

高等工科院校工程材料及机械制造基础系列教材

材料科学基础

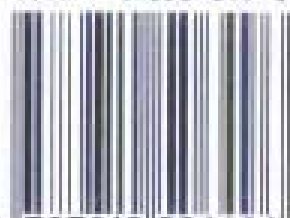
吴 锵 编著

Cailiao
Kexue
Jichu

东南大学出版社

责任编辑 朱经邦
责任校对 孙 宁
责任印制 张文礼
封面设计 钟 阳

ISBN 7-81050-649-8



9 787810 506496 >

ISBN 7-81050-649-8
TG · 5 定价: 22.00元

7

高等工科院校
工程材料及机械制造基础系列教材

材料科学基础

吴 锵 编著



A0936060

东南大学出版社

·南京·

内 容 简 介

《材料科学基础》是工科高等学校材料工程专业的主要技术基础课教材。它以金属材料为基本内容,兼顾陶瓷材料、高分子材料和复合材料,着重阐述材料的结构、过程、性能的基本理论和相互关系。

本书为材料工程类专业的本科教材,也可作为有关专业科技人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

材料科学基础/吴镝编著. —南京:东南大学出版社,
2000.9

ISBN 7-81050-649-8

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

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 35551 号

东南大学出版社出版发行
(南京四牌楼 2 号 邮编 210096)

出版人:宋增民

江苏省新华书店经销 华东有色地研所印刷厂印刷
开本:787mm×1092mm 1/16 印张:12.75 字数:326 千字
2000 年 8 月第 1 版 2000 年 8 月第 1 次印刷
定价:22.00 元

前 言

未来科学技术的综合化趋势对人才培养提出了新的要求,材料专业的学生除了要熟悉金属材料外,还需要了解陶瓷材料、高分子材料和复合材料。为了建立更为宽广的基础知识体系,开设《材料科学基础》课程以取代传统的《金属学》是非常必要的。

《材料科学基础》的基本任务是介绍材料的结构、过程与性能之间的关系,其中结构是材料处于静止时的几何状态,过程反映材料中原子(分子、离子)随时间的变化情况,而性能则是材料对于外场的响应。在结构、过程与性能三者之中,结构与过程是基础,性能取决于结构与过程。

本书内容由三部分组成:第一部分为结构,包括晶体的几何结构、晶体缺陷、高分子结构和相图(共4章);第二部分为过程,包括扩散、相变和转变(共3章);第三部分为性能,包括变形与断裂和强化(共2章)。

在《材料科学基础》的编著过程中,编者注意把握以下关系:

(1) 金属材料与其他材料的关系

与陶瓷、高分子等材料相比,金属材料更为成熟,而且金属材料中建立的许多理论在其他材料中也有广泛的应用。因此本教材以金属材料为主,同时兼顾陶瓷材料、高分子材料和复合材料。

(2) 结构材料与功能材料的关系

结构材料的基本理论主要建立在原子层次之上,而功能材料的基本理论主要建立在量子层次之上,以量子力学为基础。由于结构材料与功能材料的理论层次相差较大,所以《材料科学基础》课程中兼容这两类材料的基本理论并不现实。因此,本书仅介绍结构材料,而不涉及功能材料的基本理论。

(3) 本课程与先修课程的衔接

《材料科学基础》的先修课程有物理、材料热力学、弹性力学等。本书在涉及这些课程时,不是简单地重复,而是在更高的起点上介绍它们在材料中的应用。例如,晶体结构中系统阐述了结合理论;缺陷部分直接介绍位错应力场与相互作用;相图用自由能—成分曲线去构造。

(4) 本课程与后续课程的关系

《材料科学基础》是材料专业的第一门专业基础课。为了加强基础,本书更加侧重材料的基本理论,而这些理论的具体应用主要是后续课程的任务。

本书曾作为内部讲义在四届学生中进行了教学实践;教学时数为96学时。

由于编者水平有限,不当之处在所难免,恳请读者批评指正。

编 者

2000年3月于南京理工大学

第 1 章 晶体的几何结构

1.1 几何晶体学

1.1.1 晶体结构、空间点阵、晶胞

自然界中绝大多数材料都是由晶体组成的,所以首先介绍晶体的基本概念。

晶体:原子在三维空间作周期重复排列的物质称为晶体(图 1-1a)。晶体中原子的具体排列方式称为晶体结构。在通常情况下,将晶体中的原子看成刚球。

阵点:由晶体中原子抽象而成的、周围环境完全相同的几何点。与刚球不同,阵点是没有体积的。

空间点阵:阵点的空间排列称空间点阵,简称点阵(图 1-1b)。

晶格:用一系列平行线将阵点连接起来,构成的空间格架称晶格(图 1-1b)。

晶胞:构成晶格的基本单元。这种基本单元一般取最小平行六面体(图 1-1c)。

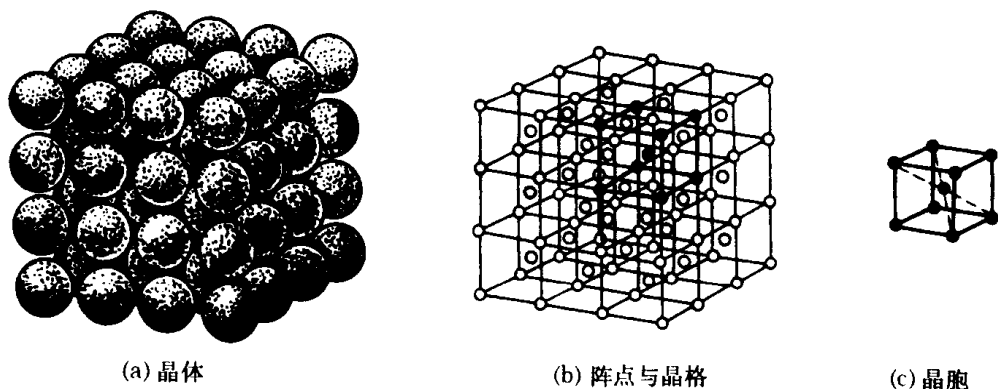


图 1-1 晶体结构

晶胞参数:决定晶胞大小、形状的独立参数。对平行六面体,晶胞参数有六个,即决定边长的 a, b, c 和决定夹角的 α, β, γ , 其中 a, b, c 也称点阵常数。晶胞参数还可由矢量表示,独立矢量(称为基矢)有三个,即 a, b, c 。晶胞及其参数见图 1-2。

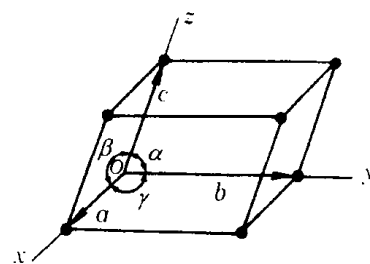


图 1-2 晶胞参数与基矢

1.1.2 晶系与布拉菲点阵

1. 晶胞对称性与晶系

从空间点阵中取出的晶胞虽然具有对称性,但程度不同。

例如,立方体形状的晶胞比长方体形状的晶胞对称性高。根据晶胞对称性的差异,可将三维晶胞分为七类,称七大晶系。晶系及其分类标准见表 1-1。

表 1-1 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	$a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$\beta - S, CaSO_4 \cdot 2H_2O$
正交	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha - S, Ga, Fe_3C$
六方	$a_1 = a_2 = a_3 \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	$Zn, Ca, Mg, NiAs$
菱方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	As, Sb, Bi
四方	$a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\beta - Sn, TiO_2$
立方	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Fe, Cr, Cu, Ag, Au

2. 布拉菲点阵

由于阵点有周围环境完全相同的要求,空间点阵的种类受到限制。例如,二维点阵的类型只有五种(图 1-3)。布拉菲(A. Bravais)证明:在三维空间中,点阵类型只有十四种,称布拉菲点阵。十四种布拉菲点阵的晶胞见图 1-4,它们与七大晶系的关系见表 1-2。

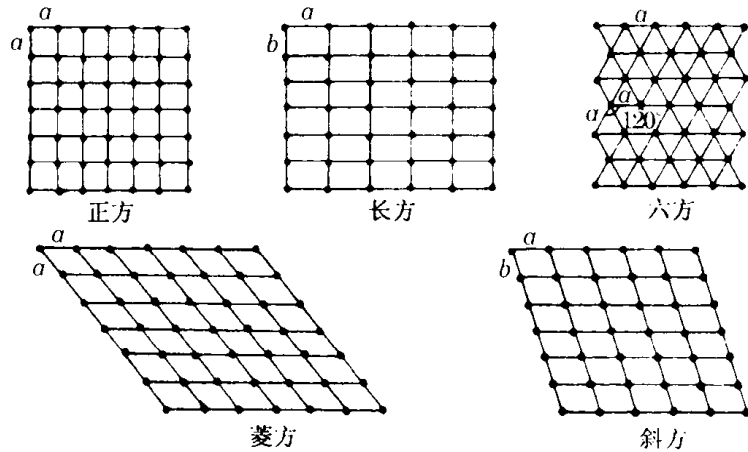


图 1-3 二维布拉菲点阵

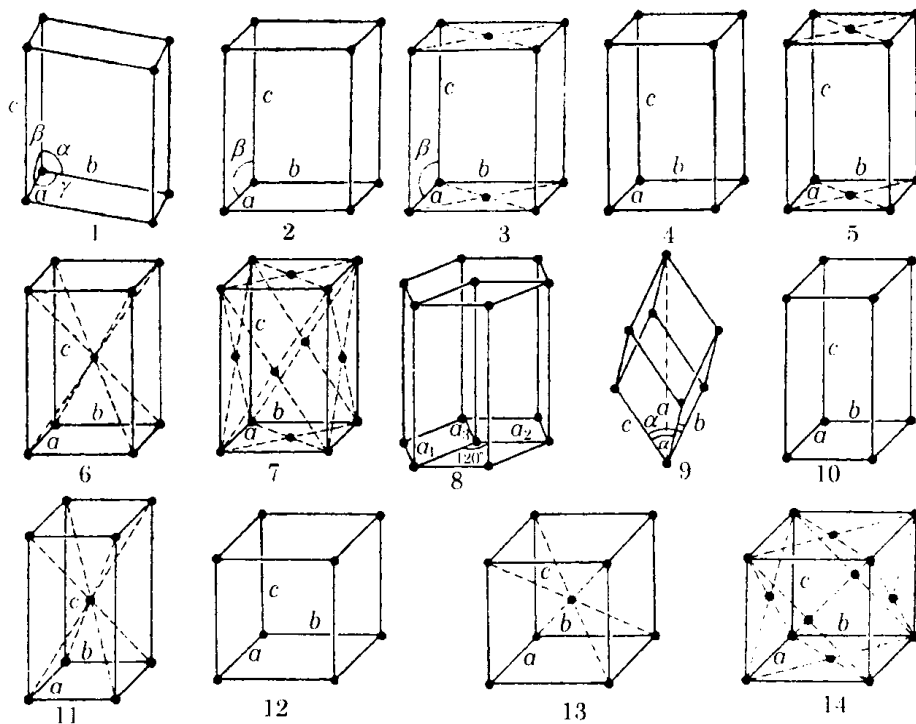


图 1-4 十四种布拉菲点阵的晶胞

表 1-2 空间点阵与晶系

序 号	点阵类型	晶 系	序 号	点阵类型	晶 系
1	简单三斜	三 斜	8	简单六方	六 方
2	简单单斜	单 斜	9	菱形(三角)	菱 方
3	底心单斜		10	简单四方	四方(正方)
4	简单正交	正 交	11	体心四方	
5	底心正交		12	简单立方	立 方
6	体心正交		13	体心立方	
7	面心正交		14	面心立方	

1.1.3 晶向指数、晶面指数、晶面间距

1. 晶向指数与晶面指数的标定

晶向:任意两阵点的连线构成晶向。

晶面:三个非共线阵点构成晶面。

不同的晶向(或晶面)可以用密勒(Miller)指数表示,其中晶向(或晶面)不同是指方向或阵点排列方式不同。

1) 晶向指数的标定

(1) 在晶胞中确定原点及 x, y, z 三轴,用点阵常数 a, b, c 作为 x, y, z 三轴的单位长度(图 1-5)。

(2) 过原点作所需标定晶向的平行线,该平行线必过某一阵点,这个阵点在 x, y, z 坐标系中的坐标为 u, v, w 。

(3) 将 u, v, w 化为最小整数并加上方括号,所需标定晶向的指数即为 $[uvw]$ 。如果有负值,负号记在数字上面。例如,若 u 是负的,则记为 $[\bar{u}vw]$ 。

一个确定的 $[uvw]$ 表示所有相互平行、方向相同的晶向。立方系中一些重要的晶向指数如图 1-5 所示。

在立方系中, u, v, w 数值相同但正负号及排列顺序不同的一组晶向称为晶向族,记为 $\langle uvw \rangle$ 。例如, $[100], [010], [001], [\bar{1}00], [0\bar{1}0], [00\bar{1}]$ 同属 $\langle 100 \rangle$ 晶向族。两个不同晶向若属于同一晶向族,它们的方向虽不相同,但阵点间距一定相同。

2) 晶面指数的标定

(1) 在晶胞中确定原点及 x, y, z 三轴,以点阵常数 a, b, c 为 x, y, z 三轴的单位长度(图 1-6)。

(2) 求出待定晶面在 x, y, z 三轴上的截距(晶面如平行某轴,相应的截距取 ∞)。

(3) 取每个截距的倒数,然后化为最小整数并加圆括号,记为 (hkl) 。

以图 1-6 中晶面 $a_1 b_1 c_1$ 为例,它在 x, y, z 三轴上的截距依次为 $1/2, 1/3, 2/3$, 所以晶面

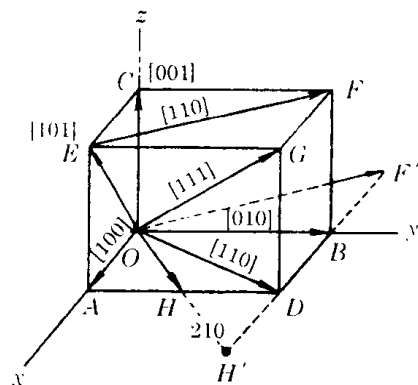


图 1-5 晶向指数标定

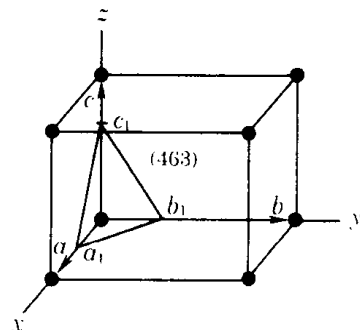


图 1-6 晶面指数标定

指数为(463)。一个确定的(hkl)代表所有相互平行的晶面。

在立方系中,有类似于晶向族的概念,即晶面族,记为{hkl}。两个不同晶面若属于同一晶面族,它们的方位虽然不相同,但这两个晶面上的阵点排列方式完全相同。

在立方系中,指数相同的晶向与晶面一定垂直,即[hkl] ⊥ (hkl)。这一关系表明,立方系中矢量代数的基本关系均成立。例如,两个晶向相互垂直的充要条件是它们的矢量点积为零,两个界面相互垂直的充要条件也是它们的矢量(面的法线矢量)点积为零。

3) 六方系的指数标定

六方系晶面指数的标定也可以按上述方法进行,这时的三轴为 a_1, a_2, c (图1-7)。由于 a_1 与 a_2 不垂直等原因,很难看清标定出的晶面之间的关系。例如,六个柱面上的阵点排列方式虽然完全一致,但从晶面指数上却看不出这种等同关系,因为这六个晶面的指数分别是:(100), (010), (110), ($\bar{1}$ 00), ($\bar{0}$ 10), ($\bar{1}$ 10)。

为了克服六方系中三指数的上述缺陷,专门设计了(hkil)四指数法,其确定步骤如下:

(1) (hkil)中的 h, k, l 与一般的晶面指数标定一致。

(2) $i = -(h + k)$ 。

用四指数标定后,六个柱面的指数变为:(10 $\bar{1}$ 0), (01 $\bar{1}$ 0), ($\bar{1}$ 100), ($\bar{1}$ 010), ($\bar{0}$ 110), ($\bar{1}$ 100),它们同属{10 $\bar{1}$ 0}晶面族。

六方系中晶向指数的标定方法如下:

(1) 先求出被标定晶向在坐标系 a_1, a_2, c 中的指数,记为[UVW];

(2) 用以下公式将三指数[UVW]转化为四指数[uvw]:

$$u = (2U - V)/3, \quad v = (2V - U)/3, \quad t = -(u + v), \quad w = W$$

例如, a_1 轴的[UVW] = [100]。根据转化公式,其四指数为[2 $\bar{1}$ 10]/3。

2. 晶面间距 d_{hkl}

晶面间距:平行晶面间的最近距离称为晶面间距。

1) 简单晶胞的晶面间距

在十四种布拉菲点阵构成的晶胞中(图1-4),第1、2、4、8、9、10、12号晶胞为简单晶胞,其余为复杂晶胞。简单晶胞的晶面间距为

$$\text{正交系:} \quad d_{hkl} = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-1/2} \quad (1-1)$$

$$\text{立方系:} \quad d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (1-2)$$

$$\text{六方系:} \quad d_{hkl} = \left[\frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \right]^{-1/2} \quad (1-3)$$

2) 复杂晶胞的晶面间距

(1) 先用同一晶系的简单晶胞的晶面间距公式计算。

(2) 根据复杂晶胞的具体情况除某一正整数。

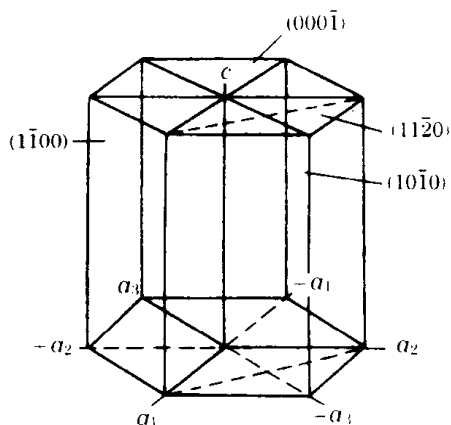


图1-7 六方系晶面指数

例如:体心立方: d_{100} 除 2, d_{111} 除 2, d_{110} 除 1。面心立方: d_{100} 除 2, d_{110} 除 2, d_{111} 除 1。

1.2 纯金属的晶体结构

在空间点阵中,原子被抽象成几何点。在晶体结构中,一般将原子看成刚性球。

1.2.1 典型的金属晶体结构

1. A_1 结构(面心立方或 fcc 结构)

面心立方结构的原子模型如图 1-8 所示。属于面心立方结构的金属有: γ -Fe,Al,Cu,Ni,Ag,Au 等。

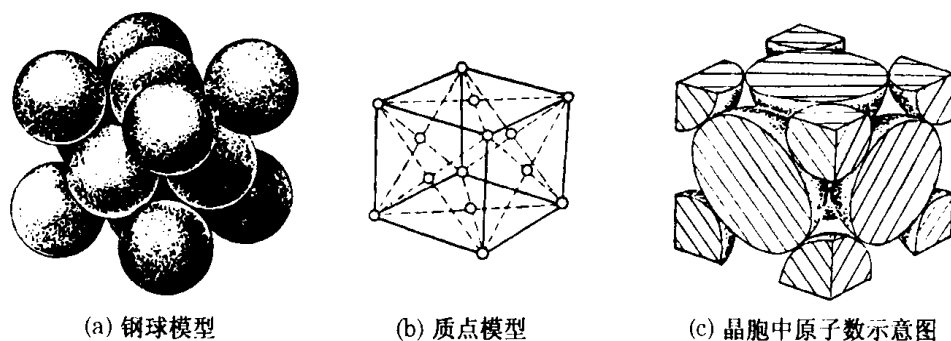


图 1-8 面心立方晶胞

2. A_2 结构(体心立方或 bcc 结构)

体心立方结构的原子模型如图 1-9 所示。属于体心立方结构的金属有: α -Fe,Cr,V,Mo,W 等。

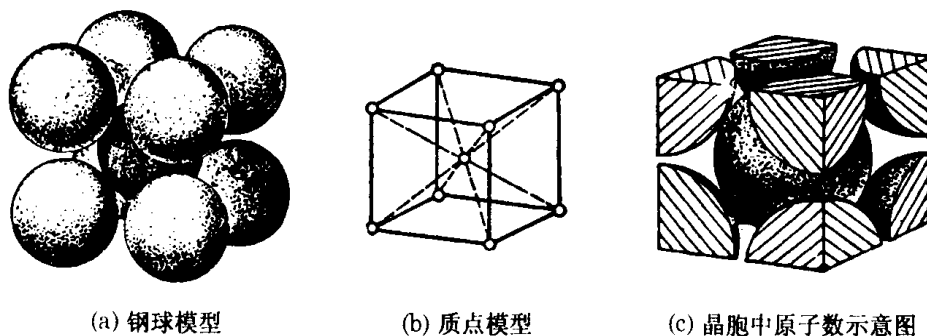


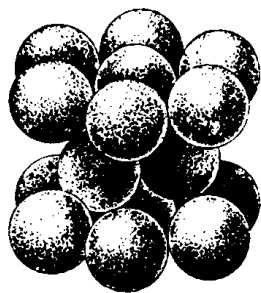
图 1-9 体心立方晶胞

3. A_3 结构(密排六方或 hcp 结构)

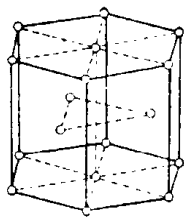
密排六方结构的原子模型如图 1-10 所示。属于密排六方结构的金属有:Mg,Zn, α -Ti, α -Co 等。需要说明的是:

(1) 若将密排六方结构中的每个原子抽象成一个几何点,则这些几何点不满足阵点要求,即密排六方点阵不属于十四种布拉菲点阵。

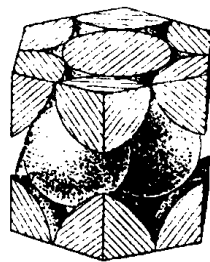
(2) 密排六方结构分理想与非理想两种情况: c/a 等于 1.633 称理想排列, c/a 不等于 1.633 称非理想排列。



(a) 钢球模型



(b) 质点模型



(c) 晶胞中原子数示意图

图 1-10 密排六方晶胞

4. A_1 结构(金刚石结构)

金刚石结构的晶胞如图 1-11 所示,其中黑点为原子中心位置,每个原子都与周围四个原子相切。不难看出,金刚石晶胞中的原子,一部分以面心立方结构排列,另外 4 个处于内部的原子构成正四面体。属于金刚石结构的金属有 α -Sn,非金属的 Si 和 C 也能以这种结构排列。金刚石点阵不属于十四种布拉菲点阵。

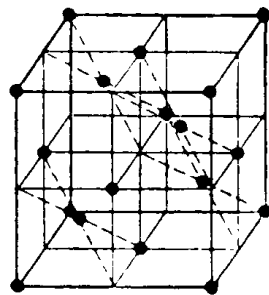


图 1-11 金刚石结构

1.2.2 晶体结构的几何性质

1. 晶胞原子数 N

属于一个晶胞的原子个数称晶胞原子数。晶胞原子数的计算方法如下:

- (1) 处于晶胞角上的原子, $1/8$ 属于该晶胞(对密排六方结构,角上原子 $1/6$ 属于晶胞)
- (2) 处于晶胞棱上的原子, $1/4$ 属于该晶胞。
- (3) 处于晶胞面上的原子, $1/2$ 属于该晶胞。
- (4) 处于晶胞内部的原子,完全属于该晶胞。

因此: $N_{fcc} = 4$ $N_{bcc} = 2$ $N_{hcp} = 6$ $N_{\text{金刚石}} = 8$

2. 原子直径 d 与点阵常数 a 的关系

$$d_{fcc} = \frac{\sqrt{2}}{2} a; \quad d_{bcc} = \frac{\sqrt{3}}{2} a; \quad d_{hcp} = a (\text{理想排列}); \quad d_{\text{金刚石}} = \frac{\sqrt{3}}{4} a$$

3. 致密度 K

1) 体致密度 K_v

晶体中原子所占的体积与总体积之比 K_v 称体致密度。例如:

面心立方的体致密度为

$$K_v = \frac{\frac{4}{3} \pi r^3 \times 4}{a^3} = \frac{\frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sqrt{2}}{4} a \right)^3 \times 4}{a^3} = 74\%$$

体心立方的体致密度为

$$K_v = \frac{\frac{4}{3} \pi r^3 \times 2}{a^3} = \frac{\frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sqrt{3}}{4} a \right)^3 \times 2}{a^3} = 68\%$$

按照类似的方法,可以计算出密排六方的体致密度为 74% (理想排列),金刚石的体致密度为 34%。体致密度为 74% 的面心立方与密排六方称密排结构。

2) 面致密度 K_f

某一晶面内原子所占的面积与总面积之比 K_f 称面致密度。即使在同一晶体结构中,不同晶面族的面致密度也是不同的。例如,在面心立方结构中, $\{111\}$ 面的致密度最大。

密排面:某一晶体结构中 K_f 最大的晶面称为密排面。计算表明, fcc, bcc, hcp 的密排面分别是 $\{111\}$, $\{110\}$, $\{0001\}$ 。不难看出, fcc 密排面上原子的排列与 hcp 密排面上原子的排列完全一致。

与密排面类似,也有密排方向的概念。例如, fcc 与 bcc 的密排方向分别是 $\langle 110 \rangle$ 与 $\langle 111 \rangle$ 。可以证明,密排方向总是存在于密排面之中。

4. 配位数 Z

1) 体配位数 Z_v

某一原子周围等距且最近邻的其他原子的个数称体配位数,记为 Z_v 。fcc, bcc, hcp, 金刚石的体配位数分别为 12, 8, 12, 4。

2) 面配位数 Z_f

原子在某一晶面上的配位数称为该晶面的面配位数,记为 Z_f 。例如, fcc 结构 $\{111\}$ 面的 Z_f 为 6; bcc 结构 $\{110\}$ 面的 Z_f 为 4。

5. 间隙

在晶体结构中,由于原子(视为刚球)不可能充满整个空间,因此原子之间必有间隙。在分析晶体结构的间隙时,要明确间隙的种类、大小、位置和数量。

1) fcc 结构

种类: fcc 结构的间隙有两种,即八面体间隙和四面体间隙,它们的几何模型如图 1-12 所示。八面体间隙由六个原子围成,六个原子中心的连线构成一个正八面体。四面体间隙由四个原子围成,四个原子中心的连线构成一个正四面体(图 1-13)。

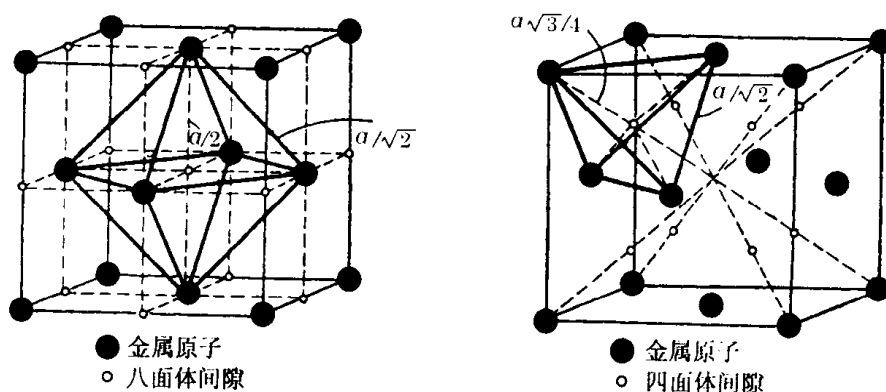


图 1-12 面心立方点阵中的间隙

大小:若间隙的大小(用内切球半径表示)为 r_B ,原子半径为 r_A ,则

四面体: $r_B/r_A = 0.225$,

八面体: $r_B/r_A = 0.414$ 。

位置:八面体间隙的中心位于晶胞的体心与棱心,四面体间隙的中心位于晶胞体对角线 $1/4$ 和 $3/4$ 处。

数量:八面体间隙数与原子数之比为 $1:1$;四面体间隙数与原子数之比为 $2:1$ 。

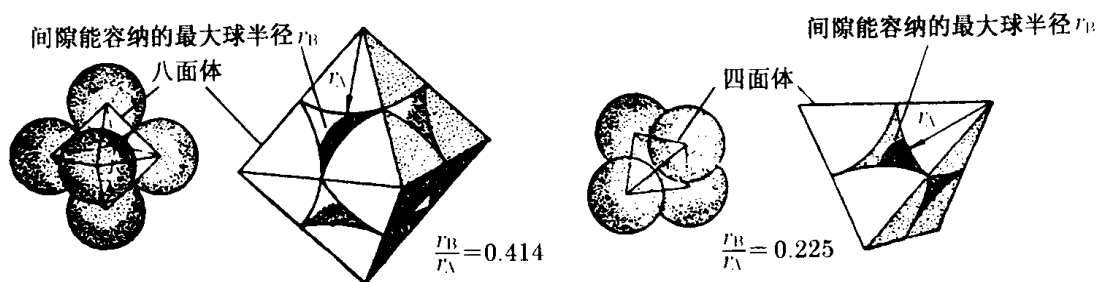


图 1-13 面心立方晶体中间隙的刚球模型

2) bcc 结构

种类: bcc 结构也有八面体间隙与四面体间隙,它们的几何模型如图 1-14 所示。bcc 的间隙不是正八面体与正四面体。例如,在八面体间隙的三条对角线中,有一条略短。

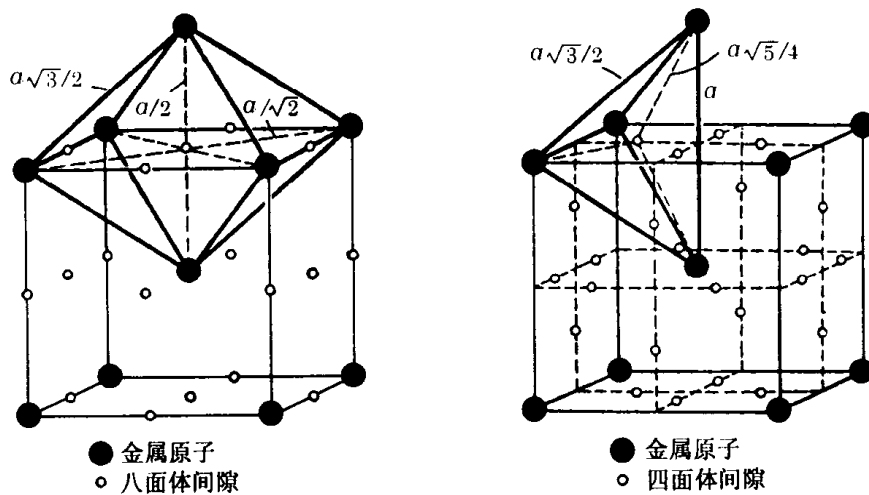


图 1-14 体心立方点阵中的间隙

大小:若间隙的大小(用内切球半径表示)为 r_B ,原子半径为 r_A ,则

四面体: $r_B/r_A = 0.29$,

八面体: $r_B/r_A = 0.15$ 。

位置:八面体间隙的中心位于晶胞的面心和棱心上,四面体间隙的中心见图 1-14。

数量:与 fcc 不同, bcc 结构的间隙会相互重叠,故间隙数量的确定比较复杂。

3) hcp 结构

对理想 hcp 结构,其间隙的种类、大小、数量与 fcc 结构完全一致,只是间隙中心的位置有所不同。

6. 堆垛顺序(晶面排列的周期性)

由于晶体排列的周期性,可以把三维晶体看成由二维的原子面一层层堆垛而成。

堆垛顺序:某一原子面堆垛的周期规律。例如, bcc 结构(001)面的堆垛顺序可记为 ABAB...,它表示第三层原子的排列位置与第一层完全一致(从垂直于(001)面的方向看过

去),第二层与第四层的排列位置完全一致。

从前面的分析不难看出, fcc 结构与 hcp 结构有很多相似之处(如致密度、体配位数、间隙)。然而, fcc 与 hcp 毕竟是两种不同的晶体结构, 它们的差别就在于晶面的堆垛顺序不同。fcc 密排面 $\{111\}$ 的堆垛顺序为 ABCABC..., 而 hcp 密排面 $\{0001\}$ 的堆垛顺序为 ABAB...。

1.3 原子结合理论

上面主要从几何学方面介绍晶体的结构, 因此将原子看成刚性小球。然而, 如果原子真是刚性小球(如玻璃球), 原子之间不可能结合成晶体, 因为堆砌在一起的玻璃球只是“一盘散沙”, 经受不起任何外力。若想真正构成晶体, 则原子既要有规则的几何排列, 又要有结合在一起的能力。

1.3.1 双原子结合的一般规律

晶体是由大量原子构成的。在晶体的结合过程中, 两个原子之间的结合规律是整个晶体结合的基础。因此, 下面首先分析两个原子之间的结合规律。

根据热力学原理, 两个相距无限远的原子之所以能相互靠近, 并结合成具有固定间距的双原子分子, 是由于体系自由能的下降。由于双原子体系中熵的作用可以忽略, 所以体系自由能就是内能。根据量子力学的计算结果, 任意两个原子的内能 u 是原子间距 r 的函数, 即 $u = u(r)$, 习惯上称 $u = u(r)$ 为势函数, 该函数的一般规律如图 1-15 所示。

从图 1-15 中看出, 两个原子相距无限远时体系的内能为零; 而当相距 r_0 时, 体系的内能最低。因此, r_0 就是这个双原子体系的平衡原子间距。在化学中, 一般将 r_0 对应的内能的绝对值定义为结合能; 而在本书中, 直接定义 $u = u(r)$ 为结合能, 即结合能就是内能。

根据力学原理, 当势函数 $u = u(r)$ 确定后, 两个原子之间的相互作用力 f 随之确定, 即 $f = -du/dr$ 。 $f-r$ 曲线如图 1-16 所示, 其中 $r > r_0$ 时原子间相互吸引(规定 $f < 0$ 为相互吸引); $r < r_0$ 时原子间相互排斥(规定 $f > 0$ 为相互排斥); $r = r_0$ 时原子间力学平衡。

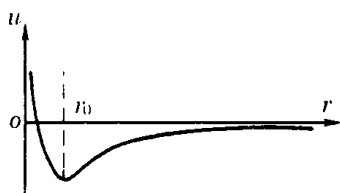


图 1-15 $u-r$ 曲线

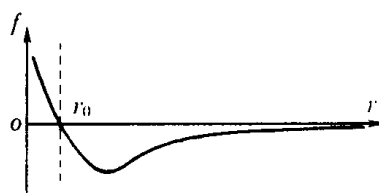


图 1-16 $f-r$ 曲线

势函数的具体形式多种多样, 其中较为典型的是 12-6 势函数, 简称 12-6 势, 其具体形式为

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1-4)$$

式中, σ 和 ϵ 均为正的常数, 它们可以通过光谱和分子射线来测定。由于势函数 $u = u(r)$ 具有能量单位, 因此 ϵ 的单位也是能量。此外, 根据量纲原理, 式(1-4)中分子与分母的量纲应该一致, 因此 σ 具有长度单位。

从 12-6 势的表达式不难看出, 当原子间距比较小时, 方括号中的第一项起主要作用, 即

两个原子相互排斥;当原子间距比较大时,方括号中的第二项起主要作用,即两个原子相互吸引;当原子间距为某一特殊值时,两个原子的排斥力与吸引力相互抵消,此时两个原子处于平衡状态。对 12-6 势函数求导数,并令导函数为零,很容易得到两个原子处于平衡状态的特殊间距 r_0 ,即

$$r_0 = \sqrt[9]{2} \sigma = 1.12 \sigma \quad (1-5)$$

将 r_0 值代入 12-6 势中,可以得到内能的最小值为

$$u_{\min} = -\epsilon$$

因此, $-\epsilon$ 就是双原子结合能的极值,它表示两个原子从无穷远处移到相距 r_0 时,体系所释放的能量。由于结合是两个原子之间的事情,因此属于一个原子的结合能为

$$U_0 = -\epsilon/2 \quad (1-6)$$

1.3.2 晶体的结合能计算

计算晶体的结合能,首先要计算其中一个原子与所有其他原子的结合能。为此,除了要知道双原子之间的势函数外,还必须知道原子的空间结构。

在下面的晶体结合能计算中,均设势函数为 12-6 势。在这种情况下,晶体结合能就仅仅取决于晶体结构了。

1. 简单立方晶体

对简单立方晶体,任意选定一个参考原子 a ,并设原子间的最近距离为 r 。根据简单立方结构,到 a 的距离为 r 的原子数为 6(因为配位数为 6);简单立方中原子间的次近邻距离为 $\sqrt{2}r$,相应的原子数为 12;第三近邻距离为 $\sqrt{3}r$,相应的原子数为 8;第四近邻距离为 $\sqrt{4}r$,相应的原子数为 6;第五近邻距离为 $\sqrt{5}r$,相应的原子数为 24,等等。因此,简单立方晶体中一个原子的结合能为

$$\begin{aligned} U(r) = \frac{4\epsilon}{2} \left\{ 6 \times \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + 12 \times \left[\left(\frac{\sigma}{\sqrt{2}r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{\sqrt{2}r} \right)^6 \right] \right. \\ + 8 \times \left[\left(\frac{\sigma}{\sqrt{3}r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{\sqrt{3}r} \right)^6 \right] + 6 \times \left[\left(\frac{\sigma}{\sqrt{4}r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{\sqrt{4}r} \right)^6 \right] \\ \left. + 24 \times \left[\left(\frac{\sigma}{\sqrt{5}r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{\sqrt{5}r} \right)^6 \right] + \dots \right\} \end{aligned}$$

上式中除以 2 是考虑到结合是参考原子 a 与其他原子之间共同作用的结果,因此属于参考原子 a 的结合能只有一半。将上式整理后可得

$$\begin{aligned} U(r) = 2\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} \times \left[6 + 12 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^{12} + 8 \times \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \right)^{12} + 6 \times \left(\frac{1}{\sqrt{4}} \right)^{12} \right. \right. \\ \left. \left. + 24 \times \left(\frac{1}{\sqrt{5}} \right)^{12} + \dots \right] - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \times \left[6 + 12 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)^6 + 8 \times \left(\frac{1}{\sqrt{3}} \right)^6 \right. \right. \\ \left. \left. + 6 \times \left(\frac{1}{\sqrt{4}} \right)^6 + 24 \times \left(\frac{1}{\sqrt{5}} \right)^6 + \dots \right] \right\} \\ = 2\epsilon \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \end{aligned}$$

其中

$$A_{12} = 6 + 12 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^{12} + 8 \times \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^{12} + 6 \times \left(\frac{1}{\sqrt{4}}\right)^{12} + 24 \times \left(\frac{1}{\sqrt{5}}\right)^{12} + \dots$$

$$A_6 = 6 + 12 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^6 + 8 \times \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^6 + 6 \times \left(\frac{1}{\sqrt{4}}\right)^6 + 24 \times \left(\frac{1}{\sqrt{5}}\right)^6 + \dots$$

不难看出, A_{12} 与 A_6 都是收敛级数, 它们的部分和的前几项与极限值如下:

$$A_{12} \quad 6, 6.2, 6.2, \dots, 6.2$$

$$A_6 \quad 6, 7.5, 7.8, \dots, 8.4$$

有了以上数据, 就可以进一步计算结合能的极限值。对结合能表达式中的距离变量 r 求导, 并令导函数为零, 可以解出平衡距离 r_0 , 即

$$-12A_{12} \times \frac{\sigma^{12}}{r_0^{13}} + 6A_6 \times \frac{\sigma^6}{r_0^7} = 0$$

因此

$$r_0 = \sqrt[6]{\frac{2A_{12}}{A_6}} \sigma = \sqrt[6]{\frac{2 \times 6.2}{8.4}} \sigma = 1.07\sigma \quad (1-7)$$

将 r_0 代入晶体中一个原子的结合能表达式, 可得一个原子的结合能极小值为

$$U_0 = -\frac{\epsilon}{2} \frac{A_6^2}{A_{12}} = -\frac{\epsilon}{2} \times \frac{8.4^2}{6.2} = -5.7\epsilon \quad (1-8)$$

2. 体心立方晶体

对体心立方晶体, 任意选定一个参考原子 a , 并设原子间的最近距离为 r , 则根据体心立方结构, 到 a 距离为 r 的原子数为 8; 次近邻距离为 $\sqrt{4/3}r$, 相应的原子数为 6; 第三近邻距离为 $\sqrt{8/3}r$, 相应的原子数为 12; 第四近邻距离为 $\sqrt{11/3}r$, 相应的原子数为 24; 等等。因此, 体心立方晶体的 A_{12} 与 A_6 为

$$A_{12} = 8 + 6 \times \left(\frac{1}{\sqrt{4/3}}\right)^{12} + 12 \times \left(\frac{1}{\sqrt{8/3}}\right)^{12} + 24 \times \left(\frac{1}{\sqrt{11/3}}\right)^{12} + \dots$$

$$A_6 = 8 + 6 \times \left(\frac{1}{\sqrt{4/3}}\right)^6 + 12 \times \left(\frac{1}{\sqrt{8/3}}\right)^6 + 24 \times \left(\frac{1}{\sqrt{11/3}}\right)^6 + \dots$$

体心立方 A_{12} 与 A_6 的部分和的前几项与极限值如下:

$$A_{12} \quad 8, 9.1, 9.1, \dots, 9.1$$

$$A_6 \quad 8, 10.5, 11.2, \dots, 12.3$$

从简单立方 r_0 、 U_0 的推导过程可以看出, r_0 与 U_0 的表达式不因为晶体结构而改变, 但晶体结构不同, A_{12} 与 A_6 的数值会发生变换, 因此对于体心立方晶体, 有

$$r_0 = \sqrt[6]{\frac{2A_{12}}{A_6}} \sigma = \sqrt[6]{\frac{2 \times 9.1}{12.3}} \sigma = 1.07\sigma \quad (1-9)$$

$$U_0 = -\frac{\epsilon}{2} \frac{A_6^2}{A_{12}} = -\frac{\epsilon}{2} \times \frac{12.3^2}{9.1} = -8.3\epsilon \quad (1-10)$$

3. 面心立方晶体

对面心立方晶体, 任意选定一个参考原子 a , 并设原子间的最近距离为 r , 则根据面心立方结构, 到 a 距离为 r 的原子数为 12; 次近邻距离为 $\sqrt{2}r$, 相应的原子数为 6; 第三近邻距离为

$\sqrt{3}r$, 相应的原子数为 24; 第四近邻距离为 $\sqrt{4}r$, 相应的原子数为 12; 等等。因此, 面心立方晶体的 A_{12} 与 A_6 为

$$A_{12} = 12 + 6 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^{12} + 24 \times \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^{12} + 12 \times \left(\frac{1}{\sqrt{4}}\right)^{12} + \dots$$

$$A_6 = 12 + 6 \times \left(\frac{1}{\sqrt{2}}\right)^6 + 24 \times \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^6 + 12 \times \left(\frac{1}{\sqrt{4}}\right)^6 + \dots$$

面心立方 A_{12} 与 A_6 的部分和的前几项与极限值如下:

$$A_{12} \quad 12, 12.1, 12.1, \dots, 12.1$$

$$A_6 \quad 12, 12.8, 13.6, \dots, 14.5$$

因此对于面心立方晶体, 有

$$r_0 = \sqrt[6]{\frac{2A_{12}}{A_6}} \sigma = \sqrt[6]{\frac{2 \times 12.1}{14.5}} \sigma = 1.09\sigma \quad (1-11)$$

$$U_0 = -\frac{\epsilon}{2} \frac{A_6^2}{A_{12}} = -\frac{\epsilon}{2} \times \frac{14.5^2}{12.1} = -8.7\epsilon \quad (1-12)$$

4. 计算结果分析

1) 数据对比

以上分别计算了双原子、简单立方晶体、体心立方晶体、面心立方晶体中, 原子间的平衡距离 r_0 及属于一个原子的结合能。下面列出计算数据以便对比:

晶体结构	双原子	简单立方晶体	体心立方晶体	面心立方晶体
r_0	1.12σ	1.07σ	1.07σ	1.09σ
U_0	-0.5ϵ	-5.7ϵ	-8.3ϵ	-8.7ϵ

从以上数据可以看出:

(1) 相互结合的原子越多, 结合能越小。双原子只有两个原子相互结合, 因此结合能最大; 而晶体中某一原子周围有无穷多个原子与该原子结合, 因此结合能就比双原子小得多。由于结合能就是内能, 所以结合能越小体系越稳定。由此可见, 除了以共价键结合的分子外(共价键有饱和性), 其他双原子分子都是不稳定的。再进一步还可以得到如下推论: 非共价键结合的多原子分子也都是不稳定的。

(2) 双原子的原子平衡间距大于晶体中的原子平衡间距(指最近邻间距)。

(3) 在三种晶体中, 致密度越大的晶体的结合能越小, 因为晶体致密度的顺序是: 简单立方小于体心立方, 体心立方小于面心立方。

2) 最近邻假设

在晶体结合能计算中, A_{12} 与 A_6 均取极限值。如果只计算参考原子与最近邻原子之间的结合, 即忽略其他距离更远的原子对结合能的贡献, 则有

晶体结构	简单立方晶体	体心立方晶体	面心立方晶体
U_0	-3ϵ	-4ϵ	-6ϵ

与前面介绍的极限值对比不难发现, 对于面心立方晶体, 仅仅计算最近邻原子对结合能的贡献, 就已经达到极限值的 69%。因此, 对于面心立方这类致密结构(还包括密排六方), 计算结合能时往往只需考虑最近邻原子的贡献, 即可以忽略其他原子的作用, 这种做法称为最近

邻假设。

有了最近邻假设,分析密排晶体的结合能就非常方便了。例如,对面心立方晶体,属于一个晶胞的原子数为4,因此一个晶胞的结合能等于 $-6\epsilon \times 4 = -24\epsilon$ 。将一个晶胞中所有最近邻原子之间都画上连线,则根据图1-12,连线的总数为: $12 + (4 \times 6)/2 = 24$ 。这样,每一根连线有了新的含义,它们真正变成了结合键,每一根结合键的键能为 $-\epsilon$ 。因此,如果晶体中由于某种原因而使一根结合键断开,则体系的能量就会增加 ϵ 。断键数越多,晶体能量增加越多,晶体越不稳定。

1.4 合金的晶体结构

合金:由两种(或两种以上)金属或金属与非金属经熔炼、烧结等方法制成的具有金属特性的物质称合金。合金的晶体结构分为固溶体和中间相两大类。

1.4.1 固溶体

溶质原子B溶入溶剂A所形成的均匀晶体称为固溶体,固溶体仍保持溶剂的晶体结构。B溶入到A的量越多,则称A溶解B的能力越强。固溶体有三个基本特点:(1) 仍然是晶体;(2) 该晶体的结构不因为溶质原子的溶入而改变;(3) 溶质原子与溶剂原子在原子尺度上随机混合。下面以水和乙醇为例,来说明第三个特点。此时溶剂是水分子,溶质是乙醇分子,它们之间的混合是在分子尺度上的,即任意一个水分子周围的分子尺度上,都能随机地找到乙醇分子;同样,在任意一个乙醇分子周围的分子尺度上,都能随机地找到水分子。但是,水与油则无法在分子尺度上混合,它们构成的是机械混合物而不是溶体。也就是说,在水分子周围的分子尺度上,找到的基本上是水分子;在油分子周围的分子尺度上,找到的基本上是油分子。

上述分析表明,原子(分子)混合的尺度是一个非常重要的概念。

1. 置换固溶体

1) 基本概念

溶质原子占据溶剂点阵中一些溶剂原子的位置(相当于置换了一些溶剂原子),所形成的固溶体称置换固溶体。若溶剂A可以被溶质B从纯A连续地置换,直至形成结构与溶剂A相同的纯B,则称A-B能形成连续固溶体(或无限固溶体)。例如,Cu-Ni能形成连续固溶体。图1-17示意地说明了连续固溶体的形成过程。

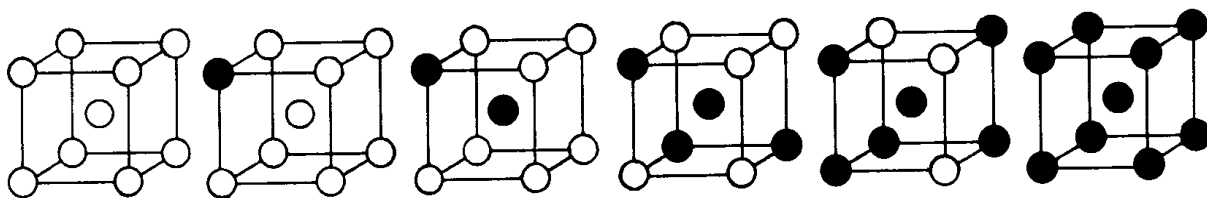


图1-17 连续固溶体形成过程示意图

2) “相似相溶”规律

若A、B原子相似,则它们相互溶解的能力较大,这一规律称为“相似相溶”。相似的具体含义如下:

(1) 结构相似

A、B 原子的结构越相近(甚至相同),形成的置换固溶体溶解度越大。若要形成连续固溶体,A、B 原子的晶体结构必须相同。

(2) 尺寸相似

A、B 原子的半径差越小,形成的置换固溶体溶解度越大。经验规律表明,若 r_A 与 r_B 的相对差大于 15%,连续固溶体极难形成。

(3) 电负性相似

电负性表示分子中原子吸引电子的能力。电负性越大,吸引电子的能力越强。在周期表中,右上方元素的电负性较大,而左下方元素的电负性较小。

A、B 原子的电负性越相近,形成的置换固溶体溶解度越大。

(4) 原子价相似

溶质与溶剂的原子价越接近,溶质在溶剂中的溶解度越大。需要说明的是,这一规律主要针对 Cu、Ag、Au 等一价贵金属为溶剂的固溶体。

3) 原子分布的均匀性

(1) 相互作用参数

根据晶体结合理论,大量原子结合成晶体是因为原子之间有结合键。结合键的强弱用结合能表示,结合能越小,结合键越强,晶体越稳定。

对置换固溶体不难证明:每形成一个 A-B 键,一定同时破坏 1/2 个 A-A 键和 1/2 个 B-B 键。例如,假定 A、B 均为 bcc 结构,则对于纯 A 中的某一原子,它能与周围 8 个原子形成 8 个 A-A 键。同样,纯 B 中的某一原子也能与周围 8 个原子形成 8 个 B-B 键。当这两个 A、B 原子位置对调后,会形成 16 个 A-B 键。也就是说,形成 16 个 A-B 键的同时破坏了 8 个 A-A 键和 8 个 B-B 键。对于其他晶体结构,类似的结论仍然成立。若 A-B、A-A、B-B 间的结合能分别为 e_{AB} 、 e_{AA} 、 e_{BB} ,则形成一个 A-B 键的结合能变化为

$$\Omega = e_{AB} - (e_{AA} + e_{BB})/2 \quad (1-13)$$

(2) 三种微观状态

固溶体是均匀晶体,这里的均匀是一个相对概念,它与考察的尺度有关。例如,对处于平衡状态的固溶体,若从原子尺度看,A、B 原子的分布一定是不均匀的。若从远大于原子的尺度看,A、B 原子的分布是均匀的(即各处化学成分一致)。原子尺度的不均匀称微观不均匀,微观不均匀的具体状态有三种,即偏聚分布、短程有序分布和无序分布。

$\Omega = 0$:无序分布,即 A、B 原子随机排列,因为形成 A-B 键不影响结合能。

$\Omega > 0$:偏聚分布,即同类原子趋于聚集在一起,因为形成 A-B 键会使结合能增加。

$\Omega < 0$:短程有序,即异类原子趋于聚集在一起,因为形成 A-B 键会使结合能降低。

置换固溶体中原子的几种微观分布状态见图 1-18。

上述分析只考虑了结合能(即内能)的变化。根据热力学原理,决定状态变化方向的是自由能。由于大气压力对液态或固态的影响很小,所以自由能变化为

$$\Delta G = \Delta U - T\Delta S \quad (1-14)$$

式中, G 、 U 、 T 、 S 分别为自由能、内能、温度和熵。从式(1-14)看出,影响 ΔG 的不但有 ΔU ,还有 T 与 ΔS ,其中温度 T 越高,后一项(称熵项)的作用越大,微观状态越趋于无序分布。如在图 1-18b 中,随着温度增高,黑原子团会小于 5 个,即黑原子趋于无序分布。

4) 有序固溶体(超结构)

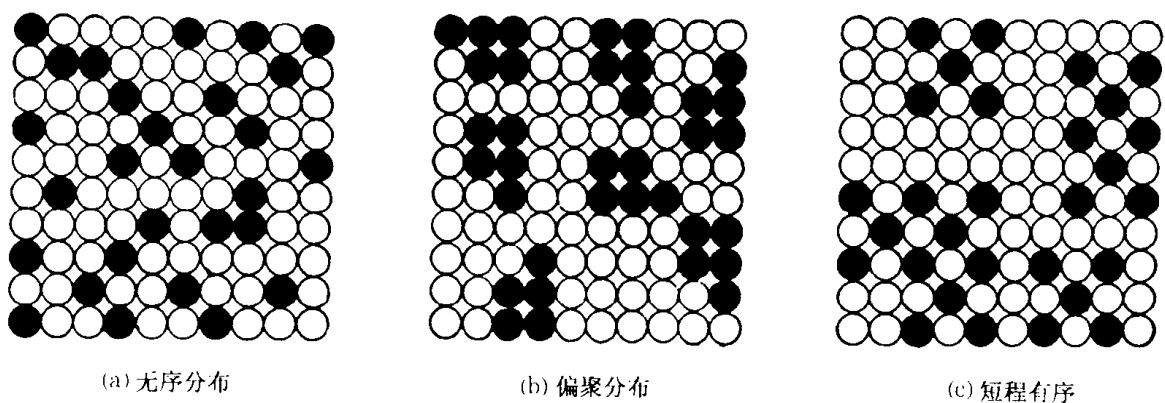


图 1-18 置换固溶体中原子的微观状态

从上面的分析不难看出,低温时熵的作用大为减弱。这时短程有序的置换固溶体有可能变为长程有序,即 A、B 原子在宏观尺度上作有序分布(图 1-19)。这种固溶体称有序固溶体或超结构:

(1) 有序固溶体的主要类型

有序固溶体的主要类型有: Cu_3AuI 型、 CuAuI 型、 CuZn 型、 Fe_3Al 型、 CuAuII 型等。它们的结构模型如图 1-20 所示。需要说明的是, CuAuII 型的基本单元由十个小晶胞组成,经五个小晶胞后,原子分布发生了变化。每五个小晶胞称一反相畴,不同反相畴间为畴界。

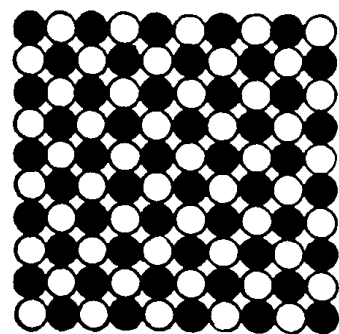


图 1-19 有序固溶体

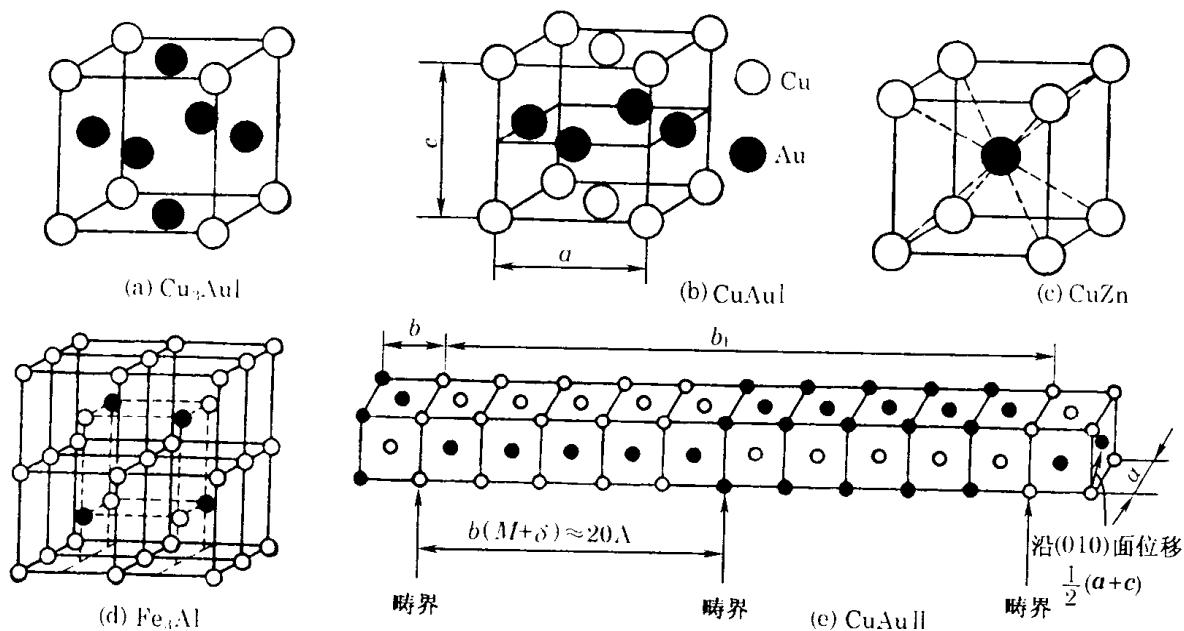


图 1-20 有序固溶体示意图

(2) 影响有序化的因素

固溶体从高温无序状态转变为低温长程有序状态的过程称有序化。下面通过一个实例来说明 A、B 固溶体从高温无序变为低温有序时, A-B 键的数量会增加。

设 A、B 固溶体在高温下完全无序,此时 A-A 键、B-B 键、A-B 键所占的分数依次为: $(1-x)^2$ 、 x^2 、 $2x(1-x)$,其中 x 为固溶体中 B 原子分数。显然, $(1-x)^2 + x^2 + 2x(1-x) = 1$ 。对于 Cu_3Au 型固溶体,设 Au 为 B,则 $x=0.25$ 。又因为该固溶体为 fcc 结构,所以一个晶胞中的最近邻键的总数为 24,即六个面上的 12 个最近邻键加上正八面体的 12 个连线。因此,高温完全无序时的 A-B 键数为 $24 \times [2 \times 0.25 \times (1-0.25)] = 9$ (一个晶胞内)。当转变为低温有序固溶体后,一个晶胞内的 A-B 键数增加到 12 个(图 1-20a),所以有序化会增加 A-B 键的数量。

影响有序化的主要因素有:

Ω : $\Omega < 0$ 是有序化的必要条件。此时 A-B 键数的增加会降低内能。

温度: T 小于某一临界温度 T_c 也是有序化的必要条件。此时熵的作用下降,内能起主导作用。也就是说,当 $T < T_c$ 时只需重点考虑内能的作用。

成分: 只有原子比为 1:1 或 1:3(即 AB 或 AB_3) 等时,才可能完全有序(成分对长程有序程度 S 的影响见图 1-21)。当原子比不是上述特殊值时,固溶体中一部分形成有序固溶体,而另一部分由纯 A(或纯 B)组成。例如,当 Cu 与 Zn 的原子比为 1:3 时,所有的 Cu 原子都与 Zn 形成 CuZn 型有序固溶体,而多出来的 Zn 以纯 Zn 晶体的形式存在。

冷速: 冷却速度加快,有序化可能来不及进行,因为有序化是原子迁移的过程,而原子迁移需要时间。

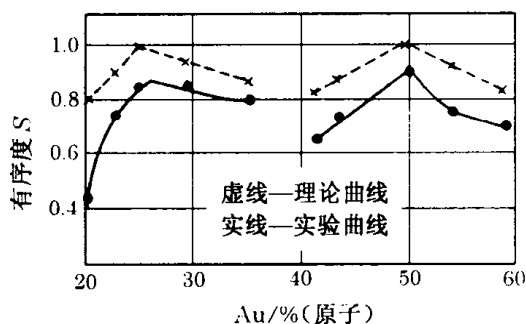


图 1-21 成分对 Cu-Au 合金 S 的影响

2. 间隙固溶体

半径较小的 H、C、N、B 等溶质原子占据半径较大的溶剂原子的间隙位置而形成的固溶体称间隙固溶体。这时的溶质原子称间隙原子。间隙固溶体仍然具备固溶体的三个基本特点。间隙固溶体的溶解度主要取决于间隙原子半径与溶剂点阵间隙半径的相对差别。在一般情况下,这种差别越大,溶解度越大。例如,半径为 0.077nm 的碳在 fcc 结构的 γ -Fe(最大间隙半径为 0.0535nm)中的最大溶解度为 2.11%(质量)。而碳在 bcc 结构的 α -Fe(最大间隙半径为 0.0364nm)中的最大溶解度仅为 0.0218%(质量)。由于间隙原子的溶入引起较大的点阵畸变,间隙固溶体的溶解度一般都比较小。此外,间隙原子的溶入一般使点阵常数增加。

1.4.2 中间相(金属间化合物)

若 A、B 原子形成的新相的晶体结构既不同于 A 也不同于 B,则称此新相为中间相或金属间化合物。

1. 正常价化合物

这类化合物符合化合价规律。其中一种原子的电负性小些(金属性强些),记为 A;另一种原子的电负性大些,记为 B。正常价化合物的类型有:AB 型、 AB_2 型、 A_2B 型等。

1) AB 型

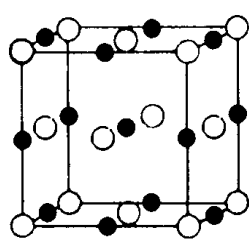
AB 型正常价化合物的具体结构有:

(1) NaCl 结构

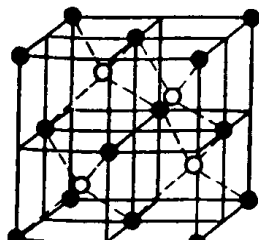
NaCl 结构如图 1-22a 所示, Na^+ 离子或 Cl^- 离子均构成面心立方点阵。设想正负离子各自构成的两套面心立方点阵开始时重叠在一起, 然后 Cl^- 离子固定不动, 而 Na^+ 离子点阵相对于 Cl^- 离子点阵沿 $\langle 100 \rangle$ 方向移动 $a/2$ 距离。通过这种操作就能构成 NaCl 结构。

(2) ZnS 结构

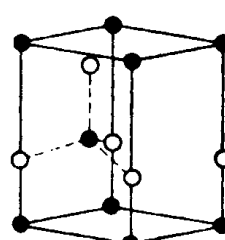
ZnS 结构分为立方 ZnS 结构(图 1-22b)和六方 ZnS 结构(图 1-22c)。立方 ZnS 结构与金刚石结构类似, 若将晶胞内的硫原子换成锌原子, 其结构与金刚石完全一致。因此, 立方 ZnS 结构也可以看成是, 两套开始时重叠的面心立方点阵沿 $\langle 111 \rangle$ 方向相对移动了 $\sqrt{3}a/4$ 。六方 ZnS 结构的 Zn^{+2} 离子或 S^{-2} 离子均构成密排六方点阵, 两套开始时重叠的密排六方点阵, 沿 c 轴方向相对移动一定距离就形成了 ZnS 结构。



(a) NaCl 晶体结构



(b) 立方 ZnS 结构



(c) 六方 ZnS 结构

图 1-22 AB 型化合物的结构

2) AB_2 型

AB_2 型的典型代表为 CaF_2 结构(图 1-23)。其中 Ca^{+2} 离子构成面心立方结构, 8 个 F^- 离子位于 Ca^{+2} 离子面心立方结构的 8 个四面体间隙的中心。

3) A_2B 型

A_2B 型的典型代表为反 CaF_2 结构, 其晶体结构与 CaF_2 一致。两者的差别在于, CaF_2 由正离子构成面心立方结构, 而反 CaF_2 由负离子构成面心立方结构(正离子位于四面体间隙的中心)。

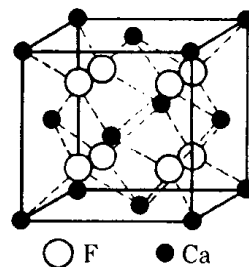


图 1-23 CaF_2 晶体结构

正常价化合物中原子(离子)间的结合键可以是离子键、共价键或金属键。正常价化合物通常具有较高的硬度和脆性。

2. 电子化合物

1) 电子浓度

设溶剂、溶质的原子价分别为 m 、 n , 溶质在合金中的原子分数为 x ($0 < x < 1$), 则合金的电子浓度 e/a 为

$$e/a = m(1 - x) + nx \quad (1-15)$$

2) 电子浓度与电子化合物

对铜、银、金与锌、铝、锡等组成的中间相, 其结构由电子浓度决定, 即电子浓度不同, 中间相结构不同。因此, 这类中间相称电子化合物。常见的电子化合物及其晶体结构类型见表 1-3。

表 1-3 电子化合物及其结构

电子浓度 = 21/14			电子浓度 = 21/13	电子浓度 = 21/12
体心立方结构	复杂立方结构	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

3) 电子化合物的特点

- (1) 结构比较复杂;
- (2) 能形成以电子化合物为基的置换固溶体;
- (3) 以金属键结合, 有明显的金属特性, 熔点和硬度较高、脆性较大。

3. 间隙化合物

过渡金属(Fe、Cr、Mn、Co、Ti、Zr、V、Mo、Ni 等)与非金属(H、C、N、B 等)形成的中间相, 由于非金属原子多处于金属原子的间隙位置而称为间隙化合物。

1) 间隙相

当 $(r_B/r_A) < 0.59$ 时, 形成结构比较简单的间隙化合物, 称为间隙相。间隙相分为 AB、A₂B、A₄B、AB₂ 等几种类型, 金属原子 A 多以 fcc 或 hcp 结构排列。具有 NaCl 结构的间隙相 VC 见图 1-24。常见间隙相见表 1-4。

许多结构相同的间隙相能相互溶解甚至形成连续固溶体, 如具有 NaCl 结构的 TiC-ZrC、TiC-VC、TiC-NbC 等。

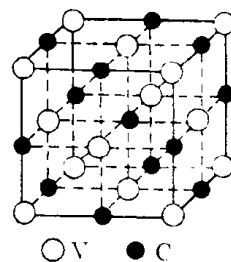


图 1-24 VC 晶体结构

表 1-4 间隙相举例

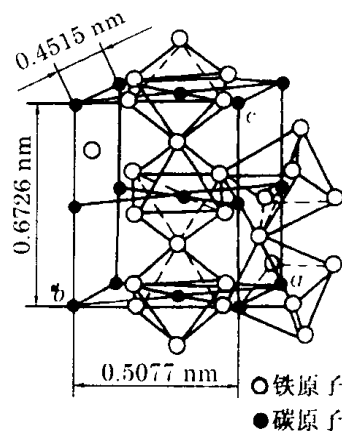
M ₄ X	M ₂ X	MX			MX ₂
面心立方	密排六方	面心立方	体心立方	简单六方	面心立方
Fe ₄ N, Mn ₄ N	Ti ₂ H, Zr ₂ H, Fe ₂ N, Cr ₂ N	TaC, TiC, ZrC, VC, CrN, VN	TaH, NbH	WC, MoN	ZnH ₂ , TiH ₂

2) 间隙化合物

当 $(r_B/r_A) > 0.59$ 时, 形成结构比较复杂的间隙化合物, 常见的有 M₃C 结构(如 Fe₃C)、M₇C₃ 结构(如 Cr₇C₃)、M₂₃C₆ 结构(如 Cr₂₃C₆)、M₆C 结构(如 Fe₃W₃C), 其中 M 表示金属, C 表示碳。Fe₃C 称为渗碳体, 它的晶体结构如图 1-25 所示。从图 1-25 看出, Fe₃C 属于正交晶系, 每一个晶胞中含 16 个原子, Fe 原子与 C 原子的比例为 3:1。

间隙化合物中的金属原子可以被其他金属原子置换, 形成以间隙化合物为基的置换固溶体。例如, (Fe、Mn)₃C、(Cr、Fe、Mo、W)₂₃C₆ 等。

间隙相与间隙化合物的熔点和硬度均较高, 脆性较大。

图 1-25 Fe₃C 结构

4. 拓扑密堆相(TCP 相)

对纯金属,其最大致密度为 74%,最大配位数为 12。在合金中,由于两种原子的半径不同,有可能堆积出致密度大于 74%、配位数大于 12 的结构。这种空间利用率较高的中间相称拓扑密堆相。

拓扑密堆相种类很多,主要有拉弗斯相、 σ 相、 μ 相和 χ 相,它们的晶体结构均很复杂。拓扑密堆相的熔点和硬度较高,脆性较大。

5. 以中间相为基的固溶体

前面介绍的固溶体都是以纯物质为溶剂的。若以中间相为溶剂,再向其中加 A 原子或 B 原子,如果晶体结构仍然保持不变,即仍然维持中间相结构而不产生其他结构,则称这样的固溶体为以中间相为基的固溶体。例如, $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$ 就是以渗碳体为基的固溶体,即渗碳体 Fe_3C 中的部分 Fe 原子被 Mn 原子所置换,而置换后的产物 $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$ 仍然保持渗碳体的结构。

以中间相为基的固溶体仍然满足前面所述的普通固溶体的三个基本条件,但与普通固溶体有如下差别:

- (1) 这种新固溶体的溶剂是由 A、B 两种原子构成的。
- (2) 其晶体结构更为复杂。
- (3) 硬度更高,因此溶解 A 原子(或 B 原子)的能力较小。

1.5 陶瓷的晶体结构

陶瓷是由离子键或共价键结合的复杂化合物。陶瓷晶体按结合键类型分为离子晶体和共价晶体,其中离子晶体占绝大多数。

1.5.1 离子晶体结构

1. 结构类型

离子晶体的结构类型很多,几种常见类型如下:

NaCl 结构:属于它的有 NaCl、MgO、NiO、FeO、MnS 等。

CsCl 结构:属于它的有 CsCl、CsBr 等,其晶体结构为 bcc 型, Cs^+ 离子和 Cl^- 离子分别占据立方晶胞的体心和角上。

六方 ZnS 结构:属于它的有 ZnS、ZnO、BeO 等。

CaF_2 结构:属于它的有 CaF_2 、 ZrO_2 、 ThO_2 、 UO_2 等。

Al_2O_3 结构:属于它的有 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 Ti_2O_3 等,其晶体结构如图 1-26 所示。这种结构中有些位置上是空的。

除上面介绍的几种以外,离子晶体还包括多元氧化物 ABO_3 、 AB_2O_2 、 A_2BO_4 等等,这类离子晶体的结构更为复杂。

2. 配位多面体

离子晶体是由正负离子堆垛而成的。由于得到电子,负离子半径比正离子半径要大。因

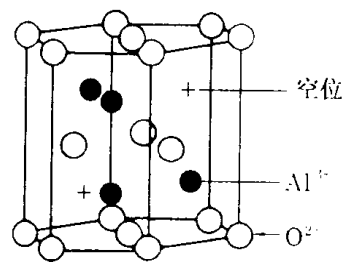


图 1-26 Al_2O_3 晶体结构

此,离子晶体可看成由负离子堆垛成晶格,正离子充填于负离子晶格的间隙位置。为了降低能量,正、负离子会尽可能密排,即一个正离子周围有尽可能多的负离子。正离子周围最近邻的负离子数称为正离子配位数(简称配位数),这些负离子(连同处于它们中心的正离子)构成配位多面体。

配位多面体是离子晶体的基本结构单元,也就是说,离子晶体的整体结构由这些结构单元组合而成。例如,NaCl 晶体可看成是由六个 Cl^- 离子构成的正八面体连接而成, Na^+ 离子位于每个正八面体的中心。这种配位多面体记为: NaCl_6^{5-} ,6 表示配位数,该配位多面体的价数为负五价。

决定结构单元自身特性及结构单元之间连接方式的是鲍林提出的如下三个规则:

(1) 在离子晶体中,正离子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,正离子的配位数取决于正、负离子的半径比。表 1-5 为正、负离子的半径比与配位多面体。例如,正离子 Si^{4+} 的半径为 0.034nm,负离子 O^{2-} 的半径为 0.127nm。根据表 1-5, SiO_4^{4-} 配位多面体为正四面体,简称 SiO_4^{4-} 四面体。

表 1-5 离子半径比 R^+/R^- 与配位多面体

正离子配位数	负离子配位多面体形状	R^+/R^-
2	哑铃状	0~0.155
3	三角形	0.155~0.225
4	四面体	0.225~0.414
6	八面体	0.414~0.732
8	立方体	0.732~1
12	立方八面体	1

(2) 若 Z_+ 、 Z_- 分别为正、负离子价数, n 为正离子配位数,则离子晶体中每个负离子同时属于 nZ_-/Z_+ 个配位多面体。例如 NaCl_6^{5-} 配位多面体, $Z_+ = Z_- = 1$, $n = 6$,所以每个 Cl^- 离子同时属于六个配位多面体。又如 SiO_4^{4-} 四面体, $Z_+ = 4$, $Z_- = 2$, $n = 4$,所以每个 O^{2-} 离子同时属于两个 SiO_4^{4-} 四面体。

应该指出,鲍林规则(2)只说明了共用同一个负离子的配位多面体的个数,它并未说明两个配位多面体究竟共用了几个负离子。两个配位多面体共用一个负离子,则呈点接触;两个配位多面体共用两个负离子,则呈棱接触,两个配位多面体共用三个负离子,则呈面接触。具体的接触状态由下面的鲍林规则(3)决定。

(3) 在一个配位结构中,公共棱特别是公共面的存在,会降低结构稳定性。对电价高配位数低的正离子来说,这一效应尤为显著。例如,在 SiO_4^{4-} 四面体中, Si^{4+} 就属于电价高配位数低的正离子。因此,两个 SiO_4^{4-} 四面体只能点接触,它们只共用一个 O^{2-} 离子。

在离子晶体中,硅酸盐占很大比例。决定硅酸盐结构的是 SiO_4^{4-} 四面体及其组合形式。由 SiO_4^{4-} 四面体组合而成的结构单元决定了硅酸盐的结构,各种结构单元如下:

(1) 岛状结构单元 这种结构单元就是 SiO_4^{4-} 四面体本身,各 SiO_4^{4-} 四面体间无共用 O^{2-} 离子,连接 SiO_4^{4-} 四面体的是其他正离子。例如在 Mg_2SiO_4 中,连接方式为 $\text{O}-\text{Mg}-\text{O}$ 。岛状结构单元见图 1-27a。

当不同 SiO_4^{4-} 四面体相互连接时,每个 O^{2-} 离子只能为两个 SiO_4^{4-} 四面体所共有(鲍林规

则(2))。同时,任意两个 SiO_4^{4-} 四面体只能点接触(鲍林规则(3))。虽然如此, SiO_4^{4-} 四面体间的连接方式还是很多。两个或两个以上 SiO_4^{4-} 四面体的组合可进一步构成更为复杂的新结构单元。

(2) 双四面体结构单元 其结构如图 1-27b 所示。这种结构单元记为 $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ 。

(3) 环状结构单元 当每个 SiO_4^{4-} 中有两个 O^{2-} 离子为其他 SiO_4^{4-} 所共有时,形成环状结构单元,其结构如图 1-27c、d 所示。环状结构单元记为 $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$, $n = 3, 4, 6$ 。

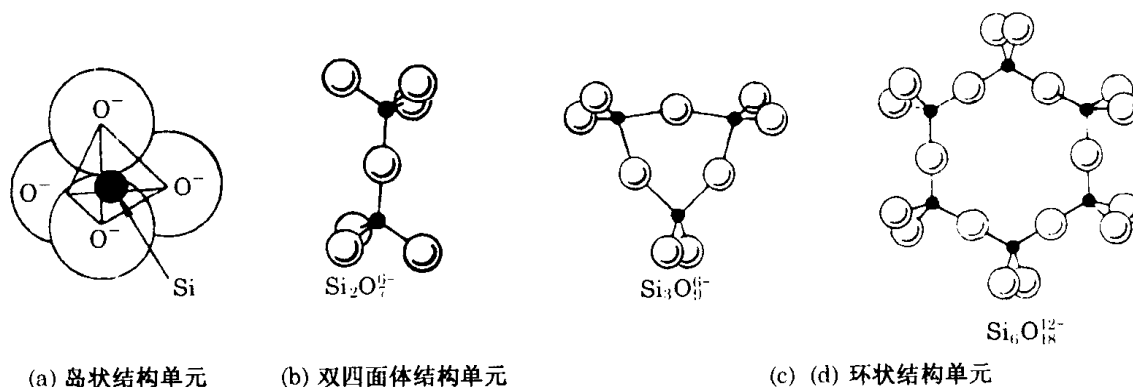


图 1-27 有限结构单元

(4) 链状结构单元 当环状结构单元含无限多个 SiO_4^{4-} 四面体时,就变为无限伸长的直链状结构单元。其结构如图 1-28a 所示,化学式为 $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$ 。

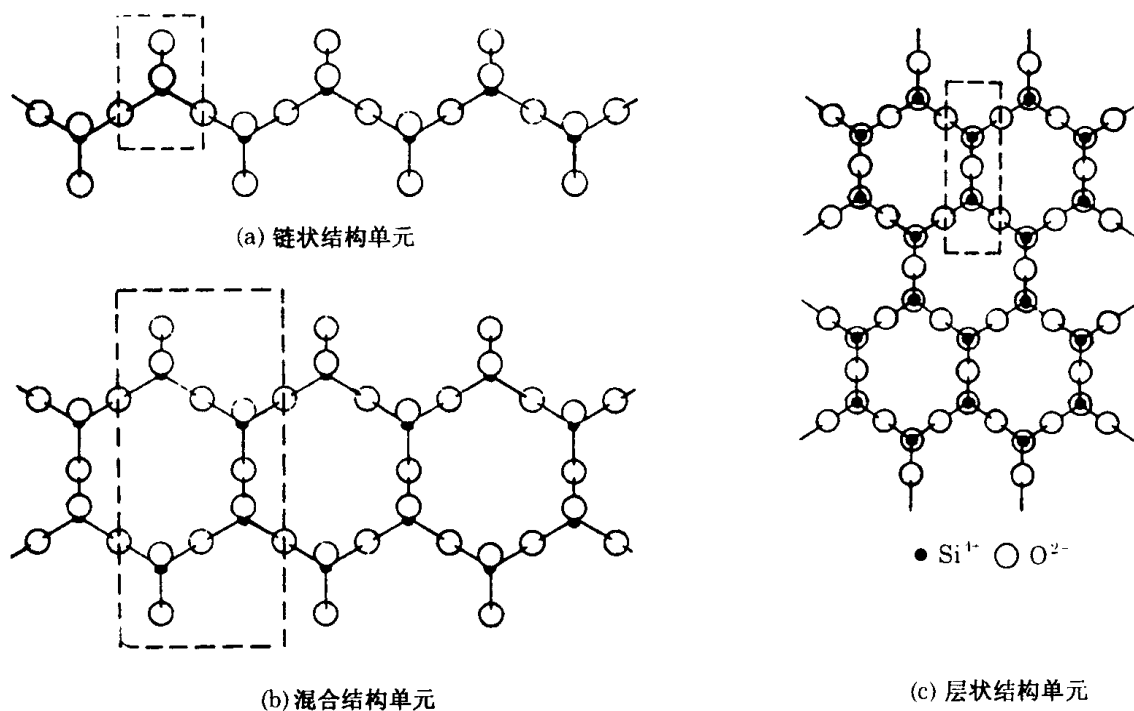


图 1-28 无限结构单元

(5) 层状结构单元 当每个 SiO_4^{4-} 中有三个 O^{2-} 离子为其他 SiO_4^{4-} 所共有时,形成层状结构单元。其结构如图 1-28c 所示,化学式为 $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2n-}$ 。

应该指出,还有一种介于链状结构与层状结构之间的混合结构单元,其结构如图 1-28b 所

示,化学式为 $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{6n-}$ 。 $n=1$ 时,如图1-28b中的虚线框所示。这种结构单元的特点是一部分 SiO_4^{4-} 中有2个 O^{2-} 离子为其他 SiO_4^{4-} 所共有,另一部分 SiO_4^{4-} 中有3个 O^{2-} 离子为其他 SiO_4^{4-} 所共有。

1.5.2 共价晶体结构

常见的共价晶体大多是由金刚石派生出来的,例如:

金刚石型:属于它的有金刚石、硅、锗等。

立方ZnS型:属于它的有SiC、AgI等。

白硅石 SiO_2 是典型的 AB_2 型共价键晶体,其结构如图1-29所示,硅原子与金刚石中的碳原子排列方式相同,每两个硅原子中间有一个氧原子。

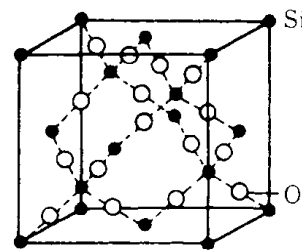


图1-29 白硅石 SiO_2 的结构

1.6 非晶体结构

非晶体是相对于晶体而言的,即在三维空间中,原子的排列没有周期重复性。

很明显,液体是非晶体,因为每一个处于液态的原子均没有固定的空间位置。除液体以外,金属、陶瓷、高分子在固态均有可能呈非晶态。

根据非晶转变理论,固态非晶体可看成液态结构的‘冻结’,即固态非晶体保留了液态某一瞬间的原子排列规律。因此,某一瞬间液态原子的几何结构就是这种物质所具有的固态非晶结构。

1.6.1 非晶金属的结构

根据衍射分析结果和热力学数据,液态金属有以下特点:

- (1) 液态金属中原子的平均距离比固态略大;
- (2) 液态金属中原子的配位数一般比固态略小(上述两个结果说明固态比液态更致密);
- (3) 气化热远大于熔化热,因此熔化对金属原子间结合键的破坏不大;
- (4) 熔化熵大于零,因此液态金属中原子的混乱度一定比固态大。

由以上几点还看不出液态金属的具体结构。由于液态金属中每个原子均处于不停的运动之中,因此结构的确定非常困难。为此,人们提出了各种模型。早期的模型将液态金属看成由非常细小的微晶组成,微晶大小在几个纳米以内,不同微晶间的取向是随机的。

1959年Bernal提出了硬球无规密堆模型。他用等径刚球模拟液态金属的几何结构,认为装入容器中的刚球经摇晃后的空间分布即为液态金属的结构。通过测量刚球的相对位置,得到以下结论:

(1) 无规密堆刚球的致密度上限为: $K_v = 64\%$ 。显然,这比密排晶体的致密度(74%)要低得多。

(2) 非晶态的三维空间由以下五种多面体随机组合而成:(a)四面体;(b)八面体;(c)三角棱柱(附三个半八面体);(d)阿基米德反棱柱(附两个半八面体);(e)四角十二面体。这五种多面体称Bernal多面体,它们的结构如图1-30所示。Bernal多面体的统计数据见表1-6,从中

不难看出,无规密堆结构中含大量四面体,而四面体是一种短程空间利用率最高的结构($K_p = 78\%$)。因此非晶金属具有短程密堆性(虽然它不具有长程密堆性)。

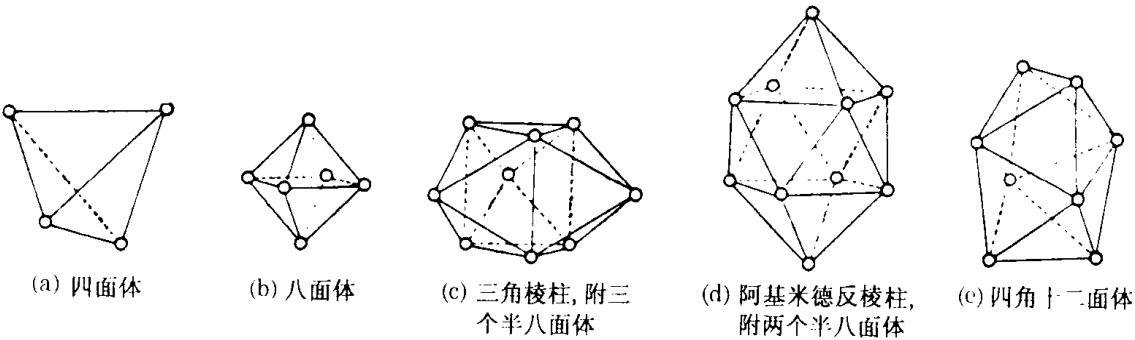


图 1-30 Bernal 多面体

表 1-6 关于 Bernal 多面体的一些数据

多面体种类	数量/%	体积/%	顶点至中心距离(以球径为单位)
四面体	73.0	48.4	0.61
半八面体	20.3	26.9	0.71(全八面体)
三角棱柱	3.2	7.8	0.76
阿基米德反棱柱	0.4	2.1	0.82
四角十二面体	3.1	14.8	0.62

1.6.2 非晶陶瓷的结构

鉴于 SiO_2 在陶瓷中的特殊地位,非晶陶瓷的结构主要讨论 SiO_2 。

因为 Si^{+4} 与 O^{-2} 间有极强的相互作用, SiO_2 即使在液态也以 SiO_4^{4-} 四面体存在,即 SiO_4^{4-} 四面体也是液态 SiO_2 的结构单元。液态 SiO_2 的非晶特性是 SiO_4^{4-} 四面体无序分布的结果。与晶态 SiO_2 $\langle 111 \rangle$ 方向的投影(图 1-31)相比,非晶态 SiO_2 网络(图 1-32)虽然满足鲍林的三个规则,但 SiO_4^{4-} 结构单元的排列没有规律,因此这一非晶模型称无规网络模型。

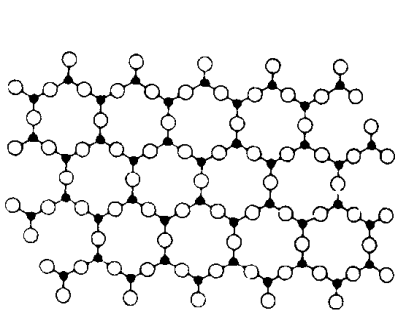


图 1-31 晶态 SiO_2 $\langle 111 \rangle$ 方向投影图

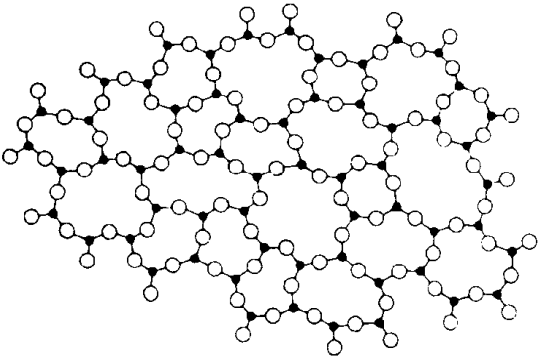


图 1-32 非晶态 SiO_2 网络图

事实上,前面讲述的 SiO_4^{4-} 结构单元虽有很多连接方式,但每一种连接方式都容易产生不确定性。连接方式的不确定必然影响到 SiO_4^{4-} 结构单元的空间排列,使它们有可能不具备周期重复性而成为非晶。

习 题

1.1 (1) 已知 α -Fe 的点阵常数 $a = 0.287 \text{ nm}$, 求它的密度 (Fe 的原子量为 56); (2) 已知 NaCl 的 $a = 0.56 \text{ nm}$, 求它的密度 (Na 与 Cl 的原子量分别为 23 与 35)。

1.2 (1) 画出 $(1\bar{2}3)$ 、 $(10\bar{1})$ 、 $(02\bar{1})$ 、 $(\bar{1}1\bar{1})$ 和 $[\bar{1}\bar{1}1]$ 、 $[\bar{2}12]$ 、 $[30\bar{1}]$ 、 $[2\bar{3}1]$; (2) 在六方系中画出 $(\bar{1}101)$ 、 $[\bar{1}\bar{1}21]$ 、 $[10\bar{1}0]$ 。

1.3 分别写出属于 $\{110\}$ 、 $\{11\bar{2}0\}$ 晶面族的所有晶面的指数。

1.4 为什么 bcc 的 d_{111} 及 fcc 的 d_{110} 都要除 2?

1.5 说明 hcp 中并非每一个原子的环境都相同。

1.6 按比例画出 fcc 与 bcc(110) 面的原子分布图。

1.7 证明金刚石的 $K_c = 34\%$ 。

1.8 (1) 计算 fcc 与 bcc(100)、(110)、(111) 的 K_f 与 d_{hkl} ; (2) 为什么密排面中总是包含密排方向?

1.9 bcc 的次近邻及第三近邻体配位数分别是多少? fcc(110) 的 Z_f 多少?

1.10 在 bcc 晶胞中, 画出一个 y 方向较短的间隙八面体。

1.11 (1) 画出 fcc(111) 的堆垛顺序 (A、B、C 三层原子用不同的标记); (2) bcc(110) 的堆垛顺序是什么? 请画出。

1.12 (1) 在图 1-18b 中, 什么温度下同类原子会完全聚集在一起? (2) 假定图 1-18b 对应温度 T_1 , 问 T_2 温度时原子组态有什么变化? ($T_2 > T_1$)

1.13 在点阵中, 能否说任意的晶向或晶面都有完全相同的周围环境?

1.14 γ -Fe 中碳原子的最大溶解度为 2.11% (质量), 若所有碳原子均占据 γ -Fe 的八面体间隙位置, 求八面体间隙被占据的百分数。(Fe 和 C 的原子量分别为 56 和 12)

1.15 (1) 证明完全无序 A-B 固溶体中最近邻键的分数为

$$A-A \text{ 键: } (1-x)^2 \quad A-B \text{ 键: } 2x(1-x) \quad B-B \text{ 键: } x^2$$

其中 x 为固溶体中 B 原子分数。

(2) 根据上面的关系计算 Fe_3Al 从高温完全无序变为低温长程有序时, 8 个晶胞内 Fe-Al 键增加了多少?

1.16 TiC-ZrC 连续固溶体与 Ni-Cu 连续固溶体有什么差别?

1.17 Li_3AlN_2 具有反 CaF_2 结构, 试画出 Li_3AlN_2 晶胞并标明三类原子的具体位置。

1.18 什么是最近邻假设, 怎样的结合能曲线会使该假设更加符合实际情况?

1.19 为什么 Cr 在 α -Fe 中的溶解度大于 γ -Fe? (Cr 的结构为 bcc)

1.20 (1) CaF_2 中配位多面体呈何形状? 为什么? (2) CaF_2 中每个 F^- 离子属于几个配位多面体? (3) 不同配位多面体的接触方式是什么?

1.21 以中间相为基的固溶体中, 是否还可以分为置换固溶体和间隙固溶体? 为什么?

1.22 说明每个 Al_2O_3 晶胞中有两个 O^{2-} 位置是空的。

1.23 已知 CH_4 的四个键在空间对称, 证明 CH_4 的键角为 $109^\circ 28'$ 。

1.24 一般说来, 键的强度越大, 晶体的熔点和硬度也越高, 为什么?

1.25 为什么 SiO_2 的熔点 (1710°C) 比 SiF_4 (-77°C) 高得多?

1.26 对于 12-6 势函数, 证明双原子的 $r_0 = 1.12\sigma$, $u_{\min} = -\epsilon$ 。

1.27 有 4 个原子排列成正方形, 根据 12-6 势函数, 写出这 4 个原子的总结合能表达式。

1.28 计算 CaF_2 的点阵常数。假定 Ca 和 F 相切, 它们的半径分别为 0.123 nm 和 0.12 nm。

1.29 (1) 说明 NaCl 和立方 ZnS 的 (111) 晶面的堆垛顺序; (2) 说明 CaF_2 中 (100) 面的堆垛顺序。

1.30 (1) 间隙化合物与间隙固溶体有什么差别? (2) 间隙固溶体是否可能生成有序固溶体?

1.31 说明 $(\text{Fe}, \text{Mn})_3(\text{C}, \text{N})$ 的涵义。

1.32 bcc 计算到次近邻时, 结合能占总结合能的百分比是多少?

1.33 碳在 $\alpha\text{-Fe}$ 与 $\gamma\text{-Fe}$ 中溶解度相差极大, 请根据能量理论给予解释。

1.34 (1) 三元固溶体中要想生成有序固溶体, 相互作用参数应该有什么要求? (2) 三元有序固溶体与二元有序固溶体的生成条件上还有什么差别? 请给予分析。

1.35 在熔化的金属液体中, 原子之间是否仍然存在结合力, 它的大小与固态比有什么变化, 为什么?

