

目 录

第 1 章 原子结构与键合	1
1.1 原子结构	1
1.1.1 物质的组成	1
1.1.2 原子的结构	1
1.1.3 原子的电子结构	2
1.1.4 元素周期表	3
1.2 原子间的键合	4
1.2.1 金属键	4
1.2.2 离子键	4
1.2.3 共价键	5
1.2.4 范德华力	5
1.2.5 氢键	6
1.3 高分子链	6
1.3.1 高分子链的近程结构	7
1.3.2 高分子链的远程结构	11
第 2 章 固体结构	16
2.1 晶体学基础	16
2.1.1 空间点阵和晶胞	16
2.1.2 晶向指数和晶面指数	19
2.1.3 晶体的对称性	24
2.1.4 极射投影	27
2.2 金属的晶体结构	30
2.2.1 三种典型的金属晶体结构	30
2.2.2 晶体的原子堆垛方式和间隙	33
2.2.3 多晶型性	36
2.3 合金相结构	37
2.3.1 固溶体	37
2.3.2 中间相	42
2.4 离子晶体结构	51
2.4.1 离子晶体的结构规则	51
2.4.2 典型的离子晶体结构	53
2.4.3 硅酸盐的晶体结构	58

2.5	共价晶体结构	61
2.6	聚合物的晶态结构	62
2.6.1	聚合物的晶体形态	63
2.6.2	聚合物晶态结构的模型	64
2.6.3	聚合物晶体的晶胞结构	66
2.7	非晶态结构	68
第3章	晶体缺陷	72
3.1	点缺陷	72
3.1.1	点缺陷的形成	72
3.1.2	点缺陷的平衡浓度	74
3.1.3	点缺陷的运动	75
3.2	位错	75
3.2.1	位错的基本类型和特征	76
3.2.2	柏氏矢量	79
3.2.3	位错的运动	82
3.2.4	位错的弹性性质	87
3.2.5	位错的生成和增殖	95
3.2.6	实际晶体结构中的位错	97
3.3	表面及界面	109
3.3.1	外表面	109
3.3.2	晶界和亚晶界	110
3.3.3	孪晶界	115
3.3.4	相界	116
第4章	固体中原子及分子的运动	119
4.1	表象理论	119
4.1.1	菲克第一定律	119
4.1.2	菲克第二定律	120
4.1.3	扩散方程的解	121
4.1.4	置换型固溶体中的扩散	125
4.1.5	扩散系数 D 与浓度相关时的求解	127
4.2	扩散的热力学分析	129
4.3	扩散的原子理论	131
4.3.1	扩散机制	131
4.3.2	原子跳跃和扩散系数	133
4.4	扩散激活能	136
4.5	无规则行走与扩散距离	137
4.6	影响扩散的因素	138

4.7	反应扩散	141
4.8	离子晶体中的扩散	142
4.9	高分子的分子运动	144
4.9.1	分子链运动的起因及其柔顺性	144
4.9.2	分子的运动方式及其结构影响因素	145
4.9.3	高分子不同力学状态的分子运动解说	147
第5章	材料的形变和再结晶	151
5.1	弹性和粘弹性	151
5.1.1	弹性变形的本质	151
5.1.2	弹性变形的特征和弹性模量	152
5.1.3	弹性的不完整性	154
5.1.4	粘弹性	155
5.2	晶体的塑性变形	156
5.2.1	单晶体的塑性变形	156
5.2.2	多晶体的塑性变形	166
5.2.3	合金的塑性变形	169
5.2.4	塑性变形对材料组织与性能的影响	174
5.3	回复和再结晶	180
5.3.1	冷变形金属在加热时的组织与性能变化	180
5.3.2	回复	181
5.3.3	再结晶	183
5.3.4	晶粒长大	190
5.3.5	再结晶织构与退火孪晶	194
5.4	高聚物的塑性变形	196
第6章	单组元相图及纯晶体的凝固	199
6.1	单元系相变的热力学及相平衡	199
6.1.1	相平衡条件和相律	199
6.1.2	单元系相图	200
6.2	纯晶体的凝固	203
6.2.1	液态结构	203
6.2.2	晶体凝固的热力学条件	204
6.2.3	形核	205
6.2.4	晶体长大	210
6.2.5	结晶动力学及凝固组织	214
6.2.6	高分子的结晶特征	219

第 7 章 二元系相图及其合金的凝固	224
7.1 相图的表示和测定方法	224
7.2 相图热力学的基本要点	226
7.2.1 固溶体的自由能 - 成分曲线	226
7.2.2 多相平衡的公切线原理	227
7.2.3 混合物的自由能和杠杆法则	228
7.2.4 从自由能 - 成分曲线推测相图	229
7.2.5 二元相图的几何规律	231
7.3 二元相图分析	231
7.3.1 匀晶相图和固溶体凝固	231
7.3.2 共晶相图及其合金凝固	235
7.3.3 包晶相图及其合金凝固	240
7.3.4 溶混间隙相图与调幅分解	243
7.3.5 其他类型的二元相图	244
7.3.6 复杂二元相图的分析方法	250
7.3.7 根据相图推测合金的性能	251
7.3.8 二元相图实例分析	253
7.4 二元合金的凝固理论	261
7.4.1 固溶体的凝固理论	261
7.4.2 共晶凝固理论	272
7.4.3 合金铸锭(件)的组织与缺陷	281
7.5 高分子合金概述	287
7.5.1 高分子合金的相容性	288
7.5.2 高分子-高分子体系的相图及测定方法	289
7.5.3 高分子合金的制备方法	290
7.5.4 高分子合金的形态结构	291
7.5.5 高分子合金性能与组元的一般关系	293
7.5.6 高分子合金主要类型	295
第 8 章 三元相图	296
8.1 三元相图基础	296
8.1.1 三元相图成分表示方法	296
8.1.2 三元相图的空间模型	298
8.1.3 三元相图的截面图和投影图	299
8.1.4 三元相图中的杠杆定律及重心定律	301
8.2 固态互不溶解的三元共晶相图	302
8.3 固态有限互溶的三元共晶相图	306
8.4 两个共晶型二元系和一个匀晶型二元系构成的三元相图	311

8.5	包共晶型三元系相图	312
8.6	具有四相平衡包晶转变的三元系相图	312
8.7	形成稳定化合物的三元系相图	314
8.8	三元相图举例	316
8.9	三元相图小结	324
第9章	材料的亚稳态	327
9.1	纳米晶材料	327
9.1.1	纳米晶材料的结构	328
9.1.2	纳米晶材料的性能	330
9.1.3	纳米晶材料的形成	332
9.2	准晶态	333
9.2.1	准晶的结构	333
9.2.2	准晶的形成	335
9.2.3	准晶的性能	335
9.3	非晶态材料	336
9.3.1	非晶态的形成	336
9.3.2	非晶态的结构	340
9.3.3	非晶合金的性能	341
9.3.4	高分子的玻璃化转变	342
9.4	固态相变形成的亚稳相	345
9.4.1	固溶体脱溶分解产物	345
9.4.2	马氏体转变	355
9.4.3	贝氏体转变	363
	参考文献	370

第 1 章 原子结构与键合

材料是国民经济的物质基础。工农业生产的发展、科学技术的进步和人民生活水平的提高均离不开品种繁多且性能各异的金属材料、陶瓷材料和高分子材料,以满足不同的需求。长期以来,人们在使用材料的同时一直在不断地研究了解影响材料性能的各种因素和掌握提高其性能的途径。通过实践和研究表明:决定材料性能的最根本的因素是组成材料的各元素的原子结构,原子间的相互作用、相互结合,原子或分子在空间的排列分布和运动规律,以及原子集合体的形貌特征等。为此,我们首先需了解材料的微观构造,即其内部结构和组织状态,以便从其内部的矛盾性找出改善和发展材料的途径。

物质是由原子组成的,而原子是由位于原子中心的带正电的原子核和核外带负电的电子构成的。在材料科学中,一般人们所最关心的是原子结构中的电子结构。

原子的电子结构决定了原子键合的本身。故掌握原子的电子结构既有助于对材料进行分类,也有助于从根本上了解材料的力学和物理化学等特性。

1.1 原子结构

1.1.1 物质的组成

众所周知,一切物质是由无数微粒按一定的方式聚集而成的。这些微粒可能是分子、原子或离子。

分子是能单独存在,且保持物质化学特性的一种微粒。分子的体积很小,如 H_2O 分子的直径约为 0.2nm ;而分子的质量则有大有小: H_2 分子是分子世界中最小的,它的相对分子质量只有 2,而天然的高分子化合物——蛋白质的分子就很大,其相对分子质量可高达几百万。

进一步分析表明,分子又是由一些更小的微粒——原子所组成的。在化学变化中,分子可以再分成原子,而原子却不能再分,故原子是化学变化中的最小微粒。但从量子力学中得知,原子并不是物质的最小微粒。它具有复杂结构。原子结构直接影响原子间的结合方式。

1.1.2 原子的结构

近代科学实验证明:原子是由质子和中子组成的原子核,以及核外的电子所构成的。原子核内的中子呈电中性,质子带有正电荷。一个质子的正电荷量正好与一个电子的负电荷量相等,等于 $-e(1.6022 \times 10^{-19}\text{C})$ 。通过静电吸引,带负电荷的电子被牢牢地束缚在原子核周围。因为在中性原子中,电子和质子数目相等,所以原子作为一个整体,呈电中性。

原子的体积很小,原子直径约为 10^{-10}m 数量级,而其原子核直径更小,仅为 10^{-15}m 数量级。然而,原子的质量恰主要集中在原子核内。因为每个质子和中子的质量大致为 $1.67 \times 10^{-24}\text{g}$,而电子的质量约为 $9.11 \times 10^{-28}\text{g}$,仅为质子的 $1/1836$ 。

1.1.3 原子的电子结构

电子在原子核外空间作高速旋转运动,就好像带负电荷的云雾笼罩在原子核周围,故形象地称它为电子云。电子运动没有固定的轨道,但可根据电子的能量高低,用统计方法判断其在核外空间某一区域内出现的几率的大小。能量低的,通常在离核近的区域(壳层)运动;能量高的,通常在离核远的区域运动。描述原子中一个电子的空间位置和能量可用四个量子数表示:

(1) 主量子数 n ——决定原子中电子能量以及与核的平均距离,即表示电子所处的量子壳层(见图 1.1),它只限于正整数 1,2,3,4,...量子壳层可用一个大写英文字母表示。例如, $n=1$ 意味着最低能级量子壳层,相当于旧量子论中讲的最靠近核的轨道,命名为 K 壳层;相继的高能级用 $n=2,3,4$ 等表示,依次命名为 L,M,N 壳层等。

(2) 轨道角动量量子数 l_i ——给出电子在同一量子壳层内所处的能级(电子亚层),与电子运动的角动量有关,取值为 0,1,2,... $n-1$ 。例如 $n=2$,就有两个轨道角动量量子数 $l_2=0$ 和 $l_2=1$,即 L 壳层中,根据电子能量差别,还包含有两个电子亚层。为方便起见,常用小写的英文字母来标注对应于轨道角动量量子数 l_i 的电子能级(亚层):

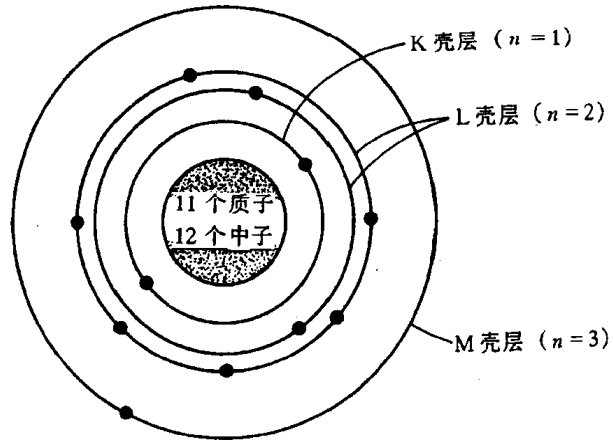


图 1.1 钠(原子序数为 11)原子结构中 K,L 和 M 量子壳层的电子分布状况

l_i : 0 1 2 3 4

能级: s p d f g

在同一量子壳层里,亚层电子的能量是按 s,p,d,f,g 的次序递增的。不同电子亚层的电子云形状不同,如 s 亚层的电子云是以原子核为中心的球状,p 亚层的电子云是纺锤形……

(3) 磁量子数 m_i ——给出每个轨道角动量量子数的能级数或轨道数。每个 l_i 下的磁量子数的总数为 $2l_i + 1$ 。对于 $l_i=2$ 的情况,磁量子数为 $2 \times 2 + 1 = 5$,其值为 $-2, -1, 0, +1, +2$ 。

磁量子数决定了电子云的空间取向。如果把在一定的量子壳层上具有一定的形状和伸展方向的电子云所占据的空间称为一个轨道,那么 s,p,d,f 四个亚层就分别有 1,3,5,7 个轨道。

(4) 自旋角动量量子数 s_i ——反映电子不同的自旋方向。 s_i 规定为 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$,反映电子顺时针和逆时针两种自旋方向,通常用“ \uparrow ”和“ \downarrow ”表示。

至于在多电子的原子中,核外电子的排布规律则遵循以下三个原则:

(1) 能量最低原理:电子的排布总是尽可能使体系的能量最低。也就是说,电子总是先占据能量最低的壳层,只有当这些壳层占满后,电子才依次进入能量较高的壳层,即核外电子排满了 K 层才排 L 层,排满了 L 层才排 M 层……由里往外依次类推;而在同一电子层中,电子则依次按 s,p,d,f 的次序排列。

(2) Pauli 不相容原理:在一个原子中不可能有运动状态完全相同的两个电子,即不能有

上述四个量子数都相同的两个原子。因此,主量子数为 n 的壳层,最多容纳 $2n^2$ 个电子。

(3) Hund 规则:在同一亚层中的各个能级中,电子的排布尽可能分占不同的能级,而且自旋方向相同。这样排布,整个原子的能量最低。例如,碳、氮和氧三元素原子的电子层排布应如图 1.2 所示。

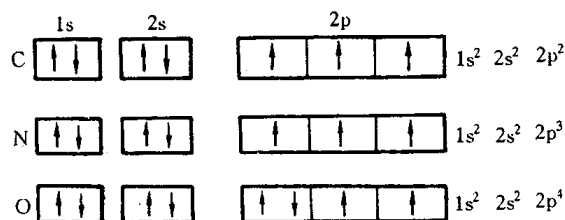
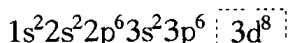
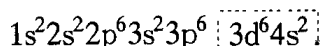


图 1.2 碳、氮、氧原子的电子层排布

但是,必须注意电子排列并不总是按上述规则依次排列的,特别在原子序数比较大,d 和 f 能级开始被填充的情况下更是如此。以原子序数为 26 的铁原子为例,其理论电子结构应为:



然而,实际上铁原子的电子结构却为:



偏离理论电子结构,未填满的 3d 能级使铁产生磁性行为。

1.1.4 元素周期表

具有相同核电荷数的同一类原子为一种元素。

元素的外层电子结构随着原子序数(核中带正电荷的质子数)的递增而呈周期性的变化规律称为元素周期律。

元素周期表(见图 1.3)是元素周期律的具体表现形式,它反映了元素之间相互联系的规律,元素在周期表中的位置反映了那个元素的原子结构和一定的性质。在同一周期中,各元素的原子核外电子层数虽然相同,但从左到右,核电荷数依次增多,原子半径逐渐减小,电离能趋于增大,失电子能力逐渐减弱,得电子能力逐渐增强,因此,金属性逐渐减弱,非金属性逐渐增强;而在同一主族的元素中,由于从上到下电子层数增多,原子半径增大,电离能一般趋于减小,失电子能力逐渐增强,得电子能力逐渐减弱,所以,元素的金属性逐渐增强,非金属性逐渐减弱。同样道理,由于同一元素的同位素在周期表中占据同一位置,尽管其质量不同,但它们的化学性质完全相同。

从元素周期表中还可很方便了解一种原子与其他元素化合的能力。元素的化合价跟原子的电子结构,特别是与其最外层电子的数目(价电子数)密切相关,而价电子数可根据它在周期表中的位置加以确定。例如,氩原子的最外层(3sp)是由 8 个电子完全填满的,价电子数为零,故它无电子可参与化学反应,化学性质很稳定,属惰性类元素;而钾原子的最外层(4sp)仅有 1 个电子,价电子数为 1,它极易失去,从而使 4sp 能级完全空缺,属化学性质非常活泼的碱金属元素。

总之,元素性质、原子结构和该元素在周期表中的位置三者有着密切的关系。故可根据元素在周期表中的位置,推断它的原子结构和一定的性质;反之亦然。

1.2 原子间的键合

当两个或多个原子形成分子或固体时,它们是依靠什么样的结合力聚集在一起的,这就是原子间的键合问题。原子通过结合键可构成分子,原子之间或分子之间也靠结合键聚结成固体状态。

结合键可分为化学键和物理键两大类。化学键即主价键,它包括金属键、离子键和共价键;物理键即次价键,也称范德华(Van der Waals)力。此外,还有一种称为氢键的,其性质介于化学键和范德华力之间。下面即作一一介绍。

1.2.1 金属键

典型金属原子结构的特点是其最外层电子数很少,且原属于各个原子的价电子极易挣脱原子核的束缚而成为自由电子在整个晶体内运动,即弥漫于金属正离子组成的晶格之中而形成电子云。这种由金属中的自由电子与金属正离子相互作用所构成键合称为金属键,如图 1.4 所示。绝大多数金属均以金属键方式结合,它的基本特点是电子的共有化。

由于金属键既无饱和性又无方向性,因而每个原子有可能同更多的原子相结合,并趋于形成低能量的密堆结构。当金属受力变形而改变原子之间的相互位置时不至于使金属键破坏,这就使金属具有良好延展性,并且,由于自由电子的存在,金属一般都具有良好的导电和导热性能。

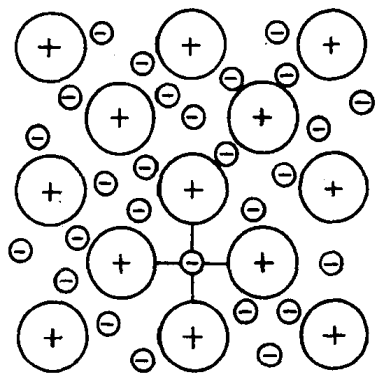


图 1.4 金属键示意图

1.2.2 离子键

大多数盐类、碱类和金属氧化物主要以离子键的方式结合。这种结合的实质是金属原子将自己最外层的价电子给予非金属原子,使自己成为带正电的正离子,而非金属原子得到价电子后使自己成为带负电的负离子,这样,正负离子依靠它们之间的静电引力结合在一起。故这种结合的基本特点是以离子而不是以原子为结合单元。离子键要求正负离子作相间排列,并使异号离子之间吸引力达到最大,而同号离子间的斥力为最小(见图 1.5)。因此,决定离子晶体结构的因素就是正负离子的电荷及几何因素。离子晶体中的离子一般都有较高的配位数。

一般离子晶体中正负离子静电引力较强,结合牢固。因此,其熔点和硬度均较高。另外,在离子晶体中很难产生自由运动的电子,因此,它们都是良好电绝缘体。但当处在高温熔融状态

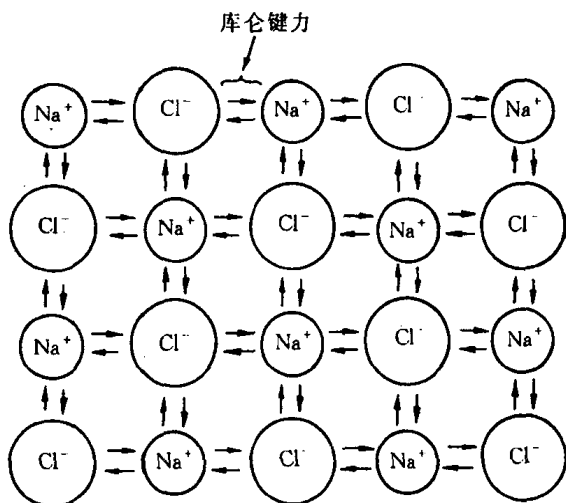


图 1.5 NaCL 离子键的示意图

时,正负离子在外电场作用下可以自由运动,即呈现离子导电性。

1.2.3 共价键

共价键是由两个或多个电负性相差不大的原子间通过共用电子对而形成的化学键。根据共用电子对在两成键原子之间是否偏离或偏近某一个原子,共价键又分成非极性键和极性键两种。

氢分子中两个氢原子的结合是最典型的共价键(非极性键)。共价键在亚金属(碳、硅、锡、锑等)、聚合物和无机非金属材料中均占有重要地位。图 1.6 为 SiO_2 中硅和氧原子间的共价键示意图。

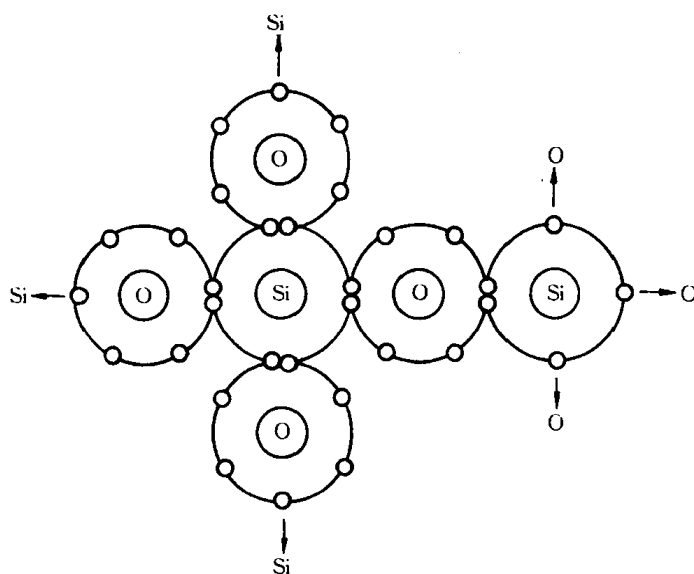


图 1.6 SiO_2 中硅和氧原子间的共价键示意图

原子结构理论表明除 s 亚层的电子云呈球形对称外,其他亚层如 p, d 等的电子云都有一定的方向性。在形成共价键时,为使电子云达到最大限度的重叠,共价键就有方向性,键的分布严格服从键的方向性;当一个电子和另一个电子配对以后,就不再和第三个电子配对了,成键的共用电子对数目是一定的,这就是共价键的饱和性。

另外,共价键晶体中各个键之间都有确定的方位,配位数比较小。共价键的结合极为牢固,故共价晶体具有结构稳定、熔点高、质硬脆等特点。由于束缚在相邻原子间的“共用电子对”不能自由地运动,共价结合形成的材料一般是绝缘体,其导电能力差。

1.2.4 范德华力

尽管原先每个原子或分子都是独立的单元,但由于近邻原子的相互作用引起电荷位移而形成偶极子。范德华力是借助这种微弱的、瞬时的电偶极矩的感应作用将原来具有稳定的原子结构的原子或分子结合为一体的键合(见图 1.7)。它包括静电力、诱导力和色散

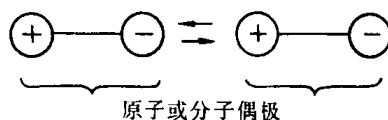


图 1.7 极性分子间的范德华力示意图

力。静电力是由极性原子或分子的永久偶极之间的静电相互作用所引起的,大小与绝对温度和距离的 7 次方成反比;诱导力是当极性分(原)子和非极性分(原)子相互作用时,非极性分子中产生诱导偶极与极性分子的永久偶极间的相互作用力,大小与温度无关,但与距离的 7 次方成反比;色散力是由于某些电子运动导致原子瞬时偶极间的相互作用力,其大小与温度无关,但与距离的 7 次方成反比,在一般非极性高分子材料中,色散力甚至可占分子间范德华力的 80%~100%。

范德华力属物理键,系一种次价键,没有方向性和饱和性。它比化学键的键能小 1~2 个数量级,远不如化学键结合牢固。如将水加热到沸点可以破坏范德华力而变为水蒸气,若要破坏氢和氧之间的共价键需要极高温度。一些物质的键能列于表 1.1 中。注意,高分子材料中总的范德华力超过化学键的作用,故在去除所有的范德华力作用前化学键早已断裂了,所以,高分子往往没有气态,只有液态和固态。

范德华力也能很大程度上改变材料的性质。如不同的高分子聚合物之所以具有不同的性能,分子间的范德华力不同是一个重要的因素。

表 1.1 某些物质的键能和熔融温度

物质	键合类型	键 能		熔融温度/℃
		kJ/mol	eV/原子、离子、分子	
Hg	金属键	68	0.7	-39
Al		324	3.4	660
Fe		406	4.2	1538
W		849	8.8	3410
NaCl	离子键	640	3.3	801
MgO		1000	5.2	2800
Si	共价键	450	4.7	1410
C(金刚石)		713	7.4	>3550
Ar	范德华力	7.7	0.08	-189
Cl ₂		31	0.32	-101
NH ₃	氢键	35	0.36	-78
H ₂ O		51	0.52	0

1.2.5 氢键

氢键是一种特殊的分子间作用力。它是由氢原子同时与两个电负性很大而原子半径较小的原子(O, F, N 等)相结合而产生的具有比一般次价键大的键力,氢键具有饱和性和方向性(见图 1.8)。

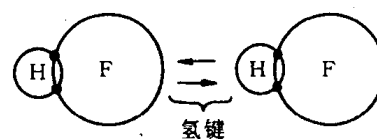


图 1.8 HF 氢键示意图

氢键可以存在于分子内或分子间。氢键在高分子材料中特别重要,纤维素、尼龙和蛋白质等分子有很强氢键,并显示出非常特殊结晶结构和性能。

1.3 高分子链

高分子材料的基本成分是有有机高分子化合物。高分子的化学组成和结构单元本身的结构一般都比较简单,但由于高分子的相对分子质量可高达几十万甚至上百万,高分子中包含的结

构单元可能不止一种,每一种结构单元又可能具有不同的构型,成百上千个结构单元连接起来时还可能有不同的链接方式与序列,再加上高分子结构的不均一性和结晶的非完整性,因此高分子的结构是相当复杂的。

高分子结构包括高分子链结构和聚集态结构两方面。链结构又分为近程结构和远程结构。近程结构包括构造与构型。前者研究分子链中原子的类型和排列、高分子链的化学结构分类、结构单元的链接顺序、链结构的成分、高分子的支化、交联与端基等内容;后者研究取代基围绕特定原子在空间的排列规律。近程结构属于化学结构,又称一级结构。远程结构又称二级结构,是指单个高分子的大小与形态、链的柔顺性及分子在各种环境中所采取的构象。单个高分子的几种构象示意图见图 1.9。聚集态结构是指高分子材料整体的内部结构,包括晶态结构、非晶态结构、取向态结构、液晶态结构及织态结构。

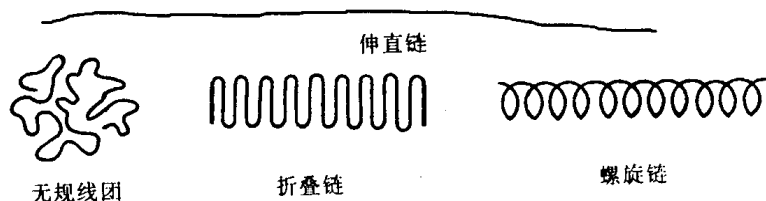
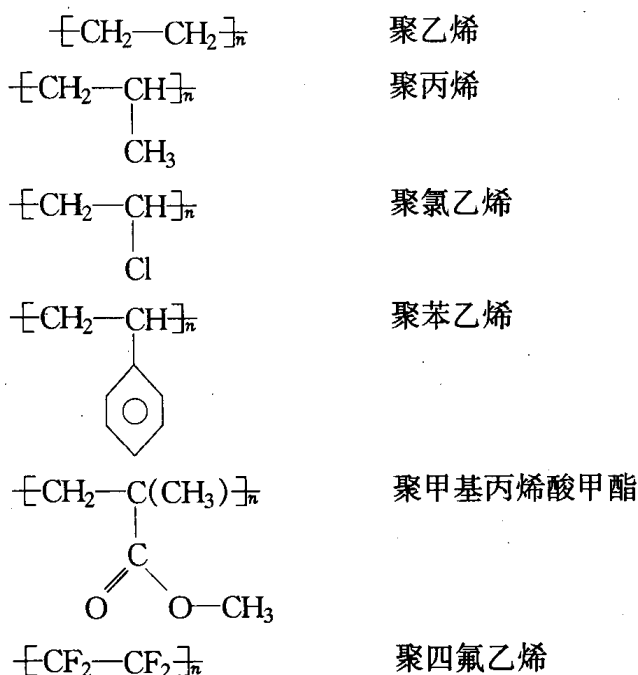


图 1.9 单个高分子的构象示意图

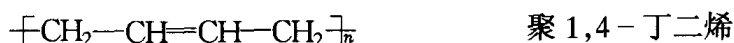
1.3.1 高分子链的近程结构

1. 链结构单元的化学组成

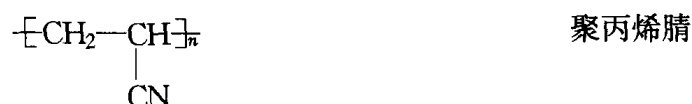
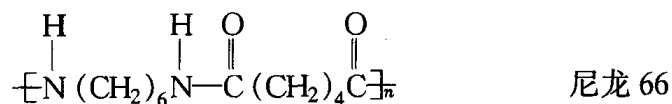
人们通过长期的实践和研究,证明高分子是链状结构。通常的合成高分子是由单体通过聚合反应连接而成的链状分子,称为高分子链,高分子链中的重复结构单元的数目称为聚合度。高分子链的化学组成不同,高分子的化学和物理性能也不同。下面介绍一些常用的高分子链结构单元:



以上这些高分子除聚四氟乙烯外都是典型的热塑性塑料,它们可以制成薄膜、片材、各种异型材及纺丝。



这类高分子是典型的合成橡胶。



是常用的合成纤维材料。

比较形象的链结构以聚乙烯为例见图 1.10。

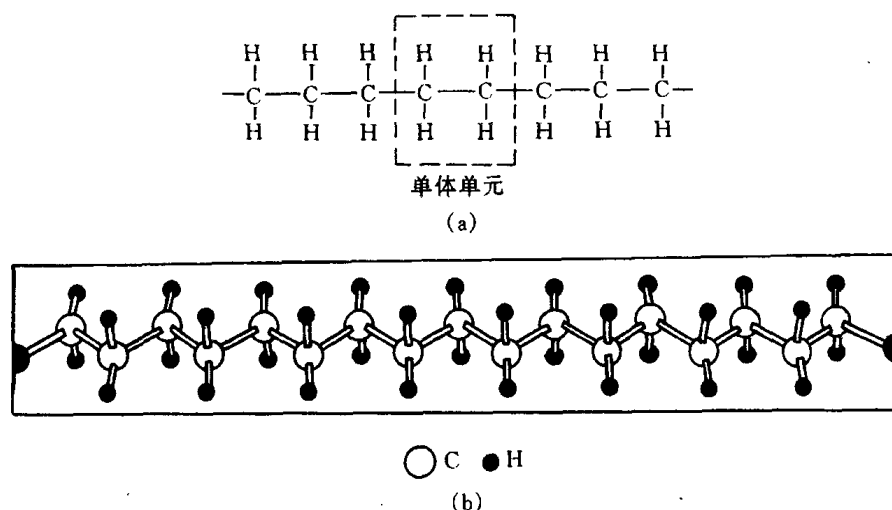


图 1.10 聚乙烯单体单元和链结构(a)及锯齿形主链结构(b)的示意图

2. 分子结构

一般高分子都是线型的(见图 1.11(a)),分子长链可以蜷曲成团,也可以伸展成直线,这取决于分子本身的柔顺性和外部条件。线型高分子的分子间没有化学键结合,在受热或受力情况下分子间可相互滑移,所以线型高分子可以溶解,加热时可以熔融,易于加工成型。

线型高分子如果在缩聚过程中有三个或三个以上官能度的单体或杂质存在,或在加聚过程中,有自由基的链转移反应发生,或双烯类单体中第二个双键的活化等,都可能生成支化的或交联的高分子(见图 1.11(b))。支化高分子也能溶解在适当的溶剂中,加热时可熔融,但支链的存在对其聚集态结构和性能都有明显的影响。高分子链之间通过支链连接成一个三维空间网型大分子时即为交联结构。交联与支化有质的区别,它不溶不熔,只有当交联度不太大时能在溶剂中溶胀。热固性树脂、硫化橡胶、羊毛和头发等都是交联结构的高分子。

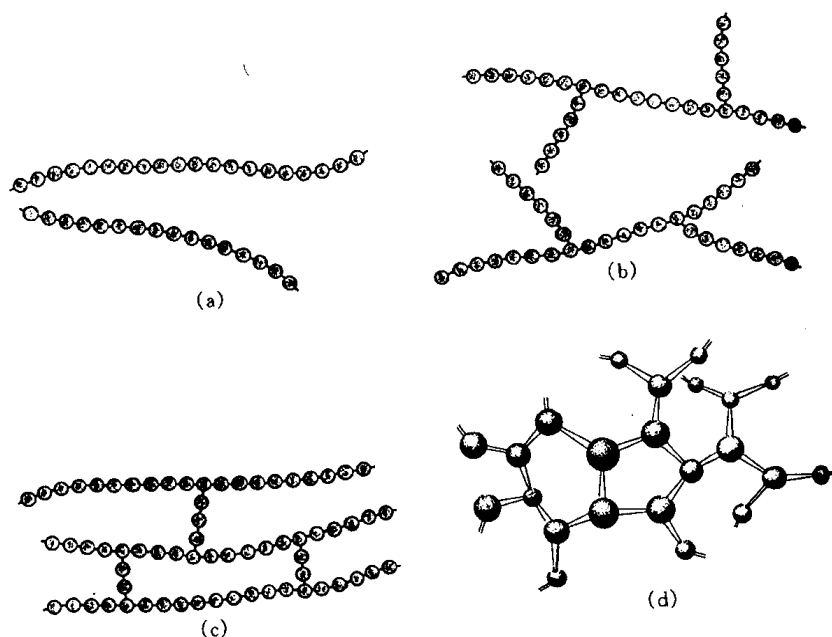


图 1.11 线型(a)、支化(b)、交联(c)和三维网络分子结构(d)示意图

3. 共聚物的结构

由两种或两种以上单体单元所组成的高分子称为共聚物。对于共聚物来说,除了存在均聚物所具有的结构因素以外,又增加了一系列复杂的结构问题。以二元共聚物为例,按其连接方式可分为交替共聚物、无规共聚物、接枝共聚物及嵌段共聚物。其示意图见图 1.12,其中实心圆和空心圆分别代表两种不同的单体。嵌段共聚物和接枝共聚物是通过连续而分别进行的两步聚合反应得到的,所以称为多步高分子。

不同的共聚物结构,对材料性能的影响也各不相同。对于无规共聚物,两种单体无规则地排列,不仅改变了结构单元的相互作用,而且改变了分子间的相互作用。所以其溶液性质、结晶性质或力学性质都与均聚物有很大的差异。例如,聚乙烯、聚丙烯均为塑料,而丙烯含量较高的乙烯-丙烯无规共聚的产物则为橡胶。

有时为了改善高分子的某种使用性能,往往采用几种单体进行共聚的方法,使产物兼有几种均聚物的优点。例如 ABS 树脂是丙烯腈、丁二烯和苯乙烯的三元共聚物,它兼有三种组分的特性。其中丙烯腈有 CN 基,能使高分子耐化学腐蚀,提高制品的抗拉强度和硬度;丁二烯使高分子呈现

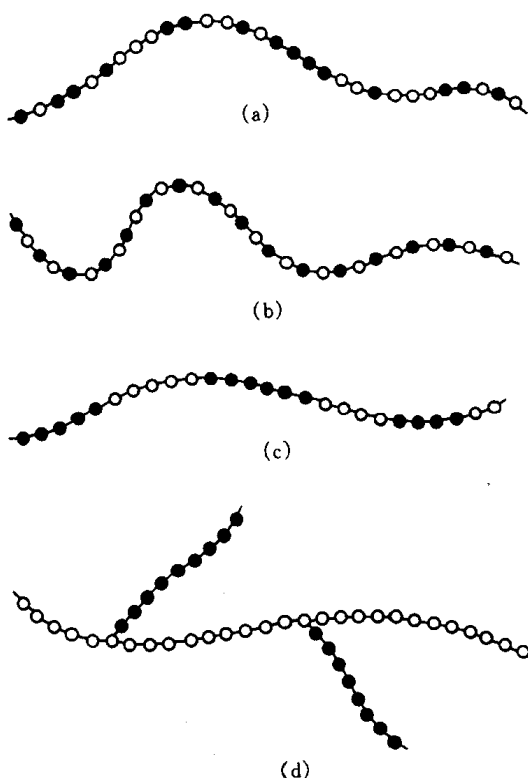


图 1.12 无规(a)、交替(b)、嵌段(c)和接枝共聚物(d)示意图

橡胶状韧性,这是制品冲击韧性提高的主要因素;苯乙烯的高温流动性能好,便于加工成型,而且还可以改善制品的表面光洁度。所以 ABS 是一类性能优良的热塑性塑料。

4. 高分子链的构型

链的构型是指分子中由化学键所固定的几何排列,这种排列是稳定的,要改变构型必须经过化学键的断裂和重组。构型不同的异构体有旋光异构和几何异构两种。

a. 旋光异构 碳氢化合物分子中碳原子的 4 个共价键形成一个锥形四面体,键间角为 $109^{\circ}28'$ 。当碳原子上 4 个基团都不相同时,该碳原子称为不对称碳原子。它能构成互为镜影的两种结构,表现出不同的旋光性,称为旋光异构体。

结构单元为 $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ 型的高分子,由于两端的链节不完全相同,在一个结构单元中有一个不对称碳原子就有两种旋光异构单元存在。它们在分子链中有三种排列方式。以聚丙烯为例,见图 1.13。当全部 CH_3 取代基处于主链一边时,即全部由一种旋光异构单元连接而成的高分子称为全同立构。当取代基 CH_3 交替地处于主链两侧时,即由两种旋光异构单元交替连接成的高分子称为间同立构。当取代基在主链两边不规则排列,即两种旋光异构单元完全无规连接成的高分子称为无规立构。有趣而又形象化的全同立构和无规立构高分子示意图见图 1.13(d),其中 M 代表单体单元。图 1.13 是简化了的表示法,实际上这种分子的主

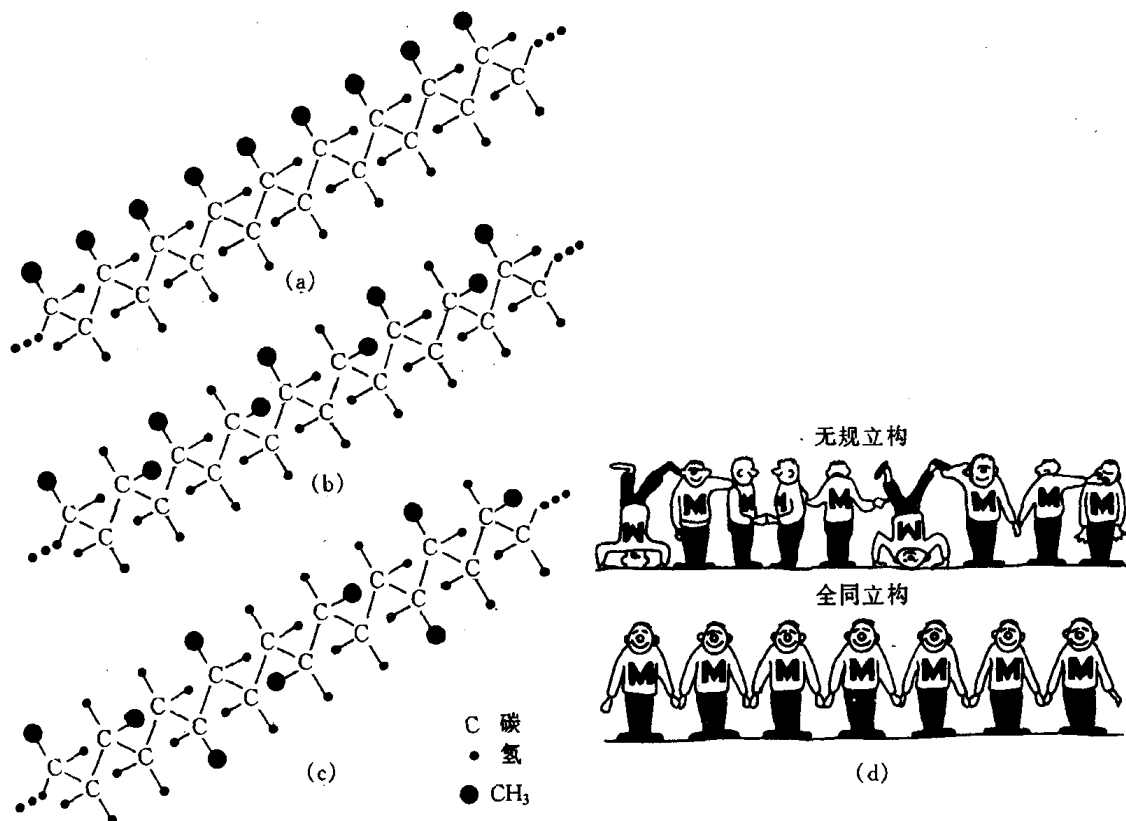


图 1.13 聚丙烯的立体构型

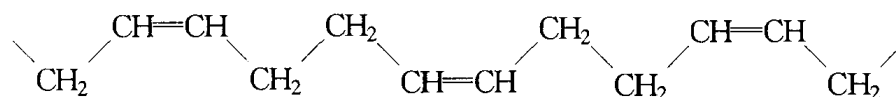
(a) 全同立构 (b) 间同立构 (c) 无规立构 (d) 形象化示意图, M 代表单体

链常呈螺旋状排列,因此取代基也随着螺旋的旋转而排列在螺旋链的周围。图 1.14 是聚丙烯螺旋形链的排列示意图。全同立构与间同立构的高分子也可以称为等规高分子与间规高分

子。等规高分子链上的取代基在空间是规则排列的,所以分子链之间能紧密聚集形成结晶。等规高分子都有较高的结晶度和高的熔点而且不易溶解。例如全同立构和间同立构聚丙烯熔点分别为 180°C 和 134°C ,可以纺丝,称为丙纶;而无规聚丙烯却是一种橡胶状强度很差的弹性体。

b. 几何异构 双烯类单体 1,4 加成时,高分子链每一单元中有一内双键,可构成顺式和反式两种构型,称为几何异构体。所形成的高分子链可能是全反式、全顺式或顺反两者兼而有之。以聚 1,4-丁二烯为例,其顺式和反式的结构如下:

顺式:



反式:

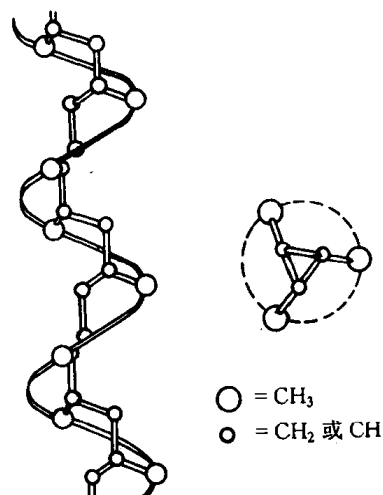
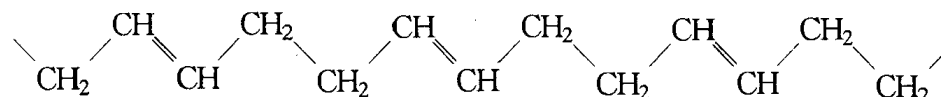


图 1.14 聚丙烯螺旋形链的排列

虽然都是聚丁二烯,由于结构的不同,性能就不完全相同,如 1,2-加成的全同立构或间同立构的聚丁二烯,由于结构规整,容易结晶,弹性很差,只能作为塑料使用。顺式的 1,4-聚丁二烯,分子链与分子链之间的距离较大,在室温下是一种弹性很好的橡胶;反式 1,4-聚丁二烯分子链的结构也比较规整,容易结晶,在室温下是弹性很差的塑料。几何构型对 1,4-聚异戊二烯性能的影响也是如此。其中天然橡胶含有 98% 以上的 1,4-顺式聚异戊二烯及 2% 左右的 3,4-聚异戊二烯,它柔软而具有弹性;古塔波胶为反式聚异戊二烯,它有两种结晶状态,在室温为硬韧状物。它们的熔点和玻璃化温度见表 1.2。

表 1.2 几种高分子的熔点和玻璃化温度

高分子	熔点 $T_m/^{\circ}\text{C}$		玻璃化温度 $T_g/^{\circ}\text{C}$	
	顺式 1,4	反式 1,4	顺式 1,4	反式 1,4
聚异戊二烯	30	70	-70	-60
聚丁二烯	2	148	-108	-80

1.3.2 高分子链的远程结构

1. 高分子的大小

对化合物分子大小的量度,最常用的是相对分子质量。对于某一个低分子来说,其相对分子质量是一个明确的数值,并且各个分子的相对分子质量都相同。然而高分子相对分子质量不是均一的,它实际上是由结构相同、组成相同但相对分子质量大小不同的同系高分子的混合物聚集而成。高分子的这种特性称为多分散性。因此讨论一个高分子的相对分子质量是多大

并没有意义,只有讨论某一种高分子的平均相对分子质量是多少才有实际意义。高分子的平均相对分子质量是将大小不等的高分子的相对分子质量进行统计平均所得的平均值来表征的,例如数均相对分子质量 \overline{M}_n 和重均相对分子质量 \overline{M}_w 等。

单用一个相对分子质量的平均值不足以描述一个多分散的高分子,最理想的是能知道该高分子的相对分子质量分布曲线。它能够揭示高分子同系物中各个组分的相对含量与相对分子质量的关系。图 1.15 是相对分子质量的微分分布曲线。从图中不仅能知道高分子的平均大小,还可以知道相对分子质量的分散程度,即所谓的相对分子质量分布宽度,分布宽时表明相对分子质量很不均一,分布窄时则表明相对分子质量比较均一。

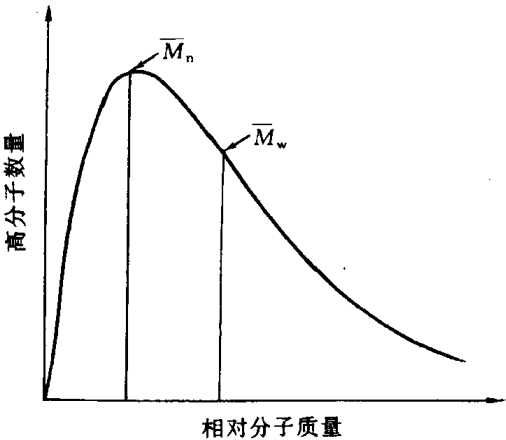


图 1.15 典型高分子的相对分子质量分布图

高分子的相对分子质量是非常重要的参数。它不仅影响高分子溶液和溶体的流变性质,而且对高分子的力学性能,例如强度、弹性、韧性等起决定性的作用。随着相对分子质量的增大,分子间的范德华作用力增大,分子间不易滑移,相当于分子间形成了物理交联点。所以由低聚物转向高分子时,强度有规律地增大。但增长到一定的相对分子质量后,这种依赖性又变得不明显了,强度逐渐趋于一极限值。这一性能转变的临界相对分子质量 M_c 对于不同的高分子具有不同的数值,见图 1.16(a),而对于同一高分子不同的性能也具有不同的 M_c ,见图 1.16(b)。

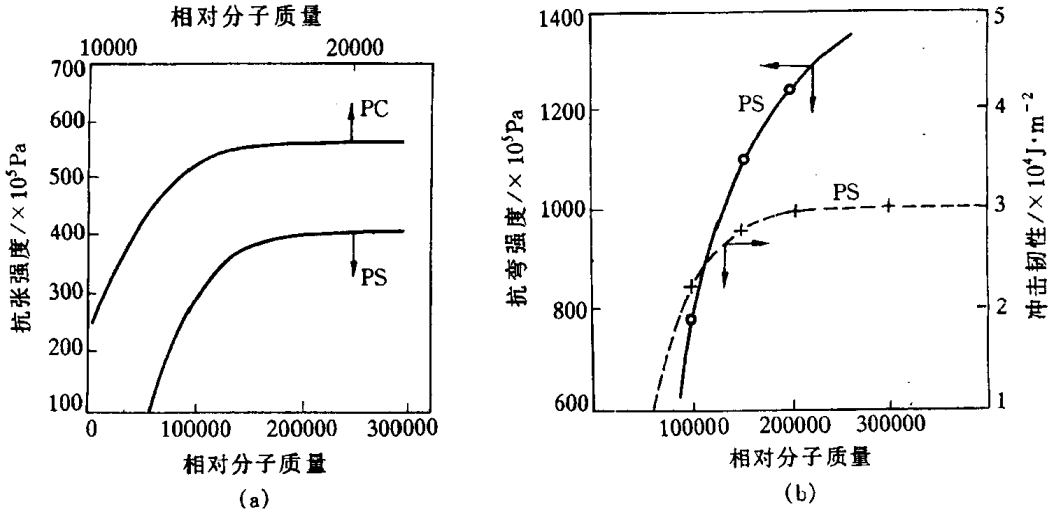


图 1.16 聚苯乙烯(PS)和聚碳酸酯(PC)的力学性能与相对分子质量的关系

相对分子质量分布对高分子材料的加工和使用也有很大影响。对于合成纤维来说,因它的平均相对分子质量比较小,如果分布较宽,相对分子质量小的组分含量高,对其纺丝性能和机械强度不利。对于塑料也是如此,一般相对分子质量分布窄一些有利于加工条件的控制和提高产品的使用性能。而对于橡胶来说,一般其平均相对分子质量很大,加工很困难,所以加工常常要经过塑炼,使相对分子质量降低及使相对分子质量分布变宽。所产生的相对分子质量较低部分不仅本身粘度小,而且起增塑剂的作用,便于加工成型。

2. 高分子链的内旋转构象

单键是由 σ 电子组成,线型高分子链中含有成千上万个 σ 键。如果主链上每个单键的内旋转都是完全自由的,则这种高分子链称为自由联结链。它可采取的构象数将无穷多,且瞬息万变。这是柔性高分子链的理想状态。在实际的高分子链中,键角是固定的。对于碳链来说,其键角为 $109^{\circ}28'$ 。所以即使单键可以自由旋转,每一个键只能出现在以前一个键为轴,以 2θ ($\theta = \pi - 109^{\circ}28'$)为顶角的圆锥面上(见图 1.17)。高分子的每个单键都能内旋转,因此很容易想象,高分子在空间的形态可以有无穷多个。假设每个单键内旋转可取的位置数为 m ,那末一个包含 n 个单键的高分子链可能的构象数为 m^{n-1} 。当 n 足够大时, m^{n-1} 无疑是一个非常大的数值。另外从统计规律可知,分子链呈伸直构象的几率是极小的,而呈蜷曲构象的几率较大。

实际上,由于分子上非键合原子之间的相互作用,内旋转一般是受阻的,即旋转时需要消耗一定的能量。以乙烷分子内旋转势能 u 对内旋转角 ϕ 作图,可以得到内旋转位能曲线,见图 1.18。其中 ΔE 是顺式构象与反式构象间的位能差,称为势垒。如果我们的视线在碳—碳键的方向,两个碳原子上的碳氢键重合时叫做顺式,其势能达到极大值;两个碳原子上的碳氢键相差 60° 时叫做反式,其在势能曲线上出现最低值,它所对应的分子中原子排布方式最稳定。从反式构象转动到顺式构象需要克服势垒。这种由单键的内旋转所导致的不同构象的分子称为内旋转异构体。

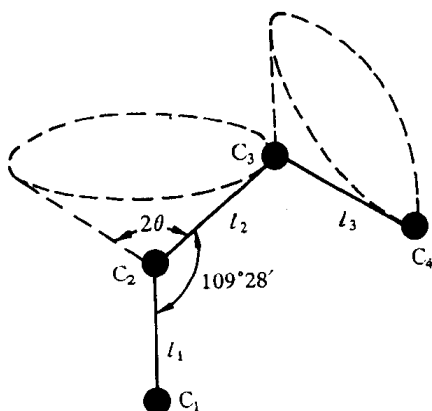


图 1.17 键角固定的高分子链的内旋转

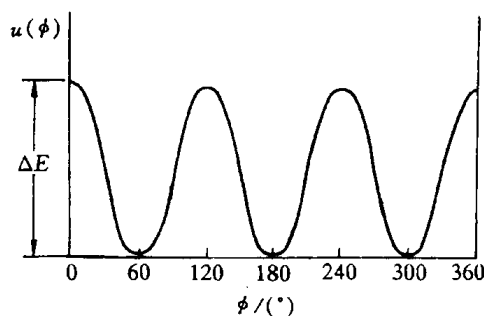


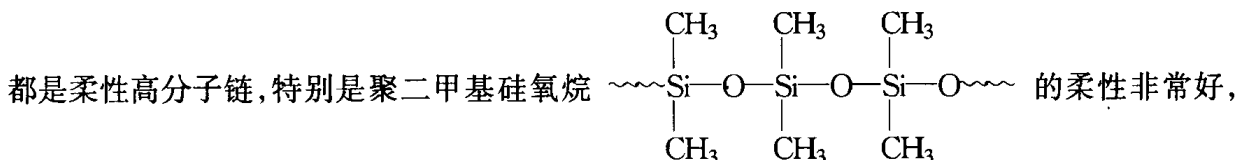
图 1.18 乙烷分子内旋转位能图

高分子链的内旋转也像低分子一样,因受链上的原子或基团的影响不是完全自由的。它既表现出一定的柔性,又表现出一定的刚性。它表现出柔性是因为在整个分子链上,存在着由几个、几十个甚至几百个链节构成的可以独立运动的链段;当温度一定时,对不同结构的大分子而言,可以独立运动的链段越短或每个大分子所包含的可以独立运动的链段数目越多,则大分子柔性越好。反之,则大分子刚性越大。对同一种大分子而言,温度越高链段越短,分子链的柔性越好。所以链段的长短除了与分子的结构有关外,还与大分子所处的条件,如温度、外力、介质和高分子聚集态中的分子间相互作用有关。

3. 影响高分子链柔性的主要因素

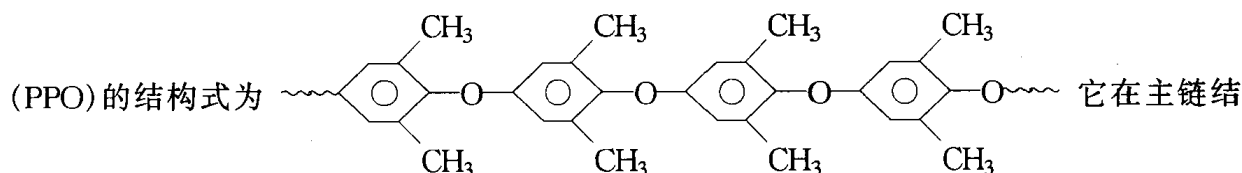
高分子链能够改变其构象的性质称为柔性。下面我们定性地讨论分子结构对链的柔性的影响。

a. 主链结构的影响 主链结构对高分子链的刚柔性的影响起决定性的作用。例如围绕 C—O, C—N 和 Si—O 等单键进行的内旋转的位垒均比 C—C 的低。以 C—O 与 C—C 相比,由于氧原子周围不存在原子或原子基团, C—O—C 链中非键合原子之间的距离比 C—C—C 链中的远,因而相互作用小,对内旋转的阻碍小。而 Si—O 键,不仅具有 C—O 键的特点,而且 Si—O—Si 的键长键角比 C—O—C 和 C—C—C 的都大,这使得非键合原子之间的距离更大,相互作用力更小。所以聚酯、聚酰胺、聚氨酯和聚二甲基硅氧烷等都是柔性高分子链,特别是聚二甲基硅氧烷



是在低温下仍能使用的特种橡胶。

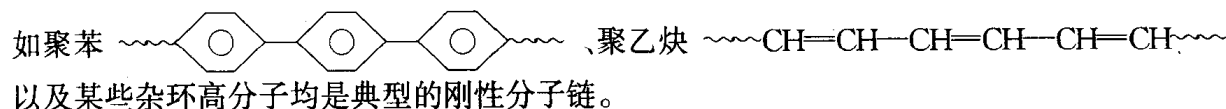
主链中如含有芳杂环结构,由于芳杂环不能内旋转,所以这类高分子的刚性较好,因此它们的耐高温性能优良,如聚碳酸酯、聚砒、聚苯醚都用作耐高温的工程塑料。其中聚苯醚



构中含有芳环,呈刚性,能使材料耐高温;它又带有 C—O 键,具有柔性,产品可注塑成型。

双烯类高分子的主链中含有双键。虽然双键本身并不能发生旋转,但它使邻近的单键的内旋转势垒减小,这是由于非键合原子间的距离增大,因而使它们之间的排斥力减弱。所以它们都具有较好的柔性,可作为橡胶,如聚异戊二烯、聚丁二烯等高分子。

但是,具有共轭双键的高分子链由于 π 电子云没有轴对称性,而且 π 电子云在最大程度交叠时能量最低,而内旋转会使 π 键的电子云变形和破裂,所以这类分子链就不能旋转。例



b. 取代基的影响 取代基团的极性、取代基沿分子链排布的距离、取代基在主链上的对称性和取代基的体积等对高分子链的柔性均有影响。

取代基极性大小决定着分子内的吸引力和势垒,也决定分子间力的大小。取代基的极性越大,非键合原子间相互作用越强,分子内旋转阻力也越大,分子链的柔性也越差。取代基的极性越小,作用力也越小,势垒也越小,分子容易内旋转,所以分子链柔性好。例如聚丙烯、聚氯乙烯和聚丙烯腈三者,聚丙烯中的甲基是极性很弱的基团,聚氯乙烯中的氯原子属于极性基团,但它的极性又不如聚丙烯腈中的 —CN 基,它们三者基团的极性递增,所以它们分子链的柔性依次递减。

一般来说极性基团的数量少,则在链上间隔的距离较远,它们之间的作用力及空间位阻的影响也随之降低,内旋转比较容易,柔性较好。例如氯化聚乙烯和聚氯乙烯相比,前者由于极性取代基氯原子在主链中的数目较后者为少,因此氯化聚乙烯分子链的柔性较大,并随氯化程度的增加而降低。

取代基的位置对分子链的柔性也有一定的影响,同一个碳原子上连有两个不同的取代基时会使链的柔性降低。如聚甲基丙烯酸甲酯在同一碳原子上有 —CH₃, —COOCH₃ 两种

基团,其分子链的刚性就比只有一个基团的聚丙烯酸甲酯为大。

取代基团的体积大小决定着位阻的大小,如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯的侧基依次增大,空间位阻效应也相应增大,因而分子链的柔性依次降低。

c. 交联的影响 当高分子之间以化学键交联起来时,交联点附近的单键内旋转便受到很大的阻碍。当交联度较低时,交联点之间的分子链长远大于链段长,这时作为运动单元的链段还可能运动。例如硫化程度低的橡胶,一方面橡胶的主链本身就有良好的柔性,另一方面交联的硫桥之间的间距较大,交联点之间能容许链段内旋转,故仍保持有很好的柔性。若交联度较大,就失去了交联点之间单键内旋转的可能性,也就不存在柔性。如橡胶的交联度超过 30% 以上时就变成硬橡胶。

第2章 固体结构

物质通常有三种聚集状态:气态、液态和固态。而按照原子(或分子)排列的规律性又可将固态物质分为两大类:晶体和非晶体。

晶体中的原子在空间呈有规则的周期性重复排列;而非晶体的原子则是无规则排列的。原子排列在决定固态材料的组织和性能中起着极重要的作用。金属、陶瓷和高分子的一系列特性都和其原子的排列密切相关。如具有面心立方晶体结构的金属如 Cu, Al 等通常有优异的延展性能,而密排六方晶体结构的金属如 Zn, Cd 等则较脆;具有线性分子链的橡胶兼有弹性好、强韧和耐磨之特点,而具有三维网络分子链的热固性树脂一旦受热固化便不能再改变形状,但具有较好的耐热和耐蚀性能,硬度也比较高。因此,研究固态物质内部结构,即原子排列和分布规律是了解掌握材料性能的基础,只有这样,才能从内部找到改善和发展新材料的途径。

须指出的是,一种物质是否以晶体或以非晶体形式出现,还需视外部环境条件和加工制备方法而定,晶态与非晶态往往是可以互相转化的。

2.1 晶体学基础

晶体结构的基本特征是原子(或分子、离子)在三维空间呈周期性重复排列,即存在长程序。因此,与非晶体物质在性能上区别主要有两点:①晶体熔化时具有固定的熔点,而非晶体却无固定熔点,存在一个软化温度范围;②晶体具有各向异性,而非晶体却为各向同性。

为了便于了解晶体中原子(离子、分子或原子团等)在空间的排列规律,以能更好地进行晶体结构分析,下面首先介绍有关晶体学的基础知识。

2.1.1 空间点阵和晶胞

实际晶体中的质点(原子、分子、离子或原子团等)在三维空间可以有无限多种排列形式。为了便于分析研究晶体中质点的排列规律性,可先将实际晶体结构看成完整无缺的理想晶体并简化,将其中每个质点抽象为规则排列于空间的几何点,称之为阵点。这些阵点在空间呈周期性规则排列并具有完全相同的周围环境,这种由它们在三维空间规则排列的阵列称为空间点阵,简称点阵。为便于描述空间点阵的图形,可用许多平行的直线将所有阵点连接起来,于是就构成一个三维几何格架。称为空间格子,如图 2.1 所示。

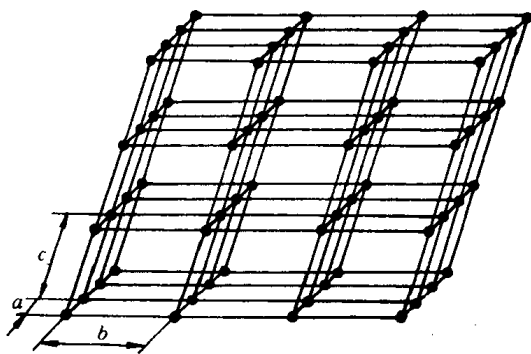


图 2.1 空间点阵的一部分

为说明点阵排列的规律和特点,可在点阵中取出一个具有代表性的基本单元(最小平行六面体)作为点阵的组成单元,称为晶胞。将晶胞作三维的重复堆砌就构成了空间点阵。

同一空间点阵可因选取方式不同而得到不相同的晶胞,图 2.2 表示出在一个二维点阵中取出的不同晶胞。为此,要求选取晶胞最能反映该点阵的对称性,选取晶胞的原则为:

- (1) 选取的平行六面体应反映出点阵的最高对称性;
- (2) 平行六面体内的棱和角相等的数目应最多;
- (3) 当平行六面体的棱边夹角存在直角时,直角数目应最多;
- (4) 在满足上述条件的情况下,晶胞应具有最小的体积。

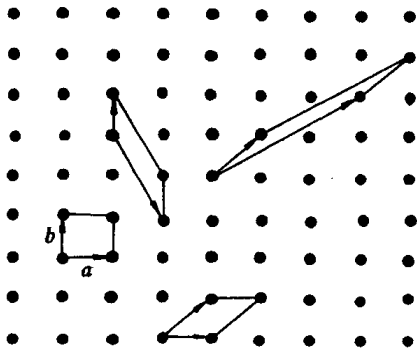


图 2.2 在点阵中选取晶胞

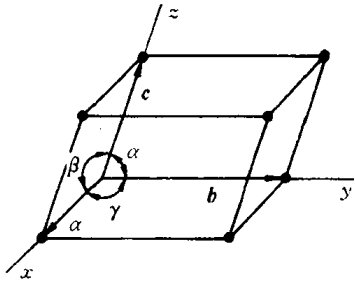


图 2.3 晶胞、晶轴和点阵矢量

为了描述晶胞的形状和大小,通常采用平行六面体中交于一点的三条棱边的边长 a, b, c (称为点阵常数)及棱间夹角 α, β, γ 等 6 个点阵参数来表达,如图 2.3 所示。事实上,采用 3 个点阵矢量 $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ 来描述晶胞将更为方便。这 3 个矢量不仅确定了晶胞的形状和大小,并且完全确定了此空间点阵。

根据 6 个点阵参数间的相互关系,可将全部空间点阵归属于 7 种类型,即 7 个晶系,如表 2.1 所列。

表 2.1 晶系

晶 系	棱边长度及夹角关系	举 例
三 斜	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	K_2CrO_7
单 斜	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$\beta - \text{S}, \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
正 交	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha - \text{S}, \text{Ga}, \text{Fe}_3\text{C}$
六 方	$a_1 = a_2 = a_3 \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Mg}, \text{NiAs}$
菱 方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$\text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$
四 方	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\beta - \text{Sn}, \text{TiO}_2$
立 方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{An}$

按照“每个阵点的周围环境相同”的要求,布拉菲(Bravais A.)用数学方法推导出能够反映空间点阵全部特征的单位平面六面体只有 14 种,这 14 种空间点阵也称布拉菲点阵,如表 2.2 所列。

表 2.2 布拉菲点阵

布拉菲点阵	晶 系	布拉菲点阵	晶 系
简单三斜	三 斜	简单六方	六 方
简单单斜 底心单斜	单 斜	简单菱方	菱 方
简单正交 底心正交 体心正交 面心正交	正 交	简单四方 体心四方	四 方
		简单立方 体心立方 面心立方	立 方

14 种布拉菲点阵的晶胞,如图 2.4 所示。

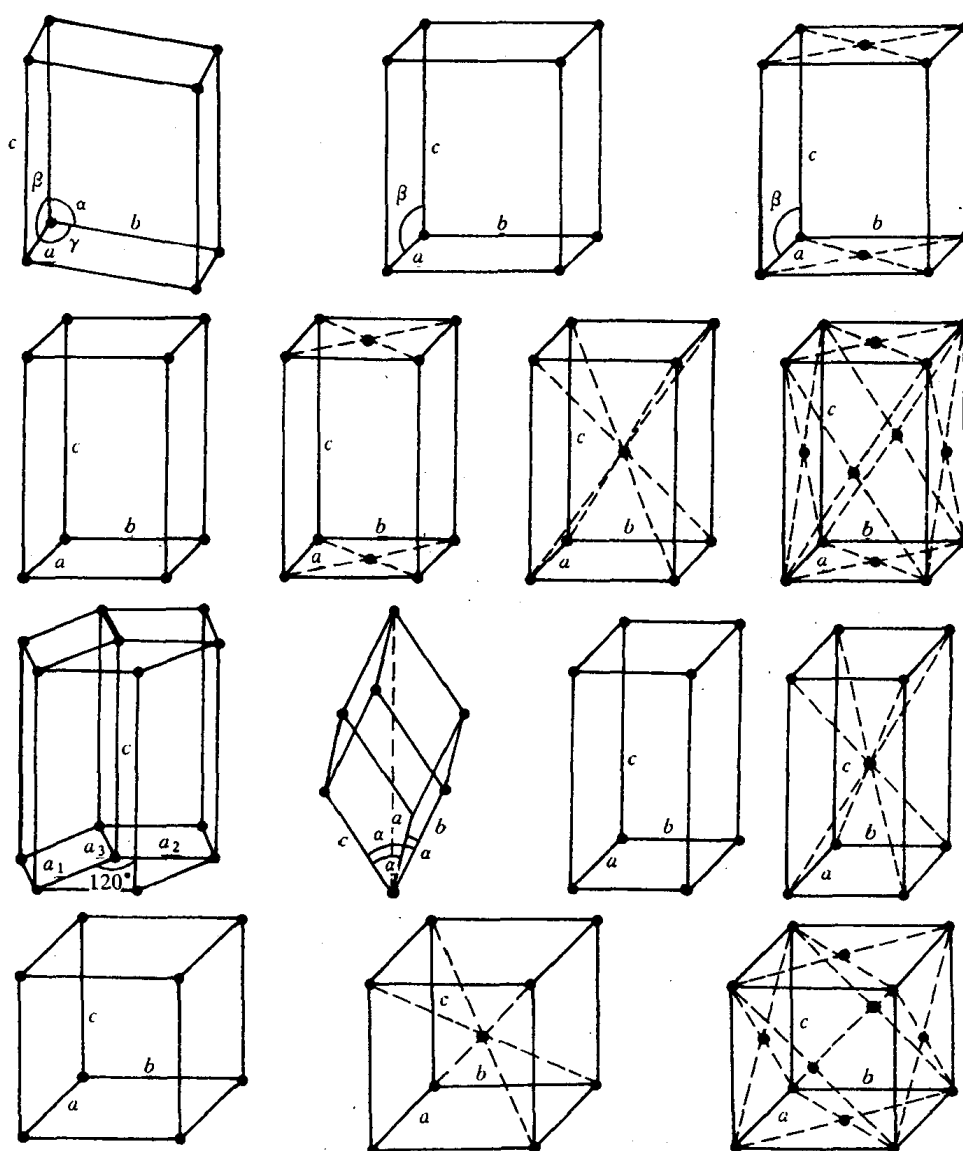


图 2.4 14 种布拉菲点阵的晶胞

同一空间点阵可因选取晶胞的方式不同而得出不同的晶胞。如图 2.5 所示,体心立方布拉菲点阵晶胞可用简单三斜晶胞来表示,面心立方点阵晶胞也可用简单菱方来表示,显然新晶

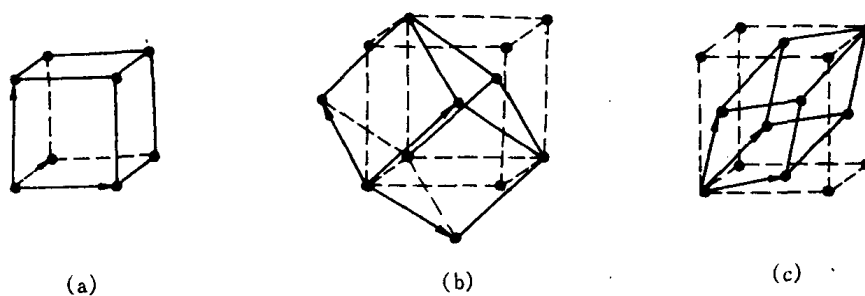


图 2.5 体心立方和面心立方晶胞的不同取法

胞不能充分反映立方晶系的对称性,故不这样做。

必须注意,晶体结构与空间点阵是有区别的。空间点阵是晶体中质点排列的几何学抽象,用以描述和分析晶体结构的周期性和对称性,由于各阵点的周围环境相同,它只可能有 14 种类型;而晶体结构则是指晶体中实际质点(原子、离子或分子)的具体排列情况,它们能组成各种类型的排列,因此,实际存在的晶体结构是无限的。如图 2.6 为金属中常见的密排六方晶体结构,但不能看作一种空间点阵。这是因为位于晶胞内的原子与晶胞角上的原子具有不同的周围环境。若将晶胞角上的一个原子与相应的晶胞之内的一个原子共同组成一个阵点(0,0,0 阵点可看作是由 0,0,0 和 $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}$ 这一对原子所组成的),这样得出的密排六方结构应属简单六方点阵。图 2.7 所示为 Cu, NaCl 和 CaF_2 三种晶体结构,显然,这三种结构有着很大的差异,属于不同的晶体结构类型,然而它们却同属于面心立方点阵。又如图 2.8 所示为 Cr 和 CsCl 的晶体结构,它们都是体心立方结构,但 Cr 属体心立方点阵,而 CsCl 则属简单立方点阵。

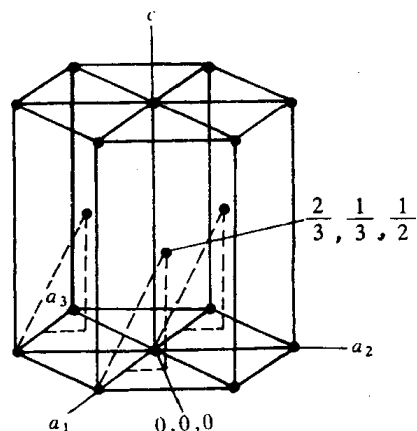


图 2.6 密排六方晶体结构

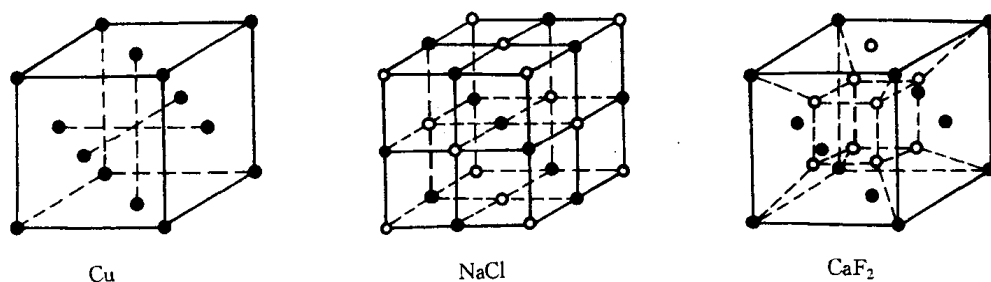


图 2.7 具有相同点阵的晶体结构

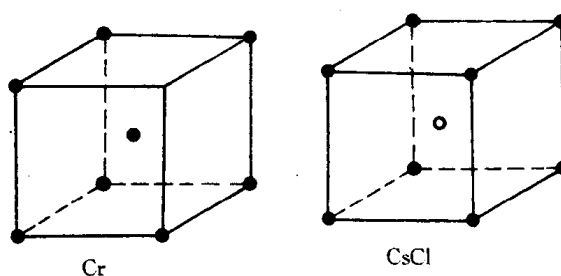


图 2.8 晶体结构相似而点阵不同

2.1.2 晶向指数和晶面指数

在材料科学中讨论有关晶体的生长、变形、相变及性能等问题时,常需涉及晶体中原子的位置、原子列的方向(称为晶向)和原子构成的平面(称为晶面)。为了便于确定和区别晶体中不同方位的晶向和晶面,国际上通用密勒(Miller)指数来统一标定晶向指数与晶面指数。

1. 晶向指数

从图 2.9 可得知,任何阵点 P 的位置可由矢量 r_{uvw} 或该阵点的坐标 u, v, w 来确定,即晶向

$$OP = ua + vb + wc. \quad (2.1)$$

不同的晶向只是 u, v, w 的数值不同而已。故可用约化的 $[uvw]$ 来表示晶向指数。晶向指数的确定步骤如下:

(1) 以晶胞的某一阵点 O 为原点,过原点 O 的晶轴为坐标轴 x, y, z ,以晶胞点阵矢量的长度作为坐标轴的长度单位。

(2) 过原点 O 作一直线 OP ,使其平行于待定晶向。

(3) 在直线 OP 上选取距原点 O 最近的一个阵点 P ,确定 P 点的 3 个坐标值。

(4) 将这 3 个坐标值化为最小整数 u, v, w ,加以方括号, $[uvw]$ 即为待定晶向的晶向指数。若坐标中某一数值为负,则在相应的指数上加一负号,如 $[\bar{1}10]$, $[\bar{1}00]$ 等。

图 2.10 列举了正交晶系的一些重要晶向的晶向指数。

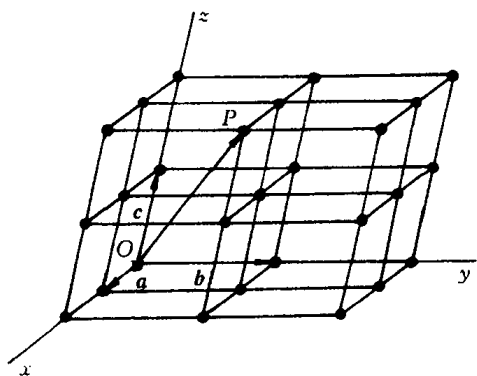


图 2.9 点阵矢量

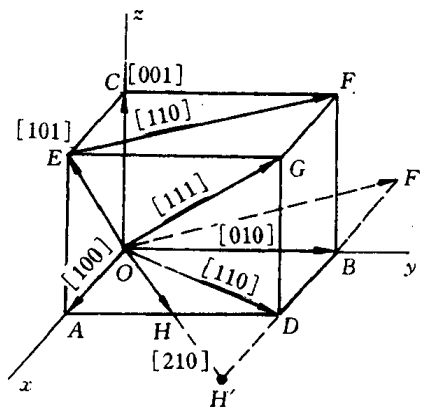


图 2.10 正交晶系一些重要晶向的晶向指数

显然,晶向指数表示着所有相互平行、方向一致的晶向。若所指的方向相反,则晶向指数的数字相同,但符号相反。同样,晶体中因对称关系而等同的各组晶向可归并为一个晶向族,用 $\langle uvw \rangle$ 表示。例如,对立方晶系的体对角线 $[111]$, $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}11]$, $[1\bar{1}\bar{1}]$ 和 $[\bar{1}\bar{1}1]$, $[11\bar{1}]$, $[\bar{1}1\bar{1}]$, $[111]$ 就可用符号 $\langle 111 \rangle$ 表示。

2. 晶面指数

晶面指数标定步骤如下:

(1) 在点阵中设定参考坐标系,设置方法与确定晶向指数时相同,但不能将坐标原点选在待确定指数的晶面上,以免出现零截距。

(2) 求得待定晶面在三个晶轴上的截距,若该晶面与某轴平行,则在此轴上截距为 ∞ ;若该晶面与某轴负方向相截,则在此轴上截距为一负值。

(3) 取各截距的倒数。

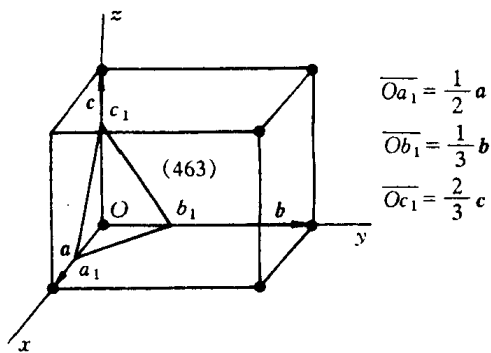


图 2.11 晶面指数的表示方法

(4) 将三倒数化为互质的整数比,并加上圆括号,即表示该晶面的指数,记为 $(h\ k\ l)$ 。

图 2.11 待标定的晶面 $a_1b_1c_1$ 相应的截距为 $\frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}$, 其倒数为 2, 3, $\frac{3}{2}$, 化为简单整数为 4, 6, 3, 故晶面 $a_1b_1c_1$ 的晶面指数为 (463) 。如果所求晶面在晶轴上的截距为负数,则在相应的指数上方加一负号,如 $(\bar{1}10)$, $(1\bar{1}2)$ 等。图 2.12 为正交点阵中一些晶面的面指数。

同样,晶面指数所代表的不仅是某一晶面,而是代表着一组相互平行的晶面。另外,在晶体凡晶面间距和晶面上原子的分布完全相同,只是空间位向不同的晶面可以归并为同一晶面族,以 $\{h\ k\ l\}$ 表示,它代表由对称性相联系的若干组等效晶面的总和。例如,在立方晶系中:

$$\begin{aligned}\{110\} = & (110) + (101) + (011) + (\bar{1}\bar{1}0) + (\bar{1}0\bar{1}) \\ & + (0\bar{1}\bar{1}) + (\bar{1}\bar{1}0) + (\bar{1}0\bar{1}) + (0\bar{1}\bar{1}) + (\bar{1}\bar{1}0) \\ & + (10\bar{1}) + (01\bar{1})\end{aligned}$$

这里前六个晶面与后六个晶面两两相互平行,共同构成一个十二面体。所以,晶面族 $\{110\}$ 又称为十二面体的面。

$$\begin{aligned}\{111\} = & (111) + (\bar{1}\bar{1}\bar{1}) + (\bar{1}\bar{1}1) + (\bar{1}1\bar{1}) + (1\bar{1}\bar{1}) \\ & + (\bar{1}\bar{1}1) + (\bar{1}1\bar{1}) + (1\bar{1}\bar{1})\end{aligned}$$

这里前四个晶面和后四个晶面两两平行,共同构成一个八面体。因此,晶面族 $\{111\}$ 又称八面体的面。

此外,在立方晶系中,具有相同指数的晶向和晶面必定是互相垂直的。例如 $[110]$ 垂直于 (110) , $[111]$ 垂直于 (111) 等等。

3. 六方晶系指数

六方晶系的晶向指数和晶面指数同样可以应用上述方法标定,这时取 a_1, a_2, c 为晶轴,而 a_1 轴与 a_2 轴的夹角为 120° , c 轴与 a_1, a_2 轴相垂直,如图 2.13 所示。但按这种方法标定的晶面指数和晶向指数,不能显示六方晶系的对称性,同类型的晶面和晶向,其指数却不相关,往往看不出它们之间的等同关系。例如,晶胞的六个柱面是等同的,但其晶面指数却分别为 $(100), (010), (\bar{1}10), (\bar{1}00), (0\bar{1}0)$ 和 $(1\bar{1}0)$ 。为了克服这一缺点,通常采用另一专用于六方晶系的指数。

根据六方晶系的对称特点,对六方晶系采用 a_1, a_2, a_3 及 c 四个晶轴, a_1, a_2, a_3 之间的夹角均为 120° , 这样,其晶面指数就以 $(h\ k\ i\ l)$ 四个指数来表示。根据几何学可知,三维空间独立的坐标轴最多不超过三个。前三个指数中只有两个是独立的,它们之间存在以下关系: $i = -(h + k)$ 。晶面指数的具体标定方法同前面一样,在图 2.13 中列举了六方晶系的一些晶面的指数。采用这种标定方法,等同的晶面可以从指数上反映出来。例如,上述六个柱面的指数分别为

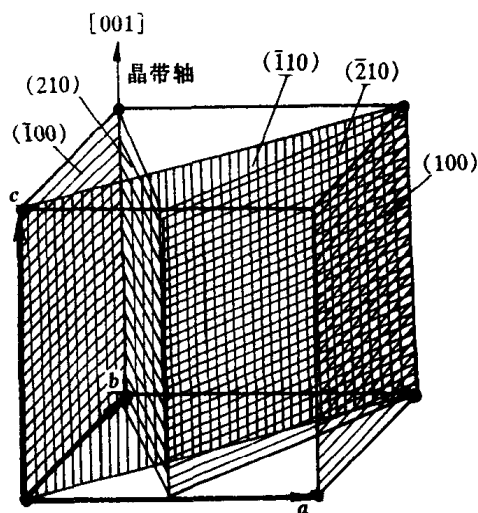


图 2.12 正交点阵中一些晶面的面指数

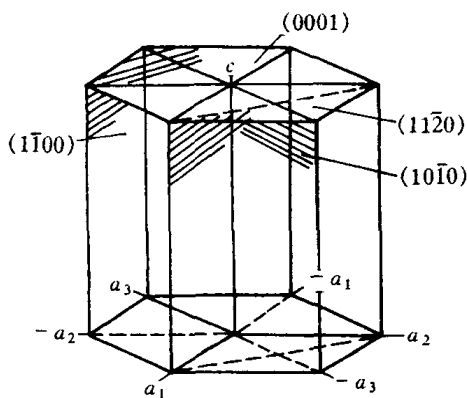


图 2.13 六方晶系一些晶面的指数

$(10\bar{1}0), (01\bar{1}0), (\bar{1}100), (\bar{1}010), (01\bar{1}0)$ 和 (1100) , 这六个晶面可归并为 $\{10\bar{1}0\}$ 晶面族。

采用 4 轴坐标时, 晶向指数的确定原则仍同前述(见图 2.14), 晶向指数可用 $[u \ v \ t \ w]$ 来表示, 这里 $u + v = -t$ 。

六方晶系按两种晶轴系所得的晶面指数和晶向指数可相互转换如下: 对晶面指数而言, 从 $(h \ k \ i \ l)$ 转换成 $(h \ k \ l)$ 只要去掉 i 即可; 反之, 则加上 $i = -(h + k)$ 。对晶向指数而言, 则 $[U \ V \ W]$ 与 $[u \ v \ t \ w]$ 之间的互换关系为:

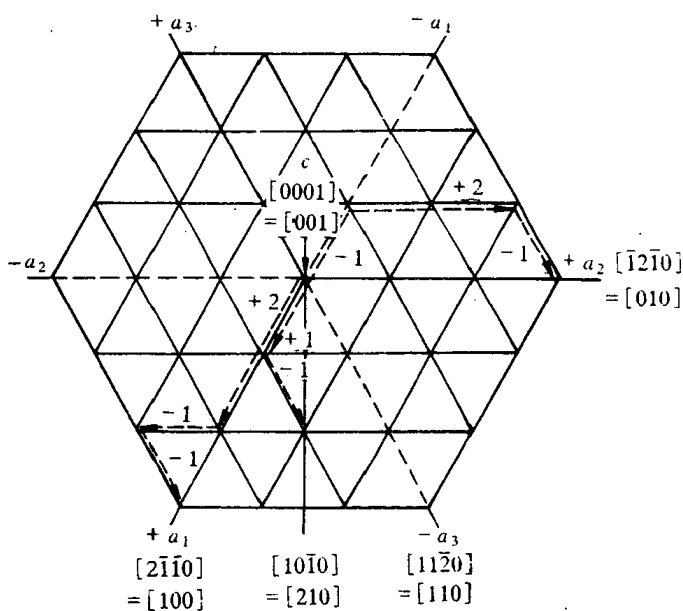


图 2.14 六方晶系晶向指数的表示方法(c 轴与图面垂直)

$$U = u - t, V = v - t, W = w, u = \frac{1}{3}(2U - V),$$

$$v = \frac{1}{3}(2V - U), t = -(u + v), w = W. \quad (2.2)$$

4. 晶带

所有平行或相交于同一直线的这些晶面构成一个晶带, 此直线称为晶带轴。属此晶带的晶面称为晶带面。

晶带轴 $[u \ v \ w]$ 与该晶带的晶面 $(h \ k \ l)$ 之间存在以下关系:

$$hu + kv + lw = 0. \quad (2.3)$$

凡满足此关系的晶面都属于以 $[u \ v \ w]$ 为晶带轴的晶带, 故此关系式也称作晶带定律。根据这个基本公式, 若已知有两个不平行的晶面 $(h_1 \ k_1 \ l_1)$ 和 $(h_2 \ k_2 \ l_2)$, 则其晶带轴 $[u \ v \ w]$ 可以

$$\text{从下式求得: } u : v : w = \begin{vmatrix} k_1 & l_1 \\ k_2 & l_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} l_1 & h_1 \\ l_2 & h_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} h_1 & k_1 \\ h_2 & k_2 \end{vmatrix},$$

或写作如下形式:

$$\begin{bmatrix} u & v & w \\ h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \end{bmatrix}. \quad (2.4)$$

同样, 已知二晶向 $[u_1 \ v_1 \ w_1]$ 和 $[u_2 \ v_2 \ w_2]$, 由此二晶向所决定的晶面指数则为

$$h : k : l = \begin{vmatrix} v_1 & w_1 \\ v_2 & w_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} w_1 & u_1 \\ w_2 & u_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} u_1 & v_1 \\ u_2 & v_2 \end{vmatrix},$$

