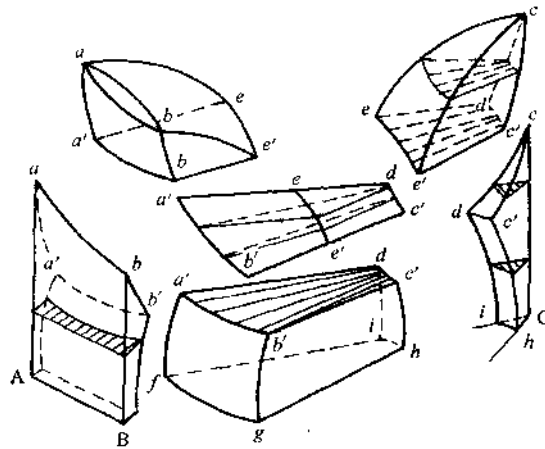


图 5-88 具有共晶型三相平衡的三元相图

从图 5-88b 及各相区的分离图 5-89 可以看出, 两相区与单相区是以面相连, 如 $L+\alpha$ 两相区与单相 α 区的接触面为固相面 $aa'b'b$, $\alpha+\beta$ 两相与 α 及 β 相区的接触面是两个固溶度曲面 ($a'b'gf$ 面及 $dc'hi$ 面)。

由相区的接触法则及式 (5-8) 可知, 三相区与两相区应为面接触, 与单相区以线相连。所以, 在此相图中三相区存在的区域只能是在 $L+\alpha$ 、 $L+\beta$ 两相区之下、 $\alpha+\beta$ 两相之上的空间中, ee' 、 $a'b'$ 、 dc' 三条线分别为液相 L 、 α 相及 β 相与三相区相连的接触线。从图 5-89

图 5-89 具有共晶型三相平衡
反应相图的分离图

可以看出, 此三相区共有三个侧面, 分别与三个两相区相接; 两条边缘线 $a'ed$ 及 $b'e'c'$ 分别为 C-A 及 B-C 二元系的共晶反应线。

2. 三相平衡及三相平衡反应

以上简单分析了三相区与周围相区的接触情况及存在位置, 下面将进一步分析三相区的形状及三相区中的相反应。

由相律可知，三元系中三相平衡时自由度 $f=4-3=1$ 。若温度给定（等温面），此时 $f=0$ ，也就是说，恒温下的三相平衡，三个共存相的成分任意一相都不可变动，即在等温截面上是满足热力学平衡条件的三个成分点（图 5-90b）。

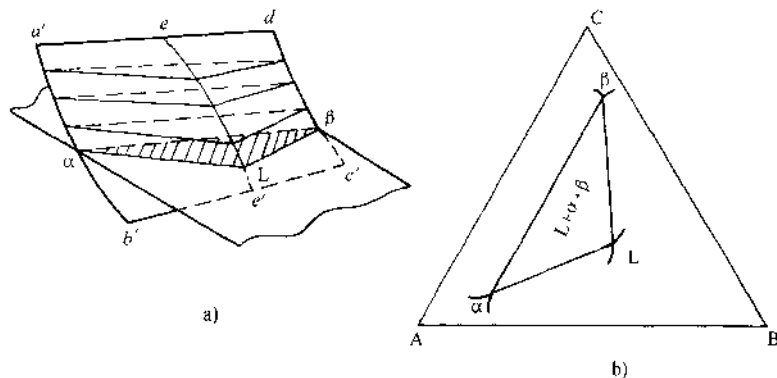


图 5-90 三元系中的三相区及共轭三角形

三相平衡时，三个相也两两平衡，按两相平衡时的直线法则，两两平衡相间可做出三条共轭连线（图 5-90b），这三条共轭连线在等温截面上围成一直边三角形，称为共轭三角形。很显然，共轭三角形的三个顶点表示三个平衡相的成分点，位于共轭三角形内的合金，其成分在共轭三角形内变动时三个平衡相成分固定不变。

若假想用足够多的等温截面截取三相区，每一等温截面上都截取一共轭三角形，将这些共轭三角形依温度高低次序叠加起来，便形成一空间三棱区域（图 5-90a），此三棱区域的三条棱边（如图 5-90a 中的 $a'b'$ 、 ee' 、 dc' 线），分别由不同温度下的共轭三角的顶点连接而成，共轭三角形的三条共轭连线分别发展成三棱区域的三个侧面。

三相区的三条棱边线，分别表示了三相平衡共存时每一相的成分随温度的变化迹线，故称为成分变温线；又因为三相共存时各相的成分和温度只有一个独立变量，所以又称为单变量线。

由此可见，三相区是以三条成分变温线为棱边，以共轭连线形成的空间曲面为界的空间区域，在此区域任取等温截面，所截得的必然是一共轭（直边）三角形。

(1) 重心法则 我们假设合金在某一温度下处于三相共存状态 ($L+\alpha+\beta$)，在此温度下三个平衡相的质量分数可由重心法则求出。所谓重心法则是说：处于三相平衡的合金，其成分点必位于共轭三角形的重心位置（如图 5-91 中 o 点），而且三个平衡相间有如下关系：

$$\frac{W_\alpha}{W_o} = \frac{oa'}{aa'} = w_\alpha; \quad \frac{W_\beta}{W_o} = \frac{ob'}{bb'} = w_\beta; \quad \frac{W_L}{W_o} = \frac{oc'}{cc'} = w_L$$

式中, W_α 、 W_β 、 W_L 分别为 α 、 β 、 L 相的质量; W_o 为合金的质量; w_α 、 w_β 、 w_L 分别为 α 、 β 、 L 相的质量分数。

重心法则可证明如下:(各相的成分点见图 5-91 中 a 、 b 、 c 点)

设三个平衡相中, α 相与 β 相两者的平均成分为图中 c' , 根据直线法则, c' 点必位于 α 相与 β 相的共轭连线 ab 上。从 L 相的成分点 c 向 c' 点作直线 cc' , 合金成分点 o 也必然位于直线 cc' 上。于是, 利用杠杆定律可求得:

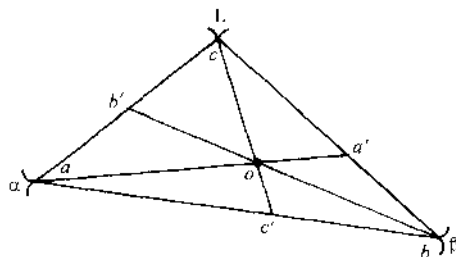


图 5-91 重心法则证明

$$w_L = \frac{oc'}{cc'}; \quad w_{(\alpha+\beta)} = \frac{oc}{cc'}$$

同理可导出

$$w_\alpha = \frac{oa'}{aa'}; \quad w_{(L+\beta)} = \frac{oa}{aa'}$$

$$w_\beta = \frac{ob'}{bb'}; \quad w_{(L+\alpha)} = \frac{ob}{bb'}$$

可见, o 点为共轭三角形质量中心。

(2) 三相平衡反应 如果我们对图 5-88b 的相图模型沿浓度三角形的 Ck 线作变温截面, 可得图 5-92b。

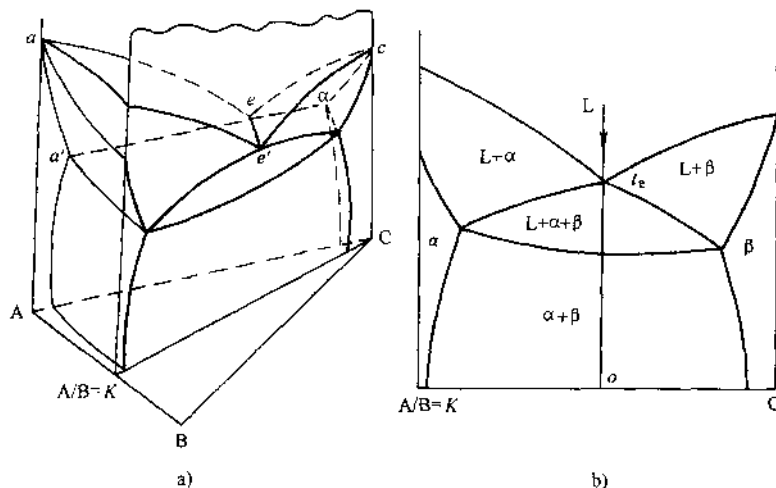
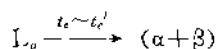


图 5-92 沿 $A/B=K$ 的变温截面

在图 5-92b 上取 o 点成分合金, 考查其凝固过程, 图中可以看出, 合金 o 在 t_e 温度以上处于单相液相, 冷至 t_e 温度开始进入 $L+\alpha+\beta$ 三相区, 在 $t_e \sim t_e'$ 温度范围内合金处于 $\alpha+\beta+L$ 三相共存状态, 温度降至 t_e' 合金由三相区开始进入 $\alpha+\beta$ 两相区, 温度小于 t_e' 合金为 $\alpha+\beta$ 两相共存。

从以上凝固过程很容易看出, 液相进入三相区后发生了液相随温度下降不断结晶出两个固相 ($\alpha+\beta$) 的转变, 即



此反应与二元系共晶反应类似, 所以称此为三元系的共晶型三相平衡反应。需要强调的是, 三元系的两相共晶反应是在一个温度范围内完成的, 而且在反应进行过程中, 三个相的成分都在随温度的下降而发生改变, 三个平衡相在不同温度下的成分及相对量, 只能利用相应温度下等温截面上的共轭三角形求得。

与二元系中的三相平衡反应类似, 三元系的三相平衡反应也具有两种类型:

类共晶反应 $L \rightarrow (\alpha+\beta)$ (分解型)

类包晶反应 $L+\alpha \rightarrow \beta$ (合成型)

从前述内容可知, 三相区的三条成分变温线表示了三个平衡的成分随温度而改变的情况, 从图 5-88b 中可以看出, 它们分别从相图侧面的二元系中共晶线上的三个平衡相成分点引出, 如图 5-88b 中 A-C 二元系的 a' 、 e 、 d 点或 B-C 二元系的 b' 、 e' 、 c' 点。当它们向内延伸时, 由于三个平衡相的成分随温度不同而发生变化, 使得这三条成分变温线在空间的相对高低出现差别, 由于合金系的不同, 会有如下两种情况: ①中间的一条较两边的高 (如图 5-88b 中的 ee' 线); ②中间的一条较两边的低。

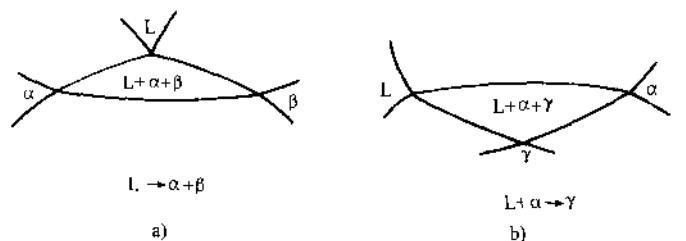


图 5-93 变温截面截取的不同形状的三相区

a) 共晶反应三相区 b) 包晶反应三相区



若对以上两种三相区作变温截面, 前者被截成顶点向上的曲边三角形 (图 5-92b 及图 5-93a); 而后者为顶点向下的曲边三角形 (图 5-93b)。

图 5-93a 截面形状的三相区, 即为本例讨论的共晶型三相平衡反应类型。而对

于图 5-93b, 根据其与周围相区的衔接情况可以判断出, 在此三相区内将发生 $L + \alpha \rightarrow \gamma$ 的反应, 即包晶型三相平衡反应。

所以, 在截取位置合适的情况下, 我们可以根据三相区被变温截面所截取的形状来判断其反应类型。

另外, 三相区的反应也可利用另一种方法判断: 把三相区投影在浓度三角形中, 从投影图 5-94 可以看出, 具有共晶型三相平衡反应的三相区, 不同温度下截取的共轭三角形, 在投影图上是以顶点为主导 (顶点在前) 向降温方向移动 (图 5-94a); 具有包晶型三相平衡反应的三相区, 在不同温度下的共轭三角形是以底边为主导向降温方向移动 (图 5-94b)。所以, 在实际相图的分析中, 利用几个等温截面上共轭三角形相对位置的变化分析其走向特点, 依此来判断三相平衡反应的类型, 也是一种常用的方法。

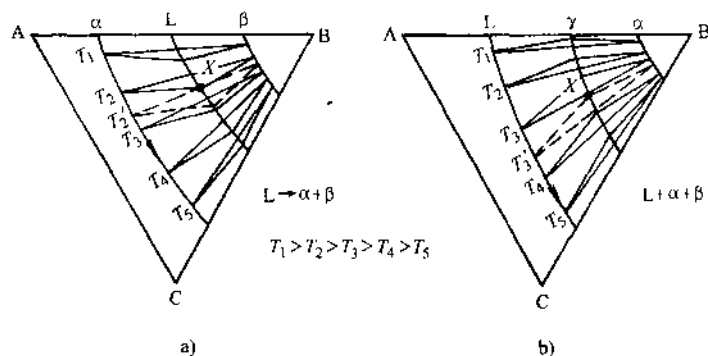


图 5-94 两种三相空间连同共轭三角形的投影

五、三元系中的相平衡分析

1. 吉布斯自由能-成分曲面

三元系的自由能与二元系相比多了一个成分变量, 所以在等温恒压条件下, 其吉布斯自由能与成分间的关系应扩展为一个内凹的空间曲面 $G = G(c_1, c_2)$, 如图 5-95 所示。

2. 三元系中两相平衡与公切面

三元系两相平衡共存时, 每一元素在各相中的化学位应相等, 即

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta; \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta; \mu_C^\alpha = \mu_C^\beta$$

两个平衡相 (α 及 β) 各有一个吉布斯自由能曲面 (图 5-96)。作两个自由能曲面的公切面, 在 α 相吉布斯自由能曲面及 β 相吉布斯自由能曲面的公切面上, 可得两个切点。两切点的连线即为对应切点成分的 α 相及 β 相的共轭连线。公切面在各吉布斯自由能曲面上所有切点的轨迹线即为两相区的边界线, 其投影就是等温截面上两相区 $\alpha + \beta$ 的共轭曲线, 如图 5-96 中 $a'b'$ 及 $c'd'$ 曲线。

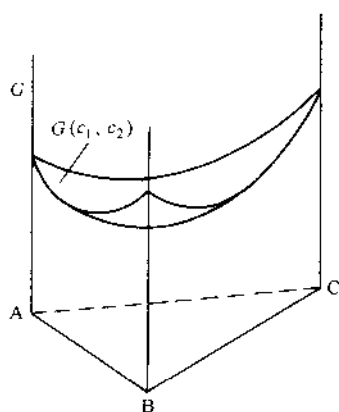


图 5-95 三元系中的吉布斯自由能曲面

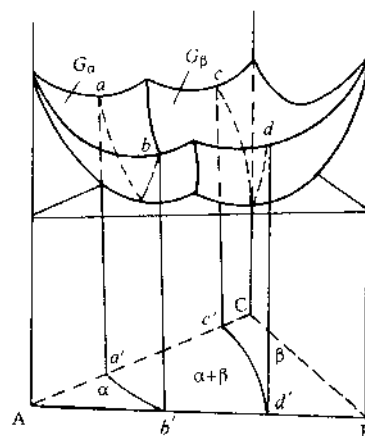


图 5-96 三元系中两相平衡时吉布斯自由能的公切面

3. 三元系三相平衡与共轭三角形

当三元系在恒温恒压下处于三相平衡状态时,每一元素在各相中的化学位为:

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta = \mu_A^\gamma$$

$$\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta = \mu_B^\gamma$$

$$\mu_C^\alpha = \mu_C^\beta = \mu_C^\gamma$$

三个平衡相有三个吉布斯自由能-成分曲面,很显然三个吉布斯自由能曲面只能有一个公切面,三个切点所对应的成分即为三个共存相的平衡浓度,三个切点所连接成的三角形为三相共存的共轭三角形,两两切点的连线组成共轭三角形的三条边。共轭三角形中所有成分的合金的吉布斯自由能应处于切平面上,如图 5-97 所示。

4. 三元系四相平衡与四相平衡平面

三元系四相平衡的条件是:

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta = \mu_A^\gamma = \mu_A^\delta$$

$$\mu_B^\alpha = \mu_B^\beta = \mu_B^\gamma = \mu_B^\delta$$

$$\mu_C^\alpha = \mu_C^\beta = \mu_C^\gamma = \mu_C^\delta$$

四相平衡共存要求四个平衡相的吉布斯自由能曲面必须共切于一个空间平面,显然这种四点共面的情况只能发生在某一特殊条件下,即某一特定温度 T 下才成立,此温度即是四相平衡温度。根据四个切点的不同位置,可连结成后面内容将要讨论的三种不同类型的四相平衡反应。为了清晰起见,图 5-98 只画出了公切平面及公切平面与四个平衡相吉布斯自由能曲面的四个切点。图示四相平衡反应为包共晶型反应。

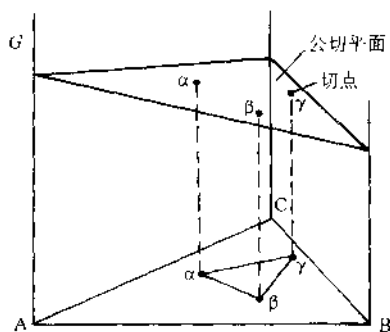


图 5-97 三元系中三相平衡
吉布斯自由能曲面
的公切平面

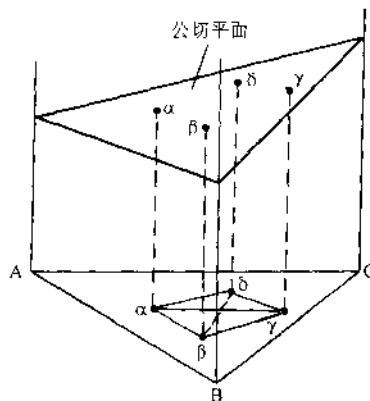


图 5-98 四相平衡的公切平面

六、具有四相平衡反应的三元系相图

由相律可知，三元系最多只能有四相平衡共存。在压力恒定的情况下，四相平衡时系统的自由度 $f = 3 - 4 + 1 = 0$ ，即三元系的四相平衡共存只能在某一恒温下存在，且四个平衡相的成分在此温度下不可任意变动。这说明四相共存区的空间形态是由四个平衡成分点连接而成的 $\Delta T = 0$ 的空间平面。它是一个具有特定形状的水平面，这种平面称为四相平衡平面。

1. 四相平衡及四相平衡反应

(1) 四相区与周围相区的接触

1) 四相区与三相区的接触。四相区与三相区的相数目差 1，根据相区的接触规律，两者之间应该是以面相接。四相区在空间虽然是 $\Delta T = 0$ 的平面，但它仍有上、下两个表面，这两个表面就是与三相区的接触面。

四相平衡时，四个平衡相中任取三个相也是相互平衡的。假设参与平衡的四个相为 R 、 Q 、 U 、 V ，这四个相中可组成的三相平衡有四种，即 $R+Q+U$ 、 $R+Q+V$ 、 $Q+U+V$ 及 $R+U+V$ ，每三个平衡相在四相平衡平面上都可连结成一共轭三角形，这四个共轭三角形构成了四相平衡平面的上、下表面，这说明在四相平衡平面的上、下必然与四个三相区相接触，而且接触方式也只可能有如下三种：

① 共轭三角形 $U+V+R$ 、 $V+R+Q$ 、 $U+R+Q$ 组成四相平面的上表面，共轭三角形 $U+V+Q$ 成为四相平衡平面的下表面。表明四相平衡平面上方有与上述共轭三角形对应的三个三相区，下方有一个三相区，此四相平面称为第 I 类四相平衡平面（图 5-99a）。

② 共轭三角形 $U+V+Q$ 、 $U+R+V$ 组成四相平面的上表面， $Q+V+R$ 、 $Q+R+U$ 组成下表面，即两个三相区在四相平面的上方，其余两个在下面，称为第 II

类四相平衡平面 (图 5-99b)。

③共轭三角形 $U+V+Q$ 为四相平面的上表面, 其他三个共轭三角形 $U+V+R$ 、 $U+R+Q$ 、 $V+R+Q$ 组成四相平面的下表面, 即在此四相平衡平面上方有一三相区, 下方有三个三相区与之以面相连接。此四相平面称为第Ⅲ类四相平面 (图 5-99c)。

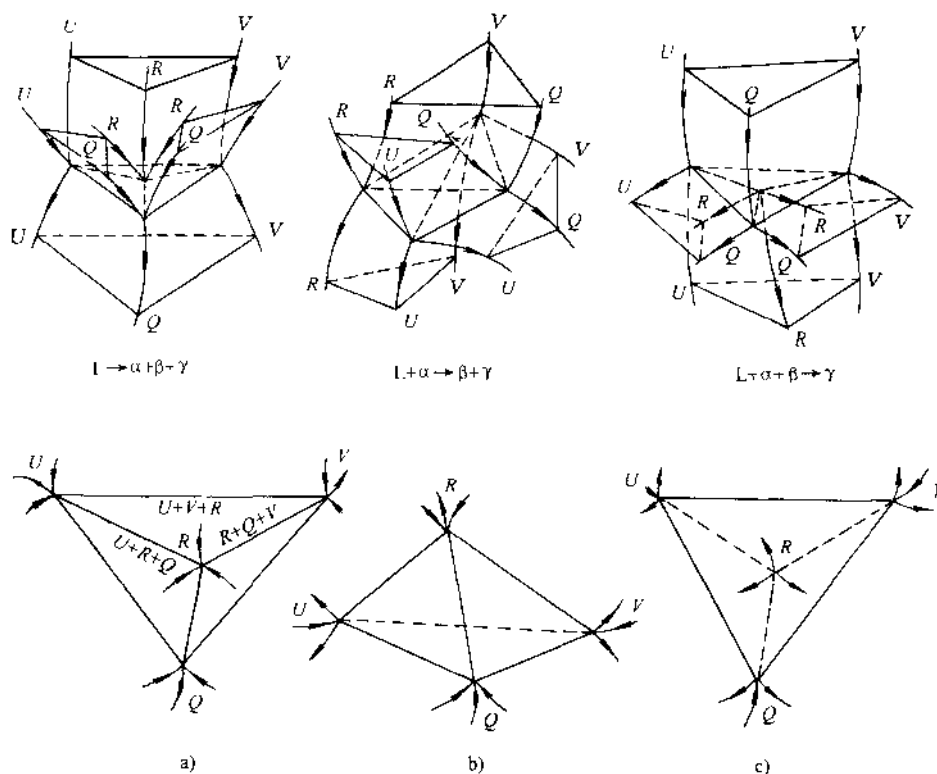


图 5-99 三种四相平衡区的空间结构及四相平面

a) 第Ⅰ类四相平衡反应 b) 第Ⅱ类四相平衡反应 c) 第Ⅲ类四相平衡反应

2) 四相区与两相区的接触。四相区与两相区的相数差 2, 按接触规律应为线接触。四相平衡平面上的四个平衡相, 两两相连可连接六根共轭连线。每条共轭连线表示对应的两相区在四相平衡温度时与四相平面的接触线。所以四相平衡平面可与六个两相区相衔接。例如, 与图 5-99a 所示的第Ⅰ类四相平面以共轭线相连的两相区有: $U+V$ 、 $V+Q$ 、 $Q+U$ 、 $U+R$ 、 $R+V$ 、 $R+Q$ 六个两相区。

3) 四相区与单相区的衔接。单相区与四相区的相数差 3, 应为点接触。即四相平衡平面上的四个平衡相的成分点分别为与之以点接触的四相单相, 如 U 、 V 、 Q 、 R 。

若对四相平衡平面适当位置作垂直和水平截面，可以看出四相平衡平面附近各相区的接触情况，如图 5-100 所示。

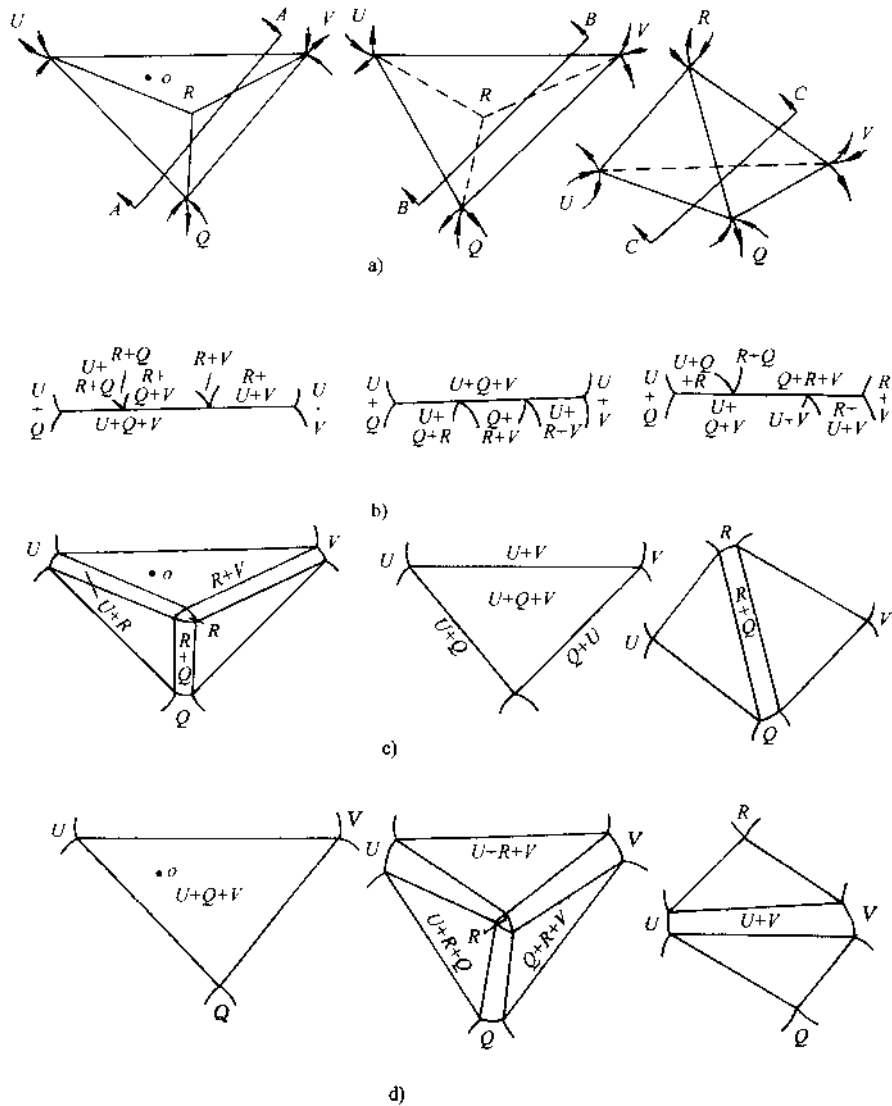


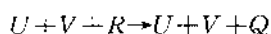
图 5-100 四相平衡平面的水平及垂直截面及相邻相区

- a) 三种四相平面上的截面位置 b) $A-A$ 垂直截面; $B-B$ 垂直截面; $C-C$ 垂直截面
c) 四相平衡面以上附近温度的水平截面 d) 四相平衡面以下附近温度的水平截面

(2) 四相平衡反应

- 1) 共晶型四相平衡反应。在第 I 类四相平衡平面上取 o 成分合金，位置见图

5-101。由前面分析可知,合金 o 在四相平面上表面处于 $U+V+R$ 三相平衡状态,在四相平面的下表面则处于 $U+V+Q$ 三相平衡。这说明经过四相平衡平面时合金 o 的状态发生了如下变化:



用重心法则可算出反应前 U 、 V 、 R 的相对量

$$w_U = \frac{oa}{U'a} \times 100\%$$

$$w_V = \frac{ob}{V'b} \times 100\% \quad (\text{三角形 } UVR)$$

$$w_R = \frac{oc}{Rc} \times 100\%$$

反应后为 $U+V+Q$,此三相的相对量

$$w_U = \frac{oa'}{U'a'} \times 100\%$$

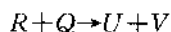
$$w_V = \frac{ob'}{V'b'} \times 100\% \quad (\text{三角形 } UVQ)$$

$$w_Q = \frac{od}{Qd} \times 100\%$$

从以上计算结果及图 5-101 可以看出,反应后 U 、 V 两相的相对量与反应前相比有所增多, R 相通过反应消失,而 Q 相则在反应过程中生成。很显然,此结

果说明在四平衡平面有 $R \xrightarrow{T} (Q+V+U)$ 的反应发生。把这种由一个单相在某一温度下同时生成三个相的反应,称为共晶型四相平衡反应(或称三相共晶反应),亦称第 I 类四相平衡反应。

2) 包共晶型反应。若把合金 o 取在如图 5-102 所示位置,可以看出, o 成分合金在四相平面稍上温度处于 $R+Q$ 两相区,稍下温度则处于 $U+V$ 两相区,说明合金 o 经过四相平衡平面时发生了



的转变,表明在四相平衡平面上存在 $R+Q \xrightarrow{T} U+V$ 的四相平衡反应。此类反应称为包共晶型反应,亦称第 II 类四相平衡反应。若在此四相平面上取其他成分的合金,可得出同样的结论,读者可自行证明。

3) 双包晶型反应。用与上述相同的证明方法,可得出在第 II 类四相平衡平面上发生的反应为:

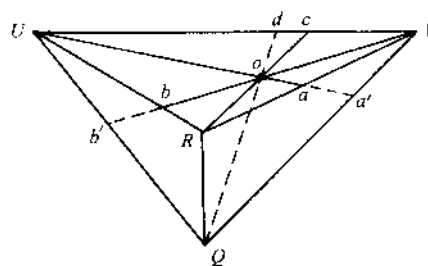
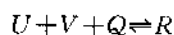


图 5-101 共晶型四相平衡反应证明

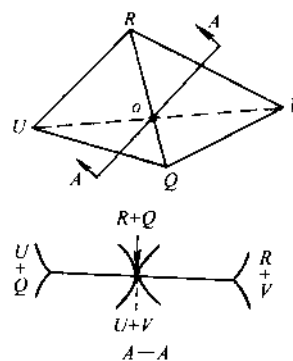


图 5-102 包共晶反应证明

这种由三个不同成分的相在某一恒温下共同作用，生成一个新相的反应称为双包晶反应，亦称第Ⅲ类四相平衡反应。

2. 具有共晶型四相平衡反应的三元系相图

上面介绍了三元系统中两相、三相及四相共存的平衡反应及相区的接触规律。为了能进一步理解三元系相图的空间结构特点，掌握其规律，下面利用具有共晶型四相平衡反应的三元系模型相图作进一步分析讨论。

(1) 相图分析 三组元在液态完全互溶、固态有限互溶或完全不互溶，冷却过程中发生三相共晶转变的相图称为三相共晶相图，如图 5-103 所示。

1) 相图中的面、线。此相图中主要的面有三种，即液相面、固相面及固溶度曲面。最重要的线为成分变温线。

①液相面、固相面及固溶度曲面。这三种面都是由相图侧面上的二元系（如 A-B、B-C、C-A）上的液相线、固相线及固溶度曲线由于第三组元的加入而向内部扩展而成。如图中液相面 ce_3Ee_2c 是由 B-C 二元系的 ce_2 及 C-A 二元系的 ce_3 线向相图内部扩展面形成。其他两个液相面为 ae_1Ee_3a 、 be_2Ee_1b 。

固相面与液相面为共轭面，与上述液相面对应的固相面有 $cip-ke$ 、 $afmla$ 及 $bgnhb$ 。

固溶度曲面是由二元系的固溶度曲线向内扩展而成。图 5-103 中的固溶度曲面有六个，分别是 ff' 、 $m'mf$ 、 $ll'm'ml$ 、 $gg'n'ng$ 、 $hh'n'nh$ 、 $ii'p'pi$ 、 $kk'p'pk$ 。

②与上述曲面有关的曲线。从图 5-103 中可以看出，三个液相面在空间相交形成三条空间曲线 e_1E 、 e_2E 、 e_3E ，这三条曲线称为三元系的液相线。处于这三条液相线上的液相，当温度下降至与液相线相交时将进入相应的三相区而发生共晶型三相平衡反应。如在 e_1E 线上的液相将发生 $L \rightarrow (\alpha + \beta)$ 的共晶型三相平衡反应，故这三条液相线也称为共晶线。

相图棱角处的固溶度曲面两两相交，共形成三条交线，即 mm' 、 nn' 及 pp' 。这三条曲线即是固相三相区 $(\alpha + \beta + \gamma)$ 的三条成分变温线。

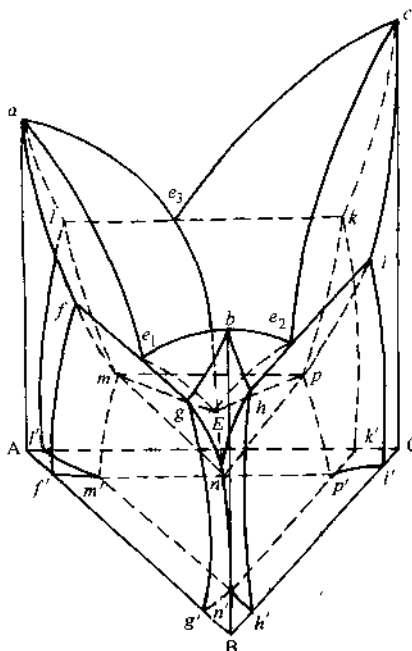


图 5-103 组元在固态有限溶解的共晶相图

2) 相图中的相区

①四相平衡区。前面已经讨论过，在三元系相图中，四相平衡区实际上是一个恒温平面，即四相平衡平面。四相平衡平面可与四个单相区以点相接触；与四个三相区以共轭面相接触；以四相平面上的共轭连线与六个两相区相连。

对于本例中的由 L 、 α 、 β 、 γ 所组成的具有共晶型四相平衡反应的四相平衡平面，与之以点接触的单相区有 L 、 α 、 β 及 γ 相；与四相平面的上表面接触的三相区为 $L+\alpha+\beta$ 、 $L+\alpha+\gamma$ 及 $L+\beta+\gamma$ ，下方为 $\alpha+\beta+\gamma$ 三相区；四相平面上的六条共轭连线分别连接六个两相区，即 $L+\alpha$ 、 $L+\beta$ 、 $L+\gamma$ 、 $\alpha+\beta$ 、 $\alpha+\gamma$ 、 $\beta+\gamma$ 。处于四相平面内的合金，在四相平衡温度时将发生 $L \xrightarrow{T_4} (\alpha+\beta+\gamma)$ 的共晶型四相平衡反应，如图 5-104 所示。

②单相区。此相图中共有四个单相区，除单相液相以外，其余三个为固相 α 、 β 、 γ 单相区，由固相面以及由固溶度曲面在靠近相图的三个棱边的地方所隔出的区域围成，如图 5-105a 所示。单相区与相邻相区的接触情况如图 5-105b 所示。

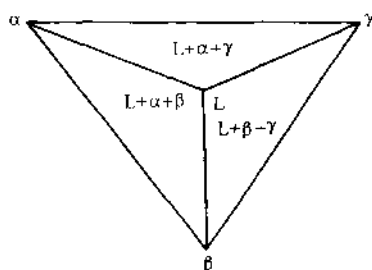


图 5-104 具有 $L \rightleftharpoons (\alpha+\beta+\gamma)$
共晶反应的四相平面

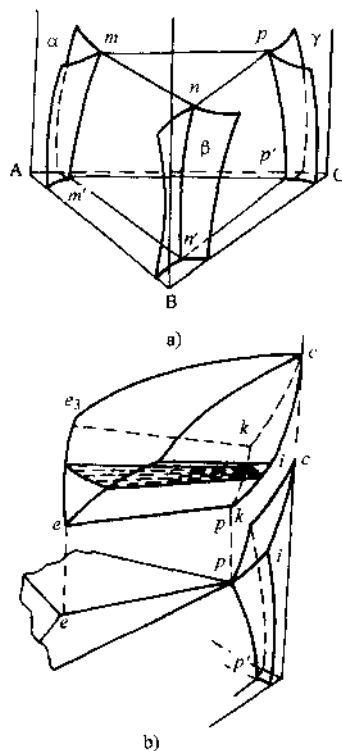


图 5-105 相区接触情况示意图

③两相区。两相区共有六个。液相面与固相面之间的空间是 $L+\alpha$ 、 $L+\beta$ 、 $L+\gamma$ 三个两相区；每一对共轭的溶解度曲面包围一个固相两相区，例如图 5-103 中的 $ff'm'mf$ 与 $gg'n'ng$ 包围了 $\alpha+\beta$ 两相区。另外还有其它固溶度曲面所包围的两相区， $\beta+\gamma$ 、 $\alpha+\gamma$ 两相区。当合金随温度下降进入固相两相区时分别发生 $\alpha \rightarrow \beta_1$ ， $\beta \rightarrow \alpha_1$ ， $\gamma \rightarrow \beta_1$ ， $\beta \rightarrow \gamma_1$ ， $\gamma \rightarrow \alpha_1$ 、 $\alpha \rightarrow \gamma_1$ 的脱溶过程。

④三相区。共有六个三相区。三相区的三条棱边线（成分变温线）分别从相

图侧面二元共晶相图的共晶线上三个平衡相的成分点引入,终止于四相平衡平面,所以 $L+\alpha+\beta$ 、 $L+\beta+\gamma$ 及 $L+\gamma+\alpha$ 三个三相区存在于液固两相区与共晶型四相平衡平面之间。

四相平衡平面之下的 $\alpha+\beta+\gamma$ 三相区,与单相区 α 、 β 、 γ 分别以成分变温线 mm' 、 nn' 、 pp' 相接触。合金冷至此区域时,若单相固溶体的固溶度随温度下降而减小,则单相固溶体中将会同时析出两个二次相: $\alpha \rightarrow \beta_1 + \gamma_1$, $\beta \rightarrow \alpha_1 + \gamma_1$, $\gamma \rightarrow \alpha_1 + \beta_1$ 。

图 5-106 为立体相图的分解图,为清晰起见有些相区未在图中画出。图中相同符号为同一点。

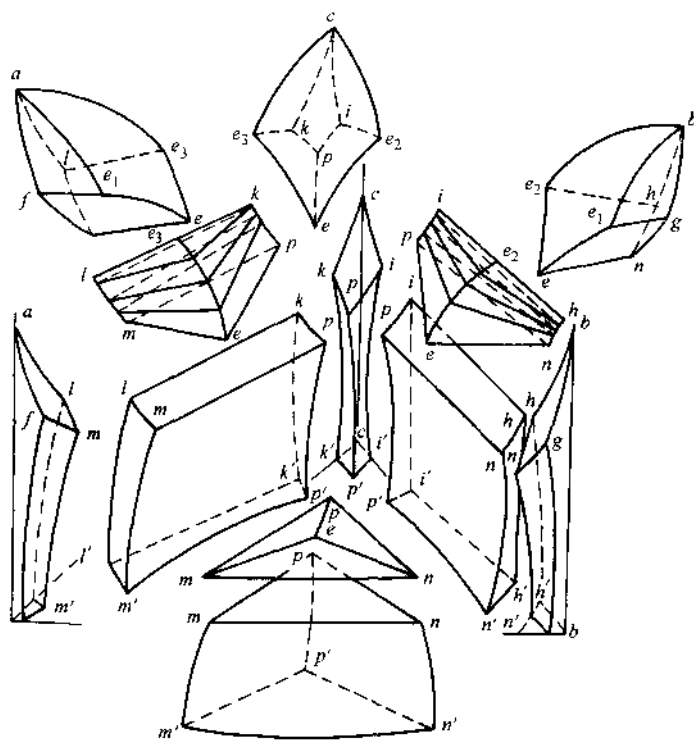


图 5-106 具有共晶型四相平衡反应相图的分解图

(2) 投影图及结晶过程分析 投影图是将立体的三元系相图分层次投影到浓度平面上的图形。用投影图可以方便地反映出各相区在浓度三角形上的位置,在实际问题的分析中经常用到。图 5-107 为共晶型四相平衡反应相图的投影图。

投影图的最上层为液相面,液相面的三条交线(液相线) e_1e 、 e_2e 、 e_3e 把液相面分成三个部分,这三个部分分别表示三个液固两相区 $L+\alpha$ 、 $L+\beta$ 、 $L+\gamma$ 在浓度

三角形上的最大成分范围 (图 5-107a)。固相面的投影区 $AfmlA$ 、 $BgnhB$ 、 $CipkC$ 及三相区的投影如图 5-107b 所示。三相区的投影区域 $fmeng$ 、 $hnepi$ 、 $kpeml$ ，分别表示能够发生 $L \rightarrow (\alpha + \beta)$ 、 $L \rightarrow (\beta + \gamma)$ 、 $L \rightarrow (\gamma + \alpha)$ 共晶型三相平衡反应的成分范围。

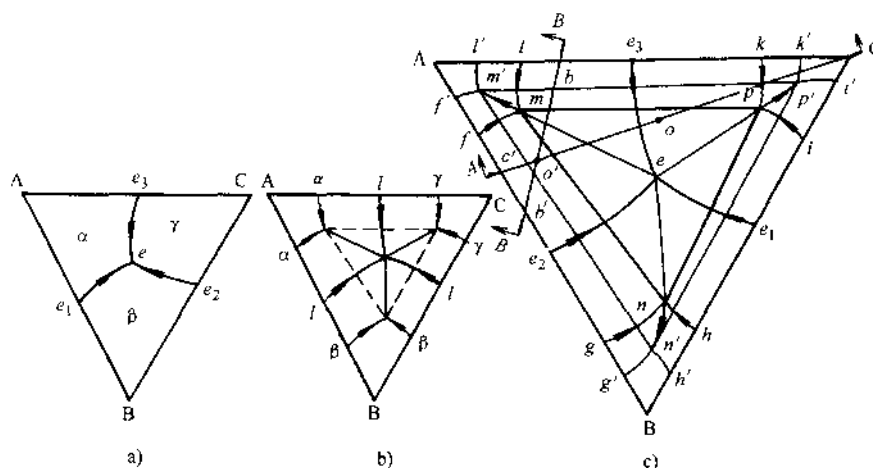


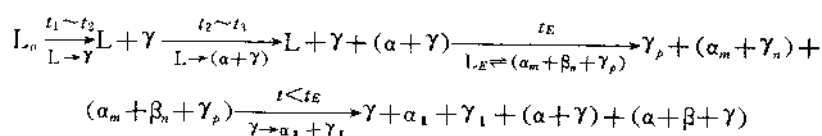
图 5-107 具有共晶型四相平衡反应相图的投影图
a) 液相区投影 b) 三相区投影 c) 完整投影图

图 5-107c 为完整的投影图，图中 mnp 为四相平衡平面区域， $m'n'p'$ 为 $(\alpha + \beta + \gamma)$ 三相区的室温截面。在图中成分变温线均用箭头标出降温方向。

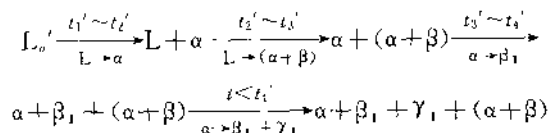
下面利用投影图并参考图 5-103 分析合金的凝固过程：

利用投影图分析合金的结晶过程，其方便之处就在于能够直接看出合金凝固过程中所经历的相区、发生的反应，而且各温度下合金组成相的成分变化及相对量也可以利用投影图进行确定。

从图 5-107c 所示 o 成分合金可以看出，该合金降温时先通过液相面进入 $L + \gamma$ 两相区，然后穿过 $L + \alpha + \gamma$ 三相区到达共晶型四相平面，在共晶型四相平面完成 $L \rightleftharpoons (\alpha + \beta + \gamma)$ 后进入固相三相区 $(\alpha + \beta + \gamma)$ 。图 5-108b 是通过合金成分点 o 所作的变温截面 $A-A$ ，位置见图 5-107c。结合此变温截面图上可以清楚的看出这一过程：



对于与 o 合金处于同一变温截面上的 o' 合金，从投影图及变温截面图可以看出，其凝固过程为：



由于 o' 成分合金未位于四相平衡平面之内, 所以在凝固过程中不发生共晶反应。

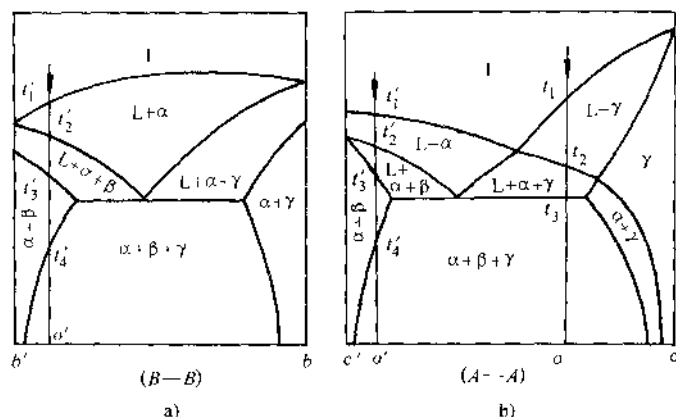


图 5-108 投影图上 $A-A$ 及 $B-B$ 变温截面

如果通过 o' 点再作一变温截面 $B-B$ (图 5-107c 及图 5-108a), 可以看出, 所得结论与前述相同。这实际上说明, 某合金的凝固经历, 不应因变温截面选取的不同而出现差异, 而且在 (过合金成分点的) 任一变温截面上, 合金组织转变所对应的温度也是完全相同的。参看图 5-108a、b, 这就可以根据实际需要或为分析问题方便, 选取合适的方位以截取最为简单的变温截面图来分析合金的组织转变过程。

合金凝固过程中各平衡相成分的变化, 只能在投影图上确定。下面仍以 o 点成分 (图 5-108b) 合金为例分析:

合金进入 $L + \gamma$ 两相区后, 随温度下降, 两平衡相 L 、 γ 的成分按蝴蝶形成分变化规律分别沿液相面和固相面变化, 当液相成分达图 5-

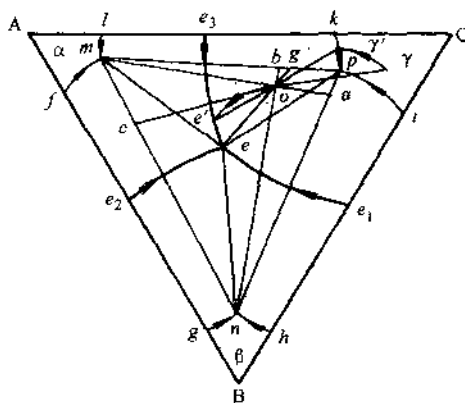


图 5-109 o 成分合金凝固时
各组成相的成分变化

109 中 e_3e 线上 e' 点时, γ 相的成分相应达 kp 线上 γ' 点, 此时对应的温度为图 5-108b 上的 t_2 。合金进入三相区 (图 5-108b 上 $t_2 \sim t_3$ 温度间隔), 液相发生共晶反应:

$L \rightarrow (\alpha + \gamma)$, 随温度下降, 共晶数量不断增多。在此温度范围内, L 相、 α 相及 γ 相的成分随温度降低分别沿成分变温线 e_3e 、 lm 、 kp 变化。至 t_e 温度 (图 5-108b 的 t_3), L 相、 α 相及 γ 相的成分分别达 e 、 m 、 p 点, 在此温度下, e 点成分的液相发生 $L_e \xrightarrow{T_e} (\alpha_m + \beta_n + \gamma_p)$ 的共晶型四相平衡转变, 反应完成后, 三相共晶组织的质量分数为 $w_{(\alpha+\beta+\gamma)} = \frac{oq}{eq} \times 100\%$ 。此时 α 相、 β 相及 γ 相的相对量也可由重心法则确定出:

$$w_\alpha = \frac{oa}{ma} \times 100\%; \quad w_\beta = \frac{ob}{nb} \times 100\%; \quad w_\gamma = \frac{oc}{pc} \times 100\%$$

当温度降至 t_e 以下, α 、 β 及 γ 相的成分将随温度下降分别沿 mm' 、 nn' 及 pp' 变化而发生脱溶反应。

以上分析的是平衡结晶过程。当降温速度不是十分缓慢 (非平衡凝固) 时, 会发生与二元系共晶反应类似的情况, 即共晶反应区扩大 (相当于二元系共晶线的延长), 使得原本在平衡结晶时不发生共晶反应的合金, 在非平衡凝固时出现共晶组织。如图 5-110 中虚线表示非平衡凝固时三相及四相区域的扩大。图中 o_1 及 o_2 合金在非平衡凝固条件下, 将出现两相或三相不平衡共晶组织。

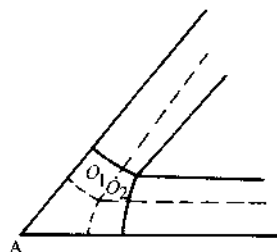


图 5-110 非平衡凝固时
三相、四相区的扩大

3. 液相面投影图

在投影图中, 液相面的投影图应用十分广泛。为了应用方便在图上常用细实线画出等温线, 液相线常用粗实线画出并用箭头标明其降温方向。液相线可把投影图分成若干个区域, 在每个区域一般只标出通过该区域的液相面时结晶出的初生晶。

三种不同类型的四相平衡反应具有不同的液相线的走向规律, 如图 5-111 所示。

利用液相线的不同走向规律, 也可方便地判断在三条液相线汇交处所对应的温度下发生的四相平衡反应。

图 5-112 为 Al-Cu-Mg 三元系富铝部分液相面的投影图。图中细实线为等温线。

从图中可以看出, 整个液相面由七个部分组成, 因此, 对应的初生相也有七个: α 相 (以铝为基的固溶体)、 θ (CuAl_2)、 β (Mg_2Al_3)、 γ ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$)、 s (CuMgAl_2)、 T ($\text{Mg}_{32}(\text{Al}, \text{Cu})_{49}$)、 Q ($\text{Cu}_3\text{Mg}_6\text{Al}_7$)。

液相线的汇交点共有四个 E_F 、 P_1 、 E_V 、 P_2 , 对应四个四相平衡转变, 根据图 5-111 所示规律, 可以判断出这些反应是:

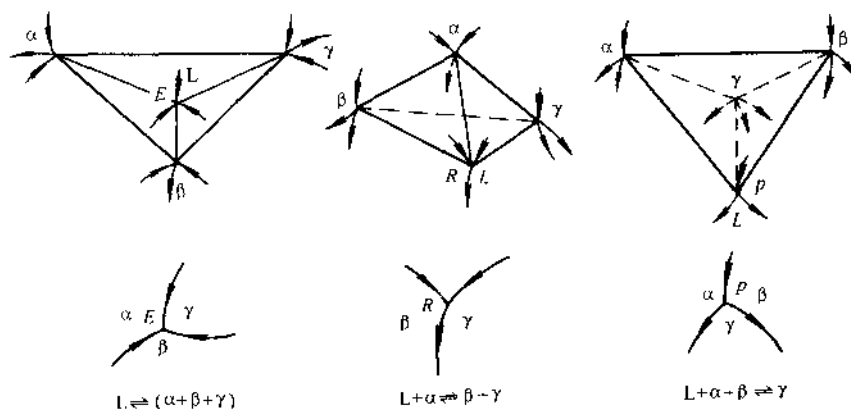
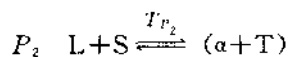
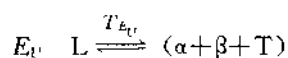
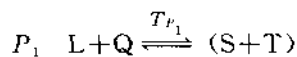
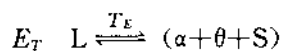


图 5-111 不同类型的四相平衡反应液相线的走向规律



七、三元系相图实例分析

1. Fe-C-Cr 三元系变温截面图分析

图 5-113 为 $w_{Cr}=13\%$ 的 Fe-C-Cr 三元系垂直截面图，图中出现六个单相： α 、 γ 、 C_1 、 C_2 、 C_3 和 L 相，分别代表铁素体、奥氏体和三种不同类型的合金碳化物，即 C_1 为 $(Fe, Cr)_7C_3$ ， C_2 为 $(Fe, Cr)_{23}C_{10}$ ， C_3 为 $(Fe, Cr)_9C_4$ 。

从图中可以看出，共有八个三相区： $L + \alpha + \gamma$ ， $L + \gamma + C_1$ ， $\gamma + C_1 + C_2$ ， $\gamma + C_1 + C_3$ ， $\alpha + \gamma + C_1$ ， $\alpha + \gamma + C_2$ ， $\alpha + C_1 + C_2$ ， $\alpha + C_1 + C_3$ 。这些三相区中只有相图左上角的 $L + \alpha + \gamma$ 三相区可以用其截面形状判断为 $L + \alpha \rightarrow \gamma$ 的两相包晶转变，其余三相区均不能

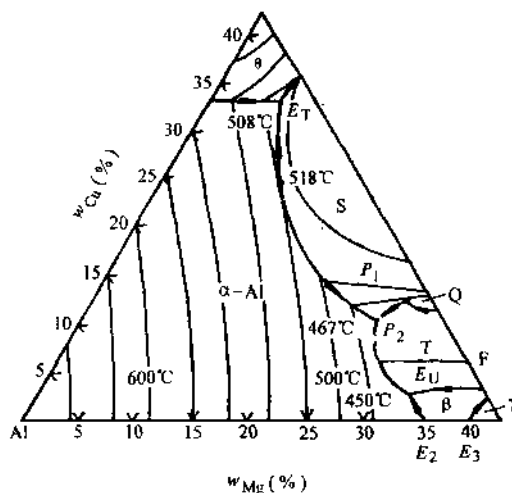


图 5-112 Al-Cu-Mg 三元系液相图投影图

直接判断。但其中有些三相区，如 $\gamma + C_2 + C_1$ ， $\alpha + \gamma + C_1$ ，及 $\alpha + \gamma + C_2$ 可以用反应的可能性对其转变类型进行分析，如 $\gamma + C_2 + C_1$ 三相区，此三相区上邻为 $\gamma + C_1$ 两相区，下邻为 $\gamma + C_2$ 两相区。由图 5-113 可以看出，处于 $\gamma + C_1$ 两相状态的合金，缓冷经过三相区并冷至 $\gamma + C_2$ 两相区时，合金的组织由 $\gamma + C_1$ 转变为 $\gamma + C_2$ ，说明合金经过三相区时 C_1 消失而 C_2 生成，所以在 $\gamma + C_1 + C_2$ 三相区中发生的反应只有两种可能： $\gamma + C_1 \rightarrow C_2$ 或 $C_1 \rightarrow \gamma + C_2$ 。比较 C_1 、 C_2 及 γ 相中的碳含量， C_1 中碳的摩尔分数为 $\frac{3}{7+3} = 30\%$ ， C_2 为 $\frac{6}{23+6} \approx 20.7\%$ ， γ 相的碳含量应为三者中最低。由于反应相不可能分解成两个含碳量均低于它的生成相，故 $C_1 \rightarrow \gamma + C_2$ 转变不成立，由此可以判断此三相区的正确反应应是 $\gamma + C_1 \rightarrow C_2$ 的包析转变。利用相同方法可判断出， $\alpha + \gamma + C_1$ 三相区的反应为 $\gamma \rightarrow \alpha + C_1$ 型共析转变， $\alpha + \gamma + C_2$ 三相区为 $\gamma \rightarrow \alpha + C_2$ 型共析转变。

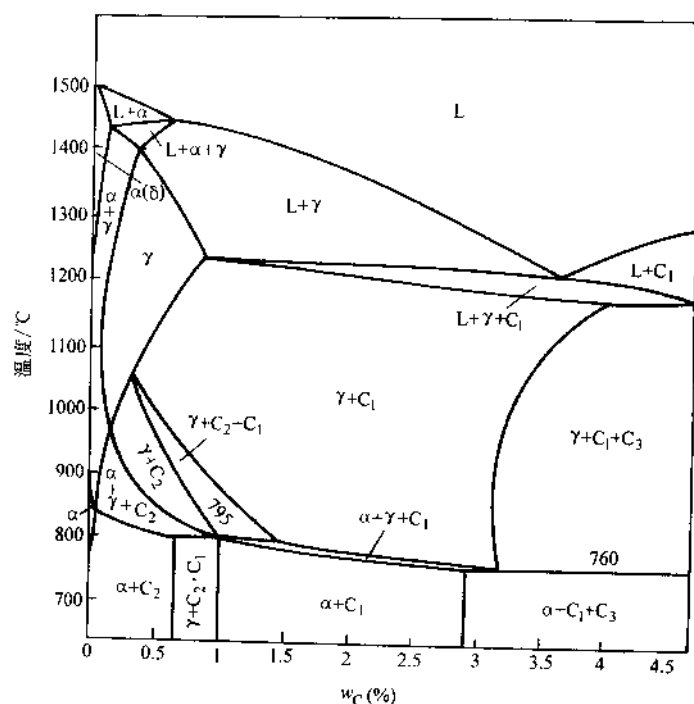


图 5-113 w_{Cr} 为 13% 的 Fe-Cr-C 三元系的垂直截面

图中有三条水平线，表示有三个四相平衡反应，它们中只有 795°C 的四相平衡反应可以根据相邻相区的接触情况判断出： $\gamma + C_2 \xrightarrow{795^\circ\text{C}} \alpha + C_1$ 。

图中各转变见表 5-9。

2. Fe-An-SiO₂ 三元系相图分析

图 5-114a 是一个以稳定化合物 Fo (镁橄榄石)、An (钙长石)、 SiO_2 为组元的三元系相图。图中其他符号: Pr (MgSiO_3) — 原顽火辉石, Sp (MgAl_2O_4) — 尖晶石, Cr (SiO_2) — 方石英, Fo (Mg_2SiO_4)、An ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$)。

从图可以看出, 液相线的汇聚点有三个, D、R、E, 从汇聚点处液相线的走向可以判断出有三个四相平衡反应: $L + \text{Sp} \xrightleftharpoons{T_D} \text{Fo} + \text{An}$; $L + \text{Fo} \xrightleftharpoons{T_R} \text{Pr} + \text{An}$; $L \xrightleftharpoons{T_E} \text{An} + \text{Pr} + \text{Cr}$ 。

下面以成分 x 为例, 分析结晶过程:

成分为 x 的原始液相在降温过程中达到液相面时, 开始结晶出 Fo, 系统呈现 $L \rightleftharpoons \text{Fo}$ 两相平衡, Fo- x 为共轭连线 (图 5-

表 5-9 Fe-Cr-C 三元系 $w_{\text{Cr}}13\%$ 垂直截面图中各相区发生的转变

两相平衡区	三相平衡区	四相平衡水平线
$L \rightleftharpoons \alpha$	$L + \alpha \rightleftharpoons \gamma$	$L + C_1 \xrightleftharpoons{1177^\circ\text{C}} \gamma + C_3$
$L \rightleftharpoons \gamma$	$L \rightleftharpoons \gamma + C_1$	$\gamma + C_2 \xrightleftharpoons{795^\circ\text{C}} \alpha + C_1$
$L \rightleftharpoons C_1$	$\gamma \rightleftharpoons \alpha + C_1$	$\gamma + C_1 \xrightleftharpoons{760^\circ\text{C}} \alpha + C_3$
$\alpha(\delta) \rightleftharpoons \gamma$	$\gamma + C_1 \rightleftharpoons C_2$	
$\gamma \rightleftharpoons C_1$	$\gamma \rightleftharpoons \alpha + C_2$	
$\gamma + C_2$	$\gamma + C_1 \rightleftharpoons C_3$	
$\alpha \rightleftharpoons C_1$	$\alpha \rightleftharpoons C_1 + C_2$	
$\alpha \rightleftharpoons C_2$	$\alpha \rightleftharpoons C_1 + C_3$	

114b)。继续降温, 液相成分沿共轭连线的延长线由 x 点趋向 a 点, 刚刚到达 a 点时, 共轭连线为 Fo- a (图 5-114b), 按杠杆定律可算出此时液相的相对量为 $\frac{x-\text{Fo}}{a-\text{Fo}} \times 100\%$ 。自 a 点开始, 系统进入三相区 $L + \text{Fo} + \text{Pr}$, Pr 开始生成, Pr 的成分点在 En (MgSiO_3)。随温度下降, 液相沿液相线 $r-R$ 变化 (图 5-114c)。L + Fo + Pr 三相区的反应可用下述简单方法判断: 在投影图中, 若反应相的成分变温线 (此例中的液相线 $r-R$) 在共轭三角形之外时 (图 5-114c) 为包晶型转变, 若处于共轭

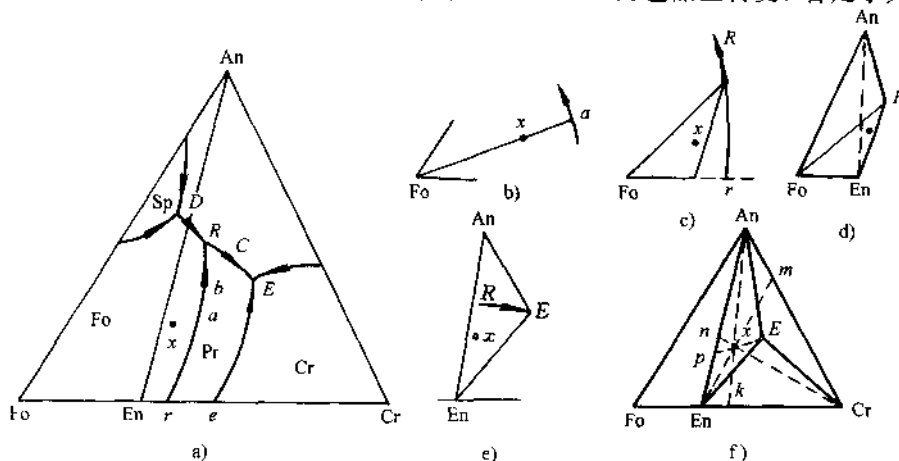
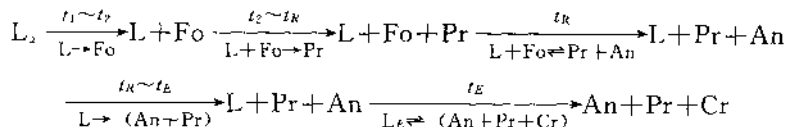


图 5-114 镁橄榄石-钙长石-石英的三元系相图及结晶过程分析

三角形之内(见图 5-114e 中 $R-E$ 线)则为共晶型转变。由此可知,系统经过三相区 $L+Fo+Pr$ 三相区时,其反应是 $L+Fo \rightarrow Pr$ (En) 的两相包晶反应。

继续降温液相成分沿 $r-R$ 趋向 R ,在 R 点出现四相平衡 $L_R+Fo+Pr+An$,连结此四相的成分点构成四相平衡平面(图 5-114d),根据此四相平面的形状或 R 点三条液相线的走向,可以判断出四相平衡反应式为: $L_R+Fo \xrightarrow{T_R} Pr+An$,反应完成后 Fo 消失,系统进入 $L+Pr+An$ 三相区,用与上述相同方法可知,在此三相区中发生 $L \rightarrow Pr+An$ 的两相共晶反应(图 5-114e)。

剩余液相 L 沿曲线 $R-E$ 趋于 E 点,液相成分达 E 点时,成分为 E 的液相便发生共晶型四相平衡反应: $L_E \xrightarrow{T_E} (An+En+Cr)$,共晶反应完成后,系统进入 $An+En+Cr$ 三相区。至此整个结晶过程完成,过程重述如下:



三相共晶的相对量可由重心法则确定: $\frac{x-P}{E-P} \times 100\%$ (图 5-114e)。整个结晶过程完成后的三个组成相 An 、 Pr 、 Cr 的相对量可在三角形 $An-En-Cr$ 中用重心法则求出:

$$w_{Pr} = \frac{x-m}{En-m} \times 100\%$$

$$w_{Cr} = \frac{x-n}{Cr-n} \times 100\%$$

$$w_{An} = \frac{x-k}{An-k} \times 100\%$$

习 题

- 按不同特点分类,固溶体可分为哪几种类型?影响置换固溶体固溶度的因素有哪些?
- 影响固溶体的无序、有序和偏聚的主要因素是什么?
- (1) 间隙化合物与间隙固溶体有何根本区别?
(2) 下列中间相各属什么类型?指出其结构特点及主要控制因素:

MnS 、 Fe_3C 、 Mg_2Si 、 SiC 、 $Cu_{31}Zn_8$ 、 Fe_4N 、 WC 、 $Cr_{23}C_6$

- 陶瓷材料中的固溶方式与金属相比有何不同?影响陶瓷材料中离子代换或固溶度的因素有哪些?

5. 铋(熔点为 271.5°C)和锑(熔点为 630.7°C)在液态和固态时均能彼此无限互溶, $w_{Bi}=50\%$ 的合金在 520°C 时开始结晶出成分为 $w_{Sb}=87\%$ 的固相。 $w_{Bi}=80\%$ 的合金在 400°C 时开始结晶出成分为 $w_{Sb}=64\%$ 的固相。根据上述条件,

- 绘出 $Bi-Sb$ 相图,并标出各线和各相区的名称。

(2) 从相图上确定含锡量为 $w_{\text{Sn}} = 40\%$ 合金的开始结晶和结晶终了温度, 并求出它在 400°C 时的平衡相成分及相对量。

6. 根据下列实验数据绘出概略的二元共晶相图: 组元 A 的熔点为 1000°C , 组元 B 的熔点为 700°C ; $w_{\text{B}} = 25\%$ 的合金在 500°C 结晶完毕, 并由 73.33% 的先共晶 α 相和 26.67% 的 $(\alpha + \beta)$ 共晶体组成; $w_{\text{B}} = 50\%$ 的合金在 500°C 结晶完毕后, 则由 40% 的先共晶 α 相与 60% 的 $(\alpha + \beta)$ 的共晶体组成, 而此合金中的 α 相总量为 50%。

7. 根据下列条件绘制 A-B 二元相图。

已知 A-B 二元相图中存在一个液相区 (L) 和七个固相区 (α 、 β 、 γ 、 δ 、 μ 、 ϵ 、 ξ), 其中 α 、 β 、 γ 、 δ 、 μ 是以纯组元为基的固溶体, ϵ 和 ξ 是以化合物为基的固溶体 (中间相), ϵ 相中含 B 量小于 ξ 相中的含 B 量。相图中存在下列温度, 且 $T_1 > T_2 > T_3 > \dots > T_{11}$, 其中 T_1 、 T_4 分别为纯组元 A 和 B 的熔点; T_2 、 T_7 、 T_{10} 为同素异构转变温度; T_3 为熔晶转变温度; T_5 为包晶温度; T_6 为共晶转变温度; T_8 为共析转变温度; T_9 、 T_{11} 为包析转变温度。

8. (1) 应用相律时须考虑哪些限制条件?

(2) 试指出图 5-115 中的错误之处, 并用相律说明理由, 且加以改正。

9. 分析 $w_{\text{C}} = 0.2\%$ 的铁-碳合金从液态平衡冷却至室温的转变过程, 用冷却曲线和组织示意图, 说明各阶段的组织, 并分别计算室温下的相组成物及组织组成物的相对量。

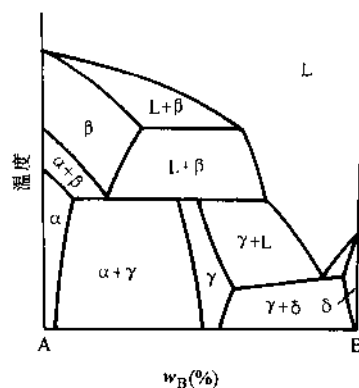


图 5-115 习题 8 图

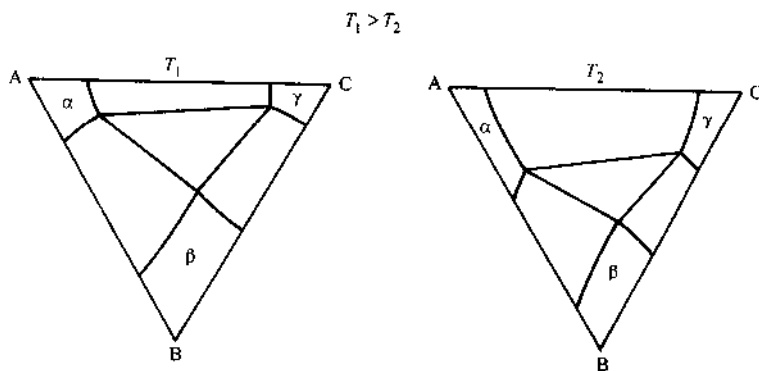


图 5-116 习题 13 图

10. 计算 $w_{\text{C}} = 3\%$ 的铁-碳合金室温下莱氏体的相对量; 组织中珠光体的相对量; 组织中共析渗碳体的相对量。

11. 利用 Fe-Fe₃C 相图说明铁-碳合金的成分、组织和性能之间的关系。

12. 试比较匀晶型三元相图的变温截面与二元匀晶相图的异同。

13. 图 5-116 中为某三元合金系在 T_1 、 T_2 温度下的等温截面。若 $T_1 > T_2$ ，此合金系中存在哪种三相平衡反应？

14. 利用所给出的 Fe-Cr-C 系 $w_C \sim 17\%$ 的变温截面。

(1) 填写图 5-117 上空白相区。

(2) 从截面上能判断哪一些三相区的三相反应？用什么方法？是什么反应？

(3) 分析 $w_C = 1.2\%$ 的合金平衡凝固过程。

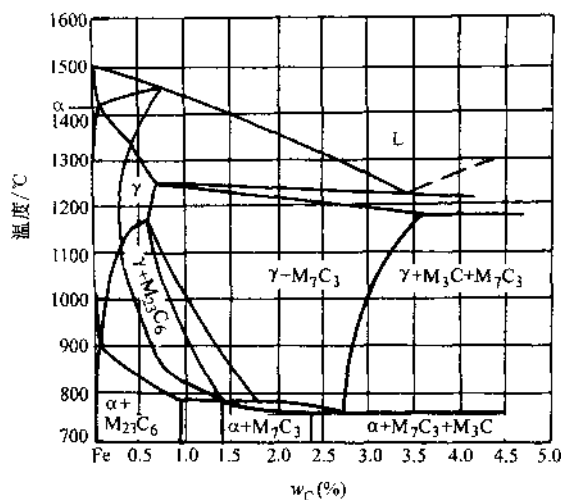


图 5-117 习题 14 图

参考文献

- 1 石德珂, 沈莲. 材料科学基础. 西安: 西安交通大学出版社, 1995
- 2 胡庚祥. 金属学. 上海: 上海科学技术出版社, 1981
- 3 侯增寿, 卢光熙. 金属学原理. 上海: 上海科学技术出版社, 1990
- 4 崔忠圻. 金属学热处理. 北京: 机械工业出版社, 1989
- 5 余宗森, 田中卓. 金属物理. 北京: 冶金出版社, 1982
- 6 罗谷风. 结晶学导论. 北京: 地质出版社, 1985
- 7 刘孟慧. 造岩矿物学. 山东: 石油大学出版社, 1991
- 8 穆克敏, 李树勋. 结晶岩岩石物理化学. 北京: 地质出版社, 1988
- 9 徐祖耀. 金属材料热力学. 北京: 科学出版社, 1981
- 10 萨尔满·H, 舒尔兹·H. 黄照柏译. 陶瓷学 (上册: 基本理论及重要性质). 北京: 轻工业出版社, 1989

第六章 材料的凝固与气相沉积

材料从液态到固态的转变过程通常称为凝固。在工业生产上有钢锭与铸件的凝固,连续铸造和熔化焊的凝固。研究它们的结晶过程以及影响与控制生产质量的因素,是十分重要的。本章以讨论金属与合金的凝固为主,它们在凝固后一般为晶体,但也必须涉及非晶态。合金在极快冷速下可呈非晶态;玻璃的凝固为非晶态;热固性塑料、橡胶冷凝后为非晶态;热塑性塑料有些为非晶态,有的为部分晶态。另外,现今材料的制备方法很多,不能局限于传统的冶金工程。材料的凝固与气相沉积是目前制备材料的两种主要类型。为此,本章增添了材料的气固转变,以及用气相沉积方法制备材料,如半导体硅芯片的外延生长、碳纤维的制造、纳米材料的获得等。

第一节 材料凝固时晶核的形成

一、均匀形核

材料的结构转变,无论是液-固转变、气-固转变,还是固态下的转变,都必须满足热力学条件。由热力学第二定律可知,只有使系统自由能降低的过程,转变才会自动进行。转变的热力学判据是

$$\Delta G < 0 \quad G = H - TS \quad G \text{ 称为吉布斯自由能}^{(1)}$$

式中, H 是焓; T 是热力学温度; S 是熵。由上式可得

$$\frac{dG}{dT} = \frac{dH}{dT} - S - T \frac{dS}{dT} \quad (6-1)$$

在可逆过程中 $dS = \delta Q/T$, 式 (6-1) 可改写为

$$\frac{dG}{dT} = \frac{dH}{dT} - S - \frac{\delta Q}{dT}$$

恒压条件下, $dH = \delta Q$, 于是

$$\frac{dG}{dT} = -S \quad (6-2)$$

由于熵恒为正值,且随温度升高而增大,所以自由能随温度升高而减小。另外,由于液态金属原子排列的混乱程度比固态金属大得多,故前者熵值比后者大,因而对同一金属而言,其液态自由能随温度变化的曲线斜率比固态大,此二曲线必有

(1) 以下简称吉布斯自由能为自由能,并规定用 G 符号。

一交点,如图 6-1 所示。图中交点所对应的温度就是金属的理论凝固温度 T_m ,也就是金属的熔点。在此温度下,液相自由能 (G_L) 与固相自由能 (G_S) 相等,液相和固相处于平衡状态。只有当熔液温度低于 T_m 时,才能使 $G_S < G_L$, $\Delta G = G_S - G_L < 0$,液相才能自发地转变为固相。 ΔG 的大小是转变驱动力大小的标志。

ΔG 的大小决定于什么呢?如单位体积液相和固相自由能的差为 ΔG_v , $\Delta G_v = G_S - G_L$,则根据自由能的定义,可得出

$$\Delta G_v = (H_S - H_L) - T(S_S - S_L) \quad (6-3)$$

由于在恒压条件下 $(H_S - H_L) = -L_m$,而在理论凝固温度时 $\Delta G_v = 0$,故有 $(S_S - S_L) = -\frac{L_m}{T_m}$,代入式 (6-3) 得

$$\Delta G_v = -L_m + \frac{TL_m}{T_m} = -L_m \left(\frac{T_m - T}{T_m} \right) = -\frac{L_m \Delta T}{T_m} \quad (6-4)$$

式中, L_m 为熔化潜热,即由固相转变为液相时需吸收的热量。物理化学规定,吸热为正值,放热为负值,故 $\Delta G_v < 0$ 。对金属,一般的熔化潜热只有蒸发潜热的 3%~4%,这说明在变为液态时原子键改变不大,而当变为气态时,原子键则遭到完全的破坏。式中 ΔT 称为过冷度,即理论凝固温度与实际凝固温度之差。公式 (6-4) 表明,液态凝固时必须要有有一定的过冷度。过冷度越大, ΔG_v 的绝对值越大,凝固的驱动力也越大。

但是,并不是只要低于 T_m 的任何温度液态转变为固态的过程都能发生,液相中要能形成固相的晶核,必须要达到一临界过冷度。这是因为一旦熔液中有晶胚出现时,就需考虑体系总自由能的变化,而不单纯是体积自由能了。

设晶胚为球形,半径为 r ,单位体积自由能为 ΔG_v ,晶胚单位面积表面能为 σ ,则体系总自由能的变化为

$$\Delta G = -\Delta G_v \frac{4}{3} \pi r^3 + \sigma 4 \pi r^2 \quad (6-5)$$

式中,第一项体积自由能使体系自由能降低;第二项表面能恒为正值,使体系自由能升高。这两项的合成结果如图 6-2 所示。

可见,在每一过冷度下,晶核有一临界尺寸

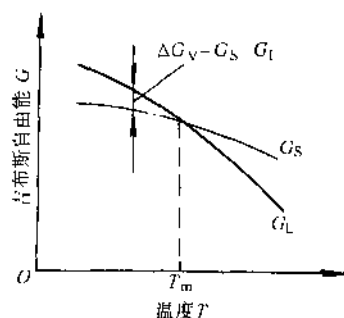


图 6-1 液态和固态的吉布斯自由能-温度曲线

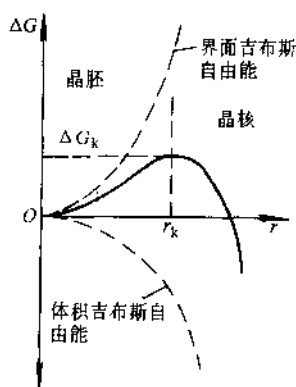


图 6-2 晶核半径与 ΔG 的关系

r_k 。当 $r < r_k$ 时, 生成的晶胚是使体系自由能升高的, 因而不稳定, 要溶解掉。当 $r > r_k$ 时, 方能使体系自由能降低, 因而它是稳定的, 可以进一步长大, 只有 $r > r_k$ 的晶体才称为晶核。临界晶核尺寸 r_k 可由以下计算过程求出:

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = -\Delta G_v 4\pi r^2 + \sigma 8\pi r$$

令 $\frac{d(\Delta G)}{dr} = 0, r = r_k$, 则有

$$r_k = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v} \quad (6-6)$$

形成临界晶核时, 体系总自由能的变化, 可将式(6-6)代入式(6-5)求得

$$\Delta G_k = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (6-7)$$

ΔG_k 称为临界晶核形成功。因为临界晶核表面积 A_k 为 $4\pi r_k^2 = \frac{16\pi\sigma^2}{(\Delta G_v)^2}$,

故有
$$\Delta G_k = \frac{1}{3} A_k \sigma \quad (6-8)$$

这就是说, 临界晶核形成功等于表面能的 1/3。这意味着形成临界晶核时, 液、固两相体积自由能差值只能补偿表面能的 2/3, 而另外的 1/3 则靠系统自身存在的能量起伏来补偿。

由于
$$\Delta G_v = -\frac{L_m \Delta T}{T_m}$$

故式(6-6)、式(6-7)又可用过冷度表达为

$$r_k = \frac{2\sigma T_m}{L_m \Delta T} \quad (6-9)$$

$$\Delta G_k = \frac{16\pi\sigma^3 T_m^2}{3(L_m \Delta T)^2} \quad (6-10)$$

以上我们是从热力学的观点来分析晶核的形成。形成晶核的物理图像是怎样的呢? 原来, 在液态中原子的排列并不像气体分子那样是任意的、不规则的, 它在短程范围内排列还是有序的, 对熔化潜热的测定已证实了这点, 它只有蒸发潜热的 3%~4%。据计算 1mm^3 的 Cu 在熔点时约含 10^{20} 个原子, 平均含有半径为 0.3nm (约 10 个原子) 的原子团 10^{15} 个, 含有半径为 0.6nm (约 100 个原子) 的原子团只有 10 个, 因为 r_k 、 ΔG_k 随 ΔT 的增加而减小, 而过冷度增加产生尺寸大的原子团的机率也越大, 如图 6-3 所示。当 r_{\max} 达到 r_k 时就可能成为晶

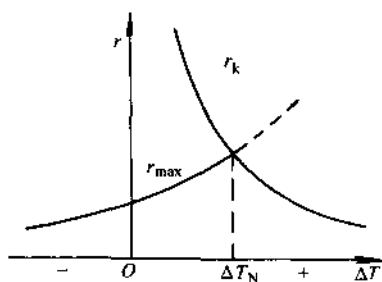


图 6-3 临界晶核 r_k 原子团最大尺寸 r_{\max} 与过冷度的关系

核。图中两曲线的交点即为临界过冷度 ΔT_k ，低于临界过冷度的那些小尺寸原子团，虽然为数很多，终因不稳定而被溶解或消失，只有少数尺寸大的原子团 ($r > r_k$) 才能成为晶核。

例题 试估计 1mm³ Cu 在熔点时，液体中分别含有半径尺寸为 10 个原子、60 个原子、100 个原子的原子团有多少？假定原子团为球形，Cu 原子体积为 $1.6 \times 10^{-29} \text{m}^3$ ，界面能 γ_{SL} 为 $0.177 \text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ ， $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ ， $T_m = 1356 \text{K}$ 。

解 液体中由于热的能量起伏会出现一些大小不等的不规则原子团，它们时而出现时而消失。出现尺寸为 r 的原子团 n_r 的几率为

$$n_r = n_0 \exp \left\{ \frac{-\Delta G_r}{kT_m} \right\} \quad (6-11)$$

式中， n_0 为系统总的原子数； ΔG_r 为生成尺寸为 r 的原子团引起体系自由能的变化，即按 $\Delta G_r = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \gamma_{\text{SL}}$ 计算。

$$\text{在熔点，} \Delta G_V = 0, \text{ 所以 } \Delta G_r = 4\pi r^2 \gamma_{\text{SL}} \quad (6-12)$$

尺寸为 r 的原子团含 n_c 个原子，原子体积为 Ω ，即 $\frac{4}{3}\pi r^3 = n_c \Omega$ 代入式 (6-

$$12) \quad \Delta G_r = 4\pi \left(\frac{3\Omega n_c}{4\pi} \right)^{2/3} \gamma_{\text{SL}}$$

今有 $\Omega = 1.6 \times 10^{-29} \text{m}^3$ ， $\gamma_{\text{SL}} = 0.177 \text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ ，故得 $\Delta G_r = (5.435 \times 10^{-26}) n_c^{2/3}$

对 1mm³ 的 Cu， $n_0 = 6.25 \times 10^{19}$ 原子

将 n_0 、 ΔG_r 代入式 (6-11)：当 $n_c = 10$ 个原子， $n_r = 9 \times 10^{13}$ 个原子团/mm³

当 $n_c = 60$ 个原子， $n_r = 3$ 个原子团/mm³

当 $n_c = 100$ 个原子， $n_r = 4 \times 10^{-8}$ 个原子团/mm³

可见，尺寸较大的原子团在熔点时存活极少，要能成为晶核能够进一步长大的原子团至少要包含 100~200 个原子。这只有增加过冷度，使尺寸较大的原子团才能形成。如图 6-3，当 r_{max} 随着过冷度增加，达到临界晶核尺寸时即可变为晶核。

二、形核率

形核率是单位时间、单位体积中形成的晶核数，其单位为 $1/(\text{s} \cdot \text{cm}^3)$ 。从热力学考虑，那些具有临界晶核尺寸并能克服临界晶核形成功 ΔG_k 的微小体积，其出现的几率为 $\exp \frac{-\Delta G_k}{kT}$ ；但是要形成稳定的晶核，还必须要有原子从液相中转移到晶核表面上使之成长。原子扩散到晶核表面，必须要克服能垒 ΔG_A （常称为激活能）。原子能克服能垒 ΔG_A 的几率为 $\exp \frac{-\Delta G_A}{kT}$ ，因此形核率 N 取决于这两项的乘积，即

$$N = B \exp \frac{-\Delta G_k}{kT} \exp \frac{-\Delta G_A}{kT} \quad (6-13)$$

值得注意的是, 式 (6-13) 中第一项是随过冷度增加而急剧增加的, 因为 ΔG_k 与 ΔT^2 成反比; 而第二项中的激活能 ΔG_A 对温度变化不大敏感。因此, 过冷度小时形核率受 $\exp \frac{-\Delta G_k}{kT}$ 所控制, 过冷度大时则主要取决于 $\exp \frac{-\Delta G_A}{kT}$ 。这两项合成的曲线示意如图 6-4a 所示。

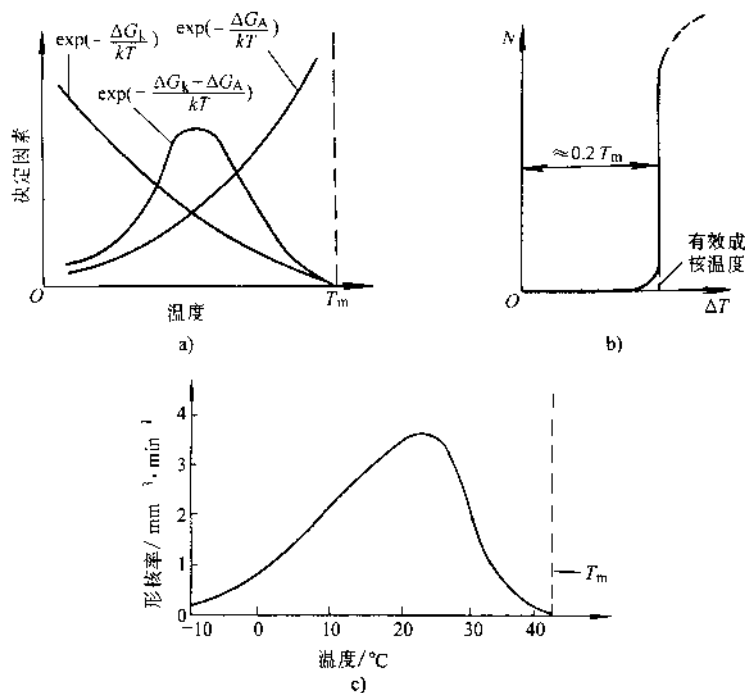


图 6-4 形核率与过冷度的关系

a) 决定因素 b) 金属 c) 有机物质 Salol[⊙]

由于液态金属很难过冷, 要使它不凝固是很困难的, 这表明式 (6-13) 中的第二项很难构成液态金属的形核障碍。实验表明, 液态金属在一定过冷度下形核率就急剧增加, 很快就结晶完毕。在实验室里, 为使液态金属达到很大的过冷度, 把液体金属分散成许多小液滴, 这些小液滴可在相当大的过冷度下结晶。滕布尔 (Turnbull) 指出, 对多数金属小液滴的临界过冷度约为 $0.2T_m$ (T_m 为金属的熔点, 单位为 K), 即使在这样大的过冷度下, 金属仍显示出其强烈的结晶倾向, 而未表现出有被减缓或抑止的特征 (图 6-4b)。但是, 对某些材料, 如有机物质则有可能过冷导致形核率曲线呈现一极值。例如赛璐璐 (Salol) 在 40°C 以下开始凝固, 其形核率在 24°C 时最大, 进一步增加过冷度, 形核率减慢, 在 -10°C 以下形核渐渐