1.36 形成反向畴的原因是什么? 请给予热力学分析。

1.37 按比例画出金刚石结构(110)面的原子分布图。

1.38 表 1-6 中四面体的数量高达 73%, 这一结果说明什么问题?

第2章 晶体缺陷

第1章介绍的纯物质晶体都是所谓的理想晶体,即每一个原子都按晶体结构的要求占据它们应有的位置。在实际晶体中,原子排列不会这样理想,通常存在偏离理想排列的区域,这种区域称为晶体缺陷。

根据偏离区域的几何特征,可将晶体缺陷分为

- (1) 点缺陷: 偏离区域在三个空间方向上的尺度均很小(原子尺度);
- (2) 线缺陷: 偏离区域在二个空间方向上的尺度很小,在另一个方向上的尺度很大;
- (3) 面缺陷: 偏离区域在一个空间方向上的尺度很小,在另二个方向上的尺度很大。

2.1 点缺陷

2.1.1 点缺陷的种类

1. 金属晶体中的点缺陷

纯金属晶体中的点缺陷包括空位和自间隙原子,以及由它们组合而成的复杂形式(如空位对)。空位是晶体内部原子迁移到界面后,在体内留下的原子尺度的空洞(图2-1a);自间隙原子是进入自身晶格间隙位置的原子(图2-1b)。根据晶格振动理论,晶体中的原子不是静止的,它们以平衡位置为中心作热振动。如果晶体处于平衡状态,各处原子的平均振动能量是相同的。这里的平均具有双重含义:一是对大量原子的平均;二是对许多次振动的平均。如果抛开平均的概念,进而瞬时、单个地看待原子振动,则会发现各个原子的振动能量不完全相同,少数原子的振动能量可能高于平均值。如果某个原子的振动能量大到可以克服周围原子对它的束缚,该原子就可以离开原来的平衡位置。如果这个离开平衡位置的原子迁移到界面上,则在原位置上留下空位(也称肖脱基缺陷);如果该原子迁移到晶体内部的间隙位置上,则同时产生一个空位和一个自间隙原子(这个空位-自间隙原子对称为弗兰克缺陷)。

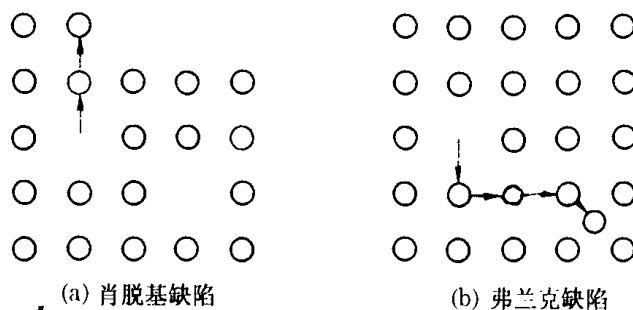


图2-1 点缺陷示意图

对于合金而言,溶质的加入也会产生点缺陷,这是因为溶质原子的半径与溶剂的半径不完全相同。不难看出,无论溶质原子是间隙型的(图2-2a),还是置换型的(图2-2b、c),它们的

加入都会使溶剂的晶格偏离正常的排列,因此形成点缺陷。

虽然从理论上讲溶质原子造成点缺陷,但通常的习惯并不将溶质原子看成点缺陷,所以下面对点缺陷的讨论主要针对空位和自间隙原子,特别是空位。

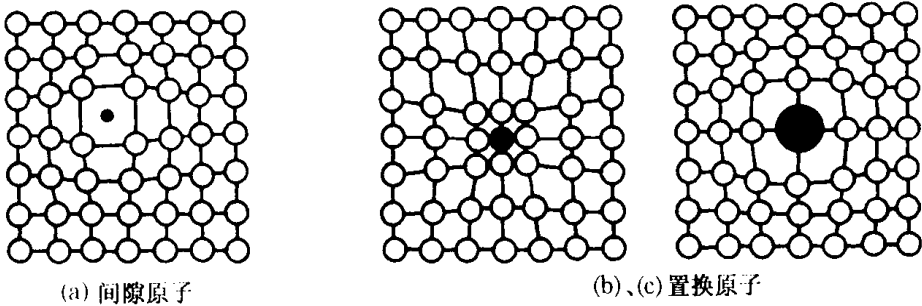


图 2-2 合金中的点缺陷类型

2. 离子晶体中的点缺陷

离子晶体中的点缺陷是带电中心。例如,当理想离子晶体中的某个正离子由于热振动而形成肖脱基缺陷时,在晶体中留下一个空位,称为正离子空位。与金属晶体中的空位不同,正离子空位带负电,因此称为负电中心。由于必须保持电中性,正电中心数量等于负电中心数量,即产生一个正电中心的同时也会产生一个负电中心。图 2-3a 表示具有肖脱基缺陷的离子晶体,其中半径较小的是正离子。同样,在具有弗兰克缺陷的离子晶体中(图 2-3b),正离子空位(负电中心)的数量等于间隙正离子(正电中心)的数量。

同金属晶体一样,离子晶体中的各种点缺陷也会组合成复杂的形式。

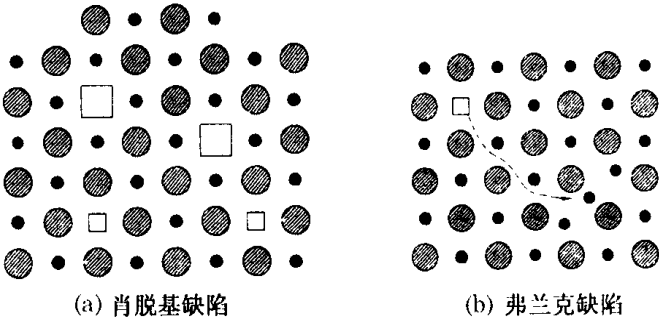


图 2-3 离子晶体中的缺陷

2.1.2 点缺陷的热力学分析

为了简单起见,下面的分析仅仅针对纯金属晶体。根据热力学原理,系统的稳定性取决于自由能变化的规律。从公式 $\Delta G = \Delta U - T\Delta S$ 不难看出,温度一定时,自由能的变化取决于内能与熵的综合结果。在通常情况下,材料热力学分析要遵循以下原则:

- (1) 在物质不变的前提下分析某一过程的自由能变化 ΔG ;
- (2) 在等温条件下使用 ΔG 判据,即把 $\Delta G = \Delta U - T\Delta S$ 中的 T 看成可以取不同值的常数,而不是变量;
- (3) 要明确该过程起始状态与终了状态的具体图像。

在实际晶体中,点缺陷的存在使得周围原子偏离理想位置,离点缺陷越近,偏离程度越大。根据原子结合理论,理想晶体中的内能最低。因此,点缺陷的存在会使实际晶体中的内能增

加。

但是,点缺陷的存在也会使实际晶体中的熵增加。例如,如果有空位存在,则空位与点阵原子可以有多种组合状态(因为空位的位置是随机的)。而在没有空位的理想晶体中,点阵原子只有一种组合状态(简称组态)。显然,空位的存在使晶体中原子组态数发生了变化。

假定晶体中有 N 个结点及 n 个空位,根据数学中的组合公式,组态数为 C_N^n 。按着玻尔兹曼公式,晶体中总的组态熵变化(由于原子排列的组态变化而产生的熵变)为

$$\Delta S = k(\ln C_N^n - \ln 1) = k \ln C_N^n \quad (2-1)$$

式中, k 为玻尔兹曼常数。不难理解,空位的存在使晶体中出现了自由能影响截然相反的两种倾向:一是内能增加;二是熵增加。因此,晶体中点缺陷的数量会达到某一平衡值,以使系统的自由能达到最低值。如果每个空位的出现使内能增加 u_v (u_v 称为空位形成能),则系统的自由能变化为

$$\begin{aligned} \Delta G &= \Delta U - T\Delta S = nu_v - kT \ln C_N^n = nu_v - kT \ln \frac{N!}{(N-n)!n!} \\ &= nu_v - kT [N \ln N - (N-n) \ln (N-n) - n \ln n] \end{aligned} \quad (2-2)$$

式(2-2)如图2-4所示。根据热力学原理,平衡状态的自由能最低,而平衡状态要求 ΔG 对 n 的一阶导数为零,即 $\partial \Delta G / \partial n = 0$ 解出的那个特殊的 n_e 就是平衡状态下的空位数量,表示成平衡空位浓度 C_e 的形式就是:

$$C_e = \frac{n_e}{N} = \exp\left(-\frac{u_v}{kT}\right) \quad (2-3)$$

需要补充的是,上面关于熵的分析只考虑了组态熵的变化,而在总的熵变化中,还应包含振动熵的变化。这是因为每个点缺陷的存在都会使周围原子的振动频率发生变化,从而带来振动熵的变化。如果考虑振动熵的影响,空位浓度公式变为

$$\frac{n}{N} = A \exp\left(-\frac{u_v}{kT}\right) \quad (2-4)$$

式中, $A = 1 \sim 10$ 。由于自间隙原子的形成能是空位形成能的几倍,实际晶体中的空位浓度远大于自间隙原子浓度。

不难看出,温度对空位浓度的影响很大。高温时的平衡空位浓度很大,而低温时则很小。例如,设 Cu 晶体的 $u_v = 0.9 \text{ eV/atom}$, 即 $1.44 \times 10^{-19} \text{ J/atom}$, 取 $A = 1$, 则 Cu 晶体在 1000°C 的平衡空位浓度为 $C_e = 10^{-4}$; 而在 20°C 时, $C_e = 10^{-19}$ 。因此,如果晶体从高温淬火到低温,高温晶体中的高浓度空位会保存下来,从而造成空位在低温时处于过饱和状态。

除了高温淬火外,冷加工和高能粒子辐照也能产生过饱和的空位。

2.2 位错的基本概念

晶体中的线缺陷称为位错。在三种晶体缺陷中,位错最为重要。

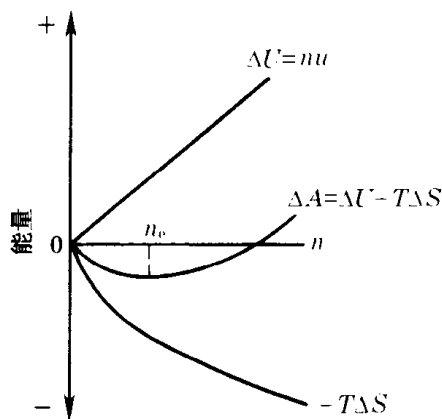


图 2-4 自由能随点缺陷数目的变化

2.2.1 位错的种类

位错分为刃位错、螺位错和混合位错。

刃位错如图 2-5 所示。可以把刃位错看成是半个原子面从上方插入晶体而形成的。不难看出,由于半原子面的插入,晶体的排列方式偏离理想状态。我们把半原子面的最下端称为刃位错中心线(简称位错线),它表示刃位错存在的空间位置。显然,离位错线越远,相对于理想晶体排列状态的偏离越小。

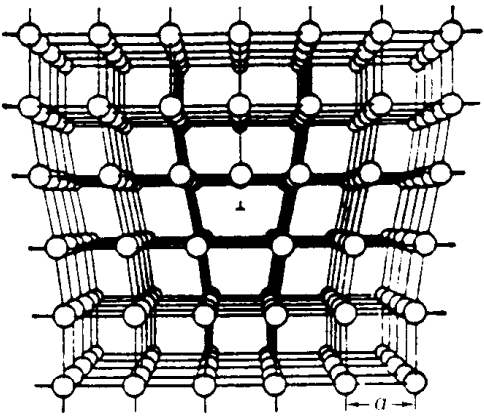


图 2-5 刃位错示意图

螺位错如图 2-6 所示,位错线是图 2-6a 的 BC 直线。从图 2-6b 看出,在位错线附近,原子螺旋上升。与刃位错一样,离位错线越远,相对于理想晶体的排列偏离越小。

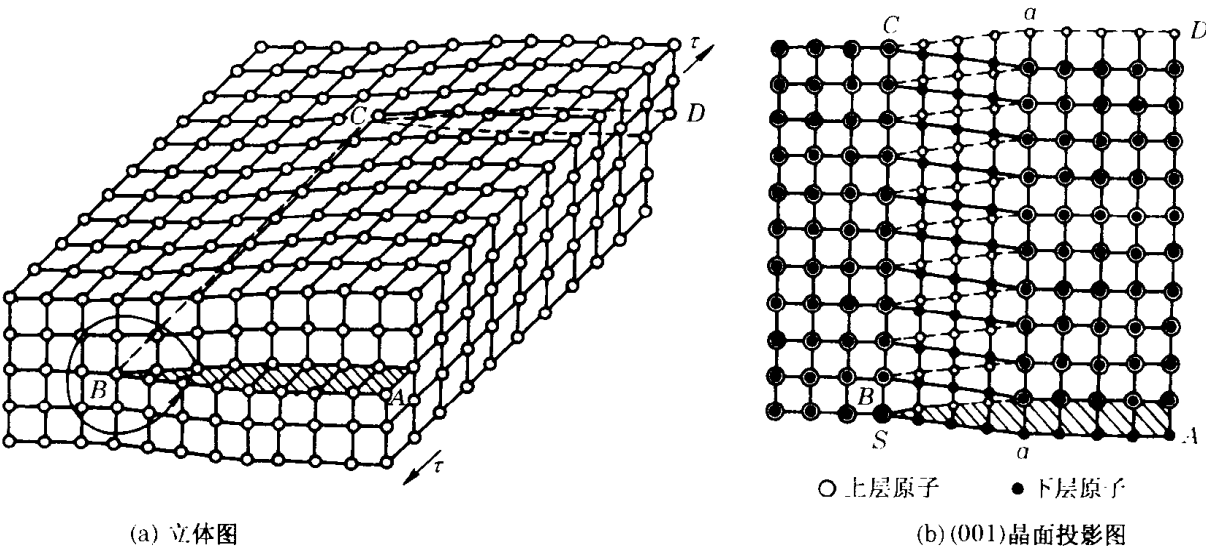


图 2-6 螺位错示意图

除刃位错与螺位错外,还有一种既有刃位错特征又有螺位错特征的位错,称为混合位错。

2.2.2 柏氏矢量与位错密度

在位错线确定的前提下,位错的定量描述有两个基本参数:一是反映单根位错特征的柏氏矢量;二是反映位错整体数量的位错密度。

1. 柏氏矢量 b

位错是一种线缺陷,位错线周围的原子排列偏离理想状态。为了定量描述偏离的大小与方向,Burgers 提出了柏氏矢量的概念。柏氏矢量的确定如下:

(1) 规定位错线的方向

图 2-7a 中的位错线垂直于纸面,规定自内向外的方向为位错线的正向。

(2) 规定柏氏回路的方向

明确了位错线正向以后,在实际晶体中从原子 M 出发,绕位错线作一闭合回路 $MNOPQ$

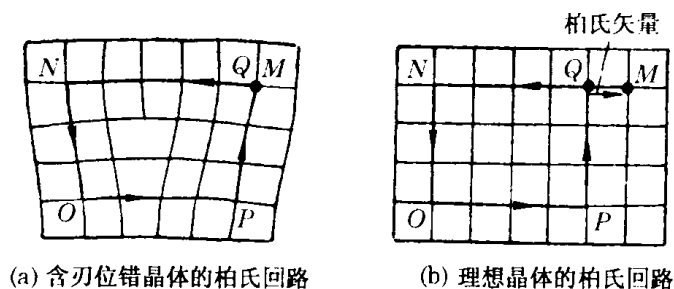


图 2-7 刃位错柏氏矢量的确定

(图 2-7a), 要求此闭合回路正向与位错线正向满足右手规则。同时, 回路的每一步都连接相邻原子。按同样方法在理想晶体中走一遍(图 2-7b), 每一步的大小、方向与在实际晶体中一致。这时理想晶体的终点 Q 与起点 M 不能重合, 从 Q 到 M 的矢量就是这个位错的柏氏矢量 b 。柏氏矢量能够同时反映相对于理想晶体的偏离大小与偏离方向。螺位错柏氏矢量的确定方法与刃位错完全一致(图 2-8)。

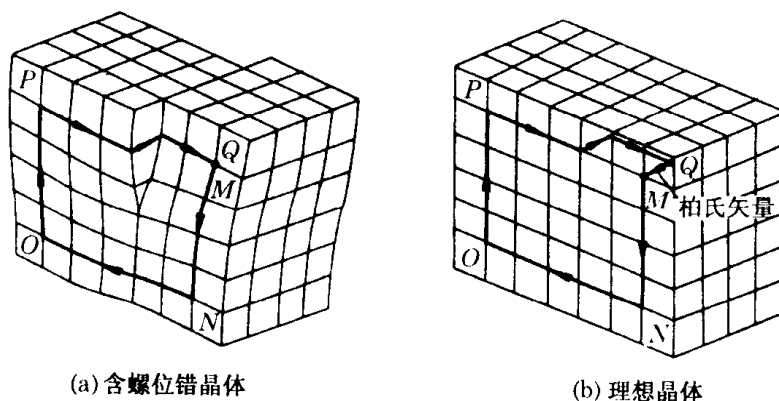


图 2-8 螺位错柏氏回路

柏氏矢量与位错线的性质如下:

(1) 柏氏矢量与回路的具体路径无关。

(2) 刃位错的柏氏矢量垂直于位错线, 螺位错的柏氏矢量平行于位错线。因此, 刃位错线可以弯曲而螺位错线只能是直线。混合位错的柏氏矢量 b_m 与位错线既不垂直也不平行, 但可以看成是由刃型分量 b_e 与螺型分量 b_s 叠加而成(图 2-9)。

(3) 若某一具有柏氏矢量 b_1 的位错分解为 b_2 和 b_3 两个位错, 则必有 $b_1 = b_2 + b_3$ 。由这一性质立刻可以得到以下结论: 同一根位错线上各处的柏氏矢量一定相同。

(4) 位错线只能终止在界面或表面上, 不能终断于晶体内部。在晶体内部, 位错线只能形成闭合环或空间网络(图 2-10)。

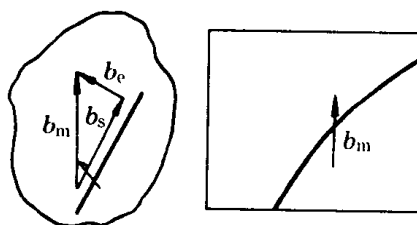


图 2-9 混合位错的柏氏矢量

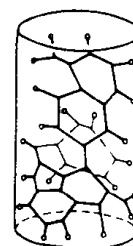


图 2-10 位错网络

2. 位错密度 ρ

单位体积内位错线的总长度称为位错密度,以符号 ρ 表示,其单位是 m/m^3 。在充分退火的金属晶体内, $\rho = 10^9 \sim 10^{10} \text{ m}/\text{m}^3$,相当于在 1cm^3 的金属晶体中,位错线的总长度为 $1 \sim 10\text{km}$ 。如果经过了强烈的冷变形,金属晶体内 $\rho = 10^{14} \sim 10^{16} \text{ m}/\text{m}^3$ 。不难理解,这样长的位错线在晶体内部一定会相互缠结。

应该指出,位错不像空位那样有平衡浓度的概念。从自由能分析的角度讲,一根位错可以视为大量点缺陷串成一条线。由于被串在一起,混乱度受到了很大的限制,即熵的作用大为下降。因此在位错的热力学分析中,主要考虑的是内能而不是熵。而位错的存在总是增加体系内能的,即位错越多体系越不稳定,所以热力学要求晶体内的位错越少越好,故晶体中的位错没有平衡浓度。

2.3 位错应力场与位错运动

2.3.1 位错应力场

根据弹性力学,晶体中原子的排列如果偏离了理想晶体的状态,则会使内能增加,从而在晶体中产生应力,这种应力的空间分布称为应力场。如果原子排列状态的偏离是由于位错存在而造成的,则相应的应力场称为位错应力场。下面介绍两种最为简单的位错应力场,即刃位错应力场和螺位错应力场。

1. 刃位错应力场

设刃位错如图 2-7 所示,规定该位错的位错线与 z 轴重合,且柏氏矢量为 $\mathbf{b} = a[100]$ (相当于规定向右为 x 轴正向,向上为 y 轴正向)。根据弹性力学,刃位错产生的应力场属于平面应变问题,因此应力场中的应力分量 $\tau_{yz} = \tau_{zx} = 0$ 。虽然其他四个独立应力分量一般不为零,但它们仅仅是 x 与 y 的函数,具体表达式为

$$\left. \begin{aligned} \sigma_x &= D \frac{y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2} & \sigma_y &= -D \frac{y(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \\ \sigma_z &= \nu(\sigma_x + \sigma_y) & \tau_{xy} &= -D \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2} \end{aligned} \right\} \quad (2-5)$$

式中, ν 是泊松比; $D = Gb/2\pi$; G 为剪切模量; b 为柏氏矢量的模,即 $b = |\mathbf{b}|$ 。

对于刃位错应力场,有以下几点需要说明:

(1) 式(2-5) 仅在以位错线为中心,半径为 r_0 以外的区域中才成立, r_0 通常取 1nm 。当 $r < r_0$ 时,由于产生的应变很大,超出了弹性力学的假设范围,所以式(2-5) 不能成立。同时,式(2-5) 还要求位错线是直线。

(2) 由于 $r = \sqrt{x^2 + y^2}$,所以 r 越大(即离开位错中心线越远),各个应力分量的数值越小。换言之,离位错中心线越远,位错的影响越小,晶体越倾向于理想排列。

(3) 柏氏矢量 \mathbf{b} 或剪切模量 G 越大,应力分量越大。

(4) 在 xoy 平面中, σ_x 、 σ_y 、 σ_{xy} 的状态如图 2-11 所示。不难看出,当 $y > 0$ 时,原子在 x 方向受压应力;当 $y < 0$ 时,原子在 x 方向受拉应力。当 $x = 0$ 时,只有剪切应力 τ_{xy} ;当 $y = \pm x$ 时,只有正应力 σ_x 。此外, σ_x 总是大于 σ_y 。

2. 螺位错应力场

设螺位错线沿 z 轴, 则螺位错应力场中只有以下两个分量不为零, 即

$$\left. \begin{aligned} \tau_{zx} &= -\frac{Gb}{2\pi} \frac{y}{x^2 + y^2} \\ \tau_{yz} &= \frac{Gb}{2\pi} \frac{x}{x^2 + y^2} \end{aligned} \right\} \quad (2-6)$$

螺位错应力场的主要特点是:

(1) 它是纯剪切应力场, 即所有正应力分量均为零。

(2) 离位错线越远, 应力分量数值越小。同时, 式(2-6)也是在 $r > r_0$ 的区域中才成立。

3. 位错受力公式

根据物理学原理, 场与场之间会产生交互作用。当晶体的表面上施加了外应力后, 在晶体内部产生的应力场会与位错应力场产生交互作用, 导致位错受力。

设有一段单位长度的位错线, 其方向用矢量 l 表示, 该位错的柏氏矢量为 b 。根据虚功原理, 单位长度位错上所受的力 F 为

$$F = [(\sigma_x b_x + \tau_{xy} b_y + \tau_{xz} b_z)i + (\tau_{xy} b_x + \sigma_y b_y + \tau_{yz} b_z)j + (\tau_{xz} b_x + \tau_{yz} b_y + \sigma_z b_z)k] \times l \quad (2-7)$$

式中, $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \tau_{xy}, \tau_{xz}, \tau_{yz}$ 是外应力场的六个分量, b_x, b_y, b_z 是柏氏矢量 b 的三个分量, i, j, k 是直角坐标系沿 x, y, z 方向的单位矢量。由于

$$\begin{aligned} F \cdot l &= [(\sigma_x b_x + \tau_{xy} b_y + \tau_{xz} b_z)i + (\tau_{xy} b_x + \sigma_y b_y + \tau_{yz} b_z)j + (\tau_{xz} b_x + \tau_{yz} b_y + \sigma_z b_z)k] \times l \cdot l \\ &= [(\sigma_x b_x + \tau_{xy} b_y + \tau_{xz} b_z)i + (\tau_{xy} b_x + \sigma_y b_y + \tau_{yz} b_z)j + (\tau_{xz} b_x + \tau_{yz} b_y + \sigma_z b_z)k] \cdot (l \times l) \\ &= [(\sigma_x b_x + \tau_{xy} b_y + \tau_{xz} b_z)i + (\tau_{xy} b_x + \sigma_y b_y + \tau_{yz} b_z)j + (\tau_{xz} b_x + \tau_{yz} b_y + \sigma_z b_z)k] \times 0 \\ &= 0 \end{aligned}$$

所以 F 与 l 垂直。它表明在任意的外应力场条件下, 位错受到的力 F 总是与位错线 l 垂直。

理论上讲, 各种缺陷产生的应力场之间都可能产生交互作用。例如, 不同位错之间可能产生交互作用, 使位错相互吸引(或排斥); 位错与点缺陷之间也可能产生交互作用, 生成各种气团。这类情况类似于点电荷间的交互作用, 两个点电荷都产生静电场, 通过静电场的交互作用, 使点电荷间相互吸引(或排斥)。同样, 地球、太阳、月亮等都在各自的周围产生重力场, 通过重力场的交互作用使它们相互吸引。

关于应力场的交互作用, 有两点需要说明:

(1) 不同性质的应力场之间不产生交互作用。例如, 球对称的点缺陷只产生正应力场, 而螺位错只产生剪切应力场, 因此这两种缺陷不产生交互作用。这种情况类似于点电荷与月亮, 它们一个产生电场, 另一个产生重力场, 因此不同性质的场之间没有交互作用。

(2) 即使应力场间产生交互作用, 也不一定导致缺陷运动。例如, 外力与位错会产生交互作用, 但外力不一定导致位错运动。在一般条件下, 外力使位错处于新的平衡状态。只有当外力大到足以克服位错运动阻力时, 位错才开始运动。

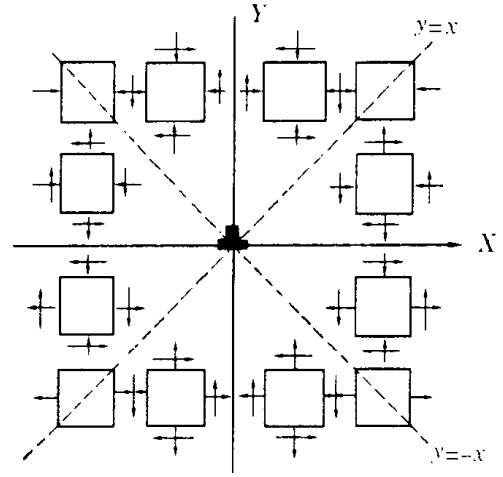


图 2-11 刃位错周围的应力状态

2.3.2 位错的运动

在应力或温度的作用下,位错可能产生运动,运动方式分滑移和攀移两种。

1. 位错的滑移

位错沿某些特殊晶面(称滑移面)的移动称为滑移,这些特殊晶面往往是密排面。

1) 刃位错的滑移

图 2-12a 表示一个含正刃位错(半原子面在上面的刃位错)的晶体,其中纸面是简单立方的(100)投影面,它垂直于滑移面(001),位错线平行于 $[100]$ 方向。图中实线表示该位错原来的位置(PQ 为半原子面),虚线表示该位错在水平方向上移动一个原子间距 a (a 为简单立方的点阵常数)后的位置($P'Q'$ 是移动后的半原子面)。位错虽然移动了一个原子间距,但位错附近的原子却只有很小的移动。因此,这样的位错运动只需很小的外加剪切应力。如果晶体中存在的是负刃位错(图 2-10b),同样的剪切应力使该位错反向移动。当一个刃位错滑移出整个晶体时,会在晶体表面产生宽度为柏氏矢量 b 的台阶,因此晶体产生了塑性变形(即不可恢复的变形)。

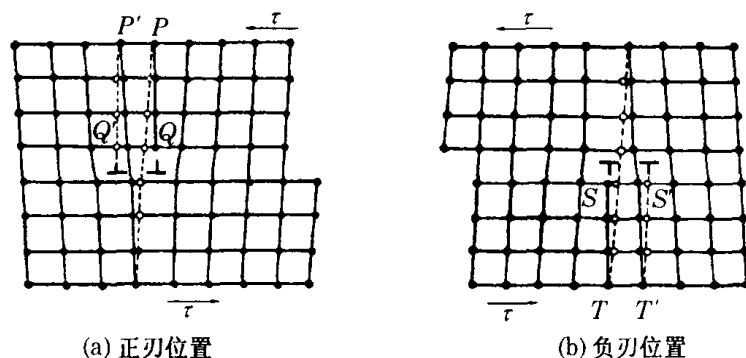


图 2-12 刃位错滑移

应该指出,刃位错的滑移方向一定垂直于位错线,且滑移方向与柏氏矢量 b 的方向平行。因此,刃位错的滑移面是位错线与柏氏矢量构成的平面。用数学表示就是,滑移面垂直于矢量 $b \times l$, 其中 l 为位错线的方向矢量。

刃位错的滑移过程如图 2-13 所示,不难看出,使刃位错产生滑移的应力分量 τ 是平行于滑移面且垂直于位错线的剪切应力,其他应力分量(包括所有的正应力分量)对刃位错滑移不起作用。

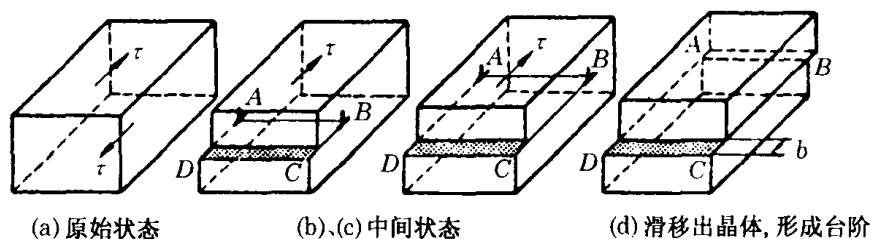


图 2-13 刃位错滑移过程

2) 螺位错的滑移

螺位错的滑移如图 2-14 所示,其中纸面为简单立方晶体的(001)投影面,它平行于滑移

面,位错线平行于 $[100]$ 方向(相当于向上为 z 轴正向,向前为 x 轴正向)。图中小圆圈表示滑移面以下的原子,黑点表示滑移面以上的原子,小圆圈中有黑点表示滑移面上下原子位置重叠。图2-14b表示螺位错向左移动了一个原子间距 a ,即由图2-14b中的虚线位置移动到实线位置,这一过程实际是由其中4、5、6列上的黑点向上移动来完成的,移动距离远小于 a 。由于原子移动间距很小,螺位错滑移所需的外加剪切应力也是很小的。

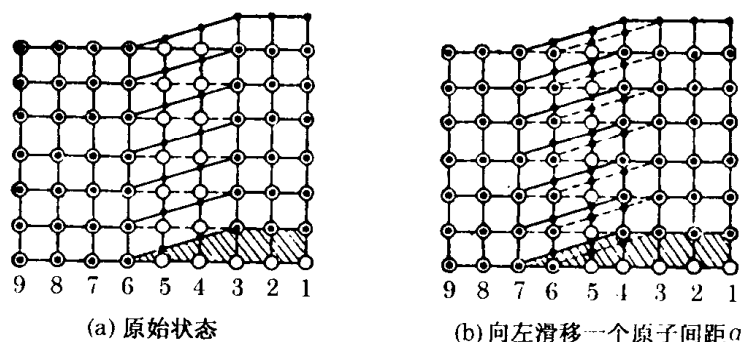


图2-14 螺位错滑移

由于螺位错线平行其柏氏矢量,所以从几何上讲,螺位错可以在包含螺位错线的任意原子面上滑移。

螺位错的滑移过程如图2-15所示。一个螺位错滑移出整个晶体后,在晶体表面形成的滑移台阶也等于一个柏氏矢量 b 。不难看出,使螺位错产生滑移的应力分量 τ 是既平行于滑移面又平行于位错线的剪切应力,其他应力分量对螺位错滑移不起作用。与刃位错的情况类似,所有正应力分量都不会造成螺位错的滑移。

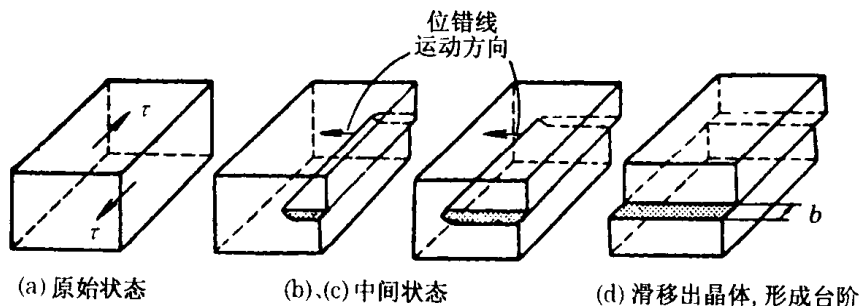


图2-15 螺位错滑移过程

从上面的分析不难看出,位错滑移有以下特点:

- (1) 滑移中只有位错中心线附近的原子进行微小的移动,而远离位错中心线的原子并不运动。
- (2) 虽然滑移造成位错从一个平衡位置移动到另一个,但原子并没有扩散,即任意一个原子的运动距离不超过柏氏矢量的数值。
- (3) 滑移的实际方向沿柏氏矢量 b 的方向,它与位错线的运动方向有时一致(刃位错),有时不一致(螺位错)。
- (4) 滑移可以造成表面台阶。

2. 刃位错的攀移

刃位错除可以滑移外,还可以沿垂直滑移面的方向进行另外一种运动——攀移,即半原子面向上或向下运动。显然,螺位错不存在攀移。图2-16表示刃位错的攀移,向上称为正攀移,

向下称为负攀移。显然,正攀移可以看成刃位错失去最下面一行原子,这种失去过程可以通过空位扩散到半原子面下端来完成,即刃位错吸收空位(负攀移则是刃位错发射空位)。由此可见,位错攀移需要热激活以产生大量空位,因此攀移过程往往在高温下才能进行。需要说明的是,当晶体中存在过饱和空位时,空位向刃位错的扩散是降低空位浓度的有效方法之一。

除了温度的作用外,施加正应力也有助于刃位错攀移。图 2-16 中的正刃位错如果受到垂直于半原子面的正应力的作用,则当正应力是压应力时,有助于刃位错正攀移;当正应力是拉应力时,有助于刃位错负攀移。不难理解,剪切应力对刃位错的攀移不起作用。

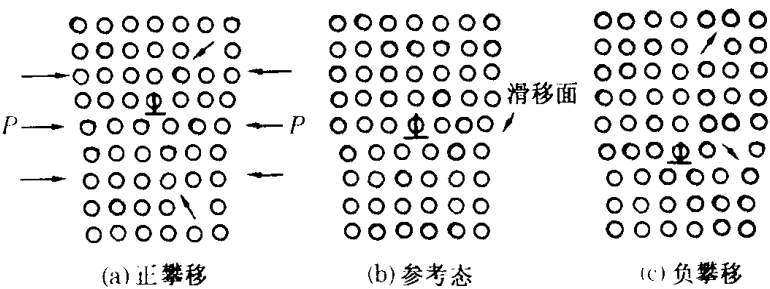


图 2-16 刃位错攀移

2.3.3 位错应变能与位错线张力

1. 位错应变能 ω

由于位错的存在,使晶体内部能量增加,这部分能量增加值称为位错应变能。位错应变能 ω 用单位长度位错线上的能量表示,因此 ω 的单位为 J/m。弹性力学计算表明, $\omega = \alpha G b^2$ 。 α 一般为 0.5~1.0,它是与位错类型有关的参数(如刃位错的 α 是螺位错的 1.5 倍)。显然,柏氏矢量对位错应变能的影响很大。

2. 位错线张力 T

由于位错具有能量,且能量正比于位错线的长度,因此凡使位错线长度增加的努力必然受到位错自身的抵抗,或者说位错有尽可能缩短其长度的趋势。这种情况类似于具有弹性的弦线。仿照弦线张力,位错线张力 T 的定义如下: $T = \partial W / \partial L$, W 为总的位错应变能(单位为 J), L 为位错线长度。对于直位错, $W = \omega L = \alpha G b^2 L$, 所以 $T = \alpha G b^2$, 其单位是 J/m。

位错线张力既不是普通的力,也不是应力。应该把它理解为一维张力(这就是线张力的涵义),而表面张力是二维张力。位错线张力的作用方向沿位错线,其效果是使位错线尽可能缩短,而表面张力作用于表面内,并使表面收缩。

2.4 实际晶体中的位错

上述关于位错的分析,均假定晶体结构为简单立方。在实际晶体中,金属晶体的结构多为面心立方、体心立方或密排六方;陶瓷晶体的结构则包括 NaCl 型、CaF₂ 型、金刚石型等等。实际晶体中的位错更为复杂。

2.4.1 金属晶体中的位错

在空间点阵中,连接任意两个阵点的矢量称为点阵矢量(也称晶格矢量),长度最短的点阵

矢量称为单位点阵矢量, 柏氏矢量为单位点阵矢量的位错称为单位位错。

在简单立方中, 位错总是单位位错 ($\mathbf{b} = a\langle 100 \rangle$), a 为简单立方的点阵常数。 $a\langle 100 \rangle$ 是矢量, 其方向为 $\langle 100 \rangle$, 大小为 $a\langle 100 \rangle$ 的模 a ($a = \sqrt{a^2 + 0 + 0}$)。若某一位错不为单位位错, 这个位错可能分解为能量更低的另外两个位错, 这是因为位错能量正比于 b^2 。例如, 简单立方中的 $2a[100]$ 位错会进行如下分解: $2a[100] \rightarrow a[100] + a[100]$, 即一个位错分解为柏氏矢量相同的另外两个位错。由于位错能量正比于柏氏矢量的平方, 分解前后的能量比为 2 (因为 $(2a)^2/2a^2 = 2$)。

有位错分解就有位错合成, 位错的分解与合成统称位错反应。位错反应自发进行的必要条件是:

- (1) 根据柏氏矢量的性质, 反应前后的柏氏矢量应满足矢量加法规则。
- (2) 根据能量原理, 反应前的位错总能量应大于反应后的位错总能量。

还要注意的是位错反应过程中的位错线。一般来说, 反应前的位错线平行于反应后生成的新位错线。

1. 面心立方中的位错

实际晶体中的位错分为两类: 一是单位位错 (也称全位错); 二是分位错, 其柏氏矢量小于单位位错。面心立方单位位错的柏氏矢量为 $a\langle 110 \rangle/2$ 。图 2-17a 表示面心立方中一个柏氏矢量为 $a[10\bar{1}]/2$ 的位错, 图 2-17b 是相应的 (111) 面投影图。由于位错线的方向为 $[1\bar{2}1]$, 而矢量 $[10\bar{1}]$ 与 $[1\bar{2}1]$ 的点积为零, 所以这是一个刃位错。该位错滑移面的法线矢量由柏氏矢量 $a[10\bar{1}]/2$ 与位错线矢量的 $[1\bar{2}1]$ 叉积决定, 所以滑移面是 (111)。

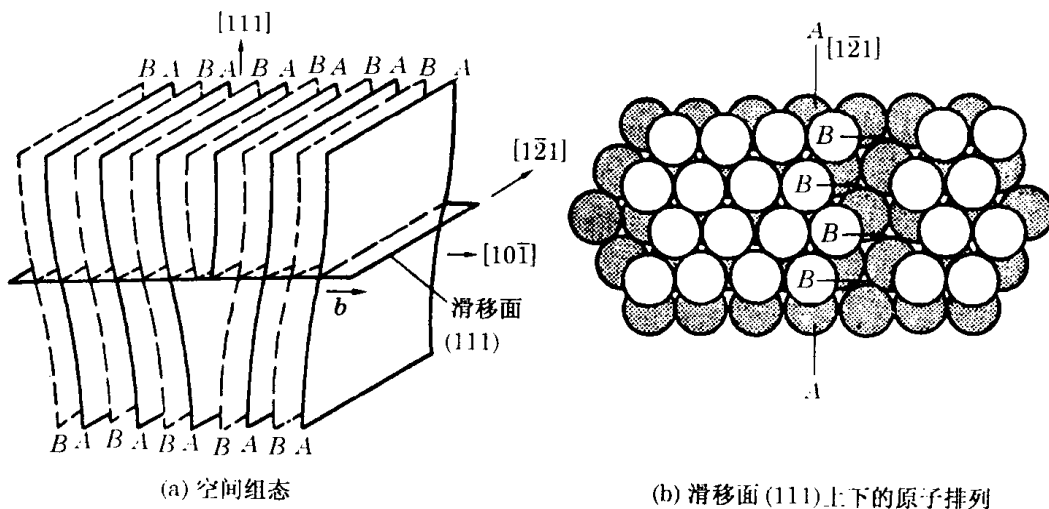


图 2-17 面心立方中的单位位错

根据面心立方的晶体结构, $(10\bar{1})$ 面的堆垛顺序为 $ABAB\cdots$ 。同时, 结合能因素要求滑移面 (111) 上下均需保持面心立方结构, 所以此刃位错的半原子面由 A 和 B 两层组成。在 (111) 面上, 这个刃位错向 $[10\bar{1}]$ 方向滑移一步就是从一个平衡位置滑移到最近邻的另一个, 即产生了 $a[10\bar{1}]/2$ 大小的滑移。

如果考虑 (111) 面上的原子排列, 这一步滑移并不简单。图 2-18a 表示某一 (111) 面 (记为 B 面) 上的原子排列, 及相邻 (111) 面 (C 面或 A 面) 上的原子中心在 B 面上的投影。由于 (111) 面的堆垛顺序为 $ABCABC\cdots$, 所以图 2-18a 中三层原子的中心位置 A 、 B 、 C 不能重叠。

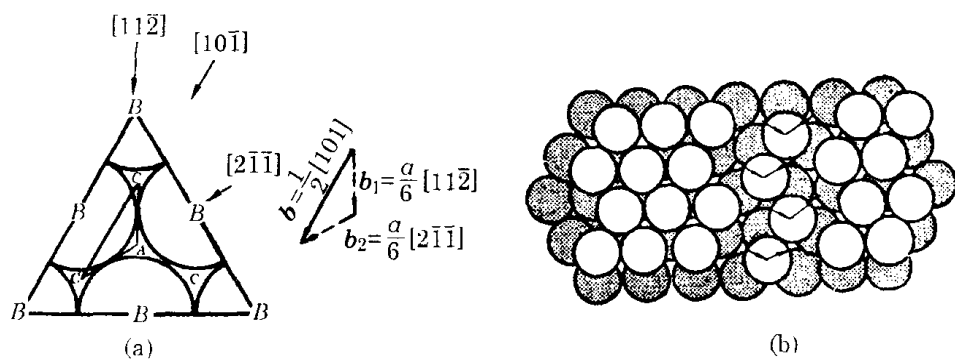


图 2-18 面心立方(111)面上单位位错的分步滑移

假定图 2-18a 中的 B 层原子不动, B 层上面的 C 层原子从 C 位置滑移到最邻近的 C 位置, 即滑移了 $b = a[10\bar{1}]/2$ 。如果此滑移分两步完成, 则可以先从 C 位置滑移到邻近的 A 位置, 即滑移 $b_1 = a[11\bar{2}]/6$, 然后再从 A 位置滑移到最终的 C 位置, 即滑移 $b_2 = a[2\bar{1}\bar{1}]/6$ 。C 层原子的分步滑移过程见图 2-18b, 它是(111)面的投影图。由于分步滑移每一步所需克服的能垒较低, 故滑移起来比较容易。显然, b_1 、 b_2 都是分位错, 它们不但能同时存在, 也能单独存在。

事实上, 单位位错 b 即使不滑移, 也可以就地分解为两个分位错 b_1 与 b_2 (图 2-19), 即

$$\frac{a}{2}[10\bar{1}] \rightarrow \frac{a}{6}[11\bar{2}] + \frac{a}{6}[2\bar{1}\bar{1}] \quad (2-8)$$

分解前后的能量比为 1.5, 因此分解会降低能量。这类分位错称为肖克莱位错。

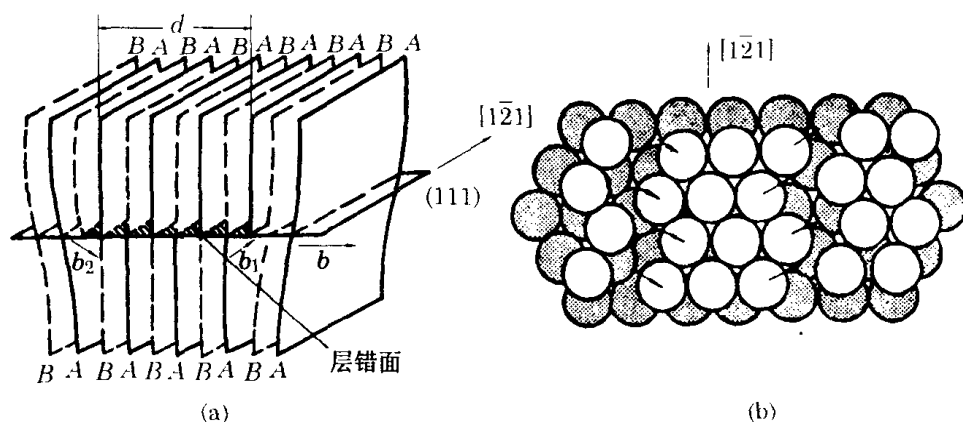


图 2-19 扩展位错示意图

由于分解前后的位错线平行, 所以两个肖克莱位错的位错线都是 $[1\bar{2}1]$ 。不难证明, 这两个分位错的柏氏矢量与位错线的夹角都是 60° , 因此它们都是混合位错。又因为夹角都是 60° , 所以这两个混合位错以刃型分量为主。由图 2-19a 看出, 两个刃型分量的柏氏矢量都指向 $[10\bar{1}]$, 因此相互排斥, 造成这两个分位错彼此分离。

这两个分位错及中间区域的原子排列如图 2-19b 所示, 它是(111)面的投影图, 设其中的深色原子为 B 层, 则白色原子就是 C 层。但图 2-19b 中的 C 层原子并不都占据 C 位置, 中间的 12 个白色原子占据的就是 A 位置。可以把这 12 个原子看成由左上侧的 C 位置沿矢量 $a[2\bar{1}\bar{1}]/6$ 迁移而成。因此, 正常的(111)面堆垛顺序在两个分位错中间的区域被改变, 由 ABCABC... 变为 ABABC..., 堆垛顺序方式变化的区域称为层错。

根据晶体结合理论,凡排列方式排列了理想晶体的状态,必然引起内能的增加,因此层错也会使内能增加,这部分增加的能量称为层错能。层错能用 γ 表示,其单位是 J/m^2 。

两个具有一定间距的分位错及中间的层错统称为扩展位错(2-19)。不难理解,两个分位错的相互排斥会导致彼此分离,而分离的距离 d 称为扩展位错宽度。 d 越大则出现层错的面积越大,总层错能越高,因此层错能的作用类似于表面张力,它使得层错面积趋于减小。位错相互排斥与层错能这两个作用相反的因素使 d 趋于平衡值。计算表明:

$$d \approx \frac{Gb_1 \cdot b_2}{2\pi\gamma} \quad (2-9)$$

不难看出,扩展位错的宽度与层错能成反比。因此,奥氏体不锈钢中的扩展位错宽度较大(因为其层错能较低);而铝的扩展位错宽度较小(因为其层错能较高)。铝的扩展位错宽度仅为 1~2 个原子间距,这实际上相当于全位错没有扩展。

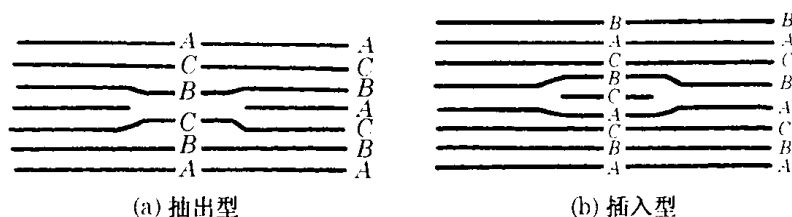


图 2-20 面心立方中的弗兰克位错

在面心立方晶体中,还有另外一类分位错,称为弗兰克位错。弗兰克位错相当于抽出或插入某一密排面的一部分(图 2-20)。在理想的面心立方晶体中,抽出密排面 A 的一部分后,此处的堆垛顺序由 ABCABC... 变为 ABCBC...,因此产生了层错(图 2-20a);若在 A 层与 B 层中间插入 C 层,堆垛顺序变为 ABCACBC...(图 2-20b),此时也产生层错。应该指出,堆垛顺序不论怎样变化,同一字母都不能相邻。例如, C 层只能插入 A 层与 B 层中间,其他的插入方式会造成 ABCCABC...,而两个 C 层相邻无论从几何上还是能量上都是不稳定的。

图 2-20 中的层错区域与理想晶体之间的边界就是弗兰克位错。由于弗兰克位错是由抽出或插入原子面造成的,因此它一定是刃位错,且柏氏矢量垂直于抽出(或插入)面(111)。又因为面心立方(111)的面间距为 $\sqrt{3}/a$,所以弗兰克位错的柏氏矢量为 $\mathbf{b} = a[111]/3$ 。需要说明的是,柏氏矢量 $a[111]/3$ 的大小正是 $\sqrt{3}/a$ 。

抽出型弗兰克位错的(101)投影面如图 2-21 所示,其中的柏氏矢量指向[111]。沿图中的[010]方向看过去,一层白点与一层黑点交替变化,用两种不同颜色是因为面心立方(101)面的堆垛顺序为 ABAB...,因此投影到(101)面上的原子分为两类。从[010]方向观察容易辨认出是(101)面,其中矩形方框的长宽比正好是 $\sqrt{2}$ 。不难看出,图 2-21 中被抽出的(111)面属于 B 层,结果在理想晶体(右侧)与抽出层之间产生弗兰克位错,它的位错线垂直于(101)面,柏氏矢量为 $a[111]/3$ 。由于弗兰克位错的柏氏矢量垂直于(111),所以弗兰克位错在密排面(111)面上不能滑移,不能滑移的位错称为固定位错。

如果一个肖克莱位错扫过弗兰克位错的层错区,它将改变层错区的堆垛顺序。假定有一个弗兰克抽出型层错 ABCBC...,即从第四层开始错排,当一个肖克莱位错扫过后,第四层 $B \rightarrow A$ 。后面各层上虽然没有肖克莱位错扫过,但由于第四层的运动,它们也跟着发生改变,即 $C \rightarrow B$ 、 $A \rightarrow C$ 。不难发现,扫过以后层错区已不存在,因此堆垛顺序变为 ABCABC...。这一

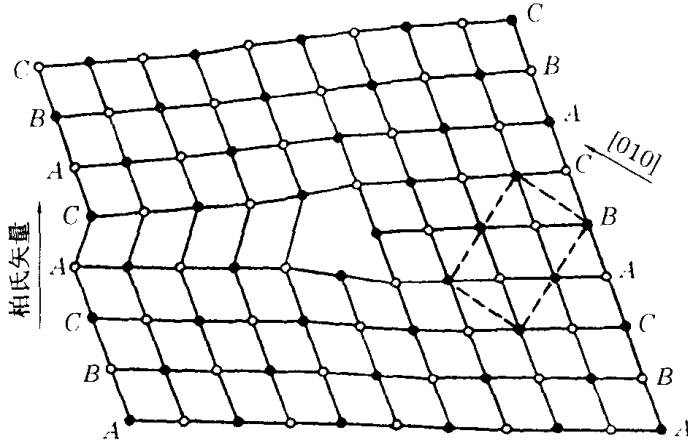


图 2-21 抽出型弗兰克位错, $(10\bar{1})$ 投影图

扫过过程相当于如下的位错反应：

$$\frac{a}{6}[\bar{1}1\bar{2}] + \frac{a}{3}[111] \rightarrow \frac{a}{2}[110] \quad (2-10)$$

即一个肖克莱位错加上一个弗兰克位错生成单位位错。值得注意的是,式(2-10)表示的位错反应不满足能量条件,因此该反应不是自发的,它的进行需要外力的作用。

若两个相交的 $\{111\}$ 面上各有一个肖克莱扩展位错,它们相遇后,领先的肖克莱位错发生反应,从而形成另一种固定位错。图 2-22 表示 (111) 及 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 面上各自存在的单位位错 $a[\bar{1}10]/2$ 及 $a[101]/2$,位错线方向均为 $[0\bar{1}1]$,因此这两个单位位错都是混合位错。它们在各自的滑移面上分解为肖克莱扩展位错,即

$$\text{在}(111)\text{面上: } \frac{a}{2}[\bar{1}10] \rightarrow \frac{a}{6}[\bar{2}11] + \frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}];$$

$$\text{在}(\bar{1}\bar{1}1)\text{面上: } \frac{a}{2}[101] \rightarrow \frac{a}{6}[211] + \frac{a}{6}[1\bar{1}2].$$

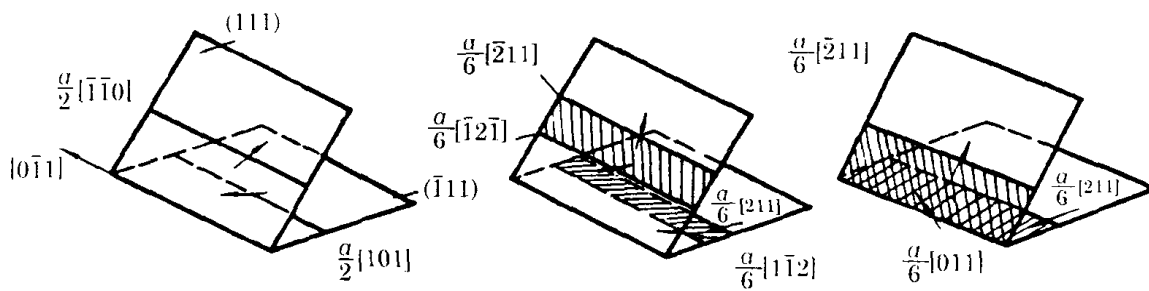


图 2-22 L-C 位错的形成

这两个扩展位错向 (111) 与 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 的交线 $[0\bar{1}1]$ 运动,它们的领先分位错相遇后通过如下反应生成新位错：

$$\frac{a}{6}[\bar{1}2\bar{1}] + \frac{a}{6}[1\bar{1}2] \rightarrow \frac{a}{6}[011] \quad (2-11)$$

这一位错反应既满足几何条件,又满足能量条件,所以能自发进行。新位错 $a[011]/6$ 的位错线就是 $[0\bar{1}1]$,它与新位错的柏氏矢量 $\mathbf{b} = a[011]/6$ 相互垂直,因此是刃位错。又因为刃

位错的滑移面同时垂直于位错线与柏氏矢量,所以新位错的滑移面为(100)。

在面心立方晶体中,滑移只能在密排面 $\{111\}$ 面上进行,而(100)面是非密排面,故滑移在(100)面上不能进行,因此新位错 $a[011]/6$ 被固定在原地。新位错与两个尚未反应的分位错一起构成的组态称为面角位错,也称 Lomer-Cottrell 位错(或 L-C 位错)。由于 $\{111\}$ 晶面族内不同晶面相交的可能组合有六种,因此形变时出现 L-C 位错的概率很大。L-C 位错是固定位错,它不但自己不能滑移,而且会阻碍(111)及 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 面上其他位错的滑移。

2. 体心立方中的位错

体心立方单位位错的柏氏矢量为 $\mathbf{b} = a\langle 111 \rangle/2$,体心立方的滑移面可以是 $\{110\}$ 、 $\{112\}$ 或 $\{123\}$,具体情况取决于成分、温度及变形速度。迄今为止,还没有直接观察到体心立方中的稳定层错区,也就是说,没有直接观察到体心立方中的分位错,其原因可能是体心立方的层错能很高,下面说明体心立方层错能很高的原因。

以体心立方的密排面(110)面为例,其堆垛顺序为 ABABAB…。若体心立方(110)的堆垛顺序发生变化,必然造成同一字母相邻,如 ABAABAB…,这种堆垛状态的能量非常高。把这一概念推广,可以得出如下结论:

在体心立方中,任意晶面堆垛顺序的改变(即产生层错),都会造成最近邻晶面之间堆垛状态的变化,即最近邻的原子结合发生了变化。因此由第 1 章介绍的最近邻假设,体心立方堆垛顺序的变化会造成结合能的大幅度增加,这就是体心立方中层错能很高的原因。

对于面心立方的密排面(111),堆垛顺序的改变并不影响最近邻的(111)面之间的关系。换句话说,即使在(111)面出现层错的区域,每一个原子周围的最近邻原子的排列方式与理想晶体中完全一致,发生变化的仅仅是次近邻原子,而次近邻原子对面心立方结合能的贡献很小,因此面心立方中的(111)层错能很小。

虽然没有直接观察到体心立方中的分位错,但是实验表明,体心立方单晶体滑移所需的剪切外应力,会因为剪切外应力施加的方向相反而不同。这种现象意味着体心立方中存在的不是单位位错,因为单位位错对反向外应力是几何对称的,即反向外应力虽然会使单位位错向相反的方向运动,但外应力的数值不会改变。为了解释这一现象,人们提出了很多假设,使体心立方的单位位错 $\mathbf{b} = a\langle 111 \rangle/2$ 分解为对反向外应力几何不对称的分位错。因为层错能很高,分解产生的扩展位错的宽度一定很小(据估计约为 $2b$)。下面给出两个例子:

(1) 在同 $(1\bar{1}0)$ 面上的分解

一个 $\mathbf{b} = a[111]/2$ 的单位位错在 $(1\bar{1}0)$ 面上滑移,可分为三步完成: $A \rightarrow A' \rightarrow A'' \rightarrow A$ (图 2-23,纸面为 $(1\bar{1}0)$ 面),这一过程产生如下的位错分解:

$$\frac{a}{2}[111] \rightarrow \frac{a}{8}[110] + \frac{a}{4}[112] + \frac{a}{8}[110] \quad (2-12)$$

分解后的分位错如图 2-24a 所示,它们都在 $(1\bar{1}0)$ 面内。显然,各分位错间存在层错。

(2) 在三个不同的 $\{112\}$ 面上的分解

如果单位位错的位错线平行于 $[111]$ (即它是一个纯螺位错),则可分解为

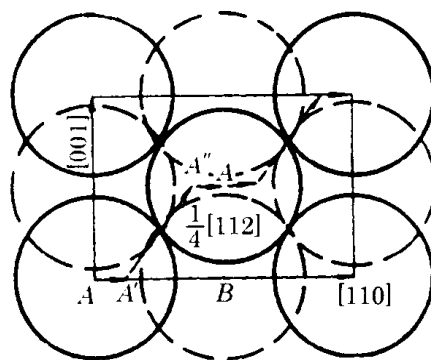


图 2-23 体心立方单位位错分步滑移

$$\frac{a}{2}[111] \rightarrow \frac{a}{6}[111] + \frac{a}{6}[111] + \frac{a}{6}[111] \quad (2-13)$$

三个分位错 $a[111]/6$ 分别扩展到三个相交的 $\{111\}$ 面上,形成如图 2-24b 所示的对称结构。由于这种对称扩展是不稳定的,所以常变成图 2-24c 中的非对称结构,其中的一个分位错 $a[111]/6$ 相当于没有扩展出去,它处在单位位错原来所处的位置。

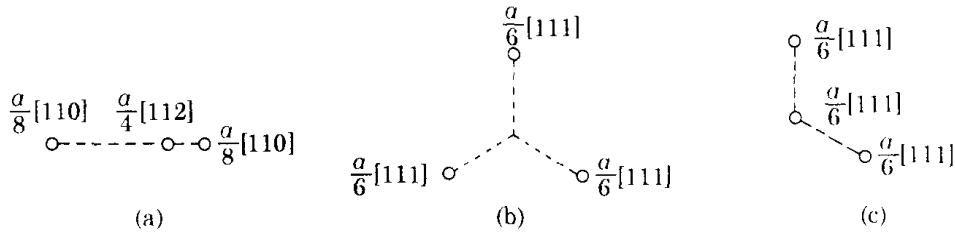


图 2-24 体心立方扩展位错

不难看出,体心立方金属中的单位位错分解后(图 2-24a、c),扩展位错的几何组态对反向施加的外应力不具有几何对称性,因此反向外应力的数值可以不同。

3. 密排六方中的位错

密排六方晶体的单位位错是 $a[11\bar{2}0]/3$ 。在密排面 (0001) 上,会发生如下位错反应:

$$\frac{a}{3}[11\bar{2}0] \rightarrow \frac{a}{3}[10\bar{1}0] + \frac{a}{3}[01\bar{1}0] \quad (2-14)$$

该反应产生的是两个肖克莱位错,它们之间为层错。

2.4.2 陶瓷晶体中的位错

下面以离子型的 NaCl 晶体为例,说明陶瓷中离子晶体的位错特点。

虽然 NaCl 的密排面是 $\{100\}$,但 $\{100\}$ 并不是 NaCl 的滑移面,这是因为位错在 $\{100\}$ 上滑移时(假定滑移方向为 $\langle 010 \rangle$),滑移面上侧的正离子(或负离子)会与滑移面下侧的正离子(或负离子)靠得很近,从而引起很大的排斥力。事实上,位错是在 $\{110\}$ 面上滑移的,这种滑移不会造成同类离子靠得很近的现象。在 $\{110\}$ 面内,最小离子点阵矢量为 $a\langle 110 \rangle/2$,所以 NaCl 的单位位错柏氏矢量就是 $b = a\langle 110 \rangle/2$ 。

NaCl 晶体的刃位错如图 2-25 所示,纸面是 (001) 面。显然,插入的是一对 (110) 型离子面,这样才能保持晶体内部的电中性。但是,这种刃位错在晶体表明露头处会带电荷,电荷的

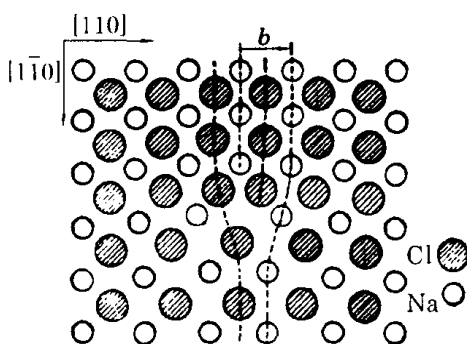


图 2-25 NaCl 晶体刃位错

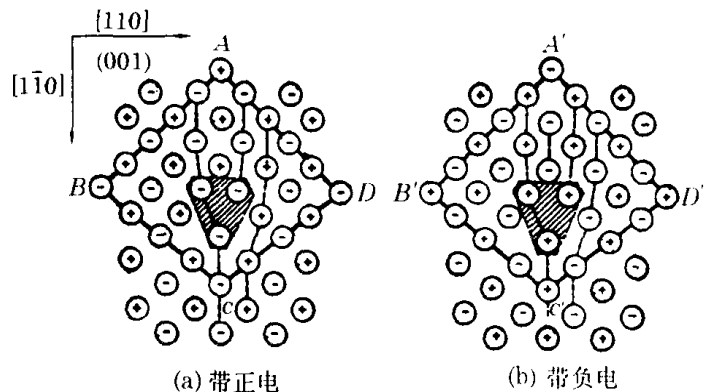


图 2-26 NaCl 晶体刃位错露头处

正、负视具体的刃位错结构而定。例如,在图 2-26a 中,电荷为正,而在图 2-26b 中,电荷为负。离子晶体中的螺位错同样也有电荷效应。

由于离子晶体中的位错带有净的有效电荷,因此离子晶体有一些明显不同于金属晶体的特性,例如:

- (1) 离子晶体压缩变形后,其离子电导率提高;
- (2) 在塑性变形中,离子晶体会产生瞬时电流;
- (3) 对一个已被弯曲的离子晶体,施加电场会促进它的进一步变形。

2.5 界面

不同的相之间或同一相的不同取向区域之间的分界面称为界面。

对晶体而言,界面是原子理想排列的终止面,界面上的原子排列状态与理想晶体内部不同,因此界面也是一种缺陷。界面不是几何面,它具有一定的厚度(约为 2 ~ 3 个原子直径)。

固体材料的界面分为三种:

- (1) 表面: 固体与气体(或液体)的界面;
- (2) 晶界: 取向不同但晶体结构相同的区域间的界面;
- (3) 相界: 固体中不同相之间的界面。

2.5.1 晶体表面

晶体分为单晶体和多晶体。

单晶体: 晶体结构和位向完全一致的晶体,单晶体是各向异性的。

多晶体: 由晶体结构相同但位向不同的大量小晶体(称晶粒)构成的晶体,晶粒之间为晶界。由于大量晶粒随机取向,多晶体是各向同性的。

1. 单晶体表面

1) 单晶体表面能

单晶体表面的配位数显然小于单晶体内部,造成这种现象的原因是,表面原子的一部分结合键断开了。根据晶体结合理论,结合键断开意味着参与结合的原子数减少,因此表面原子的内能要高于晶体内部。粗略地讲,这部分多出来的内能就是表面能。事实上,严格定义的表面能应该是表面自由能,它既与表面内能有关,又与表面熵有关。对处于室温下的金属晶体,表面内能的作用一般远大于表面熵,因此作为一级近似,可将表面内能视为表面能,此时的表面是光滑的,即没有原子尺度的表面空位。下面具体计算单晶体的表面能。

设纯金属单晶体表面为一平面,其晶面指数为 (hkl) 。假定这个晶面的面密度(单位面积中的原子数)为 n ,每一个结合键的键能为 e_{AA} ,则表面能 γ 为

$$\gamma = -n \frac{(Z_v - Z_f) e_{AA}}{2} = -\frac{n(Z_v - Z_f) e_{AA}}{4} \quad (2-15)$$

式中, Z_v 与 Z_f 分别为体配位数和 (hkl) 晶面的面配位数。由于 $e_{AA} < 0$, 所以 $\gamma > 0$ 。对金属, γ 约为 $0.1 \sim 1 \text{ J/m}^2$ 。如果将 e_{AA} 与物质的升华热 ΔH_v 联系起来,可近似地认为

$$\Delta H_v = -\frac{N_0 Z_v}{2} e_{AA} \quad (2-16)$$

式中, N_0 为阿佛加德罗常数。因此

$$\gamma = \frac{n(Z_v - Z_f)}{2N_0 Z_v} \Delta H_v \quad (2-17)$$

由此可见, 升华热越大, 表面能越大。

2) 单晶体表面能的各向异性

从上面的公式不难看出, 晶体的表面能是各向异性的, 即不同晶面的表面能不同。这是因为公式中 n 与 Z_f 均随晶面变化。下面以面心立方为例, 分析 $\{111\}$ 、 $\{100\}$ 及 $\{110\}$ 表面能的相对大小。

计算表明, $\{111\}$ 、 $\{100\}$ 及 $\{110\}$ 面 n 的相对值依次是 $2/\sqrt{3}$ 、1、 $2/\sqrt{2}$ 。不难理解, $\{111\}$ 与 $\{100\}$ 面的 Z_f 分别为 6 和 4。 $\{110\}$ 面 Z_f 的确定较为复杂, 这是因为该面上有两类原子, 它们的 Z_f 分别为 5 和 1。综合以上数据, $\{111\}$ 、 $\{100\}$ 及 $\{110\}$ 表面能的相对大小依次为 1、1.15 及 1.23。不难发现, 密排面的表面能最小。因此, 平衡状态下, 面心立方晶体的表面由 $\{111\}$ 及 $\{100\}$ 组成。同理, 体心立方晶体的平衡表面由 $\{110\}$ 及 $\{100\}$ 组成。

2. 多晶体表面能

多晶体的表面包含很多位向不同的小晶粒, 因此多晶体的表面能没有方向性。所以, 多晶体表面能只用一个参数就能描述。

应该指出, 与其他界面能相比, 表面能的数值是比较高的。同时, 表面又是暴露在外的, 所以晶体的表面极容易被其他物质(甚至是气体)污染。

2.5.2 晶界

1. 晶界自由度

被某一晶界分隔开的两个晶粒有各自的空间位向。如果以其中一个晶粒为参照, 另一个晶粒相对于前一晶粒的位向自由度有三个。这种情况如图 2-27 所示。假定沿 XOZ 面把晶体切开, 然后使右半晶体绕 X 轴转一角度, 则在两晶粒之间产生位向差(图 2-27b)。不难理解, 右半晶体还可以绕 Y 轴或 Z 轴转动。因此, 确定两晶粒的空间位向关系必须给出三个独立的角度, 这就是所谓的三个位向自由度。也可以按以下操作理解三个位向自由度: 假设有一个单晶体, 在其中取三个相互垂直的方向, 如 $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$; 把这个单晶体切开成两个部分, 此时两个单晶体中的 $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$ 分别平行; 固定一个单晶体, 让另一个单晶体旋转, 由于三维空间中独立的旋转方式有三种, 所以旋转后两个单晶体的 $[100]$ 、 $[010]$ 、 $[001]$ 之间会产生角度差, 描述这种角度差的独立参数有三个, 它们就是三个位向自由度。

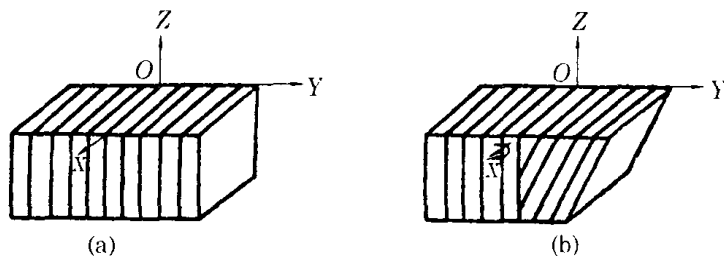


图 2-27 三维晶体的自由度

即使确定了两个晶粒的空间位向关系, 这两个晶粒接触面(晶界)的状态也没有完全确

定。以图 2-27b 为例,其中的晶界位于 XOZ 面。在不改变两个晶粒的空间位向关系的前提下,原来的晶界(即 XOZ 面)可以绕 X 轴转动,这种转动会造成:① 两个单晶体体积的变化;② 晶界本身空间位向的变化。不难理解,原来的晶界还可以绕 Z 轴转动,但绕 Y 轴转动会改变两个晶粒的空间位向关系。因此,要确定两个晶粒之间晶界的具体位向还需要另外两个独立的角度,即需要另外两个自由度。由此可见,完全确定两个晶粒的关系共需五个自由度。

2. 晶界的分类与结构

根据相邻晶粒之间位向差的大小,晶界可分为

- (1) 小角度晶界: 两个相邻晶粒的位向差小于约 10° ;
- (2) 大角度晶界: 两个相邻晶粒的位向差较大,一般在 10° 以上。

在多晶体金属中,晶粒之间的位向差通常在 $30 \sim 40^\circ$ 范围内。在有些情况下,晶粒内会出现亚晶界,这是一种小角度晶界,位向差往往不超过 3° 。小角度与大角度晶界不但位向差不同,它们的结构和性质也不相同。小角度晶界基本由位错组成,而大角度晶界的结构非常复杂。

1) 小角度晶界

最简单的晶界是对称倾转晶界,它是由一系列相隔一定距离的刃位错平行排列而构成的(图 2-28)。若晶粒两侧的位向差为 θ (θ 取弧度),则晶界中刃位错的间距 D 为

$$D = \frac{b}{2\sin(\theta/2)} \approx \frac{b}{\theta} \quad (2-18)$$

如果倾转晶界绕 $[100]$ 方向旋转一个角度 ϕ ,如图 2-29 所示,两个晶粒之间的角度仍为 θ 。但是,此时晶界相对于两个晶粒已不对称,故称为不对称倾转晶界。在这种情况下,只靠同号刃位错排列是不够的,还需加入一组柏氏矢量垂直的刃位错。

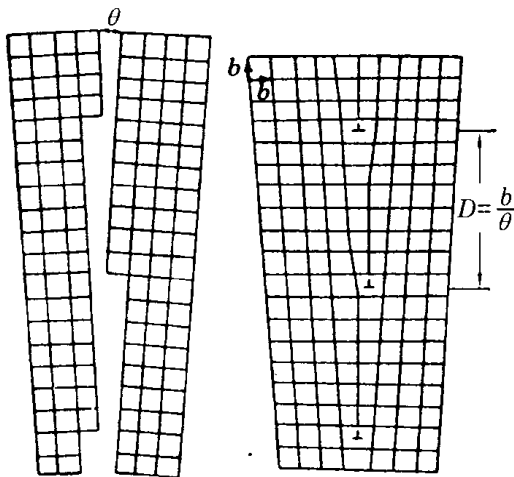


图 2-28 对称倾转晶界

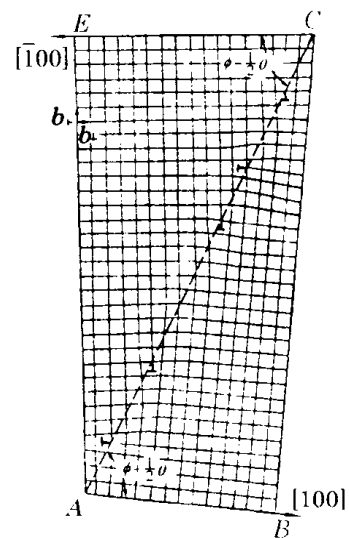


图 2-29 不对称倾转晶界

小角度晶界的另一类型是扭转晶界。图 2-30 表示将一个单晶体沿中间平面切开,使右半部分(晶粒 2)绕 Y 轴旋转 θ 角度,然后再与左半部分(晶粒 1)结合在一起。最简单的扭转晶界可以由螺位错构成。

单纯的倾转晶界或扭转晶界是小角度晶界的两种最简单形式,而一般的小角度晶界是这

两种形式的组合。

与表面类似,晶界有晶界能。小角度晶界的晶界能 γ 主要来自位错, γ 与晶粒间位向差 θ 的关系为

$$\gamma = \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)}\theta(A - \ln\theta) \quad (2-19)$$

式中, ν 为泊松比, A 是积分常数。上式的曲线如图 2-31 所示, 不难发现, 晶界能随位向差增加而增大。应该指出, 上式仅适用于 $\theta < 15^\circ$ 。

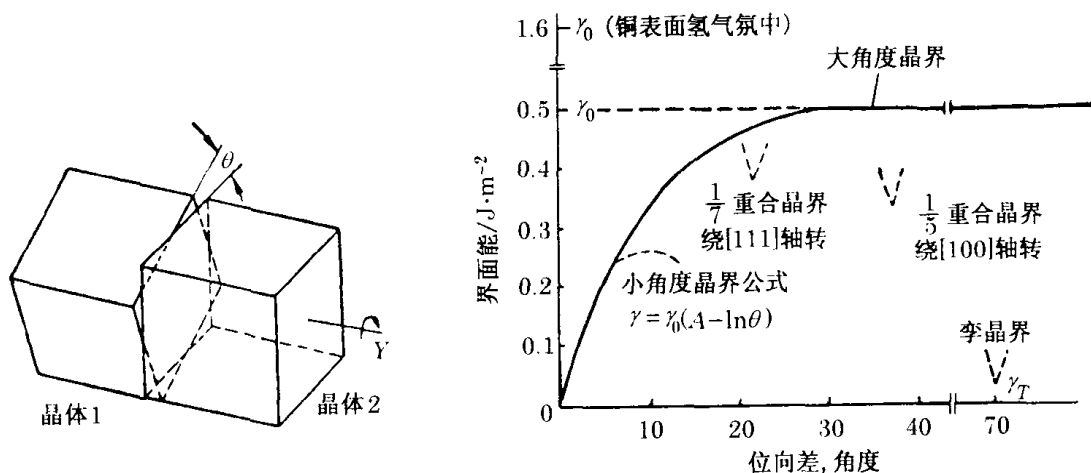


图 2-30 扭转晶界的形成

图 2-31 铜的不同类型界面能

2) 大角度晶界

研究表明,大角度晶界实际上是零点几个纳米厚的过渡区,其中原子排列很不规则,难以用位错模型描述。为此,有人提出“重合位置点阵模型”。

设两套相互重叠的点阵作相对平移或旋转,当达到某一特定位置时,有些阵点相互重合,这些重合阵点构成的特殊点阵称为重合位置点阵。图 2-32 是两个简单立方点阵绕 $[100]$ 轴旋转 28.1° 后 (100) 面的投影图,其中的重合位置点阵由方形网格表示。

为了描述这种点阵的特征,引入重合位置密度(记为 $1/\Sigma$)的概念,它表示重合阵点数与原有阵点数的比值。例如,图 2-32 中的 $1/\Sigma = 1/17$ 。

显然, $\Sigma = 1$ 时为完全重合。

大角度晶界与重合位置点阵的关系如下:

(1) 大角度晶界总是处于重合位置点阵的密排面上,因为这样能降低晶界能;

(2) 当大角度晶界与重合位置点阵的密排面有一小角度差时,在晶界上会出现台阶,以使两者有最大的重合面积;

(3) 若大角度晶界与重合位置点阵的密排面有一定位向偏离,则大角度晶界上出现一组起协调作用的位错网络,以扩展重合位置点阵密排面

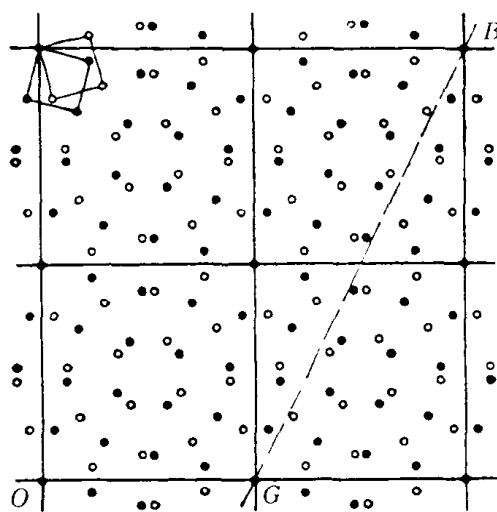


图 2-32 重合位置点阵(方格上位置重合)

的适用范围。这时大角度晶界也可以看成重合位置点阵的小角度晶界。根据小角度晶界的概念,这个扩展范围约为 10° 。

以上模型虽然能够说明很多问题,但比较抽象。对大角度晶界的简化认识如图 2-33,其基本特点是:① 过渡层厚度仅有 2~3 个原子直径;② 原子排列很混乱;③ 相对稀疏

实验表明,大角度晶界的晶界能不随晶粒间的位向差变化。

应该指出,晶界与晶粒内部的点缺陷及位错可以交互作用。例如,当晶体受到变形时,晶粒内的位错通过滑移进入晶界,并分解为晶界位错;此外,在一定条件下,晶界也会向晶粒发射位错。

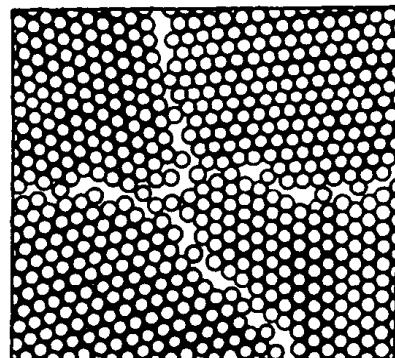


图 2-33 大角度晶界示意图

2.5.3 相界

1. 相界的分类

根据相界面上原子与两相点阵的匹配情况,相界可分为:

(1) 共格相界:界面上所有原子同时位于两相晶格的阵点上,或两相晶格的原子在晶面处相互吻合。理想的共格相界如图 2-34 所示。由于两相的晶体结构或原子间距总有些差别,实际共格相界周围的点阵会产生一定的畸变,这种情况如图 2-35 所示。不难理解,只有在两相具有特定的位向关系时,它们之间才可能形成共格相界。

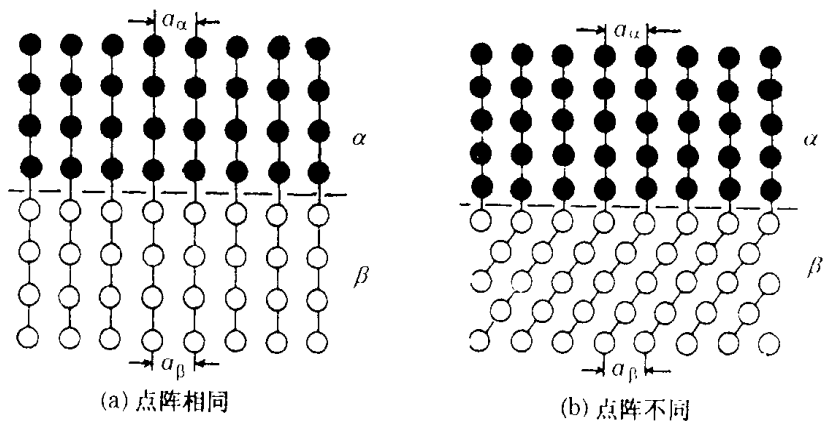


图 2-34 理想共格相界

(2) 半共格相界:若两相的晶体结构或点阵常数相差较大,则界面上只有部分原子位于两相晶格的阵点上,这样的相界称为半共格相界。图 2-36 表示半共格相界,这种界面由共格区与半共格区间隔组成,所谓半共格区就是刃位错区。刃位错的出现可以降低界面周围的点阵畸变,从而降低能量。若两相的点阵常数分别为 a_α 和 a_β ,则界面上刃位错的间距 $L = a_\beta / \delta$,其中点阵错配度 δ 为

$$\delta = |a_\alpha - a_\beta| / a_\beta \quad (2-20)$$

(3) 非共格相界:完全没有匹配关系的相界称为非共格相界。这种相界与大角度晶界类似,是原子不规则排列的过渡层。一般来说,共格时 $\delta < 0.05$,非共格时 $\delta > 0.25$ 。

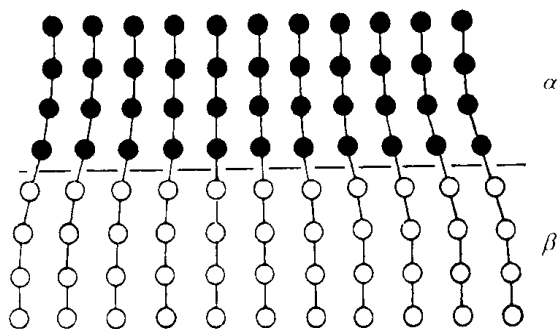


图 2-35 非理想共格相界

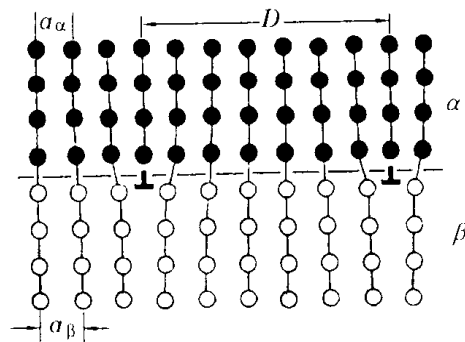


图 2-36 半共格相界

2. 相界能

相界面的上述三种状态在晶界中也有:理想共格相界与孪晶界(第8章中介绍)对应;半共格相界与小角度晶界对应;非共格相界与大角度晶界对应。因此,可以不分相界还是晶界而统称为理想共格界面、非理想共格界面、半共格界面和非共格界面,相应界面能数值的粗略估计依次为 20mJ/m^2 , $50 \sim 200\text{mJ/m}^2$, $200 \sim 500\text{mJ/m}^2$, $500 \sim 600\text{mJ/m}^2$ 。

理论上讲,相界能包括两部分:一是涉及原子相互作用的结合键能;二是弹性应变能,后者的作用可能更大些。根据位错模型可以计算弹性应变能的大小,而结合键能的计算需考虑界面处原子间结合键的种类、个数及键能的变化。

不难理解,共格界面的弹性应变能较大,因此它产生的应力场阻碍位错运动更为有效。大角度界面的弹性应变能较小,因此它对滑移到自己的位错运动的阻力较小。然而,界面对位错运动产生阻力更重要的一面,是阻碍位错穿过自身而向相邻晶粒运动。显然,两个晶粒的角度差越大,后一种阻碍作用越大。因此,大角度界面会更有效地阻碍位错的传播。

2.5.4 界面的平衡偏析

根据前面的分析,缺陷伴随着应力场,因此各种缺陷之间都会产生交互作用。界面与点缺陷交互作用的结果导致了界面的平衡偏析,即界面与晶体内部出现浓度不一致的现象。例如在 Cu-Sn 合金中,晶界上 Sn 含量高于晶内。值得注意的是,这种偏析会降低体系自由能,使体系处于平衡稳定的状态,因此称为平衡偏析。

界面产生平衡偏析的原因不难理解。首先,溶质原子的尺寸如果与溶剂原子有较大差别,则晶体内部的溶质原子产生较大的应变能。由于界面层内原子排列比较松散,溶质原子处在界面层内的应变能要小得多,因而造成溶质向界面偏聚,即产生平衡偏析。应变能的差别是平衡偏析产生的原因之一。其次,溶质原子与晶格或界面的静电交互作用,也可能影响平衡偏析。

如果溶质原子在晶体内部与在界面层内的能量差为 ΔE ,则界面层内溶质浓度 C 与晶体内部溶质浓度 C_0 满足:

$$\frac{C}{C_0} = \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (2-21)$$

不难看出,高温时 C/C_0 趋向 1,即界面与晶体内部的溶质浓度差别较小,因此增加温度有助于降低平衡偏析程度。近年来的实验工作表明,浓度异常区只延伸到界面以外几个原子间距

的范围内。

界面平衡偏析产生涉及扩散过程。根据扩散的微观理论,原子半径比较小的间隙溶质原子(如 C、N、B、P 等)可直接扩散,从而产生偏析。如果产生偏析的溶质原子半径较大,其扩散往往通过与空位的交换位置来完成。

界面除了能与溶质原子交互作用外,还可以和另外一类点缺陷——空位产生交互作用。加热时界面向晶体内发射空位,以使空位浓度增加,从而达到高温时的平衡空位浓度;冷却时晶体内的过饱和空位会在界面处消失,从而降低空位浓度。

2.6 显微组织与其他缺陷

2.6.1 显微组织

第 1 章介绍的主要是理想晶体,即没有任何缺陷的晶体。对理想晶体,状态的描述非常简单,这是因为晶体结构类型和点阵常数反映了理想晶体的所有特征。然而,实际晶体不但是非理想的,而且往往是多相的,这就造成实际晶体的状态描述的复杂性,此时晶体结构类型和点阵常数已不能全面反映实际晶体的所有特征。为了比较全面地描述实际晶体的状态,人们提出了显微组织(简称组织)的概念。粗略地讲,显微组织是实际晶体在光学显微镜下所呈现的结构状态。

1. 单相晶体

只由一个相组成的晶体称为单相晶体。根据晶体缺陷的概念,即使是单相晶体,其内部也会有各种形式的缺陷。如果这些缺陷中包含晶界,则该晶体就是多晶体。单位体积内晶界面面积越大,被晶界包围的晶粒越小(也称越细),因此常用晶粒大小来描述多晶体的组织。由于晶界可以通过光学显微镜观察,所以晶粒大小可以通过光学显微镜直接测量。

多晶体如果经历了大的塑性变形,晶粒的形状会发生变化,如从等轴晶粒(三个空间方向上尺度接近的晶粒)变为非等轴晶粒。在这种情况下,只用晶粒大小还不足以完全描述多晶体的组织,因为此时的晶粒有了方向性。除此之外,塑性变形还会产生大量位错,这些位错缠结在一起,在晶粒内部形成亚晶界(角度很小的晶粒之间的界面)。显然,亚晶粒的大小也是描述多晶体组织的参数之一。

2. 两相晶体

由两种不同相组成的晶体称为两相晶体。两相晶体的显微组织更为复杂,这是因为其内部不但有两种相(每一相中还有各种缺陷),而且两相之间还有相界面。

首先考虑两相(α 相和 β 相)的晶粒都是等轴型的,且两相的空间分布也基本均匀。若定义 ρ 为两相晶体总的界面密度(单位体积中界面的总面积),则

$$\rho = \rho_{\alpha\alpha} + \rho_{\beta\beta} + \rho_{\alpha\beta} \quad (2-22)$$

式中, $\rho_{\alpha\alpha}$ 、 $\rho_{\beta\beta}$ 、 $\rho_{\alpha\beta}$ 分别为 $\alpha - \alpha$ 界面(即 α 晶界)、 $\beta - \beta$ 界面(即 β 晶界)、 $\alpha - \beta$ 界面(即相界面)的界面密度。

两相晶体的重要组织参数是它们的体积百分比 f_α 与 f_β ($f_\alpha + f_\beta = 1$)。两相晶体的组织首先取决于 f_α/f_β , 依 f_α/f_β 的不同分为两类情况:

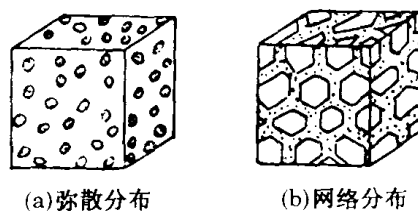
(1) $f_\alpha \gg f_\beta$

这种情况意味着 α 相占压倒优势,此时 β 相将弥散分布,且不存在 β 晶界,即 $\rho_{\beta\beta} = 0$ 。进

一步分析可以发现两种具体情况:一是 β 相高度弥散,此时 $\alpha-\beta$ 界面密度非常大,故 $\rho_{ap}/\rho_{aa}\gg 1$ (图2-37a);二是 β 相择优分布在 α 晶界上,且将 α 晶界布满(即 $\rho_{aa}=0$),此时 β 相呈网络状(图2-37b)。

$$(2) f_{\alpha} \approx f_{\beta}$$

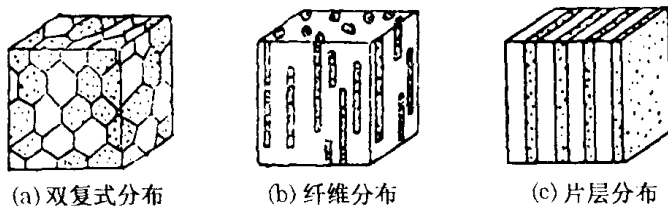
这种情况可以进一步分为两类,一是双复式组织,即数量相等而平均尺寸大体相同的两相晶粒在混合体中无规则分布(图2-38a);二是第二相的形状或分布各向异性(图2-38b、c)。



(a)弥散分布

(b)网络分布

图2-37 两相组织



(a)双复式分布

(b)纤维分布

(c)片层分布

图2-38 两相组织

实际两相晶体的组织远不止以上几种情况,它们可以呈现极为复杂的形式。如果相数超过两个,组织复杂程度就可想而知了。

2.6.2 其他缺陷

在实际晶体中,除了存在上面所说的空位、位错、界面等缺陷外,还会出现其他缺陷。这些缺陷主要有夹杂物、裂纹、空洞、疏松等。这类缺陷数量虽然不多,但尺寸往往较大,它们对性能的影响甚至可能超过位错或界面。

习 题

2.1 锆晶体从600℃降低至300℃时,平衡空位浓度降低6个数量级,试计算空位形成能。

2.2 (1) 证明:从 T_1 加热到 T_2 时,晶体尺度 L 、点阵常数 a 和 T_2 下的空位浓度 C_v 之间满足 $C_v = 3\left(\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a}{a}\right)$ 。(提示:① 体积增加是由于点阵常数增大和空位增多;② 从体积变化率入手;③ 忽略 T_1 时的空位浓度);(2) 从20℃加热至1020℃时,钨的点阵常数增加了0.0004%,而密度降低了0.012%。求1020℃时的空位浓度。(提示:① 升温时晶体总重量不变;② 利用本题的公式。)

2.3 定性分析外界压力增大对空位扩散速度的影响。

2.4 设 n 个空位引起的自由能变化为 ΔG ,证明 $\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial n^2} > 0$ 。若 $\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial n^2} < 0$,由 $\frac{\partial \Delta G}{\partial n} = 0$ 还能得到平衡空位浓度吗?

2.5 有一个位错环存在于某一平面内,该位错环的各个部分可能都是刃位错吗?可能都是螺位错吗?为什么?

2.6 在晶体的密排面之间插入一片原子,从面形成一个位错环。(1) 画出该位错环滑移时的轨迹(请在—个空间体内画示意图);(2) 指出如何使此位错既不脱离滑移面又具有刃、螺两种位错分量。(提示:让半个位错环受阻)

2.7 为什么理想单晶体(无位错)沿密排面中的密排方向相对运动最容易?