或写作如下形式:

$$\begin{bmatrix} h & k & l \\ u_1 & v_1 & w_1 \\ u_2 & v_2 & w_2 \end{bmatrix}. \quad (2.5)$$

而已知三个晶轴 $[u_1 \ v_1 \ w_1], [u_2 \ v_2 \ w_2]$ 和 $[u_3 \ v_3 \ w_3]$, 若

$$\begin{bmatrix} u_1 & v_1 & w_1 \\ u_2 & v_2 & w_2 \\ u_3 & v_3 & w_3 \end{bmatrix} = 0, \text{ 则三个晶轴同在一个晶面上。}$$

已知三个晶面 $(h_1 k_1 l_1)$, $(h_2 k_2 l_2)$ 和 $(h_3 k_3 l_3)$, 若

$$\begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{vmatrix} = 0, \text{ 则此三个晶面同属一个晶带。}$$

5. 晶面间距

晶面指数不同的晶面之间的区别主要在于晶面的位向和晶面间距不同。晶面指数一经确定, 晶面的位向和面间距就确定了。晶面的位向是用晶面法线的位向来表示的。空间任一直线的位向可用它的方向余弦表示, 对立方晶系而言, 已知某晶面的晶面指数为 h, k, l , 则该晶面的位向则从以下关系求得:

$$\begin{cases} h : k : l = \cos\alpha : \cos\beta : \cos\gamma, \\ \cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1. \end{cases} \quad (2.6)$$

由晶面指数还可求出面间距 d_{hkl} 。通常, 低指数的面间距较大, 而高指数的晶面间距则较小。图 2.15 所示的简单立方点阵不同晶面的面间距的平面图, 其中 $\{100\}$ 面的面间距最大, 而 $\{320\}$ 面的间距最小。此外晶面间距愈大, 则该晶面上原子排列愈密集, 晶面间距愈小则排列愈稀疏。

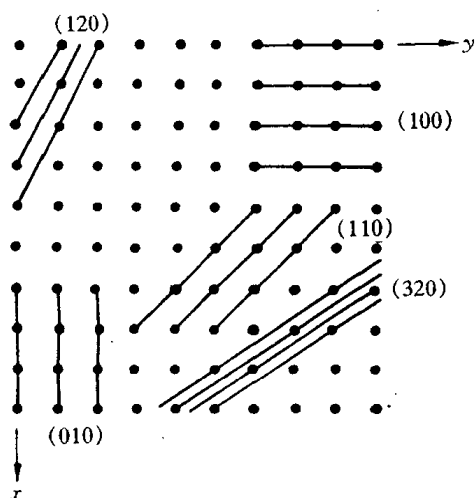


图 2.15 晶面间距

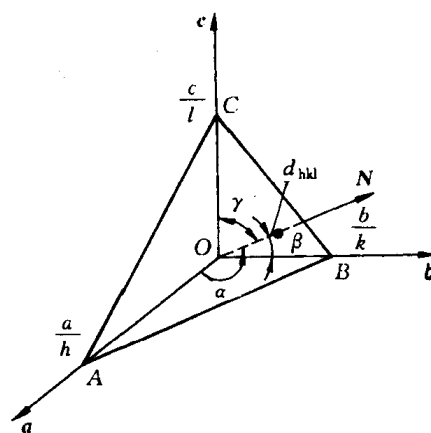


图 2.16 晶面间距公式的推导

晶面间距 d_{hkl} 与晶面指数 $(h k l)$ 的关系式可根据图 2.16 的几何关系求出。设 ABC 为距原点 O 最近的晶面, 其法线 N 与 a, b, c 的夹角为 α, β, γ , 则得

$$d_{hkl} = \frac{a}{h} \cos\alpha = \frac{b}{k} \cos\beta = \frac{c}{l} \cos\gamma,$$

$$d_{hkl}^2 \left[\left(\frac{h}{a} \right)^2 + \left(\frac{k}{b} \right)^2 + \left(\frac{l}{c} \right)^2 \right] = \cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma. \quad (2.7)$$

因此, 只要算出 $\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma$ 之值就可求得 d_{hkl} 。对直角坐标系 $\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1$, 所以, 正交晶系的晶面间距计算公式为:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \quad (2.8)$$

对立方晶系, 由于 $a = b = c$, 故上式可简化为

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.9)$$

对六方晶系, 其晶面间距的计算公式为

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3} \frac{(h^2 + hk + k^2)}{a^2} + \left(\frac{l}{c}\right)^2}} \quad (2.10)$$

值得注意, 上述晶面间距计算公式仅适用于简单晶胞。对复杂晶胞, 由于中心型原子的存在而使晶面层数增加, 故其 d_{hkl} 的计算较为复杂, 应按各种不同情况对上述公式进行修正。例如, ①体心立方: 当 $h + k + l = \text{奇数}$ 时; ②面心立方: 当 h, k, l 不全为奇数或不全为偶数时; ③密排立方: $h + 2k = 3n (n = 1, 2, 3 \dots)$, l 为奇数时, 均有附加面, 故实际的晶面间距为 $d_{hkl}/2$ 。

2.1.3 晶体的对称性

对称性是晶体的基本性质之一。自然界的许多晶体如天然金刚石、水晶、雪花晶体等往往具有规则的几何外形。晶体外形的宏观对称性是其内部晶体结构微观对称性的表现。晶体的某些物理参数如热膨胀、弹性模量和光学常数等也与晶体的对称性密切相关。因此, 分析探讨晶体的对称性, 对研究晶体结构及其性能具有重要意义。

1. 对称元素

如同某些几何图形一样, 自然界的某些物体和晶体中往往存在着或可分割成若干个相同部分, 若将这些相同部分借助某些辅助性的、假想的几何要素(点、线、面)变换一下, 它们能自身重合复原或者能有规律地重复出现, 就像未发生一样, 这种性质称为对称性。具有对称性质的图形称为对称图形, 而这些假想的几何要素称为对称元素, “变换”或“重复”动作称为对称操作。每一种对称操作必有一对称元素与之相对应。

晶体的对称元素可分为宏观和微观两类。宏观对称元素反映出晶体外形和其宏观性质的对称性, 而微观对称元素与宏观对称元素配合运用就能反映出晶体中原子排列的对称性。

a. 宏观对称元素:

(1) 回转对称轴。当晶体绕某一轴回转而能完全复原时, 此轴即为回转对称轴。注意该轴线定要通过晶格单元的几何中心, 且位于该几何中心与角顶或棱边的中心或面心的连线上。在回转一周的过程中, 晶体能复原 n 次, 就称为 n 次对称轴。晶体中实际可能存在的对称轴有 1, 2, 3, 4 和 6 次五种, 并用符号 1, 2, 3, 4, 和 6 来表示, 如图 2.17 所示。关于晶体中的旋转轴

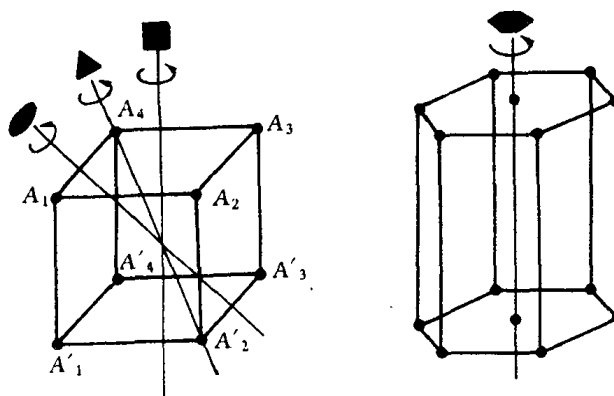


图 2.17 对称轴

次可通过晶格单元在空间密排和晶体的对称性定律加以验证。

(2) 对称面。晶体通过某一平面作镜像反映而能复原,则该平面称为对称面或镜面(见图 2.18 中 $B_1B_2B_3B_4$ 面),用符号 m 表示。对称面通常是晶棱或晶面的垂直平分面或者为多面角的平分面,且必定通过晶体几何中心。

(3) 对称中心。若晶体中所有的点在经过某一点反演后能复原,则该点就称为对称中心(见图 2.19 中 O 点),用符号 i 表示。对称中心必然位于晶体中的几何中心处。

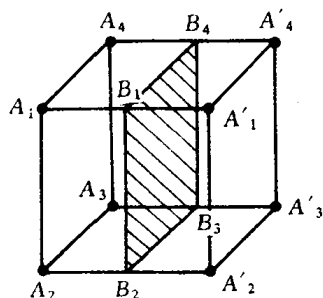


图 2.18 对称面

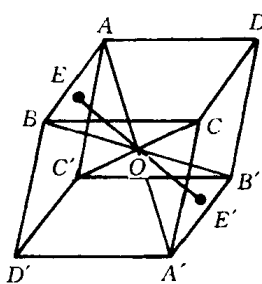


图 2.19 对称中心

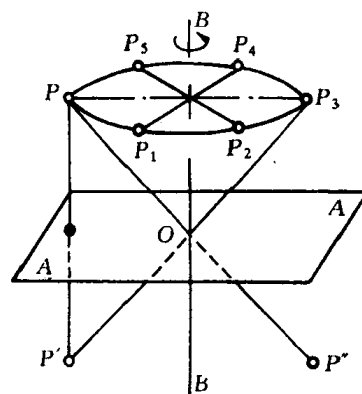


图 2.20 回转-反演轴

(4) 回转-反演轴。若晶体绕某一轴回转一定角度($360^\circ/n$),再以轴上的一个中心点作反演之后能得到复原时,此轴称为回转-反演轴。图 2.20 中, P 点绕 BB' 轴回转 180° 与 P_3 点重合,再经 O 点反演而与 P' 重合,则称 BB' 为 2 次回转-反演轴。从图可以看出,回转-反演轴也可有 1, 2, 3, 4 和 6 次五种,分别以符号 $\bar{1}, \bar{2}, \bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$ 来表示。事实上, $\bar{1}$ 与对称中心 i 等效; $\bar{2}$ 与对称面 m 等效; $\bar{3}$ 与 3 次旋转轴加上对称中心 i 等效; $\bar{6}$ 则与 3 次旋转轴加上一个与它垂直的对称面等效。为便于比较,将晶体的宏观对称元素及对称操作列表如下。

表 2.3 晶体的宏观对称元素和对称操作

对称元素	对 称 轴					对称中心	对称面	回转-反演轴		
	1 次	2 次	3 次	4 次	6 次			3 次	4 次	6 次
辅助几何要素	直 线					点	平面	直线和直线上的定点		
对称操作	绕直线旋转					对点反演	对面反映	绕线旋转 + 对点反演		
基转角 $\alpha/(\circ)$	360	180	120	90	60			120	90	60
国际符号	1	2	3	4	6	i	m	$\bar{3}$	$\bar{4}$	$\bar{6}$
等效对称元素						$\bar{1}$	$\bar{2}$	$3+i$		$3+m$

b. 微观对称元素 在分析晶体结构的对称性时,除了上面所述的宏观对称元素外,还需增加包含有平移动作的两种对称元素,这就是滑动面和螺旋轴。

(1) 滑动面。它是由一个对称面加上沿着此面的平移所组成,晶体结构可借此面的反映并沿此面平移一定距离而复原。例如,图 2.21(a) 的结构,点 2 是点 1 的反映, BB' 面是对称面;但图 2.21(b) 所示的结构就不同,单是反映不能得到复原,点 1 经 BB' 面反映后再平移 $a/2$ 距离才能与点 2 重合,这时 BB' 面是滑动面。

滑动面的表示符号如下:如平移为 $a/2, b/2$ 或 $c/2$ 时,写作 a, b 或 c ;如沿对角线平移 $1/2$ 距离,则写作 n ;如沿着面对角线平移 $1/4$ 距离,则写作 d 。

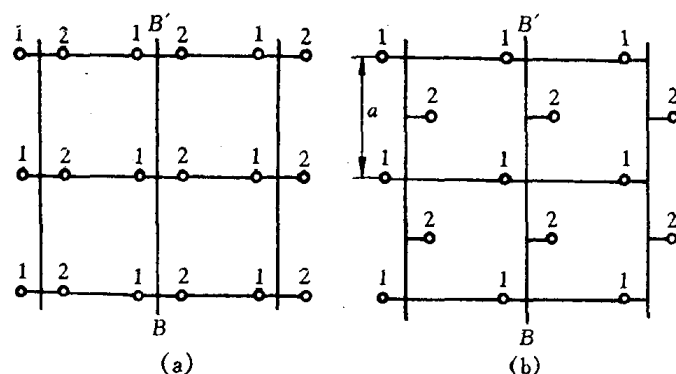


图 2.21 滑动面

(2) 螺旋轴。螺旋轴是由回转轴和平行于轴的平移所构成。晶体结构可借绕螺旋轴回转 $360^\circ/n$ 角度同时沿轴平移一定距离而得到重合,此螺旋轴称为 n 次螺旋轴。图 2.22 为 3 次螺旋轴,一些结构绕此轴回转 120° 并沿轴平移 $c/3$ 就得到复原。螺旋轴可按其回转方向而有右旋和左旋之分。

螺旋轴有 2 次(平移距离为 $c/2$,不分右旋和左旋。记为 2_1)、3 次(平移距离为 $c/3$,分为右旋或左旋,记为 3_1 或 3_2)、4 次(平移距离 $c/4$ 或 $c/2$,前者分为右旋或左旋,记为 4_1 或 4_3 ,后者不分左右旋,记为 4_2)、6 次(平移距离 $c/6$,分右旋或左旋,记为 6_1 或 6_5 ; 平移距离 $c/3$,分右旋或左旋,记为 6_2 或 6_4 ; 平移距离为 $c/2$,不分左右旋,记为 6_3)几种。

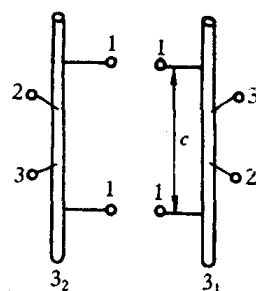


图 2.22 螺旋轴

2. 32 种点群

点群是指一个晶体中所有点对称元素的集合。点群在宏观上表现为晶体外形的对称。

晶体可能存在的对称类型可通过宏观对称元素在一点上组合运用而得出。利用组合定理可导出晶体外形中只能有 32 种对称点群。这是因为:①点对称与平移对称两者是共存于晶体结构中,它们相互协调,彼此制约;②点对称元素组合时必须通过一个公共点,必须遵循一定的规则,使组合的对称元素之间能够自治。32 种点群如表 2.4 所列。

表 2.4 32 种点群

晶 系	三斜	单斜	正交	四方	菱方	六方	立方
对 称 要 素	1 1	m 2 $2/m$ ^①	2 m m 2 2 2 $2/m$ $2/m$ $2/m$	$\bar{4}$ 4 $4/m$ $\bar{4}$ 2 m 4 m m 4 2 2 $4/m$ $2/m$ $2/m$	3 $\bar{3}$ 3 m 3 2 $\bar{3}$ $2/m$	$\bar{6}$ 6 $6/m$ $\bar{6}$ 2 m 6 m m 6 2 2 $6/m$ $2/m$ $2/m$	2 3 $2/m$ $\bar{3}$ $\bar{4}$ 3 m 4 3 2 $4/m$ $\bar{3}$ $2/m$
特征 对称 要素	无	1 个 2 或 m	3 个互相垂直的 2 或 2 个互相垂 直的 m	1 个 4 或 $\bar{4}$	1 个 3 或 $\bar{3}$	1 个 6 或 $\bar{6}$	4 个 3

① $2/m$ 表示其对称面与 2 次轴相垂直,其余类推。

2.1.1 节已指出,根据六个点阵参数间的相互关系可将晶体分为 7 种晶系,而现在按其对称性又有 32 种点群,这表明同属一种晶系的晶体可为不同的点群。因为晶体的对称性不仅决定于所属晶系,还决定于其阵点上的原子组合情况。表 2.3 中所列特征对称元素系指能表示该晶系的最少对称元素,故可借助它来判断晶体所属晶系,而无需将晶体中的所有对称元素都找出来。

空间群用以描述晶体中原子组合的所有可能方式,是确定晶体结构的依据,它是通过宏观和微观对称元素在三维空间的组合而得出。属于同一点阵的晶体可因其微观对称元素的不同而分属不同的空间群。故可能存在的空间群数目远远多于点阵,已证明晶体中可能存在的空间群有 230 种,分属 32 个点群。

2.1.4 极射投影

在进行晶体结构的分析研究时往往要确定晶体的取向、晶面或晶向间的夹角等。为了方便起见,通过投影作图可将三维立体图形转化到二维平面上去。晶体的投影方法很多,其中以极射投影最为方便,应用也最广泛。

1. 极射投影原理

现将被研究的晶体放在一个球的球心上,这个球称为参考球,假定晶体尺寸与参考球相比很小,就可以认为晶体中所有晶面的法线和晶向均通过球心。将代表每个特定晶面或晶向的直线从球心出发向外延长,与参考球球面交于一点,这一点即为该晶面或晶向的代表点,称为该晶面或晶向的极点。极点的相互位置即可用来确定与之相对应的晶向和晶面之间的夹角。

极射投影的原理如图 2.23 所示。先在参考球中选定一条过球心的直线 AB (直线),过 A 点作一平面与参考球相切,该平面即为投影面,也称极射面。若球面上有一极点 P ,连接 BP 并延长之,使其与投影面相交于 P' , P' 即为极点 P 在投影面上的极射投影。过球心作一平面 $NESW$ 与 AB 垂直(与投影面平行),它在球面上形成一个直径与球径相等的圆称大圆。大圆在投影面上的投影为 $N'E'S'W'$ 也是一个圆,称为基圆。所有位于左半球球面上的极点,投影后的极射投影点均将落在基圆之内。然后将投影面移至 B 点,并以 A 点为投影点,将所有位于右半球球面上的极点投射到位于 B 处的投影面上,并冠以负号。最后将 A 处和 B 处的极射投影图重叠地画在一张图上。这样,球面上所有可能出现的极点,都可以包括在同一张极射投影图上。

参考球上包含直线 AB 的大圆在投影面上的投影为一直线,其他大圆投影到投影面上时则均呈圆弧形(两头包含基圆直径的弧段),而球面上不包含参考球直径的小圆,投影的结果既可能是一段弧,也可能是一个圆,不过其圆心将不在投影圆的圆心上。投影面的位置沿 AB 线或其延长线移动时,仅图形的放大率改变,而投影点的相对位置不发生改变。投影面也可以置于球心,这时基圆与大圆重

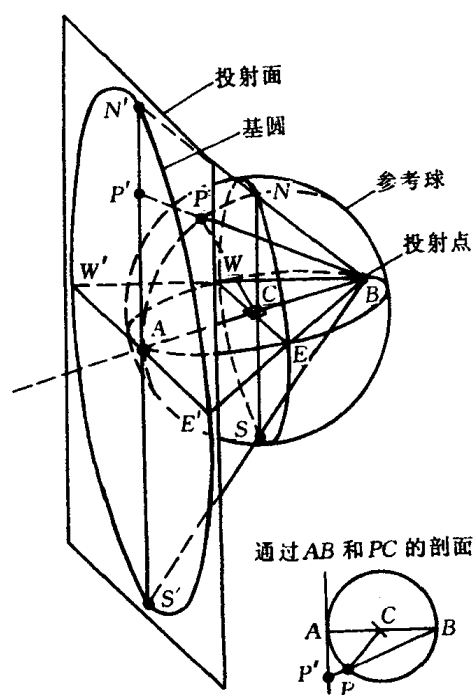


图 2.23 极射投影原理图

叠。投影面的位置沿 AB 线或其延长线移动时,仅图形的放大率改变,而投影点的相对位置不发生改变。投影面也可以置于球心,这时基圆与大圆重

合。如果把参考球看似地球, A 点为北极, B 点为南极, 过球心的投影面就是地球的赤道平面。以地球的一个极为投射点, 将球面投射到赤道平面上就称为极射赤面投影; 投影面不是赤道平面的, 则称为极射平面投影。

2. 吴氏(Wulff)网

分析晶体的极射投影时, 吴氏网是很有用的工具。

如图 2.24 所示, 吴氏网由经线和纬线组成, 经线是由参考球空间每隔 2° 等分且以 NS 轴为直径的一组大圆投影而成; 而纬线则是垂直于 NS 轴且按 2° 等分球面空间的一组大圆投影而成。吴氏网在绘制时如实地保存着角度关系。经度沿赤道线读数; 纬度沿基圆读数。

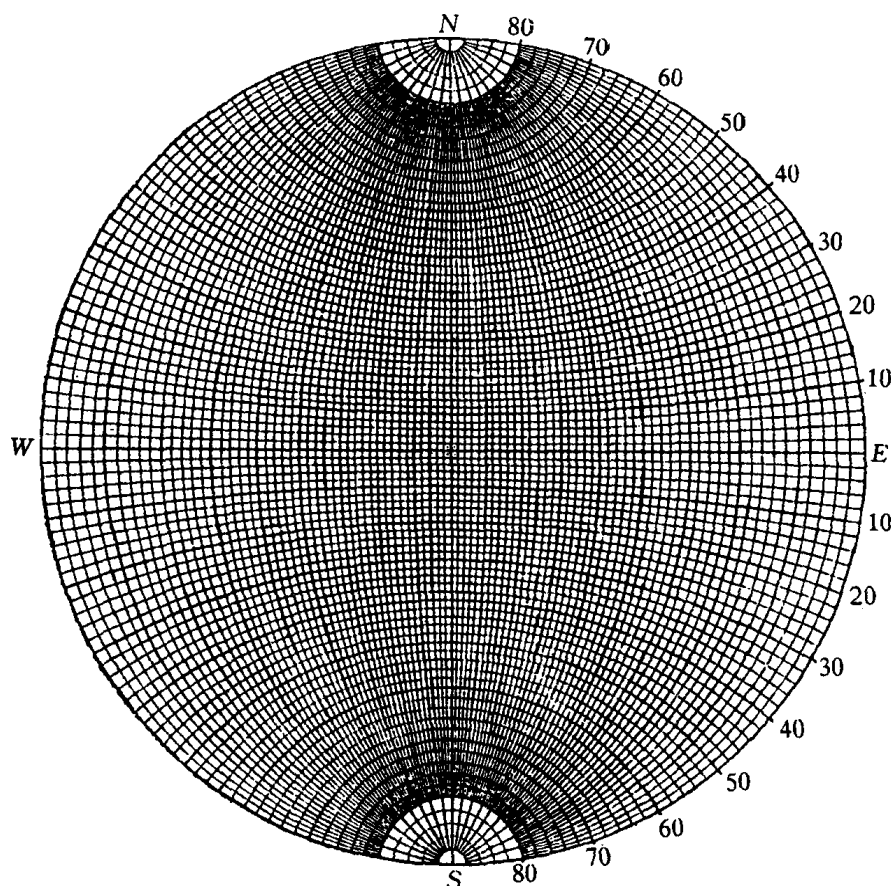


图 2.24 吴氏网(分度为 2°)

测量时, 先将投影图画在透明纸上, 其基圆直径与所用吴氏网的直径大小相等, 然后将此透明纸复合在吴氏网上测量。利用吴氏网不仅可以方便地读出任一极点的方位, 而且可以测定投影面上任意两极点间的夹角。

使用吴氏网时, 特别注意的应使两极点位于吴氏网经线或赤道上才能正确度量晶面(或晶向)之间的夹角。图 2.25(a)中 B 和 C 两极点位于同一经线上, 在吴氏网上可读出其夹角为 30° 。对照图 2.25(b), 可见 $\beta = 30^\circ$, 反映了 B, C 之间空间的真实夹角。然位于同一纬度圆上的 A, B 两极点, 它们之间的实际夹角为 α , 而由吴氏网上量出它们之间的经度夹角相当于 α' , 由于 $\alpha \neq \alpha'$, 所以, 不能在小圆上测量这两极点间的角度, 欲测量 A, B 两点间的夹角, 应将复在吴氏网上的透明纸绕圆心转动, 使 A, B 两点落在同一个吴氏网大圆上, 然后读出这两极点的夹角。

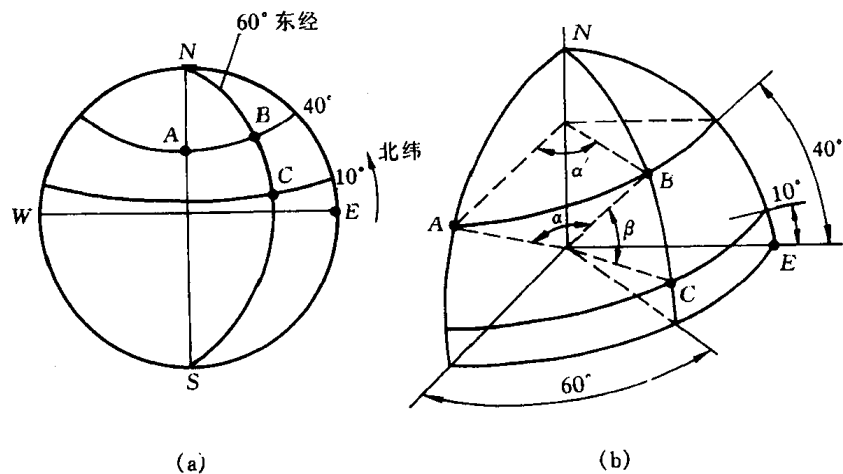


图 2.25 吴氏网和参考球的关系

3. 标准投影

以晶体的某个晶面平行于投影面上作出全部主要晶面的极射投影图称为标准投影。一般选择一些重要的低指数的晶面作为投影面,这样得到的图形能反映晶体的对称性。立方晶系常用的投影面是(001),(110)和(111);六方晶系则为(0001)。立方晶系的(001)标准投影如图 2.26 所示。对于

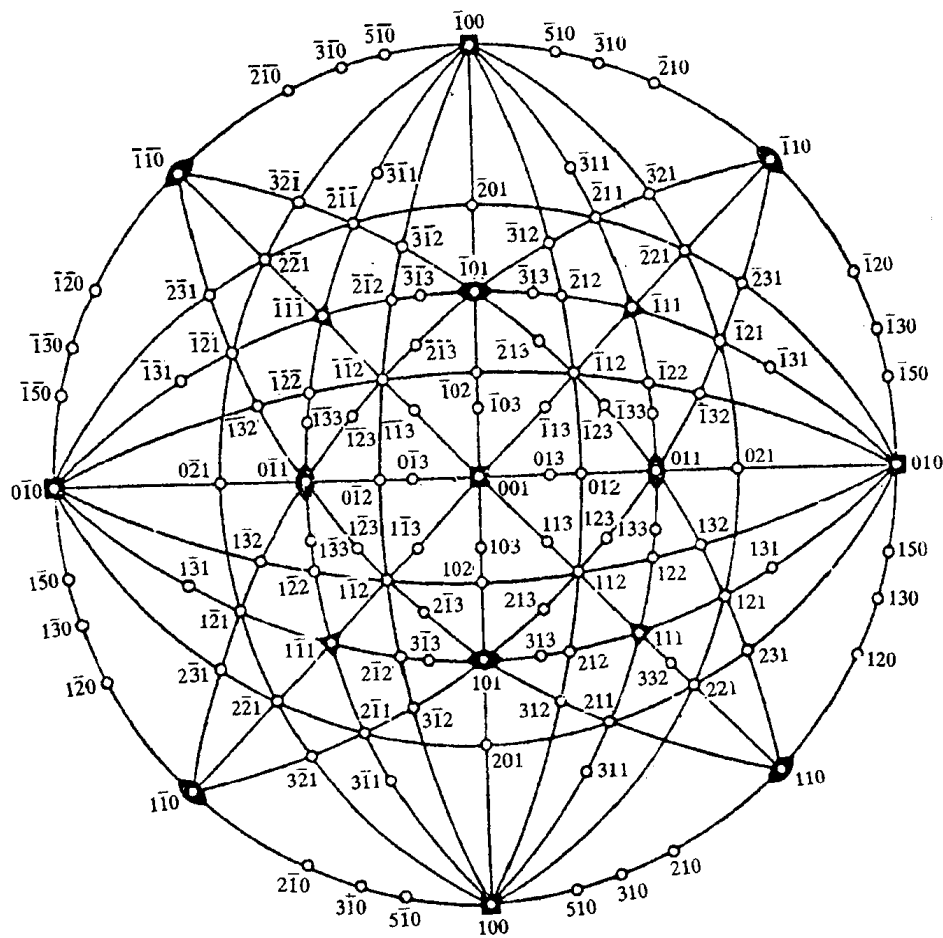


图 2.26 立方晶体详细的(001)标准投影图

立方晶系,相同指数的晶面和晶向是相互垂直的,所以标准投影图中的极点既代表了晶面又代表了晶向。

同一晶带的各晶面的极点一定位于参考球的同一大圆上(因为晶带各晶面的法线位于同一平面上),因此,在投影图上同一晶带的晶面极点也位于同一大圆上。图2.26绘出了一些主要晶带的晶面,它们以直线或弧线连在一起。由于晶带轴与其晶面的法线是相互垂直的,所以可根据晶面所在的大圆求出该晶带的晶带轴。例如,图 2.26 中 (100) , (111) , $(0\bar{1}1)$, $(\bar{1}11)$, (100) 等位于同一经线上,它们属同一晶带。应用吴氏网在赤道线上向右量出 90° ,求得其晶带轴为 $[011]$ 。

2.2 金属的晶体结构

金属在固态下一般都是晶体。决定晶体结构的内在因素是原子或离子、分子间键合的类型及键的强弱。金属晶体的结合键是金属键。由于金属键具有无饱和性和无方向性的特点,从而使金属内部的原子趋于紧密排列,构成高度对称性的简单晶体结构;而亚金属晶体的主要结合键为共价键,由于共价键具有方向性,从而使其具有较复杂的晶体结构。

2.2.1 三种典型的金属晶体结构

元素周期表中的所有元素的晶体结构几乎都已用实验方法测出。最常见的金属晶体结构有面心立方结构 A1 或 fcc、体心立方结构 A2 或 bcc 和密排六方结构 A3 或 hcp 三种。若将金属原子看作刚性球,这三种晶体结构的晶胞和晶体学特点分别如图 2.27、图 2.28、图 2.29 和表 2.5 所列。下面就其原子的排列方式,晶胞内原子数、点阵常数、原子半径、配位数、致密度和原子间隙大小几个方面来作进一步分析。

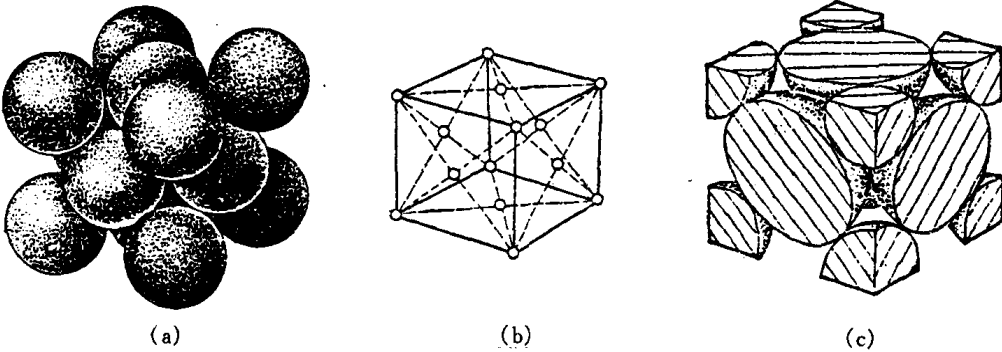


图 2.27 面心立方点阵

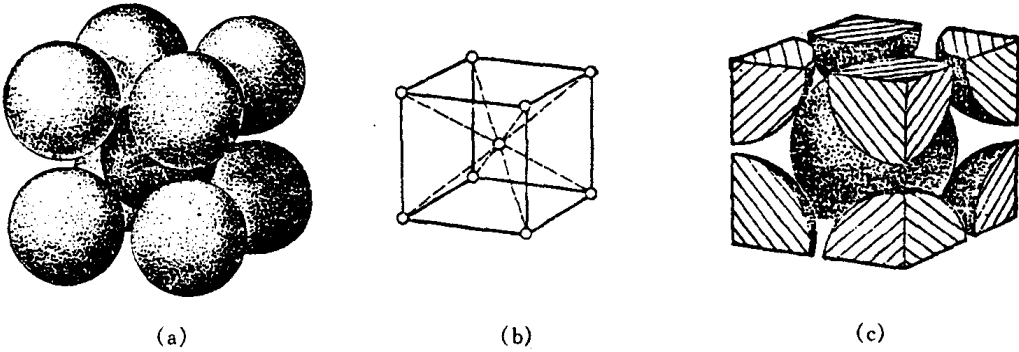


图 2.28 体心立方点阵

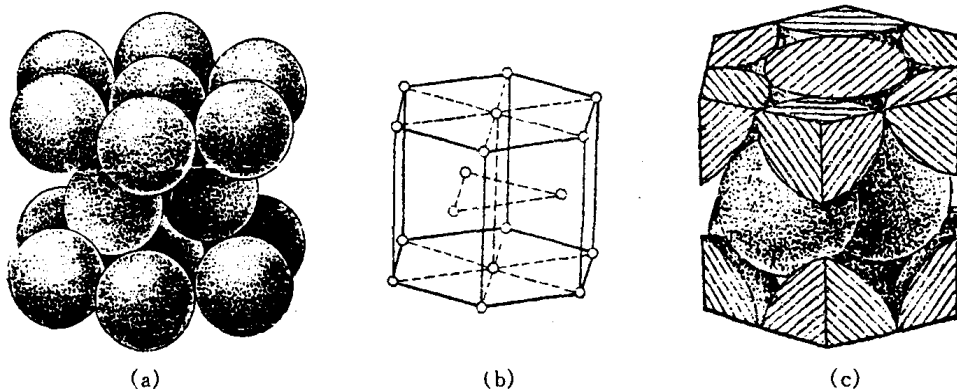


图 2.29 密排六方点阵

表 2.5 三种典型金属结构的晶体学特点

结构特征		晶体结构类型		
		面心立方(A1)	体心立方(A2)	密排六方(A3)
点阵常数		a	a	$a, c \ (c/a = 1.633)$
原子半径 R		$\frac{\sqrt{2}}{4} a$	$\frac{\sqrt{3}}{4} a$	$\frac{a}{2} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}} \right)$
晶胞内原子数		4	2	6
配位数		12	8	12
致密度		0.74	0.68	0.74
间隙	四面体间隙 数量 大小	8 $0.225R$	12 $0.291R$	12 $0.225R$
	八面体间隙 数量 大小	4 $0.414R$	6 $0.154R \langle 100 \rangle$ $0.633R \langle 110 \rangle$	6 $0.414R$

1. 晶胞中的原子数

由于晶体具有严格对称性,故晶体可看成由许多晶胞堆砌而成。从图 2.27、图 2.28、图 2.29 可以看出晶胞中顶角处为几个晶胞所共有,而位于晶面上的原子也同时属于两个相邻晶胞,只有在晶胞体积内的原子才单独为一个晶胞所有。故三种典型金属晶体结构中每个晶胞所占有的原子数 n 为:

$$\text{面心立方结构} \quad n = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

$$\text{体心立方结构} \quad n = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$$

$$\text{密排六方结构} \quad n = 12 \times \frac{1}{6} + 2 \times \frac{1}{2} + 3 = 6$$

2. 点阵常数与原子半径

晶胞的大小一般是由晶胞的棱边长度(a, b, c)即点阵常数(或称晶格常数)衡量的,它是表征晶体结构的一个重要基本参数。点阵常数主要通过 X 射线衍射分析求得。不同金属可

以有相同的点阵类型,但各元素由于电子结构及其所决定的原子间结合情况不同,因而具有各不相同的点阵常数,且随温度不同而变化。

如果把金属原子看作刚球,并设其半径为 R ,则根据几何关系不难求出三种典型金属晶体结构的点阵常数与 R 之间的关系:

面心立方结构:点阵常数为 a ,且 $\sqrt{2}a=4R$;

体心立方结构:点阵常数为 a ,且 $\sqrt{3}a=4R$;

密排六方结构:点阵常数由 a 和 c 表示。在理想的情况下,即把原子看作等径的刚球,可算得 $c/a=1.633$,此时, $a=2R$;但实际测得的轴比常偏离此值,即 $c/a\neq1.633$,这时, $(a^2/3+c^2/4)^{\frac{1}{2}}=2R$ 。

表 2.6 列出常见金属的点阵常数和原子半径。

表 2.6 常见金属的点阵常数和原子半径

金属	点阵类型	点阵常数/nm (室温)	原子半径(CN=12) /nm	金属	点阵类型	点阵常数/nm (室温)	原子半径(CN=12) /nm	金属	点阵类型	点阵常数 /nm (室温)	原子半径(CN=12) /nm
Al	A1	0.40496	0.1434	Cr	A2	0.28846	0.1249	Be	A3	a 0.22856 c/a 1.5677 c 0.35832	0.1113
Cu	A1	0.36147	0.1278	V	A2	0.30282	0.1311 (30℃)	Mg	A3	0.32094 1.6235 0.52105	0.1598
Ni	A1	0.35236	0.1246	Mo	A2	0.31468	0.1363	Zn	A3	0.26649 1.8563 0.49468	0.1332
γ -Fe	A1	0.36468 (916℃)	0.1288	α -Fe	A2	0.28664	0.1241	Cd	A3	0.29788 1.8858 0.56167	0.1489
β -Co	A1	0.3544	0.1253	β -Ti	A2	0.32998 (900℃)	0.1429 (900℃)	α -Ti	A3	0.29506 1.5857 0.46788	0.1445
Au	A1	0.40788	0.1442	Nb	A2	0.33007	0.1429	α -Co	A3	0.2502 1.623 0.4061	0.1253
Ag	A1	0.40857	0.1444	W	A2	0.31650	0.1371	α -Zr	A3	0.32312 1.5931 0.51477	0.1585
Rh	A1	0.38044	0.1345	β -Zr	A2	0.36090 (862℃)	0.1562 (862℃)	Ru	A3	0.27038 1.5835 0.42816	0.1325
Pt	A1	0.39239	0.1388	Cs	A2	0.614 (-10℃)	0.266 (-10℃)	Re	A3	0.27609 1.6148 0.44583	0.1370
				Ta	A2	0.33026	0.1430	Os	A3	0.2733 1.5803 0.4319	0.1338

注:各元素均按配位数为 12 计算的原子半径。

3. 配位数和致密度

晶体中原子排列的紧密程度与晶体结构类型有关,通常以配位数和致密度两个参数来描述晶体中原子排列的紧密程度。

所谓配位数(CN)是指晶体结构中任一原子周围最近邻且等距离的原子数;而致密度是指晶体结构中原子体积占总体积的百分数。如以一个晶胞来计算,则致密度就是晶胞中原子体积与晶胞体积之比值,即

$$K = \frac{n\nu}{V},$$

式中 K 为致密度; n 为晶胞中原子数; ν 是一个原子的体积,这里将金属原子视为刚性等径球,故 $\nu = 4\pi R^3/3$; V 为晶胞体积。

三种典型金属晶体结构的配位数和致密度如表 2.7 所列。

表 2.7 典型金属晶体结构的配位数和致密度

晶体结构类型	配位数(CN)	致密度
A1	12	0.74
A2	8(8+6)	0.68
A3	12(6+6)	0.74

注: ①体心立方结构的配位数为 8(最近邻原子相距为 $\frac{\sqrt{3}}{2}a$, 此外尚有 6 个相距为 a 次近邻原子,有时也将之列入其内,故有时记为(8+6)。

②密排六方结构中,只有当 $c/a=1.633$ 时其配位数为 12。如果 $c/a \neq 1.633$,则有 6 个最近邻原子(同一层的 6 个原子)和 6 个次近邻原子(上、下层的各 3 个原子),故其配位数应记为(6+6)。

2.2.2 晶体的原子堆垛方式和间隙

从图 2.27、图 2.28、图 2.29 可看出,三种晶体结构中均有一组原子密排面和原子密排方向,它们分别是面心立方结构的 $\{111\}$ 、 $\langle 110 \rangle$,体心立方结构的 $\{110\}$ 、 $\langle 111 \rangle$ 和密排六方结构的 $\{0001\}$ 、 $\langle 1120 \rangle$ 。这些原子密排面在空间一层一层平行地堆垛起来就分别构成上述三种晶体结构。

从上节得知,面心立方和密排六方结构的致密度均为 0.74,是纯金属中最密集的结构。因为在面心立方和密排六方点阵中,密排面上每个原子和最近邻的原子之间都是相切的;而在体心立方结构中,除位于体心的原子与位于顶角上的 8 个原子相切外,8 个顶角原子之间并不相切,故其致密度没有前者大。

进一步观察,还可发现面心立方结构中 $\{111\}$ 晶面和密排六方结构中 $\{0001\}$ 晶面上的原子排列情况完全相同,如图 2.30 所示。若把密排面的原子中心连成六边形的网格,这个六边形

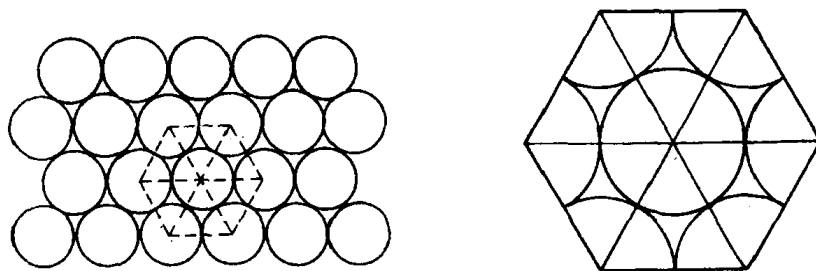


图 2.30 密排六方点阵和面心立方点阵中密排面上的原子排列

的网格又可分为六个等边三角形,而这六个三角形的中心又与原子之间的六个空隙中心相重

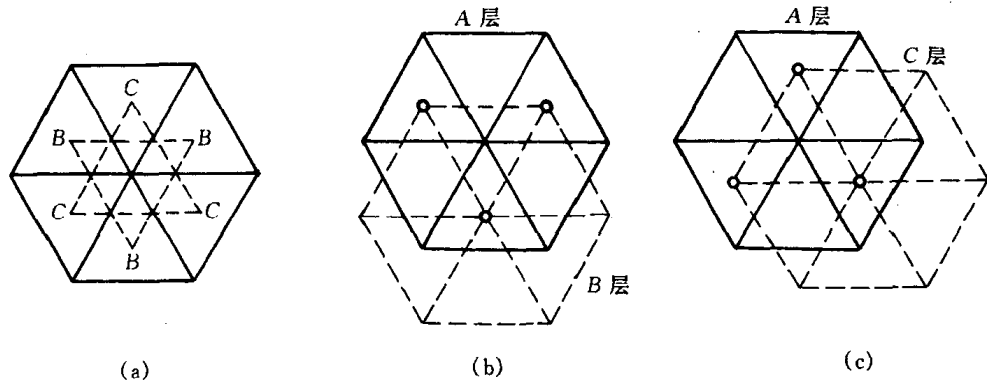


图 2.31 面心立方和密排六方点阵中密排面的分析

合。从图 2.31 可看出这六个空隙可分为 B, C 两组,每组分别构成一个等边三角形。为了获得最紧密的堆垛,第二层密排面的每个原子应坐落在第一层密排面(A 层)每三个原子之间的空隙(低谷)上。不难看出,这些密排面在空间的堆垛方式可以有两种情况,一种是按 ABAB... 或 ACAC... 的顺序堆垛,这就构成密排六方结构(见图 2.29);另一种是按 ABCABC... 或 ACBACB... 的顺序堆垛,这就是面心立方结构(见图 2.27)。

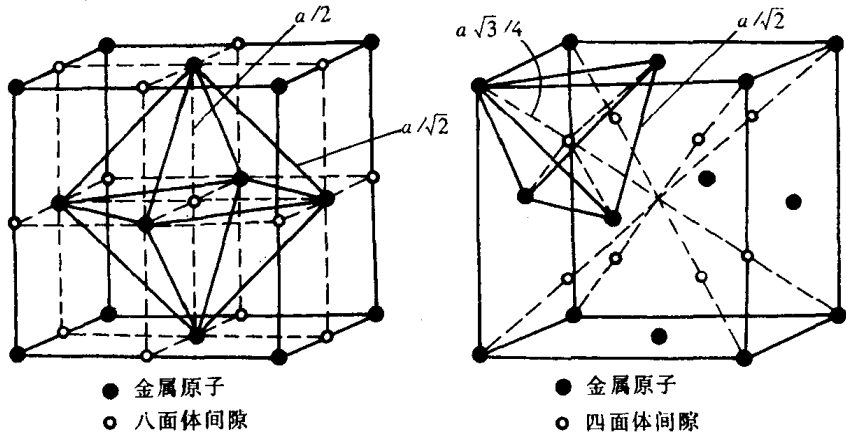


图 2.32 面心立方点阵中的间隙

从晶体中原子排列的刚性模型和对致密度的分析可以看出,金属晶体存在许多间隙,这种间隙对金属的性能、合金相结构和扩散、相变等都有重要影响。

图 2.32、图 2.33 和图 2.34 为三种典型金属晶体结构的间隙位置示意图。其中位于 6 个原子所组成的八面体中间的间隙称为八面体间隙,而位于 4 个原子所组成的四面体中间的间隙称为四面体间隙。图中实心圆圈代表金属原子,令其半径为 r_A ;空心圆圈代表间隙,令其半径为 r_B 。 r_B 实质上是表示能放入间隙内的小球的最大半径(见图 2.35)。

利用几何关系可求出三种晶体结构中四面体和八面体间隙的数目和尺寸大小,计算结果如表 2.8 所列。

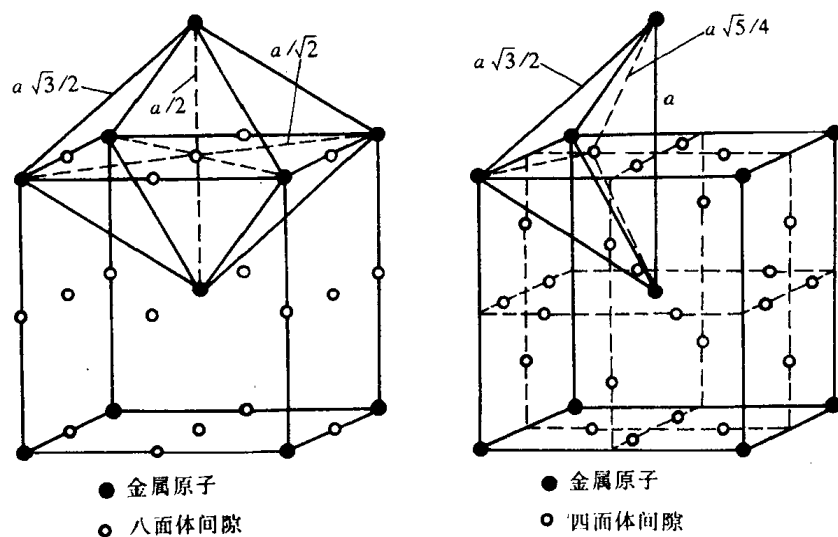


图 2.33 体心立方点阵中的间隙

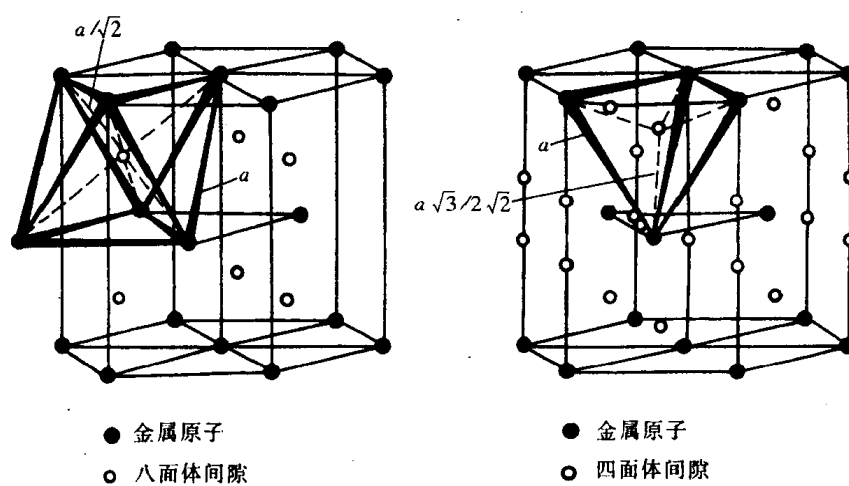


图 2.34 密排六方点阵中的间隙

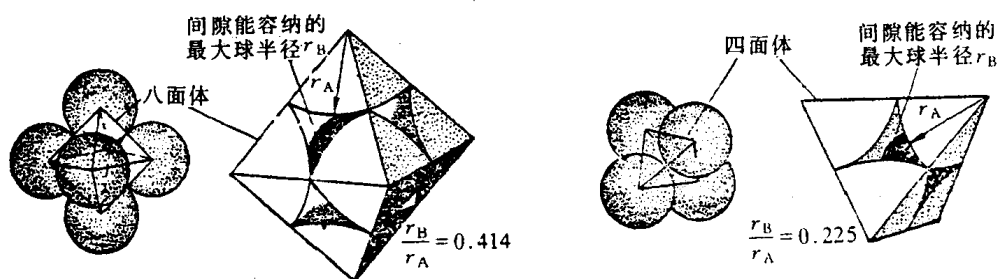


图 2.35 面心立方晶体中间隙的刚球模型

表 2.8 三种典型晶体中的间隙

晶体结构	间隙类型	间隙数目	间隙大小(r_B/r_A)
面心立方 (f c c)	四面体间隙	8	0.225
	八面体间隙	4	0.414
体心立方 (f c c)	四面体间隙	12	0.154 $\langle 100 \rangle$
	八面体间隙	6	0.633 $\langle 110 \rangle$
密排六方($c/a=1.633$) (h c p)	四面体间隙	12	0.225
	八面体间隙	6	0.414

注:体心立方结构的四面体和八面体间隙都是不对称的,其棱边长度不全相等,这对以后将要讨论到的间隙原子的固溶及其产生的畸变将有明显的影响。

2.2.3 多晶型性

有些固态金属在不同的温度和压力下具有不同的晶体结构即具有多晶型性,转变的产物称为同素异构体。例如,铁在 912℃ 以下为体心立方结构,称为 α -Fe;在 912~1394℃ 具有面心立方结构,称为 γ -Fe;温度超过 1394℃ 至熔点间又变成体心立方结构,称为 δ -Fe。由于不同晶体结构的致密度不同,当金属由一种晶体结构变为另一种晶体结构时,将伴随有质量体积

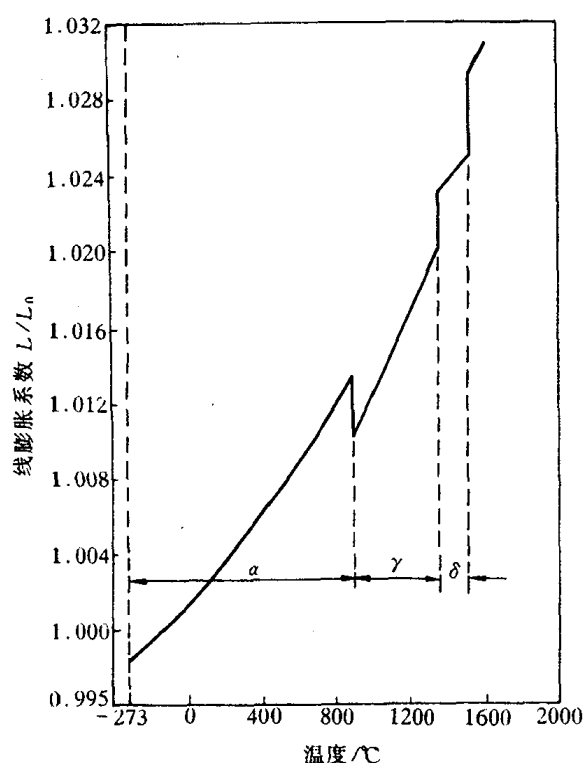


图 2.36 纯铁加热时的膨胀曲线

的跃变即体积的突变。图 2.36 为实验测得的纯铁加热时的膨胀曲线,在 α -Fe 转变为 γ -Fe 及 γ -Fe 转变为 δ -Fe 时,均会因体积突变而使曲线上出现明显的转折点。具有多晶型性的其他金属还有 Mn, Ti, Co, Sn, Zr, U, Pu 等。

同素异构转变对于金属是否能够通过热处理操作来改变它的性能具有重要的意义。

2.3 合金相结构

虽然纯金属在工业中有着重要的用途,但由于其强度低等原因,因此,工业上广泛使用的金属材料绝大多数是合金。

所谓合金是指由两种或两种以上的金属或金属与非金属经熔炼、烧结或其他方法组合而成并具有金属特性的物质。组成合金的基本的独立的物质称为组元。组元可以是金属和非金属元素,也可以是化合物。例如,应用最普遍的碳钢和铸铁就是主要由铁和碳所组成的合金;黄铜则为铜和锌的合金。

改变和提高金属材料的性能,合金化是最主要的途径。欲知合金元素加入后是如何起到改变和提高金属性能的作用,首先必须知道合金元素加入后的存在状态,即可能形成的合金相及其组成的各种不同组织形态。而所谓相是合金中具有同一聚集状态、同一晶体结构和性质并以界面相互隔开的均匀组成部分。由一种相组成的合金称为单相合金,而由几种不同的相组成的合金称为多相合金。尽管合金中的组成相多种多样,但根据合金组成元素及其原子相互作用的不同,固态下所形成的合金相基本上可分为固溶体和中间相两大类。

固溶体是以某一组元为溶剂,在其晶体点阵中溶入其他组元原子(溶质原子)所形成的均匀混合的固态溶体,它保持着溶剂的晶体结构类型;而如果组成合金相的异类原子有固定的比例,所形成的固相的晶体结构与所有组元均不同,则称这种合金相为金属化合物。这种相的成分多数处在 A 在 B 中溶解限度和 B 在 A 中的溶解限度之间,因此也叫做中间相。

合金组元之间的相互作用及其所形成的合金相的性质主要是由它们各自的电化学因素、原子尺寸因素和电子浓度三个因素控制的。

2.3.1 固溶体

固溶体晶体结构的最大特点是保持着原溶剂的晶体结构。

根据溶质原子在溶剂点阵中所处的位置可将固溶体分为置换固溶体和间隙固溶体两类,下面即来分别加之讨论。

1. 置换固溶体

当溶质原子溶入溶剂中形成固溶体时,溶质原子占据溶剂点阵的阵点,或者说溶质原子置换了溶剂点阵的部分溶剂原子,这种固溶体就称为置换固溶体。

金属元素彼此之间一般都能形成置换固溶体,但溶解度视不同元素而异,有些能无限溶解,有的只能有限溶解。影响溶解度的因素很多,主要取决于以下几个因素:

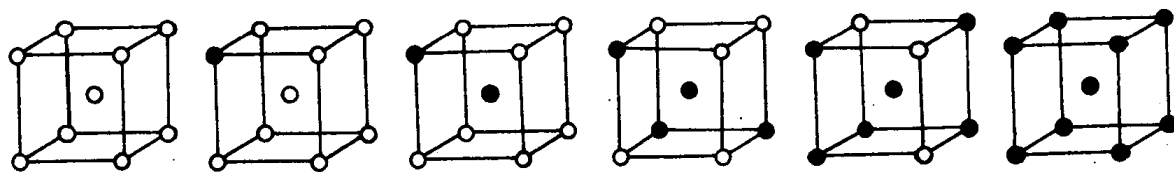


图 2.37 无限置换固溶体中两组元素原子置换示意图

a. 晶体结构 晶体结构相同是组元间形成无限固溶体的必要条件。只有当组元 A 和 B 的结构类型相同时, B 原子才有可能连续不断地置换 A 原子, 如图 2.37 所示。显然, 如果两组元的晶体结构类型不同, 组元间的溶解度只能是有限的。形成有限固溶体时, 溶质元素与溶剂元素的结构类型相同, 则溶解度通常也较不同结构时为大。表 2.9 列出一些合金元素在铁中的溶解度, 就足以说明这点。

表 2.9 合金元素在铁中的溶解度

元素	结 构 类 型	在 γ -Fe 中最大溶解度/%	在 α -Fe 中最大溶解度/%	室温在 α -Fe 中的溶解度/%
C	六 金 刚 石 方 型	2.11	0.0218	0.008(600℃)
N	简 单 立 方	2.8	0.1	0.001(100℃)
B	正 交	0.018~0.026	~0.008	<0.001
H	六 方	0.0008	0.003	~0.0001
P	正 交	0.3	2.55	~1.2
Al	面 心 立 方	0.625	~36	35
Ti	β -Ti 体心立方(>882℃) α -Ti 密排六方(<882℃)	0.63	7~9	~2.5(600℃)
Zr	β -Zr 体心立方(>862℃) α -Zr 密排六方(<862℃)	0.7	~0.3	0.3(385℃)
V	体 心 立 方	1.4	100	100
Nb	体 心 立 方	2.0	α -Fe 1.8(989℃) δ -Fe 4.5(1360℃)	0.1~0.2
Mo	体 心 立 方	~3	37.5	1.4
W	体 心 立 方	~3.2	35.5	4.5(700℃)
Cr	体 心 立 方	12.8	100	100
Mn	δ -Mn 体心立方(>1133℃) γ -Mn 面心立方(1095~1133℃) α, β -Mn 复杂立方(<1095℃)	100	~3	~3
Co	β -Co 面心立方(>450℃) α -Co 密排六方(<450℃)	100	76	76
Ni	面 心 立 方	100	~10	~10
Cu	面 心 立 方	~8	2.13	0.2
Si	金 刚 石 型	2.15	18.5	15

b. 原子尺寸因素 大量实验表明, 在其他条件相近的情况下, 原子半径差 $\Delta r < 15\%$ 时, 有利于形成溶解度较大的固溶体; 而当 $\Delta r \geq 15\%$ 时, Δr 越大, 则溶解度越小。

原子尺寸因素的影响主要与溶质原子的溶入所引起的点阵畸变及其结构状态有关。 Δr 愈大, 溶入后点阵畸变程度愈大, 畸变能愈高, 结构的稳定性愈低, 溶解度则愈小。

c. 化学亲和力(电负性因素) 溶质与溶剂元素之间的化学亲和力愈强, 即合金组元间电负性差愈大, 倾向于生成化合物而不利于形成固溶体; 生成的化合物愈稳定, 则固溶体的溶解度就愈小。只有电负性相近的元素才可能具有大的溶解度。各元素的电负性如图 2.38 所示, 并表示了电负性与原子序数的关系。从图中可以看出, 它是有一定的周期性的, 在同一周期内, 电负性自左向右(即随原子序数的增大)而增大; 而在同一族中, 电负性由上到下逐渐减少。

d. 原子价因素 实验结果表明, 当原子尺寸因素较为有利时, 在某些以一价金属(如 Cu,

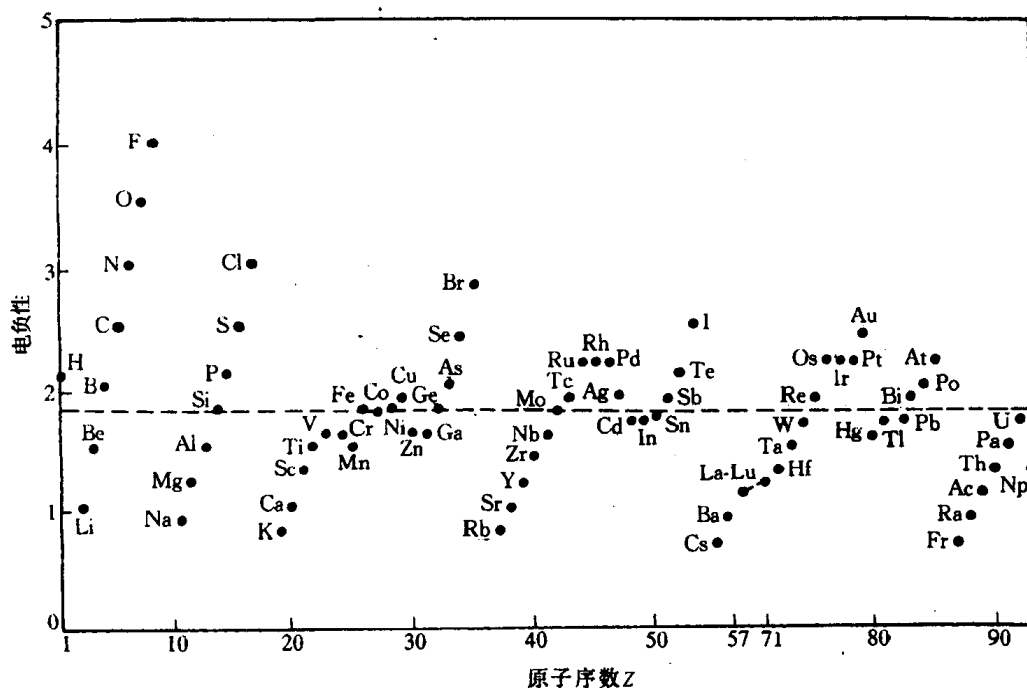


图 2.38 元素的电负性(虚线表示铁的电负性数值)

Ag, Au) 为基的固溶体中, 溶质的原子价愈高, 其溶解度愈小。如 Zn, Ga, Ge 和 As 在 Cu 中的最大溶解度分别为 38%, 20%, 12% 和 7% (见图 2.39); 而 Cd, In, Sn 和 Sb 在 Ag 中的最大溶解度则分别为 42%, 20%, 12% 和 7% (见图 2.40)。进一步分析得出, 溶质原子价的影响实质上是“电子浓度”所决定的。所谓电子浓度就是合金中价电子数目与原子数目的比值, 即 e/a 。合金中的电子浓度可按下式计算:

$$e/a = \frac{A(100 - x) + Bx}{100} \quad (2.11)$$

式中 A, B 分别为溶剂和溶质的原子价, x 为溶质的原子数分数(%)。如果分别算出上述合金在最大溶解度时的电子浓度, 可发现它们的数值都接近于 1.4。这就是所谓的极限电子浓度。超过此值时, 固溶体就不稳定而要形成另外的相。

还应指出, 影响固溶度的因素除了上述讨论的因素外, 固溶度还与温度有关, 在大多数情况下, 温度升高, 固溶度升高; 而对少数含有中间相的复杂合金, 情况则相反。

2. 间隙固溶体

溶质原子分布于溶剂晶格间隙而形成的固溶体称为间隙固溶体。

从前面得知, 当溶质与溶剂的原子半径差大于 30% 时, 不易形成置换固溶体; 而且当溶质

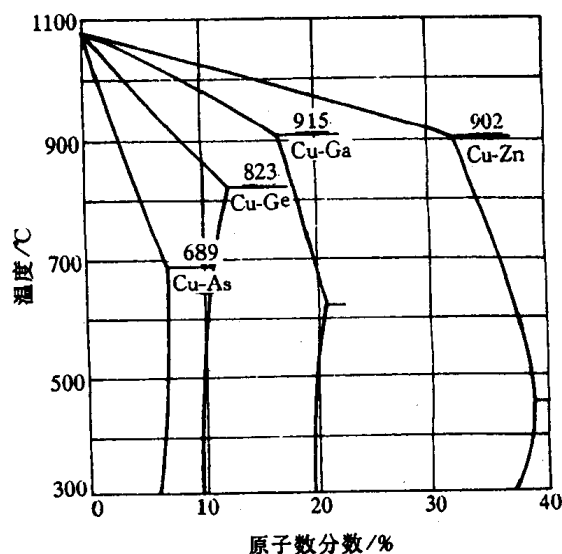


图 2.39 铜合金的固相线和固溶度曲线

原子半径很小,致使 $\Delta r > 41\%$ 时,溶质原子就可能进入溶剂晶格间隙中而形成间隙固溶体。形成间隙固溶体的溶质原子通常是原子半径小于 0.1nm 的一些非金属元素。如 H, B, C, N, O 等(它们的原子半径分别为 $0.046, 0.097, 0.077, 0.071$ 和 0.060nm)。

在间隙固溶体中,由于溶质原子一般都比晶格间隙的尺寸大,所以当它们溶入后,都会引起溶剂点阵畸变,点阵常数变大,畸变能升高。因此,间隙固溶体都是有限固溶体,而且溶解度很小。

间隙固溶体的溶解度不仅与溶质原子的大小有关,还与溶剂晶体结构中间隙的形状和大小等因素有关。例如, C 在 $\gamma\text{-Fe}$ 中的最大溶解度为质量分数 $w(\text{C}) = 2.11\%$, 而在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的最大溶解度仅为质量分数 $w(\text{C}) = 0.0218\%$ 。这是因为固溶于 $\gamma\text{-Fe}$ 和 $\alpha\text{-Fe}$ 中的碳原子均处于八面体间隙中,而 $\gamma\text{-Fe}$ 的八面体间隙尺寸比 $\alpha\text{-Fe}$ 的大的缘故。另外, $\alpha\text{-Fe}$ 为体心立方晶格,而在体心立方晶格中四面体和八面体间隙均是不对称的,尽管在 $\langle 100 \rangle$ 方向上八面体间隙比四面体间隙的尺寸小,仅为 $0.154R$,但它在 $\langle 110 \rangle$ 方向上却为 $0.633R$,比四面体间隙 $0.291R$ 大得多。因此,当 C 原子挤入时只要推开 Z 轴方向的上下两个铁原子即可,这比挤入四面体间隙要同时推开四个铁原子较为容易。虽然如此,其实际溶解度仍是极微的。

3. 固溶体的微观不均匀性

图 2.41 为固溶体中溶质原子的分布示意图。

事实上,完全无序的固溶体是不存在的。可以认为,在热力学上处于平衡状态的无序固溶体中,溶质原子的分布在宏观上是均匀的,但在微观上并不均匀。在一定条件下,它们甚至会呈有规则分布,形成有序固溶体。这时溶质原子存在于溶质点阵中的固定位置上,而且每个晶胞中的溶质和溶剂原子之比也是一定的。有序固溶体的点阵结构有时也称超结构,这将在下面一节中另行阐述。固溶体中溶质原子取何种分布方式主要取决于同类原子间的结合能 E_{AA} E_{BB} 和异类原子间的结合能 E_{AB} 的相对大小。如果 $E_{AA} \approx E_{BB} \approx E_{AB}$, 则溶质原子倾向于呈无序分布;如果 $(E_{AA} + E_{BB})/2 < E_{AB}$, 则溶质原子呈偏聚状态;如果 $E_{AB} < (E_{AA} + E_{BB})/2$, 则溶质原子呈部分有序或完全有序排列。

为了了解固溶体的微观不均匀性,可引用短程序参数 α 加以说明。假定在一系列以溶质 B 原子为中心的各同心球面上分布着 A, B 组元原子。如在 i 层球面上共有 C_i 个原子,其中 A 原子的平均数目为 n_i 个,若已知该合金成分中 A 的原子数分数为 m_A ,则此层上 A 原子数目应为 $m_A C_i$ 。短程序参数 α 定义为

$$\alpha_i = 1 - \frac{n_i}{m_A C_i} \quad (2.12)$$

显然,当固溶体为完全无序分布时, n_i 应等于 $m_A C_i$, 即 $\alpha_i = 0$ 。若 $n_i > m_A C_i$ 时, α_i 为负

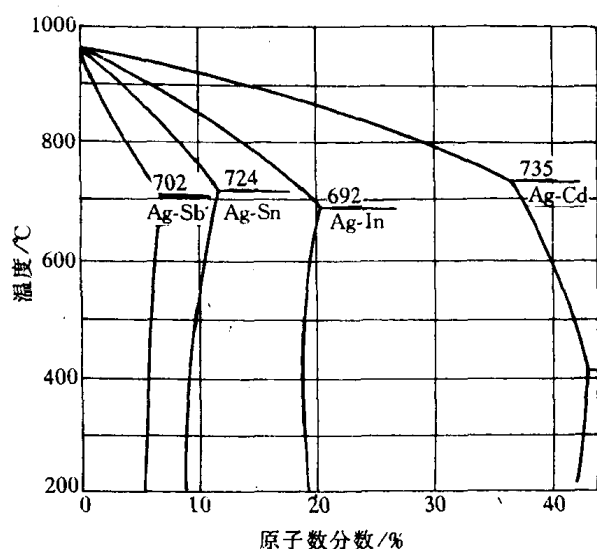


图 2.40 银合金的固相线和固溶度曲线

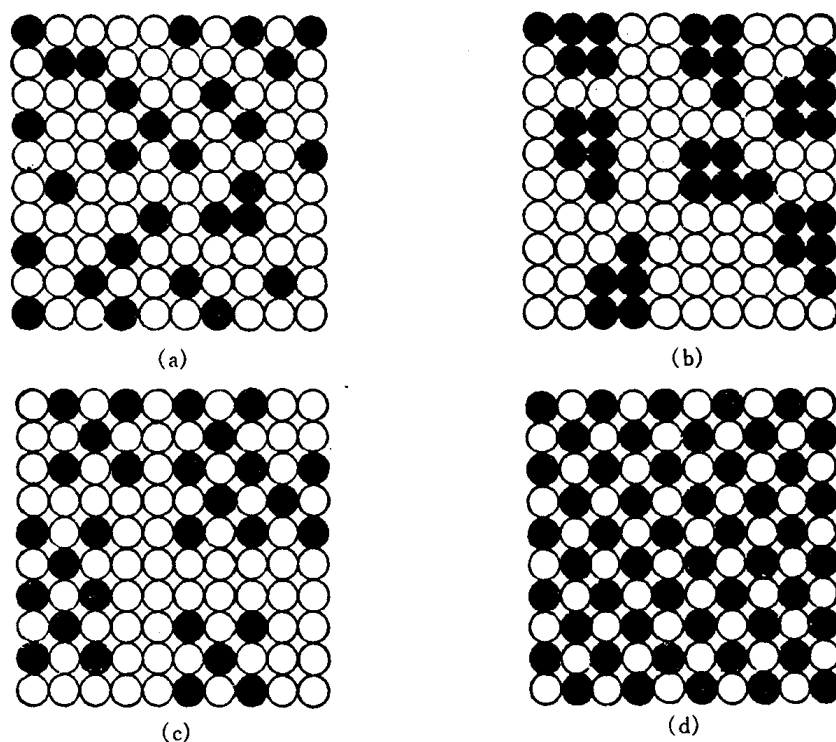


图 2.41 固体中溶质原子分布示意图
(a) 完全无序 (b) 偏聚 (c) 部分有序 (d) 完全有序

值,表明 B 原子与异类原子相邻的几率高于无序分布,即处于短程有序状态。若 $n_i < m_{AC_i}$ 时, α 为正值,则固体处于同类原子相邻几率较高的偏聚状态。

4. 固溶体的性质

和纯金属相比,由于溶质原子的溶入导致固溶体的点阵常数、力学性能、物理和化学性能产生了不同程度的变化。

a. 点阵常数改变 形成固溶体时,虽然仍保持着溶剂的晶体结构,但由于溶质与溶剂的原子大小不同,总会引起点阵畸变并导致点阵常数发生变化。对置换固溶体而言,当原子半径 $r_B > r_A$ 时,溶质原子周围点阵膨胀,平均点阵常数增大;当 $r_B < r_A$ 时,溶质原子周围点阵收缩,平均点阵常数减小。对间隙固溶体而言,点阵常数随溶质原子的溶入总是增大的,这种影响往往比置换固溶体大得多。

b. 产生固溶强化 和纯金属相比,固溶体的一个最明显的变化是由于溶质原子的溶入,使固溶体的强度和硬度升高。这种现象称为固溶强化。有关固溶强化机理将在后面章节中进一步讨论。

c. 物理和化学性能的变化 固溶体合金随着固溶度的增加,点阵畸变增大,一般固溶体的电阻率 ρ 升高,同时降低电阻温度系数 α 。又如 Si 溶入 α -Fe 中可以提高磁导率,因此质量分数 $w(\text{Si})$ 为 2%~4% 的硅钢片是一种应用广泛的软磁材料。又如 Cr 固溶于 α -Fe 中,当 Cr 的原子数分数达到 12.5% 时,Fe 的电极电位由 -0.60V 突然上升到 +0.2V,从而有效地抵抗空气、水气、稀硝酸等的腐蚀。因此,不锈钢中至少含有 13% 以上的 Cr 原子。

有序化时因原子间结合力增加,点阵畸变和反相畴存在等因素都会引起固溶体性能突变,

除了硬度和屈服强度升高,电阻率降低外,甚至有些非铁磁性合金有序化后会具有明显的铁磁性。例如, Ni_3Mn 和 Cu_2MnAl 合金,无序状态时呈顺磁性,但有序化形成超点阵后则成为铁磁性物质。

2.3.2 中间相

两组元 A 和 B 组成合金时,除了可形成以 A 为基或以 B 为基的固溶体(端际固溶体)外,还可能形成晶体结构与 A, B 两组元均不相同的新相。由于它们在二元相图上的位置总是位于中间,故通常把这些相称为中间相。

中间相可以是化合物,也可以是以化合物为基的固溶体(第二类固溶体或称二次固溶体)。中间相通常可用化合物的化学分子式表示。大多数中间相中原子间的结合方式属于金属键与其他典型键(如离子键、共价键和分子键)相混合的一种结合方式。因此,它们都具有金属性。正是由于中间相中各组元间的结合含有金属的结合方式,所以表示它们组成的化学分子式并不一定符合化合价规律,如 CuZn , Fe_3C 等。

和固溶体一样,电负性、电子浓度和原子尺寸对中间相的形成及晶体结构都有影响。据此,可将中间相分为正常价化合物、电子化合物、原子尺寸因素有关的化合物和超结构(有序固溶体)等几大类,下面分别进行讨论。

1. 正常价化合物

在元素周期表中,一些金属与电负性较强的ⅣA,ⅤA,ⅥA族的一些元素按照化学上的原子价规律所形成的化合物称为正常价化合物。它们的成分可用分子式来表达,一般为 AB , A_2B (或 AB_2), A_3B_2 型。如二价的 Mg 与四价的 Pb, Sn, Ge, Si 形成 Mg_2Pb , Mg_2Sn , Mg_2Ge , Mg_2Si 。

正常价化合物的晶体结构通常对应于同类分子式的离子化合物结构,如 NaCl 型、 ZnS 型、 CaF_2 型等。正常价化合物的稳定性与组元间电负性差有关。电负性差愈小,化合物愈不稳定,愈趋于金属键结合;电负性差愈大,化合物愈稳定,愈趋于离子键结合。如上例中由 Pb 到 Si 电负性逐渐增大,故上述四种正常价化合物中 Mg_2Si 最稳定,熔点为 1102°C ,而且系典型的离子化合物;而 Mg_2Pb 熔点仅 550°C ,且显示出典型的金属性质,其电阻值随温度升高而增大。

2. 电子化合物

电子化合物是 Hume-Rothery 在研究ⅠB族的贵金属(Ag, Au, Cu)与ⅡB,ⅢA,ⅣA族元素(如 Zn, Ga, Ge)所形成的合金时首先发现的,后来又在 Fe-Al, Ni-Al, Co-Zn 等其他合金中发现,故又称休姆-罗塞里相。

这类化合物的特点是电子浓度是决定晶体结构的主要因素。凡具有相同的电子浓度,则相的晶体结构类型相同。电子浓度用化合物中每个原子平均所占有的价电子数(e/a)来表示。计算过渡族元素时,其价电子数视为零。电子浓度为 $\frac{21}{12}$ 的电子化合物称为 ϵ 相,具有密排六方结构;电子浓度为 $\frac{21}{13}$ 的为 γ 相,具有复杂立方结构;电子浓度为 $\frac{21}{14}$ 的为 β 相,一般具有体心立方结构,但有时还可能呈复杂立方的 β -Mn 结构或密排六方结构。这是由于除主要受

电子浓度影响外,其晶体结构也同时受尺寸因素及电化学因素的影响。表 2.10 列出一些典型的电子化合物。

电子化合物虽然可用化学分子式表示,但不符合化合价规律,而且实际上其成分是在一定范围内变化,可视其为以化合物为基的固溶体,其电子浓度也在一定范围内变化。

电子化合物中原子间的结合方式系以金属键为主,故具有明显的金属特性。

表 2.10 常见的电子化合物及其结构类型

电子浓度 = $\frac{3}{2}$, 即 $\frac{21}{14}$			电子浓度 = $\frac{21}{13}$	电子浓度 = $\frac{7}{4}$, 即 $\frac{21}{12}$
体心立方结构	复杂立方 β -Mn 结构	密排六方结构	γ 黄铜结构	密排六方结构
CuZn	Cu ₅ Si	Cu ₃ Ga	Cu ₅ Zn ₈	CuZn ₃
CuBe	Ag ₃ Al	Cu ₅ Ge	Cu ₅ Cd ₈	CuCd ₃
Cu ₃ Al	Au ₃ Al	AgZn	Cu ₅ Hg ₈	Cu ₃ Sn
Cu ₃ Ga *	CoZn ₃	AgCd	Cu ₉ Al ₄	Cu ₃ Si
Cu ₃ In		Ag ₃ Al	Cu ₉ Ga ₄	AgZn ₃
Cu ₅ Si *		Ag ₃ Ga	Cu ₉ In ₄	AgCd ₃
Cu ₅ Sn		Ag ₃ In	Cu ₃₁ Si ₈	Ag ₃ Sn
AgMg *		Ag ₅ Sn	Cu ₃₁ Sn ₈	Ag ₅ Al ₃
AgZn *		Ag ₇ Sb	Ag ₅ Zn ₈	AuZn ₃
AgCd *		Au ₃ In	Ag ₅ Cd ₈	AuCd ₃
Ag ₃ Al *		Au ₅ Sn	Ag ₅ Hg ₈	Au ₃ Sn
Ag ₃ In *			Ag ₉ In ₄	Au ₅ Al ₃
AuMg			Au ₅ In ₈	
AuZn			Au ₅ Cd ₈	
AuCd			Au ₉ In ₄	
FeAl			Fe ₅ Zn ₂₁	
CoAl			Co ₅ Zn ₂₁	
NiAl			Ni ₅ Be 21	
PdIn			Na ₃₁ Pb ₈	

* 不同温度出现不同结构。

3. 原子尺寸因素有关的化合物

一些化合物类型与组成元素的原子尺寸差别有关,当两种原子半径差很大的元素形成化合物时,倾向于形成间隙相和间隙化合物,而中等程度差别时倾向形成拓扑密推相,现分别讨论如下:

a. 间隙相和间隙化合物 原子半径较小的非金属元素如 C, H, N, B 等可与金属元素(主要是过渡族金属)形成间隙相或间隙化合物。这主要取决于非金属(X)和金属(M)原子半径的比值 r_X/r_M ; 当 $r_X/r_M < 0.59$ 时,形成具有简单晶体结构的相,称为间隙相;当 $r_X/r_M > 0.59$ 时,形成具有复杂晶体结构的相,通常称为间隙化合物。

由于 H 和 N 的原子半径仅为 0.046nm 和 0.071nm,数值甚小,故它们与所有的过渡族金属都满足 $r_X/r_M < 0.59$ 的条件,因此,过渡族金属的氢化物和氮化物都为间隙相;而 B 的原子

半径 0.091nm,数值较大,则过渡族金属的硼化物均为间隙化合物。至于 C 则处于中间状态,某些碳化物如 TiC, VC, NbC, WC 等系结构简单的间隙相,而 Fe₃C、Cr₇C₃, Cr₂₃C₆, Fe₃W₃C 等则是结构复杂的间隙化合物。

(1) 间隙相。间隙相具有比较简单的晶体结构,如面心立方(fcc)、密排六方(hcp),少数为体心立方(bcc)或简单六方结构,与组元的结构均不相同。在晶体中,金属原子占据正常的位置,而非金属原子则规则地分布于晶格间隙中,这就构成一种新的晶体结构。非金属原子在间隙相中占据什么间隙位置,也主要取决于原子尺寸因素。当 $r_X/r_M < 0.414$ 时,通常可进入四面体间隙;若 $r_X/r_M > 0.414$ 时,则进入八面体间隙。

间隙相的分子式一般为 M₄X, M₂X, MX 和 MX₂ 四种。常见的间隙相及其晶体结构如表 2.11 所列。

表 2.11 间隙相举例

分子式	间隙相举例	金属原子排列类型
M ₄ X	Fe ₄ N, Mn ₄ , N	面心立方
M ₂ X	Ti ₂ H, Zr ₂ H, Fe ₂ N, Cr ₂ N, V ₂ N, W ₂ C, Mo ₂ C, V ₂ C	密排六方
MX	TaC, TiC, ZrC, VC, ZrN, VN, TiN, CrN, ZrH, TiH	面心立方
	TaH, NbH	体心立方
	WC, MoN	简单六方
MX ₂	TiH ₂ , ThH ₂ , ZrH ₂	面心立方

在密排结构(fcc 和 hcp)中,八面体和四面体间隙数与金属原子的比值分别为 1 和 2。当非金属原子填满八面体间隙时,间隙相的成分恰好为 MX,结构为 NaCl 型(MX 化合物也可呈闪锌矿结构,非金属原子占据了四面体间隙的半数);当非金属原子填满四面体间隙时(仅在氢化物中出现),则形成 MX₂ 间隙相如 TiH₂(在 MX₂ 结构中, H 原子也可成对地填入八面体间隙中如 ZrH₂);在 M₄X 中,金属原子组成面心立方结构,而非金属原子在每个晶胞中占据一个八面体间隙;在 M₂X 中,金属原子通常按密排六方结构排列(个别也有 fcc,如 W₂N, MoN 等),非金属原子占据其中一半的八面体间隙位置,或四分之一的四面体间隙位置。M₄X 和 M₂X 可认为是非金属原子未填满间隙的结构。

尽管间隙相可以用化学分子式表示,但其成分也是在一定范围内变化,也可视为以化合物为基的固溶体(第二类固溶体或缺位固溶体)。特别是间隙相不仅可以溶解其组成元素,而且间隙相之间还可以相互溶解。如果两种间隙相具有相同的晶体结构,且这两种间隙相中的金属原子半径差小于 15%,它们还可以形成无限固溶体,例如 TiC-ZrC, TiC-VC, ZrC-NbC, VC-NbC 等。

间隙相中原子间结合键为共价键和金属键,即使大于非金属组元的原子数分数大于 50% 时,仍具有明显的金属特性,而且间隙相几乎全部具有高熔点和高硬度的特点,是合金工具钢和硬质合金中的重要组成相。

(2) 间隙化合物。当非金属原子半径与过渡族金属原子半径之比 $r_X/r_M > 0.59$ 时所形成的相往往具有复杂的晶体结构,这就是间隙化合物。通常过渡族金属 Cr, Mn, Fe, Co, Ni 与碳元素所形成的碳化物都是间隙化合物。常见的间隙化合物有 M₃C 型(如 Fe₃C, M_{n3}C), M₇C₃ 型(如 Cr₇C₃), M₂₃C₆ 型(如 Cr₂₃C₆), 和 M₆C 型(如 Fe₃W₃C, Fe₄W₂C)等。间隙化合物中

的金属元素常常被其他金属元素所置换而形成化合物为基的固溶体。例如 $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$, $(\text{Cr}, \text{Fe})_7\text{C}_3$, $(\text{Fe}, \text{Ni})_3(\text{W}, \text{Mo})_3\text{C}$ 等。

间隙化合物的晶体结构都很复杂。如 Cr_{26}C_6 属复杂立方结构, 晶胞中共有 116 个原子, 其中 92 个 Cr 原子, 24 个为 C 原子, 而每个碳原子有 8 个相邻的金属 Cr 原子。这一大晶胞可以看成由 8 个亚胞交替排列组成的(见图 2.42)。

Fe_3C 是铁碳合金中的一个基本相, 称为渗碳体。C 与 Fe 的原子半径之比为 0.63, 其晶体结构如图 2.43 所示, 为正交晶系, 三个点阵常数不相等, 晶胞中共有 16 个原子, 其中 12 个 Fe 原子, 4 个 C 原子, 符合 $\text{Fe}:\text{C}=3:1$ 的关系。 Fe_3C 中的 Fe 原子可以被 Mn, Cr, Mo, W, V 等金属原子所置换形成合金渗碳体; 而 Fe_3C 中的 C 可被 B 置换, 但不能被 N 置换。

间隙化合物中原子间结合键为共价键和金属键。其熔点和硬度均较高(但不如间隙相), 是钢中的主要强化相。还应指出, 在钢中只有周期表中位于 Fe 左方的过渡族金属元素才能形成碳化物(包括间隙相和间隙化合物), 它们的 D 层电子越少, 与碳的亲合力就越强, 则形成的碳化物越稳定。

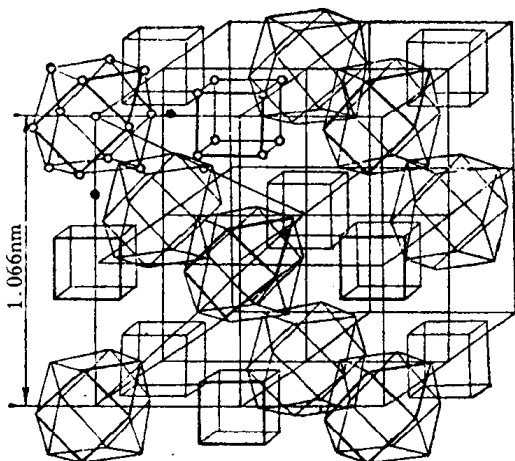


图 2.42 M_{23}C_6 的晶体结构

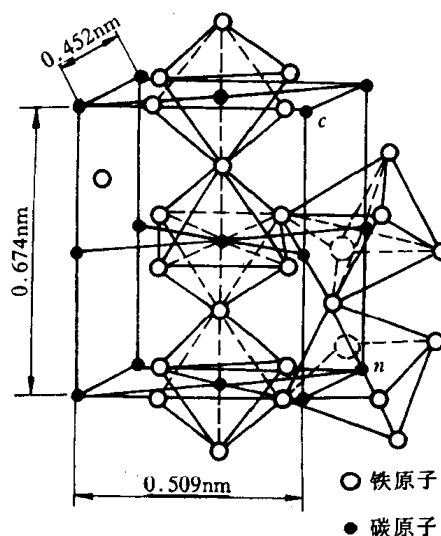


图 2.43 Fe_3C 晶体结构

b. 拓扑密堆相 拓扑密堆相是由两种大小不同的金属原子所构成的一类中间相, 其中大小原子通过适当配合构成空间利用率和配位数都很高的复杂结构。由于这类结构具有拓扑特征, 故称这些相为拓扑密堆相, 简称 TCP 相, 以区别于通常的具有 fcc 或 hcp 的几何密堆相。

这种结构的特点是:

(1) 由配位数为 12, 14, 15, 16 的配位多面体堆垛而成。所谓配位多面体是以某一原子为中心, 将其周围紧密相邻的各原子中心用一些直线连接起来所构成的多面体, 每个面都是三角形。图 2.44 为拓扑密堆相的配位多面体形状。

(2) 呈层状结构: 原子半径小的原子构成密排面, 其中嵌镶有原子半径大的原子, 由这些密排层按一定顺序堆垛而成, 从而构成空间利用率很高, 只有四面体间隙的密排结构。