⊙ Salol 为商品名, 化学名为苯基水杨酸盐。

终止 (图 6-4c)。

三、非均匀形核

以上讨论的是均匀形核情况。均匀形核是在液体内部由于过冷而自发形核,在液体内部各处形核的机率都是一样的,液体内并不存在一些有利于形核的位置。均匀形核需要很大的过冷度。根据滕布尔的试验,纯铁小液滴结晶时的过冷度为 295°C,但在工业生产中铁液的结晶只有几度的过冷度。钢锭模或铸件砂模的模壁以及铁液中的固体杂质,为铁液晶核的产生提供了有利的表面,减小了界面能,因而使晶核形成功减小,临界晶核的过冷度大大减小。液体在模壁或杂质表面上形核,就称为非均匀形核。

设晶核以球冠状形成于基底 (模壁或杂质表面) B 上,若以 $\sigma_{L/S}$ 、 $\sigma_{S/B}$ 、 $\sigma_{L/B}$ 分别表示液-固相晶核、晶核-基底、液相-基底间单位面积的表面张力,晶核的表面积为 $A_{L/S}$,晶核-基底的界面积为 $A_{S/B}$,晶核的球冠体积为 V ,如图 6-5 所示,则有

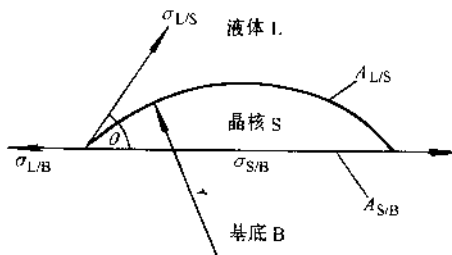


图 6-5 非均匀形核示意图

$$A_{L/S} = 2\pi r^2 (1 - \cos\theta) \quad (6-14)$$

$$A_{S/B} = \pi r^2 \sin^2\theta \quad (6-15)$$

$$V = \pi r^3 \frac{(2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta)}{3} \quad (6-16)$$

液体、晶核、基底三者之间的表面张力关系为

$$\sigma_{L/B} = \sigma_{S/B} + \sigma_{L/S} \cos\theta \quad (6-17)$$

参照均匀形核时体系自由能的变化,非均匀形核应为

$$\Delta G_{\#} = -V\Delta G_V + \sigma_{L/S}A_{L/S} + (\sigma_{S/B} - \sigma_{L/B})A_{S/B} \quad (6-18)$$

将式 (6-14)、式 (6-15)、式 (6-16)、式 (6-17) 代入式 (6-18), 则有

$$\begin{aligned} \Delta G_{\#} &= \left(\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_V + 4\pi r^2 \sigma_{L/S} \right) \left(\frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right) \\ &= \Delta G_{\#} S(\theta) \end{aligned} \quad (6-19)$$

式中

$$S(\theta) = \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \quad (6-20)$$

式 (6-19) 表明非均匀形核的形核功表达式与均匀形核很相似,两者只差一形状因子 $S(\theta)$, $0 \leq S(\theta) \leq 1$ 。例如,当 $\theta = 10^\circ$, $S(\theta) = 10^{-4}$,非均匀形核的临界形核功较之均匀形核已经微不足道了。当 $\theta = 30^\circ$, $S(\theta) = 0.02$, $\Delta G_{\#}$ 还是很小;即使 $\theta = 90^\circ$, $S(\theta) = 0.5$ 。这里有两个极端情况, $\theta = 0^\circ$, 即非均匀形核已毋庸形核功了, $\Delta G_{\#} = 0$; 另一种情形, $\theta = 180^\circ$, $S(\theta) = 1$, 模壁或杂质表面对形核没有帮助,实际上就是均匀形核。

在式(6-19)中,如令 $\frac{d(\Delta G_{\#})}{dr}=0$,可求得非均匀形核的临界半径为

$$r_k = -\frac{2\sigma}{\Delta G_v} \quad (6-21)$$

因此,非均匀形核时虽然临界晶核的形核功减小了,但晶核的临界半径没有变,它不受模壁的影响,只取决于过冷度,如图 6-6 所示。

从上面的分析可知,非均匀形核的晶核形成的大小主要取决于 $S(\theta)$, θ 称接触角或浸润角, θ 越小对形核越有利。那么,究竟什么因素影响 θ 的大小呢?由 $\cos\theta = (\sigma_{L,B} - \sigma_{S,B})/\sigma_{L,S}$ 可知,当 $\sigma_{L,B}$ 越小,并且 $\sigma_{L,B}$ 越接近 $\sigma_{L,S}$, $\cos\theta$ 越接近于1, θ 角就越小。显然,要使基底与晶核间的界面能减小,只有使杂质与晶核的晶体结构、原子间距等方面十分近似,如能寻找出这样的杂质来作为非自发形核的结晶核心,就能控制整个的结晶过程。在这方面,人们已经取得了一些成功的经验。例如人工降雨,就是用飞机或开炮发射播撒 AgI 粒子。因空中云层的水滴结冰时,冰的晶体结构为密排六方,晶格常数 $a=0.452\text{nm}$, $c=0.736\text{nm}$,而 AgI 也为密排六方结构,晶格常数 $a=0.458\text{nm}$, $c=0.749\text{nm}$ 。所以,AgI 是理想的催化剂,为过冷水滴结成冰块提供了人工的非自发形核核心,使在很小的过冷度下就能降雨。

非自发形核问题,可用图 6-7 来概括。由于在同样过冷度下非自发形核的形成功小,使非自发形核形成功与过冷度的关系曲线左移。如以均匀形核的形成功为标准,那么,非均匀形核就可在很小的过冷度下发生。

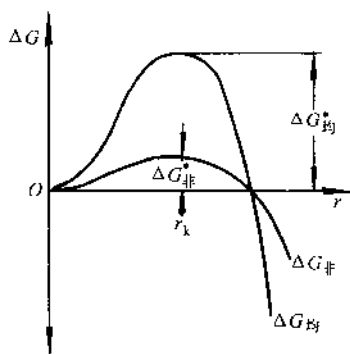


图 6-6 非均匀形核,形核功减小但临界半径不变

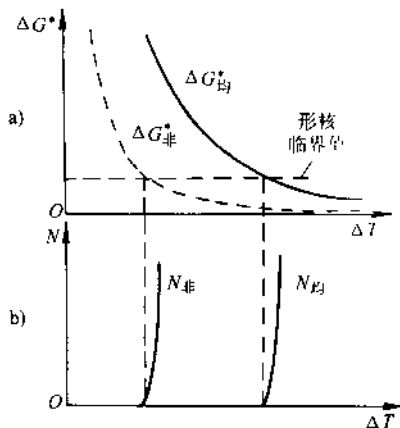


图 6-7 形核功与过冷度关系
a) 均匀形核、非均匀形核的形核功与过冷度的关系 b) 在同样形核功下,非均匀形核有更小的过冷度下发生

第二节 材料凝固时晶体的生长

一、材料的熔化熵对晶体生长的影响

熔化熵是表征材料晶体生长特性的基本参数，常以 $\Delta S_f/k = \frac{\Delta H_f}{kT_e}$ 表示。式中 $\Delta S_f = S_s - S_l$ 为熔化熵， k 为玻尔兹曼常数， ΔH_f 为熔化潜热， T_e 为理论凝固温度。

根据材料熔化熵的大小，可将纯物质的晶体生长分为三种情况：

$$1. \frac{\Delta H_f}{kT_e} < 2$$

多数金属属于这一类，还有些化合物如 CBr_4 等。这类物质的液态与固态没有一个很明显的截然分开的界面，从液态到固态有几个原子层厚的过渡界面，如图 6-8a 所示，这通常称为粗糙界面。这种类型的界面在晶体生长时，液态原子可在界面上的任意位置转移到固相，导致晶体的连续生长。其生长速度 $v = k\Delta T$ ， k 是个很大的比例常数。高的生长速度使铸件的凝固速度最终由导热的快慢决定。

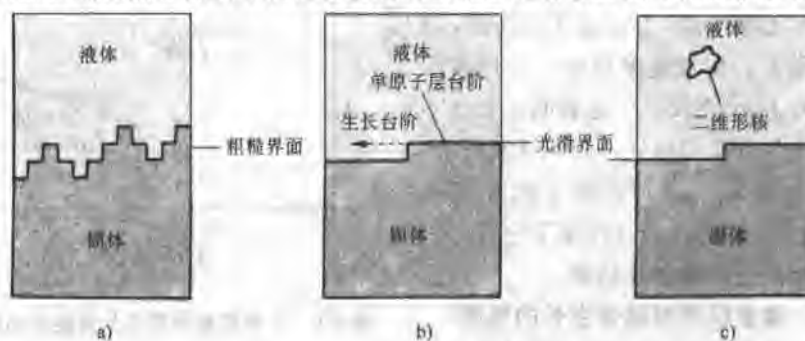


图 6-8 晶体生长的三种类型

a) $\Delta H_f/kT_e \approx 1$ ，粗糙界面连续生长 b) $\Delta H_f/kT_e \approx 3$ ，光滑界面台阶式生长

c) $\Delta H_f/kT_e \approx 10$ ，光滑界面二维形核

$$2. \frac{\Delta H_f}{kT_e} = 2 \sim 3.5$$

半导体材料硅、锗，以及铋、铋等金属，还有许多无机、有机化合物，它们的熔化熵属于中间类型，其界面特征如图 6-8b 所示。液-固界面只有一个原子层厚，通常称为光滑界面，界面上有许多台阶和扭折（参见图 4-44），液态原子只有附着于台阶或扭折位置上才能生长，沿着台阶侧向生长的方向如图 6-8b 中之箭头所示。当原子铺满了这一单原子层时生长即暂时停止，等到表面再产生新台阶再继续生长；但如晶体表面存在有螺型位错，便能源源不断地提供生长台阶。因为晶体生长的表面一般并不与散热最快的即温度梯度最大的晶面相一致，这使得实际的液-固界面并不

是一个完全平整的而是由一些低指数的小平面组成。理论预测其生长速度为 $v = k' (\Delta T)^2$, 式中反应速度常数 k' 明显地低于上述的连续生长情况。

$$3. \frac{\Delta H_f}{kT_c} \approx 10$$

对于高分子材料以及一些结构复杂的物质, 其 $\frac{\Delta H_f}{kT_c}$ 很高。即使藉台阶生长机制, 其生长速度也很慢, 这时只有靠在液-固界面上不断地二维形核才得以生长, 如图 6-8c 所示。这种类型材料的凝固过程, 实际上很大程度地取决于形核速度而不是生长速度。

上述三种类型材料的典型生长速度如图 6-9 所示。

还需要补充说明的是, 材料本性固然基本上决定了材料的生长机制, 但是过冷度也有一定的影响。例如, 第二种类型材料, 在小的过冷度下, 晶体表面如有螺旋位错存在, 生长速度按 $v = k' (\Delta T)^2$; 倘若表面无螺旋位错, 生长速度就很慢, 当过冷度加大, 生长速度经过一个过渡阶段就转向了 $v = k (\Delta T)$, 这表明生长已不局限于在台阶或曲折处, 分子(或原子)可以很容易地添加到界面上的任何位置, 也就是说, 在大的过冷度下它转向了第一种类型的连续生长机制。

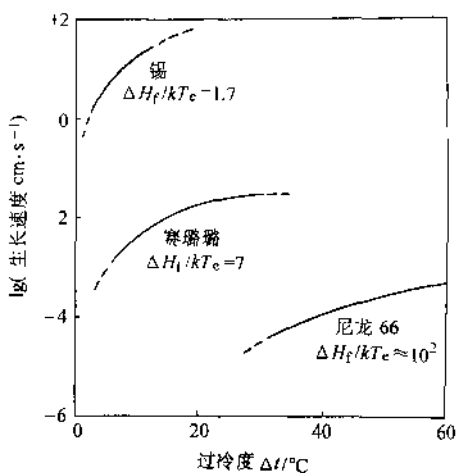


图 6-9 三种类型物质生长速度的比较

二、温度梯度对晶体生长的影响

多数金属其晶体生长特性均属上述的第一种情况。在液-固界面为正的溫度梯度下, 晶体生长按连续生长机制, 呈平面式向液相中推进。但在负的温度梯度下, 晶体则呈树枝状向液体中生长, 如图 6-10 所示。

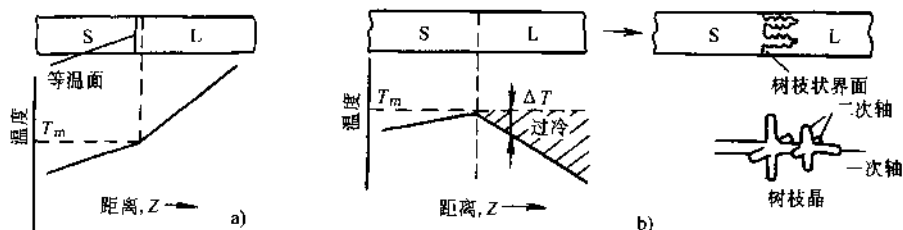


图 6-10 粗糙界面晶体生长方式

a) 正温度梯度 b) 负温度梯度

在正的温度梯度下，热传导只能通过固相散除。铸件的凝固速度主要受熔化潜热的散热快慢所控制，根据热平衡可写出

$$\kappa_S G_S = \kappa_L G_L + R \Delta H_f$$

式中， κ_S 、 κ_L 分别为固相和液相的热导率； G_S 、 G_L 分别为固相和液相中的温度梯度； R 为凝固速度； ΔH_f 为熔化潜热。这时，过冷度 ΔT 中只有很小一部分 δT 是为了提供转变驱动力的需要，而大部分是为了散除熔化潜热使晶体尽快生长。液-固界面力图垂直于热流方向，理想情况下界面是一平面，晶面是低指数的密排面，稳定地向前推进。实际上界面是许多小平面构成（图 6-11a）。有的地方是密排面，有的地方是非密排面。在非密排面处由于原子排列松散，液相中的原子容易进入，所以生长较快；而原子排列紧密的晶面，表面不容易接纳液态原子，即接纳因子较低，生长速度较慢（图 6-11b）。对于生长速度较快的非密排面，由于伸展到较热的过冷度小的液体中，生长逐渐停止。因此，在正温度梯度下晶体生长还是近似地表现为平面推进式的，露出的晶面是低指数的密排面。

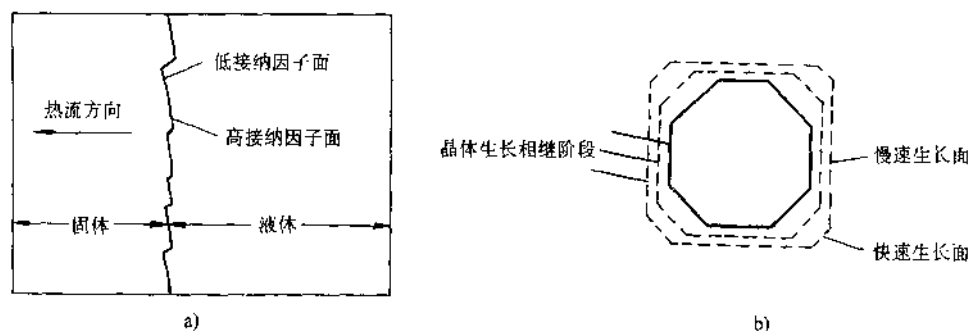


图 6-11 界面生长

a) 晶体生长的初始界面 b) 密排面生长较慢，最终界面是低指数晶面

金属在凝固时，界面前沿的液相有时可呈现为负的温度梯度（图 6-10b）。例如，钢锭结晶时，在模壁上形成晶核之后钢锭模内有一段区域的液体便呈负的温度梯度（参见图 6-27b）。在负的温度梯度下，假定原始的液固界面仍如图 6-11 所示，原子排列不紧密的面可获得较快的生长速度，伸展突出于液体中，因为界面前方为负的温度梯度，更加助长了这一部分晶体的生长。于是，在原始界面前方形成了一组平行的且大致保持相同间距的枝干，因为生长时散发的熔化潜热使枝干周围的液体温度升高，所以相邻过于紧密的枝干不能形成（图 6-12a）。树枝生长的方向，对面心或体心立方金属为 $\langle 100 \rangle$ ；对体心正方金属如锡为 $\langle 110 \rangle$ （注意，树枝晶的生长方向不一定与原始界面垂直，图 6-12a 只是一简单示意图）。当树枝枝干形成后，还会在枝干上相继形成二次枝干（图 6-12b）。在图 6-12a 中的 bb 截面上，显然紧邻枝干处的液体温度 T_A 高于两相邻枝干中点处的液体温度

$T_B, T_A > T_B$, 就枝干侧向的温度分布而言, 也形成了与纵向生长相类似的负的温度梯度。形成的二次枝干也保持与一次枝干相同的结晶学方向, 如立方晶系均为 $\langle 100 \rangle$ 。

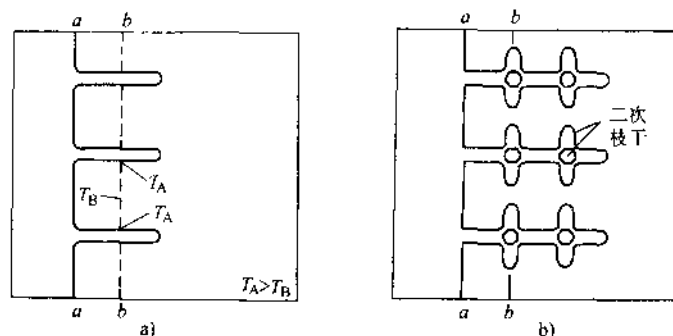


图 6-12 负的温度梯度下晶体的生长

a) 立方金属沿 $\langle 100 \rangle$ 方向形成树枝枝干, 注意 $T_A > T_B$

b) 形成二次枝干

第三节 固溶体合金的凝固

一、合金凝固的三种典型情况

1. 平衡凝固

固溶体合金的平衡凝固过程, 在学习相图时已建立了初步的概念。为了与不平衡凝固情况作对比, 在此作补充叙述。图 6-13a 将相图中的液相线和固相线简化为直线, 并引入平衡分配系数 k_0 。 k_0 定义为在任一温度下溶质在固相中的浓度与在液相中的浓度之比, 即

$$k_0 = \frac{x_S}{x_L} \quad (6-22)$$

式中, x_S 、 x_L 分别表示溶质在固相和液相中的摩尔分数。 k_0 值与凝固的温度无关, 就给定的合金相图而言, 也与合金的成分无关。 k_0 值仅与合金相图本身的特性有关, 如加入的组元使合金的熔点降低, 则 $k_0 < 1$; 反之, 如使合金的熔点升高, 则 $k_0 > 1$ 。

如将合金放入一水平容器并使之定向凝固, 凝固过程从左端开始逐渐向右方进行 (图 6-13b)。合金成分为 x_0 , 开始结晶出的固相 (T_1 温度) 成分为 $k_0 x_0$, 当降至温度 T_2 时开始结晶出的固相为 x_S , 液相成分为 x_L , 这最初是界面上固相和液相的平衡浓度, 固相和液相内的成分并不均匀, 通过溶质在固相和液相内的扩散以及晶体的长大, 最终使得固相成分和液相成分都均匀化并达到 x_S 和 x_L 的浓度

(图 6-13c)，固相和液相达到平衡，晶体停止生长。固相向液相排除的溶质量等于液相中获取的溶质量，这分别用两个划影线的面积表示。欲打破平衡状态，只有不断降低温度，直到温度 T_3 ，固相的整体成分达到合金成分 x_0 ，凝固完毕。

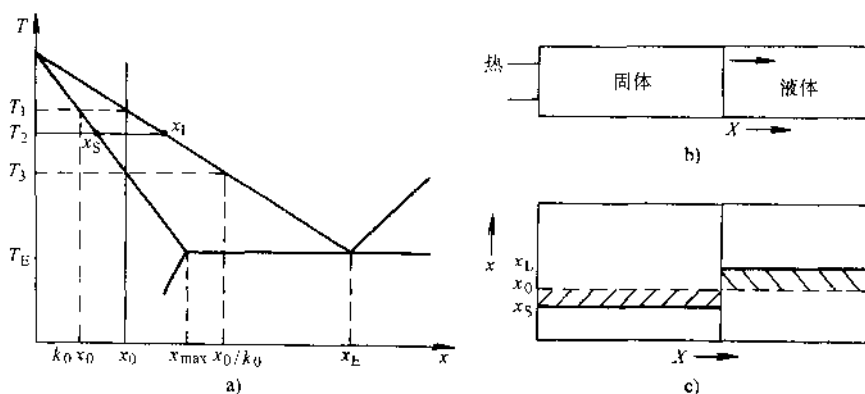


图 6-13 平衡凝固
a) 相图 $k_0 < 1$ b) 成分为 x_0 的合金，自左向右顺序凝固 c) 在 T_2 时固相和液相整体成分分别达到 x_s 和 x_1 时建立平衡

2. 不平衡凝固

(1) 固相内无扩散，液相内能达到完全均匀化 成分为 x_0 的合金在 T_1 开始凝固，其成分为 $k_0 x_0$ 。由于固相内无扩散成分不能均匀化，在温度 T_2 时其固相成分为 x_s (图 6-14b)。因为是不平衡凝固，需注意平衡分配系数的概念，它不是整个固相和液相在成分上的平衡分配，而是局部平衡，是指在界面上液固两相必须保持一定的溶质分配。也就是说，在温度 T_2 ，界面上固相的浓度 x_s 和界面上液相

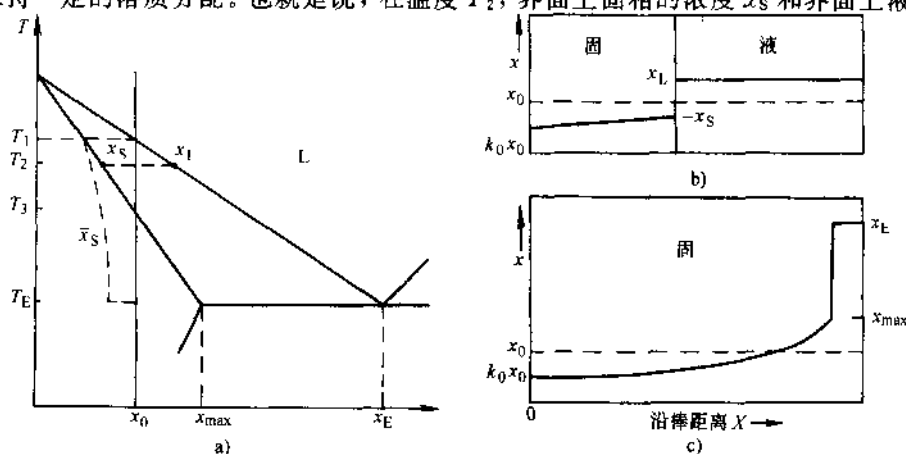


图 6-14 不平衡凝固之一
a) 不平衡凝固，固相的平均成分为 \bar{x}_s b) 在 T_2 液-固界面上两相形成局部平衡
c) 凝固结束后，固相成分沿整个棒长度的变化

的浓度 x_L , $\frac{x_S}{x_L} = k_0$ 。固相的平均成分 \bar{x}_S 沿着图 6-14a 中的虚线变化, 当到达 T_3 时, 界面上的固相成分虽然达到了合金成分 x_0 , 但合金的凝固并未结束, 随着温度的降低, 在不同温度瞬时结晶出的固相, 其成分仍沿着固相线变化, 到温度 T_E 时, 界面上的固相或瞬时结晶出的固相, 其成分达到 x_{\max} , 而与之相平衡的液相, 因能完全均匀化, 成分达到 x_F , 发生共晶反应。共晶组织的平均成分为 x_E 。整体上说, 合金的平均成分仍为 x_0 (图 6-14c)。

(2) 固相内无扩散, 液相内只有扩散没有对流溶质原子只能部分混合 仍用相图 6-14, 合金成分为 x_0 , 最初结晶出的固相成分为 $k_0 x_0$, 结晶出的固相将过剩的溶质原子排除到液体中, 因为液相中只有扩散无对流, 液体成分不能均匀化, 在界面上液相的浓度为 x_L , 远离界面的液体仍维持 x_0 的成分。随着凝固过程的进行, 固相中排除的溶质量也越多, 这使得界面上液相的浓度也越来越高, 但由于界面上要维持局部平衡, k_0 为定值, $k_0 = \frac{x_S}{x_L}$ 。当 x_L 增高, x_S 也相应地增高, 因此 x_S 随距离的变化曲线也变陡 (图 6-15a)。当 x_S 达到合金成分 x_0 时, 界面上液相的浓度就达到 x_0/k_0 , 此时就建立了稳定状态 (图 6-15b), 此前称为短暂的起始阶段。因为到达稳定状态之后, 结晶出的固相成分总是 x_0 , 液相在界面上的浓度始终保持为 $\frac{x_0}{k_0}$, 这一凝固过程持续到末端只剩下很少一部分液体时, 在温度 T_E , 液体的成分已富含溶质到 x_E , 最后瞬时凝固为共晶组织 (图 6-15c)。

综上所述, 以上三种情况在凝固后的溶质分布可用图 6-16 表示。实际合金的凝固介于曲线 2 与曲线 3 之间。因为液相内成分完全均匀是不可能的, 液体在管道内流动, 在管壁附近有一薄层的流速为零。在液-固界面上的液体也应有一薄层是静止的, 它只有扩散没有对流, 所以不能使全部液相的成分都是均匀的。另一方面, 第三种情况也不完全符合实际, 不可能有单纯只发生扩散而无对流的液体, 液体内的长程扩散必将伴随有部分对流, 液体内容质的混合程度要比单纯只有扩散的情况好一些。

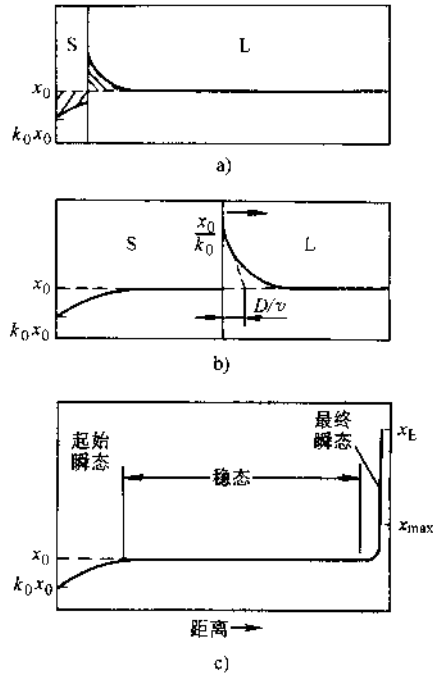


图 6-15 不平衡凝固之二

- a) 由于界面上液相浓度的提高, 固相浓度也需相应提高, 使 x_S 随距离变化较陡 b) 当 $x_S \rightarrow x_0$, $x_L \rightarrow x_0/k_0$ 时建立稳定状态 c) 凝固结束后, 固相成分的变化显示三个阶段

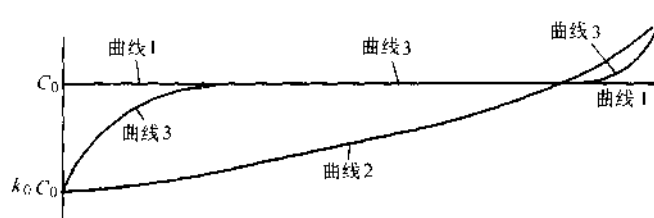


图 6-16 合金凝固三种情况的溶质分布曲线比较
曲线 1—平衡凝固 曲线 2—不平衡凝固, 液体溶质能均匀混合
曲线 3—不平衡凝固, 液体只有扩散无对流

例题 导出不平衡凝固、固态没有扩散而液体成分能完全均匀化, 即图 6-16 中第二种情况之溶质分布方程。

解: 设溶质的体积浓度为 C_s , 取一微体积 AdZ , 凝固前所含的溶质质量为

$$dM = C_L AdZ$$

(见图 6-17, A 为截面积)

(6-23)

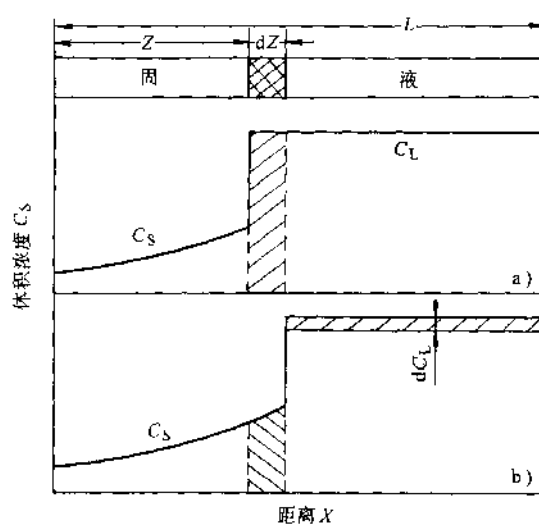


图 6-17 体积元的溶质分布
a) 凝固前 b) 凝固后

凝固后这部分溶质质量进行再分配

$$dM = C_s AdZ + dC_L A[L - Z - dZ] \quad (6-24)$$

根据凝固前后质量守恒, 使式(6-23)和式(6-24)相等, 并将 $k_0 = \frac{x_s}{x_L} \approx \frac{C_s}{C_L}$ 代入, 则有

$$\int_0^Z \frac{(1 - k_0)dZ}{L - Z} = \int_{C_0}^{C_L} \frac{dC_L}{C_L} \quad (6-25)$$

即

$$(1 - k_0) \ln \left(\frac{L - Z}{L} \right) = \ln \frac{C_L}{C_0} \quad (6-26)$$

$$C_1(Z) = C_0 \left(\frac{L-Z}{L} \right)^{k_0-1} \quad (6-27)$$

$$C_s = k_0 C_0 \left[1 - \frac{Z}{L} \right]^{k_0-1} \quad (6-28)$$

二、成分过冷及其对晶体生长的影响

设固溶体合金为不平衡凝固，固态无扩散，液体中只有扩散无对流的情况。虽然这是一极端情况，在实际合金的凝固中液相中的溶质混合要好些，但这并不影响我们说明成分过冷的概念。如图 6-18 所示，当固相表面的浓度达到 x_0 (或 C_0)，界面上液体的浓度达到 $\frac{x_0}{k_0}$ ，此后即开始了稳态凝固生长。注意到液相的浓度 x_L (或 C_L) 自界面上 $\frac{x_0}{k_0} \left(\frac{C_0}{k_0} \right)$ 成指数下

降到 x_0 (C_0)，对照图 6-13，液相中含溶质量越多，熔点越低。界面上液体成分为 $\frac{x_0}{k_0}$ ，熔点为 T_3 ，而远离界面的液体成分为 x_0 ，熔点为 T_1 ，所以，在界面附近液体的凝固温度并不是固定不变的，随着离界面距离的增加，从 T_3 逐渐变化到 T_1 ，即曲线 T_c 。如液相中的实际温度梯度为 T_L ，可见，在 T_c 曲线与 T_L 交截的范围内液体都可以凝固。这种凝固的产生并不是由热的过冷所引起，而是由于固溶体合金在凝固过程中界面前沿的液体成分有变化而产生了一个过冷区，因此，称为成分过冷。它表明即使在

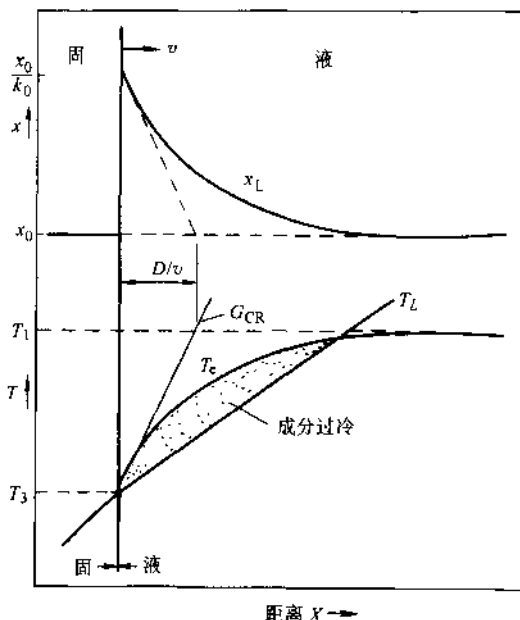


图 6-18 当 $T_L < G_{CR}$ 就产生成分过冷

正的温度梯度下，固溶体合金在有成分过冷的情况下，晶体可能会以树枝状方式生长，而这种现象在纯金属中是不存在的。纯金属只有在负的温度梯度下，晶体才会树枝状成长。

由图 6-18 可以看出，出现成分过冷需有一临界温度梯度 G_{CR} ， $G_{CR} = \left(\frac{dT_c}{dX} \right)_{\text{界面}}$ 。当实际温度梯度 T_L 大于 G_{CR} ，就不存在成分过冷区。而 G_{CR} 与界面上液体的成分梯度 $\frac{dx_L}{dX}$ 有关。稳态生长时，因 $D \frac{dx_L}{dX} = v \left(\frac{x_0}{k_0} - x_0 \right)$ ，故有

① 见第七章第一节。

$$G_{CR} = \frac{T_1 - T_3}{\frac{D}{v}} \quad (6-29)$$

式中, D 为液体中溶质的扩散系数; v 为晶体的生长速度, 即凝固速度。

因此, 影响成分过冷最主要的有三个因素:

1) 钢锭或铸件中的温度梯度, 当温度梯度变得平缓时, $G_{CR} > T_L$, 有利于成分过冷区的形成。

2) 铸件的凝固速度越快, G_{CR} 越大, 也有利于成分过冷区的形成。各种合金在液态时的扩散系数差别不大, 因而不会是影响成分过冷的主要因素。

3) 合金的凝固范围 (本图中即为 $T_1 - T_3$) 越大, 越易成分过冷。

成分过冷影响到固溶体合金的晶体生长形态。当成分过冷区大时, 晶体的树枝状生长能得到完善的发展; 当成分过冷区较小, 即液体中的实际温度梯度稍低于临界温度梯度 G_{CR} 时, 生长的晶体表面前沿只能稍稍突向伸展于液体中, 小的成分过冷区限制了它的生长, 不能形成树枝状。这种生长方式叫做胞状生长。形成的胞状结构在横截面上呈规则的六角形, 在纵截面上则为一组平行的棒状晶体, 但每个晶体中间突起两侧凹陷, 中间部分先凝固并把杂质排向两侧, 故在胞壁富含杂质。固溶体合金这种成分不均匀现象, 叫做显微的胞状偏析。如液体的实际温度梯度大于 G_{CR} , 则不会产生成分过冷, 这时固溶体合金的凝固就和纯金属一样, 在正的温度梯度下晶体生长以平面式向前推进。

成分过冷在生产上有重要的实际意义。它直接影响到钢锭、铸件和焊件的结构 (下面将要谈到), 也影响到合金的铸造性能, 这包括流动性、形成缩孔和疏松的倾向、偏析、热裂等。例如, 低碳合金钢因其结晶间隔 (液固相线的温度差) 小, 合金的树枝晶不发达 (长度小), 流动性好, 形成集中缩孔, 在能获得液体补缩时可得到紧密的铸件, 树枝偏析也小; 铝和镁合金, 因其熔点低, 浇入铸模后液体的温度梯度较平缓, 成分过冷区较大, 可形成发达的树枝晶 (长度大); Cu-30%Zn 合金结晶间隔只 30°C , 其凝固特性、铸造性能与低碳钢相类似; 而 Cu-10%Sn 合金, 其凝固温度范围却高达 190°C , 成分过冷区很大, 树枝晶很长, 枝晶间隙液体凝固时往往得不到液体的补缩, 因而疏松倾向很大。树枝枝干与间隙的成分差别也大, 即树枝偏析严重。

第四节 共晶合金的凝固

一、共晶体的结构

和纯组元一样, 共晶体的生长特性取决于两个组元各自的熔化熵, 即 $\frac{\Delta H_i}{kT_c}$ 。因

此,有三种共晶体的结构。

1. 两个低熔化熵的组元组成的共晶

多数金属构成的共晶合金均属于这种情况。共晶体中的两相以层片状或棒状平行生长。当有一领先相,比如 α ,在液相中形成时,如 α 相本身富含 A 组元,则在 α 相的两侧及生长前沿会富含较多的 B 组元,所以 β 相就在 α 相表面上形核, β 相生长时又会将较多的 A 组元排除到周围的液体中,这又有利于 α 相的生长,它们之所以保持层片状或棒状,就是为了获得尽可能低的表面能。当某一相的体积分数小于 $\frac{1}{\pi}$,则采取棒状形态生长。因为在一定的体积分数下,棒状比层片状有更低的总表面积。而当某相体积分数超过总体

积的 $\frac{1}{\pi}$ 份额时,多采取层片状,因为层片状单位面积表面能较低。所以,这种金属型的共晶两相通常维持一定的结晶学关系。例如在 Al-CuAl_2 共晶体中, $(111)_{\alpha(\text{Al})} \parallel (211)_{\text{CuAl}_2}$, $[101]_{\alpha(\text{Al})} \parallel [120]_{\text{CuAl}_2}$ 。对于一个共晶晶团(相当于纯金属的一个晶粒),实际上就是一个 α 相晶核和一个 β 相晶核,通过互相穿插和连接生长面形成的,这两个相都是连续相,各相中都有相同的位向。随着过冷度的增加,层片间距越小,组织越细(图6-19)。

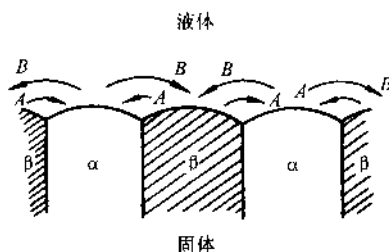


图 6-19 金属型共晶的长大

需要指出,对纯的共晶合金生长,因为两相的平均成分和液体成分相同,两相协同生长时界面前沿的液体不会有溶质堆积,所以不会有成分过冷,生长的界面和纯金属一样,是平面式生长的,不会产生胞状或树枝结构。

2. 低熔化熵和高熔化熵组元组成的共晶

这是金属与非金属(或类金属)组成的共晶。工业上的重要合金如 Al-Si 、 Fe-C 合金均属此类。 Al 的 $\frac{\Delta H_f}{kT_c} \approx 1$, Si

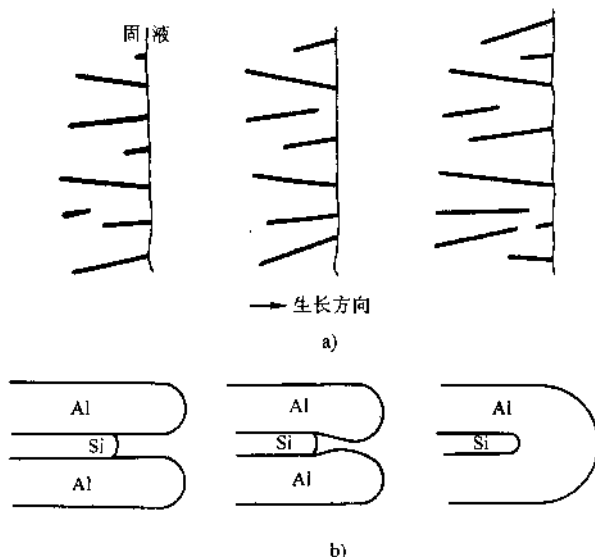


图 6-20 Al-Si 共晶生长
a) 生长方向 b) 示意图

的 $\frac{\Delta H_f}{kT_e} \approx 3$, 在 Al-Si 合金中两相不是平行生长的, Si 晶体的生长方向并不垂直于界面。Si 的生长落后于 Al, Si 晶体因熔化熵高, 表面为光滑界面, 只能靠台阶机制生长; 而 Al 则是连续生长机制。另外, 晶体 Si 生长因热导率低, 而熔化潜热很高, 这也是 Si 的生长远落后于 Al 的一个重要因素。因此 Al-Si 共晶的生长如图 6-20。由于 Al 的生长超前于 Si, 会堵塞 Si 晶体的生长, 最后把它完全包围起来, 以后硅晶体的生长, 实际上是在 Al 基体上不断的形核过程。所以, 在 Al-Si 共晶生长中, Al 是连续相; 而 Si 是不连续相, 它以孤立的片状或针状分布在 Al 的基体上。两者虽然也协同生长, 但相互间没有结晶学关系。Al-Si 共晶组织 (图 6-21b) 与典型的金属型共晶如 Cu-Ag (图 6-21a) 有明显的不同。

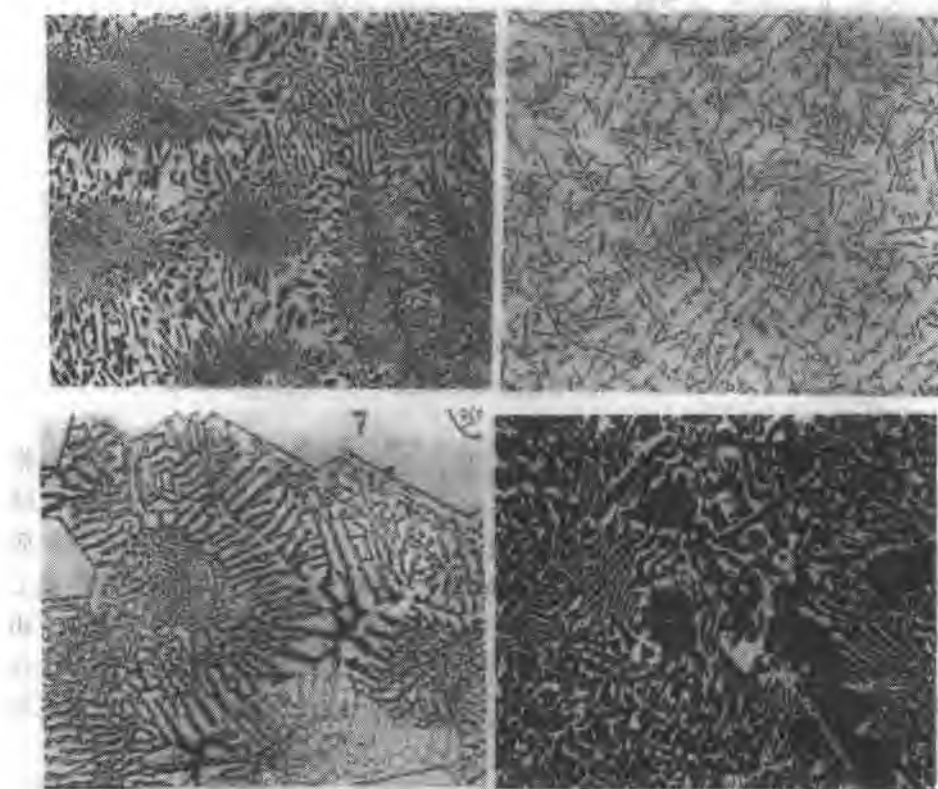


图 6-21 各种形态的共晶组织

a) Cu-Ag400× b) Al-Si100× c) Zn-Mg350× d) Pb-Bi150×

3. 两种高熔化熵元组成的共晶

这是些有机化合物其 $\frac{\Delta H_f}{kT_e} > 3 \sim 5$ 组成的共晶。在共晶凝固中两相各自独立形

核与成长，两者没有结晶学关系，共晶组织很不规则。

二、杂质对共晶生长的影响

1. 杂质对第一类共晶生长的影响

杂质对层片状共晶的生长影响表现在两个方面。首先，杂质可使纯共晶的平面式生长变为胞状生长。纯共晶合金的生长前沿是没有成分过冷的，但在含杂质的共晶合金生长时，固相将杂质排除到界面前沿的液体中，形成了小范围的成分过冷。生长的界面由平面变成圆弧形，中间的片生长快，两侧较慢且呈现一定弯曲度，片的厚度也增加了，这种扇形结构的示意图见图 6-22。横截面上显示为一个一个共晶晶团 (Colony)。工业用的共晶合金都不是很纯的，因此典型的金属-金属共晶合金都表现为晶团结构 (图 6-21a)。实验证明，如果用区域提纯的 Pb 和 Sn 制备 Pb-Sn 共晶合金，就观察不到晶团结构，同样，用很纯的金属组元制备 CuAl_2 -Al 共晶，也没有晶团结构，这时的共晶结构就像复合材料的结构一样。

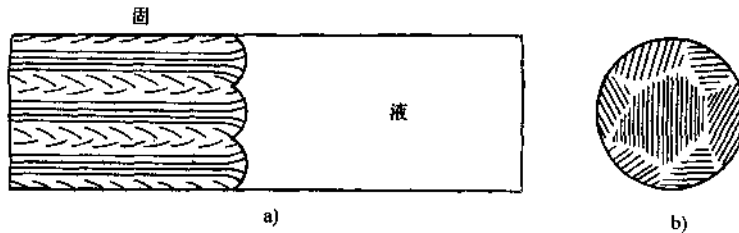


图 6-22 胞状生长的共晶晶团结构

a) 纵截面 b) 横截面

另外，杂质的影响还可使片状共晶结构改变为棒状共晶。假如共晶中的两相有相同的分配系数 k_0 ，则不论共晶合金是以平面式生长还是以胞状生长，片状结构始终是稳定的。但如杂质使两相的分配系数不同，例如 $k_\beta^p < k_\alpha^p$ ，则在 β 层片界面的溶质量大于 α 片界面上的溶质量。因而与 β 相接触的液体熔点低于 α 片界面上的液体熔点，由于 $C_0/k_\beta^p > C_0/k_\alpha^p$ ，高熔点处先凝固生长，致使 β 相生长落后于 α 相一定距离 (图 6-23a)，从片状共晶发展成为棒状共晶的示意图见图 6-23b, c。在 CuAl_2 -Al 合金中，即使共晶中的两相有相同的体积比例，在有杂质的情况下也可形成棒状共晶。

2. 杂质对第二类共晶生长的影响

在第二类共晶中，如 Al-Si 共晶、Fe-C 共晶，当加入少量的杂质时共晶组织就有显著的改变。在力学性能上无论是强度还是塑性都有很大的提高，因而在工业上获得了广泛的应用。这类杂质通常也叫变质剂。但是，这两种工业用的合金其实用价值远超过了理论研究。对变质作用的机理，半个世纪以来虽然有各种理论，但都没有取得令人信服的成果。

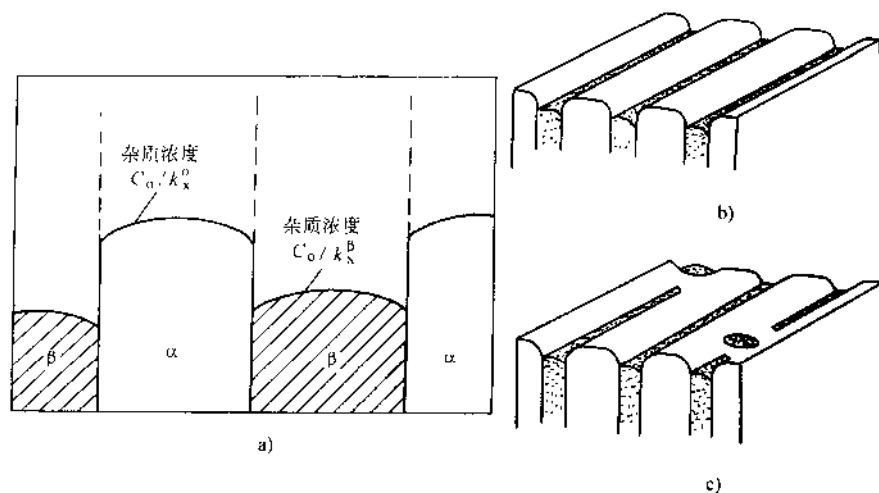


图 6-23 杂质使片状共晶变为棒状共晶
a) $k_x^\alpha > k_x^\beta$, α 相生长快 b) α 相领先生长 c) β 相被包围的棒状共晶

在 Al-Si 共晶合金中, 加入少量的钠盐, 使粗大的片状或针状的共晶 Si 变得很细且有较多的分枝; 另外, 组织中还有少量的铝初生晶 (呈树枝状) 出现。钠盐的加入伴随着两个实验现象: 一是共晶结晶的温度降低了, 过冷度约 15°C ; 二是共晶成分点向右移动了。但是, 这两点表象不是钠盐变质的内在原因。有人提出钠盐的加入阻止了共晶硅的形核。因为共晶硅的形核并不是在 Al 晶核的表面上, 不是像第一类共晶那样在 Al 晶体的两侧形核, 而是在液体中直接形核。钠在 Al 和 Si 中的溶解度为零, 在共晶的 Al 和 Si 生长中, 自然把钠盐排除到界面前沿的液体中。这种理论认为, 钠盐对那些在液体中能作为硅的潜在核心位置产生了“毒化”作用, 直到需要很大的过冷度才能使这些潜在核心位置恢复作用, 在大的过冷度下形核率增加了, 所以导致了共晶硅的细化。也有理论认为, 钠盐被吸附在共晶硅的表面上, 阻碍了共晶硅的生长。这些理论都没有十分充分的证据, 因此不在此处细说了。

在 Fe-C 共晶中, 石墨原为片状, 但它与 Al-Si 共晶不同, 其石墨片和奥氏体都为连续相, 从平面的显微组织看, 石墨片是孤立的, 但在一个石墨共晶团中, 这些石墨片实际上是连成一体的。在灰铸铁中加入铈或镁合金时, 可使片状石

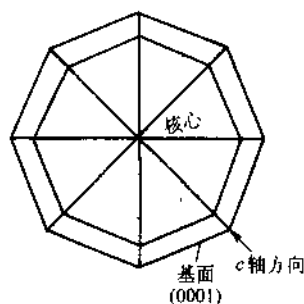


图 6-24 球状石墨生长示意图

墨变为球状, 这时奥氏体包围着球状石墨在液体中同时长大, 石墨是六方晶体结构, 长大方向沿着 c 轴方向, 始终使基面 (0001) 面与奥氏体接触, 以保持低的表面能, 如图 6-24 所示。现在, 球状石墨核心究竟是如何形成的? 其生长方向为什

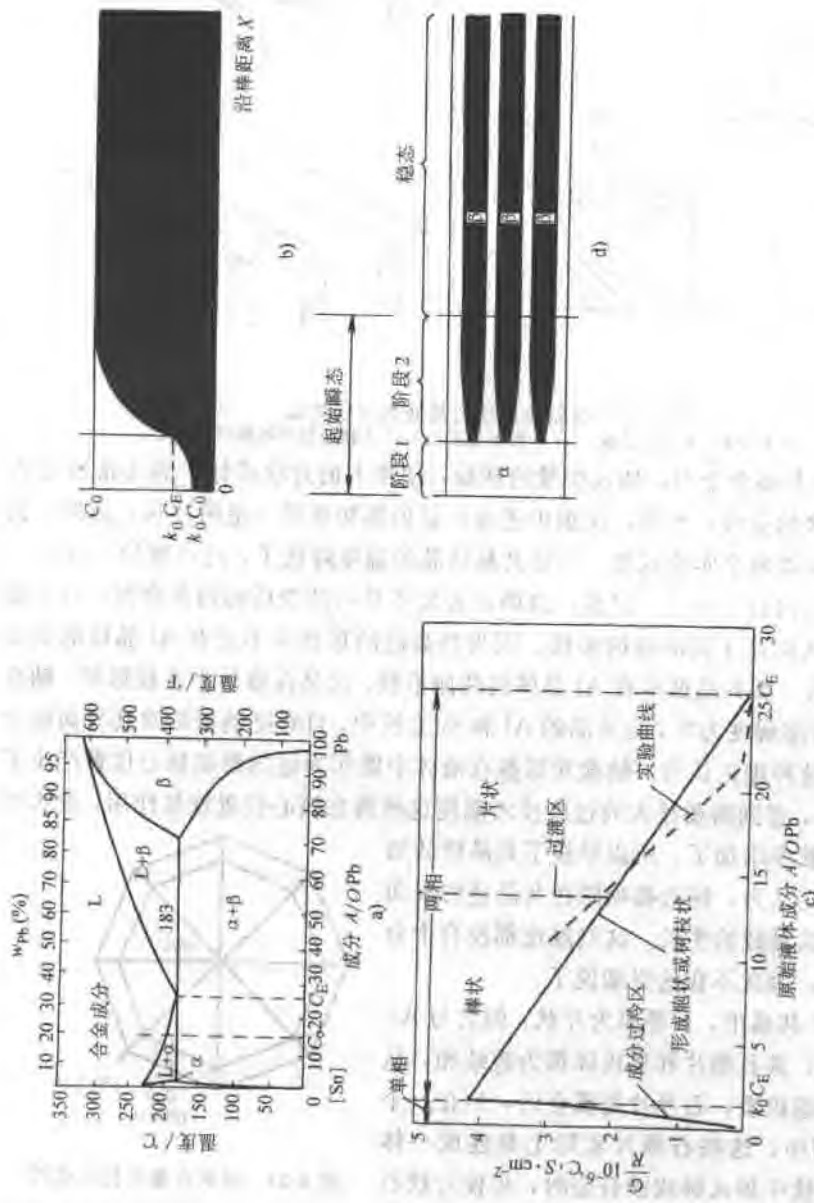


图 6-25 非共晶成分合金的定向凝固
a) Sn-Pb 合金相图 b) 凝固过程中固相成分的变化 c) 影响共晶形态的因素 d) 凝固各阶段的组织

么能沿着 c 轴方向（片状石墨生长方向沿着 a 轴）？都是没有搞清楚的问题。

三、偏离共晶成分的合金凝固

共晶成分的合金，其两相性能的差别可能很大，人们希望得到一种强度与塑性有最佳配合的合金，像复合材料一样。材料的性能除取决于两相的本性以外，还取决于两相的体积比例及两相的形状。成分恰巧为 C_E 的共晶合金，其两相体积的比例固定且形状无法调节，因此，人们对非共晶成分的合金凝固进行了实用性的研究。

例如，一个成分为 C_0 的 Sn-Pb 合金，可以用定向凝固的方法得到稳态生长的两相体积比不同于 C_E 的共晶组织，调整成分 C_0 可得到或为片状或为棒状的共晶。这种共晶的生长需满足两个条件：①固相前沿的液体成分必须达到 C_E ；②固相的生长必须是平面式的，生长前方没有成分过冷。

为此， C_0 合金的定向凝固可分为三个阶段：①瞬时的起始阶段，开始结晶出单相 α ，成分为 $k_0 C_0$ ，当 α 相达到 $k_0 C_E$ ，亦即固相前沿液体成分达到 C_E 时（图 6-25b, d）即转入第二瞬时过渡阶段；②合金同时结晶出 α 和 β 两相，且 β 相的体积逐渐增加；③当两相的平均成分 $\bar{C} = C_0 f_\alpha + C_\beta (1 - f_\alpha)$ 达到 C_0 时，合金即开始了稳态生长，称为第三阶段。

如凝固生长时， G/R 小于临界值（ G 为液体合金的温度梯度， R 为凝固速率），产生成分过冷（图 6-25c），会形成胞状或树枝状组织，只有 G/R 大于临界值（临界值尚取决于合金成分），才能得到棒状结构的共晶。当 C_0 成分的合金接近于 C_E 时，易获得片状结构的共晶（图 6-25c）。

第五节 制造工艺与凝固组织

一、铸锭与铸件的凝固组织及偏析

1. 凝固组织

铸锭或铸件的凝固组织通常分为表层细晶区、柱状晶生长区和中心等轴晶三个组成部分，如图 6-26 所示。这三个区域的相对比例，又视加热与冷却条件、合金成分、变质剂等因素而定。

当高温液体浇入铸模后，液体受到强烈冷却获得很大的过冷，又由于模壁是非均匀形核的有利位置，因而在模壁表面上产生大量晶核，这些晶核迅速长大至相互接触，便形成了表层细晶区。

表层细晶区很薄，它形成后改变了模内液体的温度分布，由图 6-27a 变成图 6-27b。在晶体生长前沿产生了负的温度梯度，这使即便是纯金属也可以树枝状方式向前生长。柱状晶的形成，就是在表层细晶粒带上引起树枝状生长的结果，与一

般的树枝生长稍有不同，就是其一次轴特别发达，二次轴与三次轴受到限制。柱状晶平行生长的方向是沿着热流方向。前面谈到，树枝晶生长方向对立方金属而言是〈100〉，那些不利于热传导的〈100〉生长方向受到阻止而停止生长，因此呈现并排平行生长的柱状晶。在纯金属中，柱状晶有充分生长的机会，可以伸展到铸锭心，以致使中心没有等轴晶的形成。总之，柱状晶形成的特点是，它很少有新的晶核形成，只是在适当条件下在已有的晶核上向前生长。

关于中心等轴晶的形成，至少有两个原因。一是柱状晶在生长过程中由于锭模内液体的对流，树枝被打碎，悬浮在液体中，在锭模中心的温度过冷到熔点以下时得以任意生长。树枝越长的晶体越易被打碎。因此，那些结晶温度间隔范围大的合金，散热快的金属模或冷模会引起更强的液体对流，这此因素都会促进中心等轴晶的形成。另一个原因，则是随着凝固过程的进行锭模中心的温度梯度越来越平缓，合金很容易产生成分过冷，大的成分过冷范围，使柱状晶停止生长，前方可能产生一些新的晶核。

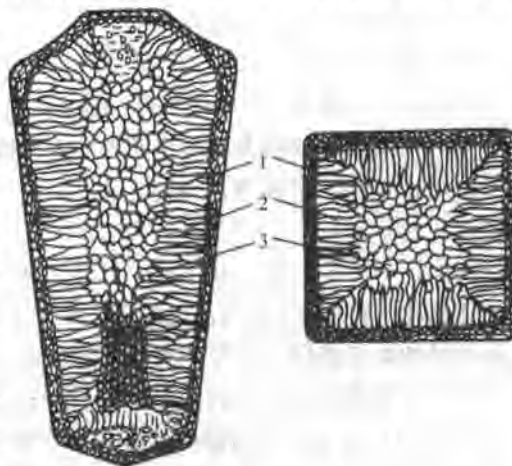


图 6-26 铸锭三个晶区示意图

1—细晶区 2—柱状晶区 3—中心等轴晶区

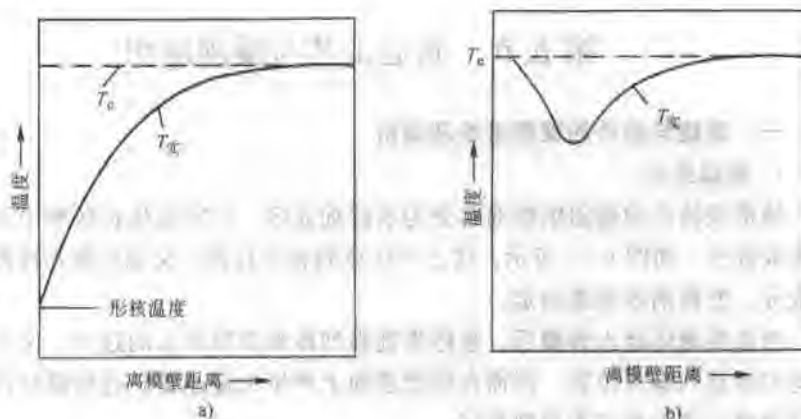


图 6-27 模内钢液温度分布

a) 液体刚注入模中的温度分布 b) 在激冷层形成之后的温度分布

在铸件中,一般都希望得到主要是由细小的中心等轴晶带构成的组织。柱状晶虽然结构上致密,但有很强的方向性,且中心杂质较多。一般的中心等轴晶粗大,疏松较多;但通过加入人工变质剂,如在铝铸件中加入 B 或 Ti,钢铸件中加入 Al,都可获得细小的中心等轴晶。在铸锭中,控制柱状晶结构一般并不特别重要,因为在随后的轧制、锻造工艺中粗大的柱状晶已被破坏,再通过退火处理又可形成细小的等轴晶粒。

2. 偏析

在讨论铸锭或铸件的组织时,除了可能有上述的三种结构组成外,还需要考虑凝固过程中所产生的成分不均匀现象,即偏析问题。偏析有宏观偏析与显微偏析两种。

(1) 宏观偏析 是指宏观范围内的成分不均匀,按照合金的凝固顺序总是含溶质量较少的液体先凝固,后凝固的液体溶质和杂质的含量越来越多,所以,通常铸锭表层纯净,中心特别是上部偏析较严重,这是不可避免的也是无法消除的,一般把这种宏观偏析也叫做正常偏析^①。但是,也有两种特殊的宏观偏析,它只在特定的合金中产生,即比重偏析^②和反偏析。在 Pb-Sb 合金中,Pb 和 Sb 两个组元的密度相差很大。如含 $w_{Sb}20\%$ 的过共晶合金(共晶成分点 $w_{Sb}11.1\%$)凝固时,先结晶出初生晶体 Sb,由于 Sb 晶体与液体合金的密度差,Sb 晶体上浮在液体表面,致使凝固后的合金底部多为共晶组织,顶部多为初生晶体 Sb。反偏析,顾名思义是一种与正常偏析相反的情况。凝固时溶质或杂质的含量倒反趋于接近表面。例如 Cu-Sn 合金、Al-Cu 合金,其液相线与固相线间隔大,凝固时生成的树枝晶细而长,在铸件中心趋于凝固时,因体积收缩迫使富含溶质或杂质的液体回流到枝干间隙,因而杂质的分布渐趋表面。在锡青铜铸件中有时会看到表面有“锡汗”的现象,这就是反偏析的结果。就具体的“锡汗”而言,它的形成还有另一重要的附加因素,就是当熔化的锡青铜有较多的氢溶入时,在凝固后期氢气要释放出来,它迫使富含锡的液体通过树枝间空隙流至铸件表面。

(2) 显微偏析 是晶粒内部的成分不均匀现象。显微偏析有两种:胞状偏析和树枝偏析。胞状偏析,是在小的成分过冷区条件下晶体以胞状生长时胞壁富含了较多的杂质;而更加普遍的情况还是树枝偏析。树枝偏析,是合金在不平衡凝固并以树枝状方式生长时,先凝固的树枝枝干的溶质或杂质含量少,树枝间隙含溶质或杂质的量多。这种晶粒内的成分不均匀可用适当的腐蚀剂显露出来,因而我们可以直接观察到树枝状的显微组织(图 5-18)。这也是树枝偏析名称的由来。

① 这是正常偏析起名的原意,但现代生产技术如连续铸造,可使正常偏析大大减轻。

② 由于沿用已久,此处暂保留“比重偏析”这一名称。

显微偏析可以用扩散退火的方法来消除,但宏观的正常偏析则不能,现代化的生产技术——连续铸造可使正常偏析大大减轻。

二、连续铸造和熔化焊的凝固组织

1. 连续铸造的组织

现代化的钢铁生产技术多采用连续铸造和连续轧制,它不仅提高了生产率,也改进了钢锭钢材的质量。连续铸造的示意图见图 6-28。将钢液不断浇入一水冷的锭模中,钢液在水冷的模中很快凝固,凝固后立即抽出模外进行轧制。钢液在普通锭模内凝固时,在上方封顶后会因凝固固态的收缩而留下集中缩孔;也会因中心等轴晶带的形成,在树枝间隙留下显微缩孔,即疏松。这些都影响到钢锭的致密程度,连续铸造时,因为上方不断有液体补充,不会有集中缩孔,同时,在水冷的模中冷却很快,只有柱状晶的形成而没有等轴晶的产生,因此也杜绝了疏松。冷却速度快时,柱状晶的生长速度也很快,当杂质还没有足够的时间被排除到生长前沿的液体中时已经凝固了,这样,也大大减轻了正常偏析的程度。连续铸造时模内的钢液温度梯度很陡,不存在成分过冷区,所以除了表面薄的激冷层外,全部是柱状晶结构。如图 6-28 所示,其固液界面为抛物线状,柱状晶的生长都是沿着热流方向垂直于界面。

2. 熔化焊的组织

熔化焊的组织比较接近于连续铸造,而与普通铸锭或铸件的结构有较大的差别。由于熔化焊的热源(电弧)在不断运动,小的熔池在大的基体金属中冷却得更快(图 6-29a),使得其凝固组织更复杂些。焊接时热传导的等温线如图 6-29b 所示,熔池中各处金属的凝固都力求与该处的等温线垂直。如电弧运动的速度,即焊接速度为 v ,凝固速度即晶体的生长速度 R 必须跟上焊接速度,两者的关系为

$$R = v \cos \theta \quad (6-30)$$

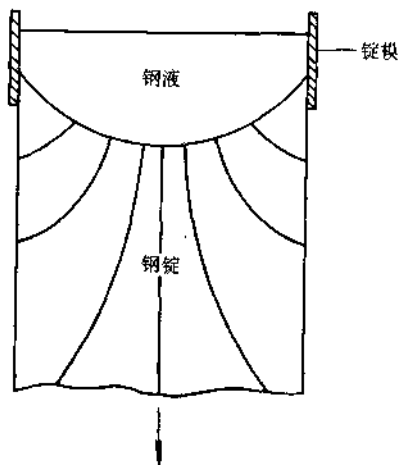


图 6-28 连续铸造的钢锭结构

从图 6-29b 中可看出,在熔池边缘由于 θ 角大,凝固速度 R 小;在熔池中心线附近 θ' 角小,凝固速度 R' 大。这样,柱状晶的生长方向由于要力求沿着最大的温度梯度而在不断地改变,在熔池中心线附近,柱状晶已接近于沿纵向伸展(图 6-29c)。但是,在高的焊接速度时,熔池的形状由椭圆形变成了梨形(图 6-29d),梨形结构能保持大体不变的温度梯度直至焊接中心线附近,这时由两侧生长的柱状晶也比较规则。

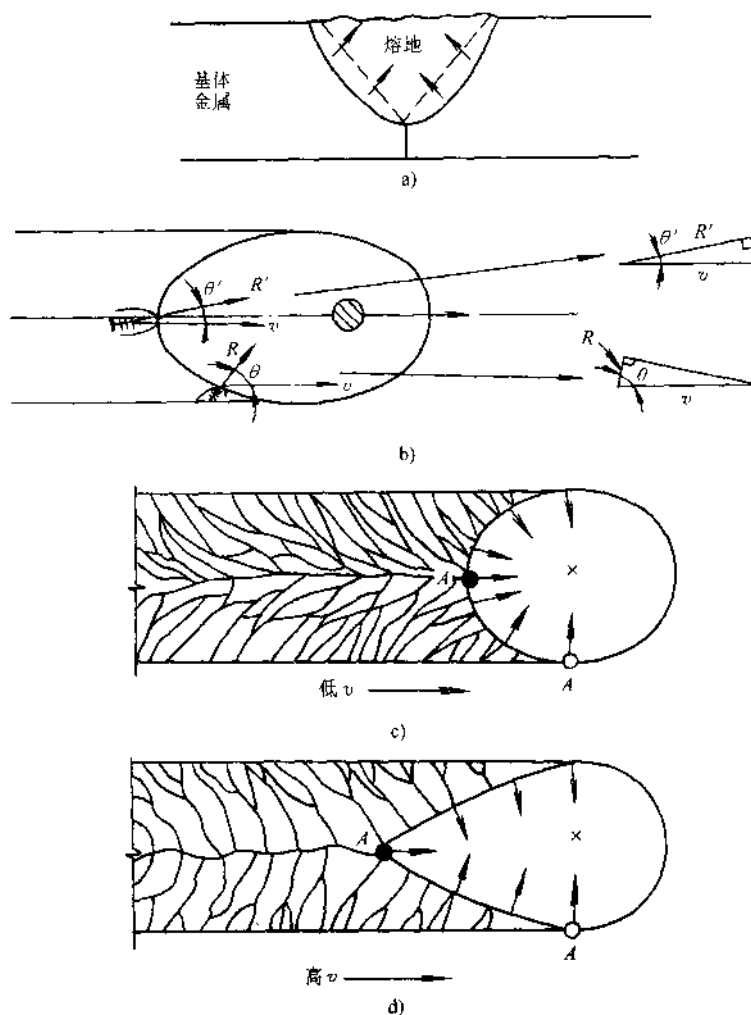


图 6-29 熔化焊的组织
 a) 熔池的冷却 b) 焊接时等温线 c) 低焊速时的组织 d) 高焊速时的组织

第六节 用凝固法材料的制备技术

一、区域熔炼

区域熔炼是获得高纯度材料的方法，它首先应用于半导体材料的生产。区域熔炼提纯的原理，是基于合金在不平衡凝固时液体内合金的成分不能均匀化，如图 6-15 中所示的情况，令用一感应器自左端加热，让合金由左向右顺序凝固，则可将杂质逐渐自右端排除，而合金棒的左端可得到精炼提纯。

要了解区域熔炼提纯的效果, 必须知道熔炼后的溶质分布情况。设感应圈的长度为 l , 试棒的总长为 L , 在感应器内的试棒熔化后, 将感应圈自左向右移动 δx 的距离, 则左端 δx 范围的液体凝固, 右端 δx 范围的棒料又熔化。由图 6-30, 根据溶质量不变的原理, 应有

$$(\delta x)C_0 - (\delta x)k_0C_L = l(\delta C_L)$$

写成微分形式并积分得

$$-\frac{l}{k_0} \ln(C_0 - k_0C_L) = x + \text{常数} \quad (6-31)$$

由边界条件, $x=0, C_L=C_0$, 求出积分常数, 代入式(6-31)得

$$-\frac{l}{k_0} \ln \frac{C_0 - k_0C_L}{C_0 - k_0C_0} = x \quad (6-32)$$

改写式(6-32)得

$$C_0 - k_0C_L = (C_0 - k_0C_0) \exp\left(-\frac{k_0x}{l}\right) \quad (6-33)$$

因为 $C_S = k_0C_L$, 整理式(6-33)得

$$C_S = C_0 \left[1 - (1 - k_0) \exp\left(-\frac{k_0x}{l}\right) \right] \quad (6-34)$$

由式(6-34)可知, k_0 值越小, l 越大, 去除杂质效果越好。区域熔炼提纯要对试棒多次加热重熔, 才能取得理想的结果。例如, 当第一次熔炼时, 合金的分配系数 $k_0=0.5$, 合金的平均成分为 C_0 , 则在 $x=0$ 位置起始凝固的固相成分为 $0.5C_0$, 在第一次凝固后将末端高杂质部分去除; 在第二次重熔时, 合金的平均成分约为 $0.6C_0$, 第二次重熔时 $x=0$ 位置的固相成分即为 $0.5 \times 0.6C_0 = 0.3C_0$ 。这样, 经过 10 次重熔 ($n=10$) 后, 合金的纯度就已经很高了 (图 6-31)。

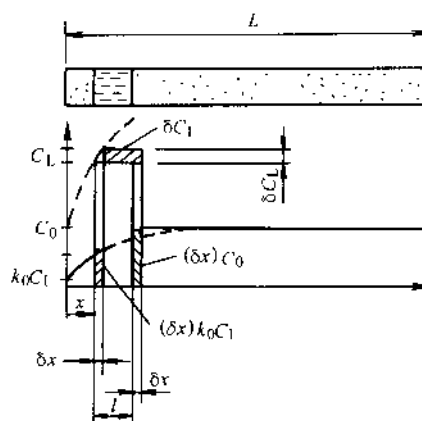


图 6-30 区域熔炼的溶质分布

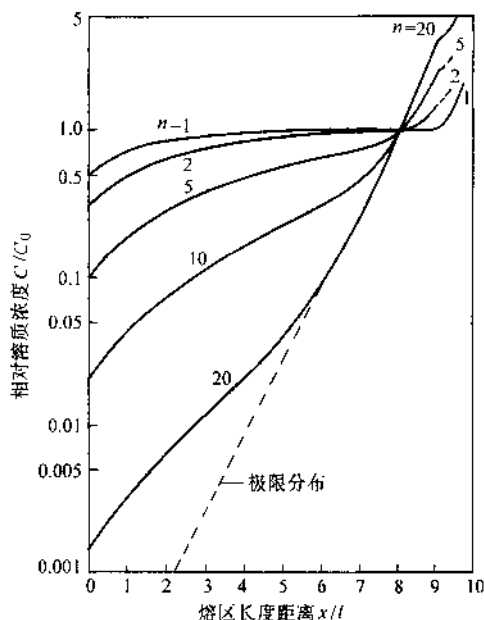


图 6-31 多次重熔的溶质分布
($k_0=0.5, l=1/10$ 试样长)

二、制备单晶

生产中一些产品如半导体硅芯片，是由一个大的硅单晶切割而成。我们看到的集成电路芯片都不是单个制造的，而是在一块大直径的单晶硅片（100~150mm）上，经过一次工艺流程后同时制作出许多集成电路图形，然后经划片、切割、压焊封装后形成一个单块电路。可以说，硅单晶的制备是半导体工业发展的基石。

制备单晶主要有两种方法如图 6-32 所示。

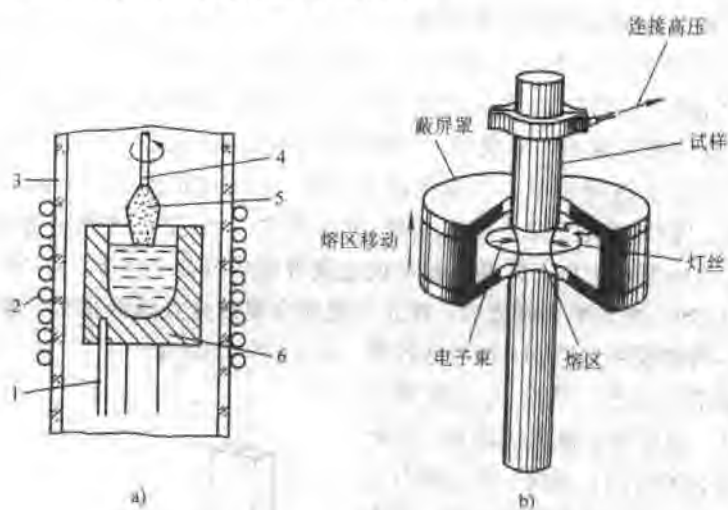


图 6-32 制备单晶方法

a) 坩埚直拉法 b) 悬浮区熔化法

1—热电偶 2—感应线圈 3—石英管 4—籽晶 5—晶体
6—石墨坩埚

1. 坩埚直拉法

此法也叫切克劳斯基 (Czochralski) 法，简称 CZ 法。它最早用于拉制锗单晶，后来也成功地拉制成硅单晶。将多晶硅材料，经过区域熔炼之后获得了很高纯度，再放入坩埚中用高频电流或电阻加热，使材料熔化。制备硅单晶时常用石英坩埚，它具有纯度高、对熔体沾污小的优点，对熔体的沾污主要是氧。而在拉制锗单晶时则选用石墨坩埚，石墨对锗来说是稳定的，不会生成锗的碳化物。用硅单晶作为籽晶，将籽晶夹在籽晶杆上，欲使单晶按某一晶向生长，则应使籽晶的某一晶向与籽晶杆轴向平行。然后将籽晶杆缓慢下降，使籽晶与液面接触，接着缓慢降低温度，并使籽晶杆一边旋转，一边缓慢向上提拉，这样液体就以籽晶为晶核不断长大，可以得到一个很大的单晶。在向上提拉的过程中，应注意观察籽晶杆上晶体的表面，当晶体沿 $\langle 111 \rangle$ 方向生长，可清楚显示出三个对称棱边；如沿 $\langle 100 \rangle$ 方向生长，则有明显的对称的四条棱边。如若没有对称的棱边，可能没得

到单晶，这时就将其熔掉后重新引晶生长。

2. 悬浮区熔化法

此法是更加正规地生产单晶的方法（图 6-32b）。它避免了普通的区域精炼因使用坩埚或容器带来的污染。试样的局部在处于丝状线圈中通过电子束加热而被熔化，因为试样是直立放置，熔化时液体的表面张力不致使熔化区液体流出。加热在真空室中进行，外有屏蔽罩，熔化区液体中的杂质还可得蒸发。当线圈和熔化区缓慢地向上运动时，可使整个试样长度都形成一个单晶。

三、用快速冷凝法制备金属玻璃

普通金属在液态凝固时很难过冷，总是形成晶体结构，除非冷速要高到约 10^{11}K/s 时才能阻止其结晶，产生类似玻璃的非晶态。要将金属自结晶态改变成非晶态，必须设计成特殊的合金成分，一般的成分规则大致是 80% 金属-20% 非金属（指原子百分比）。这里金属、非金属和半金属，是按电负性的大小区分的：电负性 < 1.8 为金属；电负性 > 2.2 为非金属；电负性在 $1.8 \sim 2.2$ 之间者为半金属，如 B、Si、Ge、As、Sb 和 Te。典型的易形成金属玻璃成分如 78%Fe-9%Si-13%B 和 80%Au-20%Si。加入半金属之后，首先可使纯金属的熔点降低很多，这就使得在高温范围不需要极快地冷却，相对地容易快速冷凝形成非晶态；其次，半金属增加了单胞尺寸，原子要扩散较大距离，因此结晶需要较长的时间；再次，半金属与金属原子尺寸差较大，构成晶胞时有一定程度的畸变，使晶体结构能量升高。上述三方面的因素都促使金属易形成非晶态，也就是通常所称的金属玻璃。这种合金一般在冷速为 10^5K/s 就可实现非晶态。但是，玻璃态金属受热时易于转变为结晶态，所以金属玻璃只能在不太高的温度下使用。金属玻璃有许多优越的性能，目前主要用作极好的软磁材料（见第九章第六节）。

只要合金设计正确，冷速在 $10^5 \sim 10^6\text{K/s}$ 范围比较容易达到，图 6-33 就是用快速冷凝生产金属玻璃的简单装置。金属玻璃一般为薄带或丝状。产品制备的程序简单，它不像一般金属那样先要浇注成锭，然后经轧制、拉拔等工艺过程，因此制造成本会低些。

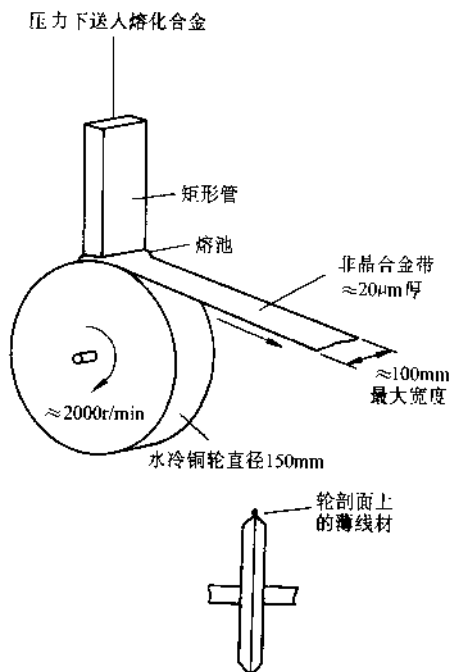


图 6-33 快速冷凝生产金属玻璃装置

四、定向凝固

使材料定向凝固可使铸件得到向单一方向延伸的柱状晶，或者是按设计要求使具有一定体积比的两相成为片状或棒状共晶。这时，材料将具有优良的力学性能或物理性能。为此，在材料凝固时必须使液体的热量沿单一方向散失，在此方向造成很陡的温度梯度，以消除悬浮细晶长大形成等轴晶的可能性。图 6-34 示意地表示一种定向凝固方法。铸型被安放在一块水冷铜板上，并一起被放在炉中加热。当它们温度超过待浇注金属的熔点后，将已熔化的过热金属液体注入铸型，然后缓慢抽出铸模。在水冷铜板作用下，沿铸型纵向产生一定温度梯度，液体开始在铜板上自下向上顺序凝固。整个操作均需真空中进行，以防止金属氧化。

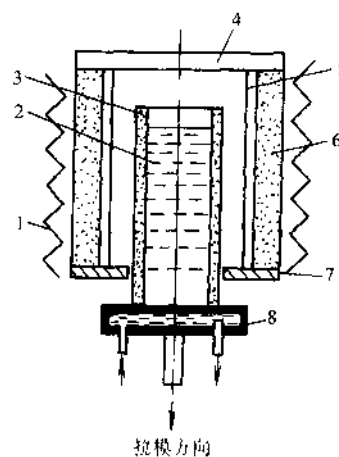


图 6-34 定向凝固装置

1—加热体 2—液态金属 3—铸型
4—绝缘盖板 5—均热层 6—隔热层 7—隔热板 8—水冷铜板

图 6-35 为用定向凝固方法生产的燃气轮机叶片。燃气轮机叶片形状复杂不易加工，一般用熔模铸造法（或称失腊铸造）生产。用传

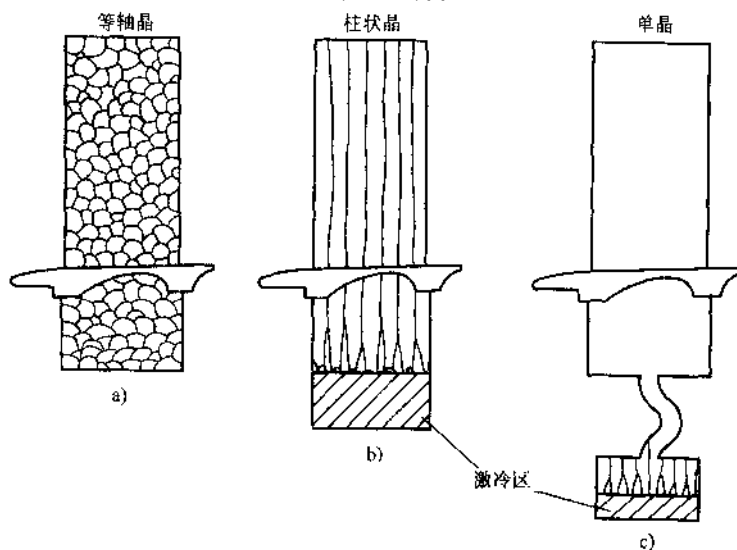


图 6-35 燃气轮机叶片的制造

a) 普通浇注凝固——等轴多晶组织 b) 定向凝固——柱状晶组织 c) 定向凝固——单晶组织

统的铸造生产得出的叶片是由许多细小的等轴晶组成,但这种组织高温强度较低,叶片容易横向断裂(图 6-35a)。如采用定向凝固得到全部是柱状晶组织,晶界与外力作用方向平行(图 6-35b),这可以有效地阻止高温下晶界的滑动和空位的定向流动,因而使高温强度明显提高。近年来又采用了更先进的制备技术,将整个叶片做成一个单晶(图 6-35c),完全消除了晶界的有害作用。如将图 6-35a 与图 6-35c 这两种不同生产方法(材料完全相同)制造出来的叶片作对比,前者工作温度为 850°C ,后者则可达到 1100°C 。燃气轮机叶片材料为镍基超合金,虽然材料成本较贵(一个叶片约 15 美元)但制造成本更贵(一个叶片约 250 美元),一个涡轮盘上有 102 个叶片。可见,生产工艺的改进对提高叶片寿命、降低制造成本有多么重要的作用。

第七节 材料非晶态

一、材料的非晶态概述

在通常的冷却条件下,金属凝固后形成晶体;而另一些材料,最典型的如玻璃,冷却后则呈非晶态。在第一章里我们已知道,材料的结构最终取决于热力学和动力学两方面因素。在动力学条件比较容易实现时,材料将采取热力学上最稳定的也就是自由能最低的结构,形成晶体就是这种情形。在动力学条件不容易满足时,就只能采取动力学上比较有利的结构,形成非晶态,尽管它在热力学上是亚稳态。有很多材料常常可以是晶态也可以是非晶态。例如,金属在凝固时是很难过冷的,过冷度不会超过 20°C ,要想阻止金属结晶是很困难的。可是如果以极快的冷速(对纯金属冷速要达到约 10^{10}K/s ,对一些合金冷速可降至 10^5K/s)将液体金属冷却,则可形成非晶体金属,也叫金属玻璃。另一方面像 SiO_2 可以结晶形成晶体,但很容易形成非晶态。纯 SiO_2 的熔点在 1700°C 左右,但即使在这样高的温度下,粘度还是相当高的,约 $10^6\text{Pa}\cdot\text{s}$,而多数金属在熔点附近其粘度只有 $10^{-4}\text{Pa}\cdot\text{s}$ 左右,粘度竟相差 10^{10} 级别,可见熔融的 SiO_2 原子的扩散十分困难,扩散所需克服的激活能是很高的,所以很容易形成非晶态。

许多物质像氧化物 SiO_2 、 B_2O_3 、 GeO_2 、 P_2O_5 、 As_2O_5 等都易于形成非晶态;硅酸盐、硼酸盐和磷酸盐也是如此;元素中像 S、Se、Te 及许多有机物都易形成非晶态。至于什么样的物质容易形成非晶态,它们在结构上应具备怎样的条件,似乎还不能作出一般性的结论。但对于能形成非晶态的氧化物应具备的条件,有人作过详尽的分析总结,指出这些氧化物应该是:①正离子的原子价不得小于 3,亦即正离子的周围必须有 3 个或 4 个氧离子与其共价结合;②正离子在氧离子所包围的多面体中,正离子尺寸越小,越易形成非晶态。当正离子尺寸大于 0.15nm 时,就不能形成非晶态;③正离子的负电性在 $1.5\sim 2.1$ 之间;④在结构上是以共

价键为主的, 比较空旷不紧密的网状结构。看来, 最后一个条件对其他非晶态物质也有普遍意义。也有人从动力学上粘性流动的激活能大小来划分晶态和非晶态, 认为每摩尔超过 $25RT_m$ (R 为气体常数, T_m 为热力学熔化温度) 的粘性流动的激活能, 一般是易形成非晶态的物质。例如: SiO_2 约为 $30RT_m$, 甘油约为 $25RT_m$, 链状分子硫和硒的激活能远大于 $25RT_m$, 而一般金属其粘性流动的激活能只有 $3RT_m$ 。

材料的非晶态是一新的研究领域, 主要是因为材料呈非晶态后具有一些特殊的物理化学性能。例如, 将金属液快速冷凝成金属玻璃薄片, 是很好的软磁材料, 用它制作变压器铁心, 其内部涡流损耗只有常用硅钢片的 $1/3$, 在美国已投入商业生产。材料的成分为 $\text{Fe}-w_s 10\%-w_b 8\%$ 。在我国已试制成 $50\text{kV} \cdot \text{A}$ 的变压器。晶体硅、锗是常用的半导体材料, 而非晶态的 Si 、 Ge 以及非晶态的半导体化合物 As_2S_3 、 As_2Se_3 、 As_2Te_3 , 则是用作太阳能的光电池材料。另外, 以 Se 为基底的非晶态材料, 是常用的光电静电复印材料。

二、常用材料的非晶态

通常将材料按材料的结构分为金属、陶瓷和高分子三类。金属材料冷凝后皆为晶体。在陶瓷中则有玻璃(硅酸盐类)属于工程上常用的非晶态材料。而在高分子材料中热固性塑料和橡胶属于非晶态类; 热塑性塑料中有些为非晶态, 有些为部分晶态。

非晶态材料究竟如何分类, 还没有取得一致的认识。例如, 在有的书^②中将所有的非晶态材料都纳入玻璃类, 而将玻璃分成: ①离子玻璃; ②共价玻璃; ③金属玻璃三大类。这是按结合键来区分的, 看起来也比较科学, 但容易和人们久已形成的概念相混淆。因为人们一般认识的玻璃, 就是 SiO_2 、 B_2O_3 这类氧化物玻璃, 为了降低玻璃在液态的粘度, 常加入 Na_2O 、 CaO , 使玻璃容易加工成各种形状。这是属于上述的离子玻璃类。至于共价玻璃, 则包含了大多数的高分子材料, 典型的如聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚碳酸酯、尼龙等, 除了多数高分子材料外, 尚将非晶半导体材料如非晶硅、锗等也列入共价玻璃类。

本书仍照材料的常规分类法来讨论金属、陶瓷和高分子材料中的非晶态。非晶态有的是材料固有的属性, 如氧化物玻璃、热固性塑料等; 有的是在特殊条件下形成的, 如金属制备成特殊成分的合金经快速冷凝形成非晶态; 而热塑性塑料的结晶程度有时是可以调节的。有时, 还会出现相反的情况, 即使像氧化物玻璃这样典型的非晶态结构, 经过特殊的热处理还会转化为晶态结构, 这通常称为微晶玻璃(见第七章第七节)。所以, 材料的晶态与非晶态不是一成不变的, 而是可

② Schaffer, James P. The science and design of Engineering Materials 2nd edition. 1999, McGraw-Hill Co.

