分子链的相互滑动而实现的塑性形变。

根据其变形机理,热塑塑料的强度主要取决于如下因子:

(1) 由多聚体链平均相对分子质量造成的强化。因为必须达到某一相对分子质量范围的多聚化才能产生一种稳定固体,但是通常并不采用这种方法来控制强度性能。因为在多

数情况下当达到某一个临界的相对分子质量范围之后，再增大热塑塑料的平均相对分子质量并不能明显提高强度。表 7-2 中列出了某些热塑塑料的摩尔质量范围和多聚化程度。

表 7-2 一些热塑塑料的平均摩尔质量和多聚化程度

热塑塑料	摩尔质量/ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	多聚化程度 (单体数)
聚乙烯	28000~40000	1000~1500
聚氯乙烯	67000 (平均)	1080
聚苯乙烯	50000~500000	500~6000
尼龙 6, 6	16000~32000	150~300

(2) 增大热塑塑料中的晶化程度可以显著增大其拉伸强度。一般地说，晶化程度增大时，其拉伸弹性模量、材料密度也随之增大。低密度有机玻璃的晶化量较小，故其强度与拉伸模量亦较小。因为低密度有机玻璃中的分子链的分枝多并且互相隔离较远，链间的结合力较小。

(3) 向主体碳链中引入垂体的原子团可以强化热塑塑料。主体碳链上的团将阻碍其塑性形变时的滑动，聚丙烯与聚苯乙烯就采用了此法进行强化的。

(4) 在主体碳链上接入高度极化的原子可以显著增高某些塑料的强度。例如在聚氯乙烯的主链就是每隔一碳原子就有一氯原子，此时大的并且高度极化了的氯原子显著增大了多聚物链之间的分子结合力。

(5) 向主体碳链中引入氧与氮原子可以增强热塑塑料。例如向主碳链中引入—C—O—C—醚键可以增加热塑塑料的刚度。

(6) 向主体多聚链中引入次苯基环并结合主体碳链中的其他因素（如 O、N、S）可以起到强化作用。最重要的强化热塑塑料的方法之一是在主体碳链中引入次苯基环，此法通常用于高强度工程塑料。

(7) 某些热塑塑料可以采用玻璃纤维强化。例如 40% 的玻璃纤维可以使尼龙强度提高 2~3 倍，但同时其延伸率明显降低。

没有强化筋的热固塑料是通过在材料通体内形成共价结合网而增加其强度。这样的共价网是铸造之后的热压时在热固塑料中的化学反应产生的。例如酚醛树脂，环氧树脂，聚酯等均属于此类。

温度对塑料强度有重要作用。热塑塑料的特征是随温度提高而逐渐弱化，因为温度提高时分子链之间的次级键减弱。当热塑塑料加热到超过其玻璃转变温度 T_g 后，其强度快速下降，因为此时次级键大为减弱。热固塑料加热时也变弱，但由于其中原子主要靠网中的强力共价键连接在一起，在温度升高后不会变为粘性，其强度较低的程度变化较小，但是超过其最高使用温度之后会焦化。

7.3 塑性形变后材料的结构、组织和性能的变化

7.3.1 形变金属的显微组织变化和储能的增加

金属材料的生产过程中进行着大量和反复的热压力加工以及冷轧、冷拉拔，因此，关

于材料形变后和回复、再结晶的讨论仅限于金属材料。

形变（尤其是强烈的形变）之后，在宏观上表现为金属沿受力方向流动。在微观上的表现是：尺寸较大的硬脆相被破碎脆裂；尺寸很小的硬脆相或作微小的形变，或随塑性相的形变而改变位置；塑性相则通过滑移和孪生产生形变，而这种形变，就是金属流动的来源。

塑性相的形变表现出了晶粒形状的变化。经过轧制或拉拔，原先的等轴晶粒将沿形变方向逐步延伸，变成扁平状或棒状晶粒，形变率愈大，晶粒伸长愈明显。最终如果顺形变方向上取样，便得到晶界辨认不清的纤维（条纹）状组织。

将经冷加工后的金属在一定温度下加热，例如在高于 $0.5T_m$ (T_m ——熔点) 的温度加热，此时金属将发生一系列变化。如图 7-11 所示，在时间达到 t_1 前，虽然在晶粒中发生了复杂的过程，但观察不到显微组织的变化；由 t_1 开始出现新的小晶粒，在 t_1 到 t_2 时间内，新的晶粒不断出现并迅速长大，这个过程一直到冷加工后的畸变晶粒全部消耗尽为止； t_2 之后，新晶粒中的一部分继续生长，另一部分缩小，最后消失，直到 t_3 达到最终尺寸。温度到 t_1 以前一段时间所发生的在显微组织上不能观察的变化称为回复。 t_1 到 t_2 的变化为再结晶，它是指新的无应变晶核的形成以及通过这些晶粒生长而逐步消耗旧的变形基体的过程。 t_2 到 t_3 的变化称为晶粒长大。再结晶的驱动力是冷变形基体中的储能，晶粒长大的驱动力是晶界的曲率。

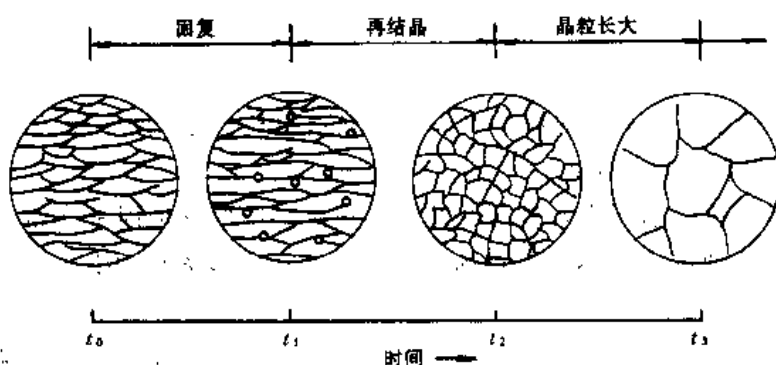


图 7-11 冷变形金属受热时组织的变化

冷加工后的金属，其位错密度随形变量的加大而增加；退火金属经大量变形将使位错密度由 10^7 条/cm² 增到 10^{11} 条/cm²。冷变形基体中的位错分布可以用透射电镜进行观察，如果在变形温度下位错可动性小，则位错在变形金属中呈无规则排列。然而对层错能较高的金属来说，随着形变增加，位错密度增加。增加到一定程度，它们相互作用“浓缩”成许多缠结，最后出现胞状亚组织（或称胞状亚结构），胞壁由位错缠结组成，在胞壁与胞壁之间的空间，位错密度甚小。形变量增加，胞壁中位错缠结变厚、变密、胞壁亚组织单元变小。用透射电镜观察铝的冷变形晶粒时，就会看到如图 7-12 所示的情况，其晶粒看上去为一个单晶，实际上由若干亚晶组成（如图 7-12 (a) 所示）。一般地说，如果变形后金属中不存在明显的位错缠结，退火将促使其形成；进一步充分退火时，位错缠结更加集中，形成清晰的亚晶界（如图 7-12 (b) 所示）。这些结果表明，位错网形成结可以降低能量。实验很难精确计算由形变产生的位错阵列的能量，因为阵列很复杂，位错间交互作用能量很

难确定。但有一点很重要，冷变形晶粒在光学显微镜下见到的完整的小单晶体，实际上可能是由上百万个亚晶组成的。而这些亚晶取向差很小，其界面是由位错缠结组成的胞壁。

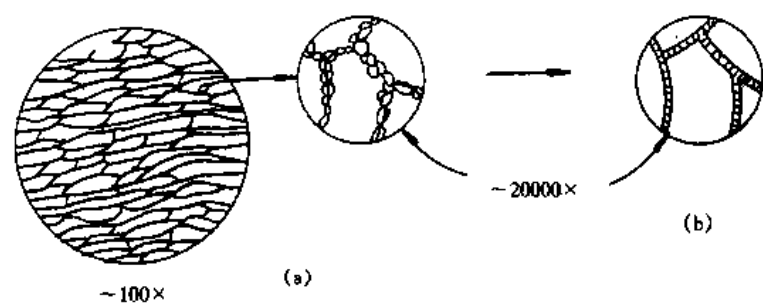


图 7-12 铝中晶粒与亚晶粒结构示意图

对金属进行冷加工时，能量的消耗可分为内消耗与外消耗两部分。例如，金属与工具之间的摩擦为外消耗功的一种，而用于使金属发生塑性形变的功为内消耗功。在内消耗中有 80% 以上的功转化为形变热，内消耗功的另一部分则以不同的结构形式储存于金属中，这部分能量即为金属的储能。图 7-13 绘出储存能与形变功的关系，总储能的数量随形变功增加而增加，但它在总内消耗功中占的分数却随形变功的增加而减少。

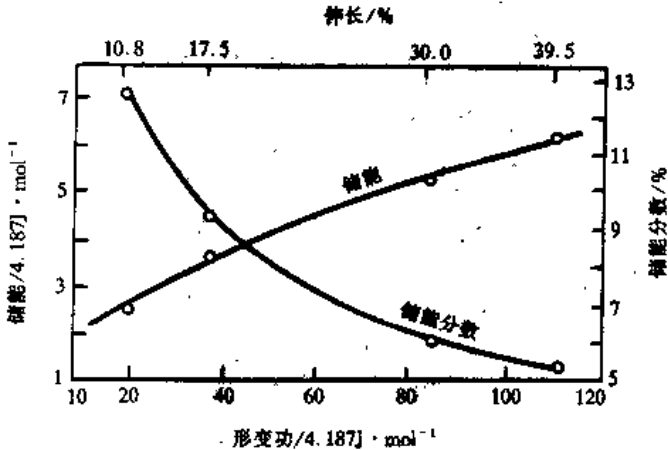


图 7-13 储能与形变功的关系

金属的形变储能以弹性应变能和点阵畸变能的形式储存于金属内部。实验研究得出的它们的大致数量关系列于表 7-3。

表 7-3 塑性变形功和储存能的组成

施加总能量 (内消耗功)	逸散热 ≥ 90% (塑性变形功)	
	储存能 ≤ 10% (弹性能)	
	应变能 5% ~ 10% (残留应力)	宏观内应力 < 10% 微观内应力 > 90%
	畸变能 95% ~ 99% (点阵缺陷)	位错 ~ 90% 空位, 其他 ~ 10%

7.3.2 形变金属的性能变化

塑性变形改变了金属的内部结构，所以也将改变其性能。性能的这种改变可以通过电

阻率的测量来证实，畸变后的结构减小电子运动的自由程，所以其电阻增大。形变后金属的性能，只要属于结构敏感的，都会发生明显变化，例如导磁率 μ 、磁饱和度 B_s 和剩余磁感 B_r 等下降；矫顽力 H_c 、电阻率 ρ 等上升。形变对于结构不敏感的性能也有一定影响，例如密度 d 、弹性模量 E 和热导率 κ 稍有下降，而化学活性稍有增加，腐蚀速度加快，抗蚀性降低。

另一个对工程的重要性更大性能的改变是塑性形变造成的强化。在金属材料的拉伸曲线上可以看到，当试样屈服之后，曲线还继续上行，这表明塑性形变引起了强化。图 7-14 中显示的是经塑性形变后的铜的抛光表面上各晶粒内的滑移面痕迹。在电镜照相中塑性形变造成的是大量形成缠结的位错线，位错线数量与总长度随形变度急剧增加。可以作出这样的结论：虽说位错说明了形变，它们也干扰着其他位错的运动。位错缠结增大了临界切应力 τ_c ，所以它强化了材料，见图 7-15。



图 7-14 多晶体铜塑性形变后的表面

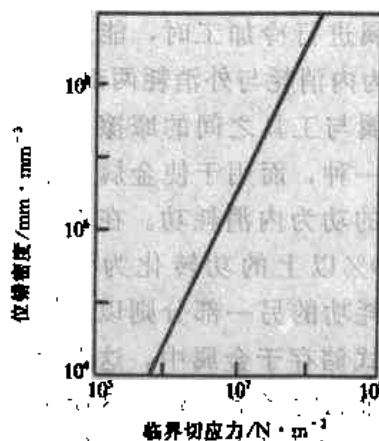


图 7-15 金属的临界切应力与位错密度的关系

塑性形变造成硬度增高的现象称为应变硬化。实验表明，随硬度的增高，材料的屈服强度与抗张强度均增高。与此同时，应变硬化减低了延性。参见图 7-16。特别是对于不能采取热处理手段强化的纯金属和单相合金来说，冷加工强化是极为重要的强化途径。同时，

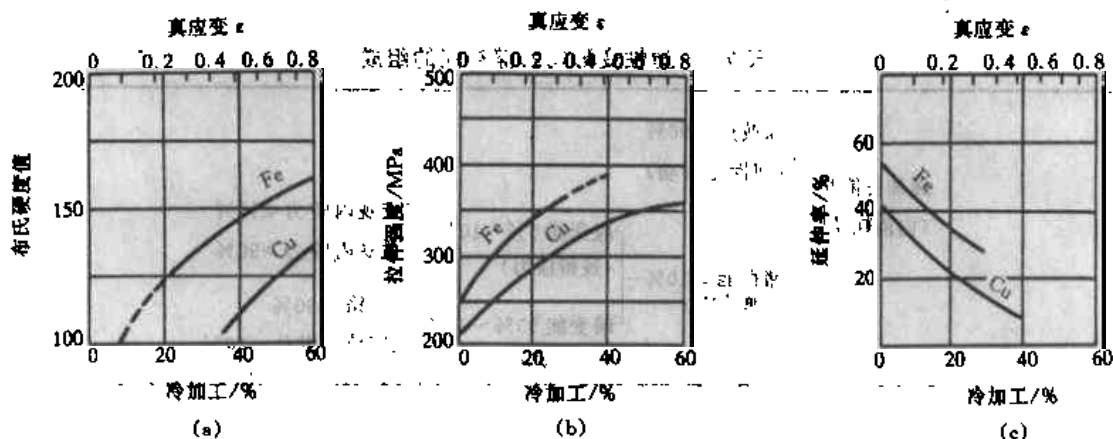


图 7-16 铁和铜的力学性能随冷加工塑性变形量的变化

由于金属具有加工硬化特征,形变得以传递和扩展,使整个加工件在宏观上能够均匀变形。

应变硬化时,材料的屈服强度的增高比抗张强度为快,即屈强比 $\sigma_{0.2}/\sigma_b$ 愈来愈大。当不断增大冷变形时,此二者终将接近其真实破断强度。这就要求在加工成形时,严格控制所加的载荷,既要高于屈服强度以产生所要求的塑性变形,又要低于此时的抗拉强度,以免发生断裂。

7.4 塑性变形材料随后升温时的行为

7.4.1 形变金属的回复

晶态材料冷加工时,消耗于形变的一部分能量以缺陷形式被位错存在材料内部,使之含有超过平衡量的缺陷。随温度升高,材料中将发生回复、再结晶以及晶粒的正常和异常长大。回复乃是晶体内部过剩点缺陷和位错的消减过程,除极低温度之外,很多点缺陷在形变时即被排出材料体外,因此,在常温变形时保留在金属内部的主要缺陷是位错。变形造成了力学性能的变化,但如果将变形后的金属加热退火,性能可以通过静态回复而向原有状态部分恢复。在静态回复过程中发生位错的相消与重排。变形时,特别在高温变形时,也发生类似的性能的转化过程,即发生动态回复。回复过程在实践中很重要,它是消减残留应力的有效方法。然而,通常回复只能部分地恢复原有结构与性能,只有通过再结晶才可以使形变金属恢复到完全的退火状态。

7.4.1.1 回复度

回复与再结晶是两个相竞争的过程,二者的驱动力都是形变金属内部的储能,形变状态下的金属加热到发生再结晶温度以下时部分储能释放出来,同时硬度略有降低。当加热达到再结晶温度后,由于再结晶过程的进行,硬度快速降低,并释放更多的储能。

通常只有轻微形变的金属中才能完全回复。一般说,形变度越大,形变造成的性能改变(如硬度)的可以经回复而恢复的分数越小。这主要是由于在大的变形程度下,再结晶更易于发生。

回复的完全程度也与材料本性有关,最重要的是堆垛层错能,它通过对位错分解程度的影响而作用于位错的攀移,而后者乃是回复中的速率控制因素。因此,在低层错能的金属,如铜、镍、 α 黄铜与奥氏体不锈钢,位错的攀移困难,在退火发生再结晶之前,位错结构基本没有回复。然而,对于层错能高的金属,如铝和铁,其中攀移很快,位错结构的回复显著。

7.4.1.2 回复动力学

回复的微观过程相当复杂,如果没有一个参数用于表明性能与缺陷结构的关系,则很难对回复过程的动力学作详细说明。冷变形和回复时性能变化是和金属晶体中缺陷密度的变化直接相关的。设 P 代表某种物理性能(如电阻率),它在回复阶段发生的变化可以写成

$$P = P_0 + P_d \quad (7-12)$$

式中 P_0 是变形前退火状态下的物理性能值; P_d 是由于形变引入缺陷使性能发生的增值。再设 P_d 与形变造成的缺陷的体积密度 C_d 成正比,则

$$P = P_0 + K \cdot C_d$$

K 为比例常数。回复时,缺陷体积密度下降,物理性能随之变化,变化速率为

$$\frac{d(P - P_0)}{dt} = K \frac{dC_d}{dt} \quad (7-13)$$

假定结构缺陷的衰减速率为缺陷浓度和缺陷能动性的函数, 即 $dC_d/dt = f(C_d, M)$, M 为缺陷的能动性。缺陷的运动是一个热激活过程, 若激活能为 Q , k 为玻耳兹曼常数, T 为绝对温度, A 为一常数, 则按化学动力学处理方法得

$$dC_d/dt = -A(C_d)^n \cdot e^{-Q/kT} \quad (7-14)$$

式中 n 为整数, 一级动力学为 1, 二级动力学为 2, ...。结合上述方程则有

$$d(P - P_0)/(P - P_0)^n = -A \cdot e^{-Q/kT} \cdot dt$$

理论分析表明, 与晶体中缺陷运动相关的过程总是符合一级动力学关系, 因此上式中应取 $n=1$, 两端积分

$$\ln(P - P_0) - F = -A \cdot e^{-Q/kT} \cdot t \quad (7-15)$$

式中 F 为积分常数。上式描述了物理性质 P 在回复过程中随时间衰减的规律。多数回复过程的实验研究支持上式, 这表明了回复过程是与晶体中某种缺陷浓度的变化相关联的假设是可靠的。分析回复时的动力学数据, 应用此方程有可能求出导致回复的缺陷激活能。例如, 锌单晶中测得的 Q 值为 83680J/mol, 与其自扩散的激活能相近, 因此推知, 这一回复过程与位错攀移有关。又如铁, 在短时回复 (前期回复), 其 Q 值接近空位移动的激活能; 长期回复 (回复后期), 其 Q 值接近铁的自扩散激活能。因此可以推知两者的回复机制不同, 前者以空位移动为主, 后者则以位错攀移为主。

7.4.1.3 回复机制

回复是通过位错运动造成材料中储能的减低。位错运动所实现的有 2 个主要过程, 这就是位错的相消与重排。2 个过程的实现, 有赖于位错滑动, 攀移和交滑移。回复的过程可归结为三种主要机制。

A 亚晶规整化 设想有 1 个含一组刃位错的晶体。在同一滑移面上的 2 个反号位错可以在其间的引力下滑到一起而抵消。这样的过程甚至在低温也能进行。在形变的同时, 这一过程降低了位错密度, 也就是导致了动态回复。处于不同滑移面上的异号位错称为位错偶极子, 可以通过滑动与攀移而抵消。攀移需要热激活。螺位错的类似组态可以通过交滑移而互消。假设晶体含有相同数量的、符号相反的位错, 通过互消可能完全回复。如果两种符号的位错数目不相等, 则多余的那些位错不能消失, 但退火时它们将排列成为较低能量的组态, 形成规则阵列或低角晶界。在退火时, 分布成网状的位错缠结会逐渐缩集成愈益明显的网团, 位错结缩集成网线。各个网目就像晶粒内部的一些亚晶, 这种亚晶结构也称胞状结构。

B 多边化 用经过塑性弯曲变形的金属单晶体 (图 7-17) 研究的多边化过程最利于观测。设试样为带状单晶, 如果其滑移面与带状晶的带轴呈 χ 角。将此试样弯曲到半径为 R 的形状, 那么从几何上看, 正刃型位错超出负刃型位错的密度为 $(bR\cos\chi)^{-1}$, b 为柏氏矢量。将此弯变后的晶体加热, 则所有符号相反的成双成对的刃位错互相抵消, 留下过剩的位错重新排列如图 7-17 (a) 所示状态。退火之后, 在弯曲晶体样品中的原来光滑弯曲状的晶格矢量变成了多边形, 因此这种过程叫多边化。图 7-17 (b) 是多边化过程所产生的 X 射线衍射斑的变化的示意说明。多边化首先由 Cahn 在 1949 年验证, 它乃是由位错的攀移与滑动相结合, 使许多刃位错排布成与柏氏矢量相垂直的均匀分布的行列。多边化的驱动力来自

这样的事实：许多同号刃位错采取图 7-17 所示的多边形化的排列时，其能量最低。多边化是形变金属退火时形成再结晶晶核的一个组成过程。

C 亚晶的合并 亚晶的合并是形成大角亚晶界的一种方式。电子显微镜观察证明，在高温回复阶段，会使某些规整化的亚晶界消失，这一过程示意于图 7-18。亚晶结构合并是相邻亚晶通过转动而重合的过程。亚结构的粗化可以进一步减少低角度界面的总面积。亚晶合并的另一种机制可以通过低角度界面的迁移来进行，最小的亚晶消失，而较大的则生长，这类似于晶粒长大。这种过程的动力学很难精确分析，因为低度界面的能动性不完全清楚。但是，取向差小于 10° 的界面的迁移率通常比高角度界面而小得多。这两种亚晶生长的回复机制都同样导致再结晶的形核。

7.4.2 形变金属再结晶的一般理论

形变金属加热到一定温度后，将发生再结晶以释放形变时的储存在其内部的大部分能量。再结晶实际是其中的一些亚晶长大而形成新一代晶粒的过程，新晶粒中位错密度极低，因而性能发生了显著的变化。再结晶的最重要结果是使金属重又获得原有塑性，因而可以再度形变。同时，再结晶后的晶粒结构（尺寸、形状、组织）也发生变化。

7.4.2.1 再结晶的驱动力

金属塑性变形所消耗能量的 $1\% \sim 5\%$ 储存在金属内部，这部分能量的绝大部分是以塑性形变时引入的高密度位错与其应变场形式存在于金属之中，在退火时位错的能量以热的形式释放（因为位错具有的熵很小，其能量即为吉布斯自由能）。

形变金属释放储能的机制主要是回复（参见回复）与再结晶。再结晶一词包含所有与晶界迁移有关的过程。一次再结晶是指回复后存留下来的储能所驱动的界面迁移过程。界面扫过全部形变晶粒之时，这一过程即告完成。晶粒长大，即大晶粒通过消耗较小晶粒而长大，使平均晶粒尺寸增大的过程。这一过程的驱动力是晶界能。因为晶粒长大也是晶界

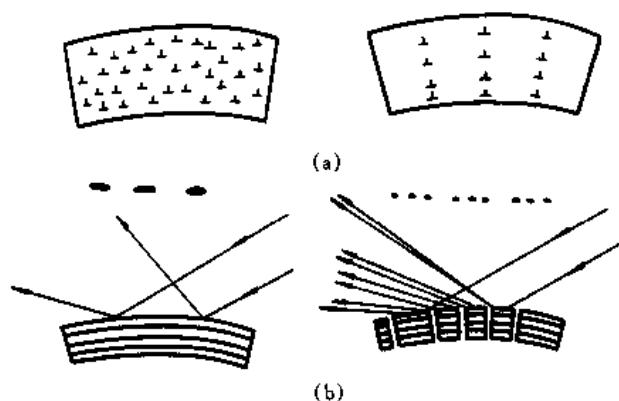


图 7-17 弯曲单晶体的多边化过程
(a) 刃位错的分布；(b) 多边化后 X 射线衍射斑的变化

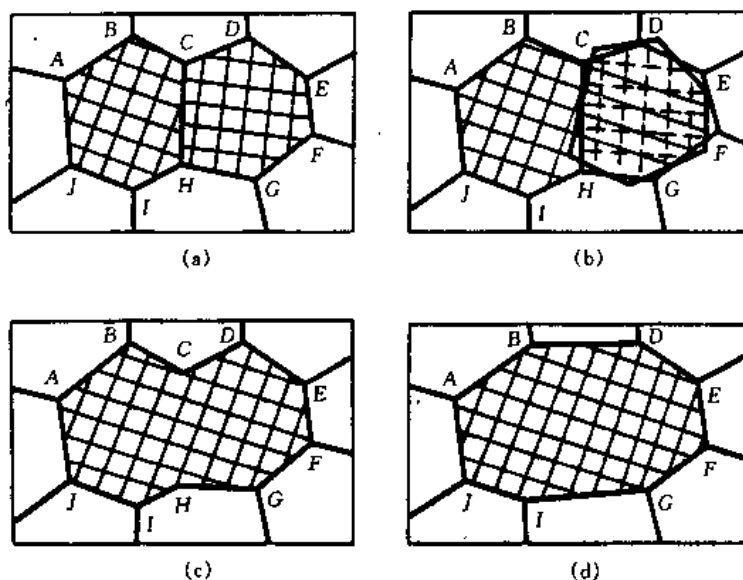


图 7-18 亚晶的合并过程示意图

的迁移和晶粒结构的变化,也可以称作再结晶过程。不过,二次再结晶这一称谓通常是专指极少数大晶粒的不连续生长过程(参见二次再结晶),而不含一次再结晶晶粒的一般长大。

7.4.2.2 再结晶的微观过程

除层错能特低的金属之外,绝大多数金属形变后退火时其位错重新排布成低角界面(见多边化)。这样产生的亚晶可以通过亚晶的一般粗化进一步减少能量。这就是所有较大亚晶靠消耗较小者而长大以减少亚晶面积。然而,这种有时叫连续再结晶的亚晶一般生长过程并不常见。普遍的亚晶粗化之所以罕见可能是由于低角的亚晶界的动性比高角晶界小得多。只有其取向差大于 $10^{\circ}\sim 20^{\circ}$ 的界面具有高的迁移率;而低角界面动性至少小10000倍。亚晶界动性的这种与取向差之间的关系决定了快速再结晶必须有大取向差的界面。据此,具有这种大的取向差的微观结构在再结晶过程中起关键性作用。在原先的晶界上以及在微观结构的某些特定位置(如过渡带与切变带等)存在大的取向差;同时,采取很大应变($\epsilon>3$)也能达到所需程度的大取向差的形变诱发亚晶界。在粗大孤立状夹杂物周围的形变区中也发现过大的取向差。

过渡带是在一个晶粒内部不同区域间的界面地段,它是形变时开动不同滑移系的结果。不同滑移系产生不同的晶格转动,因而可以造成过渡带两边的大的取向差。单相合金中的另一形式的取向差乃是经重度形变后的金属中的应变局部化造成的。这导致切变带之内,以及切变带与周围形变组织之间的大取向差。取向差大的界面是发生再结晶过程所必须的。

一般认为,新晶粒是由回复时产生的亚晶发展而成。因为再结晶驱动力很小,不大可能供应形成具有大能量的高角晶界的新晶粒的需要。能长大的亚晶必须具有两个条件,第一它必须在尺寸上有利于长大;第二它的边界至少有一部分有足够大的取向差以便具有高的迁移性。新晶粒会出现在具有大取向差的地区,例如过渡带、切变带、原晶界以及接近大夹杂物的形变区,这种过程往往称作应变诱发的界面迁移。许多研究都证实了新晶粒确是由已有的亚晶发展而成。

至少有两种不同的过程可以造成使亚晶生长到有利于成新晶粒的尺寸。第一过程是在形变时出现的尺寸的有利条件,所谓形核只是某些已有的亚晶界的迁移。另一造成尺寸有利条件的过程是亚晶的聚并。实验研究确证,连接高角度的若干亚晶通过并聚,在原晶界一侧生长成一个大的亚晶。这个大的亚晶然后通过高角晶界的迁移快速地向其相邻晶粒方面生长,这就是前述的应变诱发界面迁移。

高角晶界的迁移速度 v 由下式决定

$$v = \nu b (\Delta G/RT) \exp[-(\Delta H/RT)] \quad (7-16)$$

式中 ν 是摆动频率(典型值为 10^{13}Hz); b 是原子尺寸; ΔG 是驱动反应的摩尔储能; ΔH 是晶界激活能。高纯金属的高角晶界的迁移率极大,但对于一般纯度的金属来说,由于溶质的拖曳作用,迁移率小得多。溶质对晶界的阻滞作用乃是由于它们在晶界上有偏集倾向。有溶质存在时,界面迁移可以出现三种情况:界面运动比吸附的溶质原子为慢是一种;界面迁移很快,可以摆脱溶质团又是一种方式;还有一种就是介乎此二者之间。三种方式的激活能差别甚大。虽然溶质拖曳论看来很有魅力,但有若干参数需要实验测定。因此,还不能用它来预测具体的速度。很多再结晶实验似乎处于过渡形式,因此测得的激活能可以有很大差异。

7.4.2.3 再结晶动力学

在某温度下进行再结晶，经过时间 τ 之后，在冷变形基体的某处新晶粒形核并开始生长。这一新晶粒常常以恒定速度增大其尺寸，直到接触到邻接晶粒，因此它的半径随时间的变化如图 7-19 所示。在直线部分可以把核的半径写成

$$R = G(t - \tau) \quad (7-17)$$

式中 G 是生长率，定义为 dR/dt 。如果晶核为球体，则每一晶核产生的再结晶体积 $= (4/3) \pi G^3 (t - \tau)^3$ ，为了求出总的再结晶体积，必须测定总的晶核数目。我们定义形核率为

$$\dot{N} = (\text{单位时间形成的晶核数}) / (\text{尚未再结晶体积})$$

在 dt 时间内形成的核数是 $\dot{N} \cdot dt \cdot V_u$ ，此处 V_u 是未转变体积。 V_u 的值为时间的函数并且难以确定。现在改变一种方法来处理这一问题。我们先来求 $\dot{N} \cdot dt \cdot V$ ，其中 V 代表试样总体积。这个函数得出了未转变与已转变的体积中的形核数目。因为晶核不能在已转变的体积中形成，所以我们称这种核为虚构晶核，如图 7-20 所示。现在我们定义假想的晶核数为实际晶核与虚构晶核之和，即

$$n_{\text{假}} = n_{\text{真}} + n_{\text{虚}}$$

由假想晶核构成的再结晶体积可表示为

$$\text{假想再结晶体积} = \int_0^t \frac{4}{3} \pi G^3 (t - \tau)^3 \cdot \dot{N} V dt$$

为分析上式来源，可参考图 7-21。把相变发生的时间 t 分成 n 个 Δt 的时间间隔。每一个时段中形成的晶核数为 $\dot{N} V \Delta t$ 。在最后一段形成的晶核的体积是

$$[\dot{N} V \Delta t] \cdot \frac{4}{3} \pi G^3 (\Delta t - \tau)^3$$

在第一段时间里形成的晶核的体积为：

$$[\dot{N} V \Delta t] \cdot \frac{4}{3} \pi G^3 (N_1 \Delta t - \tau)^3$$

此处 N 是时段的总数， N_i 为时段的序数，则

$$\text{假想再结晶体积} = \sum_{N=1}^N \frac{4}{3} \pi G^3 (N_i \Delta t - \tau)^3 \cdot [\dot{N} V \Delta t]$$

当 $\Delta t \rightarrow dt$ 时，可由此式直接引出前面的假想再结晶体积的表达式。

用转变体积的分数更为方便，令体积分数为 X ，则

$$X_{\text{假}} = \text{假想再结晶体积} / \text{总体积} = \int_0^t \frac{4}{3} \pi G^3 (t - \tau)^3 \cdot \dot{N} dt$$

现在把 $X_{\text{假}}$ 与真实转变体积 $X_{\text{真}}$ 关联起来。在任何时段形成的晶核，不论是真实的还是虚构的，每个核都具有相同的体积，数值 $(4/3) \pi G^3 (t - \tau)^3$ ，则

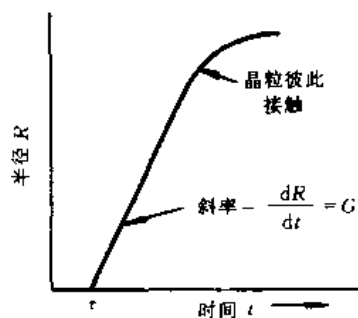


图 7-19 新晶粒半径与时间的关系

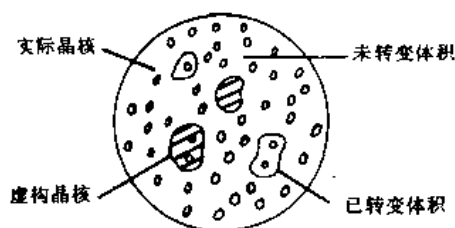


图 7-20 实际晶核与虚构晶核

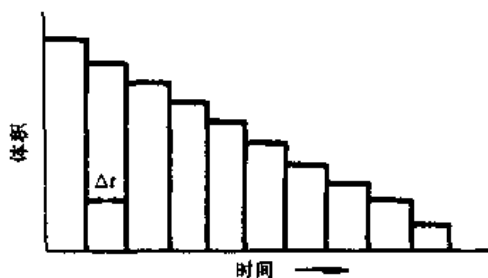


图 7-21 每一时间间隔形成的晶体体积

$$dn_{\text{真}}/dn_{\text{假}} = dV_{\text{真}}/dV_{\text{假}} = dX_{\text{真}}/dX_{\text{假}}$$

令 $d\rho$ 代表在 dt 时间内单位体积中形成的核数, $dn_{\text{真}} = V_u \cdot d\rho$, $dn_{\text{假}} = Vd\rho$ 。晶核在基体中无规则分布, $d\rho$ 与位置无关, 则

$$dn_{\text{真}}/dn_{\text{假}} = V_u/V = (V - V_{\text{真}})/V = 1 - X_{\text{真}}$$

结合以上两方程得

$$dX_{\text{真}}/dX_{\text{假}} = 1 - X_{\text{真}}$$

解得

$$X_{\text{真}} = 1 - \exp(-X_{\text{假}}) \quad (7-18)$$

当 $t=0$ 时, $X_{\text{真}}$ 与 $X_{\text{假}}$ 均为零, 故积分常数为零, 若假定 G 和 N 皆为常数, τ 可忽略不计, 将前述的体积表达式积分得

$$X_{\text{假}} = (\pi/3)\dot{N}G^3t^4$$

结合以上两个方程得:

$$X_{\text{真}} = 1 - \exp[-(\pi/3)\dot{N}G^3t^4] = \text{转变体积分} \quad (7-19)$$

这就是描述再结晶体积分数与 \dot{N} 、 G 和 t 的关系的方程。此方程被称为 Johnson-Mehl 方程。只要满足 G 、 \dot{N} 为常数, t 值很小, 无规则形核等条件, 此方程可适用于任何形核长大型相变。

7.4.2.4 再结晶温度与晶粒尺寸的控制

控制再结晶温度和再结晶后的晶粒大小是两个重要的实际问题, 也是应用再结晶规律分析实际问题的例子。

再结晶温度是指在一定时间内完成再结晶所对应的温度, 通常规定在 1 小时内, 再结晶完成 95% 所对应的温度为再结晶温度, 或称 1 小时再结晶温度。由式 (7-19)

$$X_{\text{真}} = 1 - \exp[-(\pi/3)\dot{N}G^3t^4]$$

令 $X_{\text{真}} = 0.95$, 则解出

$$t_{0.95} = [2.85/\dot{N}G^3]^{1/4} \quad (7-20)$$

如图 7-22 所示, 作出各种退火温度下的 $t_{0.95}$, 然后找出 $t_{0.95}$ 等于 1 小时的温度即为再结晶温度。

形变量增加, \dot{N} 与 G 增加, 再结晶温度降低。图 7-22 中虚线代表较大变形量下的 $t_{0.95}$ 与温度的关系, 可见, 其再结晶温度降低了。再结晶温度随形变量的增加而降低, 最后趋于某一极限值, 此极限值称为再结晶温度限, 对工业纯金属来讲, 此温度限与熔点之间有如下经验关系:

$$T_{\text{再}} \approx 0.35T_{\text{熔}} \quad (7-21)$$

式中 T 为热力学温度。

用 Johnson-Mehl 方程可以表明再结晶晶粒尺寸 d 与 \dot{N} 和 G 存在下列关系

$$d = \text{常数}[G/\dot{N}]^{1/4} \quad (7-22)$$

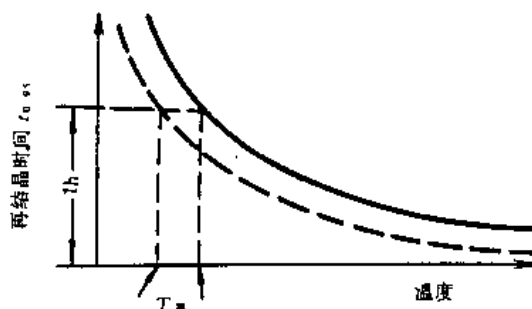


图 7-22 再结晶温度的确定

由上式可知,增加 \dot{N} ,减少 G 可得细小的再结晶晶粒。下面举出影响 d 值的几个主要因素。

(1) 预先变形: 变形量增加, G 和 \dot{N} 都增加, 但 \dot{N}/G 是增加, 见图 7-23, 则再结晶晶粒变细。

(2) 退火温度: 退火温度增加, \dot{N} 和 G 都增加, 且随温度变化速率相近, 因此晶粒大小是退火温度的弱函数。

(3) 原始晶粒尺寸: 晶粒愈细小, 受晶界影响发生复杂滑移的区域就愈多, 储能就大, \dot{N} 、 G 和 \dot{N}/G 均增加, 因此再结晶后晶粒愈细, 见图 7-24。

(4) 杂质: 杂质一方面阻碍晶界移动, 减少界面能动性; 另一方面, 它增加储能。二者作用对 \dot{N} 和 G 的影响正好相反。对再结晶晶粒尺寸的影响实际上取决于哪一方面作用占主导地位, 在一定形变量下, 由于储能增加, \dot{N}/G 增加, 杂质会促进再结晶后的晶粒细化。

(5) 形变温度: 改变形变温度, 会改变形变后的储能, 因而影响 \dot{N} 和 G 。提高形变温度, 降低 \dot{N}/G , 使再结晶后晶粒粗化。

(6) 制造单晶: 利用再结晶可用来生产金属单晶。有时希望得到直径为几个 cm 的单晶, 由形变量对 \dot{N} 与 G 的影响可知, 在某一临界变形量下, \dot{N}/G 可达一极小值, 此时可以得到最大的晶粒。实验得出此临界变形量为 2%~5%。

7.4.3 二次再结晶

晶粒长大是指再结晶结束之后所发生的晶粒尺寸的长大。存在正常的晶粒长大和非正常的晶粒长大。粗略地说, 在正常长大中, 比平均尺寸大的晶粒靠吞食小于平均尺寸的晶粒, 结果使晶粒平均尺寸增大, 但始终保持着晶粒尺寸的对数正态分布。

非正常长大时, 发生长大的只限少数晶粒, 结果产生极为粗大的二次晶粒。非正常长大对电工钢板的生产有极重要意义。特别是在生产具有高氏织构 (110) [001] 的变压器钢时, 只有通过这种非正常长大才能得到最好的效果。晶粒的非正常长大又叫做二次再结晶。

在实际金属材料中, 晶粒的形状与大小并不一致。大多数晶粒的外形相对于其平截面具有 5~8 个边, 而且晶边线间夹角约为 120°。立方-八面体 (切角八面体) 即为这样一种形状。但还有许多多面体也具备这样的性质, 因而实际材料可以看成多种形状的晶粒混聚在一起。在分析晶粒长大阻力与二次再结晶时, 晶粒尺寸的不均匀性更为重要。

二次再结晶有时也称为异常的晶粒长大。主要现象是少数晶粒长大到特大尺寸 (可以达若干厘米), 而基体晶粒不变, 直到被二次晶粒吞食, 见图 7-25 的示意图。二次再结晶形

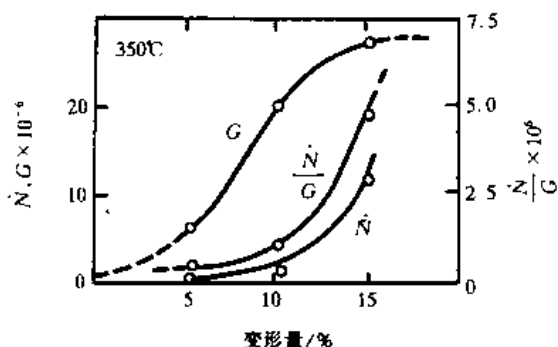


图 7-23 形变量对 \dot{N} 、 G 及 \dot{N}/G 的影响

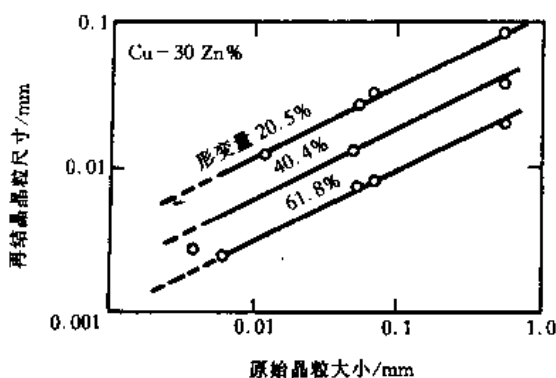


图 7-24 再结晶晶粒尺寸与形变量和原始晶粒尺寸的关系

成的晶粒比正常晶粒长大所达到的尺寸大得多。当第二相粒子因长大而失去控制晶粒尺寸作用时，晶粒长大常采取二次再结晶的方式。

多晶材料中晶粒形状和尺寸总有一个分布范围。对某一团晶粒来说，其不均因子可能从小于1到2或3之间变化。开头所有晶粒都被第二相粒子钉扎着随着粒子的粗化，细小的填隙晶粒可能缩小或消失，但粒子达到其特定尺寸时，只有具备最大尺寸优

越性的（例如其不均因子最大）晶粒开始长大。在此阶段，这一团中的其余的晶粒被有效地钉扎住，所以长大着的晶粒吞食这种稳定的细晶基体。随晶粒的尺寸长到最大，其尺寸优越性增大，继续生长的驱动力也增大。这个晶体一直生长到第二相粒子长大并允许具有次大尺寸优越性的晶粒摆脱钉扎并开始生长。二次再结晶晶粒的最终尺寸取决于晶粒获得解脱的时间间隔的长短。而后者又决定于第二相粒子的体积分数和基体晶粒的尺寸，也决定于粒子粗化动力学。

在没有有效钉扎粒子的情况下，正常的晶粒长大过程中，所有具备足够的尺寸优越性的晶粒都可以长大并造成界面的减小。随着这些晶粒的长大和相遇，基体晶粒尺寸普遍增大，长大驱动力减小。所以，一般的晶粒长大伴随着晶粒长大驱动力总体下降。二次再结晶时，生长着的晶粒吞食未变的细晶组成的基体，同时与尺寸优越性相连的驱动力逐渐增大。

7.4.4 再结晶组织

冷变形金属在逐渐增高的温度下退火，会先后发生回复、再结晶和晶粒长大。回复时各个晶粒的取向无变化，如果有形变组织，则在此退火阶段仍被保留。再结晶与晶粒长大是以大角晶界迁移为特征，所以局部取向要发生大的改变，所有的局部取向变化造成整体材料中形变组织的变化和再结晶组织的形成。在某些情况下，再结晶组织与形变组织十分接近，但通常再结晶组织是不同于形变组织的，甚至在再结晶组织中根本不含形变组织成分。形变组织的存在是形成再结晶组织的先决条件，而且再结晶组织的集中程度随经受过的形变度而增强。在极薄材料中有时观察到例外情况，极薄材料在高温退火时组织的形成主要取决于表面自由能而不是决定于先行的形变过程。

再结晶组织比其相应的形变组织的变化多，一般不很完善，常常受微量的化学成分作用，同时对加工参数如温度、形变率以致铸造和均热条件也很敏感。终退火材料中的组织，对材料质量有重要作用。

bcc 金属与合金中的拔丝组织 $\langle 110 \rangle$ 在再结晶时通常保留下来，不过其强度有所减弱。重度拉拔的钨丝在高温再结晶之后也常出现 $\langle 351 \rangle$ 纤维成分。

fcc 金属则不很清楚，铜、镍、银及它们的合金丝材常显示出混合的 $\langle 100 \rangle$ 与 $\langle 111 \rangle$ 型形变纤维组织。经过再结晶之后，一般说其 $\langle 100 \rangle$ 分枝比 $\langle 111 \rangle$ 强化了。在较低温度退火后也观察到了 $\langle 112 \rangle$ 纤维组织成分。

关于再结晶组织的形成机理许久以来就存在两个主要学派，一派是以定向生长模型为

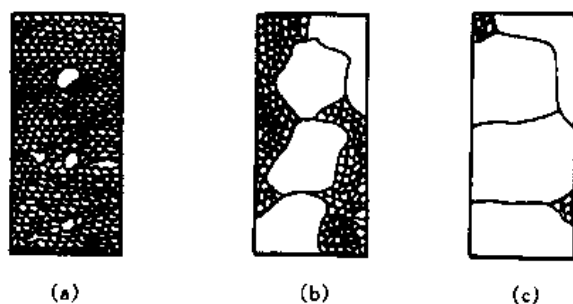


图 7-25 二次再结晶过程示意图

基础，另一派以定向形核模型为基础。

定向生长模型的产生是因为在实验中观察到某些取向差的晶界迁移特别快，因此认为与形变组织的主要分枝具有这种取向的再结晶晶粒将得到快速生长，并因此支配了再结晶组织。相应于最大晶界迁移的条件决定于晶体结构，可能也与材料纯度有关。对 fcc 金属来说，高迁移率的界面是绕一个共同的 $\langle 111 \rangle$ 极转 $30 \sim 40^\circ$ 的取向差。bcc 金属则是绕一个 $\langle 110 \rangle$ 转 $25 \sim 30^\circ$ 。有证据表明某些形变单晶体的再结晶组织是按这一定向生长机制形成的。在这种情况下，形变组织极为均匀并集中，因而可以在新晶粒生长时持续保持晶粒与形变晶粒之间的必要取向关系。但是，并非全部符合这种取向关系的晶粒都出现在新组织中（fcc 金属有 8 个等效取向，bcc 金属为 12 个）。某些预计的取向不出现，通常归因于形核阶段发生的取向选取。定向生长模型用于多晶材料时，证据的说服力没有这么强。利用取向分布函数所作研究指出，轧制组织比原来设想的复杂得多，同时理论预测的再结晶组织与实测结果不一致，对于 bcc 金属也如此。

关于再结晶组织发展的另一观点是，它是决定于形核阶段，而后来的生长对它的变动不大。这个所谓定向形核模型需要对形变微观结构有清晰了解。随着理论与实验技术的进步，这方面的知识更为完善，定向形核的预测得到了修正。目前普遍认为不同取向的核可以在不同微观区中出现。有效的形核点是结构中的不均齐点，例如原晶界、粗大夹杂、过渡带与切变带等。这些地点的形核有不同孕育期，并可能对加热速率、化学成分或组织上的变化等参数有不同的影响。

7.4.5 动态再结晶

动态这一词语是表明再结晶过程发生在塑性变形的同时，是为了与形变完成之后再放置在一定的高温环境下所发生的静态再结晶相区别。

层错能较低的金属（如铜、镍、 γ 铁）中，全位错分解成不全位错，后者较难进行交滑移和攀移，亚晶界发展得不明显，位错倾向于形成缠结面不成二维网目。这样的结构中储能随形变面增加，并且会增大到使动态再结晶开始形核。再结晶晶核开头生长很快，但与之同时发生的形变使得界面迁移的驱动力减小，直至生长停止，所以形成的晶粒尺寸决定于形变条件。另外，再结晶还要通过新的形核而继续进行，随形变度的增大，再结晶靠反复形核和有限的生长而展开。这时，再结晶可以是一个连续的过程（回复、原位再结晶、正常的晶粒长大），如果再结晶中形核过程受到强烈阻碍时，将产生连续再结晶，即发生亚晶粗化与亚晶聚并的连续过程而不存在某些个别晶粒的过分长大。连续再结晶得到细晶结构，而且难于粗化。

动态再结晶的出现，将改变应力-应变曲线的形状，例如图 7-26 所示。由图可以看出：曲线起始部分的斜率，即加工硬化率，随应变速率的降低而减小。在应变速率较大的情况下，流变应力升到一极大值（相应的应变量为 ϵ_p ）加工硬化作用停止；应变

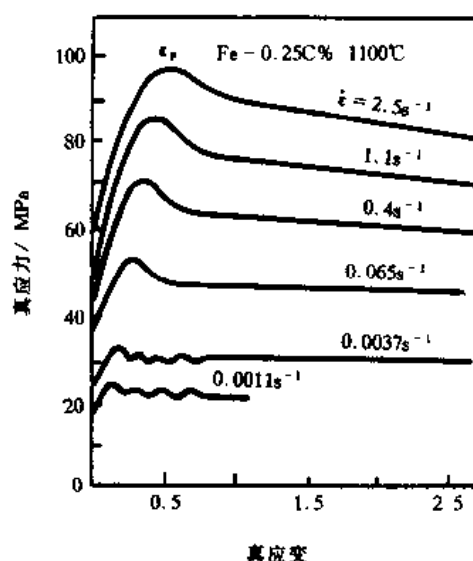


图 7-26 发生动态再结晶的应力-应变曲线（流变曲线）

量大于 ϵ_p 之后, 由于开始了动态再结晶, 流变应力下降, 最后曲线维持水平状态, 即达到了稳态, 出现了不随应变加大而增高的恒定流变应力。在低应变速率的情况下, 动态再结晶软化之后, 紧跟着重新硬化, 出现了周期大体相同、振幅逐渐衰减的波浪形曲线。

在动态再结晶的情况下, 在恒应变速率的形变中, 再结晶的曲线可用以下的 Avrami 方程表述:

$$X = 1 - \exp[-C(\epsilon - \epsilon_p)^k] \quad (7-23)$$

式中 X 为再结晶分数; ϵ 为应变; ϵ_p 是动态再结晶开始所需的临界应变; C 是取决于成分、晶粒尺寸、温度和应变速率的常数; k 是 1.2~2 的常数。在低的恒应变或蠕变中, 完成一个再结晶循环的应变与临界应变相比相当小。例如取再结晶分数 X 为 90%, 则由上式再结晶应变为 $\epsilon_x = \epsilon - \epsilon_p$, 则 $\epsilon_x < \epsilon_p$ 。在此情况下, 已有再结晶晶粒得到进一步加工硬化后, 才能使再结晶重新形核。所以在应变增大的过程中, 周期性地发生再结晶。同时每一个再结晶循环都以新的等轴晶粒替换形变晶粒。当形变条件固定时, 新的等轴晶具有恒定尺寸。

在高应变率情况下, 虽然按时间计的再结晶速率增大了, 但应变度的间隔增大, 以致 $\epsilon_x > \epsilon_p$ 。在某个区域达到了第二次形核的临界条件时, 其他区域可能尚未发生第一次再结晶。所以虽然在任何一个地点再结晶都是周期性的, 但一旦超过了临界应变后, 材料中总有一些区域在进行着再结晶, 这将导致稳态结构, 其中平均晶粒尺寸保持恒定并近于等轴。应力-应变曲线维持水平表明此时的形变硬化和再结晶软化相平衡。同时晶粒含有位错亚结构, 而各晶粒中的亚结构发展程度是不等的。

动态再结晶晶粒尺寸 d 与形变条件相关, 按方程 $\sigma = k'd^{-m}$ 与应力 σ 相连。 k' 是一个常数, 它与温度有一定关系; m 是大约为 2/3 的常数。动态再结晶晶粒内部存在位错亚结构, 使其可以清楚地区别于静态再结晶晶粒, 后者在形变之后形成, 且含位错较少。

高温形变时, 在晶界上易形成空洞和裂纹, 最终可能造成晶间断裂。如果形变时反复发生动态再结晶, 裂纹会周期性地从晶界转移到晶粒内部而不至于在晶界上发展, 因而塑性有所增大。

7.5 材料的蠕变行为

7.5.1 蠕变曲线与蠕变速率

高温下材料力学行为的一个重要特点就是产生蠕变。所谓蠕变就是材料在长时间的恒温、恒载作用下缓慢地产生塑性变形的现象。金属的蠕变过程可用蠕变曲线来描述, 蠕变曲线是指在某一温度下, 并且某一恒定载荷下的应变随时间的变化曲线。典型的蠕变曲线如图 7-27 所示。

当蠕变发生温度 T 较低时, 即 $0.2 < T/T_m < 0.3$ 时, 蠕变曲线表现出图 7-27 中的对数蠕变形式。此时的蠕变应变值可用下式计算:

$$\epsilon = \epsilon_0 + a_1 \ln(a_2 t + 1) \quad (7-24)$$

式中 t 表示时间。因此, 蠕变速率可表示为: $\dot{\epsilon} = a_1 a_2 / (a_2 t + 1)$ 。

当蠕变发生温度较高时, 即 $T/T_m > 0.3$ 时, 蠕变变形才比较显著, 这时的蠕变曲线如图 7-27 中表现出三个阶段。蠕变显著发生的状态是研究的重点, 所以大多数蠕变研究都是在较高温度下蠕变的考查, 以至于有些教科书指出蠕变曲线总是由三阶段组成的。

蠕变第一阶段也称为蠕变初始阶段, 这一阶段开始蠕变速率很大, 随时间延长, 蠕变

速率逐渐减小,该阶段是减速蠕变阶段。当蠕变速率减至最小时,蠕变便进入第二阶段。蠕变的第一阶段时间很短,通常不多考虑。

蠕变的第二阶段也称为稳态蠕变阶段。这一阶段的特点是蠕变速率几乎保持不变,而且蠕变速率保持最小,该阶段是恒速蠕变阶段。蠕变第二阶段是蠕变过程中最长的阶段也是最重要的阶段,因此是蠕变研究的重点。通常所说的材料蠕变速率就是指第二阶段的蠕变速率,也称为材料最小蠕变速率或稳态蠕变速率,用 $\dot{\epsilon}$ 表示,是材料重要的高温属性。在本节以后的公式中不经说明 $\dot{\epsilon}$ 总是表示材料第二阶段的蠕变速率。

当蠕变的速率再次变大时,蠕变进入第三阶段。蠕变的第三阶段也称为损坏蠕变阶段,这一阶段的蠕变速率随时间不断增加,它对应着材料内部显微组织的损伤,材料内部出现空洞等显微缺陷,导致材料的最后断裂。该阶段是加速蠕变阶段。

材料的蠕变速率通常可以用以下指数定律来表示:

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n \quad (7-25)$$

式中的 A 是一个包含温度影响的系数,可表示为 $A = A_0 \exp(-Q_c/RT)$ 。 A_0 是由材料的晶粒尺寸等因素决定的材料常数,有时也随温度变化; Q_c 是蠕变激活能,很多情况下等于原子扩散激活能。式(7-25)中 n 称为蠕变应力指数, n 的值反应了材料的蠕变机制。蠕变的机制可分为扩散蠕变和位错蠕变两种。在扩散蠕变机制中, n 等于1。下面的理论推导将证明这点,同时也将导出扩散蠕变时 $\dot{\epsilon}$ 的计算公式。

7.5.2 扩散蠕变机制

当蠕变的应力水平较低时,位错的滑移是不可能的,这时随时间发生的形变只能通过物质的迁动来实现。细晶金属材料的硬度较高,因而比粗晶状态下的强度较高。但这是指在低温时的情况,在温度升高到一定程度之后,情况可以变成与此相反。超过材料中的原子可以显著运动的温度时,晶界就成为弱区。从图7-28不难理解此道理,该图表明数个晶粒受到的是纵向拉力。在单向拉力之下,与其垂直的方向上发生收缩。因此,沿竖直方向的晶界发生拥挤而沿水平方向的晶界变为疏松,这会导致原子由竖直晶面向水平界面扩散,结果是造成了形状的逐渐变化。图

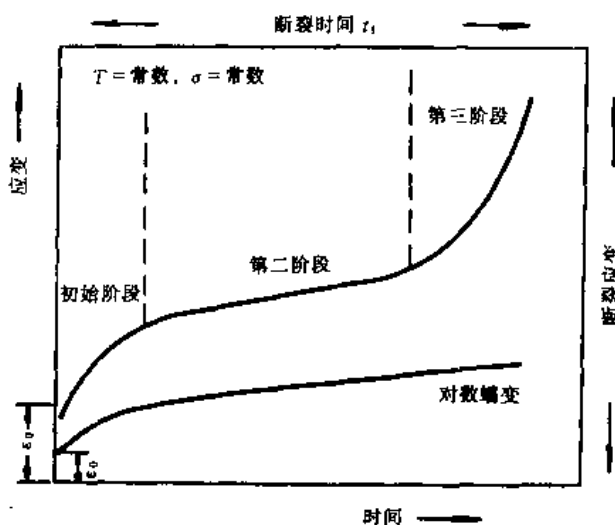


图 7-27 晶体材料的典型蠕变曲线

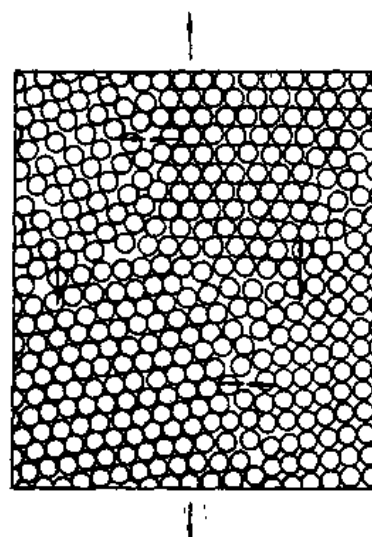


图 7-28 在拉应力作用下的扩散蠕变

在拉应力下,垂直晶界处变得拥挤,而水平晶界处出现空隙。如果原子能进行扩散,则晶界处必然易产生移动而造成应变

7-29 示意表达了这种扩散蠕变机制, 图中的多晶体试样在纵向受到一个拉应力, 而在横向受到一个等值的压应力。在外应力的作用下, 材料内部将出现空位的源和空位的阱, 当空位从源向阱运动, 就会导致原子反方向的扩散, 从而形成材料的蠕变。

晶体中在温度 T 下, 平衡的空位浓度 C_0 是

$$C_0 = A \exp(-Q_v/RT)$$

式中的 Q_v 是空位形成能。晶界通常是空位良好的源或阱。在受拉应力 σ 的晶界处产生一个空位, 外力将做功 $\Omega\sigma$, 这里的 Ω 表示空位的体积。因此在受拉力的部位, 产生一个空位所需的热力学形成能就不是 Q_v , 而是 $(Q_v - \Omega\sigma)$ 。这样, 在同样的热力学条件下, 拉应力处所产生的空位数就比平衡空位数多了一些。按平衡空位数计算公式, 这时的空位数 C^+ 为

$$C^+ = A \exp[-(Q_v - \Omega\sigma)/RT] = C_0 \exp(\Omega\sigma/RT) \quad (7-26)$$

同样的道理, 在压应力作用的晶界处, 产生一个空位所需的热力学形成能就要大一些, 为 $(Q_v + \Omega\sigma)$ 。这时的空位数就要少一些, C^- 等于

$$C^- = A \exp[-(Q_v + \Omega\sigma)/RT] = C_0 \exp(-\Omega\sigma/RT) \quad (7-27)$$

由于晶体中不同部位的空位浓度不同, 则空位就要扩散, 扩散的速率取决于空位的浓度梯度。空位的浓度梯度为

$$\begin{aligned} (C^+ - C^-)/d' &= C^+ - C^- = C_0 [\exp(\Omega\sigma/RT) - \exp(-\Omega\sigma/RT)]/d' \\ &= (2C_0/d') \sinh(\Omega\sigma/RT) \approx (2C_0/d') \cdot (\Omega\sigma/RT) \end{aligned}$$

式中 d' 是空位源 (即受拉应力的晶界处) 与空位阱 (即受压应力晶界处) 之间的距离, 显然 d' 应该可以用晶粒直径 d 来代替。按照 Fick 扩散定律, 空位迁动通量 J_v 等于

$$J_v = -D(\partial C/\partial x) = (2DC_0/d) \cdot (\Omega\sigma/RT) \quad (7-28)$$

式中 D 是空位扩散系数。如果考虑晶粒内的扩散, 则将 D 换为晶体内的扩散系数 D_1 , 在单位时间里, 空位的扩散将导致受拉应力的晶界之间离开 $J_v\Omega$ 的距离。因此, 稳态蠕变速率 $\dot{\epsilon}$ 应等于

$$\dot{\epsilon} = J_v\Omega/d = K_1 \cdot (D_1/d^2) \cdot (\Omega\sigma/RT) \quad (7-29)$$

式中 K_1 是子材料晶粒形状有关的常数, 一般为 10 左右。

晶界通常是扩散的有利通道。如果蠕变发生的温度比较低, 晶粒内的扩散不能显著进行时, 晶界的扩散就成为扩散蠕变的主要形式。这时, 蠕变速率计算公式中的扩散系数就必须取为晶界扩散系数 D_g , 而进行扩散的面积就不再是单位面积 1, 变成了 $1 \cdot (\delta/d)$ 。这里 δ 表示晶界厚度。此时, 稳态蠕变速率就成为

$$\dot{\epsilon} = K_2 \cdot (D_g/d^3) \cdot (\delta\Omega\sigma/RT) \quad (7-30)$$

式中 K_2 是与材料微观组织有关的常数, 一般为 40 左右。细晶材料中晶界总面积大, 蠕变较快, 这是因为其中沿水平界面中可作为原子陷阱的空挡多, 而从竖直晶界上被挤出原子的源头较多。同时, 在细晶材料中的这种扩散路径较短更利于原子蠕变的进行。

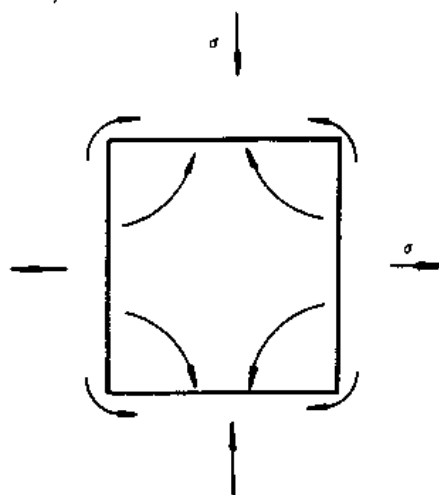


图 7-29 扩散蠕变机制示意图

7.5.3 位错蠕变机制

当蠕变应力增大到一定值后,在其滑移面上位错的滑移就成为可能,然而这并不意味着材料的常规屈服。低温下,滑移面上的位错遇到各种障碍后就会产生塞积,滑移便不能继续进行,只有在更大的应力作用下,才能使位错重新运动和增殖。但在高温下,位错可借助热激活能和空位扩散来克服某些短程障碍,从而使变形不断产生。当材料以这种位错运动机制进行蠕变时,比起空位扩散机制进行的蠕变原子运动相对很小。

位错热激活的方式有多种,如螺位错的交滑移、刃位错的攀移、带割阶位错的攀移等,但较高温度下的热激活过程主要是刃位错的攀移。图 7-30 为刃位错攀移克服障碍的几种模型。当塞积群中的某一个位错被热激活而发生攀移时,位错源便可能再次开动而产生蠕变。材料以位错运动进行蠕变时,稳态蠕变速率仍然可以用指数定律来表示。理论研究表明,位错蠕变时,应力指数 n 应该等于 3。

稳态蠕变速率应该正比于可动位错的密度 ρ 和位错攀移走的速度 v 。 ρ 乘以 v 就是单位时间里从单位面积上移走的位错数目,再乘以柏氏矢量 b 就是单位时间的应变量。因此,蠕变速率为

$$\dot{\epsilon} = C_1 b \rho v \quad (7-31)$$

这里 C_1 是一个常数。位错密度 ρ 与外加应力 σ 总有如下关系:

$$\rho = (C_2 / b^2 \mu^2) \sigma^2$$

这里 C_2 是另一个常数; μ 是材料弹性模量。位错理论的研究得出,外加正应力 σ 对位错的攀移产生一个推动力,这个推动力等于 σb 。位错的攀移速度等于推动力乘以位错运动的能动性,因此位错攀移速度 v 一定正比于外力 σ 的一次方。仔细的推导得出

$$v = C_3 D \sigma \omega / b k T$$

这里 C_3 也是一个常数; D 是扩散系数; ω 是原子体积并设 $\omega = b^3$ 。结合以上三式得到

$$\dot{\epsilon} = C (D b / k T \mu^2) \sigma^3 = A \sigma^3 \quad (7-32)$$

式中 C 是由 C_1 、 C_2 和 C_3 所决定的常数; A 是包含了除应力而外的其他所有因素的一个系数。这样,蠕变速率方程又被化成了标准的指数定律形式见式 (7-25),而应力指数被证明是 3。因此,通过测定蠕变速率的应力指数值,可以判断蠕变发生的主导机制。

如果蠕变通过位错的运动发生时,第二相粒子是不可形变的且对位错的运动起主要的阻碍作用,蠕变发生的形式就有所不同。在外力的作用下,位错在粒子之间弓出,并环绕粒子形成一些位错环。当粒子周围形成位错环后,位错在粒子之间的弓出将变得困难,从

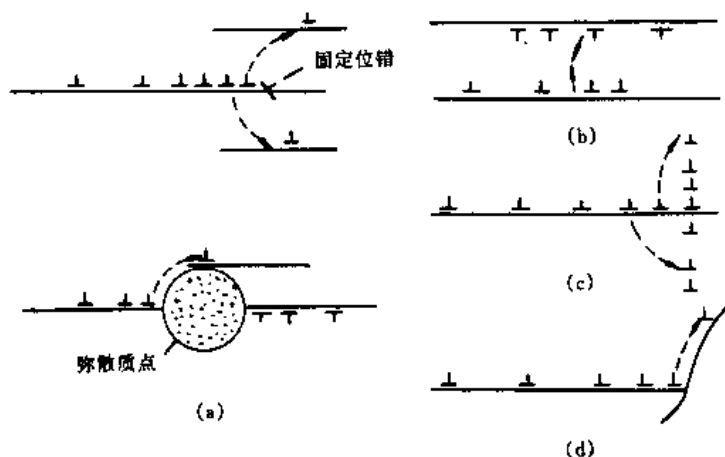


图 7-30 刃位错攀移克服障碍的模型

(a) 越过固定位错与弥散质点在新滑移面上运动;

(b) 与邻近滑移面上异号位错相消;(c) 形成

小角度晶界;(d) 消失在大角度晶界

而应变停止。只有当最靠近粒子的位错环攀移而消失掉，位错的弓出才能继续进行，并围绕粒子再重新形成一个位错环，这样材料蠕变应变一点后，又停止，直到下一个最里边的位错环再次攀移消失。因此，这种情况下的蠕变速率只取决于最靠近粒子的位错环的攀移速度。对此过程的定量描述得出的稳态蠕变速率的表达式是

$$\dot{\epsilon} = (2\pi D\lambda^2/RTd\mu^3)\sigma^4 = A\sigma^4 \quad (7-33)$$

式中的 λ 是粒子之间的平均距离； d 是粒子的平均直径； D 是扩散系数。仍然符合蠕变指数定律，此时的应力指数 n 的理论值等于 4。

7.5.4 蠕变指数定律的改进

总结一下以上对材料蠕变行为的讨论，我们可以得出：材料的稳态蠕变速率总可以用一个简单的指数定律的形式来表达，而且应力指数的值可以反映材料的蠕变机制。当蠕变的应力较小，蠕变温度较高时，蠕变主要以扩散蠕变的机制进行，应力指数值为 1。低应力低温度时，主要是晶界扩散的蠕变形式；而低应力高温时，主要是晶内扩散的蠕变形式。当蠕变应力较大，蠕变温度较低时，蠕变主要以位错蠕变的机制进行，应力指数值为 3~4。

然而，对某些第二相粒子增强合金和复合材料蠕变行为的实验研究表明，实测的应力指数值可以远大于 4，甚至高达 20。人们无法找到除扩散蠕变和位错蠕变而外的其他蠕变机制，为了找出应力指数如此大的原因，想到了对蠕变指数定律的改进。改进后的蠕变指数定律的表达式成为

$$\dot{\epsilon} = A^* (\sigma - \sigma_{th} - \sigma_R)^n \quad (7-34)$$

引入 σ_{th} 是因为材料中存在的某种微观组织可以承担一定的外力，使外力不能全部作用在晶体上而产生材料的蠕变， σ_{th} 被称为蠕变的应力门槛值。引入 σ_R 是因为在某些双相材料中，不可变形的那一相可以对发生蠕变的基体相产生一个内应力 σ_R ，阻止材料的蠕变。按照改进后的蠕变指数定律，根据蠕变条件判定蠕变机理，从而确定 n 的理论值，然后利用实测的应力指数 n_s （称为表征应力指数）， $n_s = \partial(\lg \dot{\epsilon}) / \partial(\lg \sigma)$ ，并结合 σ_R 和 σ_{th} 产生的机理以及表达式，便可求得 σ_{th} 和 σ_R 的值。蠕变指数定律改进的研究已经得到了许多试验事实的直接支持，有关的研究提供了关于蠕变过程的一些新概念，丰富了人们对材料蠕变行为的认识。但是，在许多材料系统中， σ_{th} 和 σ_R 的某一项可以是零，也可以都是零，因此未改进的蠕变指数定律在许多情况下，仍然是准确可用的。

以上讨论主要是针对晶体材料，主要是金属材料 and 陶瓷材料。然而，多聚体材料在载荷作用下更易发生蠕变。有机高分子材料的蠕变除了可以借鉴以上讨论外，其蠕变速率更紧密的依赖于蠕变温度，蠕变机理也有所不同。在热塑塑料的玻璃转变温度以下时，由于分子链的能动性有限，因而蠕变率很低；超过玻璃化温度，热塑塑料在弹性与塑性形变共同作用下形变比较容易，此时称为滞弹性行为；在玻璃化温度以上，分子链相互间滑动较易，因而这种较易的形变有时表现出粘性流动。在工业上，多聚体材料的蠕变由蠕变模量来度量，这个量是初始应力 σ_0 对恒定温度之下经某一特定时间之后的蠕变量之比。高的蠕变模量意味着低的蠕变率。

7.6 材料的断裂

7.6.1 Griffith 断裂理论

为了解释玻璃、陶瓷等脆性材料理论断裂强度和实际断裂强度的巨大差异，Griffith 在

1921 年提出, 实际材料中已经存在裂纹, 当平均应力还很低时, 局部应力集中已达到很高数值, 从而使裂纹快速扩展并导致脆性断裂。他根据能量平衡原理计算出裂纹自动扩展时的原理值, 即计算了裂纹体的强度。能量平衡原理指出, 由于存在裂纹, 系统弹性能降低必与因存在裂纹而增加的表面能相平衡。如果弹性能降低足以支付表面能增加的需要时, 裂纹就会失稳扩展引起脆性破坏。

下面介绍 Griffith 脆性材料断裂应力求解的模型。设想有一单位厚度的无限宽薄板, 对其施加一拉应力, 与外界隔绝能源 (见图 7-31)。在外应力 σ 的作用下, 板材每单位体积所储存的弹性能为 $\sigma^2/2E$ 。如果在这个板的中心割开一个垂直于应力 σ 方向、长度为 $2a$ 的裂纹。则原来被弹性拉紧的平板就要释放弹性能。根据弹性理论计算, 释放出来的弹性能为 $U_e = -(\pi\sigma^2a^2)/E$, 而形成新表面所产生的表面能为 $W = 4a\gamma$, 整个体系能量变化为

$$U_e + W = -\pi\sigma^2a^2/E + 4a\gamma \quad (7-35)$$

把上式对裂纹半长度 a 作图, 就得到了图 7-32。当裂纹增长到 $2a_c$ 后, 若再增长, 则总能量下降。从能量观点来看, 裂纹长度的继续增长将是自发过程。临界状态为

$$\frac{\partial}{\partial a}(U_e + W) = -\frac{2\pi\sigma^2a}{E} + 4\gamma = 0 \quad (7-36)$$

故此可得出: 由于存在裂纹, 材料自发断裂所需的临界应力为

$$\sigma_c = (2E\gamma/\pi a)^{1/2} = K_c/(\pi a)^{1/2} \quad (7-37)$$

式中 $K_c = (2E\gamma)^{1/2}$ 是一个材料常数。上式表明, σ_c 实际上就是材料的断裂强度, 它与材料常数 K_c 有关, 也与材料中存在的裂纹长度 a 有关。

Griffith 断裂理论展示出, 材料存在着一个真实断裂强度, 它可以比理论断裂强度低很多。真实断裂强度不仅取决于材料的特征性能常数, 而且与材料中存在的显微裂纹尺寸的平方根成反比。这些结论至今仍然在广泛应用, Griffith 理论是现代断裂力学理论的经典基础。但是, Griffith 理论只适用于脆性材料, 对可以在裂纹尖端发生局部塑性变形和局部应力松弛的材料, Griffith 理论的计算结果相差甚远。然而, 也正是在 Griffith 理论的基础上, 考虑了裂纹扩展时所做的塑性功和裂纹应力场的变化, 才使断裂强度的计算可以应用于各种具有塑性的材料, 从而形成了现代断裂力学的系统理论。

7.6.2 静载下断裂过程的讨论

材料的断裂可分为脆性断裂与塑性断裂两种类型。脆断是裂口生长而引出的突然断裂, 在这种断裂中, 物体基本未发生塑性变形。塑性断裂在发生之前有相当大的塑性变形, 并且其裂口慢速地逐渐扩展。非金属材料 and 低温下的金属材料通常发生脆性断裂, 在常温与高温下的金属材料一般采取塑性断裂。

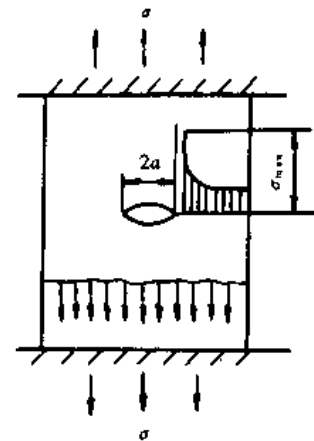


图 7-31 Griffith 脆性材料断裂模型

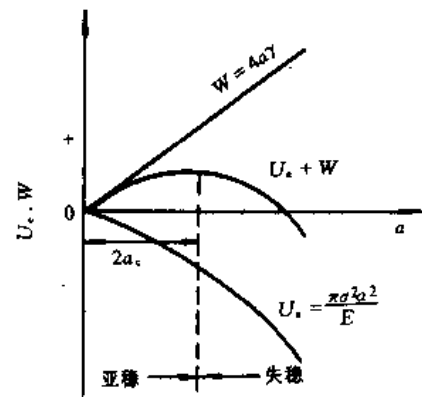


图 7-32 裂纹扩展尺寸与能量变化关系

脆性固体在远低于其理论强度的应力下发生破断。试用估算晶体之切变强度相似的方法来估算固体的理论强度。设想一个单位横截面积的圆棒形固体受拉伸力的作用,当 σ 增大到一理论强度 σ_d 时,材料沿某一横截面积断开。横跨这个截面的所有原子间的结合键将被断开,产生了两个新的表面。设每单位面积的表面能为 γ ,那么从能量守恒原理可以得出: $(1/2) \sigma_d \cdot e = 2\gamma$,此处 e 为材料的形变位移。假定直到断开时材料都服从了虎克定律,那么 $\sigma_d = E (e/a)$,此处 E 为弹性模量, a 为原子间距,可以写出

$$\sigma_d = 2(E\gamma/a)^{1/2} \quad (7-38)$$

对大多数固体来说,按物理常数(a , E 和 γ)的值计算得出的理论断裂强度应约为弹性模量的1/10,但在实践中并不见如此高强度的固体。不过,新鲜的纤维与晶须的断裂强度相当接近此值。

观测到的实际强度如此大程度地偏离理论值的解释是,在脆性固体的表面上存在裂口,造成了应力集中以致使裂口尖端处承受的应力很早就超过了理论值。

Griffith理论得出,脆性材料的实际断裂强度同时取决于裂口长度,决定于材料中最大裂口的长度。这一点已经由玻璃强度的实测值所证实。当把表面含有裂口的玻璃棒经长时间的酸浸泡,将其有裂口的表层剥去之后,断裂强度显著增高。

当裂口长度生长到超过某一定值之后,裂口变成不稳定并运动起来。这将在分开部位中引起动能并且可能大于外功所供给的能量。裂口的传播意味着原子间结合键的破断,在原子摆动中,当这种键被伸展到一定长度时就会发生这种断开。

还有一些其他的发生断裂的机制。在应力蚀裂中,浸在某些化学剂中的材料在应力下也可以造成断裂。在某些情况下,空洞可以生长、聚合并产生足够大的应力以造成材料的宏观断裂。脆性晶体中,可能会沿某些晶体平面进行断裂,这样的平面称为解理面。多数NaCl型的离子晶体沿立方面解理。Si与Ge的解理面为(111)。多数六方晶系的材料的解理面为基面。表面能最小似乎可以作为判断解理面的依据。

许多晶体在断裂时一般都有一定塑性变形,在此情况下塑性形变能必须计入能量核算之中。假定形变能是局限在裂口尖端前的一个窄带区中,则可以得出表达式如下:

$$\sigma_c = (\gamma_p E/a)^{1/2} \quad (7-39)$$

式中 σ_c 是断裂强度; γ_p 是产生单位面积的断口所伴随的包括塑性变形能在内的形式表面能; a 是裂纹半宽度。有实验证据表明存在着裂纹尖端的塑性变形。对这样的材料来说,与脆性固体不同的是最初并无裂口,是塑性变形造成裂口。

降低温度一般也会使材料变脆。水静压力与应变速率也都是影响材料行为的重要因素。水静压能阻碍断裂并使脆性材料变韧。金属中存在的缺口能降低屈服应力并提高脆韧转变温度。总之,应尽量减少低应力下发生脆断的应力集中之源。

塑料与合成橡胶成为重要工业材料主要是它们的性能好,容易成形,便宜。塑料可分为热塑塑料与热固塑料。前者成形时需加热,冷后保持其加工的形状。这一类塑料可以再加热并反复使用。热固塑料通常是加热后加压成形,此时发生化学反应将各原子结合而形成坚硬固体。

多聚体材料的断裂也可以分脆性断与韧性断或此二者之间的类型。一般说,无增强筋的热固塑料主要取脆断方式,热塑塑料则可能取脆断或韧断方式。如果热塑塑料在其玻璃化温度以下断裂,其方式基本为脆断;在玻璃化温度以上则基本取韧断方式。温度对热塑

塑料的断裂方式有显著的作用。热固塑料室温以上加热变弱，并且断裂应力降低，但仍旧取脆断方式，因为具共价结合网在高温下仍被保持。对热塑塑料来说，应变速率对其断裂行为也很有影响，慢速应变有利于韧断的发生，因慢速应变时分子链可以产生重新排列。

使一个非晶态的脆性的玻璃态的多聚体材料如聚苯乙烯或有机玻璃（PMMA）破断所产生的断口表面能要比将断面上的碳—碳键断开需要的能量大 1000 倍以上，所以玻璃态的多聚体材料（如有机玻璃）比无机玻璃的韧性大得多。使玻璃态的热塑塑料断裂所需的特大能量是由于在发生断裂之前，在其产生开裂的地区需要形成许多微细裂纹即许多畸变的局部区域。在高应力区所形成的每一个这种微裂包括一个由一些分子链形成的线束与一个弥散分布的高密度空洞地区。当应力强度足够大时，将通过微细裂纹形成裂口，在微裂内部迫使多聚体分子排列成束所需的功极大，这就是玻璃态多聚体破断需要作大量功的原因。

在玻璃转变温度以上，热塑塑料可以在断裂之前显示塑性屈服。在塑性屈服时线形卷曲的链被拉直并互相相对滑移以致在外力方向上相互靠近并顺列。图 7-33 示意地说明了这一情况。最终当链上的应力太大时，主链的共价键断开，材料发生断裂。

7.6.3 断裂力学概要

由于在 20 世纪初多次发生货轮等金属设备在远低于材料拉伸强度的应力水平下的断裂事故，迫使人们对材料断裂的规律进行更深入的研究。为了能对所有的材料的实际断裂强度进行预测，现代断裂力学对 Griffith 理论进行了深入的探讨，对裂纹扩展时所做的塑性功和裂纹尖端曲率的变化进行了研究，研究了各种形式的裂纹尖端处，在各种受力条件下应力集中因子的表达。系统的研究表明任何材料的断裂强度均可以用 $\sigma_c = Y \cdot K_{Ic} / (\pi a)^{1/2}$ 的公式来表示，只不过材料的断裂韧性 K_{Ic} 的表达式不同。这里的无量纲系数 Y 是由裂纹与外力之间的关系所确定的。实际工作构件的应力状态和所存在裂纹的形状、位置而决定的具体情况下的 Y 值，必须参考有关断裂力学的专著来确定。裂纹与外力垂直的平面应变条件下的 Y 值等于 1；其他情况下， $Y = 0.2 \sim 1.8$ 。脆性材料的 K_{Ic} 的表达式可以近似用 $K_{Ic} = (2E\gamma)^{1/2}$ 来表达；但是对于塑性材料， K_{Ic} 中起主要作用的是裂纹尖端塑性应变功，而表面能项的作用可以忽略。

现代断裂力学是很复杂的，但对于材料工作者来说，重要的是知道研究的结论，会应用它们去解决实际问题。断裂力学证明了 K_{Ic} 是一个材料常数，反映材料抵抗裂纹扩展的能力，提供了如何直接或间接测定各种材料 K_{Ic} 值的方法。因此，我们并不十分关心各种材料的 K_{Ic} 与哪些因素有关，关键的是我们可以用试验的方法直接或间接地获得各种材料的 K_{Ic} 值，从而面对各种材料的断裂韧性给出评价。利用 $\sigma_c = Y \cdot K_{Ic} / (\pi a)^{1/2}$ 公式，可在已知材料中存在的微观裂纹的尺寸，去计算实际断裂强度；或者在已知工作应力时，去计算在材料中允许存在的微观裂纹尺寸。

断裂力学是分析含有预存“缺陷”的材料的失效行为的工具。断裂韧性用 K_{Ic} 表示，它是引发灾难性事故的情况下，在裂隙尖端处的应力强度因子的临界值。断裂韧性这一概念

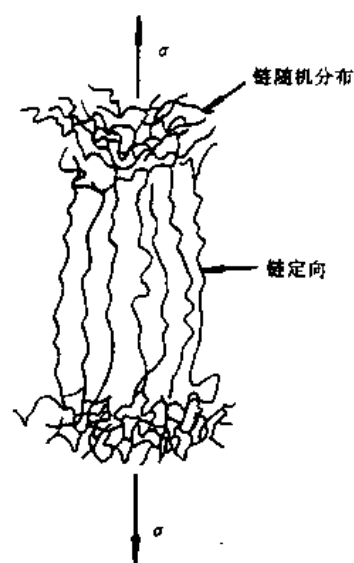


图 7-33 热塑性高分子材料变形断裂示意图

的一个最简单例子如下：在向一个带有小针孔的气球吹气时，当其内部压力达到一个临界值时，在针孔处会产生失效（即气球爆破）。一般地说，断裂韧性由下式给出：

$$K_{Ic} = Y \cdot \sigma_c (\pi a)^{1/2} \tag{7-40}$$

式中 Y 是一个无量纲的几何因子； σ_c 为断裂时的整体应力； a 是表面裂口的长度（或裂口在内部时的半长）。断裂韧性的单位为 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。图 7-34 表明了 K_{Ic} 值的一个典型的测量方法，表 7-4 中列出了某些常见的 K_{Ic} 测量值。

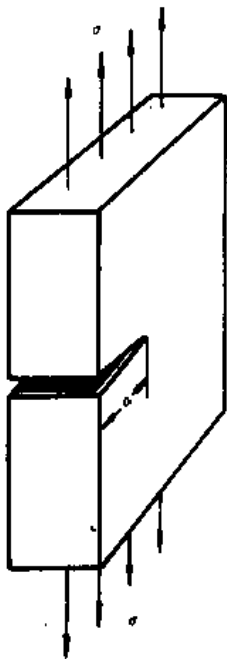


图 7-34 断裂韧性的典型测试方法示意图

表 7-4 各种金属和合金的通常断裂韧性值

金属或合金	$K_{Ic}/\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$
低碳钢	140
中碳钢	51
转动件钢	204~214
应力容器钢	170
高碳钢	50~154
铸铁	6~20
纯金属 (Cu, Ni, Ag, Al 等)	100~350
Be (脆性 hcp 金属)	4
铝合金	23~45
钛合金	55~115

应该指出， K_{Ic} 是平面应变条件下的值，在该条件下，相对于裂口尺寸来说试样的厚度很大。通常当试样厚度 $\geq 2.5 \cdot (K_{Ic}/\sigma_y)^2$ 时，则呈现近似的平面应变条件。对薄的试样（“平面应力”条件）来说，断裂韧性称为 K_c ，而且是试样厚度的敏感函数。

下面举例以便对问题得出更明确的理解。

某种高强钢的屈服强度 σ_y 为 1460MPa， K_{Ic} 为 $98\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 。试计算在 1/2 屈服应力的作用下能引起灾难性事故的表面裂口的尺寸。现在取 $Y=1$ 的条件，此时的计算如下：

$$K_{Ic} = Y \sigma_c (\pi a)^{1/2}, \text{ 取 } Y=1 \text{ 和 } \sigma_c = (1/2) \cdot \sigma_y, \text{ 则}$$

$$K_{Ic} = 0.5 \sigma_y (\pi a)^{1/2}$$

$$a = \frac{1}{\pi} \frac{K_{Ic}^2}{(0.5 \sigma_y)^2} = \frac{1}{\pi} \frac{(98\text{MPa} \cdot \sqrt{\text{m}})^2}{(0.5 \times 1460\text{MPa})^2} = 5.74\text{mm}$$

即当表面裂口达到 5.74mm 时，该高强钢构件将发生灾难性事故。

“韧性”的微观概念以 K_{Ic} 标志，它与拉伸和冲击试验的宏观韧性是相通的。脆性材料在其裂纹尖端附近基本不能发生塑性形变， K_{Ic} 很低并易于发生灾难性失效。与之相反的是，高度塑性的材料，在断裂之前将产生大程度的微观与宏观的塑性变形，表现出很高的断裂韧性值。断裂力学的主要用途在于在屈服强度以下，对由于结构的缺陷而引起应力集中效应导致的灾难失效进行必要的预测。

7.7 材料的疲劳断裂

7.7.1 疲劳曲线和疲劳机理

在受单向静载荷的工作条件下, 拉伸强度或屈服强度是材料的失效指标。断裂力学的理论指出, 如果材料中存在较大尺寸的裂纹或材料的断裂韧性很低, 材料完全可能在低于拉伸强度的 σ_c 的应力水平下发生忽然断裂而失效。然而, 实践表明 80% 以上的构件是在受循环应力的作用下发生断裂失效, 这就是所谓的材料的疲劳。这种疲劳断裂可以在远低于 σ_c 的应力条件下发生。例如飞机上的转动与摆动部件就可能发生疲劳并引起事故。

材料只有当其受到某一给定大小的应力的一定循环周数后, 才会发生断裂与失效。给定的应力越小, 发生失效的作用周数就越多, 周数可以高达数百万次。这些都以一般形式表示在所谓的疲劳曲线, 即 $S-N$ 曲线上 (图 7-35)。

图 7-35 中 S 表示应力大小, N 为造成失效的疲劳循环周数, 也用 N_f 表示。某些材料显示有一个疲劳极限 S_m (图 7-35 中 (a)), 但有些材料则没有 (图 7-35 中 (b))。大部分钢铁材料和合金都属于 (a) 类, 而不具备应变时效的铝合金和许多纯金属则属于 (b) 类。在 (a) 类的情况下, 当材料受力小于 S_m 时, 理论上决不会发生失效。温度降低时, 在某一给定循环数下的疲劳应力增高, 但曲线形状不发生大的变化。

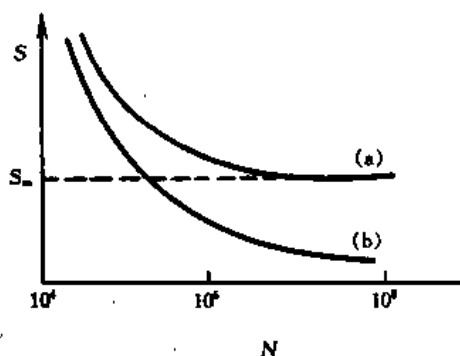


图 7-35 材料的典型疲劳曲线($S-N$ 曲线)

引起疲劳失效所需的循环周数 (即疲劳寿命) 对材料所处环境是敏感的。对于铜来说, 将空气压力降到很低时, 可以使疲劳寿命显著增长。这表明在疲劳失效中材料的表面起了重要作用, 失效归因于表面上裂纹的形成和在应力作用下裂纹的扩展。这一假说已被实验证实。在该项实验中, 在小于预期的失效周数的前提下, 分别经不同周数之后将试样表面剥除一薄层 ($\sim 30\mu\text{m}$), 这种试样的疲劳寿命几乎可以无限地延长。

金属部件疲劳失效后的一个典型的断口形貌示于图 7-36。初始裂纹是从顶部裂纹孔开始, 经过逐步缓慢扩展直至断面的 60% 多, 才最后瞬时断开。这张照片说明了两点: 首先, 材料的断裂韧性如此之高, 以至于裂纹尺寸超过了构件的半径时, 仍然没有超过断裂强度 σ_c , 仍然没有发生构件中裂纹的失稳扩展导致瞬时断裂; 其次, 构件的工作应力如此的低, 以至于承担应力的截面减少了 60% 后, 才达到了材料的拉伸强度导致瞬时断裂。由此可知, 构件是在远低于材料的拉伸强度和断裂强度的应力水平下, 产生疲劳裂纹并逐步扩展, 最终导致构件破断的。这种现象对许多重要部件的设计是十分可贵的, 它足以说明研究材料疲劳规律的重要性。材料发生疲劳破坏的机理可以



图 7-36 直径为 140mm 钢轴的疲劳断口形貌

总结为：材料在往复载荷的作用下，在低于屈服应力的情况下也会逐渐缓慢地在材料的表面产生微裂纹，同时往复的载荷条件会导致位错在低应力状态也能进行运动，促进微裂纹在非失稳状态下逐步缓慢生长。

对受过疲劳的晶体所作的细致的研究表明，有时可见到一些薄的片体从表面挤出，其尺寸约为若干个微米。在挤出的侧边还观察到挤进现象，挤进的是一个薄片的凹坑从表面开始深入在晶体内部，成为一个表面裂纹。对这种挤出挤进的形成为位错理论作出了多种解释。机制之一是设想接近表面处有 2 个位错源，这 2 个位错源在循环应力状态下交替被激活，在每个半周内，2 个位错源分别产生 1 个滑移与前半个周期所产生的滑移相对应，如此经过一定周数之后就造成了挤出挤进现象。图 7-37 对此作了示意说明。

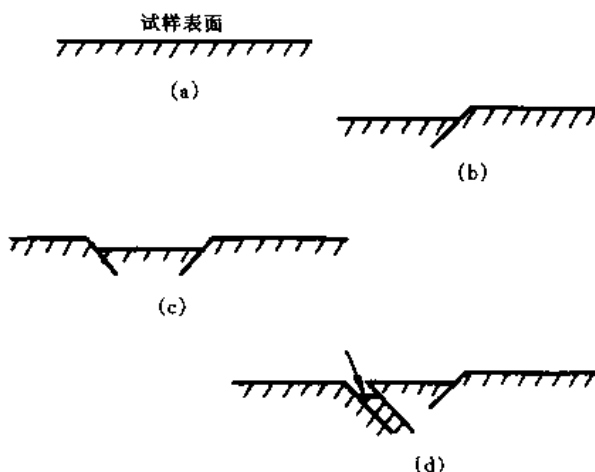


图 7-37 反复循环加载在材料表面形成微裂纹的示意图

断裂力学表明，一个微裂纹在单向静载下，裂纹尖端的应力状态是稳定的，应力不超过失稳瞬时扩展的条件，就不会扩展。在单向持续应力下，材料局部的位错运动会形成位错缠结结构，阻止位错的进一步运动；只有当应力进一步增加直到屈服强度，才会破坏这种位错结构使位错进一步运动。然而，在往复的载荷条件下情况就不同了。前一次受载时形成的位错结构，当卸载后特别是反向加载时，就会松弛和改变。随后再加载时，即使应力水平不增加，位错结构决不会恢复成与上次完全相同的结构，位错总可以多少再运动一些。由于位错可能在低应力水平下发生运动，就会改变裂纹尖端处的应力状态，导致裂纹在低于失稳扩展的应力水平下，非失稳缓慢长大。

7.7.2 疲劳裂纹的扩展

为了避免材料由于疲劳现象而造成事故，必须知道材料中疲劳裂纹的扩展速率，从而在裂纹还没有扩展到危险尺寸时，就把已危险的部件换掉。决定疲劳裂纹扩展速率的主要因素是往复加载的应力水平和部件中存在的裂纹尺寸，因此实践中，测定疲劳裂纹扩展的实验条件选用 $\Delta K = Y \cdot \Delta \sigma \cdot (\pi a)^{1/2}$ ，这里， $\Delta \sigma$ 是所加的往复载荷的应力幅值。

实验测定的绝大部分材料的疲劳裂纹扩展规律如图 7-38 所示。疲劳裂纹扩展速率用每加载循环 dN 中，裂纹扩展的长度 da/dN 来表示。由图可见，裂纹扩展速率随 ΔK 的大小不同，可分为三个阶段。首先存在着一个疲劳裂纹扩展的门槛值

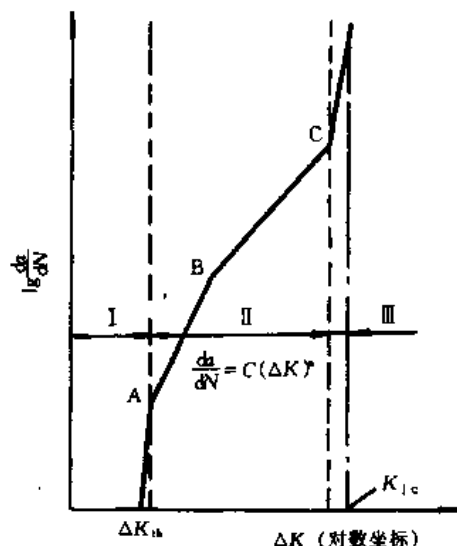


图 7-38 典型的疲劳裂纹扩散速率 $\frac{da}{dN}$ 与循环加载振幅 ΔK 的关系

ΔK_{th} , 低于这个门槛值, 疲劳裂纹不会扩展。当 ΔK 刚大于门槛值, 裂纹扩展速率很大, 这就是疲劳裂纹扩展的第一阶段, 但这一阶段很短暂。即使循环载荷不增加, 裂纹的增长也会使 ΔK 增加, 进入疲劳裂纹扩展的第二阶段, 此阶段疲劳裂纹的扩展速率很低, 是疲劳过程的主要阶段。当疲劳裂纹的扩展进入第三阶段, 扩展速率极快, 此过程也是一个很短的过程。所以, 材料抗疲劳损坏的能力取决于材料疲劳第二阶段时疲劳裂纹扩展的速率, 通常所说的疲劳裂纹扩展速率就是针对该阶段而言。大量关于材料疲劳速率的实验数据表明, 疲劳裂纹扩展速率可以用广泛采用的 Paris 经验公式来描述

$$da/dN = c(\Delta K)^n \quad (7-41)$$

式中的 n 和 c 均为材料常数, 靠实验测定。许多材料的 n 值在 2~7 之间, 并且多数在 2~4 之间变化。实验指出, 常数 c 和 n 对金属材料的显微组织不敏感, 不同显微组织的材料, 它们的 c 和 n 值的变化并不明显。

7.7.3 构件疲劳寿命估算一例

根据疲劳裂纹扩展速率的表达式, 用积分方法可算出疲劳裂纹扩展寿命 N_f , 也可以算出带裂纹或缺陷的部件的剩余疲劳寿命, 这在实践中有重要意义。

对于部件疲劳寿命的估算, 一般先用无损探伤确定部件初始裂纹 a_0 的尺寸、形状、位置和取向, 以确定 $\Delta K = Y \cdot \Delta \sigma \cdot (\pi a)^{1/2}$ 中的 Y 的值和 a_0 的值。再根据材料的 K_{Ic} 值及工作名义应力, 确定临界裂纹尺寸 a_c 。然后根据实验确定疲劳裂纹扩展速率表达式中的材料常数 c 和 n 的值, 最后用积分方法计算从 a_0 到 a_c 所需的循环周次, 即疲劳剩余寿命 N_f 。所以, 从这个意义上说, 这种寿命是部件有初始裂纹 a_0 后的疲劳裂纹扩展寿命, 而且必要时还要考虑到部件服役的温度、环境介质、加载频率和过载等的影响。

例: 某汽轮机转子材料的 $\sigma_{0.2} = 672 \text{ MPa}$, $K_{Ic} = 34.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $da/dN = 10^{-11} \cdot (\Delta K)^4$, 因启动或停车在转子中心孔壁的最大合成惯性应力 $\sigma = 352 \text{ MPa}$ 。经超声波探伤, 得知中心孔壁附近有 $2a_0 = 8 \text{ mm}$ 的圆片状埋藏裂纹, 裂纹离孔壁距离 $h = 5.3 \text{ mm}$ 。如果此发电机平均每周启动和停车各一次, 试估算在循环惯性力作用下的疲劳寿命。

根据已知裂纹的位置、形状和尺寸, 查阅有关断裂力学数表, 可得此时 $Y = 0.73$ 、 $a_0 = 4 \text{ mm}$ 。

由公式 $K_{Ic} = Y \sigma_c (\pi a)^{1/2}$, 式中 σ_c 应是部件可能承受的最大载荷, 等于 352 MPa , $K_{Ic} = 34.1 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, $Y = 0.73$ 。这时求出的 a 应是临界失稳扩展的裂纹尺寸 a_c 。代入可求得 $a_c = 6.2 \text{ mm}$ 。

本问题中, 最小循环载荷应力值应是 0 (停车), 最大循环载荷应力值应是 352 MPa , 则 ΔK 可由公式 $\Delta K = Y \cdot \Delta \sigma \cdot (\pi a)^{1/2}$ 算出: $\Delta K = 0.73 \cdot 352 \cdot (\pi a)^{1/2}$ 。

疲劳寿命估算忽略疲劳裂纹扩展第一和第三阶段, 实验已经得出该材料第二阶段裂纹扩展速率为 $da/dN = 10^{-11} \cdot (\Delta K)^4$, 则

$$N_f = \int_{a_0}^{a_c} \frac{da}{10^{-11}(\Delta K)^4} = \int_{a_0}^{a_c} \frac{da}{10^{-11}(0.73 \times 352 \times (\pi a)^{1/2})^4} = 2350 \text{ (周次)}$$

因为一年为 52 周, 每周一起一停是 2 个应力循环周期, 故疲劳寿命 (允许运转时间) t 为 $t = N_f / (52 \cdot 2) = 2350 / 104 = 22.6 \text{ 年}$ 。

7.7.4 低周应变疲劳

前面我们讨论的疲劳规律都是关于应力疲劳现象, 更准确应是高周应力疲劳。这是因

为疲劳过程中加载应力水平较低,材料基本是在弹性应力范围内,疲劳失效的循环次数 N_f 一般都在 10^7 以上。材料服役的绝大部分情况是高周应力疲劳,但是,也有一些情况,例如飞机起落架和压力容器等,循环应力非常大,材料往往发生显著塑性变形或较大区域的局部塑性变形,疲劳寿命低。一般我们把疲劳寿命在 $10^2 \sim 10^5$ 次的疲劳断裂称为低周疲劳。因为低周疲劳的特点是有显著的塑性形变,因此更准确的通常称为低周应变疲劳。

低周应变疲劳没有疲劳极限,疲劳曲线也无法用 $S-N$ 曲线准确的表达。因此,低周应变疲劳的断裂寿命曲线用 $\Delta\epsilon_p-N$ 曲线来表示。图 7-39 给出了低周应变疲劳的典型实验结果曲线。

低周应变疲劳是在塑性应变循环下引起的疲劳断裂,因而低周疲劳寿命取决于塑性应变幅。Mason-Coffin 的经验公式可以用来估算材料在低周疲劳下的寿命

$$\Delta\epsilon_p N_f^z = c \quad (7-42) \quad \text{图 7-39 低周应变疲劳的疲劳曲线}$$

式中 z 和 c 是实验测定的材料常数,通常 $z=0.2 \sim 0.7$, $c=0.5 \sim 1\epsilon_f$, 这里 ϵ_f 是材料的拉伸延伸率。

因此,考查部件的疲劳问题时,首先要分清楚是高周应力疲劳还是低周应变疲劳,从而选择相应的公式去分析。提高材料的高周应力疲劳性能所用的方法与提高材料低周应变疲劳性能所用的方法有重要差别。例如,表面硬化、表面压应力和良好的表面光洁度对提高部件的应力疲劳寿命十分重要,但是各种表面处理几乎都对提高材料的应变疲劳性能没有作用。

材料的高周疲劳曲线与材料的低周疲劳曲线实际上是可以比较的。那就是把高周疲劳曲线的应力振幅用虎克定律转换成应变振幅 $\Delta\epsilon_e$, 对高周疲劳因为无材料的塑性变形实际上 $\Delta\epsilon_e = \Delta\epsilon_t$, 这里的 $\Delta\epsilon_t$ 是总循环应变振幅。对低周应变疲劳,在 $\Delta\epsilon_p$ 上在把 $\Delta\epsilon_e$ 也给加上,把 $\Delta\epsilon_p$ 转换为 $\Delta\epsilon_t$ 这样两种疲劳曲线就可以画在一张图上。图 7-40 总结了不同性能的材料疲劳曲线。图中的两条曲线有一个交点,在交点以右的小应变循环范围内,强度高的材料疲劳寿命长,表示强度起主导作用;反之,在交点以左的大应变循环范围内,塑性起主导作用,塑性高的材料疲劳寿命长。因此上述过渡疲劳寿命的交点,实际上就是材料强度和塑性对疲劳抗力贡献作用相同的循环周次。所以,如属高周应力疲劳 ($\Delta\epsilon_t$ 小),应主要考虑强度;如属低周应变疲劳 ($\Delta\epsilon_t$ 大),则应在保持一定强度基础上,尽量提高材料的塑性和韧性。

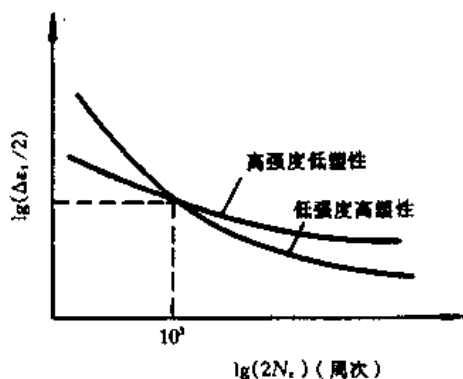
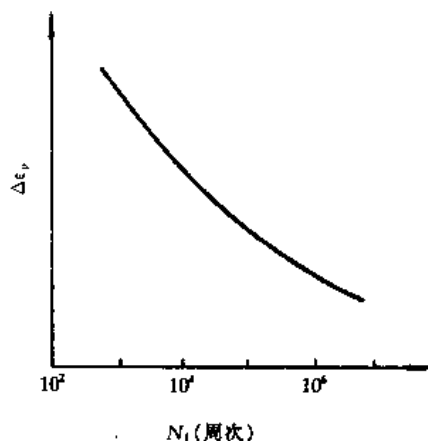


图 7-40 强度和塑性不同配合的两类材料的疲劳曲线

习 题

1. 试论述为什么细化晶粒既可以提高金属的强度，又可以提高金属的塑性。
2. 已知体心立方晶体的滑移方向为 $\langle 111 \rangle$ ，而且在一定条件下，滑移面是 $\{112\}$ ，试问这时的滑移系数目是多少？
3. 将铜单晶圆棒（直径为 5mm）沿其轴向 $[123]$ 拉伸，假定在 60N 的外力下，试样开始屈服，试求临界分切应力。
4. 回复可分为哪三个阶段，如何利用回复动力学的分析来得知这三阶段对应的材料微观机制？再结晶过程是否是一种相变的过程？再结晶的推动力是什么？
5. 若一低碳钢板 ($w(C) = 0.001$) 经冷拔后截取 3 个试样分别加热到 650°C ， 750°C 和 950°C 各保温 1h 后空冷，试分析所得到的显微组织，并画出示意图。如果 950°C 保温样品继续延长保温时间，晶粒尺寸将以何种规律变化？
6. 已知单相黄铜 400°C 恒温下完成再结晶需要 1h，而 350°C 恒温时则需要 3h，求该合金的再结晶激活能。
7. 金属构件是否会在低于 σ_0 的应力条件下断裂？为什么？什么情况下材料的 K_{IC} 指标比强度指标更重要？
8. 材料构件在高温下使用经常是由于蠕变量过大而失效，因此，必须判断在工作条件下，材料发生蠕变变形的机制，才能针对性的采取措施。如何设计蠕变实验？根据服役材料在工作温度下的蠕变曲线，来判断材料此时发生蠕变变形的机制。

8 材料热力学与相图

工业上应用的材料除少数几种外,绝大多数都是由两种或两种以上元素组成的。通过调整材料的化学成分,可以获得不同的组织结构,从而得到不同的使用性能。相图是以图的形式表示在平衡状态下,物相与材料的组分和外界条件的关系。通过相图可以了解不同成分的材料,在不同的温度和压力下,所包含的相的种类、相的成分和各相的相对数量,预测材料的性质,从而为材料生产工艺的确定和新材料的设计提供重要的理论依据。

材料热力学是相图的理论基础。材料热力学通过对体系状态性质的研究,确定出材料是否处于平衡状态,得出材料在特定条件下发生变化的方向,计算出材料的热力学性质,预测出相图。

本章将介绍材料热力学的基本理论,分析单元系、二元系及三元系基本类型的相图,并简要介绍相图的实验测定与热力学计算方法。

8.1 自由能

在一定条件下,某一相变之所以能够发生,是由于系统相变前的状态相对于相变后的状态是不稳定的。在等温等压条件下,系统的稳定性决定于系统的吉布斯自由能,简称自由能。

自由能是材料热力学中描述系统能量性质的最基本的热力学量,其定义式为

$$G \equiv H - TS \quad (8-1)$$

式中 G 为系统自由能; H 为系统焓, $H=U+pV$, U 为系统内能, p 、 V 分别为系统的压强和体积; T 、 S 分别为系统的热力学温度和熵。从统计热力学的观点,熵是系统中原子排列无序性的一种量度,其热力学定义为:假设热力学温度为 T 的一个系统,吸收了一无限小的热量 dQ 而不发生其他变化,则这个系统的熵 S 增加了 dS , 即 $dS=dQ/T$ 。

在自由能定义中所涉及的 H 、 U 、 V 以及 T 、 p 等热力学函数中, T 、 p 等变量的大小与系统物质的量无关,这类函数被称为强度性质;而 H 、 U 、 V 等变量的大小与系统所含物质的量成正比,因而称之为容量性质,系统自由能 G 即属于容量性质。为便于分析和比较,经常使用摩尔自由能,即 1mol 物质的自由能,记作 G_m , 显然 G_m 是强度性质。

从自由能的定义还很难理解自由能与系统稳定性的关系,但根据自由能的定义式,结合热力学定律,可以推导出系统变化时自由能的最一般的变化规律。当系统发生变化时,自由能的变化 dG 为

$$dG = dU + p dV + V dp - T dS - S dT \quad (8-2)$$

假设外界对系统只有因压力引起的体积变化而做功,则热力学第一定律可写作为

$$dU = dQ - p dV \quad (8-3)$$

又根据热力学第二定律

$$dQ \leq T dS \quad (8-4)$$

所以

$$dG \leq Vdp - SdT \quad (8-5)$$

故在恒温恒压下

$$dG \leq 0 \quad (8-6)$$

这个关系十分重要，它说明对于恒温恒压下系统的可逆过程，其自由能的变化等于或小于零。换言之，在恒温恒压下，当系统发生变化时，总是朝着自由能降低的方向进行，因此自由能值的高低是评价系统稳定性的重要依据。当系统的自由能值相对较高时，系统处于非稳态。处于非稳态的系统，在恒温恒压下发生变化时，将自发地趋于自由能低的状态，转变的驱动力为系统始末状态自由能差 $\Delta G < 0$ 。当系统达到平衡时，转变的驱动力为零，即 $\Delta G = 0$ ，处于平衡态的系统自由能为最低值，这就是自由能最低原理。根据自由能最低原理，一个系统的自由能值愈低，系统愈稳定，同时应注意到较低的内能和较高的熵值都有利于系统自由能的降低。

在实际应用中，往往要比较两种不同状态的自由能，通常采用下式：

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8-7)$$

$\Delta G < 0$ 说明始末状态的转变是自发的，然而这并不意味着该转变将必然发生。如图 8-1 为自由能随系统状态变化的示意图。其中在甲、乙状态下自由能均有极小值，但甲状态下自由能为局部极小值，与乙状态相比相对较高，所以甲状态为亚稳态，乙状态为稳定态。甲状态向乙状态的转变是自发的，但使这一转变得以发生的必要条件是首先向系统暂时提供足以克服能垒 $\Delta G'$ 的能量，在不能够从外界获得足够能量以克服能垒的情况下，该转变是不能够进行的。这就是为什么某些亚稳态物质，如金刚石，能够在室温和常压下得以长期稳定存在的原因。它同时也说明了材料热力学研究的只是系统始末状态性质的改变，而不涉及这种改变的机理和速度。

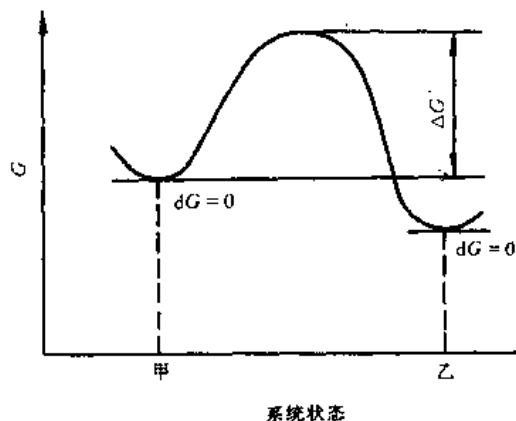


图 8-1 自由能随系统状态变化示意图

需要注意的是，在热力学中往往把所研究的部分，如原子、分子等的一定的组合称为系统。自由能最低原理所应用的系统是孤立系统，即系统与外界之间只有能量交换，而无物质交换。只有对于孤立系统，才能够根据自由能最低原理，对系统的稳定态及其变化方向进行判别。

8.2 溶体自由能的表示

假设在某一温度和压力下，物质 A 与 B 具有相同的晶体结构，设为 fcc 结构，如果将二者混合，且混合后的物质仍为 fcc 结构，则混合后形成 fcc 结构的溶体。溶体的自由能不但与混合前物质的自由能有关，而且还决定于混合过程本身所带来的自由能的变化。若将 $x_A \text{ mol}$ 的 A 原子和 $x_B \text{ mol}$ 的 B 原子混合形成 1 mol 的均匀固溶体，则混合前系统的自由能 G_1 为

$$G_1 = x_A G_A + x_B G_B \quad (8-8)$$

G_A 和 G_B 分别为 1 mol 纯 A 和纯 B 物质在上述温度和压力下的自由能。混合后系统的摩尔

自由能, 即溶体的摩尔自由能 G_m 可表示为

$$G_m = G_1 + \Delta G_{\text{mix}} \quad (8-9)$$

式中 ΔG_{mix} 为混合过程带来的自由能的变化, 称之为混合自由能, ΔG_{mix} 又可表示为

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}} \quad (8-10)$$

式中 ΔH_{mix} 为混合过程中吸收或放出的热量, 称为混合焓, 对于凝聚态, 若不考虑体积的变化, 其近似为混合过程系统内能的变化; ΔS_{mix} 则为混合前后系统熵的变化, 称为混合熵。

不难看出, 溶体自由能的表示关键在于如何合理地描述 ΔH_{mix} 与 ΔS_{mix} , 长期以来人们提出了许多种模型, 其中常用的有: 最简单的理想溶体模型 (适用于替代式固溶体的规则) 和亚规则溶体模型 (适用于间隙式固溶体的亚点阵模型等)。

8.2.1 理想溶体模型

理想溶体模型假设溶体中原子之间不存在任何的相互作用, 因此混合前后尽管原子的结合方式有所改变, 但系统焓不变, 即 $\Delta H_{\text{mix}} = 0$ 。因此

$$\Delta G_{\text{mix}} = -T\Delta S_{\text{mix}} \quad (8-11)$$

在统计热力学中, 熵可以通过玻尔兹曼方程 $S = k \ln W$ 计算, 其中 k 为玻尔兹曼常数, W 为一种混乱度的量度。固溶体中的熵包括结构熵 S_{config} 和振动熵 S_{th} 。结构熵为由于溶体中原子不同的排布方式所得到的熵, 振动熵为由于原子的热振动而使原子排列的混乱度增加所带来的熵的变化。对于等温过程, 混合前后振动熵的变化可以忽略不计, 因此 ΔS_{mix} 中只包括混合前后结构熵的变化。在混合前, A 与 B 单独存在, 原子的排布方式只有一种, 结构熵为零。设混合后所形成的固溶体中原子的不同排布方式数为 W_{config} , 根据理想溶体假设, 原子之间不存在任何的相互作用, A、B 原子在溶体中任意节点位置上出现的概率是相同的, 因此可以得出 $W_{\text{config}} = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!}$ 。其中 N_A 和 N_B 分别为溶体中 A、B 的原子数, 由于我们所讨论的是 1mol 溶体, 因此 $N_A = x_A L$, $N_B = x_B L$, L 为阿伏加德罗常数。引入 Stirling 近似 $\ln N! \cong N \ln N - N$, 以及 $Lk = R$, 整理得

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (8-12)$$

因此, 根据理想溶体模型, A-B 固溶体的摩尔自由能为

$$G_m = x_A G_A + x_B G_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (8-13)$$

上式中 x_A 和 x_B 均小于 1, 因此混合熵 ΔS_{mix} 为正值, 混合自由能 ΔG_{mix} 为负值, 它说明在形成理想溶体的过程中, 系统自由能是降低的, A、B 原子之间的混合是自发的。

8.2.2 规则和亚规则溶体模型

理想溶体模型假设溶体中原子之间不存在任何的相互作用, $\Delta H_{\text{mix}} = 0$ 。实际上原子之间普遍存在着一定的相互作用, 不同物质的混合过程总是伴随着吸热或放热效应, $\Delta H_{\text{mix}} \neq 0$, 因此对于实际体系来讲, 理想溶体模型是过于简化了。

为了描述原子之间的相互作用, 一类模型是假设 ΔH_{mix} 只决定于原子结合键的键能, 其中最简单的是规则溶体模型。它假设 $\Delta H_{\text{mix}} = \Omega x_A x_B$, 其中 Ω 为常量, 称之为 A 与 B 的相互作用参数。按照规则溶体模型, 混合自由能为

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Omega x_A x_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (8-14)$$

对于由 n 种原子构成的替代式固溶体, 系统的摩尔自由能为

$$G_m = \sum_{i=1}^n x_i G_i + RT \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n x_i x_j \Omega_{ij} \quad (8-15)$$

规则溶剂模型虽然较理想溶剂模型更接近于实际溶剂，但其仍然过于简化。亚规则溶剂模型在规则溶剂模型的基础上进行了扩展，假设 Ω 为成分和温度的函数，以弥补混合焓与混合熵的计算偏差，更真实地反映实际溶剂自由能随成分和温度的变化关系。

规则和亚规则溶剂模型只适用于替代式固溶体，并且溶剂中不同原子之间的尺寸差异必须很小。当尺寸差异较大时，弹性应变能的影响将愈来愈重要，而规则和亚规则溶剂模型没有考虑弹性应变能的影响。当尺寸差异更大而形成间隙式固溶体时，就需要采用其他的物理模型来描述溶剂的自由能。另外，当系统中原子间存在着较强的相互作用时，有利于形成中间相和化合物，此时系统的自由能也必须采用另外的模型来描述，因为这些中间相和化合物与原来固溶体的结构是完全不同的。

8.3 化合物的生成自由能

不同物质混合在一起也可以形成化合物，形成化合物时的混合自由能，也即化合物的生成自由能是化合物稳定性的定量判据。一般化合物的生成自由能为负值，此负值愈大，化合物愈稳定。以氧化物为例，图 8-2 为

氧化物的标准生成自由能 ΔG° 与温度的关系，图中的标准生成自由能 ΔG° 即指在 10^5 Pa (1 atm) 下消耗 1 mol O_2 ，反应生成氧化物时的生成自由能。大多数氧化物的标准生成自由能 ΔG° 曲线的斜率是正值，只有 CO_2 线基本上呈水平， CO 线的斜率为负值。斜率的大小和正负是根据由单质生成化合物时的熵变决定的，即 $d(\Delta G_{\text{mix}})/dT = -\Delta S_{\text{mix}}$ 。在一般情况下，除 C 外，其余元素生成氧化物时混合熵为负值，并且生成这些氧化物的熵变是差不多相等的，所以大多数氧化物的标准生成自由能曲线的斜率为正值且几乎都是相互平行的。对于 $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ 反应，由于 1 mol O_2 生成 1 mol CO_2 ，反应本身对系统熵无影响，混合熵为零，所以自由能曲线是水平的。而在 $2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ 反应中， 1 mol O_2 生成 2 mol CO 气，反应使系统熵增加，混合熵为正值，所以自由能曲线的斜率为负值。由图 8-2 还可以确定各氧化物的相对稳定性，处于图下部的氧化物比上部的氧化物稳定，例如 CaO 和 MgO 最稳定， Cr_2O_3 和 MnO 较不稳定， Cu_2O 和 NiO 最不稳定。而 CO_2 与 CO 特殊的曲线走向，正说明 C 是一种极强的还原剂，在高温下尤其如此。

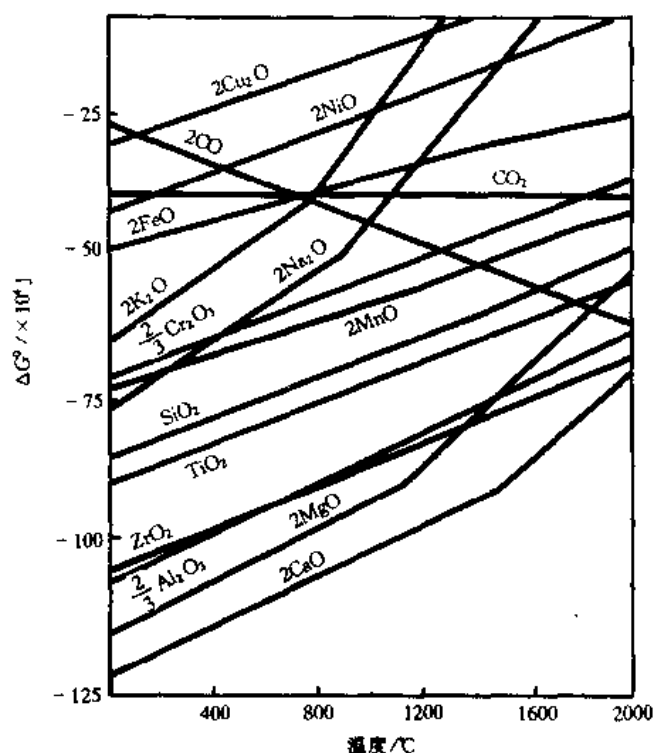


图 8-2 氧化物的标准生成自由能与温度的关系

而在 $2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ 反应中， 1 mol O_2 生成 2 mol CO 气，反应使系统熵增加，混合熵为正值，所以自由能曲线的斜率为负值。由图 8-2 还可以确定各氧化物的相对稳定性，处于图下部的氧化物比上部的氧化物稳定，例如 CaO 和 MgO 最稳定， Cr_2O_3 和 MnO 较不稳定， Cu_2O 和 NiO 最不稳定。而 CO_2 与 CO 特殊的曲线走向，正说明 C 是一种极强的还原剂，在高温下尤其如此。

8.4 自由能随温度和成分的变化曲线

通常我们所研究的系统是处在常压下,因此人们更关心温度和成分对自由能的影响。一般对于成分不变的系统,常使用自由能-温度曲线来分析系统平衡态随温度的变化。而对于成分变化的系统,则首先要指定系统温度,作出系统在该温度下的自由能-成分曲线,分析系统平衡态随成分的变化。

8.4.1 自由能-温度曲线

某些系统,例如由一种物质构成的系统,系统的成分是固定不变的,常压下影响自由能的因素只有温度变量。温度改变时系统的焓和熵都将随之改变,其根本的原因在于热容随温度的变化而改变。热容是将物质温度提高 1K 所需要的热量,压力一定时,等压热容 C_p 定义为 $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ 。通常等压热容 C_p 随着温度的升高而增加,如图 8-3 (a) 所示。通过

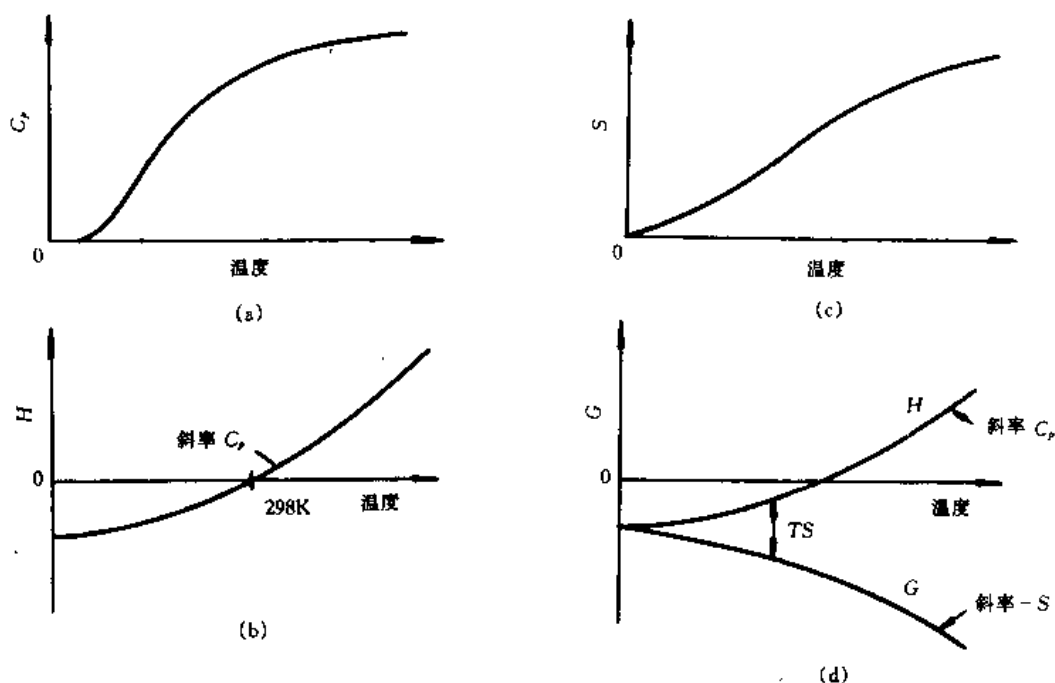


图 8-3 等压热容 C_p 、焓 H 、熵 S 和自由能 G 随温度的变化曲线

积分 C_p 可以求得焓随温度的变化,设处于稳定态的纯物质,298K 时的焓为参考态零,则

T 温度下系统的焓 $H = \int_{298}^T C_p dT$ 。图 8-3 (b) 为焓随温度的变化曲线,曲线的斜率为 C_p 。同样可以通过热容来求系统熵随温度的变化,由热力学式 $\frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$,若设热力学温度零度

