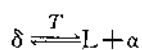


变：共晶转变与包晶转变。

从相律可知，在恒压下，对于二元系而言，最多只能三相平衡共存，其恒温转变显然也只可能有两种类型：分解型 ($Q \rightleftharpoons U+V$) 及合成型 ($U+Q \rightleftharpoons V$)。共晶转变与包晶转变分属于这两种类型。

除了共晶转变与包晶转变外，属于这两种恒温转变类型的还有如下几种：

1) 熔晶反应 (图 5-39a)。一个固相在某一恒温下分解成一个固相与一个液相的反应，称为熔晶反应。



2) 合晶反应 (图 5-39b)。由两个不同成分的液相 L_1 、 L_2 在某一恒温下相互作用，生成一个一定成分的固相的反应，称为合晶反应。

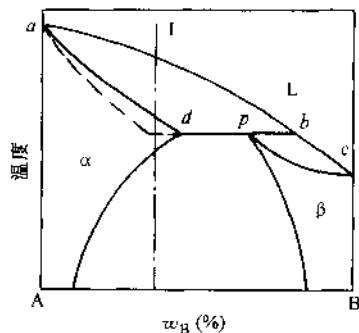


图 5-38 快冷而可能发生的包晶反应示意图

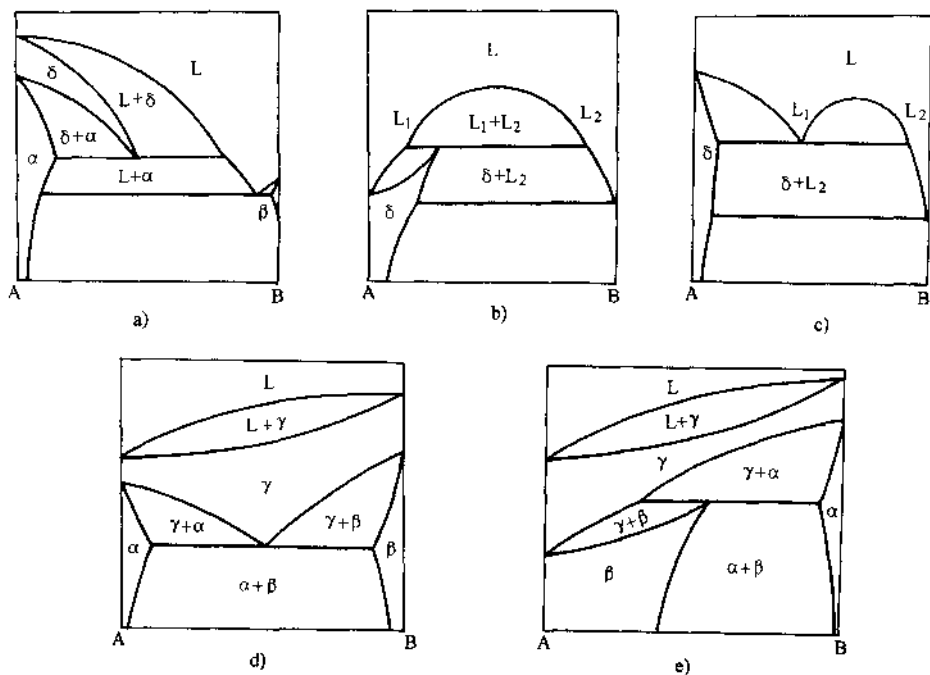
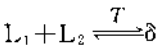


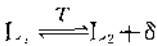
图 5-39 具有偏晶、熔晶、合晶、共析、包析反应相图

a) 具有熔晶反应的相图 b) 具有合晶反应的相图 c) 具有偏晶反应的相图

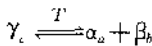
d) 具有共析反应的相图 e) 具有包析反应的相图



3) 偏晶反应 (图 5-39c)。在某一恒温下, 由一定成分的液相 L_1 分解出另一成分的液相 L_2 , 并同时结晶出一定成分的固相的反应。



4) 共析反应 (图 5-39d)。一定成分的固相, 在某一恒温下同时分解成两个成分与结构均不相同的固相的反应。



5) 包析反应 (图 5-39e)。两个不同成分的固相, 在某一恒温下相互作用生成另一固相的反应。

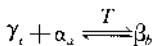


表 5-6 是对以上各种反应类型的总结

(2) 两组元形成中间相的相图

1) 形成稳定中间相的相图 (一致熔融)。所谓稳定中间相是指在熔点以下不发生分解的中间相。此类中间相有化合物, 也有以化合物为基的固溶体。

具有稳定化合物的相图很多, 尤其是在陶瓷系相图中更为常见, 如图 5-40 所示。

表 5-6 二元系各类恒温转变、
反应类型和相图特征

| 恒温转变类型 | | 反应式 | 相图特征 |
|--------|------|--|------|
| 分解型 | 共晶转变 | $L \rightleftharpoons \alpha + \beta$ | |
| | 共析转变 | $\gamma \rightleftharpoons \alpha + \beta$ | |
| | 偏晶转变 | $L_1 \rightleftharpoons L_2 + \delta$ | |
| | 熔晶转变 | $\delta \rightleftharpoons L + \gamma$ | |
| 合成型 | 包晶转变 | $L + \alpha \rightleftharpoons \beta$ | |
| | 包析转变 | $\gamma + \alpha \rightleftharpoons \beta$ | |
| | 合晶转变 | $L_1 + L_2 \rightleftharpoons \delta$ | |

在 $MgO-SiO_2$ 相图中, Mg_2SiO_4 (镁橄榄石) 为稳定化合物, 此化合物熔点很高, 而且熔化前不发生分解, 故常用来作为耐火材料。Mg-Si 相图中 (图 5-41) Mg_2Si 也是稳定化合物, 是镁合金中的主要强化相。

形成稳定中间相的相图中，常把稳定中间相作为一个组元将相图分成几个部分。

2) 形成不稳定中间相的相图(分解熔融)。所谓不稳定中间相，是指加热至一定温度即发生分解的中间相。不稳定中间相可以是化合物，也可以是以化合物为基的固溶体。

图 5-40 中 MgSiO_3 (偏硅酸镁) 为不稳定化合物，是滑石陶瓷的主要组成部分。

四、相图与性能的关系

前面内容已经述及，在常压下相图是材料状态与成分、温度之间关系的图解，所以相图反映了

了不同成分材料的结晶特点；另外，由相图还可以看出一定温度下材料的成分与其组成相之间的关系，而组成相的本质及其相对含量又与材料的性能密切相关。因此，相图与材料成分、材料性能之间存在着一定的联系。对于金属材料，相图与合金的工艺性能，如合金的铸造性能、压力加工性能、热处理特点、焊接性能以及切削加工性能均有一定联系和规律。了解这些规律后，便可以利用相图对材料的性能作出大致判断，为材料的选用及工艺制定提供参考。

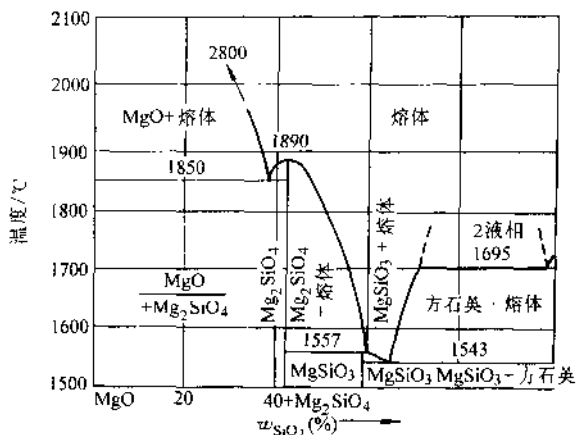


图 5-40 MgO-SiO_2 相图

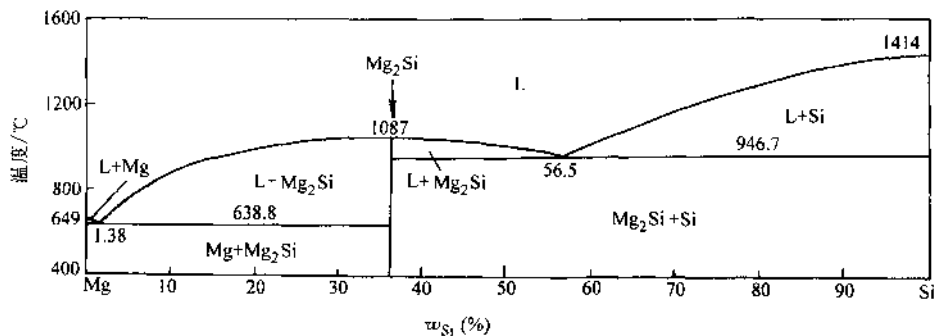


图 5-41 Mg-Si 相图

1. 根据相图判断材料的力学性能和物理性能

图 5-42 示意地表示了不同类型相图中合金成分与材料力学性能和物理性能的关系。

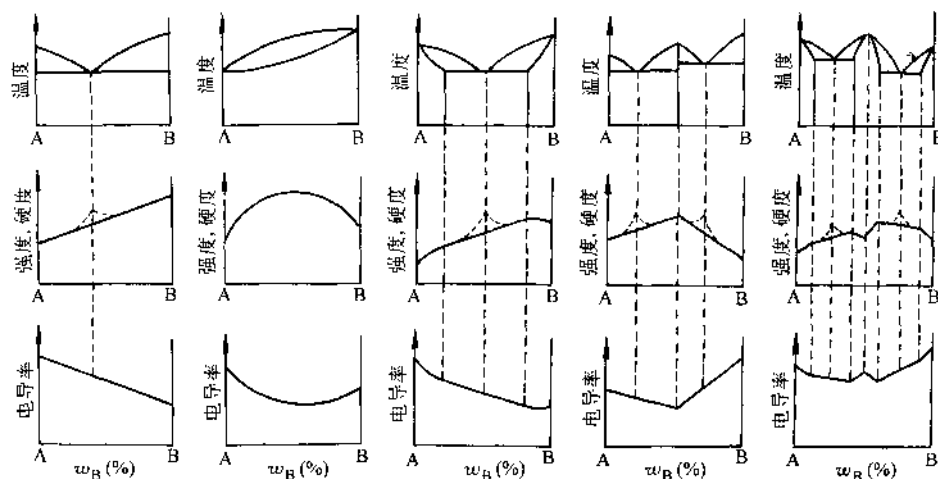


图 5-42 不同类型相图中合金成分与性能的关系

对于匀晶系，固溶体的强度和硬度均随溶质组元含量的增加而提高，若 A、B 组元的强度大致相同，则固溶体强度最高处应在溶质含量 w_B 等于 50% 附近；如若某一组元的强度明显高于另一组元，其强度的最大值稍偏向高强度组元一侧。固溶体塑性的变化规律与强度相反，随溶质含量的增加而降低。固溶体的导电率随溶质组元量的增加而下降；而电阻随溶质量的增加而增加，其规律如图 5-42 所示。因此工业上常采用 w_{Ni} 为 50% 的 Cu-Ni 合金制造加热元件及可变电阻器的材料。

对于共晶系和包晶系，若形成两相混合物，且混合物中两相的大小及分布都比较均匀时，材料的性能是两组成相的平均值，即性能与成分呈直线关系。当共晶组织十分细密，且在不平衡结晶出现伪共晶时，其强度和硬度在共晶成分附近偏离直线关系而出现峰值，如图 5-42 中虚线所示。

2. 根据相图判断合金的工艺性能

合金的铸造性能主要表现为合金液体的流动性、缩孔、热裂倾向及成分偏析等。这些性能主要取决于相图上液相线与固相线之间的水平距离及垂直距离，即结晶的温度间隔与液、固相间的成分间隔。

温度间隔与成分间隔越大的合金其流动性越差，分散缩孔也越多，凝固后的

枝晶偏析也越严重。另外,当结晶间隔很大时,将使合金在较长时间内处于半固、半液状态,在已结晶的固相不均匀收缩应力作用下,有可能引起铸件出现内部裂纹发生热裂现象。

对于共晶系来说,共晶成分合金的熔点低,且凝固在恒温下进行,故流动性最好,分散缩孔少,热裂倾向也小。所以,铸造合金一般选用接近共晶成分的合金,如图 5-43 所示。

合金的压力加工性能与其塑性有关,因为单相固溶体塑性好,变形均匀,因此压力加工合金通常是相图上单相固溶体成分范围内的单相合金或含有少量第二相的合金。单相固溶体的硬度一般较低,故不利于切削加工。

另外,在相图上无固态相变或固溶度变化的合金不能进行热处理。

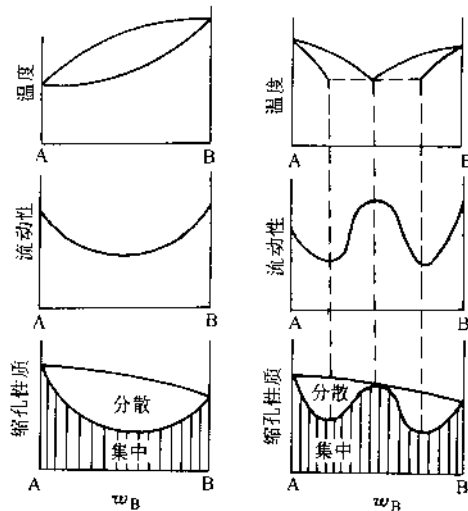


图 5-43 相图与合金铸造性能之间的关系

第三节 复杂相图分析

一、分析方法

许多复杂相图往往包含有较多的基本反应,看起来显得较为复杂。分析这些相图时,常采用如下方法:

1) 相图中若有稳定中间相,可依此把相图分为几个部分,根据需要选取某一部分进行分析。

2) 许多相图往往只标注单相区,为了便于分析相图,应根据“相区接触法则”填写各空白相区,也可用组织组成物填写相图。所谓相区接触法则,是指相图中相邻相区的相数目差值与接触几何特征间的关系,有如下规律(常压下):

$$n = C - \Delta P \quad (5-8)$$

式中, C 为组元数; ΔP 为相邻相区的相数目的差值; n 为相邻相区接触的维数。如 $n=0$ 时为零维接触(点接触); $n=1$ 时为一维接触(线接触); $n=2$ 时为二维接触(面接触)。

例如,二元系($C=2$):相邻相区相数差 1 ($\Delta P=1$) 时,为线接触($n=1$),如单相区与两相区,两相区与三相平衡区;相邻相区相数差 2 ($\Delta P=2$) 时,为点接触($n=0$),如共晶点、包晶点等。

包晶反应 $L + \text{Mg}_2\text{SiO}_4 \rightleftharpoons \text{MgSiO}_3$

共晶反应 $L \rightleftharpoons \text{MgSiO}_3 + \text{SiO}_2$

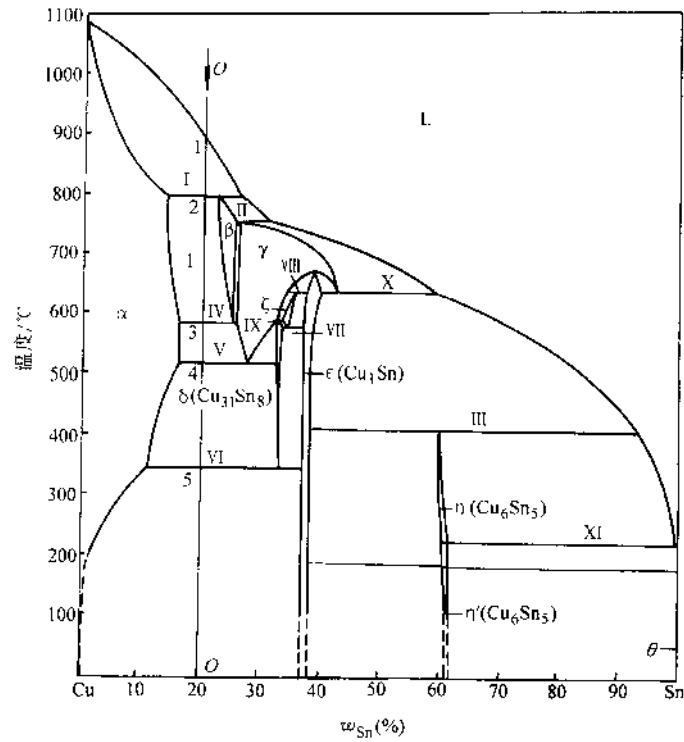


图 5-44 Cu-Sn 相图

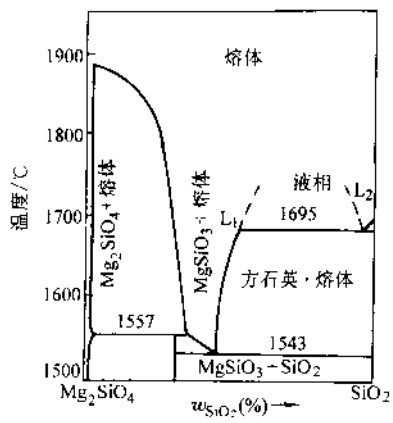


图 5-45 Mg_2SiO_4 - SiO_2 系相图

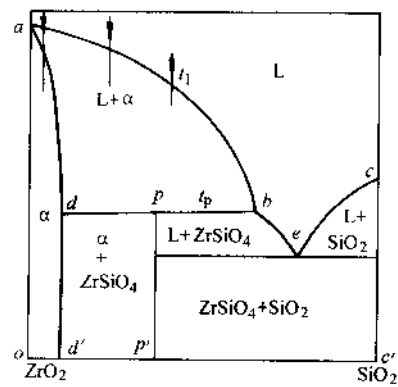


图 5-46 ZrO_2 - SiO_2 系相图

3. $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 系相图

如图 5-46, 图中有四个单相: L 、 α 、 ZrSiO_4 、 SiO_2 , 其中 α 相为以 ZrO_2 为基的固溶体, 由 Si^{4+} 与 Zr^{4+} 等价置换而形成; ZrSiO_4 (锆莫石) 是不稳定化合物。此系统有两个恒温反应:

包晶反应: $L + \alpha \rightleftharpoons \text{ZrSiO}_4$

共晶反应: $L_e \rightleftharpoons \text{ZrSiO}_4 + \text{SiO}_2$

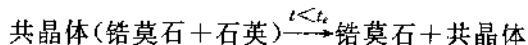
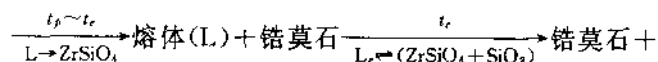
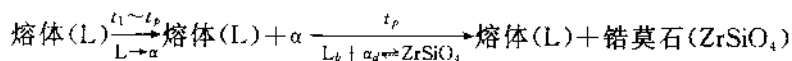
从图 5-46 中可以看出:

(1) 成分在 $o \sim d'$ 范围内 只发生匀晶反应 ($L \rightarrow \alpha$), Si^{4+} 等价置换 Zr^{4+} , 形成以 ZrO_2 为基的固溶体。

(2) 成分在 $d \sim p$ 范围内 高温从熔体中析出 α , 冷至 t_p 温度时为 $L_p + \alpha_d$ 。在温度 t_p 发生包晶反应 $L_b + \alpha_d \rightleftharpoons \text{ZrSiO}_4$, 反应完成后有剩余 α 相, t_p 温度以下的组成为 $\alpha + \text{ZrSiO}_4$ 。

(3) 成分在 $p \sim b$ 范围内 高温从熔体中析出 α , 在 t_p 发生包晶反应 $L_b + \alpha_d \rightleftharpoons \text{ZrSiO}_4$, 包晶反应完成后有残余熔体剩余, 此时组织为 $(L + \text{ZrSiO}_4)$ 。在 $t_p \sim t_e$ 温度范围内, 熔体中不断析出 ZrSiO_4 (锆莫石)。至 t_e 温度时, 熔体成分达 e 点, 发生共晶反应 $L_e \rightleftharpoons (\text{ZrSiO}_4 + \text{SiO}_2)$, 共晶反应完成后组织为: 锆莫石 (ZrSiO_4) + 共晶体 (锆莫石 + 石英)。

其过程如下:



若取成分为 x ($p < x < b$), 则在 $t < t_e$ 时的组织组成物相对量:

$$w_{\text{共晶}} = \frac{x - p'}{e - p'} \times 100\%; w_{\text{ZrSiO}_4} = \frac{e - x}{e - p'} \times 100\%$$

相的相对量:

$$w_{\text{SiO}_2} = \frac{x - p'}{e' - p'} \times 100\%; w_{\text{ZrSiO}_4} = \frac{e' - x}{e' - p'} \times 100\%$$

三、铁-碳合金相图

钢铁材料是目前乃至今后很长一段时间内, 人类社会中最重要金属材料。工业上把铁-碳二元系中碳的质量分数小于 2.11% 的合金称为钢; 而把大于 2.11% 的铁-碳合金称为铸铁。工业用钢和铸铁中除铁、碳元素外还含有其他组元。为了研究上的方便, 可以有条件地把它们看成二元合金, 在此基础上再考虑所含其他元素的影响。

铁-碳合金相图是研究铁-碳合金的重要工具,从第一张铁-碳平衡相图发表距今已有百余年,在此期间,世界各国的金属学工作者采用各种方法对这一相图进行越来越精确的测定和校核,以致在不同的书刊中,由于出版或引用年代的不同而使这一相图中的某些参数会互有差异。

铁-碳合金中的碳有两种存在形式:在通常情况下是形成化合物 Fe_3C ,但在特殊情况下也可形成石墨相。当碳以 Fe_3C 的形式存在时,可以把 Fe_3C 看作一个组元,此时的铁-碳相图称为 $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$ 系相图;当碳以石墨形式存在时,铁-碳相图称为铁-石墨相图。由于石墨相的吉布斯自由能较 Fe_3C 相低,所以前者称为介稳定系相图;后者为稳定系相图。

铁-碳系的介稳系与稳定系相图往往被叠绘在同一坐标中,图 5-47 就是将两个相图叠在一起的所谓铁-碳“双重”相图。图中实线表示按介稳态转变的 $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$ 相图;虚线表示按稳态转变的稳定系铁-石墨相图。这里只讨论 $\text{Fe}-\text{Fe}_3\text{C}$ 相图。

1. 铁-碳合金的组元与基本相

(1) 纯铁 铁属过渡族元素。在 101.325kPa 下于 1538°C 熔化,2740°C 气化。

固态铁,在不同温度范围具有不同的晶体结构(多型性):1394~1538°C 为体心立方结构,称为 $\delta\text{-Fe}$; 912~1394°C 为面心立方结构,称为 $\gamma\text{-Fe}$; 912°C 以下为体心立方结构,称为 $\alpha\text{-Fe}$,它是铁磁性的。

铁是组成各种各样钢铁材料的基本元素,所以有时把所有钢铁材料称为铁基合金。

一般所谓的纯铁,多少总含有微量的碳和其他杂质元素。纯铁的力学性能因其纯度及晶粒大小的不同而差别很大,其大致范围如下

屈服强度 ($\sigma_{0.2}$): 100~170MPa

抗拉强度 (σ_b): 180~270MPa

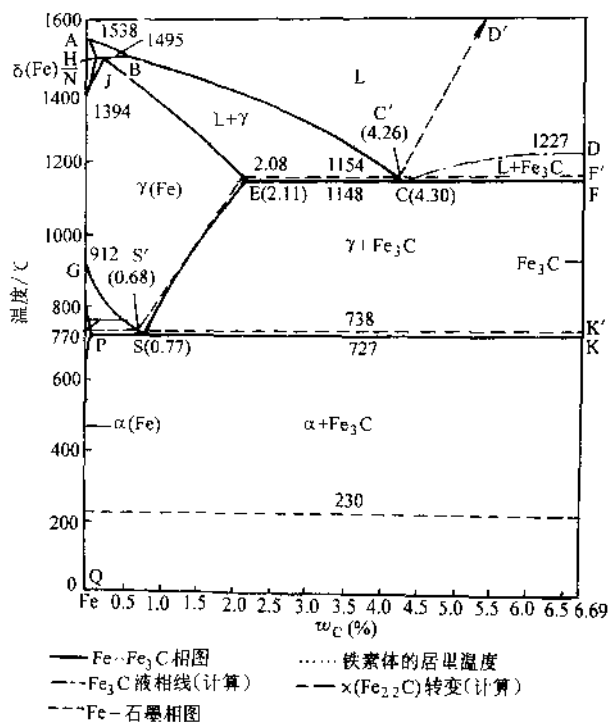


图 5-47 铁-碳相图

伸长率 (δ): 30%~50%

断面收缩率 (ψ): 70%~80%

冲击韧度 (a_K): 160~200J/cm²

硬度 HBS: 50~80

纯铁的塑性韧性好, 但强度硬度低, 很少用作结构材料。由于纯铁具有高的磁导率, 故可用于要求软磁性的场合。

(2) Fe_3C Fe_3C 称为渗碳体, 是铁与碳形成的间隙化合物, 其 w_c 为 6.69%, 是 Fe- Fe_3C 系中的组元, 又是铁碳合金中的重要基本相。

渗碳体属正交晶系, 晶体结构十分复杂 (图 5-48a)。渗碳体的硬度很高 (约 800HBW), 可以刻划玻璃, 但塑性很差 ($\delta \approx 0, \psi \approx 0, a_K \approx 0$)。但它被塑性良好的基体所包围时, 在三向压缩应力下, 仍可表现出一定的塑性。渗碳体在低温时略有铁磁性, 此铁磁性在 230°C 以上消失。根据理论计算结果, 渗碳体的熔点为 1227°C。

由于渗碳体是介稳定化合物, 当条件适当时, 它将按下式分解: $\text{Fe}_3\text{C} \rightarrow 3\text{Fe} + \text{C}$ 这样分解出来的单质状态的碳称为石墨碳。石墨的晶体结构如图 5-48b 所示。

(3) 铁碳合金相 铁与碳组成的重要合金相有铁素体、奥氏体、渗碳体及石墨相。碳溶于 $\alpha\text{-Fe}$ 和 $\delta\text{-Fe}$ 中而形成的间隙固溶体称为铁素体, 具有体心立方结构, 分别用 α (或 F) 及 δ 表示; 碳溶于 $\gamma\text{-Fe}$ 中而形成的间隙固溶体称为奥氏体, 具有面心立方结构, 以 γ (或 A) 表示。

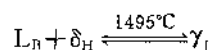
2. Fe- Fe_3C 相图介绍

图 5-47 为 Fe- Fe_3C 相图, 相图中各特性点的温

度、成分及意义示于表 5-7 中。各特性点的符号是国际通用的, 不能随意更换。

图中 ABCD 为液相线, AHJECF 为固相线。整个相图中有三个恒温转变。

(1) 包晶转变 在 HJB 水平线 (1495°C) 发生包晶反应:



即在 1495°C 的恒温下 w_c 为 0.53% 的液相与 w_c 为 0.09% 的 δ 铁素体发生反应, 生成 w_c 为 0.17% 的奥氏体。完全包晶反应时, 由杠杆定律可算得:

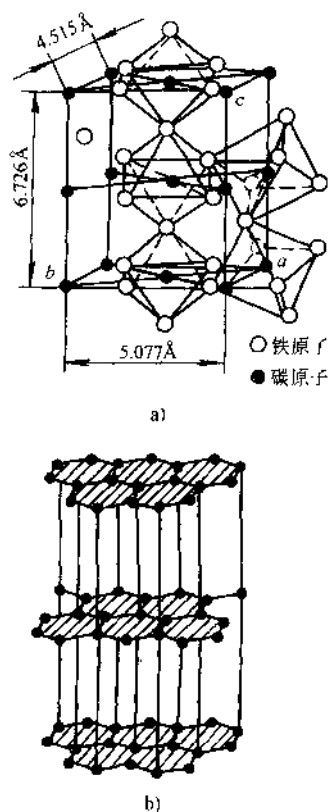


图 5-48 Fe_3C 及石墨的结构

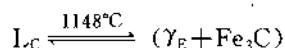
a) Fe_3C 的结构 b) 石墨的结构

表 5-7 Fe-Fe₃C 相图中各主要点的温度, 含碳量及意义

| 点的符号 | 温度 °C | 含碳量 w_c | 说 明 |
|------|----------|-----------|---|
| A | 1538 | 0 | 纯铁熔点 |
| B | 1495 | 0.53% | 包晶反应时液态合金的浓度 |
| C | 1148 | 4.30% | 共晶点, $L_c \rightleftharpoons \gamma_F + Fe_3C$ |
| D | 1227 | 6.69% | 渗碳体熔点(计算值) |
| E | 1148 | 2.11% | 碳在 γ -Fe 中的最大溶解度 |
| F | 1148 | 6.69% | 渗碳体 |
| G | 912 | 0 | α -Fe \rightleftharpoons γ -Fe 同素异构转变点(A_1) |
| H | 1495 | 0.09% | 碳在 δ -Fe 中的最大溶解度 |
| J | 1495 | 0.17% | 包晶点, $L_B + \delta_H \rightleftharpoons \gamma_J$ |
| K | 727 | 6.69% | 渗碳体 |
| N | 1394 | 0 | γ -Fe \rightleftharpoons δ -Fe 同素异构转变点(A_3) |
| P | 727 | 0.0218% | 碳在 α -Fe 中的最大溶解度 |
| S | 727 | 0.77% | 共析点, $\gamma_S \rightleftharpoons \alpha_P + Fe_3C$ |
| Q | 室温 | 0.0008% | 碳在 α -Fe 中的溶解度 |

$$\frac{w_{L_B}}{w_{\delta_H}} = \frac{0.17 - 0.09}{0.53 - 0.17} \times 100\%$$

(2) 共晶反应 ECF 线(1148°C)是共晶反应线。含碳量在 E~F(w_c 为 2.11%~6.69%) 之间的铁碳合金均要发生共晶转变:

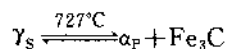


转变产物是奥氏体和渗碳体的机械混合物, 称为莱氏体, 用 Ld 表示。Ld 中奥氏体及渗碳体的相对量比值为

$$\frac{w_{\gamma_E}}{w_{Fe_3C}} = \frac{6.69 - 4.3}{4.3 - 2.11} \times 100\%$$

莱氏体中的渗碳体称为共晶渗碳体。

(3) 共析反应 在 PSK (727°C) 发生共析转变:



共析转变产物称为珠光体, 用符号 P 表示。PSK 线称为共析反应线, 常用符号 A_1 表示。从图中可以看出, 凡是 w_c 大于 0.0218% 的铁-碳合金都将发生共析转变。

经共析转变形成的珠光体是片层状的, 组织中的渗碳体称为共析渗碳体。渗碳体与铁素体含量的比值:

$$\frac{w_{Fe_3C}}{w_\alpha} = \frac{0.77 - 0.0218}{6.69 - 0.77} \times 10\% \approx \frac{1}{8}$$

此外, Fe-Fe₃C 相图上还有几条重要的固态转变线

(4) GS 线 GS 线又称 A₃ 线, 它是在冷却过程中, 由奥氏体析出铁素体的开始线, 或加热时铁素体全部溶入奥氏体的终了线。

(5) ES 线 ES 线是碳在奥氏体中的固溶度曲线。此温度线常称 A_{cm} 线。当温度低于此线时, 奥氏体中将析出 Fe₃C, 称为二次渗碳体 Fe₃C_{II}, 以区别从液相中经 CD 线析出的一次渗碳体 Fe₃C_I。

(6) PQ 线 PQ 线是碳在铁素体中的固溶度曲线。碳在铁素体中的最大固溶度, 在 727°C 时 w_c 为 0.0218%, 600°C 时降为 0.008%, 300°C 时约为 0.001%, 因此铁素体从 727°C 冷却下来时, 也将析出渗碳体, 称为三次渗碳体 Fe₃C_{III}。

图中 MO 线 (770°C) 表示铁素体的磁性转变温度, 230°C 水平线表示渗碳体的磁性转变温度。

3. 铁-碳合金的平衡结晶过程及组织

为了讨论方便, 先将铁-碳合金进行分类。通常按有无共晶反应将其分为碳钢和铸铁两大类, 即 w_c 大于 2.11% 为铸铁; w_c 小于 2.11% 的为碳钢 (w_c 小于 0.0218% 的为工业纯铁)。按 Fe-Fe₃C 系结晶的铸铁, 因其断口呈白亮色, 称为白口铸铁。

在工程上, 按组织特征又将其细分为七种类型, 所划分出的各类铁-碳合金的名称、含碳量范围以及室温平衡组织见表 5-8。

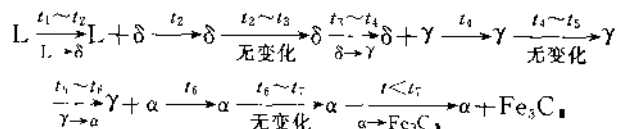
现从每一类中选择一个合金来分析其平衡转变过程和室温组织。

表 5-8 铁-碳合金的分类

| 总 类 | 分类名称 | w_c (%) | 室 温 平 衡 组 织 |
|-----|-------------------|--------------------|------------------|
| 铁 | 工业纯铁 ^① | <0.0218 | 铁素体; 或者铁素体+三次渗碳体 |
| 钢 | 亚共析钢 | $0.0218 \sim 0.77$ | 先共析铁素体+珠光体 |
| | 共析钢 | 0.77 | 珠光体 |
| | 过共析钢 | $0.77 \sim 2.11$ | 先共析二次渗碳体+珠光体 |
| 铸铁 | 亚共晶白口铸铁 | $2.11 \sim 4.30$ | 珠光体+二次渗碳体+莱氏体 |
| | 共晶白口铸铁 | 4.30 | 莱氏体 |
| | 过共晶白口铸铁 | $4.30 \sim 6.69$ | 一次渗碳体+莱氏体 |

① 有时把工业纯铁也归于钢类。

(1) 含碳 $w_c=0.01\%$ 的合金 (工业纯铁) 此成分的合金在相图上的位置示于图 5-49 中①。结晶过程如下:



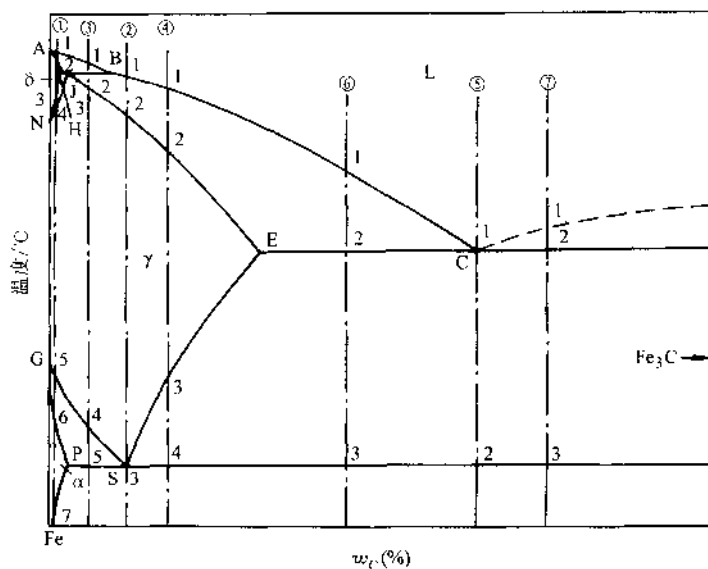
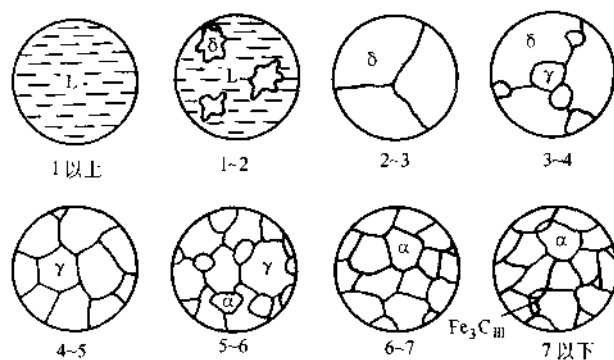


图 5-49 典型铁碳合金冷却时的组织转变过程分析

从以上结晶过程可以看出,合金由液相完全转变为 δ 相后,随温度下降固溶体发生了两次同素异构转变,即冷至 t_3 温度时,开始发生 $\delta \rightarrow \gamma$ 的同素异构转变,这一转变过程中奥氏体(γ)通常在 δ 相的晶界上形核,然后长大(图 5-50)。这一过程在 t_4 温度结束。冷到 $t_5 \sim t_6$ 温度间又发生同素异构转变 $\gamma \rightarrow \alpha$,至 t_6 时全部转变为铁素体 α 。冷至 t_7 时,铁素体已呈饱和状态。温度低于 t_7 ,将从铁素体中析出 $\text{Fe}_3\text{C}_{\text{II}}$ 。在缓慢冷却条件下,这种渗碳体以断续网状沿铁素体晶界析出(图 5-51)。

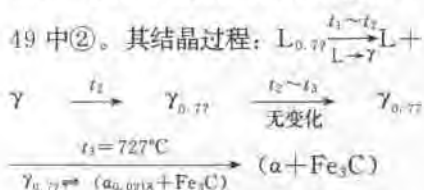
图 5-50 $w_c = 0.01\%$ 的工业纯铁结晶过程示意图

此成分的合金在室温时析出的 Fe_3C 量可由杠杆定律求得:

$$w_{\text{Fe}_3\text{C}} = \frac{0.01-0}{6.69-0} \times 100\% \approx 0.15\%$$

在以上计算中将铁素体在室温时的碳含量以零计。

(2) $w_{\text{C}}=0.77\%$ 的合金 (共析钢) 此合金在相图上的位置见图 5-49 中②。其结晶过程:



即合金经匀晶转变全部成为奥氏体后, 于 727°C 的恒温下发生共析转变, 转变产物为珠光体 P, 呈片层状两相的机械混合物 (图 5-52)。珠光体中层片状的 Fe_3C , 经适当的退火处理后, 可呈球粒状分布在铁素体基体上, 称为球状 (或粒状) 珠光体 (图 5-53)。

(3) $w_{\text{C}}=0.40\%$ 的合金 (亚共析钢) 合金在相图的位置见图 5-49 中③。合金在 $t_1 \sim t_2$ 之间按匀晶转变析出 δ 固溶体。冷至 t_2 时 (1495°C), δ 固溶体的含碳量为 $w_{\text{C}}=0.09\%$, 液相的 w_{C} 为 0.53% 。此时液相和 δ 相发生包晶转变 $L_{0.53} + \delta_{0.09} \rightleftharpoons \gamma_{0.17}$ 。由于合金的 $w_{\text{C}} (=0.40\%)$ 大于 0.17% , 所以包晶转变终了后, 还有剩余的液相存在。从 $t_2 \sim t_3$ 之间, 液相不断结晶出奥氏体, 奥氏体的成分随温度下降沿 JE 线变化。冷至

t_3 温度, 合金全部为 $w_{\text{C}}=0.4\%$ 的奥氏体。单相奥氏体在 t_4 温度, 开始析出铁素体。随温度下降铁素体不断增多, 铁素体的含碳量沿 GP 线变化, 而剩余奥氏体的含碳量沿 GS 线变化。当温度达 t_5 (727°C) 时, 剩余奥氏体的 w_{C} 达 0.77% , 发生共析转变形成珠光体, 此时合金组织为铁素体加珠光体。 727°C 以下, 铁素体中将析