以互相转化的。

1. 玻璃的结构与冷凝

玻璃的主要成分为 SiO_2 , SiO_2 的基本结构单元是“ SiO_4 ”四面体, 在每个四面体中硅原子间隙地处在四个氧原子的包围之中。对于四面体中的每个氧原子来说, 其外层电子比不是 8 个而是 7 个。氧离子要克服电子的不足, 有两种办法: ①从金属原子那里获得电子, 这种情况就是 SiO_4 和金属正离子的结合; ②每个氧原子再和第二个硅原子共用一个电子对, 于是形成多个四面体群。这种公用的氧原子通常形象地称为搭桥氧原子。对纯 SiO_2 , 由于没有其他金属原子, 每个氧原子都是搭桥原子。假如 SiO_4 四面体可以在空间无限延伸, 形成长程的网络结构, 其立体图像如图 6-36, 这是高温 SiO_2 呈晶体时的结构。而玻璃态的结构和晶体 SiO_2 很相似, 其差别只在于 SiO_4 四面体是短程规则排列的 (图 6-37), 这是由其高粘度决定的, 由于原子的扩散困难, 不可能形成长程的规则排列。如果将玻璃加热测定其热膨胀, 可得到如图 6-38 所示的曲线。曲线中有一特征温度 T_g (玻璃化温度), 在 T_g 温度以下玻璃的膨胀是均匀的, 纯 SiO_2 玻璃的膨胀系数很小, 远低于结晶态的石英; 而在 T_g 温度以上则突然急剧膨胀。与这个宏观现象相对应的则是, 在 T_g 以下玻璃是刚硬的固体, 只发生弹性变形, 其粘度值达 $10^{15} \text{Pa} \cdot \text{s}$; 而在 T_g 温度以上则类似过冷液体, 发生粘性流动。纯 SiO_2 的 T_g 温度很高, 约 1200°C , 因粘度很高很难加工成型, 故常加入 Na_2O 、 CaO 形成苏打—石灰玻璃, T_g 可降至 550°C 左右。加入 Na_2O 和 CaO 后产生了许多非搭桥的氧离子, 起到减少硅—氧链的交联作用, 因此玻璃的网络结构被断开了 (图 6-37c), 这样可在高温下玻璃加工成各种形状。

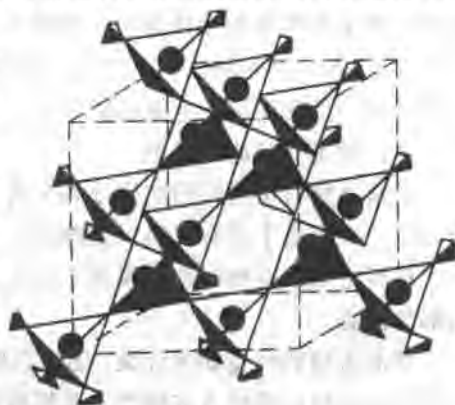


图 6-36 高温 SiO_2 (方石英) 的晶体结构
(单元 24 个原子 $8\text{Si}^{4+} + 16\text{O}^{2-}$)

2. 高分子材料的晶态与非晶态

在第三章中我们已经知道, 对热固性塑料, 由于强烈交联, 使分子链形成三维网络结构, 故在冷凝时总是形成非晶态; 对于橡胶, 由于要求高弹性, 也不希望冷凝时呈结晶形态; 对于热塑性塑料则有非晶态和部分结晶态两种类型。像聚苯乙烯、有机玻璃、聚碳酸酯, 这些是常用的非晶态聚合物, 它们的 T_g 也较高。另一些线形聚合物像聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚酰胺都是容易部分结晶的。当结晶程度高时, 材料的密度、弹性模量、强度都有所提高; 而结晶度小时, 制品的柔软性、透明性和耐折性较好。所以, 生产上通过调节成型过程中熔体的冷

凝速度来控制结晶速率和结晶程度，以满足不同制品的要求。

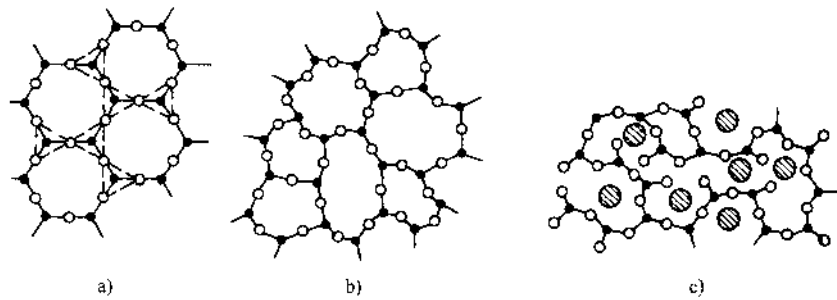


图 6-37 玻璃的二维网络结构

a) 高温 SiO₂ (方石英) 晶体规则的平面图形 b) 玻璃, 呈短程规则排列
c) 加入钠离子后, Si-O 链断开

对于线形聚合物影响其结晶的主要因素是:

1) 链结构的对称性和柔顺性。对称性高的分子链容易结晶, 如聚乙烯、聚四氟乙烯。聚苯乙烯链的柔顺性较差, 就不易结晶。主链上苯环密度大的聚碳酸酯柔性更低, 不能结晶。

2) 结构的规整性。无规立构的聚丙烯、聚苯乙烯不能结晶, 但其全同立构和间同立构的异构体都能结晶。聚合物的结晶能力与其立体规整度有关。

3) 共聚。无规共聚通常既破坏链的对称性, 又破坏链的规整性, 故使结晶能力降低。如聚乙烯和聚丙烯都是容易结晶的, 但乙烯—丙烯共聚物在一定组成条件下不能结晶, 是良好的弹性体 (乙—丙橡胶)。

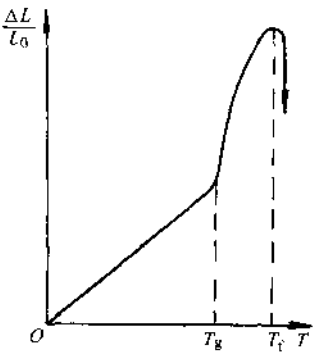


图 6-38 玻璃的热膨胀曲线

第八节 材料的气-固转变

材料的气-固转变在很多方面与液-固转变相类似, 但在控制材料的蒸发与凝结、转变产物的结构与形态都有其自身的特点, 而且不同材料的各自特性不同。近年来, 用气相沉积方法制备材料的生产技术获得很大的进展, 如半导体晶体的外延生长, 用气相沉积生产硼纤维和碳化硅纤维, 制备纳米材料等。可以说, 凝固法和沉积法是现代材料制备技术的最主要的两种类型。

一、凝聚-蒸发的平衡

固体材料受热时原子的蒸发, 其速度按理想气体分子的运动处理, 其平均速

度^①应为 $v = (3kT/m)^{1/2}$, 对器壁由分子碰撞产生压力, 其动量矩的改变为 $+mv - (-mv) = 2mv$, 由此可得到近似的关系

$$p_s = 2Jmv = 2J(3mkT)^{1/2} \quad (6-35)$$

式中, p_s 为固体与蒸气的平衡压力; J 为分子流量, 单位为分子数/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)。

更严格地推导, 其分子流量的表达式为

$$J = \frac{p_s}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad (6-36)$$

J 一般在 10^{18} 分子数/($\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)。在平衡条件下有一个流量 J_s 是离开固体表面的, 即产生蒸发; 另一个流量 J_c 凝聚在固体表面, 两者产生动态平衡。但如调整压力, 使实际压力与平衡压力间产生差 Δp , 就会产生净蒸发或净凝聚。在蒸发与凝聚的过程中考虑到各种因素, J_s 和 J_c 分别按下式计算:

$$J_v = \frac{\alpha_v(p_s - p)}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad (6-37)$$

$$J_c = \frac{\alpha_c(p - p_s)}{(2\pi mkT)^{1/2}} \quad (6-38)$$

式中, α_v 、 α_c 分别为蒸发系数和凝聚系数, 通常由实验测定。

固体材料的蒸发与凝聚过程, 几乎经历相同的步骤。先以蒸发为例, 固体的表面一般如图 6-39 所示。蒸发过程分四步进行: ①原子离开扭折位置沿着台阶运动; ②当原子具有更高能量时就不依靠台阶存在, 运动到小平台上成为被吸附的原子; ③吸附原子在固体表面上扩散; ④吸附原子离开表面进入气相。一般说来, 第④个步骤是决定蒸发速率的关键。

气相的凝聚过程, 则按上述步骤以相反的顺序进行。改变压力, 也就改变了气体的流量, 这直接影响到吸附速率和凝聚速率。通常, 系数 $\alpha_c \approx 1$, 在固体表面没有台阶的情况下 α_c 几乎为零。

固体表面的原子直接蒸发进入气相, 其升华热等于熔化热与蒸发热之和。其升华热的大小决定于结合链的强弱和晶面结构。设原子键的结合强度为 ϵ , 破坏一个结合键, 则使每个原子的能量升高 $\frac{\epsilon}{2}$ 。如一个摩尔的面心立方晶体材料在完全

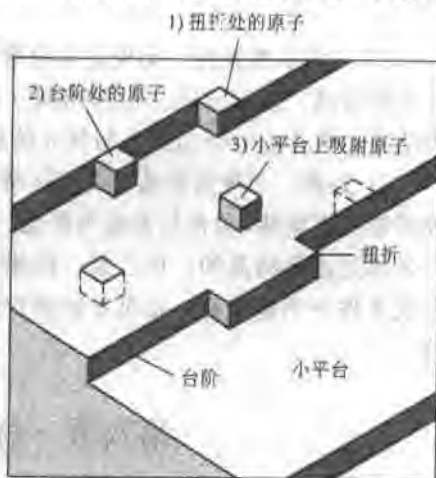


图 6-39 固体表面原子蒸发或凝聚过程

① 按物理书, 实则为方均根速率 $(\bar{v}^2)^{1/2}$, 即 $\frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{3}{2}kT$ 。

气化后, 原子结合键遭到完全破坏, 面心立方晶体原子的配位数为 12, 一个摩尔的原子数为 N_a , 则升华热 $L_s = 12N_a \frac{\epsilon}{2}$ 。

固体材料的表面能是由表面上一些原子键遭到破坏而产生的。原子排列紧密的晶面, 当处于表面位置时被破坏的原子键也较少。例如, 面心立方晶体排列最紧密的面是 (111), 当晶体表面为 (111) 面时只有 3 个原子的键被破坏, 因而其表面能 $E_{sv} = \frac{3}{12} \frac{L_s}{N_a} = 0.25L_s/N_a$, 单位为 J/表面原子; 如晶体表面为排列较不紧密的 (200) 面, 则有 4 个原子键遭到破坏, 其表面能 $E_{sv} = \frac{4}{12} \frac{L_s}{N_a} = 0.33L_s/N_a$, 单位为 J/表面原子。因此, 越是排列不紧密的面, 其表面能越高, 这是由于被破坏的原子键数增多所致。但是, 实验发现固体表面在大多数情况下不是一个任意的高指数 (hkl) 晶面, 多半是由许多台阶连接起来的低指数晶面, 采取这种结构使固体表面处于低的能量状态。因此, 图 6-39 所设想的固态表面模型是合理的, 也是符合实际的。

对纯金属在接近熔点 T_m 时测定其固体表面能 γ_{sv} 见表 6-1。

表 6-1 金属的表面能

晶 体	$T_m/^\circ\text{C}$	$\gamma_{sv}/\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$	晶 体	$T_m/^\circ\text{C}$	$\gamma_{sv}/\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$
Sn	232	680	Cu	1084	1720
Al	660	1080	δ -Fe	1536	2080
Ag	961	1120	Pt	1769	2280
Au	1063	1390	W	3407	2650

由表 6-1 可看出, 随着金属熔点的升高, 其升华热和表面能也增高, 这是结合键增强的反映。一般情况下, 表面能和升华热大致有以下关系:

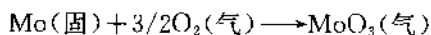
$$\gamma_{sv} = 0.15L_s/N_a \quad (6-39)$$

二、蒸发

将固体材料加热到高温, 表面原子蒸发后又沉积到某种材料的基体上形成薄膜, 这种方法在工业生产上获得广泛应用, 特别是在半导体的生产技术上。为了在真空中得到一定的蒸发速率, 其蒸气压必须在 10^{-5}atm 左右 ($1\text{atm} = 101.325\text{kPa}$), 像多数材料一样, 硅要达到这个蒸气压力必须加热到熔点 (1410°C) 以上, 通常是被加热到 1550°C 左右, 其蒸发速率为 $7 \times 10^{-5}\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ 。这种蒸发与凝聚过程没有化学反应参与, 纯属物理变化过程, 一般叫物理蒸发或者叫物理气相沉积 (physical vapor deposition, 简称 PVD)。控制物理蒸发速率可以有几种方法。除了用高温易于获得高蒸发速率外, 还可通过加入某种杂质元素来改变蒸发系数 α_v 。 α_v 可以很高, 接近于 1; 也可以很低, 使 α_v 为 $10^{-3} \sim 10^{-4}$, 杂质可以影响整个蒸发过程四个步骤的任一阶段或者减慢在固-气界面上的原子扩散。例

如,普通灯泡中钨丝在高温中的蒸发是很剧烈的,如果灯泡中充以氮气而不是真空,将大大减缓钨丝的蒸发,提高了钨丝的寿命。用这种方法将使 α_v 从 1 降低到 10^{-3} 。还有一些材料,例如磷,其蒸气由聚合物 P_4 组成,使原本被吸附在固体表面上的原子难以蒸发,其 α_v 可以低到 10^{-4} 左右。另一类材料,如 Al_2O_3 高温蒸发时,其气相的组成有 Al 、 O 、 AlO 、 Al_2O 和 Al_2O_3 ,产生多种解析物质来抑制蒸发过程, α_v 也约为 10^{-4} 。所以,对各种物质的蒸发特性还需具体分析,找出其控制过程的规律。

另一类蒸发叫化学蒸发或者称化学气相沉积 (chemical vapor deposition 简称 CVD),材料表面的原子通过化学反应而进入气相。例如



在该种情况下,化学蒸发引起材料的严重损失,而此时的物理蒸发因温度较低可忽略不计。



$SiCl_2$ 再被 H_2 还原, Si 就沉积到硅片上,这是半导体生产中常用的 CVD 法。CVD 比 PVD 有较多的优点:

1) 反应和操作温度较低。

2) 沉积速度快,易于调节,这时沉积速度不仅取决于温度,而且决定于 $SiCl_4$ 气体的浓度。例如调整 $SiCl_4$ 的摩尔分数在 0.1 左右,可获得最高的薄膜生长速率。

3) 可以实现几种元素构成的薄膜层,这在硅晶体的掺杂中是必须的。

因此,CVD 法在生产上获得更广泛的应用。

三、凝聚

气相转变为固体时可有两种不同的方式。假如转变驱动力 Δp 比较大,式 (6-38) 中的凝聚系数 $\alpha_c = 1$,气-固转变表现为只是简单地将原子添加到固体表面上。但是,如果 Δp 小,即实际压力只比平衡压力稍大一些,在基底表面上新相就有一个形核与长大过程。观察金蒸气在 MoS_2 晶体表面上的凝结,其最初阶段是在 MoS_2 表面上沉积成许多小三角锥,有些小块也是不稳定的,单个原子可以再蒸发,小块的原子聚合体可以解离。只有原子凝聚到一临界尺寸,即达到晶核的临界尺寸后,原子才可不断附着于其表面。当达到中间阶段时,角锥长大并聚合形成一些不规则的小岛,最后在 MoS_2 表面上覆盖一层连续的金膜。这层金膜有单晶特性并与 MoS_2 单晶有完全相同的位向。这种沉积方式叫做晶体的外延生长。因为在沉积速度较慢时,起始的每个晶核都以 (111) 面的低能结构平行于基底,在这个面上具有十分规则的位向,当两个小岛聚合时,新的小岛完全是一个位向,只是含有一些位错而已。

随着转变驱动力的增加,气相先是在固体表面二维形核,继而是基底表面上形成球冠状晶核。当转变动力足够大时可完全均匀形核,晶核成球状。形核的计

算与液相凝固时完全一样。例如,晶核临界尺寸 $r_k = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v}$, 临界晶核形成功 $\Delta G_k = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta G_v^2}$ 。三种晶核形成时的自由能变化如图 6-40 所示。

这里要提及的是 ΔG_v 的计算

$$\Delta G_v = -\frac{RT}{V} \ln \frac{p}{p_e} \quad (6-40)$$

式中, ΔG_v 是按照理想气体计算的单位体积自由能; V 是固体材料的摩尔体积; p/p_e 是过饱和和压力比。

固体材料表面能的数据不多,表 6-1 可作参考,也可查阅升华热或根据结合键强度进行计算。

关于形核率 J^* 的计算,也和液-固转变相似,即

$$J^* = wn^* \quad (6-41)$$

式中, n^* 是临界晶核的平衡浓度; w 是每秒钟添加到临界晶核的原子数。

$$n^* = ne^{-\Delta G_k/kT} \quad (6-42)$$

式中, n 是气相中原子的浓度。因为在表达式中 ΔG_k 与 ΔG_v^2 成反比关系,所以在给定温度下 n^* 随 ΔG_v 急剧变化,当稍低于临界过饱和压力比 $(p/p_e)^*$ 时,形核不能发生,只有稍大于 $\left(\frac{p}{p_e}\right)^*$, 形核才可自动进行。从图 6-40 中看,虽然二维形核晶核形成功最小,但转变速率是很慢的,因为要实现晶核与基底保持特殊的位向关系,必须适当提高基底材料的表面温度,其 p/p_e 也要保持在二维形核与球冠状形核的临界值之间。

气相沉积材料的结构与形态可以有很大的差异。低温沉积可以是非晶的,也可能是由一些小的不完善的晶粒组成。较高温度下的沉积物通常是由一定位向的晶体组成,有时形成柱状晶形态。尤其是在低温下生长的晶体有时呈丝状,常呈晶须形状的单晶。对硅晶体的生长,少量的 Au 能和 Si 形成液体合金,硅原子从 SiCl_4 气相中以高速进入液体合金内,形成高的过饱和度,然后再沉积在基底上。究竟哪些因素控制沉积物的结构与形态,目前还了解得不多。

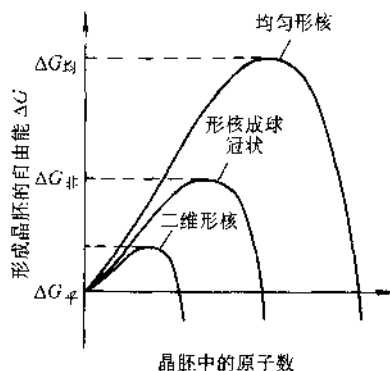


图 6-40 气相沉积时三种晶核形成时的自由能变化

第九节 气相沉积法的材料制备技术

近 20 年来,用沉积法制备材料的技术发展十分活跃,能制备各种薄膜或纤维材料,它们在半导体、航天、通信等领域已成为关键技术或关键材料。这里举几

个例子说明它的重要性。

一、硅芯片的外延生长

晶体的外延生长有三种方法：①液相晶体外延生长；②气相晶体外延生长；③分子束外延生长。分子束外延生长使用在超大规模的集成电路上。目前，大多数集成电路的生产方法还是用化学气相沉积使硅芯片外延生长。

图 6-41 表示一个典型的集成电路。基底材料厚度约为 $300\mu\text{m}$ 的被掺杂有 B 原子的硅芯片，硅芯片是由区域提纯的大单晶用化学锯切割而成。要制备一个 n-p-n 晶体管，先在 p 型基底（图 6-41）的一些部位，有选择地通过扩散渗入掺杂有 p 原子的扩散层，使构成 n^+ 层，然后再在其上形成外延层，晶体管等零件制作在外延层上，这给操作和集成带来很多方便。

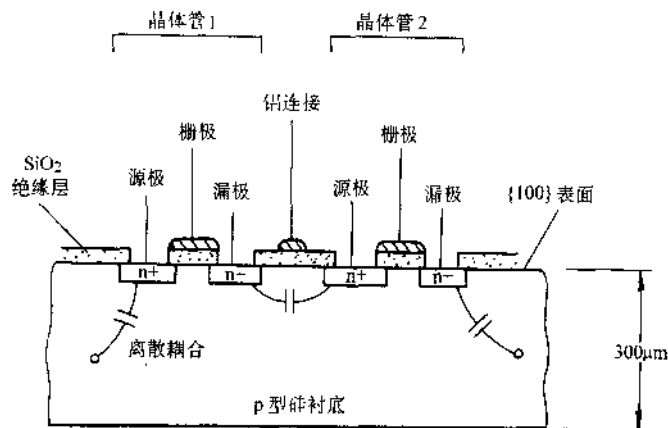
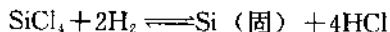


图 6-41 普通的集成电路结构

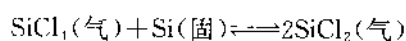
用化学气相沉积法获得硅晶体外延生长如图 6-42 所示。将硅芯片放在石墨板的基座上，用高频感应加热将其加热到 1200°C 左右，起初先用 H_2 携带的 HCl 气通过硅片表面，使表面腐蚀掉约 $1\mu\text{m}$ 厚度以清除污染，然后关闭 HCl 气阀，让 H_2 通过 SiCl_4 溶液。 SiCl_4 很容易蒸发形成气体，在 H_2 还原下产生以下反应：



硅原子沉积的速度，也就是外延生长速度约 $1\mu\text{m}/\text{min}$ 。生长速度决定于反应器中 SiCl_4 的蒸气压，蒸气压的大小又决定于溶液的温度、因此溶液的温度要精确控制在 $0\sim 30^{\circ}\text{C}$ 范围。除了用 SiCl_4 作为沉积的硅源外，为了实现掺杂，在与 H_2 混合中，尚需通入 PH_3 或者 B_2H_6 （图 6-42）。如要求 n 型外延层，常用的掺杂气体是 PH_3 ；如要求 p 型外延层，常用的掺杂气体是 B_2H_6 。需注意这些掺杂气体均有剧毒，要采取安全措施。

外延生长层的关键是要得到单晶。为此，基底材料必须加热到足够高的温度，

使得到达硅晶表面的原子能迅速扩散并占据晶体的晶格位置；另一方面，生成的硅原子或B（p）原子又必须慢慢地到达表面。这就限制了外延层的生长速度，最大不能超过 $2\mu\text{m}/\text{min}$ ，超过此极限将得到多晶层。就正常的沉积速度 $1\mu\text{m}/\text{min}$ 而言，氢气流中的 SiCl_4 摩尔分数约 0.01。假如 SiCl_4 摩尔分数超过 0.25，则可与硅产生以下反应：



在这种情况下，硅晶体不但不能获得外延生长，反面会使晶体表面腐蚀。

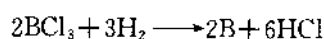
像单晶生长技术（见第六节）中的籽晶一样，基底材料（图 6-41 中 p 型硅芯片）的位向决定了外延层的位向。因此，一个（100）面上将产生（100）外延层，余类推。

二、用化学气相沉积制取 B 纤维和 SiC 纤维

B 纤维、SiC 纤维是制取金属基复合材料（如 B/Al）的主要组成。B 纤维的最大优点是弹性模量很高约

400GPa ，加之硼纤维的直径大，平均约为 $140\mu\text{m}$ （玻璃纤维和碳纤维的直径为 $10\mu\text{m}$ ）；另外，B/Al 复合工艺难度较小，容易做到较高的纤维体积含量，一般可达到 50% 左右，所以 B 纤维的复合材料的抗压强度和抗弯强度也很高。

制取 B 纤维是让直径约为 $12\mu\text{m}$ 的钨丝送入一反应罐内，反应罐内含有 BCl_3 和 H_2 ，照以下反应生成 B 原子，即



B 原子再沉积到 W 丝上，HCl 气被排除。通过 B 的气相沉积得到的 B 纤维直径可有三种： $100\mu\text{m}$ ， $140\mu\text{m}$ ， $200\mu\text{m}$ ，B 纤维的结构如图 6-43 所示。

B 原子在沉积到 W 丝上时，先形成一层钨与硼的化合物层，同时芯部 W 丝的直径也由 $12\mu\text{m}$ 增大至 $16\mu\text{m}$ ，产生了残留应力。靠近芯部的硼纤维层处于受拉状态，而硼纤维外层则有双向受压的残留应力（图 6-43b）。这就使硼纤维对机械损伤较不敏感。气相沉积后的硼纤维表面有些缺陷，经过抛光去除表面缺陷后再镀一层 SiC，就可用模压或热等静压技术与金属铝构成 B/Al 复合材料。

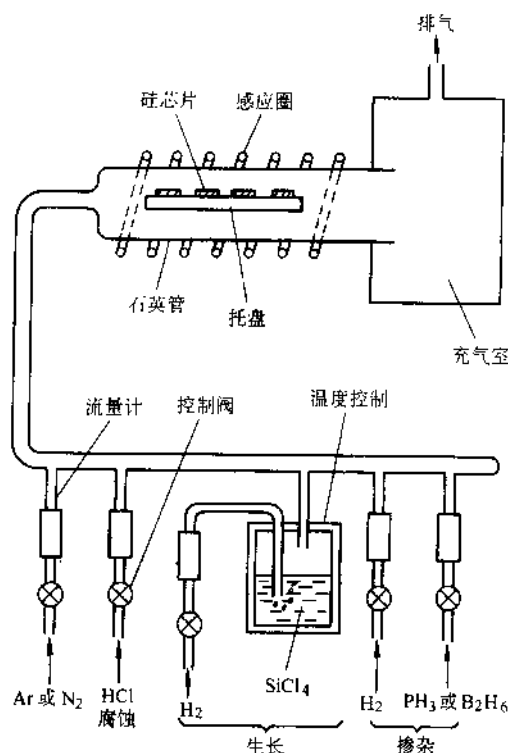


图 6-42 硅晶体的气相外延生长

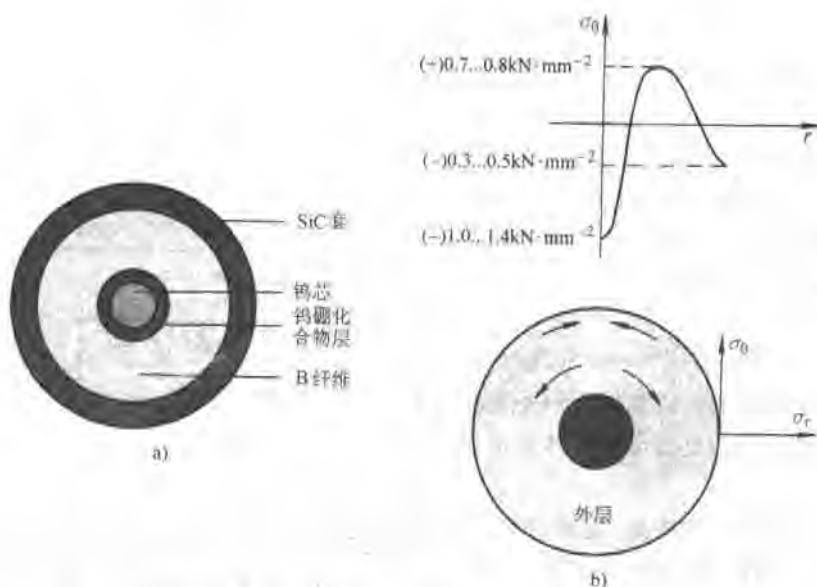


图 6-43 B 纤维的结构与残留应力
a) 硼纤维的结构 b) 硼纤维的残留应力

在金属基复合材料中,以 B/Al 最为成熟。美国现使用的航天飞机,整个机身桁架支柱均用 B/Al 管材制造,与原设计的铝合金桁架支柱相比,减轻重量 44%。B 纤维的最大缺点是成本很高,所以在民用飞机上没有得到应用。

三、用惰性气体凝结法制取纳米材料

21 世纪世界各国都把研究纳米材料及其应用放在重要位置。所谓纳米材料,是指构成材料的结构单元在尺度上达到了纳米(10^{-9}m)量级。这些结构单元可以是零维的纳米颗粒、一维的纳米丝纳米管、二维的纳米薄膜等。纳米材料的结构,简单地说,有两部分构成:一是直径为几个纳米的粒子;一是粒子间的分界面。当粒子直径为几个纳米时,在一个立方厘米中含有 10^{15} 个分界面,这就使得粒子与分界面上原子有大约相同的体积分数。对粒子来说,它具有长程序的晶体结构;就分界面的整体性质来说,它是既没有长程序也没有短程序的无序结构,而每个具体的分界面它是短程有序的,但是,这些分界面的原子排列各不相同,因此,笼统地说,分界面是无序结构。这样,纳米材料在结构上既不同于晶体又不同于玻璃,导致了与大尺寸多晶体的同种材料有完全不同的奇异性能。

纳米材料有许多奇异的性能。例如, $10\sim 25\text{nm}$ 的铁磁金属其微粒矫顽力比相同的宏观材料大 1000 倍,而当颗粒尺寸小于 10nm ,矫顽力变为零,表现为超顺磁性;纳米氧化物对红外微波有良好的吸收特性;纳米硅在靠近可见光范围有较强的光致发光现象;纳米陶瓷可显示超塑性;两种在相图上完全不溶的元素或化合物,在纳米态下可以形成固溶体,如 Fe-Al、Fe-Ag、Fe-Cu 等合金纳米材料已

在实验室内获得成功。预计，纳米材料的一些奇异性能将会给一些领域和工业应用带来革命性的变革。

制备纳米材料的典型方法，如图 6-44 所示。其具体操作如下：

先用真空泵（涡轮-分子泵）将蒸发室抽到约 $5 \times 10^{-6} \text{Pa}$ 的真空，然后引入高纯度的惰性气体 He（纯度为 99.9996%），气压约为 1kPa，然后把待蒸发的物质放在耐高温的金属皿中用电阻加热，使之蒸发成蒸气，被蒸发的物质原子在与 He 原子碰撞后失去动能并凝结为小晶体。通过惰性气体的对流把这些晶体带到由液氮冷却的冷凝管表面，为使小颗粒在冷凝管表面沉积均匀，可使冷凝管不停地转动。随后，把惰性气体排走，并把冷凝管上表面的粒子用聚四氟乙烯的刮刀刮下来，通过漏斗进入一个活塞和类似砧座的装置，在那里用 $1 \sim 5 \text{GPa}$ 的压力把粒子压实。可以很容易地在压实过程中把样品冷却或加热。由于采用了清洁操作条件，粉末在压实时变为部分烧结，其密度大约为块密度的 70%~90%。显然，这种方法有很大的通用性。可利用两个或更多个蒸发源生产复合材料；可不用惰性气体而通过用反应气体掺入，产生氧化物或其他陶瓷材料。

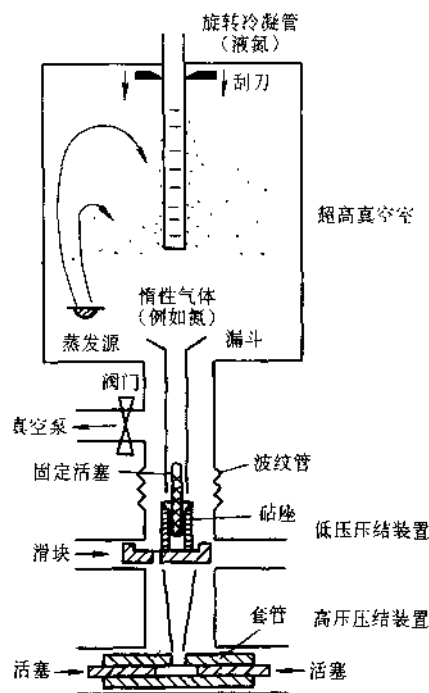


图 6-44 气体冷凝法制备纳米材料

用气体冷凝法，可通过调节惰性气体压力、蒸发物质的分压（也就是通过蒸发温度或速率）及惰性气体的温度来控制纳米微粒粒径的大小。实验表明，随蒸发速率的增加（相当于蒸发源温度的升高）粒子变大。如金属蒸气压为 p_v 作为一级近似，粒子大小正比于 $\ln p_v$ ；随着惰性气体压力的增大，粒子也近似地成比例增大。

习 题

1. 液体金属在凝固时必须过冷，而在加热使其熔化却毋需过热，即一旦加热到熔点就立即熔化，为什么？

今给出一组典型数据作参考：

以金为例，其 $\gamma_{SL}=0.132$ 、 $\gamma_{LV}=1.128$ 、 $\gamma_{SV}=1.400$ 分别为液-固、液-气、固-气相的界面能（单位 J/m^2 ）。

2. 式 (6-13) 为形核率计算的一般表达式。对金属, 因为形核的激活能 (书中用 ΔG_A 符号) 与临界晶核形成功 (ΔG_k 或 ΔG^*) 相比甚小, 可忽略不计, 因此金属凝固时的形核率常按下式作简化计算, 即

$$N_{\text{总}} = C_0 \exp \left\{ -\frac{\Delta G_{\text{总}}^*}{kT} \right\}$$

试计算液体 Cu 在过冷度为 180K、200K 和 220K 时的均匀形核率。并将计算结果与图 6-4b 比较。

(已知 $I_m = 1.88 \times 10^9 \text{ J} \cdot \text{m}^{-3}$, $T_m = 1356 \text{ K}$, $\gamma_{\text{SL}} = 0.177 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$)

$C_0 = 6 \times 10^{23} \text{ 原子} \cdot \text{m}^{-3}$, $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)

3. 试对图 6-9 所示三种类型材料的生长速率给予定性解释。

4. 本章在讨论固溶体合金凝固时, 引用了平衡分配系数和局部平衡的概念, 并说明了实际合金的凝固处在图 6-16 中曲线 2 和曲线 3 这两个极端情况之间。为了研究实际合金的凝固, 有人提出有效分配系数 k_e , k_e 定义为 $k_e = (C_S)_i / (C_L)_B$, 即界面上的固相体积浓度 $(C_S)_i$ 与液相的整体平均成分 $(C_L)_B$ 之比。

1) 试说明由于液相混合均匀程度的不同, k_e 在 k_0 与 1 之间变化。较慢凝固时 $k_e \rightarrow k_0$, 快速凝固时 $k_e \rightarrow 1$ 。

2) 画出 $k_e = k_0$ 、 $k_e = 1$ 和 $k_0 < k_e < 1$ 这三种溶质分布曲线的示意图。

5. 某二元合金相图如图 6-45 所示。今将含 $w_B 40\%$ 的合金置于长度为 L 的长瓷舟中并保持为液态, 并从一端缓慢地凝固。温度梯度大到足以使液-固界面保持平直, 同时液相成分能完全均匀混合。

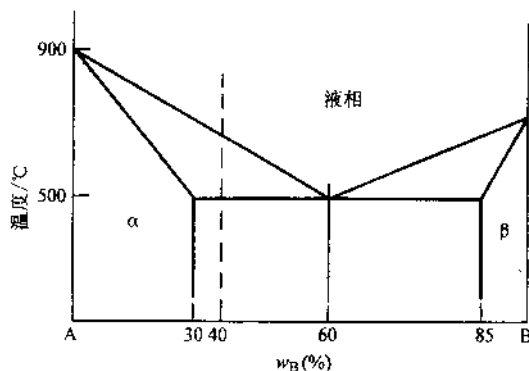


图 6-45 二元合金相图

1) 试问这个合金的 k_0 和 k_e 是多少?

2) 该试样在何位置 (以端部距离计) 出现共晶体? 画出此时的溶质分布曲线。

3) 若为完全平衡凝固, 试样共晶体的百分数是多少?

4) 如合金成分为含 $w_B 5\%$, 问 2)、3) 的答案如何?

5) 假设用含 $w_B 5\%$ 的合金作成一个大铸件, 如将铸件剖开, 问有无可能观察到共晶体?

6. 仍用上题的合金相图, 如合金含 $w_B 10\%$, 也浇成长棒自一端缓慢凝固, 其溶质分布为 $x_s = k_0 x_0 (1-f)^{k_0-1}$ (等同于式 (6-28)), 式中 f 为凝固的长度百分数, x_s, x_0 为摩尔分数。

1) 证明当凝固百分数为 f 时, 固相的平均成分为

$$\bar{x}_s = \frac{x_0}{f} [1 - (1 - f)^{t_0}]$$

2) 在凝固过程中, 由于液相中的溶质含量增高会降低合金的凝固温度, 证明液相的凝固温度 T_l 与已凝固试样的分数 f 之间的关系为

$$T_l = T_A - m_L x_0 (1 - f)^{t_0 - 1}$$

式中, T_A 为纯溶剂组元 A 的熔点, m_L 为液相线的斜率。

3) 在图上画出凝固温度为 750°C 、 700°C 、 600°C 、 500°C 时的固相平均成分 \bar{x}_s 。

7. 参考 Cu-Zn (图 6-46) 和 Cu-Sn 合金相图 (图 5-41), 试对比 Cu-30Zn 和 Cu-10Sn 合金在做铸件时:

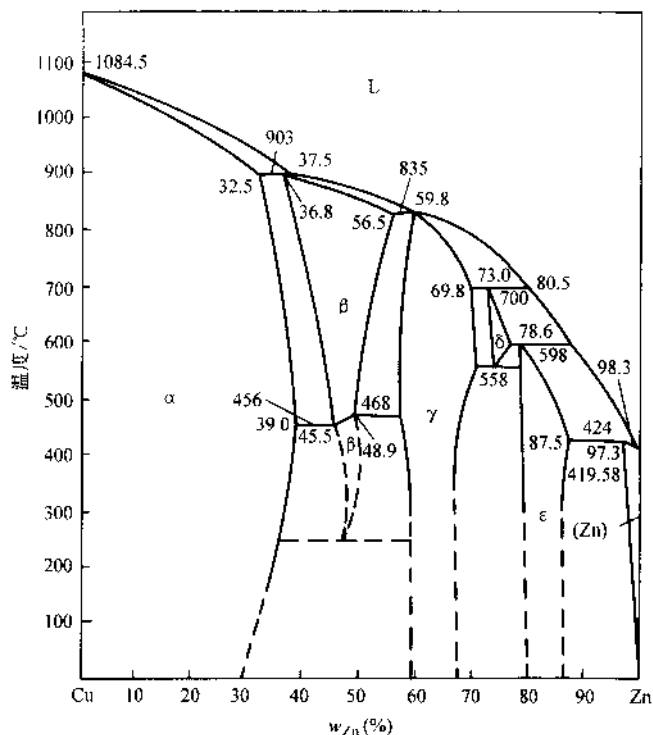


图 6-46 Cu-Zn 相图

- 1) 哪种合金的疏松倾向较严重?
- 2) 哪种合金含有第二相的可能性大?
- 3) 哪种合金的反偏析倾向大?
8. 说明成分过冷在理论上和实际生产中的意义。
9. 说明杂质对共晶生长的影响。
10. 比较普通铸造、连续铸造和熔化焊这三种凝固过程及其组织。

参 考 文 献

- 1 A. Guy. Introduction to Materials Science. McGraw-Hill, 1971
- 2 J. D. Verhoeven. Fundamentals of physical Metallurgy. John wiley & sons. Inc. 1975
- 3 R. E Reed-Hill. Physical Metallurgy Principles 2nd ed. New York Van Nostrand, 1973
- 4 D. A. Porter, K. E. Easterling. Phase Transformations in Metals and Alloys. New York. Van Nostrand Reinhold Co, 1981
- 5 James P. Schaffer The Science and design of Engineering Materials. 2nd ed. McGraw-Hill Co, 1999
- 6 A. Cottrell. An Introduction to Metallurgy. 2nd ed. London Edward Arnold, 1975
- 7 H. Gleiter. 纳米材料. 崔平等译. 北京: 原子能出版社, 1994

第七章 扩散与固态相变

第一节 扩散定律及其应用

一、扩散第一定律

扩散第一定律是描述物质中原子（分子）传输的一个宏观经验规律。在气体或液体中，物质的传输可以通过扩散与对流两种方式，而在固体中原子的扩散则是物质传输的惟一方式。金属的固态相变，变形金属的回复和再结晶，金属在高温下的变形与氧化，粉末金属及陶瓷的烧结等无不与原子的扩散过程有关。

菲克（A·Fick）早在 1855 年就指出，在稳态扩散的情况下，也就是在材料内部各处的浓度不随时间而变（ $dc/dt=0$ ）的情况下，单位时间内通过垂直于扩散方向单位截面的物质流量（称为扩散通量 J ），与该处的浓度梯度成正比。其数学表达式为

$$J = -Ddc/dx \quad (7-1)$$

式中， J 为扩散通量，单位为 $g \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$ 或原子数 $\cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$ ； D 为扩散系数，单位为 $cm^2 \cdot s^{-1}$ ； dc/dx 为浓度梯度。

式（7-1）称为菲克第一扩散定律。它表示在稳态扩散的情况下，尽管材料内部的原子热运动是无序的，但只要有浓度梯度存在，就会有扩散现象，而且扩散通量的大小与浓度梯度成正比，扩散的方向与浓度梯度的正方向相反，即扩散的宏观流动总是从溶质浓度高的向浓度低的方向进行。

现在我们要研究的是，

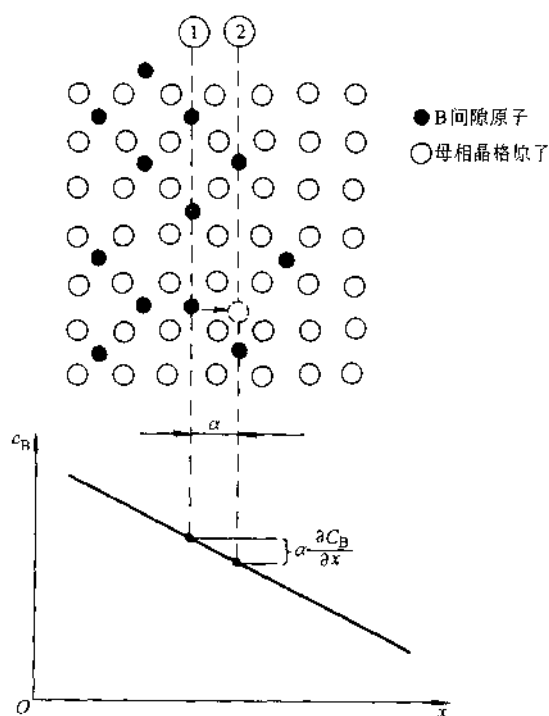


图 7-1 间隙原子在浓度梯度下的无规跳动

这一宏观规律在微观上该如何解释? 扩散系数 D 的意义是什么?

今以间隙原子在简单立方点阵的晶体中运动为例(图 7-1)。该间隙原子 B 每秒跳跃次数为 Γ_B , 并假定每个间隙原子周围的几个间隙位置都是空的, 因为原子的跳动方向是任意的, 虽然原子热运动的自由度为 6, 对含有 n_1 个 B 原子的平面①来说, 在 1 秒钟内能跃迁到平面②的原子数为

$$J_{B1} = \frac{1}{6} \Gamma_B n_1, \text{单位为原子/m}^2 \cdot \text{s}$$

在同一时间内从平面②跳跃到平面①的原子数则为

$$J_{B2} = \frac{1}{6} \Gamma_B n_2, \text{单位为原子/m}^2 \cdot \text{s}$$

因为, $n_1 > n_2$, 从平面①跳跃到平面②的净流量实为

$$J_B = J_{B1} - J_{B2} = \frac{1}{6} \Gamma_B (n_1 - n_2)$$

若平面①与平面②的面间距为 α , 平面①中 B 原子的浓度为 $C_B(1) = n_1/\alpha$, 同样 $C_B(2) = n_2/\alpha$, 由图 7-1 可知 $C_B(1) - C_B(2) = -\alpha dC_B/dx$ 故有

$$\begin{aligned} J_B &= \frac{1}{6} \Gamma_B (n_1 - n_2) = \frac{1}{6} \Gamma_B \alpha (C_B(1) - C_B(2)) \\ &= -\frac{1}{6} \Gamma_B \alpha^2 dC_B/dx \end{aligned} \quad (7-2)$$

比较式(7-1)和式(7-2), 若令

$$D = \frac{1}{6} \Gamma_B \alpha^2 \quad (7-3)$$

即得到

$$J_B = -D_B dC_B/dx \quad (7-4)$$

这样, 我们从原子热运动的微观过程也可以得出菲克第一扩散定律的表达式。在公式(7-4)中虽然是以间隙原子在简单立方的晶体中的扩散为例, 实际上对面心立方和体心立方晶体同样适用, 而且扩散原子不仅对间隙原子, 对置换式原子也同样适用(见下一节)。在非立方晶系中原子的跳动在不同的晶体学方向是不同的, 因而扩散系数 D 也因方向不同而异。例如, 在六方晶系中平行于基面和垂直于基面的扩散速率是不同的。还需要指出, 公式(7-3)、式(7-4)中的 D 都视为常数, 即认为与溶质原子的浓度无关, 在实际合金中, 这一简化并不正确。例如, 碳在奥氏体中的扩散系数是随碳的浓度增加而增加的。

在了解扩散现象时还需要建立这样的概念: 原子的跃迁距离是很小的, 每次跃迁又是

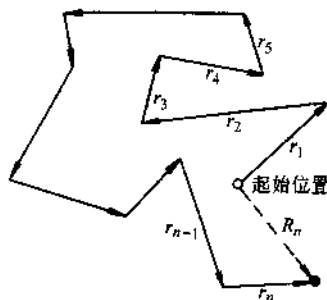


图 7-2 原子热运动的无规行走模型

完全不规则的,那么,原子热运动最终能产生明显可见的宏观位移吗?回答是肯定的。数学家把原子热运动处理成无规行走模型(图7-2)。设运动的原子从起点开始在 t 时间内作了 n 次跳跃,每次跳跃都是任意的,与前次跳跃无关,跳跃的平均位移为 \bar{r} ,则经过 n 次跳跃之后,距离起点的净位移 R_n 为

$$\overline{R_n^2} = n \bar{r}^2 \quad (7-5)$$

这个公式对气体、液体和固体都适用。在晶体中平均位移的概念很简单,就是最紧邻的原子间距,即 $\bar{r} = a$ 。

因此有

$$\overline{R_n} = a \sqrt{n} = a(\Gamma t)^{1/2}$$

代入式(7-5)得

$$\overline{R_n} = 2.4(Dt)^{1/2} \quad (7-6)$$

公式(7-6)在理解扩散的实验结果中很重要,它说明扩散的距离和扩散系数与时间的乘积有平方根的关系。

由式(7-6)可导出,1000°C时碳在 γ -Fe中的扩散系数为 $2.5 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,一秒钟内碳在 γ -Fe中就可产生净位移约 $10 \mu\text{m}$ 。

二、扩散第二定律

菲克第一定律讨论的是稳态扩散的情况,亦即材料内部各处的溶质浓度不随时间而变, $dC/dt=0$;但在实际材料中遇到的多为非稳态扩散,即 $dC/dt \neq 0$ 的情况,扩散第二定律就是描述包含时间因素在内的非稳态扩散的定律。

图7-3表示有两个垂直于 X 轴的单位平面,而间距为 dx ,若 J_1 和 J_2 分别表示扩散时进入和流出两平面间的扩散通量,两面之间的溶质浓度随时间的变化率为 $\partial C/\partial t$,在 dx 范围的微体积中溶质的积累速率为

$$\frac{\partial C}{\partial t} dx \times 1 = J_1 - J_2$$

即

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{J_1 - J_2}{dx} \quad (7-7)$$

由公式(7-1)

$$J_1 = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_x$$

当 dx 为无穷小,则 $J_2 = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x+dx} = J_1 + \left(\frac{dJ}{dx} \right)_x dx = J_1 - \frac{\partial C}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)_x dx$

代入式(7-7)即得

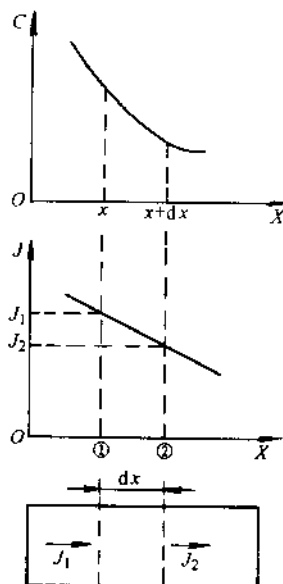


图7-3 菲克第二定律
推导的示意图

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (7-8)$$

式(7-8)即称为菲克第二扩散定律。如把扩散系数看作常数,则有

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (7-9)$$

用菲克第二定律来解扩散问题时,最主要的是要搞清楚问题的起始条件和边界条件,并假定任一时刻 t 溶质的浓度是按怎样的规律分布。在生产中对不同的实际问题,可采用不同的浓度分布形式来处理,如正态分布、误差分布、正弦分布和指数分布等。

下面举两个例子说明如何应用扩散第二定律。

1. 钢的渗碳

汽车变速箱或后桥齿轮要求齿轮表面有好的耐磨性和高的疲劳强度,心部又要求有较好的韧性而不致发生脆断,因此对齿轮进行表面渗碳的热处理,使其原始为低碳钢,在渗碳后表层为高碳钢。渗碳过程要控制表面碳浓度、渗层深度和碳的分布梯度。

渗碳在富含一定浓度的 CH_4 气氛中进行。零件被看成是无限长的棒,并假定碳在奥氏体中的扩散系数是一常数。

初始条件 $t=0, C=C_0, C_0$ 为钢的原始含碳量。

$$\text{边界条件 } t>0 \begin{cases} x=0 & C=C_s \\ x=\infty & C=C_0 \end{cases}$$

即假定渗碳一开始,表面就立即达到渗碳气氛所控制的碳浓度 C_s ,并能一直保持这个浓度。

对于上述条件,常用误差函数分布作为扩散第二定律的解,即

$$C = C_s - (C_s - C_0) \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2(Dt)^{1/2}} \right) \quad (7-10)$$

式中 erf 为误差函数,为一不定积分,其定义为

$$\operatorname{erf}(Z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^Z \exp(-y^2) dy$$

误差函数的图形如图7-4所示。它

有以下特性:

- 1) 图形对称, $\operatorname{erf}(-Z) = -\operatorname{erf}Z$ 。
- 2) $\operatorname{erf}(0) = 0, \operatorname{erf}(0.5) = 0.5$ 。
- 3) $\operatorname{erf}(\infty) = 1, \operatorname{erf}(-\infty) = -1$ 。

误差函数已制成表7-1和绘制成图7-5,可作计算时参考。

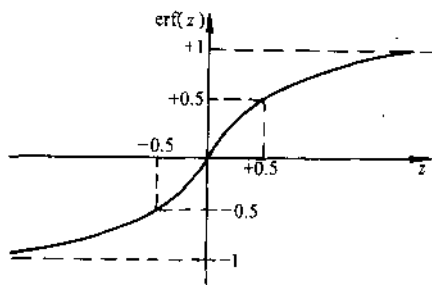
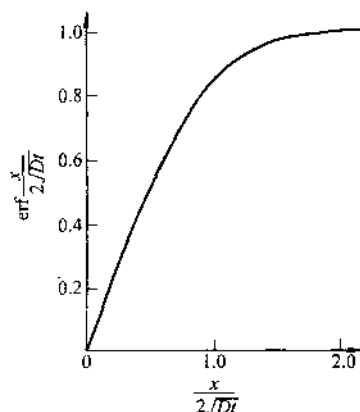


图7-4 误差函数图形

表 7-1 误差函数

Z	erf(Z)	Z	erf(Z)
0.00	0.0000	0.70	0.6778
0.01	0.0113	0.75	0.7112
0.02	0.0226	0.80	0.7421
0.03	0.0338	0.85	0.7707
0.04	0.0451	0.90	0.7969
0.05	0.0564	0.95	0.8209
0.10	0.1125	1.00	0.8427
0.15	0.1680	1.10	0.8802
0.20	0.2227	1.20	0.9103
0.25	0.2763	1.30	0.9340
0.30	0.3285	1.40	0.9523
0.35	0.3794	1.50	0.9661
0.40	0.4284	1.60	0.9763
0.45	0.4755	1.70	0.9838
0.50	0.5205	1.80	0.9891
0.55	0.5633	1.90	0.9928
0.60	0.6039	2.00	0.9953
0.65	0.6420		

图 7-5 误差函数 $\frac{x}{2(Dt)^{1/2}}$

例题 有一 20 钢齿轮气体渗碳, 渗碳温度是 927°C , 炉内渗碳气氛控制使工件表面含碳量 w_c 为 0.9%, 试计算距表面 0.5mm 处含碳量达到 w_c 0.4% 时所需的时间(假定碳在 927°C 时的扩散系数 $D=1.28 \times 10^{-11} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)。

将式(7-10)改写成以下形式, 以便于记忆和计算, 即

$$\frac{C_s - C}{C_s - C_0} = \text{erf}\left(\frac{x}{2(Dt)^{1/2}}\right) \quad (7-11)$$

今 $C_0=0.2$, $C_s=0.9$, 在 $x=5.0 \times 10^{-4} \text{m}$ 处 $C=0.4$, 代入式(7-11)

$$\begin{aligned} \text{即} \quad \frac{0.90 - 0.40}{0.90 - 0.20} &= \text{erf}\left[\frac{5.0 \times 10^{-4} \text{m}}{2 \times (1.28 \times 10^{-11} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} t)^{1/2}}\right] \\ \text{erf}\left(\frac{x}{2(Dt)^{1/2}}\right) &= \text{erf}\left(\frac{69.88}{t^{1/2}}\right) = 0.7134 \end{aligned}$$

由表 7-1, 并用内插法可以求出

$$\text{erf}(0.755) = 0.7134$$

$$\begin{aligned} \text{即} \quad \frac{69.88}{t^{1/2}} &= 0.755 \\ t &= 8567 \text{s} \end{aligned}$$

由式(7-11)可知, 如果设定距表面 x 处的碳浓度为一定值, 则 $\text{erf}\left(\frac{x}{2(Dt)^{1/2}}\right)$ 为一确定值, 由表 7-1 可查得 $\frac{x}{2(Dt)^{1/2}}$ 值, 所以 $x \propto 2(Dt)^{1/2}$, 当 D 为常数时, 可知渗层深度与渗碳时间呈抛物线关系。这和原子的无规行走理论即式(7-6)是一致的。

2. 半导体硅片的掺杂

半导体纯硅片的电导率不易控制,它对温度很敏感,温度稍许改变其电导率差别就可能很大,因此在制造半导体器件时常在硅表面渗入一定杂质如 B 或 P 等元素,这个过程叫掺杂(可参阅本书第九章第二节)。掺杂的步骤如图 7-6 所示。首先在硅表面上形成一个 SiO_2 表面屏蔽层,它起绝缘作用,然后在一定的位置上腐蚀掉 SiO_2 层,形成所谓“窗口”;继而在“窗口”位置利用含硼的气源如 BCl_3 或 B_2O_3 ,使 B 渗入硅表面。在渗 B 时通常分两步进行:第一步形成强的沉积层(图 7-6b),这一层很薄,其过程和扩散计算都与渗碳相似,因为有强大的扩散源可以保证表面渗层的浓度一直维持不变。在工艺上如控制温度(1100°C)调整 B_2O_3 的分压($\approx 2\text{Pa}$),在很短时间内($7\sim 8\text{min}$)就可达到硼在硅中的最大溶解度。在短时形成表面饱和 B 的沉积层之后,第二步就进行长时间的扩散,以降低表面浓度和增加层深(图 7-6c)。为什么扩散要分两步进行呢?先产生沉积层的目的是要精确控制在硅表面的含硼量 M ,即

$$M = \int_0^\infty C dx = 2C_s \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2}$$

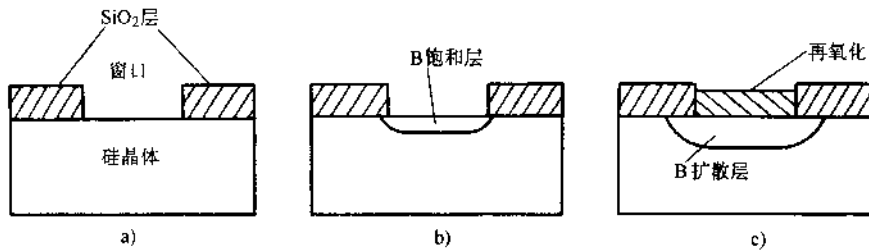


图 7-6 硅片掺杂渗硼过程

- a) 在 SiO_2 层上形成“窗口”,准备渗硼 b) 首先形成被硼饱和的薄层
c) 继而深层扩散,含硼量不变

式中 C_s 为表面硼浓度,即硼在硅中最大溶解度约 3×10^{26} 原子数 $\cdot \text{m}^{-3}$ 。随后的扩散过程是在含硼量 M 不变的情况下进行的,随着时间的增加,表面的浓度也在不断降低,而不是维持不变了,这时,假定 B 的浓度按正态分布(高斯分布),可参看图 7-7 所示。当 $t=0$ 时,扩散物质全部集中在 $x=0$ 的表面附近;当 $t>0$ 时,扩散物质的浓度随时间而改变,但扩散物质的总量 M 维持不变,这种条件下扩散第二定律的解为

$$C = \frac{M}{2(\pi Dt)^{1/2}} \exp(-x^2/4Dt) \quad (7-12)$$

而对应于上述硼的扩散,求得的浓度均应乘以 2,因为硼在图 7-6 中是向一侧扩散,图 7-7 中扩散物质是向两端扩散。公式(7-12)通常称为薄膜解。

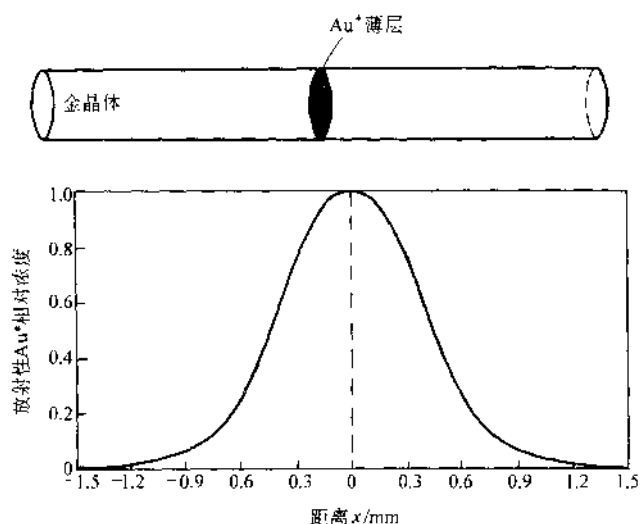


图 7-7 薄膜 Au 向晶体两端扩散溶质浓度按正态分布

第二节 扩散机制

一、间隙扩散和空位扩散

对金属晶体而言,原子扩散的微观机制在通常情况下只有两种:间隙扩散和空位扩散。对离子晶体则有另外的扩散机制。要补充说明的是,碱金属因为原子半径比离子半径大得多,有较大的压缩空间,且晶体结构又是不太紧密的体心立方结构,有可能形成类似离子晶体中的扩散机制,这将在第四节中讨论。

1. 间隙扩散

间隙扩散是指碳氮氢氧这类尺寸很小的原子在金属晶体内的扩散,它们一般位于晶体的八面体间隙内,如图 7-8 所示。间隙原子扩散时是从一个八面体间隙运动到邻近的另一个八面体间隙。现在,我们来导出间隙原子扩散系数的表达式。

由上一节知道 $D = \frac{1}{6} a^2 \Gamma$

Γ 为每秒钟间隙原子跃迁的次数。 Γ 又取决于哪些因素呢? 不难明白

$$\Gamma = \nu Z P \quad (7-13)$$

式中, ν 为原子自身振动的频率, 大约为 10^{13} ; Z 为间隙原子紧邻的位置数; P 为间隙原子能够跃迁到新位置的几率。因为间隙原子从一低能位置跃迁到另一低能位置, 必须克服能垒 ΔG_m , 能够进行跃迁的几率为 $P = \exp\left\{\frac{-\Delta G_m}{kT}\right\}$ 。对于一摩尔的原子来说, 即为 $P = \exp\left\{\frac{-\Delta G}{RT}\right\}$

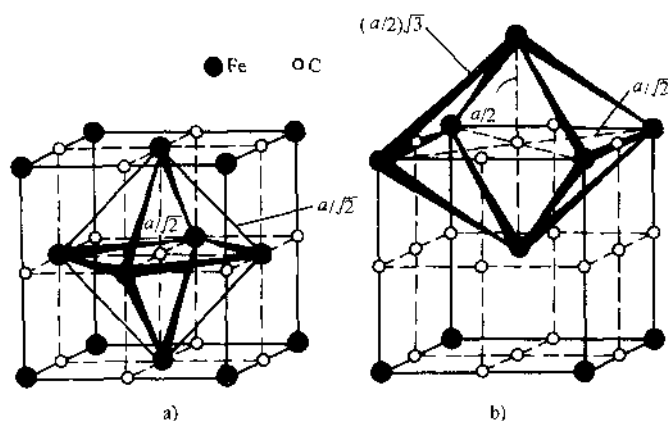


图 7-8 间隙扩散

a) 间隙原子在面心立方八面体间隙位置

b) 间隙原子在体心立方八面体间隙位置

代入式(7-13)得 $\Gamma = \nu Z \exp\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right)$ (7-14)

如将 ΔG 分成两项 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (7-15)

将式(7-14)、式(7-15)代入式(7-3), 则得

$$D = \frac{1}{6} a^2 \nu \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right)$$

令 $D_0 = \frac{1}{6} a^2 \nu \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right)$ $\Delta H = Q$ (7-16)

则得 $D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right)$ (7-17)

如测定间隙原子在不同温度下的扩散系数, 作 $\lg D - \frac{1}{T}$ 图(图 7-9), 则直线斜率为 $-\frac{Q}{2.3R}$, 截距为 $\lg D_0$, Q 称为扩散激活能。间隙原子的扩散数据见表 7-2。

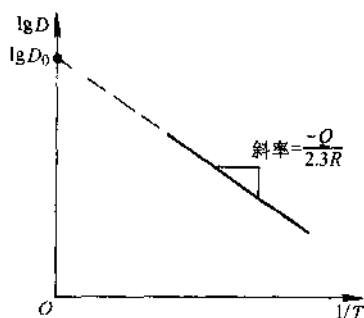
图 7-9 $\lg D - \frac{1}{T}$ 图

表 7-2 扩散数据

溶质	基体	$D_0/\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$Q/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
C	$\alpha\text{-Fe}$	2.0	84.1
N		0.3	76.1
H		0.1	13.4

2. 空位扩散

对于纯金属或形成置换式固溶体合金,原子都是处于正常的晶格结点位置,如晶格结点某处的原子空缺时,相邻原子可能跃迁到此空缺位置。跃迁之后又留下新的空位,如图 7-10 上端所示。原子的这种跃迁可以看作是空位的反向流动。原子的这种扩散运动方式称为空位扩散。为什么要称为空位扩散呢?看来,似乎把一个原本具体的原子运动图像反而变得抽象了,要知道原子之所以能扩散运动,实则是晶体内有空位存在,没有空位的形成,就不可能有原子的扩散。随着温度的增高,空位的浓度呈指数上升(在接近熔点时空位浓度约为 10^{-4}),这才使得扩散日益显著。

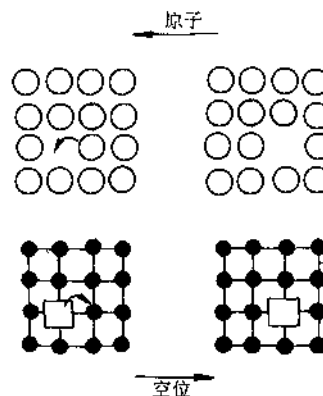


图 7-10 原子跃迁和空位扩散

当晶体内完全是同类原子时,原子在纯材料中的扩散称为自扩散。对形成置换式固溶体合金,溶质原子与溶剂原子的尺寸和化学性质不同,与空位交换位置的几率也不同,因而它们的扩散系数可能是不同的。为简单起见,我们先讨论自扩散情况。

设平衡空位浓度为 N_v , 扩散原子近邻出现空位的几率

$$P_v = \frac{N_v}{N} = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_f}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{kT}\right)$$

式中, ΔG_f 、 ΔS_f 和 ΔH_f , 分别为空位形成能、形成熵和形成焓。

原子能越过势垒与近邻空位换位的几率则为

$$P = \exp\left(-\frac{\Delta G_f + \Delta G_m}{kT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_f + \Delta H_m}{kT}\right)$$

由于 $\Gamma = Z\nu P$, 代入 $D = \frac{1}{6}a^2\Gamma$ 公式中得

$$D = \left[\frac{1}{6}a^2\nu \exp\left(\frac{\Delta S_f + \Delta S_m}{kT}\right)\right] \exp\left(-\frac{\Delta H_f + \Delta H_m}{kT}\right) \quad (7-18)$$

由此可得出自扩散系数和间隙扩散有同样的表达式

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

只是 Q 表示自扩散激活能,它由两项构成:空位形成能 ΔH_f 和空位迁移能 ΔH_m 。表 7-3 给出几种常用纯金属的自扩散数据。

表 7-3 几种金属的自扩散激活能

金属	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	晶体结构	温度范围/ $^{\circ}\text{C}$	激活能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Zn	419	hcp	240~418	91.6
Al	660	fcc	400~610	165
Cu	1083	fcc	700~990	196
Ni	1452	fcc	900~1200	293
α -Fe	1530	bcc	808~884	240
Mo	2600	bcc	2155~2540	460

二、互扩散和柯肯达尔效应

可以证明,在纯金属和置换式固溶体合金中,原子的扩散是通过空位机制进

行的。1947年柯肯达尔(Kirkendall)做了一个实验,他将一块黄铜($\text{Cu}-w_{\text{Zn}}30\%$)放一铜盒中,两者的界面用钼丝包扎,经过高温长时退火后,发现钼丝间的距离缩小了(图 7-11)。在扩散退火过程中,可以设想黄铜中的 Zn 原子要通过界面(以钼丝作标记)向外扩散,铜盒内的 Cu 原子要向黄铜内扩散,现钼丝界面向内侧移

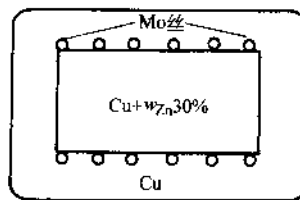


图 7-11 柯肯达尔的实验样品

动,说明黄铜内流出的 Zn 原子数多,而铜盒中 Cu 原子流入黄铜内较少,Zn 和 Cu 原子两者的扩散速度不一样,即 $D_{\text{Zn}} > D_{\text{Cu}}$ 。如果是 Zn 原子和 Cu 原子直接互换位置,两者的扩散速度是相等的,不可能有 $D_{\text{Zn}} > D_{\text{Cu}}$ 。只有设想向纯铜的一方流入较多的 Zn 原子,要建立较多的新原子平面使体积胀大,产生较多的空位反向流入界面内的黄铜,黄铜内的空位多了,事实上也发现靠近界面内侧的黄铜疏松多孔。由于界面两侧的两种原子,在互相扩散到对方的基体中,当其扩散速率不等时,会发生原始界面的移动,界面移向原子扩散速率较大的一方,这种现象称为柯肯达尔效应。这种效应以后在很多种二元合金中都被观察到。

三、扩散系数的计算

在第一节中讨论扩散系数的物理意义时,是以间隙原子在简单立方点阵中的扩散为例,得出 $D = \frac{1}{6} a^2 \Gamma$ 的公式。如果是在面心立方和体心立方晶体中的扩散, D 是否也具有同样的表达式呢? 如果不是间隙扩散,而是空位扩散, D 会有同样的表达形式吗? 假如是在二元合金中,扩散系数又该如何计算? 现分别给予说明。

1. 间隙原子在任何立方晶系中的扩散

只要把 α 理解为最邻近的间隙原子距离, $D = \frac{1}{6} a^2 \Gamma$ 都适用。因此:

对简单立方, $\alpha = a$, $D = \frac{1}{6} a^2 \Gamma = \frac{1}{6} a^2 \Gamma$ (a 为点阵常数)

对面心立方, $a = \frac{\sqrt{2}}{2}a$, $D = \frac{1}{6}a^2\Gamma = \frac{1}{12}a^2\Gamma$ (图 7-8a)

对体心立方, $a = \frac{\sqrt{3}}{2}a$, $D = \frac{1}{6}a^2\Gamma = \frac{1}{8}a^2\Gamma$ (图 7-8b)

2. 空位扩散和间隙扩散

其 D 的表达式是相同的。这里不妨以面心立方的(111)和(100)面上的空位扩散来验证。图 7-12 表示两个相邻(111)晶面上空位(或原子)的跳动。因配位数为 12, 设可跳跃的位置数为 P , 如平面 1 和 2 的空位数分别为 n_1 和 n_2 , 从平面 1 跳到平面 2 的扩散通量为

$$J_1 = \frac{P}{12}\Gamma_v n_1$$

同样

$$J_2 = \frac{P}{12}\Gamma_v n_2$$

仿式(7-1), 可写出 $J_v = -\left(\frac{P}{12}d^2\Gamma_v\right)\frac{dC_v}{dx}$

故有

$$D_v = \frac{Pd^2}{12}\Gamma_v \quad (7-19)$$

因为(111)面间距 $d = \frac{a}{\sqrt{3}} = a\sqrt{\frac{2}{3}}$, 空位(原子)从晶面 1 到晶面 2 可跳跃的位置数 $P=3$, 分别代入式(7-19), 即得

$$D_v = \frac{1}{6}a^2\Gamma_v$$

式中, 下角标 v 表示空位, 可见, 与间隙扩散形式相同。

同样, 对(100)面, 相邻晶面实为(200), 即 $d = \frac{a}{2} = \frac{a}{\sqrt{2}}$, 代入式(7-19)也可得上述结果。

严格说来, 间隙扩散与空位扩散稍有不同。对间隙原子每次跳动都与先前的跳动无关; 空位扩散则是一旦一个原子跳进空位, 下次跳动在各个方向并不是等几率的, 它有可能返回自身产生的空位, 因此引入了一个相关因子 f , 即

$$D_v = \frac{1}{6}fa^2\Gamma_v \quad (7-20)$$

对 bcc 晶体, $f=0.72$; 对 fcc 和 hcp 晶体, $f=0.78$ 。

3. 互扩散系数 \bar{D}

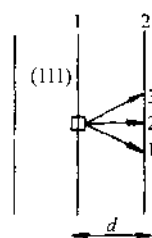


图 7-12 面心立方(111)面上的空位扩散

在置换式的二元合金中,扩散系数不再是纯组元的扩散系数 D_A 、 D_B ,而应用互扩散系数 \bar{D} 。因为 A 和 B 组元间互相有扩散。如将 A 、 B 两种组元构成的晶体对焊在一起,构成一对扩散偶,在高温长时加热后可发现界面有移动,由于两组元扩散速率不同产生了柯肯达尔效应。这时有

$$J'_A = -D_A \frac{\partial C_A}{\partial x} + vC_A \quad (7-21)$$

$$J'_B = -D_B \frac{\partial C_B}{\partial x} + vC_B \quad (7-22)$$

即两者均附加了一项由于界面移动造成的原子流量。式中 v 为界面移动的速度。由于 $C_A + C_B = C_0$, $\frac{\partial C_A}{\partial x} = -\frac{\partial C_B}{\partial x}$

$$v = \frac{1}{C_0} (D_A - D_B) \frac{\partial C_A}{\partial x} = \frac{1}{C_0} (D_B - D_A) \frac{\partial C_B}{\partial x} \quad (7-23)$$

将式(7-23)分别代入式(7-21)、式(7-22),得

$$\left. \begin{aligned} J'_A &= -\left(\frac{C_B}{C_0} D_A + \frac{C_A}{C_0} D_B \right) \frac{\partial C_A}{\partial x} = -\bar{D} \frac{\partial C_A}{\partial x} \\ J'_B &= -\left(\frac{C_B}{C_0} D_A + \frac{C_A}{C_0} D_B \right) \frac{\partial C_B}{\partial x} = -\bar{D} \frac{\partial C_B}{\partial x} \end{aligned} \right\} \quad (7-24)$$

即

$$\bar{D} = \left(\frac{C_B}{C_0} D_A + \frac{C_A}{C_0} D_B \right) = x_B D_A + x_A D_B \quad (7-25)$$

如运用扩散第二定律。则有

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\bar{D} \frac{\partial C_A}{\partial x} \right) \quad (7-26)$$

第三节 影响扩散的因素与扩散驱动力

一、影响扩散的因素

1. D_0 、 Q 、 T 影响

从公式(7-17) $D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$ 中可以看出,影响扩散系数的因素集中反映在 D_0 、 Q 和 T 这三个参数上; D_0 又称为频率因子。 D_0 的表达式对间隙扩散和空位扩散分别见式(7-16)、式(7-18)。一般说来, D_0 在 $5 \times 10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 范围变化,显然它不是主要影响因素。最主要的是 Q 和 T ,它们与扩散系数成指数关

系。温度的影响有多大？这里以铜的自扩散为例，在 800°C (1073K) $D_{\text{Cu}} = 5 \times 10^{-9} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ，铜原子每秒跳动的次数 $\Gamma = 5 \times 10^5$ 次，可由此算出该温度下铜原子的跳动距离 α 是 0.25 nm ，经过 1h 铜原子扩散的距离为 $(Dt)^{\frac{1}{2}} \sim 4 \mu\text{m}$ ；假如温度为 20°C ，则 $D_{\text{Cu}} \approx 10^{-44} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ， $\Gamma = 10^{-20}$ 次 $\cdot \text{s}^{-1}$ ，这就是说，要 10^{12} 年一个原子才能作一次跳跃。

2. 影响激活能 Q 的主要因素

- 1) 扩散机制。
- 2) 晶体结构。
- 3) 原子结合力。
- 4) 合金成分。

间隙扩散比空位扩散的激活能小得多。例如，碳在 $\alpha\text{-Fe}$ 中扩散的激活能为 $84 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，而 $\alpha\text{-Fe}$ 中铁的自扩散激活能为 $239 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (见表 7-4)，空位扩散较为困难的原因是扩散的激活能中增加了一项空位形成能。

表 7-4 几种扩散系统的 D_0 和 Q 的近似值

扩散组元	基体金属	D_0	Q	扩散组元	基体金属	D_0	Q
		$/10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$/10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$			$/10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	$/10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$
碳	$\gamma\text{-Fe}$	2.0	140	锰	$\gamma\text{-Fe}$	5.7	277
碳	$\alpha\text{-Fe}$	0.20	84	铜	铝	0.84	136
铁	$\alpha\text{-Fe}$	19	239	锌	铜	2.1	171
铁	$\gamma\text{-Fe}$	1.8	270	银	银(体积扩散)	1.2	190
镍	$\gamma\text{-Fe}$	4.4	283	银	银(晶界扩散)	1.4	96

无论是间隙式的原子还是置换式的原子，在晶体结构不太紧密的金属中扩散，总是较容易些。例如，碳于 910°C 在铁中的扩散， $(D_{\text{C}}^{\gamma}/D_{\text{C}}^{\alpha}) \approx 100$ ；同样，在 850°C 时铁的自扩散系数 $(D_{\text{Fe}}^{\gamma}/D_{\text{Fe}}^{\alpha}) \approx 100$ 。体心立方致密度较低，扩散时造成的点阵畸变较小。

实验表明，材料熔点高的原子间结合力较强，其自扩散的激活能也高。由表 7-3 可看出，铝铜镍三种金属，同为面心立方，随着熔点的依次增加，其自扩散的激活能也依次递增。大多数金属的自扩散激活能与熔点有以下的经验关系： $Q \approx 34T_m$ ，式中 T_m 以热力学温度计， Q 的单位是 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。对难熔金属 W 、 Mo 等，原子间结合力的影响已超过了晶体结构的影响，它们虽为体心立方，但其激活能很高。

对间隙固溶的二元合金，例如碳在奥氏体中的扩散系数随着碳的浓度增加而增加，这是因为碳量增加使奥氏体点阵畸变加剧，使碳的扩散变得更容易。对置换式的二元合金，凡是使材料熔点降低的金属元素都使合金的互扩散系数 \bar{D} 升高；

反之,使材料熔点升高的元素会使合金的互扩散系数 \bar{D} 降低。

以上讨论的是间隙原子或空位在晶体内部点阵中的扩散,通常称为体扩散或点阵扩散。显然,还有晶界扩散和表面扩散。在晶界和表面处,原子排列是不紧密不规则的,也处于高能状态,所以原子沿晶界和表面扩散的激活能远较晶体内部低。定性地说, $D_i > D_{gb} > D_l$ (D_s 、 D_{gb} 、 D_l 分别为表面、晶界和晶内扩散系数。但是直到现在,对晶界扩散和表面扩散的定量研究还很少,只有有限的资料,例如通过对单晶银和多晶银的扩散研究得知,晶界扩散的激活能为 96 kJ/mol,体扩散的激活能为 190 kJ/mol。现对面心立方金属作为粗略估计,常用 $Q_{gb} = 0.5Q_l$ (Q_{gb} 、 Q_l 分别为晶界扩散激活能和体扩散激活能)。当 $T = 0.6T_m$ 时, $D_{gb}/D_l \approx 10^5$ 。但晶界扩散与体扩散的相对贡献是以 $\frac{D_{gb}\delta}{D_l d}$ 来度量的。式中 δ 是晶界厚度,约 0.5 nm; d 是晶粒直径,通常在 $10 \sim 10^4 \mu\text{m}$,所以,在通常情况下,晶界对扩散的总贡献还是很小的。在特殊情况下,当晶粒尺寸小到 $1 \mu\text{m}$ 时,晶界扩散所占的份额已相当可观了。如晶粒尺寸小到纳米级,晶界扩散占绝对优势。另一方面, D_{gb}/D_l 比值随温度的增加而减小,当温度升高到 $0.75T_m$ 以上,晶界扩散的贡献几可忽略。表面扩散虽然比晶界扩散快,但就一块实际的多晶材料而言,晶界面积比其表面积大得多,因此,在通常情况下也不考虑表面扩散。

二、扩散驱动力

菲克第一定律表明,在组元有浓度梯度的情况下会产生由浓度高的向浓度低的方向扩散,这是根据大量的宏观现象总结出的经验规律。但是,这个规律并不是普遍法则。在固态相变中会看到过饱和固溶体分解时,例如铝-铜合金的淬火时效,最初析出富含铜的 GP 区;钢中奥氏体向珠光体转变时,领先析出相是 Fe_3C ,也要富集比母相奥氏体的平均成分高得多的含碳量。这就是说,转变时会发生浓度低的向浓度高的方向扩散,产生成分的偏聚而不是成分的均匀化,这种扩散现象通常称为上坡扩散(以便与菲克第一定律所表示的下坡扩散相区别)。

这两种扩散都实际存在,看来互相矛盾,但都可统一于热力学所表达的扩散公式中。从热力学的观点,扩散的根本驱动力在于有化学位梯度。化学位梯度就是一种化学力,原子在这种化学力的作用下由化学位高的向化学位低的方向移动。

如以 μ_i 表示组元 i 的化学位,化学力 $f_i = -\frac{d\mu_i}{dx}$ 。

设在单位力作用下一个原子运动的平均速度为 M_i , M_i 通常称为易动性(mobility),组元 i 的流量 $J_i = C_i v_i$, $v_i = -M_i f_i$,

$$\text{于是} \quad J_i = -C_i M_i \frac{d\mu_i}{dx} \quad (7-27)$$

$$\text{由热力学可知} \quad d\mu_i = kT d \ln(\gamma_i C_i) \quad (7-28)$$

式中 γ_i 为活度系数。将式(7-28)代入式(7-27)并写成菲克第一定律形式,有

$$J_i = -C_i M_i kT \frac{d \ln(\gamma_i C_i)}{dx} = -D_i \frac{dC_i}{dx} \quad (7-29)$$

$$D_i = M_i kT \left[1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln C_i} \right] \quad (7-30)$$

可见, 当 $\left[1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln C_i} \right] > 0$, D_i 为正值, 即为通常的下坡扩散。

当 $\left[1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln C_i} \right] < 0$, D_i 为负值, 即为上坡扩散。

化学位梯度是扩散的根本驱动力, 可由以下实验结果得到证明。有两块钢试样, 一块钢的成分为 $w_C 0.48\%$, $w_S 3.8\%$; 另一块钢的成分为 $w_C 0.44\%$ 。现将两块含碳量大致相同, 只是一种含硅另一种不含硅的钢焊接在一起, 经过高温长时间扩散退火后, 碳的浓度分布如图 7-13b 所示。造成碳扩散的根本原因在于硅提高了, 碳的化学位或活度。退火前后碳的化学位变化如图 7-13c 所示。

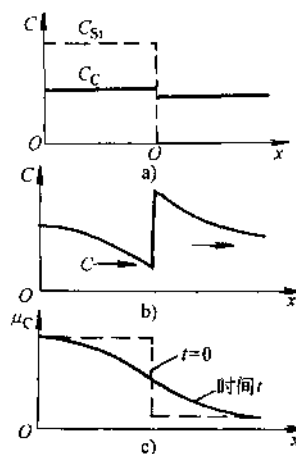


图 7-13 硅对碳在铁中化学位的影响

a) $t=0$ 时 Si, C 的浓度分布 b) 1050°C 13 天扩散后 C 的浓度分布 c) C 的化学位变化

第四节 几个特殊的有关扩散的实际问题

一、离子晶体的扩散

在金属晶体中谈到空位扩散时, 实际上指的就是肖特基空位, 而弗兰克尔空位几乎是不存在的, 它只有在特殊情况下(如辐照)才会大量产生。但在离子晶体中, 由于正负离子的排列不如金属原子那样紧密, 结构较松散, 配位数较低, 这就易于形成弗兰克尔空位。究竟形成哪种空位, 要视具体的晶体结构而定。表 7-5 列出几种典型离子晶体的点缺陷。

表 7-5 离子晶体的点缺陷

晶 体	结 构 型	主 要 缺 陷	形 成 能	
			ev/原子	kJ/mol
CdTe	ZnS	弗兰克尔	1.04	100
AgI	ZnO	弗兰克尔	0.69	67
NaCl	NaCl	肖特基	2.08	201
NaBr	NaCl	肖特基	1.69	163

从表中可以看出,对Ⅱ-VI族半导体化合物CaTe,银的卤化物AgCl、AgI,其结构不太紧密,正负离子半径差别较大,配位数只有4,这就使得小尺寸的正离子容易进入晶格间隙,缺陷的形成能也较低。在离子晶体中弗兰克缺陷具体表现为一个间隙离子-空位对。例如AgCl,通常以 $\text{Ag}^+ \cdot V_{\text{Ag}}$ 存在(图7-14a, V 表示空位),原则上也可能有 $\text{Cl}^- - V_{\text{Cl}}$ 形式,但因为阳离子尺寸较小,容易进入间隙,所以后者出现的机会较少。对于NaCl、NaBr,其晶体结构较AgCl紧密,配位数为6,阳离子尺寸较大,很难进入晶格间隙,否则将产生较大的晶格畸变,因而形成肖特基缺陷,它具体表现为空位-空位对。对于NaCl,为 $1V_{\text{Cl}^-} - 1V_{\text{Na}^+}$,而对于 MgCl_2 ,因为要保持电性中和,缺陷对则由 $1V_{\text{Mg}^{2+}} - 2V_{\text{Cl}^-}$ 组成。