原子密排层系由三角形、正方形或六角形组合起来的网格结构。网格结构通常可用一定的符号加以表示: 取网格中的任一原子, 依次写出围绕着它的多边形类型。图 2.45 为几种类

型的原子密排层的网格结构。

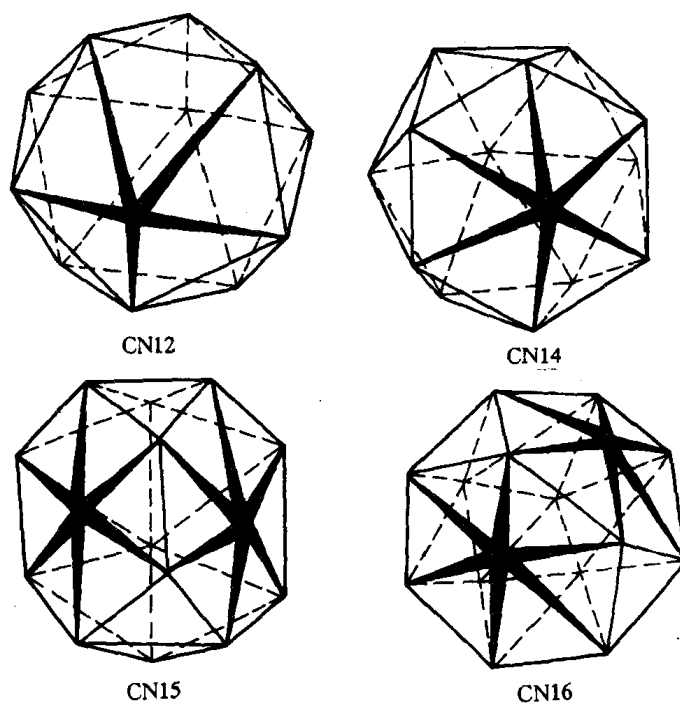


图 2.44 拓扑密堆相中的配位多面体

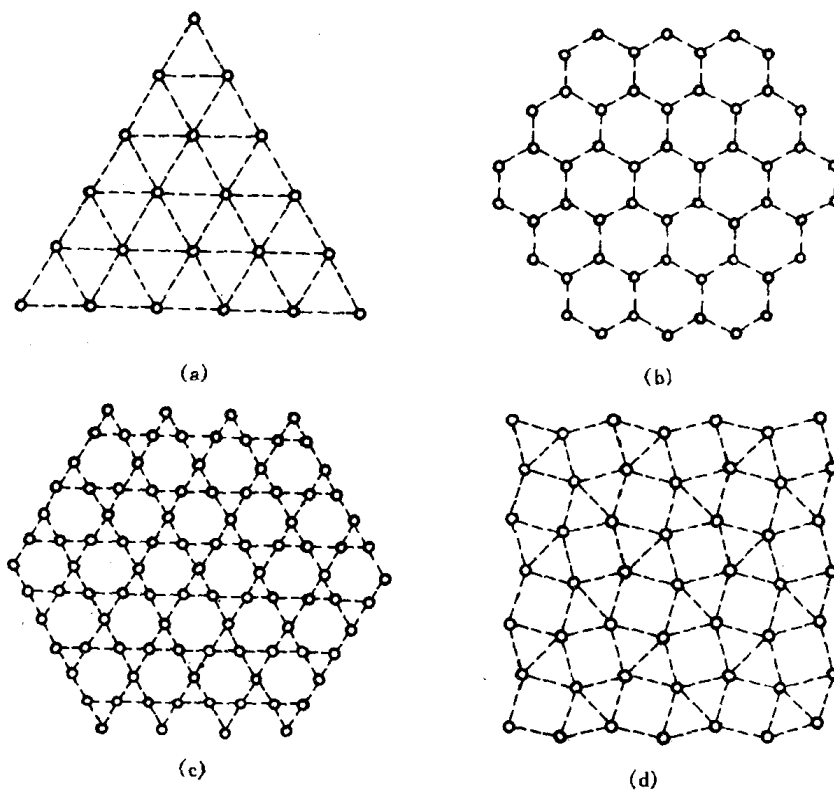


图 2.45 原子密排层的网格结构

(a) 3^6 型 (b) 6^3 型 (c) $3 \cdot 6 \cdot 3 \cdot 6$ 型 (d) $3^2 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 4$ 型

拓扑密堆相的种类很多,已经发现的有拉弗斯相(如 MgCu_2 , MgNi_2 , MgZn_2 , TiFe_2 等), σ 相(如 FeCr , FeV , FeMo , CrCo , WCo 等), μ 相(如 Fe_7W_6 , Co_7Mo_6 等), Cr_3Si 型相(如 Cr_3Si , Nb_3Sn , Nb_3Sb 等), R 相(如 $\text{Cr}_{18}\text{Mo}_{31}\text{Co}_{51}$ 等), P 相(如 $\text{Cr}_{18}\text{Ni}_{40}\text{Mo}_{42}$ 等)。下面简单介绍拉弗斯相和 σ 相的晶体结构。

(1) 拉弗斯相。许多金属之间形成金属间化合物属于拉弗斯相。二元合金拉弗斯相的典型分子式为 AB_2 , 其形成条件为:

① 原子尺寸因素: A 原子半径略大于 B 原子, 其理论比值应为 $r_A/r_B = 1.255$, 而实际比值约在 $1.05 \sim 1.68$ 范围之内。

② 电子浓度: 一定的结构类型对应着一定的电子浓度。

拉弗斯相的晶体结构有三种类型。它们的典型代表为 MgCu_2 , MgZn_2 和 MgNi_2 。它们相对应的电子浓度范围见表 2.12 所列。

表 2.12 三种典型拉弗斯相的结构类型和电子浓度范围

典型合金	结构类型	电子浓度范围	属于同类的拉弗斯相举例
MgCu_2	复杂立方	1.33~1.75	AgB_2 NaAu_2 ZrFe_2 CuMnZr AlCu_3Mn_2
MgZn_2	复杂六方	1.80~2.00	CaMg_2 MoFe_2 TiFe_2 TaFe_2 AlNbNi FeMoSi
MgNi_2	复杂六方	1.80~1.90	NbZn_2 HfCr_2 MgNi_2 SeFe_2

以 MgCu_2 为例, 其晶胞结构如图 2.46(a) 所示, 共有 24 个原子, Mg 原子(A)8 个, Cu 原子(B)16 个。(110)面上原子的排列如图 2.46(b) 所示, 可见在理想情况下, $r_A/r_B = 1.225$ 。

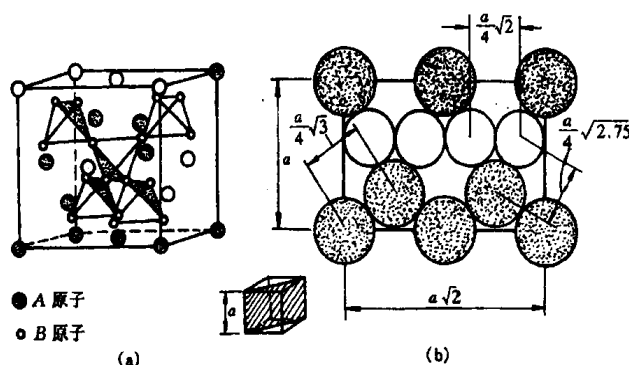


图 2.46 MgCu_2 立方晶胞中 A, B 原子的分布

晶胞中原子半径较小的 Cu 位于小四面体的顶点, 一正一反排成长链, 从 $[111]$ 方向看, 是 $3 \cdot 6 \cdot 3 \cdot 6$ 型密排层, 如图 2.47(a) 所示; 而较大的 Mg 原子位于各小四面体之间的空隙中, 本身又组成一种金刚石型结构的四面体网络, 如图 2.47(b) 所示, 两者穿插构成整个晶体结构。 A 原子周围有 12 个 B 原子和 4 个 A 原子, 故配位多面体为 $\text{CN}16$; 而 B 原子周围是 6 个 A 原子和 6 个 B 原子, 即 $\text{CN}12$ 。因此, 该拉弗斯相结构可看作由 $\text{CN}16$ 与 $\text{CN}12$ 两种配位多面体相互配合而成。

拉弗斯相是镁合金中的重要强化相。在高合金不锈钢和铁基、镍基高温合金中, 有时也会以针状的拉弗斯相分布在固溶体基体上, 当其数量较多时会降低合金性能, 故应适当控制。

(2) σ 相。 σ 相通常存在于过渡族金属元素组成的合金中, 其分子式可写作 AB 或 A_xB_x , 如 FeCr , FeV , FeMo , MoCrNi , WCrNi , $(\text{Cr}, \text{W}, \text{W})_x (\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})_y$ 等。尽管 σ 相可用化学式表

示,但其成分是在一定范围内变化,即也是以化合物为基的固溶体。

σ 相具有复杂的正方结构,其轴比 $c/a \approx 0.52$,每个晶胞中有 30 个原子,如图 2.48 所示。

σ 相在常温下硬而脆,它的存在通常对合金性能有害。在不锈钢中出现 σ 相会引起晶间腐蚀和脆性;在 Ni 基高温合金和耐热钢中,如果成分或热处理控制不当,会发生片状的硬而脆 σ 相沉淀,而使材料变脆,故应避免。

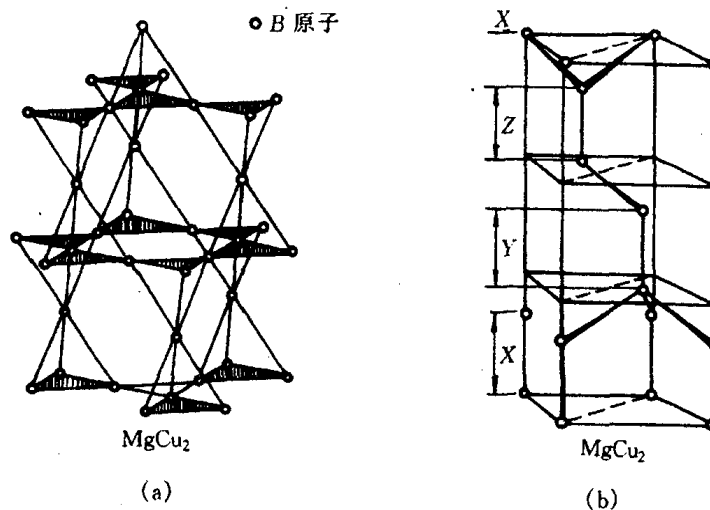


图 2.47 MgCu_2 结构中 A, B 原子
分别构成的层网结构

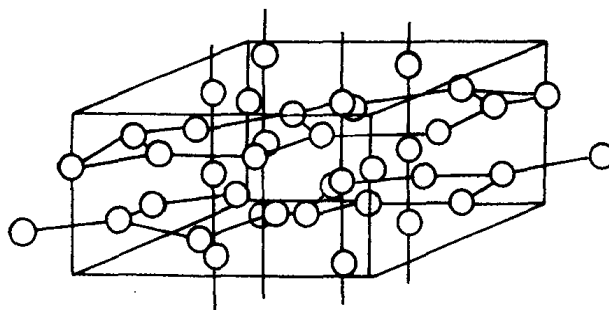


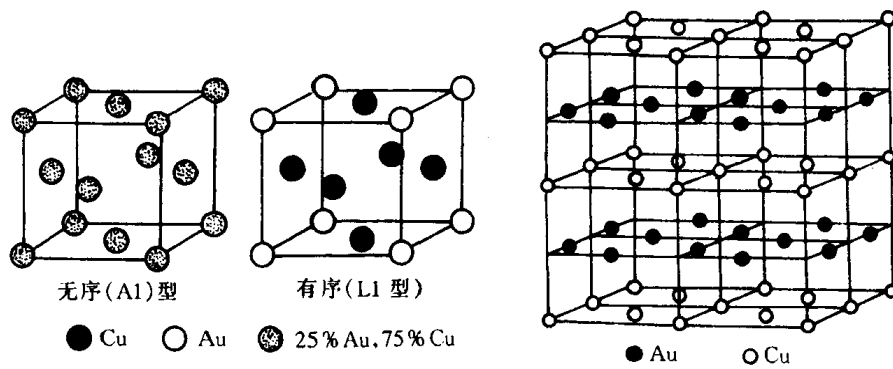
图 2.48 σ 相的晶体结构

4. 超结构(有序固溶体)

对某些成分接近于一定的原子比(如 AB 或 AB_3)的无序固溶体中,当它从高温缓冷到某一临界温度以下时,溶质原子会从统计随机分布状态过渡到占有一定位置的规则排列状态,即发生有序化过程,形成有序固溶体。长程有序的固溶体在其 X 射线衍射图上会产生外加的衍射线,称为超结构线,所以有序固溶体通常称为超结构或超点阵。

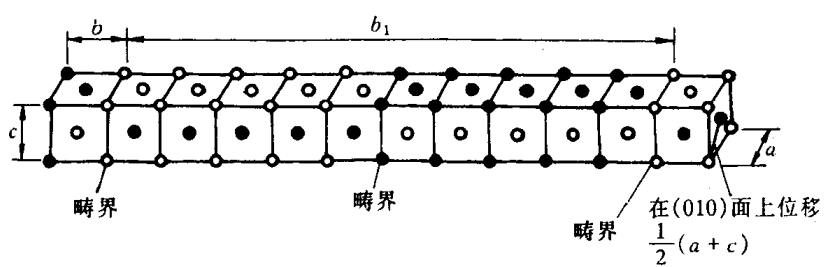
(1) 超结构的主要类型:超结构的类型较多,主要的几种见表 2.13 所列和图 2.49 所示。

(2) 有序化和影响有序化的因素:有序化的基本条件是异类原子之间的相互吸引大于同类原子间的吸引作用,从而使有序固溶体的自由能低于无序态。

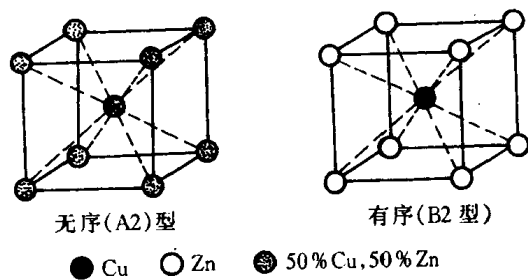


(a)

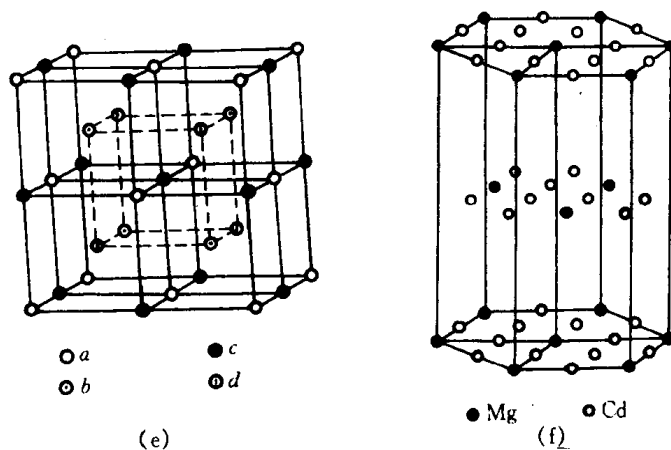
(b)



(c)



(d)



(e)

(f)

图 2.49 几种典型超点阵结构

(a) Cu_3Au I 型超点阵 (b) CuAu I 型超点阵 (c) CuAu II 型超点阵
(d) β 黄铜(CuZn)型超点阵 (e) Fe_3Al 型超点阵 (f) MgCd_3 型超点阵

表 2.13 几种典型的超结构

结构类型	典型合金	晶胞图形	合金举例
以面心立方为基的超结构	Cu ₃ Au I 型	图 2.49(a)	Ag ₃ Mg, Au ₃ Cu, FeNi ₃ , Fe ₃ Pt
	CuAu I 型	图 2.49(b)	AuCu, FePt, NiPt
	CuAu II 型	图 2.49(c)	CuAu II
以体心立方为基的超结构	CuZn(β 黄铜)型	图 2.49(d)	β' - CuZn, β - AlNi, β - NiZn, AgZn, FeCo, FeV, AgCd
	Fe ₃ Al 型	图 2.49(e)	Fe ₃ Al, α' - Fe ₃ Si, β - Cu ₃ Sb, Cu ₂ MnAl
以密排六方为基的超结构	MgCd ₃ 型	图 2.49(f)	CdMg ₃ , Ag ₃ In, Ti ₃ Al

通常可用“长程有序度参数” S 来定量地表示有序化程度:

$$S = \frac{P - X_A}{1 - X_A}, \quad (2.13)$$

式中 P 为 A 原子的正确位置上(即在完全有序时此位置应为 A 原子所占据)出现 A 原子的几率; X_A 为 A 原子在合金中的原子数分数。完全有序时, $P = 1$, 此时 $S = 1$; 完全无序时, $P = X_A$, 此时 $S = 0$ 。

从无序到有序的转变过程是依赖于原子迁移来实现的, 即存在形核和长大过程。电镜观察表明, 最初核心是短程有序的微小区域。当合金缓冷经过某一临界温度时, 各个核心慢慢独自长大, 直至相互接壤。通常将这种小块有序区域称为有序畴。当两个有序畴同时长大相遇时, 如果其边界恰好是同类原子相遇而构成一个明显的分界面, 称为反相畴界, 反相畴界两边的有序畴称为反相畴, 如图 2.50 所示。

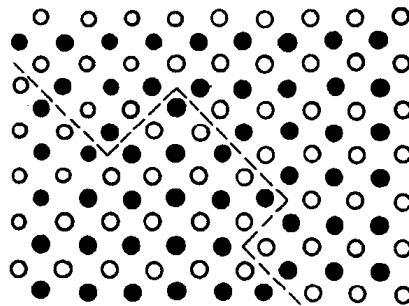


图 2.50 反相畴结构

影响有序化的因素有温度、冷却速度和合金成分等。温度升高, 冷速加快, 或者合金成分偏离理想成分(如 AB 或 AB_3)时, 均不利于得到完全的有序结构。

5. 金属间化合物的性质和应用

金属间化合物由于原子键合和晶体结构的多样性, 使得这种化合物具有许多特殊的物理、化学性能, 已日益受到人们的重视, 不少金属间化合物特别是超结构已作为新的功能材料和耐热材料正在被开发应用。现列举如下:

- (1) 具有超导性质的金属间化合物, 如 Nb_3Ge , Nb_3Al , Nb_3Sn , V_3Si , NbN 等;
- (2) 具有特殊电学性质的金属间化合物, 如 $InTe$ - $PbSe$, $GaAs$ - $ZnSe$ 等在半导体材料的应

用;

(3) 具有强磁性的金属间化合物,如稀土元素(Ce,La,Sm,Pr,Y等)和Co的化合物,具有特别优异的永磁性能;

(4) 具有奇特吸释氢本领的金属间化合物(常称为贮氢材料),如 LaNi_5 , FeTi , R_2Mg_{17} 和 $\text{R}_2\text{Ni}_2\text{Mg}_{15}$ 等(R代表稀土La,Ce,Pr,Nd或混合稀土)是一种很有前途的储能和换能材料;

(5) 具有耐热特性的金属间化合物,如 Ni_3Al , NiAl , TiAl , Ti_3Al , FeAl , Fe_3Al , MoSi_2 , NbBe_{12} , ZrBe_{12} 等不仅具有很好的高温强度,并且,在高温下具有比较好的塑性;

(6) 耐蚀的金属间化合物,如某些金属的碳化物、硼化物、氮化物和氧化物等在侵蚀介质中仍很耐蚀,若通过表面涂覆方法,可大大提高被涂覆件的耐蚀性能;

(7) 具有形状记忆效应、超弹性和消震性的金属间化合物,如 TiNi , CuZn , CuSi , MnCu , Cu_3Al 等已在工业上得到应用。

此外, LaB_4 等稀土金属硼化物所具有的热电子发射性, Zr_3Al 的优良中子吸收性等等在新型功能材料的应用中显示了广阔的前景。

2.4 离子晶体结构

陶瓷材料属于无机非金属材料,是由金属与非金属元素通过离子键或兼有离子键和共价键的方式结合起来的。陶瓷的晶体结构大多属离子晶体。

典型的离子晶体是元素周期表中ⅠA族的碱金属元素Li,Na,K,Rb,Cs和ⅦB的卤族元素F,Cl,Br,I之间形成的化合物晶体。这种晶体是以正负离子为结合单元的。例如NaCl晶体是以 Na^+ 和 Cl^- 为单元结合成晶体的。它们的结合是依靠离子键的作用,即依靠正、负离子间的库仑作用。

为形成稳定晶体还必须具有某种近距的排斥作用与静电吸引作用相平衡。这种近距的排斥作用归因于泡利原理引起的斥力:当两个离子进一步靠近时,正负离子的电子云发生重叠,此时电子倾向于在离子之间作共有化运动。由于离子都是满壳层结构,共有化电子必倾向于占据能量较高的激发态能级,使系统的能量增高,即表现出很强的排斥作用。这种排斥作用与静电吸引作用相平衡就形成稳定的离子晶体。

人们对晶体结构进行长期的研究过程中,从大量的实验数据和结晶化学理论中,发现了离子化合物晶体结构的一些规律。在讨论典型的离子晶体结构前,先来讨论离子晶体的结构规则。

2.4.1 离子晶体的结构规则

鲍林(L. Pauling)在大量的实验基础上,应用离子键理论,归纳总结出离子晶体的结构规则如下:

1. 负离子配位多面体规则

鲍林认为:“在离子晶体中,正离子的周围形成一个负离子配位多面体,正负离子间的平衡距离取决于离子半径之和,而正离子的配位数则取决于正负离子的半径比”。这就是鲍林第一规则。这一规则是符合最小内能原理的。运用它,将离子晶体结构视为由负离子配位多面体

按一定方式连接而成,正离子则处于负离子多面体的中央,故配位多面体才是离子晶体的真正结构基元。

为了降低晶体的总能量,正负离子趋于形成尽可能紧密的堆积,即一个正离子趋于有尽可能多的负离子为邻。因此,一个最稳定的结构应当有尽可能大的配位数,而这个配位数又取决于正、负离子半径的比值。这就引入一个临界离子半径比值的概念。只有大于等于此临界比值时,某一给定配位数的结构才是稳定的。

离子晶体中,正离子的配位数通常为 4 和 6,但也有少数为 3,8,12。

2. 电价规则

在一个稳定的离子晶体结构中,每个负离子的电价 Z_- 等于或接近等于与之邻接的各正离子静电强度 S 的总和:

$$Z_- = \sum_i S_i = \sum_i \left(\frac{Z_+}{n} \right)_i, \quad (2.14)$$

式中 S_i 为第 i 种正离子静电键强度, Z_+ 为正离子的电荷, n 为其配位数。这就是鲍林第二规则,也称电价规则。

由于静电键强度实际是离子键强度,也是晶体结构稳定性的标志。在具有大的正电位的地方,放置带有大负电荷的负离子,将使晶体的结构趋于稳定。这就是第二规则所反映的物理实质。

3. 负离子多面体共用顶、棱和面的规则

在分析离子晶体中负离子多面体相互间的连接方式时,电价规则只能指出共用同一个顶点的多面体数,而没有指出两个多面体间所共用的顶点数。鲍林第三规则指出:“在一配位结构中,共用棱特别是共用面的存在,会降低这个结构的稳定性。对于电价高,配位数低的正离子来说,这个效应尤为显著。”

从几何关系得知,两个四面体中心间的距离,在共用一个顶点时设为 1,则共用棱和共用面时,分别等于 0.58 和 0.33;在八面体的情况下,分别为 1,0.71 和 0.58。根据库仑定律,同种电荷间的斥力与其距离的平方成反比,这种距离的显著缩短,必然导致正离子间库仑斥力的激增,使结构稳定性大大降低。

4. 不同种类正离子配位多面体间连接规则

在硅酸盐和多元离子化合物中,正离子的种类往往不只一种,可能形成一种以上的配位多面体。鲍林第四规则认为:“在含有一种以上正负离子的离子晶体中,一些电价较高,配位数较低的正离子配位多面体之间,有尽量互不结合的趋势。”这一规则总结了不同种类正离子配位多面体的连接规则。

5. 节约规则

鲍林第五规则指出:“在同一晶体中,同种正离子与同种负离子的结合方式应最大限度地趋于一致。”因为在一个均匀的结构中,不同形状的配位多面体很难有效地堆积在一起。

鲍林规则虽是一个经验性的规则,但在分析、理解离子晶体结构时简单明了,突出了结构

特点。它不但适用于结构简单的离子晶体,也适用于结构复杂的离子晶体及硅酸盐晶体。

2.4.2 典型的离子晶体结构

离子晶体按其化学组成为二元化合物和多元化合物。其中二元化合物中介绍 AB 型, AB₂ 型和 A₂B₃ 型化合物;多元化合物中主要讨论 ABO₃ 型和 AB₂O₄ 型。

1. AB 型化合物结构

a. CsCl 型结构 CsCl 型结构是离子晶体结构中最简单的一种,属六方晶系简单立方点阵, $Pm\bar{3}m$ 空间群。Cs⁺ 和 Cl⁻ 半径之比为 $0.169\text{nm}/0.181\text{nm} = 0.933$, Cl⁻ 离子构成正六面体, Cs⁺ 在其中心, Cs⁺ 和 Cl⁻ 的配位数均为 8, 多面体共面连接, 一个晶胞内含 Cs⁺ 和 Cl⁻ 各一个, 如图 2.51 所示。属于这种结构类型的有 CsBr, CsI。

b. NaCl 型结构 自然界有几百种化合物都属于 NaCl 型结构, 有氧化物 MgO, CaO, SrO, BaO, CdO, MnO, FeO, CoO, NiO; 氮化物 TiN, LaN, ScN, CrN, ZrN; 碳化物 TiC, VC, ScC 等; 所有的碱金属硫化物和卤化物 (CsCl, CsBr, CsI 除外) 也都具有这种结构。

NaCl 属立方晶系, 面心立方点阵, $Fm\bar{3}m$ 空间群, Na⁺ 和 Cl⁻ 的半径比为 0.525, Na⁺ 位于 Cl⁻ 形成的八面体空隙中, 如图 2.52 所示。实际上, NaCl 结构可以看成是两个面心立方结构, 一个是钠离子的, 一个是氯离子的相互在棱边上穿插而成, 其中每个钠离子被 6 个氯离子包围, 反过来氯离子也被等数的钠离子包围。每个晶胞的离子数为 8, 即 4 个 Na⁺ 和 4 个 Cl⁻。

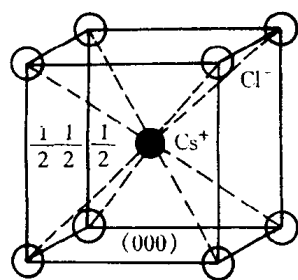


图 2.51 CsCl 结构的立方晶胞

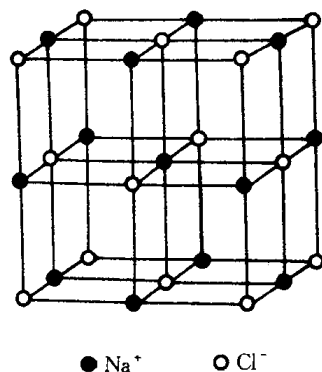


图 2.52 NaCl 晶体结构

c. 立方 ZnS 型结构 立方 ZnS 结构类型又称闪锌矿型 (β -ZnS), 属于立方晶系, 面心立方点阵, $F43m$ 空间群, 如图 2.53 所示。从图中可以看出 S²⁻ 位于立方晶胞的角顶和面心上, 构成一套完整的面心立方晶格, 而 Zn²⁺ 也构成了一套面心立方格子, 在体对角线 1/4 处互相穿插而成。这可从图 2.53(b) 的投影图中清楚看到, 这里所标注的数字是以 Z 轴晶胞的高度为 100, 其他离子根据各自位置标注为 75, 50, 25, 0。

在闪锌矿的晶胞中, 一种离子 (S²⁻ 或 Zn²⁺) 占据面心立方结构的结点位置, 另一种离子 (Zn²⁺ 或 S²⁻) 则占据四面体间隙的一半。Zn²⁺ 配位数为 4, S²⁻ 的配位数也为 4。四面体共顶连接 (见图 2.53(c))。理论上 $r_{\text{Zn}^{2+}}/r_{\text{S}^{2-}}$ 为 0.414, 配位数应为 6, 但 Zn²⁺ 极化作用很强, S²⁻ 又极易变形, 因此, 配位数降至 4, 一个 S²⁻ 被 4 个 [ZnS₄] 四面体共用。

Be, Cd 的硫化物, 硒化物, 碲化物及 CuCl 也属此类型结构。

d. 六方 ZnS 型结构 六方 ZnS 型又叫纤锌矿型, 属六方晶系, $P6_3mc$ 空间群, 晶体结构

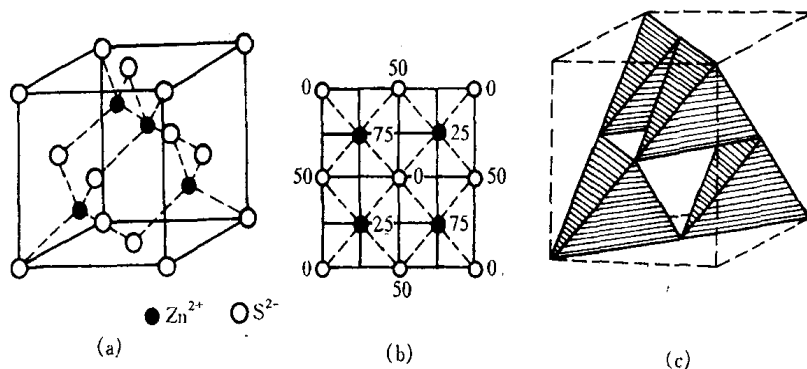


图 2.53 立方 ZnS 型结构

(a) 晶胞结构 (b) (001)面上的投影图 (c) 多面体图

如图 2.54 所示。

从图中可看出每个晶胞内包含 4 个离子,其坐标为:

$$2\text{S}^{2-}: 0\ 0\ 0; \frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{1}{2} \quad 2\text{Zn}^{2+}: 0\ 0\ \frac{7}{8}; \frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \frac{3}{8}$$

这个结构可以看成较大的负离子构成 hcp 结构,而 Zn^{2+} 占据其中一半四面体空隙,构成 $[\text{ZnS}_4]$ 四面体。由于离子间极化的影响,使配位数由 6 降至 4,每个 S^{2-} 被 4 个 $[\text{ZnS}_4]$ 四面体共用,且 4 个四面体共顶连接。

属于这种结构类型的有 ZnO , ZnSe , AgI , BeO 等。

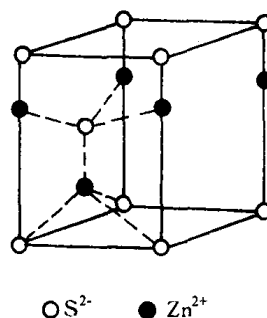


图 2.54 六方 ZnS 结构

2. AB_2 型化合物结构

a. CaF_2 (萤石)型结构 CaF_2 属立方晶系,面心立方点阵, $Fm\bar{3}m$ 空间群,其结构如图 2.55 所示,正负离子数比为 1:2。

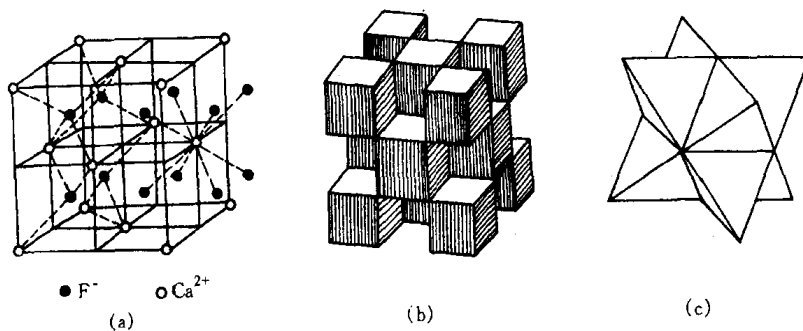


图 2.55 萤石(CaF_2)型结构

(a) 晶胞图 (b) $[\text{CaF}_8]$ 多面体图 (c) $[\text{FCa}_4]$ 多面体图

从图中可看出, Ca^{2+} 处在立方体的顶角和各面心位置,形成面心立方结构。 F^- 离子位于立方体内 8 个小立体的中心位置,即填充了全部四面体空隙,构成了 $[\text{FCa}_4]$ 四面体,见图 2.55(c),配位数为 4。若 F^- 作简单立方堆积, Ca^{2+} 填于半数的立方体空隙中,则构成 $[\text{CaF}_8]$ 立方体,故 Ca^{2+} 的配位数为 8,立方体之间共棱连接,见图 2.55(b)。从空间结构看 Ca^{2+} 构成一套完整的面心立方结构, F^- 构成了两套面心立方格子,它们在体对角线 $\frac{1}{4}$ 和 $\frac{3}{4}$ 处互相穿插而成。

属于 CaF_2 型的化合物有 ThO_2 , CeO_2 , VO_2 , C-ZrO_2 等。

b. TiO_2 (金红石)型结构 金红石是 TiO_2 的一种稳定型结构,属四方晶系, $P \frac{4}{m}$ 空间群,其结构如图 2.56 所示。每个晶胞有 2 个 Ti^{4+} 离子,4 个 O^{2-} 离子;正负离子半径比为 0.45,配位数为 6:3,每个 O^{2-} 同时与 3 个 Ti^{4+} 键合,即每 3 个 $[\text{TiO}_6]$ 八面体共用一个 O^{2-} ;而 Ti^{4+} 位于晶胞的顶角和中心,即处在 O^{2-} 构成的稍有变形的八面体中心,这些八面体之间在(001)面上共棱边,但八面体间隙只有一半为钛离子所占据。

属于这类结构的还有 GeO_2 , PbO_2 , SnO_2 , MnO_2 , VO_2 , NbO_2 , TeO_2 及 MnF_2 , FeF_2 , MgF_2 等。

c. β -方石英(方晶石)型结构 方晶石为 SiO_2 高温时的同素异构体属立方晶系,其晶体结构如图 2.57 所示。 Si^{4+} 离子占据全部面心立方结点位置和立方体内相当于 8 个小立方体中心的 4 个。每个 Si^{4+} 同 4 个 O^{2-} 结合形成 $[\text{SiO}_4]$ 四面体;每个 O^{2-} 都连接 2 个对称的 $[\text{SiO}_4]$ 四面体,多个四面体之间相互共用顶点并重复堆垛而形成 β -方石英结构,故与球填充模型相比,这种结构中的 O^{2-} 排列是很疏松的。

SiO_2 虽有多种同素异构体,但其他的结构都可看成是由 β -方石英的变形而得。石英晶体中由于具有较强的 $\text{Si}-\text{O}$ 键及完整的结构,因此具有熔点高、硬度高、化学稳定性好等特点。

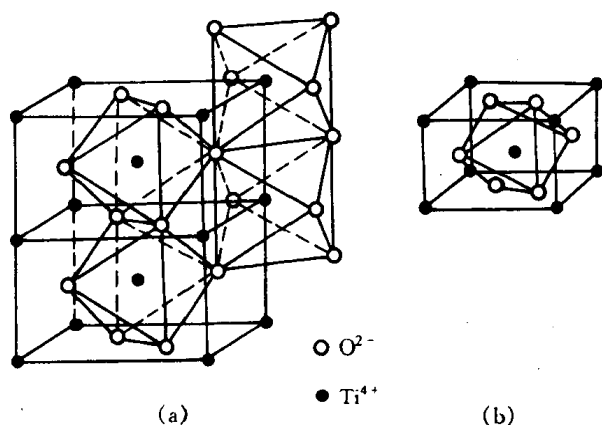


图 2.56 金红石(TiO_2)型结构
(a) 负离子多面体图 (b) 晶胞图

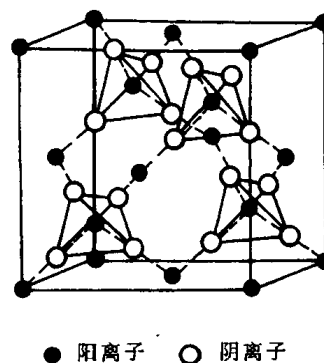


图 2.57 β -方石英结构

3. A_2B_3 型化合物结构

以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为代表的刚玉型结构,是 A_2B_3 型的典型结构。

刚玉为天然 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 单晶体,呈红色的称红宝石(含铬),呈蓝色的称蓝宝石(含钛)。其结构属三方晶石, $R\bar{3}C$ 空间群。正负离子的配位数为 6:4, O^{2-} 近似作密排六方堆积, Al^{3+} 位于八面体间隙中,但只填满这种空隙的 2/3。铝离子的排列要使它们之间的距离最大,因此每三个相邻的八面体空隙,就有一个是有规则地空着,这样六层构成一个完整周期,如图 2.58 所示。从图中还可看到每个 O^{2-} 与 4 个 Al^{3+} 键合,即每一个 O^{2-} 同时被 4 个 $[\text{AlO}_6]$ 八面体所共有; Al^{3+} 与 6 个 O^{2-} 的距离有区别,其中 3 个距离较近为 0.189nm,另 3 个较远为 0.193nm。每个晶胞中有 4 个 Al^{3+} 和 6 个 O^{2-} 。

刚玉性质极硬,莫氏硬度 9,不易破碎,熔点 2050℃,这与结构中 $\text{Al}-\text{O}$ 键的结合强度密切相关。属于刚玉型结构的化合物还有 Cr_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 等。

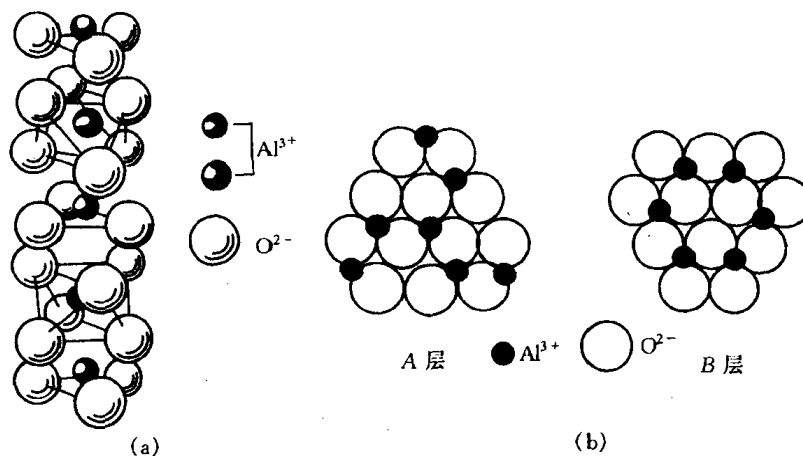


图 2.58 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的结构
(a) 晶格结构 (b) 密堆积模型

4. ABO_3 型化合物结构

a. CaTiO_3 (钙钛矿)型结构 钙钛矿又称灰钛石,系以 CaTiO_3 为主要成分的天然矿物,理想情况下为立方晶系,在低温时转变为斜方晶系。

图 2.59 为理想钙钛矿型结构的立方晶胞。 Ca^{2+} 和 O^{2-} 构成 fcc 结构, Ca^{2+} 在立方体的顶角, O^{2-} 在立方体的六个面心上;而较小的 Ti^{4+} 填于由 6 个 O^{2-} 所构成的八面体 $[\text{TiO}_6]$ 空隙中,这个位置刚好在由 Ca^{2+} 构成的立方体的中心。由组成得知, Ti^{4+} 只填满 $1/4$ 的八面体空隙。 $[\text{TiO}_6]$ 八面体群相互以顶点相接, Ca^{2+} 则填于 $[\text{TiO}_6]$ 八面体群的空隙中,并被 12 个 O^{2-} 所包围,故 Ca^{2+} 的配位数为 12,而 Ti^{4+} 的配位数为 6,见图 2.59(b)所示。

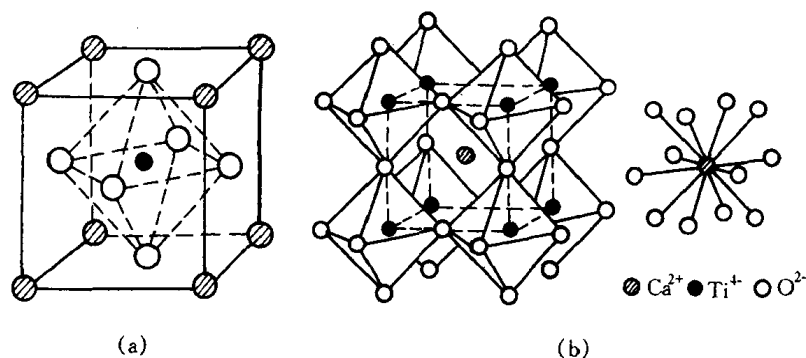


图 2.59 钙钛矿型结构
(a) 晶胞结构 (b) 配位多面体的连接和 Ca^{2+} 配位数为 12 的情况

从鲍林规则得知 $\text{Ti}-\text{O}$ 离子间的静电键强度 S 为 $\frac{2}{3}$,而 $\text{Ca}-\text{O}$ 离子间的 S 为 $\frac{1}{6}$,每个 O^{2-} 被 2 个 $[\text{TiO}_6]$ 八面体和 4 个 $[\text{CaO}_{12}]$ 立方八面体所共用, O^{2-} 的电价为 $\frac{2}{3} \times 2 + \frac{1}{6} \times 4 = 2$,即饱和,结构稳定。

属于钙钛矿型结构的还有 BaTiO_3 , SrTiO_3 , PbTiO_3 , CaZrO_3 , PbZrO_3 , SrZrO_3 , SrSnO_3 等。

b. 方解石(CaCO_3)型结构 方解石属三方晶系, $R\bar{3}C$ 空间群,其结构如图 2.60 所示。每

个晶胞有 4 个 Ca^{2+} 和 4 个 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 络合离子。每个 Ca^{2+} 被 6 个 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 所包围, Ca^{2+} 的配位数为 6; 络合离子 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 中 3 个 O^{2-} 作等边三角形排列, C^{4+} 在三角形之中心位置, C—O 间是共价键结合; 而 Ca^{2+} 同 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 是离子键结合。 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 在结构中的排布均垂直于三次轴。

属方解石型结构的还有 MgCO_3 (菱镁矿), $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ (白云石) 等。

5. AB_2O_4 型化合物结构

AB_2O_4 型化合物中最重要的化合物是尖晶石 (MgAl_2O_4)。

MgAl_2O_4 结构如图 2.61 所示, 属立方晶系, 面心立方点阵, $Fd3m$ 空间群。每个晶胞内有 32 个 O^{2-} , 16 个 Al^{3+} 和 8 个 Mg^{2+} 离子。 O^{2-} 呈面心立方密排结构, Mg^{2+} 的配位数为 4, 处在氧四面体中心; Al^{3+} 的配位数为 6, 居于氧八面体空隙中。其结构颇为复杂, 为了清楚起见, 可把这种结构看成是由 8 个立方亚晶胞所组成, 如图 2.62 所示, 它们在结构上又可分甲、乙两种类型。在甲型立方亚胞中, Mg^{2+} 位于单元的中心和 4 个顶角上 (相应于晶胞的角和面心), 4

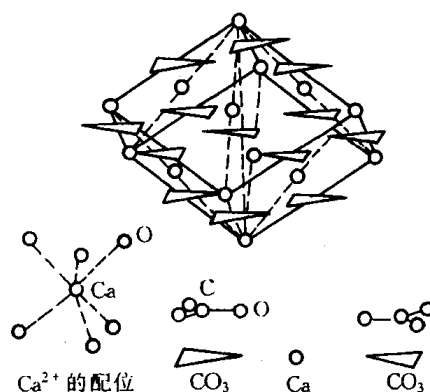


图 2.60 方解石结构

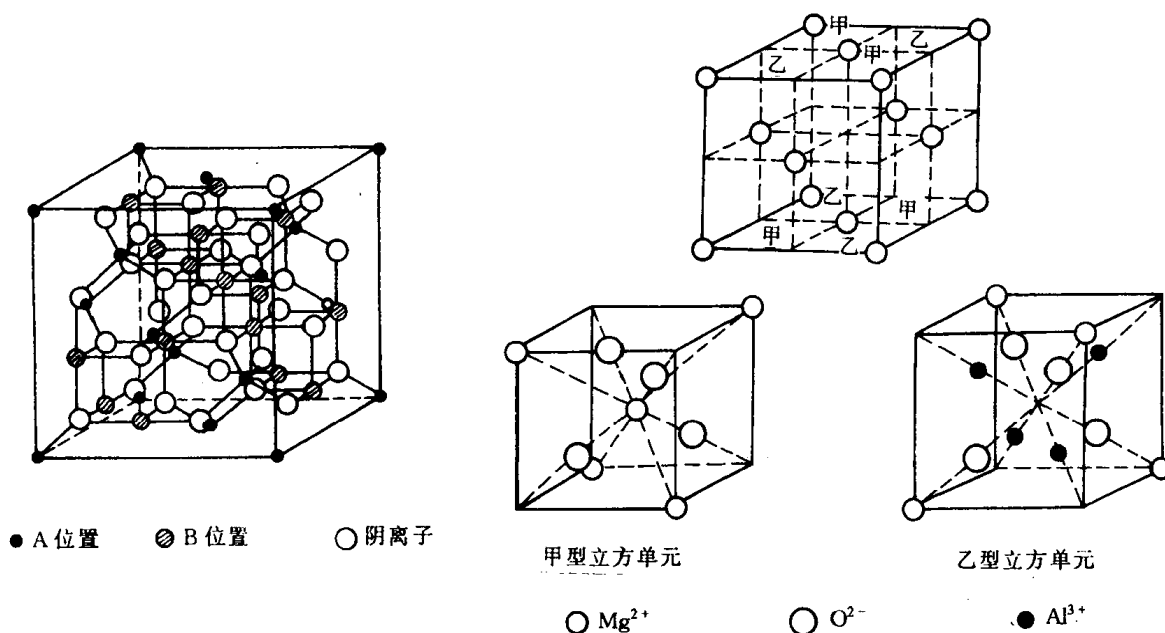


图 2.61 尖晶石的单位晶胞

图 2.62 MgAl_2O_4 结构中的小单元

个 O^{2-} 分别位于各条体对角线上距临空的顶角 $1/4$ 处。在乙型立方亚胞中, Mg^{2+} 处在 4 个顶角上, 4 个 O^{2-} 位于各条体对角线上距 Mg^{2+} 顶角的 $1/4$ 处, 而 Al^{3+} 位于 4 条体对角线上距临空顶角的 $1/4$ 处。若把 MgAl_2O_4 晶格看作是 O^{2-} 立方最密排结构, 八面体间隙有一半被 Al^{3+} 所填, 而四面体间隙则只有 $1/8$ 被 Mg^{2+} 所填。

按电价规则, $S_{\text{Al}^{3+}} = 3/6 = \frac{1}{2}$, $S_{\text{Mg}^{2+}} = 2/4 = \frac{1}{2}$, 这样每个 O^{2-} 离子的电价要由 4 个正离

子提供,其中3个为 Al^{3+} ,1个为 Mg^{2+} ,即3个 $[\text{AlO}_6]$ 八面体与1个 $[\text{MgO}_4]$ 四面体共顶连接,电价饱和,结构稳定。而且结构中的 $\text{Al}-\text{O}$ 键, $\text{Mg}-\text{O}$ 键均为较强的离子键,故结合牢固,硬度硬,熔点高(2135°C),化学稳定性好。

属于尖晶石型结构的还有 ZnFe_2O_4 , CdFe_2O_4 , FeAl_2O_4 , CoAl_2O_4 , NiAl_2O_4 , MnAl_2O_4 和 ZnAl_2O_4 等。

2.4.3 硅酸盐的晶体结构

硅酸盐晶体是构成地壳的主要矿物,它们也是制造水泥、陶瓷、玻璃、耐火材料的主要原料。

硅酸盐的成分复杂,结构形式多种多样。但硅酸盐的结构主要由三部分组成,一部分是由硅和氧按不同比例组成的各种负离子团,称为硅氧骨干,这是硅酸盐的基本结构单元,另外两部分为硅氧骨干以外的正离子和负离子。因此,硅酸盐晶体结构的基本特点可归纳如下:

(1) 构成硅酸盐的基本结构单元是硅和氧组成的 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体,如图 2.63 所示。在 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 中,4 个氧离子围绕位于中心的硅离子,每个氧离子有一个电子可以和其他离子键合。硅氧之间的平均距离为 0.160nm ,这个值比硅氧离子半径之和要小,说明硅氧之间的结合除离子键外,还有相当成分的共价键,一般视为离子键和共价键各占 50%。

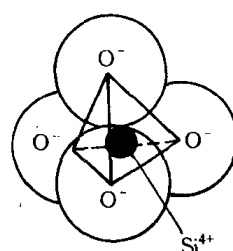


图 2.63 SiO_4^{4-} 四面体

(2) 按电价规则,每个 O^{2-} 最多只能为两个 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体所共有。如果结构中只有一个 Si^{4+} 提供给 O^{2-} 电价,那么 O^{2-} 的另一个未饱和的电价将由其他正离子如 Al^{3+} , Mg^{2+} ……提供,这就形成各种不同类型的硅酸盐。

(3) 按第三规则, $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体中未饱和的氧离子和金属正离子结合后,可以相互独立地在结构中存在,或者可以通过共用四面体顶点彼此连接成单链、双链或成层状、网状的复杂结构,但不能共棱和共面连接,且同一类型硅酸盐中, $[\text{SiO}_4]$ 四面体间的连接方式一般只有一种。

(4) $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体中的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 结合键通常并不是一条直线,而是呈键角为 145° 的折线。

所以,硅酸盐结构是由 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体结构单元以不同方式相互连成的复杂结构。因此其分类不能按化学上的正、偏硅酸盐来分,而是按照 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 的不同组合,即按 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体在空间发展的维数来分。下面即来简单介绍孤岛状、组群状、链状、层状和骨架状硅酸盐的晶体结构。

1. 孤岛状硅酸盐

所谓孤岛状结构,是指在硅酸盐晶体结构中, $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体是以孤立状态存在,即一个个 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体只通过与其他正离子连接,而使化合价达到饱和时,就形成了孤立的或岛状的硅酸盐结构,又称原硅酸盐。它可以是单一四面体,成对四面体,也可以是环状四面体,如图 2.64 所示。正离子可是 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} 等金属离子。

属于孤岛状硅酸盐结构的矿物有镁橄榄石 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$, 锆英石 $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ 等。下面即以镁橄榄石为例说明该结构的

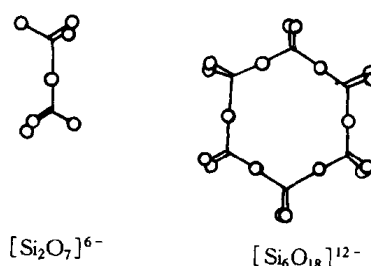


图 2.64 岛状硅酸盐结构
(成对四面体,环状四面体)

特点。镁橄榄石 $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ 属正交晶系, $P6nm$ 空间群。每个晶胞中有 4 个“分子”, 28 个离子。其中有 8 个镁离子, 4 个硅离子和 16 个氧离子。图 2.65 为镁橄榄石结构在(100)面投影图。为醒目起见, 位于四面体中心的 Si^{4+} 未画出。其结构的主要特点如下:

(1) 各 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体是单独存在的, 其顶角相间地朝上朝下。

(2) 各 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体只通过 $\text{O}-\text{Mg}-\text{O}$ 键连接在一起。

(3) Mg^{2+} 离子周围有六个 O^{2-} 离子位于几乎是正八面体的顶角, 因此整个结构可以看成是由四面体和八面体堆积而成的。

(4) O^{2-} 离子近似按照六方排列, 这是由于氧离子与大多数其他离子相比尺寸较大的缘故。氧离子成密堆积结构是许多硅酸盐结构的一个特征。

二价铁离子 Fe^{2+} 和钙离子 Ca^{2+} 可以取代镁橄榄石中的 Mg^{2+} , 而形成 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2[\text{SiO}_4]$ 或 $(\text{Ca}, \text{Mg})_2[\text{SiO}_4]$ 橄榄石。

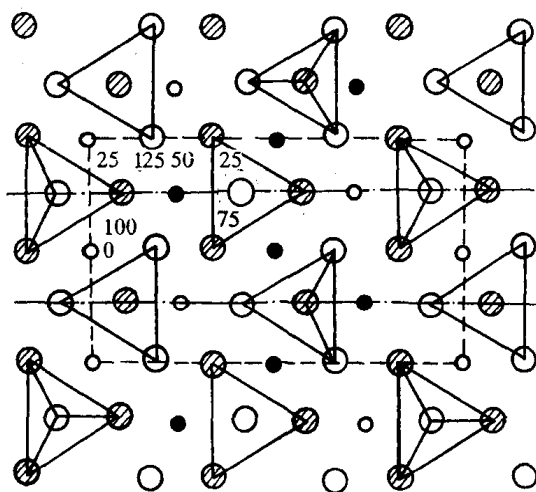


图 2.65 镁橄榄石结构在(100)面投影图

镁橄榄石结构紧密, 静电键也很强, 结构稳定, 熔点高达 1890°C , 是碱性耐火材料中的重要矿物相。

2. 组群状硅酸盐晶体结构

组群状结构是指由 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 通过共用氧(桥氧)相连生成的 2 个、3 个、4 个或 6 个硅氧组群(见图 2.66)。这些组群之间再由其他正离子按一定的配位形式构成硅酸盐结构。下面以绿柱石 $\text{Ba}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 为例来说明这类结构的特点。

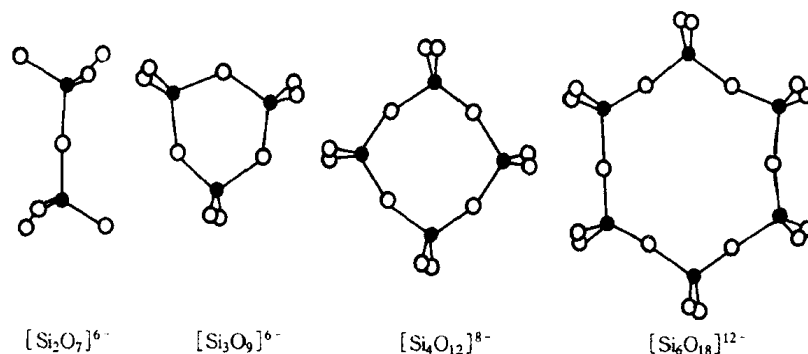


图 2.66 孤立的有限硅氧四面体群的各种形状

绿宝石 $\text{Ba}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 结构属六方晶系, $P6/mcc$ 空间群。图 2.67 是其 $\frac{1}{2}$ 晶胞投影。其基本结构单元是 6 个硅氧四面体形成的六节环, 这些六节环之间靠 Al^{3+} 和 Be^{2+} 离子连接, Al^{3+} 的配位数为 6, 与硅氧网络的非桥氧形成 $[\text{AlO}_6]$ 八面体; Be^{2+} 配位数为 4, 构成 $[\text{BeO}_4]$ 四面体。环与环相叠, 上下两层错开 30° 。从结构上看, 在上下叠置的六节环内形成了巨大的通道, 可贮有 K^+ , Na^+ , Cs^+ 离子及 H_2O 分子, 使绿宝石结构成为离子导电的载体。

具有优良抗热震性能的堇青石 $\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$ 的结构与绿宝石相似, 只是在六节环中

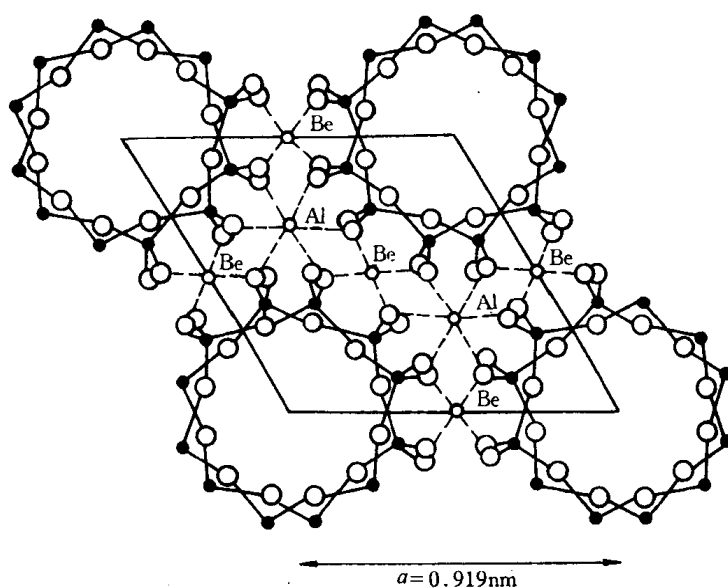


图 2.67 绿宝石的结构

有一个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体中的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 所取代,环外的 (Ba_3Al_2) 被 (Mg_2Al_3) 所取代而已。

3. 链状硅酸盐

$[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体通过桥氧的连接,在一维方向伸长成单链或双链,而链与链之间通过其他正离子按一定的配位关系连接就构成了链状硅酸盐结构(见图 2.68)。

单链结构单元的分子式为 $[\text{SiO}_3]^{2n-}$ 。一大批陶瓷材料具有这种单链结构,如顽辉石 $\text{Mg}[\text{SiO}_3]$,透辉石 $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$,锂辉石 $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$,顽火辉石 $\text{Mg}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]$ 。在单链状结构中由于 $\text{Si}-\text{O}$ 键比链间 $\text{M}-\text{O}$ 键强得多,因此链状硅酸盐矿物很容易沿链间结合较弱处裂成纤维。

双链的结构单元分子式为 $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6n-}$ 。透闪石 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$,斜方角闪石 $(\text{Mg},\text{Fe})_7[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH})_2$,硅线石 $\text{Al}[\text{AlSiO}_5]$ 和莫来石 $\text{Al}[\text{Al}_{1+x}\cdot\text{Si}_{1-x}\text{O}_{5-x/2}]$ ($x=0.25\sim 0.40$)及石棉类矿物都属双链结构。

4. 层状结构硅酸盐

$[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体的某一个面(由 3 个氧离子组成)在平面内以共用顶点的方式连接成六角对称的二维结构即为层状结构。它多为二节单层,即以两个 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体的连接为一个重复周期,且它有 1 个氧离子处于自由端,价态未饱和,称为活性氧,将与金属离子(如 Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Li^+ , Na^+ , K^+ 等)结合而形成稳定的结构,如图 2.69 所示。在六元环状单层结构中, Si^{4+} 分布在同一高度,单元大小可在六元环层中取一个矩形,结构单元内氧与硅之比为 10:4,其化学式可写成 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ 。

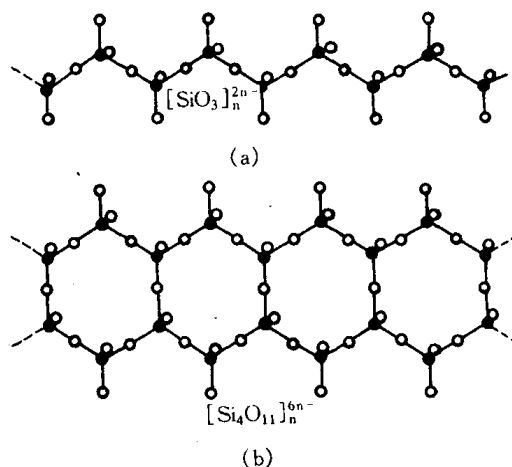


图 2.68 链状硅酸盐结构

(a) 单链 (b) 双链

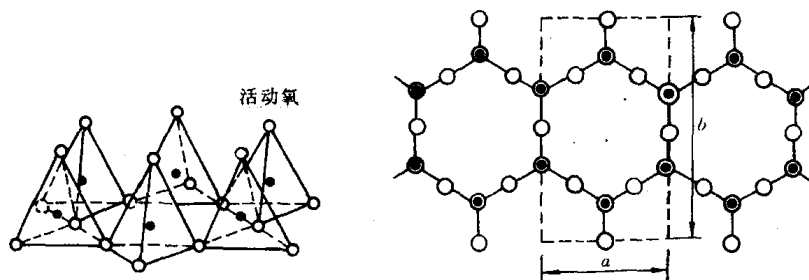


图 2.69 层状硅酸盐中的四面体

当活性氧与其他负离子一起与金属正离子如 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+} 等相连接, 构成 $[\text{Me}(\text{O}, \text{OH})_6]$ 八面体层。它与四面体层相连接就构成双层结构; 若八面体层的两侧各与四面体层结合的硅酸盐结构称为三层结构。

在层状硅酸盐结构中, 层内 $\text{Si}-\text{O}$ 键和 $\text{Me}-\text{O}$ 键要比层与层之间分子键或氢键强得多, 因此这种结构容易从层间剥离, 形成片状解理。

具有层状结构的硅酸盐矿物高岭土 $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ 为典型代表, 此外还有滑石 $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, 叶蜡石 $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$, 蒙脱石 $(\text{M}_x \cdot n\text{H}_2\text{O})(\text{Al}_{2-x}\text{Mg}_x)[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ 等。

5. 架状硅酸盐

当 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体连成无限六元环状, 层中未饱和氧离子交替指向上或向下, 把这样的层叠置起来, 使每两个活性氧为一个公共氧所代替, 就可以得到架状结构硅酸盐。这个结构的特点是每个 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体中的氧离子全部都被共用。因此, 架状结构的硅氧结构单元化学式为 SiO_2 。

典型的架状结构硅酸盐是石英及其各种变种 (见图 2.57), 还有长石 ($\text{K}, \text{Na}, \text{Ca}$) $[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, 霞石 $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$ 和沸石 $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 等。

2.5 共价晶体结构

元素周期表中 IV, V, VI 族元素、许多无机非金属材料 and 聚合物都是共价键结合。共价晶体的共同特点是配位数服从 $8-N$ 法则, N 为原子的价电子数, 这就是说结构中每个原子都有 $8-N$ 个最近邻的原子。这一特点就造成共价键结构具有饱和性。

共价晶体最典型代表是金刚石结构, 如图 2.70 所示。金刚石是碳的一种结晶形式。这

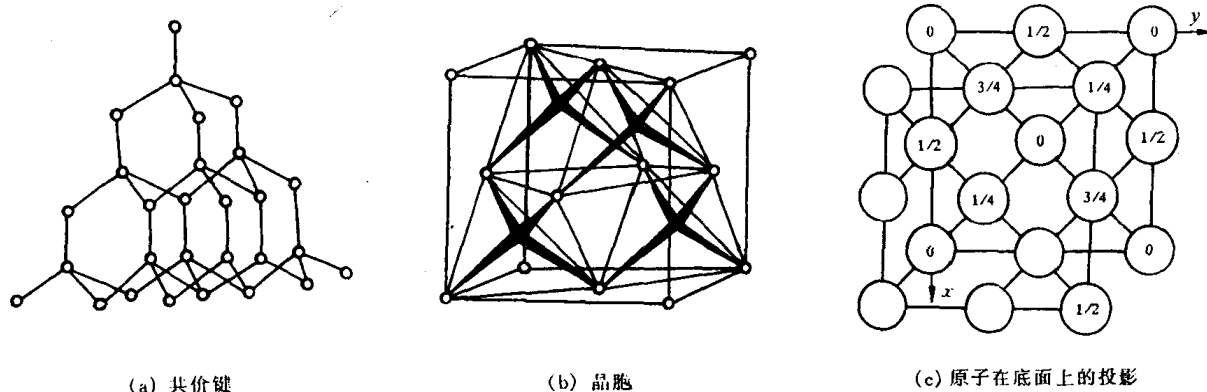


图 2.70 金刚石型结构

里,每个碳原子均有 4 个等距离(0.154nm)的最近邻原子,全部按共价键结合,符合 8-N 规则。其晶体结构属于复杂的面心立方结构,碳原子除按通常的 fcc 排列外,立方体内还有 4 个原子,它们的坐标分别为 $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$, $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$, $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$,相当于晶内其中 4 个四面体间隙中心的位置。故晶胞内含 8 个原子。实际上,该晶体结构可视为两个面心立方晶胞沿体对角线相对位移 $\frac{1}{4}$ 距离穿插而成。

具有金刚石型结构的还有 α -Sn, Si, Ge。另外, SiC, 闪锌矿(ZnS)等晶体结构与金刚石结构也完全相同,只是在 SiC 晶体中硅原子取代了复杂立方晶体结构中位于四面体间隙中的碳原子,即一半原碳原子占据位置被 Si 原子取代;而在闪锌矿(ZnS)中, S 离子取代了 fcc 结点位置的碳原子, Zn 离子则取代了 4 个四面体间隙中的碳原子而已。

图 2.71 为 As, Sb, Bi 的晶体结构。它属菱方结构(A_7),配位数为 3,即每个原子有 3 个最近邻的原子,以共价键方式相结合并形成层状结构,层间具有金属键性质。

图 2.72 为 Se, Te 的三角晶体结构(A_8)。它的配位数为 2,每个原子有 2 个近邻原子,以共价键方式相结合。原子组成呈螺旋分布的链状结构。

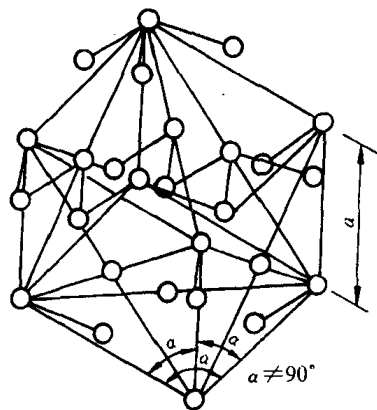


图 2.71 第 V A 族元素 As, Sb, Bi 的晶体结构

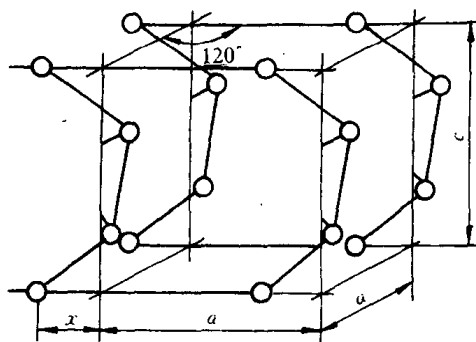


图 2.72 Se 和 Te 的晶体结构

2.6 聚合物的晶态结构

聚合物聚集态结构亦称三次结构。它是指在分子间力作用下大分子相互敛集在一起所形成的组织结构。聚合物聚集态结构分为晶态结构和非晶态(无定形)结构两种类型,且有两个不同于低分子物质聚集态的明显特点:

(1) 聚合物晶态总是包含一定量的非晶相;

(2) 聚合物聚集态结构不但与大分子链本身的结构有关,如聚合物一次和二次结构规则、简单的及分子间作用力强的大分子有利于结晶,分子链越长,则结晶越困难;而且还强烈地依赖于外界条件,如温度对结晶过程有很大影响,应力也可加速结晶。

也正因为是大分子结构的缘故,带来高分子结晶结构的特征,例如,高分子的结晶是分子的结晶;结晶速度慢和结晶不完整性;晶内存在大量的缺陷;一个大分子可以贯穿若干个晶胞,

甚至可从结晶区到非晶区再穿入结晶区等,这就使其晶态结构要比小分子复杂得多。

2.6.1 聚合物的晶体形态

聚合物的晶态多种多样,主要有单晶、片晶、球晶、树枝状晶、孪晶、纤维状晶和串晶等。

1. 高分子单晶

通常只能在特殊条件下得到高分子单晶。例如,从浓度在 0.01% 以下的极稀溶液中缓慢结晶可以获得具有规则外形的薄片状晶体。在电镜下可以直接观察到它们的厚度通常在 10nm 左右,大小从几个微米至几十微米,甚至更大。

2. 高分子球晶

球晶是高分子多晶体的一种主要形式,它可以从浓溶液或熔体冷却结晶时获得。当它的生长不受阻碍时其外形呈球状。其直径通常在 0.5 至 100 μm 之间,大的甚至可达 cm 数量级。较大的球晶(5 μm 以上)很容易在光学显微镜下观察到。

球晶的光学特征是在偏光显微镜下观察到黑十字消光图案(即 Maltese Cross),有时在消光黑十字上还重叠有一系列同心圆环状消光图案。

对球晶的生长过程,已进行了很多研究。图 2.73 形象地描绘了球晶生长各阶段的情况。成核初始阶段它只是一个多层片晶(见图 2.73(a)),然后逐渐向外张开生长(见图 2.73(b),(c)),不断分叉生长成捆束状形式(见图 2.73(d)),最后形成球状晶体(见图 2.73(e))。实际上这还属早期阶段,最后的球晶通常还要大得多。详细的球晶结构示意图见图 2.74。

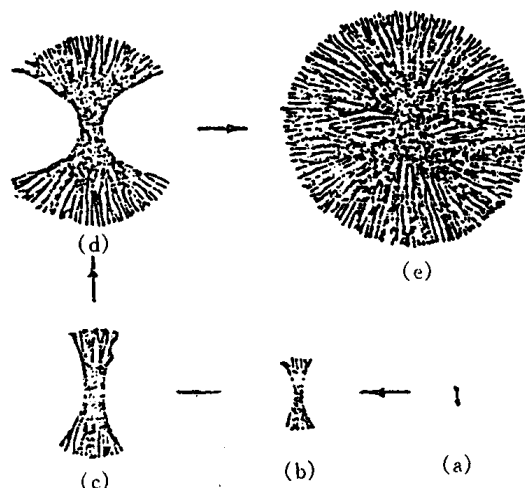


图 2.73 球晶生长过程示意图

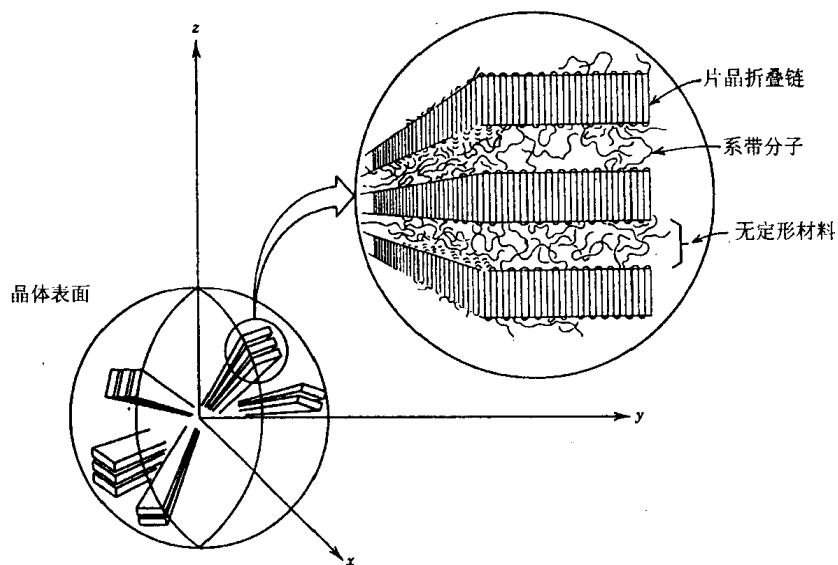


图 2.74 球晶结构的详细示意图

3. 高分子树枝状晶

当结晶温度较低或溶液浓度较大,或相对分子质量过大时,高分子从溶液析出结晶时不再形成单晶,结晶的过度生长会产生较复杂的结晶形式。这时高分子的扩散成为结晶生长的控制因素,突出的棱角在几何学上将比生长面上邻近的其他点更为有利,能从更大的立体角接受结晶分子,所以棱角处倾向于在其余晶粒前头向前生长变细变尖,更增加树枝状生长的倾向,最终形成树枝状晶。

4. 高分子串晶

串晶也称 Shish-Kabab 结构。最早是在高分子溶液边搅拌边结晶中形成。在电子显微镜下观察,串晶貌如串珠,因而得名。这种高分子串晶具有伸直链结构的中心线,中心线周围间隔地生长着折叠链的晶片,其模型见图 2.75。搅拌速度越快,高分子在结晶过程中受到的切应力就越大,所形成串晶中伸直链晶体的比例就越大。晶体的熔点也增高。这种晶体因具有伸直链结构的中心线,所以提供了材料的高强度、抗溶剂和耐腐蚀等优良性能。例如聚乙烯串晶的断裂强度为 374.4MPa,延伸率为 22%,弹性模量相当于普通聚乙烯纤维的 6 倍,达 1999.2MPa。在高速挤出淬火所获得的高分子薄膜中也发现有串晶结构,这种薄膜的模量和透明度提高很大。所以高分子串晶的发现对于纤维的纺丝和薄膜的成型等工艺过程中结构与性能关系的了解具有重要的实际意义。

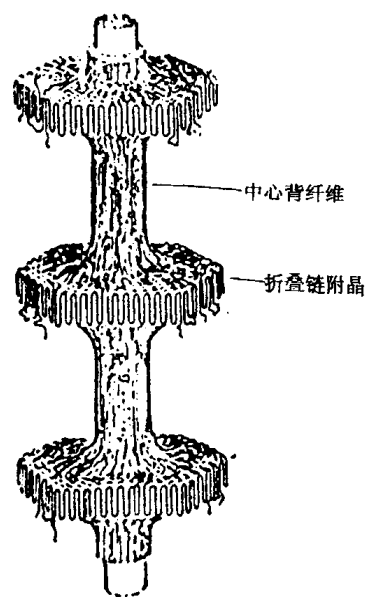


图 2.75 串晶的结构示意图

5. 伸直链晶体

高分子在高温高压下结晶时,有可能获得由完全伸展的高分子链平行规则排列而成的伸直链片晶,片晶厚度与分子链的长度相当。例如,聚乙烯在温度高于 200℃,压力大于 405.3MPa 下,进行结晶时,就得到伸直链片晶。所得到的片晶熔点为 140.1℃,结晶度为 97%,密度超过 0.99g/cm³。片晶厚度达 10³nm~10⁴nm,基本上等于伸直了的分子链长度。厚度与相对分子质量分布相当,而且不随热处理条件的变化而变化。所以现在认为伸直链结构是高分子中热力学上最稳定的一种聚集态结构。

2.6.2 聚合物晶态结构的模型

随着人们对高分子晶体的认识的逐渐深入,在实验的基础上提出了各种各样的模型,试图解释观察到的各种实验现象,进而探讨结晶

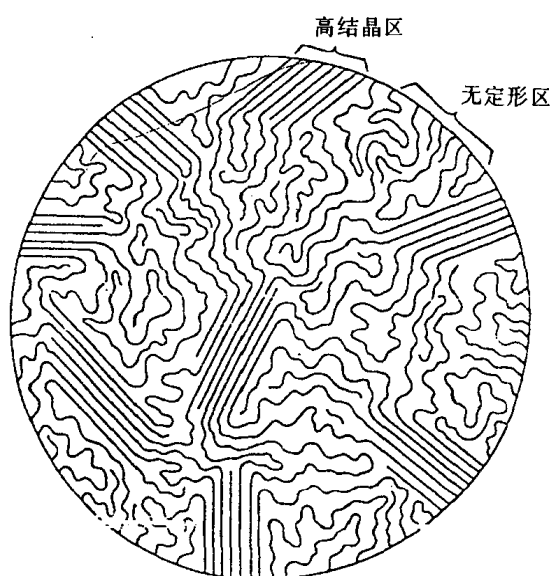


图 2.76 半结晶高分子的
缨状微束模型示意图

结构与高分子性能之间的关系。

(1) 缨状微束模型。它是 Bryant 在 1947 年提出的。他们用 X 射线研究了很多结晶型高分子,结果否定了以往关于高分子无规线团杂乱无章的聚集态概念,证明不完善结晶结构的存在,并认为结晶高分子中晶区与非晶区互相穿插同时存在,见图 2.76。这个模型有时也称为两相模型。它解释了 X 射线衍射和其他很多实验观察的结果,如高分子的密度比晶胞的密度小是因为两相共存的结果;高分子拉伸后,由于微晶的取向使得 X 射线衍射图上出现圆弧形;由于微晶大小的差异使得结晶高分子在熔融时存在一定大小的熔限;由于非晶区比晶区的可渗透性大造成化学反应和物理作用的不均匀性;拉伸高分子的光学双折射现象是由于非晶区中分子链取向的结果。

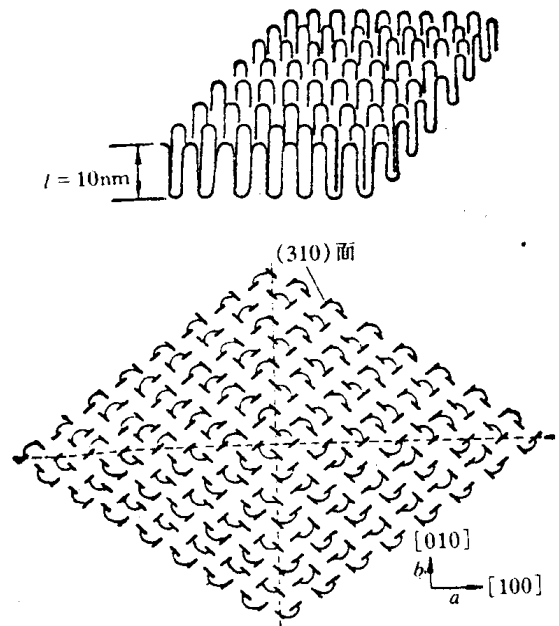


图 2.77 Keller 近邻规则折叠链结构模型

(2) 折叠链模型。折叠链模型认为在聚合物晶体中,大分子链是以折叠的形式堆砌起来,如图 2.77 所示。

(3) 伸直链模型。对聚乙烯和聚四氟乙烯等不带侧基的高分子化合物,在极高压下结晶

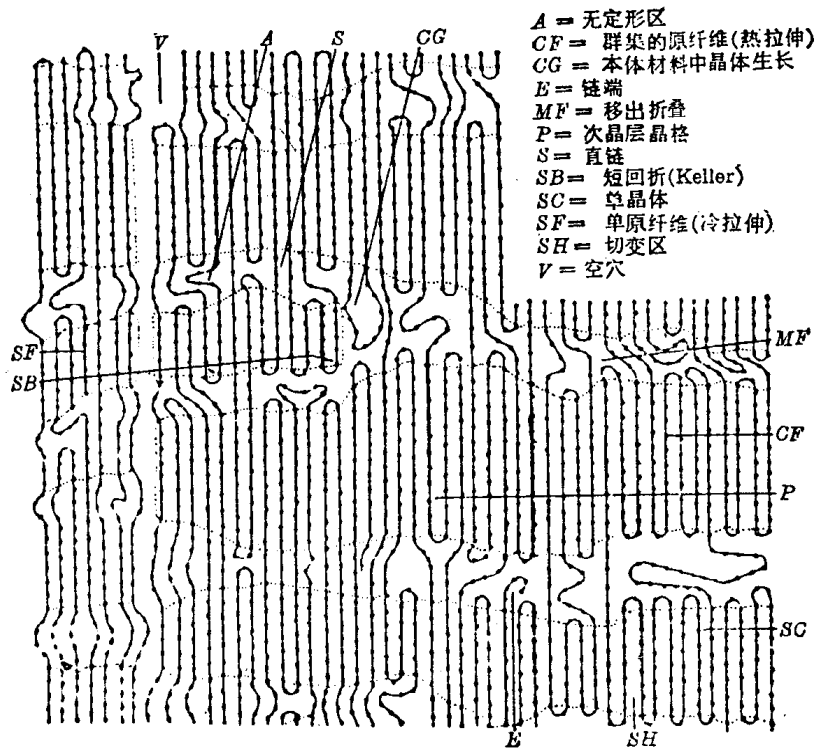


图 2.78 霍斯曼模型

的大分子链垂直排列在片晶中。

(4) 串晶的结构模型。它是伸直链和折叠链的组合结构。

(5) 球晶的结构模型。多层片晶是聚合物中常见的一种结构单元。若大量多层片晶以晶核为中心,以相同的速率辐射型生长,则形成球状多晶聚集体。

(6) Hosemann 模型。由于各种结晶模型都有其片面性,为此 R. Hosemann 综合了各种结晶模型,提出了一种折中的模型。见图 2.78。它综合了在高分子晶态结构中所可能存在的各种形态。因而特别适用于描述半结晶高分子中复杂的结构形态。

2.6.3 聚合物晶体的晶胞结构

具有各种构象的分子链是如何被堆砌到晶格中去的,通过电镜和 X 射线衍射实验可进一步研究聚合物的晶胞结构。

聚合物晶胞中,沿大分子链的方向和垂直于大分子链方向的原子间距是不同的,使得聚合物不能形成立方晶系。由 X 射线结构分析,可以求出晶胞的具体参数和晶体的类型。一般取大分子链的方向为晶胞的 c 轴。晶胞结构和参数与大分子链的化学结构、构象及结晶条件有关。例如,聚乙烯的稳定晶型是正交晶系,但拉伸时能形成三斜或单斜晶型;全同立构聚丙烯在不同的温度下结晶,可形成单斜六方和菱方三种晶型。

图 2.79 为聚乙烯的晶体结构。右图为与聚乙烯结晶的纤维轴(c 轴)平行的平面上和垂直平面上的投影。若在纤维轴方向上看分子链的堆砌时,则分子链的水准线全部一致。聚乙烯的晶格属斜方晶系,晶格常数 a 为 0.74nm , b 为 0.492nm , c 为 0.253nm ;两条分子链贯穿一个晶胞。

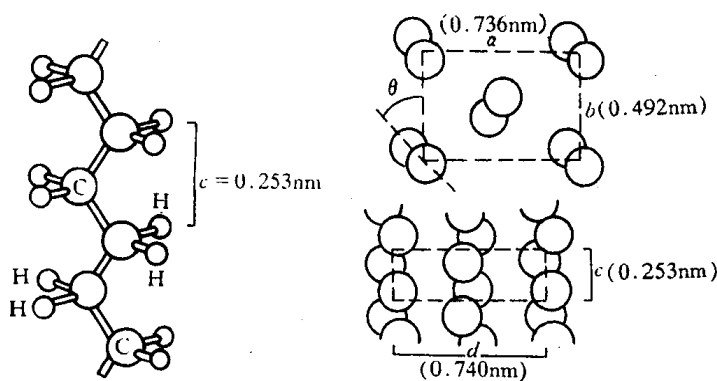


图 2.79 聚乙烯分子的形态和在晶胞中的排列

图 2.80 为纤维素葡萄糖单元的晶体结构。它属单斜晶系,(a)图为垂直 b 轴,(b)图为垂直 a 轴的平面投影。(a)图中每个晶胞贯穿两条平行于 b 轴,且上下呈相反方向的分子链。各条分子链中的所有原子间的距离相当于主价键的长度,C—C 键为 0.154nm ,C—O 键为 0.145nm 。位于晶胞中央和角上的分子链,沿 a 轴方向形成氢链,两个羟基间的距离为 0.26nm ,即只要把这两条分子链的高度上下错开半个葡萄糖剩基,氢链就可形成。

图 2.81 为尼龙类的晶体结构。尼龙 6 晶胞两侧分子链与中央分子链成反向平行,所有的酰胺基都参与氢键的形成。在与此相应的尼龙 77 的结晶中,单键 HN—CH_2 和 $\text{CH}_2\text{—CO}$ 的内旋转角,由 T 型移动了位置而采取缩短的(γ 型)构象,因此所有的酰胺基仍然能建立氢键。尼龙 66 与尼龙 77 不同,虽然具有完全伸直的(α 型)构象,但薄片平面内分子链的水平线相继错开,同时,薄片间的薄片水平面也依次错开,并由此形成氢键。

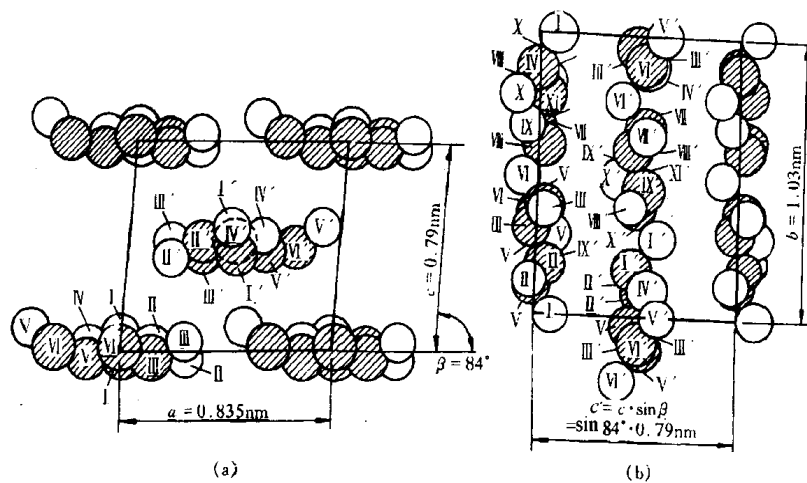


图 2.80 纤维素葡萄糖单元在晶胞中的排列

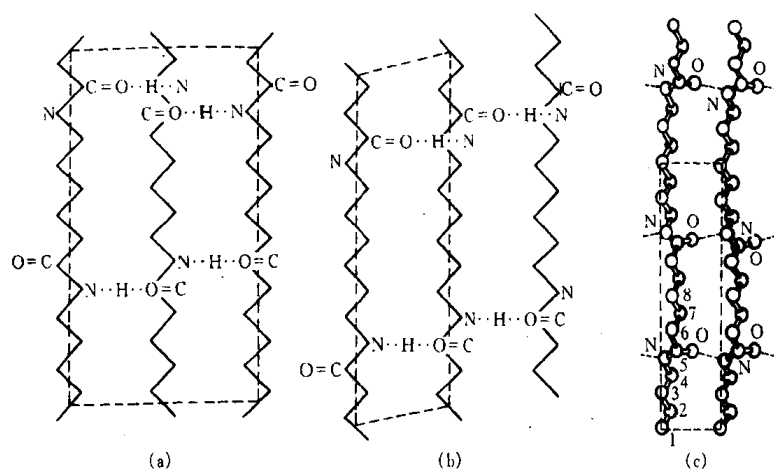


图 2.81 尼龙类的结晶结构中分子薄片的形成点线表示氢键,虚线表示一个晶胞
(a) 尼龙 6(反向平行) (b) 尼龙 66 (c) 尼龙 77(γ 型)

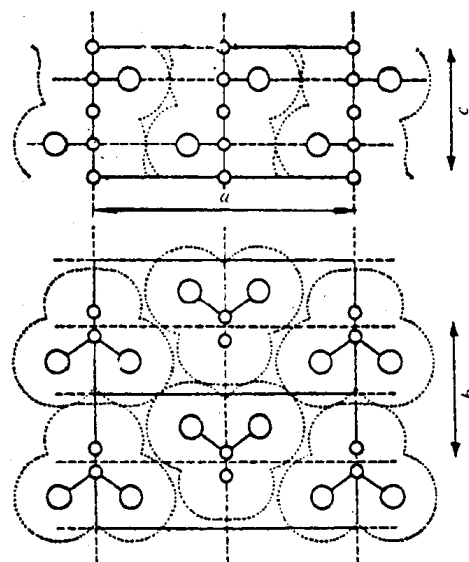


图 2.82 聚氯乙烯的结晶结构
大圆圈表示氯原子的位置,点线表示范德华接触,虚线表示属于斜方晶系的晶胞,
晶格常数为 $a = 1.06\text{nm}$, $b = 0.54\text{nm}$, c (纤维周期) $= 0.51\text{nm}$ 。