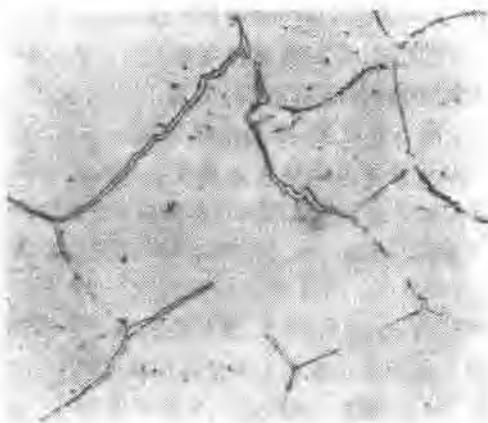


图 5-51 铁素体晶粒及沿晶界析出的网状三次渗碳体 $500\times$

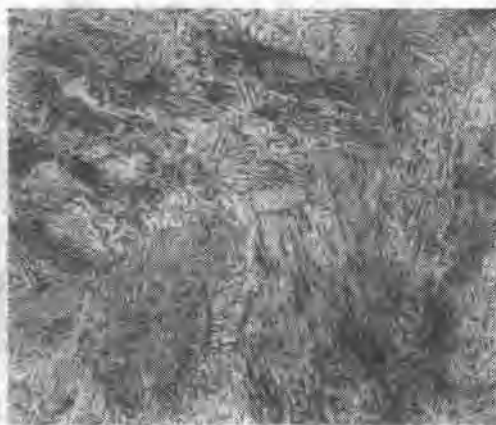


图 5-52 共析钢片状珠光体 $500\times$

出三次渗碳体 Fe_3C_3 ，但数量很少，一般可以忽略。该合金室温时的组织为铁素体与珠光体，如图 5-54、图 5-55 所示。

亚共析钢的 w_c 范围为 $0.0218\% \sim 0.77\%$ ，所以缓冷到室温后的组织均由铁素体与珠光体组成。钢的含碳量越高，室温时珠光体的含量也越多（图 5-56）。

若设亚共析钢的含碳量为 c ，利用杠杆定律可推出珠光体 P 的质量分数 w_P 的近似表达式：

$$w_P = \frac{c - 0.0218}{0.77 - 0.0218} \times 100\% \approx \frac{c}{0.8}$$

（近似取 P 的碳含量为 $w_c \approx 0.8\%$ ）

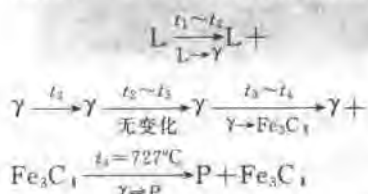
利用上式可方便的估算出亚共析钢中珠光体的质量分数。若忽略珠光体与铁素体密度的差别，也可以根据组织中 P 所占的面积百分比，反推出亚共析钢的碳含量 c 。

同样，合金中相的相对含量：

$$w_\delta = \frac{6.69 - c}{6.69 - 0.0218} \times 100\%;$$

$$w_{\text{Fe}_3\text{C}} = \frac{c - 0.0218}{6.69 - 0.0218} \times 100\%$$

（4） w_c 为 1.2% 的合金（过共析钢）图 5-49 中④表示该合金在相图中的位置，其结晶过程：



在过共析钢中，由 γ 中析出的 Fe_3C_1 呈网状分布在奥氏体晶界上。727°C 发生共析转变后，最后得到的室温组织为网状的二次渗碳体和珠光体（图 5-57）。二次渗碳体的量随含碳量增加而增加， w_c 为 2.11% 时，二次渗碳体的量达最大值：

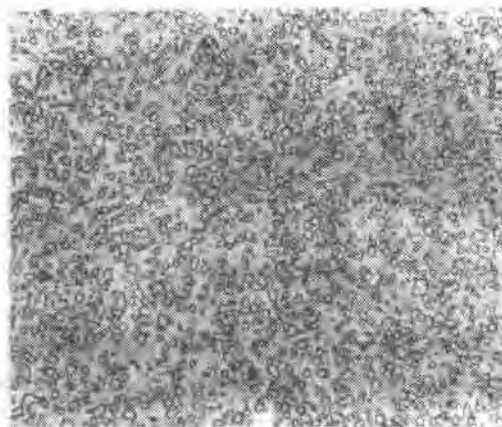


图 5-53 共析钢球化退火 1500×
球状珠光体（渗碳体颗粒分布在铁素体基体上）

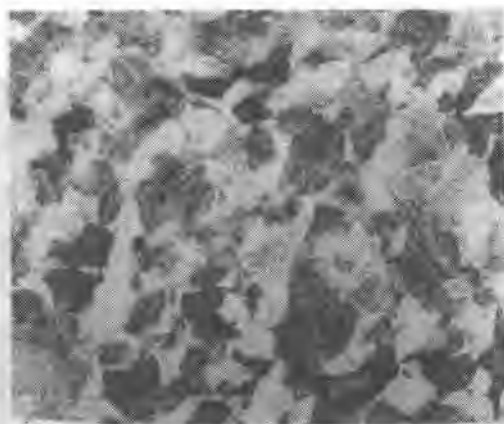
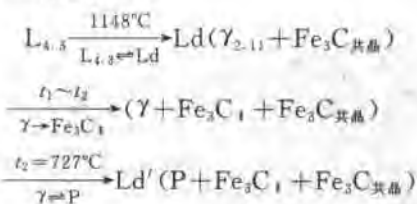


图 5-54 $w_c = 0.4\%$ 碳钢的室温
组织（铁素体和珠光体）

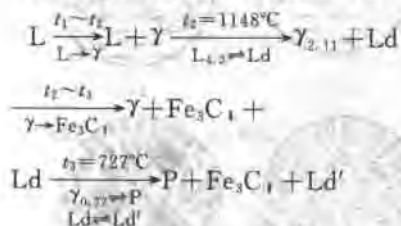
$$w_{\text{Fe}_3\text{C}_1} = \frac{2.11 - 0.77}{6.69 - 0.77} \times 100 = 22.6\%$$

(5) 共晶白口铸铁 ($w_{\text{C}}=4.3\%$) 合金在相图中的位置见图 5-49 中⑤, 结晶过程如下:



共晶反应完成后, 随温度继续下降, 共晶奥氏体中不断析出二次渗碳体, 它通常依附在共晶渗碳体上而无法分辨。727°C 时奥氏体转变为珠光体, 最后得到的组织由珠光体、二次渗碳体和共晶渗碳体组成, 此组织称为室温莱氏体, 用 Ld' 表示。室温莱氏体保留了高温莱氏体的形貌, 只是组成相奥氏体发生了转变。因此, 常将室温莱氏体亦称为低温莱氏体或变态莱氏体 (图 5-58)。

(6) 亚共晶白口铸铁 亚共晶白口铸铁的转变过程较为复杂, 以 w_{C} 为 3.0% 的合金 (如图 5-49 中⑥) 为例进行分析。结晶过程如下 (图 5-59)



从上述结晶过程可以看出, 亚共晶成分的铁-碳合金在结晶开始有一个先共晶奥氏体的析出过程, 当温度降至 1148°C 时合金分解成两部分, 即 $w_{\text{C}}=2.11\%$ 的奥氏体和 $w_{\text{C}}=4.3\%$ 的液相。在随后冷却过程中, $w_{\text{C}}=4.3\%$ 的液相在 1148°C 发生共晶反应转变为莱氏体, 然后在 727°C 发

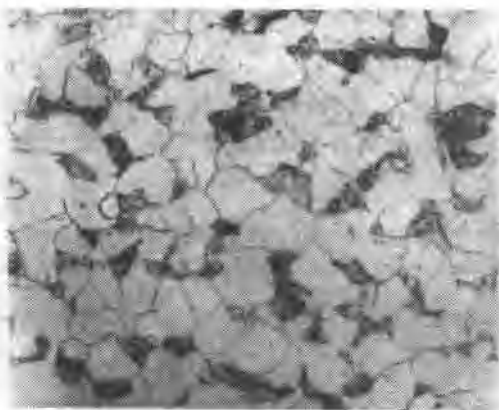


图 5-55 $w_{\text{C}}=0.2\%$ 的碳钢的室温组织 500×
(铁素体+片状珠光体)

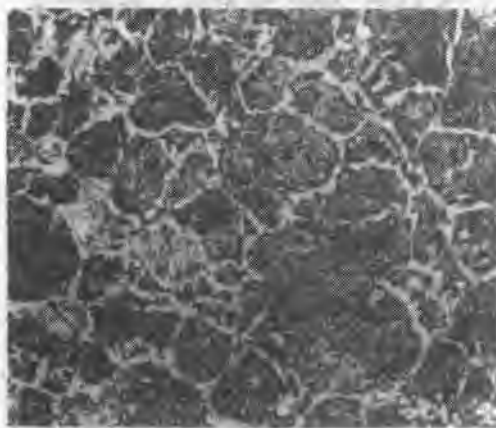


图 5-56 $w_{\text{C}}=0.6\%$ 的碳钢的室温组织 500×
(铁素体呈网、块状分布(白色)+片状珠光体)

生共析转变成成为低温莱氏体 Ld' ；而 w_C 为 2.11% 的先共晶奥氏体，自 11408°C 降温时，其成分沿 ES 线变化不断析出二次渗碳体，剩余奥氏体于 727°C 发生共析转变成成为珠光体，最后为 $P + Fe_3C_1 + Ld'$ （图 5-60）。

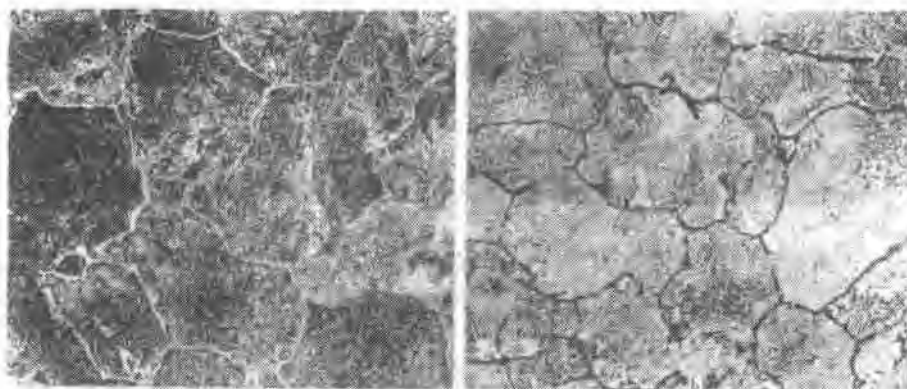


图 5-57 $w_C=1.2\%$ 的过共析钢缓冷后的组织 500×

- a) 硝酸酒精浸蚀，白色网状相为二次渗碳体，暗黑色为珠光体
b) 苦味酸钠浸蚀，黑色为二次渗碳体，浅白色为珠光体

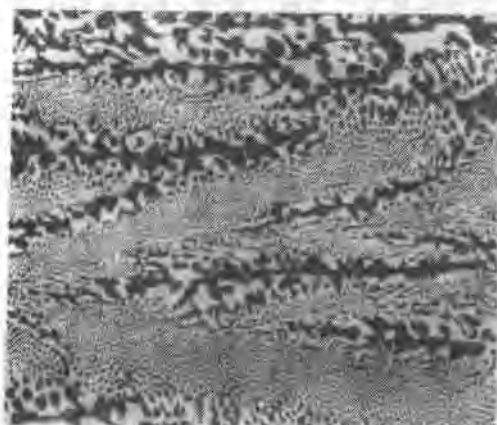


图 5-58 共晶白口铸铁的室温组织（白色基体是共晶渗碳体，黑色颗粒是由共晶奥氏体转变而来的珠光体） 200×

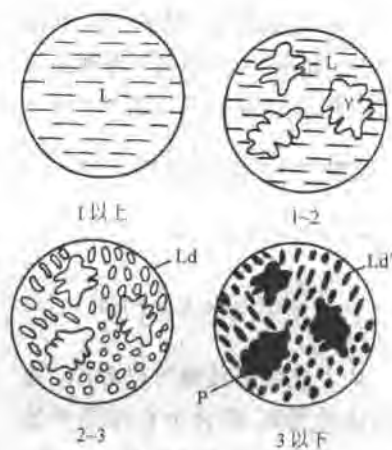


图 5-59 $w_C=3.0\%$ 的白口铸铁结晶过程示意图

根据杠杆定律计算该铸铁中组织组成物的质量分数:

$$w_{Ld'} = \frac{3.0 - 2.11}{4.3 - 2.11} \times 100\% = 40.6\%$$

$$w_p = \frac{4.3 - 3.0}{4.3 - 2.11} \times \frac{6.69 - 2.11}{6.69 - 0.77} \times 100\% = 46\%$$

$$w_{Fe_3C_1} = \frac{4.3 - 3.0}{4.3 - 2.11} \times \frac{2.11 - 0.77}{6.69 - 2.11} \times 100\% = 13.4\%$$

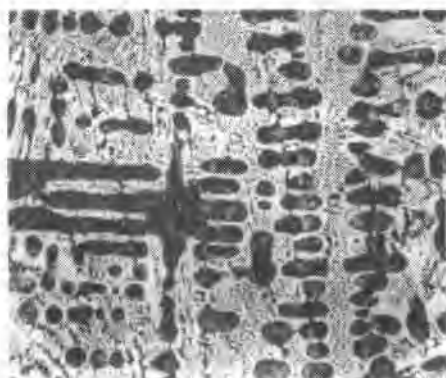


图 5-60 亚共晶白口铸铁在室温下的组织 (黑色的树枝状组成体是珠光体, 其余为莱氏体) 200×

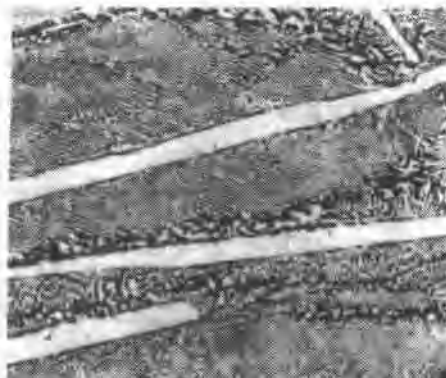
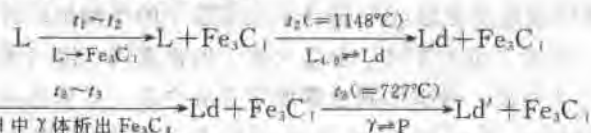


图 5-61 过共晶白口铸铁冷却到室温后的组织 (白色条片是一次渗碳体, 其余为莱氏体) 100×

(7) 过共晶白口铸铁 以碳含量 $w_C = 5.0\%$ 的过共晶白口铁为例, 其在相图中的位置如图 5-49 中⑦, 结晶过程如下:



$w_C = 5.0\%$ 过共晶白口铸铁的室温组织为 $Ld' + Fe_3C_1$ (图 5-61), 各组织组成物的质量分数:

$$w_{Ld'} = \frac{6.69 - 5.0}{6.69 - 4.3} \times 100\% \approx 71\%$$

$$w_{Fe_3C_1} = \frac{5.0 - 4.3}{6.69 - 4.3} \times 100\% \approx 29\%$$

4. 含碳量对铁碳合金平衡组织和性能的影响

(1) 对平衡组织的影响 根据以上对各类铁-碳合金平衡结晶过程中的组织转变分析, 可将 Fe-Fe₃C 相图中的相区按组织组成物填写, 如图 5-62 所示。

在不同成分的铁-碳合金室温组织中, 组织组成物的相对量或组成相的相对量

可总结如图 5-63 所示。

由以上两图可以看出，随含碳量的增加，铁-碳合金的组织相应改变为：

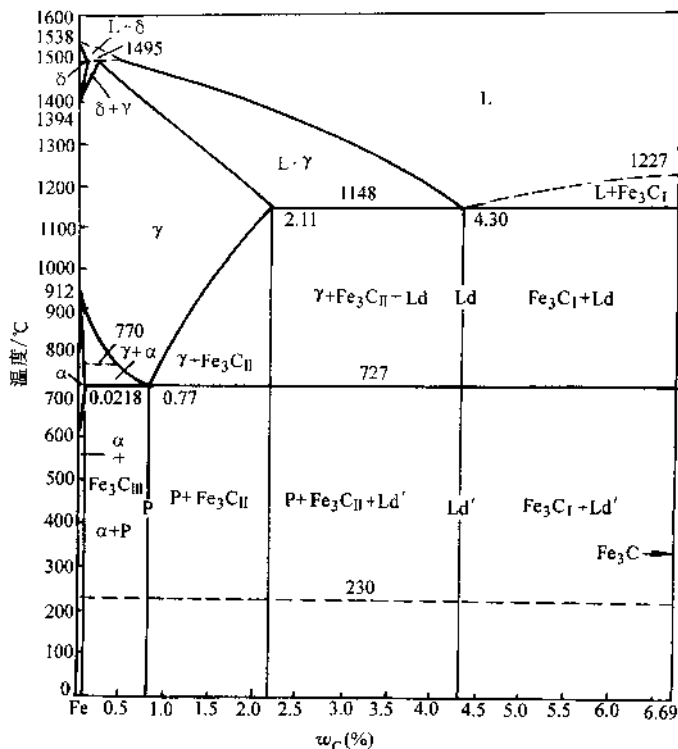
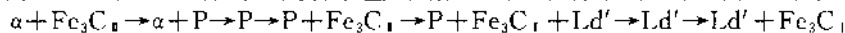


图 5-62 按组织分区的铁碳合金相图

另外，从相组成角度考虑，铁-碳合金在室温下的平衡组织皆由铁素体和渗碳体两相所组成。当碳含量为零时，合金为单一的铁素体，随含碳量增加，铁素体量直线下降。与此相反，渗碳体则由零增至百分之百，其形态也发生变化：

$\text{Fe}_3\text{C}_{\text{I}}$ (薄片状) \rightarrow 共析 Fe_3C (层片状) $\rightarrow \text{Fe}_3\text{C}_{\text{I}}$ (网状) \rightarrow 共晶 Fe_3C (连续基体) $\rightarrow \text{Fe}_3\text{C}_{\text{I}}$ (粗大片状)。

(2) 含碳量对力学性能的影响 前面已经提到，铁素体硬度强度低，而塑性好，渗碳体硬而脆。珠光体是由铁素体和渗碳体所组成的机械混合物，细片状渗碳体分布在铁素体基体上，起了强化作用。珠光体的力学性能大致如下： $\sigma_{0.2} \approx 600\text{MPa}$ ， $\sigma_b \approx 1000\text{MPa}$ ， $\delta \approx 10\%$ ， $\psi \approx 12\% \sim 15\%$ ，硬度 $\approx 240\text{HBS}$ 。珠光体的数量对铁碳合金性能有很大影响。亚共析钢随着含碳量增加，珠光体数量逐渐增多，因而强度、硬度上升，塑性与韧性下降；过共析钢除珠光体外，还出现了二次渗碳体，当 w_c 不超过 1% 时，在晶界上析出的二次渗碳体一般还未形成连续网状，故对性能影响不大， w_c 接近 1% 时强度达最高值。当 w_c 超过 1% 以后，因二次渗碳体的数量逐渐增多而呈连续网状分布，则使钢的脆性大大增加，塑性

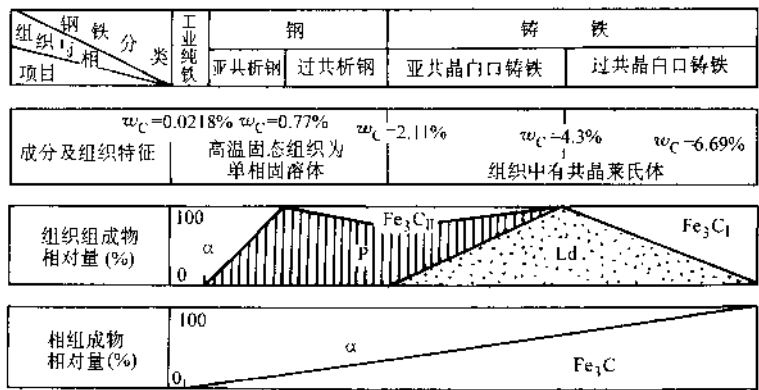


图 5-63 铁碳合金的成分与组织的关系

很低, σ_b 也随之降低。

在白口铸铁中, 由于含有大量渗碳体, 故脆性很大, 强度很低。含碳量对碳钢力学性能影响如图 5-64 所示。

(3)对可锻性的影响 钢的可锻性首先与含碳量有关。低碳钢的可锻性较好, 随着含碳量的增加, 可锻性逐渐变差。

奥氏体具有良好的塑性, 易于塑性变形, 具有良好的可锻性。因此钢材的始锻或始轧温度一般选在固相线以上 $100\sim 200^\circ\text{C}$ 的单相奥氏体区内进行。终锻温度不能过低, 以免钢材因温度过低而使塑性变差, 导致在锻造变形过程中产生裂纹。

(4)对流动性的影响 影响金属流动性的因素很多, 其中最主要的是化学成分和浇注温度。

在化学成分中, 碳对流动性影响最大。随着含碳量增加, 钢的结晶温度间隔增大, 流动性应该变差。但是, 随含碳量的提高, 液相线温度降低, 因而, 当浇注温度相同时, 含碳量高的钢, 因其液相线温度与钢液温度之差大, 即过热度大, 对钢液的流动性有利。所以, 当浇注温度一定时, 钢液的流动性随含碳量的提高而提高。

铸铁因其液相线温度比钢低, 其流动性总是比钢好。共晶成分的铸铁因其结晶温度最低, 同时又是在恒温下凝固, 结晶的温度间隔为零, 所以流动性最好。

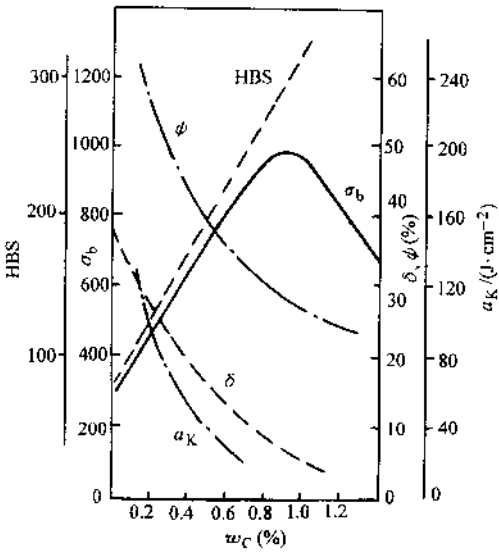


图 5-64 含碳量对平衡状态下碳钢力学性能的影响

5. 钢中的杂质元素及其对性能的影响

钢在冶炼过程中不可能除尽杂质，所以在实际使用的碳钢中除碳以外，都含有 $w_{Si} \leq 0.4\%$, $w_{Mn} \leq 0.8\%$, $w_S \leq 0.07\%$, $w_P \leq 0.09\%$ ，以及少量的气体元素氧、氮、氢。它们的存在会影响钢的质量和性能。

(1) 硅和锰的影响 硅和锰是炼钢过程中随脱氧剂而进入钢中，或者由生铁残存下来。

硅在碳钢中的 $w_{Si} \leq 0.5\%$ 。硅增加钢液的流动性，除形成非金属夹杂物外，硅溶于铁素体可使钢的强度提高，断面收缩率和冲击韧度下降不明显。但是，当 $w_{Si} = 0.8\% \sim 1.0\%$ 时，则引起断面收缩率下降，特别是冲击韧度显著降低。另外，硅与氧的亲合力很强，形成 SiO_2 在钢中以夹杂物形式存在，影响钢的质量。

锰在碳钢中的含量一般为 $w_{Mn} < 0.8\%$ 。锰与硅一样，可溶入铁素体引起固溶强化，提高热轧碳钢的强度和硬度。对于镇静钢来说，锰可以提高硅和铝的脱氧效果，也可以同硫化合形成硫化锰，从而在相当大程度上消除硫在钢中的有害作用。

(2) 硫的影响 一般说来，硫是有害元素，它主要来自生铁原料、炼钢时加入的矿石和燃料燃烧产物中的 SO_2 。

硫只能溶于钢液，而在固态铁中的溶解度极小。硫的最大危害是引起钢在热加工时开裂，即产生所谓的热脆。造成热脆的原因是硫的严重偏析，当结晶接近完成时，钢中的硫几乎全部集中到枝晶之间的剩余钢液中，并最后形成低熔点 $Fe + FeS$ 共晶，这种共晶一般呈离异形式存在，即共晶中的 FeS 呈薄膜状残留在晶界上。在热加工时（加工温度一般为 $1150 \sim 1250^\circ C$ ），由于 $Fe + FeS$ 共晶熔化温度很低（ $988^\circ C$ ）而处于熔融状态，从而导致加工时开裂。如果钢液中含氧量也比较高，则形成熔点更低的 $Fe + FeS + FeO$ 三相共晶（熔点 $940^\circ C$ ），这种共晶体对钢的危害更大。

在工业用钢中，通过加入锰来避免形成 FeS ，以防止热脆的发生。

硫的有益作用是可以提高钢的切削加工性能，在易切削钢中， w_S 为 $0.08\% \sim 0.2\%$ ，同时 w_{Mn} 为 $0.5\% \sim 1.2\%$ 。

(3) 磷的影响 一般而言，磷是钢中的有害元素。它来源于矿石和生铁等炼钢原料。

磷在 $\alpha-Fe$ 中的最大固溶度可达 $w_P = 2.55\%$ （ $1049^\circ C$ ），故钢中的磷一般全部固溶于铁中。磷有较强的固溶强化作用，它使钢的强度、硬度显著提高，但剧烈降低钢的韧性，特别是低温韧性，称为冷脆。

在含碳量比较低的钢中，磷的冷脆危害较小。在这种情况下可利用磷来提高钢的强度。例如有些国家的高磷钢， w_P 为 $0.08\% \sim 0.12\%$ ，同时 w_C 小于 0.08% 。

另外，磷在钢中有一些有益作用。如增加钢的抗大气腐蚀能力，提高磁性，改

善钢材的切削性能，减少热轧薄板的粘接等。

(4) 氧的影响 氧在钢中的溶解度很小，几乎全部以氧化物的形式存在，如 FeO 、 Fe_2O_3 、 SiO_2 、 MnO 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 等。含氧量对钢力学性能的影响，实质上也就是氧化物夹杂对力学性能的影响，影响程度与夹杂物的大小、数量、分布有关。钢中氧化物除使钢的塑性、韧性降低外，也使钢的耐腐蚀性、耐磨性降低，使冷冲压性能、锻造加工以及切削性能变坏。

(5) 氢的影响 钢中的氮是在冶炼时进入的。氮在 $\alpha\text{-Fe}$ 中的溶解度在 590°C 时达到最大，约为 0.1% （体积分数），在室温时则降为 0.001% 以下，当将含氮量较高的钢自高温较快地冷却，铁素体中溶氮量达过饱和状态。如果将此钢材经冷变形后在室温放置或稍微加热，氮将逐渐以氮化物的形式沉淀析出，可使低碳钢的强度、硬度上升，但塑性、韧性下降，这种现象叫做机械时效或应变时效，对低碳钢的性能不利。

氮可以和低碳钢中的铌、钒、钛铝形成氮化物，有细化晶粒和沉淀强化的作用。

(6) 氢的影响 在冶炼过程中，钢液既可以由锈蚀含水的炉料带入氢，也可以从炉气中直接吸收氢。这些氢的一部分将残留在钢中。氢在铁中的溶解度很小（例如 900°C 在 $\alpha\text{-Fe}$ 中 φ_{H_2} 大约只有 $3 \times 10^{-4}\%$ ）。它在钢中的含量一般很少，但对钢的危害却很大。表现在两个方面：一是溶入钢中使钢的塑性和韧性降低，引起所谓的氢脆；一是当氢从钢中析出（变成分子态的氢）时造成内部裂纹性质的缺陷，白点是这类缺陷中最突出的一种。

试验指出，氢对钢的屈服强度和抗拉强度没有明显影响。但是，随钢中氢含量的增加，钢的塑性（特别是断面收缩率）急剧降低。

第四节 相图的热力学基础

相图是描述系统中各相的平衡存在条件以及相与相之间平衡关系的一种简明的图解。系统的不同状态或各相都各有其稳定存在的成分、温度及压力范围，超过这个范围，就可能发生状态或相的转变，处于这个范围内就呈稳定平衡或相平衡。

系统中的相平衡与所有其他物理、化学中的平衡，如力平衡、热平衡、化学平衡一样，都遵从一般热力学规律。相图是以热力学为基础的。相图热力学理论对于指导相图的建立、正确理解分析和应用相图等方面具有十分重要的作用。

一、吉布斯自由能与成分的关系

当一个给定系统内发生任意无限小可逆变化时，系统内能变化可用如下通式描述：

$$du = TdS + pdV + \sum_i \mu_i dx_i \quad (5-9)$$

式中, μ_i 代表组元 i 的化学位, 或称偏摩尔吉布斯自由能; x_i 为组元 i 的摩尔分数。

由热力学基本理论可知, 吉布斯自由能

$$G = H - TS = u + pV - TS \quad (5-10)$$

对式 (5-10) 取全微分

$$dG = du + pdV + Vdp - TdS - SdT \quad (5-11)$$

将式 (5-9) 代入式 (5-11) 得

$$dG = Vdp - SdT + \sum_i \mu_i dx_i \quad (5-12)$$

此式即为组分可变体系的吉布斯自由能的微分式, 是热力学的基本方程式。

当温度和压力恒定时, 自由能主要受成分控制, 成分对自由能的影响, 当然也不外是通过成分对内能和熵的影响而起作用的。

下面以二元系为例, 对此问题作一简单讨论。

当 A、B 两种金属组元混合而形成固溶体时, 可引起自由能的变化。取热力学温度为 T , 吉布斯自由能的改变值为:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (5-13)$$

式中, $\Delta G_m = G - G_0$, G_0 为 A、B 金属组元混合前的吉布斯自由能总合, 显然

$$G_0 = \mu_A^0 x_A + \mu_B^0 x_B \quad (5-14)$$

式中, μ_A^0 、 μ_B^0 分别为 A、B 金属在 T 时的化学位; x_A 及 x_B 分别为 A、B 金属组元的摩尔分数, 且 $x_A + x_B = 1$ 。

据式 (5-13) 及式 (5-14) 得:

$$G = G_0 + \Delta G_m = \mu_A^0 x_A + \mu_B^0 x_B + \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (5-15)$$

式中, ΔS_m 为混合熵, 即形成固溶体后系统熵的增量:

$$\Delta S_m = S_{AB} - S_A - S_B \quad (5-16)$$

式中, S_{AB} 为固溶体的熵值; S_A 及 S_B 分别为固溶前纯组元 A、B 的熵。由熵的统计热力学定义: $S = k \ln W$, 上式可写为

$$\Delta S_m = k (\ln W_{AB} - \ln W_A - \ln W_B) \quad (5-17)$$

式中, k 为波尔兹曼常数; W_{AB} 表示固溶体中 N_A 个 A 原子和 N_B 个 B 原子互相混合的任意排列方式的总数目。

$$W_{AB} = (N_A + N_B)! / N_A! N_B!$$

$$\ln W_{AB} = \ln [(N_A + N_B)! / N_A! N_B!] \quad (5-18)$$

利用 Stirling 公式: $\ln N! = N \ln N - N$ 简化上式得

$$S_{AB} = -(N_A + N_B)k \left\{ \frac{N_A}{N_A + N_B} \ln \frac{N_A}{N_A + N_B} + \frac{N_B}{N_A + N_B} \ln \frac{N_B}{N_A + N_B} \right\}$$

$$= -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (5-19)$$

R 为气体常数, $R = Nk$ 。

由于 W_A 及 W_B 是同类原子的排列, 所以 $W_A = 1, \ln W_A = 0$; $W_B = 1, \ln W_B = 0$, 将式(5-19)代入式(5-15), 即得固溶体的吉布斯自由能表达式:

$$G = \mu_A^0 x_A + \mu_B^0 x_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + \Delta H_m \quad (5-20)$$

如果是理想溶体, 由于形成时没有热效应, 因而热焓的增量 $\Delta H_m = 0$, 所以理想溶体的吉布斯自由能

$$G = \mu_A^0 x_A + \mu_B^0 x_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (5-21)$$

$\Delta H_m > 0$, 为具有吸热效应的固溶体; $\Delta H_m < 0$, 为具有放热效应的固溶体。图 5-65 表示了三种情况固溶体的吉布斯自由能-成分曲线。对于 $\Delta H_m > 0$ 的情况, 在某一温度范围内自由能-成分曲线出现两个极小值 (如图 5-65c), 说明此种固溶体有一定的溶解度间隙, 在两个极小值成分范围内的合金都要分解为两个成分不同的固溶体。

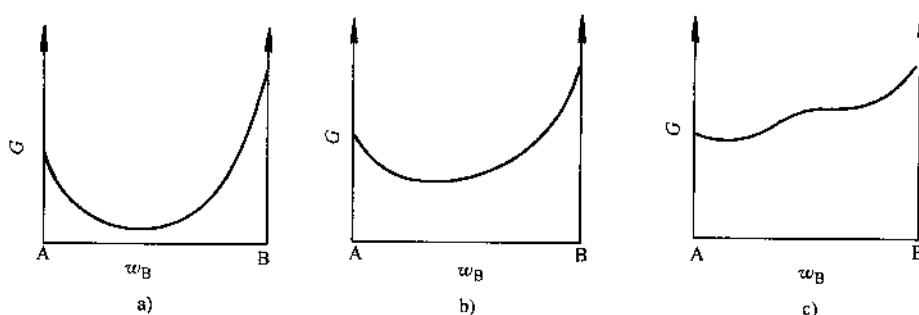


图 5-65 二元溶体的三种吉布斯自由能-成分曲线

a) $\Delta H_m < 0$ b) $\Delta H_m = 0$ c) $\Delta H_m > 0$

稀薄固溶体往往可以作为理想溶体来考虑。一般说来, 在稀薄固溶体中, 溶质的微量增加对内能的影响很小, 但却可以使熵值显著增加。从式(5-19)中可以看出, x_A (或 x_B) 等于 0.5 时混合熵最大; 当 $x_A \rightarrow 0$ ($x_B \rightarrow 1$) 或 $x_B \rightarrow 0$ ($x_A \rightarrow 1$) 时, 曲线的斜率很大 (图 5-66), 这意味着两组元间相互完全不溶解的情况是很难存在的, 同时也说明了要想得到很纯物质是相当困难的。

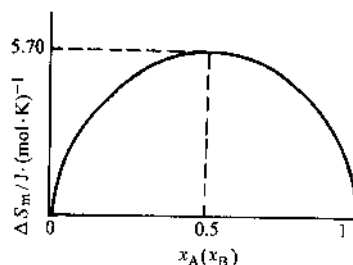


图 5-66 混合熵和浓度的关系

二、克劳修斯 克莱普隆方程

设在一定温度和压力下, 某物质处于两相平衡状态, 若温度改变 dT , 压力相应地改变 dp 之后, 两相仍呈平衡状态。根据等温定压下的平衡条件 $\Delta G=0$, 考虑 1mol 物质吉布斯自由能变化, 由于是平衡状态

$$\Delta G = G_2 - G_1 = 0, \text{ 即 } dG_2 = dG_1 \quad (5-22)$$

$$\text{按} \quad dG = -SdT + Vdp$$

应用式 (5-22) 得

$$-S_1dT + V_1dp = -S_2dT + V_2dp \quad (5-23)$$

$$\text{即} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad (5-24)$$

因为过程是在恒温恒压下进行

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dH}{T} = \frac{\Delta H}{T} \quad (5-25)$$

代入 (5-24) 式得

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (5-26)$$

此式即为克劳修斯-克莱普隆方程, 适应于任何物质的两相平衡体系。在一元系的 p - T 相图中, $\frac{dp}{dT}$ 表示每一条两相平衡曲线的斜率, 其大小与 ΔH 及 ΔV 有关。 ΔH 可为蒸发热、熔化热或升华热, ΔV 为参加反应的相的摩尔体积差。

如果是从固相或液相过渡到气相, 前者的体积与后者相比可以忽略, 按气体方程式 $V = RT/p$ 代入式 (5-26) 得:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{p\Delta H}{RT^2}, \text{ 或 } \ln p = K - \frac{\Delta H}{RT};$$

$$\lg p = \frac{A}{T} + B \lg T + C \quad (5-27)$$

式 (5-27) 即为蒸气压方程式, 式中 K 、 A 、 B 、 C 为积分常数。

液-固转变及晶体的多型性转变其体积变化 ΔV 远较固-气及液-气转变为小, 所以前两种转变的两者平衡线的斜率要比后两者大得多, 如图 5-67 中的 BS_1 线和 DS_2 线。

一般金属 (除 Bi、Sb 外) 凝固时, $\Delta V < 0$, $\Delta H < 0$, 按式 (5-26), $\frac{dp}{dT} > 0$, 可见增加压强可使金属的熔点升高。而

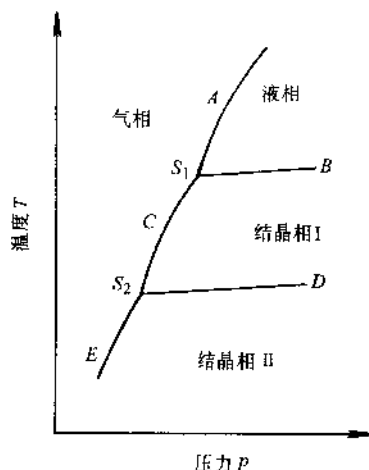


图 5-67 一元系统相图

冰例外, 冰熔化时 $\Delta V < 0$, 而 $\Delta H > 0$, 则 $\frac{dp}{dT} < 0$, 在冰的 p - T 图上反映为随压强增加而熔点下降, 滑冰时冰刀对冰面施加的较大压强, 可使冰在较低温度下熔化而起到润滑作用。

对于纯 Fe, 存在多型性 (同素异构) 转变, 如 δ -Fe \rightarrow γ -Fe 时, $\Delta V < 0$; 而 γ -Fe \rightarrow α -Fe 时 $\Delta V > 0$, 所以在 Fe 的 T - p 图上 (图 5-12), δ -Fe \rightarrow γ -Fe 的平衡线的斜率为正 $\left[\frac{dp}{dT} > 0\right]$, 而 γ -Fe \rightarrow α -Fe 的平衡线斜率为负值 $\left[\frac{dp}{dT} < 0\right]$ 。

三、相平衡条件

1. 化学位

化学位也称偏摩尔吉布斯自由能, 它是温度、压力、成分的函数。对于一个多组元多相系统, 组元 i 在相 j 中的化学位可用下式表示

$$\mu_i^{(j)} = \frac{\partial G_j}{\partial x_i} \quad (5-28)$$

式中, x_i 为组元 i 的摩尔浓度; G_j 为相 j 的吉布斯自由能。

化学位可视作某组元从某相中逸出的能力, 组元 i 在某相中化学位越高, 它向化学位较低的一相转换倾向越大, 当组元 i 在各相的化学位相等时, 即处于平衡状态。因此化学位可作为系统状态变化是否平衡或不可逆过程的一个判据。

对于二元系统, 若溶体的吉布斯自由能-成分曲线已知, 可采用切线法求取两个组元的化学位 (图 5-68), 如溶体的成分为 x , 可过曲线上与此成分 (x) 对应点作切线, 切线与纵轴的交点 a 、 b 的吉布斯自由能值便是组元 A、B 在成分为 x 溶体中的化学位, 即

$$\begin{aligned} \mu_A &= G - x_B \frac{dG}{dx_B} = Aa \\ \mu_B &= G - x_A \frac{dG}{dx_A} = Bb \end{aligned} \quad (5-29)$$

2. 相图中的相平衡

(1) 多相平衡条件 多组元系统中多相平衡的条件是, 任一组元在各相中的化学位相等:

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \mu_i^{(3)} = \cdots = \mu_i^{(k)} \quad (5-30)$$