时熵为零,则 T 温度下系统的熵 $S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$,图 8-3 (c) 为熵随温度的变化曲线。图 8-3 (d) 为自由能随温度的变化曲线,曲线的斜率为 $-S$,这意味着当温度提高时,自由能将将以 $-S$ 的速率降低。显然,在不同结构状态下,由于熵值不同,自由能随温度升高而降低的速

率是不同的。图 8-4 为某一纯物质液相和固相自由能随温度的变化曲线,由于固相的内能比液相的内能低,因此在低温下, $G^S < G^L$, 固相为稳定态。然而液相的熵比固相的熵大, 所以液相的自由能随着温度的升高而更迅速地降低, 在高温下, $G^L < G^S$, 液相为稳定态。在液相与固相自由能曲线交叉点温度 T_m , $G^L = G^S$, 液相与固相平衡共存, T_m 为该物质在所研究压强下的熔点。

8.4.2 自由能-成分曲线

大多数系统中各点的成分是变化的, 为确定系统中不同成分下平衡态的性质, 经常要研究温度一定时自由能-成分曲线, 即摩尔自由能 G_m 随系统中原子的摩尔分数 x (或原子百分比) 的变化曲线。不同的物理模型, 自由能的表达式是不同的, 因此自由能随成分的变化规律也是不同的。

以 A 和 B 原子形成的替代式固溶体为例, 根据理想溶体模型, 系统的自由能为混合前纯物质的自由能与理想溶体混合熵对系统自由能的贡献之和。如图 8-5 所示, $^{\circ}G_A$ 、 $^{\circ}G_B$ 为纯 A、B 的摩尔自由能, 若设 $^{\circ}G_A$ 为系统自由能的参考态零, 即 $^{\circ}G_A = 0$ 。连接 $^{\circ}G_A$ 、 $^{\circ}G_B$ 点的直线方程为 $x_A^{\circ}G_A + x_B^{\circ}G_B$, 因此直线上的点为不同成分溶体混合前的自由能。图中 $-T\Delta S_{mix}$ 为不同成分溶体的混合自由能, 它对直线 $x_A = x_B = 0.5$ 呈对称。因此系统自由能随成分的变化曲线为过 $^{\circ}G_A$ 和 $^{\circ}G_B$ 点的一条下凹曲线。从理想溶体的自由能-成分曲线可以看出, 混合使系统自由能降低, 因此 A、B 原子以固溶体的形式存在是稳定的。

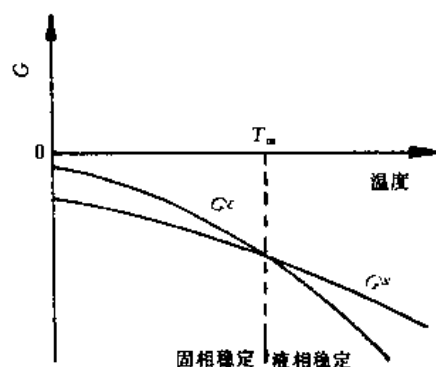


图 8-4 纯物质液相和固相自由能随温度的变化曲线

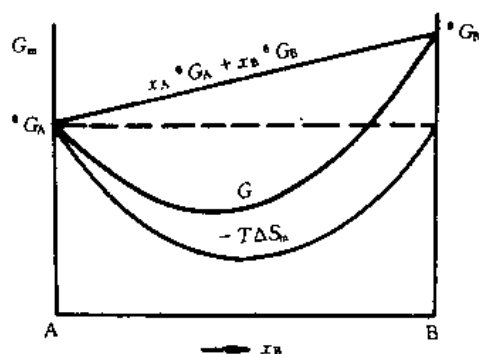


图 8-5 理想溶体的自由能-成分曲线

规则溶体模型的自由能表达式中,除了上述两项外,还有一项混合焓 $\Omega x_A x_B$ 。规则溶体模型假设 Ω 为常量,因此混合焓随成分的变化曲线将对直线 $x_A = x_B = 0.5$ 呈对称。当 $\Omega < 0$ 时,如图 8-6(a)所示,混合焓为负值,系统自由能将低于理想溶体的自由能,为过 $^{\circ}G_A$ 和 $^{\circ}G_B$

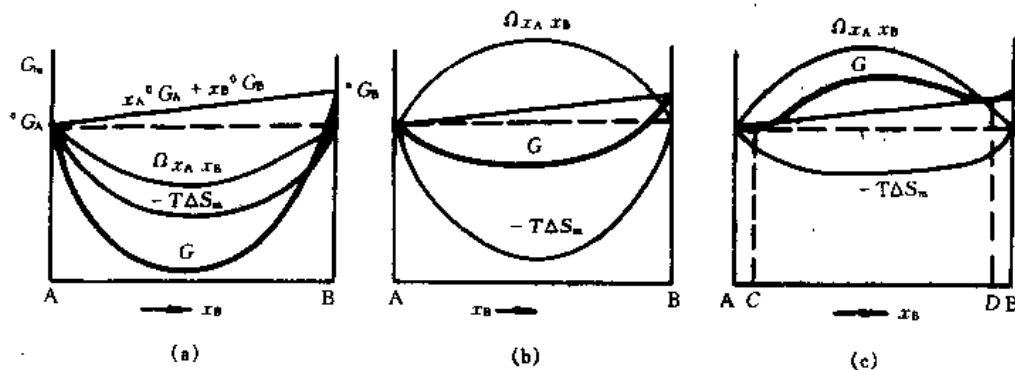


图 8-6 规则溶体模型 Ω 为不同值时的自由能-成分曲线

(a) $\Omega < 0$; (b) $\Omega > 0$, 高温下; (c) $\Omega > 0$, 低温下

点的一条下凹曲线,并且在成分为 $x_A = x_B = 0.5$ 时自由能有极小值,说明该系统形成固溶体后自由能降低而更趋于稳定。当 $\Omega > 0$ 时,混合焓为正值,但在高温下, $-T\Delta S_{\text{mix}}$ 项起主导作用,如图 8-6(b) 所示,自由能-成分曲线仍然呈下凹状,混合形成固溶体仍是稳定的。然而在低温下,情形就不同了,如图 8-6(c) 所示,在自由能-成分曲线上出现了一个驼峰。成分处于两个极小值点 C、D 之间的溶体,在该温度下将不能形成均匀固溶体,而是分解为两相,此两相是成分为 C 值的富 A 相和成分为 D 值的富 B 相,这种分解称为失稳分解。

亚规则溶体模型的自由能-成分曲线与规则溶体模型基本相近,所不同的是由于 Ω 与成分有关,混合焓随成分的变化曲线通常是不对称的,所以自由能-成分曲线上 $x_A = x_B = 0.5$ 处往往不再是极值点。

图 8-7 为化合物的自由能-成分曲线。其特征是在化合物的理想成分 x_B^{\ominus} 处自由能有最低值,该最低点与纯物质自由能连线的距离为化合物的生成自由能 ΔG_m^{\ominus} 。当系统成分稍稍偏离理想成分时,将导致自由能值有较大的提高,因此化合物的自由能-成分曲线呈 U 字形。

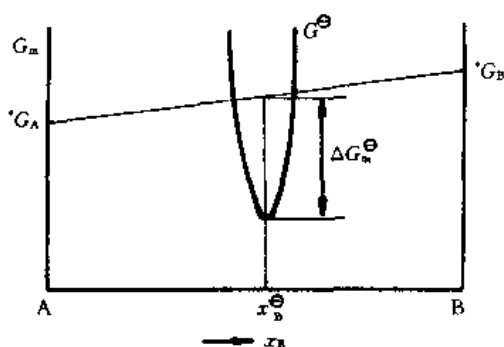


图 8-7 化合物的自由能-成分曲线

8.5 化学势

在两种或两种以上物质构成的系统中,常常要研究向系统中加入或从系统中减少某些原子,系统自由能是如何变化的。以 A 和 B 原子形成的替代式固溶体为例,在温度、压强和物质 B 的含量不变的条件下,将少量的 A,如 dn_A mol,加入到系统中,系统自由能的变化为 dG ,若 dn_A 足够小,则 dG 与 dn_A 成正比,设 $dG = \mu_A dn_A$, μ_A 即为 A 的偏摩尔自由能或称 A 的化学势,其定义式为

$$\mu_A = \left(\frac{dG}{dn_A} \right)_{T, p, n_B} \quad (8-16)$$

化学势是与成分有关的量,这就是为什么 dn_A 必须足够小,因为这样才不至于影响系统的成分。在等温等压下,由于化学成分的变化而导致系统自由能的变化 $dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$ 。若同时考虑温度和压强的变化对系统自由能的贡献,则

$$dG = -SdT + Vdp + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \quad (8-17)$$

化学势还可以用图解法,在系统的摩尔自由能-成分曲线上得到。如图 8-8 为 A、B 替代式固溶体的自由能-成分曲线,设固溶体成分为 x_0 ,过该成分自由能曲线上的点作自由能曲线的切线,则切线与纯 A、B 轴的截距即为该成分固溶体中 A、B 的化学势 μ_A 和 μ_B 。但对于化合物,图解法却不

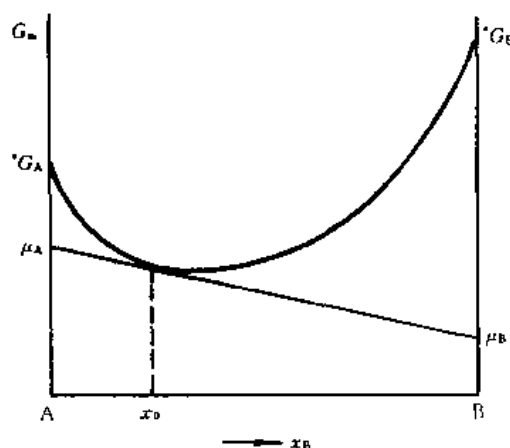


图 8-8 化学势的几何表示

能惟一地确定化学势。如图 8-9 所示,在自由能曲线的最低点,可以画出许多不同的切线而不显著地改变切点的成分。

8.6 相平衡与相律

8.6.1 相平衡

相是体系中具有相同的物理化学性质的均匀部分。一个体系可以是单相也可以是多相共存,不同相之间由界面隔开。相可以是单质,也可以是化合物,如前所述的溶剂是单相,一种气体或是气体混合物也是单相;对于同一种物质,例如 Fe,除了有气、液、固三态变化外,固态的 Fe 在不同的条件下还因晶体结构不同,分为 α -Fe、 γ -Fe、 δ -Fe、 ϵ -Fe,所有这些都称为不同的相。因此,一个相可以由几种物质组成,而一种物质在不同的条件下也可以是不同的相。

在此之前介绍的系统都是单相系统,而实际上复相系统更为常见。例如同样将 A 原子与 B 原子混合,如果 A 与 B 的晶体结构不同,设物质 A 在给定温度和压力下平衡态为 fcc 结构,记作 α 相;物质 B 为 bcc 结构,记作 β 相,则混合后系统可能不再是单相。若混合过程中不形成其他结构的相,则一定条件下该系统由 α 和 β 两相组成,称之为两相共存。

复相系统的自由能为系统中所有相的自由能之和。在一定温度和压力下,复相系统中的原子或分子在各个相之间进行充分的迁移,直至使系统自由能为最低而达到平衡态,这就是相平衡。如图 8-10, G_A^α 、 G_A^β 、 G_B^α 和 G_B^β 分别为纯 A、纯 B 在 α 和 β 状态下的摩尔自由能。显然,纯 A 和 B 的稳定态分别为 α 和 β 态。分析复相系统的自由能时,需分别画出不同相的自由能曲线,如图中的 α 与 β 相的自由能曲线。根据自由能最低原理,图中富 A 溶剂的稳定态为 α 相,富 B 溶剂的稳定态为 β 相,而系统成分在自由能曲线交叉点附近时情况就不这样简单了。

两相共存时,系统自由能根据杠杆定律来计算。假设一个系统由 A、B 两种原子组成,在一定温度和压力下 α 和 β 两相共存, α 相的摩尔自由能和成分分别为 G_m^α 和 x_B^α ,如图 8-11 中的 a 点, β 相的摩尔自由能和成分分别为 G_m^β 和 x_B^β ,即 b 点。若系统成分为 x_B^0 ,则系统的摩尔自由能 G_m 必落在 ab 连线上,即 c 点,并且 1mol 中将含有 bc/ab mol 的 α 相和 ac/ab mol 的 β 相。

现在分析成分落在图 8-10 中交叉点附近的系统平衡态的情况。假设系统成分为 x_0 ,其

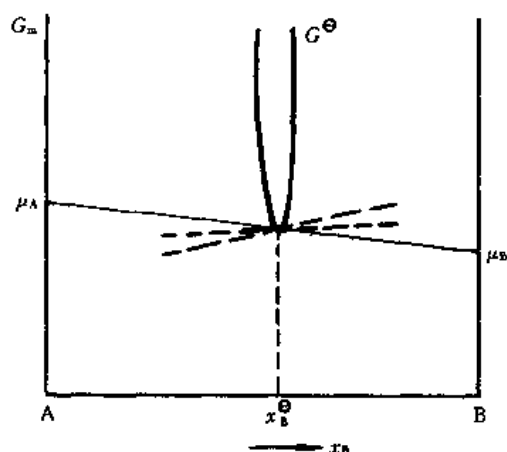


图 8-9 化合物的化学势

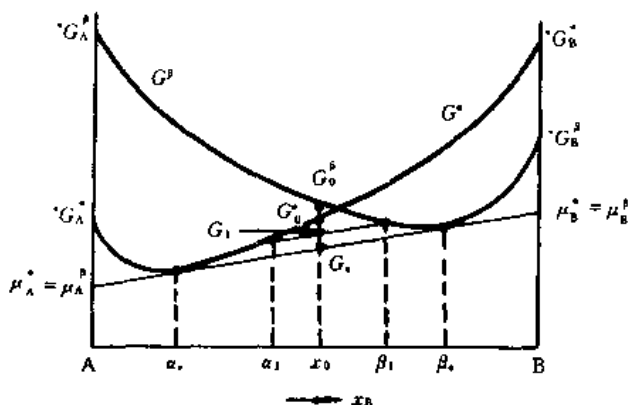


图 8-10 具有两相系统的自由能-成分曲线图

无论以单相 α 或 β 状态存在, 自由能都相对较高 (分别为 G_0^α 和 G_0^β), 但如果以成分分别为 α_1 与 β_1 的 α 、 β 两相共存, 则系统自由能降低为 G_1 。如果 A、B 原子在 α 与 β 两相间继续进行迁移, 系统自由能将进一步降低, 直至 α 与 β 相的成分分别达到 α_c 与 β_c 时, 系统自由能有极小值 G_c , 系统成分将不再变化, 此时系统处于相平衡态, α_c 与 β_c 分别为 α 与 β 相的平衡相成分, 这就是图解法确定相平衡成分的公切线法则。

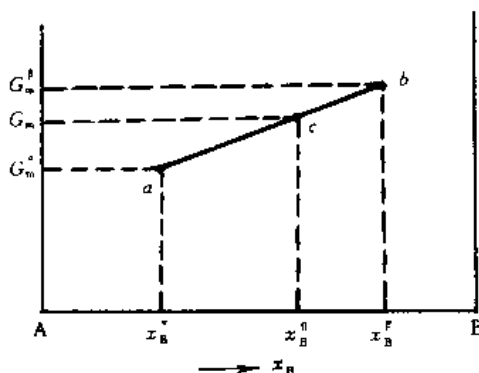


图 8-11 两相混合物的摩尔自由能

不只是 x_0 成分的合金, 对于所有处于公切点成分 α_c 、 β_c 范围内的合金, 在所研究的温度下, 平衡态都是 α 、 β 两相共存, 且平衡相成分不变, 均为公切点成分, 只是两相的相对量要随合金成分的变化而改变, 需按杠杆定律求出。公切线法则同样适合于溶体与化合物的相平衡以及化合物与化合物的相平衡等, 图 8-12 为固溶体相 γ 与化合物相 θ 相平衡时的自由能曲线, 平衡相成分为 γ_c 与 θ_c ; 图 8-13 为化合物 θ_1 与化合物 θ_2 平衡时的自由能曲线, 平衡相成分为 θ_{1c} 与 θ_{2c} 。

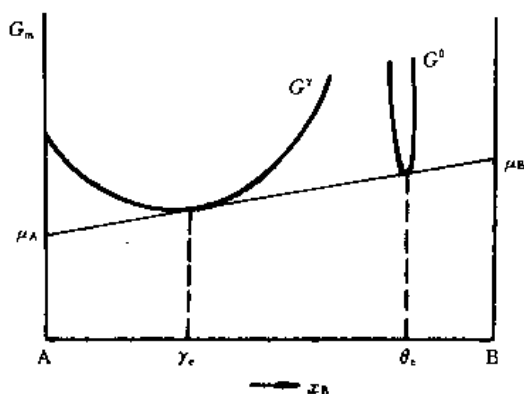


图 8-12 溶体与化合物的相平衡

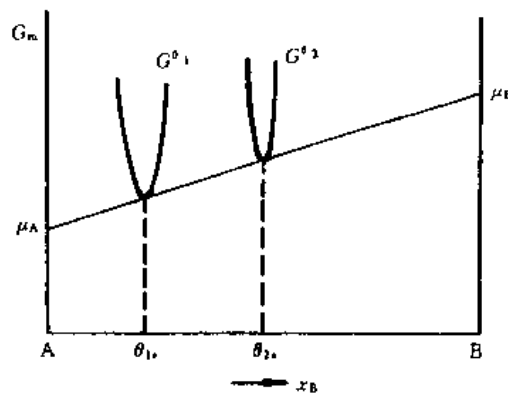


图 8-13 化合物与化合物的相平衡

从上述曲线中我们还注意到, 由于平衡态的成分为公切点成分, 当两相平衡时, A 组元在两相中的化学势相等, B 组元在两相中的化学势亦相等, 即

$$\mu_A^{\alpha_1} = \mu_A^{\beta_1}, \mu_B^{\alpha_1} = \mu_B^{\beta_1} (\phi_1 = \alpha, \gamma, \theta_1; \phi_2 = \beta, \theta, \theta_2) \quad (8-18)$$

这就是用来判定相平衡的化学势相等原则。其实化学势的本质就在于它表征了系统中各原子在不同相间的迁移能力。例如若 A 在 α 相中的化学势大于其在 β 相中的化学势, 那么意味着 A 原子从 α 相中逸出的能力与倾向较大, 在一定条件下, A 原子将自发地从化学势较高的 α 相迁移至化学势较低的 β 相。而 β 相中随着 A 原子迁移量的增多, 化学势逐渐升高, 直至 A 在 α 、 β 两相中的化学势相等。当构成系统的每一种原子或分子在各个相中的化学势都相等时, 各相成分将不再发生变化, 从而达到相平衡。需要注意的是, 相平衡时虽然各相成分不再变化, 但并不意味着各相间原子与分子的迁移停止, 实际上组成各相的原子与分子在相界面处仍进行着不停的迁移, 只是彼此迁移的速率相同, 因此相平衡是一种动态

平衡。当外界条件发生变化时，如系统被加热或冷却，系统中各原子或分子在各相中的化学势将随着温度的变化而发生不同的变化，从而打破了原有的平衡，原子与分子还需进行再迁移，直至达到新的平衡。

8.6.2 相律

相律是相平衡体系中严格遵守的规律之一，又称 Gibbs 相律。如果一个系统含有 c 个组元，平衡时有 ϕ 个相共存，则系统自由度数 f 为

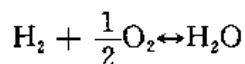
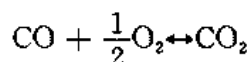
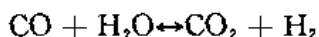
$$f = c - \phi + 2 \quad (8-19)$$

组元是能把平衡体系中各相成分表示出来的最少的独立组分。任何一个系统总包括有一些不同的原子、分子、离子等物质，这些组成系统的物质称组分。在大多数的金属体系中，组元与构成系统的组分是相同的，例如 Fe-Cr 合金系统由 Fe 和 Cr 两种组元构成，Fe-Cr-Al 合金系统由 Fe、Cr 和 Al 三种组元构成。若系统中存在着稳定的化合物，化合物也将作为系统的组元。例如对于许多耐火材料，如 Al_2O_3 - SiO_2 系统含有 Al_2O_3 和 SiO_2 两种组元， MgO - CaO - SiO_2 系统含有 MgO 、 CaO 和 SiO_2 三种组元。

若系统中还存在着化学反应平衡时，组元数的判定就比较困难了。例如在室温和常压下，一个平衡体系中含有 H_2 、 O_2 和 H_2O ，如果不存在任何的反应平衡，则系统状态的确定需要逐一指定 H_2 、 O_2 和 H_2O 的相对含量，系统的组元数为 3。但在一定条件下，若系统中存在着 $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$ 反应平衡，则上述三种物质的相对含量之间存在着一个平衡关系，

其分压比等于一平衡常数，即 $K_p = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}}$ ，只要确定了其中两种物质的分压，就可计算第三种物质的分压，故系统的组元数为 2。又如果系统中的 H_2 和 O_2 全部由 H_2O 分解而来，除了存在着上述的平衡关系外，分解产生 1 个 O_2 分子必同时产生 2 个 H_2 分子，即 $p_{\text{H}_2} = 2p_{\text{O}_2}$ ，因此已知 H_2O 的分压，就可以计算另外两种物质的分压，故系统的组元数为 1。由此可以看出，一个系统的组元数，可因实验条件而异。系统的组元数为 1 的称单元系，组元数为 2 的称二元系，余此类推。

根据上述例子可以知道，组元数等于系统的组分数减去所有的对于各组分浓度的独立的限制条件数。特别要指出的是，这个限制条件必须是独立的。例如，一个体系中有 CO 、 CO_2 、 H_2 、 H_2O 、 O_2 等 5 种物质，可能发生 3 个反应：



这 3 个反应中只有 2 个是独立的，因为由其中任意 2 个反应方程都可以得到第 3 个，所以独立的限制条件数为 2，系统的组元数为 3。

自由度是可以在一定范围内独立地变化而不改变系统平衡性质的最少的强度变量的数目，这些强度变量包括温度 T 、压力 p 和成分 x_i 。相律中数字“2”的含义是只考虑了 2 个影响体系平衡状态的外界因素，即温度和压力，而忽略了电场、磁场、重力场等其他因素对平衡的影响。对于凝聚态，若不考虑压力对系统的影响，就少了 1 个自由度，相律的形式成为 $f = c - \phi + 1$ 。

相律是研究相平衡关系的普遍规律，常用于分析具有多相平衡的系统，是研究相平衡关系的指南。例如对于单元系纯水，当水为单相，如液态时， $\phi=1$ ，此时水的自由度为 2，说明可以在一定范围内改变水的温度和压力，仍能保持水为液态。当水为液相与汽相两相平衡共存时，自由度为 1，因此只能在一定范围内改变温度和压力两者之中的 1 个变量，当压力被人为指定时，如 10^5Pa ，那么水的温度也随之被确定了，为 100°C ，因为只有这样，才能够保证水的液、汽平衡。当水为液、汽、固三相平衡时， $\phi=3$ ，水的自由度为 0，它说明三相平衡点的温度和压力都是固定的，无论温度还是压力稍有改变，三相平衡将被破坏。根据相律，纯水最多可以有三相平衡，永远不会出现四相平衡。所以尽管冰有 6 种晶型，但它们不能够同时存在。

相律可以根据我们所学的热力学理论推导出来。对于一个含有 c 个组元， ϕ 个相共存的平衡体系，如果只考虑温度和压力 2 个外界因素，那么决定体系平衡状态的独立变量有多少呢？要决定体系的平衡状态就要决定体系中每一个相的状态，包括确定每一个相的温度、压力和平衡相成分。由于是平衡体系，系统中每一个相的温度和压力必须相等，即整个体系的温度和压力是一样的，否则就不能平衡。另外设每一个相中都含有 c 个组元，因为在一个相中，所有 c 个组元的浓度之和为 1，因此对于每一个相来说，需要知道 $(c-1)$ 个浓度值就可以确定相的组成。这样决定系统中 ϕ 个相平衡状态的变量数为 $\phi(c-1)+2$ ，但它不是独立变量数。因为 ϕ 个相平衡时将满足每一个组元在所有 ϕ 个相中的化学势相等，即

$$\mu_1^1 = \mu_1^2 = \mu_1^3 \cdots \cdots = \mu_1^\phi$$

$$\mu_2^1 = \mu_2^2 = \mu_2^3 \cdots \cdots = \mu_2^\phi$$

.

$$\mu_c^1 = \mu_c^2 = \mu_c^3 \cdots \cdots = \mu_c^\phi$$

共 $c(\phi-1)$ 个方程。因此系统的独立变量数目，即自由度为

$$f = \phi(c-1) + 2 - c(\phi-1)$$

$$= c - \phi + 2$$

这就是相律。

8.7 单元系相图

单元系中只有一种组元，没有浓度问题，因此决定体系状态性质的只有温度和压力两个外界因素。单元系相图以 $p-T$ 图来表示，直角坐标的两轴分别为温度 T 和压力 p ，图中任意一点都对应着一组温度和压力值。根据相律，单元系中 $f=3-\phi$ 。当相数为 1 时，单元系的自由度为最大值 2，此时温度和压力均可以在一定范围内任意地变化，因此它对应着 $p-T$ 图中的区域，这些区域也称单相区；当 $\phi=2$ 时，自由度为 1，温度和压力其中的一个被指定后，另一个也随之确定了，这正是 $p-T$ 图中线的特点， $p-T$ 图中的线是两相平衡时温度与压力的关系曲线；当 ϕ 为最大值 3 时，自由度有最小值 0，说明温度与压力均是确定的，对应着图中的一点，因此三相平衡在 $p-T$ 图中用一确定的点来表示。

我们都知道水有液、汽、固三态，图 8-14 为水的部分相图。图中被实线所分割的 3 个区域分别为液相区、汽相区和固相区。图中的 3 条线，也即单相区之间的分界线， OA 、 OB 、 OC 分别表示水在液-固、固-汽和液-汽两相平衡时温度与压力的变化关系。此 3 条线交于点 O ，该点是水的液、汽、固三相平衡点。根据水的 $p-T$ 图，我们可以确定已知温度和压力时

水的平衡状态。例如若已知 $T=100^{\circ}\text{C}$, $p=8\times 10^5\text{Pa}$, 从图中可以查得此时水的平衡态为汽态(D点)。又如从OC线上可知, 10^5Pa 下水的沸点, 即液-汽平衡温度为 100°C ; 从OA线上可知, 10^5Pa 下水的凝固点, 即液-固平衡温度为 0.0023°C 。

大多数物质都有液、气、固三态变化, 因此它们的单元系相图中也都有类似OA、OB、OC这样的3条线。OC线也称气化曲线, 是液相与气相的平衡线, 它表示液体的蒸气压与温度的关系。一般蒸气压是随着温度的升高而增加的, 这是因为液体气化是一个吸热过程, 若对液-气平衡体系进行加热, 体系必发生液体的气化, 以减小由于加热而

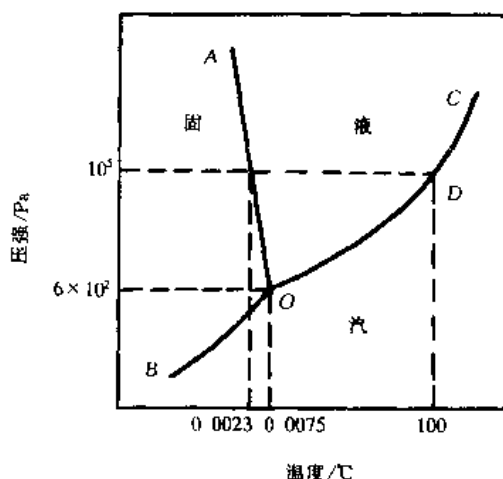


图 8-14 水的部分相图

引起的体系温度的升高, 使蒸气压增加。温度愈高, 蒸气压愈大, 但气化曲线不能够无限地向上延长。因为, 当一种液体在密闭容器中加热时, 随着温度的升高, 蒸气压增加, 蒸气密度也不断加大, 而同时液体的密度却不断减小。当升高到某一温度, 蒸气与液体的密度终将达到相等, 使液、气两相的差别消失而成为1个相, 即达到了临界点, 这点的温度和压力被称为临界温度和临界压力, 气化曲线终止于临界点。每种物质都有它的临界点, 这是物质的特性之一。

OB线是固体与气体的平衡线, 固体不经液态而直接变为蒸气的现象称为升华, 因此OB线又叫升华线。升华线表示了固体的蒸气压随温度的变化关系, 同样道理, 固体的蒸气压也是随着温度的升高而增加的, 而且固体的蒸气压随温度的变化速率更大一些, 如图8-14所示, 升华线OB的斜率要大于气化曲线OC。这个结论可以通过克拉珀龙方程予以证明。

根据克拉珀龙方程, 蒸气压随温度的变化速率为 $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$ 。对于气-液平衡, 式中的 ΔH 为液体气化时的摩尔蒸发热, 记作 ΔH_1 , ΔV 为液体气化时的摩尔体积变化, 记作 ΔV_1 , $\Delta V_1 = V_{\text{气}} - V_{\text{液}}$; 对于气-固平衡, 式中的 ΔH 为固体升华时的摩尔升华热, 记作 ΔH_2 , ΔV 为固体升华时的摩尔体积变化, 记作 ΔV_2 , $\Delta V_2 = V_{\text{气}} - V_{\text{固}}$ 。因为 $\Delta V_1 \cong \Delta V_2$, 而蒸发热 $\Delta H_1 < \text{升华热 } \Delta H_2$, 所以升华线的斜率大于气化曲线的斜率。

OA线是液固平衡线, 它表示不同压力下固相的熔点, 又叫熔化线。图8-14中固相的熔点随着压力的增加而降低, OA线的斜率小于零。这是因为固相的密度小于液相的密度, 固相熔化时体积缩小, 而加压必伴随着体积的缩小, 因此压力增加, 促进固相的熔化, 使熔点降低。大多数物质其固态的密度大于液态的密度, 因此它们的熔点随压力的增加反而升高, OA线的斜率大于零。但总的来说, 压力对熔点的影响是很小的, 所以OA线与压力轴呈很小的角度, 这是凝聚体系的特征。

因为OC线与OB线的斜率不相同, 二者必交于一点, 在此交点上, 液-气、固-气平衡, 因此也必存在着液-固平衡, 所以OA线也必过此交点, 即OA、OB、OC三条线必交于一点, 此交点为液、气、固三相平衡点。三相平衡点的温度和压力是固定不变的, 水的三相平衡

点温度为 0.0075°C ，压力为 $6 \times 10^2 \text{Pa}$ ，每一种物质都有它自己的三相平衡点。

除了上述液、气、固三态外，许多物质，如大部分的金属元素，部分的非金属元素如 S、P 以及很多氧化物如 Al_2O_3 、 SiO_2 等都有几种晶体结构，这些同一物质的不同的晶体结构称为同素异形体。每一种同素异形体都是一个相，它们之间在一定条件下也将发生相互转变，称同素异形转变。图 8-15 为铁的部分相图，铁在常压下有 α -Fe (bcc 结构)、 γ -Fe (fcc 结构) 和 δ -Fe (bcc 结构) 三种同素异形体，在高压下出现 ϵ -Fe (hcp 结构)。图中 O_1 和 O_2 为 2 个三相平衡点，分别代表着 γ - δ -液相和 α - γ - ϵ 三相平衡。从铁的相图可以得出，随着温度的变化，在 10^5Pa 下铁的同素异形转变如下：

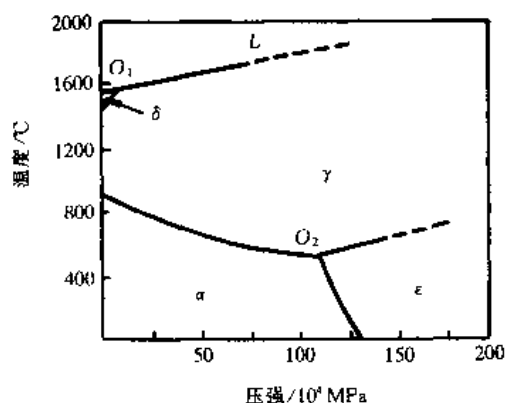
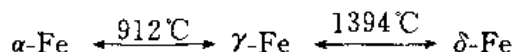


图 8-15 铁的部分相图



8.8 二元系相图

二元相图是相图研究中最重要的一部分，因为大多数的工业材料可以近似地看作是二元系，并且对于多元系来说，二元系是重要的基础，只有搞清组成多元系的各个二元系的平衡关系，才能够正确地建立和分析多元系相图，所以我们实际上接触最多的是二元相图。

根据相律，二元系中自由度最大是 3，即温度、压力和某一组元的浓度，因此二元相图应该是三维的立体图形，这是不方便的。考虑到我们所研究的体系，绝大多数是在常压下，且为凝聚态，因此将系统压力设定为 10^5Pa (1 大气压)，这样常见的二元相图实际上是 10^5Pa (1 大气压) 下的等压相图，是二维图形，图的纵轴表示温度，横轴表示某一组元的浓度。

对于二元系及多元系，描述一个相的组成要涉及到浓度的问题。表示浓度的方式通常有两种，即质量分数 w 和摩尔分数 x 。质量分数 w 在实际应用中常常是很方便的，而摩尔分数 x 对于理论分析却很有帮助，二者可进行相互转换。例如若已知某二元相中 A、B 组元的质量分数为 w_A 、 w_B ，相对原子质量为 M_A 、 M_B ，则 A、B 组元的摩尔分数 x_A 、 x_B 分别为

$$x_A = \frac{\frac{w_A}{M_A}}{\frac{w_A}{M_A} + \frac{w_B}{M_B}} \times 100\%, x_B = \frac{\frac{w_B}{M_B}}{\frac{w_A}{M_A} + \frac{w_B}{M_B}} \times 100\% \quad (8-20)$$

若已知 x_A 、 x_B ，求 w_A 、 w_B ，则

$$w_A = \frac{x_A M_A}{x_A M_A + x_B M_B} \times 100\%, w_B = \frac{x_B M_B}{x_A M_A + x_B M_B} \times 100\% \quad (8-21)$$

在很多的相图资料中，通常都给出 w 和 x 两种相图，显然这两种图形是不相同的，阅读的时候要注意是哪一种相图。另外，无论浓度是 w 还是 x ，一个相中所有组元浓度之和均为 1，所以对于二元系，独立的浓度变量只有一个，已知 x_A 或 w_A ，则 $x_B = 1 - x_A$ ， $w_B = 1 - w_A$ 。

二元相图，如果按照化学元素周期表中 107 种元素计算，将有 11342 种，再加上各种

化合物相图、熔盐相图等，数量之多是可想而知的，且多数相图都很复杂，但这些相图，哪怕是最复杂的相图都可以看成是由一些基本的简单图形组合而成，所以下面将介绍二元相图中几种基本的形式和重要的反应类型。

8.8.1 液态和固态都完全互溶的二元匀晶相图

8.8.1.1 二元匀晶系统的自由能曲线与相图

设一个二元系统中的二个组元 A 与 B，无论在液态还是在固态下都能够完全互溶，形成均匀的液相和固相，这种系统称匀晶系，匀晶系中只有液相 L 和固相 S。设组元 A 的熔点 T_A 高于组元 B 的熔点 T_B ，图 8-16 (a) ~ (e) 为不同温度下二元匀晶系统自由能-成分曲线，图中 $T_1 > T_A > T_2 > T_B > T_3$ ，通过这一系列温度下的自由能-成分曲线就可以建立起如图 8-16 (f) 所示的二元匀晶相图。

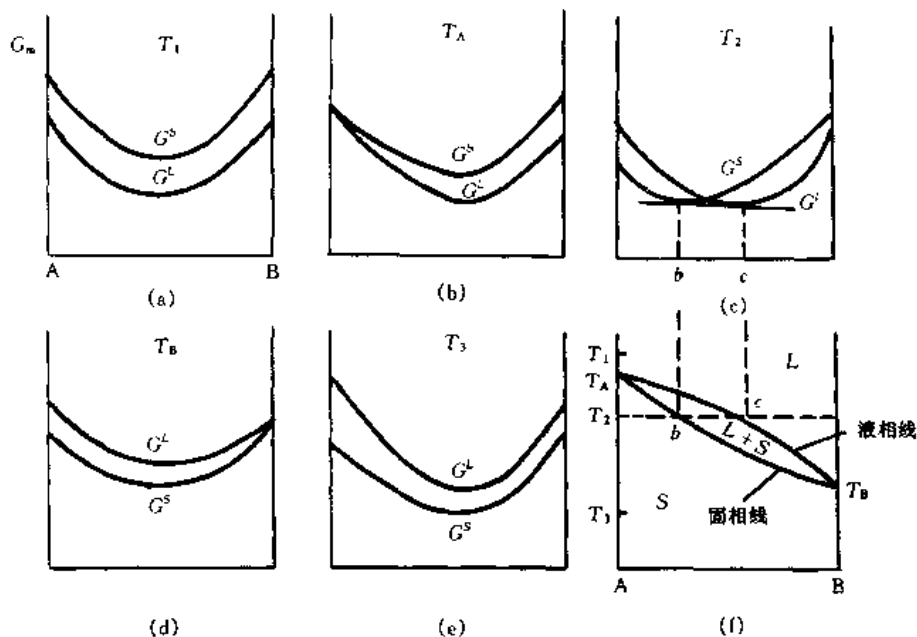


图 8-16 二元匀晶系统不同温度下的自由能曲线 (a) ~ (e) 及对应的二元匀晶相图 (f)

在较高的 T_1 温度下，如图 (a) 所示，液相因具有较大的混合熵而具有较低的自由能，为稳定态；随着温度的降低，液相和固相的自由能均有所提高，但是液相自由能提高的要快些，并且因 $-T\Delta S_{mix}$ 变小，自由能曲线的凹度均不断减小。温度降至 T_A 温度，如图 (b)，组元 A 的液相和固相自由能相等，首先达到液-固两相平衡；在低于 T_A 高于 T_B 的温度范围内，如图 (c) 所示，液相和固相的自由能曲线交叉，表明在此温度范围内存在着液-固两相平衡。平衡相成分可以通过公切线法则确定，并将其公切点 b 、 c 对应表示于图 (f) 中。随着温度的降低，液相和固相的平衡相成分从高熔点组元一侧开始，逐步趋于低熔点组元一侧；当温度继续降至 T_B 温度，如图 (d)，组元 B 达到液-固两相平衡；低于 T_B 温度，如图 (e)，固态为稳定态。

在二元匀晶相图中，温度高于上边那条 $T_A T_B$ 线时，全部为液相，没有固相，这条曲线称液相线；而温度低于下边那条 $T_A T_B$ 线时全部为固相，没有液相，这条线称固相线。液相

线与固相线围成的区域，为 $L+S$ 两相区。因此二元匀晶相图有 L 、 S 两个单相区，在单相区内，自由度为 2，即温度和浓度都可以在一定范围内任意改变；另外还有一个 $L+S$ 两相区，在两相区内，自由度为 1，即温度可以在一定范围内任意改变，而温度一旦确定，液相和固相的平衡相成分就随之确定了。或者当确定了液相（或固相）中的一个组元的浓度时，则与之平衡的固相（或液相）的成分也就确定，同时保持此平衡的温度也确定了。匀晶相图中没有三相平衡。

8.8.1.2 二元匀晶系统的平衡结晶

图 8-17 为 Cu-Ni 二元匀晶相图，我们注意到，系统中只有纯 Cu 和纯 Ni 组元的熔点是惟一确定的，而对于此外的任何成分的铜镍合金来说，结晶和熔化都是在一定温度范围内进行的。现在我们来分析一下铜镍合金从液相冷却至室温形成固溶体的情形，由于在通常情况下冷却后形成晶体，这个过程也称结晶。结晶也是一个形核和长大的过程，若结晶以一无限缓慢的速度进行，结晶过程中所有原子能够充分扩散，使液相和固相的成分始终为平衡相成分，这样的结晶过程称为平衡结晶。例如成分为 $w(\text{Ni}) = 60\%$ 、 $w(\text{Cu}) = 40\%$ 的合金熔体的平衡结晶过程是：当温度从 T_0 温度开始降至该合金的液相线温度 T_1 时，固相开始形核，因此 T_1 温度也称凝固的开始转变温度。按照 Cu-Ni 相图，此时的液相成分为 L_1 ，与合金的平均成分相同；随着温度的降低，固相中新的晶核不断形成，原有的晶核不断长大，使合金中固相的量不断增加，液相的量不断减少，并且固相成分始终沿着固相线变化，液相成分沿着液相线变化；

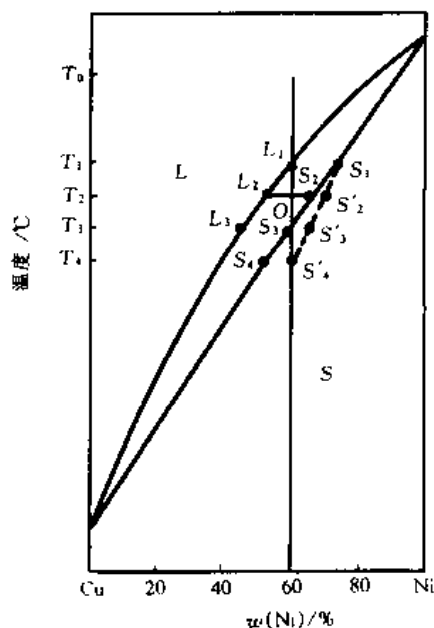


图 8-17 Cu-Ni 相图

当温度达到该合金的固相线温度 T_3 时，液相全部转变为固相，因此 T_3 温度也称凝固的終了转变温度。在 T_3 温度，固相的成分为 S_3 ，与合金的平均成分相同。

在从 T_1 温度开始降温至 T_3 温度的平衡结晶过程中，液相和固相的相对量可以根据杠杆定律进行计算。例如已知合金成分 x_0 及合金总量 M ，求合金熔体平衡冷却至 T_2 温度时，残留熔体的量 W_L 和已结晶物质的量 W_S 。首先应根据相图确定 T_2 温度下液相和固相的平衡相成分 L_2 和 S_2 ，连接 L_2S_2 ，与垂直于横轴的合金成分线交于 O 点，以交点 O 作为杠杆的支点，根据杠杆定律，则

$$W_L = \frac{OS_2}{L_2S_2} \times M, W_S = \frac{OL_2}{L_2S_2} \times M$$

需要注意的是，像上述求两相质量的相对量时，应该在温度-质量分数相图中读取相平衡数据。

实际二元系中，Ag-Au、MgO-FeO、AgCl-NaCl 等的相图都是典型的匀晶相图。如图 8-18 为 FeO-MgO 系相图，MgO 是一种高温氧化物，MgO 中常含有 FeO 杂质，FeO 熔点很低，从 FeO-MgO 相图可知，FeO 含量过大，会显著降低材料的耐火性能和高温强度，它同时也说明了为什么氧化铁在炼钢温度下会侵蚀耐火炉衬。但 FeO 与 MgO 形成连续固溶

体,当FeO含量较低时,又可以认为是无足轻重的杂质。

在结晶过程中,先结晶出来的晶体中总是含高熔点组元较多,而后结晶出来的含低熔点组元较多,这是一个普遍的规律。在平衡结晶过程中,随着结晶的缓慢进行,固相中的原子进行着充分的扩散,使固相成分保持均匀一致。但需要指出的是,由于固相中原子的扩散是相当慢的,真正的平衡结晶只能在无限缓慢的冷却过程中完成。而在实际的生产条件下,液态合金的浇铸与结晶往往是在几分钟,最多几小时内完成,合金中的原子,特别是固相中的原子来不及进行充分的扩散,这样的结晶过程称非平衡结晶,显然非平衡结晶后得到的不可能是成分均匀的合金。那么非平衡结晶后合金成分是怎样分布的呢?

8.8.1.3 非平衡结晶与枝晶偏析

由于液相中原子扩散比较容易,可以假设在非平衡结晶过程中,液相的成分仍然按照液相线变化。同样是上述的铜镍合金熔体,如图8-17,当合金冷却至液相线温度 T_1 时,固相开始形核,此时固相成分为 S_1 ;继续冷却至 T_2 温度时,液相成分为 L_2 ,与之平衡的固相成分应为 S_2 。但由于固相中的扩散不能充分进行,在从 T_1 冷却至 T_2 温度的过程中所形成的固相还来不及扩散达到 S_2 浓度,因此 T_2 温度下固相的平均成分只能是 S_1 与 S_2 之间的某一浓度,设为 S'_2 ;继续冷却至平衡结晶时的终了转变温度 T_3 时,固相的平均成分为 S'_3 ,按照杠杆定律,可以计算此时仍残留有一部分的合金熔体;直至冷却至 T_4 温度,固相的平均成分 S'_4 才与合金成分相同,结晶结束。由此可见,非平衡结晶时液、固两相共存的温度范围扩大了,同时结晶后晶粒内层与外层的成分是不同的。晶粒内层的合金成分与 S_1 相近,高熔点组元Ni含量相对较多。而由内层到外层,如果完全不考虑固相中的扩散,合金的成分将由 S_1 逐渐变化到 S_2 、 S_3 ,直至最外层合金成分 S_4 。所以由内层到外层,高熔点组元Ni的含量逐渐减少,低熔点组元Cu的含量逐渐增多,这种晶粒内部成分不均匀的现象叫做晶内偏析。由于合金晶体是以枝晶的形式长大的,这种偏析又叫做枝晶偏析,表现为先结晶的枝干上高熔点组元的含量高,而后结晶的枝干之间或晶界处低熔点组元的含量较高,如图8-19所示。

枝晶偏析的程度与结晶时的冷速、合金液相线与固相线之间的距离以及元素在固相中的扩散能力等有关。冷速愈大,元素的扩散能力愈差,则原子在固相中的扩散愈不充分,偏析愈严重。而当冷速特别大时,对于小体积铸件来说,有可能将液相直接过冷至合金的固相线温度,这样结晶出来的固相与原来液相的成分基本相近,反而使偏析的程度减小。液相线与固相线之间的距离愈大,则先后结晶的固体之间的成分差异愈大,偏析也愈严重。

枝晶偏析通常是有害的,必须经过热处理,使固态合金原子在较高温度下进行充分的扩散,以达到成分均匀一致的目的。同时枝晶偏析也可以加以利用,区域熔炼就是利用偏

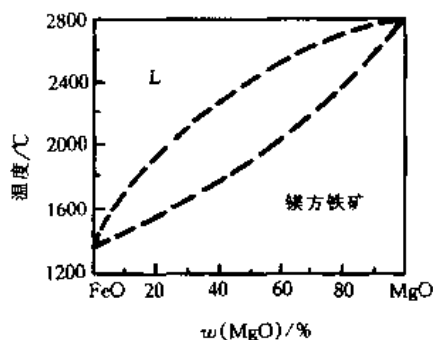


图 8-18 FeO-MgO 相图

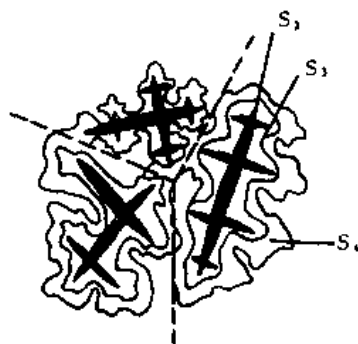


图 8-19 非平衡结晶时的枝晶偏析示意图

析的现象进行匀化合金和提纯金属的。

8.8.1.4 区域熔炼

假设一个部分的二元相图如图 8-20 所示, 在溶质浓度很低的情况下, 固相线和液相线近似为直线, 在 T_0 时, 设平衡时固相成分为 C_S , 液相成分为 C_L , 则二者之比 k ($k=C_S/C_L$) 为一常数, 此常数称平衡分配系数, 对应图 8-20 (a) 所示的液-固相平衡, $k<1$; 对应图 8-20 (b) 的情形, $k>1$ 。

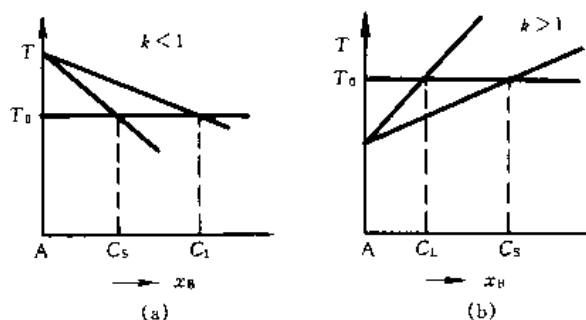


图 8-20 液、固相成分的平衡分配系数

在非平衡结晶过程中, 虽然液相与固相整体上偏离了平衡态, 但可以认为在液、固相界面上是处于平衡态的。如果假设液相中的成分是均匀的, 且完全不考虑固相中的扩散, 那么在非平衡结晶过程中, 液相的成分为 C_L , 液、固相界面上固相一侧的成分为 C_S 。根据这一假设, 我们来分析一平均成分为 C_0 的棒状试样逐段熔化时的情形。

如图 8-21 (a) 所示, 设棒长为 l , 用一个加热器自左端起加热棒的一段使之熔化。由于棒的成分为 C_0 , 因此在左端首先形成的固相成分为 $C_S=kC_L=kC_0$, 当 $k<1$ 时, 先形成的固相浓度小于原来试样的浓度, 也使得剩余液相的浓度大于原来试样的浓度。当加热器自左向右缓慢移动加热时, 熔化段的浓度不断增加, 使后来结晶的固体浓度愈来愈高。当熔化区浓度达到 C_0/k 时, 此时结晶的那部分固相浓度恰为 C_0 。再继续向右移动熔化试样时, 熔化区浓度不变, 这样结晶的固相浓度也保持 C_0 值不变, 直至试样的末端。最后, 如图 8-21 (b) 所示, 除试样两端外, 其余部分的溶质浓度均为 C_0 浓度, 且比原料要均匀得多。这种熔炼可以重复几次, 而每一次都使合金的均匀程度得到进一步的提高。区域熔炼工艺广泛应用于半导体材料的精炼和提纯, 同时也可以用来生产高纯金属。

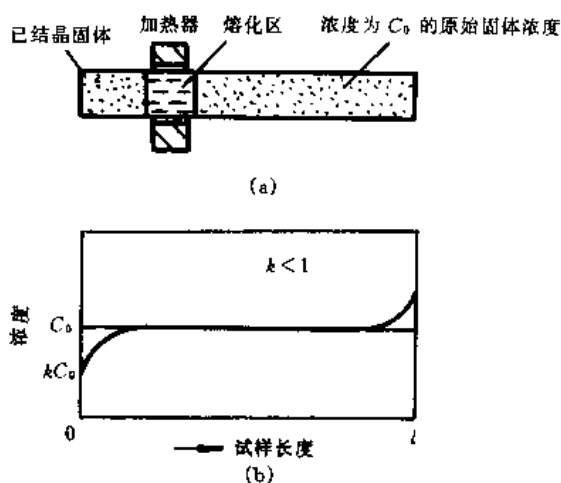


图 8-21 初始浓度为 C_0 的棒状试样进行区域熔化 (a) 及熔化后沿试样长度的浓度分布 (b)

匀晶相图除上述介绍的类型之外, 少数情况液相线和固相线在特定成分下存在着最低点或最高点, 其特点是液相线与固相线在最低点或最高点处相切, 在切点温度, 液相与固相具有相同的成分, 体系自由度为零。

介绍匀晶相图的目的并不只在于来解释少数几个二元匀晶系统, 其实大量的二元相图都具有着与匀晶转变相似的液固相平衡关系, 我们可以应用在匀晶相图所学到的规律来解释这些合金在结晶或熔化过程中所发生的变化。

8.8.2 液态完全互溶、固态有限互溶的二元共晶相图

8.8.2.1 二元共晶相图

如图 8-22 为 Pb-Sb 二元共晶相图, 其中 Pb 和 Sb 液态无限互溶, 而固态下 Pb 中只能

少量溶解 Sb 形成 α 固溶体, Sb 中少量溶解 Pb 形成 β 固溶体, 因此系统中存在着 L 、 α 和 β 三个单相。并且 α 与 β 相的凝固温度都随溶质浓度的增加而降低, 所以液相线 AE 与 BE 相交。在 AE 与 BE 的交点 E , α 与 β 同时从液相中结晶出来, 此称共晶。这种由一个液相

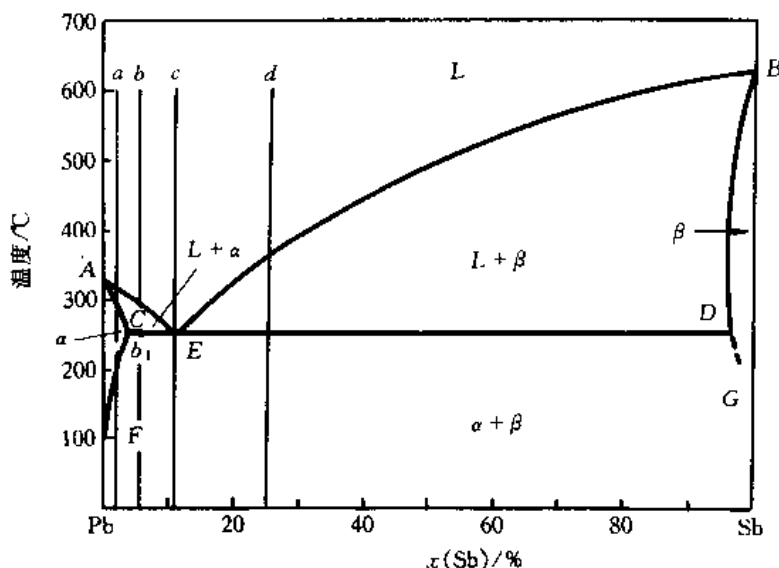


图 8-22 Pb-Sb 相图

同时生成两个固相的反应被称为共晶反应或共晶转变, E 点的温度为共晶温度。在共晶温度下, L 、 α 与 β 三相共存, 系统自由度为零, 所以共晶反应前后, L 、 α 与 β 相的成分都是固定不变的, 分别为 E 、 C 、 D 点成分, 记作 L_E 、 α_C 和 β_D , 这样共晶反应表示为



由于共晶温度也是固定不变的, 所以共晶转变是恒温转变, CED 为一水平线。图中, $ACEDB$ 为固相线, CF 与 DG 称为溶解度曲线, 它们分别表示 Sb 在 Pb 中的溶解度及 Pb 在 Sb 中的溶解度随温度的变化。图中有 L 、 α 、 β 三个单相区, $L+\alpha$ 、 $L+\beta$ 、 $\alpha+\beta$ 三个两相区, 在 CED 线上 L 、 α 、 β 三相共存。

8.8.2.2 二元共晶系统的平衡结晶

现以图 8-22 所示的 a 、 b 、 c 、 d 四种典型的铅锡合金为例, 说明二元共晶系统中不同成分合金的平衡结晶过程。如图, 合金 a 的成分低于 C 点的 Sb 含量, 该合金自液相冷却时, 首先从液相线温度开始结晶析出富 Pb 的固溶体 α , 在固相线温度液相全部转化为 α 相。继续冷却, 合金为均匀的 α 相。在与溶解度曲线相遇后, α 中 Sb 已达到饱和, 因此在继续降温的过程中, 将从 α 相中析出富 Sb 的 β 相, 这种从固溶体中析出的 β 相与从液相中结晶析出的 β 相, 尽管具有相同的晶体结构, 但存在状态是不同的, 我们把从液相中结晶析出的固相称为初生相, 把从固溶体中析出的固相叫做次生相, 上述的次生 β 相表示为 β_1 , 因此 a 合金室温下的平衡组织为 $\alpha+\beta_1$ 。在高温下析出的 β_1 沿 α 相的晶界呈网状分布, 而在低温下, 由于扩散比较困难, β_1 相弥散地分布在 α 晶粒内部。

需要注意的是, 平衡组织与平衡相是不同的, 组织的含义包括了组成相的形成顺序和存在状态。合金的组织以组织组成物的加和形式表示, 例如 a 合金的室温组织 $\alpha+\beta_1$ 中有两

种组织组成物，分别是初生 α 和 β_1 。组织组成物可以是单相，也可以是复相，例如上述的 α 和 β_1 都是单相，而接下来将要讨论的共晶组织就是双相组织。

当合金成分超过 D 点的 Sb 含量时，结晶过程与 α 合金基本相同，只是此时初生相为 β ，次生相为 α_1 ，室温下的平衡组织为 $\beta + \alpha_1$ 。

c 合金为 E 点成分合金，称为共晶合金，显然共晶合金在此二元系中熔点最低，该熔点为共晶温度。在共晶温度下合金熔体全部结晶形成 C 点成分的 α 相与 D 点成分的 β 相，这种同时结晶形成的相混合物为共晶组织，表示为 $(\alpha_c + \beta_D)$ 。共晶组织在随后的冷却中，将从 α 相析出 β_1 ， β 相析出 α_1 ，但这些次生相与共晶组织中的同类相合并，在金相显微镜下难以分辨，因此共晶合金室温下的组织仍叫做共晶组织，记作 $(\alpha + \beta)$ ，其组织形貌如图 8-23 (a) 所示。

组成共晶组织的相多呈片状或棒状交替分布，如图 8-24 为 4 种典型的共晶组织形貌，其中左侧组织均为平行于凝固方向的截面组织，右侧为垂直于凝固方向的截面组织。图 8-24 (a) 为 Au-Sb 系 Au-AuSb₂ 二元共晶组织， α (Au) 为白色棒状，AuSb₂ 为基底；图 8-24 (b) 为 Al-Si-Cu 系 Al-Al₂Cu-Si 三元共晶组织。其中基底为 α (Al)，Si 平行于凝固方向呈棒状分布，其垂直截面呈星形状，Al₂Cu 为连续性很差的灰色组织；图 8-24 (c) 为 Al-Cu-Ni 系 Al-Al₂Cu-Al₆Cu₃Ni 三元共晶组织。基底为 α (Al)，Al₂Cu 呈层状分布，Al₆Cu₃Ni 平行于凝固方向呈棒状分布，其垂直截面呈三角形状；图 8-24 (d) 为 Al-Si-Ni 系 Al-Si-Al₃Ni 三元共晶组织。基底仍为 α (Al)，在垂直截面组织中，无色的为 Al₃Ni，灰黑色组织为 Si。

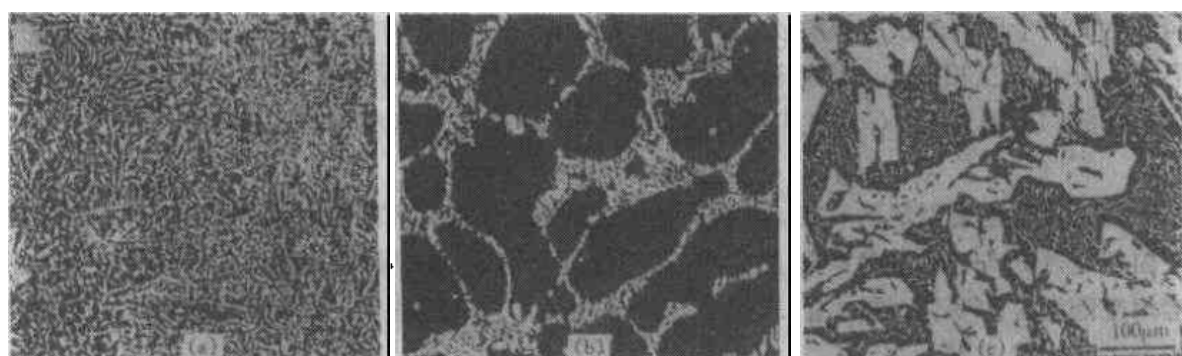


图 8-23 铅锡合金共晶 (a)、亚共晶 (b) 和过共晶 (c) 组织

b 合金的 Sb 含量小于 E 点而大于 C 点，称为亚共晶合金。该合金自液相线温度开始结晶析出 α 。在随后的冷却过程中， α 相的浓度沿 AC 线变化，液相浓度沿 AE 线变化。当冷却至共晶温度时， α 相的成分为 C 点成分，液相成分为 E 点成分，并且在此温度下，这一部分液相将发生共晶转变，生成 $(\alpha_c + \beta_D)$ 共晶组织。当共晶转变结束后，组织为 $\alpha + (\alpha_c + \beta_D)$ ，其中初生相 α 及共晶组织 $(\alpha_c + \beta_D)$ 的量可根据杠杆定律计算。设合金总量为 M ，则

$$W_\alpha = \frac{b_1 E}{CE} \times M, W_{(\alpha_c + \beta_D)} = \frac{Cb_1}{CE} \times M$$

在继续冷却的过程中，初生相 α 中的 Sn 含量已达到过饱和，从 α 相中将析出 β_1 ，因此室温下亚共晶合金的平衡组织为 $\alpha + (\alpha + \beta) + \beta_1$ ，如图 8-23 (b) 所示，大的黑色区域为初生

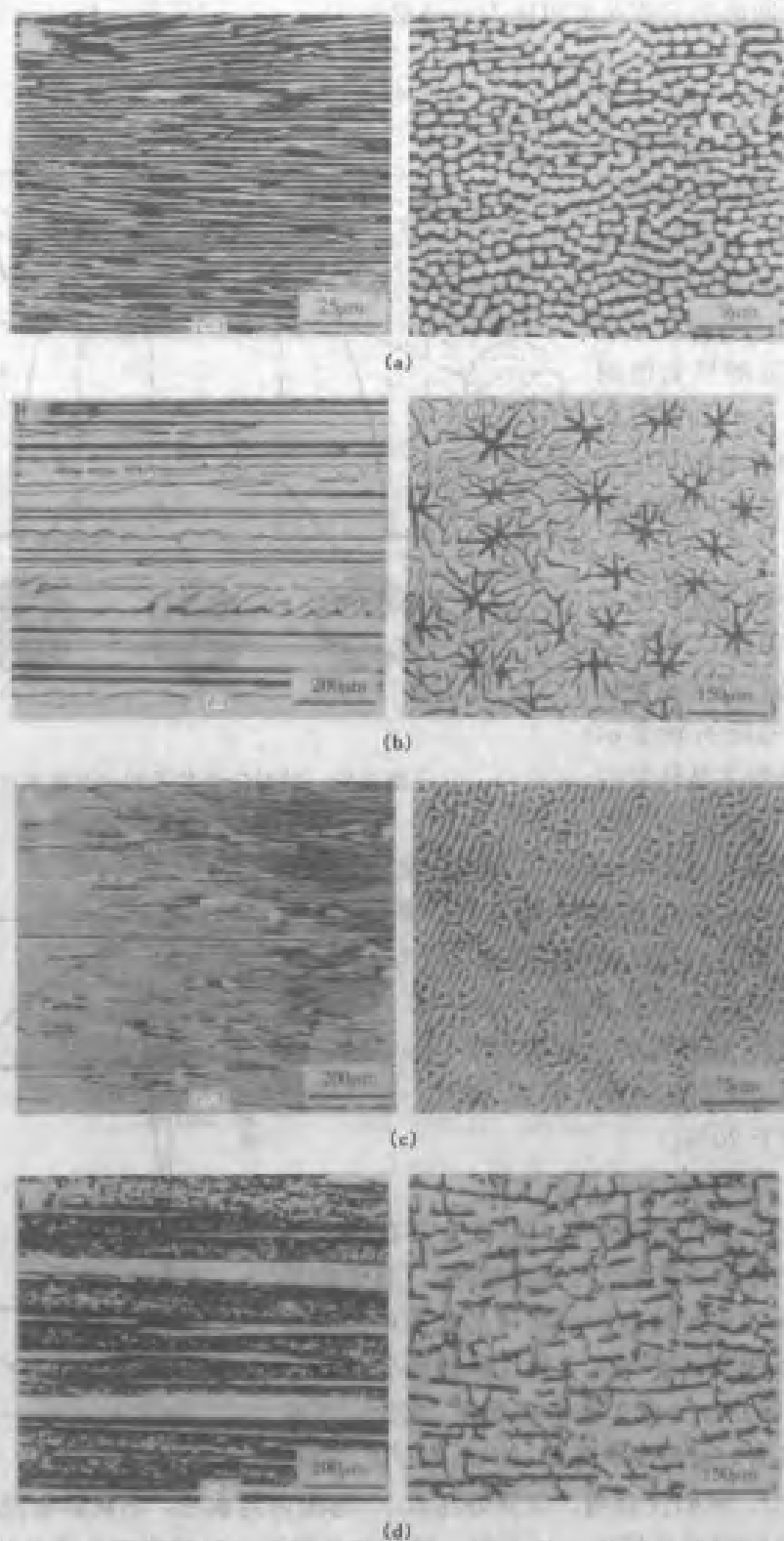


图 8-24 典型的共晶组织形貌

(a) Au-AuSb₂ 二元共晶组织; (b) Al-Al₂Cu-Si 三元共晶组织;

(c) Al-Al₂Cu-Al₂Cu₃Ni 三元共晶组织; (d) Al-Si-Al₃Ni 三元共晶组织

α 相, 在 α 相之间的黑白相间的组织为共晶组织 ($\alpha + \beta$), 二次析出相在金相显微镜下常常是很难分辨的。

d 合金的 Sb 含量大于 E 点而小于 D 点, 称过共晶合金。过共晶合金的结晶过程与亚共晶合金相似, 只是初生相为 β , 共晶转变后随着温度的降低, 将从 β 相中析出 α_1 , 过共晶合金室温下的平衡组织为 $\beta + (\alpha + \beta) + \alpha_1$, 如图 8-23 (c) 所示, 白色的为初生相 β , 在 β 相之间的为共晶 ($\alpha + \beta$)。

共晶转变是材料中一种很重要的反应类型, 图 8-25 为共晶、亚共晶和过共晶系统自液相冷却时的组织转变示意图。具有典型的共晶转变的实际体系有 $Pb-Sn$ 、 $Pb-Sb$ 、 $Ag-Cu$ 、 $MgO-CaO$ 、 $NaNO_3-KNO_3$ 等等, 其中 $MgO-CaO$ 是镁质耐火材料中最重要的系统。图 8-26 为 $MgO-CaO$ 系统相图。 MgO 的熔点很高, 约为 $2800^\circ C$ 。 CaO 与 MgO 构成二元共晶系统, 共晶点 E 的成分为 $w(CaO) = 67\%$; 共晶温度约为 $2370^\circ C$ 。 CaO 的存在将大幅度降低 MgO 制品的耐火性能, 因此一般镁砖的 $w(CaO)$ 要低于 20% 。

8.8.2.3 共晶系统的非平衡结晶

根据以上分析, 平衡结晶时只有成分处在图 8-22 的 CD 范围内的系统才能够发生共晶转变, 然而在非平衡结晶时情况将大有改变。与在匀晶相图中的分析相类似, 共晶系中快速冷却时可假设液相成分与平衡相成分相同, 而固相成分低于平衡相成分。如图 8-27 所示, 非平衡结晶时, 固相线下降到 $AC'E_2E_1D'B$, 液相线为 AE_1 和 BE_2 。我们注意到, 成分处在 E_2E_1 范围内的系统, 当从液相过冷至 EE_2E_1 阴影区域时, 都将同时结晶析出 α 与 β 相, 得到共晶组织, 这种非共晶成分的合金在非平衡结晶条件下得到的共晶组织称伪共晶, 形成伪共晶的成分范围 E_2E_1 为伪共晶区。不难看出, 过冷度 ΔT 愈大, 伪共晶区愈宽。同时伪共晶区还将受到组成二元共晶系的两组元熔点的影响, 一般来说, 当两组元熔点相近时, 伪共晶区近似呈对称状, 并且由于快冷时液相的成分也将稍稍低于平衡相成分, 所以伪共晶区的范围小于液相线的延长线所给出的范围, 如

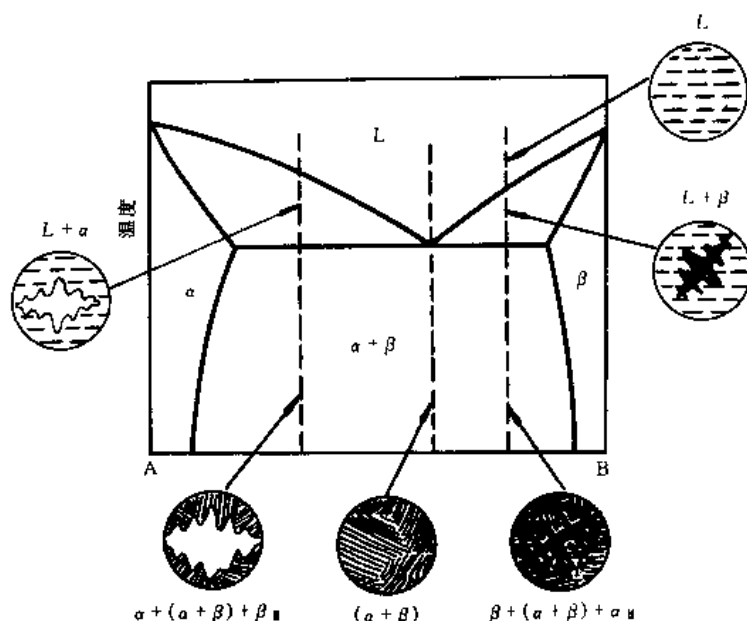


图 8-25 共晶、亚共晶和过共晶系统
自液相冷却时的组织转变示意图

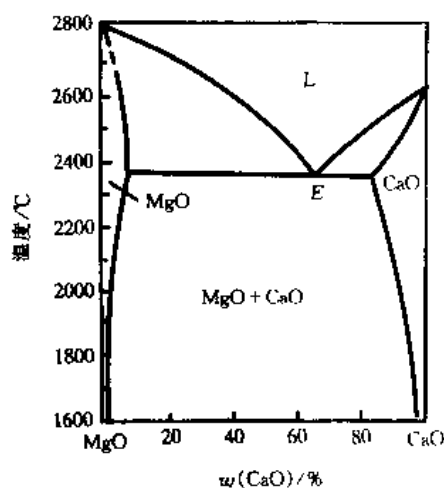


图 8-26 $MgO-CaO$ 相图

图 8-28 (a) 中的阴影区所示；当两组元熔点相差很大时，如图 8-28 (b)，由于共晶点偏向低熔点组元一侧，所以伪共晶区向高熔点组元一侧偏离，并且过冷度愈大，偏离愈严重。因此在非平衡结晶条件下，共晶成分的合金，可能得到亚共晶或过共晶组织；而亚共晶或过共晶合金则可得到伪共晶组织。同时，某些不发生共晶转变的合金，如图 8-27 中的 C_0 合金，由于固相线的下降，使共晶温度下仍残留有少量的共晶成分的液相，从而得到共晶组织。

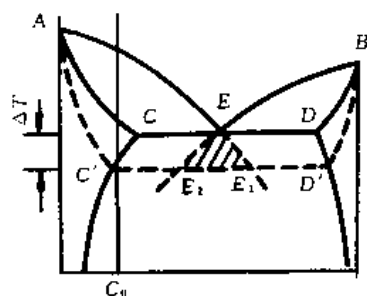


图 8-27 共晶系非平衡结晶时伪共晶的形成

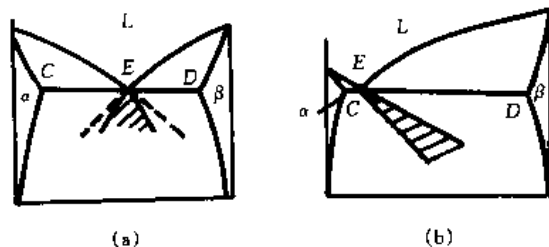


图 8-28 共晶组元的熔点对于伪共晶区的影响

8.8.3 液态完全互溶、固态有限互溶的二元包晶相图

在前述的二元共晶系中，2 个固溶体的凝固温度都随着溶质浓度的增加而降低，故系统有一最低的熔点，但在另一些情况下，如果其中一个固溶体的凝固温度随着溶质浓度的增加而升高时，有可能形成如图 8-29 所示的二元相图。图 8-29 为 Pt-Ag 二元相图，Pt 的熔

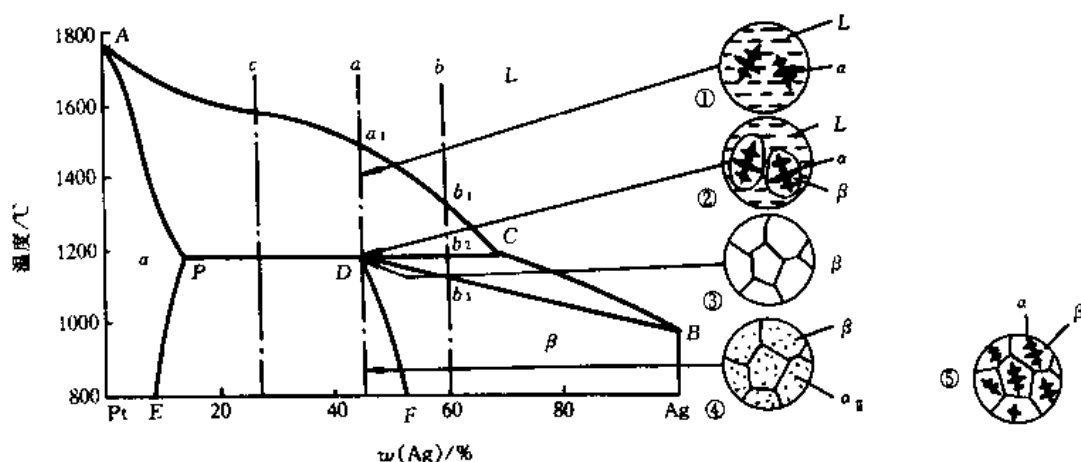
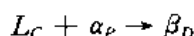


图 8-29 Pt-Ag 相图及包晶合金组织转变示意图

点较高为 1769℃，但随着 Ag 的加入合金的熔点不断降低，如液相线 AC 所示。Ag 的熔点较低，为 961.93℃，而随着 Pt 的加入熔点不断提高，如液相线 BC 所示。在液相线 AC 与 BC 的交点 C 所在的温度下，液相 L 与固相 α 反应生成另一固相 β ，这种由一个液相与一个固相作用生成另一固相的反应称包晶反应，该温度称包晶温度。在包晶温度下，L、 α 、 β 三相共存，自由度为零，因此包晶反应同样是一个等温转变，且反应前后各相的成分不变，分

别为 C 、 P 、 D 点成分，包晶反应记作



其中 D 为包晶点，Pt-Ag 系包晶点成分为 $w(\text{Ag}) = 44.7\%$ ，温度为 1186°C 。在包晶相图中， $APDB$ 为固相线， PE 和 DF 分别为 α 与 β 的溶解度曲线。图中有 L 、 α 、 β 三个单相区， $L+\alpha$ 、 $L+\beta$ 、 $\alpha+\beta$ 三个两相区，在水平线 PDC 上三相共存。现以 a 、 b 、 c 三个有代表性的铂银合金为例来分析包晶系合金的平衡结晶过程。

合金 a 的成分位于包晶点 D ，当合金熔体冷却至液相线温度 a_1 点时，开始结晶析出 α ，如①所示。在继续冷却的过程中， α 相成分沿着 AP 线变化，液相成分沿着 AC 线变化， α 相逐渐增多，液相逐渐减少。当温度降至包晶温度时， α 相成分为 P 点成分，液相成分为 C 点成分，它们发生包晶反应生成 D 点成分的 β 相，如组织示意图②所示。这个反应在此温度下一直进行到底，使 L 和 α 全部消耗殆尽转变成 β 相，如③所示。 β 相在随后的冷却过程中，不断析出 α_1 相，使 β 相成分沿着 DF 线变化。因此包晶点成分的合金室温平衡组织为 $\beta+\alpha_1$ ，如图④所示。

合金 b 大于 D 点成分而小于 C 点成分。与合金 a 相似，在从液相冷却至 b_1 点温度时首先结晶析出 α 相，在冷却至包晶温度时， α 相的成分为 P 点成分，液相成分为 C 点成分，但与合金 a 不同的是，此时合金中液相的相对量要大一些，因此在包晶反应结束后仍有一部分未耗尽的液相 L_C 与反应生成的 β_D 共存，按杠杆定律，二者的重量之比为

$$\frac{W_{L_C}}{W_{\beta_D}} = \frac{Db_1}{b_1C}$$

残留液相在随后的降温过程中，成分沿着 CB 线变化，继续结晶形成 β 相，当达到 b_3 点温度时，结晶完成， β 相一直保持至室温。

c 合金小于 D 点成分而大于 P 点成分。该合金从液相冷却至包晶温度的过程与前两种合金相似，所不同的是，在包晶温度下，合金 c 的固相 α_P 要多一些，因此包晶反应结束后，还留下一部分 α_P 与反应生成的 β_D 共存。在随后的降温过程中， α 相中不断析出 β_1 ，同时由 β 相中不断析出 α_1 。合金的室温平衡组织为 $\alpha+\beta+\alpha_1+\beta_1$ 。

凡能够发生包晶反应的合金在平衡结晶过程中，首先都要析出初生相 α 。在发生包晶反应时，为减小形核功，生成的新相 β 多依附于已存在的 α 晶粒表面形核，这样生成的 β 相把 α 相包围起来，包晶也由此得名。在 Pt-Ag 系中， β 相的生长是通过 Pt 从 α 相穿过 β 相向 L 相中的扩散以及 Ag 从 L 相穿过 β 相向 α 相的扩散来实现的。由于 β 相的长大所需要的 Pt 和 Ag 的成分扩散都需要通过 β 相，而固相中的扩散是比较困难的，因此包晶反应进行的速度是十分缓慢的。在一般的冷却条件下，当反应刚刚开始，生成的 β 相把 α 相包围后，包晶反应立即停止，剩余的液相只有在继续降温的过程中形成 β 相，而未转变的 α 相就保留在 β 相的中间。因此对于成分在 PDC 线范围内的所有合金来说，非平衡组织均为先析出的枝晶 α 与基体 β 共存，如图中组织图⑤所示。

包晶组织和共晶组织尽管最后得到的都是两相混合物，但其组织形貌是大不相同的。共晶组织是两相高度弥散的混合物，这是因为共晶组织中的两相是同时从液相中析出的；而包晶组织中，其中的一相为初生相，不可能与另一相弥散地混合在一起。

8.8.4 液态部分互溶的二元偏晶相图

在此之前我们所介绍的系统在液态下都能完全互溶，而这一节讨论的是液态下不能完

全互溶的系统。由于液态结构的特点，液态下完全不互溶的情况是很少见的，通常为液态部分互溶。

图 8-30 为 Zn-Pb 相图。如图所示，所谓液态部分互溶，即在以 Zn 为溶剂的液相中只能有限地溶解 Pb，同理以 Pb 为溶剂的液相中只能有限地溶解 Zn。例如在 600℃，Zn 中少量地溶解 Pb 时为均匀的液相 L_1 ，而当 Pb 含量超过 P_1 点成分时，从液相 L_1 中开始析出第二个液相 L_2 ，此时为两个液相共存，并且 L_1 的成分为 P_1 点成分， L_2 的成分为 P_2 点成分。继续增加 Pb 含量， L_2 相的相对量提高，直到系统总成分达到 P_2 点成分后，再继续增加 Pb， L_1 相消失，系统为单相 L_2 。Zn-Pb 系统在约 400℃ 下存在着



这种由一种液相分解为一个固相和另外一种液相的反应为偏晶反应。显然在偏晶反应温度下三相共存，自由度为零。偏晶反应也是一个等温转变，反应前后 L_1 、(Zn) 与 L_2 各相成分固定不变。

偏晶系统最重要的特点是，偏晶反应前均匀的液相要进行分解，形成两个液相的混合物，即两个液相共存。此时若两个液相的密度差别很大，则两相逐渐分离成两个层，密度大的沉于底部，较轻的浮于上边，利用这一点，在冶金生产中可进行金属的提取和提纯。例如上述的 Zn-Pb 二元系，Zn、Pb 的密度相差较大，液态时 Zn 在 Pb 中及 Pb 在 Zn 中的溶解度都很小。如果向大量的 Pb 液中加入少量的 Zn，锌液浮于铅液之上，很容易将二者分离开来。又由于 Zn 对 Au 和 Ag 的亲和力大于 Pb，铅液中的 Au、Ag 杂质都进入锌液，这样就实现了从 Pb 中回收 Au、Ag 的目的。

8.8.5 两组元形成化合物的相图

在第 8.3 节中已经介绍过，当两组元间存在着较强的相互吸引作用时，容易形成化合物。在多数的二元相图中都会出现一个或多个化合物相，这些化合物按其熔化特征分为熔解式和分解式化合物。图 8-31 为 Al-Ni 二元相图，该系统可形成 Al_3Ni 、 Al_3Ni_2 、 $AlNi$ 、 Al_3Ni_5 和 $AlNi_3$ 等化合物相。其中 $AlNi$ 化合物相的熔化特征与纯物质相同，即存在着一个固定的熔点，在熔点温度下液相与固相成分相同，这样的化合物相称熔解式化合物。熔解式化合物的液相线有一最高点，这就是说任何一组元加入到化合物中只会降低它的熔点。正因为如此，熔解式化合物的两侧必有共晶反应或包晶反应，在分析相图时可以将这种化合物作为一个纯组元看待。 Al_3Ni 、 Al_3Ni_2 、 Al_3Ni_5 和

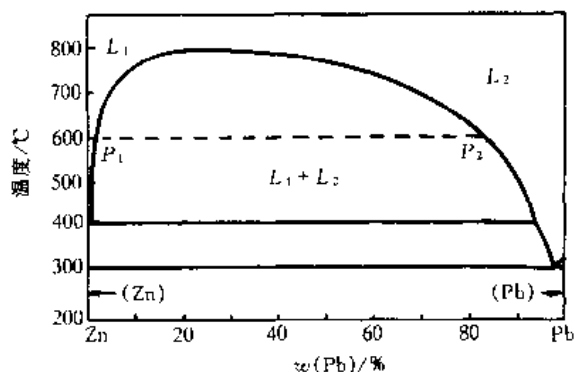


图 8-30 Zn-Pb 相图

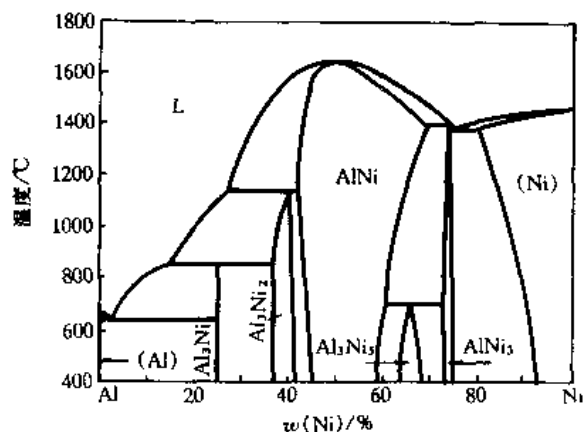


图 8-31 Al-Ni 相图

AlNi_3 均为分解式化合物, 分解式化合物的特点是化合物在加热到熔化之前, 分解成为两相。例如具有 Al_3Ni 成分的液相在平衡结晶时, 首先在液相线温度开始析出 Al_3Ni_2 , 继续冷却至包晶温度, 通过液相与 Al_3Ni_2 的包晶反应形成 Al_3Ni 。大部分的分解式化合物都是通过包晶反应得到的, 因此也可以将其看作是包晶反应的一种极限情形。

8.8.6 有固态转变的相图

在此之前的相图讨论都是由液态向固态转变的情况, 实际上固态也可以发生与上述过程相似的转变。例如液态时有共晶、包晶反应, 可以分解为两种不同成分的液相, 同样地固态时也可以发生共析、包析反应, 分解为两种不同成分的固相。

8.8.6.1 共析反应

共晶反应是由一种液相同时生成两种固相, 而共析反应则是由一种固相同时生成两种新的固相。典型的共析反应见于 Fe-C 系统, 即 $\gamma \rightarrow \alpha + \text{Fe}_3\text{C}$, 下一节将详细介绍这一反应。

8.8.6.2 包析反应

包析反应是由两种固相反应生成一种新的固相的过程, 例如 Fe-B 二元系, 在 912°C 时发生包析反应, 即 $\gamma_{0.0021} + \text{Fe}_2\text{B} \rightarrow \alpha_{0.0081}$ 。参照包晶反应的情形, 包析反应一定是十分缓慢的。因为新相 α 必定是在 γ 与 Fe_2B 界面上形成, 反应生成的 α 层给继续反应造成困难, 加之在较低的温度下, 固相中原子的扩散速率很低, 包析反应是很难完成的。

8.8.6.3 有序-无序反应

有序-无序反应是只有在固态中才发生的一种反应。在固溶体中, 若不同的原子按照一定的规律占据着固溶体点阵中的一些位置, 我们说此时原子为有序态。显然只有在两种原子数目之间呈一定的简单的比例时, 才能够形成完全有序。在 Cu-Au 二元系中, 当 Cu 与 Au 的原子数目之比为 $3:1$ 时, 在 390°C 以下形成有序的 Cu_3Au 结构。该结构为面心立方晶格, Cu 原子占据立方体的面心位置, Au 原子占据角顶位置, 如图 8-32 (b) 所示。随着温度的提高, 原子的热振动加剧, 原子趋于无序排列。因此在 390°C 以上温度, 有序结构消失, Cu 、 Au 原子在面心立方点阵中无规排列, 为无序态, 如图 8-32 (a) 所示。在 390°C 时, 这种由有序态向无序态的转变称为有序-无序转变, 发生有序-无序转变的温度也称临界温度。

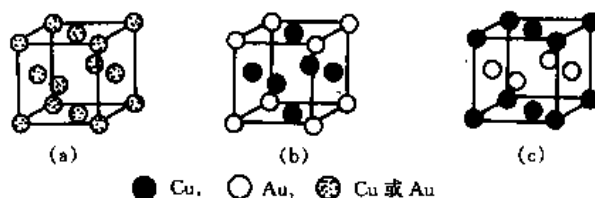


图 8-32 Cu-Au 系中无序相 (a) 及有序相 Cu_3Au (b)、 CuAu (c) 原子结构示意图

图 8-33 为部分的 Cu-Au 二元相图, 图中虚线指出的是不同成分的铜金合金的有序-无序转变温度, 也就是说, 除了 Cu 、 Au 原子之比为 $3:1$ 的成分外, 那些成分在 $x(\text{Au}) = 25\%$ 附近一定范围内的合金, 都能形成有序的 Cu_3Au 相, 只是愈偏离 $x(\text{Au}) = 25\%$ 成分, 有序-无序的转变温度愈低。在 Cu-Au 系中, 除了 Cu_3Au 有序相外, 还有 CuAu 有序相, 其原子结

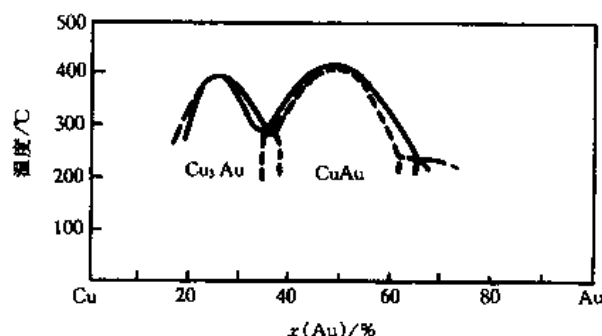


图 8-33 部分的 Cu-Au 相图

构如图 8-32 (c) 所示。

8.8.6.4 固溶体的脱溶分解

实际上在前述的相图中我们已经接触到这种反应, 例如在二元共晶系统中 (图 8-22), 由于固溶体的溶解度普遍随着温度的降低而减小, 因此成分在 CED 范围内的系统, 在共晶温度以下的冷却过程中, 从 α 相中不断析出 β_1 相, 同时从 β 相中不断析出 α_1 相, 这种由一种固溶体中析出新相的过程为固溶体的脱溶分解。

8.9 铁碳相图

钢铁是目前人类社会中最主要应用的金属材料, 一般的钢铁可以说是铁与碳的合金, 各种合金钢也是在铁与碳的基础上, 为了具有某些特殊的性能而添加一些合金元素, 因此铁碳相图是十分重要的平衡图。

由于通常我们使用的铁碳相图的成分横轴均为质量分数, 所以这一节讨论的浓度均指质量分数 “ w ”, 在此简略为 “ $\%$ ”。

8.9.1 铁与铁碳合金相

8.9.1.1 纯铁

化学元素铁的原子序数是 26。图 8-34 为纯铁由液态冷却至室温的平衡冷却曲线, 该曲线在 1538℃、1394℃、912℃ 和 769℃ 出现 4 个平台, 说明在冷却过程中纯铁经历了 4 个等温转变。首先纯铁由液态冷却至 1538℃ 时, 液相结晶形成体心立方结构的 δ -Fe, 因此 1538℃ 为铁的熔点或称结晶点; 继续冷却至 1394℃ 时发生同素异形转变, δ -Fe 转变成为面心立方结构的 γ -Fe; 当温度降至 912℃ 时再次发生同素异形转变, γ -Fe 转变成为体心立方结构的 α -Fe; 此后继续降温, 虽然铁的结构不再发生变化, 但在 769℃ 发生磁性转变, 由高温的顺磁态变为低温的铁磁性状态, 这一磁性转变温度也称铁的居里点。

8.9.1.2 铁碳合金相

碳是原子半径较小的非金属元素, 碳与铁通过相互作用可形成铁素体和奥氏体两种间隙式固溶体以及化合物 Fe_3C , Fe_3C 也称渗碳体。

铁素体是碳原子作为间隙式溶质溶入到体心立方晶体铁的间隙形成的间隙式固溶体。碳在体心立方晶体中的溶解度是十分有限的, 727℃ 时, C 在 α -Fe 中有最大溶解度, 为 0.022%; 1493℃ 时, C 在 δ -Fe 中有最大溶解度, 为 0.09%。

奥氏体是碳原子作为间隙式溶质溶入到 γ -Fe 中的间隙形成的间隙式固溶体。由于面心立方晶体中的八面体间隙较大, 有利于碳的溶入, 因此 γ -Fe 的溶碳能力较高。1147℃ 时碳在 γ -Fe 中有最大溶解度, 为 2.14%。

渗碳体是铁与碳组成的化合物。渗碳体具有复杂的斜方晶格, 硬度高, 塑性差, 是一个硬而脆的化合物。低温下渗碳体具有铁磁性, 居里点为 230℃。

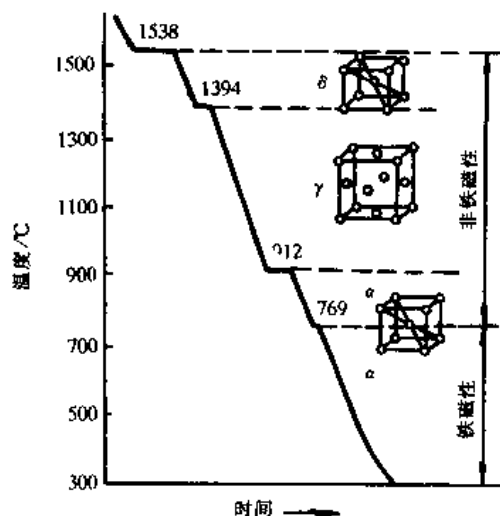


图 8-34 纯铁的冷却曲线

渗碳体中的铁原子可以部分地由其他金属原子所代替，如钢中的 Cr 部分地代替 Fe_3C 中的 Fe，形成 $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{C}$ 。像这样，通过其他的金属原子溶解到 Fe_3C 中，形成以渗碳体为基的固溶体称为合金渗碳体，用 $(\text{Fe}, \text{Me})_3\text{C}$ 来表示，Me 代表任何一种溶于 Fe_3C 中的金属元素，如 Cr、Mn、W 等。另一方面， Fe_3C 中的碳原子也可部分地被 N 原子或 B 原子取代，形成 $\text{Fe}_3(\text{C}, \text{N})$ 或 $\text{Fe}_3(\text{C}, \text{B})$ 。

渗碳体不稳定，在适当的条件下发生分解，即 $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow 3\text{Fe} + \text{C}$ ，分解出来的单质 C 为石墨。因此在铁碳合金中，碳超过固溶体的溶解度以后，以 Fe_3C 和石墨 C 两种形式存在，且以 Fe_3C 形式为主，故铁碳相图有 Fe- Fe_3C 和 Fe-C 两种，而通常所指的是 Fe- Fe_3C 相图。图 8-35 将两种相图绘在一起构成二重相图，由于石墨 C 的稳定性大于 Fe_3C ，所以 Fe- Fe_3C 图为亚稳平衡相图，Fe-C 图为稳定平衡相图。以下我们只讨论 Fe- Fe_3C 亚稳平衡相图。

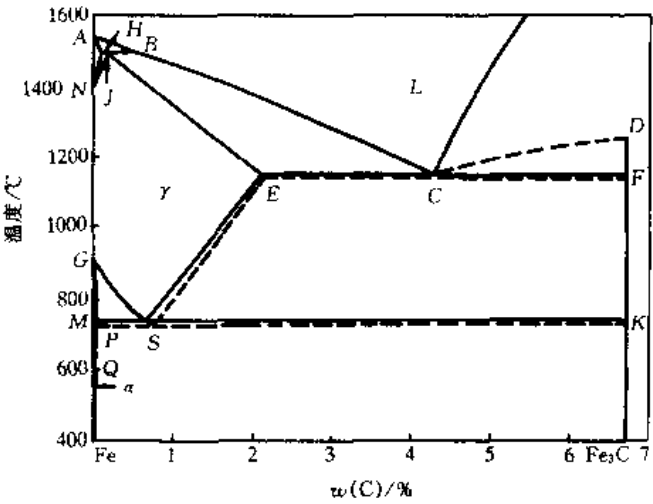


图 8-35 Fe-C 和 Fe- Fe_3C 二重相图
——稳定 Fe-C 相图；----亚稳定 Fe- Fe_3C 相图

8.9.2 Fe- Fe_3C 相图分析
铁碳合金中由于含碳超过 6.69% 的部分没有实际意义，在此不予讨论。Fe- Fe_3C 图中各特性点及特性点的温度、成分和物理意义见于表 8-1。

表 8-1 Fe- Fe_3C 相图中的特性点

符 号	温度/℃	w(C)/%	说 明
A	1538	0	纯铁的熔点
B	1493	0.53	包晶转变时液态合金的成分
C	1147	4.30	共晶点
D	1252	6.69	渗碳体的熔点
E	1147	2.14	碳在 $\gamma\text{-Fe}$ 中的最大溶解度
F	1147	6.69	共晶反应生成的渗碳体
G	912	0	$\alpha\text{-Fe} \leftrightarrow \gamma\text{-Fe}$ 转变温度 (A_3)
H	1493	0.09	碳在 $\delta\text{-Fe}$ 中的最大溶解度
J	1493	0.16	包晶点
K	727	6.69	共析反应生成的渗碳体
M	770	0	纯铁磁性转变点
N	1394	0	$\gamma\text{-Fe} \leftrightarrow \delta\text{-Fe}$ 转变温度 (A_4)
O	770	~0.5	w(C) ≈ 0.5% 合金的磁性转变点
P	727	0.022	碳在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的最大溶解度
S	727	0.76	共析点 (A_1)
Q	600	0.0057	600℃ 时碳在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的溶解度

相图中有 L 、 δ 、 γ 、 α 和 Fe_3C 5 个单相区，两个单相区所夹的区域为双相区，分别为 $L+\delta$ 、 $L+\gamma$ 、 $L+\text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\delta+\gamma$ 、 $\gamma+\text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\alpha+\gamma$ 和 $\alpha+\text{Fe}_3\text{C}$ 7 个两相区。

图中 $ABCD$ 为液相线， $AHJECF$ 为固相线。 ES 是碳在奥氏体中的溶解度曲线，又叫 A_{cm} 线。 E 点温度为 1147°C ，此时碳在奥氏体中的溶解度最大，为 2.14% ； S 点温度为 727°C ，对应的碳的溶解度为 0.76% 。因此 E 点成分的奥氏体在从 1147°C 冷却至 727°C 的过程中，将从奥氏体中析出渗碳体，这种渗碳体称为二次渗碳体，记作 Fe_3C_1 。

PQ 线是碳在 α 铁素体中的溶解度曲线。 P 点温度为 727°C ，此时碳在铁素体中有最大溶解度，为 0.022% ，降至 600°C 时，溶解度仅为 0.0057 。所以 P 点成分的铁素体自 727°C 冷却到室温的过程中，将从铁素体中析出渗碳体，此渗碳体为三次渗碳体，记作 Fe_3C_3 。

GS 线又叫 A_3 线，是冷却时从奥氏体中开始析出铁素体的转变曲线， GP 线是加热时从铁素体中开始析出奥氏体的转变曲线。此外图中还有 3 条水平线，即 HJB 、 ECF 和 PSK ，分别代表着 3 个恒温转变，它们是：

1493°C 时为包晶转变 (HJB 包晶转变线)， B 点成分的液相和 H 点成分的 δ 铁素体进行包晶反应生成 J 点成分的奥氏体，即 $L_B + \delta_H \rightarrow \gamma_J$ 。

1147°C 时为共晶转变 (ECF 共晶转变线)， C 点成分的液相通过共晶转变生成 E 点成分的奥氏体和渗碳体，即 $L_C \rightarrow \gamma_E + \text{Fe}_3\text{C}$ 。反应得到的共晶体 ($\gamma_E + \text{Fe}_3\text{C}$) 称莱氏体，用字母“ L_d ”表示。莱氏体继续冷却至 727°C 时，莱氏体中的奥氏体要发生相变，相变后的莱氏体称低温莱氏体，用“ L_d' ”表示。

727°C 时为共析转变 (PSK 共析转变线)， S 点成分的奥氏体共析分解为 P 点成分的 α 铁素体和渗碳体，即 $\gamma_S \rightarrow \alpha_P + \text{Fe}_3\text{C}$ 。所得到的共析组织 ($\alpha_P + \text{Fe}_3\text{C}$) 叫珠光体，用字母“ P ”表示。共析温度常以 A_1 表示， PSK 线又称 A_1 线。

8.9.3 铁碳合金的平衡结晶及组织变化过程

铁碳合金按含碳量及组织的不同，分为三大类，即：

工业纯铁： $w(\text{C})$ 小于 0.022% (P 点) 的铁碳合金称工业纯铁，它的特点是冷却过程中不发生共析反应。

钢： $w(\text{C})$ 在 0.022% (P 点) $\sim 2.14\%$ (E 点) 之间的铁碳合金叫做钢，其特点是结晶过程中不发生共晶反应。根据室温组织的不同，钢又分为

共析钢： $w(\text{C})$ 为 0.76% (S 点)；

亚共析钢： $w(\text{C})$ 小于 0.76% ；

过共析钢： $w(\text{C})$ 大于 0.76% 。

铸铁： $w(\text{C})$ 在 2.14% (E 点) $\sim 6.69\%$ (Fe_3C) 之间的铁碳合金称为铸铁，又称白口铁。白口铁的特点是结晶过程中均发生共晶转变，因而有较好的铸造性能，但渗碳体量很多，质脆，不能锻造。根据室温组织的不同，白口铁又分为

共晶白口铁： $w(\text{C})$ 为 4.30% (C 点)；

亚共晶白口铁： $w(\text{C})$ 小于 4.30% ；

过共晶白口铁： $w(\text{C})$ 大于 4.30% 。

下面以 7 种具有代表性的合金为例，说明上述不同类型的铁碳合金的平衡结晶和组织变化过程。

(1) 工业纯铁：图 8-36 中合金 a 为工业纯铁冷却过程中组织变化示意图。工业纯铁在

从高温液相开始冷却时,首先在 a_1 点温度开始从液相中结晶出 δ 铁素体,结晶完毕后形成单相 δ (a_2)。冷却至 a_3 点温度时开始从 δ 相中析出 γ 相,并且如图所示, γ 相往往在 δ 相的晶界上形核。在 a_4 点温度, δ 相全部转化为 γ 相。继续冷却至 a_5 点温度,在 γ 相的晶界上开始有 α 铁素体形核,至 a_6 点温度, γ 相全部转变为 α 铁素体。在 a_7 点温度, α 铁素体中的碳达到饱和,继续冷却时将从 α 铁素体中析出三次渗碳体 Fe_3C_1 ,并且 Fe_3C_1 经常分布于 α 的晶界上。因此,工业纯铁室温下的平衡组织为 α 铁素体和分布于 α 晶界上的 Fe_3C_1 。

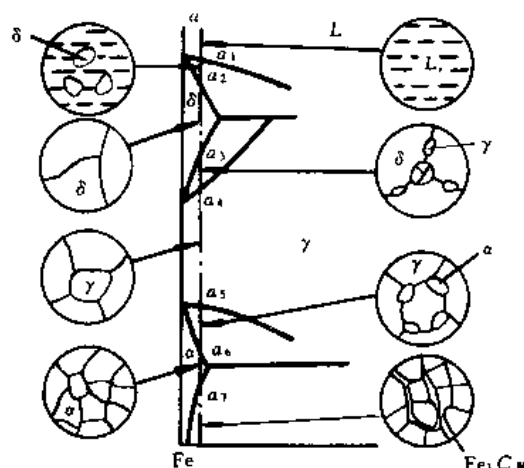


图 8-36 工业纯铁冷却过程组织变化示意图

(2) 共析钢: 图 8-37 (a) 中合金 b 为共析钢冷却过程中组织变化示意图。共析钢从液相开始

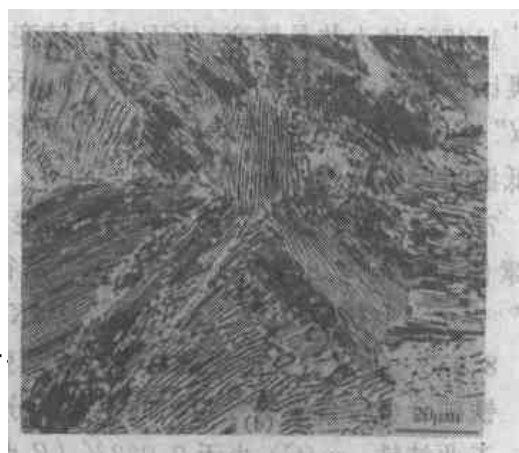
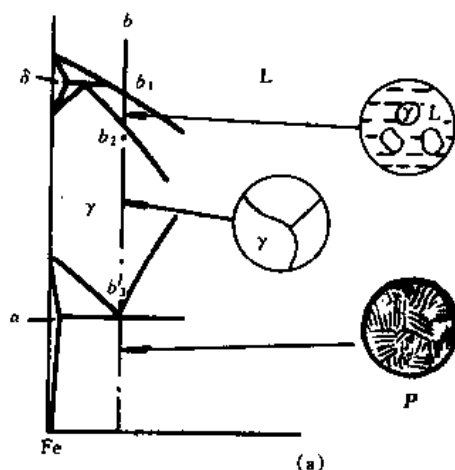


图 8-37 共析钢冷却过程组织变化 (a) 及室温金相组织 (b)

冷却时,首先在 b_1 点温度开始从液相中结晶析出 γ 相,在 b_2 点温度 γ 相结晶完毕。单相 γ 冷却至 b_3 点温度,即共析温度时,发生共析转变,得到珠光体组织。珠光体组织为 α 铁素体和渗碳体的两相混合物,在图 8-35 利用杠杆定律可计算珠光体中 α 铁素体和渗碳体的相对量

$$\alpha\% = \frac{SK}{PK} \times 100\% = \frac{6.69 - 0.76}{6.69 - 0.022} \times 100\% = 88.9\%$$

$$\text{Fe}_3\text{C}\% = \frac{PS}{PK} \times 100\% = \frac{0.76 - 0.022}{6.69 - 0.022} \times 100\% = 11.1\%$$

在继续冷却过程中,珠光体中的铁素体成分沿 PQ 线变化,因此随着温度的降低将从铁素体中不断析出 Fe_3C_1 ,只是 Fe_3C_1 析出量较少,可以忽略,所以共析钢室温平衡组织为珠光体。如图 8-37 (b) 所示,珠光体是由交替排布的片层铁素体和渗碳体构成的。

(3) 亚共析钢: 图 8-38 (a) 为合金 c 冷却过程组织变化示意图。该合金自液相冷却时,

首先在 c_1 点温度开始结晶出 δ 铁素体，冷却至 c_2 点温度，即包晶反应温度，液相成分变到 B 点， δ 相成分变到 H 点，二者发生包晶反应生成 J 点成分的 γ 相。包晶反应结束后， δ 相消失，为 $L+\gamma$ 两相组织。在继续冷却的过程中，剩余液相结晶形成 γ 相，在 c_3 点温度结晶全部结束，得到单相 γ 。 γ 相冷却至 c_4 点温度，开始在晶界位置处有 α 铁素体形核。继续降低温度， α 铁素体的量不断增多，在 c_5 点温度，即共析转变温度， γ 相成分变到 S 点， α 相成分变到 P 点，此时 S 点成分的奥氏体发生共析分解，形成珠光体。共析反应结束后的组织为 α 铁素体和珠光体，通常把在共析反应前从奥氏体中析出的铁素体称为先共析铁素体。

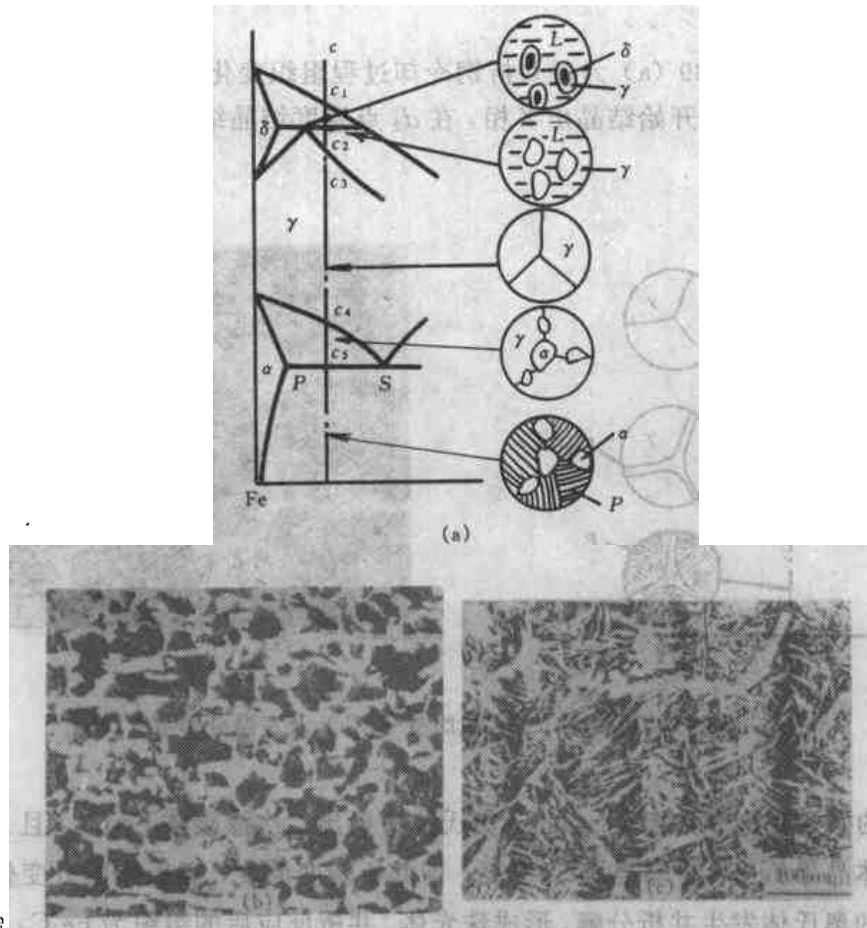


图 8-38 亚共析钢冷却过程组织变化 (a) 及室温下的网状组织 (b) 和魏氏组织 (c)

设 c 合金 $w(C)$ 为 0.3%，则共析反应结束后组织中先共析铁素体和珠光体的相对量为

$$\alpha\% = \frac{c_5 S}{PS} \times 100\% = \frac{0.76 - 0.3}{0.76 - 0.022} \times 100\% = 62.2\%$$

$$P\% = \frac{c_5 P}{PS} \times 100\% = \frac{0.3 - 0.022}{0.76 - 0.022} \times 100\% = 37.8\%$$

此时合金中 α 与 Fe_3C 两相的相对量为

$$\alpha\% = \frac{c_5 K}{PK} \times 100\% = \frac{6.69 - 0.3}{6.69 - 0.022} \times 100\% = 95.8\%$$

$$\text{Fe}_3\text{C}\% = \frac{c_s P}{PK} \times 100\% = \frac{0.3 - 0.022}{6.69 - 0.022} \times 100\% = 4.2\%$$

继续冷却时,从先共析铁素体及珠光体中的铁素体中都有三次渗碳体 Fe_3C_3 的析出,只不过析出量很少且附着在共析渗碳体上,对组织没有明显影响,因此亚共析钢室温平衡组织为先共析铁素体 α 和珠光体。

亚共析钢中的先共析铁素体可能呈不同的形态,先共析铁素体在奥氏体晶界上形核后,可形成沿原奥氏体晶界的网状先共析铁素体,如图 8-38 (b) 所示;也可以沿奥氏体晶内某特定晶面生长成互相平行的片状,如图 8-38 (c) 所示的魏氏组织。图中黑色的为珠光体,白色的为先共析铁素体。

(4) 过共析钢:图 8-39 (a) 为过共析钢冷却过程组织变化示意图。合金 d 从液相开始冷却时,首先在 d_1 点温度开始结晶出 γ 相,在 d_2 点温度结晶结束,得到单相 γ 。在 d_3 点温

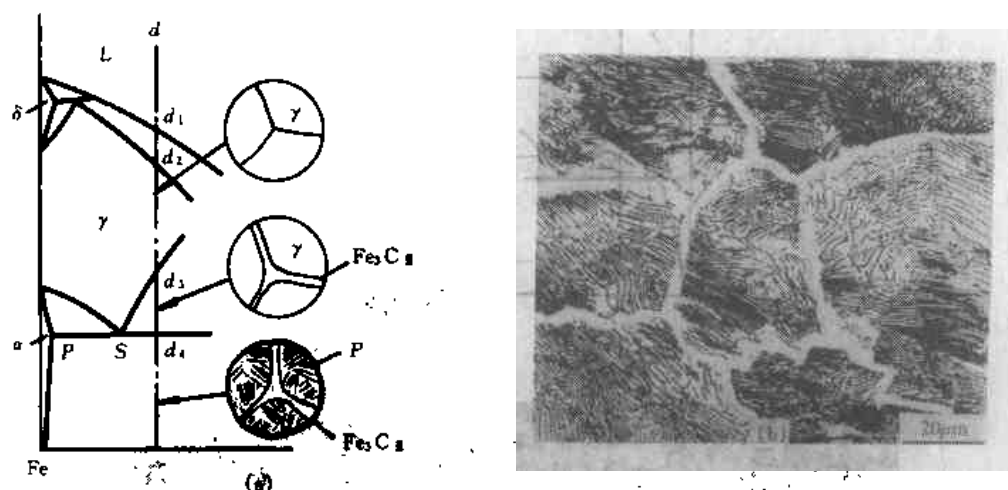


图 8-39 过共析钢冷却过程组织变化 (a) 及室温金相组织 (b)

度奥氏体中的碳达到饱和,继续冷却时,奥氏体中析出二次渗碳体 Fe_3C_1 ,且 Fe_3C_1 通常呈网状沿奥氏体晶界析出。冷却至 d_4 点温度,即共析转变温度,奥氏体成分变化到 S 点,此时 S 点成分的奥氏体发生共析分解,形成珠光体。共析反应后的组织为 Fe_3C_1 和珠光体,设 d 合金的 $w(\text{C})$ 为 1.0%,则二者在组织中的相对量为

$$\text{Fe}_3\text{C}_1\% = \frac{d_4 S}{SK} \times 100\% = \frac{1.0 - 0.76}{6.69 - 0.76} \times 100\% = 4.0\%$$

$$P\% = \frac{d_4 K}{SK} \times 100\% = \frac{6.69 - 1.0}{6.69 - 0.76} \times 100\% = 96.0\%$$

自共析温度继续冷却时,珠光体中的铁素体会析出三次渗碳体,同样因为析出量少而可以忽略,所以过共析钢室温平衡组织为 Fe_3C_1 和珠光体。图 8-39 (b) 为过共析钢的室温组织,黑色的为珠光体,白色网状组织为碳化物。

过共析钢中的网状碳化物随钢中含碳量的增多而增加,网状碳化物对钢的性能有极恶劣的影响,特别是造成钢的塑性和冲击韧性的大幅度降低,因此在实际生产中一定要避免或消除这种网状碳化物。

(5) 共晶白口铁：图 8-40 (a) 为共晶白口铁冷却时的组织变化示意图。合金 e 自液相冷却时，首先达到共晶温度，全部发生共晶转变，形成莱氏体。莱氏体是由奥氏体和渗碳体组成的两相混合物，共晶反应结束后莱氏体中两相的相对量为

$$\gamma\% = \frac{CF}{EF} \times 100\% = \frac{6.69 - 4.30}{6.69 - 2.14} \times 100\% = 52.5\%$$

$$\text{Fe}_3\text{C}\% = \frac{EC}{EF} \times 100\% = \frac{4.30 - 2.14}{6.69 - 2.14} \times 100\% = 47.5\%$$

莱氏体在共晶温度以下继续冷却时，渗碳体不再发生变化，而莱氏体中的奥氏体成分沿 ES 线变化，从奥氏体中析出 Fe_3C_1 ，但这种二次渗碳体附着在共晶渗碳体上，金相观察时很难分辨。继续冷却至共析温度时，奥氏体成分变到 S 点，莱氏体中的奥氏体发生共析分解形成珠光体，这种经过共析转变后的莱氏体称为低温莱氏体。低温莱氏体在自共析温度继续冷却时，还将从珠光体中的铁素体中析出三次渗碳体，同样这种三次渗碳体也是无法分辨的。所以共晶白口铁室温组织为低温莱氏体。图 8-40 (b) 为共晶白口铁的室温组织，黑色的为低温莱氏体中的珠光体，白色的为渗碳体。如上所述，虽然低温莱氏体中既有共晶渗碳体，又有二次渗碳体和三次渗碳体，但在金相组织中是无法将它们分辨开的。

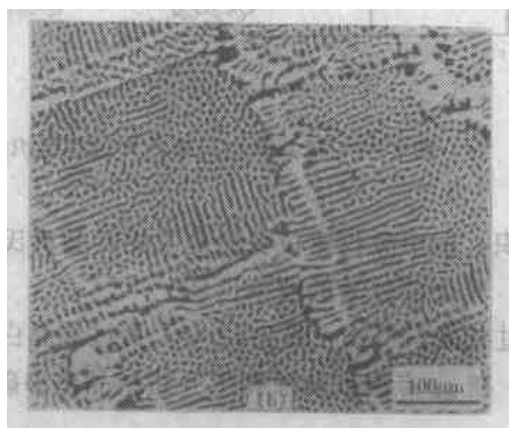
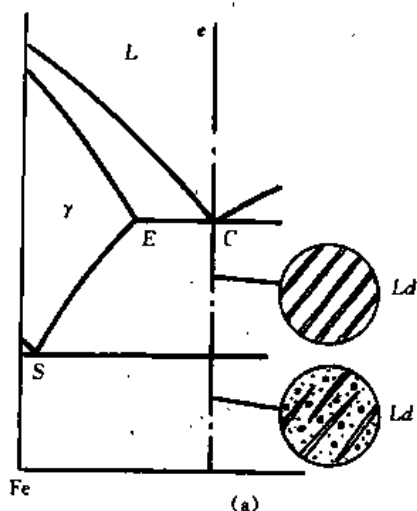


图 8-40 共晶白口铁冷却过程组织变化 (a) 及室温金相组织 (b)

(6) 亚共晶白口铁：图 8-41 (a) 为亚共晶白口铁冷却时组织变化示意图。合金 f 自液相冷却时，在 f_1 点温度开始结晶出奥氏体，之后液相成分沿着 BC 线变化， γ 相成分沿着 JE 线变化。冷却至 f_2 点，即共晶温度时，液相成分变化到 C 点， γ 相成分变化到 E 点，此时剩余液相发生共晶转变，形成莱氏体。共晶转变后的组织为奥氏体和莱氏体，通常也把在共晶转变之前由液相结晶得到的奥氏体称为先共晶奥氏体。设 f 合金的 $w(\text{C})$ 为 3.0%，则共晶转变后组织中先共晶奥氏体和莱氏体的相对量为

$$\gamma\% = \frac{f_2C}{EC} \times 100\% = \frac{4.30 - 3.0}{4.30 - 2.14} \times 100\% = 60.2\%$$

$$\text{Ld}\% = \frac{f_2E}{EC} \times 100\% = \frac{3.0 - 2.14}{4.30 - 2.14} \times 100\% = 39.8\%$$

自共晶温度继续降温时，从先共晶奥氏体和莱氏体中的奥氏体中均析出二次渗碳体，且 Fe_3C_1 沿先共晶奥氏体晶界呈网状析出。随着温度的降低，奥氏体成分沿 ES 线变化，达到 f_3 点，即共析温度时， S 点成分的奥氏体，包括先共晶奥氏体和莱氏体中的奥氏体均发生共析转变，形成珠光体，这时的莱氏体即为低温莱氏体，所以共析转变后组织为珠光体、低温莱氏体和 Fe_3C_1 。共析转变后继续降低温度时，从珠光体和低温莱氏体中的铁素体中都有三次渗碳体析出，同样这些三次渗碳体对组织没有明显影响。图 8-41 (b) 为亚共晶白口铁

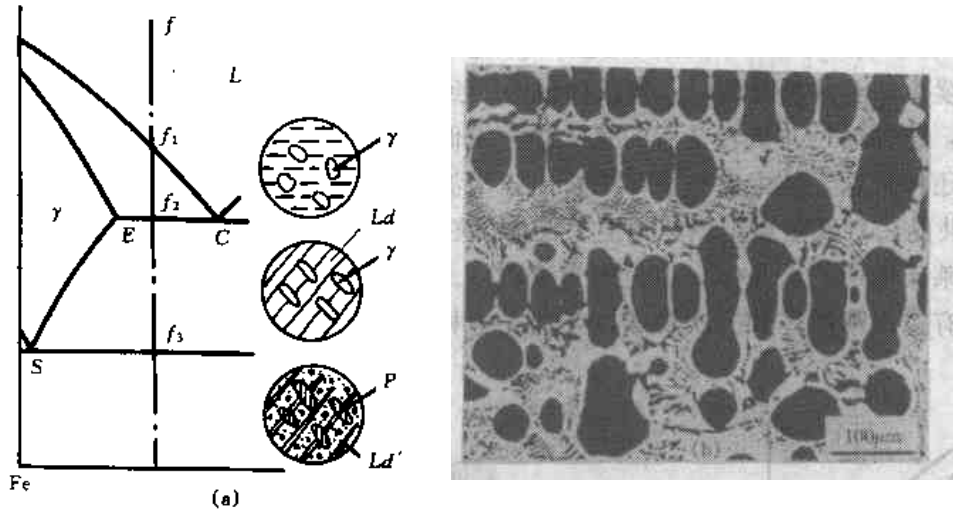


图 8-41 亚共晶白口铁冷却过程组织变化 (a) 及室温金相组织 (b)

的室温组织，图中黑色树枝状的是由先共晶奥氏体转变得到的珠光体，其周围是白色的二次渗碳体，其余部分为低温莱氏体。

(7) 过共晶白口铁：图 8-42 (a) 为过共晶白口铁冷却时组织变化示意图。合金 g 自液相冷却时，在 g_1 点温度从液相中开始结晶出渗碳体，这种直接从液相中结晶析出的渗碳体

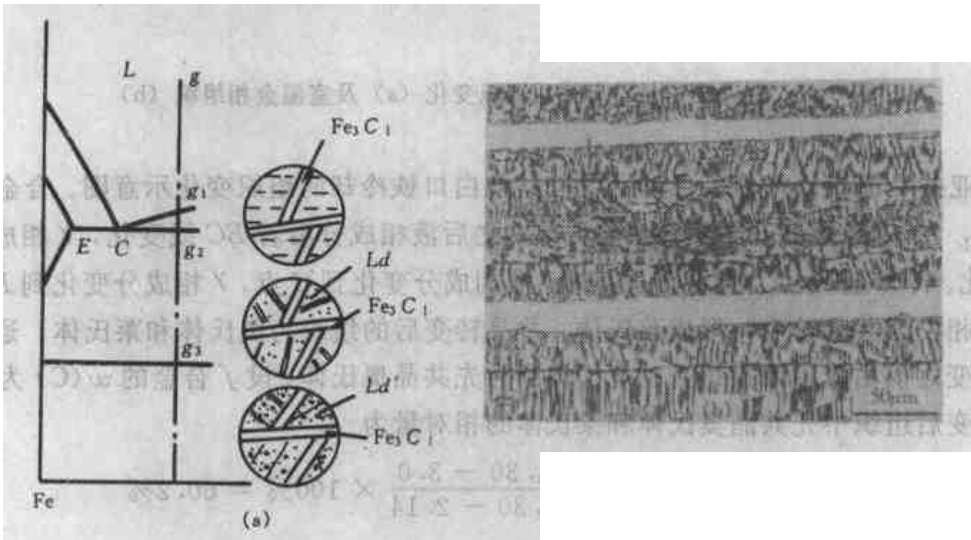


图 8-42 过共晶白口铁冷却过程组织变化 (a) 及室温金相组织 (b)

称为一次渗碳体, 记作 Fe_3C_1 。冷却至 g_2 点, 即共晶温度, 剩余液相变为 C 点成分, 发生共晶反应得到莱氏体。在继续冷却过程中, Fe_3C_1 不发生变化, 莱氏体的变化与共晶和亚共晶白口铁中的相同。因此过共晶白口铁室温组织为一次渗碳体和低温莱氏体。图 8-42 (b) 为过共晶白口铁的室温组织, 其中大块白色条状物质为 Fe_3C_1 , 其余部分为低温莱氏体。

需要指出的是, 在上述合金组织变化中出现了一次渗碳体、二次渗碳体和三次渗碳体, 加之共晶和共析组织中的渗碳体, 这些渗碳体的成分和晶体结构都是相同的, 属同一相。不同的名称说明它们析出的母相不同, 析出的顺序和存在的状态也不同。

另外, 从 $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$ 相图可知, 铁碳合金室温下相组成物均为铁素体和渗碳体, 并且随含碳量的增加, 渗碳体量不断增多。而相比之下, 室温组织组成物却有 α 、 Fe_3C_1 、 P 、 Fe_3C_2 、 Ld' 和 Fe_3C_1 六种, 含碳量对铁碳合金组织的影响也很复杂, 图 8-43 为不同铁碳合金金相组织图。