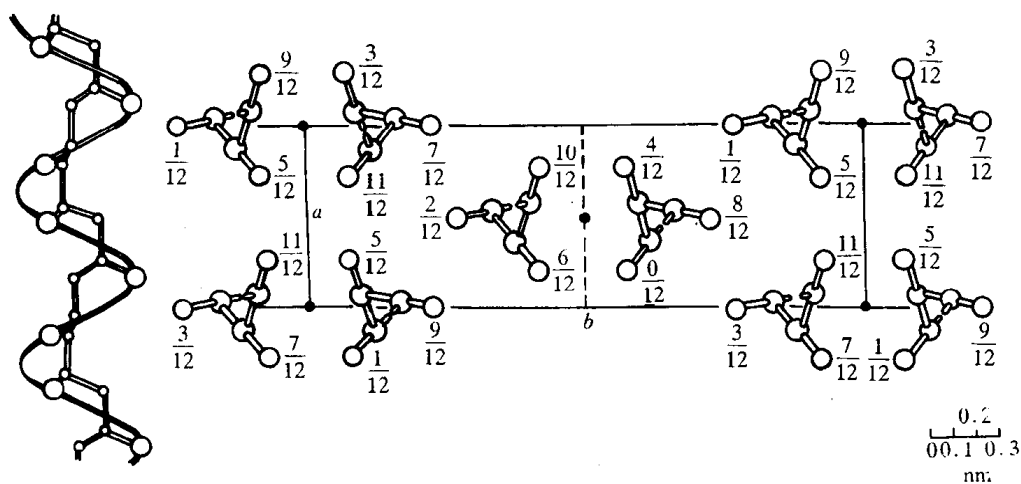


图 2.83 聚丙烯分子的形态和在晶胞中的排列

图 2.82 为间同立构型聚氯乙烯的晶体结构。

图 2.83 为全同立构型聚丙烯的晶体结构。

一些聚合物在 25℃ 的晶胞参数和结构如表 2.14 所列。

表 2.14 某些高分子化合物在 25℃ 的晶胞参数和晶体形状

聚 合 物	晶 胞 中 单基数目	晶胞参数/nm			螺旋	晶系
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
聚乙烯	2	0.736	0.492	0.2534	—	斜方
间同聚氯乙烯	4	1.040	0.530	0.510	—	斜方
聚异丁烯	16	0.694	1.196	1.863	8/5	斜方
全同聚丙烯(α 型)	12	0.665	2.096	0.650	3/1	单斜
全同聚丙烯(β 型)	—	0.647	1.071	—	3/1	假六方
全同聚丙烯(γ 型)	3	0.638	0.638	0.633	3/1	三斜
间同聚丙烯	8	1.450	0.581	0.73	4/1	斜方
全同聚乙烯基环己烷	16	2.19	2.19	0.65	4/1	正方
全同聚邻甲基苯乙烯	16	1.901	1.901	0.810	4/1	正方
全同聚-1-丁烯(1型)	18	1.769	1.769	0.650	3/1	三斜
全同聚-1-丁烯(2型)	44	1.485	1.485	2.060	11/1	正方
全同聚-1-丁烯(3型)	—	1.249	0.896	—	—	斜方
全同聚苯乙烯	18	2.208	2.208	0.663	3/1	三斜

2.7 非晶态结构

固态物质除了上述讨论的各类晶体外,还有一大类称为非晶体。从内部原子(或离子、分子)排列的特征来看,晶体结构的基本特征是原子在三维空间呈周期性排列,即存在长程有序;

而非晶体中的原子排列却无长程有序的特点。

非晶态物质包括玻璃、凝胶、非晶态金属和合金、非晶态半导体、无定型碳及某些聚合物等。若分类的话,非晶态物质可分为玻璃和其他非晶态两大类。所谓玻璃,是指具有玻璃转变点(玻璃化温度)的非晶态固体。玻璃与其他非晶态的区别就在于有无玻璃转变点。

玻璃包括非晶态金属和合金(也称金属玻璃),实际上是从一种过冷状态液体中得到的。对于有可能进行结晶的材料,决定液体冷却时是否能结晶或形成玻璃的外部条件是冷却速度,内部条件是粘度。如果冷却速率足够高,任何液体原则上都可以转变为玻璃。特别是对那些分子结构复杂、材料熔融态时粘度很大即流体层间的内摩擦力很大或者是结晶动力学迟缓的物质,冷却时原子迁移扩散困难,则晶体的组成过程很难进行,容易形成过冷液体。随着温度的继续下降,过冷液体的粘度迅速增大,原子间的相互运动变得更加困难,所以当温度降至某一临界温度以下时,即固化成玻璃。这个临界温度称为玻璃化温度 T_g 。一般 T_g 不是一个确定的数值,而是随冷却速度变化的温度区间,通常在 $\left(\frac{1}{2} \sim \frac{1}{3}\right) T_m$ (熔点) 范围内。

在这方面,金属、陶瓷和聚合物有较大的区别。金属材料由于其晶体结构比较简单,且熔融时的粘度小,冷却时很难阻止结晶过程的发生,故固态下的金属大多为晶体;但如果冷速很快时,如利用模冷技术,充分发挥热传导机制的导热能力,可获得 $10^5 \sim 10^{10} \text{ K/s}$ 的冷却速度,能阻止某些合金的结晶过程,此时,过冷液态的原子排列方式保留至固态,原子在三维空间则不呈周期性的规则排列,如铁基非晶磁性材料就是这样制得的。随着现代材料制备技术的发展,蒸镀、溅射、激光、溶胶凝胶法和化学镀法也可以获得玻璃相和非晶薄膜材料。有关非晶态的形成和非晶合金的性能还将在 9.3.1 和 9.3.3 节中进一步讨论。

陶瓷材料晶体一般比较复杂,特别是能形成三维网络的 SiO_2 等。尽管大多数陶瓷材料可进行结晶,但也有一些是非晶体,这主要是指玻璃和硅酸盐结构。硅酸盐的基本结构单元是 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体(见图 2.63),其中 Si 离子处在 4 个氧离子构成的四面体间隙中。值得注意的是这里每个氧离子的外层电子不是 8 个而是 7 个。为此,它或从金属原子那里获得电子,或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。对纯 SiO_2 ,没有金属离子,每个氧都作为氧桥连接着 2 个硅离子。若 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体可以在空间无限延伸,形成长程的有规则网络结构,这就是前面讨论石英晶体结构;若 $[\text{SiO}_4]^{4-}$ 四面体在三维空间排列是无序的,不存在对称性及周期性,这就是石英玻璃结构。图 2.84 是石英晶体及无规则网络的石英玻璃结构示意图。

高聚物也有晶态和非晶态之分。高聚物的结晶在结构上存在以下两方面困难:

- (1) 大分子的结晶很少有简单的基元;
- (2) 已有链段在不断开键,在不重新形成的条件下,欲实现规则重排只能通过所有各链段的缓慢扩散来完成。因此,细长、柔软而结构复杂的高分子链很难形成完整的晶体。大多数聚合物容易得到非晶结构,结晶只起次要作用。

高分子非晶态可以以液体、高弹性或玻璃体存在,高分子的玻璃化转变将在 9.3.4 节进一步谈及。它们共同的结构特点是只具有近程有序。无规立构聚苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、未拉伸的橡胶及从熔融态淬火的聚对苯二甲酸乙二酯等的广角 X 射线衍射花样只呈现一个弥散环就是实验证据。

在高分子结构研究初期,由于缺乏研究手段,对非晶态结构的研究进行得很少。当时把高

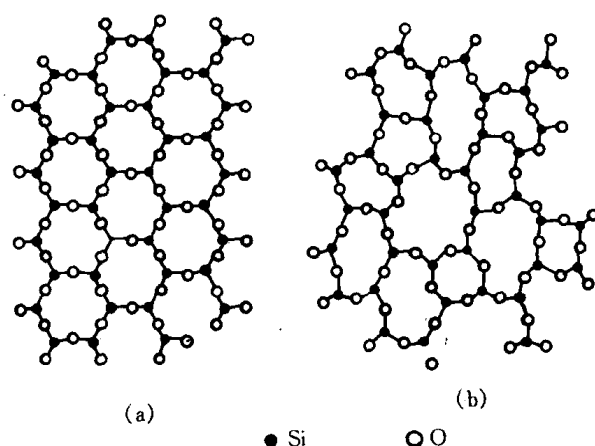


图 2.84 按无规则网络结构学说的结构模型示意图

(a) 石英晶体结构模型 (b) 石英玻璃结构模型

分子非晶态看成是由高分子链完全无规则缠结在一起的“非晶态毛毡”。利用这种模型比较成功地建立了橡胶的弹性理论,因此这种模型曾被广泛引用。随着晶态结构研究的发展,特别是1957年Keller提出折叠链模型并迅速被很多人所接受以后,对“非晶态毛毡”模型产生了怀疑,因为它无法解释有些高分子(如聚乙烯)几乎能瞬时结晶的实验事实。电子显微镜观察发现,非晶态结构中可能存在某种局部有序的束状或球状结构。具有代表性的模型有Yeh于1972年提出的折叠链缨状胶束粒子模型,简称两相球粒模型。这种模型说明,非晶态高分子存在着一定程度的局部有序,由粒子相和粒间相两部分组成。粒子又可分成有序区(OD)和粒界区(GB)两部分。OD的大小约为2~4nm,分子链是互相平行排列的,其有序程度与热历史、链结构和范德华相互作用等因素有关。有序区周围有1~2nm大小的粒间区,由折叠链的弯曲部分构成。而粒间相(IG)则由无规线团、低分子物、分子链末端和连结链组成,尺寸约为1~5nm,见图2.85(a)。另一种是Vollmert提出的分子链互不贯穿,各自成球的塌球模型,见图2.85(b)。还有一种是W. Pechhold等提出的非晶链束整体曲折的曲棍状模型,见图2.85(c)。

另一方面,P.J. Flory于1949年用统计热力学的观点推导出无规线团模型,见图2.85(d)。这种模型说明非晶固体中的每一根高分子链都取无规线团的构象,各高分子链之间可以相互贯通,它们之间可以缠结,但并不存在局部的有序的结构,因而非晶态高分子在聚集态结构上是均相的。

无规线团模型也有很多实验证据。比较重要的有:

(1) 橡胶的弹性理论就是利用链末端距高斯分布函数,假设形变具有放射性得到了应力-应变关系式。当形变比较小时,理论与实验结果符合很好。这就间接证明了处于非晶态的弹性体的分子链构象为无规线团。而且实验证明橡胶的弹性模量和应力-温度系数关系并不随稀释剂的加入而有反常的改变,说明非晶态弹性体的结构是均匀的、无远程有序的。

(2) 用高能辐射使在本体和溶液中的非晶态高分子分别发生交联,实验结果并未发现本体体系中发生分子内交联的倾向比溶液中更大,说明本体中并不存在诸如紧缩的线团或折叠链那些局部有序结构。

(3) 人们已经用中子散射等技术测定了聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯,以及相应的氘代聚合物等非晶态高分子在 T_g 温度以下的分子尺寸。它们的旋转半径与在 θ 溶剂中测得的数值

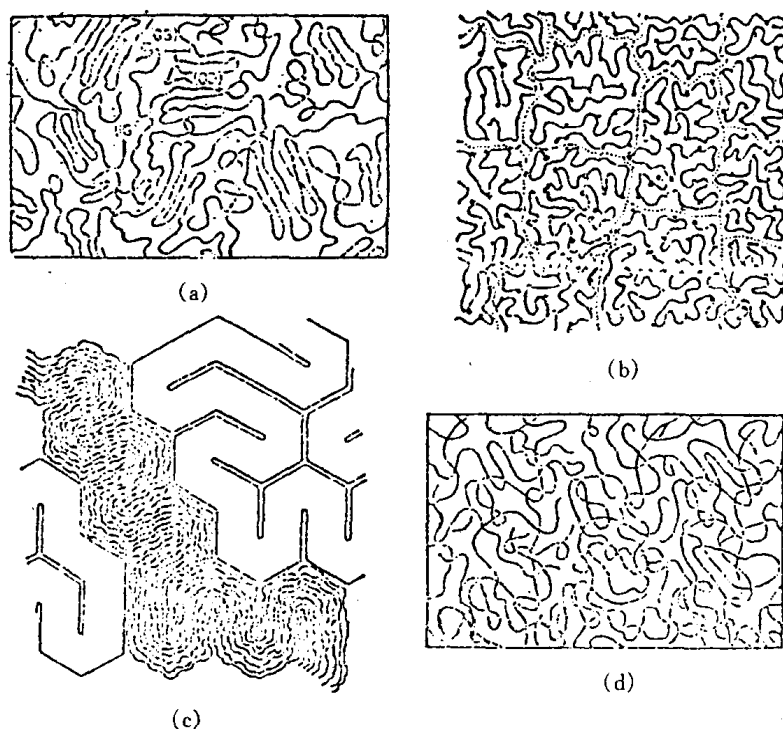


图 2.85 聚合物的几种非晶结构模型

相同,第二维利系数 A_2 也等于零。说明高分子链在 T_g 以下的非晶态中具有无规线团的形态,其尺寸等于无扰尺寸,从而证实了 Flory 的无规线团模型。

最后需指出两点:

(1) 固态物质虽有晶体和非晶体之分,但并不是一成不变的,在一定条件下,两者是可以相互转换的。例如,非晶态的玻璃经高温长时间加热后可获得结晶玻璃;而通常呈晶态的某些合金,若将其从液态快速冷凝下来,也可获得非晶态合金。

(2) 正因为非晶态物质内的原子(或离子、分子)排列在三维空间不具有长程有序和周期性,故决定它在性质上是各向同性的,并且熔化时没有明显的熔点,而是存在一个软化温度范围。

第3章 晶体缺陷

在实际晶体中,由于原子(或离子、分子)的热运动,以及晶体的形成条件、冷热加工过程和其他辐射、杂质等因素的影响,实际晶体中原子的排列不可能那样规则、完整,常存在各种偏离理想结构的情况,即晶体缺陷。晶体缺陷对晶体的性能,特别是对那些结构敏感的性能,如屈服强度、断裂强度、塑性、电阻率、磁导率等有很大的影响。另外晶体缺陷还与扩散、相变、塑性变形、再结晶、氧化、烧结等有着密切关系。因此,研究晶体缺陷具有重要的理论与实际意义。

根据晶体缺陷的几何特征,可以将它们分为三类:

(1)点缺陷:其特征是在三维空间的各个方面上尺寸都很小,尺寸范围约为一个或几个原子尺度,故称零维缺陷,包括空位、间隙原子、杂质或溶质原子等;

(2)线缺陷:其特征是在两个方向上尺寸很小,另外一个方向上延伸较长,也称一维缺陷,如各类位错;

(3)面缺陷:其特征是在一个方向上尺寸很小,另外两个方向上扩展很大,也称二维缺陷。晶界、相界、孪晶界和堆垛层错等都属于面缺陷。

在晶体中,这三类缺陷经常共存,它们互相联系,互相制约,在一定条件下还能互相转化,从而对晶体性能产生复杂的影响。下面就分别讨论这三类缺陷的产生和发展、运动方式、交互作用,以及与晶体的组织和性能有关的主要问题。

3.1 点缺陷

点缺陷是最简单的晶体缺陷,它是在结点上或邻近的微观区域内偏离晶体结构的正常排列的一种缺陷。晶体点缺陷包括空位、间隙原子、杂质或溶质原子,以及由它们组成的复杂点缺陷,如空位对、空位团和空位-溶质原子对等。对于溶质原子的问题已在上一章中讨论过,故在此主要讨论空位和间隙原子。

3.1.1 点缺陷的形成

在晶体中,位于点阵结点上的原子并非静止的,而是以其平衡位置为中心作热振动。原子的振动能是按几率分布,有起伏涨落的。当某一原子具有足够大的振动能而使振幅增大到一定限度时,就可能克服周围原子对它的制约作用,跳离其原来的位置,使点阵中形成空结点,称为空位。离开平衡位置的原子有三个去处:一是迁移到晶体表面或内表面的正常结点位置上,而使晶体内部留下空位,称为肖脱基(Schottky)空位;二是挤入点阵的间隙位置,而在晶体中同时形成数目相等的空位和间隙原子,则称为弗兰克尔(Frenkel)缺陷;三是跑到其他空位中,使空位消失或使空位移位。另外,在一定条件下,晶体表面上的原子也可能跑到晶体内部的间隙位置形成间隙原子,如图3.1所示。

晶格正常结点位置出现空位后,其周围原子由于失去了一个近邻原子而使相互间的作用力失去平衡,因而它们会朝空位方向作一定程度的弛豫,并使空位周围出现一个波及一定范围

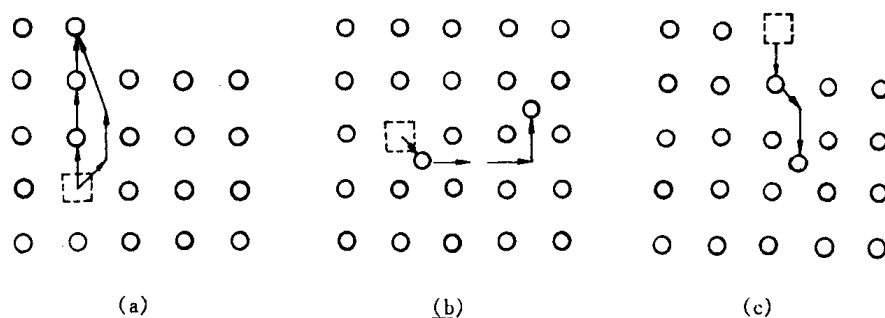


图 3.1 晶体中的点缺陷

(a) 肖脱基空位 (b) 弗兰克尔空位 (c) 间隙原子

的弹性畸变区。处于间隙位置的间隙原子,同样会使其周围点阵产生弹性畸变,而且畸变程度要比空位引起的畸变大得多,因此,它的形成能大,在晶体中的浓度一般低得多。

上述由于热起伏促使原子脱离点阵位置而形成的点缺陷称为热平衡缺陷。另外,晶体中的点缺陷还可以通过高温淬火、冷变形加工和高能粒子(如中子、质子、 α 粒子等)的辐照效应等形成。这时,往往晶体中的点缺陷数量超过了其平衡浓度,通常称为过饱和的点缺陷。

对于高分子晶体除了上述的空位、间隙原子和杂质原子等点缺陷外,还有其特有的点缺陷。图 3.2(a)所示的点缺陷是由分子链上的异常键合所形成的。如在顺 1,4-丁二烯分子链上有个别 1,2-加成的点就形成这种点缺陷;图 3.2(b)是分子链位置发生交换的情况;图 3.2(c)表示两个分子链相对方向折叠的情况。

在离子晶体中,由于要维持电中性,点缺陷更加复杂,当离子晶体中有 1 个正离子产生空缺,则邻近必有 1 个负离子空位,就形成了 1 个正负离子空位对,即 Schottky 缺陷;如果 1 个正离子跳到离子晶体的间隙位置,则在正常的正离子位置出现了 1 个正离子空位,这种空位-间隙离子对即为 Frenkel 缺陷,如图 3.3 所示。当离子晶体中出现这种点缺陷时,电导率会增加。另外,离子晶体内质点的电子通常都是稳定在原子核周围的特定位置上,不会脱离原子核对它的束缚而自由运动,但某电子由于受激活而逸出,脱离原子核束缚变成载流子进入到负离子的空位上,在它原来位置上就留下空位(正孔),这种并发的缺陷称为 F_{ch} ;空位进入到正离子空位

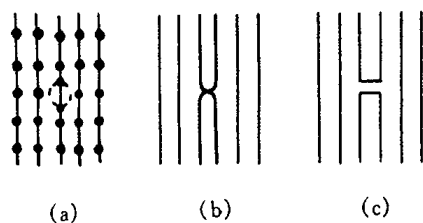


图 3.2 高分子晶体中特有的点缺陷

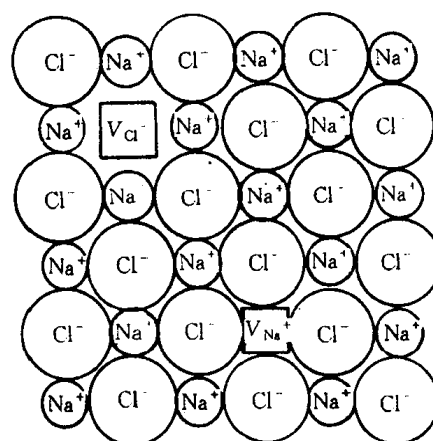


图 3.3 NaCl 点阵中(100)面上离子位置及空位分布的示意图

上的并发缺陷称为 V_{ch} , 这种缺陷常在卤化碱晶体中出现, 对其导电性有明显的影响。因为失去电子的位置就留下了电子空穴, 得到电子的位置就使之负电量增加, 从而造成晶体内电场的改变, 引起周围势场的畸变, 造成晶体的不完整性, 故这种缺陷也称为电荷缺陷。

3.1.2 点缺陷的平衡浓度

晶体中点缺陷的存在一方面造成点阵畸变, 使晶体的内能升高, 降低了晶体的热力学稳定性, 另一方面由于增大了原子排列的混乱程度, 并改变了其周围原子的振动频率, 引起组态熵和振动熵的改变, 使晶体熵值增大, 增加了晶体的热力学稳定性。这两个相互矛盾的因素使得晶体中的点缺陷在一定的温度下有一定的平衡浓度。它可根据热力学理论求得。现以空位为例, 计算如下:

由热力学原理可知, 在恒温下, 系统的自由能 F 为

$$F = U - TS。 \quad (3.1)$$

式中 U 为内能, S 为总熵值(包括组态熵 S_c 和振动熵 S_f), T 为绝对温度。

设由 N 个原子组成的晶体中含有 n 个空位, 若形成一个空位所需能量为 E_v , 则晶体中含有 n 个空位时, 其内能将增加 $\Delta U = nE_v$, 而几个空位造成晶体组态熵的改变为 ΔS_c , 振动熵的改变为 $n\Delta S_f$, 故自由能的改变为:

$$\Delta F = nE_v - T(\Delta S_c + n\Delta S_f)。 \quad (3.2)$$

根据统计热力学, 组态熵可表示为:

$$S_c = k \ln W, \quad (3.3)$$

式中 k 为玻尔兹曼常数($1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$); W 为微观状态的数目。因此, 在晶体中 $N+n$ 阵点位置上存在 n 个空位和 N 个原子时可能出现的不同排列方式数目为

$$W = \frac{(N+n)!}{N!n!}。 \quad (3.4)$$

于是, 晶体组态熵的增值为

$$\Delta S_c = k \left[\ln \frac{(N+n)!}{N!n!} - \ln 1 \right] = k \ln \frac{(N+n)!}{N!n!}。 \quad (3.5)$$

当 N 和 n 值都非常大时, 可用 Stirling 近似公式($\ln x! \approx x \ln x - x$)将上式改写为:

$$\Delta S_c = k[(N+n) \ln(N+n) - N \ln N - n \ln n]。$$

于是

$$\Delta F = n(E_v - T\Delta S_f) - kT[(N+n) \ln(N+n) - N \ln N - n \ln n]。$$

在平衡时, 自由能为最小, 即 $\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial n}\right)_T = 0$ 。

$$\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial n}\right)_T = E_v - T\Delta S_f - kT[\ln(N+n) - \ln n] = 0。$$

当 $N \gg n$ 时, $\ln \frac{N}{n} = -\frac{E_v - T\Delta S_f}{kT}$ 。

故空位在 T 温度时的平衡浓度为

$$C = \frac{n}{N} = \exp\left(\frac{\Delta S_f}{k}\right) \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right) = A \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right)。 \quad (3.6)$$

式中 $A = \exp(\Delta S_f/k)$ 系由振动熵决定的系数, 一般估计在 $1 \sim 10$ 之间, 如果将上式中指数的分子分母同乘以阿伏加德罗常数 $N_A (6.023 \times 10^{23})$, 于是有

$$C = A \exp(-N_A E_v / k N_A T) = A \exp(-Q_f / RT)。(3.7)$$

式中 $Q_f = N_A E_v$ 为形成 1 摩尔空位所需作的功, 单位为 J/mol; $R = kN$ 为气体常数 (8.31 J/mol)。

按照类似的计算, 也可求得间隙原子的平衡浓度 C' 为

$$C' = \frac{n'}{N'} = A' \exp(-\Delta E'_v / kT), (3.8)$$

式中 N' 为晶体中间隙位置总数; n' 为间隙原子数; $\Delta E'_v$ 为形成一个间隙原子所需的能量。

在一般的晶体中间隙原子的形成能 $\Delta E'_v$ 较大(约为空位形成能 ΔE_v 的 3~4 倍)。因此, 在同一温度下, 晶体中间隙原子的平衡浓度 C' 要比空位的平衡浓度 C 低得多。例如, 铜的空位形成能为 1.7×10^{-19} J, 而间隙原子形成能为 4.8×10^{-19} J, 在 1273K 时, 其空位的平衡浓度约为 10^{-4} , 而间隙原子的平衡浓度仅约为 10^{-14} , 两者浓度比接近 10^{10} 。因此, 在通常情况下, 相对于空位, 间隙原子可以忽略不计; 但是在高能粒子辐照后, 产生大量的弗兰克尔缺陷, 间隙原子数就不能忽略了。

对离子晶体而言, 计算时应考虑到无论是 Schottky 缺陷还是 Frenkel 缺陷均是成对出现的事实; 而且相对纯金属而言, 离子晶体的点缺陷形成能一般都相当大, 故一般离子晶体中, 在平衡状态下存在的点缺陷浓度是极其微小的, 实验测定相当困难。

3.1.3 点缺陷的运动

从上面分析得知, 在一定温度下, 晶体中达到统计平衡的空位和间隙原子的数目是一定的, 而且晶体中的点缺陷并不是固定不动的, 而是处于不断的运动过程中。例如, 空位周围的原子, 由于热激活, 某个原子有可能获得足够的能量而跳入空位中, 并占据这个平衡位置。这时, 在该原子的原来位置上, 就形成一个空位。这一过程可以看作空位向邻近阵点位置的迁移。同理, 由于热运动, 晶体中的间隙原子也可由一个间隙位置迁移到另一个间隙位置。在运动过程中, 当间隙原子与一个空位相遇时, 它将落入该空位, 而使两者都消失, 这一过程称为复合。与此同时, 由于能量起伏, 在其他地方可能又会出现新的空位和间隙原子, 以保持在该温度下的平衡浓度不变。

晶体中的原子正是由于空位和间隙原子不断地产生与复合才不停地由一处向另一处作无规则的布朗运动, 这就是晶体中原子的自扩散, 是固态相变、表面化学热处理、蠕变、烧结等物理化学过程的基础。

由于点缺陷的存在也导致晶体性能产生一定的变化。例如, 使金属的电阻增加, 体积膨胀, 密度减小, 使离子晶体的导电性改善。另外, 过饱和点缺陷, 如淬火空位, 辐照缺陷, 还可以提高金属的屈服强度。

3.2 位错

晶体的线缺陷表现为各种类型的位错。

位错的概念最早是在研究晶体滑移过程时提出来的。当金属晶体受力发生塑性变形时, 一般是通过滑移过程进行的, 即晶体中相邻两部分在切应力作用下沿着一定的晶面和晶向相对滑动, 滑移的结果在晶体表面上出现明显的滑移痕迹——滑移线。为了解释此现象, 根据刚

性相对滑动模型,对晶体的理论剪切强度进行了理论计算,所估算出的使完整晶体产生塑性变形所需的临界切应力约等于 $G/30$,其中 G 为切变模量。但是,由实验测得的实际晶体的屈服强度要比这个理论值低 3~4 个数量级。为了解释这种差异,1934 年 Taylor, Orowan 和 Polanyi 几乎同时提出了晶体中位错的概念,他们认为晶体实际滑移过程并不是滑移面两边的所有原子都同时作整体刚性滑动,而是通过在晶体存在着的称为位错的线缺陷来进行的,位错在较低应力的作用下就能开始移动,使滑移区逐渐扩大,直至整个滑移面上的原子都先后发生相对位移。按照这一模型进行理论计算,其理论屈服强度比较接近于实验值。在此基础上位错理论有了很大发展,直至 20 世纪 50 年代后,随着电子显微分析技术的发展,位错模型才为实验所证实,位错理论有了进一步的发展。目前,位错理论不仅成为研究晶体力学性能的基础理论,而且还广泛地被用来研究固态相变、晶体的光、电、声、磁和热学性,以及催化和表面性质等。

本节将就位错的基本概念,位错的弹性性质,位错的运动、交割、增殖和实际晶体的位错进行分析和讨论。

3.2.1 位错的基本类型和特征

位错是晶体原子排列的一种特殊组态。从位错的几何结构来看,可将它们分为两种基本类型,即刃型位错和螺型位错。

1. 刃型位错

刃型位错的结构如图 3.4 所示,设为简单立方晶体,在其晶面 $ABCD$ 上半部存在有多余的半排原子面 $EFGH$,这个半原子面中断于 $ABCD$ 面上的 EF 处,它好像一把刀刃插入晶体中,使 $ABCD$ 面上下两部分晶体之间产生了原子错排,故称“刃型位错”,多余半原子面与滑移面的交线 EF 就称作刃型位错线。

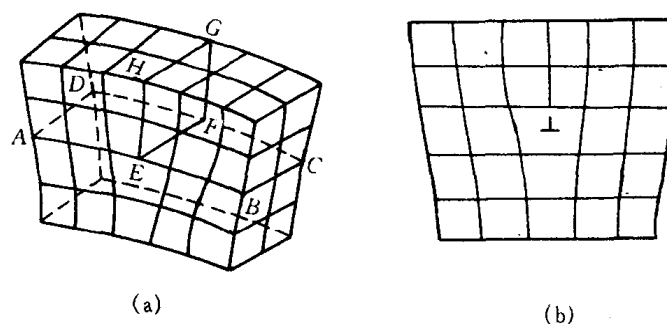


图 3.4 含有刃型位错的晶体结构

(a) 立体模型 (b) 平面图

刃型位错结构的特点:

(1) 刃型位错有一个额外的半原子面。一般把多出的半原子面在滑移面上边的称为正刃型位错,记为“ \perp ”;而把多出在下边的称为负刃型位错,记为“ \neg ”。其实这种正、负之分只具相对意义,而无本质的区别。

(2) 刃型位错线可理解为晶体中已滑移区与未滑移区的边界线。它不一定是直线,也可以是折线或曲线,但它必与滑移方向相垂直,也垂直于滑移矢量,如图 3.5 所示。

(3) 滑移面必定是同时包含有位错线和滑移矢量的平面,在其他面上不能滑移。由于在

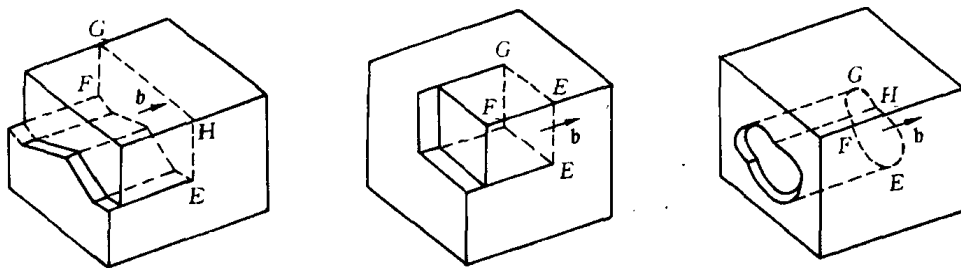


图 3.5 几种形状的刃型位错线

刃型位错中,位错线与滑移矢量互相垂直,因此,由它们所构成的平面只有一个。

(4) 晶体中存在刃型位错之后,位错周围的点阵发生弹性畸变,既有切应变,又有正应变。就正刃型位错而言,滑移面上方点阵受到压应力,下方点阵受到拉应力;负刃型位错与此相反。

(5) 在位错线周围的过渡区(畸变区)每个原子具有较大的平均能量。但该区只有几个原子间距宽,畸变区是狭长的管道,所以刃型位错是线缺陷。

2. 螺型位错

螺型位错是另一种基本类型的位错,它的结构特点可用图 3.6 来加以说明。设立方晶体右侧受到切应力 τ 的作用,其右侧上下两部分晶体沿滑移面 ABCD 发生了错动,如图 3.6(a) 所示。这时已滑移区和未滑移区的边界线 bb' (位错线)不是垂直,而是平行于滑移方向。图 3.6(b) 是其 bb' 附近原子排列的顶视图。图中以圆点“ \bullet ”表示滑移面 ABCD 下方的原子,用圆圈“ \circ ”表示滑移面上方的原子。可以看出,在 aa' 右边晶体的上下层原子相对错动了一个原子间距,而在 bb' 和 aa' 之间出现了一个约有几个原子间距宽的、上下层原子位置不相吻合的过渡区,这里原子的正常排列遭到破坏。如果以位错线 bb' 为轴线,从 a 开始,按顺时针方向依次连接此过渡区的各原子,则其走向与一个右螺旋线的前进方向一样(见图 3.6(c))。这就是说,位错线附近的原子是按螺旋形排列的,所以把这种位错称为螺型位错。

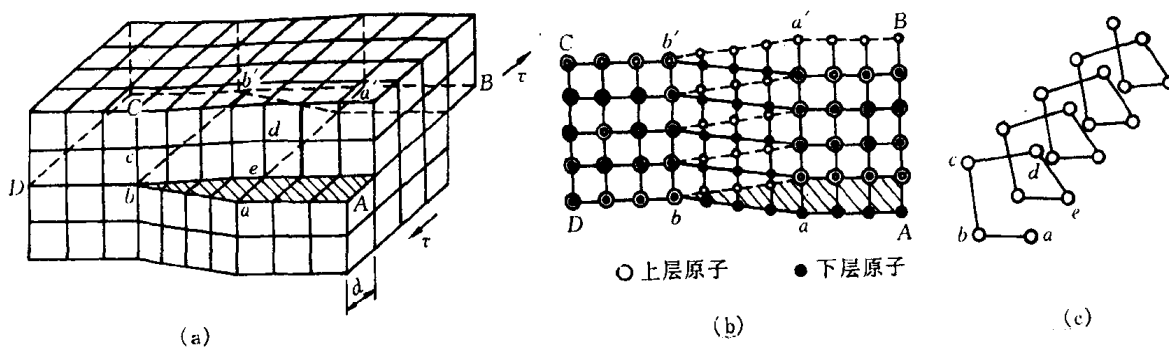


图 3.6 螺型位错

螺型位错具有以下特征:

- (1) 螺型位错无额外半原子面,原子错排是呈轴对称的。
- (2) 根据位错线附近呈螺旋形排列的原子的旋转方向不同,螺型位错可分为右旋和左旋螺型位错。
- (3) 螺型位错线与滑移矢量平行,因此一定是直线,而且位错线的移动方向与晶体滑移方

向互相垂直。

(4) 纯螺型位错的滑移面不是唯一的。凡是包含螺型位错线的平面都可以作为它的滑移面。但实际上,滑移通常是在那些原子密排面上进行。

(5) 螺型位错线周围的点阵也发生了弹性畸变,但是,只有平行于位错线的切应变而无正应变,即不会引起体积膨胀和收缩,且在垂直于位错线的平面投影上,看不到原子的位移,看不出有缺陷。

(6) 螺型位错周围的点阵畸变随离位错线距离的增加而急剧减少,故它也是包含几个原子宽度的线缺陷。

3. 混合位错

除了上面介绍的两种基本型位错外,还有一种形式更为普遍的位错,其滑移矢量既不平行也不垂直于位错线,而与位错线相交成任意角度,这种位错称为混合位错。图 3.7 为形成混合位错时晶体局部滑移的情况。这里,混合位错线是一条曲线。在 A 处,位错线与滑移矢量平

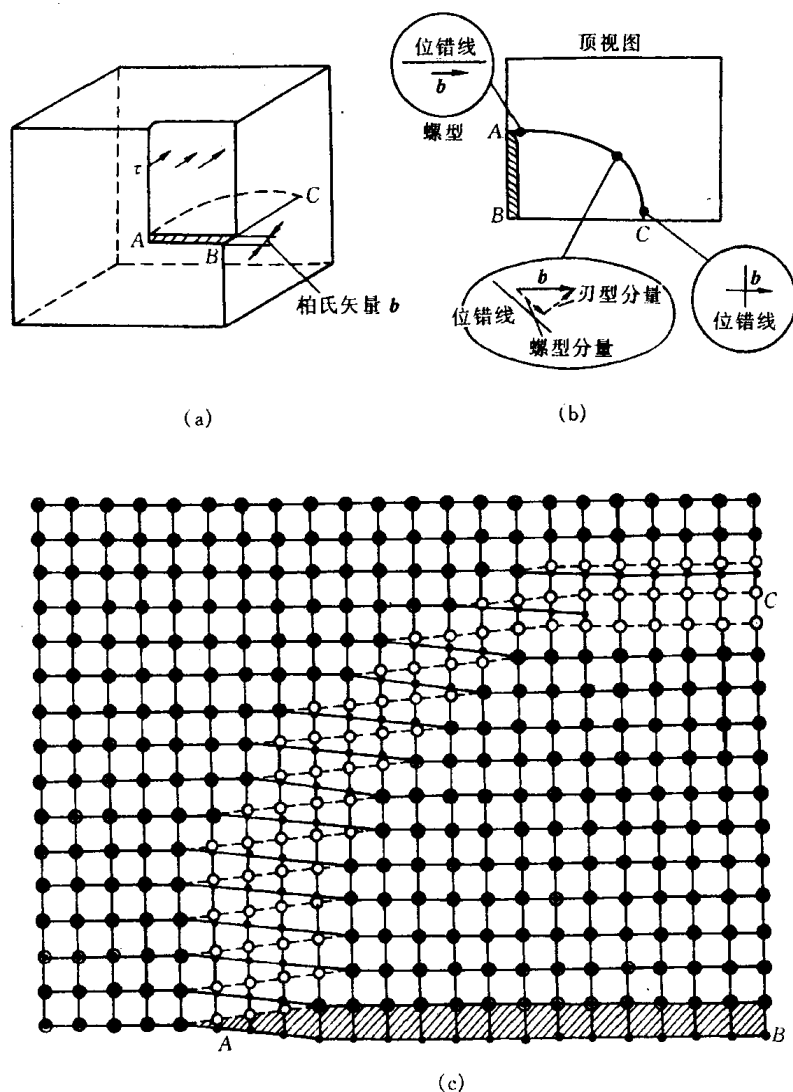


图 3.7 混合型位错

行,因此是螺型位错;而在 C 处,位错线与滑移矢量垂直,因此是刃型位错。 A 与 C 之间,位错线既不垂直也不平行于滑移矢量,每一小段位错线都可分解为刃型和螺型两个分量。混合位错附近的原子组态如图 3.7(c)所示。

注意,由于位错线是已滑移区与未滑移区的边界线。因此,位错具有一个重要的性质,即一根位错线不能终止于晶体内部,而只能露头于晶体表面(包括晶界)。若它终止于晶体内部,则必与其他位错线相连接,或在晶体内部形成封闭线。形成封闭线的位错称为位错环,如图 3.8 所示。图中的阴影区是滑移面上一个封闭的已滑移区。显然,位错环各处的位错结构类型也可按各处的位错线方向与滑移矢量的关系加以分析,如 A, B 两处是刃型位错, C, D 两处是螺型位错,其他各处均为混合位错。

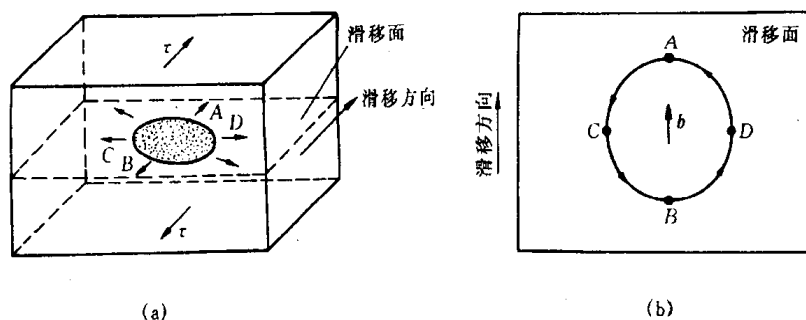


图 3.8 晶体中的位错环
(a) 晶体的局部滑移形成位错环 (b) 位错环各部分的结构

3.2.2 柏氏矢量

为了便于描述晶体中的位错,以及更为确切地表征不同类型位错的特征,1939 年柏格斯(J. M. Burgers)提出了采用柏氏回路来定义位错,借助一个规定的矢量即柏氏矢量可揭示位错的本质。

1. 柏氏矢量的确定

柏氏矢量可以通过柏氏回路来确定。图 3.8(a), (b) 分别为含有一个刃型位错的实际晶体和用作参考的不含位错的完整晶体。确定该位错柏氏矢量的具体步骤如下:

- (1) 首先选定位错线的正向(ξ),例如,常规定出纸面的方向为位错线的正方向。
- (2) 在实际晶体中,从任一原子出发,围绕位错(避开位错线附近的严重畸变区)以一定的步数作一右旋闭合回路 $MNOPQ$ (称为柏氏回路),如图 3.9(a)所示。
- (3) 在完整晶体中按同样的方向和步数作相同的回路,该回路并不封闭,由终点 Q 向起点 M 引一矢量 b ,使该回路闭合,如图 3.9(b)所示。这个矢量 b 就是实际晶体中位错的柏氏矢量。

由图 3.9 可见,刃型位错的柏氏矢量与位错线垂直,这是刃型位错的一个重要特征。刃型位错的正、负,可借右手法则来确定,即用右手的拇指、食指和中指构成直角坐标,以食指指向位错线的方向,中指指向柏氏矢量的方向,则拇指的指向代表多余半原子面的位向,且规定拇指指向上者为正刃型位错;反之为负刃型位错。

螺型位错的柏氏矢量也可按同样的方法加以确定,如图 3.10 所示。由图中可见,螺型位

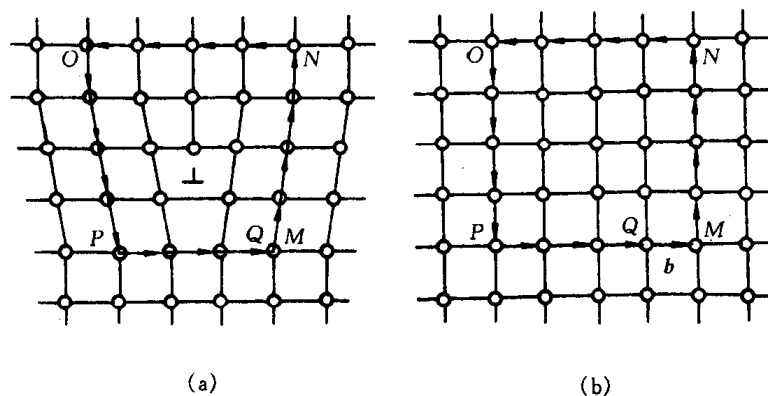


图 3.9 刃型位错柏氏矢量的确定

(a) 实际晶体的柏氏回路 (b) 完整晶体的相应回路

错的柏氏矢量与位错线平行,且规定 b 与 ξ 正向平行者为右螺旋位错, b 与 ξ 反向平行者为左螺旋位错。

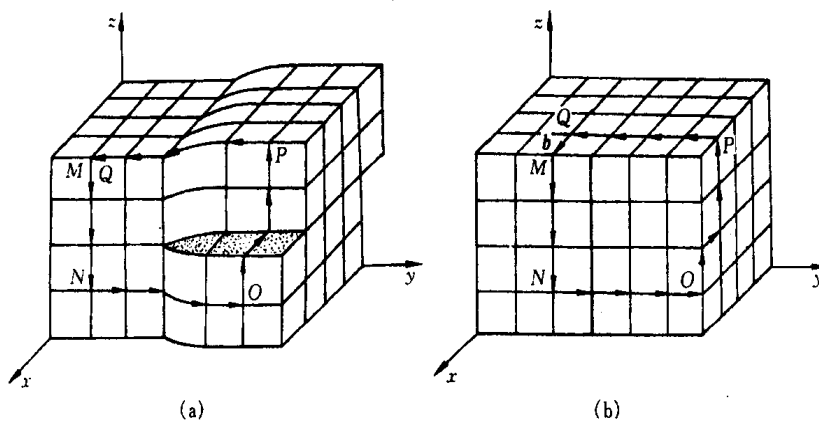


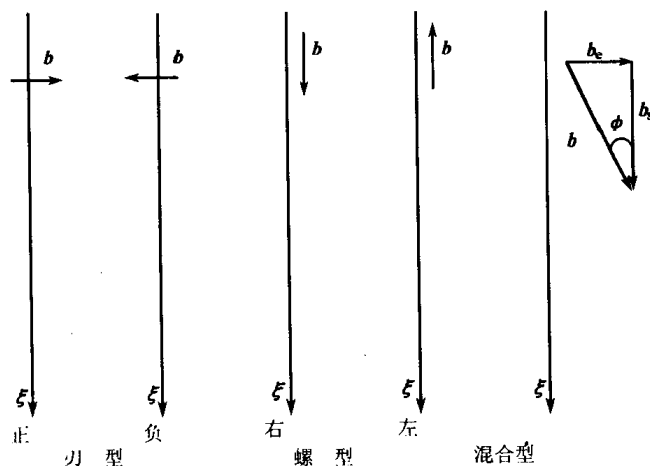
图 3.10 螺型位错柏氏矢量的确定

(a) 实际晶体的柏氏回路 (b) 完整晶体的相应回路

至于混合位错的柏氏矢量既不垂直也不平行于位错线,而与它相交成 φ 角 ($0 < \varphi < \frac{\pi}{2}$),可将其分解成垂直和平行于位错线的刃型分量 ($b_e = b \sin \varphi$) 和螺型分量 ($b_s = b \cos \varphi$)。

用矢量图解法可形象地概括了三种类型位错的主要特征:

据此可定义:



刃型位错: $b \cdot \xi = 0$,

右螺旋位错: $b \cdot \xi = b$,

左螺旋位错: $b \cdot \xi = -b$,

混合型 { 螺型分量: $b_s = (b \cdot \xi)\xi$; $b_s = b \cos \varphi$,

刃型分量: $b_e = [(b \times \xi) \cdot e](\xi \times e)$; $b_e = b \sin \varphi$,

其中 e 为垂直于滑移面的单位矢量: $e = \frac{b \times \xi}{|b \times \xi|}$ 。

2. 柏氏矢量的特性

(1) 位错周围的所有原子,都不同程度地偏离其平衡位置。通过柏氏回路确定柏氏矢量的方法表明,柏氏矢量是一个反映位错周围点阵畸变总累积的物理量。该矢量的方向表示位错的性质与位错的取向,即位错运动导致晶体滑移的方向;而该矢量的模 $|b|$ 表示了畸变的程度,称为位错的强度。由此,我们也可把位错定义为柏氏矢量不为零的晶体缺陷。

(2) 在确定柏氏矢量时,只规定了柏氏回路必须在好区内选取,而对其形状、大小和位置并没有作任何限制。这就意味着柏氏矢量与回路起点及其具体途径无关。如果事先规定了位错线的正向,并按右螺旋法则确定回路方向,那么一根位错线的柏氏矢量就是恒定不变的。换句话说,只要不和其他位错线相遇,不论回路怎样扩大、缩小或任意移动,由此回路确定的柏氏矢量是唯一的,这就是柏氏矢量的守恒性。

(3) 一根不分岔的位错线,不论其形状如何变化(直线、曲折线或闭合的环状),也不管位错线上各处的位错类型是否相同,其各部位的柏氏矢量都相同;而且当位错在晶体中运动或者改变方向时,其柏氏矢量不变,即一根位错线具有唯一的柏氏矢量。

(4) 若一个柏氏矢量为 b 的位错可以分解为柏氏矢量分别为 $b_1, b_2 \cdots b_n$ 的 n 个位错,则分解后各位错柏氏矢量之和等于原位错的柏氏矢量,即 $b = \sum_{i=1}^n b_i$ 。如图 3.11(a)所示, b_1 位错分解为 b_2 和 b_3 两个位错,则 $b_1 = b_2 + b_3$ 。显然,若有数根位错线相交于一点(称为位错结点),则指向结点的各位错线的柏氏矢量之和应等于离开结点的各位错线的柏氏矢量之和

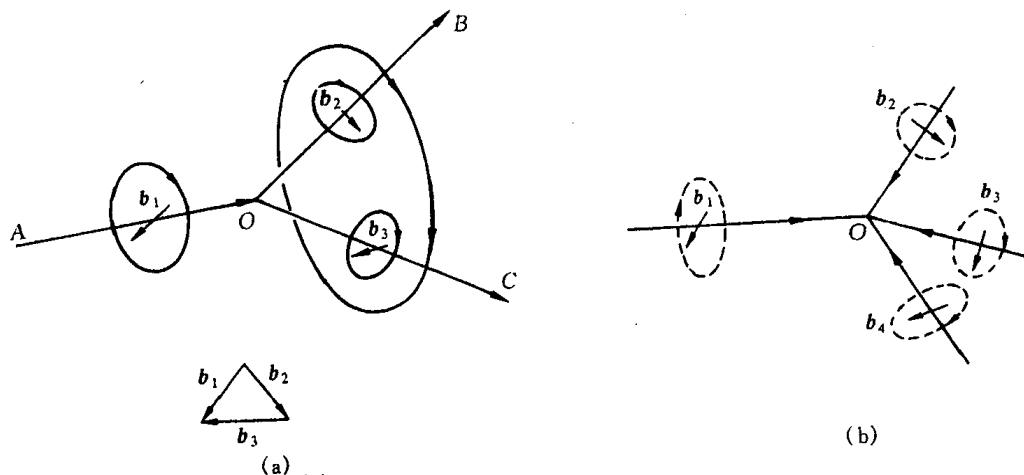


图 3.11 位错线相交与柏氏矢量的关系

(a) 位错结点 $b_2 + b_3 = b_1$ (b) 柏氏矢量的总和为零的情况 $\sum b_i = 0$

$\sum b_i = \sum b'_i$ 。作为特例,如果各位错线的方向都是朝向结点或都是离开结点的,则柏氏矢量之和恒为零,即 $\sum b_i = 0$,如图 3.11(b)所示。

(5) 位错在晶体中存在的形态可形成一个闭合的位错环,或连接于其他位错(交于位错结点),或终止在晶界,或露头于晶体表面,但不能中断于晶体内部。这种性质称为位错的连续性。

3. 柏氏矢量的表示法

柏氏矢量的大小和方向可以用它在晶轴上的分量,即用点阵矢量 a, b 和 c 来表示。对于立方晶系晶体,由于 $a = b = c$,故可用与柏氏矢量 b 同向的晶向指数来表示。例柏氏矢量等于从体心立方晶体的原点到体心的矢量,则 $b = a/2 + b/2 + c/2$,可写成 $b = \frac{a}{2}[111]$ 。一般立方晶系中柏氏矢量可表示为 $b = \frac{a}{n}\langle u \ v \ w \rangle$,其中 n 为正整数。

如果一个柏氏矢量 b 是另外两个柏氏矢量 $b_1 = \frac{a}{n}[u_1 v_1 w_1]$ 和 $b_2 = \frac{a}{n}[u_2 v_2 w_2]$ 之和,则按矢量加法法则有

$$\begin{aligned} b &= b_1 + b_2 = \frac{a}{n}[u_1 v_1 w_1] + \frac{a}{n}[u_2 v_2 w_2] \\ &= \frac{a}{n}[u_1 + u_2 \quad v_1 + v_2 \quad w_1 + w_2]。 \end{aligned} \quad (3.9)$$

通常还用 $|b| = \frac{a}{n}\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$ 来表示位错的强度,称为柏氏矢量的大小或模,即位错的强度。

同一晶体中,柏氏矢量愈大,表明该位错导致点阵畸变愈严重,它所处的能量也愈高。能量较高的位错通常倾向于分解为两个或多个能量较低的位错: $b_1 \rightarrow b_2 + b_3$, 并满足 $|b_1|^2 > |b_2|^2 + |b_3|^2$, 以使系统的自由能下降。

3.2.3 位错的运动

位错的最重要性质之一是它可以在晶体中运动,而晶体宏观的塑性变形是通过位错运动来实现的。晶体的力学性能如强度、塑性和断裂等均与位错的运动有关。因此,了解位错的运动的有关规律,对于改善和控制晶体力学性能是有益的。

位错的运动方式有两种最基本形式,即滑移和攀移。

1. 位错的滑移

位错的滑移是在外加切应力的作用下,通过位错中心附近的原子沿柏氏矢量方向在滑移面上不断地作少量的位移(小于一个原子间距)而逐步实现的。

图 3.12 是刃型位错的滑移过程。在外切应力 τ 的作用下,位错中心附近的原子由“·”位置移动小于一个原子间距的距离到达“。”位置,使位错在滑移面上向左移动了一个原子间距。如果切应力继续作用,位错将继续向左逐步移动。当位错线沿滑移面滑移通过整个晶体时,就会在晶体表面沿柏氏矢量方向产生宽度为一个柏氏矢量大小的台阶,即造成了晶体的塑性变形,如图 3.12(b)所示。从图中可知,随着位错的移动,位错线所扫过的区域 ABCD(已滑移

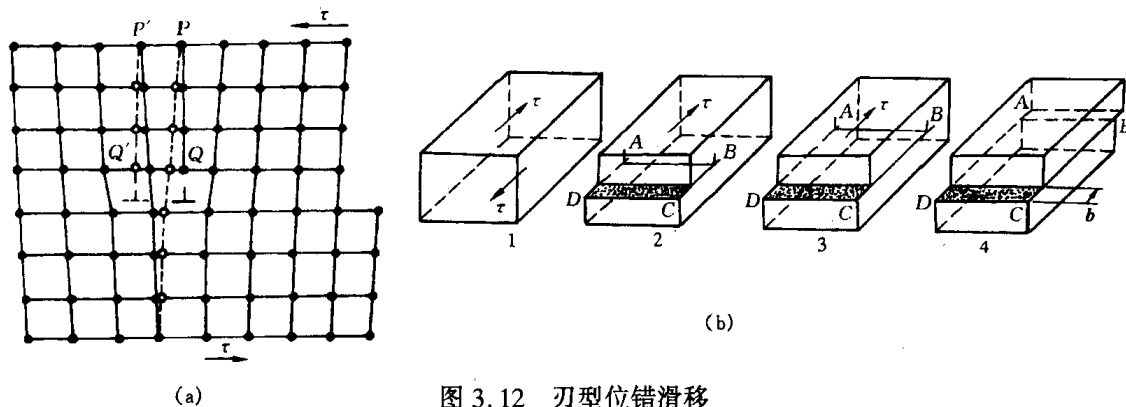


图 3.12 刃型位错滑移
(a) 正刃型位错滑移时周围原子的位移 (b) 滑移过程

区)逐渐扩大,未滑移区则逐渐缩小,两个区域始终由位错线为分界线。另外,值得注意的是在滑移时,刃型位错的运动方向始终垂直位错线而平行柏氏矢量。刃型位错的滑移面就是由位错线与柏氏矢量所构成的平面,因此刃型位错的滑移限于单一的滑移面上。

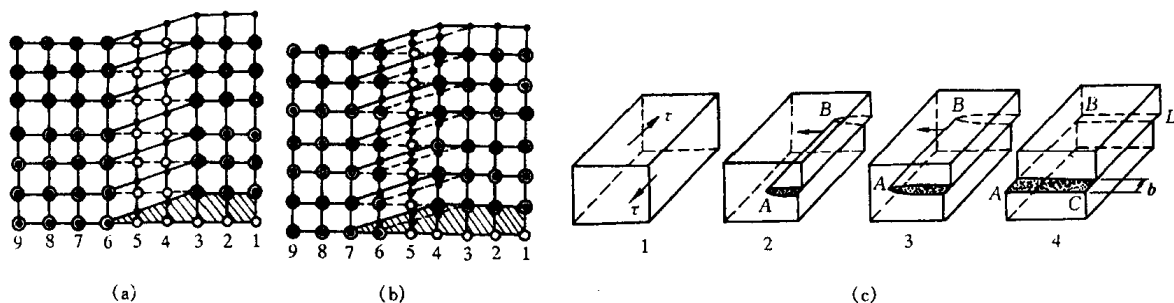


图 3.13 螺型位错的滑移
(a) 原始位置 (b) 位错向左移动了一个原子间距 (c) 滑移过程

图 3.13(a)表示螺型位错运动时,位错线周围原子的移动情况(图面为滑移面,图中“ \circ ”表示滑移面以下的原子,“ \cdot ”表示滑移面以上的原子)。由图可见,如同刃型位错一样,滑移时位错线附近原子的移动量很小,所以使螺型位错运动所需的力也是很小的。当位错线沿滑移面滑过整个晶体时,同样会在晶体表面沿柏氏矢量方向产生宽度为一个柏氏矢量 b 的台阶(见图 3.13(b))。应当注意,在滑移时,螺型位错的移动方向与位错线垂直,也与柏氏矢量垂直。对于螺型位错,由于位错线与柏氏矢量平行,故它的滑移不限于单一的滑移面上。

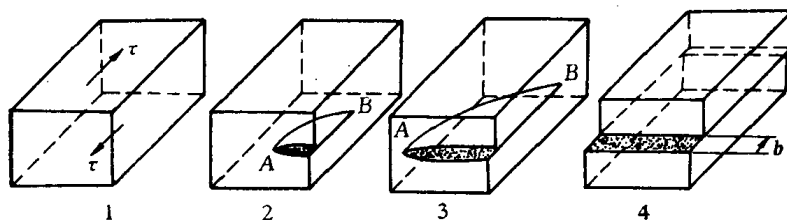


图 3.14 混合位错的滑移过程

图 3.14 是混合位错沿滑移面的移动情况。前已指出,任一混合位错均可分解为刃型分量和螺型分量两部分,故根据以上两种基本类型位错的分析,不难确定其混合情况下的滑移运动。根据确定位错线运动方向的右手法则,即以拇指代表沿着柏氏矢量 b 移动的那部分晶

体,食指代表位错线方向,则中指就表示位错线移动方向,该混合位错在外切应力 τ 作用下将沿其各点的法线方向在滑移面上向外扩展,最终使上下两块晶体沿柏氏矢量方向移动一个 b 大小的距离。

必须指出,对于螺型位错,由于所有包含位错线的晶面都可成为其滑移面,因此,当某一螺型位错在原滑移面上运动受阻时,有可能从原滑移面转移到与之相交的另一滑移面上去继续滑移,这一过程称为交滑移。如果交滑移后的位错再转回和原滑移面平行的滑移面上继续运动,则称为双交滑移,如图 3.15 所示。

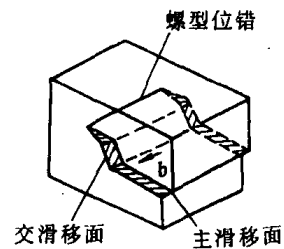


图 3.15 螺型位错的交滑移

2. 位错的攀移

刃型位错除了可以在滑移面上滑移外,还可以在垂直于滑移面的方向上运动,即发生攀移。通常把多余半原子面向上运动称为正攀移,向下运动称为负攀移,如图 3.16 所示。刃型位错的攀移实质上就是构成刃型位错的多余半原子面的扩大或缩小,因此,它可通过物质迁移即原子或空位的扩散来实现。如果有空位迁移到半原子面下端或者半原子面下端的原子扩散到别处时,半原子面将缩小,即位错向上运动,则发生正攀移(见图 3.16(b));反之,若有原子扩散到半原子面下端,半原子面将扩大,位错向下运动,发生负攀移(见图 3.16(c))。螺型位错没有多余的半原子面,因此,不会发生攀移运动。

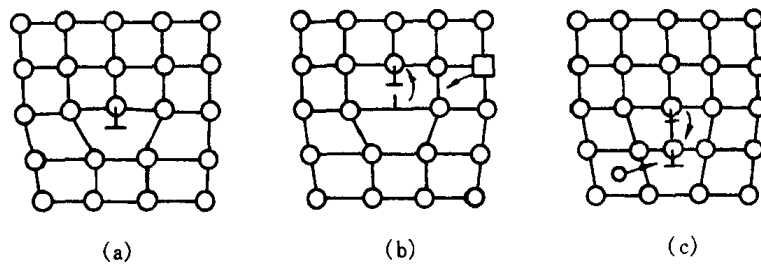


图 3.16 刃型位错的攀移运动模型

(a) 未攀移的位错 (b) 空位运动引起的正攀移 (c) 间隙原子引起的负攀移

由于攀移伴随着位错线附近原子增加或减少,即有物质迁移,需要通过扩散才能进行。故把攀移运动称为“非守恒运动”;而相对应的位错滑移为“守恒运动”。位错攀移需要热激活,较之滑移所需的能量更大。对大多数材料,在室温下很难进行位错的攀移,而在较高温度下,攀移较易实现。

经高温淬火、冷变形加工和高能粒子辐照后晶体中将产生大量的空位和间隙原子,晶体中过饱和点缺陷的存在有利于攀移运动的进行。

3. 运动位错的交割

当一位错在某一滑移面上运动时,会与穿过滑移面的其他位错(通常将穿过此滑移面的其他位错称为林位错)交割。位错交割时会发生相互作用,这对材料的强化、点缺陷的产生有重要意义。

a. 割阶与扭折 在位错的滑移运动过程中,其位错线往往很难同时实现全长的运动。因而一个运动的位错线,特别是在受到阻碍的情况下,有可能通过其中一部分线段(n 个原子间

距)首先进行滑移。若由此形成的曲折线段就在位错的滑移面上时,称为扭折;若该曲折线段垂直于位错的滑移面时,称为割阶。扭折和割阶也可由位错之间交割而形成。

另外,从前面得知,刃型位错的攀移是通过空位或原子的扩散来实现的,而原子(或空位)并不是在一瞬间就能一起扩散到整条位错线上,而是逐步迁移到位错线上的。这样,在位错的已攀移段与未攀移段之间就会产生一个台阶,于是也在位错线上形成了割阶。有时位错的攀移可理解为割阶沿位错线逐步推移,而使位错线上升或下降,因而攀移过程与割阶的形成能和移动速度有关。

图 3.17 为刃型和螺型位错中的割阶与扭折示意图。应当指出,刃型位错的割阶部分仍为刃型位错,而扭折部分则为螺型位错;螺型位错中的扭折和割阶线段,由于均与柏氏矢量相垂直,故均属于刃型位错。

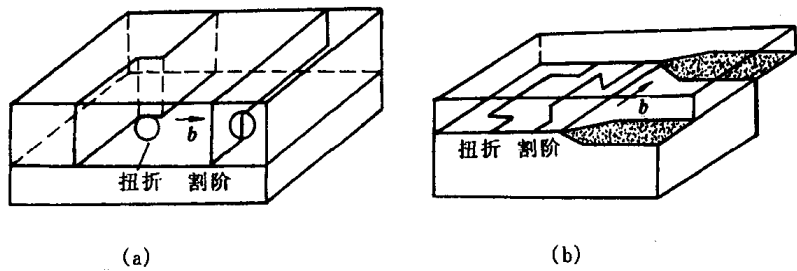


图 3.17 位错运动中出现的割阶与扭折示意图
(a) 刃型位错 (b) 螺型位错

b. 几种典型的位错交割:

(1) 两个柏氏矢量互相垂直的刃型位错交割。如图 3.18(a)所示,柏氏矢量为 b_1 的刃型

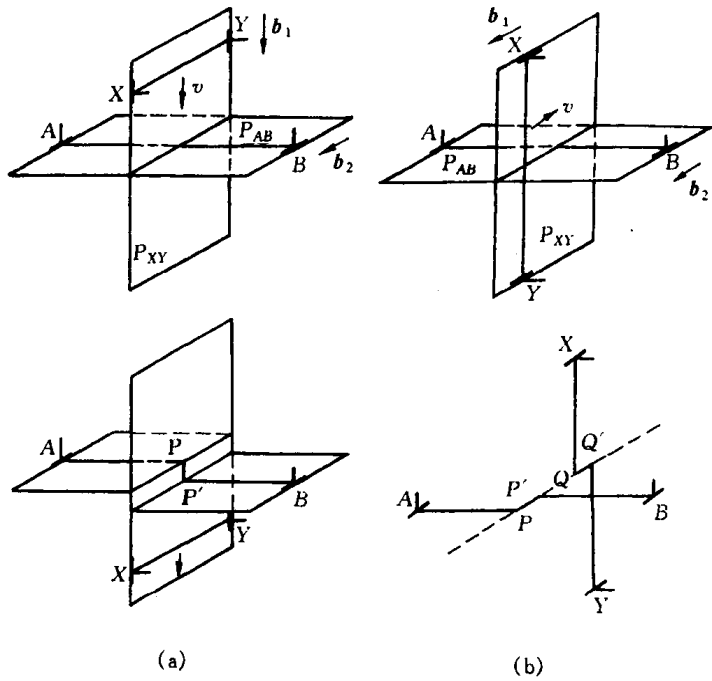


图 3.18 两根互相垂直的刃型位错的交割
(a) 柏氏矢量互相垂直 (b) 柏氏矢量互相平行

位错 XY 和柏氏矢量为 b_2 的刃型位错 AB 分别位于两垂直的平面 P_{XY}, P_{AB} 上。若 XY 向下运动与 AB 交割, 由于 XY 扫过的区域, 其滑移面 P_{XY} 两侧的晶体将发生 b_1 距离的相对位移, 因此, 交割后, 在位错线 AB 上产生 PP' 小台阶。显然, PP' 的大小和方向取决于 b_1 。由于位错柏氏矢量的守恒性, PP' 的柏氏矢量仍为 b_2 , b_2 垂直于 PP' , 因而 PP' 是刃型位错, 且它不在原位错线的滑移面上, 故是割阶。至于位错 XY , 由于它平行 b_2 ; 因此, 交割后不会在 XY 上形成割阶。

(2) 两个柏氏矢量互相平行的刃型位错交割。如图 3.18(b) 所示, 交割后, 在 AB 和 XY 位错线上分别出现平行于 b_1, b_2 的 PP', QQ' 台阶, 但它们的滑移面和原位错的滑移面一致, 故为扭折, 属螺型位错。在运动过程中, 这种扭折在线张力的作用下可能被拉直而消失。

(3) 两个柏氏矢量垂直的刃位错和螺位错的交割。如图 3.19 所示, 交割后在刃位错 AA' 上形成大小等于 $|b_2|$ 且方向平行 b_2 的割阶 MM' , 其柏氏矢量为 b_1 。由于该割阶的滑移面 (图 3.19(b) 中的阴影区) 与原刃位错 AA' 的滑移面不同, 因而当带有这种割阶的位错继续运动时, 将受到一定的阻力。同样, 交割后在螺位错 BB' 上也形成长度等于 $|b_1|$ 的一段折线 NN' , 由于它垂直于 b_2 , 故属刃型位错; 又由于它位于螺位错 BB' 的滑移面上, 因此 NN' 是扭折。

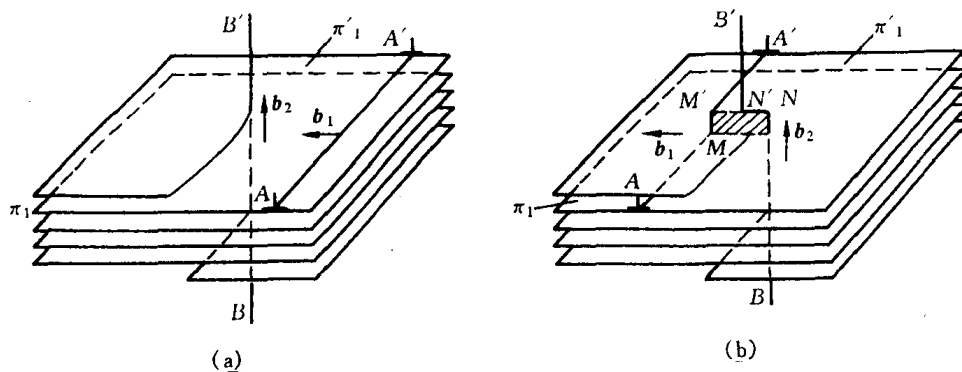


图 3.19 刃型位错和螺型位错的交割

(a) 交割前 (b) 交割后

(4) 两个柏氏矢量相互垂直的两螺型位错交割。如图 3.20 所示, 交割后在 AA' 上形成大小等于 $|b_2|$, 方向平行于 b_2 的割阶 MM' 。它的柏氏矢量为 b_1 其滑移面不在 AA' 的滑移面上, 是刃型割阶。同样, 在位错线 BB' 上也形成一刃型割阶 NN' 。这种刃型割阶都阻碍螺位错的移动。

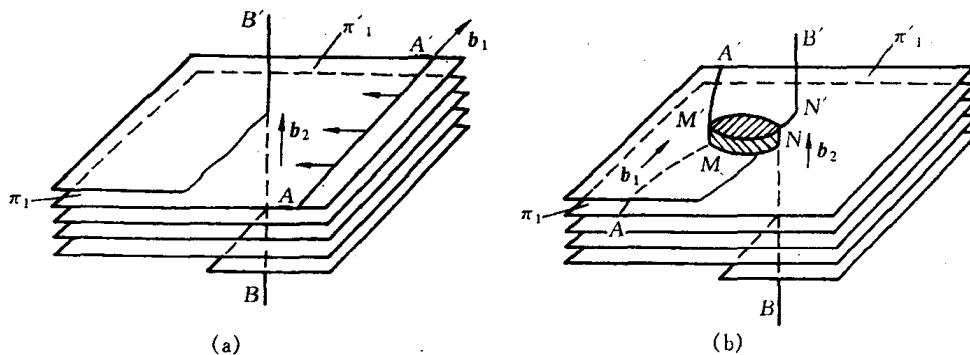


图 3.20 两个螺型位错的交割

(a) 交割前 (b) 交割后

综上所述,运动位错交割后,每根位错线上都可能产生一扭折或割阶,其大小和方向取决于另一位错的柏氏矢量,但具有原位错线的柏氏矢量。所有的割阶都是刃型位错,而扭折可以是刃型也可是螺型的。另外,扭折与原位错线在同一滑移面上,可随主位错线一道运动,几乎不产生阻力,而且扭折在线张力作用下易于消失。但割阶则与原位错线不在同一滑移面上,故除非割阶产生攀移,否则割阶就不能跟随主位错线一道运动,成为位错运动的障碍,通常称此为割阶硬化。

带割阶位错的运动,按割阶高度的不同,又可分为三种情况:第一种割阶的高度只有1~2个原子间距,在外力足够大的条件下,螺型位错可以把割阶拖着走,在割阶后面留下一排点缺陷(见图3.21(a));第二种割阶的高度很大,约在20nm以上,此时割阶两端的位错相隔太远,它们之间的相互作用较小,它们可以各自独立地在各自的滑移面上滑移,并以割阶为轴,在滑移面上旋转(见图3.21(c)),这实际也是在晶体中产生位错的一种方式;第三种割阶的高度是在上述两种情况之间,位错不可能拖着割阶运动。在外应力作用下,割阶之间的位错线弯曲,位错前进就会在其身后留下一对拉长了的异号刃位错线段(常称位错偶)(见图3.21(b))。为降低应变能,这种位错偶常会断开而留下一个长的位错环,而位错线仍回复原来带割阶的状态,而长的位错环又常会再进一步分裂成小的位错环,这是形成位错环的机理之一。

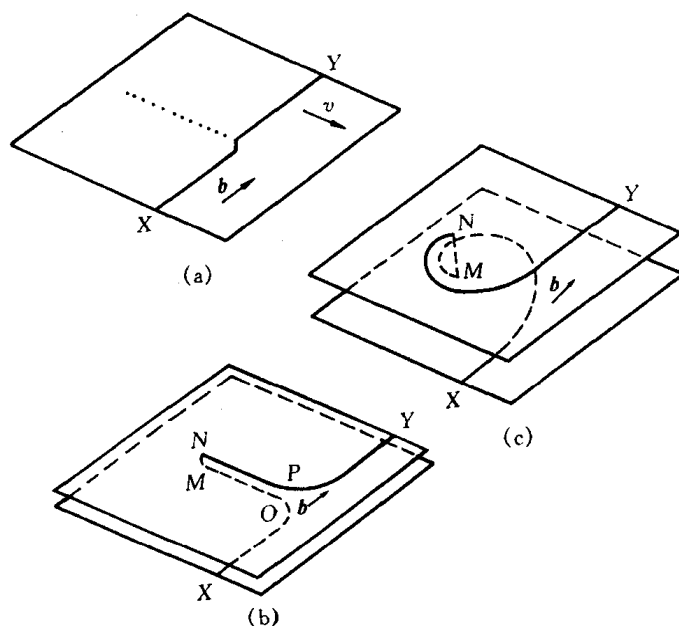


图 3.21 螺位错中不同高度的割阶的行为

(a) 小割阶被拖着一起走,后面留下一串点缺陷 (b) 中等割阶——位错 NP 和 MO 形成位错偶

(c) 非常大的割阶——位错 NY 和 XM 各自独立运动

而对于刃型位错而言,其割阶段与柏氏矢量所组成的面,一般都与原位错线的滑移方向一致,能与原位错一起滑移。但此时割阶的滑移面并不一定是晶体的最密排面,故运动时割阶段所受到的晶格阻力较大,然相对于螺位错的割阶的阻力则小得多。

3.2.4 位错的弹性性质

位错在晶体中的存在使其周围原子偏离平衡位置而导致点阵畸变和弹性应力场的产生。

要进一步了解位错的性质,就需讨论位错的弹性应力场,由此可推算出位错所具有的能量、位错的作用力、位错与晶体其他缺陷间交互作用等问题。

1. 位错的应力场

要准确地对晶体中位错周围的弹性应力场进行定量计算,是复杂而困难的。为简化起见,通常可采用弹性连续介质模型来进行计算。该模型首先假设晶体是完全弹性体,服从虎克定律;其次,把晶体看成是各向同性的;第三,近似地认为晶体内部由连续介质组成,晶体中没有空隙,因此晶体中的应力、应变、位移等量是连续的,可用连续函数表示。应注意,该模型未考虑到位错中心区的严重点阵畸变情况,因此导出结果不适用于位错中心区,而对位错中心区以外的区域还是适用的,并已为很多实验所证实。

从材料力学中得知,固体中任一点的应力状态可用 9 个应力分量来表示,图 3.22(a), (b)

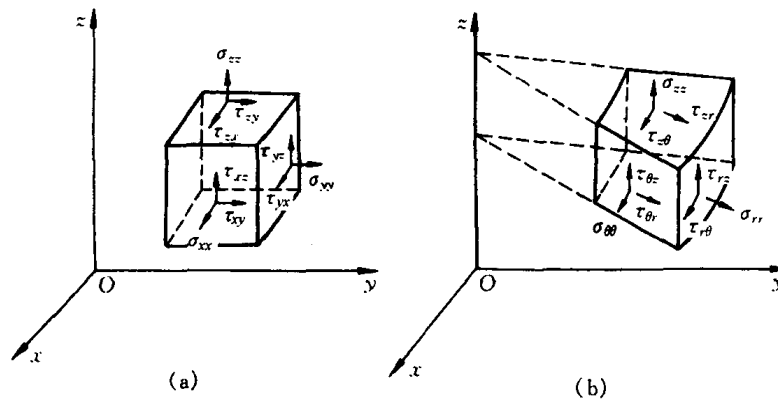


图 3.22 单元体上的应力分量

(a) 直角坐标 (b) 圆柱坐标

分别用直角坐标和圆柱坐标给出单元体上这些应力分量,其中 σ_{xx} , σ_{yy} 和 σ_{zz} (σ_{rr} , $\sigma_{\theta\theta}$ 和 σ_{zz}) 为 3 个正应力分量,而 τ_{xy} , τ_{yx} , τ_{xz} , τ_{zx} , τ_{yz} 和 τ_{zy} ($\tau_{r\theta}$, $\tau_{\theta r}$, τ_{rz} , τ_{zr} , $\tau_{\theta z}$ 和 $\tau_{z\theta}$) 则为 6 个切应力分量。这里应力分量中的第一个下标表示应力作用面的外法线方向,第二个下标表示应力的指向。

由于物体处于平衡状态时, $\tau_{ij} = \tau_{ji}$, 即 $\tau_{xy} = \tau_{yx}$, $\tau_{yz} = \tau_{zy}$, $\tau_{zx} = \tau_{xz}$ ($\tau_{r\theta} = \tau_{\theta r}$, $\tau_{\theta z} = \tau_{z\theta}$, $\tau_{rz} = \tau_{zr}$), 因此实际上只要 6 个应力分量就可决定任一点的应力状态。相对应的也有 6 个应变分量,其中 ϵ_{xx} , ϵ_{yy} 和 ϵ_{zz} 为 3 个正应变分量, γ_{xy} , γ_{yz} 和 γ_{zx} 为 3 个切应变分量。

a. 螺型位错的应力场 设想有一各向同性材料的空心圆柱体,先把圆柱体沿 xz 面切开,然后使两个切开面沿 z 方向作相对位移 b ,再把这两个面胶合起来,这样就相当于形成了一个柏氏矢量为 b 的螺型位错,如图 3.23 所示。图中 OO' 为位错线, $MNOO'$ 即为滑移面。

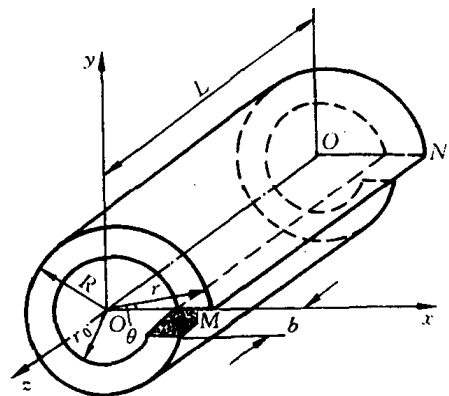


图 3.23 螺型位错的连续介质模型

由于圆柱体只有沿 z 方向的位移,因此只有一个切应变: $\gamma_{\theta z} = b/2\pi r$ 。而相应的切应力便为 $\tau_{z\theta} = \tau_{\theta z} = G\gamma_{\theta z} = Gb/2\pi r$ 。其余应力分量均为 0, 即 $\sigma_{rr} = \sigma_{\theta\theta} = \sigma_{zz} = \tau_{r\theta} = \tau_{\theta r} = \tau_{rz} = \tau_{zr} = 0$ 。

若用直角坐标表示,则

$$\left. \begin{aligned} \tau_{yz} &= \tau_{zy} = \frac{Gb}{2\pi} \cdot \frac{x}{x^2 + y^2}, \\ \tau_{zx} &= \tau_{xz} = -\frac{Gb}{2\pi} \cdot \frac{y}{x^2 + y^2}, \\ \sigma_{xx} &= \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \tau_{xy} = \tau_{yx} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (3.10)$$

因此,螺型位错的应力场具有以下特点:

(1) 只有切应力分量,正应力分量全为零,这表明螺位错不引起晶体的膨胀和收缩。

(2) 螺型位错所产生的切应力分量只与 r 有关(成反比),而与 θ, z 无关。只要 r 一定, $\tau_{\theta z}$ 就为常数。因此,螺型位错的应力场是轴对称的,即与位错等距离的各处,其切应力值相等,并随着与位错距离的增大,应力值减小。

注意,这里当 $r \rightarrow 0$ 时, $\tau_{\theta z} \rightarrow \infty$,显然与实际情况不符,这说明上述结果不适用位错中心的严重畸变区。

b. 刃型位错的应力场 刃型位错的应力场要比螺型位错复杂得多。同样,若将一空心的弹性圆柱体切开,使切面两侧沿径向(x 轴方向)相对位移一个 b 的距离,再胶合起来,于是,就形成了一个正刃型位错应力场,如图 3.24 所示。

根据此模型,按弹性理论可求得刃型位错诸应力分量为:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xx} &= -D \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2}, \\ \sigma_{yy} &= D \frac{y(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}, \\ \sigma_{zz} &= \mu(\sigma_{xx} + \sigma_{yy}), \\ \tau_{xy} &= \tau_{yx} = D \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}, \\ \tau_{xz} &= \tau_{zx} = \tau_{yz} = \tau_{zy} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (3.11)$$

若用圆柱坐标,则其应力分量为

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{rr} &= \sigma_{\theta\theta} = -D \frac{\sin\theta}{r}, \\ \sigma_{zz} &= -\nu(\sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta}), \\ \tau_{r\theta} &= \tau_{\theta r} = D \frac{\cos\theta}{r}, \\ \tau_{rz} &= \tau_{zr} = \tau_{\theta z} = \tau_{z\theta} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (3.12)$$

式中 $D = \frac{Gb}{2\pi(1-\nu)}$; G 为切变模量; ν 为泊松比; b 为柏氏矢量。

可见,刃型位错应力场具有以下特点:

(1) 同时存在正应力分量与切应力分量,而且各应力分量的大小与 G 和 b 成正比,与 r 成反比,即随着与位错距离的增大,应力的绝对值减小。

(2) 各应力分量都是 x, y 的函数,而与 z 无关。这表明在平行于位错线的直线上,任一点的应力均相同。

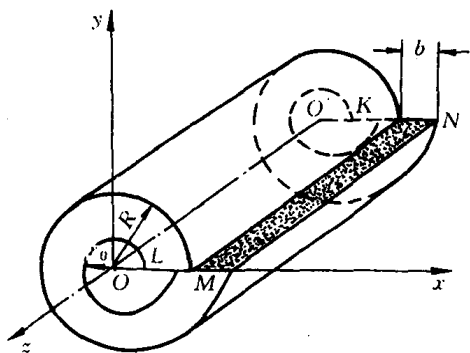


图 3.24 刃型位错的连续介质模型

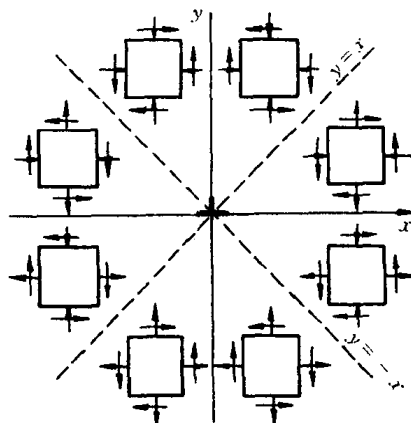


图 3.25 刃型位错各应力分量符号与位置的关系

(3) 刃型位错的应力场对称于多余半原子面(\$y-z\$面),即对称于\$y\$轴。

(4) \$y=0\$时, \$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = 0\$,说明在滑移面上,没有正应力,只有切应力,而且切应力\$\tau_{xy}\$达到极大值(\$\frac{Gb}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{1}{x}\$)。

(5) \$y>0\$时, \$\sigma_{xx} < 0\$;而 \$y<0\$时, \$\sigma_{xx} > 0\$。这说明正刃型位错的位错滑移面上侧为压应力,滑移面下侧为张应力。

(6) 在应力场的任意位置处, \$|\sigma_{xx}| > |\sigma_{yy}|\$。

(7) \$x = \pm y\$时, \$\sigma_{yy}, \tau_{xy}\$均为零,说明在直角坐标的两条对角线处,只有\$\sigma_{xx}\$,而且在每条对角线的两侧, \$\tau_{xy}(\tau_{yx})\$及\$\sigma_{yy}\$的符号相反。

图 3.25 显示了刃型位错周围的应力分布情况。注意,如同螺型位错一样,上述公式不能用于刃型位错的中心区。

2. 位错的应变能

位错周围点阵畸变引起弹性应力场导致晶体能量增加,这部分能量称为位错的应变能,或称为位错的能量。

位错的能量可分为两部分:位错中心畸变能 \$E_c\$ 和位错应力场引起的弹性应变能 \$E_e\$。位错中心区域由于点阵畸变很大。不能用虎克定律,而需借助于点阵模型直接考虑晶体结构和原子间的相互作用。据估算,这部分能量大约为总应变能的 \$1/10 \sim 1/15\$ 左右,故常予以忽略,而以中心区域以外的弹性应变能代表位错的应变能,此项能量可采用连续介质弹性模型根据单位长度位错所作的功求得。

假定图 3.24 所示的刃型位错系一单位长度的位错。由于在造成这个位错的过程中,沿滑移方向的位移是从 0 逐渐增加到 \$b\$ 的,因而位移是个变量,同时滑移面 \$MN\$ 上所受的力也随 \$r\$ 而变化。故在位移过程中,当位移为 \$x\$ 时,切应力 \$\tau_{\theta r} = \frac{Gx}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{\cos\theta}{r}\$, 这里 \$\theta=0\$, 因此,为克服切应力 \$\tau_{\theta r}\$ 所作的功

$$W = \int_{r_0}^R \int_0^b \tau_{\theta r} dx dr = \int_{r_0}^R \int_0^b \frac{Gx}{2\pi(1-\nu)} \cdot \frac{1}{r} dx dr = \frac{Gb^2}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0}. \quad (3.13)$$

这就是单位长度刃型位错的应变能 \$E_e^e\$。

同理可求得单位长度螺型位错的应变能为 $E_e^s = \frac{Gb^2}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0}$ 。

而对于一个位错线与其柏氏矢量 b 成 φ 角的混合位错,可以分解为一个柏氏矢量为 $b \sin \varphi$ 的刃型位错分量和一个柏氏矢量为 $b \cos \varphi$ 的螺型位错分量。由于互相垂直的刃位错和螺位错之间没有相同的应力分量,它们之间没有相互作用能。因此,分别算出这两个位错分量的应变能,它们的和就是混合位错的应变能,即

$$E_e^m = E_e^e + E_e^s = \frac{Gb^2 \sin^2 \varphi}{4\pi(1-\nu)} \ln \frac{R}{r_0} + \frac{Gb^2 \cos^2 \varphi}{4\pi} \ln \frac{R}{r_0} = \frac{Gb^2}{4\pi K} \ln \frac{R}{r_0}, \quad (3.14)$$

式中 $K = \frac{1-\nu}{1-\nu \cos^2 \varphi}$ 称为混合位错的角度因素, $K \approx 1 \sim 0.75$ 。

实际上,所有的直位错的能量均可用上式表达。显然,对螺型位错 $K = 1$; 刃型位错 $K = 1 - \nu$; 而对混合型位错则 $K = \frac{1-\nu}{1-\nu \cos^2 \varphi}$ 。由此可见,位错应变能的大小与 r_0 和 R 有关。一般认为 r_0 与 b 值相近,约为 10^{-10}m , 而 R 是位错应力场最大作用范围的半径,实际晶体中由于存在亚结构或位错网络,一般取 $R \approx 10^{-6} \text{m}$ 。因此,单位长度位错的总应变能可简化为:

$$E = \alpha Gb^2, \quad (3.15)$$

式中 α 为与几何因素有关的系数,其值约为 $0.5 \sim 1$ 。

综上所述,可得出如下结论:

(1) 位错的能量包括两部分: E_c 和 E_e 。位错中心区的能量 E_c 一般小于总能量 $1/10$, 常可忽略; 而位错的弹性应变能 $E_e \propto \ln \frac{R}{r_0}$, 它随 r 缓慢地增加, 所以位错具有长程应力场。