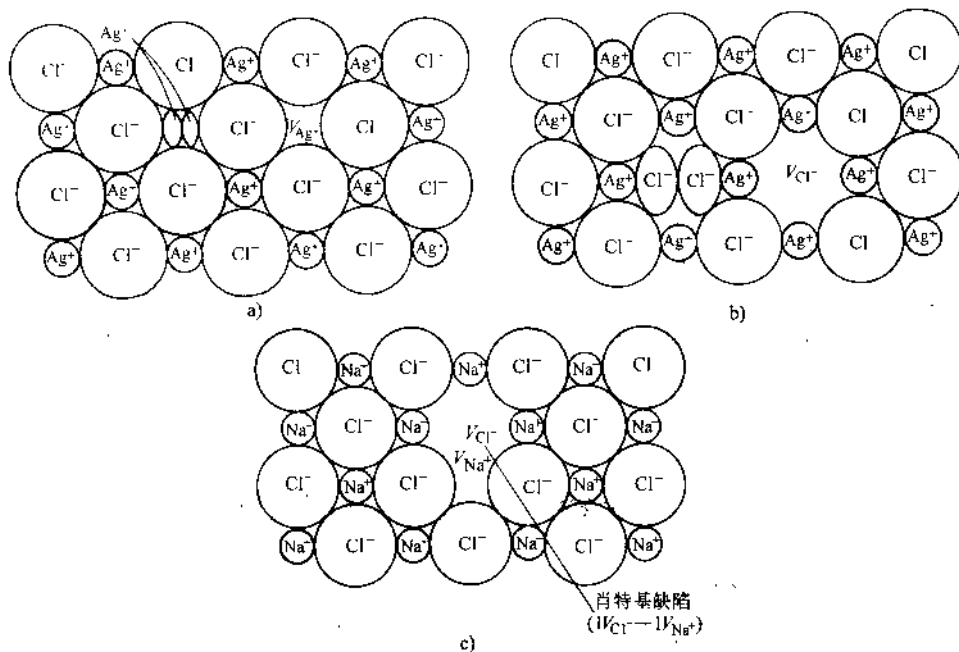


图 7-14 离子晶体的点缺陷弗兰克缺陷

—间隙离子/空位对, AgCl

a) $\text{Ag}^+ - V_{\text{Ag}}$ b) $\text{Cl}^- - V_{\text{Cl}}$

肖特基缺陷—空位/空位对, NaCl c) $V_{\text{Cl}^-} - V_{\text{Na}^+}$

由于离子晶体存在着这两种缺陷,它与金属晶体中的扩散机制是不同的。对于主要是肖特基缺陷,如NaCl, V_{Na^+} 和 V_{Cl^-} 的扩散类似于金属中的空位扩散机制(图7-14c);对于主要是弗兰克缺陷,如AgCl,则被称为自间隙机制(图7-14a、b)。自间隙机制与金属中的间隙机制不同,它是先产生间隙式的阳离子,使邻近的处于正常点阵位置的阳离子移位,然后挤入间隙;金属中间隙原子的扩散,一直是在正常的间隙空位中跳动。离子晶体中正负离子的扩散速率是不同的。通常,正离子由于失

去电子,尺寸较小容易运动。例如 NaCl 晶体, V_{Na^+} 和 V_{Cl^-} 跳动的频率大不相同,小的钠离子和钠的空位易交换位置,所以在 900°C 钠离子的自扩散系数要比氯离子的自扩散系数高一个数量级。对 AgCl 来说,银的自间隙阳离子更易形成,两者的自扩散系数差别更大,在 450°C 时银离子的自扩散系数比氯离子高三个数量级。

离子晶体正负离子对导电性能都有贡献,所以统称载流子。在掺杂半导体中常要计算电导率与扩散系数的关系,或者离子迁移率与扩散系数的关系。

如在硅晶体表面产生一扩散层,由于载流子离子浓度梯度形成的扩散流量为

$$J_1 = -Dq \frac{\partial n}{\partial x} \quad (7-31)$$

式中, D 为载流子的扩散系数; q 为电荷量; n 为载流子浓度。

当有电场存在时,载流子的运动会产生漂移。其平均漂移速度为 v , 迁移率 μ 就是载流子在单位电场中的迁移速度,即 $\mu = \frac{v}{E}$ 。

在电场作用下产生的电流密度为

$$J_2 = \sigma E = \sigma \frac{\partial V}{\partial x}$$

式中 σ 为电导率; E 为电场强度; V 为电位。于是,总电流密度为

$$J_t = J_1 + J_2 = -Dq \frac{\partial n}{\partial x} + \sigma \frac{\partial V}{\partial x}$$

因为电场下载流子运动方向与扩散流的方向相反。当由浓度梯度引起的扩散流和由电位梯度引起的电流大小相等时,便达到了稳定平衡, $J_t = 0$ 。即

$$Dq \frac{\partial n}{\partial x} = \sigma \frac{\partial V}{\partial x} \quad (7-32)$$

在电场中离 x 处的载流子浓度按玻尔兹曼分布规律, $n = n_0 \exp(-qV/kT)$ 因此

$$\frac{\partial n}{\partial x} = -\frac{qn}{kV} \frac{\partial V}{\partial x} \quad (7-33)$$

将式(7-33)代入式(7-32),得出电导率与扩散系数的关系为

$$\sigma = D \frac{nq^2}{kT} \quad (7-34)$$

公式(7-34)一般称为能斯特-爱因斯坦(Nernst-Einstein)方程。由于 $\sigma = nq\mu$, 还可得出迁移率和扩散系数的关系 $D = \frac{\mu}{q} kT$ 。

二、烧结

生产中可常见到硬质合金刀具(Wc+CO, TiC+Ni/Mo)、含油的自润滑轴承及各种陶瓷(无论是工程陶瓷还是电子陶瓷),都是将原材料制成粉末后经热压烧结而成。

烧结过程大致如下:将压实的粉末加热到高温,在烧结初期,相互接触的颗粒

开始逐渐形成颈的连接(图 7-15a),然后颗粒间距缩短了,烧结的驱动力是表面能。在初期阶段,扩散的主要机制是表面扩散,原子主要沿着表面扩散到颈部区域并在那里与过剩的空位交换位置。当颈部区域长大到颗粒截面积的 20%时,每个颗粒周围的空隙减小成由节点连接的网络通道(图 7-15b),就进入了烧结中期,伴随着密度的显著增加,细孔网络的空位大量扩散到烧结材料的体内。最后,细孔通道封闭转变成晶界,并在晶界上或角隅处留下一些孤立的小孔,随着扩散的继续进行,部分小孔消失了,但仍有部分残存在晶界上。在烧结后期,扩散的主要机制是晶界扩散。当然,在后期阶段也同时伴有晶粒长大,在晶粒长大时体扩散是主要的。

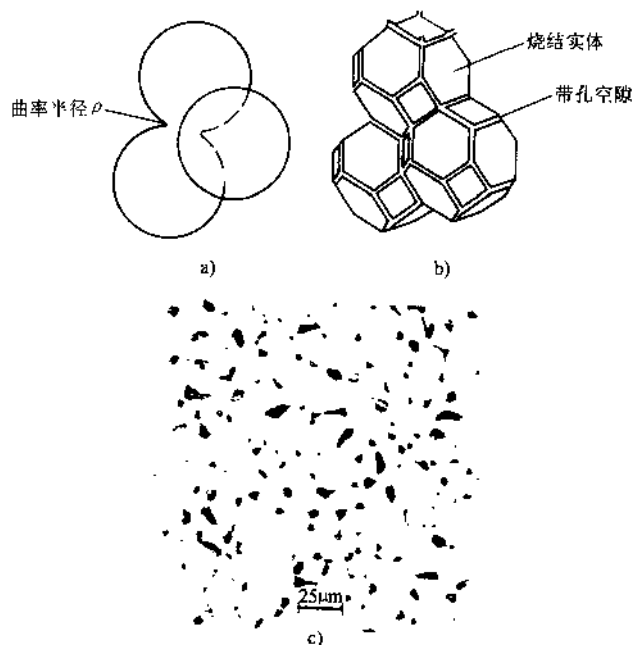


图 7-15 烧结过程示意

- a) 初期颗粒连接成颈 b) 中期形成筛网状
c) 后期空隙分布在晶界或角隅处

烧结速率主要取决于两个因素:①粉末原材料的颗粒粗细;②原子的扩散速率,这又最终决定于温度。原材料的颗粒越细,表面积越大,扩散距离越小,烧结速率越快。在其他条件都相同的情况下,达到一定紧密度的烧结时间与颗粒尺寸的三次方成正比,如颗粒尺寸增加一倍,烧结时间就增长了 8 倍。如以烧结紧密化速率来度量烧结速率,它与温度的关系可由以下公式表达:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{C}{a^n} \exp(-Q/RT) \quad (7-35)$$

式中, ρ 为密度; a 为颗粒尺寸; C 和 n 均为常数。当颗粒视为规则的圆形时, $n=3$,

Q 为烧结的激活能。因为烧结过程复杂,各个阶段有不同的扩散机制交叉发生,作为粗略估计,通常以晶界扩散激活能代入。

用一般的烧结方法很难得到完全致密的产品,它的空隙有 15%~20%,其显微裂纹也大小不等。空隙与显微裂纹的大小都直接正比于原材料粉末尺寸。原始颗粒越小,空隙与显微裂纹也越少,强度就越高。高温下长时间烧结虽然对提高产品紧密度有好处,但也带来晶粒长大的不利一面,一般在烧结后的晶粒尺寸总是比原始颗粒大得多。

为了得到非常紧密的陶瓷产品,现已发展出多种烧结方法,如热压或热等静压、反应烧结、液相烧结等。这里,简略介绍一下液相烧结的概念。在烧结 Al_2O_3 或 Si_3N_4 时,可加入少量的添加剂如 MgO 。添加剂和粉末在高温烧结时形成低熔点的玻璃相,玻璃相沿着各颗粒的接触界面分布,原子通过液相传输,扩散速率加快并能填补空隙。只要形成 1% 的玻璃相就已足够。粉末冶金中,硬质合金刀具的烧结也是液相烧结,在 WC 粉末中加入添加剂 Co ,加热到 Co 熔化时呈液相在晶间分布,并能对 WC 完全浸润(浸润角 $\theta=0^\circ$),这样就能把 WC 粉末完全粘接在一起了。

三、纳米晶体材料的扩散问题

在一般的金属多晶体中,晶界扩散对总的扩散贡献只占一个很小的份额(约 $10^{-5}\sim 10^{-6}$)。但当晶粒尺寸小到纳米级时,比表面大大增加。例如当粒径为 5nm 时,表面原子所占的体积为整体的 50%;当粒径为 2nm 时,比表面将占到 80%,显然,这时晶界扩散将占绝对优势。

有人研究了在纳米微晶中 Cu 的自扩散,铜样品的平均晶粒直径为 8nm,用 Cu^{67} 作为放射性示踪原子蒸发到抛光的样品表面上,然后密封于真空石英管中加热使之扩散,对样品逐次剥层,实测放射性示踪原子浓度,并按菲克第二定律求解晶界扩散系数,得出以下结果,见表 7-6。

表 7-6 纳米微晶 Cu 、单晶 Cu 及普通多晶 Cu 的自扩散系数

温度/K	纳米微晶 Cu $D_i/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	多晶 Cu $\delta_b D_b/(\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1})$	单晶 Cu $D/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
393	1.7×10^{-17}	2.2×10^{-28}	2×10^{-43}
353	2.0×10^{-18}	6.2×10^{-30}	2×10^{-34}
293	2.6×10^{-20}	4.8×10^{-33}	4×10^{-40}

表中 D_i 为纳米晶的界面扩散系数;颗粒尺寸处于通常范围($10\sim 10^3\mu\text{m}$)的多晶铜,其晶界扩散以 $\delta_b D_b$ 度量(δ_b 为晶界宽度, D_b 为晶界扩散系数);单晶 Cu 以 D 表示体扩散或点阵扩散系数。由表中可知,纳米晶的 Cu 在 80°C (353K) 的自扩散系数为 $2 \times 10^{-18} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 它比通常的多晶铜晶界扩散系数约大三个数量级(δ_b 约 1nm),比大块单晶的体扩散系数约大 14~16 个数量级。

表 7-7 纳米微晶 Cu、多晶 Cu 和单晶 Cu 的自扩散激活能和 D_0 及 Cu(111)

面的表面扩散激活能

纳米微晶 Cu	多晶 Cu	单晶 Cu	表 面
$H_i=0.64\text{eV}$	$H_b=1.06\text{eV}$	$H=1.98\text{eV}$	$H_s=0.69\text{eV}$
$D_0=3\times 10^{-5}/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$e_b D_{0b}=9.7\times 10^{-15}/\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1}$	$D_0=4.4\times 10^{-6}/\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$	

表 7-7 就纳米微晶界面扩散常数 D_0 、激活能 H_i 与单晶和普通多晶中的相应值作了比较,同时也给出了单晶 Cu 沿(111)面的表面激活能 H_s 。可以看出,纳米微晶界面扩散的激活能 H_i 只有多晶值的 $2/3$,与表面扩散激活能相近。这说明纳米晶的界面扩散可能与表面扩散的机制相似,而普通多晶中的晶界扩散,一般认为是通过空位机制进行的。现已发现纳米微晶中存在有三种自由体积:单空位、包含约 10 个空位的空位团(微空隙)及晶粒尺寸大小的空洞。这些空位型缺陷对扩散机制肯定有不同的影响,这是需要进一步研究的问题。

由于纳米晶的扩散系数极高,扩散距离很短,因此,在相同条件下(温度等)与普通的固体材料相比有很高的溶解度。例如,Bi 在 8nm 的纳米晶 Cu 中的溶解度 $\approx 4\%$;而在普通多晶铜中,100°C 时 Bi 的溶解度小于 10^{-4} ,可见纳米晶 Cu 中 Bi 的溶解度几乎是普通多晶铜中的 $10^3\sim 10^4$ 倍。在普通多晶中两个互不相溶的 Ag/Fe 系和 Cu/Fe 系,在纳米态下可以形成固溶体。

在常规材料的制备与成型工艺中,由于材料的颗粒较大,界面附近的原子与体内原子数相比是很小的,因而只能引起固体局部结构和性质的改变;但在纳米材料中则可能产生界面的固相反应,就是通过界面上的原子扩散形成新相,由于极高的扩散系数和很短的扩散距离,使固相反应可以在较低的温度下进行,形成不同的亚稳相。用机械合金化的手段(用高能球磨机磨制不同合金元素的微粒)制备纳米的合金材料,就是利用了纳米尺度的晶粒在磨制过程中会产生界面固相反应而获得了许多合金,其中包括用常规方法难以获得的纳米合金。日本京都大学和大阪大学,利用这个原理成功地制备出 Al-Fe 系纳米材料,晶粒尺寸为 10nm。

第五节 固态相变中的形核

一、固相的相界面

固态相变中形成的新相与母相的相界面,可以有三种不同的类型,即共格的、半共格的和非共格的三种界面,如图 7-16 所示。现对这三种界面的形成进行分析讨论。

1. 共格界面

图 7-16a 表示共格界面,意指新相与母相在界面上原子匹配得很好,最理想的情况是两相的晶体结构相同,晶格常数也相等,两者能实现完全的共格,界面能也

最小。稍差一点的就是两者晶体结构相同,但晶格常数略有不同,这时相界面上的原子列要略为膨胀或收缩才能维持很好的结合,因而产生了弹性应变能。显然,弹性应变能与两个因素有关,即晶格常数差值大小和新相的尺寸大小。为了定量表述弹性应变能,引入参数错配度 $\delta = \frac{a_\beta - a_\alpha}{a_\alpha}$, a_β 、 a_α 分别表示母相 α 和新相 β 的晶格常数。当母相基体是各向同性的且两相的弹性模量相等时,弹性应变能 ΔG_e 与析出的新相形状无关,如设泊松比 $\nu = 1/3$, 则

$$\Delta G_e \approx 4\mu\delta^2 V \quad (7-36)$$

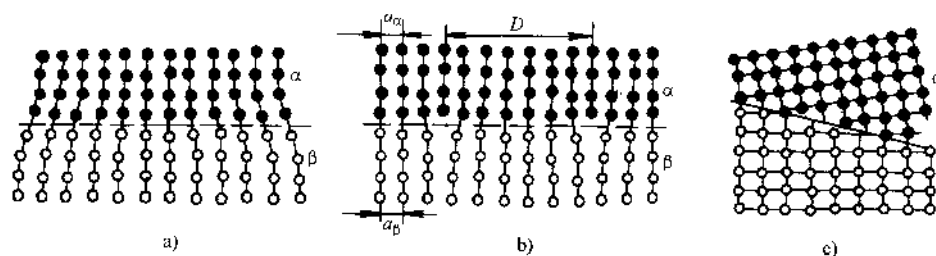


图 7-16 三种界面示意图

a) 共格界面 b) 半共格界面 c) 非共格界面

式中, μ 为基体的切变模量; V 为新相的体积。可见,随着错配度的增加或者新相的长大, ΔG_e 增高到一定数值时便难以维持完全的共格了。

当两相的晶体结构不同时,要维持两相在界面上的共格就受到限制。例如钴的多晶型转变,高温相 α -CO (fcc) 冷却时转变为 β -CO (hcp), 只有在特定的结晶学平面和晶向上原子互相匹配,形成共格界面,如图 7-17 所示。亦即

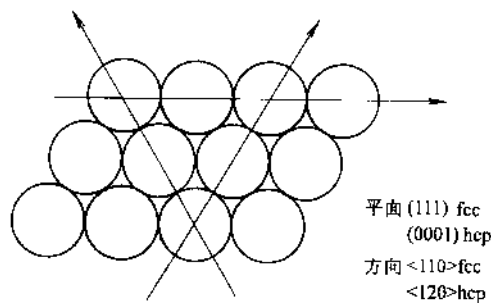


图 7-17 fcc 和 hcp 的共格界面

$$(111)_\alpha \parallel (0001)_\beta \quad \langle \bar{1}10 \rangle_\alpha \parallel [11\bar{2}0]_\beta (\langle 120 \rangle'_\beta)$$

这就是说,它们要维持上述特定的位向关系,而在其他晶面和晶向上则不能形成共格界面。

对于铁的多晶型转变,情况就更复杂一些。当高温奥氏体快速冷却转变为低温相时,也要保持一定的位向关系,即

$$(111)_{fcc} \parallel (110)_{bcc} \quad [\bar{1}01]_{fcc} \parallel [001]_{bcc} \text{ (N-W 关系)}$$

$$(111)_{fcc} \parallel (110)_{bcc} \quad [0\bar{1}1]_{fcc} \parallel [1\bar{1}\bar{1}]_{bcc} \text{ (K-S 关系)}$$

这就是说,它们要保持 N-W 关系(西山 瓦萨曼关系),或者要保持 K-S 关系(库久

莫夫-萨克斯关系)。其实,这两种关系位向差只有 5.26° 。但即使是维持这样的关系,当人们仔细研究界面上两种原子的图像时,发现只有在很小的面积上(约 8% 界面面积)两种原子才重叠得很好,要想实现大面积的共格,其界面不会完全是平面的,只有创造出许多“结构台阶”(图 7-18),结构台阶之间用失配位错来调整。这些结构台阶会逐渐把一个宏观界面从 $[111]_{fcc}$ 改变成一个无理数平面,实验已证明了这点。显然,这已不属于完全共格的界面,而是半共格界面了。

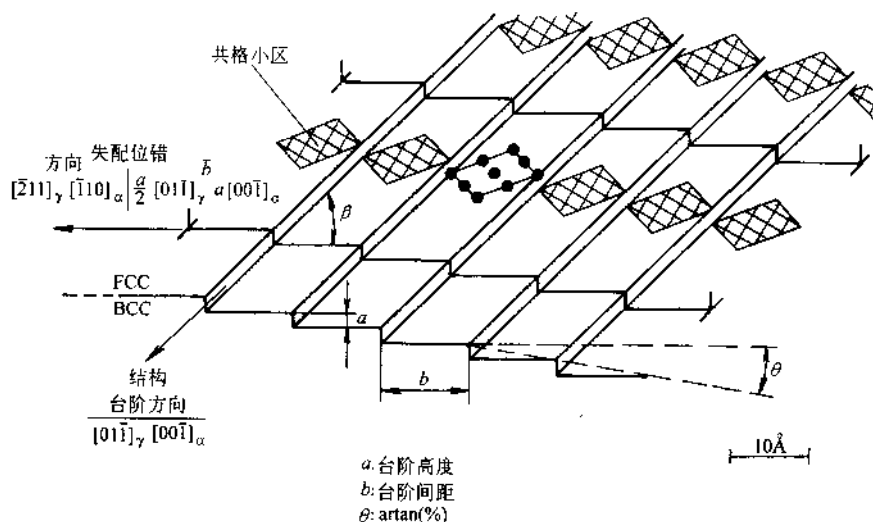


图 7-18 fcc 和 bcc 之间的半共格界面 - 存在结构台阶与失配位错

2. 半共格界面

如图 7-16b, 在形成完全共格的界面时, 其界面能和应变能都是比较小的。界面能主要来自化学键的改变, 也就是界面上的原子会被较多的异类原子包围。而弹性应变能则随着错配度 δ 和新相体积变大而增大, 是界面上原子列的弹性应变在维持着共格。当应力超过新相材料的弹性极限时, 共格界面便会遭到破坏。所以, 当弹性应变能增大到一定程度时便会寻求一种新的低能结构来代替它。图 7-16b 说明, 当界面上引入失配位错时, 由错配度面产生的弹性应变能可以大大减小。因为界面上大部分区域原子都可以匹配得完好, 只有在失配位错周围才有弹性应变。当界面上存在有失配位错来调整原子的匹配时, 便形成了所谓的半共格界面。半共格界面固然使弹性应变能减小了, 但却使界面能增加了。这时界面能又增加了一项, 即由失配位错引起结构上的畸变所产生的额外能量。故有

$$\gamma(\text{半共格}) = \gamma_{ch} + \gamma_u \quad (7-37)$$

式中, γ_{ch} 为化学项对界面能的贡献; γ_u 为结构项的贡献。因为位错间距 D (图 7-16b) 为

$$D = \frac{a_\beta}{\delta}$$

可知, D 随着 δ 的增加而减小, 所以 $\gamma_s \propto \delta$ 。

3. 非共格界面

当错配度增大到 $\delta = 0.25$ 时, 亦即每隔 4 个晶面间距就有一个位错, 位错密度如此之高, 以致位错彼此之间的应力场互相重叠, 应变能也很高, 这时半共格界面便不再能维持, 形成了非共格界面(图 7-16c)。这种界面与共格界面过渡到半共格界面一样, 也使应变能大大降低, 但界面能却相对地升高了。对非共格界面结构的了解目前还很少, 但一般认为它是一种类似大角度晶界的结构。其界面能在 $500 \sim 1000 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 范围, 而共格界面为 $0 \sim 200 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, 半共格界面为 $200 \sim 500 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。从共格到半共格以至非共格, 界面能是依次升高的。但是要记住, 每种结构都是采取能量最低的状态, 即界面能 + 应变能 = 最低值。

对于新相的形状, 也必须综合考虑界面能和应变能的影响。当新相是共格或半共格时, 如错配度 $\delta < 5\%$, 应变能的影响小于界面能, 因此时效的 Al-Ag 合金、Al-Zn 合金析出相的初期阶段均为球形; 如错配度 $\delta > 5\%$, 应变能的影响更大些, 析出相常呈碟状, 或薄片状。例如 Al-Cu 合金。当新相是非共格时, 虽然共格应变能是消失了, 但体积应变能仍然存在, 这是由新旧两相比容的不同所造成。这时, 点阵错配度 δ 已没有意义, 最好用体积错配度 $\Delta = \frac{\Delta V}{V}$ 。根据错配球模型(图 7-19), 用弹性力学方法, 纳巴罗(Nabarro)得出弹性应变能 ΔG_s 为

$$\Delta G_s = \frac{2}{3} \mu \Delta^2 V f(c/a)$$

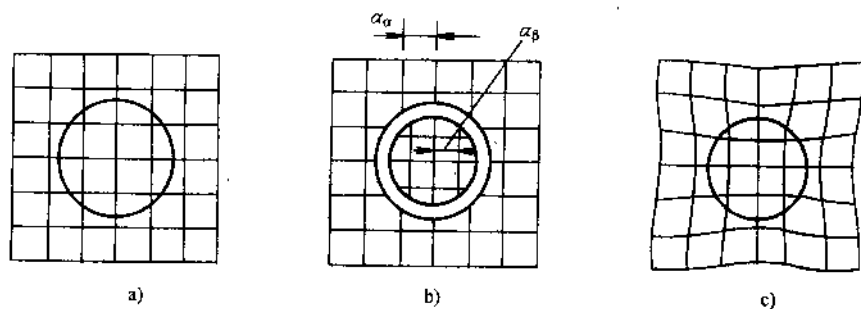


图 7-19 共格体积应变能——错配球模型

a) 原始母相 b) 析出新相 V c) 两相匹配

式中, μ 为切变模量; V 为新相体积; $f(c/a)$ 是形状因子。当体积一定, 新相为球状时, 体积应变能最高, 盘状最低, 针状居中(图 7-20)。当然, 这只是从体积应变能来考虑, 新相的最后形状还需综合考虑界面能的影响。

二、均匀形核与非均匀形核

1. 均匀形核

固态相变时,均匀形核总的自由能变化为

$$\Delta G = -V\Delta G_v + A\gamma + V\Delta G_s \quad (7-38)$$

与液态凝固时的相变一样,第一项为体积自由能,是相变驱动力;第二项为界面能;只是增加了一项弹性应变能。弹性应变能包括维持共格的弹性应变能和两相比体积差产生的体积应变能。

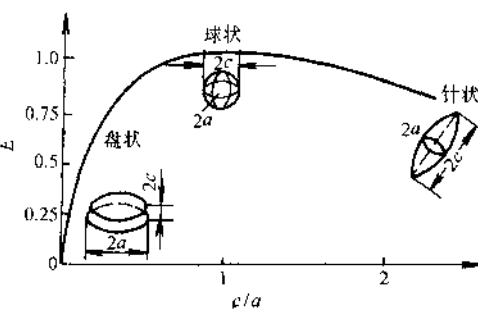


图 7-20 体积应变能与新相形状关系

仿照液-固转变,可得出临界晶核尺寸 r_k 和临界晶核形成功 ΔG_k 的表达式,设晶核为球形,则有

$$r_k = \frac{2\gamma}{(\Delta G_v - \Delta G_s)} \quad (7-39)$$

$$\Delta G_k = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v - \Delta G_s)^2} \quad (7-40)$$

实际的形核过程只有一个标准,那就是要使临界晶核形成功 ΔG_k 最小。最有效的办法就是形核时具有最小的界面能,这可从式(7-40)中直接看出。如果形成一个非共格界面的晶核,显然不大可能,因为其界面能很高。如果形成一个具有一定位向关系的和母相保持共格界面的晶核,因界面能很低,虽然可能稍许增加了应变能,但界面能的补偿大大超过后者,所以这种形核方式是可行的。许多淬火-时效的铝合金,在转变的初期形成 GP 区就是这种情况。

但是,在转变为平衡相时共格形核并不多见,因为形成平衡相时相变驱动力 ΔG_v 小,只有很少的例子。例如,含 $w_{Co} 1\% \sim 3\%$ 的 Cu-Co 合金, Cu 和 Co 都为面心立方,晶格常数两者只差 2%,共格应变能很小,其界面能约 $200 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$,临界过冷度为 40°C 。类似的例子还有在镍基合金中 Ni_3Al 的沉淀,也是共格的均匀形核。

2. 非均匀形核

在固态中的形核像液体中一样,大多数为非均匀形核。晶界、层错、夹杂物、位错和空位,这些不平衡缺陷因其能量较高,都是有利于形核的位置。非均匀形核时体系自由能的变化为

$$\Delta G_{\text{非}} = -V\Delta G_v + A\gamma + V\Delta G_s - \Delta G_d \quad (7-41)$$

式中, ΔG_d 表示在缺陷处形核系统自由能降低的部分。

新相在晶界上形核,是非均匀形核中最常见的情况。而非共格形核尤为普遍,

因为大多数的晶粒间位向差较大,要形成错配度较低的低能的共格界面不太容易。如以非共格形核来讨论,则可忽略其应变能一项,写成

$$\Delta G_{\text{非}} = -V\Delta G_i + A_{\alpha\beta}\gamma_{\alpha\beta} - A_{\alpha\alpha}\gamma_{\alpha\alpha} \quad (7-42)$$

式中, $A_{\alpha\beta}$ 、 $A_{\alpha\alpha}$ 、 $\gamma_{\alpha\beta}$ 、 $\gamma_{\alpha\alpha}$ 分别表示两相的界面面积和界面能,如图 7-21 所示。

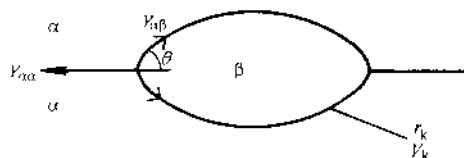


图 7-21 晶界形核

与液态凝固一样,可得出

$$r_k = \frac{2\gamma_{\alpha\beta}}{\Delta G_i} \quad (7-43)$$

$$\frac{\Delta G_{\text{非}}^*}{\Delta G_{\text{均}}^*} = S(\theta) \quad S(\theta) = \frac{1}{2} \times (2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2 \quad (7-44)$$

亦即非均匀形核的形成与均匀形核相比,其降低的程度决定于 $\cos\theta$, 而 $\cos\theta = \frac{\gamma_{\alpha\alpha}}{2\gamma_{\alpha\beta}}$, 当 $\gamma_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\gamma_{\alpha\alpha}$ 时, $\theta = 0$, 即形核毋需克服能垒障碍了。

除了通常见到的晶界形核外,还可以见到晶内形核,夹杂、层错、位错和空位,这些缺陷都是晶内形核的有利位置。

第六节 固态相变的晶体成长

一、扩散控制长大

设合金的成分为 C_0 , 现从母相 α 中析出新相 β , 新相富含溶质原子, 成分为 C_β , 最初形成的新相为板状或厚片状, 两相在界面上的平衡浓度为 C_e (由相图决定) (图 7-22a)。板条要加厚, 其生长速度决定于界面的迁移速度, 必须在界面上不断地获得溶质原子的供应, 这就要求母相源源不断地把溶质原子输送到界面上, 这种通过长程扩散使新相得以长大的方式叫做扩散控制长大。现在来定量讨论扩散控制长大的速度。

若单位面积的新相界面向前生长 dx 距离, 亦即在新长大的体积 $1dx$ 中要通过 α 相获得 $(C_\beta - C_e)dx$ 的 B 摩尔原子的供应, 而在 dt 时间通过单位面积的 B 原子流量为 $D(dC/dx)dt$ (D 为互扩散系数或间隙扩散系数), 故有

$$(C_\beta - C_e)dx = D \frac{dC}{dx} dt$$

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{D}{C_\beta - C_e} \frac{dC}{dx} \quad (7-45)$$

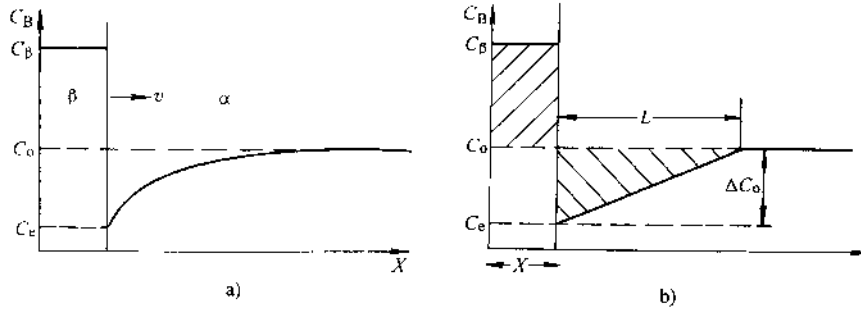


图 7-22 扩散控制长大

a) 片的增厚 b) 简化计算

因为 dC/dx 不是常数,它是随时间的增加而减小的,故有近似解法(图 7-22b)。可近似认为 $dC/dx = \Delta C_0/L$, $\Delta C_0 = C_0 - C_e$, 扩散区域宽度 L 可以根据溶质原子守恒,令两个划阴影线区域的面积相等来求得,即

$$(C_\beta - C_0)X = L\Delta C_0/2$$

因此生长速度式(7-45)变为

$$v = \frac{D(\Delta C_0)^2}{2(C_\beta - C_e)(C_\beta - C_0)X} \quad (7-46)$$

在上述方程中浓度代之以摩尔分数 $x = cv_m$, v_m 为摩尔体积。为简单起见,进一步假定 $C_\beta - C_0 = C_\beta - C_e$, 积分上式得

$$X = \frac{\Delta x_0}{(x_\beta - x_e)} (Dt)^{1/2} \quad (7-47)$$

以及

$$v = \frac{\Delta x_0}{2(x_\beta - x_e)} \left(\frac{D}{t} \right)^{1/2} \quad (7-48)$$

式中 $\Delta x_0 = x_0 - x_e$ (图 7-23), 表示合金在沉淀前的过饱和度。

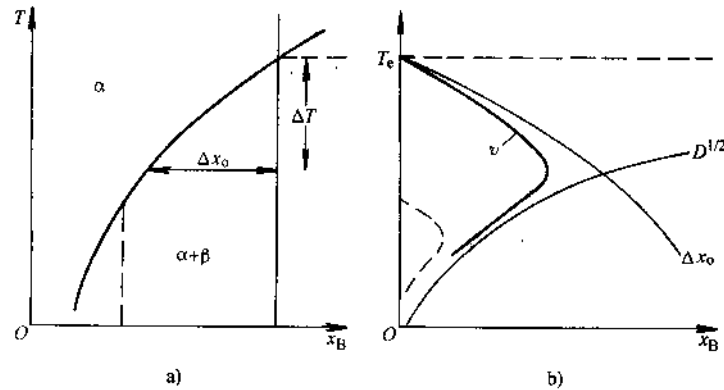


图 7-23 温度对生长速度的影响

a) 浓度变化 b) 生长速度变化

从以上方程可得出以下结论:

- 1) $X \propto (Dt)^{1/2}$, 即新相的长大服从抛物线生长规律。
- 2) $v \propto \Delta x_0$, 即在时间固定的情况下, 长大速度正比例于过饱和度。
- 3) $v \propto \left(\frac{D}{t}\right)^{1/2}$ 。

当板状析出物增多, 各自的扩散区域互相重叠时, 方程式(7-48)就不再适用, 生长也减慢得更快, 最后当基体的浓度处处达到 C_e 时, 便停止生长了。

二、界面控制长大

扩散控制长大是新相界面移动的速度快, 母相中溶质原子扩散到界面上的过程较慢, 因而新相的长大是受母相中溶质的长程扩散所控制。界面控制长大则是完全相反的另一情况, 即新相生长时界面迁移速度很慢, 母相中溶质原子相对地说, 总是能随时扩散到界面上保证溶质原子的供应。因而, 新相的长大最终取决于界面反应速度。这两种类型长大的区别如图 7-24 所示。在扩散控制长大中, α 相在界面上的浓度为 C_α , 它很接近两相在界面上的平衡浓度 C_e , 从界面到母相内部始终保持着较大的浓度梯度; 而在界面控制类型中, 因为界面反应慢, 导致界面迁移速度也慢, 母相中溶质的扩散相对地容易进行, 以致母相中浓度梯度几乎不存在, 是均匀化的, 界面上 α 相的浓度 C_α 很接近合金的平均成分 C_0 。

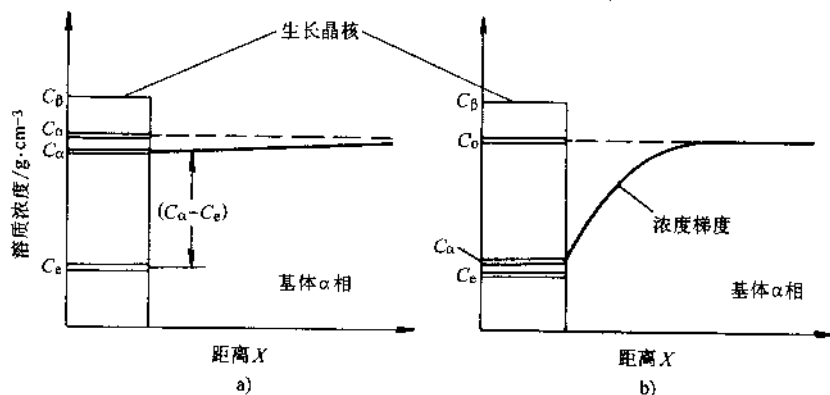


图 7-24 界面控制与扩散控制长大
a) 界面控制 b) 长程扩散

首先要解释的是, 为什么会有这两种类型的长大? 界面控制长大初看起来似乎是不可思议的事, 因为界面反应只需要溶质原子在界面上作一次跳跃, 而母相中溶质原子作长程扩散时要涉及许多原子的跳跃, 而且, 原子在跨越界面时扩散的激活能不大可能比原子通过晶体内部扩散的激活能大, 倒是恰恰相反, 前者小一些。这样, 界面反应相对于晶体内的扩散而言, 应该是很快的, 也就是说, 所有的新相生长都应该是扩散控制型的。

问题就在于界面结构对新相长大的影响。对于非共格界面,粗糙的固/液界面,原子在界面上的传输很容易,原子只要越过界面就会被新相所接受(人们常引用一个接纳因子 A 的概念,这种情况下 A 趋近于 1)。对于共格、半共格界面或者是光滑的液/固界面,原子越过界面可能不为新相所接受,接纳因子 A 的值很低,远小于 1,所以界面迁移的速度就慢了。那么,为什么会如此呢?我们来讨论具有不同晶体结构的共格或半共格界面的情况。如图 7-25,设新相 hcp 藉个别原子跳过界面进

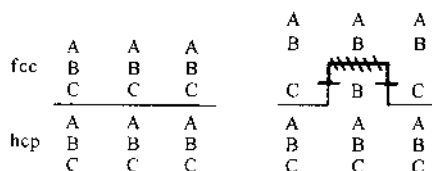


图 7-25 不同晶体结构共格界面的连续生长构想



图 7-26 台阶生长机制

入母相 fcc 的原位置 C 处,改变了原排列顺序,使之变成了 B 原子位置,这个新跳入的 B 原子将处于高能的组态,它受到上列 B 原子的排斥,两边还夹以位错,只有被迫返回原位置的新相 hcp 中。因此,这种情况下具有低的接纳因子,界面的易动性也低,新相不可能连续生长。为了使新相能够顺利生长,必须设想界面结构的形式如图 7-26 所示,即形成一些台阶。台阶高度不大,只有几个原子层厚。图中 AB、CD、EF 为共格或半共格界面,而 BC、DE 为非共格界面。BC、DE 的界面很易运动,侧向长大的方向如箭头所示。随着侧向长大的不断进行,新相在不断加厚。当台阶消失了时,生长便停止了,继续转变只有形成新的台阶。实验已经观察到一些如 Al-Mg 合金在 Mg_2Si 片上确实有生长台阶。

由界面反应控制的新相长大,其生长速度可大致用以下方法求得(参看图 7-24a)。

溶质原子跨越界面的传输速率 R

$$R = k(C_s - C_e) \text{ g/cm}^2 \cdot \text{s} \quad (7-49)$$

式中 k 为反应速度常数。 β 相的生长速度为

$$v = \frac{R}{C_\beta} \text{ cm/s} \quad (7-50)$$

设 y 为转入 β 相的溶质分数, C_e 值大致改变为

$$1 - y = \frac{C_s - C_e}{C_0 - C_e} \quad (7-51)$$

将式(7-49)、式(7-51)代入式(7-50),得

$$v = \frac{k(C_0 - C_e)(1-y)}{C_\beta} \quad (7-52)$$

在生长初期, y 是远小于 1 的分数, 生长速度几乎是一常数, 然后逐渐减慢。

第七节 扩散型相变

固态相变可分为两大类型: 扩散型相变与非扩散型相变。扩散型相变是指在形核与长大的各个阶段都需要通过原子的扩散过程来实现, 原子需要被热激活后克服能垒障碍才能进入新相。非扩散型相变将在下节讲述。扩散型相变种类很多, 如平衡态下的同素异构转变、钢中珠光体转变等。这在后续的或专门的课程中会详细讨论各种类型的转变, 本课程则从固态相变的一般原理, 以过饱和固溶体的脱溶沉淀或分解为典型来进行分析。过饱和固溶体的分解有两种机制: 一种是经典的形核与长大, 中间过程形成过渡相; 另一种则是调幅分解。

一、Al-Cu 合金的淬火时效

对过饱和固溶体的分解, 研究得最早最成熟的就是 Al-Cu 合金的时效。Al-Cu 合金相图的一角如图 7-27 所示。对 Al- $w_{Cu}4\%$ 合金, 当加热到 550°C 时, 所有的铜原子都溶入 α 固溶体中, 这一步骤叫做固溶处理, 然后快速冷却下来, 得到过饱和的 α 固溶体, 如果在室温下长时间放置(叫自然时效)或者在 $130\sim 150^\circ\text{C}$ 加热一段时间(叫人工时效), 则会发生相变, 并能使铝合金达到最大的强化。

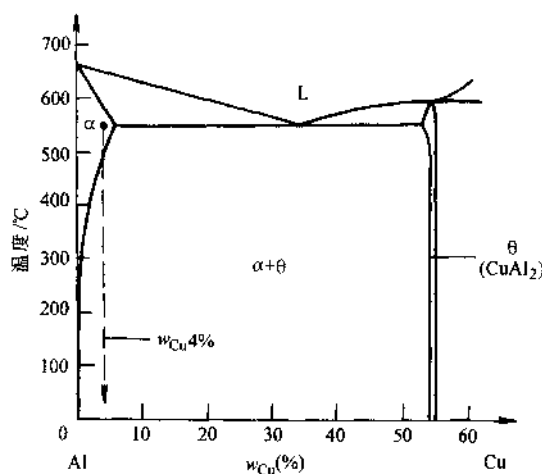


图 7-27 Al-Cu 合金相图

人工时效所发生的相变顺序如下:

α 相 \rightarrow GP 区 $\rightarrow \theta''$ 相 $\rightarrow \theta'$ 相 $\rightarrow \theta$ 相

GP 区是铝晶体内形成的富铜偏聚区, 不是新相。 θ'' 相和 θ' 相是亚稳定的过渡相, θ 相是平衡相。转变成新相的示意如图 7-28 所示。这样的转变过程在很多的铝合金中都会发生, 如 Al-Ag、Al-Mg、Al-Zn 等, 因而具有代表性。

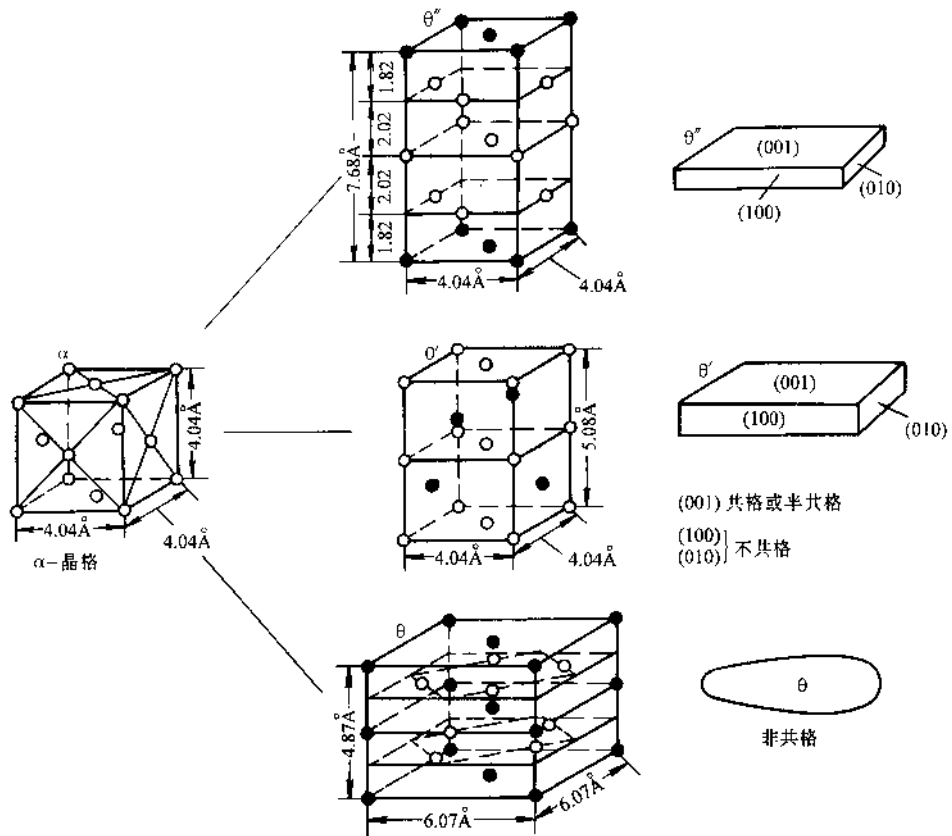


图 7-28 Al-Cu 合金的相结构与形态

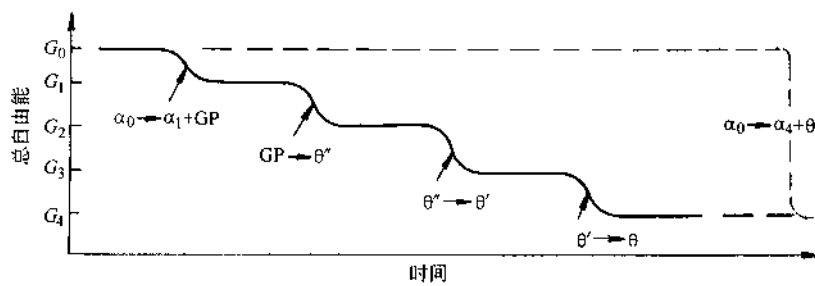


图 7-29 Al-Cu 合金各相的自由能

现在来分析为什么转变不是直接从过饱和的 α 相中沉淀出 θ 相,而是中间经过了若干过渡。从热力学看, θ 相确实是处于自由能最低的状态(图 7-29)。但是, θ

相需与 α 相形成非共格界面,界面能很高,在低温时效时,相变驱动力不足以克服相变阻力(界面能+应变能中,非共格界面应变能较小),从动力学上讲,只有采取中间过渡。GP 区虽然自由能较高,但它与 α 相没有明显的界面,没有界面能,只有应变能,沉淀出 GP 区后合金的自由能还是降低的。而且 GP 区形核很容易,看上去它是均匀形核,实际上是非均匀形核,主要是在空位上形核,高温淬火下来 α 相中保留了大量的过饱和空位,为形核提供了有利位置。理论计算也证明了这点。GP 区的形核速率,比在它的形成温度下由一般扩散数据计算出的约高 10^7 倍。这就不单是溶质原子的扩散形核问题了,而必须考虑溶质原子和空位的交互作用。如果溶质原子的扩散是通过空位扩散的机构进行,空位扩散的激活能,对铝来说,一部分是空位形成能 0.75eV ,另一部分是空位运动能 0.5eV 。在有大量的过饱和空位的情况下,溶质原子扩散的激活能就仅仅是 0.5eV 了。这种差异引起的扩散速率差别正好是 10^7 倍。同样,实验也观察到如果淬火冷却速率不够快,空位浓度降低,GP 区的形核速率也减慢。这都说明空位的有利形核作用。

θ'' 相就可在 GP 区上原位形成,一部分 GP 区可直接转变成 θ'' 相,另一部分 GP 区溶解了,并把铜原子输送到新生成的 θ'' 相中。 θ'' 相和母体完全保持共格,和母相维持一定的位向关系: $(001)_{\theta''} \parallel (001)_{\alpha}$ 、 $[100]_{\theta''} \parallel [100]_{\alpha}$ 。这样,使得形成的界面能很低,但具有一定的共格应变能,在透射电镜下可观察到 θ'' 相周围有暗灰色的共格应变场。由于铜与铝的原子尺寸差别较大($\delta = -10.5\%$),因而共格应变能较大, θ'' 相呈薄片状;而 Al-Ag 合金,由于原子尺寸差别小,共格应变能小,故呈球形析出,以使表面能最小。随着时效的进行, θ'' 相溶解, θ' 相在位错上形核, θ' 相在宽面上仍能与基体保持共格或半共格,而在侧面上 (100) 、 (010) 面与基体已是非共格关系了。当 θ' 相进一步长大,共格应变能增大到一定程度,便与基体不再能维持共格关系。于是代之而起的是新的稳定相 θ ,它形核于晶界或者在 θ' 相/基体界面上形核, θ' 相溶解。 θ 相与基体完全是非共格的,只有界面能,没有共格应变能。

从共格产物转变为非共格产物,可以定量地解释如下:

非共格形核所需的能量,如忽略其应变能,应为 $\gamma[2\pi(At^2) + 2\pi(At)t]$,其中 A 是周边比($A = r/t$, t 为厚度);对于共格界面,如忽略其低的界面能,其应变能应为 $[3E\delta^2/2(At^2)t]$,因 A 大致与其尺寸无关,故可以看出共格形核所需能量与厚度的三次方成正比,而非共格形核的能量与厚度的平方成正比。由图 7-30 可知,片的厚度有一临界尺寸 t_{CR} ,当 $t < t_{CR}$ 时共格形核能量较低;当 $t > t_{CR}$ 时共格就遭到破坏,这就是何以共格产物长大到一定尺寸后便形成非共格产物的原因。

二、陶瓷材料中的脱溶沉淀反应

陶瓷材料中的脱溶沉淀和金属中的反应很相似,这说明上述的过饱和固溶体分解的规律,具有一定的普遍意义。现举两个例子予以说明。

$\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ 相图和 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 相图如图 7-31 所示。

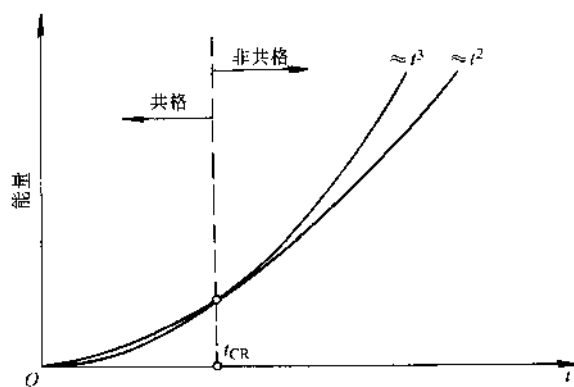
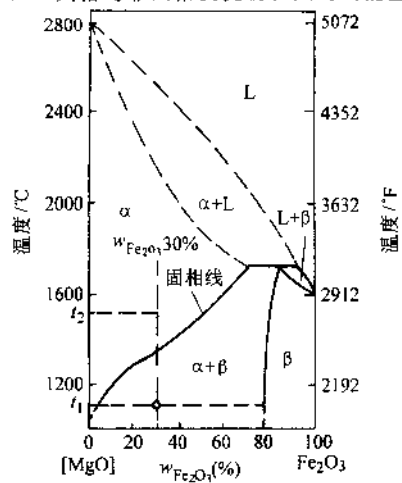
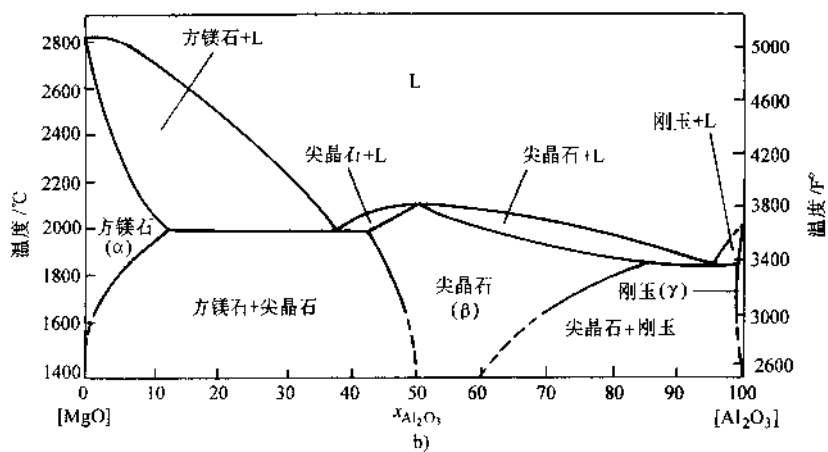


图 7-30 共格与非共格沉淀物长大时的能量变化



a)



b)

图 7-31 陶瓷材料相图
a) MgO-Fe₂O₃ 相图 b) MgO-Al₂O₃ 相图

对 $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ 陶瓷,如图中设定的成分为 $w_{\text{Fe}_2\text{O}_3} 30\%$,当加热到固溶线以上如 T_2 的温度,是为单相 α ;当缓慢冷却至 T_1 温度,则从 α 相析出 β 相, β 相成分为 $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 或 MgFe_2O_4 ,具有尖晶石结构,其中 O^{2-} 呈面心立方结构, Mg^{2+} 位于四面体间隙, Fe^{3+} 位于八面体间隙,以维持电中性。 β 相在 α 相的(100)面上析出,呈魏氏组织形态。但是,如 $\text{MgO-1wt}\%\text{Fe}_2\text{O}_3$ 合金经过固溶处理,继之快速淬火并时效,则沉淀出的 MgFe_2O_4 和富含 MgO 的基体保持共格,沿着(111)面和基体保持共格关系,新相呈八面体形状,尺寸只有 150 \AA (15nm)。

对 $\text{MgO-75}\%$ 摩尔分数的 Al_2O_3 ,高温固溶处理后为单相的尖晶石 β 相(图 7-31b),快速冷却可使 β 相保持到室温;当 1000°C 时效时形成过渡相,增加硬度特别是磨损抗力,如长时加热则会形成平衡相富含 Al_2O_3 的刚玉。

三、合金中的调幅分解

过饱和固溶体的脱溶沉淀与分解还有另外一种机制,即调幅分解。它不是一般的经典形核长大过程,它是具有特殊相图的合金由于成分涨落所造成的热力学不稳定性而产生的。它的特点是不存在形核势垒,因而分解速度很快,新相的整个形成过程是连续不断的,新旧两相完全共格,在开始阶段两相点阵连续,没有明显的界面。

早在 1944 年,就在 Cu-Ni-Fe 合金中发现大小约 100 \AA 的富铜区与贫铜区交替出现的调幅结构,有如编织的席状,以后在 Al-Zn 、 Al-Ag 、 Al-Ni 等许多玻璃材料以及不少的永磁合金(如 Fe-Cr-C 合金, AlNiCo 合金等)都观察到这种成分调幅结构。

现以 Al-Zn 合金为例来讨论调幅分解反应。

Al-Zn 合金相图(图 7-32a)有混溶间隙(miscibility gap)的特点,即在某一温度以下 α 相会分解成两个晶体结构完全相同但成分不同的两个相, α_1 和 α_2 。 α_1 和 α_2 的自由能曲线本为 U 形,但在某一成分范围内彼此连结成类似 W 的曲线(见图 7-32b 中的 x_{S_1} 和 x_{S_2} 范围)。这种特殊的自由能曲线使得成分在 x_{S_1} 以左或 x_{S_2} 以右的合金,因自由能曲线下凹,致使 $d^2G/dx^2 > 0$;而在 x_{S_1} 和 x_{S_2} 范围内的合金,因自由能曲线上凸,致使 $d^2G/dx^2 < 0$ 。在自由能曲线上出现了两个拐点 S_1 和 S_2 ,拐点处 $d^2G/dx^2 = 0$ 。只有在拐点 $S_1 \sim S_2$ 之间的合金才会发生调幅分解。

可以看出,在拐点以内和拐点之外的合金相变过程是不同的。在拐点以内任一成分的合金,例如 x_0 ,在 T_2 温度下相应的自由能为 G_0 ,如合金成分在某一区域稍有涨落,分解为成分 $(x_0 - \Delta x)$ 和 $(x_0 + \Delta x)$ 两个相 α_1 和 α_2 ,整个合金的自由能是降低的,这个过程就会自发地进行下去,所以它不需要形核能垒。但在拐点以外的合金,如成分为 x'_0 ,当成分被分解为 $(x'_0 - \Delta x)$ 和 $(x'_0 + \Delta x)$ 两个相时,便会使合金体系的自由能升高,因而转变过程不能发生,只有藉长程扩散通过形核长大,产生成分为 x_2 的 α_2 相以及与之平衡的成分为 x_1 的 α_1 相,也就是达到自由能曲线的公切线

时,这个转变才是可行的,因为使合金系的自由能降低。

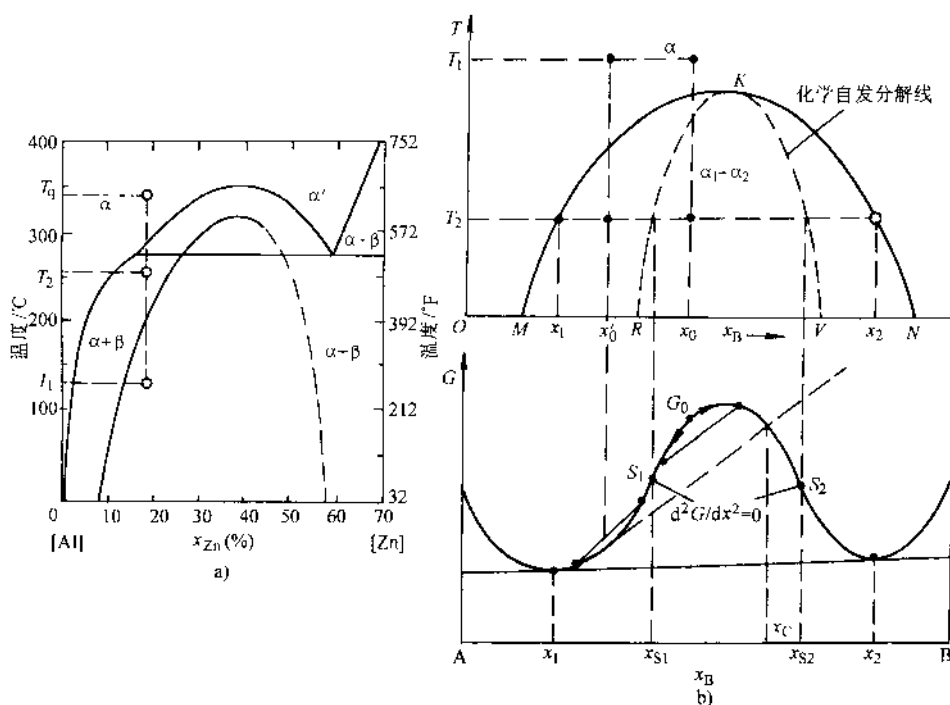


图 7-32 Al-Zn 合金的调幅分解

a) Al-Zn 相图及调幅分解区 b) 调幅分解的自由能曲线

如定量计算,一成分为 x 的固溶体 α , 分解为 $(x+\Delta x)$ 的 α_1 和 $(x-\Delta x)$ 的 α_2 相时,因合金总的自由能应为两相自由能的平均值,故有

$$\Delta G = G_{\alpha_1, \alpha_2} - G_{\alpha} = \frac{1}{2} [G(x+\Delta x) + G(x-\Delta x)] - G_{\alpha}(x)$$

将上式按泰勒级数展开,取前三项,即

$$\begin{aligned} \Delta G \approx \frac{1}{2} \left[G_{\alpha}(x) + \frac{dG}{dx}(\Delta x) + \frac{d^2G}{dx^2}(\Delta x)^2 + G_{\alpha}(x) + \frac{dG}{dx}(-\Delta x) + \frac{d^2G}{dx^2}(-\Delta x)^2 \right] \\ - G_{\alpha}(x) = \frac{1}{2} \frac{d^2G}{dx^2}(\Delta x)^2 \end{aligned}$$

可见,当 $d^2G/dx^2 > 0$, 即在拐点以外,是使自由能升高的;在拐点以内 $d^2G/dx^2 < 0$, 转变前后是使自由能降低的,因而过程可以自发进行。

调幅分解的过程是怎样进行的呢?溶质原子的偏聚是通过原子的上坡扩散,使成分涨落的幅度与范围越来越大,最后形成富含 Zn 的 α_2 相和富 Al 的 α_1 相,其长大过程如图 7-33a 所示。为了比较,将拐点左右的经典形核长大过程也画出来(图 7-33b)。

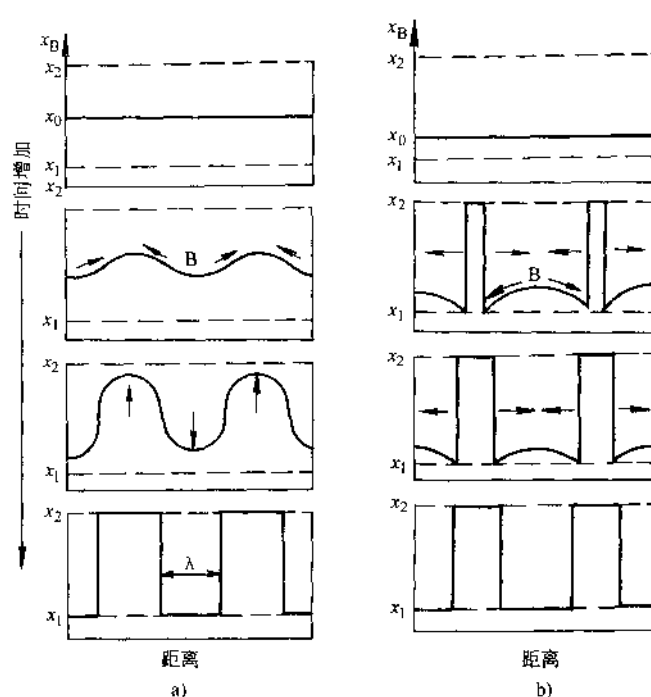


图 7-33 调幅分解示意图

a) 调幅分解长大 b) 经典形核长大

按照扩散的热力学, 扩散之发生是因为有化学位梯度。

$$J = -B \frac{d\mu}{dx} \quad (7-53)$$

因为 $\mu = \frac{dG}{dC}$ 代入式(7-53), 可得

$$J = -B \frac{d^2G}{dC^2} \frac{dC}{dx} \quad (7-54)$$

通常的扩散都发生在 $\frac{d^2G}{dC^2}$ 为正值的情况下, 亦即扩散系数 $B \left(\frac{d^2G}{dC^2} \right)$ 为正值, 此时进行下坡扩散。在拐点以内的区域, 因为 $\frac{d^2G}{dC^2}$ 为负值, 扩散系数为负值, 故进行上坡扩散。方程式(7-54)的解为

$$C = C_0 + e^{\alpha} \cos \frac{2\pi x}{\lambda} \quad (7-55)$$

这就是说, 调幅分解是通过上坡扩散产生围绕起始成分 C_0 的成分涨落, 波长为 λ , 涨落的幅度按特征值 α 随时间而改变。

调幅分解在形核时不需克服能垒, 长大时却需要克服界面能和应变能。当产生陡的浓度梯度时, 原来是均匀固溶体中的原子被大约等同的同类原子和异类原子

包围,现在多数是处于同类原子的包围中,原子键力改变了,增加了界面能,通常称它为梯度能;当两相点阵常数差别较大时,会有较大的共格应变能。所以,归根结底调幅分解能否发生,必须取决于两个条件:1)合金成分必须在拐点范围之内;2)相变驱动力必须大于梯度能和应变能。

四、玻璃中的调幅分解

玻璃材料的相图中常有混溶间隙型,因而有可能发生调幅分解。有时可以利用调幅分解来改善玻璃的结构与性能,例如所获得玻璃陶瓷或微晶玻璃。

例如 SiO_2 - CaSiO_3 相图(图 7-34),在单晶反应以前形成混溶间隙,合金在冷却到液相线以下就发生 $L \rightarrow L' + L''$ 的反应,一个液相分解成两个成分不同的液相。虽然相图指示在 1705°C 会发生单晶反应 $L' \rightarrow \alpha(\text{SiO}_2) + L''$,但产生固相 α 的过程很慢,以致介稳定的混溶间隙线可存在于单晶反应水平线以下。图中标出了不同温度下的拐点连线,理论上在此区间有可能存在调幅分解反应。在含 Na_2O 的硼硅酸盐玻璃中,就观察到玻璃的调幅结构,其中一个相含高 SiO_2 ,另一个相 SiO_2 含量很低。强化玻璃的一个重要方法就是将非晶态的玻璃相通过适当的热处理转变为晶态结构。为此,对两相有一定要求,其中一个相数量很少,有强的结晶化倾向,以细

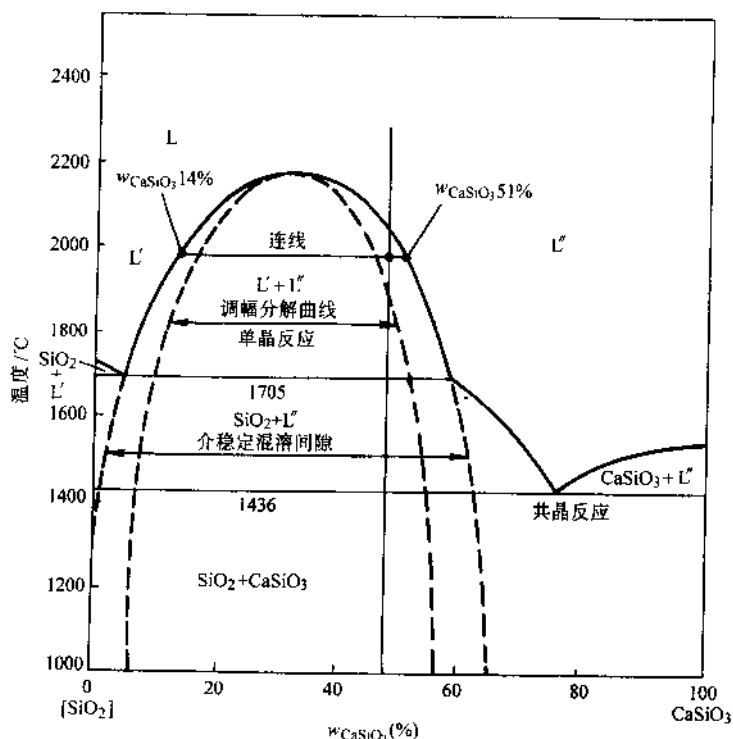


图 7-34 SiO_2 - CaSiO_3 相图及调幅分解区

的弥散状态分布在主相中,主相是比较稳定的玻璃。商业上通常在微量相中加入 TiO_2 或 P_2O_5 作为结晶形核的催化剂。热处理一般分两段进行:第一阶段是低温加热,大约比玻璃的退火温度高 50°C ,这时只在微量相中产生结晶核心,主相中没有任何变化;第二阶段是高温加热,温度接近主相的熔化温度,这时在主相中开始大量结晶。经过这种处理的最后组织是绝大部分为具有晶体结构的细晶粒,只有少数非晶态的玻璃相填充于晶界。

玻璃陶瓷与普通陶瓷制品相比有许多优点。首先是成型容易,制品致密无孔隙。其次是能获得特殊的物理性能和优良的力学性能。例如,玻璃陶瓷有低的热膨胀系数,甚至负的热膨胀系数;反之,它也能获得膨胀系数很高并能与金属相匹配的陶瓷材料,它还有很好的电绝缘性能。在力学性能上有高的强度韧性和抗磨损性能,可作为结构零件使用。近年来又发展了易于切削加工,强度级别达 500MPa 的玻璃陶瓷。

第八节 无扩散相变

过去,在冶金工作者的眼光中,无扩散相变实质上就是马氏体相变,马氏体相变成为无扩散相变的同义语。实际上,除了马氏体相变之外,像 Ti 、 Zr 基合金的 $\beta \rightarrow \omega$ 相,铁磁性(顺磁转变为铁磁性)、铁电性(产生极化)、铁弹性(产生点阵畸变)的转变,纯铈在室温以下的转变等都属于无扩散相变。但是,由于马氏体相变在生产上有极重要的实用价值,所以我们还是以马氏体相变为代表来分析讨论。

一、马氏体相变的基本特征

1. 是无扩散的相变

Cohen (柯亨) 对无扩散相变下的定义是:原子不发生随机走动的相变。这表示原子不是靠热运动,即不是靠热能的激活跨越界面转入新相的。因而,从本质上说,马氏体相变是非热的现象,它可以在很低的温度下发生,即使在低温下马氏体的生长速度仍然很高。在马氏体相变中,晶面上的一排原子虽然转变前后可以有很大的位移。甚至在宏观上能觉察到,但各相邻原子的相对位移是很小的,不超过原子间距。这就好像一列步伐整齐规则的士兵,他们可以走过很大的距离,但士兵之间的相对移动是很小的,因此,有人把马氏体相变形象地称为军队式的转变 (military transformation)。由于马氏体相变是无扩散的转变,在转变前后新相和母相的成分完全相同,因而可以具有很高的过饱和度。在热力学上,可以把合金马氏体转变当作单元系来处理。我们要注意表达的前提是无扩散,显然,不能把成分不发生改变的转变都称为无扩散。例如,普通的纯铁同素异构转变, $\gamma\text{-Fe} \rightarrow \alpha\text{-Fe}$, 虽然成分不变,但在转变时必须要有铁原子的短程扩散,因而它还属于扩散型相变。另外,无扩散的含义是说转变过程本身并不需要扩散,如果转变过程中伴

生有或者附加有扩散现象,这属于非基本的扩散,不能以非基本的扩散来否定基本的无扩散实质。例如,低碳钢在快速淬火后得到低碳马氏体,由于马氏体的形成温度高,在形成马氏体的过程中有碳化物沉淀出来,这显然是由碳的扩散所致。但碳的扩散属于非基本的扩散,发生低碳马氏体转变的本身并不需要碳的扩散。因此,马氏体转变从本质上说是无扩散的。

2. 是一种发生均匀点阵变形的转变

在过去的一些物理冶金书上,常把马氏体转变称为位移式的转变(Displacive transformation),这种说法并不确切。位移式的转变是一种通过原子的协调移动进行固态结构的转变。原子的协调移动可以有两种方式:一种是产生均匀点阵变形(或称点阵畸变);另一种是原子的改组(Shuffle)。后者虽然也发生结构的变化,但没有总的形状变化,应变能在相变中并不起重要作用。而马氏体转变则必须要产生均匀的点阵变形,产生较大的形状变化。

当钢中奥氏体转变为马氏体时,由面心立方转变为体心正方结构时有形状的变化。这可由示意图(图 7-35)看出,原先为平面的母相奥氏体,在产生马氏体时有表面浮凸或表面倾动效应。马氏体与奥氏体的界面称为马氏体的惯习面。当我们将一个预先抛光好的试样,放置在高温金相显微镜中,在真空中或通入氩气后

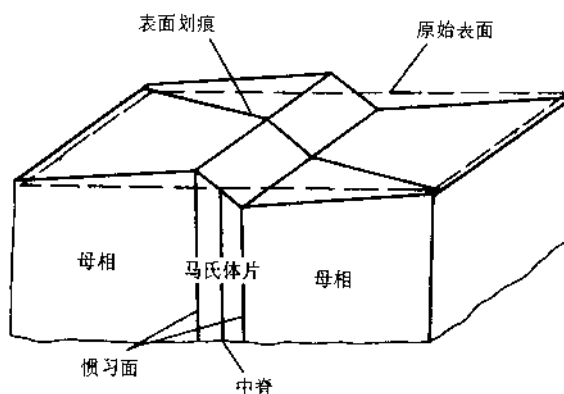


图 7-35 钢中奥氏体转变为马氏体时的形状变化

加热冷却,马氏体转变后其表面即可观察到表面浮凸效应。这就是由均匀点阵变形之后,由于形状的变化产生的结果。一般来说,形状的变化可以有两个分量:切变分量和膨胀分量。如果转变中是以膨胀分量为主,例如纯铈在室温以下的转变,从一种面心立方结构转变为另一种面心立方结构,伴随着体积减小 16%,虽然它也是无扩散的,点阵畸变式的,但由于没有切变参与,也不能归之为马氏体转变。

这样,对马氏体相变的精确定义应该包含四个方面:①无扩散的;②点阵畸变式的;③以切变分量为主的;④动力学和形态是受应变能控制的。只有同时符合这四个条件才能称之为马氏体相变。否则,它可能是无扩散相变,但它不是马氏体相变。

3. 存在一个无畸变面

马氏体相变既然是以切变为主的点阵畸变,就必然存在一个无畸变面。在相变前后该面既无畸变也无转动,面上的原子间距不变。马氏体的惯习面就具有这

样的特征。

现在我们来观察一个实验现象。在一个预先抛光好的试样表面上刻画一条线,在发生马氏体相变之后再行观察,其结果如图 7-36a 所示。可以看出直线到界面上才稍有转折,从宏观上看,界面也就是惯习面,是无畸变的。如果直线在界面上有错动(图 7-36b),那就不可能有无畸变面,界面也不可能维持共格或半共格。再者,也没有观察到在发生马氏体转变时直线变弯的情况(图 7-36c),这说明在马氏体转变部分原先是直线的仍旧转变为直线,原先是平面仍旧转变为平面。这种转变叫做均匀的,也是称为均匀点阵变形的由来。

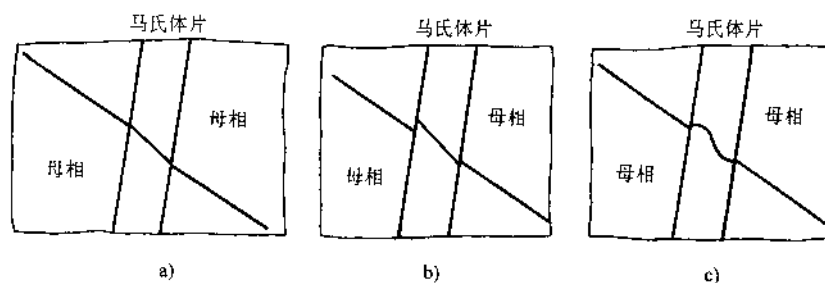


图 7-36 表面划线时可能产生的畸变

a) 观察的结果 b) 界面失去共格 c) 母材有弹性畸变

由于是均匀点阵变形,而且是以切变为主,马氏体的惯习面是不畸变面。因此,常以惯习面为基准来表示产生的应变,称为不变平面应变(invariant plane strain),如图 7-37 所示。例如 Fe-wc1.35% 的马氏体,切变分量为 0.19,正应变为 0.09。

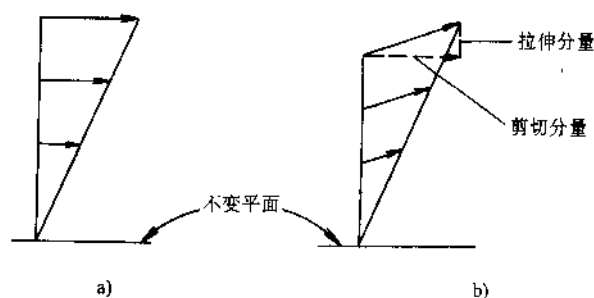


图 7-37 不变平面应变

a) 孪晶切变 b) 马氏体的不变平面应变

4. 马氏体内有滑移或孪晶变形

在发生均匀点阵变形时,由于切应变分量大,产生大的形状变化,因而有高的应变能。为了减小转变过程中的应变能,可有两种方式:滑移和孪晶变形。图 7-38 示意地表示,原先为矩形的点阵因形状变化呈菱形时,可因内部产生滑移或

孪晶使形状得到部分恢复。能够消除部分应变能的滑移和孪晶变形都叫做点阵不变形变，它不改变结构，也不改变体积，只改变应变能。从这里也可以看到应变能在马氏体相变中的重要性，前面曾提到应变能控制着马氏体转变的动力学和形态。下面我们将谈到由滑移和孪晶变形而产生两种不同的马氏体结构。

二、马氏体转变的晶体学

贝茵(Bain)最早对马氏体转变的晶体学进行了探索。当面心立方奥氏体转变为体心正方马氏体时，可以设想两个面心立方晶胞可以构成一个体心正方晶胞，只要把C轴晶胞尺寸压缩18%，a轴尺寸增大12%，就可变成马氏体晶胞了(图7-39)。这样，在转变前后母相奥氏体和新相马氏体应有以下的晶体学关系：

$$\{111\}_\gamma \rightarrow \{011\}_\alpha$$

$$[\bar{1}01]_\gamma \rightarrow [\bar{1}\bar{1}1]_\alpha$$

$$[1\bar{1}0]_\gamma \rightarrow [100]_\alpha$$

$$[11\bar{2}]_\gamma \rightarrow [01\bar{1}]_\alpha$$

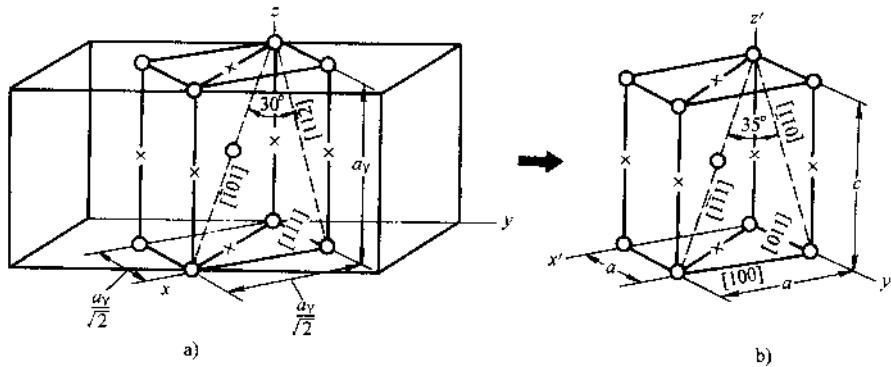


图 7-39 马氏体转变的贝茵模型

a) 在奥氏体中设想有一体心正方晶胞 b) 转变为马氏体时尺寸变化与结晶学关系

这种设想虽很简单，但能否真正实现马氏体的转变呢？前面提到，马氏体转变的一个基本特点就是马氏体的惯习面是无畸变的平面，如果把奥氏体的三个晶格常数构成一个球形，让 x_3 轴尺寸压缩18%， x_1 轴、 x_2 轴的轴长扩大12%，即因贝茵模型畸变变成了椭圆球。由图7-40a可以看出，在椭圆球上只有圆弧 $A'B'$ 上各点，它们到原点的距离在转变前后没有改变，它们对应于原始球上的圆弧 AB

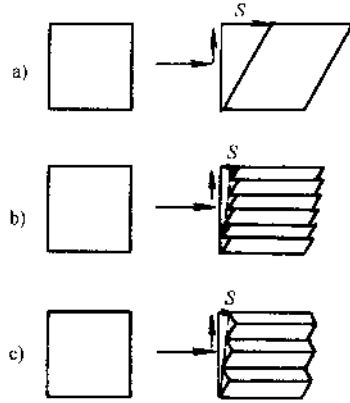


图 7-38 滑移和孪晶变形可减小马氏体的应变能
a) 均匀切变 b) 滑移 c) 孪晶

各点, 尽管我们找到了不变矢量, 但这些不变矢量构成一圆锥, 找不到一个无畸变平面, 因此贝茵畸变关系不能直接应用于马氏体转变。

要想获得不畸变平面, 从空间几何可以得知, 必须使一个主应变为 0, 一个主应变大于 0, 另一个主应变小于 0 (图 7-40b), 得出的椭圆球上 OAB' 平面为无畸变平面, 但是它与原始位置 OAB 平面偏离了一个角度。

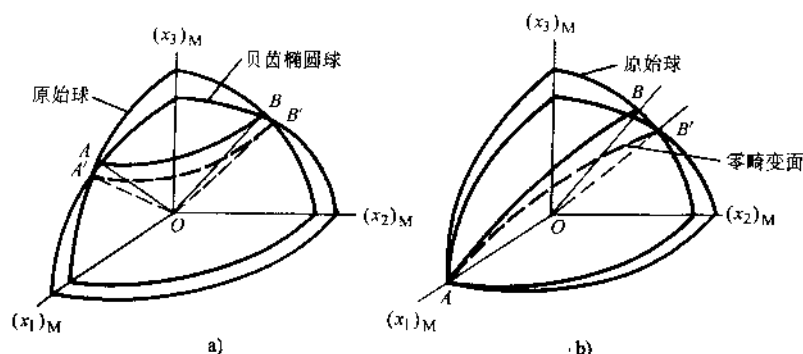


图 7-40 贝茵模型畸变

a) 贝茵畸变不能获得无畸变平面 b) 实现无畸变平面的要求

比较完善的晶体学表象理论, 大体上将转变分为三步:

1) 先让面心立方点阵发生贝茵畸变, 产生新的马氏体点阵。

2) 为了减小贝茵畸变所产生的应变能, 在马氏体点阵内部再发生点阵不变变形, 滑移或孪晶。这使得第一步形成的贝茵椭圆球进一步变形为另一椭圆球 (图 7-41)。在 AOC 方向上其主应变为 0, 不畸变平面通过 AOC 线, 不畸变平面是通过点阵不变变形的调整才获得的。

3) 使不畸变平面转动一个角度, 恢复到原来位置, 从而得到惯习面。

因此, 马氏体相变的宏观应变 (F) 由贝茵畸变 (B)、点阵不变变形 (S) 和刚性转动 (R) 的三部分组成, 即

$$F = RBS \quad (7-56)$$

在这个新的晶体学表象理论中, 只要输入以下数据: 1) 母相和马氏体相的结构与晶格常数; 2) 点阵对应关系; 3) 点阵不变的切变量。就可预测: 1) 惯习面; 2) 形状应变; 3) 母相和马氏体的晶体学位向关系。其中有两个方面特别成功: 一个是预测了马氏体内部的位错或孪晶亚结构, 这已为随后的电镜观察所证实; 另

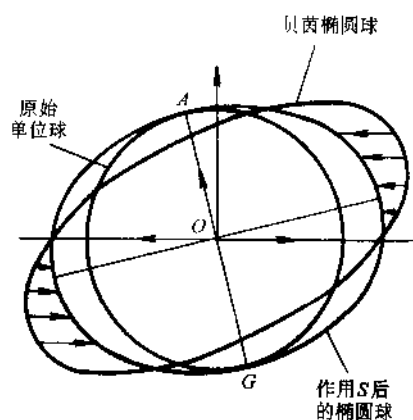


图 7-41 通过点阵不变变形获得不畸变平面

一个是预测了马氏体的惯习面为无理数，这也为 X 射线的研究所证实。

三、马氏体的形态与性能

钢中马氏体形态基本上分为两种：板条状马氏体和片状马氏体。在钢的含碳量约低于 $w_c 0.6\%$ 时，马氏体形态以板条状为主；高于此含碳量，则以片状形态为主。这两种马氏体在光学显微镜下和透射电镜下都具有不同的特征（图 7-42）。

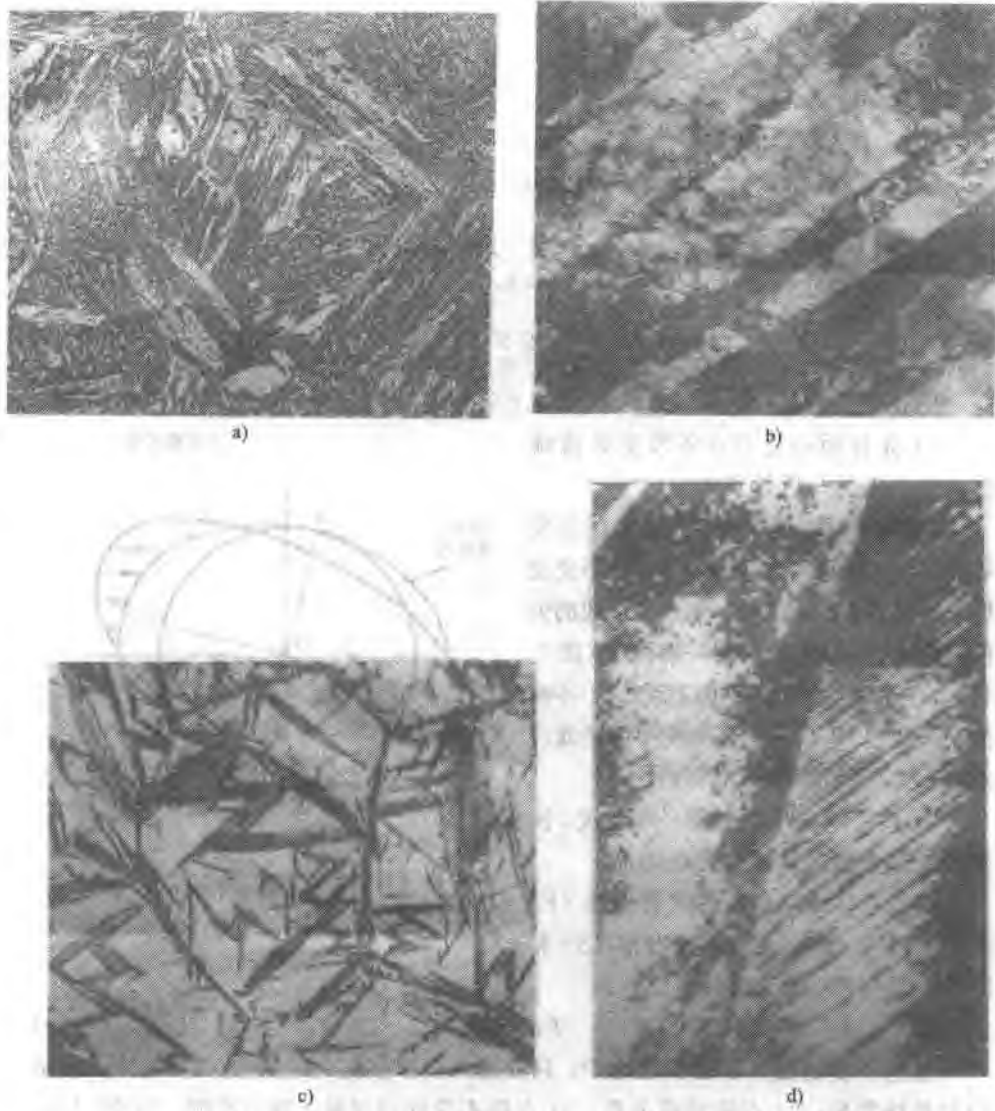


图 7-42 钢中马氏体形态
a) 板条马氏体 (光镜) b) 板条马氏体 (电镜) c) 片状马氏体 (光镜) d) 片状马氏体 (电镜)

1. 板条马氏体

板条马氏体在光镜下成平行的束状，每一板条长约几十个 μm ，厚度平均为 $0.2\mu\text{m}$ ，板条之间为小角度晶界，一群相互平行束状的板条构成一个区域 (packet)，在一个奥氏体晶粒内平均可有 2~3 个或 3~4 个这种区域，有人也把它作为马氏体晶粒尺寸的度量。在透射电镜下，板条马氏体显示有高密度的位错组态 (图 7-42c)，位错互相缠结而不能区分，位错密度约为 $0.5 \times 10^{12} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。因此板条马氏体有时也称为位错马氏体。另外，板条马氏体与片状马氏体还有两点不同之处：1) 板条马氏体的惯习面接近 $\{111\}$ ，而片状马氏体的惯习面是 $\{225\}$ 或 $\{259\}$ ；2) 板条马氏体的晶体结构是体心立方，马氏体内的碳原子实际上主要偏聚在位错周围，真正间隙固溶在晶体内部甚少，而片状马氏体的晶体结构为体心正方。

2. 片状马氏体

片状马氏体在光镜下表现为非平行的片状，形成片的尺寸可以相差很大。最初形成的马氏体长大时，可以横贯整个奥氏体晶粒，相继形成的马氏体把奥氏体分割成许多小区域，使之后形成的马氏体越来越小。这就在形态上与基本平行的、大小均匀的板条马氏体呈明显的对比。在透射电镜下，片状马氏体内有大量孪晶，孪晶间距约 100\AA (10nm) (图 7-42d)。在粗大的片状马氏体中常可看到片的中部有一中脊线，孪晶变形首先在这里开始，在接近边界时消失。

碳含量对马氏体的硬度影响如图 7-43 所示。碳在奥氏体内的固溶强化是微弱的，但碳含量对马氏体硬度的影响却很剧烈，特别是在钢的 $w_{\text{C}} < 0.4\%$ 时。造成钢中马氏体的强化原因很多，包括固溶强化、沉淀强化、位错或孪晶亚结构的强化和晶粒细化。这些强化因素的各自贡献，都要分别加以研究，

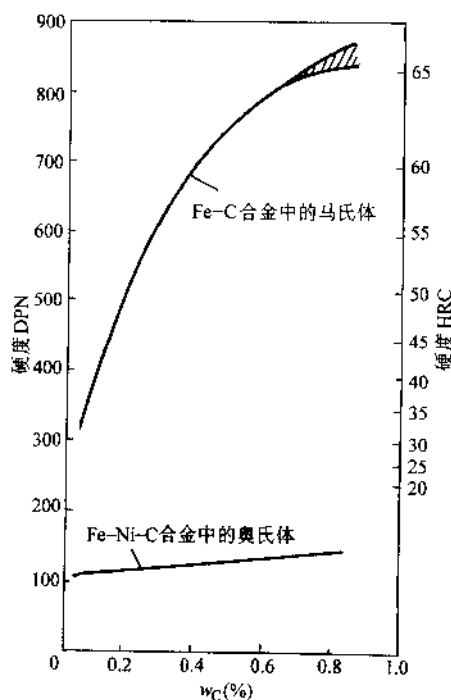


图 7-43 碳含量对马氏体奥氏体硬度的影响

这将在后续的课程中讨论。

低碳马氏体硬度适中，但强度高韧性好，适宜做结构材料。高碳马氏体硬度高，耐磨性好，但较脆，宜做工具材料。

四、陶瓷材料中的马氏体相变

在正常压力下， ZrO_2 陶瓷在固态下有三种多晶转变：在 1170°C 以下为单斜晶体； $1170\sim 2370^\circ\text{C}$ 为正方晶体； $2370\sim 2680^\circ\text{C}$ （熔点）为立方晶体。从正方到单斜晶体的转变是马氏体转变，其晶体结构如图 7-44 所示。它伴随着很大的体积变化（3%~5%），易导致产品碎裂，因此，纯 ZrO_2 的马氏体相变并没有实用价值。在生产上，常用 CaO 、 MgO 、 Y_2O_3 等来获得部分稳定的 ZrO_2 ，使其在室温或不太高的温度及外力作用下让 ZrO_2 发生马氏体转变，这时会使陶瓷材料的韧性大大提高（见第十章第四节）。

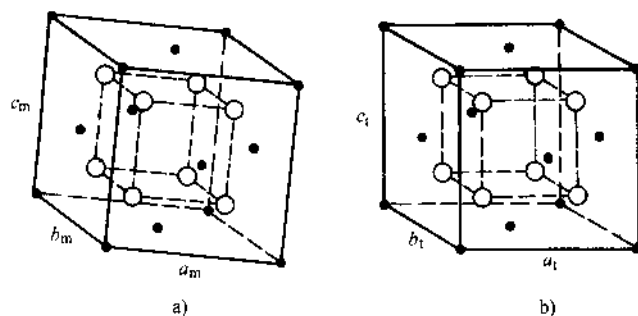
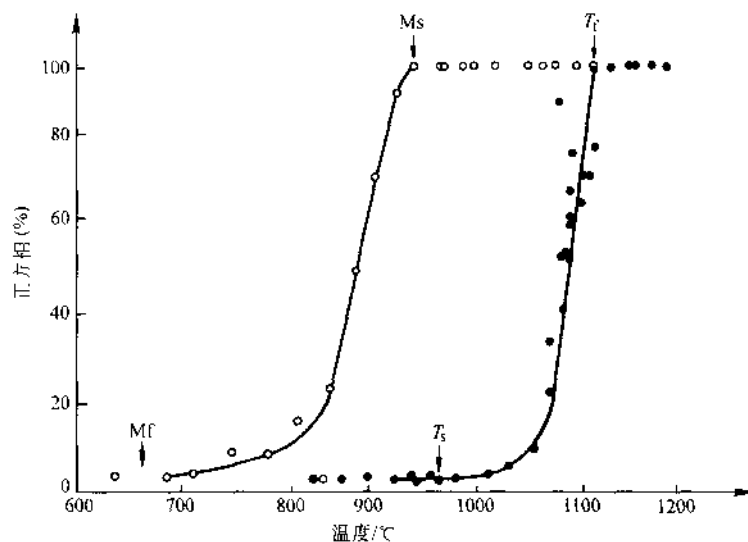


图 7-44 ZrO_2 的马氏体转变

a) 单斜： $a_m=0.5156\text{nm}$ $c_m=0.5304\text{nm}$ $b_m=0.5191\text{nm}$ $\beta=98.9^\circ$

b) 正方： $a_t=0.5094\text{nm}$ $c_t=a_t$ $b_t=0.5177\text{nm}$

需要注意的是，一般 ZrO_2 的马氏体转变，亦即正方 \rightarrow 单斜（通常简写为 T \rightarrow M）的转变，是在很高的温度范围内进行的，如图 7-45 所示。开始马氏体转变的温度 M_s 约 920°C ，到 700°C 马氏体转变结束（ M_f ），而且转变是可逆的。当加热时，又会发生 M \rightarrow T 逆向转变，转变温度在 $T_s\sim T_f$ 范围。从图 7-45 中可能会产生一个疑问， ZrO_2 是单元系，在两相平衡时按照相律，自由度应为零，为什么它的转变是一个温度范围？这就是上面谈到的，当 T \rightleftharpoons M 时将伴随着很大的体积变化，导致大的局部应力。在压力不变的情况下，相律公式写为 $f=C-P+1$ ，现在压力是变量，不再是固定的一个大气压，因此相律公式应为 $f=C-P+2$ 。

图 7-45 ZrO_2 可逆马氏体转变的温度范围

习 题

1. 钢的渗碳有时在 870°C 而不是在 927°C 下进行, 因为在较低的温度下容易保证获得细晶粒。试问在 870°C 下渗碳要多少时间才能得到相当于在 927°C 下 10h 的渗层深度?