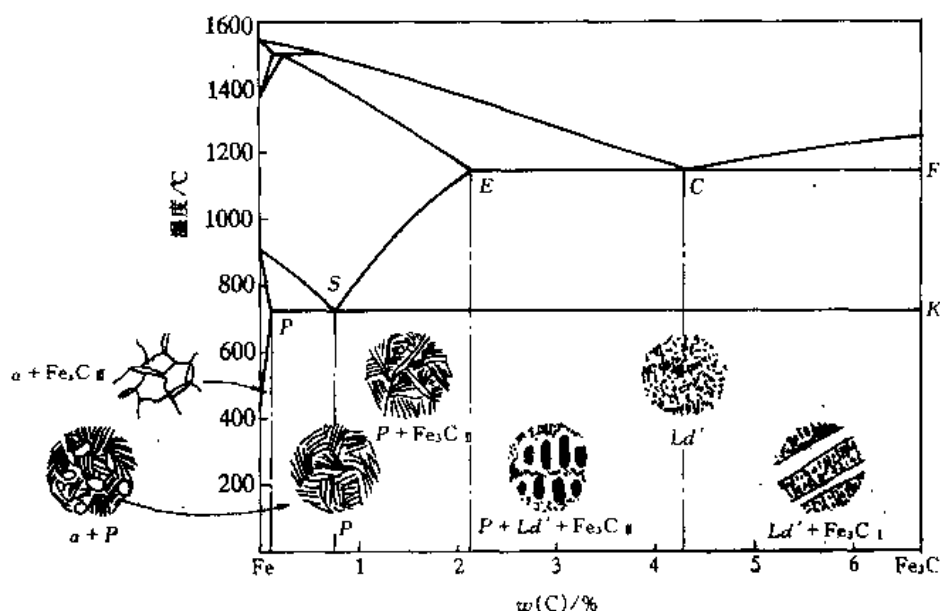


图 8-43 不同铁碳合金的金相组织图

8.10 三元相图

由于工业上使用的材料绝大多数是二元系或三元系, 并且这些材料都或多或少地加入或带入某些微量元素, 所以多元系的应用也是十分广泛的。对于多元系来说, 一般材料的性质主要决定于其中的二、三个组元, 着重分析这些二元系和三元系的相变、相组织等问题, 而把含量较少的组元作为影响因素来考虑, 就使问题简化了。所以除了二元相图之外, 三元相图也是非常重要的。

8.10.1 三元相图的基本知识

三元系 $c=3$, 根据相律, 在恒压下, 自由度 $f=4-\phi$ 。因为相数 ϕ 至少为 1, 所以三元系中自由度的最大值为 3, 即温度和系统中两个组元的浓度。三元恒压相图是一个三维的立体图形, 通常以水平面上的图形表示三元系的成分, 垂直轴表示温度。

8.10.1.1 三元系浓度的表示方法

最常用的表示三元系浓度的方法是浓度三角形。如图 8-44 所示，浓度三角形是一个等边三角形，3 个角顶分别代表三元系的 3 个组元 A、B、C；把 3 个边进行一百等分，则 3 个边是 3 个二元系 A-B、B-C 和 C-A 的成分变化轴。例如在 AC 边上，B 组元的含量为零，从 A 到 C，C 组元的浓度由 0 变化到 100%，AB 边和 BC 边同理。三角形内的任意一点，代表 A-B-C 三元系的一个成分。这是因为过三角形内任意一点，例如 P 点，顺次作 3 个边的平行线与 3 边分别交于 D、E、F，如图所示，得到三条线段 PD、PE 和 PF，可以证明这 3 条线段之和等于一边的长度，即 100%，因此浓度三角形内的点与三元系成分之间是一一对应的。浓度三角形内 P 点所代表的浓度就是三边上的交点 D、E、F 所指示的浓度值，即 $w(A) = 30\%$ ， $w(B) = 35\%$ ， $w(C) = 35\%$ 。

反之，如果已知某一三元系的浓度值，可根据上述原则，在浓度三角形内确定对应的成分点。例如已知 $w(A) = 30\%$ ， $w(B) = 35\%$ ， $w(C) = 35\%$ ，如图 8-44 所示，在 $w(A)$ 轴上找出浓度为 30% 的点 D，在 $w(B)$ 轴上找出浓度为 35% 的点 E。过 D 作 A 的对边 BC 边的平行线，过 E 作 B 的对边 AC 边的平行线，两平行线交于 P，则 P 点为所求。并且过 P 点作 AB 边的平行线交 AC 边于 F，则 F 点所指示的浓度值必为 $w(C) = 35\%$ 。

浓度三角形内有两种具有特殊性质的直线对分析三元相图是十分有用的，它们是：

(1) 平行于浓度三角形一边的直线，所含对角顶点组元的浓度不变。如图 8-45 所示，平行于 AB 边的直线 DE 上的各点，C 组元的浓度值都相同，为 D 点所指示的浓度值。

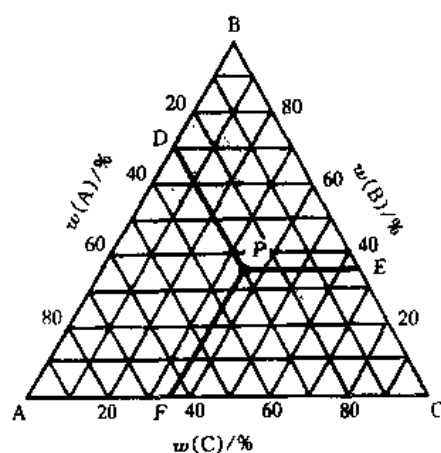


图 8-44 浓度三角形

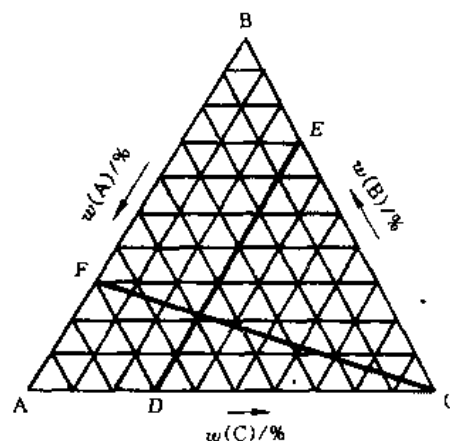


图 8-45 浓度三角形上的特性直线

(2) 过三角形一顶点的直线，所含另外两组元的浓度之比不变。例如过 C 点的直线 CF 上的各点，A、B 组元浓度之比不变，即 $w(A) : w(B) = BF : AF$ 。

浓度三角形是三元系浓度的最常用的表示方法，除此之外，在某些特殊的情况下，也使用等腰三角形或直角三角形表示法。

若三元系中某一组元的含量极少，例如 A-B-C 三元系中 C 组元的含量极少，那么在浓度三角形中，该成分点将距 AB 边很近，对于相图分析很不方便。为此令 AB 边不变，为 100%，将 AC、BC 边放大作为 $w(C) / \%$ 轴，就得到等腰三角形。如图 8-46 所示，取等腰三角形靠近底边的部分，成分点 P 的读取方法是：过 P 点作两腰的平行线分别交底边于 D、

E, 则 AD 段表示 B 组元的浓度, BE 段表示 A 组元的浓度, DE 段表示 C 组元的浓度。

若三元系中以某一组元为主, 另外两组元含量都很少时, 例如 $w(A)/\% = 96$, $w(B)/\% = 2$, $w(C)/\% = 2$, 则浓度三角形中对应的成分点 P 位于角顶 A 附近。在这种情况下, 为了更清楚地表示成分点附近的图形, 使用如图 8-47 所示的直角三角形。其中 2 个直角边分别为 2 个含量极少的组元的成分轴, 即 $w(B)/\%$ 和 $w(C)/\%$ 轴, 这样就可以作出对应的成分点 P (如图所示)。需要注意, 从直角三角形上不能直接读取 A 的浓度, 而要根据 $w(A)/\% = 100 - w(B)/\% - w(C)/\%$ 来确定。

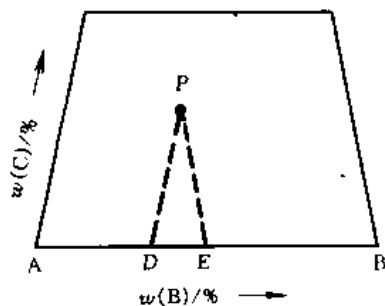


图 8-46 用等腰三角形表示三元系成分

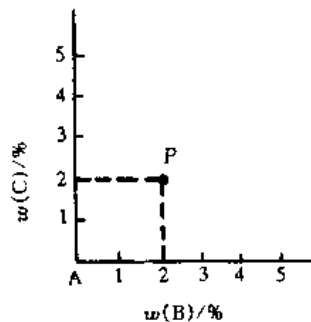


图 8-47 三元系浓度的直角表示

8.10.1.2 三元系中的杠杆定律和重心法则

A 杠杆定律 如果有两个 A-B-C 三元合金 P 和 Q, 质量分别为 W_P 和 W_Q , 将它们熔化成一个新的三元合金 S, 那么在浓度三角形中, 新合金 S 的成分点必落在 PQ 连线上, 并且 $PS/SQ = W_Q/W_P$, 如图 8-48 所示。

反之, 如果已知三元系统的成分 S 和质量 W_S , 并且该系统在一定条件下为 α, β 两相平衡, 两相的成分点分别为 P 和 Q, 则 PQ 连线必过 S 点, 且根据杠杆定律, α, β 两相的质量分别为: $W_\alpha = \frac{QS}{PQ} \times W_S$, $W_\beta = \frac{SP}{PQ} \times W_S$ 。

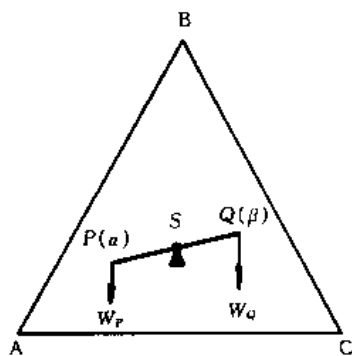


图 8-48 三元系中的杠杆定律

B 重心法则 如果将 3 个 A-B-C 三元合金 P、Q 和 R 熔化成一个新合金 S, 则成分点 S 的求法分两步考虑: 第一步, 取合金 P 和 Q, 求 P、Q 熔化后得到的 R' 合金的成分。如图 8-49, 按杠杆定律, R' 点在 PQ 线上, 且 $QR'/R'P = W_P/W_Q$, R' 合金的质量 $W_{R'} = W_P + W_Q$; 第二步, 将 R' 合金与 R 合金熔化得到 S 合金。同理 S 点在 R'R 线上, 且 $R'S/SR = W_R/W_{R'}$ 。S 点称 $\triangle PQR$ 的质量重心, 也就是说, P、Q、R 合金熔化得到的新合金 S 的成分点在 $\triangle PQR$ 的质量重心上, 这就是重心法则。显然重心法则是杠杆定律在 3 个体系混合情况下的应用, 这种方法也可以推广到确定 3 个以上体系混合后的成分。

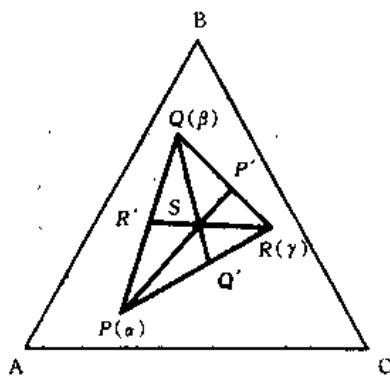


图 8-49 三元系中的重心法则

重心法则也可以求三相平衡时各相的质量。例如已知三元系统的成分 S 和质量 W_s ，在一定条件下该合金存在着 α 、 β 、 γ 三相平衡，三相成分点分别为 P 、 Q 和 R ， PS 、 QS 和 RS 连线延长交 $\triangle PQR$ 各边分别于 P' 、 Q' 和 R' ，则 α 、 β 、 γ 的质量分别为： $W_\alpha = \frac{SP'}{PP'} \times W_s$ ， $W_\beta = \frac{SQ'}{QQ'} \times W_s$ ， $W_\gamma = \frac{SR'}{RR'} \times W_s$ 。

8.10.2 三元匀晶相图

如前所述，三元恒压相图是一个三维的立体图形，若以浓度三角形表示三元系的成分，则三元恒压相图是一个正三棱柱。如图 8-50 (a) 为三元匀晶相图，图中三棱柱的底平面是浓度三角形 ABC ，垂直于此浓度三角形的竖轴表示温度，3 个棱柱 AA' 、 BB' 、 CC' 分别表示 3 个纯组元 A 、 B 、 C 的状态随温度的变化，3 个柱面是 3 个组元两两组成的二元系，即 A - B 、 B - C 、 C - A 二元系相图，通常也称上述 3 个二元系为边二元系。

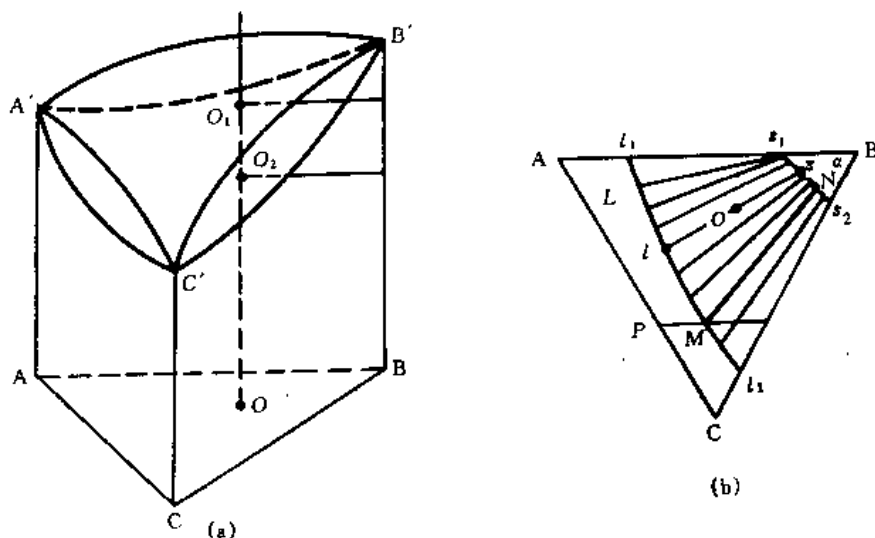


图 8-50 三元匀晶相图 (a) 及其等温截面图 (b)

三元匀晶相图的特点是 3 个边二元系均为二元匀晶系统，因此图中 $A'B'C'$ 构成的上凸曲面为液相面，构成的下凹曲面为固相面。与二元匀晶系相似，三元匀晶系统存在着液相区 L 和固相区 α 两个单相区，一个 $L+\alpha$ 两相区。应用这个相图可以解释三元匀晶系统冷却时的相变过程。设某三元系统的成分点为 O ，过 O 作浓度三角形的垂线分别交液相面和固相面于 O_1 和 O_2 点。该合金在 O_1 温度以上处于液相区，根据相律，三元系单相区的自由度等于 3，说明可以在一定范围内任意改变温度和两个组元的浓度而不改变合金单相的性质。当冷却至 O_1 点温度，从液相中开始结晶出 α 相，合金进入两相区。三元系处于两相平衡时，描述体系状态性质的变量有温度 T 和两个相的成分 x_i^L 、 x_i^α ($i=A, B, C$)。根据相律，三元系两相平衡时的自由度为 2，因此两相平衡时有 2 个独立变量。例如温度和液相的成分 x_A^L 一旦确定，则 x_B^L 、 x_C^L 和 x_i^α ($i=A, B, C$) 也就被确定了。这个结论在接下来将要介绍的等温截面图中还会得到更清楚的解释。合金 O 继续冷却至 O_2 温度，结晶结束，得到均匀的 α 固溶体，该固溶体一直保持至室温。

由于三元相图是一个立体图,应用很不方便,因此常使用三元相图的截面图。截面图包括水平截面图和垂直截面图,水平截面图也称等温截面图,它用来表示在某一确定的温度下,三元系的相、相平衡及平衡相成分。在某一指定温度 t 下作平行于水平面的平面截三元立体图形,得到如图 8-50 (b) 所示的等温截面图。对照完整的三元相图可知,图 8-50 (b) 中 Bs_1s_2 为 α 固相区, l_1ACl_2 为液相区, $s_1l_1l_2s_2$ 为 $L+\alpha$ 两相区。在等温截面图上,系统成分点处在哪个相区,说明在该温度下系统平衡状态为哪些相。例如合金 O 的成分点落在两相区,说明在此温度下合金 O 为液、面两相平衡共存,并且液相的平衡相成分一定落在 l_1l_2 线上,设为 l 点, α 相的平衡相成分一定落在 s_1s_2 线上,设为 s 点,连接 l 与 s 的线 ls 一定过系统成分点 O 。像 ls 这样,连接两个相互平衡的相成分点的直线叫做共轭线。在等温截面图上,两相区可以看作是由一系列共轭线所组成的区域。

需要注意的是,三元系中两相平衡时,一旦其中一个相的成分确定了,则与之平衡的另一个相的成分也就确定了,因此这条共轭线也被惟一地确定了,它同时也说明共轭线之间是不能相交的。根据以上分析,不难解释三元系两相平衡时的自由度问题。在等温条件下,三元系两相平衡时的自由度为 1,因此只要其中一个相一个组元的含量确定后,其他变量就都被确定了。例如假定 L 相的 C 组元含量为 P ,如图 8-50 (b),过 P 点作平行于 AB 边的直线交 l_1l_2 于 M 点,则成分点 M 即为 L 相的平衡相成分。当 M 点确定后,过 M 点所作的共轭线 MN 是惟一的,因此液相的平衡相成分点 N 也就确定了。

在两相区,根据共轭线可以确定两相平衡体系中相的相对量,如图 8-50 (b) 中的合金 O ,在 t 温度下 L 和 α 相的相对量为

$$L\% = \frac{Os}{ls} \times 100\%, \alpha\% = \frac{Ol}{ls} \times 100\%$$

等温截面图是三元相图研究中最常用的表示方法,利用等温截面图可以分析在特定温度下,系统的相组成、相平衡成分和相的相对量。通常对于复杂的三元相图,往往给出多个等温截面图。例如大多数的三元相图集都提供一定温度间隔的等温截面图,配合完整的三元立体图形,更直接更清楚地表达三元系的相平衡关系。

垂直截面图主要用来分析温度变化时合金的相变过程。通常截面的截取位置有两种,一种是垂直于浓度三角形并过其一个顶点的截面,如图 8-51 (b) 为过顶点 A 的垂直截面图,截面上 B 、 C 组元浓度之比不变;另一种是垂直于浓度三角形且平行于浓度三角形一边的截

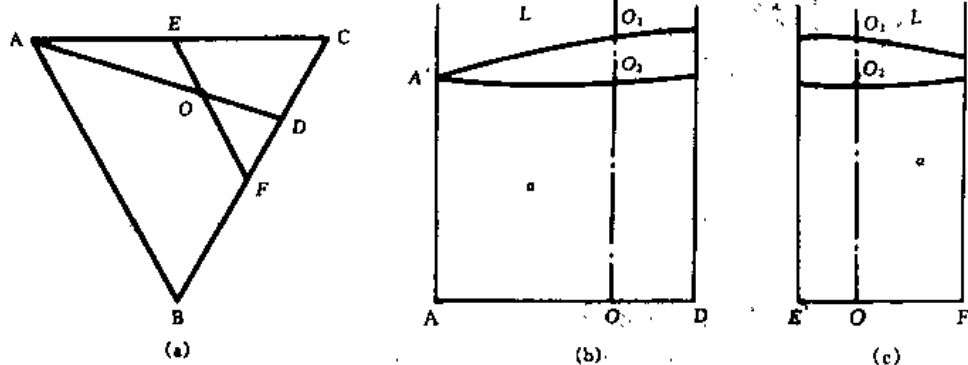


图 8-51 三元匀晶相图的垂直截面图

(a) 浓度三角形上的特性直线; (b) 沿 AD 线的垂直截面图; (c) 平行于 AB 边的垂直截面图

面, 如图 8-51 (c) 为平行于 AB 边的垂直截面图, 截面上 C 组元含量不变。

从图 8-51 中可以看到, 合金 O 在 O_1 温度以上为均匀的液相 L, 从 O_1 温度开始结晶出 α , 在 O_2 温度结晶结束, 在 O_2 温度以下为均匀的 α 相。垂直截面图与二元相图有很多相似之处, 但与二元相图不同的是, 垂直截面图上的相区分界线是垂直截面与三元立体相图相区分界面的交线, 并不是平衡相成分随温度的变化曲线, 因此不能用来确定平衡相成分, 也不能在垂直截面图上使用杠杆定律计算两相的相对量。

三元匀晶系的平衡结晶与二元匀晶系相似, 也存在着选分结晶。设三元系中纯组元 A、B、C 的熔点分别为 A' 、 B' 和 C' , 且 B 组元熔点 B' 温度最高, 则系统自高温液相冷却时, 先结晶的固相含高熔点组元 B 较多, 使最后液相中含 B 组元较少, 平衡结晶过程如图 8-52 所示。设合金 O 自液相缓慢冷却时, 在 T_1 温度与液相面相遇, 开始结晶出成分为 α_1 的固溶体。从 T_1 开始, 温度不断降低, 直到 T_4 温度, 合金 O 与固相面相遇。在这个过程中, α 相的相对量不断增加, 液相的相对量减少, 并且 α 相的成分沿固相面变化, 依照 $\alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4$ 轨迹逐渐趋于成分点 O; 液相的成分沿液相面变化, 依照 $L_1L_2L_3L_4$ 轨迹逐渐远离成分点 O。其中 L_1 和 α_4 点成分相同, 与合金成分 O 相等。在 T_1 与 T_4 温度之间, 根据杠杆定律, 共轭线均通过 O 点, 因此不同温度下的共轭线方向是不同的。从图 8-52 (b) 浓度三角形上的投影可以看出, 共轭线两端点变化轨迹的投影呈蝶形曲线, 先结晶的 α 相成分 α_1 与合金成分相差很大, 距顶点 B 很近, 而最后结晶的液相 L_4 也与合金成分差别较大, 距顶点 B 最远。

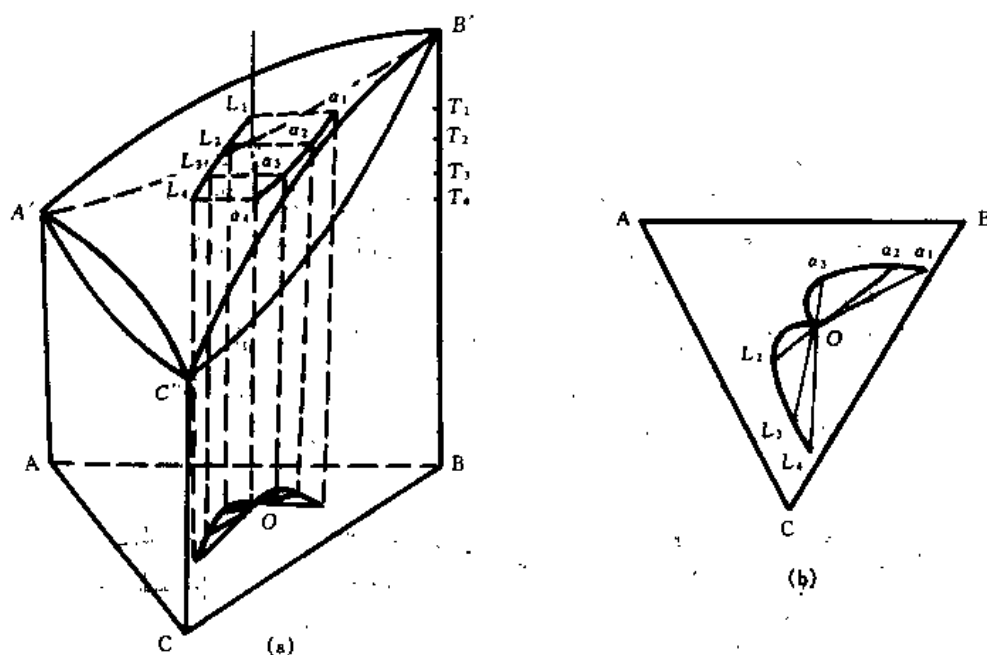


图 8-52 三元匀晶系的平衡结晶过程 (a) 及共轭线在浓度三角形上的投影 (b)

8.10.3 具有三相平衡的三元相图

根据相律, 三元系三相平衡时的自由度为 1, 因此在三相平衡区域, 即三相区只能任意地改变温度和成分之中的一个变量。温度变化时, 三相区都伴随有三相反应发生。三相反应有两类, 一类是共晶型反应, 即随着温度的降低发生由一相分解成两相的反应, 共晶、偏

晶、熔晶和共析都属于这一类反应；另一类是包晶型反应，即随着温度的降低，发生由两相转变成一相的反应，包晶、合晶和包析属于这一类反应，现分别介绍如下。

8.10.3.1 具有共晶型三相区的相图

最简单的具有共晶型三相区的相图如图 8-53 (a) 所示，其边二元系 A-B、A-C 为两个二元共晶系统，共晶温度分别为 E_1 和 E_2 ，且 $E_1 > E_2$ 。边二元系 B-C 为二元匀晶系统，B、C 两个组元形成的无限固溶体为 β 固溶体，同时在富 A 角，B、C 组元溶解在以 A 为溶剂的固溶体中形成 α 固溶体。相图中存在着 L、 α 和 β 3 个单相区， $L+\alpha$ 、 $L+\beta$ 和 $\alpha+\beta$ 3 个两相区和 1 个 $L+\alpha+\beta$ 共晶型三相区。

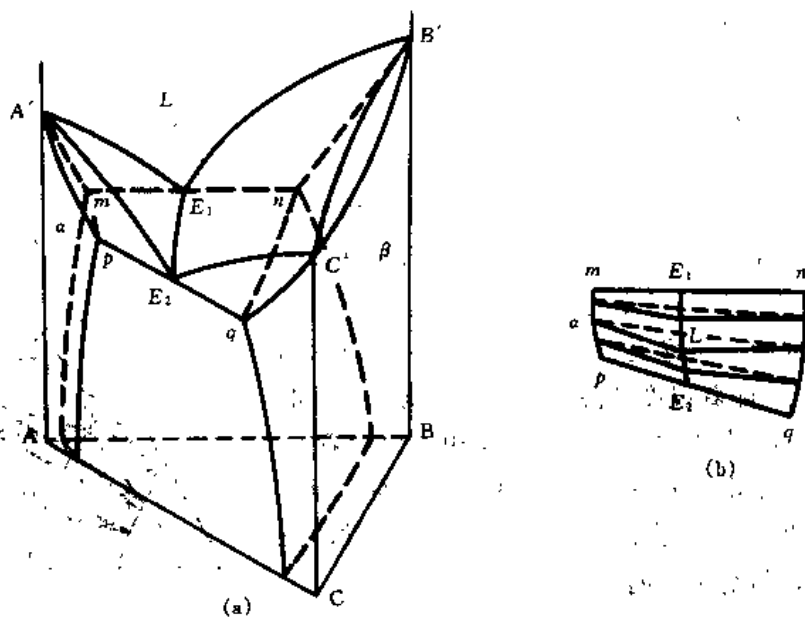


图 8-53 具有共晶型三相区的三元相图 (a) 及共晶型三相区 (b)

共晶型三相区是一个三棱柱，如图 (b) 所示，三棱柱上起自 A-B 二元系的共晶线 mE_1n ，下止于 A-C 二元系的共晶线 pE_2q ，因此三相区的上限温度为 E_1 ，下限温度为 E_2 。三棱柱的 3 个侧面为曲面 mE_1nqE_2p 、 mE_1E_2p 和 nE_1E_2q ，这 3 个侧面同时也分别是 $\alpha+\beta$ 、 $L+\alpha$ 、 $L+\beta$ 两相区的边界面，因此在 3 个侧面上分别存在着 $\alpha-\beta$ 、 $L-\alpha$ 和 $L-\beta$ 两相平衡，换言之，三棱柱 3 个侧面均是由一系列的共轭线所组成的。

图 8-54 为在 E_1 与 E_2 之间某一温度 t 所作的上述三元系 (图 8-53) 的等温截面图， $L+\alpha+\beta$ 三相区为三角形 XYZ。在三元等温截面图上，三相区均为三角形，称此三角形为共轭三角形。共轭三角形具有如下特点：

(1) 共轭三角形的 3 条边与 3 个两相区相接触，如图中的 XY 边与 $\alpha+\beta$ 两相区接触，XZ 边与 $L+\alpha$ 两相区接触，YZ 边与 $L+\beta$ 两相区接触。再进一步说，XY 边实

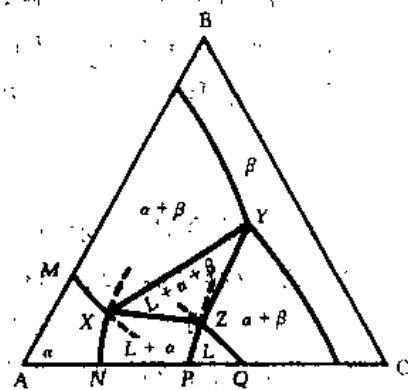


图 8-54 具有共晶型三相区的三元系等温截面图 ($E_2 < t < E_1$)

质上是 $\alpha+\beta$ 两相区在 t 温度下的一条特殊的共轭线，同理 XZ 和 YZ 分别是 $L+\alpha$ 和 $L+\beta$ 两相区的共轭线。由于共轭三角形的 3 条边均是共轭线，所以共轭三角形为直边三角形。

(2) 共轭三角形的 3 个角顶分别与 3 个单相区相接，如图中的 X 与 α 相区接触， Y 与 β 相区接触， Z 与 L 相区接触。如果一个系统的成分落在共轭三角形 XYZ 范围内，表明在该温度下，系统处于 α 、 β 、 L 三相平衡，并且 α 、 β 、 L 三相的平衡相成分点就是 X 、 Y 、 Z 三点。这也正说明三元系三相区自由度为 1，一旦温度确定，3 个相的平衡相成分就确定了。

(3) 在共轭三角形内，若已知系统成分，可应用重心法则计算此温度下三相平衡时各相的相对量。

在等温截面图上，共轭三角形顶点处相交的 2 条单相区和两相区的分界线，如图 8-54 中的 MX 与 NX ，它们的延伸线可都进入两相区内，如 MX 延伸线进入 $L+\alpha$ 相区内， NX 延伸线进入 $\alpha+\beta$ 相区内；或者 2 条分界线的延伸线都进入三相区内，如图中的 PZ 和 QZ ，但不可能 1 条伸入两相区而另一条伸入三相区，也不可能 1 条或 2 条延伸进入单相区。

正如两相区是由一系列的共轭线所组成的一样，三相区也可以看作是由一系列的共轭三角形所组成的。在三相区的上限温度 E_1 ，共轭三角形缩扁为一直线 mE_1n ；在下限温度 E_2 ，共轭三角形亦缩扁为一直线 pE_2q 。在 E_1 与 E_2 温度之间，将不同温度下的共轭三角形投影到浓度三角形上，就得到如图 8-55 所示的投影图。可以看出，随着温度的降低，三相平衡时 α 相的平衡相成分沿着 mp 线变化， β 相的平衡相成分沿着 nq 线变化，液相的平衡相成分沿着 E_1E_2 线变化，而共轭三角形则沿着图中箭头所指示的降温方向平移，移动时三角形的顶点朝前，与箭头方向一致。

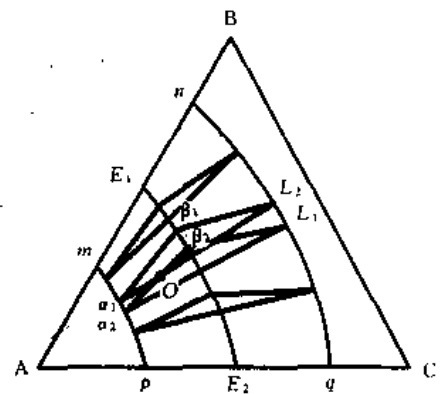


图 8-55 三元系共晶型三相区在浓度三角形的投影 ($t > E_2$)

在投影图中， AE_1E_2 是液相面 $A'E_1E_2$ 在浓度三角形上的投影（参看图 8-53）， BE_1E_2C 是液相面 $B'E_1E_2C'$ 的投影， Amp 是固相面 $A'mp$ 的投影， $BnqC$ 是固相面 $B'nqC'$ 的投影。显然成分位于 mE_1nqE_2p 范围内的系统，自液相冷却时都一定经历三相区，发生三相共晶反应，即 $L \rightarrow \alpha + \beta$ 。例如合金 O ，由于成分点落在 AE_1E_2 范围内，因此冷却时首先与液相面 $A'E_1E_2$ 相遇，结晶出 α 相，从而进入 $L+\alpha$ 两相区。继续冷却至某一温度，设为 t_1 温度，合金 O 在冷却时与三相区相遇；表现在投影图上， O 点刚好落在 t_1 温度所对应的共轭三角形 $\alpha_1L_1\beta_1$ 的一边 α_1L_1 上，此时合金仍为 α 、 L 两相共存，两相的相对量为

$$\alpha_1\% = \frac{OL_1}{\alpha_1L_1} \times 100\%, L_1\% = \frac{\alpha_1O}{\alpha_1L_1} \times 100\%$$

自 t_1 温度继续冷却，剩余的液相开始发生共晶反应，生成 α 和 β ，从而进入三相区，并且随着温度的继续降低，液相的相对量逐渐减少。冷却至 t_2 温度，成分点 O 刚好落在共轭三角形 $\alpha_2L_2\beta_2$ 的一边 $\alpha_2\beta_2$ 上，液相消失，共晶反应结束，合金 O 将离开三相区而进入 $\alpha+\beta$ 两相区，此时 α 、 β 两相的相对量为

$$\alpha\% = \frac{O\beta_2}{\alpha_2\beta_2} \times 100\%, \beta\% = \frac{\alpha_2O}{\alpha_2\beta_2} \times 100\%$$

8.10.3.2 具有包晶型三相区的三元相图

如果把图 8-53 (a) 中的 2 个二元共晶系换成 2 个二元包晶系, 就得到如图 8-56 (a) 所示的具有包晶型三相区的三元相图。与图 8-53 (a) 相比, 相区数目不变, 差别仅在于三相区的形状发生了变化。如图 8-56 (b) 所示, 包晶型三相区也是一个三棱柱, 三棱柱上起自 A-B 二元系的包晶线 mE_1n , 下止于 A-C 二元系的包晶线 pE_2q , 因此三相区的上限温度同样是 E_1 温度, 下限温度是 E_2 温度。在 E_1 与 E_2 温度之间, 随着温度的降低, 三相平衡时 α 相的平衡相成分沿着 mp 线变化, 液相的平衡相成分沿着 nq 线变化, β 相的平衡相成分沿着 E_1E_2 线变化, 且 E_1E_2 线在三相区的背面, 因此在如图 8-57 所示的等温截面图上包晶型共轭三角形的顶点是向后的。

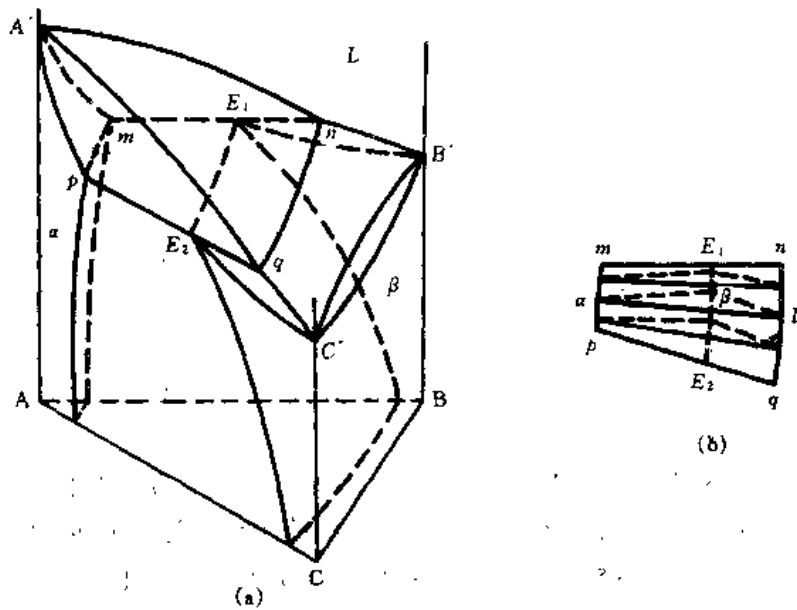


图 8-56 具有包晶型三相区的三元相图 (a) 及包晶型三相区 (b)

图 8-58 为在 E_1 与 E_2 温度之间一系列共轭三角形在浓度三角形上的投影图。随着温度的降低, 共轭三角形沿着图中箭头所指示的降温方向平移, 并且在移动时三角形的顶点朝

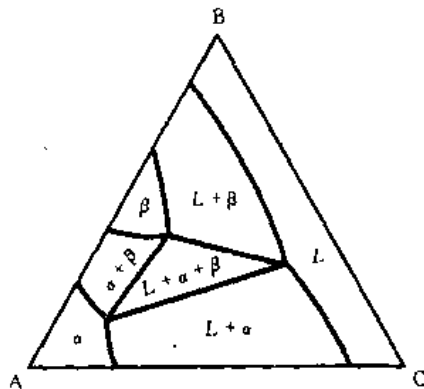


图 8-57 具有包晶型三相区的三元系等温截面图 ($E_2 < t < E_1$)

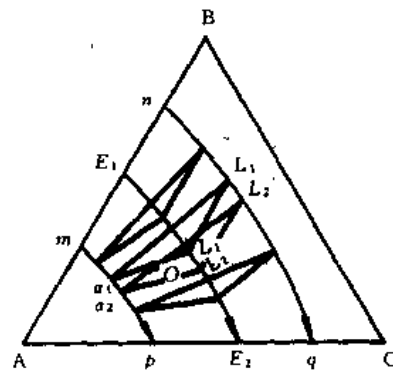


图 8-58 三元系包晶型三相区在浓度三角形的投影 ($t > E_2$)

后，与箭头方向相反，由此可以区别共晶型和包晶型三相反应。

在图 8-58 的投影图中，显然成分位于 mE_1nqE_2p 范围内的系统，例如成分点为 O 的系统，自液相冷却时一定经历三相区，发生三相包晶反应，即 $L+\alpha\rightarrow\beta$ 。与三相共晶反应不同的是，成分点 O 首先与共轭三角形 $\alpha_1\beta_1L_1$ 的底边 α_1L_1 相遇而开始进入三相区，当温度降低，三相包晶反应结束时，成分点 O 与共轭三角形 $\alpha_2\beta_2L_2$ 的一边 $\alpha_2\beta_2$ 相遇而离开三相区。冷却过程中相的相对量计算与三相共晶反应基本相同。

8.10.4 三元相图中的四相平衡

设 A-B-C 三元系中存在着以 A、B、C 3 个组元为溶剂的 α 、 β 、 γ 三个单相区和 1 个液相区，这 4 个相之间相互结合形成的各类相区如下：

(1) 两相区，其数目为 $N_2=\frac{4!}{2!(4-2)!}=6$ ，这 6 个两相区分别为 $L+\alpha$ 、 $L+\beta$ 、 $L+\gamma$ 、 $\alpha+\beta$ 、 $\alpha+\gamma$ 和 $\beta+\gamma$ 。

(2) 三相区，其数目为 $N_3=\frac{4!}{3!(4-3)!}=4$ ，这 4 个三相区分别为 $L+\alpha+\beta$ 、 $L+\alpha+\gamma$ 、 $L+\beta+\gamma$ 和 $\alpha+\beta+\gamma$ 。


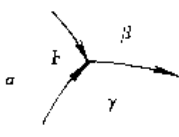
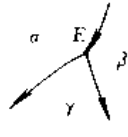
(3) 四相区只有一个，即为 $L+\alpha+\beta+\gamma$ 。三元系中只有发生四相平衡反应时才出现四相区，而四相平衡反应的形式只能有三种：第一种是由一相反应生成另外三相，这种反应称共晶型四相平衡反应，反应式可写成 $L\rightarrow\alpha+\beta+\gamma$ ；第二种是由两相反应生成另外两相，称包共晶型四相平衡反应，反应式为 $L+\alpha\rightarrow\beta+\gamma$ ；第三种是由三相反应生成一相，称包晶型四相平衡反应，反应式为 $L+\alpha+\beta\rightarrow\gamma$ 。

根据相律，三元系四相平衡时自由度为零，因此三元系中的四相平衡反应是一个不变反应，反应前后的温度及各相的成分不变，三元系中的四相区为一平面，称四相反应平面。

表 8-2 列出了上述三元四相反应的反应类型、四相反应平面形状以及与三相区、两相区的接触情况和液相单变量线的走向特征。

表 8-2 三元系各类四相反应的特征

反应类型	共晶型	包共晶型	包晶型
反应式	$L\rightarrow\alpha+\beta+\gamma$	$L+\alpha\rightarrow\beta+\gamma$	$L+\alpha+\beta\rightarrow\gamma$
四相平面的形状特征			
四相平面上下的相区配列			

反应类型	共晶型	包共晶型	包晶型
液相单变量线的降温走向			

四相反应平面上均有 4 个三相区、6 个两相区和 4 个单相区与之相联系, 其中三相区与四相区之间以界面相接触, 两相区与四相区之间以线接触, 单相区与四相区之间以点接触, 这种规律正是相区空间的接触法则, 即当 2 个相邻相区相数之差等于 1 时, 以分界面接触; 相数之差等于 2 或 0 时, 以分界线接触; 相数之差等于 3 时, 以点接触。

8.10.5 出现化合物的三元相图

三元系中的化合物也有稳定和不稳定化合物之分, 对于不稳定化合物, 熔化前即发生分解, 属于基本类型相图, 在此不予讨论。对于熔化前不发生分解的稳定化合物, 可将其当作一个“组元”来考虑, 这样原三元相图被划分成 2 个或若干个基本类型的三元相图。

8.10.5.1 出现二元稳定化合物的三元相图

三元系中由 2 个组元组成的化合物为二元化合物, 如图 8-59 为出现二元稳定化合物的三元相图投影图。把二元化合物 A_mB_n 作为一个“组元”, 则 A_mB_n -C 线把原三元相图划分成 A - A_mB_n -C 和 B - A_mB_n -C 两个伪三元相图。从投影图的分析可以看出, 这 2 个伪三元相图都是固态互不溶解的三元共晶相图, 成分处在 A - A_mB_n -C 范围内的系统, 自液相冷却时, 在 E_1 温度下发生四相共晶反应 $L_{E_1} \rightarrow A_mB_n + A + C$; 成分处在 B - A_mB_n -C 范围内的系统冷却时则在 E_2 温度下发生四相共晶反应 $L_{E_2} \rightarrow A_mB_n + B + C$ 。

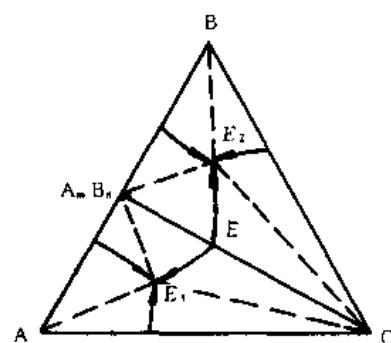


图 8-59 出现二元稳定化合物的三元相图投影图

若三元系中出现 A_mB_n 和 B_pC_q 2 个稳定的二元化合物, 如图 8-60 所示, 相图的划分方法有 2 种, 显然只有一种是符合实际的。因为若 2 种方法都成立, 则图中交叉点处的合金 O 将总是四相共存, 这是违背规律的。究竟哪种方法合理, 要通过实验来确定。把合金 O 均匀化退火, 若退火后存在着 A_mB_n , 证明按 C - A_mB_n 划分相图是正确的, 否则应按 A - B_pC_q 划分相图。

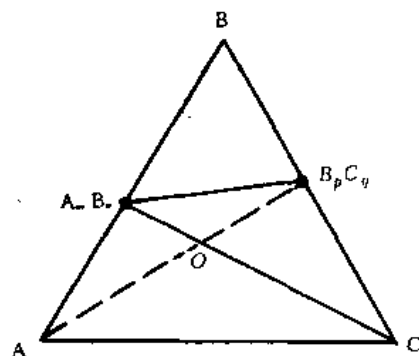


图 8-60 出现 2 个二元稳定化合物相图的划分

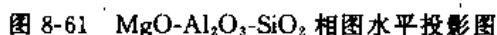
若三元系中存在着几个二元稳定化合物, 则原三元相图划分成若干个基本类型的三元相图, 同样划分线不能相交。可以推出, 当二元稳定化合物的数目为 n 时, 可划分的基本类型的相图数目 $x = n + 1$ 。

8.10.5.2 出现三元稳定化合物的三元相图

由 3 个组元组成的化合物为三元化合物。同样地将

若三元系中存在着 m 个稳定的三元化合物, 则原三元相图划分成基本类型相图的数目 $y=2m+1$; 若三元系中同时存在着 n 个二元稳定化合物和 m 个三元稳定化合物, 则原三元相图划分成基本类型三元相图的数目 $z=n+2m+1$ 。

陶瓷通常是由一些氧化物组成，由于氧化物一般熔点很高，相关系复杂，所以这类相图很少使用立体图，比较常用的是液相面投影图。这里以陶瓷系统中常用的 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统相图为例，图 8-61 为 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统相图液相面投影图。

表 8-3 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系统中三元不变点的性质

图上标记	相平衡关系	平衡温度/℃	各组分的质量分数/%		
			MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
1	L+方石英↔磷石英+莫来石	1470	5.5	18	76.5
2	L+莫来石↔磷石英+堇青石	1440	9.5	22.5	68

续表 8-3

图上标记	相平衡关系	平衡温度/℃	各组分的质量分数/%		
			MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
3	$L \leftrightarrow \text{原顽辉石} + \text{磷石英} + \text{堇青石}$	1345	20.5	17.5	62
4	$L + \text{方石英} \leftrightarrow \text{磷石英} + \text{原顽辉石}$	1870	26.5	8.5	65
5	$L \leftrightarrow \text{镁橄榄石} + \text{原顽辉石} + \text{堇青石}$	1365	25	21	54
6	$L + \text{尖晶石} \leftrightarrow \text{镁橄榄石} + \text{堇青石}$	1370	25.5	23	51.5
7	$L + \text{假蓝宝石} \leftrightarrow \text{尖晶石} + \text{堇青石}$	1455	17.5	33.5	49
8	$L + \text{莫来石} \leftrightarrow \text{堇青石} + \text{假蓝宝石}$	1460	16.5	34.5	49
9	$L + \text{莫来石} + \text{尖晶石} \leftrightarrow \text{假蓝宝石}$	1482	17	37	46
10	$L + \text{刚玉} \leftrightarrow \text{莫来石} + \text{尖晶石}$	1578	15	42	43
11	$L \leftrightarrow \text{方镁石} + \text{尖晶石} + \text{镁橄榄石}$	1700	51	20	29

MgO-Al₂O₃-SiO₂ 系统是耐火材料和镁质瓷的基础系统，其中高温耐火材料主要分布于尖晶石、方镁石和镁橄榄石 3 个相区内，而镁质瓷料则分布在堇青石、原顽辉石和氧化硅等相区内，用来制造低膨胀系数、低介电损耗的瓷件。

8.11 相图的实验测定

从相图的类型可知，相图实际上是由一些线（包括液相线、固相线、溶解度线等相变线）组成的。实验测定相图，就是测定这些线的轨迹。相图的实验测定，总体上有静态法和动态法两类。静态法是使物质在不同的温度下恒温，然后测定物质的性质与温度的关系；动态法则是按一定的程序连续改变物质的温度，测量物质的性质与温度的关系。静态法中最常用的方法有淬冷法，动态法中最常用的为热分析法，现介绍如下。

8.11.1 淬冷法

用淬冷法测相图，首先使样品在指定温度下进行长时间的保温，然后利用快速冷却，在样品还来不及进行相变的情况下冷却至室温，使高温下的相平衡状态，包括相结构和相成分亚稳地保存至室温，而后在室温下进行相分析。淬冷法最显著的特点是在室温下获得物质高温时的相平衡信息，特别适用于相变速度比较缓慢的体系。

8.11.1.1 样品的制备

(1) 熔化法：大部分的合金试样和部分的非金属试样采用熔化法制备。首先选用高纯原料，按指定的化学成分进行配比和称重，然后在高温炉中进行熔化。对于导电的原料，也可以用高频感应炉或电弧炉加热熔化。为提高样品的均匀性，熔化过程中需不断搅拌，并且需反复熔化多次。尽管如此，在凝固过程中仍难以避免发生化学成分偏析，所以重熔后的样品还要进行均匀化处理。

(2) 固态反应烧结法：有些物质不适宜进行高温熔化，如某些高熔点的物质以及在高温下发生挥发、分解、变价的物质，它们作为原料配制试样时，可采用固态反应烧结法。首先使原料经研磨、过筛、烘干，按所需化学配比称量，充分混匀、压块，在低于固相线温度烧结，然后冷却。再磨细、混匀、压块和烧结，如此反复多次，得到成分均匀的试样。

(3) 共沉淀法：在制备复合氧化物体系的试样时，如复合氧化物 YBa₂Cu₃O₇，由于 Y、

Ba、Cu 的硝酸盐在水中有高的溶解度，而它们的草酸盐、碳酸盐在水中的溶解度很小，因此可以在这些元素的硝酸盐溶液中加入草酸或碳酸，沉淀出 Y、Ba、Cu 的草酸盐或碳酸盐，将其过滤，利用固态烧结法制成 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 。

用作淬冷法的样品除了用以上方法制备的成分均匀的试样外，还有扩散偶试样。有关扩散偶试样的制备和扩散偶法测定相图，将在 8.11.2 节中予以介绍。

8.11.1.2 淬冷法实验

淬冷法实验所需的设备有加热装置、控温装置和淬火装置。淬冷法实验的关键是如何将处在平衡温度下的试样快速冷却至室温。图 8-62 为试样落下法装置示意图，当试样在炉内恒温处理达到平衡后，采用电熔断方法或电磁开关等，使试样迅速落入冷却介质中。试样落下法实验中，在试样开始下落，未与冷却介质接触前的瞬间，温度的改变是不可避免的，实验中要考虑这一因素给相图测定带来的误差。

8.11.1.3 样品的物相分析和相图的实验测定

常用的室温下物相分析的方法有金相法、X 射线法、电子探针微区成分分析和电子显微分析等。金相法是将淬火后的样品经过研磨、抛光和腐蚀后，在光学显微镜下观察其组织形貌，确定该成分系统在淬火温度下相的分布状态，包括平衡共存相的数目和相对量。金相法特别用来确定共晶和共析组织，其缺点是当第二相的析出量很少时，在显微镜下很难观察出来。X 射线法能够检查含量不小于 1% 的第二相的存在，另外如果 2 个相的光学特征很相近，例如有序-无序转变中的有序相和无序相，需要用 X 射线法进行分析。因为每一种相都是以一种晶体结构作为标识的，这种标识的代表就是 X 射线的衍射花样。X 射线法通过对样品衍射花样的分析，确定平衡共存相的结构和相对量。电子探针方法适用于精确分析相的成分。电子探针微区成分分析是用一束充分聚焦的电子束打在样品表面，量度其照射面积所激发的标识 X 辐射，利用 X 射线的相对强度分析定量测定该局部区域的化学成分。电子探针目前可精确分析原子序数大于 5 (B) 的元素，分辨率达 $1\mu\text{m}$ ，重量分析时的相对误差不超过 2%，对于超轻元素（原子序数小于 10）则不超过 5%。

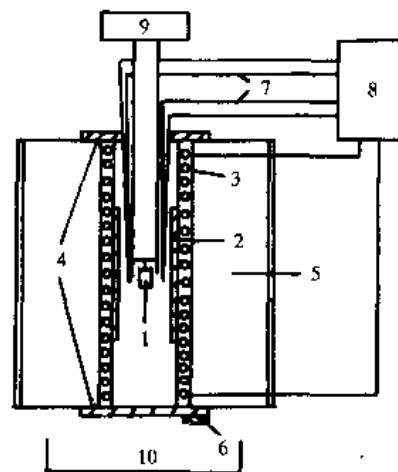


图 8-62 试样落下法淬火装置示意图

1—试样；2—匀热套；3—加热体；
4—保温盖；5—隔热保温层；6—
下炉盖开关；7—测温与控温热电
偶；8—测温与控温系统；9—淬冷
装置；10—冷却介质容器

8.11.2 扩散偶法

扩散偶法是静态法测相图的一种重要方法，在金属和合金体系中有十分广泛的应用。

8.11.2.1 扩散偶的制备

扩散偶的制备方法是两种或几种原料，用适当的方法预先焊接在一起，然后在某一指定的温度下，进行长时间的扩散处理，以期获得该温度下一定的扩散层组织，而后淬冷至室温进行物相分析。图 8-63 为二元扩散偶和三元品字形扩散偶示意图。

用来制备扩散偶的原料（如图中的 A、B 或 C）可以是纯金属或合金，但无论哪一种，其杂质含量都必须控制在很低的范围内。对于合金原料来说，通常情况下为单相合金，当单相固溶体成分范围很宽时，这种单相合金的制备相对来说比较容易。因为只要合金成分

的波动处在单相固溶体成分范围之内，合金整体上即为单相，至于合金成分是否均匀对扩散偶组织基本没有影响，对相图的测定也没有影响。当单相固溶体成分范围很窄时，对合金成分及成分均匀性的要求较高，并且在制备扩散偶之前必须确知所使用合金的相的状态。

用作扩散偶的原料表面必须经过处理，其目的第一是使待焊合的表面有良好的接触，保证焊接的顺利进行；第二是去除原料表面玷污，任何的杂质、氧化层的存在都会给其后的扩散进程和扩散层组织带来很坏的影响，直接影响到相图测定的准确性。

经过表面处理的原料，按照所设计的扩散偶的形式预先焊接在一起。如图 8-63 (b) 中的品字形扩散偶，是先将 A 与 B 焊接在一起，然后再与 C 进行焊接。原料预焊的方法有很多，如通过特制的夹具夹紧试样，在高温下短时加热。预焊过程中要避免试样的氧化，预焊的目的是使原料充分接触在一起，以保证扩散处理过程中，原子能够从一种原料扩散到另一种原料中去。

预焊好的扩散偶进行扩散处理，扩散处理的温度就是待测定的系统相平衡的温度，而扩散处理的时间决定于扩散处理的温度、原子的扩散系数等诸多因素。扩散处理后的扩散偶快冷至室温，使扩散处理温度下的扩散层组织及成分分布保存至室温。

8.11.2.2 扩散偶中的局部平衡原理

假定 A-B 二元系具有如图 8-64 (a) 所示的二元相图，根据这个相图，在 T_1 温度下，富 A 组元的溶体为 α 相，富 B 组元的溶体为 γ 相，A、B 组元的含量处于一定范围时，平衡态

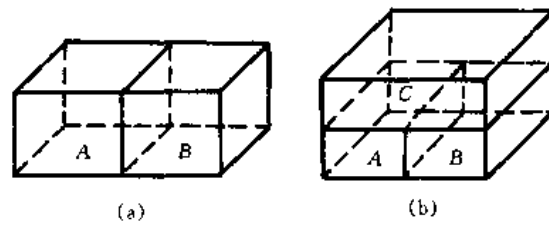


图 8-63 二元扩散偶 (a) 和三元品字形扩散偶 (b) 示意图

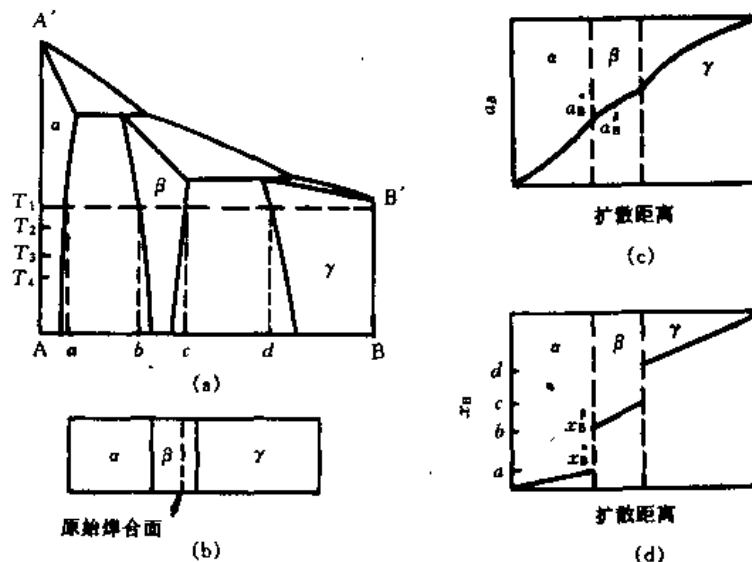


图 8-64 扩散偶中的局部平衡示意图

(a) A-B 二元相图；(b) A/B 扩散偶中的组织；(c) A/B 扩散偶中的活度分布；(d) A/B 扩散偶中的浓度分布

为 β 相。现以纯A和B为原料,制备一个二元扩散偶,使之在 T_1 温度下进行长时扩散处理。扩散一定时间后,扩散偶中将出现包含 α 、 β 和 γ 相的层状组织(如图8-64(b)所示)。由于化学势梯度是扩散的驱动力,A、B组元的扩散总是沿着化学势梯度降低的方向进行的。而且扩散偶内部的活度总呈连续性变化,如图8-64(c)所示,图中 a_B 为B组元的活度。也即在 α - β 相界面上,存在着 $a_B^\alpha = a_B^\beta$, α 和 β 处于局部平衡。同理, β 和 γ 相在 β - γ 相界面上也存在着局部平衡。

在 α - β 相界面上,由于 $a_B^\alpha = a_B^\beta$,而活度系数 $f_B^\alpha \neq f_B^\beta$,因此 $x_B^\alpha \neq x_B^\beta$ 。也就是说,在 α - β 相界面上一定存在着成分的突变,如图8-64(d)所示。相界面两侧的化学成分为 T_1 温度下的平衡相成分,即图8-64(d)中的 a 、 b 值分别为 α - β 两相平衡时 α 和 β 相的平衡相成分;同理, c 、 d 值为 β - γ 两相平衡时 β 和 γ 相的平衡相成分,它们与图8-64(a)中的对应值是完全相同的。因此尽管扩散偶整体上没有达到平衡态,但由于在相界面上存在着局部平衡,可以由此确定平衡相成分。将几个A/B二元扩散偶分别在 $T_2 \sim T_4$ 温度下扩散处理,就可以获得A-B二元系在此温度范围内的相图。

8.11.2.3 扩散偶的成分分析及平衡相成分的确定

扩散偶中的成分分析一般采用电子探针微区成分分析方法。根据扩散偶中的局部平衡原理,只要测定出相界面处两侧相的成分,就可确定出平衡相成分。然而电子探针不可能直接测量相界面处的化学成分,这是因为在经过腐刻的金相试样上,相界线实际上是一带状的凹坑,电子束打在这一位置时将发生散射,影响测量结果。所以,扩散偶上相界面处的化学成分是由界面附近的浓度分布曲线外推至相界面确定的,方法是:将制备好的扩散偶垂直于焊合面剖开,制备金相试样,使相界线清晰可见。如图8-65(a)为上述A/B扩散偶富A部分的组织分布,若测定 α 和 β 相的平衡相成分,则首先从远离相界线 α 一侧的某一点,如P点开始,垂直于相界线,以一定间距,例如 $3\mu\text{m}$,进行逐点的成分分析,直至相界线另一侧 β 相中的某一点,如Q点为止。分析测量结果,作出浓度分布曲线,如图8-65(b)所示,将曲线外推至相界线,即可获得 α - β 两相平衡时的平衡相成分。

不难看出,浓度分布曲线的形状对外推结果影响很大,而浓度分布曲线的形状决定于扩散处理时间的长短。扩散处理时间愈短,浓度分布曲线在相界线附近愈陡。如图8-65(b)中的虚线所示,这时成分测量中的微小偏差可能导致外推结果的很大的差别,很难保证相平衡测定结果的准确性。相反,如果扩散处理时间足够长,就可以获得较理想的浓度分布曲线,获得准确的平衡相成分。当然,从理论上,无论扩散处理时间如何变化,外推结果都应该是惟一的,因为在此温度下的平衡相成分是固定不变的。

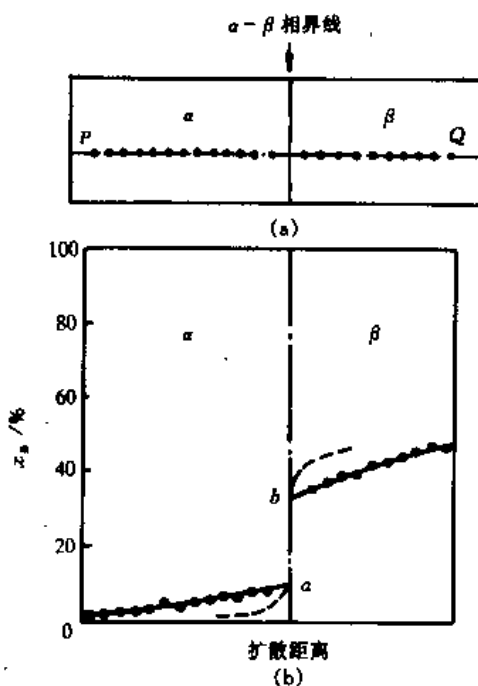


图 8-65 扩散偶中的组织分布 (a) 和对应的浓度分布曲线 (b)

平衡相成分需要依靠浓度分布曲线的外推获得,这就要求扩散偶中待分析的相,特别是中间相,必须有足够大的尺寸,一般至少约 $10\mu\text{m}$ 左右。例如上述的 A/B 扩散偶,如果扩散处理温度很低, A、B 原子的互扩散很慢,则中间相 β 的长大需要很长的时间,在制定扩散偶的扩散处理制度时需考虑到这一点。

扩散偶法的主要特点是可以在一个扩散偶试样上获得一定成分范围内的相平衡信息。另外,根据相界面上的局部平衡原理,扩散偶试样整体上不需要达到平衡态,给试验带来很大的便利。总之,扩散偶法的应用大幅度地减少了实验工作量,缩短了实验周期,特别是在三元乃至多元合金相图的测定中更加有效。但在非金属体系,由于固相扩散速率很低,加之样品制备上的困难,扩散偶法的应用还十分有限。

8.11.3 热分析法

静态法可以确定材料在指定温度下的相平衡,但不适合于用来确定材料的相变温度。热分析法是在程序控温条件下,测量材料的物理化学性质随温度的变化,因此可以方便地确定出材料在整个温度变化过程中所发生的相变。热分析法的种类有很多,其中测量材料温度和热量变化的热分析 (TA)、差热分析 (DTA)、差示扫描量热分析 (DSC),以及测量重量变化的热重法 (TGA)、微商热重法 (DTG) 等广泛应用于相图的实验测定,在此简要介绍 TA 和 DTA 方法

热分析中的冷却曲线法是一种最简单的、也是最早用来测定相图的方法。这种方法是把样品不断地冷却,每隔一定时间测量一次样品温度。假定试样在整个过程中没有发生相变,则样品的温度-时间曲线(或称冷却曲线)应该是一条光滑曲线;如果有相变发生,曲线上将出现转折或停顿,由此确定相变温度,如图 8-34 中铁的冷却曲线。

图 8-66 为 3 种 A-B 二元合金的冷却曲线 (TA 曲线) 和差热分析曲线 (DTA 曲线)。冷却曲线上出现折点,说明有冷却速度的突变。当体系在自由度不为零的情况下出现新相时,所析出的新相成分和新相的量皆随温度而改变,相变潜热较小,只能部分地补偿试样因受冷却而损失的热量,故试样的冷却速度变小。因此伴随着新相开始析出,冷却曲线上出现折点,如图 8-66 (b) 中的 a_1 和 c_1 点。同理,当新相析出结束时,亦对应出现折点,如图 8-66 (b) 中的 c_2 点。根据 c_1 和 c_2 这一对折点,可以确定 c 合金自液相中析出 β 相变的开始温度 T_1 和终了温度 T_2 。当体系在自由度为零的情况下进行相变时,冷却曲线上就出现停顿点。因为在这种相变过程中,体系成分和温度都不发生变化,相变潜热较大,足以补偿试样因受冷却而损失的热量,试样温度不随时间而改变,故出现停顿点,如图 8-66 (b) 中的 a_2 和 b_1 点,由此可以确定不变反应(此即共晶反应)温度 T_0 。

冷却曲线法测相图所需的设备只有一个高温电炉,一套测温 and 控温设备以及一套数据记录装置。冷却曲线法的特点是简单易行,但该方法灵敏度较低,当试样的相变潜热较小或相变过程较缓慢时,冷却曲线上很可能看不出变化,无法确定相变温度,且测定结果受环境影响很大。

差热分析是把试样和参比物放在相同的热环境中,然后测定升温(或降温)过程中,二者间的温差随时间(或温度)的变化。差热分析的原理如下:假设试样的热容 C_s 、参比物热容 C_r 均不随温度而改变,当炉温以恒定速率 ϕ 上升时,在试样发生相变之前,试样温度 T_s 与参比物温度 T_r 之间,由于热容的差别而略有区别,设

$$\Delta T_s = T_s - T_r$$

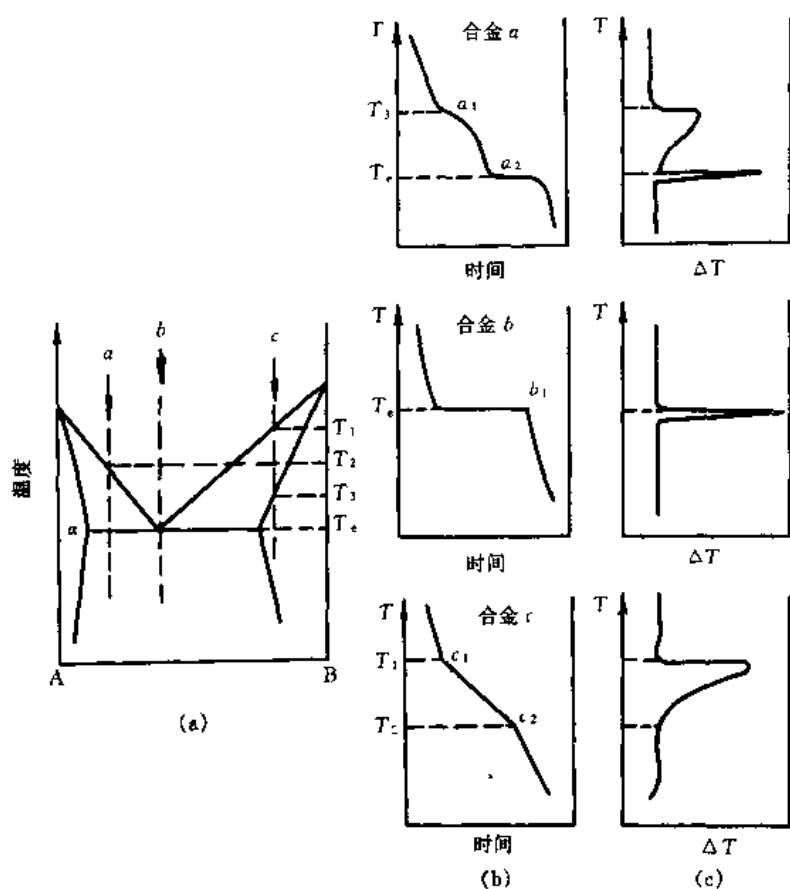


图 8-66 三种 A-B 二元合金的 TA 和 DTA 曲线

(a) A-B 二元相图; (b) TA 曲线; (c) DTA 曲线

则

$$\Delta T_s = \phi(C_r - C_s)/k$$

ΔT_s 的存在形成了差热分析曲线的基线。由上式可知, 参比物与试样的热容愈接近, 升温速率愈小, ΔT_s 愈小。同时也可以看到, 升温过程中, 试样热容的波动, 或升温速率的波动, 都将引起基线的变化, 即记录器的零点漂移。

图 8-67 为典型的 DTA 曲线。当试样开始发生相变时, 如试样熔化, 需要吸收熔化热, 使试样升温缓慢, 试样与参比物间温差增加。随着温度的升高, 温差曲线达到峰值 b 点。当熔化終了, 温差曲线对应于 c 点。由于不再吸收相变潜热, 温差逐渐变小, 最后回复到基线 ΔT_s 。图中 a 对应着反应的开始点, e 点为热峰 ab 部分最大斜率与基线延长线的交点, e 点所对应的温度为 T_e 。一般认为, 当热电偶放在试样与参比物的热对称位置时, T_e 最接近热力学平衡温度, 通常以 T_e 作为实际相变点。图 8-66 (a) 中的 a 、 b 、 c 三种合

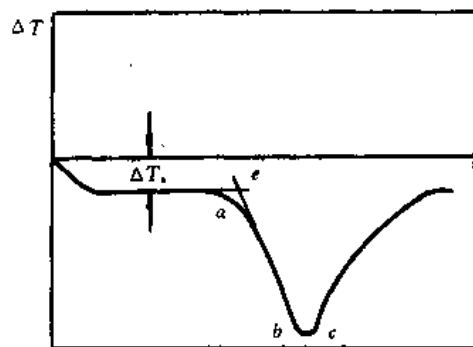


图 8-67 典型的 DTA 曲线

金, 其对应的差热分析曲线如图 8-66 (c) 所示。

通过热分析和差热分析都可以确定某一成分试样的相变温度, 至于相变后得到的是什
么相, 只能依靠 X 射线或其他方法来确定。另外这两种方法都属于动态法, 因此不可能测
出在平衡状态下物质的相变点, 也正因为如此, 它们不适合测定相变速度极其缓慢的体系。

相图的实验测定方法有很多, 除了上述介绍的方法之外, 常用的还有金相法、X 射线法、
电子显微分析方法等。每一种方法都有自己的特点, 例如扩散偶法可以用来确定一个系统
相的数目、相平衡关系及相平衡成分; X 射线法可以分析未知相的结构特征; 热分析法可以
确定液、固相线的位置以及系统中的固态相变和不变反应的温度等等。同时每一种方法都
有其局限性, 一个未知的、复杂的体系相图的实验测定, 往往需要应用多种实验方法来完
成。没有哪一种方法是“最好”的, 是可以解决一切问题的。另外还必须指出的是, 人类
对于材料的认识是逐渐深入的, 任何相图都不应该被认为是最完美的, 是最后的, 进一步
深入的研究, 在所选用仪器及技术方面的改进, 往往使原有相图得到又一次的修正。

8.12 相图的热力学计算

相图不但可以通过实验测定, 而且还可以通过理论计算。计算相图就是根据热力学原
理, 求出各温度下体系达到平衡态时的各相成分, 进而构筑出相图。

计算相图自 20 世纪 70 年代起, 已逐渐发展成为相图研究领域里的一个重要分支。因
为随着材料科学的迅速发展, 相图的实验研究已愈来愈不能满足新材料开发与应用的需
要。这主要是由于许多工业材料为多元系, 并且其生产和使用条件很多是处在高温、高
压或低温、亚稳等极端的状态下, 靠实验获得这些相图一般都会遇到很大的困难。而热
力学理论的发展, 材料热化学数据的丰富, 特别是电子计算机技术的迅速推广应用, 大
大推动了计算相图的发展。近三十年来, 计算相图有了长足的进步, 开发了许多相图计
算程序, 其中有些已经商品化, 形成适用性很强的计算相图软件, 如瑞典的 Thermo-calc
软件, 它们为材料的设计、开发和应用提供基础理论依据。

根据自由能最低原理, 当系统达到平衡态时, 闭合体系的自由能为最小值, 即 $G = G_{\min}$ 。
计算相图时, 首先根据体系的性质, 通过一定的物理模型, 建立各个相的自由能与温
度、成分和压强的关系式, 求系统总的自由能。设体系中有 n 个组元, φ 个相共存, 相
的自由能为 G^{ϕ} ($\phi = 1 \cdots \varphi$), 则系统总的自由能 G 为

$$G = \sum_{\phi=1}^{\varphi} G^{\phi} \quad (8-22)$$

当温度和压强一定, 求解

$$\frac{\partial G}{\partial x_i^{\phi}} = 0 \quad (i = 1 \cdots n; \phi = 1 \cdots \varphi) \quad (8-23)$$

计算出平衡相成分。

自由能最低原理是体系平衡态的广度判据, 对于等温、等压下的热力学平衡态, 同
时还可以通过化学势相等原则求平衡相成分。同样假设体系中有 n 个组元, φ 个相平衡
共存, 则

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \cdots = \mu_i^{\phi} = \cdots = \mu_i^{\varphi} \quad (i = 1 \cdots n; \phi = 1 \cdots \varphi) \quad (8-24)$$

μ_i^{ϕ} ($i = 1 \cdots n; \phi = 1 \cdots \varphi$) 可以通过 G^{ϕ} 求得, 即

$$\mu_i^* = G_m^* + \sum_{j=1}^{n-1} (\delta_{ij}^* - x_j^*) \frac{\partial G_m^*}{\partial x_j^*} \begin{cases} i=j, \delta_{ij}^* = 1 \\ i \neq j, \delta_{ij}^* = 0 \end{cases} \quad (8-25)$$

解式(8-24)构成的非线性方程组,可求平衡相成分。

从上述分析可以看到,无论采取哪一条途径计算相图,都包括着如下两部分内容:

(1) 建立自由能模型,写自由能表达式;

(2) 解方程组,求平衡相成分。

其中建立各个相的自由能表达式,需要已知足够的热力学数据和获得一定的热力学参数。例如若以亚规则溶液模型描述某一代位式固溶体 α 相的摩尔自由能,则

$$G_m^* = \sum_{i=1}^n x_i^* G_i^* + RT \sum_{i=1}^n x_i^* \ln x_i^* + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^{n-1} x_i^* x_j^* \Omega_{ij}^* \quad (8-26)$$

式中 G_i^* 为纯 i 组元 α 相的摩尔自由能; Ω_{ij}^* 为 α 相中 i 、 j 组元的相互作用参数。在计算相图时,需要已知 G_i^* 和 Ω_{ij}^* 。通常, G_i^* 可以从热化学手册中查得,或直接通过实验测定,而 Ω_{ij}^* 的确定则比较复杂。目前主要通过准确测定的部分相图进行热力学拟合求得,其详细的步骤和方法请参阅有关文献,在此就不介绍了。

在相图研究中,相图的实验测定与理论计算,二者相辅相成,缺一不可。长期的实践证明,通过理论计算和实验测定相结合的方法来确定一未知相图是十分有效的。一方面,计算相图可以作为相图研究的先驱图形,指导实验设计,从而大大减少实验工作量;另外,计算相图可以补充确定那些实验中很难测定的相区。另一方面,相图的实验研究也是十分重要的。首先,计算相图所需的热力学数据以及热力学参数必须通过相图实验来获得;其次,计算相图的正确与否,还需通过实验来检验。二者相互补充,相互印证,才能够准确确定一个未知体系的相图。

习 题

1. 应用相律,说明在常温常压下,一元、二元和三元系统中最大相数是多少?
2. 根据Fe-Fe₃C相图,画出1200℃、1000℃、727℃和500℃下系统各相自由能-成分曲线的示意图。
3. 图8-31为Al-Ni二元相图,填写其中各两相区的组成相,写出各恒温转变的反应式及其转变类型,说明 $x(\text{Ni}) = 70\%$, $x(\text{Al}) = 30\%$ 的合金平衡结晶过程。
4. 有1000g铜镍二元合金,组成为 $w(\text{Ni}) = w(\text{Cu}) = 50\%$,加热到1300℃使液、固相平衡,液相平衡相成分为 $w(\text{Ni}) = 43\%$,固相平衡相成分为 $w(\text{Ni}) = 55\%$,计算这时有多少克合金熔化了?
5. 在Pb-Sb二元共晶系统中(图8-22),251.7℃发生二元共晶反应 $L(w(\text{Sb}) = 12\%) \rightarrow (\text{Pb})(w(\text{Sb}) = 4\%) + (\text{Sb})(w(\text{Sb}) = 98\%)$,试求 $w(\text{Sb}) = 50\%$ 的合金在共晶温度下完全结晶后,初晶(Sb)与共晶体的质量百分比,(Pb)与(Sb)相的质量百分比,共晶体中(Pb)与(Sb)相的质量百分比。
6. $w(\text{C}) = 3.5\%$ 的亚共晶白口铁,计算其平衡冷却后组织组成物和相组成物的相对量。
7. 为什么在三元相图的水平截面图上能用杠杆定律或重心法则计算合金中相的相对量,而在垂直截面图上一般则不能?
8. 已知CaO-FeO-SiO₂三元相图,在1600℃存在着如下三相平衡:
 - D相 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 其平衡相成分为 $w(\text{CaO}) = 65.2\%$, $w(\text{SiO}_2) = 34.8\%$;
 - E相 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, 其平衡相成分为 $w(\text{CaO}) = 73.7\%$, $w(\text{SiO}_2) = 26.3\%$;
 - 液相L, 平衡相成分为 $w(\text{CaO}) = 50\%$, $w(\text{FeO}) = 40\%$, $w(\text{SiO}_2) = 10\%$ 。

炼钢中若终渣成分为 $w(\text{CaO}) = 60\%$, $w(\text{FeO}) = 20\%$, $w(\text{SiO}_2) = 20\%$, 试计算 1600°C 时该终渣的平衡相组成。

9. 如图 8-68 为 Ti-Al-Nb 三元相图 1000°C 的部分等温截面图, 请标出图中两相区和三相区(虚线)的相组成。

10. 如图 8-59 为出现二元稳定化合物 A_mB_n 的三元相图投影图, 若试样 P 与 Q 的成分分别处在 CE_2E 和 CE_1E 范围内, 问这两个试样的初晶相和最终结晶产物有何区别?

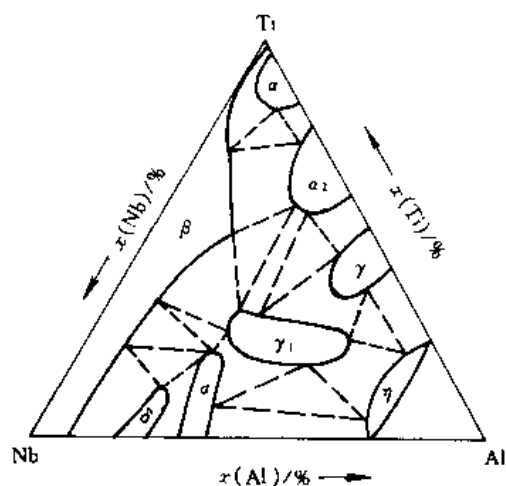


图 8-68 Ti-Al-Nb 三元相图 1000°C
部分等温截面图

9 材料的固化

9.1 材料固化的概念与特征

9.1.1 材料固化的概念

自然界的物质存在有3种状态，即固态、液态和气态，这3种状态是可以互相转化的。本章专门讨论材料由液态转变为固态的过程。对金属材料而言，从液态转变为固态的过程有两个常用术语，即结晶和凝固。前者主要是从物理化学的观点出发，研究液态金属的生核、长大和结晶组织的形成规律；后者是从传热学的观点出发，研究凝固过程中的传热过程、凝固区域的大小、凝固方式、凝固质量和凝固时间等。对有机和无机非金属材料而言，从液态转变为固态的过程有其与金属不同的特征。文献中所用术语尚不十分规范。有些材料从液态转变为固态称为结晶或凝固，例如，盐、糖、氯化铵和岩石等；有些则称为固化，如玻璃、松香和橡胶等。对高分子聚合物，一般统称为固化。任何材料从液态转变为固态的过程均可以统称为固化过程。

9.1.2 材料的固化特征

在自然界中人们区分液态或固态的标准是根据流动性。例如在 0°C 时，盛有冰和水的容器中，水很容易流动，而冰却保持一定的形状，因此，很容易辨认出冰为固态，而水为液态。然而在某些场合下，用流动性这一标准来识别液态或固态是不准确的。比如，胶的水溶液在 100°C 时，具有良好的流动性，冷到室温时已不能自由流动了，但冷到 0°C 它也不能从溶液中析出冰来。这一类材料在冷却过程中是逐渐变硬或变为固定形状的，也就是说从液态转变为固态的过程中不发生物理性质的突然变化。与此相反，在常压下，水冷却到 0°C 时，会出现冰，不仅物理形态发生了变化，物理性质也发生了突然的变化。

综上所述，材料有两种不同的固化反应，水和液态金属或合金一类的材料，由液态转变为固态，流动性和其他物理性质要发生突然的变化，如图9-1所示，在固化过程中，从液态中析出一定的固相，固化后所得到的固体为晶体材料，这种固化称为第1类固化反应。而

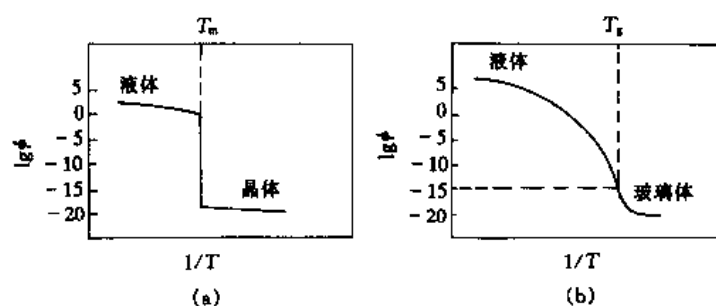


图 9-1 两类物质凝固反应与温度关系

(a) 具有结晶转变的物质流动性与温度倒数 ($1/T$) 之间的关系， T_m 是晶体和液体的平衡温度；

(b) 具有玻璃质转变物质的流动性与温度倒数 ($1/T$) 之间的关系， T_g 是玻璃质转变温度

另一类材料如玻璃、松香和沥青等，它们从液态转变为固态时，流动性发生了变化，而物理性质没有突然的改变，如图 9-2 所示。这类材料的液态随着温度的降低而逐渐变为固态，这种固化称为第 2 类固化反应。得到的材料是玻璃质，而玻璃质是非晶体材料。

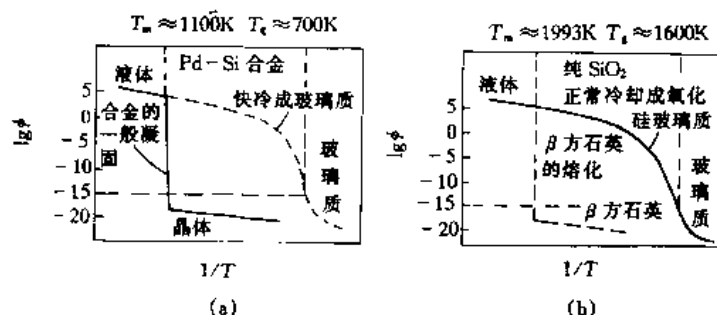


图 9-2 两类物质可能固化示意图

(a) $x(\text{Si}) = 20\%$ 的 Pd-Si 合金的两种可能固化类型示意图。

在一般条件下，合金固化成晶体；激冷时，形成玻璃质；

(b) 二氧化硅的两种可能固化类型示意图

必须指出：不同的材料所能发生的固化反应是随着固化条件而变化的。从理论上分析，当第 1 类固化反应受到抑制时，则所有的材料含液态金属，都能出现玻璃质转变。近年来，对一定成分的合金进行快速冷却 ($10^6 \sim 10^{12}/\text{s}$)，原本属第 1 类固化反应的材料，则可以获得玻璃质材料，见图 9-2 (a)。同样，通常本属第 2 类固化反应的材料，在一定条件下，也可以发生第 1 类材料的固化反应，得到晶体材料。图 9-2 (b) 表示二氧化硅两种可能的固化类型。

9.2 液态金属结晶的经典理论

金属或合金由液态转变为固态称之为结晶或凝固，一般条件下，金属或合金在固态下都是晶体。凝固过程是金属或合金材料生产的重要过程，它对材料的组织与性能具有重要意义，必须给予充分重视。

9.2.1 金属的结晶过程

9.2.1.1 结晶现象与过冷度

借助图 9-3 所示的热分析装置，将熔化的金属缓慢的冷却，并记录冷却过程的温度和时间，然后绘制出温度与时间的冷却曲线（见图 9-4）。由图 9-4 可知，液态金属冷却到理论凝固温度 T_m 时并不凝固，只有冷却到低于 T_m 的某一温度 T_n 时，才开始凝固，所以 T_n 是实际开始凝固温度。随后，因为凝固放出的结晶潜热超过了向环境散失的热量，温度回升，直至放出的热量与散出的热量相等时，曲线上出现了低于 T_m 的“平台”，此时，凝固是在恒温下进行，一直到金属液凝固结束，温度才继续下降。从而可见金属的实际开始凝固温度 T_n 总是低于理论凝固温度 T_m ，这种现象称为过冷、二者之间的温度差 $\Delta T = T_m - T_n$ 称为过冷度。过冷度是金属凝固的必要条件。过冷度不是恒定的值，它随金属的性质、纯度、熔液的冷却速度等因素的变化而改变。对同一种金属，冷却速度愈快，过冷度也愈大。

9.2.1.2 结晶的热力学条件

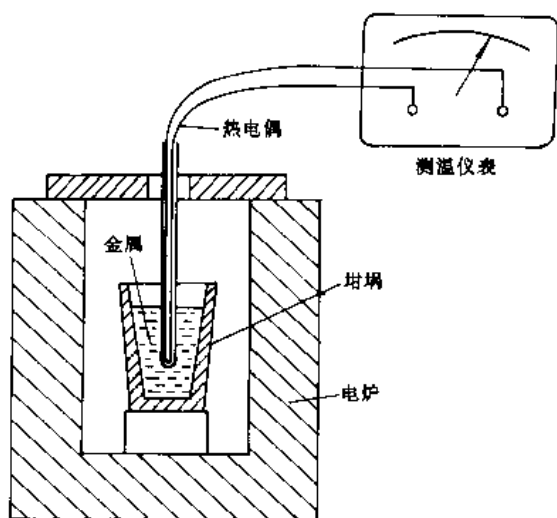


图 9-3 热分析装置示意图

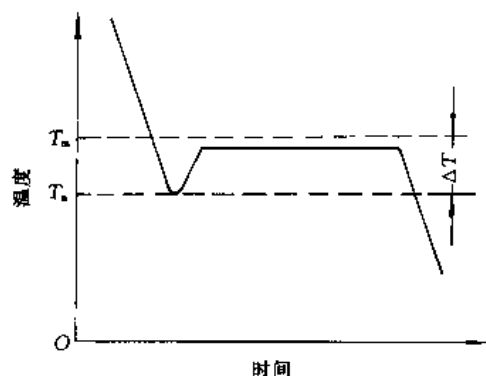


图 9-4 纯金属冷却曲线

结晶过程不是在任何条件下都能自发进行的,而是由热力学条件决定的。我们知道,热力学是研究一个系统的平衡性质,判断物质变化的可能性、方向和限度的,它是研究结晶过程的有利工具。从热力学观点分析,一个物质状态的稳定性,取决于在恒温恒压下,该状态的吉布斯自由能高低。自由能愈高,状态愈不稳定;自由能愈低,状态愈稳定。一切物质总是从自由能较高的状态向自由能较低的状态转变,所以自由能降低的过程就是物质状态自发的转变过程,自由能降低的方向,就是物质状态转变的方向。只有当固态自由能低于液态自由能时,物质才能自发地从液态向固态转变。如果将液态和固态的体自由能与温度的关系表示在图 9-5 上,其二者的交点对应的温度 T_m ,就是金属的理论结晶温度,即金属的熔点。在此温度下,液相自由能 G^L 与固相自由能 G^S 相等,即 $G^L = G^S$, $\Delta G = G^S - G^L = 0$ 两相处于平衡状态,液态既不能转变为固态,固态也不能转变为液态。当温度 T 低于 T_m 时,存在有过冷度 $\Delta T = T_m - T$ 。此时 $G^S < G^L$, $\Delta G = G^S - G^L < 0$,液相将自发的转变成固相。过冷度愈大,两相的自由能差 ΔG 也愈大,而 ΔG 是液态向固态转变的驱动力,所以 ΔG 愈大,液态向固态转变的驱动力愈大。由此可得出结论,由过冷度而引起的两种状态的自由能差 ΔG 是液态金属结晶的热力学条件。 ΔT 愈大则 ΔG 的绝对值愈大,结晶的驱动力就愈大。

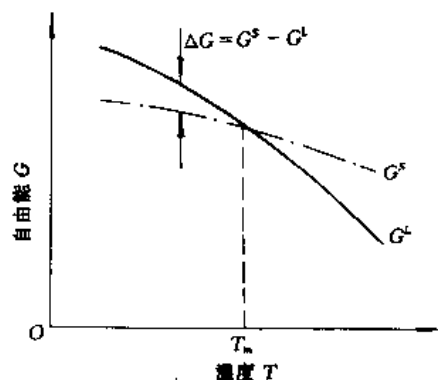


图 9-5 纯金属液、固两相自由能随温度的变化

9.2.1.3 晶体的形核与长大

金属从液态转变为固态的过程是晶体形核与长大的过程,如图 9-6 所示。由图可见,当金属液冷却到熔点以下的某一温度后,首先形成一些微小晶体,称为晶核,在已形成的晶核逐渐长大的同时,液态金属中不断地形成新的晶核并长大,直至液体金属耗尽,形成由

许多外形不规则的小晶体组成的金属块体。在材料学中，这些小晶体常被称作晶粒。所以说金属或者合金块体都是由晶粒组成的，每个晶粒是由一个晶核长成的小晶体。下面将对晶核的形成方式与形核机理进行讨论。

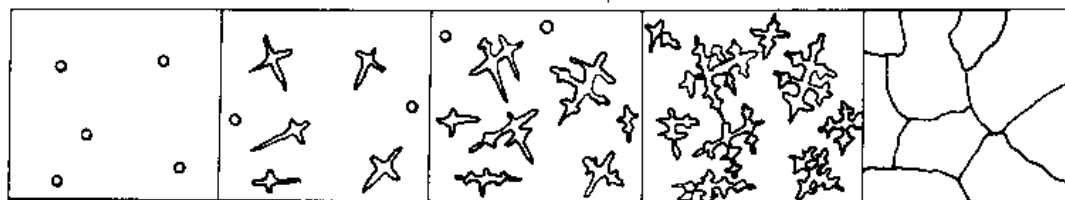


图 9-6 结晶过程示意图

9.2.2 形核与形核率

在金属液中形核有两种方式，一种是均质形核，另一种是非均质形核。

均质形核是在无任何外来界面的均一熔体中，由原子集团自己形成晶核的过程，因此也称自发形核。其特点是：在熔体各处形核几率相同，所需的形核驱动力大。

非均质形核是在非均一的熔体中，以某种界面为依附衬底而形成晶核的过程。其特点是：依附已有界面形核，所需的驱动力较小。

在实际金属液凝固中，主要是以非均质形核方式进行。但是，均质形核的基本规律很重要，它既是研究金属凝固的理论基础，又是研究金属固态相变的基础。

9.2.2.1 均质形核

液态金属的结构特点是短程有序长程无序，总体上原子排列是不规则的，但每一瞬间都有大量尺寸不等的规则排列的原子集团。在原子的热运动中，这种规则排列的原子集团忽而消散，同时又在其他地方出现新的原子集团，已有的规则原子集团随时会消散，同时又不断地生成新的集团。因此，在液态金属中规则排列的原子集团总是此起彼伏的变化着，液态金属中这种规则排列的原子集团的起伏现象叫做“相起伏”或“结构起伏”，相起伏是形成晶核的基础。当将金属熔液过冷到熔点以下时，规则排列的原子集团被冻结下来，成为规则排列的固相，它有可能成为均匀形核的胚芽，亦称为晶胚，它们是否会成为晶核，还必须看形成晶核的能量条件。

当过冷金属熔液中晶胚出现时，就产生两个矛盾的因素：第一是固态晶胚的出现将使体系的体自由能降低，即 ΔG_V 为负值；第二是熔液中出现新相后，在固、液相之间出现了界面，从而增加了界面能或称界面自由能。所以形成一个晶核，体系总自由能的变化为

$$\Delta G_V = \Delta G_V \cdot V + \sigma \cdot S \quad (9-1)$$

式中 ΔG_V 是液、固两相单位体积自由能差，为负值； σ 是晶胚单位面积表面能，为正值； V 和 S 分别为晶胚的体积和表面积，设晶胚为球形，其半径为 r ，则式 (9-1) 可写成

$$\Delta G_V = \Delta G_V \cdot \frac{4}{3}\pi r^3 + \sigma \cdot 4\pi r^2 \quad (9-2)$$

由式 (9-2) 可知，体自由能的降低与 r^3 成正比，面表面能的增加与 r^2 成正比。 ΔG 与 r 的变化关系如图 9-7 所示。由图可知， ΔG 在半径为 r^* 处有最大值。当晶胚较小时，即 $r < r^*$ ，随着晶胚的长大，体系自由能也增加，因此，这种晶胚不能成为晶核，会重新被熔化；当

晶胚较大时,即 $r \geq r^*$, 随着晶胚的长大,体系自由能减少,因此,半径等于或大于 r^* 的晶胚能成为晶核。所以把晶核半径为 r^* 的晶核称为临界晶核,而 r^* 称为晶核的临界半径。形成临界晶核时,体系自由能增加到最大值,这部分能量称为临界晶核形成功,用 ΔG^* 表示。将公式 (9-2) 对 r 求微分,并使等于 0,就可求出临界晶核半径 r^* , 即

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = \Delta G_V \cdot 4\pi r^2 + \sigma \cdot 8\pi r = 0$$

$$\text{则} \quad r^* = -\frac{2\sigma}{\Delta G_V} \quad (9-3)$$

将式 (9-3) 代入式 (9-2), 得

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_V)^2} \quad (9-4)$$

由于 $\Delta G_V = \Delta H - T\Delta S$

又因为 $\Delta H = L_m$, 即熔化热, 熔化熵 $\Delta S = L_m/T_m$

$$\text{故} \quad \Delta G_V = L_m - T(L_m/T_m) = L_m \left(\frac{T_m - T}{T_m} \right) = L_m \Delta T / T_m \quad (9-5)$$

代入上式得

$$r^* = \frac{2\sigma \cdot T_m}{L_m \Delta T} \quad (9-6)$$

$$\Delta G^* = \frac{1}{3} \left(\frac{16\pi\sigma^3 \cdot T_m^2}{L_m^2 \Delta T^2} \right) \quad (9-7)$$

由式 (9-6) 和式 (9-7) 可见, 过冷度 ΔT 愈大, r^* 和 ΔG^* 愈小, 这说明过冷度增大时, 可使较小的晶胚成为晶核, 所需的形核功也小, 从而使晶核数增多, 因为球形晶核的表面积为

$$S^* = \frac{16\pi\sigma^2 \cdot T_m^2}{(L_m \cdot \Delta T)^2}$$

由此可得出

$$\Delta G^* = \frac{1}{3} \sigma S \quad (9-8)$$

式 (9-8) 表明, 临界形核功等于表面能的 1/3。也说明形成临界晶核时, 固、液两相自由能差值只能补偿表面能的 2/3, 而另外的 1/3 则靠系统中存在的能量起伏来补偿。

由此可见, 均质形核的形成条件应该是这样: 过冷度是形核的必要条件; 熔体中出现大于临界晶核半径的相起伏和大于形核功的能量起伏是均质形核的充分条件, 只有满足上述三个条件, 才能形成稳定的晶核。

在单位体积的熔体中, 在单位时间内形成的晶核数目称为形核率, 其单位为 $1/(s \cdot cm^3)$ 。从热力学分析, 过冷度愈大, 晶核的临界半径愈小, 临界晶核的形核功也愈小, 稳定的晶核愈易形成, 也就是形核率愈高; 从动力学分析, 临界晶核的形成需要原子从液相转移到已形成的晶胚上去使晶胚长大形成稳定的晶核。但是过冷度愈大, 原子的热运动减弱, 活

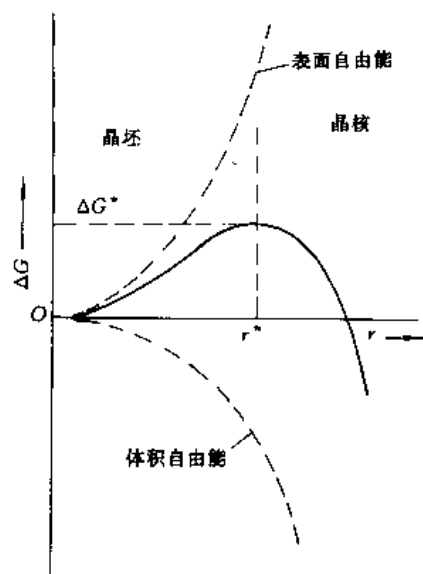


图 9-7 ΔG 随 r 的变化关系曲线

动能力愈小, 原子从液相转移到晶胚上去的几率就愈小, 不利于形成稳定的晶核, 也就是形核率愈低。综上两个方面的考虑, 形核率 N 可写成下式:

$$N = B \exp(-\Delta G^*/kT) \cdot \exp(-Q/kT) \quad (9-9)$$

式中 B 为比例常数; ΔG^* 为形核功; Q 为原子从液相转移至固相的激活能; k 为玻尔兹曼常数。

因为 ΔG^* 随温度的降低而减少, Q 随温度的变化很小, 所以式 (9-9) 中, 随温度降低 (即过冷度增大), $\exp(-\Delta G^*/kT)$ 项迅速增大而形核率相应升高; 另一方面, $\exp(-Q/kT)$ 项却因原子的热运动减弱而很快减小, 形核率相应减小, 见图 9-8 (a), 形核率是上述二者的综合作用的结果, 如图 9-8 (b) 所示。由图可见, 过冷度小时, 由于形核功 ΔG^* 较大, 形核率主要为 $\exp(-\Delta G^*/kT)$ 所控制; 随过冷度增加, ΔG^* 减小, 形核率迅速增加; 当过冷度较大时, 由于原子活动能力差, 形核率主要是由 $\exp(-Q/kT)$ 所控制, 随过冷度的增加, 形核率迅速减小。

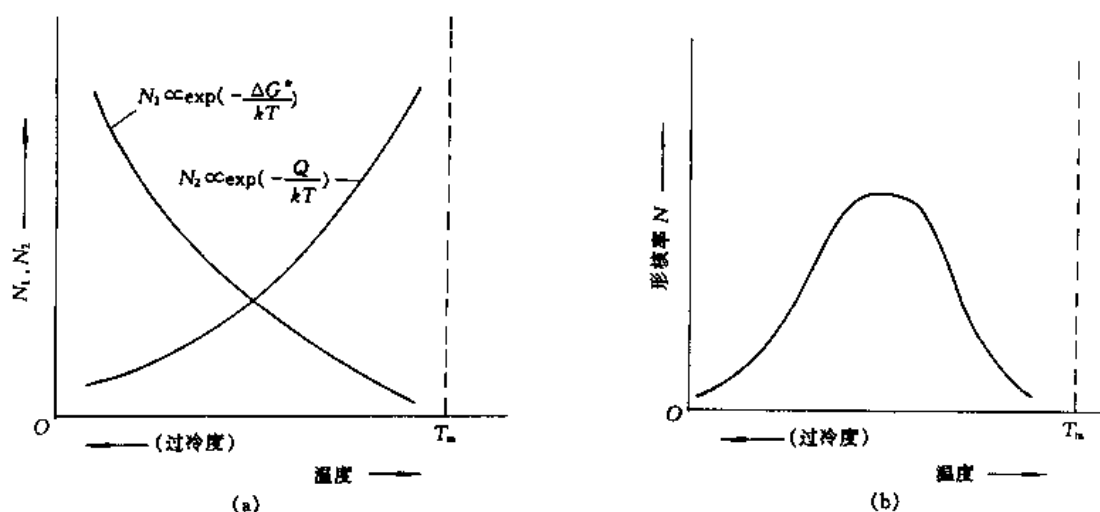


图 9-8 过冷度对形核率的影响

9.2.2.2 非均质形核

非均质形核也称异质形核, 但并不是任何一种外来固体质点的表面都能作为新相形核的衬底, 而促进晶核的形成。

假如熔体中存在固体质点, 而新相又能润湿质点的表面, 则金属可能在固体质点表面上形核, 现在来分析形核的条件。为了分析方便, 作如下假设: ①作为形核衬底的质点表面为平面; ②在其上形成的固相为一球冠形, 见图 9-9。令 σ_{LC} 为液相与固相之间的界面张力; σ_{LS} 为液相与质点之间的界面张力; σ_{CS} 为固相与质点之间的界面张力; θ 为新相与质点衬底的润湿角, 则它们

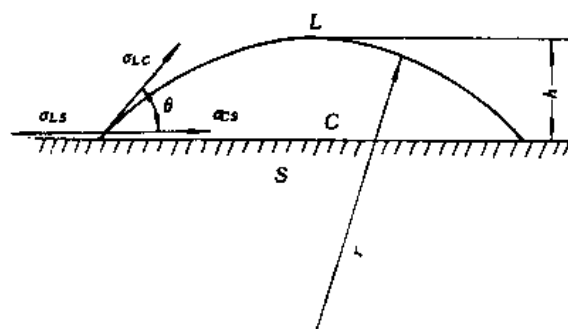


图 9-9 非均质形核示意图

之间存在以下关系：

$$\sigma_{IS} = \sigma_{CS} + \sigma_{LC} \cdot \cos\theta \quad (9-10)$$

当质点上形成固相后，自由能的变化值为

$$\Delta G = -\Delta G_v \cdot V + \Sigma\sigma S$$

式中 V 为球冠体积，计算得：

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

$\Sigma\sigma S$ 为界面能变化总量，即表面能增加值，由三部分组成，即

$$\Sigma\sigma S = \sigma_{LC}S_{LC} + \sigma_{CS}S_{CS} - \sigma_{IS}S_{CS}$$

其中 S_{LC} 为球冠的表面积； σ_{CS} 为固相与质点界面面积，其值为

$$\Sigma\sigma S = \pi r^2 \sigma_{LC}(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)$$

由此可得

$$\Delta G = \left[-\frac{\pi r^3}{3}\Delta G_v + \pi r^2 \sigma_{LC} \right] (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \quad (9-11)$$

令 $d\Delta G/dr=0$ ，便可求出非均质形核的临界半径

$$r^{**} = \frac{2\sigma_{LC}}{\Delta G_v} = \frac{2\sigma_{LC}T_m}{L_m\Delta T} \quad (9-12)$$

将式 (9-12) 代入式 (9-11)，可求出非均质形核的形核功

$$\Delta G^{**} = \frac{16}{3} \frac{\pi \sigma_{LC}^3 \cdot T_m^2}{L_m^2 \cdot \Delta T^2} \left[\frac{(2 - 3\cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \right] \quad (9-13)$$

把此式与式 (9-7) 比较，可见

$$\Delta G^{**} = \Delta G^* \left[\frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \right] = \Delta G^* f(\theta) \quad (9-14)$$

式中

$$f(\theta) = \frac{(2 - \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (9-15)$$

由式 (9-14) 可看出：非均质形核的形核功 ΔG^{**} 与均质形核的形核功 ΔG^* 之间只差一个比值 $f(\theta)$ 。

当 $\theta=0$ 时， $f(\theta)=0$ ， $\Delta G^{**}=0$ ，说明外来质点表面是现成晶核的晶面，新相可在此表面直接生长。

当 $\theta=90^\circ$ 时， $f(\theta)=\frac{1}{2}$ ， $\Delta G^{**}=\frac{1}{2}\Delta G^*$ ，说明非均质形核比均质形核所需形核功小 $1/2$ ，易于形核。

当 $\theta=180^\circ$ 时， $f(\theta)=1$ ， $\Delta G^{**}=\Delta G^*$ ，说明非均质形核所需形核功与均质形核功相同，外来质点没有促进形核作用，非均质形核不可能进行。所以非均质形核的重要条件是润湿角 θ ，通常条件下， $0^\circ \leq \theta \leq 180^\circ$ ， $0 \leq f(\theta) \leq 1$ ， $\Delta G^{**} \leq \Delta G^*$ ，因此衬底都具有促进形核作用，非均质形核比均质形核更易进行。这是对异质固相的平面衬底而言，但是对非平面衬底来说，还要考虑另一个条件，就是衬底的几何形状，如图 9-10 所示。在相同的物质衬底上，并有相同的曲率半径和润湿角，但由于三个衬底的形状不同，所形成的晶核包含的原子数不一样。凸面上形成的晶核原子数最多；平面次之；凹面最少。可见促进非均质形核的能力也随界面曲率的方向和大小的不同而异。凹界面衬底的形核能力比平界面衬

底强，而平界面衬底形核能力又比凸界面衬底强。对凹界面衬底而言，促进非均质形核的能力，随界面的曲率增大而增大；对于凸界面衬底来说，则随界面曲率的增大而减小。

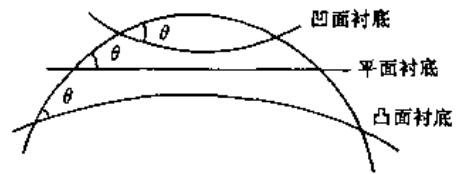


图 9-10 不同界面形状下的非均质形核

非均质形核率比均质形核率高，并不意味着异质质点表面一定是金属晶体作外延生长的基面。当熔体中存在现成的固相衬底时，作为晶胚的原子集团与衬底之间的界面能低于晶胚与熔体之间的界面能时，这样的粒子就可以促成晶胚在衬底上形核。这种借助异质质点的表面对形核的影响程度可用式 (9-15) 导出的 $f(\theta)$ 来计算。因非均质形核所需的临界原子数目和临界形核功都是均质形核的 $f(\theta)$ 倍，所以 $f(\theta)$ 是决定非均质形核过程的重要参数，这里起决定作用的是球冠晶胚与异质固相衬底之间的润湿角 θ 的大小，因为 θ 的确定很困难，所以固体质点能否作为新相的衬底，一般遵循以下两个规律：

第一，固体质点的原子与新相的原子间具有较大的结合力，或者键能较强。

第二，质点可作为衬底的表面的原子排列规律和间距与新相相近，即接近界面共格对应原则，一般认为要接近共格原则，对于金属晶体与衬底相对应界面上原子间距差不能超过 9%，间距差 δ 为

$$\delta = \frac{\Delta d}{d} \times 100\%$$

式中 d 为新相表面的原子间距； Δd 为对应两相界面上原子间距之差。

固体质点与新相产生共格对应时，两相的晶格类型可以相同，也可以不相同，但固体质点表面上原子的排列方式与新相中某一晶面上原子的排列方式必须相似，并且原子间距相近，或成比例，见图 9-11 所示。

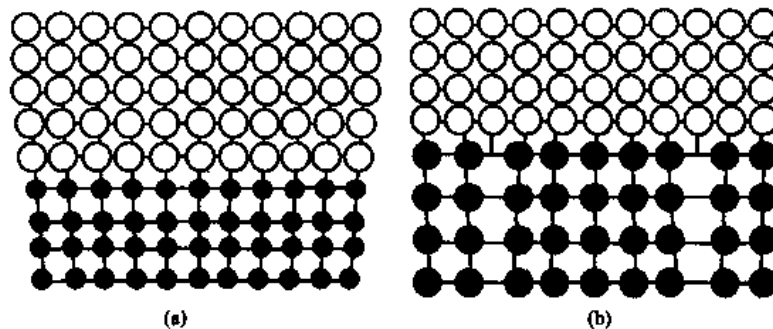


图 9-11 界面共格对应理论模型

(a) 完全共格对应；(b) 部分共格对应

9.2.2.3 均质形核与非均质形核的联系与区别

通过上述分析可知，非均质形核和均质形核在热力学处理方法上是相同的，能量起伏和相起伏既是均质形核的必要条件，也是非均质形核的必要条件；熔体的过冷度 $\Delta T'$ ，对两种形核方式都是驱动力。两种形核方式之间既是统一的又是各具特点的。

从临界晶核半径的计算来分析：

$$r^* = 2\sigma_{LC}/\Delta G_V, \quad r^{**} = 2\sigma_{LC}/\Delta G_V$$

表达式完全相同,但 r^* 是球状临界晶核的半径,而 r^{**} 是球冠状临界晶核的半径,球冠的体积只是相同半径球体积的一部分,因此,非均质形核时,球冠所含原子的数量比球状临界晶核所含原子的数量少得多。在熔体中出现临界半径的原子集团的几率决定于原子集团的原子数,而与几何尺寸无关。因此,在相同过冷度下,非均质熔体中出现相同临界半径的原子集团必多于均质熔体中出现的原子集团。

从几何学角度分析,球冠体积与同半径球体积之比 $V_{冠}/V_{球}$,其比值为 $f(\theta)$, $f(\theta)$ 愈小,则球冠的对应体积愈小,所以含原子数愈少,出现临界半径的几率愈大。

从形核功的计算分析,非均质形核的形核功 ΔG^{**} 与均质形核的形核功 ΔG^* 相比,其比值就是球冠体积与同曲率半径球体积的比值 $f(\theta)$,而 $f(\theta) \leq 1$,说明 $\Delta G^{**} \leq \Delta G^*$,即非均质形核所需的形核功小,也就是说,在较小的过冷度下,可以获得较高的形核率,见图9-12。

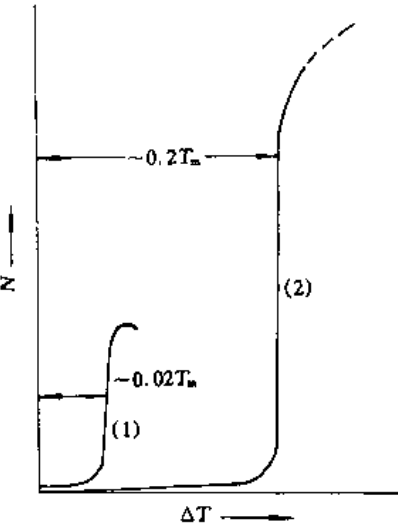


图9-12 均质形核(2)和非均质形核(1)形核率与过冷度关系

由图可知,非均质形核时,达到最大形核率所需的过冷度较小,约为 $0.02T_m$;而均质形核的形核率达到最大时,所需过冷度较大,约为 $0.2T_m$ 。

9.2.3 晶核长大与长大方式

9.2.3.1 晶核长大条件

晶核长大的实质是液态金属中的原子向晶核表面堆砌的过程,也即是固-液界面而向液相一侧推移的过程,如图9-13所示。在固-液界面处,原子的运动是双向运动,既可能由液相向固相迁移(即凝固),也可能由固相向液相迁移(即熔化),双向迁移过程的速度分别为

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_s = n_L P_s \nu_L \exp(-\Delta G_s/kT) \quad (9-16)$$

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)_m = n_S P_m \nu_S \exp(-\Delta G_m/kT) \quad (9-17)$$

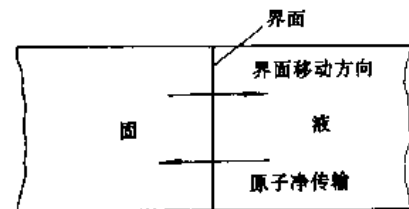


图9-13 固-液界面处原子迁移示意图

式中 n ——表示单位面积界面上发生迁移的原子数;

n_S 、 n_L ——分别为单位面积界面上固相和液相的原子数;

P_s 、 P_m ——分别为原子由液相跳向固相和由固相跳向液相的几率;

ν_s 、 ν_L ——分别为界面处固相和液相原子振动频率;

ΔG_s 、 ΔG_m ——分别为原子向固相和液相迁移的激活能;

k ——为玻尔兹曼常数。

图9-14是根据上两式作出的曲线,二曲线交点所对应的温度 T_m 为金属的熔点。当固-液界面而温度 T_i 等于熔点时, $(dn/dt)_s = (dn/dt)_m$,液-固界面而处于平衡状态,晶核不能长大;当界面温度 T_i 低于 T_m 时,即 $\Delta T_k = T_m - T_i$,存在过冷度。此刻 $(dn/dt)_s > (dn/dt)_m$,说

明液相原子迁入固相的速度大于固相原子迁入液相的速度，固-液界面向液相一侧移动，晶核才能长大。将晶核长大所需要的过冷度 ΔT_k 称为动力学过冷度。因此，动力学过冷度就是晶核长大的条件，实现界面处原子由液相向固相净传输。

因为晶核的长大是原子向生长表面的堆砌，所以界面的微观结构对原子的堆砌方式和堆砌速度有很大影响，也影响晶核的生长方式、生长速度以及最终的形态。通常固-液界面的结构分为光滑界面和粗糙界面两大类，如图 9-15 所示。

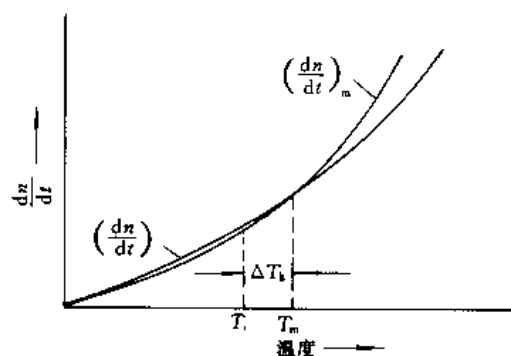


图 9-14 温度对熔化和凝固速度的影响

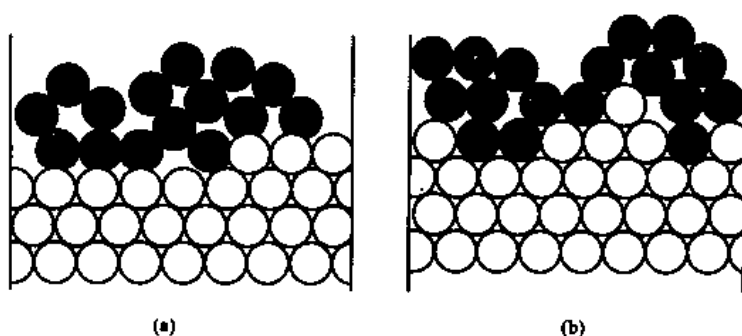


图 9-15 固-液界面的微观结构示意图

(a) 光滑界面；(b) 粗糙界面

图 9-15 (a) 为光滑界面的微观结构，固-液两相是截然分开的，界面上部为液相，下部为固相。界面固相原子是密排晶面，液相原子难以在此界面上堆砌，晶核长大速度较慢。这种界面在微观上看是光滑的，在宏观上看却不平整，而呈曲折的台阶状，如图 9-16 (a) 所示。图中曲折小台阶上的小平面都是密排面，所以光滑界面也称为小平面界面。具有光滑界面的元素主要是非金属和亚金属元素。

图 9-15 (b) 是粗糙界面的微观结构，在厚度仅为几个原子间距的界面上，固-液界面两相原子相互交错排列，高低不平，存在过渡区，原子容易堆砌上去，晶核易长大，且速度较快。这种从微观来看是粗糙的界面，从宏观上看却是平直的、没有曲折的小平面，如图 9-16 (b) 所示。所以粗糙界面也称之为非小平面界面，绝大多数金属元素属此类界面。

9.2.3.2 晶核长大方式

晶体长大的必要条件是过冷度，但是由于不同物质的固-液界面的结构不同，它的长大机制和速度亦不同，近代研究认为晶体长大有三种方式：垂直长大方式；通过界面上反复形成二维晶核长大方式；沿晶体缺陷长大方式。

垂直长大方式（粗糙界面生长方式）：具有粗糙界面的物质，界面上原子只占 50% 左右的位置，存在大量的空位，原子可以连续地、无序地和垂直地向界面充填，使得固-液界面

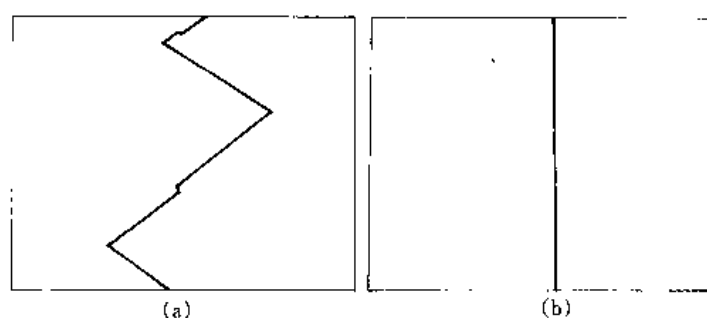


图 9-16 固-液界面宏观结构示意图

(a) 光滑界面；(b) 粗糙界面

以平面形式沿法线方向向液相一侧推进，所以称为垂直长大方式，如图 9-17 所示，长大速度快，长大速度与过冷度之间关系为

$$R = \mu_1 \cdot \Delta T_k$$

式中 μ_1 为晶体垂直生长的动力学常数，一般情况下 μ_1 为 $1\text{cm}/(\text{s} \cdot \text{K})$ ，实际长大速度约为 10^{-2}cm/s ；而动力学过冷度约为 0.01K ；生长的结果，晶体表面是光滑的。

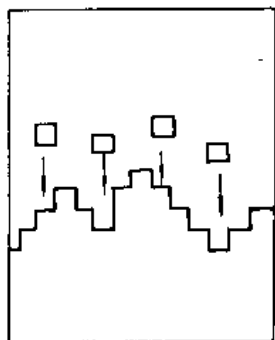


图 9-17 晶体垂直生长方式示意图

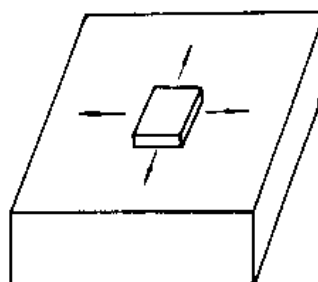


图 9-18 晶体二维长大示意图

二维晶核长大方式（平整界面生长方式）：具有光滑界面的物质，其生长界面具有很强的晶体学特征，都是特定的密排晶面，晶面上的原子层基本上被充满，并且原子之间结合力很强，不易脱落，界面保持完整。它的长大首先是在界面上形成二维晶核，然后液相原子再不断地向二维晶核侧边所形成的台阶处充填，使二维晶核扩展，直至覆盖整个界面，长大结束，若继续长大必须再重新形成二维晶核，如此重复进行，不断长大，故此称为二维晶核长大，如图 9-18。

由于每形成一个二维晶核都需要形核功，所以长大速度较慢，其生长速度与动力学过冷度的关系为

$$R = \mu_2 e^{-\epsilon/\Delta T_k}$$

式中 μ_2 为晶体二维生长的动力学常数。在该机理下，动力学过冷度约为 $1\sim 2\text{K}$ 。生长的结果，使晶体棱角分明，称为多面体晶体。

晶体缺陷生长方式：晶体从缺陷长大属于非完整界面的长大方式，晶体中的缺陷，如

位错、孪晶都能提供原子堆砌的台阶，从而加快晶体生长过程。许多金属或合金的非金属相都是通过这种机理长大。

在晶面螺位错形成如图 9-19 所示的台阶。这种台阶是原子向上堆砌的处所，台阶绕位错线而旋转，每旋转一周，界面便生长一个原子层，在生长过程中，螺位错的台阶不会消失，可以保证界面沿螺位错线连续生长。台阶愈多生长速度愈快。过冷度愈大则形成的螺

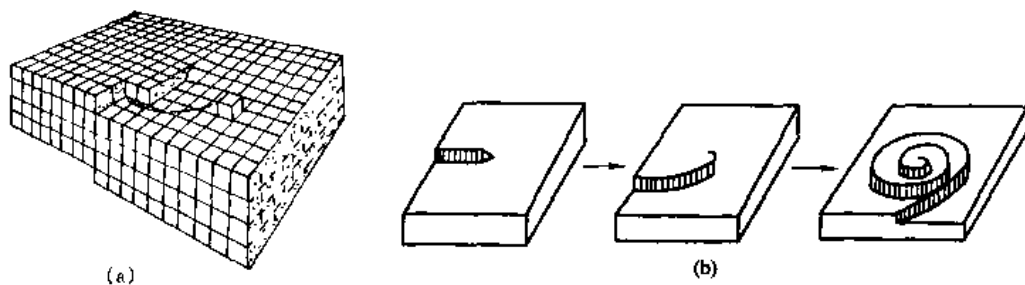


图 9-19 螺位错生长台阶及晶体生长方式

(a) 螺位错及其生长台阶；(b) 螺旋线的形成

位错的密度就愈大，台阶也愈多，生长速度也愈大。生长速度与过冷度的关系为

$$R = \mu_3 \Delta T^2$$

式中 μ_3 为螺位错晶体生长机理的动力学常数， $\mu_3 \approx 10^{-2} \sim 10^{-4} \text{cm/s} \cdot \text{K}$ ，螺位错的生长方式仍是台阶的侧向生长，但生长结果却使界面得以连续生长。

孪晶一般多产生在层状结构的晶体中，在石墨晶体生长中也起着重要作用。石墨晶体具有以六角网络为基面的层状结构，基面之间的结合较弱，在生长过程中原子排列的层错好像使上下层之间产生一定角度的旋转，如图 9-20 所示，构成旋转孪晶。孪晶的旋转边界上存在许多台阶可供原子堆砌，使石墨晶体侧面 $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 向上很快长大成片状。

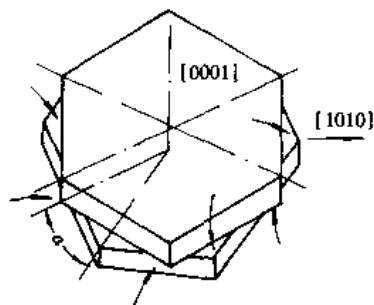


图 9-20 石墨旋转孪晶及其边界所形成的生长台阶

9.3 金属与合金的凝固

根据液态金属在凝固过程中晶体形成的特点，合金可分为两大类：

单相合金 单相合金在凝固过程中只析出一个固相，它包括固溶体合金、金属间化合物等。纯金属凝固时，只析出单一成分的单相组织，它是单相合金的特例。

多相合金 多相合金在凝固过程中，同时析出两相以上的新相，包括共晶体合金、包晶或偏晶转变的合金。

在讨论单相合金凝固时，应用了相图分析合金凝固过程相的变化规律，但必须指出，相图只能用于平衡条件下的凝固。在平衡条件下，液相和固相中的浓度梯度可通过扩散消除，从而可以获得平衡成分。面在一般的实际条件下，金属的凝固都是在非平衡条件下进行的，由于在冷却过程中，没有充分时间建立平衡状态，所以相图只能预示在不同温度下合金可

能同时出现的相和它们近似的成分，在所得的相中不可避免地存在浓度梯度，这种状态是不稳定的，在一定条件下，它将力求向稳定状态转变。相图就能指出这种转变趋向和合金可能达到的平衡状态。

9.3.1 纯金属的凝固

在金属凝固过程中，纯金属的凝固是最简单的凝固，无论在平衡和非平衡条件下，都不会出现成分的偏析现象。

9.3.1.1 温度梯度

纯金属的固-液界面，从原子角度看，通常是粗糙的。在平衡凝固温度 T_m 时，界面两侧的固、液原子不断地交换，保持动态平衡，晶体要生长，就必须有过冷度 ΔT ， ΔT 是提供晶体向液相中生长的驱动力，同时还取决于界面前熔体中的热量条件——温度梯度 g ，在固-液界面上实际存在两种温度梯度，即正温度梯度和负温度梯度，见图 9-21 所示。液相一侧的温度随着离开界面的距离增加而提高，被称为正温度梯度；反之被称为负温度梯度。温度梯度的大小是因条件不同而异的，在单晶体凝固中，温度梯度约为每 cm 几摄氏度；在铸件或铸锭的凝固中，约为每 cm 十几摄氏度；在焊接的熔体凝固中，每 cm 可达到 100℃ 以上。