(2) 位错的应变能与 b^2 成正比。因此,从能量的观点来看,晶体中具有最小 b 的位错应该是最稳定的,而 b 大的位错有可能分解为 b 小的位错,以降低系统的能量。由此也可理解为滑移方向总是沿着原子的密排方向的。

(3) $E_e^s/E_e^e = 1 - \nu$, 常用金属材料的 ν 约为 $1/3$, 故螺位错的弹性应变能约为刃位错的 $2/3$ 。

(4) 位错的能量是以单位长度的能量来定义的,故位错的能量还与位错线的形状有关。由于两点间以直线为最短,所以直线位错的应变能小于弯曲位错的,即更稳定,因此,位错线有尽量变直和缩短其长度的趋势。

(5) 位错的存在均会使体系的内能升高,虽然位错的存在也会引起晶体中熵值的增加,但相对来说,熵值增加有限。可以忽略不计。因此,位错的存在使晶体处于高能的不稳定状态,可见位错是热力学上不稳定的晶体缺陷。

3. 位错的线张力

位错总应变能与位错线的长度成正比。为了降低能量,位错线有力求缩短的倾向,故在位错线上存在一种使其变直的线张力 T 。

线张力是一种组态力,类似于液体的表面张力,可定义为使位错增加单位长度所需的能量。所以位错的线张力 T 可近似地用下式表达:

$$T \approx kGb^2, \quad (3.16)$$

式中 k 为系数,约为 $0.5 \sim 1.0$ 。

需要指出,位错的线张力不仅驱使位错变直,而且也是晶体中位错呈三维网络分布的原因。因为位错网络中相交于同一结点的诸位错,其线张力处于平衡状态,从而保证了位错在晶体中的相对稳定性。

当位错受切应力 τ 而弯曲为曲率半径 r 时,线张力将产生一指向曲率中心的力 F' ,以平衡此切应力, $F' = 2T \sin\left(\frac{d\theta}{2}\right)$ (如图 3.26 所示)。若位错长度为 ds ,单位长度位错线所受的力为 τb ,则平衡条件为

$$\tau b \cdot ds = 2T \sin \frac{d\theta}{2} \quad (3.17) \quad \text{图 3.26 位错的线张力}$$

由于 $ds = r d\theta$,当 $d\theta$ 很小时, $\sin \frac{d\theta}{2} \approx \frac{d\theta}{2}$,故

$$\tau b = \frac{T}{r} \approx \frac{Gb^2}{2r} \quad \text{或} \quad \tau = \frac{Gb}{2r} \quad (3.18)$$

即一条两端固定的位错在切应力 τ 作用下将呈曲率半径 r 的弯曲。

4. 作用在位错的力

在外切应力的作用下,位错将在滑移面上产生滑移运动。由于位错的移动方向总是与位错线垂直,因此,可理解为有一个垂直于位错线的“力”作用在位错线上。

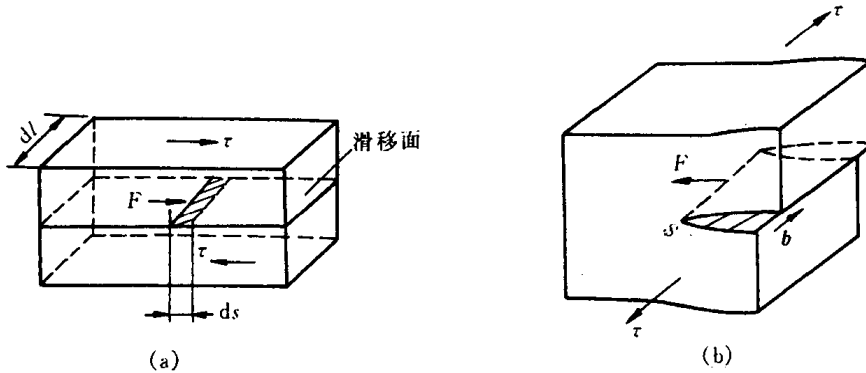


图 3.27 作用在位错上的力

(a) 一小段位错线移动 (b) 作用在螺型位错上的力

利用虚功原理可以导出这个作用在位错上的力。如图 3.27 所示,设有切应力 τ 使一小段位错线 dl 移动了 ds 距离,结果使晶体沿滑移面产生了 b 的滑移,故切应力所做的功为

$$dW = (\tau dA) \cdot b = \tau dl ds \cdot b。$$

此功也相当于作用在位错上的力 F 使位错线移动 ds 距离所作的功,即 $dW = F \cdot ds$,

$$\tau dl ds \cdot b = F \cdot ds。$$

$$F = \tau b \cdot dl, \quad (3.19)$$

$$F_d = F/dl = \tau b。$$

F_d 是作用在单位长度位错上的力,它与外切应力 τ 和位错的柏氏矢量 b 成正比,其方向总是与位错线相垂直并指向滑移面的未滑移部分。

需要特别指出的是作用于位错的力只是一种组态力,它不代表位错附近原子实际所受到的力,也区别于作用在晶体上的力。 F_d 的方向与外切应力 τ 的方向可以不同,如对纯螺型位错, F_d 的方向与 τ 的方向相互垂直(见图 3.27(b));其次,由于一根位错具有唯一的柏氏矢量,故只要作用在晶体上的切应力是均匀的,那么各段位错线所受的力的大小完全相同。

以上是切应力作用在滑移面上使位错发生滑移的情况,这种位错线的受力也称滑移力。但如果对晶体加上一正应力分量,显然,位错不会沿滑移面滑移,然对刃型位错而言,则可在垂直于滑移面的方向运动,即发生攀移,此时刃位错所受的力也称为攀移力。

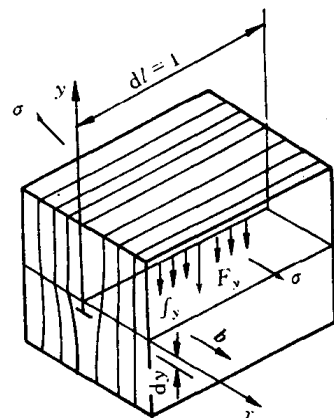
如图 3.28 所示,设有一单位长度的位错线,当晶体受到 x 方向的拉应力 σ 作用后,此位错线段在 F_y 作用下向下运动 dy 距离,则 $F_y \cdot dy$ 为位错攀移所消耗的功。位错线向下攀移 dy 距离后,在 x 方向推开了一个 b 大小,引起晶体体积膨胀为 $dy \cdot b \cdot 1$,而正应力所作膨胀功为 $-\sigma \cdot dy \cdot b \cdot 1$ 。

根据虚功原理, $F_y dy = -\sigma \cdot dy \cdot b \cdot 1$,

$$F_y = -\sigma b.$$

(3.20) 图 3.28 刃位错的攀移力

由此可见,作用在单位长度刃位错上的攀移力 F_y 的方向和位错线攀移方向一致,也垂直于位错线。 σ 是作用在多余半原子面上的正应力,它的方向与 b 平行。至于负号表示 σ 为拉压力时, F_y 向下;若 σ 为压应力时, F_y 向上。



5. 位错间的交互作用力

晶体中存在位错时,在它的周围便产生一个应力场。实际晶体中往往有许多位错同时存在。任一位错在其相邻位错应力场作用下都会受到作用力,此交互作用力随位错类型、柏氏矢量大小、位错线相对位向的变化而变化。

a. 两平行螺位错的交互作用 如图 3.29 所示,设有两个平行螺型位错 s_1, s_2 , 其柏氏矢

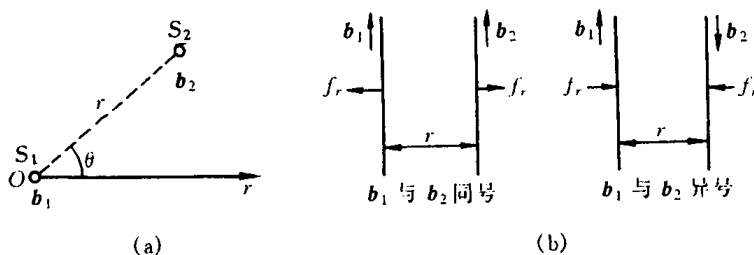


图 3.29 两平行螺型位错的交互作用力

(a) 计算交互作用力的示意图 (b) 交互作用力的方向

量分别为 b_1, b_2 , 位错线平行于 z 轴, 且位错 s_1 位于坐标原点 o 处, s_2 位于 (r, θ) 处。由于螺位错的应力场中只有切应力分量, 且具有径向对称之特点, 位错 s_2 在位错 s_1 的应力场作用下受到的径向作用力为

$$f_r = \tau_{\theta z} \cdot b_2 = \frac{Gb_1 b_2}{2\pi r}. \quad (3.21)$$

f_r 方向与矢径 r 方向一致。同理, 位错 s_1 在位错 s_2 应力场作用下也将受到一个大小相等、方

向相反的作用力。

因此,两平行螺型位错间的作用力,其大小与两位错强度的乘积成正比,而与两位错间距成反比,其方向则沿径向 r 垂直于所作用的位错线,当 b_1 与 b_2 同向时, $f_r > 0$, 即两同号平行螺型位错相互排斥;而当 b_1 与 b_2 反向时, $f_r < 0$, 即两异号平行螺型位错相互吸引(见图 3.29(b))。

b. 两平行刃型位错间的交互作用 如图 3.30 所示,设有两平行 z 轴,相距为 $r(x, y)$ 的刃型位错 e_1, e_2 , 其柏氏矢量 b_1 和 b_2 均与 x 轴同向。令 e_1 位于坐标原点上, e_2 的滑移面与 e_1 的平行,且均平行于 $x-z$ 面。因此,在 e_1 的应力场中只有切应力分量 τ_{yx} 和正应力分量 σ_{xx} 对位错 e_2 起作用,分别导致 e_2 沿 x 轴方向滑移和沿 y 轴方向攀移。这两个交互作用力分别为

$$\left. \begin{aligned} f_x &= \tau_{yx} \cdot b_2 = \frac{Gb_1b_2}{2\pi(1-\nu)} \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}, \\ f_y &= -\sigma_{xx} \cdot b_2 = \frac{Gb_1b_2}{2\pi(1-\nu)} \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \end{aligned} \right\} \quad (3.22)$$

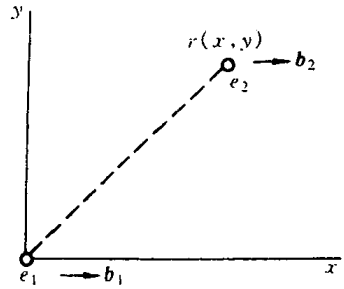


图 3.30 两平行刃型位错间的交互作用

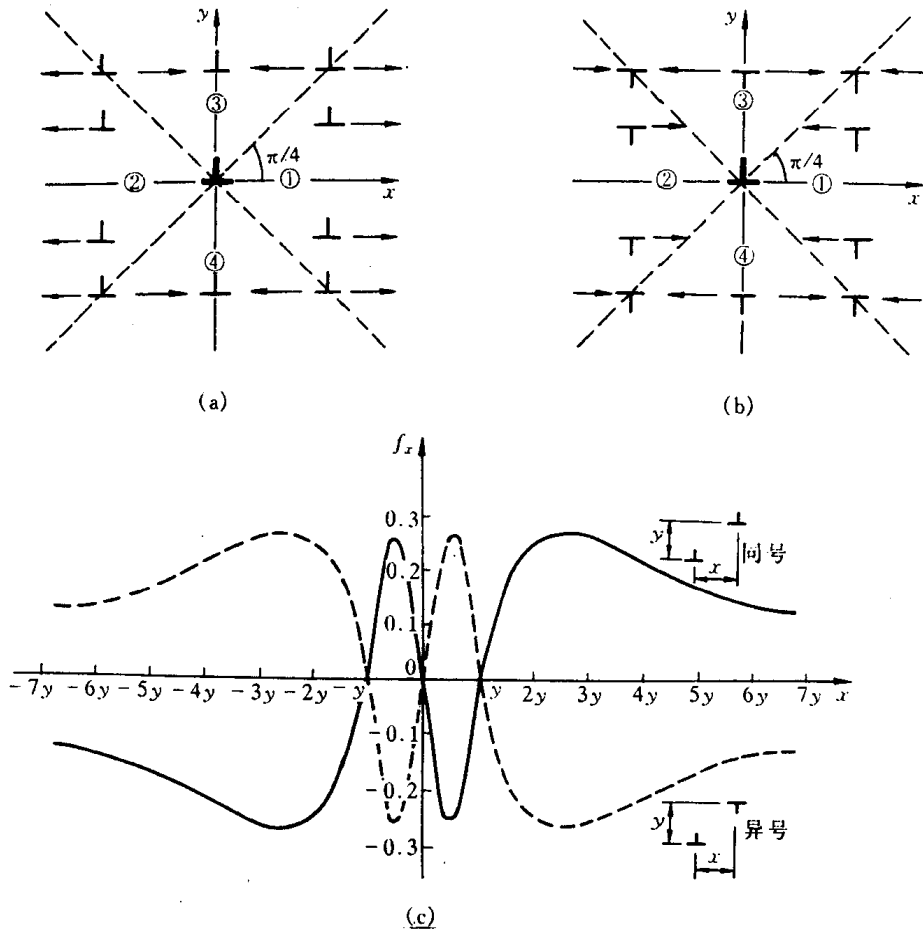


图 3.31 两刃型位错在 x 轴方向上的交互作用

(a) 同号位错 (b) 异号位错 (c) 两平行刃型位错沿柏氏矢量方向的交互作用力

对于两个同号平行的刃型位错,滑移力 f_x 随位错 e_2 所处的位置而变化,它们之间的交互作用如图 3.31(a)所示,现归纳如下:

当 $|x| > |y|$ 时,若 $x > 0$,则 $f_x > 0$;若 $x < 0$,则 $f_x < 0$,这说明当位错 e_2 位于图 3.31(a)中的①,②区间时,两位错相互排斥。

当 $|x| < |y|$ 时,若 $x > 0$,则 $f_x < 0$;若 $x < 0$,则 $f_x > 0$,这说明当位错 e_2 位于图 3.31(a)中的③,④区间时,两位错相互吸引。

当 $|x| = |y|$ 时, $f_x = 0$,位错 e_2 处于介稳定平衡位置,一旦偏离此位置就会受到位错 e_1 的吸引或排斥,使它偏离得更远。

当 $x = 0$ 时,即位错 e_2 处于 y 轴上时, $f_x = 0$,位错 e_2 处于稳定平衡位置,一旦偏离此位置就会受到位错 e_1 的吸引而退回原处,使位错垂直地排列起来。通常把这种呈垂直排列的位错组态称为位错墙,它可构成小角度晶界。

当 $y = 0$ 时,若 $x > 0$,则 $f_x > 0$;若 $x < 0$,则 $f_x < 0$ 。此时 f_x 的绝对值和 x 成反比,即处于同一滑移面上的同号刃型位错总是相互排斥的,位错间距离越小,排斥力越大。

至于攀移力 f_y ,由于它与 y 同号,当位错 e_2 在位错 e_1 的滑移面上边时,受到的攀移力 f_y 是正值,即指向上;当 e_2 在 e_1 滑移面下边时, f_y 为负值,即指向下。因此,两位错沿 y 轴方向是互相排斥的。

对于两个异号的刃型位错,它们之间的交互作用力 f_x, f_y 的方向与上述同号位错时相反,而且位错 e_2 的稳定位置和介稳定平衡位置正好互相对换, $|x| = |y|$ 时, e_2 处于稳定平衡位置,如图 3.31(b)所示。

图 3.31(c)综合地展示了两平行刃位错间的交互作用力 f_x 与距离 x 之间的关系。图中 y 为两位错的垂直距离(即滑移面间距), x 表示两位错的水平距离(以 y 的倍数度量), f_x 的单位为 $\frac{Gb_1b_2}{2\pi(1-\nu)y}$ 。可以看出,两同号位错间的作用力(图中实线)与两异号位错间的作用力(图中虚线)大小相等,方向相反。

至于异号位错的 f_y ,由于它与 y 异号,所以沿 y 轴方向的两异号位错总是相互吸引,并尽可能靠近乃至最后消失。

除上述情况外,在互相平行的螺位错与刃位错之间,由于两者的柏氏矢量相垂直,各自的应力场均没有使对方受力的应力分量,故彼此不发生作用。

若是两平行位错中有一根或两根都是混合位错时,可将混合位错分解为刃型和螺型分量,再分别考虑它们之间作用力的关系,叠加起来就得到总的作用力。

3.2.5 位错的生成和增殖

1. 位错的密度

除了精心制作的细小晶须外,在通常的晶体中都存在大量的位错。晶体中位错的量常用位错密度表示。

位错密度定义为单位体积晶体中所含的位错线的总长度,其数学表达式为

$$\rho = \frac{L}{V} \quad (1/\text{cm}^2), \quad (3.23)$$

式中 L 为位错线的总长度; V 是晶体的体积。

但是,在实际上,要测定晶体中位错线的总长度是不可能的。为了简便起见,常把位错线

当作直线,并且假定晶体的位错是平行地从晶体的一端延伸到另一端,这样,位错密度就等于穿过单位面积的位错线数目,即

$$\rho = \frac{nl}{lA} = \frac{n}{A}, \quad (3.24)$$

式中 l 为每根位错线的长度; n 为在面积 A 中所见到的位错数目。显然,并不是所有位错线与观察面相交,故按此求得位错密度将小于实际值。

实验结果表明,一般经充分退火的多晶体金属中,位错密度约为 $10^6 \sim 10^8 \text{ cm}^{-2}$; 但经精心制备和处理的超纯金属单晶体,位错密度可低于 10^3 cm^{-2} ; 而经过剧烈冷变形的金属,位错密度可高达 $10^{10} \sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 。

2. 位错的生成

上面曾述及大多数晶体的位错密度都很大,即使经精心制备的纯金属单晶中也存在着许多位错。这些原始位错究竟是通过哪些途径产生的? 晶体中的位错来源主要可有以下几种。

(1) 晶体生长过程中产生位错。其主要来源有:

① 由于熔体中杂质原子在凝固过程中不均匀分布使晶体的先后凝固部分成分不同,从而点阵常数也有差异,可能形成位错作为过渡;

② 由于温度梯度、浓度梯度、机械振动等的影响,致使生长着的晶体偏转或弯曲引起相邻晶块之间有位相差,它们之间就会形成位错;

③ 晶体生长过程中由于相邻晶粒发生碰撞或因液流冲击,以及冷却时体积变化的热应力等原因会使晶体表面产生台阶或受力变形而形成位错。

(2) 由于自高温较快凝固及冷却时晶体内存在大量过饱和空位,空位的聚集能形成位错。

(3) 晶体内部的某些界面(如第二相质点、孪晶、晶界等)和微裂纹的附近,由于热应力和组织应力的作用,往往出现应力集中现象,当此应力高至足以使该局部区域发生滑移时,就在该区域产生位错。

3. 位错的增殖

虽然在晶体中一开始已存在一定数量的位错,因而晶体在受力时,这些位错会发生运动,最终移至晶体表面而产生宏观变形。

但按照这种观点,变形后晶体中的位错数目应越来越少。然而,事实恰恰相反,经剧烈塑性变形后的金属晶体,其位错密度可增加 4~5 个数量级。这个现象充分说明晶体在变形过程中位错必然是在不断地增殖。

位错的增殖机制可有多种,其中一种主要方式是弗兰克-瑞德(Frank-Read)位错源。

图 3.32 表示弗兰克-瑞德源的位错增殖机制。若某滑移面上有一段刃位错 AB , 它的两端被位错网节点钉住,不能运动。现沿位错 b 方向加切应力,使位错沿滑移面向前滑移运动。但由于 AB 两端固定,所以只能使位错线发生弯

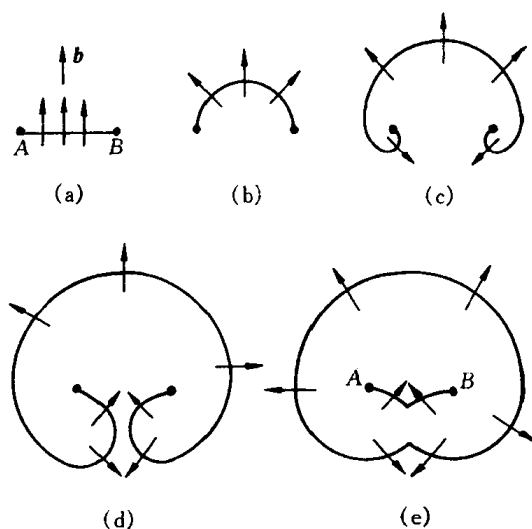


图 3.32 F-R 源动作过程

曲(见图 3.32(b))。单位长度位错线所受的滑移力 $F_d = \tau b$, 它总是与位错线本身垂直, 所以弯曲后的位错每一小段继续受到 F_d 的作用沿它的法线方向向外扩展, 其两端则分别绕节点 A, B 发生回转(见图 3.32(c))。当两端弯出来的线段相互靠近时(见图 3.32(d)), 由于该两线段平行于 b , 但位错线方向相反, 分别属于左螺旋和右螺旋位错, 它们互相抵消, 形成一闭合的位错环和位错环内的一小段弯曲位错线。只要外加应力继续作用, 位错环便继续向外扩张, 同时环内的弯曲位错在线张力作用下又被拉直, 恢复到原始状态, 并重复以前的运动, 络绎不绝地产生新的位错环, 从而造成位错的增殖, 并使晶体产生可观的滑移量。

为使 F-R 源动作, 外应力需克服位错线弯曲时线张力所引起的阻力。由位错的线张力一节中得知, 外加切应力 τ 与位错弯曲时的曲率半径 r 之间的关系为 $\tau = \frac{Gb}{2r}$, 即曲率半径越小, 要求与之相平衡的切应力越大。从图 3.32 可以看出当 AB 弯成半圆形时, 曲率半径最小, 所需的切应力最大, 此时 $r = \frac{L}{2}$, L 为 A 与 B 之间的距离, 故使 F-R 源发生作用的临界切应力为

$$\tau_c = \frac{Gb}{L} \quad (3.25)$$

弗兰克-瑞德位错增殖机制已为实验所证实, 人们已在硅、镉、Al-Cu, Al-Mg 合金, 不锈钢和氯化钾等晶体直接观察到类似的 F-R 源的迹象。

位错的增殖机制还很多, 例如双交滑移增殖、攀移增殖等。前面已指出, 螺型位错经双交滑移后可形成刃型割阶, 由于此割阶不在原位错的滑移面上, 因此它不能随原位错线一起向前运动, 使对原位错产生“钉扎”作用, 并使原位错在滑移面上滑移时成为一个 F-R 源。图 3.33 给出双交滑移的位错增殖模型。由于螺型位错线发生交滑移后形成了两个刃型割阶 AC 和

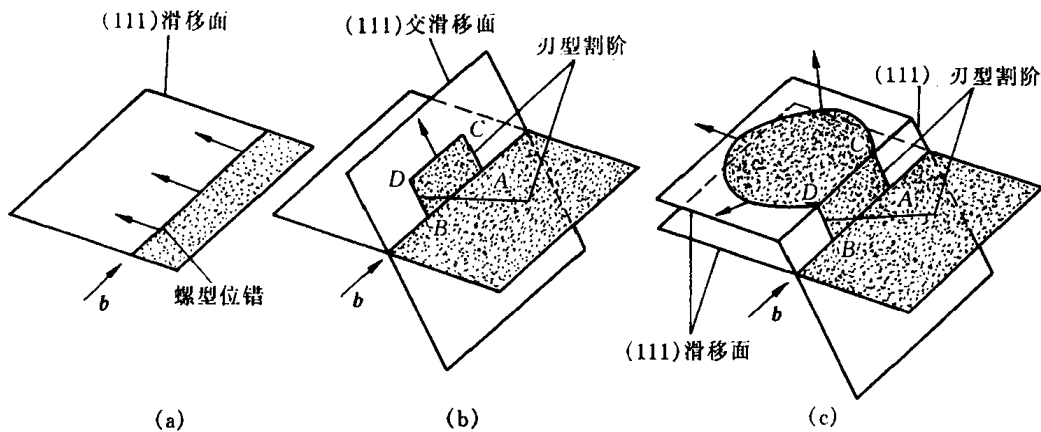


图 3.33 螺型位错通过双交滑移增殖

BD , 因而使位错在新滑移面(111)上滑移时成为一个 F-R 源。有时在第二个(111)面扩展出来的位错圈又可以通过交滑移转移到第三个(111)面上进行增殖。从而使位错迅速增加, 因此, 它是比上述的弗兰克-瑞德源更有效的增殖机制。

3.2.6 实际晶体结构中的位错

前面所讲的有关晶体中的位错结构及其一般性质, 主要是以简单立方晶体为研究对象, 而实际晶体结构中的位错更为复杂, 它们除具有前述的共性外, 还有一些特殊性质和复杂组态。

1. 实际晶体中位错的柏氏矢量

简单立方晶体中位错的柏氏矢量 b 总是等于点阵矢量。但实际晶体中,位错的柏氏矢量除了等于点阵矢量外,还可能小于或大于点阵矢量。通常把柏氏矢量等于单位点阵矢量的位错称为“单位位错”;把柏氏矢量等于点阵矢量的位错称为“全位错”,故全位错滑移后晶体原子排列不变;把柏氏矢量不等于点阵矢量的位错称为“不全位错”,或称为“部分位错”,不全位错滑移后原子排列规律发生变化。

实际晶体结构中,位错的柏氏矢量不能是任意的,它要符合晶体的结构条件和能量条件。晶体结构条件是指柏氏矢量必须连接一个原子平衡位置到另一平衡位置。从能量条件看,由于位错能量正比于 b^2 , b 越小越稳定,即单位位错应该是最稳定的位错。

表 3.1 给出了典型晶体结构中,单位位错的柏氏矢量及其大小和数量。

表 3.1 典型晶体结构中单位位错的柏氏矢量

结 构 类 型	柏 氏 矢 量	方 向	$ b $	数 量
简 单 立 方	$a\langle 100 \rangle$	$\langle 100 \rangle$	a	3
面 心 立 方	$\frac{a}{2}\langle 110 \rangle$	$\langle 110 \rangle$	$\frac{1}{2}\sqrt{2}a$	6
体 心 立 方	$\frac{a}{2}\langle 111 \rangle$	$\langle 111 \rangle$	$\frac{1}{2}\sqrt{3}a$	4
密 排 六 方	$\frac{a}{3}\langle 1120 \rangle$	$\langle 1120 \rangle$	a	3

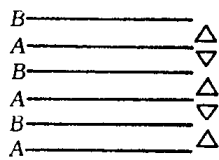
2. 堆垛层错

实际晶体中所出现的不全位错通常与其原子堆垛结构的变化有关。第 2 章中曾述及,密排晶体结构可看成由许多密排原子面按一定顺序堆垛而成:面心立方结构是以密排的 $\{111\}$ 按 ABCABC... 顺序堆垛而成;密排六方结构则是以密排面 $\{0001\}$ 按 ABAB... 顺序堆垛起来的。为了方便起见,若用 \triangle 表示 AB, BC, CA... 顺序; ∇ 表示相反的顺序,如 BA, AC, CB...。因此,面心立方结构的堆垛顺序表示为 $\triangle\triangle\triangle\triangle\cdots$ (见图 3.34(a)), 密排六方结构的堆垛顺序表示为 $\triangle\nabla\triangle\nabla\cdots$ (见图 3.34(b))。

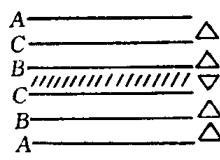
实际晶体结构中,密排面的正常堆垛顺序有可能遭到破坏和错排,称为堆垛层错,简称层错。例如,面心立方结构的堆垛顺序若变成 $ABC\downarrow BCA\cdots$ (即 $\triangle\triangle\triangle\downarrow\nabla\triangle\triangle\cdots$), 其中箭头所指相当于抽出一层原子面(A 层), 故称为抽出型层错, 如图 3.35(a) 所示; 相反, 若在正常堆垛顺序中插入一层原子面(B 层), 即可表示为 $ABC\downarrow B\downarrow BCA\cdots$ ($\triangle\triangle\triangle\downarrow\nabla\nabla\triangle\triangle\cdots$), 其中箭头所指的



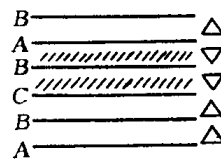
(a)



(b)



(a)



(b)

图 3.34 密排面的堆垛顺序

(a) 面心立方结构 (b) 密排六方结构

图 3.35 面心立方结构的堆垛层错

(a) 抽出型 (b) 插入型

为插入 B 层后所引起的二层错排,称为插入型层错,如图 3.35(b)所示。两者对比结果,可见一个插入型层错相当于两个抽出型层错。从图 3.35 中还可看出,面心立方晶体中存在堆垛层错时相当于在其间形成了一薄层的密排六方晶体结构。

密排六方结构也可能形成堆垛层错,其层错包含有面心立方晶体的堆垛顺序:具有抽出型层错时,堆垛顺序变为 $\cdots \nabla \triangle \nabla \nabla \triangle \nabla \cdots$,即 $\cdots BABACAC \cdots$;而插入型层错则为 $\cdots \nabla \triangle \nabla \nabla \nabla \triangle \nabla \cdots$,即 $\cdots BABACBCB \cdots$ 。

体心立方晶体的密排面 $\{110\}$ 和 $\{100\}$ 的堆垛顺序只能是 $ABABAB \cdots$,故这两组密排面上不可能有堆垛层错。但是,它的 $\{112\}$ 面堆垛顺序却是周期性的,如图 3.36 所示。由于立方结构中相同指数的晶向与晶面互相垂直,所以可沿 $[\bar{1}12]$ 方向观察 (112) 面的堆垛顺序为 $ABCDEFAB \cdots$ 。当 $\{112\}$ 面的堆垛顺序发生差错时,可产生 $ABCDCDEFA \cdots$ 堆垛层错。

形成层错时几乎不产生点阵畸变,但它破坏了晶体的完整性和正常的周期性,使电子发生反常的衍射效应,故使晶体的能量有所增加,这部分增加的能量称“堆垛层错能 $\gamma(\text{J}/\text{m}^2)$ ”。它一般可用实验方法间接测得。表 3.2 列出了部分面心立方结构晶体层错能的参考值。从能量的观点来看,显然,晶体中出现层错的几率与层错能有关,层错能越高则几率越小。如在层错能很低的奥氏体不锈钢中,常可看到大量的层错,而在层错能高的铝中,就看不到层错。

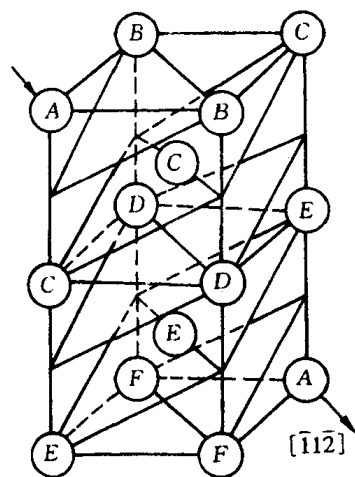


图 3.36 体心立方结构
(112)面的堆垛顺序示意图

表 3.2 一些金属的层错能和平衡距离

金 属	层 错 能 $\gamma/(\text{J}/\text{m}^2)$	不全位错的平衡距离 d (原子间距)	金 属	层 错 能 $\gamma/(\text{J}/\text{m}^2)$	不全位错的平衡距离 d (原子间距)
银	0.02	12.0	铝	0.20	1.5
金	0.06	5.7	镍	0.25	2.0
铜	0.04	10.0	钴	0.02	35.0

3. 不全位错

若堆垛层错不是发生在晶体的整个原子面上而只是部分区域存在,那么,在层错与完整晶体的交界处就存在柏氏矢量 b 不等于点阵矢量的不全位错,如图 3.37 所示。

在面心立方晶体中,有两种重要的不全位错:肖克莱 (Shockley) 不全位错和弗兰克 (Frank) 不全位错。

a. 肖克莱不全位错 图 3.38 为肖克莱不全位错的结构。图面代表 (101) 面,密排面 (111) 垂直于图面。图中右边晶体按 $ABCABC \cdots$ 正常顺序堆垛,而左边晶体是按 $ABCBCAB \cdots$ 顺序堆垛,即有层错存在,层错与完整晶体的边界就是肖克莱位错。这相当于左侧原来的 A 层原子面在 $[121]$ 方向沿 LM 滑移到 B 层位置所形成。位错的柏氏矢量 $b = \frac{a}{6} [\bar{1}21]$,它与位错线互相垂直,故系刃型不全位错。

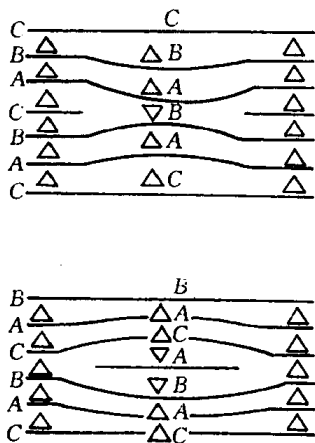


图 3.37 层错的边界为位错

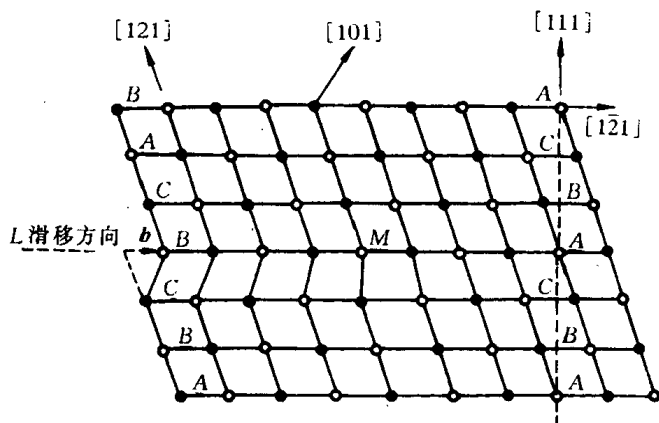


图 3.38 面心立方晶体中的肖克莱不全位错

根据其柏氏矢量与位错线的夹角关系,它既可以是纯刃型,也可以是纯螺型或混合型。肖克莱不全位错可以在其所在的 $\{111\}$ 面上滑移,滑移的结果使层错扩大或缩小。但是,即使是纯刃型的肖克莱不全位错也不能攀移,这是因为它有确定的层错相联,若进行攀移,势必离开此层错面,故不可能进行。

b. 弗兰克不全位错 图 3.39 为抽去半层密排面形成的弗兰克不全位错。与抽出型层错联系的不全位错通常称负弗兰克不全位错,而与插入型层错相联系的不全位错称为正弗兰克不全位错。它们的柏氏矢量都属于

$\frac{a}{3}\langle 111 \rangle$,且都垂直于层错面 $\{111\}$,但方向相反。弗兰克位错属纯刃型位错。显然这种位错不能在滑移面上进行滑移运动,否则将使其离开所在的层错面,但能通过点缺陷的运动沿层错面进行攀移,使层错面扩大或缩小。所以弗兰克不全位错又称不滑动位错或固定位错,而肖克莱不全位错则属于可动位错。

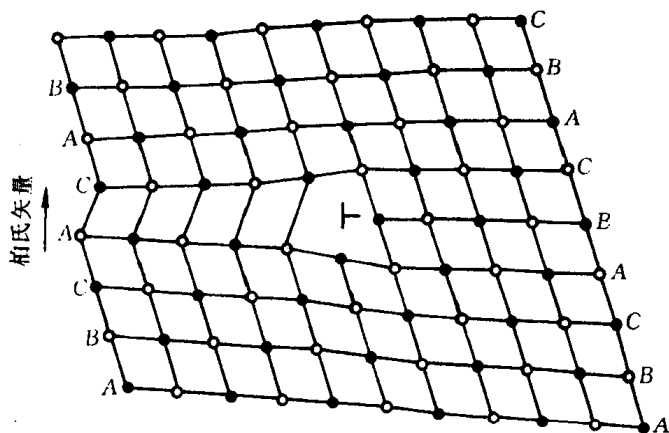


图 3.39 抽去一层密排面形成的弗兰克不全位错

不全位错特性和全位错一样,亦由其柏氏矢量来表征。但注意,不全位错的柏氏回路的起始点必须从层错上出发。

密排六方晶体和面心立方晶体相似,可以形成肖克莱不全位错或弗兰克不全位错。对于体心立方晶体,当在 $\{112\}$ 面出现堆垛层错时,在层错边界也出现不全位错。

4. 位错反应

实际晶体中,组态不稳定的位错可以转化为组态稳定的位错;具有不同柏氏矢量的位错线可以合并为一条位错线;反之,一条位错线也可以分解为两条或更多条具有不同柏氏矢量的位错线。通常,将位错之间的相互转化(分解或合并)称为位错反应。

位错反应能否进行,决定于是否满足如下两个条件:

(1) 几何条件:按照柏氏矢量守恒性的要求,反应后诸位错的柏氏矢量之和应该等于反应前诸位错的柏氏矢量之和,即

$$\sum b_s = \sum b_h. \quad (3.26)$$

(2) 能量条件:从能量角度,位错反应必须是一个伴随着能量降低的过程。为此,反应后各位错的总能量应小于反应前各位错的总能量。由于位错能量正比于其 b^2 ,故可近似地把一组位错的总能量看作是 $\sum |b_i|^2$,于是便可引入位错反应的能量判据,即

$$\sum |b_s|^2 > \sum |b_h|^2. \quad (3.27)$$

下面将结合实际晶体中的位错组态进行讨论。

5. 面心立方晶体中的位错

a. 汤普森(Thompson N.)四面体 面心立方晶体中所有重要的位错和位错反应可用汤普森提出的参考四面体和一套标记清晰而直观地表示出来。

如图 3.40 所示, A, B, C, D 依次为面心立方晶胞中 3 个相邻外表面的面心和坐标原点,以 A, B, C, D 为顶点连成一个由 4 个 $\{111\}$ 面组成的,且其边平行于 $\langle 110 \rangle$ 方向的四面体,

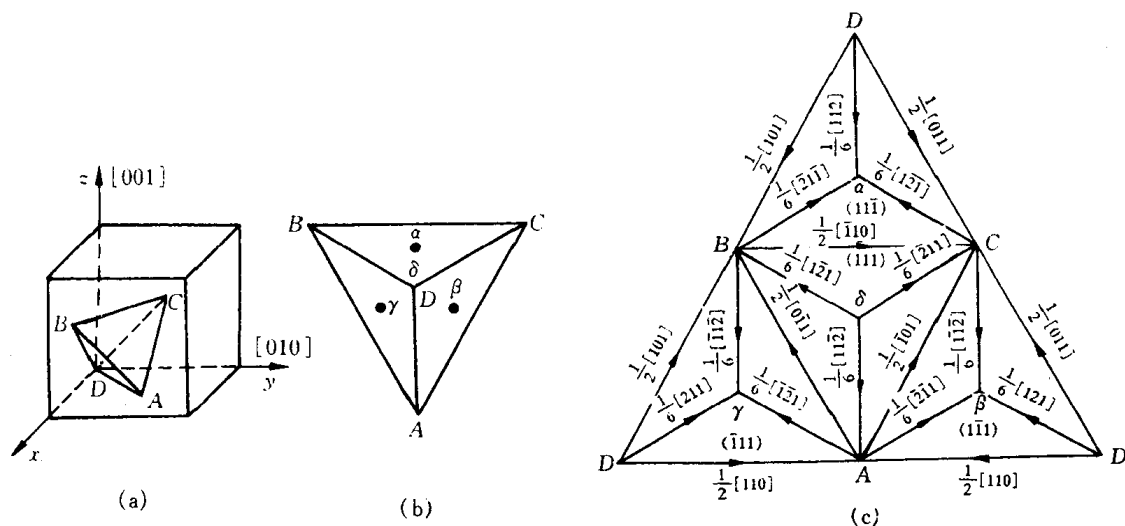


图 3.40 Thompson 四面体及记号

这就是汤普森四面体。如果以 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 分别代表与 A, B, C, D 点相对面的中心,把 4 个面以三角形 ABC 为底展开,得图 3.40(c)。由图中可见:

- (1) 四面体的 4 个面即为 4 个可能的滑移面: $(111), (\bar{1}\bar{1}1), (11\bar{1}), (\bar{1}11)$ 面。
- (2) 四面体的 6 个棱边代表 12 个晶向,即为面心立方晶体中全位错 12 个可能的柏氏矢量。
- (3) 每个面的顶点与其中心的连线代表 24 个 $\frac{1}{6}\langle 112 \rangle$ 型的滑移矢量,它们相当于面心立方晶体中可能的 24 个肖克莱不全位错的柏氏矢量。
- (4) 4 个顶点到它所对的三角形中点的连线代表 8 个 $\frac{1}{3}\langle 111 \rangle$ 型的滑移矢量,它们相当于面心立方晶体中可能有的 8 个弗兰克不全位错的柏氏矢量。

(5) 4 个面中心相连即 $\alpha\beta, \alpha\gamma, \alpha\delta, \beta\gamma, \gamma\delta, \beta\delta$ 为 $\frac{1}{6}\langle 110 \rangle$ 是压杆位错的一种, 详见后述。

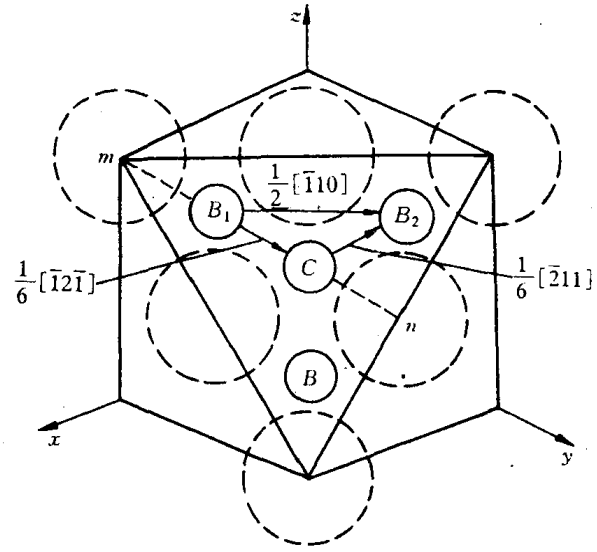
有了汤普森四面体, 面心立方晶体中各类位错反应尤其是复杂的位错反应都可极为简便地用相应的汤普森符号来表达。例如

(111) 面上柏氏矢量为 $\frac{a}{2}[\bar{1}10]$ 的全位错的分解, 可以简便地写为:

$$BC \rightarrow B\delta + \delta C. \quad (3.28)$$

b. 扩展位错 面心立方晶体中, 能量最低的全位错是处在 $\{111\}$ 面上的柏氏矢量为 $\frac{a}{2}\langle 110 \rangle$ 的单位位错。现考虑它沿 $\{111\}$ 面的滑移情况。

从第 2 章中已知, 面心立方晶体 $\{111\}$ 面是按 ABCABC... 顺序堆垛的。若单位位错 $b = \frac{a}{2}[\bar{1}10]$ 在切应力作用下沿



(111) $[\bar{1}10]$ 在 A 层原子面上滑移时, 图 3.41 面心立方晶体中 (111) 面上全位错 $\frac{a}{2}[\bar{1}10]$ 的分解则 B 层原子从 B_1 位置滑动到相邻的 B_2

位置, 需要越过 A 层原子的“高峰”, 这需要提供较高的能量 (见图 3.41)。但如果滑移分两步完成, 即先从 B_1 位置沿 A 原子间的“低谷”滑移到邻近的 C 位置, 即 $b_1 = \frac{1}{6}[\bar{1}2\bar{1}]$; 然后再由 C 滑移到另一个 B_2 位置, 即 $b_2 = \frac{1}{6}[\bar{2}11]$ 这种滑移比较容易。显然, 第一步当 B 层原子移到 C 位置时, 将在 (111) 面上导致堆垛顺序变化, 即由原来的 ABCABC... 正常堆垛顺序变为 ABCABC..., 而第二步从 C 位再移到 B 位置时, 则又恢复正常堆垛顺序。既然第一步滑移造成了层错, 因此, 层错区与正常区之间必然会形成两个不全位错。故 b_1 和 b_2 为肖克莱不全位错。也就是说, 一个全位错 b 分解为两个肖克莱不全位错 b_1 和 b_2 , 全位错的运动由两个不全位错的运动来完成, 即 $b = b_1 + b_2$ 。

这个位错反应从几何条件和能量条件判断均是可行的, 因为

$$\frac{a}{2}[\bar{1}10] \rightarrow \frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}] + \frac{a}{6}[\bar{2}11], \quad (3.29)$$

$$BC \rightarrow B\delta + \delta C,$$

$$\text{几何条件: } \frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}] + \frac{a}{6}[\bar{2}11] = \frac{a}{2}[\bar{1}10], \quad (3.30)$$

$$\text{能量条件: } b^2 = \frac{1}{2}a^2, b_1^2 + b_2^2 = \frac{a^2}{6} + \frac{a^2}{6} = \frac{1}{3}a^2,$$

故

$$b^2 > b_1^2 + b_2^2. \quad (3.31)$$

由于这两个不全位错位于同一滑移面上, 彼此同号且其柏氏矢量的夹角 θ 为 $60^\circ < \frac{\pi}{2}$, 故它们必然相互排斥并分开, 其间夹着一片堆垛层错区。通常把一个全位错分解为两个不全位

错,中间夹着一个堆垛层错的整个位错组态称为扩展位错,图 3.42 即为 $\frac{a}{2}[\bar{1}10]$ 扩展位错的示意图。

(1) 扩展位错的宽度。为了降低两个不全位错间的层错能,力求把两个不全位错的间距缩小,这相当于给予两个不全位错一个吸力,数值等于层错的表面张力 γ (即层错能)。而两个不全位错间的斥力则力图增加宽度,当斥力与吸力相平衡时,不全位错之间的距离一定,这个平衡距离便是扩展位错的宽度 d 。

从前面已知,两个平行不全位错之间的斥力为

$$f = \frac{Gb_1 \cdot b_2}{2\pi r},$$

式中 r 为两不全位错的间距。当层错的表面张力与不全位错的斥力达到平衡时,两不全位错的间距 r 即为扩展位错的宽度 d ,

$$\begin{aligned} \gamma = f &= \frac{Gb_1 \cdot b_2}{2\pi d}, \\ d &= \frac{Gb_1 \cdot b_2}{2\pi\gamma}. \end{aligned} \quad (3.32)$$

由此可见,扩展位错的宽度与晶体的单位面积层错能 γ 成反比,与切变模量 G 成正比。例如,铝的层错能(见表 3.2)很高,故扩展位错的宽度很窄(仅 1~2 个原子间距),实际上可认为铝中不会形成扩展位错;而奥氏体不锈钢,由于其层错能很低,扩展位错可宽达几十个原子间距。

(2) 扩展位错的束集。由于扩展位错的宽度主要取决于晶体的层错能,因此凡影响层错能的因素也必然影响扩展位错的宽度。当扩展位错的局部区域受到某种障碍时,扩展位错在外切应力作用下其宽度将会缩小,甚至重新收缩成原来的全位错,称为束集,如图 3.43 所示。束集可以看作位错扩展的反过程。

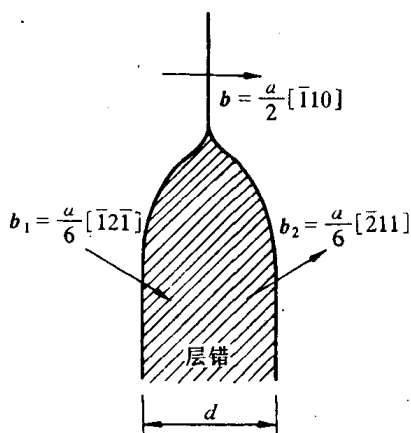


图 3.42 面心立方晶体中的扩展位错

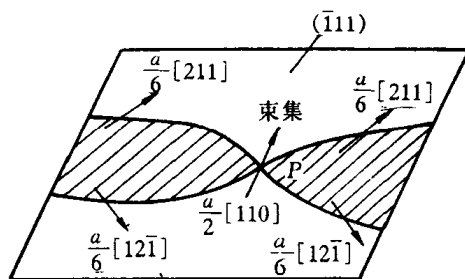


图 3.43 扩展位错在障碍处束集

(3) 扩展位错的交滑移。由于扩展位错只能在其所在的滑移面上运动,若要进行交滑移,扩展位错必须首先束集成全螺位错,然后再由该全位错交滑移到另一滑移面上,并在新的滑移面上重新分解为扩展位错,继续进行滑移。图 3.44 给出了面心立方晶体中 $\frac{a}{2}[\bar{1}10]$ 扩展位错的交滑移过程。

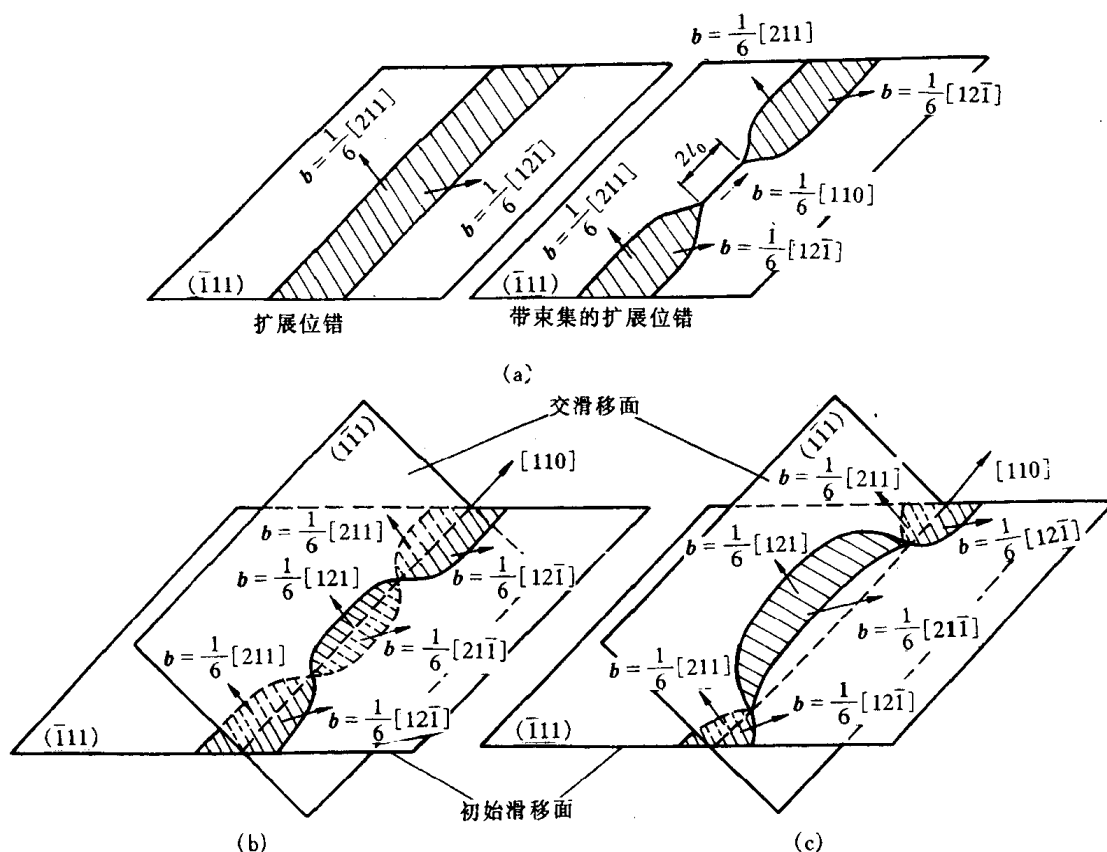


图 3.44 扩展位错的交滑移过程

显然,扩展位错的交滑移比全位错的交滑移要困难得多。层错能越低,扩展位错越宽,束集越困难,交滑移越不容易。

c. 位错网络 实际晶体中当存在几种柏氏矢量的位错时,有时会组成二维或三维的位错网络。图 3.45(a)面上有一组塞积的位错群(b_1)和 d 面上一个螺型位错(b_2)相截,两柏氏矢量的夹角为 120° ,相交吸引,由位错反应产生 b_3 的位错: $b_1 + b_2 \rightarrow b_3$ 。由于线张力的作用,在平衡条件下,位错线如图 3.45(c)所示,形成六方位错网络。

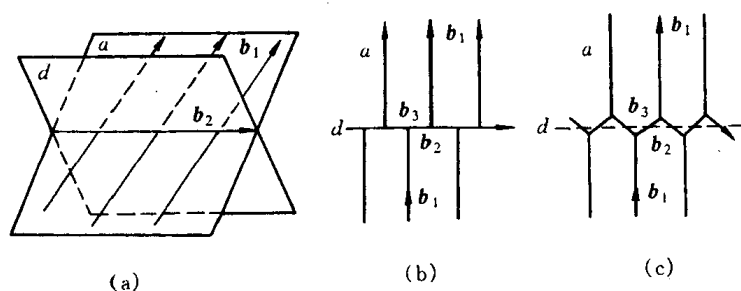


图 3.45 位错交截形成网络

d. 面角位错(Lomer-Cottrell 位错) 面角位错是 fcc 中除 Frank 位错外又一类固定位错。

如图 3.46(a)所示,在 (111) 和 $(11\bar{1})$ 面上分别有全位错 $\frac{a}{2}[10\bar{1}]$ 和 $\frac{a}{2}[011]$,它们在各自滑移面上分解为扩展位错:

$$\begin{cases} \frac{a}{2}[10\bar{1}] = \frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}] + \frac{a}{6}[11\bar{2}], \text{即 } CA = C\delta + \delta A, \\ \frac{a}{2}[011] = \frac{a}{6}[112] + \frac{a}{6}[\bar{1}21], \text{即 } DC = Da + \alpha C. \end{cases} \quad (3.33)$$

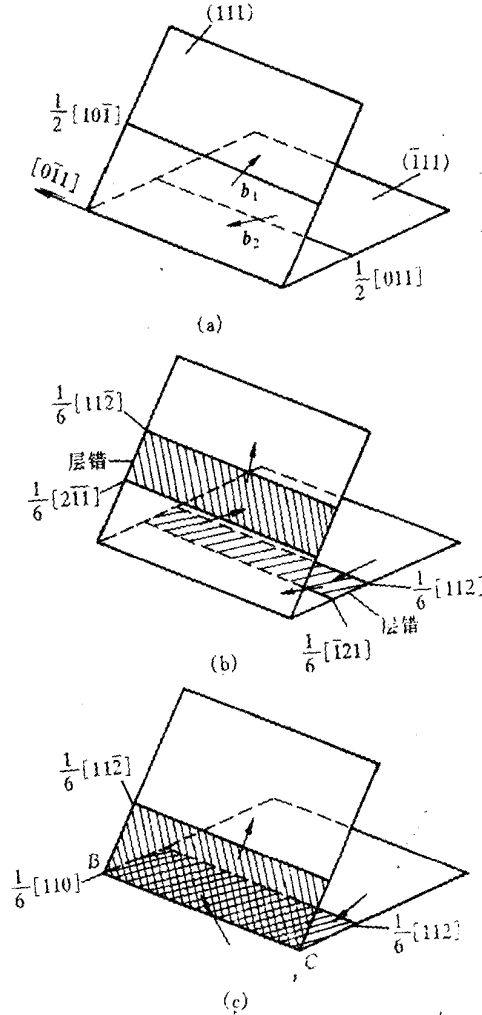


图 3.46 Lomer-Cottrell 位错的形成过程

该两扩展位错各在自己的滑移面上相向移动,当每个扩展位错中的一个不全位错达到滑移面的交截线 BC 时,就会通过位错反应,生成新的先导位错:

$$\frac{a}{6}[\bar{1}21] + \frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}] \rightarrow \frac{a}{6}[110], \quad \text{即 } \alpha C + C\delta \rightarrow \alpha\delta. \quad (3.34)$$

这个新位错 $\frac{a}{6}[110]$ 是纯刃型的,其柏氏矢量位于 (001) 面上,其滑移面是 (001) ,但 fcc 的滑移面应是 $\{111\}$,因此,这个位错是固定位错,又称压杆位错。不仅如此,它还带着两片分别位于 (111) 和 (111) 面上的层错区,以及 $\frac{a}{6}[112]$ 和 $\frac{a}{6}[\bar{1}12]$ 两个不全位错。这种形成于两个 $\{111\}$ 面之间的面角上,由三个不全位错和两片层错所构成的位错组态称为“Lomer-cottrell 位错”,简称面角位错。它对面心立方晶体的加工硬化可起重大作用。

6. 其他晶体中的位错

a. 体心立方晶体的位错 前已指出,体心立方晶体的单位位错为 $\frac{a}{2}\langle 111 \rangle$,其滑移方向为 $\langle 111 \rangle$ 方向,但体心立方的滑移面则是不确定的,通常可能的滑移面有 $\{110\}$, $\{112\}$ 和 $\{123\}$,它随成分、温度及形变速度而异。由于滑移面很多,因而常由于交滑移而使滑移线呈波纹形。体心立方易发生交滑移的事实说明它的层错能很高,因而它不易出现扩展位错(或层错宽度极窄)。实际上,迄今为止也没有在电子显微镜中直接观察到过 bcc 的扩展位错和层错,因而对全位错的分解只是几种可能的推测。然而值得注意的是 bcc 的位错在某一方向运动所需的切应力与同一滑移面上的位错往相反方向运动所需的切应力不相同,即它滑移的不对称性,此现象是不能用全位错的运动来解释的。

最近的理论分析表明, $\frac{a}{2}\langle 111 \rangle$ 螺位错核心可在几个柏氏矢量大小的范围内展宽,从而使它的运动受到限制。用计算机模拟求得的 α -Fe 中 $\frac{1}{2}[111]$ 螺位错核心的位移场如图 3.47 所示,可见螺位错平行三重对称轴是其一个显著的特点。

b. 密排六方晶体的位错 对 hcp,最短的点阵矢量是沿 $\langle 1120 \rangle$,次短的点阵矢量为 $\langle 0001 \rangle$,因此它的单位位错为 $\frac{a}{3}\langle 1120 \rangle$, $c\langle 0001 \rangle$,其外还有 $\frac{1}{3}\langle 1123 \rangle$ 等;而滑移面与轴比有关,当 $c/a \geq 1.633$ 时,滑移面为 (0001) ,当 $c/a < 1.633$ 时,滑移面将变为 $\{10\bar{1}0\}$ 或斜面 $\{10\bar{1}1\}$ 。

对于层错能小的 Co, Zn 和 Cd 等晶体曾观察到柏氏矢量为 $\frac{1}{3}\langle 1120 \rangle$ 的位错在基面上按下列反应分解:

$$\frac{1}{3}[11\bar{2}0] \rightarrow \frac{1}{3}[10\bar{1}0] + \frac{1}{3}[01\bar{1}0] \quad (3.35)$$

右边两项为肖克莱不全位错的柏氏矢量,它们之间存在一片层错,构成扩展位错,如图 3.48 所示。

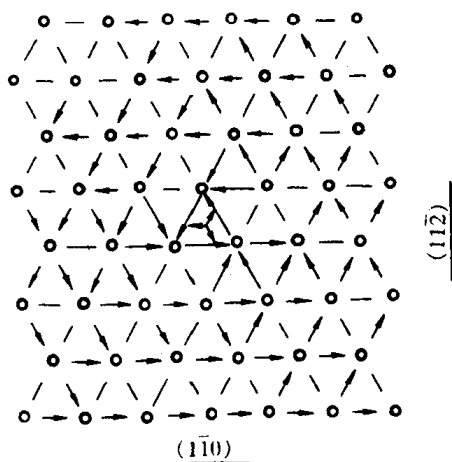


图 3.47 α -Fe 体心立方晶体中

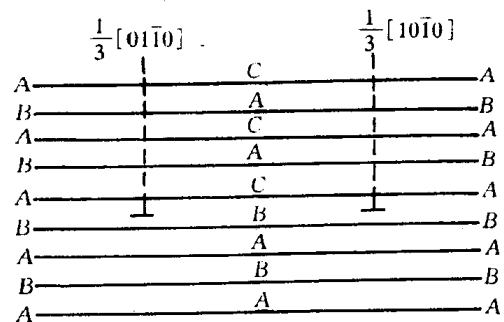


图 3.48 密排六方晶体中

c. NaCl 晶体的位错 NaCl 是一典型的离子晶体(见图 2.52),它实际上是面心立方点阵,每个阵点对应一对 Na^+ 和 Cl^- 离子。

NaCl 晶体的滑移系是 $\{110\} \langle \bar{1}10 \rangle$, 对最密排面 $\{100\}$, 由于正、负离子成对跨过滑移面, 静电作用很强, 一般不能滑移。

NaCl 晶体中单位位错的柏氏矢量 $b = \frac{a}{2} \langle \bar{1}10 \rangle$, 即连结相邻同类离子的最短距离。图 3.49 为 $(110)[\bar{1}10]$ 滑移系上的刃位错, 可见它有两个多余半原子面, 这样晶体中在电荷分布上无错排, 仍是中性的, 但在晶体表面位错露头处会带电荷, 或正或负, 视何种电荷暴露在晶体的表面上(见图 3.50)。

d. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体的位错 刚玉 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 的结构属三方晶系(见图 2.58)。从堆垛角度看, O^{2-} 近似作六方最密排, Al^{3+} 配列在八面体空隙上, 且只填满这种空隙的 $2/3$ 。图 3.51 为 (0001) 面上的离子排列及位错反应示意图。从能量降低角度看 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶体的单位位错 $b_0 = \frac{1}{3} \langle \bar{1}120 \rangle$ 可以分解成两个柏氏矢量 $b_1 = \frac{1}{3} \langle 10\bar{1}0 \rangle$ 的不全位错, 即

$$\frac{1}{3}[\bar{1}120] \rightarrow \frac{1}{3}[10\bar{1}0] + \frac{1}{3}[01\bar{1}0] \quad (3.36)$$

从图中还可看出, 柏氏矢量 $b_1 = \frac{1}{3} \langle 10\bar{1}0 \rangle$ 是 Al_2O_3 晶体中 O^{2-} 离子点阵晶格方向单位矢量。因此产生 b_1 位错并不引起 O^{2-} 离子堆垛顺序的变化, 但却引起 Al^{3+} 离子堆垛顺序的变化, 故两个 b_1 之间就产生堆垛层错。所以, 上述反应也即为扩展位错 b_0 的分解。

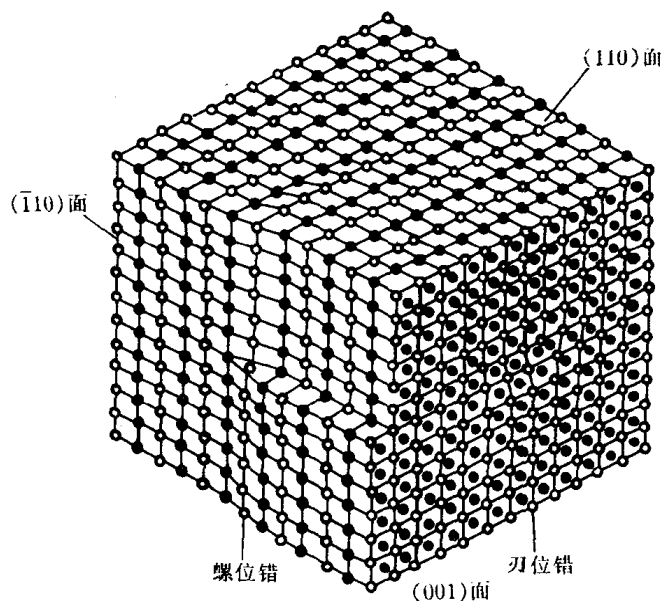


图 3.49 NaCl 晶体中的位错

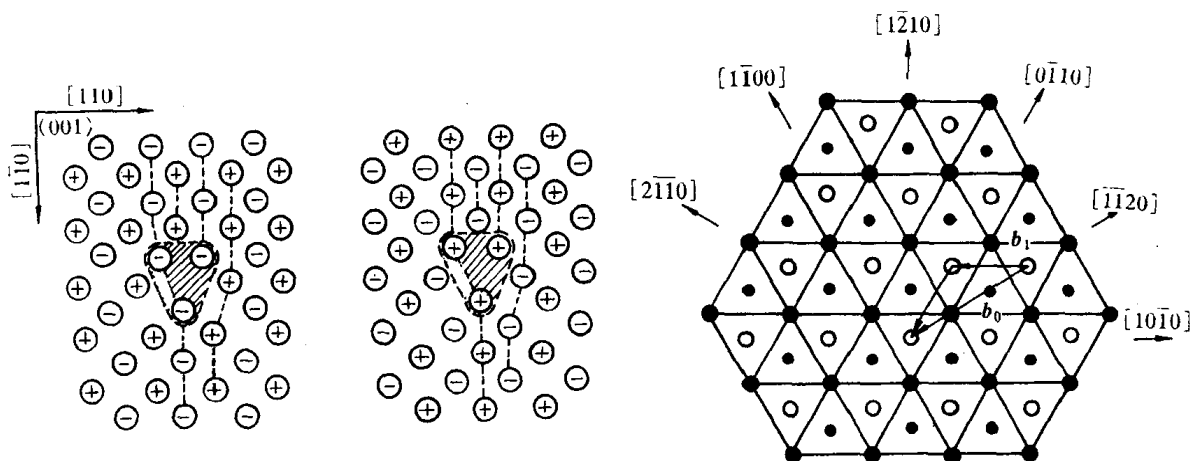


图 3.50 NaCl 中带电的位错

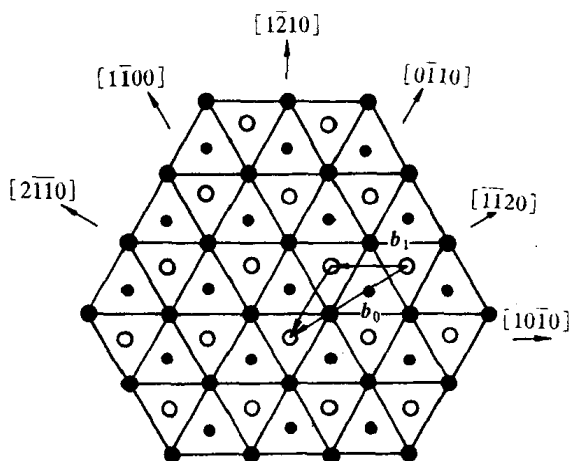


图 3.51 Al_2O_3 (0001) 面上的离子排列

e. 金刚石型晶体的位错 金刚石型晶体(如金刚石、硅和锗等)为共价晶体,属复杂立方晶体结构,可视为两个面心立方晶胞沿体对角线相对位移 $1/4$ 长度穿插而成(见图 2.70)。

金刚石结构中,原子密排面仍为 $\{111\}$ 面,其堆垛次序为 $AaBbCcAaBbCc\cdots$ 如图 3.52 所示。同名面,如 A 与 a 在 $\{111\}$ 面上的投影位置互相重合,如果把一对同名面用一个字母表示,则 $\{111\}$ 面的堆垛次序可以简化为 $ABCABC\cdots$ 。

金刚石结构中滑移面为密排面 $\{111\}$,全位错的柏氏矢量为 $\frac{1}{2}\langle 110 \rangle$,由于共价键的方向性强,使得沿 $\langle 110 \rangle$ 方向有较低的位错中心能量,位错趋向于沿 $\langle 110 \rangle$ 方向排列,因此,多数情况下它们是纯螺型位错或 60° 位错,如图 3.53 所示。由于点阵阻力大,位错很难运动。当层错能较低时, $\{111\}$ 面上的全位错也能分解成扩展位错。

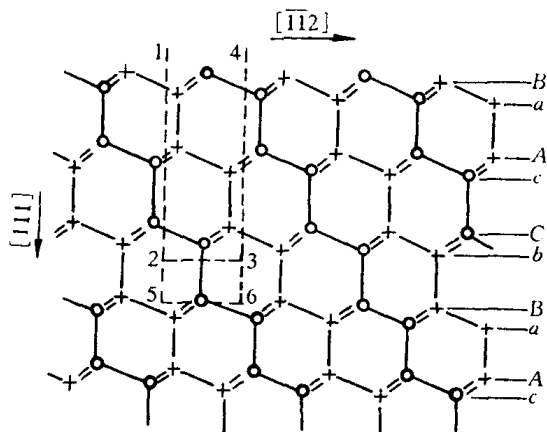


图 3.52 金刚石结构垂直于 (110) 面的投影
○—代表纸面上原子 + —代表纸面下一层的原子
(111)面垂直于纸面,呈水平迹线

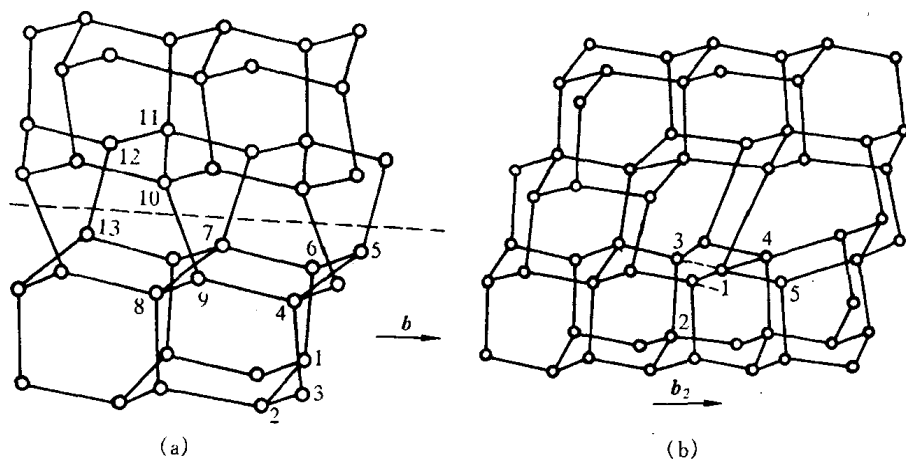


图 3.53 金刚石晶体中的位错
(a) 纯螺位错 (b) 60° 位错 b_2

f. 高分子晶体中的位错 如前所述,细长、柔软而结构复杂的高分子链很难形成完善的晶体。事实上即使在很理想的条件下生成的单晶体或伸直链晶体也不可避免地存在许多晶体缺陷,如图 3.54(a)所示。为在结晶中存在分子末端时,晶体中存在的细长空洞,它可视为两个边缘位错的交会。当与这个空洞相邻的分子移向空洞时,空洞的位置就发生移动,由于相邻分子依次移动,就形成了图 3.54(b)所示的一对螺旋位错,并有可能形成嵌镶块结构。

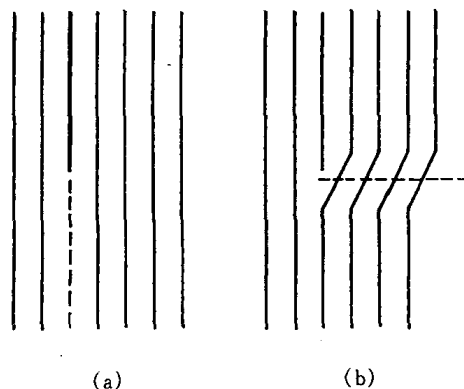


图 3.54 因结晶内的分子末端而引起的晶格缺陷

Holland V.F. 在聚乙烯的单晶中不仅观察到边缘位

错,而且还观察到网状位错,并发现它是螺型位错。

3.3 表面及界面

严格来说,界面包括外表面(自由表面)和内界面。表面是指固体材料与气体或液体的分界面,它与摩擦、磨损、氧化、腐蚀、偏折、催化、吸附现象,以及光学、微电子学等均密切相关;而内界面可分为晶粒边界和晶内的亚晶界、孪晶界、层错及相界面等。

界面通常包含几个原子层厚的区域,该区域内的原子排列甚至化学成分往往不同于晶体内部,又因它系二维结构分布,故也称为晶体的面缺陷。界面的存在对晶体的力学、物理和化学等性能产生重要的影响。

3.3.1 外表面

在晶体表面上,原子排列情况与晶内不同。这里,每个原子只是部分地被其他原子包围着,它的相邻原子数比晶体内部少。另外,由于成分偏聚和表面吸附作用往往导致表面成分与体内不一。这些均将导致表面层原子间结合键与晶体内部并不相等。故表面原子就会偏离其正常的平衡位置,并影响到邻近的几层原子,造成表层的点阵畸变,使它们的能量比内部原子高,这几层高能量的原子层称为表面。晶体表面单位面积自由能的增加称为表面能 $\gamma(\text{J}/\text{m}^2)$ 。表面能也可理解为产生单位面积新表面所作的功:

$$\gamma = \frac{dW}{dS}, \tag{3.37}$$

式中 dW 为产生 dS 表面所作的功。表面能也可以单位长度上的表面张力(N/m)表示。

由于表面是一个原子排列的终止面,另一侧无固体中原子的键合如同被割断,故其表面能可用形成单位新表面所割断的结合键数目来近似表达:

$$\gamma = \left[\frac{\text{被割断的结合键数目}}{\text{形成单位新表面}} \right] \times \left[\frac{\text{能量}}{\text{每个键}} \right]。 \tag{3.38}$$

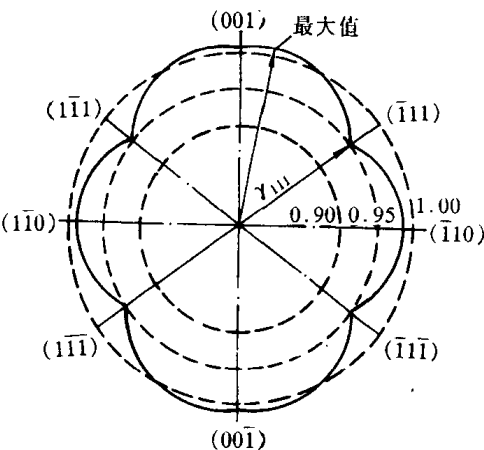


图 3.55 金在 1030℃ 于氢气氛中的表面能的极图(以 γ_{100} 为 1.000)

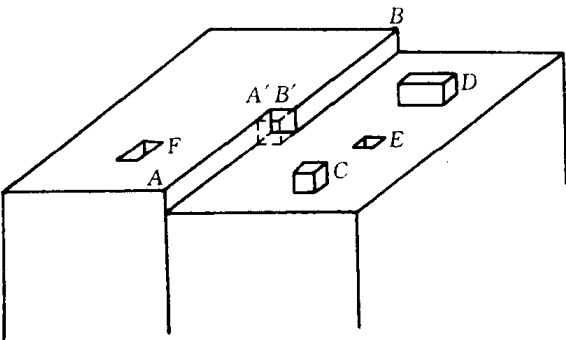


图 3.56 一个低指数晶面,表示具有扭折 $A'B'$ 的台阶 AB ,单和双吸附原子 C 和 D ,单和双空位 E 和 F

表面能与晶体表面原子排列致密程度有关,原子密排的表面具有最小的表面能。若以原子密排面作表面时,晶体的能量最低,最稳定,所以自由晶体暴露在外的表面通常是低表面能的原子密排晶面。图 3.55 为 fcc 的 Au 晶体表面能的极图。图中径向矢量为垂直于该矢量的晶体表面上表面张力的大小。由图可知,原子密排面 $\{111\}$ 具有最小的表面能。如果晶体的外表面与密排面成一定角度,为了保持低能量的表面状态,晶体的外表面大都呈台阶状(见图 3.56),台阶的平面是低表面能晶面,台阶密度取决于表面和低能面的交角。晶体表面原子的较高能量状态及其所具有的残余结合键,将使外来原子易于被表面吸附,并引起表面能的降低。此外,台阶状的晶体表面也为原子的表面扩散,以及表面吸附现象提供一定条件。

表面能除了与晶体表面原子排列致密程度有关外,还与晶体表面曲率有关。当其他条件相同时,曲率愈大,表面能也愈大。表面能的这些性质,对晶体的生长、固态相变中新相形成都起着重要作用。

3.3.2 晶界和亚晶界

多数晶体物质是由许多晶粒所组成,属于同一固相但位向不同的晶粒之间的界面称为晶界,它是一种内界面;而每个晶粒有时又由若干个位向稍有差异的亚晶粒所组成,相邻亚晶粒间的界面称为亚晶界。晶粒的平均直径通常在 $0.015 \sim 0.25\text{mm}$ 范围内,而亚晶粒的平均直径则通常为 0.001mm 数量级。

为了描述晶界和亚晶界的几何性质,需说明晶界的取向及其两侧晶粒的相对位向。二维点阵中晶界的几何关系可用图 3.57 来描述,即晶界位置可用两个晶粒的位向差 θ 和晶界相对

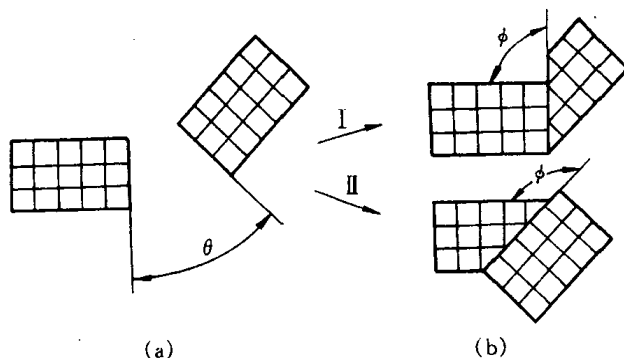


图 3.57 二维平面点阵中的晶界

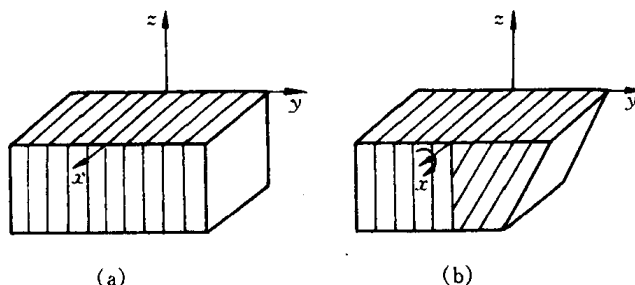


图 3.58 三维点阵中的晶界

于一个点阵某一平面的夹角 ϕ 来确定。而三维点阵的晶界几何关系应由五个位向角度确定。

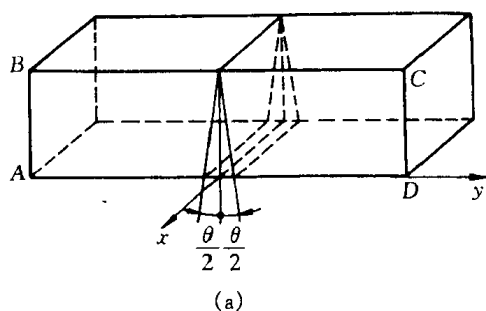
设想将图 3.58(a)所示晶体沿 x - z 平面切开,然后让右侧晶体绕 x 轴旋转,这样就会使两个晶体之间产生位向差。同样,右侧晶体还可以绕 y 或 z 轴旋转。因此,为了确定两个晶体之间的位向,必须给定三个角度。现在再来考虑位向差一定的两个晶体之间的界面。如图 3.58(b)所示,若在 x - z 平面有一个界面,将这个界面绕 x 轴或 z 轴旋转,可以改变界面的位置;但绕 y 轴旋转时,界面的位置不变。显然,为了确定界面本身的位向,还需要确定两个角度。这就是说,一般空间点阵中的晶界具有五个自由度。

根据相邻晶粒之间位向差 θ 角的大小不同可将晶界分为两类:① 小角度晶界——相邻晶粒的位向差小于 10° 晶界;亚晶界均属小角度晶界,一般小于 2° ;② 大角度晶界——相邻晶粒的位向差大于 10° 晶界,多晶体中 90% 以上的晶界属于此类。

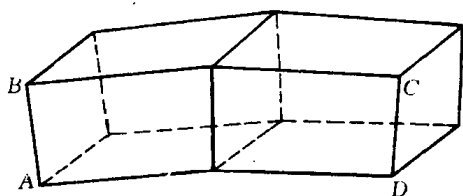
1. 小角度晶界的结构

按照相邻亚晶粒之间位向差的型式不同,可将小角度晶界分为倾斜晶界、扭转晶界和重合晶界等。它们的结构可用相应的模型来描述。

a. 对称倾斜晶界 对称倾斜晶界可看作把晶界两侧晶体互相倾斜的结果(见图 3.59)。由于相邻两晶粒的位向差 θ 角很小,其晶界可看成是由一系列平行的刃型位错所构成(见图 3.60),位错的间距 D 与柏氏矢量 b 之间的关系为:



(a)



(b)

图 3.59 对称倾斜晶界的形成

(a) 倾侧前 (b) 倾侧后

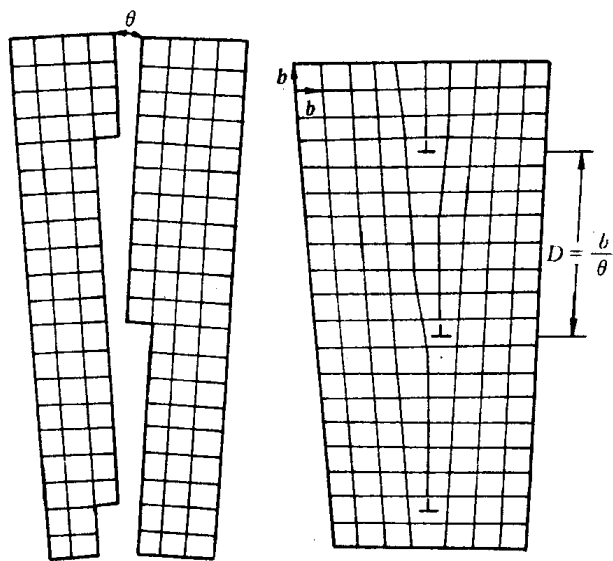


图 3.60 倾侧晶界

$$D = \frac{b}{2\sin \frac{\theta}{2}} \quad (3.39)$$

当 θ 很小时, $\frac{b}{D} \approx \theta$ 。

b. 不对称倾斜晶界 如果倾斜晶界的界面绕 x 轴转了一角度 ϕ ,如图 3.61 所示,则此时两晶粒之间的位向差仍为 θ 角,但此时晶界的界面对于两个晶粒是不对称的,因此,称为不对称倾斜晶界。它有两个自由度 θ 和 ϕ 。该晶界结构可看成由两组柏氏矢量相互垂直的刃位错

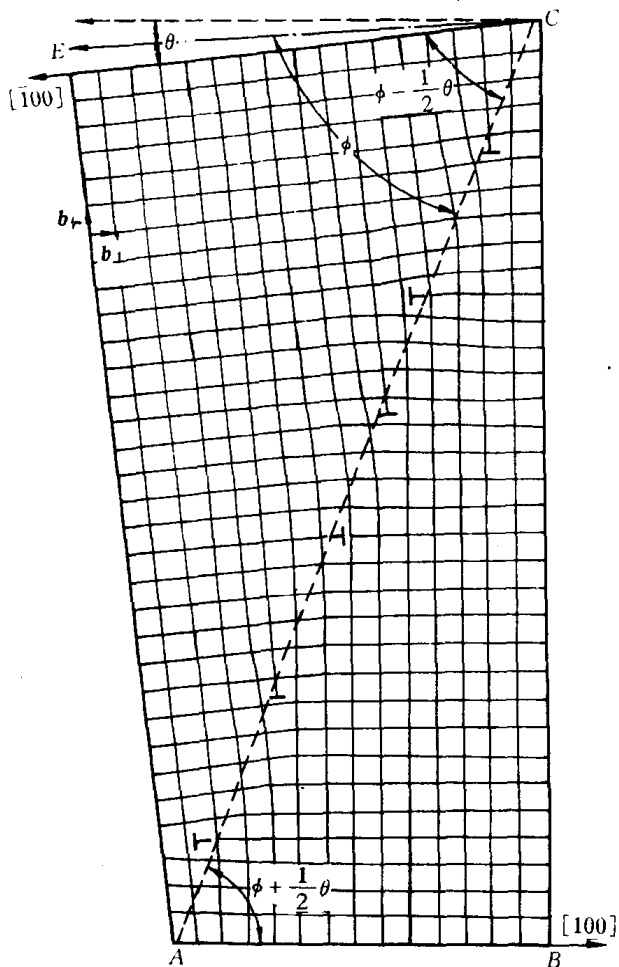


图 3.61 不对称倾斜晶界

$b_{\perp}b_{\parallel}$ 交错排列而构成的。两组刃型位错各自的间距 D_{\perp} 和 D_{\parallel} 可根据几何关系分别求得,即

$$D_{\perp} = \frac{b_{\perp}}{\theta \sin \phi}, \quad D_{\parallel} = \frac{b_{\parallel}}{\theta \cos \phi} \quad (3.40)$$

c. 扭转晶界 扭转晶界是小角度晶界的又一种类型。它可看成是两部分晶体绕某一轴在一个共同的晶面上相对扭转一个 θ 角所构成的,扭转轴垂直于这一共同的晶面,如图 3.62 所示。它的自由度为 1。

该晶界的结构可看成是由互相交叉的螺型位错所组成,如图 3.63 所示。

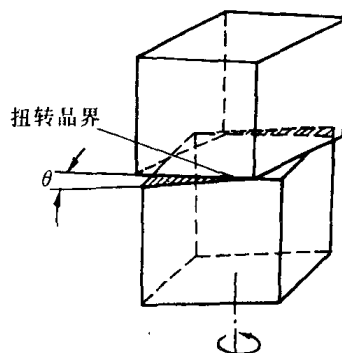


图 3.62 扭转晶界的形成过程

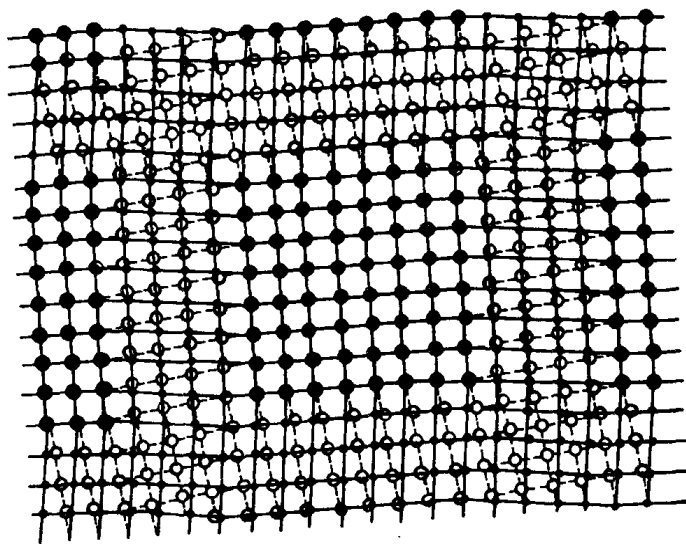


图 3.63 扭转晶界位错模型

纯扭转晶界和倾斜晶界均是小角度晶界的简单情况,两者不同之处在于倾斜晶界形成时,转轴在晶界内;而扭转晶界的转轴则垂直于晶界。在一般情况下,小角度晶界都可看成是两部分晶体绕某一轴旋转一角度而形成的,只不过其转轴既不平行于晶界也不垂直于晶界。对这样的任意小角度晶界,可看作是由一系列刃位错、螺位错或混合位错的网络所构成,这已被实验所证实。