式中, 上标为系统中相的编号。

这个结论容易理解, 如果组元在各相中的化学位不相等, 这个组元就会从化

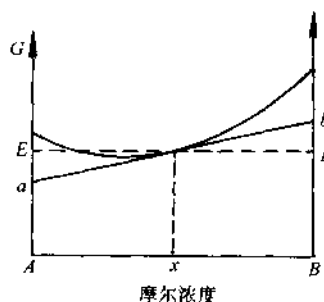


图 5-68 由切线求 μ_A 、 μ_B

学位高的相中向化学位低的相发生迁移,使系统的吉布斯自由能降低,直到它在各相中的化学位相等为止。可见,溶剂中化学位梯度是物质迁移的驱动力。

(2) 一元系统的相平衡

1) 一元系统的两相平衡。根据相律 $f = C - P + 2$, 一元系统两相平衡时, 自由度 $f = 1$, 即温度和压力只能有一个可以独立变动, 所以一元系的两相平衡共存的关系, 在 p - T 图上表现为—曲线, 曲线的斜率 $\frac{dp}{dT}$ 由克劳修斯·克莱普隆方程描述。

纯物质的两相平衡包括液 (L) - 固 (S) 平衡、固 (S) - 气 (G) 平衡、液 (L) - 气 (G) 平衡、固 (S) - 固 (S) 平衡, 如纯金属的铸造 ($L \rightleftharpoons S$)、气相沉积 ($G \rightleftharpoons S$)、液体的蒸发 ($L \rightleftharpoons G$) 等。

2) 一元系统的三相平衡。一元系统三相平衡共存时, 自由度 $f = 0$, 它只能存在于某一温度及压力下, 只要温度或压力稍有偏离, 就会迫使一个相甚至二个相消失, 因此一元系统的三相平衡共存, 在 p - T 图上仅表现为一个点, 即三相点, 如图 5-69 所示。

利用式 (5-27) 可以求出三相点的温度或方程中的其他参量。

例题 已知固态锌的蒸气压随温度变化可以用下式表示:

$$\lg p = -\frac{6850}{T} - 0.755 \lg T + 11.24$$

液态锌的蒸气压随温度变化为

$$\lg p = -\frac{6620}{T} - 1.255 \lg T + 12.34$$

求液-固-气三相共存点的温度及压力。

解: 设压力为 p_0 , 温度为 T_0 时锌的液、固、气三相平衡共存, 液-气及固-气两相平衡线交于一点 $O (p_0, T_0)$ 。

由于

$$\lg p_0 = \lg p_0$$

$$(S-G) \quad (L-G)$$

$$\text{故} \quad -\frac{6850}{T_0} - 0.755 \lg T_0 + 11.24 = -\frac{6620}{T_0} - 1.255 \lg T_0 + 12.34$$

$$\text{即} \quad \frac{230}{T_0} + 1.1 = 0.5 \lg T_0$$

$$\text{解得} \quad T_0 = 708 \text{K}$$

将 $T_0 = 708 \text{K}$ 代入液态、固态锌的蒸气压方程, 即可算出三相点的气压值:

$$\lg p_0 = -\frac{6850}{T_0} - 0.755 \lg T_0 + 11.24 \approx -0.587$$

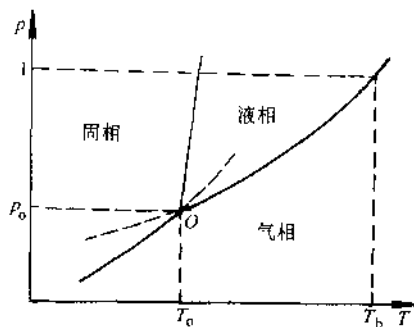


图 5-69 锌的相图

解得
$$p_o \approx \frac{0.2588}{760} \approx 3.4 \times 10^{-6} \text{MPa}$$

(3) 二元系统的相平衡

1) 公切线法则。对于二元系统, 若在等温恒压条件下处于两相 (α 、 β) 平衡共存状态, 根据化学位相等的要求, 可对两个相的吉布斯自由能曲线作公切线 (图 5-70)。公切线在两条曲线上切点所

对应的坐标值, 便是恒压下两个相在给定温度的平衡成分, 即在两切点 (x_B^α 、 x_B^β) 之间成分范围内的二元合金, 具有切点成分的相平衡共存时系统的吉布斯自由能最低, 此即公切线法则。在切点处

$$\mu_A^\alpha = \mu_A^\beta, \mu_B^\alpha = \mu_B^\beta, \text{ 而且 } \frac{\partial G_\alpha}{\partial x} = \frac{\partial G_\beta}{\partial x}。$$

2) 二元系两相平衡。根据公切线法则, 若体系处于两相平衡状态, 两平衡相的吉布斯自由能曲线的公切线上必有两个切点, 在两切点成分范围内, 系统处于两相平衡状态, 组成两相混合物, 此混合物的吉布斯自由能处于切线上, 当成分在两切点间变动时, 两平衡相的成分不变, 只是其相对量作相应改变, 并可由杠杆定律求得。

3) 二元系统的三相平衡。三相平衡共存的条件是公切线同时切于三个相的吉布斯自由能曲线。公切线上的三个切点分别对应三个平衡相的成分, 如图 5-71 所示。

如果系统存在有中间相, 各相在某一温度下的吉布斯自由能曲线如图 5-72 所示。图 5-72a 所示的二元系除了固溶体 α 相及 δ 相外, 还存在中间相 β 、 γ , 对这些吉布斯自由能成分曲线分别引公切线 ab 、 cd 、 ef , 可把系统分为 α 、 $\alpha+\beta$ 、 β 、 $\beta+\gamma$ 、 γ 、 $\gamma+\delta$ 、 δ 几个区域, 表明此温度时随成分变化, 其平衡相亦作相应的变化。如果中间相与接近于某一特定成分 A_mB_n 的化合物相似, 此中间相的吉布斯自由能曲线具有很尖锐的极小值 (图 5-72b)。

四、吉布斯自由能曲线与相图

图 5-73 示意地说明了吉布斯自由能曲线与匀晶相图的关系; 图 5-74 及图 5-75 说明了吉布斯自由能曲线与共晶及包晶相图的关系。

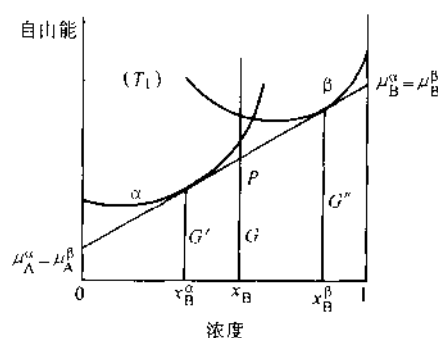


图 5-70 二元系的两相平衡

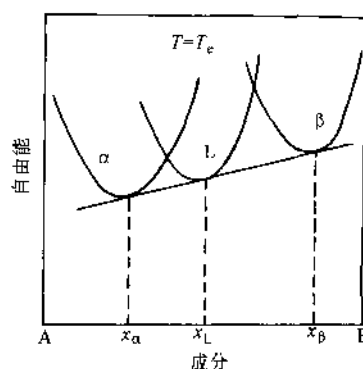


图 5-71 公切线法则
的图示三相平衡

图 5-76 是具有调幅分解的二元合金相图。所谓调幅分解，是单相固溶体分解为两相混合物的一种特殊方式，其特殊之点是在这一分解过程中不需要新相的形核。

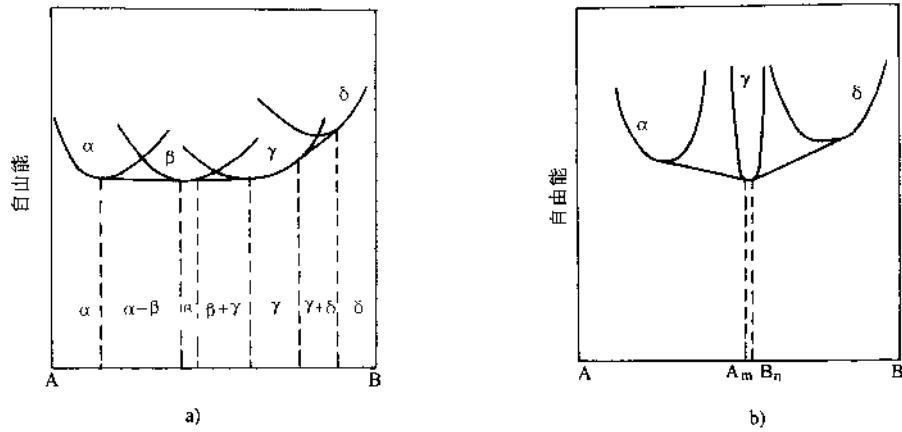


图 5-72 有中间相存在时的吉布斯自由能曲线

a) 中间相占有一定的浓度范围 b) 中间相具有固定不变的成分

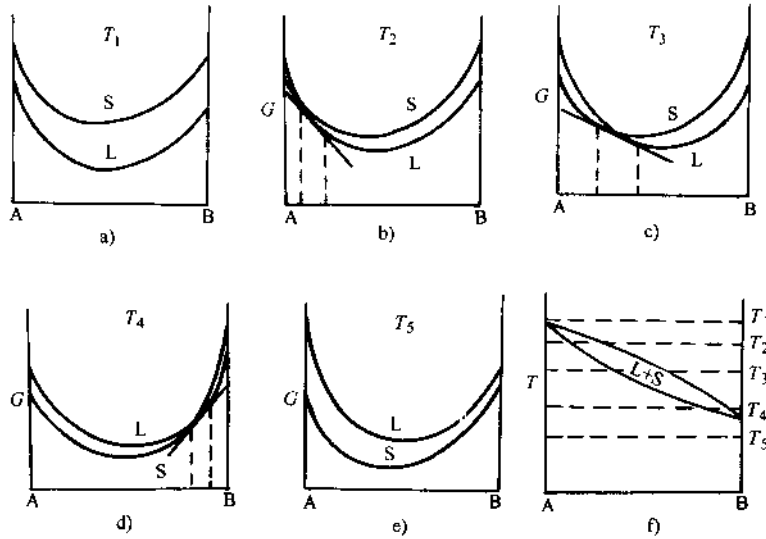


图 5-73 匀晶相图在五个不同温度下的吉布斯自由能曲线

如图中所示，在 T_c 温度以上的任何温度单相固溶体的吉布斯自由能曲线都如图 5-73e 所示的简单 U 形。在 T_c 以下其吉布斯自由能曲线开始出现两个极小点，对此曲线作公切线，得到两个切点，如图 5-76c 中的 a 、 b 点及图 5-76d 中的 c 、 d

点。因此，在相图上形成了称为固溶度间隙的曲线 $cahbd$ ，固溶体在此曲线以下将分解为 $\alpha_1 + \alpha_2$ 两相（图 5-76e）。图中的虚线 $ha'c'm$ 及 $hb'd'n$ 是不同温度下固溶体吉布斯自由能曲线的拐点（ $\frac{d^2G}{dx^2}=0$ ）的连线，称为调幅曲线。在调幅曲线成分范围内，固溶体将自发的分离成两个结构相同而成分不同的 α_1 和 α_2 两相，这种固溶体

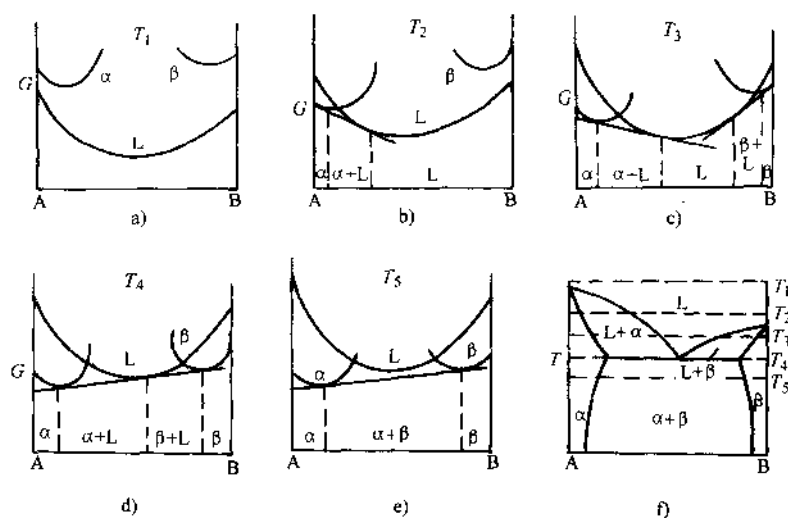


图 5-74 简单共晶相图的吉布斯自由能曲线图

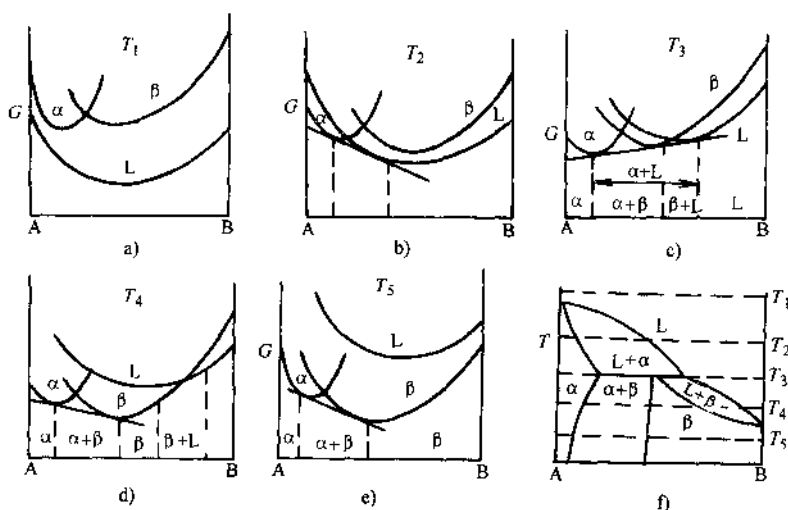


图 5-75 包晶相图的吉布斯自由能曲线图

的分解不需成核阶段,可以说是一种自发的偏聚,即一部分为溶质原子的富集区,另一部分为原子的贫乏区。固溶体的这种分解方式即所谓的调幅分解。调幅分解区域是极小的,只有在电子显微镜下才能观察到。

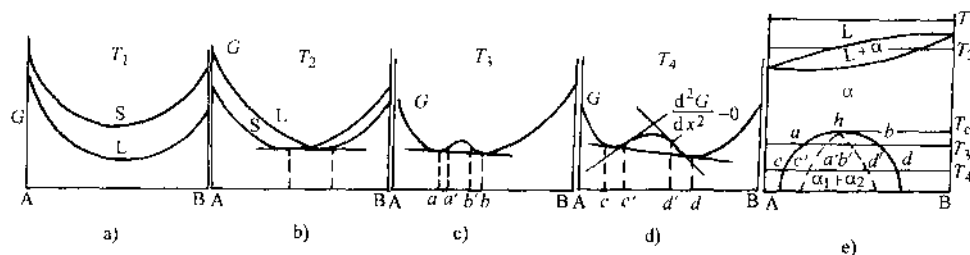


图 5-76 具有调幅分解的相图的吉布斯自由能曲线图

若固溶体在固溶度间隙曲线 $cahbd$ 及调幅曲线之间进行分解,分解过程则按一般形核过程进行脱溶分解。可见固溶体在调幅线以内或以外分解时,其分解机理与分解产物的形态都具有不同的特点。

调幅分解发生在调幅线(拐点连线)以内的原因可以作如下解释。

设固溶体 α 的吉布斯自由能为 G_a , 成分为 x , 在某温度下分解为成分为 $(x+\Delta x)$ 的 α_1 与成分为 $(x-\Delta x)$ 的 α_2 相, 此时合金的总吉布斯自由能应为两相吉布斯自由能的平均值, 故固溶体分解前后吉布斯自由能的变化为:

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

将上式按泰勒级数展开, 取其前三项

$$\begin{aligned} \Delta G &\approx \frac{1}{2} \left[G(x) + \frac{dG}{dx}(\Delta x) + \frac{d^2G}{dx^2}(\Delta x)^2 + G(x) + \right. \\ &\quad \left. \frac{dG}{dx}(-\Delta x) + \frac{d^2G}{dx^2}(-\Delta x)^2 \right] - G_a(x) \\ &= \frac{1}{2} \frac{d^2G}{dx^2}(\Delta x)^2 \end{aligned} \quad (5-31)$$

如在拐点以外切点以内区域(图 5-76d), $\frac{d^2G}{dx^2} > 0$, 从式(5-31)可以看出 $\Delta G > 0$, 说明任意小的成分起伏, 都将使体系吉布斯自由能增高, 此吉布斯自由能增量是固溶体分解为两相时所要克服的能垒, 即形成稳定晶核的形核功, 新相晶核一般在某些结构缺陷处(如位错、晶界等)形成。

但是, 在调幅线以内, $\frac{d^2G}{dx^2} < 0$, $\Delta G < 0$, 即在此范围的合金, 任意小的成分起伏都会使体系的吉布斯自由能下降, 使母相不稳定, 进行不具能垒的调幅分解, 通过溶质的上坡扩散使浓度起伏区直接长大为新相。

第五节 三元系相图及其类型

含有三个组元的系统称为三元系统，或称三元系。如金属材料中的 Fe-C-Si、Fe-C-Cr、Al-Mg-Cu 三元系合金，以及 $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 、 $CaO-Na_2O-SiO_2$ 、三元系陶瓷。

三元系统与二元系统比较，组元数增加了一个。一般经验告诉我们，由于组元间的相互作用，不能简单地用二元系合金的性能来推断三元系合金的性能，因为组元间的作用往往不是加和性的；在二元系中加入第三组元后会改变原来组元间的溶解度，可能出现新的转变，产生新的组相。这些材料的组织、性能和相应的加工、处理工艺等通常都不等同于二元系合金。因此，要研究三元系材料的成分、组织和性能间关系，需要首先了解三元系相图。

对于二元系统，在恒压条件下只有两个独立参量：温度和成分，故二元相图是一个平面图形。对于三元系统，在恒压下有三个独立参量：温度和两个成分参数，所以三元相图是一个立体图形。构成三元相图主要应该是一系列空间曲面及依此所围成的空间区域，面不是二元相图中那些平面曲线。所以，与二元相图相比，三元相图的类型多面复杂，至今比较完整的相图只测出了十几种，更多的是三元相图中某些有用截面图和投影图。

本节主要介绍三元相图的一般概念，三元系的相反应类型；讨论三元相图的使用，着重于截面图和投影图以及常用的相反应类型的判断方法。

一、三元相图的表示方法

二元系统只有一个成分参数，因而只需一根直线坐标就可以表示二元系统的各种成分。三元系统有两个成分参数，故只能用浓度平面来表示三元系的成分。通常采用的有等边三角形、等腰三角形及直角三角形等表示。现分别讨论如下：

1. 等边三角形法

取等边三角形 ABC，如图 5-77 所示。以其三个顶点表示三个纯组元；三个边各定为 100%，分别代表三个二元素 A-B、B-C 和 C-A 的成分；位于三角形内部的点代表三元系的成分。此三角形称为成分三角形或浓度三角形。

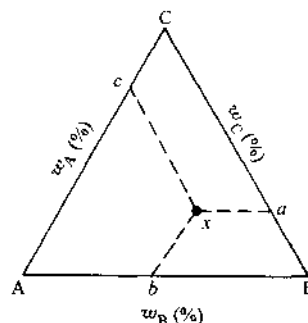


图 5-77 三元系浓度的标定

在等边三角形内任取一点 x ，由 x 顺次引平行于各边的线段 xa 、 xb 及 xc ，则 $xa + xb + xc = AB = BC = CA$ 。因此，如果将各边定为 100%，那么，三个线段之和

等于 100%，所以可以用线段 xa 、 xb 及 xc 依次表示成分为 x 的材料（或相）中三个组元 A、C 和 B 的质量分数。另外，由图 5-77 可知， $xa=Cc$ ， $xb=Ba$ ， $xc=Ab$ 。这样，也可以顺次从三角形三个边上的刻度直接读出三组元的百分数，但应特别注意三角形三个边上成分标注方向的一致性。例如，都采用逆时针方向（如图）或采用顺时针方向（此时由 x 点引出的三个线段的方向也要相应改变）。

为了便于使用，在成分三角形内常画出平行于成分坐标的网格，如图 5-78a 所示。图中 x 点的成分为：A 组元的质量分数为 55%，B 组元为 20% 及 C 组元为 25%。

在上述成分三角形中有两类特殊意义的线：

(1) 平行于三角形某一边的直线 很容易证明，凡成分位于该线上的材料，它们所含的、由这条边对应顶点所代表的组元量均相等，如图 5-78b 中 ab 线上的两种材料 x_1 、 x_2 的 C 组元含量相等：

$$x_1b_1 = x_2b_2 = x_nb_n$$

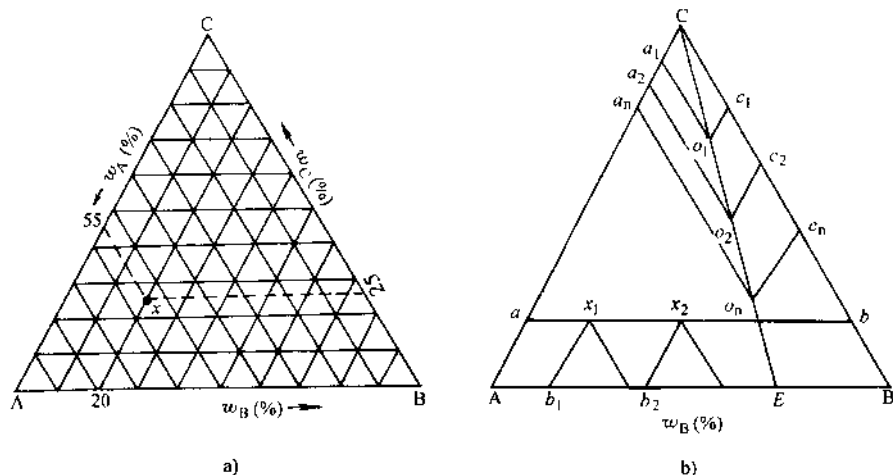


图 5-78 成分三角形中的两条特殊直线

a) 利用成分三角形网格标定合金 x 成分 b) 成分三角形中两条特殊直线

(2) 通过三角形顶点的任一直线 凡是成分位于该直线上的三元系材料，它们所含的由另两个顶点所代表的两组元含量之比是一定值，如图 5-78b 中 CE 线上的各种成分，它们中的 A、B 两组元含量之比为一常数：

$$\frac{w_A}{w_B} = \frac{O_1C_1}{O_1A_1} = \frac{O_2C_2}{O_2A_2} = \frac{O_nC_n}{O_nA_n}$$

这两类直线对分析相图和测定相图都有较重要的实际意义。

2. 等腰三角形法

上述等边三角形应用较广，其优点是成分标尺处处都是一致的。但当三元系中以两个组元（如 A、B）为主，而第三个组元（如 C）的浓度很低，这样，这些材料的成分必然落到浓度三角形 AB 边的一条狭长带上，应用起来诸多不便。为把这部分相图更清晰地表示出来，可将 AC 和 BC（C 点图上未标出，因在两边延长线上）、两条边按比例放大若干倍，成为一个等腰三角形，并取其中一部分（如图 5-79 所示的梯形）。在此等

腰三角形上，成分的标示及组元质量分数的确定，可用与等边三角形相同的方法。但有时为了应用上的方便，采用图 5-79 的成分标示方式，组元质量分数的确定方法也相应有所改变，例如图中 x 点，由 x 点作两腰平行线，分别交底边于 a 和 b ，组

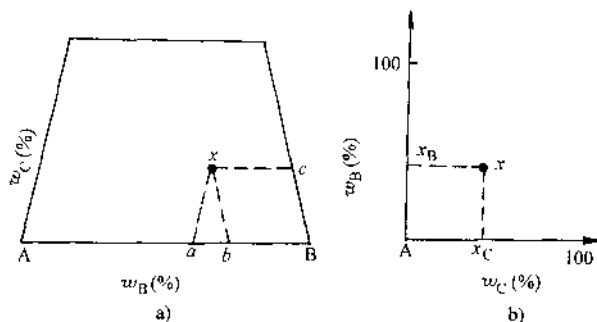


图 5-79 二元相图成分的其他表示方法

a) 等腰三角形法 b) 直角三角形法

元 A、B 的成分 x_A 、 x_B 分别以线段 Ba 和 Ab 来表示。而组元 C 的量为 $ba=100-Ba-Ab$ 。也可由 x 作底边的平行线交其一腰于 c ， Bc 为 C 组元的质量分数，但需注意， Bc 是经放大后的线段，虽其长度大于 ba ，但两者表示的量是相等的，两线段长度之比 $Bc/ba=k$ ， k 可视为放大倍数。

3. 直角三角形法

当要研究的三元系统中是以一个组元为主（例如 A 组元），而其余两组元的浓度都相当低时，材料的成分点便靠近成分三角形的一个顶点，此时多采用直角三角形法，即直角坐标法，如图 5-79b 所示。

在直角三角形方法中，多以直角顶点代表主要组元 A，而在其两邻边标出其余两组元的质量分数，成分的读法同一般直角坐标系。从 100% 中减去 B、C 组元的成分之和（ x_B+x_C ），即得 A 组元的质量分数。

二、三元相图的建立

三元相图的测定方法与二元相图相同，可用多种方法测定。

在垂直于浓度三角形的方向加一表示温度（ T ）的坐标轴，便构成了三元相图的坐标框架，显然三元相图是一个三维图形。下面以金属材料为例简单讨论如下。

取三元系合金 A-B-C，A、B、C 为合金系的纯组元，浓度平面采用浓度三角形。在坐标框架中 $T=T_1$ 处取一平行于底面的平面，即等温截面（截面所处的温度为 T_1 ）。配制足够多的不同成分的合金，全部加热至熔融液相，再缓慢冷至 T_1 温度，并测定出各种成分的合金在 T_1 温度时的状态，然后将测定结果绘入 T_1 截面中，结果如图 5-80a 所示。

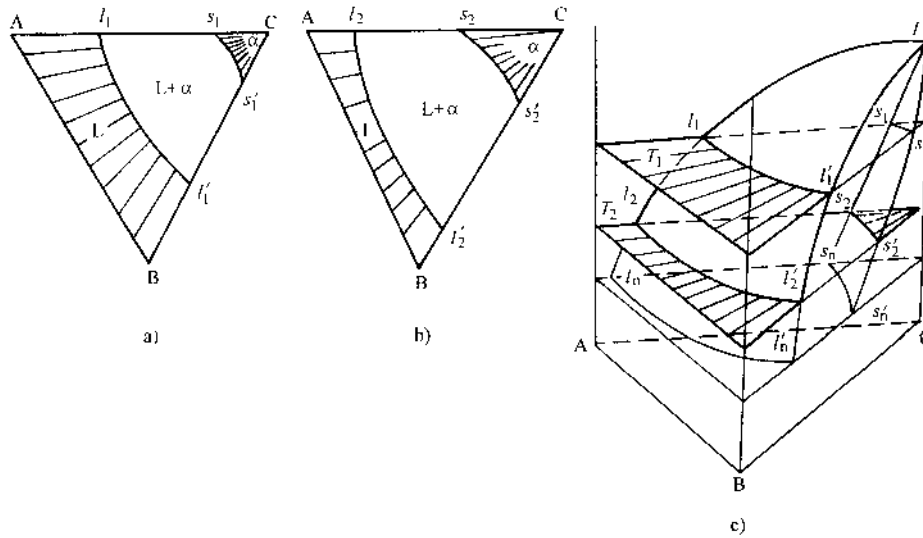


图 5-80 三元系相图的等温截面及相图建立的示意图

a) $T=T_1$ b) $T=T_2$ c) 相图建立

由图中可以看出,此三元合金系在 T_1 温度下随成分不同出现三个相区:曲线 $s_1s'_1$ 右侧为固相 α 相区,曲线 $l_1l'_1$ 左侧为液相区,两曲线之间为 $L+\alpha$ 两相区。若另取一温度 T_2 作等温截面,并利用相同方法,测定不同成分合金在此温度时的状态,得图 5-80b,各相区的位置相对 T_1 截面有所变化。

如若取足够多的等温截面 $T_1, T_2, T_3 \dots T_n$,用同样方式绘制出各温度下三元系合金 A-B-C 的状态,然后按温度高低顺序将这些等温截面叠加起来,便得图 5-80c 所示三维图形。各等温截面图上相区的分界线 $l_1l'_1, l_2l'_2 \dots l_nl'_n$ 及 $s_1s'_1, s_2s'_2 \dots s_ns'_n$ 分别构成了图 5-80c 中的 $Tl_nl'_n$ 曲面及 $Ts_ns'_n$ 曲面,这两个曲面称为一对共轭面。从图 5-80c 可以看出:曲面 $Tl_nl'_n$ 以上为液相 L 区,曲面 $Ts_ns'_n$ 以下为固相 α 区域,两曲面所包围区域为两相 $L+\alpha$ 区。

对照二元相图可知,二元系相图上的曲线,在二元相图上扩展为曲面;二元相图中的相区(二维),在二元相图中成为一空间区域。

另外,从相区接触规律式(5-8) ($n=C-\Delta P$)可知,对于三元系合金 $C=3$,当:

$\Delta P=1$ 时, $n=2$ 即相邻相区为二维接触(面接触),即三元系中的单相区与两相区、两相区与三相区、三相区与四相区均为面接触。

$\Delta P=2$ 时, $n=1$ 相邻相区为一维接触(线接触),即三元系中的单相区与三相区、两相区与四相区均为线接触。

$\Delta P=3$ 时, $n=0$ 相邻相区为 0 维接触(点接触),三元系中以点相接触的相区

只有单相区和四相区。

三、三元匀晶相图

1. 相图分析

在三元系统中，若任意二组元在液态和固态都可以无限互溶，那么它们组成的三元系也可以在液态无限互溶，在固态形成三组元的无限固溶体。把三元系统中三个组元在液态和固态都无限互溶的三元相图叫做三元匀晶相图。具有匀晶转变的三元合金系有 Fe-Cr-V、Cu-Ag-Pb 等。

三元匀晶相图中有两个曲面，即液相面和固相面。两个曲面相交于三个纯组元的熔点 a 、 b 和 c ，这两个曲面把相图分为三个相区，即液相面以上的液相区，固相面以下的固相区，以及两面之间的液相、固相平衡共存区，如图 5-81a、b 所示。三元匀晶相图的三个侧面，即是 A-B、B-C、C-A 二元系的匀晶相图。

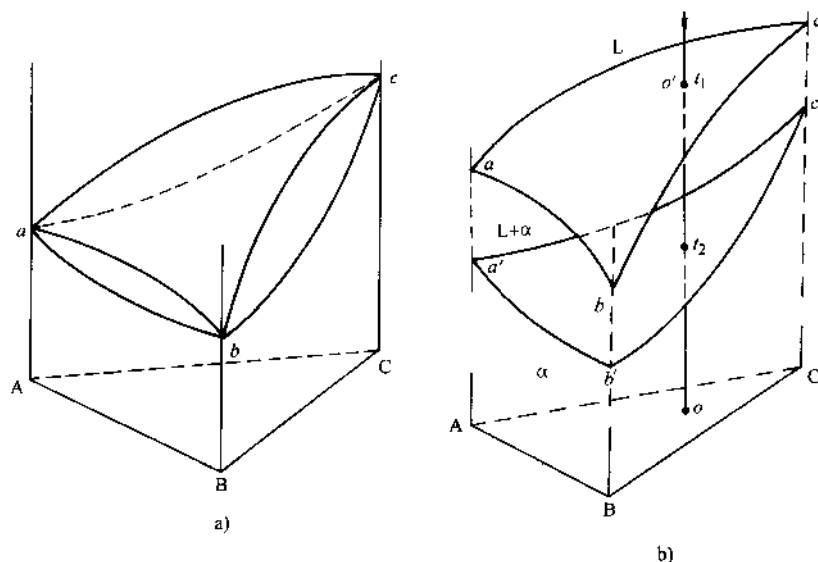


图 5-81 三元相图分析

a) 三元匀晶相图 b) 三元匀晶相图中的液相面及固相面

三元立体相图模型的优点是直观，但由于相图中曲面的形状在立体模型上很难精确表达，所以利用此模型难以在相图上准确地确定出相变时的温度及各相的成分点（如图 5-81b 中 a' 点）。因此，在实际中常常根据需要测出某一温度下合金系的状态随成分变化的图解，即等温截面图；或者沿浓度三角形上的特殊直线作平行于温度轴的截面，即变温截面。后面将分别讨论这两种在实际应用中较为重要的截面图。

2. 等温截面（水平截面）图

等温截面又称水平截面，它表示三元系统在某一温度下的状态。

假定我们已知三元 A-B-C 系统的立体模型图，在温度 T 作等温截面（图 5-82a），该截面与液相面及固相面分别交截于 l_1l_2 及 s_1s_2 ，将此等温截面投影于浓度三角形 ABC 上，得到如图 5-82b 所示。

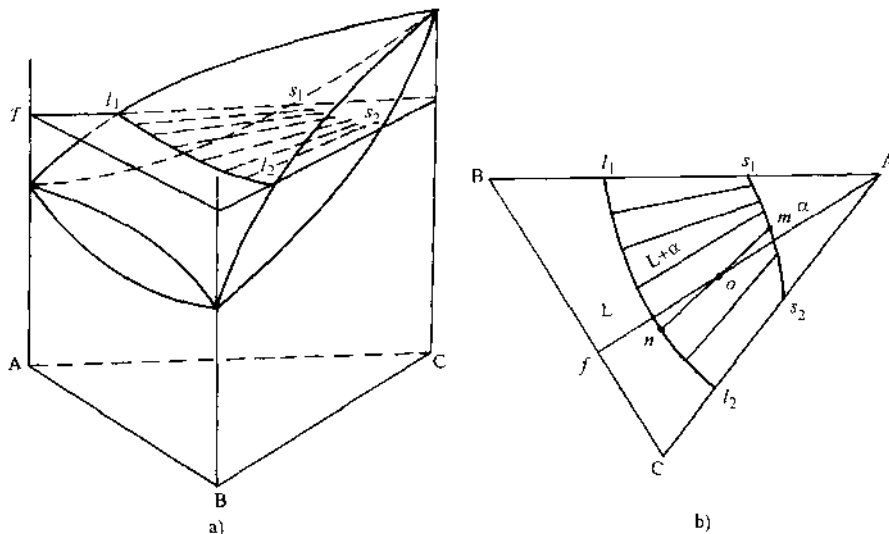


图 5-82 三元匀晶相图的等温截面

a) 在 T 温度作等温截面 b) 等温截面上的共轭连线

图中 l_1l_2 为等温截面与液相面的交线， s_1s_2 为等温截面与固相面的交线，这两条曲线称为共轭曲线。共轭曲线把等温截面图分为三个相区，即固相 α 区域、液相 L 区域及液固共存区域 $L+\alpha$ 。

根据相律可知，当温度选定后，三元系的两相共存状态系统的自由度为 1。也就是说，等温截面图中的两相共存区中的两个平衡相，其中只有一个相的成分可以独立变化，而另一个相的成分随之而改变，如果已知一个平衡相的成分，就可以确定出与之对应的另一平衡相的成分。

(1) 两平衡相成分的确定——直线法则 所谓直线法则，是指三元系统两相平衡共存时，合金成分点与两平衡相的成分点必须位于一条直线上，如图 5-82b 中直线 mn 。

直线法则反映了平衡相成分的对对应关系。例如图 5-82b 中成分为 o 的合金，在 T 温度下处于液、固两相平衡共存状态，若通过实验测定出液相成分为液相线 l_1l_2 上的 n 点，可连接 o 点及 n 点，并作直线 no 的延长线，使之与固相线 s_1s_2 交于 m 点，交点 m 就是与 n 点对应的固相成分点。直线 mn 亦称共轭连线，或称连接线。

以下两点应当注意:

- 1) 在等温截面上, 通过给出的合金成分点, 只能有唯一的一条共轭连线。
- 2) 此共轭连线不可能位于从三角形顶点引出的直线上 (如图 5-82b 中所所示的 Af 线)。

以上第一点说明, 当温度选定后, 给定成分的合金处于两相平衡共存时其两平衡相的成分不能随意变动。另外, 从图 5-82b 中可以看出, 合金成分沿共轭连线变化时, 两平衡相的成分是不变化的。

第二点可根据选分结晶原理来理解, 即液、固两相平衡共存时, 与二元合金类似, 液相中低熔点组元与高熔点组元含量的比值, 应大于与之共存的固相中低、高熔点组元含量的比值: $\frac{\text{低熔点组元}}{\text{高熔点组元}}(\text{液相}) > \frac{\text{低熔点组元}}{\text{高熔点组元}}(\text{固相})$, 图 5-82b 中过 o 点的共轭连线应偏离 Af 线, 而转向低熔点组元 C (假设 A 、 B 、 C 三个组元, 其熔点高、低的排序为 $T_m^A > T_m^B > T_m^C$)。

(2) 平衡相相对量的确定——杠杆定律 当合金成分给定, 同时又确定出其唯一的共轭连线时, 两平衡相的质量百分数可用杠杆定律来计算。如图 5-83 中合金 o 中 α 相与 β 相的质量分数分别为:

$$w_\beta = \frac{on}{mn} \times 100\%$$

$$w_\alpha = \frac{mo}{mn} \times 100\%$$

杠杆定律证明如下:

设合金质量为 W_o , 在 T 温度下处于 α 相与 β 相平衡共存。 α 相的质量为 W_α , β 相的质量为 W_β , 则:

$$W_o = W_\alpha + W_\beta; \quad w_\alpha = \frac{W_\alpha}{W_o}, \quad w_\beta = \frac{W_\beta}{W_o}$$

根据成分表示方法, 从图 5-83 中可以读出, 合金 o 及 α 相、 β 相中 A 组元的含量可分别用 o_1C 、 a_1C 和 b_1C 表示。由于 α 相及 β 相中 A 组元的质量之和应等于合金中 A 组元的质量, 即

$$W_\alpha a_1C + W_\beta b_1C = W_o o_1C$$

$$W_\alpha a_1C + W_\beta b_1C = (W_\alpha + W_\beta) o_1C$$

$$W_\alpha (a_1C - o_1C) = W_\beta (o_1C - b_1C)$$

可得

$$\frac{W_\alpha}{W_\beta} = \frac{w_\alpha}{w_\beta} = \frac{o_1C - b_1C}{a_1C - o_1C} = \frac{b_1o_1}{o_1a_1} \times 100\%$$

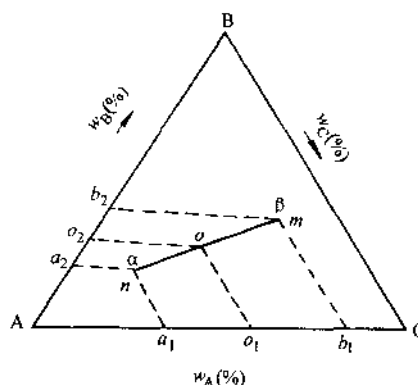


图 5-83 杠杆定律证明

根据相似性可得：

$$\frac{b_1 o_1}{o_1 a_1} = \frac{om}{no}; \frac{W_o}{W_\beta} = \frac{w_\alpha}{w_\beta} = \frac{om}{no}$$

同理， α 相及 β 相中 B 组元的质量之和，应等于合金 o 中 B 组元的质量，也可以得出（图 5-83）

$$\frac{b_2 o_2}{o_2 a_2} = \frac{om}{no}; \frac{W_o}{W_\beta} = \frac{w_\alpha}{w_\beta} = \frac{om}{no}$$

以上推导结果表明，对于三元系统在两相平衡共存状态，可以用共轭连线（如 mn 线段）为参考，利用杠杆定律确定其相对量；也可以用合金与两平衡相中任一组元含量的差值，根据杠杆定律来进行计算。第一种方法一般用于相图分析中，如当合金成分或温度改变时两平衡相的相对量变化的判断；若要定量计算出各相的相对量，还须用第二种方法，即确定出合金及两平衡相中任一组元的含量，然后用杠杆定律计算之。