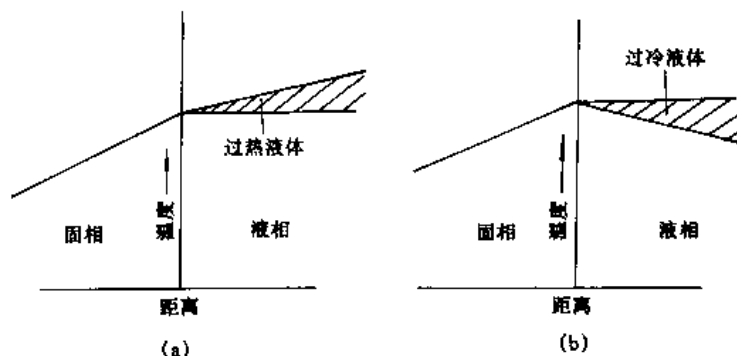


图 9-21 在固-液界面上两种温度梯度示意图

(a) 正温度梯度；(b) 负温度梯度

9.3.1.2 正温度梯度与界面特征

金属液发生凝固时，要放出凝固潜热，当固-液界面前方液相的温度梯度 $g_l > 0$ 时，则液相温度高于界面温度，见图 9-22 所示。此时液相的过热量和界面处的凝固潜热只能通过固相热传导出，以保证界面继续向液相方面推进。这时热流方向和晶体生长方向相反，形成的原因是由于单相散热。从纯金属在温度梯度下的凝固情况看，其固-液界面具有如下特征：

- (1) 界面稳定在一个平面上，不含任何凸起；
- (2) 界面是粗糙的，在晶体学上这种界面也被称为非小平面式的；
- (3) 界面是等温的，也是过冷的。

界面前沿存在正温度梯度时，平界面是稳定的，并以平面方式向前推进，所获得的晶体为条状单晶体。

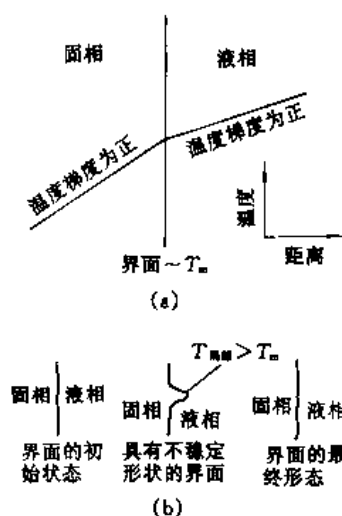


图 9-22 正温度梯度下凝固，界面推进示意图

9.3.1.3 负温度梯度与界面特征

在固-液界面液相一侧的温度梯度 $g_l < 0$ 时, 液相温度低于界面温度。凝固潜热和液相的过热量不仅可以通过固相传出, 也可以通过液相的热传导和对流散失, 从而保持界面不断向液相一方推进。在这种情况下固相热传导已不是控制界面推进惟一的因素。主要特点是热流方向与凝固方向相同, 其原因首先是形核过冷度大于晶体生长的动力学过冷。其次是凝固所排出的潜热又使界面上温度高于距界面较远的液相温度。在这种条件下, 固-液界面将具有如下特征:

(1) 界面不稳定, 界面前方出现固体凸起。这种凸起部分与过冷度更大的液体接触, 会向前生长成为枝晶。

(2) 界面前的过冷度随离开界面的距离增加而提高。

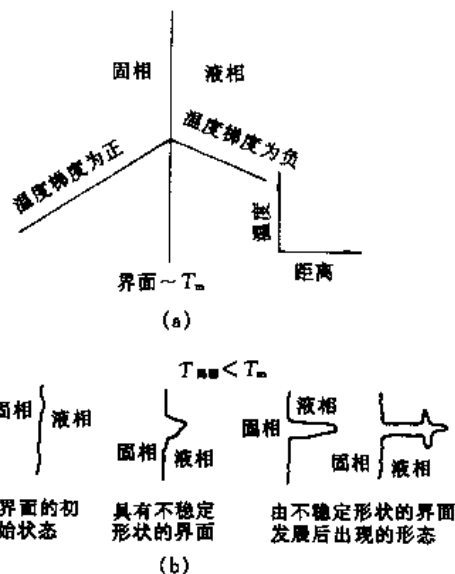


图 9-23 负温度梯度下凝固界面推进示意图

所以界面前存在负温度梯度, 界面是不稳定的, 常出现固体凸起部分, 见图 9-23, 在过冷液体中形核的金属晶体将以枝晶状态生长, 获得的晶体为树枝晶。

9.3.2 单相合金的凝固

9.3.2.1 单相合金的凝固特点与溶质再分配

在固溶体中的合金元素的原子, 以间隙或置换的方式存在于基体原子的点阵中。以图 9-24 所示, 成分为 C_0 的合金为例, 此合金在凝固时, 当温度稍低于 T_0 便开始析出固相, 其成分为 C'_s ; 在任一温度 T 时, 固相成分为 C_s , 而液相成分为 C_L 。因为固相成分都小于 C_0 , 在凝固时固相中不能容纳的 B 原子被排挤出来, 富集在界面前沿液相一侧。然后逐渐向熔体内扩散均匀化。这种成分分离的现象, 称为溶质原子的再分配。这就是单相合金凝固过程中的特点。

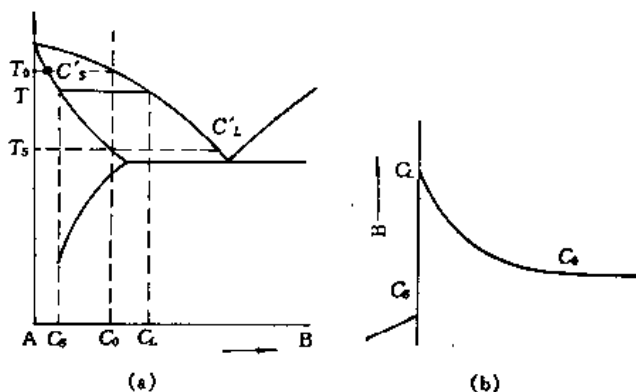


图 9-24 合金凝固时溶质原子的再分配

合金凝固时, 溶质原子的再分配是不同的, 表示溶质原子在相图中液相线和固相线之间分离程度的参数, 称为分配系数, 以 k_0 表示。

$$k_0 = \frac{\text{在某温度 } T \text{ 时固相中溶质浓度}}{\text{在同一温度下液相中溶质浓度}} = \frac{C_S}{C_L}$$

在处理实际问题时，一般将合金的液相线和固相线近似看作直线，因此可以将每一种合金的 k_0 视为常数。当 $C_S < C_L$ 时， $k_0 < 1$ ；当 $C_S > C_L$ 时， $k_0 > 1$ 。以此，将合金分为两类，见图 9-25 所示，即溶质元素使合金熔点降低者， $k_0 < 1$ ；反之， $k_0 > 1$ 。对于 $k_0 < 1$ 的情况，成分为 C_0 的合金，在 T_0 时析出的固相成分为 $k_0 C_0$ ，在 T_1 时残留的液相成分为 C_0/k_0 。

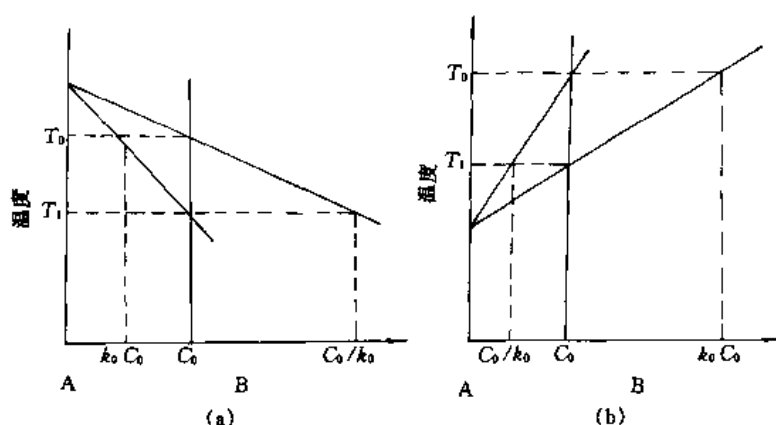


图 9-25 两类合金相图的一角

(a) $k_0 < 1$; (b) $k_0 > 1$

9.3.2.2 平衡凝固过程的溶质再分配

合金在凝固中，存在溶质再分配现象，但是假设合金凝固极缓慢，液相和固相的成分有充分时间进行扩散均匀化，随时都可能达到平衡状态，从而实现平衡凝固，就不会产生溶质重新分配问题。

假定有某一合金从左向右单向凝固，固相以平面方式向液相推进，见图 9-26 所示。

当 C_0 成分的合金冷却到 T_0 时，便开始析出少量 α 固相，其成分为 $k_0 C_0$ ，在界面上缓慢排出的溶质原子 B 能被充分扩散到液体中去，使液体的成分稍高于 C_0 。由于 α 相析出量很少， $C_L \approx C_0$ ，在继续冷却过程中，由于固相不断地生长，其成分按固相线变化，而液相不断地减少，其成分按液相线变化。当温度达到 T_1 时，固相成分为 C'_S ，液相成分为 C'_L ，固相和液相比可按杠杆定律确定，固相和液相的质量分数 f_S 、 f_L 间存在如下关系：

$$C'_S f_S + C'_L f_L = C_0 \quad (9-18)$$

当温度接近 T_1 时，固相成分 $\approx C_0$ ，残存的液相成分 $\approx C_0/k_0$ ，当凝固终了时，残存的液体全部凝固，溶质原子 B 可在固相内充分扩散均匀化，使整个固相的成分为 C_0 。

9.3.2.3 非平衡凝固过程的溶质再分配

合金在凝固条件下，热扩散率一般在 $10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ 数量级，但溶质原子在液态中的扩散系数仅为 $10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 数量级，说明溶质扩散过程大大落后于凝固过程，所以实现平衡凝固十分困难。实际合金凝固过程都是非平衡过程，界面绝大多数是连续生长的粗糙界面，晶体生长主要取决于热的传输和质的传递。在分析凝固过程时，常常是不计溶质在固相内的扩散，只考虑固-液界面前沿液相中的溶质传输以及界面前沿液相一侧溶质分布情况。因为对凝固过程的影响主要是界面前沿的溶质浓度场。溶质再分配规律主要取决于液相的传质条件，根

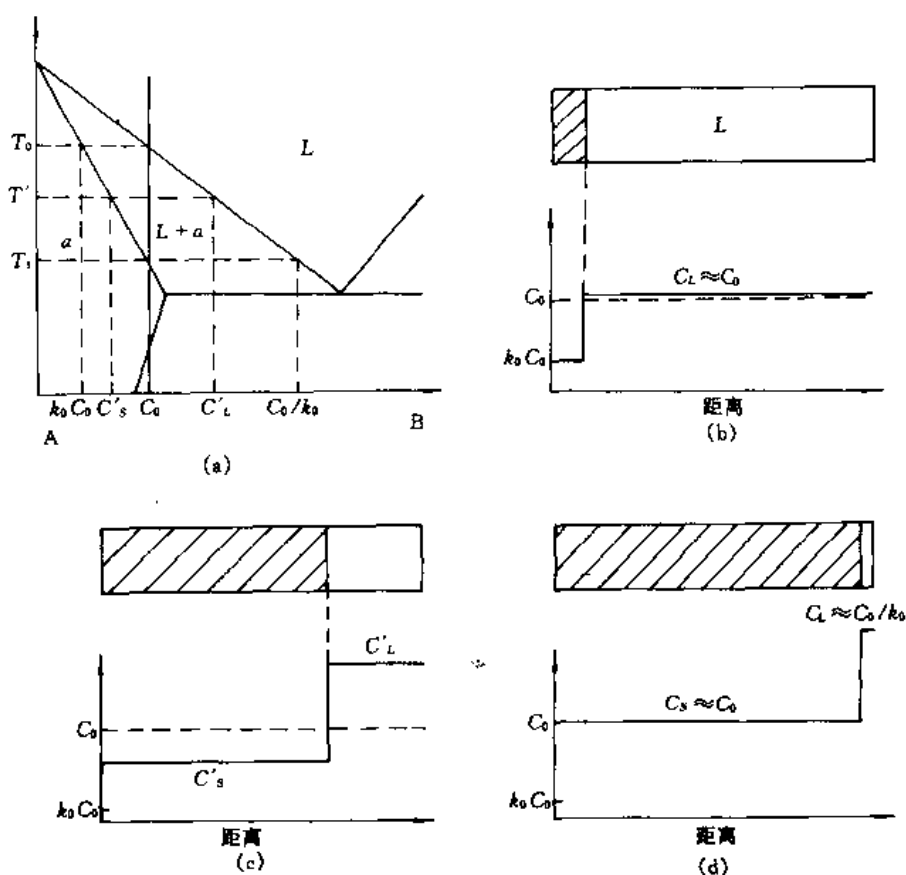


图 9-26 平衡凝固时溶质原子的分布 (单向凝固)
(a) A-B 相图的一部分; (b) 在 T_0 附近; (c) 在 T' 时; (d) 接近 T_1 时

据不同传质条件, 取 $k_0 < 1$ 的合金将溶质再分配归纳为三种情况进行分析。

A 固相无扩散、液相均匀混合时的溶质再分配

在固相无扩散、液相均匀混合的传质条件下, 溶质的分布规律可用图 9-27 来说明。

当凝固过程较为缓慢、且液相受到充分对流搅拌时, 液相在任一温度下都能保证溶质浓度完全均匀。合金的原始成分为 C_0 , 其相图如图 9-27 (a) 所示。当合金左端冷却到温度 T_1 时、凝固从左端开始, 此时, 固相成分为 $k_0 C_0$, 而液相成分接近于 C_0 , 如图 9-27 (b) 所示。当界面温度冷却到 T' 时, 此刻界面已推进到某一距离, 这时界面的液相一侧的溶质浓度为 C_L' , 而界面的固相一侧溶质浓度为 C_S' , 如图 9-27 (c) 所示。若在 $k_0 C_0$ 与 C_S' 之间取其平均值 \bar{C}_S , 则固相的平均成分将沿着虚线 1—2 变化, 它偏离了原来的平衡固相线, 见图 9-27 (a), 可见, 当温度由 T_1 沿着虚线下降到温度 T_E 时, 固相成分低于原始成分 C_0 , 残余液相的成分为 C_E , 这部分残余液体最后将凝固成为共晶体, 如图 9-27 (d) 所示。由此可知, 虽然合金液的原始成分 C_0 远离共晶成分 C_E , 但因为非平衡凝固, 必然有一些共晶体在合金中析出。

对这一溶质再分配规律的方程可作如下推导。

设凝固过程的某一时刻, 如图 9-27 (c) 所示, 界面上的固-液两相成分各为 C_S' 和 C_L' ,

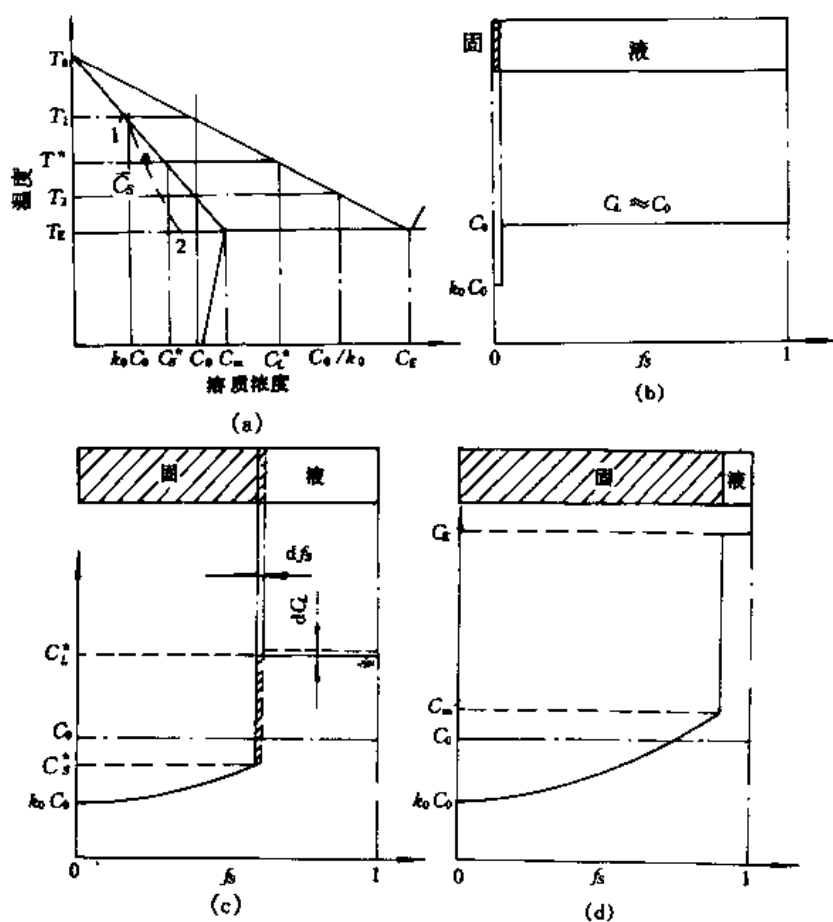


图 9-27 溶质在液相中均匀混合时的溶质再分配过程

相应的质量分数为 f_s 和 f_x , 当界面处固相增量为 df_s 时, 有 $(C_L^* - C_S^*)df_s$ 的溶质被排出, 而剩余液相 $(1 - f_s)$ 的浓度升高 dC_L^* , 则有以下质量平衡关系:

$$(C_L^* - C_S^*)df_s = (1 - f_s)dC_L^* \quad (9-19)$$

由于

$$C_L^* = C_S^* / k_0$$

上式可写成

$$\frac{(1 - k_0)C_S^* df_s}{k_0} = \frac{(1 - f_s)dC_L^*}{k_0}$$

即

$$dC_S^* / C_S^* = \frac{(1 - k_0)df_s}{1 - f_s}$$

经积分

$$\int_{k_0 C_0}^{C_S^*} \frac{dC_S^*}{C_S^*} = (1 - k_0) \int_0^{f_s} \frac{df_s}{1 - f_s}$$

得

$$\ln C_S^* = (k_0 - 1) \ln(1 - f_s) + \ln C$$

式中 C 为积分常数。

当 $f_s = 0$ 时, $C_S^* = k_0 C_0$, 所以 $C = k_0 C_0$

因此

$$C_S^* = k_0 C_0 (1 - f_s)^{k_0 - 1} \quad (9-20)$$

同时

$$C_L^* = C_0 f_L^{k_0-1} \quad (9-21)$$

此方程是著名的夏尔 (Scheil) 方程, 或称为非平衡凝固的杠杆定理。它描述了溶质沿合金凝固长度的变化规律。由于推导过程中作了些假设, 而使 $f_s \rightarrow 1$ 时, 即凝固临近结束时, 该表达式不适用。此外溶质分布曲线随 k_0 而变。

B 固相无扩散、液相中溶质只有有限扩散而无对流或搅动时的溶质再分配

在这种传质条件下, 溶质再分配的规律如图 9-28 所示。凝固过程可分为三个阶段:

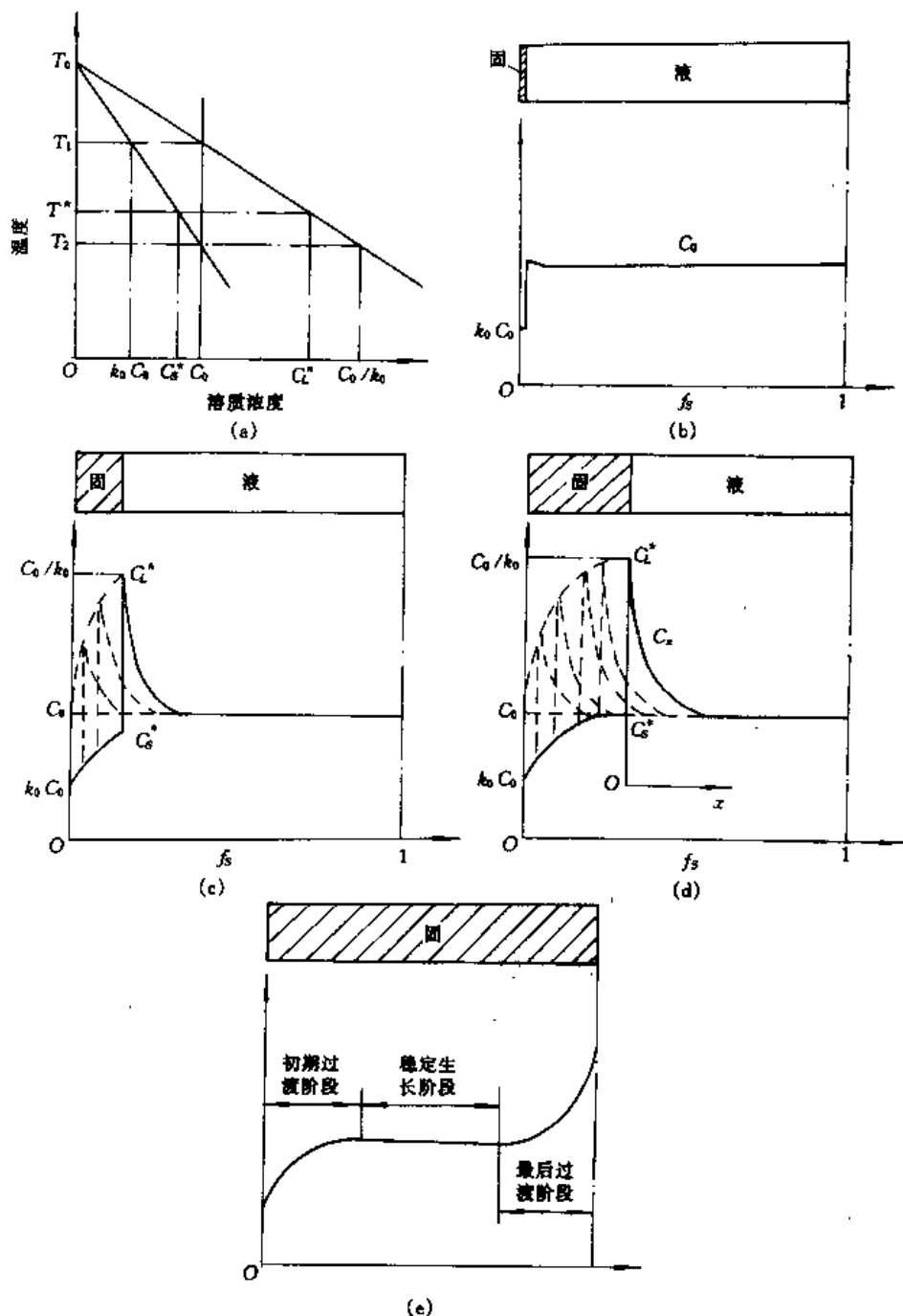


图 9-28 固相中无扩散, 液相中只有有限扩散时的溶质再分配
(a) 相图的一部分; (b) 开始凝固 (T 稍低于 T_1); (c) 初期过渡阶段 (T 处于 $T_1 \sim T^*$); (d) 稳定生长阶段 ($T = T_2$); (e) 完全凝固

第一个阶段为初始过渡阶段，当相图如 9-28 (a) 中的 C_0 合金熔体左端温度降至 T_1 时，凝固开始进行，析出成分为 $k_0 C_0$ 的晶体，见图 9-28 (b)，而把多余的溶质排入界面前沿的液相中。由于合金为 $k_0 < 1$ ，随着凝固的进行（温度在 $T_1 \sim T^*$ ），不断地向界面前沿的液相中排出溶质原子，使 C_L^* 的溶质浓度急剧上升，并且以扩散规律向熔体中传输。当然， C_S^* 的溶质浓度也有所提高。如图 9-28 (c) 所示，当 C_L^* 达到 C_0/k_0 时， C_S^* 则为 C_0 ；此后继续凝固时，界面上的固-液两相成分保持不变。初始过渡阶段的特点：界面上排入界面前沿熔体中的溶质原子被液相扩散走的溶质原子，使固-液两相的平衡浓度不断增加，致使溶质向液相内部扩散的通量增大；界面温度随之下降。

第二个阶段为稳定生长阶段，当固相成分由 $k_0 C_0$ 增大到 C_0 时，而液相成分为 C_0/k_0 ，界面上排出的溶质等于扩散走的溶质，这时界面前沿液相中溶质的富集不再增加，界面处固-液两相就以平衡成分向前推进，直至界面前沿溶质再次富集为止。稳定生长阶段的特点：界面上排出的溶质量等于扩散走的溶质量；界面处温度相等；熔体中也必然维持一个稳定的溶质分布状态，见图 9-28 (d) 所示。

第三阶段为最后过渡阶段，当凝固临近结束时，界面前沿溶质又进一步富集，界面处固-液两相的平衡浓度又进一步上升，形成了晶体生长的最后阶段。凝固完成之后的固相浓度分布曲线见图 9-28 (e) 所示。溶质在边界层内富集 ($k_0 < 1$) 对晶体生长具有重要影响，边界层内的浓度分布曲线可用方程式描述，该方程推导过程如下：

取固-液界面作为参考点；坐标系随界面自左向右推移，其推移速度就是凝固速度，用 R 表示。设离界面 x 处的液相浓度为 C_x ，则当界面以速度为 R 向右推移时，将有一 RC_x 的溶质通量输入边界层（负号表示通量方向与生长速度 R 方向相反），与此同时，将有扩散系数为 D ，浓度梯度为 $\partial C_x / \partial x$ 的溶质从边界层中向外扩散出来，其扩散通量为 $-D \frac{\partial C_x}{\partial x}$ （负号表示通量方向与梯度相反），总通量为两者的代数和。

$$J = -RC_x - D \frac{\partial C_x}{\partial x} \quad (9-22)$$

根据扩散第二方程

$$R \frac{\partial C_x}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C_x}{\partial x^2} = \frac{\partial C_x}{\partial t} \quad (9-23)$$

因稳定生长边界层内各点浓度不随时间变化，即

$$\partial C_x / \partial t = 0, \quad \text{所以} \quad R \frac{\partial C_x}{\partial x} + D \frac{\partial^2 C_x}{\partial x^2} = 0 \quad (9-24)$$

此方程通解为

$$C_x = A + B \exp\left(-\frac{R}{D}x\right)$$

将边界条件： $x=0$ 时， $C_x=C_0/k_0$ ； $x \rightarrow \infty$ 时， $C_x=C_0$ ，代入式中，确定积分常数 A 、 B 后，即得

$$C_x = C_0 \left[1 + \frac{1-k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{R}{D}x\right) \right] \quad (9-25)$$

这就是著名的蒂勒 (Tiller) 公式，是稳定生长阶段固-液界面前沿液相中的溶质浓度分布

规律曲线,它是一条指数衰减曲线。 C_x 随着 x 的增加而迅速地下降为 C_0 ,从而在界面前方形成一个急剧衰减的富集边界层。如果 $x=0$,可求出界面处液相的平衡浓度 $C_L^* = C_0/k_0$,固相的平衡浓度 $C_S^* = k_0 C_0 = C_0$ 。在不考虑微小的动力学过冷时,界面温度就等于合金的平衡固相线温度 T_2 。由此可见,在初期过渡阶段,界面处固相和液相平衡成分分别由 $C_S^* = k_0 C_0$ 和 $C_L^* = C_0$,逐渐上升到 $C_S^* = C_0$, $C_L^* = C_0/k_0$,同时界面温度也从 T_1 降至 T_2 ,然后进入稳定生长阶段。生长的结果,可获得成分为 C_0 的单相均匀固溶体。

由式 (9-25) 可知,在固相原始成分下, C_x 曲线与晶体生长速度 R ,液相中溶质扩散系数 D 以及平衡分配系数 k_0 有关。当 $(R/D)x$ 大,而 R 大,或 D 小时,则 C_x 迅速呈指数关系衰减至 C_0 ,从而使边界层厚度变小而曲线变陡。当 k_0 减小时,边界层在界面上的浓度 C_0/k_0 增大,从而使曲线变陡而溶质富集更加严重。

C 固相无扩散、液相有部分混合时的溶质再分配

前边讨论了两种极端情况,在实际传质过程中,溶相既有扩散又有对流和搅拌,因而实际的溶质再分配是介于上述两种极端情况之间,其溶质分配具有图 9-29 所示的特点,它不像那种液相中溶质完全混合,界面前沿不存在溶质富集层的情况,也不同于液相中溶质仅有有限扩散的情况,而是界面前沿存在着不流动的边界层,此层厚度 δ 起着重要作用。在边界层内,溶质原子只能通过扩散作用向前方扩散;而在边界层外,则可借助对流而达到均匀混合,其溶质分布曲线见图 9-29 (b)。 δ 随着流动作用的强弱而变化,当流动非常强时, $\delta \rightarrow 0$,其溶质再分配规律与液相完全混合时相同,见图 9-29 (c);当流动作用极弱时, $\delta \rightarrow \infty$,其溶质再分配规律近似液相仅有有限传质如图 9-29 (a) 所示。由于一般情况下溶质再分配规律比较复杂,边界层厚度 δ 还与凝固速度 R 、扩散系数 D 、平衡分配系数 k_0 等参数有关。

合金在实际凝固时,由于溶质富集层总是存在的,此时,平衡分配系数已不能表示液相中所分配的溶质含量,故引入有效分配系数 k_e 来代替 k_0 。有效分配系数的定义为:凝固过程中界面上固相浓度 C_S^* 与此时边界层外液相的平均浓度 \bar{C}_L 之比,即 $k_e = C_S^* / \bar{C}_L$ 。

根据以上分析,当进入稳定生长后, k_e 为常数,与晶体生长速率 R (界面推进速度)、液体在边界层中的扩散系数 D ,边界层厚度 δ 以及平衡分配系数 k_0 之间存在着如下关系:

$$k_e = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-R\delta/D)} \quad (9-26)$$

从而可得出如下结论:

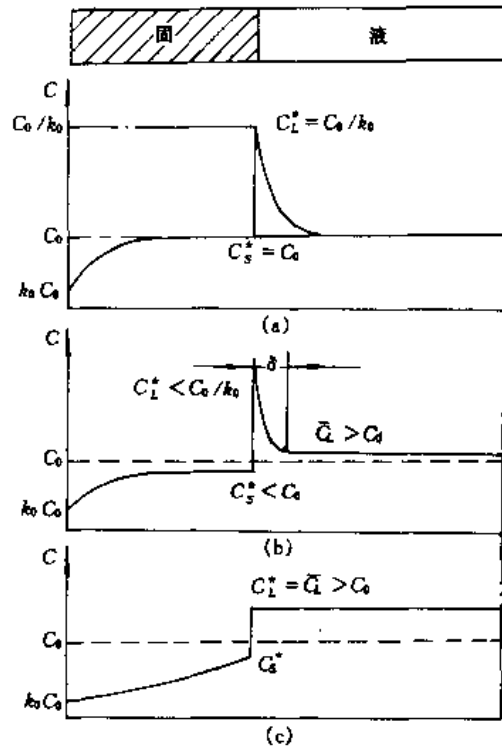


图 9-29 液相传质条件对溶质再分配规律的影响

(a) $\delta \rightarrow \infty$; (b) 一般情况; (c) $\delta \rightarrow 0$

(1) 当 $\exp(-R\delta/D) \rightarrow 0$ 时, $k_e = 1$, $C_s^* = \bar{C}_L = C_0$, 此即仅有有限扩散而无对流混合情况, 边界层厚度通常为 $1 \sim 2\text{cm}$ 。

(2) 当 $\exp(-R\delta/D) \rightarrow 1$ 时, $k_e = k_0$, 不存在溶质富集层, 此即液相充分混合情况。

(3) 当存在富集层时, k_e 大于 k_0 , 而小于 1, δ 约为 1mm 。

9.3.3 合金凝固过程中的成分过冷

在合金凝固过程中, 由于溶质的再分配, 固-液界面前沿的溶质浓度与远离界面的溶质浓度常常是有差异的, 它对凝固过程和界面的生长方式及凝固后的组织形态具有重要影响。

9.3.3.1 成分过冷的形成条件

由于合金的液相线温度随成分变化而变, 所以界面前方液相一侧溶质分布不均匀, 这必然引起熔体各部分液相线温度的不同。假如把液相线和固相线近似地看成直线, 则其斜率 m 应为常数, 并且规定 (此规定为习惯性用法与数学规定相反): 当 $k_0 < 1$ 时, $m < 0$; 当 $k_0 > 1$ 时, $m > 0$ 。这样, 液相线温度 $T_L(x)$ 与其相应成分 C_x 之间存在如下关系:

$$T_L(x) = T_0 + mC_x \quad (9-27)$$

式中 T_0 为纯金属熔点, 界面前沿液相中的溶质浓度 C_x 值可由公式

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

确定。将该式代入式 (9-27) 则得:

$$T_L(x) = T_0 + mC_0 \left[1 + \frac{1 - k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{R}{D}x\right) \right] \quad (9-28)$$

$T_L(x)$ 曲线见图 9-30 所示, 该曲线给出了界面前沿熔体的液相线温度随其溶质浓度而沿 x 方向变化的规律。

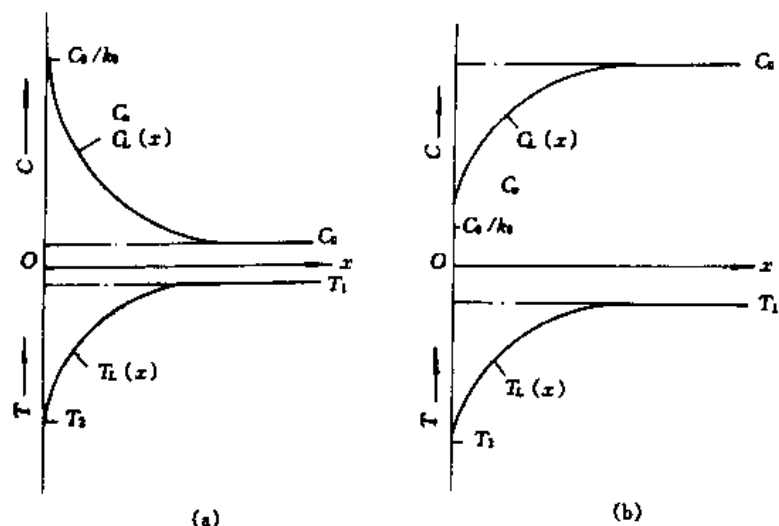


图 9-30 界面前沿熔体液相线温度的变化规律

由图可见, 当 $x=0$ 时, $C_L = C_0/k_0$ 。

$$\text{则} \quad T_L(0) = T_0 + mC_0/k_0 = T_2 \quad (9-29)$$

当 $x \rightarrow \infty$ 时, $C_L = C_0$

$$T_L(\infty) = T_0 + mC_0 = T_1$$

所以 $T_L(x)$ 的变化范围是 $T_1 \sim T_2$ 之间, 也就是合金的平衡温度范围。

图 9-30 (a) 是指 $k_0 < 1$ 的合金, 图 9-30 (b) 是指 $k_0 > 1$ 的合金。前者的界面前沿溶质富集; 后者的界面前沿是溶质贫化, 但两者的液相线温度变化规律是相同的。对于这种在界面前方有成分(浓度)差别的液相而言, 在一定温度梯度下所形成的过冷度称为成分过冷或浓度过冷。下面讨论成分过冷的条件。图 9-31 所示表明成分过冷的极限条件是温度梯度 G 与界面前方平衡凝固温度曲线在界面处恰好相切。而在更大的温度梯度下, 则不会出现成分过冷。所以成分过冷的条件是

$$G < \left(\frac{dT_L}{dx} \right)_{x=0}$$

利用公式

$$T_L(x) = T_0 + mC_0 \left[1 + \frac{1-k_0}{k_0} \exp\left(-\frac{R}{D}x\right) \right]$$

可证明其条件为

$$\frac{G}{R} < \frac{mC_0}{D} \cdot \frac{(1-k_0)}{k_0}$$

此式为著名的成分过冷判据。它给出了成分过冷产生的临界条件。当判据条件成立时, 界面前方必然存在成分过冷, 否则不存在成分过冷。在上式的左边是长大的参数, 式的右边是材料和系统的参数。由此可分析出成分过冷的有利条件:

- (1) 在液相中有小的温度梯度 G , 大的长大速度 R ;
- (2) 高的合金含量, 大的液相线斜率 m ;
- (3) 在液相中有小的扩散系数 D ;
- (4) 对于 $k_0 < 1$ 的合金, k_0 值很低。对于 $k_0 > 1$ 的合金, k_0 值很高。

9.3.3.2 成分过冷的过冷度

存在成分过冷时, 过冷度等于平衡凝固温度与实际温度之差, 即

$$\Delta T = T_L(x) - T_x$$

其中 $T_{L(x)}$ 由式 (9-28) 求得; T_x 为液相中实际温度, 由下式给出

$$T_x = T_i + Gx \quad (9-30)$$

其中 T_i 为界面平衡凝固温度, $T_i = T_0 + mC_0/k_0$; G 为界面前方液相中的温度梯度; x 为离开界面的距离。

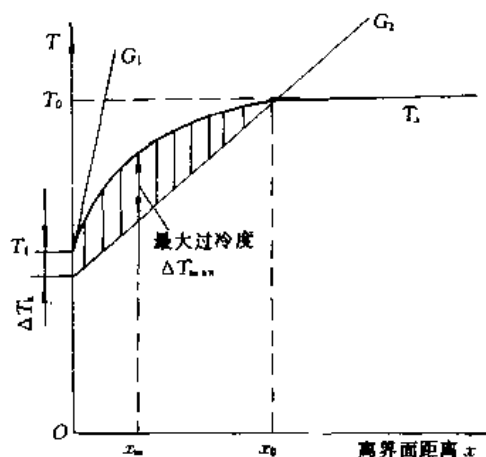


图 9-31 界面前方引起成分过冷的区域
 G_1 时无成分过冷; G_2 时形成成分过冷

温度梯度由凝固条件决定,在某些特定温度梯度下,于界面前方一定范围内的液相实际温度低于相应的平衡凝固温度,见图 9-31,在界面前出现一个成分过冷区域。

将式 (9-28) 和式 (9-30) 代入式 (9-29),得

$$\Delta T = \frac{mC_0(1-k_0)}{k_0} \left[1 - \exp\left(-\frac{Rx}{D}\right) \right] - Gx \quad (9-31)$$

图 9-32 所示为出现成分过冷时,在界面前方不同位置上成分过冷的过冷度与离开界面距离的关系。由图可知:

- (1) 在界面上过冷度为零;
- (2) 在离开界面一定位置处,出现最大的成分过冷度。通过 ΔT 对 x 求微分,并使导数等于零,可求出最大过冷度所处的位置 x_m

$$x_m = \frac{D}{R} \ln \left[\frac{mC_0(1-k_0)R}{G D k_0} \right] \quad (9-32)$$

将式 (9-32) 代入式 (9-31),可求出最大成分过冷度 ΔT_{\max} 。

$$\Delta T_{\max} = \frac{mC_0(1-k_0)}{k_0} - \frac{GD}{R} \left\{ 1 + \ln \frac{[mC_0(1-k_0)R]}{G D k_0} \right\} \quad (9-33)$$

- (3) 出现最大的成分过冷的过冷度之后,随着离开界面距离 x 的增加,液相中的过冷度又逐渐降低。

应该指出,以上分析是在假定液相中溶质仅通过扩散而传递的前提下进行的。对于液相中溶质出现部分混合时,对上述公式和曲线均应修正后才能应用。但是,在这些情况下仍会出现宏观偏析。

9.3.3.3 成分过冷对晶体生长的影响

界面前沿的成分过冷与生长界面有着密切的关系。成分过冷的决定因素是合金的原始成分 C_0 、凝固速率 R 和界面前沿的液相温度梯度 G_L ,这三个因素不仅影响界面的形态,而且也决定着晶体形态。界面的基本生长方式有四种,即①平面生长;②胞状生长;③枝晶生长;④内生生长。

下面逐一叙述与讨论:

A 平面生长

如图 9-33 (a) 所示,当界面前沿熔体中的 G_L 很大,晶体生长速率 R 很小时,界面前沿无成分过冷,相界面始终保持为平面。如固体上偶然出现凸出部分;都将凸出到过热的熔体中,如图 9-33 (b) 所示,将被重新熔化,界面仍为平面,如图 9-33 (c) 所示。

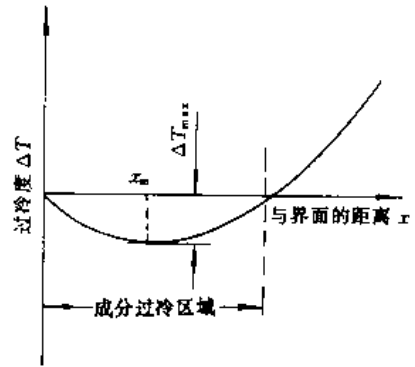
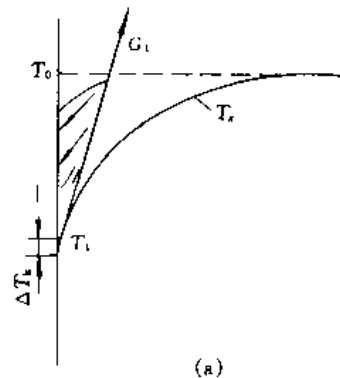
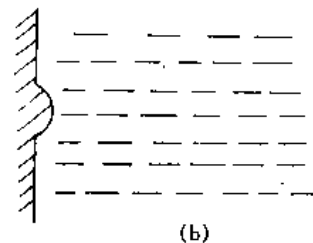


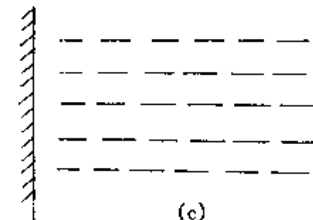
图 9-32 出现成分过冷时界面前液相的过冷度与距离的关系



(a)



(b)



(c)

图 9-33 界面前无成分过冷时平面生长

- (a) 无成分过冷区形成;
- (b) 凸出到熔体中的固体;
- (c) 凸出固体被熔体熔化

晶体平面生长，应满足条件

$$G_L/R \geq \frac{-mC_0(1-k_0)}{Dk_0} \quad \left(\text{或} \geq \frac{T_L - T_S}{D} \right) \quad (9-34)$$

在此条件下，界面前沿无成分过冷，即是界面稳定性生长条件。晶体生长的结果是获得无偏析的柱状晶，如果开始只有一个晶粒，则可获得单晶。

由此可见，对于特定的合金，控制 G_L/R 值，就可控制成分过冷的大小，因此， G_L/R 是控制凝固过程的重要工艺参数。

B 胞状生长

当界面前沿熔体中 G_L 较大，界面前存在一个较窄的成分过冷区域，平的界面开始不稳定，出现很多凸起，伸入到成分过冷区内，但凸出的距离很小，不会产生侧向分枝，晶体也以条状向熔体内生长，见图 9-34 所示。由于凸出部分在生长中排出的溶质 ($k_0 < 1$ 合金) 向周围熔体中扩散，提高了周围熔体中溶质的含量，降低该处液相线温度，使凸出的晶体端部横向生长受到抑制，这样，就在原来平界面上形成了由高浓度、低熔点的熔体组成网状沟槽。如果把生长界面前的熔体迅速倾出，可看到生长界面的胞状结构。

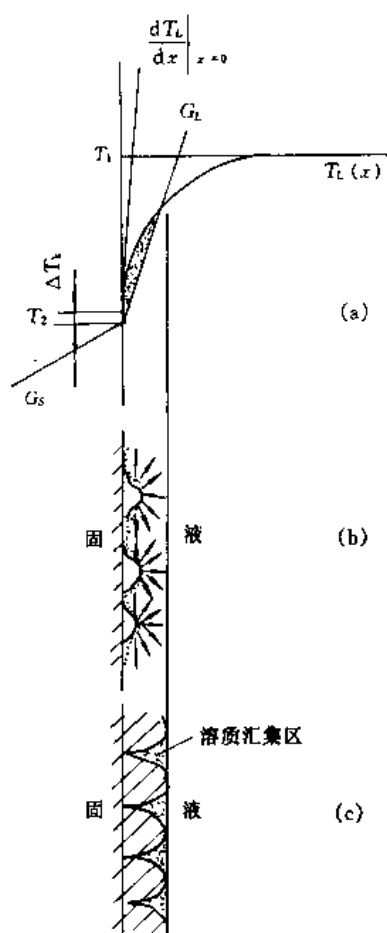


图 9-34 胞状晶的形成

(a) 形成较窄的成分过冷区；(b) 平界面失去稳定性；
(c) 胞状界面的形成

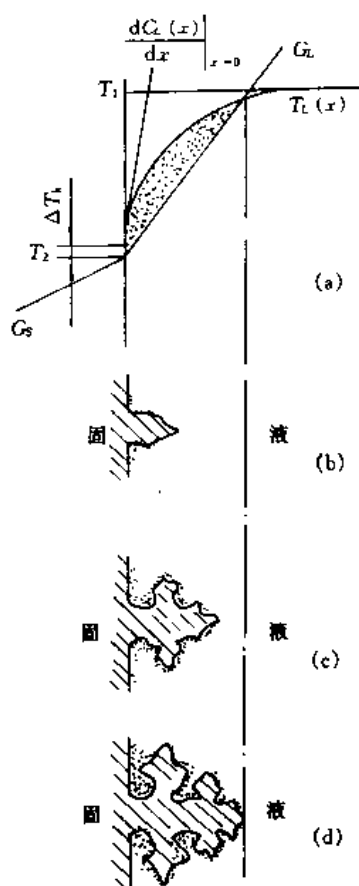


图 9-35 枝晶生长过程

(a) 形成较宽的过冷区；(b) ~ (d) 形成一、二、三次枝晶

胞状晶生长条件应符合

$$G_L/R \leq \frac{-mC_0(1-k_0)}{Dk_0} \quad \left(\text{或} \leq \frac{T_L - T_s}{D} \right) \quad (9-35)$$

晶体生长的结果, 根据成分过冷度的大小不同, 呈现不同的形态, 有不规则的形状、条状和规则的六边形。

C 枝晶生长

当界面前沿熔体中的温度梯度 G_L 较小时, 界面前存在一个较宽的过冷区, 见图 9-35 (a) 所示。

界面上原来凸起的部分伸入到熔体中更远的距离, 获得更大的过冷度, 形成一次枝晶, 如图 9-35 (b) 所示。在一次枝晶的侧面也面临着成分过冷, 所以侧面也长出分枝, 称为二次枝晶 (见图 9-35 (c))。如果成分过冷足够大, 还能形成三次枝晶 (见图 9-35 (d)), 使固-液界面成为枝晶状, 此称为枝晶柱状生长, 所获得的晶体形态成树枝状, 称为枝晶。

枝晶生长具有很强的晶体学特征, 其主干和各次分枝的生长方向都与特定的晶向平行。图 9-36 所示是立方晶系枝晶生长方向示意图。生长的择优取向为 $\langle 100 \rangle$ 。小面生长的枝晶结构特征是易于理解的, 以立方晶系为例, 其生长表面均为慢速生长的密排面 $\{111\}$ 所包围, 由四个 $\{111\}$ 面相交而成的锥体尖顶所指的方向就是枝晶生长方向。目前还没有完善的理论可以把非小面生长的粗糙金属界面的晶体学性质与枝晶生长的晶体学特征联系起来。

平面生长、胞状生长和柱状枝晶生长都是在单相散热和单相凝固条件下进行的, 液相是系统中最热的部分, 热流通过固相排出, 热通量方向与生长方向相反, 此称为强制性生长。枝晶主干前端的生长速率受到等温面 (固-液界面) 前进速率的人为限制。柱状枝晶的主干互相平行, 各种性能指标表现出强烈的各向异性。

D 内生生长

当界面前熔体中的温度梯度 G_L 很小时, 成分过冷的极大值 ΔT_{\max} 大于熔体中非均质生核所需的有效过冷度 ΔT^* , 即 $\Delta T_{\max} > \Delta T^*$ 。在这部分熔体中便能生核并能长大, 见图 9-37 所示。

在这个系统中, 温度最高部分是晶体, 而晶体的周围是过冷的熔体, 因此, 热流和结晶 (凝固) 潜热只能通过熔体排出, 其生长方向与热通量方向一致。它的生长恰与枝晶生长情况相反, 亦称为自由生长。

内生生长还称为等轴 (径) 枝晶生长, 生长的结果是所形成的晶体呈颗粒状, 内部可显示出各方向等轴 (径) 的枝晶组织, 称为等轴 (径) 晶。

综上所述几种生长方式, 可以图 9-38 概括总结如下:

图 9-38 说明凝固温度范围为 50K 的某种典型合金的凝固过程, 在不同的温度梯度 G_L

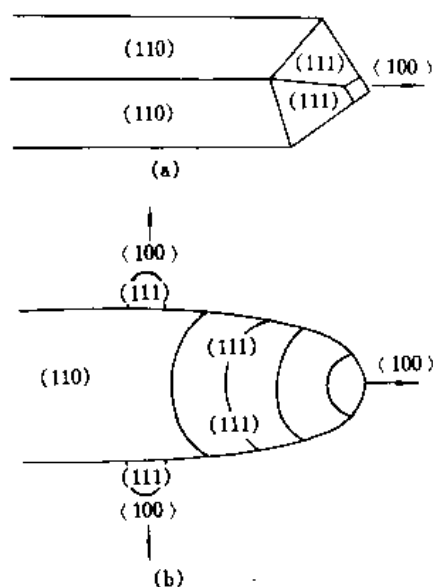


图 9-36 立方晶系枝晶的生长方向
(a) 小面生长; (b) 非小面生长

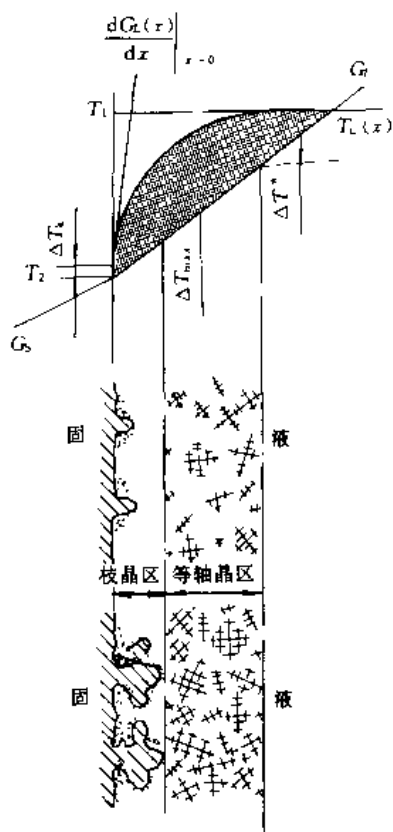


图 9-37 内生生长界面前等轴晶的形成

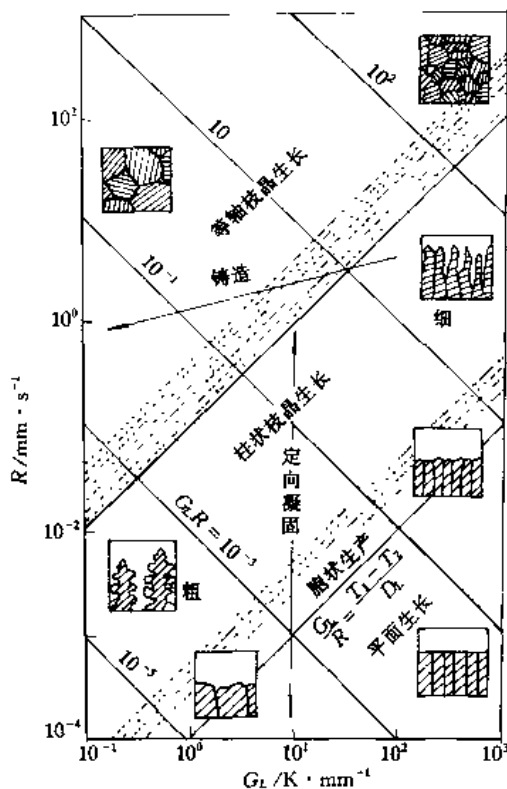


图 9-38 工艺参数 G_L 和 R 对单相合金凝固形态的影响

和生长速度 R 的凝固条件下，所能得到各种不同结构形态和不同组织细化程度的晶体。图中 G_L/R 的数值从右下方向左上方逐次递增，晶体形态也逐渐地从平面前沿的柱状晶变化到枝状晶与等轴（径）晶；与此同时， $G_L R$ 值从左下方向右上方逐次增加，晶体组织由粗变细，但形态不变。在定向结晶区中，单独改变 G_L 和 R ，可以获得各种不同结构形态和粗细程度不同的晶体组织。

在常规凝固条件下， G_L/R 和 $G_L R$ 受合金和铸型热物理性质的制约，其组织特征只能在图示范围内变化。冷却速度快，有利于晶体组织细化，但是高的温度梯度不利于等轴晶的形成；冷却速度慢易于形成粗大的等轴晶。定向凝固涡轮叶片的生产条件是在图中垂直线的上部；单晶半导体硅的生产条件则是该垂直线的下部。应该指出，熔体的对流等运动对结晶形态和组织细化都有重要影响，不可忽视。

9.3.4 共晶合金的凝固

9.3.4.1 共晶组织的特点与分类

共晶组织的形态与凝固条件及组成相之间的体积比有关。从宏观结构分析，共晶体的形状与分布的形成原因与单相合金相似，并随凝固条件的变化，同样也有从平面状生长、胞状生长到枝晶生长，同时也有柱状晶到等轴（径）晶的变化。从微观形态分析，共晶体内两相析出物的形态与分布，在很大程度上取决于固-液界面的微观结构和两相之间的体积比。根据界面的微观结构，共晶合金分为规则共晶和不规则共晶两大类，前者为非小面-非

小面（即粗糙界面）后者为小面-非小面结构。

A 非小面-非小面共晶合金

共晶两相均具有粗糙界面，通常是金属与金属之间的共晶和许多金属和金属间化合物之间的共晶合金，如 Al-Cu、Al-Al₃Cu 等。

B 非小面-小面共晶合金

共晶两相一个为粗糙界面，另一个为平整界面，通常是金属和非金属之间的共晶，如 Al-Si、Fe-C 共晶等。图 9-39 所示为共晶组织形态的基本类型。

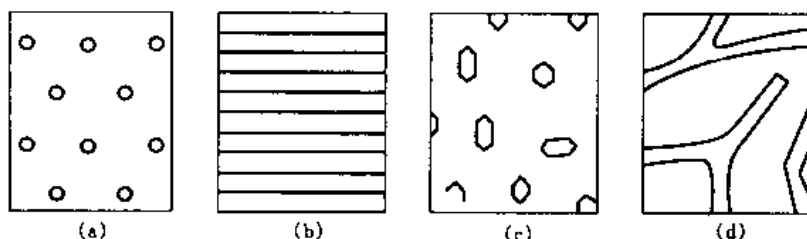


图 9-39 共晶组织形态基本类型
(a)、(b) 规则共晶；(c)、(d) 非规则共晶

应该说明，在金属范畴之外，还有一类共晶，即小面-小面共晶、共晶两相均具有平整界面，通常是指非金属和非金属之间的共晶。

9.3.4.2 共晶合金的凝固方式

当共晶合金的熔体冷却到平衡共晶温度以下时，如图 9-40 所示，合金熔体就过冷到两相液相线的延长线所包围的影线区内，导致熔体内两相组元同时过饱和，为两相同时析出提供了驱动力。两相倾向同时析出，但是总有先有后，通常先析出一个相称为领先相，而另一相则在领先相表面析出，然后两相竞向析出。由于两相生长速率不一致，以及由此所导致的两相在分布状况的不同，可将共晶合金的凝固过程分为共生生长和离异生长两种方式。

A 共晶合金的共生生长方式

共晶合金的生长过程大多数是按共生生长方式，即凝固时，后析出相依附于领先相表面析出，形成具有两相共同生长界面，然后依靠溶质原子在界面前沿两相间的横向扩散，互相不断地为相邻的另一相提供所需的组元，使两相彼此共同向前生长。两相共同生长的固-液界面称为共生界面。形成共生界面的过程是共生共晶的形核过程；两相彼此共同合作向前生长称为共生生长，亦共生共晶的生长过程。生长的结果，形成两相交叠，紧密掺合的共晶体。如领先相独立生核，并在自由生长条件下长大，其共晶体具有球团形辐射状结构，称为共晶团；如果领先相为初生相的一部分，则共晶团将近似于扇形的半辐射状结构；如果在有约束条件下形成的共晶体，可能得到被称为共晶群体的柱状共晶体组织，如图 9-41 所示。

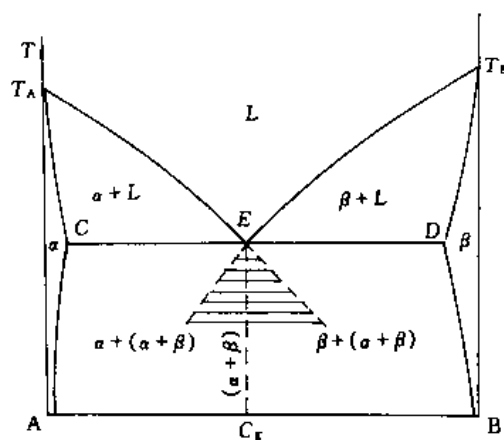


图 9-40 共晶合金的过冷共生区

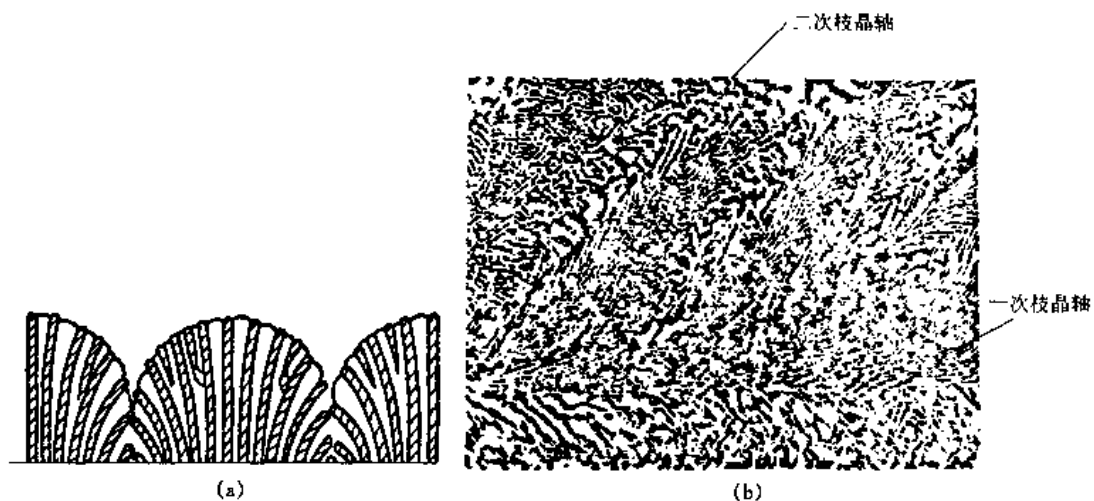


图 9-41 共晶合金的胞状生长和柱晶生长

(a) 胞状生长示意图；(b) 柱状晶生长

共晶合金的生长必须满足两个基本条件，首先，共晶两相的析出能力要相近，且后析出相要容易在领先相的表面形核并长大；其次，界面前沿两相溶质原子横向传输能保证共晶两相的等速生长需要。实验证明，这两个条件只能在合金过冷到一定温度和处在一定成分范围内才能达到。这个范围就是图 9-40 所示的影线区，影线区内就是所谓的共生区。凡处在共生区内，合金熔体都有可能成为 100% 的共晶组织。以上所述为共晶生长的热力学条件，然而共生共晶还受动力学条件制约，因此，实际共生共生区与相图上所示的共生区（伪共生区）有一定差异。实际共生区要比伪共生区小，而且对于金属-非金属的共生区，通常不像图 9-40 那样对称于共晶点。如果相图的共晶点靠近金属组元一方，则实际共生区通常要偏向于非金属组元一侧。如 Al-Si 合金和 Fe-C 合金的实际共生区就属此类。

根据共生区偏离程度的不同，共生区可分为两类，即对称型共生区和非对称型共生区。

对称型共生区如图 9-42 (a) 所示，它的特点是：共晶两相组元熔点相近，两条液相线形状彼此对称；两相在共晶成分附近析出能力接近；两组元扩散能力相当，易于形成共生

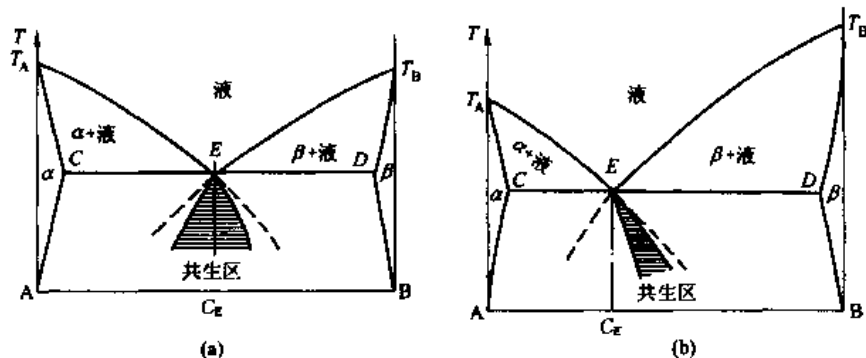


图 9-42 两种共生区

(a) 基本对称型的共生区；(b) 非对称型的共生区

界面并保持等速生长。对称共生区以共晶成分 C_E 为轴左右对称。过冷度愈大，共生区愈宽。绝大部分非小面-非小面共晶合金的共晶区属此类。

非对称型共生区如图 9-42 (b) 所示，其特点是：共晶两相的组元熔点相差较大；两条液相线形状不对称；共晶点通常偏向低熔点组元一侧；在非平衡条件下，两相在共晶成分附近低熔点相较高点相易于析出，生长速度也快。为了满足共生生长所需的条件，而需要合金熔体中有更多的高熔点组元成分进行共晶转变，因而共生区就失去了对称性而偏向高熔点组元一侧。两相差别愈大，偏离就愈大。绝大部分非小面-小面合金属此类。

共生区是以相图为依据，但在非平衡凝固条件下，却得出的一个重要概念，即非共晶成分的合金能够获得 100% 的共晶组织，而非共晶成分的合金凝固时反而不能获得 100% 的共晶组织。此外，共生区概念还便于研究共晶生长的方式。实际上共生区概念与相图并非矛盾，当无限缓慢冷却时，共生区将缩小，直至回到共晶点，合金熔体将按相图的规律进行凝固。

B 共晶合金离异生长方式

共生生长只有当合金熔体的温度和成分进入共生区的条件下才能实现。但有的共晶合金在共晶转变中不进入共生区，共晶体的两相没有共同的生长界面，两相以不同的生长速度而独立生长。两相的析出在时间与空间上都是分离的，因而形成的组织没有共生共晶的特征，这种两相不是以共同界面的生长方式，称为离异生长，所形成的组织如图 9-43 所示，被称为离异共晶体。

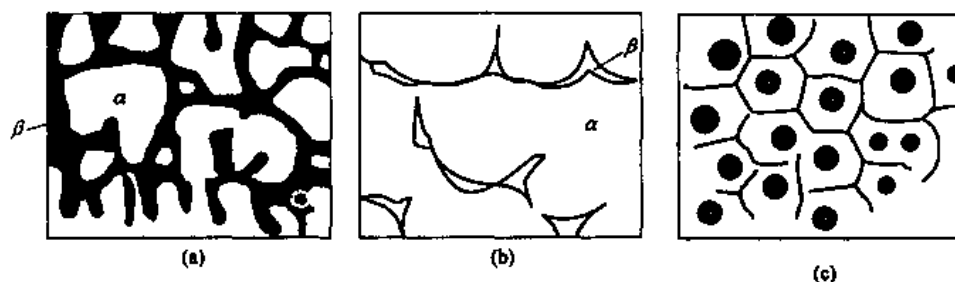


图 9-43 几种离异共晶组织

根据离异共晶的形状不同，一般将离异共晶体分为晶间偏析型和领先相呈团球型两种。

当合金成分偏离共晶点很远，初生相长的很大，共晶转变时，残留熔体很少，呈薄膜状分布在晶间，因此，共晶转变时一相就在初生相的枝晶上继续长出，而另一相只能单独留在枝晶间，如图 9-43 (b) 所示，这是由系统本身的原因所致。

当合金偏离共晶成分，初生相长的很大，而另一相又难以析出时，而此相又不能以析出相为衬底进行生核；或冷却速度很大，使析出受阻时，初生相便继续长大而把另一相留在分枝间，如图 9-43 (a) 所示，其原于另一相生核困难。

当领先相呈球状，而后析出相只能围绕领先相表面生长，这种离异共晶体具有“牛眼”状，或者形成镶边状的外围层，如图 9-43 (c) 所示。对“牛眼”的成因目前存在着不同的看法，但一般认为是由于两相在生核能力和生长速度上的差异所致。图 9-44 所示为两种常见的“牛眼组织”。



图 9-44 两种离异共晶的“牛眼组织”
(a) 不完整的“牛眼组织”，(b) 完整的“牛眼组织”

9.4 合金凝固过程中化学成分的不均匀性

9.4.1 偏析的产生与分类

合金在凝固过程中欲得到化学成分完全均匀的铸件是非常困难的。一般来说，合金凝固之后，截面上不同位置，化学成分都存在不均匀的现象，这种成分不均匀现象产生的原因是由于合金在凝固过程中存在着溶质的再分配。在凝固中，液相与固相内以及液-固相之间的扩散，往往来不及使各相随时达到相应温度下的平衡浓度，使初始析出的固相与液相浓度不同，先析出的固相与后析出的固相化学成分不同，甚至在一个晶粒内各个微区因凝固先后不同，其化学成分也有差异，这种化学成分的不均匀性称为偏析。

偏析分为两大类，即微观偏析和宏观偏析。微观偏析是在较小的范围内产生的，一般指在一个晶粒范围内，也称为短程偏析。微观偏析包括：胞状偏析、晶内偏析（枝晶偏析）和晶界偏析。宏观偏析是在较大尺寸范围内产生的，也称为区域偏析或长程偏析。在生产实践中常按偏析成分的分布特征有所谓正偏析、负偏析、V 型偏析和逆 V 型偏析、带状偏析、重力偏析和微重力偏析等。无论微观偏析还是宏观偏析，对材料的力学性能和物理化学性能都会产生影响，多数情况下是有害的。但在某些情况下，偏析是有利的或有用的，例如借助合金在凝固过程中的偏析特点，可以净化或提纯金属，使合金中有害的杂质偏析到预定位置，然后除掉，从而提高合金的纯度和质量。

9.4.2 微观偏析

9.4.2.1 枝晶偏析

在合金凝固过程中，由于溶质原子的扩散系数只是热扩散率的 $1/10^3 \sim 1/10^5$ ，在这种冷却条件下的凝固是非平衡凝固，冷却速度快，固相中的溶质没有充分的扩散。由于合金液体温度的下降，固-液界面向前推进，新凝固出的固相与已凝固出的固相成分有差异，这种存在于晶粒内部的成分不均匀性，叫做晶内偏析。由于熔体合金多以枝晶方式生长，分枝本身（内外层）以及分枝与分枝之间的成分也不均匀，故称之为枝晶偏析。在枝晶偏析区内，各组元的分布规律是：凡使合金熔点升高的组元都富集在分枝中心和枝干上；凡是使合金熔点降低的组元都富集在分枝的外层或分枝之间，甚至在分枝间出现不平衡第二相，其他部位的成分介于二者之间。

图 9-45 表示 $w(\text{Sn}) = 8\%$ 的 Cu-Sn 合金凝固时，铸态组织中 Sn 元素在枝晶横截面分布的等浓度线。

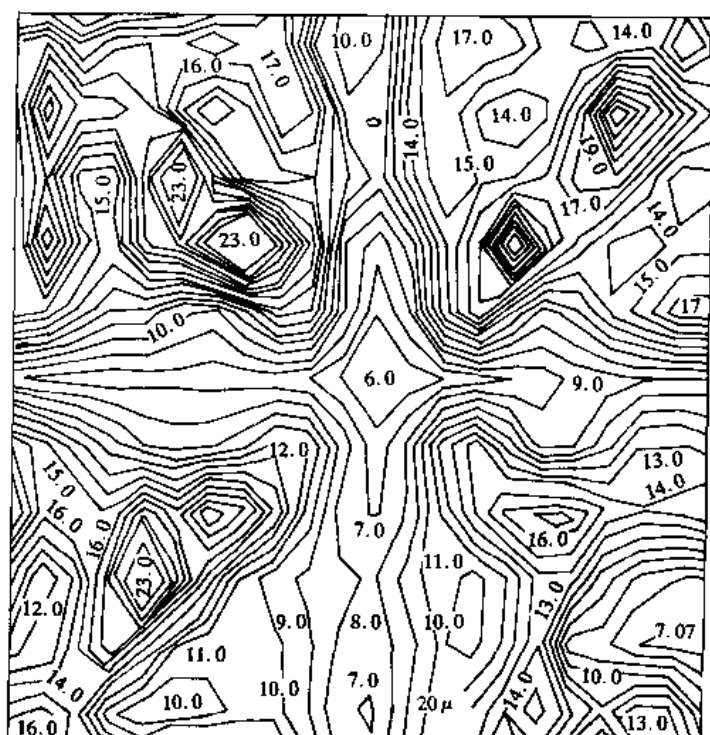


图 9-45 $w(\text{Sn}) = 8\%$ 的 Cu-Sn 合金枝晶偏析的 Sn 等浓度线

由图可见,在枝干中心 Sn 的浓度最低,只有 6%,而在枝晶间 Sn 的浓度高达 23%,分布极不均匀。已知该合金平衡分配系数 $k_0 \approx 0.36$,假设在固相中无扩散、枝干中心的浓度为 $k_0 C_0 \approx 2.9\%$,远远低于 6%,说明溶质在固相中的扩散也不可忽视。

通常条件下,合金是非平衡结晶过程进行凝固的,对 $k_0 < 1$ 的合金晶粒中心和主干部分因最先凝固,而含溶质量为最低,其分枝与分枝之间为晶粒的外层部分,因最后凝固,而溶质含量逐渐增高,可见凝固后,晶粒内外存在着成分差异。如果 k_0 与 1 偏离愈远,则偏析就愈严重。如何衡量溶质的偏析程度呢?通常用 $|1 - k_0|$ 的值定性地衡量晶内的偏析程度。 $|1 - k_0|$ 值愈大,偏析就愈严重, $|1 - k_0|$ 被称为偏析系数。

9.4.2.2 晶界偏析

在合金凝固过程中产生晶界偏析有两种情况:

第一种是晶界与晶粒生长方向平行,晶粒按柱状晶生长时,柱状晶界而之间存在明显的晶界偏析,见图 9-46。

第二种是两个晶粒相对生长,彼此相遇形成晶界(见图 9-47),各晶粒在生长时,把排出的溶质($k_0 < 1$)或者其他杂质都推到界而,最后凝固,在晶界处形成偏析。

9.4.3 宏观偏析

在实际生产中,产生宏观偏析的途径有两个。第一是在合金凝固的早期,固相或液相的上浮下沉运动而引起的区域性偏析。第二是在固-液两相区内液体沿枝晶流动而引起的区域性偏析。

在合金凝固过程中存在着温差,在同一时间内,合金未凝固液相的数量是不同的。一

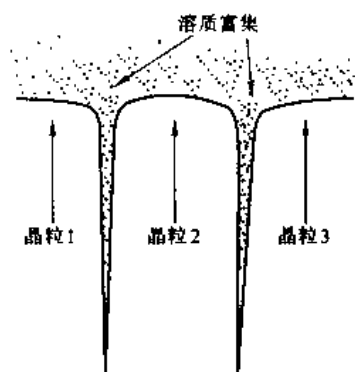


图 9-46 晶界平行于生长方向形成的晶界偏析

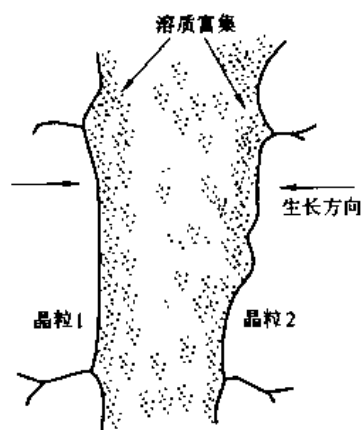


图 9-47 晶粒相遇形成的晶界偏析

般情况下，冷却快的区域未凝固的液相量较少，并且平均溶质浓度较冷却慢的区域高 ($k_0 < 1$)。当枝晶间存在液体流动时，假如液体从冷却慢的区域流向冷却快的区域，也就是从溶质含量较低的区域流向溶质含量较高的区域，则降低该区域的溶质浓度，使该区域 C_s 降低，产生负偏析。反之，液体从冷却快的区域流向冷却慢的区域，使 C_s 升高，产生正偏析。

若考虑枝晶间存在液体流动时，枝晶的溶质分布可用下式描述。

$$C_s^* = k_0 C_0 (1 - f_s)^{(k_0 - 1)/q} \quad (9-36)$$

$$q = (1 - \beta) \left(1 - \frac{u}{v} \right), \quad q > 0 \quad (9-37)$$

式中 β ——凝固收缩率；

u ——等温线移动速度；

v ——液体沿 u 方向的流动分速度；

C_s^* ——固-液界面上固相的溶质浓度；

k_0 ——平衡分配系数；

C_0 ——原始浓度；

f_s ——固相分数。

由式 (9-36) 可知，枝晶的溶质分布随 q 值的变化而变化，进而使凝固区域平均成分发生变化。由式 (9-37) 可知，在合金成分一定时， β 即为定值， q 值的大小取决于 u 和 v ，因此 u 和 v 是影响宏观偏析的主要因素。

当 $q=1$ 时， $\frac{v}{u} = -\frac{\beta}{1-\beta}$ ，式 (9-36) 与夏尔公式 (9-20) 完全相同，因此，该区域的平均成分 $\bar{C}_s = C_0$ ，没有偏析存在。

当 $q < 1$ 时， $\frac{v}{u} > -\frac{\beta}{1-\beta}$ ，对于 $k_0 < 1$ 的合金，由式 (9-36) 可知， C_s^* 值变大，所以该区域的平均成分 $\bar{C}_s > C_0$ ，产生正偏析。

当 $q > 1$ 时， $\frac{v}{u} < -\frac{\beta}{1-\beta}$ ，对于 $k_0 < 1$ 的合金， C_s^* 值变小，使该区域的平均成分 $\bar{C}_s < C_0$ ，产生负偏析。

由上述讨论可知,可用 v/u 来判断合金凝固过程中某一区域是产生正偏析还是负偏析。

9.4.3.1 正偏析

正偏析也称正常偏析。当溶质的分配系数 $k_0 < 1$ 的合金凝固时,部分溶质被排挤到凝固界面附近的液相中,由此使液相中溶质浓度逐渐升高,以后再凝固出的固相其溶质浓度就随之增高,这种偏析称为正偏析。对溶质分配系数 $k_0 > 1$ 的合金,凝固时,凝固界面附近的液相中溶质贫化以后凝固出来的固相溶质浓度下降。

图 9-48 是原始成分为 C_0 的合金 ($k_0 < 1$) 以平界面单相凝固后,沿试样凝固方向上的溶质分布曲线,其中 b 、 c 、 d 为正偏析,它的形成过程在第 9.3 节已阐明,这里不再赘述。

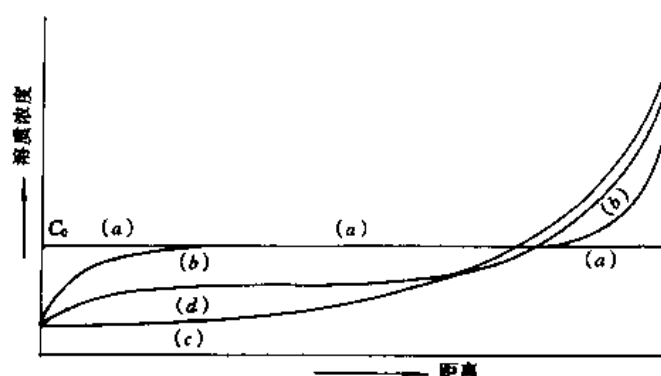


图 9-48 单向凝固时合金内溶质分布

(a) 平衡凝固时; (b) 固相无扩散而液相中有溶质扩散;
(c) 固相无扩散而液相完全混合时; (d) 固相有有限扩散而液相部分混合时

图 9-49 为厚壁钢锭内溶质元素 C、P、S 的分布规律。在铸钢锭表面细晶粒区 1 内,钢液来不及在宏观范围内选择结晶,其平均溶质浓度为原始成分 C_0 。在柱状晶区 2,由于铸钢锭由外向内依次凝固,先凝固部分溶质浓度较低,将“多余”的溶质排斥在周围的熔体中,使未凝固的熔体溶质浓度增高,凝固温度也相应降低。当铸钢锭中心降至凝固温度时,会长成粗大的等轴晶,这时含溶质较高的熔体被阻滞在柱状晶区 2 和粗大等轴晶区 4 之间,所以在 3 处含有 C、P、S 量较高,但中心粗大等轴晶区的平均成分也为 C_0 ,可见宏观偏析的产生与合金的凝固特点紧密相联。

9.4.3.2 负偏析

负偏析也称为逆偏析,它是指 $k_0 < 1$ 的合金,在凝固过程中,虽然也是由外层向内层逐渐进行,但是外层的一定范围内溶质的浓度却由外向内逐步降低,恰好与正偏析相反,亦称为反常偏析。Al-Cu 合金是产生负偏析的典型合金。如图 9-50 所示。产生负偏析的共同特点:首先是凝固区域宽,或温度梯度小;其次是树枝晶粗大;第三是凝固收缩率大。这

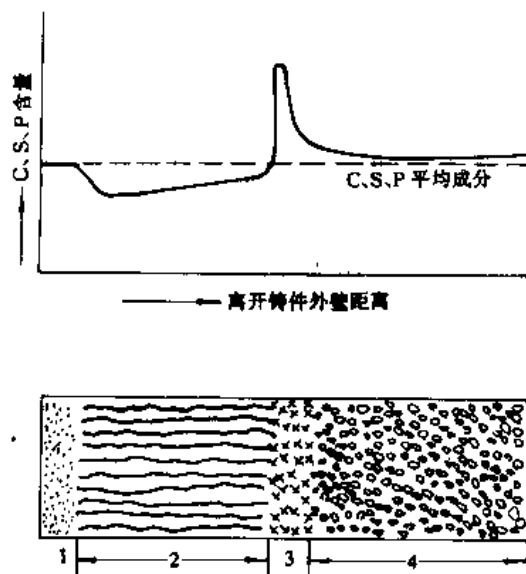


图 9-49 厚壁铸钢件的 C、S、P 偏析

些特点使合金在凝固后期，内部溶质浓度含量高的熔体在收缩压力作用下，通过粗大枝晶间的通道流向外层，从而提高了合金外层的溶质浓度，造成负偏析。

负偏析对合金的力学性能和耐压性、气密性以及加工性能等均有较大影响，所以在生产中要严加控制。常用的防止与减少负偏析的途径有：增大温度梯度；在合金中加入晶粒细化剂；减少合金在凝固过程中的收缩压力（主要是减少合金的含气量）。

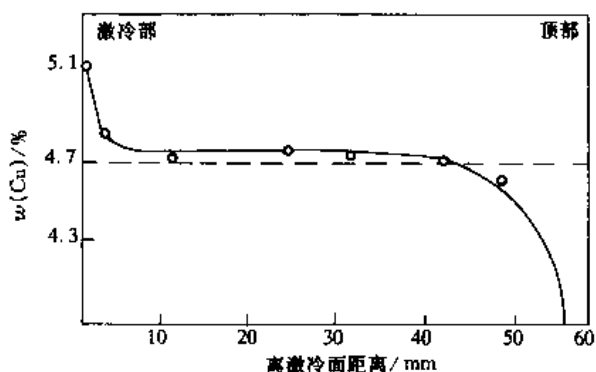


图 9-50 $w(\text{Cu}) = 4.7\%$ 的 Al-Cu 合金铸件的逆偏析

9.4.3.3 重力偏析

重力偏析的产生主要是由于合金在凝固过程中析出的固相与周围的熔体之间存在密度差，或者存在两种互不相溶的密度差较大的熔体，它们在重力作用下产生迁动，造成化学成分的不均匀性，这种由重力而引起化学成分的不均匀，称为重力偏析或比重偏析。

产生重力偏析的典型合金就是 Cu-Pb 合金。因为 Cu 的密度为 8.24g/cm^3 ，而 Pb 的密度为 10.04g/cm^3 ，故在凝固过程中常产生分层现象，上部含 Cu 量高，下部含 Pb 量高，形成重力偏析。在其他条件相同时，固液两相之间或互不相溶的两液相之间密度差愈大，重力偏析就愈严重。为了防止或减少重力偏析，可以采用的措施有：加快冷却以提高凝固速率；在凝固过程中对合金熔体进行搅拌以及加入可防止初晶沉浮的合金元素，如在 Cu-Pb 合金中加入少量的 Ni 元素。这些措施都可有效地减少重力偏析。

9.4.3.4 V 形和逆 V 形偏析

在镇静钢锭中常常发现 V 形和逆 V 形偏析，其偏聚的溶质元素主要是 C、P 和 S 等，图 9-51 为镇静钢锭纵剖面上的 V 形和逆 V 形偏析。

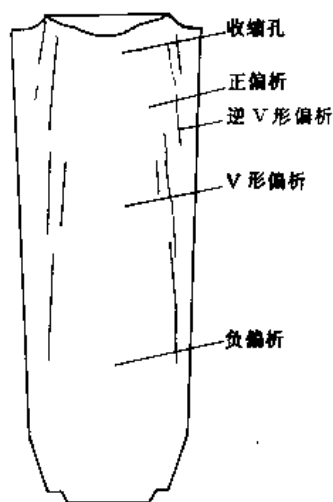


图 9-51 镇静钢锭的 V 形和逆 V 形偏析

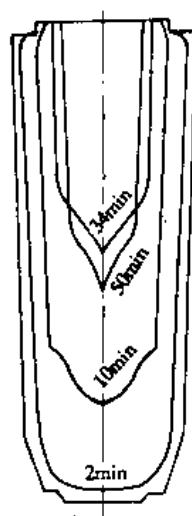


图 9-52 利用同位素跟踪确定 3.5t 钢锭凝固界面

关于这种类型偏析形成机理还未完全清楚，看法也不一致，有待进一步研究探索。一般认为，在钢锭凝固过程的初期，晶粒从模壁或界面脱落沉积，堆积在下部，而后期堆积层收缩下沉对形成V形偏析有很大的作用。

实验证明，在钢锭的凝固不同阶段向液面添加同位素 Ir，因为钢锭在凝固过程中有晶粒沉积，借助同位素判断不同时期固-液界面的位置，见图 9-52。

由图 9-51 可看到，凝固后期堆积层中央的下部发生沉积现象。由于凝固过程中晶粒沉积在铸锭的下部形成低于平均成分的负偏析区。与此相反，在铸锭的上部形成高于平均成分的正偏析区。为什么会形成V形区，原因是铸锭在凝固过程中，由于结晶堆积层的中央下部收缩下沉，面上部不能同时下沉，因此在堆积层上方产生V形裂缝，该裂缝被低熔点的溶质所充填，便形成了V形偏析。它出现在铸锭中心的等轴晶位置。

对于逆V形偏析的形成说法也不一致，有人认为逆V形偏析的形成是由于密度小的溶质浓化液在固液两相区内上升而引起的。例如，在凝固中钢锭的残余熔体内富集有 C、P、S 等溶质元素，它们密度小，熔点低。这种溶质沿枝晶间上升，形成逆V形偏析。也有人认为，在钢锭的凝固过程中，当钢锭中央部分在凝固过程中下沉时，侧面向斜下方产生拉力，这样在上部便形成逆V形裂缝，它被低熔点的溶质充填，而形成逆V形偏析带。它多出现在接近和平行于柱状晶区的末端区域。

9.4.3.5 带状偏析

带状偏析是铸锭中常见的偏析之一，它的特征是偏析带与固-液界面平行。

借助图 9-53 说明带状偏析的形成机理。

当溶质在液相中的扩散速度比固体的成长速度慢时，溶质将在固-液界面前富集（图 9-53 (a)）产生偏析。图 9-53 (b) 是由于溶质富集面在固-液界面前液相中过冷将会降低，就会阻碍固体像原来那样向前推进，因此，凝固将在固-液界面前方过冷较大的部分优先生长，优先凝固部分如（图 9-53 (c)）长出分枝，进而长成树枝状，溶质浓化液将被树枝状的枝晶所捕捉。此时枝晶的成长将与邻近的枝晶连在一起，再度形成宏观的平界面，此时固-液界面的过冷度下降，如图 9-53 (d)，此后由于溶质的富集，固-液界面而过冷降低，如图 9-53 (e、f) 那样，凝固前沿的成长又会出现新的停滞，如此重复，在铸锭中就会出现带状偏析。影响带状偏析的因素除界面前溶质富集面外，还有晶体生长速度，固-液界面前方的对流或搅拌等。若使界面前溶质均匀化，将可避免带状偏析的产生。

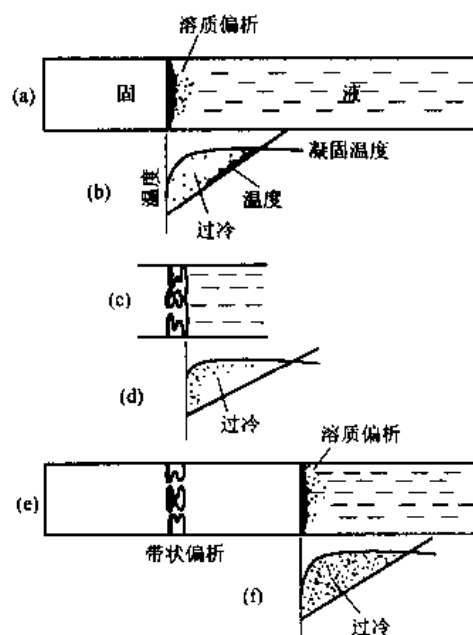


图 9-53 带状偏析形成过程示意图

9.5 定向凝固 (D.S)

定向凝固是使材料由熔体中定向生长出晶体的一种工艺方法，用于制备单晶、柱状晶和自生复合材料。

为实现晶体的定向生长，必须避免在固-液界面前方的熔体中形成新的晶核和长大，为此要做到以下几点：

- (1) 保证材料单向散热，避免在侧面型壁上生核长出新的晶体；
- (2) 要有足够大的 G_L/R ，以便使成分过冷限制在允许的范围内；
- (3) 减小熔体的生核能力，避免固-液界面前方生核。

9.5.1 定向凝固方法

定向凝固的方法可分为炉外定向凝固法和炉内定向凝固法。

炉外定向凝固法如图 9-54 所示，将铸型加热升高温度后，迅速取出并放在激冷铜板上，立即浇注。在冒口上方盖以发热剂，激冷板下喷水冷却。由于铸型表面温度升高到熔点以上，能使金属较长时间保持液态，创造了自下而上的定向凝固条件。

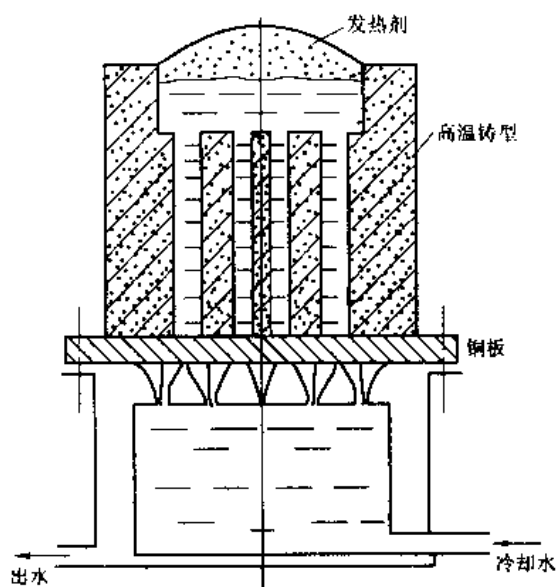


图 9-54 炉外定向凝固法

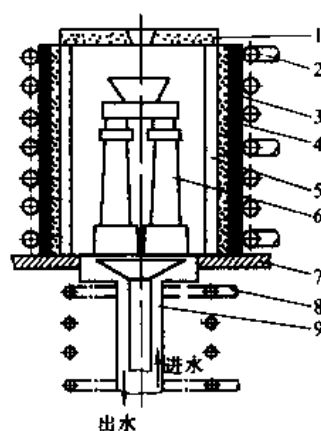


图 9-55 炉内定向凝固法

- 1—保温盖；2—感应圈；3—玻璃布；
4—保温层；5—石墨套；6—模壳；
7—挡板；8—冷却圈；9—结晶器

这种方法的缺点是浇注后不能调节温度梯度 G_L 和凝固速度 R ，单向散热能力随界面向前推进而逐渐减弱，当定向生长的晶体长度超过 50~100mm 后便出现等轴晶粒，因此不适合制造大型和优质铸件。该法多用于磁钢生产。

炉内定向凝固法如图 9-55 所示，加热器始终加热铸型，凝固时铸件与加热器之间相对移动。在热区底部设有辐射挡板和水冷结晶器，铸型的移出速度应能确保固-液界面位于辐射板附近的上方。辐射挡板的作用是将高温区和低温区分开，从而有利于 G_L 的提高。该法有较高的 G_L （可达 26~30℃/cm）和 R （可达 23~27cm/h）。一次枝晶间距 d_1 和二次枝晶臂间距 d_2 较小，柱状晶细密挺直，凝固区域较窄，有利于补缩，铸件致密。用该法生长的柱状晶长度可达 300mm 以上。

为了进一步提高 G_L ，可使结晶器连同铸型在移出隔板后尽快浸入低熔点、高沸点的液态金属（如 Sn）中，利用液态金属的高散热能力使凝固区激冷，使 G_L 达 200℃/cm 以上，可得到极长的单向柱状晶。图 9-56 为液态金属冷却法（L.M.C 法）的示意图。

9.5.2 定向凝固单向柱状晶和单晶

单相合金采用定向凝固可以获得按一定方向生长的柱状晶组织。在柱状晶生长过程中,各取向的晶体竞相生长,一些晶体的优先长大方向若与热流方向大体平行时,其长大速度最大,并抑制相邻枝晶的生长,形成柱状晶组织。

定向凝固单向柱状晶组织大量用于高温合金与磁性合金铸件上。单向柱状晶铸件与用常规方法铸成的铸件相比,偏析、疏松明显减少,而且由于晶粒的取向平行于主应力轴,基本上消除了垂直应力轴的横向晶界,使高温强度、蠕变和持久特性、热疲劳性能明显改善。

如果整个铸件只是由一个柱状晶组成的,这就是所谓的单晶体铸件。由于它不存在晶界,没有晶界强化元素,因而具有良好的持久寿命,低的蠕变速度和优良的热疲劳性能,抗氧化、抗热腐蚀性能也大大提高。表 9-1 列举了单晶、柱状晶和等轴晶的 Mar-M200 合金的蠕变和持久性能,它表明单晶材料的高温蠕变速度和高

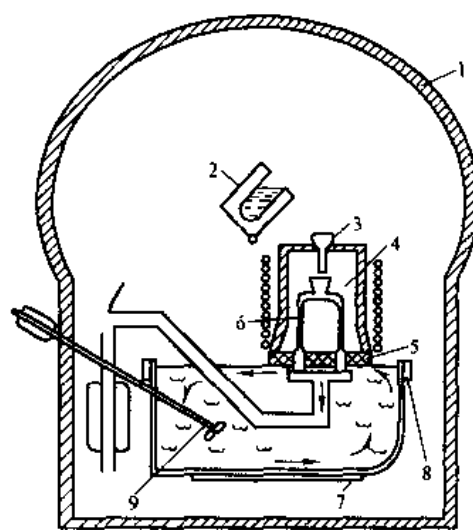


图 9-56 L.M.C 法示意图

1—真空室；2—熔炼坩埚；3—浇杯；4—炉子的热区；5—挡板；6—模壳；7—锡浴加热器；8—冷热罩；9—锡浴搅拌器

温持久断裂寿命明显优于柱状晶和等轴晶材料。

表 9-1 等轴晶、柱晶、单晶 Mar-M200 合金的蠕变和持久性能

晶 形	1018K; 700N/mm ²			1133K; 550N/mm ²			1243K; 210N/mm ²		
	断裂寿命 /h	伸长率 /%	最小蠕变 速率/mm· (mm·h) ⁻¹	断裂寿命 /h	伸长率 /%	最小蠕变 速率/mm· (mm·h) ⁻¹	断裂寿命 /h	伸长率 /%	最小蠕变 速率/mm· (mm·h) ⁻¹
等轴晶	4.9	0.45	70.0×10^{-5}	245.9	2.2	3.4×10^{-5}	35.6	26	23.8×10^{-5}
柱状晶	366	12.6	14.5×10^{-5}	280.0	3.5	7.7×10^{-5}	67.0	23.6	25.6×10^{-5}
单 晶	1914	14.5	2.2×10^{-5}	848.0	18.1	1.4×10^{-5}	107.0	23.6	16.1×10^{-5}

利用定向凝固技术生产单晶体铸件的工艺方法有选晶法和籽晶法两种。

选晶法如图 9-57 (a) 所示。在铸件根部前方靠近结晶器(激冷板)处设置一个布置晶向的启动器,以便通过择优生长形成按一定晶向生长的柱状晶组织。在启动器和铸件之间设置一个晶粒淘汰器,淘汰器具有缩颈或拐角,最终只允许一个晶粒进入铸件型腔并生长,从而获得单晶体铸件。

籽晶法如图 9-57 (b) 所示。它利用一个小单晶体作为引晶,引晶不断长大从而获得单晶体铸件。

要指出的是,这种单晶体并不是半导体工艺中无缺陷的单晶体,而是以枝晶状生长的一个柱状晶。

定向凝固期间,工艺参数 G_L 和 R 影响柱状晶尺寸大小。作为枝晶细化程度表征的一次枝间距 d_1 和二次枝臂间距 d_2 ,其值愈小,柱状晶就愈密挺直,性能也就越高。 d_1 和 d_2 与

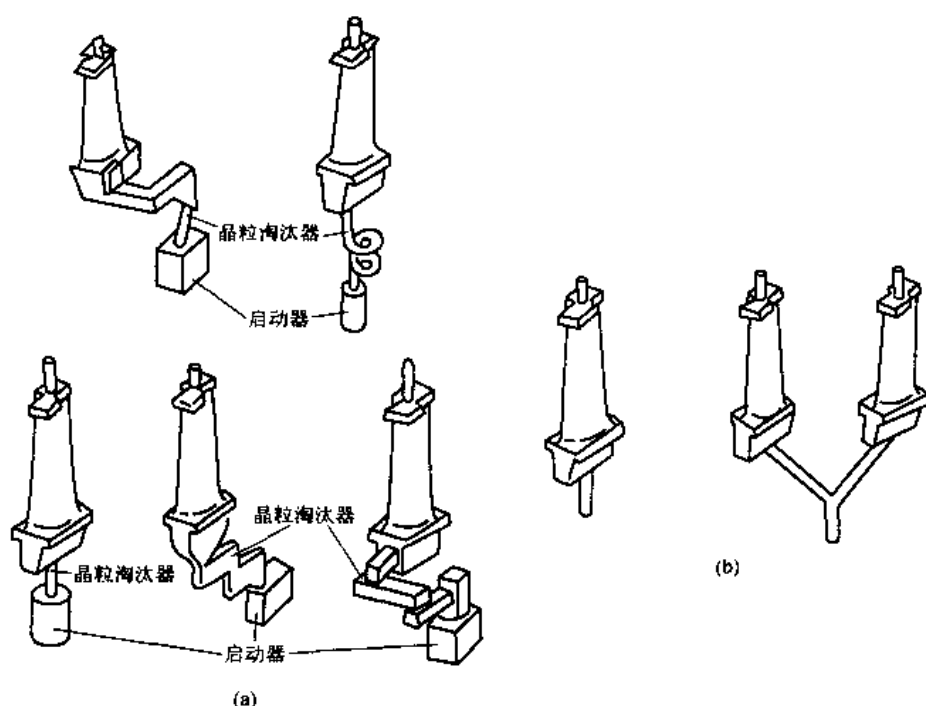


图 9-57 生产单晶体铸件的工艺方法
(a) 各种选晶法；(b) 籽晶法

G_L 和 R 的关系为

$$\left. \begin{aligned} d_1 &= a \left(\frac{1}{G_L R} \right)^{n_1} \\ d_2 &= b \left(\frac{\Delta T_s}{G_L R} \right)^{n_2} \end{aligned} \right\} \quad (9-38)$$

式中 a 、 b ——与合金性质有关的常数；

G_L ——测量枝晶间距部位凝固期间固-液界面液相一侧的温度梯度；

R ——凝固速度；

ΔT_s ——该处的非平衡结晶温度范围；

指数 $n_1 \approx 1/2$, $n_2 \approx 1/3$ 。

由于 G_L 在很大程度上受设备条件的限制，因而凝固速度 R 就成为控制柱状晶组织的主要参数。

9.5.3 定向凝固自生共晶复合材料

采用定向凝固技术可以使一些共晶合金的两相平行生长，形成一种层片状或棒状结构的共晶复合体。共晶复合体中的基体相具有高的断裂韧性，多为固溶体；增强相具有高强度，接近熔点温度时仍能保持其强度，多为金属间化合物。由于两相界面以相当强的键相结合，对应力从基体相向增强相传递特别有利；而且，两相间的界面能量低，具有良好的热稳定性。因此，这种共晶复合体不仅强度高，而且具有优越的高温性能和抗疲劳性能。因增强相是在凝固时从熔体中自生的，这种共晶复合体通常称为自生共晶复合材料，是一种有广泛应用前景的工程材料。

在自生共晶复合材料的定向凝固过程中,必须保证固-液界面呈平面状, G_L/R 值必须大于临界值。表 9-2 列出了一些定向共晶合金的临界 G_L/R 值。

表 9-2 一些定向共晶的临界 G_L/R 值

合 金 系	临界 G_L/R 值/ $K \cdot s \cdot cm^{-2}$
CoCrNi-IaC	2.5×10^4
Ni ₃ Al-Ni ₃ Nb	8.3×10^4
CoCr-(Cr,Co) ₇ C ₃	2.5×10^4

共晶层片间距 λ 与凝固速度 R 的关系为

$$\lambda^2 \cdot R = C \quad (9-39)$$

式中 C 为常数。

复合材料强度 σ 随片间距减小而增大,即

$$\sigma = aR^b \quad (9-40)$$

式中 a 和 b 为常数。因此,制备定向凝固自生共晶复合材料时,在保证平界面稳定性的前提下,应努力提高凝固速度,以细化共晶组织,提高强度。

一种复合材料要求有一定量的强化相以满足某些性能的要求,但二元共晶的共晶成分不可能正好符合这一要求,可以采用定向凝固技术把偏离共晶成分的合金制成伪二元共晶的自生复合材料。制取伪共晶自生复合材料时,必需严格保证固-液界面以平面方式生长, G_L/R 值须满足

$$G_L/R \geq \frac{m_L(C_E - C_0)}{D_L} \quad (9-41)$$

式中 m_L ——合金的液相线斜率;

C_0 ——合金成分;

C_E ——共晶成分;

D_L ——溶质在液相中的扩散系数。

合金成分 C_0 偏离共晶成分愈远,则要求 G_L/R 值也愈大,对工艺控制的要求愈高。

9.6 微重力条件下的金属凝固

从 20 世纪 60 年代开始,人们通过地面落管模拟和在太空开展了微重力条件下的金属凝固研究。

凝固期间液体金属的流动影响传热和传质,进而影响晶体的生长。与重力条件下相比,微重力条件下液体金属的流动另具特色。

根据万有引力定律,地球表面的重力加速度 g_0 可表示为

$$g_0 = kM_e/R_e^2 = 9.81 \text{ m/s}^2 \quad (9-42)$$

式中 M_e ——地球质量 ($5.97 \times 10^{24} \text{ kg}$);

R_e ——地球半径 ($6.371 \times 10^6 \text{ m}$);

k ——万有引力常数 ($6.67 \times 10^{-11} \text{ N} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-2}$)。

地球外的重力加速度可表示为

$$g = kM_e/R^2 \quad (9-43)$$

式中 R 为地球外某物体距地心的距离。

由式 (9-42) 和式 (9-43), 可得出重力加速度与物体距地心距离的关系为

$$g = (g_0 R_e^2)/R^2 = KR^{-2} \quad (9-44)$$

式中 K ——常数, $K = g_0 R_e^2$ 。

因此, 在宇宙飞船 (人造地球卫星) 上的重力加速度非常小, 只有地面上的重力加速度的 $1/10^4 \sim 1/10^8$ 左右。在微重力条件下, 熔体中不同组元之间的密度差别及相同组元因浓度梯度和温度梯度造成的密度差别均微乎其微, 自然对流现象和物质的上浮、下沉及分层偏析现象几乎消失。

在微重力条件下, 由重力造成的自然对流受到抑制, 界面张力的作用就显得很突出。由于界面张力梯度的作用可能形成 Marangoni 对流。Marangoni 对流是指因界面张力随浓度的变化 $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial C}\right)$ 所引起的对流和界面张力随温度变化 $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)$ 所引起的对流。

界面张力随浓度变化引起对流时的 Marangoni 数 Mc 为

$$Mc = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial C}\right) \frac{\Delta CL}{\rho \nu D} \quad (9-45)$$

式中 ΔC ——浓度差;

L ——液体中某点离液体表面的距离 (该点的浓度变化为 ΔC);

ρ ——液体的密度;

ν ——液体的运动粘度;

D ——溶质的扩散系数。

界面张力随温度变化引起对流时的 Marangoni 数 Mt 为

$$Mt = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right) \frac{\Delta TL}{\rho \nu \alpha} \quad (9-46)$$

式中 α ——热扩散率。

当 M 数超过临界值时, 即 $M > M_{\text{临}}$ ($M_{\text{临}}$ 在 $10^{-2} \sim 10^{-4}$ 之间) 就会发生对流。

在微重力条件下凝固期间, 固-液界面前沿液相中溶质浓度的富集或贫乏形成的浓度梯度和液相中存在的温度梯度引起界面张力变化使 $M > M_{\text{临}}$ 时, 就会在界面附近产生流动从而导致整个液体内部发生对流, 并且必然会影响凝固过程中的传热、传质和材料的凝固组织。

此外, 在太空的微重力条件下, 金属凝固还具有另外两个特点。其一是可在高真空条件下凝固。在距地面 500km 的高空, 真空度为 $133.32 \times 10^{-6} \text{Pa}$, 非常适合制取高纯材料。其二是太空超低温 (在飞行器的背阴面, 温度低至 -200°C), 可实现快速凝固。

基于微重力条件下凝固的一系列特点, 人们已开发了很多新材料和新工艺。

在太空微重力条件下, 在空间实验室内可实现金属的无容器悬浮熔炼和在悬浮状态下凝固, 以制备高纯净度的金属, 制备大过冷快凝的非晶和微晶材料。

在微重力条件下, 可使组成密度差别太大的偏晶合金形成组分混合非常均匀的组织。图 9-58 为 $w(\text{Bi}) = 15\%$ 的 Al-Bi 合金试样在重力和微重力条件下凝固的组织形貌。美国宇航局已在微重力条件下制成 Pb-Al 合金防震减磨材料, 用作发动机防震轴承。

在太空微重力条件下不同组元间的密度差异消失还有利于颗粒或纤维增强的金属基复

合材料的制备。如 Al-W 复合材料在地面上难于制成，在太空中却可以复合得很好。

在太空微重力条件下，在液态金属中引入气体或发泡物质，凝固时气体可均匀分布在金属中，制成多孔发泡材料。如在地面上向铝合金熔体中通入压力为 0.3~0.5Pa 的氢气并使铝合金快速凝固，然后在空间实验室将铝合金重熔、缓慢凝固，析出的氢气在铝合金中形成均匀的气泡，制成泡沫铝合金，其密度只是原铝合金的 1/3，可浮在水面上。

在微重力条件下，两物质相互润湿时，界面张力会使液体沿界面无限制的延伸；不相互润湿时，液体则倾向于成球形。利用这些现象已开发了扩展铸造工艺及液态金属直接拉丝、制带工艺和空间钎焊工艺。

铸造时将液态金属送到铸型表面，由于润湿作用液态金属可以扩展到铸型表面的每个角落，凝固之后形成厚度均匀的金属壳，然后在第一层金属壳的表面再送入第二层金属液，按此法进行，可制作不同材料、任意形状的多层结构的复合材料铸件。

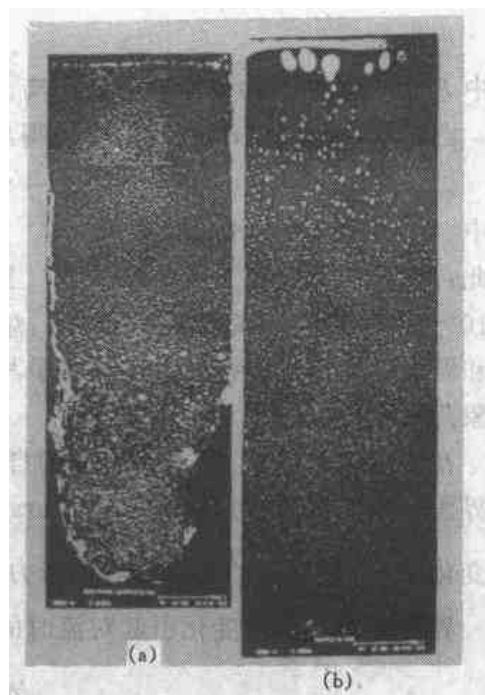


图 9-58 Al-Bi 合金激冷铸造试样的凝固组织形貌

(a) 重力条件下凝固；(b) 微重力条件下凝固

9.7 快速凝固

9.7.1 快速凝固的概念

快速凝固是合金以极快的速度从液态转变为固态的过程。合金的凝固速度 R 为

$$R = A(\Delta T)^n \quad (9-47)$$

式中 ΔT ——合金的凝固过冷度；

A ——与合金成分有关的常数；

n ——与晶体生长方式有关的常数。

所以，快速凝固的关键是提高合金熔体凝固时的过冷度从而提高其凝固速度。

实现快速凝固的方式有两种。一种是设法增大合金熔体凝固时的传热速度从而提高熔体凝固时的冷却速度，使熔体在平衡熔点温度附近来不及形核而被过冷到远离平衡熔点温度的更低温度下凝固，因而达到很大的凝固过冷度和凝固速度。实现这种快凝方式的技术称为急凝固技术 (Rapidly Quenching Technology, 简称 RQT)。通常合金都是在非均质 (非自发) 形核条件下凝固，凝固时的过冷度很小。针对这种情况，另一种快速凝固方式是设法造成近似均质 (自发) 形核的条件，合金凝固时的冷却速度并不大，但熔体被过冷到很低的温度才凝固，凝固前的过冷度很大，因而合金具有很大的凝固速度。实现这种快速凝固方式的技术称为大过冷快凝技术 (Large Undercooling Technology, 简称 LUT)。

急凝固技术的主要特点是设法把熔体的尺寸变得很小，以减小熔体体积与熔体散热面积的比值，使熔体被冷却介质迅速冷却而发生凝固。1960 年美国的 Duwez 等人采用急冷

凝固技术第一次制取了非晶态的 Au-Si 合金,凝固冷却速度达 $10^6 \sim 10^9 \text{K/s}$,过冷度达 10^2K 数量级,凝固速度达 $10 \sim 10^2 \text{cm/s}$ 数量级。

大过冷技术的主要特点是设法消除熔体中能促进非自发形核的夹杂质点的作用,以形成近似自发形核的条件。1950 年前后,Turnbull 采用熔滴弥散法成功地开发了大过冷技术。近年来发展了无容器电磁悬浮熔化凝固方法,进一步提高了熔体凝固前的过冷度。采用大过冷技术时的凝固前过冷度可达熔点 T_M 的 0.3~0.4 倍,凝固速度可达 $1 \sim 10 \text{m/s}$ 数量级。由于采用大过冷技术时熔体的冷却速度很小,很适合从实验角度研究快速凝固过程中形核、长大的动力学过程、亚稳相形成过程及过冷度与微观组织结构的关系等问题,目前多用于实验室研究。

用快速凝固方法可以制备出快凝亚稳晶态合金或快凝非晶态合金。由于快速凝固过程中的热传输和溶质传输与常规铸造的凝固有很大的不同,因而快凝合金的结构特征不同于常规合金而具有各种优异的性能,正成为一种有重要发展前景的新材料。

9.7.2 快速凝固技术

在急凝固技术中,根据熔体分离和冷却方式的不同,可以分成模冷技术、雾化技术和表面熔化与沉积技术三类。几种主要的快速凝固方法示于图 9-59 中。

9.7.2.1 枪法

枪法属模冷技术,其原理是将合金熔体 ($<0.5 \text{g}$) 在高压 ($>5 \text{MPa}$) 惰性气流的突发冲击作用下被分离成细小的熔滴 (直径约 $1 \mu\text{m}$),熔滴以每秒几百米的速度喷射到导热良好的固定铜模上迅速凝固成薄片。薄片的凝固冷速可达 10^9K/s 。该法多用于实验室研究。

9.7.2.2 旋铸法

旋铸法也属于模冷技术,其原理是使坩埚内的熔体在惰性气体的压力下克服表面张力从坩埚下端的喷嘴喷向一高速旋转的、以高导热系数材料制的辊轮表面。由于辊轮表面的线速度高达 $30 \sim 50 \text{m/s}$,熔体在与辊轮表面接触的瞬間迅速凝固成一条很薄的条带 (厚 $10 \sim 100 \mu\text{m}$)。根据条带厚度的不同,凝固时的冷速可达 $10^5 \sim 10^8 \text{K/s}$ 。

该法可制取尺寸稳定、厚度均匀,长达几米至几十米的急冷薄带,制取的薄带可方便地用于各种物理化学性能的测试,还可以在粉碎后经固结成形制成大块材料或工件。因此,熔体旋转法目前广泛用于实验室研究和快速凝固合金的实际生产。

9.7.2.3 雾化法

雾化法的特点是使合金熔体在离心力、机械力或高速流体的冲击力等外力作用下分散成尺寸极小的雾状熔滴并使熔滴在与流体或冷模的接触中迅速冷却凝固。其中,离心雾化法的熔滴的冷却速度可达 10^5K/s ,粉末粒径为 $25 \sim 80 \mu\text{m}$,已用于大量生产快凝合金粉末。超声气体雾化法的熔滴的冷却速度可达 10^6K/s ,粉末粒径为 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ 。

9.7.2.4 自淬火法

该法应用激光束或电子束等聚焦高密度能束迅速逐行扫描工件表面,使工件表层熔化 (熔层深度为 $10 \sim 1000 \mu\text{m}$)。由于能束截面只有 μm 数量级,能束打到表面上任一点的时间只有 $10^{-3} \sim 10^{-9} \text{s}$,因而熔区很小,一旦能束扫过后,该熔区即迅速把热量传到工件内部而迅速凝固。凝固冷速可达 $10^5 \sim 10^8 \text{K/s}$ 。

9.7.3 快速凝固过程中的传热和溶质分配

采用急凝固技术时,快速凝固过程中过热熔体的过热热量和结晶潜热通过已凝固的

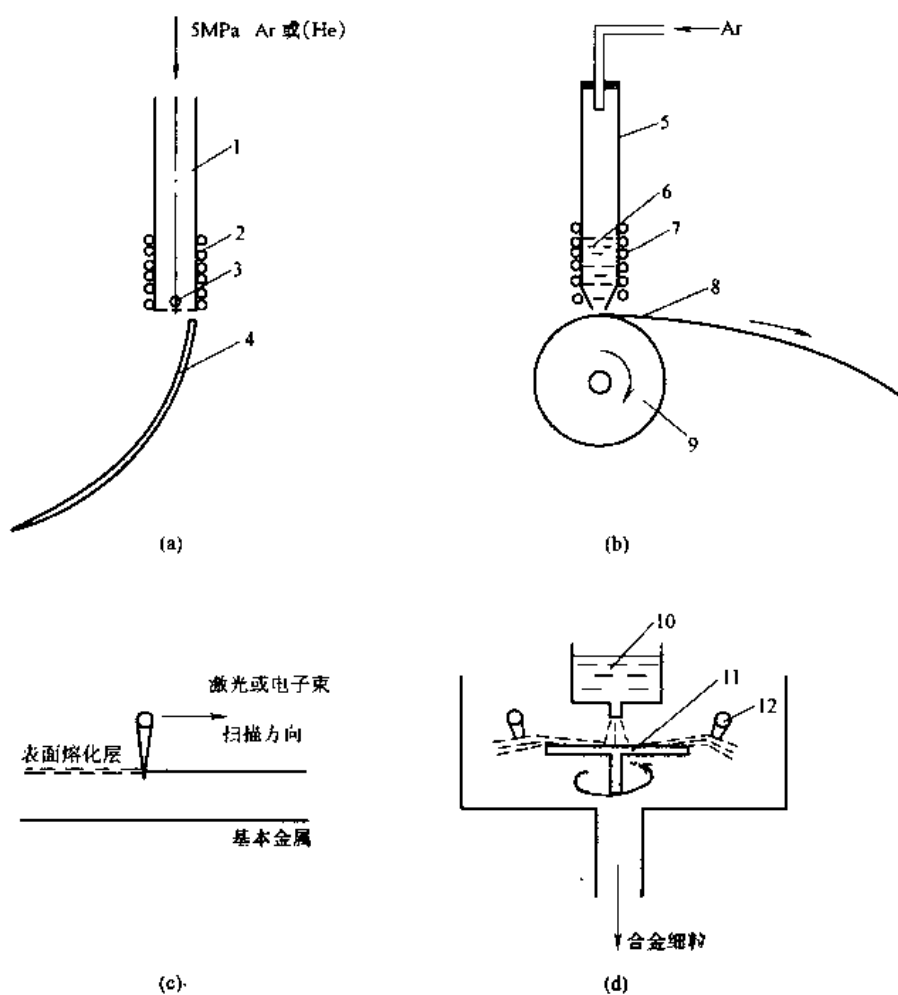


图 9-59 快速凝固技术示意图

(a) 枪法; (b) 旋转法; (c) 自淬火法; (d) 雾化法

1—喷射管; 2, 7—高频 (或电阻) 加热器; 3—合金液滴; 4—急冷衬底; 5—坩埚; 6, 10—合金液;
8—合金条带; 9—急冷铜辊; 11—铜盘; 12—气体喷嘴 (Ar, N₂)

固相向外部环境释放, 热流方向与固-液界面移动的方向相反。采用大过冷凝固技术时, 快速凝固过程释放的结晶潜热传给过冷的熔体使熔体温度升高, 热流方向与固-液界面移动的方向相同。

急冷快速凝固过程中的热流问题的计算复杂而困难, 比如界面上若有一层薄的氧化膜或有一层气膜时, 问题就变得很复杂。所以, 通常把这些因素都考虑在传热系数 h 值中。若界面不阻碍传热, 无界面热阻, 此时 $h \rightarrow \infty$, 这种传热冷却方式称为理想冷却。若 h 很小, 传热完全由界面控制, 这种传热冷却方式称为牛顿冷却。若传热状况介于上述两者之间, 则称为中间冷却方式。为了定量区分这三种传热冷却方式, 可用努塞尔数 Nu 来衡量

$$Nu = \frac{hd}{\lambda} \quad (9-48)$$

式中 d ——快凝金属熔体的尺寸;
 λ ——快凝金属的热导率。

当 $Nu \ll 1$ 时为牛顿冷却, $Nu \gg 1$ 时为理想冷却。对高热导率的冷却介质, $Nu < 0.015$ 时为牛顿冷却, $Nu > 30$ 时为理想冷却, $0.015 < Nu < 30$ 时, 为中间冷却。

实际急冷快速凝固过程中的传热冷却大多属于中间冷却方式, 只是或者更接近于牛顿冷却的条件或者更接近于理想冷却的条件, 所以通常结合具体的凝固条件估计 Nu 数的值, 然后把实际条件近似为牛顿冷却条件或理想冷却条件。

由于 h 是反映熔体与冷却介质热接触状况或界面传热能力的参数, 因而 h 值的确定非常重要。

当熔体在雾化过程中主要以热对流的方式通过界面传热冷却时, h 与其他因素之间存在下列关系:

$$h = \frac{2\lambda}{d} + 0.6 \left(\frac{\lambda^4 \rho^3 c^2}{\mu} \right)^{1/6} \left(\frac{v}{d} \right)^{1/2} \quad (9-49)$$

式中 λ 、 ρ 、 c 和 μ ——分别为冷却介质的热导率、密度、比热容和运动粘度;

d ——球形熔滴的直径;

v ——熔滴与冷却介质之间的相对运动速度。

对旋转法快速凝固过程, h 可按下式确定:

$$h = \frac{vd(c_p \cdot \Delta T + \Delta H_m)}{l(T - T_b)} \quad (9-50)$$

式中 v ——辊轮表面线速度;

d ——薄带厚度;

T 和 T_b ——分别为熔体温度与辊面温度;

ΔT ——凝固时的过冷度;

l ——用高速照相法测出的熔池的长度;

c_p ——金属的定压比热容;

ΔH_m ——结晶潜热。

研究表明, 模冷快速凝固的 h 为 $10^4 \sim 10^6 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$, 雾化法快速凝固的 h 通常为 $10^2 \sim 10^4 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 。

快速凝固时的冷却速度是快凝的一个重要参数。对于一维热流的牛顿冷却, 冷速 \dot{T} 为

$$\dot{T} = \frac{h(T - T_0)}{\rho_s c_p d} \quad (9-51)$$

式中 T ——金属熔体温度;

T_0 ——环境温度;

d ——金属薄带厚度或粉末直径;

c_p 、 ρ_s ——分别为金属的定压比热容和密度。

对于理想冷却, 冷却速度 \dot{T} 为

$$\dot{T} = \frac{K}{d^2} \quad (9-52)$$

式中 d ——金属薄带厚度或金属粉末直径;

K ——与金属性质有关的常数。

目前还广泛采用实验法确定冷速, 其中最常用的是根据微观组织结构特征尺寸或快凝产品的尺寸与凝固冷速之间的对应关系来间接确定冷却速度。对许多不同成分, 以不同

冷速凝固的合金的研究结果表明, 平均冷速 \bar{T} 和树枝晶的二次枝臂间距 d_2 的关系为

$$d_2 = c \cdot \bar{T}^{-n} \quad (9-53)$$

式中 c 、 n 为与合金成分有关的常数。对大部分合金 $n=0.3\sim 0.4$; d_2 一般是从平行于热流方向的快凝产品的截面的扫描电镜照片中测得的平均值。

对于主要以柱状或胞状晶形态凝固的合金、准晶或非晶态合金, 可采用薄带厚度法 (或粉末直径法)。快速凝固平均冷速 \bar{T} 与快凝产品的平均厚度 (或直径) d 的关系为

$$\bar{T} = A d^{-n} \quad (9-54)$$

式中 A 、 n 是合金成分、凝固时的冷却类型有关的常数。对理想冷却, $n \geq 2$; 对牛顿冷却, $n \leq 1$; 对中间冷却 $1 < n < 2$ 。

与传热过程一样, 快速凝固的传质过程与常规铸造条件下凝固的传质过程有很大的不同。

在快速凝固过程中, 由于凝固速度比铸态凝固时提高了几个数量级, 可高达 1m/s 。对平衡分配系数 $k_0 < 1$ 的合金, 快凝合金中固相的实际浓度超过了平衡凝固可能达到的最高浓度, 表明在快凝过程中出现了非平衡的溶质分配。非平衡分配系数 k_n 的定义为

$$k_n = \frac{C_S^n}{C_L^n} \quad (9-55)$$

式中 C_S^n 、 C_L^n 分别表示固-液界面两侧固相、液相的实际浓度。

在快凝过程中出现溶质的非平衡分配的原因, 主要是由凝固动力学 (即固-液界面动力学) 所决定的。当固-液界面推进的速度很大、局部凝固时间很短时, 界面前沿附近熔体中富集的溶质原子还没有来得及被完全传输到远处的熔体中就被高速移动的界面“捕获”而凝固, 使界面附近固相的实际浓度 C_S^n 升高, 界面附近熔体的实际浓度 C_L^n 下降, 因而 $k_n > k_0$ 。如果固-液界面的移动速度大于溶质传输的速度, 就会出现 $C_S^n = C_L^n$, $k_n = 1$ 的溶质完全陷落现象, 实现无溶质分配的凝固, 即无偏析凝固。

9.7.4 快凝晶态合金的组织与结构特征

加快凝固时的冷却速度和凝固速度所引起的组织结构特征的变化如图 9-60 所示。

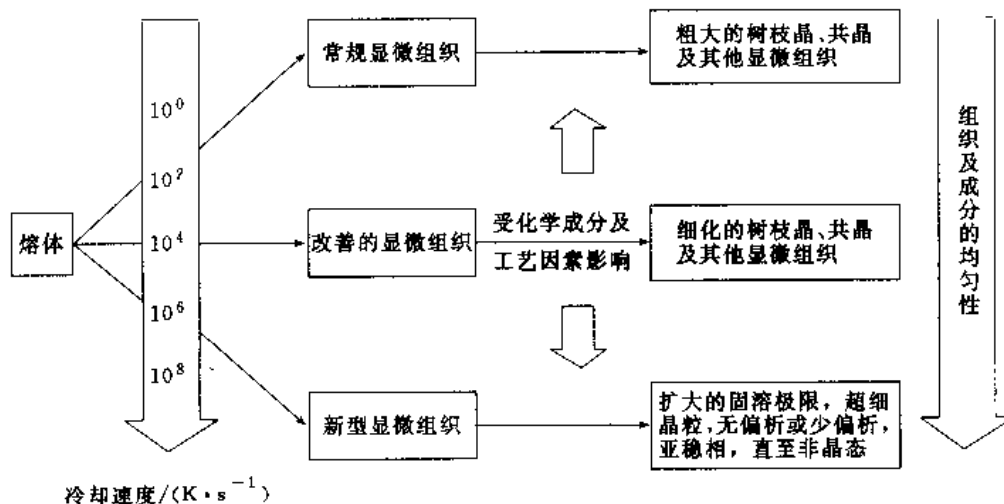


图 9-60 快速凝固引起的显微组织的变化

快速凝固的晶态合金的组织与结构特征主要有超细的晶粒度，扩大了固溶度，成分均匀化，形成新的亚稳相和高缺陷密度等。

超细的晶粒度 快凝晶态合金的晶粒细小而均匀，一般平均晶粒尺寸为 $1\mu\text{m}$ 左右，在用“枪”法制备的快凝晶态合金中，晶粒直径细至 10nm ，这显然是在很大的过冷度下达到很高的形核率所致。

扩大固溶度 快凝使溶质元素的固溶量获得了显著的扩大。在 Fe-C 系中，可获得 $w(\text{C})=2.0\%$ 的马氏体及 $w(\text{C})=3.5\%$ 的奥氏体。在 Al-Cu、Al-Si、Al-Mg 等合金中，固溶量超过了平衡共晶点的成分，即平衡共晶点成分的合金通过快速凝固可形成单相的铝固溶体组织。

成分均匀化，极小偏析或无偏析 合金的显微偏析与凝固界面的形态密切相关。常规凝固所形成的胞状晶和树枝晶总是伴随着成分的显微偏析，通常用二次枝晶臂间距做偏析范围的标志。快凝合金由于晶粒极细，偏析范围从常规铸态合金的几毫米到几十毫米减小到 $0.1\sim 0.25\mu\text{m}$ 。图 9-61 表示了铝合金中偏析范围 λ 与冷速 \dot{T} 的关系，图中的点划线表明偏析距离 λ 与冷速 \dot{T} 两者的对数近似成线性关系。