2.8 设简单立方晶体的位错密度 $\rho = 10^{12}/\text{cm}^2$,求位错线长度与晶胞棱长度之比。计算结果说明了什么问题?($a = 0.2\text{nm}$)

2.9 只有当应力存在于刃位错滑移面内且平行于柏氏矢量时,才有助于刃位错优先滑移。若应力仍存在于滑移面内但垂直于柏氏矢量,此时刃位错还会优先滑移吗?

2.10 在晶体的同一滑移面上有两个半径不同的位错环,它们的柏氏矢量相同且都在滑移面内,问在外应力的作用下,哪一个位错环更容易运动,为什么?

2.11 方形晶体中有两个刃位错(图 2-39),问:(1)当晶体中的点缺陷状态如下面几种情况时,刃位错分别易于向什么方向攀移:a)空位浓度大于平衡值;b)空位浓度小于平衡值;c)间隙原子浓度大于平衡值;d)间隙原子浓度小于平衡值。(2)施加什么样的外应力才能使这两个刃位错通过攀移相互靠近?

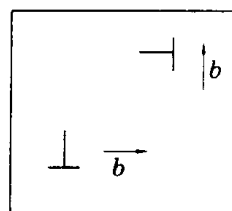


图 2-39

2.12 无论是否有缺陷,作用在晶体中每一个原子上的合力为零。该结论适用于非晶体吗?

2.13 设同一滑移面上有两个正刃位错,它们相互吸引还是排斥,为什么?

2.14 面心立方晶体中有 $b_1 = a[\bar{1}01]/2$ 和 $b_2 = a[12\bar{1}]/6$ 两个位错,试分析:(1)它们能否合成一个新位错?(2)上述三个位错各属于什么类型?(3)合成的新位错有什么特点,为什么?

2.15 在图 2-40 中,A 是单位位错扩展后形成的,B 是位错环, $b_1 = b_3$ 。问 A、B 中的层错是否相同,为什么?

2.16 在图 2-19 中,两个肖克莱不全位错的位错线方向是 $[12\bar{1}]$,问:(1)两个柏氏矢量的具体表达式是什么?(2)为什么这两个肖克莱位错相互排斥?

2.17 有一个螺位错平行于某一直刃位错,说明这两个位错之间没有相互作用。

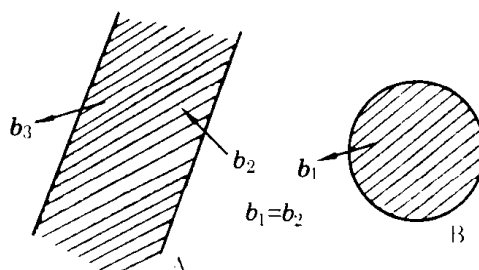


图 2-40

2.18 刃型肖克莱位错能否攀移,为什么?

2.19 刃位错的弹性应变能约为螺位错的 1.5 倍,这一差别反映到点阵畸变上说明什么?

2.20 若使(111)面上的肖克莱位错 $b = a[2\bar{1}\bar{1}]/6$ 为纯刃位错,位错线的方向应该是什么?

2.21 理论上讲相界能可能为负吗?请进行简要的分析。

2.22 证明图 2-28 中对称倾转晶界造成的位向差为 8.2° 。

2.23 在一根很细的铜丝中,有一个大角度晶界贯穿其截面并与丝轴成 25° ,经过加热退火后,该晶界将发生什么变化?若晶界是小角度倾转晶界,退火后还会发生变化吗?

2.24 反应堆中的不锈钢(面心立方结构)经中子辐照后产生很多空位,空位凝聚成空洞,空洞为被 $\{111\}$ 和 $\{110\}$ 包围起来的多面体,为什么?

2.25 证明 fcc 的(111)、(100)、(110)表面能相对大小依次为:1、1.15、1.23。

2.26 一般来说,以下关系是成立的:表面能 > 大角晶界能 > 小角晶界能 > 层错能。为什么?

2.27 简要说明固-气界面与固-液界面的差别。

2.28 当晶体中出现超额空位时,如果动力学条件允许,这些超额空位能够在哪些位置上消失,为什么?

2.29 晶体中存在位错时,所有原子是否处于力系平衡,是否处于热力学平衡,为什么?

2.30 (1)缺陷之间的交互作用有哪些具体的类型?(2)对每一种类型说明其作用特点并举例。

2.31 从结构的观点分析晶体与非晶体表面能的高低差别。

2.33 (1)界面共格的含义是什么?(2)两个单晶体如果界面处于理想共格状态,是否 5 个自由度就完全确定了,为什么?

2.34 从应变能的角度分析当共格界面的错配度比较大时,会自发转变为半共格界面。

2.35 (1)间隙固溶体中的界面平衡偏析是否一定是正的(即界面溶质浓度高于体内),为什么?(2)对于置换固溶体,分别从原子半径差和相互作用参数两个方面分析界面平衡偏析的大小。

2.36 溶质原子与层错是否可能相互作用,作用结果可能降低层错能吗?

2.37 证明图 2-32 中的重合位置密度为 $1/17$ 。

第3章 高分子结构

高分子也称高分子化合物。以高分子化合物为主要部分,再适当加入添加剂就构成高分子材料。高分子材料不但有重量轻、耐腐蚀及电绝缘等优点,而且易加工、原料丰富、价格低廉。

作为基础内容,本章主要从物理角度介绍高分子的结构。

3.1 基本概念

材料的性能取决于材料的结构,因此高分子的性能取决于高分子的结构。长期的研究表明,高分子结构的主要特点如下:

1. 链式结构

各种天然高分子、合成高分子和生物高分子都具有链式结构,即高分子是由多价原子彼此以主价键结合而成的长链状分子。长链中的结构单元数很大($10^3 \sim 10^5$ 个),一个结构单元相当于一个小分子。例如,聚乙烯高分子是由乙烯结构单元重复连接而成,其结构如图 3-1 所示。

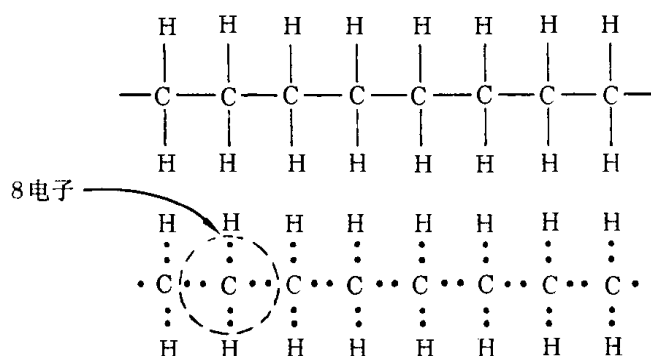


图 3-1 聚乙烯结构示意图

为了方便起见,可将聚乙烯写为 $[-CH_2-CH_2-]_n$, 其中 $[-CH_2-CH_2-]$ 称为结构单元(也称链节); n 为结构单元的重复数,称为聚合度。高分子长链可以由一种结构单元组成(称为均聚物),也可以由几种结构单元组成(称为共聚物)。

2. 链的柔性

由单键键合而成的高分子主链一般都具有一定的内旋转自由度,结构单元之间的相对转动使得分子链呈卷曲状,这种现象称为高分子链的柔性。

3. 多分散性

高分子的合成反应是一个随机过程,反应产物一般由长短不一的高分子链所组成,即不同高分子的链长度可以不同,这一现象称为高分子的多分散性。

4. 凝聚态结构的复杂性

高分子链靠分子内和分子间的范德华力堆砌在一起,可呈晶态或非晶态。高分子的晶态有序度比小分子物质(金属或陶瓷)的晶态有序度低很多,而高分子的非晶态有序度比小分子物质的非晶态有序度高很多。高分子链具有独特的堆砌方式,分子链的空间形状可以是卷曲的、折叠的或伸直的,还可能形成螺旋结构。

5. 交联网状结构

某些类型的高分子链之间能以化学键相互连接(称为交联),形成高分子网。显然,交联程度对这类高分子的力学性能有重要影响。长链分子堆砌在一起即使不能产生交联,也可能存在链的缠结,缠结点可看成能移动的连接点。

为了建立整体概念,把高分子结构的层次列于图 3-2。下面根据图 3-2 中的层次关系介绍高分子结构。

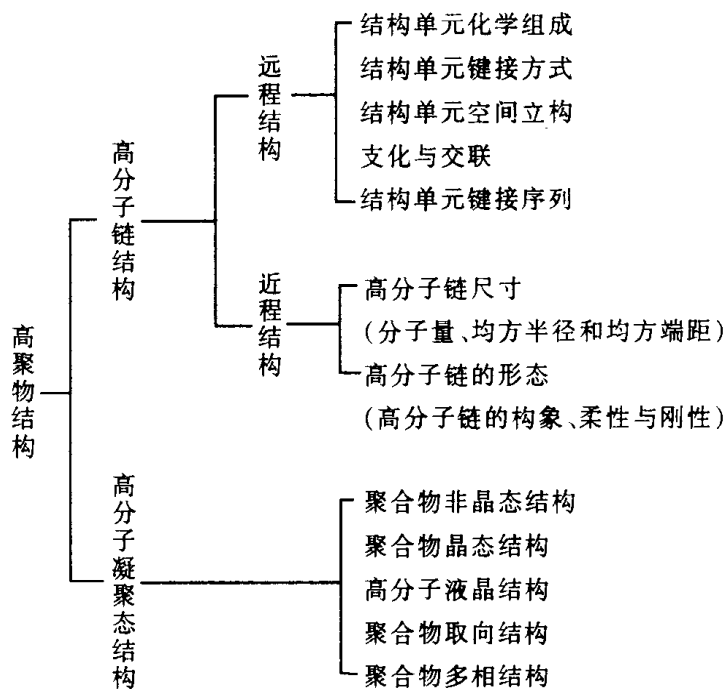


图 3-2 高分子(高聚物)结构的层次

3.2 高分子链结构

高分子链结构主要指单根高分子链的结构状态。

3.2.1 近程结构

高分子链的近程结构包括链结构单元的化学组成、构型、支化和交联、序列结构等问题。

1. 链结构单元的化学组成

高分子链结构单元的化学组成决定了链的形状和性质,进而影响到高分子的性能。几种主要的高分子链结构单元如图 3-3 所示。

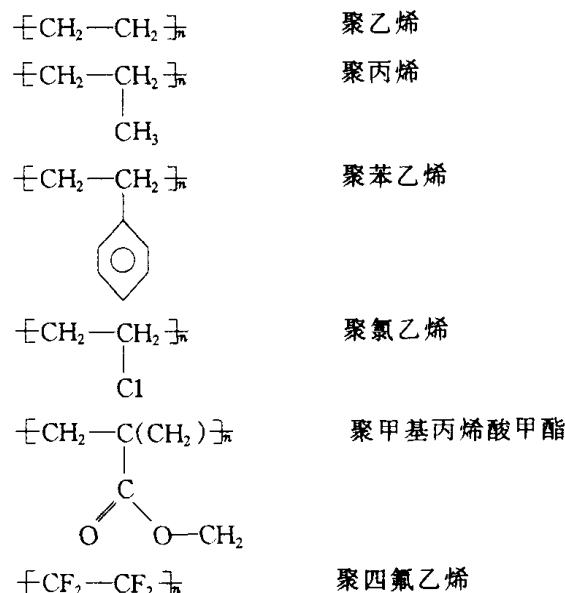


图 3-3 几种主要的结构单元

2. 构型

构型指通过化学键所固定的分子中原子的空间排列,这种空间排列只取决于内能,而与熵无关。构型的具体含义有两个:一是结构单元的键接方式;二是空间立构。

1) 结构单元的键接方式

对化学结构对称的结构单元,如乙烯 $\text{[-CH}_2\text{—CH}_2\text{]}$ 或四氟乙烯 $\text{[-CF}_2\text{—CF}_2\text{]}$,它们在聚合时结构单元之间只有一种键接方式。但是,对氯乙烯 $\text{[-CH}_2\text{—CHCl]}$ 等不对称的结构单元,可能的键接方式有三种:头-头键接、头-尾键接和尾-尾键接。通常将有取代原子氯的一端称为“头”,而另一端称为“尾”。研究表明,对烯类高分子,大多数键接方式为头-尾键接。高分子链中的键接方式对高分子性能有明显的影响。

2) 空间立构

即使键接方式一定,高分子链的立体构型(简称立构)也可能变化。例如,图 3-4 是结构单元为 $\text{[-CH}_2\text{—CHR]}$ 的高分子的三种立体构型。R 为取代原子(或取代基),碳原子构成一平面,与虚线连接的原子在碳平面下面。不难看出,这三种立体构型的键接方式完全相同,都是头-尾键接。

但是,由于 R 位置的不同,这种高分子可以是全同立构(所有 R 在碳平面的同一侧)、间同立构(R 交替出现在碳平面的两侧)和无规立构(R 的分布没有规律)。前两种立构称为有规立

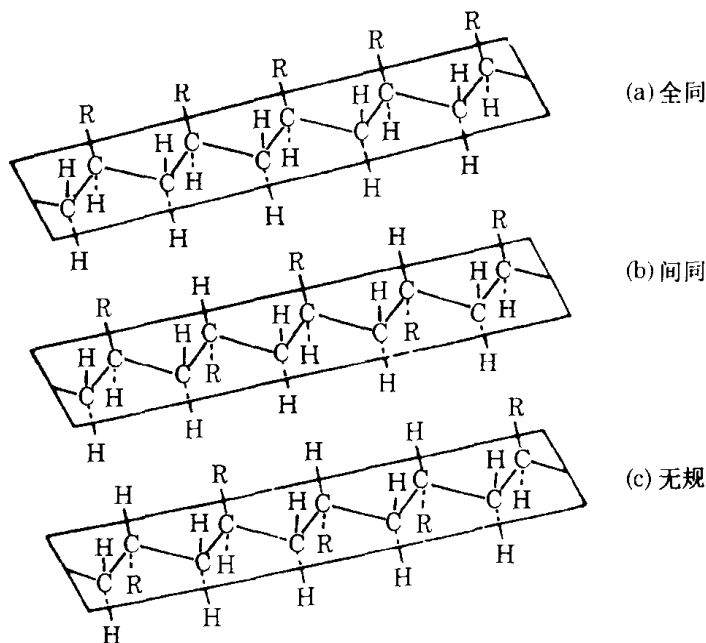


图 3-4 高分子立体构型

构。

需要指出的是,只有有规立构高分子能构成晶体,而无规立构高分子不能构成晶体。

3. 支化和交联

为了明确什么是支化和交联,必须首先了解官能度的概念。

单体的官能度是指单体在聚合反应中能形成的新键的数目。以乙烯分子 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 单体为例,两个碳原子之间为 $\text{C}=\text{C}$ 双键,其中一个为 σ 键,另一个为 π 键(图 3-5)。当乙烯分子聚合成高分子时, $\text{C}=\text{C}$ π 键被破坏,使每个 C 原子产生一个未配对电子。这样,不同乙烯分子之间可以通过 $\text{C}-\text{C}$ σ 键结合为聚乙烯。由于 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 中有两个 C 原子,单个乙烯分子在合成聚乙烯时形成两个新键,所以其官能度为 2,有时也称乙烯是双官能的。具有双官能的单体经聚合反应后形成链状结构。有些单体是多官能的,如果高分子形成过程中有这种单体存在,则可能产生支化和交联。

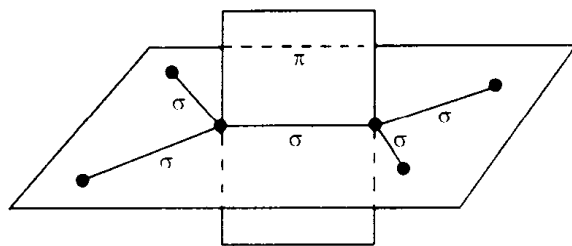


图 3-5 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 分子结构

支化是指链状高分子上出现分支。支化的形式主要有星型支化、梳型支化和无规支化(图 3-6)。一般来说,支化对高分子材料的性能是有影响的。支化程度越高,支链越复杂,则影响越大。

交联是指链状高分子之间联接成网络(图 3-6)。未经交联的高分子链之间容易滑动,受力后产生永久变形。高分子交联程度不同,性能也不相同。交联程度小的橡胶弹性较好,交联程度大的橡胶弹性较差,甚至会失去弹性而变脆。

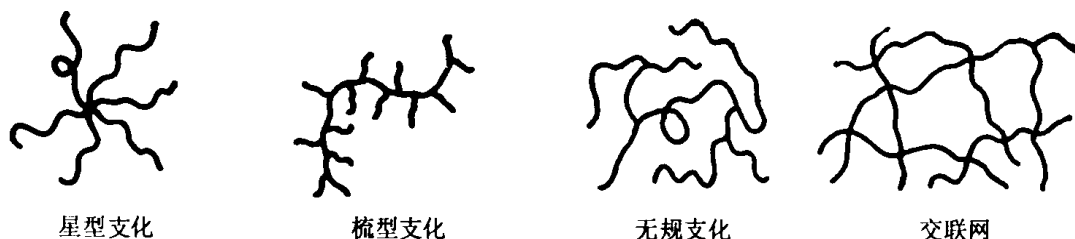


图 3-6 高分子的支化与交联

4. 序列结构

两种以上结构单元组成的高分子称为共聚物。结构单元的分布状况也是非常重要的结构参数。以最简单的二元共聚物为例,如果结构单元分别为 A 和 B ,则邻接二单元组可以是 AA 、 BB 和 AB 。如果考虑三个邻接的结构单元即三单元组,则有 AAA 、 AAB 、 ABA 、 BBB 、 BBA 、 BAB 六种。

3.2.2 远程结构

高分子具有链状结构。一般高分子是直径为零点几纳米,长度为几百甚至几万纳米的长链分子。高分子长链很容易卷曲在一起,称为无规线团。高分子长链能以不同程度卷曲的特性称为柔性。长链分子的柔性是高分子特有的属性,它是决定高分子形态的主要因素,对高分

子的力学性能及物理性能有非常重要的影响。

1. 高分子的大小

高分子的大小可以用分子量或聚合度来表示。

由于高分子的聚合过程比较复杂,使生成物的分子量有一定分布,因此分子量不是均一的,高分子分子量的这种特性称为多分散性。由于高分子的分子量只有统计的意义,所以用统计平均值表示。平均分子量对高分子材料的力学性能和加工性能有重要影响。

高分子的大小还可以用聚合度表示。聚合度是决定高分子性能的重要参量。以乙烯为例,随着聚合度的提高,由气体变为液体、软腊状、脆性固体,最后变成坚韧的塑料。

2. 小分子的内旋转

根据化学键理论,C—C单键是 σ 键,其电子云具有轴对称性。因此,C—C单键能以邻近的C—C单键为轴进行旋转,称为内旋转,内旋转是一个主要受熵支配的过程。单键内旋转的结果将使原子的排列方式不断变换。如果旋转过程不发生能量变化,则称内旋转为自由的。在图3-7中,若C—C单键在保持键角 $\alpha = 109.5^\circ$ 不变的情况下自由内旋转,则单键2可以处在以单键1为轴旋转所形成的圆锥面的任何位置上。

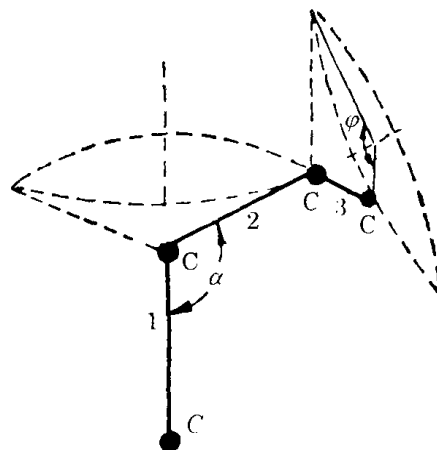


图3-7 单键内旋转

理论与实验表明,绕单键内旋转必须消耗一定能量,以克服相应的位垒,即绕单键内旋转并不是自由的。

以乙烷分子 $\text{CH}_3\text{—CH}_3$ 为例(图3-8),它的两个甲基所属的氢原子(即左边三个氢原子与右边三个氢原子)之间没有化学键相连,是非键合原子。对这类原子,当原子间距小于范德华半径之和时,斥力将起主要作用。乙烷分子中氢原子间距在 $0.226\sim 0.237\text{nm}$ 之间,小于两个氢原子的范德华半径之和(0.24nm),因此乙烷分子中氢原子会尽可能保持较远的间距。氢原子间距越远,斥力越小,空间排列方式越稳定。显然,乙烷分子的叠同式(图3-8a)最不稳定,而交叉式(图3-8b)最稳定。

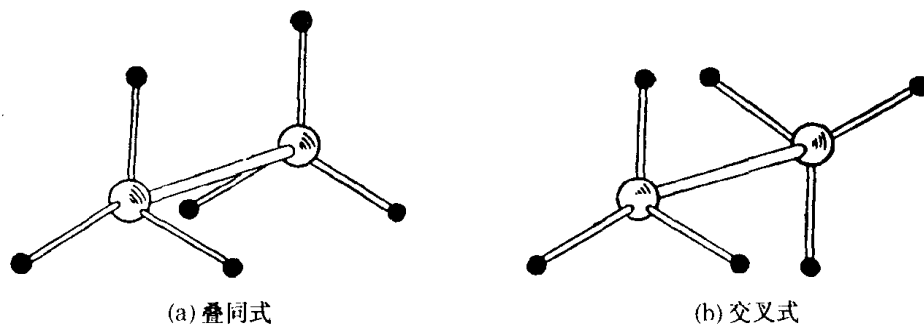


图3-8 $\text{CH}_3\text{—CH}_3$ 分子中氢原子的排列

构象: 由于绕C—C单键内旋转而形成的空间排列称为构象。

构象与构型(即立构)是两个不同的概念。构象之间的转换是通过绕单键的内旋转,分子的热运动足以使之实现。各种构象之间的转换速度极快,因此构象是不稳定的。而构型指分子中由化学键所固定的原子排列。这种排列是稳定的,要改变构型必须经过化学键的断裂。

不同构象间的能量差就是内旋转位垒。显然,内旋转位垒是内旋转角的函数,其大小取决于非键合原子间的相互作用,并反映了内旋转的难易程度。通过分子热运动,构象在时刻变换着。室温时各种构象的存在时间只有 $10^{-12} \sim 10^{-11}$ s。在没有外力的条件下,当温度一定时,各种内旋转构象的相对含量达到平衡。在晶体中,内旋转被冻结。

3. 高分子链的柔性

在成千上万个 C—C 单键所组成的高分子链中,每个单键绕其相邻的单键作不同程度的内旋转,分子内原子在空间的排列方式随之不断地变化而取不同的构象。若一个高分子链含 n 个单键,每个单键内旋转可取 m 个低能位置(如图 3-8b 中的低能位置有 3 个),此高分子链的可能构象数就是 m^n ,这是一个非常庞大的数字。

最为简单的是键角不固定的孤立长链分子,它完全由单键所组成,并假定绕单键可以自由内旋转,即一根单键可以不依赖于前一根而在空间取任何位置。这种长链称为自由联结链,是柔性链的理想状态。可以把这种孤立长链分子类比于有很多节的三节棍,棍与棍的连接完全自由。

在实际高分子链中,键角是固定的,每一个单键在空间可能选取的位置都与前一个单键的位置有关。这时绕单键即使能在圆锥面内自由旋转,高分子链可能实现的构象数也会受到限制。不过这时的构象数还是一个很大的数字,长链仍能相当程度地卷曲。从图 3-7 中看到, C—C 单键 2 可以处在以 C—C 单键 1 为轴,顶角为 2θ ($\theta = \pi - \alpha$) 的圆锥面的任何位置上, C—C 单键 3 与 C—C 单键 2 也有类似的关系。这样,两键相隔越远,内旋转时所取空间位置的相互依赖性越小。可以设想,从链中第 $(i+1)$ 个键起,原子在空间的位置已经与第 1 个键完全无关。也就是说,整个长链可以看作由许多包含 i 个键 ($i \ll$ 聚合度 n) 的链段所组成。这些链段之间是自由联结的,它们各自具有独立的相对运动。

根据统计热力学,熵是度量体系无序度的热力学函数。若以 W 表示高分子链在空间的一切可能构象数,则高分子链的构象熵 $S = k \ln W$ 。当高分子长链完全伸直时,构象数为 1,构象熵等于零。如果高分子长链为卷曲形态,构象数将很大。构象数越大,构象熵越大,高分子链卷曲程度也越高。由熵增原理,孤立高分子链在没有外力作用下总是自发地采取卷曲形态,这时构象熵趋于最大。构象熵引发的自动卷曲是高分子长链具有柔性的本质。

在长链的相邻链节中,非键合原子的相互作用(近程相互作用)总是使实际高分子的内旋转受阻。分子内旋转受阻使高分子链的可能构象数远远小于自由内旋转时的情况。受阻程度越大,可能的构象数越少,而构象数决定了熵值的大小。所以内旋转受阻越严重,高分子链的柔性越差。

另一方面,高分子链由一种构象转变到另一种时,各原子基团的排列发生相应的变化,因此相互作用能也随之改变。因此,构象的改变也伴随着分子内能的变化。不过在柔性链中,分子内能的作用较小,决定高分子链形态的根本因素仍是构象熵。

4. 高分子链的构象统计

高分子链的卷曲程度可以用高分子链两端点间的直线间距——末端距 h 来表示。高分子链卷曲越厉害,末端距越短。高分子链的末端距是一个统计平均值,通常用均方末端距 \bar{h}^2 表示。若高分子链满足:(1) 高分子链可以分为 Z 个统计单元;(2) 每个统计单元可以看成长度为 b 的刚性棒;(3) 统计单元间自由联结,即每一个统计单元的空间位置与其他统计单元无关;(4) 高分子链不占体积,则称这种高分子链为高斯统计线团。高斯统计线团的均方末端距

为 $\bar{h}^2 = Zb^2$ 。

高斯统计线团是理想的高分子链。在实际高分子中,单键有一定的键长和键角,因此均方末端距的计算与上式有些差别。下面以典型的碳链高分子为例,计算均方末端距。C—C 单键的键长 $l = 0.154\text{nm}$,键角 $\alpha = 109.5^\circ$ 。假定每个键都不占体积,则自由内旋转对应的均方末端距 \bar{h}_f^2 为

$$\bar{h}_f^2 = nl^2 \frac{1 + \cos(\pi - \alpha)}{1 - \cos(\pi - \alpha)} \approx 2nl^2 \quad (3-1)$$

式中, n 为聚合度。若 \bar{h}_w^2 表示完全伸直的高分子链的均方末端距,则

$$\bar{h}_w^2 = \left(nl \cos \frac{\pi - \alpha}{2} \right)^2 \approx \frac{2}{3} n^2 l^2 \quad (3-2)$$

\bar{h}_w^2 与 \bar{h}_f^2 之比为 $n/3$ 。由于 n 很大,两种均方末端距的差别很大。作为橡胶使用的高聚物都属于柔性链高分子。卷曲的分子链受力伸直展开,其均方末端距的可变程度高达 $n/3$ 倍,这正是橡胶拉伸时产生大变形的原因。去除外力,高分子链又回复到卷曲状态(因为构象熵自发增加),故橡胶显示出高弹性。

5. 高分子链柔性的影响因素

1) 主链结构

在碳链高分子中,极性最小的是高分子碳氢化合物。它们的分子内部非键合原子相互作用不大,内旋转位垒较小,高分子链具有较大柔性。属于这一类的高分子有聚乙烯、聚丙烯等。

双烯类高分子的主链含有 C=C 双键,这种双键本身不能旋转。从图 3-5 看出,C=C 双键中的一个 π 键。若图 3-5 中右半部分绕 C—C σ 键旋转 90° ,则‘哑铃’状 p 电子云相互垂直(因为以双键结合的碳原子的价电子轨道为三个共面的 sp^2 杂化轨道,加一个与此平面垂直的 p 轨道),即 π 键被完全破坏。因此,绕 C—C σ 键旋转会增加能量,即 C=C 双键本身不能旋转。虽然 C=C 双键本身不能旋转,但它使最邻近的 σ 单键的内旋转更为容易。如在聚丁二烯 $[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$ 中,与双键相连的单键的内旋转位垒仅有 2kJ/mol ,在室温下已接近自由内旋转。

在杂链高分子中,绕 C—O、C—N、Si—O 等单键进行内旋转的位垒均比 C—C 单键小。

2) 取代基

在分子中引进极性取代基将增加分子内的相互作用,从而影响高分子链的柔性。取代基对高分子链柔性的影响取决于:

(1) 取代基的极性 取代基极性越大,非键合原子间的相互作用越强,高分子链柔性越差。

(2) 取代基沿分子链排列的距离 如极性基团沿分子链的排列很靠近,非键合原子间呈斥力,使高分子链的柔性降低。

(3) 取代基在主链上的对称性 对 $-\text{CH}_2-\text{CX}_2-$ 型高分子链,由于取代基 X 具有对称性,高分子链的柔性较高。

(4) 取代基体积 非极性取代基对分子链的影响主要是空间位阻效应。如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯的侧基体积依次增大,空间位阻效应也相应增加,分子链柔性依次降低。

应该指出,以上介绍的是柔性高分子,它们的主链为柔性链。除柔性链外,高分子的主链也可以是比较刚性的链。例如,具有共轭双键 $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ 的高分子由于 π 电子云没有

轴对称性,且 π 电子云在最大程度重叠时能量最低,因此内旋转会使 π 电子云变形和破裂,故这类分子链不能旋转。这种刚性链的构象描述需要其他理论。

3.3 高分子凝聚态结构

高分子以其链式结构区别于各种各样的小分子。高分子链凝聚在一起时,形成的凝聚态结构也必然有其特点。高分子链凝聚态的形成是高分子链之间相互作用的结果,其中最重要的作用是范德华力,氢键在很多高分子材料中也常起重要作用。对于交联高分子材料,分子链之间通过化学键(离子键、共价键)联接在一起,形成明显的三维网络结构。

同小分子物质(如冰)一样,在高分子材料中,分子间作用力的强弱也可以用结合能来表示。对小分子物质,其结合能近似等于升华热。然而,由于高分子不能汽化,故无法测定升华热,因此结合能的确定只能用高分子在不同溶剂中的溶解能力来间接估计。结合能密度(单位体积的结合能)在 $300\text{J}/\text{cm}^3$ 以下的高分子,都是非极性高分子,分子间的作用力主要是比较弱的色散力,分子链属于柔性链,具有高弹性,可用作橡胶材料。结合能密度在 $400\text{J}/\text{cm}^3$ 以上的高分子,由于分子链上有强极性基团,或者分子间形成氢键,相互作用很强,因此有较好的力学强度和耐热性,加上易于结晶和取向,可作为优良的纤维材料。结合能密度在 $300\sim 400\text{J}/\text{cm}^3$ 的高分子,相互作用介于两者之间,适于作为塑料。

3.3.1 高分子非晶态

非晶态小分子物质可以是液体或非晶固体,其结构特征是近程有序而远程无序。高分子在非晶态时,则可以为液体、高弹体或玻璃体。它们共同的结构特征也是近程有序而远程无序。高弹体是受力时能表现出高弹性的非晶态高分子。

大量实验表明,在非晶态的高分子中,高分子链为无扰的高斯线团,相互贯穿的高分子线团密集在一起,密集程度与分子量有关。分子量越大,相互贯穿的高斯线团数越多。高分子非晶态结构是一个复杂的问题。例如,非晶结构并不是单一的,在结晶高分子的晶片之间或晶区之间也存在非晶区。

3.3.2 高分子晶态

高分子链凝聚在一起是可以结晶的。只要高分子链本身具有必要的规则结构,在适当条件下就会结晶。结晶高分子的晶体结构和结晶程度对力学性能、电学性能及光学性能都有本质的影响。

1. 高分子晶体的点阵结构

X衍射实验证明,在很多结晶高分子中,高分子链确实堆砌成远程有序的晶体结构。因为由长链分子组合而成,高分子晶体具有以下特点:(1)在晶体中,分子链(不一定是直的)相互平行;(2)晶体结构更为复杂;(3)不能形成立方晶格;(4)结晶条件的变化可能会影响分子链的构象,从而在同一种高分子中产生不同的晶格。

2. 高分子链结晶形态

在实际的高分子材料中,完全结晶是很少见的。一般的结晶高分子是由结晶部分和非结晶部分共同组成的。结晶部分由许多分散的小晶体组成,每个高分子链可以穿越若干个小晶体及小晶体间的非晶区。分子链在小晶体中相互平行,而在非晶区中是随机的。不同小晶体

的取向也是随机的。上述状态就是所谓樱状微束模型或两相模型(图 3-9)。

在樱状微束模型中,结晶部分的形态多种多样,归纳起来主要有:

1) 高分子单晶

高分子单晶一般只能在特殊条件下获得。例如,从极稀溶液中缓慢结晶,可以得到具有规则外形的薄片状单晶。高分子单晶的横向尺寸可以从几微米到几十微米,甚至更大,而厚度则常为 10 纳米左右。Keller 提出了这种片状高分子单晶的折叠链模型,即聚乙烯分子链规则地折叠形成厚度为 10 纳米的晶片(图 3-10)。晶片进一步堆砌在一起可以形成多层片晶。

实验表明,完全晶态的高分子通常含 30%~40% 的非晶区。因此,在多层片晶的各层之间,链的折叠不可能像图 3-10 中那样规则(称近邻规则折叠)。实际的状态是所谓近邻松散折叠(图 3-11)。在多层片晶中,分子链可以跨层折叠,即在一层中折叠几个来回后,转到另一层再去折叠,使层片之间存在联接链。

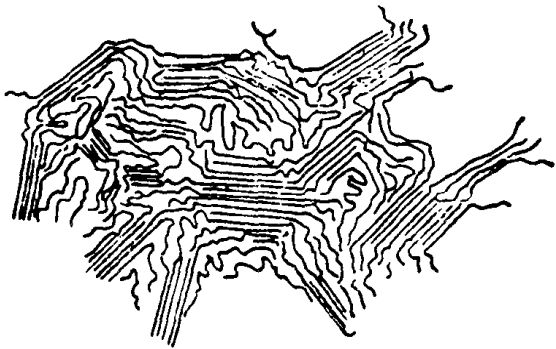


图 3-9 结晶高分子的樱状微束模型

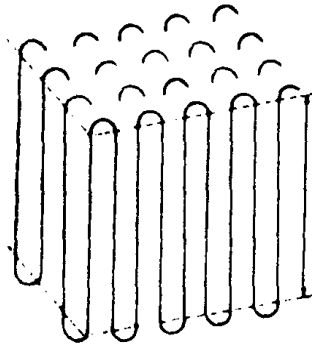


图 3-10 近邻规则折叠

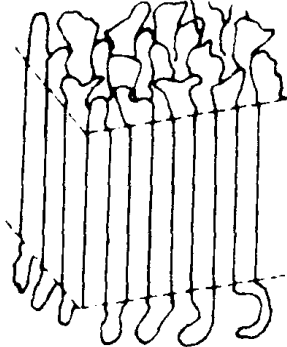


图 3-11 近邻松散折叠

2) 高分子球晶

从浓溶液中结晶或熔体冷却结晶时,结晶高分子倾向于形成球晶。大量研究表明,在球晶生长的成核初始阶段,先形成一多层片晶(图 3-12a),然后逐渐向外张开生长(图 3-12b、c),不断分叉形成捆束状形态(图 3-12d),最后形成充满空间的球状晶体(图 3-12e)。

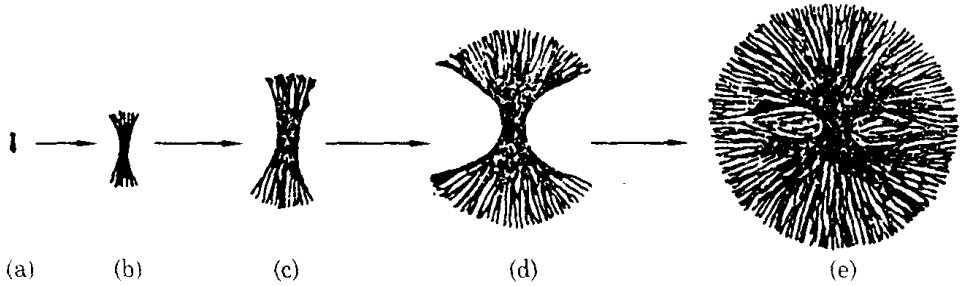


图 3-12 球晶生长过程示意图

3) 高分子串晶

高分子在通常情况下都倾向于形成具有折叠链片晶结构的晶体。但在应力作用下结晶,

往往形成长串珠式晶体,称为高分子串晶(图 3-13)。这种晶体具有伸直链结构的中心线,中心线上下间隔地生长着折叠链片晶,所以它是同时具有伸直链和折叠链两种结构单元的多晶体。高分子串晶由于具有伸直链结构的中心线,因此具有高强度、耐腐蚀等优良性能。

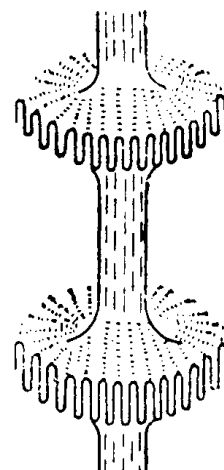


图 3-13 串晶生长过程示意图

3.3.3 高分子取向结构

在外力作用下,分子链或其他结构单元沿外力方向的择优排列称为高分子取向结构。很多高分子材料都具有取向结构,结构的择优取向对高分子性能影响极大。例如,高分子取向有利于结晶。

1. 高分子取向机理与特点

完全非晶的高分子拉伸取向时,高分子链沿拉伸方向择优排列。分子链的取向单元具有多样性,有整根分子链的取向,也有链段的取向。对结晶的高分子,既然是部分结晶,所以拉伸取向时,除了非晶部分的分子链沿拉伸方向择优取向外,结晶部分也要取向。结晶部分的取向虽可简单理解为晶粒的取向,但实际过程是很复杂的。

1) 高分子链双重取向单元

高分子链有两种取向单元:整链和链段。链段取向可以通过绕单键的内旋转造成链段运动来完成,这种取向过程在高弹态就可以进行。整链的取向需要高分子链各链段协同运动才能完成,因此只有当高分子处于粘流态时才能实现。这两种取向形成的高分子的凝聚态结构显然不同,性能也不会相同。例如,整链取向材料有明显的力学各向异性,而链段取向材料的各向异性则不明显。取向是链段运动的过程,必须克服高分子内部的粘滞阻力,因此两类取向过程的速度不同。在外力作用下,首先是链段取向,然后才是整链取向。在高弹态下,整链的运动极慢,此时一般不发生整链取向。

取向过程是分子有序化过程,而热运动使分子趋于无序,导致所谓解取向过程。解取向是热力学自发过程,而取向过程必须依赖外力作用。因此,取向状态是热力学的非平衡态,当外力消失时,分子链会自发地解取向而恢复到原来的平衡态。一般来说,取向过程越快,解取向过程也越快。

2) 晶态高分子的取向

如果认为高分子的结晶部分由小晶粒组成,而晶粒又是由高分子链折叠成的晶片构成,并假定晶粒在拉伸过程中只改变位向而不变形,则拉伸时,晶粒的 c 轴(即晶格的长轴)沿拉伸方向择优取向。 c 轴的取向程度随拉伸程度的增大而提高。 a 轴和 b 轴的方向始终是随机的。

2. 高分子取向度

为了定量研究高分子的取向,定义取向函数 f 为

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

式中, θ 为分子链主轴与拉伸方向之间的夹角。对完全未取向的高分子, $\overline{\cos^2 \theta} = 1/3$, 这时 $f = 0$ 。对完全取向的高分子, $\overline{\cos^2 \theta} = 1$, 这时 $f = 1$ 。在一般情况下, $0 < f < 1$ 。

3.3.4 高分子合金

与纯金属间能形成合金类似,不同的高分子共混后,能得到高分子合金。高分子合金可以使材料获得单一高分子所不具备的优良综合性能。例如,聚苯乙烯为脆性塑料,当加入5%~20%橡胶时,其冲击强度甚至可提高几十倍。

高分子合金的制备方法有两种:一是化学共混,包括接枝共聚、嵌段共聚和相穿共聚等;二是物理共混,包括机械共混、熔融共混和溶液浇铸共混等。

共混得到的高分子合金可以是均相的,也可以是非均相的,这依赖于被混合组分间的相容性,而相容与否又取决于混合过程中的自由能变化。由于高分子的分子量很大,所以两种高分子共混时,熵的变化很小。因此,共混的相容性主要取决于混合过程的内能变化。如果共混体系中的高分子间不相容,则会形成非均相结构。即使共混体系是相容的,也可能出现相分离而形成非均相结构。当然,完全均相共混体系也是存在的。

习 题

3.1 高分子的结构单元类似于金属晶体中的什么?

3.2 (1) 构型与构象的差别是什么?(2) 金属及陶瓷中有无与构型类似的概念,为什么?

3.3 双官能高分子是否会产生空间网络?

3.4 图3-4中,碳原子为什么构成一个平面,相应的温度是多少?

3.5 解释随分子量的增加,乙烯由分散气体逐渐变为坚韧固体。

3.6 (1) 高分子中的小分子内旋转类似于金属中的哪一种运动方式?(2) 这两种类似的运动方式对各自材料的影响有什么不同?

3.7 高分子的共聚与物理共混类似于金属中的哪些过程?

3.8 高分子的聚合度下降时,对弹性有什么影响?

3.9 比较高分子晶体与金属晶体的强度大小。

3.10 (1) 比较高分子与金属形成晶体的难易。(2) 出现支化对高分子晶体的形成是否有利?

3.11 高分子晶体中是否会出现位错?是否会出现空位?

3.12 (1) 比较高分子晶体与金属晶体的表面能大小。(2) 高分子中有无晶界的概念?

3.13 随着高分子结构单元趋于复杂,对高分子的强度和弹性有怎样的影响,为什么?

3.14 为什么 H_2O 能够气化而高分子不能,这一差别说明了什么?

第4章 相图

4.1 热力学基础

由于热力学理论已在物理化学中系统学习过,因此下面仅就热力学的一些基本概念作进一步说明。

4.1.1 体系、组元与相

体系:选出来作为研究对象的物质集团称为体系。

组元:体系中不再进一步化学分解的最小物质称为组元。例如, H_2O 、 SiO_2 、金属原子等都是组元。单元系指只有一种组元的体系,多元系则有两个(或两个以上)组元。

相:体系内部物理和化学性质完全相同的部分称为一相。不同相之间有明显的界面,称为相界面。若两个部分的结构不同,则它们必为不同的相;若两个部分结构相同,但化学成分随空间坐标连续变化,则仍将它们看成同一相,但这是一个内部非平衡的相。只有一种相的体系称为单相系,有两个(或两个以上)相的体系称为多相系。

4.1.2 状态与状态函数

1. 状态

当选定了体系后,需要对这个体系的物理、化学性质进行描述。用于描述体系性质的物理、化学量有:温度、压力、体积、浓度等。

状态:体系物理和化学性质的综合体现。

定态:体系所有物理、化学性质均不随时间变化的状态。

单相平衡态:所有物理、化学性质既不随空间坐标变化又不随时间变化的状态。

2. 状态函数

数学中函数的概念并不复杂。当两个变量 x 、 y 用函数式 $y = f(x)$ 联系起来时,这一函数式表示 y 是 x 的函数,即自变量 x 一定,函数 y 就一定。在热力学中,仿照 $y = f(x)$ 关系可以定义所谓状态函数。这时的自变量是状态,函数就是状态函数。换言之,若某一物理(或化学)量 W 满足: $W = f(\text{状态})$,则称 W 为状态函数。显然,上面提到的温度、压力、体积、浓度等均是状态函数。

但是,并非所有的物理(或化学)量都是状态函数。例如,功和热量,它们取决于状态变化的过程,而与状态本身无关。因此,功和热量都不是状态函数。仿照状态函数的概念,功和热量可称为过程函数。

4.1.3 平衡

平衡就是不发生变化。平衡是一个相对概念,在热力学中,平衡的相对性具体指:

(1) 在同一相的内部,一部分与另一部分之间的平衡,这时各个部分的状态不随时间和空间变化(即处处完全一致);

(2) 某一相与其他相之间的平衡。

平衡过程:在变化过程中,若状态始终非常接近平衡状态,则称为平衡过程。

4.1.4 稳定

稳定这一概念与平衡紧密相关。如果某一相是非平衡的,则谈不上什么稳定,即非平衡相必不稳定。如果某一相是平衡的,则又分为稳定平衡与亚稳平衡。

稳定平衡:若某种扰动不足以破坏平衡状态,则这种平衡称为稳定平衡。下面以平衡空位浓度为例,说明稳定平衡。根据第2章中的分析,有空位体系的自由能 G 为

$$G = G_0 + nu_v - kT[N \ln N - (N - n) \ln(N - n) - n \ln n]$$

不难证明, G 对 n 的二阶导数始终大于零,即 $G - n$ 曲线总是下凹的。因此,当晶体受到某种干扰,使得空位浓度偏离平衡值时,必然使自由能增加,故干扰会被削弱,晶体回到原来的平衡状态。因此,这样的平衡是稳定的。

亚稳平衡:在平衡条件下(即状态函数一定),若某种干扰足以破坏平衡,使体系的状态发生变化,则这种平衡称为亚稳平衡。亚稳平衡的例子很多,如过冷的液体、能发生调幅分解的合金等等。

4.1.5 相平衡与化学势

前面讲过,相平衡有双重含义:一是相内部的平衡;二是不同相之间的平衡。当不涉及化学反应时,相平衡需满足的三个条件是:压力平衡(各处压力一致);温度平衡(各处温度一致);化学势平衡(每一种原子的化学势在各处一致)。当三种平衡状态都没有达到时,虽然相平衡条件要求达到平衡,但到达平衡的速度各不相同。压力平衡最容易,温度平衡次之,化学势平衡最难达到。下面重点讨论化学势平衡的含义。

化学势也称化学位。抛开化学这个定语而只看势字,它与经典力学中“势”的概念完全一致。根据力学原理,某一物体的势如果随空间坐标变化,则必然受到力的作用。例如一块砖,由于它的势随高度变化,所以这块砖会受到力(重力)的作用。用公式表述就是: $f(r) = -du(r)/dr$,其中 $f(r)$ 为物体所受的力, $u(r)$ 为势函数, r 是距离,负号表示力指向势函数下降的方向。

仿照力学概念,在热力学体系中,也对每一种原子定义了一个势,即化学势。如果某种原子的化学势随空间坐标变化,这种原子就会受到力的作用,从而产生运动。需要说明的是,这里的运动指大量原子的宏观运动,而不是单个原子的随机运动。如果各处化学势相同,这种原子不受力的作用,因此平衡。下面的问题是如何定义化学势。

大量原子的宏观运动是一种过程,与等温等压过程相关的能量函数是自由能。由于要分析的是多原子体系中某一种原子的受力情况,因此这种原子的化学势一定与属于这种原子的自由能有关。按着这样的理解,可以直接给出化学势的定义。以A-B二元合金中的A原子为例,其化学势 μ_A 为

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{T, p, n_B} \quad (4-1)$$

式(4-1)中的偏导数表示由于A原子数量 n_A 的变化而引起的自由能变化。化学势的单位是: J/atom, 因此 μ_A 表示每个A原子所具有的平均自由能。下标的确切含义是温度、压力及成分一定。由于化学势是状态函数, 只有状态一定(即温度、压力及成分一定), 某种原子的化学势才能确定。如果温度、压力及成分中的任意一个发生了变化, A原子所处的状态随之改变, 每个A原子所具有的平均自由能(即 μ_A) 也会改变。这种概念理解起来并不难。例如, 上面提到的砖, 它在地球上的势与在月球上的势是不同的。因此, 它在地球上的受力与在月球上的受力不同。概括起来就是, 由于所处的环境发生了变化, 同一物体的势也会变化。

4.2 一元相图

相图: 反映状态与相之间关系的图形称为相图。若状态一定(即温度、压力、平均成分一定), 则可以通过相图确定相的种类、个数及每一相的成分。

相图的确定要通过实验, 因此一般给出的相图是实验的结果。为了加深对这种实验结果的理解, 可以另辟蹊径, 用计算的方法构造相图。虽然算法往往不很准确, 但它能给出许多普遍规律, 因此日益受到重视。

对一元系(即纯物质), 自由能 G 可表示为 $G = G(T, p)$ 。根据热力学公式:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad (4-2)$$

因此在压力 p 一定的条件下, $G-T$ 曲线斜率的负值就是熵。由于熵总是正的, 所以 $G-T$ 曲线随温度的增加逐渐降低。又因为温度越高熵越大, 所以 $G-T$ 曲线随温度的增加越降越快(图4-1)。对不同的相, 即使温度一致, 熵也不同。例如, 液体的熵 S_L 总是大于同一温度下固体的熵 S_s (下标 L、s 分别表示液态和固态)。因此, G_L-T 曲线斜率的绝对值总是大于同一温度下 G_s-T 曲线斜率的绝对值(图4-1)。两条曲线交点对应的温度就是熔点 T_m 。显然, 当 $T > T_m$ 时, 液相自由能较低, 所以液相稳定; 当 $T < T_m$ 时, 固相自由能较低, 所以固相稳定。

一般说来, 压力对自由能是会产生影响的。但对液体或固体, 当压力在 1atm (1atm = 101.325 kPa) 附近变化时, 它对自由能的影响很小, 故可以忽略。因此, 液体或固体的自由能只取决于温度, 即 G_L-T 或 G_s-T 曲线是唯一的, 它们都不受压力影响。这样, 熔点 T_m 在任何压力都是不变的, 即在 $p-T$ 图上, 有一条垂直于横坐标 T 的直线(图

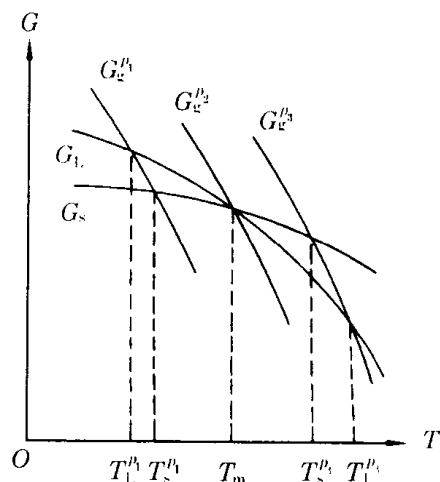


图4-1 纯物质的自由能-温度曲线

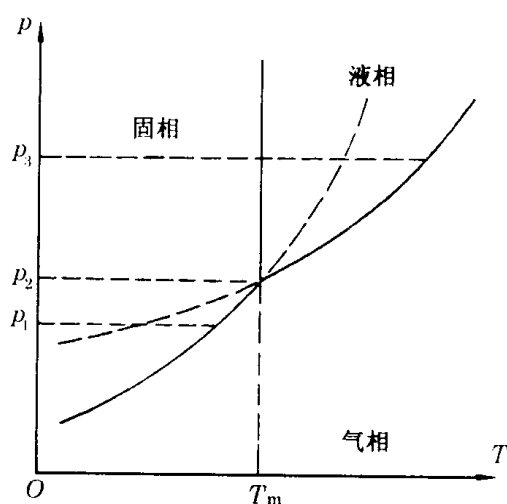


图4-2 一元相图

4 - 2)。

对于气体,压力的影响不可忽略,即使温度不变,压力变化也会影响自由能。表示成公式就是: $G_g = G_g(T, p)$, 其中下标 g 表示气体。因此,在 $G - T$ 坐标系中(图 4 - 1), $G_g - T$ 曲线是一组而不是一根,不同的 $G_g - T$ 曲线对应不同的压力。由于气体熵总是大于同一温度下的液体熵或固体熵,所以 $G_g - T$ 曲线斜率的绝对值更大。下面分析温度一定时,气体自由能 G_g 随压力 p 的变化规律。根据热力学公式:

$$\left(\frac{\partial G_g}{\partial p}\right)_T = V_g \quad (4 - 3)$$

式中, V_g 表示气体体积。由于 V_g 总是大于零的,所以在温度一定时, p 越高, G_g 越大。换言之,在 $G - T$ 坐标系中,压力越高的 $G_g - T$ 曲线位置越高。图 4 - 1 中画出了三条 $G_g - T$ 曲线,其中 $p_3 > p_2 > p_1$ 。这三条 $G_g - T$ 曲线对应三类平衡状态,具体分析如下:

(1) $G_g^{p_2} - T$ 曲线

它与 $G_L - T$ 及 $G_s - T$ 曲线有一公共交点 T_m , 因此 T_m, p_2 就是这个一元系的三相平衡点,当 $T = T_m, p = p_2$ 时,固、液、气三相之间平衡。

(2) $G_g^{p_3} - T$ 曲线

它与 $G_L - T$ 及 $G_s - T$ 曲线分别相交于 $T_L^{p_3}$ 与 $T_s^{p_3}$ (图 4 - 1)。显然,在 $T_L^{p_3}, p_3$ 状态下,液 - 气两相是稳定平衡的,因为在 $T_L^{p_3}$ 温度下,固体的自由能较高。同理,在 $T_s^{p_3}, p_3$ 状态下,固 - 气两相是亚稳平衡的,因为在 $T_s^{p_3}$ 下,液体的自由能更低。上述关系反映在一元相图中就是,在 p_3 下,当 $T_m < T < T_L^{p_3}$ 时,液相是稳定相,而延伸到这一区域的固 - 气平衡线是亚稳的(图 4 - 2)。

(3) $G_g^{p_1} - T$ 曲线

它与 $G_L - T$ 及 $G_s - T$ 曲线分别相交于 $T_L^{p_1}$ 与 $T_s^{p_1}$ (图 4 - 1)。不难理解,在 $T_L^{p_1}, p_1$ 状态下,液 - 气两相是亚稳平衡的;而在 $T_s^{p_1}, p_1$ 状态下,固 - 气两相是稳定平衡的。反映在一元相图中就是,在 p_1 压力下,当 $T_L^{p_1} < T < T_m$ 时,固相是稳定相,而延伸到这一区域的液 - 气平衡线是亚稳的(图 4 - 2)。

综合上述分析,并将亚稳线画成虚线,即可得到一元相图(图 4 - 2),其中三条实线将 $p - T$ 平面分为三个区域:低温高压的固相区;高温低压的气相区;高温高压的液相区。

通过上面的分析可以得到如下结论:

- (1) 相图的形状取决于自由能曲线;
- (2) 亚稳平衡线总是延伸到另一稳定平衡区。

在实际的一元相图中,由于压力对固态或液态的影响不能完全忽略,固 - 液平衡线会略微偏离垂直线,偏离程度由克拉贝龙方程决定:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_m}{T\Delta V} \quad (4 - 4)$$

式中, L_m 是熔化热, ΔV 是一摩尔物质从固体变为液体的体积变化。由于 ΔV 一般很小(约百分之几),固 - 液平衡线斜率的绝对值都较大。当熔化引起体积增加时, $\Delta V > 0$, 固 - 液平衡线的斜率大于零,即熔点随压力的增加而增加;当熔化引起体积减小时(例如水), $\Delta V < 0$, 固 - 液平衡线的斜率小于零。

事实上,式(4-4)对固-气平衡和液-气平衡也是成立的,只不过熔化热要分别改为升华热和蒸发热。由于升华或蒸发都是由凝聚态转变到气态,所以这两个过程的体积变化 ΔV 远远大于熔化过程,因此由式(4-4),固-气平衡线和液-气平衡线的斜率远远小于固-液平衡线斜率的绝对值。同时,由于这两个过程的 ΔV 之间相差不大,而升华热总是大于蒸发热的,所以固-气平衡线的斜率总是大于液-气平衡线(图4-2)。

4.3 二元相图

4.3.1 二元相图的热力学分析

从一元相图的热力学分析不难发现,自由能关系决定了相图的形状。因此,如果能建立二元系的自由能关系,二元相图就能随之确定。但是,二元系自由能的影响因素更为复杂,除温度、压力外,成分也会影响自由能。由于我们所关心的主要是凝聚态(即固态或液态),因此在分析二元系自由能时,不考虑压力的作用。这样,对由 n_A 个A原子和 n_B 个B原子组成的二元系,自由能可表示为

$$G_1 = G_1(T, n_A, n_B) \quad (4-5)$$

即使忽略了压力的影响,自由能函数仍很复杂。由于 G_1 随温度变化的定性规律已知:

$$\left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_{n_A, n_B} = -S \quad (4-6)$$

即成分一定时自由能随温度的增加而降低。因此,需重点分析的是在某一温度下,自由能随成分的变化规律,即确定 $G_1 = G_1(n_A, n_B)$ 的具体函数关系。此时函数 $G_1 = G_1(n_A, n_B)$ 中虽然仍包含温度 T ,但我们把 T 看成是一个可变参数,而不是一个变量。

1. 规则溶液模型

成分对自由能的影响非常复杂,能适用于各种情况的 $G_1 = G_1(n_A, n_B)$ 函数关系面前还无法找到。为此,人们提出了许多模型以简化研究对象。下面的分析就是在规则溶液模型下进行的,这一模型的要点是:

- (1) A、B原子结构相同,配位数均为 Z ;
- (2) A、B原子半径相同(即无弹性应变);
- (3) 用最近邻假设处理A、B原子的作用,并忽略 e_{AB} 、 e_{AA} 、 e_{BB} 随温度和成分的变化。

需要指出的是,规则溶液模型不但可以应用于液体,也可以应用于固溶体。

2. $G_1(n_A, n_B)$ 函数的确定

A-B固溶体可看成由是 n_A 个纯A原子和 n_B 个纯B原子混合而成。由于某一温度下纯A与纯B的自由能 G_A 与 G_B 是已知的(它们的单位是:J/atom),A-B固溶体的自由能 G_1 为

$$G_1 = n_A G_A + n_B G_B + \Delta G_m = n_A G_A + n_B G_B + \Delta U_m - T \Delta S_m \quad (4-7)$$

ΔG_m 、 ΔU_m 、 ΔS_m 表示在纯A、纯B混合成固溶体的过程中,自由能、内能、熵的变化。显然, G_1 的单位是焦耳。纯A意味着每个A原子周围有 Z 个最近邻的A原子,纯B意味着每个B原子周围有 Z 个最近邻的B原子。形成A-B固溶体后,A、B原子的微观状态均发生了变化。例如,固溶体中每个A原子周围有 Zx_A 个A原子和 Zx_B 个B原子; x_A 、 x_B 分别为A、B原子的摩尔分

数,即 $x_A = n_A/(n_A + n_B)$, $x_B = n_B/(n_A + n_B)$, $x_A + x_B = 1$ 。

由于微观状态的变化,原子间的结合能和组态熵都会变化,因此 ΔU_m 与 ΔS_m 一般不为零。下面分别计算 ΔU_m 与 ΔS_m 。

1) ΔU_m

n_A 个纯 A 原子的结合能为 $n_A Ze_{AA}/2$; n_B 个纯 B 原子的结合能为 $n_B Ze_{BB}/2$ 。因此混合前的总结合能为: $(n_A Ze_{AA} + n_B Ze_{BB})/2$ 。混合成固溶体后,原子间的结合方式有三种: A-A、B-B、A-B。在固溶体中随机地选取一个 B 原子,它周围最近邻的 A 原子数为 Zx_A 。因此,固溶体中 A-B 键总数为 $n_B Zx_A$,总的 A-B 结合能为 $n_B Zx_A e_{AB}$ 。不难理解,固溶体中某个 B 原子周围的 B 原子数为 Zx_B ,总的 B-B 结合能为 $n_B Zx_B e_{BB}/2$,除 2 是因为进行了重复计算。同理,总的 A-A 结合能为 $n_A Zx_A e_{AA}/2$ 。因此,固溶体的总结合能为: $n_B Zx_A e_{AB} + (n_A Zx_A e_{AA})/2 + (n_B Zx_B e_{BB})/2$ 。所以:

$$\begin{aligned}\Delta U_m &= \left(n_B Zx_A e_{AB} + \frac{n_A Zx_A e_{AA}}{2} + \frac{n_B Zx_B e_{BB}}{2} \right) - \frac{n_A Ze_{AA} + n_B Ze_{BB}}{2} \\ &= \frac{n_A n_B}{n_A + n_B} Z\Omega\end{aligned}\quad (4-8)$$

式中, $\Omega = e_{AB} - (e_{AA} + e_{BB})/2$ 。

2) ΔS_m

纯 A 或纯 B 的组态熵均为零。当形成固溶体时, n_A 个 A 原子与 n_B 个 B 原子能排列出许许多多花样,所以组态熵(也称混合熵)很大。混合熵的求法可参考平衡空位浓度的推导过程(只需将 $n_A + n_B$ 视为其中的 N 即可)。因此

$$\Delta S_m = -k \left(n_A \ln \frac{n_A}{n_A + n_B} + n_B \ln \frac{n_B}{n_A + n_B} \right) \quad (4-9)$$

式中, k 为玻尔兹曼常数。这样,固溶体的自由能函数为

$$\begin{aligned}G_1 &= G_1(n_A, n_B) \\ &= n_A G_A + n_B G_B + \frac{n_A n_B}{n_A + n_B} Z\Omega + Tk \left(n_A \ln \frac{n_A}{n_A + n_B} + n_B \ln \frac{n_B}{n_A + n_B} \right)\end{aligned}\quad (4-10)$$

3. $G_1(n_A, n_B)$ 函数的分析

1) 化学势

由化学势定义:

$$\mu_A = \left(\frac{\partial G_1}{\partial n_A} \right)_{T, n_B} = G_A + \frac{n_B^2}{(n_A + n_B)^2} Z\Omega + kT \ln \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad (4-11)$$

若混合前后内能不变(即 $\Omega = 0$),则

$$G_A - \mu_A = -kT \ln \frac{n_A}{n_A + n_B} > 0 \quad (4-12)$$

式(4-12)说明,在内能不变的条件下,纯 A 原子的化学势总是高于混合后 A 原子的化学势。这一结论对 B 原子同样成立。因此,若内能不变,由纯 A、纯 B 形成单相固溶体是自发过程。

2) 自由能 - 成分曲线

为了方便起见,定义一个新的自由能函数 $G = G_1/(n_A + n_B)$, 因此

$$G = (1-x)G_A + xG_B + x(1-x)Z\Omega + kT[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x] \quad (4-13)$$

式中 $x = x_B$, G 的单位是 J/atom, 它表示固溶体中每个原子(无论 A 还是 B) 具有的平均自由能。通常所说的自由能-成分曲线就是指 $G-x$ 曲线。

当 $G-x$ 曲线的图形确定后,任一成分的化学势都可以用如下的切线法方便地求得(图 4-3)。图 4-3 表示,对成分为 x 的固溶体, A 原子化学势等于切线与左纵轴交点的高度; B 原子化学势等于切线与右纵轴交点的高度。

下面对切线法进行证明。以 A 原子的化学势为例,证明切线法相当于证明下式:

$$\mu_A = G - \frac{dG}{dx}x \quad (4-14)$$

式中, G 是 x 对应的固溶体自由能数值, dG/dx 是 x 处 $G-x$ 曲线的斜率。由 A 原子化学势的定义(见式 4-11):

$$\mu_A = G_A + x^2 Z\Omega + kT\ln(1-x)$$

另一方面,根据 $G-x$ 函数关系:

$$\frac{dG}{dx} = -G_A + G_B + (1-2x)Z\Omega + kT[\ln x - \ln(1-x)] \quad (4-15)$$

因此:

$$G - \frac{dG}{dx}x = G_A + x^2 Z\Omega + kT\ln(1-x) = \mu_A \quad (4-16)$$

不要以为只有一条 $G-x$ 曲线,即只有固溶体的 $G-x$ 曲线。事实上,有一种相就有其相应的 $G-x$ 曲线。例如,二元匀晶系有液相 L 和固溶体相 s,因此就有相应的 G^L-x 曲线和 G^s-x 。如果也按规则溶液模型处理液相和固溶体,则 G^L 与 G^s 的表达式分别为

$$G^L = (1-x)G_A^L + xG_B^L + x(1-x)Z\Omega^L + kT[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x]$$

$$G^s = (1-x)G_A^s + xG_B^s + x(1-x)Z\Omega^s + kT[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x]$$

其中 G_A^L, G_A^s 分别是 T 温度下 A 原子处于液相、固相时的自由能; G_B^L, G_B^s 分别是 T 温度下 B 原子处于液相、固相时的自由能; Ω^L, Ω^s 分别是液相、固相的相互作用参数。根据一元相图,当 $T < T_m^A$ 时, $G_A^L > G_A^s$; 当 $T < T_m^B$ 时, $G_B^L > G_B^s$ 。同时, Ω^L 与 Ω^s 一般具有相同的正负号,且 Ω^L 越大, Ω^s 越大。

需要特别指出的是,如果某一相的成分始终不变(如 Fe-C 合金中的 Fe_3C 相),则该相的自由能就不是成分的函数,此时自由能-成分曲线退化为自由能点,即在 $G-x$ 平面中,每一个温度下只有与该相成分对应的一个自由能点(而不是一条曲线)。

3) 自由能-成分曲线的影响因素

根据热力学理论, $G-x$ 曲线的形状对相的存在与稳定性至关重要,因此需要分析各种因素对 $G-x$ 曲线的形状的影响。为此可将式(4-13)中各项可进一步定义为:

$$\begin{aligned} G &= [(1-x)G_A + xG_B] + [x(1-x)Z\Omega] + kT[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x] \\ &= G^0 + \Delta U - T\Delta S \end{aligned} \quad (4-17)$$

下面分析式(4-17)中新定义的各项的特点,其中每一项的单位都是 J/atom。

$$(1) G^0 = (1-x)G_A + xG_B$$

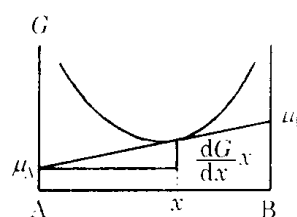


图 4-3 化学势的切线求法

温度一定时 G^0 中的 G_A 、 G_B 都是常数, 它们的数值取决于纯 A、纯 B 的一元相图。因此 $G^0 = (1-x)G_A + xG_B$ 代表一条直线(图 4-4a、b、c), 它表示成分为 x 时, 纯 A、纯 B 机械混合的自由能。由于机械混合不是原子尺度的混合过程, 所以自由能可线性叠加。

$$(2) \Delta U = x(1-x)Z\Omega$$

该项的正负取决于 Ω 。当 $\Omega < 0$ 时, 它取负值(图 4-4a), 且呈下凹的抛物线形状, 最低点在 $x = 0.5$ 处。图 4-4b 对应的是 $\Omega = 0$ 的情况。当 $\Omega > 0$ 时, 它取正值(图 4-4c), 且呈上凸的抛物线形状, 最高点在 $x = 0.5$ 处。

$$(3) -T\Delta S = kT[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x]$$

从表达式 $kT[(1-x)\ln(1-x) + x\ln x]$ 不难看出, 这一项总是负的(且呈下凹的形状): 这是因为 $1-x$ 与 x 都在 $0 \sim 1$ 之间, 它们的对数都小于零。当 $x = 0.5$ 时, 这一项的绝对值最大。

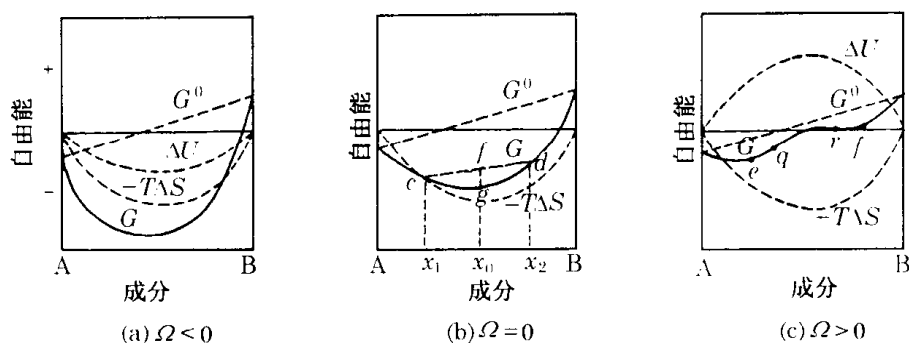


图 4-4 固溶体的自由能 - 成分曲线

分析了每一项的特点后, 就可以讨论它们的综合影响, 即 $G-x$ 曲线的具体形状。从图 4-4a 看出, 实线 G 由三条虚线叠加而成(见式 4-17)。由于 G^0 是直线, 且 ΔU 与 $-T\Delta S$ 都是下凹曲线, 所以 $G-x$ 曲线(实线)也是下凹的。图 4-4b 的情况与图 4-4a 类似, $G-x$ 曲线也是下凹的。但是, 图 4-4c 中出现了 $G-x$ 曲线上凸的新情况, 这是由于 ΔU 本身上凸所致。

应该指出, 不要以为一旦 $\Omega > 0$ (即 ΔU 上凸), 则 $G-x$ 曲线一定上凸。事实上, 即使 $\Omega > 0$, 也不能保证 $G-x$ 曲线一定上凸, 这是因为 $G-x$ 曲线还受 $-T\Delta S$ 项的影响。当温度比较高时, $-T\Delta S$ 项的作用很大, 完全能够抵消 ΔU 上凸带来的影响, 因为 ΔU 本身是不随温度变化的。所以, 为了确保 $G-x$ 曲线上凸, 一方面要求 $\Omega \gg 0$, 另一方面要求温度较低, 两者缺一不可。除此之外, $G-x$ 曲线上凸区的宽度和高度会随着温度下降(或 Ω 的增加)而增加。

4) $G-x$ 曲线的凸凹与固溶体的稳定性

(1) $G-x$ 曲线下凹

$\Omega \leq 0$ 时 $G-x$ 曲线下凹(图 4-4a、b), 此时固溶体以单相形式存在最为稳定。例如, 图 4-4b 中有一成分为 x_0 的固溶体, 假定它分解为成分为 x_1 和 x_2 的两个固溶体。分解后, 合金的状态为这两种固溶体的机械混合, 因此自由能落在直线 cd 上。由杠杆定律, 分解后合金的自由能为 cd 上的 f 点。显然, 分解后的自由能高于分解前的自由能(g 点)。因此, 处在下凹 $G-x$ 曲线上的固溶体是稳定的。

(2) $G-x$ 曲线上凸

若 $G-x$ 曲线上凸(图 4-4c), 仿照上面的分析可知, 在上凸的成分范围内, 单相固溶体会自动分解, 最终以两个固溶体机械混合的方式存在, 这种分解过程伴随着自由能的降低。因此, 处在 $G-x$ 曲线上凸成分范围的固溶体是不稳定的。

4.3.2 典型的二元相图

1. 匀晶相图

Ni-Cu 之间能形成典型的匀晶相图(图 4-5a)。这类相图的特点是组元在液态与固态均能无限互溶。在图 4-5a 中, 上下两条曲线分别为液相线与固相线, 两条线中间的区域为固-液两相平衡区。液相线是合金冷却时刚开始出现固相的温度, 固相线是合金冷却时液相刚消失的温度。

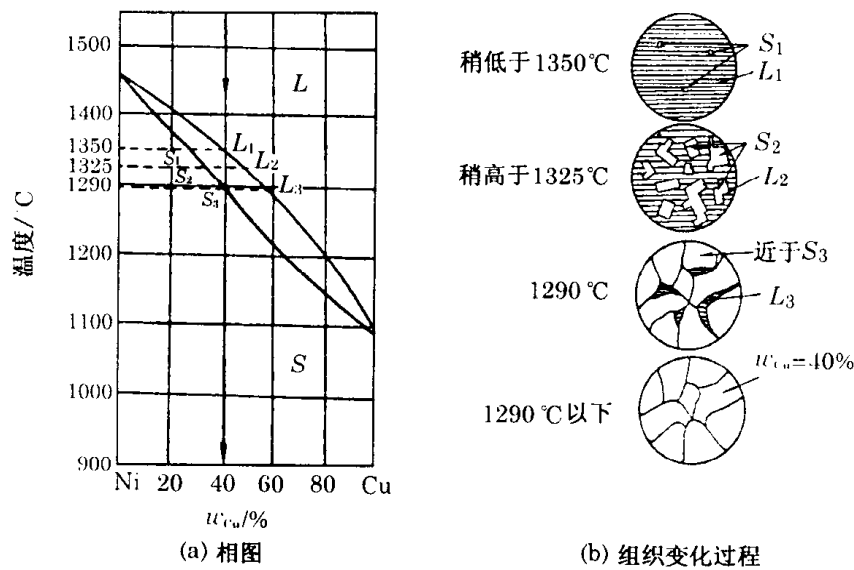


图 4-5 Ni-Cu 匀晶相图

在这类相图中, 无论液相还是固溶体的 $G-x$ 曲线始终下凹。由 $G-x$ 曲线构造二元匀晶相图的过程见图 4-6(因为忽略了压力的影响, G 等价于 F , 所以下面用 $F-x$ 表示自由能-成分曲线)。

当 $T > T_B$ 时(图 4-6a), 固溶体的 F^s-x 曲线始终高于液相的 F^L-x 曲线, 所以液相为稳定相。反映在相图(图 4-6f) 上就是, 当 $T > T_B$ 时, 任一成分的合金均处于液相区。

当 $T = T_B$ 时(图 4-6b), 除纯 B 外, F^s-x 曲线始终高于液相的 F^L-x 曲线。反映在相图上就是, 当 $T = T_B$ 时, 除纯 B 处于固-液平衡, 其他成分的合金均处于液相区。

当 $T_A < T_1 < T_B$ 时(图 4-6c), 从纯 A 到成分 a , 液相的自由能最低, 故液体稳定; 从成分 b 到纯 B, 固溶体的自由能最低, 所以固溶体是稳定的。当成分落到 a 、 b 之间时, 需做进一步分析。

根据热力学原理, 成分为 x (图 4-6c) 的合金在一定温度下以何种方式存在, 取决于体系的自由能。若构成单相液体时自由能最低, 则以单相液体形式存在; 若构成单相固溶体时自由能最低, 则以单相固溶体形式存在; 若呈两相机械混合时自由能最低, 则以两相机械混合形式存在。也就是说, 在保持体系成分的前提下, 可以任意假设体系的具体存在方式, 然后比较各

种不同方式的自由能,其中自由能最低者就是能够稳定存在的方式。

如果呈两相机械混合,对这两个相有以下要求:

(1) 这两个相必须相互平衡,即

$$\mu_A^L = \mu_A^S \quad \mu_B^L = \mu_B^S$$

根据化学势的切线作图法,两相平衡相当于做 F^S 与 F^L 的公切线(图 4-6c),两个公切点 a 、 b 分别对应 T_1 温度下相互平衡的液相成分和固溶体成分。

(2) 液体与固溶体的数量应满足质量守恒规则。这一要求实际上就是杠杆定律,因此液体的相对量为 $(b-x)/(b-a)$; 固溶体的相对量为 $(x-a)/(b-a)$, 成分越靠近 a 点,液体的相对量越大。由于机械混合物的自由能可以线性叠加,所以 x 成分的体系若呈现两相机械混合,其自由能为

$$F_a \frac{b-x}{b-a} + F_b \frac{x-a}{b-a} \quad (4-18)$$

式中, F_a 是 a 点的自由能, F_b 是 b 点的自由能。式(4-18)反映的正是 o 点的高度。显然, o 点的自由能比同成分的单相液体(或单相固溶体)的自由能都低,因此, x 成分的合金以液体与固溶体机械混合的形式存在。

上述分析反映在相图(图 4-6f)上就是当 $T_A < T_1 < T_B$ 时, a 、 b 之间为两相区。

T_2 温度的分析与 T_1 类似(图 4-6d); T_A 温度的分析与 T_B 类似(图 4-6e)。

综合以上各种情况,可以得到完整的匀晶相图(图 4-6f)。

下面分析匀晶相图中的平衡凝固过程(非平衡凝固过程的分析见第 6 章)。根据前面介绍的热力学基本概念,平衡凝固过程中的状态始终非常接近平衡状态。具体地说就是,在平衡凝固过程的各个温度下,不但每一相内部平衡(即成分均匀),而且不同相之间平衡。

以 w_{Cu} 为 40% 的 Ni-Cu 合金为例(图 4-5a),当它从高温冷却时,首先呈单相液体。冷却到 1350℃(该合金的液相点)以下时,开始出现固相,即进入固-液两相区。由于是平衡凝固,在两相区内可以用杠杆定律计算每一相的相对量。在两相区内冷却时,液相成分依次为 $L_1 \rightarrow L_2 \rightarrow L_3$, 固相成分依次为 $S_1 \rightarrow S_2 \rightarrow S_3$ 。冷却到 1290℃(该合金的固相点)以下时,合金进入单相固溶体区。 w_{Cu} 为 40% 的 Ni-Cu 合金平衡凝固的组织变化见图 4-5b。

2. 共晶相图

Pb-Sn 之间能形成典型的共晶相图(图 4-7)。这类相图的特点是组元在液态无限互溶,而在固态只能有限互溶(有时不溶)。例如,Sn 在 α 相(即以 Pb 为基的固溶体)中的最大溶解度

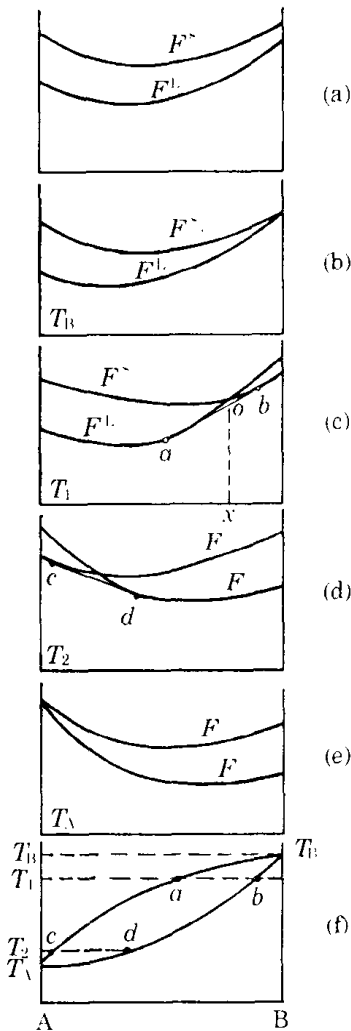


图 4-6 $F-x$ 曲线与匀晶相图

为 19% (质量), Pb 在 β 相 (即以 Sn 为基的固溶体) 中的最大溶解度为 2.5% (质量)。从结构上看, Pb 属于面心立方 fcc 结构, 而 Sn 属于四方系的 A5 结构。从原子直径看, $d_{\text{Pb}} = 0.349\text{nm}$, $d_{\text{Sn}} = 0.316\text{nm}$ 。由于结构不同且原子直径相差较大, 所以 Pb、Sn 不能形成无限固溶体。

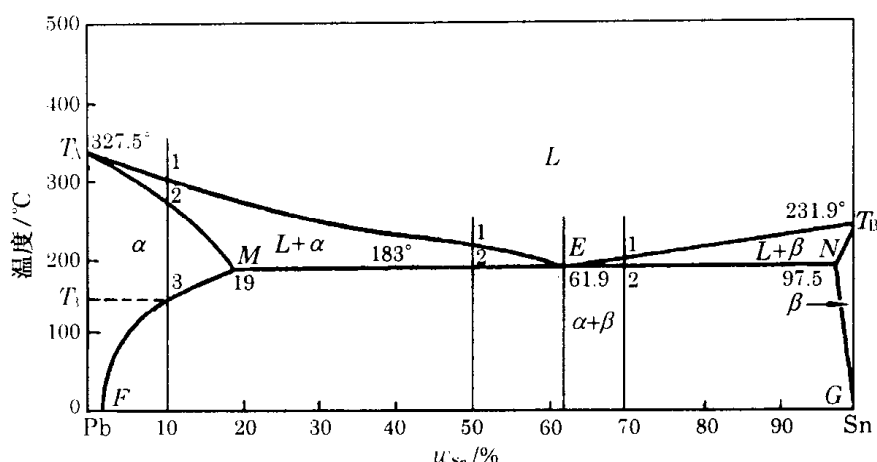


图 4-7 Pb-Sn 共晶相图

在图 4-7 中, $T_A E$ 和 $T_B E$ 为液相线, $T_A M E N T_B$ 为固相线。MF 与 NG 分别为 α 固溶体 (即 α 相) 与 β 固溶体 (即 β 相) 的溶解度曲线, 简称固溶线。下面以 MF 为例说明溶解度曲线的意义。当温度为 T_3 时, 具有面心立方结构的纯 Pb 能稳定存在。在此温度下向纯 Pb 中加 Sn, 由于 Pb-Sn 之间只能形成置换固溶体, 所以 Sn 逐步置换面心立方形式排列的 Pb。从组态熵的角度分析, 置换过程必然使组态熵增加。但从内能的角度分析, 由于这两种原子差别较大 (如原子直径等), 因此置换过程会引起内能增加。因此, 在 T_3 温度下, 当 Sn 的质量分数小于 10% 时, 由于熵的作用占主导地位, α 固溶体能稳定存在; 当 Sn 的质量分数大于 10% 时, 由于内能的作用占主导地位, α 固溶体不再稳定, 它的一部分开始分解, 形成具有 A5 结构的 β 固溶体。由此看来, 10% 是 T_3 温度下 Sn 在面心立方结构 Pb 中的最大质量分数, 即饱和量。所以, MF 称为 α 固溶体的溶解度曲线。

图 4-7 中有三个单相区: L 相、 α 相、 β 相; 三个两相区: $L + \alpha$, $L + \beta$, $\alpha + \beta$ 。水平线 MEN (183°C) 为三相 ($L + \alpha + \beta$) 共存线。E 成分的液相 L_E 冷却到 183°C 时, 会发生如下共晶反应:



式中, α_M 与 β_N 分别表示具有 M 成分的 α 相与 N 成分的 β 相。

由自由能-成分曲线构造共晶相图的过程见图 4-8。对共晶系, 固态不能完全互溶意味着固溶体 $F^s(x)$ 函数中的 $\Omega > 0$ 。因此固溶体 $F^s - x$ 曲线的形状与图 4-4c 类似, 且温度越低, $\Omega > 0$ 的作用越强 (即 ΔU 项的作用相对越大), $F^s - x$ 曲线上凸的部分越宽越高。

当 $T = T_1$ 时 (图 4-8a), 自由能-成分曲线的分析与图 4-6a 类似。需要说明的是, 由于温度较高, $\Omega > 0$ 的作用不明显, 所以在 T_1 温度下, $F^s - x$ 曲线始终下凹。

当 $T = T_2$ 时 (图 4-8b), 在 F^L 与 F^s 的公切线 ab 内, 固-液两相共存。反映在相图 (图

4-8e) 上就是, 在 T_2 温度下, a 成分的 L 相与 b 成分的 β 相相互平衡。

当 $T = T_3$ 时(图 4-8c), c 、 d 、 e 三点公切。因此, c 成分的 α 相与 d 成分的 L 相及 e 成分的 β 相同时平衡。所以, T_3 就是共晶温度(图 4-8e)。

当 $T = T_4$ 时(图 4-8d), 在 F^s 本身的公切线 fg 内, 两个成分不同的固溶体共存。反映在相图上就是, 在 T_4 温度下, f 成分的 α 相与 g 成分的 β 相相互平衡(图 4-8e)。

下面以 Pb-Sn 合金为例, 说明共晶相图中的平衡凝固过程。

(1) 亚共晶合金的平衡凝固

在 Pb-Sn 相图中, $w_{\text{Sn}} < 61.9\%$ 的合金称为亚共晶合金。亚共晶合金的凝固又分为两种情况:

a) $w_{\text{Sn}} < 19\%$

以 w_{Sn} 为 10% 的合金为例(图 4-7), 从 1 点到 2 点的平衡凝固分析与匀晶相图一致; 从 2 点到 3 点为 α 单相区; 在 3 点以下, 由于 Sn 在 α 相中的含量超过了饱和浓度, 因此从 α 相中析出 β 相, 这种 β 相称为二次 β 相(记为 β_{II}), 以区别于从液相中直接析出的初生 β 相。该合金平衡凝固过程的组织变化过程如图 4-9a 所示。

b) w_{Sn} 为 19% ~ 61.9%

以 w_{Sn} 为 50% 的合金为例(图 4-7), 从 1 点到 2 点的平衡凝固分析与匀晶相图一致; 2 点所对应的温度就是共晶温度。在此温度下, 尚未转变为固相的液体的成分达到 E 点, 因此发生共晶反应, 使液相完全消失; 在 2 点以下, 先析出的 α 相(即在 1 ~ 2 之间形成的 α 相)中析出 β_{II} 。该合金平衡凝固过程的组织变化如图 4-9b 所示。

对平衡凝固过程, 只要知道成分和温度, 就可以用杠杆定律计算各相的相对量。例如, w_{Sn} 为 50% 的合金刚冷却到 183℃ 时, 先析出的 α 相的相对量为

$$\alpha = \frac{61.9 - 50}{61.9 - 19} \times 100\% = 27.7\%$$

因此, 液相占 72.3%。由于这部分液相全部转变为共晶组织, 所以共晶组织的相对量也是 72.3%。

(2) 共晶合金的平衡凝固

在 Pb-Sn 相图中, w_{Sn} 为 61.9% 的合金称为共晶合金。共晶合金的平衡凝固过程比较简单, 当冷却到 183℃ 时, 从液相中直接析出两个固相(即发生共晶反应)。共晶合金平衡凝固过程的组织变化如图 4-9c 所示。共晶反应刚结束时, 共晶组织内两相的相对量为

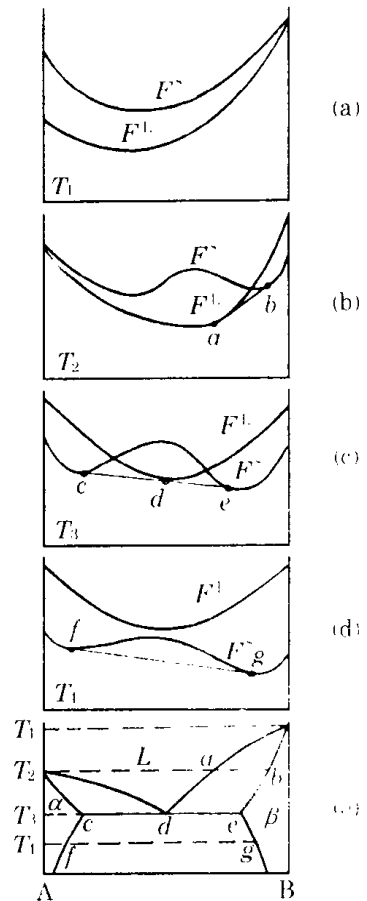


图 4-8 $F-x$ 曲线与共晶相图

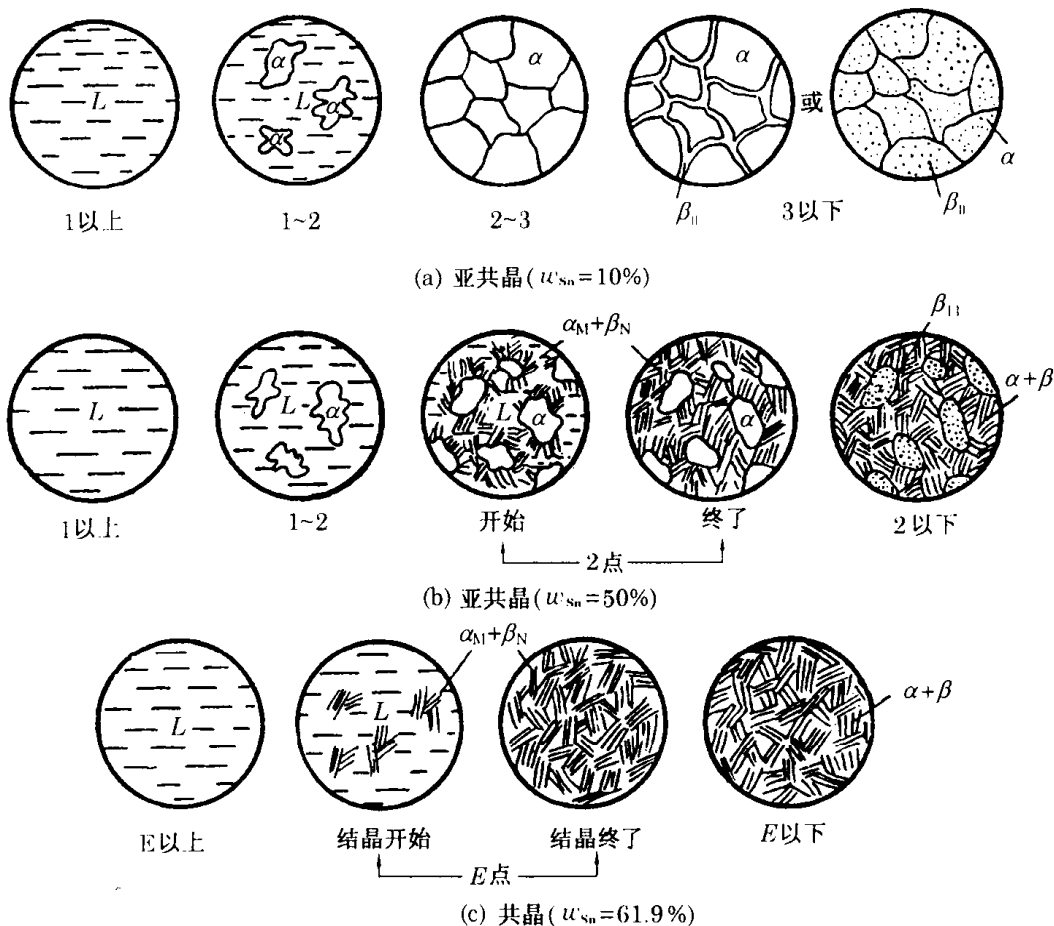


图 4-9 Pb-Sn 合金的平衡凝固过程

$$\alpha_M = \frac{97.5 - 61.9}{97.5 - 19} \times 100\% = 45.4\%$$

$$\beta_N = \frac{61.9 - 19}{97.5 - 19} \times 100\% = 54.6\%$$

在 Pb-Sn 相图中, w_{sn} 超过 61.9% 的合金称为过共晶合金。过共晶合金的平衡凝固过程与亚共晶合金类似。

3. 包晶相图

Pt-Ag 之间能形成典型的包晶相图(图 4-10)。这类相图的特点也是组元在液态无限互溶,而在固态有限互溶(有时不溶)。例如,Ag 在 α 相(以 Pt 为基的固溶体)中的最大溶解度为 10.5%,Pt 在 β 相(以 Ag 为基的固溶体)中的最大溶解度为 57.6%。

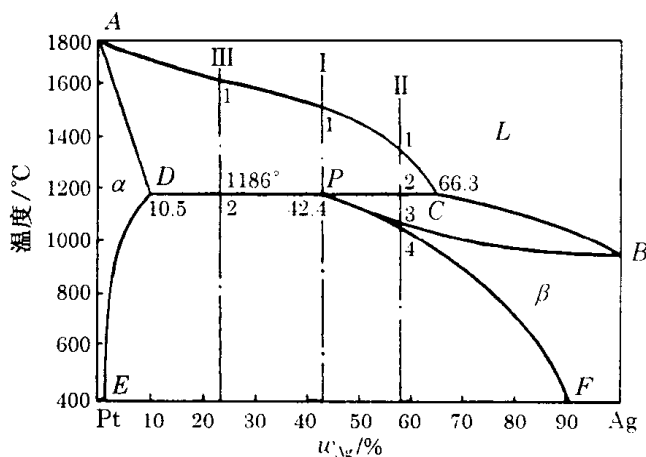


图 4-10 Pt-Ag 包晶相图

虽然 Pt-Ag 同为面心立方结构且原子直径相差不大,但它们的电负性有一定差别,所以 Pt-Ag 不能形成无限固溶体。

在图 4-10 中,ACB 为液相线,ADPB 为固相线,DE 与 PF 分别为 α 固溶体与 β 固溶体的溶解度曲线。图 4-10 中也有三个单相区(L 相、 α 相、 β 相)和三个两相区($L + \alpha$, $L + \beta$, $\alpha + \beta$)。水平线 DPC(1186℃)为三相共存线。成分在 DC 间的合金冷却到 1186℃ 时都会发生包晶反应:



由 $F-x$ 曲线构造包晶相图的过程见图 4-11,其中 T_1 、 T_2 温度下的分析与共晶相图类似。

当 $T = T_3$ 时(图 4-11c), a 、 b 、 c 三点公切。因此, a 成分的 L 相、 b 成分的 α 相与 c 成分的 β 相同同时平衡。所以, T_3 就是包晶温度(图 4-11f)。不难看出,包晶温度下两个平衡固溶体的成分均在平衡液相的同一侧。而在共晶温度下,平衡液相的成分位于两个平衡固溶体的中间。这一差别造成包晶相图与共晶相图的不同。

当温度低于 T_3 时(图 4-11d、e、f), $F-x$ 曲线的分析类似于共晶相图。

下面以 Pt-Ag 合金为例,说明包晶相图中的平衡凝固过程。

对合金 I(图 4-10),从 1 点到 P 点的凝固过程分析类似于匀晶相图。在 1186℃,先析出的 α 相与液相发生包晶反应,生成 P 成分的 β 相。继续冷却时,从 β 相中析出 α_{II} 。合金 I 平衡凝固过程的组织变化如图 4-12 所示。

合金 II 与合金 I 平衡凝固过程的差别在于,包晶反应结束后,合金内仍有一部分液相。这部分液相在继续冷却时转化为 β 相。合金 II 平衡凝固过程的组织变化如图 4-13 所示。

合金 III 与合金 I 平衡凝固过程的差别在于,包晶反应结束后,合金内仍有一部分 α 相。这部分 α 相在继续冷却时析出 β_{II} 。合金 III 平衡凝固过程的组织变化如图 4-14 所示。

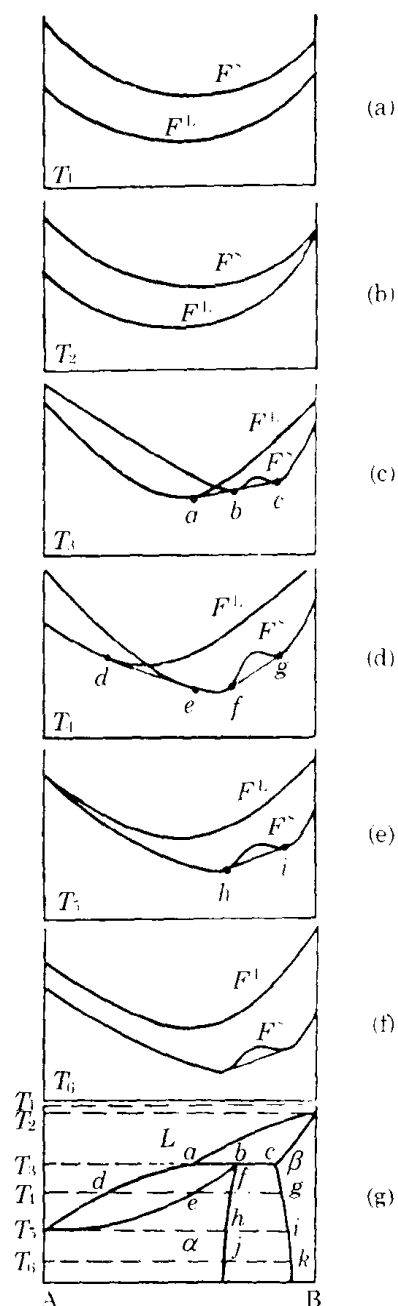


图 4-11 $F-x$ 曲线与包晶相图

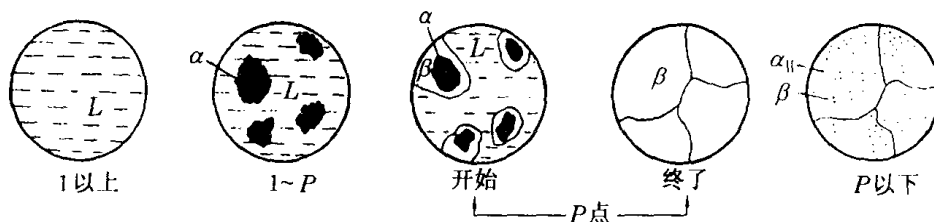


图 4-12 合金 I 的平衡凝固过程

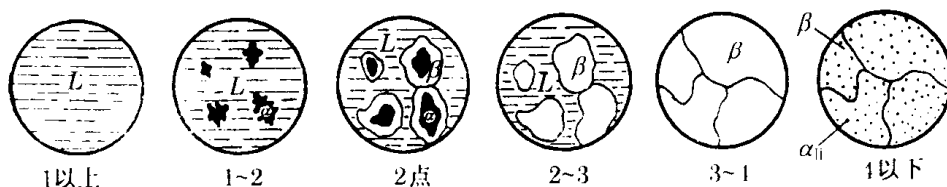


图 4-13 合金 II 的平衡凝固过程

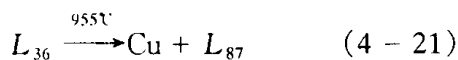


图 4-14 合金 III 的平衡凝固过程

4. 偏晶相图

Cu - Pb 之间能形成典型的偏晶相图 (图 4-15)。这类相图的特点是组元在液态有限互溶,而在固态溶解度较低(甚至完全不溶)。以 Cu - Pb 偏晶相图为例,在任何温度下,固态 Cu 中只要溶入 Pb 原子,面心立方结构的 Cu 就会失稳。产生这种现象的原因是 $\Omega \gg 0$, 因此自由能函数 G 中的内能项 ΔU 的作用极大(见式 4-17),使 Cu - Pb 不能形成单相固溶体。

在图 4-15 中,955℃ 发生的是偏晶反应:



式(4-21)表示,在 955℃, w_{Pb} 为 36wt% 的液相分解为纯 Cu 和另一液相 (w_{Pb} 为 87wt%)。偏晶相图的两相区如图 4-15 所示。在高温下,会出现两种液相相互平衡的区域(即 $L_1 + L_2$),其中含 Cu 较多的 L_1 会上浮 (Cu 的密度小于 Pb),而含 Pb 较多 L_2 的会下沉, L_1 与 L_2 两相之间有相界面。

由 $F-x$ 曲线也可以构造带偏晶反应的相图。需要说明的是:① 由于 $\Omega \gg 0$, 因此即使在高温的液相中,内能项的作用仍很大,使得高温下的 F^L-x 曲线也有上凸现象,从而造成单相液体分解为两个成分不同的液相 $L_1 + L_2$ (图 4-15);② 由于 Cu 与 Pb 在固态完全不溶,所以在固态的每一个温度下, Cu 与 Pb 只有自由能点,而没有自由能曲线。

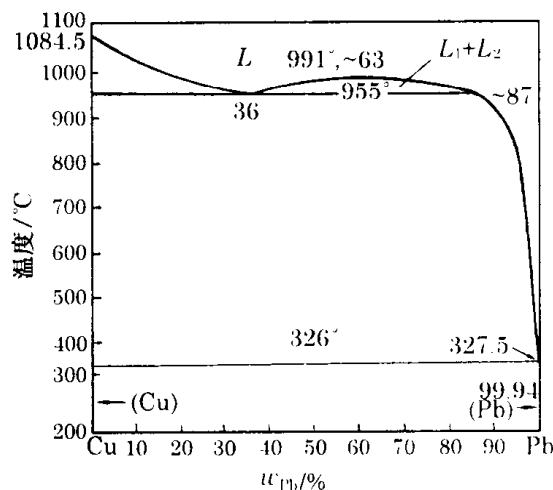


图 4-15 Cu - Pb 偏晶相图

4.3.3 几个重要的二元相图

1. 铁碳相图

1) 铁碳相图特点

铁碳相图是最重要的二元相图之一,在研究碳钢、铸铁等工程材料时,都离不开铁碳相图。在通常条件下,铁碳相图指 Fe - Fe₃C 相图(见图 4-16 中实线),其中的液相线为 ABCD,固相

线为 AHJECF。Fe - Fe₃C 相图中的单相有：

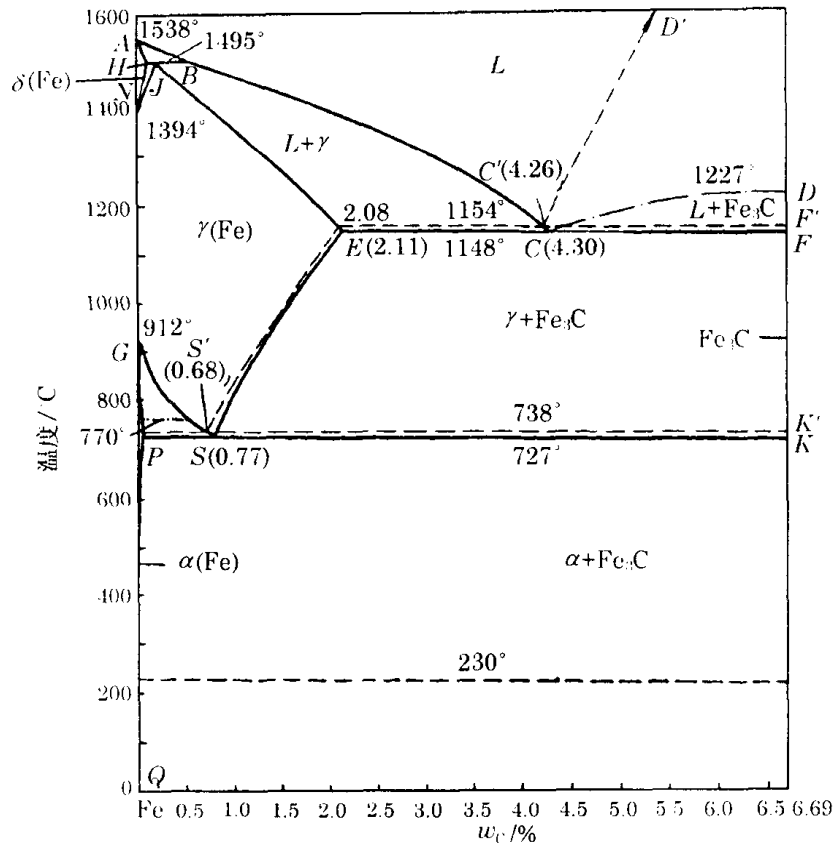


图 4 - 16 铁碳相图

- (1) L: 液相；
- (2) Fe₃C: 渗碳体, 它属于正交系, 其碳的质量分数为 6.69%；
- (3) γ: 奥氏体, 它是碳溶于面心立方铁中的固溶体, 其碳的质量分数最大为 2.11%；
- (4) α: 铁素体, 它是碳溶于体心立方铁中的固溶体, 其碳的质量分数最大为 0.0218%；
- (5) δ: 它是碳溶于高温体心立方铁中的固溶体, 其碳的质量分数最大为 0.09%。

Fe - Fe₃C 相图恒温反应有：

- (1) 共晶反应



共晶反应的产物是奥氏体与渗碳体的机械混合物, 称为莱氏体或莱氏体组织 (记为 L_d)；

- (2) 包晶反应



式中, H, J, B 各点 w_c 分别为 0.09%、0.17%、0.53%。

- (3) 共析反应



共析反应的产物是铁素体与渗碳体的机械混合物, 称为珠光体或珠光体组织 (记为 P)。

此外, Fe - Fe₃C 相图中还有两条比较重要的固态转变线：

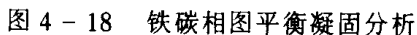
- (1) GS 线, 它是奥氏体从高温冷却时, 奥氏体中刚刚析出铁素体的温度曲线。

需要指出的是, Fe_3C 本身是一个亚稳相, 在一定条件下会分解为固溶体铁和石墨。因此, $\text{Fe}-\text{石墨}$ 相图是更稳定的相图(图 4-16 中虚线)。

铁碳合金的分类如图 4-17 所示,下面举例说明不同合金的平衡凝固过程。

图 4-17 铁碳合金的分类及组织-成分关系

共析钢在 Fe-Fe₃C 相图中的位置见图 4-18②, 其平衡凝固的组织变化见图 4-19。3 点 (°C) 以下的组织称为珠光体组织, 它是由片状的 α 相与 Fe₃C 相机械混合而成的。



(2) 亚共析钢(w_c 为 0.0218% ~ 0.77%)

以 w_c 为 0.40% 的合金作为亚共析钢的例子, 其位置见图 4-18③。该合金在 2 点 (1495℃) 发生包晶反应; 从 2 点到 3 点是液相转变为 γ 相的过程; 从 4 点到 5 点, γ 相中析出 α 相(一般在晶界上析出); 在 5 点 (727℃), 尚未转变的 γ 相的 w_c 达到 0.77%, 因此发生共析反应。这个合金平衡凝固的组织变化见图 4-20。用杠杆定律可以计算这个合金室温下各组织的相对量:

$$P = \frac{0.40 - 0.0218}{0.77 - 0.0218} \times 100\% = 50.5\% \quad \alpha = \frac{0.77 - 0.40}{0.77 - 0.0218} \times 100\% = 49.5\%$$

需要说明的是, 上式计算的是 α 组织的相对量 (49.5%), 其中不包括珠光体中的 α 相。

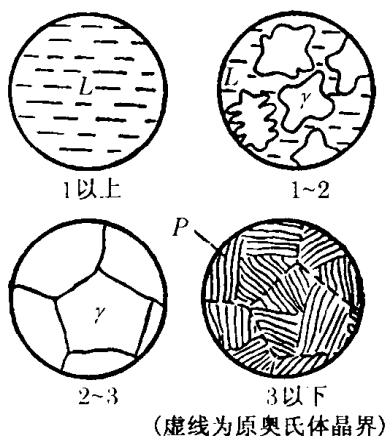


图 4-19 共析钢平衡凝固过程

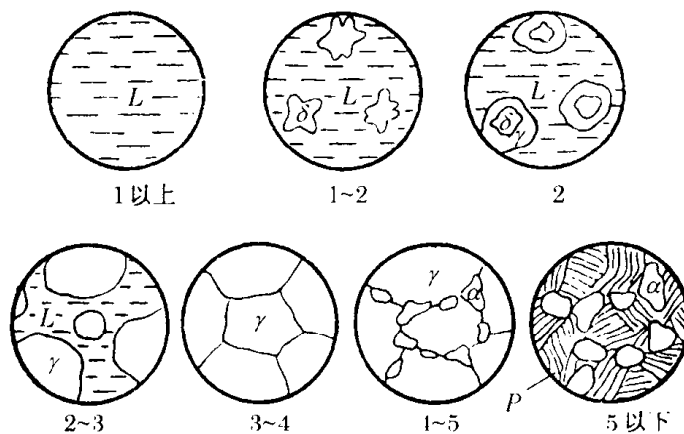


图 4-20 w_c 为 0.40% 的亚共析钢平衡凝固过程

(3) 过共析钢(w_c 为 0.77% ~ 2.11%)

以 $w_c = 1.2\%$ 的合金作为过共析钢的例子, 其位置见图 4-18④。该合金从 1 点到 2 点是液相转变为 γ 相的过程; 从 2 点到 3 点, 合金保持 γ 相; 从 3 点到 4 点, γ 相中析出 Fe_3C_{II} (一般在晶界上析出); 尚未转变的 γ 相的 w_c 达到 0.77%, 因此发生共析反应。这个合金平衡凝固的组织变化见图 4-21。

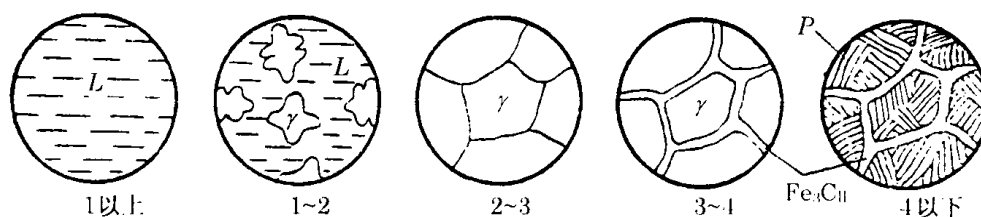


图 4-21 w_c 为 1.2% 的过共析钢平衡凝固过程

在过共析钢中, 二次渗碳体的量随钢中含碳量的增加而增加, 当 w_c 增加到 2.11% 时, 二次渗碳体的量达到最大值, 用杠杆定律可以计算出这个最大值, 即

$$Fe_3C_{II} = \frac{2.11 - 0.77}{6.69 - 0.77} \times 100\% = 22.6\%$$

(4) 共晶白口铸铁(w_c 为 4.3%)

共晶白口铸铁在 Fe - Fe_3C 相图中的位置见图 4-18⑤, 其平衡凝固的组织变化见图 4-22。共晶白口铸铁冷却到 1 点 (1148℃) 后发生共晶反应, 其产物称为莱氏体。莱氏体是奥

氏体与渗碳体的机械混合物。从1点到2点,莱氏体中的奥氏体析出渗碳体 Fe_3C 。当冷却到2点(727°C)时,奥氏体的 w_c 达到 0.77%,因此会发生共析反应。若莱氏体中的奥氏体发生了共析反应,则称这种莱氏体为室温莱氏体(记为 L'_d)。1148 $^\circ\text{C}$ 下,莱氏体中奥氏体的相对量为

$$\gamma_E = \frac{6.69 - 4.3}{6.69 - 2.11} \times 100\% = 52.2\%$$

(5) 亚共晶白口铸铁(w_c 为 2.11% ~ 4.3%)

以 w_c 为 3.0% 的合金作为亚共晶白口铸铁的例子,其位置见图 4-18⑥。从1点到2点,合金中析出 γ 相。在2点(1148°C),尚未转变的液相的 w_c 达到 4.3%,因此发生共晶反应。该合金平衡凝固的组织变化见图 4-23。

3) 铁碳相图的应用

材料研究的最终目的是为了提高材料的性能,而材料性能主要取决于内部组织。成分通过相图影响到组织,最终影响到性能。例如, w_c 对钢的力学性能的影响如图 4-24 所示,随着 w_c 的增加,钢的拉伸强度 σ_b 先增加然后下降;硬度 HBS 单调增加;而塑性指标 δ (伸长率)和 ψ (断面收缩率)单调下降。产生这些现象的原因是,随着 w_c 的增加,合金中较软且塑性较好的铁素体量减少,而硬脆的渗碳体增加,所以钢的强度增加、塑性下降。但是,当 w_c 增加到 1.0% 以后,二次渗碳体在奥氏体晶界上形成连续网络,使钢的脆性大为增加,从而造成强度下降。

铁碳相图除了可以分析力学性能,还可以用来判断工艺性能(即材料在成形过程中涉及的性能)。例如,钢的可锻性与 w_c 有关。低碳钢的可锻性较好,随着 w_c 的增加,可锻性变差。由于奥氏体有良好的塑性,即易于锻造或轧制,所以钢的始锻或始轧温度一般在 GS 线(或 ES 线)以上 100 ~ 200 $^\circ\text{C}$ 的单相奥氏体区。又如,铁碳合金的流动性也受 w_c 的影响。若某一成分对应的液相线与固相线的温差越大,则具有该成分的合金的流动性越差。因此,流动性最好的是具有共晶成分的白口铁。

2. Cu - Sn 相图

Cu - Sn 相图也是比较重要的相图,它是研究锡青铜的基础。

Cu - Sn 相图 4-25 比较复杂,其中的单相有:液相、 α 、 β 、 ζ 、 δ 、 ϵ 、 η 和 θ 。 α 相是以 Cu 为基

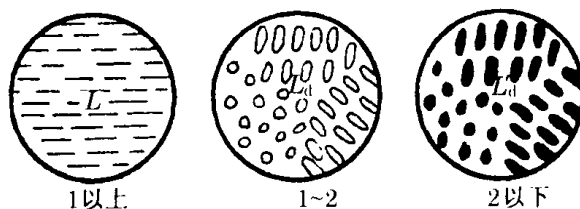


图 4-22 共晶白口铸铁平衡凝固过程

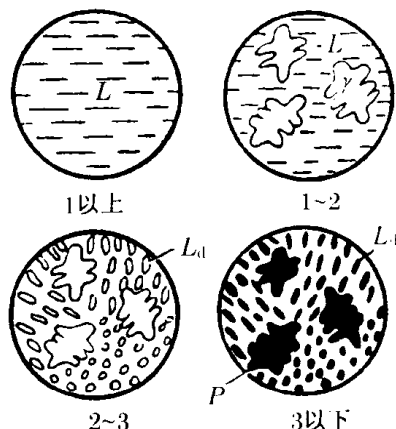


图 4-23 w_c 为 3.0% 的亚共晶白口铸铁平衡凝固过程

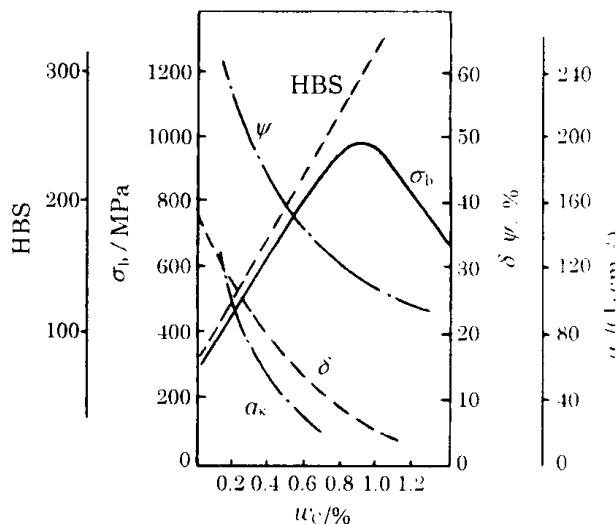


图 4-24 w_c 对平衡状态碳钢力学性能的影响

的固溶体, Sn 在 α 相中的最大溶解度为 15.8%。 θ 相就是纯 Sn, Cu 在 θ 相中完全不溶。其他的固相均为结构复杂的中间相。

Cu - Sn 相图的恒温反应有十一个, 其中 I、II、III 为包晶反应(即一个液相加一个固相生成另一个固相); IV、V、VI、VII 为共析反应(即一个固相生成另外两个固相); VIII、IX 为包析反应(即两个不同的固相生成第三个固相); X 为熔晶反应(即一个固相生成另一个固相加液相); XI 为共晶反应。下面写出 Cu - Sn 相图中几个不易看清的恒温反应:

共析反应 VII	包析反应 IX	共晶反应 XI	共析反应 VI	包晶反应 III	熔晶反应 X
$\zeta \rightarrow \delta + \varepsilon$	$\gamma + \zeta \rightarrow \delta$	$L \rightarrow \eta + \theta$	$\delta \rightarrow \alpha + \varepsilon$	$L + \varepsilon \rightarrow \eta$	$\gamma \rightarrow \varepsilon + L$

此外, Cu - Sn 相图在 186 ~ 189℃ 发生有序 - 无序转变 $\eta \rightleftharpoons \eta'$ 。

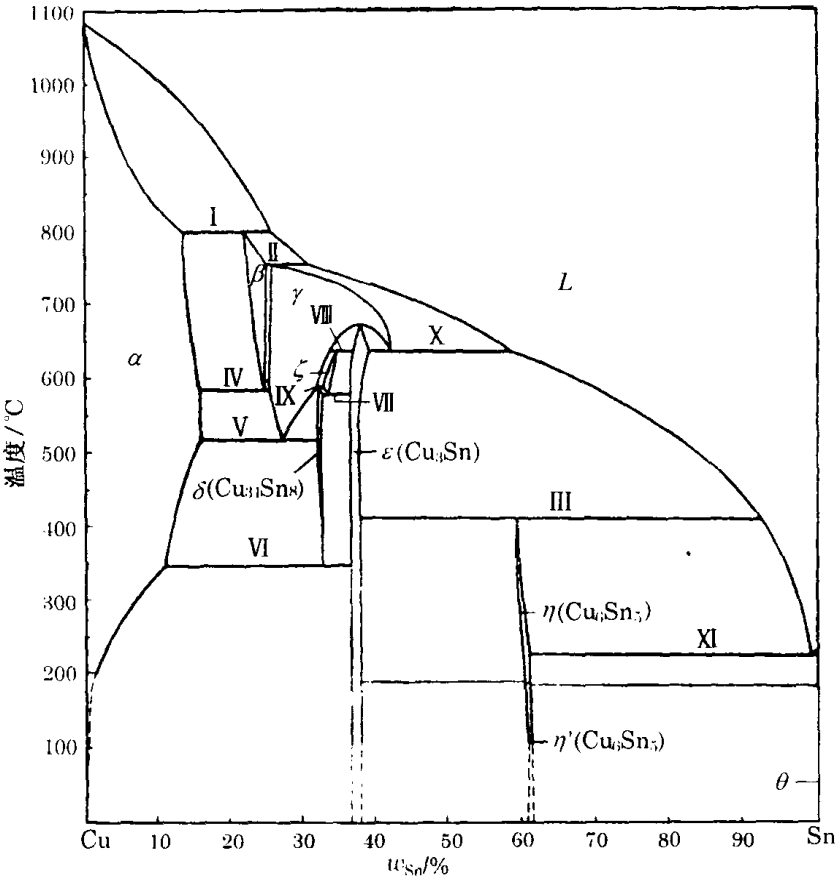


图 4 - 25 Cu - Sn 相图

3. $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 相图

$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 相图(图 4 - 26) 在陶瓷材料中的地位, 相当于铁碳相图在钢铁材料中的地位, 许多黏土及耐火材料的确定都是以 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 相图为依据的。

$\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 相图中, 组元为 SiO_2 和 Al_2O_3 , 因此是二元的。其中在 Al_2O_3 的质量分数为 72% 处, 有一中间相 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, 称为莫来石。关于莫来石的稳定性, 目前有两种看法: 一是如图 4 - 26 中所示, 将莫来石看成不稳定化合物, 即在低于熔点的温度下($1828^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$), 莫来石就会分解; 二是将莫来石看成稳定化合物, 即直到熔点(高于 $1828^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$) 莫来石才会分解。从图 4 - 26 中看出, 该相图有两个恒温反应: 一是 $1587^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ 下的共晶反应; 二是

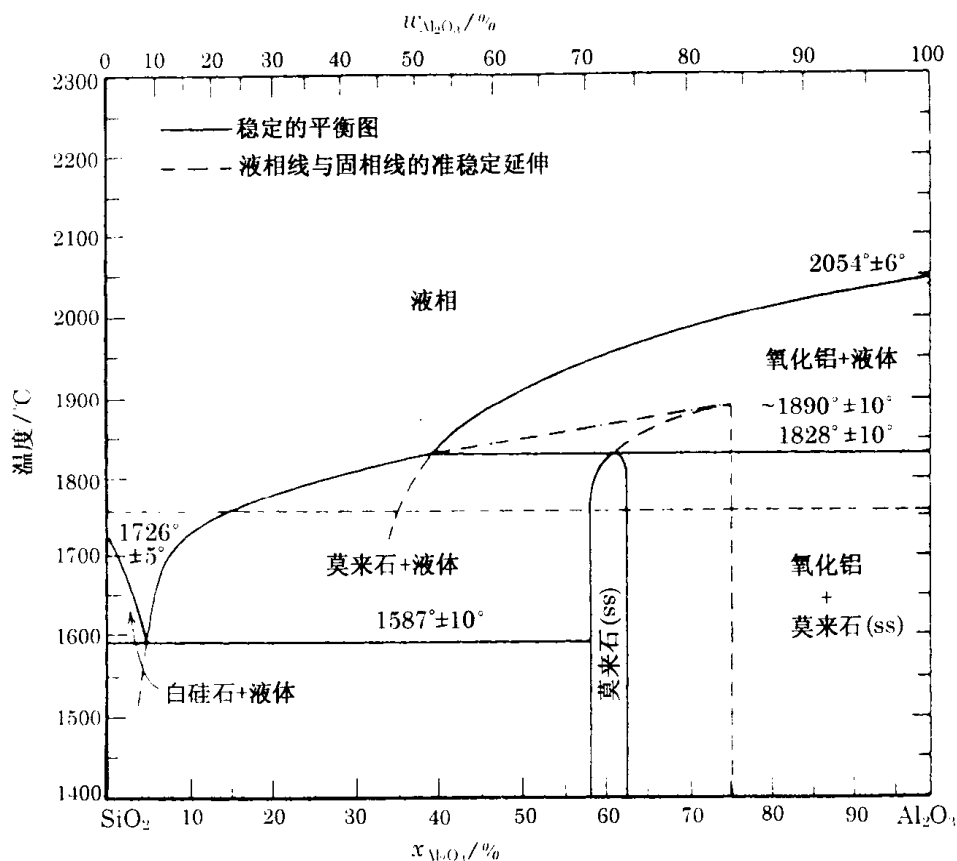


图 4-26 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 相图

1828°C ± 10°C 下的包晶反应。莫来石本身有一定的溶解 SiO_2 或 Al_2O_3 的能力,所以它有一定的成分范围。

4. $\text{ZrO}_2 - \text{CaO}$ 相图

$\text{ZrO}_2 - \text{CaO}$ 相图(图 4-27)对陶瓷高温结构材料非常重要。在 $\text{ZrO}_2 - \text{CaO}$ 相图中,氧化锆有三种结构:单斜氧化锆、正方氧化锆、立方氧化锆,其中立方氧化锆不能以纯的 ZrO_2 形式存在,即立方氧化锆一定含有 CaO 。由于纯氧化锆在 1000°C 的冷却过程中发生正方 → 单斜相变,而这种相变伴随很大体的积变化,从而导致材料破碎,所以纯氧化锆不能作为结构材料。当氧化锆中加入 15% 以上的 CaO 时,它变为立方固溶体,且此固溶体的存在范围非常宽,因此不会发生相变。无相变的氧化锆称为稳定氧化锆,这是一种极有价值的耐高温结构材料。

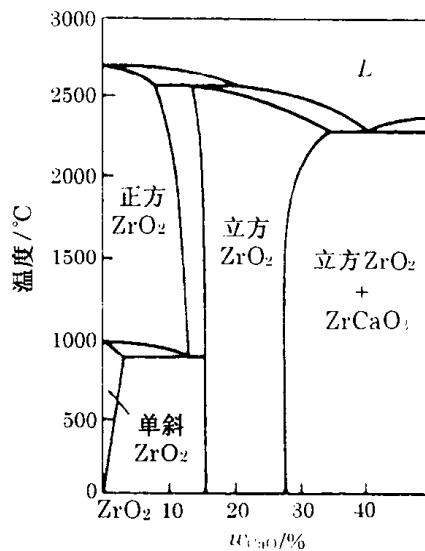


图 4-27 $\text{ZrO}_2 - \text{CaO}$ 相图

4.3.4 相区接触规则与假想相图

1. 相区接触规则

根据相律,在二元相图中,相区之间的接触必须满足以下规则:

- (1) 两个单相区之间只能点接触而不能线接触;

(2) 相邻相区的相数差为 1。可以按如下步骤使用这一规则:① 在二元相图中作水平线(但要恒温反应线);② 在这条水平线上,从左到右的相区一定是单相、双相、单相、双相、…、双相、单相。如果不满足这种规律,则相图本身存在问题。

(3) 恒温反应的水平线与 3 个两相区接触,从这条水平线上能引出另外 6 条边界线,它们两两成对,包围 3 个两相区。

(4) 所有两相区的边界线不应该延伸到单相区中,而应伸向两相区(图 4-28)。

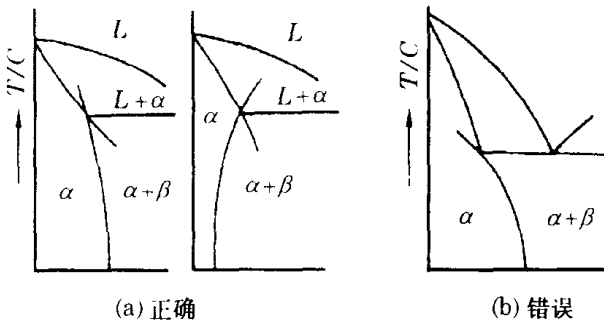


图 4-28 外延线规则

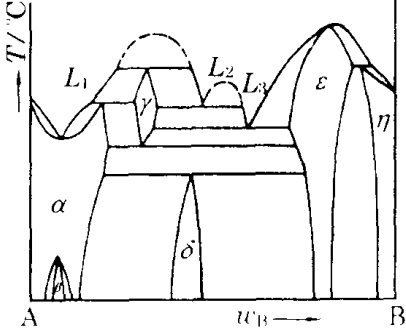


图 4-29 假想相图

2. 假想相图

根据上述规则,可以构造出如图 4-29 所示的假想相图,其中包含了二元相图的各种基本形式,如绝大多数的恒温反应类型、相区接触形式等等。

4.4 三元相图

实际的金属材料(或陶瓷材料)大多由两种以上组元构成,因此研究多元系特别是三元系的成分、温度、相之间的关系(即三元相图)是十分必要的。

4.4.1 成分表示法

在二元系中,可以用一个独立变量(质量分数或摩尔分数)表示成分。在三元系中,表示成分的独立变量为两个。例如,含 A 原子、B 原子和 C 原子的三元系中,A、B、C 的质量分数分别是 w_A 、 w_B 、 w_C 。在这三个质量分数中,只有两个是独立的,即任意两个既定,第三个随之确定(因为 $w_A + w_B + w_C = 1$)。

对两个独立变量,可以在直角坐标系中表示它们(图 4-30)。图 4-30 中 M 点的成分为:2% B、3% C(其余为 95% A)。用直角坐标表示三元系的成分有一定问题,因为它无法显示出三个组元逻辑上的等同关系。因此,只有当某一组元的含量很高时,才用直角坐标表示三元系的浓度。

在三元系中,表示浓度最常用的方法是浓度三角形(图 4-31)。浓度三角形上的任意一点表示一个确定的成分。例如,三个顶点分别表示三个纯组元 A、B、C;三条边上的点表示二元系的浓度。以 A、B 边为例,M 点表示含 70% A、30% B。在浓度三角形内部,每一个点表示一确定的三元浓度。例如,图 4-31 中的 x 点表示 20% A、40% B、40% C。x 点浓度的确定方法如

下:过 x 点作 A 对边的平行线,该平行线与 A 坐标轴交点的数值(20%)就是 A 组元的浓度。B、C 组元的浓度依此类推。

不难理解,浓度三角形中平行某一边的直线为等浓度线。如在图 4-32 中, de 为组元 C 的等浓度线。在图 4-32 中,过某一顶点的直线也有特殊意义,如在 CP 线上, A 组元与 B 组元的浓度比始终不变。

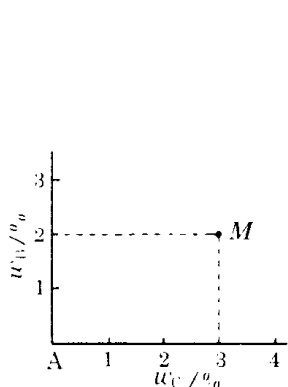


图 4-30 三元系成分的
直角坐标表示

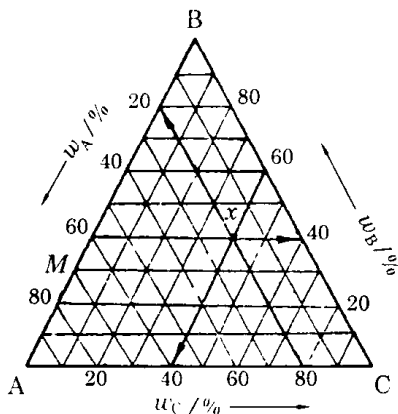


图 4-31 浓度三角形

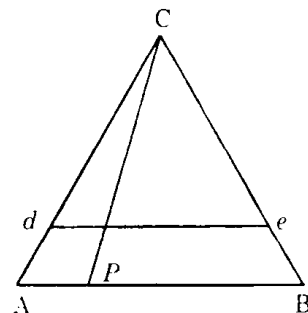


图 4-32 浓度三角形内
的特殊线

4.4.2 三元相图热力学分析

在二元系中,某一温度下的自由能函数可表示为 $G = G(x)$, $G(x)$ 是一条平面曲线。在这个温度下,若固-液两相平衡,可以作 $G_s(x)$ 与 $G_L(x)$ 的公切线。由于公切线只有一根,所以匹配起来公切点只有一对。

在多元系中,某一温度下的自由能函数可表示为 $G = G(x_A, x_B)$ 。不难理解, $G(x_A, x_B)$ 是一个空间曲面。若固-液两相平衡,可以仿照二元相图的方法,作 $G^s(x_A, x_B)$ 与 $G^L(x_A, x_B)$ 的公切面(图 4-33a)。根据几何原理,一个公切面产生两个相互匹配的公切点,即 S 和 L,投影到浓度三角形上就是 S' 和 L' 。当成分落在直线上 $S'L'$ 时,合金以两相机械混合的形式存在,其中固溶体的成分是 S' ,液相的成分是 L' 。

与二元相图不同的是,三元相图中某一温度下的公切面不是一个,而是无穷多个,因此匹配起来的公切点有无穷多对(图 4-33b),即公切点的成分是可变的。

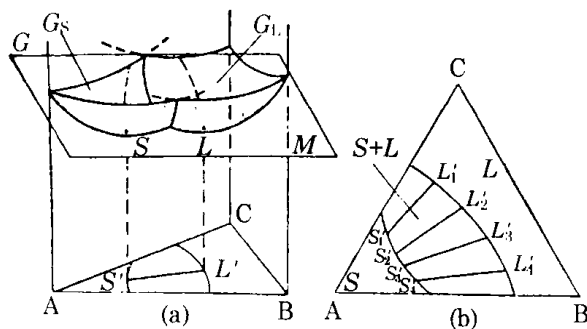


图 4-33 公切面与共轭线

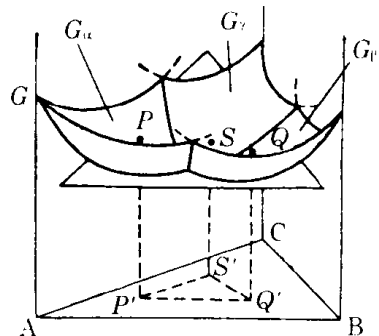


图 4-34 三相平衡公切面

在多元相图中,三相平衡就是作三个空间曲面的公切面(图 4-34),不同的温度下可以有

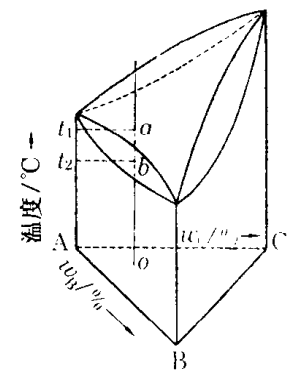
不同的公切面,因此三元相图中的三相平衡可以在一个温度范围内存在(而二元相图的三相平衡只在某个特定的温度下才存在)。当温度一定时,三个空间曲面一般只有一个公切面,三个公切点 P 、 Q 、 S 的成分是确定的。

由图 4-34 不难想象,当成分落在三角形 $P'Q'S'$ 之内时,三个单相的自由能都高于三相混合的自由能,后者的具体数值在三个公切点 P 、 Q 、 S 构成的三角形 PQS 上。这种情况类似于二元相图中的两相机械混合,其自由能落在公切线上。因此,在所给定的温度下,若成分落在三角形 $P'Q'S'$ 之内,则以三相机械混合的形式存在,这三个相(即 α 、 β 、 γ) 的成分依次为 P' 、 Q' 、 S' 。

进一步推理可知,三元系中的四相平衡一定发生在特定温度下,因为四个空间曲面一般是无公切面的,只有在特定温度下,四个空间曲面才可能公切。也就是说,三元相图中的四相平衡只能发生在特定温度下,而不是在一个温度范围内。

4.4.3 三元匀晶相图

三个组元在液态及固态均无限互溶的相图称为三元匀晶相图(图 4-35)。图 4-35 中 ABC 是浓度三角形,三根垂线是温度轴,组成一个三棱柱体。组元 A 、 B 、 C 的熔点分别位于三个温度轴上,构成相图的三个顶点。三棱柱体的三个侧面是三个二元匀晶相图。由三根二元液相线延伸而成的空间凸面为三元系的液相面,由三根二元固相线延伸而成的空间凹面为三元系的固相面,两个面之间是固-液两相区。



对某一成分为 o 的合金,当它从高温冷却到液相面(即 a 点) 图 4-35 三元匀晶相图时,开始出现固相;当冷却到固相面(即 b 点)时,液相完全消失。

图 4-36 是三元匀晶相图在 t_1 温度下的等温截面图,其中直线 nm (称共轭线)就是公切点的连线, n 成分的液体与 m 成分的 α 固溶体处于平衡状态。显然,共轭线之间不能交叉。

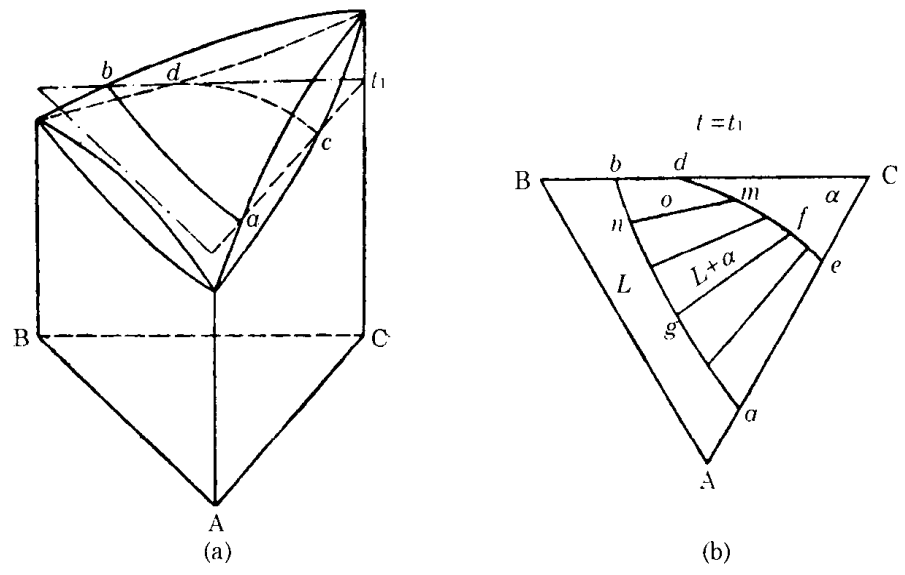


图 4-36 匀晶相图水平截面与共轭线

在共轭线上可以应用杠杆定律。例如,若合金 o 冷却至温度 t_1 (图 4-36b),即 o 点落在 nm

线上,此时合金中液相与固相的相对量分别为

$$A^l = \frac{om}{nm} \times 100\% \quad A^s = \frac{no}{nm} \times 10\%$$

二元相图若处于固-液平衡状态,则固相中高熔点组元含量与低熔点组元含量的比值,通常要高于液相中类似的比值。根据这一规律,可以判断三元相图固-液两相共轭线的方向。例如,若合金 o 在 t_1 温度处于固-液平衡状态(图 4-37),且假定 B 组元的熔点高于 A 组元,则固相 α 中 B 与 A 的比值,通常要高于液相中类似的比值。反映在图 4-37 中就是,过 o 点的共轭线 ls 并不在 gC 线上(因为在 gC 线上,组元 B 与组元 A 的比值始终不变), l 点偏向低熔点的 A,而 s 点偏向高熔点的 B。

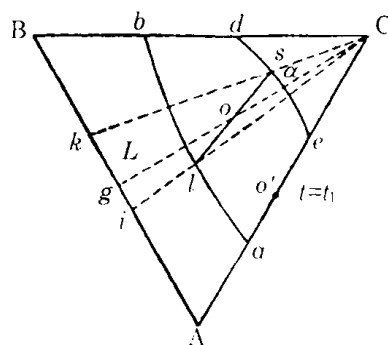


图 4-37 共轭线的方向

4.4.4 三元共晶相图

1. 固态完全不互溶、具有共晶反应的相图

1) 相图分析

这类相图如图 4-38 所示,其中三个侧面是三个固态完全不互溶的二元共晶相图。

与二元相图的液相线对应,三元相图中有液相面。图 4-38 中有三个液相面(均为凸的空间曲面),它们分别是:

(1) ae_1Ee_3a 面,当液相冷却到该面上时,首先析出组元 A;

(2) be_2Ee_1b 面,当液相冷却到该面上时,首先析出组元 B;

(3) ce_3Ee_2c 面,当液相冷却到该面上时,首先析出组元 C。

与二元相图中的三个共晶点 e_1 、 e_2 、 e_3 对应,三元相图中有三条共晶线,它们由三个液相面相交而成。这三条共晶线分别是:

(1) e_1E 线,当液相冷却到该线上时,同时析出组元 A、B;

(2) e_2E 线,当液相冷却到该线上时,同时析出组元 B、C;

(3) e_3E 线,当液相冷却到该线上时,同时析出组元 C、A。

三条共晶线有一个公共的交点 E ,称为三相共晶点,在该点发生如下三相共晶反应:



式中, t_E 为三相共晶温度,表示在二元相图上就是过 E 点的 mnp 平面。因为参与反应的相有四个,由相律可知,三相共晶反应的自由度为零,即 t_E 是一个确定的温度。

下面分析图 4-38 中合金 o 的平衡凝固过程。合金 o 从高温冷却到 t_1 温度(即液相面上的

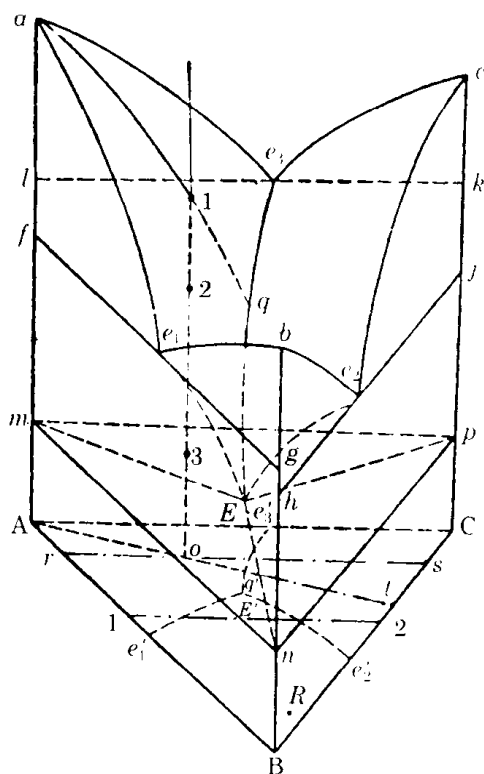


图 4-38 固态完全不溶的三元共晶相图

1 位置)时,开始出现组元 A。随着温度的进一步降低,液相中组元 A 不断减少,组元 B、C 的含量不断增加,但 B、C 之间的比值不变(因为析出的是纯 A)。因此,液相成分在液相面上沿 $a1$ 连线的延长线 lq 变化,投影到浓度三角形上就是沿 Ao 连线的延长线 oq' 变化。当温度降至 t_2 时,液相到达 q 点(其成分为 q')。此时液相开始同时析出组元 A、C。进一步冷却,液相中继续同时析出 A、C。达到 E 点时,残余液相同时析出组元 A、B、C。当温度低于 t_E 时,凝固结束。因此,室温下合金 o 的平衡凝固组织为

初晶 A + 两相共晶(A + C) + 三相共晶(A + B + C)

从上面的分析看出,合金 o 在不同温度的状态是:当 $t > t_1$ 时处于液相;当 $t_1 > t > t_2$ 时(t_2 与 q 点高度一致),处于 L + A 两相平衡;当 $t_2 > t > t_E$ 时,处于 L + A + C 三相平衡;当 $t = t_E$ 时,处于 L + A + B + C 四相平衡;当 $t < t_E$ 时,处于 A + B + C 三相平衡。

在图 4-38 中,A + B + C 三相平衡区是三角形棱柱,它由 $mnpABC$ 围成。但是,另外 3 个三相平衡区(即 L + A + C、L + A + B、L + B + C)的空间形状较难想象。图 4-39 画出了这 3 个三相平衡区的空间形状,它们可以看成由一系列垂直于温度轴的、上小下大的三角形构成。

以 L + A + C 三相区为例,棱边 e_3E 代表液相 L 的成分随温度的变化, e_3E 称为单变量线。L + A + C 三相区与相邻两相区的分界面为 le_3Eml 和 ke_3Epk ,它们均为空间曲面,称为两相共晶面。

2) 水平截面图

用水平面去截三元相图,该水平面与三元相图中的空间区域相交得到平面区域,与三元相图中的空间曲面相交得到平面曲线,与三元相图中的空间曲线相交得到平面上的特殊点,将这些平面区域、平面曲线和特殊点画在三角形中,就得到水平截面图。水平面的高度不同,得到的水平截面图也不同。

在图 4-38 中,成分为 R 的合金在温度 t 所处的状态,可以由该温度的水平截面图 4-40 表示出来。通过测量图 4-38 中各特殊点的高度不难发现,温度的高低顺序是:

$$t_a > t_c > t_b > t_{c_3} > t_{c_1} > t_{c_2} > t_E$$

因此,当 $t > t_b$ 时, R 一定处于液相区(图 4-40a);当 $t > t_{c_3}$ 时, R 可以处于 L + B 两相区(图 4-40b);当 $t_{c_2} > t > t_E$ 时, R 可以处于 L + B + C 三相区(图 4-40c);当 $t < t_E$ 时, R 一定处于 A + B + C 三相区(图 4-40d)。

综合上述分析,合金 R 的平衡凝固过程是:从单相液体中析出初晶 B 而进入 L + B 两相区,然后发生 $L \rightarrow B + C$ 共晶反应而进入 L + B + C 三相区,最后通过 $L \rightarrow A + B + C$ 共晶反应而

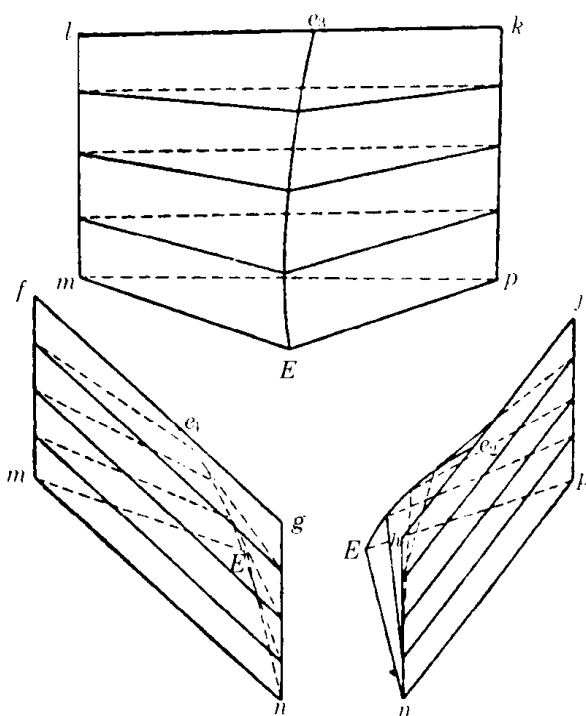


图 4-39 三相平衡区立体形状

进入 A + B + C 三相区。因此,合金 R 的室温平衡组织是:

初晶 B + 两相共晶(B + C) + 三相共晶(A + B + C)

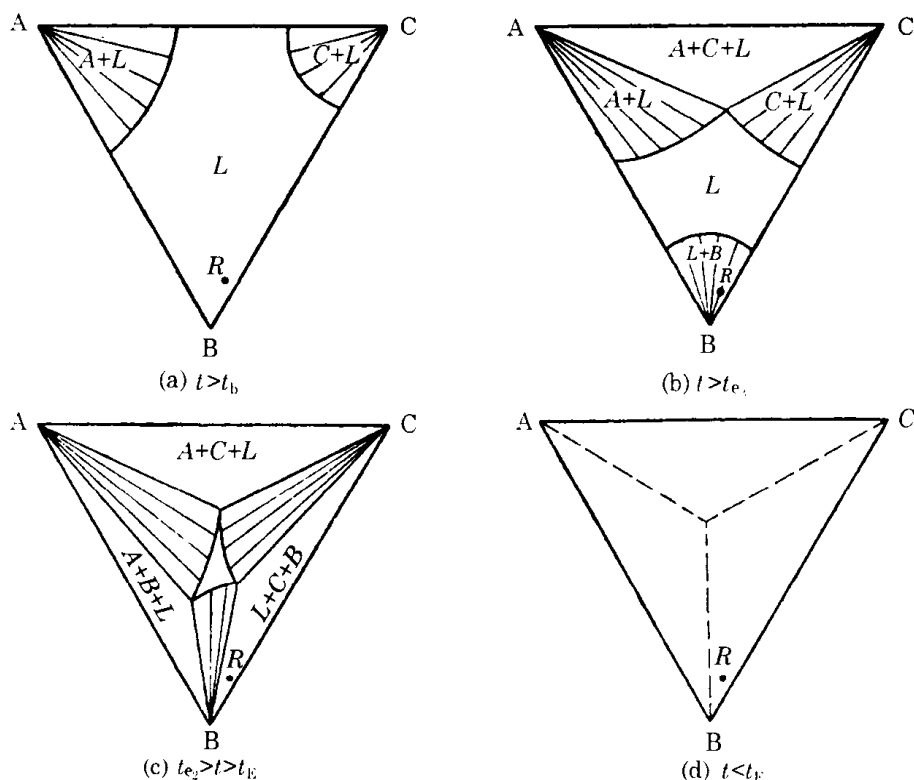


图 4 - 40 水平截面图

在图 4 - 40 中,从顶点 A、B、C 引出的放射状直线就是固 - 液两相平衡的共轭线。

3) 重心法则

根据前面的分析,温度一定时三元系中三相平衡区必为三角形,且此三角形三个顶点的成分不变。在这个三角形内部,三相处于机械混合状态,每一个相的相对量可以用重心法则求得。例如,某一温度下 o 成分的合金处于 $\alpha + \beta + \gamma$ 三相平衡区(图 4 - 41),这三个相的成分点分别位于 i、j、k。根据重心法则,这三个相的相对量分别为

$$A^\alpha = \frac{ot}{it} \times 100\% ; \quad A^\beta = \frac{os}{js} \times 100\% ;$$

$$A^\gamma = \frac{or}{kr} \times 100\%$$

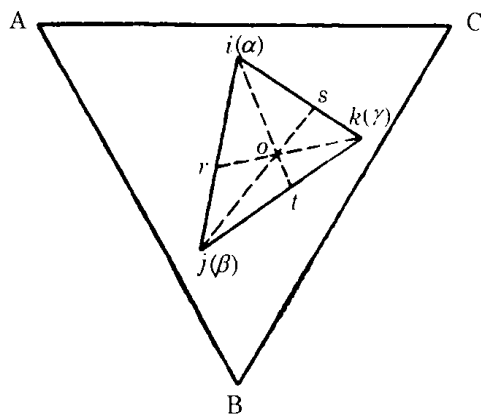


图 4 - 41 重心法则

其中 ot 等表示 ot 线段的长度。不难证明, $A^\alpha + A^\beta + A^\gamma = 1$ 。显然, o 点越靠近某一顶点,这个顶点所代表的那个相的含量越高。作为极限情况,当 o 点落到某一边上时,三相平衡退化为两相平衡。

4) 垂直截面图

垂直截面图就是垂直于浓度三角形的截面图。图 4 - 42a 中 rs、At 的垂直截面图见图 4 - 42b、c。在 rs 垂直截面图中,组元 B 的浓度不变;在 At 垂直截面图中,组元 B、C 的浓度比例不变。

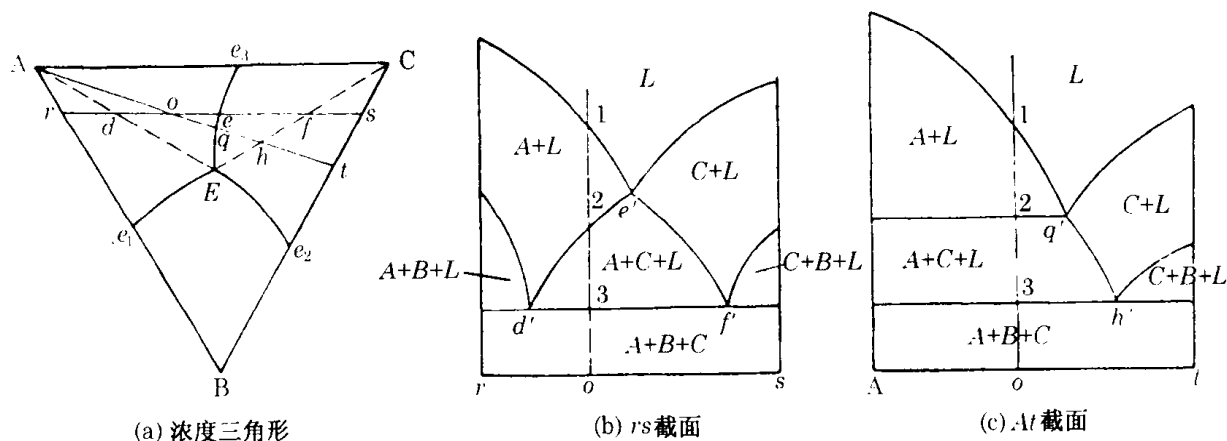


图 4-42 垂直截面图

利用垂直截面图也能分析平衡凝固过程。例如,前面分析过的合金 o (图 4-38) 的凝固过程可以比较直观地表示在图 4-42b、c 中。合金 o 从温度 t_1 开始凝固,产生初晶 A;从 t_2 温度开始发生 $L \rightarrow A + C$ 的共晶反应;在 t_3 温度(即 t_E) 发生 $L \rightarrow A + B + C$ 的共晶反应,最终结束凝固而进入 $A + B + C$ 三相区。

需要说明的是:

(1) 在垂直截面图的两相区内,一般不能使用杠杆定律;

(2) 图 4-42b、c 中的 d' 、 e' 、 f' 、 q' 、 h' 点与图 4-42a 中的 d 、 e 、 f 、 q 、 h 点一一对应,即对应点之间的成分、温度完全相同。例如,不但图 4-42c 中 q' 点的成分与图 4-42a 中 q 点一致,而且 q' 点的温度 t_2 与 q 点也完全相同(见图 4-38 中的空间点 q)。

5) 投影图

水平截面图和垂直截面图虽然比立体图直观,但往往需要一系列截面图配合起来进行分析,而投影图可以在一张图中较好地解决问题。

投影图有两种,一种是把所有空间曲面的交线都投影到浓度三角形中,依据对相图空间构造的了解来分析冷却过程;另一种是把一系列水平截面图中的相分界线投影到浓度三角形中,在每一条线上注明相应的温度,这种投影图称为等温线投影图。投影图上等温线距离越近,表示空间曲面越陡。

图 4-43 中既有曲面交线投影又有等温线投影, Ae_3Ee_1A 、 Be_1Ee_2B 、 Ce_2Ee_3C 是三个液相面的投影;标有 t_1 、 t_2 等字样的细线是不同水平截面图上的固-液分界线。这些分界线交点的连线就是两相共晶线 e_1E 、 e_2E 、 e_3E 的投影线; E 是三相共晶点的投影。利用这个

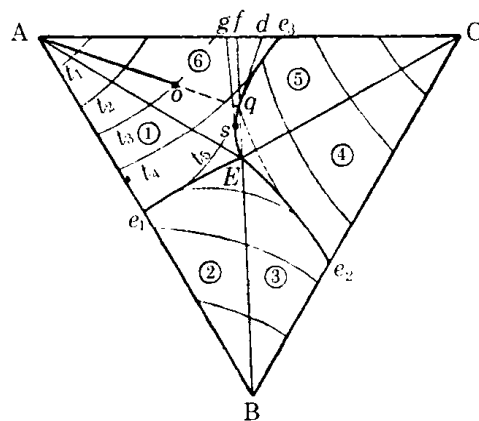


图 4-43 投影图

投影图,可以分析合金的平衡凝固过程。仍以合金 o 为例,在等温线 t_3 处(相当于图 4-38 中 1 点的温度),合金 o 开始析出初晶 A;继续冷却时,组元 A 不断析出,所以液相中 A 的含量不断减少,但 B、C 比例不变,因此液相的成分沿 Ao 连线的延长线 oq 变化;当温度降到 t_5 时(相当于图 4-38 中 q 点的温度),液相成分到达 q 点,于是开始发生 $L \rightarrow A + C$ 的共晶反应;在此后的冷却中,两相共晶($A + C$) 不断析出,液相成分沿 qE 线变化;到达 E 点后,发生 $L \rightarrow A + B + C$

的共晶反应;温度略低于 t_E 时,凝固结束。对三元共晶相图,部分成分的平衡凝固结果如下:

区域 ①	e_1E 线	AE 线	E 点
初晶 A + 两相共晶(A + B) + 三相共晶(A + B + C)	两相共晶(A + B) + 三相 共晶(A + B + C)	初晶 A + 三相共晶(A + B + C)	三相共晶(A + B + C)

根据广义对称性,三元共晶相图中其他部分的平衡凝固分析结果不难得到。

用投影图不但可以分析凝固过程,还可以计算任一温度下各种组织的相对量。例如,从前面的分析已经知道合金 o 的室温平衡组织有三种:初晶 A、两相共晶(A + C) 和三相共晶(A + B + C)。下面给出这三种组织相对量的计算公式:

$$A^A = \frac{oq}{Aq} \times 100\%; \quad A^{(A+C)} = \frac{Ao}{Aq} \times \frac{Eq}{Ef} 100\%; \quad A^{(A+B+C)} = \frac{Ao}{Aq} \times \frac{qf}{Ef} 100\%$$

不难证明, $A^A + A^{(A+C)} + A^{(A+B+C)} = 1$ 。

需要说明的是,随着温度从 t_s 降至 t_E ,从液相析出的二元共晶中 A、C 的比例会发生变化。例如,在 q 点,从液相析出的二元共晶中 A、C 的比例由 AC 边上的 d 点决定, dq 是投影线 e_3E 的切线;在 s 点,从液相析出的二元共晶中 A、C 的比例由 AC 边上的 g 点决定, gs 也是投影线 e_3E 的切线。显然,先后析出的二元共晶(A + C) 是不同的,因此室温下二元共晶中 A、C 的比例(由 AC 边上的 f 点决定)只是平均值。

6) 相区接触规律

二元相图中,除恒温反应线外的任何曲线两侧的相数差为一。三元相图中,除恒温反应面外,任何空间曲面两侧的相数差也是一。这一规律反映到水平或垂直截面图上就是:

- (1) 除四相恒温线外,截面图中其他曲线两侧的相数差均为 1;
- (2) 截面图中的特殊点一定与四条线相连(落在恒温反应面上的特殊点除外)。

2. 固态有限互溶、具有共晶反应的相图

1) 相图分析

这类相图如图 4-44 所示。它与图 4-38 的主要差别是,在靠近纯组元的地方出现了 3 个单相固溶体区,其中 α 区由 8 个点 $Af'm'l'afml$ 围成; β 区由 8 个点 $Bh'n'g'bhng$ 围成; γ 区由 8 个点 $Ck'p'i'ckpi$ 围成。由于这三个单相区的存在,产生了 6 个溶解度曲面:

- (1) $l'm'ml$ 面,当 α 相冷却到该面上时,从 α 中析出 γ_{II} ;
- (2) $f'm'mf$ 面,当 α 相冷却到该面上时,从 α 中析出 β_{II} ;
- (3) $g'n'ng$ 面,当 β 相冷却到该面上时,从 β 中析出 α_{II} ;
- (4) $h'n'nh$ 面,当 β 相冷却到该面上时,从 β 中析出 γ_{II} ;
- (5) $i'p'pi$ 面,当 γ 相冷却到该面上时,从 γ 中析出 β_{II} ;
- (6) $k'p'pk$ 面,当 γ 相冷却到该面上时,从 γ 中析出 α_{II} 。

除此之外,这种三元相图还多了 3 个两相区(图 4-45a、e、g),它们分别是:① 由 $l'm'p'k'lm'pk$ 围成的 $\alpha + \gamma$ 两相区;② 由 $f'm'n'g'm'fng$ 围成的 $\alpha + \beta$ 两相区;③ 由 $h'n'p'i'hnp$ 围成的 $\beta + \gamma$ 两相区。

在图 4-38 中,固相面就是恒温面 mnp 。而在图 4-44 中,固相面除恒温面 mnp 外,还包括:① 3 个空间下凹面 $afml$ 、 $bhng$ 和 $ckpi$;② 3 个空间曲面 $lkpm$ 、 $fngm$ 和 $hipn$ 。不难看出,图 4-44 中的 $\alpha + \beta + \gamma$ 三相区已经变成上小下大的不规则三棱柱。为了便于理解空间构造,把固态有限互溶的三元共晶相图的两相区和三相区拆开,将它们分别画在图 4-45 中。图 4-45

中除(a)、(e)、(g) 为两相区外,其余均为三相区。

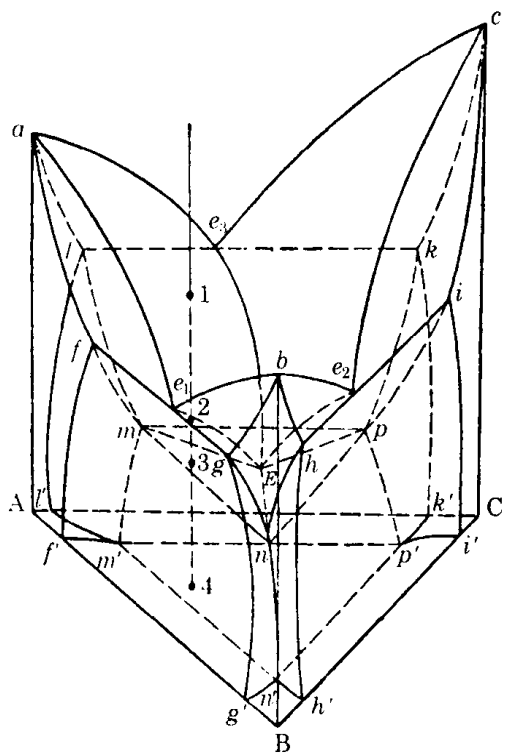


图 4 - 44 固态有限互溶三元共晶相图

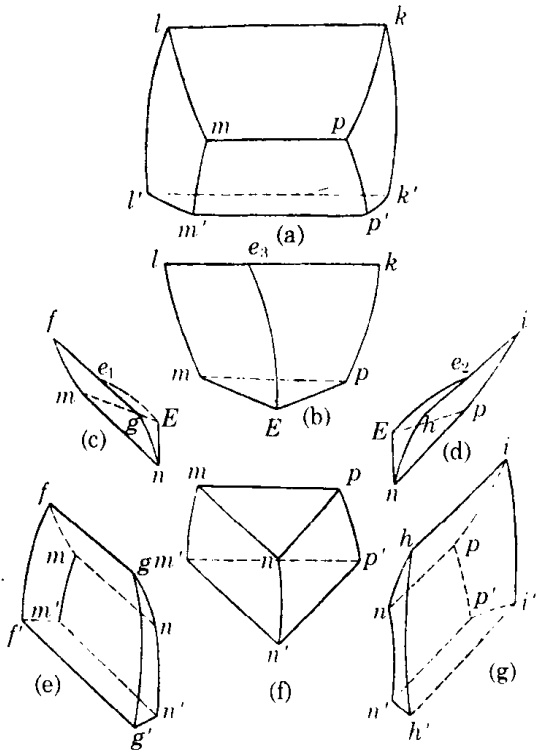


图 4 - 45 三元共晶相图的两相区与三相区

2) 水平截面图

通过测量图 4 - 44 中各特殊点的高度不难发现,温度高低的顺序是:

$$t_c > t_a > t_b > t_{c_3} > t_{c_2} > t_{c_1} > t_E$$

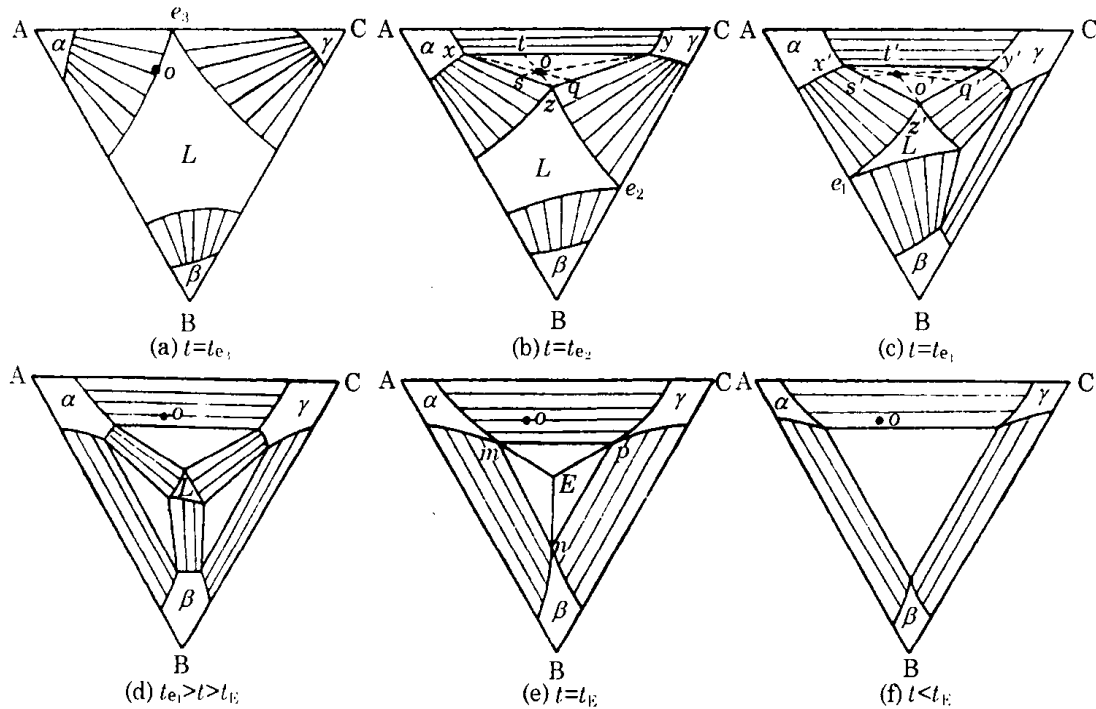


图 4 - 46 水平截面图

不同温度的水平截面见图 4-46a ~ f。从这些图中可以清楚地看出 α 、 β 、 γ 单相区以及 $\alpha + \beta$ 、 $\beta + \gamma$ 、 $\alpha + \gamma$ 两相区,两相区内的直线均为共轭线。

利用水平截面图可以分析平衡凝固过程。例如,图 4-46 中成分为 o 的合金,在 t_{c_3} 温度开始进入 $L + \alpha$ 两相区(图 4-46a);冷却至 t_{c_2} 时,进入 $L + \alpha + \gamma$ 三相区(图 4-46b);进一步冷却至 t_{c_1} 时,虽然仍处在 $L + \alpha + \gamma$ 三相区,但液相的相对量减少,因为三角形中表示液相的 z 点离 o 点远了,这说明在此过程中发生了 $L \rightarrow \alpha + \gamma$ 的共晶反应;在接下来的冷却过程中, o 点均处于 $\alpha + \gamma$ 两相区,即凝固结束。

这类相图的垂直截面图比较复杂,图 4-47 给出了垂直截面的位置,对应的垂直截面图见图 4-48。上面所说的垂直截面图中的特殊点——对应规则在这里仍然适用。

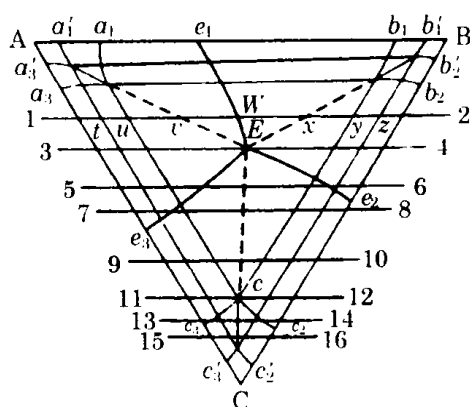


图 4-47 垂直截面位置

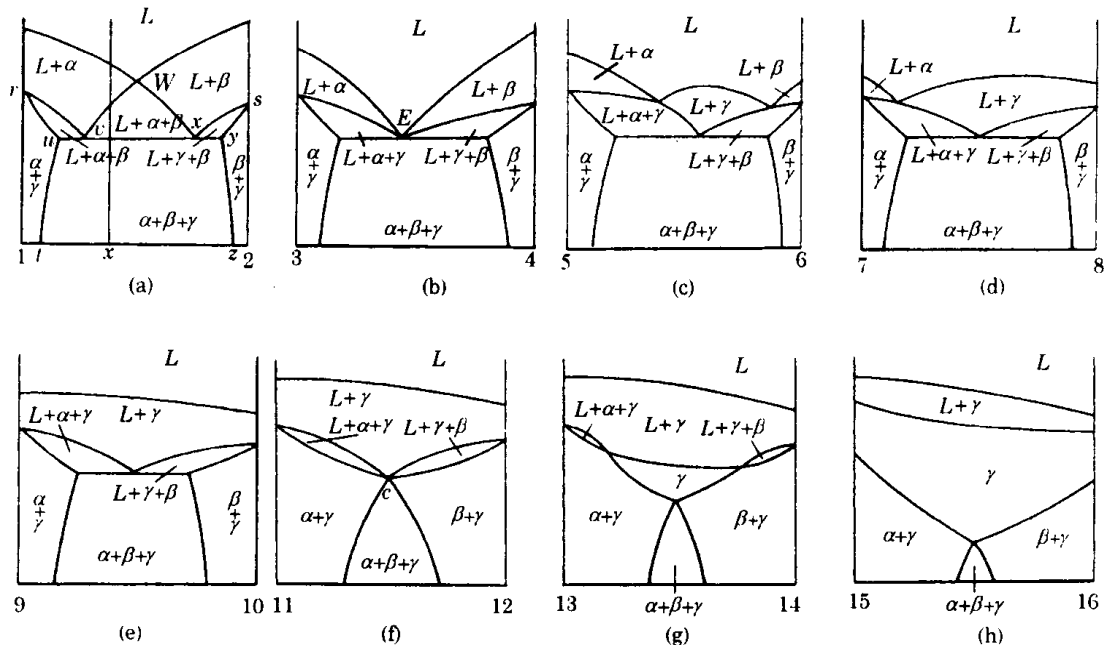


图 4-48 垂直截面图

3) 投影图

图 4-49 是这类相图的投影图,其中所有箭头均指向温度降低的方向。室温组织也可以标入投影图(图 4-50),图 4-50 是图 4-49 中 Ae_1Ee_3A 区域的放大,两张图中所有符号是一致的。对图 4-50,有几点需要注意:

- (1) 括号表示共晶,如 $(\alpha + \gamma)$ 表示 α 与 γ 组成的二元共晶;
- (2) β_{\parallel} 或 γ_{\parallel} 表示从固溶体 α 中析出的二次 β 或 γ ;
- (3) $\beta_{\parallel} + \gamma_{\parallel}$ 表示从固溶体 α 中同时析出的二次 β 和 γ ,但 $\beta_{\parallel} + \gamma_{\parallel}$ 不是共析组织;
- (4) mm' 连线并没有把 $\alpha + \beta_{\parallel} + \gamma_{\parallel}$ 区域分成两个部分。

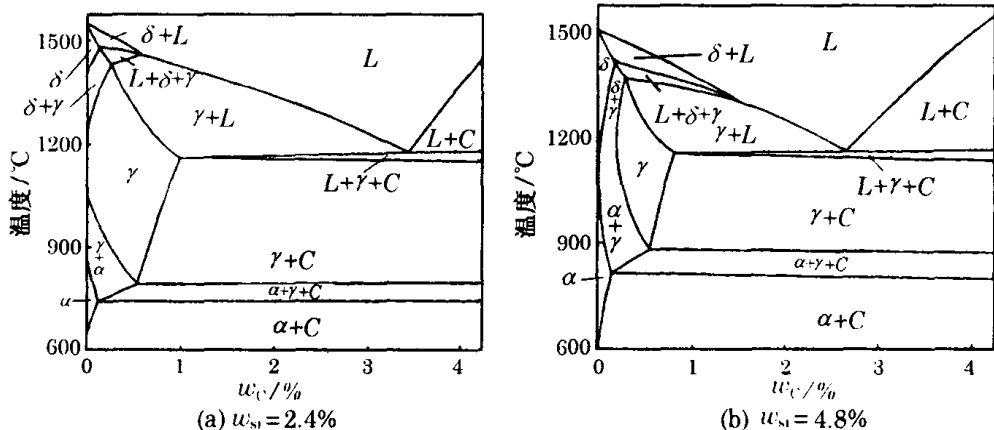
下面举例说明图 4-50 的使用:

对合金 2, 冷却过程的组织变化是: 先析出 α 相, 然后发生 $L \rightarrow \alpha + \gamma$ 的共晶反应, 在 t_E 温度发生 $L \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$ 的共晶反应。由于先析出的 α 相本身会同时析出可辨认的 β_{\parallel} 和 γ_{\parallel} , 因此合金 2 的室温组织为: $\alpha + (\alpha + \gamma) + (\alpha + \beta + \gamma) + \beta_{\parallel} + \gamma_{\parallel}$ 。

(1) 二元相图的特殊点变为三元相图的空间曲线;二元相图的平面曲线变为三元相图的空间曲面;二元相图的水平线(三相平衡线)变为三元相图的水平面(即三相平衡三角形)。

4.4.5 三元相图应用举例

图 4-51 是这个三元系 w_s 为 2.4% 及 4.8% 的两个垂直截面图,其中 α 、 γ 、 δ 的含义见铁碳相图,C 表示石墨。



• 93 •

在垂直截面图中,三相平衡区通常是曲边三角形,其中发生的转变(即反应)可以通过以下规则确定:

(1) 若曲边三角形以尖角向下的方式与单相区相连(图4-51a中的 $L + \delta + \gamma$ 三角形与 γ 单相区),则此三角形内发生二元包晶类转变(对 $L + \delta + \gamma$ 三角形,发生 $L + \delta \rightarrow \gamma$ 包晶转变);

(2) 若曲边三角形以尖角向上的方式与单相区相连(图4-51a中的 $L + \gamma + C$ 三角形与 L 单相区),则此三角形内发生二元共晶类转变(对 $L + \gamma + C$ 三角形,发生 $L \rightarrow \gamma + C$ 共晶转变)。

按着上述规则很容易断定, $\alpha + \gamma + C$ 三角形内发生 $\gamma \rightarrow \alpha + C$ 共析转变。

对比图4-51a、b不难发现,随着 w_s 的增加,包晶转变温度降低,而共晶温度和共析温度升高。同时, w_s 的增加还使共晶点成分左移。

2. Fe - Cr - C 垂直截面图

图4-52是这个三元系 w_{Cr} 为13%的垂直截面图,其中 C_1 、 C_2 、 C_3 分别表示 $(Cr, Fe)_7C_3$ 、 $(Cr, Fe)_{23}C_6$ 、 $(Cr, Fe)_3C$ 。由上面所说的规则,在图4-52的 $L + \alpha + \gamma$ 三角形中,发生 $L + \alpha \rightarrow \gamma$ 包晶转变;在 $L + \gamma + C_1$ 三角形中,发生 $L \rightarrow \gamma + C_1$ 共晶转变;在 $\alpha + \gamma + C_2$ 三角形中,发生 $\gamma \rightarrow \alpha + C_2$ 共析转变。

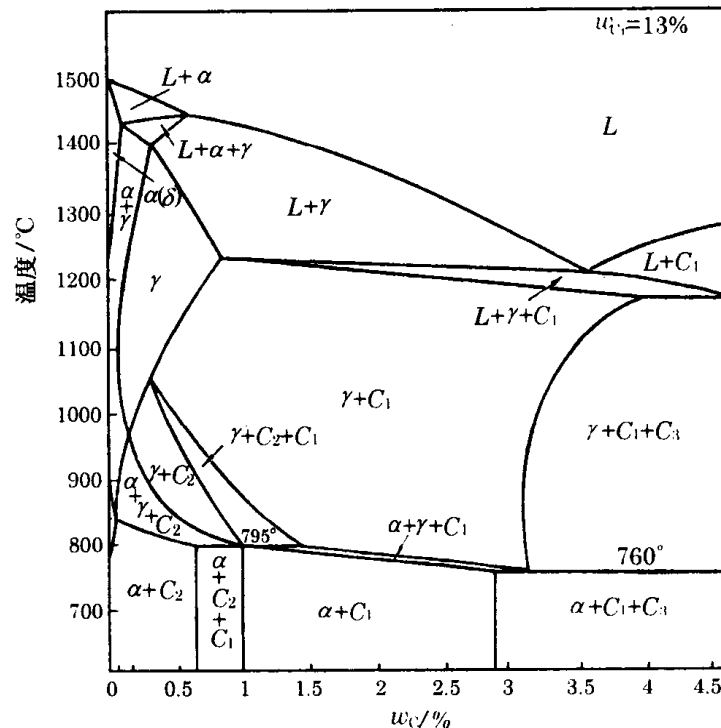


图4-52 w_{Cr} 为13%的Fe - Cr - C垂直截面图

其他三相区和两相区内的转变虽无法用上述规则判断,但可以从以下三个方面考虑:(1) 相区衔接关系;(2) 相区形状;(3) 转变的可能性。例如图4-52中的 $\alpha + \gamma$ 两相区,其左上方的 α 单相区,说明这个两相区的上部发生 $\alpha \rightarrow \gamma$ 转变;这个两相区下部的右上方是 γ 单相区,说明这个两相区的下部发生 $\gamma \rightarrow \alpha$ 转变。

对 $\gamma + C_2$ 、 $\alpha + C_2$ 、 $\alpha + C_3$ 这类相区,不能根据相区衔接关系判断转变类型。但是,由于

碳化物一般只能从 γ 或 α 中析出,故可以判断,这些两相区在冷却时从 γ 或 α 中析出 C_2 或 C_3 。

又如 $\alpha + \gamma + C_1$ 三相区,上邻是 $\gamma + C_1$ 两相区,下邻是 $\alpha + C_1$ 两相区,说明合金冷却时 γ 相消失而 α 相生成。至于 C_1 相,虽然由衔接关系不能确定它是析出相还是溶入相,但根据常识,碳在 γ 相中的溶解度大于在 α 相中的溶解度,因此 γ 转变为 α 后,多余的碳一定形成碳化物。综合以上分析可以断定,这个三相区发生 $\gamma \rightarrow \alpha + C_1$ 共析转变。

对另外一些相区,如 $\alpha + C_2 + C_1$ 等,上述分析方法均不适用,这是因为它们与四相平衡水平线相连,且截面的方位也不太合适。在这种情况下,要利用其他的垂直截面图或水平截面图进行综合分析。

通过考察四相平衡水平线上下的相区接触关系,可以确定在该水平线上,四相平衡反应的类型。例如,795℃ 水平线与四个相 α 、 γ 、 C_1 、 C_2 有关,其左边一段的上侧为 $\alpha + \gamma + C_2$ 三相区,下侧为 $\alpha + C_2 + C_1$ 三相区。因此,合金经过 795℃ 水平线左边一段时, γ 相消失而 C_1 相生成。在这条水平线的右段,上侧为 $\gamma + C_2 + C_1$ 三相区,下侧为 $\alpha + \gamma + C_1$ 三相区。因此,合金经过 795℃ 水平线右边一段时, C_2 相消失而 α 相生成。综合以上分析可以断定,795℃ 水平线上发生的四相平衡反应是:



由于这种反应既有包析反应的特点(两个固相消失),又有共析反应的特点(两个新固相生成),故称为包共析反应。

3. Fe - Cr - C 水平截面图

图 4-53 是 Fe - Cr - C 三元系在 1150℃ 和 850℃ 的水平截面图,其中 Cr、C 的含量用直角坐标表示。

图 4-53 看上去似乎很复杂,但分析起来并不困难。这是因为,在图 4-53 中,三角形的三相区内可以用重心法则,两相区内可以用杠杆定律,相邻相区间的相数差为一。下面以 1150℃ 水平截面图为例说明两个问题:

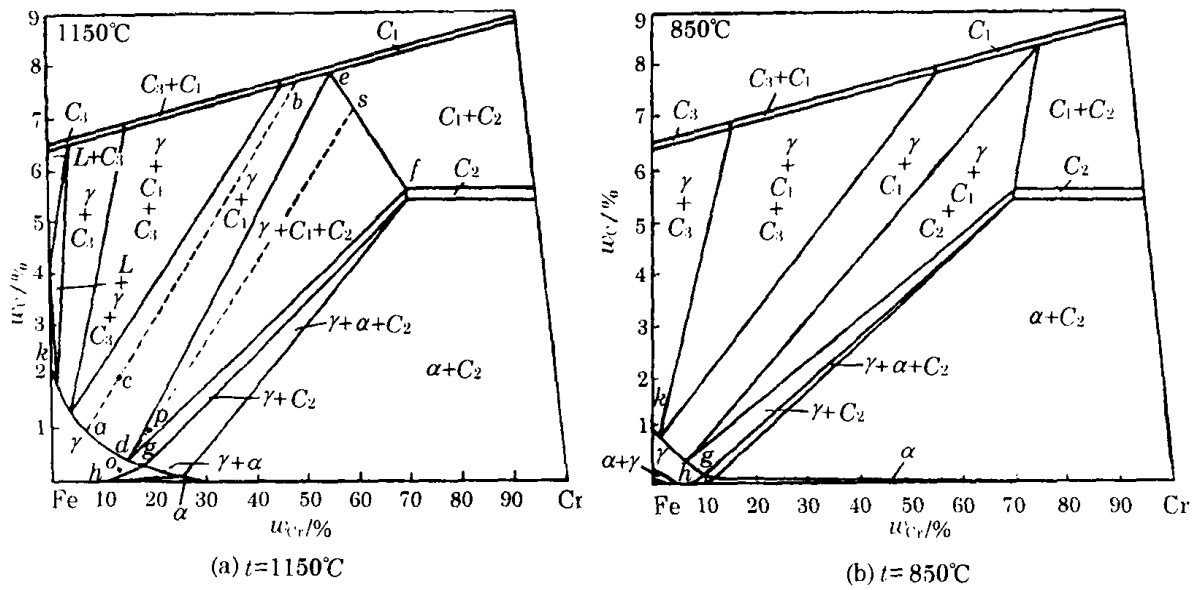


图 4-53 Fe - Cr - C 水平截面图

(1) 图 4-53a 中的纵轴就是 Fe-Fe₃C 相图在 1150℃ 的水平截线。由于 1150℃ 与 Fe-Fe₃C 相图的共晶温度(1148℃) 很靠近,故图 4-53a 纵轴上各相交点的成分(w_c) 会很接近 2.11%、4.30%、6.69% 等数值(图 4-16)。

(2) 在水平截面图中,一般并没有给出两相区中的共轭线,图 4-53a 中 $\gamma + C_1$ 两相区中的 acb 是人为画上去的。严格地讲,过 c 成分点的共轭线 acb 的具体方位应通过实验确定。但在缺乏实验数据的情况下,可以粗略地按均匀分布原则画出共轭线。

比较 1150℃ 与 850℃ 的两个水平截面图可以看出, $\gamma + C_1 + C_3$ 三角形随温度的降低向右扩大;同时,这个三角形代表 γ 相的顶点向左下移动。因此,某一在 1150℃ 落在 $\gamma - C_1$ 边上的合金,在 850℃ 会落在 $\gamma + C_1 + C_3$ 三相区内。根据重心法则,这个合金在降温过程中 C_3 的相对量增加,而 γ 与 C_1 的相对量减少,即发生了 $\gamma + C_1 \rightarrow C_3$ 包析反应。

4. Al-Cu-Mg 液相面投影图

液相面投影图与前面所说的投影图有一定差别,它仅仅将液相面之间的交线投影到浓度三角形上。图 4-54 是 Al-Cu-Mg 三元系富 Al 端的液相面投影图,其中粗线是液相面交线的投影,箭头指向温度降低的方向,细线是液相面的等温线。除 α -Al 为固溶体外,其余 β 、 γ 、 θ 、 S 、 Q 、 T 均为中间相。 E_1 的含义见 Al-Cu 二元相图, E_2 、 E_3 的含义见 Al-Mg 二元相图。图 4-54 中 518℃ 这一点是 $E_T P_2$ 线上温度最高的点,作纯 Al 与 518℃ 点连线,可以将 Al-Cu-Mg 三元相图分为两个简化的三元相图。

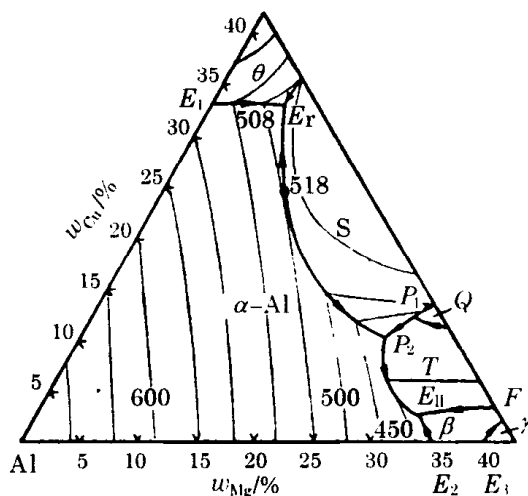


图 4-54 Al-Cu-Mg 液相面投影图

由粗线划分的不同区域对应着不同的初晶相(即先析出相),每个区域内的字母代表该初晶相的种类。

图 4-54 中的 E_T 、 E_{II} 、 P_1 、 P_2 均为四相平衡点,具体的四相平衡反应可以由箭头的方向确定。例如,在图 4-55a 中,箭头均指向四相平衡点,这时的反应为共晶类,即 $L \rightarrow \alpha + \beta + \gamma$;在图 4-55b 中,箭头“两进一出”,这时的反应为包共晶类,即 $L + \alpha \rightarrow \beta + \gamma$,包共晶表示既有包晶特点又有共晶特点;在图 4-55c 中,箭头“一进两出”,这时的反应为包晶类,即 $L + \alpha + \beta \rightarrow \gamma$ 。

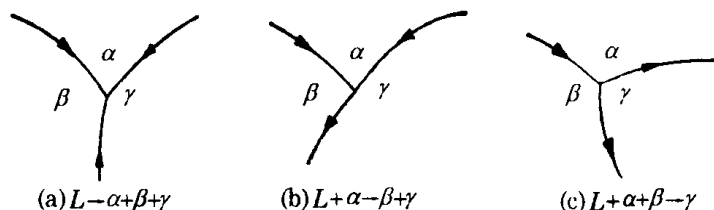


图 4-55 液相面交线走向与反应类型

5. SiO₂-CaO-Al₂O₃ 三元系的液相面投影图

图 4-56 是这个三元系 SiO₂ 端的液相面投影图,其中的虚线为等温线。CaO·SiO₂、

$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 与 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 为三个中间相, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 在图 4-56 中的 G 位置, 其成分中 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 的质量分数分别为 43.2%、20.1%、36.7%。

下面分析图 4-56 中 O 点的平衡凝固过程。O 点的成分中 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 的质量分数分别为 57%、38%、5%。从等温线看出, 开始析出初晶 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 的温度约为 1450℃; 随着温度的降低, $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 相不断增加, 液相成分沿 AO 的延长线 OB 移动; 当液相成分到达 B 点后, 发生 $\text{L} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 共晶反应, 使液相成分沿 BC 线移动; 当液相成分到达 C 点时, 发生 $\text{L} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 共晶反应。因此, 凝固结束后由三种组织构成:

初晶 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ + 二元共晶($\text{SiO}_2 + \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) + 三元共晶($\text{SiO}_2 + \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)

设上述三种组织的相对量分别为 A^1 、 A^2 、 A^3 , 由重心法则可得:

$$A^1 = \frac{OB}{AB} \times 100\%; \quad A^2 = \frac{AO}{AB} \times \frac{BC}{DC} \times 100\%; \quad A^3 = \frac{AO}{AB} \times \frac{DB}{DC} \times 100\%$$

如果从相的角度考虑, 凝固后由 SiO_2 、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 三相构成, O 点落在由这三个相组成的三角形中。根据重心法则, 很容易计算各相的相对量。

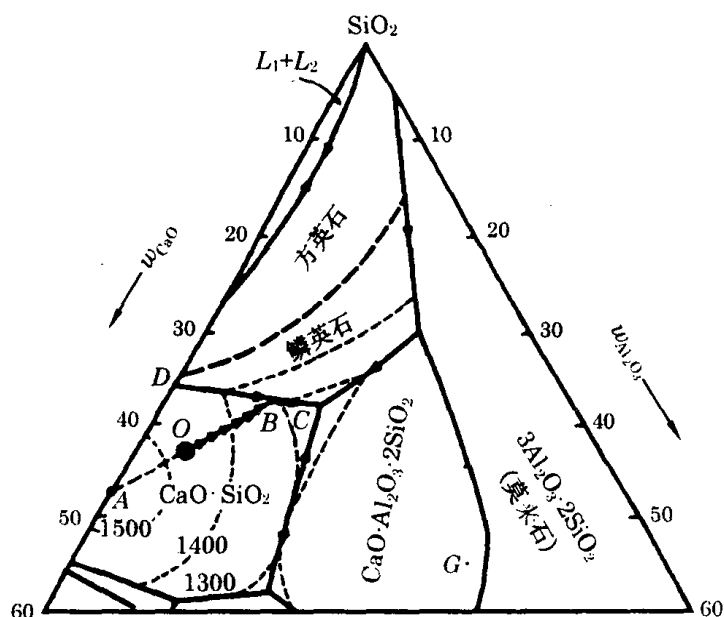


图 4-56 $\text{SiO}_2 - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 液相面投影图

习 题

4.1 图 4-2 中 T_m 垂线的下半段(虚线段)是如何形成的?