需要说明的是，实际应用的三元系统的等温（水平）截面图，并不是从立体相图中截取而得的，而是通过实验方法直接测定的。

3. 匀晶相图的平衡结晶过程分析

在以上内容的讨论中，我们建立了三元匀晶相图的立体模型，分析了在两相平衡共存状态平衡相成分的确定及相对量的计算。下面利用这些概念，进一步分析三元系匀晶合金的结晶过程。

在图 5-84a 中，取成分为 o 的合金自液态缓慢冷却，当熔液冷却至与液相面相

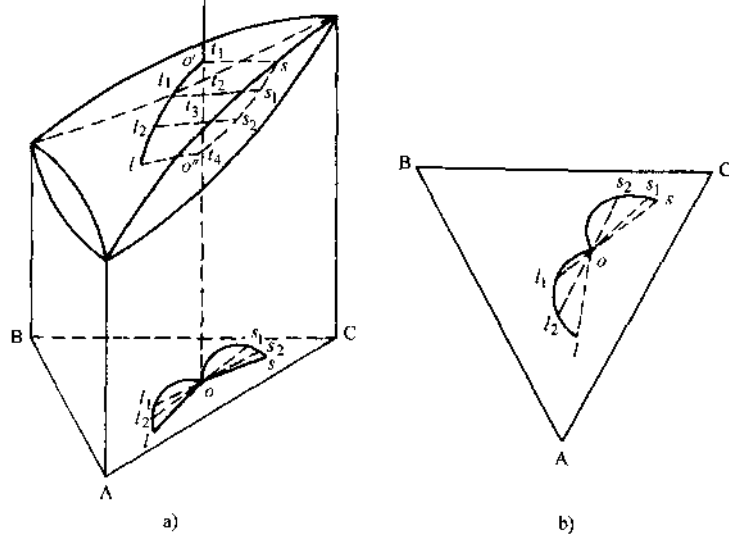


图 5-84 共轭线随温度变化的示意图及投影图

a) 结晶过程中液相、固相成分变化迹线 b) 蝴蝶形迹线

交的温度 t_1 时, 由液相中开始结晶出成分为 s 的固相 α , 液相成分为 o' (仍为合金成分)。随温度缓慢下降, 结晶出的固相 α 不断增多, α 相的成分沿固相面变化, 而对应的液相成分则沿液相面变化。根据选分结晶原理, 随结晶过程的进行, 液相中低熔点组元逐渐增多, 这样就使得液相成分随温度下降沿液相面逐渐向低熔点组元偏移 (图 5-84), 图中 A、B、C 三组元中 A 组元熔点最低。若依图取四个温度 t_1 、 t_2 、 t_3 、 t_4 , 随温度下降, 液相在液相面上的成分变化迹线为 $o'l_1l_2l_3$, 在每一温度下与之对应的固相 α 的成分分别为 s 、 s_1 、 s_2 、 o'' , 即固相面上的 ss_1s_2o'' 曲线。 t_4 为结晶终了温度, 达 t_4 温度时固相 α 的成分已 t_4 与合金成分 o 相等。

根据直线法则, 在每一温度下过成分轴线 oo' 可作共轭连线 $o's$ 、 l_1s_1 、 l_2s_2 、 lo'' , 并把各共轭连线及液相成分变化曲线 $o'l_1l_2l_3$ 与固相成分变化曲线 ss_1s_2o'' 共同投影到浓度三角形中, 便得到如图 5-84b 的图形, 此图形似一只蝴蝶, 所以称之为固溶体合金结晶过程中的蝴蝶形迹线。成分变化的蝴蝶形规律说明, 三元系合金固溶体结晶过程中, 反映两平衡相对应关系的共轭连线是非固定长度的水平线, 随温度下降, 它们一方面下移, 另一方面绕成分轴转动。很显然, 这些共轭连线不处在同一垂直截面上。

从以上分析可以看出, 三元匀晶反应与二元匀晶反应基本相同, 两者都是选分结晶。如果冷速缓慢, 原子间的扩散能充分进行, 便可得到成分均匀的固溶体。如果非平衡凝固, 则与二元面溶体合金一样出现晶内偏析, 如果固溶体以树枝状方式长大, 便得到具有枝晶偏析的组织。

4. 变温截面图

变温截面又称垂直截面, 它可以表示三元系统在此截面上的一系列合金在不同温度下的状态。变温截面也是用实验方法测得。

变温截面在浓度三角形中的位置, 一般取两种: 一种是一个组元固定的三元合金 ($C=K$), 可沿平行于浓度三角形一边的直线进行截取; 一种是三元系中两个组元的含量之比为一定值的三元合金 ($A/B=K$), 可沿浓度三角形某一顶点引向底边的直线截取。这两种截取位置, 实际上就是前面所谈及的浓度三角形上的两条特殊直线。

利用变温截面, 可以方便地分析合金的结晶过程, 确定转变温度。图 5-85 及图 5-86 是沿上述两条特殊直线截取的变温截面图, 从图中可以看到三元系匀晶变温截面图与二元匀晶相图虽然有些相似, 但两者之间有根本差别: 三元系变温截面截取三维相图中液相面及固相面所得的两条曲线 (即液相线与固相线如图 5-85 中 ca 、 cb 曲线及图 5-86 中 aa' 、 bb' 曲线) 并非是固相及液相的成分变化迹线, 它们之间不存在相平衡关系, 因此不能根据这些线来确定两平衡相的成分及相对量。

在这里指出一种特殊情况: 如果冷却时从液态中析出的固相其成分不随温度

而变化,例如温度下降时,从液相中结晶出纯组元(纯金属或成分固定的化合物),那么沿浓度三角形上从该组元引向底边的直线所截取的变温截面,该截面与液相面的交线便会与液相的成分变化迹线重合。图 5-87 表示了这种情况。

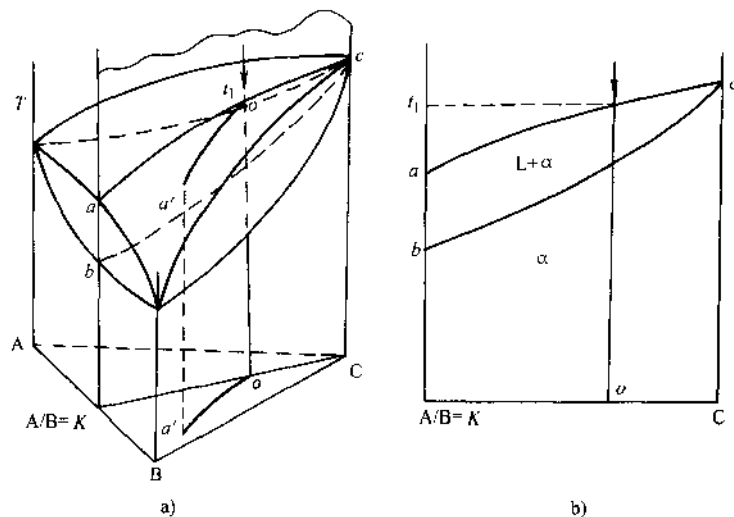


图 5-85 三元相图的变温截面

(图 a 中 $A/B=K$ 直线)

a) 三元相图 b) 变温截面图

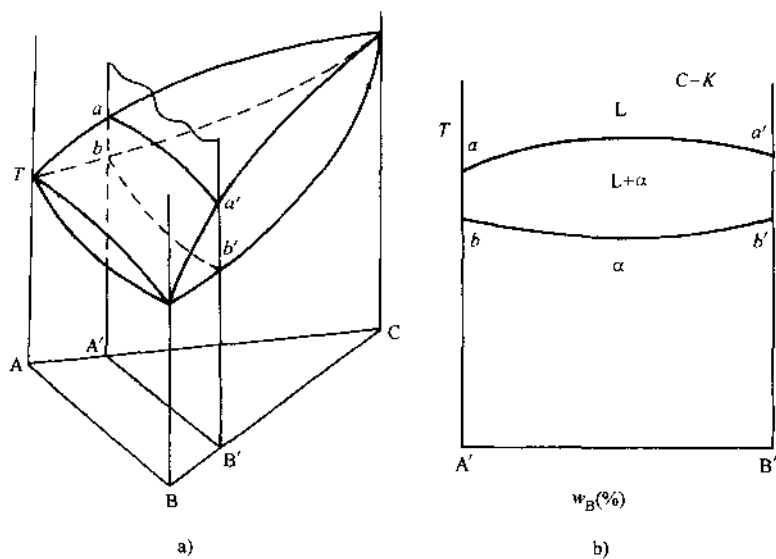


图 5-86 沿 $C=K$ 的变温截面

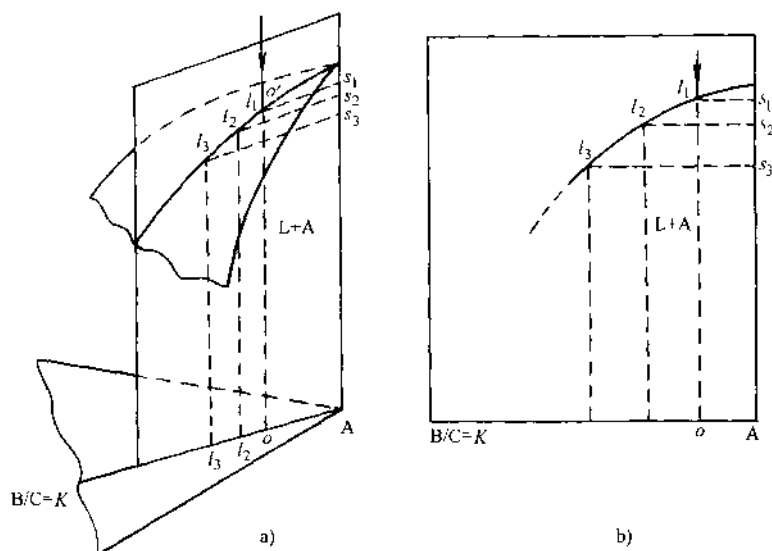


图 5-87 从液相中结晶出纯组元时相图的变温截面

(液相成分变化迹线与 $t_1 t_2 t_3$ 线重合)

a) 沿 $B/C=K$ 作垂直截面 b) 垂直截面

四、具有两相共晶反应的三元系相图

为能进一步了解三元系相图的空间结构及相的平衡反应，这里将利用具有两相共晶反应的相图来讨论相区的接触情况，并重点分析三相区及三相平衡反应。

1. 相图分析

图 5-88 为具有两相共晶反应的三元相图。从图中看出，在 A-B-C 三元系中，三个组元两两组成二元系：A-B 为具有匀晶反应的二元系，B-C 及 C-A 是具有共晶反应的二元系（图 5-88a）；三个二元系组成三维相图的三个侧面。

(1) 相图中的面及相区 图 5-88b 中 $abe'e$ 及 $ce'e$ 为液相面， $aa'b'b$ 及 $cc'd'd$ 为固相面，固相面与液相面间为液、固两相区，即 $aa'b'b'eab$ 为 $L+\alpha$ 两相区， $ce'edc'e'$ 为 $L+\beta$ 两相区。二元系的固溶度曲线，即 α 相的 $b'g$ 及 $a'f$ ，与 β 相的 $c'h$ 及 di ，分别两两发展为三维相图中的固溶度曲面： $a'fgb'$ (α 相) 及 $c'hid$ (β 相)。固溶度曲面与固相面以及相图侧面所围成的区域即为单相区，如图中 $aABbb'gfda$ 为 α 单相区， $cChc'diCc$ 为 β 单相区。两固溶度曲面间为 $\alpha+\beta$ 两相区 ($a'b'c'difghi$ 区域)。

图中 ee' 线为两液相面的交线，称为液相线，此图上为共晶线。

(2) 相区接触情况及三相区 从以上分析可知，此相图共有三个单相区，即液相区（液相面以上）、固相 α 相区及固相 β 相区；有三个两相区，即 $L+\alpha$ 、 $L+\beta$ 、 $\alpha+\beta$ 两相区。

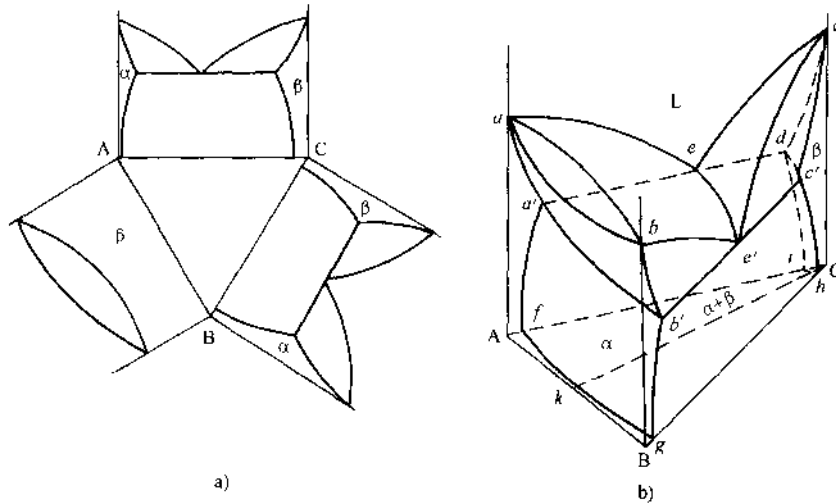


图 5-88 具有共晶型三相平衡的三元相图

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

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

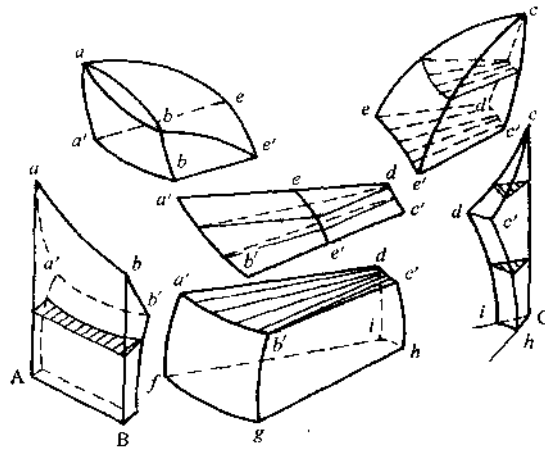


图 5-89 具有共晶型三相平衡反应相图的分离图

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

2. 三相平衡及三相平衡反应

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

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

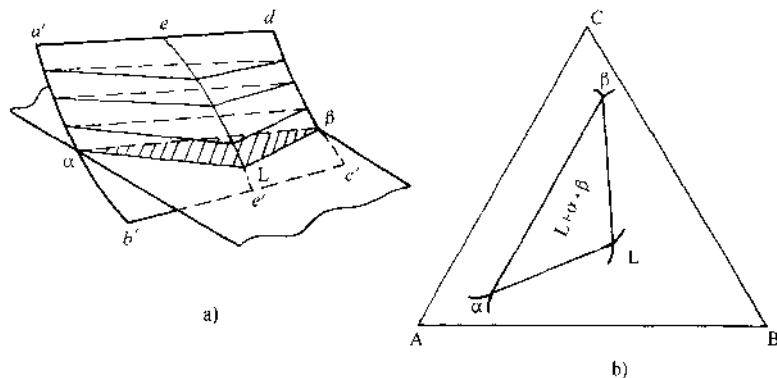


图 5-90 三元系中的三相区及共轭三角形

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

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

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

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

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

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

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

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

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

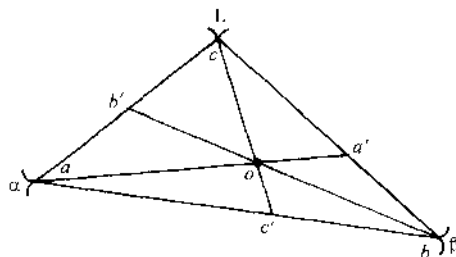


图 5-91 重心法则证明

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

同理可导出

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

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

可见, o 点为共轭三角形质量中心。

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

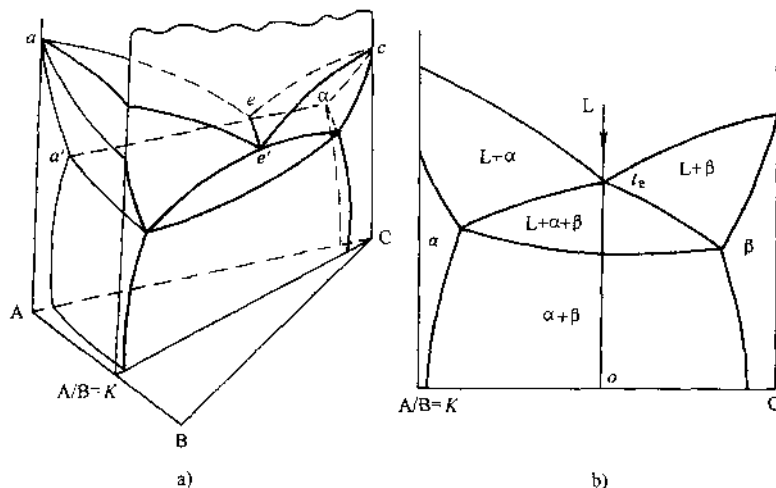
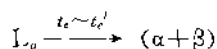


图 5-92 沿 $A/B=K$ 的变温截面

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

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



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

与二元系中的三相平衡反应类似, 三元系的三相平衡反应也具有两种类型:

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

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

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

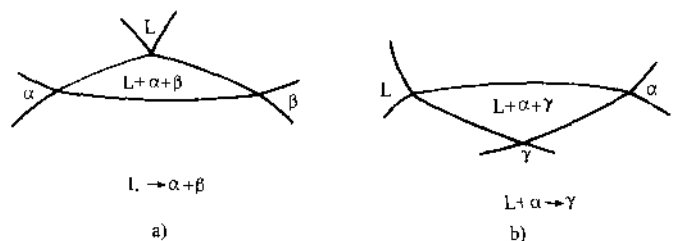


图 5-93 变温截面截取的不同形状的三相区

a) 共晶反应三相区 b) 包晶反应三相区



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

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

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

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

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

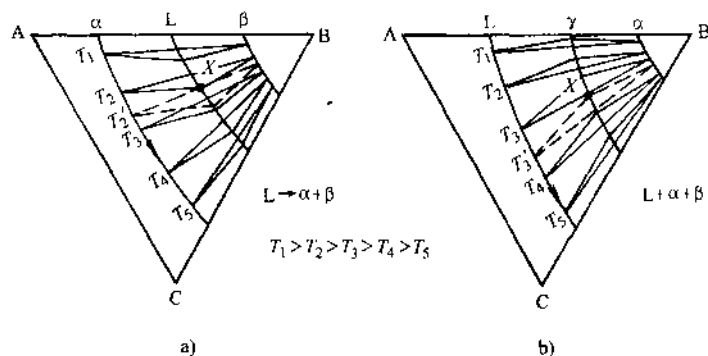


图 5-94 两种三相空间连同共轭三角形的投影

五、三元系中的相平衡分析

1. 吉布斯自由能-成分曲面

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

2. 三元系中两相平衡与公切面

三元系两相平衡共存时, 每一元素在各相中的化学位应相等, 即

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

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

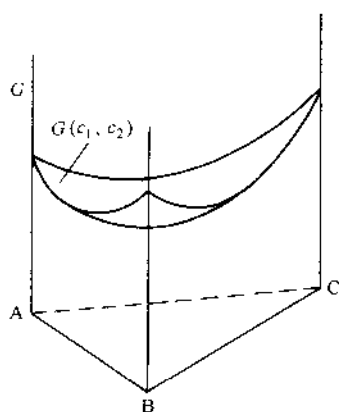


图 5-95 三元系中的吉布斯自由能曲面

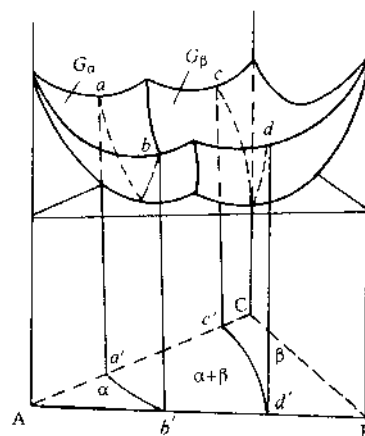


图 5-96 三元系中两相平衡时吉布斯自由能的公切面

3. 三元系三相平衡与共轭三角形

当三元系在恒温恒压下处于三相平衡状态时,每一元素在各相中的化学位为:

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

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

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

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

4. 三元系四相平衡与四相平衡平面

三元系四相平衡的条件是:

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

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

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

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

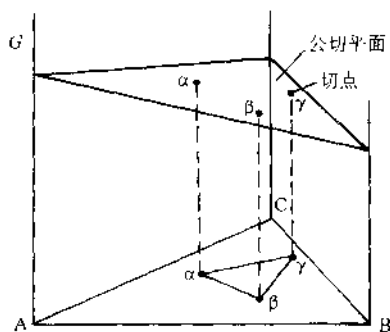


图 5-97 三元系中三相平衡
吉布斯自由能曲面
的公切平面

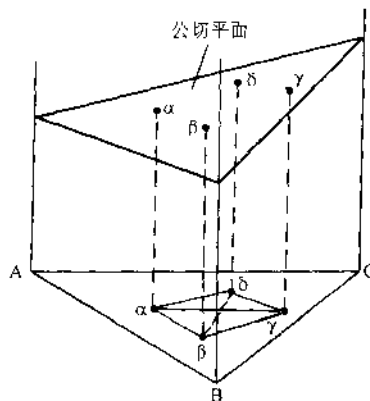


图 5-98 四相平衡的公切平面

六、具有四相平衡反应的三元系相图

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

1. 四相平衡及四相平衡反应

(1) 四相区与周围相区的接触

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

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

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

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

类四相平衡平面 (图 5-99b)。

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

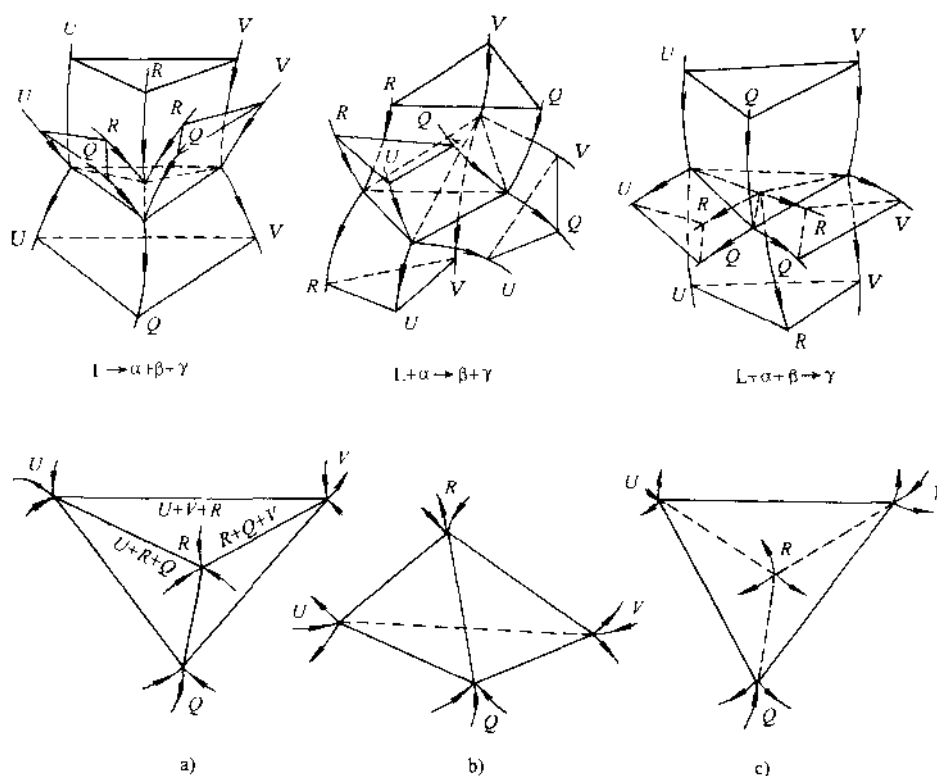


图 5-99 三种四相平衡区的空间结构及四相平面

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

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

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

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

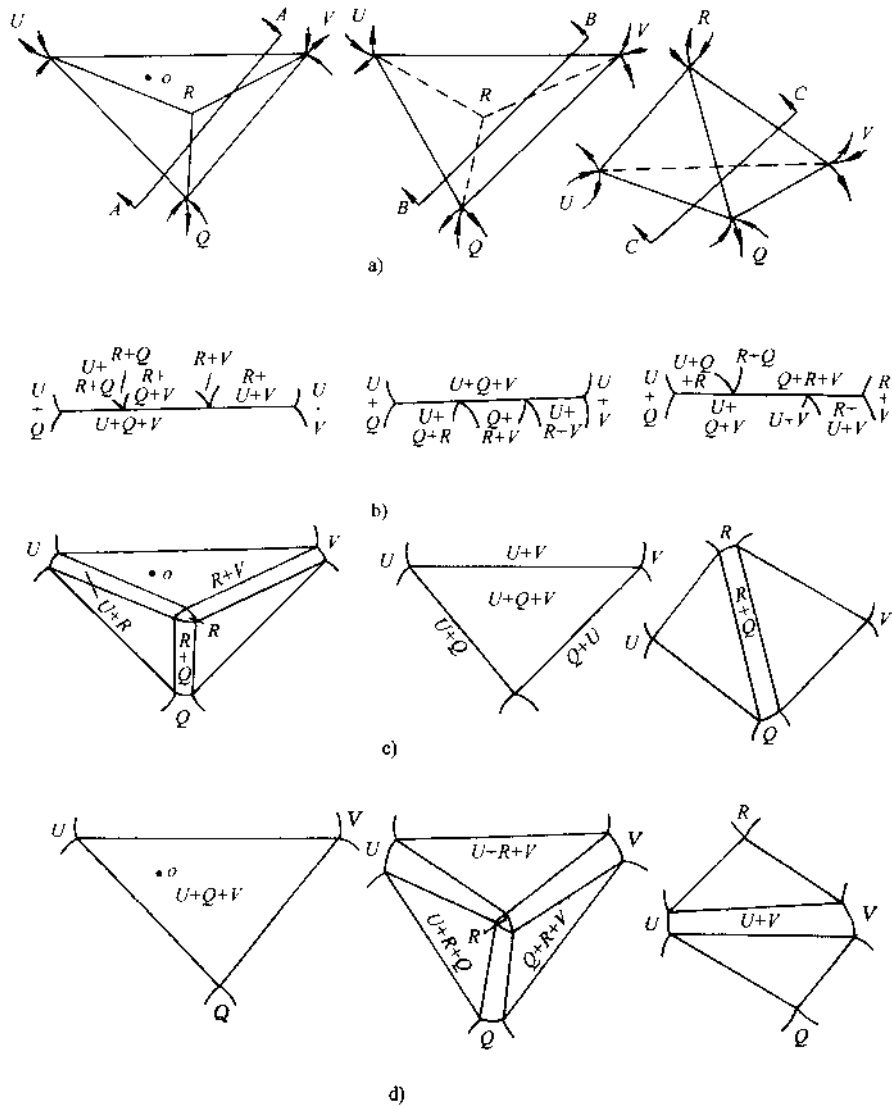


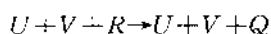
图 5-100 四相平衡平面的水平及垂直截面及相邻相区

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

(2) 四相平衡反应

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

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



用重心法则可算出反应前 U 、 V 、 R 的相对量

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

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

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

反应后为 $U+V+Q$,此三相的相对量

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

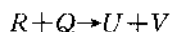
$$w_V = \frac{ob'}{V'b'} \times 100\% \quad (\text{三角形 } UVQ)$$

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

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

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

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



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

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

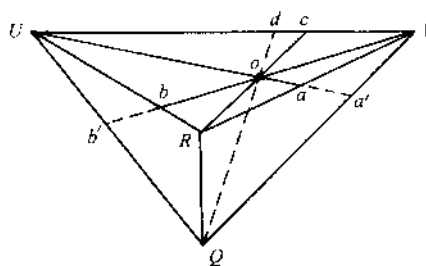
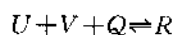


图 5-101 共晶型四相平衡反应证明

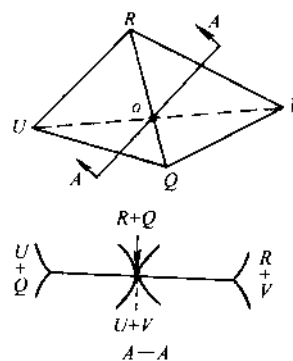


图 5-102 包共晶反应证明

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

2. 具有共晶型四相平衡反应的三元系相图

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

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

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

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

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

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

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

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

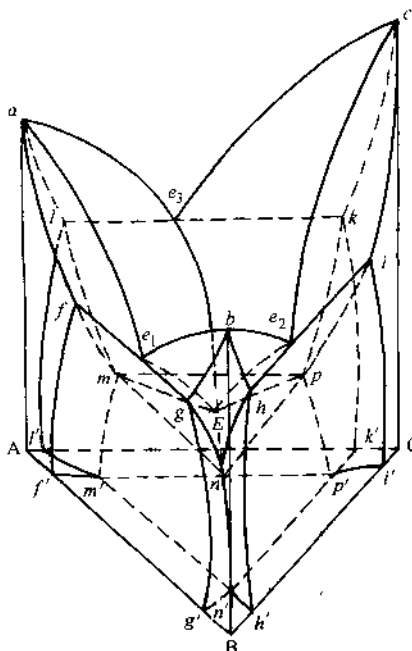


图 5-103 组元在固态有限溶解的共晶相图

2) 相图中的相区

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

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

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

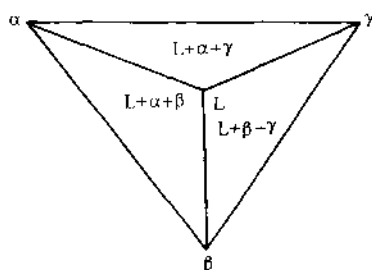


图 5-104 具有 $L \rightleftharpoons (\alpha+\beta+\gamma)$
共晶反应的四相平面

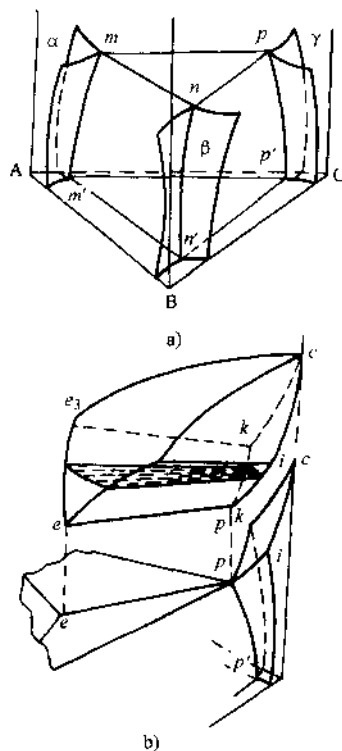


图 5-105 相区接触情况示意图

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

④三相区。共有六个三相区。三相区的三条棱边线（成分变温线）分别从相

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

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

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

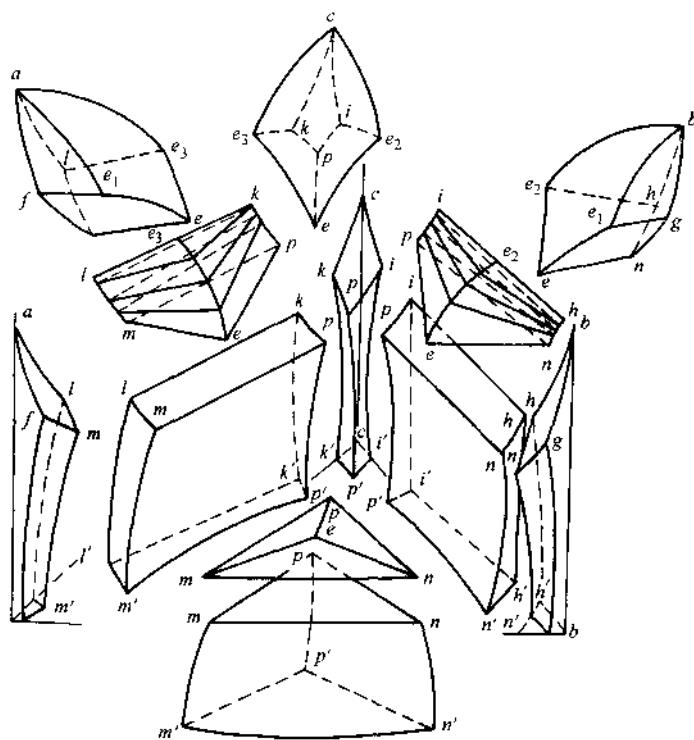


图 5-106 具有共晶型四相平衡反应相图的分解图

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

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

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

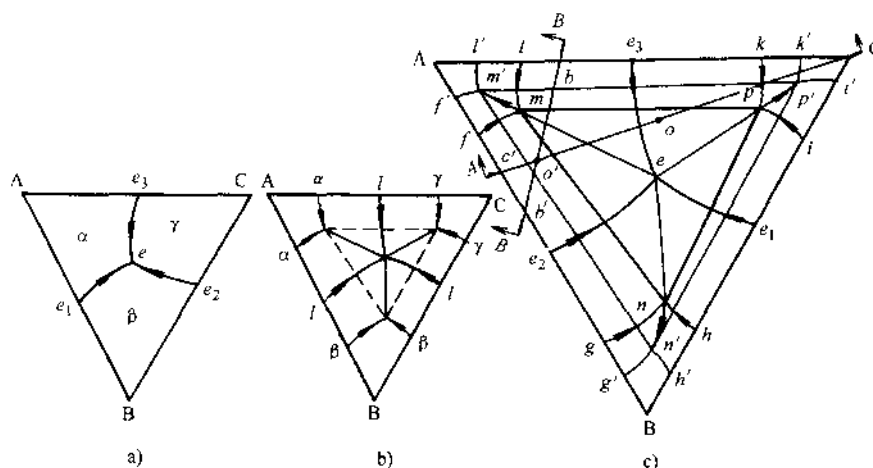


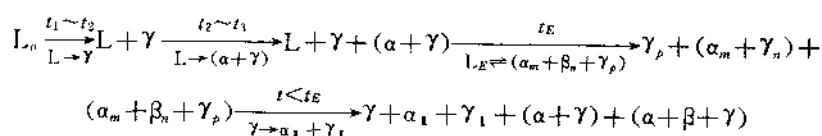
图 5-107 具有共晶型四相平衡反应相图的投影图
a) 液相区投影 b) 三相区投影 c) 完整投影图

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

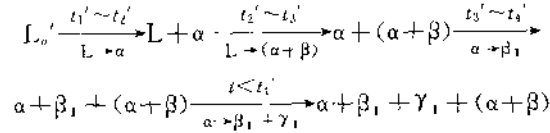
下面利用投影图并参考图 5-103 分析合金的凝固过程：

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

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



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



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

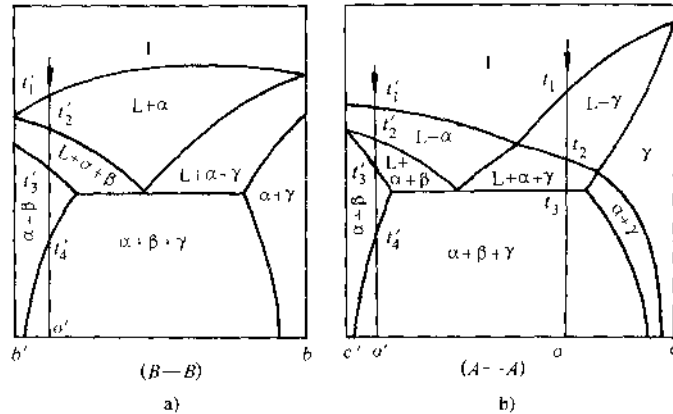


图 5-108 投影图上 $A-A$ 及 $B-B$ 变温截面

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

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

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

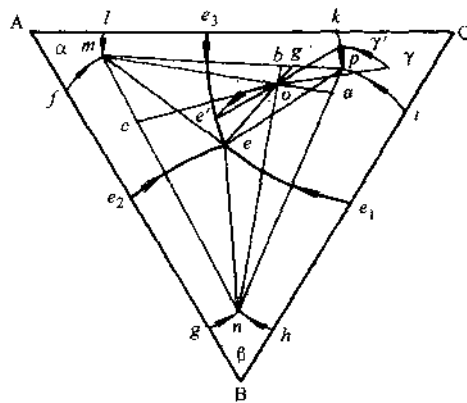


图 5-109 o 成分合金凝固时
各组成相的成分变化

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

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

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

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

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

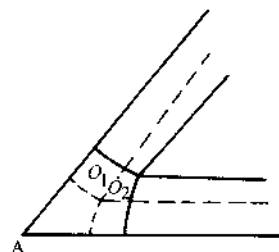


图 5-110 非平衡凝固时
三相、四相区的扩大

3. 液相面投影图

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

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

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

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

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

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

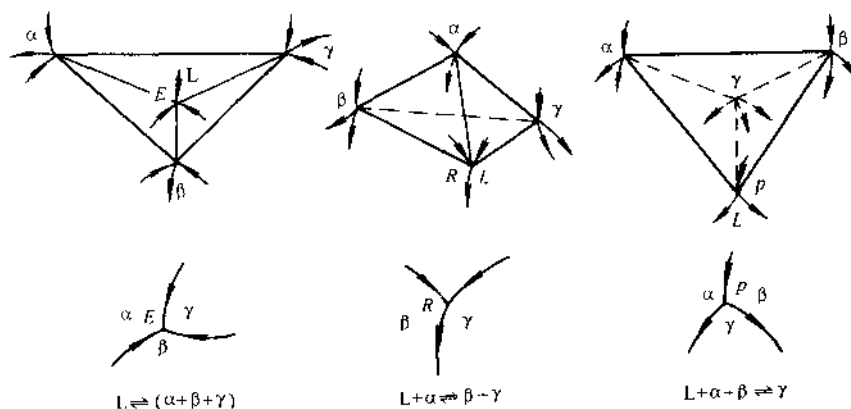
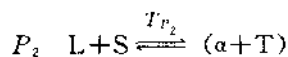
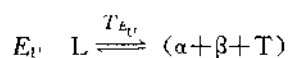
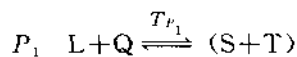
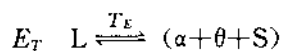


图 5-111 不同类型的四相平衡反应液相线的走向规律



七、三元系相图实例分析

1. Fe-C-Cr 三元系变温截面图分析

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

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

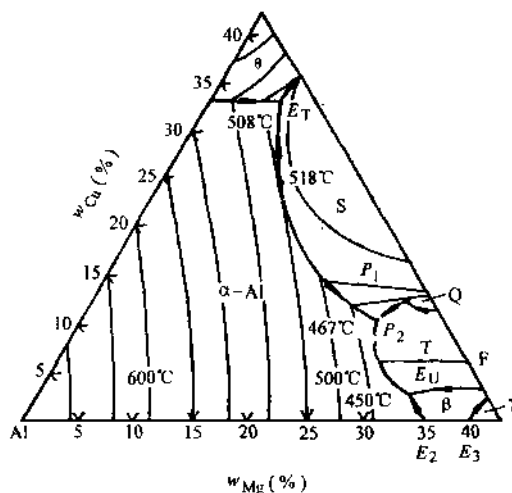


图 5-112 Al-Cu-Mg 三元系液相图投影图

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

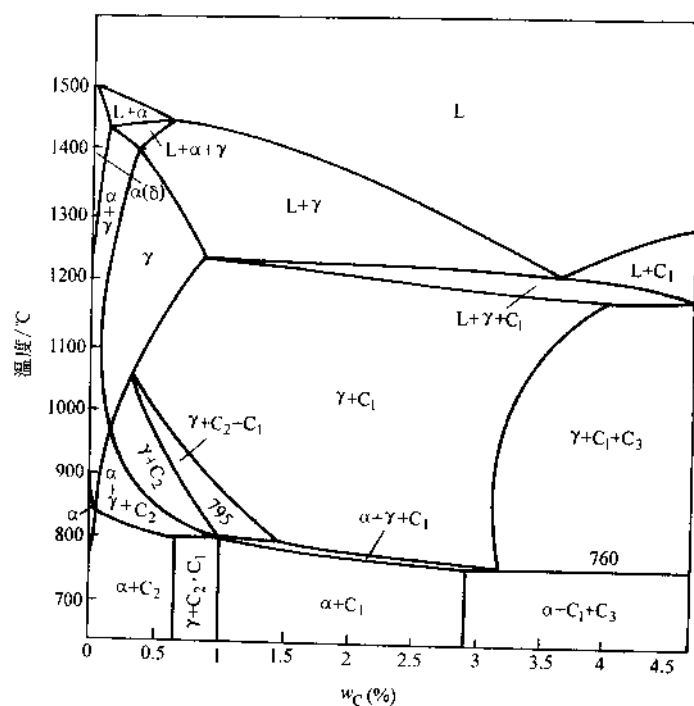


图 5-113 w_{Cr} 为 13% 的 Fe-Cr-C 三元系的垂直截面

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

图中各转变见表 5-9。

2. Fe-An-SiO₂ 三元系相图分析

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

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

下面以成分 x 为例, 分析结晶过程:

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

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

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

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

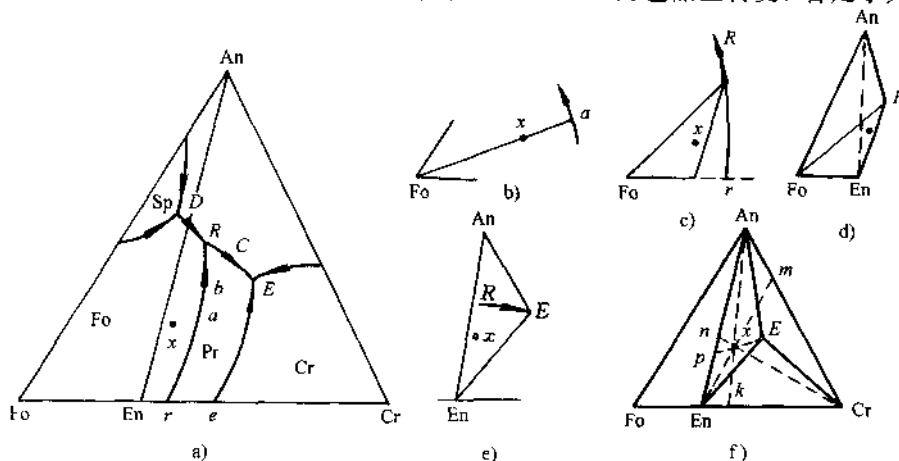
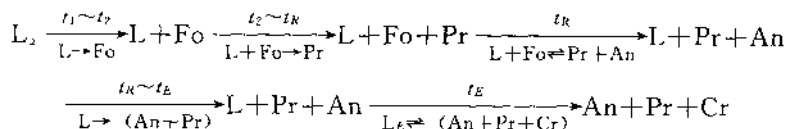


图 5-114 镁橄榄石-钙长石-石英的三元系相图及结晶过程分析

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

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

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



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

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

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

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

习 题

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

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

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

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

- 绘出 $Bi-Sb$ 相图,并标出各线和各相区的名称。

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

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

7. 根据下列条件绘制 A-B 二元相图。

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

8. (1) 应用相律时须考虑哪些限制条件?