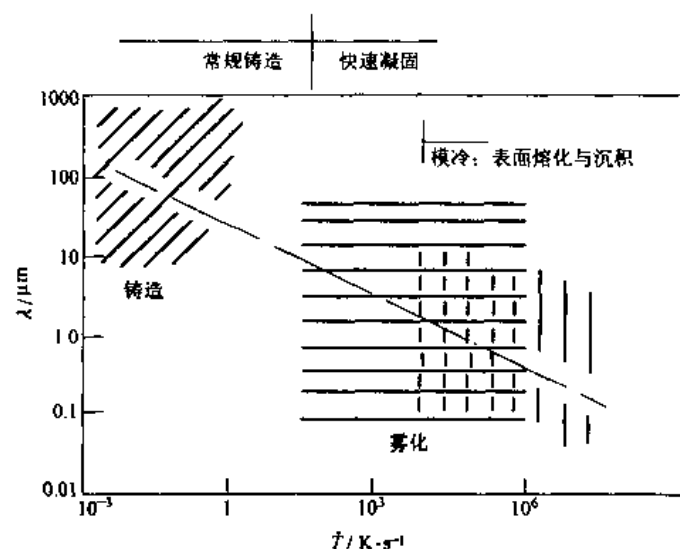


图 9-61 铝合金中偏析距离与凝固冷速的关系

而且，由于快速凝固后固-液界面前出现非平衡溶质分配或溶质捕获现象，使合金的成分不均匀程度进一步明显减轻。

形成亚稳相 在快速凝固合金中，除出现亚稳的过饱和固溶体外，还会形成其他的亚稳相。有些亚稳相是在平衡相图上根本不存在的。例如，在 $w(\text{C})=3.5\%\sim 5.0\%$ 、 $w(\text{Si})=2.0\%$ 的 Fe-C-Si 合金，通过快凝形成了几乎单相的 ϵ 相 (hcp 结构) 组织，而 ϵ 相通常只有在高压下才可能出现，或是属于由低层错能奥氏体转变而来的 ϵ 马氏体。

高缺陷密度 液态合金中的空位浓度比固态合金高得多，快速凝固时大部分空位来不及析出而留在固态合金中，另一方面由于凝固速度快，晶体长大过程中也容易形成空位，使快凝合金有很高的空位浓度。而且，快凝过程中形成了较大热应力，空位群崩塌后会形成

位错环，使位错密度明显增加。

正是由于快凝晶态合金具有这些组织与结构特征，因而具有一系列优异的性能。快凝晶态合金的超细晶粒度、扩大的固溶度赋予其高强度和高韧性；固溶度的扩大可以避免某些严重危害使用性能的第二相的析出；消除了偏析可提高耐蚀性能和抗疲劳性能等。

9.7.5 快凝合金的非晶化及快凝非晶态合金的晶化

在凝固冷速足够大，熔体过冷到某一温度 (T_g) 以下时，结晶过程被遏制，熔体的原子冻结在液态时所处位置附近，形成非晶态结构。这种经快速凝固所得到的快凝非晶态合金亦称为金属玻璃。 T_g 被称为非晶态形成温度。

金属玻璃的凝固是一个连续的相变过程，属于二级相变，在金属玻璃形成前后熵是连续变化的，但定压比热容 c_p 是不连续变化的，因此，通常把凝固过程中比热容 c_p 发生突变所对应的温度定义为合金的非晶形成温度或玻璃转变温度 T_g 。对一定成分的合金，非晶形成温度 T_g 因受凝固条件的影响而不是一个常数。例如，Pd77.5Cu6Si16.5 的非晶形成温度 T_g 随凝固冷速从 10^3K/s 变化到 10^5K/s 而相应地从 660K 增到 719K。

金属玻璃的形成主要受凝固冷速和合金成分两个因素决定的。

对一定成分的合金，只有在凝固冷速大于一定的临界冷速 \dot{T}_c 时才能形成金属玻璃。因此， \dot{T}_c 的大小通常可以作为金属玻璃形成能力大小的一个标志。表 9-3 列出了几种合金的玻璃形成温度 T_g 和相应的临界冷速 \dot{T}_c 。由表中的数据可见， T_g/T_m 或 T_g/T_L (T_m 为金属熔点， T_L 为合金的液相线温度) 愈大，愈容易形成金属玻璃，相应的临界冷速 \dot{T}_c 也愈小；纯金属的临界冷速要比合金大得多。一般将临界冷速 $\dot{T}_c < 10^6 \sim 10^7\text{K/s}$ 的合金列为易非晶化的合金。一些工业价值较大的 Fe 基、Ni 基和 Co 基快凝非晶态合金的临界冷速大都在 $10^4 \sim 10^6\text{K/s}$ 的范围内，但大部分常规的工业合金的临界冷速要远高于此，在目前的快凝技术条件下不容易非晶化。

表 9-3 某些金属玻璃的热学性能及计算的 \dot{T}_c 值

合金成分 $x_i \times 100$	$T_L (T_m) / \text{K}$	T_g / K	$(T_L - T_g) / \text{K}$	$T_g / T_L (T_m)$	$\dot{T}_c / (^\circ\text{C} \cdot \text{s}^{-1})$
Pd20Ni40P20	916	602	314	0.66	1×10^3
Pd60Ni15P25	875	500	375	0.57	8×10^4
Ni62.4Nb37.6	1442	945	497	0.66	2×10^3
Fe80P13C7	1258	736	522	0.59	5×10^4
Ni75Si8B17	1340	782	558	0.58	8×10^4
Fe79Si10B11	1419	818	601	0.58	2×10^5
Co75Si15B10	1393	785	608	0.56	5×10^5
Fe41.5Ni41.5B17	1352	720	632	0.52	9×10^5
Fe83B17	1448	760	688	0.52	5×10^6
Ni	1726	432	1294	0.25	3×10^{10}

合金成分对金属玻璃形成的影响可简化归结成合金成分对 T_g 、 T_L 温度及 T_g/T_L 值的影响。合金中溶质含量增加一般会引起 T_g 上升和 T_L 下降, 随 $T_L - T_g$ 间隔的缩小和 T_g/T_L 值的增大, 金属玻璃形成能力增强。因此, 凡是易非晶化的合金系, 大都在平衡状态图上有一个或几个深凹的共晶谷; 或随溶质含量增加, 液相线温度迅速下降, 在平衡状态图上有一段液相线区域, 其温度显著低于溶剂金属的熔点。易非晶化的合金成分就处于这些深凹的共晶点左右或在低平的液相线段上, 如图 9-62 所示。

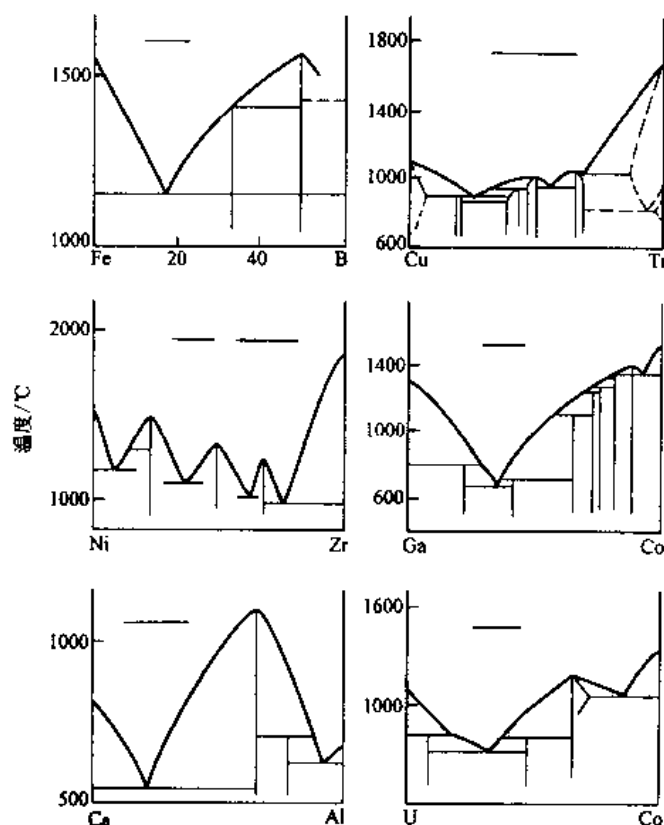


图 9-62 二元系合金中形成金属玻璃的化学成分范围

金属玻璃具有优异的力学、磁学、电学和电化学性能。但是, 由于金属玻璃处于亚稳态, 当加热温度超过某一温度 T_x 后就会发生稳定化转变, 形成晶态合金, 通常把 T_x 温度称为晶化温度。随着晶化过程中发生的结构的变化, 合金的许多性能也要发生很大的改变。所以, 实际应用的金属玻璃大体上分成两类, 一类是在玻璃状态下使用, 多用作功能材料; 另一类是在经过晶化处理后以晶态合金或晶态与非晶态混合态合金的形式使用, 多用作结构材料。对在玻璃状态下使用的非晶合金需设法提高其结构稳定性, 防止晶化过程发生; 对在晶态或混合状态下使用的合金则需控制晶化过程以使其具有最佳的结构和性能。

快凝非晶态合金的晶化过程也是一个形核与长大的过程。但晶化是在固态下进行的, 受原子在固相中的扩散支配, 晶化速度没有凝固结晶的速度快。同时, 金属玻璃比金属熔体在结构上更接近于晶态结构, 所以晶化形核时形核能垒中作为主要阻力项的界面能亦比凝固结晶时的固液界面能小, 因而形核率更高, 快凝非晶态合金晶化后的晶粒十分细小。

晶化反应的类型较多，大致可分为五种：

(1) 多形型晶化：晶化前后没有发生成分变化，只是结构变化，形成晶粒尺寸极小（约 $0.01\mu\text{m}$ ）的微晶形态的过饱和固溶体。晶化后的晶粒形貌与凝固结晶的类似，有枝晶状、小面化的胞状和球粒状等。

(2) 共晶型晶化：晶化时形成两种成分不同而彼此相邻、交替长大的共生晶体相。

(3) 初生型晶化：晶化时先形成一种与合金成分不同的初生晶态相，其余的金属玻璃再经历多形型晶化成另一成分的晶态相。

(4) 多重型晶化：金属玻璃中具有不同结构的几种相先后分别发生晶化。

(5) 连续型晶化：晶化时先转变成能量较低一些的亚稳晶态相 A，再转变成能量更低一些的亚稳晶态相 B，最后转变成稳定的晶态相。以这种方式晶化时每次相变需越过的能垒较小，这要比越过很高的能垒而一次转变成稳定的晶态相要容易。

9.8 高聚物的固化

这里所指高聚物固化，首先是使原材料产生变形、熔融和流动，并取得所需要的形状后的固化。

高聚物材料按用途分为塑料、纤维和橡胶三大类，但除橡胶外，凡性质与天然树脂相似的一类合成高分子化合物，都广义地称合成树脂，合成树脂再经加工，就可得到塑料，纤维等合成高分子材料。由于高聚物种类繁多，结构复杂，性质不同，固化机理不同、固化过程也十分复杂。

9.8.1 高聚物固化种类

固化一般分为三种类型：

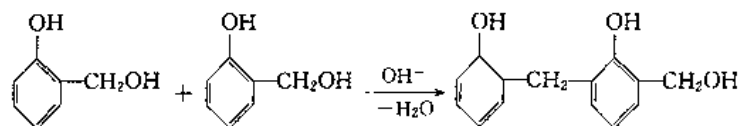
第一种是在固化过程中，主要发生物理变化，如热塑性聚合物。其成形过程是加热到软化或熔化温度，在冷却时发生的固化是流动性的减小或者还是结晶过程，都是属于物理变化。

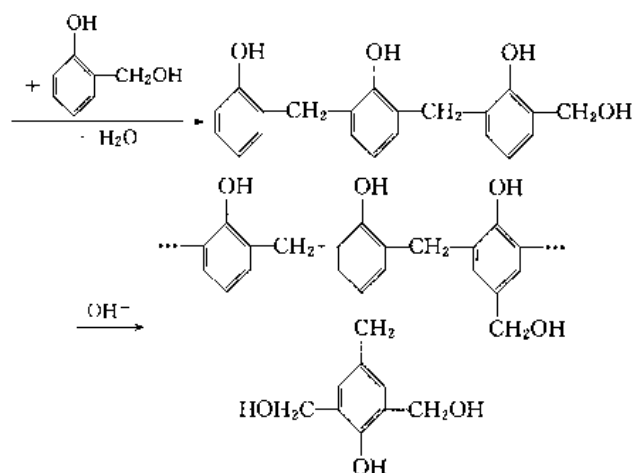
第二种是在固化过程中，主要发生化学变化，如聚合物的单体或低聚物在引发剂的作用下发生聚合反应或交联反应而固化，它是一种化学变化。

第三种是在固化过程中，兼有物理变化和化学变化，既有流动的变化，又有交联固化作用。热固性聚合物的交联硬化即属于此。

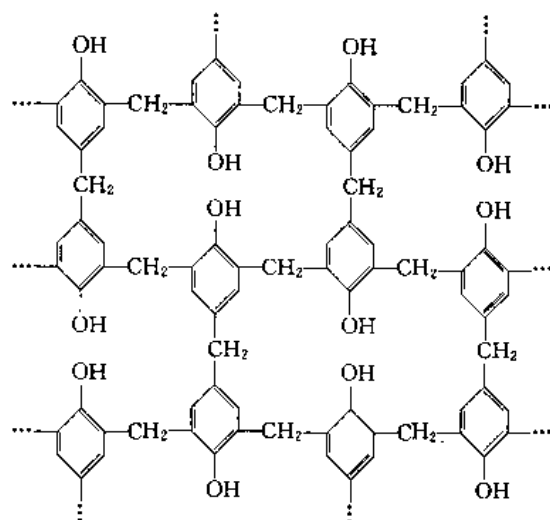
有些高聚物线型大分子链很长，固化过程中，由于粘度增大，不能有序排列，大量交联，形成无定形聚合物，一般为体型高聚物。从受热表现的不同它属热固性高聚物，像酚醛树脂、氨基树脂、不饱和聚酯、环氧树脂等，它们一般是原料单体或某些线型高聚物在加热、催化剂或加压条件下，由化学反应而固化形成的坚硬固体高聚物。其特点是再加热不软化，不变形，不熔融不溶解，性质既硬又脆。例如苯酚与甲醛为单体原料，在醛过量并在碱性介质中缩聚，则得热固性树脂，其反应如下：

由于醛过量就可分别得到一、二、三羟甲基酚，这些中间产物再互相缩聚，则得到线型树脂，即





再继续缩合形成体型结构的树脂：



酚醛树脂的体型缩聚可分为三个阶段：

甲阶段 生成线型、支链少的树脂，称甲阶段树脂、是液体、半流体或固体，有可熔及可溶性，溶于乙醇、丙酮、乙酸及酯类等。

乙阶段 甲阶段树脂继续加热，进一步缩聚生成乙阶段树脂。冷却时性变脆，加热成弹性体，不熔化但软化，在乙醇等有机溶剂中不溶解而仅能溶胀。

丙阶段 乙阶段树脂继续缩聚，就可得到体型结构的丙阶段树脂。加热不熔，几乎不溶于所有的有机溶剂、耐热、耐酸、耐碱，一般为淡黄色至褐色的固体物质。

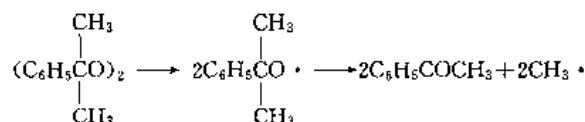
在室温下，上述过程进行很慢，提高温度可大大加快缩聚速度。

9.8.2 高聚物的固化机理

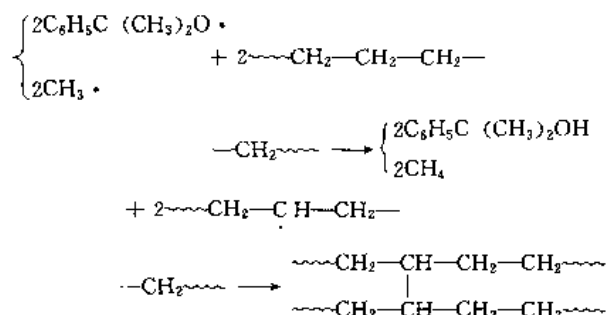
聚合物的固化是通过高聚物的交联反应完成的，交联除了在聚合物的制造过程完成以外，还可通过热、光、辐射和化学法进行。目前多采用化学交联法，此法是聚合物在交联剂参予下进行的交联。此种方法简便、成本低，为常用方法。由于聚合物的结构和化学性质不同，采用的交联剂也有所不同，交联机理十分复杂，几种主要交联机理介绍如下：

9.8.2.1 游离基交联

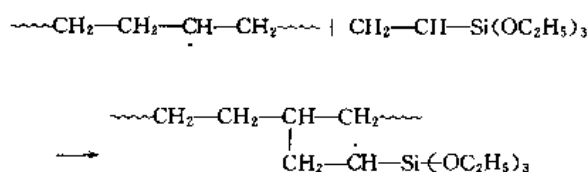
交联反应由游离基引发，反应一经开始，则按游离基进行。如聚乙烯的交联反应，第1步是加交联剂过氧化二异丙苯，分解产生游离基



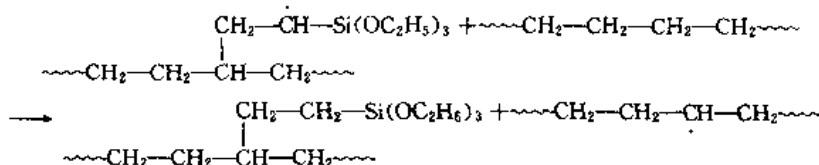
第2步是产生新的游离基，新产生的高活性的游离基夺取聚乙烯中的氢原子，使其产生新的游离基，两个大分子游离基相互结合进行交联



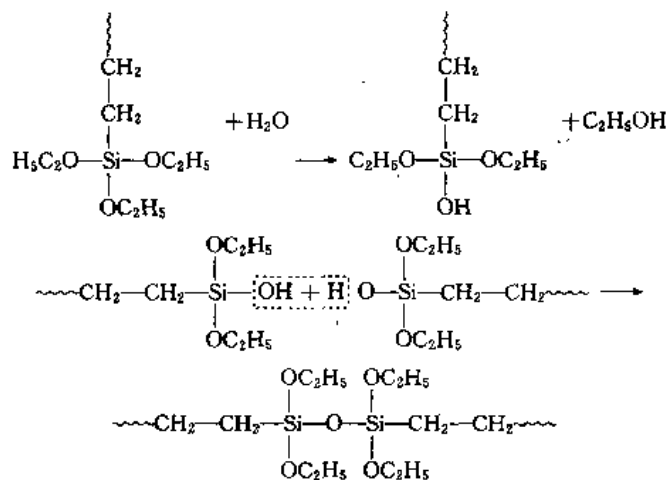
第3步是先接枝后交联，因为游离基所夺取的氢原子可在主链的任何位置，但多数为叔氢原子，这就说明在交联的同时，容易发生主链的断裂，引起降解反应，将导致交联效率下降，为此需用硅烷之类助交联剂以抑制降解反应。所以是先接枝后交联，即聚乙烯大分子游离基与硅烷反应形成接枝聚乙烯游离基



形成的接枝聚乙烯游离基与另一聚乙烯反应，而又产生新的聚乙烯游离基和接枝聚乙烯



第4步是水解缩聚交联，新生成的大分子游离基再与有机硅烷作用生成又一个聚乙烯接枝体。如此循环下去，最终形成很多接枝体。接枝到一定程度后，接枝体之间进行水解缩聚而成交联结构

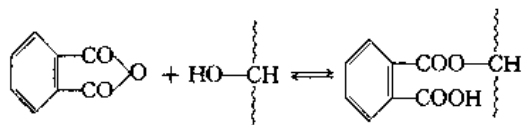


9.8.2.2 逐步交联

[illegible]

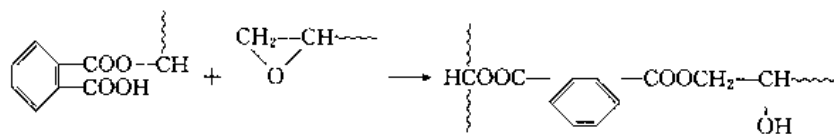
9.8.2.3 其他交联

(1) 环氧树脂中的羟基(或少量水)与酸酐作用打开酸酐环, 生成单脂

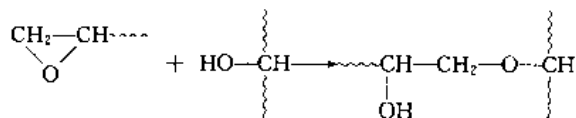


327

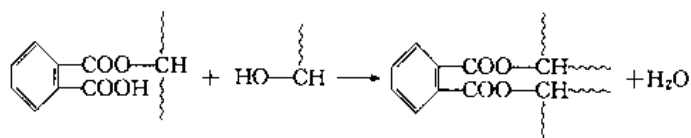
时生成一个新的羟基



(3) 环氧基与另一分子生成的羟基或原有羟基进行醚化反应



(4) 单酯与羟基反应生成双酯和水



环氧树脂交联反应主要是前三种，其中 (2)、(3) 才是主要起交联作用的反应。

9.8.3 高聚物固化过程特点

高聚物固化过程与金属凝固过程相比具有完全不同的特点。

线型、支化型和交联的网状高分子聚合物，一般属热塑性高聚物。从受热表现看，加热可以软化、变形，温度较高时，可进行粘性流动，因为链之间的结合力是很弱的范德瓦耳键，容易被破坏。线性热塑性的结构随温度变化见图 9-64 所示。

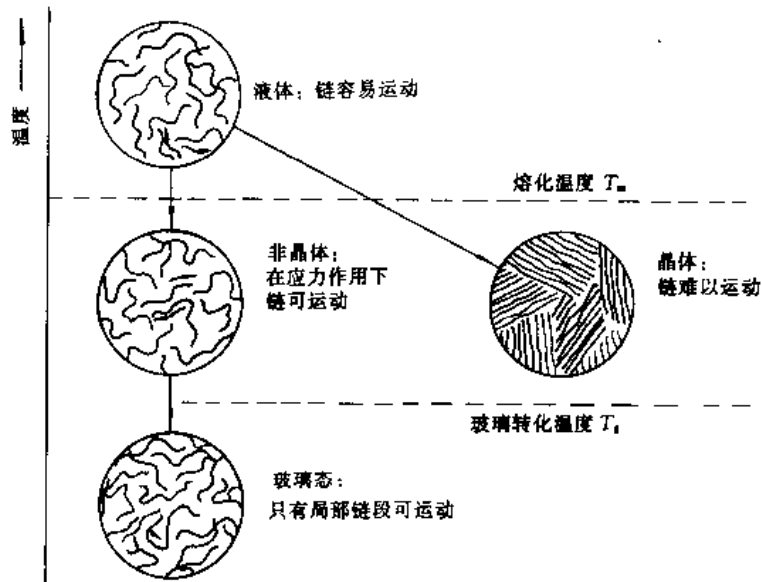


图 9-64 热塑性高聚物的结构与温度的关系

当温度高于熔化温度 T_m ，热塑性塑料的粘度很低，即使没有外力，分子链也可以运动；如加以外力，实际上没有弹性变形阶段就开始了塑性流动。当温度降至熔化温度以下，可以产生无定形固体和结晶型固体两种情况；当温度继续降低，弹性变形更多，粘滞性变形更少，塑料呈橡胶态；当温度降至玻璃转化温度 T_g 以下，分子链彼此不能再滑动，只有链

上局部的小分子可以运动，因此，在 T_g 温度以下就固化终了。

有些塑料当冷却至熔点以下，可以大部分冷却固化，虽然能结晶，但是不能 100% 的完全结晶，聚合物的结晶不完全性，通常用结晶度来表示。晶区所占有的质量百分数即为结晶度。一般结晶度在 10%~60% 范围，极少数可达到 85%。

聚合物熔体或浓溶液冷却时发生的结晶过程是大分子链段重新排入晶格，并由无序变为有序的过程，大分子排列运动需要一定的热运动能，同时，要形成结晶还需要分子间有足够的内聚能，热运动能和内聚能有适当的比值是大分子进行结晶所必需的热力学条件。

聚合物熔体或浓溶液冷却时，熔体中某些有序区域开始形成尺寸很小的晶胚，晶胚长到某一临界尺寸时，转变为初始晶核，然后大分子链通过热运动能和内聚能在晶核上进行重新排列而生成晶片，并逐渐形成初级球晶，长大后成为球晶，见图 9-65。这一过程与金属结晶过程相似。

在球晶长大过程中，球晶与周围球晶相接从而在球晶之间形成晶界。聚合物中无序或有序不好的区域（含无规则链球和不结晶的分子链束）则构成非晶区。

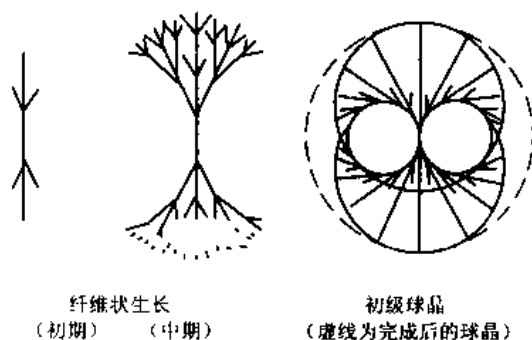


图 9-65 球晶生长过程示意图

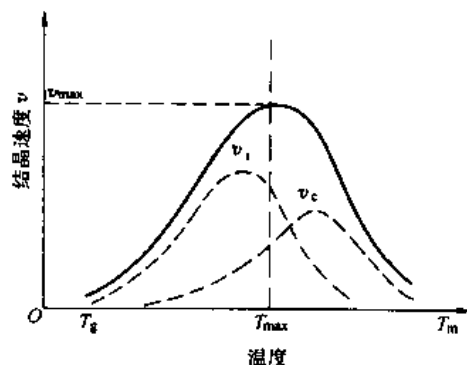


图 9-66 结晶速度与温度的关系

图 9-66 是结晶速度与温度关系曲线，当温度很高时，即 $T > T_m$ ，分子热运动的自由能大于内聚能，聚合物难以形成有序结构，不能结晶。当温度降低至 $T < T_g$ 时，因大分子运动处于冻结状态，不会发生分子重排和形成晶体结构。当温度处在 $T_g < T < T_m$ 时，聚合物才能开始形核、生长直至固化终了。

由图 9-68 看出，聚合物结晶是在玻璃化点和熔点 $T_g \sim T_m$ 之间进行，当温度接近 T_m 时，由于形核数量少，形核时间长则结晶速度慢。当温度靠近 T_g 时，由于自由能降低，形核数量和形核速度均增加，所以最大形核速度的温度靠近 T_g 一侧。但是晶体生长决定于分子链段的重新排列的速度，温度高有利于分子链段的运动，所以晶体生长的最大速度靠近 T_m 一侧。而在 T_g 和 T_m 处（点）形核速度和生长速度为零。聚合物的结晶速度 v 是形核速度 v_i 和生长速度 v_c 的总效应，最大结晶速度 v_{max} 必然在 $T_g \sim T_m$ 之间。

聚合物结晶速度用结晶随时间的变化率 $v = dx_c/dt$ 来表示。由于结晶时聚合物体积减小，因此如果以 ΔV_∞ 代表完全结晶时聚合物体积变化， ΔV_t 代表时间 t 时部分结晶时的体积变化，则 $(\Delta V_t/\Delta V_\infty)$ 表示时间 t 时已经结晶的分数，其值以 x_c 表示。随 t 增加 $(\Delta V_t/\Delta V_\infty)$ 增高，这种关系表示在图 9-67 中。由图可见结晶速度曲线为 S 形，可分为三段，在

结晶初始阶段，速度缓慢，说明聚合物由熔融状态冷却到 T_m 以下至出现结晶时，存在一个诱导时间 t_i 。从图中看出，诱导时间依赖于温度，随温度升高而增加。结晶的最后阶段速度愈来愈慢。而结晶中间阶段速度最快。

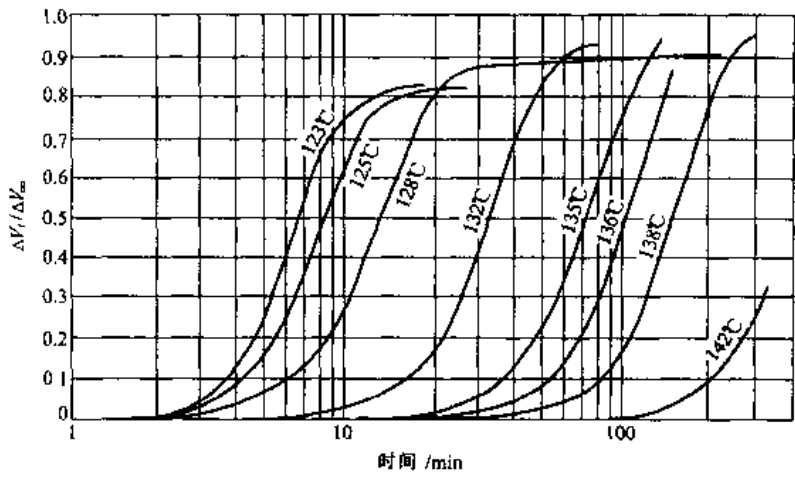


图 9-67 聚丙烯于不同温度下结晶时的体积变化

当聚合物在一定温度下，开始结晶时，其结晶度与温度的关系可用 Avrami 方程表示

$$\left(1 - \frac{\Delta V_t}{\Delta V_\infty}\right) = (1 - x_c) = e^{-Kt^n}$$

或

$$\ln(1 - x_c) = -Kt^n$$

或

$$\ln[-\ln(1 - x_c)] = \ln K + n \ln t$$

式中 $\left(1 - \frac{\Delta V_t}{\Delta V_\infty}\right)$ 为尚未转变的晶体聚合物分数； K 为等温下的结晶速度常数； t 为结晶时间； n 为 Avrami 指数，是与形核和晶体生长过程以及形态有关的常数，一般介于 1~4 之间，其数值见表 9-4。

表 9-4 结晶性质对 n 值的影响

晶体生长的方式	成核作用的性质	n 值
一维生长（针状的）	非均质成核	1
	均质成核	2
二维生长（片状的）	非均质成核	2
	均质成核	3
三维生长（球形的）	非均质成核	3
	均质成核	4

熔体形成结晶时，球晶径向生长速率 v 和温度的关系，可用下式表示：

$$v = v_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right) \exp\left[-\frac{A}{T^2(T_m - T)}\right]$$

式中 v_0 和 A 为常数；圆括号内为迁移项， ΔG 是将一个聚合链段迁移到生长的晶体表面上的活化自由能，随温度升高迁移项增大，说明晶体生长速率随温度升高而增加，方括号为形核项，与形核热力学条件有关，其值随熔点以下温度降低而增大，上式说明了图 9-68 中温度在 $T_g \sim T_m$ 间形核作用与晶体生长对温度的各自不同的依赖关系。对均质形核而言，晶体生长最大速度 v_{\max} 约在 $0.85T_m$ 处。

聚合物要完全结晶需要很长时间，因此通常将结晶度达到 50% 的时间 $t_{1/2}$ 的倒数作为各种聚合物结晶速度的比较标准，称为结晶速度常数 K ，显然结晶速度快则 $t_{1/2}$ 小， K 值大。几种聚合物的 $t_{1/2}$ 和 K 值列入表 9-5 中。

表 9 5 几种聚合物的结晶参数

聚 合 物	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$		玻璃化 转变温度 $T_g/^\circ\text{C}$	熔点 $T_m/^\circ\text{C}$	最大速度时的 结晶温度 $T_{\max}/^\circ\text{C}$	半结晶期 $t_{1/2}/\text{s}$	结晶速度 常数 K $/\text{s}^{-1}$	T_{\max} 时的球晶生长 速度 v_{\max} $/\mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$
	晶 态	非晶态						
高密度聚乙烯	1.014	0.854	-80	136	—	0.044	49.5	2000
聚酰胺-66	1.220	1.069	45	264	150	0.416	1.66	1200
聚甲醛	1.056	1.215	-85	183	85	—	—	400
聚酰胺-6	1.230	1.084	45	228	145.6	5	0.14	200
等规聚丙烯	0.936	0.854	-20	180	65 ^①	1.25	0.55	20
聚对苯二甲酸乙二酯	1.455	1.336	67	267	190	78	0.016	10
等规聚苯乙烯	1.120	1.052	100	240	175	185	0.0037	0.25
天然橡胶	1.00	0.91	-75	30	-25	—	0.00014	—

①外推值。

从表中看出，高密度聚乙烯、聚酰胺和聚甲醛等有很大的结晶能力，并有很高的结晶度；而聚对苯二甲酸乙二酯和等规聚苯乙烯等结晶能力较差，结晶所需时间长；橡胶的结晶能力最低，即使长时间加热也不结晶，这是由于橡胶分子链的柔性太大，相对分子质量高，形成有序区十分困难所致。

9.8.4 二次结晶与热处理

二次结晶是在一次结晶基本完成之后，在一些残留的非晶区和晶体不完整部分，继续进行结晶和进一步完整化过程。聚合物二次结晶速度很慢，通常需要很长时间，有的需要几年甚至几十年才完成。

除二次结晶外，在一些高聚物制品中还发生一种后结晶现象。这是由于加工过程中，一部分来不及结晶的区域在加工后发生继续结晶的过程，它发生在球晶界面上，并不断形成新的结晶区，使晶体进一步长大，它是初始结晶的继续。二次结晶和后结晶都会使制品性能和尺寸发生变化。

为了加速高聚物的二次结晶成后结晶的过程，对高聚物尤其是制品要进行热处理，这里所说的热处理主要是退火处理。热处理是一个松弛过程，通过适当的加热促使分子链段加速重排以提高结晶度和使晶体结构趋于完善。退火使大分子链段快速冻结运动。热处理温度通常控制在聚合物最大结晶速度的温度 T_{\max} ，接近于一种等温和静态的结晶过程。它

可提高结晶度,使微晶结构在处理过程中熔化并重新结晶,从而形成较完整的晶体。热处理温度一定时,高聚物结晶度和尺寸随热处理时间的变化关系如图 9-68 所示。

9.8.5 影响高聚物结晶的因素

9.8.5.1 冷却速度与冷却时间的影响

冷却速度是影响聚合物结晶最重要的因素。因为聚合物温度从 T_m 以上降低到 T_g 以下的冷却速度,实际上决定了晶体的形核和生长条件,所以聚合物能否进行结晶、结晶程度、晶体形态和尺寸大小等都与冷却速度有关。

冷却速度取决于熔体温度 t_m 和冷却介质温度 t_c 之间的温度差 Δt ,称为冷却温差。如果熔体温度一定,则 Δt 决定于冷却介质温度。根据冷却温度的大小可将冷却速度分为三种情况。

(1) 缓冷过程:当温度 t_c 接近聚合物最大结晶温度 T_{max} 时, Δt 值小,这时熔体的过冷程度小,冷却速度慢,结晶实际上接近于静态等温过程,并且结晶通常是通过均相形核作用而开始进行。由于冷却速度慢,在聚合物中容易形成大的球晶。而大球晶结构使制品发脆,力学性能降低;同时冷却速度慢使生产周期增长;由于冷却程度不够易使制品扭曲变形。一般很少采用。

(2) 快冷过程:当温度 t_c 低于 T_g 以下很多时, Δt 值很大,熔体过冷程度大,冷却速度快,这时大分子链段重排的松弛过程将滞后于温度变化的速度,致使聚合物的结晶温度降低。淬火甚至可使聚合物来不及结晶而呈现过冷液体结构,即非晶结构。制品具有明显的体积松散性,但对厚的制品内部可能形成微晶结构。这种内外结晶程度不均匀性会引起内应力,同时制品中存在过冷液体结构和微晶都具有不稳定性,特别像聚乙烯、聚丙烯和聚甲醛等一些结晶能力强,玻璃转化温度又很低的聚合物,成形后的继续结晶(后结晶)都会使产品的力学性能和尺寸形状发生变化。

(3) 中等冷却过程:当介质温度 t_c 处于 T_g 以上附近的温度范围,则 Δt 不太大,属中等冷却程度,聚合物表层能在较短的时间内冷却固化形成薄壳,接近表壳的区域最早结晶。聚合物内部也有较长时间处于 T_g 以上温度范围,因此有利于晶核的形成和长大,结晶速度常数也较大,在理论上这一冷却程度能获得晶核数量与其生长速率之间最为有利的比例关系。既可使晶体生长好,结晶较完整,而且结构又稳定。相比之下,冷却速度快,聚合物结晶时间短,结晶度降低,所以快速冷却不利于结晶。图 9-69 所示为聚乙烯的密度、结晶时间和出现结晶的温度与冷却速率之间的关系。

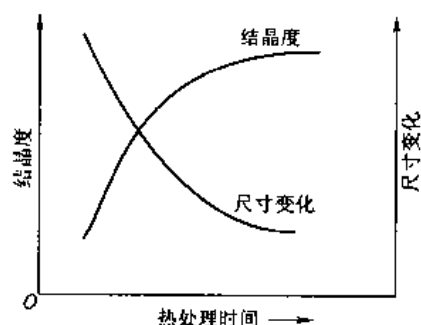


图 9-68 热处理时间对结晶度和尺寸的影响

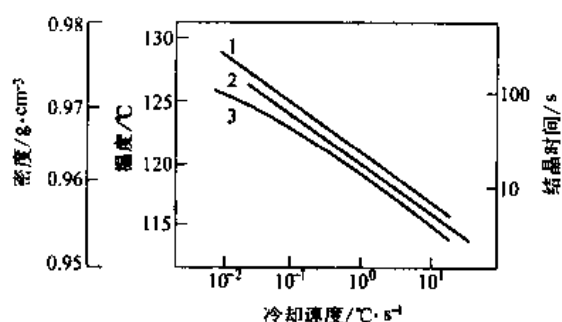


图 9-69 聚乙烯的密度(1)、结晶时间(2)、结晶温度(3)与冷却速率的关系

9.8.5.2 熔化温度和熔融状态停留时间的影响

凡能结晶的聚合物在成形加工前的聚集态中都具有或多或少的结晶结构,当被加热到 T_m 温度以上时,熔化温度与在该温度下的停留时间会影响聚合物中可能存在的微小有序区域或晶核的数量。晶核是否存在以及晶核大小对聚合物加工过程的结晶速度有较大影响。熔体中是否存在晶核、晶核数量和大小取决于两个因素:首先取决于聚合物的加工温度。如果上次结晶温度高,则结晶度也高,晶粒较完整,重新熔化需较高温度,如果加工时,熔化的温度低,则熔体中就可能残存较多的晶核;反之,加工温度高,聚合物中原来存在的结晶结构会较多的被破坏,残存的晶核较少。其次,取决于聚合物在熔融状态停留的时间,因为结晶结构被破坏不是瞬时过程,高温下停留时间愈长,被破坏愈严重,残存的晶核就愈少。所以聚合物的结晶速度会出现两种情况:当熔化温度高和熔融状态停留时间长,在熔体冷却时晶核的形成主要是均质形核。由于形核需要诱导时间,故结晶速度慢,尺寸也较大;反之,如果聚合物熔化温度低和熔融状态停留时间短,则熔体中存在的晶核将引起非均质形核作用,故结晶速度快,晶粒尺寸小而均匀;并有利于提高制品的力学性能、耐磨性和热畸变温度。聚合物的熔化温度和在该温度下停留时间对晶核数的影响如图9-70所示。

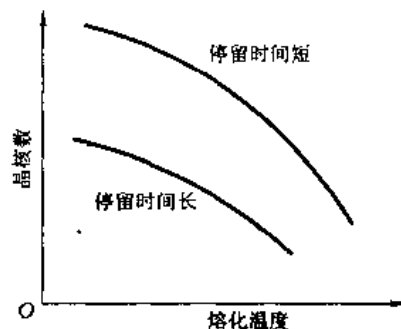


图 9-70 聚合物熔体中晶核数与熔化温度和在该温度停留时间的关系

9.8.5.3 高聚物在加工过程中应力的影响

聚合物在纺丝、薄膜拉伸、注射、挤出、模压和压延等成形加工过程中受到高应力作用时,有加速结晶的倾向。这是因为在应力作用下,聚合物熔体的取向产生诱发形核作用。例如,聚合物受到拉伸或剪切力作用时,大分子沿受力方向伸直,并形成有序区域。在有序区域中形成一些“原纤”,它成为初级晶核引起晶体生长,这大大缩短了晶核生长时间,使晶核数量增多,结晶速度加快。

由于“原纤”的浓度随拉伸或剪切速率增大而升高,所以熔体的结晶速度随拉伸或剪切速率增加而提高。如聚丙烯在剪切作用下生成球晶所需时间只约为静态结晶时间的一半;聚对苯二甲酸乙二醇酯在熔融纺丝过程中,在拉伸力作用下,结晶速度比未拉伸作用时要大1000倍,结晶度可达10%。同时,聚合物的结晶度随应力或应变的增加而增大。应力或应变速率对结晶速度和结晶温度的影响如图9-71和图9-72所示。熔体的结晶度还随压力增加而提高,压力还使熔体结晶温度升高。图9-73所示为压力对聚丙烯密度的影响关系。但是如果应力作用的时间足够长,应力松弛会使取向结构的影响减少或消失,熔体结晶速率也就随之降低。

应力对晶体的结构和形态也有影响。如在拉伸或剪切应力作用下,熔体往往生成一长串的纤维状晶体,随应力或应变速率增大,晶体中伸直链含量增多,晶体熔点升高,压力还影响球晶的大小和形状。低压下能生成大而完整的球晶,高压下则生成小而形状不规则的球晶。加工过程中熔体受力的形式对球晶的形状和大小也有重要影响。

9.8.6 结晶对聚合物性能的影响

在结晶过程中分子链的敛集作用使聚合物体积收缩、比容减少和密度增加。通常密度

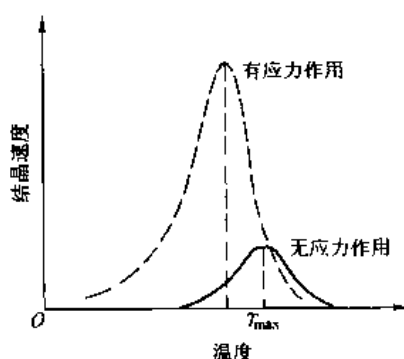


图 9-71 应力对结晶速度和最大速度结晶温度的影响

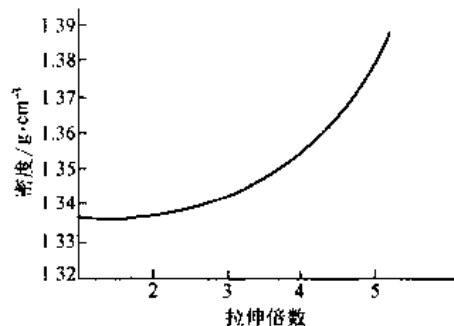


图 9-72 拉伸倍数对聚酯密度的影响

和结晶度具有线性关系。结晶度提高，密度增加，意味着分子链之间吸引力增加，因此，结晶聚合物力学性能和热性能也就相应提高。结晶度提高，就等于聚合物中晶体（微晶）类似“交联点”增加，具有限制链段运动的作用，使结晶聚合物的力学性能、热性能和其他性能发生变化。如结晶度为 15% 的聚合物就像交联（硫化）橡胶一样；如结晶度为 20% 时，聚合物比橡胶硬得多，这种“刚硬化”作用至少使大分子链非晶部分变短，分子链的类似橡胶运动难以进行；结晶度大于 40% 时，足以形成贯穿整个材料的连续晶相，此时聚合物承受应力的能力也随结晶度的增加而发生变化。结晶度增加，聚合物的屈服强度、弹性模量和硬度等均随之提高。如果聚合物的 T_g 比较低时，结晶度提高，聚合物抗拉强度也随着增加，但聚合物的脆性也随之增大，冲击强度则随着结晶度的提高而降低。如果温度升至 T_m 时，结晶聚合物的性能会发生很大变化，不能像真正交联聚合物那样，各种性能指标差不多能保持到分解温度。在 T_g 温度以上，结晶聚合物的蠕变和应力松弛都比非晶聚合物低，可见，结晶聚合物中非晶区域对力学性能有很大影响，非晶区域的存在使聚合物具有好的韧性，而结晶区域则使聚合物具有好的刚硬性，所以提高结晶度，聚合物的耐热性（如软化点、热畸变温度等）均提高。结晶度提高使材料对化学溶剂的稳定性也有提高，但耐龟裂能力降低。结晶聚合物收缩率比非晶聚合物大，收缩率亦随结晶度提高而增加。

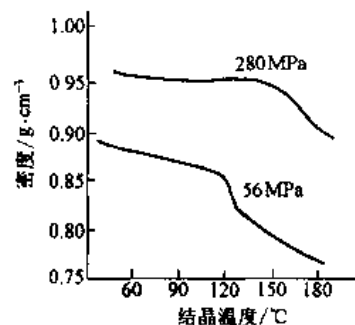


图 9-73 压力对聚丙烯密度及其结晶温度的影响

习 题

1. 当球状晶核在金属液中形成时，整体自由能的变化 $\Delta G = 4\pi r^2 \sigma + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v$ 。式中 r 为球状晶核的半径， σ 为液态中晶核的比表面能，而 ΔG_v 为单位体积晶核形成时放出的体积自由能。求 ΔG 达到最大时的 r 值 r^* 及 ΔG 的最大值 ΔG^* 。并证明 ΔG^* 与临界晶核的体积 V^* 之间的关系为

$$\Delta G^* = \frac{V^*}{2} \Delta G_v$$

2. 均质生核与非均质生核有什么异同点？并分别从临界晶核曲率半径、形核功两方面说明外来衬底

润湿能力对临界形核过冷度的影响。衬底曲率对非均质形核过程有何影响？

3. 正、负温度梯度是怎样建立的？正温度梯度 ($G_L > 0$) 时，界面总是稳定的；负温度梯度 ($G_L < 0$) 时，界面总是不稳定的，这种看法对不对？为什么？

4. Ge-Ga 晶体以正常凝固生长，原始熔体中 $w(\text{Ga}) = 0.001\%$ ，生长速度为 $R = 8 \times 10^{-3} \text{cm/s}$ ，设 $k_0 = 0.1$ ， $m = -4^\circ\text{C}/\%$ ； $D_L = 5 \times 10^{-5} \text{cm}^2/\text{s}$ 。

试问：

(1) 如果完全没有对流，当 50% 液相已凝固时，需要多大热梯度，可以保持前沿为平面；

(2) 若对流十分激烈， $k' = k$ 。当有 50% 液相凝固时，热梯度应为何值，可以保持前沿为平面；

(3) 若 $\delta = 0.005 \text{cm}$ ，当液相凝固 50% 时，热梯度需要何值才可以保持前沿为平面。

5. 相同成分的合金钢可以凝固成等轴枝晶结构、柱状晶结构或者具有平面前沿，选一种平衡凝固后是单相组织的合金，并提出每种组织结构的应用范围。

6. 整体涡轮由盘体部分和叶片部分组成。今要求盘体为细等轴晶，叶片为柱状晶，试问你采用什么方法可达到要求？

7. 根据公式 $C_s^* \approx k_0 C_0 (1 - f_s)^{(k_0 - 1)/q}$ ，计算 $w(\text{Cu}) = 4\%$ 和 $w(\text{Cu}) = 1\%$ 的 Al-Cu 合金铸锭表层铜的平均含量，由计算结果分析逆偏析的形成过程。

8. 高聚物材料与金属材料在本质有什么区别？如何分类的？在结构和物理化学方面有什么特点？

9. 加聚反应和缩聚反应有什么不同？

10. 高聚物和金属材料固化的区别何在？高聚物固化是通过交联反应完成的，试述交联反应的机理。

10 扩 散

在一静室中滴上几滴香水，不久就会满室芳香；在一杯静止水中滴上一滴墨水，不久便会染成一色。此时室中的空气和杯中的水未受到搅动或对流，发生在气体和液体中的气味与颜色的均匀化过程显然不是由于物质的搅动和对流造成的，而是由于物质粒子的扩散所致。

在固态材料中也会发生物质的扩散。尽管其扩散速率比气体和液体中慢得多，但在很多情况下这种扩散过程却控制着固态材料中的一些重要物理化学过程的进行。某些生产工艺，例如合金成分均匀化、钢的化学热处理、金属的扩散焊接及浸镀、粉末冶金、固相烧结等均与扩散密切相关，因此研究固态材料中的扩散具有重要的理论意义和实际意义。

10.1 稳态扩散和非稳态扩散的经典理论

从浓度变化角度可将固体中扩散分为稳态扩散与非稳态扩散。稳态扩散是指扩散过程中各点的浓度不随时间改变，即 $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$ 。非稳态扩散是指扩散过程中各点的浓度随时间而变化，即 $\frac{\partial C}{\partial t} \neq 0$ 。下边讨论处理这两种扩散的菲克第一和第二定律。

10.1.1 菲克第一扩散定律及其应用

将一非均匀单相合金试样加热至足够高的温度保温，便会发生溶质原子由高浓度区向低浓度区的扩散。阿道夫-菲克 (Adolf-Fick) 曾总结出了溶质原子的扩散所遵守的规律：在单位时间内通过垂直于扩散方向单位截面积的物质流量（称为扩散通量）与该截面处的浓度梯度成正比。这一规律被称为菲克第一扩散定律。设扩散沿 x 方向进行，菲克第一定律的数学表达式为

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (10-1)$$

式中 J 为扩散通量，单位为 $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 或原子数/ $(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ； D 是一个比例常数，称为扩散系数，单位为 m^2/s ； C 为扩散组元的体积浓度，可用体积质量 kg/m^3 或体积原子数 m^{-3} 来表示。 $\frac{\partial C}{\partial x}$ 为扩散组元浓度沿 x 方向的变化率，即浓度梯度。式中的负号表示扩散方向与浓度梯度方向相反，即扩散由高浓度区向低浓度区进行。但值得提出的是，在某些情况下溶质还可以向浓度高的地方发生“上坡扩散”，这在以后将会看到。

对于各点浓度不随时间变化的一维稳态扩散，方程 (10-1) 可以写为

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (10-2)$$

利用该扩散方程很容易求解稳态扩散的各种问题，下面仅举一例。

将一个由纯铁制成的空心圆柱体置于炉子的恒温区进行加热保温，并在圆柱体内通入渗碳气体，圆柱体外通脱碳气体，这样碳原子就会从圆柱体内壁渗入而从圆柱体外表面逸出。经过一定时间以后，这种碳原子的扩散将达到稳定状态，即沿圆柱体横截面从内到外

各点的浓度值不再随时间变化 $\frac{\partial C}{\partial t} = 0$, 此时, 单位时间内扩散通过圆柱体壁的碳量 q/t 为一恒定值。若圆柱体的长度为 l , 则碳原子经过圆柱体半径为 r 处由内向外的扩散通量为

$$J = \frac{q}{t} \cdot \frac{1}{2\pi r l} = \frac{q}{2\pi r l t} \quad (10-3)$$

由式 (10-2) 与式 (10-3) 得

$$\begin{aligned} -D \frac{dC}{dr} &= \frac{q}{2\pi r l t} \\ q &= -D(2\pi l t) \frac{dC}{\frac{dr}{r}} = -D(2\pi l t) \frac{dC}{d \ln r} \end{aligned} \quad (10-4)$$

式中 l 、 t 为已知值, q 可以通过测定由炉内流出的脱碳气体中碳的增量求得, 故只要测出沿圆柱体横截面不同 r 处的碳浓度, 作出 $C-\ln r$ 曲线便可求得扩散系数 D 。如果扩散系数不随浓度变化, C 与 $\ln r$ 的关系是线性的。如果扩散系数随浓度变化, C 与 $\ln r$ 之间的关系是非线性的。

10.1.2 菲克第二扩散定律及其应用

对于各点浓度随时间变化的非稳态扩散, 尽管方程 (10-1) 仍然有效, 但却不能直接用该方程求解这类扩散问题。为此, 在菲克第一扩散定律的基础上利用扩散物质质量平衡的原理总结出了适于对此类扩散问题求解的菲克第二扩散定律。

在一沿 x 方向扩散的系统中考虑一个横截面积为 A 、厚度为 dx 的微小体积元。体积元左端的浓度为 C_1 , 流入体积元的扩散通量为 J_1 。体积元右端的浓度为 C_2 , 流出体积元的扩散通量为 J_2 (见图 10-1)。

单位时间内扩散物质流入体积元的质量 (或原子数) $= J_1 A$

单位时间内扩散物质流出体积元的质量 (或原子数) $= J_2 A$

单位时间内扩散物质在体积元内积存的质量 (或原子数) $= J_1 A - J_2 A$

由于体积元很小, 所以 $J_2 A = J_1 A + \frac{\partial (JA)}{\partial x} dx = J_1 A + \frac{\partial J}{\partial x} A dx$ 。由此得

$$J_1 A - J_2 A = -\frac{\partial J}{\partial x} A dx \quad (10-5)$$

从另一角度看, 单位时间内体积元中扩散物质的积存量又可用浓度随时间的变化来描述, 即

$$\frac{\partial (C \cdot A \cdot dx)}{\partial t} = \frac{\partial C}{\partial t} A dx \quad (10-6)$$

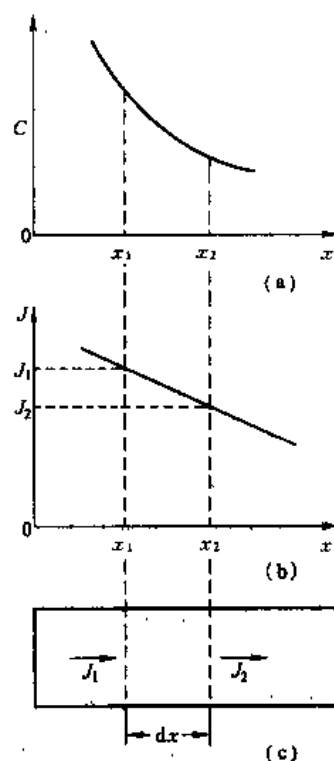


图 10-1 推导 Fick 第二定律的示意图
(a) 扩散试样中浓度分布图; (b) 扩散试样中扩散通量分布示意图; (c) 截面积为 A 、长度为 dx 的体积元

式 (10-5) 和式 (10-6) 所代表的意义相同, 因此有

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \quad (10-7)$$

将式 (10-1) 代入式 (10-7), 得

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (10-8)$$

该式即为非克第二扩散定律的数学表达式。这是一个描述一维扩散的二阶偏微分方程, 若扩散系数 D 可视为常数, 该式可简化为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (10-9)$$

在三维扩散的情况下, 非克第二扩散定律的表达式为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_x \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_y \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (10-10)$$

式中 D_x 、 D_y 、 D_z 分别为 x 、 y 、 z 三个方向上的扩散系数。

非克第二扩散定律以微分形式给出了浓度与空间、时间的关系。对式 (10-9) 求解, 便可得到浓度与空间、时间之间的解析表达式。对于不同的扩散问题, 可采用不同的求解方法, 这里仅介绍用误差函数法对一些具体问题的求解。

10.1.2.1 无限长物体中的扩散

设 A 、 B 分别表示两根很长、且截面相同的均匀固溶体合金棒。 A 的浓度为 C_1 , B 的浓度为 C_2 , 且 $C_2 > C_1$ 。将 A 、 B 两合金棒对焊在一起制成扩散偶, 并使焊合面垂直于 x 轴 (棒的轴线), 其所在位置取为坐标原点 ($x=0$)。将此扩散偶加热至足够高的温度保温, 溶质原子在浓度梯度的作用下将进行扩散。图 10-2 示出了 A - B 扩散偶及经不同时间扩散后浓度分布的示意图。现在的问题是要通过解第二扩散方程, 求出扩散为 t 时沿棒的 x 方向溶质浓度分布的解析表达式 $C=C(x, t)$ 。由于合金棒很长, 且固态下原子扩散很慢, 因而可以认为在扩散过程中棒两端的浓度不受影响而保持恒定。据此可以确定其初始条件和边界条件为

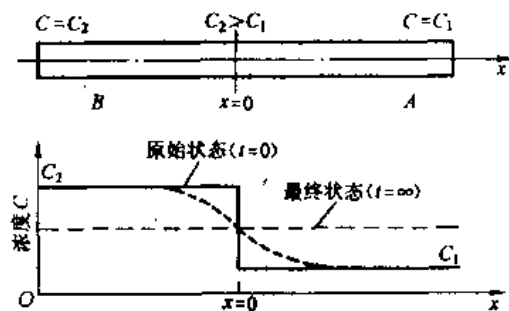


图 10-2 无限长扩散偶浓度分布示意图

初始条件: $t=0, x < 0, C=C_2$

$x > 0, C=C_1$

边界条件: $t \geq 0, x = -\infty, C=C_2$

$x = \infty, C=C_1$

下面采用变量代换的方法及上述边界条件 (或初始条件) 对方程 (10-9) 求解, 确定 $C(x, t)$ 的具体表达式。

首先令 $\beta = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$, 目的在于将 $C=C(x, t)$ 转化为 $C=C(\beta)$ 的单变量关系, 从而使式 (10-9) 的偏微分方程转化为常微分方程。

根据上述变量代换, 式 (10-9) 中的 $\frac{\partial C}{\partial t}$ 与 $\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$ 分别以 β 表示为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{dC}{d\beta} \frac{\partial \beta}{\partial t} = -\frac{\beta}{2t} \frac{dC}{d\beta} \quad (10-11)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{dC}{d\beta} \cdot \frac{\partial \beta}{\partial x} \right) = \frac{1}{4Dt} \frac{d^2 C}{d\beta^2} \quad (10-12)$$

将式 (10-11) 与式 (10-12) 代入式 (10-9), 有

$$-\frac{\beta}{2t} \frac{dC}{d\beta} = D \frac{1}{4Dt} \frac{d^2 C}{d\beta^2}$$

即

$$\frac{d^2 C}{d\beta^2} = -2\beta \frac{dC}{d\beta} \quad (10-13)$$

令 $P = \frac{dC}{d\beta}$, 则有 $\frac{dP}{d\beta} = -2\beta \frac{dC}{d\beta}$, 积分得 $P = \frac{dC}{d\beta} = Ae^{-\beta^2}$, $dC = Ae^{-\beta^2} d\beta$, 再积分得

$$C = \int_0^\beta Ae^{-\beta^2} d\beta + B \quad (10-14)$$

根据边界条件

$$x = -\infty, \beta = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = -\infty, C = C_2$$

$$x = \infty, \beta = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \infty, C = C_1$$

可以得到

$$C_2 = \int_0^{-\infty} Ae^{-\beta^2} d\beta + B = -A \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} + B$$

$$C_1 = \int_0^{\infty} Ae^{-\beta^2} d\beta + B = A \frac{\sqrt{\pi}}{2} + B$$

这里利用了高斯误差积分 $\int_0^\infty e^{-\beta^2} d\beta = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ 。由上可解得两个积分常数分别为 $A = \frac{C_1 - C_2}{\sqrt{\pi}}$,

$B = \frac{C_1 + C_2}{2}$ 。将求得的 A 与 B 代入式 (10-14) 得

$$C = \frac{C_1 + C_2}{2} + \frac{C_1 - C_2}{2} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta e^{-\beta^2} d\beta \quad (10-15)$$

该式中 $\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta e^{-\beta^2} d\beta$ 定义为误差函数, 记为 $\text{erf}(\beta)$, 即 $\text{erf}(\beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta e^{-\beta^2} d\beta$ 。该函数具有如下性质:

$$\text{erf}(0) = 0;$$

$$\text{erf}(\infty) = 1;$$

$$\text{erf}(-\beta) = -\text{erf}(\beta)。$$

其他不同 β 值所对应的 $\text{erf}(\beta)$ 值可查误差函数表 (见表 10-1) 求得。

引入误差函数后, 对于无限长扩散偶的情况, 第二扩散方程的解可写为

$$\begin{aligned} C &= \frac{C_1 + C_2}{2} + \frac{C_1 - C_2}{2} \text{erf}(\beta) \\ &= \frac{C_1 + C_2}{2} + \frac{C_1 - C_2}{2} \text{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \end{aligned} \quad (10-16)$$

表 10-1 β 与 $\text{erf}(\beta)$ 的对应值 (β 由 0 至 2.7)

β	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.0	0.0000	0.0113	0.0226	0.0338	0.0451	0.0564	0.0676	0.0789	0.0901	0.1013
0.1	0.1125	0.1236	0.1348	0.1459	0.1569	0.1680	0.1790	0.1900	0.2009	0.2118
0.2	0.2227	0.2335	0.2443	0.2550	0.2657	0.2763	0.2869	0.2974	0.3079	0.3183
0.3	0.3286	0.3389	0.3491	0.3593	0.3694	0.3794	0.3893	0.3992	0.4090	0.4187
0.4	0.4284	0.4380	0.4475	0.4569	0.4662	0.4755	0.4847	0.4937	0.5027	0.5117
0.5	0.5205	0.5292	0.5379	0.5465	0.5549	0.5633	0.5716	0.5798	0.5879	0.5959
0.6	0.6039	0.6117	0.6194	0.6270	0.6346	0.6420	0.6494	0.6566	0.6638	0.6708
0.7	0.6778	0.6847	0.6914	0.6981	0.7047	0.7112	0.7175	0.7238	0.7300	0.7361
0.8	0.7421	0.7480	0.7538	0.7595	0.7651	0.7707	0.7761	0.7814	0.7867	0.7918
0.9	0.7969	0.8019	0.8068	0.8116	0.8163	0.8209	0.8254	0.8299	0.8342	0.8385
1.0	0.8427	0.8468	0.8508	0.8548	0.8586	0.8624	0.8661	0.8698	0.8733	0.8768
1.1	0.8802	0.8835	0.8868	0.8900	0.8931	0.8961	0.8991	0.9020	0.9048	0.9076
1.2	0.9103	0.9130	0.9155	0.9181	0.9205	0.9229	0.9252	0.9275	0.9297	0.9319
1.3	0.9340	0.9361	0.9381	0.9400	0.9419	0.9438	0.9456	0.9473	0.9490	0.9507
1.4	0.9523	0.9539	0.9554	0.9569	0.9583	0.9597	0.9611	0.9624	0.9637	0.9649
1.5	0.9661	0.9673	0.9687	0.9695	0.9706	0.9716	0.9726	0.9736	0.9745	0.9755
	1.55	1.6	1.65	1.7	1.75	1.8	1.9	2.0	2.2	2.7
	0.9716	0.9763	0.9804	0.9838	0.9867	0.9891	0.9928	0.9953	0.9981	0.999

式 (10-16) 反映了在不同时间 t 时, 扩散偶中溶质浓度沿 x 方向的变化规律, 即根据该式可求得试样任意位置 x 在任意时刻 t 下的浓度。下面针对式 (10-16) 讨论几种特殊情况。

(1) 对于焊接面, $x=0$, $\beta=0$, $\text{erf}(\beta)=0$, $C=\frac{C_1+C_2}{2}$ 。这表明, 在扩散偶界面处的浓度值是一个与时间无关的常数, 且等于扩散偶的平均浓度。

(2) 若令式 (10-16) 中左端的 C 为常数, 则 $\frac{x}{2\sqrt{Dt}} = \text{常数}$ 。这表明在扩散偶的不同位置可通过不同的扩散时间获得同样的浓度值, 且达到相同浓度值所需的扩散时间与至界面距离 x 间呈抛物线关系, 即 $x \propto \sqrt{Dt}$ 。

(3) 当扩散偶的一侧不存在原始浓度时, 如 $C_1=0$, 式 (10-16) 可简化为

$$C = \frac{C_2}{2} \left[1 - \text{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad (10-17)$$

10.1.2.2 半无限长物体中的扩散

低碳钢工件渗碳处理是扩散原理在工业生产中的应用的实例。设低碳钢工件原始含碳量为 C_1 , 在渗碳气氛中将其加热至奥氏体相区某一温度 (如 930°C) 进行渗碳处理。可以认为, 渗碳开始后工件表面碳浓度很快达到一恒定值 (可认为是该温度下碳在奥氏体中的溶解度)。现在我们将通过对菲克第二扩散方程求解找出此种情况下从工件表面至心部碳浓度的分布规律。由于渗碳过程中碳原子的扩散仅发生在至工件表面一定深度之内, 心部碳浓度

始终保持不变, 因此这种扩散可视为在半无限长物体中的扩散。

取垂直于工件表面指向心部方向为 x 轴正方向, 表面取为坐标原点 ($x=0$)。渗碳过程中碳原子将沿 x 方向由表面向中心扩散, 经不同时间渗碳后碳浓度的分布及确定表面碳浓度的示意图如图 10-3。此问题的边界条件为

$$\begin{aligned} t > 0, x = 0, \beta = 0, C = C_s; \\ x = \infty, \beta = \infty, C = C_1 \end{aligned}$$

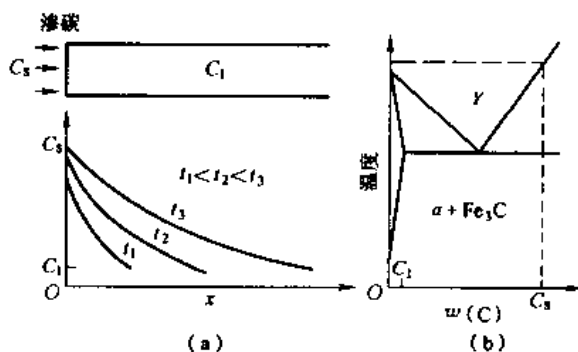


图 10-3 表面渗碳过程

(a) 在渗碳不同时刻工件中碳浓度分布; (b) Fe-Fe₃C 相图一角

将此边界条件代入式 (10-14) 后求得两积分常数分别为 $A = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{(C_1 - C_s)}{\sqrt{Dt}}$, $B = C_s$ 。扩散第二方程的解为

$$\begin{aligned} C &= C_s - (C_s - C_1) \operatorname{erf}(\beta) \\ &= C_s - (C_s - C_1) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \end{aligned} \quad (10-18)$$

式 (10-18) 对指导实际生产中的化学热处理很有意义。例如, 渗碳过程中若规定了渗层厚度 x 及该处的浓度 C , 则可根据该式估算出渗碳所需要的时间。

式 (10-18) 是在初始浓度为 C_1 条件下进行半无限长扩散所得的结果。假若初始浓度为 0, 例如对纯铁渗碳, 方程可简化为

$$C = C_s \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (10-19)$$

10.1.3 柯肯达尔 (Kirkendall) 效应与达肯 (Darken) 方程

10.1.3.1 柯肯达尔效应

在上述扩散定律的应用举例中, 仅考虑了一个组元的扩散, 而忽略了其他组元的扩散。对于间隙固溶体中溶质原子的扩散来说, 这种处理是可行的; 但在处理代位固溶体中的扩散问题时, 溶质原子与溶剂原子的扩散都必须加以考虑。

如图 10-4 所示, 在一长方形的 $w(\text{Zn}) = 30\%$ 的黄铜棒上敷上很细的钼丝, 然后再在黄铜上镀上一层

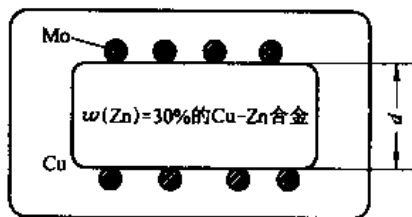


图 10-4 柯肯达尔实验示意图

厚度的纯铜，将铅丝包在铜和黄铜之间，这样铅丝就成为铜和黄铜原始界面的标记。将此扩散偶加热至足够高的温度保温，使铜原子向黄铜中扩散，锌原子向纯铜一侧扩散。实验发现，随着扩散时间的增长，黄铜两侧铅丝标记的界面间距 d 变小，这说明铜-黄铜界面随着铜原子和锌原子的扩散发生了向黄铜一侧移动，这种现象称为柯肯达尔效应。

下面简要地分析一下产生柯肯达尔效应的原因。首先假定铜和锌在扩散过程中发生了等量的原子交换，由于锌的原子直径大于铜，扩散后将使外围铜的点阵常数增大，内部黄铜的点阵常数减小，因而会使铅丝向里移动。但根据理论计算可知，这种由点阵常数的变化引起的界面迁移仅为实测值的十分之一，显然这不是导致铅丝移动的主要原因。实验结果只能说明，产生柯肯达尔效应是由于锌的扩散系数比铜大 ($D_{Zn} > D_{Cu}$)，使得扩散过程中产生了不等量的扩散（即 $J_{Zn} > J_{Cu}$ ）所致。

继 1947 年在上述实验中发现柯肯达尔效应之后，又相继在 Cu-Ni、Cu-Au、Ag-Au、Ag-Zn、Ni-Co、Ni-Au 等许多扩散系统中发现了这种现象，这表明柯肯达尔效应是一个普遍规律。

10.1.3.2 达肯方程

在发生柯肯达尔效应的过程中，晶体中的原子相对于原始界面进行扩散，而原始界面又相对于静止的观察者发生了漂移，因此观察者实际上观察到的原子扩散速度应是原始界面漂移速度与原子相对于原始界面扩散速度的叠加。

令 v_m = 界面相对于观察者的漂移速度；

v_D = 原子相对于界面的扩散速度；

v_{Σ} = 原子相对于观察者的扩散速度。

三者间关系为

$$v_{\Sigma} = v_m + v_D \quad (10-20)$$

若扩散组元的体积浓度为 C_i ，原子的扩散速度为 v_i ，则扩散通量 J_i 可以写为

$$J_i = C_i v_i \quad (10-21)$$

根据式 (10-20) 及式 (10-21)，二元系中 A、B 两组元各自相对于观察者的扩散通量分别为

$$\left. \begin{aligned} (J_A)_{\Sigma} &= C_A [v_m + (v_D)_A] = C_A v_m + C_A (v_D)_A \\ &= C_A v_m + J_A \\ (J_B)_{\Sigma} &= C_B [v_m + (v_D)_B] = C_B v_m + C_B (v_D)_B \\ &= C_B v_m + J_B \end{aligned} \right\} \quad (10-22)$$

根据菲克第一扩散定律，组元 A 和 B 各自相对于界面的扩散通量又可表示为

$$\left. \begin{aligned} J_A &= -D_A \frac{dC_A}{dx} \\ J_B &= -D_B \frac{dC_B}{dx} \end{aligned} \right\} \quad (10-23)$$

将式 (10-23) 代入式 (10-22)，得

$$\left. \begin{aligned} (J_A)_{\Sigma} &= C_A v_m - D_A \frac{dC_A}{dx} \\ (J_B)_{\Sigma} &= C_B v_m - D_B \frac{dC_B}{dx} \end{aligned} \right\} \quad (10-24)$$

假定在扩散过程中各处单位体积的摩尔数保持不变, 则应有 $(J_A)_z = - (J_B)_z$, 由此得

$$v_m(C_A + C_B) = D_A \frac{dC_A}{dx} + D_B \frac{dC_B}{dx} \quad (10-25)$$

设 c 为单位体积的摩尔数; X_A 和 X_B 分别表示 A、B 两组元的摩尔分数, 则有 $X_A + X_B = 1$, $C_A = cX_A$, $C_B = cX_B$, 将其代入式 (10-25), 整理后得

$$v_m = D_A \frac{dX_A}{dx} - D_B \frac{dX_A}{dx} = (D_A - D_B) \frac{dX_A}{dx} \quad (10-26)$$

再将式 (10-26) 代入式 (10-24) 得

$$\left. \begin{aligned} (J_A)_z &= - (X_B D_A + X_A D_B) \frac{dC_A}{dx} = - \bar{D} \frac{dC_A}{dx} \\ (J_B)_z &= - (X_B D_A + X_A D_B) \frac{dC_B}{dx} = - \bar{D} \frac{dC_B}{dx} \end{aligned} \right\} \quad (10-27)$$

式 (10-27) 称为达肯方程。由该方程可见, 在发生柯肯达尔效应的扩散中, 尽管会发生界面的漂移, 仍可使用菲克第一扩散定律来描述其扩散过程。但值得注意的是, 此时 \bar{D} 是一个与两个简单扩散系数 D_A 、 D_B 有关的扩散系数, 通常称为互扩散系数, 而 D_A 、 D_B 分别称为 A 组元和 B 组元的本征扩散系数, 三者之间的关系为

$$\bar{D} = X_B D_A + X_A D_B \quad (10-28)$$

10.1.3.3 D 随浓度改变时扩散方程的解

在前面对菲克第二扩散方程求解过程中假定了扩散系数是常数。事实上无论是代位固溶体还是间隙固溶体, 其组元的扩散系数都会随浓度变化而改变。对于间隙扩散, 由于扩散系数随浓度变化较小, 因而假定扩散系数为常数不会引起很大的误差。对于代位式扩散, 最有实际意义的是互扩散系数, 该值随合金浓度明显变化, 因而在这种情况下不能把扩散系数视为常数。图 10-5 和图 10-6 分别给出了间隙固溶体和代位固溶体中, 扩散系数随浓度变化的几个例子。

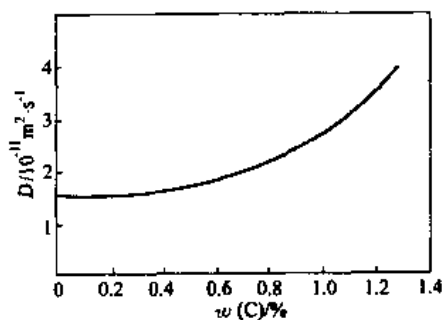


图 10-5 碳在 γ -Fe 中扩散系数随浓度的变化

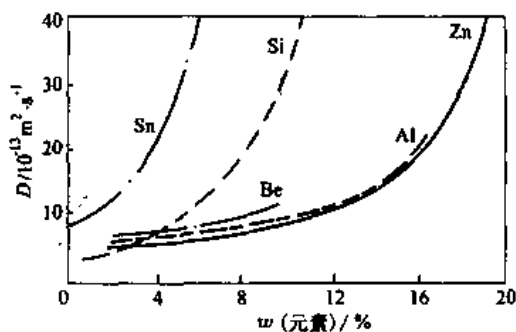


图 10-6 几种元素在铜中扩散系数与浓度的关系

由于扩散系统中存在浓度梯度, 扩散系数随浓度变化时必然也随位置而改变。在这种情况下菲克第二扩散定律为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial D}{\partial x} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (10-29)$$

式中由于 $\frac{\partial D}{\partial x}$ 的出现使得对其求解变得更为复杂, 甚至在有些情况下不能求解。因此, 在这种情况下我们感兴趣的不是 C 与 x 、 t 的具体函数关系, 而是利用实测的 C - x 关系及扩散第

二方程求得在给定时间不同浓度的扩散系数。

与前面对第二扩散方程求解过程相似，仍采用变量代换的方法将方程 (10-29) 转化为单变量方程。设 $C=C(\beta)$, $D=D(\beta)$, $\beta=\frac{x}{\sqrt{t}}$, 于是有

$$\begin{aligned}\frac{\partial C}{\partial t} &= \frac{dC}{d\beta} \frac{\partial \beta}{\partial t} = -\frac{\beta}{2t} \frac{dC}{d\beta} \\ \frac{\partial C}{\partial x} &= \frac{dC}{d\beta} \frac{\partial \beta}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{dC}{d\beta} \\ \frac{\partial D}{\partial x} &= \frac{dD}{d\beta} \frac{\partial \beta}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{dD}{d\beta} \\ \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) = \frac{1}{t} \frac{d^2 C}{d\beta^2}\end{aligned}\quad (10-30)$$

将式 (10-30) 中各项代入式 (10-29) 后并整理得

$$d\left(D \frac{dC}{d\beta}\right) = -\frac{1}{2}\beta dC \quad (10-31)$$

若扩散组元在某一时刻浓度分布如图 10-7 所示，由图可见，在 $C=0$ 和 $C=C_0$ 处均有 $\frac{dC}{dx}=0$ ，进而有 $\frac{dC}{d\beta}=0$ 。对式 (10-31) 由 $C=0$ 至 C 积分得

$$D \frac{dC}{d\beta} = -\frac{1}{2} \int_0^C \beta dC$$

由此，扩散系数可表示为

$$\begin{aligned}D &= \frac{-\frac{1}{2} \int_0^C \beta dC}{dC/d\beta} \\ &= -\frac{1}{2t} \frac{\int_0^C x dC}{dC/dx}\end{aligned}\quad (10-32)$$

图 10-7 中的浓度分布曲线具有 $\int_0^{C_0} x dC = 0$ 的性质，并且由此可以确定 $x=0$ 的基准线。将

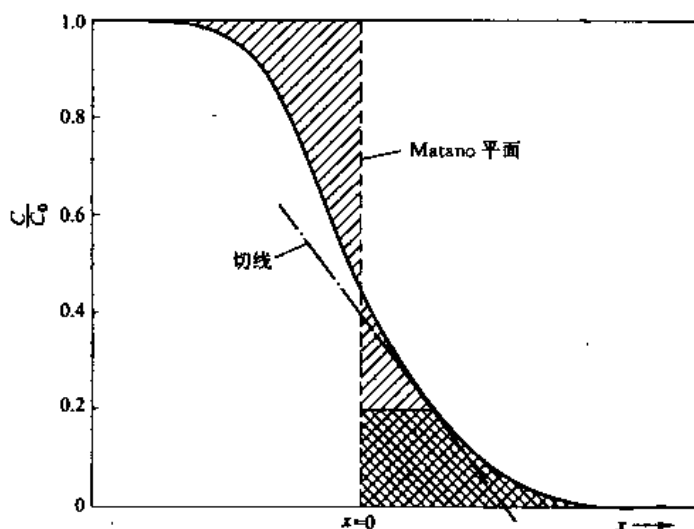


图 10-7 Matano 平面示意图

基准线所在处 ($x=0$ 处) 的界面称为 Matano 平面, 其意义为, 该面左侧向右侧扩散的原子数与右侧通过该面接收到的原子数相等。在图 10-7 上, 则表现为 $x=0$ 处两侧阴影面积相等。

有了 Matano 平面, 便可利用作图法并结合式 (10-32) 求得在任意浓度时的扩散系数。例如, 若欲确定浓度 $C=0.2C_0$ 时的扩散系数, 可利用作图法求得 $C/C_0=0.2$ 时曲线的斜率 (dC/dx), 然后求得图中交叉影线面积 ($\int_0^{0.2C_0} x dC$), 再根据式 (10-32) 便可求得此时的扩散系数。

10.2 扩散的微观机制

10.2.1 原子跃迁频率与扩散系数

晶体中的原子在其点阵位置上不是静止不动, 而是在不停地进行热振动, 并且可能在某一时刻会因具有较高能量而脱离平衡位置跃迁到相邻的其他平衡位置上。正是这种原子的热运动才导致了宏观的物质传输过程。

沿扩散方向考虑间距为 α 的两个相邻晶面 1 和 2, 其面积均为 1, 如图 10-8 所示。

令 Γ 为原子的跃迁频率, 即平均每个原子在单位时间内跃迁到其他相邻位置上的次数; P 为平均每个原子在做一次跃迁时, 由晶面 1 (晶面 2) 跃迁到晶面 2 (晶面 1) 上的几率; n_1 为晶面 1 上单位面积的原子数; n_2 为晶面 2 上单位面积的原子数。

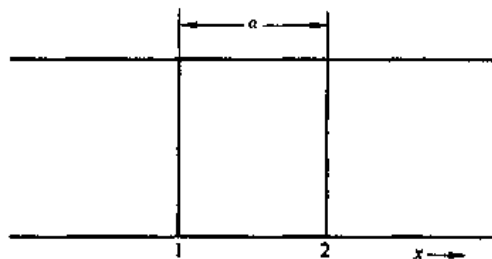


图 10-8 两个相邻晶面及其间距

显然, 一个原子在单位时间内由晶面 1 (晶面 2) 跃迁到晶面 2 (晶面 1) 上的次数为 $P\Gamma$ 。在 δt 时间内由晶面 1 跃迁到晶面 2 和由晶面 2 跃迁到晶面 1 的原子数分别为

$$N_{1 \rightarrow 2} = n_1 P \Gamma \delta t$$

$$N_{2 \rightarrow 1} = n_2 P \Gamma \delta t$$

假定 $n_1 > n_2$, 则在晶面 2 上净增加的原子数为

$$N_{1 \rightarrow 2} - N_{2 \rightarrow 1} = (n_1 - n_2) P \Gamma \delta t$$

由此得

$$J = \frac{N_{1 \rightarrow 2} - N_{2 \rightarrow 1}}{\delta t} = (n_1 - n_2) P \Gamma = - (n_2 - n_1) P \Gamma \quad (10-33)$$

因相邻晶面间距 α 很小, 晶面 2 处的体积浓度 C_2 可以表示为

$$C_2 = C_1 + \frac{\partial C}{\partial x} \alpha \quad (10-34)$$

式中 C_1 为晶面 1 处的体积浓度; $\frac{\partial C}{\partial x}$ 为垂直于晶面方向 (x 方向) 的浓度变化率。利用体积浓度和平面浓度间 $C=n/\alpha$ 的关系, 式 (10-34) 可转化成

$$\begin{aligned} \frac{n_2}{\alpha} - \frac{n_1}{\alpha} &= \frac{\partial C}{\partial x} \alpha \\ n_2 - n_1 &= \alpha^2 \frac{\partial C}{\partial x} \end{aligned} \quad (10-35)$$

由式 (10-33) 和式 (10-35) 得

$$J = -\alpha^2 P \Gamma \frac{\partial C}{\partial x} \quad (10-36)$$

将此式与菲克第一扩散定律相比较, 得

$$D = \alpha^2 P \Gamma \quad (10-37)$$

上式表明, 扩散系数与原子的跃迁频率 Γ 及 $\alpha^2 P$ 成正比。由于 Γ 对温度极为敏感、 α 与 P 均与晶体结构密切相关, 因此晶体中原子的扩散明显地受温度和晶体结构的影响。

10.2.2 间隙扩散机制

间隙扩散机制适用于固溶体中间隙原子的扩散。在间隙固溶体中, 溶质原子的扩散是通过不断地由一个点阵间隙位置跃迁到另一个相邻的点阵间隙位置而完成的, 碳在铁中的扩散就属于此类。

如图 10-9 所示, 现考虑面心立方晶体 (100) 晶面上间隙原子的跃迁。1 位置为跃迁之前的八面体间隙位置, 3 位置为跃迁后的八面体间隙位置。在间隙原子 B 完成由 1→3 的跃迁过程中, 必须从两个 A 原子之间 (2 位置) 挤过去, 因此在两相邻的八面体间隙位置之间存在一能垒。设在 1 位置与 3 位置间隙原子的自由能为 G_1 , 2 位置处的自由能为 G_2 , 则间隙原子由 1 跃迁至 3 的能垒为 $\Delta G = G_2 - G_1$ 。显然, 只有那些自由能等于或高于 G_2 的间隙原子才能克服这一能垒而实现跃迁。

间隙原子发生跃迁时除了要满足上述的能量条件外, 还要满足必要的结构条件。该条件是指间隙原子跃迁之前在它的周围必须存在可供其跃迁且未被其他原子占据的间隙位置。由于晶体结构类型不同, 其间隙位置的种类、数量、分布也不同, 从而使间隙原子的跃迁几率不同。下面根据间隙原子跃迁的能量条件和结构条件, 确定出扩散系数的表达式。

根据麦克斯韦-玻尔兹曼分布定律, 在 T 温度时, N 个间隙原子中自由能大于或等于 G_2 原子数为

$$n_{(G \geq G_2)} = N e^{-G_2/kT}$$

自由能大于或等于 G_1 的原子数为

$$n_{(G \geq G_1)} = N e^{-G_1/kT}$$

两式中的 k 均为玻尔兹曼常数。由于 G_1 近似为间隙原子的最低自由能, 所以可认为 $n_{(G \geq G_1)} \approx N$ 。这样, 在 T 温度下, N 个间隙原子中能够越过能垒进行跃迁的原子分数为

$$\frac{n_{(G \geq G_2)}}{N} = \frac{n_{(G \geq G_2)}}{n_{(G \geq G_1)}} = e^{-(G_2 - G_1)/kT} = e^{-\Delta G/kT} \quad (10-38)$$

若 Z 代表一个间隙原子最近邻的间隙位置数 (即间隙配位数), 且假定这些间隙位置都未被占据; ν 代表间隙原子朝着其中一个位置振动的频率, 则间隙原子的跃迁频率为

$$\Gamma = Z \nu e^{-\Delta G/kT} \quad (10-39)$$

将式 (10-39) 代入式 (10-37) 得

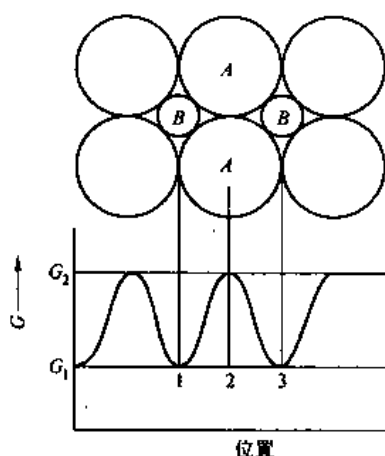


图 10-9 在面心立方晶体的 (100) 晶面上, 间隙原子的自由能与位置的关系

$$D = \alpha^2 P Z \nu e^{-\Delta G/kT} \quad (10-40)$$

在等压等容条件下, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S \approx \Delta E - T\Delta S$, 故式 (10-40) 可以写为

$$\begin{aligned} D &= \alpha^2 P Z \nu e^{\Delta S/k} e^{-\Delta E/kT} \\ &= D_0 e^{-\Delta E/kT} \end{aligned} \quad (10-41)$$

式中 D_0 可视为与温度无关的间隙扩散常数; ΔE 为间隙原子完成跃迁时所需要增加的内能, 称为原子跃迁激活能。

10.2.3 代位式扩散的空位机制

在纯金属或代位固溶体中, 由于扩散原子的直径比点阵间隙大得多, 因而很难利用间隙扩散。以往, 人们曾设想这类扩散可以通过相邻两原子直接换位的方式进行, 但这种直接换位由于受周围原子的制约, 能垒很大, 因而很难实现。后来又有人提出了环形换位的机制, 即 3 个原子或 4 个原子同时进行环形旋转换位。如图 10-10 所示, 这样环形换位能垒可大大降低。然而, 固溶体中扩散若按这种机制进行, 则溶质和溶剂两种不同原子的扩散流量应相等, 此结果是和前边讨论过的柯肯达尔效应相矛盾的。

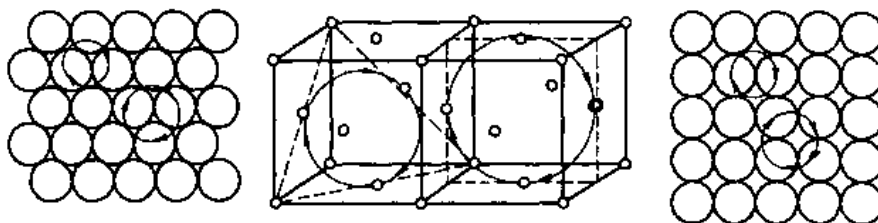


图 10-10 原子环形换位示意图

基于柯肯达尔效应所反应的代位型原子不等量扩散及实际晶体结构中存在空位的事实, 后来有人提出了空位扩散机制。由于该机制能较好地解释代位型固溶体扩散的各种现象, 因此目前已为人们所接受。

前已述及, 晶体中的空位平衡浓度为 $C_v = e^{\Delta S/k} \cdot e^{-\Delta E_v/kT}$, 其中 ΔE_v 为空位形成能, ΔS 为空位形成熵。设 Z 表示所考虑晶体的配位数, 则任一原子近邻的空位数为 $Z e^{\Delta S/k} \cdot e^{-\Delta E_v/kT}$ 。再以 ν 表示原子朝着 Z 个近邻位置中任一个的振动频率, 那么原子的跃迁频率应为

$$\Gamma = Z \nu e^{\Delta S_v/k} \cdot e^{\Delta S/k} \cdot e^{-\Delta E_v/kT} \cdot e^{-\Delta E/kT}$$

根据式 (10-37), 扩散系数 D 为

$$\begin{aligned} D &= \alpha^2 P Z \nu e^{(\Delta S + \Delta S_v)/k} \cdot e^{-(\Delta E + \Delta E_v)/kT} \\ &= D_0 e^{-(\Delta E + \Delta E_v)/kT} \end{aligned} \quad (10-42)$$

式中 $D_0 = \alpha^2 P Z \nu e^{(\Delta S + \Delta S_v)/k}$ 称为空位扩散常数。与间隙式扩散相比, 空位扩散时所需的能量除原子跃迁激活能 ΔE 外, 还包括空位形成能 ΔE_v 。

10.2.4 扩散激活能及其影响因素

前面的分析表明, 晶体中的原子进行扩散时不论按间隙机制还是按空位机制进行, 首先均需得到为克服能垒所必须的额外能量, 才能实现原子从一个平衡位置到另一个平衡位置的基本跃迁, 这部分能量统称为扩散激活能, 一般以 Q 表示。

引入扩散激活能后，式 (10-41) 和式 (10-42) 便可用一个统一的形式给出，即

$$D = D_0 e^{-Q/RT} \quad (10-43)$$

式中 D_0 为扩散常数； R 为气体常数。

对于间隙式扩散， $Q = N_A \Delta E$ ；对于代位式扩散， $Q = N_A (\Delta E + \Delta E_v)$ ，其中 N_A 为阿佛加德罗常数。由于代位式扩散激活能包括原子跃迁激活能和空位形成能两部分，因而其数值要比间隙扩散激活能大。对比表 10-2 所列数据可以看到，金属原子在 α -Fe 和 γ -Fe 中的扩散激活能要比碳、氮原子高得多。

表 10-2 一些扩散常数 D_0 和扩散激活能 Q 的近似值

扩散元素	基体金属	$D_0/\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$Q/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
C	γ -Fe	2.0×10^{-5}	14000
N	γ -Fe	0.33×10^{-5}	14400
C	α -Fe	0.20×10^{-5}	8400
N	α -Fe	0.46×10^{-5}	7500
Fe	α -Fe	19×10^{-5}	23900
Fe	γ -Fe	1.8×10^{-5}	27000
Ni	γ -Fe	4.4×10^{-5}	28300
Mn	γ -Fe	5.7×10^{-5}	27700
Cu	Al	0.84×10^{-5}	13600
Zn	Cu	2.1×10^{-5}	17100
Ag	Ag (晶内扩散)	7.2×10^{-5}	19000
Ag	Ag (晶界扩散)	1.4×10^{-5}	9000

式 (10-43) 具有一定的普遍性，在材料中发生的许多重要过程的速度与温度间的关系与此相似，这类方程统称为阿赫纽斯 (Arrhenius) 方程。

将式 (10-43) 式两边取自然对数得

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{R} \frac{1}{T} \quad (10-44)$$

通过实验测出 $\ln D$ 随 $1/T$ 变化的对应值，可得到如图 10-11 所示的线性关系，由图中的截距可求得 D_0 ，由斜率可求得 Q 。

扩散激活能受很多因素的影响，如固溶体类型、晶体结构类型、晶体缺陷、化学成分等。固溶体类型对其影响前面已进行了讨论，晶体缺陷的影响将留在下节中专门讨论，这里仅讨论晶体结构类型和化学成分的影响。

对具有同素异构的金属，晶体结构发生变化时，扩散原子的激活能将发生变化。通常密排晶体结构中扩散原子的激活能要比非密排结构的大。从表 10-2 中给出的数据看出，同种

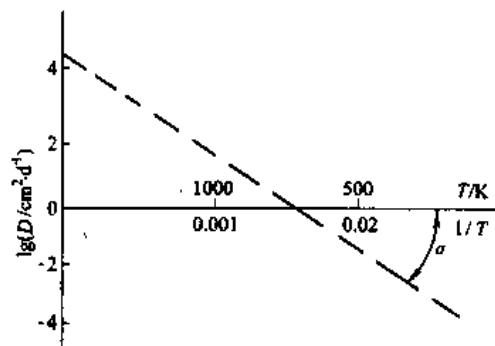


图 10-11 金在铅中的扩散系数与温度的关系

扩散原子在 γ -Fe 中的扩散激活能远高于 α -Fe。正是这种晶体结构对扩散激活能的不同影响, 导致同种原子在不同晶体结构中扩散系数有很大差异。例如在 527℃ 时, 氮在 α -Fe 中的扩散系数比在 γ -Fe 中约大 1400 倍。

晶体的各向异性在扩散激活能方面也表现出来。在不同晶向上, 由于原子排列情况及其间距不同扩散激活能也有一定差别。例如在六角晶系的锌中, 垂直于 (0001) 面方向与平行于 (0001) 面方向相比, 前者的扩散激活能明显地高于后者, 这种差异随着温度的升高而减小。

在前面对扩散方程求解时, 已经涉及到扩散系数随浓度改变的情况。实际上, 浓度对扩散系数的影响也可归因于浓度改变时扩散激活能发生了改变。

若扩散组元浓度的增加使固溶体熔化温度升高, 则增大其扩散激活能, 从而使扩散组元的扩散系数随着浓度的增加而减小。若扩散组元浓度的增加降低固溶体的熔化温度, 则减小其扩散激活能, 从而使扩散组元的扩散系数随浓度的增加而增大。图 10-5 和图 10-6 分别表示的是间隙固溶体和代位固溶体中扩散组元的扩散系数随浓度的增加而增大的情况。

扩散组元本身性质及晶体中其他组元的性质对原子的扩散激活能均有影响。产生这种影响的原因在于扩散组元原子之间及其他组元原子之间结合力的不同。很显然, 原子间的结合力愈强, 扩散激活能应愈高。对于某些金属中的自扩散, 激活能和表征原子间结合力大小的熔化潜热间有如下关系: $Q \approx 16.5L_m$ (kJ/mol)。与纯金属中的自扩散相似, 在某些固溶体中也存在着溶质元素熔点愈高、扩散激活能愈大的规律。

二元合金中加入某些第三组元时也会对扩散组元的扩散激活能产生影响。以钢中所加合金元素为例, 对碳在 γ -Fe 中扩散激活能影响有下列三种情况。

(1) 若所加合金元素为强碳化物形成元素, 如 W、V、Nb、Ti、Mo、Cr 等, 因其与碳有很强的亲合力, 因而能显著地增大碳在 γ -Fe 中的扩散激活能。

(2) Co 等非碳化物形成元素溶入基体点阵中能使点阵产生畸变, 减少碳原子的扩散激活能, 从而使碳的扩散系数增大。例如钢中加入 4% 的 Co, 可使碳在奥氏体中的扩散系数增加一倍。

(3) 形成碳化物能力较弱的元素, 如 Mn 等, 对碳在钢中扩散激活能改变不大, 因面对碳的扩散几乎没有影响。三种情况下第三组元对碳在 γ -Fe 中扩散系数影响如图 10-12 所示。

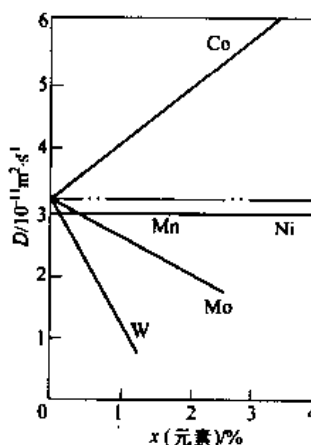


图 10-12 某些元素对碳 ($x(C)=1\%$) 在 γ -Fe 中扩散系数的影响

10.3 高速扩散通道

前面主要讨论了原子在固溶体间隙和空位中的扩散。实际晶体中除这些点缺陷外, 还含有位错、自由表面、晶界等缺陷。在这些区域, 原子的跃迁频率要比晶格内部高得多, 因而在这些区域原子具有高得多的扩散速率。这些位置可视为高速扩散通道。

10.3.1 位错扩散

通常, 晶体中含有大量的位错, 即使在充分退火的金属中, 位错密度仍可达到 $10^{10} \sim$

$10^{11}/\text{m}^2$ 。这些位错的存在对晶体中的扩散有明显的促进作用,并且随着位错密度的增加,晶体中的扩散速率加快。晶体中位错对扩散的这种影响与在塑料中镶嵌铝丝后对其热传导的影响非常相似。位错加速扩散的作用也在于对扩散激活能的影响。实验指出,原子沿位错管道进行扩散时,其扩散激活能不到晶格扩散时的一半。因此,当原子沿位错扩散时有时称为“短路扩散”。然而,另一方面也有理由相信,当间隙原子被缺陷吸附而形成柯氏气团之后,再令其跃迁以脱离这些缺陷,原子的激活能会很大,因而其扩散将受到阻滞。

10.3.2 晶界扩散

10.3.2.1 晶界对扩散的影响

对于多晶体而言,晶界处的原子排列较为松散,处于较高的能量状态,因而具有较低的扩散激活能和较高的扩散速率。但有实验表明,晶界对扩散的这种作用仅在温度较低及晶粒较细的情况下才充分显示出来。随着温度的升高,晶界对扩散的促进作用减弱。图 10-13 是实验测得的单晶银和多晶银的自扩散系数随温度的变化。当温度高于 700°C 时,多晶银和单晶银的自扩散系数几乎没有什么差别;而当温度低于 700°C 时,前者扩散系数明显地高于后者,并且随温度的降低,两者之间的差距增大。

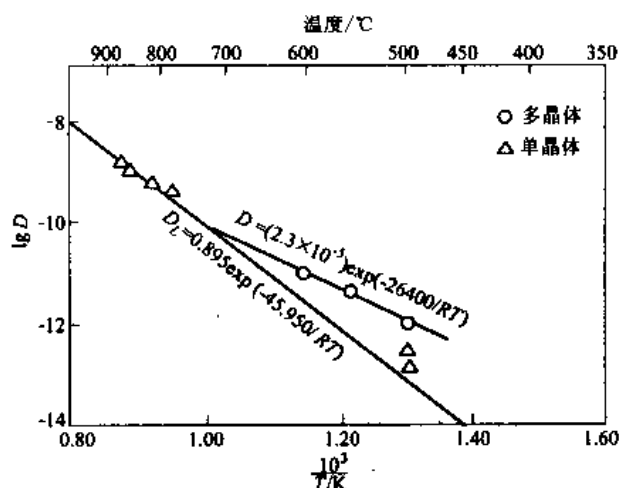


图 10-13 单晶银与多晶银的自扩散系数随温度的变化

10.3.2.2 晶界扩散的浓度分布

为简单起见,设想一个由 2 个晶粒组成的双晶材料,其晶界与平的自由表面垂直,并设晶界厚度为 δ 。为考查晶界扩散,首先在双晶试样与晶界垂直的表面覆盖一层放射性同位素,其浓度为 C_0 。然后在一定温度下保温,使其由表面向试样内部扩散。经过一定时间之后,其浓度分布如图 10-14 所示。由图中给出的等浓度线可以看出,沿着晶界 (y 方向) 的扩散较快。下面试建立晶界扩散方程并求解,得出浓度随位置和时间变化的函数关系。

在晶界处取一个体积元, x 方向为晶界厚度 δ , y 方向为 dy , z 方向为 1, 如图 10-15 所示。假定在 z 方向不发生扩散, 即 $J_z = 0$ 。根据质量守恒有

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{1dy\delta} \left[\delta \left(J_y - J_y - \frac{\partial J_y}{\partial y} dy \right) - 2dyJ_z \right]$$

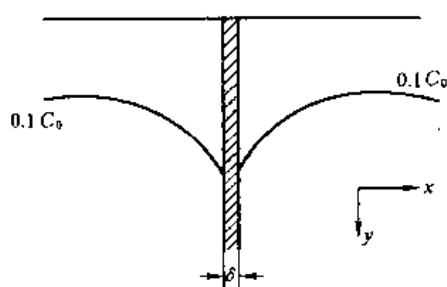


图 10-14 晶界扩散示意图

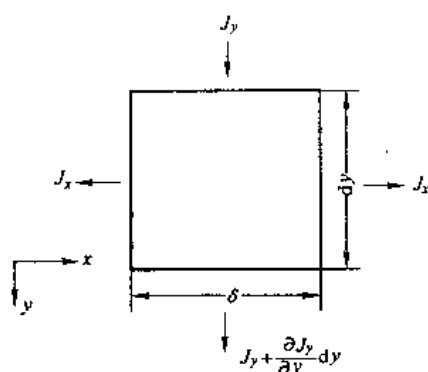


图 10-15 流入与流出晶界体积元的扩散通量

$$= -\frac{\partial J_y}{\partial y} - \frac{2}{\delta} J_x \quad (10-45)$$

式中 J_x 是由晶界流入晶粒点阵中的扩散通量，可以写成 $-D_1 \frac{\partial C}{\partial x}$ 。 D_1 为晶格扩散系数， $\partial C / \partial x$ 为靠近晶界处晶粒的浓度梯度。若以 D_b 表示晶界扩散系数，则有

$$J_y = -D_b \frac{\partial C}{\partial y} \quad (10-46)$$

将式 (10-46) 代入式 (10-45) 中得

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_b \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{2D_1}{\delta} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=\delta/2} \quad (10-47)$$

对于晶界外（晶粒内）的扩散，扩散方程为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_1 \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \right) \quad (10-48)$$

由于在晶界处浓度的分布是连续的，因而应同时满足方程 (10-47) 与 (10-48)。据此可解出上述晶界扩散的浓度分布为

$$C(x, y, t) = C_0 \exp \left[\frac{-\sqrt{2y}}{(\pi D_1 t)^{1/4} (\delta D_b / D_1)^{1/2}} \right] \left[1 - \operatorname{erf} \left[\frac{x}{2 \sqrt{D_1 t}} \right] \right] \quad (10-49)$$

10.3.2.3 由表面张力驱动的扩散

实际生产中由表面张力驱动的扩散有很多，如金属粉末的烧结、珠光体的球化、脱溶相的聚集长大都是以表面张力为驱动力进行扩散的例子。

再以晶界与表面垂直的双晶粒试样为例。由于晶界能的作用，表面将出现沟槽，如图 10-16 (a) 所示。在晶界与表面相交处，根据界面张力平衡条件有

$$\sigma_b = 2\sigma_s \cdot \sin\theta \quad (10-50)$$

由于沟槽形成后其两旁的表面将呈曲面，在温度、压强相同的条件下，此处原子将比平面处原子有更高的化学位。设曲面的曲率半径为 r ，根据 Gibbs-Thomson 关系有

$$\Delta\mu = \frac{\sigma V_s}{r} = \sigma V_s K \quad (10-51)$$

式中 V_s 为原子体积； K 是表面的曲率。

$$K = \frac{d^2y/dx^2}{[1 - (dy/dx)^2]^{3/2}}$$

σ_b/σ_s 约为 1/3, θ 角较小, $(dy/dx)^2 \ll 1$, 在此条件下

$$\Delta\mu = \sigma V_s \frac{d^2y}{dx^2} \quad (10-52)$$

图 10-16 (b) 是化学位随距晶界距离的变化, 在 $x=0$ 处化学位最高, 然后向两边逐渐降低, 在远离晶界时达到一恒定值。根据化学位的分布可以看出, 在化学位梯度的作用下, 原子将由晶界向其两侧移动, 这种扩散将使沟槽变宽、变深。

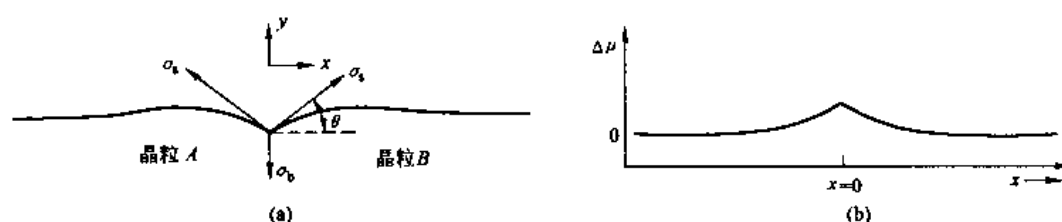


图 10-16 双晶界面在表面张力作用下的扩散

(a) 在界面能作用下晶界出现沟槽; (b) 化学位随位置的变化

10.4 扩散的热力学说明

10.4.1 扩散驱动力

在各类扩散现象中, 比较多的是由高浓度区向低浓度区的扩散, 这种扩散称为下坡扩散, 前几节讨论中所涉及的都是这类扩散。但在许多实际问题中会发现溶质原子由低浓度区向高浓度区的所谓上坡扩散。合金中某些溶质原子会向晶界处偏聚, 这实际上就是由于发生了溶质原子由低浓度区向高浓度区的上坡扩散而形成的。

上坡扩散现象表明, 浓度梯度并不是造成扩散的根本原因。从热力学角度分析, 化学位梯度才是扩散的真正驱动力。

在 i, j 二元固溶体中, 若 1mol 的 i 组元由化学位较高的 A 点移到化学位较低的 B 点, 假定由 A 至 B 的方向为 x 轴正方向, 则体系的自由能降低为

$$\Delta G = \mu_A - \mu_B = - \frac{\partial \mu_i}{\partial x} dx \quad (10-53)$$

式中 $\frac{\partial \mu_i}{\partial x}$ 为化学位梯度, $-\frac{\partial \mu_i}{\partial x}$ 则为由于化学位变化而作用于 1mol 的 i 原子上的化学力, 该力即为 i 原子扩散的驱动力。令 N_A 为阿佛加德罗常数, 则作用于 1 个 i 原子上的扩散驱动力为

$$f = - \frac{1}{N_A} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (10-54)$$

式 (10-54) 可用于任意多组元体系。若某一组元存在化学位梯度, 则该组元的原子就要受到扩散驱动力的作用, 该力的大小与化学位梯度成正比, 方向与化学位梯度方向相反。

10.4.2 扩散系数的热力学解释

扩散原子在基体中沿一定方向扩散时, 除受驱动力作用外, 还要受到基体中原子对它

的阻力, 并且这种阻力随着扩散速率的增加而增大, 最终两力将达到平衡而使扩散原子以一恒定速率扩散。显然, 扩散原子受到的驱动力愈大, 则所达到的恒定扩散速率也愈大, 将两者之间的关系写成一个等式, 则有

$$v_i = B_i f_i = - B_i \frac{1}{N_A} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (10-55)$$

式中 B_i 为比例系数, 称为原子的迁移率, 其意义是在单位驱动力下原子所达到的恒定扩散速率。

由 $J_i = C_i v_i = - D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}$ 及式 (10-55), 得

$$D_i = \frac{B_i}{N_A} \frac{\partial \mu_i}{\partial \ln C_i} \quad (10-56)$$

由于 $\mu_i = G_i + RT \ln a_i$, $\partial \mu_i = RT \partial \ln a_i$, 式 (10-56) 可以写为

$$D_i = \frac{B_i}{N_A} RT \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln C_i} \quad (10-57)$$

式中 $a_i = \gamma_i X_i$, $C_i = \rho X_i$; a_i 为 i 组元的活度, γ_i 为 i 组元的活度系数; X_i 为 i 组元的摩尔分数; ρ 为体系的密度。若体系的密度不因 i 种原子的扩散而发生改变, 则有

$$D_i = B_i KT \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln X_i} \right) \quad (10-58)$$

式中 $\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln X_i} \right)$ 称为热力学因子。当 $\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln X_i} \right) > 0$ 时, $D_i > 0$, 此时将发生下坡扩散。当 $\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln X_i} \right) < 0$ 时, $D_i < 0$, 此时将发生原子从低浓度区向高浓度区的上坡扩散。

对于理想溶体和稀溶体, $\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln X_i} = 0$, 所以

$$D_i = B_i KT \quad (10-59)$$

此式进一步表明, 在相同的温度下, 原子的迁移率愈高, 扩散系数愈大。

10.4.3 反应扩散

所谓反应扩散, 是指在固态扩散过程中伴有相变发生的扩散。扩散相变生成的新相多为中间相, 也可能是固溶体。在钢的化学热处理、热浸镀铝、镀锌等很多方面会发生反应扩散。下而, 仅以纯铁渗氮为例加以简要说明。

根据图 10-17 所示的铁-氮相图, 将纯铁在 520℃ 进行充分长时间氮化后, 由表及里出现的相层及成分分布, 如图 10-18 所示。最外层为 ϵ 相, 结构为密排六方, 分子式为 Fe_2N , 氮含量 $w(\text{N})$ 大致在 7.8%~11.0% 之间。次表层为面心立方结构的 γ' 相, 分子式为 Fe_4N , 氮含量 $w(\text{N})$ 在 5.7%~6.1% 之间变化。最内层为含氮量很低的 α 固溶体, 其氮含量 $w(\text{N})$ 低于 0.1%。

反应扩散过程中一个使人感兴趣的问题是, 在各相层之间不存在两相区, 并且相界而的成分是突变的, 例如图 10-18 中的 ϵ 相与 γ' 相之间、 γ' 相与 α 相之间均是如此。产生这种现象的原因可以从热力学角度得到很好的解释。现假设在渗层的 ϵ 相和 γ' 相之间出现了 $\epsilon + \gamma'$ 两相区, 则其化学位的分布将如图 10-19 所示。由于氮原子在 ϵ 相区的化学位高于 $\epsilon + \gamma'$ 两相区, 因而不断有氮原子由 ϵ 相区扩散到 $\epsilon + \gamma'$ 两相区。与此相反, 由于氮在 γ' 相区的化学位低于 $\epsilon + \gamma'$ 两相区, 氮原子将不断地由 $\epsilon + \gamma'$ 两相区向 γ' 单相区扩散。因为在 $\epsilon + \gamma'$ 两相

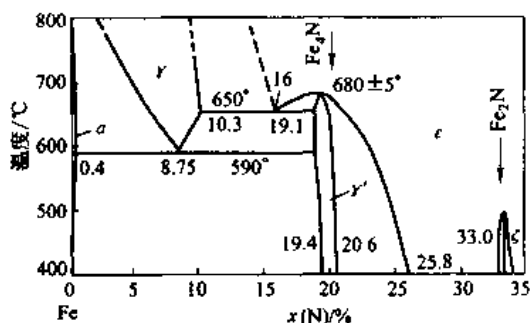


图 10-17 Fe-N 相图的一部分

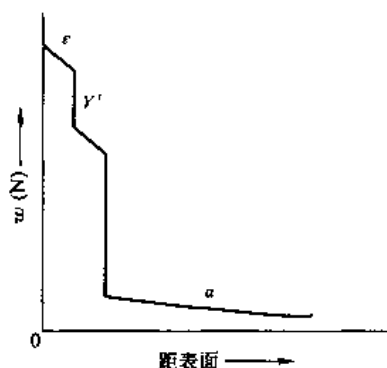


图 10-18 纯铁氮化后，表层组织与氮浓度的关系

区内化学位相等，即 $\frac{d\mu}{dx}=0$ ，上述进入或离开两相区的氮原子将不能通过两相区的扩散得到疏散和补充，从而导致 ϵ 和 $\epsilon+\gamma'$ 界面右移， $\epsilon+\gamma'$ 和 γ' 界面左移，最终使得 $\epsilon+\gamma'$ 两区消失。

在一定温度下反应扩散的速率取决于形成新相的化学反应速率和扩散速率这两个因素。当反应扩散速率受化学反应速率控制时，新相层厚度与时间呈线性关系，反应扩散速率基本恒定。当反应扩散速率受原子扩散速率控制时，新相层厚度与时间呈抛物线关系，反应扩散速率随时间呈曲线变化。通常在反应扩散开始阶段，由于新相层很薄，扩散组元的浓度梯度很大，原子扩散可充分保证化学反应的进行，此时反应扩散速率主要受控于化学反应速率。随着新相层厚度的增加，扩散组元的浓度梯度减小，原子扩散将逐渐成为反应扩散的控制因素。

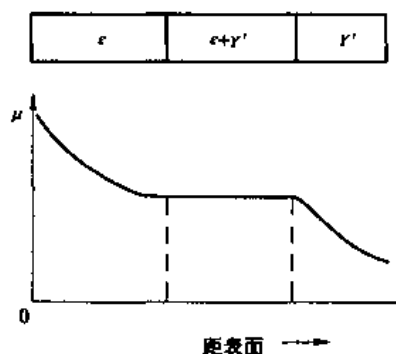


图 10-19 假定出现 $\epsilon+\gamma'$ 两相区时
化学位随位置的变化

10.5 离子晶体和共价晶体中的扩散

10.5.1 离子晶体中的扩散

多数离子晶体中的扩散是按空位机制进行的。一般情况下，尺寸较大的阴离子需要有阴离子空位存在时才能移动，尺寸较小的阳离子也需要有阳离子空位存在时才能扩散。但也有另外的情况，即某些致密度较小的离子晶体中阴离子的扩散也可按间隙机制进行。例如，在 CaF_2 和 UO_2 中，阴离子的扩散就是按间隙机制进行的。

在离子型晶体材料中，影响扩散的缺陷主要来自两个方面，即本征点缺陷和掺杂点缺陷。

本征点缺陷包含肖特基 (Schottky) 缺陷和弗伦科耳 (Frenkel) 缺陷。在离子晶体中形成点缺陷要比在金属晶体中复杂些，因为任何局部区域都必须达到电荷平衡。这种形成点缺陷时要保持的电荷平衡可以通过两种途径来实现。一种是当形成 1 个阳离子空位时其邻近可以形成 1 个阴离子空位，这一对阳离子空位和阴离子空位的复合体便是肖特基缺陷。另外一种保持电中性的途径是当产生 1 个阳离子空位时可在附近形成 1 个间隙阳离子，这

一对离子空位和间隙离子的复合体便是弗伦科尔缺陷。

离子晶体中通常允许掺入一些置换型杂质，但其条件要保持电中性。这种掺杂可用相似的阴离子代替基体中的阴离子来实现，也可以通过相似的阳离子代替基体的阳离子来实现，但就目前所知后者较为普遍。当阳离子杂质所具有的电荷与基体阳离子不同时，这种置换就制造出另外的缺陷。例如，当1个 Ca^{2+} 置换 NaCl 晶体中的1个 Na^+ 时，如果相邻的1个 Na^+ 阳离子位置是空位，就能保持电中性。换句话说，这种情况相当于1个 Ca^{2+} 置换了2个 Na^+ 而只占据了1个结点位置。于是，这种杂质的掺入就导致形成了阳离子空位。

通常，由本征点缺陷引起的扩散与温度的关系类似于金属中的自扩散，由掺杂点缺陷引起的扩散与温度的关系类似于金属中间隙溶质的扩散。例如，纯 NaCl 中阳离子 Na^+ 的扩散率与金属中的自扩散率相差不大，因为在 NaCl 中肖特基缺陷比较容易形成。而在非常纯、且具有固定化学比的金属氧化物中，因本征点缺陷的形成能很高，致使只有在很高温度的时候才有足够的浓度引起明显的扩散。某些离子材料中的扩散激活能如表10-3所示。

表 10-3 某些离子材料中的扩散激活能

扩散材料	$Q/4.184\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
Fe 在 FeO 中	23
Na 在 NaCl 中	41
O 在 UO_2 中	36
U 在 UO_2 中	76
Co 在 CoO 中	25
Fe 在 Fe_3O_4 中	48
Cr 在 NiCr_2O_4 中	76
Ni 在 NiCr_2O_4 中	65
O 在 NiCr_2O_4 中	54
Mg 在 MgO 中	83
Ca 在 CaO 中	77

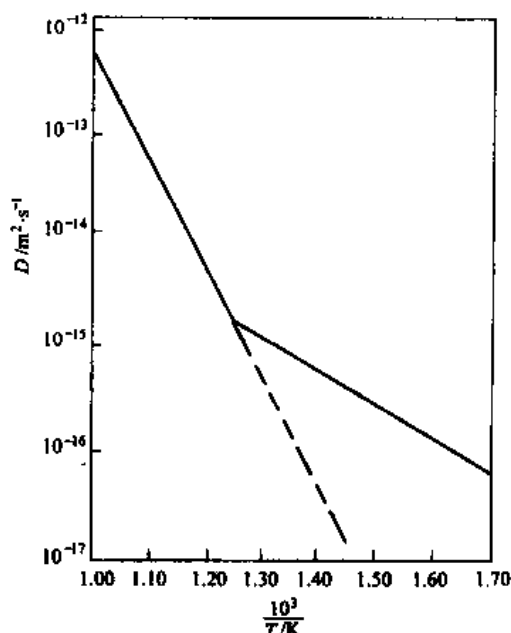


图 10-20 当 NaCl 中溶有少量 CdCl_2 时， Na^+ 的扩散系数随温度的变化

在中等温度时，少量杂质便可大大加速扩散。例如，在 NaCl 晶体中掺入微量的 Cd^{2+} 便是这种情况的典型例子。图10-20示出了 NaCl 中溶有少量 CdCl_2 时， Na^+ 的扩散系数随温度的变化。高温时，与肖特基缺陷有关的 Na^+ 空位数大大高于与 Cd^{2+} 有关的空位数，所以本征扩散占优势。低温时，由于存在 Cd^{2+} 离子而造成的空位促使了 Na^+ 离子的扩散，因而图中表现出在低温时扩散系数随温度的降低较为缓慢。图中所示虚线代表的是没有 Cd^{2+} 存在时 Na^+ 扩散系数随温度的变化。

值得注意的是，离子晶体中的电导率直接与离子的扩散系数有关，在外加电场作用下引起的离子定向扩散便产生电流。对于这类材料电导率和扩散系数间有如下关系

$$\frac{\sigma}{D} = \frac{Cq^2}{KT} \quad (10-60)$$

式中 σ 为电导率; D 为扩散系数; C 为扩散载流子的体积浓度; q 为载流子所带电荷; K 为玻耳兹曼常数; T 为热力学温度。在一定条件下, 若测得电导率便可求得扩散系数。

10.5.2 共价晶体中的扩散

虽然大多数共价晶体具有比较开放的晶体结构, 比金属晶体和离子晶体有较大的间隙位置, 但这类材料中的扩散仍以空位机制为主。例如, 在金刚石立方结构中, 原子所占体积比间隙位置体积要小(致密度为 0.34)。但从能量角度看间隙位置却是不利的, 因为具有方向性的共价键的几何关系在这些位置得不到满足。正是方向性的键合使共价晶体的自扩散激活能通常高于熔点相近金属的激活能。例如, 虽然 Ag 和 Ge 的熔点仅仅相差几度, 但是 Ge 的自扩散激活能为 290kJ/mol, 而银自扩散激活能却为 186kJ/mol。

共价晶体中掺有置换型杂质时, 通常引起共存的电子缺陷, 从而会明显地改变材料的导电性。例如, Ge 中含有 5 价 As 时, 因为 Ge 的金刚石结构的键合中只需要 4 个电子, 所以每个 As 原子剩下 1 个多余的电子。如果 Ge 中含有 3 价的 Ga, 则会缺少 1 个键合电子, 因而在键合轨道中造成 1 个空穴。当 As 作为杂质时, 各个多余的电子并没有被局限于分立的成键轨道中, 在外电场作用下, 几乎能够不受约束运动。当 Ga 作为杂质时, 所产生的空穴可以从一个分立的成键轨道跃迁到另一个轨道。若加上外电场, 这种空穴的扩散运动必然会在与电场相反方向产生电子的净流动。可见, 在这两种掺杂情况下, Ge 晶体的电导率均会因杂质的存在而增大。

10.6 非晶体中的扩散

10.6.1 长链聚合物中的扩散

长链聚合物的分子尺寸较大, 分子内部以很强的共价键结合, 而分子之间的结合较弱。对于这类材料, 由于分子尺寸太大而使扩散显得很迟缓, 特别是随着聚合度的提高, 扩散速率降低。在研究聚合物溶于溶剂的互扩散实验中, 已经清楚地看到了这一点。

外来分子在聚合物中的扩散从工艺角度来看是比较重要的, 因为这涉及到聚合物所呈现的渗透和吸收等特性。在渗透时, 较小的外来分子扩散通过聚合物。通常小分子的扩散要比大分子的扩散快得多, 并且只有那些可溶、但又基本上不与聚合物起化学反应的原子和分子容易扩散。扩散的通道几乎总是聚合物内的非晶区。扩散速率不仅取决于扩散物质, 而且还与聚合物的形态有关。当外来分子被聚合物吸收时, 较小的外来分子进入聚合物引起肿胀或许还引起化学反应, 这两种情况均会使聚合物的力学性能和化学性能发生改变。

10.6.2 无机玻璃中的扩散

在硅酸盐无机玻璃中, 硅原子和邻近的氧原子之间的结合非常牢固, 因而即使在高温下, 它们也只有较小的扩散系数, 实际上在这种情况下能够进行扩散移动的是 SiO_4 单元。硅酸盐的一个重要特点是网络中有一些相当大的孔洞, 因而像氢和氦那样的小原子可以很容易地在其内进行扩散。此外, 由于这类原子相对子玻璃的化学组成来说是惰性的, 这进一步地增加了它们的扩散速率。上述观点不仅可以较好地解释氢和氦对玻璃有明显的穿透性, 同时也指出了玻璃在某些高真空应用中的局限性。钠和钾离子由于尺寸较小, 也比较容易扩散穿过玻璃。但它们的扩散速率要明显地低于氢和氦, 其主要原因是这些阳离子要受到 Si-O 网络中氧原子周围的静电吸引。然而, 与硅原子所处的状态相比, 这种相互作用还是比较弱的。

习 题

1. 一片薄铁片，一边和渗碳气体接触，另一边和脱碳气体接触，在 1000℃ 保温。

(1) 设表面碳浓度 $w(C)$ 分别保持在 1.4% 和 0.15%，给出达到平衡态时碳浓度分布曲线示意图。

(2) 若在 $w(C) = 0.15\%$ 时 D_C 为 $2.5 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ，在 $w(C) = 1.4\%$ 时 D_C 增至 $7.7 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ，在两表面间浓度梯度的定量关系是什么？

2. 有一球壳，内半径为 r_1 ，外半径为 r_2 。在 T 温度保温，有物质从球壳内向球壳外逸散。当扩散达到平衡态后，球壳内表面扩散物质的体积浓度为 C_1 ，外表面的体积浓度为 C_2 ，并测得在单位时间内从球壳内向球壳外逸散的物质总量为 I 。设扩散系数为常数，求：

(1) 扩散系数；

(2) $r = (r_1 + r_2) / 2$ 处的浓度。

3. 一块 $w(C) = 0.1\%$ 的钢在 930℃ 渗碳，渗碳气氛维持表面 $w(C) = 1.0\%$ ，该温度下扩散系数 $D = 1.4 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ （对于各种成分）。

(1) 求渗碳 5h 后，离表面 1.0mm、2.0mm 处的碳浓度；

(2) 若渗层深度是规定测到 $w(C) = 0.4\%$ 处，求渗层深度为 1.0mm 时，渗碳所需的保温时间。

4. 黄铜是一种 Cu-Zn 合金，可因为蒸发失去锌（锌的沸点低达 900℃）。设在 900℃ 经 10min 处理后，在深度为 1.0mm 处合金的性能将发生某种变化。如果只能允许在 0.5mm 处的性能发生这一程度的变化，那么这种合金在 800℃ 能停留多长时间？（已知锌在铜中的扩散激活能 $Q = 1.66 \times 10^5 \text{ J/mol}$ ）。

5. 在一种柯肯达尔扩散中，假定 (1) 晶体为简单立方结构；(2) 单位体积中原子数为常数并等于 10^{23} ；(3) A 原子跳动频率为 10^{10} s^{-1} ，B 原子跳动频率为 10^9 s^{-1} ；(4) 点阵常数为 0.25nm；(5) 浓度梯度为 $10^3 \%$ （原子） cm^{-1} ；(6) 截面积为 0.25 cm^2 。求：(a) 单位时间内 A、B 原子通过标记界面的原子数；(b) 标记界面的移动速度。