4.2 在图 4-1 中, 设有一个温度 $T < T_m$ 。证明: 若 T 与 T_m 相差不大, 则

$$\Delta G_v = G_s - G_L = \frac{L_m}{T_m} (T_m - T)$$

4.3 在 912℃, 纯铁的 $a_\alpha = 0.290\text{nm}$; $a_\gamma = 0.364\text{nm}$ 。问高压下铁的同素异构转变温度比 912℃ 是高还是

低?(已知 $\alpha \rightarrow \gamma$ 转变是吸热的)

4.4 根据二元规则固溶体的自由能表达式, (1) 求 $\mu_A = G_A$ 需满足的条件; (2) $\mu_A = G_A$ 时, 对 Ω 的正负有什么要求; (3) $\mu_A = G_A$ 的物理意义是什么?

4.5 在图 4-8b 中, $F' - x$ 曲线自身公切线得到的两个公切点有什么意义?

4.6 试用自由能 - 成分曲线构造固相完全不互溶的简单共晶相图。

4.7 根据图 4-57, 画出二元相图。(要求成分位置基本正确, 温度间隔可以看成是均匀的)

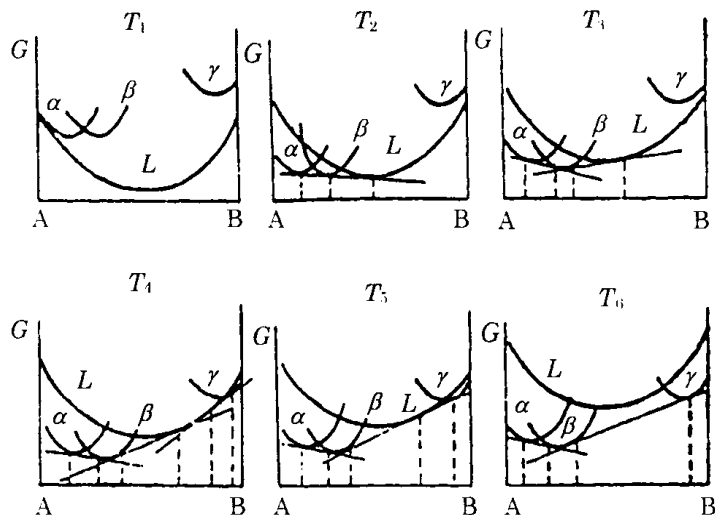


图 4-57

4.8 Mg_2Si 和 Mg_2Sn 是稳定化合物, 熔点分别是 1087°C 和 772°C ; Mg_2Pb 是不稳定化合物, 其分解温度为 538°C 。已知在 $\text{Mg}-\text{Si}$ 、 $\text{Mg}-\text{Sn}$ 、 $\text{Mg}-\text{Pb}$ 二元相图中均存在 Mg 基固溶体和化合物 Mg_2X (X 表示 Si 、 Sn 、 Pb) 的两相平衡区。问在同一温度下, Si 、 Sn 、 Pb 这三种元素中哪一个在 Mg 基固溶体中的溶解度最大, 哪一个最小?(请用自由能 - 成分曲线给予说明)

4.9 纯金属 A、B 在液态完全互溶而在固态完全不溶, 它们的熔点分别是 $T_A = 800\text{K}$ 、 $T_B = 945\text{K}$, 熔化热分别是 $L_m^A = 2.5\text{kJ/mol}$ 、 $L_m^B = 4\text{kJ/mol}$ 。设形成理想溶液, (1) 推导出求解共晶温度和共晶成分的方程组; (2) 用试探法解出具体的共晶温度和共晶成分。(答案: $T_e = 331\text{K}$, $x_A = 0.59$)

4.10 在 $\text{Ni}-\text{Cu}$ 均晶相图中, 为什么纯 Ni 中加 Cu 使熔点下降, 而纯 Cu 中加 Ni 使熔点上升?

4.11 在图 4-7 中, 假定室温下 Sn 在 Pb 中的溶解度为 2%, 而 Pb 在 Sn 中完全不溶, 求室温下 β_{II} 的最大含量。

4.12 在共晶相图中, α 、 β 相的最大溶解度通常在同一温度(即共晶温度), 为什么?

4.13 对最简单的共晶 - 包晶二元相图(含一个成分不变亚稳相), 画出它在不同温度的自由能 - 成分曲线。

4.14 对图 4-10 中的 II 合金, 包晶反应刚刚结束时 β 相的成分为 P 。问: 继续冷却时, β 相中会出现 α_{II} 吗?

4.15 在图 4-18 中, 求 w_c 为 1.8% 的合金在室温下的 P 相对量、 $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$ 与 P 中 Fe_3C 之比。

4.16 说明二次渗碳体与一次渗碳体的相同与不同之处。

4.17 分析 w_c 为 2% 的合金中出现少量莱氏体的原因。

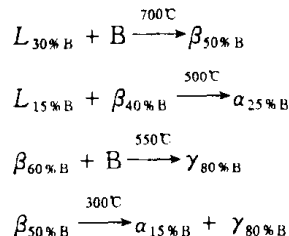
4.18 所有成分的白口铁在加热到高温后(低于 1148°C), 经长时间保温再冷却后, 硬度会大为降低, 为什么?

4.19 (1) 计算 L_d 中 γ 的相对量; (2) 当 $L_d \rightarrow L'_d$ 后, 析出多少渗碳体?

4.20 (1) 在图 4-27 中若想避开二氧化锆由正方到单斜的转变,需加入多少氧化钙?(2) 该二元相图的中间相是什么?

4.21 图 4-25 中的固相线是什么?

4.22 在 A-B 二元合金中,液态完全互溶。而固态下 A 不溶于 B, B 在 A 中有限溶解(但室温下溶解度为零)。A、B 的熔点分别为 400℃ 和 1000℃。该二元系中有如下反应:



试画出 A-B 二元相图,并写出相区(所有连线假定均是直线)。

4.23 (1) 图 4-44 中的固相面是什么?(2) 图 4-38 中的 A+L 两相区由哪些面包围而成?

4.24 图 4-38 中 R 成分的合金从液态冷却到室温后,(1) 由哪几种组织构成?这些组织的相对量是多少?(2) 由哪几种相构成?这些相的相对量是多少?

4.25 图 4-38 中,(1) 在什么温度范围能同时截出两个三角形区?这两个三角形区分别由哪些相组成?(2) 在什么温度范围能同时截出三个三角形区?

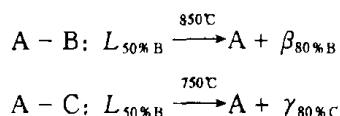
4.26 (1) 为什么在垂直截面图中的两相区内,一般不能使用杠杆定律?举一个例子说明;(2) 在图 4-42c 的 A+L 两相区中,能使用杠杆定律吗,为什么?

4.27 在图 4-38 中,(1) 作过 AE' 的垂直截面图;(2) 作过 1-2 的垂直截面图(要求特殊点的温度、成分严格按比例画)

4.28 在图 4-54 中,(1) 找出 90%Al、5%Cu、5%Mg 合金的开始凝固温度和初生固相;(2) 找出 60%Al、20%Cu、20%Mg 合金的开始凝固温度和初生固相。

4.29 Au-Ge-Sb 三元相图的 3 个二元相图和三元液相面投影图如图 4-58, Au-Ge 与 Ge-Sb 为最简单的二元共晶相图, Au-Sb 是含亚稳相 AuSb₂ 的二元共晶相图。(1) 各区域的初生相是什么?(2) P 成分合金从液态冷却到室温后由哪几种相构成,它们的相对量是多少?(3) P 成分合金从液态冷却到室温后由哪几种组织构成,它们的相对量是多少?(注意: AuSb₂ 中 Sb 的质量分数为 55.3%)

4.30 A、B、C 三组元的熔点分别是 1100℃、900℃、800℃,三组元在液态完全互溶, B-C 在固态完全互溶。A-B 及 A-C 二元系的恒温反应如下:



β 、 γ 分别是以 B 组元和 C 组元为基的固溶体(注意: B-C 在固态形成连续固溶体),室温下组元 A 在纯 B 或纯 C 中的溶解度均为 10%。(1) 近似画出此三元相图及其中特殊线的投影图;(2) 分析成分为 70%A、20%B、10%C 的合金自高温液相缓慢冷却的凝固过程;(3) 计算完全凝固后各相的相对量。

4.31 分析图 4-25 中 w_{Sn} 为 20% 合金的平衡凝固过程。

4.32 液相自由能-成分曲线在熔点附近与固相自由能-成分曲线最接近,而离熔点越远,两者的上下差距越大,试解释这些现象。

4.33 试画出 Cu-Pb 偏晶相图对应的自由能-成分曲线。

4.34 试说明平衡、稳定、亚稳平衡等概念之间的逻辑关系。

4.35 (1) 克拉贝龙方程能否应用于一元相图的三相点(如 H₂O 这个体系),为什么?(2) 如果能应用则能得到什么结论,为什么?

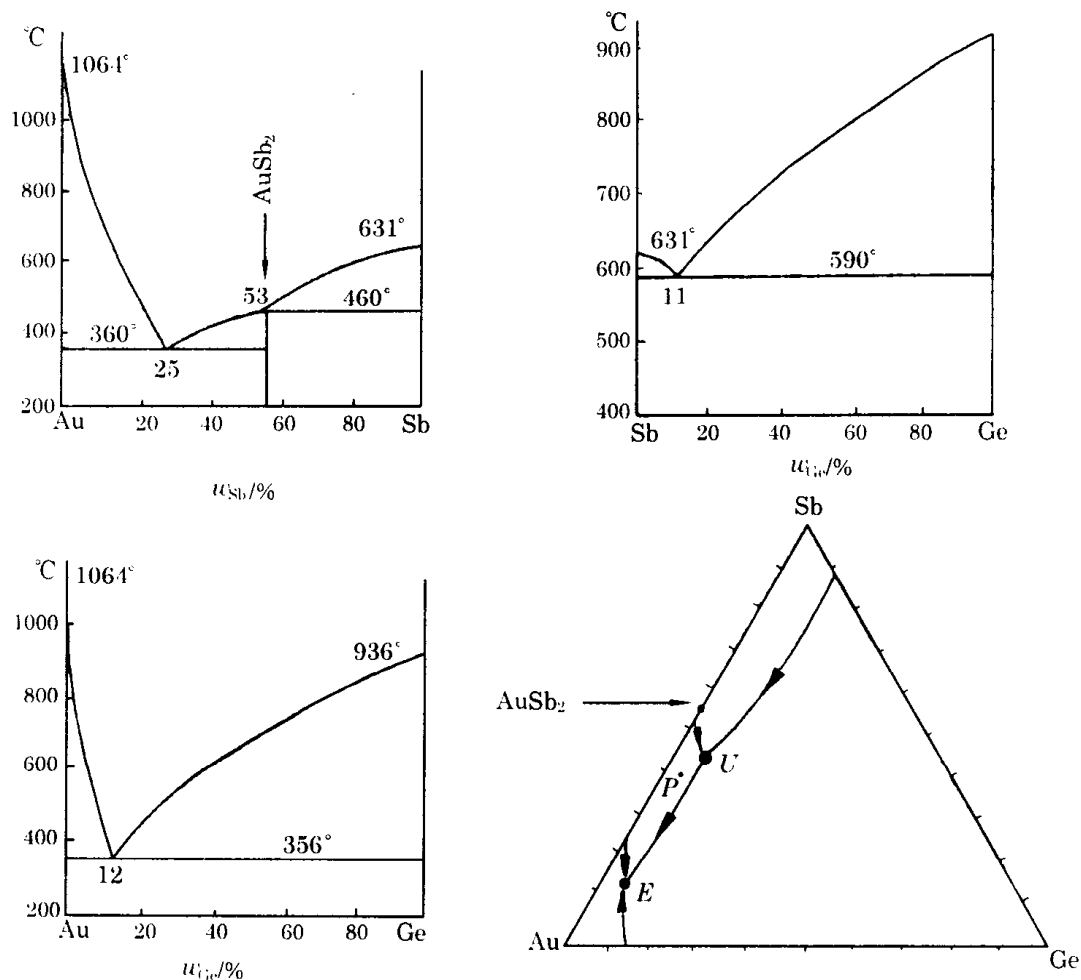


图 4 - 58

- 4.36 如果将规则溶液模型应用到 VC - TiC 这样的置换固溶体中,问内能项如何计算?
- 4.37 一个固溶体中,如果成分出现了涨落,问成分不等于平均成分处的原子化学势是否变化,为什么?
- 4.38 根据规则溶液模型,推导自由能 - 成分曲线上凸的必要条件和成分范围。
- 4.39 根据质量守恒原理推导两相区中的杠杆定律。
- 4.40 画出 $\text{ZrO}_2 - \text{CaO}$ 二元相图在 1500°C 、 1000°C 、 980°C 、共析温度及 500°C 下的自由能 - 成分曲线。(成分范围从 CaO 为 0 到 ZrCaO_3 ,同时假定 ZrCaO_3 是成分不变的中间相)
- 4.41 证明三元相图水平截面中的三相平衡区必为直边三角形。

第 5 章 扩散

在固体中,由于温度的作用,原子会产生迁移现象,即原子从原来的平衡位置迁移到新的平衡位置。虽然单个原子的迁移是随机的,但一定条件下大量原子的迁移有可能造成原子的宏观流动,这种现象称为扩散。

5.1 扩散的宏观理论

扩散的宏观理论主要研究扩散现象的宏观规律,即扩散物质的浓度随空间及时间的变化规律。这里的宏观通常指微米量级的空间尺度,是相对于纳米尺度而言的。

扩散宏观理论的基础是两个扩散定律。

5.1.1 扩散第一定律

1. 扩散第一定律

菲克(A. Fick)指出:单位时间内通过垂直于扩散方向的单位截面积的扩散物质流量 J (称为扩散通量)与该截面处的浓度梯度呈正比,这一规律称为扩散第一定律。

若扩散沿 x 轴单向进行,浓度梯度为 dC/dx ,则扩散第一定律可表示为

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (5-1)$$

式中, D 为扩散系数,单位是 cm^2/s ; C 为体积浓度,单位一般是 $1/\text{cm}^3$,即单位体积内的原子个数。因此, J 的单位是 $1/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$,即单位时间通过单位截面积的原子个数。

式(5-1)中的扩散系数一般大于零,此时负号表示扩散由高浓度向低浓度的方向进行,扩散的结果是浓度在不同空间位置的差别越来越小,这种扩散称为下坡扩散。但是,也有扩散系数小于零的情况,称为上坡扩散,其结果是浓度在不同空间位置的差别越来越大。无论下坡扩散还是上坡扩散,式(5-1)的形式总是不变的。

2. 扩散驱动力

扩散过程是自发的,这个自发过程有其内在动力,称为扩散驱动力。为了讨论的方便,只考虑 A、B 组成的单相固溶体中 B 原子的扩散。根据热力学平衡原理,等温等压下 B 原子扩散的必要条件是其化学势的空间分布不均匀,即 $\mu_B(x) \neq \text{常数}$,此时 B 原子感受到的内在动力(扩散驱动力)为 $f = -d\mu_B/dx$ 。 f 的方向与化学势梯度的方向相反,即扩散是从高化学势向低化学势的方向进行,或者说扩散使化学势在不同空间位置的差别越来越小。无论下坡扩散还是上坡扩散,都要满足热力学原理,所以它们都要求不同空间位置的化学势差越来越小。因此,具体的扩散过程是下坡还是上坡,要看浓度对化学势的影响。

根据规则溶液模型, A - B 固溶体中 B 原子化学势(见式 4-11)为

$$\mu_B = G_B + (1 - C)^2 Z\Omega + kT \ln C$$

其中 C 为 B 原子浓度; G_B 是纯 B 的化学势(G_B 不随空间位置变化)。

设有两个空间位置 x_1, x_2 , 相应的 B 原子浓度满足 $C_1 < C_2$ 。由上式不难看出, 如果相互作用参数 $\Omega \leq 0$, 则 x_2 的化学势高于 x_1 , 因此 B 原子由高浓度的 x_2 向 x_1 扩散, 即下坡扩散。例如, 气体中的扩散都是下坡扩散, 因为气体的 $\Omega \approx 0$ 。

如果 $\Omega > 0$ (即同类原子偏聚), 判断扩散类型要看第二项 (内能项) 与第三项 (熵项) 谁起主要作用。若 Ω 非常大且温度不是特别高, 则内能项起决定作用, 此时 x_1 的化学势高于 x_2 , 因此 B 原子由低浓度的 x_1 向 x_2 扩散, 即上坡扩散。例如, Cu - Pb 相图中温度低于 991℃ 的液 - 液两相区中的扩散就属于这种情况。若 Ω 比零大一些但温度也不是很高, 内能项仍然为主, 即还是上坡扩散。如 Al - Ag 合金固溶体的调幅分解区内就会出现上坡扩散。

不难理解, 同类原子偏聚 (即 $\Omega > 0$) 仅仅是上坡扩散的必要条件。

5.1.2 扩散第二定律

将物质守恒关系与扩散第一定律结合起来, 就可得到扩散第二定律。

假定有一个截面积为 A 的均匀长棒并将它放在 x 轴上。在一般情况下, 长棒中的物质浓度 C 既是坐标 x 的函数又是时间 t 的函数, 即 $C = C(x, t)$ 。因此, 浓度对 x 的一阶导数 (即浓度梯度) 与浓度一样, 是 x, t 的函数。由扩散第一定律, 浓度梯度正比于扩散通量 J , 故在一般情况下, $J = J(x, t)$ 。

在长棒上 x 处取出一微小体积 $A\Delta x$ (图 5-1), Δx 的长度很小。图 5-1 中 J_1, J_2 分别表示流入和流出此微小体积的扩散通量。由上面的分析可知, $J_1 = J(x, t)$, $J_2 = J_1 + (\partial J / \partial x) \Delta x$ 。根据物质守恒原理, Δt 时间内净流入 $A\Delta x$ 的物质 Q_1 , 等于 $A\Delta x$ 内增加的物质, 其中

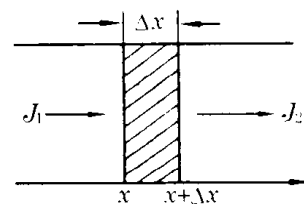


图 5-1 一维扩散分析

$$Q_1 = (J_1 - J_2) A \Delta t = - \frac{\partial J}{\partial x} \Delta x A \Delta t$$

$$Q_2 = \frac{\partial (CA \Delta x)}{\partial t} \Delta t = \frac{\partial C}{\partial t} A \Delta x \Delta t$$

因此

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x} \quad (5-2)$$

将式 (5-1) 代入式 (5-2) 得到

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (5-3)$$

式 (5-3) 就是扩散第二定律的数学表达式。

扩散系数 D 取决于材料所处的状态, 即 $D = D(T, p, C)$ 。当温度、压力一定时, $D = D(C)$ 。在通常条件下, 往往假定 D 不随 C 变化, 即 D 为常数, 这样

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5-4)$$

在三维问题中, 扩散第二定律的表达式为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) \quad (5-5)$$

下面对式 (5-4) 进行讨论。由于 $C = C(x, t)$ 是二元函数, 所以在平面坐标上只能画出

$C-x$ 曲线(时间 t 的作用可以用一组不同时间的 $C-x$ 曲线表示)。根据微分学原理, $C-x$ 曲线的凸凹取决于 $\partial^2 C/\partial x^2$ 的正负。由式(5-4), $C-x$ 曲线的凸凹取决于 $\partial C/\partial t$ 的正负。若 $\partial C/\partial t$ 小于零, 则曲线上凸; 若 $\partial C/\partial t$ 大于零, 则曲线下凹, 用文字表述就是, 若某一点的浓度随时间增加, 则 $C-x$ 曲线在该点下凹。

$\partial C/\partial t$ 不为零的状态称为非稳态。若 $\partial C/\partial t$ 等于零, 则称为稳态。

5.1.3 扩散方程的解

从数学上看, 扩散第二定律是一个偏微分方程。解偏微分方程必须首先知道初始条件和边界条件。对一维扩散问题, 初始条件指在 $t=0$ 时, 浓度随坐标 x 的变化规律, 即 $C(x, t=0) = f(x)$, 其中 $f(x)$ 为已知函数。边界条件指在边界 $x=x_0$ 处, 浓度随 t 的变化规律, 即 $C(x=x_0, t) = g(t)$, 其中 $g(t)$ 为已知函数。边界点 x_0 也可以取 $\pm\infty$ 。需要说明的是, 初始或边界条件有时以更复杂的形式出现。

1. 误差函数解

设有两个很长(近似看成 ∞) 且截面均匀的合金棒, 棒 A 的浓度为 C_2 , 棒 B 的浓度为 C_1 , $C_2 > C_1$ 。将两棒焊在一起, 并将焊面放在坐标原点 0 上(图 5-2)。同时, 假定扩散系数 D 为常数。这个一维扩散问题抽象成数学形式就是:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (-\infty < x < +\infty) \quad (5-6)$$

初始条件: $C(x < 0, t=0) = C_2$

$C(x > 0, t=0) = C_1$

边界条件: $C(-\infty, t) = C_2$

$C(+\infty, t) = C_1$

式(5-6) 满足上述条件的特解为

$$C = \frac{C_1 + C_2}{2} + \frac{C_1 - C_2}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (5-7)$$

式中, erf 是特殊函数, 称为误差函数, 其定义是

$$\operatorname{erf}(\beta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta e^{-x^2} dx \quad (5-8)$$

误差函数有以下性质:

(1) 误差函数是奇函数且单调上升, 因此 $\operatorname{erf}(0) = 0$;

(2) $\operatorname{erf}(1.5) = 0.9661$, $\operatorname{erf}(2.0) = 0.9953$, $\operatorname{erf}(\infty) = 1$, 所以随着自变量的增加, 误差函数趋近 1, 且趋近的速度很快。

下面对误差函数解式(5-7) 作进一步分析。

(1) 原点处的浓度 C_s 为常数

$$C_s = C(0, t) = \frac{C_1 + C_2}{2} + \frac{C_1 - C_2}{2} \operatorname{erf}(0) = \frac{C_1 + C_2}{2}$$

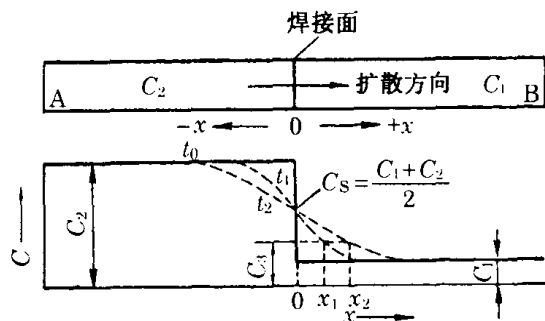


图 5-2 扩散偶的成分-距离曲线

(2) $C - x$ 曲线的凸凹

由于 $C_2 > C_1$, 所以 A 棒失去扩散物质, 即 $\partial C / \partial t < 0$ 。由前面的分析可知, 在 $x < 0$ 处, $C - x$ 曲线上凸。同理, 在 $x > 0$ 处 $C - x$ 曲线下凹。

(3) 抛物线规律

在 t_1 时刻任选 B 棒上某一浓度 C_3 (图 5-2), 与 C_3 对应的坐标为 x_1 ; 当时间变为 t_2 时, 与 C_3 对应的坐标为 x_2 , $x_2 > x_1$ 。显然, 这个不变的浓度 C_3 所对应的坐标随时间变化, 具体的变化规律可通过解式 (5-7) 来确定。将 C_3 代入式 (5-7) 左边可得

$$C_3 = \frac{C_1 + C_2}{2} + \frac{C_1 - C_2}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

由于 C_3 是常数, 所以 $x/2\sqrt{Dt}$ 也是常数, 即 $x^2 \propto t$, 这一关系称为抛物线规律。

2. 渗碳解

将铁放入具有碳势的高温渗碳炉中, 碳势的存在使铁的表面迅速达到某一平衡浓度 C_0 。由于表面碳浓度大于内部浓度, 碳原子会不断地向内部扩散, 这一过程称为渗碳。如果是在一个方向上渗碳, 且渗碳前铁中不含碳, 则扩散问题的数学抽象就是:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (x \geq 0) \quad (5-9)$$

初始条件:

$$C(x \geq 0, t = 0) = 0$$

$$C(x = 0, t) = C_0$$

边界条件:

$$C(\infty, t) = 0$$

满足上述条件的解是误差函数解的一个特例, 它相当于求解图 5-2 中 B 棒内的浓度函数, 且假定: $C_1 = 0, C_2 = 2C_0$ 。因此

$$C = C_0 \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \quad (x \geq 0) \quad (5-10)$$

3. 正弦解

合金浇铸凝固后, 其内部的成分往往是不均匀的, 有时会出现成分随距离周期变化的情况 (图 5-3)。由于室温下扩散系数很小, 因此虽然有浓度差别, 但实际上并不扩散。为了使成分均匀, 可将合金加热到高温 (以提高扩散系数), 并长时间保温。对这类使成分均匀化的扩散问题, 抽象成数学形式就是:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (0 \leq x \leq 2l) \quad (5-11)$$

式中, $2l$ 是浓度变化的周期。由于是周期问题, 只在一个周期上讨论就够了。

初始条件: $C(x, t = 0) = C_0 + \beta_0 \sin \frac{\pi x}{l}$, 其中 C_0 是合金的平均浓度, β_0 是室温下的最大浓度差的一半。

边界条件: $C(x = 0, t) = C(x = 2l, t) = C_0$

满足上述条件的解称为正弦解, 其形式为

$$C = C_0 + \beta_0 \sin \frac{\pi x}{l} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{l^2}\right) \quad (0 \leq x \leq 2l) \quad (5-12)$$

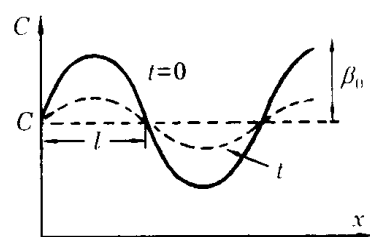


图 5-3 正弦浓度曲线

正弦解是针对成分均匀化的,即针对浓度趋于 C_0 的过程。从式(5-12)看出,指数项衰减得越快,均匀化速度越快。因此,降低 l 及增加 D 均能加速均匀化。由于 l 是以平方形式出现,降低 l 的作用往往更大。

5.1.4 坐标变换

观察同一物理现象的结果,与观察者所处的状态有关。例如,在进行中的船舷附近,会产生水波。若站在岸上,观察到的水波是非稳态的,即在某一固定位置上,水波时起时伏;若站在船上观察水波,看到的结果会大不相同。比如盯住船舷外水面上某一点(假定为中部船舷外10米处),观察到的水波状态不随时间变化。此处或是波峰,或是波谷,但无论是什么,它的状态会一直保持下去。换一个点观察(仍站在船上),上述结论仍然成立。概括起来就是,若站在船上观察水波,水波状态只是坐标的函数而与时间无关。这一现象说明,固定坐标系中的非稳态,有可能变为运动坐标系中的稳态。

扩散问题中也有类似情况。例如,在二元合金的单向凝固中,若站在开始凝固的一端(即站在固定坐标系中)观察,则液相中的浓度 C_L 既是坐标的函数,又是时间的函数;若站在移动的固-液界面上(即站在运动坐标系中)观察,则 C_L 只是坐标的函数。

设固定坐标系为 x ,运动坐标系为 x' ,两坐标系的关系为 $x' = x - vt$,其中常数 v 是运动坐标系原点离开固定坐标系原点的速度(图5-4)。这样,上述问题的数学描述就是

$$C_L = C_L(x, t) = C_L(x') \quad (5-13)$$

式中, $C_L(x, t)$ 表示在固定坐标系中浓度与空间坐标、时间都有关系,而 $C_L(x')$ 表示在运动坐标系中浓度只与空间坐标有关。

因为对浓度函数的自变量进行了变换,浓度函数本身的形式必然发生变化。因此,浓度的微分方程(即扩散第二定律)的形式也会随之改变。经过变换以后,上述扩散问题的微分方程是

$$D \frac{d^2 C_L}{dx'^2} + v \frac{dC_L}{dx'} = 0 \quad (5-14)$$

式(5-14)是一个简单的常微分方程,其通解为

$$C_L = A + B \exp\left(\frac{-vx'}{D}\right) \quad (5-15)$$

式(5-15)显然是稳定的,即其中不含时间。积分常数 A 、 B 的确定将在第6章中介绍。

5.2 扩散的微观理论

5.2.1 扩散机制

固体中,原子扩散的微观机制主要有两种:一是间隙扩散;二是置换扩散。

1. 间隙扩散

在间隙固溶体中,间隙原子可以从一个间隙位置迁移到另一个间隙位置,由这种方式产生的扩散称为间隙扩散。例如,碳原子在铁中就是以间隙方式扩散的。

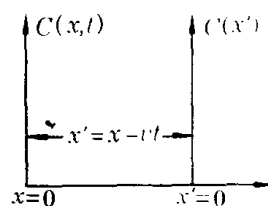


图 5-4 坐标变换示意图

2. 置换扩散

在置换固溶体或纯金属中,原子的平衡位置在晶格格点上。若某一原子周围的格点上充满其他原子,该原子不能迁移;若周围格点有空位,则该原子可以与空位交换位置,从而迁移到新的平衡位置上。由这种方式产生的扩散称为置换扩散,也称空位扩散。空位扩散机制的提出与柯肯达尔(Kirkendall)效应有关。

将一段纯铜棒与一段纯镍棒对焊起来(图 5-5),在焊面上嵌入钨丝作为焊面位置的标记,有钨丝的面称为标记面。将这个铜-镍扩散偶加热到高温(但不出现液相),由于浓度的差别,铜原子(或镍原子)会越过标记面向另一侧扩散。经过长时间保温后发现:(1)标记面向右侧移动一定距离;(2)成分分布如图 5-5 中曲线所示。下面着重分析标记面的移动现象。

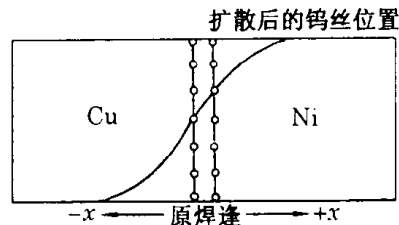


图 5-5 柯肯达尔效应

在第 1 章中介绍过,晶体结构一致的铜、镍之间能形成连续固溶体。由于铜原子半径大于镍原子半径,所以铜的含量越高,固溶体的点阵常数越大。假定越过焊面向右扩散的铜原子数等于反向扩散的镍原子数,标记面应向左移动,因为此时左侧原子的总数虽然不变,但铜原子含量减少,故点阵常数降低,因此标记面左侧收缩;同理,标记面右侧膨胀。然而,实验结果恰恰相反,所以等量扩散假设是不成立的。唯一合理的解释是,镍原子向左扩散的速度大于铜原子向右扩散的速度。这样,由于标记面左侧总原子数增加(即晶胞个数增加),左侧膨胀;同理,右侧收缩,结果造成标记面向右移动。

由于原子扩散速度不同而造成标记面移动的现象称为柯肯达尔效应。

3. 两种扩散机制的对比

在间隙固溶体中,由于间隙原子浓度一般较低,绝大部分的间隙位置是空的。例如,在面心立方铁中,间隙原子碳的质量分数最大为 2.11%,这相当于在每 10 个八面体间隙位置中,只有一个被碳原子占据。大量空出来的间隙位置成了间隙原子扩散时的‘中转站’,间隙原子通过这些中转站进行扩散。

在置换固溶体中,上述的间隙中转站不起作用。这是因为置换固溶体中两种原子的半径均远大于间隙半径,即间隙位置不是置换原子的平衡位置。这样,置换原子的扩散或者依赖某种新的中转站,或者不依赖。若不依赖,则原子扩散只能通过对换位置。例如,铜原子与相邻的镍原子对换位置,靠一系列的位置对换产生扩散。但是,这种对换扩散机制必然在标记面上造成等量扩散流,因此与实验结果不符。所以,置换扩散中也需要某种中转站——空位。在高温下,固溶体中有大量空位,铜、镍原子分别与空位交换位置,从而产生扩散。铜原子与空位交换位置的速度比较慢,所以扩散速度慢。而镍原子与空位交换位置的速度较快,所以扩散速度快。

间隙位置本身是不能移动的,而空位可以移动。例如,铜原子向右扩散的同时必有等量的空位向左扩散;同理,镍原子向左扩散的同时必有等量的空位向右扩散。综合铜、镍原子的扩散作用,在此扩散偶中有一净的向右的空位流。

4. 互扩散

现在对标记面的移动做进一步分析。假定实验开始前在纯镍内部也放上钨丝,这样就有了新的标记面。根据上面的分析,新标记面会向右移动,因为通过该面的铜、镍原子量也不相等。与原标记面不同的是,新标记面的移动速度较小,因为此处的浓度梯度小于原标记面。标

记面的移动说明晶格在运动,因此铜-镍扩散偶中的晶格处处都在运动,不同位置的运动速度不同。由于这种现象的出现,使扩散第二定律不能直接应用于置换扩散,这是因为在推导扩散第二定律时,假定扩散是物质流动的唯一方式。而在铜、镍置换扩散中,除扩散造成物质流动外,晶格运动也会造成物质流动。

在置换扩散的情况下,若想保持扩散第二定律的形式不变,可以修正其中的扩散系数,得到

$$\frac{\partial X_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\tilde{D} \frac{\partial X_i}{\partial x} \right) \quad (5-16)$$

式中, $\tilde{D} = X_i D_i + X_j D_j$ 称为互扩散系数, X_i, X_j 是两扩散组元的摩尔分数, D_i, D_j 是扩散系数。

对间隙扩散,由于不存在晶格运动,扩散第二定律可以直接使用。

5. 自扩散

前面介绍的扩散都是在二元系中进行的,溶质浓度随空间位置的变化(导致化学势变化)是扩散的根本原因。因此,在纯物质(记为 A) 中似乎不应该有扩散现象,然而情况并非如此。由于纯物质中没有溶质,所以 A 的化学势 μ_A 与溶质无关,但这并不意味着 μ_A 在空间处处相同,因为 μ_A 还受晶体缺陷(如空位、位错、界面等)的影响。位错或界面对 μ_A 的影响比较复杂,所以只讨论空位对 μ_A 的影响。

可以将纯物质中的空位看成是一种特殊的溶质,如果空位浓度随空间位置变化,则 μ_A 也会变化,从而造成组元 A 扩散。空位对 μ_A 的影响规律如式(2-2),其中 ΔG 与 μ_A 呈正比。 $\Delta G-n$ (空位数) 曲线的变化规律是先下降后上升, ΔG 的极小值对应平衡空位浓度 C_e 。(见图 2-4)。 C_e 对组元 A 的扩散至关重要,当晶体内部没有达到 C_e 时,首先要求局部达到 C_e 。例如,当晶体内部的空位浓度小于 C_e 时,晶界或位错会向晶体中发射空位,造成晶界或位错附近的空位浓度增高。当晶体内部存在平衡空位浓度区后,组元 A 的扩散有一个简单的规律,即 A 的扩散结果总是使空位浓度趋于 C_e 。例如,当晶体内部存在高于 C_e 的区域, A 会从平衡空位浓度区向这个高空位浓度区扩散,从而降低空位浓度,即降低系统自由能。根据空位扩散机制,组元 A 的这一扩散过程相当于空位的反向扩散,即空位从高浓度向低浓度扩散。

我们把纯物质中组元的扩散称为自扩散,其扩散系数称为自扩散系数。自扩散系数的测定可以通过测量组元 A 的同位素浓度来完成。

5.2.2 扩散系数

1. 扩散系数公式

假定原子沿一维方向扩散,将这个方向与 x 轴重合(图 5-6),其中 P_2, P_0, P_1 是相邻的晶面,它们均垂直于 x 轴且为单位面积, s 为晶面间距。三个晶面上的原子数分别为 n_2, n_0, n_1 , 在三个不同坐标 $x-s, x, x+s$ 处的体积浓度 C 分别为

$$C(x-s, t) = \frac{n_2}{s}; \quad C(x, t) = \frac{n_0}{s}; \quad C(x+s, t) = \frac{n_1}{s} \quad (5-17)$$

设原子跳动频率(即每个原子在单位时间内的跳动次数)为 Γ , 每个原子向 x 轴正向或负

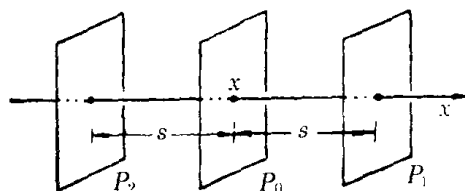


图 5-6 计算 $C(x, t)$ 增量
所需考虑的晶面

向跳动的概率均为 $1/2$ 。 P_0 面上的原子跳到 P_2 或 P_1 面上的概率均为 $1/2$ ，而 P_2 或 P_1 面上的原子跳到 P_0 面上的概率也是 $1/2$ 。这样，在 δt 时间内， P_0 面上原子数的变化为

$$\frac{1}{2}(n_1 + n_2)\Gamma\delta t - n_0\Gamma\delta t = [C(x, t + \delta t) - C(x, t)]s \quad (5-18)$$

式(5-18)等号右边是由上述变化的定义直接写出的。将式(5-17)代入式(5-18)并整理得

$$\frac{\Gamma}{2}[C(x+s, t) + C(x-s, t) - 2C(x, t)] = \frac{C(x, t + \delta t) - C(x, t)}{\delta t} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (5-19)$$

将式(5-19)左侧展开成级数并略去高次项可得

$$\frac{\Gamma}{2}[C(x+s, t) + C(x-s, t) - 2C(x, t)] = \frac{\Gamma}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} s^2$$

因此

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\Gamma s^2}{2} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (5-20)$$

与扩散第二定律对比可得

$$D = \frac{1}{2} \Gamma s^2 \quad (5-21)$$

如果考虑原子在三维空间内迁移，每迁移一步的距离为 s ，则可以证明：

$$D = \frac{1}{6} \Gamma s^2 \quad (5-22)$$

对 fcc 与 bcc 中的八面体间隙原子， s 分别为 $a/\sqrt{2}$ 和 $a/2$ ；对 fcc 与 bcc 中的置换原子， s 分别为 $a/\sqrt{2}$ 和 $a\sqrt{3}/2$ 。

2. Γ 的确定

在扩散系数公式中， Γ 表示原子从一个平衡位置跳动到另一个平衡位置的频率。由于原子偏离平衡位置必然引起能量增加，所以跳动过程需要克服能垒。原子跳动的前提是振动，如果原子不发生振动，则不会产生跳动。然而，并不是每一次振动都能导致跳动，只有那些能量较高原子的振动才足以克服平衡位置间的能垒，从而产生跳动。

假定原子总数为 N ，能垒大小为 ΔG ，则能产生跳动的原子数 n 为

$$\frac{n}{N} = \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right) \quad (5-23)$$

若设原子振动频率为 ν ，则 Γ 与 ν 的关系是

$$\Gamma = \nu \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right) \quad (5-24)$$

上述分析仅考虑了原子跳动的能量条件。除能量条件外，原子跳动还需满足几何条件，即原子周围必须有可供跳动的空出来的平衡位置，这种位置越多，跳动频率越大。对间隙扩散，由于间隙原子浓度较低，某间隙原子周围的间隙位置一般是空的，这种空的间隙位置数近似等于配位数 Z 。因此，对间隙扩散：

$$\Gamma = \nu Z \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right) \quad (5-25)$$

对置换扩散，原子周围也必须有可供跳动的空出来的平衡位置——即空位。根据平衡空位浓度公式，某一原子周围的空位数为

$$AZ \exp\left(-\frac{u_v}{kT}\right)$$

因此对置换扩散

$$\Gamma = \nu ZA \exp\left(\frac{-\Delta G}{kT}\right) \exp\left(\frac{-u_v}{kT}\right) \quad (5-26)$$

将 Γ 的表达式代入扩散系数公式,就能得到不同情况下扩散系数的具体表达式。无论间隙扩散还是置换扩散,扩散系数都可以表示成如下的统一形式:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (5-27)$$

式中 Q 称为扩散激活能,其单位是 J/mol, R 是气体常数。对间隙扩散,激活能只与原子跳动有关;对置换扩散,激活能不但与原子跳动有关,而且涉及空位形成。因此,置换扩散激活能等于原子跳动激活能加上空位形成激活能。

3. 扩散系数的影响因素

1) 温度

从扩散系数公式(5-27)看出,温度的影响很大。例如,碳在面心立方铁中扩散时,1027℃ 的扩散系数是 927℃ 的三倍。

对于不同的物质而言,温度的高低仅仅有相对涵义。例如,600℃ 对金属铝已经是很高的温度了(铝的熔点为 660℃),而 600℃ 对金属钨却是很低的温度(钨的熔点为 3300℃)。因此,恒量温度对不同金属的作用要考虑到熔点。经验表明,纯金属的自扩散系数 Q 与其熔点 T_m 满足 $Q = 32T_m$ (或 $Q = 40T_m$),其中 T_m 取绝对温度。

将 $Q = 32T_m$ 代入式(5-27)不难看出,决定不同金属自扩散系数 D 的主要因素是相对温度 T/T_m 。 T/T_m 越高, D 越大。

2) 扩散原子类型

在同一种固溶体中,置换原子扩散系数低于间隙原子扩散系数。例如在 γ -Fe 中,置换型的镍原子的扩散激活能为 282.5 kJ/mol,而间隙型的碳原子的扩散激活能为 134 kJ/mol。

3) 晶体结构

晶体结构类型也会影响扩散系数。例如,在 527℃,氮在体心立方铁中的扩散系数是在面心立方铁中的 1500 倍。产生这种差别的原因是体心立方结构致密度较小,即较松散,故原子容易扩散。

4) 成分

成分的影响应从两方面考虑。

(1) 对能垒的作用 若成分变化使能垒降低,则会提高扩散系数。例如,在 927℃ 下,碳在铁中的扩散系数随碳含量而增加。这是因为,随碳含量的增加,点阵畸变增加,能垒降低。由于熔点能够近似地反应能垒的大小,所以一个简单的规律是:若溶质的加入使熔点降低,则扩散系数就会增加。

(2) 对扩散原子本身的作用 第三组元的加入一般会影响扩散原子的化学势。由于固溶体中化学势与活度有关,且活度越高化学势越高,所以第三组元的作用体现在对扩散组元活度的影响上。由于活度反映了原子的活性,因此凡是使扩散组元活性下降的第三作用都会降低扩散系数。例如,铁基固溶体中加入碳化物形成元素 W、Cr、Mo 时,由于它们与碳原子亲和力

较大,能极大地降低碳在铁中的活性,造成碳在铁中的扩散系数大幅度下降。

有些情况下,第三组元的加入还会进一步影响扩散方向。例如,铁-碳固溶体中加入 Si 能够增加碳原子的活度,这使得在碳浓度基本一致的扩散偶中(一半加 Si,另一半不加 Si),碳活度产生差异,即碳原子化学势产生差异,因此造成碳原子从含 Si 的部分向不含 Si 的部分扩散。也就是说,碳浓度原本均匀的扩散偶中,由于 Si 的部分加入而变得碳浓度不均匀。

5) 位错与界面

上述扩散都是所谓体扩散,即原子在晶粒内部扩散。除了晶粒内部,原子还可以沿位错或界面扩散,称短路扩散。由于位错或界面处的点阵畸变较大,故能垒较低,因此短路扩散速度一般较快。假定 D_s 、 D_{gb} 、 D_v 分别表示表面、晶界、体内扩散系数,则 $D_s > D_{gb} > D_v$ 。由于位错有时与扩散原子相互作用,故有时沿位错的扩散反而较慢。

位错或界面对扩散的影响与温度有关。一般来说,低温时短路扩散比体扩散快很多,而高温时差别不大。

5.2.3 陶瓷中扩散的特点

陶瓷中的扩散主要通过空位机制。与上面介绍的金属扩散理论不同,陶瓷中的扩散主要有以下特点:

1. 扩散系数较低

陶瓷中原子(离子)的结合能往往高于金属,这表现为陶瓷的熔点一般很高。由于结合能较高,因此原子(离子)跳动的能垒较大。同时,结合能大小还会影响平衡空位浓度,结合能越高,空位形成能越高,平衡空位浓度越低。这两个方面的因素使陶瓷中扩散系数变得很小,这是因为陶瓷中主要通过空位机制扩散,而空位扩散不但与跳动能垒有关,且涉及空位形成。由于上述原因,陶瓷中靠平衡空位浓度产生的扩散(称为本征扩散)往往很难观察到。

2. 空位浓度受成分影响

在陶瓷中,空位产生的一个重要手段是添加杂质。例如,立方 ZrO_2 中添加三价阳离子氧化物(如 La_2O_3),形成的固溶体中含大量空位,且这种空位的浓度只与添加物的数量有关,而与温度无关,即只受成分影响。借助这种空位进行的扩散称为非本征扩散。值得注意的是,有些陶瓷晶体本身就含有大量空位,如第 1 章介绍的 Al_2O_3 。

5.3 反应扩散

前面讨论的扩散都是发生在单相固溶体中的。在有些情况下,扩散引起的浓度变化超出了相图中的固溶度,此时就会产生新相。这种通过扩散而产生新相的过程称为反应扩散。

反应扩散如图 5-7 所示,其中图 5-7a 是扩散涉及的合金系的相图, α 与 γ 是两种不同的固溶体。图 5-7c 是纯 A 构成的扩散棒,即扩散发生之前该棒中不含 B 原子,此时扩散棒具有 α 相结构。当扩散棒的左端面保持浓度 C_s 时,由于端面浓度高于棒内浓度,所以 B 原子向棒内扩散,即向右扩散。一旦出现扩散,则棒内某一固定点的浓度会随时间的增加而升高。该点的原始结构是 α 相,当该点的浓度超过 α 相的饱和浓度 $C_{\alpha\gamma}$ 时,具有 C_{γ_0} 成分的新 γ 相就会出现。在接下来的扩散中,该点的浓度在 γ 相范围内逐渐增加,最终趋于端面浓度 C_s 。

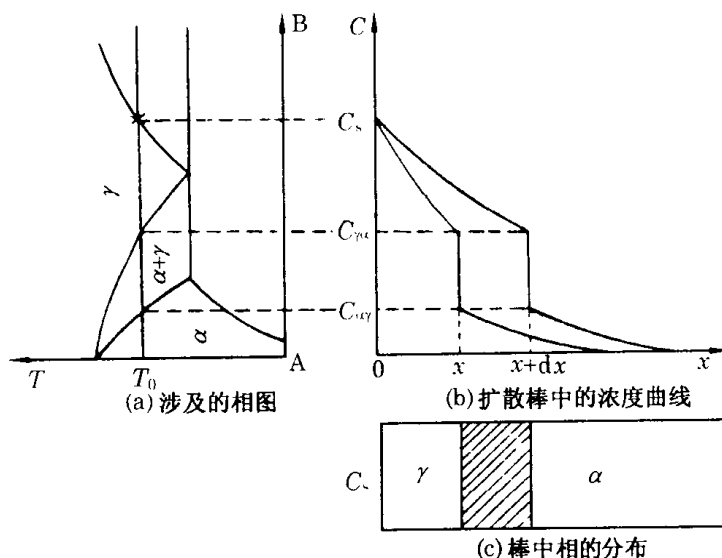


图 5-7 反应扩散

以上的分析是针对某个固定点,将其转化为整个棒随时间的浓度变化规律则如图 5-7b 所示,其中上下两条线表示不同时间的浓度分布,下面的时间较短,上面的时间较长,图 5-7b 称为反应扩散曲线。下面对反应扩散作几点说明:

(1) 由于两相区($\alpha + \gamma$)内 B 原子的化学势不随空间变化,所以两相区内没有扩散。也就是说,扩散曲线仅仅在单相区中才有。

(2) 左端面的浓度可通过控制气体中 B 原子化学势等方法来维持。

(3) 单相区内扩散曲线总是下凹的,即二阶导数总是大于零。

(4) 单相区内扩散曲线的曲率与扩散系数有关,扩散系数越大,曲率越小。

习 题

5.1 (1) 由误差函数解推导出渗碳解;(2) 推导脱碳解,相应的边界及初始条件为

$$C(x=0, t) = 0 \quad C(x \rightarrow \infty, t) = C_0 \quad C(x, t=0) = C_0.$$

5.2 证明误差函数解及正弦解均满足第二定律。

5.3 (1) 碳在 γ -Fe 中的 $D_0 = 2 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, 激活能 $Q = 1.4 \times 10^5 \text{ J/mol}$, 求 870°C 及 927°C 时的扩散系数。(2) 若要铁棒中相同的位置得到相同的碳浓度, 870°C 渗碳所需时间是 927°C 的多少倍?

5.4 在简单立方结构的置换固溶体中($a = 0.3 \text{ nm}$), 溶质原子 B 的浓度在 0.012 cm 距离内, 从 0.15% 线性增加到 0.63% (原子百分数)。B 原子每 10^6 秒跳入空位一次, 求每秒内通过 1 cm^2 截面的 B 原子数。

5.5 对扩散系数相同而 $r_A \neq r_B$ 的 A、B 棒, 组成扩散偶后会不会出现标记面移动现象?

5.6 设 $D = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, 正弦解中溶质浓度变化的周期为 0.004 mm , 求最大浓度差降低 50% 所需的时间。

5.7 (1) 纯铁在 740°C 渗碳一段时间后(表面为奥氏体的饱和浓度), 画出浓度-距离曲线。(2) 除去渗碳气氛(也不脱碳), 画出在 740°C 平衡时的浓度-距离曲线。(3) 达到 740°C 平衡状态后, 重新渗碳一段时间(表面为奥氏体的饱和浓度), 画出碳浓度-距离曲线。

5.8 将 Sn 放入 Cu 坩埚并在 355°C 长时间保温, 问 Cu 坩埚内成分有什么变化?

5.9 (1) 位错对扩散的影响是体现在位错中心的畸变程度上, 还是体现在位错总应力场上, 为什么?(2) 根据所得结论比较刃位错与螺位错对扩散影响的大小。

5.10 在反应扩散曲线上,若两个不同相中的曲线平均斜率相差很大,则说明什么问题?

5.11 在 500℃ 以上,铜氧化成氧化亚铜的过程呈抛物线规律。这一过程的激活能为 158kJ/mol(实际上是铜离子在氧化亚铜晶体中的扩散激活能)。假定铜在 600℃ 的空气中停留 5s 形成 10^{-3} cm 厚的氧化亚铜,问在 550℃ 的空气中停留 10s 形成多厚的氧化亚铜。

5.12 某金属刚低于熔点的扩散系数为 10^{-7} cm²/s,假定 $D_0 = 1$ cm²/s,试计算该金属在熔点一半的温度处的扩散系数(温度取绝对温度)。

5.13 有两块显微组织不同的纯银试样,分别与银同位素源 Ag^* 接触。在 500℃ 等温 20h 后发现,在距离同位素源相同的位置,B 试样中 Ag^* 的浓度大于 A 试样。问:(1) 两块试样的显微组织有什么不同,为什么?(2) 上述两块试样若在 900℃ 等温 20h,所得结果是否不同,为什么?

5.14 纯铁棒在 950℃ 渗碳,缓慢冷却至室温后重新快速加热到 800℃ 继续渗碳。试画出(1) 刚刚达到 800℃ 时棒中各部分的组织;(2) 800℃ 长期渗碳后各部分的组织,并解释组织形成原因。

5.15 扩散方程的定解条件一般既含初始条件又含边界条件,问:(1) 在什么情况下只含边界条件而没有初始条件?(2) 有没有可能正相反,即只含初始条件而没有边界条件?

5.16 间隙化合物(如 $(\text{Fe}, \text{Mn})_3\text{C}$ 、 $\text{VC} - \text{TiC}$ 等)中的扩散以什么方式进行,为什么?

5.17 (1) 扩散偶中为什么用钼丝(或钨丝),它们的作用是什么?(2) 如果扩散前在 Cu - Ni 扩散偶的纯铜内部也嵌入钨丝,这样的钨丝会移动吗?

5.18 (1) 柯肯达尔效应的要点是什么?(2) 根据对柯肯达尔效应的理解,试判断在 VC 与 TiC 构成的扩散偶中,是否会发生柯肯达尔效应,为什么?

5.19 碳原子偏聚到刃位错下方会形成 Cottrell 气团,这一现象会不会影响碳原子沿刃位错的短路扩散?

5.20 (1) 综合分析陶瓷中扩散与金属中扩散的差别;(2) 高分子中是否存在扩散?如果有则它与金属中的扩散有何不同?

第 6 章 相变

相变指温度、压力或成分连续变化到某一特定值时,相所发生的突变。突变可以表现为:
(1) 结构的突变,即从一种结构变为另一种,如液-固相变;(2) 成分的突变,如固溶体的脱溶分解;(3) 某种物理性质的突变,如顺磁体-铁磁体转变。

6.1 液-固相变

从液相转变为晶态固相的过程称为液-固相变或凝固(也称结晶)。

6.1.1 纯金属的凝固

1. 过冷现象

将纯金属熔化,并从高温开始测量其温度-时间关系,可以得到图 6-1 所示的冷却曲线,其中 T_m 是熔点, T_n 是实际开始凝固的温度。

冷却到 T_n 之前,液态金属的热量不断散失,因此温度下降;冷却到 T_n 附近时,液态金属内部开始出现一定数量的固相,由于液-固相变要释放相变潜热,因此冷却曲线停止下降;在随后的过程中,更多的固相产生,释放的热量更大,因此冷却曲线上升,直至在略低于 T_m 的温度平台上建立热平衡,即向环境散失的热量等于液体内部液-固相变潜热;当凝固结束时(在平台的末端),液态金属全部变为固态,相变潜热释放完毕,此时热平衡被打破,冷却曲线继续下降。

从图 6-1 看出,纯金属实际开始凝固的温度 T_n 总是低于熔点 T_m ,这种现象称为过冷, $\Delta T = T_m - T_n$ 称为过冷度($\Delta T > 0$)。即使对同一种金属, ΔT 也不是常数,它还受冷却速度和金属纯度的影响。

2. 均匀形核

凝固过程分形核与长大两个步骤。形核又分为:

- (1) 均匀形核:新相晶核在母相中均匀形成;
- (2) 非均匀形核:新相晶核在母相与外来夹杂的相界面处优先形成。

1) 结构起伏现象

凝固首先需要在液态金属内部形成具有固态结构的微小核心(即形核)。这种核心形成后会不断长大,结果造成液态金属数量不断减少,直至凝固结束。一般说来,形核是凝固的必备条件。

对固态原子,虽然温度的作用使它们振动,但振动幅度一般不大,因此固态原子基本处于固定的空间位置。与固态原子不同,液态原子的热运动较为强烈,它们在某一空间位置停留的

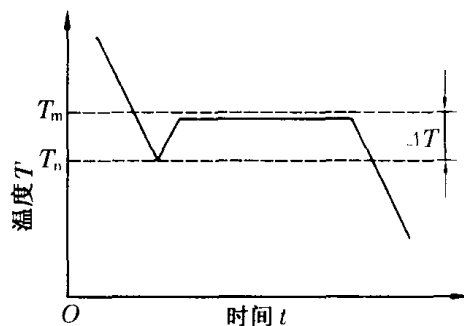


图 6-1 冷却曲线示意图

时间极短,故液态原子始终处于位置变动之中。由于这种位置变动是随机的且速度极快,因此在某一瞬间,液态金属内某一微小区域的原子排列有可能呈晶体状态,即存在微小晶体(称为晶胚)。这种晶胚一般是不稳定的,随着时间的推移,原有的晶胚消失,新的晶胚产生,且新晶胚的空间位置是随机的。据粗略估计,晶胚存在的时间约为 10^{-11} s(图 6-2)。由此可见,液态金属内部的结构并非完全均匀,这种现象称结构起伏。

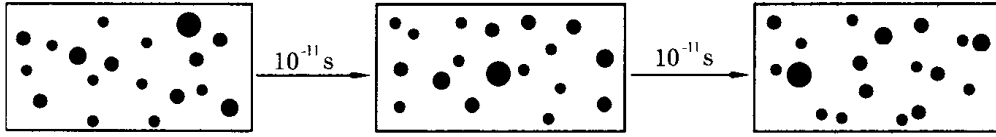


图 6-2 晶胚分布示意图(其中晶胚的数量被夸大了,真实值一般小于 10^{-6})

如果把晶胚形成过程称为‘聚’,而把晶胚消失过程称为‘散’,则液态金属中的晶胚是时聚时散的。虽然晶胚的聚散是动态的,但在一定温度下,各种尺寸的晶胚有确定的分布,即在任一瞬间,液体内晶胚的随机分布状态不变。因为形成大晶胚需要较多原子同时协调动作,以便在某一瞬间排列成晶体结构,因此大晶胚形成的概率较低,而小晶胚形成的概率较高。

在众多晶胚中,有一类晶胚非常特殊。当这类晶胚再接受一个从液态来的原子时,就会稳定下来,即不再散成液态原子,这种有可能稳定存在的晶胚称为晶核。

2) 晶胚的热力学分析

由于晶胚具有固态的晶体结构,因此液态原子聚成晶胚时,自由能会发生变化,晶胚越大,自由能变化越大。聚成晶胚的过程还伴随着另外一种作用,即产生液-固界面,这是因为晶胚与周围液体的结构不同。假定在某一过冷度下,液-固相变的自由能变化为 ΔG_v ($\Delta G_v = G_s - G_L < 0$,其单位是 J/m^3),液-固表面能为 σ ($\sigma > 0$,其单位是 J/m^2),形成一个半径为 r 的球状晶胚的总自由能变化为

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v + 4\pi r^2 \sigma \quad (6-1)$$

式(6-1)右侧第一项称为体积项,它使自由能下降,因此是晶胚形成的动力项;第二项称为表面项,它使自由能上升,因此是晶胚形成的阻力项。将式(6-1)画成曲线,其形状如图 6-3 所示。式(6-1)有两个作用:一是分析已形成的晶胚再加上一个原子的自由能变化;二是分析晶胚形成过程的自由能变化。下面先讨论第一个作用。

从图 6-3 不难看出,当已形成的晶胚半径 $r < r^*$ 时,再加上一个原子会引起自由能增加,因此这类晶胚是不稳定的,它们会散成液态原子;当已形成的晶胚半径 $r > r^*$ 时,再加上一个原子会引起自由能下降,因此这类晶胚是稳定的。由此可见, $r > r^*$ 的晶胚就是晶核, r^* 称为临界晶胚半径。解方程 $d\Delta G/dr = 0$ 可得

$$r^* = \frac{-2\sigma}{\Delta G_v} \quad (6-2)$$

若 ΔT 不大,则可假定图 4-1 中 T_m 附近的两条 $G-T$ 曲线(即液态和固态的 $G-T$ 曲线)均为直线,这时的 ΔG_v 可以表示为

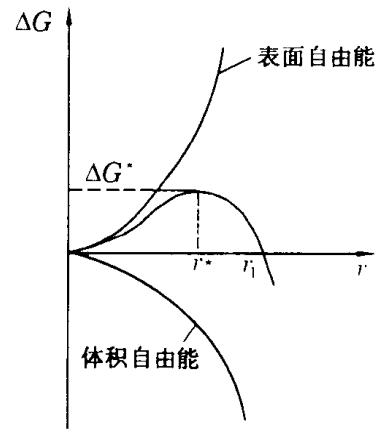


图 6-3 $\Delta G - r$ 曲线

$$\Delta G_v = \frac{-L_m \Delta T}{T_m} \quad (6-3)$$

式中, 熔化热 $L_m > 0$ 。将式(6-3)代入式(6-2)可得

$$r^* = \frac{2\sigma T_m}{L_m \Delta T} \quad (6-4)$$

显然, ΔT 越大, r^* 越小。因此过冷度越大, 形成晶核越容易。

现在讨论式(6-1)的第二个作用, 即分析晶胚形成过程本身的自由能变化。从图6-3看出, 当 $r < r_1$ 时, 晶胚的形成过程本身会引起自由能增加。特别是当晶胚半径为 $r = r^*$ 时, 自由能增加值 ΔG^* 最大, 为

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (6-5)$$

根据热力学原理, 自由能增加的过程是不能自发进行的。因此, 似乎只有 $r > r_1$ 的晶胚才能形成, 而 $r < r_1$ 的晶胚不能形成, 但事实并非如此。半径小于 r_1 的晶胚的产生与 ΔG_v 的定义有关 ($\Delta G_v = G_s - G_L$), G_L 表示大量液态原子的平均自由能。然而, 晶胚的形成是少数液态原子的行为, 这些原子的自由能可能高于 G_L , 使实际的液-固转变自由能差 $\Delta G'_v < \Delta G_v$, 即动力项的作用更大, 结果造成半径小于 r_1 的晶胚形成。

液态原子能量不均匀的现象称为能量起伏。与结构起伏类似, 能量起伏对空间位置与不同原子都是随机的, 即在某一瞬间, 此处能量较高, 而在下一瞬间, 别处能量较高; 同时, 在某一瞬间, 某些原子能量较高, 而在下一瞬间, 其他原子能量较高。

不难理解, 只具有平均自由能 G_L 的液态原子(简称一般原子)不能聚成 $r < r_1$ 的晶胚。虽然从原则上讲, 一般原子可以聚成 $r > r_1$ 的晶胚, 但由于原子要协调动作, 故原子越多, 聚成晶胚的概率越低。因此, 的晶胚由于形成概率极低而可以忽略。换言之, 一般原子(它们占液态原子的绝大多数)对形核过程不起作用, 真正起作用的是少数自由能高于 G_L 的液态原子(简称高能原子)。通过下面的计算可以确定, 在某一过冷度 ΔT 下, 高能原子聚成 r^* 半径的晶胚的体积自由能变化, 即上面所说的 $\Delta G'_v$, 计算的基本原则还是过程的自由能变化小于零。也就是说, 既要使自由能变化小于零, 又要聚成 r^* 半径的晶胚。此时 r^* 是已知量, 而 $\Delta G'_v$ 为待定量。为了计算 $\Delta G'_v$ 值, 可以令

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^{*3} \Delta G'_v + 4\pi r^{*2} \sigma = 0 \quad (6-6)$$

因此

$$\Delta G'_v = \frac{-3\sigma}{r^*} \quad (6-7)$$

对比式(6-7)、(6-2)发现

$$\Delta G'_v = 1.5\Delta G_v \quad (6-8)$$

由于 $\Delta G'_v$ 与 ΔG_v 均小于零, 所以 $\Delta G'_v < \Delta G_v$ 。式(6-8)表明, 高能原子聚成 r^* 晶胚的体积自由能变化 $\Delta G'_v$ 比平均体积自由能变化 ΔG_v 低 50%。因此 r^* 晶胚形成过程自由能变化的体积项降低了:

$$\frac{4}{3}\pi r^{*3} \times \frac{-\Delta G_v}{2} = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (6-9)$$

这一数值正好等于图 6-3 中的最大能垒 ΔG^* , 所以 ΔG^* 称为临界晶核形成功。

3) 形核率

根据前面的介绍, 形核不但要有晶核的存在, 而且这些晶核至少需要再接受一个原子。若聚成的晶核来不及接受一个原子, 它们还会散成液态原子。因此, 形核率 N (单位时间单位体积内形成的核心数) 由两个因素决定: 一是液体内部平衡存在的晶核数; 二是晶核接受液态原子的速度, 即单位时间内穿越液-固界面达到晶核表面的液态原子数。

根据玻尔兹曼统计, 平衡条件下液体中临界晶核密度 n^* 为

$$n^* = n \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right) \quad (6-10)$$

式中, n 为单位体积内的原子数; k 为玻尔兹曼常数。如果忽略 $r > r^*$ 的晶核对形核的贡献, 则形核率 N 为

$$N \approx n \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right) S \gamma_0 \exp\left(\frac{-Q}{kT}\right) \quad (6-11)$$

式中, S 是与半径为 r^* 的晶胚接触的液态原子数; γ_0 为液态原子振动频率; Q 为液态原子穿越液-固界面所需克服的能垒。在式(6-11)中, 可变因素 S 、 γ_0 、 T 、 ΔG^* 均与温度 T 有关(通常假定 Q 不随温度变化)。因此可以将 N 表示成 ΔT 的函数, $N - \Delta T$ 曲线如图 6-4。很明显, 形核率随过冷度的变化有极大值。产生这种现象的原因是, 随着过冷度的增加, 液态原子穿越液-固界面而越来越困难, 这一因素逐渐占支配地位, 导致形核率在过冷度很大时变得很小。

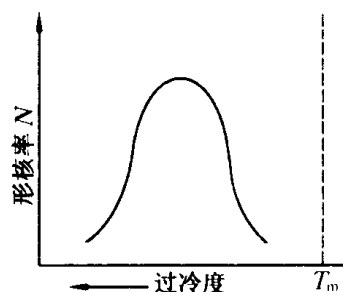


图 6-4 形核率与过冷度的关系

金属的 $N - \Delta T$ 曲线如图 6-5 所示。在冷却到某一过冷度前, 液体几乎不形核; 当过冷度达到某一临界值(称为有效过冷度)时, N 突然增加。实验表明, 在超纯金属内, 临界过冷度近似等于 $0.2 T_m$ (T_m 以 K 为单位)。在这样的过冷度下, $r^* \approx 10^{-7} \text{cm}$, 大致相当于晶核内含 200 个原子。

3. 非均匀形核

在通常的金属凝固中, 过冷度仅为零点几度, 极少超过 20K。显然, 这样的过冷度远低于超纯金属的有效过冷度(如 Cu 的有效过冷度约为 236K)。产生这种现象的原因是实际金属内存在许多固相杂质, 使得形核优先在杂质上进行, 故实际金属以非均匀方式形核。下面分析非均匀形核的自由能变化。

1) 热力学分析

设液相为 L 、液-固转变产物为 α 、杂质为 β ; $\alpha - L$, $\alpha - \beta$, $\beta - L$ 界面能分别为 $\sigma_{\alpha L}$, $\sigma_{\alpha\beta}$, $\sigma_{\beta L}$ 。假定 β 相有一平面, 一定数量的 α 相在该平面上形成。由于 α 相的数量一定, 所以总自由能中的体积自由能变化是一个常数, 因此表面自由能最低的状态就是系统总自由能最低的状态。也就是说, α 相必须调整自身的几何形状以表面自由能最低。下面作具体分析。

(1) 若 $\sigma_{\beta L} \geq (\sigma_{\alpha L} + \sigma_{\alpha\beta})$, α 相会在 β 相平面上展开(图 6-6a)。虽然水平展开使总的界面面积增加了一倍(与 α 相未形成前相比), 但由于 $\sigma_{\beta L}$ 很大, 生成的 α 相会尽可能覆盖 β 相平面

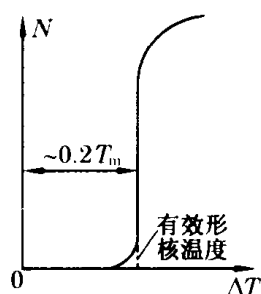


图 6-5 金属的 $N - \Delta T$ 曲线

(即消耗 $\beta - L$ 界面),从而使表面自由能降至最低。

(2) 若 $\sigma_{\beta L} = 0$, α 相呈球状(图 6-6b)。此时 $\beta - L$ 界面没有界面能,因此 α 相会尽可能降低自己与液相间的界面面积,即呈球状。

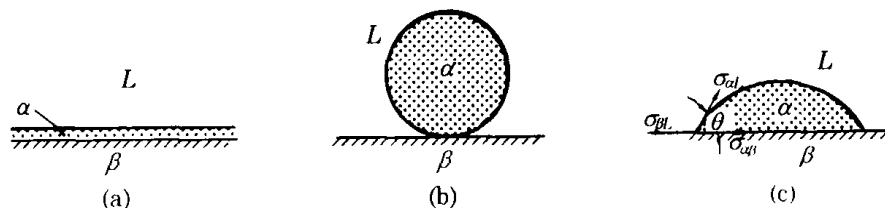


图 6-6 非均匀形核时新相 α 的形状

(3) 若 $0 < \sigma_{\beta L} < (\sigma_{\alpha L} + \sigma_{\alpha\beta})$, α 相形状介于以上两种状态之间,呈球冠状(图 6-6c)。

根据表面热力学,在三相接触点上,表面张力平衡,即

$$\sigma_{\beta L} = \sigma_{\alpha L} \cos \theta + \sigma_{\alpha\beta} \quad (6-12)$$

式中, θ 称为接触角, $0 \leq \theta \leq \pi$ 。当 α 相呈现球冠状时,晶核形成的总自由能变化 ΔG 仍然是体积项与表面项的叠加,具体表达式为

$$\Delta G = \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v + 4 \pi r^2 \sigma_{\alpha L} \right) \left(\frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \right) \quad (6-13)$$

对非均匀形核,临界晶胚半径 r^* 同样可以用求极值的方法获得:

$$r^* = \frac{-2\sigma}{\Delta G_v} \quad (6-14)$$

对应的临界晶胚形成功 ΔG^* 为

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta G_v)^2} \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \quad (6-15)$$

若 $\theta = 0$, $\Delta G^* = 0$, 此时形核无需过冷,即只靠界面能 $\sigma_{\beta L}$ 的作用就能形核;若 $\theta = \pi$, 非均匀形核的 ΔG^* 表达式与均匀形核完全一致,说明杂质对形核不起作用,此时形核实际上以均匀的方式进行的。

2) 形核促进剂的选择

促进形核就是要降低非均匀形核过冷度,而降低过冷度则要求降低 ΔG^* 。由式(6-15),降低 ΔG^* 就必须降低 θ 。由式(6-12)可知:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\beta L} - \sigma_{\alpha\beta}}{\sigma_{\alpha L}} \quad (6-16)$$

由于 $\sigma_{\alpha\beta}$ 实际是 $\alpha - \beta$ 相界能,所以根据相界能理论,两相结构越相近、点阵常数差别越小,则相界能越低。同时, α 、 β 两相越相似, $\sigma_{\alpha L}$ 与 $\sigma_{\beta L}$ 差别越小。因此由式(6-16)可知, α 、 β 两相越相似, θ 越小,形核越容易。这一规律称为点阵匹配,它是选择外来质点(杂质)作为形核促进剂的依据之一。

4. 界面形态与长大速度

1) 长大过冷度

形核以后,晶核便继续生长。下面对生长过程进行分析。

假定有一液-固界面,界面及其附近的温度为 T 。若 $T < T_m$, 液相自由能高于固相自由

能。此时液 - 固转变不断进行,即固相长大(简称长大)。由此可见,长大的必要条件是界面处 $T < T_m$,即界面处于过冷状态。界面附近的过冷度称为长大过冷度(或动态过冷度),记为 ΔT_k 。需要说明的是,长大过冷度与前面所说的过冷度(即形核过冷度)是两个不同的概念。

2) 平衡表面的微观形态

两相之间平衡以后,相界面本身也会处于平衡状态。由于相界面是有一定厚度的区域,所以相界面平衡意味着:(1) 此区域内的自由能尽可能降低;(2) 状态不变。对固 - 气表面,表面平衡指与气相平衡的固相表面原子处于自由能最低的状态。下面的分析就是针对这种平衡固 - 气表面。

在第2章中,对单晶体表面能进行了计算。这种计算的前提是单晶体表面呈光滑状态,即表面上所有原子均处在点阵位置上。例如,在计算面心立方(111)表面能时,假定该面上每一个原子的 $Z_l = 6$ (即不能有表面空位)。

然而,实际平衡表面往往不是绝对光滑的。仍以面心立方(111)面为例,当 $T > 0K$ 时,总有一些能量较高的表面原子会挣脱其他原子的束缚而进入气相,结果在表面上留下一些空位。不难理解,这些表面空位的出现对表面自由能产生双重影响。它们一方面使表面内能增加(因为表面空位使表面原子的断键数增加),另一方面使表面组态熵增加。由于熵的作用与温度有关,所以只有在绝对零度,晶体表面才可能是完全光滑的。

随着温度的增加,晶体表面空位越来越多,晶体表面变得高低不平起来(称为粗糙)。但是,若表面空位不是很多,表面的绝大部分仍是光滑的,这时仍称为光滑表面。理论分析表明,当低于某一临界温度 T_c 时,表明粗糙程度虽然随温度增加而增加,但增加较慢。因此 $T < T_c$ 的表面仍可称为光滑表面。当 $T > T_c$ 时,表面粗糙度突然快速增加,使表面到处高低不平。因此, $T > T_c$ 的表面称为粗糙表面, T_c 称为表面粗糙化温度。

除温度以外,固 - 气表面的平衡形态还受两个因素的影响:(1) 升华热 晶体的升华热越大,晶体结合得越牢固,表面空位形成越困难。因此,高升华热晶体的表面易于保持光滑状态;(2) 晶面指数 即使对同一单晶体,表面的晶面指数不同,平衡表面的状态也可能不同。以面心立方为例,(111)上形成一个表面空位要破坏9个键,而(100)上形成一个表面空位要破坏8个键。因此,(111)表面比(100)表面更容易保持光滑状态。

以上的分析都是针对固 - 气表面的。对固 - 液界面,上述分析方法虽仍然成立,但需注意以下特点:

(1) 平衡固 - 液界面能够存在的温度范围不大

界面平衡的前提是两相平衡。从一元相图不难看出,固 - 液两相仅在一个很小的温度范围内才能平衡。因此对某一给定的纯组元,固 - 液界面的平衡温度基本确定。也就是说,在分析固 - 液界面的平衡状态时,可以不考虑温度的变化。与固 - 液平衡不同,固 - 气平衡的温度范围很宽,因此要考虑温度对固 - 气表面平衡状态的影响。

(2) 熔化热远低于升华热

从前面的分析可以看出,表面空位形成的难易影响表面平衡状态。对固 - 气表面,形成表面空位意味着原子从固态变为气态,因此需要较大的能量(即升华热)。而对固 - 液界面,形成表面空位意味着原子从固态变为液态,因此需要较少的能量(即熔化热)。

Jackson 对固 - 液界面的平衡状态进行了统计分析。在单层界面及界面原子随机排列的

前提下,得到了如下的 Jackson 因子:

$$\alpha = \frac{L_m}{kT_m} \frac{Z_f}{Z_v} \quad (6-17)$$

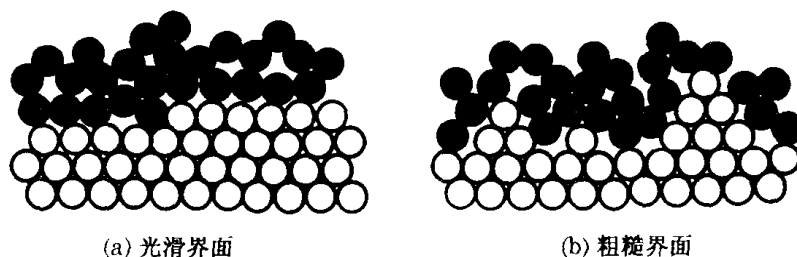


图 6-7 固-液界面微观结构示意图

式中, L_m 、 T_m 分别为熔化热及熔点; Z_f 、 Z_v 分别为面配位数及体配位数。

Jackson 指出:① 若 $\alpha > 5$, 固-液界面为光滑界面(图 6-7a);② 若 $\alpha < 2$, 固-液界面为粗糙界面(图 6-7b);③ 若 $2 < \alpha < 5$, 固-液界面处于过渡状态。

不难理解, Jackson 因子是影响界面形态诸因素的综合体现。例如, L_m 或 Z_f 越大, 表面空位越难形成, 因此固-液界面越光滑; 而 T_m 越大, 熵的作用越强, 表面空位越容易形成, 因此表面越粗糙。

由于凝固是非平衡过程, 凝固过程中的固-液界面形态需进一步分析。若动态过冷度很低, 固-液界面仍可视为处于平衡状态, 此时固-液界面形态取决于 Jackson 因子。若动态过冷度较大, 固-液界面形态不但取决于 Jackson 因子, 还与动态过冷度有关。例如, 当动态过冷度很低时, 磷的固-液界面为光滑界面; 而当动态过冷度较大时, 磷的固-液界面变为粗糙界面。

3) 长大速度

固-液界面向液相的推进称为长大。长大速度与固-液界面的形态密切相关。

(1) 粗糙界面

若固-液界面为粗糙界面, 液态原子加入到固-液界面上是不会影响固-液界面形态的, 这是因为液态原子以随机的方式落到固-液界面上。因此粗糙界面在长大过程中状态不变, 故称为连续长大。又因为液态原子沿垂直于固-液界面的方向运动, 所以又称为垂直长大。

对垂直长大, 固-液界面移动的线速度 v_g 与长大过冷度 ΔT_k 满足如下关系:

$$v_g = \mu_1 \Delta T_k \quad (6-18)$$

式中, μ_1 为常数。大多数金属都是以垂直方式长大的。据估计, μ_1 约为 $1\text{cm}/(\text{s} \cdot \text{K})$, 这是一个比较大的数值。因此, 即使长大过冷度较小, 金属的固-液界面移动速度也比较快。

应该指出, 固-液界面的迁移伴随着相变潜热的释放。若相变潜热(即 L_m) 较大, 且释放出的潜热来不及散失掉, 则固-液界面的温度会上升, 使固-液界面移动速度降低。

(2) 光滑界面

若固-液界面为光滑界面, 液态原子随机加入到固-液界面上会影响固-液界面的形态, 使其由光滑界面变为粗糙界面。为了保持界面形态始终光滑, 液态原子转变为固态必须换一种方式, 即先形成 1 个原子层厚的二维核心(称二维形核), 核心的边缘是易于接受液态原子

的台阶(图6-8),二维核心横向长大直到覆盖整个界面。此后,新的二维核心在新的固-液界面上形成,光滑界面以这种方式不断地长大。光滑界面的长大称为横向长大或二维形核长大,这是一种不连续的长大方式。对二维形核长大:

$$v_g = \mu_2 \exp\left(\frac{-\Delta G^*}{kT}\right) = \mu_2 \exp\left(\frac{-b}{\Delta T_k}\right) \quad (6-19)$$

式中, μ_2 为常数; ΔG^* 为二维形核的临界晶核形成功; b 为大于零的常数。

光滑界面的另一种形式为带螺位错的光滑界面(图6-9)。由于这种界面本身带有大量台阶,因此无需形核就能长大,所以其长大速度高于二维形核长大。带螺位错的光滑界面的长大速度为

$$v_g = \mu_3 \Delta T_k^2 \quad (6-20)$$

式中, μ_3 为常数。

应该指出,带螺位错的光滑界面的长大速度低于粗糙界面的长大速度。这是因为液态原子可以容易地加入到粗糙界面上,而液态原子加入到带螺位错的光滑界面上时,必须有次序地落在台阶上,否则界面形态就会改变。以上三种长大机制的速度对比见图6-10,图中的横坐标为动态过冷度。当动态过冷度很大时,固-液界面的长大机制均为粗糙型,故长大速度趋于一致。

4) 固-液界面的宏观形态

固-液界面的形态有两种观测方法:一是从微观尺度看(如原子尺度),这时的界面分为光滑界面与粗糙界面;二是从宏观尺度看(如光学显微镜下),这时的界面也分为光滑界面与粗糙界面。值得一提的是,微观光滑的界面往往宏观粗糙。这种情况类似于一堆碎玻璃,若从微观尺度,看到的是玻璃碎片上的光滑面;而从整体看这堆玻璃碎片,看到的是高低不平现象。同样,微观粗糙的界面往往宏观光滑。这种情况类似于一堆沙子,虽然微观看上去高低不平,但整体看上去的沙子表面却是光滑的。

固-液界面的宏观形态除与微观形态有关之外,还受界面附近温度梯度的影响。为了简化起见,下面仅分析单向凝固过程中温度梯度对固-液界面宏观形态的影响。所谓单向凝固指固-液界面仅向一个方向推进的凝固过程。显然,若想保证界面仅向一个方向推进,凝固过程中的热量也只能向一个方向散失,即沿着固-液界面推进的反方向散失。

当固-液界面附近的液相中的温度梯度为正时(即 $dT/dx > 0$),固-液界面的形态保持不变,这时的界面处于平整状态(图6-11a)。当温度梯度为负时,固-液界面的形态不再保持平整。此时界面上的随机凸起会深入到温度更低的液相中,故凸起长得更快。也就是说,一旦出现凸起,则界面形态就会改变,这种情况称为界面失稳。当固-液界面失稳后,决定晶体生长方向的因素不但有传热条件,还有晶体学取向。例如,对面心立方或体心立方晶体,生长沿 $\langle 100 \rangle$ 方向,造成树枝晶的一次轴、二次轴等相互垂直(图6-11b)。

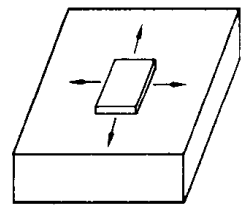


图 6-8 二维形核长大

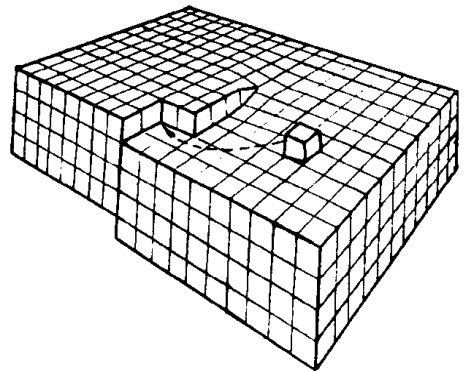


图 6-9 螺位错台阶长大

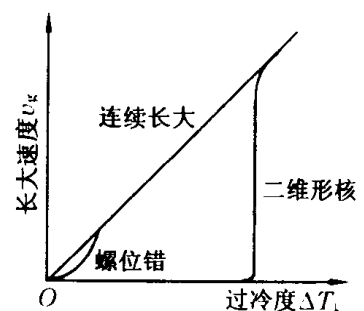


图 6-10 三种长大机制速度对比

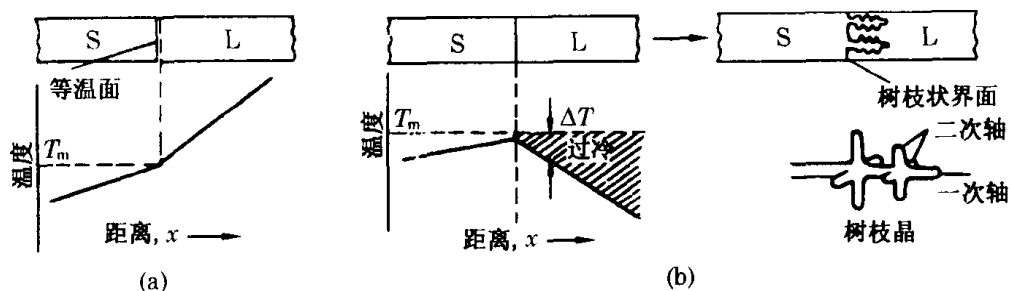


图 6-11 粗糙界面的宏观形态与温度梯度

6.1.2 二元合金的非平衡凝固

第 4 章分析的凝固过程都是平衡凝固。从理论上讲,只有当冷却速度无限缓慢时,平衡凝固才可能实现。然而,实际凝固的冷却速度不可能无限缓慢,因此实际凝固过程是非平衡的。为了简化起见,下面的非平衡凝固分析均针对单向凝固。与单向凝固相比,多向凝固(即三维凝固)只不过数学上更复杂而已。

1. 匀晶相图中合金的非平衡凝固

1) 单向凝固的溶质分布

对非平衡过程,系统已不能由状态函数完全确定。因此要给出具体的非平衡条件才能完全确定系统的性质。对匀晶合金的单向凝固,非平衡的具体含义如下:(1) 溶质在固相中完全不扩散(相当于假定 $D_s = 0$),因此凝固后固相内成分不均匀;(2) 固-液界面上两相浓度保持平衡。也就是说,当温度一定时,固-液界面处的固相成分与液相成分可由相图决定;(3) 液相中的溶质分布状况视具体情况而定。

下面根据液相中溶质分布的具体情况,分析单向凝固后固相中的溶质分布规律。为了进一步简化问题,假定合金的平衡分配系数 k_0 为常数(同时假定 $k_0 < 1$),即

$$k_0 = C_s / C_L = \text{const} \quad (6-21)$$

(1) 液相中只有扩散且溶质分布动态稳定

当液相中不存在搅拌作用时,溶质的传输方式只有扩散。这种情况下的溶质分布如图 6-12 所示。

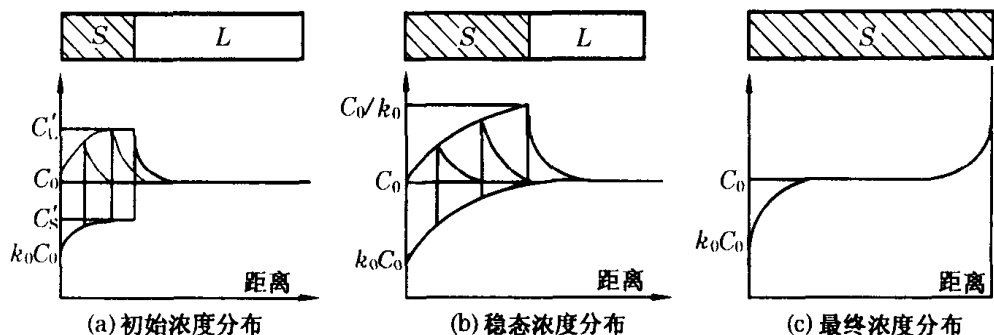


图 6-12 液相只有扩散的单向凝固过程

首先凝固出的固相浓度必为 $k_0 C_0$ (其中 C_0 为合金的成分)。由于 $k_0 < 1$,因而固相成分低于 C_0 ,液相中的溶质浓度会高于 C_0 ,即产生溶质富集。溶质富集主要在界面附近,使界面处

液相的浓度升高到 C_0 以上;在随后的凝固过程中,固相浓度不断增加,这一阶段称为初始过渡阶段(图 6-12a)。

当液相中的溶质浓度富集到一定程度,溶质分布会进入稳态,此时液相中的溶质分布保持动态稳定,即液相浓度只随以界面为原点的动坐标变化,而与时间无关(图 6-12b)。产生这种现象的原因是界面处的液相溶质进入动态平衡:一方面由于 $k_0 < 1$,凝固使溶质富集;另一方面液相中存在浓度梯度,使富集起来的溶质扩散到液相深处。也就是说,富集速度等于扩散速度,故液相溶质分布进入稳态。而在初始过渡阶段,富集速度大于扩散速度,故液相浓度不断增加。

在凝固后期,液相中界面处的溶质浓度会高于 C_0/k_0 ,所以固相中的溶质浓度会高于 C_0 。因此,凝固后固相内的溶质分布如图 6-12c 所示。

在初始阶段及凝固后期,液相中的溶质分布规律相当复杂,而在中间的稳态生长阶段,溶质分布的数学处理要简单得多。假定界面的推进速度 v 保持不变,在以界面为原点的动坐标系 x' 中,液相中的溶质分布满足如下稳态方程(见式 5-14):

$$D_L \frac{d^2 C_L}{dx'^2} + v \frac{dC_L}{dx'} = 0 \quad (6-22)$$

式中, D_L 为液相中溶质的扩散系数。分析表明,只有当界面温度达到相图中 C_0 对应的固相线温度时,液相中的溶质分布才会进入稳态。根据界面平衡条件,此时的界面液相成分为 C_0/k_0 ,即 $C_L(x'=0) = C_0/k_0$ 为式(6-22)的边界条件之一;另一个边界条件是 $C_L(x' = \infty) = C_0$,因此这个微分方程的解为

$$C_L = C_0 \left[1 + \frac{1-k_0}{k_0} \exp\left(\frac{-vx'}{D_L}\right) \right] \quad (6-23)$$

式(6-23)中不含时间,因此溶质呈稳态分布。根据上面提到的稳态条件,即富集速度等于扩散速度,可以得到如下数学表达式:

$$v \left(\frac{C_0}{k_0} - C_0 \right) = - D_L \left. \frac{dC_L}{dx'} \right|_{x'=0} \quad (6-24)$$

式(6-24)称为界面溶质(动态)平衡方程。如果方程中的某一变量发生了变化,必然导致其他变量的变化。例如,若界面移动速度 v 突然增加,界面处浓度梯度的绝对值也会增大。

需要说明的是,非平衡凝固的分配系数与平衡凝固的分配系数在概念上有一定区别。对平衡凝固,某一相内部的成分均匀,所以内部浓度就等于界面浓度,因此无需区分是界面分配系数还是内部分配系数。对非平衡凝固,界面浓度往往不等于内部浓度(在固相中更是如此),因此需要重新定义一个分配系数。由于固相扩散系数很小(相对于液相而言),因此固相一旦形成,其成分基本不再变化。这样,新的分配系数 k_E (称为有效分配系数)可定义为

$$k_E = C_s^* / \bar{C}_L \quad (6-25)$$

式中, C_s^* 为某一时刻界面上固相的成分; \bar{C}_L 为同一时刻液相内的平均成分。显然,对液相中只有扩散且溶质分布呈稳态的这类凝固过程,有效分配系数为

$$k_E = C_0 / C_0 = 1 \quad (6-26)$$

(2) 液相中有强烈对流作用

这种情况的具体含义是,液相中溶质分布处处均匀,即扩散不起作用。设有总长度为 L 、

截面积为 A 的匀晶合金棒(图 6-13),当凝固了 dx 后,由于凝固而多出来的溶质为 $(C_L^* - C_s^*)Adx$,其中 C_L^* 和 C_s^* 分别为界面处液相和固相的浓度。这部分多出来的溶质全部进入液相,使液相的浓度增加了 dC_L ,因此

$$(C_L^* - C_s^*)Adx = dC_L A(L - x) \quad (6-27)$$

由于液相成分均匀,故 $C_L^* = C_L$ 。又因为界面处于平衡状态,所以 $C_s^* = k_0 C_L^* = k_0 C_L$ 。因此,式(6-27)的解为

$$C_L = C_0 \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k_0-1} \quad (6-28)$$

需要说明的是,在解式(6-27)时利用了如下边界条件

$$C_s(x=0) = k_0 C_0 \quad (6-29)$$

因为固相不扩散,即 $C_s^* = C_s$,所以有

$$C_s = k_0 C_0 \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k_0-1} \quad (6-30)$$

式(6-30)称为 Scheil 方程。由于液相成分均匀,液相中只有对流时的 $k_E = k_0$ 。

(3) 液相中既有扩散又有对流

这类带流动的扩散问题一般用边界层理论来处理。假定有一厚度为 δ_N 的边界层,在边界内,溶质分布服从扩散定律,且呈稳态;而在边界层外,溶质成分由于对流作用而变得均匀(图 6-14)。在边界层 δ_N 内,溶质扩散方程也为式(6-22)。但与液相中只有扩散的情况相比,边界条件变为:① 界面处液相成分 C_L^* 为常数;② $C_L(x' = \delta_N) = C_0$ 。满足这两个边界条件的解为

$$\frac{C_L - C_0}{C_L^* - C_0} = 1 - \frac{1 - \exp(-vx'/D_L)}{1 - \exp(-v\delta_N/D_L)} \quad 0 \leq x' \leq \delta_N \quad (6-31)$$