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

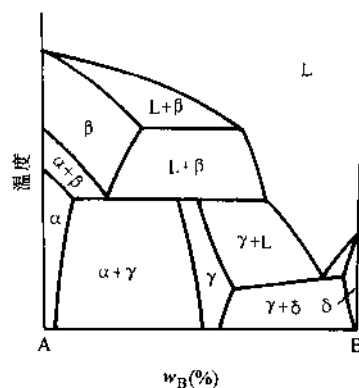


图 5-115 习题 8 图

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

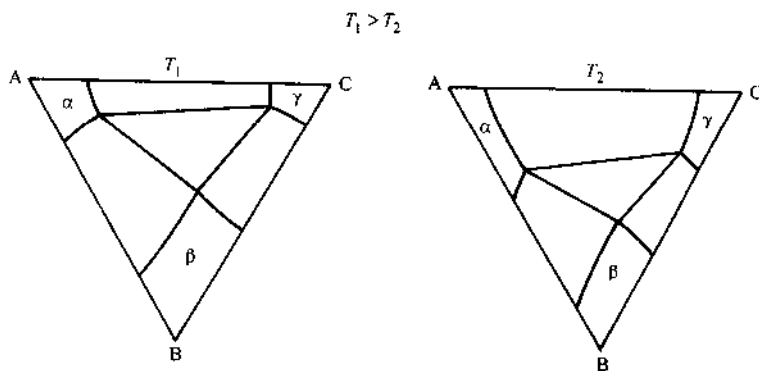


图 5-116 习题 13 图

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

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

12. 试比较匀晶型三元相图的变温截面与二元匀晶相图的异同。

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

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

(1) 填写图 5-117 上空白相区。

(2) 从截面上能判断哪一些三相区的三相反应？用什么方法？是什么反应？

(3) 分析 $w_C = 1.2\%$ 的合金平衡凝固过程。

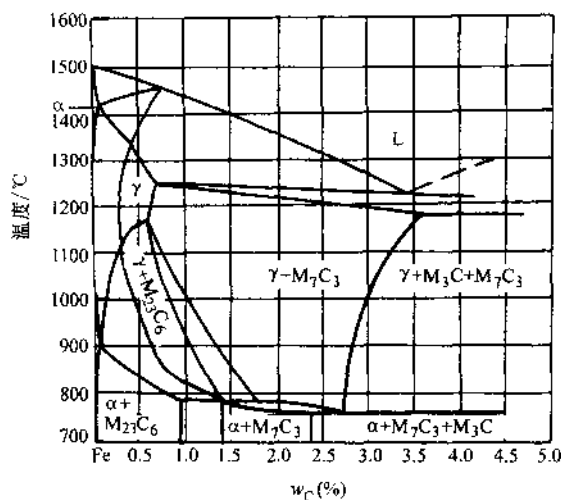


图 5-117 习题 14 图

参考文献

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

第六章 材料的凝固与气相沉积

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

第一节 材料凝固时晶核的形成

一、均匀形核

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

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

式中, H 是焓; T 是热力学温度; S 是熵。由上式可得

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

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

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

恒压条件下, $dH = \delta Q$, 于是

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

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

(1) 以下简称吉布斯自由能为自由能,并规定用 G 符号。

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

可见, 在每一过冷度下, 晶核有一临界尺寸

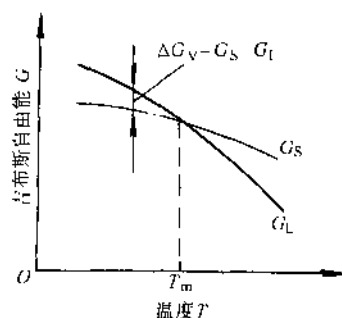


图 6-1 液态和固态的吉布斯自由能-温度曲线

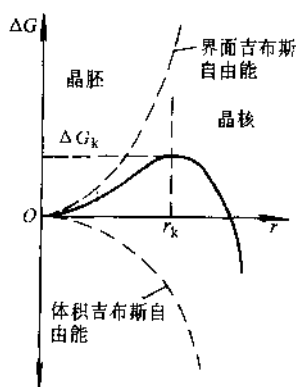


图 6-2 晶核半径与 ΔG 的关系

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

故式(6-6)、式(6-7)又可用过冷度表达为

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

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

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

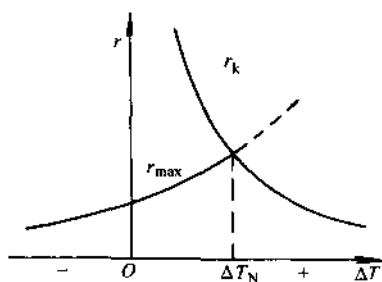


图 6-3 临界晶核 r_k 原子团最大尺寸 r_{\max} 与过冷度的关系

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

当 $n_c = 60$ 个原子， $n_r = 3$ 个原子团/mm³

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

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

二、形核率

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

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

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

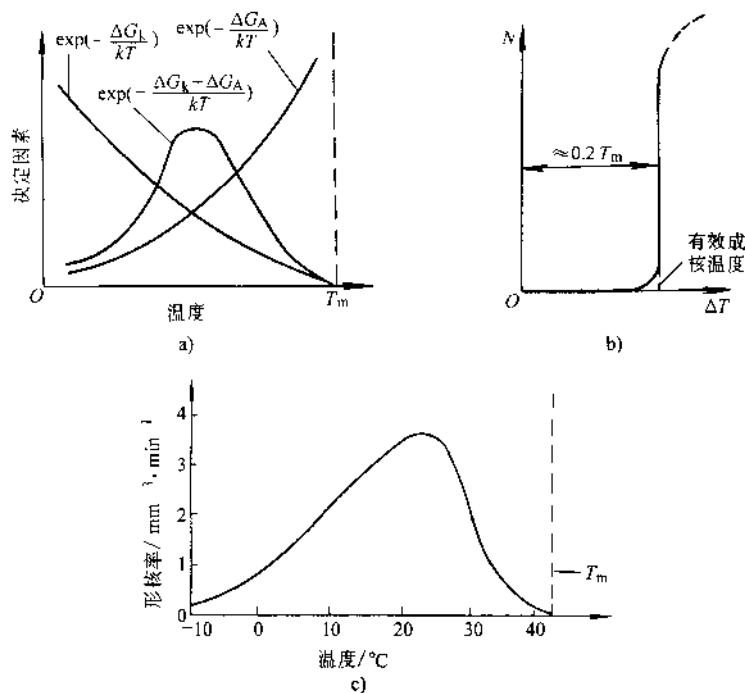


图 6-4 形核率与过冷度的关系

a) 决定因素 b) 金属 c) 有机物质 Salol[⊙]

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

⊙ Salol 为商品名, 化学名为苯基水杨酸盐。

终止 (图 6-4c)。

三、非均匀形核

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

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

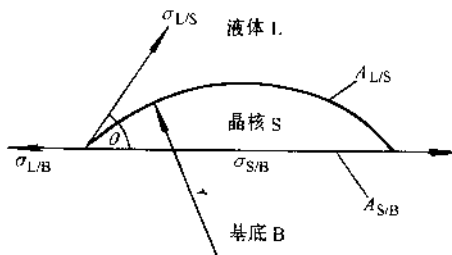


图 6-5 非均匀形核示意图

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

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

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

液体、晶核、基底三者之间的表面张力关系为

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

参照均匀形核时体系自由能的变化,非均匀形核应为

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

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

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

式中

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

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

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

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

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

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

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

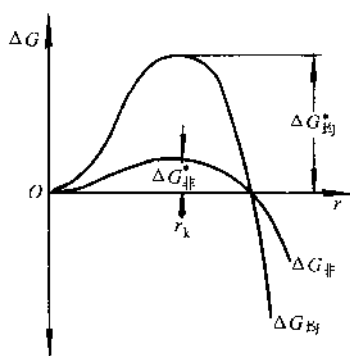


图 6-6 非均匀形核,形核功减小但临界半径不变

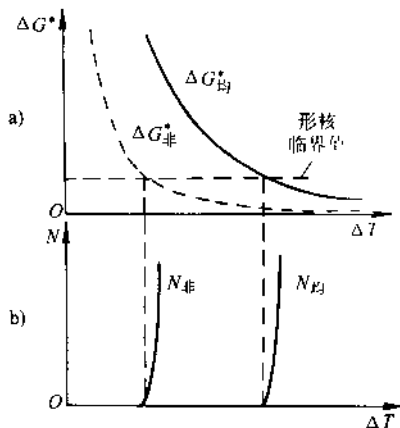


图 6-7 形核功与过冷度关系
a) 均匀形核、非均匀形核的形核功与过冷度的关系 b) 在同样形核功下,非均匀形核有更小的过冷度下发生

第二节 材料凝固时晶体的生长

一、材料的熔化熵对晶体生长的影响

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

根据材料熔化熵的大小，可将纯物质的晶体生长分为三种情况：

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

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

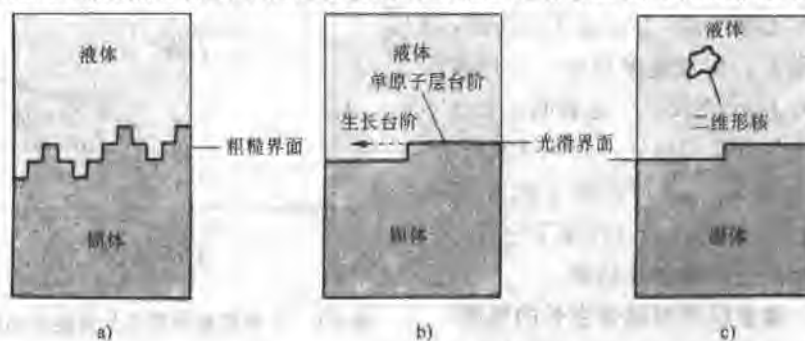


图 6-8 晶体生长的三种类型

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

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

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

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

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

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

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

上述三种类型材料的典型生长速度如图 6-9 所示。

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

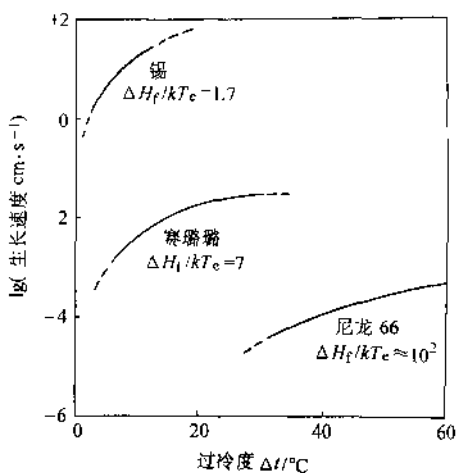


图 6-9 三种类型物质生长速度的比较

二、温度梯度对晶体生长的影响

多数金属其晶体生长特性均属上述

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

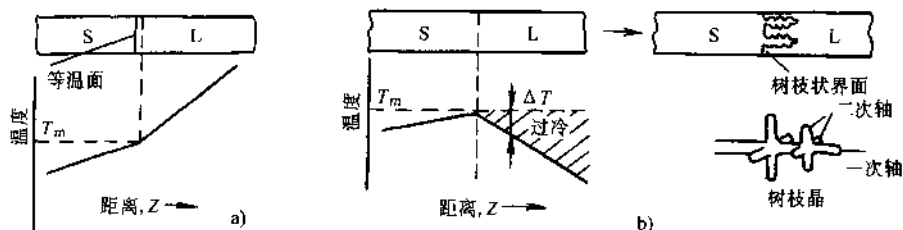


图 6-10 粗糙界面晶体生长方式

a) 正温度梯度 b) 负温度梯度

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

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

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

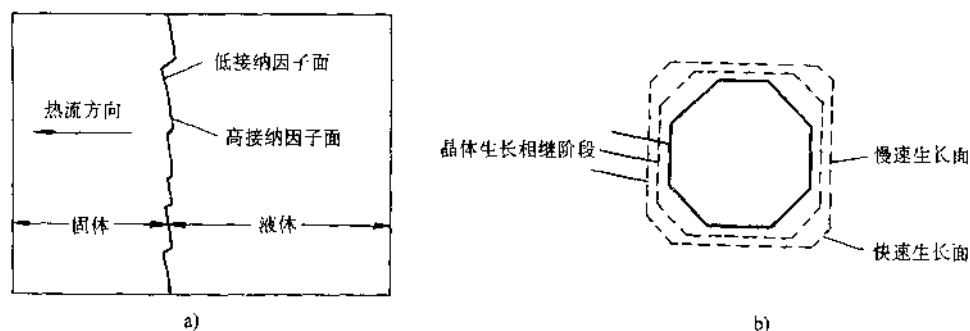


图 6-11 界面生长

a) 晶体生长的初始界面 b) 密排面生长较慢，最终界面是低指数晶面

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

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

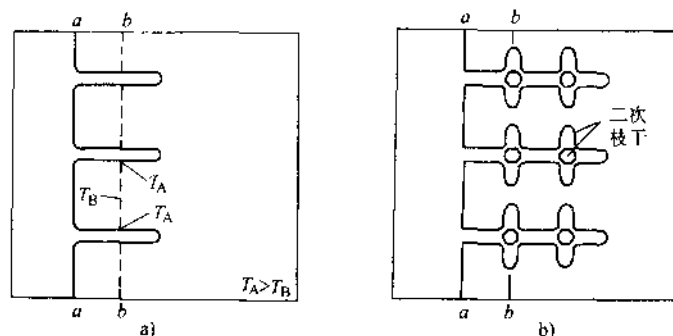


图 6-12 负的温度梯度下晶体的生长

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

b) 形成二次枝干

第三节 固溶体合金的凝固

一、合金凝固的三种典型情况

1. 平衡凝固

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

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

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

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

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

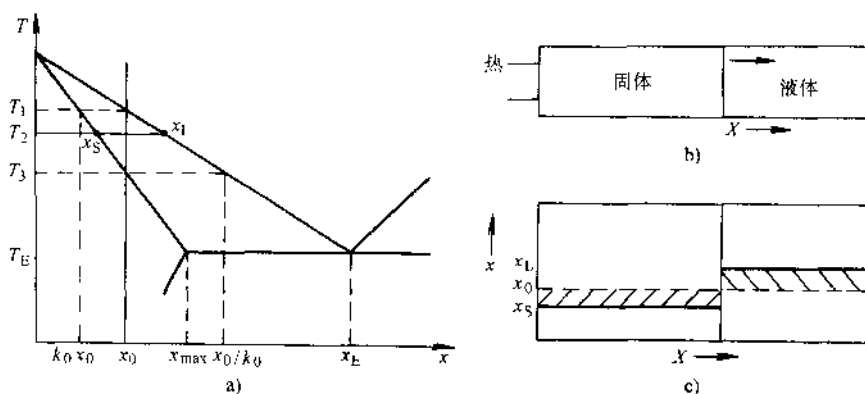


图 6-13 平衡凝固
a) 相图 $k_0 < 1$ b) 成分为 x_0 的合金，自左向右顺序凝固 c) 在 T_2 时固相和液相整体成分分别达到 x_S 和 x_1 时建立平衡

2. 不平衡凝固

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

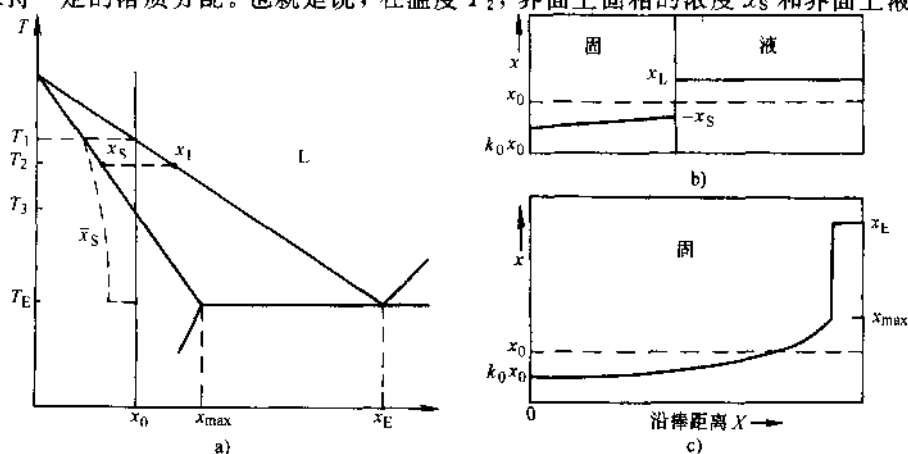


图 6-14 不平衡凝固之一
a) 不平衡凝固，固相的平均成分为 x_S b) 在 T_2 液-固界面上两相形成局部平衡 c) 凝固结束后，固相成分沿整个棒长度的变化

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

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

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

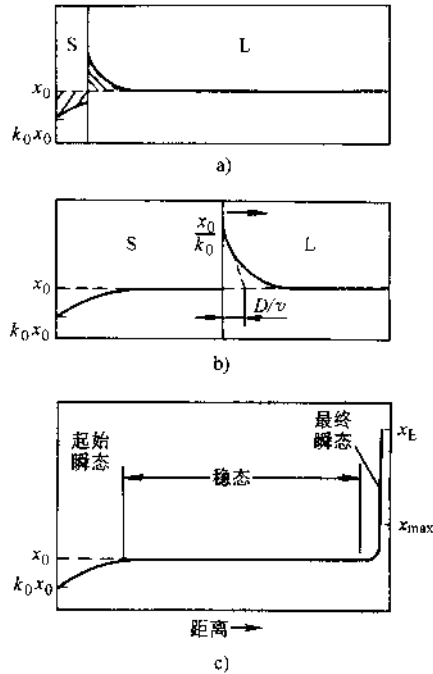


图 6-15 不平衡凝固之二

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

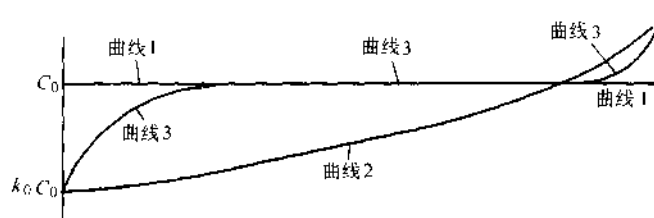


图 6-16 合金凝固三种情况的溶质分布曲线比较
曲线 1—平衡凝固 曲线 2—不平衡凝固, 液体溶质能均匀混合
曲线 3—不平衡凝固, 液体只有扩散无对流

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

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

$$dM = C_L AdZ$$

(见图 6-17, A 为截面积)

(6-23)

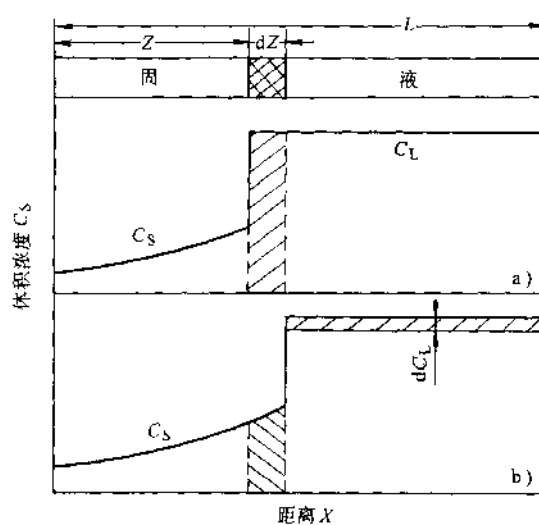


图 6-17 体积元的溶质分布
a) 凝固前 b) 凝固后

凝固后这部分溶质质量进行再分配

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

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

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

即

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

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

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

二、成分过冷及其对晶体生长的影响

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

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

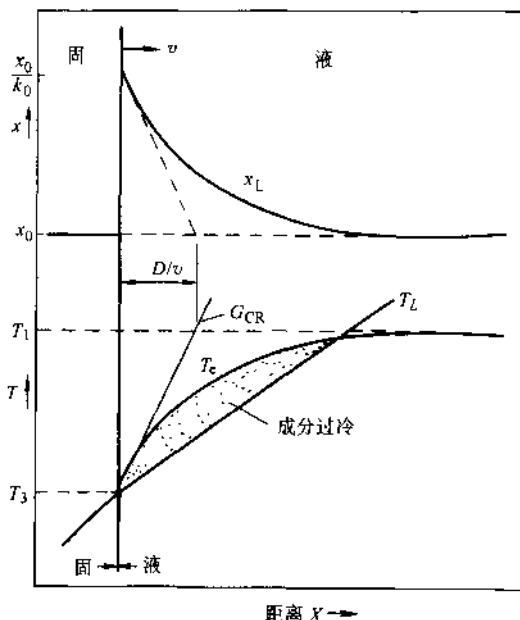


图 6-18 当 $T_L < G_{CR}$ 就产生成分过冷

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

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

① 见第七章第一节。

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

式中, D 为液体中溶质的扩散系数; v 为晶体的生长速度, 即凝固速度。

因此, 影响成分过冷最主要的有三个因素:

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

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

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

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

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

第四节 共晶合金的凝固

一、共晶体的结构

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

此,有三种共晶体的结构。

1. 两个低熔化熵的组元组成的共晶

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

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

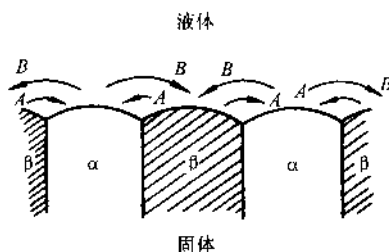


图 6-19 金属型共晶的长大

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

2. 低熔化熵和高熔化熵组元组成的共晶

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

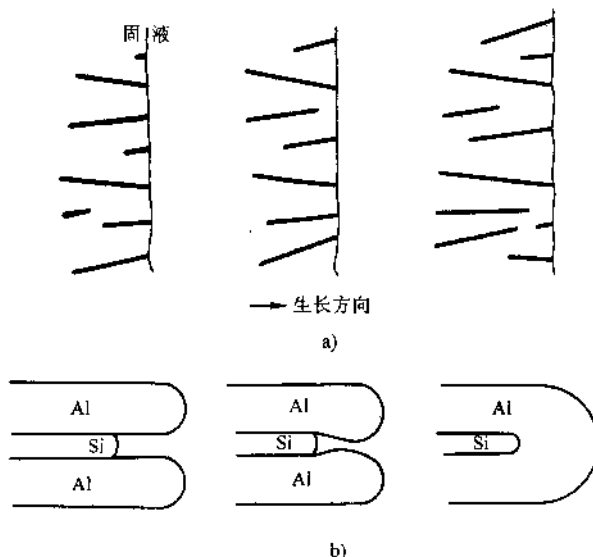


图 6-20 Al-Si 共晶生长
a) 生长方向 b) 示意图

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

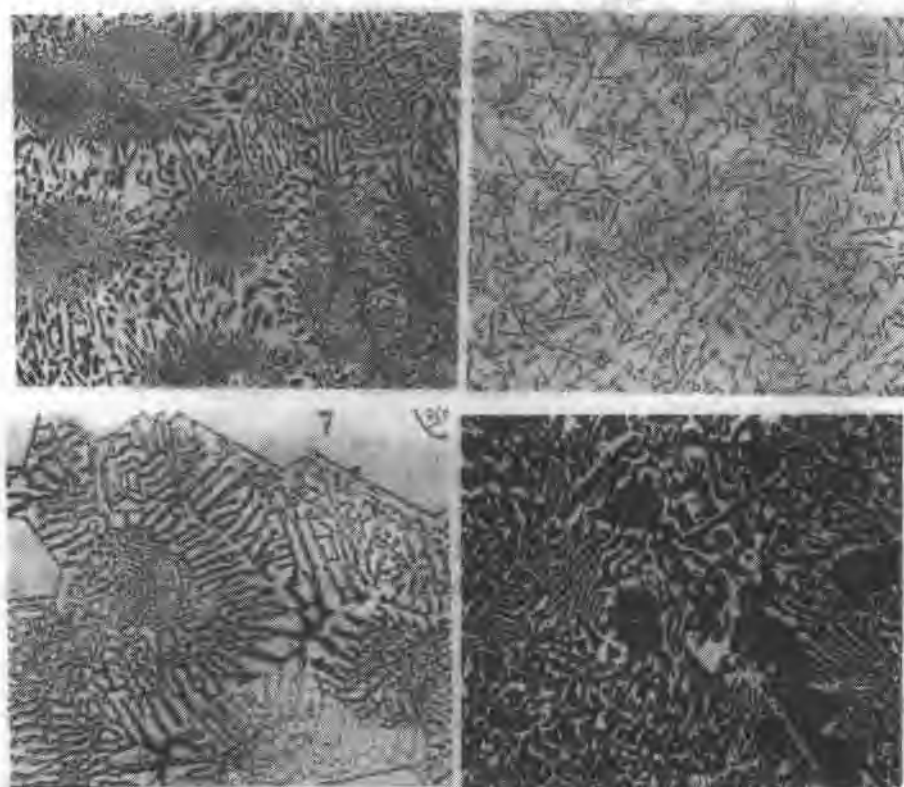


图 6-21 各种形态的共晶组织

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

3. 两种高熔化熵元组成的共晶

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

核与成长，两者没有结晶学关系，共晶组织很不规则。

二、杂质对共晶生长的影响

1. 杂质对第一类共晶生长的影响

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

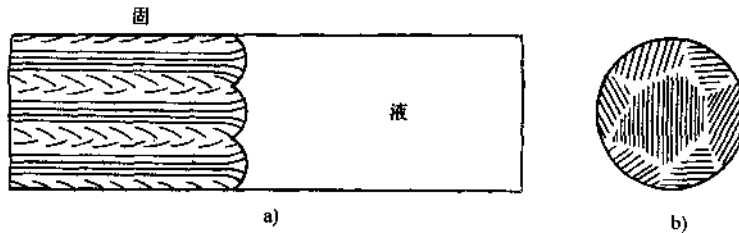


图 6-22 胞状生长的共晶晶团结构

a) 纵截面 b) 横截面

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

2. 杂质对第二类共晶生长的影响

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

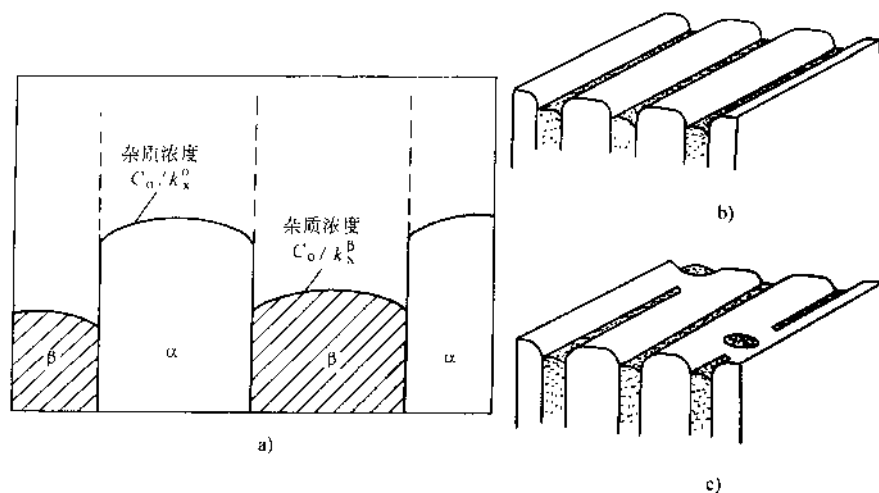


图 6-23 杂质使片状共晶变为棒状共晶
a) $k_x^{\alpha} > k_x^{\beta}$, α 相生长快 b) α 相领先生长 c) β 相被包围的棒状共晶

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

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

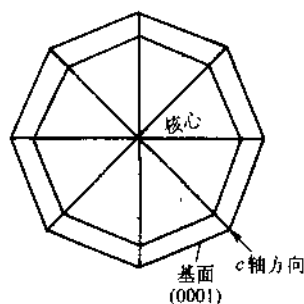


图 6-24 球状石墨生长示意图

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

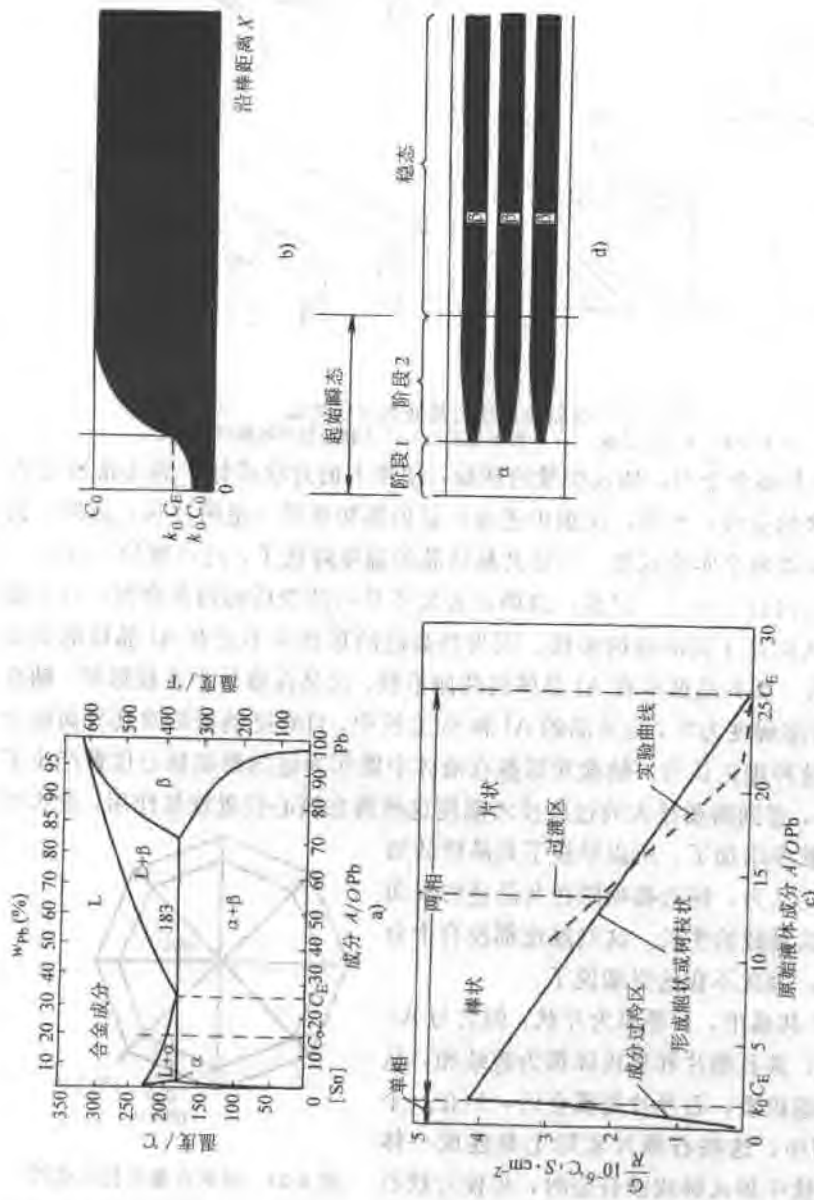


图 6-25 非共晶成分合金的定向凝固
a) Sn-Pb 合金相图 b) 凝固过程中固相成分的变化 c) 影响共晶形态的因素 d) 凝固各阶段的组织

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

三、偏离共晶成分的合金凝固

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

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

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

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

第五节 制造工艺与凝固组织

一、铸锭与铸件的凝固组织及偏析

1. 凝固组织

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

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

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

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

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

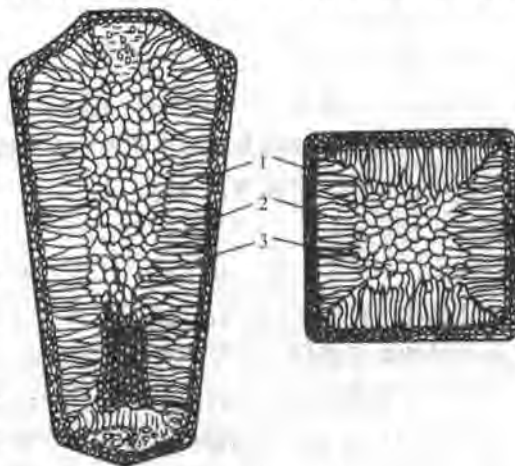


图 6-26 铸锭三个晶区示意图

1—细晶区 2—柱状晶区 3—中心等轴晶区

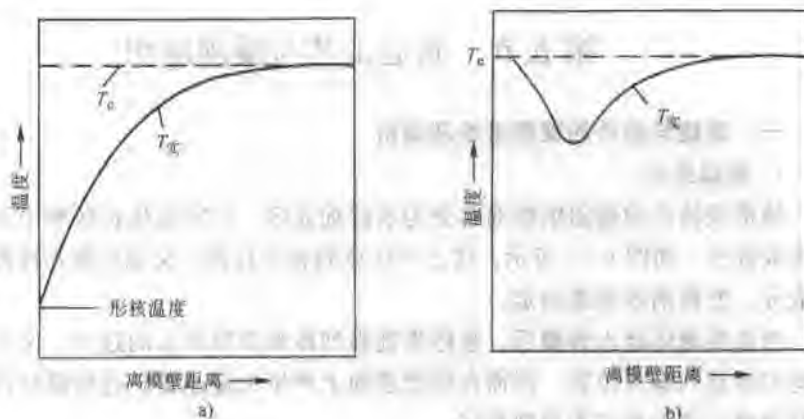


图 6-27 模内钢液温度分布

a) 液体刚注入模中的温度分布 b) 在激冷层形成之后的温度分布

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

2. 偏析

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

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

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

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

② 由于沿用已久，此处暂保留“比重偏析”这一名称。

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

二、连续铸造和熔化焊的凝固组织

1. 连续铸造的组织

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

2. 熔化焊的组织

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

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

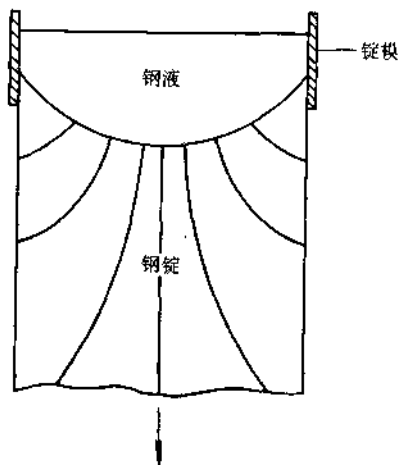


图 6-28 连续铸造的钢锭结构

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

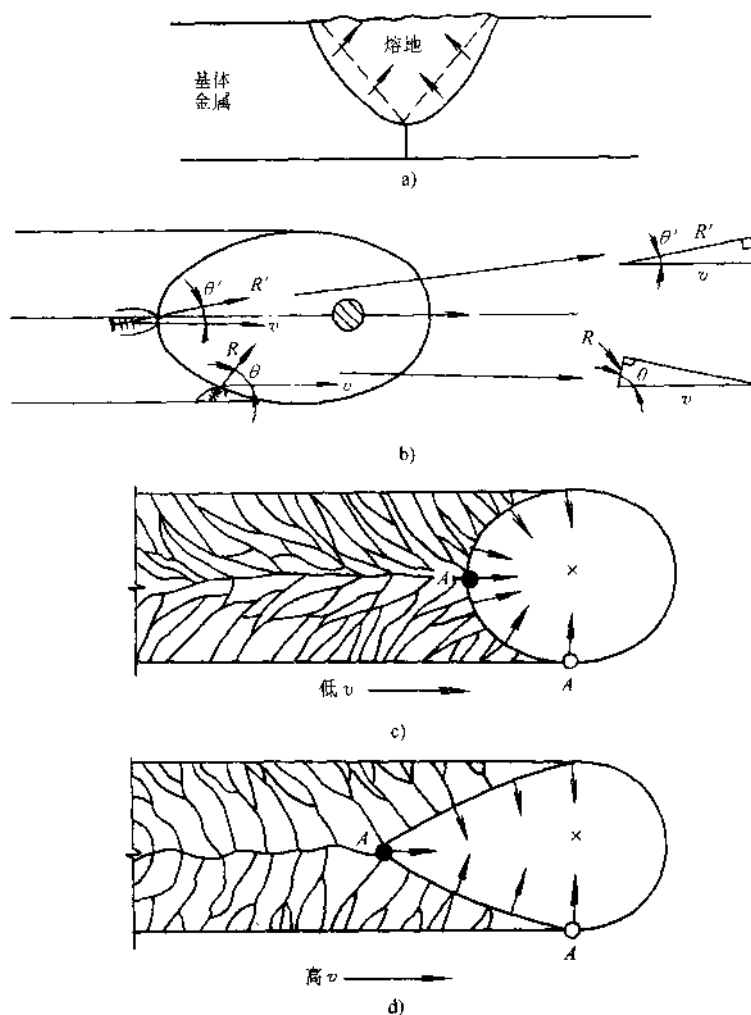


图 6-29 熔化焊的组织
 a) 熔池的冷却 b) 焊接时等温线 c) 低焊速时的组织 d) 高焊速时的组织

第六节 用凝固法材料的制备技术

一、区域熔炼

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

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

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

写成微分形式并积分得

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

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

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

改写式(6-32)得

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

因为 $C_S = k_0C_L$, 整理式(6-33)得

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

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

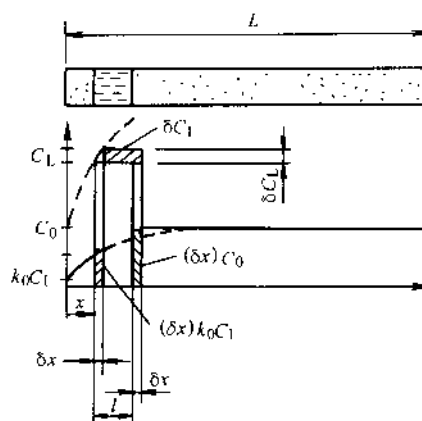


图 6-30 区域熔炼的溶质分布

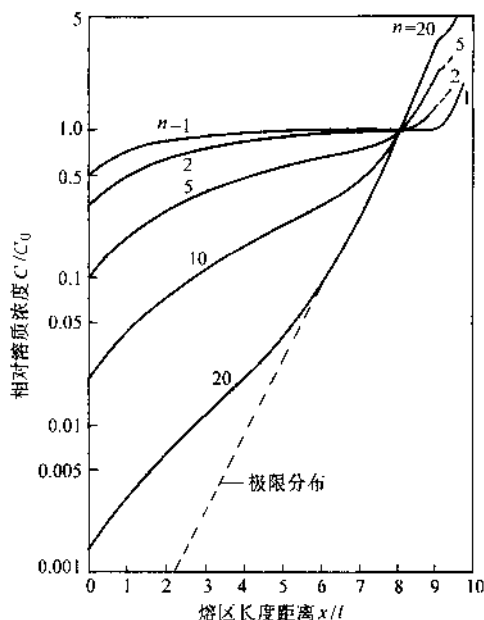


图 6-31 多次重熔的溶质分布

($k_0=0.5, l=1/10$ 试样长)