6. 证明：体心立方结构 (bcc) 和面心立方结构 (fcc) 中的间隙扩散系数 D 与间隙原子跳动频率 Γ 的关系分别为

$$D_{\text{bcc}} = \frac{a_{\text{bcc}}^2 \Gamma}{24} \quad D_{\text{fcc}} = \frac{a_{\text{fcc}}^2 \Gamma}{12}$$

式中 a_{bcc} 与 a_{fcc} 分别为体心立方和面心立方点阵常数。

7. A-B 二元合金的 α 相和 β 相在 T_1 温度的摩尔吉布斯自由能 G_m 和成分的关系如图 10-21 所示。由①和②两合金组成的扩散偶在 T_1 温度保温，问 A 和 B 原子朝什么方向扩散，为什么？设①和②两合金的混合成分为 x_B ，若扩散使系统达到平衡后，系统的摩尔自由能 G_m 降低多少？在图上标出。

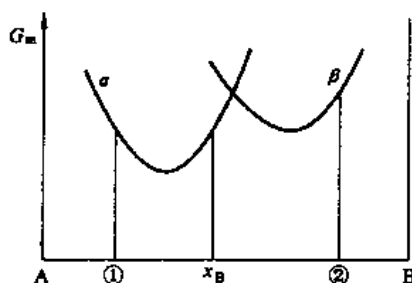


图 10-21 A-B 二元合金 T_1 温度的自由能-成分图

11 固 态 相 变

固态相变是材料科学中的一个重要课题。许多材料在不同外界条件下具有不同的结构,当外界条件变化时,这些材料便发生结构和性能的变化。在生产中对金属材料实施的热处理,主要就是利用材料能够发生固态相变的性质,通过加热、冷却的工艺措施来改变其组织,进而获得所需的性能。因此,了解和掌握固态材料相变的特点与规律,对于开发和研制新材料、充分发挥现有材料的潜力无疑都非常重要。

11.1 固态相变的分类与特征

11.1.1 固态相变的分类

固态相变种类繁多,特征各异,因此只能从不同角度对其进行归类,这里仅介绍几种常见的分类。

11.1.1.1 按热力学分类

从热力学角度对固态相变进行分类的依据是相变前后化学位的变化。相变过程中新、旧两相的化学位相等、但化学位的一次偏微商不等,这种相变称为一级相变,其数学表达式为

$$\mu^{\alpha} = \mu^{\beta}; \left(\frac{\partial \mu^{\alpha}}{\partial T} \right)_p \neq \left(\frac{\partial \mu^{\beta}}{\partial T} \right)_p; \left(\frac{\partial \mu^{\alpha}}{\partial p} \right)_T \neq \left(\frac{\partial \mu^{\beta}}{\partial p} \right)_T \quad (11-1)$$

由于 $\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = V$ 、 $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -S$, 因此有

$$S^{\alpha} \neq S^{\beta}; V^{\alpha} \neq V^{\beta} \quad (11-2)$$

这表明一级相变时发生体积和熵的突变,其熵的突变又意味着相变时有潜热发生。

若相变时两相的化学位相等,一次偏微商也相等,但二次偏微商不等,这样的相变称为二级相变,数学表达式为

$$\begin{aligned} \mu^{\alpha} = \mu^{\beta}; \left(\frac{\partial \mu^{\alpha}}{\partial T} \right)_p &= \left(\frac{\partial \mu^{\beta}}{\partial T} \right)_p; \left(\frac{\partial \mu^{\alpha}}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu^{\beta}}{\partial p} \right)_T \\ \left(\frac{\partial^2 \mu^{\alpha}}{\partial p^2} \right)_T &\neq \left(\frac{\partial^2 \mu^{\beta}}{\partial p^2} \right)_T; \left(\frac{\partial^2 \mu^{\alpha}}{\partial T^2} \right)_p \neq \left(\frac{\partial^2 \mu^{\beta}}{\partial T^2} \right)_p; \frac{\partial^2 \mu^{\alpha}}{\partial p \partial T} \neq \frac{\partial^2 \mu^{\beta}}{\partial p \partial T} \end{aligned} \quad (11-3)$$

由热力学知

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = - \frac{C_p}{T}; \left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = V \cdot K; \frac{\partial^2 \mu}{\partial p \partial T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = V \cdot \alpha;$$

故对于二级相变有

$$S^{\alpha} = S^{\beta}, V^{\alpha} = V^{\beta}, C_p^{\alpha} \neq C_p^{\beta}, K^{\alpha} \neq K^{\beta}, \alpha^{\alpha} \neq \alpha^{\beta}$$

式中 $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$ 为热容; $K = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ 为压缩系数; $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 为膨胀系数。这表明,二级相变时熵和体积不发生改变,相变过程中不伴有潜热发生,但热容、压缩系数及膨胀系数均发生不连续变化。一级相变和二级相变时两相自由能 G 、熵 S 及体积 V 的变化如图

11-1 所示。

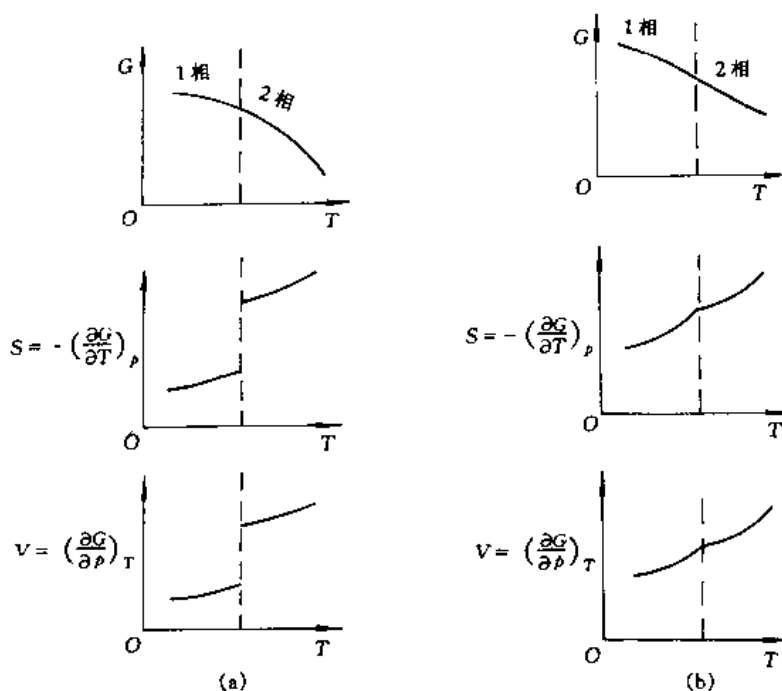


图 11-1 一级相变 (a) 和二级相变 (b) 时 G 、 S 、 V 的变化

二级相变与一级相变在相图上表现出不同的规律性。在二元相图中，一级相变时通常两个单相区之间应被含有这两个相的两相区分开，只有存在极大点或极小点时，两个平衡相才有相同的成分，如图 11-2 (a) 所示。对于二级相变，两个单相区之间仅以一条单线所分隔。即在任一平衡温度下，处于平衡的两个相成分相同，如图 11-2 (b)。

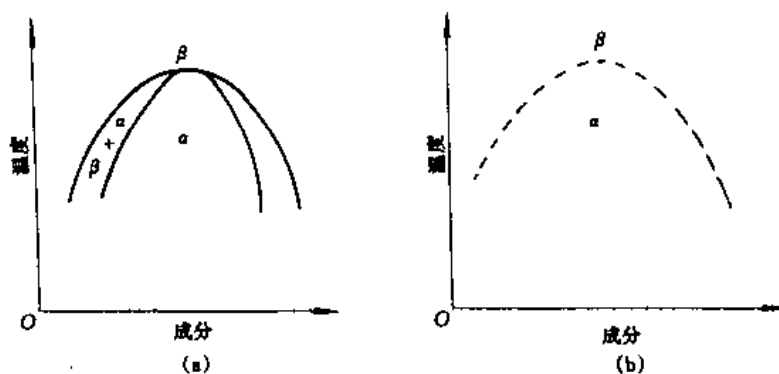


图 11-2 一级相变与二级相变在相图上的特征

(a) 一级相变；(b) 二级相变

根据一级相变与二级相变的定义可以类推出三级或更高级相变，即当化学位的 $(n-1)$ 阶偏微商相等，而 n 阶偏微商不等时的相变称为 n 级相变。

大多数的固态相变是一级相变，磁性转变、超导态转变及一部分有序—无序转变为二

级相变，三级以上相变则很少见到。

11.1.1.2 按结构变化分类

根据相变过程中的结构变化，可将固态相变分为两类，一种为重构型相变，另一种为位移型相变。所谓重构型相变，可以想象为将相变前的原有结构拆散为许许多多小单元，然后再将这些小单元重新组合起来，形成相变后的新相结构。在这种相变过程中涉及大量化学键的破坏，原子间近邻关系也产生明显变化，新相和母相之间也没有明确的晶体学位向关系。此外，这类相变要克服较高的势垒，相变潜热很大，因而相变进行得缓慢。例如，方石英—鳞石英、鳞石英—石英之间的相变，以及合金中的脱溶分解、共析转变等均为这种相变。

位移型相变的主要特征为相变前后原子近邻关系保持不变，相变过程中不涉及化学键的破坏，相变时所发生的原子位移很小，且新相与母相之间存在着明确的晶体学位向关系。此外，位移型相变要克服的势垒甚小，相变潜热也甚小或完全消失。 SrTiO_3 在 100K 发生的立方—四方转变及金属与合金中的马氏体相变都属于这类转变。

11.1.1.3 按相变方式分类

相变过程一般要经历涨落，根据涨落发生范围及程度的不同，吉布斯 (Gibbs) 将其分为两类。一类是在很小范围内发生原子相当激烈的重排，另一类则是在很大范围内原子发生轻微的重排。由前一类涨落形成新相核心，而后向周围母相中长大方式进行的相变称为形核-长大型相变。由于新相核心形成后与母相间产生了相界面，因而引入了不连续的区域。从这个意义上来说，这种相变是非均匀的、不连续的，因此有人将其称为非均匀或不连续相变。但由于非均匀和不连续两词通常还用于其它场合（如非均匀形核、不连续脱溶），因此这种名称一般不被采用，以免引起混乱。当相变的起始状态和最终状态之间存在一系列连续状态时，可以由上述的后一种涨落连续的长大成新相，这种相变称为连续型相变。本章将要讨论的失稳分解是这种相变的典型例子。

以上从不同角度对固态材料的相变进行了分类。可以看到，一种相变在各种分类中都会有它自己的位置。例如，金属与合金的凝固过程便是一级、结构重构、形核-长大型相变。

11.1.2 固态相变的一般特征

固态相变时，有些规律是与液态结晶相同的。例如，许多固态相变都包含新相的形核与长大过程，相变的驱动力均为新、旧两相的自由能差。然而，固态相变毕竟是一种由固相到固相的转变，因而存在着与液态结晶明显不同之处。主要差别如下：

(1) 相变阻力大。固态相变时，通常新、旧两相的质量体积不同，新相形成时要受到母相的约束，使其不能自由胀缩而产生应变，结果导致应变能的额外增加。因此，固态相变时相变阻力除界面能一项外，又增加了一项应变能，而液态结晶时其相变阻力仅含表面能一项。应当指出的是，应变能的大小除与新、旧两相质量体积差有关外，还与新相的几何形状有关，以后将对此详细讨论。

(2) 惯析面和位向关系。固态相变时新相往往沿母相的一定晶面优先形成，该晶面被称为惯析面。在铁基合金和一些有色合金中都可看到沿惯析面析出的新相。例如在亚共析钢中，先共析铁素体往往优先在粗大的奥氏体的 $\{111\}$ 晶面而呈针片状析出，该晶面就是先共析铁素体的惯析面。

固态相变过程中，为了减少界面能，相邻接的新、旧两晶体之间的晶面和相对晶向往

往形成一定的晶体学关系。例如，面心立方奥氏体向体心立方铁素体转变时，两者之间便存在着 $\{111\}_\gamma // \{110\}_\alpha$, $\langle \bar{1}01 \rangle_\gamma // \langle 11\bar{1} \rangle_\alpha$ 的晶体学关系。新、旧两相的界面结构与其晶体学关系相关连。当界面为共格或半共格时，新、旧两相间必有一定的晶体学位向关系。如果两相之间没有确定的晶体学位向关系，则其界面一定是非共格界面。

(3) 母相中晶体缺陷的作用。固态相变时母相中的晶体缺陷对相变起着促进作用。晶界、位错、层错、空位等缺陷往往是新相形核的有利位置。这是由于在缺陷处存在晶格畸变，自由能较高，因而晶核容易在这些地方形成。实验表明，母相的晶粒越细，晶内缺陷越多，则相变速度越快。

(4) 过渡相。过渡相是指成分或结构，或两者都处于新、旧相之间的一种亚稳相。固态相变的一个很重要的特点就是容易先析出亚稳相，然后再向平衡相过渡。但有些固态相变可能由于动力学条件的限制，始终都是亚稳相的形成过程，而不产生平衡相。

(5) 相变时的热滞与压滞。一级相变需一定的驱动力，因而相变时显示出一定的热滞。在两相自由能相等的 T_0 温度相变并不发生，加热时发生相变的温度要高于 T_0 ，而冷却时发生相变的温度要低于 T_0 。例如，将再结晶后的多晶钴冷却至 390℃ 开始由 β 相转变为 α 相，而重新加热时需加热到 430℃ 才由 α 相逆转变为 β 相。在加热、冷却相变过程中形成热滞迴线，如图 11-3 所示。

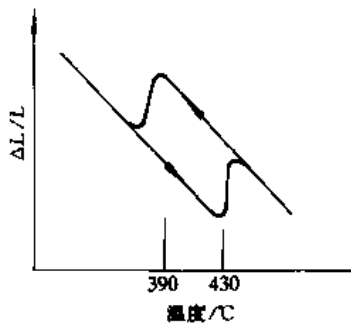


图 11-3 钴的加热和冷却相变的热滞迴线

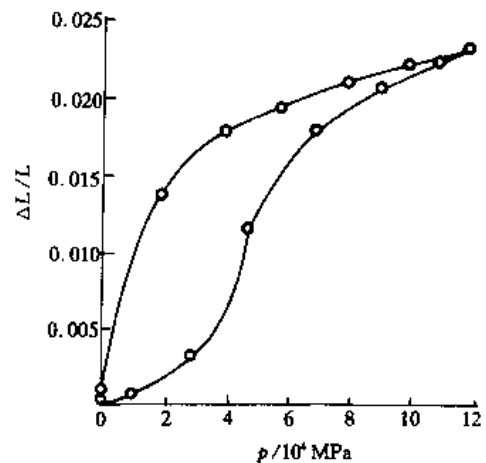


图 11-4 Ag_2O 在 30℃ 时的压滞迴线

与温度改变时出现热滞的情况类似，当压强改变发生可逆相变时会产生压滞。图 11-4 为 30℃ 条件下， Ag_2O 在增压和减压时产生的压滞迴线。

11.2 相变驱动力与形核驱动力

11.2.1 相变驱动力

与液态金属结晶相似，固态相变也需要驱动力。在恒温恒压下，相变驱动力通常指吉布斯自由能的净降低量。

对于具有 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 同素异形转变的纯组元，在恒压下两相自由能随温度的变化如图 11-5 所示。在 T_0 温度，两相自由能相等，相变驱动力为零。要使母相 α 向 β 相转变，必须将其

过冷到 T_0 温度以下。当过冷度为 ΔT 时, 相变驱动力为

$$\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta} = G^{\beta} - G^{\alpha} \quad (11-4)$$

式中 G^{β} 与 G^{α} 分别为相变温度下 β 及 α 相的摩尔自由能。由于 $G^{\alpha} = H^{\alpha} - TS^{\alpha}$, $G^{\beta} = H^{\beta} - TS^{\beta}$, 式 (11-4) 又可以写为

$$\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta} = \Delta H^{\alpha \rightarrow \beta} - T\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta} \quad (11-5)$$

其中 $\Delta H^{\alpha \rightarrow \beta}$ 与 $\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta}$ 分别表示每摩尔 α 相转变为 β 相焓和熵的变化。

在 $T = T_0$ 时 $\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta} = 0$, 由式 (11-5) 得 $\Delta S^{\alpha \rightarrow \beta} = \Delta H^{\alpha \rightarrow \beta} / T_0$ 。由于过冷度不大时 ΔH 和 ΔS 均可视为常数, 因此可以把 $T = T_0$ 时 ΔH 与 ΔS 之间的关系式代入式 (11-4), 从而得到在 ΔT 过冷度下 $\alpha \rightarrow \beta$ 相变的驱动力为

$$\Delta G^{\alpha \rightarrow \beta} = \Delta H^{\alpha \rightarrow \beta} \frac{\Delta T}{T_0} \quad (11-6)$$

由此式可见, 相变驱动力随过冷度的增大呈线性增加。

若过冷度较大, ΔH 和 ΔS 不能看作常数, 此时应按照标准的热力学方法求出相变驱动力 ΔG 。

由亚稳过饱和 α' 母相中析出第二相 β , 而自身转变为更稳定的 α , 这种反应称为脱溶转变, 反应式为 $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$ 。其中 α 相与 α' 相具有相同的晶体结构, 但具有不同的成分。 α 相的成分是接近平衡态或就是平衡态的成分, 析出的 β 相可以是稳定相也可以是亚稳相。这种脱溶反应的相变驱动力, 可由图 11-6 所示的二元系说明。将成分为 C_0 的合金加热至 α 单相区后快冷至 T_1 温度, 在该温度下将发生 $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$ 的脱溶反应。当相变终了达稳定平衡态后, α 相和 β 相的成分均为该温度下的平衡成分, 即如图 11-6 (a) 中的 C_{α} 与 C_{β} 。在自由

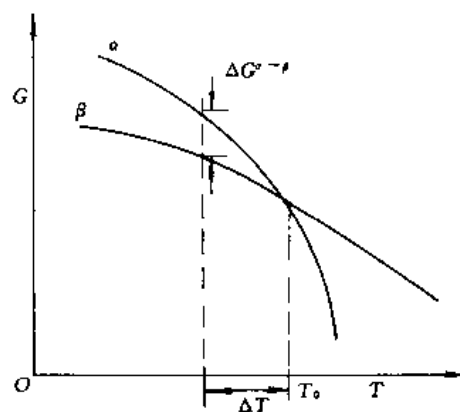


图 11-5 纯组元相变驱动力示意图

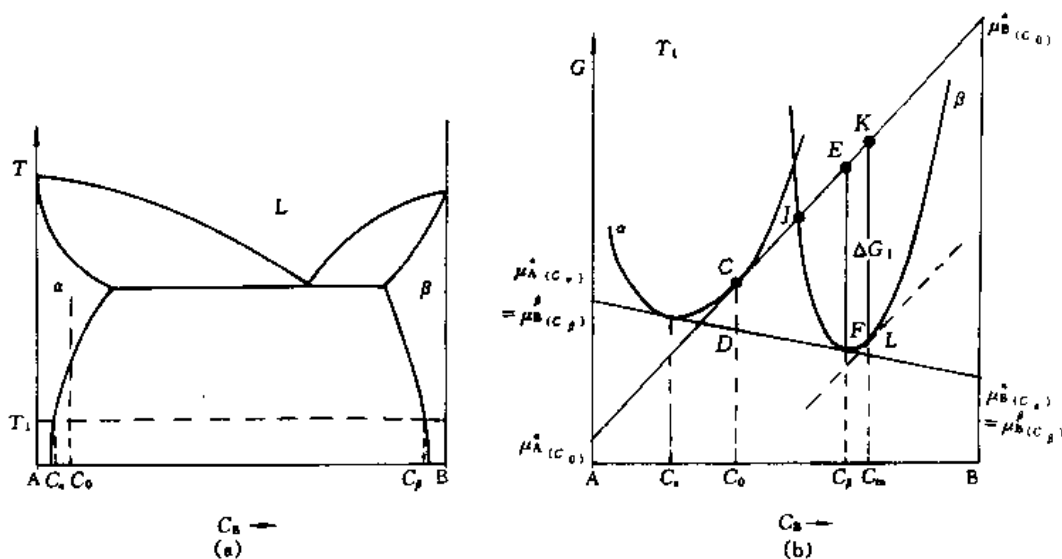


图 11-6 二元系脱溶反应驱动力的示意说明

(a) A-B 二元相图; (b) T_1 温度时的自由能-成分图

能-成分曲线上, C_α 与 C_β 分别是两条 $G^\alpha-C_B$ 及 $G^\beta-C_B$ 曲线公切点的成分, 如图 11-6 (b) 所示。此时相变驱动力为

$$\Delta G^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta} = G^{\alpha+\beta} - G^\alpha \quad (11-7)$$

式中 $G^{\alpha+\beta}$ 是转变后混合相 ($\alpha+\beta$) 的自由能; G^α 是转变前母相 α' 的自由能。从热力学角度很容易证明, $\Delta G^{\alpha \rightarrow \alpha+\beta}$ 的大小相当于图 11-6 (b) 中 DC 线段的长度。

11.2.2 形核驱动力

大多数固态相变都经历形核和生长过程。形核时, 由于新相的量很少, 此时的自由能变化并不能用图 11-6 (b) 中的 DC 长度来量度。对于这种从大量母相中析出少量新相的情况, 自由能的变化 (即形核驱动力) 可通过母相自由能-成分曲线上该母相成分点的切线与析出相自由能-成分曲线之间的距离来量度。按照这种求法, 不同成分的核心形核率将不同。由图 11-6 (b), C_0 成分的 α 相析出的 β 相核心成分只有大于 J 点成分时才可能有形核驱动力, 并且随着析出相成分的不同, 形核驱动力也不同。为了确定具有最大形核驱动力核心的成分, 可在 β 相自由能-成分曲线上做一条如图 11-6 (b) 中所示的切线, 使之与 α 相曲线上过 C 点的切线相平行。显然, 图中 KL 即为最大形核驱动力, 所对应的析出相核心成分为 C_m 。

前面已经提到, 固态相变特征之一是有亚稳平衡过渡相的析出, 现在从相变驱动力和形核驱动力角度对此加以说明。

图 11-7 是 A-B 二元系在某一温度下的自由能-成分曲线, 图中 β 与 β' 分别是与 α 相平衡的稳定相与亚稳相。成分为 C_0 的 α 相, 在 T 温度析出 β 相并达到平衡时, 自由能的降低为 CD 。若析出相为亚稳的 β' 相, 则两者达到平衡时系统自由能的降低为 CE 。可见, 由 α 相中析出稳定相 β 的相变驱动力远比析出亚稳相 β' 大。从相变总体来看, 相变应以转变为最稳定的 $\alpha+\beta$ 结束。然而, 从形核驱动力来看, 两者却截然不同。按照前面所述的确定形核驱动力的方法可以求得, 在 T 温度下由成分为 C_0 的 α 相中析出 β 相时最大形核驱动力为 IJ , 而析出亚稳 β' 相的形核驱动力为 KL 。显然, 形成亚稳 β' 核心的驱动力比形成稳定 β 相核心的驱动力大。因而在析出稳定平衡相之前, 可优先析出 β' 亚稳相。但 β' 亚稳相只是在转变为平衡相之前的一种过渡性产物, 从总的平衡趋势看, 这种亚稳过渡相将为平衡相所取代。

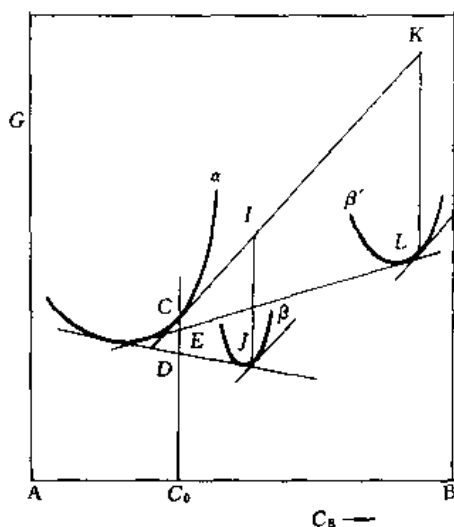


图 11-7 由 α 相中析出稳定 β 相或亚稳 β' 相的热力学说明

当亚稳相的相变驱动力和形核驱动力均低于平衡相时, 在相变过程中亚稳相也可能优先析出。这种情况的发生, 主要是由于亚稳过渡相的相变阻力明显低于平衡相所致。

11.3 固态相变的形核

多数固态相变属于形核-长大型相变, 其形核过程可以是扩散形核也可能是非扩散形核。本节仅讨论扩散形核。

与液态金属结晶的形核方式类似, 固态相变的扩散形核也有均质形核和非均质形核两种方式。但固态相变的特点决定了多数为非均质形核, 均质形核较少见到。然而, 基于均质形核过程简单、便于分析, 故首先还是讨论均质形核。

11.3.1 均质形核

固态相变时的均质形核可参考凝固时的均质形核做类似的处理, 但要考虑固态相变时所增加的应变能。为此, 形成一个新相晶核时系统的自由能变化可以写为

$$\Delta G = n\Delta G_V + \eta n^{2/3}\sigma + n\epsilon_V \quad (11-8)$$

式中 n 为晶胚中的原子数; ΔG_V 为新、旧两相每一原子的自由能差; η 为形状因子; $\eta n^{2/3}$ 等于晶核的表面积, σ 为平均界面能; ϵ_V 为晶核中每个原子引起的应变能。

式 (11-8) 中的 ΔG_V 为负值, ϵ_V 为正值。显然, 只有 $|\Delta G_V| > \epsilon_V$ 时才有可能形核, 应变能的出现实质上减少了形核时的驱动力。

将式 (11-8) 对 n 求导, 并令其为零, 可求得临界晶核中的原子数 n^* , 再将 n^* 代入式 (11-8) 后可得临界晶核形核功为

$$\Delta G^* = \frac{4}{27} \frac{\eta^3 \sigma^3}{(\Delta G_V + \epsilon_V)^2} \quad (11-9)$$

式 (11-9) 表明, 增大界面能及增大应变能都将使形核功增大, 形核困难。

固态相变时, 新相核心和母相之间不同取向的匹配导致界面能和应变能不同, 因此晶核将倾向于形成某种形状, 以力求降低界面能与应变能。究竟析出相取什么形状, 要视新相形成时 ϵ_V 和 σ 的相对大小来确定。当新相与母相共格时, 相变阻力主要是应变能, 界面能可以忽略。对于非共格析出相, 应变能可以忽略不计, 相变阻力主要是界面能。若新相呈圆盘状, 其半径为 r , 厚度为 t , 在与母相共格条件下

应变能为 $\left(\frac{3}{2}E\delta^2\right) \cdot \pi (At)^2 t$, 其中 $A=r/t$, 称为半径与厚度比。在非共格条件下, 这种形状析出相的界面能为 $\sigma [2\pi (At)^2 + 2\pi (At) t]$ 。由上可以看出, 共

格晶核的形核阻力与 t^3 成正比, 而非共格晶核的形核阻力与 t^2 成正比。图 11-8 定性地给出了上述两种情况下相变阻力与片厚之间的关系。当 t 值小时, 由于 $t^3 < t^2$, 新相以共格方式形成时相变阻力较小。当 t 值较大时, $t^3 > t^2$, 新相呈非共格存在时相变阻力较小。图中两条曲线相交时的 t 值称为临界厚度, 以 t_c 表示, 其大小为

$$t_c = \frac{4}{3} \frac{\sigma}{E\delta^2} \left[1 + \frac{1}{A}\right] \quad (11-10)$$

由上面讨论可见, 具有低界面能、高应变能的共格界面晶核, 其形状倾向于盘状或片状; 而具有高界面能、低应变能的非共格晶核, 往往呈球状, 但当体积胀缩引起的应变能较大或界面能各向异性显著时, 也可能呈针状或片状。

下面讨论均质形核时的形核率。以 N_V 表示单位体积母相中能够形成新相核心的原子位置数, 以 N^* 表示均质形核时单位体积中具有临界尺寸晶核的个数, 根据统计力学, 两者之间应有如下关系:

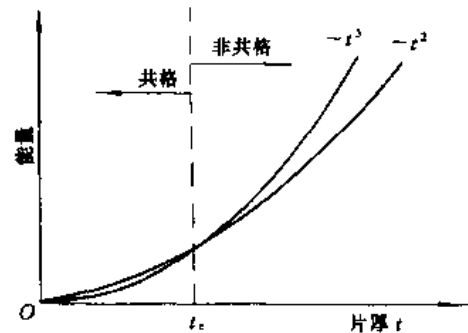


图 11-8 共格与非共格析出相的能量与片厚之间的关系

$$N^* = N_v \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (11-11)$$

式中 ΔG^* 即为临界晶核形核功； k 为玻耳兹曼常数。对于临界晶核，只要再加上一个原子，它就可以稳定长大。令 A^* 表示临界晶核表面能够接受原子的位置数，靠近晶核表面的原子能够跳到晶核上的频率为 $\nu \exp(-\Delta G_m/kT)$ ，则单位时间在单位体积中形成的晶核个数，即形核率可以写为

$$I = N_v A^* \nu \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (11-12)$$

式中 ν 为原子的振动频率； ΔG_m 为原子迁移激活能。当临界晶核长大后，其数量就要减少。通常，新的临界晶核数目总是不足以补偿由于长大而减少的数目，所以实际存在的临界晶核数目总是少于平衡数目 N^* 。因此实际形核率的大小应是上式再乘上一个约为 0.05 的修正因子。

由于 ΔG^* 随过冷度的增大急剧减小，而 ΔG_m 几乎不随温度变化，所以固态相变的均质形核率也表现出随过冷度增加，开始时急剧增大，而当过冷度大到一定程度之后又重新降低的规律。

11.3.2 非均质形核

实际晶体材料中含有大量缺陷，如晶界面、晶粒棱边、角隅、位错、堆垛层错等，在这些位置形核将抵消部分缺陷，从而使形核功降低。因此，在这些缺陷处形核要比均质形核容易得多。由于这类形核位置不是完全随机分布，这种形核称为非均质形核。

11.3.2.1 在晶界上形核

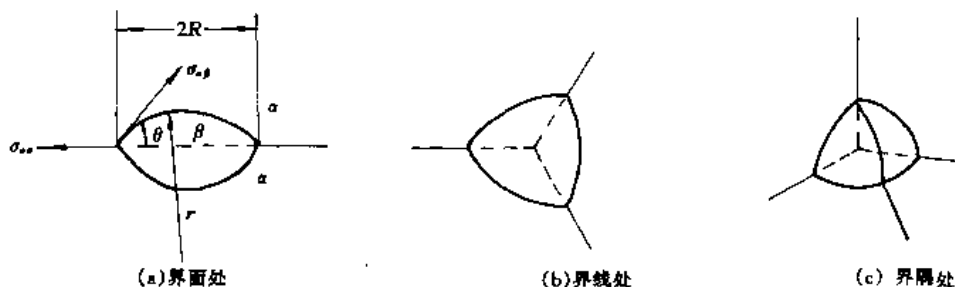


图 11-9 在非共格条件下晶界形核时晶核的形状

多晶体材料中，2 个相邻晶粒的边界是一个界面；3 个晶粒的共同交界构成一条界线（晶棱）；4 个晶粒可以交于一点构成界隅。为满足晶核表面积与体积之比 (S/V) 最小，并符合界面张力力学平衡的要求，在这三种不同位置形核时，晶核应取不同的形状。图 11-9 所示的是在非共格条件下，在三种不同位置形成新晶核的可能形状。图 11-10 则表示晶核与一侧晶粒共格时的可能形状。

若 β 相以与母相 α 非共格方式在晶界形

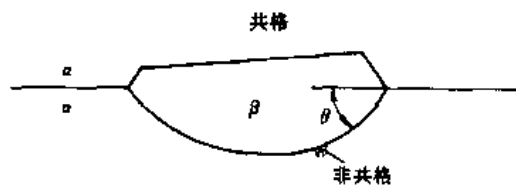


图 11-10 与一个晶粒共格，与另一晶粒非共格的晶核形状

成, 其晶核呈图 11-9 (a) 所示的双凸透镜状。图中 $\sigma_{\alpha\alpha}$ 表示母相的晶界能, $\sigma_{\alpha\beta}$ 表示母相与新相间的界面能, r 表示凸曲面的半径。

在核心与母相交界处的界面张力平衡条件为

$$\sigma_{\alpha\alpha} = 2\sigma_{\alpha\beta}\cos\theta \quad (11-13)$$

析出相 β 的表面积和体积分别为 $S_\beta = 4\pi r^2 (1 - \cos\theta)$ 和 $V_\beta = 2\pi r^3 \left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{3} \right)$ 。非共格形核时忽略应变能 ϵ 后, 形成一个这样晶核的自由能变化为

$$\begin{aligned} \Delta G &= n\Delta G_v + \eta n^{2/3}\sigma \\ &= \frac{\Delta G_v}{V_p} V_\beta + (\sigma_{\alpha\beta} S_\beta - \sigma_{\alpha\alpha} S_\alpha) \end{aligned} \quad (11-14)$$

式中 $S_\alpha = \pi r^2 (1 - \cos^2\theta)$ 为晶核形成时被消除的 α 相界面积, V_p 为原子体积。将 V_β 、 S_β 代入式 (11-14), 再利用式 (11-13) 经过运算整理得

$$\Delta G = \left[2\pi r^2 \sigma_{\alpha\beta} + \frac{2}{3} \pi r^3 \frac{\Delta G_v}{V_p} \right] (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \quad (11-15)$$

令 $\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0$ 求得 r^* 后, 将其代入式 (10-15) 求得形核功为

$$[\Delta G^*] = \frac{8}{3} \pi \frac{\sigma_{\alpha\beta}^3 V_p^2}{\Delta G_v^2} (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta) \quad (11-16)$$

若 $\sigma_{\alpha\alpha} = \sigma_{\alpha\beta}$, $\cos\theta = \frac{\sigma_{\alpha\alpha}}{2\sigma_{\alpha\beta}} = \frac{1}{2}$, $\theta = 60^\circ$, 则形核功为

$$[\Delta G^*] = \frac{5}{3} \pi \frac{\sigma_{\alpha\beta}^3 V_p^2}{\Delta G_v^2} \quad (11-17)$$

如果在晶内形成一个形状完全一样的非共格晶格, 只要使式 (11-14) 中的 $\sigma_{\alpha\alpha} S_\alpha = 0$ 即可求出此种条件下的均质形核功 ΔG^* 。两者相比, ΔG^* 要比 $[\Delta G^*]$ 高出三倍多, 所以非共格晶核往往优先在晶界上形成。

对于新相与母相共格的情况, 可以求得晶界形核的形核功 $[\Delta G^*]$ 与晶内共格形核时的形核功 ΔG^* 相当。这表明共格形核时, 晶界对形核并无多大的促进作用。

晶界形核时, 形核功按界面、晶棱和角隅递减, 因而在角隅处形核应最容易。但由于在这样的位置上所能提供的原子数目不多, 对总的形核率贡献并不大。若以 D 代表母相晶粒的平均直径, δ 为母相晶界厚度, 则晶界面、晶棱、角隅能够提供形核的原子分数依次为 (δ/D) 、 $(\delta/D)^2$ 、 $(\delta/D)^3$ 。据此, 固态相变晶界形核时的形核率可写为

$$I = N_v \nu A^* (\delta/D)^{3-i} e^{-\Delta G_m/kT} \cdot e^{-B_i \Delta G^*/kT} \quad (11-18)$$

式中 $i=0, 1, 2, 3$ 分别表示在角隅、晶棱和晶界面和晶内形核。由于 $(\delta/D) \ll 1$, 所以随着 i 值的增大, 晶界形核特征因子 $(\delta/D)^{3-i}$ 增大。式中 B_i 称为形核功系数, 其含意为晶界形核时的形核功与均匀形核时形核功的比值。对于以上几种形核位置, 显然有 $B_0 < B_1 < B_2 < B_3 = 1$, 其中 $B_3 = 1$ 时即为均匀形核, 形核功为 ΔG^* , $B_0 \Delta G^*$ 即为晶界面形核的形核功 $[\Delta G^*]$ 。

11.3.2.2 在位错上形核

固态相变时新相晶核往往也在位错线上优先形成, 位错这种促进形核的作用可以从如下几个方面来理解。首先, 新相在位错上形核可松弛一部分位错的弹性应变能, 从而使新相的形核功降低。其次, 位错附近存在溶质原子气团, 并且位错又是溶质原子的高速扩散

通道,这就为富溶质原子核心的形成提供了有利条件。下面仍以非共格界面为例,对位错形核进行具体讨论。

假定在单位长度位错线上形成一圆柱形新相核心,如图 11-11 所示。在非共格时忽略应变能后,形成一个 β 相晶核引起的自由能变化为

$$\Delta G = \frac{\Delta G_V}{V_P} \pi r^2 + \sigma_{\alpha\beta} \cdot 2\pi r - A \ln r \quad (11-19)$$

式中 $A = \begin{cases} Gb^2/4\pi (1-\nu), & \text{对于刃位错} \\ Gb^2/4\pi, & \text{对于螺位错;} \end{cases}$

G 为切变模量; ν 为泊松比; b 是位错柏氏矢量的大小。 ΔG_V 、 V_P 、 $\sigma_{\alpha\beta}$ 的意义同前。

将式 (11-19) 对 r 求导,并令 $\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0$, 得

$$\begin{aligned} r^* &= \frac{\sigma_{\alpha\beta} V_P}{2\Delta G_V} \left[-1 \pm \sqrt{1 + \frac{2A\Delta G_V}{\pi\sigma_{\alpha\beta}^2 \cdot V_P}} \right] \\ &= \frac{\sigma_{\alpha\beta} V_P}{2\Delta G_V} [-1 \pm \sqrt{1+Z}] \end{aligned} \quad (11-20)$$

式中参数 $Z = \frac{2A\Delta G_V}{\pi\sigma_{\alpha\beta}^2 V_P}$ 。由于 ΔG_V 为负值,当 $|Z| < 1$ 时 r^* 有实根,当 $|Z| > 1$ 时 r^* 无实根。图 11-12 示出了这种情况的 $\Delta G-r$ 曲线。其中 a 曲线是 $|Z| < 1$ 时的情况, b 曲线是 $|Z| > 1$ 的情况。当驱动力不是很大(过冷度或过饱和度不很大)时,在 $\Delta G-r$ 曲线上出现两个极值点。在 $r=r_0$ 处,沿位错线形成大小为 r_0 的原子偏聚区。由于能垒相隔,这种原子偏聚区不能自发长大到 r_c ,但对形成不同成分的新相晶核有催化作用。当 $r=r_c$ 时, ΔG 达到极大值,该形核势垒相当于形核功, r_c 即为临界晶核半径。

当驱动力很大时,在 $\Delta G=f(r)$ 曲线上不出现形核势垒,此时任何尺寸的原子集团在位错线上都可能成为晶核。

应当指出,尽管过冷度不大时在位错上形核需要一定的形核功,但其大小不仅远低于均质形核,而且也低于晶界形核,因此固态相变时位错形核比晶界形核更为容易。据此,通过塑性变形增加晶体中的位错密度,便可促进析出相在晶内位错线处形核,避免在晶界集中析出,从而可以改变析出相的分布状态。

11.3.2.3 在层错上形核

固态相变时层错往往也是新相形核的有利场所。例如在 fcc 晶体中,若层错能较低,全位错会分解为扩展位错。扩展位错中的层错区实际上便是 hcp 晶体的密排面,这就为在 fcc 母相中析出 hcp 新相准备了结构条件。倘若在层错区有铃木气团,则又为新相的析出准备了成分条件,所以层错是新相形核的潜在位置。对层错形核,新相和母相之间应有如下的位向关系:

$$\begin{aligned} \{111\}_{fcc} &\parallel \{0001\}_{hcp} \\ \langle 1\bar{1}0 \rangle_{fcc} &\parallel \langle 11\bar{2}0 \rangle_{hcp} \end{aligned}$$

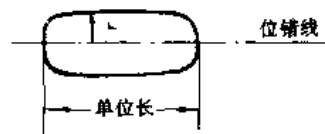


图 11-11 在位错线上形核示意图

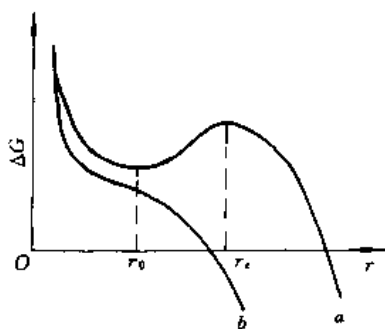


图 11-12 位错线上形核时 ΔG 与 r 的关系

这种位向关系导致新相与母相间形成低能的共格或半共格界面，使形核容易发生。

11.4 新相长大

新相晶核形成后，将向母相中长大。新相长大的驱动力也是两者之间的自由能差。当新相和母相成分相同时，新相的长大只涉及界面最近邻原子的迁移过程，这种方式的新相长大一般称为界面过程控制长大。当新相和母相成分不同时，新相的长大除需要上述的界面近邻原子的迁移外，还涉及到原子的长距离扩散，所以新相的长大可能受扩散过程控制或受界面过程控制。在某些情况下，新相长大甚至受界面过程和扩散过程同时控制。下面，讨论界面过程控制和扩散过程控制两种情况。

11.4.1 界面过程控制的新相长大

根据界面两侧原子在界面推移过程的迁动方式不同，将界面过程分为非热激活与热激活两种。

11.4.1.1 非热激活界面过程控制的新相长大

新相长大时，原子从母相迁移到新相不需要跳离原来位置，也不改变相邻的排列次序，而是靠切变方式使母相转变为新相。该过程不需热激活，因此是一种非热激活长大。

对于某些半共格界面，可以通过界面位错的滑动引起界面向母相中迁移，这种界面一般称为滑动界面。由滑动界面的迁移所导致的新相长大也是一种非热激活长大。如图 11-13 所示，在 fcc 结构和 hcp 结构间有一由肖克莱位错构成的可滑动半共格界面。这种界面从宏观上看可以是任意面，但从微观结构看，界面由一组台阶构成。台阶高度是两个密排面的厚度，台阶的宽面保持完全共格。由这种界面的特征可见，界面位错的滑移面在 fcc 结构和 hcp 结构中是连续的，位错的柏氏矢量与宏观界面成一定角度。当这组位错向 fcc 一侧推进时，将引起 fcc→hcp 转变，反之导致 hcp→fcc 转变。

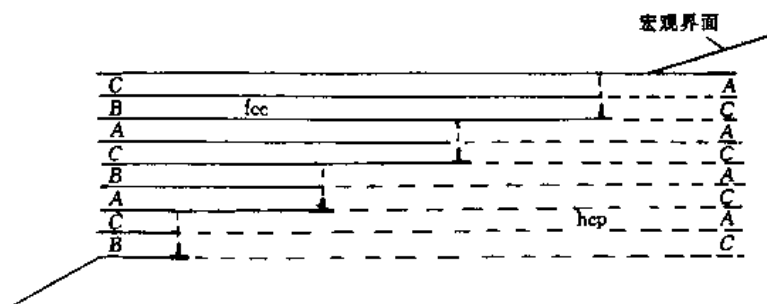


图 11-13 由一组肖克莱位错构成的 fcc 与 hcp 间可滑动界面

对于上述滑动界面，倘若界面位错为同一种位错，界面移动（即新相长大）时晶体会发生很大的宏观变形，从而引起很大的应变能。为了减少应变能，在界面上一般包含 fcc 结构中滑移面上的三种肖克莱位错。例如对于 fcc 中的 (111) 面，三种位错的柏氏矢量分别为 $\frac{a}{6} [11\bar{2}]$ 、 $\frac{a}{6} [1\bar{2}1]$ 、 $\frac{a}{6} [\bar{2}11]$ 。具有这种结构的界面滑动后不会发生大的宏观变形。

11.4.1.2 热激活界面过程控制的新相长大

这种新相的长大是靠单个原子随机地独立跳越界面面进行的。所谓热激活是指原子在

跳越界面时要克服一定的势垒, 需要热激活的帮助。对于一些无成分变化的转变, 如块状转变, 有序-无序转变等, 新相长大便受这种热激活界面过程控制。

若以 α 代表母相, β 代表新相, 两者在某一温度下的自由能如图 11-14 所示。图中 ΔG 为原子由母相 α 跳到新相 β 所需要的激活能, $\Delta G_{\alpha\beta}$ 为两相的自由能差, 即新相长大的驱动力。新相 β 长大过程中, 母相 α 中原子不断地跨越界面到达 β , 新相中的原子也不断反向跳到 α 上, 但两者的迁移频率是不同的, 其差值便促使新相 β 长大。设 ν 为原子的振动频率, 则从 α 相越过相界面到达 β 的频率 $\nu_{\alpha\beta}$ 为

$$\nu_{\alpha\beta} = \nu \exp(-\Delta G/kT) \quad (11-21)$$

其反向过程——原子从 β 相跨越相界面跳向 α 相 图 11-14 原子在相同成分 α 、 β 中的自由能的频率 $\nu_{\beta\alpha}$ 为

$$\nu_{\beta\alpha} = \nu \exp[-(\Delta G + \Delta G_{\alpha\beta})/kT] \quad (11-22)$$

由式 (11-21) 和式 (11-22) 得原子从 α 相转入 β 相的净迁移频率为

$$\nu_{\alpha\beta} - \nu_{\beta\alpha} = \nu \exp(-\Delta G/kT) [1 - \exp(-\Delta G_{\alpha\beta}/kT)] \quad (11-23)$$

当 β 相界面上铺满一层原子后, 整个界面便向母相 α 中推进 b 的距离 (b 为界面法线方向新相的面间距), 因此 β 相的长大速率为

$$u = b(\nu_{\alpha\beta} - \nu_{\beta\alpha}) = b\nu \exp(-\Delta G/kT) [1 - \exp(-\Delta G_{\alpha\beta}/kT)] \quad (11-24)$$

当相变温度很高时 (ΔT 很小), 由于 $\Delta G_{\alpha\beta} \ll kT$, $\exp(-\Delta G_{\alpha\beta}/kT) \approx 1 - \Delta G_{\alpha\beta}/kT$, 于是可得

$$u = b\nu \Delta G_{\alpha\beta}/kT \exp(-\Delta G/kT) \quad (11-25)$$

如果原子跨越相界的扩散系数 $D \approx b^2 \nu \exp(-\Delta G/kT)$, 则 β 相长大速率为

$$u = \frac{D}{b} \cdot \frac{\Delta G_{\alpha\beta}}{kT} \quad (11-26)$$

由式 (11-26) 可见, 当 ΔT 很小时, 新相长大速率正比于两相的自由能差, 并且随着温度的降低而增大。

当转变温度很低, ΔT 很大时, 由于 $\Delta G_{\alpha\beta} \gg kT$, $\exp(-\Delta G_{\alpha\beta}/kT) \approx 0$, 所以有

$$u = b\nu \exp(-\Delta G/kT) \approx \frac{D}{b} \quad (11-27)$$

显然, 随着转变温度的下降, 长大速率明显降低。由式 (11-26) 和式 (11-27) 还可看出新相长大具有如下特点:

- (1) 在相变的温度范围内, 总会存在某个温度, 在该温度下新相长大速率达最大值;
- (2) 当转变在恒温下进行, 由于 $\Delta G_{\alpha\beta}$ 和 D 均为常数, 新相将以恒速长大;
- (3) 由于长大速率与时间无关, 新相的线性尺寸与长大时间成正比。

当新相与母相完全共格时, 单个原子随机地从母相跳到新相去会增加长大的能量, 只有多个原子同时转移到新相才有可能被新相接收, 但是, 按这种机制长大时其长大速率将是很低的。为此, 具有共格界面新相的长大通常是按台阶机制。如图 11-15, AB 、 CD 、 EF 是共格界面, BC 、 DE 面是长大台阶, 台阶面是非共格的。因此, 原子容易被台阶面接收而使台阶侧向移动。当一个台阶扫过之后, 便使界面沿法线方向移动了一个台阶厚的距离。

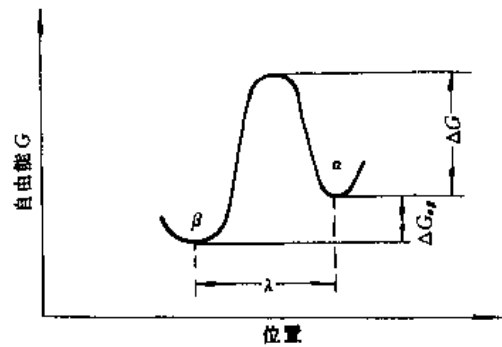


图 11-14 原子在相同成分 α 、 β 中的自由能

新相按这种机制长大时，一个很重要的问题就是长大过程中应不断地产生新的台阶。台阶的形成与侧向伸展相比，形成新台阶是困难的，因而台阶机制长大往往由共格宽面上产生新台阶的过程所控制。

应当指出，当界面按台阶机制迁移时，式(11-26)所示的长大速度与驱动力的关系不再成立。对于一些简单情况，长大速度与驱动力的平方成正比。对于复杂情况，两者间关系更为复杂。

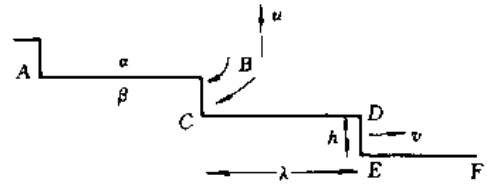


图 11-15 台阶机制长大示意图

11.4.2 长程扩散控制的新相长大

当新相与母相成分不同，且新相长大受控于原子长程扩散或者受界面过程与扩散过程同时控制时，新相长大速度一般通过母相与新相界面上的扩散通量来计算。

11.4.2.1 具有非共格平直界面的新相长大

如图 11-16 所示，母相α的初始浓度为 C_0 ，析出相β的浓度为 C_β 。当β相由α相中析出时，界面处α相中的浓度为 C_a 。由于 $C_a < C_0$ ，所以在母相中将产生浓度梯度 $\partial C/\partial x$ 。根据扩散第一定律，可求得在 dt 时间内，由母相通过单位面积界面进入β相中的溶质原子数为 $D_a(\partial C/\partial x) \cdot dt$ 。与此同时，β相向α相内推进了 dx 距离，净输运给β相的溶质原子数为 $(C_\beta - C_a) dx$ 。上面从两个不同角度获得的溶质原子净迁移量具有相同的意义，所以有

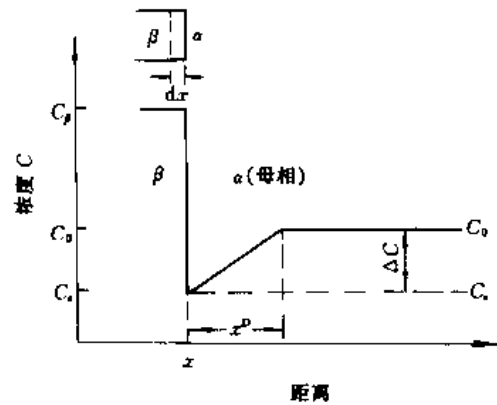


图 11-16 具有平直界面析出相长大时溶质浓度分布

$$D_a(\partial C/\partial x) \cdot dt = (C_\beta - C_a) dx \quad (11-28)$$

由此得长大速率为

$$u = \frac{dx}{dt} = \frac{D_a}{C_\beta - C_a} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (11-29)$$

由式(11-29)可见，新相β的长大速率与溶质原子在母相α中的扩散系数 D_a 及界面处α相中的浓度梯度 $\partial C/\partial x$ 成正比，与两相的成分差成反比。对于图 11-16 中所示的溶质浓度分布情况，其浓度梯度 $\frac{\partial C}{\partial x} \approx \Delta C/x^D$ ，其中 $\Delta C = C_0 - C_a$ ， x^D 为有效扩散距离，将此关系代入式(11-29)得

$$u = \frac{dx}{dt} = \frac{C_0 - C_a}{C_\beta - C_a} \frac{D_a}{x^D} \quad (11-30)$$

式(11-30)中的 x^D 不是一个定值，随着新相β的长大，需要的溶质原子数增加，为此 x^D 将随着时间增长而增大。在一级近似条件下，取 $x^D = \sqrt{D_a t}$ ，将此代入式(11-30)后得

$$u = \frac{dx}{dt} = \frac{C_0 - C_a}{C_\beta - C_a} \sqrt{\frac{D_a}{t}} \quad (11-31)$$

将式(11-31)积分后得到新相的线性尺寸 x 与时间 t 之间的关系为

$$x = 2[(C_0 - C_a)/(C_\beta - C_a)] \cdot (D_a t)^{1/2} \quad (11-32)$$

显然，当扩散系数为常数时，新相的大小与时间的平方根成正比。

11.4.2.2 具有台阶界面的新相长大

前面已讨论过的台阶长大是针对长大前后无成分变化的情况。若界面共格，且相变过程中伴有成分改变时，新相亦可按台阶机制长大，但此时非共格的台阶面侧向移动时要伴有溶质原子的长程扩散。在这种情况下，精确地解扩散方程求台阶附近的浓度场是比较复杂的，常用式 (11-30) 来近似估算台阶侧向移动速度。令有效扩散距离 $x^D = kh$ ，其中 k 是常数， h 是台阶高度，台阶侧向移动速度 v 可表示为

$$v = \frac{C_0 - C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha} \cdot \frac{D_\alpha}{kh} \quad (11-33)$$

如果台阶宽面的宽度为 λ ，则新相界面的推移速度为

$$u = \frac{C_0 - C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha} \cdot \frac{1}{k\lambda} \quad (11-34)$$

该式表明，只要各个析出物的扩散场不重叠，界面推移速度便反比于台阶宽面的宽度即台阶间距 λ 。

11.4.3 相变动力学

本节讨论固态相变时转变量与转变温度及转变时间的关系。对于 $\alpha \rightarrow \beta$ 型转变，转变量 f 是指在某一时间 β 相所占的体积分数。对于 $\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$ 型的脱溶转变， f 则定义为 t 时刻 β 相所占体积和转变完成后 β 相所占体积之比。在这两种情况下 f 都是从转变开始时的 0 变为转变终了时的 1。

当母相为高温相，新相为低温相时，随温度的降低转变速率先是增加，面后又降低。转变动力学曲线（即 TTT 曲线）具有如图 11-17 (a) 所示的 C 形曲线特征。当低温相向高温相转变时，通常随反应温度的升高，相变速率增加，其动力学曲线如图 11-17 (b) 所示。

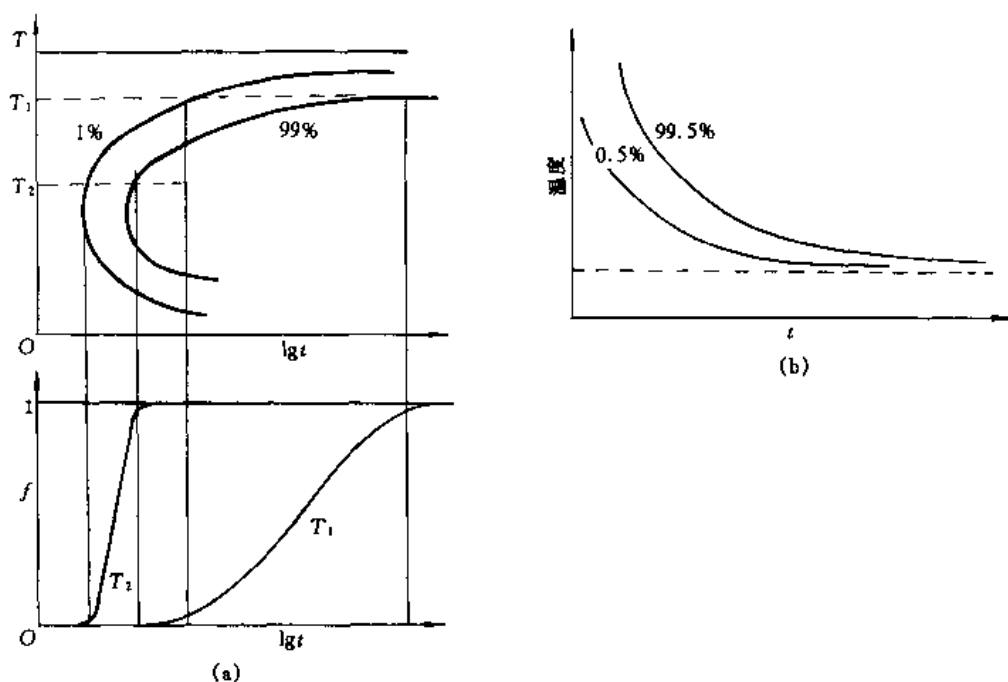


图 11-17 固态相变的综合动力学曲线 (TTT 曲线)

(a) 降温反应; (b) 升温反应

固态相变时，转变量与温度、时间的关系亦遵守 Avrami 方程，即

$$f = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (11-35)$$

对于不同类型的形核与长大过程， n 值不同，其值在 1~4 之间变化。对于界面过程控制长大的情况，形核率为恒值时 $n=4$ 。若形核率随时间增加， $n>4$ ；形核率随时间减少， $n<4$ 。在晶界形核并且形核饱和后 $n=1$ ，在晶棱形核并饱和后 $n=2$ 。对于扩散控制长大的情况，其 n 值也是根据形核率的变化及长大方式不同而不同，各种条件下的 n 值可参看表 11-1。应当指出，只要形核机制不发生变化， n 值便与温度无关。由于 K 值与形核和长大速度均有关，因而该值明显受温度的影响。

表 11-1 Avrami 方程中的 n 值

情 况	n 值
(a) 多形性相变，非连续脱溶，共析分解，界面控制长大等	
形核率增加	>4
形核率为恒定值	4
形核率减小	3~4
零形核率	3
界面形核（饱和后）	1
晶粒棱边形核（饱和后）	2
(b) 扩散控制长大	
新相由小尺寸长大，形核率增加	>2.5
新相由小尺寸长大，形核率为恒值	2.5
新相由小尺寸长大，形核率减小	1.5~2.5
新相由小尺寸长大，零形核率	1.5
新相具有相当尺寸长大	1~1.5
针状、片状新相具有有限长度，两相远离	1
长柱体（针）的加厚（端际完全相遇）	1
很大片状新相加厚（边际完全相遇）	0.5
薄膜	1
丝	2
位错上沉淀（很早期）	约 0.5

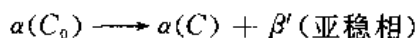
11.5 过饱和固溶体的脱溶

许多固溶体的溶解度具有随温度降低而减小的特征。如图 11-18，若将成分为 C_0 的合金加热到 T_1 温度保温后，将获得单相固溶体。将此状态的合金过冷到溶解度曲线以下某一温度保温，或者将其快冷至足够低的温度，然后再重新加热至溶解度曲线下某一温度时效，都将会发生过饱和固溶体的脱溶反应。根据合金成分、结构缺陷及时效温度的不同，过饱和固溶体的脱溶有连续脱溶和不连续脱溶两种方式。

11.5.1 连续脱溶

11.5.1.1 连续脱溶的特征

过饱和母相在连续脱溶过程中,往往在平衡脱溶相出现之前会出现一个、两个或多个亚稳脱溶相,其典型的反应式为

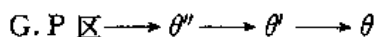


新相通常以分散、孤立的小颗粒形核,然后向母相中生长。当脱溶相与母相的结构和点阵常数都很接近时,两者可以保持共格,此时新相呈圆盘状或片状、针状析出。当脱溶相与母相的结构相差悬殊时,两者之间形成非共格界面,此时新相呈等轴状析出。对于这种连续型脱溶转变,最终将剩有一定数量的母相 α ,并且这些 α 的晶粒外形及位向关系均不发生改变。 β' 相的析出将导致剩余 α 相中的成分发生改变,但这种成分变化是连续的。由于连续脱溶过程中的成分变化需要原子的长程扩散,因而这种脱溶反应的速率几乎被原子的扩散速率所控制。

11.5.1.2 脱溶序列

过饱和固溶体时效处理时,往往在平衡相之前会出现亚稳相,时效温度愈低,出现的亚稳相愈多,通常会形成一个析出序列。

参阅图 11-19 所示的 Al-Cu 相图,考虑 $w(\text{Cu}) = 4.5\%$ 的 Al-Cu 合金,将其加热至 550°C 保温一定时间后淬冷到室温,得到过饱和的 α' 固溶体。此后再将过饱和的 α' 相重新加热至 130°C 时效处理,则随着时间的增长,脱溶相将按如下序列出现



其中 θ 为平衡脱溶相,其余 3 个互不相同的脱溶物均为亚稳相。

G.P. 区: 这种亚稳相是溶质原子的偏聚区,其平均成分 $w(\text{Cu})$ 约为 90%。电子显微观察表明, G.P. 区具有圆盘形的轮廓,直径约为 8nm,厚度约为 0.3~0.6nm。它们与母相 α 具有相同的结构,并且具有完全共格的界面。在 α 基体中 G.P. 区均匀分布,密度约为 10^{18} 个/ cm^3 。这种微小富 Cu 的脱溶相是在 1930 年最先由纪尼埃 (Guinier, A) 和普雷斯頓 (Preston, G.D.) 各自独立发现的,故简称为 G.P. 区。

θ'' 相: θ'' 相成分接近 CuAl_2 , 具有正方点阵 $a=b=0.404\text{nm}$, $c=0.768\text{nm}$, 其形貌也呈与 G.P. 区相似的圆盘状,厚度约为 2nm,直径约为 30nm。 θ'' 相在母相中均匀形核,形核方式可能是在 G.P. 区溶解后重新形核,也可能是由 G.P. 区转化而成。该相与母相间也具有共格界面,取向关系为 $\{001\}_{\theta''} // \{001\}_{\alpha}$, $[001]_{\theta''} // [001]_{\alpha}$ 。为了保持共格,在界面区域将产生很大的点阵畸变,这种共格应变是合金强化的重要原因。

θ' 相: θ' 相是 Al-Cu 合金时效过程中析出的又一过渡相,成分为 $\text{Cu}_2\text{Al}_{3.6}$ 。它的尺寸达 100nm 以上,在光学显微镜下便可被观察到。 θ' 相亦为正方结构 $a=b=0.404\text{nm}$, $c=0.58\text{nm}$,与母相半共格,取向关系为 $\{100\}_{\theta'} // \{100\}_{\alpha}$,时效过程中 θ' 相往往在位错线和

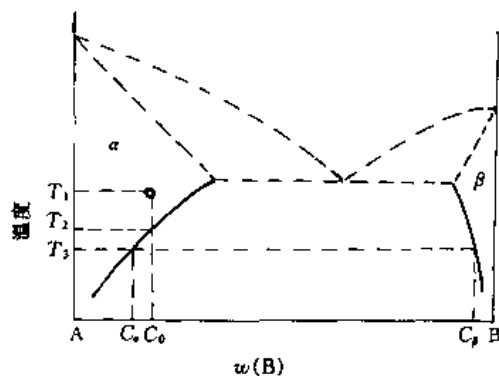


图 11-18 过饱和固溶体时效
脱溶的热力学说明

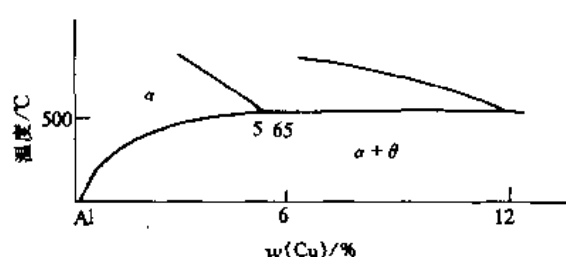


图 11-19 Al-Cu 部分相图

亚组织边界形核，并且随着该相的析出合金的硬度降低。

θ 相： θ 相为平衡相，成分为 CuAl_2 ，具有正方结构， $a=b=0.606\text{nm}$ ， $c=0.487\text{nm}$ ，在晶界上非均匀形核，与母相间形成非共格界面。

在脱溶序列中，后三种脱溶相是从前一种脱溶相转化而来还是直接由母相中产生，现尚无肯定的结论，但现在已有一定实验证据表明最可能是由母相中直接形成的。

图 11-20 是几种不同成分的 Al-Cu 合金在 130°C 时效时硬度随时间变化曲线。由图可见，最佳的强化效应是在 θ' 相形成之前。这表明主要的强化作用是来自位错及很小的共格 G.P 区及 θ'' 相之间的相互作用。 θ' 相的出现，逐渐使合金硬度降低，特别是 θ 相形成后，合金显著软化。

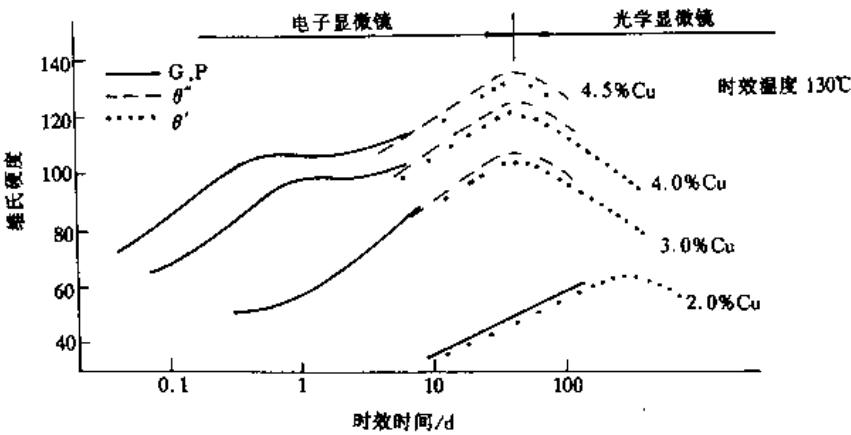


图 11-20 Al-Cu 合金的时效硬化曲线

在许多其它时效硬化型合金中也存在与 Al-Cu 合金类似的脱溶序列。表 11-2 列出在 10 种合金系中观察到的脱溶序列。由表可见，G.P 区和过渡相并不是在所有时效硬化合金中都能同时出现。一般来说，只有当溶质与溶剂原子半径相差 $<12\%$ ，并且平衡析出相的成分或结构与基体差异较大时，才会出现 G.P 区和过渡相。G.P 区的形状除圆盘状外，还有杆状和球状。当溶质原子与溶剂原子半径差 $<3\%$ 时，G.P 区易呈球状。

表 11-2 几种合金的脱溶序列

基 体	合 金	析 出 序 列	平 衡 析 出 相
铝	Al-Ag	G.P (球) $\rightarrow \gamma'$ (片) \rightarrow	γ (Ag_2Al)
	Al-Cu	G.P (盘) $\rightarrow \theta''$ (盘) $\rightarrow \theta'$ \rightarrow	θ (CuAl_2)
	Al-Zn-Mg	G.P (球) $\rightarrow \eta'$ (片) \rightarrow	η (MgZn_2)
	Al-Mg-Si	G.P (杆) $\rightarrow \beta'$ \rightarrow	β (Mg_2Si)
	Al-Mg-Cu	G.P (杆, 球) $\rightarrow S'$ \rightarrow	S (Al_2CuMg)
铜	Cu-Be	G.P (盘) $\rightarrow \gamma'$ \rightarrow	γ (CuBe)
	Cu-Co	G.P (球) \rightarrow	β (Co)
铁	Fe-C	ϵ 碳化物 (盘) \rightarrow	Fe_3C (条)
	Fe-N	α'' (盘) \rightarrow	Fe_4N
镍	Ni-Cr-Ti-Al	γ' (方) \rightarrow	γ (Ni_3Ti , Al)

除上述类型的合金外, 还有些合金脱溶过程中不析出 G.P 区和过渡相, 时效过程中直接析出平衡相。这种平衡相一旦析出, 只要时效温度不变就不会溶解。直接析出平衡相有两种情况, 一是析出相与基体界面上具有低界面能, 二是析出相的晶体对称性与基体不同。例如 Ni-Al 高温合金中的时效脱溶属于前一种情况, 而在立方点阵中析出正方点阵的脱溶相则属于后一种情况。

11.5.1.3 空位在脱溶过程中的作用

时效型合金经高温加热及快速冷却后, 在获得过饱和固溶体的同时, 也获得了相当数量的过饱和空位。这些过饱和空位的存在, 极大地加速了原子的扩散, 从而加速脱溶相的析出过程。例如, $w(\text{Al}) = 2\%$ 的 Al-Cu 合金经 520°C 淬火, 然后在室温 (27°C) 时效, 根据 G.P 区形成时间估算出 Cu 在 Al 中的扩散系数为 $2.8 \times 10^{-22} \text{m}^2/\text{s}$, 而采用常规方法测得的 27°C 时 Cu 在 Al 中的扩散系数为 $2.3 \times 10^{-29} \text{m}^2/\text{s}$, 前者是后者的 1.2×10^7 倍。

G.P 区形成时 Cu 具有较大的扩散系数可归因于过饱和空位。由于 Cu 在 Al 中是置换型原子, 所以 Cu 的扩散系数可写为

$$D = \text{常数} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E + \Delta E_v}{kT}\right) \quad (11-36)$$

式中 ΔE 为 Cu 原子的迁移激活能; ΔE_v 为空位形成能。利用空位平衡浓度与温度的关系 $n_v = \text{常数} \cdot \exp(-\Delta E_v/kT)$ 式 (11-36) 可写为

$$D = \text{常数} \cdot n_v \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (11-37)$$

由于 G.P 区是由 520°C 快冷至室温后形成的, 因此形成 G.P 区时空位浓度近似等于 520°C 时空位的平衡浓度。根据式 (11-37), 上述两种情况下的扩散系数比值可以写为

$$\frac{n_v(520^\circ\text{C})}{n_v(27^\circ\text{C})} = \exp\left[-\frac{\Delta E_v}{k} \frac{793 - 300}{793 \times 300}\right] \quad (11-38)$$

将实测的 $\Delta E_v = 9.623 \times 10^5 \text{J/mol}$ 代入上式得, 这一比值约为 10^{10} 。考虑到实际淬冷过程中将有一部分空位散失, 合金经 520°C 淬冷至 27°C 时铜的扩散系数比 27°C 时的平衡值高出 1.2×10^7 倍是合理的。

合金时效过程中无脱溶物区域 (PFZ) 的出现, 可进一步说明时效过程中空位的作用。我们知道, 位错、晶界等晶体缺陷都是过饱和空位的阱。由于空位扩散较快, 在合金淬冷过程中不可避免地要有部分空位逸散到晶界上, 因此, 在晶界附近造成一个低空位浓度区, 当该区域内过饱和空位浓度达不到脱溶相析出要求时, 便无脱溶相析出。根据上述分析, PFZ 的宽度应由空位浓度分布来确定。冷却速度愈快, 低空位浓度区愈窄, 因而形成的 PFZ 宽度应愈窄。图 11-21 (a)、(b) 分别示出了晶界附近空位浓度的分布和 PFZ 宽度与临界空位浓度、冷速之间的关系。

11.5.1.4 脱溶物粗化——Ostwald 熟化

在脱溶后期, 脱溶相已为平衡相, 尽管其成分与相对量已接近平衡态的数值, 但由于分散细小的颗粒使系统有很高的界面能。为了减小总的界面能, 高密度的细小脱溶物倾向于粗化成具有较小总界面、低密度分布的较大颗粒, 即发生颗粒的粗化。Ostwald 在 1900 年首先研究了颗粒粗化问题, 文献中把这种颗粒粗化称为 Ostwald 粗化或 Ostwald 熟化。

在任一沉淀硬化试样中, 因形核与长大速度的不同, 脱溶物总会存在一个尺寸范围。考

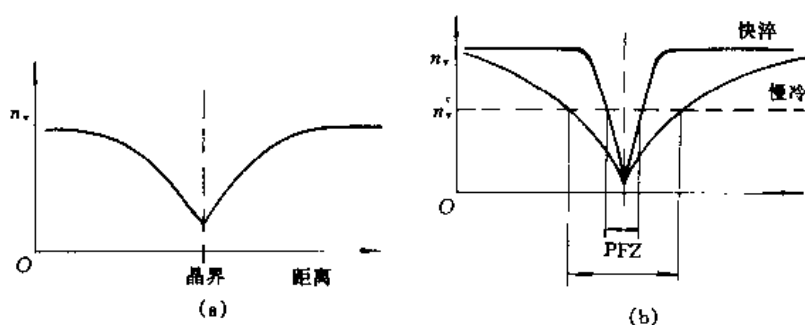


图 11-21 晶界附近空位浓度对 PFZ 宽度的影响

(a) 晶界附近的空位浓度分布; (b) PFZ 宽度与临界空位浓度及冷速间的关系

虑图 11-22 所示分散在 α 相中的两个相邻、但大小不同 ($r_1 > r_2$) 的球形 β 脱溶相颗粒。由于吉布斯-汤姆逊效应, 与小颗粒处于亚平衡的 α 相浓度 $C(r_2)$ 将明显高于与大颗粒处于亚平衡的 α 相浓度 $C(r_1)$ 、该浓度差将引起在 α 相中小颗粒周围的溶质原子向大颗粒周围扩散。扩散一旦发生, 原有的亚平衡被破坏。为了维持脱溶相与基体界面处的浓度平衡, 必将发生小颗粒的溶解变小和大颗粒的不断长大, 最终导致颗粒粗化。

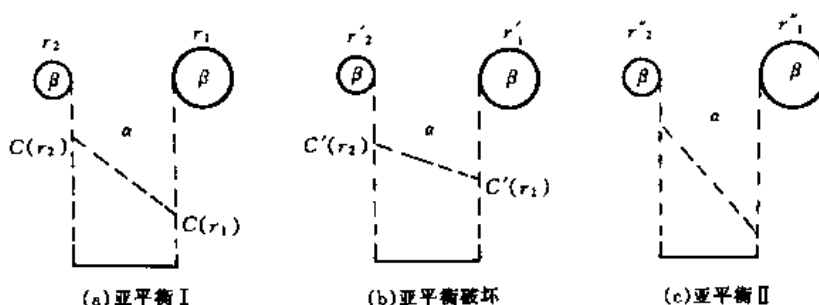


图 11-22 颗粒粗化示意图

为估算脱溶颗粒粗化速度, 考虑一半径为 r 的球形 β 脱溶颗粒。设 β 相具有固定成分 C_β , 与其平衡的母相 α 成分为 $C_\alpha(r)$, 远离析出相的母相成分为 $C_0 \approx C_\alpha(\bar{r})$, $C_\alpha(\bar{r})$ 为与平均粒子半径 \bar{r} 所对应的基体浓度。当 β 相颗粒以速度 $\frac{dr}{dt}$ 长大时, 单位时间内吸收的溶质量为 $\frac{dr}{dt} \cdot 4\pi r^2 [C_\beta - C_\alpha(r)]$ 。很明显, 这些溶质原子需要通过基体中的扩散来提供。令 ρ 为包围该颗粒某一球面的曲率半径, 通过该面流向脱溶颗粒的溶质通量为 $4\pi\rho^2 D \frac{dC}{d\rho}$ 。

$$\text{令} \quad \frac{dr}{dt} 4\pi r^2 [C_\beta - C_\alpha(r)] = 4\pi\rho^2 D \frac{dC}{d\rho}$$

整理后得

$$\frac{d\rho}{\rho^2} = \frac{DdC}{\frac{dr}{dt} \cdot r^2 [C_\beta - C_\alpha(r)]} \quad (11-39)$$

式中左端 ρ 的积分限是从 r 到 ∞ , 右端 C 的积分限从 $C_\alpha(r)$ 到 $C_\alpha(\bar{r})$, 积分后得

$$\frac{dr}{dt} = \frac{D[C_a(\bar{r}) - C_a(r)]}{r[C_\beta - C_a(r)]} \quad (11-40)$$

对于稀溶体，吉布斯-汤姆逊方程为

$$C_a(r) = C_a(\infty) \left(1 + \frac{2\sigma V_m}{RT\bar{r}} \right) \quad (11-41)$$

式中 $C_a(\infty)$ 是粒子曲率半径为 ∞ 时界面处母相的浓度； σ 是界面能； R 是气体常数； V_m 为摩尔体积。将式 (11-41) 代入式 (11-40)，并取 $C_\beta - C_a(r) \approx C_\beta - C_a(\infty)$ 得

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2D\sigma V_m C_a(\infty)}{[C_\beta - C_a(\infty)]RT} \frac{1}{r} \left(\frac{1}{\bar{r}} - \frac{1}{r} \right) \quad (11-42)$$

将式 (11-42) 中的 $\frac{dr}{dt}$ 与 r 之间的关系作图，可以
更明显地看出两者之间的关系，见图 11-23。

当 $r = \bar{r}$ 时， $\frac{dr}{dt} = 0$ ，这种尺寸的颗粒既不长大，也不溶解。

当 $r < \bar{r}$ 时， $\frac{dr}{dt} < 0$ ，小颗粒溶解，且颗粒愈小，溶解速度愈快。

当 $r > \bar{r}$ 时， $\frac{dr}{dt} > 0$ ，大颗粒长大。在 $\bar{r} < r < 2\bar{r}$ 的尺寸范围内，颗粒尺寸愈大，长大速度愈快。

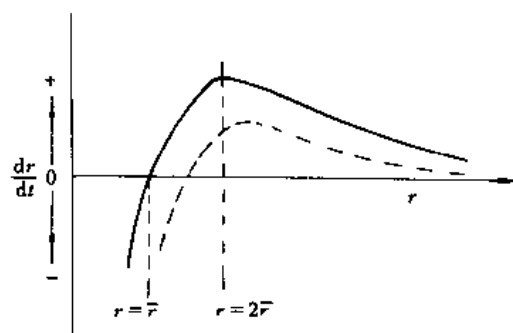


图 11-23 粒子粗化速度和粒子半径的关系

快。 $r = 2\bar{r}$ 时颗粒长大速度最大。当 $r > 2\bar{r}$ 时，颗粒虽然继续长大，但长大速度逐渐减慢。

随着颗粒粗化的进行， \bar{r} 逐渐增大，各种尺寸颗粒的粗化速度都相应降低，此时 $\frac{dr}{dt}$ 与 r 之间的关系如图 11-23 中的虚线所示。

\bar{r} 随时间的变化规律可通过如下处理得到

$$\frac{d\bar{r}}{dt} \approx \left(\frac{dr}{dt} \right)_{\max} = \frac{D\sigma V_m C_a(\infty)}{2[C_\beta - C_a(\infty)]RT(\bar{r})^2} \quad (11-43)$$

积分后得

$$(\bar{r}_t)^3 - (\bar{r}_0)^3 = \frac{3}{2} \frac{D\sigma V_m C_a(\infty)}{[C_\beta - C_a(\infty)]RT} t \quad (11-44)$$

式中 \bar{r}_t 为 t 时刻粒子的平均半径； \bar{r}_0 为初始时平均半径。由式 (11-44) 知，脱溶相的平均半径 \bar{r}_t 随着 $t^{1/3}$ 的关系增大，并与 σ 、 $C_a(\infty)$ 的立方根成正比。由此可以看出，共格界面的脱溶颗粒要比非共格脱溶颗粒粗化慢，降低溶质在基体中的溶解度也会使颗粒粗化速度减慢。

11.5.2 不连续脱溶

11.5.2.1 不连续脱溶的特征

考虑如图 11-24 (a) 所示的部分相图，成分为 C_0 的合金从 T_1 温度快冷至 T_2 温度保温，会发生过饱和固溶体的不连续脱溶。其脱溶产物为交替排列的 α 与 β 两相混合物，它们通常在母相 α 的晶界形核，然后呈胞状向相邻晶粒之一中长大，如图 11-24 (b) 所示。

不连续脱溶反应式可以写为 $\alpha(C_0) \longrightarrow \alpha'(C_\alpha) + \beta(C_\beta)$ 。 β 相为晶体结构、成分均与母相不同的平衡相， $\alpha'(C_\alpha)$ 相的结构与母相相同，但成分与母相不同，其溶质含量明显

低于 C_0 ，但比平衡值 C_α 稍高。

不连续脱溶的重要特征是，脱溶胞中的两相均与母相存在着成分与结构的不连续性，即在 $\alpha' (C_\alpha') / \alpha (C_0)$ 、 $\beta (C_\beta) / \alpha (C_0)$ 的界面上，不仅成分突变，而且晶体位向也突然变化。图 11-25 是 Fe-Mo 及 Fe-Zn 合金在 600℃ 时效时的成分及点阵常数随位置的变化，从中可清楚地看到跨越界面时结构及成分的不连续性。

11.5.2.2 胞状脱溶物的生长

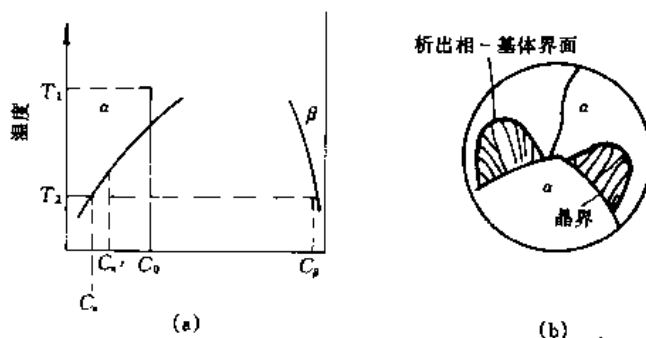


图 11-24 不连续脱溶

(a) 含有 α 与 β 固溶线的部分相图；(b) 不连续脱溶示意图

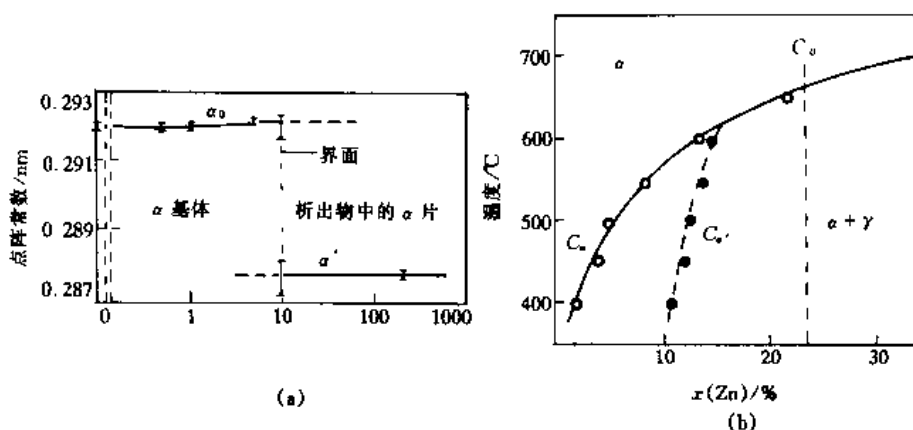


图 11-25 不连续脱溶时合金的结构及成分的不连续性

(a) $x(\text{Mo}) = 20\%$ 的 Fe-Mo 合金在 600℃ 时效后，跨越界面处 α 相与 α' 相点阵常数的变化；

(b) $x(\text{Zn}) = 23.5\%$ 的 Fe-Zn 合金的 C_α 及 C_β 。

胞状脱溶物在晶界形核时，与相邻晶粒之一形成不易移动的共格界面，而与另一晶粒间形成可动的非共格界面，因此这种脱溶物仅向一侧长大，见图 11-24 (b)。在生长方式上，不连续脱溶与共析反应颇为相似，其脱溶物片层的端向延伸及侧向扩展都是以两相相协的方式完成的。

不连续脱溶通常发生在代位固溶体中，胞状脱溶物的长大常被晶界扩散所控制。与连续脱溶相比，不连续脱溶溶质的扩散距离很短，仅为 $1\mu\text{m}$ 左右，相当于片层间距的数量级。

考虑如图 11-26 所示的胞状脱溶物长大模型，脱溶物与基体的边界是一个具有 λ 厚的平面。脱溶物长大时，该界面向前推进导致成分为 C_0 的母相转变为 $\alpha' (C_\alpha')$ 与 $\beta (C_\beta)$ 片层相间的混合物。由于这种转变的溶质扩散是在 λ 厚的界面内完成的，因而可以由此出发求得脱溶区向母相中的长大速度。

在 λ 厚的边界内，一个 β 相片层单位时间内摄取溶质原子的量为

$$J_{\text{摄取}} = \frac{1}{S_\beta \cdot 1} \frac{dm}{dt} = R(C_\beta - C_0) \quad (11-45)$$

式中 R 为界面向基体中推进的速度; $C_\beta - C_0$ 为基体 α 转变为 β 相时溶质的增量。 β 相所摄取的这些溶质原子是通过它们在边界的扩散来完成的, 单位时间通过该边界从 α' (C_α) 前沿扩散到 β (C_β) 前沿溶质原子的量为

$$J_{\text{扩散}} = \frac{1}{2(\lambda + 1)} \frac{dm}{dt} = D_b \frac{C_0 - C_\alpha}{S_0/2} \quad (11-46)$$

式中 D_b 为溶质原子在晶界的扩散系数; $S_0/2$ 为扩散距离 (之所以取该值, 是因为相对于 α' (C_α) 来说, β 片很小)。在 α 片的中心

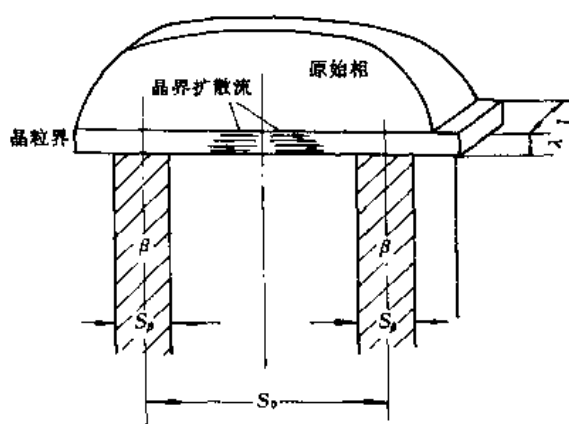


图 11-26 不连续脱溶区生长示意图

处界面上, 成分取为 C_0 , 在 β/α (C_0) 界面处与 β (C_β) 局部平衡的基体浓度为 C_α , 因此 $(C_0 - C_\alpha) / (S_0/2)$ 即为沿界面驱动溶质原子扩散的浓度梯度。

当脱溶物处于稳态生长时, $J_{\text{摄取}} = J_{\text{扩散}}$, 因此有

$$R = \frac{4D_b\lambda}{S_\beta \cdot S_0} \cdot \frac{C_0 - C_\alpha}{C_\beta - C_0} \quad (11-47)$$

上式中 S_β 和 S_0 是两个相关的参数, 利用质量平衡 $C_0 (S_0 \cdot \lambda + 1) = C_\beta (S_\beta \cdot \lambda + 1) + C_\alpha [(S_0 - S_\beta) \cdot \lambda + 1]$ 可求得两者关系为

$$S_\beta = \frac{C_0 - C_\alpha}{C_\beta - C_\alpha} \cdot S_0 \quad (11-48)$$

将式 (11-48) 代入式 (11-47) 中得

$$R = \frac{4D_b\lambda}{QS_0^2} \left(\frac{C_\beta - C_\alpha}{C_\beta - C_0} \right) \quad (11-49)$$

式中 $Q = (C_0 - C_\alpha) / (C_\beta - C_\alpha)$ 。考虑到 $C_\alpha \ll C_\beta$, $C_0 \ll C_\beta$, 式 (11-49) 可以近似写为

$$R = \frac{4D_b \cdot \lambda}{Q \cdot S_0^2} \quad (11-50)$$

当合金成分 C_0 和析出温度一定时, Q 为常数, λ 通常取 0.5nm, 因此界面向基体中推进的速度正比于 D_b/S_0^2 , 即胞状脱溶区的长大速度取决于界面过程的速率。

不连续脱溶可能在许多合金中发生, 如 Cu-Mg、Cu-Ti、Cu-Be、Cu-Sb、Cu-Sn、Cu-In、Cu-Cd、Cu-Ag、Fe-Mo、Fe-Zn 等。过去曾认为不连续脱溶会干扰有利于强化的连续脱溶, 所以应当避免。但现已证实, 通过对不连续脱溶反应的控制, 可以获得比共晶合金组织细得多的片层组织, 这种细的片层组织对于定向排列的复合材料机械性能及电磁性能都是有利的。

11.6 共析转变

考虑图 11-27 所示的二元相图, 共析合金由 γ 相区冷却到共析转变温度以下, 亚共析合金和过共析合金过冷到影线区域时, 均会发生 $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$ 的共析转变。和共晶转变相似, 这种转变也是新相的形核长大过程, 但由于这种转变是在固态下进行的, 原子扩散缓慢, 因而其转变速率远低于共晶转变。

11.6.1 共析转变的形核

共析转变时,新相常在母相的晶界处形核。根据 γ 相晶界结构和成分的不同,领先形核的相可能是 α 也可能是 β 。领先相形成时通常与相邻晶粒之一有一定的位向关系,而与另一晶粒无特定位向关系。现假定 α 为领先相,当其与 γ_1 晶粒共格领先形核后(图11-28(a)),它周围的 γ 相中将富集B组元,这就为 β 相的形核创造了条件。 β 相的晶核可能在靠近 α 晶核的 γ_1 - γ_2 晶界上形核,也可能在 α - γ_2 界面上形核(图11-28(b))。在 γ_1 - γ_2 晶界形核时, β 相亦与 γ_1 晶粒有特定取向关系。当其在 α - γ_2 界面上形核时, α 、 β 与 γ_2 均无共格关系,而 α 与 β 间则保持半共格,这种形核方式称为诱发形核。

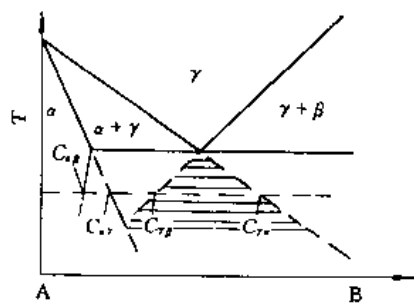


图 11-27 含 $\gamma \rightarrow \alpha + \beta$ 共析反应的相图

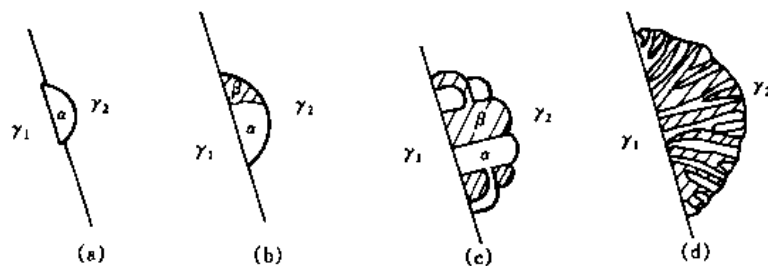


图 11-28 共析转变形核和生长示意图

11.6.2 共析体的生长

相邻接的 α 和 β 晶核出现后,便开始生长。两个新相的核心一方面以配对方式向前沿的 γ_2 晶粒内生长,一方面又通过搭接或交替形成新片的方式进行侧向扩展(图11-28(c)),最后长成团状的共析体团域,见图11-28(d)。

在共析晶核长大过程中,交替相邻的 α 和 β 相的前沿分别排出A和B组元原子,两种原子的交互扩散将导致两相的同时长大(图11-29)。溶质原子可能在 γ 、 α 、 β 中进行体积扩散,也可能沿 α 、 β 与 γ 相的界而进行扩散。然而,对合金中共析反应速率的定量测定结果表明,若扩散按体积扩散的方式进行时,共析转变的速率不可能达到实测值那么高,由此断定共析转变时原子的扩散可能是沿新相与母相间的界面进行的,至少相界扩散应当起到不可忽视的作用。

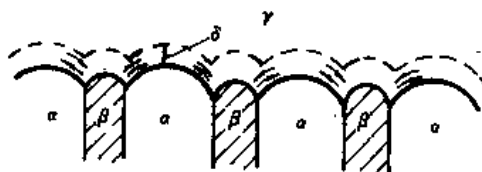


图 11-29 共析体生长时溶质原子的扩散模型

共析体中片间距 S 是一个很重要的参数,它的大小主要取决于共析转变温度。转变温度愈低,片间距愈小。在恒温转变时片间距基本保持恒定,这种片间距与转变温度的关系,可以通过考查共析转变时系统自由能的变化求得。共析转变时,形成单位体积共析体团域系统自由能的变化为

$$\Delta G = -\Delta G_v + A\sigma \quad (11-51)$$

式中 ΔG_v 为体积自由能； A 为单位体积共析体中 α/β 间总界面面积； σ 为 α/β 间的界面能。由于单位体积共析领域中的层片数为 $1/S$ ，每一层片有两个界面，因此有 $A=2/S$ 。当 $\Delta G=0$ 时，共析领域将停止生长，设此时的片间距为 S_m ，则

$$S_m = \frac{2\sigma}{\Delta G_v} \quad (11-52)$$

由于过冷度 ΔT 增大时 ΔG_v 增大，所以 S_m 随转变温度的降低而减小，即共析组织随过冷度的增大而变得细密。

共析转变的速率也明显地受转变温度的影响。转变温度高时，尽管原子有很强的扩散能力，但由于转变驱动力小，因而转变速率较低。当转变温度低时，虽然转变驱动力很大，但原子的扩散能力明显降低，因而转变速率也较低。显然，只有在中等温度范围内，其转变速率才可能达到最大，故这种反应的等温转变曲线具有“C”形特征。

11.7 失稳分解

失稳分解是处于热力学不稳定状态下多组元固溶体中发生的相分离过程。凡其相图中存在固溶度间隙的系统都可能发生这种分解。典型例子有合金、玻璃等。

图 11-30 (a)、(b) 分别是具有固溶度间隙的二元相图及 T_1 温度下的自由能-成分曲线。现考虑一个速冷到 T_1 温度的均匀体系产生成分起伏时自由能的变化。设此均匀体系的平均成分为 C_0 ，摩尔自由能为 $G(C_0)$ ，当体系产生 ΔC 成分起伏时自由能变化为

$$\Delta G = \frac{1}{2}[G(C_0 + \Delta C) + G(C_0 - \Delta C)] - G(C_0) \quad (11-53)$$

$$\begin{aligned} \text{由于} \quad G(C_0 + \Delta C) &= G(C_0) + \Delta C G'(C_0) + \frac{\Delta C^2}{2} G''(C_0) + \dots \\ G(C_0 - \Delta C) &= G(C_0) - \Delta C G'(C_0) + \frac{\Delta C^2}{2} G''(C_0) - \dots \end{aligned}$$

因此有

$$\Delta G = \frac{1}{2} G''(C_0) \Delta C^2 \quad (11-54)$$

由该式看出，在 $G''(C_0) > 0$ 的成分区间，出现成分起伏时系统的自由能增高。在 $G'' < 0$ 的成分范围内，任何成分起伏的产生都将导致系统自由能降低，图 11-30 (b) 中 $G''=0$ 的拐点即为该温度下发生失稳分解的界点。

不同温度下拐点的连线（称为化学拐点线）如图 11-30 (a) 中的虚线所示，凡成分位于拐点线内的合金在相应温度下都会自发的分解为富 A 和富 B 的偏聚区。这种母相的失稳分解一般不经历形核阶段，不产生另一种晶体结构，也不存在明显的界面。在原子扩散方面，母相的失稳分解与形核分解有着明显的不同，后者溶质原子经历下坡扩散，新相与母相间的成分不连续变化。前者溶质原子发生上坡扩散，并且在分解的初期成分连续变化。形核分解与失稳分解时的成分变化如图 11-31 所示。

失稳分解发生后，固溶体中将产生成分梯度，这将引起固溶体的点阵常数及化学键发生变化，从而导致系统能量的增高。由点阵常数变化所增加的能量称为应变能，由化学键变化增加的能量称为梯度能，两者均对失稳分解起阻碍作用。显然，考虑了这两部分能量

之后,发生失稳分解的条件已不是简单的 $\Delta G < 0$,而是要求 ΔG 的绝对值大于上述两种能量之和。

通常,梯度能对失稳分解的影响较小,仅在原子扩散距离小时(即溶质富集区与贫瘠区尺寸较小)影响比较明显;当扩散距离较大时,它的影响可以忽略。

应变能对失稳分解有明显的影响,即使在忽略梯度能的情况下,由于它的作用,实际能发生失稳分解的界线已不再是 $G''=0$ 的化学拐点线,而是在此线之下由 $G''+2\eta^2Y=0$ 决定的共格拐点线,式中 $\eta=\frac{1}{a_0}\frac{da}{dc}$ (a_0 为成分均匀时固溶体的点阵常数); $Y=E/1-\nu$ (E 为弹性模量, ν 为泊松比)。由此可知,实际发生失稳分解的温度要低于由化学拐点线所确定的分解温度。例如,对于固溶度间隙很大的Au-Ni合金系,其失稳分解温度要比

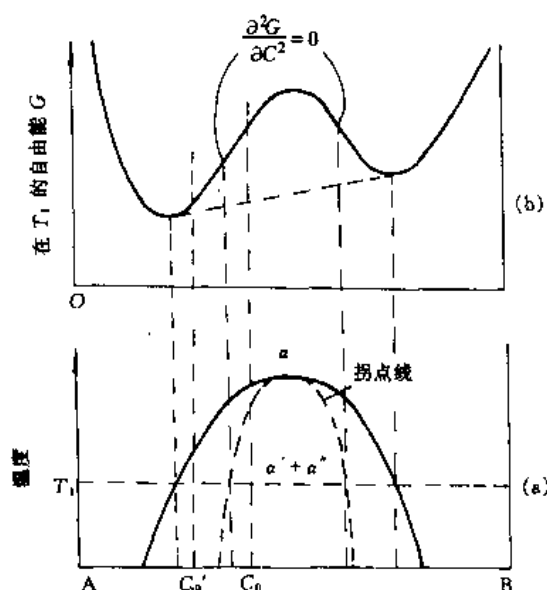


图 11-30 失稳分解

(a) 带有溶解度间隙的二元相图;
(b) T_1 温度下的自由能-成分曲线

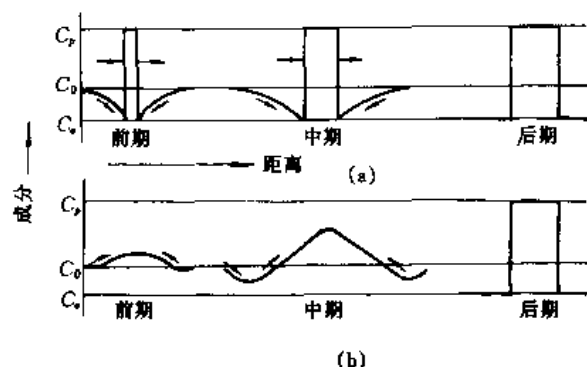


图 11-31 形核分解 (a) 与失稳分解 (b) 的成分变化

化学拐点温度低 $400\sim 800^\circ\text{C}$ 。

11.8 马氏体相变

马氏体最初只是指钢从奥氏体相区淬火后得到的组织,由奥氏体向马氏体的相变过程称为马氏体相变。由于这种相变发生在很大过冷状态下,相变过程中不发生碳原子的扩散,铁原子之间的相邻关系也保持不变,故称切变型无扩散相变,后来又陆续发现,在一些有色金属及许多合金中、甚至在一些非金属化合物中都存在具有上述特征的相变,因而现在已把具有这种转变特征的相变统称为马氏体相变,其转变产物统称为马氏体。

11.8.1 马氏体相变的特点

较之扩散型形核-长大相变来说,马氏体相变具有一系列特点,其中主要有:

(1) 马氏体相变的无扩散性。马氏体相变的无扩散性早在 20 世纪 40 年代就已从实验上得到证实。一个极有力的证据是马氏体相变可以在相当低的温度范围内进行，并且反应速度极快。例如，Li-Mg 合金可在 -200°C 的低温发生马氏体相变。Fe-C 和 Fe-Ni 合金中，在 $-20\sim-196^{\circ}\text{C}$ 之间每个马氏体片约在 $5\times 10^{-5}\sim 5\times 10^{-7}\text{s}$ 的时间内即可形成；即使在 -269°C 的温度下，其形成速度也很高。显然，在这样低的温度下原子已几乎不能扩散。有关马氏体相变无扩散的另一证据来自于对碳钢相变时浓度的研究。实验表明，碳钢马氏体相变时碳浓度不发生变化，仅发生母相奥氏体面心立方晶格向马氏体体心立方晶格的改组。基于上述实验事实，再结合下面要谈到的晶体学特征，可以认定马氏体相变的无扩散性。

(2) 表面浮凸与切变共格。早在 20 世纪初就已发现，当预先抛光试样发生马氏体相变后，会在抛光表面出现浮凸，即马氏体形成时和它相交的试样表面发生倾动，一边凹陷，一边凸起（见图 11-32 (a)）。在显微镜光线照射下，浮凸两边呈现明显的山阴与山阳。

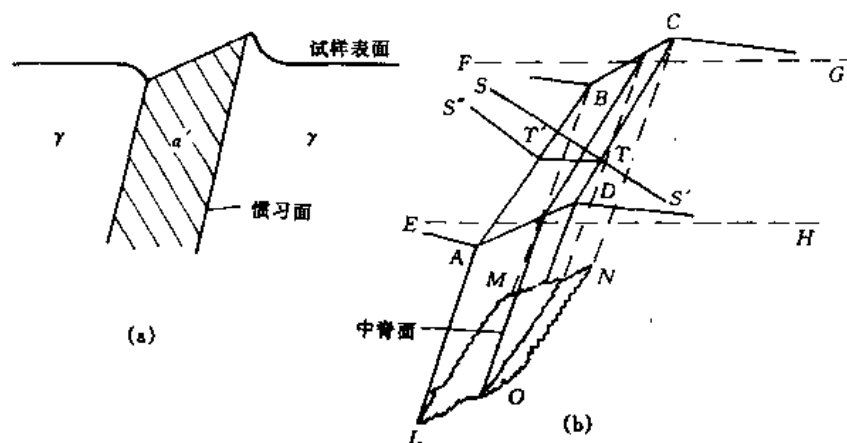


图 11-32 马氏体形成时引起的表面倾动

倘若在原抛光面上刻一直线划痕（图 11-32 (b) 中的 STS' ），浮凸产生后，直线划痕被折成几段折线（ $S'T'T'S'$ ），并且这些折线在母相与马氏体的界面处保持连续。这一实验结果表明，马氏体相变是以切变方式进行的，并且相变过程中母相和马氏体界面保持着切变共格关系。

(3) 惯析面及位向关系。马氏体相变时，马氏体总是在母相的一定晶面开始形成，这一定晶面即为惯析面。马氏体长大后，惯析面就成为两相的交界面。因为马氏体转变是以共格切变方式进行的，所以惯析面为近似的不畸变平面，即惯析面在相变过程中既不发生应变，也不发生转动。

不同材料马氏体相变时具有不同的惯析面。钢中已测出的惯析面有 $\{111\}_{\gamma}$ 、 $\{225\}_{\gamma}$ 、 $\{259\}_{\gamma}$ 。含 $w(\text{C})$ 低于 0.6% 时，惯析面为 $\{111\}_{\gamma}$ ； $w(\text{C})$ 在 $0.6\%\sim 1.4\%$ 时为 $\{225\}_{\gamma}$ ； $w(\text{C})$ 高于 1.4% 时为 $\{259\}_{\gamma}$ 。在有色合金中，惯析面通常为高指数面。例如，Cu-Zn 合金中马氏体的惯析面为 $\{2\ 11\ 12\}_{\beta}$ ，钛合金的马氏体的惯析面为 $\{344\}_{\beta_1}$ ，Cu-Sn 合金中 β' 马氏体的惯析面为 $\{133\}_{\beta}$ 。

马氏体相变时，新相和母相之间通常存在着一定的晶体学位向关系。对于铁基合金的

$\gamma \rightarrow \alpha'$ 马氏体相变，已观察到的位向关系有三种，即：

K-S 关系， $\{111\}_{\gamma} // \{011\}_{\alpha}$ ， $\langle 101 \rangle_{\gamma} // \langle 111 \rangle_{\alpha}$ ；

西山关系， $\{111\}_{\gamma} // \{110\}_{\alpha}$ ， $\langle 211 \rangle_{\gamma} // \langle 110 \rangle_{\alpha}$ ；

G-T 关系， $\{111\}_{\gamma} // \{110\}_{\alpha}$ 差 1° ， $\langle 110 \rangle_{\gamma} // \langle 111 \rangle_{\alpha}$ 差 2° 。对于面心立方向六方马氏体的转变，已观察到的位向关系为 $\{111\}_{\gamma} // \{0001\}_{\alpha}$ 、 $\langle 110 \rangle_{\gamma} // \langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha}$ 。

(4) 马氏体相变的可逆性。马氏体相变具有可逆性，对于某些合金，冷却时高温母相转变为马氏体，重新加热时已形成的马氏体又可以逆转变为高温母相。冷却时的马氏体转变及重新加热时马氏体的逆转变通常都是在一个温度范围内完成的。冷却时马氏体开始形成温度记为 M_s ，转变终了温度记为 M_f 。逆转变时开始温度记为 A_s ，终了温度记为 A_f 。通常， A_s 温度要比 M_s 温度高。

(5) 马氏体的显微形貌与亚结构。在铁基合金中，通常可以观察到两种不同的马氏体形貌，一种称作板条马氏体，另一种称为片状马氏体。对于 Fe-C 合金， $w(C)$ 低于 0.6% 时主要是板条马氏体， $w(C)$ 高于 0.6% 时主要是片状马氏体。在光学显微镜下以高倍 (500~1000 \times) 观察板条马氏体时，可以看到它具有很细和绒毛状的外貌，如图 11-33 (a) 所示。图中能够清楚区别开的最小结构单元称为束，这些束块通常表现为平行的条状。在透射电镜下可以看到每个束块是由近于平行的板条状亚晶粒组成，而每个板条内通常又有非常高的位错密度，其数量级约为 $5.0 \times 10^{15}/\text{m}^2$ 。



图 11-33 马氏体的显微形貌

(a) 淬火 Fe-0.2%C 钢中的板条马氏体，100 \times ；(b) 淬火 Fe-1.85%Mn-1.28%C 钢中片状马氏体，400 \times

图 11-33 (b) 是典型的片状马氏体形貌。可以看出，片状马氏体在大小上存在着明显差异，较大的片不仅长度长，宽度也宽。此外还可看到，马氏体片之间具有明显的角度，这是和板条马氏体截然不同的。片状马氏体的亚结构为成叠的孪晶。在铁基合金中这些孪晶很细，需在电镜下才能观察到，但在 Au-Cd 及 In-Tl 等合金中，马氏体中的孪晶较宽，在光学显微镜下就可看到。

除上述两种常见马氏体之外，还观察到了一些其它形貌的马氏体。例如，在少数合金钢中观察到的薄板状马氏体就是其中一种。这种马氏体片极薄，以至其亚结构在电子显微镜下也未能显示或只能显示很少一部分。

11.8.2 马氏体相变的热力学

和其他相变一样, 马氏体相变的驱动力也是新相与母相的自由能之差。同一成分合金的马氏体与母相的自由能随温度的变化如图 11-34 所示。图中 T_0 是两相热力学平衡温度, 在该温度下马氏体自由能 G^M 与母相自由能 G^A 相等, 而在其它温度下两者均不相等。若以 $\Delta G^{A \rightarrow M}$ 表示马氏体与母相的自由能差, 则有

$$\Delta G^{A \rightarrow M} = G^M - G^A$$

当 $\Delta G^{A \rightarrow M} > 0$ 时, 马氏体的自由能高于母相自由能, 不会发生母相向马氏体的转变。 $\Delta G^{A \rightarrow M} < 0$ 时, 马氏体比母相稳定, 母相有向马氏体转变的趋势, 故 $\Delta G^{A \rightarrow M}$ 为母相向马氏体转变的驱动力。由图 11-34 还可看到, 马氏体相变的开始温度 M_s 是处于 T_0 以下的某一温度。这表明, 只有当温度达 M_s 以下时, 才有足够的驱动力促使马氏体相变发生。在 $M_s \sim T_0$ 之间的温度, 尽管有一定的驱动力, 但还不足以使相变发生。马氏体重新加热时的逆转变可采用类似的方法处理。以 $\Delta G^{M \rightarrow A}$ 表示母相与马氏体的自由能之差, 当 $T > T_0$ 时 $\Delta G^{M \rightarrow A} < 0$, 即有逆转变的驱动力, 当温度达 A_s 以上时其驱动力便可大到促使马氏体逆转变发生。

对于同一合金系, T_0 、 M_s 、 M_f 、 A_s 、 A_f 均为浓度的函数, 随着合金浓度的增大, 这些参数均向低温一侧移动, 如图 11-35 所示。应当指出的是, 虽然马氏体的逆转变开始温度 (A_s) 都高于马氏体开始转变温度 (M_s), 但对于不同类型的合金, A_s 与 M_s 之间的温差却有较大的差异。例如, 对于 In-Tl 合金, 两者仅差 2°C 左右; 而在 Fe-Ni 合金中 A_s 约比 M_s 高出 420°C 。

实验发现, 合金经塑性变形后会使得马氏体相变开始点与逆转变开始点之间的温差减小。即是说, 若在 M_s 以上温度对母相施加塑性变形, 会诱发马氏体转变而引起 M_s 点上升达到 M_d 点。同样, 在 A_s 以下塑性变形也可使 A_s 点下降到 A_d 点。 M_d 和 A_d 分别被称为形变马氏体点和形变奥氏体点 (假定母相为奥氏体)。相应地, 经形变诱发相变产生的马氏体称为形变马氏体, 经形变诱发马氏体逆转变产生的奥氏体称为形变奥氏体。

M_d 点的物理意义是可获得形变马氏体的最高温度, 而 A_d 点则代表获得形变奥氏体的最低温度。在 M_d 以上温度或在 A_d 以下温度塑性变形, 会失去诱发马氏体转变或马氏体逆转变的作用。按马氏体相变的热力学条件, M_d 点的上限温度为 T_0 , 而 A_d 的下限温度亦为 T_0 。

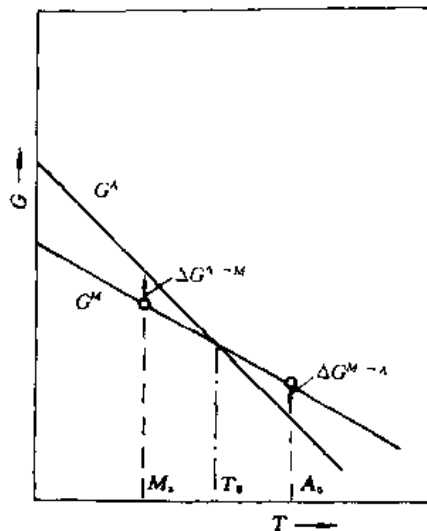


图 11-34 母相和马氏体的自由能与温度的关系示意图

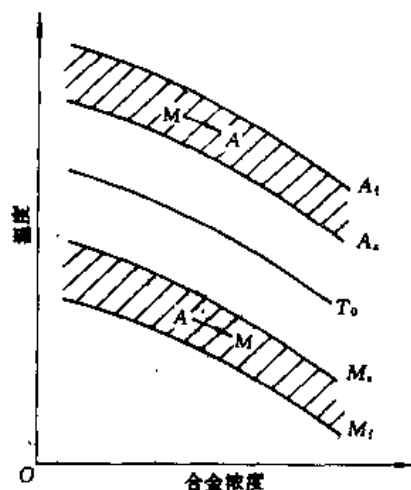


图 11-35 T_0 、 M_s 、 A_s 、 M_f 、 A_f 与合金成分的关系

11.8.3 马氏体相变的动力学

马氏体相变按其动力学特征不同可分为四种：(1) 碳钢和低合金钢中的降温转变；(2) 某些 Fe-Ni-Mn、Fe-Ni-Cr 合金低于室温的等温转变；(3) Fe-Ni、Fe-Ni-C 合金在室温以下的爆发式转变；(4) 表面转变。下面分别给以简要讨论。

11.8.3.1 马氏体的降温形成

马氏体的降温形成是碳钢及低合金钢中常见的马氏体转变，其主要特征是转变量取决于冷却时所达到的温度。随温度降低，转变量增大，当温度保持不变时，转变不再进行。通常降温转变时马氏体的形成速度极快，以至无法测定其孕育期。这是由于转变通常是在很大的过冷度下发生，相变驱动力很大。同时，马氏体在长大过程中其共格界面存在弹性应力使势垒降低，而且原子迁动距离不超过 1 个原子间距，这就使得马氏体长大激活能很小。大的相变驱动力与小的长大激活能，导致马氏体长大速度极快。马氏体降温形成时，通常在形核后 $10^{-4} \sim 10^{-7}$ s 时间内便长到极限尺寸。例如，Fe-Ni-C 合金中马氏体在 $-20 \sim -196^\circ\text{C}$ 温度范围内线生长速度为 10^3m/s ，约为声速的三分之一，形成一片马氏体所需的时间约为 10^{-7}s 。由此可见，对于这类马氏体相变，马氏体转变量的增加主要是靠降温过程中新的马氏体片的不断形成，而不是由于已形成的马氏体片的长大。

应当指出，冷却速度对 M_s 点以下的转变过程有明显的影响。在马氏体相变完成之前，若冷却中断或冷却缓慢，都将导致马氏体转变温度降低和马氏体转变量减少。

11.8.3.2 马氏体的等温转变

最初是在 Mn-Cu 钢中发现了马氏体的等温转变。后来又发现一些 M_s 点在 0°C 以下的 Fe-Ni-Mn、Fe-Ni-Cr 合金及高碳高锰钢中也存在马氏体等温转变。

图 11-36 是 Mn-Cu 钢的等温转变动力学曲线。该曲线测定的条件是，首先把 $w(\text{C}) = 0.7\%$ ， $w(\text{Mn}) = 6.5\%$ ， $w(\text{Cu}) = 2\%$ 的 Mn-Cu 钢自奥氏体状态迅速淬入液氮 (-196°C) 中，以获得 100% 的过冷奥氏体。然后再将试样温度回升到 -159°C 等温停留，结果发现马氏体转变量随时间增长而增多，如图中标 α' 的曲线所示。图中同时画出了一条标有 $t = -159^\circ\text{C}$ 的曲线，该曲线表示的是试样温度与时间的关系。图 11-37 是 $w(\text{Ni}) = 23.2\%$ ， $w(\text{Mn}) = 3.62\%$ 的 Fe-Ni-Mn 合金马氏体转变的时间-温度-转变量的关系曲线 (TTT 曲线)，

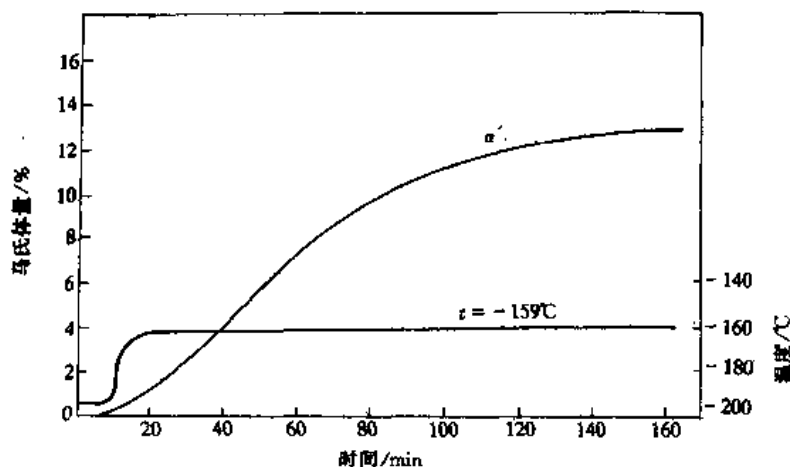


图 11-36 Mn-Cu 钢的马氏体等温转变动力学曲线

曲线呈明显的“C”形。由图可见,马氏体的等温转变有明显的孕育期,这表明转变需要通过热激活才能形核,所以可称为热学性转变。通常这种转变都不能进行到底,完成一定的转变量后即停止了。这是由于随等温转变的进行,马氏体的体积变化必然引起母相的变形,从而使未转变的母相向马氏体转变时的切变阻力增大。在这种情况下,只有再增大过冷度,才能使转变继续进行。

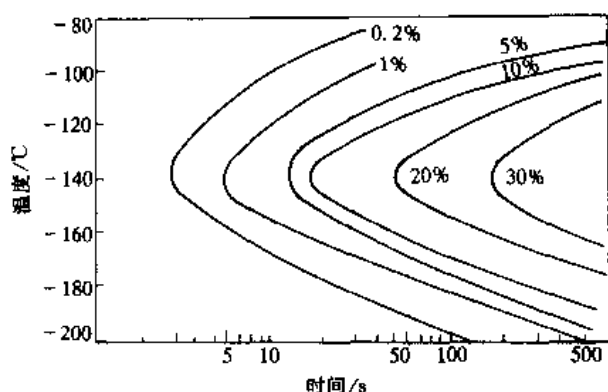


图 11-37 Fe-Ni-Mn 合金的马氏体等温转变“C”曲线

11.8.3.3 马氏体的爆发转变

一些 M_s 温度低于 0°C 的合金冷至 M_s 以下某一温度 M_b 时,会在瞬间(约几分之一秒内)急剧地形成大量马氏体,这种马氏体的形成方式称为爆发型转变。图 11-38 示出了四种不同成分的 Fe-Ni-C 合金马氏体转变量与温度的关系。图中各曲线的竖直部分即为爆发型转变,斜线部分是后续的正常降温转变。

爆发型转变形成马氏体的数量(也称爆发量)和爆发转变温度有关,而爆发转变温度 M_b 取决于合金成分、冷却速度及母相晶粒的大小。对于图 11-38 示的 Fe-Ni-C 合金,随含镍量的升高, M_b 降低,爆发量增大,当 M_b 降至很低温度时爆发量反而减少。但在 Fe-Ni 合金中却未发现爆发转变量在低温下又重新下降的现象,直至镍含量高致使奥氏体完全稳定化之前,爆发转变量始终保持极大值。实验表明,增大冷却速度及母相的晶粒细化均会使 M_b 降低。

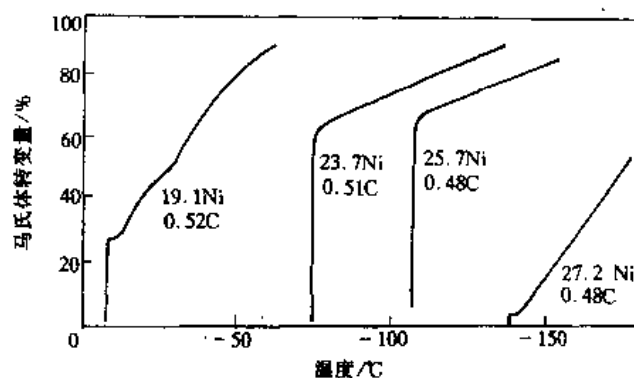


图 11-38 Fe-Ni-C 合金马氏体转变曲线

马氏体爆发型转变和等温转变常常交叉或相伴出现。一些合金(如 Fe-Ni)经等温转变后又呈爆发型转变,一些合金(如 Fe-Ni-Mn)在爆发转变后再经等温时又呈等温转变。应当指出的是,合金成分及冷却温度对其转变类型有重要影响。例如,在 $w(\text{Ni}) > 7\%$ 的 Fe-Ni 合金中加入 Mn 或 Cr,会使合金由爆发型变为等温型转变,而完全等温型转变的 Fe-Ni-Mn [$w(\text{Ni}) = 25.6\%$, $w(\text{Mn}) = 1.9\%$] 在低温时则会呈爆发型转变。

11.8.3.4 表面转变

在稍高于 M_s 温度时,往往在试样表面上会自发地形成马氏体,这种只产生于表层的马氏体称为表面马氏体。例如,将 M_s 点略低于 0°C 的 Fe-Ni-C 合金置于 0°C 保温并随时观察其组织就会发现,经过一段时间后便会在它的表面出现马氏体,将其磨掉后试样内部仍为奥氏体。研究表明,这种表面马氏体在组织形态、形成速率及晶体学特征方面均和 M_s 温度以下试样内部形成的马氏体不同。

表面马氏体之所以能在高于 M_s 点以上的温度形成,是由于表面与内部应力状态不同所致。在试样内部的三向压应力限制马氏体的形成,因而只有在较低的 M_s 以下温度才能发生转变。但在自由表面,马氏体的形成不受这种三向压应力限制,故可在 M_s 以上发生马氏体转变。实验表明,表面马氏体转变的温度可比大块材料内部马氏体转变的温度高几度到几十度。

表面转变实际上也是等温转变。它的存在对研究马氏体等温转变是一个很大的干扰。一方面表面转变和内部转变之间存在着不同一性,另一方面表面转变还会促发试样内部转变,从而改变了整个等温转变过程。由此可见,在研究马氏体等温转变动力学定量理论时,排除这种表面转变是非常必要的。

11.8.4 马氏体相变的晶体学

鉴于面心立方母相向体心正方马氏体相变很重要,下面以此为例讨论马氏体相变的晶体学。

由已学过的晶体学知识可知,一个面心立方晶格可以视为一个体心正方晶格。图 11-39 (a) 是以公有 (010) 面相接的两个面心立方晶胞,在该图中同时画出了一个以 (010) 面中心原子为体心原子的体心正方晶胞。为清楚起见,将此体心正方晶胞单独示于图 11-39 (b)。显然,该晶胞的正方度 $c/a = \sqrt{2}$ 。1924 年贝茵 (Bain) 提出,如果这个晶胞沿 $(x_3)_M$ 方向收缩 18%,面沿 $(x_1)_M$ 和 $(x_2)_M$ 方向膨胀 12%,便可得到 Fe-C 合金中体心正方的马氏体晶胞 (见图 11-39 (c))。这种通过沿晶轴膨胀、收缩的方法把一种晶格转变为另一种晶格的简单均匀畸变称为贝茵畸变。

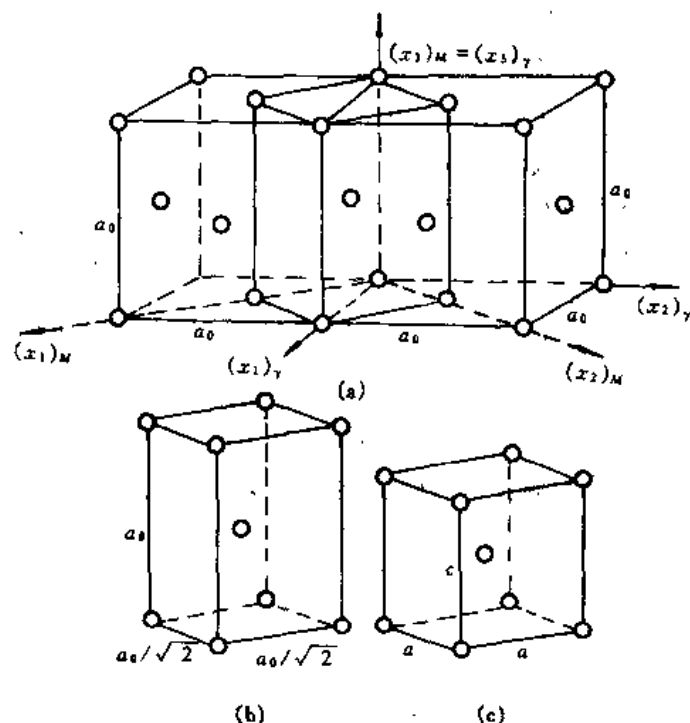


图 11-39 贝茵畸变示意图

贝茵畸变虽然能在保持原子移动最小的条件下把一个面心立方晶格转变成一个体心正方晶格，但能否将其直接用于马氏体相变，还要考查这种畸变是否具有非畸变平面，以满足马氏体相变时具有非畸变惯析面的要求。为了确定贝茵畸变时是否存在这样的面，在母相中取一以 $(x_1)_M$ 、 $(x_2)_M$ 和 $(x_3)_M$ 为主轴的球体，如图 11-40 (a) 所示。当该球体沿 $(x_3)_M$ 收缩 18%、沿 $(x_1)_M$ 和 $(x_2)_M$ 膨胀 12%，即发生贝茵畸变后，球体变为旋转椭球体。由图可以看到，经贝茵畸变后，原始球体上圆 $A-B$ 上的点移到了圆 $A'-B'$ 。由于 $A'-B'$ 为切变前后两球体的交线，所以位于圆 $A'-B'$ 上所有点至原点的距离与切变之前相同。显然，与贝茵畸变有关并且切变前后长度保持不变的仅是围成 $OA'B'$ 圆锥面的不扩展直线。但应注意的是，这些不扩展直线虽然在贝茵畸变后长度未变，但是方向已由 OAB 转到了 $OA'B'$ 。由此可见，在贝茵畸变中不存在非畸变平面，仅用贝茵畸变并不能很好地说明马氏体相变。