(渗碳时选用的钢材相同, 炉内渗碳气氛相同。关于碳在 $\gamma\text{-Fe}$ 中的扩散数据可查表 7-4)

2. 今有小量的放射性 Au^* 沉积在金试样的一端, 在高温下保持 24h 后将试样切割成薄层, 距放射源不同距离测量相应位置的放射性强度, 其数据如下:

距离放射源位置/ μm	10	20	30	40	50
相对放射强度	83.8	66.4	42.0	23.6	8.74

求 Au 的扩散系数。

(这是测定物质扩散系数的一种常用方法。沉积的放射性 Au^* 总量是恒定的, 各个位置的放射强度与其所含的放射性 Au^* 原子数成正比)

3. 自扩散与空位扩散有何关系? 为什么自扩散系数公式 (7-18) 要比空位扩散系数 D_v 小得多? ($D_v = D/n_v$, n_v 为空位的平衡浓度)

4. 1) 为什么晶界扩散和体扩散 (或点阵扩散) 对扩散的相对贡献为 $D_b\delta/D_id$? (D_b 、 D_i 分别为晶界和点阵扩散系数, δ 、 d 分别为晶界厚度和晶粒直径。为简单计, 将晶粒设想为一立方体, 试用菲克第一定律写出此关系)

2) 利用表 7-4 给出的 Ag 的晶界扩散和体扩散数据, 如晶界厚度为 0.5nm , Ag 的晶粒尺寸 $d=10^2\mu\text{m}$, 试问晶界扩散在 927°C 和 727°C 能否觉察出来? (假定实验误差在 $\pm 5\%$)

5. 假定第二相 β 自母相 α 中形核, 形核位置可能有两种情形 (图 7-46), 则

1) 试证明 β 相无论是在晶内以球状形核, 还是在晶界以双球冠状形核, 其晶核临界半径 r_k 和临界晶核形成功 ΔG_k 均为

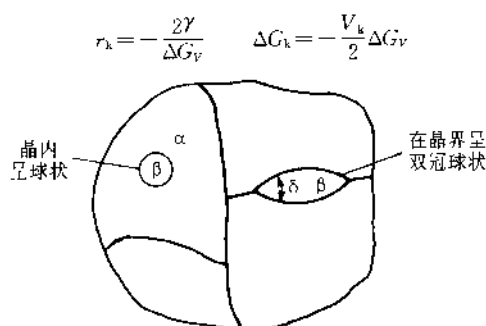


图 7-46 题 5 图

(这说明晶核临界半径 r_k 与临界体积 V_k 均与晶核形状无关)

2) 当两面角 $\theta = 120^\circ$ 时, β 是首先在晶内还是在晶界上形核? 什么情况下 β 相会首先在晶内形核?

6. 对铝合金, 形成 θ'' 相的点阵错配度约 10%, θ'' 相呈盘状, 厚度约 20 Å, 其应变能计算书中已给出, 试计算 θ'' 相生长厚度为多少时共格就会遭到破坏? ($E = 7 \times 10^4 \text{ N/mm}^2$, 非共格界面能为 $500 \times 10^{-7} \text{ J/cm}^2$)

7. 新相的长大为什么会有扩散控制长大和界面控制长大两种类型? 什么情况下晶体的长大是由界面控制或界面反应决定的? 能否找到一种实验方法来确定某新相的长大是由界面反应决定的?

8. 调幅分解反应和一般的形核长大机制有何不同?

参 考 文 献

- 1 D. A. Porter, K. E. Easterling, Phase transformations in Metals and Alloys. 2nd ed. Chapman & Hall, 1991
- 2 A. Guy. Introduction to Materials science. McGraw-Hill, 1971
- 3 James. P. Schaffer. The science and design of Engineering Materials. 2nd ed. McGraw-Hill Co, 1999
- 4 J. D. Verhoeven. Fundamentals of physical Metallurgy John wiley & son. Inc, 1975
- 5 M. Cohen. 马氏体相变讲座 (1-6) 〈材料科学与工程〉1983-1984 No1~6

第八章 材料的变形与断裂

各种材料的变形特性可以有很大的不同，一般地说，金属材料有良好的塑性变形能力，也具有较高的强度，因此被加工成各种形状的产品零件，陶瓷材料有高的强度、耐磨性能和抗腐蚀性能，但陶瓷材料很脆，很难加工成形；而高分子材料在玻璃化温度 T_g 以下是脆性的，在 T_g 以上可以加工成形，但其强度很低。各种材料在力学性能上的差别主要取决于结合键和晶体或非晶体结构。本章主要讨论金属的变形特性，并在此基础上说明高分子和陶瓷材料的变形行为。

第一节 金属变形概述

可从两方面研究金属的变形与断裂：一是在生产制造的过程中，要将金属材料加工成一定形状的零件、构件或产品，需要研究各种冷热加工工艺如轧制、锻造、挤压、拉拔等工艺对材料的加工成形和变形后性能的影响；二是在制成零件或构件后，在实际的使用过程中，可能会出现材料的过量变形与断裂。尽管零件设计时不允许或只允许发生少量的塑性变形，但由于零件上不可避免地有应力集中，会在局部地区发生过量的塑性变形，影响正常工作，甚至最后导致破坏，或可能由于在制造中的缺陷（如焊接缺陷或材料内部缺陷），在压力容器、船体、火箭这样一些重要产品中会引起突然的脆性破坏。零件或构件在使用过程中所出现的这类问题，就涉及到对金属材料强度的研究，而材料的强度就是指对变形与断裂的抗力。

为了了解金属材料的变形与断裂特性，工程上常用应力-应变曲线表示。图 8-1 表示退火纯铜拉伸时的应力-应变曲线。由图 8-1 可以看出一般的金属材料，除了像铸铁淬火高碳钢等少数脆性材料外，都有弹性变形、塑性变形和最后断裂三个阶段，图 8-1 中 σ_s 点以下为弹性变形部分， σ_s 表示开始塑性变形的应力，称为

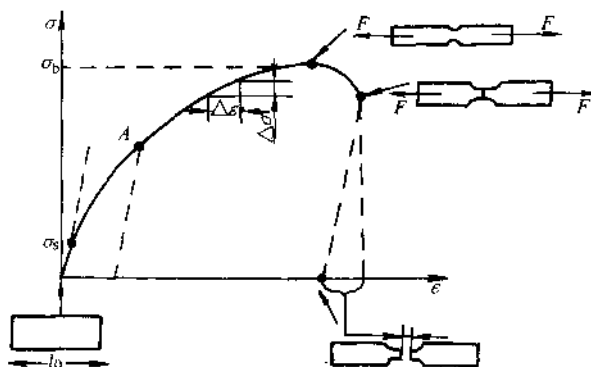


图 8-1 退火纯铜的拉伸曲线

屈服强度。工程上 σ_s 的确定,常以去除外力后发生0.1%或0.2%的残留变形时的应力为标准。超过 σ_s 点后,应力-应变的关系就不再是线性的了,随着变形程度的增加,变形的抗力也增加,要继续变形,必须增加外力,这种现象叫做加工硬化。曲线中的最高点,称为抗拉强度 σ_b ,它是材料极限承载能力的标志。在应力未达到 σ_b 以前,试样只发生均匀伸长,当应力达到 σ_b 时,试样局部地方截面开始变细,通常称为颈缩,力学上也叫开始失稳。再继续拉伸,在出现颈缩处截面越来越细,最后不能承受外力,迅速断裂。应该指出,图8-1所画出的是条件应力-应变曲线。计算应力时是以试样原截面尺寸为基准的,而计算应变时也是以原试样长度为基准的。显然,这样的计算并不能反映试样内的真实应力和真实应变,因为在拉伸过程中试样在不断伸长,截面在逐渐变细。材料的真应力-真应变曲线是可求的(在材料的力学性能课程中会学习到),但在工程应用上不如条件应力-应变曲线方便。

第二节 金属的弹性变形

金属弹性变形的主要特点是:①变形是可逆的,去除外力后变形消失;②服从虎克定律,应力与应变呈线性关系。在正应力下 $\sigma=E\varepsilon$,在切应力下 $\tau=G\gamma$ 。杨氏模量 E 和切变模量 G 有以下关系

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}, \text{ 如取泊松比 } \nu=0.33, \text{ 则}$$

$$G \approx \frac{3}{8}E$$

弹性模量 E 、 G 是一重要物理的和力学的参量,应该了解它的物理本质和工程上意义。

弹性模量是原子间结合力的反映和度量。当晶体在外力作用下发生弹性变形时,内部的原子间距离就偏离了平衡位置。在没有外力作用时,晶体内原子间的结合能和结合力在固体物理中是可以计算的,其结合能和作用力随距离的变化关系,可示意地用图8-2表示。当原子处于平衡位置时,其原子间距为 r_0 ,位能 u 处于最低位置,相互作用力为零,这是最稳定状态。一旦受有外力,原

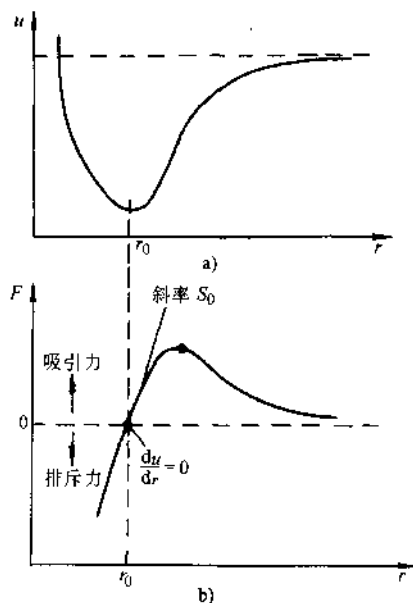


图 8-2 结合能、作用力与原子间距离的关系
a) 结合能与间距 b) 作用力与间距

子将离开平衡位置,原子间距增大时将产生吸力,原子间距减小时将产生斥力,在吸力或斥力的作用下,原子都力图恢复原来位置。很明显,发生弹性变形的难易程度取决于作用力-原子间距曲线的斜率 S_0 。

$$S_0 = \frac{dF}{dr} = \frac{d^2U}{dr^2} \quad (8-1)$$

由于金属材料的弹性变形量很小 ($<0.1\%$), 所以原子间距只在 r_0 附近变化, 可把 S_0 看成常数, 于是, 弹性变形所需外力为 $F = S_0 (r - r_0)$ 。

由于单位面积内原子键数为 $\frac{1}{r_0^2}$, 上式可改写为

$$\frac{F}{r_0^2} = \frac{S_0 r - r_0}{r_0}$$

即

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{S_0}{r_0} \varepsilon \\ E &= \frac{S_0}{r_0} \end{aligned} \quad (8-2)$$

这就是虎克定律和弹性模量的微观解释。由于弹性模量是原子间结合力强弱的反映, 所以它是一个对组织不敏感的性能指标。加入少量合金元素和热处理对弹性模量的影响不大。举例来说, 碳钢、铸铁和各种合金钢的弹性模量都差别不大, $E \approx 200 \text{ GPa}$, 而它们的屈服强度和抗拉强度可以差别很大。

弹性模量在工程技术上表示材料的刚度。有些零件或工程构件主要是按照刚度的要求设计的, 如刚度条件满足, 强度一般情况下也是满足的, 如飞机的主桁架主要是考虑刚度。在外力相同的情况下, 刚度大的材料发生的弹性变形量就小。如铁的弹性模量是铝的三倍, 因此铁的弹性变形只是铝的 $1/3$ 。

第三节 滑移与孪晶变形

金属在应力超过屈服强度时, 就要发生塑性变形。滑移和孪晶变形是金属在常温下的两种主要塑性变形方式。

一、滑移观察

将预先经过抛光的纯铝或纯铁试样, 在适当的变形之后, 不需腐蚀在光学显微镜下就可看到试样表面内有许多平行的或几组交叉的细线, 这些细线称为滑移带。它是相对滑动的晶体层与试样表面的交线。如用电子显微镜 (复型) 更仔细观察, 可以知道光镜下试样表面的一条黑线是由更多的一组平行线构成, 因此我们通常把在光镜下看到的条纹叫滑移带, 在电镜下看到的称为滑移线。由于晶体各部分的相对滑动, 造成试样表面有许多台阶。试样内的滑移带不是均匀分布的,

滑移线构成的滑移台阶高约 100nm。已知滑移是晶体内位错运动的结果, 当一个位错沿着一定的平面运动, 移出晶体表面时所形成的台阶大小是一个柏氏矢量, 如取 $b=0.25\text{nm}$, 从滑移台阶的高度可粗略估计约有 400 个位错移出了晶体表面。

二、滑移机制

我们知道, 晶体中已滑移的部分与未滑移部分的分界是以位错作为表征的。但这种分界并不是有一个鲜明的界线, 实际上是一过渡区域, 这个过渡区域就叫位错的宽度, 如图 8-3 所示。位错之所以有一定宽度, 是两种能量平衡的结果。从界面能来看, 位错宽度越窄界面能越小, 但弹性畸变能很高; 反之, 位错宽度增加, 将集中的弹性畸变能分摊到较宽区域内的各个原子面上, 使每个原子列偏离其平衡位置较小, 这样, 单位体积内的弹性畸变能减小了。位错宽度是影响位错是否容易运动的重要参数。位错宽度越大, 位错就越易运动。可以用示意图 8-4 来说明这一概念。

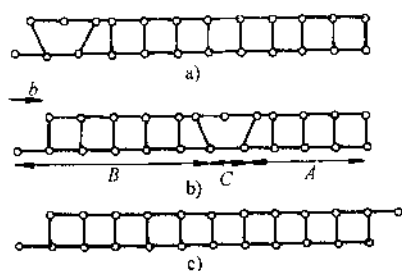


图 8-3 滑移时存在一位错宽度

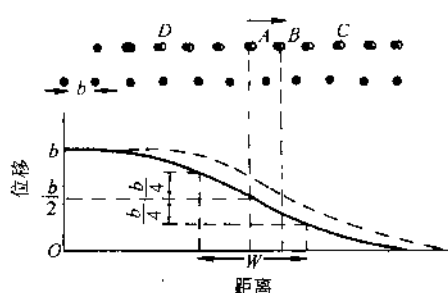


图 8-4 位错在点阵周期场中运动时受到阻力

图 8-4 中当位错中心由 A 移动到 B 位置时, 假如 A 和 B 对于位错两侧的原子列是对称位置的话, 位错并不受力。因为位错中心移动到 B 时, 在位错前方的某距离如 C 处, 被推离开平衡位置 (以空心圆圈表示), 这一原子列对位错中心必有一作用力阻碍位错运动, 但在位错后方的等距离处也有一原子列对位错施加一反向力正好抵消了前者, 所以只要位错处于对称位置 (如图中位移为 b 或 $b/2$ 时), 位错是不受力的。但假如位错中心 A 不是移动到 B 位置, 而是移动了一很小的距离, 此时位错两侧的原子列不再保持是等距离和对称的了, 由于位错两侧原子列对位错的作用力不能抵消, 于是位错运动时便产生了阻力。位错宽度大时, 这种非对称性的影响较弱, 因为每一原子列偏离其平衡位置较小, 相应地对位错的作用力也较小, 因此位错运动就变得容易些。从能量角度看, 位错宽度大时位错运动所需克服的能垒小, 而位错宽度窄时需克服的能垒大, 见示意图 8-5。位错宽度在计算中是这样界定的: 在位错中心 A 处, 它离左右两端的平衡位置是 $b/2$, 在位错中心附近的各原子列相对它们原来所处的平衡位置都有些偏离, 只是离位错中心越远, 偏离其自身的平衡位置越小, 现规定到减小为偏离自身平衡位置的位移

为 $b/4$ 时, 位错两侧的宽度范围以 W 表示, 为位错宽度 (图 8-5)。

在理想晶体中位错在点阵周期场中运动时所需克服的阻力叫派-纳力。经过复杂的但仍不精确的计算, 派-纳力可以表达为

$$\tau_{p-N} = \frac{2\pi G}{1-\mu} e^{-2\pi u/b} \quad (8-3)$$

$$W = \frac{Gb}{2\pi(1-\mu)\sigma_u} \quad (8-4)$$

式中, μ 为泊松比; σ_u 为理论抗剪切强度, 或者是一完善晶体产生一位错环所需的应力。对金属

$$\sigma_u = \frac{G}{2\pi} \frac{b}{a} \quad (8-5)$$

将式 (8-4)、式 (8-5) 代入式 (8-3) 可得

$$\tau_{p-N} = \frac{2\pi G}{1-\mu} e^{-\frac{2\pi u}{(1-\mu)b}} \quad (8-6)$$

派-纳力的计算公式推导十分复杂而且也不精确, 今天我们需要知道的只是它的一些定性结果:

1) 从本质上说, τ_{p-N} 的大小, 主要取决于位错宽度 W , 位错宽度越小, 派-纳力越大, 材料就难以变形, 相应地屈服强度越高。

2) 位错宽度 (也就是派-纳力) 主要决定于结合键的本性和晶体结构, 通过式 (8-4)、式 (8-5) 反映出来。对于方向性很强的共价键, 其键角和键长度都很难改变, 位错宽度很窄 $W \approx b$, 故派-纳力很高, 因而其宏观表现是屈服强度很高但很脆; 而金属键因为没有方向性, 位错有较大的宽度, 对面心立方金属如 Cu, 其 $W \approx 6b$, 由式 (8-3) 可知, 其派-纳力是很低的。派-纳力的计算公式第一次定量地指出了金属晶体中, 由于位错的存在使实际的屈服强度 ($\tau_{p-N} \approx 10^{-4}G$) 可远低于理论的屈服强度 ($\approx \frac{1}{30}G$)。

位错在不同的晶面和晶向上运动, 其位错宽度是不一样的, 由式 (8-4)、式 (8-5) 指出, 只有当 b 最小 a 最大时, 位错宽度才最大, 派-纳力最小。位错只有沿着原子排列最紧密的面及原子密排方向上运动, 派-纳力才最小。这就解释了为

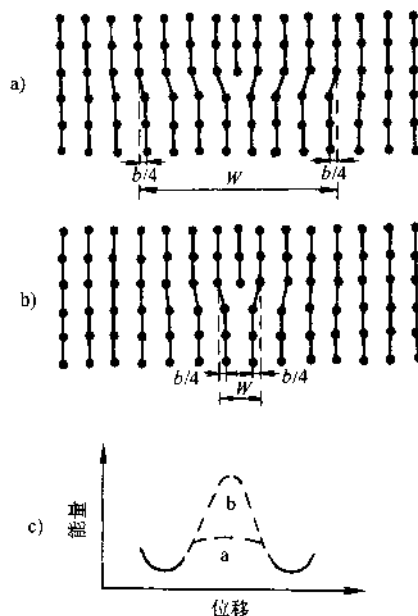


图 8-5 位错宽度 W 大时位错运动的示意图

a) W_A b) W_B

c) 位错移动性与 W 关系

① 式 (8-4) 见 A. H. Cottrell: The Mechanical Properties of Matter, 1964. John Wiley & Sons, Inc.

什么实验观察到金属中的滑移面和滑移方向都是原子排列最紧密的面和方向。

3) 在金属中, 由实验测得的材料屈服强度和派-纳力的概念联系起来, 可知面心立方金属和沿基面 (0001) 滑移的密排六方金属, 其派-纳力最低; 对于不是沿基面滑移而是沿棱柱面 (1010) 或棱锥面 (10 $\bar{1}$ 1) 滑移的密排六方金属, 由于 b/a 比值较大, 影响了位错宽度, 派-纳力增高了。对于体心立方金属, 派-纳力稍高于面心立方, 但更主要的是其派-纳力随温度降低而急剧增高, 这可能是体心立方金属多数具有低温脆性的原因。

三、滑移面和滑移方向

由于滑移面和滑移方向通常是原子排列最密集的平面和方向, 对不同的金属晶体结构, 其滑移面和滑移方向自然也不相同。

对面心立方金属, 原子排列最紧密的面是 $\{111\}$, 原子最密集的方向为 $[110]$, 因此其滑移面为 $\{111\}$, 共有四个; 滑移方向为 $[110]$, 共有三个。若分别列出则为

$[\bar{1}10]$ (111)	$[1\bar{1}0]$ ($11\bar{1}$)	$[110]$ ($1\bar{1}1$)	$[110]$ ($\bar{1}11$)
$[10\bar{1}]$ (111)	$[101]$ ($1\bar{1}\bar{1}$)	$[10\bar{1}]$ ($1\bar{1}1$)	$[101]$ ($\bar{1}11$)
$[0\bar{1}1]$ (111)	$[011]$ ($11\bar{1}$)	$[011]$ ($1\bar{1}1$)	$[0\bar{1}1]$ ($\bar{1}11$)

注 后面的面是与前面的面相平行的, 因而它们的滑移系相同, 例如 $[110]$ ($\bar{1}11$) 滑移系与 $[110]$ ($1\bar{1}\bar{1}$) 相同。

这些滑移面和滑移方向可清楚地表示在一锥形八面体中, 如图 8-6 所示滑移面与滑移方向的组合为 $4 \times 3 = 12$, 即构成了 12 个滑移系。

对体心立方金属, 原子排列最密集的平面和方向是 $\{110\}$ $\langle 111 \rangle$, $\{110\}$ 有 6 个, $\langle 111 \rangle$ 有 2 个, 因此也有 12 个滑移系。但是, 这只是最容易发生滑移的平面和方向。体心立方金属的滑移变形受合金元素、晶体位向、温度和应变速率的影响较大, 因此也观察到它可在 $\{112\}$ 和 $\{123\}$ 上进行, 但滑移方向是恒定的, 还是 $\langle 111 \rangle$ 。这样, 体心立方金属就可能有 48 个滑移系。

对密排六方金属, 当 $\frac{c}{a}$ 较大 ($\frac{c}{a} \geq 1.63$), 如 Cd、Zn、Mg 等滑移面为 (0001), 滑移方向为 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$, 组合的结果只有三个滑

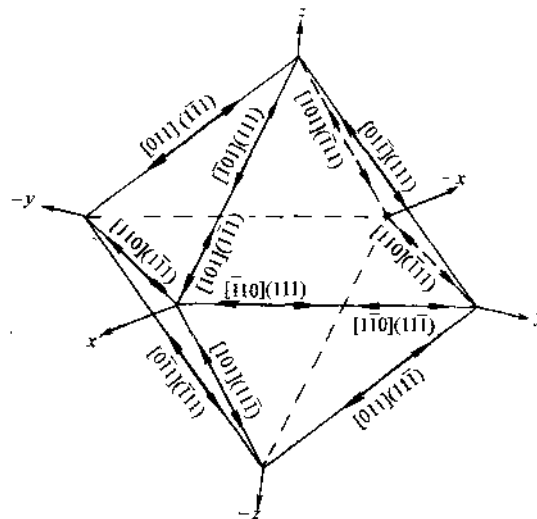


图 8-6 面心立方金属 $[110]$ $\{111\}$ 的 12 个滑移系

移系。当 c/a 较小时，在棱柱面原子排列的密度较基面上大，因此滑移面就变为 $\{10\bar{1}0\}$ 如 Ti。有趣的是，Be 的 $\frac{c}{a}$ 很小，但它有时滑移系为 $(0001)[11\bar{2}0]$ ，有时滑移系为 $\{10\bar{1}0\}[11\bar{2}0]$ ，现查明这主要是杂质的影响，Be 中含有氧或氮会改变其滑移系，Ti 也有这种情况。

滑移系的多少是影响金属塑性好坏的重要因素。密排六方金属的滑移系少，只有 3 个，因此，一般说来，它们的塑性低。但是，我们能否说体心立方金属的塑性比面心立方金属的塑性好呢？不能。塑性的好坏除了与晶体结构所表现出的滑移系多少这一固有影响因素有关外，还有杂质对变形的影响，加工硬化的影响，屈服强度和金属断裂抗力的高低。即使从滑移系来看，体心立方金属也只是可能有潜在的 48 个滑移系，在实际的变形条件下，并不等于有这么多滑移系都同时动作。三种晶体结构滑移系的比较如图 8-7 所示。

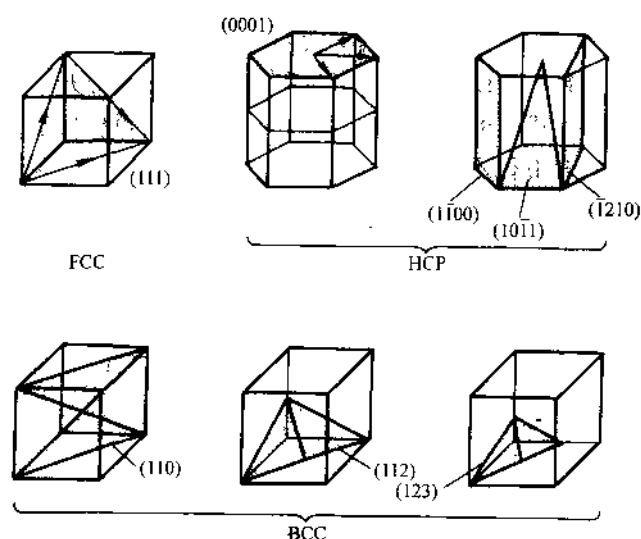


图 8-7 三种晶体结构滑移系的比较

四、孪晶变形

孪晶变形也是一种常见的变形方式。什么是孪晶变形呢？我们先来看示意图 8-8，晶体在切应力作用下沿着一定的晶面（称为孪晶面）和晶向（称为孪晶方向），在一个区域内发生连续顺序的切变（图 8-8 中的虚线部分），变形的结果使这部分的晶体取向改变了（晶体结构和对称性并未改变），但是已变形的晶体部分与未变形的晶体部分保持着镜面对称关系，这个对称镜面就叫做孪晶面。孪晶变形和滑移变形的重要区别就在于前者使晶体取向改变了，而后者的晶体取向未改变。

孪晶变形时的晶体取向为什么会改变呢?可以从面心立方晶体孪晶切变过程看出。在孪晶变形区域(称为孪晶带)中的各晶面,其切变位移都不是原子间距的整数倍,各晶面的原子位移量与到孪晶面的距离成正比。正是由于原子位移的这种特点,才使得孪晶变形部分与未变形区域互以孪晶面为镜面对称(见图 8-8 中所涂黑的区域),而如果孪晶带这部分区域是以滑移变形的,那么各个晶面的原子都移过等同的距离。由于孪晶变形的这种特点,假如我们在一个预先经过抛光的试样上用针刻划一条直线,当试样加载发生塑性变形时,如果是孪晶变形,可看到这一直线变成折线,且表面有倾动,在斜照明下可看到表面有浮突,试样的轴线方向在孪晶变形区域改变了,(图 8-9),这样,我们即使把表面的浮突磨去,在经过腐蚀后,仍能看到孪晶带,它以两条线将孪晶和未变形的区域分开。但是滑移所造成的表面台阶在磨去后再腐蚀,就不能察觉了。据此,可以借助于光学显微镜的观察来判断变形形式是滑移还是孪晶。

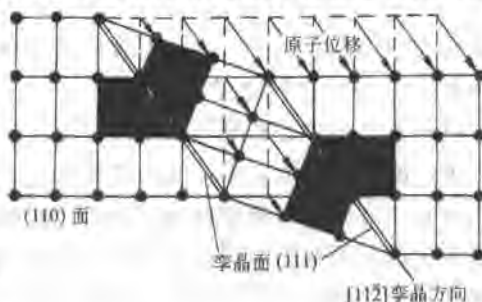


图 8-8 面心立方晶体的孪晶变形

用针刻划一条直线,当试样加载发生塑性变形时,如果是孪晶变形,可看到这一直线变成折线,且表面有倾动,在斜照明下可看到表面有浮突,试样的轴线方向在孪晶变形区域改变了,(图 8-9),这样,我们即使把表面的浮突磨去,在经过腐蚀后,仍能看到孪晶带,它以两条线将孪晶和未变形的区域分开。但是滑移所造成的表面台阶在磨去后再腐蚀,就不能察觉了。据此,可以借助于光学显微镜的观察来判断变形形式是滑移还是孪晶。

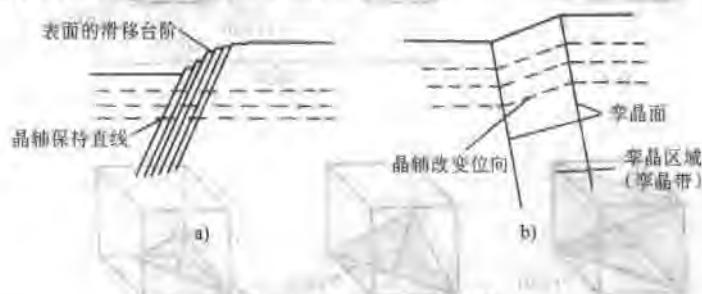


图 8-9 滑移与孪晶的识别

a) 滑移造成表面台阶 b) 孪晶形成表面浮突

孪晶变形对密排六方金属尤其重要,虽然理论计算孪晶变形对整个变形量的总贡献不大,在总变形中还是滑移占主导地位,但因为密排六方金属滑移系少,尽管孪晶变形的临界切应力通常大于滑移的临界切应力,例如,对纯镉单晶测定表明,沿基面(0001)滑移的临界切应力为 $0.2 \sim 0.3 \text{ MPa}$,而孪晶变形的临界切应力为 $1 \sim 7 \text{ MPa}$,但如果基面的位向不利并与拉力轴的方向渐趋平行时,滑移变形就不能发生,这时就优先发生孪晶变形。在孪晶变形之后由于该部分的晶体取向改变了,又促使滑移得以继续进行。所以,孪晶变形的主要作用还是在于,当滑移变形困难时它能改变晶体位向帮助滑移。

对于体心立方金属,虽然它们的滑移系多,现发现有 Cr、W、Mo、Nb 特别

是 α -Fe 都在一定的条件下发生孪晶变形。纯铁在低温 (-196°C) 或者在室温下冲击变形或爆炸成形时都可发生孪晶变形。有实验证明, 孪晶变形容易导致解理断裂裂纹的萌生。

面心立方金属一般认为是不发生孪晶变形的, 但实验发现如纯铜可在 4K 下有孪晶变形。其他的如 Ag、Ni 都有类似的现象。在工程中更值得注意的是那些低层错能的面心立方金属材料如高锰钢、不锈钢、 α -黄铜, 它们在室温下就能在较大的体积内发生孪晶变形, 它可能是这类材料产生强烈的加工硬化原因之一。对铜基合金的研究表明, 产生孪晶变形的应力和层错能的高低有一定的关系, 层错能越低, 孪晶应力也越低。这就是说, 对于面心立方固溶体合金来说, 只要加入能降低层错能的溶质元素, 就比纯 (溶剂) 金属更容易出现孪晶。

第四节 单晶体的塑性变形

一、施密特定律

金属晶体中可能存在的滑移系是很多的, 如面心立方金属就有 12 个滑移系, 但面心立方金属在变形时这 12 个滑移系是否都能同时动作呢? 显然不是。一个单晶体受拉伸, 当拉力轴沿一定晶向, 只有当外力在某个滑移面的滑移方向上的分切应力达到某一临界值时, 这一滑移系才能开始变形。当有许多滑移系时, 就要看外力在那个滑移系上的分切应力最大, 分切应力最大的滑移系一般首先开始动作。

图 8-10 表示一单晶体的滑移面法线方向与外力的夹角为 ϕ , 滑移方向与拉力轴的夹角为 λ 。注意到滑移方向、拉力轴和滑移面的法线, 这三者在一般情况下不在一平面内, 好 $\phi + \lambda \neq 90^{\circ}$, 由图可知, 外力在滑移方向上的分切应力为

$$\tau = \frac{F}{A} \cos \phi \cos \lambda = \sigma \cos \phi \cos \lambda$$

当

$$\tau = \tau_c \quad \sigma = \sigma_s$$

于是

$$\tau_c = \sigma_s \cos \phi \cos \lambda \quad (8-7)$$

式 (8-7) 称为施密特定律。即当在滑移面的滑移方向上, 分切应力达到某一临界值 τ_c 时, 晶体就开始屈服, $\sigma = \sigma_s$ 。施密特认为 τ_c 是一常数, 对某种金属是一定值, 但材料的屈服点 σ_s 则随拉力轴相对于晶体的取向, 即 ϕ 角和 λ 角而定, 所以 $\cos \phi \cos \lambda$ 称为取向因子或施密特因子。 $\cos \phi \cos \lambda$ 值大者, 称为软取向, 此时材料的

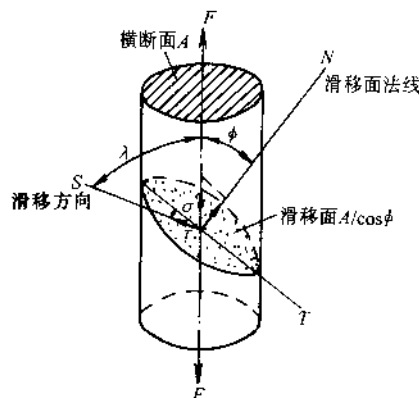


图 8-10 在单晶体某滑移系上的分切应力

屈服点较低；反之， $\cos\phi\cos\lambda$ 值小者，称为硬取向，相应的材料屈服点也较高。取向因子最大值在 $\phi + \lambda = 90^\circ$ 的情况下，这时 $\cos\phi\cos\lambda = \frac{1}{2}$ 。由式 (8-7) 也可知道，当滑移面垂直于拉力轴或平行于拉力轴时，在滑移面上的分切应力为零，因此不能滑移。

例题 如在面心立方晶胞 $[001]$ 上施加一 69MPa 的应力，试求滑移系 $(111)[\bar{1}01]$ 上的分切应力。

解：此题主要是确定该滑移系对拉力轴的相对取向，先画出图 8-11。显然，滑移方向和拉力轴的夹角 $\lambda = 45^\circ$ ， $\cos\lambda = 0.707$ 。滑移面的法线与拉力轴夹角为 ϕ ， $\cos\phi = \frac{a_0}{\sqrt{3}a_0} = \frac{1}{\sqrt{3}}$ ， $\phi = 54.76^\circ$ 。

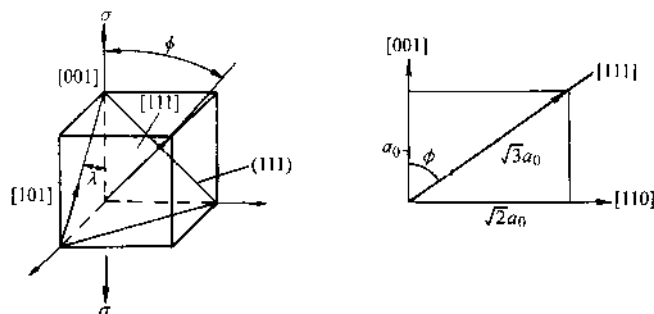


图 8-11 滑移系 $(111)[\bar{1}01]$ 上的分切应力

由施密特定律

$$\begin{aligned}\tau &= \sigma \cos\phi \cos\lambda \\ &= 69 \times \frac{1}{\sqrt{3}} \times 0.707 \text{MPa} = 28.1 \text{MPa}\end{aligned}$$

此题的另一解法是按矢量运算，求两矢量的夹角。

对立方晶系，两晶面 $(h_1k_1l_1)$ 与 $(h_2k_2l_2)$ 的夹角为

$$\cos\phi = \frac{h_1h_2 + k_1k_2 + l_1l_2}{\sqrt{h_1^2 + k_1^2 + l_1^2} \sqrt{h_2^2 + k_2^2 + l_2^2}}$$

滑移面法线 $[111]$ 与 $[001]$ 的夹角为

$$\cos\phi = \frac{1 \times 0 + 1 \times 0 + 1 \times 1}{\sqrt{1^2 + 1^2 + 1^2} \sqrt{0^2 + 0^2 + 1^2}} = \frac{1}{\sqrt{3}} = 0.577$$

同样可得出以上结果。

施密特定律首先在六方晶系如 Zn、Mg 中得到证实。图 8-12 为纯度 99.999% (质量分数) 的单晶锌在拉伸时的屈服点随晶体位向变化的实验结果。随后实验也证明施密特定律也同样适用于面心立方金属 (严格地说，拉力轴的位置不应在能

使晶体发生许多滑移系统同时动作的情况下)。但是,对体心立方金属,现已证明,它们是不服从施密特定律的。具体表现为晶体滑移的临界切应力并不是常数,由于拉力轴的取向不同, τ_c 也在改变;另外,也发现了在施密特因子为最大的晶体取向上作拉伸与压缩,两者的临界切应力是不同的。

表 8-1 列举了一些金属晶体发生滑移的临界分切应力 τ_c 的测定,是在已知单晶的取向和拉力轴方向的情况下,通过测出单晶的屈服强度,根据施密特公式计算得来。这是一宏观的实验结果。那么,这一数值从微观的滑移机制上看,该如何理解呢?在理想的情况下,临界分切应力 τ_c 和派-纳力应该有对应的关系,因为派-纳力就是位错运动开始塑性变形所需要克服的阻力。但是,实测的临界分切应力要比计算得来的派-纳力要高三个数量级左右。造成这么大的差别主

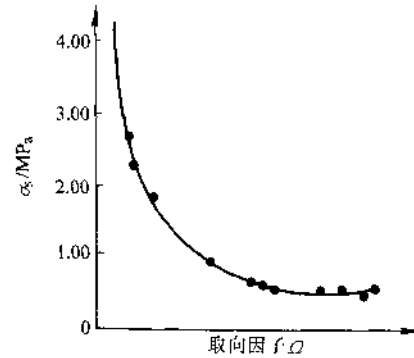


图 8-12 Zn 单晶拉伸时, σ_s 与 Ω 的关系

要是因为派-纳力的计算只考虑位错在理想的晶体点阵周期场中运动,而实际晶体中尚需考虑杂质原子和位错的交互作用,位错间的交互作用等;另一方面,计算位错运动阻力的派-纳模型本身也不完善。但是,尽管存在着这些差别,早在 20 世纪 30 年代就实验测得的临界分切应力,到 40 年代才由上面所提出的滑移位错机制得到解释,到 50 年代滑移的位错机制才由电镜观察得到直接的实验证明。

表 8-1 一些金属晶体发生滑移的临界分切应力

金 属	温度/ $^{\circ}\text{C}$	w (%)	滑移方向	滑移面	τ_c /MPa
Al	室温	—	$\langle 110 \rangle$	$\{111\}$	0.79
Cu		99.9			0.98
Ni		99.8			5.68
Fe	室温	99.96	$\langle 111 \rangle$	$\{110\}$	27.44
Nb		—			33.8
Ti	室温	99.99	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	$\{10\bar{1}0\}$	13.7
Mg				$\{0001\}$	0.76
Mg					0.64
Mg		99.98		$\{10\bar{1}1\}$	3.92

二、单滑移、多滑移和交滑移

施密特定律的意义,不仅在于阐明了晶体开始塑性变形时,切应力需达到某一临界值,而且也容易说明滑移变形可有单滑移、多滑移和交滑移几种情况。

照片（图 8-13）说明多晶铝在发生单滑移、多滑移和交滑移的图像。

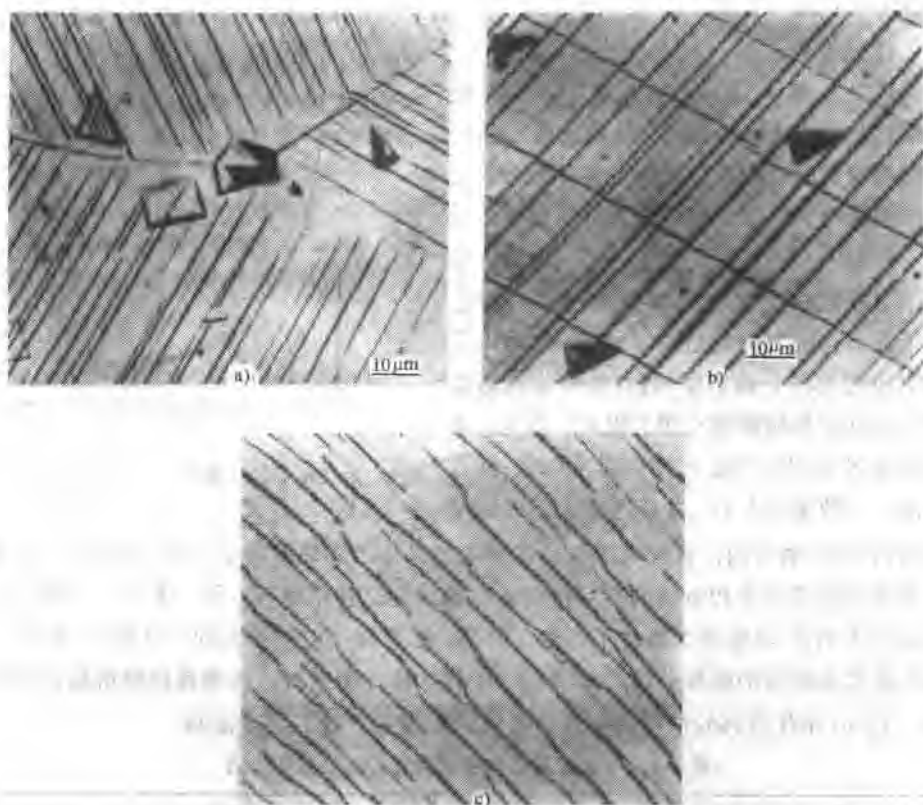


图 8-13 铝晶体的滑移

a) 单滑移 100× b) 多滑移 100× c) 交滑移 200×

当只有一个滑移系统上的分切应力最大并达到了临界分切应力，这时只发生单滑移。在一个晶粒内只有一组平行的滑移线（带）。它是在变形量很小的情况下发生，位错在滑移过程中不会与其他位错交互作用，因此加工硬化也很弱。

当拉力轴在晶体的特定取向上，可能会使几个滑移系上的分切应力相等，在同时达到了临界分切应力时，就会发生多滑移。例如，面心立方金属滑移面为 $\{111\}$ 滑移方向为 $\langle 110 \rangle$ ，4 个 $\{111\}$ 构成一八面体，当拉力轴为 $[001]$ 时，由几何图形（图 8-14）可以看出：①对所有 $\{111\}$ 平面， ϕ 角是相同的，为 54.7° ；② λ 角对 $[\bar{1}01]$ ， $[101]$ ， $[011]$ ， $[0\bar{1}1]$ 也是相同的，为 45° ，③锥体底面上的两个 $\langle 110 \rangle$ 方向和 $[001]$ 垂直。因此，锥体上有 $4 \times 2 = 8$ 个滑移系具有相同的施密特因子，当达到了临界切应力时可同时动作。但是，由于这些滑移系是由不同位向的滑移面

与滑移方向构成，所以当一滑移系启动后，另一滑移系的滑动就必须穿越前者，两个滑移系上的位错会有交互作用，产生交割和反应（下面将要谈到），因而，多系滑移会产生强的加工硬化。

交滑移是螺型位错在两个相交的滑移面上运动，当螺型位错在一个滑移面上运动遇有障碍，会转到另一滑移面上继续滑移，滑移方向不变。图 8-15 示意地画出交滑移的特点。正因为如此，我们看到交滑移时，滑移线不是平直的，有转折和台阶见照片图 8-13。例如，对面心立方金属，螺型位错可从 $[101]$ (111) 运动到 $[\bar{1}01]$ ($\bar{1}\bar{1}1$)。在密排六方晶体中，由于滑移系少，遇到可以同时基面 (0001) 和柱面 ($10\bar{1}0$) 滑移的情况较少，不容易看到交滑移。面心立方金属发生交滑移的机会就更多些。而最容易发生交滑移的是体心立方金属，因其可能在 $\{110\}$ $\{112\}$ $\{123\}$ 晶面上滑移，滑移方向总是 $[111]$ ，所以我们看到铁的滑移线为波纹状。

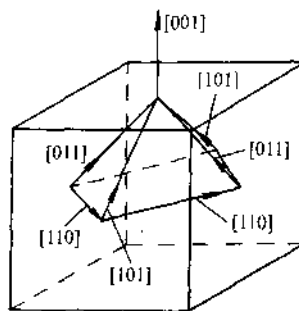


图 8-14 面心立方金属，拉力轴为 $[001]$ 造成的多滑移

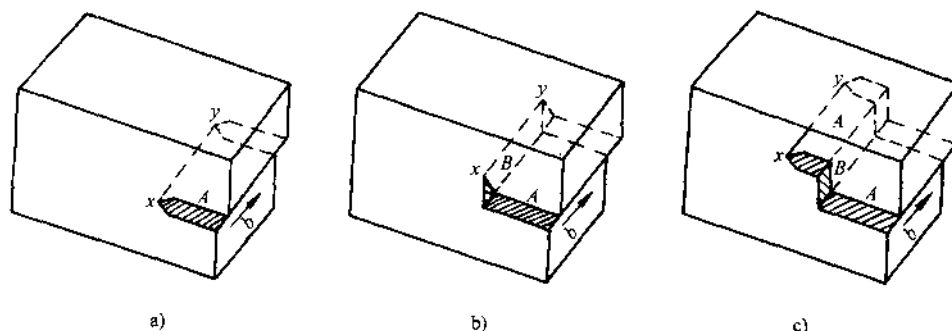


图 8-15 螺型位错 xy 的交滑移
a) 滑移面为 A 面 b) 交滑移到 B 面 c) 再次交滑移到 A 面

交滑移在晶体的塑性变形中是很重要的。如果没有交滑移，只增加外力，晶体是很难继续变形下去的，最后只会造成断裂。所以容易进行交滑移的材料，塑性才是好的。因为只有纯螺型位错才能进行交滑移。在晶体缺陷一章中，我们曾讲到一个全位错可以分解为两个不全位错，中间夹以层错。带有层错的不全位错要进行交滑移，必须首先束集成不扩展态的螺型位错线段，螺型位错的

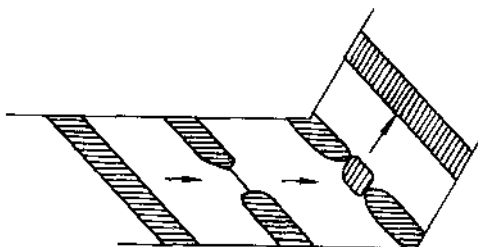


图 8-16 扩展位错进行交滑移示意图

滑移面不是固定的，这样才能交滑移。扩展位错进行交滑移的示意图见图 8-16。由前可知，扩展位错的宽度 $d = G (\vec{b}_1 \cdot \vec{b}_2) / 2\pi\gamma$ ，金属的层错能越低，位错的扩展宽度就越大，交滑移束集时要作的功也越大。因此，凡是层错能低材料，交滑移困难，材料的脆性倾向较大。如铁的层错能很高，滑移线呈波纹状，在加入 $w_{Si} = 3\%$ 的硅铁中，由于硅使铁的层错能大为降低，阻碍了交滑移，滑移线呈平直状，材料也易脆断。但是，我们也看到另一种低层错能材料，如奥氏体不锈钢，高锰钢和 α -黄铜，虽然交滑移困难了，但拉伸断裂前仍有很大的塑性。这是因为这类材料当滑移变形受到抑制时，它们以另一种变形方式孪晶继续变形，孪晶变形又促使了滑移的产生，由于这两种变形机制同时发生或交替动作，材料仍有很好的塑性。

第五节 多晶体的塑性变形

一、晶界和晶体位向对塑性变形的影响

多晶体由于各个晶粒位向的不同，在外力作用下，照施密特定律应该是施密特因子最大，并且分切应力首先达到临界切应力的那些晶体开始滑移。当滑移扩展到邻近晶粒时，我们常会看到滑移线终止于晶界附近，一般情况下滑移线是不穿越晶界的。这说明晶界本身和晶体位向的差别会共同阻碍滑移。不过有人用双晶体试样测得拉伸时的屈服强度与两晶粒的取向差呈正比。当取向差为零时，其屈服强度便接近于单晶体的数值，滑移线也可以穿越晶界。这似乎表明了晶体位向的影响大于晶界本身，但实际上要把这两者的影响完全清楚地截然分开是不容易的，因为晶体的位向差也影响晶界的结构，单用晶粒位向差别也很难解释晶粒大小对屈服强度的影响。

多晶体的变形概括起来有两个特点：第一是变形的传递，第二是变形的协调。如上所述，当多晶体中少数取向有利的晶粒开始滑移时，变形是如何传递到相邻的晶粒，并且陆续传播下去，直到在宏观上能测出一个塑性变形量？简单地讲，当一个晶粒位错在某一滑移系上动作后，在位错遇到晶界时便塞积起来，位错的塞积产生了大的应力集中；当应力集中能使相邻晶粒的位错源启动时，原来取向不利的晶粒也能开始变形，相邻晶粒变形也使位错塞积产生的应力集中得以松弛，这就是滑移的传播过程。这点我们在讨论晶粒大小对材料屈服强度的影响时再详细说明。

在变形由一个晶粒传递到另一个晶粒时，还要同时考虑变形协调作用。不难理解，假如多晶体在变形时各个晶粒的自身变形都像单晶体一样，彼此独立变形互相不受约束，那么在晶界附近变形将是不连续的，会出现空隙或裂缝，为了适应变形协调，不仅要求邻近晶粒的晶界附近区域有几个滑移系动作，就是已变形

的晶粒自身,除了变形的主滑移系统外,在晶界附近也要有几个滑移系统同时动作。实验也观察到在晶界附近的滑移系是较多的。为了满足变形协调,理论计算本应有 6 个独立的滑移系,以保证 6 个独立的应变分量使晶粒的形状自由变化,在体积不变的情况下, $\Delta V = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz} = 0$, 这样至少应有 5 个独立的滑移系。对面心和体心立方金属,是容易满足这个变形协调条件的,但对密排六方金属,由于滑移系一般只看作三个,为了实现变形协调,有两种方式:一种是在晶界附近区域,除了有基面滑移 $\{0001\}$ 外,尚可能有柱面滑移 $\{10\bar{1}0\}$ 或棱锥面滑移 $\{10\bar{1}1\}$ 。另一种则是产生孪晶变形,孪晶和滑移结合起来,连续地进行变形,由此可以看出孪晶在密排六方金属变形中的重要作用。

仿照单晶体的施密特定律,对多晶体的屈服点可写为

$$\sigma_s = \frac{\tau_c}{\bar{M}} \quad (8-8)$$

式中, \bar{M} 为多晶体的平均施密特因子。由理论处理得出,对面心立方金属 $\bar{M} = \frac{1}{3}$, 对体心立方金属 $\bar{M} \approx 1/2$, 对密排六方金属 $\bar{M} \approx \frac{1}{6}$ 。

体心立方金属由于滑移系多且容易交滑移,平均施密特因子最大,即认为在其多晶体中每一个晶粒都含有一个取向最有利的滑移系,这样,晶体的位向实际上对屈服强度的影响不大。而对密排六方金属,滑移系少,显示出晶粒的位向影响较大,多晶体和单晶体的屈服强度差别就可能大些。

二、晶粒大小对材料强度与塑性的影响

对纯金属,单相金属或者低碳钢都发现屈服强度与晶粒大小有以下关系

$$\sigma_{ys} = \sigma_0 + k_y d^{-1/2} \quad (8-9)$$

式中, σ_{ys} 表示材料屈服强度(对低碳钢,表示下屈服点); d 为晶粒的平均直径; k_y 为直线的斜率。这是个经验公式,但又表达了一个普遍规律。该公式常称为霍尔-佩奇(Hall-petch)关系。值得注意的是这一关系所覆盖的晶粒尺寸范围,对纯铁和低碳钢,晶粒尺寸从 0.35 到 400 μm , 这相当于 ASTM 晶粒度等级从 0 级到 19.5 级,而工业用钢的晶粒尺寸范围为 ASTM5~12, 12 级以上的晶粒度就算超细晶粒了。

实验已经证明,晶粒越细,材料的强度越高。怎样解释上述规律呢?通常是用晶界位错塞积模型。假如某晶粒中心有一位错源,在外加切应力作用下位错沿着某个滑移面运动,运动时需克服点阵摩擦力 τ_0 , 使位错运动的有效切应力为 $(\tau - \tau_0)$, 位错运动距离为 L (设为晶粒直径之半), 当位错运动至晶界受阻,便塞积起来,位错塞积使头部产生了应力集中。假如是同样材料纯铁,一个是粗晶粒,另一个是细晶粒,在同样的外加切应力作用下,在晶界附近塞积的位错数为粗晶

粒多细晶粒少。可以这样理解,位错塞积后便对晶粒中心的位错源有一反作用力或称背应力,这个反作用力随位错塞积的数目而增大,当增大到某一数值时,可使位错源停止动作。假如粗细两种晶粒,在同样的外加切应力下,在晶界附近塞积了相同数目的位错,这种情况下哪种晶粒的反作用力大呢?细晶粒的反作用力大,因为离位错源近。这样,当细晶粒中心的位错源已被迫停止开动的时候,粗晶粒中心的位错源还在不断放出位错。因此,在同样切应力下,粗晶粒在晶界塞积的位错数多。经复杂的数学计算,位错塞积数 $n = \frac{L(\tau - \tau_0)}{A}$, 式中 A 为常数,对螺型位错 $A = Gb/\pi$, 对刃型位错 $A = \frac{Gb}{\pi(1-\mu)}$ 。由于粗晶粒晶界塞积的位错数多,产生的应力集中就更大,由前面所讲的变形传递过程,更加容易使相邻晶粒的位错源开动,因而粗晶粒的屈服强度较低,即在较低的外力下就开始塑性变形。

既然粗晶粒能在较低的外力下就开始塑性变形,为什么粗晶粒在断裂前的应变(即塑性)也较低呢?这是因为粗晶粒位错塞积数目多,产生的应力集中大,它虽然有容易使相邻晶粒位错源开动的一面,但假如相邻晶粒的取向特别不利于变形,或者其位错源受碳氮原子的钉扎,形成气团(这点我们下面将要谈到),位错源就不易开动。只有位错源开动相邻晶粒变形,位错塞积的应力集中才能被松弛掉。假如应力集中不能被松弛,则在邻近晶粒某一特定方向产生很大的拉应力,形成裂纹。这说明粗晶粒容易萌生裂纹,断裂时显示的塑性也较低。

第六节 纯金属的变形强化

纯金属经变形后,其流变应力随变形程度的增加而增加,这在金属拉伸时的应力-应变曲线中即可看出,要继续变形只有不断增加外力,这种现象叫加工硬化或变形强化。变形强化也是材料提高强度的一个重要手段。本节将讨论纯金属变形时,产生强化的几种原因。

一、位错的交割

在发生多系滑移之后,在两个相交滑移面上运动的位错必然会互相交截,原来一直线位错经交截后就会出现弯折部分,若此弯折部分仍在滑移面上,这叫扭折,扭折对位错运动的影响不大。若弯折部分不在滑移面上,这一线段就叫割阶。两位错的交割,可以是一对刃型位错或一对螺型位错,也可能是刃型与螺型位错的交割。

现先假定是一对互相垂直的刃型位错互相交割。当刃型位错 b_{AB} 在滑移面上运动,(图 8-17a),和另一滑移面上的刃型位错 b_{CD} 交割时,必使滑移面两侧的晶体产生一相对位移,相对位移的大小就是 b_{AB} 的大小。因此,当 AB 刃型位错穿过位错线 CD 时,就使位错线 CD 变成 $CEFD$,折线 EF 因不在位错线 CD 运动的滑移

面上,故称为割阶。割阶的大小和方向决定于 b_{AB} ,但是线段 EF 因仍属于 $CEFD$ 位错线,其柏氏矢量还是 b_{CD} ,所以 EF 为刃型割阶。从图 8-15b 中看出,位错线 AB 和 CD 交割之后,只在 CD 位错线上留下了割阶,位错线 AB 仍为直线并没有割阶。这是因为位错线 AB 与柏氏矢量 b_{CD} 平行的缘故。在位错线 CD 上形成了割阶之后,本来线段 CE 和 FD 都是容易在其自身存在的滑移面上运动,但是刃型割阶 EF 运动的平面由 EF 和 b_{CD} 决定,常常不是最易滑移的平面,这样,带割阶的刃型位错运动就困难些。

对位错运动阻力更大的是螺型位错上产生割阶。图 8-17c 表示了两个螺位错相互交割时的情况。交割前仍可参照图 8-17a,只需将柏氏矢量改成和位错线平行。交割后在 AB 和 CD 螺位错上都留下了刃型割阶。比较图 8-17b 和 c,一刃型位错 CD 线有刃型割阶和同样符号的螺型位错上带有刃型割阶,这两种刃型割阶的运动特性是不同的,前者所形成的割阶,其运动是滑移,而螺型位错上的刃型割阶,当螺型位错线段在滑移面上运动时,割阶只能作攀移运动,或者在其后方留下一串空位,或者留下一串间隙原子,这要视滑动方向而定。当螺型位错上刃型割阶高度只有 1~2 个原子间距时,螺位错还可以带动割阶一起运动,当割阶高度较大时就可对螺型位错运动以很大的阻力。

从上面讨论的两种位错交割情况,可以得出一般性结论:①任意两种类型位错相互交割时,只要是形成割阶,必为刃型割阶,割阶的大小与方向取决于穿过位错的柏氏矢量;②螺型位错上的割阶比刃型位错上的割阶运动阻力大,尽管螺型位错没有固定的滑移面,似乎螺型位错更容易运动,特别是交滑移,但螺型位错上一旦形成割阶,尤其是割阶较大,运动就困难了。电镜观察已证明,刃型位错更易移出晶体表面,可能与此特性有关。

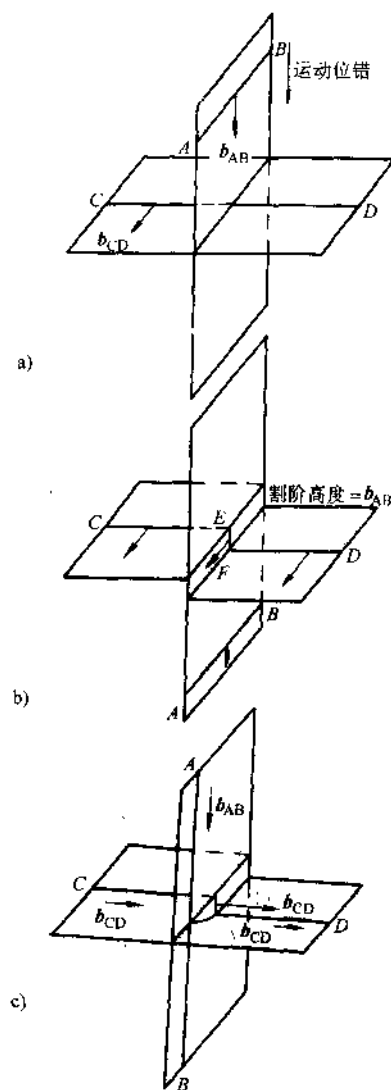


图 8-17 位错交割

a、b) 两刃型位错交割 c) 两螺型位错交割

二、位错的反应

两个滑移面上的位错相遇，在一定条件下可发生位错反应，形成一个不可动的位错。

例如，在面心立方金属的 $(1\bar{1}1)$ 面上有一全位错 $\frac{1}{2}(10\bar{1})$ ，它可分解成两个不全位错，中间夹以层错：

$$\frac{1}{2}[10\bar{1}] \rightarrow \frac{1}{6}[21\bar{1}] + \frac{1}{6}[\bar{1}\bar{1}2]$$

同样，在 $(\bar{1}11)$ 面上，有全位错 $\frac{1}{2}[0\bar{1}1]$ 也可发生分解：

$$\frac{1}{2}[0\bar{1}1] \rightarrow \frac{1}{6}[1\bar{1}2] + \frac{1}{6}[\bar{1}21]$$

当这两组不全位错在两滑移面的交线上相遇时，发生以下位错反应：

$$\frac{1}{6}[\bar{1}21] + \frac{1}{6}[21\bar{1}] \rightarrow \frac{1}{6}[1\bar{1}0]$$

即两个滑移面上各有一个肖克莱位错相互作用，结合成一新位错。

现在来讨论这个新位错的特性，新位错的位错线即为两个滑移面的交线，交线 AB 方向为 $[\bar{1}\bar{1}0]$ ，但位错的柏氏矢量为 $\frac{1}{6}[1\bar{1}0]$ ，由于柏氏矢量与位错线的点乘积为零，可知生成的为刃型位错。该刃型位错的滑移面由其柏氏矢量与位错线方向的叉乘积决定。叉乘积的结果代表了滑移面的法线方向。因此该位错的滑移面为 (001) ，由于面心立方金属的滑移面是 $\{111\}$ ，故此位错是不可动的，通常称之为梯杆位错。它好像一个压杆，压在两个滑移面 $(1\bar{1}1)$ 和 $(\bar{1}11)$ 上，使得另两个肖克莱位错也难于运动，见图 8-18b，这种位错结

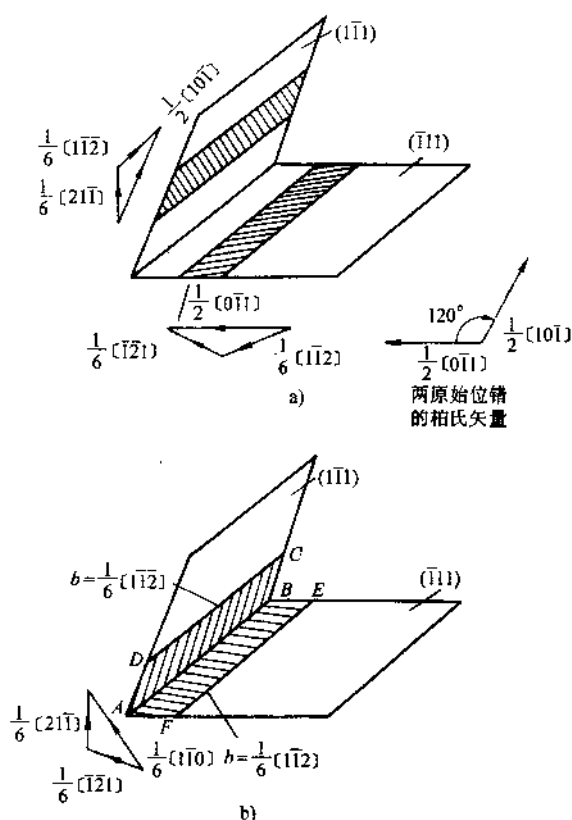


图 8-18 位错反应，形成 L-C 锁

合,称为洛麦尔-柯垂尔锁(L-C锁)。由于面角位错锁的存在,使得两个滑移面上随后运动的位错受到阻塞,这是引起加工硬化的一个可能原因,它特别对低层错能的面心立方金属的变形强化影响较大。

三、位错的增殖

金属变形后产生大量位错,也是引起强化的一个原因。金属在退火态位错密度只有 $10^8/\text{cm}^2$,但强烈变形之后位错密度可达 $10^{12}/\text{cm}^2$ 。理论和实验都得出流变应力与位错密度有以下关系:

$$\tau = \tau_0 + aGb\sqrt{\rho} \quad (8-10)$$

式中, ρ 为位错密度。

那么,为什么金属在变形之后会引起位错大量增殖呢?现在提出增殖的方式很多,我们重点介绍两种。

1. F-R 源 (弗兰克-瑞德源)

退火态金属的位错以网络状存在于晶体中,假如在外加应力 τ 时,位错线 CD 在滑移面上运动,在 CD 线的两个端点上连有其他位错 AC 和 BD , C 点和 D 点是位错线的结点,因面位错线的两个端点是被固定的。作用于位错线 CD 单位长度上的力为 τb , τb 使位错线弯曲要克服位错的线张力 T 。位错线弯曲时,取一微单元弧段,可写出以下力的平衡关系:

$$\tau b ds = 2T \sin \frac{d\theta}{2}, \text{ 即}$$

$$\tau b R d\theta = 2T \frac{d\theta}{2}$$

$$\text{令 } T = \frac{1}{2}Gb^2, \text{ 可得:}$$

$$\tau = \frac{Gb}{2R}$$

可见,外加切应力的大小与位错线的曲率半径成反比, R 越小,所需的切应力 τ 越大。当位错线弯曲成半圆时, R 有最小值,为位错线段 CD 长度之半,这时切应力最大,如位错线再继续向前扩展,切应力又减小了。故有临界切应力 $\tau_c = \frac{Gb}{L}$, L 为位错线

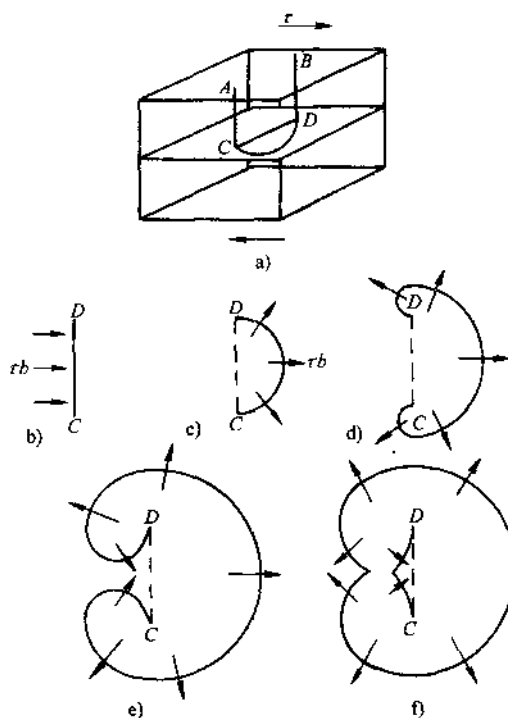


图 8-19 F-R 源的动作

CD 的长度。当切应力一旦超过临界切应力,位错线就不稳定了。图 8-19 为 F-R 源动作过程。在切应力作用下,由于位错线上每点的线速度相同,在位错线两个端点附近,因要保持相同的线速度,只有增加角速度,使位错线卷曲(图 8-19d),位错环再继续扩展时,两端点的位错线段会相遇,它们是柏氏向量相反的两个螺位错或刃位错(视原位错 CD 的柏氏向量而定),在相互抵消后,位错环就不受固定端点的约束自由运动了。位错线 CD 在切应力作用下,可以不断重复上述过程,就可能源源不断地放出位错环。这种位错线段就叫做 F-R 源,这种增殖机制已为实验所证实。图 8-20 是硅晶体用缀饰法显示的 F-R 源。另外,照 F-R 模型,放

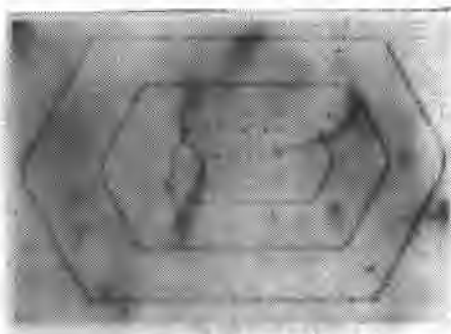


图 8-20 硅晶体的 F-R 源

出位错环的临界切应力 $\tau_c = \frac{Gb}{L}$, 实验观察退火态金属的位错网络长度平均为 10^{-4}cm 左右,如取 $L \approx 10^{-4}\text{cm}$, $b \approx 10^{-8}\text{cm}$, 求出的临界切应力 $\tau_c = 10^{-4}G$, 这个数值接近于实际晶体的屈服强度。因此,如用 F-R 模型,即可把晶体的屈服强度理解为开动 F-R 源的临界切应力。这里,还有一点应说明, F-R 开动后并不是永远不断地放出位错,当位错环遇有障碍,如晶界, L-C 锁等,位错塞积后的应力集中就可对位错源有一反作用力,使位错源停止动作。

2. 双交滑移机制

对高层错能的面心立方和体心立方金属如 Fe、Al 等,变形时的位错增殖主要是靠双交滑移。图 8-21 表示铁可通过螺位错的双交滑移产生一系列的位错环。假定在 (110) 滑移面上有一位错环,环段 S 表示螺位错,环段 E 表示刃位错。由于高层错能螺位错易交滑移,如螺位错 CD 线段遇到某种障碍可交滑移到 (101) 面上,滑过一段距离后又交滑移重新回到原来的 (110) 平面,在新的 (110) 面上又扩展为位错环。在 (101) 面上的两段位错线都为刃位错,它们只能在 (101) 平面上滑动,这样,在两个平行的 (110) 面上可形成两个 F-R 源,两个 F-R 源通过两段刃型割阶相连。这个过程也可以在许多平行的 (110) 面上重复。这个模型很容易解释滑移带的形成。

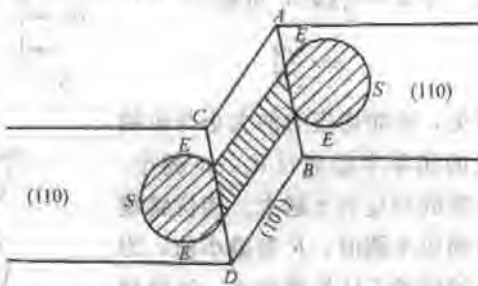


图 8-21 体心立方铁的双交滑移

第七节 合金的变形与强化

一、单相合金的变形与强化

合金在形成单相固溶体后,变形时的临界切应力都高于纯金属,这叫做固溶强化。但固溶强化对具体合金来说,表现出的规律可能不一样。如对无限互溶的 Cu-Ni 合金、Ag-Au 合金,其强化随溶质的浓度成抛物线关系,在约 $x_B=50\%$ 左右强化有极大值。对多数合金因溶解度有限,强化与溶质浓度呈线性关系。固溶强化有各种理论。有些理论只限于解释特定的合金。对于置换式的溶质原子,一般普遍被接受的,首先是考虑溶质原子与溶剂原子尺寸的差别,这和考虑影响溶解度的因素是统一的。两者原子的尺寸

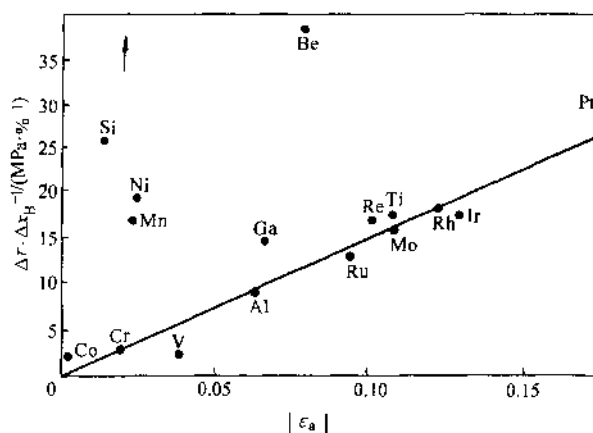


图 8-22 铁的固溶强化与错配度的关系

差别越大,溶解度越小,而强化效果越大。这主要是因为原子尺寸差别(或称错配)所引起的晶格畸变,会产生一内应力场,位错在这内应力场中运动会受到阻力。例如,铁中加入不同合金元素所引起的强化效果与原子错配度的关系如图 8-22 所示。横坐标中的错配度 $\epsilon_a = \frac{1}{a_0} \frac{da}{dc}$, a_0 表示纯溶剂的点阵常数。粗略观之,强化效果与原子错配度是有关联的。但对少数钢中常用的合金元素,如 P、Si、Ni、Mn 都远远偏离直线。这说明强化效果是不能简单地只用原子尺寸差来解释的。P 和 Si 可能主要是阻碍了螺型位错的交滑移。这是有实验根据的, Si-Fe 合金的层错能低,滑移线也是平直的而不是呈波纹状。关于合金元素对 α -Fe 的强化尚须深入研究。固溶强化除了考虑原子尺寸差别外,对一些合金还考虑弹性模量的差别。如溶质原子和溶剂原子即使在尺寸上没有差别,但弹性模量不同,由位错的应力场公式中可知,位错在溶剂原子附近和在溶质原子附近的应力是不同的,当溶质原子的切变模量较大,对位错有斥力;反之切变模量较小时则有吸力。不管哪种情况,对位错的运动都要额外作功。弗莱歇尔对铜基合金的强化,综合考虑了原子尺寸和弹性模量差别的影响,对 11 种铜基合金的强化给出较满意的解释。

对于间隙式的溶质原子,当其固溶于体心立方如 α -Fe 中,会造成不对称畸变,

形成体心正方,其正方度 c/a 随含碳量增加而增加。因为螺型位错的应力场只有切应力,当溶质原子(如置换式溶质原子)引起的晶格畸变是对称时,则和螺型位错无交互作用,强化效果就弱。而碳原子当被强制地(急剧冷却)固溶于 α -Fe中,形成所谓马氏体时,会造成显著的晶格不对称畸变,这时碳原子不仅和刃型位错,也和螺型位错有强烈的交互作用,因而产生了很强的固溶强化效果,这就是热处理中的淬火工艺。

例题 图 8-23 表示几种合金元素对铜的屈服强度的影响。铜合金的屈服强度随合金含量的变化都简化成线性关系,试对此规律给予定性解释。

解: 可以找出这几种合金元素与铜的原子半径的差别,见表 8-2。可以看出,锌和镍的原子半径与铜差别不大,故强化效果不大。而锡和铜原子半径差值的百分比竟达 18.1%, Cu-Sn 合金称为锡青铜, Cu-Zn 合金称为黄铜, Cu-Ni 合金称为白铜,故锡青铜的强度比黄铜白铜高。从表中数据似乎可以得出,原子尺寸小的元素 Be、Si 的强化效果比尺寸大的元素 Sn、Al 更大。由图中所给出的规律,说明固溶强化时原子尺寸的影响是很重要的。

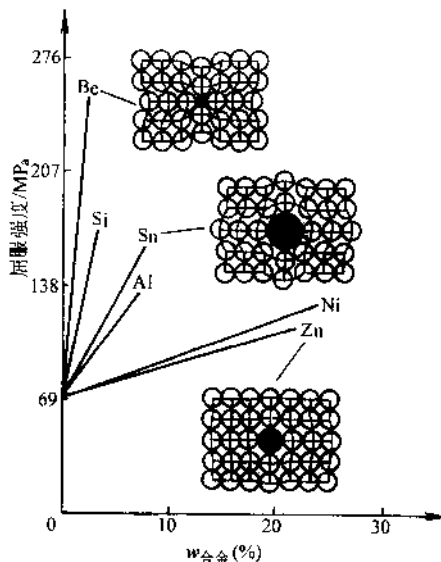


图 8-23 合金元素对铜屈服强度的影响

表 8-2 元素的原子半径

金属	原子半径/nm	$\frac{r-r_{Cu}}{r_{Cu}}$
Cu	0.1278	
Zn	0.1332	+4.2%
Al	0.1432	+12.0%
Sn	0.1509	+18.1%
Ni	0.1243	-2.7%
Si	0.1176	-8.0%
Be	0.1140	-10.8%

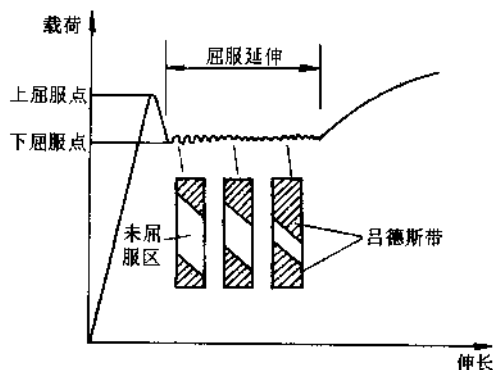


图 8-24 低碳钢的屈服现象

二、低碳钢的屈服和应变时效

图 8-24 为低碳钢拉伸时的应力-应变曲线,低碳钢在上屈服点开始塑性变形,当应力达到上屈服点之后开始应力降落,在下屈服点发生连续变形而应力并不升

高，即出现水平台，通常称为屈服平台。在屈服平台范围，试样的变形先自夹头两端开始向中间延伸，在表面变形完成之后再扩展至心部。在预先磨光抛光的拉伸试样上，可清楚地看到与外力成一定角度的变形条纹，这称为吕德斯带。屈服平台就是吕德斯带的延伸和扩展过程。屈服平台之后产生明显的加工硬化。屈服平台的长短和钢的含碳量有关，随着含碳量增加，平台渐短乃至消失。

低碳钢有上下屈服点和屈服平台，这种变形的不连续现象，除了在少数工业合金如 w_{Zn} 为 30% 的黄铜中可以见到外，多数的工程合金其应力-应变曲线都是连续的。低碳钢的变形有此特点的原因，是由于碳原子（或氮原子）和位错的交互作用形成柯氏气团以及位错增殖这两个因素共同作用的结果。

先来讨论柯氏气团的形成。由刃型位错的应力场可知，在滑移面以上位错中心区域为压应力，而滑移面以下的区域为拉应力。若有间隙式的溶质原子 C、N 或比溶剂尺寸大的置换式溶质原子在位错附近，会与位错交互作用，作用的结果是这类原子（如 C、N）会偏聚于刃位错的下方，由于可以抵消部分或全部（当碳原子在位错线的下方达到饱和）的张应力，因此可使位错的弹性应变能降低。当位错处于能量较低的状态时，位错更加稳定不易运动。所谓柯氏气团，就是指碳原子偏聚于刃型位错的下方，碳原子有“钉扎”位错，使位错不易运动的作用。位错要运动，只有从气团中挣脱出来，摆脱碳原子的钉扎。柯垂尔首先用溶质原子和位错的弹性交互作用，形成气团（因而叫柯氏气团）来解释低碳钢的屈服。柯氏认为，位错要从气团中挣脱出来需要较大的力，这就形成了上屈服点。而一旦挣脱之后位错的运动就比较容易，因此有应力降落，出现下屈服点和水平台。