因为 C_L^* 为待定常数,所以需要其他条件来确定 C_L^* 。不难看出,式(6-31)为稳态解(即不含时间),因此界面溶质平衡方程仍然成立,其形式类似式(6-24):

$$v(C_L^* - k_0 C_L^*) = -D_L \left. \frac{dC_L}{dx'} \right|_{x'=0} \quad (6-32)$$

将式(6-31)代入式(6-32)就可得到

$$C_L^* = \frac{C_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp\left(\frac{-v\delta_N}{D_L}\right)} \quad (6-33)$$

从式(6-33)不难看出,当对流作用减弱时(即 δ_N 增加), C_L^* 增加。当不存在对流时(即 $\delta_N \rightarrow \infty$), $C_L^* \rightarrow C_0/k_0$,此时的情况退化为上面所说的液相溶质只有扩散且呈稳态。显然,带边界层问题的有效分配系数为

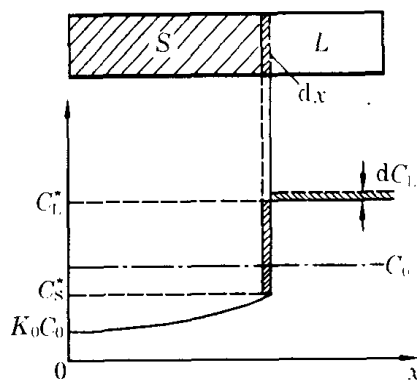


图 6-13 液相只有对流的单向凝固

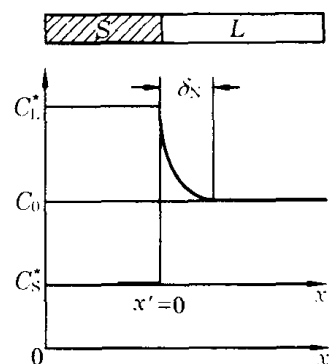


图 6-14 液相既有扩散又有对流的单向凝固

$$k_E = \frac{C_s^*}{C_L} = \frac{k_0 C_L^*}{C_0} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp\left(\frac{-v\delta_N}{D_L}\right)} \quad (6-34)$$

建立了有效分配系数的概念,就可以在更普遍的意义应用 Scheil 方程,即

$$C_s = k_E C_0 \left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k_E - 1} \quad (6-35)$$

这样一来,上述三种液相溶质分布状况对固相浓度的影响全部归结到 k_E 中。这三种情况下的固相浓度分布曲线如图 6-15 所示。需要说明的是:

(1) 图 6-15 中水平线 a 为平衡凝固后的固相浓度分布;

(2) 图 6-15 中曲线 c 的中间一段为液相只有扩散且呈稳态的情况。曲线 c 的前一段为初始过渡阶段,此时界面溶质平衡尚未建立,凝固析出的溶质量大于从液相中扩散走的溶质量(即式 6-32 中左测大于右侧),因此界面附近的液相溶质浓度不断增加,直到界面溶质的动态平衡真正建立(即式 6-32 成立);

(3) 在三种非平衡凝固的末端,固相中的溶质浓度均较高,它们往往可以超过固溶体的最大饱和浓度 C_{SM} ,即出现共晶组织(图 6-16),其中从 1 到 2 的曲线 \bar{C}_s 是非平衡凝固下固相的平均成分曲线。

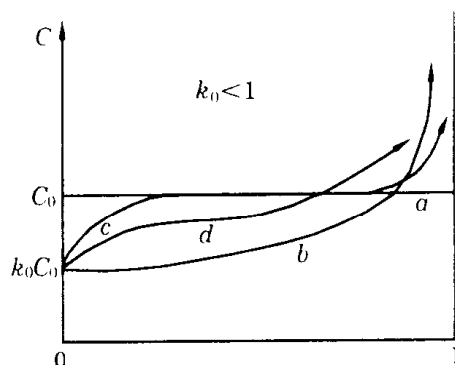


图 6-15 固相浓度分布曲线

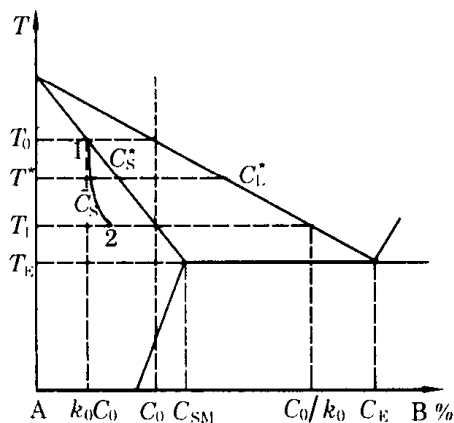


图 6-16 相图与非平衡凝固

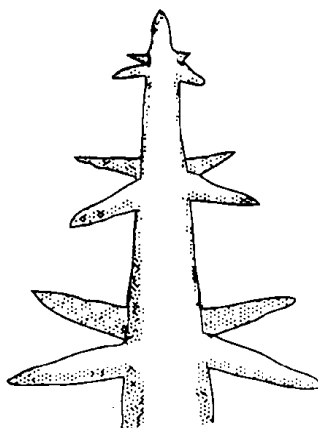


图 6-17 枝晶示意图

2) 枝晶偏析

在实际的合金凝固中,液相中形成大量晶核。晶核周围的液相处于过冷状态,因此晶核以枝晶的形式长大(图 6-17)。虽然枝晶长大是三维的,但在某一方向上则是一维的,故可以用上面介绍的单向凝固理论来分析。由于枝晶长大都是非平衡的,因此对 $k_0 < 1$ 的合金,枝晶中先凝固部分(即内部)的溶质含量较少,而后凝固部分的溶质含量较多。这种由于非平衡凝固而造成的枝晶内外成分不均匀的现象称为枝晶偏析(也称晶内偏析)。

枝晶偏析的程度完全可以用单向凝固理论进行定性分析。例如,若合金的冷却速度加快,偏析程度必然加大,这是因为加快冷却使得合金在高温区停留的时间缩短,固相来不及扩散而使偏析更严重。

3) 区域熔炼

从表示固相溶质分布的图 6-15 可以看出,非平衡的单向凝固使合金棒左侧的溶质浓度

降低,即左侧得到了提纯的效果。区域熔炼技术正是利用了这一原理。

区域熔炼用感应加热方法使合金棒局部熔化,感应加热圈从左向右运动,凝固过程随之顺序进行(图6-18)。对 $k_0 < 1$ 的合金,区域熔炼的实际提纯效果与有效分配系数 k_E 及操作次数有关, k_E 越小,操作次数越多,提纯效果越好。经反复区域熔炼后,合金棒左侧的溶质浓度很低,而右侧浓度很高。将右侧高浓度的部分割去,其余部分的平均溶质浓度会大为降低。

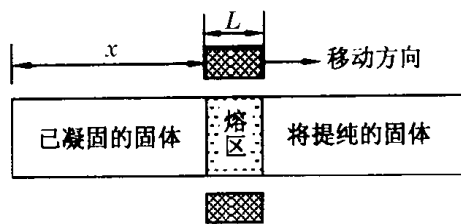


图 6-18 区域熔炼示意图

4) 成分过冷

过冷指液态金属的实际温度低于熔点温度。对纯金属,固-液界面前沿的液相温度一定,过冷度随之确定(因为纯金属的熔点是一个常数)。对二元合金的非平衡单向凝固,过冷概念变得复杂起来,这是因为固-液界面前沿的液相温度即使一定,过冷度也不能确定,其原因是固-相界面前沿的液相浓度随距离变化(见式6-23),而液相浓度的变化又会影响熔点。下面具体分析这一问题,为了简化起见,做如下假设(图6-19):

(1) 液相中溶质分布满足式(6-23)(图6-19a)。

(2) 相图中液相线是直线(图6-19b),其斜率的绝对值为 m 。故 C_L 合金的熔点为

$$T_L = T_A - mC_L \quad (6-36)$$

式中, T_A 为纯溶剂的熔点,式(6-36)如图6-19c所示。

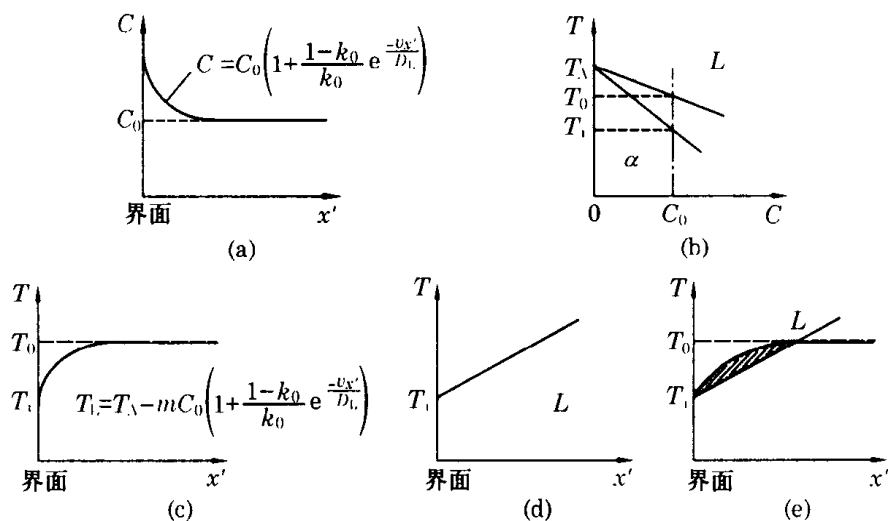


图 6-19 成分过冷示意图

(3) 固-液界面前沿液相中的温度分布呈线性(图6-19d),界面上的温度为合金 C_0 的固相线温度 T_i (图6-19b)。因此,液相中距界面 x' 处的实际温度为

$$T = T_i + \frac{dT}{dx}x' = T_i + G_L x' \quad (6-37)$$

G_L 称为温度梯度,它是正的常数。

(4) 相图中固相线也是直线,因此

$$T_i = T_A - \frac{mC_0}{k_0} \quad (6-38)$$

在满足上述条件的前提下,根据过冷度 ΔT_c 的定义:

$$\Delta T_c = T_L - T = \frac{mC_0(1-k_0)}{k_0} \left[1 - \exp\left(\frac{-vx'}{D_L}\right) \right] - G_L x' \quad (6-39)$$

为了求出最大过冷度,令 $d\Delta T_c/dx' = 0$,可以解出过冷度最大处的坐标 x' :

$$x' = \frac{D_L}{v} \ln \frac{vmC_0(1-k_0)}{G_L D_L k_0} \quad (6-40)$$

将式(6-40)代入式(6-39)就可得到最大过冷度 ΔT_{\max} :

$$\Delta T_{\max} = \frac{G_L D_L}{v} \left[\frac{vmC_0(1-k_0)}{G_L D_L k_0} - 1 - \ln \frac{vmC_0(1-k_0)}{G_L D_L k_0} \right] \quad (6-41)$$

不难证明,若要 ΔT_{\max} 大于零,必须满足:

$$\frac{G_L}{v} < \frac{mC_0(1-k_0)}{D_L k_0} \quad (6-42)$$

因此,式(6-42)成立是液相中出现过冷的条件。显然,式(6-42)左侧由外界条件决定,而右侧由合金本身性质决定。因为这种过冷是由于固-液界面前沿的成分变化造成的,故称为成分过冷。固-液界面前沿的成分过冷见图6-19e中的影线区。

当液相中存在对流作用时,产生成分过冷的条件变为

$$\frac{G_L}{v} < \frac{mC_0(1-k_0)}{D_L \left[k_0 + (1-k_0) \exp\left(\frac{-v\delta_N}{D_L}\right) \right]} \quad (6-43)$$

显然,加强对流(即 δ_N 下降)不利于出现成分过冷。

5) 成分过冷与固-液界面形态

成分过冷是合金凝固时经常出现的现象,对晶体生长的形态有重要影响。

对单向凝固过程,若不存在成分过冷,则固-液界面保持平面状态(且此平面垂直于热流方向)。这是因为在正温度梯度 G_L 的作用下,界面上任何随机扰动引起的凸起都将衰减。若存在成分过冷,固-液界面形态会发生一系列变化。

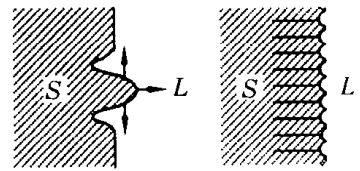


图6-20 胞状界面与胞状组织

(1) 胞状组织

在成分过冷度不大的情况下,固-液平界面不再稳定,随机扰动引起的界面凸起使得凸起部分进入到过冷度更大的液相区域之中,结果造成凸起部分长得更快,从原来的平界面变为图6-20所示的胞状界面。这些凸起部分的高度与成分过冷区的范围大致相当,约为0.01~0.1cm。由于凸起部分造成垂直于生长方向的横向扩散,使得胞与胞之间产生溶质富集。胞状界面凝固后得到的组织称为胞状组织(也称柱状组织)。

(2) 胞状树枝组织

若成分过冷度较大,则凸起部分的侧面也处于过冷状态,使得侧面上也出现凸起。这种情况类似于纯金属在负温度梯度下的凝固状态,结果造成胞状树枝组织(图6-21)。

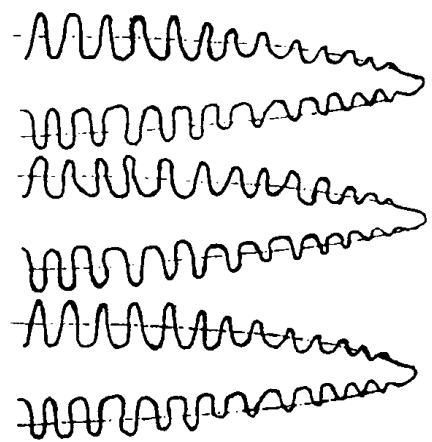


图6-21 胞状树枝组织

(3) 等轴树枝晶组织

若成分过冷度很大,则相应的成分过冷区域也很宽。此时单向凝固已失去实际意义,这是因为新的晶核可以在液相内部生成。新晶核漂浮在液体中,其长大产生的相变潜热要通过液相扩散出去,即固-液界面始终处于过冷状态,因此晶体呈树枝状。又因为晶核在三维空间中的散热是各向同性的,所以生成的树枝状晶体是等轴的,称为等轴树枝组织。

2. 共晶相图中合金的非平衡凝固

在共晶相图中,成分为共晶点的合金称为共晶合金,共晶合金凝固所得到的组织称为共晶组织。二元合金的共晶组织由两相组成,它们同时从液相中析出,相互依存,所以称为共晶。

1) 共晶组织及其长大

共晶组织的分类有两种方法:一是按组织形态分类;二是按固相的界面微观特性分类。

按组织形态分类时,共晶组织的具体形态取决于固相的相对量、界面微观形态及冷却速度等因素。常见的形态有:片层状、棒状(条状或纤维状)、球状(短棒状)、针状及螺旋状(图6-22),其中一些组织的立体结构如图6-23所示。针状共晶中的针状相的空间形态为片状,由于金相试样表面是一平面,故截成针状。

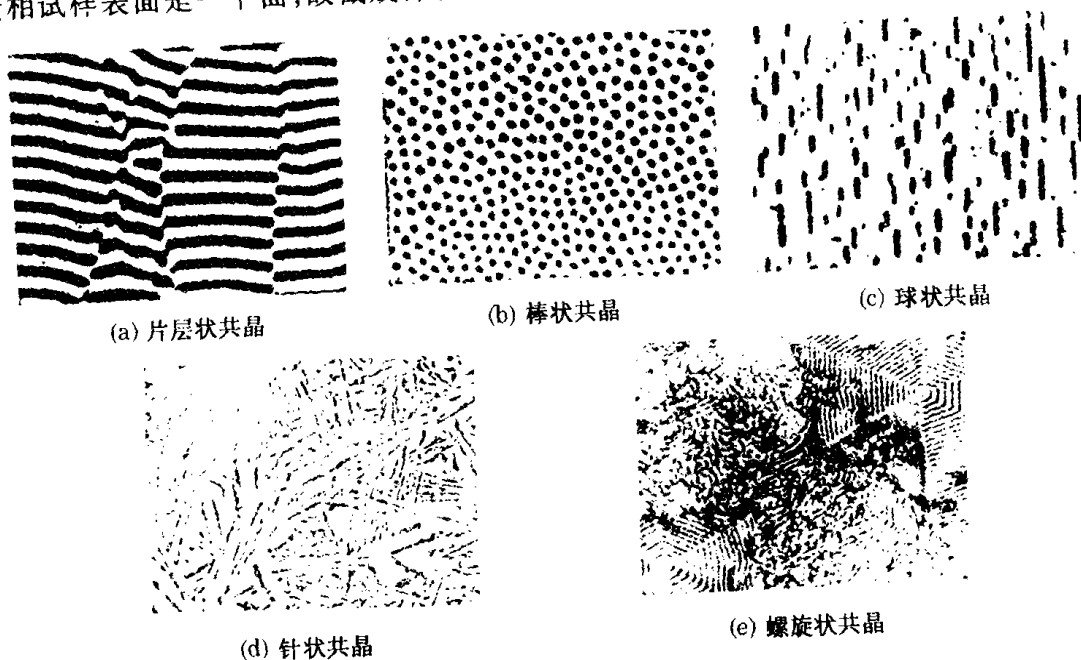


图 6-22 典型的共晶组织

按界面微观形态分类时,根据 Jackson 的分析,某一相的固-液界面微观形态可分为粗糙($\alpha < 2$)或光滑($\alpha > 5$)两类。对两相共晶而言,根据界面微观形态的组合,可以分为三种类型的共晶,即粗糙-粗糙型、粗糙-光滑型及光滑-光滑型。由于金属的 α 值一般较小,而非金属的 α 值一般较大,所以上述三种类型也可表示为金属-金属型、金属-非金属型及非金属-非金属型。第三种类型研究甚少,所以只讨论前两种。

(1) 金属-金属型共晶

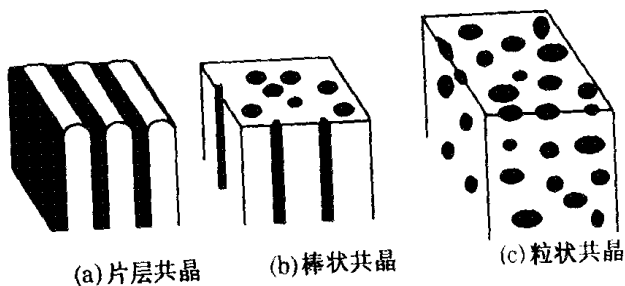


图 6-23 部分共晶组织的立体模型

这类共晶大多是片层状或棒状共晶。形成片层状还是棒状共晶主要取决于：(1) 共晶中两相的体积分数。数学推导表明，当片层间距等于棒的中心距时，若两相中的任意一相的体积分数小于 27.6%，则共晶以棒状组织出现；反之则以片层状组织出现。(2) 两固相间的相界面能。当两固相以某种取向关系配合时，它们之间的相界面能会降低。要维持这一取向关系，两固相必须以片层方式存在。因此当共晶中某一相的体积分数小于 27.6% 时，就要看界面面积和界面能这两个因素谁起主要作用。若为前者，则倾向于形成棒状共晶；若为后者，则仍可能形成片层状共晶。下面以片层状的 Al - CuAl₂ 共晶为例

说明共晶组织的形成过程。共晶成分的合金结晶时必须有一相在液相中率先形成和长大，称为领先相。对 Al - CuAl₂ 共晶(图 6-24)，领先相为 α 相。由于 α 相中 Cu 的质量分数低于共晶成分，所以当 α 相结晶时，Cu 会在 α 相的固 - 液界面附近的液相中富集，这样就有利于 CuAl₂ 相(记为 θ 相)的形成，因为 θ 相的 Cu 的质量分数高于共晶成分。 θ 相的形成又会使 Al 在 θ 相的固 - 液界面附近的液相中富集，使得 α 相容易形成。因此两相交替形核长大，构成片层状共晶组织(图 6-25)。

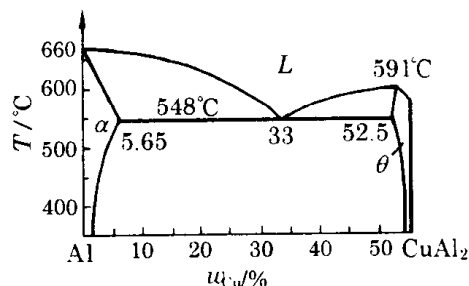


图 6-24 Al - Cu 相图

实际上，两相并不需要反复形核，很可能按图 6-26 形成片层状共晶，这种方式称为“搭桥”。这样，从一片领先相能长出片层基本平行的两相区域，称为共晶团或共晶领域。结构分析表明，在同一共晶团中，同一相的位向相同，而不同相之间常有特定的位向关系。例如，在 Al - CuAl₂ 共晶中 $(111)_\alpha // (211)_\theta$, $[101]_\alpha // [120]_\theta$ ，且相界面平行于 $(111)_\alpha$ 。不同相之间特定的位向关系能降低相界面能。

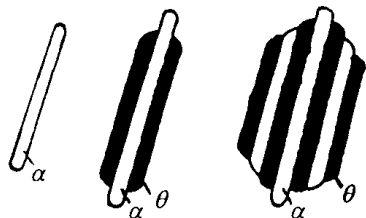


图 6-25 层状共晶

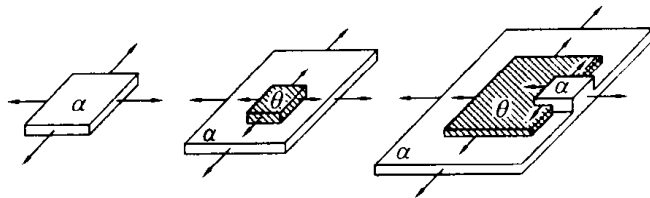


图 6-26 搭桥机制

对金属 - 金属型共晶，固 - 液界面的推进方向主要取决于散热方向，两相沿垂直于固 - 液界面的方向并排长大(图 6-27)。因为共晶的片层间距 λ 很小(λ 为一层 α 相的厚度加上一层 θ 相的厚度)，固 - 液界面前沿的液相中以横向扩散为主， α 相前沿 Cu 富集，所以 Cu 由 α 相前沿横向扩散到 θ 相前沿；同理，Al 由 θ 相前沿横向扩散到 α 相前沿。

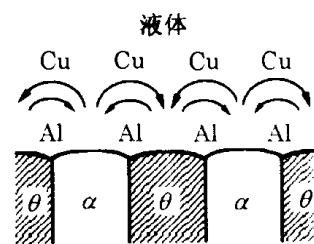


图 6-27 片层共晶
长大时横向扩散

散热速度加快，固 - 液界面的推进速度随之加快，因而要求固 - 液界面前沿的横向扩散也加快。根据扩散第一定律，加快横向扩散只能通过提高横向浓度梯度，即降低片层间距 λ 。由于散热速度受过冷度的影响，因此过冷度越大，共晶的片层间距越小，即共晶组织越细。

在共晶凝固中，是否存在成分过冷现象是人们普遍关心的问题。研究表明，对高纯二元共晶合金，凝固时没有胞状固 - 液界面，即不出现成分过冷；而对含第三组元的共晶合金，若该组元在共晶的两相中的分配系数均小于 1，则会出现如图 6-28 所示的胞状界面，这是因为该

组元在界面前沿的液相中造成成分过冷,结果使界面由纯二元共晶合金的平界面转变为胞状界面。由此可见,是否产生成分过冷的关键在于界面前沿有无沿生长方向的溶质浓度变化。对纯二元共晶合金,虽然固-液界面前沿有横向浓度变化,但沿生长方向(即纵向)的浓度变化很小,因此不存在成分过冷。

(2) 金属-非金属型共晶

这类共晶的形态比较复杂,在金相组织上非金属相常为树枝状、针状或骨骼状。它们看起来似乎是不连续的,但在每个共晶领域中,非金属相在空间中实际上是连为一体的。例如 Fe-C(石墨)共晶的石墨相,它的金相组织呈许多不规则且不连续的片状(见图 6-29 中的黑色组织)。但经深腐蚀后(将基体 Fe 相腐蚀掉),用扫描电镜观察就能发现,石墨片是连在一起的,因此众多的石墨片是从一个核心通过分枝的方式长大而成的。金属-非金属型共晶中,非金属相的不规则形态是由于:① 非金属相的长大受晶体学取向的影响;② 非金属相与金属相的长大微观方式明显不同。

当加入第三组元时,金属-非金属型共晶的形态可能发生很大变化。例如,Al-Si 共晶中加入少量钠盐,可使共晶长大时非金属的硅相分枝增多,从而细化硅相。又如,向铸铁中加入少量镁或稀土元素,会使石墨从片状变为蠕虫状或球状。这种通过加入第三组元而改变共晶凝固组织的方法称为变质处理。第三组元的变质作用或通过促进形核,或通过改变非金属相的长大方式。

2) 亚共晶及过共晶的长大

在亚共晶及过共晶合金中,除共晶组织外,还有在共晶组织形成之前就已析出的初晶相(称为先析出相)。先析出相的形态很大程度上取决于它的固-液界面微观形态,若为粗糙界面,则一般呈树枝状,其金相形态(即二维形态)如图 6-30 所示;若为光滑界面,则一般有较平

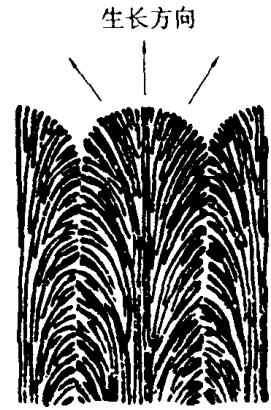


图 6-28 胞状共晶



图 6-29 Fe-石墨共晶组织

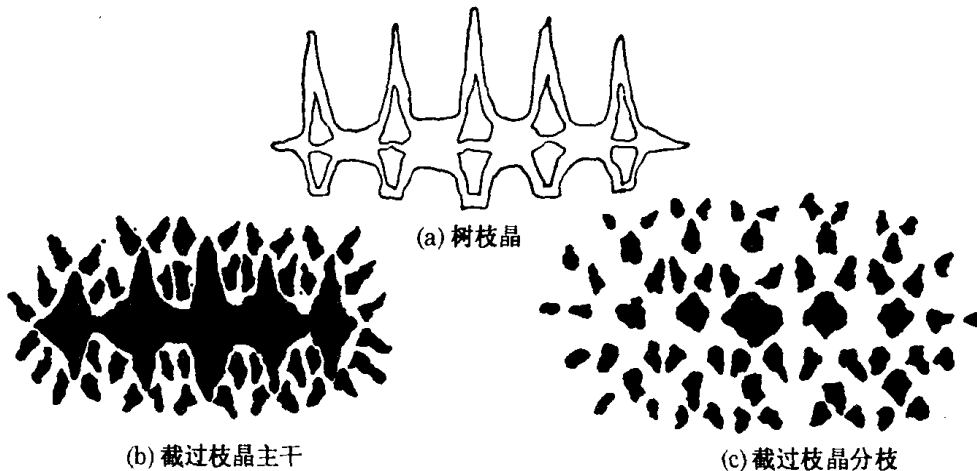


图 6-30 树枝晶形态

直的外形。例如, Pb - Sb 过共晶的先析出 Sb 相为图 6 - 31 中的块状物, 其余部分为共晶组织。

3) 伪共晶、非平衡共晶及离异共晶

(1) 伪共晶

平衡凝固时, 只有共晶成分的合金才能得到 100% 的共晶组织。而非平衡凝固时, 成分在共晶点附近的合金也可能得到 100% 的共晶组织, 这种在非共晶成分的合金中得到的完全共晶组织称为伪共晶。

若只考虑热力学因素, 当合金熔液过冷到图 6 - 32 中的影线区时, 就可得到完全共晶组织。这是因为只要进入影线区, 液相对 α 相和 β 相都处于过冷状态, 因此从液相中既可以析出 α 相也可以同时析出 β 相, 即形成共晶。图 6 - 32 中的影线区称为伪共晶区。

事实上, 共晶的形成不但受热力学条件的影响, 而且取决于动力学因素。动力学作用使伪共晶区可能发生变化, 即偏离热力学伪共晶区。一般说来, 动力学伪共晶区转向长大速度随过冷度增加较慢的那一相, 因为这样才能保证两相同时长大。例如, 在 Al - Si 共晶相图中, 随着过冷度的增加, 共晶中的 α 相与 Si 相的长大速度均增加。但由于 α 相固 - 液界面粗糙而 Si 相固 - 液界面光滑, 所以它们的长大速度增加程度是不同的(图 6 - 10), α 相长大速度增加较快而 Si 相较慢, 所以伪共晶区转向硅相(见图 6 - 33 中影线区)。由于伪共晶区的偏转, 共晶成分的合金有可能得到亚共晶组织, 这种情况在 Al - Si 共晶中就能出现。

(2) 非平衡共晶

对小于最大溶解度的亚共晶合金(如图 6 - 24 中 w_{Cu} 小于 5.65% 的 Al - Cu 合金), 在平衡凝固条件下是不会出现共晶组织的。而在非平衡凝固条件下, 这类合金在凝固后期会出现共晶组织。由于它们出现的较晚且数量较少, 所以往往存在于树枝状的先析出相之间。

(3) 离异共晶

当先析出相较多而共晶较少时, 共晶组织中与先析出相相同的那一相会依附于先析出相生长, 而把另一相推向最后凝固的晶界处, 从而使共晶组织的特征消失。这种两相分离的共晶称为离异共晶。无论是平衡凝固还是非平衡凝固, 离异共晶都可能存在。非平衡共晶由于数量一般较少而往往呈离异状态。



图 6 - 31 Pb - Sb 过共晶的初晶 Sb(块状)

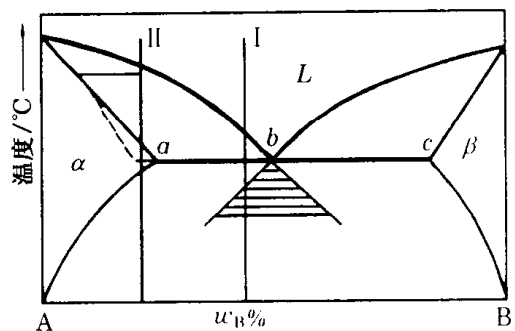


图 6 - 32 伪共晶区

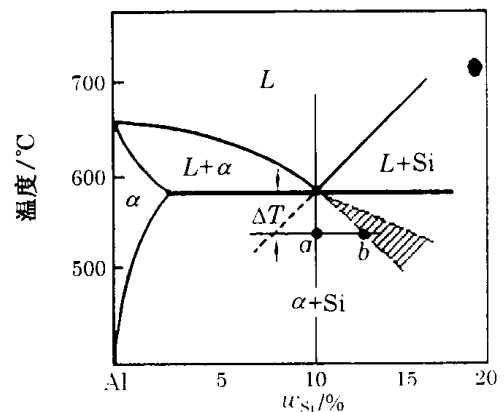


图 6 - 33 Al - Si 伪共晶区

3. 包晶相图中合金的非平衡凝固

在包晶相图中,有些成分的合金在凝固过程中会遇到包晶转变。下面具体分析非平衡条件下包晶转变是如何进行的。包晶转变是 d 成分液相与 b 成分 α 相反应生成 c 成分 β 相的过程(图 6-34)。由于新生成的 β 相把原来的 α 相包围起来,故称为包晶转变。

α 相一旦被包围起来,则液相与 α 相不再直接接触。若要包晶转变继续进行,即 β 相不断长大,则要求:

- (1) α 相获得 B 原子。由于 α 相的成分小于 β 相,所以要使 α 相继续转变为 β 相就要求 α 相获得 B 原子。B 原子要通过 β 相从液相扩散到 $\alpha - \beta$ 界面,所以 $\alpha \rightarrow \beta$ 转变非常困难,这是因为 β 相为固相,而固相中原子的扩散系数是很低的。
- (2) 液相失去 B 原子。由于液相的成分大于 β 相,所以要使液相在 $L - \beta$ 界面上继续转变为 β 相就要求液相失去 B 原子。液相失去 B 原子同样要通过 β 相扩散,所以 $L \rightarrow \beta$ 转变也非常困难。

综合上述分析不难看出,在非平衡凝固条件下,包晶转变很难进行到底。因此在包晶温度以下,仍有残余的 α 相和液相存在。显然,决定包晶转变是否能进行到底的主要因素之一是固相扩散系数。在某些条件下,固相中的扩散系数也比较高,此时包晶转变就容易进行到底。例如, $\text{Fe} - \text{Fe}_3\text{C}$ 相图中的包晶转变,由于转变温度较高且扩散原子是间隙碳原子,所以扩散系数较高,因此这一包晶转变容易进行到底。

在非平衡凝固条件下,由于枝晶偏析,本来不会发生包晶转变的合金(如图 6-34 中的 1 合金)有可能出现包晶转变。

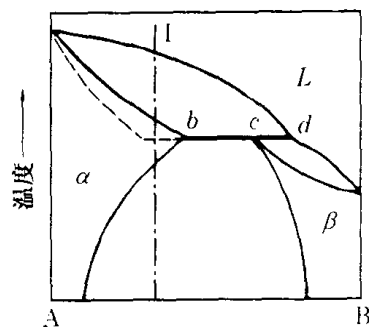


图 6-34 包晶中的非平衡凝固

6.1.3 凝固组织及其控制

1. 晶粒尺寸的控制

金属凝固后晶粒的大小对材料性能影响很大。如果用单位体积内的晶粒数 Z 表示晶粒大小,则 Z 越大晶粒越小(习惯上称为晶粒越细)。 Z 取决于凝固过程中的形核率 N 和长大速度 v ,三者的关系是:

$$Z = 0.9 \left(\frac{N}{v} \right)^{3/4} \quad (6-44)$$

不难看出,随着形核率的增加,晶粒变细;而随着长大速度的增加,晶粒变粗。晶粒尺寸的控制主要通过这两个因素的控制来进行,具体方法有:

(1) 提高冷却速度。此时过冷度会增加,形核率和长大速度因此而增加,且形核率增加得更多。因此,上式中比值 N/v 会增加,使 Z 增大,晶粒变细。提高冷却速度可以提高强化冷却或降低浇注温度。值得注意的是,大铸件中冷却速度如果过大,则会导致较大的热应力,使铸件开裂,造成废品。

(2) 加变质剂。此时会促进形核,使液体中晶核数大为增加,从而细化晶粒。例如,铝合金在浇注前加 Ti、B 等元素,会形成固态的 TiB_2 或 TiAl_2 小质点,两者的点阵常数与 Al 接近,所以成为非均匀形核的外来核心,从而细化了铝合金的晶粒。

(3) 施加外力。用搅拌、振动等方式对凝固中的金属施加外力时,会使已经长大的枝晶破

碎,从而达到细化晶粒的效果。

2. 铸锭的三个晶区

铸锭组织由表面细晶区、柱状晶区和中心等轴晶区三个部分构成(图 6 - 35),各部分的形成机制如下:

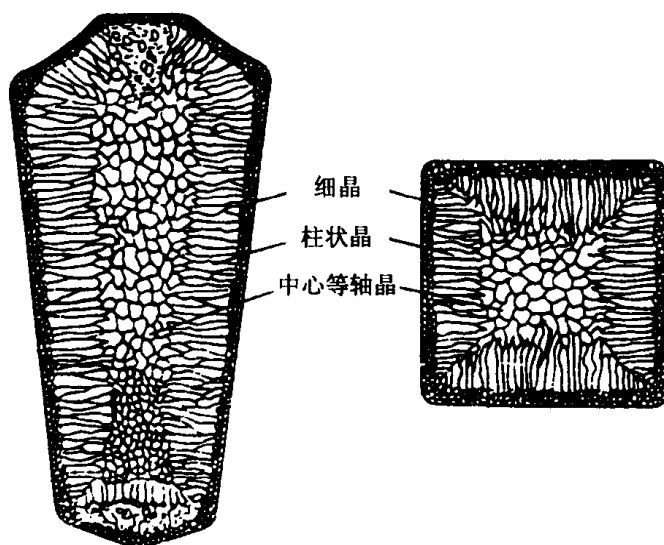


图 6 - 35 铸锭三晶区

(1) 表面细晶区。其形成是由于铸模的强烈冷却作用,使表面层的过冷度很大,从而在表面产生很细的晶粒。

(2) 柱状晶区。表面细晶区形成后,释放的结晶潜热使铸模温度升高,造成冷却作用下降。此时过冷度小到不足以独立形核,凝固的继续进行靠细晶区中那些位向有利的晶粒向液体中生长。由于垂直于模壁方向的散热最快,所以这些晶粒沿垂直于模壁的方向生长。

(3) 中心等轴晶区。接近铸锭中心时,液 - 固界面前沿的温度梯度很小,使成分过冷度增大,在中心区的液体中又可以独立形核。同时,柱状晶区中的枝晶也可能破碎,并通过流漂到中心区。因此,中心区液体内存在大量晶核,使得该区域的凝固组织呈等轴状。

3. 铸锭缺陷

铸锭中不希望出现的组织称为铸锭缺陷。常见的铸锭缺陷有:

(1) 微观偏析。它包括枝晶偏析、晶界偏析和胞状偏析,其中晶界偏析是由于凝固时晶界处最后进行,所以晶界富集了大量溶质原子,造成成分不均匀;而胞状偏析是由于晶体以胞状界面方式生长时,溶质被排斥到垂直于生长方向的两个柱状晶之间,从而产生的成分不均匀。

(2) 宏观偏析。它包括正常偏析、反偏析和重力偏析。正常偏析指在分配系数小于 1 的合金中,先凝固的部分溶质较少,后凝固的部分溶质较多的现象。反偏析与正常偏析相反,即分配系数小于 1 的合金中,先凝固部分的溶质反而较多,后凝固部分反而溶质较少。反偏析产生的原因大致是,凝固收缩造成的压力使溶质通过柱状晶之间的液态通道被吸引到铸件的外层。重力偏析是由于先析出相与剩余液相之间存在密度差,造成其中一相上浮另一相下沉,从而带来铸件上下成分不均匀。

(3) 夹杂与气孔。夹杂一般指液态合金中存在的固态小颗粒。它们或从炉膛、浇注系统上脱落,从而混入液态合金;或来自于液态合金中化学反应的生成物,例如,钢在用铝脱氧时生成

的脱氧产物 Al_2O_3 。气孔指铸件中存在的微小空洞,它或是由于某种气体因凝固降温而使溶解度下降,从而从液体中析出;或是由于液相中存在生成气体的化学反应。

(4) 缩孔和疏松。凝固是液态变为固态的过程,因此体积一般会收缩。如果没有足够的液体补充,某些液体占据的空间区域凝固以后就不能完全充满,即产生空洞(一般都很小)。如果空洞的空间分布比较集中,则称为集中缩孔;如果空洞的空间分布比较分散,则称为疏松。疏松的空洞尺寸一般远小于集中缩孔。集中缩孔可以通过浇注系统的改进来克服。而抑制疏松较为困难,因为它与合金的液相线到固相线的温度差有关,温度差越大,越容易出现疏松。

6.2 固态相变

由一种固相转变为另一种(或几种)固相的过程称为固态相变。

6.2.1 相变的分类及特点

1. 分类

固态相变的分类方法很多,下面介绍几种常见的分类方法。

1) 按热力学分类

根据前面介绍的定义,相变指状态函数(如温度、压力、成分)连续变化到某一特定值时,相的结构、成分或物理性能所发生的突变。相的状态突变必然导致某些热力学函数的突变,根据突变的特点,可把相变分为一级相变和二级相变。

(1) 一级相变

由热力学原理,等温等压下平衡相变的必要条件为两相间的化学势相等,即 $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$,其中 α 与 β 表示发生相变的两个不同相, i 表示组元。 $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ 意味着在等温等压条件下,虽然相由 α 突变到 β ,但两相中组元的化学势是连续变化的。

若相变中两相化学势的一阶导数互不相同,即

$$\left(\frac{\partial \mu_i^\alpha}{\partial T}\right)_p \neq \left(\frac{\partial \mu_i^\beta}{\partial T}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial \mu_i^\alpha}{\partial p}\right)_T \neq \left(\frac{\partial \mu_i^\beta}{\partial p}\right)_T \quad (6-45)$$

则称此类相变为一级相变。根据热力学关系:

$$\left(\frac{\partial \mu_i^\alpha}{\partial T}\right)_p = -S_i^\alpha, \quad \left(\frac{\partial \mu_i^\beta}{\partial p}\right)_T = V_i^\alpha \quad (6-46)$$

因此发生一级相变时有 $S_i^\alpha \neq S_i^\beta$ 、 $V_i^\alpha \neq V_i^\beta$,所以

$$\Delta S = \sum_i n_i S_i^\beta - \sum_i n_i S_i^\alpha \neq 0 \quad (6-47)$$

$$\Delta V = \sum_i n_i V_i^\beta - \sum_i n_i V_i^\alpha \neq 0 \quad (6-48)$$

式(6-47)、(6-48)表明,在一级相变中,虽然化学势连续变化,但熵和体积发生突变。

(2) 二级相变

若化学势及化学势的一阶导数连续变化,而化学势的二阶导数发生突变,则称这类相变为二级相变。由于二级相变涉及等压热容、压缩系数和膨胀系数,而它们的符号分别是 C_p 、 α 和 β ,所以为了避免混淆,用下标 1、2 表示不同的相。故二级相变的公式表示为

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (6-49)$$

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_p; \quad \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_T \quad (6-50)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T^2}\right)_p \neq \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T^2}\right)_p; \quad \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial p^2}\right)_T \neq \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial p^2}\right)_T; \quad \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T \partial p}\right) \neq \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T \partial p}\right) \quad (6-51)$$

根据热力学公式：

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2}\right)_p = \left(-\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{C_p}{T} \quad (6-52)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2}\right)_T = \frac{V}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -V\beta \quad (6-53)$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial p}\right)_T = \frac{V}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T = V\alpha \quad (6-54)$$

因此在二级相变中,虽然化学势、熵、体积没有突变,但等压热容、压缩系数和膨胀系数产生突变,即 $\Delta C_p \neq 0$ 、 $\Delta \beta \neq 0$ 、 $\Delta \alpha \neq 0$ 。

晶体的凝固、沉淀、升华、熔化及大多数固态相变都是一级相变。超导态转变、磁性转变、液氮的 λ 转变等都属于二级相变。

2) 按结构变化特点分类

许多相变都涉及结构变化。布厄格(M.J. Buerger)指出,结构相变可分为重构型和位移型两种基本类型。

(1) 重构型(reconstructure)相变

这类相变如图 6-36 所示,大小不同的圆圈表示两种不同的原子。若想从图 6-36a 变为图 6-36b,必须将左侧结构拆散为许多小单元,然后再将这些小单元重新组合起来,以形成新的结构。因此这类相变称为重构型相变。

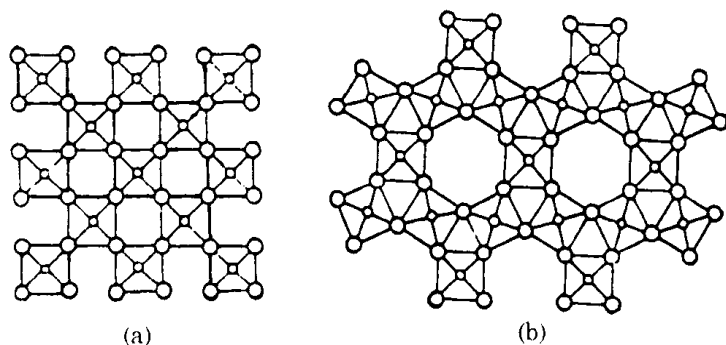


图 6-36 重构相变示意图

在重构型相变中,涉及大量化学键的破坏与重组,因此经历非常高的势垒,相变潜热很大,故相变的进程很慢。新相与母相之间在晶体学上没有确定的位向关系,而且原子近邻的拓扑关系也会明显变化。

(2) 位移型(displacive)相变

这类相变如图 6-37 所示。在位移型相变中,不涉及化学键的破坏,因此相变潜热很小甚至完全消失。相变靠原子的微小相对位移来完成,相变前后原子近邻的拓扑关系保持不变。这类相变往往导致较小的晶格畸变。

严格讲,上述位移型相变应称为第一类位移型相变。除此之外,还有第二类位移型相变。

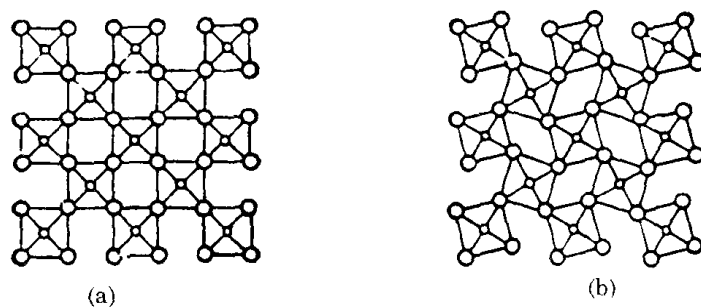


图 6-37 位移相变示意图

其特点是原子相对位移很大,故导致很大的晶格畸变。第二类位移型相变更通俗的名称是马氏体相变。

在钢中,由奥氏体(面心立方结构)向马氏体(体心四方结构)的转变就是通过马氏体相变来完成的,其过程如图 6-38 所示。图 6-38 中黑点表示存在于八面体间隙中的碳原子,小白圈表示铁原子。对面心立方结构,可以用两种方法选取晶胞:一种是取面心立方晶胞(即通常的做法);另一种是取体心四方晶胞(图 6-38a),这种晶胞的轴比(即 c/a 值)为 $\sqrt{2}$ (图 6-38b)。若体心四方晶胞的长轴(c 轴)压缩 17%,而其余两个短轴(a 轴和 b 轴)均膨胀 12%,得到的就是马氏体的晶胞(图 6-38c)。马氏体晶胞的轴比随碳的质量分数线性变化,从不含碳的 1.00 增加到 1.08(当 w_c 为 1.8% 时)。不难证明,马氏体相变伴随着体积增加。

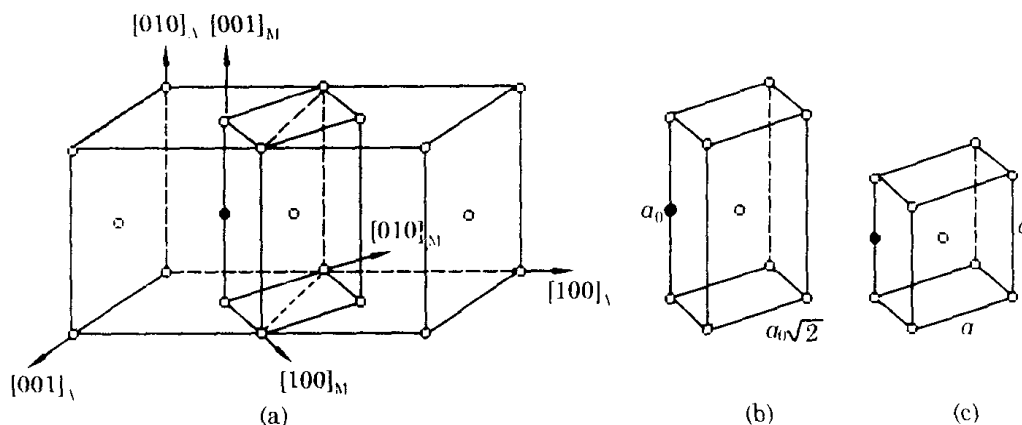


图 6-38 马氏体相变示意图

3) 其他分类方法

除上面介绍的两种方法外,相变的分类方法还有如下几种:

(1) 按原子迁移情况分类

按相变过程中原子迁移情况,可分为扩散型与非扩散型两类。扩散型相变通过原子的长距离迁移来进行。当相变温度很高,原子的扩散系数较大时,扩散型相变才能进行。

在非扩散相变中,原子只作有规则的迁移,相邻原子相对移动距离不超过一个原子间距。马氏体相变属于非扩散型相变。显然,非扩散相变不会引起化学成分的改变。

(2) 按是否需要形核分类

在有些相变中,新相的形成需要形核;而在另外一些相变中不需要形核。根据这一特征,可将相变分为有核相变与无核相变。

2. 固态相变的特点

与液 - 固相变(凝固)相比,固态相变有以下特点:

1) 惯习面

固态相变的产物可以呈颗粒状,也可以呈针状或片状。观察表明,针状新相的长轴或片状新相的主平面往往平行于母相的某一晶面。例如,共析钢中的透镜状马氏体片的主平面与奥氏体的 $\{225\}$ 或 $\{259\}$ 晶面平行。这类晶面称为惯习面。由于一个晶面族包含若干个在空间成一定角度的晶面,故沿惯习面形成的针状或片状新相将互成一些特定的角度。

2) 位向关系

在有些固态相变中,新相的低指数面与母相的低指数面相互平行,同时新相的低指数方向与母相的低指数方向相互平行。因此,新相与母相之间存在一定的晶体学关系。例如,钢中新相 α 的 $\{110\}$ 晶面往往与母相 γ 的 $\{111\}$ 晶面平行,而 α 相的 $\langle 111 \rangle$ 晶向往往与 γ 相的 $\langle 110 \rangle$ 晶向平行。这种晶体学关系可表示为

$$\{110\}_{\alpha} // \{111\}_{\gamma}, \quad \langle 111 \rangle_{\alpha} // \langle 110 \rangle_{\gamma}$$

新相与母相的相界面呈共格或半共格关系时,两相之间必然存在一定的晶体学关系。但是,当两相之间有一定晶体学关系时,却不一定存在共格或半共格相界面。

3) 应变能

发生固态相变时,新相的原子体积(每个原子所占体积)往往不同于母相,也就是说,同样数量的原子由母相结构变为新相结构时,往往出现膨胀(或收缩)。由于相界面必须保持连续(否则会引起结合能的大幅增加),因此新相的膨胀必然导致母相受压,而新相的收缩必然导致母相受张(图 6-39)。

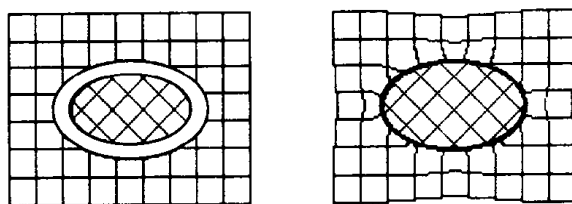


图 6-39 新相形成引起的点阵畸变

这样,当两相原子体积不同时,会在母相中产生附加的应变,从而产生应变能。显然,在液 - 固相变时,由于母相是液相,所以不存在应变能。假定母相为 α 相,其剪切模量为 G_{α} ;新相为 β 相,体积为 V_{β} 的新相呈图 6-40 所示的旋转椭球状(旋转轴为 Z 轴)。根据纳巴罗(Nabarro)的计算,新相出现所引起的弹性应变能为

$$E_1 = \frac{2}{3} G_{\alpha} V_{\beta} \Delta^2 f(c/a) \quad (6-55)$$

下面对式(6-55)作一些说明。

(1) 体积错配度 Δ

假定 β 相含 n 个原子,这 n 个原子在变为 β 相前呈 α 相结构,相应的体积为 V_{α} ,则体积错配度为 $\Delta = (V_{\beta} - V_{\alpha})/V_{\alpha}$ 。当材料一定时, α 相与 β 相均是确定的,所以 Δ 为常数。

(2) 形状函数 $f(c/a)$

在其它因素都确定的情况下, β 相的形状也会影响弹性应变能。形状函数 $f(c/a)$ 的变化规律如图 6-41 所示:当 c/a 趋于 0 时,椭球退化为圆盘状,此时 $f(c/a) \rightarrow 0$;当 c/a 趋于 1 时,椭球变为球,此时 $f(c/a) \rightarrow 1$;当 c/a 趋于 ∞ 时,椭球退化为针状,此时 $f(c/a) \rightarrow 3/4$ 。

β 相呈圆盘状时, α 相中的每一个原子仅需要在垂直于盘面的方向上移动同一距离就能使

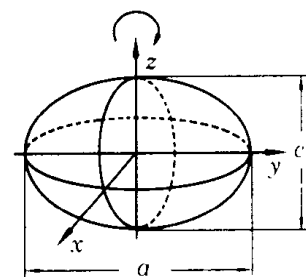


图 6-40 旋转椭球体

相界面连续。因此 α 相中的原子不产生相对位移,故 α 相中没有弹性应变能。 β 相呈球状时,若想保持相界面连续, α 相中的原子有些要在 x 轴方向运动,而另外一些要在 y 轴(或 z 轴)方向运动,即原子要在三个方向上运动。显然,这种运动必然导致 α 相中原子的相对位移,因此产生弹性应变能。 β 相呈针状时, α 相中的原子在两个方向上运动,即针状对应的 α 相中的原子位移介于片状与球状之间,故它的形状函数值在 $0 \sim 1$ 之间。

不难理解, Δ 或 G_α 越大,弹性应变能越大。

应该指出,式(6-55)有一定的适用条件:① β 相本身不变形,即 G_β 趋于无穷大。事实上,这一条件相当于 $G_\beta \gg G_\alpha$,此时变形主要集中在 α 相中;② α 相各向同性,即 G_α 没有方向性,这一条件在 α 相为多晶体且 β 相体积较大时是可以满足的。这是因为当 β 相体积较大时,它在 α 相中引起的变形的区域较大,变形区域包含很多晶粒,因此在不同的方向上 G_α 相同。但是,当 β 相体积远远小于 α 相晶粒尺寸时(β 相刚出现时就是如此), α 相中的变形集中在一个晶粒之中,而一个晶粒是一个小单晶体,故此时必须考虑单晶体弹性的各向异性。

大多数金属单晶体的弹性是各向异性的,如立方系金属(除Mo外)在 $\langle 111 \rangle$ 方向较硬,而在 $\langle 100 \rangle$ 方向较软。在这种情况下,初生的 β 相圆盘平行于 α 相的 $\{100\}$ 面时,弹性应变能最小,这是因为在 $\langle 100 \rangle$ 方向上变形虽然很大,但由于 $\langle 100 \rangle$ 方向较软,故弹性应变能最小。

应变能的存在是固态相变有别于凝固的一个重要方面。由于应变能伴随着固态相变而产生,所以它是固态相变的阻力项。也就是说,固态相变比凝固多了一个阻力项,它不但有界面能产生的阻力,还有应变能产生的阻力,因此固态相变比凝固更为困难。除此之外,固态相变更为困难的另一个重要因素是,发生固态相变的温度低于凝固温度,所以原子扩散系数很低,造成扩散型相变难以进行。

由于固态相变比较困难,新相倾向于在母相中能量较高的位置上形核。例如,具有较高能量的晶界或位错,都是新相优先形成的位置。这种情况产生的原因与凝固中的不均匀形核极为相似。

6.2.2 固态相变的热力学分析

因为热力学是相变的基础,所以下面仅对几个有代表性的固态相变进行热力学分析。

1. 固相自由能 - 成分曲线的特点

为了深入分析固态相变热力学,有必要进一步明确固相自由能 - 成分曲线的特点。

1) 每一种固溶体对应一条自由能 - 成分曲线

在第4章的二元相图中,每一温度下的固相只有一条自由能 - 成分曲线。根据规则溶液模型,这条曲线属于某种连续固溶体,即在整个成分范围内结构不变的单相晶体。因此,这条自由能 - 成分曲线与某种特定的晶体结构对应。

在有些情况下,二元合金有两种结构不同的固溶体。例如,铁碳合金既有面心立方结构的固溶体(奥氏体 γ),又有体心立方结构的固溶体(铁素体 α)。显然,即使温度、成分度相同,结构不同的固溶体的自由能也不会相同。这样,铁碳合金在某一温度下至少有两条自由能 - 成

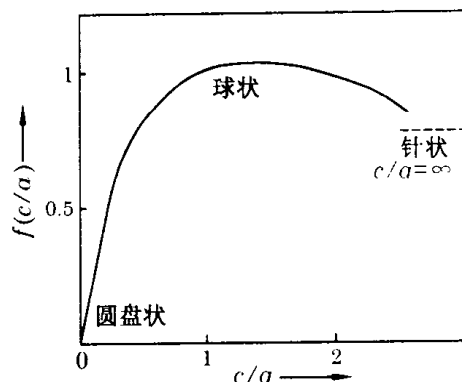


图 6-41 形状函数的变化规律

分曲线,即 $G^\gamma - x$ 曲线与 $G^\alpha - x$ 曲线(图 6-42)。

2) 中间相的自由能

根据成分特点,可将中间相分为两种:

一种是原子比例严格的中间相(如 Fe_3C)。这类中间相的特点是,只要原子比例稍微偏离正常值,中间相的结构就会破坏。例如,若铁与碳的原子比不等于 3,就无法形成 100% 的 Fe_3C 结构。因此,这类中间相在某一温度下只有一个自由能点,而不存在自由能-成分曲线(图 6-42)。值得一提的是,若其它物质在某种纯物质中完全不溶,则这种纯物质的自由能也是点,而不是曲线。例如,在 $\text{Cu}-\text{Sn}$ 相图中(图 4-25),由于 Cu 在固态 Sn 中完全不溶,所以在 231.9°C (Sn 的熔点) 以下, Sn 的自由能是点而不是曲线。

另一种中间相可以在一定的成分范围内存在,如 $\text{Cu}-\text{Sn}$ 相图中的中间相。这类中间相的特点是,当成分在一个不大的范围内变化时,中间相的结构不会改变。因此,这类中间相在某一温度下的自由能-成分曲线比较陡峭(见图 6-43 中的 G^β 曲线)。

3) 亚稳平衡线

在一元相图中介绍过亚稳平衡线,这一概念在二元相图中依然存在。仍以铁碳合金为例,它在共析温度附近的自由能-成分曲线及相图如图 6-42 所示。在 T_2 温度下,作 Fe_3C 自由能点与 G^γ 自由能曲线的公切线得到 d 点;作 Fe_3C 自由能点与 G^α 自由能曲线的公切线得到 a' 点;作 G^α 与 G^γ 自由能曲线的公切线得到 a 点与 c 点(如图 6-42b)。将这四个成分点画到相图的 T_2 温度上,它们分别落在四条曲线上,其中 a' 所在的曲线为稳定线,因为在 T_2 温度下, a' 成分的铁素体与渗碳体机械混合最为稳定。其余三条线都是亚稳线(故为虚线),处于亚稳线上的相也可以相互平衡,如 a 成分的铁素体与 c 成分的奥氏体相互平衡。但这种平衡是不稳定的,在一定条件会进入更稳定的平衡状态。

在图 6-42 中,每一个温度下 G^γ 与 G^α 都有一个交点(如 T_2 温度下的 b 点),画到相图上得到自 G 点向右下延伸的点划线(如图 6-42c),该线具有特殊意义,其具体作用将在后面介绍。

2. 固态相变的热力学分析

1) 沉淀(脱溶)

沉淀过程的相图分析如图 6-44a 所示, X_0 成分的合金在 T_1 温度下为 α 相(母相),当冷却到 T_2 温度时, β 相(新相)从 α 相中沉淀出来。由于 β 相与 α 相结构、成分均不同,因此这种沉淀引起的原子自由能变化 $\Delta G_n(\text{J/atom})$ 较难确定。 ΔG_n 是固态相变的驱动力,它相当于凝

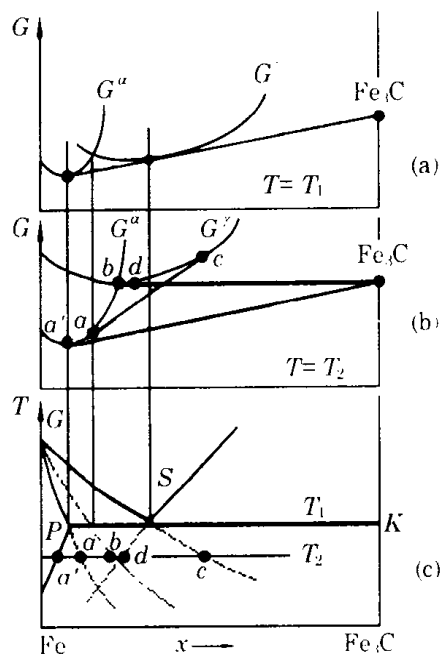


图 6-42 Fe- Fe_3C 的自由能-成分曲线

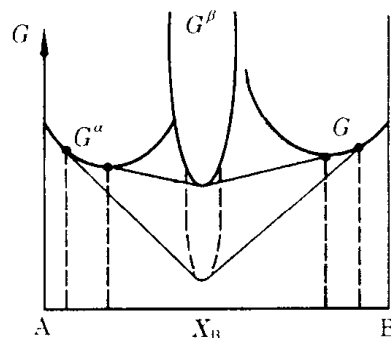


图 6-43 中间相的自由能-成分曲线

固中的 ΔG_v 。

在 T_2 温度下, α 、 β 相的自由能 - 成分曲线如图 6-44b 所示。当刚刚冷却到 T_2 温度时, 合金仍呈单相 (α 相) 状态。由于成分起伏, α 相中某一区域内的成分有可能达到 X^β 。为了简化起见, 假定该区域很小, 这样其余部分的平均成分仍为 X_0 。从自由能 - 成分曲线不难看出, 在 X_0 成分的 α 相中, A 原子化学势为 μ_A^a , B 原子化学势为 μ_B^a 。因此, 这个成分为 X^β 的小区域内每个原子的平均自由能为 P 点 (根据线性叠加原理)。若这个小区域由 α 相转变为 β 相, 其自由能变化 ΔG_n 为 Q 点减去 P 点 ($\Delta G_n < 0$)。显然, 大的成分起伏是沉淀的必要条件。除此之外, 由于两相结构不同, 相界面必然存在, 因而有相界能。同液 - 固相变一样, 相界能的存在使小于一定尺寸的 β 相难以形成。所以, 沉淀过程往往需要一定的孕育期, 即经历一定时间后才会出现沉淀。

当 β 相沉淀出来后, 与 β 相接触的 α 相成分小于 X_0 。因此 α 相内部的 B 原子向 $\alpha - \beta$ 界面扩散, 直到 α 相的平均成分降至 X_c , 此时整个合金处于自由能最低的两相机械混合状态。沉淀 (脱溶) 过程有时也称第二相析出。

2) 调幅 (spinodal) 分解

假定有一个成分为 X_0 的合金 (图 6-45a 是该合金系相图的一部分), 它在高温 T_1 下为稳定的单相 (α 相)。冷却到 T_2 温度时, α 相的自由能 - 成分曲线如图 6-45b 所示, 在 $X_3 \sim X_4$ 之间曲线上凸 (但在整个成分范围内晶体结构不变)。下面分析 T_2 温度下, 成分在 $X_3 \sim X_4$ 之间时所发生的变化。

X_0 合金刚刚从 T_1 快速冷却到 T_2 时, 它还没有分解, 即仍处于 α 单相状态, 因此相应的自由能为 $G_0 = G(X_0)$ (图 6-45b)。假定过了一段时间后, 某一区域由于成分起伏而变得成分不均匀, 区域的一半具有高于 X_0 的成分, 记为 $X_0 + \Delta X$, 而另一半的成分为 $X_0 - \Delta X$, ΔX 是微小的成分增量。经历了成分起伏后, 此区域的总自由能为: $[G(X_0 + \Delta X) + G(X_0 - \Delta X)]/2$ 。因此, 成分起伏带来的自由能变化 ΔG 为

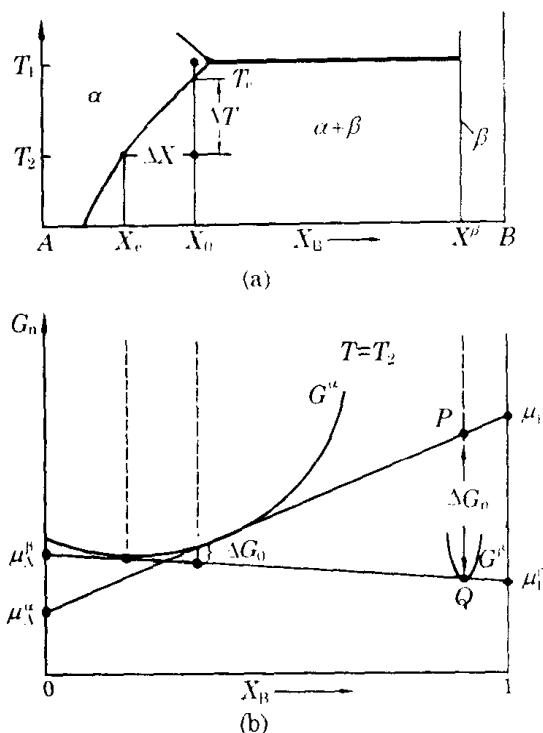


图 6-44 沉淀过程热力学分析

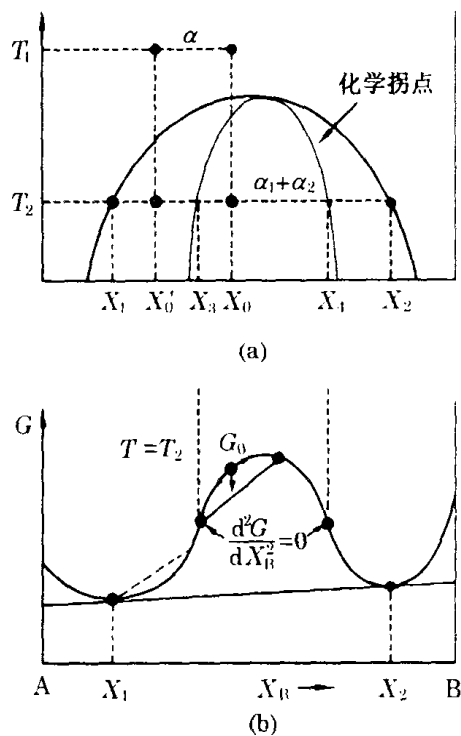


图 6-45 调幅分解热力学分析

$$\Delta G = \frac{G(X_0 + \Delta X) + G(X_0 - \Delta X)}{2} - G(X_0) \quad (6-56)$$

将式(6-56)右边第一项展开成泰勒级数,同时略去高次项可得

$$\Delta G = \frac{1}{2} \frac{d^2 G}{dX^2} (\Delta X)^2 \quad (6-57)$$

由于在 $X_3 \sim X_4$ 之间曲线上凸,即式(6-57)中的二阶导数小于零,所以上述成分起伏使自由能下降。这种单相固溶体自动分解为结构相同而成分不同的两个相的现象称为调幅分解。下面介绍调幅分解的特点。

(1) 无需形核的自发过程

从图 6-45a 中可以看出,调幅分解过程结构不变,相变完全是由于成分连续变化造成的,因此调幅分解不存在形核问题。同时,由于不存在相界面,分解过程没有相界面带来的阻力,故调幅分解只有驱动力而没有阻力,所以它是自发过程。

(2) 上坡扩散过程

前面介绍的扩散主要是下坡扩散,其特点是单相中的浓度梯度随时间延长而减小。在调幅分解过程中,浓度梯度随时间的延长而增大,这种扩散称为上坡扩散。在上坡扩散中,扩散系数是负的。

从化学势的角度看待扩散现象,很容易统一这两类扩散现象。当扩散不引起内能变化时,熵增作用使浓度梯度趋于下降,因为这样能降低系统自由能。当扩散引起内能变化时,就可能出现上坡扩散。此时浓度梯度增加虽然使系统的熵有所下降,但内能也可能同时降低(如在 $\Omega > 0$ 的固溶体中),使得系统自由能仍然下降。

从图 6-45b 中 T_2 温度的自由能-成分曲线可以看出,该曲线有四个特殊点,其中 X_1 、 X_2 为公切点, X_3 、 X_4 为拐点,将不同温度下的特殊点连接起来,就形成相图(图 6-45a),其中亚稳的虚线与拐点对应(称为化学拐点)。当合金成分在 $X_3 \sim X_4$ 之间时, T_2 温度下就会进行上述的调幅分解。当合金成分在 $X_1 \sim X_3$ (或 $X_4 \sim X_2$) 之间时, T_2 温度下出现的是沉淀过程。

调幅分解与沉淀过程的浓度变化规律如图 6-46 所示,其中的成分与图 6-45 是一一对应的。从图 6-46a 看出,调幅分解的成分变化在空间上是连续的,且浓度梯度随时间的延长而增加;而在图 6-46b 中,成分在相界面处出现突变(即不连续),同时 α 相中的浓度梯度随时间的延长而降低。另外要说明的是,

在沉淀过程中,相界面处的浓度始终保持平衡状态,即两相浓度分别保持在 X_α 及 X_β 的水平。

3) 有序-无序转变

对 $\Omega < 0$ 的二元固溶体,当降低到某一温度时,固溶体开始由完全无序向长程有序转变,这一过程称有序化,即有序-无序转变。下面分析有序化的热力学条件。

为了简化起见,只讨论 A、B 原子各占一半的固溶体,同时假定 A、B 原子半径相同(因此不

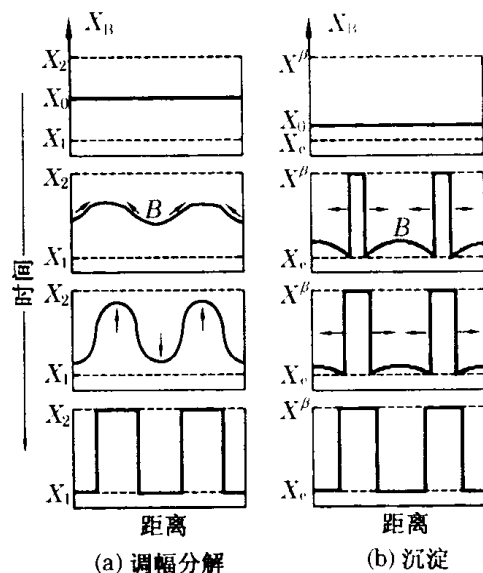


图 6-46 调幅分解与沉淀的成分变化过程

考虑应变能) 且结合能 e_{AB} 、 e_{AA} 、 e_{BB} 不随温度和成分而变化。

(1) 长程有序度

第 1 章介绍的有序固溶体是所谓完全有序固溶体。以体心立方结构的 CuZn 固溶体为例, 完全有序指所有 Zn 原子均占据体心位置, 即 Zn 原子占据体心位置的概率为 100%。而完全无序时, Zn 原子占据体心位置的概率为 50%。显然, Zn 原子占据体心位置的概率介于 50% ~ 100% 之间, 为了定量描述这一类状态, 需要给出相应的参数, 称为长程有序度 ω 。

假定晶体中共有 N 个阵点, Zn 原子占据体心位置(或 Cu 原子占据角上位置) 称为占对了位置。设晶体中位置正确的总原子数为 R , 则晶体中位置错误的总原子数为 $W = N - R$ 。若定义 $p = R/N$ (p 表示占据正确位置的概率), 则为长程有序度 ω 定义为

$$\omega = 2p - 1 = \frac{R - W}{N} \quad (6-58)$$

完全无序时, p 取最小值 $1/2$, $\omega = 0$; 完全有序时, p 取最大值 1 , $\omega = 1$ 。应该指出, 式(6-58) 仅适用于 A、B 各占一半的固溶体。

(2) 热力学分析

有序化是原子从错误位置向正确位置调整的过程。假设体心上有一个 Cu 原子(即占错了位置), 这个 Cu 原子若想有序化, 则必须从体心位置调整到角上位置。这种位置调整同时要求一个 Zn 原子从角上位置调整到体心位置。由此可见, 有序化的基本步骤是两个原子同时从错误位置调整到正确位置。因此, R 变化的最小值 $\Delta R = 2$, 故 $\Delta W = -2$, $\Delta N = 0$ 。下面分析 $\Delta R = 2$ 、 $\Delta W = -2$ 所带来的结合能、组态熵及自由能的变化。

a) 结合能变化 ΔU

为了讨论问题的方便, 将 Cu 原子记为 A, Zn 原子记为 B, 角上位置记为 α , 体心位置记为 β 。同时假定晶体的配位数为 Z 。

一个 Cu 原子占据 β 位置时(占错了), 其结合能 $U_{\beta A} = Z[(R/N)e_{AA} + (W/N)e_{AB}]$

一个 Zn 原子占据 α 位置时(占错了), 其结合能 $U_{\alpha B} = Z[(R/N)e_{BB} + (W/N)e_{AB}]$

一个 Cu 原子占据 α 位置时(占对了), 其结合能 $U_{\alpha A} = Z[(R/N)e_{AB} + (W/N)e_{AA}]$

一个 Zn 原子占据 β 位置时(占对了), 其结合能 $U_{\beta B} = Z[(R/N)e_{AB} + (W/N)e_{BB}]$

因此, 一对 Cu、Zn 原子调整位置的结合能变化 ΔU 为

$$\Delta U = (U_{\alpha A} + U_{\beta B}) - (U_{\beta A} + U_{\alpha B}) = \frac{Z}{N}(R - W)(2e_{AB} - e_{AA} - e_{BB}) = 2Z\Omega\omega \quad (6-59)$$

b) 组态熵变化 ΔS

对 A、B 各占一半的固溶体, 若完全有序, 则 $S = 0$; 若完全无序, 组态熵 S 为

$$S = k \ln \frac{N!}{(N/2)!(N/2)!} \quad (6-60)$$

显然, 组态熵与长程有序度有关。为了计算 $0 < \omega < 1$ 时的组态熵, 可以换一个角度看问题, 即将 N 个原子看成由 R 个正确原子和 W 个错误原子所组成。由于没有限定哪些位置被正确地占据了, 因此 R 个原子的分布是随机的, 故

$$S = k \ln \frac{N!}{R!W!} = k(N \ln N - R \ln R - W \ln W) \quad (6-61)$$

$$\Delta S = -k(\Delta R + \Delta R \ln R + \Delta W + \Delta W \ln W) = -2k \ln \frac{R}{W} = -2k \ln \frac{1+\omega}{1-\omega} \quad (6-62)$$

c) 自由能变化 ΔG

$$\Delta G = \Delta U - T\Delta S = 2Z\Omega\omega + 2kT \ln \frac{1+\omega}{1-\omega} \quad (6-63)$$

令 $\Delta G = 0$ 可得

$$\frac{Z\Omega}{kT} = \frac{1}{\omega} \ln \frac{1-\omega}{1+\omega} \quad (6-64)$$

从式(6-64)看出,长程有序度 ω 与温度 T 有函数关系。因为 $0 \leq \omega \leq 1$, 所以温度 T 也有一定范围。同时,由于式(6-64)右侧总是小于零的,故要求 $\Omega < 0$ 。因此, $\Omega < 0$ 是有序化的必要条件。

当 $\omega \rightarrow 0$ 时, $T \rightarrow T_c$ 。由罗必塔法则可得

$$T_c = -\frac{Z\Omega}{2k} \quad (6-65)$$

T_c 称为临界温度。当 $T > T_c$ 时,有序化使 $\Delta G > 0$, 因此固溶体处于完全无序状态。当 $\omega \rightarrow 1$ 时, $T \rightarrow 0$, 这说明只有在绝对零度下,固溶体才可能完全有序。 $\omega - T$ 关系曲线如图 6-47 所示,其中 BW 近似是按式(6-64)画出的,而一级近似指考虑了应变能等因素的作用。

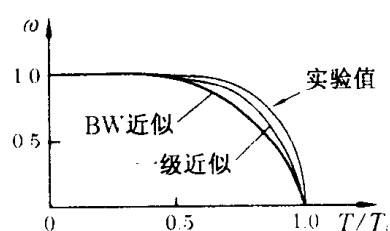


图 6-47 长程有序度与温度的关系

4) 共析反应

共析反应最常见的例子是珠光体转变。由共析成分的奥氏体转变为珠光体时,涉及三个相,即奥氏体 γ 、渗碳体 Fe_3C 和铁素体 α 。可以用这三个相的自由能-成分曲线(图 6-42)来分析相变条件。当冷却到 T_2 温度时,奥氏体的自由能高于三种混合物(即 $\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$ 、 $\alpha + \gamma$ 、 $\gamma + \text{Fe}_3\text{C}$)的自由能,因此从自由能的角度讲,共析成分的奥氏体可以转变为:(1) $\gamma_d + \text{Fe}_3\text{C}$; (2) $\gamma_c + \alpha_a$ (α_a 为 a 成分的铁素体); (3) $\alpha_{a'} + \text{Fe}_3\text{C}$ ($\alpha_{a'}$ 为 a' 成分的铁素体)。具体发生的转变要看动力学条件。由于转变为 $\alpha_{a'} + \text{Fe}_3\text{C}$ 所需要的成分起伏最大,这种转变从动力学角度讲较为困难,所以首先进行的是另外两种转变。

当转变为 $\gamma_d + \text{Fe}_3\text{C}$ 时, d 成分的奥氏体与渗碳体处于平衡状态,所以 $\gamma - \text{Fe}_3\text{C}$ 界面处奥氏体的成分为 d ; 当转变为 $\gamma_c + \alpha_a$ 时, c 成分的奥氏体与 a 成分的铁素体处于平衡状态,所以 $\alpha - \gamma$ 界面处奥氏体的成分为 c 。由于成分 c 高于成分 d , 故奥氏体中的碳原子会从 $\alpha - \gamma$ 界面扩散到 $\gamma - \text{Fe}_3\text{C}$ 界面。随着这两个转变的进行,奥氏体的数量不断减少,同时亚稳的 α_a 也会向稳定的 $\alpha_{a'}$ 转变,直到最终形成稳定的珠光体组织(即 $\alpha_{a'} + \text{Fe}_3\text{C}$)。

5) 马氏体相变

钢中马氏体相变的研究最为透彻,下面就以这种马氏体相变为例,说明其热力学条件。马氏体相变的工艺过程如下:首先将铁碳合金加热到奥氏体区并保温一定时间,然后将其迅速放入水或油中(称为淬火),使面心立方结构的奥氏体转变为体心四方结构的马氏体。由于淬火过程中合金的冷却速度很快,所以在马氏体相变中,无论铁原子还是碳原子都不会扩散。因此,马氏体相变属于非扩散型相变。

马氏体相变的非扩散性对热力学分析有重大影响。下面通过自由能-成分曲线说明这一问题。根据前面介绍的概念,在任何温度下,每一种结构的固溶体都有自己的自由能-成分曲线,而马氏体可以看成具有体心四方结构的固溶体,因此马氏体也有自己的自由能-成分曲

线(记为 $G^{\alpha'}$)。由于马氏体的轴比 c/a 很接近 1, 所以马氏体的晶体结构与铁素体很接近, 故铁素体的自由能 - 成分曲线(记为 G^{α}) 与 $G^{\alpha'}$ 很接近。因此, 在下面的分析中可以将 G^{α} 与 $G^{\alpha'}$ 近似地看成没有差别。

图 6-48a 反映的是铁碳相图中 w_c 较低、温度在 912℃ 附近的区域, 图 6-48b、c、d 是不同温度下的自由能 - 成分曲线。由于马氏体相变的非扩散性, C_0 合金从单相奥氏体区快速冷却到两相区时, 不再分解为铁素体 + 奥氏体, 这是因为分解需要原子作长程扩散。在没有扩散的情况下, 奥氏体只能转变为同成分的马氏体, 因此相变条件有新的判据: 即直接比较 C_0 成分的奥氏体自由能与马氏体自由能, 而不再作公切线(因为达到公切点的成分意味着长程扩散)。

在图 6-48b 的 T_1 温度下, C_0 合金从奥氏体转变为马氏体的自由能差大于零, 故在此温度下不会发生马氏体相变。

在图 6-48c 的 T_2 温度下, C_0 合金从奥氏体转变为马氏体的自由能差等于零, 故 T_2 是 C_0 合金发生马氏体相变的临界温度。

在图 6-48d 的 T_3 温度下, C_0 合金从奥氏体转变为马氏体的自由能差小于零, 故在此温度下马氏体相变能够进行。

不难看出, 每一个成分都有一临界温度与之对应, 将这些温度点连接起来, 可以得到图 6-48a 中的临界温度曲线 T_0 (用虚线表示), 该曲线就是图 6-42c 中自 G 点向右下延伸的点划线。

需要说明的, 实际的马氏体相变临界温度低于 T_0 , 这是因为实际相变还要考虑马氏体内部的晶体缺陷及动力学等因素。

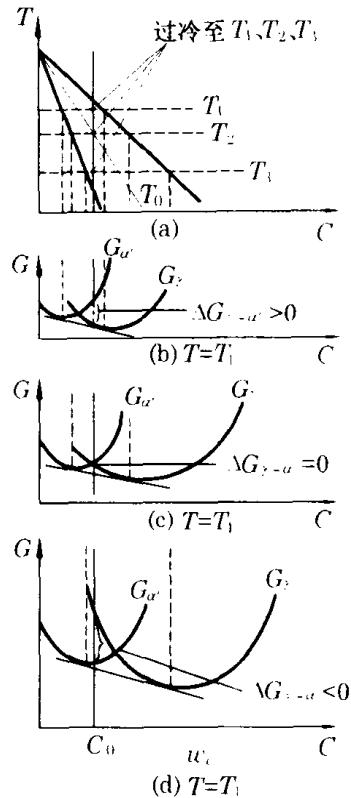


图 6-48 马氏体相变热力学分析

习 题

- 6.1 在图 6-49 的冷却曲线中, (1) 何时开始出现固相? (2) 固相产生的速度何时最快? (要求画出相应的时间并给予解释)
- 6.2 在 T_m 温度之上, 液相中仍可能出现晶胚, 为什么这类晶胚不能导致液 - 固相变?
- 6.3 在某一过冷度下凝固时, 凝固结束后固体中晶粒的最小半径(平均值)是 r_l 吗? (提示: 晶界能比液 - 固界面能高很多)
- 6.4 纯铜的 $T_m = 1083^\circ\text{C}$ 、 $L_m = 1.88 \times 10^9 \text{ J/m}^3$ 、 $\sigma = 14.4 \text{ J/m}^2$ 、 $\Delta T = 230 \text{ K}$ 、原子体积为 $1.6 \times 10^{-29} \text{ m}^3/\text{atom}$ 。试计算: (1) r^* ; (2) n^*/n ; (3) 参与形成临界核的原子占总原子数的比例。
- 6.5 试证明纯金属熔化时无需过热。(提示: (1) $\sigma_{sk} > \sigma_s + \sigma_{ik}$; (2) 熔化总是开始于表面)
- 6.6 画图分析平衡单向凝固过程中的溶质分布。

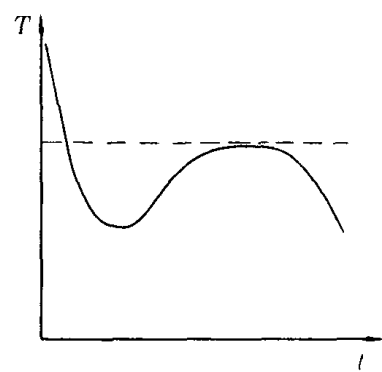


图 6-49

6.7 (1) 证明式(6-24); (2) 根据式(6-24), v 增加则界面浓度梯度的绝对值增加, 试分析其原因; (3) 设开始时稳态凝固的界面运动速度为 v_1 。由于某种原因界面速度由 v_1 降至 v_2 并在 v_2 速度下保持一段时间(以重新建立稳态)。然后, 界面速度又从 v_2 增加到 v_1 并建立稳态。请画图表示整个速度变化过程对固相溶质浓度的影响。(提示: 稳态对应的固相浓度总是 C_0)

6.8 已知 Cu 的熔化热 $L_m = 13290 \text{ J/mol}$, Cu 在 20°C 至熔点(1083°C)之间的热容表达式为

$$C_p = 22.6 + 6.27 \times 10^{-3} \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

求: (1) 在绝热条件下需要多大的过冷度, 才能使 Cu 完全凝固而不回升到熔点; (2) 解释实际情况下能否达到这样大的过冷度。

6.9 试说明: 对已经形成的固体, 只有通过固态相变才能实现细化。

6.10 (1) 证明当 $T = T_m/3$ 时, 纯金属液体中自由能超过 ΔG^* 的晶胚数达到极大值; (2) 证明纯金属发生最大均匀形核的温度高于 $T_m/3$ 。

6.11 金属从气相沉积成晶体时, 表面往往是光滑的; 而金属凝固时液-固界面往往是粗糙的, 为什么?

6.12 对固相完全不互溶的二元共晶合金系, 纯金属凝固时液-固界面往往是粗糙的, 而共晶合金凝固界面往往是光滑的, 为什么?

6.13 设液-固界面能 σ 为常数、二维形核的厚度为一个原子直径, 求(1) 圆形核的临界半径 r^* ; (2) 正方形核的临界边长 a^* 。(设 $\Delta G_v = \text{const}$)

6.14 图 6-16 中 1-2 线是 C_0 成分合金非平衡凝固时, 每一温度下固相的平均成分, 问(1) 为什么比同温度下固相线成分小? (2) 对 1-2 线与液相线, 能否使用杠杆定律, 为什么?

6.15 (1) 在每个共晶团中, 同一相是单晶体吗, 为什么? (2) 在每个珠光体团中, 同一相是单晶体吗, 为什么?

6.16 在其它条件相同的情况下, 是否液相线与固相线的垂直距离越大, 枝晶偏析越严重?

6.17 共晶组织有明确的概念(如片层状), 问: (1) 有包晶组织的概念吗? (提示: 分平衡与非平衡两种情况考虑); (2) 包晶反应($L + \alpha \rightarrow \beta + \gamma$)的产物是什么组织?

6.18 分析增加冷速、变质和振动等方法细化晶粒的机理。

6.19 共晶组织呈棒状还是片状取决于总界面能。设这两种共晶的形态如图 6-50 所示, 试证明: 当 β 相的体积分数小于 27.6% 时, 形成棒状共晶; 当 β 相的体积分数大于 27.6% 时, 形成片状共晶。

6.20 设片层共晶的片层间距为 $\lambda = 0.2 \times 10^{-6} \text{ m}$, 界面能 $\sigma_{\alpha\beta} = 0.4 \text{ J/m}^2$, 相变热 $L_m = 800 \times 10^6 \text{ J/m}^3$, 共晶温度 $T_E = 1000 \text{ K}$ 。若假定相变驱动力的 1/3 用于建立新相界面, 试计算共晶凝固时的过冷度。(答案: 15°C)

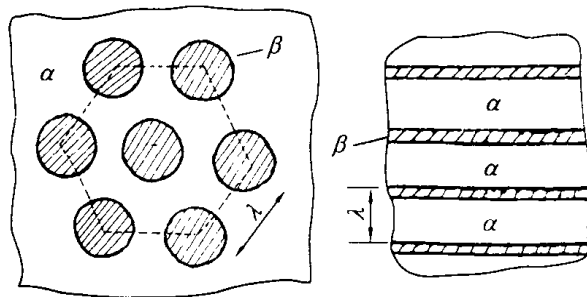


图 6-50

6.21 在成分为 C_0 的合金棒中, A 组元中有溶质 B, 假定分配系数为 k_0 , 区域熔炼时熔化区长度为 l (它远小于棒的长度 L)。证明: 经过一次区域熔炼后的溶质分布为

$$C_s = C_0 \left[1 - (1 - k_0) \exp\left(\frac{-k_0 x}{l}\right) \right]$$

其中 C_s 为距棒左端 x 处的固相成分。(提示: (1) 熔化区内溶质均匀; (2) 考察熔化区前进 dx 带来的液相溶质变化)

6.22 成分为 0.2 的 A-B 合金(图 6-51)单向凝固后, 计算 α 相、 η 相和共晶的分布, 假定液相完全混合而固相完全不扩散。

6.23 试判断液相搅拌对共晶凝固速度影响大不大,为什么?

6.24 对含杂质的二元共晶合金,若杂质在一相中的 $k_0 < 1$,而在另一相中的 $k_0 > 1$,问液-固界面可能有几种形态,为什么?

6.25 设图 6-24 中的液相线为直线,Al-Cu 合金 ($w_{Cu} = 2\%$) 单向凝固。假定 $D_s = 0$,液相无对流且呈现稳态, $D_L = 3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $v = 5 \mu\text{m/s}$ 。试计算:(1) k_0 ;(2) 界面浓度梯度;(3) 不出现成分过冷的最小温度梯度。

6.26 条件与上题相同,但 $v = 3 \mu\text{m/s}$, $G = 300^\circ\text{C}/\text{cm}$,求:(1) 胞状晶尖端处的液相成分(最大过冷度处是尖端);(2) 胞状晶尖端处的温度;(3) 胞状晶尖端处到根部的距离。

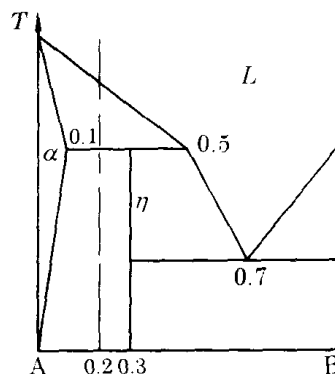


图 6-51

6.27 分别说明什么是结构起伏、能量起伏和成分起伏?

6.28 根据 Jackson 因子的特性,示意地画出亚共晶白口铁和过共晶白口铁的组织。

6.29 哪些因素能使枝晶偏析更加严重,为什么?

6.30 提出几条提高区域熔炼效率的具体措施。

6.31 克服成分过冷现象可以采取哪些方法?

6.32 纯金属中是否会产生胞状树枝晶,为什么?

6.33 在金属凝固过程中,散热与溶质扩散是什么关系?

6.34 求马氏体相变的体积增加率。

6.35 两相之间有位向关系时,并不一定有界面共格关系;但界面有共格关系时,两相之间却一定有位向关系。请说明为什么?

6.36 说明面心立方晶体的 $\langle 111 \rangle$ 方向硬而 $\langle 100 \rangle$ 方向软。

6.37 电子显微镜观察可以发现,在 Al-Cu 合金的一个晶粒中,开始形成的析出相之间相互垂直或平行(析出相在空间呈片状,截面为条状),为什么?(提示:利用上题结论)

6.38 如果 $G_s = 0$, $\Delta \neq 0$,新相生成还会有应变能吗,为什么?

6.39 Al-5%Cu 合金经高温固溶处理、淬火和 150°C 时效后,Al 晶界附近会产生没有新相析出的无沉淀区(称为 PFZ),而晶粒内部却有新相出现,试解释其原因。

6.40 对二元相图,说明(1) 亚稳平衡线的含义;(2) 亚稳平衡线与稳定平衡线的差别。

6.41 凝固形核与沉淀形核哪一个更容易,为什么?

6.42 根据式(4-11)推导上坡扩散条件。

6.43 图 6-46a 中的第三图到第四图被简化了,请画出未被简化的过程。(提示:调幅分解结束时对应的浓度为 X_3 与 X_4 ,而此时并非最稳定的状态)

6.44 在图 6-48 中,(1) 若马氏体相变时处于高压下,对 T_0 线有什么影响?(2) 若相变前奥氏体中含大量位错,对 T_0 线有什么影响?

6.45 (1) 能不能说通常情况下的新相析出都是由共格界面逐渐转变为非共格界面,为什么?(2) 说明固态相变中新相形成的一般过程。

6.46 在调幅分解问题中,如果进一步考虑应变能的作用,对化学拐点线有什么影响?

6.47 根据规则溶液模型,推导调幅分解开始出现的最高温度。

6.48 从无序到有序的转变速度与调幅分解的速度相比,谁更快一些,为什么?

6.49 举一个液相中上坡扩散的例子。气相中能否产生上坡扩散?

6.50 铁素体中碳的质量分数很低(0.0218%)的原因是什么?为什么马氏体中碳的质量分数可以高达 1%?