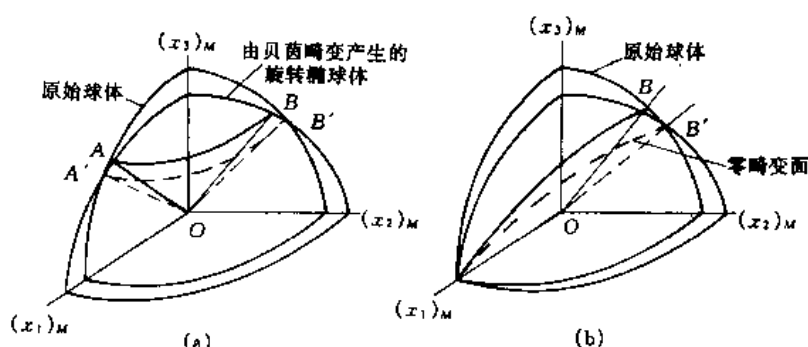


图 11-40 贝茵畸变

(a) 贝茵畸变对基体中所作球体的影响；

(b) 贝茵畸变后再沿 $(x_1)_M$ 坐标轴松弛，便可获得非畸变平面

倘若在贝茵畸变后，沿某一坐标轴，例如 $(x_1)_M$ ，将点阵松弛使其回到原始位置，便可获一个非畸变平面。图 11-40 (b) 中的 OAB' 就是一个非畸变平面，该面仅相对于原始位置 OAB 发生了转动。

在贝茵畸变基础上，韦克斯勒 (Wechsler)、利伯曼 (Lieberman) 与里德 (Reed) 等人提出了马氏体转变的唯象理论，该理论处理包括下述三种基本变形。

(1) 贝茵畸变。这种畸变使产物晶格在母相中形成，但通常不能产生一个与惯析面有关的非畸变平面。

(2) 切变。这里的切变是一个点阵不变的切变，它与贝茵畸变相结合可以产生一个非畸变平面。在多数情况下，所产生的非畸变平面在母相与新相中具有不同的取向。

(3) 转变后的晶格转动。这种晶格转动可以使非畸变平面回到原始位置，从而使非畸变平面在母相和新相中具有相同的取向。

上述理论的第一步造成了马氏体相变所需要的点阵结构。第二步的切变只是为了获得非畸变平面，为此，这种附加的切变不得改变第一步所造成的新点阵结构，必须是一个点阵不变切变。有两种方法可以实施这种切变。考虑如图 11-41 (a) 所示的偏菱形晶体，若在点阵不变的条件下通过切变使其变直为一个总体的长方形，一种方法是按如图 11-41 (b) 所示的沿平行面上的滑移来完成，一种方法是按图 11-41 (c) 所示的通过形成成叠的

孪晶来达到。这种形式理论要求马氏体相内部应具有滑移产生的位错或成叠孪晶所组成的亚结构。显然,这种理论与实际观察到的马氏体转变特征有较好的符合。

11.8.5 热弹性马氏体与应力诱发马氏体

马氏体片的形成通常伴随形状的改变,由于马氏体片与母相共格,马氏体片和基体之间处于一种应变状态。母相晶格中的应变被称之为适应应变,这种应变可能是弹性的,也可能是塑性的,还可能是两者的结合。若基体中的这种应变是弹性的,马氏体和母相之间的界面容易运动。因此,试样降温时通过界面的运动形成马氏体。将试样重新加热时,马氏体片通过这种界面的逆向运动而收缩,并直至消失。若将此试样再次冷却,将会出现与第一次淬火时完全相同的马氏体片。再一次加热时,马氏体片仍通过界面的逆向运动转变为母相。显然,这种循环可一次次地进行下去。通常,我们将具有这种特性的马氏体称为热弹性马氏体。具有热弹性马氏体转变的合金在逆转变时,母相不需形核,仅靠马氏体界面的运动完成转变。因此,这类合金 M_s 和 A_s 之间温差很小。例如对于具有这种转变的典型合金—— $w(\text{Cd})=5\%$ 的 Au-Cd 合金, M_s 和 A_s 之差仅 16K 左右。

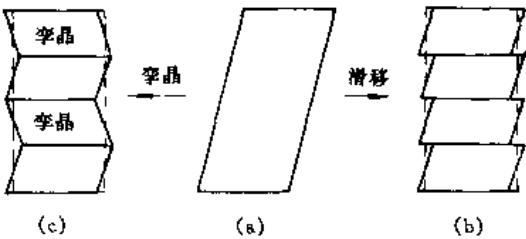


图 11-41 点阵不变切变

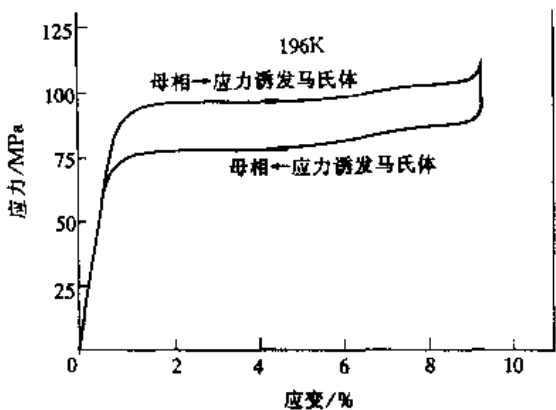


图 11-42 对一超弹性合金在 M_s 以上加载和卸载时的应力-应变曲线

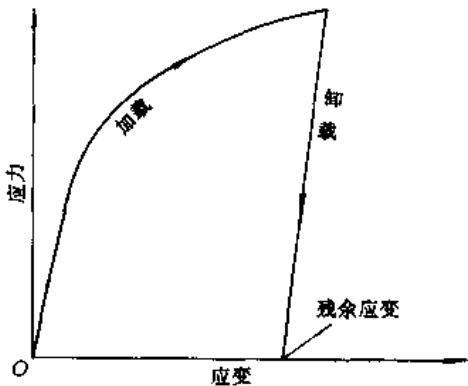


图 11-43 在马氏体状态下对一种超弹性合金加载与卸载时的应力-应变曲线

当对一热弹性合金在 M_s 以上温度施加应力时,通常会发生马氏体转变,所得马氏体称为应力诱发马氏体,这种马氏体在移去外力后会逆转变为母相奥氏体。图 11-42 是对 $w(\text{Zn})=39.8\%$ 的 Cu-Zn 合金测定的应力-应变曲线。测定条件是在 196K 加载,然后卸载。该合金的 M_s 温度约为 149K,实验温度是在 M_s 以上。应注意的是,当图中应变完全恢复,即变形循环是弹性时,应力与应变之间不是线性关系,这种弹性行为称为伪弹性。由图看出,该合金的这种弹性应变幅度较大,约为 9%。

11.8.6 形状记忆效应

将一种具有热弹性转变的合金在 M_s 点以下拉伸变形,其应力-应变通常如图 11-43 所示。由图可见,卸载后应变并没有完全恢复,这一点与 M_s 以上测得的应力-应变曲线(见

图 11-42) 明显不同。但是, 如果将试样加热到奥氏体相区后, 应变便得到恢复, 试样又回到原来的形状, 合金的这种特性被称之为形状记忆效应。产生形状记忆效应的原因在于马氏体本身能经受 6%~8% 的应变。这是由于在 M_s 和 M_f 之间冷却时, 产生的马氏体可能有 24 种不同的取向。因此在原来一个奥氏体晶粒范围内, 可形成 24 个取向不同的马氏体区。试样变形时, 通常 24 个马氏体变体中仅有 1 个处于变形有利位置, 从而发生形状改变。试样变形时, 所剩的 23 种马氏体变体将被转到这种择优取向。这种转变可以通过马氏体变体之间的界面移动发生, 也可以通过孪生的方式发生。其结果是, 变形把不同取向的马氏体结构转到了与单晶体等效的位置。加热时, 这种单晶体型的变形马氏体结构转变成为单晶体母相, 从而使试样恢复到原来的形状。由 Waymay 描述的形状记忆过程如图 11-44 所示。

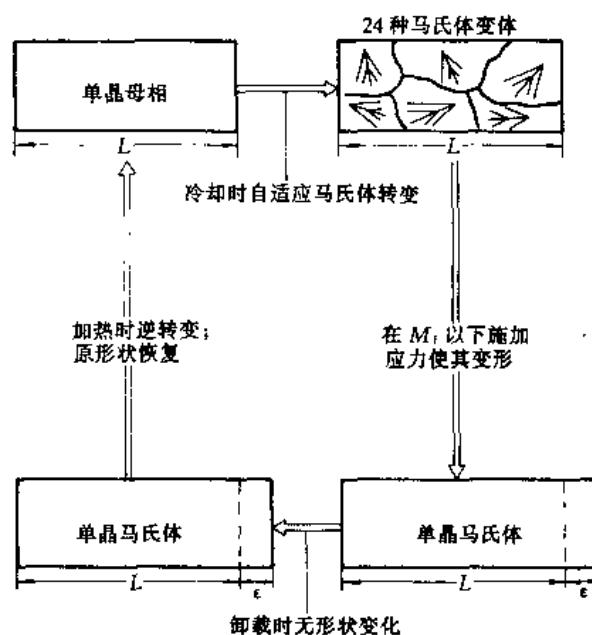


图 11-44 说明形状记忆过程的示意图

11.8.7 无机非金属材料中的马氏体相变

在无机非金属材料研究中最先使用“马氏体相变”一词的是在陶瓷领域。1963 年 Wolten 根据 ZrO_2 中正方相 $t \rightarrow$ 单斜相 m 的转变具有变温、无扩散及热滞的特征, 建议将这种转变称为马氏体相变。在此之前, 在陶瓷学领域中人们将陶瓷中的无扩散切变型相变称为位移型相变。之后又发现, ZrO_2 中的 $t \rightarrow m$ 相变还表现出表面浮凸及相变可逆的特点, 这就对 Wolten 的倡议给予了进一步的支持。近年来陶瓷界对于“马氏体相变”一词已经普遍接受, 并对含 ZrO_2 陶瓷中的马氏体相变进行了大量研究。

众所周知, 纯 ZrO_2 陶瓷的力学性能及抗热震能力都很差, 通常不能作为结构材料使用。在 ZrO_2 中加入某些稳定正方相 t 的氧化物, 如 CaO 、 Y_2O_3 、 CeO_2 等, 使其高温 t 相能在室温下保持。当这类陶瓷受力断裂时, 裂纹尖端处在拉应力作用下会发生 $t \rightarrow m$ 马氏体相变。由于这种相变会吸收部分断裂能量, 因而使陶瓷呈现出较高的强度和韧性。根据这一原理, 现已开发出三种增韧的 ZrO_2 陶瓷: (1) 含有立方相及正方相的部分稳定氧化锆 (PSZ); (2) 仅含正方相的多晶体氧化锆 (TZP); (3) 在其它陶瓷 (如 Al_2O_3) 基体上弥散分布增韧氧化锆的复合型陶瓷。

与合金中的形状记忆效应相似, 在一些陶瓷中也表现出形状记忆效应, 如 MgO -PSZ、 CeO_2 -TZP, 及 CeO_2 - Y_2O_3 -TZP 等。这种效应的发现, 不仅促使对陶瓷中马氏体相变研究长盛不衰, 而且也为陶瓷材料利用马氏体相变获得工业上的应用找到了一条新的途径。

除含 ZrO_2 陶瓷中的马氏体相变外, 现已确认在一些其它非金属材料中也存在马氏体相变。例如, 压电材料 $PbTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ 及 $K(Ta, Nb)O_3$ 等钙钛氧化物高温顺电性立方相 \rightarrow 低温铁电性正方相的转变, 高温超导体 $YBaCu_2O_{7-x}$ 高温顺电相 \rightarrow 超导立方相的转变均为

马氏体转变。 Ca_2SiO_4 及 Sr_2SiO_4 经研磨所诱发的 $\alpha' \rightarrow \beta$ 转变, NiS 中高温 $\alpha \rightarrow$ 低温 β 相变都具有马氏体转变的某些特征, 很可能属于马氏体相变。

11.9 贝氏体转变与块型转变概要

11.9.1 贝氏体转变

11.9.1.1 关于贝氏体的定义

贝氏体转变是 1929~1930 年间由贝茵 (Bain) 等人在研究奥氏体分解反应时所确认的不同于奥氏体向珠光体转变的一种分解反应。之后陆续有人对这种分解产物——贝氏体从显微结构、反应机理及反应动力学三方面下过定义。

(1) 显微结构定义。Aaronson 在 1969 年根据贝氏体的显微结构特点将其定义为: 贝氏体是共析式分解的两相产物, 其中两低温相通过原子扩散而相继地形成。此处将高温相定为 γ , 两低温相分别定为 α 、 β 。转变时设 α 相首先出现并成为贝氏体结构的核, 之后 β 相可以通过两种不同但不易分辨的方式形成, 即或者全部在 α 相内析出, 或者在 α/γ 界面处由两相中都析出。

(2) 表面浮凸定义。柯俊等人在 1952 年通过高温金相研究首先确认了贝氏体转变中铁素体形成的切变机制。该工作表明, 贝氏体转变发生时在试样抛光表面上显示出与马氏体相变相似的浮凸效应。根据这一特点, 将贝氏体定义为通过扩散控制的切变机制产生的析出片体, 随着 α 相的形成是否以 β 相呈非层状析出并非关键。这是目前在国际上最为广泛接受的定义。之后, Clark 和 Wayman 使这一定义更为严格化了。即表面浮凸贝氏体片必须满足: (i) 片状形貌; (ii) 无理惯析面; (iii) 无理点阵取向关系; (iv) 与基体间的点阵适应性; (v) 不变平面应变表面浮凸; (vi) 没有相对于基体的成分变化; (vii) 有一种内在的不均匀性 (如孪晶与位错)。此外, Christian 还附加有另一判据, (viii) 一个可动位错相界或完全共格的相界。应当指出的是, 上述的 (ii)、(iii) 两条对 hcp 和 fcc 间的转变不适用。

(3) 动力学定义。动力学定义是从相变动力学角度描述贝氏体的。由图 11-45 (a) 看出, 贝氏体转变有自己的 C 曲线。曲线上发生贝氏体转变的最高温度称为 B_s , 该温度通常比共析温度低 100°C 以上。在 B_s 温度以上保温, 奥氏体不能转变成贝氏体。在稍低于 B_s 温

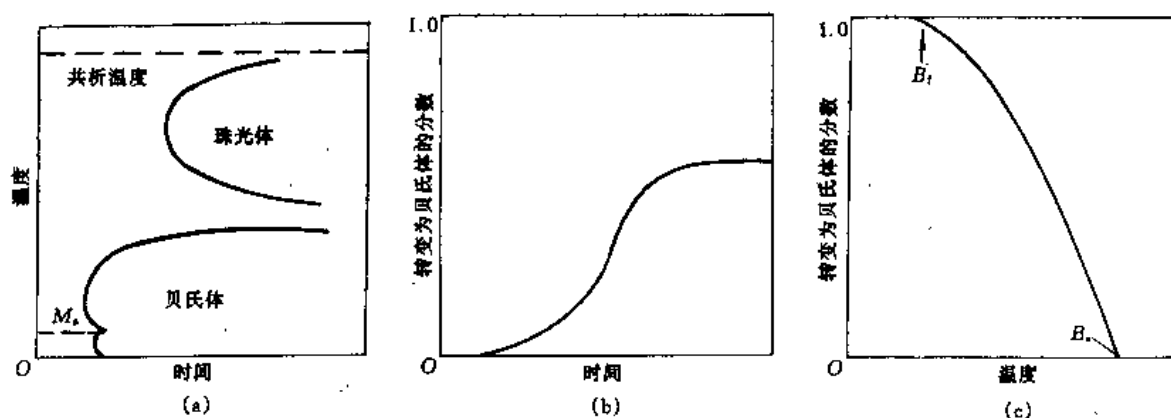


图 11-45 说明贝氏体动力学定义基本特征的示意图

(a) 转变开始的 TTT 图; (b) 贝氏体的不完全等温转变; (c) 贝氏体最大分数与转变温度的关系

度保温时,通常奥氏体远未耗尽等温转变即行停止(图 11-45 (b)),这表明在这样的温度下奥氏体向贝氏体的转变很难进行到底。由图 11-45 (c) 可以看到,随着等温温度的降低,奥氏体向贝氏体的最大转变量增加。在 B_s 温度,其最大转变量为 0,当温度达 B_f 时,最大转变量可达 100%。然而,应当指出的是,倘若珠光体的 C 曲线与贝氏体的 C 曲线相互搭接时,上述特征将被掩盖。因此,按动力学定义的贝氏体转变不能视为固态相变的一个重要类型,只能认为是一高度特殊的现象。

11.9.1.2 贝氏体的组织形貌

贝氏体反应可在较宽的温度范围进行,并且不同温度范围所形成的贝氏体其形貌明显不同。在钢中,在较高温度(约在 $500\sim 300^\circ\text{C}$ 之间)和在较低温度(约在 $300\sim 200^\circ\text{C}$ 之间)形成的贝氏体在形貌上有明显差异,因而将其分别称为上贝氏体和下贝氏体。通常,中、高碳钢中的上贝氏体在光学显微镜下呈羽毛状,如图 11-46(a)所示。在电子显微镜下,上贝氏体是由许多从奥氏体晶界向晶内平行生长的板条状铁素体和条间存在的不连续的短杆状渗碳体组成。上贝氏体中的铁素体通常含有过饱和的碳,并且有较高的位错密度。钢中下贝氏体组织也由铁素体和碳化物组成。在光学显微镜下,下贝氏体呈黑色针状,见图 11-46(b)。在电镜下可看到铁素体中分布着平行排列的微细碳化物。与上贝氏体相比,在下贝氏体铁素体中含有更多一些的过饱和碳及更高的位错密度。除上、下贝氏体外,近年来在钢中还发现有一种粒状贝氏体,其形成温度是处于 B_s 以下和上贝氏体形成温度以上的范围。



图 11-46 等温处理的 Fe-Cr-C 钢 $\begin{cases} w(\text{Cr}) = 1.0\% \\ w(\text{C}) = 0.4\% \end{cases}$
中的上贝氏体 (a) 与下贝氏体 (b), $400\times$

11.9.1.3 贝氏体转变特点

贝氏体转变最突出的特点是其双重性质,一方面具有珠光体反应的形核长大特征,另一方面又具有马氏体相变的一些特点。在钢中,与珠光体反应一样,贝氏体转变的产物不是一个单相而是铁素体与碳化物的混合物。转变时,原在奥氏体中均匀分布的碳被集中到高碳含量的局部区域形成碳化物,而使基体铁素体贫碳。因此贝氏体转变发生成分变化并需要碳的扩散。在这一点上,贝氏体反应与马氏体反应明显不同。与马氏体反应的另一不同点是,马氏体转变一般为变温转变,而贝氏体的形成则需要有足够的时间。

尽管贝氏体与珠光体都是铁素体和碳化物两相的混合物,但两者在形貌上及形成机制

上都有着明显的区别。珠光体中铁素体与渗碳体呈片状相间排列，而贝氏体两相的分布却不是这样。另外，由于珠光体在各个方向长大速率近乎相同，因而倾向于长成球形。然而，贝氏体的形貌与此截然不同，通常呈片状或板条状，这具有典型的马氏体特征。贝氏体与马氏体另一相似之处是，这种组织形成时伴有表面浮凸发生，并且与母相之间有确定的晶体学取向关系。由此，许多学者推断贝氏体形成时包含有晶格切变。然而，贝氏体和马氏体间还有另一个重要区别，即它们的形成速度。在多数情况下，马氏体片是在高驱动力下形成，并且在极短的时间内长大到最终尺寸，而贝氏体片长大较慢并具有连续性。

11.9.1.4 贝氏体的性能

贝氏体的性能主要取决于其组织形态。对钢中贝氏体来说，贝氏体的强度主要取决于以下各点：

- (1) 贝氏体中细的铁素体晶粒或小尺寸的板条；
- (2) 贝氏体中铁素体的高位错密度；
- (3) 碳化物弥散强化；
- (4) 溶于贝氏铁素体中的碳与位错的交互作用。

通常上贝氏体形成温度较高，铁素体晶粒与碳化物颗粒较粗大，且碳化物呈短杆状平行地分布于铁素体板条之间。这种组织形态使铁素体条间易产生脆断，因此上贝氏体强度较低、韧性也较差。

下贝氏体中铁素体针细小且分布较均匀，铁素体内位错密度较高而且弥散分布着细小的 ϵ 碳化物，这种组织状态使得下贝氏体不仅强度高，而且韧性好，具有良好的综合机械性能、生产上广泛应用的等温淬火工艺，其目的就是要得到下贝氏体组织。

11.9.1.5 有关贝氏体相变存有争议的问题

这里应当提及的是，贝氏体转变具有形核长大及类似马氏体切变的双重特征，但究竟哪一个在相变过程中占主导地位长期以来一直是人们争论的问题。一些人支持扩散控制的反应模式，认为贝氏体反应是一种非片层共析反应，贝氏体就是一种非片层状的珠光体。这些人认为贝氏铁素体的长大是台阶沿 α/γ 界面的运动，而这种台阶运动受控于碳原子的扩散。这种长大机制实际上与先共析魏氏组织铁素体长大机制相同。按着这种生长模式，贝氏铁素体中应当低碳。奥氏体中应当高碳，由此推测出碳化物应在奥氏体与铁素体界面处的奥氏体中形成，并向奥氏体中长大。已有的实验证据支持上贝氏体中碳化物由界面处奥氏体中形成的看法。但对于下贝氏体，实验表明碳化物应在铁素体中析出。

有关贝氏体转变的另一种观点是，贝氏体是以切变机制形成。其主要依据是贝氏体和马氏体之间在形态上及晶体学方面有很多相似之处。然而，仅由这些相似之处还不能得出贝氏体转变机制肯定是切变的结论。同样，从非片层共析贝氏体反应的观点出发，也不能很好地解释这些类似性。

11.9.2 块型转变

块型转变最初是在Cu-Zn合金中发现的。考虑图11-47所示的相图，当 $x(\text{Zn})$ 为38%的Cu-Zn合金由 β 相区快速冷过 $(\alpha+\beta)$ 相区时， β 相可以转变成其成分与之完全相同的块形 α 相。这种块形 α 相在 β 相晶界处形核，并很快长入周围 β 相中。通常这种相呈现不规则的外形，因而称这种转变为“块型”转变。

块型转变以很快的速度发生，其新相长大速度往往达到每秒数厘米，因此原子来不及

长程扩散，致使转变后的新相与母相具有相同的成分。从这一角度来说，也可把块型转变看成是一种无扩散相变。然而，这种相变与马氏体相变却有着本质区别。马氏体相变是一种无扩散的“军队式”转变，即母相 β 是以原子在滑动界面上协同运动切变成 α 相，新相和母相间有一定的晶体学取向关系，相变发生时会产生明显的浮凸效应。与之相反，块型相变时 α 相的长大是以非共格界面的热激活迁移来完成的，即母相中的原子向新相中的迁移采用了“平民式”的不整齐步伐。在这一点上块型转变与单相合金的再结晶以及纯金属的重结晶非常相似。按着这一长大方式，块型转变的产物相对于母相来说取向是随机的，即无确定的晶体学对应关系，相应地也就没有马氏体相变产生浮凸的特点。

发生块型转变所必需的条件是，既要使高温母相快速冷却到 T_0 温度以下，又要保证转变在足够高的温度下发生。这里的 T_0 温度是高温相和同一成分的低温生成相自由能相等的温度。只有在 T_0 温度以下，低温新相自由能才低于高温母相自由能，这种转变在热力学上才是可行的。不同成分Cu-Zn合金的 T_0 温度如图11-47所示。从道理上来说，在相图的两相区内，只要低于 T_0 温度，块型转变就可能发生，但实际上块型转变只在相图的单相区内出现。另一方面，由于块型转变是通过母相原子跨越界面进入新相的方式进行，因而只有在足够高的温度下才能保证原子具有这种短程扩散的能力，从而使这种转变得以进行。图11-48是存有块型转变系统中一种可能的连续冷却转变曲线。由图可以看到，慢速冷却①时产生等轴的 α 相；稍快速度冷却②时产生魏氏组织形态的 α 相；中等速度冷却③时产生了块型转变；而以最高速度冷却④时导致了马氏体转变。

除Cu-Zn合金外，在许多其他合金系中也发现有块型转变。对于铁和铁碳合金，只要将 γ 相以足够快的速度冷却，使之既能防止近似平衡态的转变，又不要快到形成马氏体，也会发生块型转变。

对于有些合金，块型转变也可能作为共析反应的第一步出现，在这些合金中，通常在共析反应之前首先发生块型转变，即首先在母相晶界形成与母相成分相同的一个低温相核心，并快速向母相中长大。之后将由这一过饱和块型低温相中析出另一低温相，进而完成

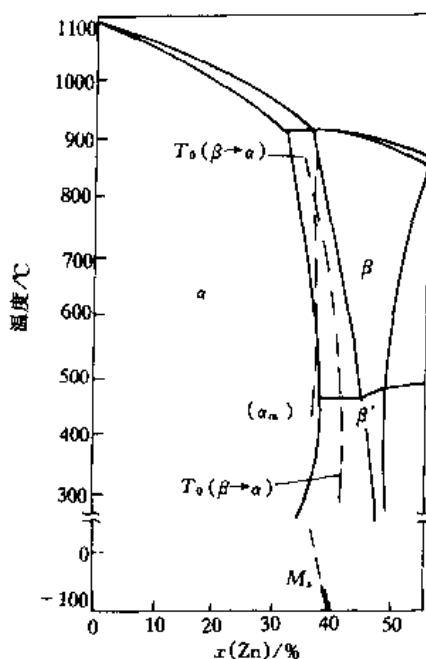


图 11-47 Cu-Zn 相图的一部分

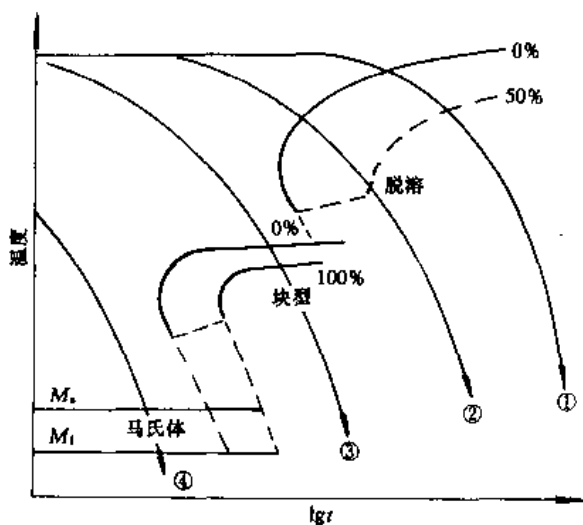


图 11-48 存在有块型转变系统的一种可能 CCT 图

共析转变。Cu-Ga 合金中的共析转变就是按这种方式进行的。

11.10 有序-无序转变

当固溶体中 A 与 B 两组元原子数之比接近一简单比值时，固溶体中可能形成一种长程有序相。在这种有序相中，原子的位置是不等价的，A、B 原子应各自占据自己的位置。例如，bcc β 黄铜 (CuZn) 中一种原子占据体心，另一种原子占据角点，这便是一种完全的有序结构。两种不同原子的这种有序排列可视为各被一种原子所占据的两个简单立方亚晶格互相穿插而成。通常，这种完全有序状态只能在很低温度存在。随着温度的升高，两个亚晶格上的原子将会交换位置而造成无序化，显然，在 CuZn 中最大的无序化相应于 $x=50\%$ 的 Cu 原子和 $x=50\%$ 的 Zn 原子的随机交换，结果两个亚晶格的差别消失。在 0K 时，Cu (或 Zn) 原子占有正确结点的几率为 1，当温度升高到使晶格结点完全被两种原子随机占有时，这个几率降至 0.5。为描述在不同温度下固溶体的有序化程度，定义长程有序度 (或称有序化参数 L) 如下：

$$L = \frac{\gamma_A - x_A}{1 - x_A} \quad \text{或} \quad L = \frac{\gamma_B - x_B}{1 - x_B} \quad (11-55)$$

式中 x_A 和 x_B 分别是 A、B 原子的摩尔分数； γ_A 和 γ_B 分别为 A、B 两种亚点阵被正确类型原子所占有的几率。显然，固溶体呈完全有序时 $\gamma_A = \gamma_B = 100\%$ ， $L=1$ ；完全无序时 $\gamma_A = x_A$ ， $\gamma_B = x_B$ ， $L=0$ 。 L 的值在 0 和 1 之间变化，随 L 值的增大，固溶体的有序化程度增加。

采用准化学模型，可计算出有序固溶体 L 随温度的变化。对 CuZn 和 Cu_3Au 两种有序固溶体所计算的结果示于图 11-49。可以看出，两种固溶体 L 随温度的变化有着明显的差异。在等量原子的 CuZn 合金中，随温度升高 L 连续减小，当温度达 T_c 时， L 降为 0。在 Cu_3Au 中，当温度升至 T_c 前， L 只有稍许减小，温度达到 T_c 时 L 突然降至 0。这种行为的差异是由两种有序固溶体的不同原子排列结构所造成。

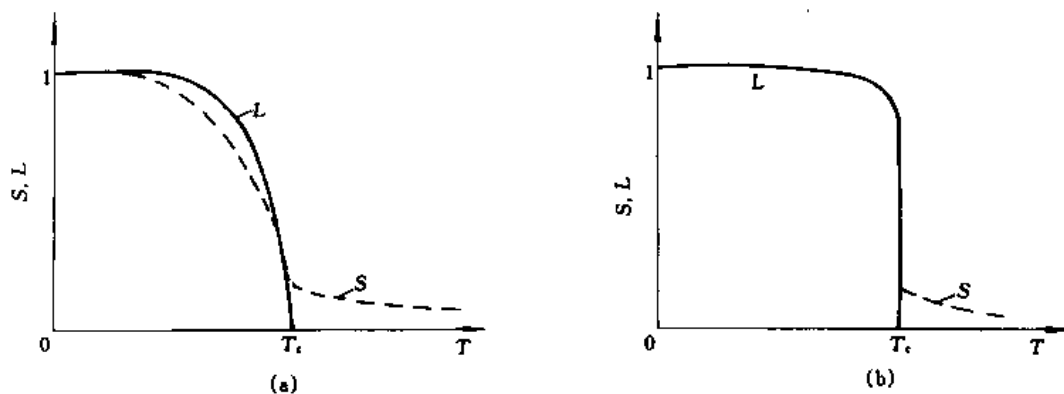


图 11-49 CuZn 类型 (a) 和 Cu_3Au 类型 (b) 合金中长程有序度 L 和短程有序度 S 随温度的变化

CuZn 中 $\beta' \rightarrow \beta$ 转变 (有序 \rightarrow 无序转变) 时长程有序度的丧失是在一个温度范围内进行的，在 T_c 温度没有明显的突变。这说明固溶体的无序化是在一个温度范围内完成的，因此系统的内能和热焓在通过 T_c 时是连续变化的，显然这种类型的转变属于二级转变。相反，在 Cu_3Au 中有序度在 T_c 温度产生了突变。由于无序状态下的内能和热焓高于有序状态，在

T_c 温度有序 \rightarrow 无序的突变将导致内能和热焓的不连续变化, 因此这种转变是一级相变。

将具有一定化学比的高温无序固溶体以较慢速度冷至 T_c 温度以下时会发生无序 \rightarrow 有序转变。有两种可能的机理会使无序固溶体内产生出有序的长程结构: (1) 整个晶体内部均匀出现局部性重排, 使短程有序度连续提高, 最终导致形成长程有序; (2) 有序化畴形成时会有能量势垒, 此时转变必须通过形核长大的过程进行, 这两种机制分别等价于调幅分解和脱溶析出。上述机理中第一种只在二级相变过程或在 T_c 以下很大过冷度才是可能的, 一般认为第二种机理更适用。

图 11-50 是无序 \rightarrow 有序转变和形核长大的示意图。交叉网线代表固溶体点阵, 原子应位于每个交叉点上。图中标有原子的区域是表示已形成有序畴, 未标原子的区域代表无序的母相。假定该图代表 Cu_3Au 的 $\{100\}$ 面, 由于两种不同原子均可占据面心位置或角点位置, 因而独立形核的有序畴往往会呈“不同位相”, 即当这些有序畴长到相互接触时就会形成明显的边界, 通常将此种边界称为反相畴界, 并以 APB 表示。由于反相畴界两边的原子有错误类型的近邻, 因而导致反相畴界有较高的能量。

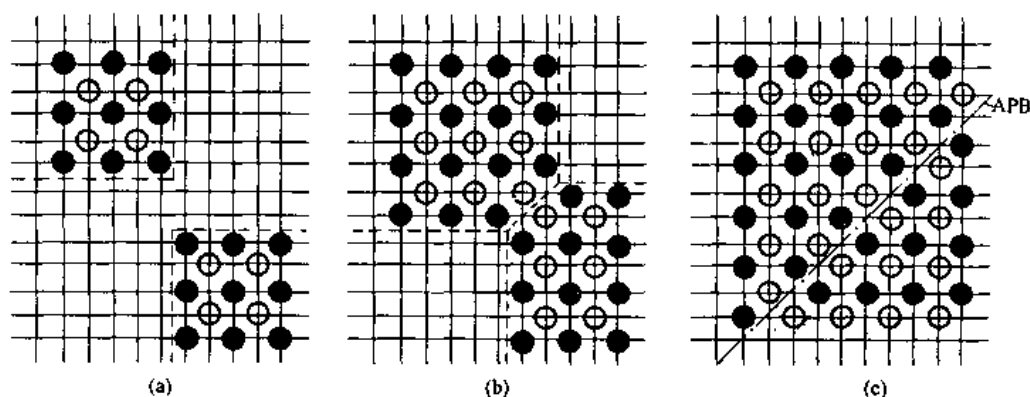


图 11-50 从 $\{100\}$ 面看 Cu_3Au 的两个不同相位的有序畴长大相遇形成的反相畴界

无序 \rightarrow 有序转变时即使在 T_c 以下相当小的过冷, 有序相形核的激活能也是很小的。这是因为有序晶核和基体不仅有相同的晶体结构, 而且通常两者还具有相同的化学成分, 因此有序相的形成不会产生较大的界面能与应变能。据此, 可以认为无序 \rightarrow 有序转变往往是均匀形核。在过冷度较小时, 形核率较小, 有序畴的平均尺寸较大。通常, 随过冷度的增大, 形核率增大, 有序畴的平均尺寸减小。在给定的有序畴内, 随着温度的降低, 有序度增大。

在有序化速度方面, 不同类型的有序化转变有着明显的差异。例如, CuZn 的 $\beta \rightarrow \beta'$ 转变为二级相变, 有序化速度相当快, 以致用淬火的方法也几乎得不到无序的 bcc 结构。与此相反, Cu_3Au 的有序化却进行得相当缓慢, 一般需几个小时才能完成。这是因为该合金的有序化是以形核与长大的方式发生, 并且反相畴界的形成也阻碍有序化的进行。

以上讨论的有序 \rightarrow 无序间的转变仅涉及到了原子在晶格中位置的排布, 这种转变通常称为位置无序化。除此之外, 一些材料中还可能存在着取向上的无序化或电子与核子自旋的无序化, 这里就不详细介绍了。

11.11 玻璃化

在过去的几十年中, 有关玻璃的定义已做过多次修正, 现在为多数人所接受的定义是

“玻璃是非晶态固体”。按此定义，所有非晶态的固态材料均可视为玻璃。与晶体不同，玻璃中的原子或分子呈不规则排列，实际上玻璃乃是流动性极低的液体。

形成玻璃的能力是所有液态材料的通性，不论是有机物还是无机物都具有这种特性。只要采用某种合适的方法，任何一种材料都能获得非晶状态的薄膜。现在已有多种方法制备非晶材料，常见的一些方法示于图 11-51。对于同一种材料，可以利用不同的方法获得非晶态，但它们往往会显示出不同的物理性质。

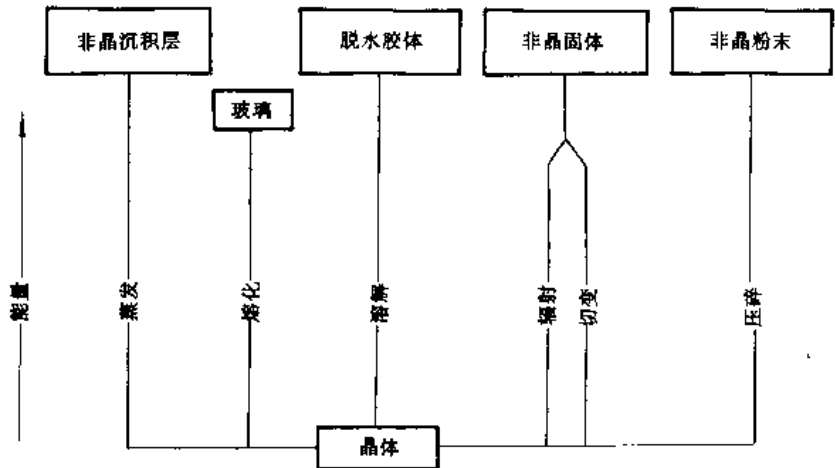


图 11-51 获得非晶材料的不同方法

获得玻璃的最简单的方法是熔化法。例如将 B_2O_3 或 SiO_2 等材料加热至足够高的温度使之熔化，然后以合适的速度对熔体冷却便会获得非晶固体。图 11-52 示出了上述材料冷却过程中体积随温度的变化。在一定的冷速下，熔体的体积最初随温度的降低迅速减小，当温度降低至某一温度（如图中的 T_g ）时，熔体体积随温度减小的速率明显减小。当 $T < T_g$ 时，熔体体积随温度的变化已趋于和晶体状态平行。 T_g 温度一般称之为玻璃化温度。在该温度下，不仅熔体体积随温度变化速率明显减小，而且熔体粘度明显增大，以至当熔体被冷至 T_g 温度以下时，便可认为转变成固态玻璃。

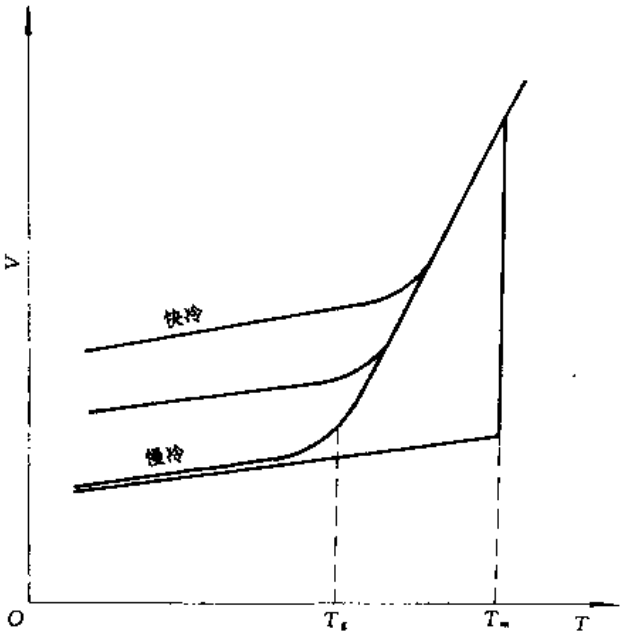


图 11-52 玻璃形成材料的体积随温度的变化（示意图）

冷却速度改变时 T_g 温度将发生变化，随冷速的增大， T_g 温度升高，冷却后材料的体积相应增大。冷却速度与 T_g 的关系可由式 (11-56) 描述

$$q = q_0 \exp(-\Delta E_a / RT_g) \quad (11-56)$$

式中 q_0 和 ΔE_g 均为常数。图 11-53 是实测的三种材料 T_g 温度与冷速的关系。在 $\lg q$ 与 $\frac{1}{T_g}$ 图中, 三种材料的两变量之间均明显地呈线性关系, 这说明实测值与式 (11-55) 有较好的符合。

图 11-54 (a) 和 (b) 分别是玻璃形成材料冷却过程中熵与热容量随温度的变化。当熔体按所需的冷速慢冷时, T_g 值应存在一热力学极限, 即存在一个最低温度 T_0 。在该温度下, 外推的熔体熵曲线应与晶体熵曲线相交, 两者具有相同的熵值。否则, 将熔体熵曲线继续外推时, 就会得到无序玻璃的熵值比相应有序晶体熵值低的错误结果。因此, 尽管 T_g 温度随冷速的减小而降低, 但不可能低于 T_0 , 也就是说不可能存在 $T_g < T_0$ 的玻璃。

由图 11-54 (b) 可以看到, 在 T_g 温度下, 熔体的热容量发生了不连续的突变, 而由图 11-52 和图 11-54 (a) 看到在 T_g 温度下体积与熵并无突变, 因而从热力学角度来说玻璃化可视为二级相变。

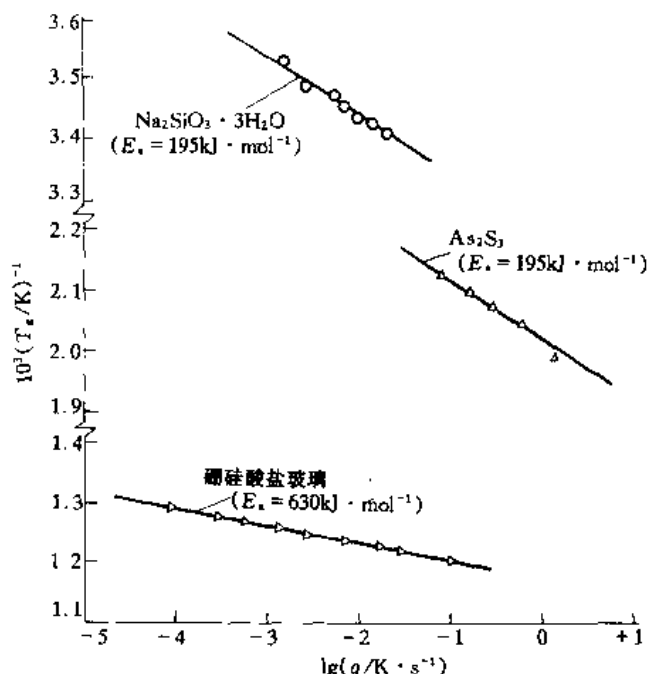


图 11-53 三种材料的 T_g 温度与冷速的关系

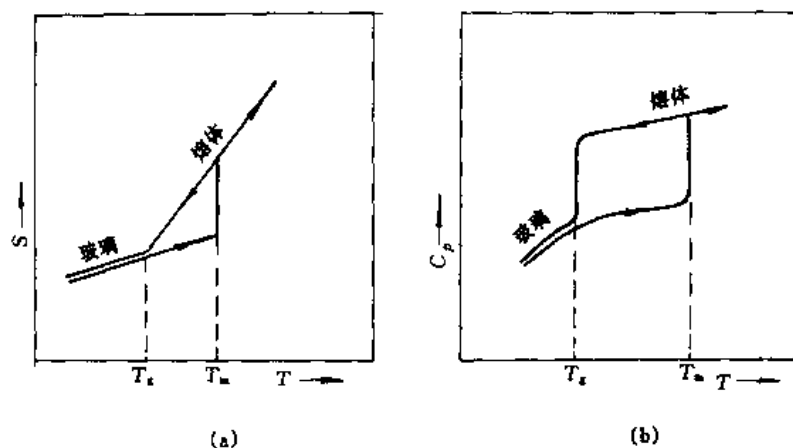


图 11-54 玻璃形成材料的熵 (a) 和热容量 (b) 随温度的变化

最后应指出的是, 冷却速度的作用不仅在接近 T_g 温度的高粘度区是重要的, 而且在稍低于材料正常熔点时更为重要。许多熔体在过冷至稍低于熔点以下时会发生快速结晶。对于这些材料, 只能在该温度区快冷, 否则不会得到玻璃。

习 题

1. 固态相变与液-固相变相比, 在形核、长大规律方面有何特点? 分析这些特点对所形成的组织有何影响?

2. 已知固态相变均匀形核时形成一个新相晶核引起的自由能变化为 $\Delta G = n\Delta G_V + \eta n^{2/3}\sigma + n\epsilon_V$

(1) 确定晶核为立方体及球体时的形状因子 η , 并用每个原子的体积 V 表示;

(2) 假设 ΔG_V 、 σ 、 ϵ_V 均为常数, 导出晶核为立方体时 ΔG^* 的表达式。

3. 假设将 $w(\text{C}) = 0.4\%$ 的 Fe-C 合金从高温的单相 γ 状态淬冷到 750°C 时, 从过冷 γ 中析出了一个很小的 α 相晶核。试回答:

(1) 在 Fe-Fe₃C 相图下方, 作出 α 、 γ 、Fe₃C 在 750°C 的自由能-成分曲线;

(2) 用作图法求出最先析出晶核的成分, 并说明之。

4. 假设在固态相变中, 新相形核率 N 和长大速度均为常数, 则经 t 时间后形成新相的体积分数 X 可用 Johnson-Mehl 方程得到, 即

$$X = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3}NG^3t^4\right)$$

已知形核率 $N = 1000/\text{cm}^3 \cdot \text{s}$, $G = 3 \times 10^{-5} \text{cm/s}$, 试计算:

(1) 发生相变速度最快的时间;

(2) 最大相变速度;

(3) 获得 50% 转变量所需的时间。

5. Al-Cu 合金的平衡相图如图 11-55 所示。(1) 指出经过固溶处理的 $w(\text{Cu}) = 4\%$ 的 Al-Cu 合金分别在 400°C 与 100°C 温度时效时的脱溶顺序;(2) 解释为什么最大相变自由能的稳定相不会首先形成。

6. 假定在 Al (fcc 结构, 原子间距 $d = 0.3 \text{nm}$) 基固溶体中, 空位的平衡浓度 (n/N) 在 550°C 时为 2×10^{-4} , 而在 130°C 时可以忽略不计, 问:

(1) 如果所有空位都构成 G.P. 区的核心, 求单位体积中的 G.P. 区核心数目;

(2) 计算这些核心的平均距离。

7. 连续脱溶时, 脱溶颗粒聚集的动力学方程为

$$\frac{\partial r}{\partial t} = \frac{2D \cdot \sigma \cdot V_m \cdot C_s(\infty)}{r \cdot R \cdot T} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r^*} \right)$$

试回答:

(1) 方程中各符号的含义;

(2) 以 $\partial r / \partial t - r$ 作图, 用曲线说明脱溶颗粒的聚集过程;

(3) 在指定时间内, 颗粒可能达到的尺寸。

8. 使用自由能-成分图说明马氏体相变在 $T > T_0$; $T = T_0$; $T = M_s$ 时的驱动力。说明: 在已知过冷条件下这一化学驱动力是如何估算的。解释: 为什么在 M_s 温度时的马氏体形核驱动力与 Fe-C 钢中的碳浓度无关。

9. 在马氏体相变的唯象理论中, 存在着两种不同、但是等价的方式产生点阵不变切变。请指出这两种方式的具体内容、意义及实验证据。

10. 针对 fcc-bcc 无扩散型相变, (1) 画图说明贝茵畸变;(2) 计算经贝茵畸变后的相对体积变化。

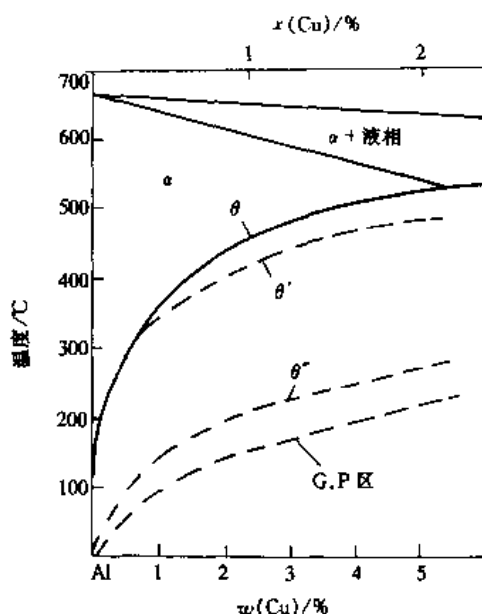


图 11-55 Al-Cu 相图的一部分

12 材料的物理性能基础

材料按其用途分类可分为结构材料和功能材料两大类。所谓功能材料是指具有特定的磁、电、热、光等物理性能的各种材料。功能材料是能源、航天、计算机、通讯、电子和激光等现代技术的基础,是材料科学中发展最为迅速,最为活跃的领域,结构材料主要以强度性能作为考核指标,而各种功能材料则是以不同的物理性能作为特征的。这些性能涉及的内容极为丰富,本章仅围绕几种重要性能介绍一些基础知识。

12.1 材料的磁性

磁性是固体材料的基本属性。材料的磁性起源于物质中原子等带电粒子运动所形成的原子磁矩,整块材料中大量原子磁矩对外磁场的反应表现出宏观磁性。

材料的磁学性质是人们一直关心的研究课题,比如铁磁性的自发磁化机制,经过人们多年艰苦努力,虽取得很大进展,但迄今还没有一个能够说明铁磁性全部结果的统一理论,仍有许多理论问题需要深入探索。此外,磁性材料在现代科学技术以至日常生活中有着广泛的应用。这都激励着人们去建立新理论,发展新材料。

12.1.1 原子磁矩

原子的磁性是物质磁性的基础。原子由电子和原子核组成。电子作轨道运动和自旋运动,它们相应地产生轨道磁矩和自旋磁矩。由于原子核的质量比电子质量大得多,原子核运动产生的磁矩与电子磁矩相比可以忽略不计。

根据量子力学的结果,电子作轨道运动时,其轨道角动量 l 和轨道磁矩 μ_l 存在如下关系:

$$\mu_l = -\frac{e}{2m}l \quad (12-1)$$

式中比值 $\frac{e}{2m}$ 称为电子轨道运动的旋磁比,其中 e 为电子电量的绝对值, m 为电子的质量,负号表明磁矩的方向和角动量相反。

对于电子的自旋运动,自旋角动量 S 同自旋磁矩 μ_s 有类似的关系

$$\mu_s = -\frac{e}{m}s \quad (12-2)$$

电子自旋运动的旋磁比为 $\frac{e}{m}$, 是轨道运动旋磁比的 2 倍。

由第 1 章已知道, 1 个电子的轨道角量子数为 l 时, 轨道角动量大小为

$$|l| = \sqrt{l(l+1)}\hbar \quad (12-3)$$

将此结果代入式 (12-1), 取其模得到原子磁矩的大小为

$$\mu_l = |\mu_l| = \frac{e}{2m} \sqrt{l(l+1)}\hbar = \sqrt{l(l+1)}\mu_B \quad (12-4)$$

式中 $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} = 9.274 \times 10^{-24} \text{J/T}$ (焦耳/特斯拉), 称为玻尔磁子, 它是原子磁矩的基本单位。

由于角动量在空间是量子化分布的，相应的磁矩在空间也是量子化分布的。它们在外磁场方向（设为 z 轴方向）的分量为

$$l_z = m \hbar \quad (12-5)$$

$$\mu_{lz} = -m \mu_B \quad (12-6)$$

m 为电子的轨道磁量子数。

对于电子的自旋运动有类似的结果

$$|\mu_s| = \mu_s = 2 \sqrt{s(s+1)} \mu_B \quad (12-7)$$

$$\mu_{sz} = -2m_s \mu_B \quad (12-8)$$

s 和 m_s 分别为自旋量子数和自旋磁量子数。

在多电子原子中，电子之间存在着库仑作用（表现为电子轨道运动之间的耦合），轨道运动与自旋运动之间也存在着耦合。对于不太重的元素，电子之间的库仑作用大于自旋-轨道相互作用，各电子轨道角动量先耦合成总轨道角动量 L

$$L = \sum_i l_i \quad (12-9)$$

各自旋角动量也耦合成总自旋角动量 S

$$S = \sum_i s_i \quad (12-10)$$

然后 L 和 S 再合成总角动量 J

$$J = L + S \quad (12-11)$$

上述电子角动量间耦合方式称为 L - S 耦合。这样产生的总轨道磁矩和自旋磁矩分别为

$$\mu_L = -\frac{e}{2m} L \quad (12-12)$$

$$\mu_S = -\frac{e}{m} S \quad (12-13)$$

原子的总磁矩为

$$\begin{aligned} \mu &= \mu_L + \mu_S = -(L + 2S) \frac{e}{2m} \\ &= -(J + S) \frac{e}{2m} \end{aligned} \quad (12-14)$$

由上式可见，原子磁矩 μ 和总角动量 J 不在同一直线上。图 12-1 示出 L 、 S 、 J 、 μ_L 、 μ_S 及 μ 的关系。由于原子总角动量 J 不受外力作用，是恒定不变的，但 μ_L 和 μ_S 的磁相互作用，应产生进动。故图中各矢量都绕 J 进动。原子磁矩 μ 的垂直于 J 的分量 μ_{\perp} 在一进动周期中平均值为零，只有平行于 J 的分量 μ_J 才是有效的。由图可确定其值为

$$\mu_J = \mu_L \cos(L, J) + \mu_S \cos(S, J) \quad (12-15)$$

可以得到

$$\mu_J = -g \frac{e}{2m} J \quad (12-16)$$

式中

$$g = 1 + \frac{J^2 + S^2 - L^2}{2J^2}$$

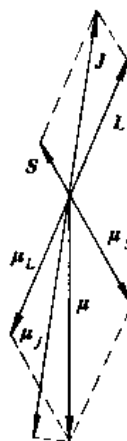


图 12-1 原子磁矩和角动量的关系

考虑到角动量是量子化的, 即

$$J^2 = J(J+1)\hbar^2, L^2 = L(L+1)\hbar^2, S^2 = S(S+1)\hbar^2 \quad (12-17)$$

J 、 L 、 S 分别为原子角动量、轨道角动量和自旋角动量的量子数。故

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (12-18)$$

g 称为朗德因子。因而原子磁矩大小为

$$\mu_J = |\mu_J| = g \sqrt{J(J+1)} \frac{e\hbar}{2m} = g \sqrt{J(J+1)} \mu_B \quad (12-19)$$

由式 (12-18) 和式 (12-19), 只要知道量子数 J 、 L 、 S , μ_J 就可知。当 $S=0$ 时, $J=L$, $g=1$, $\mu_J = \sqrt{L(L+1)}\mu_B$, 即原子磁矩完全由电子的轨道磁矩贡献。当 $L=0$, $J=S$, $g=2$, $\mu_J = 2\sqrt{S(S+1)}\mu_B$, 原子磁矩完全由自旋磁矩所贡献。

原子磁矩在外磁场中的取向也是量子化的

$$\mu_{Jz} = -gM_J\mu_B \quad (12-20)$$

式中 M_J 称为原子的磁量子数, $M_J = -J, -J+1, \dots, J-1, J$, 共 $2J+1$ 个不同取值。

原子内部满壳层中的电子, 它们的总轨道角动量和总自旋角动量为零, 对磁矩没有贡献。因此, 上述角动量合成只需考虑未满壳层中的电子。这样, 只有具有不满壳层的原子才具有原子磁矩, 或称为固有磁矩; 而电子壳层都充满的原子 (或离子) 则没有固有磁矩。

12.1.2 磁性的分类

由于组成物质的电子、原子等具有磁矩, 当把材料放在磁场中时, 宏观上将呈现一定的磁性, 这种现象称为磁化。所有材料都能被磁化, 但各种材料的磁化程度却有很大差异, 这种差异用磁化率 χ 来描写。在物理学中已知道, 在外磁场 H 中, 材料的磁化强度

$$M = \chi H \quad (12-21)$$

材料中的磁感应强度

$$\begin{aligned} B &= \mu_0(H + M) = \mu_0(1 + \chi)H \\ &= \mu_0\mu H \end{aligned} \quad (12-22)$$

式中 $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{H/m}$ (亨利/米), 称为真空磁导率; $\chi = M/H$ 是磁化率; $\mu = 1 + \chi$ 是磁导率。

按照磁化率 χ 的大小和符号, 物质的磁性可以分成五类:

(1) 抗磁性 磁化率 χ 是负值, 绝对值约为 10^{-5} , 它几乎不随温度变化。典型的抗磁性物质有惰性气体, 许多有机化合物, 若干金属如 Bi、Zn、Cu、Ag 等, 非金属如 Si、P、S 等。

(2) 顺磁性 磁化率 χ 是正值, 数值很小, 约为 $10^{-3} \sim 10^{-6}$ 数量级, 与温度 T 成反比

$$\chi = \frac{\mu_0 C}{T} \quad (12-23)$$

称为居里定律, 其中 C 为常数。顺磁性物质主要有稀土金属和铁族元素的盐类等。

(3) 铁磁性 磁化率 $\chi > 0$, 数值大到 10^6 数量级。在某个临界温度 T_c (居里温度) 以下, 即使没有外磁场, 材料中也会发生自发磁化; 在 T_c 以上表现为顺磁性, 满足居里-外斯 (Curie-Weiss) 定律

$$\chi = \frac{\mu_0 C}{T - T_p} \quad (12-24)$$

式中 T_F 为顺磁居里温度。Fe、Co、Ni 及其合金是铁磁性物质。

(4) 反铁磁性 磁化率 χ 为小的正数。在奈耳 (Neel) 温度 T_N 以下, χ 随着 T 下降而下降; 在 T_N 以上行为像顺磁性, 满足关系式

$$\chi = \frac{\mu_0 C}{T + \theta} \quad (12-25)$$

式中 θ 为一正数。属于反铁磁性物质的有金属 Cr 和 Mn, 过渡族元素的盐类及化合物, 如 MnO、MnF₂、NiO、CoO 等。

(5) 亚铁磁性 这类物质的宏观磁性与铁磁体很相似, 低于居里温度 T_c 时也发生自发磁化, 仅自发磁化强度没有铁磁体大, 磁化率也小于铁磁体。但微观磁结构则不同于铁磁体。铁氧体是典型的亚铁磁性物质。

图 12-2 给出后四类磁性物质磁结构及磁化率与温度关系。材料之所以形成各种不同的磁性, 是由构成材料的原子是否具有固有磁矩, 磁矩间相互作用的强弱以及这些磁矩对外磁场响应的特性所决定的。

抗磁性是磁场对电子轨道运动所起作用的结果。作轨道运动的电子具有轨道角动量 l 和轨道磁矩 μ_l , 在外磁场作用下, 作轨道运动的电子受到洛伦兹力的作用, 此时电子除了作轨道运动外, 还要附加一个以外磁场方向为轴线的进动, 如图 12-3 所示。值得注意的是, 不论电子的原来轨道运动情况如何, 如果面对着 B 的方向看, 进动转向总是逆时针方向。电子的进动产生一个附加圆电流, 因为电子带负电, 这个圆电流产生的磁矩 $\Delta\mu$ 的方向总是与 B 的方向相反。因进动而产生的磁矩 $\Delta\mu$ 也称为感生磁矩。原子中每个电子, 不论其原来轨道运动状态如何, 不论其轨道磁矩是否相互抵消, 在外磁场作用下, 都要产生与外磁场方向相反的感生磁矩, 这便是抗磁性的来源。由于任何原子都存在电子的轨道运动, 所以物质的抗磁性是普遍存在的。但由此产生的感生磁矩是非常小的, 如果原子具有固有磁矩, 则会引起顺磁性或铁磁性, 其效应远大于抗磁性, 从而使抗磁性显示不出来。只有无固有磁矩的原子或离子 (具有满壳层的电子结构) 所构成的材料才会显示出明显的抗磁性。

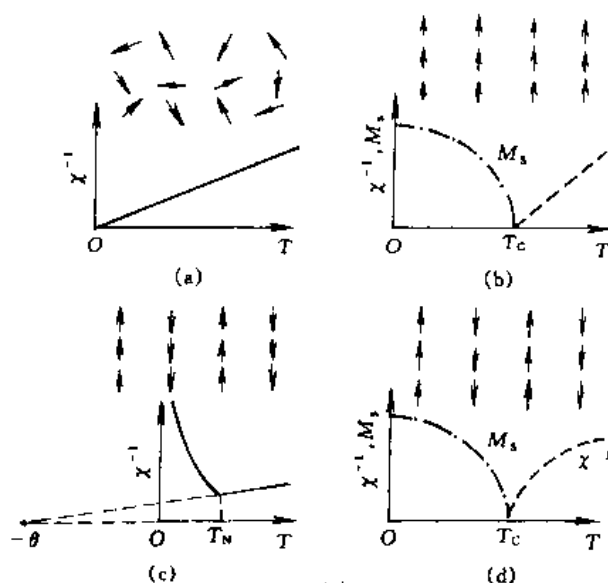


图 12-2 几类磁性材料的 $\chi^{-1}-T$ 曲线

及磁矩取向状态示意图

(a) 顺磁体; (b) 铁磁体; (c) 反铁磁体; (d) 亚铁磁体

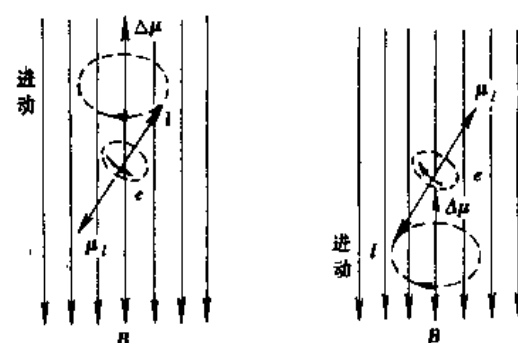


图 12-3 在外磁场中电子的进动和感生磁矩

顺磁性物质中的原子具有固有磁矩。当材料不受外磁场作用时，由于热运动各原子磁矩的取向是紊乱的，材料在整体上磁矩为零，宏观上不显示磁性。当存在外磁场 B 时，原子固有磁矩 μ_J 在磁场中的取向能

$$E = -\mu_J \cdot B = gM_J\mu_B B \quad (12-26)$$

式中 M_J 是原子的磁量子数。原子固有磁矩相对磁场的取向用磁量子数 M_J 表征， M_J 越大，固有磁矩与磁场夹角越大，其取向能越大；相反 M_J 小的磁矩，与磁场夹角小，取向能也小。由于能量小的状态出现的几率大，因此原子磁矩趋向磁场方向排列的几率大些，使得磁矩在磁场方向的平均值不为零，显示出宏观顺磁性。而热运动破坏这种沿磁场方向的排列，导致磁化率减小。

上面讨论中，实际上认为固有磁矩间没有相互作用，或相互作用微弱可以忽略。但是在很多材料中，原子固有磁矩之间的直接或间接相互作用很强，使得原子磁矩自发地互相平行或反平行的长程有序排列，从而导致了铁磁性、反铁磁性、亚铁磁性等磁有序现象。铁磁体内的原子磁矩由于相互作用而平行排列。反铁磁体存在着两种亚晶格，两个亚晶格互相穿插。每个亚晶格内的磁矩呈平行排列，而两个亚晶格的磁矩是反平行的。两个亚晶格的磁矩由于相等，互相抵消。亚铁磁体的晶格结构和反铁磁体类似，但两个亚晶格的磁矩大小不等，因而抵消不了，产生了一定的自发磁化强度。铁磁体、反铁磁体和亚铁磁体的磁矩排列情况示意地如图 12-2 所示。

为什么原子磁矩会呈有序排列呢？下面我们以铁磁性物质为例加以阐述。

12.1.3 铁磁性物质的自发磁化

在工业上广泛应用的磁性材料主要是铁磁性材料。铁磁性物质和顺磁性物质、抗磁性物质在力学、电学、热学等性能上并无特定的区别，但在磁学性能方面则有很大差异。铁磁性物质在微弱的外磁场下就会显示出很强的磁性，以软磁材料硅钢为例，只要加 1A/m 的磁场，就可达到接近饱和的磁化强度。在同样的磁场下，顺磁性物质的磁化强度仅为饱和强度的 10^{-9} 。铁磁体只有在铁磁居里温度以下才具有铁磁性。在居里温度以上，铁磁性转变为顺磁性，磁化率和温度关系服从居里-外斯定律。

铁磁性物质的另一个特点是在外磁场中磁化过程的不可逆性，即有所谓磁滞现象。图 12-4 是一个典型的磁化曲线，表示磁化过程中磁化强度 M 随外磁场 H 的变化关系，箭头表示磁化路径。磁化前，样品的原始状态处于 O 点。对样品施加外磁场 H ，随着 H 增加，磁化强度 M 沿 OA 曲线不断增加；当 H 增加到 H_s 时， M 达到饱和磁化强度 M_s 。达到饱和后，再减小 H ， M 并不是可逆地沿原来的磁化曲线 AO 下降，而是沿图中 AB 变化。在 B 点磁场已减为零，但磁化强度并没有消失，而有一定的值 M_r ， M_r 称为剩余磁化强度。只有当沿相反方向施加磁场到 $-H_c$ 时，磁化强度才变为零， H_c 称为矫顽力。随反向磁场增加， M 沿 BD 曲

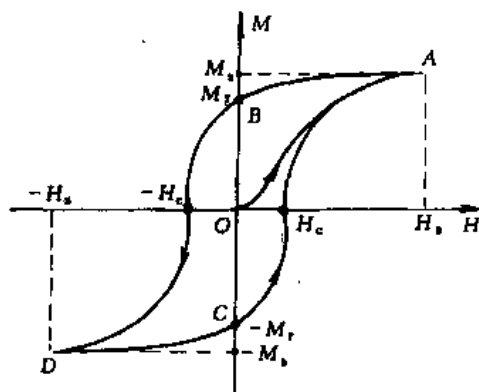


图 12-4 铁磁体的技术磁化曲线
(磁滞回线)

线变化, 当反向磁场增加到 $-H_s$, 磁化强度达到反向饱和。这时如果外磁场由 $-H_s$ 变到 H_s , 磁化强度将按图中箭头所示路径 DCA 由 $-M_s$ 变化到 M_s , 完成如图所示的回线, 称为磁滞回线。磁滞回线是铁磁性材料的共同特征, 但不同的材料, 回线形状会有很大差别。例如一般永磁材料回线较宽, 矫顽力在 10^4 A/m 以上, 而许多软磁材料回线很窄, 矫顽力大约为 10^2 A/m 的数量级。利用磁性材料的磁性差异, 可以满足工业技术上的不同需要。

为了解释上述铁磁性物质的特征, 1907 年外斯提出了分子场理论, 该理论基于下面两个重要假设:

(1) 铁磁性物质中存在很强的相互作用, 这种相互作用可用分子场或内磁场来描述。原子磁矩在分子场作用下趋向平行排列, 形成自发磁化。

(2) 铁磁体内包含很多自发磁化的区域, 称为磁畴。在无外磁场的情况下, 磁畴内部自发磁化到饱和, 但每个磁畴的自发磁化方向各不相同, 整个物体宏观不显磁性。在外磁场的作用下, 促使各个磁畴的自发磁化方向趋于相同, 从而使铁磁体宏观上显示出强磁性。

外斯设想分子场 H_w 同磁化强度 M 成正比

$$H_w = \lambda M \quad (12-27)$$

式中 λ 为一个常数, 称为分子场系数。根据外斯分子场假设, 结合半经典的顺磁理论, 能够导出铁磁性物质自发磁化强度与温度关系。图 12-5 给出镍的自发磁化强度与温度关系曲线, 其中 $M_s(0)$ 和 $M_s(T)$ 是 0K 和 $T\text{K}$ 时的自发磁化强度, T_c 是居里温度。由图可以看出理论曲线和实验数据是基本相符的。我们还可以看到, 在很低温度自发磁化强度 $M_s(T)$ 接近饱和值 $M_s(0)$, 这是因为低温下热运动的无序作用小, 分子场作用显著, 磁畴内原子固有磁矩趋向平行排列。当温度升高, 热运动对磁矩平行取向的破坏作用加强, 畴内原子磁矩不再排得很齐, 自发磁化强度随温度升高逐渐减小。当温度升到居里温度时, 分子场对原子磁矩的取向作用被热运动完全破坏, 原子磁矩紊乱排列, 自发磁化强度降为零, 铁磁状态就转变为顺磁状态。磁畴中原子固有磁矩在不同温度的排列情况示意地如图 12-6 所示。

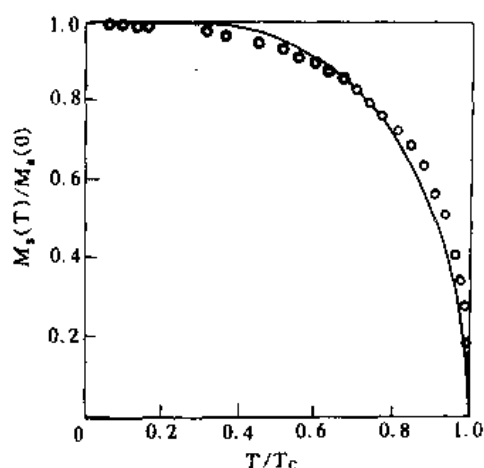


图 12-5 镍的自发磁化曲线

(\circ 为实验值, 实线为 $s=1/2$ 的外斯理论曲线)

用外斯分子场理论可以定性地解释自发磁化现象。上面分析指出, 当温度升高到居里温度 T_c 时, 热扰动完全破坏了分子场对原子磁矩有序取向的作用。这表明在居里温度处, 热扰动的能量 kT_c 应与分子场 H_w 对原子磁矩 μ_I 的作用能相当, 即有

$$kT_c \approx \mu_0 H_w \mu_I \quad (12-28)$$

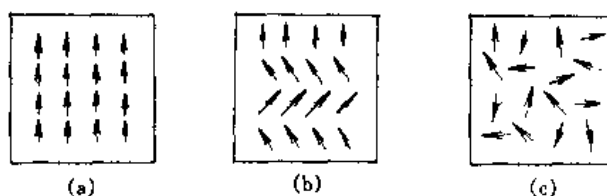


图 12-6 在不同温度磁畴中固有磁矩的排列

(a) 很低温度; (b) 低于 T_c 不远的温度; (c) T_c 以上

式中玻耳兹曼常数 $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, 真空磁导率 $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ H/m}$, 取 $T_c \sim 10^3 \text{ K}$, $\mu_0 \mu_r \sim 10^{-29} \text{ Wb} \cdot \text{m}$ (韦伯·米), 可以估计出分子场 H_w 的大小为 10^9 A/m 。如此强的磁场, 目前用实验手段尚无法达到。可以想像, 在高达 10^9 A/m 的分子场作用下, 铁磁性物质中的原子磁矩势必要趋向平行排列, 产生自发磁化。分子场理论对于铁磁性物质在居里温度之上所满足的居里-外斯定律也能给予适当说明, 它关于磁畴的假设也已为实验观察所证实。

外斯分子场理论虽然相当成功地描述了铁磁性物质的磁性特征, 但是也有其局限性, 主要的是这个理论没有说明分子场的微观本质。根据外斯理论估算的分子场强度高达 10^9 A/m , 如此强的内磁场是如何产生的? 在当时是无法理解的。直到量子力学建立之后, 人们才认识到分子场来源于相邻原子中电子间的交换作用。

交换作用的概念来自氢分子的量子力学理论。考虑两个氢原子体系, 若两个氢原子相距很远, 波函数没有交叠, 可视为无相互作用的两个孤立原子, 此时体系的能量为 $2\varepsilon_0$ 。当两个氢原子靠近形成氢分子时, 波函数发生交叠, 两氢原子的电子间、氢核间以及电子同另一个氢核间有着相互作用, 体系的能量发生变化。量子力学计算表明, 氢分子体系的能量依赖两个电子自旋取向: 自旋反平行时, 能量为

$$E_1 = 2\varepsilon_0 + K + A \quad (12-29)$$

自旋平行时, 能量为

$$E_2 = 2\varepsilon_0 + K - A \quad (12-30)$$

上面两式中, K 表示两个氢原子之间的库仑相互作用能, 称为库仑积分; A 表示两个电子交换位置所引起的交换分布条件下的相互作用能, 称为交换积分。 A 所表示的相互作用称为交换作用, 交换作用是量子效应, 在经典力学中没有相对应的概念。对氢分子计算结果是 $A < 0$, 因此 $E_1 < E_2$, 这种情况下, 氢分子的两个电子自旋反平行排列使体系的能量较低。如果某个体系的交换积分 $A > 0$, 那么自旋平行时的能量 E_2 将较低, 这就有可能出现自发磁化。

由于体系的能量依赖于两个电子的自旋取向, 为分析问题方便, 以 S_1 和 S_2 分别表示两个电子的以 \hbar 为单位的自旋角动量, 可以把式 (12-29) 和式 (12-30) 合并成一个统一的式子

$$E = 2\varepsilon_0 + K - \frac{1}{2}A - 2AS_1 \cdot S_2 \quad (12-31)$$

上式右边前三项与自旋取向无关, 对自旋取向相当于常量, 最后一项与两个电子自旋 S_1 和 S_2 的相对取向有关。定义

$$E_{ex} = -2AS_1 \cdot S_2 = -2AS_1 S_2 \cos\alpha \quad (12-32)$$

E_{ex} 称为交换作用能; α 为 S_1 和 S_2 的夹角。 E_{ex} 反映了 A 的正负和自旋取向对体系能量的影响, 如 $A < 0$, 显然 S_1 和 S_2 取向相反时体系能量低; 如 $A > 0$, 则 S_1 和 S_2 取向相同时体系的能量低。

海森堡 (W. Heisenberg) 最早认识到交换积分 A 大于零时, 自旋平行的状态是能量更低的状态, 他把氢分子模型推广到多原子系统, 指出发生自发磁化就在于相邻原子间电子的交换积分是正的, 电子间的交换作用使不同原子的电子自旋排在同一方向上, 从而表现为铁磁性。这就为外斯分子场理论提供了微观说明。

根据式 (12-32) 可以定性地阐明物质呈现各种磁结构的原因。若 $A > 0$, 则各近邻原子

的电子自旋取向平行时体系的能量最低，因此物质呈铁磁性。若 $A < 0$ ，则近邻原子的电子自旋取向反平行时体系的能量最低，物质呈反铁磁性或亚铁磁性。若 $A \approx 0$ ，则体系的能量与近邻原子的电子自旋相对取向无关，物质呈现顺磁性。

可见，交换积分 A 是决定物质磁性的一个重要参量，但是 A 的定量计算十分复杂。图 12-7 列出奈耳 (L. Neel) 总结不同 $3d$ 、 $4d$ 和 $4f$ 等元素及合金的交换积分和原子间距离的关系。从图中可见，Fe、Co、Ni 及其合金的 A 是较大的正值，因此这些物质都具有铁磁性。利用图中曲线还可以解释一些金属和合金的磁特性。

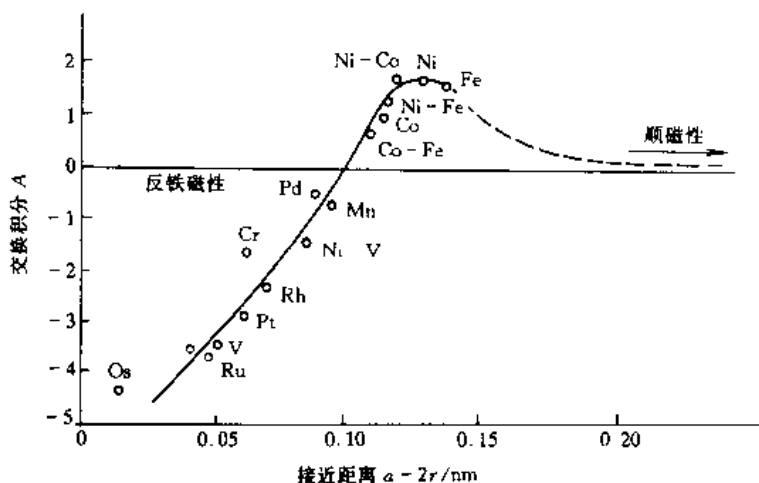


图 12-7 奈耳总结的交换积分 A 与 $(a-2r)$ 的关系曲线

a 为原子间的距离， r 为 $3d$ 或 $4f$ 电子的轨道半径

海森堡模型虽然在定性上取得了巨大成功，可是在定量上是不成功的。在其后，很多人提出了各种修改模型，然而只在某些方面对铁磁性理论作了一些改进，而建立一个统一的严格的铁磁性理论仍是当今磁学领域的艰巨的课题。

12.1.4 磁畴和技术磁化

外斯提出铁磁体内存在着磁畴的假说，很快为实验所证实。在铁磁体表面滴上含有细铁粉的胶体悬浮液，在显微镜下可观察到磁畴的边界以及磁化过程中磁畴的演变情况。因为在磁畴边界处磁场较强，吸引铁粉集中在这些地方。

铁磁体分割成磁畴的原因可利用能量最小原理给予说明。

我们已经知道，铁磁物质中相邻原子的电子间存在着交换作用，因而具有式 (12-32) 所表示的交换能。由于铁磁性物质的交换积分 $A > 0$ ，交换作用使原子平行排列，以使交换能最小，这样就发生了自发磁化。由式 (12-32) 可见，交换能只依赖于相邻原子自旋间的夹角，而与自旋在空间取什么方向无关。因此，如不考虑其他因素只考虑交换能，自发磁化矢量可取空间任意方向。

实验表明铁磁体内自发磁化方向与晶体结构密切相关。每一种晶体都有它的易磁化方向，沿易磁化方向自发磁化的能量最低。沿某个方向磁化所需的能量同易磁化方向所需能量之差称为磁晶各向异性。铁是体心立方晶体，易磁化方向是 $[100]$ ，难磁化方向是 $[111]$ 。对单晶铁，如沿易磁化方向 $[100]$ 施加外磁场，因为自发磁化已在易磁化方向，所以用很小的磁场就可磁化到饱和。如沿难磁化方向 $[111]$ 施加磁场而达到饱和，就意味着

自发磁化都要转到难磁化方向来,因此需要相当大的磁场。图 12-8 (a) 给出了铁单晶沿不同晶向的磁化曲线,可清楚地看到,沿难磁化方向达到饱和需要较大的磁场。图 12-8 (b) 和 12-10 (c) 还给出了镍和钴单晶的磁化曲线。镍是面心立方晶体,它们易磁化方向是 $[111]$ 。钴是六角晶体,易磁化方向为六角对称轴 $[0001]$ 。

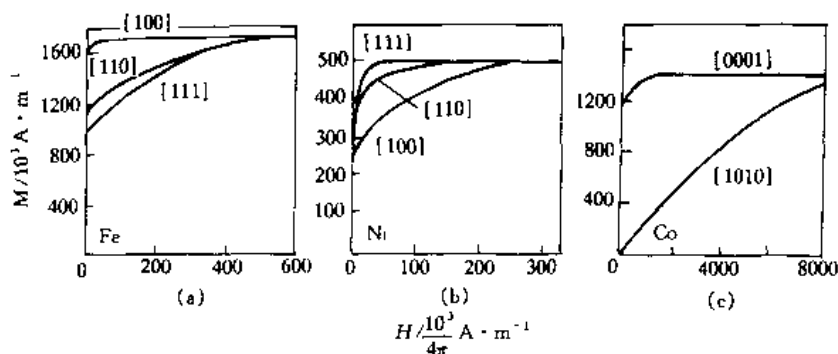


图 12-8 磁化的各向异性
(a) 铁; (b) 镍; (c) 钴

若交换作用能和磁晶各向异性能都同时满足最小值条件,则自发磁化矢量只能分布在铁磁体的一个易磁化方向上,这样整块铁磁体就会是一个大磁畴。由于铁磁体的几何尺寸是有限的,自发磁化矢量沿某一个方向均匀一致磁化分布,必然在铁磁体端面上出现磁极,如图 12-9 所示。在铁磁体内部,由于表面磁极产生的磁场 H_d 与内部的自发磁化强度 M 的方向相反,因而有减退磁化的作用,故称这个磁场 H_d 为退磁场。磁化矢量与退磁场之间存在着相互作用能,称为退磁能。

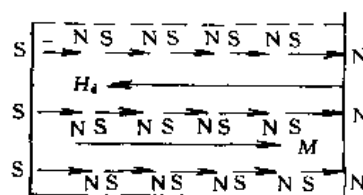


图 12-9 磁极和退磁场 H_d 产生的示意图

退磁能的存在增加了铁磁体内的总能量,为了降低退磁能,只有改变自发磁化矢量分布方向而形成多磁畴。图 12-10 示意地表示了晶体中磁畴的由来。在图 12-10(a)中,整个晶体均匀一致地自发磁化在易磁化方向上,呈一个大磁畴,晶体表面出现了磁极,晶体的总能量增加了一项退磁能。图 12-10(b)和 12-10(c)中,自发磁化矢量方向发生改变,分成两个或四个自发磁化矢量反向平行的磁畴,就可以大大降低退磁能。计算表明,如分为 n 个自发磁化矢量反向平行的磁畴,退磁能就会减小到原来图 12-10(a)所示情况的 $1/n$ 。所以为了降低退磁能,铁磁体分割成磁化方向不同的磁畴,而且磁畴分得愈细,退磁能就愈低。

形成磁畴后,两个相邻磁畴间存在着自旋磁矩逐渐转向的过渡区,称为畴壁。图 12-11 示出布洛赫壁中自旋磁矩的过渡方式,从图中可以看出,畴壁内每一个原子的自旋磁矩方向是逐渐变化的。显然,畴壁内自旋矢量不是完全平行的,并且一定会偏离易磁化方向,这将增加一定的交换能和各向异性能,所以畴壁本身具有一定的能量。磁畴分割得愈细,意味着出现更多的畴壁,使畴壁能增加。由于这个缘故,不能无限分畴,而要由退磁能的降低和畴壁能的增加二者共同决定的能量极小条件来确定磁畴的多少。

在图 12-10 (d) 中,晶体表面出现三棱体的磁畴,把磁感应线都封闭在晶体之内,在晶体表面不显示磁极,使退磁能更加减少。但这又增加了磁晶各向异性能,因为封闭畴内

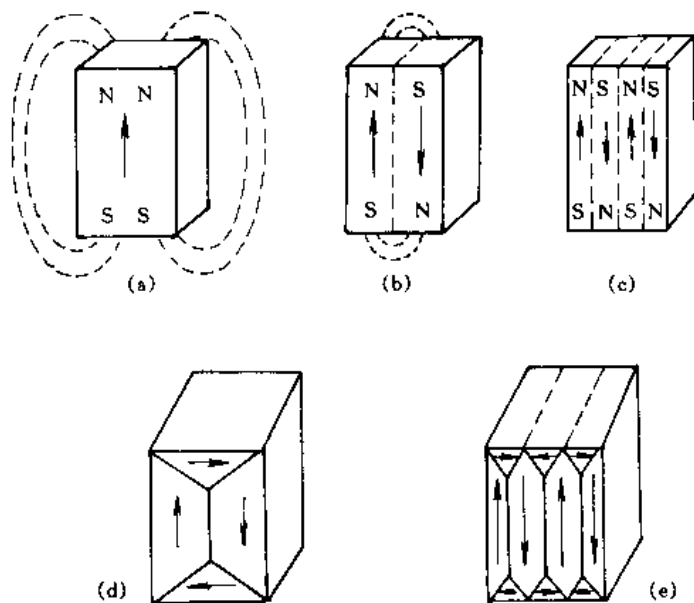


图 12-10 单轴晶体磁畴形成示意图

图中箭头表示磁化矢量

自发磁化矢量位于晶体难磁化方向。

综上所述，铁磁体内磁畴的形成及磁畴的结构取决于各种能量的贡献，最终是使系统的总能量尽可能降低。

宏观铁磁体在外磁场下的磁化称为技术磁化，以与磁畴内自发磁化相区别。技术磁化过程就是在外磁场的作用下，使愈来愈多的自发磁化沿外磁场方向取向，表现为宏观磁化强度随着外磁场增加而增长。从微观上来看，这个过程有两种不同的机制：磁畴壁的移动和磁畴磁矩的转动。图 12-12 示意地表示出这两种机制。图 12-12 (a) 表示未加磁场时，4 个磁化方向不同的畴，总的磁矩为零，对外不显磁性。图 12-12 (b) 表

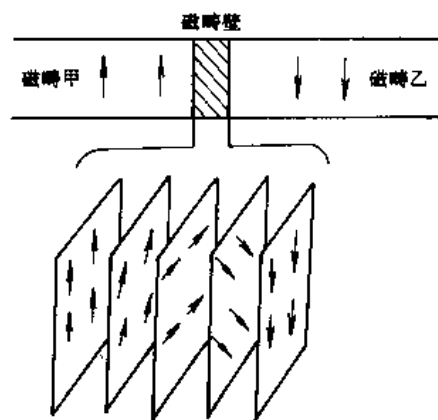


图 12-11 磁畴壁示意图

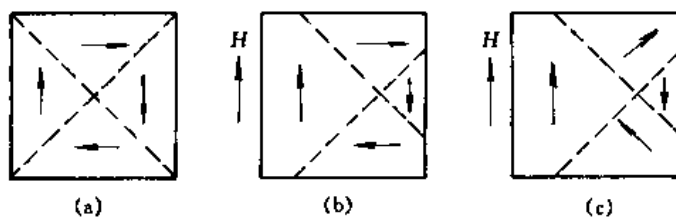


图 12-12 技术磁化的机制

(a) 无磁场时；(b) 畴壁移动；(c) 磁畴磁矩转动

示畴壁移动的机制。在外磁场作用下畴壁发生移动，磁化方向与外磁场一致的畴扩大，磁化方向相反的畴缩小，从而产生了沿外磁场的总磁矩。图 12-12 (c) 表示磁畴磁矩转动的机制。磁畴磁矩在外磁场作用下，偏离原来的易磁化方向转向外磁场方向，结果产生沿外磁场的磁化。

铁磁体在外磁场的作用下，从磁中性状态到饱和状态的过程，称为磁化过程。经过对磁化过程的仔细分析研究后已知道，大多数磁性材料的技术磁化过程大致可分为三个不同阶段。如图 12-13 所示，当磁场较弱时，磁化过程是可逆的。在这个阶段，磁化往往依靠畴壁的移动或磁矩的转动，磁化曲线增长较缓慢。当磁场较强时，磁化曲线陡直地上升。这一阶段磁化基本上是不可逆的，磁化主要是靠畴壁的大幅度的突然移动，移动具有不可逆的性质。当磁场继续增强，磁化曲线的上升又变缓，直至饱和，这时主要的机制是磁畴磁矩的转动。由于磁化过程包含了不可逆过程，铁磁体的磁化强度与磁场关系才表现出如图 12-4 所示的磁滞回线形式。

技术磁化的特征灵敏地依赖于材料的状态和微观结构，如晶粒的大小、晶粒取向、内应力、杂质及热处理条件等，这是因为材料的不均匀性直接影响着技术磁化的过程。在实际应用中，常常根据不同的用途和需要，对材料的磁特性提出各种要求。如何满足这些要求，采用些什么途径和措施，都是技术磁化理论要研究的问题。

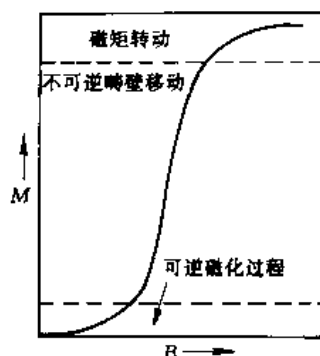


图 12-13 磁化过程的分析

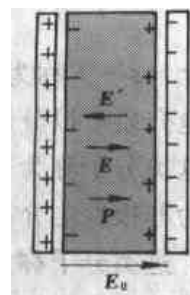


图 12-14 平行板电介质中的极化电荷和退极化场

12.2 固体材料的介电性

介电固体又称为固体电介质，其特征是：内部束缚电荷以正、负电荷重心不重合的极化方式传递和记录电的作用和影响。绝缘体是典型的电介质，但不能简单地认为电介质就一定是绝缘体，许多半导体，例如高纯的锗、硅就是良好的电介质，当它们掺有杂质时，则成为有损耗的电介质。

本节先介绍固体电介质电极化的宏观规律和微观过程，然后阐述电介质在电场作用下的弛豫、损耗和击穿，最后讨论介电固体中占有重要地位的压电体和铁电体的基本性质。

12.2.1 电介质的极化及微观机制

设想在平行电容器两极板上充以一定电荷，当两极板间存在电介质时，两根板间的电场 E 总是比没有电介质存在时的电场 E_0 要弱。这是由于在外电场作用下，电介质内部电荷因同号电荷相斥，异号电荷相吸的原因，在介质表面产生了如图 12-14 所示的正、负电荷。这种在电场作用下，电介质表面或内部出现电荷的现象叫做电介质的极化，因极化而产生的电荷叫极化电荷，也叫束缚电荷。极化电荷在介质内部产生附加电场 E' ，由图可见，附加电场 E' 与 E_0 方向相反，起着削弱外电场的作用，故称做退极化场。

我们知道，真空中电位移

$$D = \epsilon_0 E_0 \quad (12-33)$$

式中 $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{F/m}$ (法拉/米)，称为真空介电常数， E_0 表示没有电介质时两极板间

的静电场。当两极板间充以均匀电介质时，电位移

$$D = \epsilon_0 \epsilon_r E \quad (12-34)$$

式中 ϵ_r 为介质的静态介电常数； E 为介质中的宏观静电场，它是外电场 E_0 和退极化场 E' 的矢量和

$$E = E_0 + E' \quad (12-35)$$

在电场作用下，介质的极化程度用宏观的极化强度 P 来描述，它定义为单位体积的电矩的矢量和

$$P = \frac{\sum p}{\Delta V} \quad (12-36)$$

电位移 D 、电场强度 E 和极化强度 P 存在下面关系

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (12-37)$$

把式 (12-34) 代入式 (12-37) 得到

$$P = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) E = \epsilon_0 \chi_e E \quad (12-38)$$

式中 $\chi_e = \epsilon_r - 1$ 称为介电的极化率。

电介质可以分成两类。在一类电介质中，外电场不存在时，分子的正负电荷中心相重合，这类分子称为非极性分子。非极性分子的电偶极矩等于零。由非极性分子组成的电介质称为非极性电介质。在另一类电介质中，即使不存在外电场，分子的正负电荷中心也不重合，这类分子称为极性分子。由于极性分子正负电荷中心互相错开，形成电偶极矩，称为分子的固有电矩。由极性分子组成的电介质称为极性电介质。

固体材料由大量粒子组成，由于不规则的热运动，这些粒子的取向是紊乱的，因此无论粒子本身是否具有电矩，平均来说互相抵消，即电矩的矢量和为零， $\sum p = 0$ ，粒子对宏观的电极化贡献等于零。在外电场作用下，粒子沿电场方向贡献一个电矩，这时介质内部沿电场方向电矩的矢量和不等于零，从而形成宏观的极化强度。一般来说，外电场的作用远小于结构粒子内部的相互作用，粒子受电场 E 的极化而产生的电矩 p 存在着线性关系

$$p = \alpha E \quad (12-39)$$

式中 α 称为微观极化率。一个分子（或原子、离子）对极化率 α 的贡献一般可归结为 3 个来源：电子云畸变引起的负电荷中心位移所贡献的部分，记为 α_e ；离子位移所贡献的部分，记为 α_i ；固有电矩取向作用所贡献的部分，记为 α_d 。总的微观极化率为各种贡献的总和

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_d \quad (12-40)$$

12.2.1.1 电子位移极化

由于电场的作用，电介质内原子（或离子）中的电子云分布发生畸变，也就是说，电子云相对原子核发生了位移，从而使原子（或离子）内正、负电荷中心不重合，产生了感生电矩，这种极化称为电子位移极化。

如图 12-15 所示，在没有外电场作用时，孤立原子中的电子云中心与原子核重合，没有固有电矩。在外电场 E 的作用下，电子云中心将与原子核分离；同时原子核对电子的引力又使电子云中心趋于和原子核重合。在电场力和恢复力作用达到平衡时，正、负电荷中心有一个相对位移 d 。若以

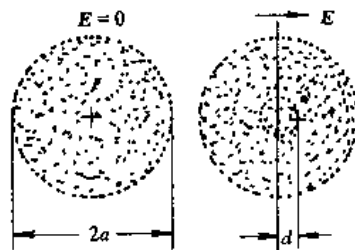


图 12-15 电子位移极化

负电荷所均匀分布的球的中心为球心，以 d 为半径作一球面，由高斯定理，球面以外的电子云对核的库仑引力为零；球面以内的电子云就好像集中于球心，对核施加一个引力，这就是与电场相平衡的恢复力。如设原子的核电荷数为 Z ，由力的平衡条件可得出

$$ZeE = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 d^2} \left(\frac{Ze}{a^3} d^3 \right)$$

因此得到在电场 E 作用下电子云相对核的位移

$$d = \frac{4\pi\epsilon_0 a^3}{Ze} E \quad (12-41)$$

原子在电场 E 作用下感生电矩

$$p = Zed = 4\pi\epsilon_0 a^3 E$$

所以电子位移极化率

$$\alpha_e = 4\pi\epsilon_0 a^3 \quad (12-42)$$

虽然以上模型过于粗糙，只能用作粗略的数量级上的估算。但由上面的讨论可以得出几点有用的定性结果。(1) 一般大小的宏观电场所引起电子云畸变是很小的。原子的半径 $a \approx 10^{-10} \text{m}$ ，通常施加的宏观电场 $E \approx 10^5 \text{V/m}$ ，代入式 (12-41) 得到 $d \approx 10^{-17} \text{m}$ ，可见 $d \ll a$ 。(2) 式 (12-42) 表明，半径较大的原子，其电子位移极化率较大。这是因为外层电子受核的束缚较弱，容易受外电场作用对极化率做出较大的贡献。(3) 由于极化强度定义为单位体积中电矩之和，因此极化强度不仅与电矩的大小有关，还与单位体积中电矩的数目有关，所以常用 α_e/a^3 来衡量原子或离子的电子位移极化率对介电常数的贡献大小，它的值越大， ϵ_r 就越大。(4) 电子位移极化率与温度无关。这是由于温度的高低不足以改变原子或离子的核外电子云分布。

12.2.1.2 离子位移极化

在离子晶体中，由于外电场的作用，正、负离子发生相对位移，从而产生了感生电矩，这种极化称为离子位移极化。

图 12-16 示出了离子位移极化情况。当无外电场时，由于分子中正负离子空间排列的对称性，分子固有电矩等于零，设此时正、负离子间距为 r_0 。施加外电场 E 后，所有正离子受电场作用沿 E 正方向位移，而负离子朝相反方向位移。当正负离子间的恢复力与电场力平衡时，正负离子发生了相对位移 x ，此时正负离子的间距为 $r_0 + x$ 。下面根据这个简单模型估算离子位移极化率。

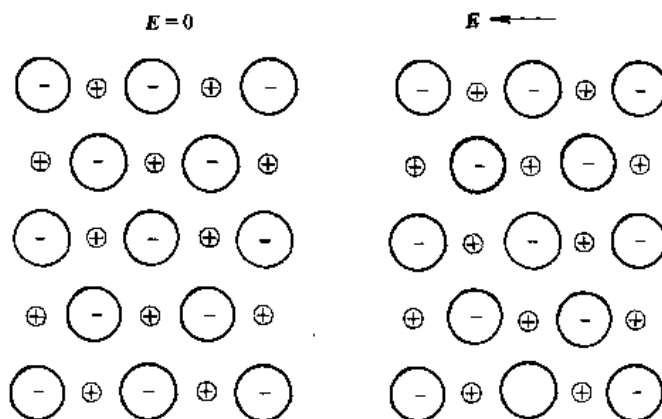


图 12-16 离子位移极化

一对 $\pm Z$ 价的离子，当其中心相距为 r 时，它们库仑相互吸引作用能为 $(-Z^2 e^2 / 4\pi\epsilon_0 r)$ ，其斥力能可表示为 (b/r^n) 的形式，则总能量为

$$U = \frac{b}{r^n} - \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (12-43)$$

式中 b 和 n 为待定的参数。当正、负离子间的引力和斥力平衡时，正离子位于平衡距离 r_0 处。此时总能量为最小，应有 $\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_0} = 0$ ，这样由式 (12-43) 得到

$$b = \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0 n} r_0^{n-1} \quad (12-44)$$

施加外电场后，正、负离子发生了相对位移 x ，正负离子间的距离变为 $r = r_0 + x$ 。此时离子间的相互作用势能 $U(r) = U(r_0 + x)$ ，由于 x 很小，将 U 在 $r = r_0$ 点附近按台劳级数展开，取近似到二次项，则有

$$U(r) = U(r_0) + \left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=r_0} x + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_0} x^2$$

上式右边第二项为零，令 $\beta = \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_0}$ ，上式可写为

$$U(r) = U(r_0) + \frac{1}{2} \beta x^2 \quad (12-45)$$

离子间恢复力

$$f = -\frac{\partial U}{\partial x} = -\beta x \quad (12-46)$$

β 称为恢复力系数。当电场作用力和恢复力平衡时，则有

$$ZeE = \beta x$$

电场 E 作用下的感生电矩

$$p = Zex = \left(\frac{Z^2 e^2}{\beta}\right) E \quad (12-47)$$

因此离子位移极化率

$$\alpha_i = Z^2 e^2 / \beta \quad (12-48)$$

由式 (12-43) 和式 (12-44)

$$\beta = \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=r_0} = \frac{Z^2 e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{n-1}{r_0^3}$$

将 β 值代入式 (12-48)，得到结果为

$$\alpha_i = 4\pi\epsilon_0 \frac{r_0^3}{n-1} = 4\pi\epsilon_0 \frac{(r_{0+} + r_{0-})^3}{n-1} \quad (12-49)$$

式中 r_0 为两个最近邻正负离子间平衡距离； r_{0+} 和 r_{0-} 分别为正负离子半径，可见离子位移极化率与正负离子半径之和的立方成正比。离子位移极化率与电子位移极化率有大体相同的数量级。一般认为离子位移极化率随温度升高而增大，但增加甚微，可以忽略。

12.2.1.3 取向极化

如果电介质的分子具有固有电矩，在外电场的作用下，其固有电矩将沿电场方向定向排列，介质被极化，称为取向极化。

在没有外电场时，虽然每个分子具有固有电矩，但由于分子的不规则热运动，这些固有电矩的排列完全是无规则的，因而宏观上电介质不具有电矩。当加上外电场时，每个固有电矩都受到力矩作用，趋于同外场平行。但由于热运动，电场作用并不能使固有电矩完

全整齐地沿电场排列起来。当然外电场愈强，固有电矩排列得愈整齐，如图 12-17 所示。

用玻耳兹曼统计可求出取向极化率

$$\alpha_d = p_0^2 / 3kT \quad (12-50)$$

式中 p_0 为分子的固有电矩； k 为玻耳兹曼常数； T 为热力学温度。

12.2.2 极化弛豫，介质损耗和介质击穿

当外电场变化时，电介质的极化作出响应，这种极化响应有个过程，需要一定的时间，表现为极化强度和电位移随外电场变化的延迟现象，称为电介质的极化弛豫。

若作用在电介质上的交变电场为

$$E = E_0 e^{i\omega t} \quad (12-51)$$

式中虚因子 $i = \sqrt{-1}$ ； ω 为电场的角频率。由于存在极化弛豫，电位移 D 将迟后于外电场 E 一个相位角 δ （通常称为介质损耗角），从而有

$$D = D_0 e^{i(\omega t - \delta)} = D_0 \cos \delta e^{i\omega t} - i D_0 \sin \delta e^{i\omega t} \quad (12-52)$$

此时介电常数定义为

$$\epsilon = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{D}{E} = \frac{D_0}{\epsilon_0 E_0} e^{-i\delta} = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (12-53)$$

由此可见，当存在极化弛豫时，电介质的介电常数是一个复数。其实部和虚部分别为

$$\epsilon' = \frac{D_0}{\epsilon_0 E_0} \cos \delta \quad (12-54)$$

$$\epsilon'' = \frac{D_0}{\epsilon_0 E_0} \sin \delta \quad (12-55)$$

由式 (12-54) 和式 (12-55) 可得到

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (12-56)$$

$\tan \delta$ 称为损耗因子。

当电介质长期在交变电场中工作时，内部有发热现象，这表明介质从外部吸收了能量，产生了能量损耗，这就是介质损耗。容易证明，单位体积的电介质在单位时间内的介质损耗为

$$W = \frac{1}{2} \omega \epsilon_0 \epsilon'' E_0^2 \quad (12-57)$$

式 (12-57) 表明，复数介电常数的虚部 ϵ'' 与电介质的介质损耗成正比，所以虚部 ϵ'' 代表介质损耗，而实部 ϵ' 也称为动态介电常数。与静态介电常数的物理意义相同。

电介质极化弛豫过程所经历的时间称为弛豫时间。不同的微观极化过程，弛豫时间是不同的。电子位移极化的响应极快，它所需要的弛豫时间约为 $10^{-14} \sim 10^{-16} \text{s}$ 。离子位移极化的响应比电子位移极化稍慢，弛豫时间约为 $10^{-12} \sim 10^{-13} \text{s}$ 。取向极化的弛豫时间最长，约为 $10^{-6} \sim 10^{-10} \text{s}$ 。当交变电场的变动周期与某种极化机制的弛豫时间有相同的数量级时，这种极化将显现出弛豫现象。极化弛豫的一个宏观表现是介电常数随频率而变化，因此复数介电常数是频率 ω 的函数

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (12-58)$$

复数介电常数的实部 ϵ' 和虚部 ϵ'' 随频率 ω 的变化如图 12-18 所示。在频率很低的范围, 3 种微观极化过程都起作用, 此时介电常数对于一定的电介质而言是个常数。随着频率增加到微波频率范围, 分子固有电矩的取向极化逐渐落后于外场的变化, 此时取向极化是极化弛豫的主要机构, 实部 ϵ' 随频率的增加而下降, 同时虚部 ϵ'' 出现峰值。在这个峰值频率下, 材料具有较大的介质损耗。频率再增加, 实部 ϵ' 降至新的恒定值, 而虚部 ϵ'' 则变为零, 这反映固有电矩的取向极化已不再作出响应。当频率进入红外区时, 分子中正、负离子感生电矩的振动频率与外场发生共振, 离子位移极化是引起极化延迟的主要机构。实部 ϵ' 先突然增加, 随后陡然下降, 而虚部 ϵ'' 又出现峰值。频率增加到可见光区, 离子的位移极化已不起作用, 只有电子云的畸变对极化有贡献, 这时实部 ϵ' 是更小的值。在紫外区某个频率附近, 起延迟极化的主要机构是电子位移极化, 实部 ϵ' 再次突然增加随即陡然下降, 而虚部 ϵ'' 出现很大峰值, 这对应于电子跃迁的共振吸收。

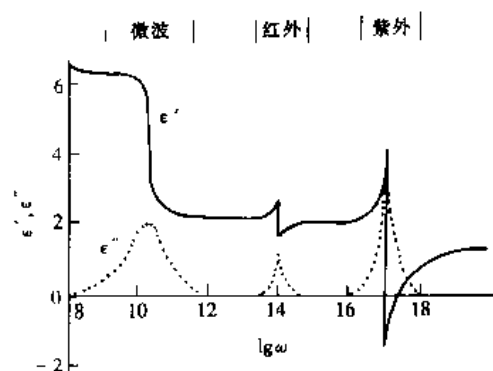


图 12-18 复数介电常数 ϵ' 和 ϵ'' 与频率 ω 的关系

当施加于电介质的电场强度增大到一定程度, 电介质便会失去介电性质而转变为导电状态, 引起无法控制的电流通过介质, 这种过程称为介质击穿。发生击穿时的临界场强 E_b 称为电介质的击穿场强, 亦称介电强度。

固体电介质的击穿通常是破坏性的, 击穿后在材料中留下熔洞、穿孔、开裂等不可恢复的损坏。为了防止这一现象发生, 应当了解击穿的机制, 采取防范措施。

固体介质的击穿一般分为本征击穿和热击穿两大类。

本征击穿也称电击穿。固体电介质击穿场强约为 10^8 V/m , 从宏观尺度来衡量, 这个场强似乎是相当高了, 但从原子尺度来看却是非常小的, 它只相当于 10^{-1} V/nm 。把这样大的电场作用在氢原子上, 只能使正、负电荷中心偏离不超过原子半径的 0.1%, 可见这不足以引起原子、分子结构的破坏。因此本征击穿是一种集体现象, 与电介质中存在极少量自由电子有关。自由电子在电场作用下能量累积和数目激增, 从而引起击穿。本征击穿的理论又可分为两类: 一类被称为碰撞电离理论, 另一类被称为雪崩击穿理论。

碰撞电离理论认为, 自由电子在外电场作用下获得能量, 同时运动中又与晶格、杂质和缺陷等碰撞而失去能量。若外加电场足够高, 自由电子从电场获得的能量超过失去的能量, 自由电子便可在每次碰撞后积累起能量, 最后发生电击穿。

雪崩击穿理论认为, 自由电子在碰撞电离开始后, 每次碰撞都能多产生一个自由电子。因此经 n 次碰撞后就有 2^n 个自由电子, 形成雪崩式倍增效应。这些电子一方面向正极迁移, 另一方而向垂直方向扩散, 形成一个圆柱形空间; 当这 2^n 个电子总能量足以破坏这个圆柱空间内的晶格结构时, 将出现电击穿。

热击穿是由于电介质中存在传导电流和交变电场下的位移电流所引起的发热, 如果热量来不及散失而引起局部介质温度升高, 温度升高导致介质导电增加, 后者又进一步使介质发热, 介质温度和电流将会不稳定上升, 在某一临界温度下使介质遭到热破坏, 产生所谓热击穿。

热击穿是由于电介质中存在传导电流和交变电场下的位移电流所引起的发热, 如果热量来不及散失而引起局部介质温度升高, 温度升高导致介质导电增加, 后者又进一步使介质发热, 介质温度和电流将会不稳定上升, 在某一临界温度下使介质遭到热破坏, 产生所谓热击穿。

实际上出现的介质击穿现象是很复杂的，常常伴随机械的、热的和化学的过程。因此，目前还没有一个可以满意地解释所有现象的理论。除上述两种击穿理论外，还有一些其他的理论，但也只能分别对有关各种现象作不同程度的解释，这里不再作介绍。

12.2.3 压电体、热电体和铁电体

固体电介质包括的材料范围广泛，品种繁多，适当地分类可以便于研究。按结构划分可分为晶态电介质和非晶态电介质两大类。前者如石英、金刚石等，后者如玻璃、石蜡、橡胶、塑料等。按性能和功能划分可分为压电材料、热（释）电材料和铁电材料等。就晶体电介质而言，按点群分类的 32 类晶体中，有 20 种不具有中心对称的晶体属于压电晶体。热电晶体是压电晶体的一个亚族，在 20 种不具中心对称的晶体中，有 10 种含有单一对称轴的晶体具有热电性。而铁电晶体又是热电晶体的一个亚族。

某些介电晶体在沿特定方向的外力作用下发生变形时，在它的相应两端表面上会出现符号相反的束缚电荷，其电荷密度与外力成正比。这种没有电场作用，只是由于形变产生的极化现象称为正压电效应。反之，当施加电场于晶体时，晶体不仅产生极化，同时还发生形变，其形变量与外电场强度成正比，这种现象称为逆压电效应。具有正压电效应的固体，也必定具有逆压电效应，反之亦然。正压电效应和逆压电效应通称为压电效应。具有压电效应的物体称为压电体。

晶体结构上不存在对称中心是产生压电效应的必要条件。图 12-19 (a) 画出一个电荷分布没有中心对称的晶胞示意图，当没有外力作用时正负电荷中心重合，晶体对外不呈显极化，单位体积中的电矩，即极化强度为零。在外力作用下，晶体发生形变，离子电荷发生位移，如晶体的形变按图 12-19 (b) 的方式进行，晶胞的正、负电荷中心不再重合，出现如图中晶胞内箭头所示的电矩，晶体对外表现出极性，这就是压电效应。但是如晶体的形变按图 12-19 (c) 所示的方式进行，晶胞内正负电荷的中心仍重合，不会出现压电效应。这表明在外力作用下，晶体沿特定方向发生形变时，才会出现压电效应。对于有中心对称的晶体，不论有无外力作用，正负电荷中心总是重合的，如图 12-19 (d) 和 (e) 所示，因此不会产生压电效应。

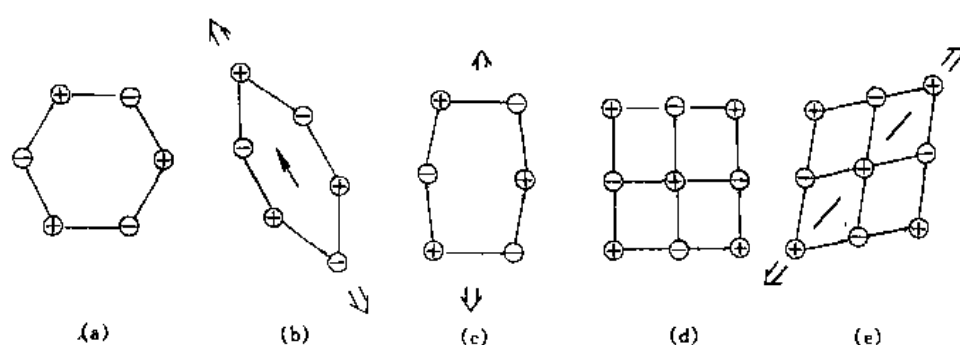


图 12-19 晶体压电效应的示意图

(a, b, c) 无对称中心的晶体；(d, e) 有对称中心的晶体

有一类固体电介质，其晶胞的正负电荷中心不相重合，即每个晶胞具有极性。由于晶体结构的周期重复性，晶胞的固有电矩便会沿同一方向排列整齐，使固体处在高度极化状

态下, 因为这种极化是在无外电场作用下自发地建立起来的, 因此称为自发极化。此时固体电介质所具有的极化强度称为自发极化强度。自发极化来自电矩间的经典作用, 这与铁磁材料中由量子效应的交换作用导致的自发磁化是不同的。自发极化的固体虽然有着非零的自发极化强度 P_0 , 但是它们的宏观极化状态一般并不直接显露出来, 这是因为在宏观电矩的正端表面通常吸引一些负电荷, 而在负端表面吸引一些正电荷, 直到电矩的电场被完全屏蔽为止。当温度变化时, 自发极化强度 P_0 也将发生变化, 使屏蔽电荷失去平衡, 多余的屏蔽电荷被释放出来, 使得晶体呈带电状态或在闭合电路中产生电流。因此, 形式上把这种效应称为热电效应, 或热释电效应。具有热(释)电效应的固体称为热(释)电体。在晶体中, 热(释)电效应只发生于无对称中心且具有单一对称轴的 10 类点群的电介质晶体中。由于热(释)电体都没有对称中心, 因此一般来说, 热(释)电体也是压电体。

热电体是具有自发极化的晶体, 其自发极化只能出现在某几个特定的晶向上。热电体的自发极化强度 P_0 很高, 晶体已经处在高度极化状态下。热电体有两类: 一类热电体的自发极化强度方向能在外电场作用下重新取向, 一般有固定的居里温度 T_c , 当温度高于 T_c 时, 自发极化消失, 这类热电体称为铁电体。另一类热电体的自发极化强度虽随温度变化而变化, 但不一定有确定的居里温度, 甚至有的晶体温度升高到熔点或在晶体结构完全被破坏之前, 自发极化都不会消失, 它们的自发极化强度一般也不随外电场作用而重新取向, 这类热电体称为非铁电的热电体。

铁电体并不含铁, 它的性质也与铁毫不相干, 只是铁电体的极化性能和铁磁体的磁化性能有许多类似之处, 由此得名。例如: (1) 铁电体有很高的介电极化率, 只要很小的电场就可达到较大的极化强度; (2) 铁电体的极化率不是常数, 而是电场的函数; (3) 反复极化的极化曲线类似于磁滞回线, 如图 12-20 所示, 称为电滞回线。

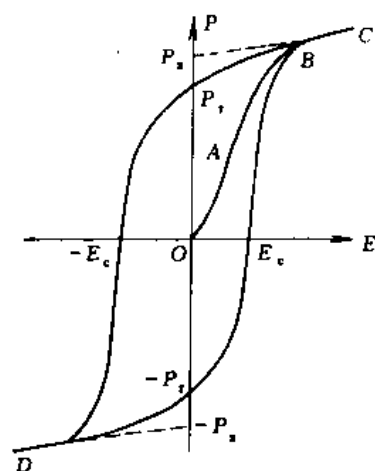


图 12-20 电滞回线

从微观结构看, 铁电体的晶胞具有大小相等的非零电矩。

实际铁电晶体的晶粒中, 会形成许多宏观看来尺度很小, 微观看来又较大的区域。在每个区域中, 所有晶胞的电矩取向相同, 而相邻区域的电矩取向不同, 这样的区域称为电畴, 相邻两电畴之间的界面称为畴壁。图 12-21 是两种较简单电畴结构的示意图。其中图 12-21 (b) 中每个小方格表示一个晶胞, 箭头代表电矩, AA 分界面两侧电矩取向相反, 称为 180° 畴壁; BB 两侧电矩垂直, 称为 90° 畴壁。

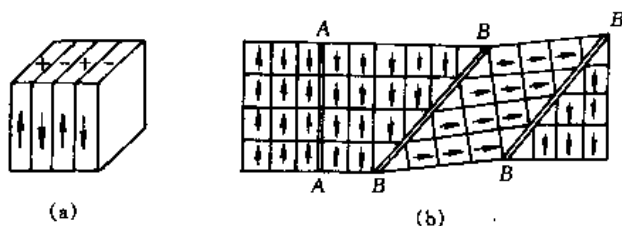


图 12-21 电畴结构示意图

(a) 最简单的畴结构; (b) 90° 畴和 180° 畴

铁电体在未受外电场作用时, 各电畴的电矩取向不同而趋于完全抵消, 对外的宏观极化强度为零, 晶体的状态处在图 12-20 的 O 点。当施加外电场时, 沿电场方向的电畴逐渐增大, 与电场方向不一致的电畴逐渐缩小, 于是晶体在外场方向的极化强度随电场增加而

增加,如图中 OA 段曲线所示。当电场增加到晶体中所有的电畴都转向外电场方向,整个晶体变成单畴体,晶体的极化强度达到饱和,这相当于达到图 12-20 中的 B 点。电场再继续增强,只能像普通电介质一样,极化强度随电场线性增加,如图中 BC 段所示, CB 延长线与 P 轴交点 P_s 称为饱和极化强度。当电场从图中 C 处开始减小时,极化强度先沿 CB 缓缓下降,当外电场减至零时,极化强度并不沿 BAO 返回零点,而下降到 P_r 值, P_r 称为剩余极化强度。电场改变方向,并沿负值方向增加到 $-E_c$,极化强度下降到零,称 E_c 为矫顽场强。电场继续在反方向增加时,极化强度沿负方向增加,直至在负方向达到饱和值,即达到图 12-20 中 D 点;整个晶体变为具有负向极化的单畴体。当反向电场重新下降并改变其方向再增加时,极化过程由 D 点经 $-P_r$ 和 E_c 返回到 C 点,整个过程重复一次,完成了图 12-20 所示的电滞回线。

像铁磁体一样,铁电体也存在居里温度。在居里温度以下,出现自发极化,显示铁电性。在居里温度以上,自发极化消失,呈现顺电性,介电常数 ϵ 服从居里-外斯定律

$$\epsilon = \frac{C}{T - T_0} \quad (12-59)$$

式中 C 为居里-外斯常数; T_0 为居里-外斯温度。

存在自发极化、居里温度、电畴结构、电滞回线以及在居里温度以上服从居里-外斯定律是铁电体所具有的几种最重要的宏观现象。

压电体、热电体和铁电体是重要的功能材料,充分利用它们的电、磁、光、声、力和热等多方面的效应,可以制成多种功能器件,在科学研究和高新技术中有着广泛的应用。

12.3 超导电性

在第 2 章中,我们在能带理论的基础上,说明了固体分为导体、半导体和绝缘体的原因。贵金属和碱金属的能带是半满的,因此具有良好的导电性。但是,即使像铜、银这样的良导体,仍然存在电阻。人们早就知道,随着温度的下降金属电阻减小,但是不清楚如果温度降低到接近 0K,电阻会降到怎样的极限值。1908 年昂纳斯 (K. Onnas) 首次将氮液化成功,利用液氮他获得低到 1K 的温度,并用于研究金属低温电阻的行为。3 年后他发现汞的电阻在 4.20K 附近突然下降为零的现象。

这种在极低温下发生的零电阻现象,称为超导电性,具有超导电性的材料称为超导体。超导体开始失去电阻的温度称为超导转变温度或临界温度,以 T_c 表示,它是物质的常数,不同的物质的 T_c 值各异。温度高于 T_c ,超导体和正常金属一样,有着有限的电阻值,这时超导体处于正常态;温度低于 T_c ,超导体进入零电阻状态——超导态。

超导体所呈现的异乎寻常的电磁综合特性,它在科学技术上应用所能引发的技术革命的前景,吸引了众多科学家涉足这一领域的研究。数十年来,在愈来愈多的物质中发现了超导电性现象,并总结出关于超导电性的基本现象和规律,初步建立了超导微观理论,揭示了超导电性的本质。这一节对超导电性的基本现象、基本规律和基本理论作一些初步介绍。

12.3.1 超导电性的基本现象

12.3.1.1 零电阻

超导体在温度降至临界温度 T_c 时,电阻会突然完全消失。图 12-22 是昂纳斯在 1911 年

测得的汞直流电阻随温度的变化曲线。图中显示电阻由正常值下降至完全消失是在一个很窄的温度间隔内完成的,这个温度间隔称为转变宽度。实验还发现,超导转变是可逆的;在临界温度 T_c 以下,电阻完全消失;温度上升到 T_c 时,电阻又会返回到原来正常值。

为观察超导体的零电阻现象,把超导体做成环状样品,置于垂直于环平面的磁场中,降低温度使它转变为超导态,然后撤去磁场,这时在环内感生电流。如果它有电阻的话,那么感生电流将会不断衰减。用这种方法可以测量极其微小的电阻。1957年曾有人用铝环做这个实验,在持续两年半的时间内没有观察到电流的变化,根据测量精度可推算出超导铝环的电阻率小于 $10^{-25} \Omega \cdot \text{cm}$ 。作为比较,纯铜在低温下的电阻率约为 $10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}$ 。因此,认为超导态金属具有零电阻是合理的。

超导电性是相当普遍的现象,现在业已发现有大约半数金属元素可做成超导体,而具有超导电性的合金和化合物有近千种。有些正常态时具有很大电阻率的不纯金属是超导体,而铜、银、金以及钠、钾等这类在室温下的良导体,还有铁、钴、镍、铬、锰等磁性元素,在直到目前所能达到的最低温度下尚未表现出是超导体。在工程技术上有重要实用价值的超导材料大都属于合金或化合物,其中一个重要原因是因为它们的临界温度一般都比纯元素高得多,金属元素中临界温度最高的是铌, $T_c = 9.25 \text{K}$ 。人们一直在作不懈的努力,力求获得更高 T_c 的超导材料。

12.3.1.2 临界磁场

实验发现,超导电性可以被足够强的磁场所破坏。在低于 T_c 的某个温度 T 下,当施加磁场达到某一定值 H_c 时,超导态会变为正常态,我们称破坏超导电性所必需的最小磁场 H_c 为临界磁场。当 $H > H_c$ 为正常态,而 $H < H_c$ 为超导态,转变具有可逆性。

H_c 是温度的函数,记为 $H_c(T)$ 。对于大多数超导材料 $H_c(T) - T$ 关系近似地由下列公式描述

$$H_c(T) = H_c(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (12-60)$$

这个关系如图 12-23 所示。 $H_c(0)$ 为热力学温度零度时的临界磁场,每一个超导体的特性可由其 $H_c(0)$ 和 T_c 两个量的数值来表征。图 12-23 这样的图形可称为超导体的相图, $H_c - T$ 曲线把图划分成超导态和正常态两个区域。若把超导态-正常态转变看作可逆相变,超导态又可称为超导体相。

超导体内的电流本身会在超导体表面产生磁场,当超导体中电流超过一定数值 I_c 后,超导态便被破

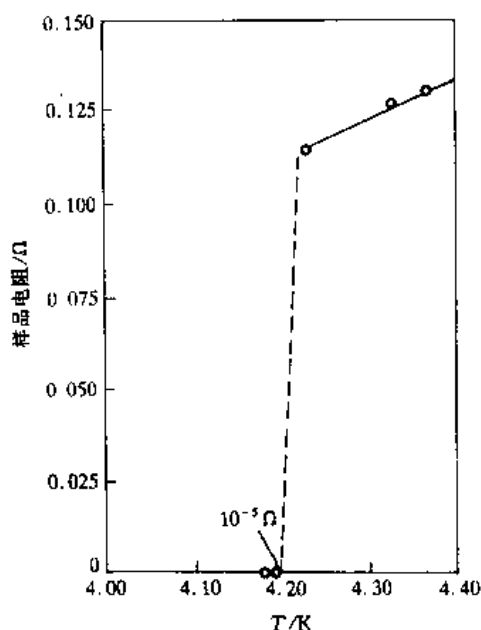


图 12-22 汞电阻在低温下的变化

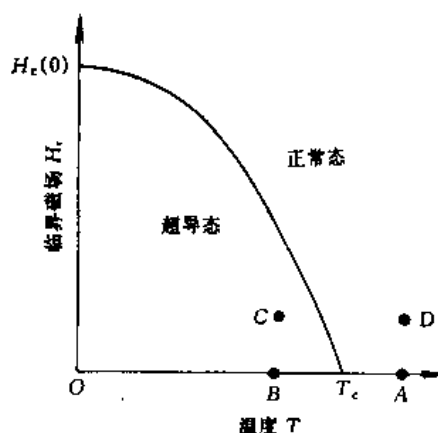


图 12-23 临界磁场与温度的关系

坏, I_c 称为超导体的临界电流。临界电流不仅同物质和温度有关, 而且还同样品的形状、大小有关。

12.3.1.3 迈斯纳效应 (完全抗磁性)

零电阻是超导体的一个基本特征, 它的另一个基本特征是完全抗磁性, 即迈斯纳 (Meissner) 效应。

在超导电性发现后的二十余年间, 人们一直认为, 由于超导态的零电阻, 一个物体处在超导态内部不可能存在电场, 即

$$E = 0 \quad (12-61)$$

于是根据电磁感应定律, 物体处在超导态时, 体内磁通密度 B 不随时间改变, 其值由正常态转变到超导态时的初始条件决定。根据这个观点, 我们考察一超导体样品按图 12-23 所示由状态 A 到状态 C 的变化, 变化按 ABC 和 ADC 两种途径进行。状态 A 是没有外加磁场及 $T > T_c$ 的正常态, 从 A 到 B 温度 T 降到 T_c 以下, 样品失去电阻转变为超导态, C 与 B 温度相同, 但加上了外磁场 H ($H < H_c$), 由于处于超导态的样品内磁通密度不可能改变, 所以样品内没有磁通分布, 磁力线绕样品周围而过, 如图 12-24 (a) 所示。另一条途径为 ADC , 从 A 到 D 在 T_c 以上温度不变, 但对处在正常态的样品加磁场, 磁力线穿过正常导体的内部, 样品内部磁通密度 $B \neq 0$, 从 D 到 C 保持磁场大小不变, 但 T 降到 T_c 以下, 样品转变为超导态。按上面观点, 处在超导态的样品内部磁通密度应维持不变, 即 $B \neq 0$, 如图 12-24 (b) 所示。这样一来, 虽然最后的状态相同, 但经历的途径不同, 所达到的状态不同。