柯垂尔这一理论最初被人们广为接受。但 60 年代后吉尔曼和约翰逊发现，在共价键结合的晶体硅、锗和离子晶体 LiF，以及无位错的铜晶须中都有不连续屈服现象。70 年代，在高纯度的无碳纯铁中发现当应变速率为 $2.5 \times 10^{-4}/\text{s}$ 时，在室温以及室温以上并不产生不连续屈服，而低于室温则有之，这说明碳原子并不是产生铁不连续屈服的必要条件。因此吉尔曼和约翰逊提出了位错增殖理论。他们认为晶体开始变形之后，即引起大量的位错增殖，比如通过双交滑移模型的增殖方式，当位错大量增殖后，在维持一定的应变速率时，流变应力就要降低，这就会造成屈服降落。

在低碳钢的屈服理论中，这两种理论并不互相排斥而是互相补充，才能对此现象解释得更全面。例如单纯的位错增殖理论，其前提要求原晶体材料中的可动位错密度很低。而低碳钢中的原始位错密度为 $10^8/\text{cm}^2$ ，但可动位错密度只有 $10^3/\text{cm}^2$ ，低碳钢中可动位错密度所以如此低，正是因为碳原子强烈钉扎位错，形成了气团之故。

柯氏气团还能很好地解释低碳钢的应变时效。低碳钢经过少量的预变形可以不出现明显的屈服点，如图 8-25 线 2，这是卸载后立即加载的情况。但如变形后

在室温下放置一较长的时间或在低温经过短时加热, 再进行拉伸试验, 则屈服点又复出现, 且屈服应力提高 (图 8-25 线 3), 这种现象叫做低碳钢的应变时效。低碳钢在变形时效后, 经电镜观察, 并不一定有碳(氮)化合物自铁素体中析出, 这一过程很可能与碳(氮)原子重新扩散到位错周围形成气团有关。

低碳钢的屈服和应变时效现象在实际生产中有重要意义。例如深冲低碳钢薄板时, 由于低碳钢出现不连续屈服, 致使表面粗糙不平或皱折, 为改善表面质量, 常将钢板在深冲前进行一道光整冷轧工序 (压下量为 0.5%~2%), 这就等于预变形消除了不连续屈服。再如锅炉钢板在卷板成形后焊接或使用, 相当于经历一个人工或自然时效过程。低碳钢板的

应变时效, 常使钢的韧性降低, 为此, 生产中常在钢中加入 $w_{Al} 0.05\%$, 使其与氮(碳)原子结合, 减小钢的应变时效倾向。

例题 试求退火低碳钢中形成饱和柯氏气团的碳浓度。

解: 1) 退火低碳钢中的位错密度为 $10^8/\text{cm}^2$, 亦即在 1cm^3 的体积中有 10^8cm 长的位错线。

2) $\alpha\text{-Fe}$ 的点阵常数 $a = 2.86\text{\AA}$, 每一晶胞中有 2 个铁原子, 故 1cm^3 体积内的铁原子数 n_0 为

$$n_0 = \frac{2 \times 1\text{cm}^3}{(2.86 \times 10^{-8}\text{cm})^3} = 8.55 \times 10^{22}$$

3) 1cm 长的位错线上铁原子数为

$$n_1 = \frac{1\text{cm}}{2.86 \times 10^{-8}\text{cm}} = 4.03 \times 10^7$$

因位错线总长为 10^8cm , 故位错线上总的铁原子数 n_2 为

$$n_2 = 10^8 n_1 = 4.03 \times 10^7 \times 10^8 = 4.03 \times 10^{15}$$

4) 碳原子要偏聚于刃位错的下方, 以形成柯氏气团来降低刃型位错的弹性畸变能。所谓饱和的柯氏气团, 就是在位错线下方不远的范围内, 每根位错线上的铁原子都有一相应的碳原子偏聚于其下方, 实际上可简单看成有一根溶质碳原子线存在。这样, 偏聚于位错线下方的碳原子总数应为

$$n_c = n_2 = 4.03 \times 10^{15}$$

故形成饱和柯氏气团的碳浓度, 即碳的摩尔分数 x_c 为 $\frac{n_c}{n_{Fe}} = \frac{n_2}{n_0}$, 即

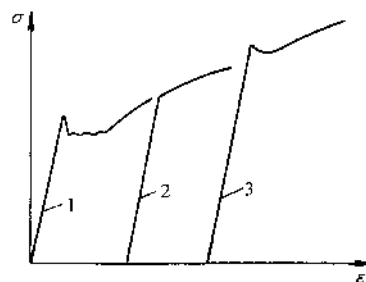


图 8-25 低碳钢的拉伸试验

1—预塑性变形 2—去载后立即再行加载
3—去载后放置一段时期或在 200°C 加热后再加载

$$x_c = \frac{4.03 \times 10^{15}}{8.55 \times 10^{22}} = 4.7 \times 10^{-4} \%$$

可见, 虽然碳在 α -Fe 中的溶解度很小, 但已足以形成饱和柯氏气团。

形成饱和柯氏气团后, 碳原子和位错的结合能 (也称碳原子和位错的弹性交互作用能) 很大, 约为 0.5eV, 室温下一个铁原子的平均热能 $RT = 0.025\text{eV}$, 即为平均热能的 20 倍。这说明位错要依靠热激活过程来摆脱碳原子的钉扎是不可能的, 只有加很大外力使位错从气团中挣脱出来。这便是柯垂尔提出低碳钢有上屈服点的由来。

三、第二相对合金变形的影响

工业用合金所含的第二相, 对位错的运动来说, 可有两种情况: 一种是第二相可以变形, 位错通过第二相时可以切过它们; 一种是第二相不能变形, 位错只能绕过它们向前运动。这种情形如图 8-26、图 8-27 所示。位错能否切过第二相, 由第二相的本性和尺寸而定。许多铝基合金 (如 Al-Cu、Al-Zn、Al-Li 等) 和镍基合金 (如 Ni-Cr-Al、Ni-Ti 等) 中的第二相, 当其尺寸较小并与基体保持共格时, 能被位错切过, 切过时因增加表面能、通过共格应变场等因素使合金强化。当第二相尺寸增大 (在时效或回火温度较高时) 与基体失去共格后, 位错常不能切过, 而只能绕过了。对钢中的碳化物、氮化物, 弥散强化合金中的氧化物, 一般是不能变形的, 位错只能绕过它们。当位错绕过它们时所需克服的阻力是可以简单计算的, 其阻力和第二相的本性无关, 而只决定于第二相的间距 L , 即

$$\tau = \frac{Gb}{L} \quad (8-11)$$

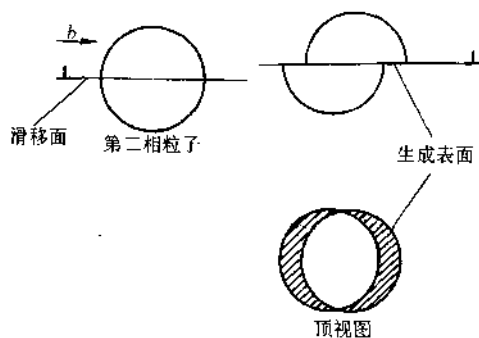


图 8-26 位错切过粒子示意图

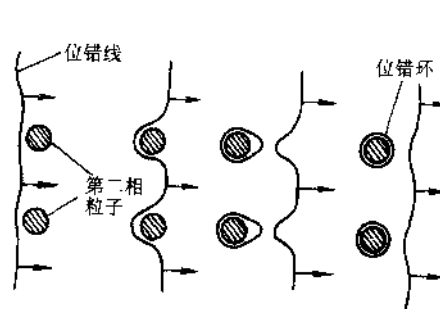


图 8-27 位错绕过第二相粒子的示意图

可仿照使 F-R 源动作的临界切应力公式, 导出此结果。

例题 图 8-28 表示 Al-Cu ($w_{\text{Cu}} 4\%$) 合金在淬火并经 150°C 时效时屈服强度随时间的变化。可见, 当从过饱和固溶体中析出 θ' 相可使屈服强度最高, 在峰值强度的左方和右方分别称为欠时效和过时效状态。峰值强度大体上对应着位错可切

过第二相过渡到位错绕过第二相的机制变化。试求该合金在时效达到最高强度时的第二相平均间距。

已知峰值强度为 400MPa, $G=26.1 \times 10^3 \text{MPa}$, 点阵常数 $a=0.405 \text{nm}$ 。

解: 因为位错切过第二相时的强化因素比较复杂, 而位错绕过第二相时与第二相的本性无关, 只和第二相质点间距有关, 质点间距越小, 强度越高。但如质点间距太小, 致使位错不能绕过第二相。由图可知, 峰值强度大体上相当于位错可绕过第二相的最小质点间距。

位错在绕过第二相时, 位错线弯曲要克服线张力。作用在单位位错线上的力为 τb , 设第二相平均间距为 L (图 8-29), 当 $\tau b L$ 达到和线张力 $2T$ 平衡时, 位错线正巧弯成半圆形, 再继续增大切应力, 位错环就不稳定而趋于运动, 故临界状态为

$$\tau b L = 2T = 2 \times \frac{1}{2} G b^2$$

$$\tau = \frac{Gb}{L}$$

现 $\sigma_s = 400 \text{MPa}$, 照最大切应力理论 $\tau_s = \frac{1}{2} \sigma_s = 200 \text{MPa}$

$$b = \frac{a}{2} [\bar{1}10] = \frac{\sqrt{2}}{2} a = \frac{1.414 \times 0.405}{2} \text{nm} = 0.286 \text{nm}$$

$$L = \frac{26.1 \times 10^3 \times 0.286}{200} \text{nm} = 37.3 \text{nm}$$

以上计算说明, 对时效强化的铝合金, 要获得最高强度, 析出第二相的质点间距在几十纳米左右, 当超过 100nm 时强度就明显降低了。

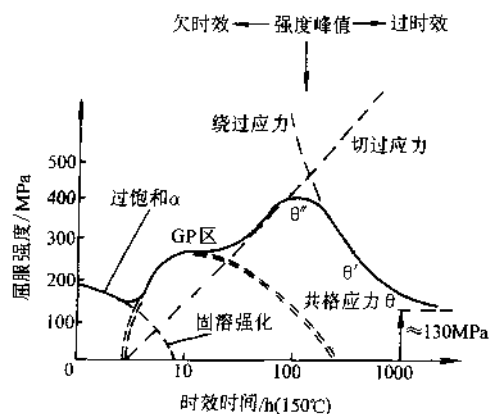


图 8-28 Al-Cu 合金强度随时效时间的变化

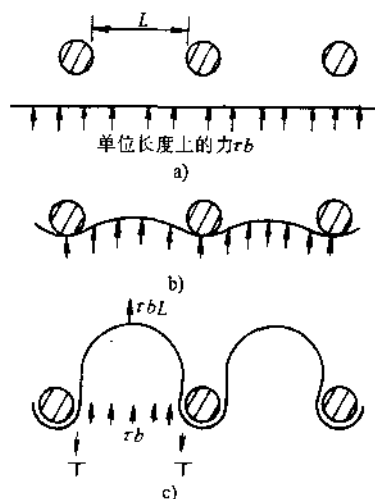


图 8-29 位错绕过第二相的阻力
a) 趋近时 b) 开始弯曲 c) 临界状态

第八节 冷变形金属的组织与性能

一、冷变形金属的力学性能

研究金属冷变形的行为，首先是出于生产上各种冷加工成形工艺的需要，如金属经冷轧薄板、拉丝和深冲零件等冷变形后产生的各种变形强化已如前两节所述。需要认识到，金属的变形强化既有有利的一面，又有不利的一面。变形强化首先保证了各种冷加工成形工艺的顺利进行，没有材料的变形强化，这些工艺是不能实施的。但是，随着变形的增加，金属的屈服强度和抗拉强度在不断提高，特别是屈服强度升高得很快，导致屈强比增大，塑性降低。这些性能的变化决定了冷加工工艺，例如拉丝的拉拔次数，最终拉拔道次的拉拔力必须大于材料的屈服强度，又要小于材料的抗拉强度。这时材料的屈服强度和抗拉强度已经不是原始态的数值，而是经过几次拉拔后的强度值。当材料的屈服强度十分接近抗拉强度时，便容易拉断。图 8-30 表示铜丝冷变形时的力学性能变化。依据此图，即可决定铜丝拔制时总的冷变形量和中间的拉拔次数。当然这里指的是连续拉拔的情况。变形强化除了在冷成形工艺中是很重要的之外，它也是提高材料强度的重要手段，这在冷拉铜丝和钢丝中都有应用。高强度钢丝的强度水平可达到 3000MPa，是现今金属材料所能达到的最高值。但是，变形强化与其他强化方法相比，虽然能最有效地提高强度，但塑性和韧性也降低得最多。

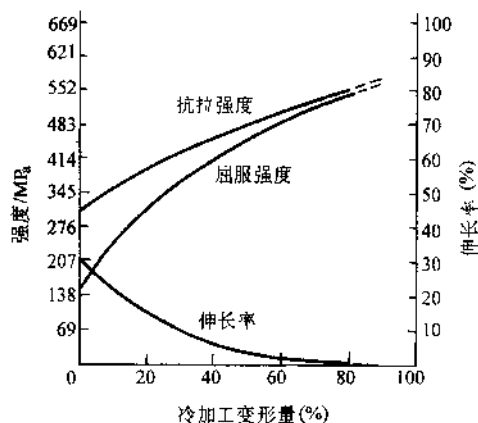


图 8-30 铜丝冷变形时的力学性能变化

二、冷变形金属的组织

退火态的纯金属或单相金属，原来晶粒为等轴状，经过拉拔和冷轧之后，晶粒沿着拉拔和轧制方向伸长。当变形量很大时，晶界可变得模糊不清。图 8-31 为工业用钢强烈冷变形后的显微组织。当金属中含有可变形的夹杂物或第二相如 MnS、MnO、FeO 等时，它们可随晶粒一起沿着受力方向伸展。还有一种类型的夹杂物如 Al_2O_3 、硅酸盐，不能随晶粒一起变形，但因为晶粒伸长了，这些夹杂物也呈条带状分布。不管是哪种情况，我们都把它叫做纤维组织。材料顺着纤维方向的强度较高，而垂直纤维方向的强度较低，这就产生了性能上的各向异性。

在变形很强烈时,对层错能高的或较高的金属如铁铝和铜,由于大量的位错增殖和易于交滑移,可形成明显的位错胞状结构。在位错胞的内部,位错密度很低,大量的位错都缠结在位错胞壁。胞壁一般属于小角度晶界,但位错的运动一般难以穿过胞壁。因此,变形金属的流变应力与位错胞的尺寸之间有以下关系

$$\tau_f = \tau_0 + kd^{-1} \quad (8-12)$$

式中, τ_f 表示流变应力; d 为位错胞的尺寸。对多数金属研究表明,流变应力与位错胞尺寸之间并不符合霍尔-佩奇关系,这也是位错胞和亚晶(变形金属低温退火后形成,见下一章)在性能上的区别之一。

三、形变织构

金属在形变时,晶体的滑移面会转动,使滑移层逐渐转向与拉力轴平行。由于各个晶粒的某个相同的滑移系(指数相同的晶面和晶向),在变形量较大时都逐渐转向趋于与拉力轴平行,也就是说,原来的各个晶粒是任意取向的,现在由于晶粒的转动使各个晶粒的取向趋于一致,这就形成了晶体的择优取向,我们把它称为形变织构。显然,变形量越大,择优取向程度越大,表现出织构越强。织构类型和织构的程度,可用X射线衍射方法测定。

表8-3给出了常见的金属形变织构。其中,方向指数表示该晶向平行于拉拔或轧制方向,

而面指数表示该晶面平行于轧制平面。可以看出,织构类型与金属的晶体结构和变形方式有关。拉丝时形成丝织构,对体心立方铁,主要表现为各晶粒的 $[110]$ 晶向平行于拉拔方向;轧制板材时则形成板织构,主要为 $(100)[011]$ (也可产生 $(111)[011]$ 织构)织构,即晶体的 (100) 平行于轧制板面,而晶体



图 8-31 工业用钢强烈冷变形后的显微组织

a) Mn13 200× b) 高碳钢 20000×

的 $[011]$ 平行于轧制方向。对面心立方金属,板织构还与金属的层错能有关。层错能低的形成 α -黄铜型织构,层错能高的则形成纯铜型织构。我们可以通过加入一些合金元素降低金属的层错能,使之由纯铜型织构变为黄铜型织构。

表 8-3 金属的形变织构

晶体结构		板(轧制)织构	丝(拉拔)织构
面心立方	α 黄铜	$(110)[112]$	$[110]$ 为主
	纯铜	$(146)[21\bar{1}]$ 或 $(123)[1\bar{2}1]$	$[111]$ 为主
体心立方		$(100)[011]$	$[110]$
密排六方		$(0001)[10\bar{1}0]$	$[10\bar{1}0]$

注:面心立方晶体的形变织构,与层错能有关。

变形织构对材料的力学性能和物理性能有重要影响。显然,织构的形成会使材料具有强烈的各向异性。但是生产上有时希望产生一定方向的织构,以满足特定用途的需要。例如,对深冲的薄钢板,在力学性能上我们希望:①深冲时板材的变形主要沿宽度方向伸展,而在薄板的厚度方向要很少变形,否则,深冲时板材越变越薄,最后断裂;②薄板在板面上展宽时,在各个方向上的变形应该是均匀的。否则,在深冲一个杯状物品时,边缘有些部分就会凸起,形成“制耳”。为了满足第一个要求,生产上提出两个检验指标: r 和 \bar{r} 。它们分别定义为

$$r = \frac{\epsilon_w}{\epsilon_t} = \frac{\ln(W_i/W_f)}{\ln(T_i/T_f)} = \frac{\ln(W_i/W_f)}{\ln(L_f W_f / L_i W_i)}$$

式中, ϵ_w 、 ϵ_t 分别为宽度方向和厚度方向的真应变; W_i 、 W_f 分别为拉伸试样的起始宽度和最终宽度; T_i 、 T_f 分别为试样的起始厚度和最终厚度。由于试样厚度不易测量准确,根据试样拉伸时体积不变,将厚度换算, L_i 和 L_f 分别为试样的起始长度和最终长度。

$$r \text{ 值通常用平均值 } \bar{r} = \frac{1}{4} (r_0 + 2r_{45} + r_{90})$$

式中, r_0 、 r_{45} 和 r_{90} 分别表示与轧制方向成 0° 、 45° 以及垂直时的 r 值。显然,我们希望 r 和 \bar{r} 越大越好。

为了满足第二个要求,生产上以 Δr 来度量, Δr 越小越好。 $\Delta r = \frac{r_0 - 2r_{45} + r_{90}}{2}$ 。

为了同时满足这两个要求,需形成特定的织构。如深冲的低碳钢板,要求控制冷变形量在 $60\% \sim 75\%$,加入少量的铝后,退火时可形成 $\{111\} [110]$ 织构。

生产上的硅钢片也希望获得一定方向的板织构,若获得 $\{110\} [100]$ 织构(又称高斯织构),则沿轧制方向的磁感应强度最大,铁损最小;若能获得 $\{100\} [100]$ 织构(立方织构),则在与轧制方向平行和垂直的两个方向上都具有很好的磁性,这是最理想情况。

四、残余应力

金属冷变形时,由于各部分变形的程度不同,变形后在金属内部残存应力。这种残余应力可以在整个金属板材(线材或零件)的体积范围内平衡,也可以在显微体积范围内平衡。前者称为宏观应力,后者称为显微应力。残余应力可以是拉应力也可以是压应力。当残余应力为拉应力时会降低材料强度,例如薄板受弯曲载荷时,原来表面就受有较大的拉应力,如再叠加残余拉应力,表面应力就可能超过材料的屈服强度,这特别是在交变载荷下容易引起表面的疲劳破坏。反之,如通过喷丸、表面滚压使表面产生残余压应力,则可抵消工作载荷下部分的拉应力,这对提高表面疲劳强度是很有效的。例如汽车的钢板弹簧通过喷丸处理,使表面产生残余压应力,可显著提高钢板的疲劳强度。当变形金属产生残余拉应力时,要通过低温退火以消除内应力。如冷拉的高强度钢丝,最后还要经过低温退火以减少脆断倾向,同时还可稍提高屈服强度。再如深冲的黄铜子弹壳,若不经低温退火,残余的拉应力在一定的环境介质(氨气)下会引起应力腐蚀破坏。

冷变形金属除了产生上述的组织与性能变化之外,还会引起一些物理的和化学的性能变化。金属材料较重要的电导率和抗腐蚀性能,变形使电导率和抗腐蚀性能下降。但值得注意的是,冷变形程度对电导率的影响,远不如合金成分的影响那样显著。因此生产上冷拉铜丝,可大幅度提高屈服强度,而电导率的下降却很有限,这是有利的。

第九节 金属的断裂

一、理论断裂强度

在讨论材料弹性模量的物理本质时,我们曾用了原子间结合力的模型。假如仍用此模型,可求出金属的理论断裂强度。

如图 8-32 所示,图纵轴上方为吸力,下方为斥力,原子在平衡位置即原子间距为 a 时,原子间结合力为零。现金属受拉伸,离开平衡位置,位移越大需克服的吸引力越大,引力与位移的关系如以正弦函数表示,可见当位移达到 x_m 时吸力最大;拉力超过此值时,引力减小,位移到正弦周期之半 $\frac{\lambda}{2}$ 时,原子间结合力为零,即原子的键合已完全被破坏而互相分离了。理论断裂强度 σ_c 应克服 x_m 位置时的最大引力。

假定力与位移的关系为 $\sigma = \sigma_c \sin 2\pi x / \lambda$, 则

$$\int_0^{\lambda/2} \sigma_c \sin 2\pi x / \lambda dx = \frac{\lambda \sigma_c}{\pi} = 2\gamma \quad (8-13)$$

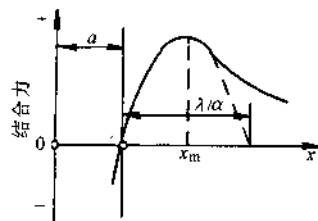


图 8-32 原子间结合力随距离变化示意图

正弦曲线下所包围的面积代表使金属分离所需的能量,当分离时形成两个新表面,表面能为 γ 。

为求得理论断裂强度 σ_c 必须消去 λ 。

当位移很小时 $\sin x \approx x$,故 $\sigma \approx \sigma_c 2\pi x / \lambda$,此时应力和应变关系服从虎克定律 $\sigma = E\epsilon = Ex/a$,合并两式得

$$\sigma_c = \frac{\lambda E}{2\pi a} \quad (8-14)$$

将式(8-13)中 λ 值代入式(8-14),可得出 σ_c 为

$$\sigma_c = \left(\frac{E\gamma}{a} \right)^{1/2} \quad (8-15)$$

如以 $\gamma = 1.0 \text{ J/m}^2$, $a = 3.0 \times 10^{-8} \text{ cm}$ 代入,可算出 $\sigma_c \approx \frac{1}{10} E$ 。

二、实际断裂强度

金属的实际断裂强度要比理论计算的断裂强度低得多,粗略言之,至少低一个数量级,即 $\sigma_f \approx \frac{1}{100} E$ 。

金属为什么实际断裂强度要比理论值低很多?这是因为材料内部存在有裂纹。那么,在金属内部为什么会存在有显微的乃至宏观可检测出的裂纹?这问题实际上人们到50年代才搞清。金属中的裂纹多半不是先天就存在,像玻璃结晶后,由于热应力会产生固有的裂纹,陶瓷粉末在压制烧结时也不可避免地会残存裂纹。而金属的结晶是很紧密的(缩孔部分除外)。金属中的裂纹多半是由变形的不均匀和变形受到阻碍(如晶界、第二相等),产生了很大的应力集中,当应力集中达到了理论断裂强度才开始萌生裂纹。此外,生产上尚有制造工艺的缺陷,特别是焊接工艺,在焊缝区域总认为已有微裂纹存在了。

现在我们可以定量地讨论裂纹对断裂强度的影响,格雷菲斯首先研究了含裂纹的玻璃的脆断强度。假定一很宽的薄板,板受单向拉伸,在载荷从零增加至 P 后将薄板两端固定,这时外力就不做功了,两端固定的薄板受载可视为隔离系统。如将板内制造一椭圆形裂纹,裂纹长度为 $2c$ 。因与外界无能量交换,裂纹的形成只能来自系统内部储存的弹性能,如图8-33所示。

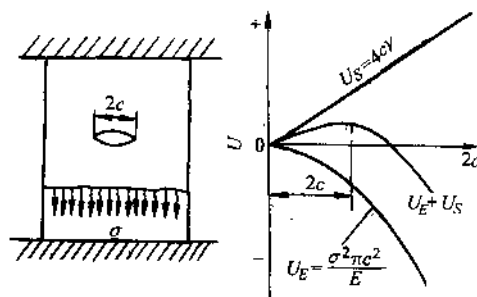


图 8-33 无限宽板中 Griffith 裂纹的能量平衡

在薄板内形成一椭圆形裂纹,系统总的能量变化 $\Delta U = U_E + U_S$, U_E 为弹性应

变能,板内单位体积储存的弹性能为 $\frac{1}{2}\sigma\varepsilon = \frac{1}{2}\sigma^2/E$ 。若以单位厚度计,根据弹性力学计算,若形成裂纹尺寸为 $2c$,应释放的弹性能 $U_E = \frac{\sigma^2\pi c^2}{E}$ 。形成裂纹的表面能为 γ ,裂纹有两个自由表面,故 $U_S = 2\gamma \times 2c = 4\gamma c$,因此有

$$\Delta U = 4\gamma c - \frac{\sigma^2\pi c^2}{E}$$

作出表面能与弹性应变能随裂纹长度的变化曲线,可知系统总能量的变化有一极值,它对应于

$$\frac{d\Delta U}{dc} = \frac{dU_S}{dc} + \frac{dU_E}{dc} = 0$$

若 $\frac{dU_E}{dc} \geq \frac{dU_S}{dc}$, $\frac{d\Delta U}{dc} < 0$, 即当弹性应变能的释放速率等于或大于表面能的增长速率时,系统的自由能就会降低,裂纹就会生长或自行扩展;而且随着裂纹长度的增加,扩展速率会越来越快,直到断裂。对应于此极值的裂纹尺寸称为临界裂纹尺寸 a_c , 超过 a_c 裂纹便失稳扩展。

$$\frac{d\Delta U}{dc} = \frac{d}{dc}(4\gamma c) - \frac{d}{dc}\left(\frac{\sigma^2\pi c^2}{E}\right) = 0$$

即

$$4\gamma - \frac{2\sigma^2\pi c}{E} = 0$$

由此得出断裂应力与裂纹尺寸的关系

$$\sigma = \left(\frac{2\gamma E}{\pi c} \right)^{1/2} \quad (8-16)$$

这就是著名的 Griffith 公式。此式表明断裂应力和裂纹尺寸的平方根成反比。若一脆性材料在受载前就已存在裂纹,将会大大降低断裂强度。若将此公式与理论断裂强度比较 [式 (8-15)], 因为 $\left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/2} \approx 1$, 即 $\sigma \approx \left(\frac{E\gamma}{c}\right)^{1/2}$, 可见形式与理论断裂强度完全相同,只是以 c 取代了 a 。若 $c = 10^4 a$, 实际断裂强度就只有理论值的 1/100。

Griffith 公式只适用于完全脆性的固体。在这之后,当人们研究金属的脆性断裂时,又重新修正了此公式。在金属的裂纹尖端,当应力超过材料的屈服强度时,就会发生塑性变形,使应力松弛掉一部分,并产生塑性区,裂纹在塑性区内扩展,要耗费塑性变形功 γ_p , γ_p 大约为 $10^3\gamma$ 。于是,金属的断裂应力经 Orowan-Irwin 修正后,变为

$$\sigma = \left(\frac{E(2\gamma + \gamma_p)}{\pi c} \right)^{1/2} \quad (8-17)$$

注意到式 (8-16)、式 (8-17) 中, $(2\gamma E)^{1/2}$ 和 $(E(2\gamma + \gamma_p))^{1/2}$ 均为材料的固有性能, 材料的这一性能称为断裂韧性, 以 G_{IC} 表示。材料断裂韧性的另一种形式是 K_{IC} , 它与 G_{IC} 有一定关系。我们可以 G_{IC} 来理解断裂韧性的物理概念。

第十节 冷变形金属的回复阶段

冷变形金属在加热时先后经历了回复、再结晶和晶粒长大三个阶段。在再结晶阶段, 从组织上看是以产生无畸变的新晶核, 然后在变形金属基体内长大, 形成大角度晶界的新晶粒为标志的; 从性能上看是以力学性能 (如强度、硬度) 和物理性能 (如电阻、储存变形能的释放) 产生急剧变化为标志的。在再结晶过程未进行之前, 一个相当宽的温度范围都属于回复阶段。

冷变形金属在内部储存了较高的弹性畸变能, 有高的位错密度 (退火态金属位错密度约为 $10^8/\text{cm}^2$, 强烈冷变形之后可达 $10^{12}/\text{cm}^2$), 且位错缠结成胞不规则分布, 另外, 也伴随有大量的空位。弹性畸变能的减小是回复和再结晶的驱动力, 而晶粒长大则是力图使晶界界面能减小的结果。

一、回复阶段性能与组织的变化

在回复阶段, 观察到以下几种现象:

1) 宏观内应力经过低温加热 (一般在 $200\sim 250^\circ\text{C}$) 后大部分去除, 而微观应力仍然残存。

2) 电阻率 $\Delta\rho/\rho$ 降低。将 Cu、Ag、Al 线材预先在 90K 下变形, 发现在室温 (293K) 下导电性能就可逐渐恢复, 相对原始变形态来说, 电阻率可降低 30%, 而与此同时硬度和流变应力却觉察不出有什么变化。

3) 硬度和流变应力的变化随金属不同而异。像密排六方金属 Zn、Cd 在室温下就可绝大部分地去除冷变形产生的加工硬化; 而 Cu 与 α -黄铜则直到加热至 350°C , 其硬度没有明显的变化; Fe 在 350°C 以上就可看到部分加工硬化的去除。

4) 显微组织至少在光学显微镜下看不出有任何变化, 在高温回复时, 在电镜下可看到晶粒内的胞状位错结构转变为亚晶。

二、回复动力学

在回复阶段, 对于那些能觉察到有部分加工硬化去除的金属, 就可研究温度与时间对硬化去除的影响。

以 Fe 为例, 在 0°C 先经过 5% 预形变, 然后在不同温度下每隔一定时间测量其残留应变硬化, 结果如图 8-34 所示。

图中纵坐标以残留应变硬化分数 $1-R$ 表示。R 为回复的部分。

$$1-R = \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma_m - \sigma_0} \quad (8-18)$$

式中, σ 为回复退火后的流变应力; σ_0 为完全退火后加工硬化能全部消除的流变应力; σ_m 为退火前即冷变形态的流变应力。

从图中可看出, 回复的初始阶段去除硬化的程度较快, 时间增长后回复的程度就减弱了。而且, 预形变量越大, 起始的回复速率也越快。减小晶粒尺寸也使回复加快。以后我们会了解到回复的动力学曲线和再结晶动力学曲线是不同的。

由图 8-34 可知, 在每一恒定温度下, 回复的时间关系可表达为:

$$1-R=b-a\ln t \quad (8-19)$$

但 $1-R$ 按照一般的反应速率公式, 可写成以下形式:

$$1-R=Ae^{-Q/RT} \quad (8-20)$$

式中, Q 为激活能, 对不同的反应过程 Q 有其特定的涵义。在不同温度下, 如以回复到相同程度作比较, 即在固定的 $1-R$ 情况下, 各回复时间自然不同。合并式 (8-19) 和式 (8-20), 得

$$\ln t = \text{常数} + \frac{Q}{R} \frac{1}{T}$$

作 $\ln t - \frac{1}{T}$, 如为直线, 则由直线斜率可求得回复过程的激活能。实验表明, 对冷变形铁在回复时没有一固定的激活能, 回复程度不同, 有不同的激活能值。例如 $R=0.1$, $Q=100\text{kJ/mol}$; $R=0.6$, $Q=200\text{kJ/mol}$, 后一数值接近于铁的自扩散激活能。这说明对于铁的回复, 不能用一种单一的控制速率过程来描述。这样求出的激活能也没有多少意义。实际上, 冷变形程度、回复程度、回复的温度、杂质原子 (比如区域精炼的和普通的纯铁) 及金属的种类等许多因素, 都影响着回复的物理过程。

三、回复机制

回复现象十分复杂, 影响因素很多, 有些物理过程又是叠加在一起的, 虽然对一些典型金属的回复有过不少研究, 但作为一些共性的规律却不多。

原则上讲, 在回复过程中金属内部发生以下变化:

1. 低温时

回复主要与点缺陷的迁移有关。冷变形时产生大量的点缺陷——空位与间隙原子, 它们的形成主要是藉多滑移后位错的交割, 在螺型位错上带有刃型割阶运动产生的。点缺陷运动所需的热激活能较低, 因而可以在室温或 0°C 以下就可以进行。较低温度时所测量的电阻率变化主要与点缺陷的运动有关。单个的点缺陷运

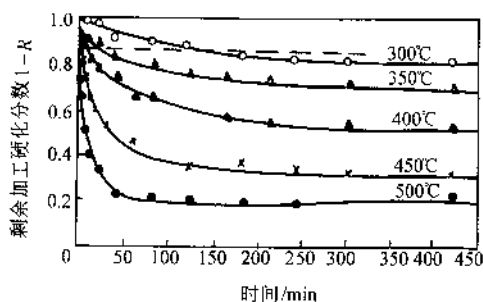


图 8-34 经拉伸变形的纯铁在不同温度下加热时, 屈服强度的回复动力学

动到界面处（小角度界面或大角度界面）会消失，单个的空位也可以结合成空位对。

2. 温度较高时

会发生位错运动和重新分布。滑移面上位错相遇时，异号位错会消失；如两个为刃型位错会形成空位或间隙原子，位错密度也略有降低。

3. 在高温回复（ $\approx 0.3T_m$ ）时

刃型位错可获得足够的能量产生攀移。攀移产生了两个重要的后果：第一，使滑移面上不规则的位错重新分布，刃型位错垂直排列成墙，这种分布可显著地降低位错的弹性畸变能，因此我们可看到对应于此温度范围，有较大的应变能释放；在晶粒内部被这种位错墙分割成许多小的完善的晶体，这些小晶体称为亚晶，亚晶之间为小角度界面，它并不是一个纯倾侧亚晶界。对此现象的观察与研究，最早是用 X 射线劳埃法来观察冷变形铝加热时的结构变化，以后是 Fe-Si 合金通过腐蚀坑的显示，判断回复前后位错分布的改变。为了解释这种现象，Cahn 称此过程为多边化，并提出图 8-35 的位错模型。到 60 年代电镜已直接观察到高温回复时形成亚晶。所以亚晶和多边化实质上是同一过程。而用 X 射线劳埃法研究的分辨率很低，例如单晶铝要在 500°C 回复加热时才可清晰分辨出形成亚晶的分立的小斑点，而电镜观察在 200°C 回复时就可发现亚晶。因此，在有些教科书中把多边化与亚晶作为并列的两个回复过程是值得商榷的。

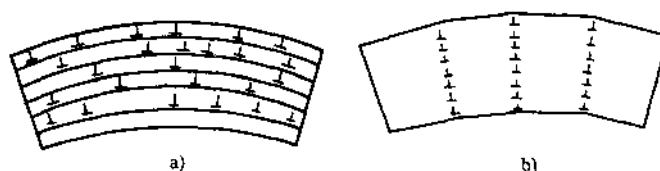


图 8-35 多边化前、后刃型位错的排列情况

a) 多边化前 b) 多边化后

电镜下观察到的亚晶和形变后产生的位错胞在形貌上是不同的。位错胞的边界由于位错的紊乱缠结，界面宽而模糊又不规整，晶内和边界的衬度差别也不很大，而亚晶界面很窄，平直而明锐，与晶内有大的反差，亚晶的几何形状也多半是规则的。从流变应力和亚晶尺寸的关系看，它和 Hall-Petch 关系式是一致的，即 $\sigma \propto d^{-1/2}$ ；而位错胞的关系式，多数试验结果为 $\sigma \propto d^{-1}$ 。从塑性和韧性看，当形成亚晶后，性能已有很大的改善。假如能获得这种组织结构，预期有较好的综合力学性能。位错胞和亚晶在书刊中统称为亚结构，它们都属于小角度晶界，且没有长程内应力。至于具体属于哪种，要根据条件辨别。

前面讲到，位错攀移产生了两个重要后果，除了形成亚晶外，位错的攀移总是与吸收或放出大量空位有关，而晶体内原子（置换式）的扩散是通过空位机制

进行的。原子自扩散（对纯金属）的激活能=空位形成能+空位迁移能。因此，位错的攀移和扩散过程，在温度较高时，两者是不可分割的，且互为因果关系。

4. 位错反应形成亚晶

亚晶除了可通过位错攀移直接形成外，还可通过位错在重新分布后，相互作用发生位错反应而形成。例如冷变形铁在高温回复时，有两组 $\frac{1}{2} [111]$ 位错，反应生成 $[100]$ 位错，即

$$\frac{1}{2} [111] + \frac{1}{2} [1\bar{1}\bar{1}] \rightarrow [100]$$

在电镜下构成六角形的位错网络，这是一种小角度的晶界。如图 8-36 所示。

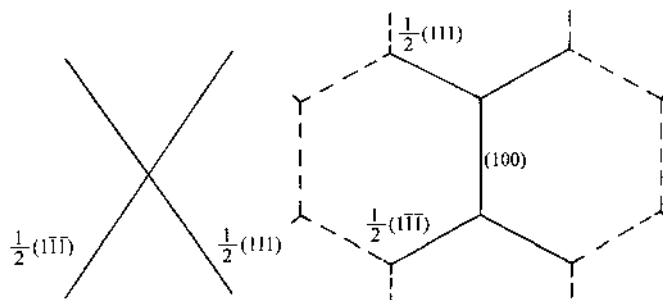


图 8-36 冷变形铁高温回复时通过位错反应形成亚晶

第十一节 冷变形金属的再结晶

当加热温度更高时发生再结晶。在这以前变形金属的力学性能和物理性能都是逐渐变化的，在光镜下显微组织没有明显的变化，但只要加热温度升高到某一确定值（或者说是一个很窄的温度范围）就可看到力学和物理性能急剧变化，加工硬化可以完全消除，性能可以恢复到未变形前的退火状态。显微组织也发生了明显的改变，由拉长的变形晶粒变为新的等轴晶粒。这就是再结晶现象。再结晶在实际生产中是很有意义的。当冷变形产生强烈的加工硬化，使生产工艺（如拉拔线材）不能继续进行时，中间必须进行再结晶退火；另外，它也是改变金属组织与性能的一种方法，特别是对那些在固态下没有相变的金属材料，在适当的场合下可以应用。

再结晶是一个先产生无畸变的晶核，然后再在变形的金属基体中长大的过程，其转变动力学也与固态中多数相变相似，但是再结晶转变没有晶体结构和化学成分的变化。所以，从本质上说再结晶不属于相变。

下面着重讨论再结晶过程、影响因素以及生产上如何控制。

一、再结晶的形核

既然再结晶的转变驱动力是晶体的弹性畸变能，可以预期晶核必然是产生在高畸变能区域，倘若晶核本身是无畸变的，且畸变能的降低足以弥补新晶核形成时所增加的界面能，这会使系统的能量降低，晶核就会进一步长大。人们早先按照这一思路，运用液固转变或固态转变的经典理论来处理再结晶形核问题，计算结果表明，晶核的临界尺寸要比实际观测到的大得多。这并不是说人们考虑问题的思路有什么错误，而是经典的形核理论都是作均匀形核处理的，再结晶核心实际上是“现成的”，它已既存于畸变能较大的区域，不需要原子逐个积累到超过某一临界尺寸。

实验观察到的再结晶核心首先产生在大角度界面上，如晶界、相界面、孪晶或滑移带界面上，它也可能产生在晶粒内某些特定的位向差较大的亚晶上，这种情况见照片图 8-37。对于再结晶核心产生在大角度的晶界上，照 Beck 提出的模型，也是变形的两个相邻晶粒内，其位错胞的尺寸相差悬殊(图 8-38)，晶核产生于位错胞尺寸大的晶粒一侧，长入到有小位错胞晶粒内，也就是伸向畸变能较高的区域以减小畸变能。

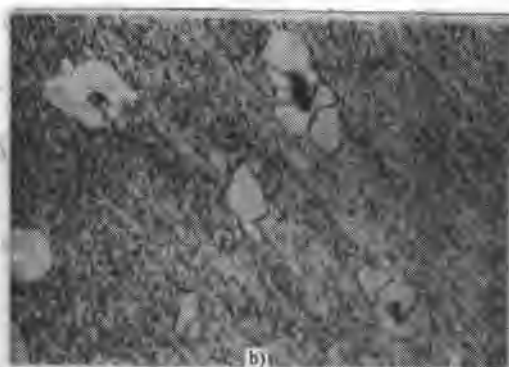
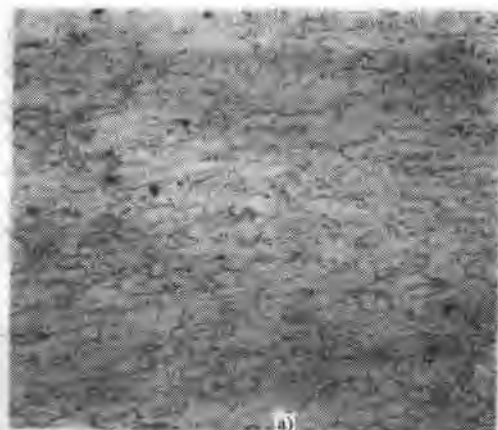


图 8-37 再结晶照片

a) 工业纯铁的再结晶 (再结晶核心优先产生于晶界) 100× b) 低碳钢的再结晶 (再结晶核心产生在 MnO 夹杂物上)

二、再结晶动力学

在一定变形量下，将变形金属在不同温度下退火，用金相法测定发生再结晶的体积分数随时间的变化(图 8-39)。图 8-39 表明再结晶的动力学与回复不同，在每一固定温度下，转变曲线形如 S，发生再结晶需要一段孕育期，退火温度越高

孕育期越短。开始再结晶时,转变速率很低,随着转变量的增加,转变速率逐渐加快,到转变量为 50% 时速率最快(实际上在转变的中间范围为一曲线);转变量再增加,速率又减慢。退火温度越高,转变曲线渐向左移,即转变加速。图 8-39 是在变形量固定时获得的再结晶动力学曲线。如在恒定温度下,变形量不同,也可得到一组相似的转变动力学曲线,如图 8-40 所示。

阿弗拉米提出,再结晶的动力学曲线可用以下方程表示:

$$x = 1 - \exp(-Bt^K) \quad (8-21)$$

式中, B 和 K 为常数。当再结晶是三维的, K 在 3~4 之间;当再结晶是二维的,如薄板, K 在 2~3 之间;若再结晶是一维的,如线材, K 在 1~2 之间。

对式 (8-21) 取双对数,则有

$$\lg \ln \frac{1}{1-x} = K \lg t + \lg B \quad (8-22)$$

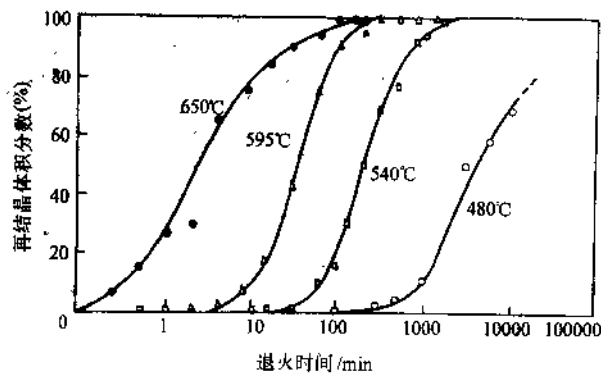


图 8-39 纯铁的再结晶

作 $\lg \ln \frac{1}{1-x} - \lg t$ 图,直线的斜率即为 K 值。试验表明,在一定温度范围内 K 值几乎不随温度而变。

因为再结晶速率 v 和反应速度的阿累尼乌斯公式有相同的形式,即 $v = Ae^{-Q/RT}$,而再结晶速率和产生某一体积分数 x 所需的时间 t 成反比,即 $v \propto \frac{1}{t_x}$,所以有

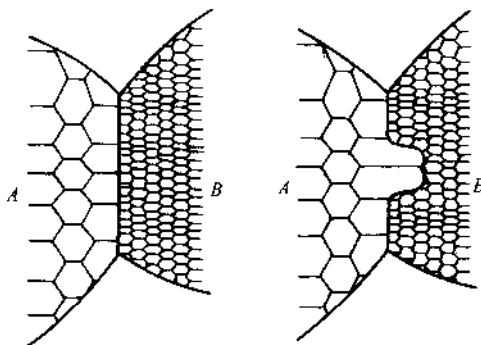


图 8-38 具有亚晶组织的晶间凸出形核示意图

$$\frac{1}{t} = (\text{常数}) e^{-Q/RT} \quad (8-23)$$

作 $\ln t - \frac{1}{T}$ 图, 直线的斜率为 Q/R , 求得的 Q 即为再结晶激活能。作图时常以转变量为 50% 时作为比较标准。照此方法求出的再结晶激活能是一常数, 它不像回复动力学中求出的激活能, 后者因为回复的温度不同, 回复的程度不同, 没有一个确定值 (除非像室温下就能绝大部分回复的金属 Zn, 测得的激活能相当于自扩散激活能)。这样测出的激活能, 可以反映出一些影响再结晶过程的因素, 例如 $w_{Cu} = 99.999\%$ 、在 40% 拉伸变形后测得 $Q = 129.8 \text{ kJ/mol}$, 而在 10% 拉伸变形时测得的 $Q = 146.55 \text{ kJ/mol}$; 对于区域精炼的铝测得的 Q 值为 62.8 kJ/mol , 而其中如加入 $w_{Cu} = 0.007\%$ 就可使激活能提高到 125.6 kJ/mol 。

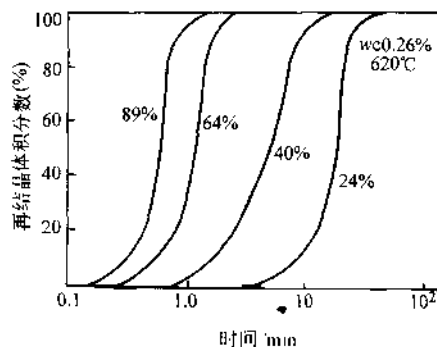


图 8-40 变形量对碳钢再结晶的影响

三、影响再结晶的因素

1) 在给定温度下发生再结晶需要一个最小变形量, 这通常为临界变形度。低于此变形度, 不能再结晶。

2) 变形度越小, 开始再结晶的温度就越高。这也意味着临界变形度随着退火温度的升高而减小。

3) 再结晶后的晶粒大小主要决定于变形程度。变形量越大, 再结晶后的晶粒越细。至于温度的影响, 如对刚完成再结晶而言, 温度的影响是很弱的, 因为温度升高时, 同时增加了形核率和生长速率, 这两者比值没有明显改变, 因而晶粒大小的变化也较小。温度只是加速了再结晶过程。假如再结晶过程已完成, 随后还有一个晶粒长大阶段, 很明显温度越高晶粒越粗。

这三个因素可综合地用图 8-41 说明。

4) 微量杂质元素就可明显地升高再结晶温度或推迟再结晶过程的进行, 这是许多金属如 Al、Cu、Pb、Fe 中都被证实的现象。问题是一些微量元素究竟怎样影响再结晶的? 是影响再结晶的形核, 还是阻止其长大? 或者是两种影响兼而有之。当区域提纯的技术已很完善时, 这种影响就不难查明。例如, 在区域精炼的铅中加入极微量的 Sn、Ag 和 Au, 发现在 10^6 原子中只要有 1 个 Au 或 Ag 原子, 界面迁移的速度就可降低两个数量级 (图 8-42), 而生长的激活能从 20.9 kJ/mol (纯 Pb) 增加到 125.61 kJ/mol (加入 Ag 或 Au 后)。

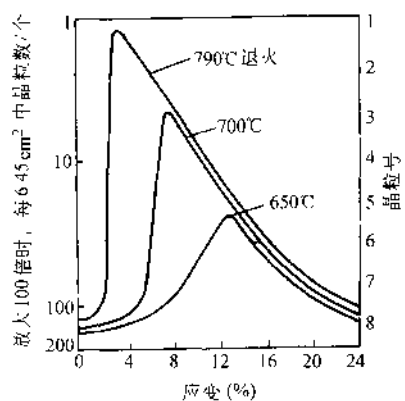


图 8-41 低碳钢 ($w_C=0.06\%$), 应变及退火温度对再结晶后晶粒大小的影响

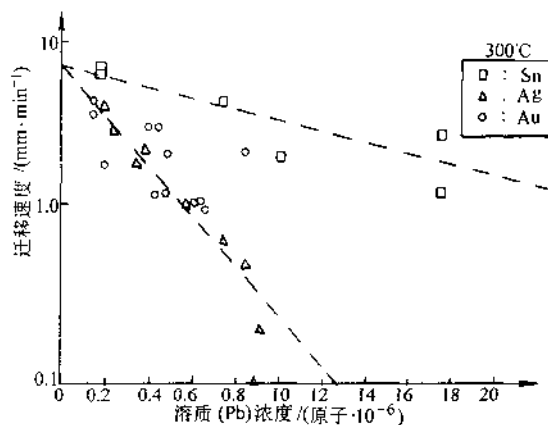


图 8-42 铅中溶质浓度对界面迁移速度的影响

5) 第二相的影响。定性地说, 有这种规律, 即当第二相尺寸较大 (一般 $>1\mu\text{m}$), 间距较宽时, 再结晶核心能在其表面产生。在钢中常可见到再结晶核心在夹杂物 MnO 或第二相粒状 Fe_3C 表面上产生。当第二相尺寸很小且又较密集时, 则会阻碍再结晶的进行, 在钢中常加入 Nb 、 V 或 Al , 形成 NbC 、 V_4C_3 、 AlN , 这些化合物的尺寸很小, 一般都在 100nm 以下, 它们会抑制形核。

6) 原始晶粒越细, 或者退火时间增长, 都会降低再结晶温度。

由此可以看出, 变形金属的再结晶温度并不是恒定的, 而是受许多因素的影响。作为粗略的估计, 金属再结晶的温度与其熔点有以下关系: $T_{\text{再}}=0.4T_{\text{熔}}$, 这是以热力学温度计算的。表 8-4 给出各种金属的再结晶温度。

表 8-4 各种金属的再结晶温度

金属	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	再结晶温度/ $^{\circ}\text{C}$	金属	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	再结晶温度/ $^{\circ}\text{C}$
Sn	232	$<$ 室温	Cu	1085	200
Pb	327	$<$ 室温	Fe	1538	450
Zn	420	$<$ 室温	Pt	1769	450
Al	660	150	Ni	1453	600
Mg	650	200	Mo	2610	900
Ag	962	200	Ta	2996	1000
Au	1064	200	W	3410	1200

四、再结晶后的晶粒长大

再结晶完成后晶粒长大有两种类型: 一种是随温度的升高或时间的增长而均匀地连续长大, 称之为正常长大; 另一种是不连续不均匀地长大, 称为反常长大,

也称为二次再结晶。

1. 晶粒的正常长大

再结晶完成后，晶粒长大是一自发过程，因为金属总是力求使其界面自由能最小。这是就整个系统而言，晶粒长大的驱动力是降低其总界面能。若就个别晶粒长大的微观过程来说，晶粒界面的不同曲率是造成晶界迁移的直接原因。实际上晶粒长大时，晶界总是向着曲率中心的方向移动，如图 8-43 所示。因为界面弯曲后，必然会有一表面张力 $2\sigma/\gamma$ 指向曲率中心，力求使界面向曲率中心移动（参看第四章第四节）。注意再结晶后晶粒的长大是界面向曲率中心移动，而再结晶核心的长大界面是背向曲率中心移动（图 8-38），因为后者长大的驱动力是减小畸变能。

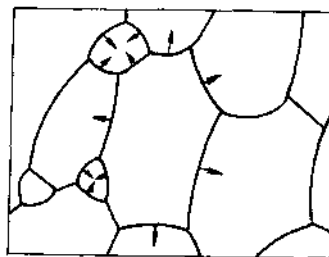


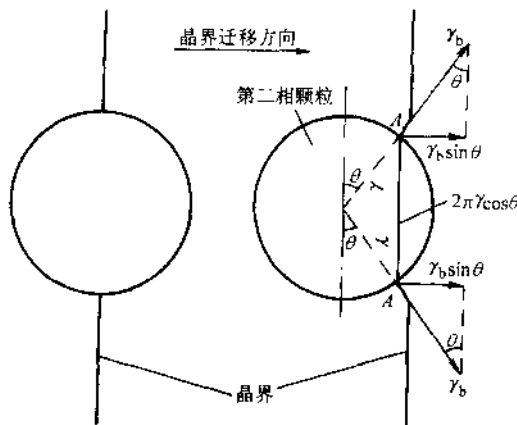
图 8-43 晶粒长大时
晶界移动方向

减小表面能是晶粒长大的热力学条件，满足这个条件只说明晶粒有长大的可能，长大与否还需满足动力学条件，这就是晶界的活性。温度是影响晶界活动性的最主要因素。晶界的活性 B 与晶界的扩散系数 D_b 有以下关系： $B = D_b/RT$ ，而 $D_b = D_0 e^{-Q_b/kT}$ ，所以晶界移动速度因温度升高而急剧增大。生产上为了阻止金属在高温下晶粒的长大，常加入一些合金元素，形成颗粒很小的第二相钉扎住晶界，阻碍晶界的移动。

例题 若第二相颗粒半径为 r ，第二相体积分数为 φ ，试证明与最大晶粒尺寸 D 应有以下关系：

$$D = \frac{4r}{3\varphi}$$

图 8-44 迁移中的晶界与第二相颗粒间的交互作用



解：第二相颗粒阻碍晶界迁移的作用如图 8-44 所示。设第二相颗粒为球状，半径为 r ，单位面积的晶界能为 γ_b ，在晶界位置时降低晶界能为 $\pi r^2 \gamma_b$ ，如晶界向右迁移至图 8-44b 所示的位置，可求得晶界沿迁移方向对颗粒的作用力为

$$F = 2\pi r \cos \theta \gamma_b \sin \theta = \pi r \gamma_b \sin 2\theta$$

式中， $2\pi r \cos \theta$ 为 AA 处圆周长度。当然，第二相颗粒对晶界迁移的阻力也等于 F ，并于 $\theta = 45^\circ$ 时达到最大，即

$$F_{\max} = \pi r \gamma_b$$

以上是就一个第二相颗粒而言,但在单位界面积上是有多个第二相颗粒存在的,我们通常只已知第二相体积分数 φ , 即只已知单位

体积内含的第二相颗粒数 N_v , $\varphi = \frac{4}{3} \pi r^3 N_v$ 。

作图 8-45, 可知在 $[1 \times 1 \times 2r]$ 体积内的颗粒必和单位界面积 $[1 \times 1]$ 相截, 故有 $N_v [1 \times 1 \times 2r] = N_s [1 \times 1]$ 即

$$N_s = \frac{3\varphi}{2\pi r^2}$$

所以单位面积晶界受到第二相颗粒的阻力为

$$F = N_s \pi r \gamma_b = \frac{3\varphi}{2\pi r^2} \pi r \gamma_b = \frac{3}{2} \frac{\varphi \gamma_b}{r}$$

由此可知, 当第二相颗粒越小, 体积分数越大时, 阻止晶粒长大的作用越强。因为晶粒长大的驱动力为 $2\gamma_b/D$

当 $\frac{3}{2} \frac{\varphi \gamma_b}{r} = \frac{2\gamma_b}{D}$ 时, 晶粒即停止长大, 故有

$$D = \frac{4r}{3\varphi}$$

生产上加铝脱氧的镇静钢, 加 Nb、V、Ti 等可阻止奥氏体晶粒长大, 都是基于这个原理。

2. 二次再结晶

一般情况下, 再结晶完成后, 晶粒长大随温度的增加是连续变化的。但在一定条件下, 对某些金属会出现当温度升高到某一数值时, 晶粒会突然反常地长大, 温度再升高, 晶粒又趋于减小, 这种现象叫做二次再结晶。但是, 二次再结晶并不是靠重新产生新的晶核, 实际上只是在一次再结晶晶粒长大的过程中, 某些局部区域的晶粒产生了优先长大。

硅钢 ($w_{Si} = 3\%$) 冷轧变形程度为 50%, 轧制成 0.35mm 厚的薄板, 当在不同温度退火一小时, 其二次再结晶晶粒

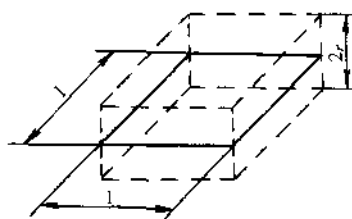


图 8-45 单位界面积内包含的第二相颗粒数

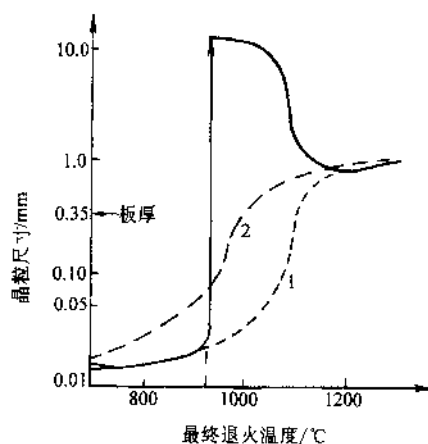


图 8-46 硅钢片退火 1h 后晶粒尺寸的变化

长大的情况如图 8-46 所示。图中实线表示原硅钢片含有少量 MnS ，再结晶完成后晶粒先是均匀长大，而在 920°C 左右发生晶粒突然长大，个别晶粒可为晶粒平均尺寸的 50 倍。(图 8-47)。温度再升高晶粒又变细。图 8-46 曲线 1 表示在发生二次再结晶周围，只有一次再结晶的晶粒随温度增加均匀长大的情形。曲线 2 表示不含 MnS 夹杂的高纯度的硅钢片，其晶粒长大与温度的关系，它没有明显的二次再结晶。

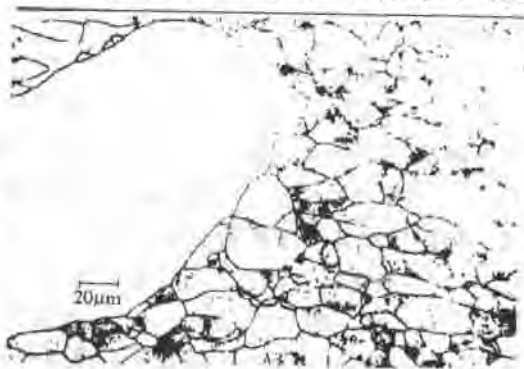


图 8-47 硅铁二次再结晶的反常晶粒

二次再结晶是怎样产生的呢？主要是在再结晶后晶粒长大过程中，只有少数晶粒能优先长大，而大多数晶粒不易长大。之所以出现这种现象是由于：①冷变形造成了变形组织，再结晶退火至一定温度时（对硅钢片至少在 900°C 以上）又形成了再结晶组织，当形成组织后，各个晶粒的取向趋于一致，晶粒间的位向差很小时，晶界是不易移动的，因为界面能是随位向差的增大而增大，直至形成大角度晶界，界面能才趋于一定值。因此，形成强烈组织后晶粒是不易长大的；②当加入少量杂质形成第二相（如硅铁中的 MnS ）能强烈钉扎住晶界，阻碍晶界的移动，晶粒也不会长大。这两种因素结合薄板的生产条件，又附加了不易长大的因素。而当加热到高温，某些局部地区的 MnS 夹杂溶介，该处的晶粒便优先长大，吞并了周围的晶粒，这就形成了晶粒的反常长大。

二次再结晶对材料的力学性能肯定有不良的影响，但对硅钢片退火是有意要形成二次再结晶的，产生强的再结晶组织 $(110)[001]$ （即高斯组织）和大晶粒，很适宜制作变压器铁心等软磁材料，这在上一章中已提到，实际上生产中并没有直接应用冷变形组织，而是应用的再结晶组织。

第十二节 金属的热变形、蠕变与超塑性

一、金属热变形过程以及对组织与性能的影响

金属在再结晶温度以上的加工变形叫做热变形。金属的热变形可看成是两个过程的组合：一方面它像冷加工那样发生晶粒的伸长与加工硬化；另一方面又发生了回复和再结晶过程，又新形成了等轴晶粒与消除了加工硬化。这种回复和再结晶过程可以与变形同时产生，这时称为动态回复和再结晶。当变形温度很高、变形量大以及变形速度较低时，都容易实现动态再结晶。回复和再结晶过程也可以在变形停歇之后或者冷却中产生，这时就叫做静态回复和再结晶。动态和静态再

结晶就其物理过程和产生的组织结构来说,两者并没有什么本质上的不同或大的差别,其次,在实际生产过程中,这两种再结晶相互交错以致很难区分。所以我们只以是否完成了再结晶作为最后判别。

高温时热变形后的再结晶实际上是很快的,图 8-48 表示 51B60 钢 ($w_c 0.6\%$, $w_{Mn} 0.8\%$, 微量 B) 在 1200°C 奥氏体化后在 920°C 轧制,变形量 60% ,于不同温度下停歇不同时间,随之淬火后观察其再结晶进行情况,如在 900°C 下停歇只需 1min 就可完成再结晶,虽然随着温度的降低,开始发生和完成再结晶的时间稍长些,但即使终轧温度降到临界温度 A_{r3} 以下如 800°C ,再结晶完成的时间也只需 10min 。一般终轧温度选在单相奥氏体区,温度要尽可能低些,以防止热轧后再结晶晶粒的长大。图 8-49 为 $w_c = 0.2\%$ 低碳钢热轧前后组织变化的示意图。其临界点 A_{r3} 为 830°C ,在 850°C 终轧可获得细小的奥氏体等轴晶,这就保证了随后冷却时,其转变产物铁素体和珠光体也是细小的。

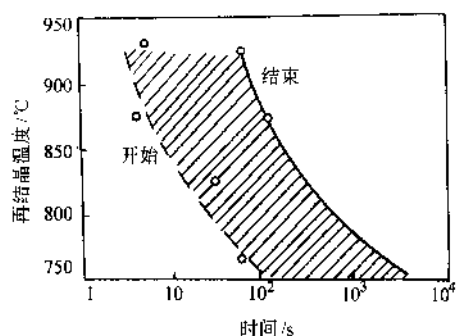


图 8-48 51B60 钢 1200°C 奥氏体化后,在 920°C 轧制变形后的再结晶温度-时间曲线

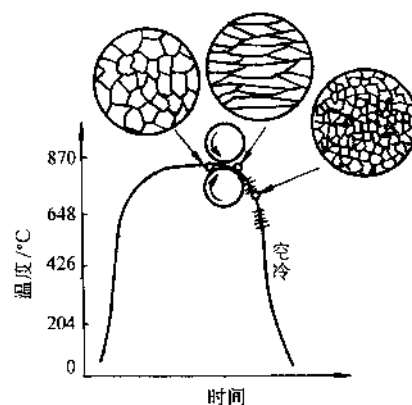


图 8-49 热轧时晶粒尺寸变化示意图

由于热变形时再结晶能很快完成,所以热变形后没有加工硬化,同时金属在高温时屈服强度低,塑性好,这就保证了各种热加工工艺能连续的顺利完成,热变形后材料的性能是均匀的和各向同性的(当不含第二相或夹杂物时)。这也是与冷变形相比的优点。生产上可以把大钢锭通过初轧机热轧成板坯、大方坯和小方坯。轧制的板坯再进一步轧成中厚板和薄板。轧制成的矩形大方坯再接着轧成型钢和钢轨;对于小方坯,则轧成棒材圆钢、无缝管等。

热变形除了使金属能生产出各种需要的板材、型材、管材和棒材等外,从金属学角度看也改善了金属内部的组织与性能。由于热轧:①使铸态下原始的粗大柱状晶和等轴晶破坏,重新再结晶形成细小的等轴晶粒;②减小了显微(枝晶)偏析;③使铸锭内原有的内部气孔(未被氧化)和疏松,能够焊合和更加紧密;④

控制好终轧温度和变形量,可使金属获得细晶粒组织;⑤在热变形时,金属内的第二相或夹杂物有的可沿轧制方向来伸长,虽然金属基体内的晶粒是发生了再结晶,形成的等轴晶在性能上是各向同性的,但是伸长的夹杂物或第二相却不能再结晶了,因此热变形金属当含有夹杂物或第二相时,在力学性能上会有各向异性。顺着轧制方向取样可有较好的力学性能,特别是塑性与韧性,而在垂直于轧制方向取样,可能力学性能较差。对板材力学性能上的检测,都要同时在纵向与横向上取样,考查两者在性能上的差别。各向异性是否严重,取决于夹杂物的本性、数量及分布情况。

二、金属的蠕变

金属在室温下或者温度在低于 $0.3T_m$ 时的变形,主要是通过滑移和孪晶两种方式进行的,而在温度高于 $0.3T_m$ 会发生位错的攀移,从而产生蠕变现象。所谓蠕变,是指材料在高温下的变形不仅与应力有关,而且与应力作用的时间有关。在恒定的温度与应力下,金属发生蠕变的典型情况如图 8-50 所示。整个的蠕变过程可分为三个阶段。由蠕变速率 $\left(\frac{d\epsilon}{dt}\right)$ 逐渐减慢的第一阶段到稳态(恒速)蠕变的第二阶段;在蠕变过程后期,蠕变速率加快直至断裂是为蠕变第三阶段。随着温度与应力的增高,蠕变第二阶段渐短,金属的蠕变很快由第一阶段过渡到第三阶段,使高温下服役的零件寿命大大减少。

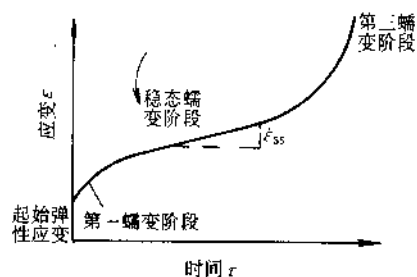


图 8-50 典型的蠕变曲线

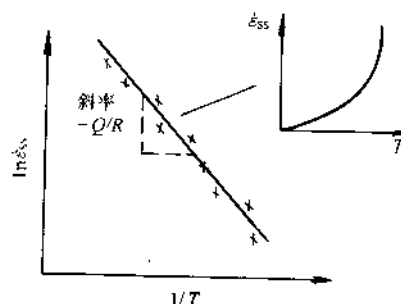


图 8-51 蠕变速率和温度的关系

因为在蠕变第二阶段蠕变速率最低且蠕变量易于推算,故高温下工作的零件其设计寿命多规定在这一阶段。这一阶段的蠕变速率 $\dot{\epsilon}_{ss}$ 与温度有着指数关系,当作 $\ln \dot{\epsilon}_{ss} - \frac{1}{T}$ 图时,可得出一直线,其斜率为 $-Q/\bar{R}$, (图 8-51)。 Q 为蠕变过程的激活能。分析许多金属蠕变第二阶段的激活能数据,都证明这一数值与自扩散的激活能十分接近,详见表 8-5。这说明控制蠕变速率的过程是由扩散过程所控制。蠕变现象可看作在应力作用下金属原子流的扩散。由于金属原子的扩散机制是空位扩散,自扩散的激活能 Q_D 可看成是空位形成能 Q_F 与空位运动能 Q_M 两者之和,即 $Q_D = Q_F + Q_M$ 。在体心立方金属中,由于原子排列不够紧密,空位容易运动, Q_M 较

小,所以体心立方和面心立方金属相比,蠕变激活能较低,蠕变速率较大,这都是已被实践证明了的正确结论。

在蠕变第二阶段,一般认为是由位错滑移产生的加工硬化和由位错攀移产生的高温回复,这两个过程的速率相等,于是便形成了恒定的蠕变速率过程。位错攀移可以消除加工硬化,这是很明显的,比如,当位错滑动遇到障碍而阻塞时,位错可藉热激活产生攀移而避开障碍,它与螺型位错的交滑移可以消除加工硬化有些类似,但前者只能在温度较高时($T > 0.3T_m$)才能发生。

由位错攀移引起蠕变的机制叫做位错蠕变。由实验测定的蠕变激活能和电镜直接观察到的亚晶形成都验证了这一观点。

三、金属的超塑性

现已发现许多合金在一定条件下如:①晶粒的尺寸很细,约在 $10\mu\text{m}$ 以下,最好在 $5\mu\text{m}$ 以下;②变形的温度在 $0.5 \sim 0.65T_m$;③变形的速率在 $10^{-2} \sim 10^{-4}/\text{s}$ 范围,金属可实现超塑性变形,伸长率可达1000%左右。当金属具有超塑性时,就可使形状复杂不易加工的零件,在一次或很少的几次模腔中可精密成形。

金属之所以能显示超塑性,是因为流变应力和应变速率 $\dot{\epsilon}$ 有以下关系,在一定温度下

$$\sigma = k\dot{\epsilon}^m \quad (8-24)$$

式中, m 称为应变速率敏感系数。在室温下,对一般的金属材料 m 值很小,在 $0.01 \sim 0.04$ 范围;如温度较高,晶粒又很细时, m 值就可较高。要使金属有超塑性, m 值至少在 0.3 以上,一般约在 0.5 左右。 m 值较大时,表示应力对应变速率敏感。当试样发生颈缩,颈缩处的应变速率较均匀变形的截面处要高约两个数量级。所以一旦在某处发生颈缩,由于应变速率的升高,那里的流变应力就急剧升高。这也是加工硬化的一种方式,即抑制了颈缩的发展,变形就传播到试样的其他部位。这样,试样就一直均匀变形下去直至断裂,没有颈缩。

m 值可由以下方法求得,作 $\lg\sigma - \lg\dot{\epsilon}$ 图,则

$$m = \left(\frac{\partial \lg \sigma}{\partial \lg \dot{\epsilon}} \right)_{\epsilon} \approx \frac{\Delta \lg \sigma}{\Delta \lg \dot{\epsilon}} = \frac{\lg \sigma_2 - \lg \sigma_1}{\lg \dot{\epsilon}_2 - \lg \dot{\epsilon}_1} = \frac{\lg \sigma_2 / \sigma_1}{\lg \dot{\epsilon}_2 / \dot{\epsilon}_1}$$

关于超塑性变形的本质,现在多数的观点是认为由晶界的滑动与晶粒的转动所致。它没有晶粒的伸长变形,细晶粒和高温是实现这一变形的必要条件。对超塑性变形金属的组织观察证明:①虽然断裂时的延伸率很大,但晶粒并没有拉长,

表 8-5 蠕变激活能 ΔH_c 和自扩散激活能 Q_D

	$\Delta H_c / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$Q_D / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
Al	140	138
Cu	196	194
$\alpha\text{-Fe}$	305	291
$\gamma\text{-Fe}$	299	288
Mg	117	134
Zn	88	90

还是细小的等轴晶,不过由于在高温和应变速率很低的情况下,晶粒稍有长大;②晶粒内既无位错胞也无亚晶,位错密度也无明显变化;③在预先表面抛光的试样上作一划痕,超塑性变形后,看到晶界附近有位移并有晶粒转动的现象。当只发生晶粒间界的相对滑动,而晶粒转动只是协调晶内变形时,这种晶界的变形就表现为粘滞性流动,在晶粒很细时,晶界的粘性流动可产生很大的变形,这时超塑性的变形和玻璃的加工变形很相似。

很多金属材料在一定条件下都可显示超塑性,但在生产上有应用价值的并不多。例如高碳钢也能显示超塑性,但没有多少经济效益,甚至得不偿失。只有那些材料本身就很难热变形,零件的形状很复杂,且有重要用途,才可预期超塑性能获得应用。例如钛合金 Ti-6Al-4V,于 850°C 在两相区 $\alpha+\beta$ 超塑性成形,制造飞机的一些组件,如蜂窝板结构,可大幅度降低部件的造价与重量。现又在 Ti-6Al-4V 的基础上添加 Fe (Co, Ni) 等稳定 β 相元素,可使变形温度降低,且能提高室温下的强度与塑性。

下面推荐几个重要的超塑性合金成分与性能,见表 8-6。

表 8-6 几种超塑性合金的性能

合 金	变形温度	应变速率	m	相对伸长
Ti-6Al-4V	840~870°C	$10^{-4} \sim 10^{-1}/s$	0.75	750%~1170%
Zn-23Al	250°C		0.70	1500%~2000%
Al-6Cu-0.5Zr	450°C	$10^{-3}/s$	0.30	1000%
Ni-39Cr-10Fe-1Al-1.7Ti	1000°C		0.50	960%

第十三节 陶瓷晶体的变形

无论是共价晶体陶瓷 (SiC 、 Si_3N_4 、金刚石) 还是离子晶体型 (MgO 、 CaO 、 Al_2O_3) 陶瓷,都是难以变形的,这首先是由它们结合键的本性决定的。对于共价键,由于键的方向性和饱和性,只有少数几个原子的电子参与键合,像金刚石只有 4 个碳原子以一定的方向键合,其键长和键角都不能改变,当位错运动穿过晶体时,必须破坏这种强的局部键。因此,位错在共价晶体中运动有很高的点阵阻力,亦即派-纳力。金属晶体则不同,大量的自由电子与金属离子的结合,使位错运动时不会破坏金属键。依照公式 (8-3),派-纳力和位错宽度成指数关系,位错宽度越大,派-纳力越小,共价键结合的晶体,位错宽度只 $1 \sim 2b$,而金属键结合的晶体,位错宽度为 $5 \sim 10b$ 左右。所以结合键的本性决定了金属固有特性是软的,而共价晶体的固有特性是硬的。对于离子晶体,离子键本身虽然没有方向性与饱和性,但位错的运动却使得变形有方向性,当位错沿水平方向运动时,将受到同

类离子的巨大斥力,而沿 45° 方向运动时变形就容易些。离子晶体的派-纳力介于共价晶体与金属晶体之间。离子键结合的单晶体还是有一定塑性的,实验中也常用 NaCl 型的晶体观察位错的运动。

陶瓷晶体的变形除与结合键的本性有关外,还与晶体的滑移系少、位错的柏氏矢量大有关,特别是在多晶体变形时要求有较多的独立滑移系,更难以实现。例如,NaCl 型晶体 (MgO, CaO、NiO 等) 虽属面心立方点阵,滑移

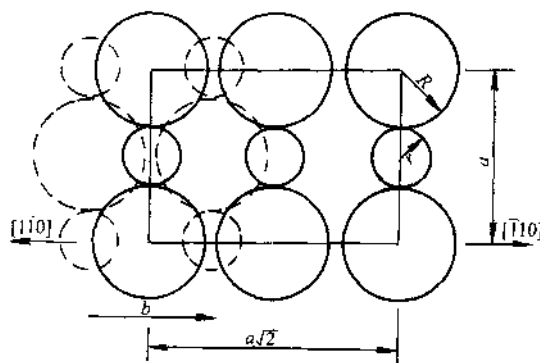


图 8-52 NaCl 型晶体的滑移矢量

只能在 $\{110\}$ 的 $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 方向,这种晶体的滑移系只有 6 个,而一般的面心立方金属滑移系为 $\{111\} \langle 110 \rangle$,有 12 个。从图

8-52 中可看出滑移矢量 $b = \frac{\sqrt{2}}{2} a = \frac{\sqrt{2}}{2} (2R + 2r)$, 如以具体 NiO 中 Ni 和 O 离子半径代入, $b = 0.3\text{nm}$, 而金属镍的柏氏矢量 $b = 0.25\text{nm}$, 可知最短的滑移矢量, 滑移的阻力也最小。在多晶体变形中对滑移系有更高的要求, 它要求变形时每个晶粒都能自由改变其形状, 以调整相邻晶粒之间的变形而不会在晶粒间形成空隙或裂缝, 为了满足变形协调, 必须要有 5 个独立的滑移系。而 NaCl 晶体就单晶而言, 它有 6 个滑移系, 而在多晶中它只有两个独立的滑移系, 所以, 像 MgO 在单晶中可表现一定的塑性, 而在多晶体中几乎所有的离子晶体都是脆性的。

陶瓷晶体的屈服强度一般在 $E/30$, 而金属只有 $E/10^3$ 。但是, 陶瓷晶体的理论屈服强度虽然很高, 实际的抗拉强度或断裂强度却很低。图 8-53 表示烧结紧密的 Al_2O_3 多晶体在拉伸和压缩时的应力-应变曲线。可知拉伸时在 280MPa 应力下就脆性断裂, 其抗拉强度等于断裂强度, 压缩时断裂强度

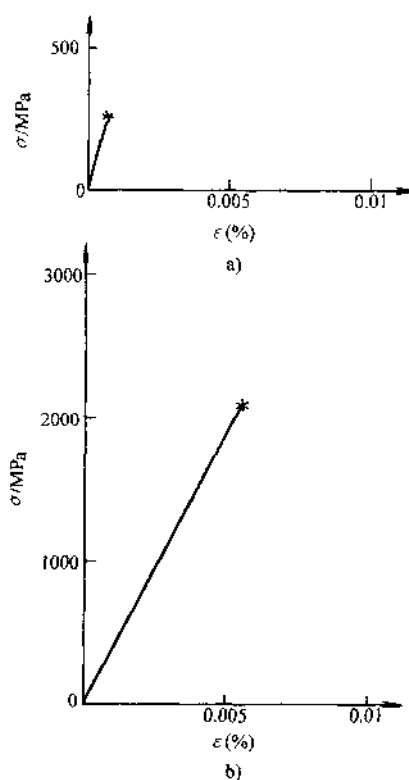


图 8-53 Al_2O_3 的应力-应变曲线

a) 拉伸断裂应力 280MPa

b) 压缩断裂应力 2100MPa

高一些。这就产生了两个问题：①为什么陶瓷的实际抗拉强度远低于理论的屈服强度？②为什么金属的抗拉强度和抗压强度在一般情况下是相等的，而陶瓷的压缩强度总是高于抗拉强度，而且约高一个数量级？这是由于陶瓷粉末烧结时难以避免的显微空隙，冷却或热循环时热应力产生的显微裂纹，腐蚀所造成的表面裂纹，使得陶瓷晶体与金属不同，它像玻璃一样先天就具有微裂纹，这微裂纹的长度至少和陶瓷晶粒是同一量级。在裂纹尖端，犹如很尖锐的缺口会产生严重的应力集中，如照弹性力学估算，当裂纹长度为 c ，裂纹尖端的曲率半径为 ρ ，在名义应力 σ 的作用下，裂尖的最大应力

$$\sigma_{\max} = 2\sigma \left(\frac{c}{\rho} \right)^{1/2} \quad (8-25)$$

如取裂尖的曲率半径等于或稍大于点阵常数，设 $\rho = 0.5 \text{ nm}$ ，而裂纹长度 $c = 50 \mu\text{m} = 5 \times 10^4 \text{ nm}$ ，可知裂尖的最大应力已可达到理论断裂强度或理论屈服强度（因为陶瓷晶体如上所述，可动位错很少，位错运动又很困难，所以一达到屈服强度就断裂了）。依照上公式，设裂纹尖端的最大应力等于理论屈服强度，即可反过来求出断裂时的名义应力，它与实验得出抗拉强度是很接近的。

至于陶瓷的压缩强度一般约为抗拉强度的 15 倍。这是因为在拉伸时当裂纹一达到临界尺寸就失稳扩展立即断裂，而压缩时裂纹呈闭合或者呈稳态地缓慢扩展，并转向平行于压缩轴。在拉伸时，陶瓷的抗拉强度是由晶体中的最大裂纹尺寸决定的；压缩时，则是由裂纹的平均尺寸决定的。

第十四节 高分子材料（聚合物）的变形

一、热塑性塑料的变形

对玻璃，在 T_g 以下只发生弹性变形，在 T_g 以上就产生粘滞性流动。对于热塑性塑料，假如是简单结构，且为 100% 的无定形态，其变形情况与玻璃相似。另一种极端情况，假如得到结晶程度近于 100% 的塑料，那么其变形特性与金属相似。对一般的商业用塑料，由于结晶度和交联程度的不同，其变形特性随温度的变化，一般可用图 8-54 表示。在 T_g 以下塑料是刚硬的，但只要温度略超过 T_g ，由于分子键的破坏，塑料分子的变形呈粘弹性，即由弹性变形分量和粘性流动两部分组成。当外力去除时，塑料可逐渐缓慢地恢复到原来形状，在这段温度范围内其弹性模量也是受温度和时间两个因素的共同影响。在塑料变形中粘弹性变形也叫皮革状。聚乙烯在室温下的变形就呈皮革状。当温度再高些，塑料的变形就呈橡胶态，可发生很大的变形，而外力去除后，可立即弹性回复原状。需注意的是，塑料的粘弹性和橡胶态都是弹性变形，其变形量可以很大，和应力也无线性关系，这是和金属弹性变形不同的地方。而粘弹性和橡胶态主要的差别只是弹性

回复快慢不同。当温度再继续升高,接近熔点,塑料就像液体一样粘性流动了。

热塑性塑料冷变形时在性能与机制上都有些与金属不同的特点。所谓冷变形,对无定形塑料大约指在 T_g 以下 50°C ,而对结晶态的塑料即指在熔点以下。塑料开始冷变形时,当变形量很小,也为弹性变形,变形量较大就开始屈服。但塑料的屈服点难以测定,一般以应力-应变曲线上的最大点作为屈服点(图 8-55)。而对应此屈服点的应变一般在 $5\%\sim 10\%$,比金属屈服点的变形量大得多。过了屈服点之后,材料开始在局部地区(如应力集中处)出现颈缩,好像塑性好的金属材料一样,但金属材料一出现颈缩(对应于抗拉强度)离断裂已为期不远了。而塑料出现颈缩后,再继续变形,其变形不是集中在原颈缩处使得该处越拉越细,而是颈缩区扩大,不断沿着试样长度方向延伸,直到整个试样的截面尺寸都均匀减小。在这一段变形过程中应力几乎不变,而变形量因材料、温度和变形速率而异,最大可达 $200\%\sim 300\%$ 。当颈缩消失即整个试样都均匀变细之后,再继续变形,应力急剧升高,最后断裂。

在开始出现颈缩后,继续变形时颈缩沿着整个试样扩大,这说明原颈缩处出现加工硬化,最初人们以为是变形时消耗的能量,使周围地区局部加热,但以后的实验证明,即使在很低的应变速率试验条件下,热量能充分地散出,也会出现这种现象。塑料变形为什么会有加工硬化?金属的加工硬化,电镜已经证明,这是位错的增殖和交互作用使得位错难以运动的结果。X 射线证明,塑料中的大分子无论是呈无定形态还是呈结晶态,随着变形程度的增加,都逐渐发生了沿外力方向的定向排列,由于键的方向性(主要是共价键),在产生定向排列之后引起了应变硬化。对于容易结晶的玻璃化温度较低的塑料,如聚乙烯、聚丙烯和尼龙在室温下拉伸,就可在不同程度上出现颈缩的稳定发展。而对于不易结晶的玻璃化温度较高的塑料,如聚苯乙烯、聚碳酸酯等,在室温下呈玻璃态,拉伸时的应力-应变曲线如图 8-55b 所示。开始变形时就不是均匀的而是局集的,形成一种叫做银纹(Crazing)。它初看上去好像微小的裂纹,厚度约在 100nm 左右,而横向长度约有几个微米。银纹在肉眼下就可看见,因为该处有明显的体积膨胀,可发生光的反射与散射,它通常起源于试样表面并和拉伸轴垂直。实际上银纹只是一些空穴状

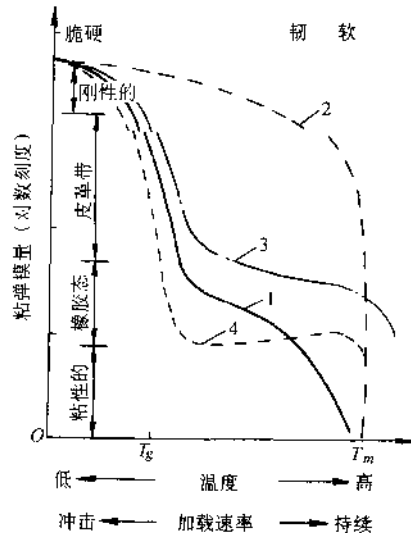


图 8-54 粘弹模量与结构的关系

1—无定形线型聚合物 2—晶态聚合物
3—交联聚合物 4—弹性体(橡胶)

的区域，它并不是裂纹而只是裂纹将要萌生的早期阶段，在随后的变形过程中，正是这些空穴区域逐渐演变为裂纹的。产生银纹的应力一般只有材料屈服强度的一半左右。银纹只在水静张力的情况下出现，在多向应力为压应力时不易形成银纹。

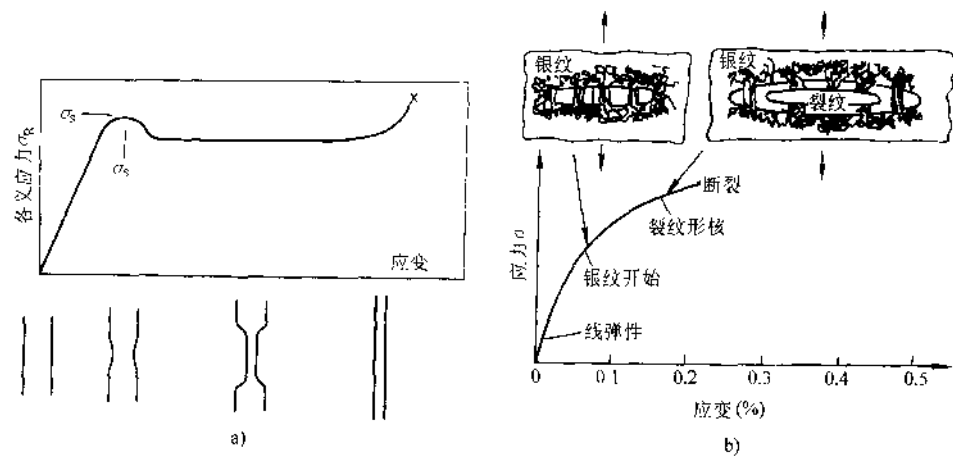


图 8-55 热塑性塑料的应力-应变行为
a) 易结晶, T_g 低的塑料 b) 无定形, T_g 高的塑料

二、热固性塑料的变形

热固性塑料因为是刚硬的三维网络结构，分子不易运动，所以在通常拉伸试验时表现出像脆性金属一样的变形特性。但是，在压应力下它们仍能发生大量的塑性变形。图 8-56 为环氧树脂在室温下单向拉伸和压缩时的应力-应变曲线。环氧树脂的玻璃化温度 T_g 为 100°C ，这种交联作用很强的聚合物，在室温下因呈刚硬的玻璃态，拉伸时好像典型的脆性材料，而压缩时则容易剪切屈服，并有大量的变形。值得注意的是，在屈服之后有“应变软化”现象。应变软化具体表现为在屈服之后真应力下降，这并不是因为产生了颈缩，在压应力作用下是不发生颈缩的。

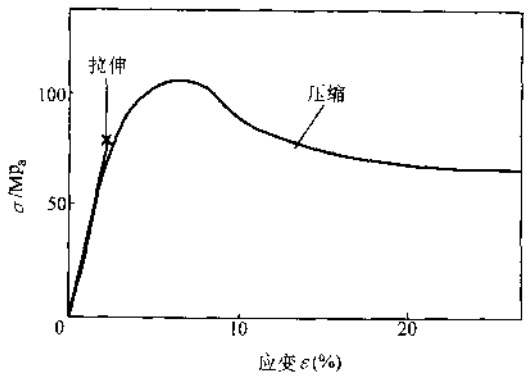


图 8-56 环氧树脂在室温下拉伸和压缩时的应力-应变曲线

因此,这是材料本身固有的软化特性。现发现环氧树脂剪切屈服的过程是均匀的,试样经受均匀变形而没有任何局集化的迹象。这与其他玻璃态聚合物有些不同,某些塑料产生剪切带,变形主要集中在剪切带内。例如聚苯乙烯在平面应变压缩下,用有偏光装置的显微镜可清楚地看到,剪切带随着变形量的加大而增多,由于剪切带的形成产生应变软化,这是一般情况,容易理解。因为一旦在此小局域开始剪切屈服,由于较周围未变形的区域有较低的流变应力,变形可在此剪切带内一直继续下去,当然也有新的剪切带不断产生。而环氧的应变软化则有许多理论去解释它,因其变形是均匀的,在这里就不再深入讨论了。

习 题

1. 合金元素和热处理对金属材料的弹性模量影响不大,却对材料的强度影响很大,试讨论这一差别的原因。
2. 孪晶和滑移的变形机制有什么不同?
3. 比较面心立方金属 Al 的 (111) 和 (110) 面密度和晶面间距,试问滑移究竟发生在哪一个面上?
4. 在理想单晶体中,面心立方金属的临界切应力约在 0.35~0.70MPa 范围,而体心立方金属其临界切应力在 35~70MPa,即约比前者高两个数量级,这意味着一般情况下体心立方金属的强度较高。试解释这一现象。
5. 钛和锌同为密排六方金属,但锌的临界分切应力 τ_c 很低, τ_c 在 $18 \sim 77 \times 10^{-2}$ MPa 之间,而钛 τ_c 很高在 14MPa 左右,生产应用中也证明钛不仅强度高塑性也好,试分析其原因 ($Zn\ c/a=1.856$, $Ti\ c/a=1.587$)
6. 面心立方金属中,若 (111) 面上运动的柏氏向量为 $b = \frac{a}{2} [110]$ 的螺型位错受阻时,试给予解释能否通过交滑移转到以下各晶面:
(1) $(1\bar{1}1)$ (2) $(11\bar{1})$ (3) $(\bar{1}\bar{1}1)$ 。
7. 密排六方金属 Mg 能否交滑移 ($\frac{c}{a}=1.624$)? 若能,可产生几种交滑移?
8. 对铁单晶,当拉力轴沿 $[110]$ 方向,问施加应力为 50MPa 时,在 (101) 面上的 $[11\bar{1}]$ 方向分切应力是多少? 如 $\tau_c=31.1$ MPa,需加多大的拉应力?
9. 将 10mm×60mm 的钢板冷轧成 1mm×60mm 规格,并要求 $\sigma_s=415$ MPa,伸长率 $\delta=5\%$,试利用图 8-27 来拟订一冷轧工艺规程。
10. 表 8-7 给出退火温度对冷变形的铜-锌合金 ($w_{Zn}=12.5\%$) 的性能变化,试确定黄铜的回复、再结晶和晶粒长大的开始温度。

表 8-7

退火温度 /°C	晶粒大小 /mm	抗拉强度 /MPa	伸长率 (%)	电导率/ $10^5(\Omega \cdot m)^{-1}$
25	0.100	550	5	16
100	0.100	550	5	16

(续)

退火温度 /°C	晶粒大小 /mm	抗拉强度 /MPa	伸长率 (%)	电导率/ $10^6(\Omega \cdot \text{m})^{-1}$
150	0.100	550	5	17
200	0.100	530	5	19
250	0.100	550	5	20
300	0.005	515	9	20
350	0.008	380	30	21
400	0.012	330	40	21
500	0.018	275	48	21
600	0.025	270	48	22
700	0.050	260	47	22

11. 已知 $w_{Zn}=30\%$ 的黄铜, 在 400°C 恒温下完成再结晶需要 1h, 而在 390°C 完成再结晶需要 2h, 试计算①再结晶的激活能是多少? ②在 420°C 恒温下完成再结晶要多少时间?