二、制备单晶

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

制备单晶主要有两种方法如图 6-32 所示。

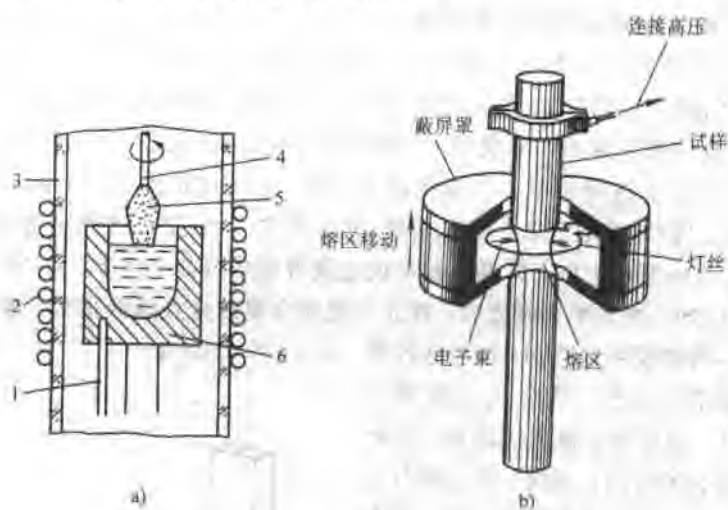


图 6-32 制备单晶方法

a) 坩埚直拉法 b) 悬浮区熔化法

1—热电偶 2—感应线圈 3—石英管 4—籽晶 5—晶体
6—石墨坩埚

1. 坩埚直拉法

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

到单晶，这时就将其熔掉后重新引晶生长。

2. 悬浮区熔化法

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

三、用快速冷凝法制备金属玻璃

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

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

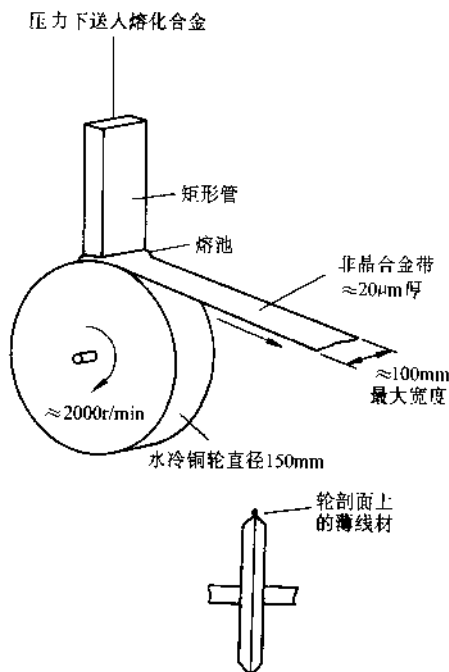


图 6-33 快速冷凝生产金属玻璃装置

四、定向凝固

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

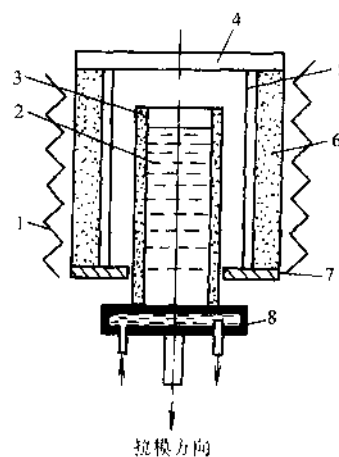


图 6-34 定向凝固装置

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

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

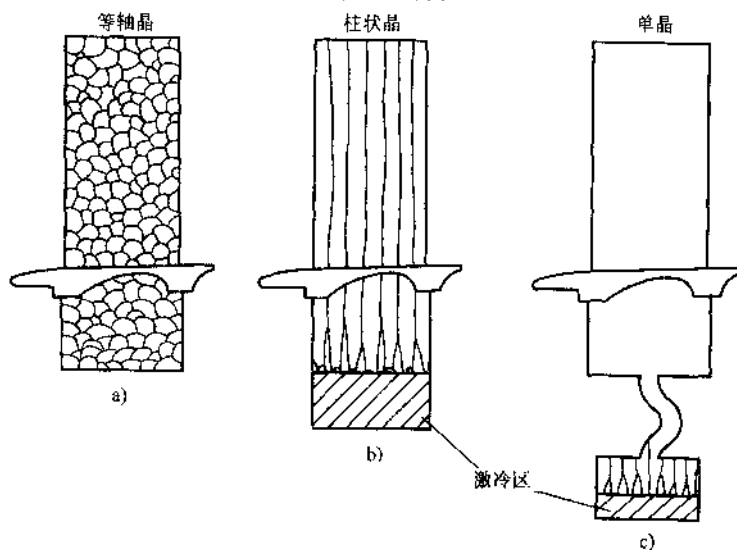


图 6-35 燃气轮机叶片的制造

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

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

第七节 材料非晶态

一、材料的非晶态概述

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

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

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

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

二、常用材料的非晶态

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

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

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

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

以互相转化的。

1. 玻璃的结构与冷凝

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

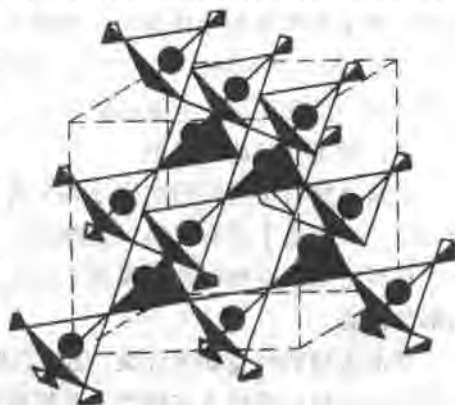


图 6-36 高温 SiO_2 (方石英) 的晶体结构
(单元 24 个原子 $8\text{Si}^{4+} + 16\text{O}^{2-}$)

2. 高分子材料的晶态与非晶态

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

凝速度来控制结晶速率和结晶程度，以满足不同制品的要求。

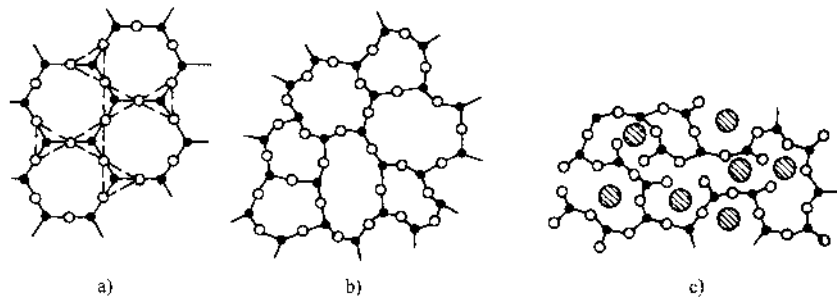


图 6-37 玻璃的二维网络结构

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

对于线形聚合物影响其结晶的主要因素是:

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

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

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

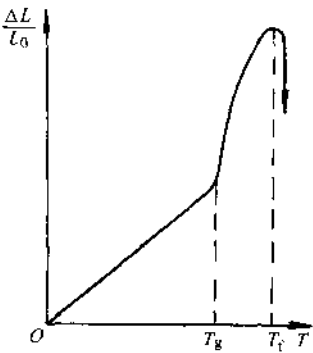


图 6-38 玻璃的热膨胀曲线

第八节 材料的气-固转变

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

一、凝聚-蒸发的平衡

固体材料受热时原子的蒸发, 其速度按理想气体分子的运动处理, 其平均速

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

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

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

更严格地推导, 其分子流量的表达式为

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

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

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

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

式中, α_v 、 α_c 分别为蒸发系数和凝聚系数, 通常由实验测定。

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

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

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

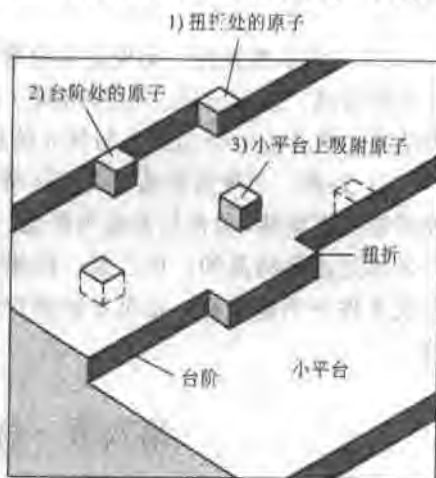


图 6-39 固体表面原子蒸发或凝聚过程

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

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

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

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

表 6-1 金属的表面能

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

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

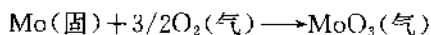
$$\gamma_{sv} = 0.15L_s/N_a \quad (6-39)$$

二、蒸发

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

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

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



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



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

1) 反应和操作温度较低。

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

3) 可以实现几种元素构成的薄膜层,这在硅晶体的掺杂中是必须的。

因此,CVD 法在生产上获得更广泛的应用。

三、凝聚

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

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

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

这里要提及的是 ΔG_v 的计算

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

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

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

关于形核率 J^* 的计算,也和液-固转变相似,即

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

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

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

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

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

第九节 气相沉积法的材料制备技术

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

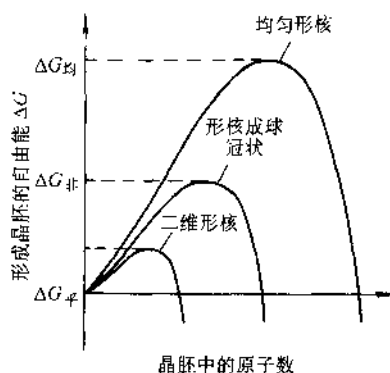


图 6-40 气相沉积时三种晶核形成时的自由能变化

个例子说明它的重要性。

一、硅芯片的外延生长

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

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

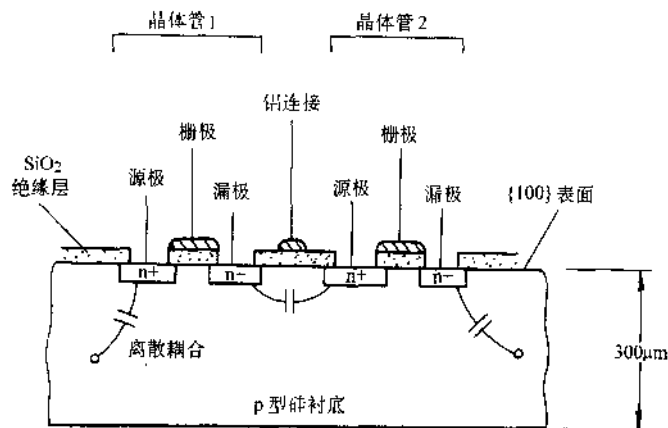
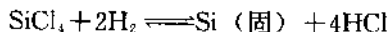


图 6-41 普通的集成电路结构

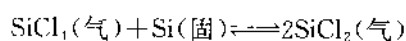
用化学气相沉积法获得硅晶体外延生长如图 6-42 所示。将硅芯片放在石墨板的基座上，用高频感应加热将其加热到 1200°C 左右，起初先用 H_2 携带的 HCl 气通过硅片表面，使表面腐蚀掉约 $1\mu\text{m}$ 厚度以清除污染，然后关闭 HCl 气阀，让 H_2 通过 SiCl_4 溶液。 SiCl_4 很容易蒸发形成气体，在 H_2 还原下产生以下反应：



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

外延生长层的关键是要得到单晶。为此，基底材料必须加热到足够高的温度，

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



在这种情况下，硅晶体不但不能获得外延生长，反面会使晶体表面腐蚀。

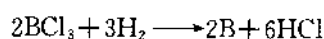
像单晶生长技术（见第六节）中的籽晶一样，基底材料（图 6-41 中 p 型硅芯片）的位向决定了外延层的位向。因此，一个（100）面上将产生（100）外延层，余类推。

二、用化学气相沉积制取 B 纤维和 SiC 纤维

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

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

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



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

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

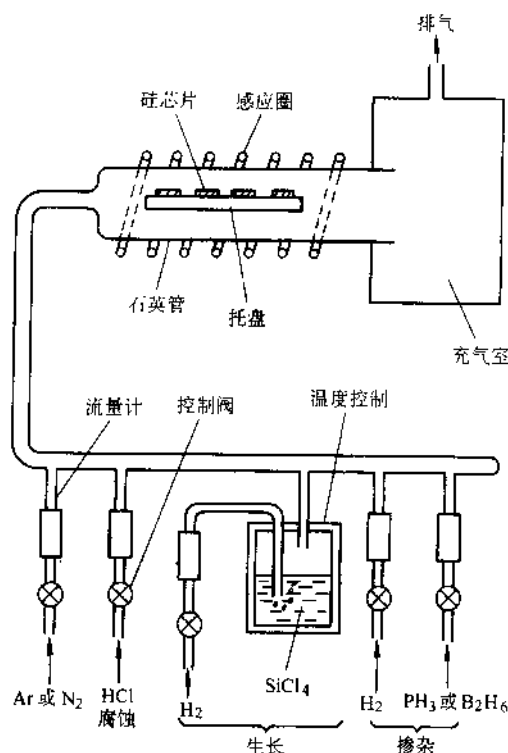


图 6-42 硅晶体的气相外延生长

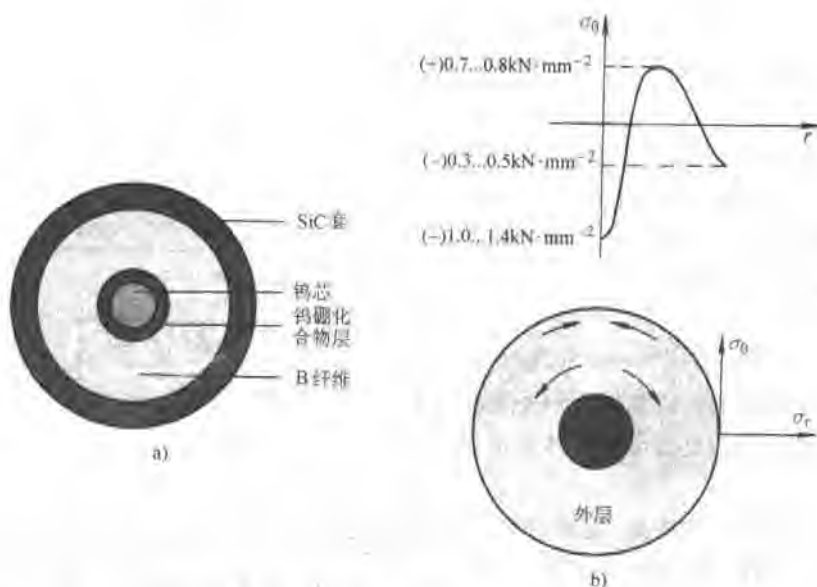


图 6-43 B 纤维的结构与残留应力
a) 硼纤维的结构 b) 硼纤维的残留应力

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

三、用惰性气体凝结法制取纳米材料

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

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

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

制备纳米材料的典型方法，如图 6-44 所示。其具体操作如下：

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

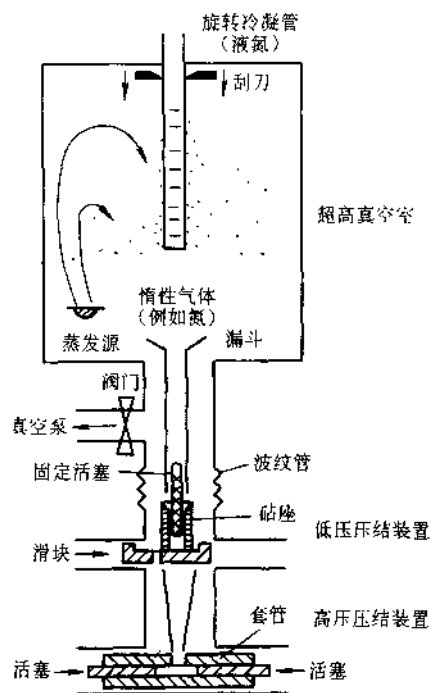


图 6-44 气体冷凝法制备纳米材料

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

习 题

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

今给出一组典型数据作参考：

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

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

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

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

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

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

3. 试对图 6-9 所示三种类型材料的生长速率给予定性解释。

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

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

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

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

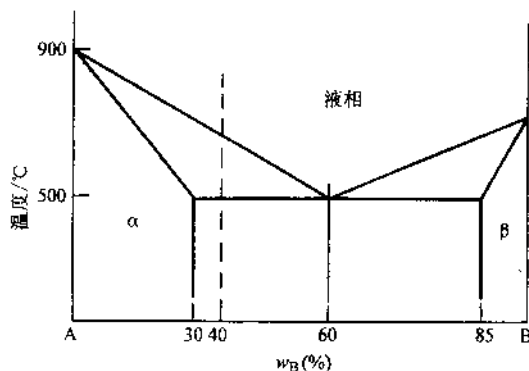


图 6-45 二元合金相图

1) 试问这个合金的 k_0 和 k_e 是多少?

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

3) 若为完全平衡凝固, 试样共晶体的百分数是多少?

4) 如合金成分为含 $w_B 5\%$, 问 2)、3) 的答案如何?

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

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

1) 证明当凝固百分数为 f 时, 固相的平均成分为

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

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

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

式中, T_A 为纯溶剂组元 A 的熔点, m_L 为液相线的斜率。

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

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

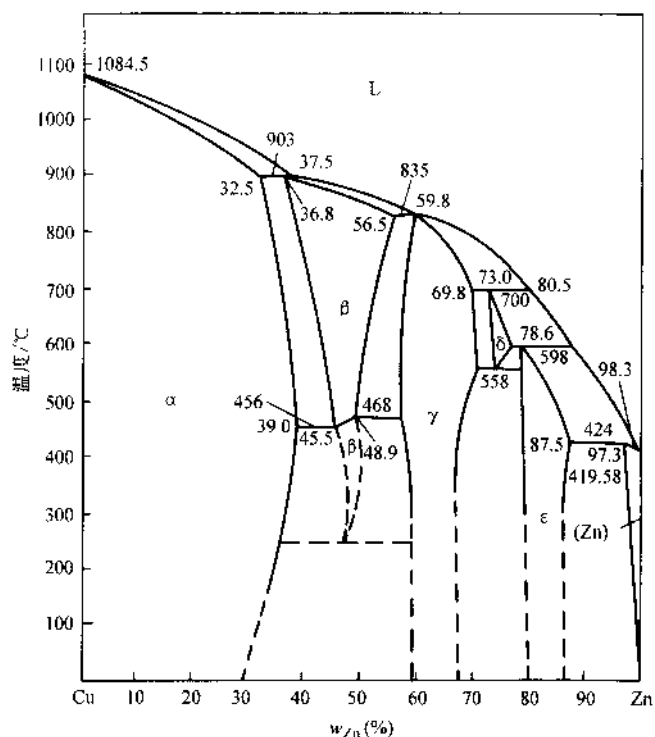


图 6-46 Cu-Zn 相图

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

参 考 文 献

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

第七章 扩散与固态相变

第一节 扩散定律及其应用

一、扩散第一定律

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

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

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

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

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

现在我们要研究的是，

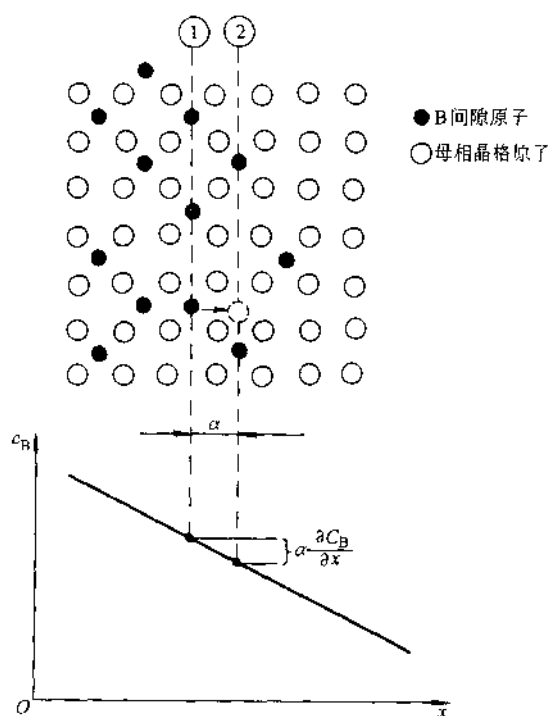


图 7-1 间隙原子在浓度梯度下的无规跳动

这一宏观规律在微观上该如何解释? 扩散系数 D 的意义是什么?

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

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

在同一时间内从平面②跳跃到平面①的原子数则为

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

因为, $n_1 > n_2$, 从平面①跳跃到平面②的净流量实为

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

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

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

比较式(7-1)和式(7-2), 若令

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

即得到

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

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

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

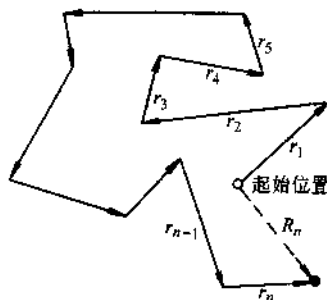


图 7-2 原子热运动的无规行走模型

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

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

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

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

$$\text{代入式(7-5)得} \quad \overline{R_n} = 2.4(Dt)^{1/2} \quad (7-6)$$

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

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

二、扩散第二定律

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

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

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

即

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

由公式(7-1)

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

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

代入式(7-7)即得

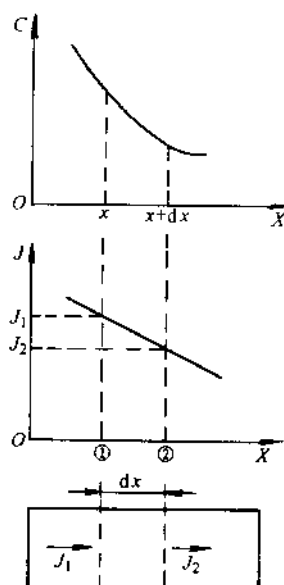


图7-3 菲克第二定律
推导的示意图

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

式(7-8)即称为菲克第二扩散定律。如把扩散系数看作常数,则有

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

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

下面举两个例子说明如何应用扩散第二定律。

1. 钢的渗碳

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

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

初始条件 $t=0, C=C_0, C_0$ 为钢的原始含碳量。

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

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

对于上述条件,常用误差函数分布作为扩散第二定律的解,即

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

式中 erf 为误差函数,为一不定积分,其定义为

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

误差函数的图形如图7-4所示。它

有以下特性:

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

误差函数已制成表7-1和绘制成图7-5,可作计算时参考。

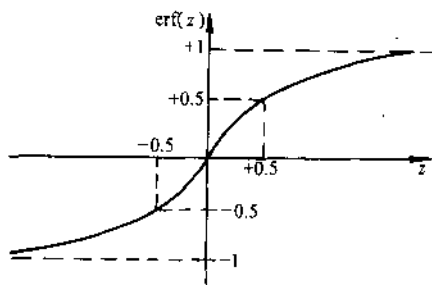
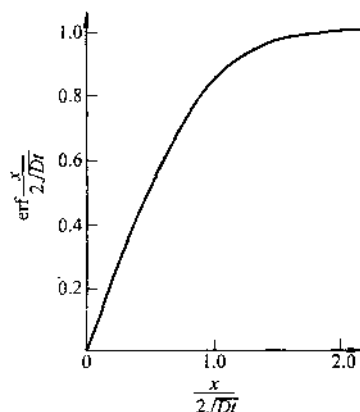


图7-4 误差函数图形

表 7-1 误差函数

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

图 7-5 误差函数 $\frac{x}{2(Dt)^{1/2}}$

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

将式(7-10)改写成以下形式, 以便于记忆和计算, 即

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

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

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

由表 7-1, 并用内插法可以求出

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

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

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

2. 半导体硅片的掺杂

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

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

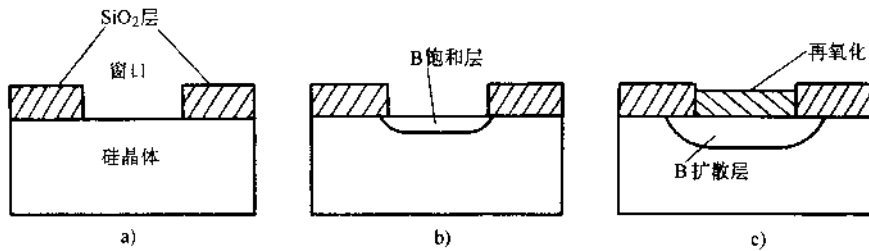


图 7-6 硅片掺杂渗硼过程

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

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

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

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

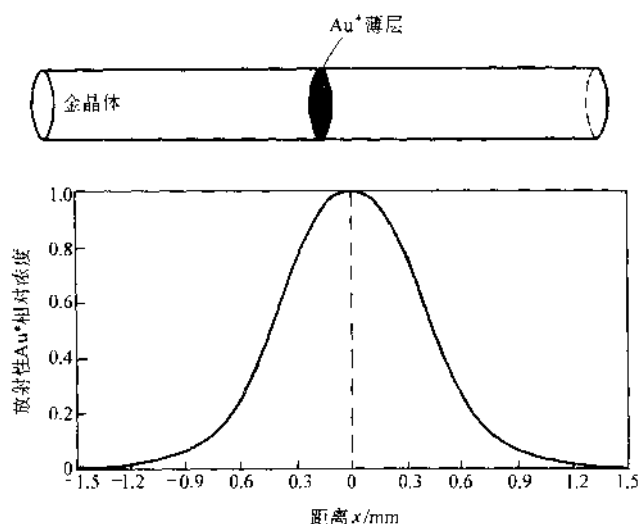


图 7-7 薄膜 Au 向晶体两端扩散溶质浓度按正态分布

第二节 扩散机制

一、间隙扩散和空位扩散

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

1. 间隙扩散

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

由上一节知道

$$D = \frac{1}{6} a^2 \Gamma$$

Γ 为每秒钟间隙原子跃迁的次数。 Γ 又取决于哪些因素呢? 不难明白

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

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

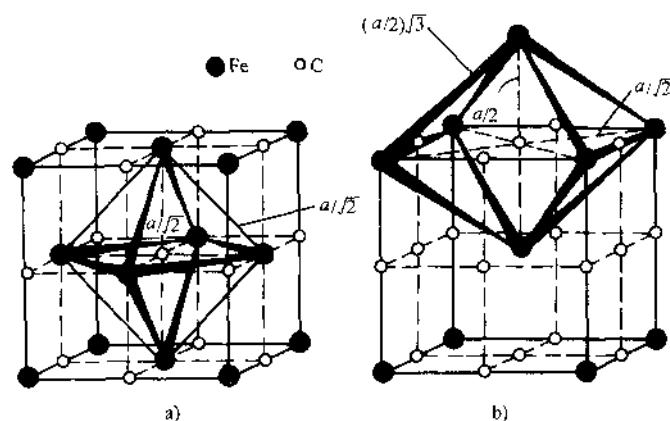


图 7-8 间隙扩散

a) 间隙原子在面心立方八面体间隙位置

b) 间隙原子在体心立方八面体间隙位置

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

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

将式(7-14)、式(7-15)代入式(7-3), 则得

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

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

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

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

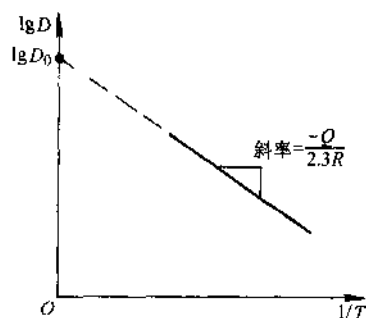
图 7-9 $\lg D - \frac{1}{T}$ 图

表 7-2 扩散数据

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

2. 空位扩散

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

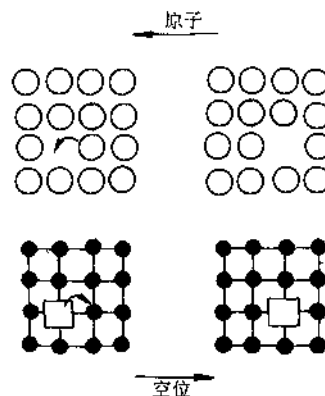


图 7-10 原子跃迁和空位扩散

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

设平衡空位浓度为 N_v , 扩散原子近邻出现空位的几率

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

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

原子能越过势垒与近邻空位换位的几率则为

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

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

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

由此可得出自扩散系数和间隙扩散有同样的表达式

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

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

表 7-3 几种金属的自扩散激活能

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

二、互扩散和柯肯达尔效应

可以证明,在纯金属和置换式固溶体合金中,原子的扩散是通过空位机制进行的。1947年柯肯达尔(Kirkendall)做了一个实验,他将一块黄铜($\text{Cu}-w_{\text{Zn}}30\%$)放一铜盒中,两者的界面用钼丝包扎,经过高温长时退火后,发现钼丝间的距离缩小了(图 7-11)。在扩散退火过程中,可以设想黄铜中的 Zn 原子要通过界面(以钼丝作标记)向外扩散,铜盒内的 Cu 原子要向黄铜内扩散,现钼丝界面向内侧移