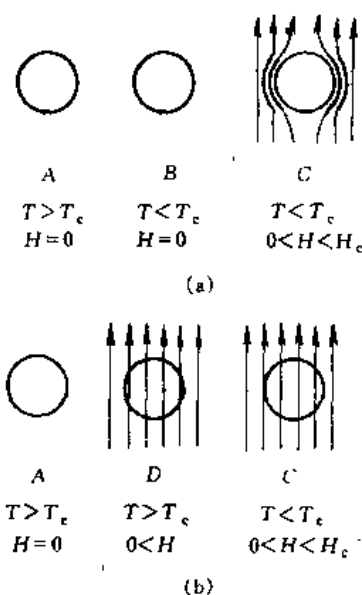


图 12-24 迈斯纳效应

1933 年迈斯纳等发现, 不论先降温后加磁场 (ABC), 还是先加磁场后降温 (ADC), 最终状态均是图 12-24 (a) 中所示的 C 状态, 图 12-24 (b) 中所示的 C 的情况事实上没有发生。这个结果证明, 当超导体处于超导态时, 磁通量被完全排除到体外, 在超导体内部保持

$$B = 0 \quad (12-62)$$

这种完全抗磁效应被称为迈斯纳效应。

12.3.1.4 电子比热容

在低温下正常金属的比热容 c_n 是晶格比热容 c_{an} 和电子比热容 c_{en} 之和

$$c_n = c_{an} + c_{en} = A \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 + \gamma T \quad (12-63)$$

式中 A 为常数; Θ_D 为德拜温度; γ 是电子比热常数。然而如果在无磁场的情况下把超导体冷却到临界温度以下, 发生超导相变时, 就出现了差异。首先, 比热容数值发生突变, 但不产生潜热, 这表明相变是二级相变。图 12-25 是锡在低温下的比热容曲线, 其中正常态比热容 c_n 是在施加外磁场使样品处于正常态情况下测出的, 超导态比热容 c_s 是在无磁场条件下测出的。其次, 精确的测量表明, 在很低的温度下, 超导态比热容由下式给出

$$c_v = A \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 + a \cdot \exp \left(-b \frac{T_c}{T} \right) \quad (12-64)$$

式中 a 和 b 是两个常数。对比式 (12-64) 和式 (12-63) 可以发现, 对于超导体的超导态和正常态, 晶格比热容的贡献相同, 但电子比热容的贡献却很不一样。这反映了在超导态下, 金属内电子气系统发生了十分剧烈的变化, 而正常态-超导态相变前后晶体结构无变化。许多其他实验也都证明, 当金属冷却到临界温度以下时, 无论在晶格点阵的对称性上, 还是在实际的晶格常数和晶体点阵结构上都没有发生变化。而且发现, 与晶格点阵振动有关的特性, 如德拜温度 Θ_D 等在正常相和超导相下都相同。因此很清楚, 正常态-超导态转变与晶格无关, 只涉及电子气状态的改变。

12.3.1.5 同位素效应

1950 年麦克斯韦 (E. Maxwell) 等人从实验上发现, 同一种超导元素的各种同位素的超导转变温度 T_c 和同位素质量 M 之间存在着如下关系:

$$T_c \cdot M^\alpha = \text{常数} \quad (12-65)$$

这种关系称为同位素效应。对一般元素 $\alpha \approx 1/2$ 。考虑到晶格振动的频率

$$\omega = \frac{1}{\sqrt{M}} \quad (12-66)$$

这给人们一个重要启示: 尽管从正常态到超导态的相变前后原子点阵结构本身没有变化, 但是晶格振动对电子行为的改变必定起了重要作用。

12.3.2 超导热力学

我们已经知道, 正常态-超导态之间的转变是可逆的相变, 因此可以用平衡态热力学理论来进行讨论。

超导态的基本标志是式 (12-61) 及式 (12-62) 所述的

$$E = 0$$

$$B = 0$$

这就是超导态的状态方程。超导态物体 $B=0$ 并不意味着磁场 H 和磁化强度 M 为零, 而是

$$B = \mu_0(H + M) = 0 \quad (12-67)$$

式中 μ_0 为真空磁导率。所以

$$M = -H \quad (12-68)$$

超导相变是在恒温恒压条件下发生的, 应当采用吉布斯自由能 G 来描述。由于是固体相变, 体积变化通常很小, 体积变化时压力做功可以略去不计, 但是磁场 H 对超导体的磁化功 $\mu_0 V H \cdot dM$ 要加以考虑, 为简便, 下面把超导体的体积 V 取为单位体积。由热力学方程

$$dU = TdS + \mu_0 H \cdot dM \quad (12-69)$$

式中 U 为内能; S 为熵; T 为热力学温度。由于不考虑压力作用下的体积变化, 而是考虑在磁场中的磁化, 引入吉布斯自由能为

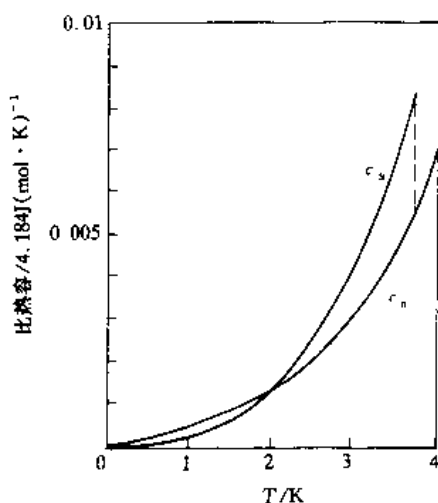


图 12-25 锡的比热容曲线

$$G(T, H) = U - TS - \mu_0 \mathbf{H} \cdot \mathbf{M} \quad (12-70)$$

相应的微分关系为

$$dG = -SdT - \mu_0 \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H} \quad (12-71)$$

令正常态和超导态的吉布斯自由能分别用 $G_n(T, H)$ 和 $G_s(T, H)$ 表示, 由于正常态超导体是非磁的, 磁化率极小, 可认为 G_n 与 H 无关, 即

$$G_n(T, H) = G_n(T, 0) = G_n(T) \quad (12-72)$$

而 G_s 与 H 有关, 在恒温条件下, 对式 (12-71) 进行积分

$$G_s(T, H) = G_s(T, 0) + \int_0^H (-\mu_0 \mathbf{M}) d\mathbf{H} \quad (12-73)$$

利用超导态的完全抗磁性, $\mathbf{M} = -\mathbf{H}$, 得到

$$G_s(T, H) = G_s(T, 0) + \frac{1}{2} \mu_0 H^2 \quad (12-74)$$

$G_s(T, H)$ 随 H 的增大而增大, $G_n(T)$ 与 H 无关, 二者随 H 的变化如图 12-26 所示。根据热力学, 吉布斯自由能低的状态是稳定态。可见, $H < H_c(T)$ 时, $G_s(T, H) < G_n(T)$, 超导态稳定; $H > H_c(T)$ 时, 有 $G_s(T, H) > G_n(T)$, 正常态稳定。在临界磁场 $H_c(T)$ 下发生正常态-超导态相变, 相变平衡条件是

$$G_s(T, H_c) = G_n(T) \quad (12-75)$$

在温度 T , 无外磁场时正常态和超导态的吉布斯自由能之差为

$$G_n(T) - G_s(T, 0) = \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2(T) \quad (12-76)$$

$T=0\text{K}$ 时两种状态吉布斯自由能之差为

$$G_n(0) - G_s(0, 0) = \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2(0) \quad (12-77)$$

由式 (12-70) 可知, 在 $T=0, H=0$ 时, 吉布斯自由能 $G(0, 0)$ 与系统的内能 $U(0, 0)$ 相等, 上式就意味着 $T=0, H=0$ 时正常态与超导态内能之差

$$\Delta U = \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2(0) \quad (12-78)$$

ΔU 称为超导凝聚能。凝聚能的存在说明超导态时电子系统的能量比正常态低, 反映了电子系统在超导态产生了某种引力势能 (负值)。

我们再看一看超导态-正常态相变时熵和比热容的变化。由式 (12-71) 可得到

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_H$$

所以正常态和超导态的熵可表示为

$$S_n = - \frac{\partial G_n(T, H)}{\partial T} = - \frac{\partial G_n(T)}{\partial T}$$

$$S_s = - \frac{\partial G_s(T, H)}{\partial T} = - \frac{\partial}{\partial T} [G_s(T, 0) + \frac{1}{2} \mu_0 H^2]$$

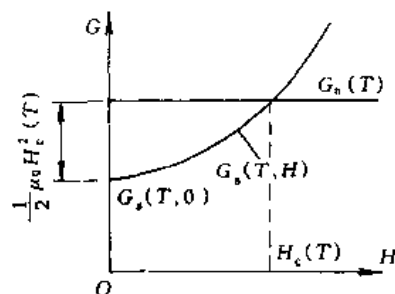


图 12-26 正常态与超导态的吉布斯自由能

$$= - \frac{\partial G_s(T, 0)}{\partial T}$$

可见熵与 H 无关，只是 T 的函数。利用式 (12-76)，正常态与超导态的熵差为

$$\Delta S = S_n(T) - S_s(T) = - \mu_0 H_c(T) \frac{dH_c(T)}{dT} \quad (12-79)$$

由图 12-23 可以看出， $\frac{dH_c(T)}{dT} < 0$ ，且有 $T < T_c$ 时， $H_c(T) \neq 0$ ；而 $T = T_c$ 时， $H_c(T) = 0$ 。因此式 (12-79) 表明：

当 $T < T_c$ 时， $S_n(T) > S_s(T)$ ；

当 $T = T_c$ 时， $S_n(T) = S_s(T)$

即在临界温度以下，超导态的熵总是低于正常态。因为熵是系统“无序度”的标志，可见超导态电子系统处于一种比正常态更加有序的状态。

从式 (12-79) 还可得到超导转变的潜热为

$$\begin{aligned} L = T\Delta S &= T[S_n(T) - S_s(T)] \\ &= - \mu_0 T H_c(T) \frac{dH_c}{dT} \end{aligned} \quad (12-80)$$

参照超导转变相图 (图 12-23)，存在磁场时相变发生在 $T < T_c$ ，由式 (12-80) 可知，超导态向正常态相变是吸热的，这是一级相变。不存在磁场时相变发生在超导转变温度 T_c ，根据式 (12-80) 相变潜热 $T(S_n - S_s) = 0$ ，不是一级相变。

对式 (12-79) 求温度的微商，可得到正常态与超导态电子比热容之差

$$\begin{aligned} \Delta c &= c_n(T) - c_s(T) = T \frac{d}{dT} (S_n - S_s) \\ &= - T \mu_0 \left[H_c(T) \frac{d^2 H_c(T)}{dT^2} + \left(\frac{dH_c(T)}{dT} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (12-81)$$

对于无磁场的转变，相变发生在 $T = T_c$ ，此时有 $H_c(T) = 0$

$$\Delta c(T_c) = - \mu_0 T_c \left(\frac{dH_c(T)}{dT} \right)_{T_c}^2 < 0 \quad (12-82)$$

由于 $T = T_c$ 时 $\frac{dH_c(T)}{dT} \neq 0$ ，故没有磁场下的转变中，比热容有一突变，这是一个二级相变。这与图 12-25 所示的实验结果相符合。

通过以上热力学分析，对了解超导态的本质和微观机制提供了一定的线索：超导态是比正常态能量更低、更加有序的状态。提示人们，由于某种吸引势的存在，超导态电子以某种方式结合起来，使它们可以不受散射。在 $T \lesssim T_c$ 时 c_s 大于 c_n ，表明超导状态的电子系在瓦解，随着温度升高，有越来越多的电子被激发为正常电子。

12.3.3 超导态的微观图像

零电阻现象是超导态的基本特征之一，为了弄清楚零电阻的原因，先要说明正常态金属电阻的来源。我们知道，导体中的电流是由价电子运动形成的。如果导体是理想的完整晶体，其正离子在空间呈规则的周期性排列，因此理想晶体中的电子是在严格的周期性势场中运动的。根据能带理论，周期场中电子的状态是由布洛赫波描写的稳定态，其能量和动量不会发生变化。这表明电子通过理想晶体时，动量不会有任何变化，就是说，在理想晶体中流动的电流不会受到电阻。但是，对晶体周期性的任何破坏都会引起电阻，例如晶

体原子因热振动而偏离平衡位置,以及晶体中无规分布的缺陷(如杂质、空位等),都会造成周期性势场的破坏,使电子受到散射而引起电阻。真实的晶体总要含有一些杂质,因此即使温度甚低,原子热振动引起的电阻趋于零,而杂质引起的“剩余电阻”仍然存在。金属越纯,剩余电阻越小。前面提到有些具有很大电阻率的不纯金属都能转变为超导态,可见已有的金属电阻的能带理论是不能解释零电阻现象的。对超导电性的理解,需要一个全新的理论。

前已指出的同位素效应启示人们,电子-晶格相互作用可能是超导电性的根源。人们还注意到,导电良好的贵金属和碱金属等都不是超导体,而临界温度高的超导体常温下导电性都较差。电阻的大小反映了电子-晶格振动相互作用的大小。这都提示人们,正是室温下引起纯金属电阻的电子-晶格振动相互作用,在低温下导致了超导电性。在这方面的探索,导致1957年巴丁(Bardeen)、库柏(Cooper)和施里弗(Schriffer)提出了超导的微观理论(简称BCS理论)。这个理论可以解释超导电性的所有主要性质,使人们对超导电性的物理机制有了清楚认识。

BCS理论认为,电子之间通过与晶体相互作用产生相互间的吸引,当这种吸引作用超过电子间的库仑排斥作用时,就形成了产生超导电性的基本条件。

设想电子 e_1 以速度 v 在正离子组成的晶格中运动,带负电的电子吸引正离子向它位移,如图12-27所示,因为电子速度很快(v 的大小近似为费米速度 $\sim 10^6\text{m/s}$),而正离子质量大速度慢,当电子 e_1 离去后正离子尚未完全复位,从而形成一个正电区,正电区又吸引附近第2个电子 e_2 。于是两个电子之间通过与晶格的相互作用而表现出间接的相互吸引。正离子离开平衡位置的位移,带动近邻离子随之发生振动位移,从而表现为晶格中诸离子集体地在作振动,称为晶格振动。晶格振动有各种模式,每一种模式有一定的频率 ω 和波矢 q 。按照量子力学,每一种振动模式的能量是量子化的,即对于频率为 ω 的振动模式的能量只能是 $\hbar\omega$ 的整数倍。这个能量的最小单元称为声子,声子还具有动量 $\hbar q$ 。上述电子-晶格相互作用过程,也可用声子“语言”来陈述,就是:波矢为 k_1 的电子发射一个波矢为 q 的声子,波矢变为 k'_1 ;而波矢为 k_2 的另一个电子吸收了声子,波矢变为 k'_2 。如图12-28所示,图中直线表示电子,波纹线表示声子。

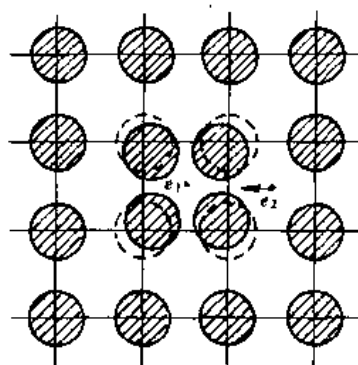


图12-27 电子使正离子位移
从而吸引其它电子

用量子力学对上述过程的计算证明,如果

$$|\epsilon(k_1) - \epsilon(k'_1)| < \hbar\omega \approx \hbar\omega_D \quad (12-83)$$

那么这种发射和吸引声子过程的总结果是在两个电子之间产生一种吸引作用。式中 $\epsilon(k_1)$ 和 $\epsilon(k'_1)$ 为电子1发射声子前后的能量; ω_D 为德拜频率。因为 $\hbar\omega_D$ 要远小于费米能 E_F ,因此式(12-83)表明只有在费米面附近约 $\pm\hbar\omega_D$ 的狭小能量范围内的电子才可能发生上述吸引作用。对于费米球内深处的电子,因为与其能量差为 $\hbar\omega_D$ 范围内的状态全为电子占满,不能通过吸收或发射声子同其他电子发生吸

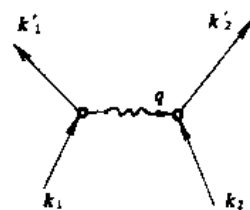


图12-28 电子-电子间
有效吸引作用的产生

引作用, 这种电子只能跃迁到费米面以外去, 而这种跃迁的能量变化肯定大于 $\hbar\omega_D$ 。在电子之间当然还有库仑排斥作用, 但由于正离子的中介作用使电子库仑场受到强烈屏蔽, 屏蔽的结果是使两个电子间库仑斥力随距离加大而很快衰减。因此, 电子间相互作用的吸引力可以超过屏蔽的库仑斥力, 从而在电子间产生净的吸引作用, 净吸引作用的效果是形成电子对。

库柏根据以上物理图像, 在 1956 年证明: 在费米面上的两个电子, 只要存在着净吸引作用, 不管作用多么微弱, 它们将结合成束缚态, 其能量比自由电子的能量 $2E_F$ 要低。这种束缚在一起的电子对, 通常称为库柏对。考虑两个电子散射前后动量守恒

$$\hbar k_1 + \hbar k_2 = \hbar k'_1 + \hbar k'_2 = \hbar K \quad (12-84)$$

可进一步证明, $K=0$ 的电子对的状态数目远大于 $K \neq 0$ 的状态数目, 这意味着 $k_1 = -k_2$ (或 $\hbar k_1 = -\hbar k_2$) 的电子对是最佳库柏对。若再考虑自旋, 与氢分子类似, 当两个电子自旋相反时有利于能量的降低。

总结上面所述, 我们可以形成如下的物理图像: 在正常态下, 电子形成费米球分布; 在超导态时, 费米球内部的低能量电子仍与正常态中的一样, 而在费米面附近的电子, 由于交换声子引起的吸引作用, 按相反的动量和相反的自旋, 两两地结合成一对对的电子对, 即形成库柏对, 可用 $(k \uparrow, -k \downarrow)$ 表示, $\uparrow \downarrow$ 表示自旋方向相反。

由于费米面附近的电子结合成库柏对, 使原来的费米球状态分布不再是稳定分布, 要发生改组。 $T=0K$ 时, 处于超导态的电子成对占据动量和自旋都相反的“对态”, 而且在 E_F 之下的状态有一定的不占有几率, 在 E_F 之上的状态有一定的占有几率, 如图 12-29 中实线所示。图中虚线表示 0K 的正常态金属中电子分布, 以资对照。似乎 BCS 理论给出的结果比正常态费米球分布

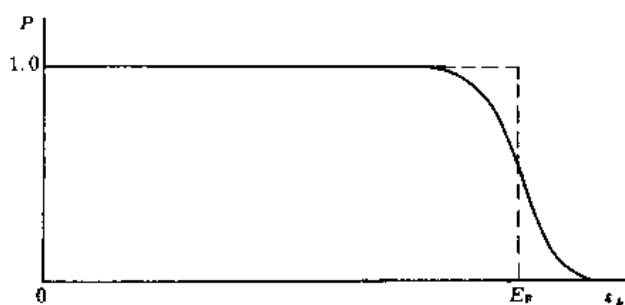


图 12-29 具有动能 ϵ_k 的状态被电子占据的几率 P

的能量高, 然而图中横坐标 ϵ_k 仅是动能, 尚有电子间相互吸引势能, 势能的降低超过动能的增加, 使电子系统总能量低于正常费米分布的情况。由于库柏对总动量和总自旋为零, 它们不受泡利原理的限制, 所有的库柏对都处于比费米能 E_F 低为 Δ_0 的同一能级上。于是在费米能附近就留下了空隙 $2\Delta_0$, 这个空隙称为热力学温度零度时超导体的能隙, 在能隙中不能存在电子对。图 12-30 表示 0K 时金属超导态和正常态的能带图的区别。能隙的存在表明, 把一个库柏对拆散成两个正常电子至少需要 $2\Delta_0$ 的能量。根据 BCS 理论有

$$\Delta_0 = 2 \hbar \omega_D \exp \left[-\frac{1}{N(E_F)V} \right] \quad (12-85)$$

式中 $N(E_F)$ 是正常态费米能级处的状态密度; V 是电

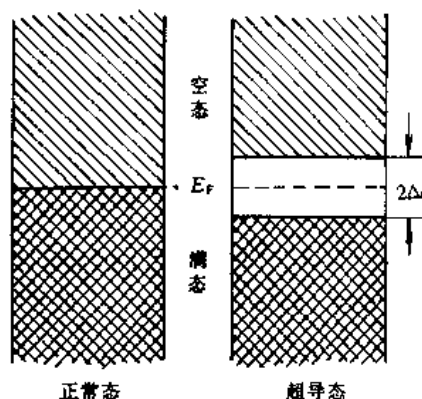


图 12-30 金属的超导态和正常态电子能带示意图

子-声子耦合强度。 $N(E_F)$ 和 V 越大越有利于产生超导电性。

在 0K, 超导态系统的能量 $E_s(0)$ 与正常态费米球分布能量 $E_n(0)$ 之差称为凝聚能, BCS 给出的结果

$$E_s(0) - E_n(0) = -\frac{1}{2}N(E_F)\Delta_0^2 \quad (12-86)$$

上式表明凝聚能为负, 说明超导态比正常态稳定, 必然发生超导相变。

在热力学温度零度下, 费米面附近的全部电子都结成库柏对。如果温度升高到热力学温度零度以上, 热扰动会使部分库柏对解体为正常电子, 这使费米面附近电子间的相互作用势能减弱, 能隙变小。随着温度增高, 库柏对的数量不断减少, 能隙也越来越小。直到能隙变为零的温度就是临界温度 T_c , 此时全部电子对都拆散成正常电子, 超导态转变为正常态。能隙 $\Delta(T)$ 是温度的函数, 其随 T 变化情况如图 12-31 所示, 实线是 BCS 理论的结果, 图中还给出了几种超导材料的实验结果, 二者符合得较好。

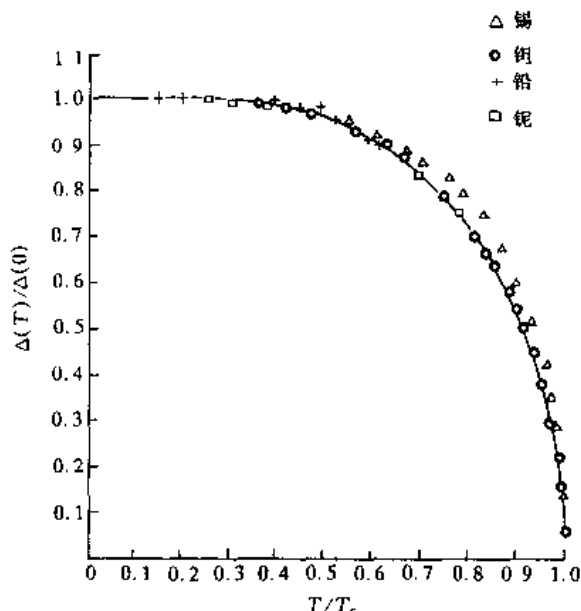


图 12-31 超导能隙随温度的变化

根据 BCS 理论, 可求出超导转变温度 T_c 为

$$kT_c = 1.13 \hbar \omega_D \exp\left[-\frac{1}{N(E_F)V}\right] \quad (12-87)$$

比较式 (12-85) 和式 (12-87), 得到 0K 时能隙 Δ_0 和转变温度 T_c 的关系

$$2\Delta_0 = 3.53kT_c \quad (12-88)$$

表明能隙与临界温度成正比。由于德拜频率 ω_D 同 $M^{-\frac{1}{2}}$ 成正比, 由式 (12-87) 得到同位素效应的结果: $T_c \propto M^{\frac{1}{2}}$ 。

根据 BCS 微观理论可理解零电阻、迈斯纳效应、临界磁场、比热容等超导态的宏观物理现象。例如零电阻现象, 超导体不载流时, 每个库柏对 ($k\uparrow$ 、 $-k\downarrow$) 的总动量为零。当超导体处于载流的超导态时, 每个库柏对都获得同样的附加动量, 因而总动量不再为零。所以, 超导电流是由具有附加动量的库柏对载送的, 且附加动量愈大, 电流密度也愈大。在普通导体中, 如果没有外电场维持, 电子由于受到晶格散射 (电子-声子作用), 会很快失去附加动量, 表现为电流在外电场撤掉后因电阻的存在而迅速衰减为零。在超导态下, 虽然组成库柏对的电子不断互相散射, 但只是由一个库柏对散射为具有相同总动量的另一个库柏对, 因而系统的总动量不变, 电流也就不变。即使外电场撤去, 超导电流也不会衰减。只有使库柏对拆散为正常电子的散射, 才有可能改变载流子的总动量。但拆散一个库柏对至少需要 2Δ 的能量, 在电流密度比较低的情况下, 电流本身不能提供这样大的能量, 所以没有电阻效应。在载流状态, 由于每个电子有附加动量, 因此同不载流的超导态相比, 动能

增加了。如果附加动量过大，使动能的增加超过能隙时，导致库柏对分裂的散射就可以发生，这意味着存在着临界电流密度，超过临界电流密度就会出现电阻。

最后，我们要指出，由于库柏对内电子间的吸引作用很小，不能把库柏对理解为像两个原子通过化学键结合成分子那样的紧密结合实体。我们可以用测不准关系估计库柏对的空间尺度 ξ 。若局限在 ξ 内的动量不确定度为 ΔP ，由测不准关系 $\xi \cdot \Delta P \approx \hbar$ ，则可得到电子动能的不确定度

$$\Delta\left(\frac{P^2}{2m}\right) = \frac{P}{m}\Delta P = \frac{P_F}{m} \cdot \frac{\hbar}{\xi}$$

式中 P_F 表示位于费米面上的电子动量。由于只有当动能不确定度小于能隙 Δ_0 时，两个电子才能结合成对，所以

$$\begin{aligned} \frac{P_F}{m} \cdot \frac{\hbar}{\xi} &\leq \Delta_0 \\ \xi &\geq \frac{P_F \hbar}{m \Delta_0} = \xi_0 \end{aligned} \quad (12-89)$$

ξ_0 称为 BCS 相干长度。把有关数据代入，可得出 $\xi_0 \approx 10^{-6}\text{m}$ ，约为原子间距的一万倍。由此可见，一个库柏对在空间的延展范围是很大的，必然有极大数目的库柏对互相重叠交叉分布在同一空间范围内。因此，超导电性不是单个电子或单个电子对的行为，一对电子间的吸引作用绝不是两个电子加上晶格就会存在的，它是通过整个电子气体与晶格的耦合而产生的，它的强弱和大小取决于全体电子的状态。

12.4 半 导 体

人们称导电性能介于金属和绝缘体之间的一类固体材料为半导体。在室温下，半导体的电阻率约为 $10^{-2} \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ ，而金属电阻率 $< 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ，绝缘体的电阻率 $> 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 。半导体内部的电子可以做多样化的运动，使得它的性能对温度、杂质、光照、磁场、应力等因素的变化极为敏感，也使得半导体材料具有许多特殊的性能，如负电阻温度系数、很高的热电势、整流效应、光敏性以及霍尔 (Hall) 效应等。利用其特殊性能可制成不同功能的晶体管、集成电路乃至超大规模集成电路、半导体激光器、光敏电阻、热敏电阻、辐射探测器等。半导体材料在现代科学技术中获得了日益广泛的应用。本节主要介绍半导体电子论中具有普遍意义的一些知识，以作为理解半导体物理性能的基础。

12.4.1 半导体的能带

在第 2 章中我们已经知道，半导体的能带类似于绝缘体，只是半导体的禁带较窄，因而在室温下有一定的电导率。然而，半导体最重要的性质之一是所谓结构敏感性，即微量杂质的存在可显著地影响其导电性。通常把半导体分为本征半导体和杂质半导体。

12.4.1.1 本征半导体的能带

本征半导体是纯净而完整的半导体。图 12-32 给出本征半导体的能带结构模型：0K 时， E_V 以下的能带都是满带，最上面的一个满带称为价带。 E_C 以上的能带都是空带，最下面的一个空带称为导带。 E_V 称为价带顶能量， E_C 称为导带底能量。价带和导带之间有能量间隙，称为禁带。禁带宽度 $E_g = E_C - E_V$ 。由于半导体的禁带较窄（一般小于 2eV），靠 $T > 0\text{K}$ 的热激发或其他激发，使价带顶的电子跃迁到导带底附近，并在价带顶附近留下空穴。在电

场作用下，这些导带电子和价带空穴便形成了电流，所以半导体有一定的电导率。

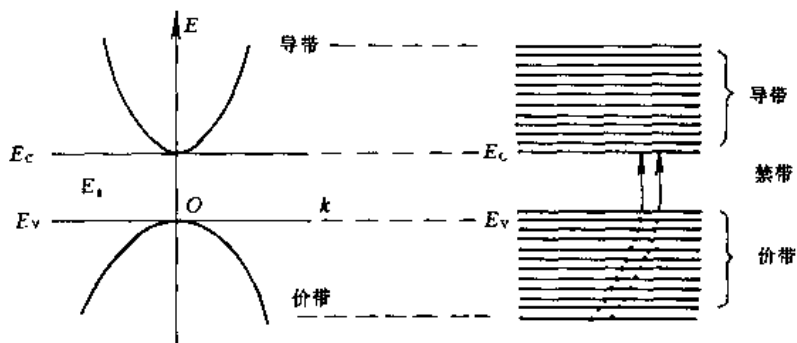


图 12-32 本征半导体的能带结构

图 12-32 是理想的能带模型，这个模型认为导带底 E_c 和价带顶 E_v 都在 k 空间原点，等能面是球面，能量 E 与波矢 k 具有简单的抛物线关系，在导带底附近

$$E_c(k) = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (12-90)$$

在价带顶附近

$$E_v(k) = E_v - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h} \quad (12-91)$$

式中 m_e 和 m_h 分别是导带电子和价带空穴的有效质量。实际的半导体能带较复杂，图 12-33 给出了有代表性的几种半导体的能带结构。由图可见，GaAs 的导带底与价带顶均处于 k 空间的原点 $k=0$ 处。通常将导带底和价带顶处于 k 空间同一点的半导体，称为直接带隙半导体。而其他三个能带结构与 GaAs 不同，它们的导带底和价带顶不重合。这类导带底和价带顶处于 k 空间不同点的半导体，称为间接带隙半导体。

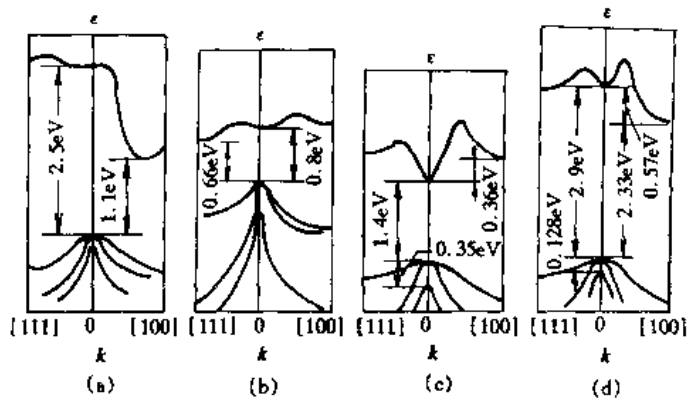


图 12-33 具有代表性的几种半导体的能带结构

(a) 硅；(b) 锗；(c) 砷化镓；(d) 磷化镓

12.4.1.2 杂质半导体的能带

向纯净半导体中掺入适当杂质元素，能提供载流子。人们将能够提供导带电子的杂质叫施主，含有施主的半导体叫做 N 型半导体；能够提供价带空穴的杂质叫受主，含有受主的半导体叫 P 型半导体。例如，在 Ge、Si 这类处于周期表第 IV 族的元素半导体中，V 族杂质 P、As、Sb 等是施主，而 III 族杂质 B、Al、Ga、In 等则是受主。把含有杂质的半导体统称为杂质半导体。

杂质半导体和本征半导体在能带方面的主要区别是多了杂质形成的能级。我们以 Ge

和 Si 为例说明杂质半导体的能带结构。Ge 和 Si 原子最外层有 4 个价电子，这些价电子都处于 sp^3 杂化轨道上，与最近邻原子形成四面体型的共价键。设想一个 Ge 原子为 V 族的 As 原子所取代，As 原子有 5 个价电子，与近邻 Ge 原子形成共价键后尚多余 1 个价电子。在第 1 章中我们已知道，共价键是一种相当强的化学键，就是说处于共价键上的电子能量相当低。就晶体能带而言，形成共价键的电子构成价带中电子，多余的 1 个电子能量则要比价带高，不能进入价带，而为砷原子实 As^+ 的库仑力束缚着。但这种束缚作用是相当微弱的，只要给这个电子不大的能量就可脱离 As^+ 的束缚而在晶体内部自由运动，从而成为导带中的电子，所以它的能量应比导带低。由此可见，这个多余电子的能级应处在价带之上，导带之下的禁带中。这样，由于掺杂，在禁带中出现了能级，称为杂质能级。由施主引进的杂质能级称为施主能级，用 E_D 表示。导带底 E_C 与 E_D 之差 $E_I = E_C - E_D$ ，称为施主电离能。表 12-1 列出由实验测得的 Ge 和 Si 中几种杂质的电离能，由表可见，施主电离能一般不超过 0.05eV，可见施主能级在靠近导带底的禁带中。如图 12-34 (a) 所示。由于电离能很小，室温已可提供足够的热能，使施主能级 E_D 上的电子跃迁到导带。

表 12-1 锗、硅中的杂质能级
(电离能 E_I 以 eV 为单位)

杂质元素	施主 ($E_I = E_C - E_D$)			受主 ($E_I = E_A - E_V$)			
	磷	砷	锑	硼	铝	镓	铟
锗	0.012	0.013	0.0096	0.01	0.01	0.011	0.011
硅	0.045	0.049	0.039	0.045	0.057	0.065	0.16

现在再以 Si 中掺 B 为例，讨论受主杂质的作用。替代 Si 原子的 B 原子，与近邻 4 个 Si 原子形成共价键时，还缺少 1 个电子。4 根共价键中的 1 根键上因缺少电子而出现空状态，附近 Si 原子价键上的电子不需要增加多大能量就可填补这个空状态，同时在价带中留下 1 个空穴，显然这个空状态能量比价带高。由于 B 这类杂质能接受电子而称为受主，价带电子填入受主的空能级过程称为受主的电离，这个过程所需的能量就是受主电离能。与施主情形类似，受主杂质的存在也在禁带中引进能级，称为受主能级，以 E_A 表示。

E_A 与价带顶能量 E_V 之差等于受主电离能，即 $E_I = E_A - E_V$ 。表 12-1 表明受主电离能与施主电离能数量级相当，所以受主能级 E_A 处在禁带中靠近价带顶的位置。如图 12-34 (b) 所示。室温下受主即能电离，价带中空穴增多，从而增加了半导体的导电能力。

在一般掺杂水平，杂质原子的间距远大于母体晶格常数，杂质原子间的相互作用可以忽略，因此它们的能量相同，在能带图上就处于同一水平的分立能级 E_D 或 E_A 。当杂质浓度比较高时，杂质原子间的相互作用不可忽略，杂质能级将分裂成能带，称为杂质能带。

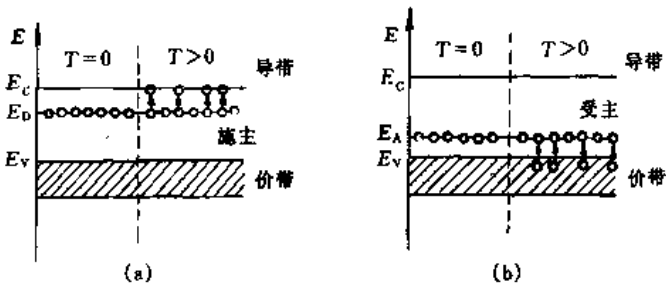


图 12-34 施主和受主能级
(a) N 型, (b) P 型

12.4.2 半导体中载流子的统计分布

导带中的电子和价带的空穴使半导体具有导电性，常统称为载流子。在N型半导体中，电子浓度比空穴浓度大得多，故电子是多数载流子，空穴则是少数载流子。在P型半导体中则相反，空穴浓度远大于电子浓度，空穴成为多数载流子，而电子是少数载流子。载流子的数目灵敏地依赖于温度，利用费米统计可得到载流子数目和温度的关系，进而可以解释半导体的许多性质。

12.4.2.1 载流子的近似玻耳兹曼统计

半导体电子和金属电子一样，应服从费米分布。然而半导体的电子浓度比金属的电子浓度低得多，因此在温度不太高的情况下，即使不考虑泡利不相容原理，同一能级被两个自旋相同的电子占据的几率很微小，所以，对半导体中的电子可近似采用玻耳兹曼分布。

我们可以对半导体电子的费米分布的分析来证实这一点。在金属中费米能级 E_F 处在导带中，在 E_F 以下的能级几乎全为电子占有。而在半导体中，一般情况下 E_F 处在禁带中，而且和导带底 E_C 或价带顶 E_V 的距离往往比 kT 大很多。在室温下 $kT \approx 0.025\text{eV}$ ， $E_C - E_F$ 或 $E_F - E_V$ 约有几个电子伏，所以有

$$E - E_F > E_C - E_F \gg kT$$

或

$$E_F - E > E_F - E_V \gg kT$$

导带电子在导带各能级的分布几率

$$f(E) = \frac{1}{\exp[(E - E_F)/kT] + 1} \approx \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right) \quad (12-92)$$

这是因为 $E - E_F > E_C - E_F \gg kT$ ， $\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) \gg 1$ 。这表明导带中电子接近于玻耳兹曼分布。

$f(E) \approx \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right) \ll 1$ ，表明半导体导带中能级为电子占有的几率很小。

价带中空穴情况也类似，价带中能级为空穴占有的几率（也就是不为电子所占有的几率）为

$$1 - f(E) = 1 - \frac{1}{\exp[(E - E_F)/kT] + 1} = \frac{1}{1 + \exp[(E_F - E)/kT]} \approx \exp\left(-\frac{E_F - E}{kT}\right) \quad (12-93)$$

由于 $E_F - E > E_F - E_V \gg kT$ ，所以 $1 - f(E) \ll 1$ ，即价带中空穴的数目很少。

图 12-35 是半导体的分布函数图线和能带的位置对比，说明电子和空穴基本上按玻耳兹曼分布，导带能级和价带能级都远离 E_F ，导带接近于空的，价带接近于充满（空穴很少）。

12.4.2.2 载流子浓度

先考虑导带电子的浓度。

能量在 $E \sim E + dE$ 之间的电子数

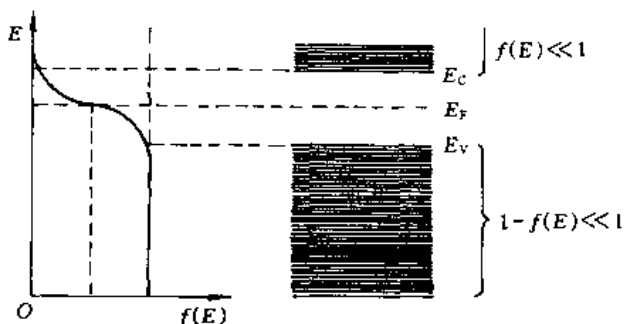


图 12-35 半导体的费米分布函数和能带

$$dN = f(E)N(E)dE \quad (12-94)$$

式中 $f(E)$ 是电子的分布函数； $N(E)$ 是能级密度。如设导带具有球形等能面，即导带能带可表示为式 (12-90) 的形式 $E = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}$ ，可得

$$N(E) = 4\pi V_c \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} (E - E_v)^{1/2} \quad (12-95)$$

式中 V_c 为晶体的体积，将式 (12-92) 和式 (12-95) 代入式 (12-94)，得

$$dN = 4\pi V_c \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right) (E - E_c)^{1/2} dE \quad (12-96)$$

电子浓度 $dn = \frac{dN}{V_c}$ ，则有

$$dn = 4\pi \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right) (E - E_c)^{1/2} dE \quad (12-97)$$

导带电子的能量分布范围为 $E_c \sim \infty$ ，在这个能量范围对上式积分，可得到导带中电子浓度

$$\begin{aligned} n &= \int_{E_c}^{\infty} dn = 4\pi \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{E_c}^{\infty} \exp\left(-\frac{E - E_F}{kT}\right) (E - E_c)^{1/2} dE \\ n &= N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right) \end{aligned} \quad (12-98)$$

式中

$$N_c = \frac{2(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} \quad (12-99)$$

称为导带有效能级密度。

基于相似的考虑，可求出价带中空穴的浓度为

$$p = N_v \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{kT}\right) \quad (12-100)$$

式中

$$N_v = \frac{2(2\pi m_h kT)^{3/2}}{h^3} \quad (12-101)$$

称为价带有效能级密度。

式 (12-98) 与式 (12-100) 把载流子浓度与费米能级以及温度联系起来，把两式相乘得到

$$np = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_c - E_v}{kT}\right) = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right) \quad (12-102)$$

式中 $E_c - E_v = E_g$ 为禁带宽度。上式表明，在一定温度下，半导体导带中电子越多，价带中空穴就越少；反之，导带中电子越少，价带中空穴就越多。

12.4.2.3 本征激发

在本征半导体中，载流子只能通过把价带电子激发到导带产生，这个激发过程称为本征激发。本征激发使电子和空穴成对产生，因此 $n = p = n_i$ ， n_i 称为本征载流子浓度。对于杂质半导体，当温度足够高，本征激发产生的载流子浓度远大于杂质浓度时，杂质半导体的载流子浓度取决于本征激发，这时称杂质半导体处于本征激发范围。在本征激发情况下， $n \approx p = n_i$ ，利用式 (12-102) 得到

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (12-103)$$

图 12-36 给出几种半导体 n_i 和 T 的关系。此外, 由 $n \approx p$, 故

$$N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right) = N_v \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{kT}\right)$$

由此得

$$\begin{aligned} E_F &= \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{1}{2} kT \ln\left(\frac{N_v}{N_c}\right) \\ &= \frac{E_c + E_v}{2} + \frac{3}{4} kT \ln\left(\frac{m_h}{m_e}\right) \end{aligned} \quad (12-104)$$

式中第一项远大于第二项, 因之本征半导体的费米能级几乎在禁带中央。

12.4.2.4 杂质激发

杂质激发是指电子由杂质能级激发到导带, 或者由价带激发到杂质能级。由于杂质的电离能都很小, 所以杂质激发处于较低的温度范围, 在此温度范围本征激发可以忽略。为简便, 只考虑含一种施主杂质的 N 型半导体, 此时载流子主要是由施主能级激发到导带的电子, 显然导带中电子的数目和空的施主能级数目相同。若施主的浓度为 N_D , 能级为 E_D , 应有

$$n = N_D [1 - f(E_D)] \quad (12-105)$$

式中 n 为导带中电子浓度。利用式 (12-98) 消去 E_F , 最后可得到

$$n = \frac{-1 + \left[1 + 8\left(\frac{N_D}{N_c}\right) \exp\left(\frac{E_1}{kT}\right)\right]^{\frac{1}{2}}}{\frac{4}{N_c} \exp\left(\frac{E_1}{kT}\right)} \quad (12-106)$$

式中 $E_1 = E_c - E_D$, 为施主电离能。

如果温度 T 足够高, 可以满足 $kT \gg E_1$, 则式 (12-106) 可简化为

$$n \approx N_D \quad (12-107)$$

在这种情况下, 导带电子数接近于施主数, 表明施主几乎完全电离。

如果温度 T 很低, 由 $kT \ll E_1$, 式 (12-106) 可化为

$$n \approx \left(\frac{N_c N_D}{2}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_1}{2kT}\right) \quad (12-108)$$

这时, 热能不足以使杂质全部电离, 随着温度下降, 载流子浓度按指数迅速减少。图 12-37 给出 N 型半

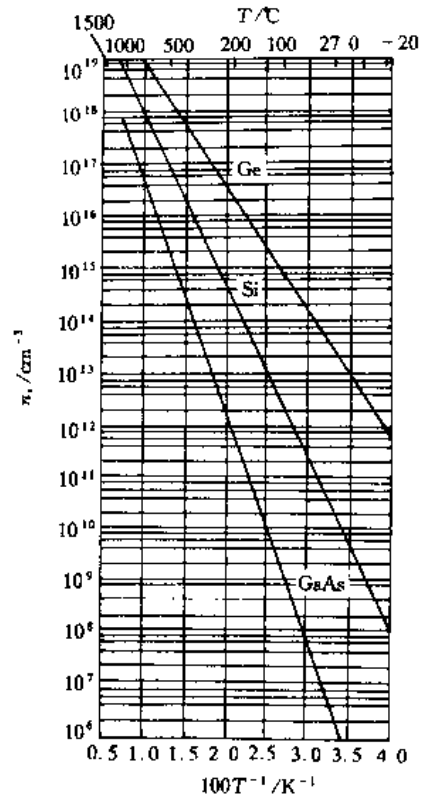


图 12-36 Ge、Si、GaAs 的本征载流子浓度随温度的变化

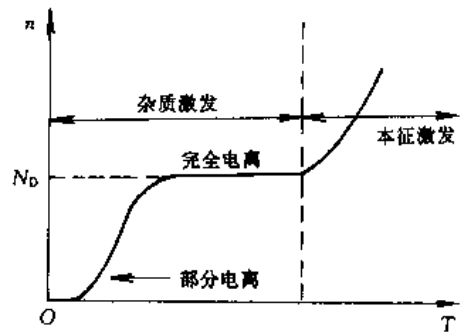


图 12-37 N 型半导体中电子浓度与温度的关系

导体的电子浓度在不同温度范围的变化情况。

把式 (12-105) 代入式 (12-98), 在 $kT \ll E_i$ 的条件下, 可得到

$$E_F = \frac{E_C + E_D}{2} + \frac{1}{2} kT \ln \left(\frac{N_D}{2N_C} \right) \quad (12-109)$$

在 $T=0K$ 时

$$E_F = \frac{E_C + E_D}{2} \quad (12-110)$$

表明 E_F 落在导带底 E_C 和施主能级 E_D 之间。N 型半导体的费米能级随温度变化如图 12-38 所示, 图中两条曲线分别对应高低不同的施主浓度。

P 型半导体的情况可作类似讨论, 这里就不再赘叙。

12.4.3 电导和霍耳效应

在外电场、磁场和温度场的作用下, 载流子定向运动, 导致电荷及能量的输运现象。电导和霍耳效应是半导体在电磁场中的两个输运过程。

12.4.3.1 电导率

载流子在外电场作用下定向加速, 但是固体中存在杂质和晶格振动, 使载流子受到散射, 阻碍载流子无限加速。在一定外电场 E 下, 当阻力和电场力达到平衡时, 载流子就以恒定的平均速度作定向漂移运动。半导体可以同时存在电子和空穴两种载流子, 它们在电场中获得的平均漂移速度分别为 v_e 和 v_h , 与电场 E 的关系为

$$\left. \begin{aligned} v_e &= -\mu_e E \\ v_h &= \mu_h E \end{aligned} \right\} \quad (12-111)$$

式中比例系数 μ_e 和 μ_h 称为电子和空穴的迁移率, 定义为在单位电场强度下, 电子或空穴的平均漂移速度的绝对值, 因此迁移率表征载流子在电场中漂移运动的难易程度。漂移运动产生的电流密度

$$\begin{aligned} j &= -en v_e + ep v_h \\ &= (en\mu_e + ep\mu_h)E \end{aligned} \quad (12-112)$$

式中 n 和 p 分别为半导体中电子和空穴的浓度。

根据欧姆定律的微分形式

$$j = \sigma E \quad (12-113)$$

式中比例系数 σ 称为电导率。上式与式 (12-112) 相比较, 就得到半导体的电导率与迁移率的关系

$$\sigma = en\mu_e + ep\mu_h \quad (12-114)$$

对于本征半导体, 由于 $n=p=n_i$, 式 (12-114) 变为

$$\sigma = n_i e (\mu_e + \mu_h) \quad (12-115)$$

在杂质激发范围, 主要由一种载流子导电, 则

$$\sigma = \begin{cases} ne\mu_e & (\text{N 型}) \\ pe\mu_h & (\text{P 型}) \end{cases} \quad (12-116)$$

半导体的电导率和温度关系如图 12-39 所示, 该图是 N 型 Ge 半导体的实验测量结果,

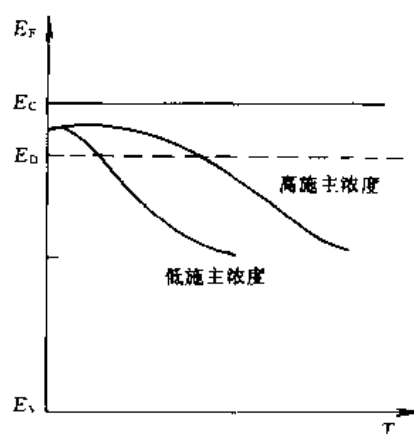


图 12-38 N 型半导体中费米能级 E_F 随温度的变化

三条曲线表示杂质浓度不同的样品。曲线大致分为三个区域，我们按此来加以定性说明。

在低温区，样品不同曲线也不同，而且随温度上升电导率增加。这是由于低温下本征激发可以忽略，载流子主要由杂质电离产生。杂质浓度大，载流子浓度也大，电导率也就大，且随温度上升变化也快。在低温下晶格散射可以忽略，杂质散射是主要的，分析表明，电离杂质散射率随温度上升而下降，致使温度升高电导率增大。

中间温度范围（包括室温），本征激发还不十分明显，但杂质已完全电离，载流子浓度已不随温度变化。而此时晶格散射成为主要因素，晶格散射随温度升高而增加。所以这个温度区间的特点是，随着温度升高，电导率反而下降。

在高温下各样品的 σ 趋于一致，而且随温度升高迅速增加。这是因为高温下本征激发已成为主要的，载流子浓度随温度升高按指数增大。温度升高晶格散射虽也加大，但载流子增加的作用远远超过晶格散射的影响，使 σ 随温度上升而急剧变大。此外，本征激发的载流子浓度只取决于材料的能带结构，与杂质多少无关，这就是高温下不同样品的 σ 趋于一致的原因。

12.4.3.2 霍耳效应

如果在与电流垂直的方向加一恒定磁场，结果会在与电流及磁场都垂直的方向产生一个稳定电场，这种现象称为霍耳（Hall）效应，所产生的电场称为霍耳电场。霍耳效应最先是在金属中发现的，但在半导体中这个效应更为显著，而且能对半导体的分析提供十分有用的依据。

如图 12-40 所示，片状样品置于 xy 平面内，电流沿 x 方向，磁场垂直于片面向沿 z 方向，则在 y 方向形成霍耳电场 E_y 。实验表明，霍耳电场、电流密度及磁感应强度有下列关系

$$E_y = R_H j_x B_z \quad (12-117)$$

式中 R_H 称为霍耳系数。

产生霍耳效应的原因是在磁场中作漂移运动的载流子受到洛伦兹力。下面以 P 型半导体为例作大致地说明。电荷为 $+e$ 的空穴在 z 方向磁场 B 中，以速度 v 沿 x 方向运动，所受洛伦兹力为

$$f = ev \times B \quad (12-118)$$

方向沿 $-y$ 方向，这使空穴增加一个沿 $-y$ 方向的横向运动，造成样品两侧的电荷积累，积累的电荷产生一个沿 y 方向的横向霍耳电场 E_y 。当横向电场力与洛伦兹力相平衡时

$$eE_y = e(v_x B_z) \quad (12-119)$$

而电流密度为

$$j_x = pev_x \quad (12-120)$$

式中 p 是空穴的浓度。由式 (12-119) 和式 (12-120) 得到

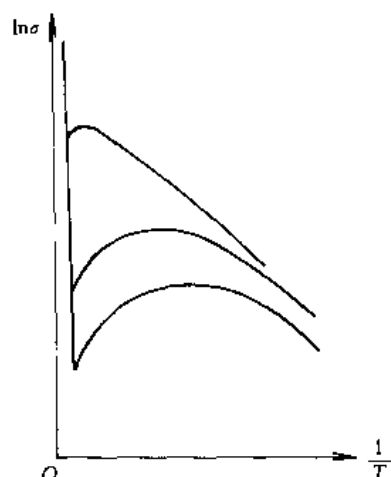


图 12-39 锗的电导率和温度关系

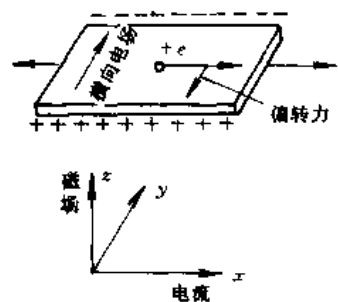


图 12-40 霍耳效应

$$E_y = \frac{1}{pe} j_x B_z \quad (12-121)$$

与式 (12-117) 相比较, 霍耳系数 $R_H = \frac{1}{pe}$ 。

如果是 N 型半导体, 情况类似, 只是由于电子导电, 霍耳电场沿 $-y$ 方向

$$E_y = -\frac{1}{ne} j_x B_z \quad (12-122)$$

因此霍耳系数 $R_H = -\frac{1}{ne}$, 是负值, 式中 n 为电子浓度。

由霍耳系数 R_H 的测定可以求得载流子浓度, 从 R_H 的符号可以确定是电子导电还是空穴导电。另外, 利用霍耳系数 R_H 和温度的关系, 还可得到禁带的宽度、杂质电离能等数据。所以, 霍耳效应是一种十分重要的材料研究手段。

12.4.4 P-N 结

P-N 结是大多数半导体器件的核心, 例如二极管就是将一个 P-N 结安上两根电极做成的; 三极管是由两个 P-N 结构成的; 至于集成电路, 则大多是将二极管、三极管等元件做在同一块半导体小片上。

12.4.4.1 平衡 P-N 结势垒

P-N 结是指在同一块半导体材料中 P 型区和 N 型区分界面附近的一个区域, 但为讨论方便, 通常人为地设想用两块导电类型不同的半导体紧密接触构成 P-N 结, 如图 12-41 所示。在 N 区多数载流子是电子, 其浓度远大于 P 区的电子浓度; 同样 P 区的空穴浓度也比 N 区空穴浓度大。由于在界面两侧存在载流子的浓度差, 导致 N 区侧的电子向 P 区扩散, 在 N 区留下带正电的电离施主; 同样 P 区的空穴扩散到 N 区去而留下

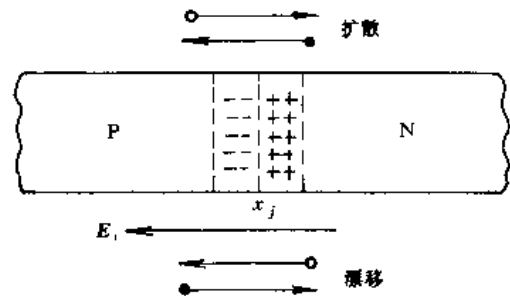


图 12-41 P-N 结中载流子的扩散与漂移运动

带负电的电离受主。电离施主和电离受主在界面两侧附近形成空间电荷区域。空间电荷的存在, 产生一个由 N 区指向 P 区电场 E_i , 称为自建场。在自建场作用下, 载流子作漂移运动, 其运动方向和扩散运动的方向相反, 自建场作用是阻止载流子向对方扩散。平衡时通过界面的载流子扩散流与漂移互相抵消。自建场 E_i 的存在, 表明 P-N 结两侧存在电势差 V_D , 由于 E_i 由 N 区指向 P 区, 所以 N 区电势高于 P 区, 而 N 区的电子势能却要比 P 区的电子势能低 eV_D , 从而 N 区的能带连同其费米能级相对 P 区下降 eV_D 。这样, P-N 结的能带要发生弯曲, 而各处的费米能级达到同一水平。图 12-42 (a) 表示接触前 N 型一侧费米能级 $(E_F)_N$ 高于 P 型一侧费米能级 $(E_F)_P$ 。当接触时界面附近形成电荷区, 如图 12-42 (b) 所示。图 12-42 (c) 表示达到平衡时, 整个系统的费米能级处于同一水平, 在界面附近发生能带弯曲, 形成势垒。势垒的高度为

$$eV_D = (E_F)_N - (E_F)_P \quad (12-123)$$

设 N 区电子浓度为 n_N^0 , P 区空穴浓度为 p_P^0 , 由式 (12-98) 和式 (12-100) 可得

$$n_N^0 = N_C \exp\left[-\frac{E_C - (E_F)_N}{kT}\right] \quad (12-124)$$

$$p_p^\circ = N_v \exp\left[-\frac{(E_F)_p - E_v}{kT}\right] \quad (12-125)$$

以上两式相乘，利用式 (12-103) 得到

$$n_n^\circ p_p^\circ = n_i^2 \exp\left(\frac{eV_D}{kT}\right) \quad (12-126)$$

在杂质全部电离的情况下， n_n° 和 p_p° 分别等于施主浓度 N_D 和受主浓度 N_A ，因而由式 (12-126) 得到

$$V_D = \frac{kT}{e} \ln \frac{N_D N_A}{n_i^2} \quad (12-127)$$

上式表明，如果两侧掺杂浓度越高，禁带宽度越大，则 P-N 结两侧的电势差越大，势垒也就越高。

12.4.4.2 P-N 结的整流作用

当 P-N 结加有电压时，由于空间电荷区（势垒区）是高阻区，可以认为外加电压全降落在这个区域内，P-N 结的势垒高度将随外加电压的大小和极性而变化，由此而产生 P-N 结的整流特性。

当 P-N 结的 P 区与电源正极相接，N 区与负极相接时，P-N 结处于正向偏压下，如图 12-43 (a) 所示。此时在空间电荷区，外加电压 V 与自建场 E_i 方向相反，起削弱自建场的作用，势垒区的总电场减弱，势垒高度降低为 $e(V_D - V)$ 。势垒的降低，减弱了漂移作用，载流子的扩散作用占优势，故 N 区的电子源源不断地扩散到 P 区，同时 P 区的空穴也不断地扩散到 N 区，因而形成较显著的正向电流。

当 P-N 结的 P 区接负，N 区接正时，P-N 结处于反向偏压，如图 12-43 (b) 所示。由于外加电压 V 与自建场 E_i 同向，势垒区总电场增强，使势垒的高度增至 $e(V_D + |V|)$ 。此时只有 P 区的电子和 N 区的空穴在极强的电场作用下才能漂移过 P-N 结。由于它们都是少数载流子，只能形成甚小的反向电流。

图 12-44 是 P-N 结的电流和外加电压关系曲线，曲线表明 P-N 结具有单向导电性，即所谓的整流作用。在正向偏压下，电流随电压迅速增加，在不大电压下，电流就可达到较大值。而在反向偏压下电流很小，并趋于饱和值 I_0 。

12.4.4.3 P-N 结的击穿

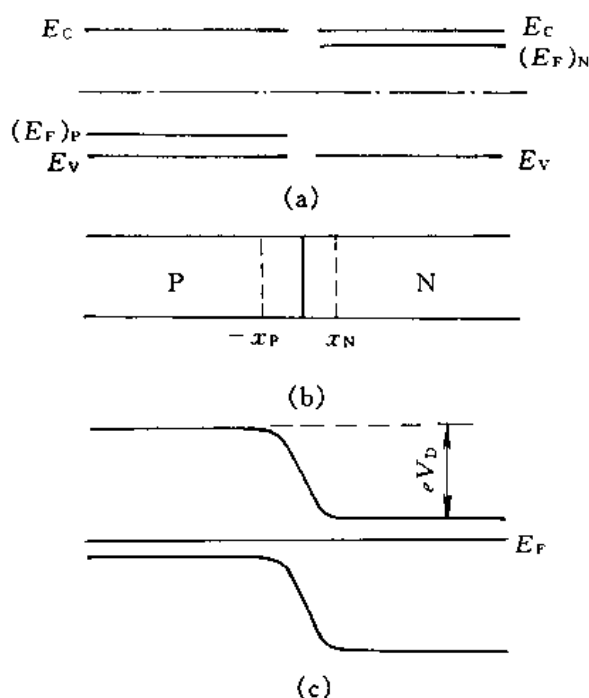


图 12-42 P-N 结势垒和空间电荷区

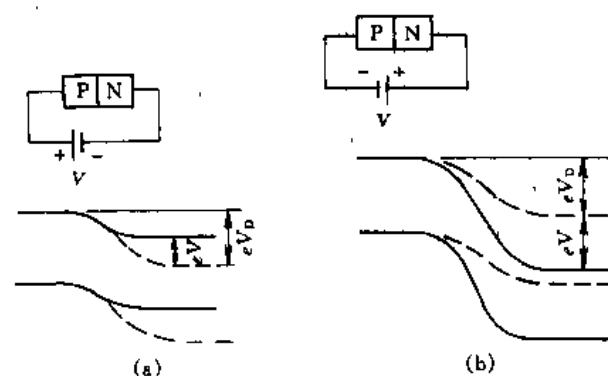


图 12-43 P-N 结能带图

(a) 正向偏压；(b) 反向偏压

由图 12-44 还可以看到,当反向偏压增加至某一定值 V_B 时,反向电流突然剧增,这种现象是 P-N 结的击穿所引起的,相应的电压 V_B 称为击穿电压。

击穿的机理主要有三种。其一是隧道击穿,在反向高偏压的作用下,使 P 区的价带顶比 N 区的导带底高,如图 12-45 (a) 所示。这时价带中电子能量与导带电子能量相同,这使电子可以借量子力学的隧道效应穿过禁带而从价带跃迁到导带。在反向电压达到 V_B 时,这种隧道穿透电子达到相当明显的数量,使导带电子和价带空穴同时显著增加, P-N 结的反向电流增大而发生击穿。

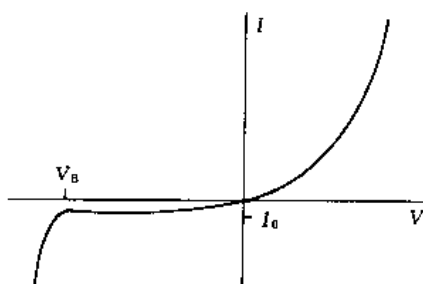


图 12-44 P-N 结的 I - V 特性

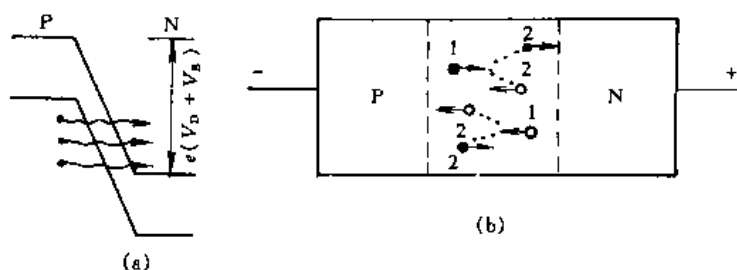


图 12-45 P-N 结的两种击穿机理

(a) 隧道击穿; (b) 雪崩击穿

其二是雪崩击穿。它来源于反向偏压造成势垒区总电场非常强,使进入势垒区的载流子加速而获得很大的动能。在反向电压达到 V_B 时,载流子具有足够高的动能与势垒区晶格原子碰撞,使其电离,并将原子的价电子激发至导带电子,并在价带中留下自由空穴。这些新产生的电子和空穴以及原来的载流子均受强电场作用而加速,得到很大的动能,又与晶格原子相碰撞而产生新的电子和空穴。如此继续不断,使势垒区中载流子浓度倍增,形成极大的反向电流,发生雪崩击穿。如图 12-45 (b) 所示。

还有一种是热电击穿。在较高的反向偏压下,流过 P-N 结的电流引起热损耗,使结温升高。温度升高会导致载流子浓度增大,使反向电流增大,进一步使结温升高,如此反复循环,直到 P-N 结被烧坏而击穿。

P-N 结的击穿虽然限制了半导体器件的工作电压,但也可利用这一现象制成稳压二极管、隧道二极管等电子器件。

习 题

1. 证明朗德因子

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

2. 洪德从原子光谱分析得出以下规则:

- (1) 在泡利原理许可的条件下,总自旋角动量量子数 S 和总轨道角动量量子数 L 取最大值;
- (2) 当电子壳层被充满不到一半时总角动量量子数 $J = |L - S|$; 当被充满超过一半时, $J = L + S$ 。

请利用上述规则求下列原子(或离子)基态的磁矩: Fe, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni, Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} 。

3. 从微观上分析物质呈现不同磁结构的原因。

4. (1) 一块边长 1m 的铁板, 厚 10^{-2}m , 若整块铁板为一个磁畴, 求其具有的退磁能(单位体积的退磁能 $E_d = \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2$);

(2) 若这块铁板分割成宽度 $d = 5.7 \times 10^{-6}\text{m}$ 的片状磁畴, 其单位面积具有能量 $\sigma = \sigma_d + \sigma_w$, 其中退磁能 $\sigma_d \approx 1.70 \times 10^{-7} M_s^2 d$, 畴壁能 $\sigma_w = \gamma \frac{l}{d}$, 求出此时铁板具有的能量;

(3) 对比(1)和(2)的结果, 说明铁磁体分割成磁畴的原因。

(已知铁 $M_s = 1.71 \times 10^6 \text{A/m}$, $\gamma = 1.59 \times 10^{-3} \text{J/m}^2$)

5. 电容器中通常填充云母、陶瓷等材料, 分析这利用了电介质的什么特性?

6. 试比较铁电体的极化现象和铁磁体的磁化现象的异同点。

7. 概述超导电性的基本实验现象。

8. 很多在室温下具有高电阻的材料, 在低温下是超导体, 而 Cu、Ag 等室温下的良导体却不是超导体, 这对人们认识超导性的本质有什么启发?

9. 请用 BCS 理论解释超导体的零电阻现象。

10. BCS 相干长度 ξ_0 体现了什么物理含义?

11. 概述杂质半导体的导电性。

12. 为什么半导体中的载流子服从玻耳兹曼分布?

13. 半导体材料显示本征行为 ($n = p$), 是否意味着材料是纯的?

14. 说明 P-N 结的单向导电性。

13 环境对材料的作用

所有的工程材料都是在一定的环境中工作的。在环境中工作,就不可避免地要受到环境的作用。例如舰船是受海水的腐蚀、化工设备要受到化学介质的侵蚀、原子能设备要受到辐射的损伤等等。

从广义上说,几乎所有的工程材料在工作时,其表面或界面上都要与环境介质发生各种物理化学、电化学反应。这些反应的结果都要造成工程材料表面或界面的损伤。这种损伤常常是持续的,不可修复的,其最终结果是造成工程材料的破坏,进而造成工程构件的失效,甚至造成灾难性的事故,如人员伤亡、财产损失,给国民经济造成很大的影响。

总之,研究环境对材料的作用,其目的是研究环境对材料的物理化学、电化学反应,探求它们对组织、结构损坏的普遍及特殊规律,提出工程材料及其构件在各种环境中,控制或防止损伤的措施。

13.1 金属的腐蚀

金属和它所处的环境介质之间发生的化学、电化学和物理作用而引起的变质和破坏称为金属的腐蚀。通常也把金属在某些液体金属中的溶解归入金属腐蚀的范畴。

本节只讨论与磨损、冲刷或气蚀等机械因素无关的腐蚀。

在工作条件下,腐蚀可能是相当均匀的,也可能沿晶界或其他薄弱处入侵到材料内部。材料的腐蚀不仅取决于材料与环境,也取决于材料内部结构和工作性质。腐蚀速率受许多因素影响。其中包括结构因素(如成分、第二相分布、残余应力)和环境因素(如腐蚀剂的浓度、温度)。

金属通过与环境发生化学或电化学反应可以转变成较稳状态,自然界的金属矿物是这种较稳态的普通例子。从一定意义上说,金属的腐蚀是由矿石提炼金属的逆反过程,当从矿石提炼金属时须供给能量,而金属腐蚀时则放出能量。大多数金属与合金受正常环境,如大气、水、水溶液及其他流态介质的侵袭,形成金属的化合物。腐蚀产物通常是氧化物(多少受到水化)、碳酸盐或硫化物。

多数金属受普通环境侵袭,在某些情况下腐蚀很慢,可以忽略,但有时腐蚀进行得很快。不存在可以抗拒一切环境侵袭的金属,任何金属都在一定条件下发生腐蚀。

所有化学的或电化学腐蚀现象其本质都是电化学的。因为都需要电子的传输,不管环境是高温气体、水溶液或有机介质。然而,电化学腐蚀通常指在金属中的可测距离上发生电流的那些反应,即有阳极与阴极相配合而形成了原电池反应。

第二种类型为直接腐蚀,例如干燥的氯、硫化氢、氧或其他干燥气体与干燥金属的反应就是直接化学腐蚀的例子,这些是氧化还原反应。

对所有金属来说,腐蚀现象基本相同,只存在量的而不是质的差异。

在腐蚀的电化学理论中,必须满足三个条件:①至少有分开的金属表面作为从金属到溶液和溶液到金属的电(电子)流的电极;②金属与溶液必须能导电;③必须有驱动力或

电势造成电子流。这些条件如图 13-1 所示。

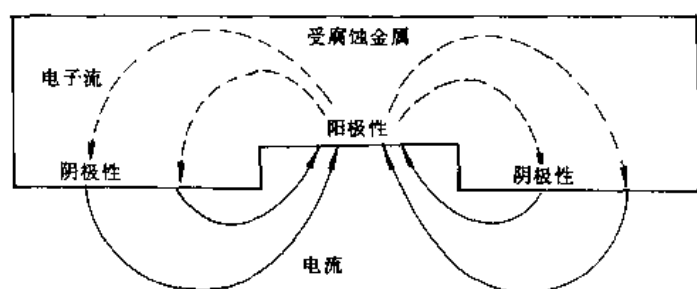


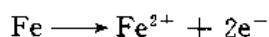
图 13-1 电化学腐蚀的原电池示意图

电化学腐蚀的机理可归结为：受腐蚀的金属被氧化（失去电子而增高价数），同时在环境中的某种物质被还原（因得电子而降低价数）。被氧化的金属面积是阳极，被还原的金属面积是阴极。在一连续过程中，电流必须在此二面积之间流过金属与介质（通常是水溶液）。阳极、阴极与电解质的这种组合即

构成了原电池。腐蚀反应的进行很像在电池中的化学反应或蓄电池的放电。

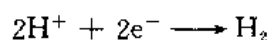
13.1.1 阴极与阳极反应

在铁与纯水的系统中，在阳极发生如下氧化反应：

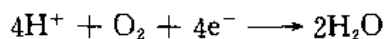


金属的带正荷的原子离开固体表面进入溶液成为正离子，而电子被留在了金属中。这些电子通过金属到阴极，又在阴极处由金属进入溶液。

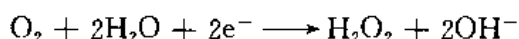
在阴极有还原过程，这可能是氢气释出



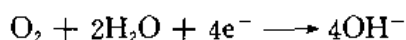
或者通过溶解氧将氢氧化成水



还有其他可能的阴极反应，如水中氧还原成过氧化氢与氢氧离子



又如氧完全还原成氢氧离子



这里虽然将两极反应分开讨论，但反应是在两处同时进行的。应该注意到腐蚀的总速率是由阳极和阴极反应中较慢者所控制。

阳极或阴极反应的生成物往往进入下一反应而形成腐蚀产物，有一些是可见的。例如水中的铁，从阴极反应放出的氢氧离子经电解质迁向阳极，阳极反应放出的二价铁离子经电解质移向阴极，两者相遇时接合成氢氧化亚铁，沉淀在表面并立即由溶液中氢进行氧化，形成三价氢氧化铁，这就是红褐色的锈。

只有等量数目的某其他元素的正离子被转移时，金属离子才继续不断地进入溶液。因为溶液必须保持电中性。对于水中的铁来说，是氢离子被转移并聚集在阴极铁表面成为不可见的薄膜。这种薄膜的产生将铁与水隔开或绝缘，并且随氢膜的增厚，膜中的氢返回溶液的倾向增大，同时阻碍反应的继续进行。

为使腐蚀不断进行，必须消除上述薄膜。氢膜的消失可以通过氢与溶解氧结合成水，也可以成氢气泡逃逸，或者氢向金属中溶解等途径。进入溶液的铁愈多，附着的氢就愈多，过程进行的速率取决于氢膜消失的速率。对于铁与水这个体系来说，膜的消失速率一般取决

于紧靠金属的溶液中氢的有效浓度。而这个浓度又取决于充气、介质运动情况、温度、溶盐的存在等因素。

一般说，酸性液腐蚀比碱性液为快，因为氢的析出倾向随溶液酸度而增大。这一倾向可能大到使氢膜的消失主要靠气泡的逃逸而不靠水的形成。

对含有铁与氢以外离子的溶液来说，原理是一样的，但实际的最终结果则决定于可能存在的各种离子间的反应的总效果。

受腐蚀金属不一定要浸入水或其他液体电解质中，大气中的水在金属表面的吸附水膜也可能形成这种薄层电解质。

13.1.2 电极电位

放入电解质的两金属，孰为阳极、孰为阴极取决于两者各自产生的电极电位。例如，在浓度为 79.7g/L 的 CuSO_4 中的铜极相对于氢的电位为 0.34V (正号表明 Cu^{2+} 比 H^+ 容易得到电子)。假设在浓度为 80.3g/L 的 ZnSO_4 中放一锌电极，其相对于氢的电位为 -0.76V (负号表明 Zn^{2+} 不如 H^+ 易得电子)。在一原电池中 Cu 与 Zn 配对将给出 1.10V 的开路电位，Zn 为阳极，Cu 为阴极。

许多金属的标准电极电位列于表 13-1。溶液浓度变化将改变电位。表 13-1 所列为金属与水中一单位活度的氢之间的还原电位。降低氢离子浓度，倾向于将氢向上移；增大金属离子浓度则相当于将金属向下移。一个金属对处在它下方的金属来说是阳极性的，换言之，电极电位 (有时叫溶解压) 愈大 (愈负) 的金属愈容易腐蚀。

表 13-1 金属的标准电极电位

元 素	电 极 反 应	标准电极电位/V
阳极性: 对于氢为电负性	$\text{K} = \text{K}^+ + \text{e}^-$	-2.93
	$\text{Ca} = \text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^-$	-2.87
	$\text{Mg} = \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	-2.36
	$\text{Be} = \text{Be}^{2+} + 2\text{e}^-$	-1.85
	$\text{Al} = \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	-1.66
	$\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.763
	$\text{Cr} = \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$	-0.744
	$\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.440
	$\text{Ni} = \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.250
	$\text{Sn} = \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.136
阴极性: 对于氢为电正性	$\text{Pb} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	-0.126
	$\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0.000
	$\text{Cu} = \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	0.337
	$\text{Cu} = \text{Cu}^+ + \text{e}^-$	0.521
	$\text{Pb} = \text{Pb}^{4+} + 4\text{e}^-$	0.784
	$2\text{Hg} = \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^-$	0.788
	$\text{Ag} = \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	0.800
	$\text{Pt} = \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^-$	1.2
	$\text{Au} = \text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$	1.50

↑ 电位增大

应该指出，在表 13-1 中的标准电极电位的高低顺序表明了金属元素在控制的实验室条件下，进入溶液的相对倾向。这样的数据固然有用，但有时可能造成误解。表 13-2 所列的顺序是在海水中金属与合金的电极电位。如果此表中的两金属在海水中作电接触，则表中所在位置较高的金属为阳极，并受到腐蚀，另外，两金属相隔愈远则腐蚀倾向愈大。必须强调指出，在其他环境中，同一组金属的电极电位顺序可能根本不同。

表 13-2 电极电位顺序（在海水中）

↑ 增大阳极性 ↓	镁
	镁合金
	锌
	铝
	镉
	铝 2024
	软钢
	铸铁
	镀 Ni 层
	304 型 18-8 型不锈钢
	316 型不锈钢
	铅锡焊料
	铅
	锡
	镍（活性）
	活性
	黄铜
	铜
	青铜
	蒙乃尔
	银焊料
	镍（钝态）
	Inconel（钝态）
	304 不锈钢（钝态）
	316（钝态）
	银
	石墨
	金
	铂

13.1.3 阳极与阴极

表 13-3 某些决定腐蚀偶中相对阳极与阴极的因子

阳极面积	阴极面积
1. 受形变的金属	1. 未受形变的金属
2. 氧浓度低的面积	2. 氧浓度高的面积
3. 保护膜已破裂的面积	3. 具有低氧或低氢过电压的杂质（金属中）
4. 金属中（或与金属接触）的杂质，它对金属为阳极性	4. 金属中（或与金属相接触）的杂质，它对金属是阴极性

如果存在分立的两个电极，从表 13-1 和表13-2 可知孰为阳极，孰为阴极。然而，金属与合金腐蚀时并没有某一另外金属与之配对。表 13-3 中列出了确定阳极与阴极的主要因子。没有完全均匀的金属，金属件中溶解压略大的局部地区将为阳极并受腐蚀。对单相合金来说，在成分、变形硬化、表面状态以及温度、接近表面各点溶液浓度等都难免有差异，这些局部差异都可造成阳极与阴极的配对并因而有阳极而积的腐蚀。例如，普碳钢显微结构中有铁素体与渗碳体，铁素体可能是阳极而渗碳体可能为阴极，总的腐蚀速率受铁素体与渗碳体相对量的影响。例如对一具体含碳量的普碳钢来说，细珠光体与球化组织的腐蚀率不同。通常晶界比晶体的阳极性强。

13.1.4 腐蚀电流

当有电流自电极表面流出或流向电极表面时，电极就已失去平衡，测得的电位发生了变动，变动量决定于外电流的方向与大小。电位的改变效果是阻止电流（因此阻碍平衡的破坏），不管电流是电池源或加给体系的。随着原电池中电流流动，阳极变得较阴，阴极则向阳变，这就使二者的电位差变小，在电极上电位的变化值叫极化，图 13-2 示意说明了这

一现象，这也是一个动力学图解，它往往叫电位-电流图，这略有不妥，因为图 13-2 中的横坐标不是电流，实为电流密度，通常是用 A/cm^2 表示。正如前面已指出的，表 13-1 给出的是开路电位，即无电流流动的电位，而在图 13-2 中，应是阴极电位与阳极电位的差。当腐蚀进行时，金属的腐蚀电位（测定值）如图 13-2 中 E_{corr} 所表示的是极化的阳极与阴极的“折中”电位。此时相应的电流密度为 i_{corr} 。

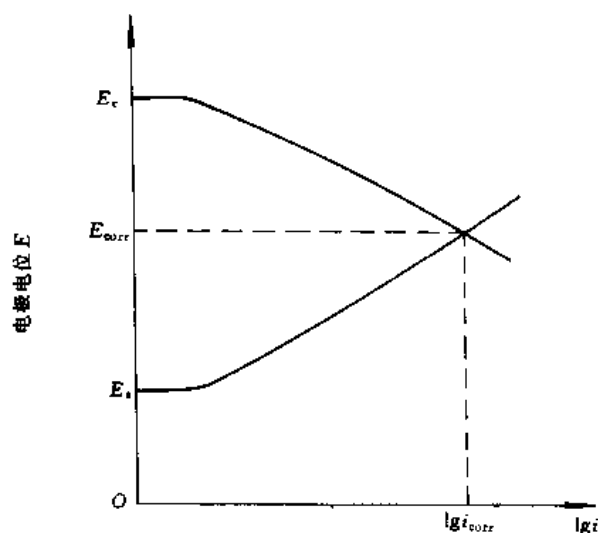


图 13-2 腐蚀时阳极与阴极反应的电位-电流（极化）图

极化降低阴极电位并提高阳极电位，同时电流密度 (i) 一直到曲线相交前是提高的，交点确定了稳态腐蚀电流密度 i_{corr} 与腐蚀电位 E_{corr}

13.1.5 腐蚀速率

按法拉第定律，任何阳极面积的腐蚀速率与腐蚀电流成比例。腐蚀速率表示单位时间内，单位表面积上金属的失重，可用电流密度来表达，每平方米每天 1 毫克 (mdd) 的腐蚀速率由下式给出：

$$\text{mdd(平衡)} = \frac{1.117n}{A} \times 10^{-5} \left(\frac{A}{\text{cm}^2} \right)$$

式中 n 为金属的价数； A 为其相对原子质量。例如对 Fe^{2+} 离子的移去速率为 1mdd 时，其当量电流密度是 $4.0 \times 10^{-7} A/cm^2$ 。

应该指出，以 mdd 为单位的腐蚀速率都是假定腐蚀材料表面均匀损失的基础上计算的。

13.1.6 极 化

在图 13-2 的讨论中已对极化作出了定义。电极极化是以下三种现象造成的：浓度极化、激活极化与 IR 降落。

浓度极化 表 13-1 中所列的电极电位是当量溶液中开路电极的还原电位，假设阴极在稀溶液中其还原电位在无外电流时由 Nernst 方程给出

$$E = E^{\circ} + \frac{0.0257}{n} \ln C$$

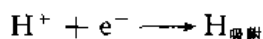
式中 E° 是还原电位（例如由表 13-1 得出）； C 是浓度。稍加变动后的另一个形式是

$$E = E^{\circ} + \frac{2.3RT}{nF} \lg a$$

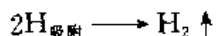
式中 R 是气体常数； T 是绝对温度； n 是金属离子上的正电荷数； F 是法拉第常数； a 是阴极表面电解质的浓度。

当电流流动时，阴极表面上金属离子浓度下降，电位下降。阴极的电位变化造成还原性的降低（较活泼），这种电位的改变叫浓度极化。电流愈大，金属离子浓度愈小且带来极化愈大。

激活极化 由“慢”电极造成的极化称激活极化，换句话说，电极上的反应需要激活能。主要例子是在阴极上的氢离子的还原 $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$ 。在铂阴极上设想发生了两个速度不同的相继的反应：①快速反应，氢被吸附在金属表面



②慢速反应，被吸附的氢原子形成氢分子并放出氢气泡



在 $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$ 反应中发生的电位变化是通常称为氢过电压的激活极化，即正在析氢的阴极与相同溶液中平衡态下氢电极的电位差值。此处氢过电压为负的还原电位，即氧化电位。

氧过电压是在阳极上随氢氧离子放电而产生的激活极化，伴有氧的放出



任何一种激活极化，过电压都按 Tafel 方程随电流密度 i 而增大

$$\eta = \beta \lg \left(\frac{i}{i_0} \right)$$

对给定金属-环境组合来说 β 与 i_0 都是常数，二者都是温度的函数。交换电流密度 i_0 是相当于平衡态电极上的相等的正逆反应的电流密度。

iR 降落 极化测定值也包括通过电极周围的电解质的电位的降低、通过表面上的反应生成物薄膜的电位降低或二者都有。极化的这一部分等于 iR 。 i 是电流密度； R 是电流途径上的电阻（欧姆数）。

当电路关闭时这一项即终止，但浓度极化与激活极化则以可测的速率衰减。搅动可以减少浓度极化，而激活极化与 iR 降落不受影响。

13.1.7 极化的影响

图 13-2 为一个电位-电流图，该图说明在阳极与阴极上都发生一定程度的极化。假设极化主要发生在阳极，则典型极化曲线如图 13-3 (a) 所示，其腐蚀电位接近阴极的开路电位，在此情况下的腐蚀反应是处于阳极控制。如果极化主要发生在阴极，则典型极化曲线如图 13-3 (b) 所示，腐蚀电位接近阳极的开路电位，在此情况下，腐蚀反应处于阴极控制之下。如果电解质的电阻很高，则电流太小以致不能在阳极或阴极造成明显极化，在此情况下，腐蚀反应处于电阻控制之下，其电位电流图如图 13-3 (c) 所示。在后一条件下可能出现这样的情况，用多孔绝缘涂层盖住金属表面，腐蚀电流通过孔中电解质的 iR 降落控制。

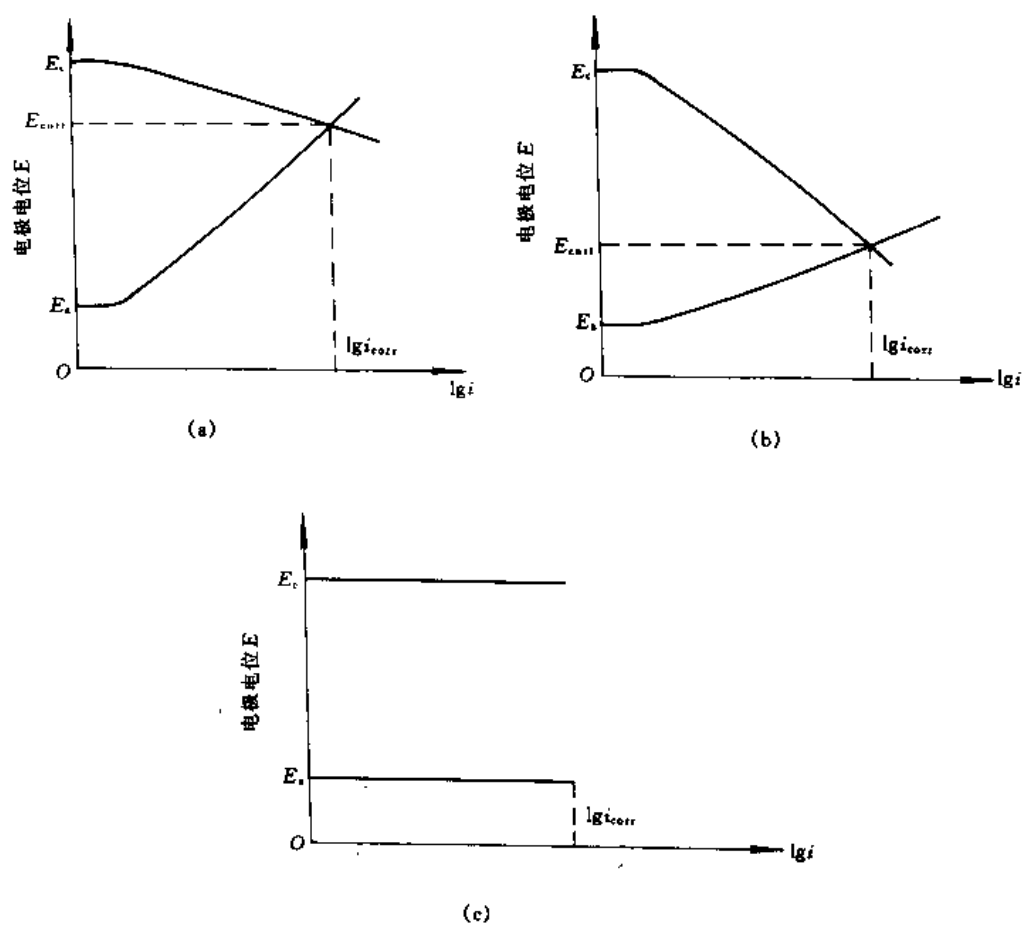


图 13-3 极化控制的类型 (示意)
(a) 阳极控制; (b) 阴极控制; (c) 电阻控制

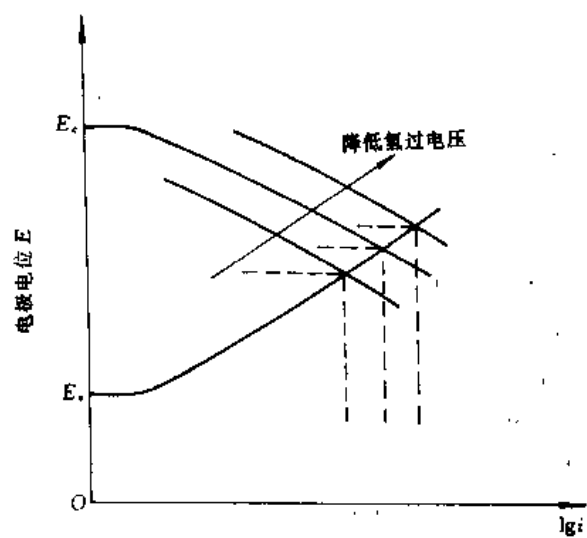


图 13-4 阴极上氢过电压对 E_{corr} 与 i_{corr} 的作用

氢过电压的作用示意地说明在图 13-4 中, 在此情况下, 与阴极 (放氢) 相比, 阳极极化很小, 即属于阴极控制。可以说在其上放出氢气的任何金属都像一个平衡电位 (p_{H_2} 为 10^5Pa) 的氢电极一样起作用。在本情况下, 提高氢过电压将导致腐蚀电流密度降低, 降低腐蚀速率。

13.2 金属腐蚀的控制

从原理上说, 任何可以止住原电池电流的措施都可以消除腐蚀, 这可以通过物理的、化学的或电学方法达到。然而, 应该注意, 原理应用于实践往往是较难的。常用的减免电化学反应的方法如下:

- (1) 阴极保护;
- (2) 采用涂层;
- (3) 钝化处理;
- (4) 用膜绝缘;
- (5) 阳极保护;
- (6) 变换环境: 抑制剂、氧化容量、温度、腐蚀剂浓度;
- (7) 纯净化;
- (8) 合金化。

13.2.1 阴极保护

从图 13-2 可以看出, 如果阴极的极化继续到超出腐蚀电位到达阳极的开路电位时, 两个电极具有相同的电位, 就不产生腐蚀, 这就是阴极保护的基础, 是有效的完全防止腐蚀的方法。阴极保护可采用①牺牲阳极; 或②如图 13-5 所示的强加电流 (电池纠正) 的方法。

如果两种金属在一电解质中作电接触, 其中活性较大金属 (在表 13-1 或表 13-2 中位置较高) 将成为阳极, 即它将被腐蚀并保护活性较小的作为阴极的金属, 因此阴极保护是靠牺牲阳极 (图 13-5 (a)) 来提供。这个牺牲阳极被腐蚀性环境所消耗, 为了不断起到保护作用, 牺牲阳极需定时更新。

通过强加外电流 (图 13-5 (b)) 也可提供阴极保护。电流脱离辅助阳极进入被保护金属, 在不保护状态下, 该金属有阳极与阴极区。当这样的原始阴极区被极化到原阳极区的开路电位时, 整个金属表面处于相同电位, 不存在局部 (短路) 电流。因此, 只要外电流不断, 则一直提供腐蚀保护。

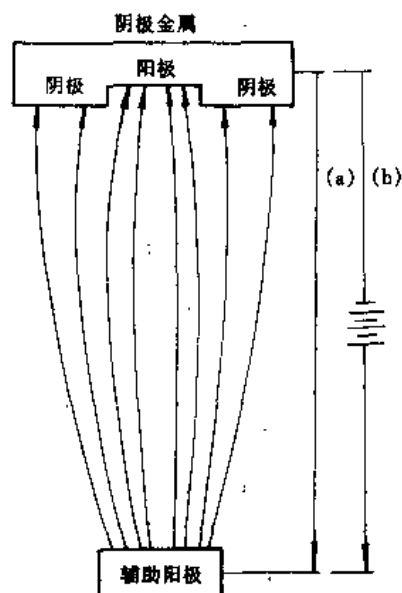


图 13-5 通过造成原电池作阴极保护的图示

(a) 用牺牲阳极; (b) 外加电流

阴极保护的原理示于图 13-6。在这个电位-电流图中,阴极极化到阳极的开路电位指出为完全保护所必须的电流密度 $i_{\text{外加}}$ 。如果金属极化到比 E_c 略低,腐蚀速率仍保持为零。因为流向原始阳极区的净电流是从电解质到金属,因而防止了金属离子进入溶液。然而,过电流是不受欢迎的,它可以损害往往与阴极保护连用的涂层。如果电流降到为完全保护所需的值以下,则仍提供一定程度的保护。

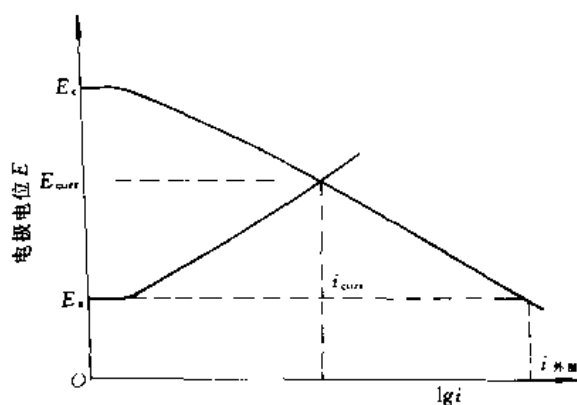


图 13-6 阴极保护的电位-电流图
将 i_{corr} 减到零或极小值,为将阴极电位变成
阳极的开路电位必须加一外电流密度 $i_{\text{外加}}$

如果环境倾向于使活性金属变为钝态而对活性小的金属的活度无作用,则采用活性金属作阴极保护可能不会成功。例如在多数环境中锌可保护铁,但在某些情况中,铁成为阳极(相对于锌),并很快腐蚀。

阴极保护广泛用于地下管道、热水器、船体、推进器等物的保护,常用锌或镁作牺牲阳极保护的量和间隔距离取决于电解质的电导率、阳极金属的溶解电位、体系的形状与大小等因素。

13.2.2 外加涂层

金属的保护涂层可以是金属的、无机或有机的涂料。

相对被保护金属,涂层的金属可以是阴极或阳极。如果是前一种,这类惰性金属涂层提供了机械的保护,在此情况下,必须保住涂层不破裂。假设涂层表面存在裂纹,则该处可能加速腐蚀,因为在被保护的阳极金属与涂层阴极金属之间形成了原电池。

假设采用惰性较小的金属涂层,这就是阴极保护的一种应用。其牺牲阳极布满了被保护金属,镀锌铁是一个好例子。镀锌层在多数情况下提供了保护,但它本身被消耗,只要铁的暴露面积不过大,锌层的孔隙不成问题。一旦出现孔隙,锌的腐蚀加速。

搪瓷是典型的无机涂层,油漆是典型的有机涂层。

13.2.3 钝化

在电极电位序列中属于活性的而在某特定介质中腐蚀速率却很低的金属为钝金属。许多结构合金(如铝与不锈钢)的抗腐蚀性都是基于这一钝化作用,并非所有合金都有此性能,只那些所谓活泼的钝化合金才有。

作为一个例子,试分析在浓度为 49g/L 的 H_2SO_4 中的金属阳极(如 Fe)。该阳极有逐渐增大电位,并测定其电流,其阳极曲线示于图 13-7。在低电流密度下,阳极是活泼的并按法拉第定律由于放出 M^{2+} 而腐蚀。随电位逐渐增高和电流密度增大,在表面形成一绝缘膜——钝化膜(最可能是 MSO_4)。当达到一临界电流密度 i_p (对 Fe 说约为 $200\text{mA}/\text{cm}^2$)时,电流密度突然降到一个稳态值 i_p' (对 Fe 约等于 $7\mu\text{A}/\text{cm}^2$)。这伴有厚膜的溶解和薄的新膜形成,在此情况下,金属是钝态的(腐蚀速率极低)。

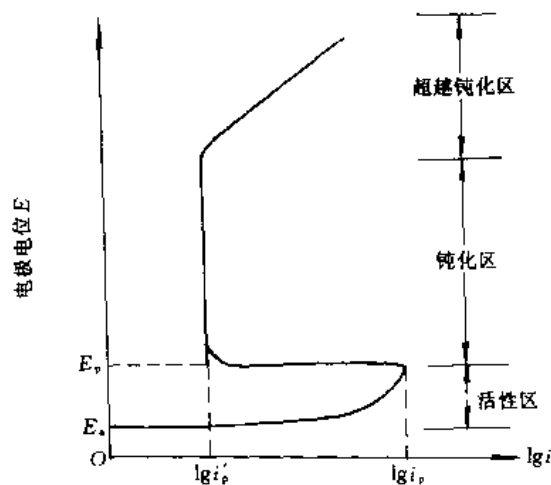


图 13-7 金属钝化过程的阳极极化曲线示意图

13.2.4 阳极保护

可以用外加初始等于或大于钝化临界电流密度 i_p 的阳极电流来提高某些合金的抗蚀性。实际上，阳极通过向钝化区变更其电位而增大了阳极性，同时达到了对应于钝化电流密度的低腐蚀速率，图 13-8 对此作了示意说明。钝态电位必须用外加装置维持，应注意在阳极保护中的电流与阴极保护时的方向相反。

阳极保护只能用于活泼-钝化金属，阴极保护则（至少在原理上）可以用于一切金属。阳极保护的腐蚀率极小，但阴极保护则可能使之达到零。同时，阳极保护所需电流密度比阴极保护所需者小得多。

13.2.5 薄膜隔绝

外加涂层是表面膜的一种，在钝化与阳极保护中，它可把腐蚀降到低值。在这些方法中，发展保护膜需要外部作用，腐蚀金属的表面也可以自然地形成腐蚀物的膜层。这种膜对腐蚀控制很重要。腐蚀生成物薄膜倾向于通过增大阳极极化、阴极极化或两面积间电阻而抑制腐蚀过程。薄膜的保护作用是相对面不是绝对的。在一种环境中起优异保护作用的膜，在另一环境中可能完全无效。

所有金属与合金，除 Au、Pt 等“贵”金属之外，都能形成腐蚀膜。假设金属完全由数分子层的薄膜所覆盖，则可能受到较好的保护，例如 Cu、黄铜、Sn、Pb、Fe、Ni 不锈钢、Zn、Cr、Al 等金属及合金就是如此。这些金属与合金在

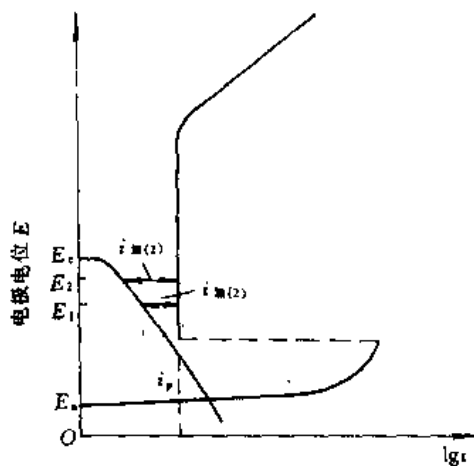


图 13-8 表明阳极保护的一个活性-钝化金属的电位-电流图（示意）

通过增大电势到 E_1 或 E_2 可使腐蚀电流密度减到 i_p ，强加电流密度分别为 $i_{an(1)}$ 或 $i_{an(2)}$

室温下的长寿就是由于氧化膜的形成。

起完全保护作用的膜一定很薄，薄到用通常方法看不到。钝化膜最多是在空气中形成，但有时也可在水溶液中形成。

在核反应堆中，化学蒸馏罐中与动力厂中的一个重要问题是铁在高温水中的腐蚀。保护性的氧化膜形成有一个初始期。想像的氧化还原反应如图 13-9 所示。

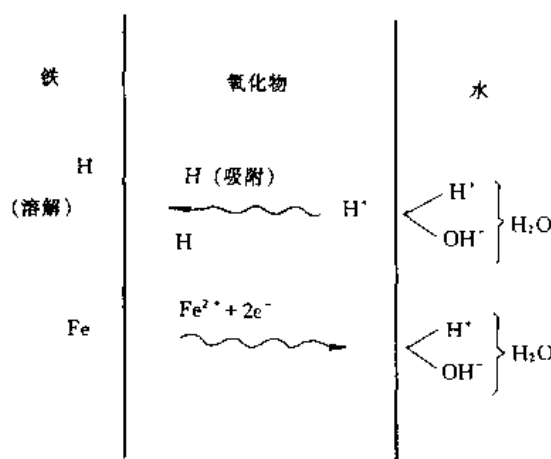
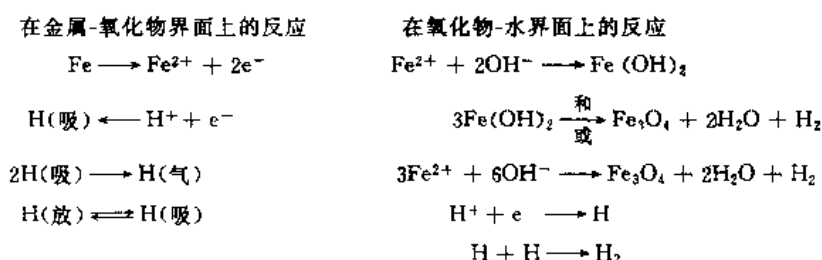


图 13-9 水中铁表面的氧化物膜生长机制



在金属-氧化物界面上形成的二价铁离子以和晶格空位交换方式通过 Fe_3O_4 层扩散。在到达氧化物-水界面时，这些二价铁离子与氢氧离子结合（或吸收水分子）形成二价氢氧化物 $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$ 而它又逐渐变为 Fe_3O_4 、水与氢。为保持电中性，必须有电子迁移，这些电子在氧化物-水界面上与质子中和形成氢分子。氢进入金属的事实（有时是大量的）意味着有氢原子或质子经过氧化物向金属迁移。

这一机制在氧化物-水界面上形成新的氧化物。在某些其他金属（如锆）中也设想了一个类似的机制，不过新氧化物是在金属-氧化物界面上形成。这需要氧而不是金属离子通过氧化物的扩散。

许多金属以和铁一样的方式形成氧化膜。这意味着反应速率不断减慢，直至完全停止，金属被钝化。然而，对铁来说，不是完全停止，而是腐蚀速率变为低值恒速，并且服从线性定律。这说明腐蚀速率变成了由“机械控制”的形式，此时氧化物不再是完全保护性的。至少存在两种可能：①氧化皮接近恒速地破裂，总腐蚀率由界面反应控制；或②只有氧化皮的外部破裂，剩下了接近于恒定厚度的保护皮。后者的可能性更大。

露于水中（或水溶液）的金属的腐蚀很大程度上取决于介质对膜的作用。空气中形成的薄膜无疑由于杂质、机械擦伤或其他偶然原因而造成弱点。如果溶液倾向于修补这样的缺陷，膜就可提供保护。另一方面，如果环境并不能修补缺陷，或如果造成破损，则膜没有保护性，并且腐蚀速率会随时间而增加。一般说，与金属形成不溶化合物的阳离子有利于膜的形成与膜的修补。适量的可溶铬酸盐、磷酸盐、硅酸盐与硼酸盐对在水溶液中的钢铁有保护作用。另一些阳离子，如卤族离子，能引起膜的破裂并加速腐蚀。在海洋大气中，铝与镁的快速腐蚀就是实例。

13.2.6 金属的纯净化与合金化

采用极纯金属往往可以控制住阳极反应，它是通过减少或消除在电化学反应中作为阴极的元素而起作用的。对铝和镁来说，纯净化对控制腐蚀特别有效。

在控制阳极反应方面，合金化对控制腐蚀往往比纯净化更为有效。向基本金属中加入特定量的某些元素往往可以适当控制腐蚀。

铁中加铬对氧化性酸性环境特别有效。不锈钢的抗腐蚀力是因为形成了含 Cr_2O_3 的钝性表面膜，在氧化性介质中极稳定，但在还原性介质中却不稳定。在还原性介质中氧化膜一旦破裂，就可能发生很快腐蚀。加镍以及/或加钼可增大这些合金保住其在还原性介质中腐蚀抗力的能力。

13.3 局部化的腐蚀

假设腐蚀是均匀的，则腐蚀层相当浅薄。例如，腐蚀速率低于 0.125mm/a 的金属就可以做活塞杆与弹簧一类的关键工件。腐蚀速率为 $0.125\sim 1.25\text{mm/a}$ 的可做略次一等的工件，如槽罐、管道、阀体螺帽等。腐蚀速率大于 1.25mm/a 的就很难令人满意。在具体情况下如果腐蚀是均匀的，则很容易预计其工件寿命。可惜，腐蚀很少是均匀的，由腐蚀引出的主要困难是局部加速腐蚀。

13.3.1 点 蚀

点蚀是局部电化学作用的一种普通形式。例如，保护膜一般是连续的，但在某些环境中会破裂，并发生局部腐蚀（点蚀）。膜破裂点成为阳极，而周围未破的膜成为阴极，实际上发生了小的原电池。氧的供给以及类似因素决定了腐蚀量，而各种局部因素确定了腐蚀的分布。乏氧的面积成为阳极而氧多的面积成为阴极。

点蚀是金属表面上电位差异导致的电流集中所造成的。促进点蚀的因素有：①金属本身所含因素，如不均匀结构、杂质集中、晶界效应、不同的冶金与热处理、可能的晶粒取向与钢中碳化物结构；②存在于金属表面的因素，如表面粗糙度、划痕或剪切边缘、不同的应变轧钢皮、不定规腐蚀生成物或油漆破裂等；③环境条件，如溶液的成分或浓度的差异、加热不同、照明的差异、搅动的差异、与其他金属接触或来自其他电源的电流。

13.3.2 浓度电池与缝隙腐蚀

存在两种主要形式的浓度电池：金属离子与氧。图 13-10 说明金属表面因接触空气的差异造成的氧浓度电池。液滴中央金属是相对的阳极。在阳极中心产生二价铁离子，在其阴极性的周边产生氢氧离子。这些离子面对面扩散，在某一中间地段相遇并沉积出一环形锈迹。如果作用时间足够长，在中心部位就会形成一个空隙。继续作用下去，在坑的底部愈益成为阳极性的，浸入随之加速。这种对于坑蚀的机制用到缝隙腐蚀也很合适，后者是指

浸在腐蚀环境中的两种金属接合缝隙中的加速浸蚀。

在氧浓度电池中，由于氧浓度差产生了加速腐蚀，腐蚀发生在乏氧区；金属离子浓度电池以类似方式运行，腐蚀发生在金属离子多的地区。二者都是浓度差造成的。

13.3.3 应力腐蚀

应力腐蚀是在张力与腐蚀性环境的联合作用下发生的。残留应力或外加力都可以引起应力腐蚀。造成应力腐蚀的应力可能很小，在没有腐蚀性介质的情况下如此小的应力不会产生问题。另一方面环境的侵袭力可能有很大

差别，在没有应力时其作用不一定强烈甚至不会引起腐蚀，但当存在应力时它可能在材料中造成局部蚀裂。同一材料在较强介质中，可以在低得多的应力下发生开裂。

应力腐蚀造成慢速或快速生长的裂纹，裂纹生长快慢取决于环境。裂纹可以是沿晶式或穿晶式或二者结合的，应力腐蚀的发生与进行速率受应力强度、腐蚀剂、时间与温度、金属的显微结构、塑性形变量、保护膜的行为以及可能还有其他因素的影响。

奥氏体不锈钢在含 Cl 介质中的应力腐蚀是一项主要的应力腐蚀问题。Cl 与 O 必须同时存在，因此使 Cl 或 O 保持低浓度都有益于减少应力腐蚀。

电化学理论设想在应力腐蚀中晶间开裂与晶界上存在阳极性成分有关。张应力将腐蚀缝隙处的金属拉开并使新鲜的阳极材料暴露出来，在滑移面上以及在析出物平面上也可以出现阳极物质的连通途径。因此，这一理论同时可用于穿晶与沿晶开裂。

降低应力腐蚀敏感性的措施有：①消除内部的残余张应力；②调整成分（包括消除某些杂质）以减少晶界与晶内成分的差异；③热处理使之均匀。

13.3.4 晶界腐蚀

许多金属在热处理工艺与腐蚀环境的某种配合下对晶界腐蚀是敏感的。晶界腐蚀看上去很像晶间应力腐蚀开裂，但它是只取决于合金的冶金条件而且不存在应力，所以与晶间应力腐蚀开裂是显然不同的。一个大家熟知的例子发生在不锈钢（304 型），它的腐蚀抗力取决于所含自由 Cr 量（未结合的 Cr），自由 Cr 在合金中应通体均匀。如果温度足够高，由于各种热处理、焊接等原因，有沿晶界析出复合碳化铬的倾向。这会造成铬沿晶界贫化，因而成为易受某些介质的侵袭（如 Cl^- ）的地区。张应力虽能加速此腐蚀但没有张力时腐蚀也会发生，此问题可用下述方法克服：①焊后重加热；②将 C 降到使析出碳化铬少到可忽略的程度；③加合金元素（如 Nb、Ti、Ta）使之比铬优先与碳结合成稳定碳化物。

析出硬化型铝合金也对晶间腐蚀敏感。由于 CuAl_2 的析出而造成的贫 Cu 区为阳极性，结果沿晶界造成敏感区。

在高温下富硫气氛中，镍与镍基合金因晶界上形成硫化镍面形成晶间腐蚀。这是非电

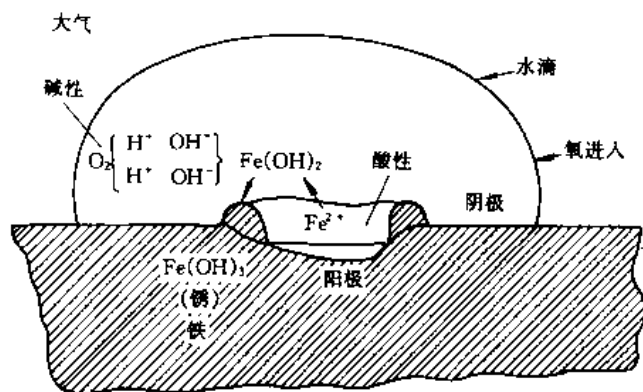


图 13-10 在铁上一滴水珠造成的氧浓度电池

化学腐蚀的一例。

13.3.5 腐蚀疲劳

包括环境在内的许多因素都影响疲劳特性。文献中所载疲劳数据大多数是指在没有腐蚀效应的空气中实验所得，这些数据对于腐蚀介质中的疲劳问题无效。

可以预见腐蚀环境将降低疲劳强度。对多数腐蚀性介质来说，腐蚀生成物与膜倾向于阻碍或消除腐蚀。周期性应力则倾向于破坏这些膜，因而加速腐蚀作用。腐蚀造成表面凹坑与粗糙度可成为应力集中的缺口并进一步加速腐蚀。

在处理腐蚀疲劳时，使用“腐蚀疲劳极限”或“腐蚀疲劳强度”，它代表在规定的腐蚀与应力条件下经过规定应力周数不发生破断的最大反复应力。腐蚀疲劳强度可能只有疲劳强度（空气中）的 $1/10$ 。

13.3.6 磨蚀

磨蚀发生于经受振动与相对滑动的材料接触区，它是在大气而不是水溶液介质中发生的剥离腐蚀的特殊情况。

磨蚀是在极小的相对运动中发展的，小到 10^{-8}cm 的位移就可以造成损伤。造成磨蚀必须有反复的相对运动，如在长途船运或火车运输汽车时造成的连续振动，往往使汽车轴或滚珠轴承上发生磨蚀。汽车在正常运行中因为相对运动很大而不致产生磨蚀。磨蚀极为有害，它可能造成卡咬现象，可能因损害精度而造成松动，磨蚀坑还可能成为疲劳源。

13.3.7 氢害

氢对金属的损害作用并不是真正的腐蚀，然而，因为它产生的结果如同腐蚀作用，所以在此加以讨论。

体积性的反应产物可以引起材料的瓦解。在腐蚀中多数这类产物是由阳极释放出的金属离子与在阴极释放出的氢氧（或其他）离子反应生成的阳极产物。然而，氢是体积最大的腐蚀生成物，并被认为是阴极产物，释放出氢的作用往往是灾难性的并表现为几种不同形式。

氢气泡或氢裂的产生是原子氢通过金属扩散并在空位或其他适当地点以氢分子释放出来而造成的，这种地方的氢压很高。对于某些塑性金属来说，它会造成可见的氢泡；对于塑性差的金属，则可能造成开裂。氢裂通常不与应力的施加同时发生，而是比较延后，当氢浓度低时，可能在若干日之后。氢裂要求一个临界最小应力。

在氢脆中，强度与塑性都降低，事实上，许多氢脆化的合金在冲击载荷下极易破断。很多金属（如钛），对氢有很强亲和力，极易与原子形成脆性氢化物。对另一些金属来说，溶解的氢聚在位错或微孔隙处可能对滑移产生干扰。

在高温下，氢与钢中的碳发生反应。一是生成甲烷（ CH_4 ），它可像分子氢一样造成开裂；另一是钢的脱碳造成强度下降，塑性与蠕变率增大。

许多合金还可受到氢的其他形式的作用。例如，在氢加水气的环境中，钢发生脱碳与氧化；又如铜在空气中加热时能溶解氧。含氧的铜在高温下露于氢中会因为形成蒸汽而造成沿晶界的破断。

13.4 金属的大气氧化

在电解质中金属表面形成薄膜的问题已用铁作具体例子讨论过。此处讨论无电解质的情况下氧与金属的反应。

每一个元素被氧化时，与之反应的另一元素被还原，即得到电子。表 13-4 是一些氧化反应的例子。

铁的氧化简单地表示在图 13-11 中。为继续氧化，二价铁离子与电子必须通过氧化物扩散（形成氧化亚铁）。在空气与氧化物界面上紧接界面形成新的氧化亚铁使氧还原。

一般说，如果是离子扩散控制氧化速率（金属或非金属离子），则有抛物线定律，氧化物厚度与时间的平方根成比例。虽然观察到抛物线型的氧化，但其他因素可以改变氧化行为。例如如果形成的氧化物不致密或有裂缝，或剥落，则氧化可能是线性的，即

$$x = At$$

式中 x 是氧化物厚度； A 是速率常数； t 为时间。对于抛物线式氧化来说，氧化物厚度为

$$x = At^{1/2}$$

在某些情况下，氧化动力学给出对数关系

$$x = A_1 \lg(A_2 t + A_3)$$

A_1 是速率常数。上面两式表明反应产生了保护性氧化物，是受欢迎的。

单价金属只能指望形成一种氧化物，而多价金属则可以形成多种氧化物。然而，在氧化时，某些金属短暂地或永久地显示不一般的价数，一个金属的价的通常数不一定对应于氧化态的通常数目。同时，一种氧化物还可能显示多形性（同金属一样），例如 TiO_2 就有三种结构：两种四方结构，一种正交结构。

金属氧化物都是离子键，每种都有一定的晶体结构。两种不同氧化物可能有相同结构，但晶格参数却是不同的。氧化物可以再结晶，有晶粒生长，高温下可能承受塑性形变。

实质上，氧化机制很简单，自氧化开始，氧化物膜就成为进一步反应的障碍。显然，随氧化的不断进行，必涉及到某种扩散机制。氧化膜通过离子输运而生长，但也必须有与正荷金属离子相同方向的电子运动。离子扩散往往比电子运动慢得多。对某些金属来说，氧化发生在氧化物-氧的界面上，此时是金属扩散通过氧化物后与氧反应。在另一些情况下，氧化发生在金属-氧化物界面上，此时靠氧离子扩散通过氧化物，例如铝就是这种情况。

某些氧化物具有保护性，能阻止进一步反应，另一些则否。曾认为 PB (Pilling-Bedworth) 比小于 1 的膜无保护作用，而 PB 比大于 1 的膜则有保护性。这在许多情况下是对的，但也存在很多例外。PB 比的含义是

$$\text{PB} = \frac{\text{氧化物体积}}{\text{金属体积}} = \frac{M_1 d_1}{n A_1 d_2}$$

表 13-4 氧化还原举例

氧化的一方	还原的一方	生成物
4Cu	O_2	$2\text{Cu}_2\text{O}$
$2\text{Cu}_2\text{O}$	O_2	4CuO
2Fe	O_2	2FeO
2Ni	O_2	2NiO
4Cr	3O_2	$2\text{Cr}_2\text{O}_3$

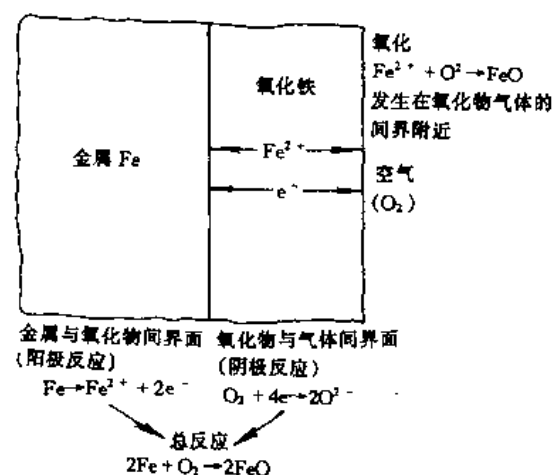


图 13-11 在干空气中铁的大气氧化示意图

式中 M 是氧化物的相对分子质量； A 是金属的相对原子质量； d_2 是氧化物密度； d_1 是金属密度； n 是氧化物分子式中金属原子数。

薄膜状氧化物的结构与性能往往与其呈块状时不同。例如块状氧化亚铜有固定的导电性和晶格结构等，然而在铜的表面上的氧化亚铜薄膜的某些性能却随膜厚而变。这是可以预料的，因为在氧化物-氧界面上含氧的量最多，而金属-氧化物界面上含氧最低。这一可变成成分对一些重要氧化物膜特性具有影响。

另外，许多氧化物具有本征的非化学计量成分。例如氧化亚铜的化学式为 Cu_2O ，而化学分析表明 $\text{Cu}_{1.8}\text{O}$ 更为精确。这是因为在氧化物中含有一些二价铜离子，为了容纳这些二价铜离子必须有一些空位阴向离子，因为在电性上两个一价铜离子等于一个二价铜离子。这就是说，每一 Cu^{2+} 的出现，必有一个空位阴向离子 (Cu^-)。因为离子导电是扩散过程并取决于空位的存在，氧化亚铜的离子导电性预计会因二价离子的增多而增大。在氧化亚铜中离子的排列可能像图 13-12 所示。如果氧化亚铜膜内部有不纯阴向离子，则导电性会进一步变化。假设有三价阴向离子（如 Cu^{3+} ）取代 Cu^+ ，空位阴向离子数将增多。

已知，铬常加入其他金属，（如 Fe, Ni）以提高抗腐蚀与抗氧化性能。然而，向 Ni 中加 Cr 也能增大氧化速率。和 Cu_2O 一样， NiO 也是阳离子缺少式的氧化物，同时具有 Ni^{2+} 与 Ni^{3+} 。当少量 Cr 加入 NiO 时，氧化速率增大，因为在 NiO 中空位浓度因 Cr^{3+} 而增大，如图 13-13 所示。氧化增大到一极大值而后随 Cr 的开始氧化成 Cr_2O_3 （而不是代位）时发生下降。与此同时，高度活泼的元素如 Li（单价）代位式地溶于 NiO ，开头是降低氧化速率，这是因为两个 Li^+ 才能平衡一个 Ni^{2+} ，所以空位浓度减小，因而氧化速率减小。继续增加 Li 将导致最小氧化速率，在达极小值之后随着 Li 开始氧化（而不是在 NiO 中代位），氧化速率将增大。

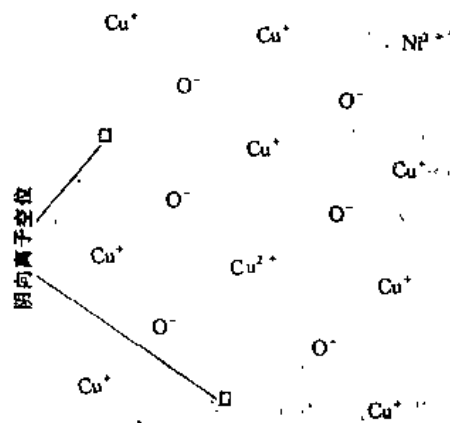


图 13-12 在氧化亚铜中离子分布

很明显，金属的氧化中即使涉及了扩散机构，它也可以因金属中存在不同污染而大有变化。同样，气体或表面上的污染也显著影响氧化。

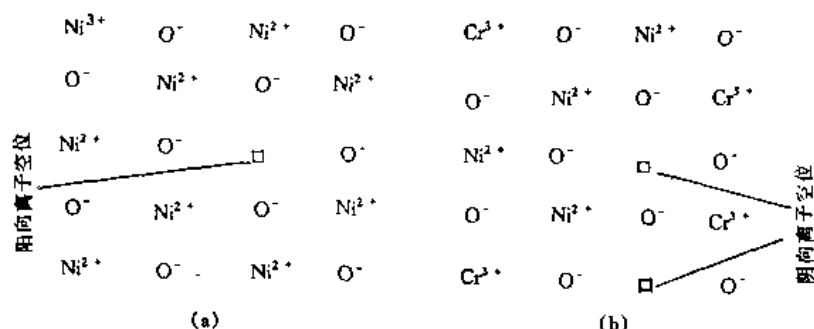


图 13-13 NiO 中离子的分布。铬的作用是产生附加的阴向离子空穴
(a) NiO; (b) NiO 含 Cr^{3+}

13.5 多聚体材料的稳定性

多聚体通过粘弹性形变而发生变形，温度升到 T_g 以上时形变加速，但这种转化并不造成分子中的初级共价键的破断。在更苛刻的条件下，这些键可能发生破断，过分的高热可以使多聚体中的键破断而发生退化，氧化性环境可以导致化学变化，辐射可能引起裂变，在某些条件下可引起分键或交连。

13.5.1 退化

最明显的退化是焦化乙烯基多聚体的氢原子或侧群由于热激动而撕散，只剩下碳原子脊柱，这种情况在烧制木炭和烤面包时也发生。虽然对商品来说通常都应避免此种过程，但是在严控条件下，将多聚体纤维制成石墨纤维。这种石墨纤维作复合材料的高温增强筋有良好前景。

当存在空气时，上述碳化过程会被加速，因为氧会与多聚体链侧与氢原子发生反应。

13.5.2 氧化

氧除了上面所指出的作用之外，还可以产生另一效应。例如有一些橡胶硬化时只有 5%~20% 的可能位置为硫联链所锚固，这种情况下，橡胶就保持可形变特性。但经过一段时间之后，这种橡胶可能被空气中的氧进一步交连。结果是由于交联链数目增加，橡胶变硬，变成难于形变状态。

存在一些加速上述氧化反应的因素：

- (1) O_3 (臭氧) 形式的氧比正常氧 (O_2) 的氧化作用更大。
- (2) 紫外光辐照可以提供能量去破断已存在的键，因而可使氧化不断发生。
- (3) 当分子受应力时，已有的键更易于破断。

由于以上原因，轮胎一般含有炭黑或类似的光吸收成分以利于减低氧化速率。同理，产品稳定性的加速测试一般也是将多聚体露置在臭氧中或还加上紫外光的照射。

13.5.3 裂化

紫外光的辐照及中子辐照可使乙烯基型的多聚体中 C—C 链破断。这会产生较小分子，因而称做裂化。这当然影响其强度与粘度等性能。

习 题

1. 怎样按电子运动区分阳极与阴极？
2. 在哪些条件下不会发生锈蚀？为什么？
3. 锌与锡对铁的保护作用有何不同？
4. 将镀锌钢钉截断后放入电解质溶液，怎样判断阳极所在位置？什么位置最先腐蚀？
5. 对于富氧电解质溶液中的金属来说，贫氧的电解质溶液中的金属成为阳极，这是什么道理？
6. 当阳极小于阴极时，腐蚀会加快而反之却不然，为什么？
7. 马口铁生产商特别害怕其产品的镀锡层存在针孔，这是为什么？
8. 一个用不锈钢薄板焊成的导管，使用一段时日后，沿焊缝两侧各约 1cm 处形成了锈蚀带，这是什么原因？可以防止吗？