6.51 纯铁在 850°C 渗碳,请结合形核特点分析渗碳过程。

第 7 章 转变

当温度、压力、成分等因素变化时,相的状态也会变化。若这种变化属于突变性的,则称为相变;若这种变化属于连续性的,则称为转变。转变的例子很多,如奥斯瓦尔德熟化、烧结、回复与再结晶、非晶态转变等等。

7.1 奥斯瓦尔德熟化

在介绍奥斯瓦尔德熟化之前,需要先说明弯曲界面的性质。

7.1.1 弯曲界面的性质

第 2 章介绍的主要是平界面。当界面弯曲时,界面所包围的相的自由能会发生变化,下面对此进行分析。

1. 纯物质

为了叙述的方便,以纯金属为例。假定某种多晶体纯金属呈球状,其表面积为 A , 半径为 r , 该金属的表面能 σ 为常数。根据表面热力学,系统总自由能 G 为

$$G = G_b + G_s = G_b + \sigma A \quad (7-1)$$

式中, G_b 表示未考虑表面作用的自由能(即体自由能); G_s 为表面自由能。若这个球中含 n 个原子,则根据化学势的定义,每个原子的化学势 μ 为

$$\mu = \frac{dG}{dn} = \frac{dG_b}{dn} + \sigma \frac{dA}{dn} = \mu_0 + \sigma \frac{dA}{dn} \quad (7-2)$$

显然, μ_0 表示未考虑表面作用的化学势。因此,由于表面作用而引起的每个原子化学势的增加 $\Delta\mu$ 为

$$\Delta\mu = \mu - \mu_0 = \sigma \frac{d(4\pi r^2)}{d(4\pi r^3/3V_m)} = \frac{2\sigma V_m}{r} \quad (7-3)$$

式中, V_m 是这种金属的原子体积,即每个原子所占的体积。从式(7-3)看出,球的半径 r 越小,化学势增加得越多。这是因为半径越小,每个原子分摊到的表面自由能越多。不难理解,当 $r \rightarrow \infty$ 时,表面能对金属内部原子的化学势没有影响。因此, μ_0 与 μ 也可分别表示为 $\mu(\infty)$ 与 $\mu(r)$ 。

2. 固溶体

设有一个二元两相系统(图 7-1),母相为 α 固溶体,其中含少量 B 原子,沉淀 β 相由纯 B 构成。根据式(7-3),图 7-1 中两种状态的 β 相之间的化学势差 $\Delta\mu_B^\beta$ 为

$$\Delta\mu_B^\beta = \mu_B^\beta(r) - \mu_B^\beta(\infty) = 2\sigma V_m / r \quad (7-4)$$

式中, μ_B^β 表示 β 相内 B 原子的化学势, σ 为 $(\alpha - \beta)$ 相界面能。

假定图 7-1 给出的都是平衡状态,即无论在图 7-1a、b 中, α 、 β 两相都是平衡的。根据式(7-4),球状 β 相内 B 原子的化学势高一些,因此与它平衡的 α 相内 B 原子的化学势也要高一些,即图 7-1b 中 α 相内 B 原子的化学势高于图 7-1a 中对应的化学势。下面计算 α 相内 B 原子化学势的变化所带来的浓度变化。

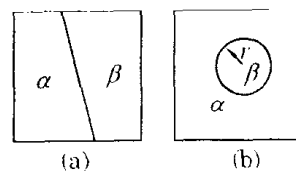


图 7-1 弯曲界面的作用

由于 α 相中 B 原子很少(即稀溶液),其化学势 μ_B^a 可表示为

$$\mu_B^a = \mu_0 + kT \ln X_B^a \quad (7-5)$$

式中, μ_0 为常数; X_B^a 为 α 相中 B 原子的原子分数。

用 $X_B^a(r)$ 表示与球状 β 相平衡的 α 相中 B 原子浓度, $X_B^a(\infty)$ 表示与平界面 β 相平衡的 α 相中 B 原子浓度,根据式(7-5):

$$\mu_B^a(r) = \mu_0 + kT \ln X_B^a(r) \quad (7-6)$$

$$\mu_B^a(\infty) = \mu_0 + kT \ln X_B^a(\infty) \quad (7-7)$$

$$\Delta \mu_B^a = \mu_B^a(r) - \mu_B^a(\infty) = kT \ln \frac{X_B^a(r)}{X_B^a(\infty)} \quad (7-8)$$

考虑到 $\Delta \mu_B^a = \Delta \mu_B^b$,最终得

$$\ln \frac{X_B^a(r)}{X_B^a(\infty)} = \frac{2\sigma V_m}{kTr} \quad (7-9)$$

式(7-9)称为吉布斯-汤姆逊方程。若 $X_B^a(r)/X_B^a(\infty)$ 接近 1,可通过对数的级数展开得到式(7-9)的近似表达式:

$$X_B^a(r) = X_B^a(\infty) \left(1 + \frac{2\sigma V_m}{kTr} \right) \quad (7-10)$$

假定有两个半径分别为 r_1 、 r_2 的 β 相,相应的公式为

$$X_B^a(r_1) - X_B^a(r_2) = X_B^a(\infty) \frac{2\sigma V_m}{kT} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (7-11)$$

若将原子分数 X 换成体积浓度 C (原子/ m^3),由于 $CV_m = X$ (V_m 是原子体积),式(7-11)变为

$$C_B^a(r_1) - C_B^a(r_2) = C_B^a(\infty) \frac{2\sigma V_m}{kT} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (7-12)$$

7.1.2 奥斯瓦尔德熟化

设 α 相中有两个球形沉淀相(β 相),它们的半径分别为 r_1 、 r_2 (图 7-2)。由于 $r_2 > r_1$,故 $C_B^a(r_1)/C_B^a(r_2) > 1$ 。这里的 $C_B^a(r_1)$ 、 $C_B^a(r_2)$ 是半径为 r_1 、 r_2 的球状沉淀相附近的 α 相中的 B 原子浓度。由于两球间有浓度差,因此 B 原子按图 7-2 所示的方向扩散。这样的扩散会使 $C_B^a(r_1)$ 下降,即 $\mu_B^a(r_1)$ 下降,结果造成 $\mu_B^b(r_1) > \mu_B^a(r_1)$,导致小球逐渐溶解(直至消失)。同理,大球会逐渐长大(即粗化)。这种由于界面能作用而使沉淀相颗粒粗化的现象称为奥斯瓦尔德熟化。

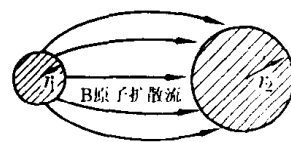


图 7-2 半径不同沉淀相间的扩散

格林伍德(G. W. Greenwood)提出了奥斯瓦尔德熟化的简单数学模型。假定有一个二元两相系统(图7-3),母相为 α 固溶体,其中含少量B原子,沉淀相 β 由纯B构成。沉淀相为球状,其在系统中所占体积分数远小于1。因此,沉淀相颗粒之间的平均距离远大于颗粒的平均半径 \bar{r} 。显然,母相中B原子的平均浓度为 $C_B^0(\bar{r})$ 。考查图7-3中半径为 r 的一个球形沉淀,以其中心为原点建立球形坐标系。该球外侧 α 相中B原子的浓度为 $C_B^0(r)$ 。在远离沉淀的 α 相中,B原子的浓度应为 $C_B^0(\bar{r})$ 。平均来说,若 $r > \bar{r}$,球会长大;若 $r < \bar{r}$,球会溶解。根据扩散第一定律,在以此球为中心、半径为 R 的球面上,母相中B原子的扩散流量 Q (原子/秒)为

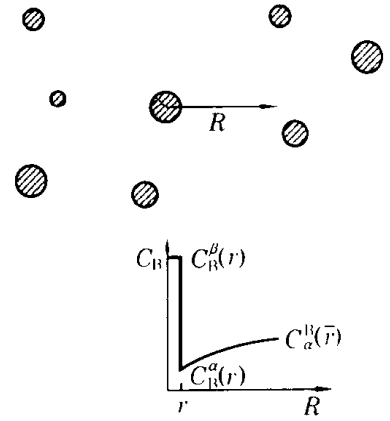


图7-3 奥斯瓦尔德熟化模型

$$Q = 4\pi R^2 J = 4\pi R^2 \left[-D \frac{dC_B^0(R)}{dR} \right] \quad (7-13)$$

因为母相中含B原子很少,B原子浓度变化也很小,可以近似认为通过 R 球面的B原子全部用于使其中心处的沉淀相长大,因此

$$4\pi R^2 \left[D \frac{dC_B^0(R)}{dR} \right] = \left(4\pi r^2 \frac{dr}{dt} \right) / V_m \quad (7-14)$$

$$\frac{dR}{R^2} = \frac{DV_m}{r^2 (dr/dt)} dC_B^0(R) \quad (7-15)$$

根据边界条件: $C_B^0(R \rightarrow r) = C_B^0(r)$; $C_B^0(R \rightarrow \infty) = C_B^0(\bar{r})$ 。将式(7-15)积分并代入边界条件可得

$$\frac{1}{r} = \frac{DV_m}{r^2 (dr/dt)} [C_B^0(\bar{r}) - C_B^0(r)] \quad (7-16)$$

根据式(7-12):

$$\frac{dr}{dt} = \frac{2D\sigma V_m C_B^0(\infty)}{kTr} \left(\frac{1}{\bar{r}} - \frac{1}{r} \right) \quad (7-17)$$

从式(7-17)可以看出:

- (1) 半径小于 \bar{r} 的沉淀相都将溶解,溶解速度随 r 的减小而加快;
- (2) 半径大于 \bar{r} 的沉淀相都将长大, $r = 2\bar{r}$ 的沉淀相长大速度最快;
- (3) 随着粗化的进行, \bar{r} 也将变大,因此粗化是一个比较与淘汰的过程;
- (4) 随着 \bar{r} 的增大,粗化的平均速度下降。

7.2 烧结

对陶瓷或高熔点金属,由于熔化温度非常高,所以往往通过粉末冶金方法将材料制成块体。粉末冶金的主要工艺过程是:(1) 将粉末颗粒机械压制成块体,此时块体内颗粒间的结合很弱,故强度很低;(2) 将机械压制的块体加热到低于熔点的高温,并长时间保温,通过固相扩散等一系列过程,原来松散连接的颗粒牢固地结合起来,从而使块体的强度大幅度提高,这一

过程称为烧结。

粉末颗粒压制成型后,块体内部存在大量气孔,其含量有时达百分之十几。显然,气孔含量越高,颗粒间的结合越弱。通过烧结过程的物质扩散(或流动),气孔的形状会改变、含量会降低(图 7-4),最终使块体接近完全致密。

显然,烧结是粉末冶金中至关重要的过程。由于烧结的基础主要是固相扩散,故下面着重分析这一问题。

7.2.1 烧结的驱动力

在烧结前的粉末块体中,颗粒之间呈点接触。烧结以后,颗粒连成整体,因此强度大幅度提高。下面分析是什么因素使颗粒的连接状态发生了改变。

假定颗粒呈球状,两个等径颗粒的起始接触状态如图 7-5 所示,两个颗粒连接部分称为颈部,颈部的形状由两个参数决定:一是颈部半径 x ;二是圆弧半径 ρ 。在烧结的起始阶段, $x \gg \rho$ 。需要指出的是,半径 x 的中心在颗粒内部,而半径 ρ 的中心在颗粒以外。根据表面热力学,颗粒在圆弧附近的化学势变化 $\Delta\mu$ 为

$$\Delta\mu = \sigma V_m \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{\rho} \right) \approx - \frac{\sigma V_m}{\rho} < 0 \quad (7-18)$$

因此,圆弧附近的化学势比较低,原子会向该处扩散,导致颈部变粗(即 x 增大)。当 $x \rightarrow r$ 时, $\rho \rightarrow \infty$ 。

由此可见,烧结过程使颗粒连接起来的动力是表面能。因此,颗粒的原始半径越小、表面能越高,烧结过程越快。

7.2.2 烧结中固相扩散模型

假定两个球形颗粒的接触如图 7-6 所示,中间的分界面为晶界。根据几何关系,颈部的圆弧半径 ρ 为

$$\rho = x^2 / 4r \quad (7-19)$$

颈部的体积 V 为

$$V = \pi x^4 / 4r \quad (7-20)$$

颈部的表面积 A 为

$$A = \pi x^3 / r \quad (7-21)$$

假定晶界中心处具有正常的空位浓度 n_c/N 为

$$\frac{n_c}{N} = \exp\left(\frac{-u_v}{kT}\right) \quad (7-22)$$

式中 u_v 为空位形成能。根据热力学关系和式(7-18):

$$\Delta\mu = V_m Dp \quad (7-23)$$

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{x} - \frac{1}{\rho} \right) \approx - \frac{\sigma}{\rho} \quad (7-24)$$

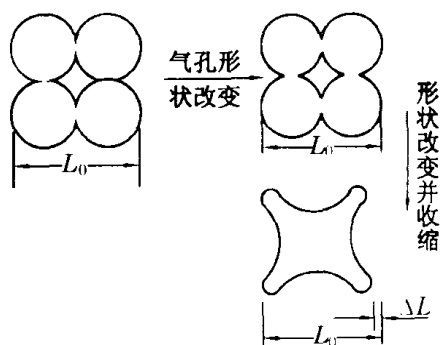


图 7-4 烧结时颗粒状态的变化

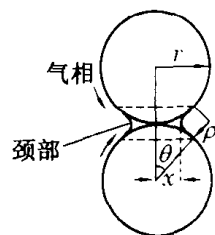


图 7-5 颗粒的接触状态

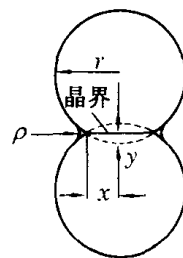


图 7-6 颗粒烧结的扩散模型

由于压力发生了变化,颈部表面处的空位形成能变为 $u_v + V_m \Delta p$ (假定每个空位所占体积等于 V_m)。因此,颈部表面处的空位浓度为

$$\frac{n}{N} = \exp\left(-\frac{u_v + V_m \Delta p}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{u_v - V_m \sigma / \rho}{kT}\right) \quad (7-25)$$

显然,颈部表面处的空位浓度高于正常的空位浓度,空位浓度比 n/n_c 为

$$n/n_c = \exp\left(\frac{V_m \sigma}{kT\rho}\right) \quad (7-26)$$

当 $n - n_c = \Delta n \ll n_c$ 时

$$\ln \frac{n}{n_c} = \frac{V_m \sigma}{kT\rho} = \frac{\Delta n}{n_c} \quad (7-27)$$

假定空位的扩散速度等于颈部体积的增大速度,即

$$dV/dt = (2\pi xJ) V_m \quad (7-28)$$

式中 J 为单位时间沿颈部圆周单位长度上空位向晶界的扩散流密度。根据实验,有

$$J = 4D_v \Delta n = \frac{8D_v \sigma V_m n_c}{kT\rho} = \frac{8D\sigma}{kT\rho} \quad (7-29)$$

式中 D_v 是空位扩散系数; $D = D_v V_m n_c$ 为原子的自扩散系数。综合上述各式可得

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi x^3}{r} \frac{dx}{dt} = 2\pi x \frac{8D\sigma V_m}{kT\rho} \quad (7-30)$$

因此

$$\int_0^x \frac{x^4}{r^2} dx = \int_0^t \frac{64D\sigma V_m}{kT} dt \quad (7-31)$$

解式(7-31)可得

$$\frac{x^5}{r^2} = \frac{320D\sigma V_m t}{kT} \quad (7-32)$$

式(7-32)说明,烧结时颈部半径与时间的 $1/5$ 次方成正比。这一模型成立的条件是,原子从晶界(即分界面)出发,通过晶格扩散到空位浓度较高的圆弧处。若扩散源头或扩散路径发生了变化, $x \sim t$ 关系也会改变。

应该指出,实际的烧结过程非常复杂,除固相扩散外,蒸发与凝聚、粘性流动、局部熔化等过程都能使颗粒相互连接。

7.3 回复与再结晶

如果金属在低温下经历了塑性变形(称为冷变形),其内部缺陷(特别是位错)会增加。例如,经强烈冷变形后,金属内部的位错密度大约从变形前的 $10^{12}/\text{m}^2$ 增加到 $10^{16}/\text{m}^2$ 。将经历了冷变形的金属加热到 $0.5T_m$ 以上的高温(称为退火),金属内的缺陷会发生一系列使系统自由能降低的变化。例如,过饱和空位会趋于平衡,位错会趋于减少或重新排列,界面面积会趋于下降。

由于空位和位错无法用光学显微镜观察,因此通常以晶界的变化作为标准,将冷变形金属退火时的过程依次分为回复、再结晶和晶粒长大,这三个过程如图 7-7 所示。晶粒伸长是由

于塑性变形的各向异性所致。

7.3.1 回复

回复是冷变形金属退火时率先进行的过程。在回复阶段,虽然晶界不发生变化(图7-7),但空位趋于减少,位错趋于重新排列或减少。

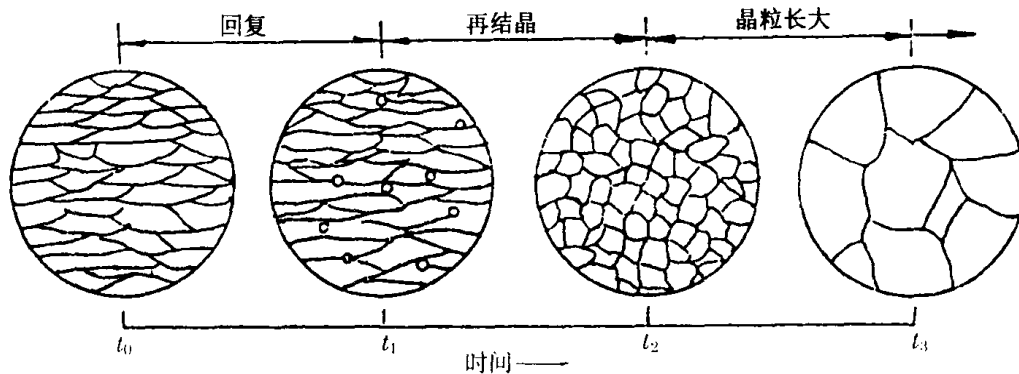


图7-7 冷变形金属退火时的组织变化

1. 回复机制

回复的微观机制取决于温度。

1) 低温回复

低温回复发生在较低的温度($0.1 \sim 0.3 T_m$),以过饱和空位趋于平衡空位浓度为主。具体的方式为:(1) 空位迁移到界面而消失;(2) 空位与自间隙原子结合而消失;(3) 空位与刃位错结合而消失;(4) 空位聚集成空位片,然后崩塌成位错环而消失。

空位的消失对物理性能(特别是电阻)影响很大,但对力学性能影响不大。

2) 中温回复

中温回复的温度稍高一些($0.3 \sim 0.5 T_m$),其主要过程是:

(1) 位错滑移导致的位错重新排列;

(2) 异号位错通过会聚而对消。若两个异号位错同在一个滑移面上,它们的会聚需要较小的热激活,因此可以在较低的温度下发生;若两个异号位错不在一个滑移面上,它们在会聚前首先需要发生攀移或交滑移,这就需要更大的热激活,故只能发生在较高的温度。

3) 高温回复

高温回复($0.5 T_m$ 以上)主要指图7-8所示的多边形化。若冷变形后同号刃位错如图7-8a的方式分布,则会使晶体弯曲。为了降低弯曲晶体的应变能,刃位错会发生如图7-9所示的运动(即攀移加滑移),因此图7-8a的位错组态变为图7-8b,这一过程称为多边形化。由于多边形化依赖刃位错的攀移,因此需在高温下进行。多边形化使同号刃位错沿垂直于滑移面的方向排列,从而导致晶体内出现小角度晶界,称为亚晶界。亚晶界之间的区域称为亚晶。由于亚晶界是小角度晶界,所以亚晶间的位向差很小(约 3° 以下)。

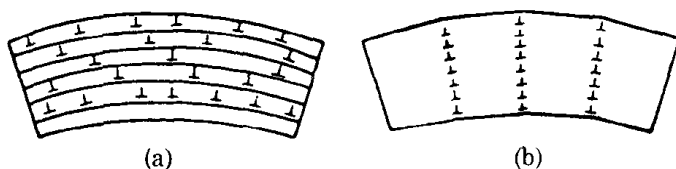


图7-8 单晶体多边形化

当同号刃位错在同一滑移面上时,它们的应变相互叠加,因此总应变能大于各个刃位错单独存在时的应变能之和;当排列成图 7-8b 时,同一亚晶界上不同刃位错产生的应变会部分抵消,因此总应变能远小于各个刃位错单独存在时的应变能之和。也就是说,多边形化使系统应变能降低。

不难看出,回复机制实际是按缺陷的易动程度划分的。此外,低温下出现的回复过程(如空位浓度下降等),在高温下也能进行,而且是率先进行。

2. 回复动力学

回复过程会影响金属的性能,这是因为回复影响金属内部的缺陷。所有与点缺陷、线缺陷有关的性能(如硬度、电阻率、内应力等等)都会随回复过程而变化。

回复动力学研究回复过程中金属性能随时间的变化规律。实验表明,回复动力学一般满足如下一级反应方程式:

$$dx/dt = -cx \quad (7-33)$$

式中 t 为时间; x 为冷变形导致的性能增加经加热后的剩余分数; c 为与温度有关的常数。从微观机制看,回复是空位或位错的热激活过程,因此回复过程应有自己的激活能 Q (J/mol)。 c 与 Q 的关系如下:

$$c = c_0 \exp(-Q/RT) \quad (7-34)$$

式中 R 为气体常数。将式(7-33)积分可得

$$\ln \frac{x_0}{x} = c_0 t \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (7-35)$$

若在不同的温度将同一冷变形金属的性能回复到同样的程度,则

$$\frac{t_1}{t_2} = \exp\left[\frac{Q}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right] \quad (7-36)$$

7.3.2 再结晶

从图 7-7 看出,再结晶是伸长晶粒重新变为等轴晶粒的过程。由于晶粒伸长是冷变形的结果,所以伸长晶粒内部含大量缺陷。若重新变为等轴晶粒,其内部的缺陷也会重新回到冷变形前的水平。

1. 再结晶机制

再结晶过程分为形核与长大。

1) 形核

冷变形金属经回复后,其内部存在一些由于多边形化而产生的无应变亚晶。除此之外,无应变亚晶还可以在冷变形过程中直接产生(见第 8 章)。再结晶核心就是在这些无应变亚晶的基础上形成的。下面分析再结晶核心的形成过程。

从图 7-8b 看出,亚晶被小角度的亚晶界所包围。由于几何及能量原因,小角度晶界的迁移能力较弱,如果通过某种机制使小角度晶界转变为迁移能力较强的大角度晶界,则大角度晶界所包围的亚晶能迅速长大。由小角度晶界转变为大角度晶界的具体方式有两种。

(1) 亚晶合并

两个相邻的亚晶必有一个公共边界(见图 7-10 中的 C-H 亚晶界)。若位错从 C-H 亚

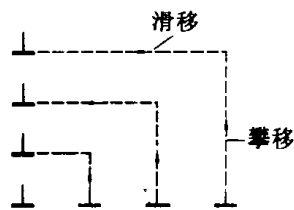


图 7-9 刃位错的滑移与攀移

晶界移出而进入其他亚晶界(如C-D、F-G、A-J等),则这两个亚晶合并成为一个亚晶,即它们的位向一致。这一过程要求亚晶调整位向(图7-10b)。由于位向调整,合并后的大亚晶与其他亚晶中某一个的位向差有可能增大。两个已合并大亚晶如果相邻,它们会进一步合并成更大的亚晶,结果造成与其他亚晶角度差的进一步加大,直至形成大角度晶界。

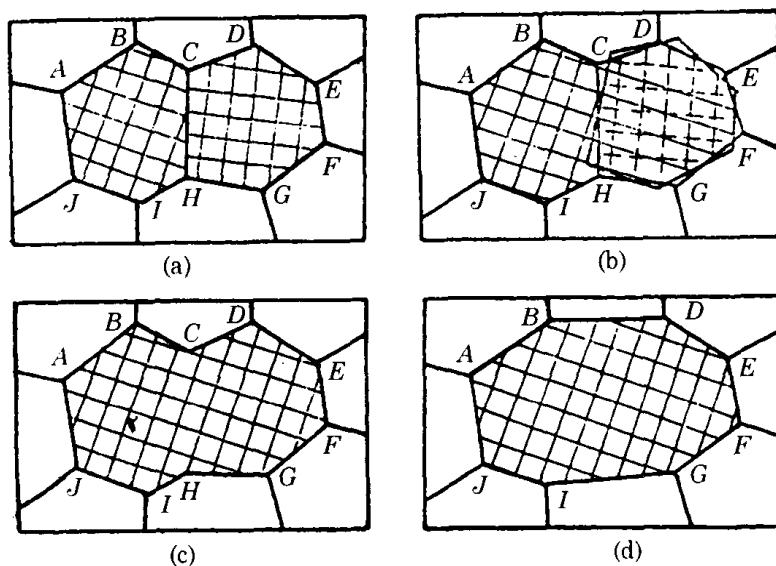


图7-10 亚晶合并示意图

(2) 亚晶界移动

在回复过程中,一个晶粒内并非所有区域都产生多边形化,有些区域仍保持高应变状态,因此化学势高一些。由于化学势的差别,多边形化区域(化学势较低)会吞食高应变区域,即亚晶界向高应变区移动,结果造成某些亚晶界逐步变为大角度晶界。除此之外,若两个相邻亚晶大小不同,由于界面能的作用,大亚晶的附加化学势低一些,因此大亚晶会吞食小亚晶,即亚晶界向小亚晶移动,其结果也会造成某些亚晶界逐步变为大角度晶界。

明确了以上概念后,就可以定义再结晶核心,它是带大角度晶界的无应变大亚晶。不难看出,再结晶核心与相变时的新相核心有明显差别。

2) 长大

再结晶核心形成后会进一步长大。虽然再结晶核心是在一个晶粒内形成的,但它的长大却可以延伸到其他晶粒之中。也就是说,长大过程会破坏原来的晶界,使冷变形造成的伸长晶粒重新变为等轴晶粒。长大过程的驱动力是大角度晶界两侧的化学势差,一侧是化学势较低的亚晶,而另一侧是化学势较高的晶粒(因为缺陷密度较高)。下面给出长大的热力学判据。

设某一大角度晶界A将两个缺陷密度不同的晶粒分开(图7-11),两个晶粒的化学势差 $\Delta\mu = \mu_I - \mu_{II} > 0$ ($\Delta\mu$ 视为常数),大角度晶界能为 σ ,晶界A的曲率半径为 r 。根据表面热力学关系,晶界A造成的化学势差 $\Delta\mu' = 2\sigma V_m / r$ 。显然, $\Delta\mu > \Delta\mu'$ 就是长大的热力学判据,即

$$\Delta\mu > 2\sigma V_m / r \quad (7-37)$$

由于 $L = r \sin\alpha$,故式(7-37)变为

$$L > 2\sigma V_m \sin\alpha / \Delta\mu \quad (7-38)$$

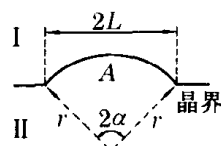


图7-11 再结晶核心的长大

取 $\sin \alpha$ 的最大值 1, 长大的热力学判据变为

$$L > 2\sigma V_m / \Delta\mu \quad (7-39)$$

综合上述分析不难看出, 再结晶是对冷变形金属彻底改造的过程。与回复过程相比, 再结晶所消除的冷变形缺陷更多, 故再结晶伴随的性能(特别是与位错有关的性能)变化往往更大。例如, 冷变形金属强度的下降主要是在再结晶阶段。

2. 再结晶的主要影响因素

在介绍再结晶影响因素之前, 先给出再结晶温度的定义: 对经历大变形(70% 以上)的金属, 保温一小时就能实现完全再结晶的最低温度称为再结晶温度。由于完全再结晶很难界定, 通常取 95%。因此, 再结晶温度变为保温一小时就能实现 95% 再结晶的最低温度。

再结晶程度可用光学显微镜测量, 因为未再结晶晶粒是伸长的, 而已再结晶晶粒是等轴的。再结晶的主要影响因素有以下几种。

1) 温度

加热温度越高, 再结晶速度越快, 即产生同样程度再结晶所需时间越短。

2) 冷变形程度

冷变形程度(简称变形度)对再结晶的影响比较复杂。

当变形度较小时, 金属内部缺陷增加较少, 故不发生再结晶。也就是说, 存在临界变形度, 若小于该值, 金属不发生再结晶(图7-12)。临界变形度与材料特性及退火温度有关, 通常在 2% ~ 8% 的范围内。

当超过临界变形度时, 变形度越大, 金属内部的缺陷越多, 再结晶的驱动力越大, 故再结晶速度越快, 再结晶温度越低(图7-13)。但是, 当变形度超过某一较大的数值后, 它的进一步增加不再影响再结晶速度, 即不再影响再结晶温度(图7-13)。

再结晶后的晶粒大小是非常重要的组织参数, 它主要受变形度和退火温度的影响(图7-14)。当略大于临界变形度时, 再结晶后的晶粒尺寸最大(即晶粒最粗大), 其原因是此时再结晶核心很少。这种粗大晶粒对机械性能是不利的, 因此在冷变形中, 变形度应尽可能避开临界值。从图7-14中还可以看出, 退火温度不但影响临界变形度, 而且影响临界变形度对应的再结晶后的晶粒尺寸。

3) 原始晶粒尺寸

冷变形前的原始晶粒越细, 金属的原始晶界面积越大。这样的金属受到冷变形时, 其内部缺陷增加较多。因此, 原始晶粒越细, 再结晶速度越快。此外, 内部缺陷越多, 再结晶核心越多, 再结晶结束时的晶粒越细。

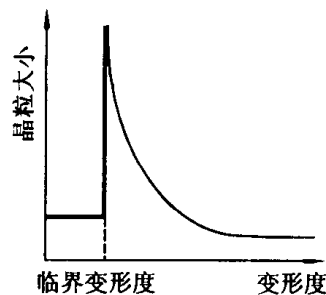


图 7-12 临界变形度

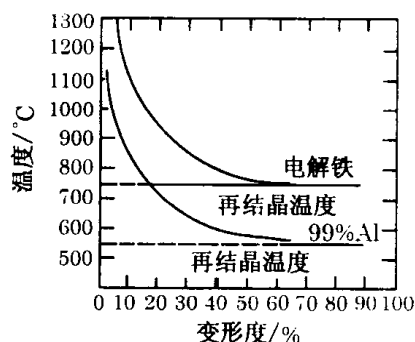


图 7-13 再结晶温度与变形度

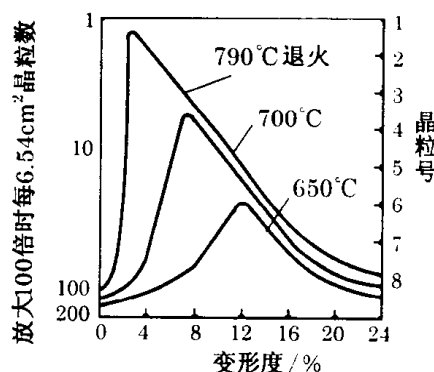


图 7-14 再结晶组织与变形度的关系

4) 微量溶质原子

微量溶质原子的存在会阻碍再结晶的进行,从而提高再结晶温度。例如,纯铜(99.999% Cu)中加入0.01% Ag时,50%再结晶温度会从140℃提高到205℃。

微量溶质原子的影响来源于它与位错(或界面)的交互作用。例如,溶质原子可能偏聚到刃位错的下方,从而降低系统应变能。而对刃位错来说,这种偏聚使刃位错不容易攀移,故阻碍再结晶的进行。

5) 第二相颗粒

上面的分析都是针对单相金属的。若金属内存在第二相颗粒,这些颗粒的大小及分布也会影响再结晶。实验发现,当颗粒间距 λ 较大($\lambda \geq 1\mu\text{m}$)且颗粒本身直径 d 较大($d \geq 0.3\mu\text{m}$)时,再结晶被促进;当颗粒间距 λ 较小($\lambda < 1\mu\text{m}$)且颗粒本身直径 d 较小($d < 0.3\mu\text{m}$)时,再结晶被阻碍。

3. 再结晶动力学

再结晶动力学研究再结晶分数 X (即等轴晶粒所占体积分数)与时间 t 的关系。假定再结晶核心为球状,其径向长大速度 v 为常数。再结晶形核率 N 定义为:单位时间形成的形核数与尚未再结晶的体积之比。假定 N 为常数,根据Johnson-Mehl的推导:

$$X = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} N v^3 t^4\right) \quad (7-40)$$

式(7-40)不但适用于再结晶过程,也适用于涉及形核长大的相变过程。在有些情况下, N 随时间变化,此时式(7-40)变为

$$X = 1 - \exp(-kt^n) \quad (7-41)$$

式中 k 、 n 都是常数。当 N 随时间迅速衰减时, $n=3$;当 N 衰减较慢时, $n=4$ 。式(7-41)称为Avrami方程。

7.3.3 晶粒长大

再结晶完成后,晶粒重新变为等轴状,它们的进一步长大称为晶粒长大(图7-7)。

1. 驱动力

晶粒长大虽然也是大角度晶界的迁移过程,但迁移的驱动力与再结晶不同。再结晶的驱动力是大角度晶界两侧晶粒内的化学势差;而晶粒长大的驱动力是晶界能,因为晶粒长大使晶界面积下降。由于小晶粒的附加化学势较高,而大晶粒的较低,因此晶粒长大是大晶粒吞食小晶粒的过程。

2. 晶粒的稳定形状

两个晶粒在空间呈面接触,三个晶粒在空间则呈线接触。作垂直于接触线的截面,得到如图7-15所示的三晶粒接触关系,其中三条直线实际上是晶界,三条直线的交点实际上是接触线。假定三个晶界上的表面张力分别为 T_1 、 T_2 、 T_3 ,若接触点上表面张力平衡,则不难证明:

$$\frac{T_1}{\sin\theta_1} = \frac{T_2}{\sin\theta_2} = \frac{T_3}{\sin\theta_3} \quad (7-42)$$

若三个晶界都是大角度晶界,则 $T_1 \approx T_2 \approx T_3$,因此

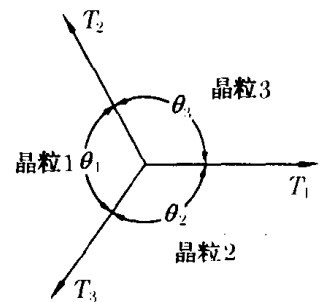


图7-15 三晶粒接触关系

$\theta_1 \approx \theta_2 \approx \theta_3 \approx 120^\circ$ 。由此可见,三个晶粒若处于力学平衡状态,晶界之间应成 120° 夹角。

3. 影响晶粒长大的主要因素

1) 温度

显然,温度越高,晶粒长大速度越快。晶粒长大的动力学方程如下:

$$\bar{D}_t^2 - \bar{D}_0^2 = K \exp\left(\frac{-Q_m}{RT}\right)t \quad (7-43)$$

式中 \bar{D}_0 、 \bar{D}_t 分别为开始长大及长大 t 时间后的晶粒平均直径; K 为常数; Q_m 为长大过程激活能。

2) 第二相颗粒

实验表明,某些金属的晶粒长大到一定程度就停止了。产生这种现象的原因是金属内部存在第二相颗粒。理论分析表明,当存在半径为 r 、体积分数为 f 的第二相颗粒时,晶粒长大的极限平均直径为

$$\bar{D}_{\text{lim}} = 4r/3f \quad (7-44)$$

3) 晶粒间的位向差

晶粒间的位向差越大,即越趋于大角度晶界,晶界的迁移速率越大(但孪晶造成的大角度晶界除外)。

4) 微量溶质

有些溶质会与晶界发生交互作用,从而降低晶界的活动能力,即降低长大速度。例如,纯 Pb 中若加 0.002% Sn, 300°C 下晶界移动速度可以降低两个数量级。

4. 晶粒的异常长大(二次再结晶)

上面所说的晶粒长大都是正常长大,即晶粒比较均匀地长大。在有些情况下,个别晶粒异乎寻常地长得很大,而绝大部分晶粒变化很小,这种现象称为异常长大,也称二次再结晶。二次再结晶产生的原因有两点。

1) 再结晶组织

多晶体金属经历大的变形后,晶粒不但会沿变形方向伸长,不同晶粒的位向也会趋于相互平行。也就是说,随机排列的晶粒发生了择优取向,这种现象称为形变组织。经过再结晶后,晶粒的择优取向依然存在(称为再结晶组织)。由于再结晶组织,晶粒之间的位向差很小,因此绝大部分晶界是不易迁移的小角度晶界,只有少数晶界仍然保持大角度。这些大角度晶界的移动造成了二次再结晶。

2) 第二相颗粒

第二相颗粒的存在有时会强烈阻碍晶界的移动,这种作用称为钉扎。当加热到高温时,尺寸比较小的第二相颗粒有可能率先溶解,造成该处晶界优先移动,即产生二次再结晶。图 7-16 是 Fe-3% Si 合金经 50% 冷变形,然后在不同温度退火一小时后的晶粒尺寸,图中粗线 S 是加 MnS 而产生二次再结晶的晶粒尺寸。光学显微镜观察表明,异常晶粒的尺寸可为正常值的 50 倍。从图

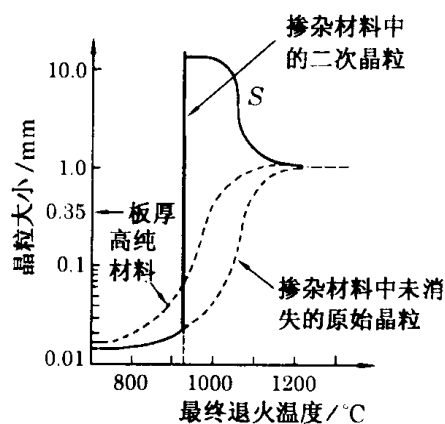


图 7-16 晶粒异常长大

7-16 看出,二次再结晶开始于 920°C ,此时 MnS 开始溶解,部分晶界开始摆脱钉扎。 1200°C 以上 MnS 会完全溶解,所以掺杂与否(即材料中是否加 MnS)对二次再结晶不产生影响。

7.4 非晶转变

非晶转变指从液态转变为非晶态固体的过程。非晶态固体的主要特点是没有晶态结构,原子在三维空间呈拓扑无序排列。它没有晶界、层错等缺陷存在,但原子也不像理想气体那样完全无序。非晶态固态分为:(1) 传统玻璃;(2) 高分子聚合物;(3) 非晶态金属;(4) 非晶态半导体。下面主要讨论非晶态金属(也称金属玻璃)。

7.4.1 过冷液体平衡状态的实现

为了便于理解下面的内容,先明确几个概念:(1) 过冷液体是单相的。下面讨论的都是冷却到熔点以下的液体(称为过冷液体)。当冷却速度非常快时,过冷液体中来不及形成晶体,此时过冷液体是单相的。(2) 系统的状态是原子运动方式的综合。系统是由原子组成的,系统的状态无非是原子运动方式的综合。系统处于平衡状态意味着原子以某种特殊的方式运动;系统处于非平衡状态理解为偏离了平衡状态。(3) 忽略压力的作用。由于液体属于凝聚态物质,所以压力对液体的热力学作用可以忽略不计。

根据第4章学过的内容,单相系统若处于非平衡状态,其内部的温度或化学势至少有一个是随空间坐标变化的,这种非平衡称为空间非平衡。除了空间非平衡外,还有一种时间非平衡,下面对这一概念进行说明。

设过冷液体在 T_1 温度处于平衡状态,它在 Δt 时间内从 T_1 冷却到 T_2 。由于 T_1 高于 T_2 ,所以在平衡状态下, T_1 时的原子体积大于 T_2 。原子体积不同意味着原子的平均间距不同,而原子平均间距不同的状态必为不同的状态。因此, T_1 、 T_2 对应着两种不同的平衡状态,故从 T_1 冷却到 T_2 实际上是从一种平衡状态转变到另一种的过程。然而,不同状态之间的转变是需要时间的,系统降至 T_2 温度时能否真的达到平衡状态取决于:

(1) Δt 的长短。平衡状态间的转变是原子运动方式之间的转变。所以若 Δt 很长,原子来得及完成这种转变,此时 T_2 平衡状态可以达到;如果 Δt 很短,系统达不到 T_2 平衡状态。

(2) ΔT 的大小。温差 $\Delta T = T_1 - T_2$ 。若 ΔT 较大,两个平衡状态之间的差别较大,因此平衡状态之间的转变更为困难。事实上, Δt 与 ΔT 的作用可综合体现在冷却速度 $G = \Delta T / \Delta t$ 上, G 越大, T_2 平衡状态越不容易达到。

(3) $T_1 \sim T_2$ 所处的温度区间。若 $T_1 \sim T_2$ 处在高温区,由于原子运动速度较快,故平衡状态之间的转变容易进行。

与空间非平衡相比,时间非平衡有以下特点:(1) 它是由快速冷却造成的,若冷却无限缓慢,则不存在时间非平衡。形象地讲,时间非平衡是因为将高温 T_1 的平衡状态强制保留下来(称为冻结)所造成的。此时虽然温度降到低温 T_2 ,但过冷液体仍部分保留着高温状态的痕迹,因此它的内能、熵、原子体积、化学势都比较高(与 T_2 平衡状态相比)。(2) 虽然处在非平衡状态,但温度和化学势均不随空间坐标变化。

7.4.2 非晶转变

明确了上述概念,就可以分析过冷液体的状态转变(即非晶转变)。图 7-17 中纵坐标为原子体积 V ,横坐标为温度, T_m 是熔点, G_1 是某一冷却速度。当以 G_1 速度冷却时,如果温度较高,过冷液体可以处于平衡状态;当冷却至 T_{G_1} 时,平衡状态开始无法达到,即实际状态偏离平衡状态。因此,在 T_{G_1} 以下的某一温度,实际的原子体积(实线)将高于平衡值(虚线)。由于内能和熵随温度的变化规律与原子体积相同,所以若将图 7-17 中的纵坐标换为内能或熵,得到的曲线与图 7-17 类似。虽然化学势随温度的变化规律与原子体积不同,但在 T_{G_1} 以下,实际的化学势也将高于平衡值。

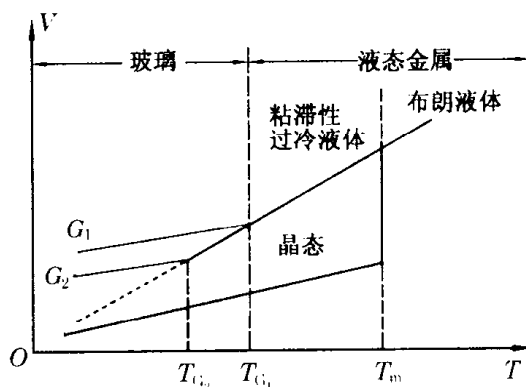


图 7-17 非晶转变示意图

不难理解, T_{G_1} 是出现时间非平衡的起点,在 T_{G_1} 以下系统偏离平衡状态。另外,实验发现在 T_{G_1} 附近液体的粘度突然增加四个数量级。因此 T_{G_1} 被定义为非晶态转变温度。显然,过冷液体的状态转变(即非晶转变)有两个含义:(1) 偏离平衡状态;(2) 变为固态。由于粘度突然大幅增加,原子的活动能力大为下降,液态的基本特性消失,从而变为固态。

T_{G_1} 以下的虚线可视为一种特殊的非晶态(即平衡非晶态),因此若在 T_{G_1} 以下保温,系统的状态会由实线向虚线转变。若以 G_2 速度冷却($G_2 < G_1$),相应的 T_{G_1} 会下降,即 $T_{G_2} < T_{G_1}$ 。

7.4.3 非晶态形成条件

1. 动力学条件

在上面的讨论中,均假定不形成晶体。因此从动力学的观点看,非晶态形成的关键是,既要使液体冷却到非晶转变温度以下,又基本不发生结晶。乌尔曼(Uhlmann)指出,冷却时晶体的分数 X 若小于 10^{-6} ,即可认为基本不发生结晶。由于结晶是形核及长大过程,因此结晶分数可以用式(7-40)表示。当 X 很小时,式(7-40)变为

$$X = \frac{\pi}{3} N v^3 t^4 \quad (7-45)$$

式中, N 与 v 分别为形核率与长大速度; t 为冷却到某一温度 T 后的停留时间。

设 T_m 为熔点, L 为熔化热(J/atom), V 为原子体积, σ 为固-液界面能(J/m²)。根据 Turnbull 的推导:

$$N = 10^{32} \exp \left[- \frac{16 \pi \alpha^3 \beta}{3 T_r (\Delta T_r)^2} \right] \quad (7-46)$$

$$v = \frac{AT}{\eta} \left[1 - \exp \left(- \frac{\beta \Delta T_r}{T_r} \right) \right] \quad (7-47)$$

式中, A 为常数; $T_r = T/T_m$ 称为约化温度; $\Delta T_r = 1 - T_r$; $\alpha = V^{2/3} \sigma/L$ 称为约化界面能; $\beta = L/kT$ 称为约化熔化热(约化量都是无量纲的)。液体的粘度 η 为

$$\eta = B \exp[C(T - T_0)] \quad (7-48)$$

式中, B, C, T_0 为常数; $T > T_0$ 。将乌尔曼条件与式(7-45)结合可得

$$\pi N v^3 t^4 < 3 \times 10^{-6} \quad (7-49)$$

式(7-49)成立是形成非晶的条件。下面分析各种因素对式(7-49)的影响。

(1) 约化界面能 α 从式(7-46)看出, α 越大 N 越小, 冷却到温度 T 后可以停留的时间越长(相当于冷却速度可以越慢), 故非晶越容易形成。

(2) 约化熔化热 β β 的影响主要体现在式(7-46)中, β 越大 N 越小, 越有利于形成非晶。

(3) 粘度 η 从式(7-47)看出, η 越大 v 越小, 非晶越不容易形成。

(4) 温度 T 温度的作用非常复杂, 因为上述因素均受温度的影响。温度对式(7-49)的影响如图 7-18, 其中的数字表示不同的冷却速度。图中每一个温度对应一个时间, 当在此温度下的停留时间超过曲线上的数值时, 形成的晶体超过 10^{-6} , 因此图中曲线是非晶形成的临界曲线。这类曲线称为 C 曲线, 其特点是有一个特殊的温度 T_N , 与 T_N 对应的临界时间 t_N 最短, 该处称为“鼻子”。

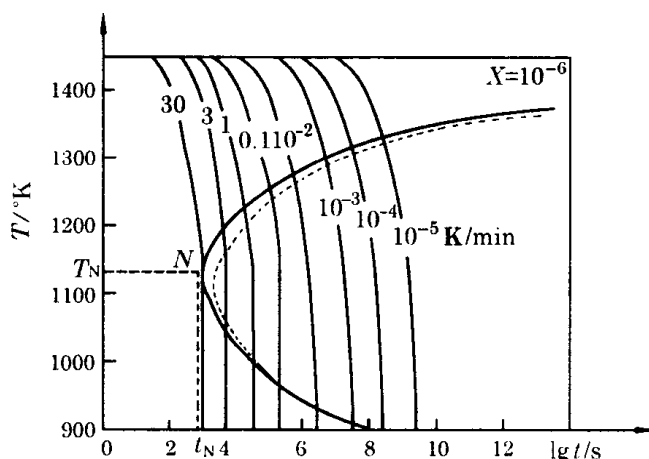


图 7-18 温度对非晶转变的影响

对给定的系统, 若 C 曲线已知, 形成非晶态的最小冷却速度 G^* 近似为

$$G^* = (T_m - T_N)/t_N \quad (7-50)$$

2. 热力学条件

非晶态形成的热力学条件研究哪种类型的合金更容易形成非晶态。

1) 合金化效应

Turnbull 指出, 在具有深共晶点的二元合金系中, 共晶合金或其附近的合金易于形成非晶态。Au-Ge 合金的相图如图 7-19, 与熔点相比, 它的共晶温度很低, 因此称该合金系具有深共晶点。

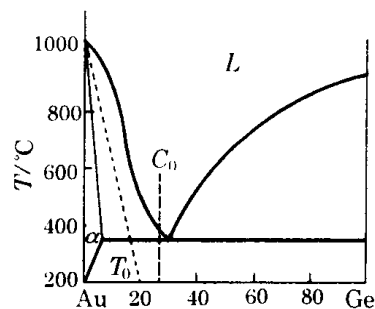


图 7-19 Au-Ge 相图

在 Au-Ge 合金中,作类似于图 6-41b、c、d 的自由能-成分曲线,选择的对象是 α -Au 与液相 L,即作每一个温度下的 G^s-x 曲线及 G^L-x 曲线。与图 6-41 一样,在 Au-Ge 相图中,也可以得到临界曲线 T_0 (用虚线表示)。显然,共晶点越深, T_0 曲线越陡。

若将共晶合金或其附近的合金加热到液相区(以 C_0 合金为例),然后快速冷却(使长程扩散无法进行,从而不出现共晶混合物),则在很低的温度下,上述合金也不会落到临界温度曲线 T_0 以下,即不会发生由液相到 α -Au 相的同成分相变。此时由于温度已经很低,液体合金转变为非晶态。由此可见,成分越靠近共晶,非晶态越容易形成,而纯金属是很难得到非晶态的。

2) 原子的相互作用

陈鹤寿的研究表明,对二元系 $A_{1-x}B_x$,当 $x \ll 1$ 时, Ω^L 值影响非晶态的形成(Ω^L 为液相中形成一个 A-B 键的结合能变化)。产生这种现象的原因是, Ω^L 会造成附加的熔点变化。根据固溶体的热力学函数式(4-16),经简单的推导可得, x 成分的二元 A、B 合金的熔点下降 $\Delta T = T_m^A - T$ 为

$$\Delta T = \frac{kT_m^A}{\Delta S_m} \left[-\ln(1-x) - \frac{Z\Omega^L}{kT_m^A} x^2 \right] \quad (7-51)$$

式中, T_m^A 为纯 A 的熔点; T 为 x 成分合金的熔点; ΔS_m 为每个 A 原子在 T_m^A 温度的熔化熵。需要说明的是,式(7-51)成立的前提为 B 原子在 A 晶格中完全不溶。式(7-51)中第一项总是大于零的,它是组态熵增加所引起的熔点下降;当 $\Omega^L < 0$ 时(即异类原子趋于聚集),式(7-51)中第二项也是大于零的,即异类原子的相互吸引使得熔点进一步下降。

熔点下降使得液相线更陡,临界温度曲线 T_0 从而更陡,因此有利于非晶态的形成。

3) 尺度效应

上面分析二元系 $A_{1-x}B_x$ 时,假定 A、B 原子半径相同。当这一假设不成立时,就有尺度效应。陈鹤寿指出, A、B 原子的错配度 ϵ 所造成的弹性应变能 $E(x)$ 为

$$E(x) = \frac{2GV_m\epsilon^2 x(1-x)}{(1-\nu)/(1+\nu)} \quad (7-52)$$

式中, μ 为纯 A 的剪切模量; V_m 为原子体积; ν 为泊松比; x 为原子分数; $E(x)$ 的单位是 J/atom; 错配度 $\epsilon = (r_B - r_A)/r_A$ 。由于液体中不存在弹性应变能,所以激冷下来的非晶体中也没有弹性应变能,即 $E(x)$ 只在以 A 为基的固溶体中才有。 $E(x)$ 使得固溶体的化学势增加,稳定性下降。所以成分一定时固溶体存在的温度范围减小,液体的温度范围扩大。因此, $E(x)$ 使得熔点下降,降低的程度 ΔT_E 为(下标 E 表示弹性应变能)

$$\Delta T_E = E(x)/\Delta S_m \quad (7-53)$$

4) 位形熵与原子势垒

(1) 位形熵

位形熵 S_c 对非晶态的形成及稳定甚为重要。在液态中,原子具有改变相对位置的能力。粗略地讲,与这种能力相对应的熵称为位形熵。温度越低,位形熵越小。在非晶态转变温度 T_G 以下,原子基本失去了这种能力,所以位形熵几乎消失。

(2) 原子势垒

原子势垒 $\Delta\mu$ 对非晶态的形成及稳定也是非常重要的。即使在平衡的过冷液体中,原子组态也不是不变的,这是因为变化是绝对的,而不变是相对的。从变化的观点看,平衡指原子组

态绕某一最稳定的组态不停地变化。既然原子组态发生变化,处于不同组态的原子就有不同的化学势,化学势的最大差值就是原子势垒 $\Delta\mu$ 。 $\Delta\mu$ 只取决于材料特性而与温度无关。

根据 Adam 和 Gibbs 的统计位形熵模型,粘度 η 为

$$\eta = A \exp\left(\frac{\Delta\mu S_c^*}{kTS_c}\right) \quad (7-54)$$

式中, A 是与温度无关的常数; S_c^* 称为临界位形熵,这是一个对所有液体几乎相同的常数。从式(7-54)看出,位形熵 S_c 与原子势垒 $\Delta\mu$ 对粘度影响很大。当 $T \rightarrow T_g$ 时, S_c 趋于非常小,因此粘度变得极大。

7.5 高分子的热转变

对一个非晶高分子试样施加一恒定的力,观察试样的变形与温度的关系,可以得到如图 7-20 所示的曲线。根据曲线的特点,可将高分子分为三种状态:

1. 玻璃态

在非晶转变温度 T_g 以下,试样受力后的变形很小,即高分子呈刚性固体状态,称为玻璃态。由于玻璃态的温度较低,分子运动的动力很小,不足以克服主链内旋转位垒,因此不足以激发链段运动,链段处于被冻结的状态,只有那些较小的运动单元(如侧基、支链等)能够运动,故由这些运动产生的变形必然很小。

2. 高弹态

当温度高于 T_g 时,经过一个过渡区,试样受力后的变形明显增加,并在随后的温度区间达到一相对稳定的变形量。处于变形平台区的高分子变成柔软的弹性体,即处于高弹态。在高弹态下,分子热运动加强,可以克服内旋转位垒,故链段运动被激发,甚至可以使部分链段产生滑移,即由图 7-21 中的虚线位置旋转到实线位置。

3. 粘流态

当温度高于粘流温度 T_f 时,高分子由高弹态转变为粘流态。在粘流态下,变形随时间的延长而增大,即高分子表现出流体特征。产生这种现象的原因是,高温下不同高分子链之间由于外力的作用而产生相对移动。

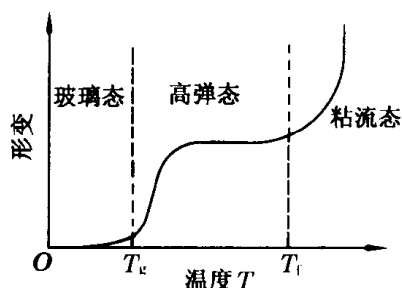


图 7-20 非晶高分子的变形-温度关系

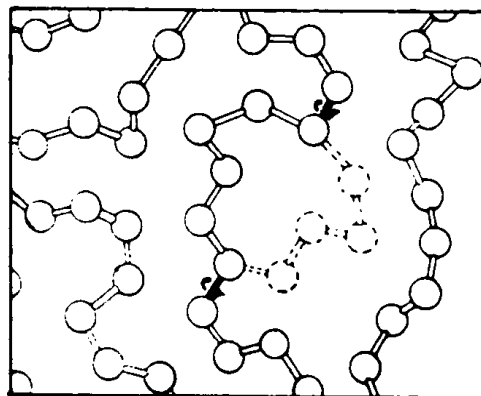


图 7-21 链段运动示意图

习 题

7.1 有一个高 1cm 的长方形 Fe-3%Si 单晶体,其 $a = 0.3\text{nm}$ 。经弯曲变形后退火,发生多边形化并形成五块亚晶。已知该晶体中刃位错总数为 1.13×10^6 根,且均匀分布构成亚晶界,求相邻亚晶粒的取向差。

7.2 纯铅在 553℃ 和 627℃ 等温退火至完成再结晶分别需要 40h 和 1h, 求此材料的再结晶激活能。

7.3 某工厂用钢丝将高温加热后的大锻件吊起, 准备送去淬火。行至途中时, 钢丝突然断裂, 试分析原因。该钢丝是经过冷拔的高强度钢丝, 无内部缺陷。

7.4 有一金属块, 它在轧制前后的尺寸变化如图 7-22 所示。从图中看出, 金属块的左端没有受到轧制(即没有塑性变形), 而右端受到很大的塑性变形。由于从左到右的塑性变形程度不同, 高温退火后(从而产生再结晶)的晶粒不同。请从左到右示意地画出退火后的晶粒状态。(注意: 画几处比较有特点的即可)

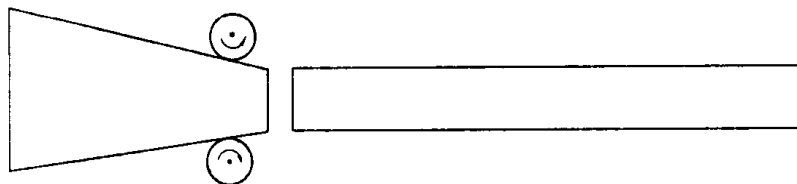


图 7-22

7.5 说明马氏体相变与非晶转变的差异。

7.6 根据从小到大的顺序, 依次写出下面几个过程偏离平衡态的程度: 非晶转变、普通非平衡凝固、马氏体相变。

7.7 共析钢从奥氏体状态快速冷却下来能得到马氏体。问: (1) 是否所有具有共析转变的合金系中都能发生马氏体相变, 为什么? (2) 如果有些合金系中无马氏体相变, 则快速冷却下来可能得到什么?

7.8 (1) 请从缺陷的角度区分回复与再结晶; (2) 说明回复与再结晶之间的关系; (3) 将固态新相形成与凝固及再结晶作对比。

7.9 回复主要影响哪些性能, 再结晶主要影响哪些性能?

7.10 说明回复过程中多边形化产生的条件与原因。

7.11 能不能说高温回复过程中变化了低温回复过程中的状态变化, 为什么?

7.12 再结晶形核的主要条件是什么, 为什么要求这些条件?

7.13 解释临界变形度现象, 同时说明临界变形度随温度的增加而减小。

7.14 解释变形度很大的条件下, 再结晶温度不随变形度增加而下降。

7.15 为什么有时极其微量的溶质元素就能明显提高再结晶温度?

7.16 说明产生异常长大的主要机制。

7.17 说明非晶转变与马氏体相变的相同之处与差别。

7.18 调幅分解的特点之一就是自发形核, 问再结晶过程中能否也说成是自发形核?

7.19 片状珠光体组织在热力学上是否稳定, 如果在高温下(但低于 727℃) 长时间加热, 片状珠光体最终会转变为怎样的形态, 为什么?

7.20 理解非晶转变概念的热力学关键是什么, 动力学关键是什么?

7.21 (1) 哪些因素能够造成相对于平衡过冷态的偏离? (2) 非晶所处的非平衡态与通常涵义的非平衡态有什么差别?

7.22 已经形成非晶态的合金重新加热时, 会发生怎样的转变?

7.23 对于简单二元共晶合金, Ω^L 下降会使共晶点如何变化?

7.24 尺度效应对于形成非晶是否有利, 为什么?

7.25 低温(低于室温)形成的高正方度马氏体, 在室温回火过程中正方度会下降; 而低温(低于室温)形成的低正方度马氏体, 在室温回火过程中正方度会上升。请解释原因。

第 8 章 变形与断裂

8.1 力学性能概述

8.1.1 应力、应变的概念

在物理化学中,介绍过体系与环境的概念。选出来作为研究对象的物质集团称为体系,体系以外的部分称为环境。体系与环境不是相互独立的,它们之间有一定的关联。若要体系处于平衡状态,不但体系内部需保持平衡,体系与环境也要保持平衡。如果环境状态改变,体系必然会作出相应的反应(称为响应)。例如,将坩埚中的金属液体作为体系,坩埚作为环境,若坩埚的状态改变(如温度下降),金属液体的状态也会改变(如温度下降),甚至可以发生液-固相变。

环境状态不仅限于温度,还包括应力场、磁场、电场等等。本章主要讨论环境应力场(称外应力场)对体系的影响。

1. 应力与应力场

应力分外应力与内应力,外应力是环境施加给体系的,内应力是体系本身存在的。根据第二章的内容,无论外应力还是内应力,它们的产生都伴随着体系内原子的相对位移,从而使原子偏离了平衡状态。独立的位移方式有三种,而独立的应力(或应变)有六种。

设有一小立方体,作用在它上面的应力如图 8-1 所示,其中 σ_{xx} 、 σ_{yy} 、 σ_{zz} 为正应力, τ_{xy} 、 τ_{yz} 、 τ_{zx} 等为剪切应力(简称切应力)。切应力下标中第一个字母表示该应力存在的面,如 τ_{xy} 中的 x 表示这个切应力在垂直于 x 轴的平面内;应力下标中第二个字母表示该应力的平行方向,如 τ_{xy} 中的 y 表示这个切应力平行于 y 方向。当指向坐标轴正向时应力为正。图 8-1 中的切应力共六个,其中三个是非独立的,因为在力学平衡条件下, $\tau_{yx} = \tau_{xy}$, $\tau_{zy} = \tau_{yz}$, $\tau_{zx} = \tau_{xz}$ 。

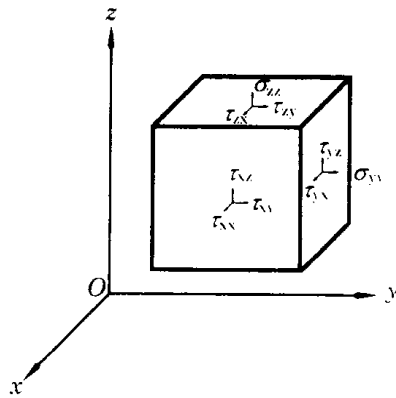


图 8-1 应力状态

与应力类似,描述某一点的应变状态也用六个相互独立的变量,即三个正应变 e_{xx} 、 e_{yy} 、 e_{zz} 和三个切应变 γ_{xy} 、 γ_{yz} 、 γ_{zx} 。

应力场指材料内存在的应力随空间坐标的变化。如果六个应力分量均不随空间坐标变化,则称应力场是均匀的,否则就是非均匀的。

2. 应力的分解

设有一截面积为 A 的圆棒,当它的两端受到拉力 F 作用后,在圆棒内产生均匀的正应力 $\sigma = F/A$ (图 8-2)。图中有一个与上平面成 φ 角的斜面,其面积为 $A/\cos\varphi$ 。在此斜面中有一个方向(称为滑移方向),它与中轴线的夹角为 λ (中轴线、法线及滑移方向通常不在一个平面内)。

根据弹性力学,当此圆棒受到 σ 的作用时,斜面中的滑移方向上受到分切应力 τ 的作用:

$$\tau = \sigma \cos \varphi \cos \lambda \quad (8-1)$$

式中, $\cos \varphi \cos \lambda$ 称为 Schmid 取向因子。

下面做几点说明:

- (1) σ 与 τ 同时存在,即并非分解为 τ 以后 σ 就不存在了;
- (2) 与 σ 一样, τ 也是均匀的,即圆棒中任一处均受到 τ 的作用;

(3) 滑移方向可以是滑移面内的任意方向。当滑移方向趋向于中轴线与法线构成的平面时, τ 会增大。因此,当中轴线、法线及滑移方向共面时, τ 最大。下面在共面的前提下,进一步选择角度 φ , 以使 $\cos \varphi \cos \lambda$ 最大。由于共面时 $\varphi + \lambda = 90^\circ$, 所以不难证明,只有当 $\varphi = \lambda = 45^\circ$ 时, $\cos \varphi \cos \lambda$ 才最大,因此 $\cos \varphi \cos \lambda$ 的最大值为 $1/2$ 。

3. 应力 - 应变曲线

工程中恒量一种材料的力学性能往往通过拉伸实验,实验结果是如图 8-3 所示的应力 - 应变曲线。其中应力为施加的外力除以试棒的截面积,应变为拉伸前后试棒有效长度的相对变化。在图 8-3 中,直线 OA 对应弹性变形阶段, A 点对应的应力称为弹性极限 (σ_e)。直线 OA' 的斜率就是这个材料的弹性模量, A' 与 A 通常差别不大。当应力超过弹性极限,材料开始出现塑性变形,发生塑性变形的最小应力称为屈服强度。曲线上 C 点对应的应力称为拉伸强度 (σ_b)。过断裂点作直线段的平行线,该线与横坐标的截距越大,这个材料的塑性越好。

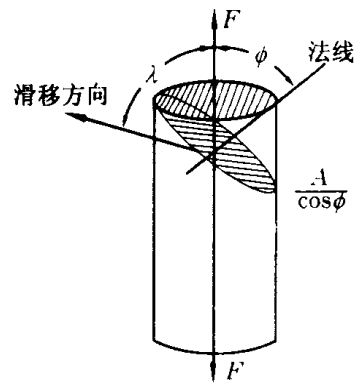


图 8-2 应力分解

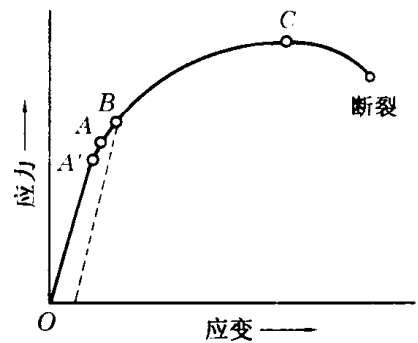


图 8-3 工程应力 - 应变曲线

8.1.2 本构方程

1. 本构方程的一般形式

实验发现,在一般情况下,应力、应变、应变速率及温度等因素是互相关联的,其中应变速率指应变对时间的导数,以正应变速率为例,其定义是

$$\dot{e} = \frac{de}{dt} \quad (8-2)$$

温度一定时,应力、应变及应变速率之间的关系称为本构方程,其一般形式为

$$f(\sigma, e, \dot{e}) = 0 \quad (8-3)$$

式(8-3)表示应力、应变及应变速率互相关联,其中的变量完全可以用切应力、切应变及切变速率代替,在有些情况下还可以表示成混合形式。

2. 本构方程的特殊形式

1) 虎克定律

当温度较低时,若固体材料的应变很小,本构方程一般退化为虎克定律形式,即

$$\sigma = Ee \quad (8-4)$$

式中 E 为弹性模量。显然,式(8-4)与时间无关,其具体含义是,若给定一个应力 σ ,则立刻产生 $e = \sigma/E$ 的应变。对于切应力与切应变,虎克定律为 $\tau = G\gamma$,其中 G 为剪切模量。满足式(8-4)的材料称为虎克弹性体(或线弹性体)。

式(8-4)描述的是单向应力与单向应变之间的关系。当应力场的六个独立分量均不为零时,六个独立的应变分量一般也不为零。此时应力、应变间若仍满足线性关系,则式(8-4)拓展为广义形式:

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xx} &= c_{11}e_{xx} + c_{12}e_{yy} + c_{13}e_{zz} + c_{14}\gamma_{xy} + c_{15}\gamma_{yz} + c_{16}\gamma_{zx} \\ \sigma_{yy} &= c_{21}e_{xx} + c_{22}e_{yy} + c_{23}e_{zz} + c_{24}\gamma_{xy} + c_{25}\gamma_{yz} + c_{26}\gamma_{zx} \\ \sigma_{zz} &= c_{31}e_{xx} + c_{32}e_{yy} + c_{33}e_{zz} + c_{34}\gamma_{xy} + c_{35}\gamma_{yz} + c_{36}\gamma_{zx} \\ \tau_{xy} &= c_{41}e_{xx} + c_{42}e_{yy} + c_{43}e_{zz} + c_{44}\gamma_{xy} + c_{45}\gamma_{yz} + c_{46}\gamma_{zx} \\ \tau_{yz} &= c_{51}e_{xx} + c_{52}e_{yy} + c_{53}e_{zz} + c_{54}\gamma_{xy} + c_{55}\gamma_{yz} + c_{56}\gamma_{zx} \\ \tau_{zx} &= c_{61}e_{xx} + c_{62}e_{yy} + c_{63}e_{zz} + c_{64}\gamma_{xy} + c_{65}\gamma_{yz} + c_{66}\gamma_{zx} \end{aligned} \right\} \quad (8-5)$$

式中 c_{11} 等是弹性常数。式(8-5)称为广义虎克定律,它也可用如下的矩阵形式表示:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \tau_{xy} \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ c_{21} & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ c_{31} & c_{32} & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ c_{41} & c_{42} & c_{43} & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ c_{51} & c_{52} & c_{53} & c_{54} & c_{55} & c_{56} \\ c_{61} & c_{62} & c_{63} & c_{64} & c_{65} & c_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_{xx} \\ e_{yy} \\ e_{zz} \\ \gamma_{xy} \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \end{pmatrix} \quad (8-6)$$

因为立方系单晶体有对称性,所以若把 x 、 y 、 z 三轴与晶胞棱边重合,则式(8-6)变为

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} \\ \sigma_{yy} \\ \sigma_{zz} \\ \tau_{xy} \\ \tau_{yz} \\ \tau_{zx} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & & & \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & & & \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & & & \\ & & & c_{44} & & \\ & & & & c_{44} & \\ & & & & & c_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_{xx} \\ e_{yy} \\ e_{zz} \\ \gamma_{xy} \\ \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} \end{pmatrix} \quad (8-7)$$

单晶体的弹性一般是各向异性的,为了表示各向异性的程度,定义如下的比值 K :

$$K = \frac{c_{44}}{(c_{11} - c_{12})/2} \quad (8-8)$$

c_{44} 的物理意义是立方系中(100)面沿[010]方向的剪切模量, $(c_{11} - c_{12})/2$ 是立方系中(110)面沿[1 $\bar{1}$ 0]方向的剪切模量。若这两个剪切模量相同(即 $K = 1$),称此单晶体的弹性各向同性,否则就是各向异性。在常见的立方系金属中,只有钨的弹性是各向同性的。对面心立方金属, K 值往往大于1。

由于多晶体的弹性各向同性,所以它的 $K = 1$ 。此时若定义 $\lambda = c_{12}$ 、 $G = c_{44}$ (λ 、 G 称为拉梅常数),则

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{xx} &= \lambda\theta + 2\mu e_{xx} & \sigma_{yy} &= \lambda\theta + 2\mu e_{yy} & \sigma_{zz} &= \lambda\theta + 2\mu e_{zz} \\ \tau_{xy} &= G\gamma_{xy} & \tau_{yz} &= G\gamma_{yz} & \tau_{zx} &= G\gamma_{zx} \end{aligned} \right\} \quad (8-9)$$

式中 $\theta = e_{xx} + e_{yy} + e_{zz}$ 。

2) 牛顿粘性定律

对有些粘度较低的液体,本构方程退化为

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (8-10)$$

式中 η 为粘度系数(单位: $\text{Pa} \cdot \text{s}$, 其中 $\text{Pa} = \text{N/m}^2$)。满足式(8-10)的材料称为牛顿粘性体。

3) 麦克斯韦模型

有些材料既具有虎克弹性体的性质,又具有牛顿粘性体的性质,这种材料称为粘弹性体。有一类粘弹性体可用如下的麦克斯韦模型表示(图 8-4),它相当于一个弹性元件与一个粘性元件串联,因此作用在两个元件上的应力相等,而总应变是两者之和:

$$\gamma = \gamma_{\mu} + \gamma_{\eta} \quad (8-11)$$

式(8-11)两侧对时间微分可得

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{G} \frac{d\tau}{dt} + \frac{\tau}{\eta} \quad (8-12)$$

如果对此系统施加恒定的 τ_0 ,产生的应变为

$$\gamma = \frac{\tau_0}{G} + \frac{\tau_0}{\eta} t \quad (8-13)$$

式(8-13)称为麦克斯韦蠕变方程,其中应变与时间成线性关系。式(8-13)的含义是,在应力 τ_0 的作用下,弹性元件立刻作出反应,产生 τ_0/G 的初始应变;在随后的时间里,弹性元件状态不变,而粘性元件产生线性应变。

如果式(8-11)中总应变 γ 保持不变(设为 γ_0), $\dot{\gamma} = 0$, 解式(8-12)可得

$$\tau = B \exp(-Gt/\eta) \quad (8-14)$$

当 $t = 0$ 时,弹性元件立刻作出反应,产生 $\tau_0 = G\gamma_0$ 的应力,故此时的总应力也是 τ_0 。根据这个初始条件可确定式(8-14)中的待定常数 B , 因此式(8-14)变为

$$\tau = G\gamma_0 \exp(-Gt/\eta) = G\gamma_0 \exp(-t/\lambda_R) \quad (8-15)$$

式中 $\lambda_R = \eta/G$ 称为松弛常数(或松弛时间,因为它具有时间量纲)。式(8-15)称为应力松弛方程,因为随着时间的增加,应力下降(即松弛)。式(8-15)的含义是,在 $t = 0$ 的初始时刻,只有弹性元件起作用,因此瞬间应力为 $\tau_0 = G\gamma_0$; 当 $t > 0$ 时,粘性元件内开始产生应变,由于总应变是两个元件之和,所以弹性元件内的应变不断降低,故应力不断下降。

4) 开尔文模型

另一类粘弹性体可用如下的开尔文模型表示(图 8-5),它相当于一个弹性元件与一个粘性元件并联,因此两个元件上的应变相等,而总应力是两者之和:

$$\tau = \tau_{\mu} + \tau_{\eta} = G\gamma + \eta d\gamma/dt \quad (8-16)$$

若突然施加应力 τ_0 并保持它,解式(8-16)可得

$$\gamma = \frac{\tau_0}{G} + B \exp\left(-\frac{t}{\lambda_R}\right) \quad (8-17)$$

其中 B 为积分常数。由于牛顿粘性体在 $t = 0$ 时不产生应变且开尔文元件中两部分的应变相等,所以 $t = 0$ 时系统的应变 $\gamma = 0$ 。以此作为初始条件即可定出 $B = -\tau_0/G$, 故式(8-17)

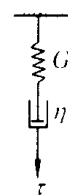


图 8-4 麦克斯韦模型

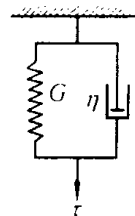


图 8-5 开尔文模型

变为

$$\gamma = \frac{\tau_0}{G} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\lambda_R}\right) \right] \quad (8-18)$$

式(8-18)称为开尔文蠕变方程。式(8-18)的含义是,突然施加应力 τ_0 时,由于粘性元件是并联的,所以没有初始应变;当 $t > 0$ 时,粘性元件内产生应变,因此弹性元件也产生应变;当应变达到 τ_0/G 时,弹性元件处于力学平衡状态,故整个系统达到平衡。

当开尔文系统在应力 τ_0 的作用下达到平衡状态后,若突然撤销应力 τ_0 ,式(8-16)的解变为

$$\gamma = B \exp\left(-\frac{G}{\eta}t\right) = \frac{\tau_0}{G} \exp\left(-\frac{t}{\lambda_R}\right) \quad (8-19)$$

因为 $t = 0$ 时应变为 τ_0/G ,据此可以确定积分常数 B 。式(8-19)称为应变松弛方程。

8.1.3 变形的分类

受到应力作用后,材料总要变形。变形实际上具有双重含义,即内部原子位置的相对变化及材料外形的改变。根据原子位置的相对变化情况,可将变形分为如下三种。

(1) 可逆变形

应力撤销后,原子位置能完全复原的变形称为可逆变形或弹性变形。

(2) 不可逆变形

应力撤销后原子位置如不能完全复原,则称这种变形为不可逆变形。不可逆变形又分为塑性变形和粘性变形:对塑性变形,原子位置偏离原始状态的程度与施加的应力有关,应力越大,偏离程度越大。但是,这种原子位置偏离与时间无关。对粘性变形,当施加的应力一定时,时间越长,原子位置偏离原始状态的程度越大。

应该指出,有些变形是几种方式的组合,因此派生出弹塑性变形、粘弹性变形、粘塑性变形等等。

(3) 断裂

当应力超过一定限度时,原子的相对位移非常大,以至于材料被分为两个互不相连的部分,这种现象称为断裂。

8.2 弹性变形的微观机制及影响因素

8.2.1 弹性变形的微观机制

1. 点阵原子的可逆位移

受到应力作用之前,材料内部每一个原子都处在力学平衡状态,即作用在每一个原子上的合力为零,因此它们静止不动。施加了应力之后,原有的平衡状态被打破,每一个原子都趋向于建立新的力学平衡,因此点阵原子会产生位移。如果应力不是很大,点阵原子的位移远小于原子间距,此时如撤销应力,点阵原子能立刻恢复到原来的位置。

一般来说,对应于这种微观机制的应力-应变关系满足虎克定律。

2. 间隙原子的可逆迁移

对有些间隙固溶体,其弹性变形的微观机制较为复杂。当受到应力作用时,点阵原子按上

述机制可逆位移,但间隙原子位置的变化却涉及原子迁移过程,即短程扩散过程。下面用 α -Fe固溶体中的碳原子说明这一问题。

由于 α -Fe属于体心立方结构,所以间隙碳原子存在于八面体间隙中,即晶胞棱心这类位置。值得注意的是,在体心立方八面体的三个对角线中,有一个短一些,同时,这个对角线平行于某一坐标轴。因此可将体心立方八面体进一步分为 x 轴八面体、 y 轴八面体及 z 轴八面体。在不受力时, α -Fe中的间隙碳原子均匀地分布在三类八面体中(图8-6a),因此固溶体晶胞仍属于立方系。

当 z 方向受到弹性作用力时(图8-6b),点阵原子Fe立即按虎克定律在 z 方向伸长。此时 z 轴八面体的短对角线受拉从而变长,因此碳原子趋向于更多地迁移到这类八面体中。也就是说,碳原子会从 x 轴八面体或 y 轴八面体迁移到邻近的 z 轴八面体,即碳原子发生短程扩散。碳原子扩散后,点阵在 z 方向上会出现附加应变。

由于扩散需要时间,因此附加应变并非立刻完成,它需要一定的时间,这种现象称为弹性后效(或滞弹性)。弹性后效现象如图8-7所示,施加了应力 σ_0 后,立刻按虎克定律产生 a 应变;保持 σ_0 不变,在随后的时间中应变从 a 增加到 b ,这一过程与碳原子的短程扩散有关。当应力撤销时,点阵原子Fe立刻恢复位置,因此应变立刻从 b 恢复到 c , $oa = cb$ 。在随后的时间中,应变从 c 降到 d (即零),这一过程与碳原子的反向短程扩散有关。

图8-7中的 $e-t$ 关系可以用如下的三元件粘弹模型表示(图8-8),它相当于一个弹性元件与一个开尔文模型串联,因此:

(1) 总应变是两部分之和,即

$$e = e_1 + e_2 \quad (8-20)$$

(2) 对模量为 E_2 的弹性元件,有

$$\sigma = E_2 e_2 \quad (8-21)$$

(3) 对开尔文模型,有

$$\sigma = E_1 e_1 + \eta \dot{e}_1 \quad (8-22)$$

从上面三个方程中消除 e_1 、 e_2 可得

$$\sigma + \frac{\eta}{E_1 + E_2} \dot{\sigma} = \frac{E_1 E_2}{E_1 + E_2} e + \frac{E_2 \eta}{E_1 + E_2} \dot{e} \quad (8-23)$$

下面分两种情况讨论式(8-23)。

(1) 在 $t = 0$ 时施加恒定应力 σ_0 并一直保持
此时式(8-23)变为

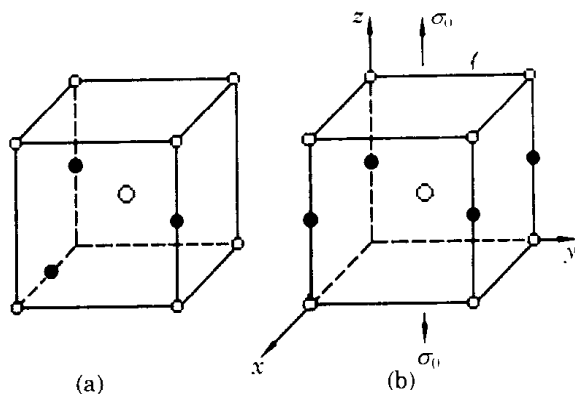


图8-6 碳在 α -Fe中的短程扩散

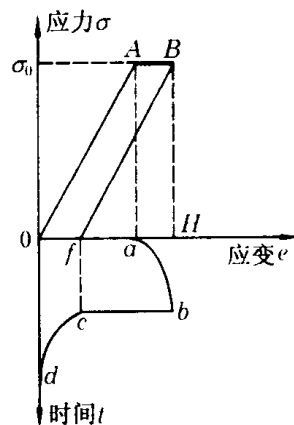


图8-7 弹性后效示意图

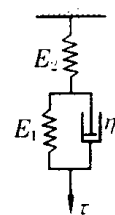


图8-8
三元件粘
弹模型

$$\sigma_0 = \frac{E_1 E_2}{E_1 + E_2} e + \frac{E_2 \eta}{E_1 + E_2} \dot{e} \quad (8-24)$$

解微分方程式(8-24)并代入如下初始条件: $t = 0, e = \tau_0 / E_2$, 可以得到三元件粘弹模型的蠕变方程:

$$e = \frac{\sigma_0}{E_2} + \frac{\sigma_0}{E_1} \left[1 - \exp\left(-\frac{E_1}{\eta} t\right) \right] \quad (8-25)$$

不难看出, 这一蠕变方程描述的正是图 8-7 中的 ab 段。

(2) 在 σ_0 的作用下达平衡后, 突然撤销应力 σ_0

此时式(8-23)变为

$$0 = E_1 e + \eta \dot{e} \quad (8-26)$$

解微分方程式(8-26)并代入如下初始条件: $t = 0, e = \tau_0 / E_1$, 可以得到三元件粘弹模型的应变松弛方程:

$$e = \frac{\sigma_0}{E_1} \exp\left(-\frac{E_1}{\eta} t\right) \quad (8-27)$$

不难看出, 这一应变松弛方程描述的正是图 8-7 中的 cd 段。

3. 位错的可逆运动

设有图 8-9 所示的弧线位错, 由于位错线张力的作用, 这一段位错有自动收缩成直线的倾向。在不大的外应力的作用下, 位错可以由直线变为弧线, 弧线的曲率半径 r 与外应力 τ 的关系是

$$\tau \approx \frac{Gb}{2r} \quad (8-28)$$

式中 b 为柏氏矢量。当外应力撤销后, 位错发生可逆运动, 即恢复到直线状态。

4. 高分子链结构的可逆变化

对处于高弹态的高分子(简称高弹体), 受到外力作用时, 分子链可以通过单键的内旋转或链段的构象改变以适应外力。例如, 受到拉力时, 分子链可以从卷曲状态变到伸展状态, 因此产生很大的宏观变形。当拉力撤销时, 由于卷曲状态的熵比较高, 分子链自动从伸展态变回到卷曲态, 即高分子链结构发生可逆变化。下面用热力学理论分析高弹体受力时的可逆变化。

设有长度为 L_0 的高弹体试样, 等温时受到外力 f 的拉伸后伸长了 dL 。根据热力学第一定律:

$$du = \delta Q - \delta W \quad (8-29)$$

拉长时体系对外作的功包括体积变化所作的功和形状改变所作的功, 即

$$\Delta W = p dV - f dL \quad (8-30)$$

根据热力学第二定律, 对等温可逆过程:

$$\delta Q = T dS \quad (8-31)$$

实验发现, 高弹体拉伸时的体积几乎不变, 因此有

$$du = T dS + f dL \quad (8-32)$$

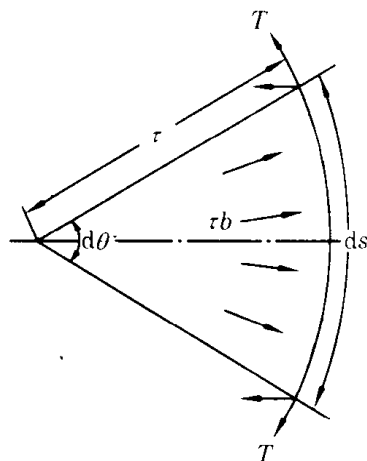


图 8-9 位错弧可逆运动

改写上式可得

$$f = \left(\frac{\partial u}{\partial L} \right)_{T, V} - T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_{T, V} \quad (8-33)$$

式(8-33)的物理意义是:外力引起的内力一方面来自变形时的内能变化,另一方面来自变形时的熵变。从上面的分析可以看出,上式中的第二个偏导数是负的,即随着试样的伸长,熵下降。通过公式推导可将式(8-33)改写为

$$f = \left(\frac{\partial u}{\partial L} \right)_{T, V} + T \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_{L, V} \quad (8-34)$$

类比发现,式(8-34)中的第二个偏导数应该是正的,即伸长和体积一定时,随着温度的增加,高弹体拉伸所需外力也要增加。

8.2.2 弹性变形的影响因素

随着应力的增加,弹性应变也会增加。当应力大到一定程度时,材料内部就会发生不可恢复的变形,即变形超出了弹性范围,故弹性变形有一定的限度。下面讨论各种因素对弹性变形限度(即最大弹性变形)的影响。

1. 晶体结构与点阵常数

对没有位错的单晶体,晶体结构和点阵常数决定了最大弹性变形。以简单立方晶体为例,在切应力 τ_{zy} 的作用下,晶体的(001)面之间会在[010]方向上产生相对位移,可逆位移的最大程度为 $a[010]/2$ 。当超过这一最大程度时,若撤销应力,则晶体无法回到原来的状态,因为此时(001)面之间会在[010]方向上产生一个原子间距(即点阵常数 a)的不可逆位移。

2. 位错

当单晶体中有位错时,最大弹性变形会大为降低。仍以简单立方晶体为例,设有一个 $b = a[010]$ 刃位错线平行于 x 轴,因此该位错的滑移面为(001)。在应力 τ_{zy} 的作用下,该位错会向[010]方向运动。根据第2章的内容,位错附近的原子只要位移很小一段距离(远小于 $a/2$),就能使位错本身从一个平衡位置移动到下一个,即产生不可逆运动。

当存在晶界时,晶粒内部必有位错,面位错的可动性一般高于晶界,所以晶界对最大弹性变形没有影响。

3. 变形方式

不难理解,无位错单晶体的最大弹性正应变远小于最大弹性切应变。仍以简单立方为例,在应力 σ_{xx} 的作用下,由于原子结合能曲线的特性,原子在 x 方向上不会产生很大的相对位移,因此 e_{xx} 的最大值必然很小。

4. 温度

对有位错的晶体,温度也是影响最大弹性变形的重要因素,这是因为温度能影响位错的活性。例如,有些位错会构成不能滑移的固定位错(如L-C位错),如果加热到较高的温度,由于位错的攀移作用,固定位错会分解成为可动位错。所以,温度的增加会降低最大弹性变形。

8.3 塑性变形的微观机制

不同材料的塑性变形机制不同,下面主要讨论金属晶体的塑性变形。

8.3.1 单晶体的塑性变形

1. 理想单晶体

在理想单晶体中,变形不涉及缺陷。下面分析理想单晶体中产生塑性变形的应力条件。

设简单立方晶体的(001)面垂直于图8-10a中的纸面,所以图8-10a表示的是(100)面上的原子排列。在切应力 τ_{xy} 的作用下,(001)面之间会沿[010]方向上产生相对位移。若假定图中CD下面的那个面不动,CD面就会向右移动。根据前面的讨论,当CD面向右移动 $a/2$ 后,若撤销应力,不会回到原来的平衡位置,即产生塑性变形。

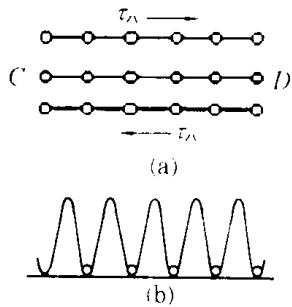


图8-10 理想晶体中的周期势垒

根据原子结合理论,当CD面处于平衡位置时,系统内每一个原子不但环境完全相同且都处于结合能最低的状态(见图8-10b中的“谷底”)。当CD面向右移动从而偏离平衡位置时,其他面上的原子仍处于平衡位置(由最近邻假设),因此CD面上每个原子的结合能较高。CD面右移越远,高出的结合能越多,移动到 $a/2$ 位置时,取最大值,这种结合能状态用图8-10b中的“山峰”表示。由此可见,CD面上每个原子的结合能 u 随右移距离 r 变化,因此切应力 τ_{xy} 为

$$\tau_{xy} = -\frac{1}{a^2} \frac{du(r)}{dr} \quad (8-35)$$

若 $u-r$ 曲线已知,可通过式(8-35)确定 τ_{xy} 的最大值 τ_m ,即塑性变形产生的临界应力。对简单立方晶体的近似计算表明:

$$\tau_m = G/2\pi \quad (8-36)$$

τ_m 称为理论切变强度。

2. 有位错的单晶体

下面先讨论只有一个位错的单晶体。虽然这是一种高度理想化的状态,但对理解许多概念是很有用的。以简单立方晶体为例,设有一个 $b = a[010]$ 刃位错线平行于 x 轴,因此该位错的滑移面为(001),这种刃位错组态如图8-11a所示。当存在刃位错时,即使不施加应力,滑移面(CD面)上每一个原子的环境也是不同的,离位错线越近的原子的结合能越高,CD面上每个原子的结合能如图8-11b所示。

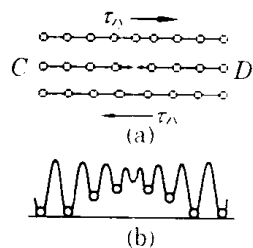


图8-11 位错附近的势垒

应该指出,在不受力的情况下,位错线附近的原子虽然偏离了理想状态,但仍是力学平衡的,只要不受外力,这些原子就不会移动。由此可见,原子的平衡状态有两类:一类是结合能最低且力学平衡的状态;另一类是结合能较高但力学平衡的状态。

当施加切应力 τ_{xy} 时,CD面上每个原子作出的反应是不同的。远离位错线的原子需要 τ_m 这样大的应力才能从一个平衡位置移动到下一个,这是因为这类原子需翻越很高的结合能“山峰”。而对位错线附近的原子,从一个平衡位置移动到下一个非常容易(即 τ_{xy} 远小于 τ_m),其原因是这类原子需翻越的结合能“山峰”很低。位错线附近原子平衡位置的变化就意味着位错位置的变化。

根据 Peierls 和 Nabarro 的计算,使刃位错产生不可逆位移(即滑移)的最小切应力 τ_p (也称派 - 纳力) 为

$$\tau_p \approx \frac{2G}{1-\nu} \exp\left[-\frac{2\pi a}{(1-\nu)b}\right] \approx \frac{2G}{1-\nu} \exp\left(-\frac{2\pi W}{b}\right) \quad (8-37)$$

式中, a 为滑移面间距; b 为滑移方向上原子最近间距; ν 为泊松比。 $W = a/(1-\nu)$ 称为位错宽度,即位错附近原子严重畸变区的宽度。

若令 $a = b$, 并取 $\nu = 0.3$, 则 τ_p 比 τ_m 低约三个数量级, 而实验发现, 实际的塑性变形应力接近 τ_p 。这就是说, 位错的存在使单晶体的塑性变形大为容易。显然, τ_p 是材料所固有的, 它不随外应力变化。结合式(8-1)的应力分解, 可以得到如下的位错滑移条件:

(实际分解到某一晶面某一方向的切应力) > (该晶面该方向的派 - 纳力)

关于派 - 纳力有两点需要说明:

- (1) 离子晶体和共价晶体的 W 较小、 G 较大, 因此派 - 纳力很高;
- (2) 螺位错的 W 小于刃位错, 因此螺位错派 - 纳力较高, 其可动性不如刃位错。

以上讨论的是位错滑移的应力条件, 下面介绍位错滑移的几何概念。

1) 滑移与滑移系

严格地讲, 滑移有双重含义: (1) 晶面间的滑移, 即两个晶面之间产生超过一个平衡位置间距的相对移动; (2) 位错的滑移, 即位错从一个平衡位置滑移到另一个。从上面的分析可以看出, 晶面滑移实际上是由位错滑移逐步完成的, 因为位错运动只需要很小的应力, 而像理想晶体那样的晶面整体滑移是很难实现的。

根据派 - 纳力的表达式, 滑移倾向于在密排面的密排方向上进行, 这是因为密排面的 a 较大, 而密排方向的 b 较小。一个滑移面与一个滑移方向构成一个滑移系。对面心立方晶体, 滑移系为 $\{111\}\langle 110 \rangle$, 共有 12 个。对体心立方晶体, 滑移面可以是 $\{110\}$ 、 $\{112\}$ 或 $\{123\}$, 滑移方向总是 $\langle 111 \rangle$, 滑移系共有 48 个。对密排六方晶体, 若 $c/a = 1.633$, 滑移系为 $\{0001\}\langle 11\bar{2}0 \rangle$, 共有 3 个; 若 $c/a < 1.633$, $\{0001\}$ 不再是唯一的密排面, 此时滑移面也可以是 $\{10\bar{1}0\}$ 或 $\{10\bar{1}1\}$ 。