参 考 文 献

- 1 胡赓祥, 钱苗根主编. 金属学. 上海: 上海科学技术出版社, 1980
- 2 Verhoeven J D. Fundamentals of physical Metallurgy. New York: John Wiley & Sons Inc, 1975
- 3 Cottrell Alan. An Introduction to Metallurgy. 2nd Ed, London: Edward Arnold Ltd, 1975
- 4 Cottrell A H. The Mechanical properties of Matter. New York: John Wiley & Sons Inc, 1964
- 5 Honeycombe R. W. K. The plastic Deformation of Metals 2nd Ed. London: Edward Arnold, 1984
- 6 石德珂. 位错与材料强度. 西安: 西安交大出版社, 1988
- 7 Ashby M F, Jones D R H. Engineering Materials vol2. London: Oxford Pergamon, 1986
- 8 Young R J. Introduction to polymers. London: Chapman and Hall Ltd, 1981

第九章 固体材料的电子结构与物理性能

第一节 固体的能带理论

一、能带的形成

对单个原子,电子是处在不同的分立能级上。例如,一个原子有一个 $2s$ 能级, 3 个 $2p$ 能级, 5 个 $3d$ 能级。每个能级上可容许有两个自旋方向相反的电子。但当大量原子组成晶体后,各个原子的能级会因电子云的重叠产生分裂现象。理论计算表明:在由 N 个原子组成的晶体中,每个原子的一个能级将分裂成 N 个,每个能级上的电子数不变。这样,对 N 个原子组成晶体之后, $2s$ 态上就有 $2N$ 个电子, $2p$ 态上有 $6N$ 个电子等。能级分裂后,其最高与最低能级之间的能量差只有几十个 eV ,组成晶体的原子数对它影响不大。但是实际晶体,即使小到体积只 1mm^3 ,所包含的原子数也有 $N=10^{19}$ 左右,当分裂成的 10^{19} 个能级只分布在几十个 eV 的范围内时,每一能级的间隔是如此之小,以至我们只能把电子的能量或能级看成是连续变化的,这就形成了能带。因此,对固体而言,主要讨论的就是能带而不是能级,相应地就是 $1s$ 能带、 $2s$ 能带、 $2p$ 能带等。在这些能带之间,存在着一些无电子能级的能量区域,称为禁带。能级变成能带的示意图如图 9-1 所示。

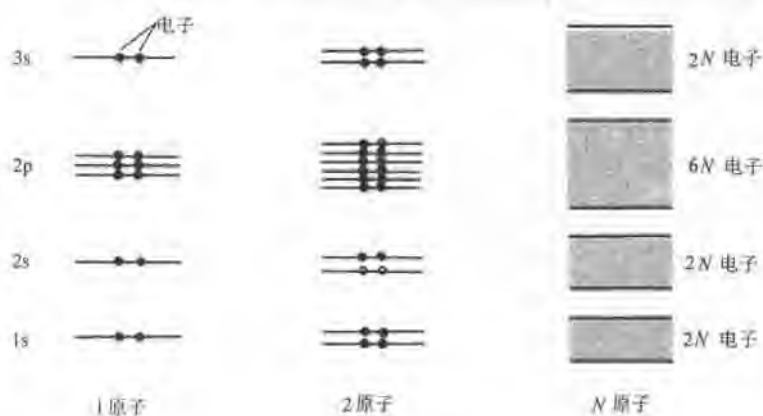


图 9-1 能带的形成

二、金属的能带结构与导电性

对于碱金属，位于周期表ⅠA族，其外层都有一个价电子。例如，锂中为 $2s$ 电子，钠中为 $3s$ 电子，钾中为 $4s$ 电子，铷和铯则分别为 $5s$ 和 $6s$ 电子。这些作为单个碱金属原子的 s 能级，在形成固体时将分裂成很宽的能带，而且电子是半充满的。图9-2a表示Na的能带结构。图中阴影区为电子完全填满能级的部分。在 $3s$ 能带上只有一半能级是被电子占据的，这一部分能带称价带（也称满带）。而 $3s$ 能带的上半部所有能级是空着的，没有电子，这一部分能带叫做导带。在外加电场下，电子可由价带跃迁到导带，这就形成了电流，也是导电性的由来。因此，只有那些电子未填满能带的材料才有导电性。

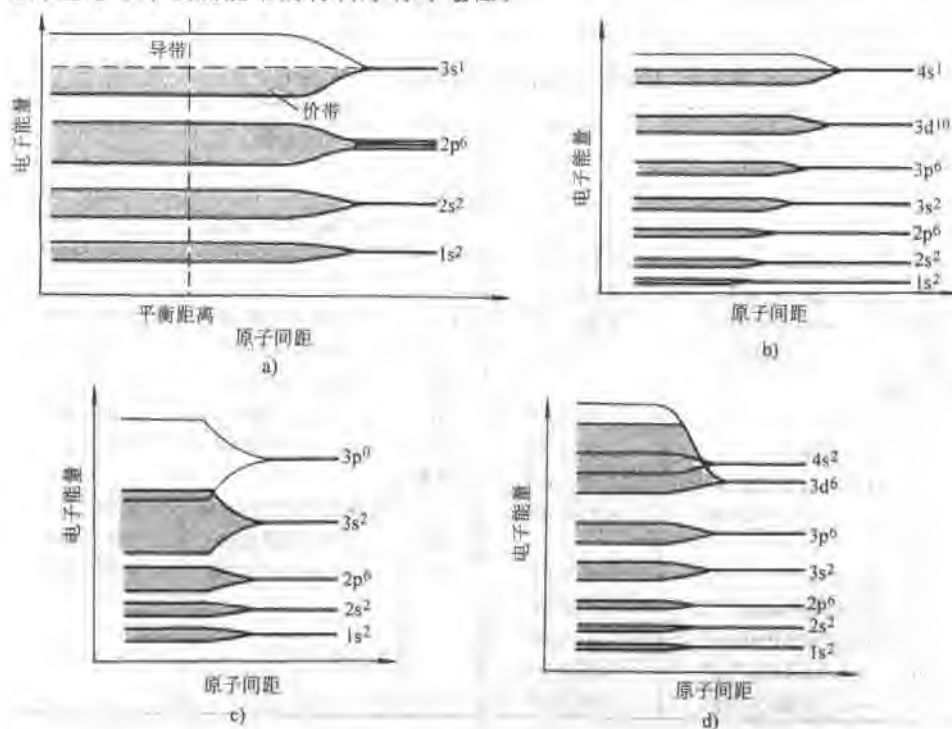


图 9-2 各种金属的能带结构

a) 碱金属 Na b) 贵金属 Cu c) 碱土金属 Mg d) 过渡金属 Fe

贵金属 Cu、Ag、Au 位于周期表ⅠB族，它们和碱金属一样，原子的最外层只有1个价电子。铜原子的价电子为 $4s$ 电子；银原子的价电子为 $5s$ 电子；金原子的价电子则为 $6s$ 电子。但它们与碱金属不同，内部有填满了 d 壳层，而碱金属 d 壳层是完全空着的（参看表9-1），填满 d 壳层的电子和原子核有强的交互作用，使 s 壳层的电子与核的作用大大减弱，因而贵金属中的价带电子更容易在外加电场下进入导带，故有极好的导电性。

碱土金属从其电子结构来看, 似乎能带已被电子填满, 如 Mg 的电子结构为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ 理应是绝缘体, 但大量原子结合成固体时, 除了造成能级分裂形成能带外, 还会产生能带重叠。例如 Mg 的 3p 能带与 3s 能带重叠 (图 9-2c), 3s 能带上的电子就可跃迁到 3p 能带上, 因而也有较好的导电性, 所以能带的重叠实际可容纳的电子数已为 $8N$ 。

过渡族金属的特点是都具有未填满的 d 电子层。它可分为三组, 分别对应着 3d、4d 和 5d 电子层未填满的情况。表 9-1 只给出第一组过渡族元素的电子结构。以 Fe 为例, 在 $4s^2$ 填满后, 再填充 3d, d 层本可填充 10 个电子, 但只有 6 个可用。在铁原子形成晶体时, 其 4s 能带和 3d 能带重叠 (图 9-2d)。由于价电子和内层电子有强的交互作用, 因此铁的导电性就稍差些。

表 9-1 几组金属的电子结构与在 25°C 时的电导率

金属	电子结构	电导率 $/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$	金属	电子结构	电导率 $/(\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$
碱金属			过渡金属		
Li	$1s^2 2s^2$	1.07×10^5	Sc	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$	0.77×10^5
Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	2.13×10^5	Ti $3d^2 4s^2$	0.24×10^5
K	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$	1.64×10^5	V $3d^3 4s^2$	0.40×10^5
Rb $4s^2 4p^6 5s^1$	0.86×10^5	Cr $3d^5 4s^1$	0.77×10^5
Cs $5s^2 5p^6 6s^1$	0.50×10^5	Mn $3d^5 4s^2$	0.11×10^5
碱土金属			Fe $3d^6 4s^2$	1.00×10^5
Be	$1s^2 2s^2$	2.50×10^3	Co $3d^7 4s^2$	1.90×10^5
Mg	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$	2.25×10^5	Ni $3d^8 4s^2$	1.46×10^5
Ca	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$	3.16×10^5	I B 族		
Sr $4s^2 4p^6 5s^2$	0.43×10^5	Cu	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$	5.98×10^5
II A 族			Ag $4p^6 4d^{10} 5s^1$	6.80×10^5
B	$1s^2 2s^2 2p^1$	0.03×10^5	Au $5p^6 5d^{10} 6s^1$	4.26×10^5
Al	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$	3.77×10^5			
Ga $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$	0.66×10^5			
In $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$	1.25×10^5			
Tl $5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^1$	0.56×10^5			

三、费密能

气体分子的能量是服从麦克斯威-玻尔兹曼分布规律的, 但对固体中的电子来说, 电子的状态和能量都是量子化的, 以经典力学为基础的玻尔兹曼分布规律就不再适用了。由于固体中的电子服从泡利不相容原理, 电子的能量分布要用费密-狄拉克 (Fermi-Dirac) 量子统计来描述。

按照费密-狄拉克统计, 能量在 E 到 $E+dE$ 之间的电子数为

$$N(E)dE = S(E)f(E)dE \quad (9-1)$$

式中, $S(E)$ 为状态密度; $S(E)dE$ 代表在 E 到 $E+dE$ 能量范围内量子状态数目,

它由四个量子数即主量子数 n , 轨道量子数 l , 磁量子数 m_l 和自旋量子数 m_s 决定。泡利不相容原理规定: 一个原子中不可能有两个电子具有相同的一组量子数, 即每个电子应有不同的量子态。

$$S(E) = 4\pi V_c \frac{(2m)^{3/2}}{h^3} E^{1/2} \quad (9-2)$$

式中, V_c 为晶体体积; m 为电子质量; h 为普朗克常数。

公式 (9-1) 中的 $f(E)$ 称为费密分布函数。它代表在一定温度下电子占有能量为 E 的状态的几率。由量子统计可导出

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E-E_f)/kT} + 1} \quad (9-3)$$

其中 E_f 称为费密能量, 相应的能级称为费密能级。 E_f 在固体物理特别是在半导体中是一个十分重要的参量, 其数值由能带中电子浓度和温度决定。

为了说明费密能 E_f 的意义, 我们先看看费密分布函数的特性。

由公式 (9-3) 可知, 当 $T=0$ 时, 如 $E < E_f$, $f(E)=1$; 如 $E > E_f$, $f(E)=0$ 。 $T=0$ 时, $f(E)$ 随 E 变化的图形如图 9-3 所示。这就是说, 在绝对零度时, 凡能量小于费密能的所有能态, 全部为电子占据。电子按泡利原理由最低能量开始逐一填满了 E_f 以下的各能级。 E_f 是代表了为电子所占有的能级的最高能量水平, 超过 E_f 的各能态全部空着, 没有电子占据。

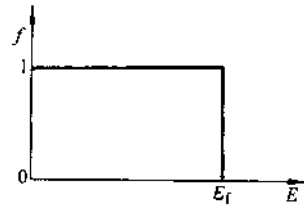


图 9-3 绝对零度时的费密分布函数

如 $T \neq 0$, 由式 (9-3) 可知: 如 $E = E_f$, 则 $f = 1/2$; 如 $E < E_f$, 则 $1 > f > 1/2$; 如 $E > E_f$, 则 $0 < f < 1/2$ 。这表明温度较高时, 由于电子的热运动, 它可从价带中跃迁到导带中去, 成为导带电子, 而在价带中留下了空穴。让我们定

量计算一下不同温度下的费密分布, 例如室温 300K, 在 E_f 上下改变 $\pm 0.05\text{eV}$ 、 $\pm 0.10\text{eV}$ 的情况。

$$300\text{K}, kT = (8.63 \times 10^{-5}) \times (300) = 0.025\text{eV}$$

$$f(E_f) = \frac{1}{1 + \exp \frac{E_f - E_f}{0.025}} = \frac{1}{1 + \exp(0)} = 0.50$$

$$f(E_f + 0.05) = \frac{1}{1 + \exp \left(\frac{0.05}{0.025} \right)} = \frac{1}{1 + \exp(2)} = 0.12$$

$$f(E_f + 0.10) = \frac{1}{1 + \exp \left(\frac{0.10}{0.025} \right)} = \frac{1}{1 + \exp(4)} = 0.02$$

由于费密分布在 E_f 两侧是对称的, 可知 $f(E_f - 0.05) = 0.88$, $f(E_f - 0.10) = 0.98$ 。以上计算说明, 虽然温度影响费密分布, 由于 E_f 很大, kT 很小, $f(E)$ 变化剧烈的部分, 通常只在离 E_f 左右为 0.1eV 的区间, 由 $f(E) = 1 (E < E_f)$ 很快过渡到 $f(E) = 0 (E > E_f)$ 。图 9-4 画出了 0K 、 300K 、 1000K 的费密分布。

因此可以这样理解费密能的意义:

1) E_f 以下的能级基本上是被电子填满的, E_f 以上的能级基本上空的。虽然只要 $T \neq 0$, 相当于 E_f 能量水平的能级, 被电子占据的几率只 $1/2$, 但由上面费密分布特性可知, 对于一个未被电子填满的能级来说, 可推测它必定就在 E_f 附近。

2) 由于热运动, 电子可具有大于 E_f 的能量而跃迁到导带中, 但只集中在导带的底部。同样理由, 价带中的空穴也多集中在价带的顶部。电子和空穴都有导电的本领, 人们称之为载流子。

3) 对于一般金属, E_f 处于价带与导带的分界处。对于半导体, E_f 位于禁带中央。对于半导体, 已知了 E_f 即可求出载流子浓度, 因而可计算电导率。这点将在下一节中详细讨论。

四、半导体与绝缘体

在周期表 IV A 中 C、Si、Ge、Sn 为半导体元素。从电子结构看, 例如 C 为 $1s^2 2s^2 2p^2$ 。初看起来, 由于 p 带电子远未填满, 这些元素似乎有良好的导电性, 但因为它们是共价键结合, 2s 带与 2p 带杂交, 形成了两个 sp^3 杂化带, 每个杂化带可含 $4N$ 个电子, 而两个杂化带之间有较大的能隙 E_g 。C、Si 等是 4 价元素, 可用的电子数就是 $4N$, 当完全填满一个杂化带 sp^3 之后, 中间隔开一个较大的能隙 E_g , 上面才是另一个杂化带。见图 9-5。对上面的杂化带已没有电子可填充。由于电场和温度的影响, 电子能否由价带跃迁到空的导带中, 主要取决于能隙的大小。C、Si、Ge、Sn 的能隙分别为 5.4eV 、 1.1eV 、 0.67eV 和 0.08eV 。这就决定了金刚石为绝缘体, Si 和 Ge 为半导体, 而 Sn 则为导电性弱的导体。

例题 估计电子在室温 (27°C) 下进入导带的几率: (1) 金刚石; (2) 硅; (3) 锗;

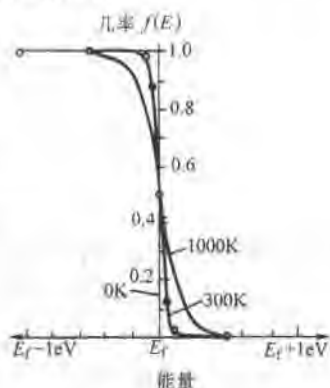


图 9-4 在 0K 、 300K 和 1000K 电子的费密分布

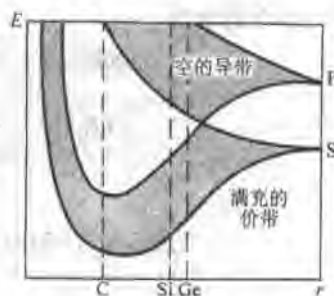


图 9-5 金刚石(C)、硅(Si)和锗(Ge)的能带结构

(4) 锡。

解：对上述材料费密能 E_f 位于价带与导带的中央（在下一节中有证明），电子必须获得能量 $E_f + \frac{1}{2}E_g$ 才能进入导带。

$$(1) \text{ 金刚石 } E = E_f + \frac{1}{2}(5.4\text{eV}) = E_f + 2.7\text{eV}$$

$$f(E_f + 2.7) = \frac{1}{1 + \exp \frac{(E_f + 2.7 - E_f)}{0.025}} = \frac{1}{1 + \exp(108)} = 1.2 \times 10^{-47}$$

同样步骤可求得

$$(2) \text{ 硅 } f(E) = 2.5 \times 10^{-19}$$

$$(3) \text{ 锗 } f(E) = 1.5 \times 10^{-6}$$

$$(4) \text{ 锡 } f(E) = 0.17$$

由此可知，金刚石中进入导带的电子数几乎为零，锡有 17% 的电子可进入导带，因此金刚石为绝缘体，锡可算作导体，而硅、锗即为半导体了。

第二节 半 导 体

一、本征半导体

本征半导体通常是高纯度的不掺有杂质的半导体，它表示半导体本身固有的特性。对于本征半导体，导带的电子完全来自于价带，价带因此失去了等数量的电子而形成空穴。所以，本征半导体中导带的电子浓度和价带中的空穴浓度是相等的。

从导电能力看，电子和空穴对产生电流有同样的功效，所以半导体的电导率应该是两者共同作用的结果：

$$\sigma = n_e q \mu_e + n_h q \mu_h$$

式中， n_e 是导带的电子数； n_h 是价带中的空穴数； μ_e 和 μ_h 分别为电子和空穴的运动速率，其数值见表 9-2。因 $n_e = n_h = n$ ，故

$$\sigma = nq(\mu_e + \mu_h) \quad (9-4)$$

表 9-2 半导体材料的能隙与电子运动性

金属	能隙/eV	电子运动速率	空穴运动速率
		[$\text{cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$]	[$\text{cm}^2 \cdot (\text{V} \cdot \text{s})^{-1}$]
C(金刚石)	5.4	1800	1400
Si	1.107	1900	500
Ge	0.67	3800	1820
Sn	0.08	2500	2400

根据费密分布, 要求电子浓度, 先要求出 E_i 。

当 T 不为零时, 导带中的电子浓度应由式 (9-1) 给出

$$n_c = \frac{1}{V_c} \int S(E) f(E) dE$$

导带中最低的能量是 E_c , 所以计算导带中电子的能级密度时, E 应该以 $(E - E_c)$ 来代替, n 的积分下限也应是 E_c , 所以

$$n_c = \frac{1}{V_c} \int_{E_c}^{\infty} S(E - E_c) f(E) dE$$

代入式 (9-2) 和式 (9-3), 则

$$S(E - E_c) = 4\pi V_c \frac{(2m)^{3/2}}{h^3} (E - E_c)^{1/2}$$

$$f(E) = \frac{1}{e^{(E - E_i)/kT} + 1}$$

积分后可以得到

$$n_c = 2 \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} e^{-(E_c - E_i)/kT} \quad (9-5)$$

在价带空穴浓度 n_h 的计算中, 式 (9-3) 中的 $f(E)$ 应以 $1 - f(E)$ 来代替; 另外对空穴来讲, 价带顶能量 E_v 是最高能量, 状态密度中的 E 需用 $E_v - E$ 来代替, 积分限则应该从 E_v 到 $-\infty$, 即

$$n_h = \frac{1}{V_c} \int_{-\infty}^{E_v} S(E_v - E) [1 - f(E)] dE$$

计算的结果为

$$n_h = 2 \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} e^{-(E_i - E_v)/kT} \quad (9-6)$$

在本征半导体中, $n_c = n_h$, 比较式 (9-5) 和式 (9-6) 可知

$$E_c - E_i = E_i - E_v$$

即

$$E_i = \frac{1}{2} (E_c + E_v) = \frac{1}{2} E_g + E_v$$

E_g 即为禁带宽度或能隙 $E_g = E_c - E_v$ 。因此, 对本征半导体, 费密能位于禁带中央。而电导率 σ 就可写成

$$\sigma = 2 \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} q (\mu_e + \mu_h) e^{-E_g/2kT} \quad (9-7)$$

式 (9-7) 中无论 $T^{3/2}$ 项或 $(\mu_e + \mu_h)$ 随温度的变化都没有指数项大, 所以本征半导体的电导率基本上随温度的升高成指数增长。通常, 在实用上简化成以下形式

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_g/2kT} \quad (9-8)$$

作 $\ln \sigma - \frac{1}{T}$ 图, $\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_g}{2k} \frac{1}{T}$, 由此可求出禁带宽度 (图 9-6)。

例题 有某种半导体,实验测出其在 20°C 下的电导率为 $250\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$, 100°C 时为 $1100\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$, 问能隙 E_g 有多大?

解:

$$\ln\sigma_{T_1} = \ln\sigma_0 - \frac{E_g}{2kT_1}$$

$$\ln\sigma_{T_2} = \ln\sigma_0 - \frac{E_g}{2kT_2}$$

$$\ln\sigma_{T_1} - \ln\sigma_{T_2} = \ln\frac{\sigma_{T_1}}{\sigma_{T_2}} = -\frac{E_g}{2k}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$E_g = \frac{(2k)\ln(\sigma_{T_2}/\sigma_{T_1})}{1/T_1 - 1/T_2} = \frac{(2 \times 86.2 \times 10^{-6} \text{ eV/K}) \ln(1100/250)}{1/293\text{K}^{-1} - 1/373\text{K}^{-1}} = 0.349 \text{ eV}$$

二、掺杂半导体

本征半导体的电导率不容易控制, 温度稍许改变电导率就可差别很大。在本征半导体中有意加入少量的杂质元素, 它们或者是周期表中 V A 族的元素, 或者是 III A 族的元素, 它们能大大地改变能带中的电子浓度或空穴。与本征半导体不同的是, 导带的电子或价带的空穴, 可以独立改变, 也就是电子浓度和空穴浓度可以是不等的。与此过程的同时, 随着掺杂的杂质元素和数量的不同, 费密能级也不在禁带中央, 或者向上方移动 (如 n 型), 或者向下方移动 (如 p 型), 实际使用的半导体都是掺杂半导体。

1. n 型半导体

在纯半导体中加入少量杂质元素, 这些杂质元素属于周期表 V A 族如 P、As、Sb 等。当 V A 族元素掺到硅 (或锗) 单晶中取代了原先的一个硅 (或锗) 原子之后, 因其有五个价电子, 除可与相邻的四个硅 (或锗) 原子形成共价键外, 并多出一个电子。这个额外电子与原子结合不那么紧密, 只需要较小的能量 E_d 就可进入导带 (图 9-7a), 这时控制半导体电导率的就不再是能隙 E_g 的大小而是 E_d 了。因为 V A

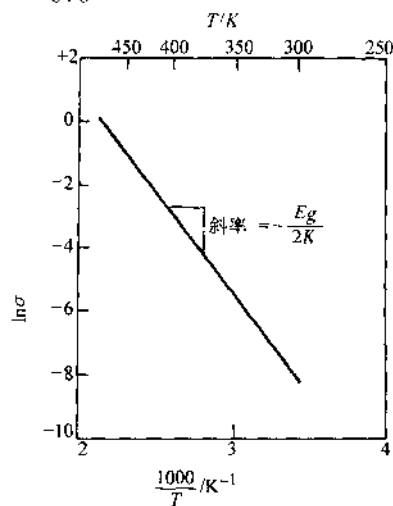


图 9-6 能隙的测量

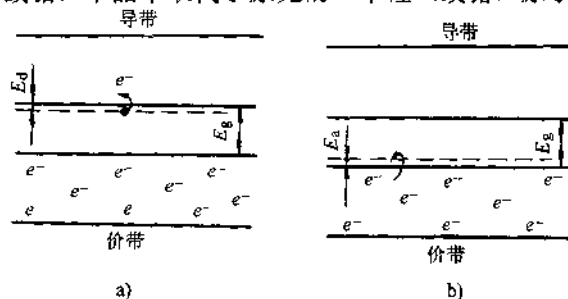


图 9-7 能级图
a) n 型半导体 b) p 型半导体

族元素能向半导体导带提供电子，故叫施主杂质。显然，当施主杂质的电子进入导带时，在价带中并没有相应的空穴产生。

在计算 n 型半导体的载流子浓度时，除了主要考虑施主杂质电子外，也要考虑本征半导体固有的电子和空穴的浓度，即

$$n_{\Sigma} = n_s(\text{施主}) + n_e(\text{本征}) + n_h(\text{本征})$$

$$\text{或 } n_{\Sigma} = n_{sd} \exp\left(\frac{-E_d}{kT}\right) + 2n_i \exp\left(\frac{-E_g}{2kT}\right)$$

式中，第一项为施主杂质的电子浓度；第二项为无杂质纯半导体的电子和空穴浓度； n_{sd} 和 n_i 均大致为常数。低温时，纯半导体中电子的热激活跃迁几率很小，这时电子总数 $n_{\Sigma} = n_{sd} \exp(-E_d/kT)$ 。当温度增加，有越来越多的施主杂质原子能克服 E_d 进入导带，最后直到所有杂质电子全部进入导带。当达到这一温度后，我们称为施主耗尽。此时的电导率实际上是一常数。因为一方面没有更多的杂质电子可用，另一方面温度还太低，不足以产生明显数量的本征电子及空穴，所以， $\sigma = n_d q \mu_e$ 。式中， n_d 为杂质电子的最大数目，它决定于加入半导体中杂质原子的多少。通常选择在施主耗尽即显示平台温度的范围工作。见图 9-8。一般说来，具有高能隙 E_g 的半导体，也有最宽的平台温度范围。在更高温度时，纯半导体中的电子和空穴对导电起作用了，它们的数量取决于指数项 $\exp(-E_g/2kT)$ ，电导率也随之增加，因此温度超过平台范围之后的电导率为

$$\sigma = q n_d \mu_e + q(\mu_e + \mu_h) n_i \exp(-E_g/2kT)$$

2. p 型半导体

在半导体中加入少量 III A 族元素如 B、Al、Ga、In 时，由于它们只有三个价电子，要代替硅或锗形成四个共价键就必须从其他共价键上夺取一个电子，而在一些被夺取了电子的地方就留下了空穴。夺取一个电子并产生空穴所需克服的能垒只稍高于价带，以 E_a 表示（图 9-7b），这种类型的半导体叫 p 型半导体。这就是说，利用杂质元素在导带上产生大量电子的叫 n 型半导体，而利用杂质元素在价带上产生大量空穴的叫 p 型半导体。和前面讨论 n 型半导体一样，它的电导率与温度的关系，仍有图 9-8 所示的规律。

需要说明的是，p 型或 n 型半导体的导电能力虽然大大增强，但并不能直接用

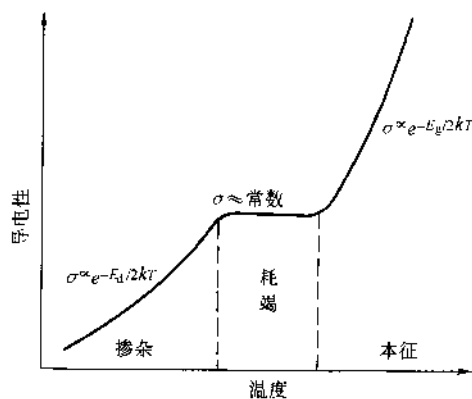


图 9-8 n 型半导体电导率随温度的变化

来制造半导体器件。通常是在一块晶片上,采取一定的工艺措施在两边掺入不同的杂质,分别形成 p 型和 n 型半导体,它们的交界面上就构成了 pN 结,只有 pN 结才有单向导电的特性。

3. 半导体化合物

除了硅或锗单晶制成半导体外,还有许多化合物也同样可作为半导体。这些化合物可分成两类:一类是按化学比的化合物;一类是不按化学比的化合物。

按化学比的化合物,通常是金属间化合物,其晶体结构和能带结构都和硅与锗相似。例如周期表中 III A 族和 V A 族元素的结合就是典型的例子,三价的镓和五价的砷形成 GaAs,每个原子平均为四价。镓的 $4s^2 4p^1$ 和砷的 $4s^2 4p^3$ 能带相互作用杂化成两个能带,每一能带能容纳 $4N$ 个电子,价带与导带之间有较强的能隙 $E_g = 1.35\text{eV}$,Ga、As 可掺杂成为 p 型或为 n 型半导体。因其能隙较大,可产生宽的平台温度范围和大的载流子迁移率,所以有较高的电导率。

非化学比的半导体化合物是按离子键结合的化合物,它们或者含有阴离子产生 p 型半导体,或者含有阳离子产生 n 型半导体。许多氧化物和硫化物均有此特性。例如有过多的 Zn 原子加进 ZnO,Zn 原子以 Zn^{2+} 态进入 ZnO 结合中,放出两个电子,从而提供了载流子,这些电子只需很小的能量 E_d 就可进入导带,如图 9-9 所示。

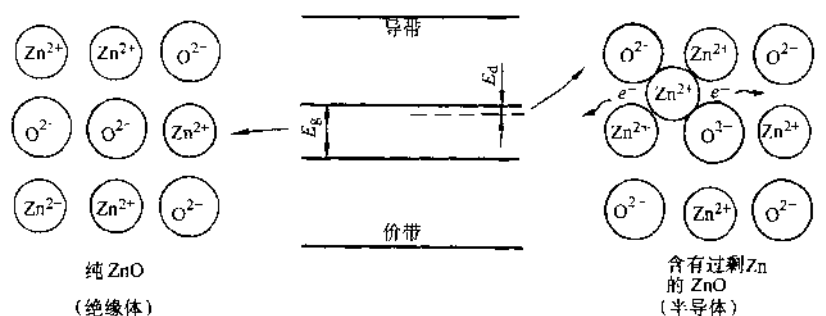


图 9-9 非化学比化合物形成的 n 型半导体

第三节 材料的磁性

一、原子的磁矩

原子的磁矩主要由电子绕核运动的轨道磁矩与电子自旋产生的自旋磁矩两部分构成。事实上许多基本粒子都有自旋的特性,所以原子核也有自旋磁矩,只是它与电子的自旋磁矩相比是一很小的数值,因此在讨论物质的磁性时不予考虑。

当一个电子沿着圆形轨道以角速率 ω 运动时,它每秒钟通过某定点的次数为 $\omega/2\pi$,电子的运动形成一电流回路,相当于电流 $I = e\omega/2\pi$,与此同时产生一磁场

(图 9-10), 磁场与电流的大小成正比, 磁场的形状与小永久磁铁的形状很相似, 电子的轨道磁矩 μ_e 的方向与电子回路的平面垂直并指向下方 (见图 9-10, 这是按照规定 μ 的方向与旋转中的正电荷有右手螺旋定则的关系), μ_e 的大小为

$$\mu_e = IA$$

式中, A 为电子回路的面积, 故有

$$\mu_e = IA = e \frac{\omega}{2\pi} \pi r^2 = e \frac{v}{2\pi r} \pi r^2 = \frac{1}{2} e(vr) = \frac{e}{2m_e} (m_e vr) = \frac{e}{2m_e} L$$

如用向量表示

$$\mu_e = -\frac{e}{2m_e} L_e \quad (9-9)$$

这表明电子的轨道磁矩 μ_e 与角动量 L 呈正比, 但两者方向相反 (图 9-10)。上述关系是在将电子运动照经典力学图像处理得到的, 量子力学证明这种关系也同样正确。在量子力学中电子绕核转动的轨道是量子化的, 其角动量要用轨道量子数 l 来描述 (图 9-11), 角动量的大小

$$L_e = \sqrt{l(l+1)} \frac{h}{2\pi} \quad l=0, 1, 2, \dots, n-1$$

故

$$\mu_e = \sqrt{l(l+1)} \frac{he}{4\pi m_e} = \sqrt{l(l+1)} \mu_B \quad (9-10)$$

式中, μ_B 称为玻尔磁子, 是计量磁矩的最小单位。因为 $\mu_B = \frac{he}{4\pi m_e}$, 将普朗克常数 h 、电荷 e 、质量 m_e 代入, 可知 $\mu_B = 9.27 \times 10^{-24} \text{ J/T}$ 。

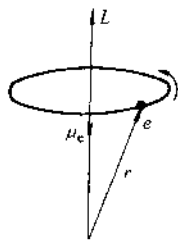


图 9-10 电子的轨道磁矩

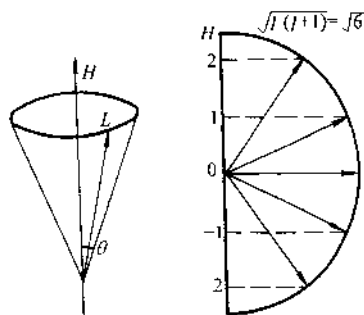


图 9-11 角动量的空间量子化

除了轨道磁矩以外, 还有电子的自旋磁矩 μ_s

$$\mu_s = -\frac{e}{m_e} L_s \quad (9-11)$$

式中, L_s 为自旋角动量, 它和轨道角动量 L_e 形式相似

$$L_s = \sqrt{s(s+1)} \frac{h}{2\pi} \quad (9-12)$$

① 角动量的空间取向还需要磁量子数 m_l 来描述, L 在 z 轴 (外磁场方向) 的分量 $L_z = m_l \frac{h}{2\pi}$, $m_l = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ 。

式中 m_s 是自旋量子数, 它和轨道量子数 l 不同, m_s 只有一个值, $m_s = \frac{1}{2}$, 因此被认为是电子的“固有”性质, 它不随外界条件而变。自旋磁矩和自旋角动量的方向也是相反的。但是 μ_s 和 L_s 的比值是 e/m_s , 与式(9-9)中的比例常数相差一因子 2。

原子磁矩是电子的轨道磁矩与自旋磁矩合成的结果。当原子中某一电子层被电子填满时, 该层的电子轨道磁矩互相抵消, 电子的自旋磁矩也相互抵消, 即该层的电子磁矩对原子磁矩没有贡献。若原子中所有电子层全被电子填满, 如惰性元素, 净磁矩为零。我们称该元素原子不存在固有磁矩。能显示固有磁矩的, 显然只是那些电子壳层未被填满的元素, 大多数元素均是如此。但这里有两种情况, 其一内电子层全部填满, 只有外层价电子, 价电子虽有净磁矩, 但对多原子聚集体来说, 各原子的净磁矩是互相抵消的, 也不显示固有磁矩。第二种情形则是内电子层未填满的, 如过渡族元素、稀土元素, 这些元素有固有磁矩, 其大小以玻尔磁子为单位来度量。物质的磁性取决于原子磁矩的取向, 在无外磁场作用时, 各原子磁矩的取向是紊乱的, 故物质不呈现宏观磁性。在外磁场作用下, 有些物质的原子磁矩呈规则取向, 因而表现出宏观磁性。

二、抗磁体、顺磁体和铁磁体

如图 9-12, 将一线圈在真空中通以电流产生磁场, 得到的磁感应强度 $B = \mu_0 H$, μ_0 称为真空中的磁导率。如某种材料放置于磁场中, 因材料内部原子的固有磁矩和磁场的交互作用, 使磁感应强度 $B = \mu H$, μ 称为材料的磁导率。若材料内部的磁矩削弱了外磁场, 则 $\mu < \mu_0$, 这种物质称为抗磁体, 像导电性能很好的 Cu、Ag、Au 等材料, 其 $\mu = 0.99995\mu_0$; 若材料内部的磁矩稍稍增强了外磁场, 即 $\mu > \mu_0$, 这种物质称为顺磁体, 如氧及一些高温下的溶液, 其 $\mu = (1 \sim 1.01)\mu_0$; 另一些物质如 Fe、Co、Ni 或者是铁氧体, 其 $\mu \gg \mu_0$, 例如 Fe, $\mu = 10^6\mu_0$, 此类物质分别称为铁磁体和铁氧体。由于材料的磁偶极子和磁场的交互作用, 可出现四种情况, 如图 9-13 所示。

有时为了真空表征材料固有的磁性能, 将 $B = \mu H$ 改写为 $B = \mu_0 H + \mu_0 M$, 以及 $M = xH$, 式中 M 称为材料的磁化强度, x 称为磁化率。在表示材料的磁性能时, 常用 $B-H$ 曲线或 $M-H$ 曲线。在以上公式中, B 的单位用高斯或特斯拉,

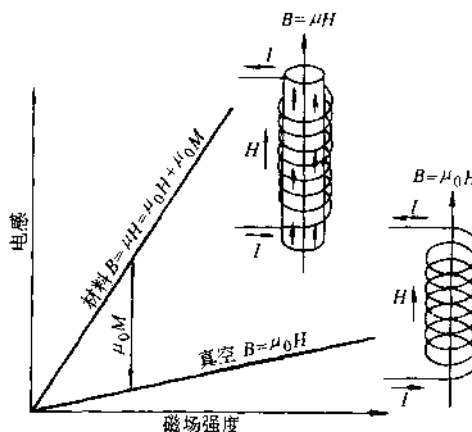


图 9-12 物质的磁感应

$1\text{T}=10^4\text{Gs}$, H 的单位用奥斯特或安/米, $1\text{A}\cdot\text{m}^{-1}=4\pi\times 10^{-3}\text{Oe}$, 磁导率 μ 的单位用亨/米 ($\text{H}\cdot\text{m}^{-1}$)。

对抗磁体, 其磁化率 χ 为负值。如果某一元素, 原子中的电子壳层全部填满, 则它的各电子轨道磁矩与自旋磁矩都恰好互相抵消, 对外不显示净磁矩。例如, 惰性原子、一价的碱金属离子和二价的碱土金属离子等都具有此特性。当它们受外加磁场作用时, 电子在轨道上将产生附加的感应电流, 结果使整个原子获得与外磁场相反的磁矩, 这就是抗磁性的来源。

对顺磁体, 其磁化率 χ 为正值。它在原子结构上的特点是具有未填满电子的电子壳层, 因而每个原子的电子磁矩总矢量和不为零, 原子具有净磁矩或永久磁矩。当物

体不受外磁场作用时, 由于热运动, 各原子的永久磁矩的取向是混乱的, 其宏观磁矩等于零, 故不显示磁性。当有磁场作用时, 各原子的磁矩趋于磁场方向排列的几率就要大些, 磁矩在磁场方向分量的平均值就不会等于零, 在顺着磁场方向上有宏观磁矩产生。

那么, 为什么同样是未被电子填满的壳层结构, 多数金属元素表现为顺磁, 只有少数的过渡族元素如 Fe、Co、Ni 和稀土族元素钆 Gd 能显示强的铁磁性呢? 让我们来看看第一组过渡族元素从 Sc 到 Ni (对应于原子序数从 21 到 28) 的电子结构, 由于 4s 电子层的能级较 3d 电子层低, 故从钾、钙 (对应原子序数 19、20) 开始, 电子先填充 4s, 其次才填充 3d。在 3d 电子层中有 5 个能级, 每个能级按泡利不相容原理只可容纳两个自旋方向相反的电子。对 3d 层电子填充的规则是, 首先同向占满次能级, 然后视电子的多少依次填充反向自旋电子, 这叫做洪德规则。第一组过渡族元素 3d 层的电子结构 (图 9-14)。由于过渡族元素 3d 层电子未填满, 都可显示永久的自旋磁矩, 其大小可用玻尔磁子数来度量, 我们看到 Mn 和 Cr 有较大的玻尔磁子数 $5\mu_B$, 但它们只是较强的顺磁物质, 而 Fe、Co、Ni 虽有较小玻尔磁子数, 却具有强的铁磁性。这说明铁磁性物质除应满足内电子层未填满这一必要条件外, 还应具备其他条件。理论计算表明, 在大量原子集合体中, 当邻近原子相互靠近到一定距离时, 它们的内 d 层电子之间能够产生一种静电的交互作

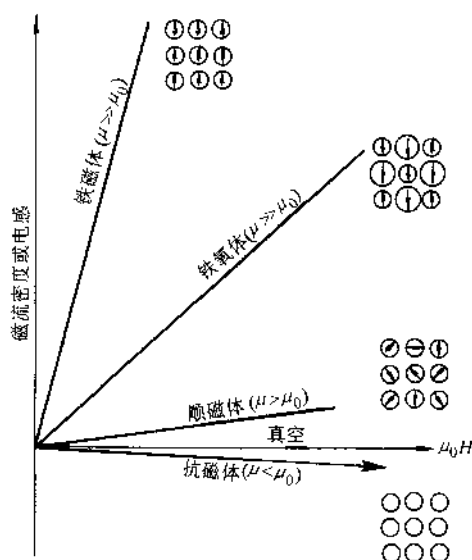


图 9-13 各种物质的磁化

用, 即相互交换电子的位置, 其交换能由量子力学给出

$$E_i = -2A\mu_1\mu_2\cos\varphi \quad (9-13)$$

式中, E_i 为交换能; A 为交换积分。 A 是点阵常数 a 和 d 电子层半径 r 的函数, 即

$A = f\left(\frac{a}{r}\right)$, φ 为两个电子自旋磁矩矢量 μ_1 和 μ_2 的夹角。

量子力学计算得出了交	原子序数	元素	3d 层电子结构	磁矩 (μ_B)
换积分 A 和 a/r 的关系 (图	21	Sc	$\uparrow \square \square \square \square$	1
9-15)。由式 (9-13) 可看出,	22	Ti	$\uparrow \uparrow \square \square \square$	2
要使交换能最小, A 必须为	23	V	$\uparrow \uparrow \uparrow \square \square$	3
正值, 且 $\varphi=0$ 。由图 9-15 可	24	Cr	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	5
知, 只有 Fe、Co、Ni 和 Gd	25	Mn	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	5
才满足这个条件, 因而具有	26	Fe	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	4
铁磁性。而 Cr、Mn 因交换	27	Co	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	3
积分为负, 只能显示较强的	28	Ni	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	2
顺磁性。稀土元素 Gd 因 a/r	29	Cu	$\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$	0
过大, A 很小, 居里点很低				
(289K), 以致在通常的室温				
下就可能不显示铁磁性。大				
多数稀土元素 $a/r > 7$, 电子				

\uparrow = 电子自旋方向

图 9-14 过渡金属 3d 壳层的电子结构

的交互作用很弱, A 只能是一个很小的正值, 也不具有铁磁性。

对于铁氧体, 在外磁场作用下也有强磁性。在一些陶瓷离子晶体中, 不同的离子有不同的磁矩。当外磁场作用于铁氧体时, A 离子的磁偶极照外磁场方向平行排列, B 离子的磁偶极则照外磁场方向反向排列, 因两者的磁偶极强度不等, 故对外仍有净磁矩, 所以可有较高的磁化强度。

三、磁化曲线与磁畴结构

铁磁性物质在外加磁场作用下, 随着磁场强度 H 增加, 其磁感应强度 B 或磁化强度 M 最初缓慢增加, 以后增加很快最后趋于饱和,

当去除外磁场时, 材料的磁化强度不再沿原路线减弱, 在磁场完全去除时, 表面有剩磁, 这个剩磁只有外加反向磁场, 场强达到某一数值时才能消除, 这一数值称为矫顽力。当磁场变化时, 材料因磁感应或磁化得到的磁滞回线如图 9-16 所示。

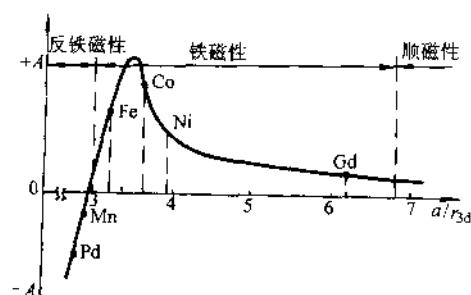


图 9-15 交换积分 A 与 a/r_{3d} 的关系

a 原子间距 r 未填满的电子层半径

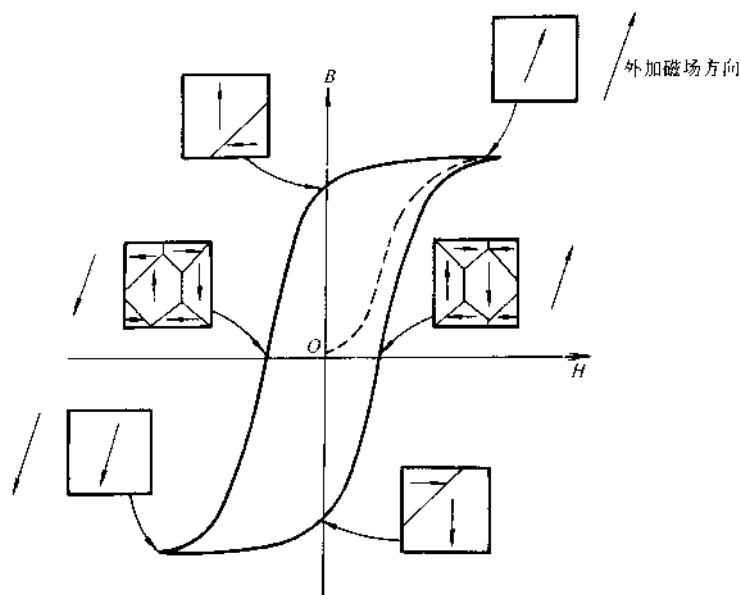


图 9-16 铁磁物质磁滞回线各部分磁畴结构的变化

如何解释铁磁性质这一磁化行为? 为什么会达到磁饱和? 又为什么会有剩磁? 海森堡 (Heisenberg) 和魏斯 (Weiss) 提出以下理论:

1) 铁磁性材料是由许多小磁畴组成的, 磁畴尺寸大小不等, 但平均说来, 小于晶粒尺寸。每一磁畴约含有 $10^9 \sim 10^{15}$ 原子。

2) 在每一磁畴内电子的自旋磁矩方向相同, 通常都是沿着易磁化方向, 从而使单个磁畴具有很高的磁饱和强度, 犹如一个很强的小磁铁。由于晶体中易磁化方向有多个, 如铁的易磁化方向为 $[100]$ 共有 6 个, 镍的易磁化方向为 $[111]$ 共有 8 个, 所以即使是单晶体, 在宏观上也不呈现磁性。只有当外磁场作用时, 各个磁畴的磁化方向渐趋于与外磁场一致, 这才显示出很强的磁性。这里很自然产生了一个令人困惑的问题: 为什么在一个磁畴里所有电子的自旋磁矩方向都相同? 磁畴壁又是如何产生的? 其实, 这正是我们前面谈到的, 当相邻原子未抵消的自旋磁矩同向排列时 ($\varphi=0$), 其交换能最低。那么, 又为什么不是单个晶粒形成一个大磁畴呢? 假如只形成单一的大磁畴, 所有的磁偶极子均同向排列, 就如同一条形磁铁。在条形磁铁内部也产生一个磁场, 与晶体的磁化强度方向相反, 它削弱了外磁场对晶体的磁化作用, 这种磁场叫退磁场。退磁场和铁磁体的交互作用能, 称为退磁能, 单一的大磁畴退磁能很大。若磁畴分为几个 180° 的反向磁畴, 就可使退磁能减小 (图 9-17)。从退磁能角度看, 单晶体中分的磁畴越多越好, 但磁畴增多, 使交换能和磁畴壁的能量均增加, 这中间必须取一个系统能量最低的状态。

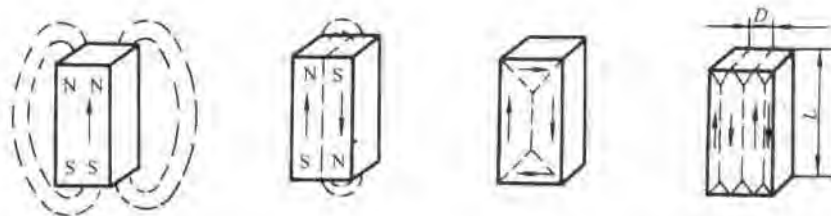


图 9-17 单晶体的磁畴结构示意图

实验已证实铁磁体内确实存在磁畴，图 9-18 为 Fe-Si 合金在 $\langle 100 \rangle$ 面的磁畴，其磁畴壁宽度约 300 个原子间距。

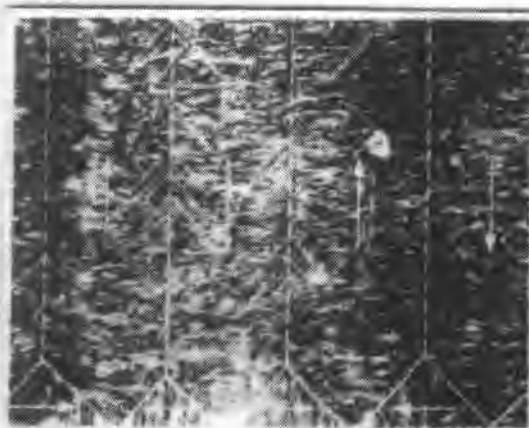
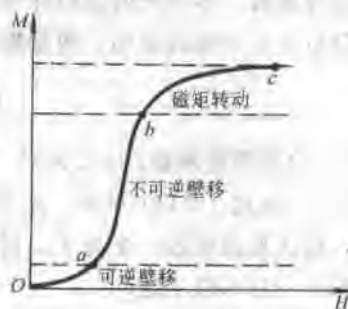


图 9-18 硅铁的磁畴结构

3) 磁化曲线可用磁畴移动来解释。外加磁场时，磁畴的运动，按磁化曲线可分为三个区域：磁场强度较低时（图 9-19Oa），磁畴壁的运动是可逆的，去磁时，磁化强度沿着原路线减小；磁场强度再增加（图 9-19ab），磁畴壁的运动就是不可逆的了。这种不可逆的运动方式决定了去磁时必会有剩磁存在，也就是晶体内部存在着一定数量的磁畴，其磁矩仍沿着外磁场方向。当磁场强度再继续增加（图 9-19bc），由于有的磁畴长大，有的磁畴缩小，大磁畴的磁矩向量会逐渐转向于外磁场方向，最后使磁化趋于饱和。

产生磁畴壁运动的不可逆的原因，是因为晶体内部存在着杂质原子、位错和晶界这些晶体缺陷，它们阻碍磁畴壁的运动。如材

图 9-19 $M-H$ 技术磁化曲线

料含有第二相，第二相的界面也同样阻碍磁畴壁的运动。如果磁畴壁难运动，必然会带来较大的剩磁和大的矫顽力，这就是硬磁材料。一般地说，硬磁材料内部有高的位错密度和较多的第二相，且第二相颗粒尺寸小相界面大。反之，磁畴壁易于运动的是软磁材料，这种类型的材料，大多是单相的且位错密度较低。

铁磁物质的磁导率、磁化强度随着温度的升高逐渐减小，这是由于原子热运动的增加使磁畴的磁矩渐趋于紊乱排列。温度对磁滞回线的影响是高温使磁化强度、剩磁矫顽力都趋于减小（图 9-20a）。当温度升高至某一温度时，铁磁性消失，铁磁物质变为顺磁物质，这一温度称为居里点（图 9-20b）。几种铁磁纯金属的居里点分别为：Fe770°C，Co1131°C，Ni358°C，Gd16°C。

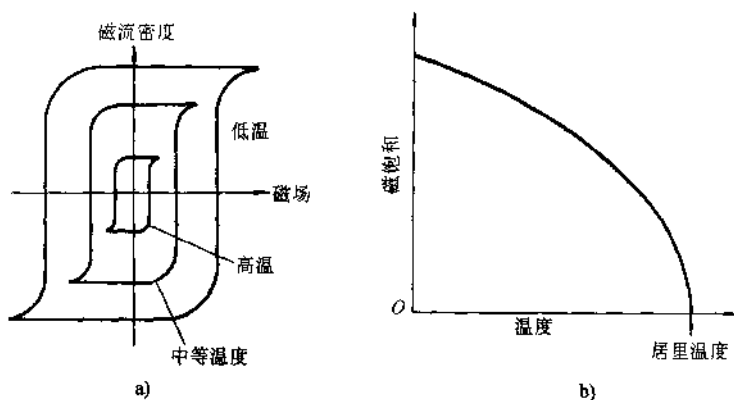


图 9-20 温度对磁性的影响
a) 磁滞回线 b) 磁饱和强度

第四节 材料的光学性能

在物理学中我们已经知道，光具有波动和微粒的两重性，在解释光与电之间的能量转换时，多用光的微粒性概念。当用这种概念时，光的能量就不是均匀连续地分布在它传播的空间，而是集中在一个个光子上，光子的能量为：

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (9-14)$$

式中， h 为普朗克常数， $6.62 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s}$ ； ν 为光的频率； c 为光速， $3 \times 10^8 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ； λ 为波长。由式 (9-14) 可知，光子的能量与其波长的长短成反比。当电子吸收光子时，每次总是吸收一个光子，而不能只吸收光子的一部分。光子是最早发现的构成物质的基本粒子之一。

一、光的吸收与透射

光束照射到某种材料上时，将产生光的反射与折射、光的吸收与透射（图 9-

21)。现在先讨论各种类型材料的光吸收行为。

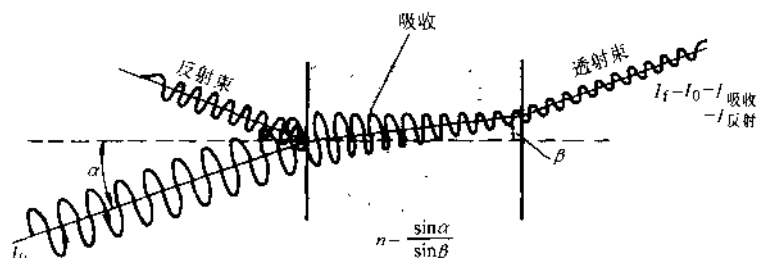


图 9-21 光的吸收与透射

在金属中，因为价带与导带是重叠的，它们之间没有能隙，因此，不管入射光子的能量 $h\nu$ 多小，电子都可以吸收它而跃迁到一个新的能态上去。所以金属能吸收各种波长的光，因而不透明的（图 9-22a）；对多数绝缘体材料，在价带与导带间有大的能隙（图 9-22b），电子不能获得足够的能量逸出价带，因此也就不发生吸收。如果光子不与材料中的缺陷有交互作用，绝缘材料就是透明的，如玻璃、高纯度的结晶陶瓷和无定形聚合物都是这种情况；而对半导体材料来说，因为能隙小于绝缘体，如为本征半导体，当入射的光子能量大于能隙，价带中的电子就被激发到导带中去，这称为本征吸收。对于硅和锗，能隙分别为 1.1eV 和 0.7eV，可从公式 $\lambda = \frac{hc}{E_g}$ 中求出能通过的最短波长，因而得知，锗和硅对较短的波长（如可见光）是不透过的，产生吸收；而对于波长较长的红外线则是透过的。如果是掺杂半导体，只要光子的能量大于施主和受主能级，如图 9-22c 中的 E_d 和 E_a ，就会产生吸收。

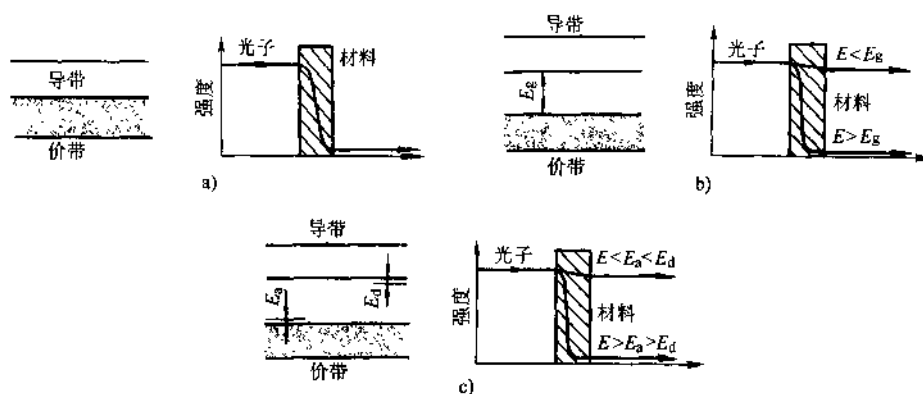


图 9-22 各种类型材料的光吸收行为

- a) 金属——吸收，不透明 b) 绝缘体——不吸收，透明
c) 半导体——行为取决于入射光波长和能级 E_a 、 E_d 大小

这样, 当根据能隙标准来判断时, 绝缘体和多数半导体, 其对长波长的光子是能透过的, 因而是透明的。然而杂质和缺陷可以减少光子的透过, 一些杂质会产生施主和受主的能级, 另一些缺陷像气孔和晶界可使光子被散射, 使材料变得不透明, 结晶的聚合物就比无定形聚合物更易吸收光子。

在我们解释金属的光吸收行为时, 自然会想到, 如果用可见光照射金属时, 光子被全部吸收的话, 金属会呈一片黑色。事实上, 当电子一旦被激发到导带中, 它们又立刻回落到能量较低的稳定态, 并发射出与入射光子相同波长的光子束, 因而, 金属就具有反光性能了。其实, 即使对那些透明的材料, 入射光子束也会发生一些反射。

通常用反射率 R 表示被反射光束的百分数。在真空中

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \times 100$$

式中 n 为折射率, 具有较高折射率的材料也具有较大的反射性能。

二、材料的发光性能

材料吸收外界能量后, 其中部分能量以频率在可见光范围向外发射, 这称为发光。固体在平衡态(稳态)下不会发光, 只有外界以各种形式的能量使固体中的电子(或空穴)处于激发态后才可能有发光现象。对于金属, 因为价带与导带的重叠没有能隙, 光吸收后发射光子的能量很小, 其对应的波长大于可见光谱范围, 因此没有发光现象, 而对一些陶瓷和半导体材料, 就可能产生发光。如图 9-23 所示, 当价带与导带间有能隙为 E_g , 有外界激发源使价带中的电子跃迁到导带, 但电子在高能级的导带中是不稳定的, 它们在那里停留的时间很短, 只 10^{-8} s 左右, 就又自发地返回低能级的价带中, 并相应地放出光子其波长为 $\lambda = \frac{hc}{E_g}$, 当外界激发源去除, 发光现象随即很快消失, 这称为荧光。也有另一类材料, 因含有杂质和缺陷, 如 ZnS 中含有少量的铜、银、金, 或 ZnO 中含极微过量的锌。这些微量杂质在能隙中引入了施主能级, 如图 9-23c, 被激发到导带中的电子在返回价带之前, 先落入了施主能级并被俘获住停留一段较长的时间, 电子在逃脱这个陷阱之后才返回价带中的低能级, 这时也相应地放出光子, 其波长 $\lambda = \frac{hc}{E_g - E_d}$, 由于这种发光能持续一段较长的时间, 便称为磷光。磷光与荧光的大致分界是激发源去除后, 发光时间短于 10^{-8} s 称为荧光, 时间更长些则为磷光。在彩色电视中使用了三种磷光材料, 我们人为设计出不同的能隙, 使它们分别产生红绿蓝三种磷光。

例题 ZnS 的能隙为 3.54eV, 要激发 ZnS 的电子需要光子的波长是多少? 如在 ZnS 中加入杂质, 使之在导带下的 1.38eV 处产生一能量陷阱, 试问发光时的波长是多少?

解: (1) 激发电子进入导带的最大波长为

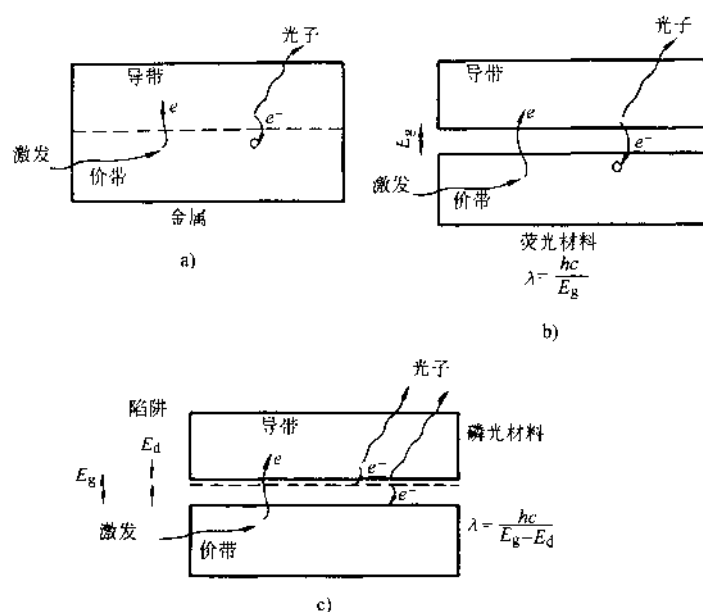


图 9-23 材料的发光性能

a) 金属, 不发光 b) 荧光材料 c) 磷光材料

$$\lambda = \frac{hc}{E_g} = \frac{(6.62 \times 10^{-34})(3 \times 10^8)}{(3.54)(1.6 \times 10^{-19})} \text{m} = 3.506 \times 10^{-7} \text{m} = 3506 \text{\AA}$$

这个波长相当于紫外线。

(2) 在电子返回价带之前首先落入了陷阱。其发射光子的波长为

$$\lambda = \frac{(6.62 \times 10^{-34})(3 \times 10^8)}{(1.38)(1.6 \times 10^{-19})} \text{\AA} = 8895 \text{\AA}$$

此相当于红外线谱, 不可见。

(3) 当电子逃脱陷阱再返回价带, 发射光子的波长为

$$\lambda = \frac{(6.62 \times 10^{-34})(3 \times 10^8)}{(3.54 - 1.38)(1.6 \times 10^{-19})} \text{\AA} = 5747 \text{\AA}$$

此为可见光呈黄色。

激光可以说是材料发光性能的重要应用。这里, 我们从材料的电子结构谈谈激光的产生。材料在外界光子的作用下, 电子从低能级 E_1 跃迁到 E_2 , 这是光的吸收过程; 而原处于高能态的电子在外界光子的作用下又返回低能级, 如图 9-24 中 A 电子从 E_2 返回 E_1 , 并放出一个光子 $h\nu = E_2 - E_1$, 这称为受激辐射 (如果没有外界光子的作用, 电子也可自发地从高能级跃迁到低能级并产生辐射, 这称为自发辐射)。并不是任何频率的外界光都可以在原子上引起受激辐射, 显然, 只有能

量为 $h\nu = E_2 - E_1$ 的光子才能引起受激辐射。受激辐射的特点是，如果一个能量为 $h\nu$ 的光子引发了受激辐射，受激辐射产生的光子也是 $h\nu$ ，这样，与原来的一个光子一起就有了两个能量都是 $h\nu$ 的光子，让这两个光子继续去引发，就可得到更多的相同能量的光子。与普通光源不同，受激辐射光由入射光引发而产生，位相偏振等都与入射光相同，因此能有较好的相干性。然而，激光虽是由于受激辐射而产生，但在外界光子引发受激辐射的同时也发生吸收过程，且在通常情况下外界光子被吸收的可能性更大，引发受激辐射的可能性却很小，因为处于低能态的原子数总是很多的，要维持连续不断的受激辐射，只有让高能级的原子数大于低能级的原子数，才可使受激辐射的几率大于吸收几率，这是产生激光的必要条件，这个条件也叫粒子数反转。

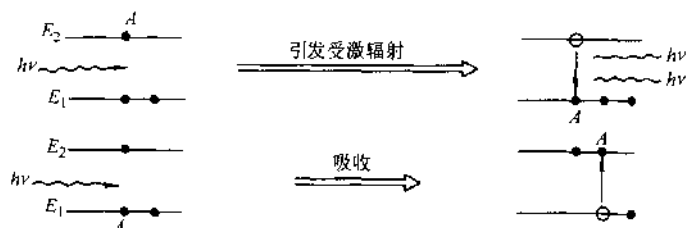


图 9-24 入射光子引发受激辐射或被吸收

要实现粒子数反转并不容易，激光技术是 20 世纪 60 年代后才开始应用的，因为通过外来光的照射，固然可将低能态的原子激发到高能态上去，但它们在高能态上的时间只能维持 10^{-8} s 左右，然后就自发跃迁回到低能态来。以后人们发现有些元素如氦氟氩以及稀有元素钕 (Nd)、铬锰等，它们有特殊的亚稳态能级，也就是原子可在这种高能级上驻留较长的时间而不发生自发跃迁，这才为实现粒子反转提供了可能。例如 60 年初应用的红宝石激光器，是在 Al_2O_3 上掺杂有少量的铬，铬中的重要能级见示意图 9-25，其中有亚稳态能级 E_2 ，在最初平衡态时各能级的粒子数 $n_1 > n_2 > n_3$ ，当用波长为 5500 \AA 的黄绿光照射原子时，铬原子吸收这一波长的光子，从能级 E_1 跃迁到能级 E_3 ，但随后立即自发跃迁到能级 E_2 ，并能在这一能级上维持较长时间 (3×10^{-3} s)，这样，便可不断地把低能级上 (E_1) 的粒子“搬运”到能级 E_2 上来，最后达到了 $n_2 > n_1$ 。这样虽产生了激光，但还是短寿命的、微弱的，要达到实用目的，还要经过光谱振荡器使光子不断增殖，最后产生很强的位相相同的单色光。激光有很多应用，光导纤维（见第六节）就是其中一例。

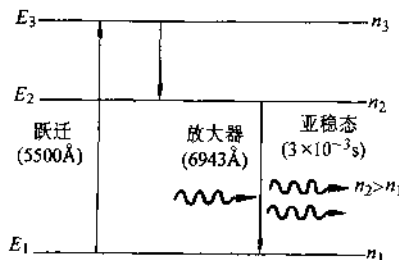


图 9-25 红宝石激光器中 Cr 的能级

第五节 材料的热学性能

材料的热学性能包括热容、热膨胀和热导等性能。

一、摩尔热容

摩尔热容是 1mol 的材料温度升高 1°C 或 1K 所需的热量。摩尔热容常以摩尔定压热容 c_p 或摩尔定容热容 c_v 表示, 实验指出, 任何材料在较高温度时 c_v 都趋于一个恒定值, $c_v = 3R = 25\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。只不过金属通常在室温以上其 c_v 就很快接近于 $3R$, 而陶瓷要在 1000°C 左右才趋于这一数值 (图 9-26)。只有在低温时材料的热容才很快地降低。将材料的热容除以其摩尔质量, 即为材料的比热容。如将摩尔热容看作一常数, $c_v = 25\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, Al 的摩尔质量为 $0.02698\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则计算的比热容为 $927\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 而实验测定值为 $913\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 两者十分接近, 一般金属都可这样估计。

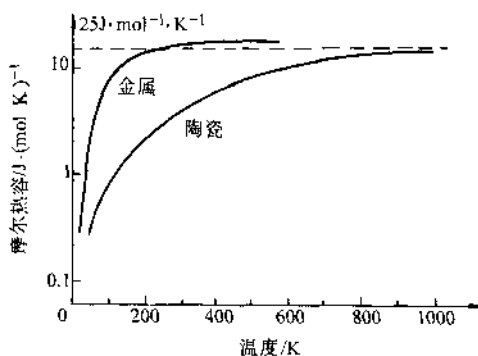


图 9-26 金属与陶瓷的摩尔热容和温度的关系

摩尔热容是个十分稳定的物理性能, 由图 9-26 可以看出, 不论是

导体金属还是绝缘体陶瓷, 在高温时它们的摩尔热容没有区别。材料的结构像位错密度、空位和晶粒大小都对它影响很小。

材料的热容或比热容理论比较复杂, 这里我们只用经典理论作简单解释。当晶体中原子作热振动时, 任一原子在偏离其平衡位置时都受到一回复力的作用, 回复力的大小与其位移成正比, $F = -Kx$, 因此可看作简谐运动。当一个原子作简谐运动, 也会使相邻原子偏离其平衡位置, 这种振动像弹性波一样在晶体内传播。对每个原子, 如忽略自由电子对比热容的贡献, 其振动能量只是正离子的热振动造成, 我们把它看作一个谐振子, 晶体中如有 N 个原子, 则点阵能量就是 N 个谐振子能量的总和。简谐振子可作三维振动, 每个振动自由度的能量为 kT (位能 $\frac{1}{2}kT$ + 动能 $\frac{1}{2}kT$), 所以, 总的能量为

$$E = (3N)(kT) = 3NkT$$

照定义, 每摩尔定容热容 c_v 为

$$c_v = \frac{1}{n} \frac{dE}{dT} = 3 \frac{N}{n} k = 3N_A k = 3R$$

式中, k 是波尔兹曼常数; n 是摩尔数; N_A 是阿伏加德罗常数; R 是气体常数。这一关系通常称为杜隆-珀替定律。它预示任何固体的摩尔定容热容都是一常数, 而与物质的种类及温度无关, 这与高温下的实验结果是一致的。但是, 经典理论不能解释所测得的比热容下降现象, 以后德拜用量子理论作出更完善的解释, 这在固体物理课程中有详细阐述。

二、热膨胀

热膨胀是事物的客观规律, 怎样解释这一现象呢? 让我们以双原子模型作定性的讨论。

设两个原子中的一个固定在原点, 另一个原子的平衡位置为 r_0 , 如图 9-27 所示, 离开平衡位置的位移以 x 表示, 即位移后的位置为 $r=r_0+x$, 现在把两个原子相互作用的势能 $u(r)=u(r_0+x)$ 对 r_0 展开, 得

$$u(r)=u(r_0)\left\{\frac{du}{dr}\right\}_{r_0}+\frac{1}{2!}\left\{\frac{d^2u}{dr^2}\right\}_{r_0}x^2+\frac{1}{3!}\left\{\frac{d^3u}{dr^3}\right\}_{r_0}x^3+\cdots$$

其中第一项 $u(r_0)$ 为常数, 第二项为零, 故上式可写为

$$u(r)=u(r_0)+\frac{1}{2}\alpha x^2-\frac{1}{3}\beta x^3+\cdots$$

其中

$$\alpha=\left\{\frac{d^2u}{dr^2}\right\}_{r_0} \quad \beta=-\frac{1}{2}\left\{\frac{d^3u}{dr^3}\right\}_{r_0}$$

如略去上式中的 x^3 项及更高次项, 则相互作用势能为

$$u(r)=u(r_0)+\frac{1}{2}\alpha x^2$$

这时势能曲线是抛物线型的, 如图 9-27 中的虚线所示。在这种情况下, 原子围绕平衡位置作对称的简谐振动, 即原子振动的平均位置仍在原来的平衡位置 r_0 处, 因此时的势能曲线是对称的, 温度升高只能使振幅加大, 但在 r_0 两边的振幅恒相等, 即平均的平衡位置总在 r_0 处, 这样, 就不会产生热膨胀, 要解释热膨胀, 就不能略去 x^3 项, 即 $u(r)$ 应写为

$$u(r)=u(r_0)+\frac{1}{2}\alpha x^2-\frac{1}{3}\beta x^3$$

这时的势能曲线如图 9-27 中的实线所示, 是非对称的。可以看出原子振动时的平均位置就不再是平衡位置, 是随着温度的上升振动的增强而向右移动了, 即增大了两原子间的距离, 因而显示出热膨胀。这说明热膨胀现象是由于原子的非简

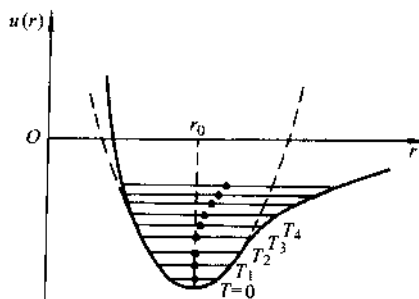


图 9-27 原子间相互作用的势能曲线

谐振动（因而是非线性振动）产生的。注意，在解释比热容的产生时，是把原子的热运动看作简谐振动来处理的。

由图 9-27 可以定性地看出，如原子间的结合能大，则势能曲线的能谷越低或势阱越深，热膨胀就越困难，给定温度下的热膨胀系数就越小。材料的熔点是结合能大小的标志，因此，熔点越高的金属，其线膨胀系数 α_l $\left(\alpha_l = \frac{1}{l} \frac{\Delta l}{\Delta T}\right)$ 就越小（图 9-28）。在图中还标出了 Sn 和 Si 的膨胀系数，它们远落在曲线的下方，这是因为 Si 和 Sn 都是由很强的共价键结合而成的。Si₃N₄、SiC 陶瓷膨胀系数也是很低的；相反，像结合键力弱的聚合物如聚乙烯等其膨胀系数就很大。

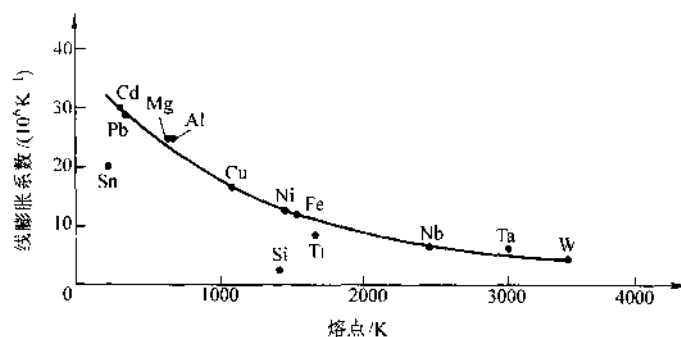


图 9-28 金属的线膨胀系数与其熔点的关系

三、导热性能

热导率 κ 是材料传热速率的度量， κ 用下式表达：

$$\kappa = \frac{Q}{A} = \lambda \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

λ 是在温度梯度 $\Delta T/\Delta x$ 下每秒钟通过截面积 A 传递热量 Q 的比例常数，上式与扩散第一定律相似，因此 λ 的意义和扩散系数 D 类似。

金属中热的传导主要靠自由电子，因此导热性和导电性有一定的关系

$$\frac{\kappa}{\sigma T} = L = 2.3 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2} \quad (9-15)$$

式中， σ 为电导率； L 为洛伦兹常数。金属中的点阵缺陷如空位位错、显微组织以及加工工艺也影响其导热性能，例如冷加工、固溶强化以及多相组织都会降低材料的导热性能。

在陶瓷和其他绝缘材料中，因为禁带的能隙太大，电子不能被激发到导带，因此不能靠电子导热，这时主要靠声子来导热。声子是晶格热振动时的量子化描述，在晶格的原子热振动时，其热能的吸收或传递都是靠一个个声子进行的，声子的能量为 hf ， f 为振动频率，因此许多陶瓷在高温时的导热性能有所改善。

与前两种材料相比，半导体的导热既依靠声子也依靠电子，低温时声子是热

能的主要载体，而在高温时由于半导体的能隙相对地要小些，电子容易获得足够的能量被激发到导带起传热作用，因此半导体在高温时其热导率显著增加。

第六节 功能材料举例

一、光导纤维

光纤通信装置的结构可大致如图 9-29 表示。

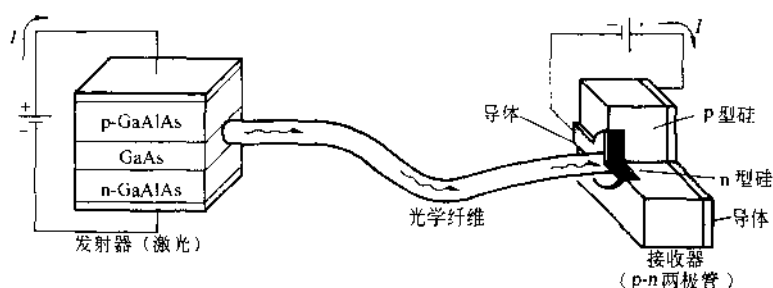


图 9-29 光纤通信装置示意图

为了传递与处理信息，所用的光应该是相干的和单色的，因此激光是产生光子的理想方法。所以，先要有个半导体激光器产生光信号。选用Ⅲ～ⅤA族元素构成半导体化合物如 GaAs、GaAlAs 和 InGaAsP 等，它们的能隙恰使发射的光子处于可见光谱范围。如图 9-29 所示的半导体装置，在加一电压后就可使价带的电子激发到导带，并在价带中留下空穴，当电子又返回价带并和空穴再结合时，就产生了一个能量与波长等同于 GaAs 能隙的光子，这个光子又可使导带中的电子产生受激辐射，于是产生了波长与第一个光子同相的光子，这个过程不断继续下去便造成放大的相干单色光束。在激光器的两端，一端是全反射的镜面，一端可容许少量的激光束透过，以便作为采集的光信号。

在激光源与接收器之间用光学玻璃纤维传输光信号，为使光纤能在长距离内有效地传输，要求玻璃必须非常透明，而且光不能有任何漏损。为了防止光的漏损，光纤由两层折射率不同的玻璃纤维组成。由物理学中我们知道，要使光束在光纤芯部造成全反射，芯部材料的折射率必须较高，才不会

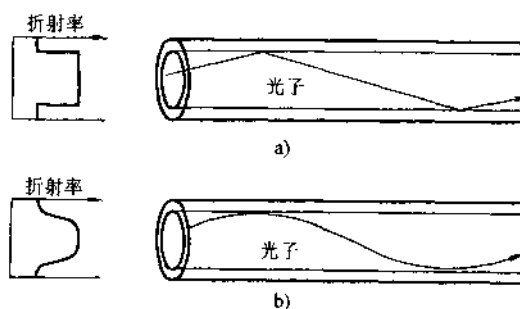


图 9-30 两层折射率不同的玻璃纤维

a) 界面上折射率有突变 b) 折射率平缓变化

使光折射进入外层光纤。但是,假如在两种玻璃的界面上折射率有突变时(图 9-30a),光束在纤维中的行进也有较多的剧烈转折,光束的传输路程要比光纤的实际长度大得多,这会使信号减弱也会产生失真。改进的办法是使界面上的折射率变化变得平缓些,因而光束行进时也是逐渐地改变方向,减少了转折,也就减少了实际的行进路程(图 9-30b)。在芯部纤维的表面上,掺以 B_2O_3 或 GeO_2 就可逐渐降低内表层的折射率。

光导纤维的光子束到达 p-n 结二极管时即变成电信号并被放大,这就是通信接收。目前光纤通信的无中继(无中继指信息传输过程中不需放大)距离一般为 30~70km,在长距离光纤通信中,要采用光纤放大器,或采用掺稀土杂质的石英光纤制作的光纤激光器,兼有放大作用,可以解决损耗问题。

二、磁性材料

各种材料的磁性能要求,定性地可用磁滞回线表示,如图 9-31 所示。

对变压器之类的软磁材料,要求有高的磁导率和高磁饱和强度,而磁滞损耗(正比于磁滞回线面积)和涡流损耗要小。一般的硅钢片成分是 Fe-3%Si,与纯铁相比,Si 增加了磁化强度也大大减小了涡流损耗,特别是硅钢片经过冷轧与再结晶退火后,形成了板织构 (100) [001],也就是钢片内的晶体 (100) [001] 与轧制方向平行,在铁中最易磁化的方向是 [001],因此当晶体按照这一特定的取向排列后,其相对磁导率 $\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0}$ 与晶体是任意取向相比,提高了约 30 倍。

但近年来这种类型的软磁材料最为突出的进展,就是制作金属玻璃薄片,叠加起来形成一个大铁心。在第六章中我们已经知道,金属液体快速冷凝后可形成非晶态,因此称为金属玻璃,材料的内部没有晶界没有位错,因为消除了晶体缺陷,磁畴只需在很小的外磁场下就

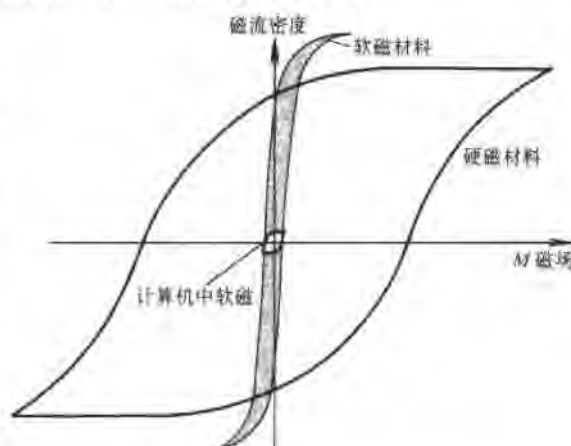


图 9-31 各种磁性材料的磁滞回线

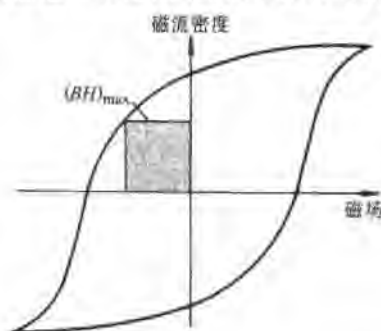


图 9-32 硬磁材料要求大的磁能积

可运动。用金属玻璃薄片制作的变压器铁心,其损耗只有硅钢片的 $1/3$ 。在美国已投入商业化生产(使用的材料为 Fe-10Si-8B),国内已试制有 50kVA 的变压器。

另一种类型的软磁材料是计算机中的磁盘和磁带。它们要求快速存储信息,因而磁饱和强度要低;又要求能快速去除信息,因而也要求低的剩磁和矫顽力。所以整个的磁滞回线呈小方形(图 9-31)。可用 $\text{Fe-w}_N, 81.5\%$ 合金或一些含铁的氧化物(称铁氧体)来制作。磁带就是在塑料带上蒸发或溅射这类磁性材料的粉末制成。

与软磁材料不同,硬磁材料要有高的剩磁、矫顽力和高的退磁能,它和磁滞回线的面积有关,通常以第二象限的磁能积 $(BH)_{\max}$ 来度量(图 9-32)。为了改善永久磁体的性能,应将材料处理成极细的晶粒,以至一个晶粒内只有一个磁畴,磁畴壁(又称布洛赫壁)没有了,磁畴间的界面就是晶界。磁畴只能通过转动改变其位向,但这比磁畴生长需要更大的能量。20 世纪 60 年代开始研制出第一代稀土永磁材料 SmCo_5 ,与以往的永磁材料相比具有最高的永磁性能,且用粉末冶金简单的生产方法。70 年代又生产出 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 。1983 年美通用电器公司生产出 Nb-Fe-B 合金,主要由 $\text{Nb}_2\text{-Fe}_{14}\text{-B}$ 相、富 Nb 相和富 B 相组成。其中 $\text{Nb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 是磁性能的主要来源,其体积分数通常为 $85\%\sim 90\%$,其磁能积 $(BH)_{\max}$ 达 $400\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$,由于原材料丰富,价格低廉,不含稀缺的钴,所以这种被视为第三代的稀土永磁材料,得到了迅速发展。 $\text{Nb}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 有高的永磁性能是与其正方结构有关,像 $\alpha\text{-Fe}$ 是立方结构,其磁矩方向容易改变,而正方结构的磁矩容易被固定在一个最有利的方向。

小 结

热力学温度为零度时,费密能对应着一个最高能量水平,在此能量以下的所有能级都被电子填满,而在此以上的所有能级都没有被电子占据。当 $T\rightarrow 0$ 时,费密能对应着只有一半电子填充的能级。在费密能以下的各个能级,电子基本上是填满的,而在费密能以上的各个能级基本上是空的。温度虽影响电子跃迁,但电子由基本填满能级过渡到基本上空的能级状态,只是在一很小的能量范围内变化着,温度并不改变费密能的位置。

导体、绝缘体和半导体决定于价带与导带间的能隙大小。金属是导体,因为其价带与导带之间没有能隙,费密能的位置就在价带与导带的分界线上。金刚石是绝缘体,其价带与导带间的能隙很大 $E_g=5.4\text{eV}$,其费密能的位置在禁带的中央。一般 $E_g>2\text{eV}$ 就为绝缘体, $E_g<2\text{eV}$ 的则为半导体。

在本征半导体中导带的电子完全来自价带,故其电子浓度等于空穴浓度。其电导率随温度成指数关系升高,而金属的电导率随温度的升高而下降。掺杂半导

体的优点是电导率更易控制,对温度的变化不敏感,一般使其在平台温度范围工作。由于掺有杂质元素,其电子浓度或空穴浓度(视掺杂元素而定)可以独立改变。对掺杂半导体,其电导率不受能隙控制,而是被施主能值 E_d 或受主能值 E_a 控制。

当材料内的电子壳层完全被电子填满时,各电子的轨道磁矩与自旋磁矩都互相抵消,这类物质就不可能有磁性,在外磁场作用下为抗磁体。多数物质虽然内部电子壳层被填满,但外壳层具有未配对的电子,其轨道磁矩和自旋磁矩没有抵消,在外磁场下表现为顺磁体。只有少数物质才具有铁磁性(Fe、Co、Ni 和 Gd),它必须同时具备两个条件:①内电子层未填满(3d 或 4f);②内层电子交换位置时的交换能为负值。

铁磁体内部由许多小磁畴构成。每个磁畴内电子的自旋磁矩方向皆相同,以适应交换能最低的状态。在外磁场作用下磁畴壁移动,使磁矩方向逐渐接近外磁场方向,最后磁畴完全转向外磁场方向,以至达到饱和。磁畴壁难以运动的材料是硬磁材料,磁畴壁易运动的材料为软磁材料。位错与第二相的界面是阻碍磁畴壁运动的主要因素。

材料的价带与导带间的能隙大小决定了对光的吸收与透过特性。绝缘体能隙 E_g 很大,光子的能量不足以激发电子进入导带,对光线不吸收因而是透明的。由此可知,金属是不透明的,半导体则决定于施主或受主的能级和入射光的波长。产生激光的必要条件是受激辐射的几率大于吸收几率,这只有在一定物质中具有特殊的亚稳态能级时才可实现。

摩尔定容热容是十分稳定的物理性能,几乎与材料的结构无关,而热膨胀则决定于结合键的强弱和键能的大小。金属的导热依靠自由电子,陶瓷和其他绝缘材料的导热依靠声子,在半导体中这两者对导热均有贡献。

习 题

1. 已知锗室温下的电导率 $\sigma = 2\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 锗的点阵常数 $5.6575 \times 10^{-10} \text{m}$, 利用表 9-2 给的数据, 又电荷 $q = 1.6 \times 10^{-19} \text{C}$, 试求:

- (1) 锗在 20°C 时的载流子数。
- (2) 锗价带中的电子被激发到导带的百分数。

2. 要使硅在平台区获得电导率为 $10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 需要多少载流子? 需要多少 Sb 原子加入到 Si 中?