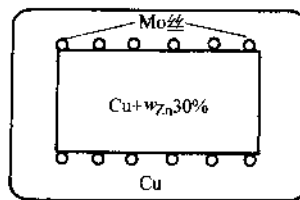


图 7-11 柯肯达尔的实验样品

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

三、扩散系数的计算

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

1. 间隙原子在任何立方晶系中的扩散

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

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

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

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

2. 空位扩散和间隙扩散

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

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

同样

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

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

故有

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

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

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

式中, 下角标 v 表示空位, 可见, 与间隙扩散形式相同。

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

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

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

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

3. 互扩散系数 \bar{D}

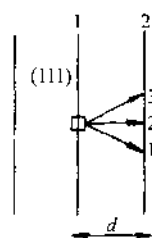


图 7-12 面心立方 (111) 面上的空位扩散

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

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

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

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

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

将式(7-23)分别代入式(7-21)、式(7-22),得

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

即

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

如运用扩散第二定律。则有

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

第三节 影响扩散的因素与扩散驱动力

一、影响扩散的因素

1. D_0 、 Q 、 T 影响

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

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

2. 影响激活能 Q 的主要因素

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

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

表 7-4 几种扩散系统的 D_0 和 Q 的近似值

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

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

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

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

反之,使材料熔点升高的元素会使合金的互扩散系数 \bar{D} 降低。

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

二、扩散驱动力

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

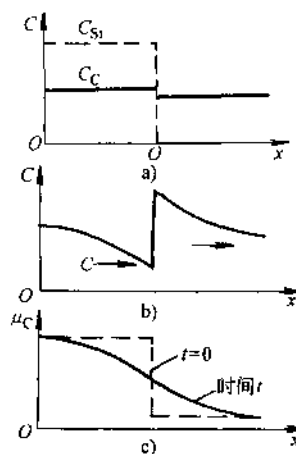


图 7-13 硅对碳在铁中化学位的影响

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

第四节 几个特殊的有关扩散的实际问题

一、离子晶体的扩散

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

表 7-5 离子晶体的点缺陷

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

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

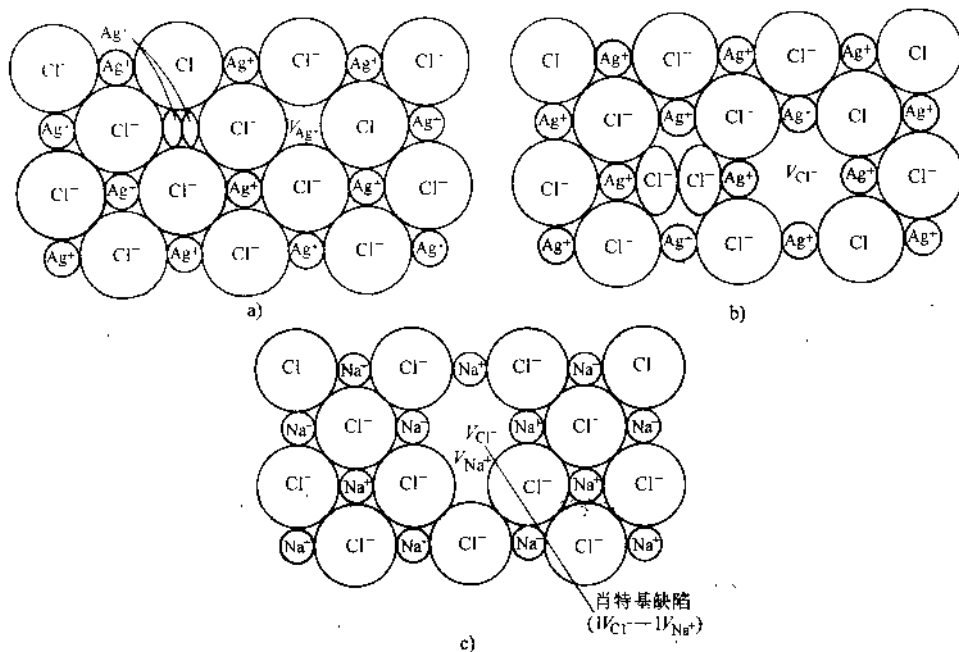


图 7-14 离子晶体的点缺陷弗兰克缺陷

—间隙离子/空位对, AgCl

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

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

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

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

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

如在硅晶体表面产生一扩散层,由于载流子离子浓度梯度形成的扩散流量为

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

式中, D 为载流子的扩散系数; q 为电荷量; n 为载流子浓度。

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

在电场作用下产生的电流密度为

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

式中 σ 为电导率; E 为电场强度; V 为电位。于是,总电流密度为

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

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

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

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

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

将式(7-33)代入式(7-32),得出电导率与扩散系数的关系为

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

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

二、烧结

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

烧结过程大致如下:将压实的粉末加热到高温,在烧结初期,相互接触的颗粒

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

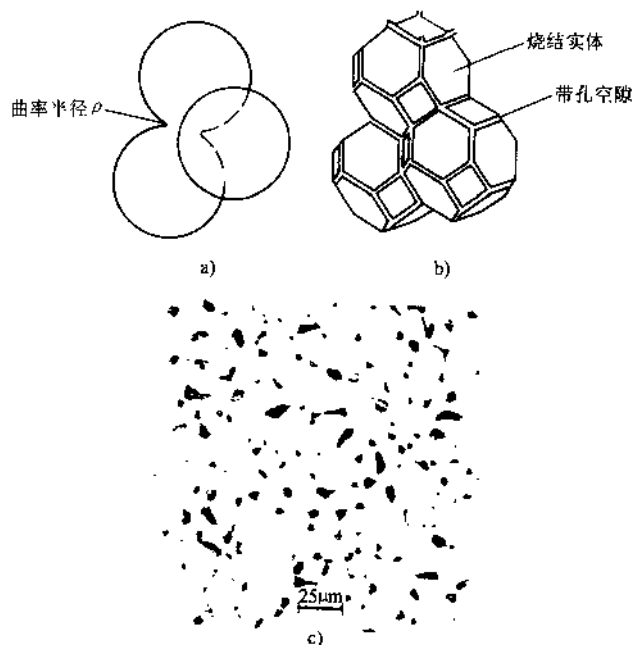


图 7-15 烧结过程示意

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

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

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

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

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

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

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

三、纳米晶体材料的扩散问题

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

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

表 7-6 纳米微晶 Cu、单晶 Cu 及普通多晶 Cu 的自扩散系数

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

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

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

面的表面扩散激活能

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

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

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

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

第五节 固态相变中的形核

一、固相的相界面

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

1. 共格界面

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

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

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

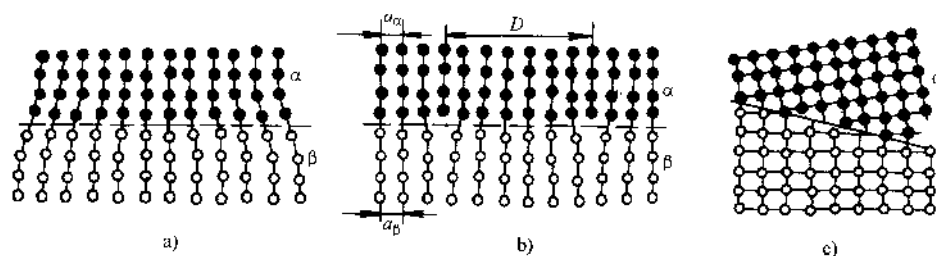


图 7-16 三种界面示意图

a) 共格界面 b) 半共格界面 c) 非共格界面

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

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

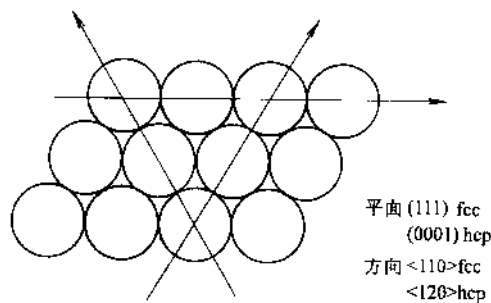


图 7-17 fcc 和 hcp 的共格界面

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

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

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

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

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

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

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

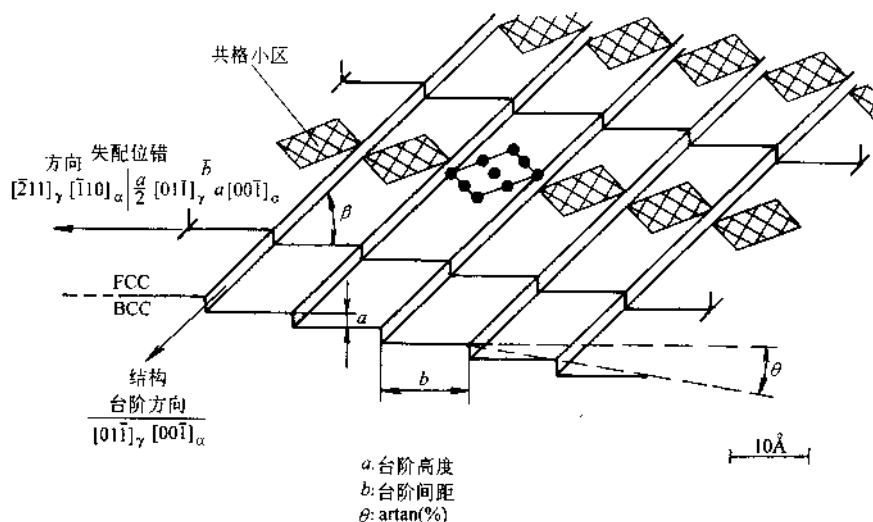


图 7-18 fcc 和 bcc 之间的半共格界面 - 存在结构台阶与失配位错

2. 半共格界面

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

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

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

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

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

3. 非共格界面

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

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

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

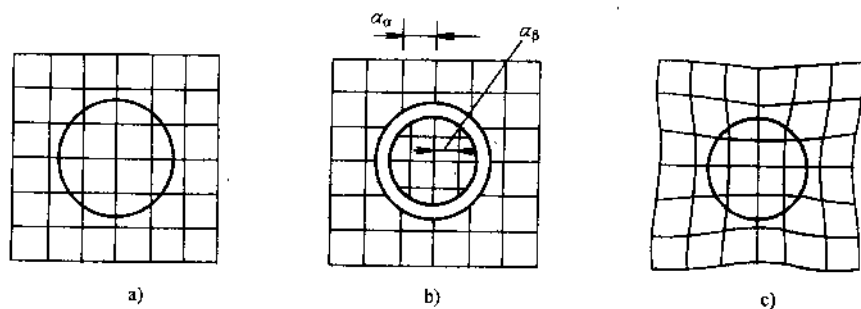


图 7-19 共格体积应变能——错配球模型

a) 原始母相 b) 析出新相 V c) 两相匹配

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

二、均匀形核与非均匀形核

1. 均匀形核

固态相变时,均匀形核总的自由能变化为

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

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

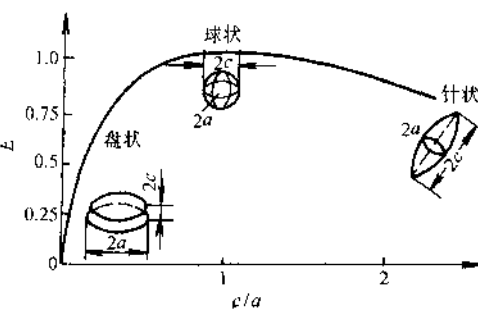


图 7-20 体积应变能与新相形状关系

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

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

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

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

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

2. 非均匀形核

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

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

式中, ΔG_d 表示在缺陷处形核系统自由能降低的部分。

新相在晶界上形核,是非均匀形核中最常见的情况。而非共格形核尤为普遍,

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

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

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

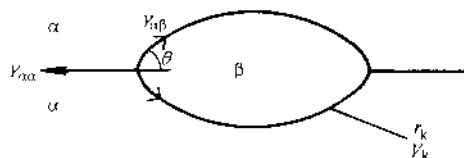


图 7-21 晶界形核

与液态凝固一样,可得出

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

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

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

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

第六节 固态相变的晶体成长

一、扩散控制长大

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

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

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

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

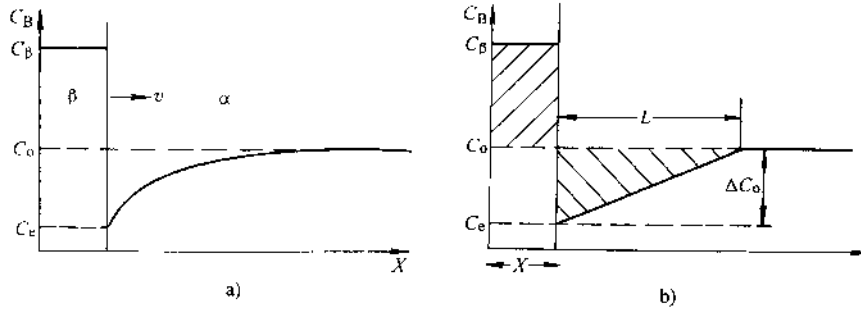


图 7-22 扩散控制长大

a) 片的增厚 b) 简化计算

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

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

因此生长速度式 (7-45) 变为

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

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

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

以及

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

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

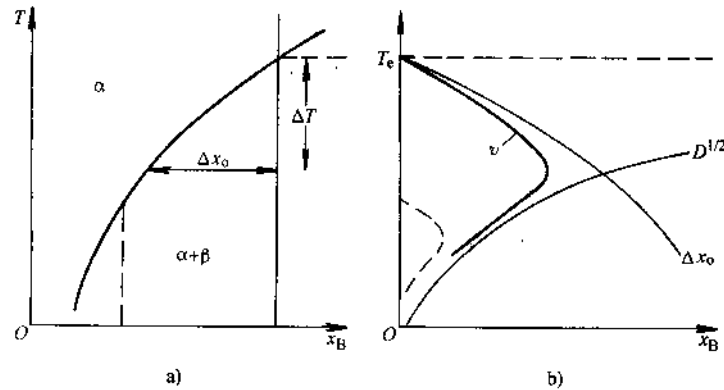


图 7-23 温度对生长速度的影响

a) 浓度变化 b) 生长速度变化

从以上方程可得出以下结论:

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

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

二、界面控制长大

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

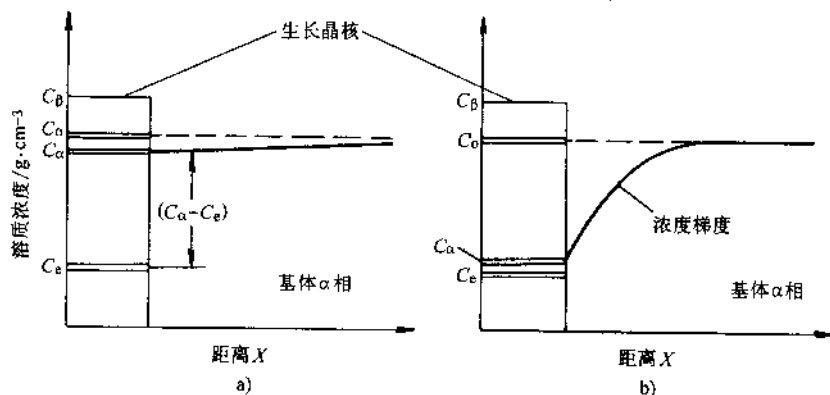


图 7-24 界面控制与扩散控制长大
a) 界面控制 b) 长程扩散

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

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

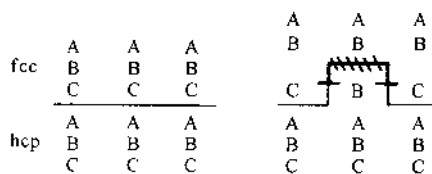


图 7-25 不同晶体结构共格界面的连续生长构想



图 7-26 台阶生长机制

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

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

溶质原子跨越界面的传输速率 R

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

式中 k 为反应速度常数。 β 相的生长速度为

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

设 y 为转入 β 相的溶质分数, C_e 值大致改变为

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

将式(7-49)、式(7-51)代入式(7-50),得

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

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

第七节 扩散型相变

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

一、Al-Cu 合金的淬火时效

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

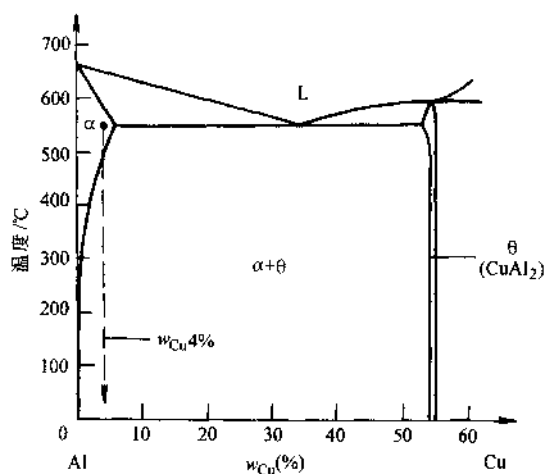


图 7-27 Al-Cu 合金相图

人工时效所发生的相变顺序如下:

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

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

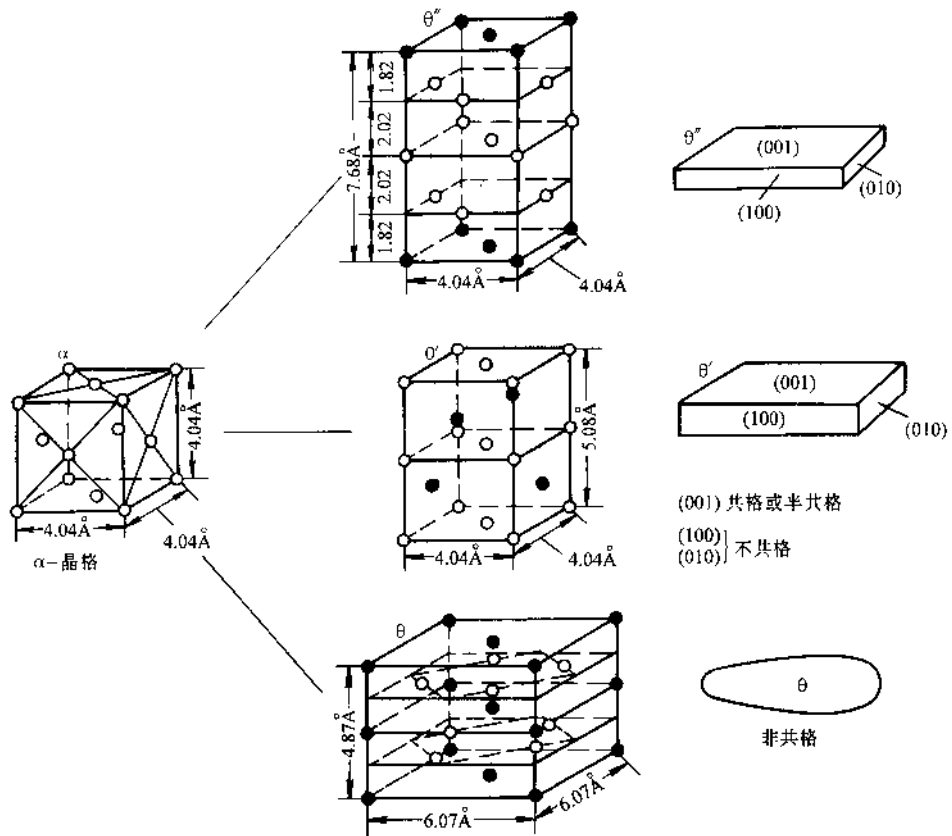


图 7-28 Al-Cu 合金的相结构与形态

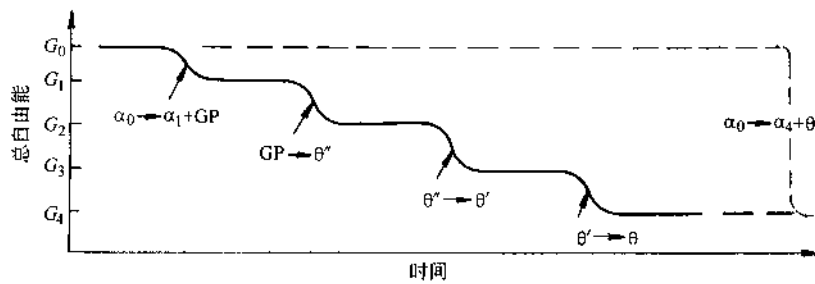


图 7-29 Al-Cu 合金各相的自由能

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

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

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

从共格产物转变为非共格产物,可以定量地解释如下:

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

二、陶瓷材料中的脱溶沉淀反应

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

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

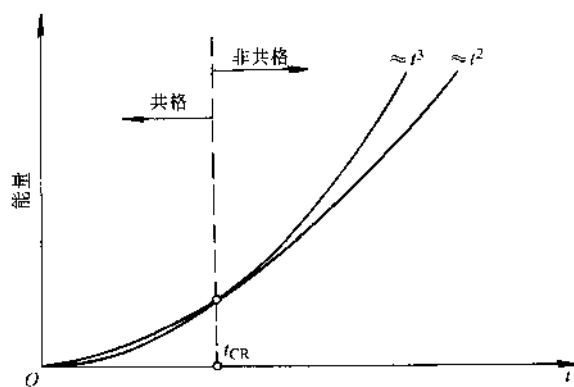
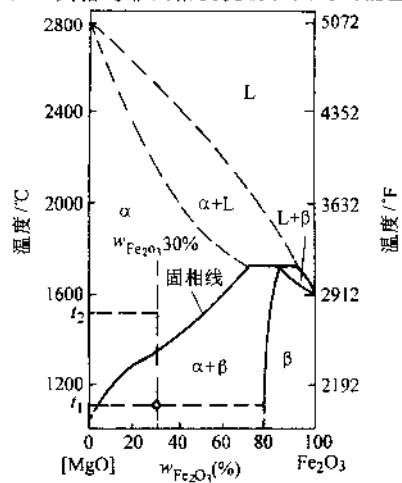
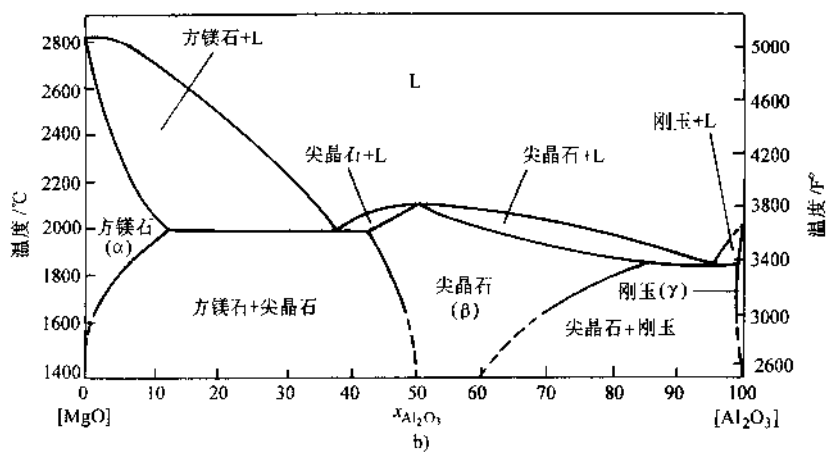


图 7-30 共格与非共格沉淀物长大时的能量变化



a)



b)

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

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

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

三、合金中的调幅分解

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

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

现以 Al-Zn 合金为例来讨论调幅分解反应。

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

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

时,这个转变才是可行的,因为使合金系的自由能降低。

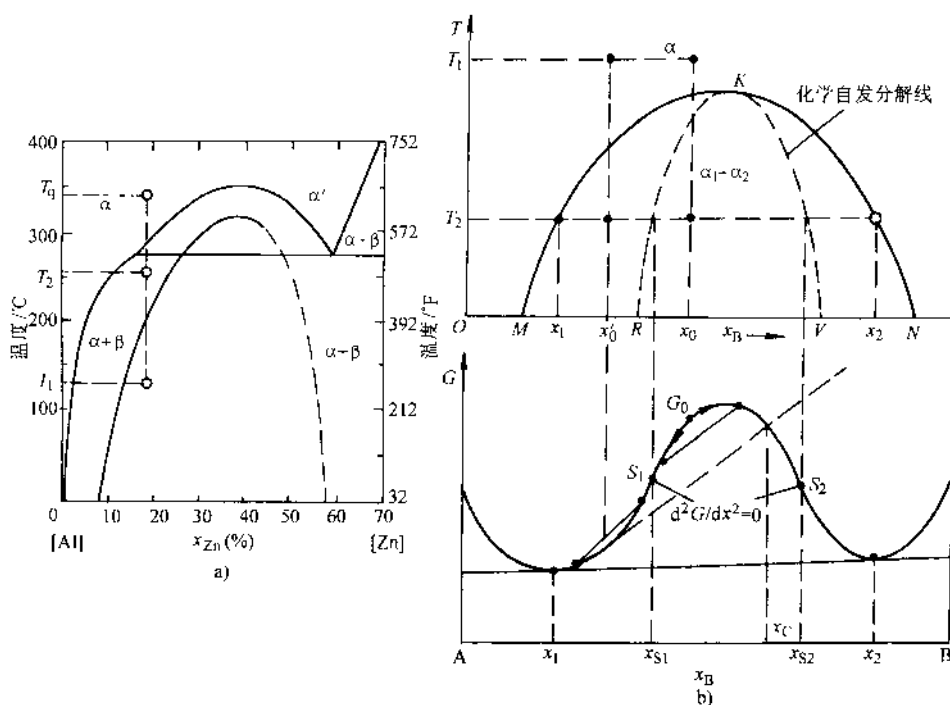


图 7-32 Al-Zn 合金的调幅分解

a) Al-Zn 相图及调幅分解区 b) 调幅分解的自由能曲线

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

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

将上式按泰勒级数展开,取前三项,即

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

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

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

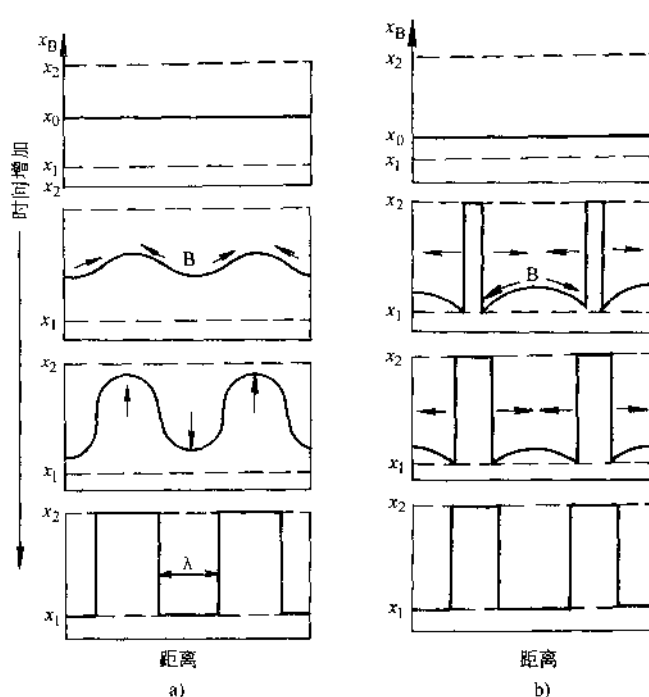


图 7-33 调幅分解示意图

a) 调幅分解长大 b) 经典形核长大

按照扩散的热力学, 扩散之发生是因为有化学位梯度。

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

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

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

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

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

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

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

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

四、玻璃中的调幅分解

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

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

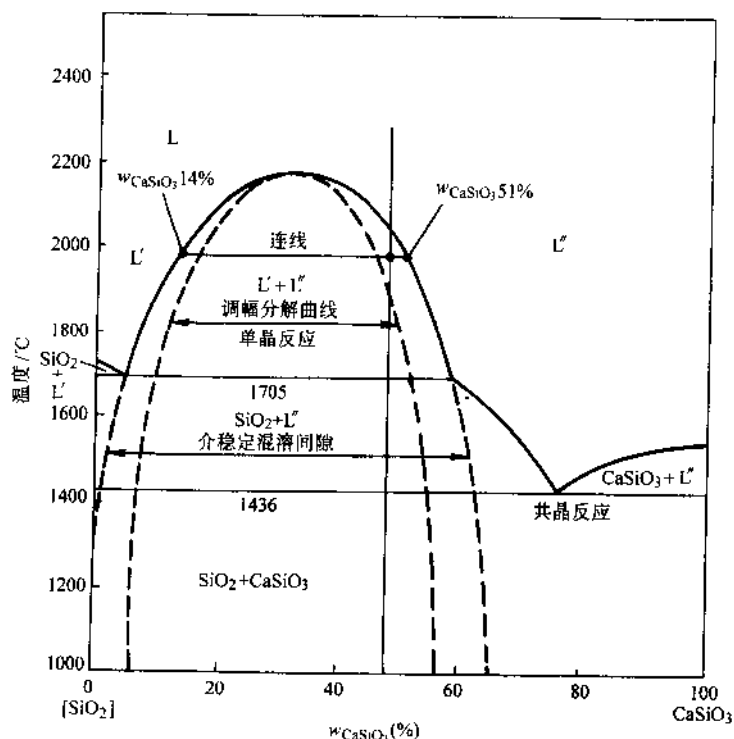


图 7-34 SiO_2 - CaSiO_3 相图及调幅分解区

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

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

第八节 无扩散相变

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

一、马氏体相变的基本特征

1. 是无扩散的相变

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

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

2. 是一种发生均匀点阵变形的转变

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

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

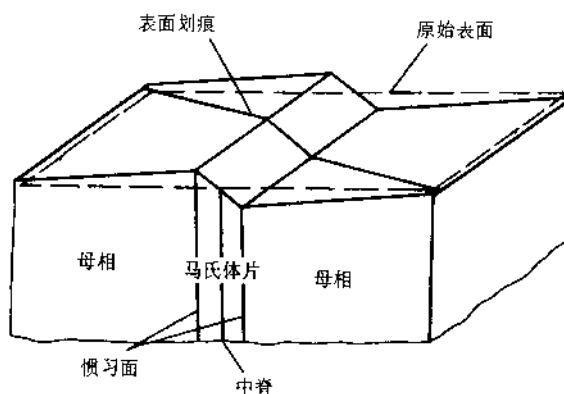


图 7-35 钢中奥氏体转变为马氏体时的形状变化

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

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

3. 存在一个无畸变面

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

样的特征。

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

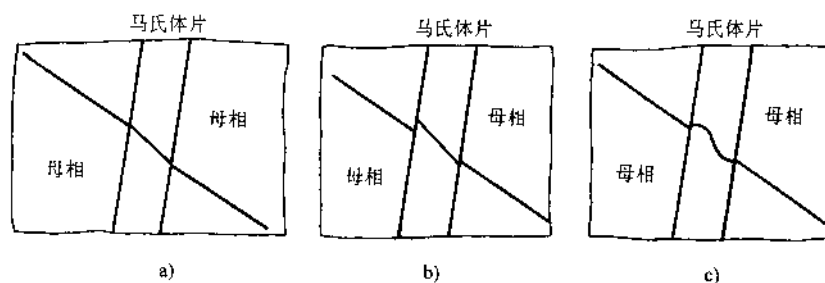


图 7-36 表面划线时可能产生的畸变

a) 观察的结果 b) 界面失去共格 c) 母材有弹性畸变

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

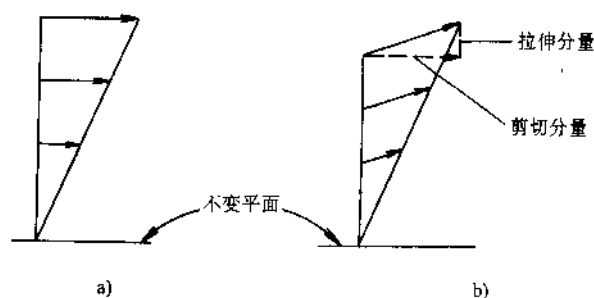


图 7-37 不变平面应变

a) 孪晶切变 b) 马氏体的不变平面应变

4. 马氏体内有滑移或孪晶变形

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

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

二、马氏体转变的晶体学

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

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

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

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

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

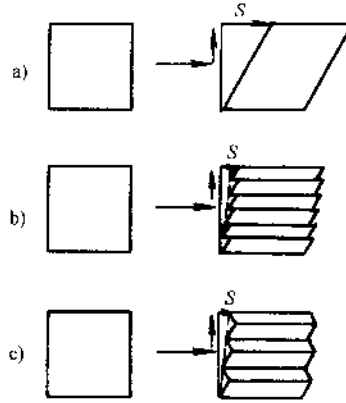


图 7-38 滑移和孪晶变形可减小马氏体的应变能
a) 均匀切变 b) 滑移 c) 孪晶

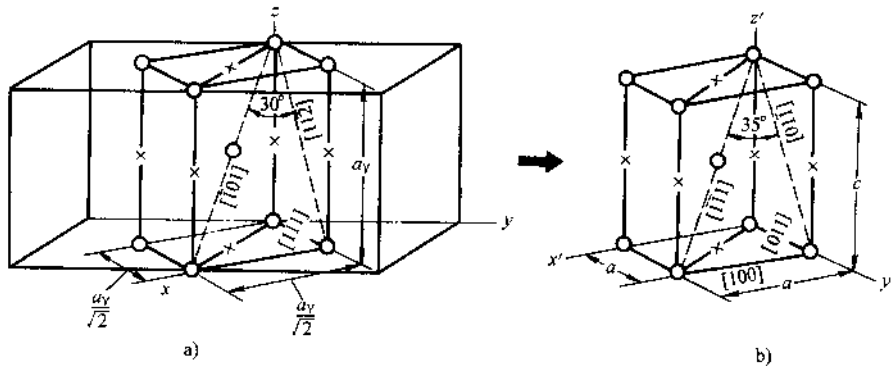


图 7-39 马氏体转变的贝茵模型

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

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

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

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

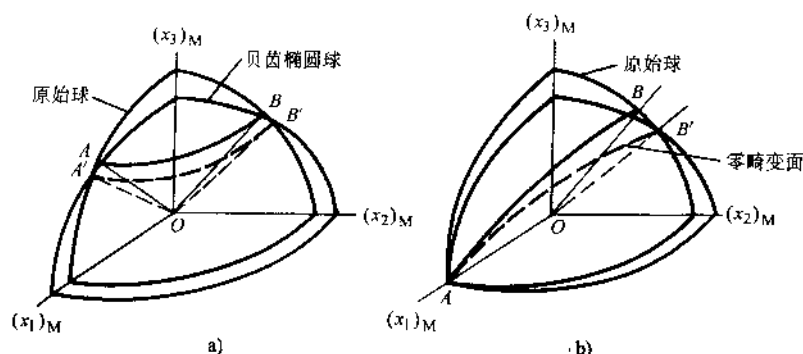


图 7-40 贝茵模型畸变

a) 贝茵畸变不能获得无畸变平面 b) 实现无畸变平面的要求

比较完善的晶体学表象理论, 大体上将转变分为三步:

1) 先让面心立方点阵发生贝茵畸变, 产生新的马氏体点阵。

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

3) 使不畸变平面转动一个角度, 恢复到原来位置, 从而得到惯习面。

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

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

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

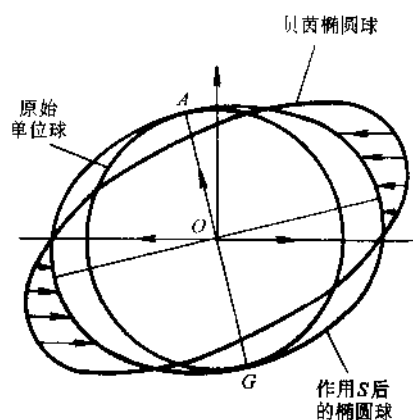


图 7-41 通过点阵不变变形获得不畸变平面

一个是预测了马氏体的惯习面为无理数，这也为 X 射线的研究所证实。

三、马氏体的形态与性能

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

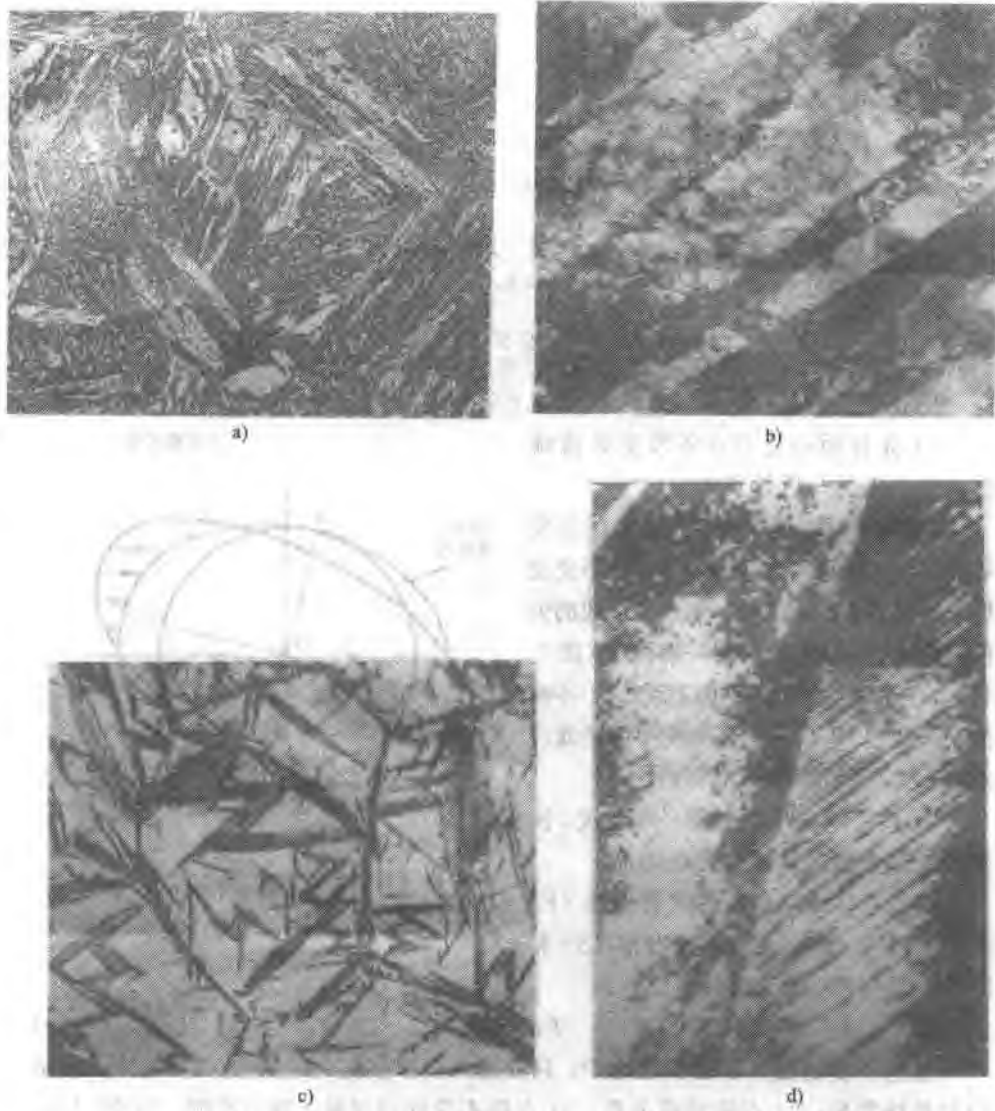


图 7-42 钢中马氏体形态
a) 板条马氏体（光镜） b) 板条马氏体（电镜） c) 片状马氏体（光镜） d) 片状马氏体（电镜）

1. 板条马氏体

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

2. 片状马氏体

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

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

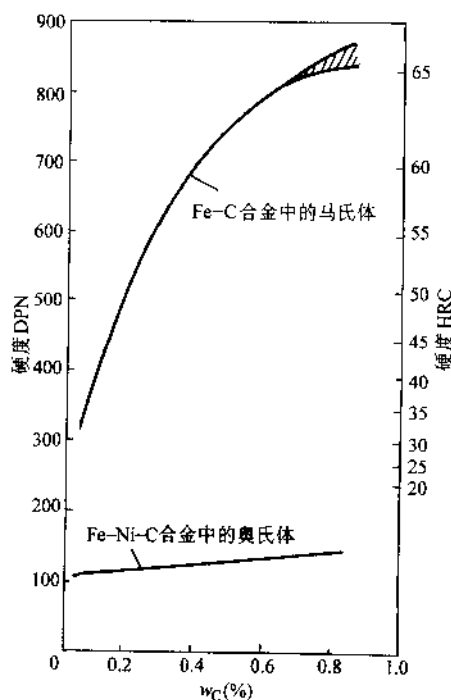


图 7-43 碳含量对马氏体奥氏体硬度的影响

这将在后续的课程中讨论。

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

四、陶瓷材料中的马氏体相变

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

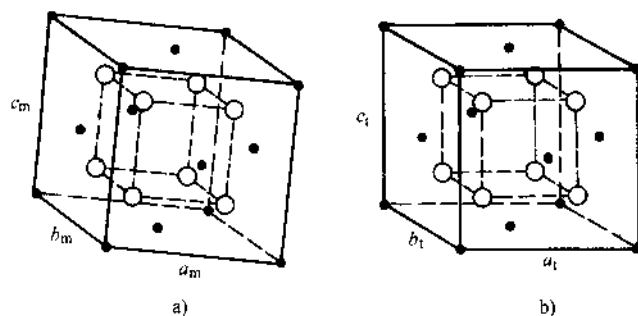
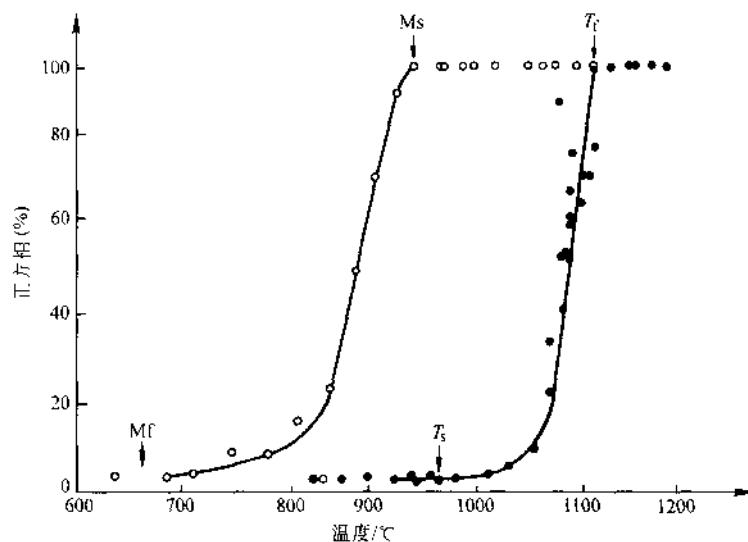


图 7-44 ZrO_2 的马氏体转变

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

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

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

图 7-45 ZrO_2 可逆马氏体转变的温度范围

习 题

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

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

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

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

求 Au 的扩散系数。

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

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

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

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

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

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

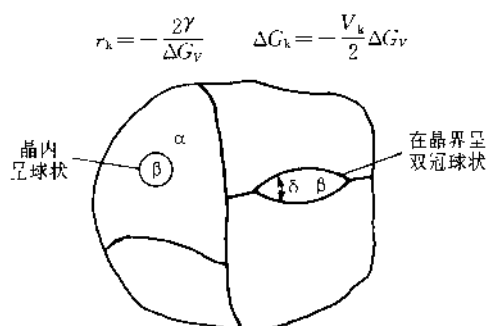


图 7-46 题 5 图

(这说明晶核临界半径 r_k 与临界体积 V_k 均与晶核形状无关)

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

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

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

8. 调幅分解反应和一般的形核长大机制有何不同?