2. 大角度晶界的结构

多晶体材料中各晶粒之间的晶界通常为大角度晶界。大角度晶界的结构较复杂,其中原子排列较不规则,不能用位错模型来描述。对于大角度晶界的结构了解远不如小角度晶界清楚,有人认为大角度晶界的结构接近于图 3.64 所示的模型。图中表明取向不同的相邻晶粒的界面不是光滑的曲面,而是由不规则的台阶组成的。分界面上既包含有同时属于两晶粒的原子 D ,也包含有不属于任一晶粒的原子 A ;既包含有压缩区 B ,也包含有扩张区 C 。这是由于晶界上的原子同时受到位向不同的两个晶粒中原子的作用所致。总之,大角度晶界上原子排列比较紊乱,但也存在一些比较整齐的区域。因此,晶界可看成坏区与好区交替相间组合而成。随着位向差 θ 的增大,坏区的面积将相应增加。纯金属中大角度晶界的宽度不超过 3 个原子间距。

近年来,有人应用场离子显微镜研究晶界,提出了大角度晶界的“重合位置点阵”模型,并得到实验证实。如图 3.65 所示,在二维正方点阵中,当两个相邻晶粒的位向差为 37° 时(相当于晶粒 2 相对晶粒 1 绕某固定轴旋转了 37°),若设想两晶粒的点阵彼此通过晶界向对方延伸,则其中一些原子将出现有规律的相互重合。由这些原子重合位置所组成比原来晶体点阵大的新点阵,通常称为重合位置点阵。由于在上述具体图例中,每 5 个原子即有一个是重合位置,故重合位置点阵密度为 $1/5$ 或称为 $1/5$ 重合位置点阵。显然,由于晶体结构及所选旋转轴与转动角度的不同,可以出现不同重合位置密度的重合点阵。表 3.3 列出了立方晶系金属中重要的重合位置点阵。

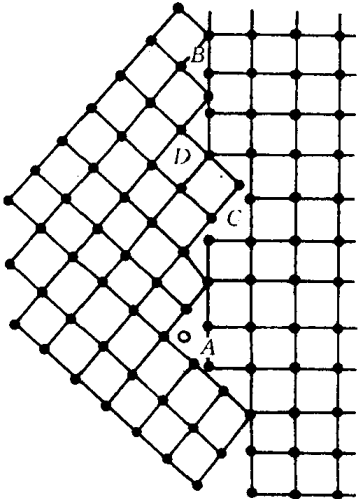


图 3.64 大角度晶界模型

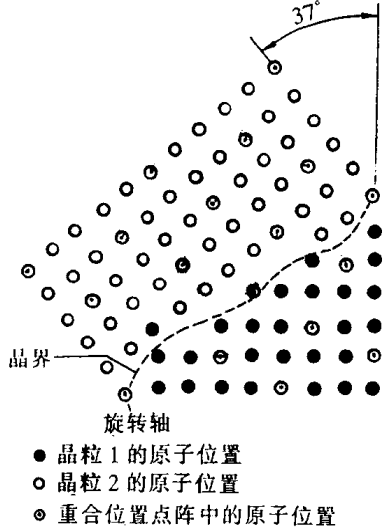


图 3.65 当两相邻晶位向差为 37° 时,存在的 $1/5$ 重合位置点阵

根据该模型,在大角度晶界结构中将存在一定数量重合点阵的原子。显然,晶界上重合位置愈多,即晶界上愈多的原子为两个晶粒所共有,原子排列的畸变程度愈小,则晶界能也相应愈低。然而从表 3.3 得知,不同晶体结构具有重合点阵的特殊位向是有限的。所以,重合位置点阵模型尚不能解释两晶粒处于任意位向差的晶界结构。

表 3.3 立方晶系金属中重要的重合位置点阵

晶体结构	旋转轴	转动角度 $\angle(^{\circ})$	重合位置密度
体心立方	[100]	36.9	1/5
	[110]	70.5	1/3
	[110]	38.9	1/9
	[110]	50.5	1/11
	[111]	60.0	1/3
	[111]	38.2	1/7
面心立方	[100]	36.9	1/5
	[110]	38.9	1/9
	[111]	60.0	1/7
	[111]	38.2	1/7

总之,对于大角度晶界的结构还正在继续研究和讨论中。

3. 晶界能

由于晶界上的原子排列是不规则的,有畸变,从而使系统的自由能增高。晶界能定义为形成单位面积界面时,系统的自由能变化 $\left(\frac{dF}{dA}\right)$,它等于界面区单位面积的能量减去无界面时该区单位面积的能量。

小角度晶界的能量主要来自位错能量(形成位错的能量和将位错排成有关组态所作的功),而位错密度又决定于晶粒间的位向差,所以,小角度晶界能 γ 也和位向差 θ 有关:

$$\gamma = \gamma_0 \theta (A - \ln \theta), \quad (3.41)$$

式中 $\gamma_0 = \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)}$ 为常数,取决于材料的切变模量 G 、泊桑比 ν 和柏氏矢量 b ; A 为积分常数,取决于位错中心的原子错排能。由上式可知,小角度晶界的晶界能是随位向差增加而增大(见图 3.66)。但注意,该公式只适用于小角度晶界,而对大角度晶界不适用。

实际上,多晶体的晶界一般为大角度晶界,各晶粒的位向差大多在 $30^{\circ} \sim 40^{\circ}$ 左右,实验测出各种金属大角度晶界能约在 $0.25 \sim 1.0 \text{ J/m}^2$ 范围内,与晶粒之间的位向差无关,大体上为定值,如图 3.66 所示。

晶界能可以界面张力的形式来表现,且可以通过界面交角的测定求出它的相对值。图 3.67所示为当 3 个晶粒相遇时,它们两两相交于一界面,3 个界面相交于 1 个三叉界棱。在达到平衡状态时, O 点处的界面张力 $\gamma_{1-2}, \gamma_{2-3}, \gamma_{3-1}$ 必须达到力学平衡,即其矢量和为零,故

$$\gamma_{1-2} + \gamma_{2-3} \cos \varphi_2 + \gamma_{3-1} \cos \varphi_1 = 0$$

$$\text{或} \quad \frac{\gamma_{1-2}}{\sin \varphi_3} = \frac{\gamma_{2-3}}{\sin \varphi_1} = \frac{\gamma_{3-1}}{\sin \varphi_2} \quad (3.42)$$

因此,若取其中某一晶界能作为基准,则通过测量 φ 角即可求得其他晶界的相对能量。

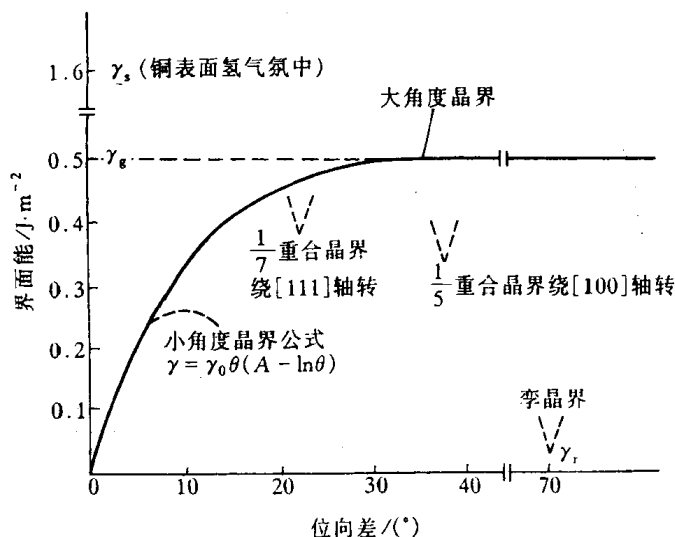


图 3.66 铜的不同类型界面的界面能

在平衡状态下,三叉晶界的各面角均趋向于最稳定的 120° ,此时,各晶粒之间的晶界能基本相等。

4. 晶界的特性

(1) 晶界处点阵畸变大,存在着晶界能。因此,晶粒的长大和晶界的平直化都能减少晶界面积,从而降低晶界的总能量,这是一个自发过程。然而晶粒的长大和晶界的平直化均需通过原子的扩散来实现,因此,随着温度升高和保温时间的增长,均有利于这两过程的进行。

(2) 晶界处原子排列不规则,因此在常温下晶界的存在会对位错的运动起阻碍作用,致使塑性变形抗力提高,宏观表现为晶界较晶内具有较高的强度和硬度。晶粒愈细,材料的强度愈高,这就是细晶强化;而高温下则相反,因高温下晶界存在一定的粘滞性,易使相邻晶粒产生相对滑动。

(3) 晶界处原子偏离平衡位置,具有较高的动能,并且晶界处存在较多的缺陷如空穴、杂质原子和位错等,故晶界处原子的扩散速度比在晶内快得多。

(4) 在固态相变过程中,由于晶界能量较高且原子活动能力较大,所以新相易于在晶界处优先形核。显然,原始晶粒愈细,晶界愈多,则新相形核率也相应愈高。

(5) 由于成分偏析和内吸附现象,特别是晶界富集杂质原子情况下,往往晶界熔点较低,故在加热过程中,因温度过高将引起晶界熔化和氧化,导致“过热”现象产生。

(6) 由于晶界能量较高、原子处于不稳定状态,以及晶界富集杂质原子的缘故,与晶内相比,晶界的腐蚀速度一般较快。这就是用腐蚀剂显示全相样品组织的依据,也是某些金属材料在使用中发生晶间腐蚀破坏的原因。

3.3.3 孪晶界

孪晶是指两个晶体(或一个晶体的两部分)沿一个公共晶面构成镜面对称的位向关系,这

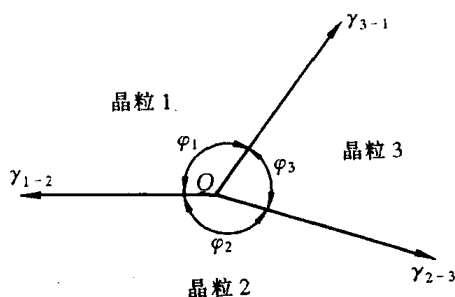


图 3.67 三个晶界相交于一直线
(垂直于图面)

两个晶体就称为“孪晶”，此公共晶面就称孪晶面。

孪晶界可分为两类，即共格孪晶界和非共格孪晶界，如图 3.68 所示。

共格孪晶界就是孪晶面(见图 3.68(a))。在孪晶面上的原子同时位于两个晶体点阵的结点上，为两个晶体所共有，属于自然地完全匹配是无畸变的完全共格晶面，因此它的界面能很低(约为普通晶界界面能的 $1/10$)，很稳定，在显微镜下呈直线，这种孪晶界较为常见。

如果孪晶界相对于孪晶面旋转一角度，即可得到另一种孪晶界——非共格孪晶界(见图 3.68(b))。此时，孪晶界上只有部分原子为两部分晶体所共有，因而原子错排较严重，这种孪晶界的能量相对较高，约为普通晶界的 $1/2$ 。

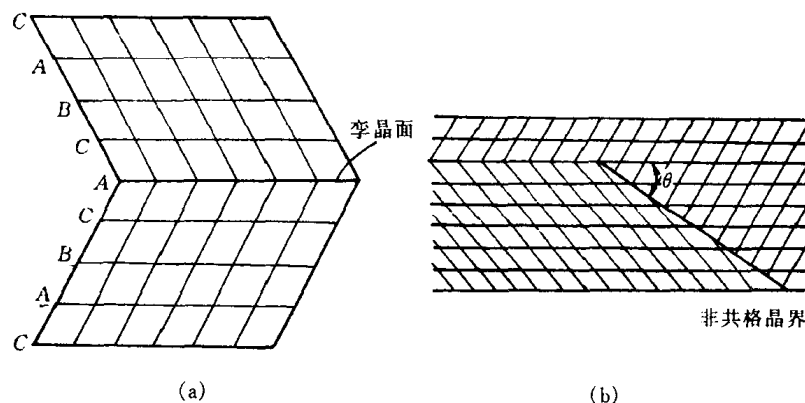


图 3.68 (a) 面心立方晶体的孪晶关系和(b) 非共格孪晶界

孪晶的形成与堆垛层错有密切关系。例如，面心立方晶体是以 $\{111\}$ 面按 ABCABC… 的顺序堆垛而成的，可用 $\triangle\triangle\triangle\triangle\triangle\triangle\cdots$ 表示。如果从某一层始，其堆垛顺序发生颠倒，就成为 ABCACBACBA…，即 $\triangle\triangle\triangle\nabla\nabla\nabla\nabla\cdots$ ，则上下两部分晶体就构成了镜面对称的孪晶关系(图 3.68(a))。可以看出…CAC 处相当于堆垛层错，接着就按倒过来的顺序堆垛，仍属正常的 fcc 堆垛顺序，但与出现层错之前的那部分晶体顺序正好相反，故形成了对称关系。

依孪晶形成原因的不同，可分为“形变孪晶”、“生长孪晶”和“退火孪晶”等。正因为孪晶与层错密切相关，一般层错能高的晶体不易产生孪晶。

3.3.4 相界

具有不同结构的两相之间的分界面称为“相界”。

按结构特点，相界面可分为共格相界、半共格相界和非共格相界三种类型。

1. 共格相界

所谓“共格”是指界面上的原子同时位于两相晶格的结点上，即两相的晶格是彼此衔接的，界面上的原子为两者共有。如图 3.69(a)所示是一种无畸变的具有完全共格的相界，其界面能很低。但是理想的完全共格界面，只有在孪晶界，且孪晶界即为孪晶面时才可能存在。对相界而言，其两侧为两个不同的相，即使两个相的晶体结构相同，其点阵常数也不可能相等，因此在形成共格界面时，必然在相界附近产生一定的弹性畸变，晶面间距较小者发生伸长，较大者产生压缩(见图 3.69(b))，以互相协调，使界面上原子达到匹配。显然，这种共格相界的能量

相对于具有完善共格关系的界面(如孪晶界)的能量要高。

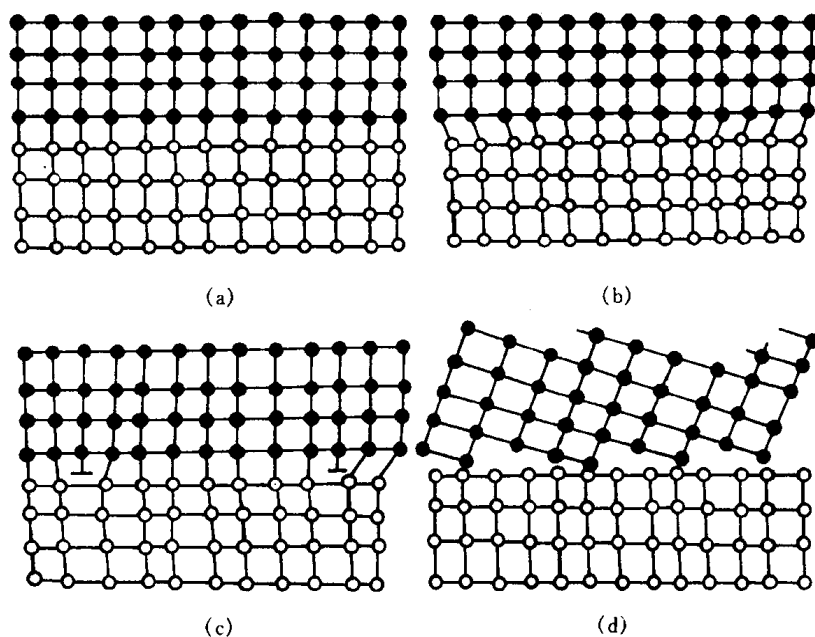


图 3.69 各种形式的相界

(a) 具有完善共格关系的相界 (b) 具有弹性畸变的共格相界
(c) 半共格相界 (d) 非共格相界

2. 半共格相界

若两相邻晶体在相界面处的晶面间距相差较大,则在相界面上不可能做到完全的一一对应,于是在界面上将产生一些位错(见图 3.69(c)),以降低界面的弹性应变能,这时界面上两相原子部分地保持匹配,这样的界面称为半共格界面或部分共格界面。

半共格相界上位错间距取决于相界面处两相匹配晶面的错配度。错配度 δ 定义为

$$\delta = \frac{a_\alpha - a_\beta}{a_\alpha}, \quad (3.43)$$

式中 a_α 和 a_β 分别表示相界面两侧的 α 相和 β 相的点阵常数,且 $a_\alpha > a_\beta$ 。由此可求得位错间距 D 为

$$D = a_\beta / \delta. \quad (3.44)$$

当 δ 很小时, D 很大, α 和 β 相在相界面上趋于共格,即成为共格相界;当 δ 很大时, D 很小, α 和 β 相在相界面上完全失配,即成为非共格相界。

3. 非共格相界

当两相在相界面处的原子排列相差很大时,即 δ 很大时,只能形成非共格界面(见图 3.69(d))。这种相界与大角度晶界相似,可看成是由原子不规则排列的很薄的过渡层构成。

相界能也可采用类似于测晶界能的方法来测量。从理论上讲,相界能包括两部分,即弹性畸变能和化学交互作用能。弹性畸变能大小取决于错配度 δ 的大小;而化学交互作用能取决于界面上原子与周围原子的化学键结合状况。相界面结构不同,这两部分能量所占的比例

不同。如对共格相界,由于界面上原子保持着匹配关系,故界面上原子结合键数目不变,因此这里应变能是主要的;而对于非共格相界,由于界面上原子的化学键数目和强度与晶内相比发生了很大变化,故其界面能以化学能为主,而且总的界面能较高。从相界能的角度来看,从共格至半共格到非共格依次递增。

第 4 章 固体中原子及分子的运动

物质的迁移可通过对流和扩散两种方式进行。在气体和液体中物质的迁移一般是通过对流和扩散来实现的。但在固体中不发生对流,扩散是唯一的物质迁移方式,其原子或分子由于热运动不断地从一个位置迁移到另一个位置。扩散是固体材料中的一个重要现象,诸如金属铸件的凝固及均匀化退火,冷变形金属的回复和再结晶,陶瓷或粉末冶金烧结,材料的固态相变,高温蠕变,以及各种表面处理等等,都与扩散密切相关。要深入地了解和控制这些过程,就必须先掌握有关扩散的基本规律。研究扩散一般有两种方法:①表象理论——根据所测量的参数描述物质传输的速率和数量等;②原子理论——扩散过程中原子是如何迁移的。本章主要讨论固体材料中扩散的一般规律、扩散的影响因素和扩散机制等内容。

固体材料涉及金属、陶瓷和高分子化合物三类;金属中的原子结合是以金属键方式;陶瓷中的原子结合主要是以离子键结合方式为主;而高分子化合物中的原子结合方式是共价键或氢键结合,并形成长链结构,这就导致了三种类型固体中原子或分子扩散的方式不同,描述它们各自运动方式的特征也是本章的主要目的之一。

4.1 表象理论

4.1.1 菲克第一定律

当固体中存在着成分差异时,原子将从浓度高处向浓度低处扩散。如何描述原子的迁移速率,阿道夫·菲克(Adolf Fick)对此进行了研究,并在 1855 年就得出:扩散中原子的通量与质量浓度梯度成正比,即

$$J = -D \frac{d\rho}{dx} \quad (4.1)$$

该方程称为菲克第一定律或扩散第一定律。式中, J 为扩散通量,表示单位时间内通过垂直于扩散方向 x 的单位面积的扩散物质质量,其单位为 $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$; D 为扩散系数,其单位为 m^2/s ;而 ρ 是扩散物质的质量浓度,其单位为 kg/m^3 。式中的负号表示物质的扩散方向与质量浓度梯度 $\frac{d\rho}{dx}$ 方向相反,即表示物质从高的质量浓度区向低的质量浓度区方向迁移。菲克第一定律描述了一种稳态扩散,即质量浓度不随时间而变化。

史密斯(R. P. Smith)在 1953 年发表了运用菲克第一定律测定碳在 $\gamma\text{-Fe}$ 中的扩散系数的论文。他将一个半径为 r , 长度为 l 的纯铁空心圆筒置于 1000°C 高温中渗碳,即筒内和筒外分别以渗碳和脱碳气氛,经过一定时间后,筒壁内各点的浓度不再随时间而变化,满足稳态扩散条件,此时,单位时间内通过管壁的碳量 q/t 为常数。

根据扩散通量的定义,可得

$$J = \frac{q}{A \cdot t} = \frac{q}{2\pi r l t}。$$

由菲克第一定律可得

$$-D \frac{d\rho}{dr} = \frac{q}{2\pi r l t}。$$

由此解得

$$q = -D(2\pi l t) \frac{dl}{d \ln r},$$

式中 q, l, t 可在实验中测得, 故只要测出碳含量沿筒壁径向分布, 则扩散系数 D 可由碳的质量浓度 ρ 对 $\ln r$ 作图求出。若 D 不随成分而变, 则作图得一直线。但实验测得结果(如图 4.1 所示)表明 $\rho - \ln r$ 为曲线, 而不是直线, 这表明扩散系数 D 是碳浓度的函数。在高浓度区, $\frac{d\rho}{d \ln r}$ 小, D 大; 在低浓度区 $\frac{d\rho}{d \ln r}$ 大, D 小。例如由该实验测得, 在 1000°C 时, 碳的质量分数为 0.15% 时, 碳在 γ 铁中的扩散系数 $D = 2.5 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$; 当碳的质量分数为 1.4% 时, $D = 7.7 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$ 。

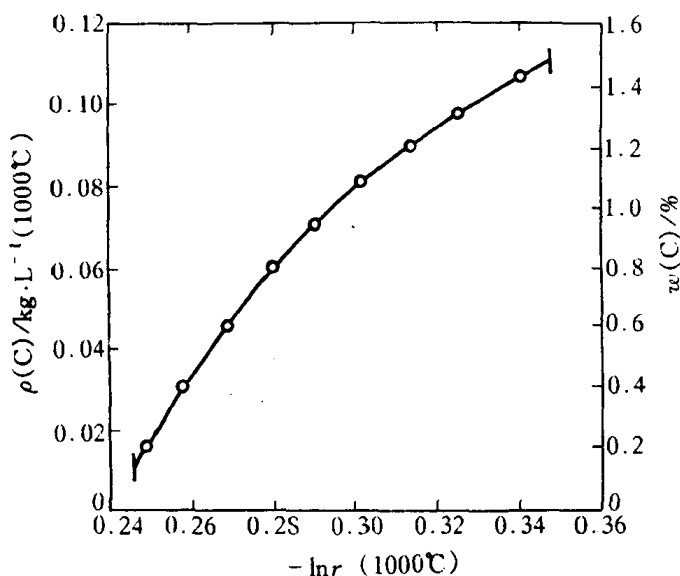


图 4.1 在 1000°C $\ln r$ 与 ρ 的关系

4.1.2 菲克第二定律

大多数扩散过程是非稳态扩散过程, 某一点的浓度是随时间而变化的, 这类过程可以由菲克第一定律结合质量守恒条件推导出的菲克第二定律来处理。图 4.2 表示在垂直于物质运动的方向 x 上, 取一个横截面积为 A , 长度为 dx 的体积元, 设流入及流出此体积元的通量为 J_1 和 J_2 , 作质量平衡, 可得

$$\text{流入质量} - \text{流出质量} = \text{积存质量}$$

或

$$\text{流入速率} - \text{流出速率} = \text{积存速率}。$$

显然, 流入速率 $= J_1 \cdot A$, 由微分公式可得 流出速率 $= J_2 \cdot A = J_1 A + \frac{\partial(J \cdot A)}{\partial x} dx$, 则积存

速率 $= -\frac{\partial J}{\partial x} A \cdot dx$ 。该积存速率也可用体积元中扩散物质质量浓度随时间的变化率来表示, 因此可得

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} A \cdot dx = -\frac{\partial J}{\partial x} \cdot A \cdot dx,$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x},$$

将菲克第一定律代入上式, 可得

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial \rho}{\partial x} \right). \quad (4.2)$$

该方程称为菲克第二定律或扩散第二定律。如果假定 D 与浓度无关,则上式可简化为:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2}. \quad (4.3)$$

考虑三维扩散的情况,并进一步假定扩散系数是各向同性的(立方晶系),则菲克第二定律普遍式为

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2} \right). \quad (4.4)$$

在上述的扩散定律中均有这样的含义,即扩散是由于浓度梯度所引起的,这样的扩散称为化学扩散;另一方面,我们把不依赖于浓度梯度,而仅由热振动而产生的扩散称为自扩散,其由 D_s 表示。自扩散系数的定义可由(4.1)式得出,

$$D_s = \lim_{\left(\frac{\partial \rho}{\partial x} \rightarrow 0 \right)} \left(\frac{-J}{\frac{\partial \rho}{\partial x}} \right). \quad (4.5)$$

上式表示合金中某一组元的自扩散系数是它的质量浓度梯度趋于零时的扩散系数。

4.1.3 扩散方程的解

对于非稳态扩散,则需要对菲克第二定律按所研究问题的初始条件和边界条件求解。显然,不同的初始条件和边界条件将导致方程的不同解。下面介绍几种较简单而实用的方程解。

1. 两端成分不受扩散影响的扩散偶

将质量浓度为 ρ_2 的 A 棒和质量浓度为 ρ_1 的 B 棒焊接在一起,焊接面垂直于 x 轴,然后加热保温不同时间,焊接面($x=0$)附近的质量浓度将发生不同程度的变化,如图 4.3 所示。

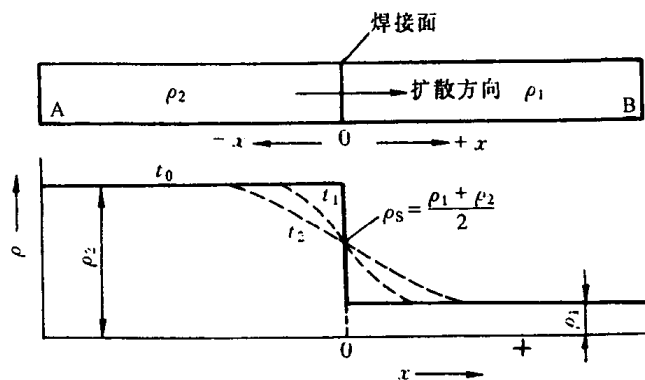


图 4.3 扩散偶的成分-距离曲线

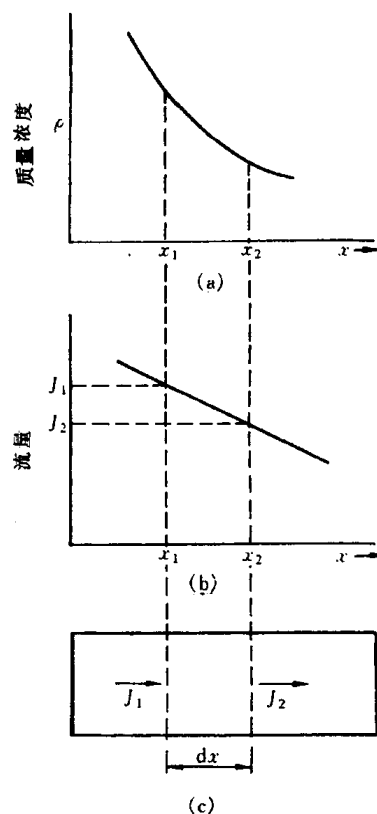


图 4.2 体积元中扩散物质浓度的变化速率
(a) 浓度和距离的瞬时变化 (b) 通量和距离的瞬时关系 (c) 扩散通量 J_1 的物质经过体积元后的变化

假定试棒足够长以至保证扩散偶两端始终维持原浓度。根据上述情况,可分别确定方程的初始条件:

$$t = 0 \quad \begin{cases} x > 0, & \text{则 } \rho = \rho_1 \\ x < 0, & \text{则 } \rho = \rho_2 \end{cases},$$

和边界条件:

$$t \geq 0 \quad \begin{cases} x = \infty, & \text{则 } \rho = \rho_1 \\ x = -\infty, & \text{则 } \rho = \rho_2 \end{cases}.$$

解偏微分方程有多种方法,下面介绍用中间变量代换,使偏微分方程变为常微分方程。设中间变量 $\beta = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$, 则有

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{d\rho}{d\beta} \frac{\partial \beta}{\partial t} = -\frac{\beta}{2t} \frac{d\rho}{d\beta},$$

$$\begin{aligned} \text{而} \quad \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} &= \frac{\partial^2 \rho}{\partial \beta^2} \left(\frac{\partial \beta}{\partial x} \right)^2 \quad (\text{分子,分母同乘以 } \partial \beta^2) \\ &= \frac{\partial^2 \rho}{\partial \beta^2} \frac{1}{4Dt} = \frac{d^2 \rho}{d\beta^2} \frac{1}{4Dt}. \end{aligned}$$

将上面两式代入菲克第二定律(4.3)式得

$$-\frac{\beta}{2t} \frac{d\rho}{d\beta} = D \cdot \frac{1}{4Dt} \frac{d^2 \rho}{d\beta^2},$$

整理为

$$\frac{d^2 \rho}{d\beta^2} + 2\beta \frac{d\rho}{d\beta} = 0,$$

可解出:

$$\frac{d\rho}{d\beta} = A_1 \exp(-\beta^2).$$

再积分,最终的通解为

$$\rho = A_1 \int_0^\beta \exp(-\beta^2) d\beta + A_2, \quad (4.6)$$

式中, A_1 和 A_2 是待定常数。

根据误差函数定义:

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

可以证明, $\operatorname{erf}(\infty) = 1$, $\operatorname{erf}(-\beta) = -\operatorname{erf}(\beta)$, 不同 β 值所对应的误差函数值见表 4.1。

表 4.1 β 与 $\operatorname{erf}(\beta)$ 的对应值 (β 由 0~2.7)

β	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.0	0.0000	0.0113	0.0226	0.0338	0.0451	0.0564	0.0676	0.0789	0.0901	0.1013
0.1	0.1125	0.1236	0.1348	0.1459	0.1569	0.1680	0.1790	0.1900	0.2009	0.2118
0.2	0.2227	0.2335	0.2443	0.2550	0.2657	0.2763	0.2869	0.2974	0.3079	0.3183
0.3	0.3286	0.3389	0.3491	0.3593	0.3694	0.3794	0.3893	0.3992	0.4090	0.4187
0.4	0.4284	0.4380	0.4475	0.4569	0.4662	0.4755	0.4847	0.4937	0.5027	0.5117
0.5	0.5205	0.5292	0.5379	0.5465	0.5549	0.5633	0.5716	0.5798	0.5879	0.5959

续表

β	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.6	0.6039	0.6117	0.6194	0.6270	0.6346	0.6420	0.6494	0.6566	0.6638	0.6708
0.7	0.6778	0.6847	0.6914	0.6981	0.7047	0.7112	0.7175	0.7238	0.7300	0.7361
0.8	0.7421	0.7480	0.7538	0.7595	0.7651	0.7707	0.7761	0.7814	0.7867	0.7918
0.9	0.7969	0.8019	0.8068	0.8116	0.8163	0.8209	0.8254	0.8299	0.8342	0.8385
1.0	0.8427	0.8468	0.8508	0.8548	0.8586	0.8624	0.8661	0.8698	0.8733	0.8768
1.1	0.8802	0.8835	0.8868	0.8900	0.8931	0.8961	0.8991	0.9020	0.9048	0.9076
1.2	0.9103	0.9130	0.9155	0.9181	0.9205	0.9229	0.9252	0.9275	0.9297	0.9319
1.3	0.9340	0.9361	0.9381	0.9400	0.9419	0.9438	0.9456	0.9473	0.9490	0.9507
1.4	0.9523	0.9539	0.9554	0.9569	0.9583	0.9597	0.9611	0.9624	0.9637	0.9649
1.5	0.9661	0.9673	0.9687	0.9695	0.9706	0.9716	0.9726	0.9736	0.9745	0.9735
β	1.55	1.6	1.65	1.7	1.75	1.8	1.9	2.0	2.2	2.7
$\operatorname{erf}(\beta)$	0.9716	0.9763	0.9804	0.9838	0.9867	0.9891	0.9928	0.9953	0.9981	0.999

根据误差函数的定义和性质可得

$$\int_0^{\infty} \exp(-\beta^2) d\beta = \frac{\sqrt{\pi}}{2}, \quad \int_0^{-\infty} \exp(-\beta^2) d\beta = -\frac{\sqrt{\pi}}{2}.$$

将它们代入(4.6)式,并结合边界条件可解出待定常数:

$$A_1 = \frac{\rho_1 - \rho_2}{2} \frac{2}{\sqrt{\pi}}, \quad A_2 = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2}.$$

因此,质量浓度 ρ 随距离 x 和时间 t 变化的解析式为

$$\begin{aligned} \rho(x, t) &= \frac{\rho_1 + \rho_2}{2} + \frac{\rho_1 - \rho_2}{2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\beta} \exp(-\beta^2) d\beta \\ &= \frac{\rho_1 + \rho_2}{2} + \frac{\rho_1 - \rho_2}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right). \end{aligned} \quad (4.7)$$

在界面处($x=0$),则 $\operatorname{erf}(0)=0$,所以

$$\rho_s = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2}.$$

即界面上质量浓度 ρ_s 始终保持不变。这是假定扩散系数与浓度无关所致,因而界面左侧的浓度衰减与右侧的浓度增加是对称的。

若焊接面右侧棒的原始质量浓度 ρ_1 为零时,则(4.7)式简化为:

$$\rho(x, t) = \frac{\rho_2}{2} \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right], \quad (4.8)$$

而界面上的浓度等于 $\frac{\rho_2}{2}$ 。

2. 一端成分不受扩散影响的扩散体

低碳钢高温奥氏体渗碳是提高钢表面性能和降低生产成本的重要生产工艺。此时,原始碳质量浓度为 ρ_0 的渗碳零件可被视为半无限长的扩散体,即远离渗碳源的一端的碳质量浓度在整个渗碳过程中不受扩散的影响,始终保持碳质量浓度为 ρ_0 。根据上述情况,可列出:

初始条件: $t=0, x \geq 0, \quad \rho = \rho_0,$

边界条件: $t > 0, x = 0, \quad \rho = \rho_s,$

$x = \infty, \quad \rho = \rho_0。$

即假定渗碳一开始, 渗碳源一端表面就达到渗碳气氛的碳质量浓度 ρ_s , 由公式(4.6)可解得:

$$\rho(x, t) = \rho_s - (\rho_s - \rho_0) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)。 \quad (4.9)$$

如果渗碳零件为纯铁($\rho_0 = 0$), 则上式简化为:

$$\rho(x, t) = \rho_s \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right]。 \quad (4.10)$$

在渗碳中, 常需要估算满足一定渗碳层深度所需要的时间, 则可根据(4.9)式求出。以下给出具体例子和解法。

例 碳质量分数为 0.1% 的低碳钢, 置于碳质量分数为 1.2% 的渗碳气氛中, 在 920℃ 下进行渗碳, 如要求离表面 0.002m 处碳质量分数为 0.45%, 问需要多少渗碳时间?

解 已知碳在 γ -Fe 中 920℃ 时的扩散系数 $D = 2 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$, 由(4.9)式可得

$$\frac{\rho_s - \rho(x, t)}{\rho_s - \rho_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)。$$

设低碳钢的总体积质量为 ρ , 上式左边的分子和分母同除以 ρ , 可得

$$\frac{\omega_s - \omega(x, t)}{\omega_s - \omega_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)。$$

代入数值, 可得

$$\operatorname{erf}\left(\frac{224}{\sqrt{t}}\right) \approx 0.68,$$

由误差函数表可查得:

$$\frac{224}{\sqrt{t}} \approx 0.71, \quad t \approx 27.6 \text{h}。$$

由上述计算可知, 当指定某质量浓度 $\rho(x, t)$ 为渗层深度 x 的对应值时, 误差函数 $\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$ 为定值, 因此渗层深度 x 和扩散时间 t 有以下关系:

$$x = A\sqrt{Dt} \quad \text{或} \quad x^2 = BDt, \quad (4.11)$$

式中 A 和 B 为常数。由上式可知, 若要渗层深度 x 增加 1 倍, 所需的扩散时间则增加 4 倍。

3. 衰减薄膜源

在金属 B 的长棒一端沉积一薄层金属 A, 将这样的两个样品连接起来, 就形成在两个金属 B 棒之间的金属 A 薄膜源, 然后将此扩散偶进行扩散退火, 那么在一定的温度下, 金属 A 溶质在金属 B 棒中的浓度将随退火时间 t 而变。令棒轴和 x 坐标轴平行, 金属 A 薄膜源位于 x 轴的原点上。当扩散系数与浓度无关时, 这类扩散偶的方程解是下面的形式:

$$\rho = \frac{k}{\sqrt{t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (4.12)$$

式中 k 是待定常数。通过对上式微分就可知其是非克第二定律(4.3)式的解。从(4.12)式可知, 溶质质量浓度将以原点为中心成左右对称分布, 并且当 $t = 0$ 时, 在 $|x| > 0$ 的各处, 质量浓度 ρ 均为零。假定扩散物质的质量为 M , 棒的横截面积为 1m^2 , 则

$$M = \int_{-\infty}^{\infty} \rho dx. \quad (4.13)$$

$$\text{令 } \frac{x^2}{4Dt} = \beta^2, \text{ 则 } dx = 2\sqrt{Dt}d\beta. \quad (4.14)$$

将(4.12)式和(4.14)式代入(4.13)式,可得

$$M = 2k\sqrt{D} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\beta^2) d\beta = 2k\sqrt{\pi D},$$

$$\text{则待定常数 } k = \frac{M}{2\sqrt{\pi D}}. \quad (4.15)$$

将(4.15)式代入(4.12)式就获得薄膜扩散源随扩散时间衰减后的再分布:

$$\rho = \frac{M}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (4.16)$$

图 4.4 显示出由上式计算的 3 个不同时间 $\left(t = \frac{1}{16D}, \frac{1}{4D}, \frac{1}{D}\right)$ 的扩散物质浓度的分布特点。

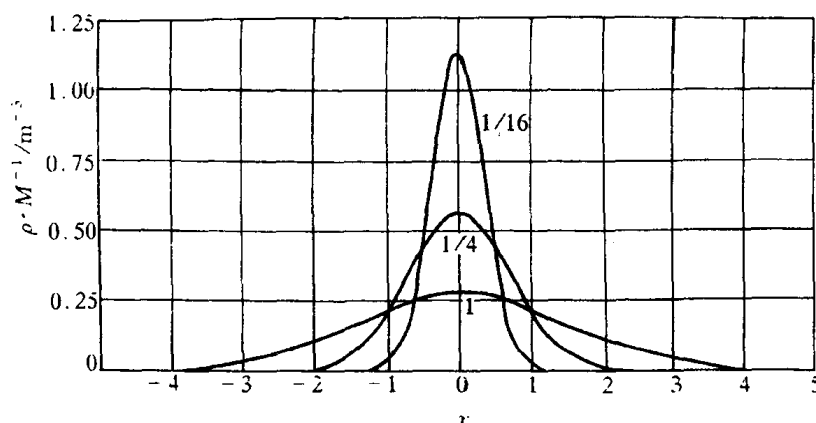


图 4.4 衰减薄膜源扩散后的浓度随距离变化的曲线(数字表示不同的 Dt 值)

如果在金属 B 棒一端沉积扩散物质 A(质量为 M),经扩散退火后,扩散物质 A 的质量浓度为上述扩散偶的 2 倍,即

$$\rho = \frac{M}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (4.17)$$

因为扩散物质由原来向左右两侧扩散改变为仅向一侧扩散。

上述衰减薄膜扩散源常被用于示踪原子测定金属的自扩散系数。由于纯金属是均匀的,不存在浓度梯度。为了感知纯金属中的原子迁移,最典型的方法是在纯金属 A 的表面上,沉积一薄层 A 的放射性同位素 A^* 为示踪物,扩散退火后,测量 A^* 的扩散浓度。由于同位素 A^* 的化学性质与 A 相同,在这种没有浓度梯度情况测出 A^* 的扩散系数,即为 A 的自扩散系数。

4.1.4 置换型固溶体中的扩散

碳在铁中的扩散是间隙型溶质原子的扩散,在这种情况下可以不涉及溶剂铁原子的扩散,因为铁原子扩散速率与原子直径较小、较易迁移的碳原子的扩散速率比较而言是可以忽略的。然而对于置换型溶质原子的扩散,由于溶剂与溶质原子的半径相差不会很大,原子扩散时必须

与相邻原子间作置换,两者的可动性大致属于同一数量级,因此,必须考虑溶质和溶剂原子的不同扩散速率,这首先被柯肯达尔(Kirkendall)等人所证实。他们在1947年设计了一个实验,其安排如图4.5所示。他们在质量分数 $w(\text{Zn})=30\%$ 的黄铜块上镀一层铜,并在铜和黄铜界面上预先放两排钼丝(钼不溶于铜或黄铜)。将该样品经 785°C 扩散退火56d后,发现上下两排钼丝的距离 l 减小了 0.25mm ,并且在黄铜上留有一些小洞。假如Cu和Zn的扩散系数相等,那末,以原钼丝平面为分界面,两侧进行的是等量的Cu与Zn原子互换,考虑到Zn原子尺寸大于Cu原子,Zn的外移会导致钼丝(标记面)向黄铜一侧移动,但移动量经计算仅为观察值的 $1/10$ 左右。由此可见,两种原子尺寸的差异不是钼丝移动的主要原因,这只能是由于:在退火时,因Cu,Zn两种原子的扩散速率不同,导致了Zn由黄铜中扩散出去的通量大于铜原子扩散进入的通量。这种不等量扩散导致钼丝移动的现象称为柯肯达尔效应。以后,又发现了多种置换型扩散偶中都有柯肯达尔效应,例如Ag-Au,Ag-Cu,Au-Ni,Cu-Al,Cu-Sn及Ti-Mo等。图4.6显示出 w

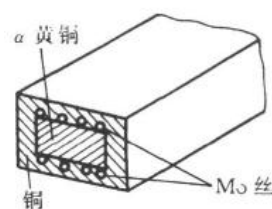


图4.5 Kirkendall实验

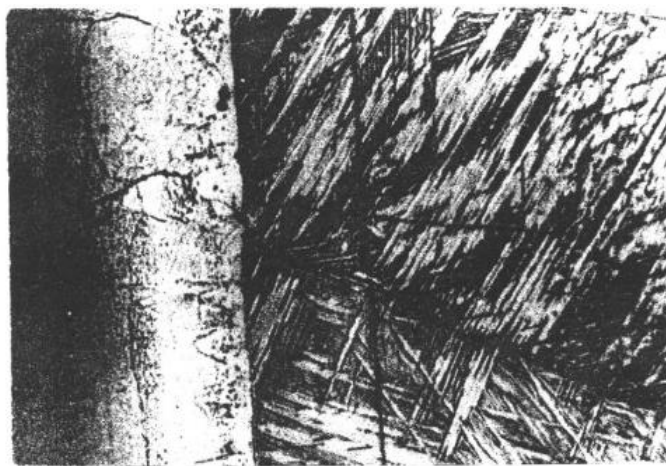


图4.6 $w(\text{Al})=12\%$ 的Cu-Al合金与Cu焊接成的扩散偶($500\times$)

(Al)=12%的Cu-Al合金与Cu焊成的扩散偶的柯肯达尔效应,中间的黑线是原始焊接面,左边界是标记面。该试样的处理条件是 900°C 保温1h,用 $w(\text{CuCl}_2)=8\%$ 的氨水溶液浸蚀。

达肯(Darken)在1948年首先对柯肯达尔效应进行了唯象的解析。他把标记漂移看作类似流体运动的结果,即整体地流过了参考平面(焊接面)。他获得标记漂移的速度表达式为:

$$v = (D_1 - D_2) \frac{\partial x_1}{\partial x}$$

或

$$v = (D_2 - D_1) \frac{\partial x_2}{\partial x}, \quad (4.18)$$

式中 x_1 和 x_2 分别表示组元1和组元2的摩尔分数。由上式可知,当组元1和组元2的扩散系数 D_1 和 D_2 相同时,标记漂移速度为零。达肯引入互扩散系数 \tilde{D} ,并有

$$\tilde{D} = D_1 x_2 + D_2 x_1. \quad (4.19)$$

由此得到置换固溶体中的组元扩散通量仍具有菲克第一定律的形式:

$$\left. \begin{aligned} J_1 &= -\tilde{D} \frac{d\rho_1}{dx}, \\ J_2 &= -\tilde{D} \frac{d\rho_2}{dx}, \end{aligned} \right\} \quad (4.20)$$

只是用互扩散系数 \tilde{D} 来代替两种原子的扩散系数 D_1 和 D_2 。在(4.20)式中, J_1 和 J_2 的扩散方向是相反的。

测定某温度下的互扩散系数 \tilde{D} 、标记漂移速度 v 和质量浓度梯度, 由达肯公式(4.18)和(4.19)就可计算出该温度下标记所在处成分的两种原子的扩散系数 D_1 和 D_2 (又称本征扩散系数)。达肯计算了 $w(\text{Zn}) = 30\%$ 的 Cu-Zn 和纯铜的扩散偶在标记处质量浓度为 $w(\text{Zn}) = 22.5\%$ 时两组元的扩散系数: $D_{\text{Cu}} = 2.2 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{\text{Zn}} = 5.1 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, $D_{\text{Zn}}/D_{\text{Cu}} \approx 2.3$ 。由(4.19)式可知, 当 $x_2 \rightarrow 0$, 即 $x_1 \rightarrow 1$ 时, 则 $\tilde{D} \approx D_2$; 同理, 当 $x_1 \rightarrow 0$ 时, 即 $x_2 \rightarrow 1$, 则 $\tilde{D} \approx D_1$ 。这表明, 只有在很稀薄的置换型固溶体中, 互扩散系数 \tilde{D} 接近于原子的本征扩散系数 D_1 或 D_2 。随着固溶体溶质原子的浓度增加, 互扩散系数 \tilde{D} 与本征扩散系数 D 差别就会增大。例如, 早期的研究已表明, 当 $w(\text{Zn}) \rightarrow 0$ 时, $\tilde{D}_{\text{Zn}} \approx D_{\text{Zn}} = 0.3 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, 表明 Zn 质量浓度从零增加到 22.5% 时, \tilde{D}_{Zn} 增加了约 17 倍。

4.1.5 扩散系数 D 与浓度相关时的求解

前面的求解中, 假设扩散系数 D 与浓度无关, 而实际上 D 往往随浓度而变化。例如, 在奥氏体中, 间隙原子碳的浓度增加, 则其扩散系数 D 也随之增加。此外, 在 Ni-Cu, Au-Pt, Au-Ni 等扩散偶中, 置换原子的浓度增加, 则其扩散系数 \tilde{D} (以下文中及公式中以 D 表示置换原子的互扩散系数) 也表现出类似的现象。因此菲克第二定律应写成(4.2)式:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial \rho}{\partial x} \right)。$$

要求出该偏微分方程解是很困难的。玻尔兹曼(Boltzmann)和俣野(Matano)给出了从实验曲线 $\rho(x)$ 来计算不同质量浓度下的扩散系数 $D(\rho)$ 的方法。

设无限长的扩散偶, 其初始条件为:

$$\begin{aligned} \text{当 } t = 0 \text{ 时, } \quad & \text{对 } x > 0, \quad \rho = \rho_0; \\ & x < 0, \quad \rho = 0。 \end{aligned}$$

玻尔兹曼引入参量 η , 使偏微分方程变为常微分方程:

令

$$\eta = \frac{x}{\sqrt{t}},$$

则

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{d\rho}{d\eta} \frac{\partial \eta}{\partial t} = -\frac{x}{2t^{3/2}} \frac{d\rho}{d\eta},$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial x} = \frac{d\rho}{d\eta} \frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{d\rho}{d\eta},$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x}\left(D \frac{\partial \rho}{\partial x}\right) &= \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{D}{\sqrt{t}} \frac{d\rho}{d\eta}\right) = \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{\partial}{\partial \eta}\left(D \frac{d\rho}{d\eta}\right) \frac{\partial \eta}{\partial x} \\ &= \frac{1}{t} \frac{d}{d\eta}\left(D \frac{d\rho}{d\eta}\right).\end{aligned}$$

代入(4.2)式,得 $-\frac{\eta}{2} \frac{d\rho}{d\eta} = \frac{d}{d\eta}\left(D \frac{d\rho}{d\eta}\right)$,
即 $-\frac{\eta}{2} d\rho = d\left(D \frac{d\rho}{d\eta}\right)$ 。(4.21)

此时初始条件变为:

当 $t = 0$ 时,若 $\eta = +\infty$, 则 $\rho = \rho_0$;

若 $\eta = -\infty$, 则 $\rho = 0$ 。

铜-黄铜扩散偶经扩散 t 时间后的浓度曲线如图 4.7 中实线所示。现求质量浓度为 ρ_1 时的扩散系数, ρ_1 在 0 与 ρ_0 之间。对(4.21)式两边积分:

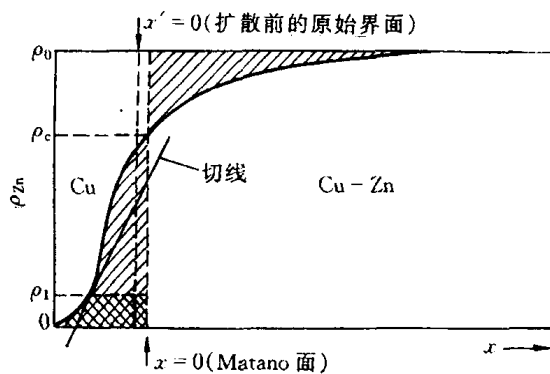


图 4.7 铜-黄铜扩散偶

$$-\frac{1}{2} \int_0^{\rho_1} \eta d\rho = \int_0^{\rho_1} d\left(D \frac{d\rho}{d\eta}\right) = \left[D \frac{d\rho}{d\eta}\right]_{\rho=0}^{\rho=\rho_1} = \left(D \frac{d\rho}{d\eta}\right)_{\rho=\rho_1} - \left(D \frac{d\rho}{d\eta}\right)_{\rho=0}, \quad (4.22)$$

式中
$$\left(D \frac{d\rho}{d\eta}\right) = \left(D \frac{d\rho}{dx} \frac{dx}{d\eta}\right) = \left(D \sqrt{t} \frac{d\rho}{dx}\right). \quad (4.23)$$

因为当 $\rho=0$ 时, $\frac{d\rho}{dx}=0$, 则

$$\left(D \frac{d\rho}{d\eta}\right)_{\rho=0} = 0,$$

故(4.22)式简化为:

$$-\frac{1}{2} \int_0^{\rho_1} \eta d\rho = \left(D \frac{d\rho}{d\eta}\right)_{\rho=\rho_1}. \quad (4.24)$$

将 $\eta = \frac{x}{\sqrt{t}}$ 和(4.23)式代入上式:

$$-\frac{1}{2} \int_0^{\rho_1} \frac{x}{\sqrt{t}} d\rho = D(\rho_1) \sqrt{t} \left(\frac{d\rho}{dx}\right)_{\rho=\rho_1},$$

所以
$$D(\rho_1) = -\frac{1}{2t} \left(\frac{dx}{d\rho}\right)_{\rho=\rho_1} \times \int_0^{\rho_1} x d\rho, \quad (4.25)$$

式中 $\frac{dx}{d\rho}\bigg|_{\rho=\rho_1}$ 是 $\rho-x$ 曲线上 $\rho = \rho_1$ 处斜率的倒数; $\int_0^{\rho_1} x d\rho$ 是积分面积。原则上已解决了求 $D(\rho_1)$ 的问题,但在 $\int_0^{\rho_1} x d\rho$ 中, x 的原点应定何处,是否应定在原始焊接面处? 俣野确定了 $x=0$ 的平面位置,该面称为俣野面,具体方法如下。

根据(4.22)式可知:

$$-\frac{1}{2} \int_0^{\rho_0} \eta d\rho = \int_0^{\rho_0} d\left(D \frac{d\rho}{d\eta}\right)$$

$$\begin{aligned}
&= \left(D \frac{d\rho}{d\eta} \right)_{\rho=0}^{\rho=\rho_0} \\
&= \left(D \frac{d\rho}{d\eta} \right)_{\rho=\rho_0} - \left(D \frac{d\rho}{d\eta} \right)_{\rho=0} = 0。
\end{aligned}$$

因为当 $\rho = \rho_0$ 或 $\rho = 0$ 时, $\frac{d\rho}{dx} = 0$, 所以上式两项均为零。由此得到

$$\int_0^{\rho_0} \eta d\rho = \frac{1}{\sqrt{t}} \int_0^{\rho_0} x d\rho = 0。$$

上式表明, 在 $x=0$ 平面两侧组元的扩散通量相等, 方向相反, 此时扩散的净通量为零, 也就是侯野面两侧的影线面积相等。在图 4.7 中, 用 ρ_c 表示 $x=0$ 处的质量浓度, 用 $x'=0$ 表示原始焊接面。应注意的是, 只有当扩散偶的体积不变时, 侯野面才与原始焊接面重合。总而言之, 侯野面就是扩散偶中通过它的两组元的反向通量相等的平面。

4.2 扩散的热力学分析

菲克第一定律描述了物质从高浓度向低浓度扩散的现象, 扩散的结果导致浓度梯度的减小, 使成分趋于均匀。但实际上并非所有的扩散过程都是如此, 物质也可能从低浓度区向高浓度区扩散, 扩散的结果提高了浓度梯度。例如铝铜合金时效早期形成的富铜偏聚区, 以及某些合金固溶体的调幅分解形成的溶质原子富集区等, 这种扩散称为“上坡扩散”或“逆向扩散”。从热力学分析可知, 扩散的驱动力并不是浓度梯度 $\frac{\partial \rho}{\partial x}$, 而应是化学势梯度 $\frac{\partial \mu}{\partial x}$, 由此不仅能解释通常的扩散现象, 也能解释“上坡扩散”等反常现象。

在热力学中, 化学势 μ_i 表示每个 i 原子的吉布斯自由能, 即 $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)$, n_i 是组元 i 的原子数。原子所受的驱动力 F 可从化学势对距离求导得到:

$$F = - \frac{\partial \mu_i}{\partial x}, \quad (4.26)$$

式中负号表示驱动力与化学势下降的方向一致, 也就是扩散总是向化学势减小的方向进行, 即在等温等压条件下, 只要两个区域中 i 组元存在化学势差 $\Delta \mu_i$, 就能产生扩散, 直至 $\Delta \mu_i = 0$ 。

在化学势的驱动下, 扩散原子在固体中沿给定方向运动时, 会受到固体中溶剂原子对它产生的阻力, 阻力与扩散速度成正比, 故当溶质原子扩散加速到其受到的阻力等于驱动力时, 溶质原子的扩散速度就达到了它的极限速度, 也就是达到了原子的平均扩散速度。扩散原子的平均速度 v 正比于驱动力 F :

$$v = BF,$$

比例系数 B 为单位驱动力作用下的速度, 称为迁移率。扩散通量等于扩散原子的质量浓度和其平均速度的乘积:

$$J = \rho_i v_i。$$

由此可得

$$J = \rho_i B_i F_i = - \rho_i B_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x}。$$

由菲克第一定律:

$$J = -D \frac{\partial \rho_i}{\partial x},$$

比较上两式可得

$$D = \rho_i B_i \frac{\partial \mu_i}{\partial \rho_i} = B_i \frac{\partial \mu_i}{\partial \ln \rho_i} = B_i \frac{\partial \mu_i}{\partial \ln x_i},$$

式中 $x_i = \frac{\rho_i}{\rho}$ 。在热力学中, $\partial \mu_i = kT \partial \ln a_i$, a_i 为组元 i 在固溶体中的活度, 并有 $a_i = r_i x_i$, r_i 为活度系数, 故上式为

$$D = kTB_i \frac{\partial \ln r_i}{\partial \ln x_i} = kTB_i \left(1 + \frac{\partial \ln r_i}{\partial \ln x_i} \right). \quad (4.27)$$

对于理想固溶体 ($r_i = 1$) 或稀固溶体 ($r_i = \text{常数}$), 上式括号内的因子 (又称热力学因子) 等于 1, 因而

$$D = kTB_i. \quad (4.28)$$

由此可见, 在理想或稀固溶体中, 不同组元的扩散速率仅取决于迁移率 B 的大小。(4.28) 式称为能斯脱-爱因斯坦 (Nernst-Einstein) 方程。对于一般实际固溶体来说, 上述结论也是正确的, 可证明如下:

在二元系中, 由吉布斯-杜亥姆 (Gibbs-Duhem) 关系:

$$x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0,$$

x_1 和 x_2 分别为组元 1 和组元 2 的摩尔分数。

由于 μ_i 是 x_i 的函数, 从 $d\mu_i = RT d \ln a_i$ 的定义可得

$$x_i d\mu_i = RT (dx_i + x_i d \ln r_i).$$

把此式代入上式, 并注意 $dx_1 = -dx_2$, 整理可得

$$x_1 d \ln r_1 = -x_2 d \ln r_2,$$

等式两边同除 dx_1 , 并有 $dx_1 = -dx_2$ 及 $\frac{dx_i}{x_i} = d \ln x_i$, 则有

$$\frac{d \ln r_1}{d \ln x_1} = \frac{d \ln r_2}{d \ln x_2}. \quad (4.29)$$

由 (4.29) 式和 (4.27) 式可知, 组元 1 和组元 2 的热力学因子相等, 它们的扩散速率 D_1 和 D_2 不同的原因是迁移率 B_1 和 B_2 的差异所致。

根据 (4.27) 式, 当 $\left(1 + \frac{\partial \ln r_i}{\partial \ln x_i} \right) > 0$ 时, $D > 0$, 表明组元是从高浓度区向低浓度区迁移的“下坡扩散”; 当 $\left(1 + \frac{\partial \ln r_i}{\partial \ln x_i} \right) < 0$ 时, $D < 0$, 表明组元是从低浓度区向高浓度区迁移的“上坡扩散”。综上所述可知, 决定组元扩散的基本因素是化学势梯度, 不管是上坡扩散还是下坡扩散, 其结果总是导致扩散组元化学势梯度的减小, 直至化学势梯度为零。

引起上坡扩散还可能有一些情况:

(1) 弹性应力的作用。晶体中存在弹性应力梯度时, 它促使较大半径的原子跑向点阵伸长部分, 较小半径原子跑向受压部分, 造成固溶体中溶质原子的不均匀分布。

(2) 晶界的内吸附。晶界能量比晶内高, 原子规则排列较晶内差, 如果溶质原子位于晶界上可降低体系总能量, 它们会优先向晶界扩散, 富集于晶界上, 此时溶质在晶界上的浓度就高于在晶内的浓度。

(3) 大的电场或温度场也促使晶体中原子按一定方向扩散,造成扩散原子的不均匀性。

4.3 扩散的原子理论

4.3.1 扩散机制

在晶体中,原子在其平衡位置作热振动,并会从一个平衡位置跳到另一个平衡位置,即发生扩散,一些可能的扩散机制总结在图 4.8 中。

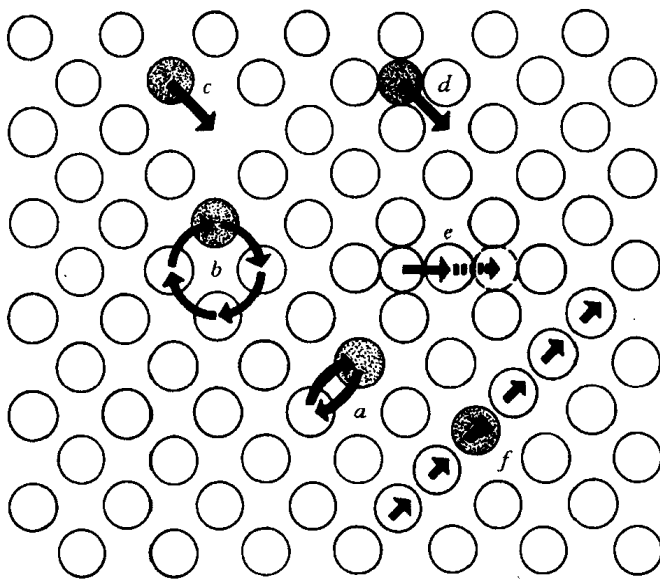


图 4.8 晶体中的扩散机制

a—直接交换 b—环形交换 c—空位 d—间隙 e—推埦 f—挤列

1. 交换机制

相邻原子的直接交换机制如图 4.8 中 *a* 所示,即两个相邻原子互换了位置。这种机制在密堆结构中未必可能,因为它引起大的畸变和需要太大的激活能。甄纳(Zener)在 1951 年提出环形交换机制,如图 4.8 中 *b* 所示,4 个原子同时交换,其所涉及到的能量远小于直接交换,但这种机制的可能性仍不大,因为它受到集体运动的约束。不管是直接交换还是环形交换,均使扩散原子通过垂直于扩散方向平面的净通量为零,即为扩散原子是等量互换。这种互换机制不可能出现柯肯达尔效应。目前,没有实验结果支持在金属和合金中的这种交换机制。在金属液体中或非晶体中,这种原子的协作运动可能容易操作。

2. 间隙机制

在间隙扩散机制中(如图 4.8 中 *d* 所示),原子从一个晶格中间隙位置迁移到另一个间隙位置。像氢、碳、氮等这类小的间隙型溶质原子易以这种方式在晶体中扩散。如果一个比较大的原子(置换型溶质原子)进入晶格的间隙位置(即弗兰克尔(Frenkel)缺陷),那么这个原子将难以通过间隙机制从一个间隙位置迁移到邻近的间隙位置,因为这种迁移将导致很大畸变。

为此,提出了“推填”(interstitialcy)机制,即一个填隙原子可以把它近邻的、在晶格结点上的原子“推”到附近的间隙中,而自己则“填”到被推出去的原子原来的位置上,如图 4.8 中 *e* 所示。此外,也有人提出另一种有点类似“推填”的“挤列”(crowdion)机制。若一个间隙原子挤入体心立方晶体对角线(即原子密排方向)上,使若干个原子偏离其平衡位置,形成一个集体,此集体称为“挤列”,如图 4.8 中 *f* 所示。原子可沿此对角线方向移动而扩散。

3. 空位机制

前已指出,晶体中存在着空位,在一定温度下有一定的平衡空位浓度,温度越高,则平衡空位浓度越大。这些空位的存在使原子迁移更容易,故大多数情况下,原子扩散是借助空位机制,如图 4.8 中 *c* 所示。前述的柯肯达尔效应最重要意义之一就是支持了空位扩散机制。由于 Zn 原子的扩散速率大于 Cu 原子,这要求在纯铜一边不断地产生空位,当 Zn 原子越过标记面后,这些空位朝相反方向越过标记面进入黄铜一侧,并在黄铜一侧聚集或湮灭。空位扩散机制可以使 Cu 原子和 Zn 原子实现不等量扩散,同时这样的空位机制可以导致标记向黄铜一侧漂移,如图 4.9 所示。在图 4.6 中所示的 Cu 与 $w(\text{Al})$ 为 12% Cu-Al 合金的扩散偶中,由于 Cu 的扩散系数大于铜铝合金中 Al 的扩散系数,便发生 Cu 原子从标记面左边扩散至右边的通量大于 Al 原子从右边至左边的通量,导致标记面右边的额外 Cu 原子将使铜铝合金膨胀,使扩散前原在焊接面上的标记与此分离,并向左侧移动。与此同时,铜铝合金中的空位向纯铜一侧扩散,由空位聚集而形成的小空洞在图 4.6 中显示出来。由于铜铝合金淬火得到板条 $\beta\text{-Cu}_3\text{Al}$ 相, β 相与纯铜之间的界面即可视为标记面。

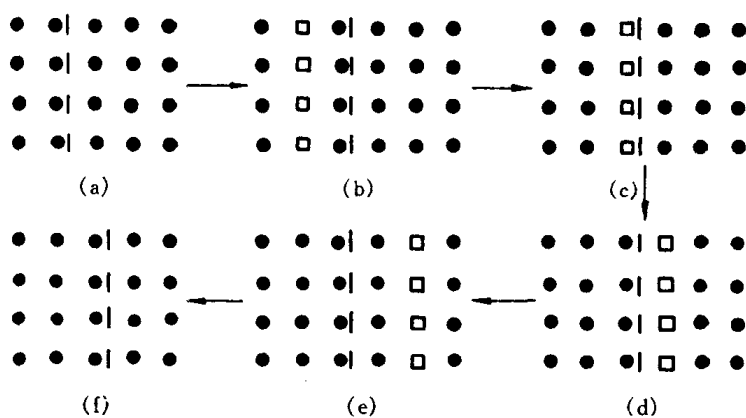


图 4.9 标记漂移产生的示意图

(黑点:原子;方块:空位;虚线:标记)

(a) 初始态 (b) 空位的产生 (c),(d),(e) 空位平面向右位移

(f) 空位的湮灭。比较(a)和(f)可知,标记向右位移

4. 晶界扩散及表面扩散

对于多晶材料,扩散物质可沿三种不同路径进行,即晶体内扩散(或称体扩散),晶界扩散和样品自由表面扩散,并分别用 D_L 和 D_B 和 D_S 表示三者的扩散系数。图 4.10 显示出实验测定物质在双晶体中的扩散情况。在垂直于双晶的平面晶界的表面 $y=0$ 上,蒸发沉积放射性同位素 M,经扩散退火后,由图中箭头表示的扩散方向和由箭头端点表示的等浓度处可知,扩散物质 M 穿透到晶体内部去的深度远比晶界和沿表面的要小,而扩散物质沿晶界的扩散深度比

沿表面要小,由此得出, $D_L < D_B < D_S$ 。由于晶界、表面及位错等都可视为晶体中的缺陷,缺陷产生的畸变使原子迁移比完整晶体内容易,导致这些缺陷中的扩散速率大于完整晶体内的扩散速率。因此,常把这些缺陷中的扩散称为“短路”扩散。

4.3.2 原子跳跃和扩散系数

1. 原子跳跃频率

以间隙固溶体为例,溶质原子的扩散一般是从一个间隙位置跳跃到其近邻的另一个间隙位置。

图 4.11(a)为面心立方结构的八面体间隙中心位置,

图 4.11(b)为面心立方结构(100)晶面上的原子排列。图中 1 代表间隙原子的原来位置,2 代表跳跃后的位置。在跳跃时,必须把原子 3 与原子 4 或这个晶面上下两侧的相邻原子推开,从而使晶格发生局部的瞬时畸变,这部分畸变就构成间隙原子跳跃的阻力,这就是间隙原子跳跃时所必须克服的能垒。如图 4.12 所示,间隙原子从位置 1 跳到位置 2 的能垒 $\Delta G = G_2 - G_1$,因此只有那些自由能超过 G_2 的原子才能发生跳跃。

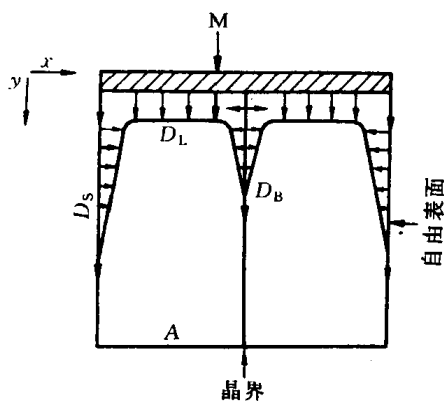


图 4.10 物质在双晶体中的扩散

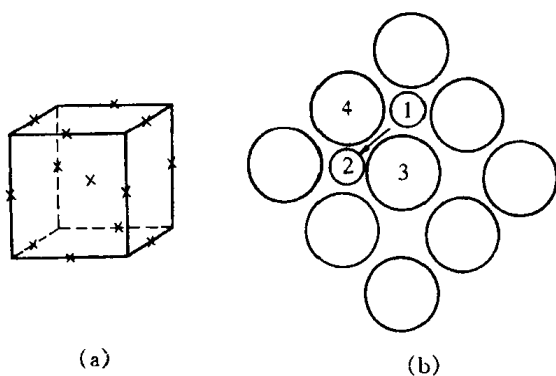


图 4.11 面心立方结构的八面体间隙及(100)晶面

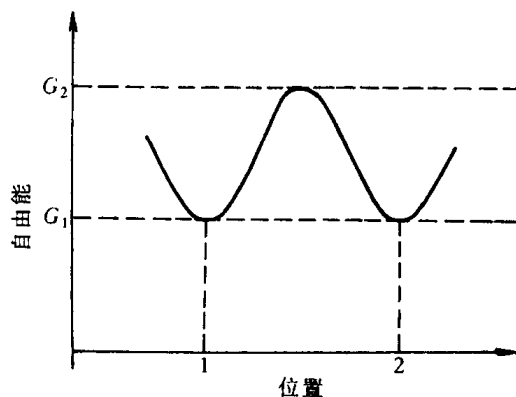


图 4.12 原子的自由能与其位置的关系

根据麦克斯韦-波尔兹曼(Maxwell-Boltzmann)统计分布定律,在 N 个溶质原子中,自由能大于 G_2 的原子数:

$$n(G > G_2) = N \exp\left(\frac{-G_2}{kT}\right),$$

同样,自由能大于 G_1 的原子数:

$$n(G > G_1) = N \exp\left(\frac{-G_1}{kT}\right),$$

则

$$\frac{n(G > G_2)}{n(G > G_1)} = \exp\left(\frac{-G_2}{kT} - \frac{-G_1}{kT}\right)。$$

由于 G_1 处于平衡位置,即最低自由能的稳定状态,故 $n(G > G_1) \approx N$,上式变为:

$$\frac{n(G > G_2)}{N} = \exp\left(-\frac{G_2 - G_1}{kT}\right) = \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right)。 \quad (4.30)$$

这个数值表示了在 T 温度下具有跳跃条件的原子分数,或称几率。

设一块含有 n 个原子的晶体,在 dt 时间内共跳跃 m 次,则平均每个原子在单位时间内跳跃次数,即跳跃频率

$$\Gamma = \frac{m}{n \cdot dt} \quad (4.31)$$

图 4.13 中示意画出含有间隙原子的两个相邻的平行晶面。这两晶面都与纸面垂直。假定晶面 1 和晶面 2 的面积为单位面积,分别有 n_1 和 n_2 个间隙原子。在某一温度下间隙原子的跳跃频率为 Γ ,由晶面 1 跳到晶面 2,或反之从晶面 2 跳到晶面 1,它们的几率均为 P ,则在 Δt 时间内,单位面积上由晶面 1→2 或 2→1 的跳跃原子数分别为:

$$N_{1-2} = n_1 P \Gamma \Delta t,$$

$$N_{2-1} = n_2 P \Gamma \Delta t,$$

如果 $n_1 > n_2$,在晶面 2 上得到间隙溶质原子的净值:

$$N_{1-2} - N_{2-1} = (n_1 - n_2) P \Gamma \Delta t, \quad (4.32)$$

即

$$\frac{(N_{1-2} - N_{2-1}) A_r}{N_A} = \frac{(n_1 - n_2) P \Gamma \Delta t A_r}{N_A} = J \Delta t,$$

式中, $J = (n_1 - n_2) P \Gamma A_r / N_A$ 由扩散通量的定义得到; N_A 为阿伏加德常数, A_r 为相对原子质量。

设晶面 1 和晶面 2 之间的距离为 d ,可得质量浓度为

$$\rho_1 = \frac{n_1 A_r}{N_A d}, \quad \rho_2 = \frac{n_2 A_r}{N_A d} \quad (4.33)$$

而晶面 2 上的质量浓度又可由微分公式写出:

$$\rho_2 = \rho_1 + \frac{d\rho}{dx} \cdot d \quad (4.34)$$

由(4.33)和(4.34)两式分别可得:

$$\rho_2 - \rho_1 = \frac{1}{d} (n_2 - n_1) \frac{A_r}{N_A}$$

和

$$\rho_2 - \rho_1 = \frac{d\rho}{dx} \cdot d$$

对比上两式,可得

$$n_2 - n_1 = \frac{d\rho}{dx} \cdot d^2 \cdot \frac{N_A}{A_r},$$

所以

$$J = (n_1 - n_2) P \Gamma \frac{A_r}{N_A} = - d^2 P \Gamma \frac{d\rho}{dx}.$$

将上式与菲克第一定律比较,可得

$$D = P d^2 \Gamma, \quad (4.35)$$

式中前两项取决于固溶体的结构,而 Γ 除了与物质本身性质相关,还与温度密切相关。例如,可从 γ -Fe 中固溶的碳在 1198K 时的扩散系数求得跳跃频率为 $1.7 \times 10^9 /s$,而碳在室温奥氏体

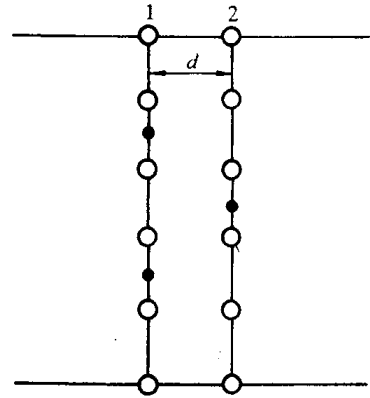


图 4.13 相邻晶面间的间隙原子跳动

γ 中 Γ 仅为 $2.1 \times 10^{-9}/s$, 两者之比高达 10^{18} , 这充分说明了温度对跳跃频率的重要影响。

(4.35)式也适用于置换型扩散。

2. 扩散系数

对于间隙型扩散, 设原子的振动频率为 ν , 溶质原子最邻近的间隙位置数为 z (即间隙配位数), 则 Γ 应是 ν, z , 以及具有跳跃条件的原子分数 $e^{\Delta G/kT}$ 的乘积, 即

$$\Gamma = \nu z \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right)。$$

因为

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \approx \Delta U - T\Delta S,$$

所以

$$\Gamma = \nu z \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(\frac{-\Delta U}{kT}\right),$$

代入(4.35)式可得

$$D = d^2 P \nu z \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(\frac{-\Delta U}{kT}\right)。$$

令

$$D_0 = d^2 P \nu z \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right),$$

则

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta U}{kT}\right) = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{kT}\right), \quad (4.36)$$

式中 D_0 称为扩散常数; ΔU 是间隙扩散时溶质原子跳跃所需额外的热力学内能, 该迁移能等于间隙原子的扩散激活能 Q 。

在固溶体中的置换扩散或纯金属中的自扩散中, 原子的迁移主要是通过空位扩散机制。与间隙型扩散相比, 置换扩散或自扩散除了需要原子从一个空位跳跃到另一个空位时的迁移能, 还需要扩散原子近旁空位的形成能。

前已指出, 温度 T 时晶体中平衡的空位摩尔分数

$$X_V = \exp\left(\frac{-\Delta U_V}{kT} + \frac{\Delta S_V}{k}\right),$$

式中, ΔU_V 为空位形成能; ΔS_V 为熵增值。在置换固溶体或纯金属中, 若配位数为 Z_0 , 则空位周围原子所占分数应为

$$Z_0 X_V = Z_0 \exp\left(\frac{-\Delta U_V}{kT} + \frac{\Delta S_V}{k}\right)。 \quad (4.37)$$

设扩散原子跳入空位所需的自由能 $\Delta G \approx \Delta U - T\Delta S$, 那么, 原子跳跃频率 Γ 应是原子的振动频率 ν , 空位周围原子所占分数 $Z_0 X_V$ 和具有跳跃条件的原子所占分数 $\exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right)$ 的乘积,

即

$$\Gamma = \nu Z_0 \exp\left(\frac{-\Delta U_V}{kT} + \frac{\Delta S_V}{k}\right) \exp\left(\frac{-\Delta U}{kT} + \frac{\Delta S}{k}\right)。$$

代入(4.35)式, 得

$$D = d^2 P \nu Z_0 \exp\left(\frac{\Delta S_V + \Delta S}{k}\right) \exp\left(\frac{-\Delta U_V - \Delta U}{kT}\right)。$$

令扩散常数 $D_0 = d^2 P \nu Z_0 \exp\left(\frac{\Delta S_V + \Delta S}{k}\right),$

所以

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-\Delta U_V - \Delta U}{kT}\right) = D_0 e^{-Q/kT}, \quad (4.38)$$

式中扩散激活能 $Q = \Delta U_V + \Delta U$, 由此表明, 置换扩散或自扩散除了需要原子迁移能 ΔU 外还比间隙型扩散增加了一项空位形成能 ΔU_V 。实验证明, 置换扩散或自扩散的激活能均比间隙扩散激活能要大, 如表 4.2 所示。

表 4.2 某些扩散系统的 D_0 与 Q (近似值)

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

上述(4.36)式和(4.38)式的扩散系数都遵循阿累尼乌斯(Arrhenius)方程:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (4.39)$$

式中, R 为气体常数, 其值为 $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; Q 代表每摩尔原子的激活能, T 为绝对温度。由此表明, 不同扩散机制的扩散系数表达形式相同, 但 D_0 和 Q 值不同。

4.4 扩散激活能

由前述分析表明, 当晶体中的原子以不同方式扩散, 所需的扩散激活能 Q 值是不同的。在间隙扩散机制中, $Q = \Delta U$; 在空位扩散机制中, $Q = \Delta U + \Delta U_V$ 。除此外, 还有晶界扩散、表面扩散、位错扩散, 它们的扩散激活能是各不相同的, 因此, 求出某种条件的扩散激活能, 对于了解扩散的机制是非常重要的, 下面介绍通过实验求解扩散激活能的方法。

扩散系数的一般表达式如前所得

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

将上式两边取对数, 则有

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{RT}. \quad (4.40)$$

由实验值确定 $\ln D$ 与 $1/T$ 的关系, 如果两者呈线性关系 (如图 4.14 所示), 则图中的直线斜率为 $-Q/R$ 值, 该直线外推至与纵坐标相交的截距则为 $\ln D_0$ 值。

一般认为 D_0 和 Q 的大小和温度无关, 只是与扩散机制和材料相关, 这种情况下的 $\ln D$ 与 $1/T$ 作图为一 直线, 否则, 得不到直线。

显然, 当原子在高温和低温中以两种不同扩散机制进行时, 由于扩散激活能不同, 将在 $\ln D-1/T$ 图中出现两段不同斜率的折线。另外, 值得注意的是, 在用

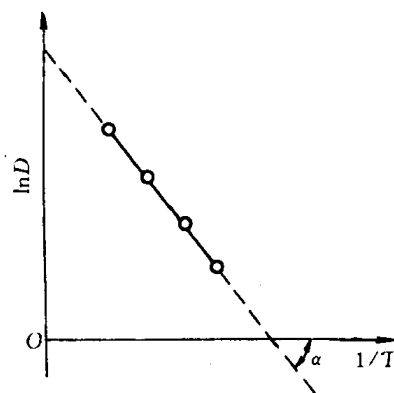


图 4.14 $\ln D-1/T$ 的关系图

$Q = -R \tan \alpha$ 求 Q 值时, 不能通过测量图中的 α 角来求 $\tan \alpha$ 值, 而必须用 $\frac{\Delta \ln D}{\Delta 1/T}$ 来求 $\tan \alpha$ 值, 因为 $\ln D - 1/T$ 图中横坐标和纵坐标是用不同量的单位表示的。

4.5 无规则行走与扩散距离

如果扩散原子是直线运动, 那么原子行走的距离应与时间成正比, 但前述的计算表明, 其与时间的平方根成正比, 由此推断扩散原子的行走很可能像花粉在水面上的布朗运动那样, 原子可向各个方向随机地跳跃, 是一种无规则行走(random walk)。

设想一个原子作 n 次跳跃, 并以矢量 \mathbf{r}_i 表示各次跳跃, 从原点到原子的最终位置的长度和方向用矢量 \mathbf{R}_n 来表示, 则有

$$\mathbf{R}_n = \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_3 + \cdots + \mathbf{r}_n = \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i \quad (4.41)$$

为求 \mathbf{R}_n 的模, 将(4.41)式做点乘, 即

$$\begin{aligned} R_n^2 = \mathbf{R}_n \cdot \mathbf{R}_n &= \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_3 + \cdots + \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_n \\ &+ \mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{r}_3 + \cdots + \mathbf{r}_2 \cdot \mathbf{r}_n \\ &+ \cdots \cdots \\ &+ \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_2 + \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_3 + \cdots + \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_n \end{aligned} \quad (4.42)$$

式(4.42)可以写成几类项的总积, 第一类是对角项总和, 即 $\sum \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_i$, 共有 n 项; 第二类包括 $\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+1}$ 和 $\mathbf{r}_{i+1} \cdot \mathbf{r}_i$ 各项之和, 每种有 $(n-1)$ 项, 但 $\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+1}$ 等于 $\mathbf{r}_{i+1} \cdot \mathbf{r}_i$, 故共有 $2(n-1)$ 项, 依次类推, 可以得到

$$\begin{aligned} R_n^2 &= \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_i + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+1} + 2 \sum_{i=1}^{n-2} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+2} + \cdots \\ &= \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i^2 + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+j} \end{aligned} \quad (4.43)$$

因为 $\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_{i+j} = |\mathbf{r}_i| |\mathbf{r}_{i+j}| \cos \theta_{i,i+j}$, $\theta_{i,i+j}$ 是这两个矢量之间的夹角, 于是

$$R_n^2 = \sum_{i=1}^n \mathbf{r}_i^2 + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} |\mathbf{r}_i| |\mathbf{r}_{i+j}| \cos \theta_{i,i+j} \quad (4.44)$$

对于立方对称的晶体, 可假设所有跃迁矢量的大小都相等, 则(4.44)式可写成:

$$R_n^2 = nr^2 + 2r^2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \cos \theta_{i,i+j} \quad (4.45)$$

这个方程给出的 R_n^2 是指一个原子经过 n 次跃迁之后与原点距离的平方。但是扩散是大量原子经过 n 次跃迁之后的结果, 因此要求出大量原子各自跃迁 n 次以后的平均值 $\overline{R_n^2}$, 于是

$$\overline{R_n^2} = nr^2 \left(1 + \frac{2}{n} \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^{n-j} \cos \theta_{i,i+j} \right) \quad (4.46)$$

因为原子的跃迁是随机的, 每次跃迁的方向与前次跃迁方向无关, 对任一矢量方向的跃迁都具有相同的频率, 而对任一矢量都有一个反向矢量对应, 因此任何 $\cos \theta_{i,i+j}$ 的正值和负值都会以同样的频率出现, 余弦项的平均值等于零, 则可得

$$\overline{R_n^2} = nr^2 \quad (4.47)$$

或

$$\sqrt{R_n^2} = \sqrt{nr}。 \quad (4.48)$$

由上式可见,原子的平均迁移值与跳跃次数 n 的平方根成正比。前已导出 $D = Pd^2\Gamma$,如考虑三维跃迁, $P = 1/6$, 式中 d 即为原子跃迁的步长 r , 跃迁频率 $\Gamma = n/t$, 代入(4.47)式,得

$$\overline{R_n^2} = \frac{6n}{\Gamma}D = 6Dt \quad (4.49)$$

或

$$\sqrt{R_n^2} = 2.45 \sqrt{Dt}。 \quad (4.50)$$

原子的扩散是一种无规则行走,其理论推导的结果与扩散方程推导的结果一致,即扩散距离($\sqrt{R_n^2}$)与扩散时间 t 的平方根成正比。

由(4.48)式可知,一个原子的平均位移(根均方位移)和它跃迁的次数的平方根成正比,而 $n = \Gamma t$, 由此可见,原子平均位移对温度非常敏感。例如 γ 铁在 925°C 渗碳 4h, 碳原子每秒跃迁 1.7×10^9 次, 其在 γ 铁八面体跃迁的步长为 0.253nm , 则碳原子总迁移路程(nr)约为 6.2km , 而实际上渗碳厚度(根均方位移)约为 1.3mm , 这是原子扩散以无规则跃迁的结果。假如在 20°C 进行上述同样的处理, 碳原子每秒只能跃迁 2.1×10^{-9} 次, 总迁移路程减至为 $1.25 \times 10^{-6}\text{km}$, 而平均位移为 $1.4 \times 10^{-9}\text{mm}$, 渗碳厚度几乎等于零。

4.6 影响扩散的因素

1. 温度

温度是影响扩散速率的最主要因素。温度越高,原子热激活能量越大,越易发生迁移,扩散系数越大。例如从表 4.2 可以查出,碳在 $\gamma\text{-Fe}$ 中扩散时, $D_0 = 2.0 \times 10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$, $Q = 140 \times 10^3 \text{J/mol}$, 由(4.39)式可以算出在 1200K 和 1300K 时碳的扩散系数分别为:

$$D_{1200} = 2.0 \times 10^{-5} \exp\left\{\frac{-140 \times 10^3}{8.314 \times 1200}\right\} = 1.61 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s} ;$$

$$D_{1300} = 2.0 \times 10^{-5} \exp\left\{\frac{-140 \times 10^3}{8.314 \times 1300}\right\} = 4.74 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}。$$

由此可见,温度从 1200K 提高到 1300K , 就使扩散系数增大约 3 倍, 即渗碳速度加快了约 3 倍, 故生产上各种受扩散控制的过程, 都要考虑温度的重要影响。

2. 固溶体类型

不同类型的固溶体,原子的扩散机制是不同的。间隙固溶体的扩散激活能一般均较小,例如, C, N 等溶质原子在铁中的间隙扩散激活能比 Cr, Al 等溶质原子在铁中的置换扩散激活能要小得多, 因此, 钢件表面热处理在获得同样渗层浓度时, 渗 C, N 比渗 Cr 或 Al 等金属的周期短。

3. 晶体结构

晶体结构对扩散有影响,有些金属存在同素异构转变,当它们的晶体结构改变后,扩散系数也随之发生较大的变化。例如铁在 912℃ 时发生 $\gamma\text{-Fe} \rightleftharpoons \alpha\text{-Fe}$ 转变, $\alpha\text{-Fe}$ 的自扩散系数大约是 $\gamma\text{-Fe}$ 的 240 倍。合金元素在不同结构的固溶体中的扩散也有差别,例如 900℃ 时,在置换固溶体中,镍在 $\alpha\text{-Fe}$ 比在 $\gamma\text{-Fe}$ 中的扩散系数高约 1400 倍。在间隙固溶体中,氮于 527℃ 时在 $\alpha\text{-Fe}$ 中比在 $\gamma\text{-Fe}$ 中的扩散系数约大 1500 倍。所有元素在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的扩散系数都比在 $\gamma\text{-Fe}$ 中大,其原因是体心立方结构的致密度比面心立方结构的致密度小,原子较易迁移。

结构不同的固溶体对扩散元素的溶解限度是不同的,由此所造成的浓度梯度不同,也会影响扩散速率。例如,钢渗碳通常选取高温下奥氏体状态时进行,除了由于温度作用外,还因碳在 $\gamma\text{-Fe}$ 中的溶解度远远大于在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的溶解度,使碳在奥氏体中形成较大的浓度梯度而有利于加速碳原子的扩散以增加渗碳层的深度。

晶体的各向异性也对扩散有影响,一般来说,晶体的对称性越低,则扩散各向异性越显著。在高对称性的立方晶体中,未发现 D 有各向异性,而具有低对称性的菱方结构的铋,沿不同晶向的 D 值差别很大,最高可达近 1000 倍。