3. 在用 P 掺杂硅的 n 型半导体中, 费密能向上移动 0.1eV , 问电子于室温被热激活到导带的几率是多少?

4. 仿照图 9-14, 对第二组过渡族元素 Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd, 原子序数从 39 到 46, 给出其 4d 层电子结构, 并写出对应的玻尔磁子数。

5. 计算纯铁的饱和磁化值 M_s 和饱和磁感应值 B_s , M_s 单位以 A/m 计, B_s 单位以 T (特斯

拉) 计。 α -Fe 点阵常数 $a=0.287\text{nm}$ 。

6. 通过计算说明: 金刚石对可见光是透明的, 而半导体硅对可见光是不透明的。

7. 计算铁的比热容。并将计算值与实测值 ($440\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}\text{K}^{-1}$) 作比较。

8. --铝铸件在 660°C 凝固, 在此温度下铸件原长为 250mm , 试问冷至室温时铸件长为多少? 要保持铸件尺寸不变, 该铸模应如何设计 (铝的线膨胀系数为 $25 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$)?

参 考 文 献

- 1 Anderson J C, leaver K D, Rawling R D, Alexander J M. Materials science. Chapman and Hall Ltd. 4th Ed, 1990
- 2 Askeland D R. The science and Engineering of Materials. wadsworth Inc, 2nd Ed. 1990
- 3 Van Vlack L H Elements of Materials science and Engineering. Addison-wesley Publishing Company. 5th Ed, 1985
- 4 Shackelford J F. Introduction to Materials science for Engineers. Macmillan publishing company. 2nd. Ed, 1988

第十章 材料概论

第一节 金属材料

一、碳钢与微合金化钢

普通碳素钢在钢铁生产中占有很大的比例。在美国,据报道碳钢约占钢的产量 85%。而在我国要占 90%以上。碳钢的成本低廉,可以进行铸造、压力加工、切削,而且可以通过热处理使其力学性能在很宽的范围内变化。虽然碳钢的抗大气腐蚀能力较差,但它可以进行表面处理得到保护。没有一种其他工程材料能够像普通碳素钢这样在如此低廉的价格下提供如此良好的综合性能。从本质上讲,世界上各高度工业化国家确实仍然生活在“铁器时代”,并且在可以预见的将来仍然如此。

所以,实际上普通碳钢是头等重要的工程材料。普通碳钢的用途是多种多样的。普通碳钢的主要品种有薄板、带钢、棒材、线材、管材、型钢、锻件、中厚板和铸件。

碳钢按质量和用途分为普通碳素结构钢,优质碳素结构钢和碳素工具钢三大类。对普通碳素钢,主要要求保证力学性能,如表 10-1。牌号用 Q+数字表示, Q 为屈服强度的拼音字首, Q 后面的数字即代表屈服强度值。若牌号后面标注字母 A、B、C、D,则表示钢材质量等级不同,含 S、P 量依次降低,而钢材质量是依次提高的。如在牌号后标注字母为“F”则为沸腾钢,标注“b”为半镇静钢,不标“F”或“b”者为镇静钢。普通碳素结构钢一般不经过热处理,在供应状态下直接使用。

对优质碳素结构钢,要求同时保证化学成分和力学性能。其牌号是采用两位数字表示钢中平均 $w_c \times 10000$ 的。例如 45 钢中平均 w_c 为 0.45%; 08 钢则表示钢中平均 w_c 为 0.08%, 见表 10-2。优质碳素结构钢主要用于制造机器零件,多数是要经过热处理以提高力学性能。根据碳含量的不同,有不同用途。08、08F、10、10F 钢,塑性韧性高,具有优良的冷成形性能和焊接性能,常冷轧成薄板,用于制作汽车车身,仪表外壳等; 15、20、25 钢用于制作尺寸较小、负荷较轻、表面要求耐磨、心部强度要求不高的渗碳零件如活塞销等; 30、35、40、45、50 钢多数经过淬火+高温回火处理,具有良好的综合力学性能,即得到强度与塑性、韧性的最佳配合,汽车拖拉机中很多零件用中碳钢制造,如曲轴、连杆、传动轴等,另

外,如机床主轴小齿轮等;55、65钢,则用于制造各种弹簧等,通常淬火+中温回火或经冷变形,获得较高的弹性极限或屈服强度。

碳素工具钢的牌号用T+数字表示,其中T为碳字的汉语拼音字首,数字表示钢中的平均 $w_c \times 1000$,例如T8、T10分别表示钢中平均 $w_c 0.80\%$ 和 1.0% 的碳素工具钢,若为优质碳素工具钢,则在钢号最后附以“A”字,例如T12A等。碳素工具钢一般经淬火+低温回火处理,硬度HRC不小于60~62,用于尺寸较小要求耐磨的刀具、模具和量具等。常用碳素工具钢的牌号、成分、热处理和用途列于表10-3中。

表 10-1 普通碳素结构钢的力学性能 (GB/T700—1988)

牌 号	等 级	拉 伸 试 验												冲击试验		
		屈服点 σ_s /MPa						抗拉强度 σ_b MPa	伸长率 δ_5 (%)						V型冲 击吸 收功 /J (纵向)	
		钢材厚度 (直径) /mm							钢材厚度 (直径) /mm							
		≤ 16	>16 ~ 40	>40 ~ 60	>60 ~ 100	>100 ~ 150	>150		≤ 16	>16 ~ 40	>40 ~ 60	>60 ~ 100	>100 ~ 150	>150		
		不 小 于							不 小 于							温度 /°C
Q195	—	(195)	(185)	—	—	—	—	315~390	33	32	—	—	—	—	—	—
Q215	A	215	205	195	185	175	165	335~410	31	30	29	28	27	26	—	—
	B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	27
Q235	A	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	C	235	225	215	205	195	185	375~460	26	25	24	23	22	21	20	27
	D	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
Q255	A	255	245	235	225	215	205	410~510	24	23	22	21	20	19	—	—
	B	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20	27
Q275	—	275	265	255	245	235	225	490~610	20	19	18	17	16	15	—	—

表 10-2 优质碳素结构钢的力学性能 (GB/T699—1988)

牌 号	试样毛坯尺寸 /mm	推荐热处理/°C			力 学 性 能					钢材交货状态硬度 HBS	
		正火	淬火	回火	σ_b /MPa	σ_s /MPa	δ_5 (%)	ψ (%)	A_K /J	不 大 于	
					不 小 于					未热处理	退火钢
08F	25	930			295	175	35	60		131	
10F	25	930			315	185	33	55		137	
08	25	930			325	195	33	60		131	
10	25	930			335	205	31	55		137	
15	25	920			375	225	27	55		143	

(续)

牌号	试样毛坯尺寸/mm	推荐热处理/°C			力学性能					钢材交货状态硬度 HBS	
		退火	淬火	回火	σ_b	σ_s	δ_5	ψ	A_k	不大于	
					/MPa	/MPa	(%)	(%)	/J		
					不小于					未热处理	退火钢
20	25	910			410	245	25	55		156	
25	25	900	870	600	450	275	23	50	71	170	
30	25	880	860	600	490	295	21	50	63	179	
35	25	870	850	600	530	315	20	45	35	197	
40	25	860	840	600	570	335	19	45	47	217	187
45	25	850	840	600	600	355	16	40	39	229	197
50	25	830	830	600	630	375	14	40	31	241	207
55	25	820	820	600	645	380	13	35		255	217
60	25	810			675	400	12	35		255	229
65	25	810			695	410	10	30		255	229

表 10-3 常用碳素工具钢的牌号、成分、热处理和用途 (GB/T1298-1986)

钢号	化学成分 w_B (%)					热 处 理					应用举例
						淬 火			回 火		
	C	Mn	Si	S	P	温度 /°C	冷却 介质	硬度 HRC (不 小于)	温度 /°C	硬度 HRC (不 小于)	
T7	0.65~0.74			≤0.030	≤0.035	800~820	水	62	180~200	60~62	制造承受振动与冲击载 荷、要求较高韧性的工具, 如凿子、锻造用模、各种锤 子、木工工具、石钻(软岩 石用)等
T7A	0.65~0.74			≤0.020	≤0.030	800~820	水	62	180~200	60~62	
T8	0.75~0.84			≤0.030	≤0.035	780~800	水	62	180~200	60~62	
T8A	0.75~0.84	≤ 0.40	≤ 0.35	≤0.020	≤0.030	780~800	水	62	180~200	60~62	
T10	0.95~1.04			≤0.030	≤0.035	760~780	水, 油	62	180~200	60~62	制造不受突然振动、在 刃口上要求有少许韧性的 工具,如刨刀、冲模、丝锥、 板牙、手锯锯条、卡尺等
T10A	0.95~1.04			≤0.020	≤0.030	760~780	水, 油	62	180~200	60~62	
T12	1.15~1.24			≤0.030	≤0.035	760~780	水, 油	62	180~200	60~62	
T12A	1.15~1.24			≤0.020	≤0.030	760~780	水, 油	62	180~200	60~62	

微合金化钢是近二、三十年来钢铁生产中的最重要成就。在普通碳钢中只要加入极少量（一般小于 0.1% 质量分数）的强碳化物形成元素如 Nb、Ti、V，或者加入少量的 Al，形成 AlN，再配合以控制轧制工艺，就可用低成本生产出屈服强度为 350~550MPa，并具有良好韧性的低碳钢（ w_c 0.05%~0.1%）。微合金化钢可使原来低碳钢的屈服强度有成倍地提高。其强化的原因主要来自三个方面：①晶粒的细化。通过控制轧制的微合金化钢，可使铁素体晶粒尺寸细化到 5~10 μm ，即相当于 ASTM 晶粒度 10~12 级。按照霍尔-佩奇公式 $\sigma_s = \sigma_0 + k_d d^{-1/2}$ ，如低碳钢为极粗晶粒， $d = 0.25\text{mm}$ ， $d^{-1/2} = 2 \times 10^{-2}\text{mm}^{-1/2}$ ， $\sigma_s \approx 100\text{MPa}$ ；如 $d = 0.0025\text{mm}$ ， $d^{-1/2} = 20 \times 10^{-2}\text{mm}^{-1/2}$ ， σ_s 就可提高到 500MPa 左右；②亚晶强化。除了晶粒细化是强化的主要来源外，在晶粒内还产生许多细小的亚晶，也对钢的强度有重要贡献；③碳化物或氮化物自奥氏体或铁素体内产生的沉淀强化。图 10-1 表示晶粒尺寸对 C-Mn-Nb 钢屈服强度的影响，并可看出碳化物的沉淀强化，即 NbC 对强度的贡献约 100MPa。由于晶粒很细，相当于这种强度级别的韧性也是很好的。

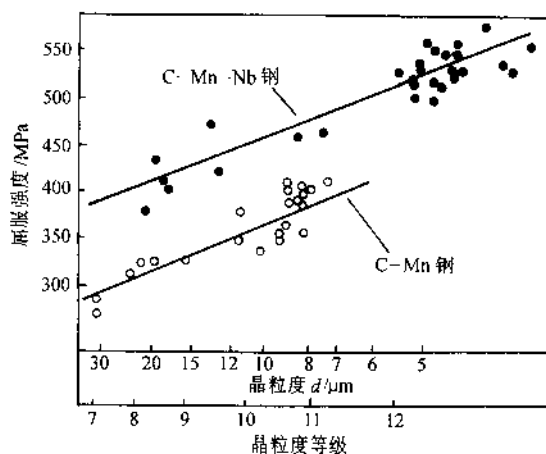


图 10-1 晶粒尺寸对 C-Mn-Nb 钢屈服强度的影响

经控制轧制的微合金化钢为什么能产生极细的晶粒和亚

晶呢？当加入少量的 Nb (Ti 或 V)，在热轧前将钢锭均热时，NbC 是完全溶解于奥氏体内的，热轧时随着温度的降低，它们从奥氏体中析出。在热轧的最初阶段，奥氏体一面变形一面迅速再结晶，变形中析出的碳、氮化物阻止再结晶的奥氏体晶粒的长大。继而，将钢坯停轧一段时间，待温度降至奥氏体已不能进行再结晶时，再使其继续变形。原则上讲，普通碳钢也可以这样做，但奥氏体不能再结晶的温度已很低，这时变形相当困难。而 NbC (TiC 或 Vc) 有强烈的阻碍再结晶作用，致使在比较高的温度 (900℃ 以上) 奥氏体就不能再结晶了。这时早已再结晶的奥氏体晶粒遂变成薄饼状，这大大增加了奥氏体的界面面积，与此同时，扁平的奥氏体晶粒内还产生了许多变形带。当控制终轧的温度被限制在 $\gamma + \alpha$ 两相区时，铁素体晶核既可在扁平的奥氏体晶界上产生，也可在奥氏体晶粒内部的变形带上产生。如果终轧后再以较快速度冷却，便可得到非常细小的铁素体晶粒。

二、合金钢

合金元素对钢性能的影响表现在如下方面：

1) 在结构钢与工具钢中, 合金元素的主要作用首先是增加钢的淬透性。碳钢在水中淬火时, 直径为 20mm 的试棒中心只能得到 50% 马氏体。当不能淬成马氏体而形成其他非马氏体产物时 (如贝氏体、铁素体+珠光体), 即使回火到相同硬度, 钢的屈服强度、塑性和韧性都显著降低。因此, 凡重要的结构零件都选用合金钢。对形状复杂的零件和工具, 为了减少淬火变形与开裂, 需要在缓和的冷却介质中进行, 如油、硝酸盐等, 也可选用合金钢。粗略地说, 在含碳量相同并保证完全淬透的情况下, 各种合金钢的常规力学性能 (σ_s 、 σ_b 、 δ 、 ψ 、 A_K) 均大致相同。这表示决定钢性能的第一位因素是组织, 其次才是合金成分, 合金成分首先是通过改变组织起作用的。至于合金元素的自身作用, 相对地说其影响是第二位的。图 10-2 表示几种典型的合金钢与普通碳钢力学性能的比较。在淬火与 200 °C 回火的条件下, 合金钢的强度普遍较普通碳钢高一些; 而在相同抗拉强度下, 含 Mo 的钢的韧性则显著地高于普通碳钢, 这主要是因为含 Mo 的钢在回火时, 在马氏体板条界面上不容易形成连续的碳化物薄膜, 碳化物膜的存在是对钢的韧性不利的。

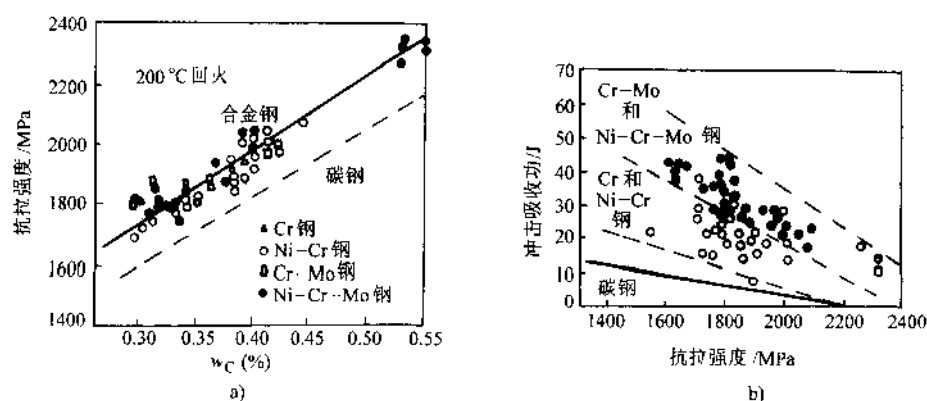


图 10-2 合金钢与碳钢力学性能比较 (淬火+200 °C 回火)

a) 抗拉强度 b) 冲击韧性

2) 合金元素对钢性能的第二影响, 表现在有高的回火抗力, 即在较高的回火温度下仍能保持高的硬度与强度, 这对工具钢与超高强度结构钢是重要的。作为切削刀具, 要求硬度 $>60\text{HRC}$, 可是碳素工具钢在回火温度 180 °C 以上时硬度便急剧降低, 而含大量 W 或 Mo 的高速钢, 能在 600 °C 回火温度仍能保持硬度在 60HRC 以上, 因此高速切削的刀具便要采用高速钢。再如超高强度钢 300M (AISI 标准) 就是在 40CrNiMo 的基础上添加 w_{Si} 为 1.6%, Si 阻碍了马氏体回火第二阶段残余奥氏体的分解以及 ϵ 碳化物向渗碳体的转变, 因而能于较高的回火温度下保持高强度并具有更好的韧性。

3) 在高合金钢中常利用碳化物或金属间化合物的沉淀强化来提高钢的强度或

硬度。例如钢中常加入一定量的 Mo 或 V, 于高温回火时析出极细的 Mo_2C 或 VC, 产生沉淀强化作用。碳化物析出时硬度不但不降低反有升高, 这称之为二次硬化现象, 如图 10-3 所示。这在高强度结构钢与模具钢中都有应用。另外, 像具有很高强度 (σ_s 可达 2000MPa)、良好的加工成形和焊接性能的马氏体时效钢, 它的含碳量很低, 不能藉碳化物强化, 只能依靠金属间化合物产生强化, 该钢含有大量的 Ni、Mo、Ti 等元素, 在回火过程中析出极细的金属间化合物 Ni_3Mo 、 Ni_3Ti 等, 它们的尺寸与一般合金钢中析出的碳化物相比, 要小一个数量级, 这是该钢具有高韧性的一个重要原因。在时效前钢的屈服强度只 700~800MPa, 而时效 (在 400~500 °C 范围回火) 后的屈服强度竟可提高 2 倍多。合金元素产生的沉淀强化作用是合金元素对钢性能影响的第三个重要方面。

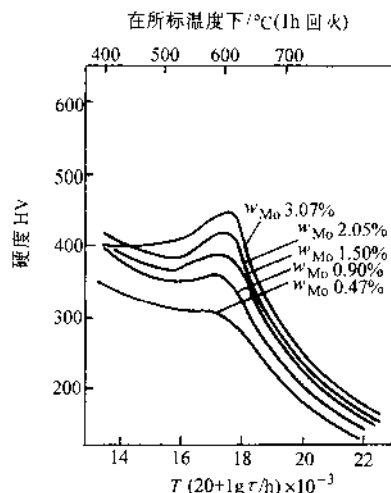


图 10-3 Mo 在 $w_c 0.1\%$ 钢淬火回火中的沉淀强化作用

另外, 合金元素改变了碳钢的平衡组织,

使在室温下能获得单一的铁素体组织、奥氏体组织或者是铁素体-奥氏体组织, 这赋予了碳钢所不能具有的特殊性能, 如良好的低温性能、耐热性能、抗腐蚀性能和耐磨性能等。这里要补充说明, 材料的抗腐蚀性能并不主要决定于组织, 而主要取决于合金成分。要使钢能抵抗水气和氧化性介质中腐蚀, 钢中必须加入 $w_{Cr} 13\%$ 。不锈钢中有各种组织类型, 主要是基于对工艺性能 (如冷变形性能、焊接性能) 和强度的要求而设计的。

三、有色金属

习惯上将钢铁材料称为黑色金属, 钢铁以外的金属及合金都称为有色金属, 同时把密度低于 $4.5 \text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 的金属称为轻金属。现在, 轻金属铝和钛及其合金在工业上占有越来越重要的地位。我们只要将它们的力学性能和钢作一比较, 便很容易看出这点。从表 10-4 中可知, 尽管钢有很高的弹性模量和屈服强度, 但铝和钛合金的比刚度和比强度并不亚于钢甚至超过它。

表 10-4 结构轻合金的力学性能

合金	$\rho / (\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3})$	E / GPa	σ_s / MPa	E / ρ	$E^{1/2} / \rho$	$E^{1/3} / \rho$	σ_s / ρ	蠕变温度/°C
铝合金	2.7	71	25~600	26	3.1	1.5	9~220	150~250
镁合金	1.7	45	70~270	25	4.0	2.1	41~160	150~250
钛合金	4.5	120	170~1280	27	2.4	1.1	38~280	400~600
钢	7.9	210	220~1600	27	1.8	0.75	28~200	400~600

注: E/ρ 、 $E^{1/2}/\rho$ 、 $E^{1/3}/\rho$ 分别表示拉棒、梁和板的抗弯比刚度。

下面我们就铝合金及钛合金作一简要介绍。

1. 铝合金

由于铝合金有高的比强度和比刚度，耐大气腐蚀，良好的工艺性能和高导电导热性能，所以铝合金主要应用在：①建筑结构工业，如框架、面板、顶篷等；

②容器和包装工业；③电气工业；

④运输及航空工业。铝合金按生产工艺可分为变形、铸造和烧结

铝合金；如按热处理能否使之强化来划分，则可分为非热处理和

热处理的合金。非热处理的合金以 Al-Mg 合金为代表，热处理合

金以 Al-Cu 合金为代表。

从 Al-Mg 合金状态图来看

(图 10-4)，Mg 在 Al 中可以有很大的溶解度，最高可达 w_{Mg}

17.4%，室温下有 w_{Mg} 1.4%。本来

可以利用溶解度的变化得到过饱

和固溶体，然后产生沉淀强化，但

是 Al-Mg 合金不能像 Al-Cu 合金那样产生强的沉淀强化作用。对 Al-Mg 合金

只能应用固溶强化和加工硬化两种方法。商业上的 Al-Mg 合金含 Mg 量最高可达

w_{Mg} 5.5%，当加热到 450℃ 以上形成单相 α 固溶体，再缓慢冷却时于 275℃ 以下

应该析出 β 相 (Mg_5Al_8)，但因温度低，Mg 和 Al 原子的扩散速度慢，只要稍快的

冷速就可抑制 β 相的析出，在室温下就可得到单相的过饱和 α 固溶体。其固溶强化的

程度与 α 过饱和度有关，也与溶质和基体原子的错配度有关。理论上预测固溶强化

对屈服强度的贡献为

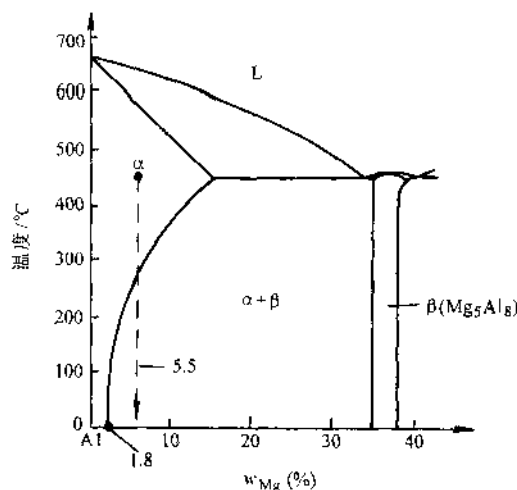


图 10-4 Al-Mg 合金 (富铝端) 相图

是 Al-Mg 合金不能像 Al-Cu 合金那样产生强的沉淀强化作用。对 Al-Mg 合金只能应用固溶强化和加工硬化两种方法。商业上的 Al-Mg 合金含 Mg 量最高可达 w_{Mg} 5.5%，当加热到 450℃ 以上形成单相 α 固溶体，再缓慢冷却时于 275℃ 以下应该析出 β 相 (Mg_5Al_8)，但因温度低，Mg 和 Al 原子的扩散速度慢，只要稍快的冷速就可抑制 β 相的析出，在室温下就可得到单相的过饱和 α 固溶体。其固溶强化的程度与 α 过饱和度有关，也与溶质和基体原子的错配度有关。理论上预测固溶强化对屈服强度的贡献为

$$\sigma_s \propto \epsilon_s^{3/2} c^{1/2} \quad (10-1)$$

式中， ϵ_s 为溶质与溶剂原子尺寸的错配度； c 为溶质原子的含量。对 Al-Mg 合金，当 Mg 含量为 w_{Mg} 1.5%，退火条件下合金的屈服强度为 55MPa (没有过饱和)；当 Mg 含量 w_{Mg} 5.5% 时，因过饱和产生的固溶强化，其屈服强度为 160MPa。在 Al-Mg 合金中还常附加冷变形引起的加工硬化，其对屈服强度的贡献为

$$\sigma_s \propto \epsilon^n \quad (10-2)$$

式中， ϵ 为变形量； n 是变形指数，对铝合金 n 在 1/6~1/3 之间。对含 w_{Mg} 5.5% 的 Al-Mg 合金，可因冷变形再使屈服强度提高一倍。

多数的高强度铝合金都是通过热处理产生沉淀强化的。它们的热处理都是先经过高温固溶处理，然后快速淬火得到过饱和单相固溶体，继而进行自然时效(室温)

或人工时效(150℃~180℃)。在时效过程中形成 GP 区或介稳定的中间过渡相,它们的尺寸很小并与基体保持共格关系,位错通过它们时只能切过或者是刚刚可以绕过,这时可获得最高强度。

随着时效时间的增长或温度的升高,第二相粗化质点间距增加(图 10-5),强度迅速降低。从静强度看,最佳的强化效果在质点间距小于 100nm 时。Al-Cu 合金淬火时效时,析出相的演变过程及质点间距的变化如图 10-5 所示。当析出相 θ' 的质点间距达 1 μm 时,照奥罗万公式计算位错绕过时所需克服的阻力 $\tau = \frac{Gb}{L}$ 已很小,所以过度时效的铝合金强度已降低很多。

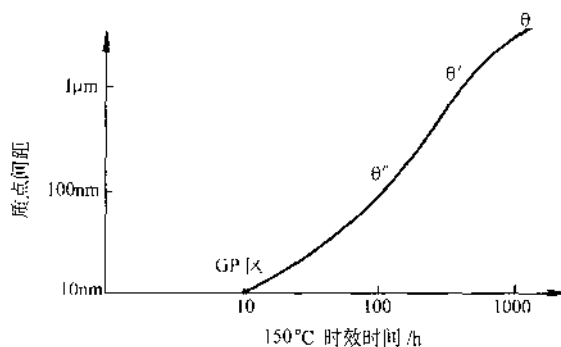


图 10-5 Al-Cu 合金淬火时效的质点间距
随时效时间的变化

2. 钛合金

钛合金自 1952 年开始应用于航空发动机的压缩机叶片及轮盘。到 1958 年波音 707 投入使用时只用 80kg 的钛合金;但 10 年之后,当使用波音 747 时,钛合金的用量已达 3850kg 了。钛合金的生产正以每年 7% 的增长率递增,它主要应用于航空和化工两大部门。要了解钛合金的基本特性,以下几个方面是值得注意的:

(1) 纯钛在室温下为密排六方结构 如第八章所述, HCP 结构滑移系少,通常是较脆的,但纯钛在室温下可进行冷轧,其厚度减缩率可超过 90% 而不出明显裂纹。钛塑性较好与两个因素有关,其一是轴比小 $c/a=1.587$, 因此钛的主要滑移面不是 (0001), 因基面的面间距不是最大的, 这样, 滑移阻力就不是最小的。钛的主要滑移面是 $\{10\bar{1}0\}$ 棱柱面和 $\{10\bar{1}1\}$ 棱锥面, (0001) 基面也参与变形, 因此, 它与 Zn、Mg、Ca 相比有效的滑移系统增多了。另一个因素是钛中孪晶变形也占了相当大的比例, 它要比 Zn、Mg、Ca 中的孪晶对变形的贡献大得多。

(2) 与体心立方金属相比, 纯钛没有冷脆现象 倘若钛及其合金精细地去除杂质(主要是氧), 在极低温度下仍具有较好的塑性, 可用作液氢燃料(-253℃)的容器, 它在宇航工业中已成为标准型的压力容器材料, 因为它的比强度几乎是铝合金和不锈钢的两倍。

(3) 有较高的高温强度 钛合金的工作温度已可达 550℃, 而铝合金只能使用在 200℃ 以下。

(4) 高的耐蚀性能 因钛很易与氧生成稳定的氧化薄膜, 因此在很多的环境

介质中钛合金比铝合金、不锈钢和铜合金有更高的腐蚀抗力。

(5) 纯钛有同素异构转变 在 883°C 以上为体心立方, 称 β 结构; 在 883°C 以下为密排六方, 称 α 结构。在钛中加入合金元素, 有的起稳定 α 相作用, 有的起稳定 β 相作用。最常用的钛合金 Ti-6Al-4V 是 $\alpha+\beta$ 两相结构, 淬火后有马氏体转变 (称 α' 马氏体)。但淬火后的强化远不如钢中马氏体。许多合金都可有马氏体转变, 唯独钢中马氏体获得了最大的强化效果。(请思考为什么铁-碳合金马氏体可获得很显著的强化效果。)

四、铸铁

铸铁的使用量仅次于钢, 在发达的资本主义国家, 铸铁与钢的比例约为 $(0.3 \sim 0.4) : 1$ 。我国的机械制造业中, 铸铁与钢的比值为 $0.46 : 1$ 。在有些行业铸铁的使用量超过钢, 如机床厂铸铁用量占 80% , 柴油机厂铸铁的用量占 $60\% \sim 70\%$ 。在国外早在 20 世纪 30 年代就使用了孕育铸铁曲轴, 50 年代初进而应用了球墨铸铁, 70 年代初用球铁代替中碳钢制造连杆, 80 年代初用奥氏体-贝氏体球墨铸铁代替了传统的合金渗碳钢生产汽车后桥齿轮。国内也有些厂家的变速箱齿轮用铸铁制造。

铸铁可简单看成 Fe-Si-C 三元合金。铸铁的结晶过程可以按 Fe-Fe₃C 相图进行, 也可按 Fe-C 相图进行, 或者是高温时按 Fe-C 相图, 低温时按 Fe-Fe₃C 相图。当完全按照 Fe-Fe₃C 相图进行结晶时就得到白口铸铁。当石墨以独立的相组成物存在时则为灰铸铁或球墨铸铁。铸铁中的碳可以渗碳体的形式也可以石墨的形式存在, 这取决于热力学和动力学两方面的因素。从热力学上看石墨是更稳定的相, 从动力学上看形成渗碳体更容易。我们可以通过调整化学成分和冷却速度来得到具有不同组织的铸铁。

从力学性能看, 铸铁的硬度和抗压强度取决于基体组织, 和钢差不多; 而铸铁的抗拉强度和塑性韧性, 则主要取决于石墨的形状数量及分布。当铸铁中的石墨呈粗片状时, 在片的尖端造成严重的应力集中, 使铸铁的抗拉强度很低, 塑性 δ 只有 0.5% 。所以, 铸铁的发展始终着眼于首先改变石墨的形状数量及分布, 以提高其力学性能。

为了改善普通灰铸铁的强度与塑性, 最初是从减少铸铁的碳含量并加入少量的硅铁粉作为变质剂 (孕育剂), 使获得细小的片状石墨以及基体为珠光体组织。平均来说, 可使灰铸铁的抗拉强度由 150MPa 提高到 300MPa , 并能在较宽的铸件截面尺寸内获得均匀一致的组织与性能。经过孕育或变质处理的铸铁叫孕育铸铁。

孕育铸铁虽然提高了强度, 但塑性韧性仍然很低, 而且在汽车、农业机械上常遇到一些截面薄、形状复杂, 在工作中又要承受冲击振动的零件, 这些零件只适宜用铸造法生产。如用铸钢, 其铸造性能差, 价格又贵。于是人们在铸造生产

中，用调整成分和控制冷速的办法第一步先得到白口铸铁，然后进行石墨化退火处理，使渗碳体分解形成团絮状石墨，使塑性有很大的提高，这种铸铁称为可锻铸铁。这是习惯上的叫法，并非这种铸铁真正可以锻造。

可锻铸铁对原材料的成分要求严格，需要较多的废钢，生产周期长，要制作尺寸大的铸铁件也有困难。所以，在铸铁生产技术上最大的飞跃是用一般生产灰铸铁的方法，使在铸态下就直接获得球状石墨，工艺既简单又可得到最佳的力学性能。在大致普通的灰铸铁成分范围，但要求低的硫磷含量，在铁液中加入一定的球化剂（促使石墨形成球状）和墨化剂（促使形成石墨晶核），便可得到球墨铸铁。在石墨形成球状之后，我们还可以用热处理改变基体，使性能进一步改善。现今生产的球铁水平，已可使抗拉强度达到 900MPa，伸长率为 2% 左右。铸铁组织如图 10-6 所示。

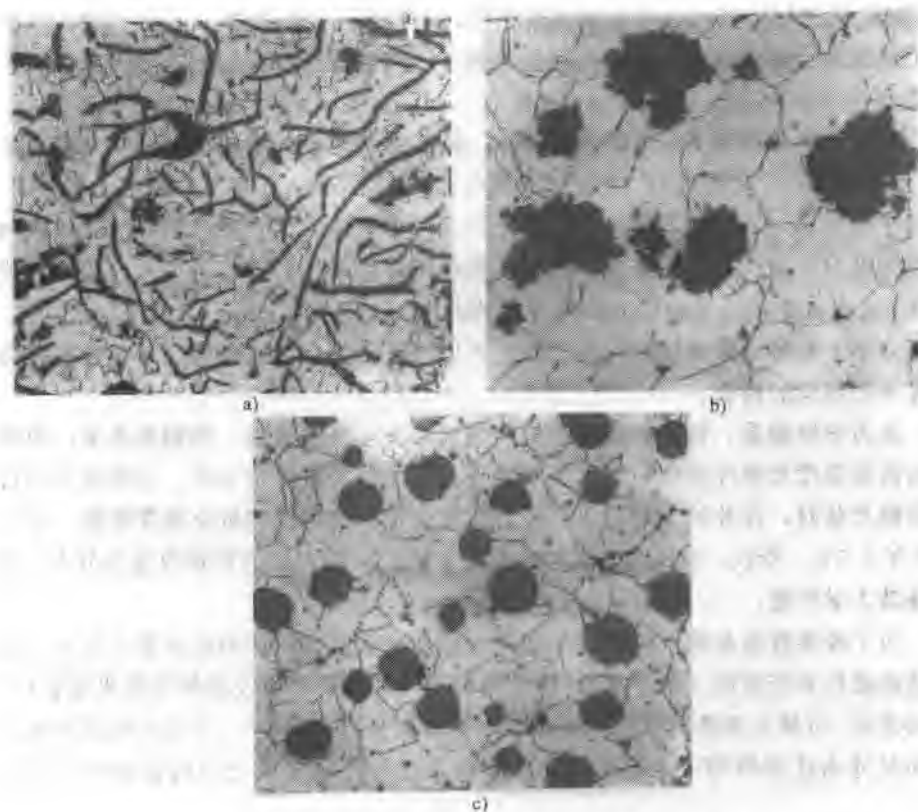


图 10-6 铸铁组织

a) 普通灰铸铁 b) 可锻铸铁 c) 球墨铸铁

第二节 高分子材料

一、高分子材料的强度与韧性

第一章里我们曾谈到材料的结构包含着四个层次：原子结构、结合键、原子的排列形式和组织。高分子材料的结构最能充分体现材料结构的涵义。高分子材料的结构首先是指分子链的结构，这包括主干链上的原子键合如 C-C 键、C-O 键、Si-O 键，以及苯环结构等和侧基上不同的原子团如 H、Cl、CH₃ 等；在主干链上除共价结合外，线型大分子链之间是范德瓦耳键，还可能有氢键及不同程度的交联，造成了热塑性、热固性和橡胶不同类型的材料。其次，是指分子链的构象，它表示分子链段的柔顺程度，在宏观上表现为材料是否容易变形以及变形强化的能力。再者，高分子材料可以是无定形的如热固性塑料和橡胶，也可以是部分结晶型的，如聚乙烯、聚酰胺（尼龙）等。高分子材料可以通过不同单体的聚合形成单相或两相“合金”，这叫做共聚或者共混^①，不同的共聚或共混就形成了所谓不同的组织。

高分子材料与金属、陶瓷相比，其强度和弹性模量很低。可是，从其结合键的特性来看，似乎不大容易理解其断裂机制。因为在主干链上是强的共价键，虽然链状分子之间是弱的范德瓦耳键及氢键，在外力作用下，二次键容易破坏，因而产生分子链之间的滑动，也可能改变了链的构象，造成了材料的屈服与变形；但是，要使主干链上的键合破坏，应是需要很大力的。比如使一个碳-碳键断裂所需的力为 $3 \sim 4 \cdot 10^{-9} \text{N}$ ，单位面积 (1cm^2) 上可能有的分子链数目约为 5×10^{14} ，粗略估计聚合物的理论强度为 $15 \sim 20 \text{GPa}$ 。可是，聚乙烯的实际强度一般只有 0.03GPa ，而理论强度估计为 19GPa ，也就是说，其实际强度要比理论强度低两个数量级。现在，人们发现，要使聚合物达到最高强度，大分子链应该平行伸展并紧密排列起来。事实上，已经从许多聚合物中制备出高强度高模量的纤维，它们具有这种结构特征。比如尼龙丝的拉拔，可通过定向排列造成显著的强化（见第三章第四节）。欲使聚合物强度进一步提高，使其接近理论强度，生产上已树立了两个典型情况：一种是刚性的，不溶、不熔的石墨纤维，它可以达到很高的取向程度和分子有序，具有很高的弹性模量，在航空航天部门中用作复合材料（见第四节）；另一种则是柔性的低熔点和可溶的聚乙烯。聚乙烯分子的截面小，是达到高强度的一个理想分子。但聚乙烯结晶时容易形成折叠链形态，即使将聚合物分子排列得完全单轴取向，充分拉伸后在微晶表面仍有显著的链折叠，这将大大降

① 在分子物理或化学中，把不同单体聚合形成单相的“合金”叫共聚，把形成两相的“合金”叫共混。

低纤维强度。尽管如此,像聚乙烯、尼龙、涤纶等柔性高分子是有可能整齐排列起来的,例如,聚乙烯的凝胶纺丝技术取得了重大突破。凝胶纺丝选用超高相对分子质量(相对分子质量在百万以上)的聚合物,在稀溶液中纺丝,尽量降低分子链的缠结,然后将纺制的凝胶纤维拉伸至近理论强度,强度已达到 $2\sim 6\text{GPa}$,比普通聚乙烯的强度提高约200倍。但是这类高强度纤维的耐热性并不高,蠕变抗力还是很低的。

塑料的耐热性能差,通用的热塑性塑料其连续的使用温度在 100°C 以下,工程塑料的使用温度多数在 $100\sim 150^\circ\text{C}$ 之间。要想显著地提高塑料的耐热性能,还必须从根本上改变分子链的结构入手。例如,人们首先把芳香环直接引入到主链上,合成了聚苯使分子链的刚性大大提高,常用的代表是聚砜(150°C)、聚醚砜(180°C)。继而,人们又合成带芳香环的聚合物,使分子链的刚性进一步提高,聚酰亚胺(PI)是最突出的一个例子。它不溶于溶剂,耐热性和抗氧化性都很好,连续工作温度可达 260°C 。与此相平行的,人们将主链上的C-C键(键能为 $3.5\times 10^2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)改为Si-O键(键能为 $4.5\times 10^2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),不仅键能高而且柔性大、弹性好,这就产生了有机硅的聚合物,其使用温度范围在 $-80\sim 250^\circ\text{C}$ 之间。与此相类似的是采用含氟的有机物,F-C键的键能也高,且氟原子体积小,使大分子链间排列紧密,分子间的作用力增强。

很多聚合物的韧性都是低的。在热塑性塑料中,随着强度的依次提高,如从聚乙烯到聚丙烯、聚氯乙烯,聚苯乙烯,其韧性也相应地越来越低。在热固性塑料中,由于强烈地交联形成网络结构,虽然强度弹性模量较高,但是塑性韧性降低得更剧烈。因此使塑料增韧是使聚合物高性能化的一个重要方面。改进聚合物韧性的一个最成功的方法就是橡胶增韧,即将少量橡胶($5\%\sim 20\%$)分散在硬质的塑料基体中,使材料得到高的断裂伸长率和冲击韧性。在第三章第四节中我们已经知道了丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)的优异性能。其实,橡胶增韧的方法在塑料改性中带有相当的普遍意义。用橡胶使聚苯乙烯、聚丙烯和聚氯乙烯以及热固性的环氧树脂等,都可获得有效地增韧。事实上,早在ABS出现之前已有橡胶增韧的称为高冲击性能的聚苯乙烯(简称HIPS)。实现橡胶增韧要求橡胶的玻璃化温度尽可能地低,橡胶冷到玻璃化温度以下就急剧变脆了。图10-7表示HIPS和PS缺口冲击韧度的对比。可以看出,

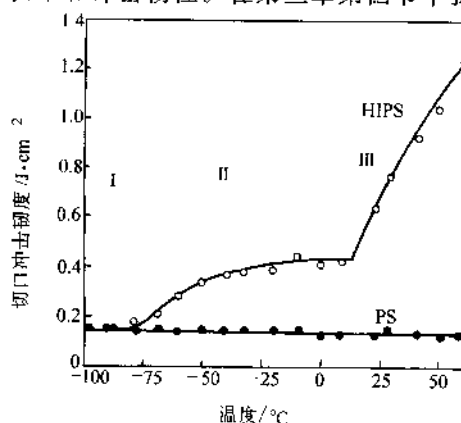


图10-7 HIPS的冲击韧度与温度的关系

这种增韧只能保持到不是太低的温度，另外要求橡胶以细微的粒子分布在塑料的基体中，形成两相结构。关于橡胶增韧的机理，有的人认为是使橡胶张开撕裂需要消耗大量的能量，也有人认为是橡胶粒子阻碍了银纹的增长，使银纹不易扩展为裂纹。在 HIPS 中橡胶粒子直径在 $2\sim 10\mu\text{m}$ 之间，粒子尺寸过小，不能增加韧性。按照橡胶增韧的思路，近年来人们又提出用耐热的热塑性工程塑料，如聚醚砜、聚醚亚胺等使环氧树脂增韧，这些增韧剂加到环氧树脂中，同样能形成颗粒第二相，并且不影响环氧树脂的模量与耐热性。

二、工程塑料与橡胶

1. 工程塑料

据统计，日本 1990 年生产了 1265 万 t 塑料，其中热固性塑料为 205 万 t，热塑性塑料为 1060 万 t。在热塑性塑料的生产中，当然通用塑料占很大比例，如聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯并称为四大通用塑料，它和我们的日常生活用品有着密切的关系。但是，塑料真正能在工程上用作结构零件的数量并不多，一般把工作应力大于 50MPa，连续工作温度能超过 100℃ 以上的塑料，称为工程塑料。

通常把聚酰胺（尼龙）、聚碳酸酯、聚甲醛、聚苯醚和热塑性聚酯称为五大工程塑料。尼龙在产量及品种上均居工程塑料之首，尼龙的高强度和耐磨性是其力学性能的主要特点。但易吸收水分因此降低强度并影响尺寸稳定性，尼龙的这一特性在热塑性塑料中，大概是唯一的例外，新品种的尼龙已克服了这一缺点。聚碳酸酯是工程塑料中韧性最好的，而且可见光的透过率达 90%，连续使用温度可达 $135\sim 145^\circ\text{C}$ ，它正取代玻璃和有机玻璃作飞机挡风夹层和天窗盖，美波音 747 客机每架飞机的用量就近 2t。聚甲醛的弹性模量最高，并有高的硬度，低的摩擦系数和良好的耐疲劳性能，是塑料中力学性能最接近金属的品种之一，适用于制造精密小齿轮和轴承轴套。聚苯醚的硬度比前三种工程塑料都高，它的热膨胀系数在塑料中是最小的，接近于金属，而且蠕变量很小，是耐热的工程塑料。

在原先传统的工程塑料基础上，又发展出许多聚合物合金，这都是经过共聚或共混后改性产生的。如 ABS 现用量很大，它在美国汽车工业应用占首位并用于管材，而在日本则主要用于家用电器，如电风扇、洗衣机、纺织机械等。1976 年美国杜邦公司研制出新型的叫做超韧尼龙，其冲击韧性超过了工程塑料中韧性最好的聚碳酸酯，并保持了尼龙的耐化学性、耐磨性和尺寸稳定性。

在新型的工程塑料中，还有一些满足特殊物理化学性能要求的，它是金属和陶瓷材料无法取代的。如 B-2 隐形轰炸机要逃避雷达的跟踪，就采用了聚醚亚胺和其他高性能的合成树脂为基材，芳香族聚酰胺纤维及碳纤维增强的复合材料以及高分子涂料等，这些材料对雷达波和红外线吸收，从而使雷达无法探测。再如宇宙飞船在返回大气层时表面温度可达 5000°C ，必须采用足够厚度的多层隔热高

分子材料，高温使外层起火燃烧，但燃烧只能一层层地慢慢进行，由于材料的隔热性能良好，最后只要剩余的未燃部分保留一定厚度，宇宙飞船就可安全着陆。

2. 橡胶

要实现橡胶弹性，在分子链结构上通常要具备以下条件：①分子链是一些内旋转比较容易的、柔性大的分子；②分子间的作用力较弱；③要不易结晶或结晶度很小；④要求适当的交联；⑤要有高相对分子质量，显示宽的高弹性温度范围 $T_g \sim T_f$ 。（ T_g 为玻璃化温度， T_f 为出现粘流温度）。条件①、②是保证高分子容易变形；条件③、④是要保证只发生弹性变形不出现永久变形；条件⑤则是保证橡胶有足够宽的使用温度范围。

橡胶容易在日光曝晒，特别是在紫外线的照射下失去弹性。这主要是大分子链在辐射线作用下破坏了碳键的共价结合，使长的大分子链断成一些短的小分子链，这种作用叫降解。因此，在橡胶生产中除了加约 $w,4\%$ 产生交联外，还加入大量的炭黑（约为生胶重量的 $1/3$ ），炭黑作为光屏蔽剂，使光降解只发生在轮胎表面，而内部仍能保持很好的弹性。另外，炭黑也使轮胎的强度与耐磨性提高了。橡胶还要考虑空气中的氧化作用，特别是在辐射线下产生臭氧，使氧更具有活性。氧和硫一样都能使碳双键破坏产生交联，氧使交联过度，橡胶就渐渐失去弹性。因此，橡胶中还需加入抗氧剂。

橡胶有通用橡胶和特种橡胶两大类。通用橡胶中有丁苯橡胶、异戊橡胶、乙丙橡胶等。丁苯橡胶是丁二烯与聚苯乙烯的合成物，它的耐老化和耐磨性能均优于天然橡胶；异戊橡胶与天然橡胶的化学结构与物理性能相似，也称合成天然橡胶。特种橡胶有耐热、耐蚀、耐低温等特殊性能，如氟、硅橡胶等。

第三节 工程结构陶瓷材料

工程中应用的陶瓷材料种类很多，如玻璃水泥、混凝土、磨料、瓷器砖石、高温耐火材料以及电介质的绝缘材料、非金属的磁性材料等。近十几年来，特别是一些陶瓷材料用来制作柴油发动机及燃气轮机上的一些结构零件和刀具，代替了金属材料，更是令人瞩目。这些材料就其化学组成来说，是金属（或类金属）与非金属之间形成的化合物，这些化合物之间的结合是离子键或共价键。例如， Al_2O_3 主要是离子键结合的化合物， SiC 是共价键结合的化合物。这些化合物有些呈结晶态如 MgO 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 和 SiC 、 Si_3N_4 等，有的则呈非晶态如玻璃，但是玻璃中也可加入适当的形核催化剂并经一定的热处理，使之变为主要由晶体组成的微晶玻璃或玻璃陶瓷。

由于陶瓷材料的原子结合是离子键或共价键，即使是晶体陶瓷，它也与金属晶体有很大的不同。首先是晶体结构较复杂，原子排列不紧密，配位数较低；其

次是硬度高,难以变形(对于玻璃,当加热到 T_g 以上的一定温度,由于粘度急剧降低,可以加工成各种形状)。另外,由于不像金属有大量的自由电子,它们一般是不导电的绝缘体且透明,化学稳定性很高。但是,正因为陶瓷是金属(或类金属)与非金属之间的化合物,化合物的结构与性能多变,所以有半导体陶瓷、不透明的陶瓷等。

晶体陶瓷按结构可分为离子晶体型和共价晶体型两大类。从实际应用的工程陶瓷来看,对离子晶体型的主要要熟悉 NaCl 型 (MgO 、 CaO)、 CaF_2 型 (ZrO_2) 和 Al_2O_3 这三种类型的结构;而对共价结合的晶体,要熟悉金刚石、SiC 和高温 SiO_2 的结构。这些晶体结构的基本特点,我们在第二章里已学习过了。

现在我们来讨论晶体陶瓷的结构与其力学性能的关系。

晶体陶瓷是最硬的固体材料,像刚玉 (Al_2O_3)、碳化硅 (SiC) 甚至金刚石 (C) 都被用作磨料,它们可作切削工具,砂轮等,几乎可加工一切物品甚至玻璃,尽管玻璃自身也是很硬的。为了比较,表 10-5 列出纯金属、合金和陶瓷的硬度。硬度一律经过归一化处理,以 H/E 表示。硬度和材料的屈服强度大致有以下关系 $H \approx 3\sigma_s$ 。在第一栏中列出的纯金属,其硬度和屈服强度都是很低的,平均水平 H/E 为 1×10^{-3} ;在第二栏中,纯金属经过合金化与热处理后,其硬度与强度有相当大的提高, H/E 的平均水平提高了一个数量级,即 1×10^{-2} ;但第三栏中给出的即使是未合金化的陶瓷,其硬度也远比金属合金高得多。从根本上说,这是由结合键的本性决定的。在共价键和离子键结合的晶体中,位错运动要克服很大的点阵摩擦阻力,也就是有很高的派-纳力,因为电子只是局部地而且是有方向地集中在很小区域,位错通过时要破坏共价键,而共价键的结合强度是很高的。但金属键中大量自由电子所产生的键合并非是局部性的,位错的运动对电子-金属离子的结合影响不大,所以位错在金属中运动的派-纳力都很小(当然,位错在非密积排列的平面上运动,派-纳力要大些,这对金属和各种晶体陶瓷都是相似的,但结合键本身产生的对派-纳力的影响始终是第一位的),这就导致了金属的固有特性是软的,而晶体陶瓷的固有特性是硬的。晶体陶瓷的屈服强度约 $E/30$,而金属(纯金属)的屈服强度只有 $E/10^3$ 左右。就是说,晶体陶瓷的屈服强度大约为 5GPa,这一数值很高且因为陶瓷的抗拉强度(断裂强度)很低,所以一般只能用金刚石压入表面,测量其硬度来估计。

表 10-5 纯金属、合金和陶瓷的归一化硬度

纯金属	H/E	合金	H/E	陶瓷	H/E
铜	1.2×10^{-3}	黄铜	9×10^{-3}	金刚石	1.5×10^{-1}
铝	1.5×10^{-3}	Al- $w_{Cu}4\%$	1.5×10^{-2}	氧化铝	4×10^{-2}
镍	9×10^{-4}	不锈钢	6×10^{-3}	氧化锆	6×10^{-2}
铁	9×10^{-4}	低合金钢	1.5×10^{-2}	碳化硅	6×10^{-2}
平均	1×10^{-3}	平均	1×10^{-2}	平均	8×10^{-2}

金属材料在一般情况下（如不考虑腐蚀缺口等因素）其屈服强度都低于断裂强度，而陶瓷材料却相反，其断裂强度远低于其屈服强度。这是因为陶瓷材料内部总含有裂纹，并且对裂纹很敏感，一个很小的裂纹尺寸就可使其断裂强度降低很多，就很易脆断。衡量材料脆断倾向的性能是断裂韧性 K_{Ic} （见第八章）。断裂韧性是含有有一定裂纹尺寸时材料断裂强度的度量，也是在给定应力下材料抵抗裂纹扩展而不断裂的能力。与塑性较好的金属相比，陶瓷的断裂韧性大约只有金属的 1/15。陶瓷材料制作时内部已含有裂纹，生产陶瓷的方法主要是将粉末压制烧结成一定形状，在烧结过程中总会残留一定数量的气孔（图 10-8）。冷却或热循环时引起的热应力也能产生小裂纹，甚至在制备后的陶瓷也可在潮湿大气或水中因腐蚀作用或在磨损中产生表面裂纹。

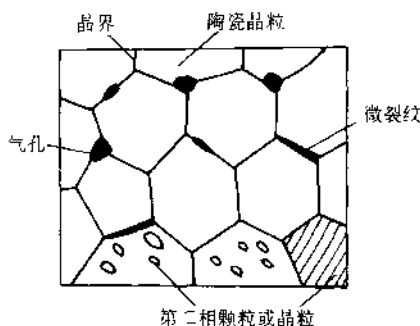


图 10-8 工程陶瓷组织示意图

设计中结构陶瓷的强度，决定于其低的断裂韧性值和它含的裂纹尺寸，假如试件中最长的裂纹尺寸为 $2a_m$ ，则其抗拉强度 σ_{TS}

$$\sigma_{TS} = \frac{K_{Ic}}{\sqrt{\pi a_m}}$$

一些工程陶瓷的抗拉强度约为钢的一半，在 200MPa 左右， K_{Ic} 值一般为 $2\text{MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ 。这样，工程陶瓷中所容许的最长裂纹长度为 $60\mu\text{m}$ ，这和原来粉末颗粒尺寸是同一数量级，而粉末烧结时残存的空隙大小也大致和一裂纹长度相当。所以，是陶瓷材料中的裂纹长度（确切地说，是存在的最大裂纹长度）决定了它的抗拉强度或断裂强度。像陶土、砖石这些材料的抗拉强度更低，只 20MPa 左右，这说明它们内部含有的最大裂纹尺寸约几个毫米；而水泥和混凝土的强度就更低，只 2MPa 左右，它们内部中的既存裂纹已达厘米级了。

陶瓷的低断裂韧性是其固有性能，断裂韧性的大小和裂纹尖端的塑性变形区域大小有关，塑性区越大裂纹扩展所消耗的功越大，断裂韧性就高。而塑性区的大小又取决于材料的屈服强度，如上所述，陶瓷材料的屈服强度是很高的，即使是在裂纹尖端附近也是很难塑性变形的，因此塑性区很小，裂纹扩展几乎不消耗塑性变形功这样，必然造成陶瓷低的断裂韧性。

提高了陶瓷的断裂韧性，也就提高了陶瓷的抗拉强度或断裂强度。为了提高陶瓷的断裂韧性，工程上有两种主要方法：相变增韧和纤维增韧。后一种方法我们在复合材料中再介绍。

工程中常采用使 ZrO_2 部分稳定的陶瓷材料使之相变增韧, 加入的稳定剂可以是 CaO 、 MgO 、 Y_2O_3 等。现在我们来讨论相变增韧的原理。 ZrO_2 - CaO 状态图如图 10-9 所示。纯 ZrO_2 在 1000°C 左右可由

正方结构变成单斜结构, 有较大的体积膨胀, 是一种类似钢铁材料中的马氏体相变, 所不同的是, 钢中马氏体是非平衡相, 而单斜 ZrO_2 是平衡相。如加入足够数量 (如 20% 摩尔分数) 的 CaO , 可使 ZrO_2 完全稳定化, 得到单一的立方相, 从高温到室温没有任何转变。这种完全稳定的 ZrO_2 没有实用价值。但如果 CaO 的数量控制严格, 使其加热到高温处于立方相和正方相的两相区, 而且利用立方相 ZrO_2 有溶解度变化, 比如给定成分中的 CaO 为 12% ~ 15% (摩尔分数) 在加热到 $1600 \sim 1700^\circ\text{C}$ 时可能为单一立方相 (所举的成分-温度范围不一定准确, 只是为了理解增韧原理作出的设定), 然后快速冷至如 1400°C , 在这一温度下保温时效, 析出细小颗粒的正方相。按照相图在室温下, 应该没有正方相, 而是单斜相, 但如果控制高温析出的正方相尺寸, 其尺寸越小发生单斜相马氏体的转变点就越低。将高温正方相保持到室温, 是实现相变增韧的必要条件。这样, 我们期望得到的组织如图 10-10 所示。在不受外力作用时, 其组织为正方相 ZrO_2 颗粒分布在立方相 ZrO_2 的基体上。在外力作用下, 裂纹尖端的应力集中和三向拉应力, 会使裂纹尖端的正方相变为单斜相。这种转变叫做应力诱发马氏体。发生这种转变时, 一方面由于裂纹尖端储存的弹性能转化为马氏体相变时所消耗的功, 使裂纹尖端的应力集中松弛下来, 从而使裂纹停止扩展或扩展缓慢; 另一方面, 正方相转变为单斜相时将发生体积膨胀, 使周围的基体受到压缩, 这也会促使裂纹闭合或缓慢扩展, 这两方面的因素都会使陶瓷的断裂韧性增加。部分稳定 ZrO_2 陶瓷的韧性可达 $9\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 这个数值已很接近铸铁和淬火高碳钢了。

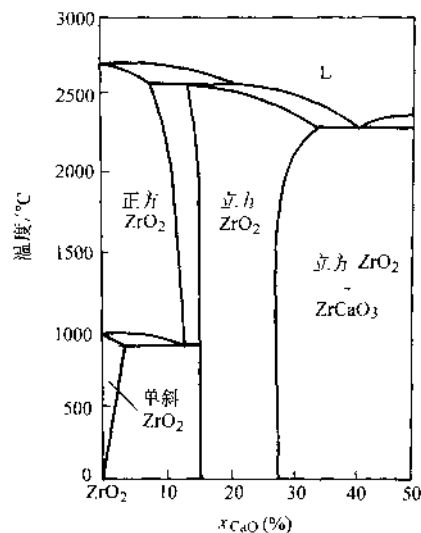


图 10-9 ZrO_2 - CaO 相图

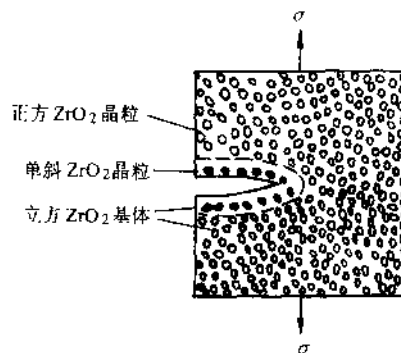


图 10-10 用 ZrO_2 相变增韧示意图

第四节 复合材料

在工程上复合材料常比高分子和陶瓷材料应用得更多更广，因为它把两种材料结合在一起，发挥了各自的长处，又在一定程度上克服了它们固有的弱点。例如，玻璃或碳纤维有高弹性模量和高强度，而塑料有好的塑性容易加工成型，把这两者结合起来就产生了玻璃钢或碳纤维增强的复合材料；陶瓷材料（碳化物或氧化物）硬度高，耐磨性能好，可是不易加工成型，将它们用金属粘合（通过烧结）起来，即形成硬质合金，这是金属与陶瓷的复合。

按材料的形状，复合材料可分成三类：颗粒状、纤维状和层片状。例如混凝土可算作颗粒状的复合材料，它是水泥和砂石的混合物；胶合板即为层片状的复合材料。纤维状复合材料又常把基体分为塑料基体、金属基体和陶瓷基体三种类型。颗粒状复合材料的性能是各向同性的；纤维状复合材料可以是各向同性的，也可以是各向异性的，这取决于纤维的长短与分布；而层片状复合材料总是各向异性的。

本节重点介绍纤维状复合材料。

一、纤维增强作用

将强的刚硬的纤维与塑性较好的基体复合在一起，可使材料具有很好的力学性能，如高的强度、刚度、（特别是比强度，比刚度）、疲劳抗力等。在纤维增强的复合材料中，纤维承受了绝大部分外载荷，而基体只是将外力传递给纤维，并保持一定的塑性和韧性。就纤维的长度而言，可以有连续的长纤维和不连续的短纤维两种，而不连续的短纤维又可能是定向排列的或者是任意排列的，这三种纤维排列的示意图见图 10-11，它们对力学性能的影响也是不一样的。这里我们只以连续长纤维为代表，讨论纤维增强的作用。这里分如下两种情况：

1. 载荷平行于纤维

如纤维与基体间结合得很牢固，纤维与基体的伸长量必相等，即 $\epsilon_f = \epsilon_m = \epsilon_c$ ，这是等应变情形。（ ϵ 的下脚标 f 表示纤维， m 表示基体， c 表示整个复合材料，下面 σ_f 、 E_f 、 σ_m 、 E_m 等均是类似。）而纤维与基体各自承受的应力为 $\sigma_f = E_f \epsilon_f = E_f \epsilon_c$ ， $\sigma_m = E_m \epsilon_m = E_m \epsilon_c$ ，因为 $E_f \gg E_m$ ，比如玻璃纤维的弹性模量是环氧或聚酯的 10 倍，可

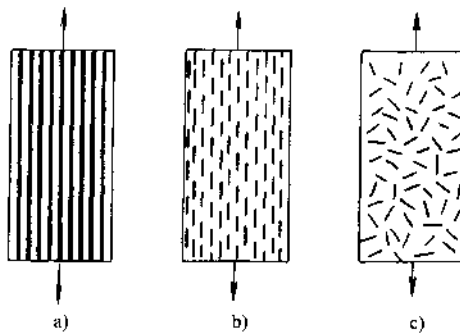


图 10-11 三种纤维增强的复合材料

a) 连续单向长纤维 b) 定向排列的不连续纤维 c) 任意位向的不连续纤维

知纤维中的应力总是远大于基体中的应力。

复合材料受外力 F_c , 分别由纤维和基体承担, $F_c = F_f + F_m$, $\sigma_c A_c = \sigma_f A_f + \sigma_m A_m$, 或写为 $\sigma_c = \sigma_f \frac{A_f}{A_c} + \sigma_m \frac{A_m}{A_c}$ 。

因为 $A_c = A_f + A_m$, 均匀截面中面积比等于体积比。

所以
$$\sigma_c = \sigma_f V_f + \sigma_m V_m = \sigma_f V_f + \sigma_m (1 - V_f) \quad (10-3)$$

即
$$E_c \epsilon_c = E_f \epsilon_f V_f + E_m \epsilon_m V_m$$

$$E_c = E_f V_f + E_m V_m = E_f V_f + E_m (1 - V_f) \quad (10-4)$$

由式 (10-3)、式 (10-4) 可知, 当载荷平行于纤维时, 其强度与弹性模量是服从混合定则的。

由纤维承担载荷的分量为

$$\frac{F_f}{F_c} = \frac{\sigma_f V_f}{\sigma_f V_f + \sigma_m (1 - V_f)} = \frac{E_f V_f}{E_f V_f + E_m (1 - V_f)} \quad (10-5)$$

可知纤维所承担的载荷大小取决于两个因素: E_f/E_m 和纤维体积分数 V_f , 这种关系表示于图 10-12 中。对塑料基的复合材料, 通常 $(E_f/E_m) > 10$, 这样, 即使纤维体积分数为 20%, 由纤维承担的载荷也达 70% 以上。虽然纤维承担的总载荷随其体积分数增加, 但圆柱形纤维理论上排列的体积分数只能到 90% 左右, 实际上只能达到 80%, 超过此极限, 基

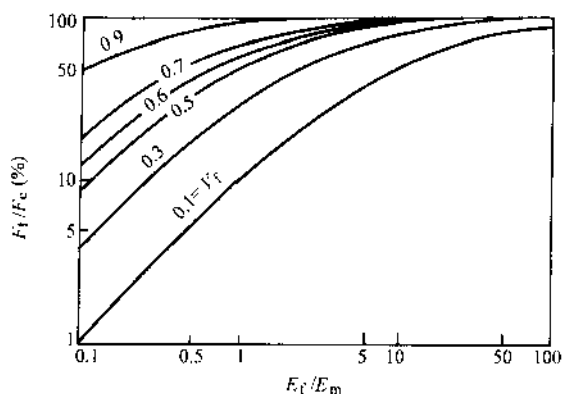


图 10-12 载荷平行于纤维时纤维承担的载荷
取决于 E_f/E_m 和 V_f

体就不再能浸润纤维。因此, 用混合定则估计复合材料的强度与弹性模量总是比实际测定值高, 要打 20% 的折扣才符合纤维在高体积分数的情况。

还应看到, 只有纤维体积分数超过一临界值时才能实现纤维增强, 这时复合材料的抗拉强度大于基体的抗拉强度。因为 $\sigma_c^{TS} = \sigma_f^{TS} V_f + \sigma_m^{TS} (1 - V_f)$, 当纤维断裂时基体的应力为 σ_m^{TS} , 当 $\sigma_c^{TS} = \sigma_m^{TS}$ 时, $V_f = V_c$, 由此, 临界体积分数为

$$V_c = \frac{\sigma_m^{TS} - \sigma_m^i}{\sigma_f^{TS} - \sigma_m^i}$$

复合材料的抗拉强度随纤维体积分数的变化, 如图 10-13 所示, 在环氧树脂基

体中用玻璃纤维、碳纤维或硼纤维，其临界体积分数为 2%~3%，通常应用的纤维体积都远大于此数值。

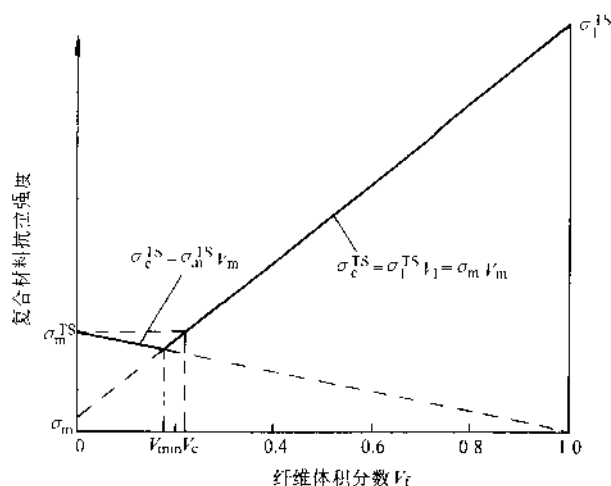


图 10-13 材料抗拉强度与纤维体积分数的关系

2. 载荷垂直于纤维

在这种情况下，应变不再相等，复合材料的总应变等于纤维与基体各自产生的应变之和。而纤维与基体中的应力是相等的，所以，这是等应力情况。

$$\epsilon_c = \epsilon_m V_m + \epsilon_f V_f$$

$$\frac{\sigma}{E_c} = \frac{\sigma_m}{E_m} V_m + \frac{\sigma_f}{E_f} V_f \quad (10-6)$$

因为

$$\sigma_c = \sigma_m = \sigma_f$$

$$\frac{1}{E_c} = \frac{V_m}{E_m} + \frac{V_f}{E_f} \quad (10-7)$$

$$E_c = \frac{E_m E_f}{V_m E_f + V_f E_m} \quad (10-8)$$

由式(10-8)可知，当载荷垂直于纤维时，用高弹性模量的纤维并不能有效地起到增强作用，而是基体的弹性模量起主要作用，除非纤维体积分数很高，才产生较大的强化效果。图 10-14 表示 E 类玻璃纤维增强环氧树脂，载荷平行于纤维（等应变）和载荷垂直于纤维（等应力），这两种情况的弹

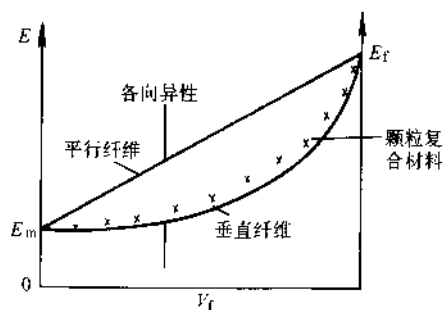


图 10-14 复合材料的弹性模量与体积分数的关系

性模量与纤维体积分数的关系。

由上面讨论的两种情况，可得出结论：对单向排列的连续纤维，其力学性能明显地有各向异性，当载荷平行于纤维时力学性能最高，而载荷垂直于纤维时力学性能最低。无论是金属基体还是塑料基体的复合材料都有此特性。

二、纤维增韧概念

在树脂基或金属基复合材料中，纤维的弹性模量 E_f 远大于基体的弹性模量 E_m ，即 E_f/E_m 很高，而陶瓷基材料的 E_f/E_m 很低。例如，树脂基的复合材料，即使用弹性模量较低的玻璃纤维，其 E_f/E_m 比值约为 30，金属基的 B-Al（即用硼纤维增强 Al），其 $E_f/E_m = 5 \sim 6$ ，而用 SiC 晶须增强 Al_2O_3 的陶瓷基复合材料（SiC- Al_2O_3 ），其 E_f/E_m 只有 2 左右，这说明在陶瓷基复合材料中纤维增强的作用不是太显著了。其次，在金属基或热塑性塑料基体的材料中，基体的断裂应变总大于纤维。金属基材料的断裂应变 $\epsilon_f > 10\%$ ，而多数聚合物的断裂应变在 $3\% \sim 5\%$ 之间，对这两类复合材料，通常看到纤维先发生断裂，是纤维断裂控制着整个复合材料的断裂过程。但是，对陶瓷基复合材料来说，断裂却首先发生于基体，虽然纤维本身的断裂应变也只有 1% 左右。那么，应用陶瓷基材料的主要优点在于纤维在陶瓷基材料中主要地不是起增强作用，而是起增韧作用，克服了单纯材料的固有脆性，这是与树脂基和金属基材料的不同之处。

表 10-6 纤维增韧陶瓷材料

材 料	抗弯强度 σ_{bb} / MPa	断裂韧度 K_{Ic} / (MPa · m ^{1/2})	材 料	抗弯强度 σ_{bb} / MPa	断裂韧度 K_{Ic} / (MPa · m ^{1/2})
Al_2O_3	550	4~5	玻璃-陶瓷	200	2.0
Al_2O_3 -SiC 晶须	800	8.7	玻璃-陶瓷-SiC 纤维	830	17.0
Al_2O_3 -SiC 纤维		10.5	反应烧结 Si_3N_4	260	2~3
SiC	500	4.0	反应烧结 Si_3N_4 -SiC 晶须	900	20.0
SiC-SiC 纤维	750	25.0	热压 Si_3N_4	470	3.7~4.5
ZrO ₂	200	5.0	热压 Si_3N_4 /SiC 晶须	800	56.0
ZrO ₂ -SiC 纤维	450	22.0			

在前面介绍陶瓷材料中，曾提到用 ZrO₂ 部分稳定使之相变增韧的方法，但提高陶瓷材料韧性的一个更为有效的方法，就是纤维增韧陶瓷基的复合材料，见表 10-6。从表中可看出热压 Si_3N_4 -SiC 晶须和 SiC-SiC 纤维的韧性已进展到可与金属材料相比的阶段。为什么纤维和基体两者本身都是脆性的，变成复合材料之后会使材料的韧性有很大的改善呢？这主要是因为裂纹在基体中扩展时，假如纤维与基体的结合不是很强，纤维和基体将在界面上脱开，在裂纹达到界面时，就改变了裂纹的传播方向，扩展方向不是垂直于纤维，而是沿着脱开的界面扩展，这使裂纹传播的路程大大增加，因而必须消耗更多的断裂功（见示意图 10-15）。应该

指出,按照这种纤维增韧的机制,必须要求纤维与基体界面的结合力不是太强。如果界面的结合很强,裂纹将垂直纤维横贯整个截面,这种情况下材料的韧性也不高。因此,陶瓷基复合材料,只要求有适中的界面强度,而并不要求像树脂基或金属基材料那样具有高的界面结合强度,这是控制陶瓷基材料韧性的关键。

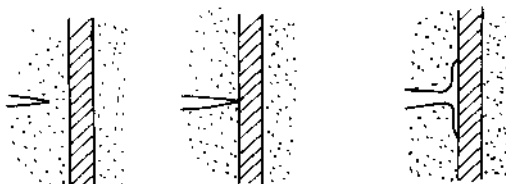


图 10-15 复合材料中裂纹停止扩展示意图

这里要说明的是,前面是以陶瓷基复合材料为例子来说明纤维增韧的一种机制。对于以塑料或金属为基体的复合材料,也并不是只有纤维增强作用,而没有纤维增韧作用,例如,玻璃纤维或碳纤维增强的塑料能获得韧性为 $50\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$, 这比基体 ($5\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$) 和纤维 ($0.1\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$) 的韧性高得多。所以纤维增韧的作用也是普遍的,只是对塑料基复合材料,又是另一种增韧机制——纤维拔出机制,在本课程中不再讨论。

三、复合材料类型及应用

在纤维与基体的复合中,基体可为聚合物、金属和陶瓷三种类型。生产上以聚合物为基础的复合材料应用最广。所选用纤维主要是玻璃纤维和碳纤维。在聚合物基体中,早先主要采用热固性塑料,70年代以后逐渐发展了热塑性塑料。

玻璃纤维是开发最早、应用最广的纤维增强材料,它的主要优点是成本低,抗拉强度高,高的化学稳定性和良好的绝缘性能。其缺点是与其他纤维相比(如碳纤维、硼纤维),弹性模量低,比密度较大,在制作纤维时表面容易磨损和产生裂纹,因而降低了抗拉强度和疲劳强度。比如,刚拉制的玻璃纤维,其平均抗拉强度可超过 3.45GPa ,如表面摩擦损伤后强度就降低到 $1.5 \sim 2\text{GPa}$ 。玻璃纤维的主要化学成分是 SiO_2 ,其他氧化物如 B_2O_3 、 Al_2O_3 主要是改变 SiO_2 的网络结构及加工性能。与苏打-石灰玻璃不同,玻璃纤维中的 Na_2O 和 K_2O 含量是很低的,这样在水中的腐蚀抗力和电阻都可高些。在拉成玻璃丝后并将其集聚成束之前,要有一涂料工序,涂层的作用是防止玻璃丝之间的磨损擦伤,也使纤维与基体间的浸润性更好。

碳纤维的主要优点是比密度小,高的弹性模量,低的膨胀系数及高的疲劳强度,至于它的抗拉强度并不比玻璃纤维高。它的缺点是成本高,冲击抗力低和高的电导率。它目前主要应用在航天技术上。

在聚合物为基的复合材料中,最先使用的是热固性塑料作为基体,并以环氧和聚酯用得最多。因为它们在固化前,原是相对分子质量和粘度均低的液体,在聚合反应前将纤维浸入液体中,能得到很好的浸润效果,而不需借助于高温高压,这给制造工艺带来很大的方便。热固性塑料的热稳定性和化学稳定性也较高。此

外,其蠕变和应力松弛也低得多。到70年代,人们开始研制热塑性塑料基体的复合材料,其主要出发点还是改变热固性塑料的脆性。新近发展的热塑性塑料如聚砒有很大的断裂应变值(图11-16)。聚砒的断裂韧性已接近高强度铝合金。但是,热塑性塑料基体的复合材料,还是发展得较慢,由于它的高熔点和高粘性,连续纤维和基体的结合比较困难,这一基体类型还有待开发。

金属基复合材料的主要优点是工作温度可以较高,达到 $350\sim 400^{\circ}\text{C}$,而聚合物基体工作温度一般在 $150\sim 200^{\circ}\text{C}$ 以下,同时金属基的抗剪强度高,并且有导电、导热、耐磨损、不吸潮无气体、尺寸稳定、不老化等一系列优点,使金属基复合材料在航空航天领域里占有重要地位。图10-17表示硼纤维增强铝的复合材料与高强度铝合金相比,无论是室温强度还是高温强度前者都大得多。在铝基的复合材料中B-Al最为成熟。美国现在使用的航天飞机,整个机身桁架支柱均用硼/铝管材制造,与原设计的铝合金桁架支柱相比,减轻重量44%。

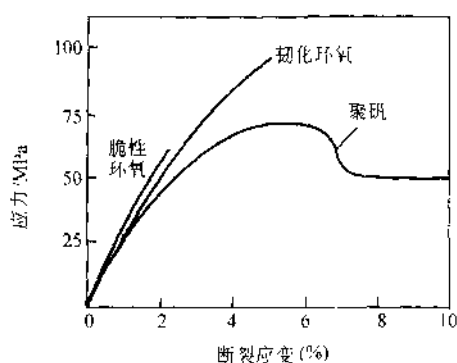


图 10-16 环氧与聚砒的塑性

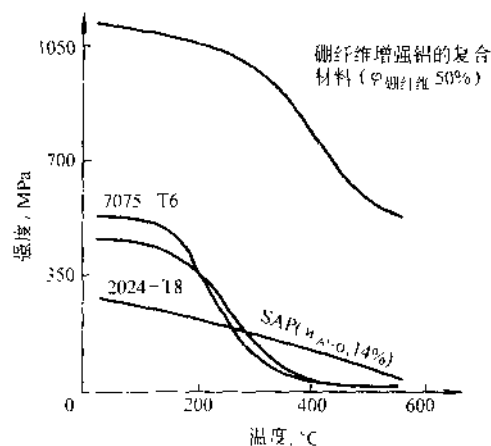


图 10-17 硼纤维增强铝合金的高温强度

值得注意的是近十多年, SiC 晶须和短纤维与 Al_2O_3 颗粒增强的铝基复合材料已在民用工业中得到应用。它的主要优点是生产工艺简单,可以像生产一般的金属零件那样运用各种常用的冷热加工工艺,这就是其生产成本可以大大降低的原因。但是这种类型的材料,其强度主要靠热处理的铝合金基体来保证。80年代初,日本丰田汽车公司用 SiC 短纤维和 Al_2O_3 颗粒增强的铝基材料,制造发动机活塞大大提高了寿命,当时年产达 35 万个,而价格竟比美国铝合金活塞低 15%。

习 题

1. 为什么控制轧制的微合金化钢是近二、三十年来钢铁生产中的最重要成就?
2. 合金元素对钢性能的影响可归结为哪几方面?
3. 铝合金的强化有几种方式?试就工业用的铝合金各举一例说明

4. 对沉淀强化铝合金, 位错可切过也可绕过第二相, 试讨论这两种机制对力学性能的影响。
5. 钛是密排六方金属, 为什么它的塑性较 Mg、Zn 好, 且可用作低温容器?
6. 试就石墨的形状、大小、分布及数量的变化, 讨论其对铸铁力学性能的影响。
7. 试述高分子材料结构的涵义。为什么高分子材料在一般情况下其强度和弹性模量都很低?
8. 如何提高高分子材料的抗拉强度? 如何提高其耐热性能(蠕变抗力)和韧性?
9. 为什么陶瓷材料一般的硬度都很高? 在表 10-5 中试比较 Al_2O_3 、SiC 金刚石三者的 H/E , 为什么金刚石 H/E 最高?
10. 为什么陶瓷材料的韧性很低, 如何实现相变增韧?
11. 复合材料中什么是纤维增强? 什么是纤维增韧?

参 考 文 献

- 1 王笑天主编, 金属材料学, 北京: 机械工业出版社, 1987
- 2 史密斯 W·F, 工程合金的组织 and 性能, 北京: 冶金工业出版社, 1984
- 3 Ashby M F, Jones D R, H. Engineering Materials, Vol12, London: oxford Pergamon, 1986
- 4 Askeland D. R. The Science and Engineering of Materials 2nd Ed. Wadworth Inc, 1990
- 5 Smith W. F. Principles of Materials Science and Engineering McGraw Hill Company, 1986
- 6 Polmear I. J. Light Alloys, London. Edward Arnold, 1981
- 7 Budinski K. G. Engineering Materials, 4th Ed A prentice-Hall Company, 1992
- 8 Chawla K K. Composite Materials. Spring-Verlag world publishing Cooperation, 1987