参 考 文 献

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

第八章 材料的变形与断裂

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

第一节 金属变形概述

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

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

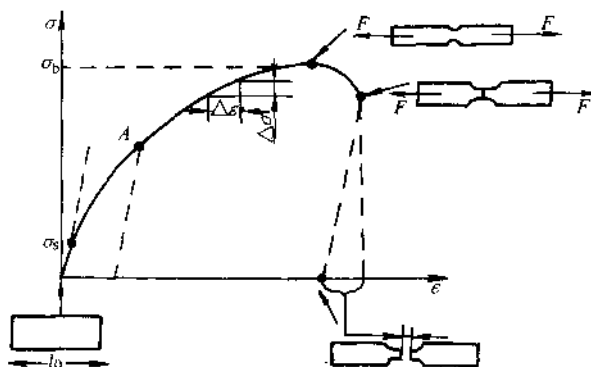


图 8-1 退火纯铜的拉伸曲线

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

第二节 金属的弹性变形

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

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

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

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

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

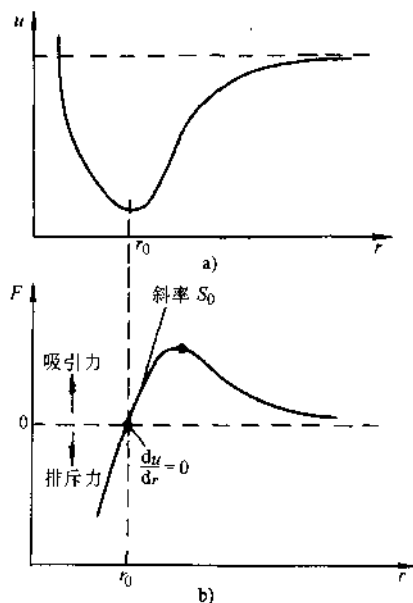


图 8-2 结合能、作用力与原子间距离的关系
a) 结合能与间距 b) 作用力与间距

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

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

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

由于单位面积内原子键数为 $\frac{1}{r_0^2}$,上式可改写为

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

即

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

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

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

第三节 滑移与孪晶变形

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

一、滑移观察

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

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

二、滑移机制

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

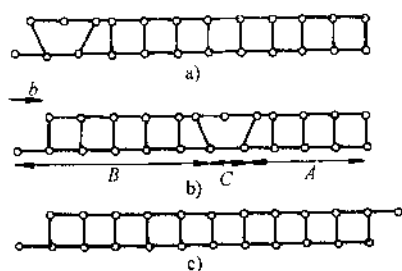


图 8-3 滑移时存在一位错宽度

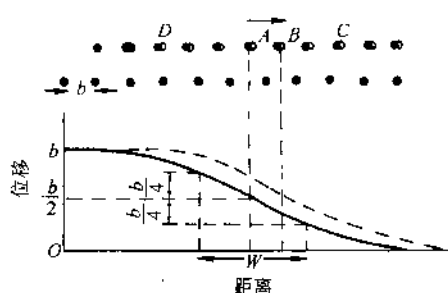


图 8-4 位错在点阵周期场中运动时受到阻力

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

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

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

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

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

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

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

将式 (8-4)、式 (8-5) 代入式 (8-3) 可得

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

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

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

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

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

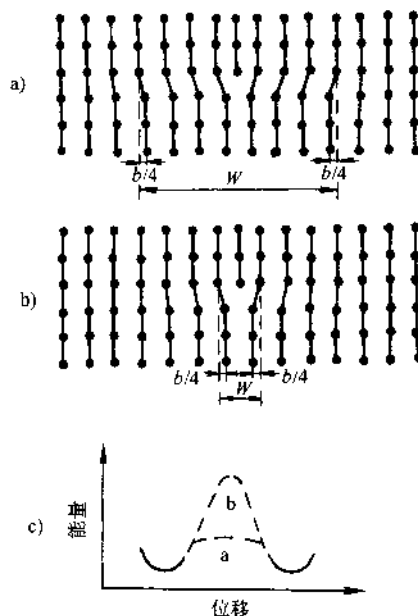


图 8-5 位错宽度 W 大时位错运动的示意图

a) $W_{\text{大}}$ b) $W_{\text{小}}$

c) 位错移动性与 W 关系

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

什么实验观察到金属中的滑移面和滑移方向都是原子排列最紧密的面和方向。

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

三、滑移面和滑移方向

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

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

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

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

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

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

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

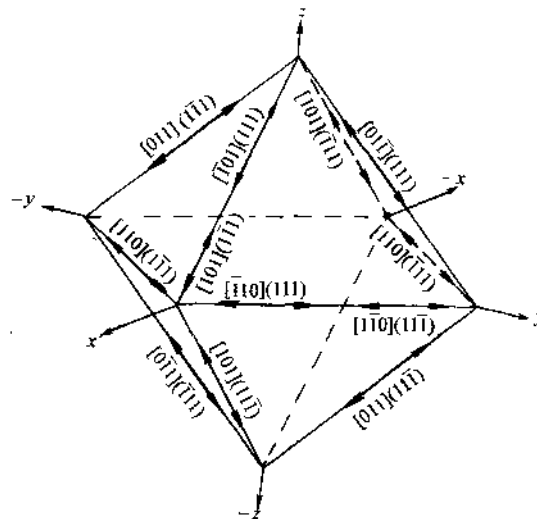


图 8-6 面心立方金属 $[110]$ $\{111\}$ 的 12 个滑移系

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

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

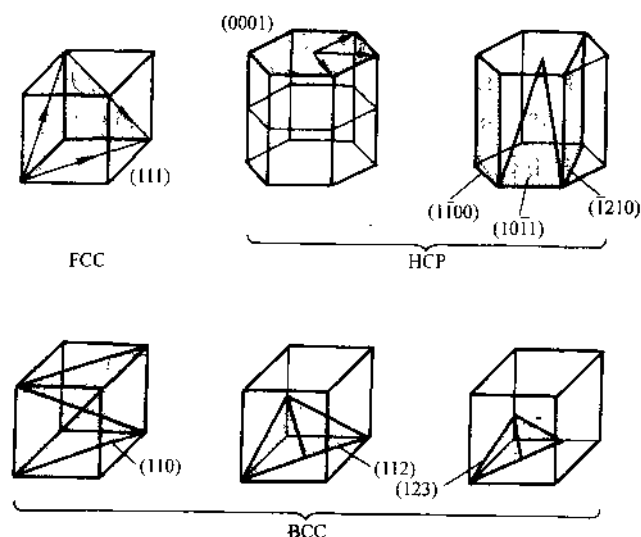


图 8-7 三种晶体结构滑移系的比较

四、孪晶变形

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

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

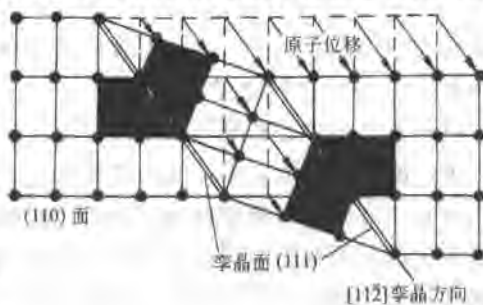


图 8-8 面心立方晶体的孪晶变形

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

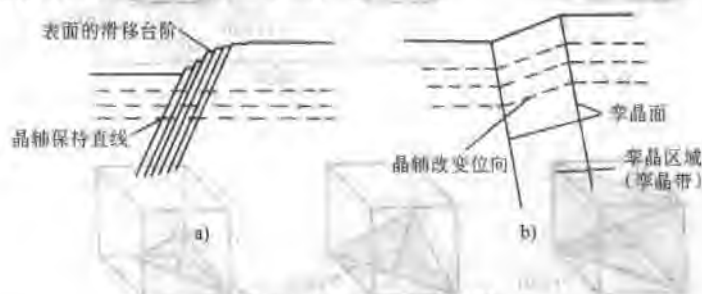


图 8-9 滑移与孪晶的识别

a) 滑移造成表面台阶 b) 孪晶形成表面浮突

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

对于体心立方金属,虽然它们的滑移系多,现发现有 Cr、W、Mo、Nb 特别

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

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

第四节 单晶体的塑性变形

一、施密特定律

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

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

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

当

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

于是

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

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

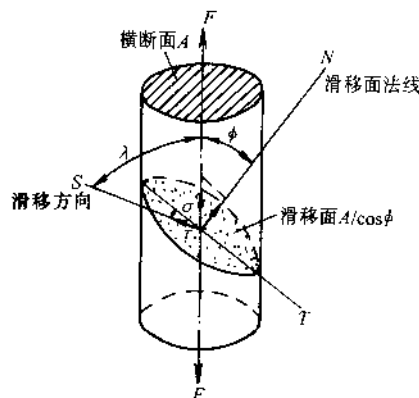


图 8-10 在单晶体某滑移系上的分切应力

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

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

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

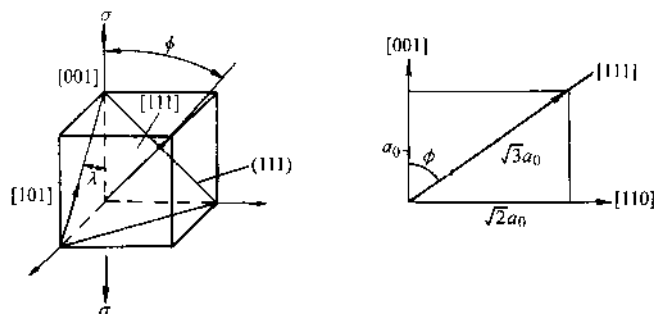


图 8-11 滑移系 $(111)[\bar{1}01]$ 上的分切应力

由施密特定律

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

此题的另一解法是按矢量运算，求两矢量的夹角。

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

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

滑移面法线 $[111]$ 与 $[001]$ 的夹角为

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

同样可得出以上结果。

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

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

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

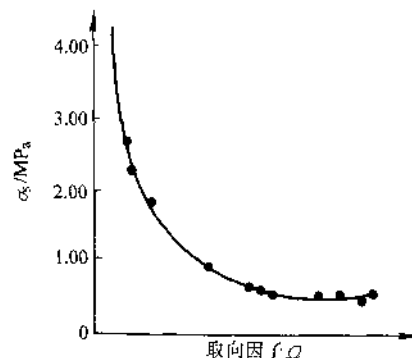


图 8-12 Zn 单晶拉伸时, σ_s 与 Ω 的关系

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

表 8-1 一些金属晶体发生滑移的临界分切应力

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

二、单滑移、多滑移和交滑移

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

照片（图 8-13）说明多晶铝在发生单滑移、多滑移和交滑移的图像。

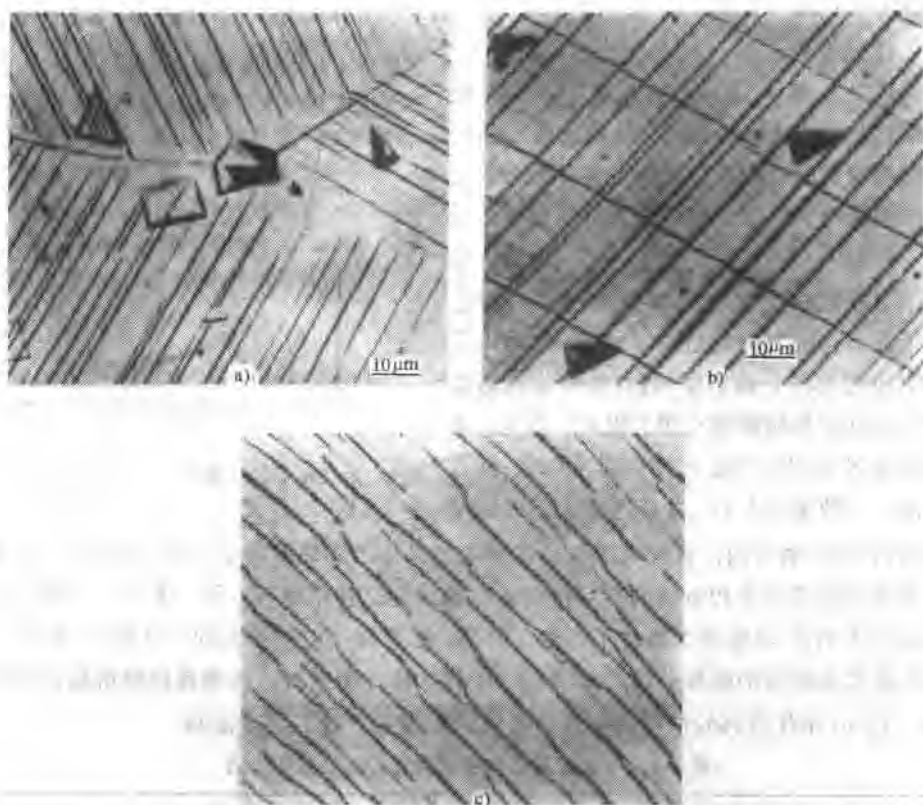


图 8-13 铝晶体的滑移

a) 单滑移 100× b) 多滑移 100× c) 交滑移 200×

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

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

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

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

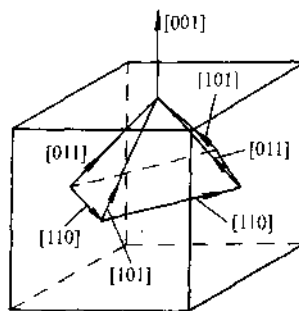


图 8-14 面心立方金属，拉力轴为 $[001]$ 造成的多滑移

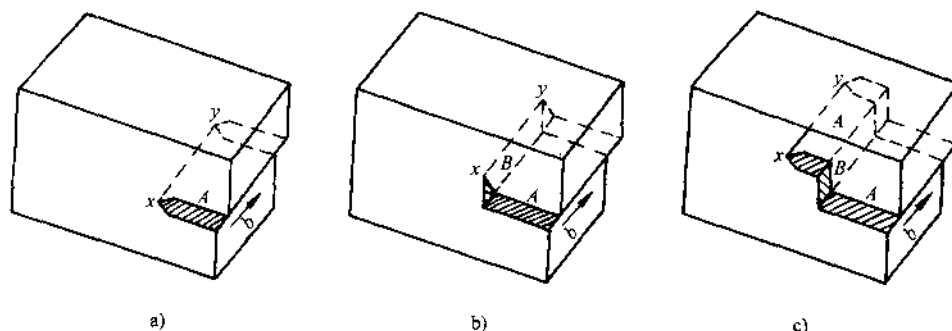


图 8-15 螺型位错 xy 的交滑移
a) 滑移面为 A 面 b) 交滑移到 B 面 c) 再次交滑移到 A 面

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

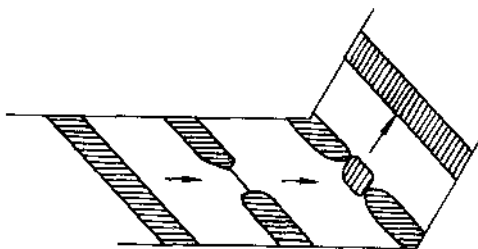


图 8-16 扩展位错进行交滑移示意图

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

第五节 多晶体的塑性变形

一、晶界和晶体位向对塑性变形的影响

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

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

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

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

仿照单晶体的施密特定律,对多晶体的屈服点可写为

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

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

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

二、晶粒大小对材料强度与塑性的影响

对纯金属,单相金属或者低碳钢都发现屈服强度与晶粒大小有以下关系

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

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

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

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

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

第六节 纯金属的变形强化

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

一、位错的交割

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

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

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

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

从上面讨论的两种位错交割情况,可以得出一般性结论:①任意两种类型位错相互交割时,只要是形成割阶,必为刃型割阶,割阶的大小与方向取决于穿过位错的柏氏矢量;②螺型位错上的割阶比刃型位错上的割阶运动阻力大,尽管螺型位错没有固定的滑

移面,似乎螺型位错更容易运动,特别是交滑移,但螺型位错上一旦形成割阶,尤其是割阶较大,运动就困难了。电镜观察已证明,刃型位错更易移出晶体表面,可能与此特性有关。

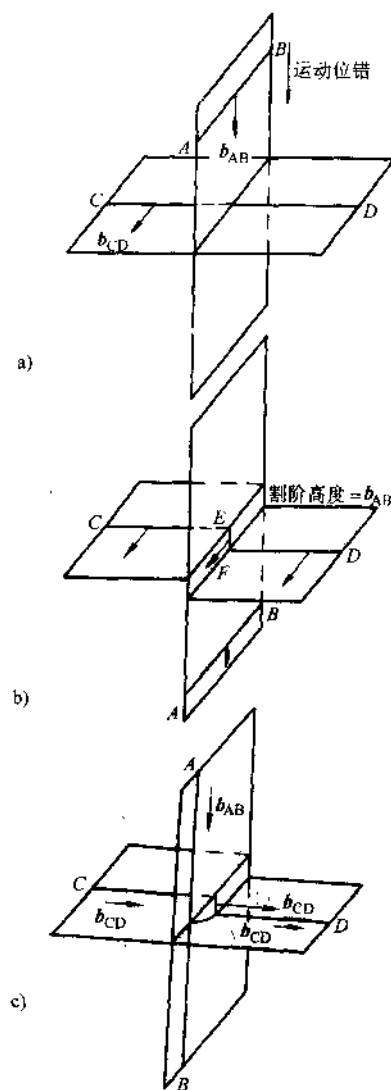


图 8-17 位错交割

a、b) 两刃型位错交割 c) 两螺型位错交割

二、位错的反应

两个滑移面上的位错相遇，在一定条件下可发生位错反应，形成一个不可动的位错。

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

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

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

$$\frac{1}{2}[0\bar{1}1] \rightarrow \frac{1}{6}[1\bar{1}2] + \frac{1}{6}[\bar{1}21]$$

当这两组不全位错在两滑移面的交线上相遇时，发生以下位错反应：

$$\frac{1}{6}[\bar{1}21] + \frac{1}{6}[21\bar{1}] \rightarrow \frac{1}{6}[1\bar{1}0]$$

即两个滑移面上各有一个肖克莱位错相互作用，结合成一新位错。

现在来讨论这个新位错的特性，新位错的位错线即为两个滑移面的交线，交线 AB 方向为 $[\bar{1}\bar{1}0]$ ，但位错的柏氏矢量为 $\frac{1}{6}[1\bar{1}0]$ ，由于柏氏矢量与位错线的点乘积为零，可知生成的为刃型位错。该刃型位错的滑移面由其柏氏矢量与位错线方向的叉乘积决定。叉乘积的结果代表了滑移面的法线方向。因此该位错的滑移面为 (001) ，由于面心立方金属的滑移面是 $\{111\}$ ，故此位错是不可动的，通常称之为梯杆位错。它好像一个压杆，压在两个滑移面 $(1\bar{1}1)$ 和 $(\bar{1}11)$ 上，使得另两个肖克莱位错也难于运动，见图 8-18b，这种位错结

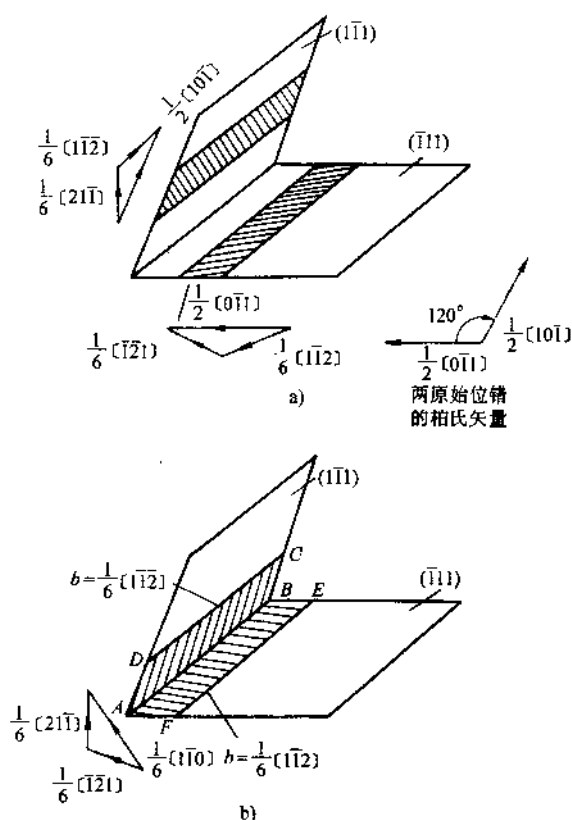


图 8-18 位错反应，形成 L-C 锁

合,称为洛麦尔-柯垂尔锁(L-C锁)。由于面角位错锁的存在,使得两个滑移面上随后运动的位错受到阻塞,这是引起加工硬化的一个可能原因,它特别对低层错能的面心立方金属的变形强化影响较大。

三、位错的增殖

金属变形后产生大量位错,也是引起强化的一个原因。金属在退火态位错密度只有 $10^8/\text{cm}^2$,但强烈变形之后位错密度可达 $10^{12}/\text{cm}^2$ 。理论和实验都得出流变应力与位错密度有以下关系:

$$\tau = \tau_0 + aGb\sqrt{\rho} \quad (8-10)$$

式中, ρ 为位错密度。

那么,为什么金属在变形之后会引起位错大量增殖呢?现在提出增殖的方式很多,我们重点介绍两种。

1. F-R 源 (弗兰克-瑞德源)

退火态金属的位错以网络状存在于晶体中,假如在外加应力 τ 时,位错线 CD 在滑移面上运动,在 CD 线的两个端点上连有其他位错 AC 和 BD , C 点和 D 点是位错线的结点,因面位错线的两个端点是被固定的。作用于位错线 CD 单位长度上的力为 τb , τb 使位错线弯曲要克服位错的线张力 T 。位错线弯曲时,取一微单元弧段,可写出以下力的平衡关系:

$$\tau b ds = 2T \sin \frac{d\theta}{2}, \text{ 即}$$

$$\tau b R d\theta = 2T \frac{d\theta}{2}$$

$$\text{令 } T = \frac{1}{2}Gb^2, \text{ 可得:}$$

$$\tau = \frac{Gb}{2R}$$

可见,外加切应力的大小与位错线的曲率半径成反比, R 越小,所需的切应力 τ 越大。当位错线弯曲成半圆时, R 有最小值,为位错线段 CD 长度之半,这时切应力最大,如位错线再继续向前扩展,切应力又减小了。故有临界切应力 $\tau_c = \frac{Gb}{L}$, L 为位错线

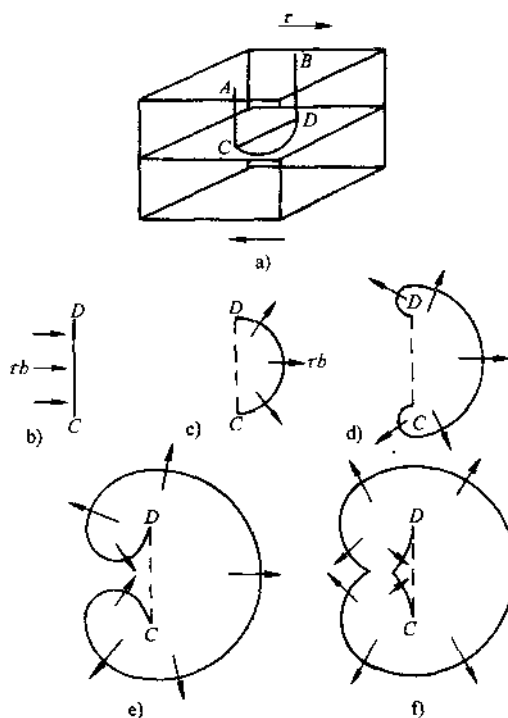


图 8-19 F-R 源的动作

CD 的长度。当切应力一旦超过临界切应力,位错线就不稳定了。图 8-19 为 F-R 源动作过程。在切应力作用下,由于位错线上每点的线速度相同,在位错线两个端点附近,因要保持相同的线速度,只有增加角速度,使位错线卷曲(图 8-19d),位错环再继续扩展时,两端点的位错线段会相遇,它们是柏氏向量相反的两个螺位错或刃位错(视原位错 CD 的柏氏向量而定),在相互抵消后,位错环就不受固定端点的约束自由运动了。位错线 CD 在切应力作用下,可以不断重复上述过程,就可能源源不断地放出位错环。这种位错线段就叫做 F-R 源,这种增殖机制已为实验所证实。图 8-20 是硅晶体用缀饰法显示的 F-R 源。另外,照 F-R 模型,放出位错环的临界切应力 $\tau_c = \frac{Gb}{L}$, 实验观察退火态金属的位错网络长度平均为 10^{-4}cm 左右,如取 $L \approx 10^{-4}\text{cm}$, $b \approx 10^{-8}\text{cm}$, 求出的临界切应力 $\tau_c = 10^{-4}G$, 这个数值接近于实际晶体的屈服强度。因此,如用 F-R 模型,即可把晶体的屈服强度理解为开动 F-R 源的临界切应力。这里,还有一点应说明, F-R 开动后并不是永远不断地放出位错,当位错环遇有障碍,如晶界, L-C 锁等,位错塞积后的应力集中就可对位错源有一反作用力,使位错源停止动作。

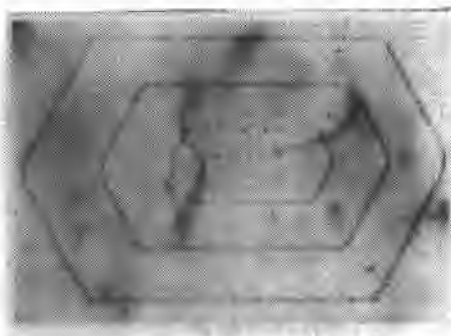


图 8-20 硅晶体的 F-R 源

2. 双交滑移机制

对高层错能的面心立方和体心立方金属如 Fe、Al 等,变形时的位错增殖主要是靠双交滑移。图 8-21 表示铁可通过螺位错的双交滑移产生一系列的位错环。假定在 (110) 滑移面上有一位错环,环段 S 表示螺位错,环段 E 表示刃位错。由于高层错能螺位错易交滑移,如螺位错 CD 线段遇到某种障碍可交滑移到 (101) 面上,滑过一段距离后又交滑移重新回到原来的 (110) 平面,在新的 (110) 面上又扩展为位错环。在 (101) 面上的两段位错线都为刃位错,它们只能在 (101) 平面上滑动,这样,在两个平行的 (110) 面上可形成两个 F-R 源,两个 F-R 源通过两段刃型割阶相连。这个过程也可以在许多平行的 (110) 面上重复。这个模型很容易解释滑移带的形成。

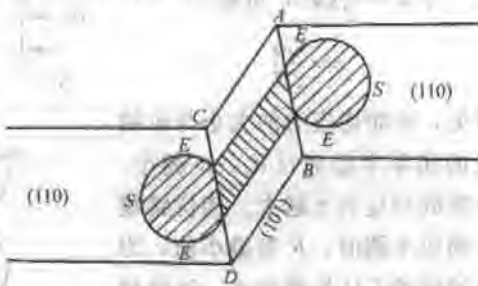


图 8-21 体心立方铁的双交滑移

第七节 合金的变形与强化

一、单相合金的变形与强化

合金在形成单相固溶体后,变形时的临界切应力都高于纯金属,这叫做固溶强化。但固溶强化对具体合金来说,表现出的规律可能不一样。如对无限互溶的 Cu-Ni 合金、Ag-Au 合金,其强化随溶质的浓度成抛物线关系,在约 $x_B=50\%$ 左右强化有极大值。对多数合金因溶解度有限,强化与溶质浓度呈线性关系。固溶强化有各种理论。有些理论只限于解释特定的合金。对于置换式的溶质原子,一般普遍被接受的,首先是考虑溶质原子与溶剂原子尺寸的差别,这和考虑影响溶解度的因素是统一的。两者原子的尺寸

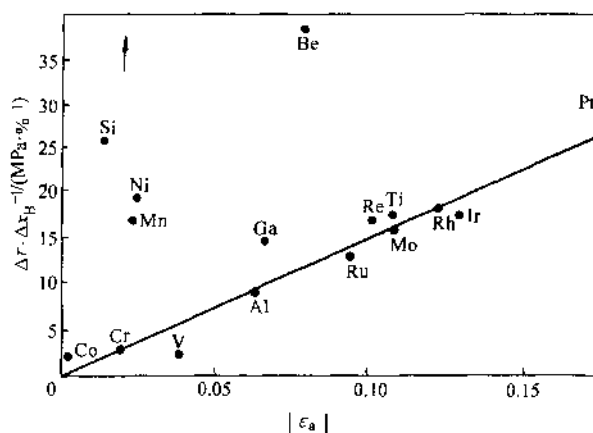


图 8-22 铁的固溶强化与错配度的关系

差别越大,溶解度越小,而强化效果越大。这主要是因为原子尺寸差别(或称错配)所引起的晶格畸变,会产生一内应力场,位错在这内应力场中运动会受到阻力。例如,铁中加入不同合金元素所引起的强化效果与原子错配度的关系如图 8-22 所示。横坐标中的错配度 $\epsilon_a = \frac{1}{a_0} \frac{da}{dc}$, a_0 表示纯溶剂的点阵常数。粗略观之,强化效果与原子错配度是有关联的。但对少数钢中常用的合金元素,如 P、Si、Ni、Mn 都远远偏离直线。这说明强化效果是不能简单地只用原子尺寸差来解释的。P 和 Si 可能主要是阻碍了螺型位错的交滑移。这是有实验根据的, Si-Fe 合金的层错能低,滑移线也是平直的而不是呈波纹状。关于合金元素对 α -Fe 的强化尚须深入研究。固溶强化除了考虑原子尺寸差别外,对一些合金还考虑弹性模量的差别。如溶质原子和溶剂原子即使在尺寸上没有差别,但弹性模量不同,由位错的应力场公式中可知,位错在溶剂原子附近和在溶质原子附近的应力是不同的,当溶质原子的切变模量较大,对位错有斥力;反之切变模量较小时则有吸力。不管哪种情况,对位错的运动都要额外作功。弗莱歇尔对铜基合金的强化,综合考虑了原子尺寸和弹性模量差别的影响,对 11 种铜基合金的强化给出较满意的解释。

对于间隙式的溶质原子,当其固溶于体心立方如 α -Fe 中,会造成不对称畸变,

形成体心正方,其正方度 c/a 随含碳量增加而增加。因为螺型位错的应力场只有切应力,当溶质原子(如置换式溶质原子)引起的晶格畸变是对称时,则和螺型位错无交互作用,强化效果就弱。而碳原子当被强制地(急剧冷却)固溶于 α -Fe 中,形成所谓马氏体时,会造成显著的晶格不对称畸变,这时碳原子不仅和刃型位错,也和螺型位错有强烈的交互作用,因而产生了很强的固溶强化效果,这就是热处理中的淬火工艺。

例题 图 8-23 表示几种合金元素对铜的屈服强度的影响。铜合金的屈服强度随合金含量的变化都简化成线性关系,试对此规律给予定性解释。

解: 可以找出这几种合金元素与铜的原子半径的差别,见表 8-2。可以看出,锌和镍的原子半径与铜差别不大,故强化效果不大。而锡和铜原子半径差值的百分比竟达 18.1%,Cu-Sn 合金称为锡青铜,Cu-Zn 合金称为黄铜,Cu-Ni 合金称为白铜,故锡青铜的强度比黄铜白铜高。从表中数据似乎可以得出,原子尺寸小的元素 Be、Si 的强化效果比尺寸大的元素 Sn、Al 更大。由图中所给出的规律,说明固溶强化时原子尺寸的影响是很重要的。

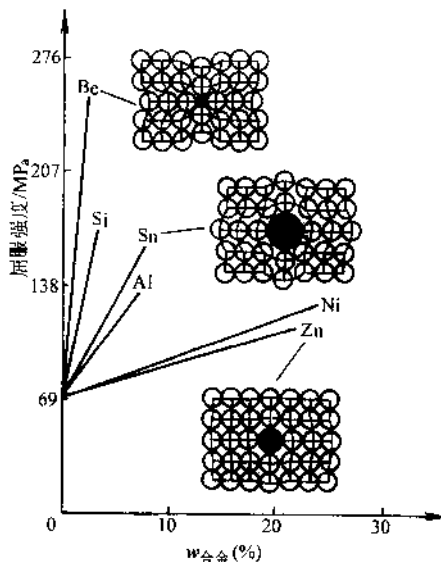


图 8-23 合金元素对铜屈服强度的影响

表 8-2 元素的原子半径

| 金属 | 原子半径/nm | $\frac{r-r_{Cu}}{r_{Cu}}$ |
|----|---------|---------------------------|
| Cu | 0.1278 | |
| Zn | 0.1332 | +4.2% |
| Al | 0.1432 | +12.0% |
| Sn | 0.1509 | +18.1% |
| Ni | 0.1243 | -2.7% |
| Si | 0.1176 | -8.0% |
| Be | 0.1140 | -10.8% |

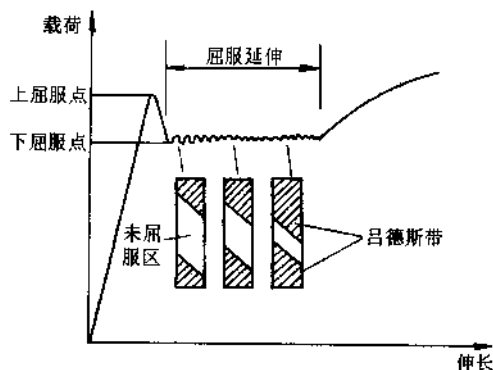


图 8-24 低碳钢的屈服现象

二、低碳钢的屈服和应变时效

图 8-24 为低碳钢拉伸时的应力-应变曲线,低碳钢在上屈服点开始塑性变形,当应力达到上屈服点之后开始应力降落,在下屈服点发生连续变形而应力并不升

高，即出现水平台，通常称为屈服平台。在屈服平台范围，试样的变形先自夹头两端开始向中间延伸，在表面变形完成之后再扩展至心部。在预先磨光抛光的拉伸试样上，可清楚地看到与外力成一定角度的变形条纹，这称为吕德斯带。屈服平台就是吕德斯带的延伸和扩展过程。屈服平台之后产生明显的加工硬化。屈服平台的长短和钢的含碳量有关，随着含碳量增加，平台渐短乃至消失。

低碳钢有上下屈服点和屈服平台，这种变形的不连续现象，除了在少数工业合金如 w_{Zn} 为 30% 的黄铜中可以见到外，多数的工程合金其应力-应变曲线都是连续的。低碳钢的变形有此特点的原因，是由于碳原子（或氮原子）和位错的交互作用形成柯氏气团以及位错增殖这两个因素共同作用的结果。

先来讨论柯氏气团的形成。由刃型位错的应力场可知，在滑移面以上位错中心区域为压应力，而滑移面以下的区域为拉应力。若有间隙式的溶质原子 C、N 或比溶剂尺寸大的置换式溶质原子在位错附近，会与位错交互作用，作用的结果是这类原子（如 C、N）会偏聚于刃位错的下方，由于可以抵消部分或全部（当碳原子在位错线的下方达到饱和）的张应力，因此可使位错的弹性应变能降低。当位错处于能量较低的状态时，位错更加稳定不易运动。所谓柯氏气团，就是指碳原子偏聚于刃型位错的下方，碳原子有“钉扎”位错，使位错不易运动的作用。位错要运动，只有从气团中挣脱出来，摆脱碳原子的钉扎。柯垂尔首先用溶质原子和位错的弹性交互作用，形成气团（因而叫柯氏气团）来解释低碳钢的屈服。柯氏认为，位错要从气团中挣脱出来需要较大的力，这就形成了上屈服点。而一旦挣脱之后位错的运动就比较容易，因此有应力降落，出现下屈服点和水平台。

柯垂尔这一理论最初被人们广为接受。但 60 年代后吉尔曼和约翰逊发现，在共价键结合的晶体硅、锗和离子晶体 LiF，以及无位错的铜晶须中都有不连续屈服现象。70 年代，在高纯度的无碳纯铁中发现当应变速率为 $2.5 \times 10^{-4}/s$ 时，在室温以及室温以上并不产生不连续屈服，而低于室温则有之，这说明碳原子并不是产生铁不连续屈服的必要条件。因此吉尔曼和约翰逊提出了位错增殖理论。他们认为晶体开始变形之后，即引起大量的位错增殖，比如通过双交滑移模型的增殖方式，当位错大量增殖后，在维持一定的应变速率时，流变应力就要降低，这就会造成屈服降落。

在低碳钢的屈服理论中，这两种理论并不互相排斥而是互相补充，才能对此现象解释得更全面。例如单纯的位错增殖理论，其前提要求原晶体材料中的可动位错密度很低。而低碳钢中的原始位错密度为 $10^8/cm^2$ ，但可动位错密度只有 $10^3/cm^2$ ，低碳钢中可动位错密度所以如此低，正是因为碳原子强烈钉扎位错，形成了气团之故。

柯氏气团还能很好地解释低碳钢的应变时效。低碳钢经过少量的预变形可以不出明显的屈服点，如图 8-25 线 2，这是卸载后立即加载的情况。但如变形后

在室温下放置一较长的时间或在低温经过短时加热, 再进行拉伸试验, 则屈服点又复出现, 且屈服应力提高 (图 8-25 线 3), 这种现象叫做低碳钢的应变时效。低碳钢在变形时效后, 经电镜观察, 并不一定有碳(氮)化合物自铁素体中析出, 这一过程很可能与碳(氮)原子重新扩散到位错周围形成气团有关。

低碳钢的屈服和应变时效现象在实际生产中有重要意义。例如深冲低碳钢薄板时, 由于低碳钢出现不连续屈服, 致使表面粗糙不平或皱折, 为改善表面质量, 常将钢板在深冲前进行一道光整冷轧工序 (压下量为 0.5%~2%), 这就等于预变形消除了不连续屈服。再如锅炉钢板在卷板成形后焊接或使用, 相当于经历一个人工或自然时效过程。低碳钢板的应变时效, 常使钢的韧性降低, 为此, 生产中常在钢中加入 $w_{Al} 0.05\%$, 使其与氮(碳)原子结合, 减小钢的应变时效倾向。

例题 试求退火低碳钢中形成饱和柯氏气团的碳浓度。

解: 1) 退火低碳钢中的位错密度为 $10^8/\text{cm}^2$, 亦即在 1cm^3 的体积中有 10^8cm 长的位错线。

2) $\alpha\text{-Fe}$ 的点阵常数 $a = 2.86\text{\AA}$, 每一晶胞中有 2 个铁原子, 故 1cm^3 体积内的铁原子数 n_0 为

$$n_0 = \frac{2 \times 1\text{cm}^3}{(2.86 \times 10^{-8}\text{cm})^3} = 8.55 \times 10^{22}$$

3) 1cm 长的位错线上铁原子数为

$$n_1 = \frac{1\text{cm}}{2.86 \times 10^{-8}\text{cm}} = 4.03 \times 10^7$$

因位错线总长为 10^8cm , 故位错线上总的铁原子数 n_2 为

$$n_2 = 10^8 n_1 = 4.03 \times 10^7 \times 10^8 = 4.03 \times 10^{15}$$

4) 碳原子要偏聚于刃位错的下方, 以形成柯氏气团来降低刃型位错的弹性畸变能。所谓饱和的柯氏气团, 就是在位错线下方不远的范围内, 每根位错线上的铁原子都有一相应的碳原子偏聚于其下方, 实际上可简单看成有一根溶质碳原子线存在。这样, 偏聚于位错线下方的碳原子总数应为

$$n_c = n_2 = 4.03 \times 10^{15}$$

故形成饱和柯氏气团的碳浓度, 即碳的摩尔分数 x_c 为 $\frac{n_c}{n_{Fe}} = \frac{n_2}{n_0}$, 即

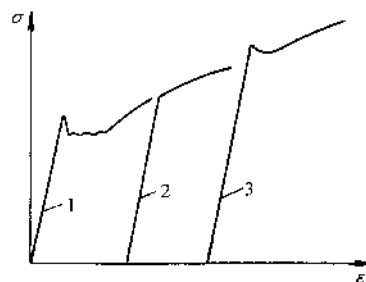


图 8-25 低碳钢的拉伸试验

1—预塑性变形 2—卸载后立即再行加载
3—卸载后放置一段时期或在 200°C 加热后再加载

$$x_c = \frac{4.03 \times 10^{15}}{8.55 \times 10^{22}} = 4.7 \times 10^{-4} \%$$

可见, 虽然碳在 α -Fe 中的溶解度很小, 但已足以形成饱和柯氏气团。

形成饱和柯氏气团后, 碳原子和位错的结合能 (也称碳原子和位错的弹性交互作用能) 很大, 约为 0.5eV, 室温下一个铁原子的平均热能 $RT = 0.025\text{eV}$, 即为平均热能的 20 倍。这说明位错要依靠热激活过程来摆脱碳原子的钉扎是不可能的, 只有加很大外力使位错从气团中挣脱出来。这便是柯垂尔提出低碳钢有上屈服点的由来。

三、第二相对合金变形的影响

工业用合金所含的第二相, 对位错的运动来说, 可有两种情况: 一种是第二相可以变形, 位错通过第二相时可以切过它们; 一种是第二相不能变形, 位错只能绕过它们向前运动。这种情形如图 8-26、图 8-27 所示。位错能否切过第二相, 由第二相的本性和尺寸而定。许多铝基合金 (如 Al-Cu、Al-Zn、Al-Li 等) 和镍基合金 (如 Ni-Cr-Al、Ni-Ti 等) 中的第二相, 当其尺寸较小并与基体保持共格时, 能被位错切过, 切过时因增加表面能、通过共格应变场等因素使合金强化。当第二相尺寸增大 (在时效或回火温度较高时) 与基体失去共格后, 位错常不能切过, 而只能绕过了。对钢中的碳化物、氮化物, 弥散强化合金中的氧化物, 一般是不能变形的, 位错只能绕过它们。当位错绕过它们时所需克服的阻力是可以简单计算的, 其阻力和第二相的本性无关, 而只决定于第二相的间距 L , 即

$$\tau = \frac{Gb}{L} \quad (8-11)$$

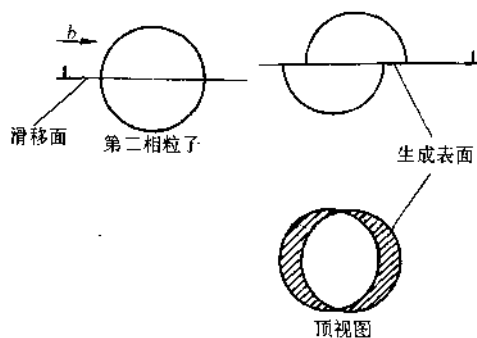


图 8-26 位错切过粒子示意图

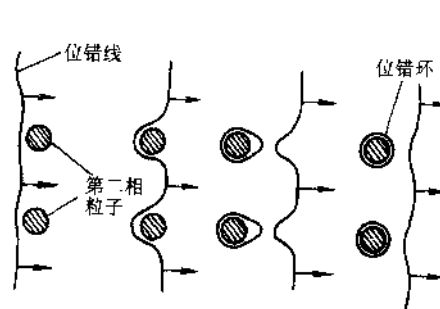


图 8-27 位错绕过第二相粒子的示意图

可仿照使 F-R 源动作的临界切应力公式, 导出此结果。

例题 图 8-28 表示 Al-Cu ($w_{\text{Cu}} 4\%$) 合金在淬火并经 150°C 时效时屈服强度随时间的变化。可见, 当从过饱和固溶体中析出 θ' 相可使屈服强度最高, 在峰值强度的左方和右方分别称为欠时效和过时效状态。峰值强度大体上对应着位错可切