4. 晶体缺陷

在实际使用中的绝大多数材料是多晶材料,对于多晶材料,正如前已述,扩散物质通常可以沿三种途径扩散,即晶内扩散、晶界扩散和表面扩散。若以 Q_L, Q_S 和 Q_B 分别表示晶内、表面和晶界扩散激活能; D_L, D_S 和 D_B 分别表示晶内、表面和晶界的扩散系数,则一般规律是: $Q_L > Q_B > Q_S$, 所以 $D_S > D_B > D_L$ 。图 4.15 是银的多晶体、单晶体

自扩散系数与温度的关系。显然,单晶体的扩散系数表征了晶内扩散系数,而多晶体的扩散系数是晶内扩散和晶界扩散共同起作用的表象扩散系数。从图 4.15 可知,当温度高于 700℃ 时,多晶体的扩散系数和单晶体的扩散系数基本相同;但当温度低于 700℃ 时,多晶体的扩散系数明显大于单晶体扩散系数,晶界扩散的作用就显示出来了。值得一提的是,晶界扩散也有各向异性的性质。对银的晶界自扩散的测定后发现,晶粒的夹角很小时,晶界扩散的各向异性现象很明显,并且一直到夹角至 45° 时,这性质仍存在。

一般认为,位错对扩散速率的影响与晶界的作用相当,有利于原子的扩散,但由于位错与间隙原子发生交互作用,也可能减慢扩散。

总之,晶界、表面和位错等对扩散起着快速通道的作用,这是由于晶体缺陷处点阵畸变较

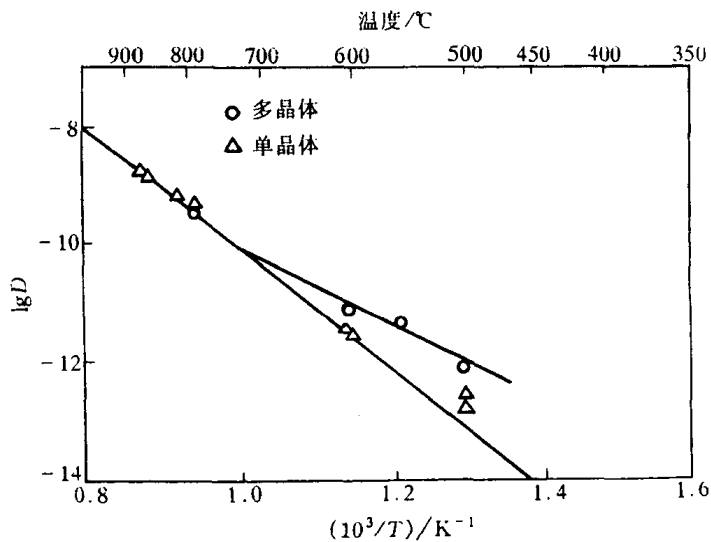


图 4.15 Ag 的自扩散系数 D 与 $1/T$ 的关系

大,原子处于较高的能量状态,易于跳跃,故各种缺陷处的扩散激活能均比晶内扩散激活能小,加快了原子的扩散。

5. 化学成分

从扩散的微观机制可以看到,原子跃过能垒时必须挤开原子而引起局部的点阵畸变,也就是要求部分地破坏邻近原子的结合键才能通过。由此可想象,不同金属的自扩散激活能与其点阵的原子间结合力有关,因而与表征原子间结合力的宏观参量,如熔点、熔化潜热、体积膨胀或压缩系数相关,熔点高的金属的自扩散激活能必然大。

扩散系数大小除了与上述的组元特性有关外,还与溶质的浓度有关,无论是置换固溶体还是间隙固溶体均是如此。在求解扩散方程时,通常把 D 假定为与浓度无关的量,这与实际情况不完全符合。但是为了计算方便,当固溶体浓度较低或扩散层中浓度变化不大时,这样的假定所导致的误差不会很大。

第三组元(或杂质)对二元合金扩散原子的影响较为复杂,可能提高其扩散速率,也可能降低,或者几乎无作用。值得指出的是,某些第三组元的加入不仅影响扩散速率而且影响扩散方向。例如,达肯将两种单相奥氏体合金 $w(C) = 0.441\%$ 的 Fe-C 合金和 $w(C) = 0.478\%$, $w(Si) = 3.80\%$ 的 Fe-C-Si 合金组成扩散偶。在初始状态,它们各自所含的碳没有浓度梯度,而且两者的碳浓度几乎相同。然而在 1050°C 扩散 13d 后,形成了浓度梯度,碳的分布如图 4.16 所示。由于在 Fe-C 合金中加入 Si 使碳的化学势升高,以至碳向不含 Si 的钢中扩散,导致了碳的上坡扩散。

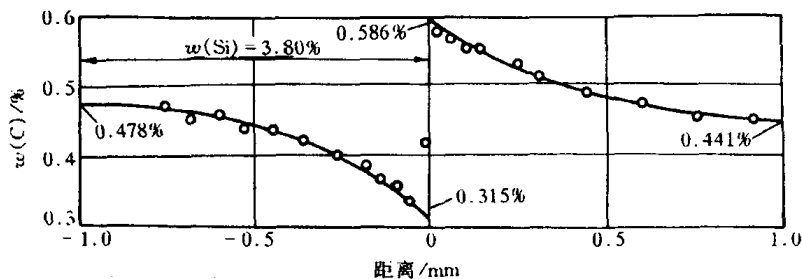


图 4.16 扩散偶在扩散退火 13d 后碳的浓度分布

6. 应力的作用

如果合金内部存在着应力梯度,那么,即使溶质分布是均匀的,但也可能出现化学扩散现象。由(4.28)式

$$D = kTB$$

可知,扩散速率 D 的大小取决于迁移率 B 的大小,而 B 就是单位驱动力作用下原子的扩散速率。如果合金内部存在局部的应力场,应力就会提供原子扩散的驱动力 F ,应力越大,原子扩散的驱动力越大,原子扩散的速度 v 越大,因为 $v = BF$ 。如果在合金外部施加应力,使合金中产生弹性应力梯度,其也会促进原子向晶体点阵伸长部分迁移,产生扩散现象。

4.7 反应扩散

当某种元素通过扩散,自金属表面向内部渗透时,若该扩散元素的含量超过基体金属的溶解度,则随着扩散的进行会在金属表层形成中间相(也可能是另一种固溶体),这种通过扩散形成新相的现象称为反应扩散或相变扩散。

由反应扩散所形成的相可参考平衡相图进行分析。例如纯铁在 520℃ 氮化时,由 Fe-N 相图(见图 4.17)可以确定所形成的新相。由于金属表面 N 的质量分数大于金属内部,因而金属

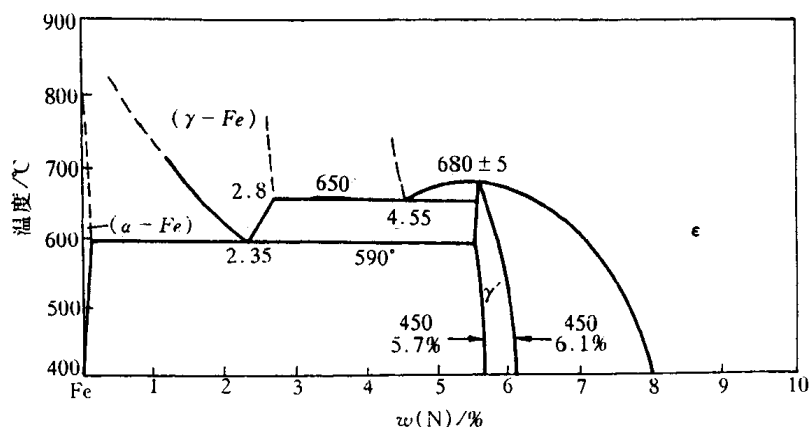


图 4.17 Fe-N 相图

表面形成的新相将对应于高 N 含量的中间相。当 N 的质量分数超过 7.8% 时,可在表面形成密排六方结构的 ϵ 相(视 N 含量不同可形成 Fe_3N , Fe_{2-3}N 或 Fe_2N),这是一种氮含量变化范围相当宽的铁氮化合物。一般氮的质量分数大致在 7.8%~11.0% 之间变化,氮原子有序地位于铁原子构成的密排六方点阵中的间隙位置。越远离表面,氮的质量分数越低,随之是 γ' 相(Fe_4N),它是一种可变成成分较小的中间相,其质量分数在 5.7%~6.1% 之间,氮原子有序地占据铁原子构成的面心立方点阵中的间隙位置。再往里是含氮更低的 α 固溶体,为体心立方点阵。纯铁氮化后的表层氮浓度和组织示于图 4.18 中。

实验结果表明,在二元合金经反应扩散的渗层组织中不存在两相混合区,而且在相界面上的浓度是突变的,它对应于该相在一定温度下的极限溶解度。不存在两相混合区的原因可用相的热力学平衡条件来解释:如果渗层组织中出现两相共存区,则两平衡相的化学势 μ_i 必然相等,即

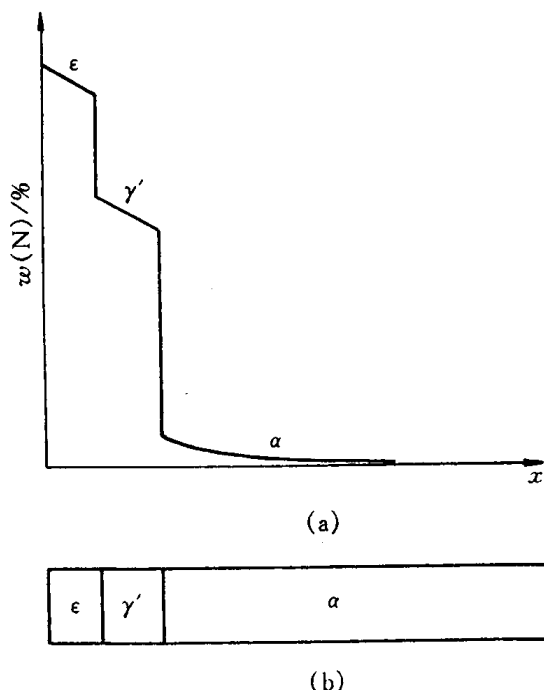


图 4.18 纯铁氮化后的表层氮质量(a)和组织(b)

化学势梯度 $\frac{\partial \mu_i}{\partial x} = 0$ 。这段区域中就没有扩散驱动力,扩散不能进行。同理,三元系中渗层的各部分都不能出现三相共存区,但可以有二相区。

4.8 离子晶体中的扩散

在金属和合金中,原子可以跃迁进入邻近的任何空位和间隙位置。但是在离子晶体中,扩散离子只能进入具有同样电荷的位置,即不能进入相邻异类离子的位置。离子扩散只能依靠空位来进行,而且空位的分布也有其特殊性。由于分开一对异类离子将使静电能大大增加,为了保持局部电荷平衡,需要同时形成不同电荷的两种缺陷,如一个阳离子空位和一个阴离子空位。形成等量的阳离子和阴离子空位的无序分布称为肖脱基(Schottky)型空位,如图 3.3 表示 NaCl 晶体中形成的 Na^+ 离子空位和 Cl^- 离子空位。

用于金属平衡空位摩尔分数的计算方法,也能对阳离子平衡空位摩尔分数 x_{vc} 和阴离子平衡空位摩尔分数 x_{va} 作出同样的计算。在平衡态时,

$$\begin{aligned}(x_{\text{va}})(x_{\text{vc}}) &= A \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{va}} - \Delta G_{\text{vc}}}{RT}\right) \\ &= A \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{s}}}{RT}\right),\end{aligned}\quad (4.51)$$

式中, ΔG_{s} 为形成一对肖脱基型空位的形成能; A 为振动熵决定的系数,一般可以不考虑,认为 $A=1$ 。

当形成一个间隙阳离子所需的能量 ΔG_{ic} 比形成一个阳离子空位能 ΔG_{vc} 小很多时,则形成阳离子空位的电荷可通过形成间隙阳离子来补偿,这样的缺陷组合形成弗兰克尔(Frenkel)型无序态,或称弗兰克尔型空位,如图 4.19 所示。同样,当形成一个间隙阴离子所需的能量 ΔG_{ia} 远小于形成一个阴离子空位的能量 ΔG_{va} 时,则形成阴离子空位的电荷将由形成间隙阴离子来补偿,这是另一种弗兰克尔无序态的缺陷组合。设 x_{ic} 为间隙阳离子摩尔分数,当完全无序分布的平衡态时:

$$(x_{\text{ic}})(x_{\text{vc}}) = \exp\left(\frac{-\Delta G_{\text{F}}}{RT}\right), \quad (4.52)$$

式中, ΔG_{F} 为形成一对弗兰克尔缺陷(一个间隙离子和一个离子空位)所需的能量。

当 $\Delta G_{\text{ic}} \approx \Delta G_{\text{va}}$ 时,在同时存在间隙阳离子和阴离子空位缺陷时,必须有足够的阳离子空位存在,以使电荷保持中性,当所有离子的电荷相等时,则有 $x_{\text{vc}} = x_{\text{va}} + x_{\text{ic}}$ 。同理,当 $\Delta G_{\text{ia}} \approx \Delta G_{\text{vc}}$,在同时存在间隙阴离子和阳离子空位缺陷时,必须有足够的阴离子空位存在,为保持电荷中性,则有 $x_{\text{va}} = x_{\text{ia}} + x_{\text{vc}}$ 。

当化合物中离子的化合价发生变化时也会出现与上述两种缺陷类型相似的情况。图 4.20 中示出两个实例。方铁矿(FeO)中部分 Fe^{2+} 离子被氧化为 Fe^{3+} 离子,为了在晶体中使电荷达到平衡不得不空出一些阳离子的位置,即出现阳离子欠缺,如图 4.20(a)所示。这样形成的化合物与纯 FeO 化合物对比,就出现氧过量而形成一种非化学计量(或称非当量化合物)。相反的情况也会出现。例如在 TiO_2 中,由于一部分 Ti^{4+} 还原成 Ti^{3+} ,为了平衡电荷就出现氧离子空位,导致了缺氧的情况。除此以外,当化合物中离子被不同价的离子所取代时,也会导致上

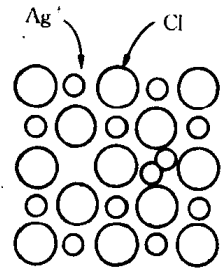


图 4.19 Frenkel 缺陷

述缺氧或过氧的情况。图 4.20(b)描述了添加 CaO 作为 ZrO_2 的稳定剂,低价的 Ca^{2+} 离子置换高价的 Zr^{4+} ,为了保持电中性,必须出现相应的氧离子空位。

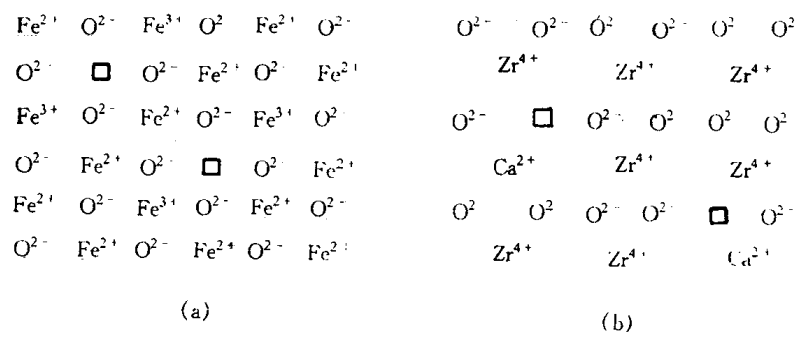


图 4.20 (a) 非当量化合物的结构示意图
FeO 及(b)用 CaO 稳定的 ZrO_2

当固体材料在恒压的电场中,材料中的电子、离子将定向迁移而产生电流。在金属和半导体中电导是由电子流动实现的,而在离子晶体中,当高温时离子比紧束缚的电子更易活动,电导是由离子的定向扩散而实现的。在应用同位素原子测量扩散系数 D_T 时,若单位体积上某类型的离子数为 c ,粒子电荷为 q_i 时,则扩散系数 D_T 与电导率 σ 存在下列关系式。

当以间隙机制进行扩散时,

$$\frac{\sigma}{D_T} = \frac{cq_i^2}{kT}, \tag{4.53}$$

当以空位机制进行扩散时,

$$\frac{\sigma}{D_T} = \frac{cq_i^2}{fkT}, \tag{4.54}$$

式中, f 为空位机制扩散的相关因子 ($f < 1$)。由(4.53)式和(4.54)式可知,不同扩散机制具有不同 $\sigma - D_T$ 间的关系。

图 4.21 表示 NaCl 中以同位素 Na 测定的扩散系数,以及已知电导率由(4.54)式计算得到的 Na 离子的扩散系数对温度的关系。NaCl 中由 Na 离子带运电荷,由空位机制进行扩散 ($f=0.78$)。在 550℃ 以上两者符合得很好,在 550℃ 以下由于不同于 Na 原子价的杂质存在,使两者出现明显的差异。

在离子晶体中,由于离子键的结合能(见表 4.3)远大于金属键的结合能,扩散离子所需克服的能垒比金属原子大得多,而且为了保持局部的电中性,必须产生成对的缺陷,这就增加了额外的能量,再则扩散离子只能进入具有同样电荷的位置,迁移的距离较长,这些都导致了离

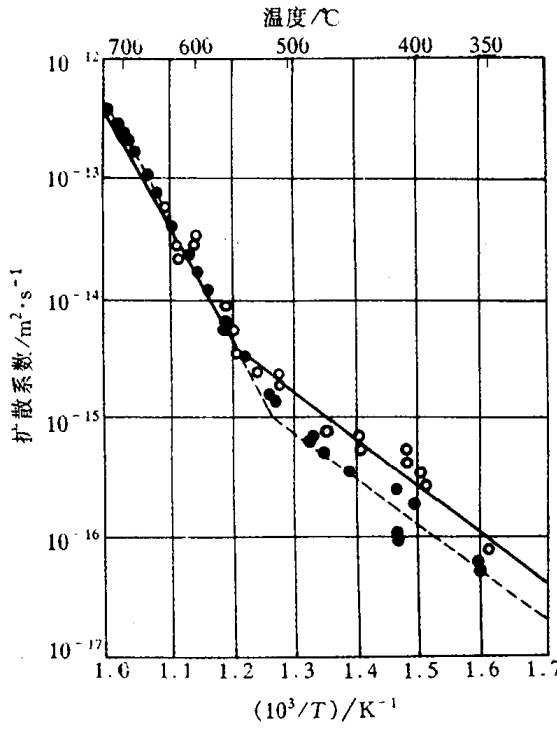


图 4.21 NaCl 中 Na 的扩散系数对 $1/T$ 的关系
○—同位素 Na 测定的 •—(4.54)式计算的

子扩散速率通常远小于金属原子的扩散速率。

还应指出,阳离子的扩散系数通常比阴离子大。因为阳离子失去了它们的价电子,它们的离子半径比阴离子小,因而更易扩散。例如,在 NaCl 中,氯离子的扩散激活能约是钠离子的 2 倍。

表 4.3 某些离子材料中的扩散激活能

扩 散 原 子	$Q / (\text{kJ/mol})$
Fe 在 FeO 中	96
Na 在 NaCl 中	172
O 在 UO_2 中	151
U 在 UO_2 中	318
Co 在 CoO 中	105
Fe 在 Fe_3O_4 中	201
Cr 在 NiCr_2O_4 中	318
Ni 在 NiCr_2O_4 中	272
O 在 NiCr_2O_4 中	226
Mg 在 MgO 中	347
Ca 在 CaO 中	322

4.9 高分子的分子运动

高分子是由分子链组成的。分子链中的原子之间、链节之间的相互作用是强的共价键结合。这种结合力为分子链的主价力,它的大小取决于链的化学组成。分子链之间的相互作用是弱的范德华力和氢键。这类结合力为次价力,约为主价力的 1% ~ 10%。但因为分子链特别长,故总的次价力常常超过主价力。由于高分子的结构与金属或陶瓷的结构不同,因此,影响高分子力学行为是分子运动,而不像金属或陶瓷中的原子或离子运动。例如,为什么不同的高分子化合物在室温(或温度恒定)下具有不同的力学行为;为什么同一种高分子化合物在不同温度下具有不同的力学行为。这些都必须从高分子中的分子运动形式加以理解,可以说,分子运动是联系高分子微观结构和各种宏观性质的桥梁。

4.9.1 分子链运动的起因及其柔顺性

高分子的主链很长,通常是蜷曲的,而不是伸直的。在外界的影响下,分子链从蜷曲变为伸直是通过分子运动来实现的,分子链的运动起因于主链中单键的内旋转。

单键的 σ 电子云分布是轴对称的,因此高分子在运动时单键可以绕轴旋转,称为内旋转。例如,当碳链上不带有任何其他原子或基团时,C—C 键的内旋转应该是完全自由的,并保持各个键之间的键角不变。键的键角为 $109^\circ 28'$ 。

由于单键内旋导致了原子排布方式的不断变换,产生了分子在空间的不同形态,称为构象。分子链含有成千上万的键,键的内旋频率很高(例如,乙烷分子在 27°C 时键的内旋频率达 $(10^{11} \sim 10^{12})/\text{s}$),这样众多的构象可使分子链扩张伸长,也可以蜷曲收缩。高分子链的构象是

统计性的。由统计规律可知,分子链呈伸直构象的几率是极小的(即熵值小),而呈蜷曲构象的几率较大(即熵值大)。因此,分子链通常是呈蜷曲状态的。由此可见,单键的内旋转是导致高分子链蜷曲构象的原因,内旋越自由,蜷曲的趋势越大,表明高分子链的柔顺性越好。

实际上,内旋转不可能是完全自由的,因为链节(重复结构单元)上总带有其他的原子或基团。当这些原子或基团很接近时,原子的外层电子云之间将产生排斥力,影响了单键的自由内旋转。因此,我们不能把链节视为分子链中的独立运动的基本单元,需引入“链段”的概念。如果把高分子链看作是由许多刚性的链段组成的柔性链,那么链段就成为高分子链的独立运动的基本单元,每个链段的运动是各不相关,完全独立的。用链段长度的大小可表征高分子链的可动性,即柔顺性。如果链段的长度为 l_p , 链节的长度为 l , 则有

$$l_p = l \exp\left(\frac{\Delta\epsilon}{kT}\right), \quad (4.55)$$

l_p 又称为持续长度。式中 $\Delta\epsilon$ 为不同构象的能垒差。当 $\Delta\epsilon \rightarrow 0$ 时, $l_p \rightarrow l$, 即链段的长度等于链节的长度,此时高分子链是最柔顺的链;当 $\Delta\epsilon$ 增大, $\frac{\Delta\epsilon}{kT} \gg 1$ 时, l_p 随之增大,如果 l_p 大到与整个链的长度 $L = nl$ (n 为聚合度)一样时,高分子链相当于由一个刚性的链段组成,这就是最刚性的棒状分子,无柔顺性可言。由此可见,链的静态柔顺性可用链段长度与整个分子的长度之比 x 来表示:

$$x = \frac{l_p}{L} = \frac{l \exp\left(\frac{\Delta\epsilon}{kT}\right)}{nl} = \frac{1}{n} \exp\left(\frac{\Delta\epsilon}{kT}\right). \quad (4.56)$$

显然,只有当 x 很小的时候分子链才能具有柔顺性行为。

4.9.2 分子的运动方式及其结构影响因素

高分子的分子运动大致可分为两种尺寸的运动单元,即大尺寸单元和小尺寸单元。前者是指整个高分子链,后者是指链段或链段以下的小运动单元。有时按低分子的习惯称法,把整个高分子链的运动称为布朗运动,各种小尺寸运动单元的运动则称为微布朗运动。

如果在较低温度下,热能不足以激活整个高分子链或链段的运动,则可能使比链段小的一些运动单元发生运动,如图 4.22 所示。图中显示出主链链节的运动,表示为键角和键长的略为变化,也示出了侧基的转动和侧基内的运动。

若当温度升高,热能可进一步激活部分链段的运动,尽管整个高分子链仍被冻结,这时高

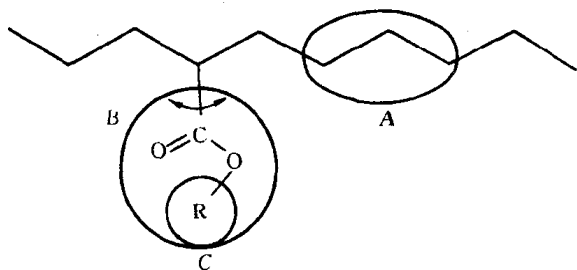


图 4.22 高分子中的几种小尺寸运动单元
A—主链链节的运动 B—侧基的运动 C—侧基内的运动

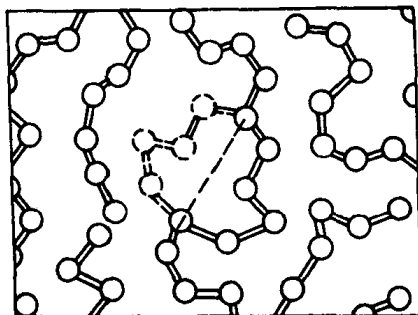


图 4.23 链段运动示意图

分子链可产生各种构象,以此对外界影响作出响应,或扩张伸直或蜷曲收缩。图 4.23 表示了一个包括 4 个碳原子的链段,在其附近正好有能容纳 4 个碳原子的自由体积空间,这时的温度使这些原子有足够的动能;通过首尾 2 个碳原子的单键内旋,从而实现了链段的扩散运动。

若温度进一步升高,分子的动能更大,在外力的影响下有可能实现整个分子的质心位移——流动,高分子化合物流动时不像低分子化合物那样以整个分子为跃迁单元,而是像蛇那样前进,通过链段的逐步跃迁来实现整个大分子链的位移,如图 4.24 所示。

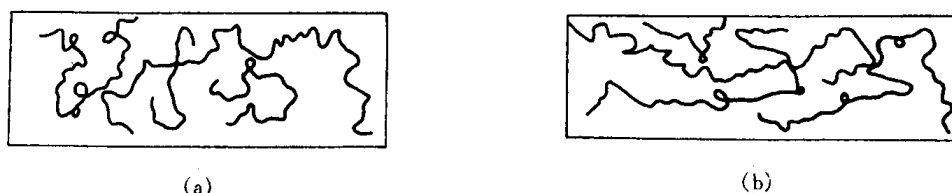


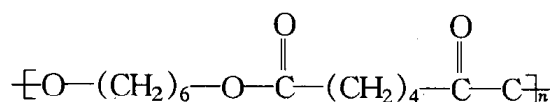
图 4.24 分子链质心位移前后分子构象变化示意图

(a) 质心位移前 (b) 质心位移后

单键内旋或链段的柔顺性取决于高分子的结构和其所处的环境(温度、压力、介质等)。影响分子链柔顺性的结构因素主要有以下三方面。

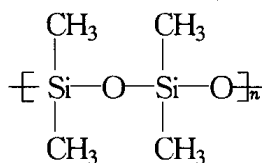
1. 主链结构

主链全由单键组成时,因单键可内旋转,使分子链显示出很好的柔顺性。主链结构的不同会导致内旋的难易差异。在常见的三大类主链结构中, Si—O 键的内旋转比 C—O 键容易,而 C—O 键的内旋转又比 C—C 键容易,这是因为氧原子周围除主链外没有其他的原子或基团。C—O 键的存在使非近邻原子之间的距离比 C—C 键上非近邻原子间的距离大,内旋转容易。例如:结构式为



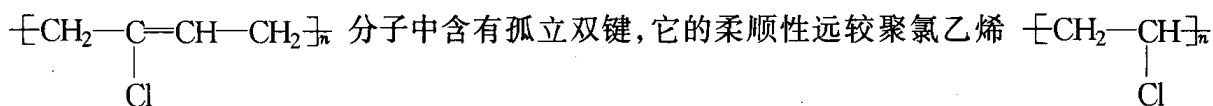
的聚己二酸己二酯柔性比聚乙烯好,前者是一种涂料。

Si—O 键除了具有 C—O 键的特性外,其键长比 C—O 键要大,而且 Si—O—Si 的键角比 C—O—C 键角也要大,内旋更为容易。例如,聚二甲基硅氧烷的柔顺性非常好,是一种很好的合成橡胶,其结构式为



主链中含有芳杂环时,由于它不能内旋转,所以柔顺性很差,刚性较好,能耐高温。如聚碳酸酯等,因主链上有苯环,显示很好的刚性和耐热性,是很好的工程塑料。

主链上含有双键时,由于双键的 π 电子云没有轴对称性,因此带有双键的高分子链不能内旋转,像聚苯、聚乙炔等都是刚性分子链;但主链中含有孤立双键时,虽然双键本身不能内旋,但因两碳原子各减少了一个侧基或氢原子,使连在双键上的原子或基团数目较单键少,增大了原子或基团的间距,减少了原子或基团间的排斥力,所以柔顺性增大。例如,聚氯丁二烯

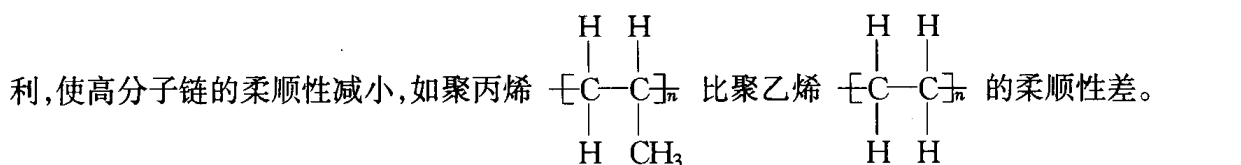


好。前者是典型的橡胶, 而后者为刚硬的塑料。

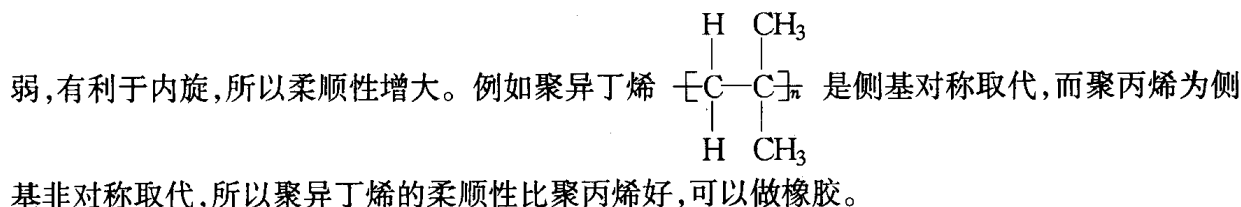
2. 取代基的特性

取代基极性的强弱对高分子链的柔顺性影响很大。取代基的极性越强, 其相互间的作用力越大, 单键的内旋越困难, 因而高分子链的柔顺性越差。例如, 聚丙烯腈, 聚氯乙烯和聚丙烯中的取代基分别为—CN, —Cl 和—CH₃, 极性依次减小, 所以它们的柔顺性依次增大。

对于非极性的取代基, 主要考虑其体积的大小和对称性。取代基体积越大, 对内旋越不利, 使高分子链的柔顺性减小, 如聚丙烯 $\left[\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3) - \text{C}(\text{H})_2 \right]_n$ 比聚乙烯 $\left[\text{C}(\text{H})_2 - \text{C}(\text{H})_2 \right]_n$ 的柔顺性差。



取代基的对称性对柔顺性也有显著影响。对称分布使主链间的距离增大, 链间作用力减弱, 有利于内旋, 所以柔顺性增大。例如聚异丁烯 $\left[\text{C}(\text{H})(\text{CH}_3) - \text{C}(\text{H})(\text{CH}_3) \right]_n$ 是侧基对称取代, 而聚丙烯为侧



3. 链的长度

高分子链的长度和分子量相关, 分子量越大, 分子链越长。若分子链很短, 可以内旋转的单键数目很少, 分子的构象很少, 必然出现刚性, 所以低分子物质都没有柔顺性。如果链比较长, 单键数目较多, 整个分子链可出现众多的构象, 因而分子链显示出柔顺性。不过, 当分子量增大到一定数值(例如 10^4), 也就是说, 当分子的构象数服从统计规律时, 分子量对柔顺性的影响就不存在了。

以上粗略地分析了高分子的链结构几个主要方面对链的柔顺性的影响。当不同的因素对其产生相反的影响时, 要看哪一种是决定的因素, 实际材料所表现出来的柔顺性是各种因素综合的结果。

4.9.3 高分子不同力学状态的分子运动解说

高分子链的几何形状主要有线型、支化型和体型(三维网状)等三类。高分子的聚集态结构主要有晶态结构、非晶体结构、取向态结构、液晶态结构, 以及织态结构。本节主要描述非晶态和晶态高分子中, 具有不同几何形状链的高分子力学状态, 并给予相应的分子运动解释。

1. 线型非晶态高分子的三种力学状态

如果取一块非晶态高分子试样, 对它在不同温度下施加一恒定力, 观察其形变与温度的关系, 得到如图 4.25 所示的曲线, 通常称为形变—温度曲线或热机械曲线。

由图 4.25 可知, 当温度较低时, 在外力作用下只发生很小的形变, 试样呈现刚性。随着温

度升高到某一范围后,试样的形变明显地增加,并在随后的温度区间保持相对稳定的形变,此时试样变成柔软的弹性体。温度继续升高,形变量又快速增加,试样最后完全变成粘性的流体。根据试样的力学性质随温度变化的特征,可把线型非晶态高分子按温度区域划分为三种不同的力学状态:玻璃态、高弹态和粘流态。玻璃态与高弹态之间的转变温度称为玻璃化转变温度或玻璃化温度,用 T_g 表示;而高弹态与粘流态之间的转变温度称为粘流温度或软化温度,用 T_f 表示。

线型非晶态高分子的三种力学状态是内部分子在不同温度下处于不同运动状态的宏观表现。

a. 玻璃态 在 T_g 温度以下,分子的动能较小,不足以克服主链内旋的能垒,因此不足以激发起链段的运动,链段被“冻结”。此时,只有比链段更小的运动单元,如小链节、侧基等能运动(如图 4.22 所示),因此高分子链不能实现一种构象到另一种构象的变化。受外力作用时,由于链段运动被冻结,主链的键长和键角稍有改变(如果改变太大会使共价键破坏),所以,外力一经去除,变形立刻回复。此时,高分子受力后的形变很小,并且应力与应变的大小成正比,满足虎克定律,称为普弹性,非晶态高分子处于普弹性的状态,称为玻璃态。具有普弹性非晶态高分子的特征是模量高,约 $10^{10} \sim 10^{11}$ Pa,可逆形变量小,约 $0.01\% \sim 0.1\%$ 。

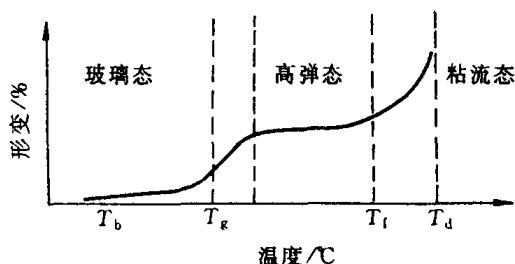


图 4.25 线型非晶态高分子的形变-温度曲线

b. 高弹态 温度提高到 T_g 以上时,分子本身的动能增加,额外的膨胀使自由体积(分子无序堆砌的间隙)增多,链段的自由旋转成为可能,链段可以通过主链中单键内旋不断改变构象,正如图 4.25 所示。然而,此时的分子动能尚不足以使高分子链发生整体运动,不能产生分子链间的相对滑动。

在高弹态下,高分子受到外力时,分子链通过单键内旋和链段的改变构象以对外力作出响应:当受控时,分子链可从蜷曲变到伸展状态,在宏观上表现出很大的形变。一旦外力去除,分子链又通过单键内旋运动回复到原来的蜷曲状态,在宏观上表现为弹性回缩。显然,由于链段的运动与时间有关,这种弹性变形具有明显的时间依赖性(即松弛现象),而且这种弹性变形是外力的作用促使高分子主链发生内旋的过程,它所需要的外力比高分子在玻璃态时变形(改变化学键的键长和键角)所需要的外力要小得多,而变形量大得多,高达 $100\% \sim 1000\%$,其弹性模量下降为 $10^5 \sim 10^7$ Pa,高分子所具有的这种力学性质称为高弹性。高弹态主要涉及链段运动,而链段运动是高分子所独有,所以高弹态是高分子独有的一种力学行为。分子量越高,链段越多,高弹区范围越宽;反之,分子量越小,高弹区越小,甚至消失。

c. 粘流态 当温度超过 T_f 时,分子的动能继续增大,有可能实现许多链段同时或相继向一定方向的移动,整个大分子链质心发生相对位移,因此,受力时极易发生分子链间的相对滑动,如图 4.25 所示,将产生很大的不可逆形变即粘性流动,此时高分子为粘性液体。由于粘流态主要与分子链的运动有关,分子链越长,分子链间的滑动阻力越大,粘度越高, T_f 也越高。鉴于分子链的多分散性,从高弹态转变为粘流态有一个较宽的温度范围。高分子成形加工温度在 $T_f \sim T_d$ 之间,而 T_d 是化学分解温度。当高于 T_d 时,由于大分子间总作用力大于主链的键合力,在未气化之前就因主链断裂而分解。

2. 体型非晶态高分子的力学状态

体型高分子是由分子链之间通过支链或化学键连接成一体立体网状交联结构。分子的运动特性与交联的密度有关。图 4.26 示出体型酚醛树脂中加入不同量交联剂六亚甲基四胺时形变-温度曲线。当交联剂加入量较少时,如图 4.26 中的曲线 1 所示,高分子轻度交联,因分子运动的阻力小,仍可有大量链段可以进行热运动,所以可以有玻璃态和高弹态。但交联束缚了大分子链,使其不能发生质心移动,因而没有粘流态。随着交联剂的增多,交联密度增大,交联点之间的距离变短,链段运动的阻力增大,玻璃化温度提高,高弹区缩小,如图 4.26 中曲线 2 所示。当交联剂加入量增加到一定程度,即交联密度增大到一定程度,链段运动消失,此时高分子只有玻璃态,如图 4.26 中的曲线 3 所示,其力学行为与低分子化合物无甚差异。

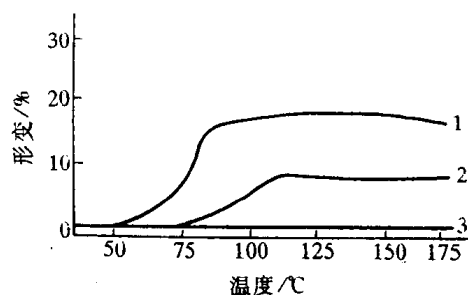


图 4.26 体型酚醛树脂的形变-温度曲线
1—加有 3% 六亚甲基四胺 2—加有 5% 六亚甲基四胺 3—加有 11% 六亚甲基四胺

3. 结晶高分子的力学状态

结晶高分子材料具有比较固定和敏锐的熔点(T_m)。完全结晶的高分子在 T_m 以下,由于分子排列紧密规整,分子间相互作用力较大,链段运动受阻,不产生高弹态,所以高分子变形很小,始终保持强硬的晶体状态。当温度高于 T_m 之后,若高分子的分子量较低时,因分子的运动陡然加剧而破坏了晶态结构,过渡为无规结构,转变为液体,进入粘流态。这种情况下的 T_m 也就是粘流温度。若高分子的分子量较大时,在 T_m 温度以上,虽然分子转变为无规排列,但因分子链很长,分子的动能仍不能使整个分子运动,而只能发生链段的运动,因此,也出现相应的高弹态。当温度继续升高并超过 T_f 时,整个分子质心移动,分子间出现相对的滑动,于是进入粘流态。结晶高分子的形变-温度曲线如图 4.27 所示。

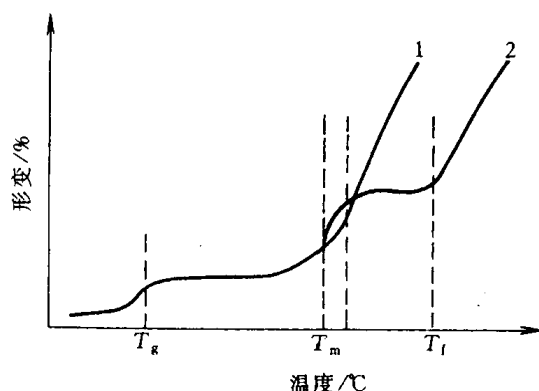


图 4.27 结晶高分子的形变-温度曲线
1—分子量较低, $T_m = T_f$ 2—分子量较高, $T_m < T_f$

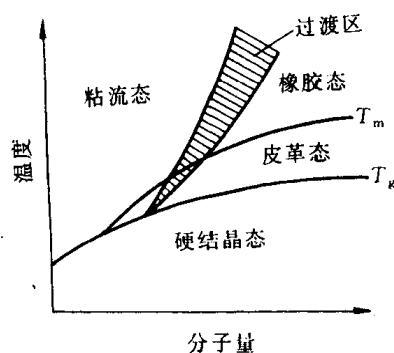


图 4.28 非完全晶态高聚物的力学状态与温度、分子量的关系

实际上,完全结晶的高分子材料并不存在,都会有相当部分的非晶区。非晶部分在不同温度条件下仍有玻璃化转变和粘流转变,即存在玻璃态、高弹态和粘流态。因此,结晶高分子的力学

行为将受到晶区和非晶区的共同影响,其力学状态将随分子量的不同而发生变化,主要特点是,它的高弹态可分为皮革态和橡胶态。在 T_g 和 T_m 范围内,晶区仍处于强硬的晶态,而非晶区已转变为柔顺的高弹态,两者的综合效果使高分子在整体上表现为既硬又韧的力学状态,这种状态称为皮革态。结晶高分子的力学状态与温度、分子量的关系示于图 4.28 中。

从高分子的分子运动角度,我们很容易理解,为什么不同高分子在室温(或同一温度)具有不同的力学行为。由于不同高分子具有不同的分子结构,导致分子运动的难易程度差异。当室温时所提供的热能,不足以激活链段的运动,此时高分子处于强硬的玻璃态或晶态。如果室温所提供的热能,能“解冻”高分子的链段运动,但还不能激活整个分子链的运动,那么这种高分子就呈现高弹态。如果某种高分子在室温所提供的热能可使整个分子链发生重心移动,则其处于粘流态。同样道理,对于同一种高分子,由于温度的不同,所提供的能量使高分子中的分子运动处于不同状态,最终导致力学状态的变化。

第5章 材料的形变和再结晶

材料在加工制备过程中或是制成零部件后的工作运行中都要受到外力的作用。材料受力后要发生变形,外力较小时产生弹性变形;外力较大时产生塑性变形,而当外力过大时就会发生断裂。图5.1为低碳钢在单向拉伸时的应力-应变曲线。图中 σ_e 、 σ_s 和 σ_b 分别为它的弹性极限、屈服强度和抗拉强度,是工程上具有重要意义的强度指标。

材料经变形后,不仅其外形和尺寸发生变化,还会使其内部组织和有关性能发生变化,使之处于自由焓较高的状态。这种状态是不稳定的,经变形后的材料在重新加热时会发生回复再结晶现象。因此,研究材料的变形规律及其微观机制,分析了解各种内外因素对变形的影响,以及研究讨论冷变形材料在回复再结晶过程中组织、结构和性能的变化规律,具有十分重要的理论和实际意义。

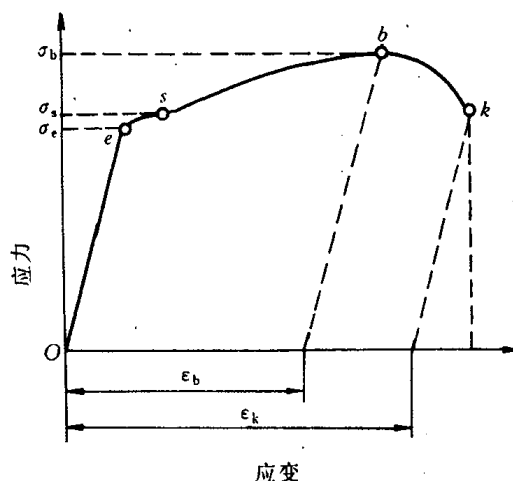


图 5.1 软钢在拉伸时的应力-应变曲线

5.1 弹性和粘弹性

从材料力学中得知,材料受力时总是先发生弹性变形,即弹性变形是塑性变形的先行阶段,而且在塑性变形中还伴随着一定的弹性变形。

5.1.1 弹性变形的本质

弹性变形是指外力去除后能够完全恢复的那部分变形,可从原子间结合力的角度来了解它的物理本质。

当无外力作用时,晶体内原子间的结合能和结合力可通过理论计算得出是原子间距离的函数,如图 5.2 所示。

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,这是最稳定的状态。当原子受力后将偏离其平衡位置,原子间距增大时将产生引力;原子间距减小时将产生斥力。这样,外力去除后,原子都会恢复其原

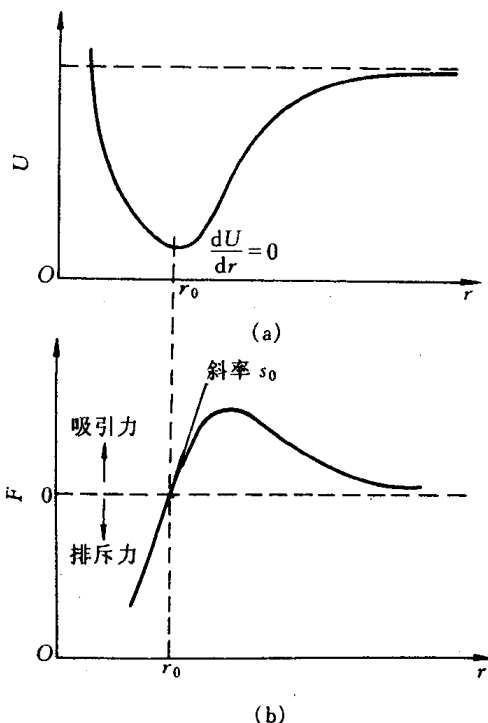


图 5.2 (a) 体系能量与原子间距的关系和
(b) 原子间作用力和距离的关系

来的平衡位置,所产生的变形便完全消失,这就是弹性变形。

5.1.2 弹性变形的特征和弹性模量

弹性变形的主要特征是:

(1) 理想的弹性变形是可逆变形,加载时变形,卸载时变形消失并恢复原状。

(2) 金属、陶瓷和部分高分子材料不论是加载或卸载时,只要在弹性变形范围内,其应力与应变之间都保持单值线性函数关系,即服从虎克(Hooke)定律:

$$\begin{aligned} \text{在正应力下 } \sigma &= E\varepsilon, \\ \text{在切应力下 } \tau &= G\gamma, \end{aligned} \quad (5.1)$$

式中, σ, τ 分别为正应力和切应力; ε, γ 分别为正应变和切应变; E, G 分别为弹性模量(杨氏模量)和切变模量。

弹性模量与切变弹性模量之间的关系为:

$$G = \frac{E}{2(1-\nu)}, \quad (5.2)$$

式中, ν 为材料泊松比,表示侧向收缩能力。一般金属材料的泊松比在 0.25~0.35 之间,高分子材料则相对较大些。

前已指出,晶体的特性之一是各向异性的,各个方向的弹性模量不相同,因此,在三轴应力作用下各向异性弹性体的应力应变关系,即广义虎克定律可用矩阵形式表示为:

$$\begin{Bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{xy} \\ \tau_{xz} \\ \tau_{yz} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{52} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{xy} \\ \gamma_{xz} \\ \gamma_{yz} \end{Bmatrix}, \quad (5.3)$$

式中,36 个 C_{ij} 为弹性系数,或称刚度系数。

上式还可改写为:

$$\begin{Bmatrix} \varepsilon_x \\ \varepsilon_y \\ \varepsilon_z \\ \gamma_{xy} \\ \gamma_{xz} \\ \gamma_{yz} \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & S_{14} & S_{15} & S_{16} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} & S_{24} & S_{25} & S_{26} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} & S_{34} & S_{35} & S_{36} \\ S_{41} & S_{42} & S_{43} & S_{44} & S_{45} & S_{46} \\ S_{51} & S_{52} & S_{53} & S_{54} & S_{55} & S_{56} \\ S_{61} & S_{62} & S_{63} & S_{64} & S_{65} & S_{66} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} \sigma_x \\ \sigma_y \\ \sigma_z \\ \tau_{xy} \\ \tau_{xz} \\ \tau_{yz} \end{Bmatrix}, \quad (5.4)$$

式中,36 个 S_{ij} 为弹性顺序,或称柔度系数。

大多数情况下刚度矩阵与柔度矩阵互为逆矩阵:

$$\mathbf{C} = \mathbf{S}^{-1}, \quad \mathbf{S} = \mathbf{C}^{-1}。$$

依据对称性要求, $C_{ij} = C_{ji}$, $S_{ij} = S_{ji}$, 独立的刚度系数和柔度系数均减少为 21 个。由于晶体存在对称性,独立的弹性系数还将进一步减少,对称性越高,系数越少。立方晶系的对称性最高,只有 3 个独立弹性系数;对于六方晶系为 5 个,正交晶系则为 9 个。

晶体受力的基本类型有拉、压和剪切,因此,除了 E 和 G 外,还有压缩模量或体弹性模量 K 。它定义为应力与体积变化率之比,并且与 E, ν 之间有如下关系:

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (5.5)$$

弹性模量代表着使原子离开平衡位置的难易程度,是表征晶体中原子间结合力强弱的物理量。金刚石一类的共价键晶体由于其原子间结合力很大,故其弹性模量很高;金属和离子晶体的则相对较低;而分子键的固体如塑料、橡胶等的键合力更弱,故其弹性模量更低,通常比金属材料的低几个数量级。正因为弹性模量反映原子间的结合力,故它是组织结构不敏感参数,添加少量合金元素或者进行各种加工、处理都不能对某种材料的弹性模量产生明显的影响。例如,高强度合金钢的强度可高出低碳钢的一个数量级,而各种钢的弹性模量却基本相同。但是,对晶体材料而言,其弹性模量是各向异性的。在单晶体中,不同晶向上的弹性模量差别很大,沿着原子最密排的晶向弹性模量最高,而沿着原子排列最疏的晶向弹性模量最低。多晶体因各晶粒任意取向,总体呈各向同性。表 5.1 和表 5.2 列出部分常用材料的弹性模量。

工程上,弹性模量是材料刚度的度量。在外力相同的情况下,材料的 E 愈大,刚度愈大,材料发生的弹性变形量就愈小,如钢的 E 为铝的 3 倍,因此钢的弹性变形只是铝的 $1/3$ 。

(3) 弹性变形量随材料的不同而异。多数金属材料仅在低于比例极限 σ_p 的应力范围内符合虎克定律,弹性变形量一般不超过 0.5%;而橡胶类高分子材料的高弹形变量则可高达 1000%,但这种弹性变形是非线性的。

表 5.1 各种材料的弹性模量

材 料	$E/10^3\text{MPa}$	$G/10^3\text{MPa}$	泊 松 比 ν
铸铁	110	51	0.17
α -Fe, 钢	207~215	82	0.26~0.33
Cu	110~125	44~46	0.35~0.36
Al	70~72	25~26	0.33~0.34
Ni	200~215	80	0.30~0.31
黄铜 70/30	100	37	—
Ti	107	—	—
W	360	130	0.35
Pb	16~18	5.5~6.2	0.40~0.44
金刚石	1140	—	0.07
陶瓷	58	24	0.23
石英玻璃	76	23	0.17
火石玻璃	60	25	0.22
有机玻璃	4	1.5	0.35
硬橡胶	5	2.4	0.2
橡胶	0.1	0.03	0.42
烧结 Al_2O_3	325	—	0.16
尼龙	2.8	—	0.40
蚕丝	6.4		
聚苯乙烯	2.5		0.33
聚乙烯	0.2		0.38

表 5.2 某些金属单晶体和多晶体的弹性模量(室温)

金属类别	E/GPa			G/GPa		
	单 晶		多晶体	单 晶		多晶体
	最大值	最小值		最大值	最小值	
铝	76.1	63.7	70.3	28.4	24.5	26.1
铜	191.1	66.7	129.8	75.4	30.6	48.3
金	116.7	42.9	78.0	42.0	18.8	27.0
银	115.1	43.0	82.7	43.7	19.3	30.3
铅	38.6	13.4	18.0	14.4	4.9	6.18
铁	272.7	125.0	211.4	115.8	59.9	81.6
钨	384.6	384.6	411.0	151.4	151.4	160.6
镁	50.6	42.9	44.7	18.2	16.7	17.3
锌	123.5	34.9	100.7	48.7	27.3	39.4
钛	—	—	115.7	—	—	43.8
铍	—	—	260.0	—	—	—
镍	—	—	199.5	—	—	76.0

5.1.3 弹性的不完整性

上面讨论的弹性变形,通常只考虑应力和应变的关系,而不大考虑时间的影响,即把物体看作理想弹性体来处理。但是,多数工程上应用的材料为多晶体甚至为非晶态或者是两者皆有的物质,其内部存在各种类型的缺陷,弹性变形时,可能出现加载线与卸载线不重合、应变的发展跟不上应力的变化等有别于理想弹性变形特点的现象,称之为弹性的不完整性。

弹性不完整性现象包括包申格效应、弹性后效、弹性滞后和循环韧性等。

1. 包申格效应

材料经预先加载产生少量塑性变形(小于4%),而后同向加载则 σ_e 升高,反向加载则 σ_e 下降。此现象称之为包申格效应。它是多晶体金属材料的普遍现象。

包申格效应对于承受应变疲劳的工件是很重要的,因为在应变疲劳中,每一周期都产生塑性变形,在反向加载时, σ_e 下降,显示出循环软化现象。

2. 弹性后效

一些实际晶体,在加载或卸载时,应变不是瞬时达到其平衡值,而是通过一种弛豫过程来完成其变化的。这种在弹性极限 σ_e 范围内,应变滞后于外加应力,并和时间有关的现象称为弹性后效或滞弹性。

图 5.3 为弹性后效示意图。图中 Oa 为弹性应变,是瞬时产生的; $a'b$ 是在应力作用下逐渐产生的弹性应变,称为滞弹性应变; $bc = Oa$, 是在应力去除时瞬间消失的弹性应变; $c'd = a'b$, 是在去除应力后随着时间的延长逐渐消失的滞弹性应变。

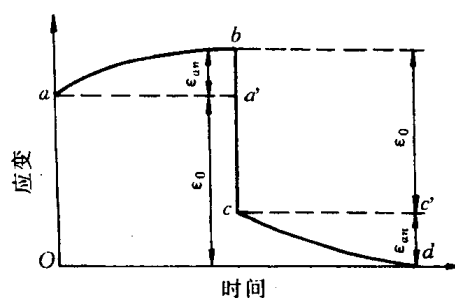


图 5.3 恒应力下的应变弛豫

弹性后效速率与材料成分、组织有关,也与试验条件有关。组织愈不均匀、温度升高、切应力愈大,弹性后效愈明显。

3. 弹性滞后

由于应变落后于应力,在 σ - ϵ 曲线上使加载线与卸载线不重合而形成一封闭回线,称之为弹性滞后,如图 5.4 所示。

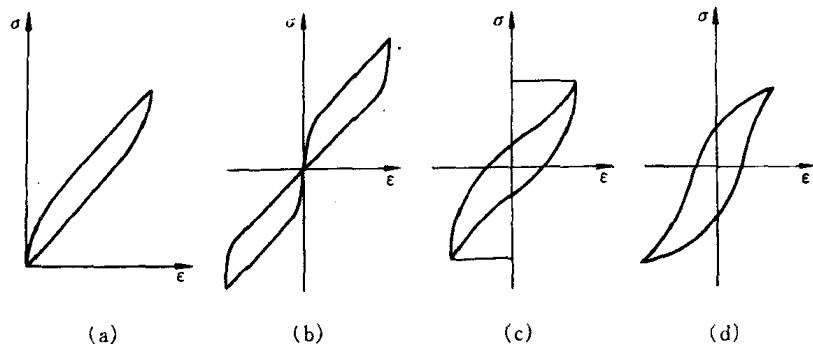


图 5.4 弹性滞后(环)与循环韧性

(a) 单向加载弹性滞后(环) (b) 交变加载(加载速度慢)弹性滞后
(c) 交变加载(加载速度快)弹性滞后 (d) 交变加载塑性滞后(环)

弹性滞后表明加载时消耗于材料的变形功大于卸载时材料恢复所释放的变形功,多余的部分被材料内部所消耗,称之为内耗,其大小即用弹性滞后环面积度量。有关内耗问题将在以后的“物理性能”课程中详谈。

5.1.4 粘弹性

变形形式除了弹性变形、塑性变形外还有一种粘性流动。所谓粘性流动是指非晶态固体和液体在很小外力作用下便会发生没有确定形状的流变,并且在外力去除后,形变不能回复。

纯粘性流动服从牛顿粘性流动定律:

$$\sigma = \eta \frac{d\epsilon}{dt}, \quad (5.6)$$

式中, σ 为应力; $\frac{d\epsilon}{dt}$ 为应变速率; η 称为粘度系数,反映了流体的内摩擦力,即流体流动的难易程度,其单位为 $\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

一些非晶体,有时甚至多晶体,在比较小的应力时可以同时表现出弹性和粘性,这就是粘弹性现象。粘弹性变形既与时间有关,又具有可回复的弹性变形性质,即具有弹性和粘性变形两方面的特征。

粘弹性是高分子材料的重要力学特性之一,故它也常被称为粘弹性材料。这主要是与其分子链结构密切相关。当高分子材料受到外力作用时,不仅分子内的键角和键长,即原子间的距离要相应发生变化,顺式结构链段之间也要顺着外力方向舒展开;另一方面,分子链之间还要产生相对滑动,产生粘性变形。当外力较小时,前者是可逆的弹性变形,而后者是不可逆形变。显然,这里时间因素必须加以考虑。

为了研究粘弹性变形的表象规律,可以弹簧表示弹性变形部分,粘壶表示粘性变形部分,

以两者的不同组合构成不同的模型。图 5.5 展示了其中两种最典型的模型：麦克斯威尔 (Maxwell) 模型和瓦依特 (Voigt) 模型。前者是串联型的，而后者是并联型的。这里，弹簧元件的变形同时间无关，应力、应变符合虎克定律，当应力去除后应变即回复为零。粘壶是由装有粘性流体的气缸和活塞组成。活塞的运动是粘性流动的结果，因此，符合牛顿粘性流动定律。

Maxwell 模型对解释应力松弛特别有用。经计算可得出应力随时间变化关系式为：

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{Et}{\eta}\right) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (5.7) \quad (a) \text{ Maxwell 模型} \quad (b) \text{ Voigt-kelvin 模型}$$

式中， $\tau' = \frac{\eta}{E}$ ，称为松弛常数。

Voigt 模型可用来描述蠕变回复、弹性后效和弹性记忆等过程。经计算，可得到

$$\sigma(t) = E\epsilon + \eta \frac{d\epsilon}{dt}. \quad (5.8)$$

粘弹性变形的特点是应变落后于应力。当加上周期应力时，应力-应变曲线就成一回线，所包含的面积即为应力循环一周所损耗的能量，即内耗。其图示类似于图 5.4 滞弹性引起的应力-应变回线。

5.2 晶体的塑性变形

应力超过弹性极限，材料发生塑性变形，即产生不可逆的永久变形。

工程上用的材料大多为多晶体，然多晶体的变形是与其中各个晶粒的变形行为相关的。为了由简到繁，先讨论单晶体的塑性变形，然后再研究多晶体的塑性变形。

5.2.1 单晶体的塑性变形

在常温和低温下，单晶体的塑性变形主要通过滑移方式进行的，此外，尚有孪生和扭折等方式。至于扩散性变形及晶界滑动和移动等方式主要见于高温形变。

1. 滑移

a. 滑移线与滑移带 当应力超过晶体的弹性极限后，晶体中就会产生层片之间的相对滑移，大量的层片间滑动的累积就构成晶体的宏观塑性变形。

为了观察滑移现象，可将经良好抛光的单晶体金属棒试样进行适当拉伸，使之产生一定的塑性变形，即可在金属棒表面见到一条条的细线，通常称为滑移线（见图 5.6）。这是由于晶体的滑移变形使试样的抛光表面上产生高低不一的台阶所造成的。进一步用电子显微镜作高

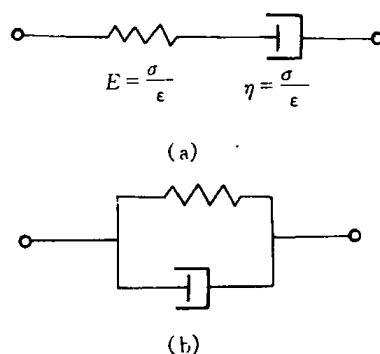


图 5.5 粘弹性体变形模型

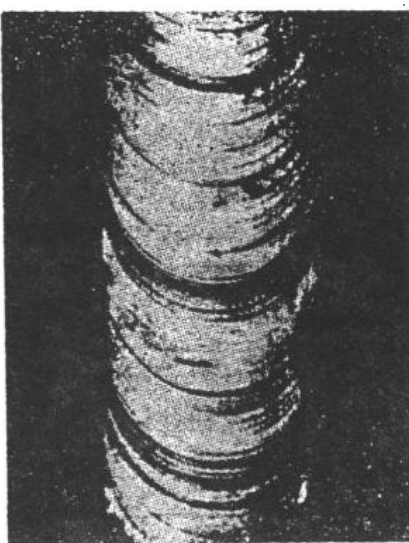


图 5.6 金属单晶体拉伸后的实物照片

倍分析发现:在宏观及金相观察中看到的滑移带并不是单一条线,而是由一系列相互平行的更细的线所组成的,称为滑移线。滑移线之间的距离仅约 ~ 100 个原子间距左右,而沿每一滑移线的滑移量可达 ~ 1000 个原子间距左右,如图 5.7 所示。对滑移线的观察也表明了晶体塑性变形的不均匀性,滑移只是集中发生在一些晶面上,而滑移带或滑移线之间的晶体层片则未产生变形,只是彼此之间作相对位移而已。

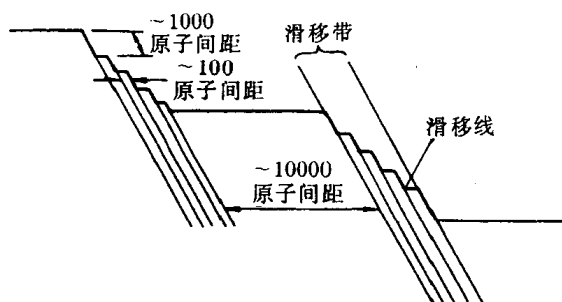


图 5.7 滑移带形成示意图

b. 滑移系 如前所述,塑性变形时位错只沿着一定的晶面和晶向运动,这些晶面和晶向分别称为“滑移面”和“滑移方向”。晶体结构不同,其滑移面和滑移方向也不同。表 5.3 列出了几种常见金属的滑移面和滑移方向。

表 5.3 一些金属晶体的滑移面及滑移方向

晶体结构	金属举例	滑移面	滑移方向
面心立方	Cu, Ag, Au, Ni, Al	$\{111\}$	$\langle 100 \rangle$
	Al(在高温)	$\{100\}$	$\langle 110 \rangle$
体心立方	α -Fe	$\{110\}$ $\{112\}$ $\{123\}$	$\langle 111 \rangle$
	W, Mo, Na(于 $0.08 \sim 0.24 T_m$)	$\{112\}$	$\langle 111 \rangle$
	Mo, Na(于 $0.26 \sim 0.50 T_m$)	$\{110\}$	$\langle 111 \rangle$
	Na, K(于 $0.8 T_m$)	$\{123\}$	$\langle 111 \rangle$
	Nb	$\{110\}$	$\langle 111 \rangle$
密排六方	Cd, Be, Te	$\{0001\}$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$
	Zn	$\{0001\}$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$
		$\{11\bar{2}2\}$	$\langle 11\bar{2}3 \rangle$
	Be, Re, Zr	$\{10\bar{1}0\}$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$
		$\{0001\}$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$
	Mg	$\{11\bar{2}2\}$	$\langle 10\bar{1}0 \rangle$
		$\{10\bar{1}1\}$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$
		$\{10\bar{1}0\}$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$
	Ti, Zr, Hf	$\{10\bar{1}1\}$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$
		$\{0001\}$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$

注: T_m —熔点,用绝对温度表示。

从表中可见,滑移面和滑移方向往往是金属晶体中原子排列最密的晶面和晶向。这是因为原子密度最大的晶面其面间距最大,点阵阻力最小,因而容易沿着这些面发生滑移;至于滑

移方向为原子密度最大的方向是由于最密排方向上的原子间距最短,即位错 b 最小。例如:具有 fcc 的晶体其滑移面是 $\{111\}$ 晶面,滑移方向为 $\langle 110 \rangle$ 晶向;bcc 的原子密排程度不如 fcc 和 hcp,它不具有突出的最密集晶面,故其滑移面可有 $\{110\}$, $\{112\}$ 和 $\{123\}$ 三组,具体的滑移面因材料、温度等因素而定,但滑移方向总是 $\langle 111 \rangle$;至于 hcp 其滑移方向一般为 $\langle 1120 \rangle$,而滑移面除 $\{0001\}$ 之外还与其轴比 (c/a) 有关,当 $c/a < 1.633$ 时,则 $\{0001\}$ 不再是唯一的原子密集面,滑移可发生于 $\{10\bar{1}1\}$ 或 $\{10\bar{1}0\}$ 等晶面。

一个滑移面和此面上的一个滑移方向合起来叫做一个滑移系。每一个滑移系表示晶体在进行滑移时可能采取的一个空间取向。在其他条件相同时,晶体中的滑移系愈多,滑移过程可能采取的空间取向便愈多,滑移容易进行,它的塑性便愈好。据此,面心立方晶体的滑移系共有 $\{111\}_4 \langle 110 \rangle_3 = 12$ 个;体心立方晶体,如 α -Fe,由于可同时沿 $\{110\}$, $\{112\}$, $\{123\}$ 晶面滑移,故其滑移系共有 $\{110\}_6, \langle 111 \rangle_2 + \{112\}_{12} \langle 111 \rangle_1 + \{123\}_{24} \langle 111 \rangle_1 = 48$ 个;而密排六方晶体的滑移系仅有 $(0001)_1 \langle 1120 \rangle_3 = 3$ 个。由于滑移系数目太少,hcp 多晶体的塑性不如 fcc 或 bcc 的好。

c. 滑移的临界分切应力 前已指出,晶体的滑移是在切应力作用下进行的,但其中许多滑移系并非同时参与滑移,而只有当外力在某一滑移系中的分切应力达到一定临界值时,该滑移系方可以首先发生滑移,该分切应力称为滑移的临界分切应力。

设有一截面积为 A 的圆柱形单晶体受轴向拉力 F 的作用, ϕ 为滑移面法线与外力 F 中心轴的夹角, λ 为滑移方向与外力 F 的夹角(见图 5.8),则 F 在滑移方向的分力为 $F \cos \lambda$,而滑移面的面积为 $A / \cos \phi$,于是,外力在该滑移面沿滑移方向的分切应力 τ 为

$$\tau = \frac{F}{A} \cos \phi \cos \lambda, \quad (5.9)$$

式中, F/A 为试样拉伸时横截面上的正应力,当滑移系中的分切应力达到其临界分切应力值而开始滑移时,则 F/A 应为宏观上的起始屈服强度 σ_s ; $\cos \phi \cos \lambda$ 称为取向因子或施密特 (Schmid) 因子,它是分切应力 τ 与轴向应力 F/A 的比值,取向因子越大,则分切应力越大。显然,对任一给定 ϕ 角而言,若滑移方向是位于 F 与滑移面法线所组成的平面上,即 $\phi + \lambda = 90^\circ$,则沿此方向的 τ 值较其他 λ 时的 τ 值大,这时取向因子 $\cos \phi \cos \lambda = \cos \phi \cos (90^\circ - \phi) = \frac{1}{2} \sin 2\phi$,故当 ϕ 值为 45° 时,取向因子具有最大值 $1/2$ 。图 5.9 为密排六方镁单晶的取向因子对拉伸屈服应力 σ_s 的影响,图中小圆点为实验测试值,曲线为计算值,两者吻合很好。从图中可见,当 $\phi = 90^\circ$ 或当 $\lambda = 90^\circ$ 时, σ_s 均为无限大,这就是说,当滑移面与外力方向平行,或者是滑移方向与外力方向垂直的情况下不可能产生滑移;而当滑移方向位于外力方向与滑移面法线所组成的平面上,且 $\phi = 45^\circ$ 时,取向因子达到最大值 (0.5), σ_s 最小,即以最小的拉应力就能达到发生滑移所需的分切应力值。通常,称取向因子大的为软取向;而取向因子小的叫做硬取向。

综上所述,滑移的临界分切应力是一个真实反映单晶体受力起始屈服的物理量。其数值与晶体的类型、纯度,以及温度等因素有关,还与该晶体的加工和处理状态、变形速度,以及滑移系类型等因素有关。表 5.4 列出了一些金属晶体发生滑移的临界分切应力。

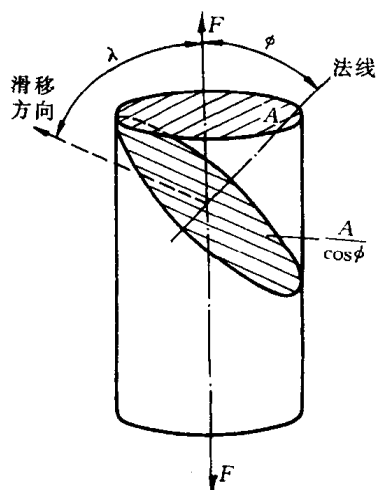


图 5.8 计算分切应力的分析图

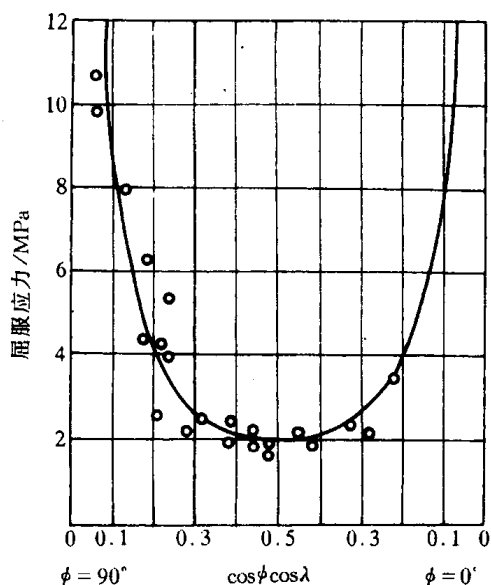


图 5.9 镁晶体拉伸的屈服应力与晶体取向的关系

表 5.4 一些金属晶体发生滑移的临界分切应力

金 属	温 度/℃	纯度/%	滑移面	滑移方向	临界分切应力/MPa
Ag	室 温	99.99	{111}	$\langle 110 \rangle$	0.47
Al	室 温	—	{111}	$\langle 110 \rangle$	0.79
Cu	室 温	99.9	{111}	$\langle 110 \rangle$	0.98
Ni	室 温	99.8	{111}	$\langle 110 \rangle$	5.68
Fe	室 温	99.96	{110}	$\langle 111 \rangle$	27.44
Nb	室 温	—	{110}	$\langle 111 \rangle$	33.8
Ti	室 温	99.99	$\{10\bar{1}0\}$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	13.7
Mg	室 温	99.95	{0001}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	0.81
Mg	室 温	99.98	{0001}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	0.76
Mg	330	99.98	{0001}	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	0.64
Mg	330	99.98	$\{10\bar{1}1\}$	$\langle 11\bar{2}0 \rangle$	3.92

d. 滑移时晶面的转动 单晶体滑移时,除滑移面发生相对位移外,往往伴随着晶面的转动,对于只有一组滑移面的 hcp,这种现象尤为明显。

图 5.10 为进行拉伸试验时单晶体发生滑移与转动的示意图。设想,如果不受试样夹头对滑移的限制,则经外力 F 轴向拉伸,将发生如图 5.10(b)所示的滑移变形和轴线偏移。但由于拉伸夹头不能作横向动作,故为了保持拉伸轴线方向不变,单晶体的取向必须进行相应地转动,滑移面逐渐趋于平行轴向(见图 5.10(c))。其中试样靠近两端处因受夹头之限制有可能晶面发生一定程度的弯曲以适应中间部分的位向变化。

图 5.11 为单轴拉伸时晶体发生转动的力偶作用机制。这里给出了图 5.10(b)中部某层滑移后的受力的分解情况。在图 5.11(a)中, σ_1, σ_2 为外力在该层上下滑移面的法向分应力。在该力偶作用下,滑移面将产生转动并逐渐趋于与轴向平行。图 5.11(b)为作用于两滑移面

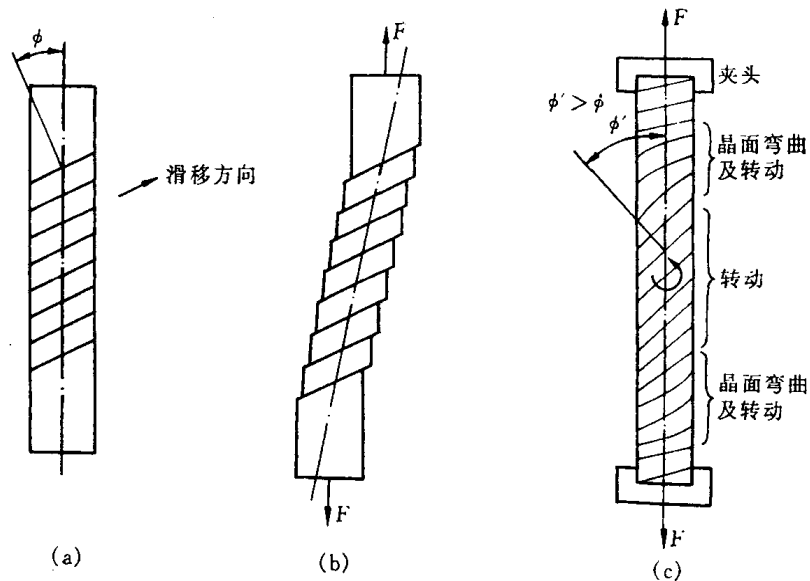


图 5.10 单晶体拉伸变形过程

(a) 原试样 (b) 自由滑移变形 (c) 受夹头限制时的变形

上的最大分切应力 τ_1, τ_2 各自分解为平行于滑移方向的分应力 τ'_1, τ'_2 以及垂直于滑移方向的分应力 τ''_1, τ''_2 。其中,前者即为引起滑移的有效分切应力;后者则组成力偶而使晶向发生旋转,即力求使滑移方向转至最大分切应力方向。

晶体受压变形时也要发生晶面转动,但转动的结果是使滑移面逐渐趋于与压力轴线相垂直,如图 5.12 所示。

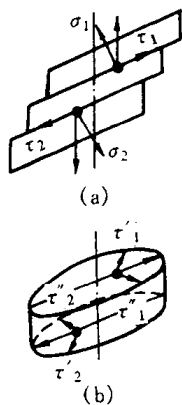


图 5.11 单轴拉伸时晶体转动的力偶作用

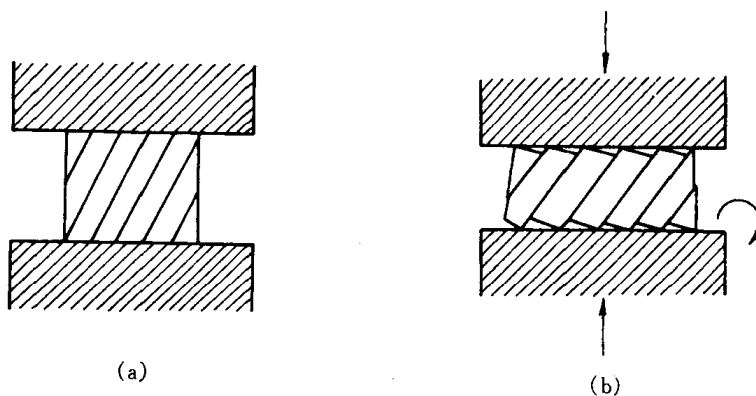


图 5.12 晶体受压时的晶面转动
(a) 压缩前 (b) 压缩后

由上可知,晶体在滑移过程中不仅滑移面发生转动,而且滑移方向也逐渐改变,最后导致滑移面上的分切应力也随之发生变化。由于 $\phi = 45^\circ$ 时,其滑移系上的分切应力最大,故经滑移与转动后,若 ϕ 角趋近 45° ,则分切应力不断增大而有利于滑移;反之,若 ϕ 角远离 45° ,则分切应力逐渐减小而使滑移系的进一步滑移趋于困难。

e. 多系滑移 对于具有多组滑移系的晶体,滑移首先在取向最有利的滑移系(其分切应力最大)中进行,但由于变形时晶面转动的结果,另一组滑移面上的分切应力也可能逐渐增加到足以发生滑移的临界值以上,于是晶体的滑移就可能在两组或更多的滑移面上同时进行或

交替地进行,从而产生多系滑移。

对于具有较多滑移系的晶体而言,除多系滑移外,还常可发现交滑移现象,即两个或多个滑移面沿着某个共同的滑移方向同时或交替滑移。交滑移的实质是螺位错在不改变滑移方向的前提下,从一个滑移面转到相交接的另一个滑移面的过程,可见交滑移可以使滑移有更大的灵活性。

但是值得指出的是在多系滑移的情况下,会因不同滑移系的位错相互交截而给位错的继续运动带来困难,这也是一种重要的强化机制。

f. 滑移的位错机制 第3章中已指出,实际测得晶体滑移的临界分切应力值较理论计算值低3~4个数量级,表明晶体滑移并不是晶体的一部分相对于另一部分沿着滑移面作刚性整体位移,而是借助位错在滑移面上运动来逐步地进行的。通常,可将位错线看作是晶体中已滑移区与未滑移区域的分界,当移动到晶体外表面时,晶体沿其滑移面产生了位移量为一个 b 的滑移,而大量的(n 个)位错沿着同一滑移面移到晶体表面就形成了显微观察到的滑移带($\Delta = nb$)。

晶体的滑移必须在一定的外力作用下才能发生,这说明位错的运动要克服阻力。

位错运动的阻力首先来自点阵阻力。由于点阵结构的周期性,当位错沿滑移面运动时,位错中心的能量也要发生周期性的变化,如图5.13所示。

图中1和2为等同位置,当位错处于这种平衡位置时,其能量最小,相当于处在能谷中。当位错从位置1移动到位置2时,需要越过一个势垒,这就是说位错在运动时会遇到点阵阻力。由于派尔斯(Peierls)和纳巴罗(Nabarro)首先估算了这一阻力,故又称为派-纳(P-N)力。

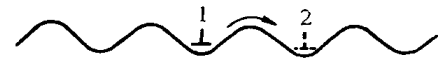


图5.13 位错滑移时核心能量的变化

派-纳力与晶体的结构和原子间作用力等因素有关,采用连续介质模型可近似地求得派-纳力为

$$\tau_{P-N} = \frac{2G}{1-\nu} \exp\left[-\frac{2\pi d}{(1-\nu)b}\right] = \frac{2G}{1-\nu} \exp\left[-\frac{2\pi W}{b}\right]。 \quad (5.10)$$

它相当于在理想的简单立方晶体中使一刀型位错运动所需的临界分切应力(见图5.14)。式中, d 为滑移面的面间距; b 为滑移方向上的原子间距; ν 为泊松比;而 $W = \frac{d}{1-\nu}$ 代表位错的宽度。

对于简单立方结构 $d = b$,如取 $\nu = 0.3$,则可求得 $\tau_{P-N} = 3.6 \times 10^{-4} G$;如取 $\nu = 0.35$,则 $\tau_{P-N} = 2 \times 10^{-4} G$ 。这一数值比理论切变强度($\tau \approx G/30$)小得多,而与临界分切应力的实测值具有同一数量级。说明位错滑移是容易进行的。

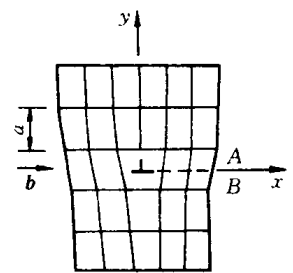


图5.14 简单立方点阵中的刃型位错

由派-纳力公式可知,位错宽度越大,则派-纳力越小,这是因为位错宽度表示了位错所导致的点阵严重畸变区的范围,宽度大则位错周围的原子就能比较接近于平衡位置,点阵的弹性畸变能低,故位错移动时其他原子所作相应移动的距离较小,产生的阻力也较小。此结论是符合实验结果的,例如,面心立方结构金属具有大的位错宽度,故其派-纳力甚小,屈服应力低;而体心立方金属的位错宽度较窄,故派-纳力较大,屈服应力较高;至于原子间作用力具有强烈方向性的共价晶体和离子晶体,

其位错宽度极窄,则表现出硬而脆的特性。

此外, τ_{P-N} 与 $(-d/b)$ 成指数关系,因此,当 d 值越大, b 值越小,即滑移面的面间距越大,位错强度越小,则派-纳力也越小,因而越容易滑移。由于晶体中原子最密排面的面间距最大,密排面上最密排方向上的原子间距最短,这就解释了为什么晶体的滑移面和滑移方向一般都是晶体的原子密排面与密排方向。

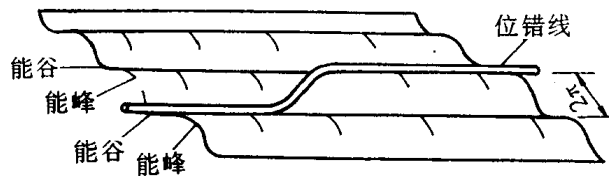


图 5.15 位错的扭折运动

在实际晶体中,在一定温度下,当位错线从一个能谷位置移向相邻能谷位置时,并不是沿其全长同时越过能峰。很可能在热激活帮助下,有一小段位错线先越过能峰,如图 5.15 所示,同时形成位错扭折,即在两个能谷之间横跨能峰的一小段位错。位错扭折可以很容易地沿位错线向旁侧运动,结果使整个位错线向前滑移。通过这种机制可以使位错滑移所需的应力进一步降低。

位错运动的阻力除点阵阻力外,位错与位错的交互作用产生的阻力;运动位错交截后形成的扭折和割阶,尤其是螺型位错的割阶将对位错起钉扎作用,致使位错运动的阻力增加;位错与其他晶体缺陷如点缺陷,其他位错、晶界和第二相质点等交互作用产生的阻力,对位错运动均会产生阻力,导致晶体强化。

2. 孪生

孪生是塑性变形的另一种重要形式,它常作为滑移不易进行时的补充。

a. 孪生变形过程 孪生变形过程的示意图如图 5.16 所示。从晶体学基础中得知,面心立方晶体可看成一系列 (111) 沿着 $[111]$ 方向按 $ABCABC \dots$ 的规律堆垛而成。当晶体在切应力

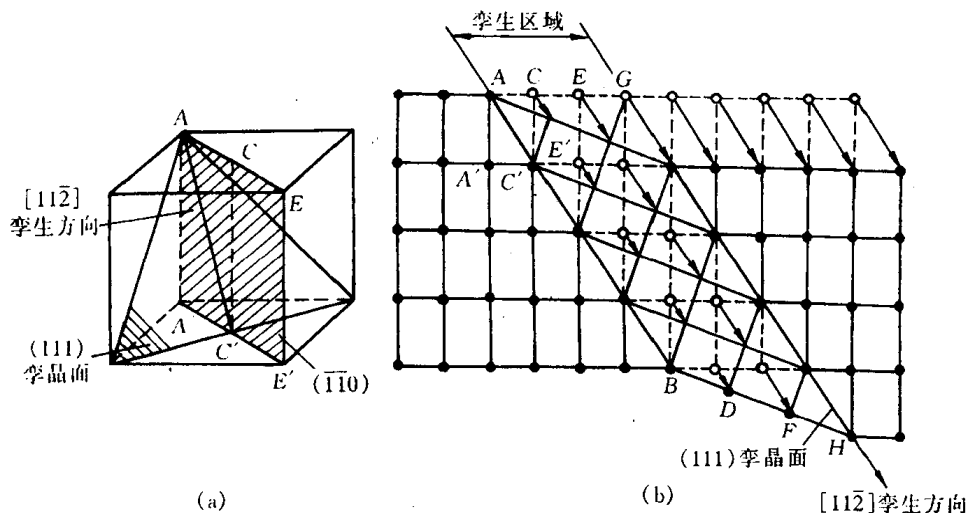


图 5.16 面心立方晶体孪生变形示意图

(a) 孪晶面和孪生方向 (b) 孪生变形时原子的移动

作用下发生孪生变形时,晶体内局部地区的各个(111)晶面沿着 $[\bar{1}12]$ 方向(即 AC' 方向),产生彼此相对移动距离为 $\frac{a}{b}[\bar{1}12]$ 的均匀切变,即可得到如图 5.16(b)所示的情况。图中纸面相当于(110),(111)面垂直于纸面; AB 为(111)面与纸面的交线,相当于 $[\bar{1}12]$ 晶向。从图中可看出,均匀切变集中发生在中部,由 AB 至 GH 中的每个(111)面都相对于其邻面沿 $[\bar{1}12]$ 方向移动了大小为 $\frac{a}{b}[\bar{1}12]$ 的距离。这样的切变并未使晶体的点阵类型发生变化,但它却使均匀切变区中的晶体取向发生变更,变为与未切变区晶体呈镜面对称的取向。这一变形过程称为孪生。变形与未变形两部分晶体合称为孪晶;均匀切变区与未切变区的分界面(即两者的镜面对称面)称为孪晶界;发生均匀切变的那组晶面称为孪晶面(即(111)面);孪生面的移动方向(即 $[\bar{1}12]$ 方向)称为孪生方向。

b. 孪生的特点 根据以上对孪生变形过程的分析,孪生具有以下特点:

(1) 孪生变形也是在切应力作用下发生的,并通常出现于滑移受阻而引起的应力集中区,因此,孪生所需的临界切应力要比滑移时大得多。

(2) 孪生是一种均匀切变,即切变区内与孪晶面平行的每一层原子面均相对于其毗邻晶面沿孪生方向位移了一定的距离,且每一层原子相对于孪生面的切变量跟它与孪生面的距离成正比。

(3) 孪晶的两部分晶体形成镜面对称的位向关系。

c. 孪晶的形成 在晶体中形成孪晶的主要方式有三种:一是通过机械变形而产生的孪晶,也称为“变形孪晶”或“机械孪晶”,它的特征通常呈透镜状或片状;其二为“生长孪晶”,它包括晶体自气态(如气相沉积)、液态(液相凝固)或固体中长大时形成的孪晶;其三是变形金属在其再结晶退火过程中形成的孪晶,也称为“退火孪晶”,它往往以相互平行的孪晶面为界横贯整个晶粒,是在再结晶过程中通过堆垛层错的生长形成的。它实际上也应属于生长孪晶,系从固体中生长过程中形成。