与金属晶体比, 陶瓷中的滑移系较少。例如, 面心立方结构的 NaCl 的滑移系共 6 个, 即 $\{110\}\langle 1\bar{1}0 \rangle$, 而面心立方金属中的滑移系有 12 个。值得注意的是, NaCl 的滑移系不是由密排面 $\{100\}$ 和密排方向 $\langle 010 \rangle$ 组成。根据第 2 章的内容, 在这样的滑移过程中同类离子会靠得很近, 即系统能量增加很多(阻力很大), 而按照 $\{110\}\langle 1\bar{1}0 \rangle$ 滑移时, 系统能量增加较少(阻力较小)。

单晶体滑移后, 会在晶体表面产生滑移带和滑移线(图 8-12)。从图 8-12 看出, 相邻滑移面相距约为 100 个原子间距, 相邻滑移面在晶体表面上的高度差约为 1000 个原子间距(即同一滑移面上有约 1000 个位错移出晶体)。一组滑移线构成一个滑移带。

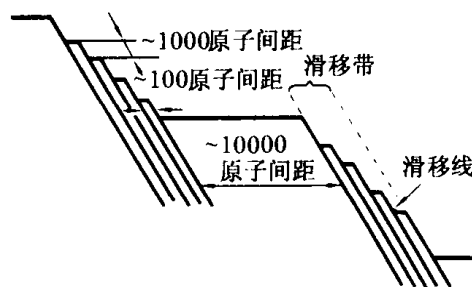


图 8-12 滑移线与滑移带

位错滑移时, 晶体会产生宏观变形, 下面推导位错滑移量与应变的关系。设简单立方晶体中有 N 个位错线及柏氏矢量均平行的位错(图 8-13)。在外应力的作用下, 位错滑移, 设第 i 个位错滑移了 x_i 距离, 若 $x_i = L$, i 位错对这块晶体位移的贡献 $\delta_i = b$; 若 $x_i = 0$, i 位错

对这块晶体位移的贡献 $\delta_i = 0$ 。因此

$$\delta_i = x_i b / L \quad (8-38)$$

晶体的总位移量 Δ 为

$$\Delta = \sum_{i=1}^N \delta_i \quad (8-39)$$

根据定义,切应变 γ 为

$$\gamma = \frac{\Delta}{h} = \frac{b}{hL} \sum_{i=1}^N x_i = \frac{b}{hL} N \bar{x} \quad (8-40)$$

式中 \bar{x} 为位错的平均滑移距离。由于位错密度 $\rho = N/hL$, 所以

$$\gamma = b\rho\bar{x} \quad (8-41)$$

式(8-41)将位错的微观滑移与晶体的宏观应变联系起来。

2) 滑移时晶面的转动

单晶体滑移时,往往伴随取向的变化(即晶面发生转动),下面用图 8-14 说明这一问题。当单晶体受到拉伸而产生滑移时,如果不受夹头的限制,拉伸轴线会错动(图 8-14b)。但是,由于夹头的限制,拉伸轴线不能改变,故晶体本身要转动(图 8-14c),结果造成滑移面趋向平行于拉伸轴线。

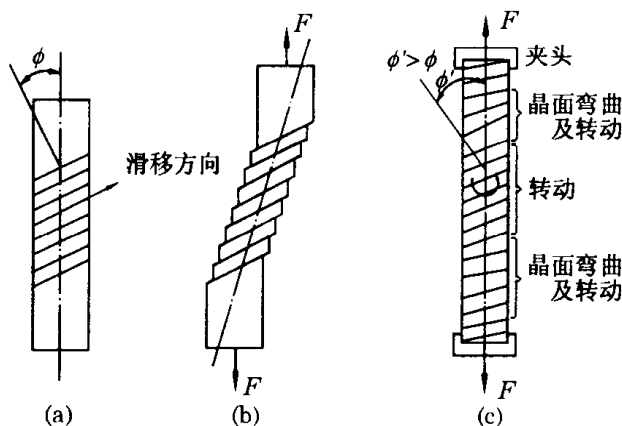


图 8-14 拉伸时单晶体的转动

随着滑移面的转动,滑移面上实际分解的切应力也会变化。

3) 多滑移

由于晶体一般有多个滑移系,而外应力分解到每个滑移系上的实际切应力各不相同。有些情况下,在两个(或两个以上)滑移系上应力条件被满足,即实际分解的切应力大于派 - 纳力。此时两个(或两个以上)滑移系同时滑移,这种现象称为多滑移。单滑移在单晶体表明产生的滑移线互不影响,而多滑移的滑移线在表面上相互交叉。

4) 孪生

上面所说的滑移都是指全位错的滑移。当全位错滑移难以进行时(如低温或高应变率状态下),分位错往往会产生滑移,分位错的滑移称为孪生。下面以面心立方晶体为例说明孪生过程。既然是分位错的滑移,所以也有滑移面及滑移方向的概念。在孪生过程中,滑移面称为孪晶面,滑移方向称为孪生方向。面心立方晶体的孪晶面与孪生方向分别是 $\{111\}$ 与 $\langle 11\bar{2} \rangle$ 。

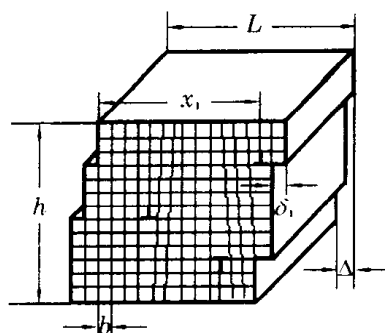


图 8-13 位错滑移量与应变的关系

图8-15b表示面心立方的孪生过程,纸面为 $(\bar{1}10)$,孪晶面 (111) 垂直于纸面。孪生方向 $[11\bar{2}]$ 位于 (111) 与 $(\bar{1}10)$ 的交线上。 (111) 面上肖克莱位错的柏氏矢量为 $a[11\bar{2}]/6$ 。假定图8-15b中的 (111) 面 $A'B$ 不动,第一层 (111) 面 $B'C$ 上的原子移动 $a[11\bar{2}]/6$,即分位错扫过孪晶面;第二层 (111) 面上的原子移动 $2a[11\bar{2}]/6$;第三层 (111) 面上的原子移动 $3a[11\bar{2}]/6$ 。事实上,上述操作相当于在这三个 (111) 面上,各有一个分位错 $a[11\bar{2}]/6$ 扫过孪晶面。经过上述孪生过程后,发生孪生的区域与左侧区域成镜面对称关系,对称面就是 (111) 面 $A'B$ 。由于对称, (111) 面 $A'B$ 两侧的晶体象孪生兄弟,故称为孪生, (111) 面 $A'B$ 右侧的孪生区域称为孪晶。从图8-15b看出,孪生区域的晶体结构仍为面心立方,但它的位向发生了变化。

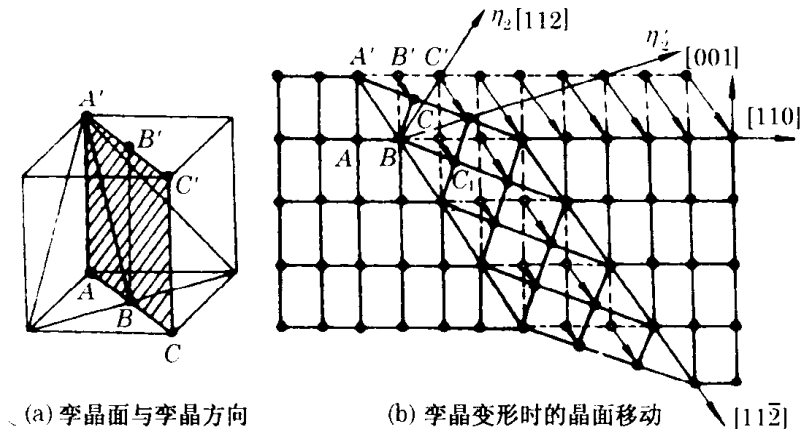


图8-15 面心立方晶体的孪生过程

既然孪生也是位错的运动过程,所以它与滑移一定存在一些相同之处,如都是剪切应力作用下的均匀变形,都是一部分晶面相对于另一部分的运动,都不改变晶体结构。孪生与滑移的主要差别有:

(1) 孪生改变孪生区晶体的位向,而滑移不改变位向。

(2) 孪生对宏观塑性变形的贡献主要是改变晶体位向,使滑移能够继续进行。孪生能够产生的塑性变形量很小,而滑移很大,所以宏观变形通常主要靠滑移。

(3) 孪生所需的外力往往高于滑移。孪生过程一般是突发性的,拉伸曲线上出现锯齿状的脉动现象。而滑移过程则相对平缓,拉伸曲线比较光滑。

3. 位错的相互影响

在上面的讨论中,均未考虑位错之间的相互影响。而在实际晶体中,总是存在大量位错。由于位错数量很大,位错之间必然相互影响,具体表现有:

(1) 产生割阶或扭折

割阶的产生如图8-16所示,设有两个柏氏矢量垂直的刃位错, CD 向下滑移后会在 AB 上产生割阶 PP' 。由于 $APP'B$ 是一条位错线,所以它上面任意一段的柏氏矢量必相等,即 PP' 的柏氏矢量也是 b_2 。 PP' 线长短与方向由 b_1 决定,即 PP' 平行于 b_1 且大小为 b_1 的模。由于 PP' 也是刃位错且它处在滑移面上(即在 P_{CD} 面上),所以 PP' 可以同整个位错一起滑移。由于 b_2 平行于 CD 位错线,所以 AB 位错对 CD 位错不产生影响。割阶的特点是它不在原滑移面中,即 PP' 不在 P_{AB} 面中。

当两个刃位错的柏氏矢量互相平行时,滑移后的割阶如图8-17所示,此时的 PP' 或 QQ' 均为螺位错,它们都处在原来的滑移面上,称为扭折。

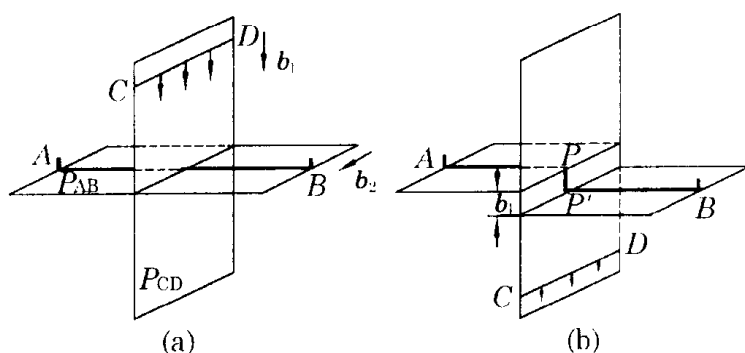


图 8-16 两个柏氏矢量垂直的刃位错交割产生割阶

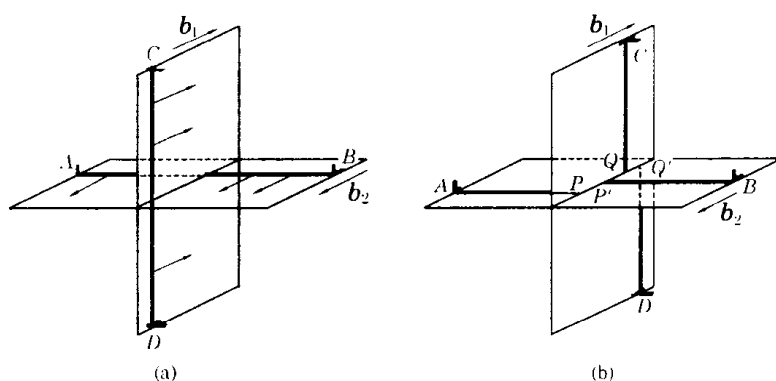


图 8-17 两个柏氏矢量平行的刃位错交割产生扭折

从上面的分析看出,两个位错相互交割后,会在对方位错上留下自己的痕迹。

在图 8-18a 的情况下,割阶 ON 的滑移方向就是原位错线 MP 的滑移方向(即柏氏矢量 b),此时原位错能带着割阶 ON 一起运动;而在图 8-18b 的情况下,割阶 ON 的滑移方向(即柏氏矢量 b)与原位错 MP 的滑移方向(向左)不同,此时割阶 ON 要想跟着原位错一起向左运动就必须攀移,因此在低温下,割阶 ON 左移会留下一串空位(或自间隙原子),即割阶 ON 阻碍了原位错的运动。

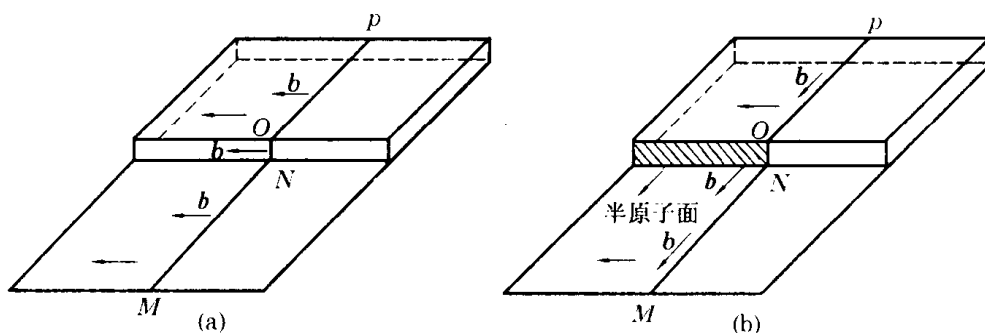


图 8-18 割阶的运动

当割阶高度大于几个原子间距时,外力无法使割阶跟着位错一起运动,此时会出现两种情况:(1) 当割阶高度大于约 60 个原子间距时(称为大割阶),原始的螺位错在 N 点和 M 点被牢牢钉扎住,在外力作用下绕极轴位错 NM 旋转,产生扫动位错 NY 和 MX ,这两个扫动位错分别在两个平行滑移面上独立滑移(图 8-19a);(2) 当割阶高度大于几个原子间距而小于 60 个原子间距时(称为中割阶),扫动位错 NY 和 MX 旋转到相互平行位置时会彼此吸引,从而产

生比较稳定的一对异号位错 NP 和 MO , 这对异号位错称为位错偶极子(图 8-19b)。

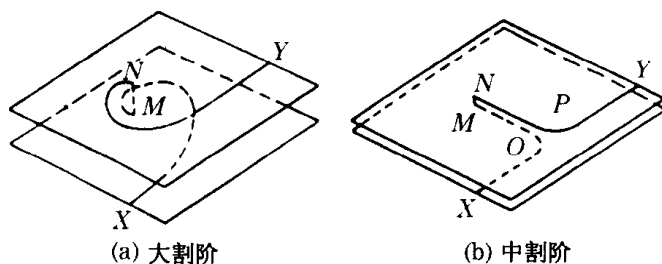


图 8-19 带割阶螺位错的滑移

(2) 交滑移

刃位错的滑移面被限定在一个特点的晶面上, 而螺位错由于柏氏矢量平行于位错线, 故从几何上讲可在含位错线的任意晶面上滑移(但实际上, 螺位错往往在派 - 纳力较小的晶面上滑移)。因此, 螺位错移动的几何条件比刃位错优越。当螺位错在某一晶面上滑移受到阻碍时(如遇到固定位错等), 它可以离开原来的滑移面 A 而转到另一滑移面 B 进行滑移, 然后又转回到滑移面 A , 这种滑移称为交滑移(图 8-20)。

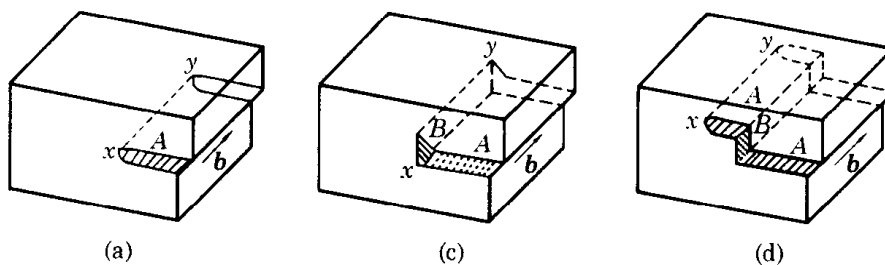


图 8-20 螺位错线 xy 的交滑移

交滑移必须是螺位错, 但当螺位错分解为扩展位错时, 分解成的两个不全位错都不是纯螺位错, 因此扩展位错只能在其层错面上运动, 难以产生交滑移。但是, 增大应力可使扩展位错重新结合成一个全螺位错(称为束集, 见图 8-21a), 此位错可交滑移到另一个滑移面上(图 8-21b), 然后扩展开来(图 8-21c)。这种交滑移会因热激活而得到促进, 故温度升高有利于它的进行。此外, 这种交滑移还与扩展位错的宽度有关, 宽度越大, 越难束集, 故层错能较低的材料交滑移较难, 同时这类材料交滑移后的滑移带呈平行直线。对层错能较高的材料, 交滑移容易进行, 滑移带往往呈波纹状。

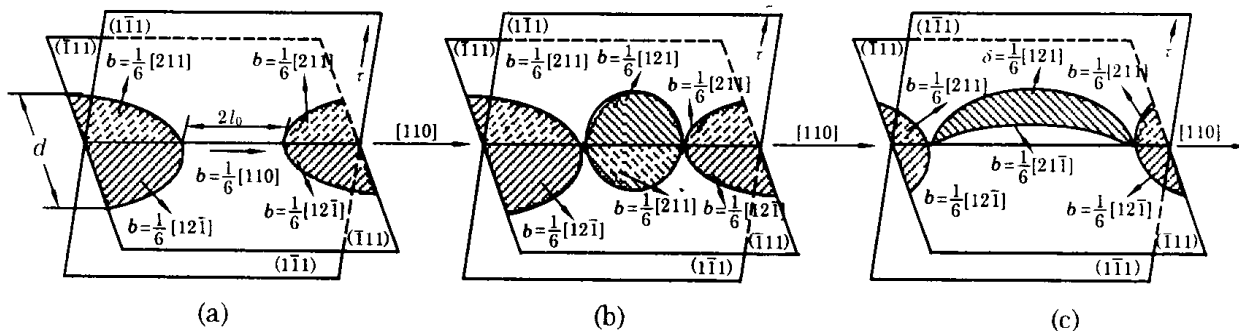


图 8-21 扩展位错从 $(\bar{1}\bar{1}1)$ 到 $(1\bar{1}1)$ 的交滑移

(3) 位错产生与增殖

位错产生的方式很多,如凝固中枝晶端部的会合就能产生位错。此外,过饱和空位的凝聚可能是位错的主要来源,这一过程如图 8-21 所示。在图 8-22a、b、c 中,能量依次降低,从图 8-22b 到 c 的过程称为空位片崩塌,从而产生刃位错环。以上分析表明,晶体在受到应力作用之前,就已经存在位错。

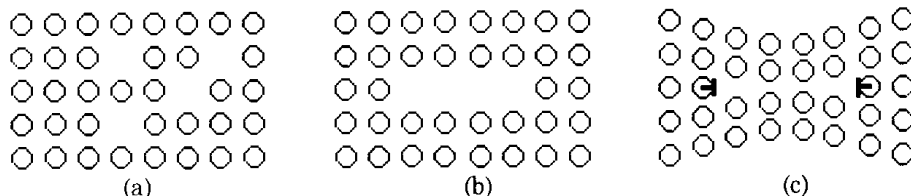


图 8-22 空位凝聚成位错

在应力的作用下,晶体中位错数量会增加,这种现象称为位错增殖。位错增殖意味着晶体中有位错源,这些位错源在应力的作用下不断产生新位错。位错源的种类很多,下面讨论最为典型的弗兰克-瑞德源(也称 F-R 源)。

设有一段刃位错 AB,它的两端被垂直于滑移面(纸面)的其他位错固定住(图 8-23a)。在均匀切应力 τ 的作用下(τ 作用在滑移面上并与 b 同向),位错线成弧形(图 8-23b)。单位长度位错线受到的力 $f = \tau b$ (f 垂直于位错线),因此位错线总是沿它的法线方向运动。在 τ 的作用下,位错线如图 8-22 依次变化。在图 8-23d 中,靠得最近的两小段位错恰好是符号相反的纯螺位错,因此它们对消从而形成图 8-23e 的位错形态。也就是说,在应力的作用下,位错源 AB 不但释放出一个位错环,它本身也回到了原始状态,因此可以继续释定位错环。

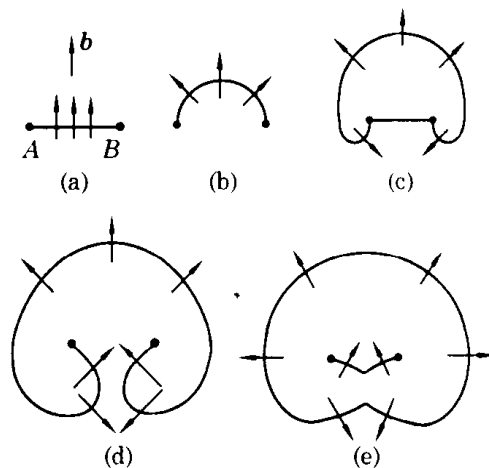


图 8-23 F-R 源产生位错

根据位错线张力的概念,使 F-R 源开动的应力 τ 与位错线圆弧的曲率半径有关。曲率半径越 r 小,需要的 τ 越大。 r 的最小值等于 AB 长度 L 的一半,此时的外应力最大,因此使 F-R 源开动所需的最小外应力 τ_{\min} 为

$$\tau_{\min} = Gb/L \quad (8-42)$$

由于陶瓷中位错的派-纳力很高且陶瓷晶体的滑移系较少,所以位错在陶瓷中的增殖比较困难,故与金属晶体比,陶瓷中位错密度降低。

8.3.2 多晶体的塑性变形

与单晶体相比,多晶体有两个特点:(1) 存在晶界;(2) 晶粒的位向不同。这两个特点使多晶体的塑性变形与单晶体不同,具体表现为:

1. 位错的塞积

设某一晶粒中心有一个位错源(图 8-24),在外应力 τ 的作用下,此位错源开动,从而产生

位错。这些位错先后在同一滑移面上运动,当遇到晶界时,众多位错被阻碍在晶界附近,称为塞积群。由于塞积群会对位错源产生反作用力,所以塞积群中的位错达到一定数目时,位错源就不再开动,即不再产生新的位错。显然,晶粒半径 L 越大,塞积群中的位错数目 n 越多,有

$$n = \frac{k\pi\tau L}{Gb} \quad (8-43)$$

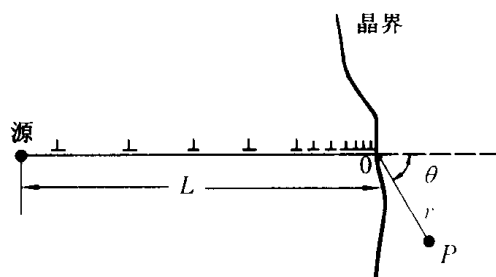


图 8-24 位错塞积

式中 k 为常数。位错塞积不但会对位错源产生反作用力,还会在邻近的晶粒中(如 P 点)产生应力, n 越大,产生的应力越大。这个应力有助于邻近晶粒内的位错源开动,而这种开动相当于位错从一个晶粒传播到邻近晶粒,即塑性变形连续产生,这种现象称为多晶体的屈服。假定 P 点处有一个位错源且开动它的应力是确定的,根据上面的分析, L 越大(晶粒直径 d 越大),产生屈服所需的外应力 τ_y 越小, τ_y 与 d 的关系为

$$\tau_y = \tau_0 + K'd^{-1/2} \quad (8-44)$$

将切应力换成正应力可得

$$\sigma_y = \sigma_0 + Kd^{-1/2} \quad (8-45)$$

式中 σ_0 与 K 均为常数,式(8-45)称为霍耳-配奇关系。

从上述分析不难看出,晶界起阻碍位错运动的作用,所以晶粒越细,位错运动所需的外应力越大。

2. 变形的协调

均匀外应力作用于多晶体时,由于各向异性,分解到每一个晶粒滑移系上的实际应力并不相同。因此,不同晶粒内不但滑移方向不同,且滑移先后次序也不同。也就是说,不同晶粒变形不同,这种情况会使晶粒之间产生不连续(即造成空隙)。事实上,由于空隙的产生使结合能大幅增加,所以晶粒间应保持连续,这样就反过来要求晶粒间的变形相互协调、制约,从而导致多晶体变形更为困难。

为了满足晶粒之间变形的协调,要求每一个晶粒至少能在五个独立的滑移系上滑移。这是因为,任何变形都可以用六个独立应变分量(e_{xx} 、 e_{yy} 、 e_{zz} 、 γ_{xy} 、 γ_{yz} 、 γ_{zx})表示,而塑性变形时晶体体积不变,即 $\Delta V = e_{xx} + e_{yy} + e_{zz} = 0$,因此独立应变只有五个。又因为每个独立的应变分量是由一个独立的滑移系产生的,故共需五个独立的滑移系。对面心立方或体心立方晶体,由于独立滑移系很多,故有很好的塑性;而对只有 $\{0001\}$ 滑移面的密排六方晶体,独立滑移系只有三个,故塑性变形难以进行。

明确了以上概念,则不难理解多晶体塑性变形后的宏观特点:

(1) 晶粒伸长 塑性变形后,原来的等轴晶会向宏观变形方向伸长,塑性变形程度越大,晶粒伸长越显著。当变形量极大时,晶粒呈纤维状。

(2) 位错增加 塑性变形越大,位错增加越多,位错密度甚至可增加 4 ~ 5 个数量级。

(3) 形成亚晶 电子显微镜观察表明,塑性变形后晶粒内部的位错并不是均匀分布的,它们先是比较杂乱地纠缠在一起,形成位错缠结。如变形量继续增加,晶粒内进一步分解为许多亚晶粒(简称亚晶),亚晶之间是位错构成的亚晶界,相邻亚晶的位向差一般小于 3° ,亚晶内部的位错很少,即位错主要集中在亚晶界上。若变形量很大,亚晶也会沿宏观变形方向伸

长,称为变形亚晶。

应该指出,亚晶的形成不但与变形量有关,还取决于层错能。高层错能金属塑性变形时,亚晶粒很快形成,其原因是这种晶体中的位错不易分解,故容易产生交滑移以避开滑移障碍。因此,高层错能金属中的位错容易缠结,直至形成亚晶。而对低层错能金属,由于交滑移困难,位错的可动性较差,变形后不形成位错缠结。

(4) 变形织构 多晶体塑性变形时,每个晶粒的位向会发生类似单晶体拉伸时的转动。由于这种转动是按一定倾向进行的(如拉伸使滑移面和滑移方向趋向平行于拉伸轴),故当变形量较大时,多晶体中原来位向随机的晶粒会逐渐调整方向从而趋于一致,这种现象称为变形织构。显然,出现变形织构的多晶体不再各向同性。

以上讨论的塑性变形主要针对金属晶体。高分子、陶瓷、金属非晶体等材料塑性变形的重要性不如金属晶体,这是因为:(1) 高分子的不可逆变形多是粘性的;(2) 陶瓷通常只有弹性变形;(3) 金属非晶体的不可逆变形总是粘性的。

8.4 粘性变形的微观机制

8.4.1 金属多晶体的粘性变形

金属多晶体的粘性变形主要表现在以下过程中:

1. 屈服延伸

在有些金属多晶体的拉伸过程中,应力-应变曲线如图 8-25 所示,其中开始阶段为弹性变形,应力-应变呈线性关系;随后发生的应力突然下降现象称为屈服;下屈服点以后为屈服延伸阶段,此时应力虽然与应变无关,但会随时间而变化,故为典型的粘性变形;屈服延伸阶段以后,应力随应变的增加而增加(称为应变强化)。在应变强化阶段,应力只取决于应变而与时间无关。

观察表明,在屈服延伸阶段,拉伸试棒的应变是不均匀的,应力达到上屈服点时,在试棒的应力集中处,塑性变形首先开始,并在试棒表面留下与拉伸轴成 45° 的应变痕迹(称为吕德斯带)。与此同时,应力降低到下屈服点,吕德斯带不断增多,直至充满整个试棒。为了解释屈服延伸,必须首先说明屈服现象的形成机制。

(1) 位错钉扎理论

当金属中有微量溶质原子时,它们会钉扎位错。例如, α -Fe 中含碳原子时,碳原子(视为点缺陷)会与刃位错产生相互作用。刃位错周围的正应力场在空间存在梯度,指向刃位错线的方向为梯度增加的方向。因此碳原子会沿着正应力场梯度增加的方向扩散到刃位错的下方,以降低系统弹性应变能。碳原子与刃位错的这类交互作用形成了所谓柯氏气团。位错运动时必须摆脱碳原子,因而使系统能量增加。所以说,偏聚了的碳原子对位错运动起阻碍作用,称

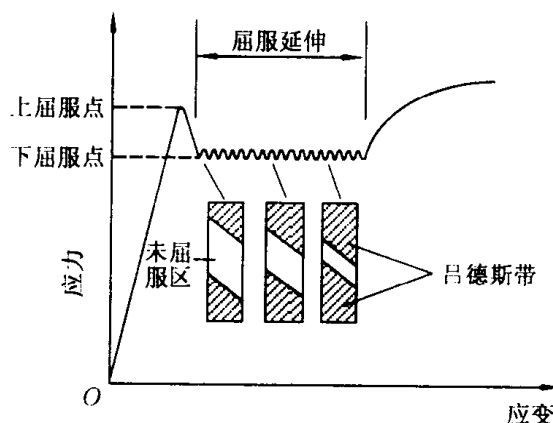


图 8-25 低碳钢应力-应变曲线示意图

为钉扎。应力达到上屈服点时,大量位错摆脱钉扎从而突然运动,结果造成应力松弛,使应力降低到下屈服点。

在发生屈服后撤消外应力,并放置一段时间,则重新施加应力时,屈服会再次出现,这种现象称为应变时效(见图8-26曲线3,其中曲线2没有屈服现象)。应变时效的产生与放置期间柯氏气团的重新出现有关,因此应变时效的影响因素有:① 塑性变形量 由于塑性变形导致位错增加,所以塑性变形量越大(但不能太大),位错增加得越多,撤消外应力后由于碳原子扩散而被重新钉扎的刃位错越多,因此第二次加载时产生屈服的应力越大。② 碳原子浓度 能够形成柯氏气团的是处于固溶状态的碳原子,因此固溶体中碳原子浓度越高,应变时效越明显。事实上,氮原子也能在钢中产生应变时效现象,其原因与碳原子类似。③ 温度 它指第一次加载后试样的放置温度。当温度在低温区间时,温度增加导致碳原子扩散速度加快,此时增加温度有利于出现应变时效;当温度较高时,由于熵的作用加强,偏聚到刃位错下面的碳原子会自发散开,此时增加温度不利于应变时效。

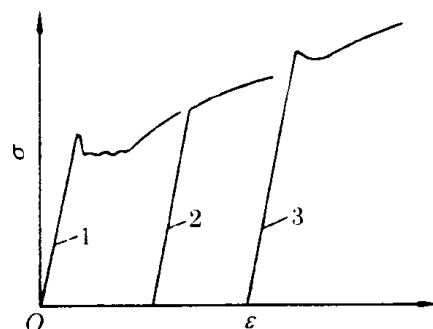


图8-26 低碳钢中应变时效现象
1—预塑性变形 2—卸载后立刻加载
3—卸载后放置一段时间再加载

(2) 位错动力学理论

实验发现,没有溶质原子的金属中也会出现屈服。显然,此时不能用位错钉扎理论解释屈服现象,故产生了新的位错动力学理论。

根据式(8-41),应变速率 $\dot{\gamma}$ 满足:

$$\dot{\gamma} = \rho_m b v \quad (8-46)$$

式中, ρ_m 是可动位错密度; v 是可动位错平均速度。在一般情况下, $\dot{\gamma}$ 等于匀速运动夹头决定的应变速率 $\dot{\gamma}_p$ ($\dot{\gamma}_p$ 是常数)。如果开始变形前晶体中的可动位错密度很低, v 必然很大,而 v 又取决于有效应力 τ :

$$v = \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right)^{m'} \quad (8-47)$$

式中, τ_0 、 m' 为常数, m' 称应力敏感指数。从式(8-47)看出,要使 v 增加就要提高 τ ,因此在开始塑性变形时需要较高的应力。然而,塑性变形一旦开始,位错迅速增殖,即 ρ_m 迅速增大。根据式(8-46), v 必然突然降低,从而导致 τ 突然下降,即产生屈服。显然,材料明显屈服的条件是:

- (1) 变形前晶体中的可动位错很少;
- (2) 随着塑性变形的发生,位错能迅速增殖;
- (3) m' 数值很小。

从上面的分析看出,屈服产生的关键是大量可动位错的突然出现,晶体中只要有一部分晶粒内由于应力集中而出现这种情况,这些部分晶粒的应变速率 $\dot{\gamma}$ 就会大于 $\dot{\gamma}_p$,因而造成应力松弛,即屈服现象。继续变形时,应力集中转而出现在其他晶粒上,故同样的情况不断重复直至所有晶粒都经历了这一过程。不难理解,屈服延伸过程的应力是上下波动的,同时应力维持在

同一水平。

经历完屈服延伸后,试棒内部重新均匀。继续变形时,各个晶粒内的位错在更大的应力下运动,且应变越大(即位错越多),需要施加的外应力越大,这种现象就是上面所说的应变强化。

2. 动态回复和动态再结晶

金属材料在高温下进行塑性变形时,应变强化作用能被同时出现的软化作用(如回复和再结晶)所抵消,从而得到近乎恒定的应力,即表现出粘性变形的特性。塑性变形过程中出现的回复和再结晶称为动态回复和动态再结晶。

纯铁的高温应力 - 应变曲线如图 8 - 27 所示,其中变形温度为 550℃ 和 850℃,每一条曲线上标明的是应变速率。不难看出,每一条曲线都有一个应变强化阶段,温度越低、应变率越大,应变强化作用越大。这是因为,温度越低动态回复和动态再结晶越不彻底,故应变强化作用越大;应变率越大动态回复和动态再结晶越来不及进行,故应变强化持续到较大的应变而不被软化。当温度较高而应变速率较低时(如 850℃、 3.78×10^{-4}),变形带来的强化作用几乎完全被动态回复和动态再结晶所抵消。

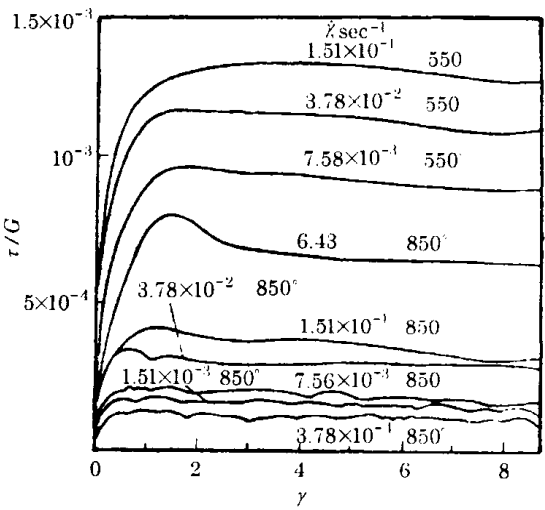


图 8 - 27 纯铁的高温应力 - 应变曲线

3. 蠕变

蠕变是材料在高温及恒定载荷作用下,经长时间产生的缓慢塑性变形现象。蠕变过程可用蠕变曲线表示,金属的典型蠕变曲线如图 8 - 28 所示,蠕变温度 t 和拉伸应力 σ 均为常数, δ_0 称为起始伸长。若 σ 大于金属在这个温度下的屈服强度, δ_0 中包括非蠕变的弹性伸长部分。根据蠕变曲线的斜率特点($d\delta/d\tau$ 斜率称为蠕变速率 $\dot{\epsilon}$),可将它分为三个阶段: $\dot{\epsilon} < 0$ 的减速蠕变阶段(第一阶段); $\dot{\epsilon} = 0$ 的恒速蠕变阶段(第二阶段); $\dot{\epsilon} > 0$ 的加速蠕变阶段(第三阶段)。金属蠕变的机制有以下几种。

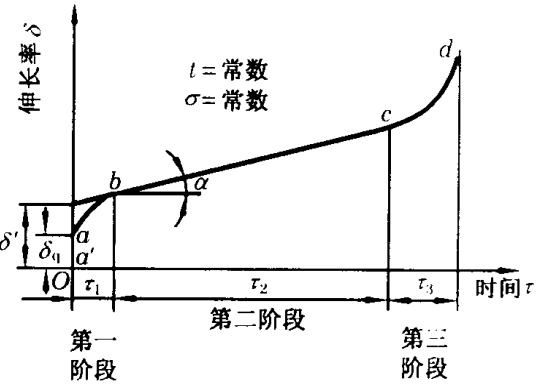


图 8 - 28 金属蠕变曲线

(1) 位错滑移

在常温下,若滑移面上的位错运动受阻而产生塞积时,滑移就会停止(除非施加更大的应力)。在高温下,位错可通过热激活而克服阻碍,使滑移继续进行。位错热激活的方式很多,如螺位错交滑移、刃位错攀移、带割阶位错的攀移、带割阶位错的滑移等等。其中以刃位错攀移最为重要,图8 - 29 给出了几种具体的模式。

在第一阶段,由于蠕变变形产生应变强化,使位错源开动的阻力及位错滑移阻力增大,故蠕变速率不断下降。

在第二阶段,由于应变强化的发展促进了动态回复,使金属软化,当强化与软化平衡时蠕

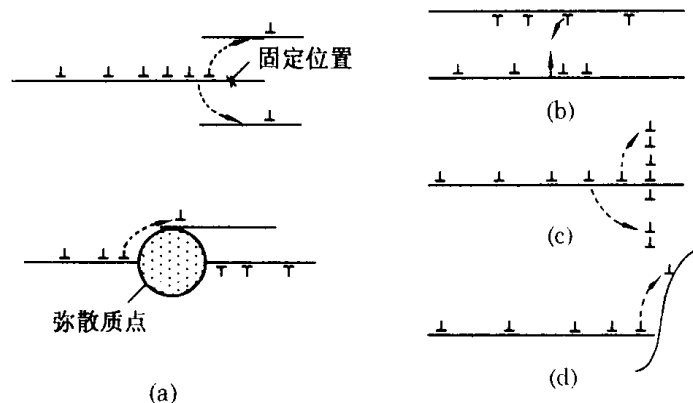


图 8-29 刃位错攀移克服障碍的不同模式

变速率保持不变。

(2) 扩散

高温下原子(空位)在应力作用下的定向扩散也会产生蠕变(称为扩散蠕变)。在图 8-30 中,应力 σ 使 A、B 等晶界受张而使 C、D 等晶界受压。因此 A、B 晶界上的空位浓度较高,原子从 C、D 晶界向 A、B 晶界扩散,结果造成晶粒沿 σ 方向伸长。

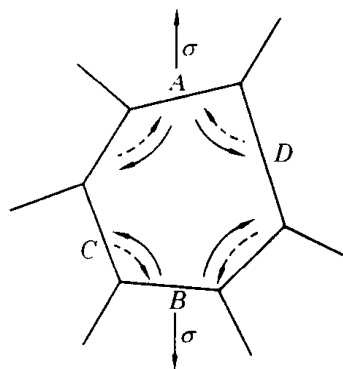


图 8-30 应力作用下的原子(空位)扩散

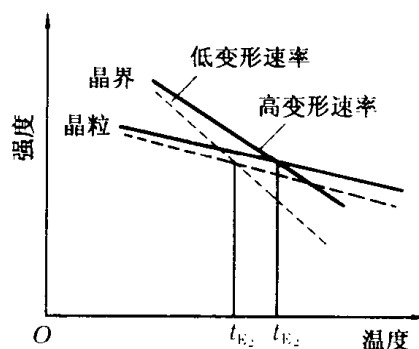


图 8-31 晶界与晶粒的强度对比

(3) 晶界滑动

高温时,晶界强度低于晶粒强度(图 8-31),这种现象反映了原子运动方式随温度而变化。低温时原子以位错滑移方式整体运动,高温时原子以扩散方式运动。从图 8-30 看出,变形速率对强度也有影响,高速变形的强度较大,而低速变形的强度较小。同时,变形速率对晶界强度的作用(特别是高温下的作用)较大,这与晶界高温变形的原子运动方式(扩散)有关。

高温受力时,由于晶界上原子容易运动,造成两个相邻晶粒的相对运动,称为晶界滑动。晶界滑动容易在晶界上产生裂纹。第三阶段蠕变速率的加快与晶界裂纹迅速扩展有关。

8.4.2 高分子的粘性变形

1. 非晶高分子

事实上,只有当温度高于图 7-20 中的粘流温度 T_f 一定数值时,非晶高分子才真正处于粘流态,因为此时变形趋于无穷大,即呈现典型的粘性变形。产生粘性变形的原因是,高温下不同高分子链由于外力作用而产生相对滑动。

2. 结晶高分子

结晶高分子也可以表现出类似于金属的屈服延伸,但产生这种现象的微观机制与金属不同。根据樱状微束模型(图 3-9),结晶高分子晶态部分的高分子链规则折叠。当受到拉伸作用时,折叠链沿拉伸方向伸展开并相互平行(图 8-32)。这个过程可在恒定拉力下不断进行,直至所有折叠链沿全部被展开,此后高分子的变形需要更大的拉力。

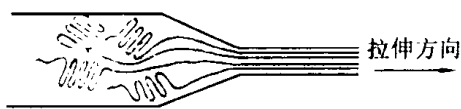


图 8-32 折叠链在外力作用下展开

8.4.3 金属非晶体的粘性变形

金属非晶体的应力-应变曲线如图 8-33 所示,其中的应力平台显示出典型的粘性变形特征。解释金属非晶体粘性变形现象,必须给出相应的软化机制,下面介绍利米(H. J. Leamy)提出的绝热剪切理论。

对可逆拉伸过程,若假定体积与压力不影响系统的状态,则有

$$f(x, S, T) = 0 \quad (8-48)$$

式中 x 、 S 、 T 分别为拉伸长度、熵、温度。由链式公式:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_S = -\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_x \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T \quad (8-49)$$

在式(8-49)中, $\partial T/\partial S$ 总是大于零的, $\partial T/\partial x$ 表示等熵拉伸过程(即绝热可逆拉伸过程)的温度变化:

对晶态材料, $\partial S/\partial x > 0$, 故 $\partial T/\partial x < 0$, 因此绝热拉伸时温度下降;

对非晶材料, $\partial S/\partial x < 0$, 故 $\partial T/\partial x > 0$, 因此绝热拉伸时温度上升。

利米认为,金属非晶体的不可逆变形首先出现在应力集中的局部区域,由于绝热拉伸时的温度上升,使这些区域的合金软化。软化使应力集中转移到其他区域,因此出现新的软化,直至整个试棒变形结束。

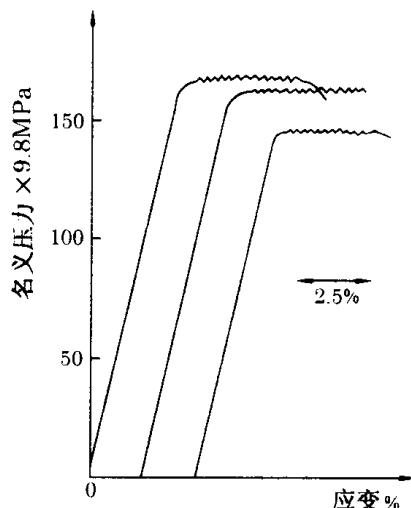


图 8-33 金属非晶体的应力-应变曲线

8.5 断裂简介

8.5.1 断裂强度

1. 理论断裂强度

理想单晶体沿某一晶面被拉断时,所需的最小正应力称为理论断裂强度。

设晶面间距为 a_0 , 两个相邻晶面在正应力 σ 的作用下会相互分离,分离过程伴随结合能的变化,故会产生抗力。假定这种抗力具有如图 8-34 所示的正弦形式,最大抗力 σ_m 就是理论断裂强度。图中的 λ 可以由结合能-晶面间距曲线求得,曲线中导数为零与导数最大两点间距的四倍就

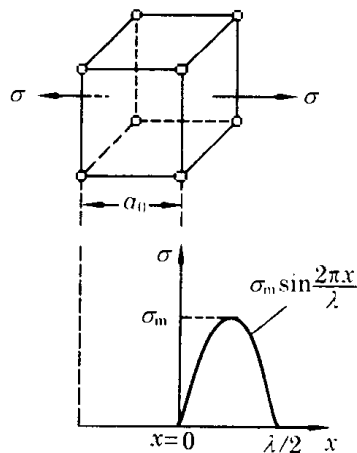


图 8-34 理论断裂强度分析

等于 λ 。显然,若结合能 - 晶面间距曲线已知,理论断裂强度 σ_m 可以立刻确定。但是,结合能 - 晶面间距曲线往往无法得到,因此需要另辟蹊径,将 σ_m 用宏观参数表示出来。

当位移 x 很小时, $\sin x \approx x$, 因此有

$$\sigma = \sigma_m \frac{2\pi x}{\lambda} \quad (8-50)$$

假定虎克定律适用这个位移过程,即 $\sigma = Ee = Ex/a_0$, 则 $\sigma_m = \lambda E/2\pi a_0$ 。

由于拉伸过程中外力所作的功等于断裂后产生表面的表面能,因此

$$\int_0^{\lambda/2} \sigma_m \sin\left(\frac{2\pi x}{\lambda}\right) dx = 2\gamma_s \quad (8-51)$$

式中 γ_s 为表面能 (J/m^2)。利用式 (8-51) 可消去微观参数 λ , 从而得到

$$\sigma_m = \left(\frac{E\gamma_s}{a_0}\right)^{1/2} \quad (8-52)$$

2. Griffith 断裂理论

实验发现,发生断裂的实际应力比理论断裂强度 σ_m 低 2~3 个数量级,其原因是材料中存在裂纹。Griffith 从能量守恒原理出发,指出弹性体裂纹失稳扩展的临界条件是:裂纹扩展时弹性存储能的减少等于裂纹表面能的增加。下面根据这一关系推导裂纹扩展条件。

设有一单位厚度的无限宽薄板,在垂直于板面(即纸面)的方向可以自由位移,故处于平面应力状态(图 8-35)。在应力作用下,单位体积材料存贮的弹性应变能为 $\sigma^2/2E$, 因为是单位厚度,故 $\sigma^2/2E$ 实际上是单位面积的弹性应变能。根据弹性力学,裂纹的形成使弹性应变能释放 U_e :

$$U_e = -\frac{\pi a^2 \sigma^2}{E} \quad (8-53)$$

因裂纹存在而具有的表面能为

$$W = 4a\gamma_s \quad (8-54)$$

由于裂纹产生造成的总能量变化为

$$W + U_e = 4a\gamma_s - \frac{\pi a^2 \sigma^2}{E} \quad (8-55)$$

式 (8-55) 如图 8-36, 能量最高处对应的临界裂纹尺寸 a_c 可通过下式求得:

$$\frac{d}{da} \left(4a\gamma_s - \frac{\pi a^2 \sigma^2}{E} \right) = 0 \quad (8-56)$$

因此裂纹扩展的临界应力为

$$\sigma_c = \left(\frac{2E\gamma_s}{\pi a_c} \right)^{1/2} \quad (8-57)$$

由于 $a_c \gg a_0$, 所以 $\sigma_c \ll \sigma_m$ 。

应该指出,式 (8-57) 仅适用于只产生虎克弹性变形的材料(如陶瓷)。若材料在断裂前经历了塑性变形(如金属),会使裂纹尖端变钝(即曲率半径增大),这一作用削弱了应力集中,使

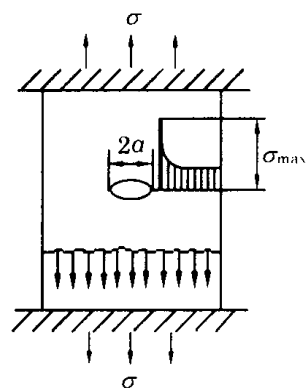


图 8-35 Griffith 断裂模型

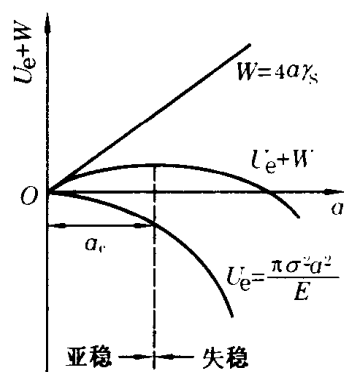


图 8-36 能量变化与断裂扩展尺寸的关系

断裂应力增加。奥罗万指出,对金属可以在式(8-57)中增加一项 γ_p , 以表示扩展裂纹壁所需的塑性功, 即

$$\sigma_I = \left[\frac{E(2\gamma_s + \gamma_p)}{\pi a_c} \right]^{1/2} \approx \left[\frac{E\gamma_p}{\pi a_c} \right]^{1/2} \quad (8-58)$$

式中, γ_p 为单位面积裂纹表面所消耗的塑性功。对金属, $\gamma_p \gg \gamma_s$ 。

8.5.2 裂纹形成机制

不同材料的裂纹形成机制不同, 下面分别讨论。

1. 陶瓷

除陶瓷单晶体外, 其他陶瓷材料在制备过程中, 不可避免地会出现大量裂纹。例如, 陶瓷多晶体从粉末烧结成块体时, 内部裂纹总是存在的; 又如, 熔融陶瓷冷却形成非晶态玻璃时, 由于热应力作用, 在玻璃内部形成裂纹。

2. 金属

金属非晶体的裂纹问题尚待研究, 所以下面只讨论金属晶体的裂纹形成机制。

1) 位错塞积理论

从前面介绍的位错塞积模型不难看出, 塞积在晶界附近的位错越多, 它们在邻近晶粒内产生的应力越大。当这种应力超过金属的理论断裂强度 σ_m 时, 晶体内出现裂纹并产生断裂。

2) 位错反应理论

柯垂耳提出了解释体心立方晶体裂纹形成的如下机制: 设有两个滑移面 $(10\bar{1})$ 、 (101) , 它们与 (001) 相交 (图 8-37), 三个面的交线为 $[010]$ 。沿 $(10\bar{1})$ 面及 (101) 面分别有一组柏氏矢量为 $a[111]/2$ 及 $a[\bar{1}\bar{1}1]/2$ 的刃位错, 两组刃位错在 $[010]$ 轴相遇并产生如下位错反应:

$$\frac{a}{2}[111] + \frac{a}{2}[\bar{1}\bar{1}1] \rightarrow a[001]$$

形成的新位错在 (001) 面上, 而该面不是体心立方晶体的滑移面, 所以 $a[001]$ 是固定位错。当上述位错反应大量进行后, 多余半原子面像楔子一样插入 (001) 面, 形成高度为 nb 的裂纹。

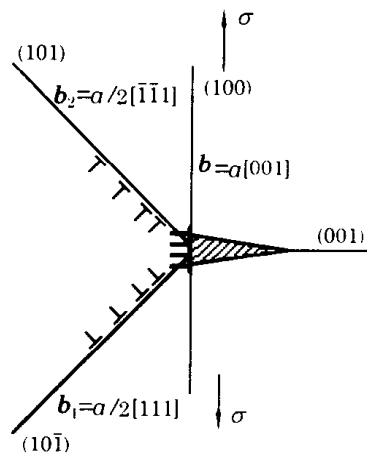


图 8-37 位错反应形成裂纹

8.5.3 高分子的断裂

高分子的断裂与陶瓷或金属明显不同, 下面作简要介绍。

高分子之所以有抵抗外力破坏的能力, 主要靠化学键、范德华力及氢键。高分子的断裂可归纳为图 8-38 所示的三种模式。

对第一种模式, 断裂意味着主链的同时破坏。通过计算化学键能可得到理想拉伸强度, 以晶态聚乙烯为例, 这个强度约为 $2 \times 10^{10} \text{ N/m}^2$ 。然而, 实际的拉伸强度只有理想值的几十分之一, 说明主链不可能同时受力。

对第二种模式, 断裂意味着主链之间的滑脱, 即连接不同主链的范德华力或氢键全部破

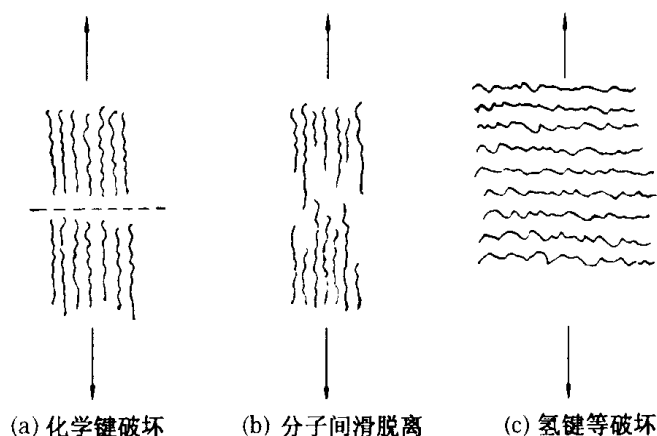


图 8-38 高分子的三种断裂模式

坏。但是,据此计算得到的拉伸强度甚至大于主链同时破坏。因此,断裂不可能完全由主链滑脱造成。

对第三种模式,断裂意味着连接部分主链的范德华力或氢键被破坏。按着这种模式计算,得到的拉伸强度与高度取向纤维的强度在同一数量级。

以上分析表明,实际高分子的取向情况很不理想。在实际过程中,断裂总是先发生在未取向部分,然后应力集中到主链上。虽然共价键的强度远大于范德华力或氢键等分子键强度,但由于直接受到外力作用的主链(共价键)很少,故它们仍会被拉断。

习 题

8.1 有一个截面积为 1mm^2 、长度为 10mm 的单晶体,受到轴向拉伸。晶体的滑移面与拉伸轴呈 45° , $b = 2 \times 10^{-10}\text{m}$ 的位错穿过滑移面从一端滑移到另一端并移出晶体。假定晶体中的位错密度为 $10^{14}/\text{m}^2$,求这些位错全部移出晶体所产生的轴向伸长和正应变。

8.2 图 8-39 给出 A、B 两根位错线的滑移面与自由表面的交线,请判断这两根位错线可能是什么类型的,这些交线中的哪一些必定会出现表面台阶。

8.3 对 NaCl 单晶体,是否存在某一个特定的方向,沿该方向拉伸(或压缩)时,不会产生滑移。

8.4 在面心立方中, $(\bar{1}11)$ 面上有一位错 $\mathbf{b} = [101]/2$,位错线方向 $\xi // [1\bar{1}2]$;在 $(1\bar{1}1)$ 面上有一位错 $\mathbf{b} = [011]/2$,位错线方向 $\xi // [110]$ 。问两个位错相割会是产生扭折还是割阶?

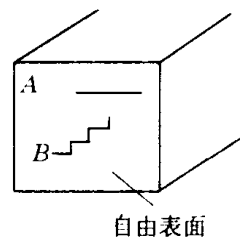


图 8-39

8.5 在某立方晶体中,ABCD 是滑移面(图 8-40),fed 是位错。(1) 欲使 de 段在滑移面上滑移而 ef 不动,需加怎样的外应力?(2) de 段运动后会这块晶体的外表面发生什么变化?

8.6 在没有热激活的帮助下,求割阶平均距离为 L 的直刃位错在滑移面上运动所需要的应力(忽略晶格阻力)。

8.7 在面心立方晶体中,某晶界两侧晶粒的某个 $\langle 111 \rangle$ 方向都垂直于该晶界,这两个晶粒的位向差是以 $\langle 111 \rangle$ 为轴相对转动 60° ,问该晶界是什么类型的?

8.8 单晶体试样表面出现几组相互交叉的滑移线,试分析其产生原因是多滑移还是交滑移?

8.9 三种材料的静拉伸曲线如图 8-41 所示,问:(1) 哪一种材料的塑性最好?(2) 哪一种材料的韧性最

好?(3) 哪一种材料的强度最高?

8.10 对于经过退火的金属多晶体,其塑性变形时的真应力 σ_T 与真应变 ϵ_T 之间的关系是 $\sigma_T = k\epsilon_T^n$,其中常数 k 、 n 分别是强度系数和应变硬化指数。若有两种金属 A、B,它们的 k 相等而 $0 < n_B < n_A < 1$,问:(1) 哪一种金属的硬化能力较高?(2) 在同样的塑性应变下,哪一种金属的位错密度高?

8.11 有外力 σ 作用在简单立方单晶体的 $\langle 111 \rangle$ 方向上,计算分解到滑移系上的实际切应力是多大?

8.12 根据弹性力学中斜面上应力公式,推导式(8-1)。

8.13 位错从单晶体的一端移到另一端(并移出晶体)所造成的晶体位移为一个 b ;而位错从一个平衡位置移动到下一个的距离也是一个 b ,这两者之间有无矛盾之处?

8.14 从几何和应力两方面分析刃位错与螺位错在运动过程中的差别

8.15 举例说明麦克斯韦蠕变方程和应力松弛方程所能应用的场合。

8.16 证明面心立方中孪晶夹角为 70.53° 。

8.17 设 Al 中的位错密度 $\rho = 10^7 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ 。(1) 求单位体积中三维位错网可能有的 F-R 源的数目;(2) 计算 Al 发生塑性变形所需的外应力。已知 $G = 2.6 \times 10^{10} \text{ Pa}$,点阵常数 $a = 0.4 \text{ nm}$ 。(提示:位错源开动时开始产生塑性变形)

8.18 为什么面心立方单晶体的 K (见式 8-8)总是大于 1?

8.19 (1) 画上下两个体心立方晶胞,在其中标出 $[\bar{1}1\bar{2}]$ 方向,画出这两个晶胞内的所有 $(\bar{1}1\bar{2})$ 面;(2) 说明 $(\bar{1}1\bar{2})$ 面的堆垛顺序是 ABCDEFABCDEF...;(3) 画出每个 $(\bar{1}1\bar{2})$ 面上的原子图像。(体心立方的孪晶面是 $(\bar{1}1\bar{2})$,孪生方向是 $[\bar{1}1\bar{2}]/6$)

8.20 扩展位错束集是不是自发过程,该过程是如何得以完成的?

8.21 对于位错运动来说,派-纳力与位错弯曲所受的力(即式 8-28)有怎样的关系?

8.22 (1) 为什么单晶体拉伸时越拉越硬?(2) 单晶体压缩时也是如此吗?请给予分析。

8.23 假定图 8-18b 中割阶 ON 的半原子面在右侧,位错 PONM 按图中所示向左运动。(1) 请分析割阶 ON 运动后留下的是自间隙原子还是空位?(2) 在高温下情况有什么变化?

8.24 为什么高温下晶界对强度的影响与低温下不一样?

8.25 冷变形中位错缠结的形成过程能量是不是下降,为什么?

8.26 解释体心立方沿 (110) 面上的 $[4\bar{1}0]$ 方向剪切模量较小,而沿 (001) 面上的 $[010]$ 方向剪切模量较大。

8.27 从霍尔-配奇关系的导出过程看,它适用于怎样的条件?

8.28 说明变形过程中形成的亚晶与层错能之间的关系。

8.29 如果要消除低碳钢的屈服现象,工艺上应该采取怎样的措施?为什么?

8.30 假定图 8-23 中纸面是 xoy 面,柏氏矢量指向 y 方向。证明在 F-R 源的开动过程中,位错线上受到的作用力总是垂直于位错线。

8.31 试比较位错塞积群产生应力与外应力的大小。

8.32 说明滑移带和吕德斯带之间的差别。

8.33 根据热力学理论,(1) 说明从图 8-22a 到图 8-22b 是自发过程;(2) 说明从图 8-22b 到图 8-22c 也是自发过程。

8.34 (1) 解释低碳钢应力-应变曲线中的下屈服点平台;(2) 超出了该平台后,应力为什么会上升?

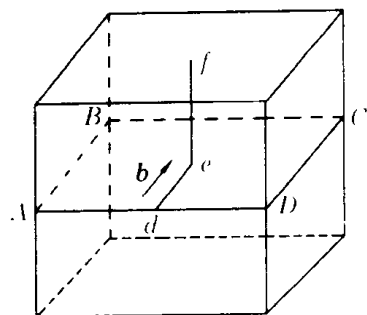


图 8-40

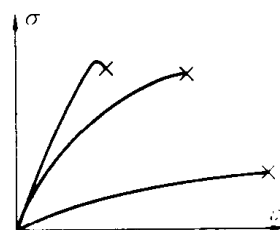


图 8-41

8.35 为什么晶态的 $\frac{\partial S}{\partial x} > 0$, 而非晶态的 $\frac{\partial S}{\partial x} < 0$? 其中 x 是拉伸试棒的伸长。

8.36 材料强度和塑性的增加对裂纹扩展有怎样的作用?

8.37 在分子可逆拉伸过程中, 证明:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_{T,V} = - \left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{L,V}$$

8.38 高温下变形是否可能产生异常长大? 为什么?

8.39 金属中裂纹扩展受哪些因素的影响?

8.40 如果要增强金属材料的蠕变性能, 可以采取哪些措施?

8.41 请说明理论切变强度 τ_m 与理论断裂强度 σ_m 之间的差别。

第9章 强化与韧化

材料研究的最终目的是为了使用。为了最大限度地发挥材料的潜力,需对材料进行各种各样的处理,其中为提高力学性能而进行的处理称为强化与韧化,统称强韧化。不同材料的强韧化方式不同,下面分别介绍。

9.1 金属的强化

狭义地讲,使材料屈服强度或最大强度提高的方法称为强化。

9.1.1 细晶强化

根据式(8-45),多晶体的屈服强度为 $\sigma_y = \sigma_0 + Kd^{-1/2}$ 。不难看出,若能细化晶粒,即降低晶粒直径 d ,屈服强度就可以提高。这种通过细化晶粒来提高强度的方法称为细晶强化。

材料的力学性能除强度外,还包括塑性,即产生塑性变形的能力。晶粒细化后,不但屈服强度得到提高,塑性也会增加。产生这种现象的原因是粗晶内的塞积位错较多,在邻近晶粒内造成很大的应力集中。若某些邻近晶粒的取向很不利于位错源开动,应力集中增加到理论断裂强度也不会被松弛,从而形成裂纹,导致断裂。

9.1.2 应变强化

应变强化也称加工强化或加工硬化。其原理是塑性变形使位错密度增加,从而导致位错进一步运动需要更大的外应力。

屈服延伸以后,试棒内的变形重新均匀,进一步变形所需增加的应力与晶粒内位错运动的难易程度有关。设位错的平均自由程为 \bar{L} ,其作用类似于F-R源中的 L ,因此 $\Delta\tau \propto Gb/\bar{L}$,而位错密度 $\rho \propto 1/\bar{L}^2$,故

$$\Delta\tau \propto Gb\sqrt{\rho}$$

$$\tau = \tau_0 + aGb\sqrt{\rho} \quad (9-1)$$

式中 a 为常数。式(9-1)称为Bailey-Hirsch公式,它表明流变应力的增加与 $\rho^{1/2}$ 成正比。流变应力指对应某一塑性变形的应力。

位错滑移的障碍,按其势垒范围的大小分为:

(1) 短程障碍 势垒范围很小,如位错交割产生割阶、位错与溶质原子交互作用等等。由于障碍尺寸很小,热激活能起显著作用。

(2) 长程障碍 势垒范围较宽,如位错间的弹性交互作用、位错胞壁(即亚晶界)应力场、滑移位错与林位错的交互作用等。林位错对滑移位错的影响如图9-1所示,直位错 b 穿越间距为 L 的林位错时,会产生割阶,从而受到阻碍。

不难看出,流变应力由两部分组成:热激活分量与非热分量。式

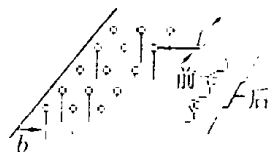


图9-1 林位错与滑移位错

(9-1) 中第一项为热激活分量,它受温度的显著影响;第二项为非热分量,它与温度无关。图 9-2 是 Fe-0.15%Ti 合金屈服、流变应力与温度的关系,其中应变 $\epsilon = 0.002$ 对应屈服应力。室温以前应力随温度增加迅速下降,然后缓慢降低。迅速下降是因为热激活的作用;而高于室温后,短程障碍不再起作用,故应力随温度变化很小。

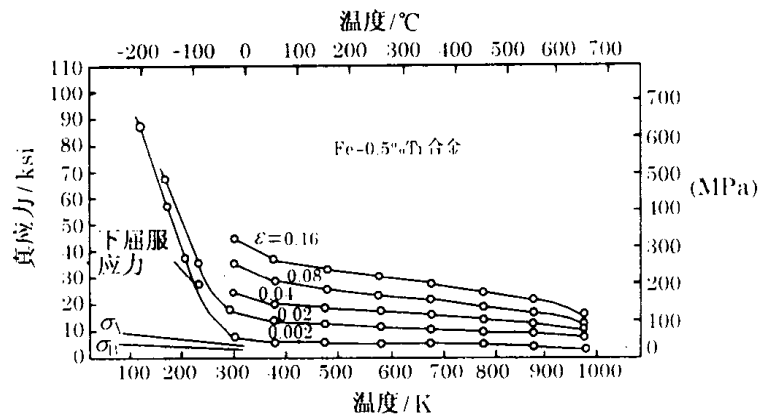


图 9-2 屈服、流变应力与温度的关系

经历了应变强化后,金属内部的位错密度增加。重新变形时,虽然强度提高,但塑性下降,这是因为位错密度越高,应力集中越严重,产生裂纹的可能性越大。

影响应变强化的主要因素有:

(1) 变形温度 一般来说,变形温度越高,屈服强度越低,硬化速率越小(硬化速率指强度随应变的变化率)。温度的具体作用还与晶体结构有关,如 fcc 晶体中温度主要影响硬化速率,对屈服强度影响不大,而 bcc 晶体中情况正好相反。

(2) 变形速率 当变形速率较高时,拉伸过程可近似看成绝热过程,此时塑性变形产生的热量来不及散出去,造成试棒局部温度升高,从而使金属软化,即拉伸曲线急剧下降。

当变形速率非常高时(如爆炸成型过程中),变形速率的作用会发生本质变化,使屈服强度大幅度增加。这种现象的原因是,变形速率增加相当于原子扩散速度减慢,即相当于降低变形温度。实验发现,爆炸成型产生大量孪晶(表明滑移受到抑制),点缺陷和位错的密度也大幅度增加。

9.1.3 固溶强化

固溶强化指溶质原子溶入所造成的屈服应力增加现象。图 9-3 是 Au-Ag 单晶体临界分切应力(使位错滑移的最小分切应力)与成分的关系,由于 Au、Ag 可无限互溶,故最大强化出现在中间成分。实验发现,固溶也会影响多晶体,如使多晶 Cu 的应力-应变曲线整体上升。

均匀固溶强化机制可用 Fleischer 模型说明。设滑移面上位错线两侧随机分布许多溶质原子(图 9-4),在没有外力时,位错线处于平衡位置。施加外力以后,位错线运动受到溶质原子阻碍而弯曲,外力增大,位错线弯曲越大,阻力越大。阻力的最大值 τ_{max} 与溶质原子的平均间距有关,间距越小

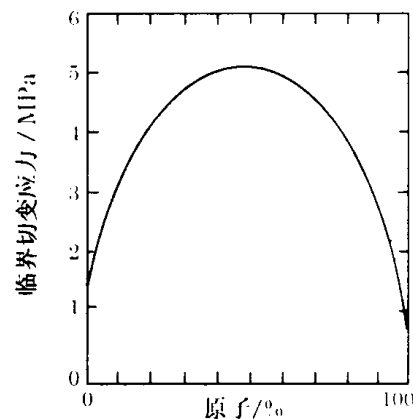


图 9-3 Au-Ag 单晶体的临界分切应力与成分的关系曲线

τ_{\max} 越大,而间距越小相当于溶质原子浓度越大。

τ_{\max} 产生的原因有两个:

(1) 原子大小:分析表明,原子错配度越大, τ_{\max} 越大。

(2) 弹性模量变化:单位浓度引起的弹性模量相对变化越大, τ_{\max} 越大。

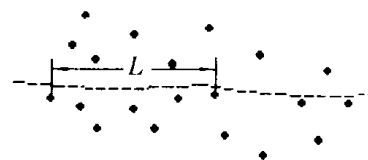


图 9-4 Fleischer 模型

9.1.4 弥散强化(沉淀强化)

大多数合金由两相或多相构成,通常是基体中含弥散的第二相粒子。这种粒子可以是有意加入的也可以是沉淀析出的。

在两相合金中,位错容易产生,因此屈服受控于位错运动的阻力,具体情况有:

(1) 当第二相粒子较强且与基体非共格时,位错线难以切过粒子。因此位错绕过粒子并留下位错环(图 9-5)。这时的屈服应力随粒子间距减小而增加。这种绕过机制又称 Orowan 机制。

(2) 当第二相粒子较弱且与基体共格时,位错线可以切过粒子,其过程如图 9-6 所示。这时的屈服应力与粒子切变所需应力相当。

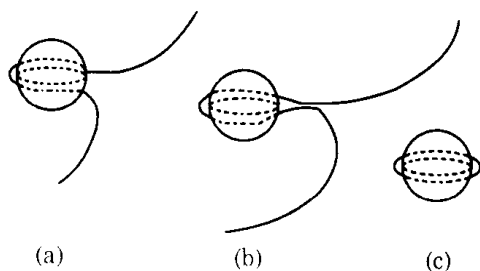


图 9-5 位错绕过粒子

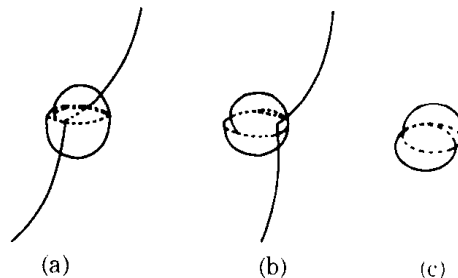


图 9-6 位错切过粒子

9.1.5 相变强化

同一种金属经不同热处理可能得到不同的相,如奥氏体缓慢冷却组织含珠光体,而快速冷却得到马氏体。相不同则力学性能必然不同,因此相变也是一种强化手段。

对马氏体,由于其内部含大量位错,且碳原子与位错交互作用强烈,所以变形阻力很大,即马氏体有很高的强度。

对有序固溶体,位错扫过有序结构会产生反相畴(一种特殊晶面)。因此与一般固溶体相比,有序固溶体的变形需要附加应力。

9.1.6 高温合金的强化

以上强化方法主要针对在低温下使用的金属。如果使用温度很高,合金强化方法有很大不同。高温合金强化的原则是:

- (1) 用高熔点金属: T_m 越高金属的自扩散速度越慢,抗蠕变能力越强;
- (2) 降低合金的层错能:层错能越低,位错越不容易产生交滑移,越难绕过障碍;
- (3) 使晶粒粗化:由图 8-30 看出,高温下晶界较弱,因此应尽可能增大晶粒尺寸;
- (4) 弥散强化:弥散、细小、热稳定的沉淀物也能提高蠕变性能。

9.2 陶瓷的韧化

除单晶体或在高温下,陶瓷一般是没有塑性变形的,即弹性变形后直接断裂,这类材料称为脆性材料。使材料获得塑性从而改变断裂方式称为韧化。近年来,人们利用相变原理使陶瓷韧化,下面以 ZrO_2 为例说明这一问题。

从相图 4-27 看出,纯 ZrO_2 在 1000°C 附近有固相转变,从高温正方 ZrO_2 变为低温单斜 ZrO_2 。该相变类似钢中的马氏体相变,会产生 3% ~ 5% 的体积膨胀,导致烧结块体开裂,所以纯 ZrO_2 不能作为结构材料。为了防止开裂,可加入 CaO 等稳定剂。根据二氧化锆-氧化钙相图,加适当的 CaO 能在高温下得到以立方 ZrO_2 为基、含少量正方 ZrO_2 弥散相的组织。将这种组织快速冷却到室温能避免相图中的共析分解,使高温组织保留到室温。由于烧结块体内含许多显微裂纹,在外应力 σ 的作用下裂纹尖端产生应力集中,使附近的正方 ZrO_2 在应

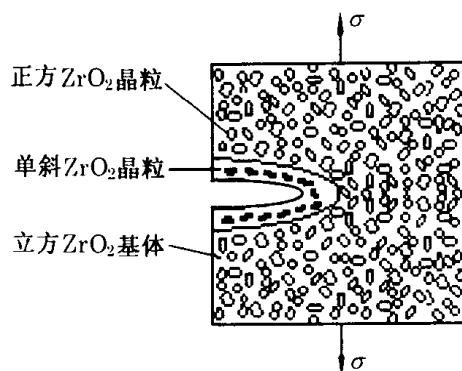


图 9-7 二氧化锆相变韧化示意图

力作用下发生本该在高温下出现的马氏体相变,称为应力诱发马氏体相变(图 9-7)。由于相变需消耗大量功,因此正方 ZrO_2 向单斜 ZrO_2 的马氏体转变使裂纹尖端应力松弛,故阻碍裂纹的进一步扩展。此外,马氏体相变的体积膨胀使周围基体受压,促使其他裂纹闭合。显然,马氏体相变的存在使裂纹扩展从纯脆性变为具有一定塑性,故材料得到韧化。

9.3 高分子的强化

影响高分子材料实际强度的因素很多,了解这些因素也就明确了高分子的强化方法。

(1) 高分子本身结构

增加高分子的极性或产生氢键可使强度提高。例如,聚氯乙烯有极性基团,故强度高于聚乙烯。如果极性基团过密或取代基团过大,拉伸强度虽然提高,但由于阻碍链段运动而使材料变脆。

主链含芳环的高分子的强度和弹性模量均高于普通主链。分子链支化使分子间距增加,分子间作用力较少,强度下降,但冲击强度增加。适度的交联能有效增加分子链之间的联系,使分子链不易相对滑动从而增加强度。分子量增加,拉伸及冲击强度一般增加。

(2) 结晶和取向

结晶度增加,拉伸强度和弹性模量均会增加。取向指高分子主链在外力作用下沿拉伸方向择优排列,故取向可使材料的强度增加几倍甚至几十倍,这是因为取向后主链同时受力的概率增大。

(3) 应力集中

应力集中存在于裂纹、空隙、缺口、银纹等处,当存在这些缺陷时,强度急剧下降。

(4) 增塑剂和填料

增塑剂的加入起稀释作用,减小主链之间的作用力,因而使强度降低。填料的影响比较复

杂,适当加入某些填料能显著提高强度,这类填料称为活性填料。

(5) 共聚和共混

两种以上结构单元组成的高分子称为共聚物。由于共聚物能综合两种以上高分子的性能,故有时起强化作用。

共混是将两种以上高分子机械混合在一起,这是一种很好的改性手段。

(6) 温度

具有高弹性的材料——橡胶非常重要。可以从两个方面扩大橡胶的使用温度范围:

① 为了扩大橡胶的高温使用温度范围,需要改善高温耐老化性能,提高耐热性。

橡胶是经过硫化的,即具有交联网络结构。除非分子链或交联链破坏,否则是不会流动的。橡胶在高温下很快破坏是由于主链中含大量双键,它们容易被臭氧破坏导致裂解,双键旁的 α 次甲基上的氢容易氧化,导致降解或交联,故天然橡胶和顺丁橡胶都容易高温老化。因此,减少双键或采用非碳主链都有很好的耐老化效果。此外,改变取代基结构或改变交联结构均能提高高分子的耐热性。

② 为了扩大橡胶的低温使用温度范围,需降低 T_g ,避免结晶,改善耐寒性。

玻璃化温度 T_g 是橡胶使用的最低温度,耐寒性差的原因是低温下发生玻璃化转变或发生结晶,从而导致橡胶变脆和丧失弹性。造成高分子玻璃化的原因是分子相互接近,使链段运动被冻结。因此,任何增加分子链活性的措施都能降低 T_g 。结晶增加分子间的相互作用力,使高分子强度或硬度增加,弹性下降。因此,任何降低结晶程度的措施均会增加弹性,提高耐寒性。

9.4 复合材料强化

在前面的介绍中,都是针对某一种材料。如果将两种材料结合在一起,使它们取长补短,则称为复合材料。例如,碳纤维的弹性模量和强度很高,而塑料的塑性和加工性较好,将两者结合起来就产生碳纤维增强复合材料。又如,陶瓷的硬度及耐磨性很好,但不容易成型,当它们用金属粘结后(通过烧结),形成硬质合金。显然,将两者材料复合在一起也能起到强化作用。

在复合材料的两种组成物中,一种称为增强物,另一种称为基体。增强物之间互不相连,而基体是连续的。根据基体材料的种类不同可分为:高分子基复合材料、金属基复合材料和陶瓷基复合材料。复合材料的密度 ρ 、导热率 k 、电导率 σ 等物理性能遵循线性叠加原理,即

$$\left. \begin{aligned} \rho_c &= f_m \rho_m + f_r \rho_r \\ k_c &= f_m k_m + f_r k_r \\ \sigma_c &= f_m \sigma_m + f_r \sigma_r \end{aligned} \right\} \quad (9-2)$$

式中下标 c、m、r 分别表示复合材料、基体、增强物; f 表示体积分数, $f_m + f_r = 1$ 。

根据增强物的几何形态,复合材料可分为颗粒复合材料、纤维复合材料和片层复合材料。纤维复合材料极为重要,纤维又分长纤维和短纤维,前者纤维之间相互平行,而后的方向可以是定向的或随机的,三种纤维状态见图 9-8。

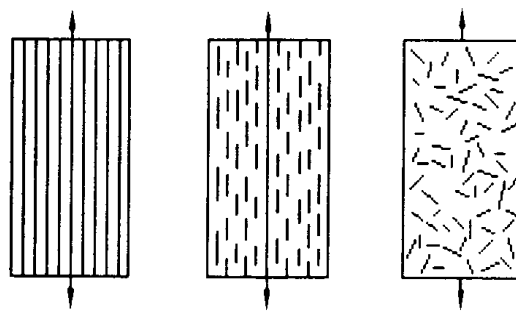


图 9-8 三种纤维状态

9.4.1 长纤维复合材料的力学行为

设纤维在基体中均匀分布且外应力平行于纤维排列方向(图9-9),如果纤维与基体之间牢固结合,它们的应变必然相等,即

$$e_c = e_f = e_m \quad (9-3)$$

纤维与基体各自受到的应力为

$$\left. \begin{aligned} \sigma_f &= E_f e_f = E_f e_c \\ \sigma_m &= E_m e_m = E_m e_c \end{aligned} \right\} \quad (9-4)$$

设纤维与基体的最大弹性变形分别为 $e_{f \max}$ 与 $e_{m \max}$, 在一般情况下 $e_{f \max} < e_{m \max}$, 因此

$$e_c \leq e_{f \max} \quad (9-5)$$

由于 $E_f \gg E_m$, 根据式(10-4), $\sigma_f \gg \sigma_m$, 即纤维承受绝大部分外力, 而基体主要是将外力传递给纤维并保证一定的塑性。设复合材料受到的总外力为 F , 则 $F = F_f + F_m$, 即

$$\sigma_c A_c = \sigma_f A_f + \sigma_m A_m \quad (9-6)$$

式中 $A_c = A_f + A_m$ 为复合材料的总截面积。由于面积比等于体积比, 故式(9-6)变为

$$\sigma_c = \sigma_f f_f + \sigma_m f_m = \sigma_f f_f + \sigma_m (1 - f_f) \quad (9-7)$$

将 $\sigma_c = E_c e_c$ 及式(9-4)代入式(9-7)可得

$$E_c e_c = E_f e_f f_f + E_m e_m f_m = E_f e_f f_f + E_m e_m (1 - f_f) \quad (9-8)$$

考虑到式(9-3), 式(9-7)变为

$$E_c = E_f f_f + E_m f_m = E_f f_f + E_m (1 - f_f) \quad (9-9)$$

式(9-7)、(9-9)说明, 长纤维复合材料的强度与弹性模量均服从线性叠加原理。

从推导过程看出, 式(9-7)要求纤维与基体均为弹性变形。对纤维复合材料, 纤维往往只有弹性变形, 一旦 $e_c > e_{f \max}$, 纤维就会断裂, 因此纤维断裂的应力为

$$\sigma_{f \text{ TS}} = E_f e_{f \max} = \text{const} \quad (9-10)$$

基体在 $e_{f \max}$ 应变下的应力为

$$\sigma'_m = E_m e_{f \max} \quad (9-11)$$

纤维断裂意味着复合材料失效, 所以使纤维断裂所需的外应力即为纤维复合材料的强度。根据式(9-7), 纤维断裂时整个复合材料受到的外应力为

$$\sigma_c = \sigma_{f \text{ TS}} f_f + \sigma'_m (1 - f_f) \quad (9-12)$$

根据上面的介绍, $e_{f \max} < e_{m \max}$, 因此纤维破坏时基体一般尚未破坏。显然, 基体的断裂强度 $e_{m \text{ TS}} > \sigma'_m$, 即式(9-12)中的 σ_c 在纤维体积分数 f_f 很小时会小于 $\sigma_{m \text{ TS}}$, 故没有增强效果。因此, 只有 f_f 超过某一临界值 $f_{f \text{ cr}}$ 时, 才能实现纤维增强:

$$f_{f \text{ cr}} = \frac{\sigma_{m \text{ TS}} - \sigma'_m}{\sigma_{f \text{ TS}} - \sigma'_m} \quad (9-13)$$

计算表明, 在环氧树脂基体中用玻璃纤维、碳纤维、硼纤维增强时, $f_{f \text{ cr}}$ 为 2% ~ 3%。

如果载荷垂直于纤维, 总应变是纤维应变与基体应变之和, 即应变满足线性叠加原理:

$$e_c = e_f f_f + e_m (1 - f_f) \quad (9-14)$$

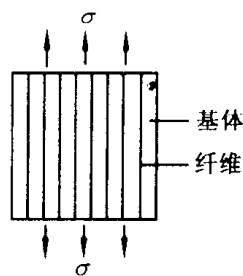


图 9-9 长纤维复合材料受力分析

若变形是弹性的,并考虑到纤维与基体的应力相等(即 $\sigma_c = \sigma_f = \sigma_m$),则由式(9-14)可得

$$E_c = \frac{E_f E_m}{f_m E_f + f_f E_m} \quad (9-15)$$

式(9-15)表明,当载荷垂直于纤维时,除非 f_f 很高,否则高弹性模量的纤维并不能有效增强。

从上面的分析看出,长纤维复合材料的力学性能与纤维的方向关系密切,即这种复合材料有明显的力学各向异性。

9.4.2 短纤维复合材料的力学行为

短纤维在复合材料中的分布如图9-10a所示,取只带一根纤维AB的区域,其受力前的状态见图9-10b。受到应力 σ 作用后,这一区域的变形如图9-10c所示,其中曲线与图9-10b的直线一一对应,下面分析这一过程。

假定基体与纤维紧密结合,即外应力可以通过基体传递到纤维上。由于纤维的弹性模量大于基体,所以在应力 σ 的作用下,纤维AB的伸长小于基体。因此在AB的侧面上,基体相对于纤维产生水平方向的位移,即产生切应力 τ , τ 在AB的两端最大,而在AB中部为零(0点处没有相对位移)。

由于 τ 的存在,纤维中会产生相应的正应力 σ_f ,根据力学平衡,可以求出 τ 与 σ_f 的关系。将坐标原点定在纤维中心,距原点 x 处有一体积单元 dx 。在 dx 的侧面存在切应力,而在 dx 的两端存在正应力,两种应力使体积单元上的合力为零。为了简化起见,假定切应力 τ 处处相等,由力学平衡可得

$$\frac{\pi}{4} D^2 (\sigma_f + d\sigma_f) - \left(\frac{\pi}{4} D^2 \right) \sigma_f + (\pi D dx) \tau = 0 \quad (9-16)$$

式中 D 为纤维直径。设纤维的总长度为 L ,在 $x = L/2$ 处, $\sigma_f = 0$,解式(9-16)并将此边界条件代入可得

$$\sigma_f = \frac{4\tau}{D} \left(\frac{L}{2} - x \right) \quad (9-17)$$

从式(9-17)看出,作用在纤维上的最大正应力与 τ 、 D 、 L 有关, τ 的最大值为基体屈服应力与界面粘结屈服应力中较小的一个(设为 τ_m)。 τ_m 和 D 一定时,纤维上的最大正应力随 L 增加而增加。当 L 增加到临界长度 L_{cr} 时, σ_f 达到纤维的断裂应力 σ_{fTS} ,显然有

$$L_{cr} = \frac{\sigma_{fTS}}{2\tau_m} D \quad (9-18)$$

当 $L > L_{cr}$ 时, σ_f 分布如图9-11所示,其最大值仍为 σ_{fTS} 。因此,整个纤维上的平均正应力为

$$\bar{\sigma}_f = \sigma_{fTS} \left(1 - \frac{L_{cr}}{2L} \right) \quad (9-19)$$

假定纤维断裂时基体(或界面)尚未开裂,且纤维达到 $\bar{\sigma}_f$ 时基体的平均正应力为 $\bar{\sigma}_m$,根据线性叠加原理,整个复合材料的断裂

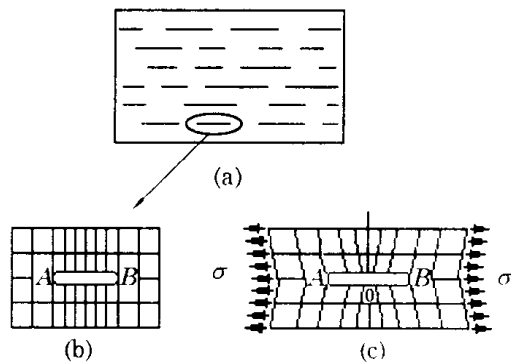


图9-10 短纤维复合材料受力分析

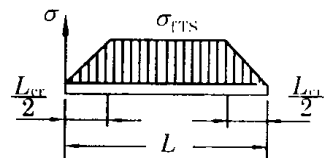


图9-11 $L > L_{cr}$ 时纤维上的正应力分布

应力为

$$\sigma_{cTS} = \bar{\sigma}_f f_f + \bar{\sigma}_m f_m = \sigma_{fTS} \left(1 - \frac{L_{cr}}{2L}\right) f_f + \bar{\sigma}_m f_m \quad (9-20)$$

从式(9-20)看出:

- (1) $L \leq L_{cr}/2$ 时,纤维不起增强作用;
- (2) L 越大,纤维增强作用越大。例如, $L = 2L_{cr}$ 时,纤维所起作用相当于长纤维的 75%;
- (3) 当 f_f 一定时, D 越小则 L 越大。所以纤维的细长比 L/D 越大,纤维增强作用越大。

9.4.3 复合材料的界面

从上面的分析看出,复合材料中增强物与基体间的界面非常重要。复合材料的界面指增强物与基体间成分及结构显著变化、彼此结合从而能传递载荷的微小区域,厚度通常从几个纳米到几个微米。复合材料的界面中有时含:(1)两种材料的反应产物以及由此产生的界面;(2)增强物与基体的互扩散层;(3)增强物的表面涂层;(4)增强物与基体上的氧化物。

复合材料的界面分为以下三类:

I 类界面比较平整,只有分子层厚度。除了原组成物质外,基本不含其他物质。

II 类界面为原组成物质构成的犬牙交错的溶解扩散界面,基体元素和杂质有可能在界面上富集或贫化。

III 类界面为亚微米厚度的反应产物层。

1. 润湿性

复合材料的制备往往是液态基体与固态纤维的复合,因此润湿性就显得非常重要,它对界面状态有直接的影响。根据界面热力学关系,润湿角 θ 满足:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_f - \sigma_{mf}}{\sigma_m} \quad (9-21)$$

式中, σ_f 是固态纤维的表面能; σ_m 是液体基体的表面能; σ_{mf} 是固态纤维与液体基体的界面能。润湿角 θ 越小,润湿性越好,纤维与基体越容易复合在一起。

改善润湿性的常用方法有:

(1) 改变增强物的表面状态以增加 σ_f ,即对增强物进行表面处理,其中以表面涂覆最为有效。

(2) 改变基体化学成分以降低 σ_{mf} 。

(3) 增加温度通常能使润湿角减小,但温度不能过高。

(4) 增加液相压力。

2. 化学相容性

化学相容与否指增强物与基体之间有无化学反应及反应速度的快慢。存在化学反应意味着增强物与基体不相容,而增强物与基体之间能处于热力学平衡状态表示它们相容。事实上,理想的相容状态很少出现,且相容程度也会随温度等外界因素而变化。

复合材料中增强物与基体的相互作用分为:

(1) 只生成固溶体 此时的主要问题是增强物的溶解,支配这一过程的是扩散定律。

(2) 生成化合物 根据定义,生成化合物时具有 III 类界面。为了有效传递载荷,要求整个界面连续、牢固;为了有效阻断裂纹,又要求界面不连续、结合适度。研究表明,化合物层过

薄或过厚都不能得到性能良好的复合材料。为了控制化合物层厚度,可改变反应动力学条件,如提高反应激活能或降低扩散系数。

3. 界面结合力

界面结合力有:机械结合力、物理结合力及化学结合力。

机械结合力就是摩擦力,它取决于增强物的比表面、表面粗糙度和基体的收缩,任何复合材料中均存在机械结合力。物理结合力包括范德华力和氢键,它存在于所有复合材料中,在分子基复合材料中非常重要。化学结合力就是化学键,它在金属基复合材料中有重要作用。

习 题

9.1 逐个分析细晶强化、应变强化及固溶强化这些手段,看看它们能否用来强化高温合金。

9.2 细晶强化的条件是什么?

9.3 固溶强化与沉淀强化的主要差别是什么?

9.4 陶瓷韧化时(ZrO_2),施加压应力与拉应力有什么差别?

9.5 根据缺陷相互作用原理解释固溶强化。

9.6 如何理解流变应力的热激活部分?

9.7 提高珠光体强度的措施是什么?

9.8 沉淀强化中,沉淀相应该具有怎样的性质、形态、分布和界面?

9.9 韧化 ZrO_2 时,材料制备过程需要注意哪些因素,为什么?

9.10 在复合材料中,如果界面结合力很小,对材料性能有什么影响?

参 考 文 献

- 1 刘国勋,余永宁. 金属学原理. 北京:冶金工业出版社,1980
- 2 胡庚祥,钱苗根. 金属学. 上海:上海科学技术出版社,1980
- 3 卢光熙,侯增寿. 金属学教程. 上海:上海科学技术出版社,1985
- 4 徐祖耀,李鹏兴. 材料科学导论. 上海:上海科学技术出版社,1986
- 5 石德珂. 材料科学基础. 北京:机械工业出版社,1999
- 6 潘金生,仝健民,田民波. 材料科学基础. 北京:清华大学出版社,1998
- 7 何曼君,陈维孝,董西侠. 高分子物理. 上海:复旦大学出版社,1990
- 8 徐婉棠,吴芙凯. 固体物理学. 北京:北京师范大学出版社,1991
- 9 徐祖耀. 金属材料热力学. 北京:科学出版社,1981
- 10 石霖. 合金热力学. 北京:机械工业出版社,1992
- 11 肖纪美. 合金能量学. 上海:上海科学技术出版社,1985
- 12 罗尔斯 K M,考特尼 T H,伍尔夫 J;范玉殿,夏宗宁,王英华译. 材料科学与材料工程导论. 北京:科学出版社,1982
- 13 肖纪美. 合金相与相变. 北京:冶金工业出版社,1987
- 14 莫尔 W J 著,江逢霖译. 基础物理化学. 上海:复旦大学出版社,1992
- 15 束德林. 金属力学性能. 北京:机械工业出版社,1997
- 16 张留成. 高分子材料导论. 北京:化学工业出版社,1993
- 17 马德柱. 高聚合物的结构与性能. 第2版. 北京:科学出版社,1995
- 18 王一禾,杨膺善. 非晶态合金. 北京:冶金工业出版社,1989
- 19 张国定,赵昌正. 金属基复合材料. 上海:上海交通大学出版社,1996
- 20 徐光宪,王祥云. 物质结构. 第2版. 北京:科学出版社,1987
- 21 冯端. 金属物理学 第二卷相变. 北京:科学出版社,1990
- 22 方俊鑫,陆栋. 固体物理学(上册). 上海:上海科学技术出版社,1980
- 23 波特 D A 著;李长海译. 合金和合金中的相变. 北京:冶金工业出版社,1988
- 24 冯端. 金属物理学 第一卷结构与缺陷. 北京:科学出版社,1987
- 25 闵乃本. 晶体生长的物理基础. 上海:上海科学技术出版社,1982
- 26 胡汉起. 金属凝固原理. 北京:机械工业出版社,1991
- 27 李恒德,肖纪美. 材料表面与界面. 北京:清华大学出版社,1990