变形孪晶的生长同样可分为形核和长大两个阶段。晶体变形时先是以极快的速度爆发出薄片孪晶,常称之为“形核”,然后通过孪晶界扩展来使孪晶增宽。

就变形孪晶的萌生而言,一般需要较大的应力,即孪生所需的临界切应力要比滑移的大得多。例如测得 Mg 晶体孪生所需的分切应力应为 4.9~34.3MPa,而滑移时临界分切应力仅为 0.49MPa,所以,只有在滑移受阻时,应力才可能累积起孪生所需的数值,导致孪生变形。孪晶的萌生通常发生于晶体中应力高度集中的地方,如晶界等,但孪晶在萌生后的长大所需的应力则相对较小。如在 Zn 单晶中,孪晶形核时的局部应力必须超过 $10^{-1}G$ (G 为切变模量),但成核后,只要应力略微超过 $10^{-4}G$ 即可长大。因此,孪晶的长大速度极快,与冲击波的传布速度相当。由于在孪生形成时,在极短的时间内有相当数量的能量被释放出来,因而有时可伴随明显的声响。

图 5.17 是铜单晶在 4.2K 测得的拉伸曲线,开始塑性变形阶段的光滑曲线是与滑移过程相对应的,但应力增高到一定程度后发生突然下降,然后又反复地上升和下降,出现了锯齿形的变化,这就是孪生变形所造成的。因为形核所需的应力远高于扩展所需的应力,故当孪晶出现时就伴随以载荷突然下降的现象,在变形过程中孪晶不断地形成,就导致了锯齿形的拉伸曲

线。图 5.17 中拉伸曲线的后阶段又呈光滑曲线,表明变形又转为滑移方式进行,这是由于孪生造成了晶体方位的改变,使某些滑移系处于有利的位向,于是又开始了滑移变形。

通常,对称性低、滑移系少的密排六方金属如 Cd, Zn, Mg 等往往容易出现孪生变形。密排六方金属的孪生面为 $\{10\bar{1}2\}$, 孪生方向为 $\langle\bar{1}011\rangle$;

对具有体心立方晶体结构的金属,当形变温度较低、形变速度极快或由于其他原因的限制使滑移过程难以进行时,也会通过孪生的方式进行塑性变形。体心立方金属的孪生面为 $\{112\}$, 孪生方向为 $\langle111\rangle$;

面心立方金属由于对称性高,滑移系多而易于滑移,所以孪生很难发生,常见的是退火孪晶,只有在极低温(4~78K)下滑移极为困难时,才会产生孪生。面心立方金属的孪生面为 $\{111\}$, 孪生方向为 $\langle112\rangle$ 。

与滑移相比,孪生本身对晶体变形量的直接贡献是较小的。例如,一个密排六方结构的 Zn 晶体单纯依靠孪生变形时,其伸长率仅为 7.2%。但是,由于孪晶的形成改变了晶体的位向,从而使其中某些原处于不利的滑移系转换到有利于发生滑移的位置,可以激发进一步的滑移和晶体变形。这样,滑移与孪生交替进行,相辅相成,可使晶体获得较大的变形量。

d. 孪生的位错机制 由于孪生变形时,整个孪晶区发生均匀切变,其各层晶面的相对位

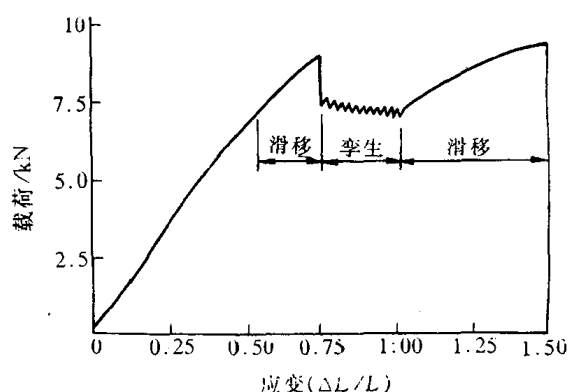


图 5.17 铜单晶在 4.2K 的拉伸曲线

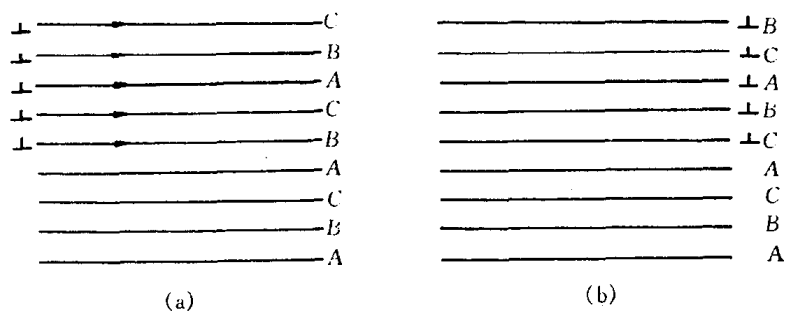


图 5.18 面心立方晶体中孪晶的形成

移是借助一个不全位错(肖克莱不全位错)运动而造成的。以面心立方晶体为例(见图 5.18),如在某一 $\{111\}$ 滑移面上有一个全位错 $\frac{a}{2}\langle110\rangle$ 扫过,滑移两侧晶体将产生一个原子间距 $(\frac{\sqrt{2}}{2}a)$ 的相对滑移量,且 $\{111\}$ 面的堆垛顺序不变,即仍为 ABCABC…。但如在相互平行且相邻的一组 $\{111\}$ 面上各有一个肖克莱不全位错扫过,则各滑移面间的相对位移就不是一个原子间距,而是 $\frac{\sqrt{6}}{6}a$, 由于晶面发生层错而使堆垛顺序由原来的 ABCABC 改变为 ABCACBACB(即 $\triangle\triangle\triangle\nabla\nabla\nabla\nabla\nabla$),这样就在晶体的上半部形成一片孪晶。

这个过程是如何产生的呢? 柯垂耳(A. H. Cottrell)和比耳贝(B. A. Bilby)提出形变孪晶是通过位错增殖的极轴机制形成的。图 5.19 是孪生的位错极轴机制示意图。其中 OA, OB 和 OC 三条位错线相交于结点 O。位错 OA 与 OB 不在滑移面上,属于不动位错(此处称为极轴

位错)。位错 OC 及其柏氏矢量 b_3 都位于滑移面上,它可以绕结点 O 作旋转运动。称为扫动位错,其滑移面称为扫动面。如果扫动位错 OC 为一个不全位错,且 OA 和 OB 的柏氏矢量 b_1 和 b_2 各有一个垂直于扫动面的分量,其值等于扫动面(滑移面)的面间距,那么,扫动面将不是一个平面,而是一个连续蜷面(螺旋面)。在这种情况下,扫动位错 OC 每旋转一周,晶体便产生一个单原子层的孪晶,与此同时, OC 本身也攀移一个原子间距而上升到相邻的晶面上。扫动位错如此不断的扫动,就使位错线 OC 和结点 O 不断地上升,也就相当于每个面都有一个不全位错在扫动,于是会在晶体中一个相当宽的区域内造成均匀切变,即在晶体中形成变形孪晶。

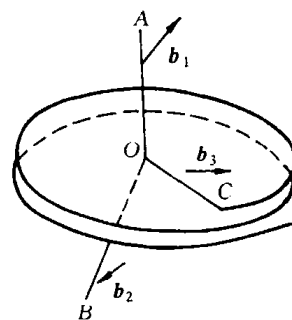


图 5.19 孪生的位错极轴机制

3. 扭折

由于各种原因,晶体中不同部位的受力情况和形变方式可能有很大的差异,对于那些既不能进行滑移也不能进行孪生的地方,晶体将通过 ([其他方式]) ([进行]) ([塑性]) ([变形])。以密排六方结构的镉单晶进行纵向压缩变形为例,若外力恰与 hcp 的底面(0001)(即滑移面)平行,由于此时 $\phi = 90^\circ$, $\cos\phi = 0$,滑移面上的分切应力为零,晶体不能作滑移变形;若此时孪生过程因阻力也很大,无法进行。在此情况下,如继续增大压力,则为了使晶体的形状与外力相适应,当外力超过某一临界值时晶体将会产生局部弯曲,如图 5.20 所示,这种变形方式称为扭折,变形区域则称为扭折带。由图 5.20(a)可见,扭折变形与孪生不同,它使扭折区晶体的取向发生了不对称性的变化,在 ABCD 区域内的点阵发生了扭曲,其左右两侧则发生了弯曲,扭曲区的上下界面(AB, CD)是由符号相反的两列刃型位错所构成的,而每一弯曲区则由同号位错堆积而成,取向是逐渐弯曲过渡的,但左右两侧的位错符号恰好相反。这说明扭折区最初是一个由其他区域运动过来的位错所汇集的区域,位错的汇集产生了弯曲应力,使晶体点阵发生折曲和弯曲从而形成扭折带。所以,扭折是一种协调性变形,它能引起应力松弛,使晶体不致断裂。晶体经扭折之后,扭折区内的晶体取向与原来的取向不再相同,有可能使该区域内的滑移系处于有利取向,从而产生滑移。

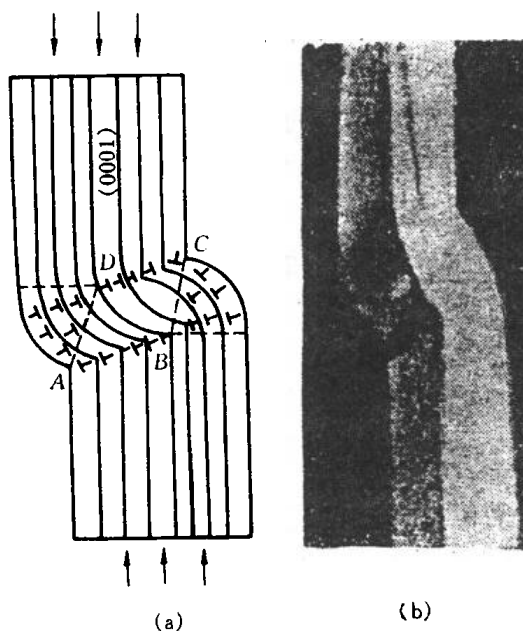


图 5.20 单晶镉被压缩时的扭折
(a) 扭折示意图 (b) 镉单晶中的扭折带

扭折带不仅限于上述情况下发生,还会伴随着形成孪晶而出现。在晶体作孪生变形时,由于孪晶区域的切变位移,迫使与之接壤的周围晶体产生甚大的应变,特别是在晶体两端受有约束的情况下(例如拉伸夹头的限制作用),则与孪晶接壤地区的应变更大,为了消除这种影响来适应其约束条件,在接壤区往往形成扭折带以实现过渡,如图 5.21 所示。

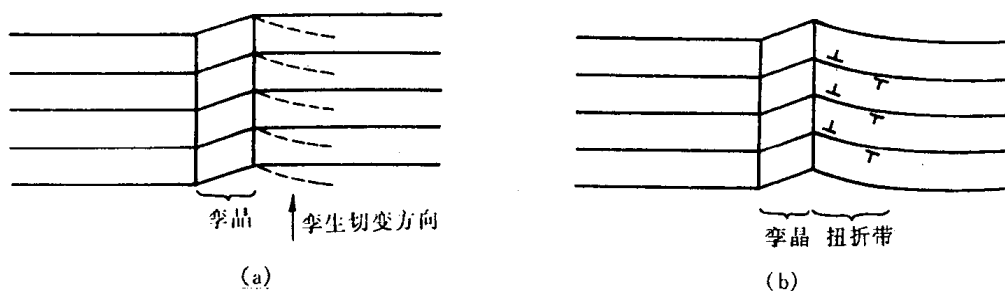


图 5.21 伴随着形成孪晶而产生的扭折带

5.2.2 多晶体的塑性变形

实际使用的材料通常是由多晶体组成的。室温下,多晶体中每个晶粒变形的的基本方式与单晶体相同,但由于相邻晶粒之间取向不同,以及晶界的存在,因而多晶体的变形既需克服晶界的阻碍,又要求各晶粒的变形相互协调与配合,故多晶体的塑性变形较为复杂,下面分别加以讨论。

1. 晶粒取向的影响

晶粒取向对多晶体塑性变形的影响,主要表现在各晶粒变形过程中的相互制约和协调性。

当外力作用于多晶体时,由于晶体的各向异性,位向不同的各个晶体所受应力并不一致,而作用在各晶粒的滑移系上的分切应力更因晶粒位向不同而相差很大,因此各晶粒并非同时开始变形,处于有利位向的晶粒首先发生滑移,处于不利方位的晶粒却还未开始滑移。而且,不同位向晶粒的滑移系取向也不相同,滑移方向也不相同,故滑移不可能从一个晶粒直接延续到另一晶粒中。但多晶体中每个晶粒都处于其他晶粒包围之中,它的变形必然与其邻近晶粒相互协调配合,不然就难以进行变形,甚至不能保持晶粒之间的连续性,会造成空隙而导致材料的破裂。为了使多晶体中各晶粒之间的变形得到相互协调与配合,每个晶粒不只是在取向最有利的单滑移系上进行滑移,而必须在几个滑移系其中包括取向并非有利的滑移系上进行,其形状才能相应地作各种改变。理论分析指出,多晶体塑性变形时要求每个晶粒至少能在 5 个独立的滑移系上进行滑移。这是因为任意变形均可用 $\epsilon_{xx}, \epsilon_{yy}, \epsilon_{zz}, \gamma_{xy}, \gamma_{yz}, \gamma_{zx}$ 6 个应变分量来表示,但塑性变形时,晶体的体积不变($\frac{\Delta V}{V} = \epsilon_{xx} + \epsilon_{yy} + \epsilon_{zz} = 0$),故只有 5 个独立的应变分量,每个独立的应变分量是由一个独立滑移系来产生的。可见,多晶体的塑性变形是通过各晶粒的多系滑移来保证相互间的协调,即一个多晶体是否能够塑性变形,决定于它是否具备有 5 个独立的滑移系来满足各晶粒变形时相互协调的要求。这就与晶体的结构类型有关:滑移系甚多的面心立方和体心立方晶体能满足这个条件,故它们的多晶体具有很好的塑性;相反,密排六方晶体由于滑移系少,晶粒之间的应变协调性很差,所以其多晶体的塑性变形能力很低。

2. 晶界的影响

从第 3 章得知,晶界上原子排列不规则,点阵畸变严重,何况晶界两侧的晶粒取向不同,滑移方向和滑移面彼此不一致,因此,滑移要从一个晶粒直接延续到下一个晶粒是极其困难的,

也就是说,在室温下晶界对滑移具有阻碍效应。

对只有 2~3 个晶粒的试样进行拉伸试验表明,在晶界处呈竹节状(见图 5.22),这说明晶界附近滑移受阻,变形量较小,而晶粒内部变形量较大,整个晶粒变形是不均匀的。

多晶体试样经拉伸后,每一晶粒中的滑移带都终止在晶界附近。通过电镜仔细观察,可看



图 5.22 经拉伸后晶界处呈竹节状

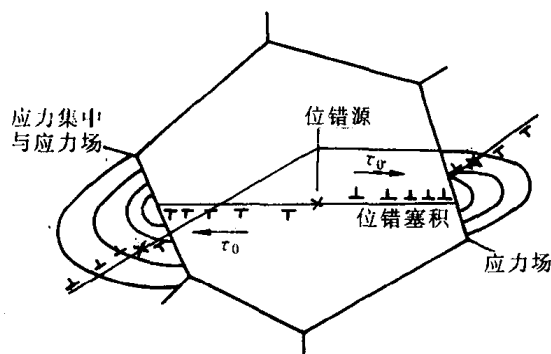


图 5.23 位错在相邻晶粒中的作用示意图

到在变形过程中位错难以通过晶界被堵塞在晶界附近的情形,如图 5.23 所示。这种在晶界附近产生的位错塞积群会对晶内的位错源产生一反作用力。此反作用力随位错塞积的数目 n 而增大:

$$n = \frac{k\pi\tau_0 L}{Gb}, \quad (5.11)$$

式中, τ_0 为作用于滑移面上外加分切应力; L 为位错源至晶界之距离; k 为系数,螺位错 $k = 1$,刃位错 $k = 1 - \nu$ 。当它增大到某一数值时,可使位错源停止开动,使晶体显著强化。

总之,由于晶界上点阵畸变严重且晶界两侧的晶粒取向不同,因而在晶粒中滑移的位错不能直接进入第二晶粒,要使第二晶粒产生滑移,就必须增大外加应力以启动第二晶粒中的位错源动作。因此,对多晶体而言,外加应力必须大至足以激发大量晶粒中的位错源动作,产生滑移,才能觉察到宏观的塑性变形。

由于晶界数量直接取决于晶粒的大小,因此,晶界对多晶体起始塑变抗力的影响可通过晶粒大小直接体现。实践证明,多晶体的强度随其晶粒细化而提高。多晶体的屈服强度 σ_s 与晶粒平均直径 d 的关系可用著名的霍尔-佩奇(Hall-Petch)公式表示:

$$\sigma_s = \sigma_0 + Kd^{-\frac{1}{2}}, \quad (5.12)$$

式中, σ_0 反映晶内对变形的阻力,相当于极大单晶的屈服强度; K 反映晶界对变形的影响系数,与晶界结构有关。图 5.24 为一些低碳钢的下屈服点与晶粒直径间的关系,与霍尔-佩奇公式符合得甚好。

尽管霍尔-佩奇公式最初是一经验关系式,但也可根据位错理论,利用位错群在晶界附近引起的塞积模型导出。进一步实验证明,其适用性甚广。亚晶粒大小或者是两相片状组织的层片间距对屈服强度的影响(见图 5.25);塑性材料的流变应力与晶粒大小之间;脆性材料的脆断应力与晶粒大小之间,以及金属材料的疲劳强度、硬度与其晶粒大小之间的关系也都可用霍尔-佩奇公式来表达。

因此,一般在室温使用的结构材料都希望获得细小而均匀的晶粒。因为细晶粒不仅使材料具有较高的强度、硬度,而且也使它具有良好的塑性和韧性,即具有良好的综合力学性能。

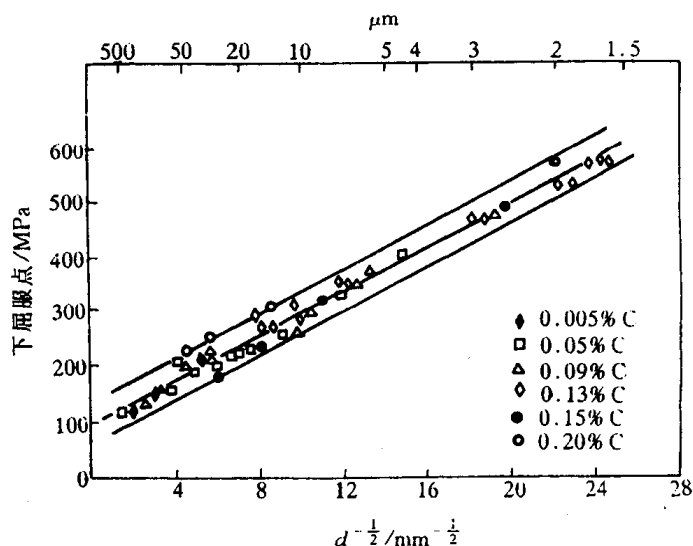


图 5.24 一些低碳钢的下屈服点与晶粒直径的关系

但是,当变形温度高于 $0.5T_m$ (熔点) 以上时,由于原子活动能力的增大,以及原子沿晶界的扩散速率加快,使高温下的晶界具有一定的粘滞性特点,它对变形的阻力大为减弱,即使施加很小的应力,只要作用时间足够长,也会发生晶粒沿晶界的相对滑动,成为多晶体在高温时一种重要的变形方式。此外,在高温时,多晶体特别是细晶粒的多晶体还可能出现另一种称为扩散性蠕变的变形机制,这个过程与空位的扩散有关。这种机制可用图 5.26 来说明。设 ABCD 为多晶体中一正方形晶粒,当它受拉伸变形时,其中受拉的晶界 AB, CD 附近形成空位比较容易,空位浓度较高;相反,受压的晶界 AD, BC 附近形成空位比较困难,空位浓度较低。这样,在晶粒内部造成了空位浓度梯度,从而导致空位从 AB, CD 向 AD, BC 定向移动,而原子则发生反方向的迁移,其结果必然使晶粒沿拉伸方向变长。

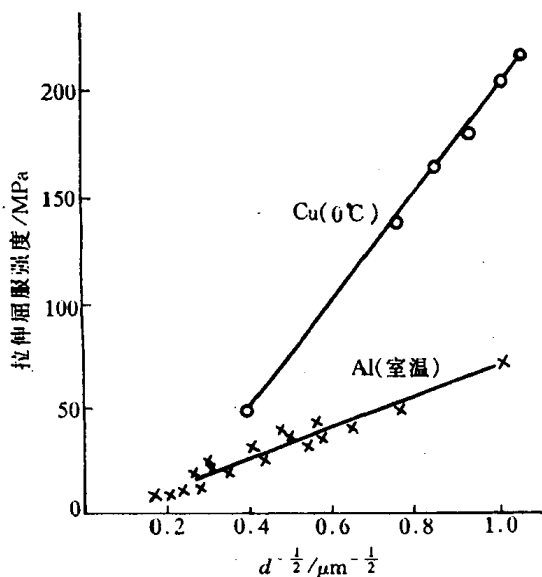


图 5.25 铜和铝的屈服值与其亚晶尺寸的关系

据此,在多晶体材料中往往存在一“等强温度 T_E ”,低于 T_E 时晶界强度高于晶粒内部的;

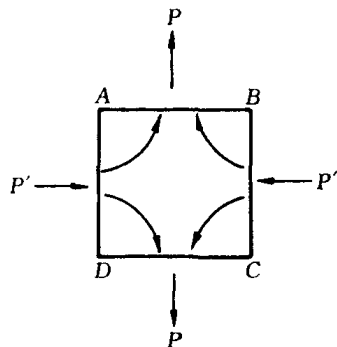


图 5.26 扩散蠕机制示意图

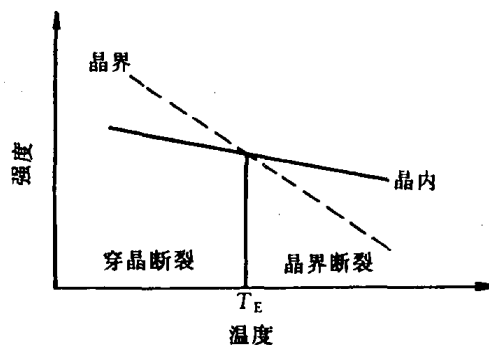


图 5.27 等温强度示意图

高于 T_E 时则得到相反的结果(见图 5.27)。

5.2.3 合金的塑性变形

工程上使用的金属材料绝大多数是合金。其变形方式,总的说来和金属的情况类似,只是由于合金元素的存在,又具有一些新的特点。

按合金组成相不同,主要可分为单相固溶体合金和多相合金,它们的塑性变形又各具有不同特点。

1. 单相固溶体合金的塑性变形

和纯金属相比最大的区别在于单相固溶体合金中存在溶质原子。溶质原子对合金塑性变形的影响主要表现在固溶强化作用,提高了塑性变形的阻力,此外,有些固溶体会出现明显的屈服点和应变时效现象,现分述如下:

a. 固溶强化 溶质原子的存在及其固溶度的增加,使基体金属的变形抗力随之提高。图 5.28 为 Cu-Ni 固溶体的强度和塑性随溶质含量的增加,合金的强度、硬度提高,而塑性有所下降,即产生固溶强化效果。比较纯金属与不同浓度的固溶体的应力-应变曲线(见图 5.29),可看到溶质原子的加入不仅提高了整个应力-应变曲线的水平,而且使合金的加工硬化速率

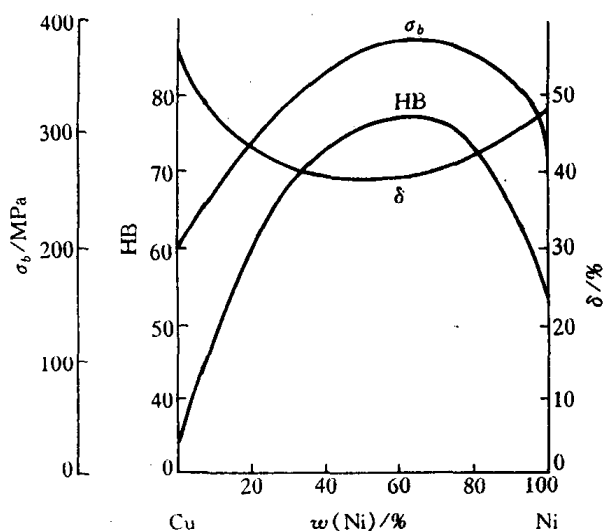


图 5.28 铜镍固溶体的力学性能与成分的关系

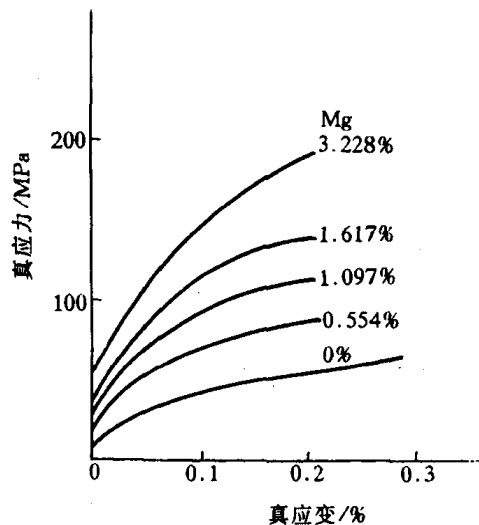


图 5.29 铝溶有镁后的应力-应变曲线

增大。

不同溶质原子所引起的固溶强化效果存在很大差别。图 5.30 为几种合金元素分别溶入铜单晶而引起的临界分切应力的变化情况。影响固溶强化的因素很多,主要有以下几个方面:

(1) 溶质原子的原子数分数越高,强化作用也越大,特别是当原子数分数很低时的强化效应更为显著。

(2) 溶质原子与基体金属的原子尺寸相差越大,强化作用也越大。

(3) 间隙型溶质原子比置换原子具有较大的固溶强化效果,且由于间隙原子在体心立方晶体中的点阵畸变属非对称性的,故其强化作用大于面心立方晶体的;但间隙原子的固溶度很有限,故实际强化效果也有限。

(4) 溶质原子与基体金属的价电子数相差越大,固溶强化作用越显著,即固溶体的屈服强度随合金电子浓度的增加而提高。

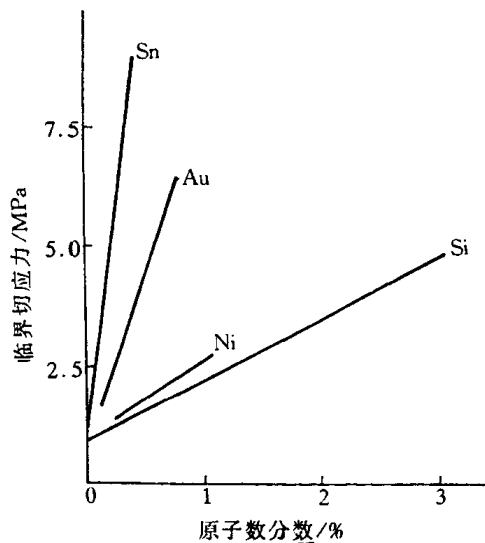


图 5.30 溶入合金元素对铜单晶临界分切应力的影响

一般认为固溶强化是由于多方面的作用,主要有溶质原子与位错的弹性交互作用、化学交互作用和静电交互作用,以及当固溶体产生塑性变形时,位错运动改变了溶质原子在固溶体结构中以短程有序或偏聚形式存在的分布状态,从而引起系统能量的升高,由此也增加了滑移变形的阻力。

b. 屈服现象与应变时效 图 5.31 为低碳钢典型的应力-应变曲线,与一般拉伸曲线不同,出现了明显的屈服点。当拉伸试样开始屈服时,应力随即突然下降,并在应力基本恒定情况下继续发生屈服伸长,所以拉伸曲线出现应力平台区。开始屈服与下降时所对应的应力值分别为上、下屈服点。在发生屈服延伸阶段,试样的应变是不均匀的。当应力达到上屈服点时,首先在试样的应力集中处开始塑性变形,并在试样表面产生一个与拉伸轴约成 45° 交角的变形带——吕德斯(Lüders)带,与此同时,应力降到下屈服点。随后这种变形带沿试样长度方

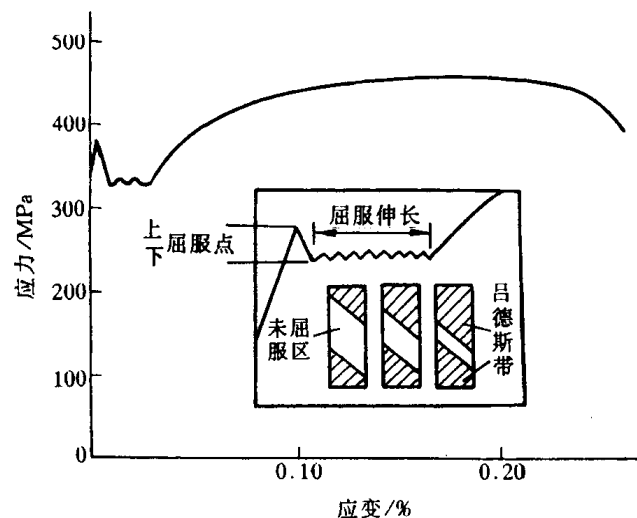


图 5.31 低碳钢退火态的工程应力-应变曲线及屈服现象

向不断形成与扩展,从而产生拉伸曲线平台的屈服伸长。其中,应力的每一次微小波动,即对应一个新变形带的形成,如图 5.31 中放大部分所示。当屈服扩展到整个试样标距范围时,屈服延伸阶段就告结束。需指出的是屈服过程的吕德斯带与滑移带不同,它是由许多晶粒协调变形的结果,即吕德斯带穿过了试样横截面上的每个晶粒,而其中每个晶粒内部则仍按各自的滑移系进行滑移变形。

屈服现象最初是在低碳钢中发现。在适当条件下,上、下屈服点的差别可达 10%~20%,屈服伸长可超过 10%。后来在许多其他的金属和合金(如 Mo, Ti 和 Al 合金及 Cd, Zn 单晶、 α 和 β 黄铜等)中,只要这些金属材料中含有适量的溶质原子足以锚住位错,屈服现象均可发生。

通常认为在固溶体合金中,溶质原子或杂质原子可以与位错交互作用而形成溶质原子气团,即所谓的 Cottrell 气团。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。若有间隙原子 C, N 或比溶剂尺寸大的置换溶质原子存在,就会与位错交互作用偏聚于刃型位错的下方,以抵消部分或全部的张应力,从而使位错的弹性应变能降低。当位错处于能量较低的状态时,位错趋向稳定不易运动,即对位错有着“钉扎作用”,尤其在体心立方晶体中,间隙型溶质原子和位错的交互作用很强,位错被牢固地钉扎住。位错要运动,必须在更大的应力作用下才能挣脱 Cottrell 气团的钉扎而移动,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。这就是屈服现象的物理本质。

Cottrell 这一理论最初被人们广为接受。但 20 世纪 60 年代后, Gilman 和 Johnston 发现:无位错的铜晶须、低位错密度的共价键晶体 Si, Ge, 以及离子晶体 LiF 等也都有不连续屈服现象,这又如何解释? 因此,需要从位错运动本身的规律来加以说明,发展了更一般的位错增殖理论。

从位错理论中得知,材料塑性变形的应变速率 $\dot{\epsilon}_p$ 是与晶体中可动位错的密度 ρ_m 、位错运动的平均速度 v 以及位错的柏氏矢量 b 成正比:

$$\dot{\epsilon}_p \propto \rho_m \cdot v \cdot b. \quad (5.13)$$

而位错的平均运动速度 v 又与应力密切相关:

$$v = \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^m, \quad (5.14)$$

式中, τ_0 为位错作单位速度运动所需的应力; τ 为位错受到的有效切应力; m' 称为应力敏感指数,与材料有关。

在拉伸试验中, $\dot{\epsilon}_p$ 由试验机夹头的运动速度决定,接近于恒值。在塑性变形开始之前,晶体中的位错密度很低,或虽有大量位错但被钉扎住,可动位错密度 ρ_m 较低,此时要维持一定的 $\dot{\epsilon}_p$ 值,势必使 v 增大,而要使 v 增大就需要提高 τ , 这就是上屈服点应力较高的原因。然而,一旦塑性变形开始后,位错迅速增殖, ρ_m 迅速增大,此时 $\dot{\epsilon}_p$ 仍维持一定值,故 ρ_m 的突然增大必然导致 v 的突然下降,于是所需的应力 τ 也突然下降,产生了屈服降落,这也就是下屈服点应力较低的原因。

两种理论并不互相排斥而是互相补充的。两者结合可更好地解释低碳钢的屈服现象。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。低碳钢中的原始位错密度 ρ 为 10^8 cm^{-2} , 但 ρ_m 只有 10^3 cm^{-2} , 低碳钢之所以可动位错如此之低,正是因为碳原子强烈钉扎位错,形成了 Cottrell 气团之故。

与低碳钢屈服现象相关连的还存在一种应变时效行为,如图 5.32 所示。当退火状态低碳钢试样拉伸到超过屈服点发生少量塑性变形后(曲线 *a*)卸载,然后立即重新加载拉伸,则可见其拉伸曲线不再出现屈服点(曲线 *b*),此时试样不发生屈服现象。如果不采取上述方案,而是将预变形试样在常温下放置几天或经 200℃ 左右短时加热后再行拉伸,则屈服现象又复出现,且屈服应力进一步提高(曲线 *c*),此现象通常称为应变时效。

同样, Cottrell 气团理论能很好地解释低碳钢的应变时效。当卸载后立即重新加载,由于位错已经挣脱出气团的钉扎,故不出现屈服点;如果卸载后放置较长时间或经时效则溶质原子已经通过扩散而重新聚集到位错周围形成了气团,故屈服现象又复出现。

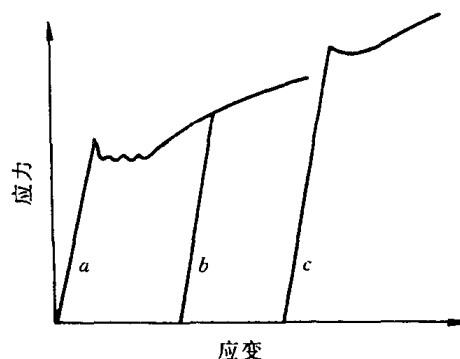


图 5.32 低碳钢的拉伸试验
a—预塑性变形 *b*—去载后立即再行加载 *c*—去载后放置一段时期或在 200℃ 加热后再加载

2. 多相合金的塑性变形

工程上用的金属材料基本上都是两相或多相合金。多相合金与单相固溶体合金的不同之处是除基体相外,尚有其他相存在。由于第二相的数量、尺寸、形状和分布不同,它与基体相结合状况不一、以及第二相的形变特征与基体相的差异,使得多相合金的塑性变形更加复杂。

根据第二相粒子的尺寸大小可将合金分成两大类:若第二相粒子与基体晶粒尺寸属同一数量级,称为聚合型两相合金;若第二相粒子细小而弥散地分布在基体晶粒中,称为弥散分布型两相合金。这两类合金的塑性变形情况和强化规律有所不同。

a. 聚合型合金的塑性变形 当组成合金的两相晶粒尺寸属同一数量级,且都为塑性相时,则合金的变形能力取决于两相的体积分数。作为一级近似,可以分别假设合金变形时两相的应变相同和应力相同。于是,合金在一定应变下的平均流变应力 $\bar{\sigma}$ 和一定应力下的平均应变 $\bar{\epsilon}$ 可由混合律表达:

$$\begin{aligned}\bar{\sigma} &= \varphi_1 \sigma_1 + \varphi_2 \sigma_2, \\ \bar{\epsilon} &= \varphi_1 \epsilon_1 + \varphi_2 \epsilon_2,\end{aligned}$$

式中, φ_1 和 φ_2 分别为两相的体积分数 ($\varphi_1 + \varphi_2 = 1$), σ_1 和 σ_2 分别为一定应变时的两相流变应力; ϵ_1 和 ϵ_2 分别为一定应力时的两相应变。图 5.33 为等应变和等应力情况下的应力-应变曲线。

事实上,不论是应力或应变都不可能在两相之间是均匀的。上述假设及其混合律只能作为第二相体积分数影响的定性估算。实验证明,这类合金在发生塑性变形时,滑移往往首先发生在较软的相中,如果较强相数量较少时,则塑性变形基本上是在较弱的相中;只有当第二相为较强相,且体积分数 φ 大于 30% 时,才能起明显的强化作用。

如果聚合型合金两相中一个是塑性相,而另一个是脆性相时,则合金在塑性变形过程中所表现的性能,不仅取决于第二相的相对数量,而且与其形状、大小和分布密切相关。

以碳钢中的渗碳体 (Fe_3C , 硬而脆) 在铁素体 (以 $\alpha\text{-Fe}$ 为基的固溶体) 基体中存在的情况为例,表 5.5 给出了渗碳体的形态与大小对碳钢力学性能的影响。

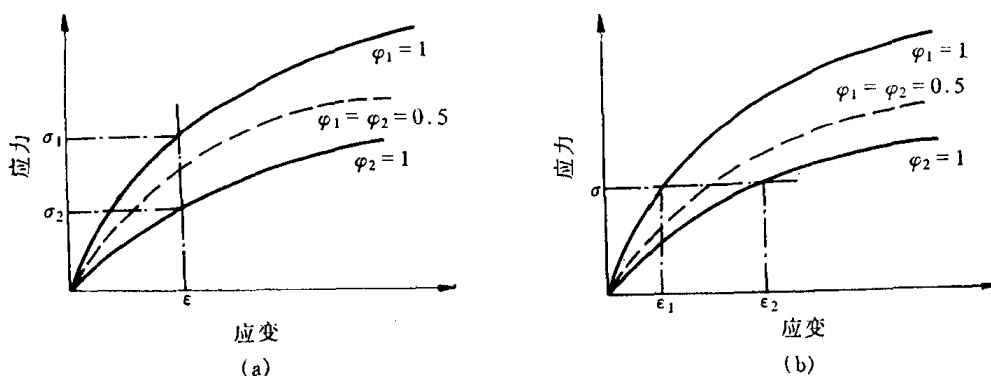


图 5.33 复合型两相合金等应变(a)与等应力(b)情况下的应力-应变曲线

表 5.5 碳钢中渗碳体存在情况对力学性能的影响

材料及组织 性能	工业纯铁	共析钢 ($w(C)=0.8\%$)					$w(C)=1.2\%$
		片状珠光体 (片间距 $\approx 630\text{nm}$)	索氏体 (片间距 $\approx 250\text{nm}$)	屈氏体 (片间距 $\approx 100\text{nm}$)	球状珠光体	淬火 + 350℃回火	网状渗碳体
σ_b/MPa	275	780	1060	1310	580	1760	700
$\delta/\%$	47	15	16	14	29	3.8	4

b. 弥散分布型合金的塑性变形 当第二相以细小弥散的微粒均匀分布于基体相中时,将会产生显著的强化作用。第二相粒子的强化作用是通过其对位错运动的阻碍作用而表现出来的。通常可将第二相粒子分为“不可变形的”和“可变形的”两类。这两类粒子与位错交互作用的方式不同,其强化的途径也就不同。一般来说,弥散强化型合金中的第二相粒子(借助粉末冶金方法加入的)是属于不可变形的,而沉淀相粒子(通过时效处理从过饱和固溶体中析出)多属可变形的,但当沉淀粒子在时效过程中长大到一定程度后,也能起着不可变形粒子的作用。

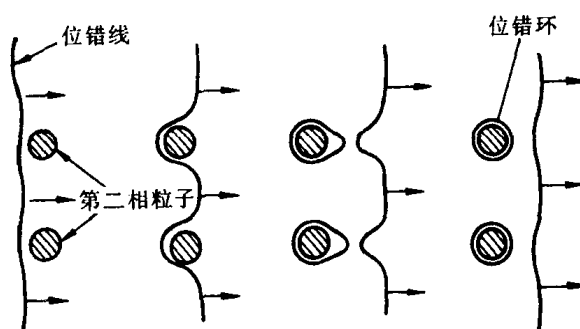


图 5.34 位错绕过第二相粒子的示意图

(1) 不可变形粒子的强化作用。不可变形粒子对位错的阻碍作用如图 5.34 所示。当运动位错与其相遇时,将受到粒子阻挡,使位错线绕着它发生弯曲。随着外加应力的增大,位错线受阻部分的弯曲更剧,以致围绕着粒子的位错线在左右两边相遇,于是正负位错彼此抵消,形成包围着粒子的位错环留下,而位错线的其余部分则越过粒子继续移动。显然,位错按这种方式移动时受到的阻力是很大的,而且每个留下的位错环要作用于位错源一反向应力,故继续变形时必须增大应力以克服此反向应力,使流变应力迅速提高。

根据位错理论,迫使位错线弯曲到曲率半径为 R 时所需切应力为

$$\tau = \frac{Gb}{2R}。$$

此时由于 $R = \frac{\lambda}{2}$, 所以位错线弯曲到该状态所需切应力为

$$\tau = \frac{Gb}{\lambda} \quad (5.15)$$

这是一临界值, 只有外加应力大于此值时, 位错线才能绕过去。由上式可见, 不可变形粒子的强化作用与粒子间距 λ 成反比, 即粒子愈多, 粒子间距愈小, 强化作用愈明显。因此, 减小粒子尺寸(在同样的体积分数时, 粒子愈小, 则粒子间距也愈小)或提高粒子的体积分数都会导致合金强度的提高。

上述位错绕过障碍物的机制是由奥罗万(E. Orowan)首先提出的, 故通常称为奥罗万机制, 它已被实验所证实。

(2) 可变形微粒的强化作用。当第二相粒子为可变形微粒时, 位错将切过粒子使之随同基体一起变形, 如图 5.35 所示。在这种情况下, 强化作用主要决定于粒子本身的性质, 以及与基体的联系, 其强化机制甚为复杂, 且因合金而异, 其主要作用如下:

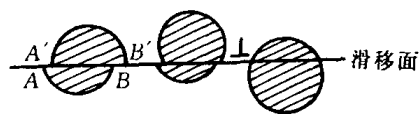


图 5.35 位错切割粒子的机制

① 位错切过粒子时, 粒子产生宽度为 b 的表面台阶, 由于出现了新的表面积, 使总的界面能升高。

② 当粒子是有序结构时, 则位错切过粒子时会打乱滑移面上下的有序排列, 产生反相畴界, 引起能量的升高。

③ 由于第二相粒子与基体的晶体点阵不同或至少是点阵常数不同, 故当位错切过粒子时必然在其滑移面上引起原子的错排, 需要额外作功, 给位错运动带来困难。

④ 由于粒子与基体的比体积差别, 而且沉淀粒子与母相之间保持共格或半共格结合, 故在粒子周围产生弹性应力场, 此应力场与位错会产生交互作用, 对位错运动有阻碍。

⑤ 由于基体与粒子中的滑移面取向不相一致, 则位错切过后会产生一割阶, 割阶存在会阻碍整个位错线的运动。

⑥ 由于粒子的层错能与基体不同, 当扩展位错通过后, 其宽度会发生变化, 引起能量升高。

以上这些强化因素的综合作用, 使合金的强度得到提高。

总之, 上述两种机制不仅可解释多相合金中第二相的强化效应, 而且也可解释多相合金的塑性。然而不管那种机制均受控于粒子的本性、尺寸和分布等因素, 故合理地控制这些参数, 可使沉淀强化型合金和弥散强化型合金的强度和塑性在一定范围内进行调整。

5.2.4 塑性变形对材料组织与性能的影响

塑性变形不但可以改变材料的外形和尺寸, 而且能够使材料的内部组织和各种性能发生变化, 在变形的同时, 伴随着变性。

1. 显微组织的变化

经塑性变形后, 金属材料的显微组织发生明显的改变。除了每个晶粒内部出现大量的滑移带或孪晶带外, 随着变形度的增加, 原来的等轴晶粒将逐渐沿其变形方向伸长, 如图 5.36 所示。当变形量很大时, 晶粒变得模糊不清, 晶粒已难以分辨而呈现出一片如纤维状的条纹, 称为纤维组织。纤维的分布方向即是材料流变伸展的方向。注意冷变形金属的组织与所观察的

试样截面位置有关,如果沿垂直变形方向截取试样,则截面的显微组织不能真实反映晶粒的变形情况。

2. 亚结构的变化

前已指出,晶体的塑性变形是借助位错在应力作用下运动和不断增殖。随着变形度的增大,晶体中的位错密度迅速提高,经严重冷变形后,位错密度可从原先退火态的 $10^6 \sim 10^7 \text{cm}^{-2}$ 增至 $10^{11} \sim 10^{12} \text{cm}^{-2}$ 。

变形晶体中的位错组态及其分布等亚结构的变化,主要可借助透射电子显微分析来了解。经一定量的塑性变形后,晶体中的位错线通过运动与交互作用,开始呈现纷乱的不均匀分布,并形成位错缠结(见图 5.36(b))。进一步增加变形度时,大量位错发生聚集,并由缠结的位错组成胞状亚结构(见图 5.36(d)),其中,高密度的缠结位错主要集中于胞的周围,构成了胞壁,而胞内的位错密度甚低。此时,变形晶粒是由许多这种胞状亚结构组成,各胞之间存在微小的

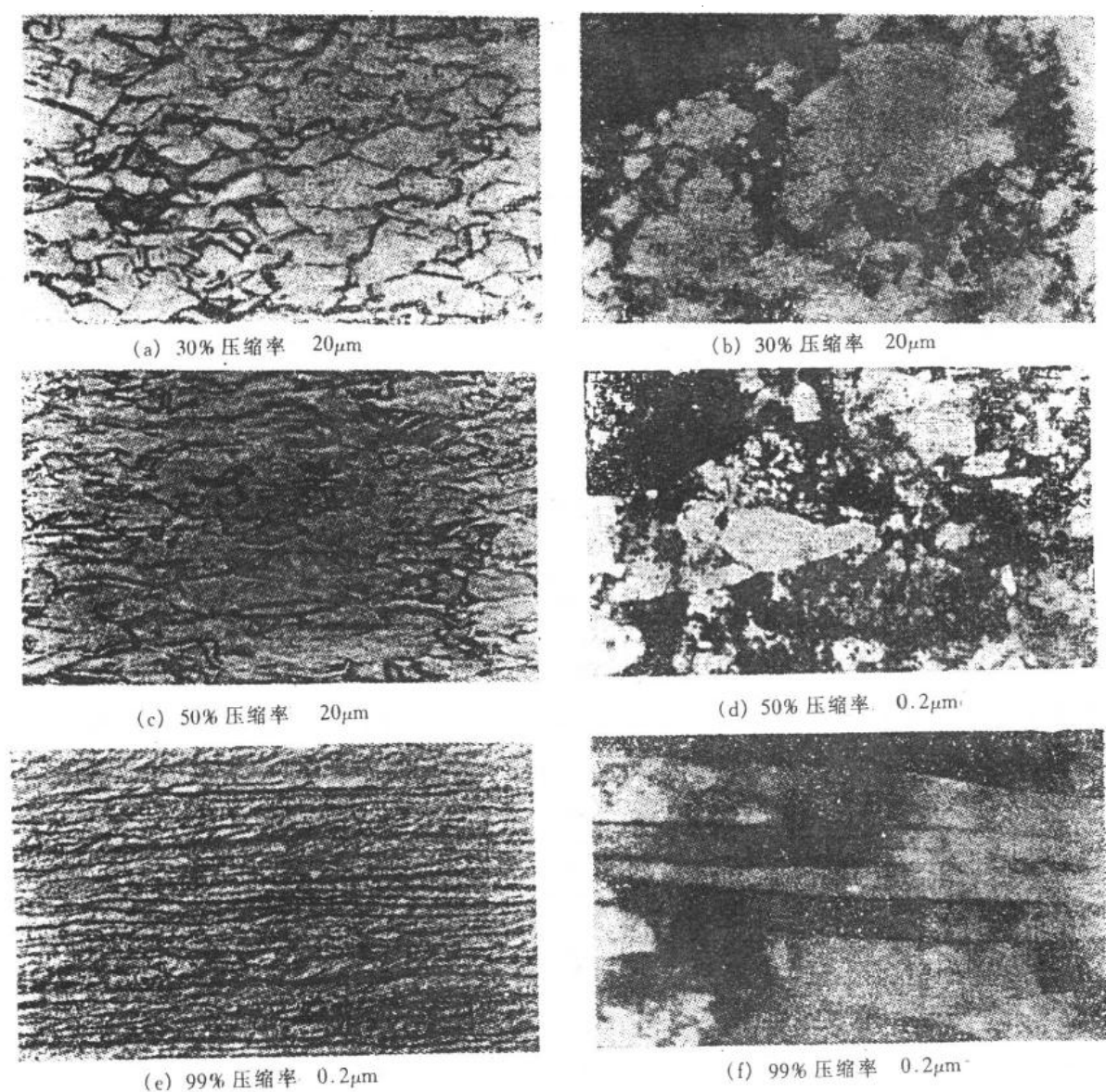


图 5.36 铜材经不同程度冷轧后的光学显微组织及薄膜透射电镜像

位向差。随着变形度的增大,变形胞的数量增多、尺寸减小。如果经强烈冷轧或冷拉等变形,则伴随纤维组织的出现,其亚结构也将由大量细长状变形胞组成(见图 5.36(f))。

研究指出,胞状亚结构的形成不仅与变形程度有关。而且还取决于材料类型。对于层错能较高的金属和合金(如铝、铁等),其扩展位错区较窄,可通过束集而发生交滑移,故在变形过程中经位错的增殖和交互作用,容易出现明显的胞状结构(见图 5.37);而层错能较低的金属材料(如不锈钢、 α 黄铜),其扩展位错区较宽,使交滑移很困难,因此在这类材料中易观察到位错塞积群的存在,由于位错的移动性差,形变后大量的位错杂乱地排列于晶体中,构成较为均匀分布的复杂网络(见图 5.38),故这类材料即使在大量变形时,出现胞状亚结构的倾向性较小。

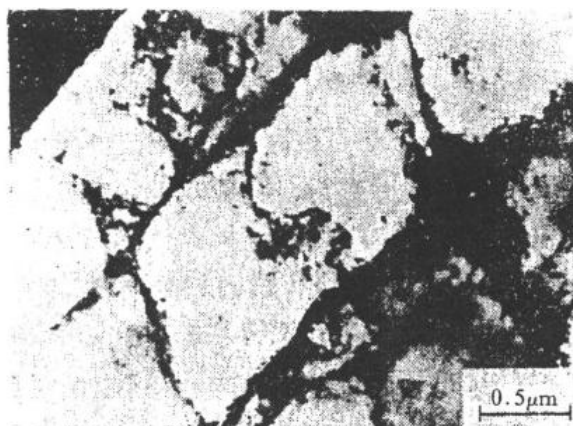


图 5.37 纯铁室温形变的胞状结构 20%的应变

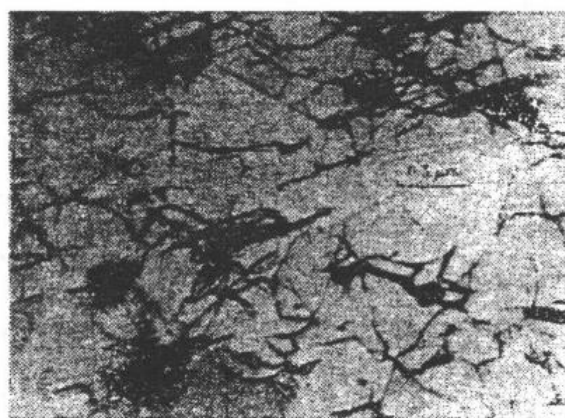


图 5.38 经冷轧变形 2%后,不锈钢中位错的复杂网络(透射电镜像)

3. 性能的变化

材料在塑性变形过程中,随着内部组织与结构的变化,其力学、物理和化学性能均发生明显的改变。

a. 加工硬化 图 5.39 是铜材经不同程度冷轧后的强度和塑性变化情况,表 5.6 是冷拉对低碳钢(C 的质量分数为 0.16%)力学性能的影响。从上述两例可清楚地看到,金属材料经冷加工变形后,强度(硬度)显著提高,而塑性则很快下降,即产生了加工硬化现象。加工硬化是金属材料的一项重要特性,可被用作强化金属的途径。特别是对那些不能通过热处理强化的材料如纯金属,以及某些合金,如奥氏体不锈钢等,主要是借冷加工实现强化的。

表 5.6 冷拉对低碳钢(C 的质量分数为 0.16%)力学性能的影响

冷拉截面减缩率/%	屈服强度/MPa	抗拉强度/MPa	延伸率/%	断面收缩率/%
0	276	456	34	70
10	497	518	20	65
20	566	580	17	63
40	593	656	16	60
60	607	704	14	54
80	662	792	7	26

图 5.40 是金属单晶体的典型应力-应变曲线(也称加工硬化曲线),其塑性变形部分是由

三个阶段所组成：

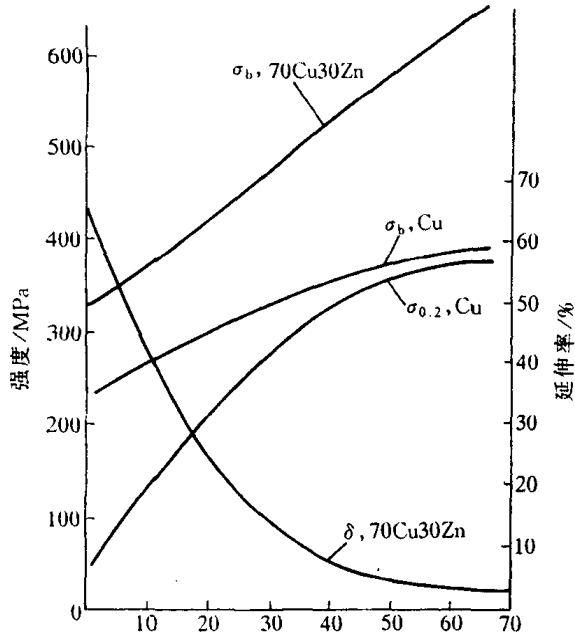


图 5.39 冷轧对铜材拉伸性能的影响

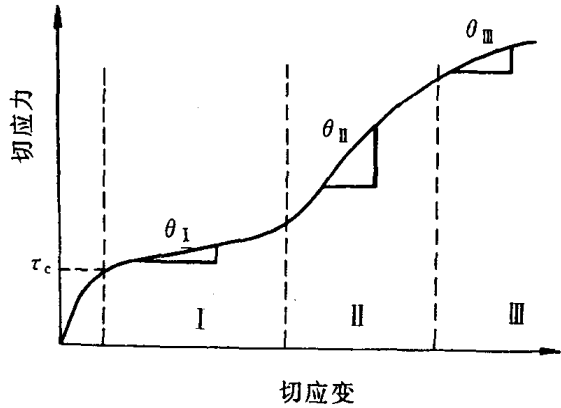


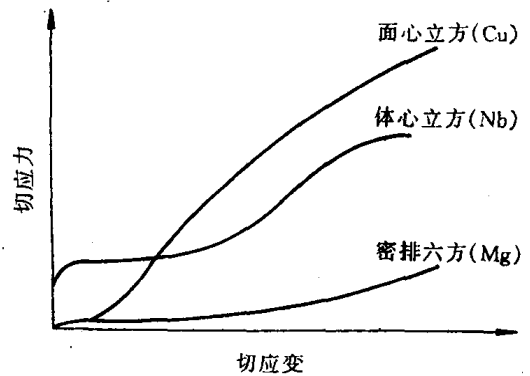
图 5.40 单晶体的切应力-切应变曲线
显示塑性变形的三个阶段

I 阶段——易滑移阶段：当 τ 达到晶体的 τ_c 后，应力增加不多，便能产生相当大的变形。此段接近于直线，其斜率 $\theta_I \left(\theta = \frac{d\tau}{d\gamma} \text{ 或 } \theta = \frac{d\sigma}{d\epsilon} \right)$ 即加工硬化率低，一般 θ_I 为 $\sim 10^{-4} G$ 数量级（ G 为材料的切变模量）。

II 阶段——线性硬化阶段：随着应变增加，应力线性增长，此段也呈直线，且斜率较大，加工硬化十分显著， $\theta_{II} \approx G/300$ ，近乎常数。

III 阶段——抛物线型硬化阶段：随应变增加，应力上升缓慢，呈抛物线型， θ_{III} 逐渐下降。

各种晶体的实际曲线因其晶体结构类型、晶体位向、杂质含量，以及试验温度等因素的不同而有所变化，但总的说，其基本特征相同，只是各阶段的长短通过位错的运动、增殖和交互作用而受影响，甚至某一阶段可能就不再出现。图 5.41 为三种典型晶体结构金属单晶体的硬化曲线，其中面心立方和体心立方晶体显示出典型的三阶段加工硬化情况，只是当含有微量杂质原子的体心立方晶体，则因杂质原子与位错交互作用，将产生前



面所述的屈服现象并使曲线有所变化，至于密排六方金属单晶体的第 I 阶段通常很长，远远超过其他结构的晶体，以致于第 II 阶段还未充分发展时试样就已经断裂了。

多晶体的塑性变形由于晶界的阻碍作用和晶粒之间的协调配合要求，各晶粒不可能以单一滑移系动作而必然有多组滑移系同时作用，因此多晶体的应力-应变曲线不会出现单晶曲线的第 I 阶段，而且其硬化曲线通常更陡，细晶粒多晶体在变形开始阶段尤为明显（见图 5.42）。

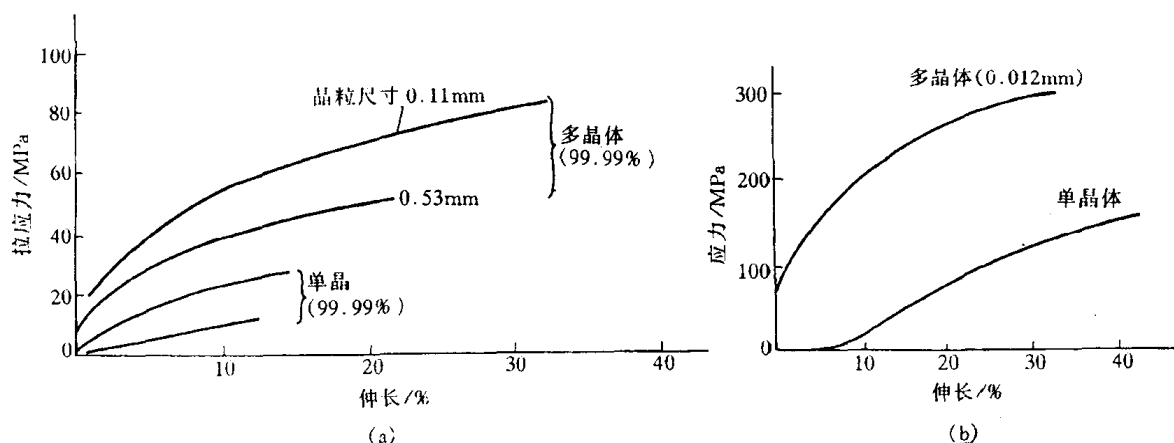


图 5.42 单晶与多晶的应力-应变曲线比较(室温)

(a) Al (b) Cu

有关加工硬化的机制曾提出不同的理论,然而,最终的表达形式基本相同,即流变应力是位错密度的平方根的线性函数,这已被许多实验证实。因此,塑性变形过程中位错密度的增加及其所产生的钉扎作用是导致加工硬化的决定性因素。

b. 其他性能的变化 经塑性变形后的金属材料,由于点阵畸变,空位和位错等结构缺陷的增加,使其物理性能和化学性能也发生一定的变化。如塑性变形通常可使金属的电阻率增高,增加的程度与形变量成正比,但增加的速率因材料而异,差别很大。例如,冷拔形变率为82%的纯铜丝电阻率升高2%,同样形变率的H70黄铜丝电阻率升高20%,而冷拔形变率99%的钨丝电阻率升高50%。另外,塑性变形后,金属的电阻温度系数下降,磁导率下降,热导率也有所降低,铁磁材料的磁滞损耗及矫顽力增大。

由于塑性变形使得金属中的结构缺陷增多,自由焓升高,因而导致金属中的扩散过程加速,金属的化学活性增大,腐蚀速度加快。

4. 形变织构

在塑性变形中,随着形变程度的增加,各个晶粒的滑移面和滑移方向都要向主形变方向转动,逐渐使多晶体中原来取向互不相同的各个晶粒在空间取向上呈现一定程度的规律性,这一现象称为择优取向,这种组织状态则称为形变织构。

形变织构随加工变形方式不同主要有两种类型:拔丝时形成的织构称为丝织构,其主要特征为各晶粒的某一晶向大致与拔丝方向相平行;轧板时形成的织构称为板织构,其主要特征为各晶粒的某一晶面和晶向分别趋于同轧面与轧向相平行。几种常见金属的丝织构与板织构如表5.7所示。

实际上多晶体材料无论经过多么激烈的塑性变形也不可能使所有晶粒都完全转到织构的取向上去,其集中程度决定于加工变形的的方法、变形量、变形温度,以及材料本身情况(金属类型、杂质、材料内原始取向等)等因素。在实用中,经常用变形金属的极射赤面投影图来描述它的织构及各晶粒向织构取向的集中程度。

表 5.7 常见金属的丝织构与板织构

晶 体 结 构	金 属 或 合 金	丝 织 构	板 织 构
体 心 立 方	α -Fe, Mo, W 铁素体钢	$\langle 110 \rangle$	$\{100\} \langle 011 \rangle + \{112\} \langle 110 \rangle$ + $\{111\} \langle 112 \rangle$
面 心 立 方	Al, Cu, Au, Ni, Cu-Ni Cu + < Zn 的质量分数为 50 %	$\langle 111 \rangle$ $\langle 111 \rangle + \langle 100 \rangle$	$\{110\} \langle 112 \rangle + \{112\} \langle 111 \rangle$ $\{110\} \langle 112 \rangle$
密 排 六 方	Mg, Mg 合金 Zn	$\langle 2130 \rangle$ $\langle 0001 \rangle$ 与丝轴成 70°	$\{0001\} \langle 1010 \rangle$ $\{0001\}$ 与轧制面成 70°

由于织构造成了各向异性,其存在对材料的加工成形性和使用性能都有很大的影响,尤其因为织构不仅出现在冷加工变形的材料中,即使进行了退火处理也仍然存在,故在工业生产中应予以高度重视。一般说,不希望金属板材存在织构,特别是用于深冲压成形的板材,织构会造成其沿各方向变形的不均匀性,使工件的边缘出现高低不平,产生了所谓“制耳”。但在某些情况下,又有利用织构提高板材性能的例子,如变压器用硅钢片,由于 α -Fe $\langle 100 \rangle$ 方向最易磁化,故生产中通过适当控制轧制工艺可获得具有 $(110)[001]$ 织构和磁化性能优异的硅钢片。

5. 残余应力

塑性变形中外力所作的功除大部分转化成熟之外,还有一小部分以畸变能的形式储存在形变材料内部。这部分能量叫做储存能,其大小因形变量、形变方式、形变温度,以及材料本身性质而异,约占总形变功的百分之几。储存能的具体表现为:宏观残余应力、微观残余应力及点阵畸变。残余应力是一种内应力,它在工件中处于自相平衡状态,其产生是由于工件内部各区域变形不均匀性,以及相互间的牵制作用所致。

按照残余应力平衡范围的不同,通常可将其分为三种:

(1) 第一类内应力,又称宏观残余应力,它是由工件不同部分的宏观变形不均匀性引起的,故其应力平衡范围包括整个工件。例如,将金属棒施以弯曲载荷(见图 5.43),则上边受拉而伸长,下边受到压缩;变形超过弹性极限产生了塑性变形时,则外力去除后被伸长的一边就存在压应力,短边为张应力;又如,金属线材经拔丝加工后(见图 5.44),由于拔丝模壁的阻力作用,线材的外表面较心部变形少,故表面受拉应力,而心部受压应力。这类残余应力所对应的畸变能不大,仅占总储存能的 0.1% 左右。

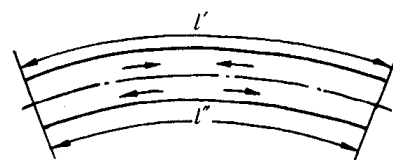


图 5.43 金属棒弯曲变形后的残留应力

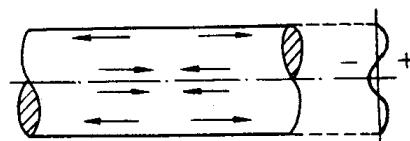


图 5.44 金属拉丝后的残留应力

(2) 第二类内应力,又称微观残余应力,它是由晶粒或亚晶粒之间的变形不均匀性产生的。其作用范围与晶粒尺寸相当,即在晶粒或亚晶粒之间保持平衡。这种内应力有时可达到很大的数值,甚至可能造成显微裂纹并导致工件破坏。

(3) 第三类内应力,又称点阵畸变。其作用范围是几十至几百纳米,它是由于工件在塑性变形中形成的大量点阵缺陷(如空位、间隙原子、位错等)引起的。变形金属中储存能的绝大部分(80%~90%)用于形成点阵畸变。这部分能量提高了变形晶体的能量,使之处于热力学不

稳定状态,故它有一种使变形金属重新恢复到自由焓最低的稳定结构状态的自发趋势,并导致塑性变形金属在加热时的回复及再结晶过程。

金属材料经塑性变形后的残余应力是不可避免的,它将对工件的变形、开裂和应力腐蚀产生影响和危害,故必须及时采取消除措施(如去应力退火处理)。但是,在某些特定条件下,残余应力的存在也是有利的。例如,承受交变载荷的零件,若用表面滚压和喷丸处理,使零件表面产生压应力的应变层,借以达到强化表面的目的,可使其疲劳寿命成倍提高。

5.3 回复和再结晶

如上一节所述,金属和合金经塑性变形后,不仅内部组织结构与各项性能均发生相应的变化,而且由于空位、位错等结构缺陷密度的增加,以及畸变能的升高,将使其处于热力学不稳定的高自由能状态。因此,经塑性变形的材料具有自发恢复到变形前低自由能状态的趋势。当冷变形金属加热时会发生回复、再结晶和晶粒长大等过程。了解这些过程的发生和发展规律,对于改善和控制金属材料的组织和性能具有重要的意义。

5.3.1 冷变形金属在加热时的组织与性能变化

冷变形后材料经重新加热进行退火之后,其组织和性能会发生变化。观察在不同加热温度下变化的特点可将退火过程分为回复、再结晶和晶粒长大三个阶段。回复是指新的无畸变晶粒出现之前所产生的亚结构和性能变化的阶段;再结晶是指出现无畸变的等轴新晶粒逐步取代变形晶粒的过程;晶粒长大是指再结晶结束之后晶粒的继续长大。

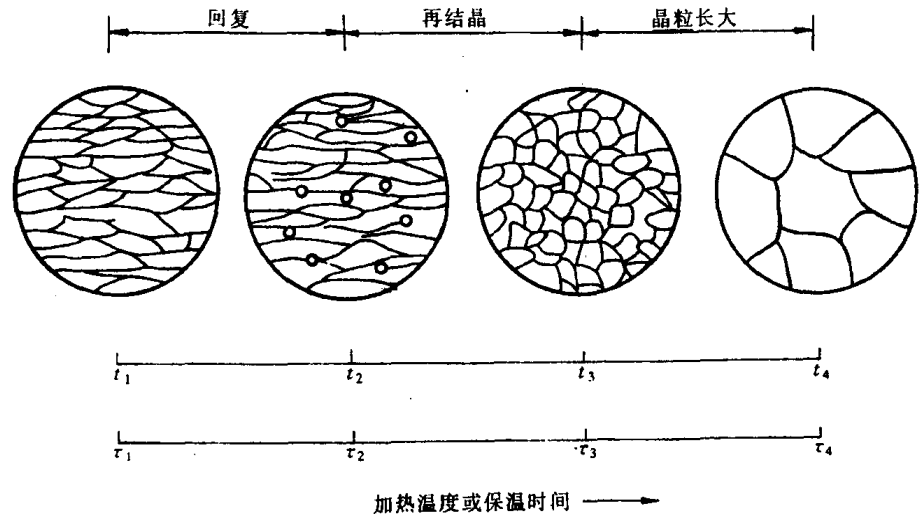


图 5.45 冷变形金属退火时晶粒形状和大小的变化

图 5.45 为冷变形金属在退火过程中显微组织的变化。由图可见,在回复阶段,由于不发生大角度晶界的迁移,所以晶粒的形状和大小与变形态的相同,仍保持着纤维状或扁平状,从光学显微组织上几乎看不出变化。在再结晶阶段,首先是在畸变度大的区域产生新的无畸变晶粒的核心,然后逐渐消耗周围的变形基体而长大,直到形变组织完全改组为新的、无畸变的细等轴晶粒为止。最后,在晶界表面能的驱动下,新晶粒互相吞食而长大,从而得到一个在该条件下较为稳定的尺寸,称为晶粒长大阶段。

图 5.46 展示了冷变形金属在退火过程中的性能和能量变化。

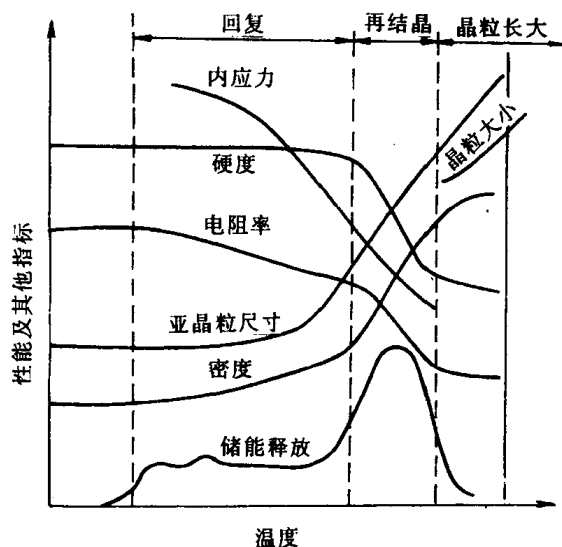


图 5.46 冷变形金属退火时某些性能的变化

(1) 强度与硬度:回复阶段的硬度变化很小,约占总变化的 $1/5$,而再结晶阶段则下降较多。可以推断,强度具有与硬度相似的变化规律。上述情况主要与金属中的位错机制有关,即回复阶段时,变形金属仍保持很高的位错密度,而发生再结晶后,则由于位错密度显著降低,故强度与硬度明显下降。

(2) 电阻:变形金属的电阻在回复阶段已表现明显的下降趋势。因为电阻率与晶体点阵中的点缺陷(如空位、间隙原子等)密切相关。点缺陷所引起的点阵畸变会使传导电子产生散射,提高电阻率。它的散射作用比位错所引起的更为强烈。因此,在回复阶段电阻率的明显下降就标志着在此阶段点缺陷浓度有明显的减小。

(3) 内应力:在回复阶段,大部或全部的宏观内应力可以消除,而微观内应力则只有通过再结晶方可全部消除。

(4) 亚晶粒尺寸:在回复的前期,亚晶粒尺寸变化不大,但在后期,尤其在接近再结晶时,亚晶粒尺寸就显著增大。

(5) 密度:变形金属的密度在再结晶阶段发生急剧增高,显然除与前期点缺陷数目减小有关外,主要是在再结晶阶段中位错密度显著降低所致。

(6) 储能的释放:当冷变形金属加热到足以引起应力松弛的温度时,储能就被释放出来。回复阶段时各材料释放的储存能量均较小,再结晶晶粒出现的温度对应于储能释放曲线的高峰处。

5.3.2 回复

1. 回复动力学

回复是冷变形金属在退火时发生组织性能变化的早期阶段,在此阶段内物理或力学性能

(如强度和电阻率等)的回复程度是随温度和时间而变化的。图 5.47 为同一变形程度的多晶体铁在不同温度退火时,屈服强度的回复动力学曲线。图中横坐标为时间,纵坐标为剩余应变硬化分数 $(1 - R)$, R 为屈服强度回复率 $= (\sigma_m - \sigma_r) / (\sigma_m - \sigma_0)$, 其中 σ_m , σ_r 和 σ_0 分别代表变形后,回复后和完全退火后的屈服强度。显然, $(1 - R)$ 愈小,即 R 愈大,则表示回复程度愈大。

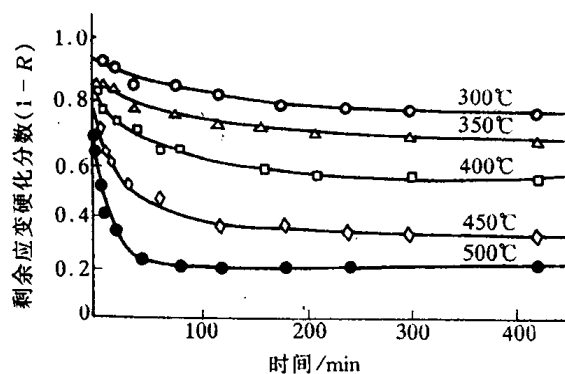


图 5.47 同一变形程度的多晶体铁在不同温度退火时,屈服应力的回复动力学曲线

动力学曲线表明,回复是一个弛豫过程。

其特点为:①没有孕育期;②在一定温度时,

初期的回复速率很大,随后即逐渐变慢,直到趋近于零;③每一温度的回复程度有一极限值,退火温度愈高,这个极限值也愈高,而达到此一极限值所需时间则愈短;④预变形量愈大,起始的回复速率也愈快;晶粒尺寸减小也有利于回复过程的加快。

这种回复特征通常可用一级反应方程来表达:

$$\frac{dx}{dt} = -cx, \quad (5.16)$$

式中, t 为恒温下的加热时间; x 为冷变形导致的性能增量经加热后的残留分数; c 为与材料和温度有关的比例常数, c 值与温度的关系具有典型的热激活过程的特点,可由著名的阿累尼乌斯(Arrhenius)方程来描述:

$$c = c_0 e^{-Q/RT}, \quad (5.17)$$

式中, Q 为激活能; R 为气体常数; T 为绝对温度; c_0 为比例常数。

将上式代入一级反应方程中并积分,以 x_0 表示开始时性能增量的残留分数,则得

$$\int_{x_0}^x \frac{dx}{x} = -c_0 e^{-Q/RT} \int_0^t dt,$$

$$\ln \frac{x_0}{x} = c_0 t e^{-Q/RT}.$$

在不同温度下,如以回复到相同程度作比较,此时上式的左边为一常数,两边取对数,可得

$$\ln t = A + \frac{Q}{RT}, \quad (5.18)$$

式中, A 为常数。作 $\ln t - 1/T$ 图,如为直线,则由直线斜率可求得回复过程的激活能。

实验研究表明,对冷变形铁在回复时其激活能因回复程度不同而有不同的激活能值。如在短时间回复时求得的激活能与空位迁移能相近,而在长时间回复时求得的激活能则与自扩散激活能相近。这说明对于冷变形铁的回复,不能用一种单一的回复机制来描述。

2. 回复机制

回复阶段的加热温度不同,冷变形金属的回复机制各异。

a. 低温回复 低温时,回复主要与点缺陷的迁移有关。冷变形时产生的大量点缺陷——空位和间隙原子,而从 3.1 中得知,点缺陷运动所需的热激活较低,因而可在较低温度就可进

行。它们可迁移至晶界(或金属表面),并通过空位与位错的交互作用、空位与间隙原子的重新结合,以及空位聚合起来形成空位对、空位群和空位片——崩塌成位错环而消失,从而使点缺陷密度明显下降。故对点缺陷很敏感的电阻率此时也明显下降。

b. 中温回复 加热温度稍高时,会发生位错运动和重新分布。回复的机制主要与位错的滑移有关:同一滑移面上异号位错可以相互吸引而抵消;位错偶极子的两根位错线相消等等。

c. 高温回复 高温($\sim 0.3T_m$)时,刃型位错可获得足够能量产生攀移。攀移产生了两个重要的后果:①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,这种分布可显著降低位错的弹性畸变能,因此,可看到对应于此温度范围,有较大的应变能释放。②沿垂直于滑移面方向排列并具有一定取向差的位错墙(小角度亚晶界),以及由此所产生的亚晶,即多边化结构。

显然,高温回复多边化过程的驱动力主要来自应变能的下降。多边化过程产生的条件:①塑性变形使晶体点阵发生弯曲。②在滑移面上有塞积的同号刃型位错。③需加热到较高的温度,使刃型位错能够产生攀移运动。多边化后刃型位错的排列情况如图 5.48 所示,故形成了亚晶界。一般认为,在产生单滑移的单晶体中多边化过程最为典型;而在多晶体中,由于容易发生多系滑移,不同滑移系上的位错往往会缠结在一起,会形成胞状组织,故多晶体的高温回复机制比单晶体更为复杂,但从本质上看也是包含位错的滑移和攀移。通过攀移使同一滑移面上异号位错相消,位错密度下降,位错重排成较稳定的组态,构成亚晶界,形成回复后的亚晶结构。

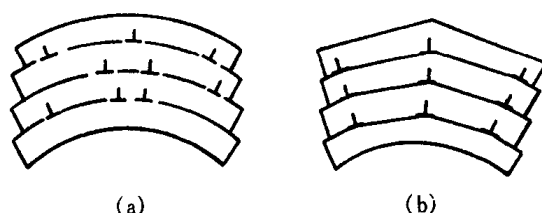


图 5.48 位错在多边化过程中重新分布

(a) 多边化前刃型位错散乱分布

(b) 多边化后刃型位错排列成位错壁

从上述回复机制可以理解,回复过程中电阻率的明显下降主要是由于过量空位的减少和位错应变能的降低;内应力的降低主要是由于晶体内弹性应变的基本消除;硬度及强度下降不多则是由于位错密度下降不多,亚晶还较细小之故。

据此,回复退火主要是用作去应力退火,使冷加工的金属在基本上保持加工硬化状态的条件下降低其内应力,以避免变形并改善工件的耐蚀性。

5.3.3 再结晶

冷变形后的金属加热到一定温度之后,在原变形组织中重新产生了无畸变的新晶粒,而性能也发生了明显的变化并恢复到变形前的状况,这个过程称之为再结晶。因此,与前述回复的变化不同,再结晶是一个显微组织重新改组的过程。

再结晶的驱动力是变形金属经回复后未被释放的储存能(相当于变形总储能的 90%)。通过再结晶退火可以消除冷加工的影响,故在实际生产中起着重要作用。

1. 再结晶过程

再结晶是一种形核和长大过程,即通过在变形组织的基体上产生新的无畸变再结晶晶核,并通过逐渐长大形成等轴晶粒,从而取代全部变形组织的过程。不过,再结晶的晶核不是新相,其晶体结构并未改变,这是与其他固态相变不同的地方。

a. 形核 再结晶时,晶核是如何产生的?透射电镜观察表明,再结晶晶核是现存于局部高能量区域内的,以多边化形成的亚晶为基础形核。由此提出了几种不同的再结晶形核机制:

(1) 晶界弓出形核。对于变形程度较小(一般小于20%)的金属,其再结晶核心多以晶界弓出方式形成,即应变诱导晶界移动或称为凸出形核机制。

当变形度较小时,各晶粒之间将由于变形不均匀性而引起位错密度不同。如图5.49所示, A, B 两相邻晶粒中,若 B 晶粒因变形度较大而具有较高的位错密度时,则经多边化后,其中所形成亚晶尺寸也相对较为细小。于是,为了降低系统的自由能,在一定温度条件下,晶界处 A 晶粒的某些亚晶将开始通过晶界弓出迁移而凸入 B 晶粒中,以吞食 B 晶粒中亚晶的方式开始形成无畸变的再结晶晶核。

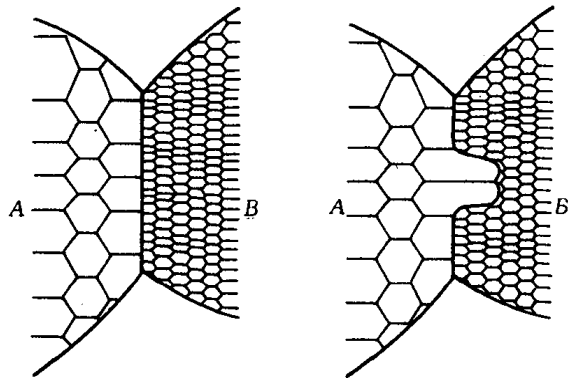


图 5.49 具有亚晶粒组织的晶粒间的凸出形核示意图

再结晶时,晶界弓出形核的能量条件可

根据图 5.50 所示的模型推导。设弓出的晶界由位置 I 移到位置 II 时扫过的体积为 dV , 其面积为 dA , 由此而引起的单位体积总的自由能变化为 ΔG , 令晶界的表面能为 γ , 而冷变形晶粒中单位体积的储存能为 E_s 。假定晶界扫过地方的储存能全部释放, 则弓出的晶界由位置 I 移到位置 II 时的自由能变化为

$$\Delta G = -E_s + \gamma \frac{dA}{dV} \quad (5.19)$$

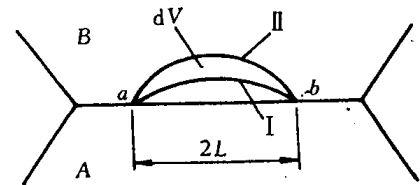


图 5.50 晶界弓出形核模型

对于一个任意曲面,可以定义两个主曲率半径 r_1 与 r_2 , 当这个曲面移动时,有

$$\frac{dA}{dV} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \quad (5.20)$$

如果该曲面为一球面,则 $r_1 = r_2 = r$, 而

$$\frac{dA}{dV} = \frac{2}{r} \quad (5.21)$$

故此,当弓出的晶界为一球面时,其自由能变化为

$$\Delta G = -E_s + \frac{2\gamma}{r} \quad (5.22)$$

显然,若晶界弓出段两端 a, b 固定,且 γ 值恒定,则开始阶段随 ab 弓出弯曲, r 逐渐减小, ΔG 值增大,当 r 达到最小值 ($r_{\min} = \frac{ab}{2} = L$) 时, ΔG 将达到最大值。此后,若继续弓出,由于 r 的增大而使 ΔG 减小,于是,晶界将自发地向前推移。因此,一段长为 $2L$ 的晶界,其弓出形核的能量条件为 $\Delta G < 0$, 即

$$E_s \geq \frac{2\gamma}{L} \quad (5.23)$$

这样,再结晶的形核将在现成晶界上两点间距离为 $2L$, 而弓出距离大于 L 的凸起处进行。使弓出距离达到 L 所需的时间即为再结晶的孕育期。

(2) 亚晶形核。此机制一般是在大的变形度下发生。前面已述及,当变形度较大时,晶体中位错不断增殖,由位错缠结组成的胞状结构,将在加热过程中容易发生胞壁平直化,并形成亚晶。借助亚晶作为再结晶的核心,其形核机制又可分为以下两种:

① 亚晶合并机制。在回复阶段形成的亚晶,其相邻亚晶边界上的位错网络通过解离、拆散,以及位错的攀移与滑移,逐渐转移到周围其他亚晶界上,从而导致相邻亚晶边界的消失和亚晶的合并。合并后的亚晶,由于尺寸增大,以及亚晶界上位错密度的增加,使相邻亚晶的位向差相应增大,并逐渐转化为大角度晶界,它比小角度晶界具有大得多的迁移率,故可以迅速移动,清除其移动路程中存在的位错,使在它后面留下无畸变的晶体,从而构成再结晶核心。在变形程度较大且具有高层错能的金属中,多以这种亚晶合并机制形核。

② 亚晶迁移机制。由于位错密度较高的亚晶界,其两侧亚晶的位向差较大,故在加热过程中容易发生迁移并逐渐变为大角晶界,于是就可作为再结晶核心而长大。此机制常出现在变形度很大的低层错能金属中。

上述两机制都是依靠亚晶粒的粗化来发展为再结晶核心的。亚晶粒本身是在剧烈应变的基体只通过多边化形成的,几乎无位错的低能量地区,它通过消耗周围的高能量区长大成为再结晶的有效核心,因此,随着形变度的增大会产生更多的亚晶而有利于再结晶形核。这就可解释再结晶后的晶粒为什么会随着变形度的增大而变细的问题。

图 5.51 为三种再结晶形核方式的示意图。

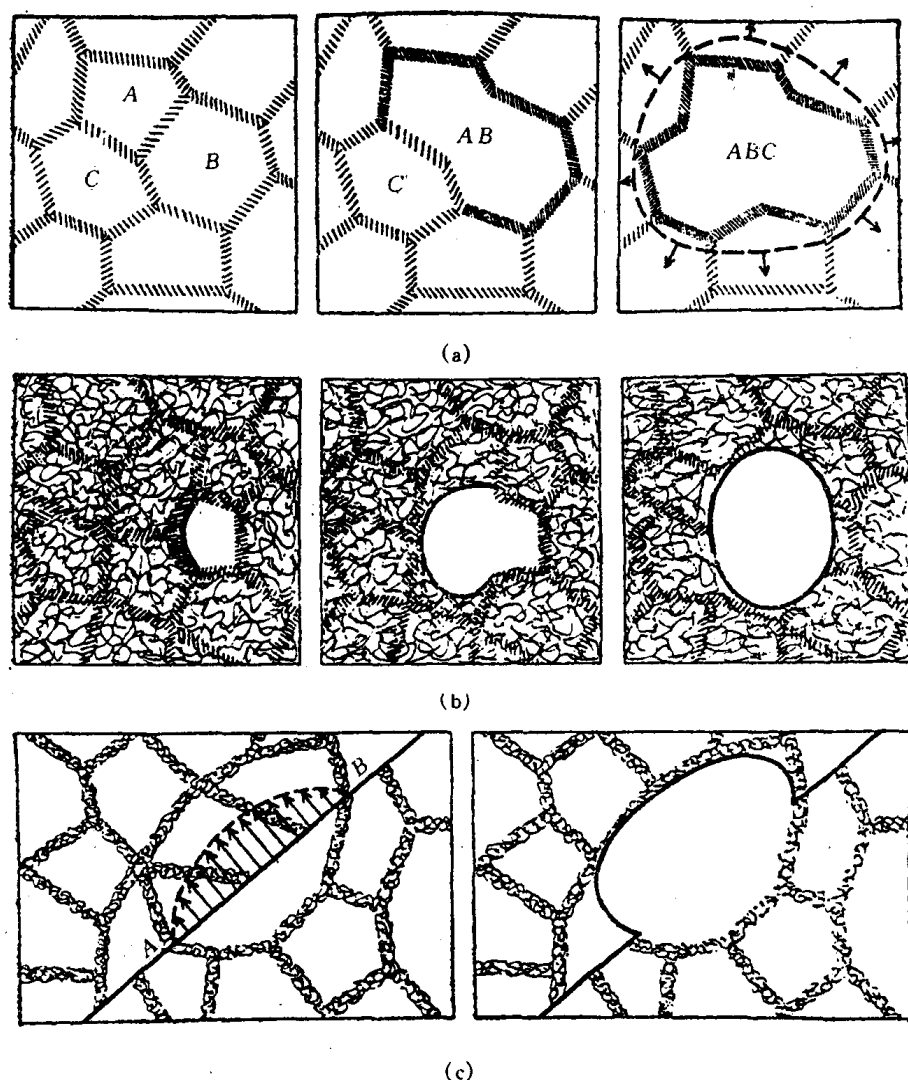


图 5.51 三种再结晶形核方式的示意图

(a) 亚晶粒合并形核 (b) 亚晶粒长大形核 (c) 凸出形核